



Juán Carlos Avila Roson

ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS QUE FORMAN EL ACIDO 2,6 XILILAMINO NN DIACETICO Y EL ACIDO 3,5 XILILAMINO NN DIACETICO CON IONES INORGANICOS. APLICACIONES ANALITICAS

TESIS DOCTORALES DE LA
UNIVERSIDAD DE GRANADA **257**

R. 48.554

~~Part 2-61~~

5/5

FACULTAD DE CIENCIAS
DEPTO DE QUIMICA ANALITICA

ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS QUE FORMAN EL ACIDO 2,6 XILILAMINO
LAMINO NN DIACETICO Y EL ACIDO 3,5 XILILAMINO
NN DIACETICO CON IONES INORGANICOS. APLICACIONES ANALITICAS

JUAN CARLOS AVILA ROSON

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA	
GRANADA	
Nº Documento	613538866
Nº Copia	15522234

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA	
- GRANADA -	
Serie	6
Folios	109
Páginas	50

UNIVERSIDAD DE GRANADA

1978

revisado f. 50

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA
GRANADA
N.º Documento: 1587
N.º Copia: 1

1587
1

Tesis doctoral dirigida por el Prof. Dr. D. Francisco Salinas López, catedrático de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Palma de Mallorca y por el Dr. D. Alfonso Guiráum Pérez, profesor Adjunto del mismo Departamento de la Universidad de Granada. Fue leída el día 14 de Noviembre de 1979 ante el tribunal formado por los Profesores: Capitán García; López González; Salinas López; López Cueto y Alonso Hernández. Obtuvo la calificación de sobresaliente "cum laude".

Deseo expresar mi mas sincero agradecimiento;

Al Prof. Dr. D. Fermín Capitán García, Director del Departamento de Química Analítica de esta Facultad de Ciencias, por la dirección y ayuda prestadas en la realización de la Tesis.

Al Prof. Dr. D. Francisco Salinas López, Catedrático de Química Analítica de la Universidad de Palma de Mallorca, pues su voluntad de trabajo ha sido decisiva en la realización de este trabajo.

Al Prof. Dr. D. Alfonso Guiraúm Pérez por su importante colaboración y su continuo apoyo en la realización del presente trabajo.

A la Srta. Gloria Lifián Cabrera por la realización de todo el trabajo mecanográfico.

A todos mis compañeros del Departamento, en especial a D. José Luis Vilchez Quero por su inestimable ayuda en la realización del capítulo de polarografía.

Al C.S.I.C. por la beca de investigación concedida.

A los mios.

INDICE

INDICE

	<u>Págs.</u>
OBJETO DE LA TESIS	I
ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS	II
<u>INTRODUCCION</u>	III
<u>CONSIDERACIONES GENERALES</u>	XXVI
<u>OBTENCION, IDENTIFICACION Y PROPIEDADES DE LOS ACIDOS</u> <u>2,6 XILILAMINO NN DIACETICO Y 3,5 XILILAMINO NN DIACE-</u> <u>TICO</u>	2
I.- OBTENCION DEL ACIDO 2,6 XILILAMINO NN DIACE- TICO	3
CRITERIOS DE IDENTIFICACION	5
Espectro I.R.	6
Espectro de RMN	6
Espectro de Masas	8
Análisis térmicos	12
II.- OBTENCION DEL ACIDO 3,5 XILILAMINO NN DIACE- TICO	14
CRITERIOS DE IDENTIFICACION	16
Espectro I.R.	16
Espectro de RMN	16
Espectro de Masas	21
Análisis térmicos	21
DETERMINACION POTENCIOMETRICA DE LAS CONSTANTES DE DI- SOCIACION DE LOS ACIDOS 2,6 XILILAMINO NN DIACETICO Y 3,5 XILILAMINO NN DIACETICO	25
I.- DETERMINACION POTENCIOMETRICA DE LAS CONSTAN- TES DE DISOCIACION DEL ACIDO 2,6 XILILAMINO_ NN DIACETICO	26
Método algebraico directo	28
Método de Bjerrum	28
Método de Speakman	30
Método de Schwarzenbach	32

II.- DETERMINACION POTENCIOMETRICA DE LAS CONS- TANTES DE DISOCIACION DEL ACIDO 3,5 XILILA MINO NN DIACETICO	34
Método de Bjerrum	35
Método de Speakman	37
Método de Schwarzenbach	37
CONCLUSIONES DEL ESTUDIO POTENCIOMETRICO	40
Proporciones iónicas de los ácidos 2,6 xi- lilamino NN diacético y 3,5 xililamino NN diacético	42
PREPARACION DE LAS SALES DISODICAS DE LOS ACIDOS - 2,6 XILILAMINO NN DIACETICO Y 3,5 XILILAMINO NN DIA CETICO. ESTABILIDAD DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS RES PECTIVAS	45
I.- PREPARACION DE LA SAL DISODICA DEL ACIDO - 2,6 XILILAMINO NN DIACETICO	46
Estabilidad de la disolución acuosa del 2,6 xililamino NN diacetato sódico	46
II.- PREPARACION DE LA SAL DISODICA DEL ACIDO - 3,5 XILILAMINO NN DIACETICO	48
Estabilidad de la disolución acuosa del - 3,5 xililamino NN diacético	48
<u>REACCIONABILIDAD DE LOS ACIDOS 2,6 XILILAMINO NN - DIACETICO Y 3,5 XILILAMINO NN DIACETICO</u>	50
I.- REACCIONABILIDAD DEL ACIDO 2,6 XILILAMINO NN DIACETICO	51
II.- REACCIONABILIDAD DEL ACIDO 3,5 XILILAMINO NN DIACETICO	61
ESTUDIO COMPARATIVO DE LA REACCIONABILIDAD DE LOS - ACIDOS 2,6 XILILAMINO NN DIACETICO Y 3,5 XILILAMINO NN DIACETICO	69
<u>ACCION ENMASCARANTE DE LOS ACIDOS 2,6 XILILAMINO NN DIACETICO Y 3,5 XILILAMINO NN DIACETICO SOBRE LAS - REACCIONES GENERALES DE LOS CATIONES</u>	71

I.- ACCION ENMASCARANTE DEL ACIDO 2,6 XILILAMI- NO NN DIACETICO SOBRE LAS REACCIONES GENERA LES DE LOS CATIONES	72
II.- ACCION ENMASCARANTE DEL ACIDO 3,5 XILILAMI- NO NN DIACETICO SOBRE LAS REACCIONES GENERA LES DE LOS CATIONES	77
 <u>ESTUDIOS CONDUCTOMETRICOS DE LOS COMPLETOS QUE FORMA EL ACIDO 3,5 XILILAMINO NN DIACETICO CON LOS IONES ; Cu(II) ;Ni (II) ;Zn(II) ;Pb(II) ;Co(II) Y UO₂(II)</u>	
VALORACIONES CONDUCTOMETRICAS DE ION Cu(II) ...	84
VALORACIONES CONDUCTOMETRICAS DE ION Ni(II) ...	87
VALORACIONES CONDUCTOMETRICAS DE ION Zn(II) ...	93
VALORACIONES CONDUCTOMETRICAS DE ION Pb(II) ...	98
VALORACIONES CONDUCTOMETRICAS DE ION Co(II) ...	102
VALORACIONES CONDUCTOMETRICAS DE ION UO ₂ (II) ..	107
VALORACIONES CONDUCTOMETRICAS DE ION UO ₂ (II) ..	110
CONCLUSIONES DEL ESTUDIO CONDUCTOMETRICO	113
 <u>DETERMINACION CONDUCTOMETRICA DE LOS IONES; Cu(II) ; Ni(II) ;Zn(II) ;Pb(II) ;Co(II) Y UO₂(II) MEDIANTE EL ACI- DO 3,5 XILILAMINO NN DIACETICO</u>	
1.- DETERMINACION CONDUCTOMETRICA DE Cu(II) CON ACIDO 3,5 XILILAMINO NN DIACETICO (SAL DISO DICA)	116
2.- DETERMINACION CONDUCTOMETRICA DE Ni(II) CON ACIDO 3,5 XILILAMINO NN DIACETICO (SAL DISO DICA	119
3.- DETERMINACION CONDUCTOMETRICA DE Pb(II) CON ACIDO 3,5 XILILAMINO NN DIACETICO (SAL DISO DICA	122
4.- DETERMINACION CONDUCTOMETRICA DE Co(II) CON ACIDO 3,5 XILILAMINO NN DIACETICO (SAL DISO DICA	125
5.- DETERMINACION CONDUCTOMETRICA DE UO ₂ (II) CON ACIDO 3,5 XILILAMINO NN DIACETICO (SAL DI- SODICA	129
	133

<u>DETERMINACION POTENCIOMETRICA DE LAS CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LOS COMPLEJOS QUE FORMA EL ACIDO 3,5 XILILAMINO NN DIACETICO CON LOS IONES; Cu(II); Ni(II); Zn(II); Pb(II); Co(II) Y UO₂(II)</u>	137
Método de Bjerrum	138
DETERMINACION POTENCIOMETRICA DE LA CONSTANTE DE ESTABILIDAD DEL COMPLEJO QUE FORMA EL ACIDO 3,5 XILILAMINO NN DIACETICO CON ION Cu(II)	142
DETERMINACION POTENCIOMETRICA DE LA CONSTANTE DE ESTABILIDAD DEL COMPLEJO QUE FORMA EL ACIDO 3,5 XILILAMINO NN DIACETICO CON ION Ni(II)	149
DETERMINACION POTENCIOMETRICA DE LA CONSTANTE DE ESTABILIDAD DEL COMPLEJO QUE FORMA EL ACIDO 3,5 XILILAMINO NN DIACETICO CON ION Zn(II)	154
DETERMINACION POTENCIOMETRICA DE LA CONSTANTE DE ESTABILIDAD DEL COMPLEJO QUE FORMA EL ACIDO 3,5 XILILAMINO NN DIACETICO CON ION Pb(II)	158
DETERMINACION POTENCIOMETRICA DE LA CONSTANTE DE ESTABILIDAD DEL COMPLEJO QUE FORMA EL ACIDO 3,5 XILILAMINO NN DIACETICO CON ION Co(II)	163
DETERMINACION POTENCIOMETRICA DE LA CONSTANTE DE ESTABILIDAD DEL COMPLEJO QUE FORMA EL ACIDO 3,5 XILILAMINO NN DIACETICO CON ION UO ₂ (II)	167
CONCLUSIONES DEL ESTUDIO POTENCIOMETRICO	173
<u>ESTUDIO POLAROGRAFICO DEL COMPLEJO QUE FORMA EL ACIDO 2,6 XILILAMINO NN DIACETICO CON EL ION Cu(II) Y DEL COMPLEJO QUE FORMA EL ACIDO 3,5 XILILAMINO NN DIACETICO CON EL ION Cd(II)</u>	176
INTRODUCCION	177
Efectos de los ligandos en ondas polarográficas.	177
Método de Lingane para la determinación de constantes de estabilidad y números de coordinación de complejos metálicos	178
Método de Ford-Hume para la determinación de constantes de estabilidad sucesivas	183

1.- ESTUDIO PCLAROGRAFICO DEL COMPLEJO QUE FORMA EL ACIDO 2,6 XILILAMINO NN DIACETICO CON EL ION Cu(II)	188
Aplicación del método de Lingane al cálculo de la estequiometría y constante de estabilidad del complejo Cu(II)-2,6 xililamino NN - diacetato sódico	195
2.- ESTUDIO POLAROGRAFICO DEL COMPLEJO QUE FORMA EL ACIDO 3,5 XILILAMINO NN DIACETICO CON EL ION Cd(II)	199
Aplicación del método de De Ford-Hume para la determinación del nº de coordinación y la constante de estabilidad del complejo Cd(II)-3,5 xililamino NN diacético	204
<u>ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DEL COMPLEJO QUE FORMA EL ACIDO 3,5 XILILAMINO NN DIACETICO CON EL ION Cu(II)..</u>	207
ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DE LA ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO Cu(II)-ACIDO 3,5 XILILAMINO NN DIACETICO	208
Espectro de absorción del complejo Cu(II)-ácido 3,5 xililamino NN diacético	209
Influencia del pH en la complejación	209
Estabilidad del complejo	211
Determinación de la estequiometría del complejo Cu(II)-3,5 xililamino NN diacético....	211
CONCLUSIONES DEL ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO....	213
<u>VALORACION FOTOMETRICA DE Cu(II) CON SAL DISODICA DEL ACIDO 3,5 XILILAMINO NN DIACETICO</u>	215
<u>ESTUDIO DE LOS COMPUESTOS SOLIDOS QUE FORMA EL ACIDO 2,6 XILILAMINO NN DIACETICO CON LOS IONES Ba(II) Y - Cu(II) Y DE LOS COMPUESTOS SOLIDOS QUE FORMA EL ACIDO 3,5 XILILAMINO NN DIACETICO CON LOS IONES Cu(II)- Y Al(III).....</u>	221

ESTUDIO DEL COMPUESTO SOLIDO Ba(II)-ACIDO 2,6 XI- LILAMINO NN DIACETICO	224
Análisis elemental	224
Análisis térmicos	224
Espectro I.R.	225
Método conductométrico para la determinación de la constante del producto de solubilidad. Producto de solubilidad del compuesto sólido Ba(II)-2,6 xililamino NN diacetato	232
Cálculo de la conductividad iónica de R^{\ominus} ...	232
ESTUDIO DEL COMPLEJO SOLIDO QUE FORMA EL ACIDO - 2,6 XILILAMINO NN DIACETICO CON EL ION Cu(II)...	238
Síntesis del complejo sólido Cu(II)-2,6 xili lamino NN diacetato sódico	238
Análisis elemental	238
Análisis térmicos	239
Espectro I.R.	241
Producto de solubilidad del complejo Cu(II)- 2,6 xililamino NN diacetato sódico	243
ESTUDIO DEL COMPLEJO SOLIDO QUE FORMA EL ACIDO - 3,5 XILILAMINO NN DIACETICO CON ION Cu(II)	246
Síntesis del complejo sólido Cu(II)-3,5 xili lamino NN diacetato sódico	246
Análisis elemental	246
Análisis térmicos	247
Espectro I.R.	249
Producto de solubilidad del complejo Cu(II)- 3,5 xililamino NN diacetato sódico	250
Cálculo de la conductividad iónica de R^{\ominus}	251
ESTUDIO DEL COMPLEJO SOLIDO QUE FORMA EL ACIDO 3,5 XILILAMINO NN DIACETICO CON EL ION Al(III)	256
Síntesis del complejo sólido Al(III)-3,5 xi- lilamino NN diacetato sódico	256
Análisis elemental	256
Análisis térmicos	257

	<u>Págs.</u>
Espectro I.R.	257
Producto de solubilidad del complejo Al(III) -3,5 xililamino NN diacetato sódico	259
CONCLUSIONES DEL ESTUDIO DE LOS COMPUESTOS SOLI DOS	263
<u>CONCLUSIONES</u>	265
<u>BIBLIOGRAFIA</u>	272
<u>APENDICE</u>	279

OBJETO DE LA TESIS

El trabajo que se expone en la presente memoria ,
tiene como objeto conocer;

- La reaccionabilidad de los ácidos 2,6 xililamino NN diacético y 3,5 xililamino NN diacético frente a cationes inorgánicos.
- La acción enmascarante que los ácidos anteriores ejercen en las reacciones entre dichos iones y algunos de sus reactivos.
- La naturaleza y propiedades de los complejos que forman con algunos iones; así como
- Las aplicaciones del ácido 3,5 xililamino NN diacético como reactivo en determinaciones cuantitativas de iones inorgánicos.

ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

El único trabajo que conocemos acerca del ácido 2,6 xililamino NN diacético, se debe a Skubin y col. (1) y no aporta dato alguno referente a la capacidad de formar complejos ni tampoco a las posibles aplicaciones analíticas del producto.

En el mencionado trabajo, se describe por vez primera la síntesis del ácido 2,6 xililamino NN diacético, por condensación de 2,6 xilidina con cloroacetato sódico en medio acuoso, basificado con CO_3Na_2 , posterior precipitación del ácido como sal bárica y finalmente metátesis del producto sólido obtenido, con SO_4H_2 . El producto impuro, se recristaliza en alcohol isopropílico presentando un punto de fusión de 162-163°C.

El producto obtenido, se identifica mediante el análisis elemental de sus constituyentes y se determina la primera constante de disociación ($\text{pK}_1 = 2.92$).

Respecto al otro compuesto que se estudia en la presente memoria, el ácido 3,5 xililamino NN diacético, no se ha encontrado antecedente bibliográfico alguno.

INTRODUCCION

INTRODUCCION

En los últimos años se ha dedicado especial atención al estudio de los compuestos de coordinación, tanto desde el punto de vista de la Química Inorgánica como del de otros campos de la Química.

En el campo concreto de la Química Analítica, la posibilidad, de utilización como reactivos de gran número de compuestos orgánicos capaces de formar complejos con numerosos iones, ha abierto nuevos horizontes de tal manera que en pocos años ha tenido lugar una gran expansión de técnicas y métodos.

De entre ese amplio grupo de compuestos orgánicos, cabe destacar el constituido por los ácidos poliamino policarboxílicos, comunmente denominados complexonas, que encuentran una estensa aplicación en Química Analítica.

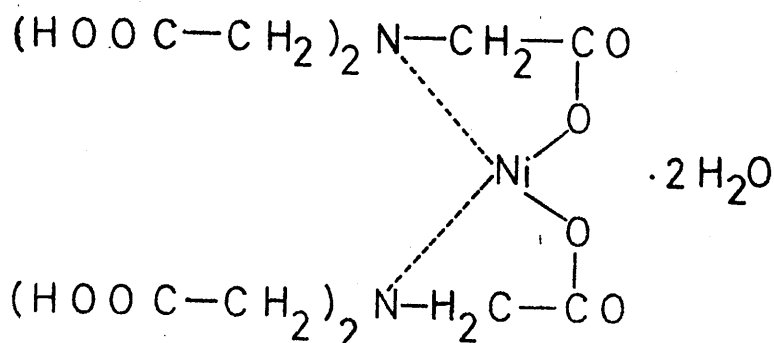
En 1935, Fick y Ulrich (I) patentaron las sales sódicas de los ácidos nitrilotriacético (NTA) y etiléndiaminotetraacético (EDTA) con los nombres comerciales de Trilón A y Trilón B respectivamente y fueron inicialmente utilizados como ablandadores de aguas naturales en la industria de los colorantes.

Brintzinger y Hesse (II), en 1942, comprobaron que el Trilón A (NTA) origina complejos insolubles con los catio-

(I) Fick y Ulrich, Ger. Pat. 638071, Nov. 9 (1936).

(II) Brintzinger, H. y Hesse, G.; Z. Anorg. Allgm. Chem. 249, 299-307 (1942)

nes Fe(III), Ni(II), Cu(II) y $UO_2(II)$. Tras un estudio de tales compuestos, se propuso para el complejo de Ni(II) la estructura siguiente ;



Estos mismos autores, (III) comprobaron que el complejo que el EDTA forma con el ión Cu(II), de color azul oscuro, no se destruye por adición de NH_4OH ó NaOH, pero libera I_2 cuando se le adiciona IK.

Resultados análogos a los obtenidos para el complejo EDTA-Cu(II) se obtuvieron con el complejo EDTA-Ni(II), que también presenta color azul oscuro así como un comportamiento idéntico frente a los reactivos NH_4OH y NaOH.

Brintzinger y col. (IV), estudiaron en 1943 la reacción entre el EDTA y el ión Pb(II), estableciendo que el producto obtenido es una sal y no un complejo; $Pb_2(C_{10}H_{12}N_2O_8) \cdot H_2O$. Se estudiaron asimismo en este trabajo los complejos que forma el EDTA con los iones; Co(II), Cr(III), Fe(III),

(III) Brintzinger, H. y Hesse, G.; Z. Anorg. Chem. 249, 113-118 (1942)

(IV) Brintzinger, H.; Tiele, H. y Müller, U.; Z. Anorg. Allg. Chem. 251, 285-294 (1943)



Nd(III), Th(IV), U(IV) y La(III), indicando que la reacción con La(III) podría ser la base de una determinación gravimétrica de este ión.

Pfeiffer y col. (V) estudiaron un número elevado de compuestos sólidos del NTA y del EDTA con iones metálicos. No obstante, Schwarzenbach (VI) se interesó más por el estudio de los complejos formados (en disolución) por el EDTA y el NTA, demostrando que, como consecuencia de las reacciones de complejación, los iones metálicos podrían ser valorados con disoluciones de sales alcalinas de dichos ácidos y que hasta entonces (1945), eran prácticamente desconocidos. El punto final de la valoración se detectaba por el cambio de pH que en ese momento tiene lugar.

De este trabajo de Shwarzenbach y de sus posteriores consecuencias, nacería una de las aportaciones más trascendentales (a la Química en general y a la Química Analítica en particular), del presente siglo.

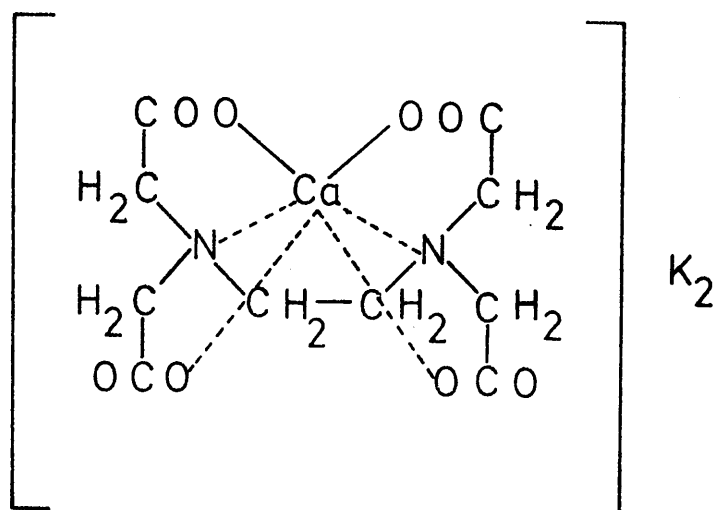
Pfeiffer y Simmons (VII) publicaron hacia 1943 nuevos trabajos acerca de los complejos del EDTA en los que hacen recalcar la importancia que en esta molécula poseen los grupos metileno ($-\text{CH}_2-$) y los grupos carboxílicos ($-\text{COOH}$) presentes.

Al estudiar la reacción entre el EDTA y las sales de Ca(II), se obtuvo un producto para el que se asignó la estructura;

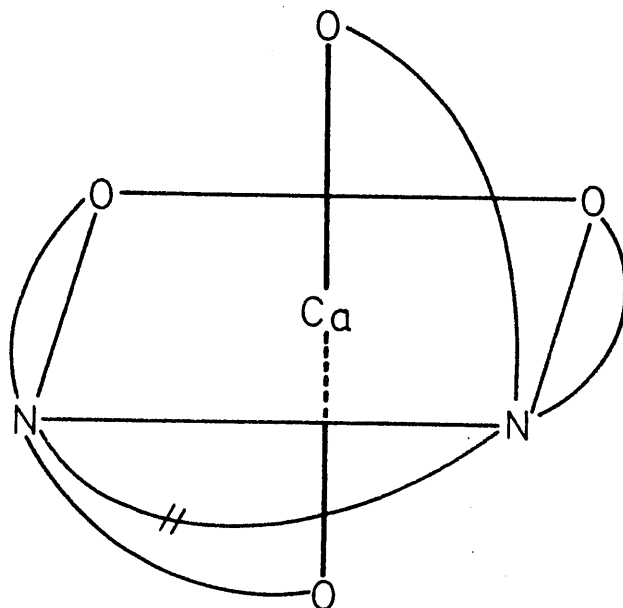
(V) Pfeiffer, P. y Offerman, P.; Ber. 75 B, 1 (1942)

(VI) Schwarzenbach, G.; Chem. Ztg. nº 9 (1945)

(VII) Pfeiffer, P. y Simmons, H.; B. 76B, 847-855 (1943)



por analogía al compuesto cúprico descrito por Pfeiffer y Offerman (V). La fórmula anterior puede modificarse para - mostrar mas claramente la acción de los grupos carbonilo - que también se unen al ión central Ca(II);



La agrupación resulta octaédrica, quedando el Ca(II) rodeado de 4 átomos de oxígeno y 2 de nitrógeno y éstos últimos átomos, unidos entre sí por el puente etilénico $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, representado en la figura por dos barras cruzadas //. Los arcos, representan puentes $-\text{CH}_2-\text{CO}$.

Schwarzenbach y Biederman (VIII), propusieron en 1948 un nuevo método para la determinación de la dureza de aguas empleando murexida como indicador metalocrómico.

Estos métodos desplazaron a otros, frecuentemente utilizados para determinar la dureza de aguas, en los que el punto final venia indicado por la desaparición de una turbidez en el medio, originada por oxalato cálcico, ó bien por la aparición de espuma persistente, que producian jabones especiales.

En realidad, era muy anterior a Schwarzenbach el uso de murexida como indicador metalocrómico para la determinación de Ca(II) ya que fué propuesto para tal fin por Beilstein en el año 1858 (IX), si bien su uso, había permanecido olvidado.

Desde que se conocieron los primeros resultados de los trabajos del equipo de Schwarzenbach, la atención de muchos investigadores destacados en el campo de la Química de Coordinación y en especial de los químicos analistas, se polarizó hacia este nuevo campo y como consecuencia, se desarrollaron múltiples métodos analíticos, básicos para la importantísima rama del análisis volumétrico designada con el nombre de "complexometría" ó "quelatometría". Como precursores de la misma, cabe destacar a Schwarzenbach, Irving y col. en los aspectos teóricos y a Pribil en sus aplicaciones. Mas recientemente, diversos autores han desarrollado sustancialmente la teoria de las "valoraciones complexométricas".

(VIII) Schwarzenbach, G. y Biederman, W.; *Helv. Chim. Acta* 31, 678 (1948)

(IX) Beilstein, F.; *Annalen* 107, 186 (1858).

Destacaremos entre ellos a Ringbom (X); Wanninen (XI); Chaberek y Martell (XII) y Reilley (XIII).

Las complexonas, llamadas así por Schwarzenbach, se caracterizan por contener en sus moléculas al menos un grupo $-N(CH_2-COOH)_2$.

La mas sencilla de todas las complexonas, será consiguientemente el ácido iminodiacético (IDA); $H-N(CH_2-COOH)_2$, a partir del cual derivan todas las complexonas por sustitución del H amínico por diferentes radicales, de cadena abierta o cerrada, e incluso conteniendo mas grupos aminocarboxílicos.

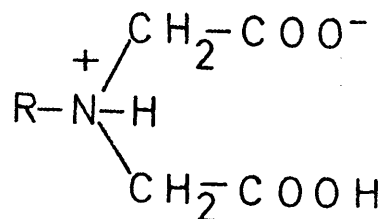
Disociación de las complexonas.

La disociación de los protones de los grupos carboxílicos de las complexonas tiene lugar fácilmente, por lo que normalmente son ácidos fuertes.

Si se observa la tabla nº I, en la que se recogen los valores de las constantes de disociación de varias complexonas, se comprueba que los valores de pK_1 en todas, e incluso los correspondientes al pK_2 , en las cuatro primeras, no parecen corresponder a la disociación del protón ligado a un grupo carboxílico, ya que el valor del pK de estos ácidos carboxílicos nunca excede de 5.

-
- (X) Ringbom, A.; "Complexation Reactions" y Kolthoff e Irving, "Treatise on Analytical Chemistry", Interscience, N. Y. 1959.
- (XI) Wanninen, E.; "Thesis", Abo Akademi, Finlandia, 1960
- (XII) Chaberek, S. y Martell, A.; "Organic Sequestering Agents", J. Willey and Sons, N. Y. (1959)

Este hecho, se atribuye a que las moléculas de estos compuestos poseen estructura de betainas, con un grupo amonio cargado positivamente y otro carboxilato cargado negativamente :



Esto explica el pequeño valor del pK para la **disociación** de los grupos -COOH presentes, ya que la carga positiva situada sobre el átomo de nitrógeno los hace más ácidos.

Tabla nº I

Constantes de disociación de diversas complexonas

	<u>EDTA</u>	<u>NTA</u>	<u>DTPA</u>	<u>EGTA</u>	<u>IDA</u>	<u>MIDA</u>
pK ₁	2'0	1'9	1'5	2'0	2'54	2'12
pK ₂	2'67	2'49	2'64	2'68	9'12	9'65
pK ₃	6'16	9'73	4'27	8'85		
pK ₄	10'26		8'60	9'46		
pK ₅			10'58			
Ref.	(XIV)	(XV)	(XVI)	(XVII)	(XVIII)	(XIX)

(XIII) Reilley, G.; Schmid, R. y Sadek, I.; J.Chem. Ed. 36, 555 (1959)

(XIV) Schwarzenbach, G. y Ackerman, H.; Helv.Chim. Acta 31, 102 (1948)

(XV) Schwarzenbach, G.; Kampitsch, E. y Steiner, R.; Helv.Chim. Acta 28, 828 (1945)

- EDTA : ácido etiléndiamino tetraacético.
- NTA : " nitrilotriacético.
- DTPA : " dietiléntriamino pentaacético.
- EGTA : " etilénglicoltetraacético.
- IDA : " iminodiacético.
- MIDA : " metilimino diacético.

Las complexonas que poseen en su estructura anillos aromáticos, presentan asimismo estructura de betainas, por lo que serán fácilmente dissociables los iones H^+ de los grupos carboxílicos y menos ácidos los hidrogenoiones fijados sobre el N amínico, que puede tener diferente basicidad dependiendo del tipo de sustituyentes y posición que estos ocupen en el anillo aromático.

La Tabla nº II recoge una serie de complexonas con anillos que presentan el efecto mencionado mas arriba.

Tabla nº II

	<u>pK₁</u>	<u>pK₂</u>	<u>Ref.</u>
Acido fenilimino NN diacético	2'398	4'982	(XX)
" o-toluilimino NN diacético	2'58	5'65	(XXI)
" m-toluilimino NN diacético	2'72	3'1	(XXII)
" bencilimino NN diacético	2'24	8'90	(XXIII)
" p-etilfenilimino NN diacético	2'8	5'32	(XXIV)

Cuando los sustituyentes aromáticos activan la posición del N del grupo imino diacético, el H^+ betaínico queda -

-
- (XVI) Anderegg, G.; Nageli, P.; Muller, F. y Schwarzenbach, G.; Helv. Chim. Acta 42, 827 (1959)
 - (XVII) Holloway, J.H. y Reilley, C.N.; Anal. Chem. 32, 249 (1960)
 - (XVIII) Chaberek, S. y Martell, A.E.; J. Am. Chem. Soc. 74, 5052 , (1952)

mas fuertemente retenido y consiguientemente, el valor de $-pK_2$ resultará mas elevado. Este efecto, se pone de manifiesto en la tabla nº II, en la que puede apreciarse como el valor de pK_2 pasa de 3'1 en el metatoluilimino NN diacético a 8'9 en el bencilimino NN diacético, por citar solo un ejemplo.

En caso de existir varios sustituyentes activando o desactivando tal posición, sus efectos resultarían acumulativos (XXV) y (XXVI).

Capacidad Complejante.

Las complexonas, a través de los iones carboxilato y del nitrógeno amínico poseen capacidad para formar complejos con casi todos los iones metálicos, formando anillos quelatos pentagonales.

En la estabilidad de los quelatos formados influye notablemente la basicidad del N amínico en el sentido de que se forman enlaces covalentes $N \rightarrow M^{+n}$ tanto más fuertes cuanto más básico sea el referido N. No obstante, será necesario considerar el efecto que en sentido opuesto ocasionan los sustituyentes aromáticos, que de encontrarse próximos al grupo iminodiacético, producirán impedimentos estéricos en las reacciones de complejación ocasionando necesariamente una disminución en la constante de estabilidad de los complejos formados.

-
- (XIX) Schwarzenbach, G.; Kampitsch, E. y Steiner, R.; Helv. Chim. Acta 28, 1113 (1945)
- (XX) Schwarzenbach, G.; Willi, A. y Bach, R.O.; Helv. Chim. Acta 30, 1303-20 (1947)
- (XXI) Tichane, R.M. y Bennett, W.E.; J. Am. Chem. Soc. 79, 1293-6 (1957)
- (XXII) Skubin, V.K.; Kutepov, D.F.; Valgin, A.D.; Tr. Mosk. Khim. Teknol. Inst. No. 66, 55-8 (1970)

La determinación de las estructuras cristalinas de los complejos de Cu(II), Co(II) y Ni(II) con EDTA, ha demostrado la formación de anillos de cinco miembros (XXVII) y - (XXVIII), habiéndose comprobado asimismo el hecho de que la estabilidad de los quelatos es mayor al crecer el nº de anillos formados en la complejación

Dado el gran número de complexonas que se conocen y la abundante bibliografía que acerca de ellas existe, solo citamos a continuación algunos datos relativos al ácido fenilimino NN diacético y a algunos de sus derivados; compuestos que poseen una marcada similitud con los ácidos 2,6 xililamino NN diacético y 3,5 xililamino NN diacético que estudiamos en la presente memoria.

Schwarzenbach y col. (XX) publicaron en 1947 un trabajo en el que se estudiaron distintas complexonas con anillos aromáticos en sus estructuras. Las complexonas estudiadas fueron; ácido fenilimino NN diacético (y sus derivados o- ; m- y p- sulfónicos) y ácido o-carboxifenilimino NN diacético (así como sus isómeros m- y p-).

Mediante el empleo de métodos potenciométricos, se determinaron los valores de los respectivos pK, resultando los del ácido fenilimino NN diacético ; $pK_1 = 2.398$ y -

(XXIII) Takeshi, A.; Bull. Chem. Soc. Japan 35, 1395-9 (1962)

(XXIV) Cantero Pecci, Plácido; Memoria de licenciatura-Granada 1977.

(XXV) Kieffer, M.M.F. y Rumpf, P.; Comp. Rend. 230, 1874-6 (1950)

(XXVI) Thompson, G.; J. Chem. Soc. 1113-16 (1946)

(XXVII) Weaklien, H.A. y Hoard, J.L.; J. Am. Chem. Soc. 81, 549 (1959)

$pK_2 = 4'982$ (en agua) y $pK_1 = 2'398$; $pK_2 = 5'180$, cuando se emplea mezcla de etanol-agua. En ambos casos, la temperatura fué de 20°C y la fuerza iónica de $0'1$.

Asímismo estudiaron los autores la capacidad complejante de estos ácidos frente a iones alcalinotérreos, resultando muy débiles los complejos formados por el ácido fenilimino NN diacético ;

Tabla nº III

<u>Ión</u>	<u>$\lg K_1$</u>
Mg(II)	1'15
Ca(II)	0'6
Sr(II)	Inferior a 1
Ba(II)	Inferior a 1

Solamente el derivado p-sulfónico del ácido fenilimino NN diacético forma complejos de una estabilidad tan baja ;

Tabla nº IV

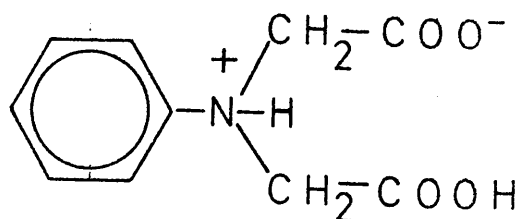
<u>Ión</u>	<u>$\lg K_1$</u>
Mg(II)	1'15
Ca(II)	0'95
Sr(II)	-
Ba(II)	-

La razón de esta baja estabilidad de los complejos formados por los ácidos fenilimino NN diacético y su derivado p-sulfónico hay que buscarla en la desactivación del N -

amínico que producen el anillo aromático y el anillo aromático sulfonado en posición para, respectivamente.

Posteriores trabajos (XXIX) aportaron nuevos datos acerca de la capacidad complejante del ácido fenilimino NN diacético, determinándose las constantes de estabilidad de los complejos 1:1 formados con los iones; Cu(II) ($\lg K_1 = 6.57$); Ni(II) ($\lg K_1 = 3.53$); Zn(II) ($\lg K_1 = 3.22$) y Cd(II) ($\lg K_1 = 2.16$).

Schwarzenbach y Willi(XXX), estudiaron el ácido fenilimino NN diacético (usando métodos espectrofotométricos) en función del pH detectando las distintas especies presentes; XH_3^+ ; XH_2 ; XH^- y X^- ; confirmando de esta forma la estructura betaínica del compuesto:



Este mismo hecho fué comprobado por Wojcik y col(XXXI). Al estudiar el espectro U.V. del complejo formado entre el ácido fenilimino NN diacético y el ión Zn(II), se observó un notable desplazamiento hipsocrómico.

El estudio del ácido fenilimino NN diacético, se continuó en 1957, año en que Tichane y Bennett (XXI) publi-

-
- (XXIX) Schwarzenbach, G.; Anderegg, R.; Schneider, W. y Senn, H.; Helv. Chim. Acta 38, 1147 (1955)
- (XXX) Schwarzenbach, G. y Willi, A.; Helv. Chim. Acta 139, 1046-1052 (1949)
- (XXXI) Wojcik, J.F. y Ostrich, I.J.; J. Org. Chem. 36, No. 20, 3051-3053 (1971)

caron un artículo en el que se relaciona la estructura de varios agentes complejantes con la estabilidad de los que latos producidos.

Los estudios realizados, llevaron a sus autores a afirmar que de forma general, el logaritmo de la constante de estabilidad de los complejos formados es proporcional a los valores de pK de los agentes complejantes, de forma que existe una relación lineal (para todos los reactivos estudiados) entre $\lg K_1$ de los complejos y el valor promedio de pK del ligando.

Los valores obtenidos para $\lg K$ de los complejos del ácido fenilimino NN diacético, fueron;

Tabla nº V

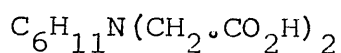
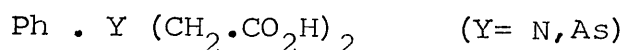
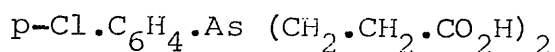
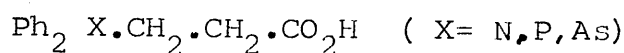
<u>Ión</u>	<u>$\lg K_1$</u>	<u>$\lg K_2$</u>
Cu(II)	5'8	2'1
Ni(II)	3'8	2'6
Cc(II)	3'3	2'6
Zn(II)	3'7	2'3
Ca(II)	1'5	—

Se observó que con los ligandos más básicos, el valor de $\lg K_1 - \lg K_2$ de los complejos cúpricos es superior al de cualquier otro complejo; hecho que puede explicarse considerando que el ión Cu(II), que normalmente presenta nº de coordinación 4, también puede presentar coordinación 6, enlazándose a dos moléculas de ligando, sin unirse a todos los grupos enlazantes de ese ligando.

(XXXII) Pettit, L.D. e Irving, H. M.N.H.; J. Chem. Soc. 5336-43 (1964)

En 1964, Pettit, L.D. e Irving (XXXII) estudiaron diferentes moléculas formadoras de complejos con elementos donores del grupo V de la tabla periódica; N, P y As.

Los compuestos estudiados fueron;



Determinaron, mediante el uso de métodos potenciométricos, las constantes de disociación de los ácidos, así como las constantes de estabilidad de los complejos que los iones; Ag(I) y Hg(II) forman con el ácido fenilimino NN diacético;

Tabla nº VI

<u>Ión</u>	<u>lgK₁</u>	<u>lgK₂</u>
Ag(I)	1'0	—
Hg(II)	8'3	3'7

Por los valores hallados para las constantes de estabilidad, queda probado que en el ácido fenilimino NN diacético, el N queda con menor capacidad para emplear su par electrónico en enlaces covalentes debido a la desactivación que el anillo aromático produce.

Al igual que ocurre con iones divalentes, el ácido fenilimino NN diacético es un formador de complejos relativamente débiles con tierras raras. Así se deduce de los traba-

jos de Thompson y col. (XXXIII), quienes estudiaron estos complejos así como los que forman los ácidos; iminodiacético; metilimino diacético; bencilimino diacético... con los mismos iones. Los resultados obtenidos, se recogen en la tabla nº VII.

Tabla nº VII

Constantes de estabilidad de los complejos que el ácido fenilimino NN diacético forma con tierras raras

<u>Ión</u>	<u>lgK₁</u>	<u>Ión</u>	<u>lgK₁</u>
La(III)	2'6	Tb(III)	2'98
Ce(III)	2'5	Dy(III)	2'81
Pr(III)	2'5	Ho(III)	2'87
Nd(III)	2'73	Er(III)	2'94
Sm(III)	2'79	Tm(III)	2'82
Eu(III)	2'81	Lu(III)	2'70
Gd(III)	2'85	Y (III)	2'64
		Yb(III)	2'84

Los valores hallados para $\lg K_1$ resultan bajos como consecuencia de la poca basicidad del N amínico.

En 1890, Bishoff y Hausdorfer (XXXIV) obtuvieron por primera vez el ácido o-toluilimino NN diacético. No obstante, la primera utilización práctica del mismo de la que tenemos noticia, se debe a Robert M. Tichane y a William E. Bennett (XXI), quienes en 1957 determinaron potenciométricamente los valores de los pK ($pK_1 = 2'58$; $pK_2 = 5'65$) y estudiaron los

-
- (XXXIII) Thompson, L.C.; Shaffer, B.L.; Edgar, J.A. y Mannila, K.D.;
 Advan. Chem. Ser. 71, 169-79 (1967)
- (XXXIV) Bishoff, C.A. y Hausdorfer, A. Ber. 23, 1944 (1890)

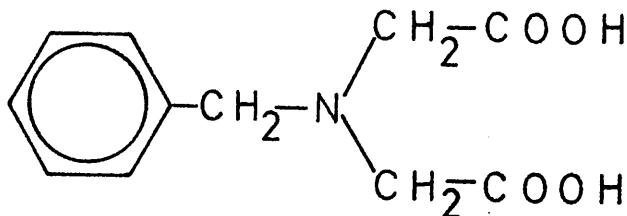
complejos 1:1 formados en la reacción de este ácido con algunos iones divalentes;

Tabla nº VIII

<u>Ión</u>	<u>lgK₁</u>
Cu(II)	5'7
Ni(II)	2'4
Co(II)	2'0
Zn(II)	2'7
Ca(II)	1'2

Estos valores obtenidos para $\lg K_1$ son en todos los casos inferiores a los que corresponden a los complejos que los mismos iones forman con el ácido fenilimino NN diacético (XXI), (XXIX) y (XXXII), lo que prueba que el grupo metilo en posición orto respecto al grupo iminodiacético origina - algún tipo de impedimento, ocasionando consiguientemente - una disminución en los $\lg K_1$ encontrados.

Empleando el método de Chase y Downes (XXXV), Takeshi Ando (XXIII), obtuvo el ácido bencilimino NN diacético;



(XXXV) Chase, B.H. y Downes, A.M.; J.Chem. Soc. 1953 , 3874 (1953)

determinando potenciométricamente los valores de pK_1 y pK_2 (2'24 y 8'90 respectivamente) a 25°C y fuerza iónica 0'1.

En las mismas condiciones experimentales, se determinaron las constantes de estabilidad de los complejos que este ligando forma con los iones; Cu(II), In(II), Mg(II), Ni(II), Co(II), Pb(II) y Ca(II) y que recogemos en la Tabla nº IX .

Tabla nº IX

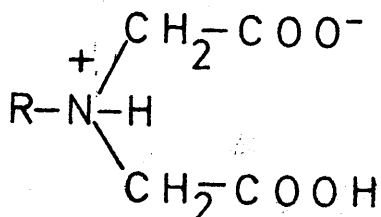
<u>Ión</u>	<u>lgK₁</u>	<u>Ión</u>	<u>lgK₁</u>
Cu(II)	10'51	Co(II)	6'88
In(II)	6'97	Pb(II)	7'39
Mg(II)	2'63	Ca(II)	3'13
Ni(II)	7'98		

Los valores obtenidos para lgK_1 , son en general altos, como corresponde a un ligando en el que el átomo de N amínico, al encontrarse mas retirado del anillo aromático que en los ácidos fenilimino NN diacético y o-toluilimino NN diacético, será mas básico, pudiendo disponer en mayor medida de su par electrónico libre para formar enlaces covalentes, existiendo además el efecto adicional de no haber grupos próximos al iminodiacético que puedan ocasionar impedimentos estéricos.

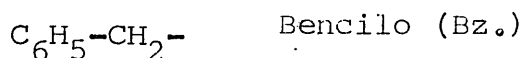
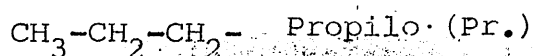
Estudios análogos han sido publicados por investigadores como Hering y Krueger (XXXVI); Arnol R. Egli (XXXVII) y Hering R. (XXXVIII) entre otros.

-
- (XXXVI) Hering, R.; Krueger, W. y Kuehn, G.; Z.Chem. 2, 374-5 (1962)
 (XXXVII) Arnol, R.E.; Ital. 652, 720 (1965)
 (XXXVIII) Hering, R.; Ionenaustauscher Thre. Anwend. Vortr. Symp.,
 Balatonszeplak, Hung, 147-64 (1963)

En 1966, Souchay y col. (XXXIX) estudiaron el efecto inductivo de distintos grupos R en la molécula del ácido - imino diacético;



siendo R ;



Determinaron los respectivos pK constatándose una exaltación de la acidez en el orden; Pr < Al < Bz que se explica por los respectivos efectos inductivos de los distintos grupos R.

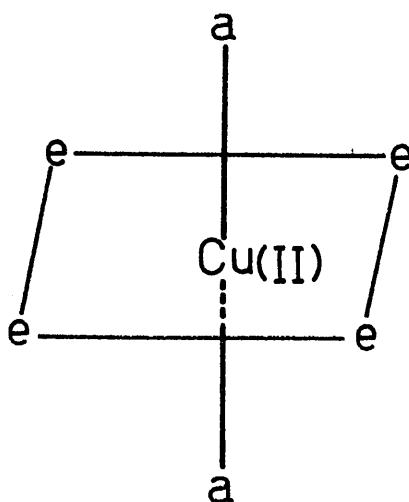
Determinaron los mencionados autores, las constantes de estabilidad de los complejos de ; Cu(II), Ni(II), - Co(II) y Ca(II) (Tabla nº X).

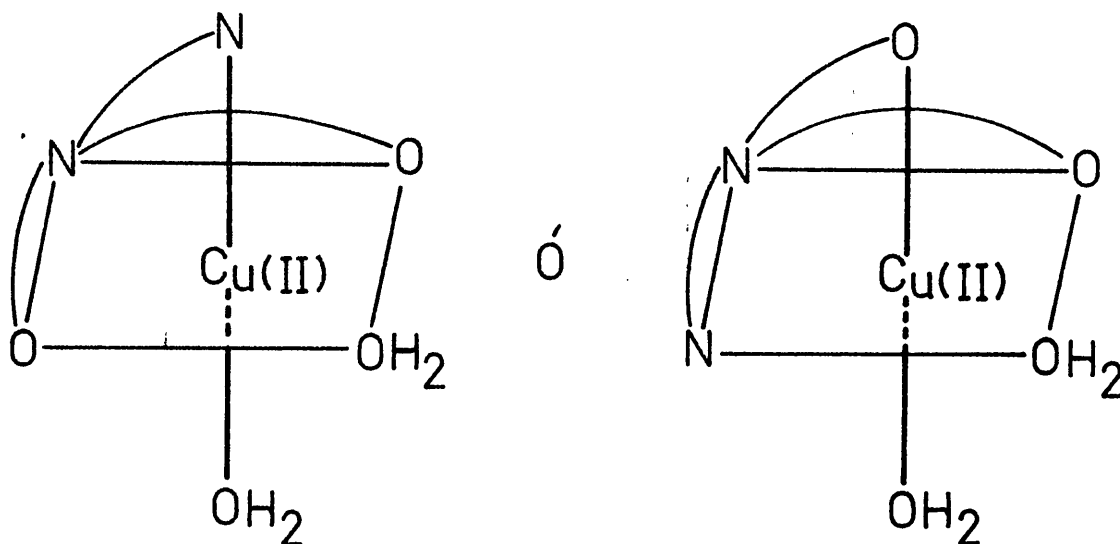
Como conclusiones de este trabajo, se señala que la estabilidad de los quelatos metálicos decrece, para un ligando dado, en el orden; Cu(II) > Ni(II) > Co(II) > Ca(II) y para un metal dado, en el orden ; Pr > Al > Bz.

Tabla nº X

<u>R</u>	<u>Ión</u>	<u>lgK₁</u>	<u>lgK₂</u>
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	Cu(II)	10'47	6'13
"	Ni(II)	8'80	6'80
"	Co(II)	7'55	5'85
"	Ca(II)	3'4	2'0
CH ₂ =CH-CH ₂ -	Cu(II)	10'22	6'07
"	Ni(II)	8'55	6'75
"	Co(II)	7'20	5'55
"	Ca(II)	3'4	1'91
C ₆ H ₅ -CH ₂ -	Cu(II)	9'88	4'85
"	Ni(II)	7'85	6'10
"	Co(II)	6'78	5'35
"	Ca(II)	3'17	-

Para los complejos en solución, se propone un índice de coordinación 6. El complejo de Cu(II) presenta estructura de octaedro estirado siguiendo uno de sus ejes C₄, de forma que existen cuatro posiciones ecuatoriales (e) y dos axiales (a) mas alargadas, que contribuyen menos que las otras 4 a la estabilidad del ión:





Thompson y col. (XXXIII) estudiaron potenciométrica-
mente los complejos que el ácido bencilimino NN diacético -
forma con tierras raras. Los resultados se resumen en la -
tabla nº XI :

Tabla nº XI

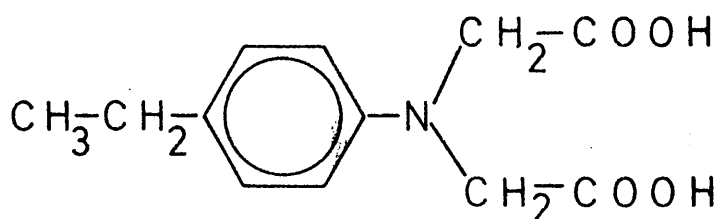
Acido bencilimino NN diacético .

<u>Ión</u>	<u>lgK₁</u>	<u>lgK₂</u>	<u>Ión</u>	<u>lgK₁</u>	<u>lgK₂</u>
La(III)	5'42	3'99	Tm(III)	6'59	5'15
Ce(III)	5'75	4'26	Yb(III)	6'69	5'26
Pr(III)	5'84	4'51	Lu(III)	6'70	5'32
Nd(III)	5'99	4'44	Y (III)	6'18	4'75
Sm(III)	6'06	4'64			
Eu(III)	6'07	4'60			
Gd(III)	6'09	4'60			
Tb(III)	6'33	4'85			
Dy(III)	6'36	4'85			
Ho(III)	6'35	4'90			
Er(III)	6'54	5'09			

observándose serias diferencias entre estos valores y los obtenidos por Hering y col. (XXXVI) para los mismos complejos.

Con objeto de comprobar el método potenciométrico empleado para la determinación de $\lg K_1$ y $\lg K_2$, se determinaron usando el mismo método, las constantes de estabilidad de algunos complejos del ácido en estudio con iones divalentes (Ca(II); Ni(II) y Zn(II)) resultando en todos los casos, valores en perfecta concordancia con los encontrados en bibliografía.

P. Cantero (XXIV), obtuvo e identificó en 1977 el ácido p-etilfenilimino NN diacético;



por condensación de la amina correspondiente con cloroaceta to sódico y posterior acidulación con ClH 6N hasta pH=3. Del producto obtenido (mezcla de ácido libre y sal monosódica), se extrae el ácido libre con eter etílico y el resto, se -recristaliza en etanol del 96%.

Con el producto así purificado, determinó la reacionabilidad cualitativa encontrándose las reacciones siguientes;

- Reacciones de precipitación con los iones; Pb(II); Hg(II); Al(III); Fe(III) y Sc(III).
- Reacciones Redox, con ; Au(III) y Ce(IV).
- Reacciones de formación de complejos solubles, con; Cu(II); Pd(II); Co(II); Ni(II); V(V); UO₂(II) y Fe(II).

Los valores de la sensibilidad fueron bajos en todos los casos.

Mediante el empleo de técnicas conductométricas, se detectó la formación de complejos 1:1 con los iones; Be(II) ; Co(II); Ni(II); Pd(II) y Zn(II) así como el complejo 2:1 (catión: reactivo) de Be(II), utilizando en todos los casos sal disódica del ácido p-etilfenilimino NN diacético como agente valorante.

Propone asimismo un nuevo método conductométrico para la determinación de Zn(II) en cantidades superiores a 10^{-6} moles de ión.

Todos estos datos se han citado para poner de manifiesto aspectos que creemos de interés y que nos servirán de apoyo en la discusión de los resultados obtenidos en el trabajo experimental que se recoge en la presente memoria .

CONSIDERACIONES GENERALES

CONSIDERACIONES GENERALES

De acuerdo con lo expresado en el objeto de la tesis, con ella pretendemos aportar datos acerca de la reaccionabilidad de los compuestos isómeros; ácido 2,6 xililamino NN diacético y ácido 3,5 xililamino NN diacético, así como estudiar algunos de los complejos formados por estos ácidos y las aplicaciones analíticas de los mismos.

Para lograr tal objetivo, se procedió a obtener los mencionados ácidos siguiendo el método propuesto por Skubin, Kutepov y Valgin (1), modificado por nosotros y a purificarlos como se ha indicado en la parte experimental.

Tras identificar adecuadamente los productos obtenidos y determinar sus respectivas constantes de disociación, se procedió a determinar la reaccionabilidad cualitativa de los mismos. Los resultados obtenidos, que a continuación resumimos, muestran claramente que el mayor número de las reacciones observadas para el ácido 2,6 xililamino NN diacético tienen lugar en medios neutro y acético y un número muy bajo de reacciones en medios básicos de NaOH y NH_4OH .

Así, en medio neutro, reaccionan con el ácido 2,6 xililamino NN diacético, los iones ; Ag(I), Cu(II), Au(III), Mn(II), Ce(IV), Th(IV), La(III), Tl(III) y Rh(III); en medio AcOH , los iones; Hg_2 (II), Au(III), Ce(IV) y Th(IV); en medio ácido fuerte; Hg_2 (II), Al(III), Fe(III) y Ce(IV) y finalmente, en medios amoniacal y de NaOH; Ce(IV), Hg_2 (II) y Ce(IV) respectivamente.

El mayor número de las reacciones observadas son de precipitación.

En el caso del ácido 3,5 xililamino NN diacético, se detectó un mayor número de reacciones de formación de complejos solubles. Se observa reacción con los iones; Hg_2 (II), Cu(II)

Au(III), Al(III), Fe(III), V(V) y Ce(IV) en medio ácido fuerte, con los iones; Cu(II), Au(III), Al(III), Fe(III), Co(II) y $UO_2(II)$ en medio AcOH; con los iones; Tl(III), V(V) y Ce(IV) en medio de NaOH; con Tl(III) en medio neutro y con V(V) en medio amoniacal.

Las sensibilidades de las reacciones observadas, son - bajas tanto para el ácido 2,6 xililamino NN diacético como - para su isómero 3,5.

Se procedió seguidamente a estudiar el comportamiento de los ácidos en estudio como agentes enmascarantes de las - reacciones generales de los iones, encontrándose los resultados que se resumen a continuación;

- Acido 2,6 xililamino NN diacético.-

<u>Reactivo ensayado</u>	<u>Ión cuya reacción se enmascara total ó parcialmente</u>
NH_4OH	Co(II)
CrO_4K_2	Ag(I), Bi(III)
SCNK	Cu(II), Fe(III)
$Fe(CN)_6K_4$	Fe(III)
IK	Cu(II), Fe(III)

- Acido 3,5 xililamino NN diacético.-

<u>Reactivo ensayado</u>	<u>Ión cuya reacción se enmascara total ó parcialmente</u>
NH_4OH	Pb(II), Co(II)
NaOH	Cu(II), Tl(III), Co(II)
CO_3Na_2	Ce(IV)
CrO_4K_2	$Hg_2(II)$, Bi(III)
SCNK	Cu(II), Fe(III)
$Fe(CN)_6K_4$	Fe(III), Co(II), $UO_2(II)$, Mo(VI)
IK	Cu(II), Pb(II), Fe(III), $Hg_2(II)$

Una vez conocida la reaccionabilidad del ácido 3,5 xililamino NN diacético, se procedió al estudio conductométrico, espectrofotométrico (para el complejo de Cu(II)) y potenciométrico de algunos de los complejos que este reactivo forma con iones divalentes. Los resultados, se resumen seguidamente;

<u>Ión</u>	<u>estequiometría(Catión:reactivo)</u>	<u>constante de esta-</u> <u>bilidad</u>
Cu(II)	1:1	5'81
	1:2	—
Ni(II)	1:1	4'25
	1:2	—
	2:1	—
Zn(II)	1:1	4'186
	1:2	—
Pb(II)	1:1	4'176
	1:2	—
Co(II)	1:1	4'103
	2:1	—
UO ₂ (II)	1:1	5'184
	1:2	4'813

Al valorar conductométricamente los iones; Cu(II), Ni(II), Pb(II), Co(II) y UO₂(II) empleando como reactivo la sal disódica del ácido 3,5 xililamino NN diacético se observa en los respectivos puntos finales, la suficiente nitidez como para poder emplear estas valoraciones en la determinación conductométrica de los mencionados iones. Los límites de concentración en que el método es aplicable así como el

error medio encontrado, se resumen para cada ión en la tabla siguiente;

<u>Ión</u>	<u>Concentración(mg/l)</u>	<u>Error medio(%)</u>
Cu(II)	24 a 50	0'6
Ni(II)	10 a 27	0'7
Pb(II)	31 a 62	0'6
Co(II)	15 a 18	1
UO ₂ (II)	23 a 77	0'8

Se estudiaron, mediante el uso de técnicas polarográficas, los complejos; Cu(II)-2,6 xililamino NN diacético y Cd(II)-3,5 xililamino NN diacético por los métodos de Lingane y de De Ford-Hume respectivamente. Como conclusiones del estudio polarográfico podemos afirmar que ambos complejos presentan estequiometría 1:1, resultando sus constantes de estabilidad (expresadas en valores logarítmicos) de -4'86 y 2'83.

Al realizar el estudio espectrofotométrico del complejo Cu(II)-3,5 xililamino NN diacético, se encontró que la máxima diferencia de absorbancias entre su espectro de absorción y el del reactivo (en la zona visible) aparece a 375 nm.

Mediante valoración fotométrica de disolución de Cu(II) con sal disódica del reactivo, empleando el método de la autoindicación para la detección del punto final, se confirma la estequiometría 1:1 del complejo, proponiéndose un nuevo método de valoración fotométrica de Cu(II) (a 375nm) que permite determinar concentraciones de este ión comprendidas entre 3 y 12 mg/l con errores inferiores al 0'7%.

Al objeto de determinar datos referentes a las estructuras de los compuestos sólidos que forma el ácido 2,6 xililamino NN diacético con los iones Ba(II) y Cu(II) y de los que forma el ácido 3,5 xililamino NN diacético con Cu(II) y Al(III), se procedió a la síntesis de tales compuestos y a la realización de sus respectivos análisis elementales. Se realizaron asimismo los análisis térmicos (termogravimétrico y térmico diferencial) de cada uno de los compuestos sólidos. Se encontró en todos los casos una estequiometría 1:1.

Los espectros I.R. realizados, muestran que los enlaces formados entre los distintos iones y los reactivos - 2,6 xililamino NN diacetato y 3,5 xililamino NN diacetato - se realizan a través del grupo -COO^- teniendo carácter iónico.

Mediante el empleo de técnicas conductométricas, se determinaron los productos de solubilidad de los compuestos sólidos obtenidos;

	<u>Kps</u>
2,6 xililamino NN diacetato -Ba(II)	$3'699 \times 10^{-6}$
2,6 xililamino NN diacetato -Cu(II)	$5'815 \times 10^{-10}$
3,5 xililamino NN diacetato -Cu(II)	$7'162 \times 10^{-10}$
3,5 xililamino NN diacetato -Al(III)	$1'314 \times 10^{-13}$

PARTE EXPERIMENTAL

OBTENCION, IDENTIFICACION Y PROPIEDADES DE LOS ACIDOS 2,6
XILILAMINO NN DIACETICO Y 3,5 XILILAMINO NN DIACETICO

I.- OBTENCION, IDENTIFICACION Y PROPIEDADES DEL ACIDO 2,6 XILILAMINO
NN DIACETICO

PREPARACION DEL ACIDO 2,6 XILILAMINO NN DIACETICO

El ácido 2,6 xililamino NN diacético fue obtenido por vez primera en 1970 por Skubin; Kutepov y Valgin (1) por condensación de cloroacetato sódico con la 2,6 xilidina en disolución alcalinizada con CO_3Na_2 , haciendo caer lentamente la xilidina 2,6 sobre la disolución de cloroacetato sódico con CO_3Na_2 a la temperatura de -82°C . A esta temperatura se empleó CO_3Na_2 y no NaOH para neutralizar el ClH formado durante la condensación, pues al usar NaOH se producirían reacciones secundarias (1). Tras 25 horas de reacción, durante las cuales se agitó enérgicamente. La sal disódica del ácido 2,6 xililamino NN diacético formada, se trata en caliente con disolución de Cl_2Ba (en cantidad estequiométrica) hasta conseguir la precipitación de la complexona en forma de sal bárica. Se filtra a temperatura ambiente y se lava con agua destilada secándose posteriormente a vacío a la temperatura de 80°C .

La sal bárica en suspensión acuosa se trata en caliente con sulfúrico 5N (el volumen debe ser calculado previamente) y una vez filtrada la suspensión, se concentra por evaporación hasta convertirla en sirupo que se cristaliza en alcohol isopropílico.

Los cristales formados se lavan con alcohol isopropílico y se secan a vacío a 60°C . El rendimiento es de un 60-70%, resultando ser el punto de fusión de $162-163^\circ\text{C}$.

En los métodos generales de obtención de ácidos amino-carboxílicos queda establecida la posibilidad de obtener estos compuestos por tratamiento de sus respectivas sales sódicas en disolución acuosa con un ácido fuerte, como ClH , siempre que las complexonas que aparezcan sean relativamente insolubles en agua (2), como es el caso de los ácidos 2,6 xililamino NN diacético y 3,5 xililamino NN diacético. Introduciendo esta forma operatoria en el método descrito, se prescinde de la obtención de un producto intermedio (sal bájica del ácido 2,6 xililamino NN diacético) y en consecuencia, los rendimientos de la síntesis serán mayores.

DESCRIPCIÓN DEL METODO ELEGIDO

El método elegido por nosotros consta por consiguiente de varias etapas; la primera consiste en la preparación de la sal disódica del ácido 2,6 xililamino NN diacético; la segunda en la obtención del ácido libre y finalmente, la tercera, que tiene por objeto la purificación del producto obtenido.

1.- Obtención del 2,6 xililamino NN diacetato sódico

Se empleó el siguiente procedimiento;

A 42'8g de CO_3Na_2 disueltos en 200 ml de agua, se adicionan poco a poco y agitando, 38'2g de ácido cloroacético disueltos en 100ml de agua.

La mezcla, se lleva a una temperatura de 90°C en un matraz de 500cm^3 , de tres bocas, empleando para tal fin un baño termostatado de aceite. Se añaden lentamente y agitando 25ml de 2,6 xilidina.

Tras 25 horas de reacción, se detiene la agitación y la calefacción. Durante este periodo de tiempo, se habrá añadi-

do (en caso de que el pH baje de 8) más cloroacetato sódico en ligero exceso de carbonato sódico.

La xilidina no consumida en la reacción se decanta y se filtra el producto. El filtrado contiene la sal disódica del ácido.

2.- Obtención del ácido 2,6 xililamino NN diacético

El filtrado, se trata, en caliente, con ClH_6N hasta que el pH sea de 4-5, apareciendo un precipitado blanco que tras enfriar se filtra.

3.- Purificación del ácido 2,6 xililamino NN diacético

Para eliminar el material inorgánico que impurifica el ácido, basta con recristalizar en agua hirviendo varias veces - hasta conseguir un producto blanco cristalino que secado a 65°C presenta punto de fusión constante de $173-174^\circ\text{C}$.

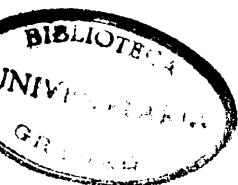
CRITERIOS DE IDENTIFICACION

Para el producto obtenido, se siguieron los criterios de identificación que a continuación se exponen:

Análisis elemental

<u>Teórico para $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_4$</u>		<u>Experimental</u>	
C	60'74%	C	60'76%
H	6'37%	H	6'60%
N	5'90%	N	6'03%

A la vista de estos resultados cabe suponer que el ácido 2,6 xililamino NN diacético es de elevada pureza.



Espéctro Infrarrojo

Se ha registrado el espectro I.R. del 2,6 xililamino NN diacético en pastilla de BrK en la región de 3800 a 625cm^{-1} en un equipo Pye Unicam modelo SP 1.000 .

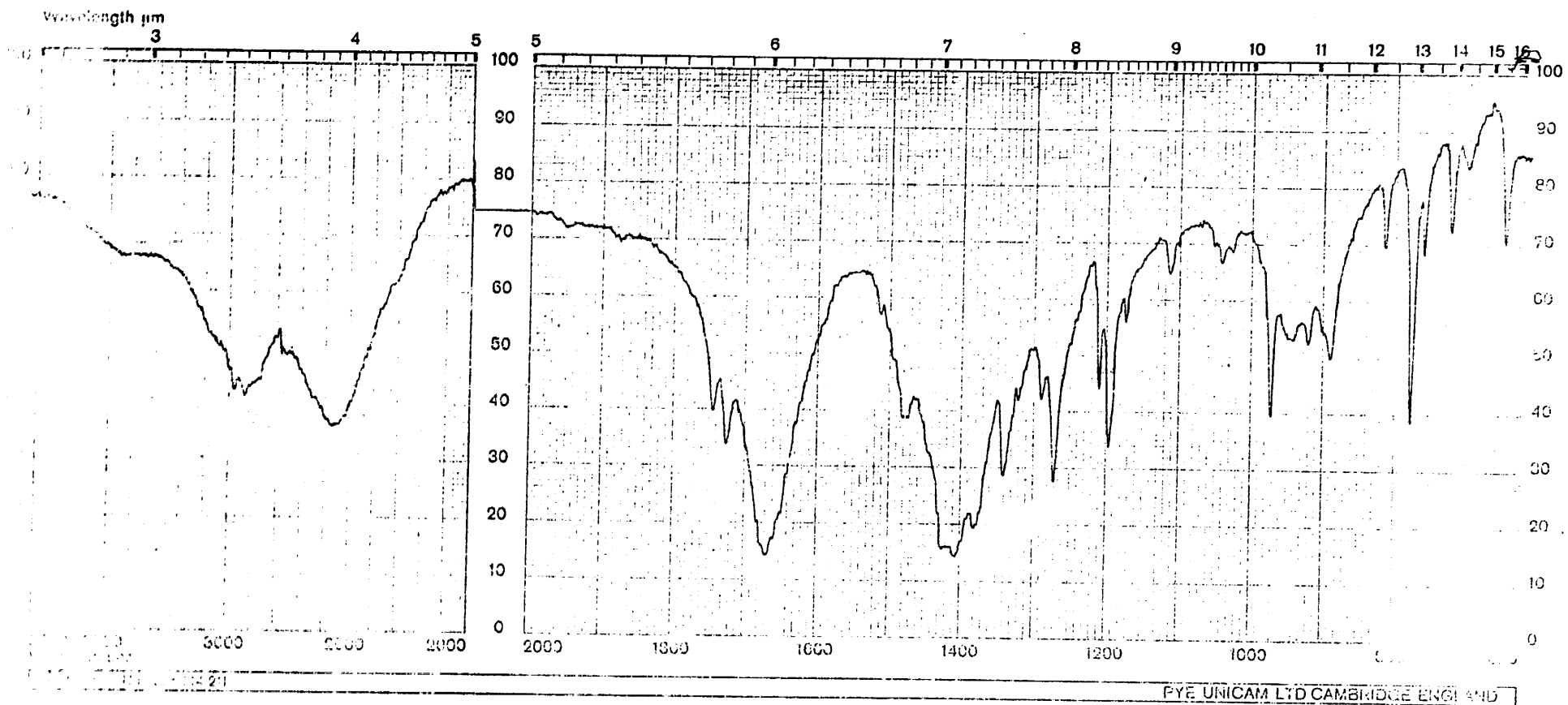
El espectro obtenido, se recoge en la gráfica nº 1 . En la tabla nº 1, se han resumido las bandas observadas así como las asignaciones hechas por correlación de las frecuencias de grupo.

Tabla nº 1

<u>Bandas de absorción (cm^{-1})</u>	<u>Asignación</u>
1380	flexión simétrica $-\text{CH}_3$
2940	tensión simétrica $-\text{CH}_3$ y >CH_2
2980	tensión asimétrica $-\text{CH}_3$ y >CH_2
	$-\text{COOH}$
1670	C=O tensión
2500-3100	O-H tensión
1210	C-O tensión
1270	O-H tensión
1340	C-N tensión
780	Núcleo aromático 1,2,3 trisustituido
720	

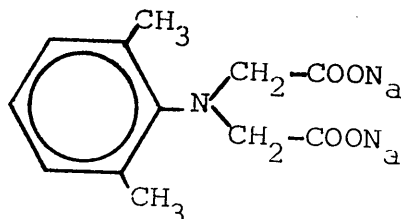
Espectro de Resonancia Magnética Nuclear

Se registró el espectro de RMN del 2,6 xililamino NN diacetato disódico, preparado haciendo reaccionar el ácido correspondiente con una cantidad estequiométrica de NaOH y llevando a sequedad la sal disódica formada, en un equipo Hitachi, Perkin-Elmer R-20, empleando como disolvente D_2O y como referencia interna 2,2 dimetil 2-silanpentano 5 sulfonato sódico (DSS).



Gráfica nº 1 . Espectro I.R. del ácido 2,6 xililamino NN diacético.

De los resultados obtenidos, que se recogen en la gráfica nº 2 y teniendo en cuenta la fórmula de la sal en estudio; puede deducirse;



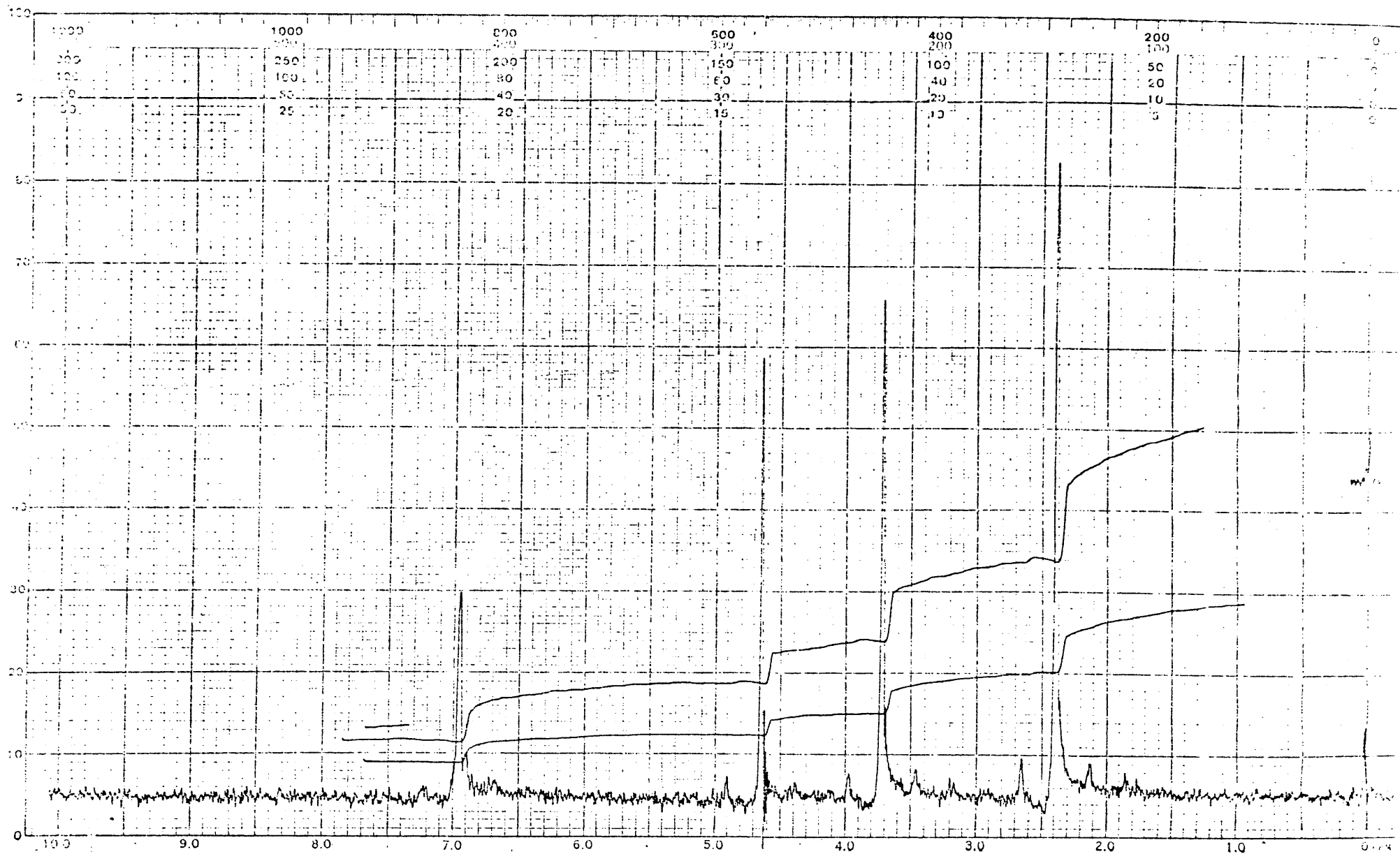
- El singlete a τ 7'6 es debido a la existencia de grupos metilo unidos a anillo aromático. Estos grupos suelen absorber a campo alto entre 7'5 y 7'75 y solamente de forma ocasional, a campo mayor.
- A τ 6'3 aparece un singlete originado por la presencia de grupos metilenos en la estructura. Según las reglas de Shoolery modificadas (3), este singlete debería aparecer alrededor de τ 7.
- El singlete a τ 5'4 corresponde al agua pesada que se empleó como disolvente.
- El singlete a τ 3, es debido a hidrógenos aromáticos que habitualmente absorben entre τ 2'0 y 3'4.

La relación de áreas obtenida de la curva integral es correcta para todos los grupos funcionales mencionados anteriormente.

Espectro de Masas

Se realizó en un equipo Hewlett Packard modelo 5930A, en el que se introdujo la muestra disuelta en etanol. Las condiciones operatorias del aparato fueron las siguientes; Energía de los electrones de bombardeo 70 eV; temperatura de inyección directa 100°C; temperatura de fuente de ionización 150°C; temperatura del analizador 130°C; ganancia 6; velocidad de barrido - 20 μ Am/seg.

9



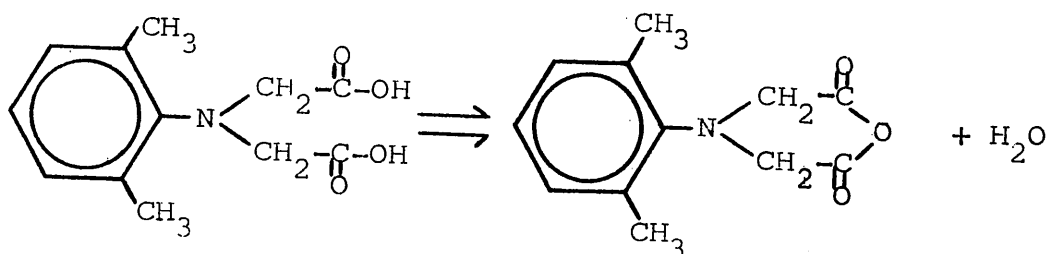
Gráfica nº 2 . Espectro de RMN del 2,6 xililamino NN diacetato sódico.

El espectro de masas obtenido se ha representado en la gráfica nº 3. En la tabla nº 2 se han recogido los valores de carga/masa para los picos mas importantes así como la asignación de fragmentos moleculares a tales valores de carga/masa;

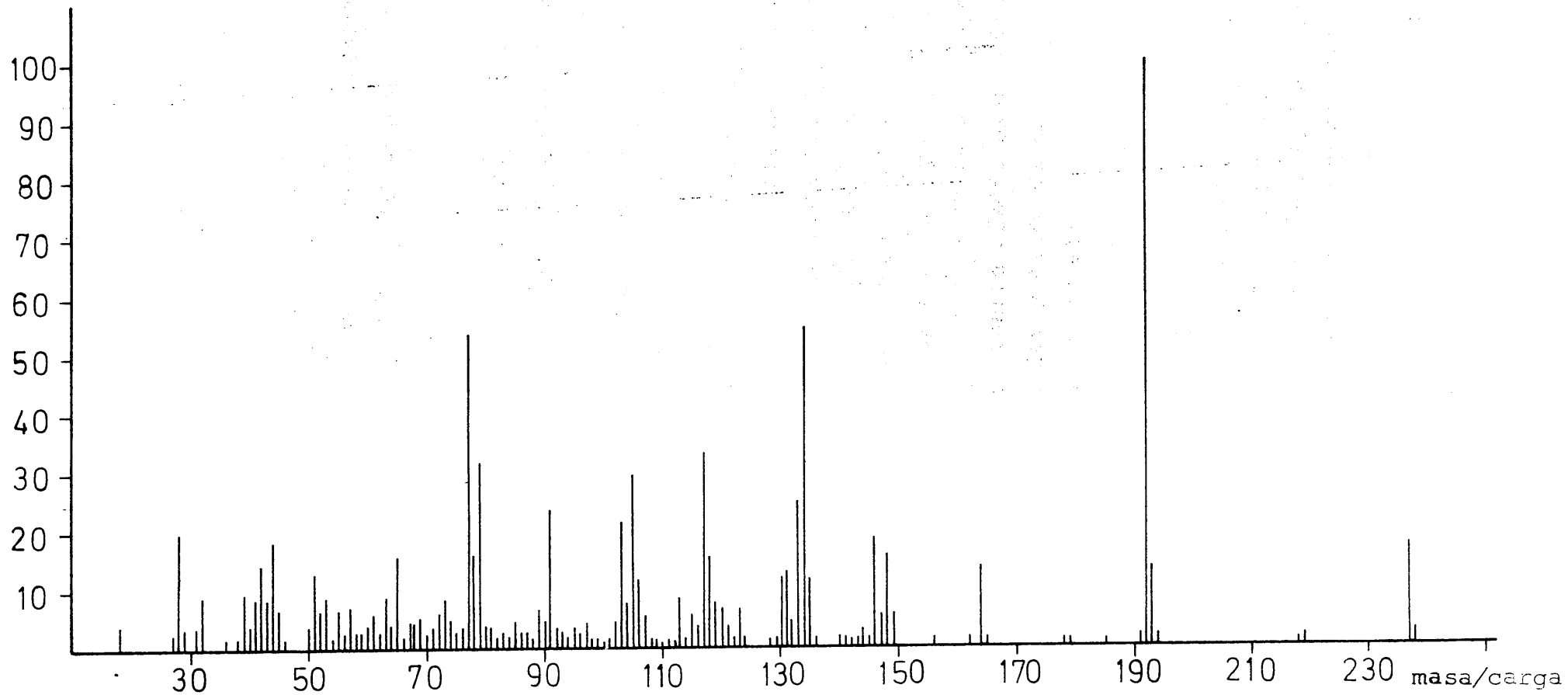
Tabla nº 2

<u>Carga/masa</u>	<u>Asignación</u>
238	M+1
237	M
219	pérdida de agua *
193 - 192	pérdida del grupo COO
164	pérdida de dos grupos CH ₂
148	pérdida de un grupo COO
146	posible pérdida de 2 hidrógenos aromáticos
134	" de N
119	" de un grupo CH ₃
105	" de dos grupos CH ₃
77	resto de anillo aromático C ₆ H ₃
60	pérdida de grupo CH ₃ -COOH
58	pérdida de 2H de CH ₃ -COOH
44	" de grupo COO

* La causa de la pérdida de agua en la molécula estudiada puede interpretarse como una anhidrización del grupo diacético;



Abundancia relativa (%)



Gráfica nº 3 . Espectro de masas del ácido 2,6 xililamino NN diacético.

El pico base (carga/masa = 192) se origina por la descarboxilación de la molécula de ácido 2,6 xililamino NN diacético.

Análisis térmicos

Las curvas de análisis térmico gravimétrico y diferencial se obtuvieron en un equipo setaram provisto de termobalanza mod. B-70.

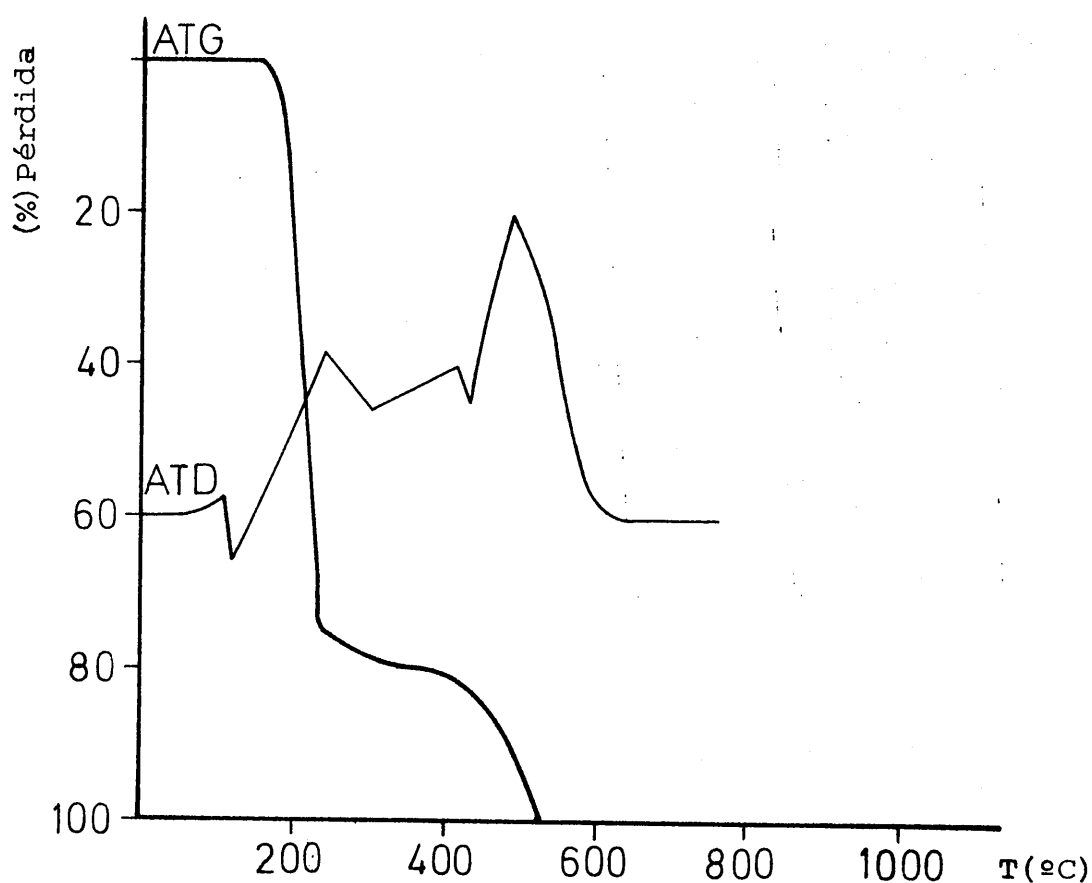
Las condiciones de trabajo fueron las siguientes;

Se emplearon cápsulas de porcelana, la de la muestra, - conteniendo 6'9mg de producto y la de referencia, con alúmina - calcinada; velocidad de calentamiento 6; sensibilidad 100 μ V, en atmósfera estática de aire.

Los resultados obtenidos para las curvas ATD y ATG se representan en la gráfica nº 4. En ella puede apreciarse que la sustancia permanece inalterada hasta 168°C, temperatura a la que un efecto endotérmico indica la fusión del ácido 2,6 xililamino NN diacético. Posteriormente, al aumentar la temperatura, se observan una serie de exotérmicos que coinciden con una lenta pérdida de peso hasta que a 488°C la muestra se destruye totalmente por combustión (fuerte efecto exotérmico). Los exotérmicos que se aprecian a 245 y 426°C deben ser originados por oxidaciones parciales de la muestra.

Con objeto de establecer cuales son los productos intermedios en la pirolisis de la muestra, se procedió a calentar a 307°C 2g del ácido en estudio durante 15 minutos, registrándose posteriormente el espectro I.R. del producto resultante pudiendo observarse las bandas características de los grupos funcionales presentes en el ácido 2,6 xililamino NN diacético, si bien todas ellas presentan pequeña intensidad.

Todos los datos adquiridos mediante los criterios de identificación que se han expuesto; análisis elemental; espectros de RMN e I.R., análisis térmicos -ATD y ATG- y espectro de masas, permiten afirmar que el compuesto por nosotros obtenido es el ácido 2,6 xililamino NN diacético siendo elevado su grado de pureza.



Gráfica nº 4. Curvas ATG y ATD del ácido 2,6 xililamino NN diacético.

II. OBTENCION, IDENTIFICACION Y PROPIEDADES DEL ACIDO 3,5 XILILAMINO NN DIACETICO

PREPARACION DEL ACIDO 3,5 XILILAMINO NN DIACETICO

No se ha encontrado en la bibliografía ninguna referencia respecto del ácido 3,5 xililamino NN diacético. Por este motivo, procedimos para su preparación, de forma análoga a la anteriormente descrita para el ácido 2,6 xililamino NN diacético, si bien, fueron introducidas algunas modificaciones, sobre todo en el aspecto de purificación del producto obtenido.

DESCRIPCION DEL METODO ELEGIDO

Se siguieron las etapas que a continuación se enumeran;

1.- Obtención del 3,5 xililamino NN diacetato sódico.

A 42'83g de CO_3Na_2 disueltos en 200ml de agua destilada, se les añaden poco a poco y agitando 38'2g de ácido cloroacético disueltos en 100ml de agua.

La mezcla se lleva a un matraz de tres bocas de 500 centímetros cúbicos de capacidad y se calienta en baño de aceite - termostataado a 90°C. Para evitar evaporaciones de agua, una de las bocas del matraz, se conectó a un refrigerante de reflujo.

Conseguida la temperatura de 90°C se adicionan 23ml de 3,5 xilidina, mientras se agita enérgicamente (empleando la boca central del matraz). Tras siete horas de reacción (en el transcurso de las cuales, no deberá bajar el pH de 8), se detiene la agitación y se deja enfriar la mezcla resultante. Se decanta la xilidina que no ha reaccionado y se filtra el producto de reacción.

Parte de la 3,5 dimetilnilina queda en suspensión en -

el agua por lo que se hace necesario proceder a su extracción - con tetracloruro de carbono y eter etílico.

2.- Obtención del ácido 3,5 xililamino NN diacético

La disolución procedente de extraer con tetracloruro de carbono y eter etílico se calienta y se trata con ClH_6N . Tras la eliminación de los carbonatos existentes en el medio, comienza a precipitar el ácido buscado (2). Se continúa la adición de ClH_6N hasta que el pH sea de 2-3, calentando y agitando sin pasar de -80°C . El producto, blanco-amarillento, insoluble en agua, se filtra en frío.

3.- Purificación del ácido 3,5 xililamino NN diacético

Con objeto de purificar de sales inorgánicas el ácido obtenido, se suspende en agua, en un vaso de precipitados de 1l y se calienta hasta 70°C agitando enérgicamente.

Seguidamente se filtra la suspensión y se continúa el tratamiento del precipitado no disuelto con agua caliente hasta que prácticamente todo el ácido se disuelva. A veces queda un residuo marrón que deberá ser desechado.

Las aguas de filtrado, que contienen el ácido 3,5 xililamino NN diacético, se acidulan de nuevo, en caliente, con ClH_6N hasta pH 2-3 y se dejan enfriar hasta temperatura ambiente, filtrándose entonces nuevamente el ácido.

Se seca el producto a $40-50^\circ\text{C}$ y se recristaliza en dioxano-ciclohexano ó en acetona-eter de petróleo, sin embargo, hemos podido comprobar que se obtienen mejores resultados si la recristalización se lleva a cabo disolviendo el producto en eter etílico y adicionando pequeñas cantidades de eter de petróleo hasta aparición de turbidez. Las impurezas precipitan primero. Tras realizar varias recristalizaciones, el punto de fusión permanece constante ($147-148^\circ\text{C}$). El rendimiento es de un 30%.

CRITERIOS DE IDENTIFICACION

Una vez obtenido y purificado el producto, se identificó mediante los criterios que seguidamente se exponen:

Análisis elemental

<u>Porcentajes teóricos para $C_{12}H_{15}NO_4$</u>	<u>Porcentajes experimentales</u>
C 60'74%	C 60'54%
H 6'37%	H 6'60%
N 5'90%	N 6'07%

Espectro Infrarrojo

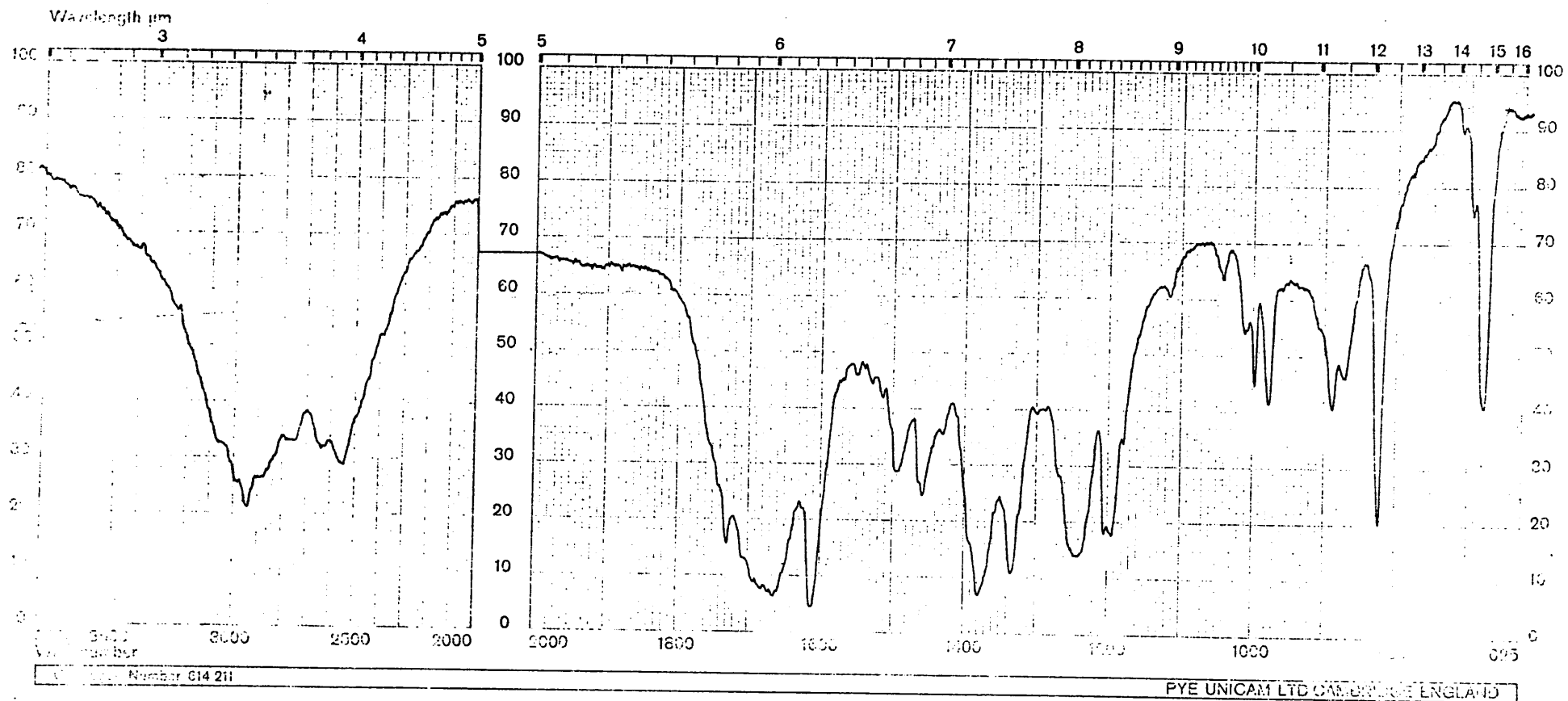
Se ha registrado el espectro I.R. del ácido 3,5 xililamino NN diacético en un equipo Pye Unicam modelo SP 1000, usando para tal fin, una pastilla de BrK, empleando la zona comprendida entre 3800 y 625 cm^{-1} .

El espectro obtenido, se recoge en la gráfica nº 5. En la tabla nº 3, se han resumido las bandas más características - junto a la asignación de los grupos funcionales correspondientes.

Espectro de Resonancia Magnética Nuclear

Se preparó la sal disódica del ácido 3,5 xililamino NN diacético como se ha indicado en la pág. nº 6, El aparato empleado para registrar el espectro de RMN fué un Hitachi Perkin Elmer R-20. Como disolvente, se empleó D_2O y como referencia interna - DSS.

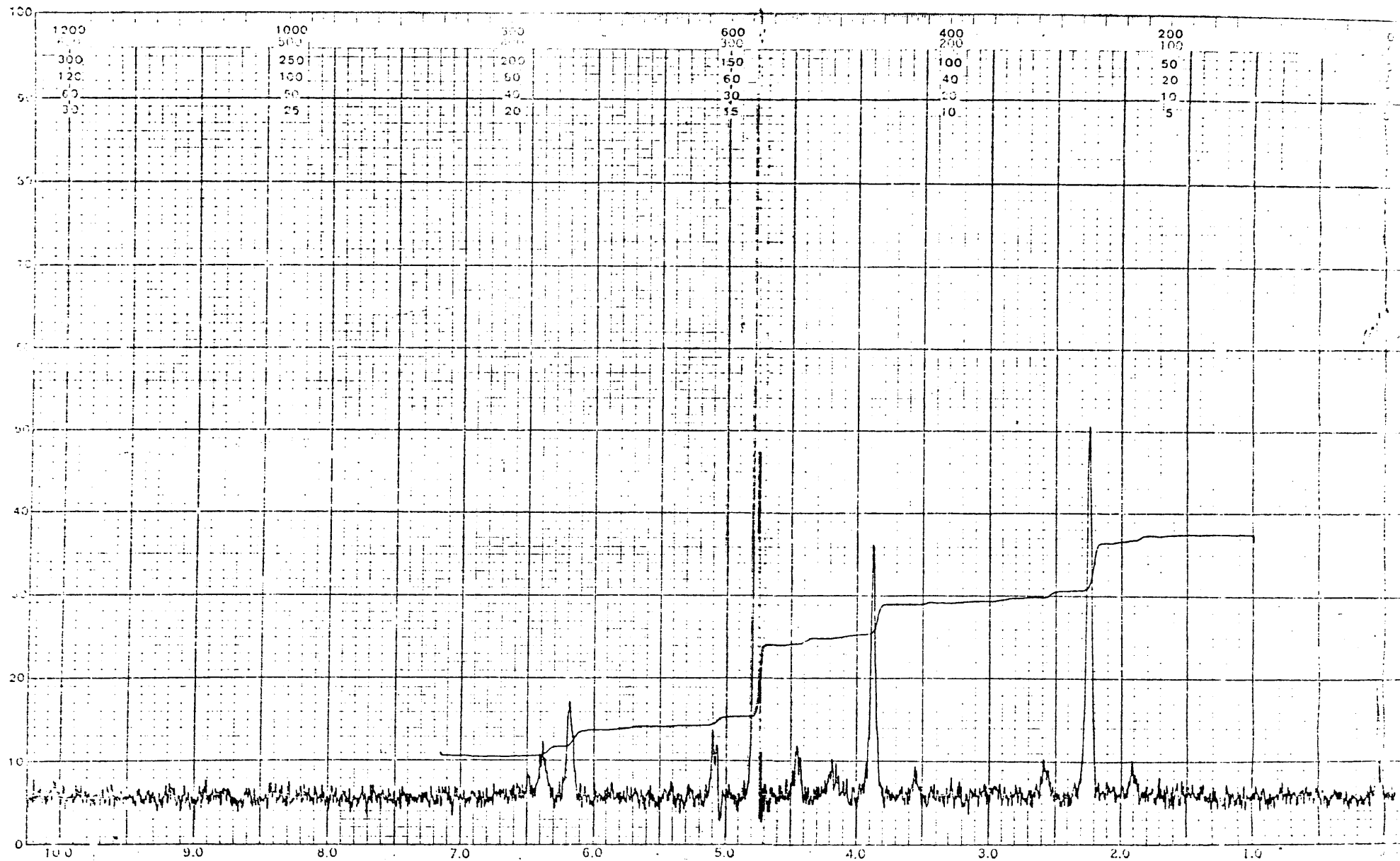
Los resultados obtenidos, se recogen en la gráfica nº 6. En estos resultados, puede apreciarse;



Gráfica nº 5. Espectro I.R. del ácido 3,5 xililamino NN diacético.

Tabla nº 3

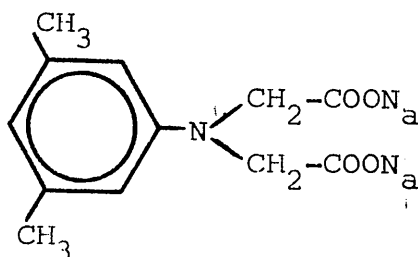
<u>Bandas de absorción (cm⁻¹)</u>	<u>Asignación</u>
	-CH ₃
1380	flexión simétrica
1460	flexión asimétrica
	-COOH
1660 -1730	C=O tensión
1200 -1250	C-O tensión
2500 -3100	O-H tensión
	C=C aromático
1610	C=C vibraciones del esqueleto en el plano
1500	C=C vibraciones del esqueleto en el plano
1330	C-N tensión
890	vibraciones de flexión en el plano de sistema aromático con 1H adyacente
820	vibraciones de flexión de C-H aromático 1,3,5.
680	trisustituido



Gráfica nº 6. Espectro de RMN del 3,5 xililamino NN diacetato sódico.

- Singlete a 7'8 τ
- Singlete a 6'1 τ
- Singlete a 5'2 τ
- Bandas de H aromáticos a 3'8 y 3'6 τ respectivamente.

La asignación de estas bandas está de acuerdo con la estructura esperada para el compuesto:

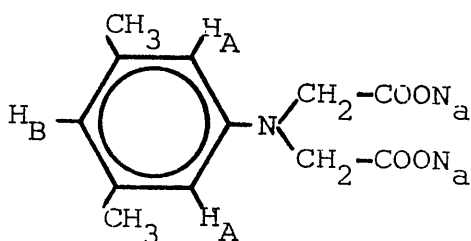


El singlete a campo más alto, se debe a la presencia de dos grupos metilo en la molécula (la absorción de los grupos Ar-CH₃ está normalmente comprendida entre 7'5 y 7'75 τ).

El singlete a 6'1 τ es asignable a los dos grupos metileno (-CH₂) del grupo amino diacético (estos grupos suelen dar bandas de absorción entre τ 6'5 y 6'9).

El singlete centrado a 5'2 τ es asignable a la presencia de agua pesada que se empleó como disolvente de la muestra.

Finalmente, las bandas de H aromáticos, en su zona características, evidencian la presencia de un anillo aromático con dos tipos diferentes de hidrógenos, H_A y H_B.



Los hidrógenos H_A absorben a campo mayor que el hidrógeno H_B por estar mas apantallados debido a su posición orto respecto a los grupos complexan y metilo.

La relación de áreas es correcta para todos los tipos de H implicados en la estructura que nos ocupa .

Espectro de masas

Se realizó en la forma indicada en la pág.8 empleando el mismo equipo allí mencionado en idénticas condiciones operatorias.

El espectro obtenido se ha representado en la gráfica nº 7. Los valores de la relación carga/masa junto a la asignación de los fragmentos moleculares que los originan se exponen en la tabla nº 4.

Análisis térmicos

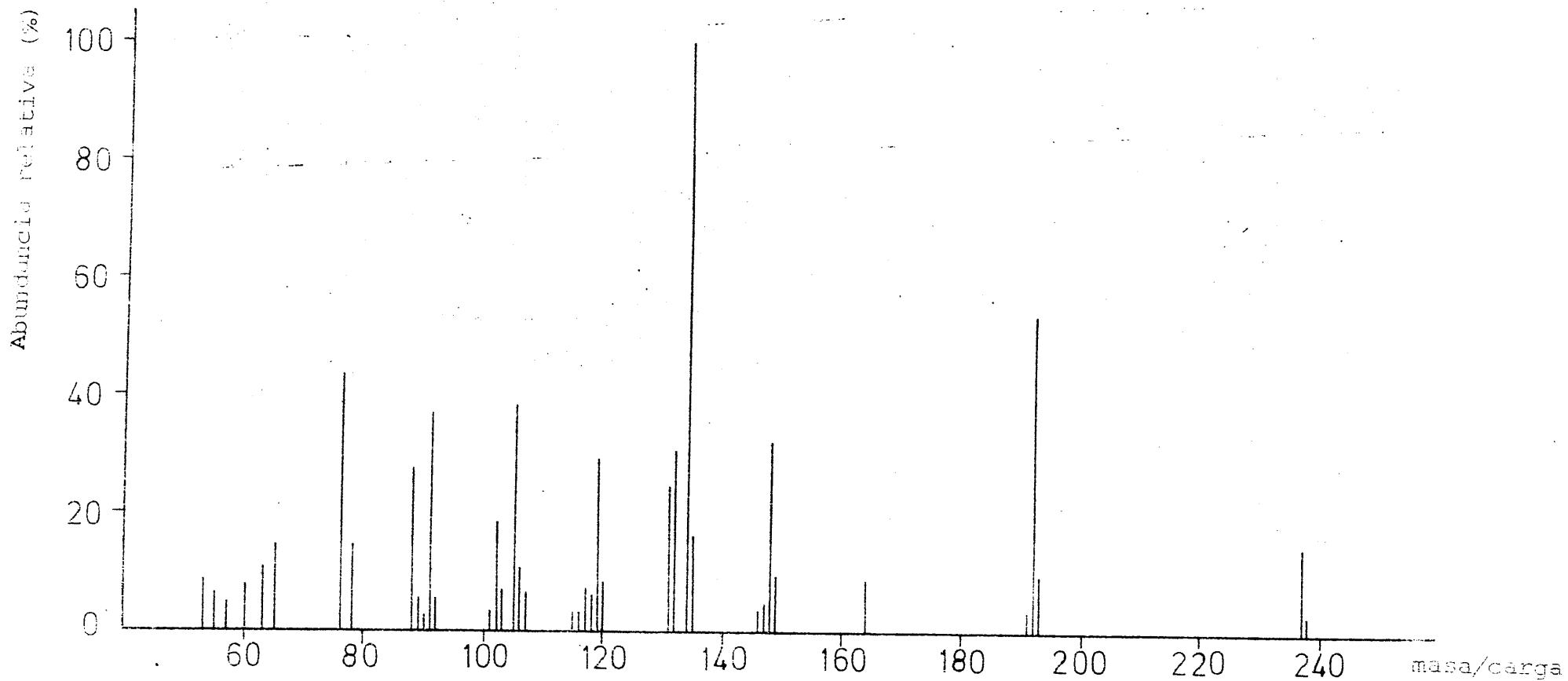
Se registraron las curvas ATD y ATG en un equipo Setaram provisto de termobalanza Ugime-Eyraud modelo B-70, en las siguientes condiciones de trabajo;

Cápsulas de porcelana, una con 8'66mg de producto y otra con alúmina calcinada como referencia; velocidad de calentamiento 6; sensibilidad $100 \mu V$; atmósfera estática de aire.

Los resultados obtenidos se han representado en la gráfica nº 8, en la que puede apreciarse la existencia de un efecto endotérmico a $147^\circ C$ que corresponde a la fusión del producto. Esta fusión va acompañada de una pérdida de masa de un 18%.

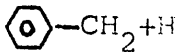
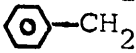
El exotérmico a $522^\circ C$ corresponde a la pirólisis de la muestra.

Con objeto de averiguar el motivo de la pérdida de masa que acompaña la fusión del producto, se calentaron 2g de ácido

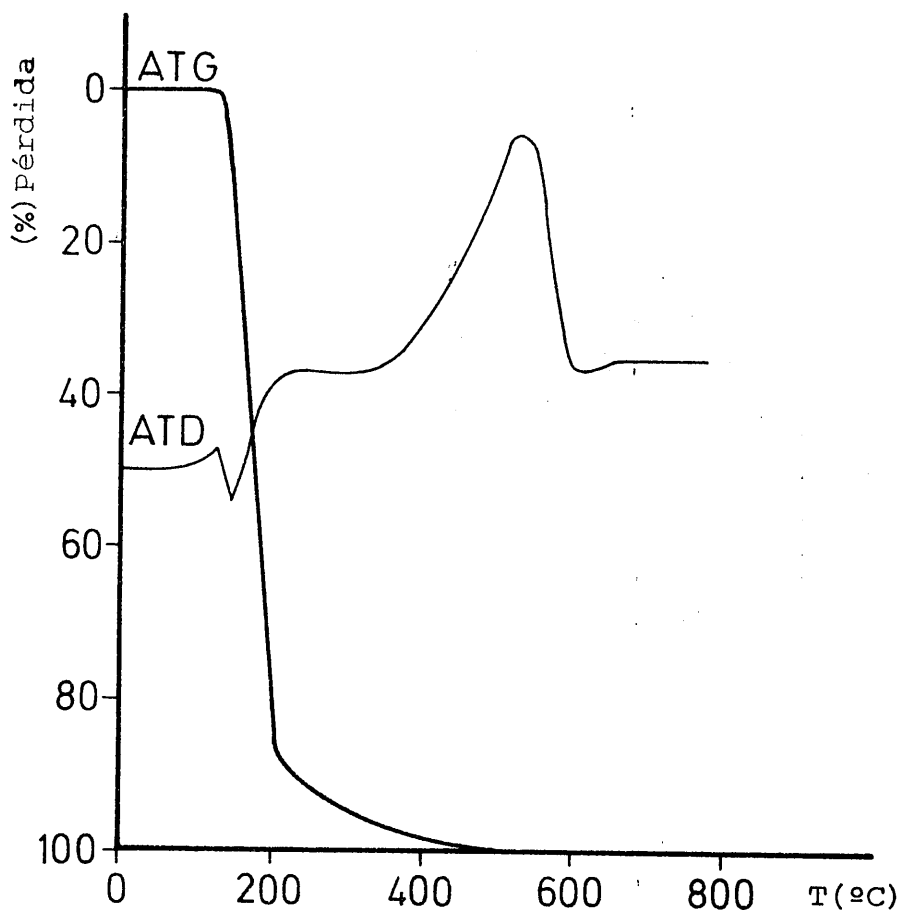


Gráfica nº 7. Espectro de Masas del ácido 3,5 xililamino NN diacético.

Tabla nº 4

<u>carga/masa</u>	<u>Asignación</u>
238	M+1
237	M(pico molecular)
193 - 192	pérdida del grupo -COO
164	pérdida de dos grupos -CH ₂ -
148	pérdida del grupo -COO
134	pérdida de N
120	pérdida de dos grupos CH ₃ -COOH
119	pérdida de un grupo -CH ₃
118	pérdida de 2H de CH ₃ -COOH
105	pérdida de 2 grupos CH ₃
92	pérdida probable de 
91	pérdida " de 
76	pérdida de C ₆ H ₃
60	pérdida del grupo -CH ₂ -COOH

3,5 xililamino NN diacético a 147°C durante 15 minutos. Tras enfriar, se comprobó que su punto de fusión era muy próximo a 147°C y que su espectro I.R. presenta pequeñas diferencias respecto al del ácido de partida. Se disolvió la muestra en NaOH y se llevó a sequedad a fin de registrar el espectro de RMN en D₂O, el cual resultó idéntico al del ácido 3,5 xililamino NN diacético (Sal disódica). Según lo anterior, la pérdida de masa parece deberse a una volatilización parcial de la muestra.



Gráfica nº 8. Curvas ATD y ATG del ácido 3,5 xililamino NN diacético.

Los datos recogidos de los criterios de identificación empleados nos permiten afirmar que el producto obtenido es efectivamente el ácido 3,5 xililamino NN diacético.

DETERMINACION POTENCIOMETRICA DE LAS CONSTANTES DE DISOCIACION
DE LOS ACIDOS 2,6 XILILAMINO NN DIACETICO Y 3,5 XILILAMINO NN
DIACETICO

20

I.- DETERMINACION POTENCIOMETRICA DE LAS CONSTANTES DE DISOCIACION DEL ACIDO 2,6 XILILAMINO NN DIACETICO

En 1970; Skubin y Valgin publican un trabajo (1) en el que dan a conocer la primera constante de disociación del ácido 2,6 xililamino NN diacético, no dando estos autores dato alguno acerca del valor de la segunda constante de disociación, ni de las condiciones experimentales en que se obtuvo la constante de disociación K_1 . Estos hechos, nos han inducido a realizar un estudio de los equilibrios de disociación del reactivo por via potenciométrica.

Para tal fin han sido empleados los métodos siguientes;

- Método algebraico directo (4)
- " de Bjerrum ó de las aproximaciones sucesivas (4)
- " de Speakman (5)
- " de Schwarzenbach (6)

De estos métodos, los dos primeros, son solamente aplicables cuando las constantes de disociación son lo suficientemente diferentes como para que se consideren independientes ambas etapas de disociación.

PARTE EXPERIMENTAL

Disoluciones empleadas.

Disoluciones de ácido 2,6 xililamino NN diacético $0.7 \times 10^{-3} M$.
Se preparó por pesada de 0.0831g de reactivo y posterior disolución con agua desionizada hasta un volumen de 500ml. La disolución así preparada, se contrastó potenciométricamente usando para tal fin una disolución de NaOH exenta de carbonatos y contrastada por los procedimientos habituales. El factor de la disolución de 2,6 xililamino NN diacético $0.7 \times 10^{-3} M$ resultó ser 0.931.

Disolución de hidróxido sódico $8 \times 10^{-3}N$.- Se preparó por pesada de 0'0936g de Na metálico y disolución en agua desionizada - exenta de CO_2 , enrasando a un volumen final de 500ml. Se contrastó esta disolución frente a ftalato ácido de potasio y su factor resultó ser 0'9630 como valor promedio de tres determinaciones.

Esta disolución se protegió de la carbonatación en la bureta empleando para tal fin tubos de cierre esmerilado conteniendo cal sodada.

Disolución tampón.- Para contrastar el pH-metro se empleó una disolución patrón de pH 7'00 suministrada por la casa Beckman.

Otras disoluciones empleadas.

Disolución de ftalato ácido de potasio

Disolución de Cloruro potásico 0'5M.

Aparatos utilizados.

pH-metro Beckman modelo Research

Termostato Colora.

El recipiente de valoración, fué un frasco de vidrio de unos $150cm^3$ de capacidad provisto de camisa de termostatación y de tapón de goma perforado con seis orificios en los que se acomodan; los electrodos de vidrio y calomelanos, la microbureta, el termómetro y la entrada de Nitrógeno. El último orificio sirve como escape a la corriente de nitrógeno inyectada en el interior de la vasija de valoración.

Determinación de la curva de valoración

Una vez calibrado y contrastado el aparato se pasó a la determinación de la curva de valoración potenciométrica. Para ello, se introdujeron en la vasija de valoración 40ml de disolu

ción de ácido 2,6 xililamino NN diacético $0.7 \times 10^{-3} M$ $f = 0.931$ así como 20ml de disolución de ClK $0.5M$ para ajustar la fuerza iónica de la disolución a 0.1 y 40ml de agua desionizada para completar hasta 100ml.

A continuación, se termostata la disolución a $20^{\circ}C$ iniciándose seguidamente la valoración adicionando volúmenes medidos de NaOH $8 \times 10^{-3} N$ $f = 0.963$ desde la microbureta y midiendo el pH tras cada adición.

Resultados obtenidos.

Los resultados de la valoración se han representado en la gráfica nº 9 (pH frente a volumen de NaOH agregado).

Los saltos en la curva de valoración se producen cuando a , (nº de moles de base adicionados por cada mol de ácido presente), toma los valores de 1 y 2 respectivamente.

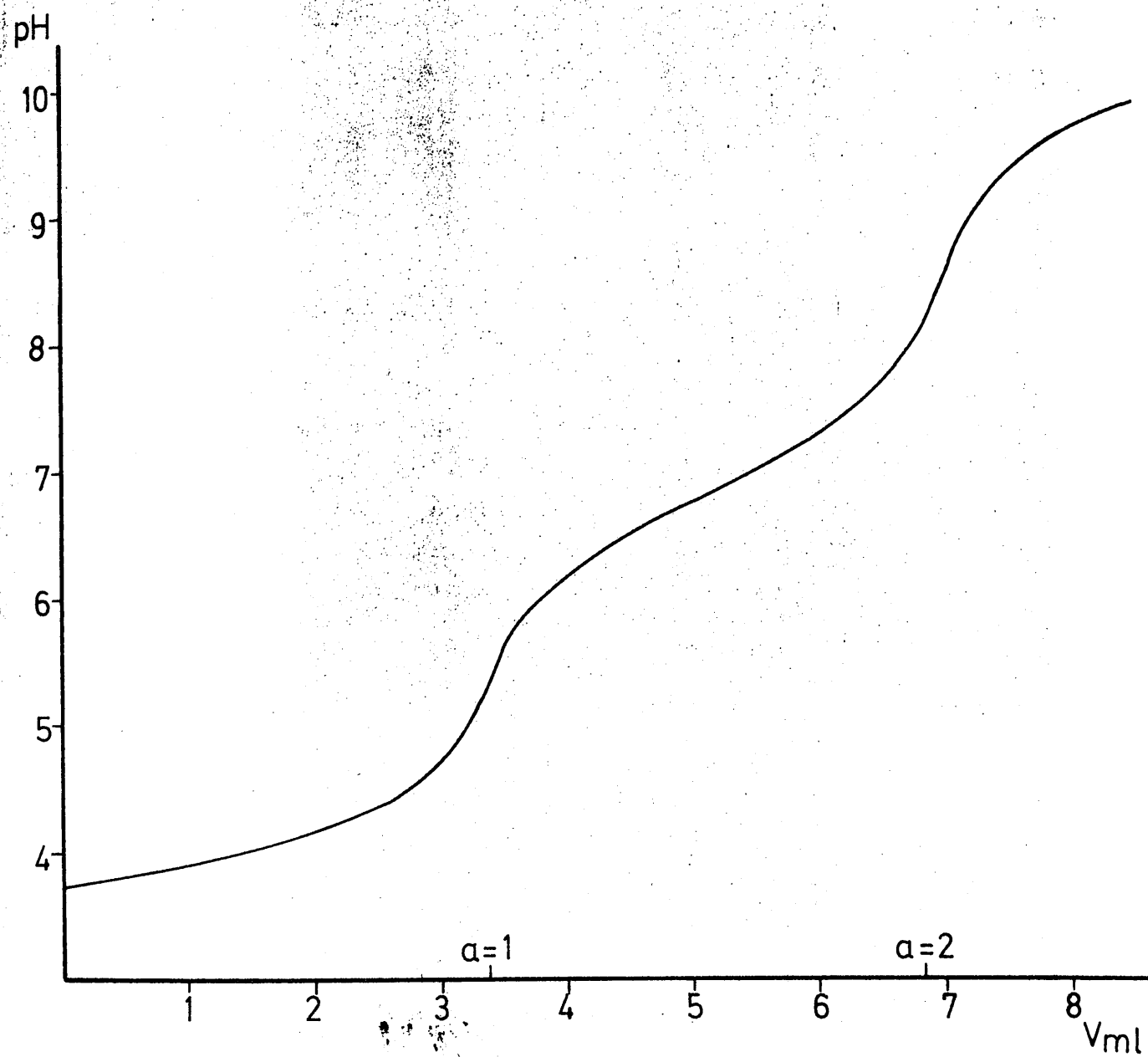
Esta valoración potenciométrica se repite varias veces - y sobre los resultados experimentales obtenidos de pH- volumen de NaOH adicionado, se aplicaron los métodos que seguidamente se indican junto con los resultados obtenidos.

Método algebraico directo (4).

Los resultados se hallan resumidos en la tabla A-2 del apéndice. Como valores medios de pK_1 y pK_2 para las distintas experiencias resultaron 3.30 y 6.82 respectivamente.

Método de las aproximaciones sucesivas ó de Bjerrum (4).

Este método solo nos permite conocer el valor de la segunda constante de disociación K_2 , correspondiente al valor de α_2 0.5 . No puede obtenerse sin embargo el valor de la primera cons-



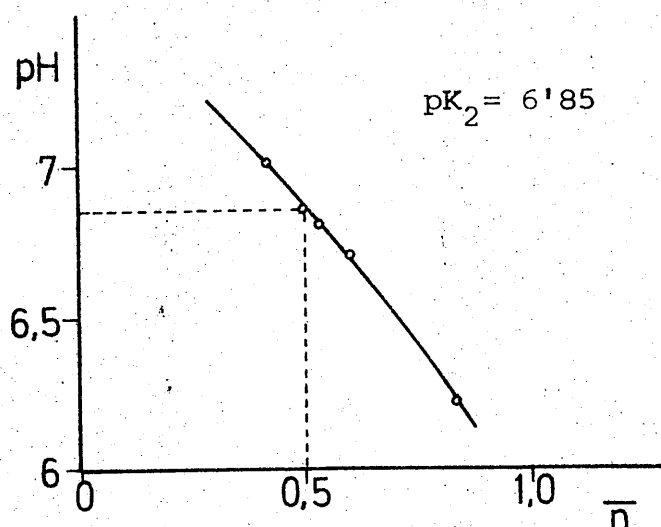
Gráfica nº 9. Valoración potenciométrica del ácido 2,6 xililamino NN diacético.. (Tabla A-1)

tante pues no se alcanza experimentalmente un valor de $\bar{n} = 1,5$.

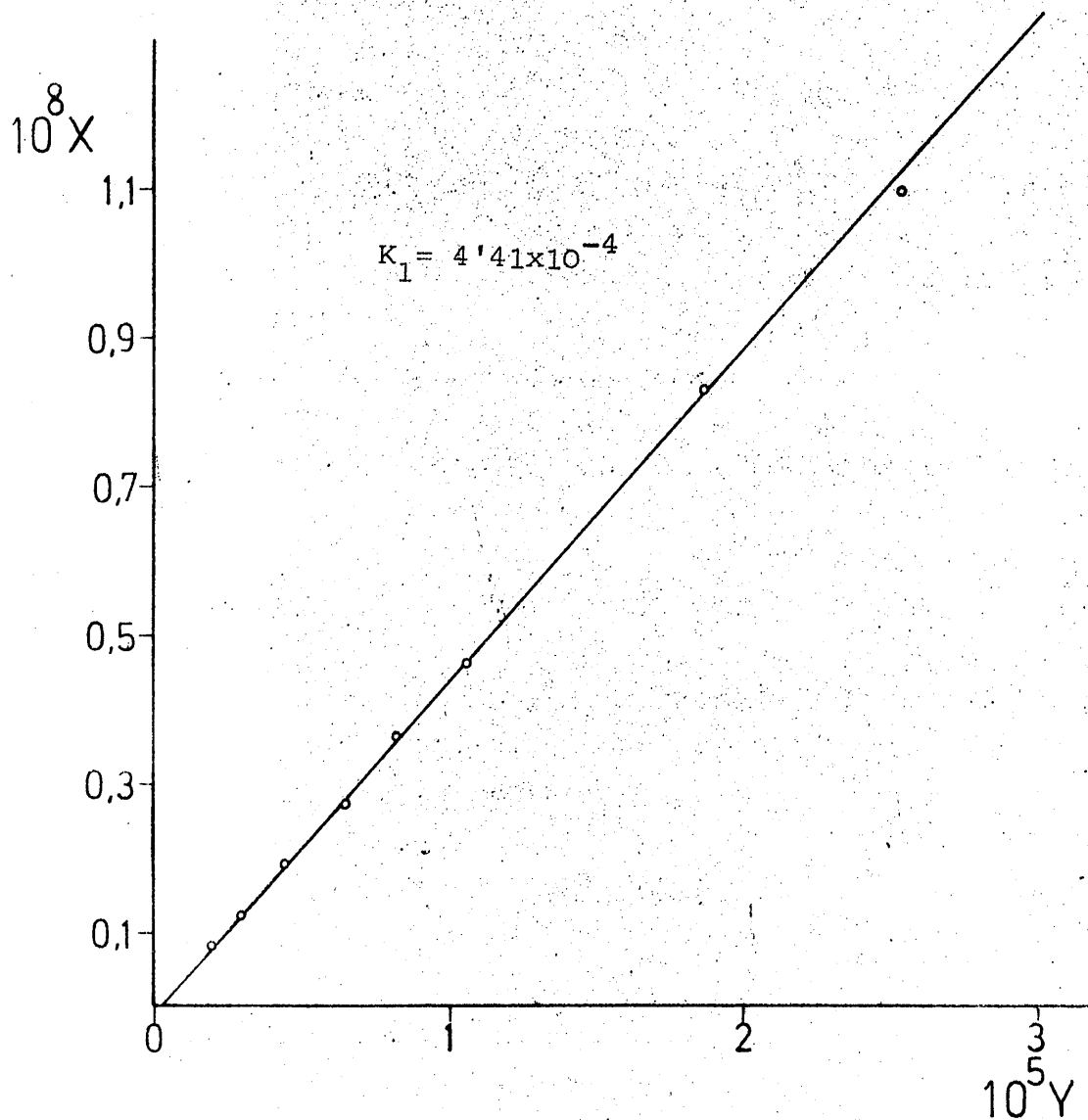
Los resultados experimentales se han representado en la gráfica nº10. Como valor medio del pK_2 obtenido mediante este método en las distintas experiencias realizadas resulta el de 6'82.

Método de Speakman (5).

Este método permite calcular la primera constante de disociación de un ácido diprótico a partir del valor de la pendiente de la representación gráfica de los parámetros X- Y (obtenidos de los valores experimentales de pH- volumen de NaOH adicionado) mientras que la segunda constante de disociación nos viene dada mediante el valor de la ordenada en el origen.



Gráfica nº 10. Método de Bjerrum para la determinación de K_2 del ácido 2,6 xililamino NN diacético. (Tabla A-3)



Gráfica nº 11.

Método de Speakman para la determinación de K_1 del ácido 2,6 xililamino NN diacético. (Tabla A-4)

Este último valor, no ofrece garantías de fiabilidad dado que el corte con el eje $X \cdot 10^8$ se produce muy cerca del origen (gráfica nº11).

Método de Schwarzenbach (6).

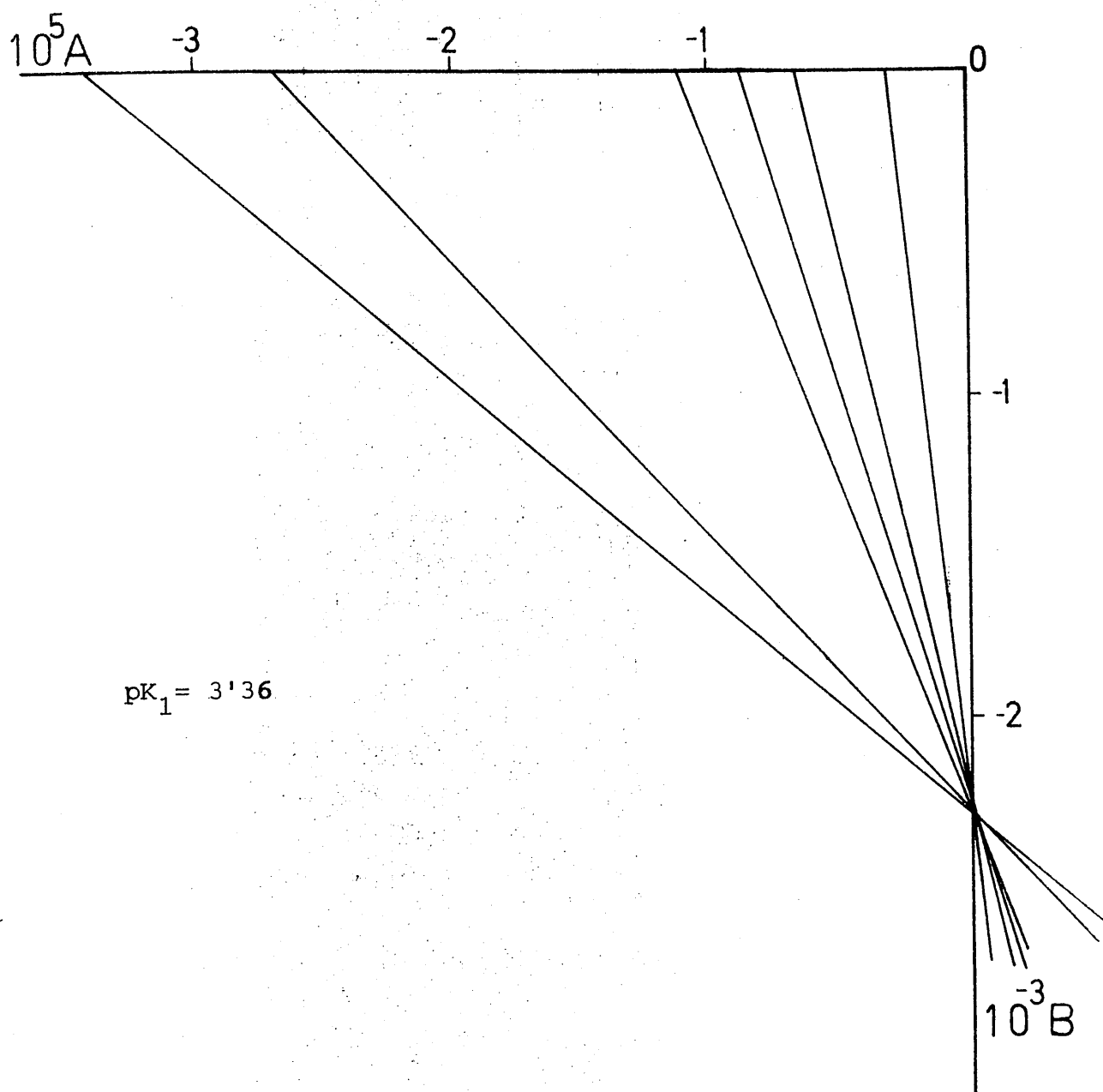
Al igual que el método anterior, el método de Schwarzenbach solo nos permite calcular la primera constante de disociación pero no podemos determinar el valor de la segunda constante debido a que el punto de corte de las diferentes líneas experimentales aparece sobre el eje de ordenadas exactamente (gráfica nº12).

Como valores medios de K_1 y K_2 para el ácido 2,6xililamino NN diacético, obtenidos en las experiencias realizadas por aplicación de los cuatro métodos anteriormente citados, resultan los de $5'07 \times 10^{-4}$ y $1'51 \times 10^{-7}$ respectivamente, valores que corresponden a unos respectivos pK de 3'29 y 6'82.

Los valores de K_1 y K_2 del ácido 2,6 xililamino NN - diacético obtenidos por los distintos métodos ya citados, se resumen en la siguiente tabla;

Tabla nº 5

	$K_1 \times 10^4$	$K_2 \times 10^7$
Método algebraico-directo	5'47	1'57
	4'41	1'44
Método de Bjerrum	—	1'63
	—	1'41
Método de Speackman	5'33	—
	4'41	—
Método de Schwarzenbach	6'46	—
	4'37	—



Gráfica nº 12. Método de Schwarzenbach para la determinación de K_1 del ácido 2,6 xililamino NN diacético. (Tabla A-5)

II.- DETERMINACION POTENCIOMETRICA DE LAS CONSTANTES DE DISOCIACION DEL ACIDO 3,5 XILILAMINO NN DIACETICO

Para tal fin, fueron empleados los métodos de Bjerrum (4), Speakman (5) y Schwarzenbach (6).

PARTE EXPERIMENTAL

Disoluciones empleadas.

Disolución de ácido 3,5 xililamino NN diacético $0'6 \times 10^{-3}$ M.-

Se preparó por disolución parcial en agua destilada de 0'1422 g de producto. Al no disolverse totalmente el producto fué necesario filtrar. El filtrado se enrasó a 1l se contrastó con disolución de Na OH de concentración perfectamente conocida (0'01515 M), resultando la concentración del ácido de $5'591 \times 10^{-4}$ M.

Disolución de hidróxido sódico $1'4 \times 10^{-2}$ M.- Tomando las debidas precauciones, se disuelven 0'161g de Na metálico en agua destilada exenta de CO_2 , enrasando después a 500cm^3 . La disolución así preparada se contrastó frente a ftalato ácido de potasio mediante técnica potenciométrica resultando su factor 1'0823 como promedio de tres determinaciones.

Disolución tampon.- Para estandarizar el aparato de medida se empleó un tampon de Beckman de pH = 7'00.

Otras disoluciones empleadas.- Disolución de ftalato ácido de potasio; disolución de NO_3K 0'21 M.

Aparatos utilizados.- Fueron los ya descritos en páginas anteriores para la determinación de las constantes de disociación del ácido 2,6 xililamino NN diacético.

Método operatorio.- Fué el mismo que se ha descrito en la página 27 .

Determinación de la curva de valoración.

Para tal fin, se introdujeron en el recipiente de valoración 50ml de disolución de ácido 3,5 xililamino NN diacético $5'591 \times 10^{-4}M$ así como 50ml de disolución de NO_3K 0'21M para ajustar la fuerza iónica de la disolución a 0'1 y 5 ml de agua destilada, totalizando de esta forma, un volumen final de 105ml.

La disolución se termostató a $20 \pm 0'1^{\circ}C$ y se hizo pasar N_2 a través del recipiente de valoración con objeto de evitar una posible carbonatación de la sosa empleada como agente valorante.

Tras cada adición de $NaOH$ 0'01515M y de agitar adecuadamente, se media el pH.

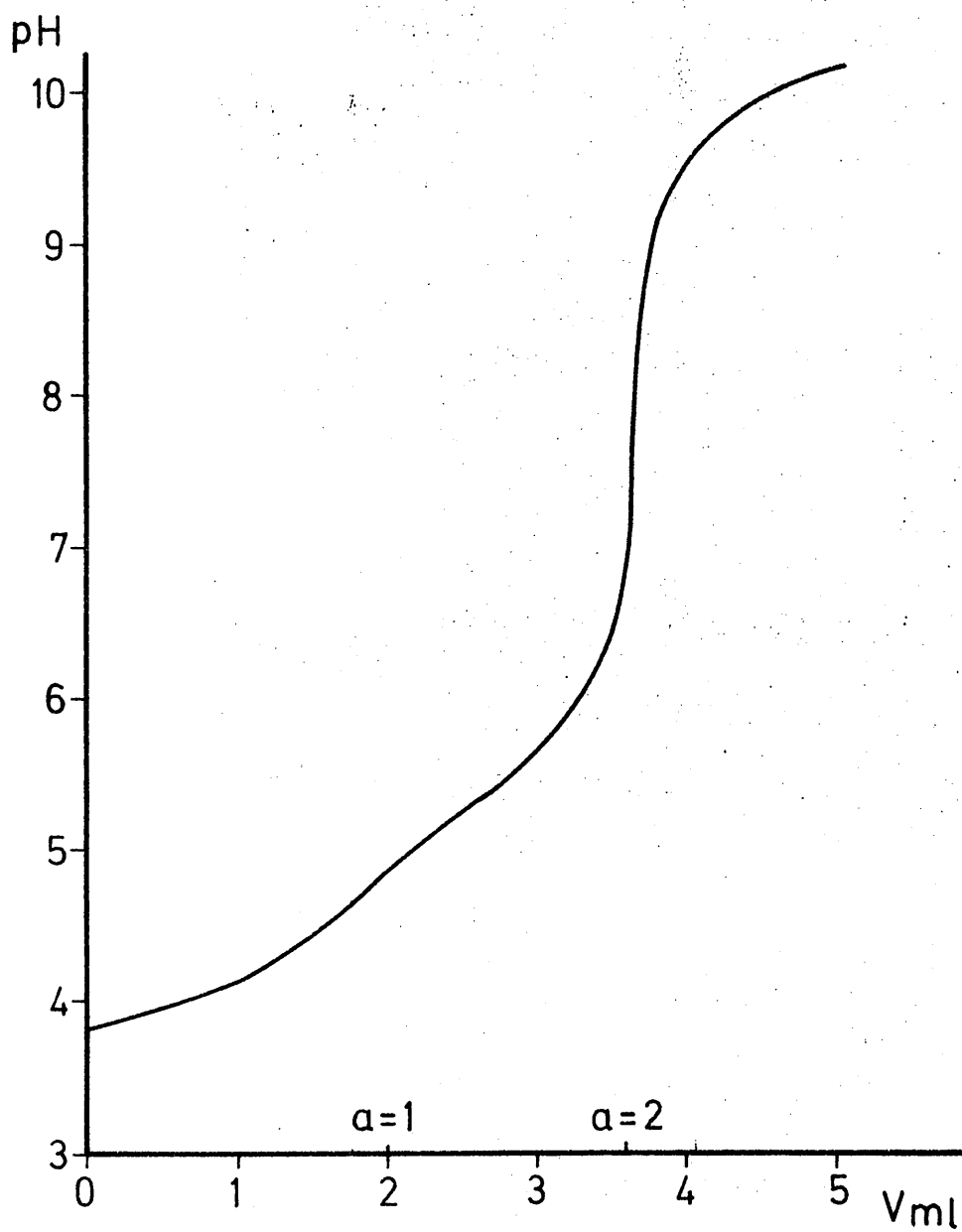
Resultados obtenidos.

Los resultados de la valoración, se han representado en la gráfica nº13(pH frente a volumen de $NaOH$ adicionado), observándose un salto cuando el nº de moles de base adicionados por mol de ácido presente (a) toma el valor 1 y otro salto, mayor - esta vez, cuando $a=2$.

Esta valoración, se repitió un total de tres veces y - sobre los resultados experimentales: pH- volumen de $NaOH$ adicionado, se calcularon los valores de K_1 y K_2 empleando los métodos gráficos antes indicados.

Método de Bjerrum (4).

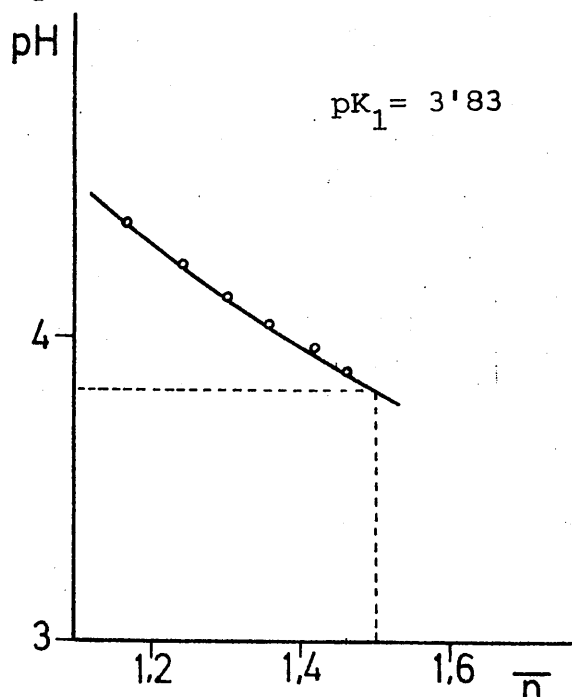
En la gráfica nº14, se han representado los valores de la función de Bjerrum, ñ, frente a los valores correspondientes



Gráfica nº 13.

Valoración potenciométrica del ácido 3,5 xililamino
NN diacético. (Tabla A-6)

de pH. De este método solo puede calcularse el valor de la primera constante (K_1) para $n = 1.5$.



Gráfica nº 14. Método de Bjerrum para la determinación de K_1 del ácido 3,5 xililamino NN diacético. (Tabla A-7)

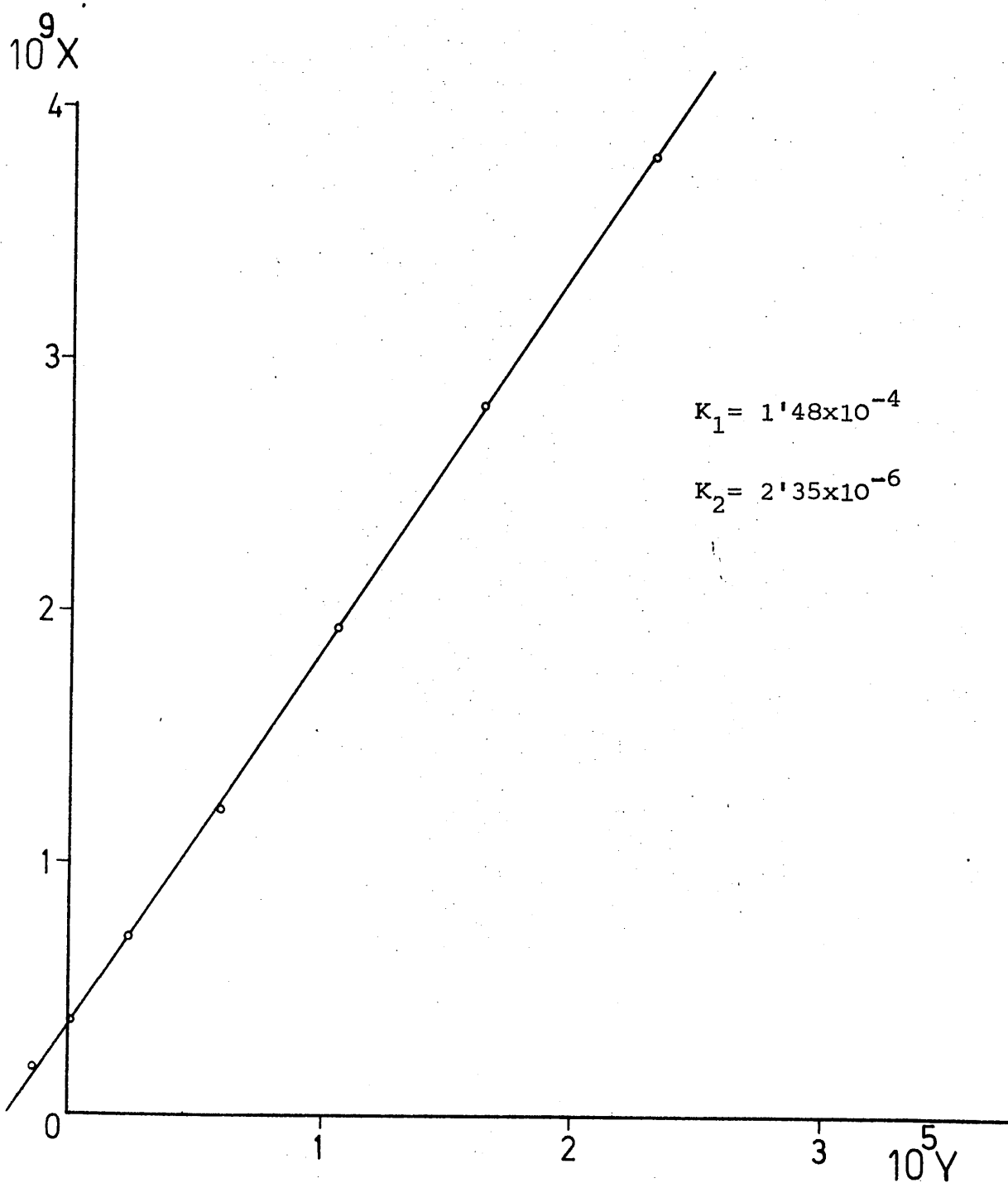
Método de Speakman (5).

Los resultados de la aplicación de este método se han representado en la gráfica nº15. De esta gráfica, pueden calcularse los valores de K_1 y K_2 dado que, el corte de la línea recta con el eje $10^9 \times X$ se produce lo suficientemente retirado del origen como para poder leer con fiabilidad.

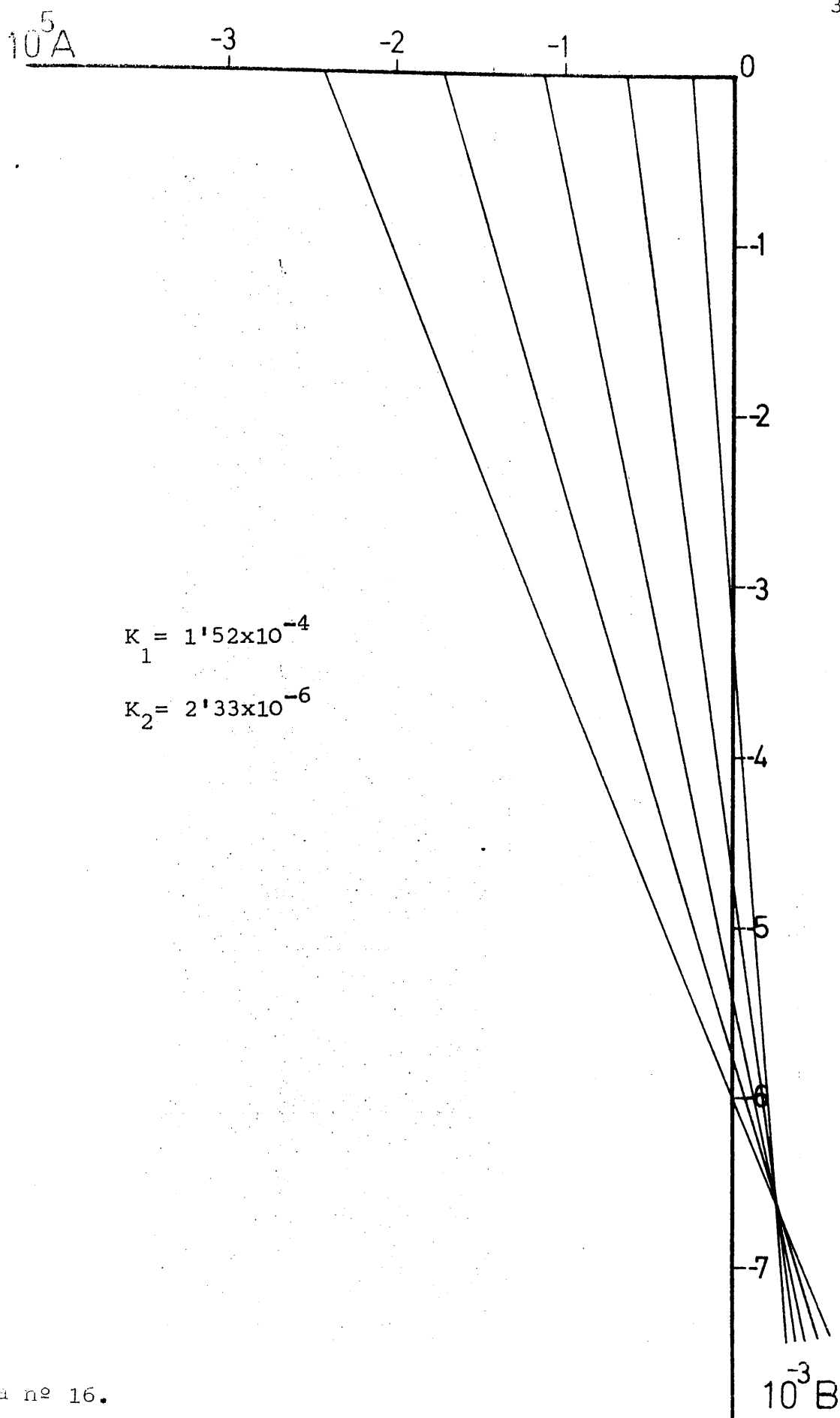
Método de Schwarzenbach (6).

Los resultados obtenidos, representados en la gráfica nº16, permiten conocer los valores de K_1 y K_2 , obtenidos de la abscisa y ordenada del punto de corte de las rectas trazadas a partir de los parámetros A y B, calculados a su vez de los valores experimentales de volumen de NaOH adicionado -pH correspondiente.

Los valores obtenidos para K_1 y K_2 son respectivamente; 1.52×10^{-4} y 2.33×10^{-6} .



Gráfica nº 15. Método de Speakman para la determinación de K_1 y K_2 del ácido 3,5 xililamino NN diacético. (Tabla A-8)



Gráfica nº 16.

Método de Schwarzenbach para la determinación de las constantes de disociación del ácido 3,5 xililamino NN diacético. (Tabla A-9)

Los valores medios obtenidos, por aplicación de los métodos anteriormente expuestos, para pK_1 y pK_2 son respectivamente 3'77 y 5'66, de donde se deducen unos valores para K_1 y K_2 de $1'69 \times 10^{-4}$ y $2'18 \times 10^{-6}$, valores en concordancia con los obtenidos para productos análogos.

En la tabla nº 6, se recogen los resultados obtenidos para pK_1 y pK_2 según los diferentes métodos empleados:

Tabla nº 6

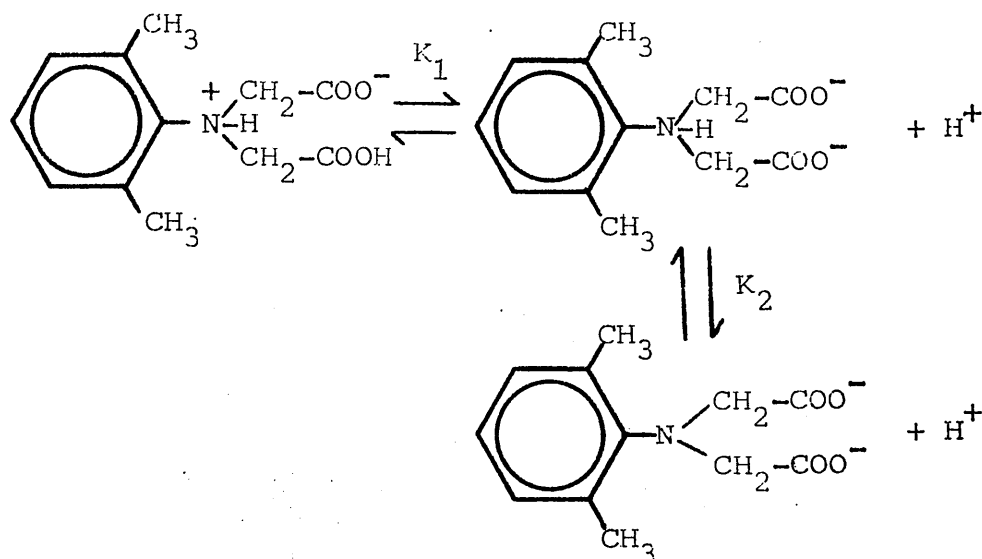
	pK_1	pK_2
Método de Bjerrum	3'83	-
	3'81	-
	3'79	-
Método de Speakman	3'83	5'63
	3'75	5'79
	3'61	5'50
Método de Schwarzenbach	3'82	5'63
	3'74	5'66
	3'77	5'74

CONCLUSIONES DEL ESTUDIO POTENCIOMETRICO

Las curvas de valoración potenciométrica de los ácidos 2,6 xililamino NN diacético y 3,5 xililamino NN diacético (gráficas nº9 y nº13) muestran la presencia de dos grupos protonizables, uno más fuerte que otro, lo cual concuerda perfectamente con los valores obtenidos para las constantes de disociación.

Debido a la mayor basicidad del grupo amino que el grupo acetato, es de esperar que, al igual que ocurre con otras

complejonas en disolución, uno de los hidrogeniones se encuentre unido a un grupo acético y otro al átomo de nitrógeno; el primero se perdería antes y seguidamente, a valores más altos de pH, se neutralizaría el segundo, más fuertemente retenido. El esquema de ionización sería;



Para el ácido 3,5 xililamino NN diacético, la ionización sería análoga.

La primera constante de disociación calculada para el 2,6 xililamino NN diacético ($pK_1 = 3'29$), no difiere mucho de la calculada por Skubin, Kutepov y Valgin (1) ($pK_1 = 2'92$).

Para el ácido 3,5 xililamino NN diacético, $pK_1 = 3'77$; valor que no difiere excesivamente del de su esómero 2,6. Los valores de pK_1 correspondientes a compuestos análogos son; los siguientes:

- ácido fenilamino NN diacético : $pK_1 = 2'398$ (7) (8) y (9)
- ácido 4 etil-fenil-amino NN diacético: $pK_1 = 2'8$ (10)
- ácido m-toluil-amino NN diacético ; $pK_1 = 2'72$ (1)

La segunda constante de disociación, es muy diferente para el ácido 2,6 xililamino NN diacético ($pK_2 = 6'82$) y para el ácido 3,5 xililamino NN diacético ($pK_2 = 5'66$). La razón de esta

diferencia hay que buscarla en la posición de los grupos metilo; al estar ambos en posición orto respecto al grupo amino, activan esta posición, siendo por otra parte, un efecto acumulativo (11) y (12). En consecuencia, para el caso del ácido 2,6 xililamino - NN diacético, el nitrógeno resulta más básico con lo que el próton queda más fuertemente retenido.

En cambio, en el caso del ácido 3,5 xililamino NN diacético, que posee los dos grupos metilo en posición meta respecto al grupo amino, ocurre al contrario; al quedar fuertemente desactivado este último grupo, pierde más fácilmente su hidrogenación ($pK_2 = 5'66$).

El efecto de los sustituyentes, se observa claramente en los siguientes compuestos, análogos a los estudiados por nosotros;

- ácido fenilamino NN diacético; $pK_2 = 4'98$ (7), (8) y (9)
- ácido 4 etil fenil amino NN diacético; $pK_2 = 5'32$ (10)
- ácido m toluil amino NN diacético; $pK_2 = 3'1$ (1)

A menos que influyan otros factores, (impedimento estérico por ejemplo) cabe esperar una reaccionabilidad mayor del ácido 2,6 xililamino NN diacético que la del ácido 3,5 xililamino - NN diacético, al ser el N amínico del primero más básico que el del segundo. Por igual motivo ambos ácidos en estudio poseerán menor afinidad hacia los iones metálicos que ácidos como, imino-diacético ($pK_2 = 9'12$) (13) y menor aún que el nitrilo triacético ($pK_2 = 9'72$) (14) por citar solamente algunos productos bien conocidos.

Proporciones iónicas de los ácidos 2,6 xililamino NN diacético y 3,5 xililamino NN diacético.

En las gráficas n^{OS} 17 y 18, se han representado las fracciones iónicas de los dos ácidos en estudio, en función del pH. Las funciones representadas son las siguientes; (15) y (16).

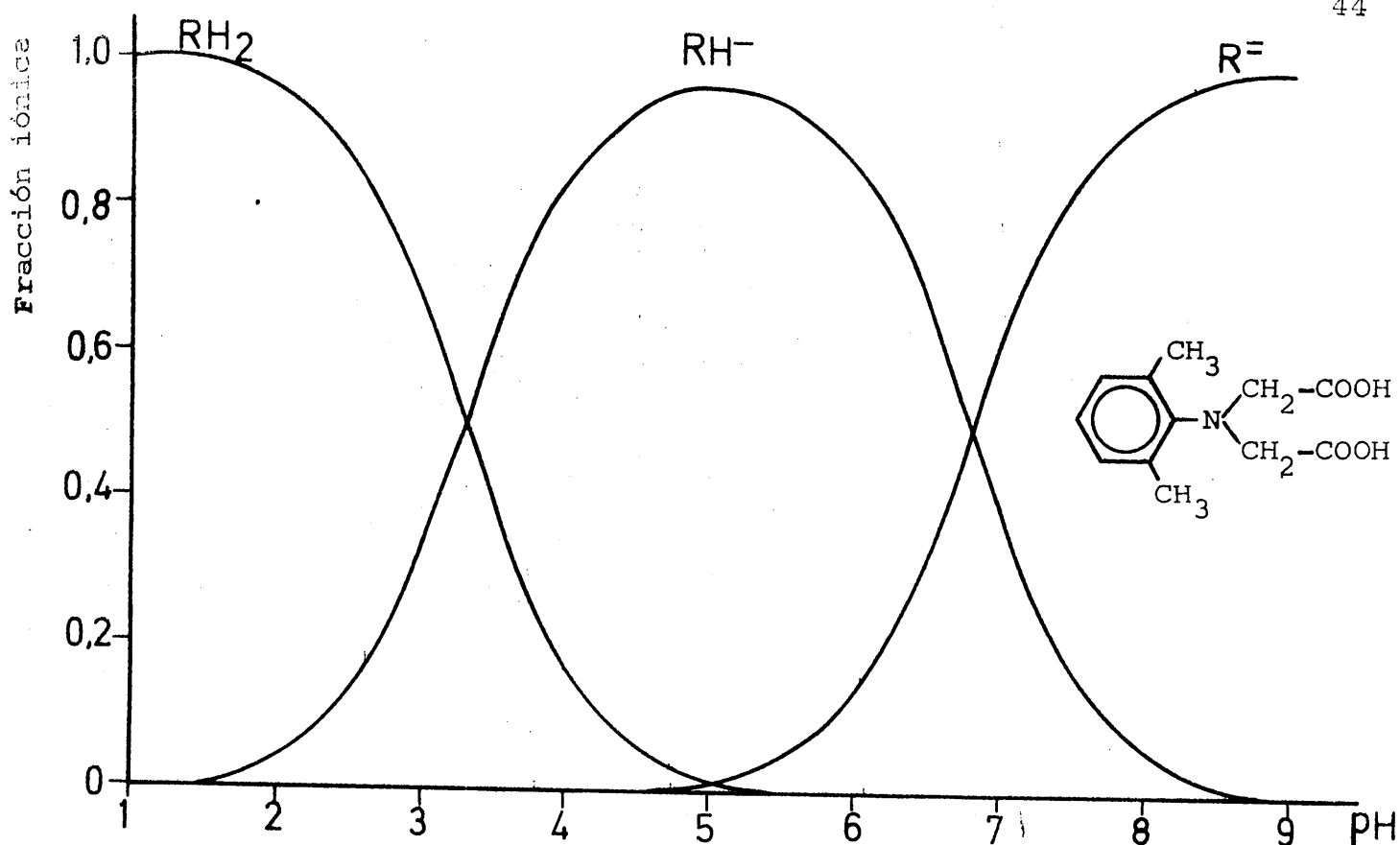
$$f_{RH_2} = \frac{[RH_2]}{Ca} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + [H^+] K_1 + K_1 K_2}$$

$$f_{RH^-} = \frac{[RH^-]}{Ca} = \frac{[H^+] K_1}{[H^+]^2 + [H^+] K_1 + K_1 K_2}$$

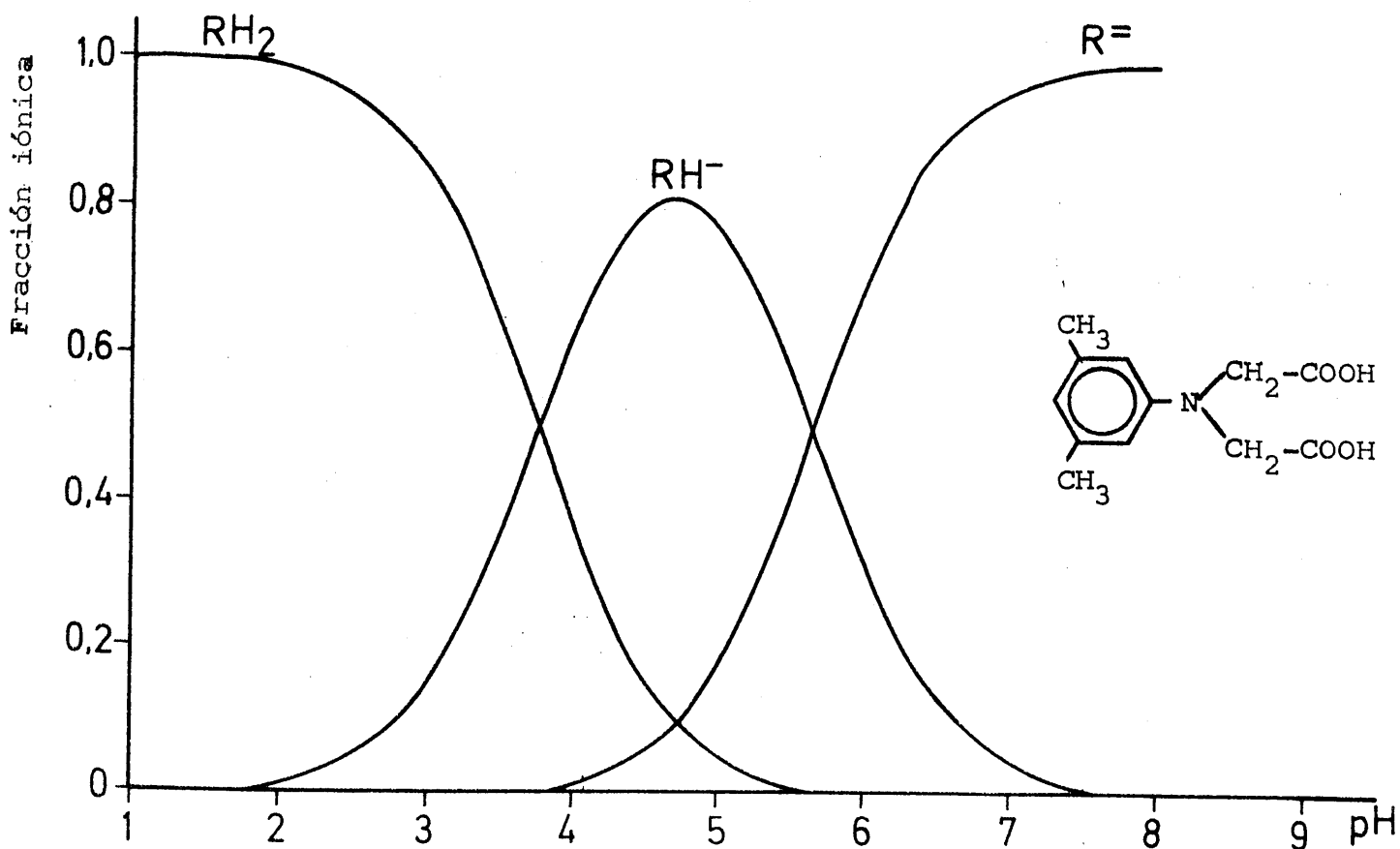
$$f_{R^{=}} = \frac{[R^{=}]}{Ca} = \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2 + [H^+] K_1 + K_1 K_2}$$

en las que se sustituyen K_1 y K_2 por sus valores calculados.

La principal diferencia entre las gráficas 17 y 18 radica en que al ser más próximas entre sí las constantes de disociación del ácido 3,5 xililamino NN diacético que las de su isómero 2,6 la zona correspondiente a la fracción iónica RH^- aparece mas estrecha así como mas baja. Ambos efectos son debidos a la mas rápida aparición de la forma $R^{=}$ en la complexona con metilos en posiciones 3,5, lo cual ocurre por la circunstancia - antes señalada.



Gráfica nº 17. Proporciones iónicas del ácido 2,6 xililamino NN diacético en función del pH. (Tabla A-10)



Gráfica nº 18. Proporciones iónicas del ácido 3,5 xililamino NN diacético en función del pH. (Tabla A-11)

PREPARACION DE LAS SALES DISODICAS DE LOS ACIDOS 2,6 XILILAMINO
NN DIACETICO Y 3,5 XILILAMINO NN DIACETICO. ESTABILIDAD DE LAS
DISOLUCIONES ACUOSAS RESPECTIVAS.

I.- PREPARACION DE LA SAL DISODICA DEL ACIDO 2,6 XILILAMINO NN DIACETICO

En un matraz Erlenmeyer de 500cm^3 de capacidad, se introducen unos 200ml de etanol absoluto (preparado por nosotros (17)). En este volumen de etanol, se disuelven agitando 4g de ácido 2,6 xililamino NN diacético.

En otro matraz Erlenmeyer de 250cm^3 , se introducen 100 ml de etanol absoluto y se disuelven en él, 0'7755g de Na metálico, protegiendo el etanol de la humedad con una torre de Cl_2Ca mientras se desprende hidrógeno. Esta disolución de etanolato sódico se filtra, haciendo caer el filtrado directamente en la disolución alcohólica de ácido, al mismo tiempo que se agita.

El precipitado que aparece inmediatamente, se filtra en una placa de vidrio molido del nº 3 y se lava varias veces con etanol absoluto .

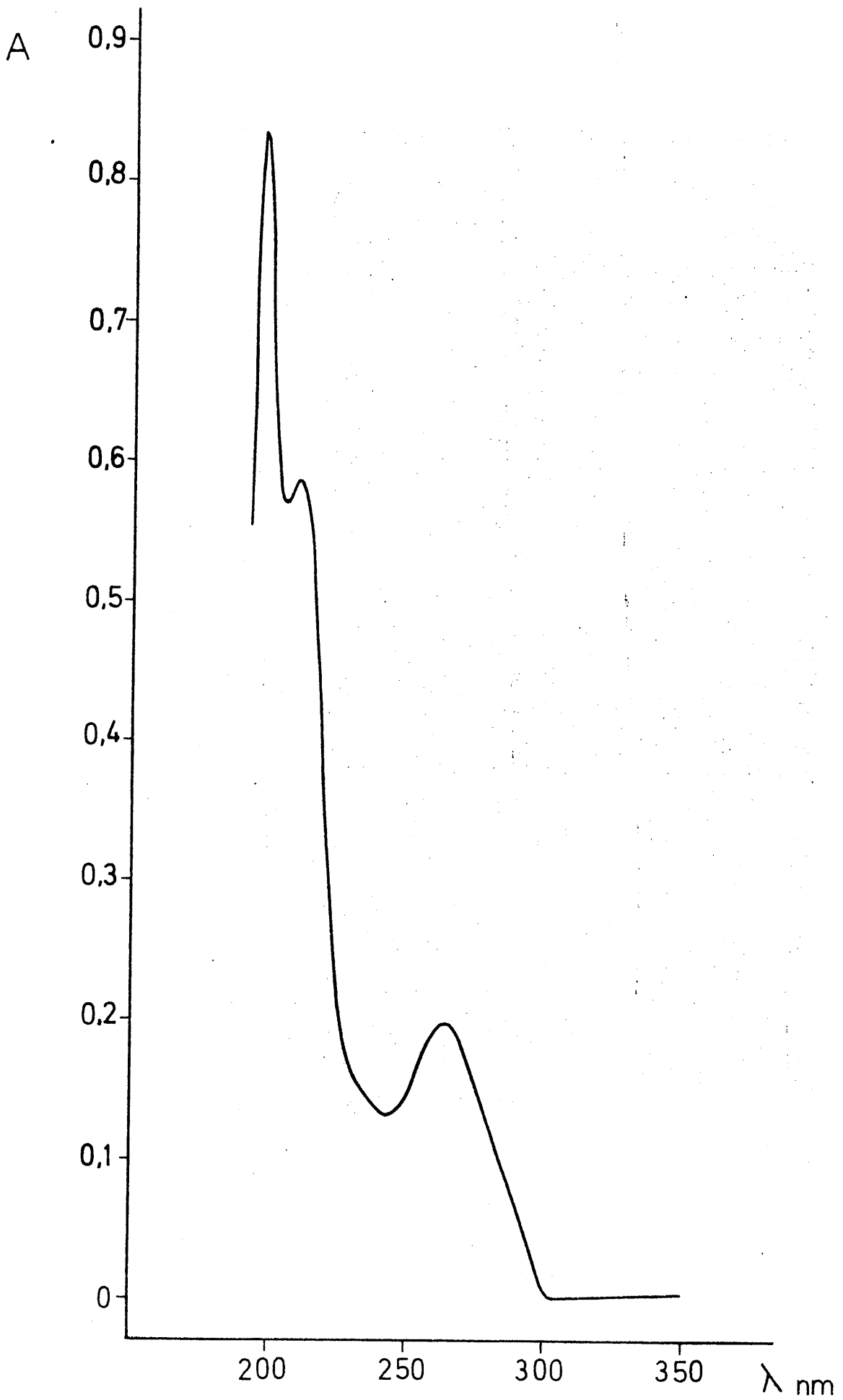
Se seca el producto obtenido en una estufa a 65°C , resultando un rendimiento del 90% .

Estabilidad de la disolución acuosa del 2,6 xililamino NN diacético disódico.

Se preparó 1l de disolución $6'7 \times 10^{-5}\text{M}$ de la sal en estudio por pesada de 0'0188g y disolución con agua desionizada hasta 1l.

Se registró el espectro U.V. entre 350 y 200nm (gráfica nº19), en un equipo Beckman modelo Acta III, usando como blanco agua desionizada.

El espectro U.V. de la disolución se volvió a registrar a los tres días y se observaron algunas pequeñas diferencias en la absorbancia de los máximos a 210 y 195nm, que se hacen algo mayores.



Gráfica nº 19. Espectro U.V. del 2,6 xilila-
mino NN diacetato disódico.

II.- PREPARACION DE LA SAL DISODICA DEL ACIDO 3,5 XILILAMINO NN DIACETICO

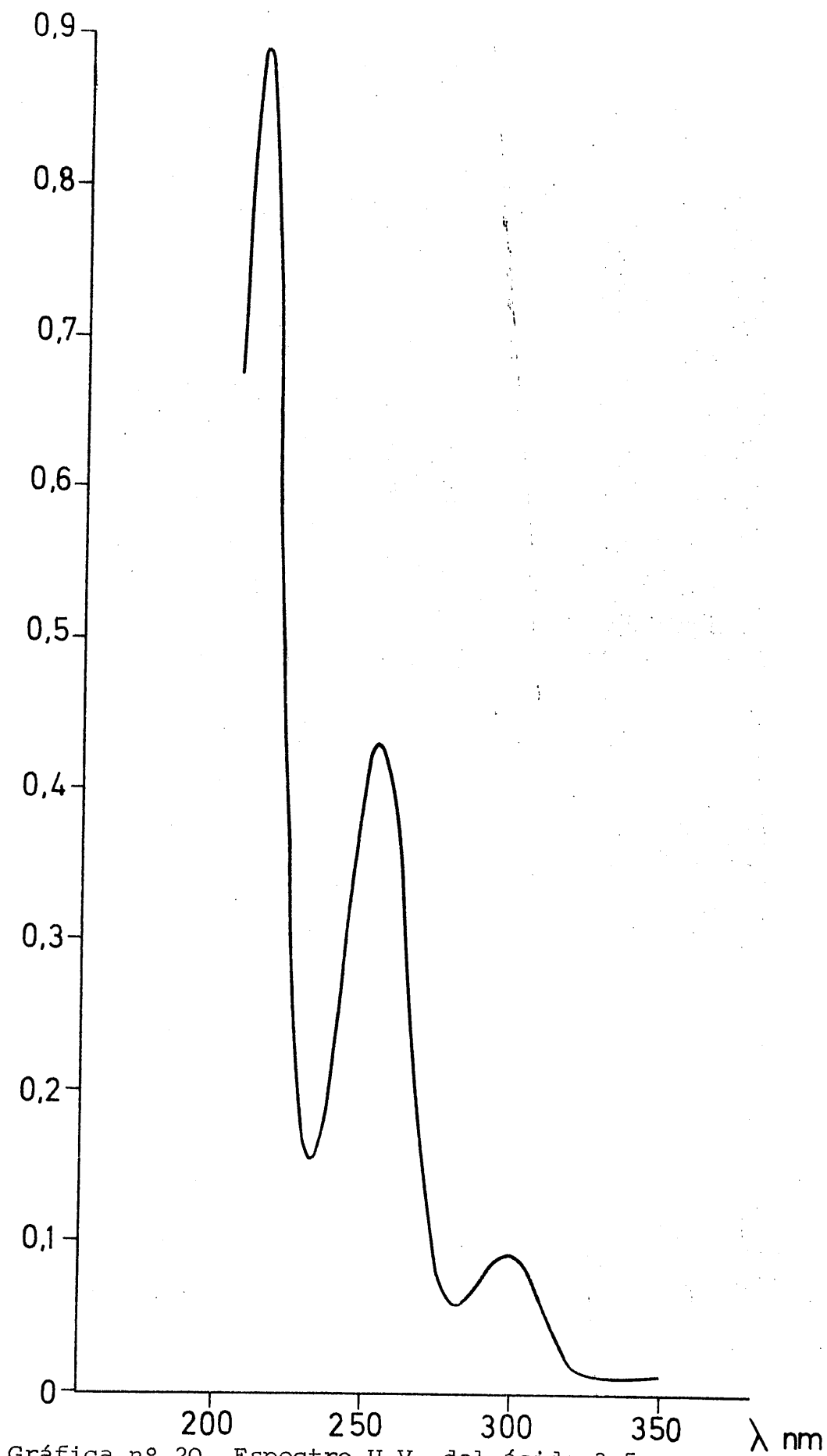
La sal disódica del ácido 3,5 xililamino NN diacético se obtuvo de forma análoga a la empleada para obtener la sal disódica del ácido 2,6 xililamino NN diacético y que se ha descrito en páginas anteriores, siendo el rendimiento del mismo orden.

Estabilidad de la disolución acuosa del ácido 3,5 xililamino - NN diacético disódico.

Se preparó una disolución de la sal en estudio de concentración 4×10^{-5} M, a partir de otra mas concentrada ($0,2 \times 10^{-3}$ M).

El espectro se registra en función del tiempo (gráfica nº20) en el mismo equipo mencionado en la página nº46, resultando inalterado durante la semana que siguió a su preparación.

A



Gráfica nº 20. Espectro U.V. del ácido 3,5 -
xililamino NN diacético (Sal
disódica).

REACCIONABILIDAD DE LOS ACIDOS 2,6 XILILAMINO NN DIACETICO Y
3,5 XILILAMINO NN DIACETICO

I.- REACCIONABILIDAD DEL ACIDO 2,6 XILILAMINO NN DIACETICO.

No conocemos ningún antecedente bibliográfico acerca de la reaccionabilidad de la sal disódica del ácido 2,6 xililamino_ NN diacético con iones inorgánicos.

Por esta razón, hemos creído conveniente emprender un estudio sistemático de la acción del compuesto sobre numerosas cationes y en diversos medios, lo que nos ha permitido llegar a conocer la selectividad así como la sensibilidad de las reacciones estudiadas, que, como veremos, es poco elevada.

PARTE EXPERIMENTAL

Disoluciones empleadas.

Disolución de 2,6 xililamino NN diacetato disódico.- Se preparó una disolución $1'067 \times 10^{-2}$ M por disolución de 3g de la sal en un litro de agua desionizada.

Disoluciones de ácidos y bases.- Para conseguir el pH adecuado, se emplearon disoluciones de : ClH; NO₃H; NH₄OH y AcOH en concentraciones; 1N ; 0'5N y 0'1N respectivamente.

Papeles indicadores ácido-base.- Se emplearon papeles indicadores Whatman B.D.H. de intervalos de pH; 1-4; 4-6; 6-8 y 8-10.

Disoluciones de cationes de concentración 1g/l.- Se prepararon por disolución adecuada de las sales indicadas en la tabla nº 7, todas ellas de calidad R.A. en agua desionizada.

Técnica empleada en los ensayos realizados.

Se utilizaron tubos de ensayo de 1'5 cm de diámetro y

15 cm de longitud. En todos los ensayos se tomaron 5 gotas de la disolución acuosa del catión en estudio (0'25ml) y se agregó 1 ml de la disolución de reactivo y agua hasta que el volumen total - fué de 2 ml.

Teniendo en cuenta el gran efecto que el pH del medio - puede ejercer sobre la reaccionabilidad, se operó de manera que una vez observado el ensayo en una definida condición se repitió variando el pH por la adición de gotas de ácido ó base en cada - caso pero siempre diluyendo después con agua desionizada hasta - 2ml.

En cada ocasión, se midió aproximadamente el pH mediante el uso de papeles indicadores.

El ensayo, se realizó siempre comparando con una disolución que contenía el catión y el medio y agua desionizada hasta un volumen final de 2 ml.

Si el ensayo resultó positivo, se repitió utilizando solución más diluida de catión, pero en idénticas condiciones operatorias.

Se anotó como límite de sensibilidad provisional el correspondiente a la solución más diluida que producía una diferencia perceptible frente al blanco. Finalmente, se confirmó el límite de dilución repitiendo el ensayo varias veces con la disolución más diluida para la que se había obtenido un resultado positivo en la primera serie de ensayos. Solo en el caso de que todos los ensayos de esta segunda serie hubieran dado resultados - positivos, se tomó el límite de dilución como definitivo.

Tabla nº 7

Sales empleadas en las disoluciones de cationes de 1g/l

cación	sal empleada	cación	sal empleada
Ag ⁺	NO ₃ Ag	Sr ²⁺	(NO ₃) ₂ Sr.4H ₂ O
Pb ²⁺	(NO ₃) ₂ Pb	Ba ²⁺	(NO ₃) ₂ Ba
Hg ²⁺	(NO ₃) ₂ Hg ₂ .2H ₂ O	Mg ²⁺	(NO ₃) ₂ Mg.4H ₂ O
Tl ⁺	NO ₃ Tl	Sb ³⁺	Cl ₃ Sb(x)
Tl ³⁺	(NO ₃) ₃ Tl	Sn ²⁺	Cl ₂ Sn.2H ₂ O(x)
Hg ²⁺	(NO ₃) ₂ Hg.H ₂ O	Mo ⁶⁺	Mo ₆ O ₂₄ (NH ₄) ₆ .4H ₂ O
Bi ³⁺	(NO ₃) ₃ Bi.5H ₂ O	Au ³⁺	Cl ₃ Au
W ⁶⁺	WO ₄ Na.5H ₂ O	Fe ²⁺	(SO ₄) ₂ Fe(NH ₄) ₂ .5H ₂ O
Cu ²⁺	(NO ₃) ₂ Cu.6H ₂ O	Fe ³⁺	(NO ₃) ₃ Fe.9H ₂ O
Pd ²⁺	Cl ₂ Pd	Al ³⁺	(NO ₃) ₃ Al.9H ₂ O
Cd ²⁺	(NO ₃) ₂ Cd	Cr ³⁺	(NO ₃) ₃ Cr.9H ₂ O
As ³⁺	Cl ₃ As	Ti ⁴⁺	Ti(OH) ₄ (x)
As ⁵⁺	AsO ₄ HNa ₂ .7H ₂ O	UO ₂ ²⁺	(NO ₃) ₂ UO ₂ .6H ₂ O
La ³⁺	(NO ₃) ₃ La.6H ₂ O	Li ⁺	NO ₃ Li
Zr ⁴⁺	Cl ₂ ZrO.8H ₂ O	Rb ⁺	NO ₃ Rb
V ⁵⁺	VO ₃ NH ₄ .	K ⁺	NO ₃ K
Be ²⁺	SO ₄ Be.4H ₂ O	Y ³⁺	(NO ₃) ₃ Y.6H ₂ O
Co ²⁺	(NO ₃) ₂ Co.6H ₂ O	In ³⁺	(SO ₄) ₃ In ₂
Th ⁴⁺	(NO ₃) ₄ Th.5H ₂ O	Rn ³⁺	Cl ₃ Rn
Zn ²⁺	SO ₄ Zn.7H ₂ O	Os ⁸⁺	OsO ₄
Mn ²⁺	(NO ₃) ₂ Mn.6H ₂ O	Ce ⁴⁺	(SO ₄) ₂ Ce.4H ₂ O
Ni ²⁺	(NO ₃) ₂ Ni.6H ₂ O	Rh ³⁺	Cl ₃ Rh
Ca ²⁺	(NO ₃) ₂ Ca.4H ₂ O		

* disueltos en medio ácido.

Resultados obtenidos.

PLATA (I)

Solamente en medio neutro hay reacción visible, apareciendo una turbidez blanca que evoluciona rápidamente a escamas de regular tamaño, también blancas. La sensibilidad de la reacción es baja (1:10.000).

El color del precipitado se transforma lentamente en gris y finalmente se hace negro, sin embargo, en caliente, aparece rápidamente un espejo de plata en las paredes del tubo de ensayo, lo que indica claramente, una reducción de Ag(I) a Ag^0 .

En medio básico de NaOH , se observa la precipitación muy lenta del Ag_2O .

MERCURIO (I)

Se ha observado en medio ácido (NO_3H y AcOH) la aparición instantánea de un precipitado blanco al ir agregando disolución de 2,6 xililamino NN diacetato disódico a la disolución de catión. Se observa asimismo un precipitado gris-azulado en medio amoniacal, de aspecto diferente del precipitado blanco-grisáceo procedente de la dismutación del ión $\text{Hg}_2(\text{II})$ que se observa en el blanco.

La sensibilidad más alta, se alcanza en los medios amoniacal y acético (1: 33.000).

COBRE (II)

En medio neutro, se observa la formación de un complejo azul-claro al ir adicionando disolución de 2,6 xililamino NN diacetato disódico sobre la disolución de Cu(II) de concentración 1g/l . En medios ácido y básico (fuertes ó débiles), no se observa reacción.

Al adicionar NH_4OH sobre el complejo, se forma complejo aminado de Cu(II) de color azul mas intenso; al añadir NaOH , precipita Cu(OH)_2 y al añadir AcOH ó ClH , se observa una rápida decoloración.

La sensibilidad, es baja; 1: 10.000.

Cuando la concentración de Cu(II) alcanza valores más elevados, el complejo llega a precipitar al ir agregando reactivo, presentando color azul turquesa. Por calentamiento suave, el producto sólido obtenido, cambia su color de azul a verde.

ORO (III)

Conforme se adidona la disolución de reactivo a la disolución de Au(III) , se observa de manera instantánea una reducción de este catión apareciendo un precipitado de color azul intenso, que solamente se disuelve en agua regia.

Esta reducción tiene lugar a $\text{pH} = 7$ y $\text{pH} = 4-5$. En el último caso, la reducción es lenta, si bien se acelera por calentamiento. En los demas medios ensayados, no hay reducción de Au(III) .

Cuando se diluye, el color azul intenso pasa a ser púrpura-azulado siendo baja la sensibilidad de la reacción (1: 33.000).

ALUMINIO (III)

El ión Al(III) forma con el reactivo un precipitado blanco que no se redisuelve a $\text{pH} 1-2$. Este precipitado, no es estable en medio básico, ya que en presencia de NaOH y de NH_4OH , se redisuelve para precipitar después el Al(OH)_3 .

La sensibilidad de esta reacción alcanza el valor de 1: 66.000.

HIERRO (III)

El ión Fe(III), forma con la sal disódica del ácido 2,6 xililamino NN diacético un precipitado color carne que solamente es estable en medio fuertemente ácido (pH 1-2) disolviéndose al basificar el medio.

La sensibilidad de la reacción alcanza el valor 1:40.000.

MANGANESO (II)

No se observan reacciones visibles, no obstante, a pH = 7 se puede comprobar una reacción de enmascaramiento ya que a este pH, el reactivo impide la precipitación del ión manganeso como MnO_2 hidratado.

CERIO (IV)

Se aprecia reacción visible en todos los medios ensayados. Así, a pH 1-2, la disolución que contiene reactivo y catión muestra una coloración rosa-amarillenta, mientras que en los medios ; AcOH; neutro ; NaOH y NH_4OH , se observan precipitados de color rosa de tonalidades diferentes, más oscuras en general a valores más altos de pH.

La sensibilidad es escasa, no sobrepasando el valor 1:10.000 en ninguno de los medios ensayados.

THORIO (IV)

Al adicionar reactivo sobre la disolución de Th(IV), se observa la aparición instantánea de un precipitado blanco en el intervalo de pH de 4-7.

A pH = 7, se observa la precipitación de hidróxido en -

el tubo de ensayo que contiene solo al catión, sin embargo, la precipitación es más copiosa en el tubo de ensayo que contiene catión más reactivo.

LANTANO (III)

Solo se observa la aparición de un intenso precipitado blanco a $\text{pH} \approx 7$.

La sensibilidad es escasa, 1:10.000.

TALIO (III) : RHODIO (III)

Existe reacción entre estos iones y la sal disódica del ácido 2,6 xililamino NN diacético ya que no precipitan los hidróxidos correspondientes en medio neutro. La disolución de Tl(III) permanece incolora mientras que la de Rh(III) queda de color amarillo pálido.

Resumen y discusión de los resultados.

Los resultados obtenidos acerca de la reaccionabilidad del ácido 2,6 xililamino NN diacético frente a disoluciones de 50 - iones inorgánicos, puede resumirse en la siguiente forma:

1.- Reacciones de precipitación.

Se originan precipitados entre el reactivo y los iones; Ag(I); Hg₂(II), Al(III); Fe(III), Ce(IV) (excepto un medio muy ácido), Th(IV) y La(III).

Los precipitados, son de color blanco excepto los de Ce(IV) y Fe(III) que presentan colores rosa y rosa-carne respectivamente.

Cuando el reactivo se encuentra muy concentrado, hay precipitación con el ión Ba(II), dando un compuesto de estequiometría 1:1 (1), dato que fué comprobado por nosotros. ($K_{ps} = 3.7 \times 10^{-6}$)*. De igual forma, al usar disoluciones concentradas

* Valor determinado en la presente memoria.

de Cu(II) y reactivo, precipita el complejo formado.

2.- Reacciones Redox.

El ácido 2,6 xililamino NN diacético origina reacciones Redox con varios cationes; Ag(I); Au(III) y Ce(IV).

El ión Ag(I), reacciona con el ácido en estudio originando un intenso precipitado blanco en forma de escamas que, lentamente, cambia su color a negro, por reducción de la plata a plata elemental. Si se calienta el precipitado, puede observarse la formación de un espejo de plata en la pared del tubo de ensayo.

El Au(III), se reduce de forma instantánea al ir adicionando reactivo si el medio es ácido ó neutro, dando lugar a la formación de Au⁰ que solamente se disuelve en agua regia.

Al igual que ocurre con otras complexonas (18), el ácido 2,6 xililamino NN diacético reduce al ión Ce(IV). La disolución toma color rosa si el pH es muy ácido, apareciendo precipitados rosa de distintas tonalidades cuando el pH es más básico.

3.- Reacciones de formación de complejos.

Solamente se ha observado la formación de complejos con ión Cu(II) y con ión Mn(II). Asimismo, hay enmascaramiento en la precipitación de los hidróxidos de Tl(III) y Rh(III) a pH[≈] 7 .

El complejo de Cu(II) presenta un color azul turquesa, llegando a precipitar cuando la concentración de Cu(II) y reactivo alcanzan valores relativamente altos.

El complejo incoloro que el reactivo forma con el ión Mn(II) se ha detectado por la no precipitación de MnO₂ hidratado en medio neutro.

De todo lo expuesto anteriormente, podemos concluir diciendo que el ácido 2,6 xililamino NN diacético es un reactivo relativamente selectivo ya que reacciona con 12 de los 50 cationes ensayados, siendo más frecuentes las reacciones en que se originan precipitados.

Las reacciones visibles de formación de complejos son escasas, siendo coloreados los complejos cuyos cationes ya lo eran en disolución.

Tabla nº 8

Reaccionabilidad del ácido 2,6 xililamino NN diacético

CATION ENSAYADO	MEDIOS UTILIZADOS PARA EL ENSAYO				
	ClH	NaOH	NH ₄ OH	pH=7	AcOH
Ag (I)	— *	—	—	pp blanco (1:10.000)	—
Hg ₂ (II)	pp blanco * (1:28.000)	—	pp gris (1:33.000)	—	pp blanco (1:33.000)
Cu (II)	—	—	—	color azul (1:10.000)	—
Au (II)	—	—	—	pp azul (1:33.000)	pp azul (1:33.000)
Al (III)	pp blanco (1:66.000)	—	—	—	—
Fe (III)	pp carne (1:40.000)	—	—	—	—
Mn (II)	—	—	—	enmascaramiento	—
Ce(IV)	color rosa (1:10.000)	pp rosa (1: 2.000)	pp rosa (1: 4.000)	pp rosa (1: 2.800)	pp rosa (1: 2.200)
Th (IV)	—	—	—	pp blanco (1: 5.000)	pp blanco (1: 6.600)
La (III)	—	—	—	pp blanco (1:10.000)	—
Tl (III)	—	—	—	enmascaramiento	—
Rh (III)	—	—	—	enmascaramiento	—

* Se empleó NO₃H

II.- REACCIONABILIDAD DEL ACIDO 3,5 XILILAMINO NN DIACETICO.

PARTE EXPERIMENTAL

Disoluciones empleadas.

Disolución de 3,5 xililamino NN diacético.- Se preparó por pesada de 3g de la sal y dilución con agua desionizada hasta 1 l. Su concentración es $1'067 \times 10^{-2} M$.

Otras disoluciones empleadas.- Las disoluciones de ácidos y bases empleadas para conseguir el pH adecuado, así como las de cationes de concentración 1g/l fueron las mismas que se indican en la página nº 51 .

Técnica empleada en los ensayos realizados.

Fué la misma que se ha descrito en la página nº 52 .

Resultados obtenidos.

PLATA(I) Y PLOMO(II)

No se han observado reacciones visibles entre estas iones y la sal disódica del ácido 3,5 xililamino NN diacético_ en ninguno de los medios ensayados. Sin embargo, se forma un complejo soluble e incoloro entre el reactivo y el Pb(II), como lo demuestra el hecho de que a pH = 6, no hay precipitación de I_2Pb al adicionar disolución de IK al tubo que contiene disolución de reactivo y catión Pb(II).

Este complejo se destruye en medio ácido, ya que al adicionar NO_3H , precipita I_2Pb . El logaritmo de la constante de estabilidad calculado por nosotros para este complejo resultó ser de 4'17.

MERCURIO (I)

Al adicionar disolución de reactivo sobre ión $\text{Hg}_2(\text{II})$ aparece un precipitado blanco que no se redisuelve en medio NO_3H , pero en caliente, se observa solubilización parcial.

La sensibilidad de la reacción alcanza el valor 1:40.000.

TALIO (III)

Tanto en medio básico fuerte como en medio neutro, se observa que el tubo que contiene reactivo y $\text{Tl}(\text{III})$ no presenta coloración, mientras que el blanco de catión se colorea de amarillo.

En caliente, el reactivo impide la precipitación de $\text{Tl}_2\text{O}_3 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ de color pardo (en los mismos medios anteriormente citados).

Los datos mencionados prueban la formación de un complejo incoloro entre el ácido 3,5 xililamino NN diacético y el ión $\text{Tl}(\text{III})$ si bien no debe ser alta su estabilidad al no haberse observado reacciones de enmascaramiento con SNa_2 ; CO_3Na_2 ...

COBRE (II)

El ión $\text{Cu}(\text{II})$ origina una coloración verde esmeralda con la disolución de reactivo, solamente estable en medio ácido (ClH y AcOH), siendo las sensibilidades escasas; 1:28.000 y 1:40.000 respectivamente. En los medios citados, hay decoloración del complejo si son muy altas las concentraciones de ClH y AcOH .

Cuando la concentración de $\text{Cu}(\text{II})$ supera el valor de 79 mg/l y se adiciona suficiente cantidad de reactivo, precipita el complejo sólido en finos cristales de color verde. ($K_{p_s} = 7'1 \times 10^{-10}$) *.

* Valores determinados en la presente memoria.

Su estabilidad no es alta ($\lg K_{est} = 5.81$)* por lo que el complejo se destruye en medio amoniacal por formación del complejo aminado de Cu(II), no obstante, no existe decoloración cuando se le adiciona IK, a pesar de que en el blanco de catión aparece un color amarillo debido a la formación de I_2 .

ORO (III)

Al agregar reactivo sobre una disolución de Au(III) aparece un precipitado muy fino de color púrpura que solamente es soluble en agua regia, lo cual confirma la reducción de Au(III) a Au^0 .

La reducción ocurre en medio ácido (ClH y AcOH) pero no a valores más altos de pH. La sensibilidad de la reacción no sobrepasa el valor de 1:200.000.

MOLIBDENO (VI)

No se observan reacciones visibles, si bien, el Mo(VI) - en presencia de complexona adquiere un color amarillo menos intenso que el que presenta el blanco de catión cuando a ambos tubos se les adiciona $Fe(CN)_6 K_4$ 2N, lo cual parece indicar la formación de un complejo entre el Mo(VI) y el ácido 3,5 xililamino NN diacético.

ALUMINIO (III)

A pH 4-5 aparece un precipitado blanco que se redissuelve lentamente al adicionar ClH. Hay redisolución también en medio básico fuerte (por formarse AlO_2^-) y en medio amoniacal (apareciendo posteriormente el precipitado de $Al(OH)_3$). La sensibilidad alcanza el valor de 1:66.000.

HIERRO (III)

La sal disódica del ácido 3,5 xililamino NN diacético, adicionada sobre una disolución de Fe(III) da lugar a la formación de un precipitado amarillo-rosado, en medios ácidos. En medios más básicos, precipita $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

A pH 1-2 el valor de la sensibilidad es de 1:33.000 y a pH 6, la reacción es algo más sensible, 1:50.000.

Este complejo, salvo en medio muy ácido, impide la formación del complejo $\text{Fe}(\text{III})-\text{SCN}^-$, apareciendo solamente tonalidades naranja. De forma análoga la reacción entre el ión Fe(III) y el ferrocianuro potásico, sufre un retraso notable en su desarrollo.

COBALTO (II)

El ácido 3,5 xililamino NN diacético (sal disódica), forma a pH ≈ 4 un complejo con el ión Co(II), soluble, de color rosa algo más intensa que la correspondiente al catión en disolución. Esta reacción no es visible a otros valores del pH. La estabilidad del complejo no es alta ($\lg K_{\text{est}} = 4'10$)*.

Se observa una reacción de enmascaramiento parcial cuando sobre este complejo se adiciona $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$ 2N ya que la precipitación de Co(II) se ve muy retardada.

NIQUEL (II) Y CINC (II)

No se observa con estos cationes reacción aparente alguna, no obstante, se han detectado sendos complejos de este---quiometría 1:1 al valorar conductométricamente sus respectivas disoluciones con sal disódica del ácido 3,5 xililamino NN diacético. Sus constantes de estabilidad se determinaron potenciomé-

* Valores determinados en la presente memoria.

tricamente resultando ser 1.79×10^4 y 1.56×10^4 respectivamente.*

VANADIO (V)

Al adicionar la disolución de reactivo sobre la de V (V), se va desarrollando una coloración rosa-clara que es solamente estable en medio ácido (pH 1-2) y que desaparece al calentar.

La sensibilidad alcanza el valor 1:22.000.

La formación del complejo de V (V) se confirma por algunas reacciones de enmascaramiento en medio básico (de NH_4OH y NaOH) consistentes en la desaparición del color amarillo que el V (V) presenta en esos medios.

URANILO (II)

La coloración del ión $\text{UO}_2(\text{II})$ se intensifica al adicionar la disolución de reactivo, lo cual indica la formación de un complejo entre este ión y la sal sódica del ácido 3,5 xililamino NN diacético. El fenómeno se observa mejor a pH 5-6.

La existencia del complejo, se confirma por el enmascaramiento parcial observado al adicionar disolución de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$ ya que precipita muy lentamente el ferrocianuro de uranilo.

Por aplicación de métodos potenciométricos, se demuestra la existencia de dos complejos, de estequiometrías 1:1 y 1:2 (catión:reactivo) cuyas respectivas constantes de estabilidad son 1.54×10^5 y 6.54×10^4 .*

* Valores determinados en la presente memoria.

CERIO (IV)

Se observa una reacción visible entre el Ce(IV) y la complexona a pH 1-2 y a pH 9-10 consistente en una coloración rosa tenue que al igual que ocurre con otras complexonas(18) será debido a una reacción redox. La sensibilidad en ambos casos es pequeña; 1:10.000.

Resumen y discusión de los resultados.

Las reacciones correspondientes al ácido 3,5 xililamino NN diacético y que anteriormente se han expuesto, pueden clasificarse en los grupos siguientes;

1.- Reacciones de precipitación.

El reactivo en estudio origina reacciones de precipitación con los iones; $Hg_2(II)$ $Al(III)$ y $Fe(III)$. Los dos primeros precipitados son blancos y amarillo rosado el tercero. Las sensibilidades no son altas, siendo la mayor la correspondiente a la reacción de $Al(III)$ que alcanza el valor de 1:66.000.

Aparece también un precipitado cuando la concentración de $Cu(II)$ es superior ó igual a 79 mg/l.

2.- Reacciones Redox.

Originan este tipo de reacciones los iones $Au(III)$ y $Ce(IV)$, apareciendo un precipitado de Au^0 en el primer caso (solamente soluble en agua regia) y una coloración rosa débil en el segundo, procedente probablemente de la oxidación de la complexona.

La sensibilidad más alta corresponde a la reducción del $Au(III)$, que alcanza el valor 1:200.000.

3.- Reacciones de formación de complejos.

Este tipo de reacciones es el más numeroso, pudiendo subdividirse en dos grupos;

a) Reacciones coloreadas.- Los cationes coloreados que reaccionan con la complexona en estudio suelen intensificar su color. Esto ocurre con los iones ; Co(II); V(V) y $UO_2(II)$ sin embargo el ión Cu(II), tras su complejación presenta una coloración verde intensa.

b) Reacciones no coloreadas.- Presentan este tipo de reacción, los iones; Pb(II); Tl(III); Ni(II) y Zn(II). Estos complejos, solo se detectan mediante reacciones de enmascaramiento (Pb(II) y Tl(III)) ó bien mediante técnicas conductimétricas (Ni(II) y Zn(II)).

Del estudio de la reaccionabilidad del ácido 3,5 xililamino NN diacético frente a las respectivas disoluciones - de 50 iones, puede concluirse;

- 1º) Solo reaccionan 14 iones de los 50 ensayados, siendo las reacciones más numerosas las de formación de complejos y menos frecuentes las reacciones de precipitación y de oxidación-reducción.
- 2º) El ácido 3,5 xililamino NN diacético es un reactivo relativamente selectivo pero las reacciones que origina son - de escasa sensibilidad.

Tabla nº 9

Reaccionabilidad del ácido 3,5 xililamino NN diacético

CATION ENSAYADO	MEDIOS UTILIZADOS PARA EL ENSAYO				
	ClH	NaOH	NH ₄ OH	pH- 7	AcOH
Pb (II) a	— *	—	—	—	—
Hg ₂ (II)	pp blanco (1:40.000)	—	—	—	—
Tl (III)	—	enmascaramiento	—	enmascaramiento	—
Cu (II)	color verde (1:28.000)	—	—	—	color verde (1:40.000)
Au (III)	pp púrpura (1:200000)	—	—	—	pp púrpura (1:40.000)
Mo (VI) b	—	—	—	—	—
Al (III)	pp blanco (1:66.000)	—	—	—	pp blanco (1:66.000)
Fe (III)	pp rosado (1:33.000)	—	—	—	pp rojizo (1:50.000)
Co (II) c	—	—	—	—	color rosa (1:20.000)
Ni (II) c	—	—	—	—	—
Zn (II) c	—	—	—	—	—
V (V)	color rosa (1:22.000)	enmascaramiento	enmascaramiento	enmascaramiento	—
UO ₂ (II)	—	—	—	—	color amarillo (1: 5.000)
Ce (IV)	color rosa (1:10.000)	color rosa (1: 4.000)	—	—	—

a Complejo detectado al enmascarse la pp de I₂Pb a pH ≈ 6.

* Se empleó medio NO₃H.

b Complejo detectado al enmascarar la reacción con Fe(CN)₆K₄.

c Complejos detectados mediante técnicas conductométricas.

ESTUDIO COMPARATIVO DE LA REACCIONABILIDAD DE LOS ACIDOS 2,6 XILILAMINO NN DIACETICO Y 3,5 XILILAMINO NN DIACETICO

Las diferencias más notables que se han observado en el comportamiento de ambos reactivos son las siguientes;

- 1º.- La selectividad del ácido 2,6 xililamino NN diacético es ligeramente superior a la de su isómero 3,5, pues mientras el primero reacciona con 12 de los 50 iones ensayados, el segundo origina reacción con 14 de ellos.
 - 2º.- El ácido 2,6 xililamino NN diacético origina frecuentes reacciones de precipitación, mientras que el ácido 3,5 xililamino NN diacético presenta un mayor número de reacciones de formación de complejos solubles.
- Es notoria aquí la influencia de la posición de los grupos metilo con respecto al grupo quelante amino diacético - ya que cuando estos grupos se hallan en posición orto respecto al grupo formador de complejos, son más abundantes las reacciones de precipitación y cuando los grupos $-CH_3$ se hallan en posición meta, predominan las reacciones de formación de complejos solubles.
- 3º.- Respecto a las reacciones Redox, influye poco la posición de los grupos metilo, si bien el ácido 3,5 xililamino NN diacético, no reacciona con ión $Ag(I)$ de forma visible y origina una reducción del ión $Au(III)$ más lenta que con el ácido 2,6 xililamino NN diacético.
 - 4º.- Respecto al ión $Cu(II)$, el complejo que forma con el ácido 2,6 xililamino NN diacético es de color azul mientras que con el ácido 3,5 xililamino NN diacético, da un complejo verde.

Al calentar suavemente el complejo sólido $Cu(II)$ -ácido 2,6 xililamino NN diacético, su color cambia de azul a verde y si tras ese cambio de color, se humedece, su color

vuelve a cambiar nuevamente a azul, lo cual indica que en la diferencia de color de los complejos cúpricos de los ácidos en estudio, hay implicadas una ó varias moléculas_ de agua.

5º.- Ninguno de los reactivos en estudio presenta reacciones - de sensibilidad elevada.

ACCION ENMASCARANTE DE LOS ACIDOS 2,6 XILILAMINO NN DIACETICO
Y 3,5 XILILAMINO NN DIACETICO SOBRE LAS REACCIONES GENERALES
DE LOS CATIONES

I.- ACCION ENMASCARANTE DEL ACIDO 2,6 XILILAMINO NN DIACETICO
SOBRE LAS REACCIONES GENERALES DE LOS CATIONES

La aplicación fundamental de las complexonas, es sin duda, su utilización como reactivos en la determinación volumétrica de gran número de iones. No obstante, es de indudable interés su uso como agentes enmascarantes en diversos tipos de reacciones.

Existen en bibliografía ejemplos aislados de este tipo de aplicación, pero no son muy numerosos en cambio, los estudios sistemáticos sobre la acción enmascarante que ejercen las complexonas sobre las reacciones de los iones inorgánicos con los reactivos generales. El primer estudio de este tipo - que conocemos, se debe a Pribil (19), que investigó la acción enmascarante del EDTA. Mas recientemente han aparecido más - trabajos como los de Cheng (20), también sobre la acción enmascarante del EDTA; los de Hoyle, Sanderson y West(21), que estudiaron la acción enmascarante de 20 complexonas y los de autores españoles como S. Arribas y M.L.Alvarez(22) sobre la acción enmascarante del EDTA; S.Vicente-Perez, L.Hernandez y J. Hernandez Mendez(23) sobre el PTDA (ácido propilendiamino tetraacético); F.Capitán; F.Salinas y P.Vallejo Ruiz (18) - sobre el AFID (ácido furfúril imino diacético)...

En el presente capítulo, se resume el estudio sobre la acción enmascarante que ejerce el ácido 2,6 xililamino NN diacético sobre las reacciones de los iones inorgánicos con los reactivos generales más frecuentemente utilizados en análisis cualitativo .

Los reactivos ensayados han sido los siguientes; hidróxido sódico, hidróxido amónico, carbonato sódico, sulfuro sódico, cromato potásico, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, cianuro potásico, yoduro potásico, ferrocianuro potásico y - sulfocianuro potásico.

PARTE EXPERIMENTALDisoluciones empleadas.

Disolución de 2,6 xililamino NN diacetato sódico $1'07 \times 10^{-2} M$..- Se preparó por pesada de 1'5 g de la sal y posterior dilución con agua desionizada hasta 500 ml.

Disoluciones de cationes..- Se emplearon las mismas disoluciones mencionadas en el capítulo anterior, de contenido en catión 1g/l.

Disoluciones de reactivos generales..- CO_3Na_2 , disolución saturada ; NH_4OH 2M; $NaOH$ 2M; CrO_4K_2 0'5N; SNa_2 , disolución saturada ; ClH 2M; SO_4H_2 2N; IK 0'5N; CNK 0'5M; $SCNK$ 0'5N y $Fe(CN)_6 K_4$ 2N.

Método operatorio.

Se colocan en un tubo de ensayo 0'25 ml (5gotas) de la disolución de catión de conc. 1g/l a ensayar y 1'5 ml de la disolución de 2'6 xililamino NN diacetato disódico de concentración 3g/l, quedando de esta forma en exceso, el reactivo sobre el ión. Se añade posteriormente el reactivo general a ensayar, en exceso, observándose los fenómenos que se originan en los minutos siguientes.

Todos los ensayos se realizaron comparando, en cada caso, con un blanco que contenía el catión y el medio, en los que la sal disódica del ácido 2,6 xililamino NN diacético, se sustituía por la cantidad equivalente de agua desionizada, añadiendo a continuación el reactivo general a ensayar.

Resultados obtenidos.

Solamente el ión $Co(II)$, de los 30 iones ensayados, presentó una reacción de enmascaramiento parcial al tratarlo (en -

presencia de sal disódica del ácido 2,6 xililamino) con disolución de NH_4OH 2M, no observándose ninguna otra reacción de enmascaramiento con los reactivos; NaOH 2M; SNa_2 (disolución saturada) y CO_3Na_2 (disolución saturada), lo cual nos da una idea de la escasa estabilidad de los complejos formados entre los iones en estudio y la disolución de sal disódica del reactivo.

La tabla nº10, resume los resultados observados en los ensayos de enmascaramiento para los reactivos generales; ClH 2M; SO_4H_2 2N; CrO_4K_2 0'5N; SCNK 0'5N; $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$ 2N y IK 0'5N.

Discusión de los resultados.

De los resultados obtenidos en el ensayo de la acción enmascarante del ácido 2,6 xililamino NN diacético frente a las reacciones de diversos iones con los reactivos generales, podemos deducir;

1º. Reacciones con hidróxido sódico.- No se ha observado ningún enmascaramiento en los ensayos llevados a cabo.

2º. Reacciones con hidróxido amónico.- Solamente se ha observado enmascaramiento parcial en la reacción con $\text{Co}(\text{II})$ pues se observa un precipitado verdoso mientras el blanco de catión presenta coloración amarillenta.

La precipitación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ al adicionar NH_4OH se acelera cuando existe reactivo en el medio, quizá debido a la basicidad que éste aporta, (a causa de fenómenos de hidrólisis).

3º. Reacciones con sulfuro sódico y con carbonato sódico.- Con estos reactivos, no se han observado enmascaramientos.

4º. Otras reacciones.- De los datos resumidos en la tabla nº 10 podemos deducir que no son muchas las reacciones de enmascaramiento observadas. Cabe destacar, no obstante las reacciones de enmascaramiento de los iones; $\text{Ag}(\text{I})$ y $\text{Bi}(\text{III})$ con CrO_4K_2 0'5N así como las reacciones de $\text{Cu}(\text{II})$ y $\text{Fe}(\text{III})$ con SCNK 0'5N.

Tabla nº 10

Reacciones de los cationes con diversos reactivos generales en presencia de ácido 2,6 xililamino NN diacético (sal disódica)

<u>Reactivo</u>	<u>Fenómenos originados</u>
ClH 2M	Se ensayaron Ag(I); Pb(II); Hg ₂ (II) y Tl(I). Precipitaron todos los cloruros por lo que los posibles complejos no son lo suficiente <u>mente</u> robustos como para impedir la precipi <u>tación</u> .
SO ₄ H ₂ 2N	Ensayamos; Pb(II); Ca(II); Sr(II) y Ba(II). El precipitado blanco de Pb(OH) ₂ formado entre el Pb(II) y el reactivo (debido a la hidró-lisis de este último), se redisuelve con - las primeras gotas de SO ₄ H ₂ y luego, preci-pita SO ₄ Pb antes que en el blanco de catión. No llega a precipitar la sal bárica del ácido 2,6 xililamino NN diacético.
CrO ₄ K ₂ 0'5N	Se ensayaron los iones, Ag(I); Pb(II); Hg ₂ (II); Tl(I); Hg(II); Bi(III); Ca(II); Sr(II) y Ba(II). El precipitado blanco Ag(I)-complexona se di <u>suelve</u> lentamente para dar una disolución de color rojo oscuro que al calentar, toma color amarillo, apareciendo seguidamente un preci-pitado negro. El Bi(III) forma con el CrO ₄ K ₂ y el reac <u>tivo</u> un precipitado amarillo que evoluciona <u>a</u> rojo oscuro y se disuelve difícilmente en ClH 2N. Esta reacción se acelera por calenta <u>miento</u> .

Tabla nº 10 (Continuación)

<u>Reactivo</u>	<u>Fenómenos originados</u>
SCNK 0'5N	<p>Se ensayaron Hg(II);Cu(II) y Fe(III).</p> <p>El complejo azul Cu(II)-ácido 2,6xililami no NN diacético, no desaparece al añadir SCNK, mientras el blanco de catión, se colorea de amarillo.</p> <p>El precipitado rosa carne de Fe(III)-reactivo, no se redisuelve formando el complejo rojo Fe(III)-SCN⁻ sino en presencia de ClH ó bien tras largo rato.</p>
Fe(CN) ₆ K ₄ 2N	<p>Se ensayaron Cu(II);Fe(II);Fe(III);Co(II);Ni(II);Zn(II);UO₂(II);Th(IV);Mo(VI) y Ti(IV).</p> <p>Se observa un enmascaramiento parcial de la reacción Fe(III)-Fe(CN)₆^{-IV} ya que el color azul aparece muy lentamente, pasando por tonalidades verdes persistentes.</p>
IK 0'5N	<p>Se ensayaron; Ag(I);Pb(II);Hg₂(II);Tl(I);Hg(II);Cu(II);As(V);Pd(II);Fe(III);Pt(IV);Se(IV) y Tl(III).</p> <p>Solamente hay enmascaramiento de las reacciones con Cu(II) y Fe(III) pues no desaparece ni el color azul del complejo Cu(II)-ácido 2,6 xililamino NN diacético (no formándose ICu↓), ni el precipitado rosa-carne del complejo Fe(III)-reactivo. Los demás cationes reaccionaron con IK normalmente.</p>

II.- ACCION ENMASCARANTE DEL ACIDO 3,5 XILILAMINO NN DIACETICO
SOBRE LAS REACCIONES GENERALES DE LOS CATIONES

PARTE EXPERIMENTAL

Disoluciones empleadas.

Disoluciones de 3,5 xililamino NN diacetato disódico $1'07 \times 10^{-2} M$.-
 Se preparó por pesada de 1'500g de la sal y disolución a 500 ml
 con agua desionizada.

Disoluciones de cationes.- Fueron las mismas disoluciones men--
 cionadas en el capítulo anterior, cuyos contenidos en catión -
 eran de 1g/l.

Disoluciones de reactivos generales.- NaOH 2M; CO_3Na_2 disolución
 saturada; SNa_2 disolución saturada; CrO_4K_2 0'5N; ClH 2M; SO_4K_2
 2N; CNK 0'5M; IK 0'5N; $[Fe(CN)_6] K_4$ 2N y SCNK 0'5N.

Método operatorio.- El método operatorio empleado ha sido total-
 mente análogo al mencionado anteriormente para el ácido 2,6 xili-
 lamino NN diacético.

Resultados obtenidos.- Los resultados que se obtuvieron son los
 resumidos en las tablas n^{os} 11 y 12.

Tabla nº 11

Reacciones de los cationes con NaOH 2M; NH_4OH 2M; SNa_2 disolución saturada y CO_3Na_2 disolución saturada, en presencia de ácido 3,5 xililamino NN diacético

<u>Cación</u>	<u>NaOH 2M</u>	<u>NH_4OH 2M</u>	<u>SNa_2</u>	<u>CO_3Na_2</u>
Pb(II)	N.E.	E.P.	N.E.	N.E.
Cu(II)	E.P.	N.E.	N.E.	N.E.
Tl(III)	E.P.	N.E.	N.E.	N.E.
Ce(IV)	N.E.	N.E.	—	E.P.
Co(II)	E.P.	E.P.	N.E.	N.E.

— No se ensayaron

N.E. No Enmascara

E.P. Enmascaramiento parcial

Tabla nº 12

Reacciones de los cationes con diversos reactivos generales en presencia de ácido 3,5 xililamino NN diacético

<u>Reactivo</u>	<u>Fenómenos originados</u>
ClH 2M	Se ensayaron; Ag(I); Pb(II); Hg ₂ (II) y Tl(I). No se observa enmascaramiento alguno.
SO ₄ H ₂ 2M	Se ensayaron los iones siguientes; Pb(II); Ca(II); Sr(II) y Ba(II). El ácido 3,5 xililamino NN diacético acelera la precipitación del Pb(II) al ir adicionando SO ₄ H ₂ .
CrO ₄ K ₂ 0'5N	Se ensayaron los cationes; Ag(I); Pb(II); Hg ₂ (II); Tl(I); Hg(II); Bi(III); Sr(II) y Ba(II). En presencia de la complexona, el CrO ₄ K ₂ origina con ión Hg ₂ (II) una menor cantidad de pp rojo así como una coloración más intensa que en el blanco de cation . El ión Bi(III), en presencia de ácido 3,5 xililamino NN diacético y al ir adicionando CrO ₄ K ₂ da lugar a un pp rojo y a una coloración roja mientras que en ausencia de complexona solo hay un pp amarillo de CrO ₄ (O Bi) ₂ , soluble en ácidos fuertes.

Tabla nº 12 (Continuación)

<u>Reactivo</u>	<u>Fenómenos originados</u>
SCNK 0'5N	<p>Se ensayaron los iones; Hg(II); Cu(II) y Fe(III) observándose reacciones de enmascaramiento con Cu(II) y Fe(III).</p> <p>El complejo verde Cu(II)-3,5 xililamino NN diacético no desaparece con SCNK; el blanco de catión se colorea de amarillo.</p> <p>Cuando al complejo Fe(III)-reactivo, se adiciona SCNK no aparece una coloración roja del complejo Fe(III)-SCN⁻, sino que aparece color naranja. No ocurre esto en medio ácido fuerte.</p>
$\left[\text{Fe}(\text{CN})_6 \right] \text{K}_4 \text{ 2N}$	<p>Se ensayaron los siguientes cationes; - Cu(II); Fe(II); Fe(III); Co(II); Ni(II); Zn(II); UO₂(II); Th(IV); Mo(VI) y Ti(IV).</p> <p>Hay enmascaramiento parcial con los iones; Fe(III); Co(II); UO₂(II) y Mo(VI) - pues al añadir Fe(CN)₆^{-IV2} a sus respectivos complejos se observa;</p> <ul style="list-style-type: none"> - Coloración verde en el tubo de Fe(III)-reactivo, que lentamente pasa a azul Prusia. - Disolución rosa con Co(II) que evoluciona a pp pardo rojizo como en el blanco de catión. - Coloración pardo rojiza débil con UO₂(II). - Coloración amarilla con Mo(VI) menos intensa que en el tubo que contiene blanco de catión.

Tabla nº 12 (Continuación)

<u>Reactivo</u>	<u>Fenómenos originados</u>
IK 0'5N	Se ensayaron; Ag(I); Pb(II); Hg ₂ (II); Tl(I); Hg(II); Cu(II), As(V); Pd(II); Fe(III); Pt(IV); Se(IV) y Tl(III), observándose reacciones de enmascaramiento con; Pb(II); Cu(II) y Fe(III) así como un enmascaramiento parcial con Hg ₂ (II) ya que el pp blanco Hg ₂ (II)-ácido 3,5 xililamino NN diacético, no desaparece sino después de haber adicionado gran exceso de IK. El enmascaramiento de la reacción de Pb(II) no ocurre en medio NO ₃ H.

Discusión de los resultados.

De los datos agrupados en la tabla nº11 puede deducirse;

1º. Reacciones con hidróxido sódico.- Solamente se enmascaran de manera parcial las reacciones de los iones; Cu(II); Tl(III) y Co(II), lo cual indica que los respectivos complejos del ácido 3,5 xililamino NN diacético no son lo suficientemente estables como para impedir la reacción entre el NaOH y los cationes mencionados.

El color del Co(II) , se intensifica en presencia del reactivo complejante en estudio.

La precipitación de Cu(OH)₂ es lenta por impedirlo parcialmente el complejo Cu(II)-ácido 3,5 xililamino NN diacético; esto mismo ocurre con el ión Tl(III).

2º. Reacciones con hidróxido amónico.- De los 26 iones ensayados, solamente se han observado 2 reacciones de enmascaramiento parcial, con los iones Pb(II) y Co(II) respectivamente.

El tubo que contiene complexona y Co(II), presenta al adicionar NH_4OH pp y coloración pardos mientras que en el blanco de catión aparece coloración y pp azules.

En el caso del Pb(II), el complejo incoloro formado, retarda la precipitación de $\text{Pb}(\text{OH})_2$.

3º. Reacciones con sulfuro sódico.- No se ha observado reacción de enmascaramiento alguna.

4º. Reacciones con carbonato sódico.- Solamente el ión Ce(IV) presenta enmascaramiento parcial pues aparece una coloración amarilla más intensa en el tubo que contiene reactivo complejante que en el blanco de catión.

Tanto en el tubo que contiene complexona como en el de blanco de catión, hay un precipitado de $\text{Ce}(\text{OH})_4$, soluble en ácidos dando coloración naranja.

5º. Otras reacciones.- El mayor número de enmascaramientos aparecen con CrO_4K_2 , con SCNK y con $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$, reactivo, éste último con el que se observa cuatro reacciones de enmascaramiento, (con los iones Fe(III); Co(II); UO_2 (II) y Mo(VI)) de los diez iones que se ensayaron.

Los enmascaramientos observados con el ácido 2,6 xililamino NN diacético, totalizan 9 mientras que su isómero 3,5 origina 18 enmascaramientos. Esto indica claramente una mayor reaccionabilidad del último ácido, que es debido a la posición

de los grupos metilo, alejados del grupo amino diacético y -
ambos en posición meta respecto a él y que por consiguiente ,
si bien desactivan al N amínico, no impedirán por su lejanía,
las reacciones de complejación posibles. Por otra parte, el -
mayor número de reacciones de enmascaramiento, hace pensar en
una mayor estabilidad de los complejos que forma el ácido 3,5
xililamino NN diacético.

ESTUDIOS CONDUCTIMETRICOS DE LOS COMPLEJOS QUE FORMA EL ACIDO
3,5 XILILAMINO NN DIACETICO CON LOS IONES; Cu(II); Ni(II); Zn(II)
Pb(II); Co(II) Y UO₂(II)

ESTUDIOS CONDUCTIMETRICOS DE LOS COMPLEJOS QUE FORMA EL ACIDO 3,5 XILILAMINO NN DIACETICO CON LOS IONES; Cu(II);Ni(II);Zn(II); Pb(II); Co(II) y UO₂(II)

No se han encontrado datos bibliográficos referentes a los complejos que el ácido 3,5 xililamino NN diacético forma con los iones; Cu(II);Ni(II);Zn(II);Pb(II);Co(II) y UO₂(II). Por tal motivo, se ha creído conveniente emprender el estudio de dichos complejos, con objeto de determinar sus respectivas estequiometrías y establecer asimismo, sus posibles aplicaciones analíticas.

PARTE EXPERIMENTAL

Disoluciones empleadas.

Disolución de (NO₃)₂Cu. 3H₂O 0'1M f= 1'0530.- Se contrastó complexométricamente con EDTA empleando como indicador metalocrómico murexida (24).

Disolución de (NO₃)₂Ni. 6H₂O 0'1M.- Se preparó por disolución en agua destilada de la cantidad adecuada de la sal y posterior enrase a 1l. Contrastada complexométricamente con EDTA (25),- su factor resultó 1'0267.

Disolución de (NO₃)₂Zn. 4H₂O 0'05M.- Se preparó disolviendo en agua destilada y enrasando a 1l. la cantidad adecuada de la sal. Se contrastó la disolución con EDTA empleando net -- como indicador (26) siendo su factor 1'0387.

Disolución de (NO₃)₂Pb 0'10221M.- Se preparó de la manera habitual contrastándose seguidamente con EDTA (27) resultando su concentración la arriba indicada.

Disolución de $(\text{NO}_3)_2\text{Co} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0'10134M.- Se preparó de igual forma que las disoluciones anteriores, contrastándose con EDTA según (28).

Disolución de $(\text{NO}_3)_2\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0'0191M.- Se preparó según(29).

Todos los productos empleados fueron de la casa Merck, de pureza R.A.

Todas las disoluciones empleadas en los estudios que siguen, se prepararon por dilución de las anteriores.

Disolución de ácido 3,5 xililamino NN diacético $0'96 \times 10^{-3}\text{M}$.- Se preparó por pesada de 0'2271g. del ácido y posterior disolución con agua desionizada hasta 1l. Contrastada esta disolución frente a NaOH, resultó la concentración antes indicada como valor promedio de varias determinaciones.

Disolución de sal monosódica del ácido 3,5 xililamino NN diacético.- Se preparó por neutralización parcial de 50ml de una disolución de ácido de concentración $0'96 \times 10^{-3}\text{M}$ a la que se adicionó desde una microbureta , la cantidad adecuada de NaOH de concentración conocida, envasando a 100ml con agua desionizada. La concentración de la sal monosódica resultante es $0'48 \times 10^{-3}\text{M}$.

Disolución de 3,5 xililamino NN diacétato disódico $0'97 \times 10^{-3}\text{M}$. Se preparó disolviendo 0'2728 g. de la sal en agua desionizada y envasando a 1l. Se empleó asimismo una disolución 0'020M preparada por pesada y disolución a 500cm^3 de 2'8126g de la sal.

Aparatos utilizados.

Conductímetro Radiometer tipo CDM 2e y célula de conductividad tipo CDC 104.

Recipiente de valoración de 25cm de capacidad.

Microbureta Protón graduada en 0'01ml.

VALORACIONES CONDUCTOMETRICAS DE ION (Cu(II)).

Se realizaron tres experiencias. En la primera de ellas se valoraron con ácido 3,5 xililamino NN diacético $0'96 \times 10^{-3} M$, 20ml de disolución de $(NO_3)_2Cu \cdot 3H_2O$ de concentración $0'48 \times 10^{-4} M$ en un vaso de 25 cm^3 .

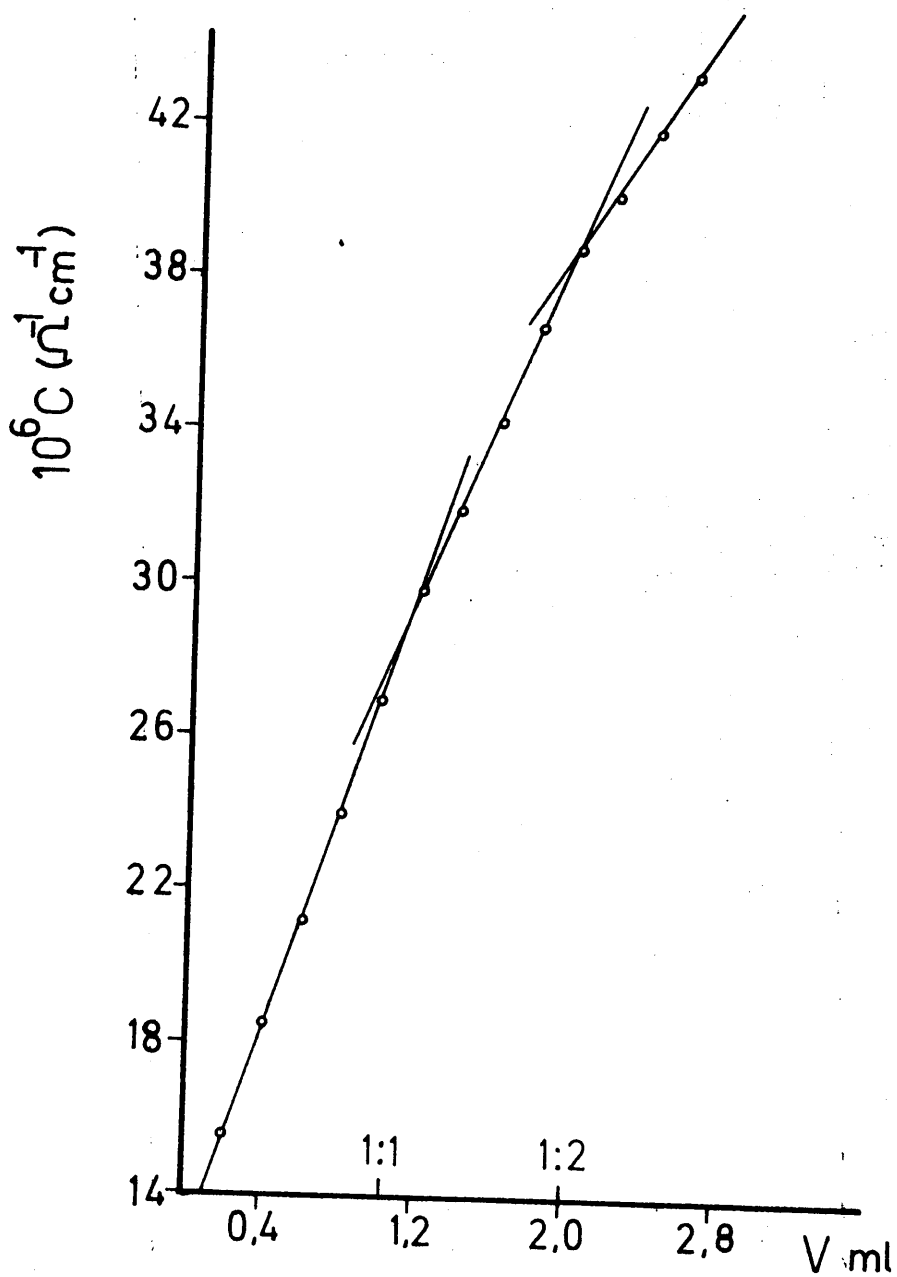
Los resultados obtenidos se han representado en la gráfica nº 21 .

En otra experiencia, se pusieron en un vaso de 25 cm^3 20ml de la disolución de $(NO_3)_2Cu \cdot 3H_2O$ $0'48 \times 10^{-4} M$ y se valoraron con disolución de sal monosódica del ácido 3,5 xililamino NN diacético de concentración $0'48 \times 10^{-3} M$. Los resultados obtenidos se han representado en la gráfica nº 22.

En la tercera experiencia, se valoraron con la sal disódica del reactivo, de concentración $0'97 \times 10^{-3} M$, 20ml de disolución de ión Cu(II) $0'48 \times 10^{-4} M$ en el mismo recipiente usado con anterioridad. Los resultados , se recogen en la gráfica nº 23 .

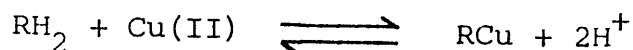
De las gráficas nºs 21, 22 y 23, que representan los resultados de las tres valoraciones realizadas, podemos deducir que el ión Cu(II) forma con el ácido 3,5 xililamino NN diacético sendos complejos de estequiometrías 1:1 y 1:2 (catión:reactivo); no obstante cuando se valora con sal monosódica del reactivo o con sal disódica, solamente se observa la formación del complejo 1:1 .

Como puede observarse en la gráfica nº 21 (cuando la valoración se lleva a cabo con ácido 3,5 xililamino NN diacético), hay una primera rama antes del primer punto de equivalencia en la cual, la conductividad crece muy rápidamente y después, una



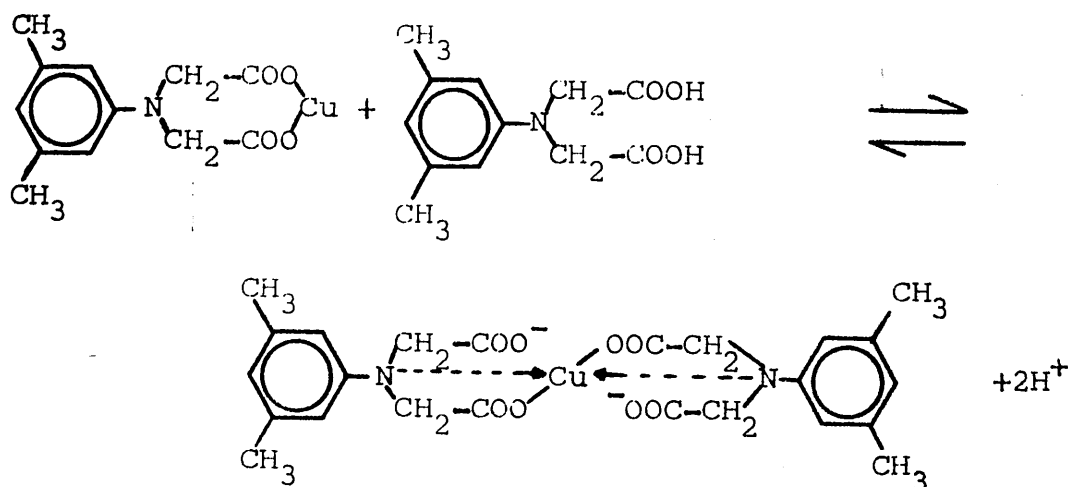
Gráfica nº 21. Valoración conductométrica de Cu(II) con ácido 3,5 xilamino NN diacético. (Tabla B-1)

segunda rama en la que la pendiente es menor. Este hecho, puede explicarse considerando que al adicionar reactivo y mientras exista ión Cu(II) sin complejar, se producirá la reacción;

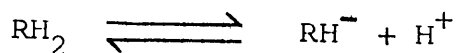


en la que se liberan dos hidrogenoiones, con el consiguiente aumento de la conductividad, que en parte es paliado por la disminución que se produce al complejarse el ión Cu(II).

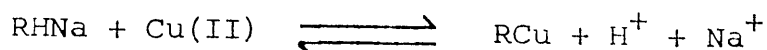
Después de rebasado el punto de equivalencia, la conductividad aumenta menos rápidamente como consecuencia de la reacción;



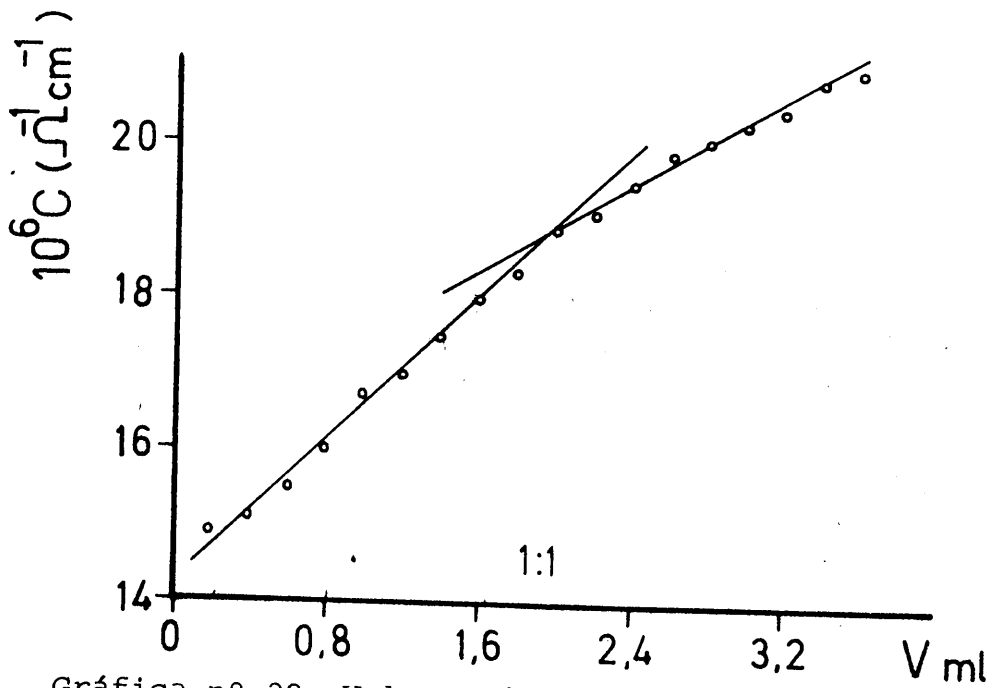
En la tercera rama, la conductividad aumenta al adicionar reactivo debido al equilibrio;



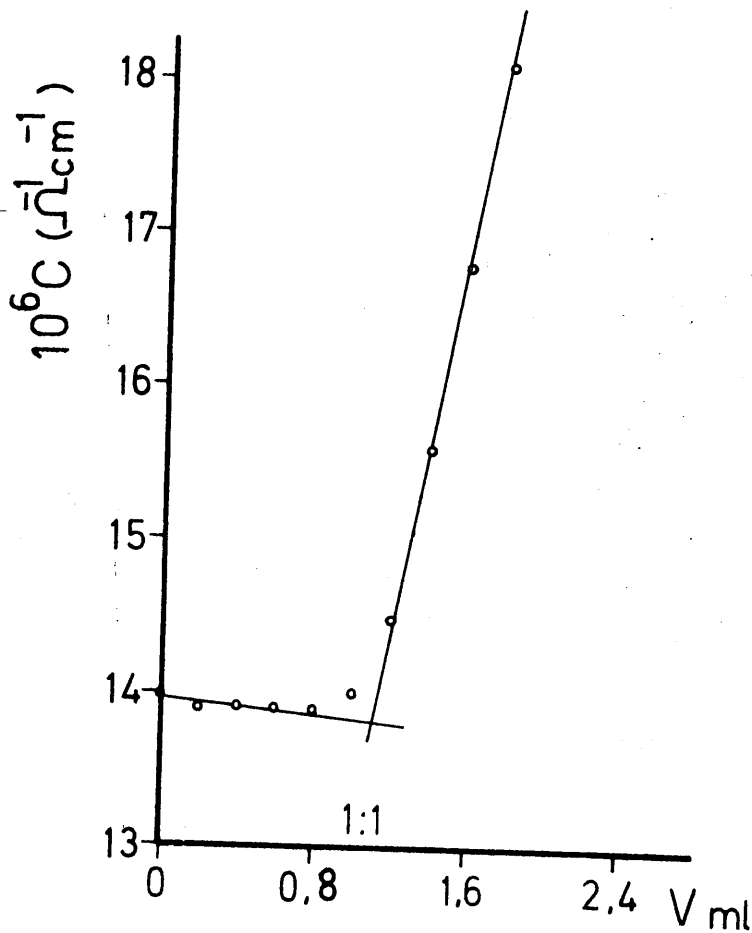
En la gráfica nº22, el cambio de pendientes es más acusado y al igual que en la gráfica nº21, después de sobrepasado el punto de equivalencia, la pendiente se hace menor pues ya no tiene lugar la reacción de complejación;



Una vez alcanzado el punto de equivalencia, la conduc-



Gráfica nº 22. Valoración conductométrica de Cu(II) con sal monosódica del ácido 3,5 xililamino NN diacético. (Tabla B-2)



Gráfica nº 23. Valoración conductométrica de Cu(II) con 3,5 xililamino NN diacetato disódico (Tabla B-3)

tividad continua en aumento debido a la adición de los iones RH^- y $Na(I)$.

Al valorar el ión $Cu(II)$ con sal disódica del ácido 3,5 xililamino NN diacético (gráfica nº23), puede observarse una ligera disminución de la conductividad hasta llegar al punto de equivalencia, que se debe a la complejación del ión $Cu(II)$. La disminución en la conductividad producida al complejarse el ión $Cu(II)$, se compensa casi totalmente por la aparición en el medio de iones $Na(I)$ que acompañan a R^- ($\frac{1}{2} \lambda^{\circ} Cu(II) = 56,6 \Omega^{-1} cm^2 eq^{-1}$; $\lambda^{\circ} Na(I) = 50,15 \Omega^{-1} cm^2 mol^{-1}$) (30).

Sobrepasado el punto de equivalencia, la conductividad crece muy rápidamente al quedar en exceso los iones R^- y $Na(I)$.

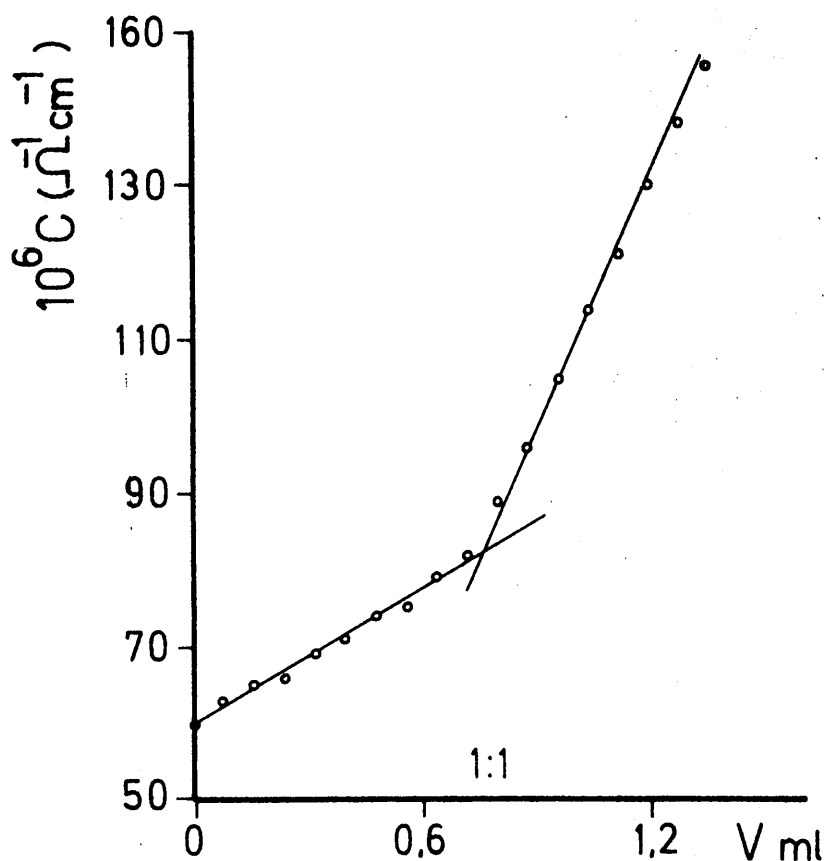
La nitidez del punto final es mayor cuando se valora con sal disódica del reactivo, lo cual indica una mayor estabilidad del complejo $Cu(II)$ -3,5 xililamino NN diacético en medio más básico.

Con objeto de detectar los posibles complejos que se forman cuando existe un gran exceso de reactivo y la concentración de ión $Cu(II)$ aumenta lentamente, se procedió a efectuar una valoración de disolución de sal disódica del ácido 3,5 xililamino NN diacético con disolución de ión $Cu(II)$ (valoración inversa). Para tal fin, se introdujeron en el recipiente de valoración (de $25 cm^3$), 0,38ml de disolución de sal disódica del ácido 3,5 xililamino NN diacético 0,020M y se adicionó agua desionizada hasta totalizar un volumen de 20ml. En este momento, la concentración de la sal es $3,80 \times 10^{-4} M$. Se procedió entonces a adicionar volúmenes medidos de disolución 0,010M de ión $Cu(II)$. Tras cada adición y correspondiente agitación, se media el valor de la conductividad, representándose los resultados obtenidos en la gráfica nº24, de la que podemos deducir que solamente se forma un complejo, de estequiometría 1:1 como ocurría en la valoración directa de $Cu(II)$ con RNa_2 .

La conductividad crece lentamente en la primera rama de la gráfica nº24 debido a que el aumento de esta magnitud que originan los dos iones NO_3^- adicionados por cada ión Cu(II) , se vé equilibrado en parte por la complejación de los iones R^- existentes en la disolución. Al sobrepasarse el punto de equivalencia la conductividad crece más rápidamente pues quedan en exceso iones Cu(II) que no se retiran del medio al no haber más iones R^- que complejar.

$$\lambda^{\circ} \text{NO}_3^- = 71,44 \text{ (}\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}\text{)} \quad (30)$$

$$\frac{1}{2} \lambda^{\circ} \text{Cu(II)} = 56,6 \text{ }\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1} \quad (30)$$



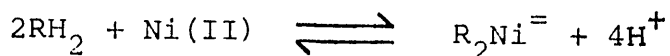
Gráfica nº 24. Valoración conductométrica de 3,5 xililamino NN diacetato disódico con ión Cu(II) (Tabla B-4)

VALORACIONES CONDUCTIMÉTRICAS DE ION Ni(II).

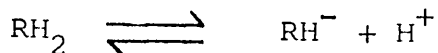
Se realizaron dos experiencias; en la primera, se valoraron en un vaso de 25cm³, 20ml de disolución de (NO₃)₂Ni. 6H₂O de concentración 0'49 x 10⁻⁴M con una disolución de ácido 3,5 xililamino NN diacético 0'96 x 10⁻³M. Se fué midiendo la conductividad tras cada adición de ácido, representándose los resultados en la gráfica nº 25.

En la segunda experiencia, se valoraron 20ml de la disolución de Ni(II) 0'49 x 10⁻⁴M con disolución de 3,5 xililamino NN diacétato disódico 0'97 x 10⁻³M. Los resultados, se han representado en la gráfica nº 26.

Cuando se valora la disolución de Ni(II) con ácido 3,5 xililamino NN diacético (gráfica nº25), se observa la formación de un único complejo de estequiometría 1:2 (catión:reactivo). Este complejo, se forma según la reacción;



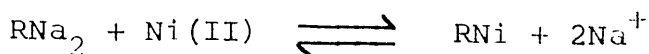
Debido al desprendimiento de iones H⁺, la pendiente es mayor en la primera rama que en la segunda (una vez alcanzado el punto final de la valoración conductométrica) de la gráfica nº 25 ya que en este último caso, la conductividad crece debido a la disociación del reactivo;

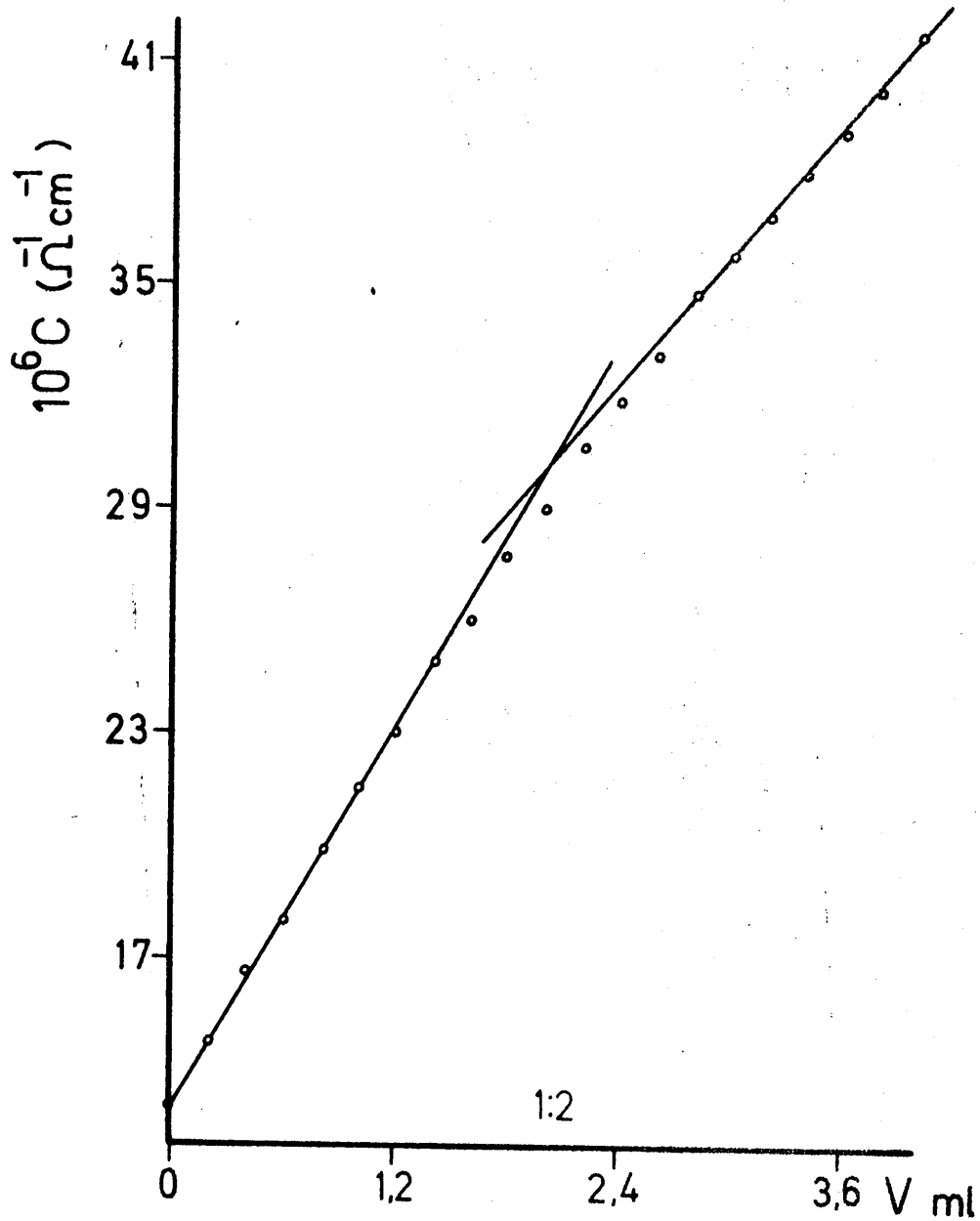


que libera menor número de iones H⁺.

Cuando se emplea como agente valorante la sal disódica del reactivo, se obtiene un punto final más nítido (gráfica nº 26), lo cual indica que el complejo formado, de estequiometría 1:1, es más estable a estos valores de pH menos ácidos.

La reacción de complejación transcurre;





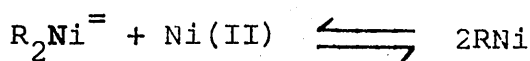
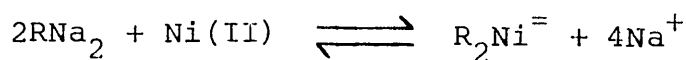
Gráfica nº 25. Valoración conductométrica de Ni(II)
(2'89mg/l) con ácido 3,5 xililamino
NN diacético. (Tabla B-5)

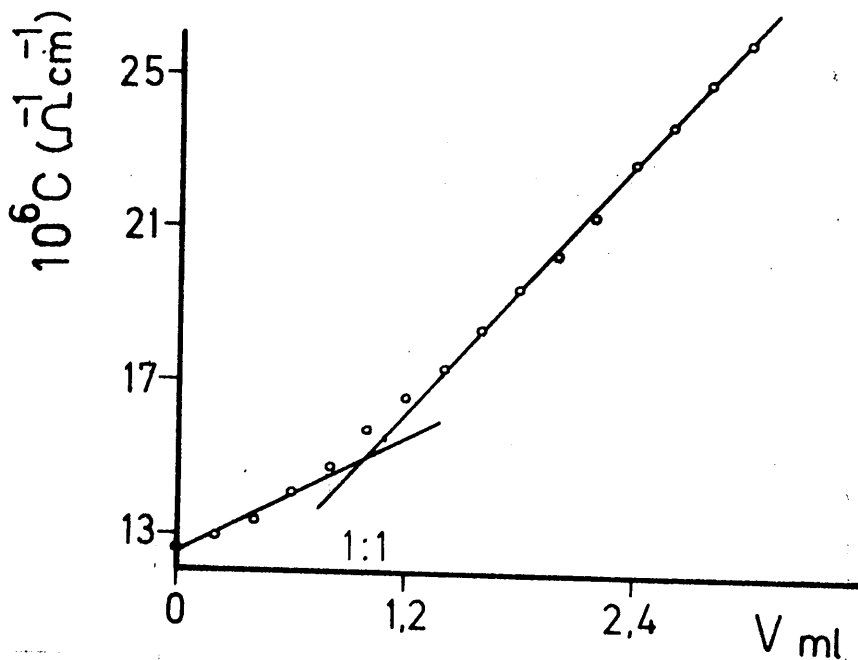
por tal motivo, la pendiente de la línea de valoración conductométrica es mayor una vez alcanzado el punto de equivalencia, ya que en este instante, la conductividad no decrece al no poder complejarse más Ni(II), mientras que al adicionar reactivo quedan en exceso los iones R^- y los iones Na^+ .

Cuando se valoran disoluciones de Ni(II) de concentración igual o superior a 20'6mg/l se observa la formación de sendos complejos de estequiometrías 2:1 (catión:reactivo) y 1:1 (gráfica nº 27).

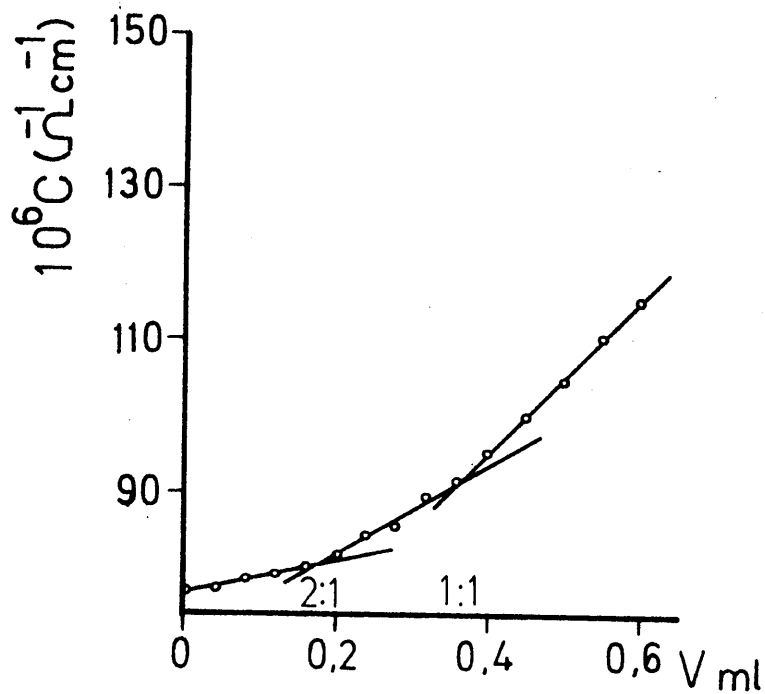
Se realizó asimismo una valoración conductométrica inversa (de disolución de 3,5 xililamino NN diacétato disódico con disolución de Ni(II) al objeto de estudiar los posibles complejos que se forman cuando en el medio existe una concentración elevada de reactivo y concentraciones crecientes de ión Ni(II). Para tal fin, se pipetea en el vaso de valoración 0'33 ml de RNa_2 de concentración 0'020M y se diluye con agua desionizada hasta 20ml. Esta disolución, se valora conductométricamente, siguiendo la técnica habitual, con disolución de ión Ni(II) 0'010M. Los resultados, (gráfica nº28) muestran la existencia de dos complejos complejos de estequiometrías respectivas 2:1 (catión:reactivo) y 1:1, siendo más notable el cambio de pendientes en el primer complejo.

La complejación, transcurrirá por consiguiente en dos fases, sucesivas;

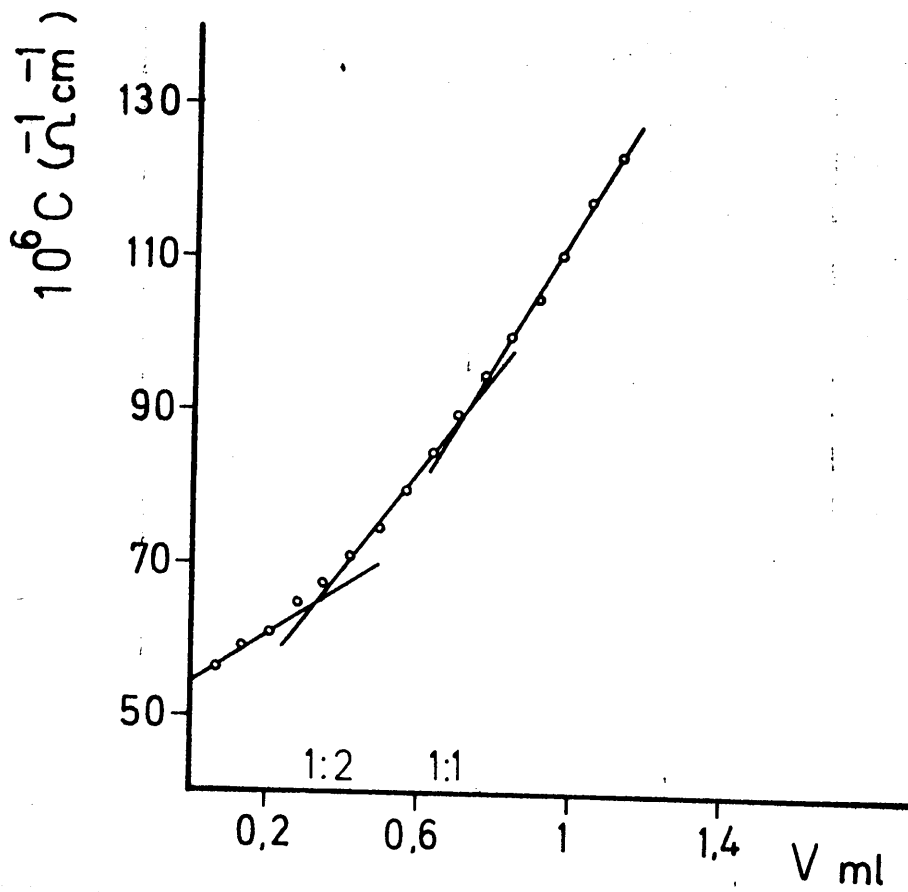




Gráfica nº 26. Valoración conductométrica de Ni(II) (2'89mg/l) con 3,5 xililamino NN - diacetato disódico. (Tabla B-6)



Gráfica nº 27. Valoración de Ni(II) (20'6mg/l) con 3,5 xililamino NN diacetato disódico 0'02M. (Tabla B-7)



Gráfica nº 28. Valoración conductométrica de 3,5 xililamino NN diacetato sódico con Ni(II). (Tabla B-8)

VALORACIONES CONDUCTOMETRICAS DE ION Zn(II).

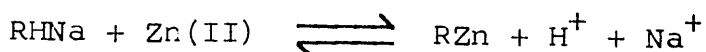
Se realizaron tres experiencias. En la primera de ellas, se valoraron 20ml de disolución de Zn(II) $0'48 \times 10^{-4}M$ en un vaso de $25cm^3$ empleando para tal fin disolución de 3,5 xililamino NN diacético $0'96 \times 10^{-3}M$. Los resultados obtenidos se han representado en la gráfica nº 29.

Para la segunda experiencia, se valoraron 25ml de disolución de Zn(II) $0'48 \times 10^{-4}M$ con sal monosódica del ácido en estudio de concentración $0'48 \times 10^{-3}M$. Los resultados obtenidos se han representado en la gráfica nº30.

Finalmente, se valoraron 20ml de disolución $0'48 \times 10^{-4}M$ de ión Zn(II) con sal disódica del ácido 3,5 xililamino NN diacético de concentración $0'97 \times 10^{-3}M$, recogiendo los resultados en la gráfica nº31.

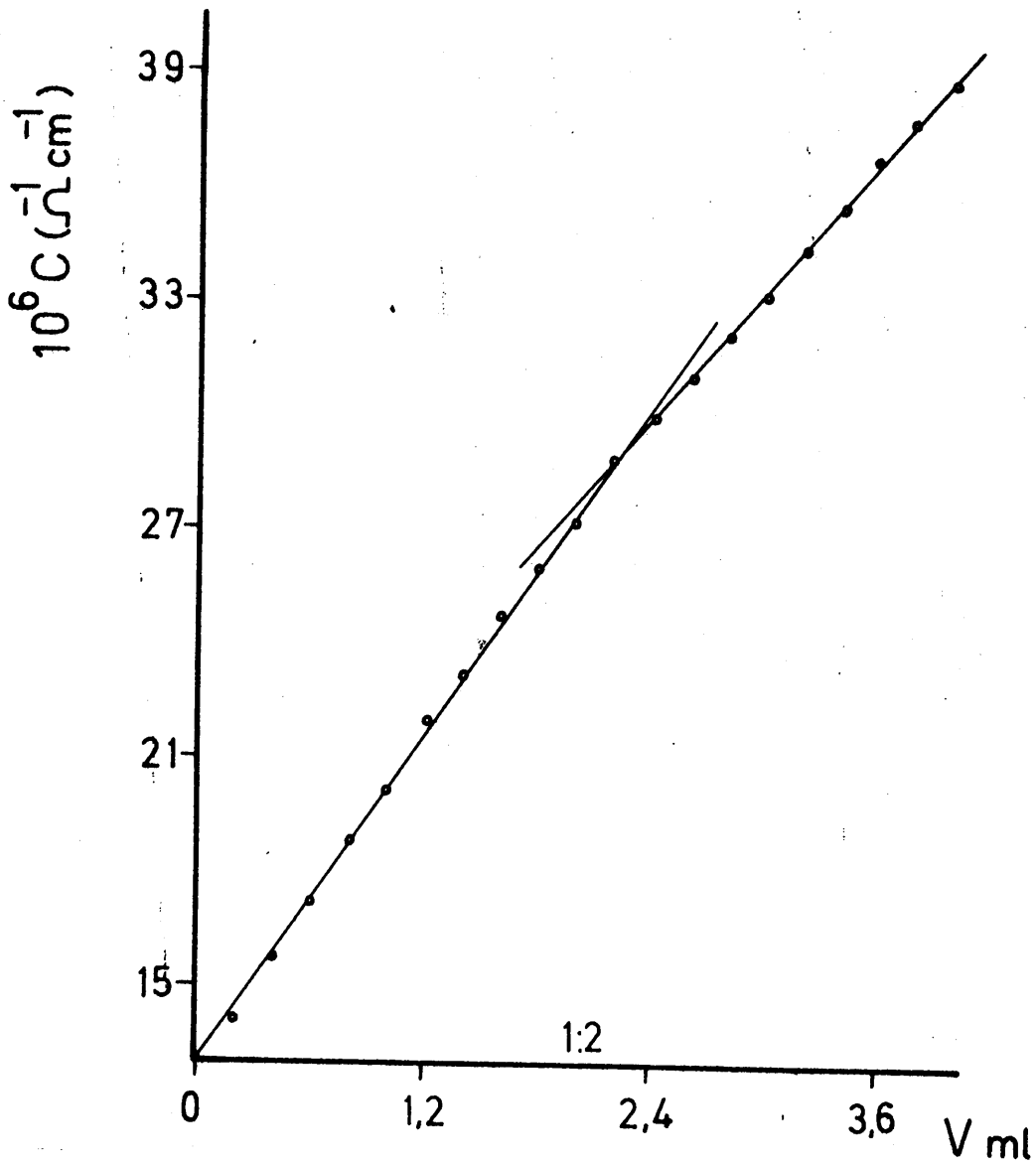
Los resultados hallados en la valoración de Zn(II) con ácido 3,5 xililamino NN diacético (gráfica nº29), son totalmente equivalentes a los obtenidos en el apartado anterior referente a ión Ni(II).

La reacción de complejación del ión Zn(II) cuando se emplea disolución de sal monosódica del ácido en estudio como agente valorante (gráfica nº30), transcurrirá de la forma, siguiente;

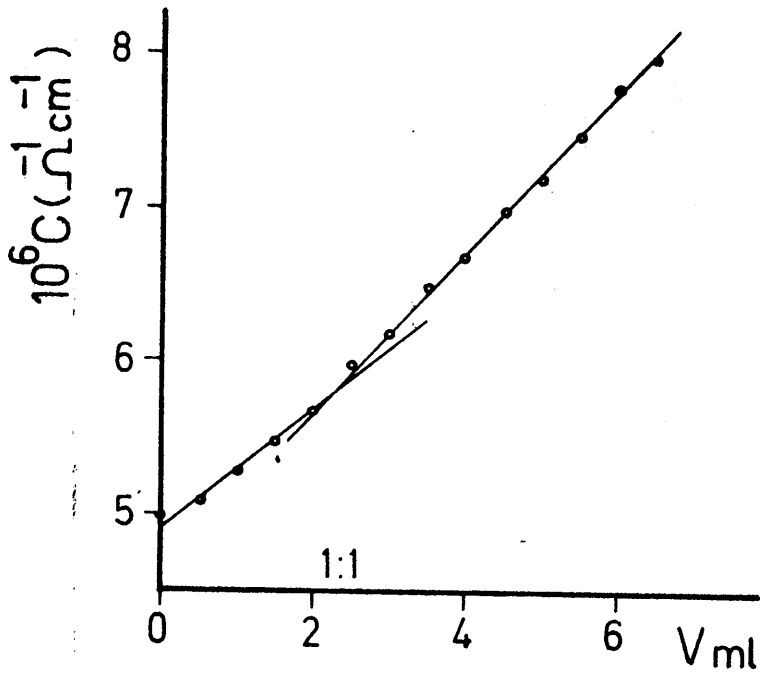


Una vez alcanzado el punto de equivalencia, la conductividad crece más rápidamente por no retirarse Zn(II) del medio y además por la disociación del reactivo utilizado.

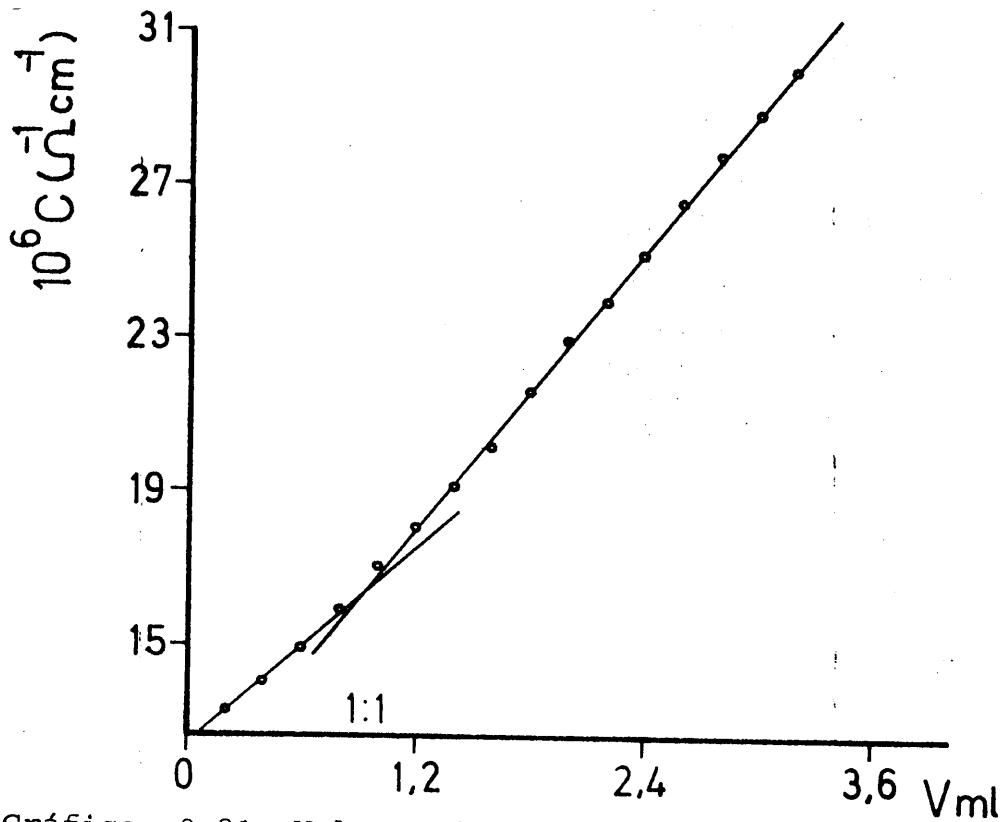
Cuando se valora la disolución de Zn(II) con sal disódica del ácido 3,5 xililamino NN diacético (gráfica nº31), se observa la formación de un único complejo, de estequiometría 1:1, no observándose un punto final tan nítido como en casos anteriores, lo que parece indicarnos que el complejo formado, no será muy robusto y por consiguiente existirá una considerable disociación del mismo.



Gráfica nº 29. Valoración conductométrica de ión Zn(II) con ácido 3,5 xililamino NN diacético. (Tabla B-9)



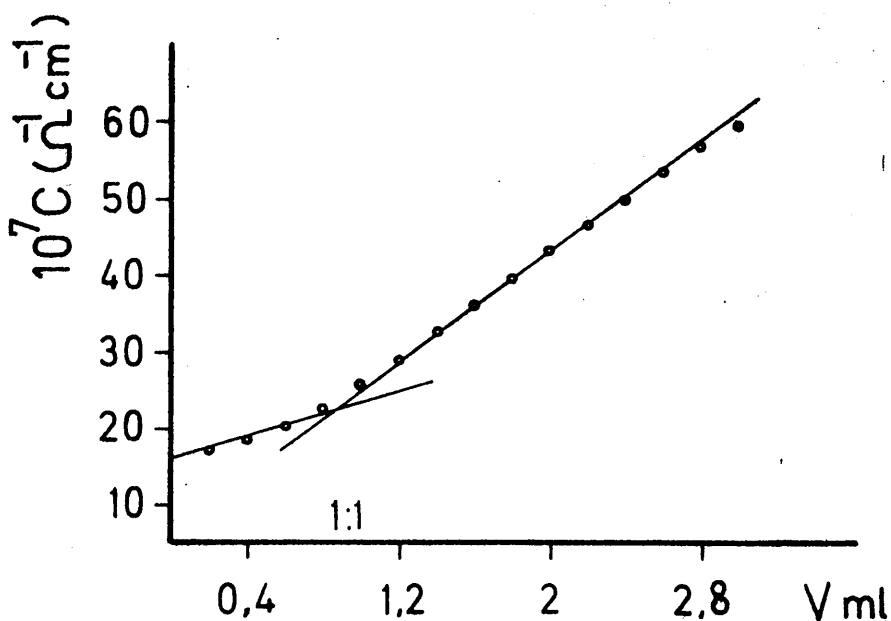
Gráfica nº 30. Valoración conductométrica de Zn(II) con 3,5 xililamino NN diacético (sal monosódica). (Tabla B-10)



Gráfica nº 31. Valoración conductométrica de Zn(II) con 3,5 xililamino NN diacetato disódico. (Tabla B-11)

Se valoraron asimismo 20ml de disolución $1 \times 10^{-3}M$ de 3,5 xililamino NN diacetato disódico, preparada por dilución de 1ml de disolución 0'020M de la sal al volumen indicado, con disolución 0'0207M de ión Zn(II) preparada a su vez, por dilución de otra más concentrada.

Los resultados (gráfica nº32), son en todo análogos a los obtenidos en la valoración inversa de 3,5 xililamino NN diacético disódico con ión Cu(II) por lo que es de esperar que la reacción de complejación sea similar a la mencionada para el ión (Cu(II)).



Gráfica nº 32. Valoración conductométrica de 3,5 xililamino NN diacetato disódico con ión Zn(II). (Tabla B-12)

VALORACIONES CONDUCTOMETRICAS DE ION Pb(II).

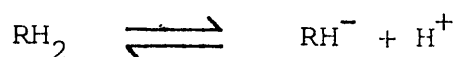
Se realizaron tres experiencias tomando para cada una de ellas 20ml de disolución de ión Pb(II) $0'49 \times 10^{-4}$ M que se introdujeron en un vaso de 25cm^3 y se valoraron conductométricamente con ; ácido 3,5 xililamino NN diacético de concentración $0'96 \times 10^{-3}$ M ; sal monosódica del ácido anterior, de concentración $0'48 \times 10^{-3}$ M y con sal disódica del mismo ácido $0'97 \times 10^{-3}$ M .

Los respectivos resultados se han representado en las gráficas 33, 34 y 35.

Cuando se valora ión Pb(II) con ácido 3,5 xililamino - NN diacético (gráfica nº33), se observa la formación de un único complejo de estequiometría 1:2 (catión:reactivo). La reacción de complejación es análoga a las de los iones Ni(II) y Zn(II);

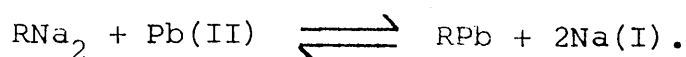


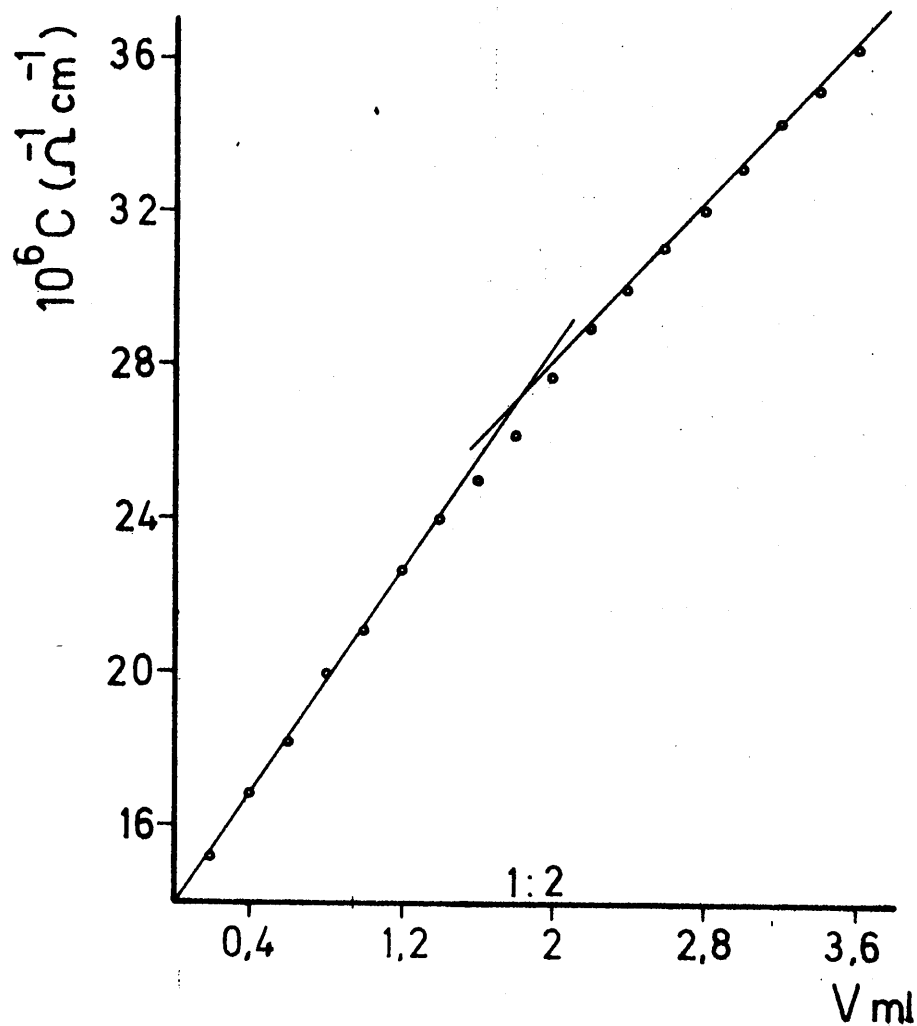
Una vez alcanzado el punto de equivalencia, la conductividad crece más lentamente al ir adicionando reactivo debido a la disociación del ácido añadido;



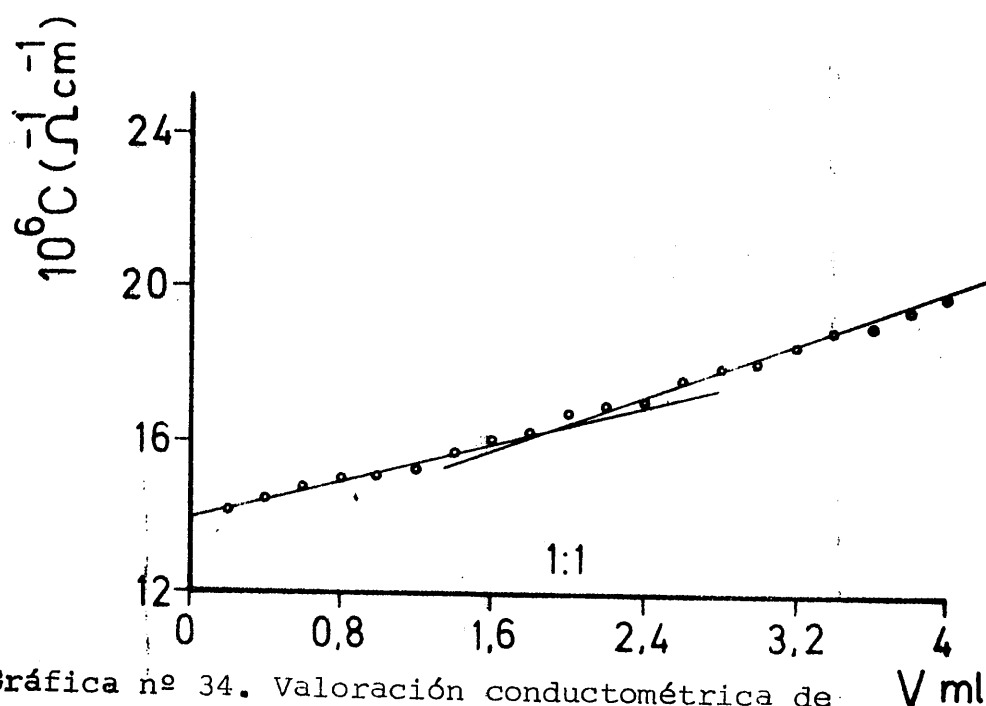
Cuando se valora el ión Pb(II) empleando para tal fin la sal monosódica y la sal disódica del reactivo, se observa la formación de un único complejo de estequiometría 1:1, siendo más notable el cambio observado en las pendientes de la gráfica de valoración conductométrica cuando se emplea como reactivo sal disódica del ácido 3,5 xililamino NN diacético (gráfica nº35). Este hecho, indica una mayor estabilidad de complejo 1:1 formado en medios de poca acidez.

La reacción de complejación es análoga a las que presentan los iones; Cu(II); Ni(II) y Zn(II);

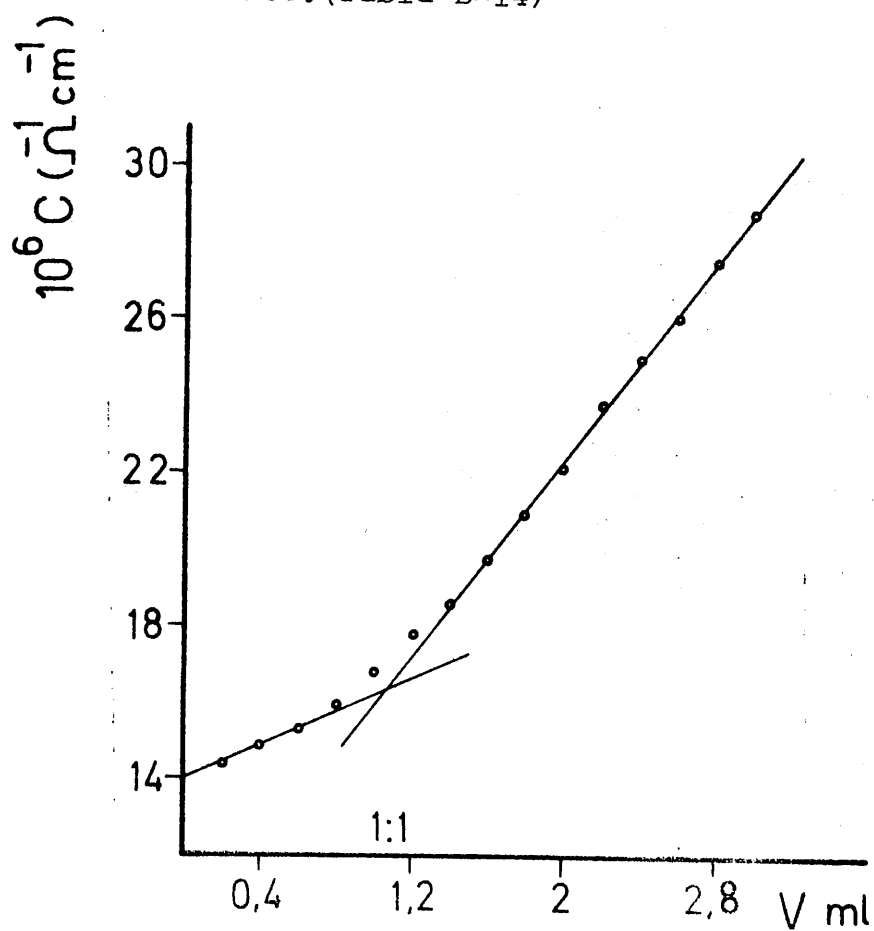




Gráfica nº 33. Valoración conductométrica de Pb(II) con ácido 3,5 xililamino NN diacético. (Tabla B-13)



Gráfica nº 34. Valoración conductométrica de Pb(II) con sal monosódica del ácido 3,5 xililamino NN diacético. (Tabla B-14)



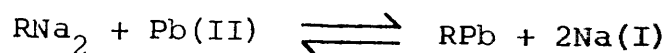
Gráfica nº 35. Valoración conductométrica de Pb(II) con 3,5 xililamino NN diacetato disódico. (Tabla B-15)

Sobrepasado el punto final de la valoración conductométrica, la pendiente se hace mayor por los motivos indicados en apartados anteriores.

La gráfica nº36, muestra los resultados de la valoración de 20ml de disolución $1'5 \times 10^{-4}M$ de 3,5 xililamino NN diacetato disódico (preparada por dilución al mencionado volumen de 0'15ml de disolución 0'020M), con disolución de ión $Pb(II)$ 0'010M.

La existencia del complejo 1:1 que se ha detectado, está en perfecto acuerdo con los resultados de la valoración directa de ión $Pb(II)$ con RNa_2 (gráfica nº 35).

En esta valoración inversa, tiene lugar la reacción de complejación;



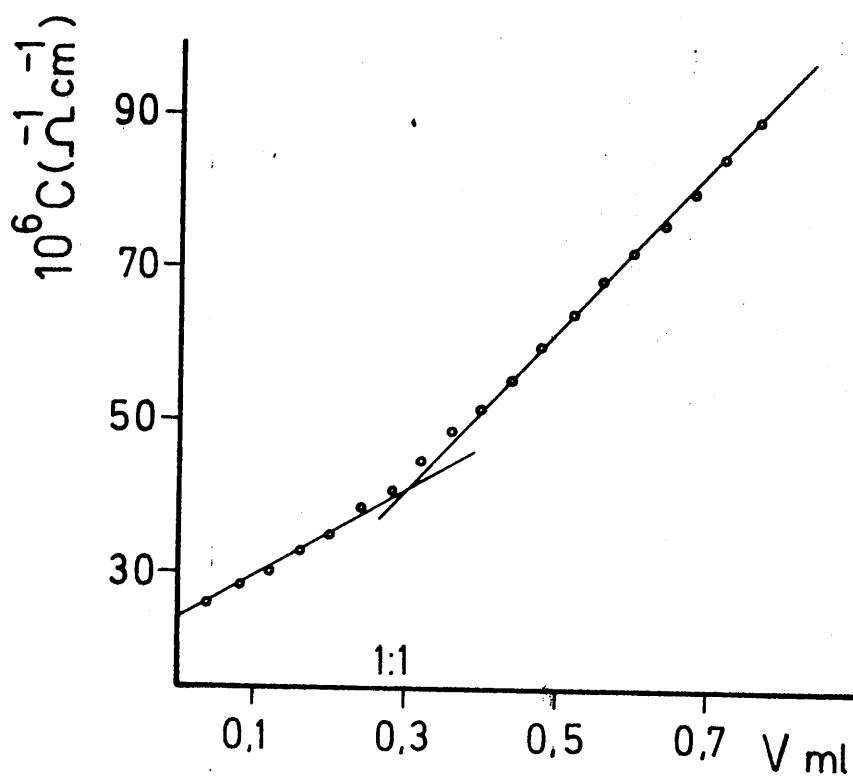
La conductividad crece lentamente antes del punto de equivalencia debido a que los iones R^- van complejando al ión $Pb(II)$, lo cual compensa, en parte, el aumento de conductividad originado por los iones NO_3^- que acompañan al $Pb(II)$;

$$\lambda^{\circ} NO_3^- = 71'44 \Omega^{-1} cm^2 mol^{-1} \quad (30)$$

$$\frac{1}{2} \lambda^{\circ} Pb(II) = 70 \Omega^{-1} cm^2 eq^{-1} \quad (30)$$

Sobrepasado el punto de equivalencia, la conductividad crece más rápidamente, al quedar en exceso iones $Pb(II)$ y NO_3^- .





Gráfica nº 36. Valoración conductométrica de 3,5 xililamino NN diacético - (sal disódica) con ión Pb(II). (Tabla B-16)

VALORACIONES CONDUCTOMETRICAS DEL ION Co(II).

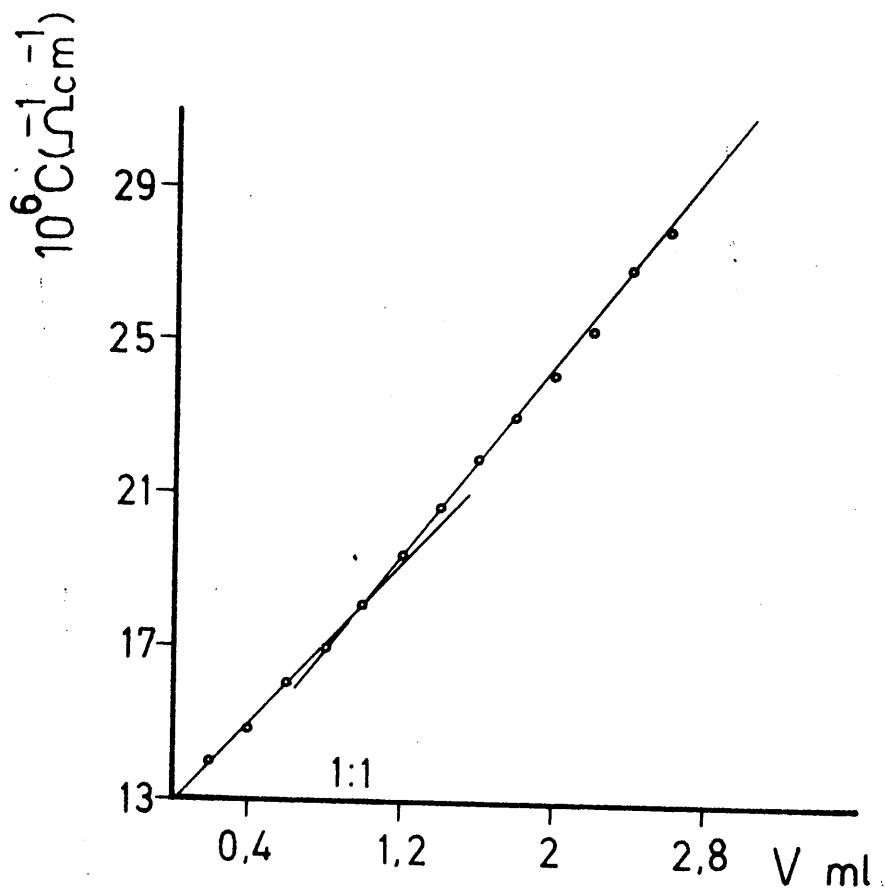
Se valoraron conductométricamente 20ml de ión Co(II) de concentración $0'49 \times 10^{-4}M$, colocados en un vaso de 25cm³ de capacidad, adicionando desde una microbureta volúmenes medidos de disolución $0'97 \times 10^{-3}M$ de 3,5 xililamino NN diacetato disódico, midiendo la conductividad tras cada adición y después de agitar adecuadamente. Los resultados obtenidos, se encuentran representados en la gráfica nº 37.

De la observación de dicha gráfica puede deducirse que tiene lugar la formación de un único complejo de estequiometría 1:1 cuya constante de estabilidad, no será muy alta dada la escasa variación de pendiente que existe entre sus dos ramas.

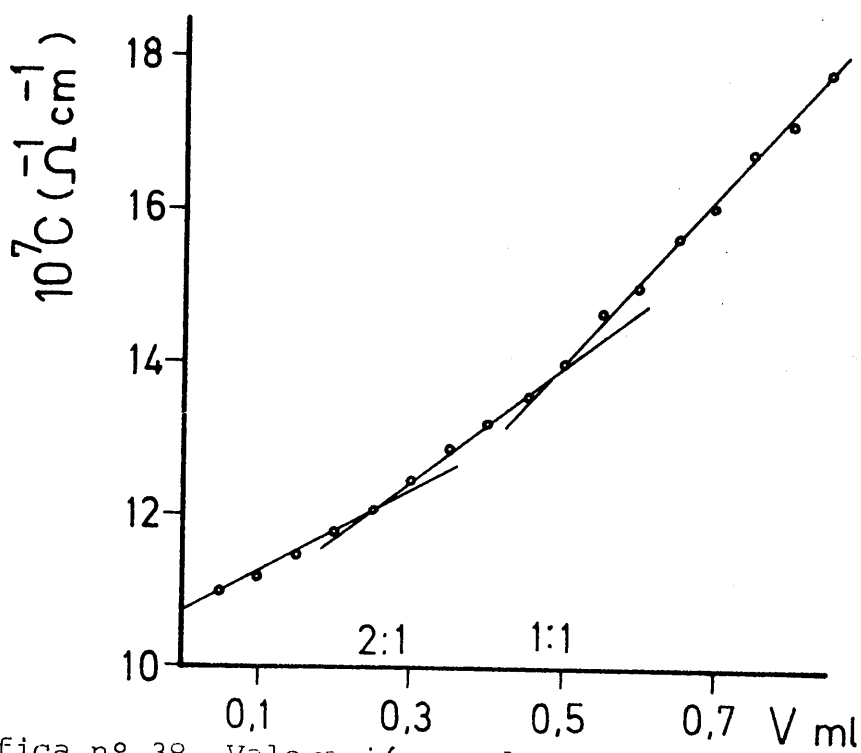
Al valorar el ión Co(II) con ácido 3,5 xililamino NN diacético y con sal monosódica de dicho ácido, no se observan resultados reproducibles.

Cuando la concentración de ión Co(II) alcanza ó sobrepasa el valor de 29'5mg/l, se detecta la presencia de dos complejos de estequiometrias 2:1 (catión:reactivo) y 1:1, al valorar con sal disódica del reactivo de concentración 0'02M, (gráfica nº 38), observándose en estos últimos casos mayor nitidez en los sucesivos puntos finales.

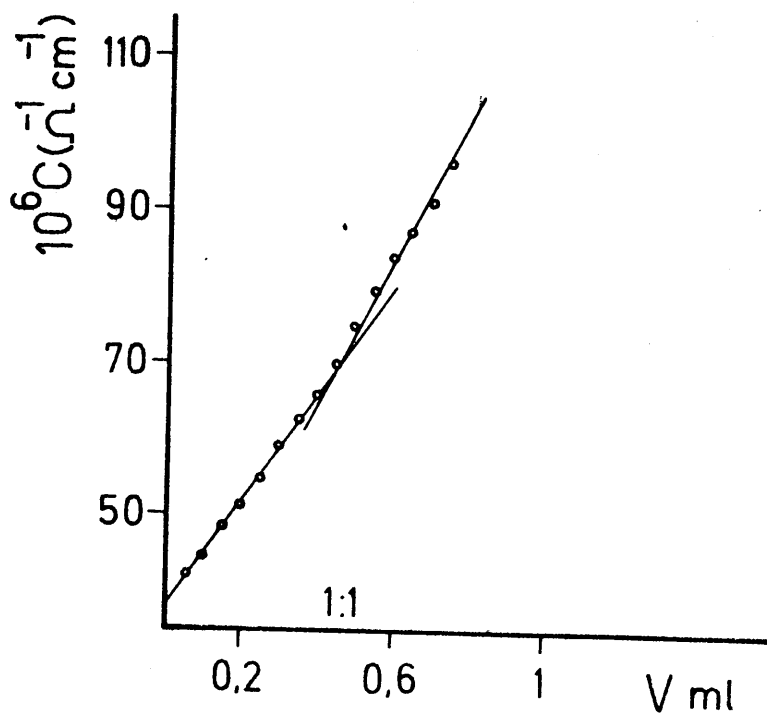
En la valoración de 20ml de disolución $2'5 \times 10^{-4}M$ de 3,5 xililamino NN diacetato disódico (preparada por dilución al volumen indicado de 0'25ml de disolución 0'020M de la sal) con disolución 0'010M de ión Co(II) (gráfica nº 39), puede observarse que solo se forma un complejo, de estequiometría 1:1, al igual que ocurre en la valoración directa de Co(II) con RNa_2 siempre que la concentración de Co(II) no alcance ó supere el valor de 29'5mg/l.



Gráfica nº 37. Valoración de Co(II) (2'86mg/l) con 3,5 xililamino NN diacetato disódico. (Tabla B-17)



Gráfica nº 38. Valoración conductométrica de Co(II) (29'5mg/l) con 3,5 xililamino NN diacetato disódico 0'02M. (Tabla B-18)



Gráfica nº 39. Valoración conductométrica de 3,5 xililamino NN diacetato disódico con Co(II) . (Tabla B-19)

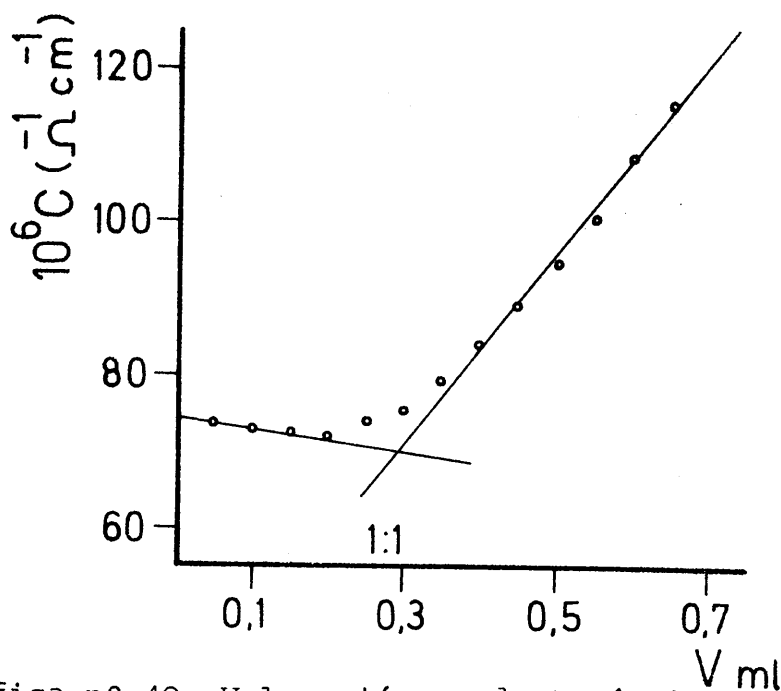
Las reacciones de complejación son totalmente análogas a las que presenta el ión Ni(II) excepto la reacción referente al ácido 3,5 xililamino NN diacético, reactivo que no forma un complejo 1:2 (catión:reactivo) con el ión Co(II). Asimismo, la forma de las líneas de valoración conductométrica es la esperada, considerando las reacciones que tienen lugar.

VALORACIONES CONDUCTOMETRICAS DEL ION $UO_2(II)$.

En un vaso de 25cm^3 , se valoraron 20ml de disolución $2'86 \times 10^{-4}\text{M}$ de ión $UO_2(II)$ empleando para tal fin, una disolución de 3,5 xililamino NN diacetato disódico 0'020M .

Los resultados, se han recogido en la gráfica nº40. De esta gráfica puede deducirse que el complejo formado entre el ión $UO_2(II)$ y el reactivo tiene una estequiometria 1:1 debiendo ser su estabilidad moderadamente alta, a la vista del brusco aumento de conductividad observado cuando el reactivo comienza a estar en exceso.

No se obtuvieron resultados reproducibles en las valoraciones de $UO_2(II)$ con ácido 3,5 xililamino NN diacético y con su sal monosódica.



Gráfica nº 40. Valoración conductométrica de $UO_2(II)$ con 3,5 xililamino NN diacetato disódico .
(Tabla B-20)

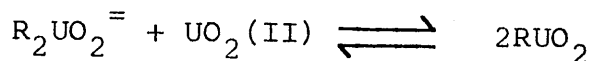
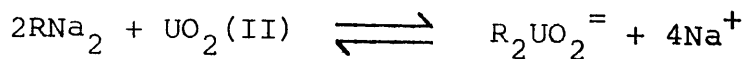
La forma de la gráfica nº40 es lógica, habida cuenta de que al adicionar reactivo, se vá complejando ión $UO_2(II)$, lo cual implica una disminución suave de la conductividad ya que por cada ión $UO_2(II)$ complejado aparecen en el medio dos iones Na^+ ;

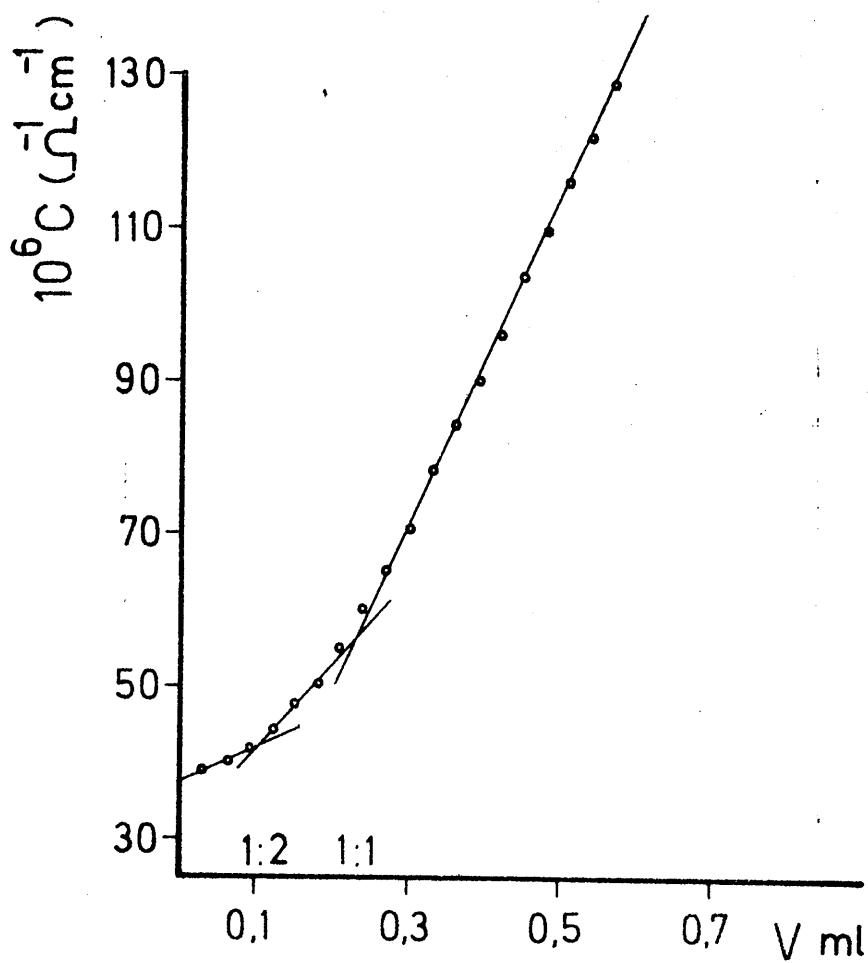
$$\frac{1}{2} \lambda^{\circ} UO_2(II) = 51 \quad \Omega^{-1} cm^2 eq^{-1} \quad (31)$$

$$\lambda^{\circ} Na(I) = 50'15 \quad \Omega^{-1} cm^2 mol^{-1} \quad (30)$$

Se valoraron asimismo 20ml de disolución $2'39 \times 10^{-4} M$ de 3,5 xililamino NN diacetato disódico, preparados por dilución al volumen indicado de disolución 0'020M, con disolución 0'0191M de ión $UO_2(II)$. Los resultados obtenidos (gráfica nº41) muestran la formación de dos complejos de estequiometrias respectivas 1:2 (catión:reactivo) y 1:1. Este último complejo, también se detecta en la valoración conductométrica de $UO_2(II)$ con RNa_2 , si bien el cambio de pendientes en la gráfica de la valoración fué entonces más acusado.

Las reacciones de complejación serán pues;





Gráfica nº 41. Valoración conductométrica de 3,5 xililamino NN diacetato disódico con ión $\text{UO}_2(\text{II})$ (Tabla B-21)

CONCLUSIONES DEL ESTUDIO CONDUCTOMETRICO.

Los resultados de las valoraciones conductométricas - directas de los iones ;Cu(II);Ni(II);Zn(II);Pb(II);Co(II) y $UO_2(II)$ empleando como agentes valorantes; ácido 3,5 xililamino NN diacético, su sal monosódica y su sal disódica se han resumido en la tabla nº 13, en la que se indican las estequiometrias (catión:reactivo) de los complejos formados. Se recogen asimismo en la tabla nº 13, los resultados de las valoraciones de disoluciones de sal disódica del reactivo con los respectivos iones estudiados (valoraciones inversas);

Tabla nº 13

<u>Catión</u>	<u>Agente valorante</u>			<u>Valoración inversa</u>
	<u>RH₂</u>	<u>RHNa</u>	<u>RNa₂</u>	
Cu(II)	1:1 1:2	1:1	1:1	1:1
Ni(II)	1:2	—	1:1 2:1 *	1:1 1:2
Zn(II)	1:2	1:1	1:1	1:1
Pb(II)	1:2	1:1	1:1	1:1
Co(II)	—	—	1:1 2:1 **	1:1
$UO_2(II)$	—	—	1:1	1:1 1:2

— (Resultados no reproducibles)

* (Resultado obtenido cuando $[Ni(II)] \approx 20'8 \text{ mg/l}$)

** (" " " $[Co(II)] \approx 29'5 \text{ mg/l}$)

Del examen de la tabla nº13 , se deduce que al emplear como agente valorante el ácido 3,5 xililamino diacético, se detecta la existencia de complejos de estequiometría 1:2 (catión: reactivo) con los iones; Cu(II);Ni(II);Zn(II) y Pb(II), no obteniéndose resultados reproducibles cuando se valoran conductométricamente los iones Co(II) y UO₂(II).

El ión Cu(II), forma además del complejo 1:2, otro de estequiometría 1:1.,

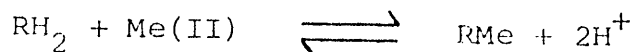
Cuando se emplea como reactivo sal monosódica del ácido en estudio, se observa la formación de complejos 1:1 con los iones;Cu(II),Zn(II) y Pb(II) mientras que con los iones;Ni(II), Co(II) y UO₂(II) no se obtuvieron resultados reproducibles en sus respectivas valoraciones conductométricas.

Finalmente, cuando se empleó como valorante la sal disódica del ácido, se detectaron complejos 1:1 con todos los iones estudiados. Además, los iones Ni(II) y Co(II), originan sendos complejos de estequiometría 2:1 (catión:reactivo) cuando sus concentraciones alcanzan ó superan los valores de 20'6 y 29'5 mg/l respectivamente.

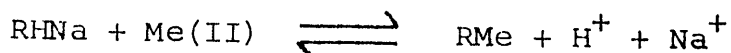
De forma general, la estabilidad de los complejos, se incrementa al emplear como reactivo 3,5 xililamino NN diacetato disódico, hecho que se evidencia por un cambio más brusco en la pendiente de la gráfica de valoración conductométrica una vez sobrepasado el punto de equivalencia. Este efecto, es particularmente notable en los complejos de Cu(II) y UO₂(II) que son, según se comprueba más adelante, los de mayor estabilidad de todos los estudiados (gráficas nºs 23 y 40) .Estos resultados son de esperar, habida cuenta de la mayor facilidad con que se produce la reacción;



frente a la reacción;



ó frente a la reacción;



ya que las dos últimas precisan, como paso previo, una disociación total del ácido, lo cual se producirá con facilidad solamente en medios básicos ó moderadamente ácidos.

A la vista de los resultados obtenidos, queda establecida la posibilidad de emplear la sal disódica del ácido 3,5 xililamino NN diacético como reactivo para la determinación conductométrica de los iones; Cu(II); Ni(II); Zn(II); Pb(II); Co(II) y UO₂(II). Este estudio, se ha realizado en el siguiente capítulo de la presente memoria

Cuando se emplean disoluciones de los diferentes iones para valorar conductométricamente sal disódica del ácido 3,5 - xililamino NN diacético, se detecta la formación de complejos 1:1 en todos los casos. Asimismo, los iones Ni(II) y UO₂(II) forman complejos de estequiometría 1:2 (catión:reactivo), siendo en general nítidos los respectivos puntos de equivalencia.

DETERMINACION CONDUCTOMETRICA DE LOS IONES; Cu(II);Ni(II);
Pb(II);Co(II) Y UO₂(II) MEDIANTE EL ACIDO 3,5 XILILAMINO -
NN DIACETICO

DETERMINACION CONDUCTOMETRICA DE LOS IONES; Cu(II); Ni(II) ; Pb(II); Co(II) Y UO₂(II) MEDIANTE EL ACIDO 3,5 XILILAMINO - NN DIACETICO

En el estudio conductométrico de las reacciones entre los iones; Cu(II); Ni(II); Pb(II); Co(II) y UO₂(II) y la sal disódica del ácido 3,5 xililamino NN diacético realizado en el capítulo anterior de la presente memoria, quedó establecida la posibilidad de determinar conductométricamente los mencionados iones dada la nitidez con que se observan los respectivos puntos finales.

El objeto del presente capítulo es proponer nuevos métodos conductométricos para la determinación de los iones; Cu(II); Ni(II); Pb(II); Co(II) y UO₂(II) empleando como reactivo la sal disódica del ácido 3,5 xililamino NN diacético así como estudiar los errores de cada método y su reproducibilidad.

PARTE EXPERIMENTAL

Disoluciones empleadas.

Disoluciones de 3,5 xililamino NN diacetato disódico 0'02M.- Se preparó por pesada de 0'5625 g de la sal y posterior dilución con agua destilada hasta un volumen final de 100ml.

Disolución de (NO₃)₂Cu. 3H₂O 0'01M.- Se preparó por dilución de una disolución 0'1048M, contrastada por las técnicas habituales. (24).

Disolución de (NO₃)₂Ni. 6H₂O 0'01M.- Se preparó diluyendo una disolución 0'1026M contrastada complexométricamente. (25).

Disolución de (NO₃)₂Pb 0'01M.- Se preparó diluyendo una disolución 0'1022M de la mencionada sal, contrastada complexométricamente. (27).

Disolución de $(\text{NO}_3)_2\text{Co} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0'01M. - Se preparó por dilución de una disolución 0'1013M de la mencionada sal contrastada - complexométricamente empleando EDTA como agente valorante(28).

Disolución de $(\text{NO}_3)_2\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0'0191M. - Se preparó por pesada de la cantidad adecuada de la mencionada sal, obtenida por desecación a vacío sobre SO_4H_2 de la sal hexahidratada BDH y dilución con agua destilada a 250ml (29).

Cuando fué necesario, se prepararon disoluciones más diluidas de los iones anteriores.

Aparatos empleados.

Fueron los que se citaron en el capítulo de estudios conductométricos expuesto con anterioridad.

1.- DETERMINACION CONDUCTOMETRICA DE Cu(II) CON ACIDO 3,5 XILILAMINO NN DIACETICO (SAL DISODICA)

Método operatorio.

Para la determinación de las curvas de valoración conductométrica, se introducían en un vaso de valoración de 25cm³, las cantidades adecuadas de disolución 0'01M de Cu(II), diluyéndose con agua destilada hasta 20ml. Seguidamente, se valoraba (agitando) con disolución de 3,5 xililamino NN diacetato disódico 0'02M.

Resultados obtenidos.

Se representan en la gráfica nº 42.

Estudio del error.

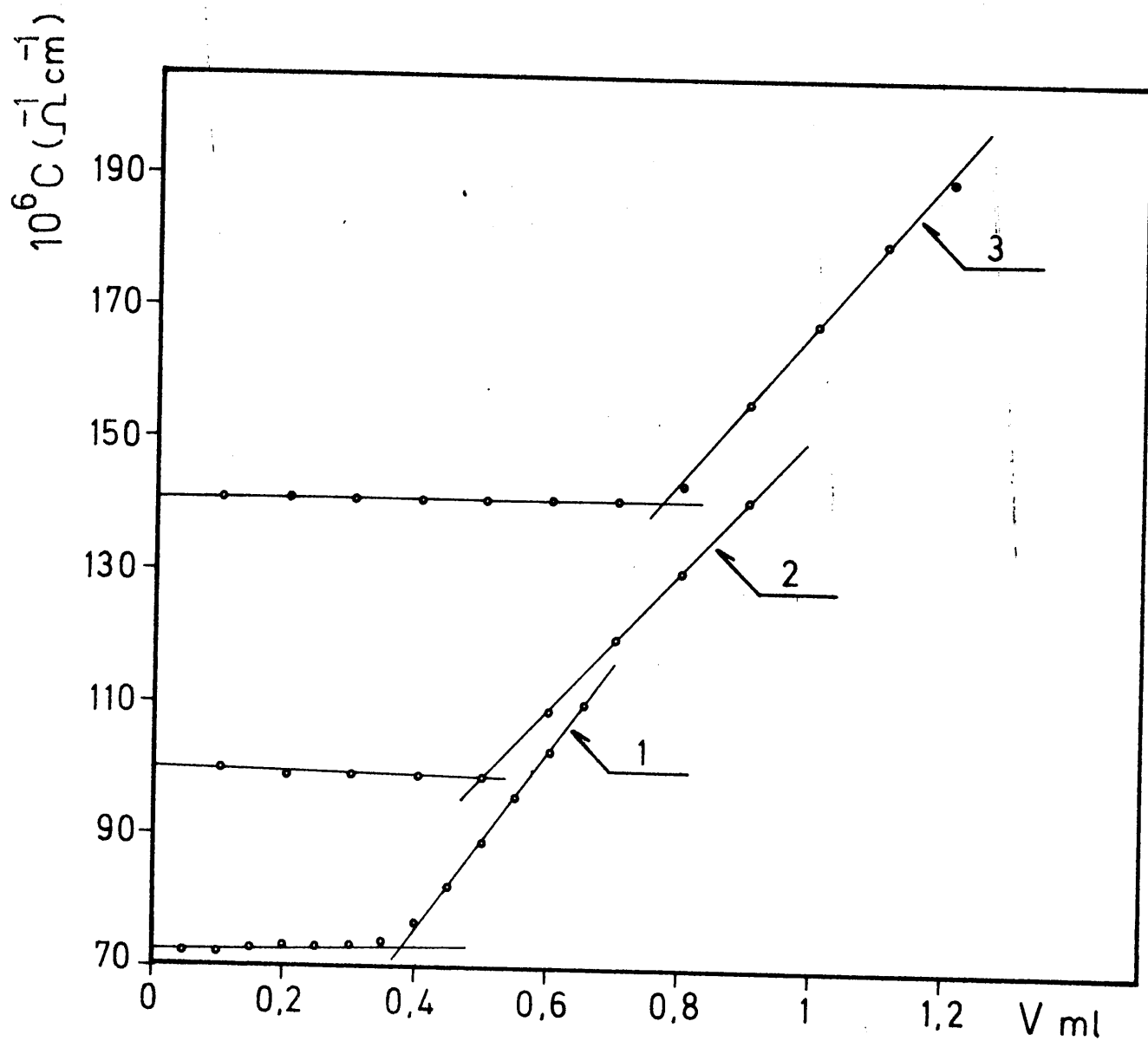
Para establecer el error del método de valoración conductométrico propuesto, se valoraron según la técnica descrita anteriormente, diferentes disoluciones de ión Cu(II) cuyas concentraciones se hallan en el intervalo de 8 a 80mg/l.

Los resultados obtenidos se han resumido junto a sus respectivos errores en la tabla nº 14. De estos resultados puede deducirse que es posible valorar conductométricamente, en las condiciones ensayadas, concentraciones de ión Cu(II) comprendidas entre 24 y 50mg/l con errores iguales ó inferiores al 0'6%.

Reproducibilidad de los resultados.

Al objeto de establecer la reproducibilidad del método, se operó en la forma anteriormente indicada sobre dos series de seis muestras cada una conteniendo 23'8 y 47'6 mg/l de Cu(II) respectivamente.

Las cantidades determinadas con las muestras contenían 23'8; 23'8; 24'1; 24'1; 24'1 y 24'1mg/l.



Gráfica nº 42. Determinación conductométrica de ión Cu(II) con sal disódica del ácido 3,5 xililamino NN diacético. (Tablas C-1, C-2 y C-3)
 (1.- 23'8mgCu(II)/l; 2.- 31'77mgCu(II)/l
 3.- 47'66mgCu(II)/l)

De estos datos, mediante en el cálculo estadístico adecuado (32), se dedujo para el 95% de probabilidades, un error relativo sobre el valor medio del 0'7%, no existiendo ningún resultado rechazable.

Con las muestras que contenían 47'6 mg/l se obtuvieron los siguientes resultados; 47'6; 47'0; 47'6; 48'3; 48'3 y 47'6 mg/l. Apartir de los cuales, se obtuvo un error relativo sobre el valor medio del .1'1% no existiendo ningún resultado rechazable.

Tabla nº14

Determinación conductométrica de Cu(II) con 3,5 xililamino NN diacetato disódico

<u>Puestos</u>	<u>Cu(mg/l)</u> <u>Encontrados</u>	<u>Error(%)</u>	<u>Error medio (%)</u>
7'9	8'39	5'6	6'6
	8'39	5'6	
	8'60	8'8	
23'8	23'8	0	0'4
	23'8	0	
	24'1	1'2	
31'8	31'8	0	0'6
	32'4	2	
	31'8	0	
47'6	47'6	0	-0'4
	47'6	0	
	47'0	-1'3	
63'5	66'0	3	3'6
	66'1	4	
	66'1	4	
79'4	83'9	5'6	5'6
	83'9	5'6	
	83'9	5'6	

2.- DETERMINACION CONDUCTOMETRICA DE Ni(II) CON ACIDO 3,5 XILILAMINO NN DIACETICO (SAL DISODICA)

Para determinar las curvas de valoración conductométrica, se pipetearon las cantidades adecuadas de disolución 0'01M de Ni(II) en el interior del vaso de valoración (de 25cm³) y se diluyeron a 20ml con agua destilada. Se procedió a valorar seguidamente con disolución de 3,5 xililamino NN diacético 0,020M, adicionada desde una microbureta.

Resultados obtenidos.

Los resultados de las diferentes valoraciones conductométricas de ión Ni(II), se han recogido en la gráfica nº 43.

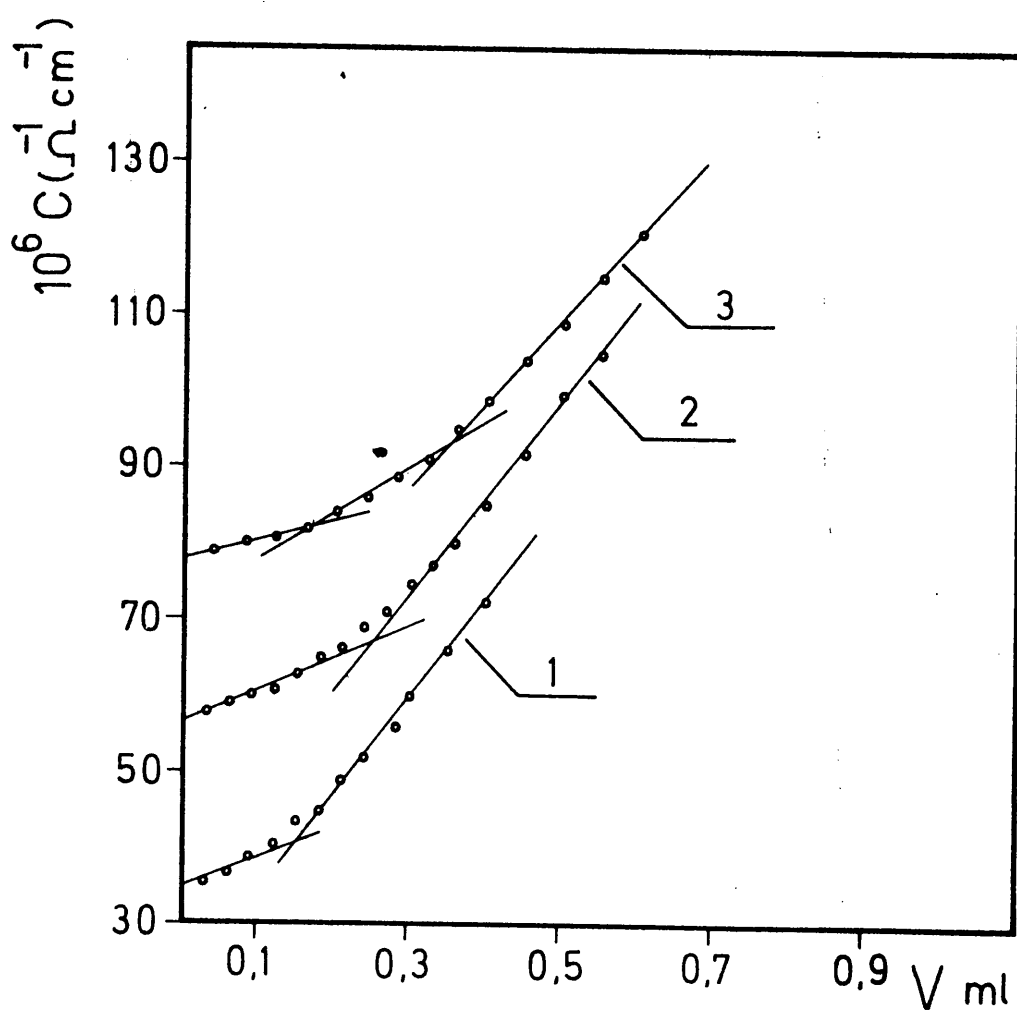
Estudio del error.

Para establecer el error del método de valoración conductométrica propuesto, se valoraron, según la técnica descrita anteriormente, diferentes disoluciones de ión Ni(II) con un contenido de catión comprendido en el intervalo de 10 a 40mg/l.

Los resultados obtenidos se han resumido junto a sus respectivos errores en la tabla nº 15. De tales resultados, puede deducirse que es posible valorar conductométricamente, en las condiciones mencionadas, cantidades de ión Ni(II) comprendidas entre 10 y 27 mg/l con errores iguales al 0'7%.

Reproducibilidad de los resultados.

Al objeto de establecer la reproducibilidad del método, se operó en la forma anteriormente indicada sobre dos series de 6 muestras cada una conteniendo 8'8 y 20'6mg/l de Ni(II) respectivamente.



Gráfica nº 43. Determinación conductométrica de ión Ni(II) con sal disódica del ácido 3,5 xililamino NN diacético. (Tablas C-4, C-5 y C-6)
 (1.-8'8mgNi(II)/l ; 2.-14'7mgNi(II)/l ; 3,-20'6 mgNi(II)/l)

Las cantidades determinadas con las muestras conteniendo 8'8 mg/l de Ni(II) son; 8'8; 8'8; 8'8; 8'8; 9'1 y 9'1 mg/l.

De estos datos, mediante el cálculo estadístico adecuado, (32) se dedujo, para el 95% de probabilidades un error relativo del 1'8%, no existiendo ningún resultado rechazable.

Con las muestras que contenían 20'6 mg/l de Ni(II), se obtuvieron los resultados siguientes; 20'6; 20'8; 20'8; 20'8; 20'6 y 20'8 mg/l, a partir de los cuales se obtuvo un valor relativo sobre el valor medio del 0'5% no existiendo ningún resultado rechazable.

Tabla nº 15

Deteminación conductométrica de Ni(II) con 3,5 xililamino NN diacetato disódico

<u>Puestos</u>	<u>Ni(II) (mg/l)</u> <u>Encontrados</u>	<u>Error(%)</u>	<u>Error medio (%)</u>
8'8	8'8	0	0'7
	8'8	0	
	9'0	2	
14'7	14'7	0	-0'7
	14'3	-2'7	
	14'8	0'7	
20'6	20'6	0	0'6
	20'8	0'9	
	20'8	0'9	
26'4	25'8	-2'1	-0'7
	25'8	-2'1	
	27'0	2'2	
38'2	37'9	-0'8	-1'3
	37'6	-1'6	
	37'6	-1'6	

3.- DETERMINACION CONDUCTOMETRICA DE Pb(II) CON ACIDO 3,5 XILILAMINO NN DIACETICO (SAL DISODICA)

Método operatorio.

Para la determinación de las gráficas de valoración conductométrica, se introducían en la cubeta de valoración las cantidades de ión Pb(II) 0'01M adecuadas y se diluían con agua destilada a 20ml, valorando a continuación con disolución de 3,5 xililamino NN diacetato disódico 0'02M.

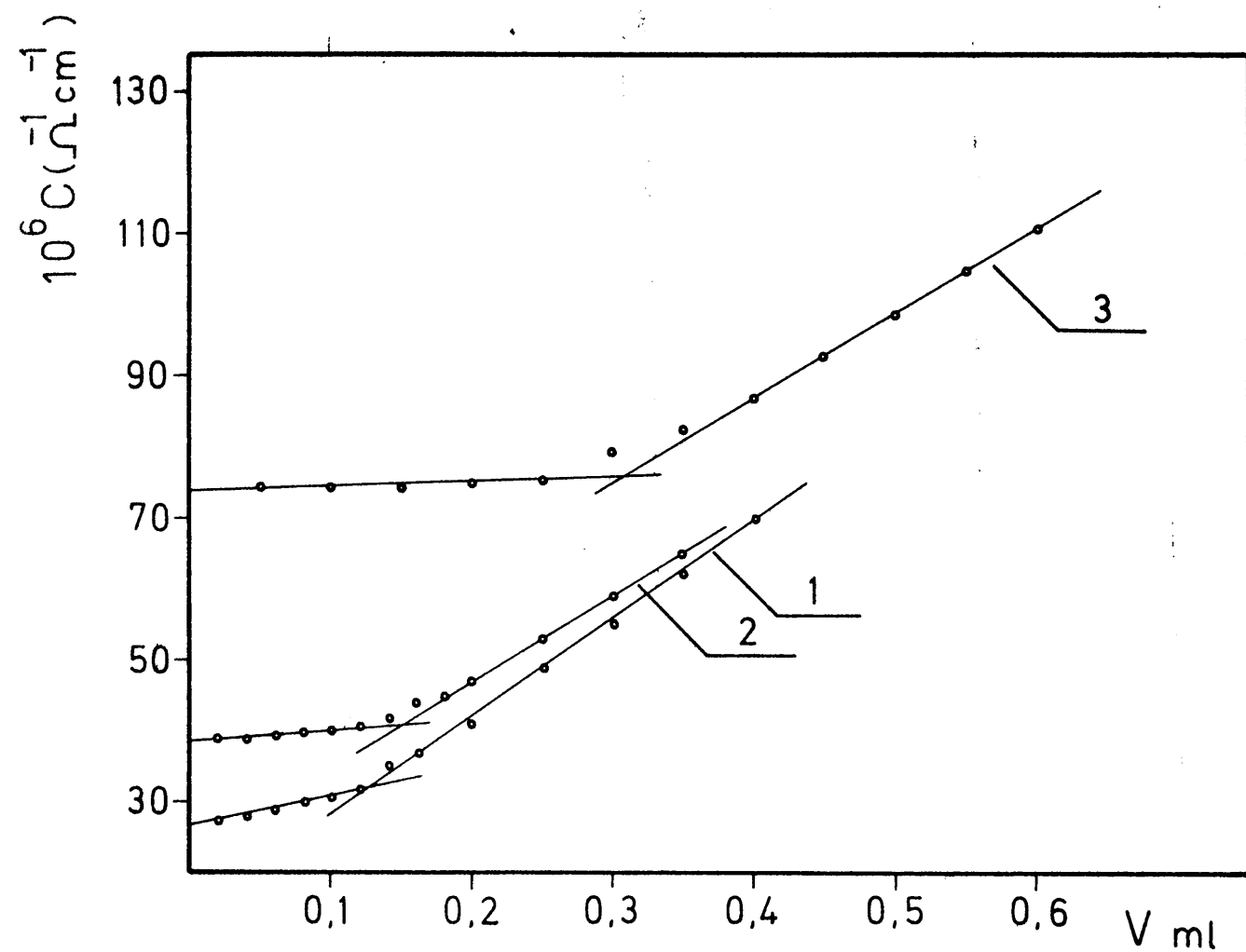
Resultados obtenidos.

Los resultados de varias de las valoraciones conductométricas realizadas para la determinación de ión Pb(II), se hallan recogidos en la gráfica nº44 .

Estudio del error.

Para establecer el error del método de valoración conductométrica propuesto, se valoraron, según la técnica descrita anteriormente, diferentes disoluciones de ión Pb(II) con un contenido en dicho ión comprendido entre 21 y 83 mg/l.

Los resultados obtenidos se han resumido en la tabla nº16 junto con sus respectivos errores. De estos resultados, podemos deducir que es posible valorar conductométricamente, en las condiciones ensayadas, cantidades de ión Pb(II) comprendidas entre 31 y 62mg/l con errores iguales ó inferiores al 0'6%.



Gráfica nº 44. Determinación conductométrica de Pb(II) con sal disódica del ácido 3,5 xililamino NN diacético. (Tablas C-7, C-8 y C-9)
 (1.-20'7mgPb(II)/l ; 2,-31'1mgPb(II)/l; 3,-62'1 mgPb(II)/l)

Tabla nº16

Determinación conductométrica de Pb(II) con 3,5 xililamino NN diacetato disódico

Pb(II) (mg/l)

<u>Puestos</u>	<u>Encontrados</u>	<u>Error(%)</u>	<u>Error medio (%)</u>
20'7	21'7	4'8	3'2
	21'7	4'8	
	20'7	0	
31'1	31'1	0	0'6
	31'1	0	
	31'7	1'9	
51'8	51'8	0	-0'6
	50'8	-1'9	
	51'8	0	
62'2	62'2	0	-0'5
	62'2	0	
	61'1	-1'7	
82'9	86'2	4'0	4'4
	87'0	4'9	
	86'4	4'2	

Reproducibilidad de los resultados.

Al objeto de establecer la reproducibilidad del método, se operó en la forma anteriormente indicada sobre dos series de seis muestras cada una conteniendo 31'1 y 62'2mg/l de ión Pb(II) respectivamente.

Las cantidades determinadas con las muestras conteniendo 31'1mg/l fueron; 31'1; 31'1; 31'7; 31'1; 32'1 y 31'1 mg/l.

De estos resultados, mediante el cálculo estadístico adecuado (32), se dedujo, para un 95% de probabilidades, un error_

relativo sobre el valor medio del 1'4% no existiendo ningún resultado rechazable.

Con las muestras que contenían 62'2 mg/l se obtuvieron los resultados siguientes; 62'2; 62'2; 61'1; 63'2; 63'2 y 63'2 mg/l. El error relativo fué 1'4% , sin que existan resultados_ rechazables.

4.- DETERMINACION CONDUCTOMETRICA DE Co(II) CON ACIDO 3,5 XILILAMINO NN DIACETICO (SAL DISODICA)

Método operatorio.

Para determinar las gráficas de valoración conductométrica de Co(II) con la sal disódica del ácido 3,5 xililamino NN diacético, se procedió a pipetear los volúmenes adecuados de disolución 0'01M de ión Co(II) en el interior del vaso de valoración, se envasó a 20ml y se procedió a valorar con disolución 0'02M de reactivo.

Resultados obtenidos.

Se hallan representados en la gráfica nº 45.

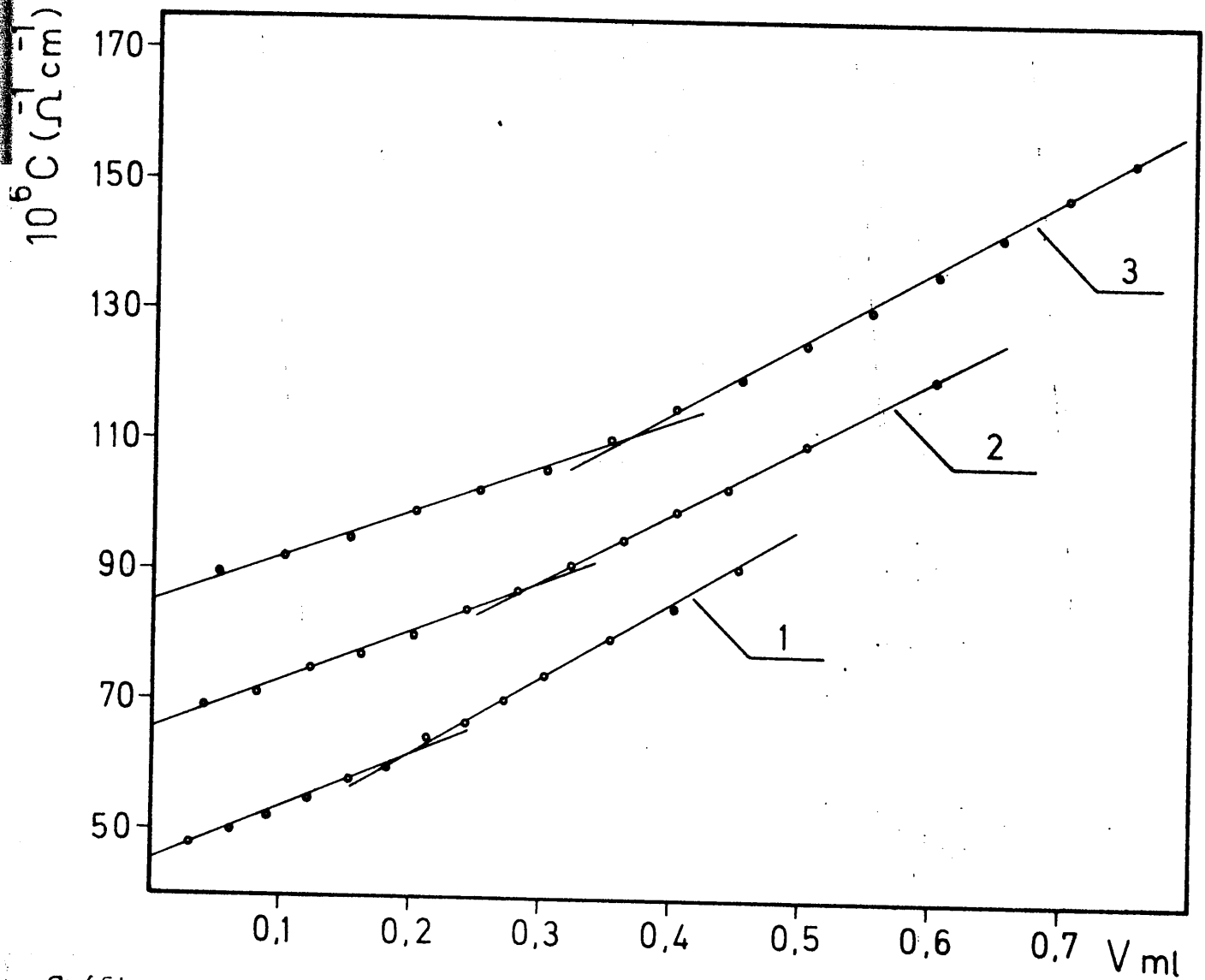
Estudio del error.

Para establecer el error del método de valoración conductométrica propuesto, se valoraron según la técnica descrita anteriormente, diferentes disoluciones de ión Co(II) de contenido en dicho ión comprendido entre 12 y 35 mg/l.

Los resultados obtenidos se han resumido junto a sus respectivos errores en la tabla nº17. De estos resultados, puede deducirse que se puede valorar conductométricamente, en las condiciones ensayadas, cantidades de ión Co(II) comprendidas entre 15, y 18 mg/l con errores inferiores ó iguales al 1%.

Reproducibilidad de los resultados.

Al objeto de establecer la reproducibilidad del método, se operó en la forma anteriormente indicada sobre dos series de sus muestras cada una conteniendo 14'7 y 17'7 mg/l respectivamente.



Gráfica nº 45. Determinación conductométrica de ión Co(II) con sal disódica del ácido 3,5 xililamino NN diacético. (Tablas C-10 , C-11 y C-12)
 (1.-11'8mgCo(II)/l ; 2,-17'7mgCo(II)/l; 3,-23'6 mgCo(II)/l)

Tabla nº 17

Determinación conductométrica de Co(II) con 3,5 xililamino NN diacetato disódico

Co(II) (mg/l)

<u>Puestos</u>	<u>Encontrados</u>	<u>Error(%)</u>	<u>Error medio(%)</u>
11'8	11'5	-2'5	2'1
	11'8	0	
	12'9	9	
14'7	14'7	0	0
	14'4	- 2	
	15'0	2	
17'7	17'7	0	-0'2
	17'9	1'1	
	17'4	-1'6	
29'5	29'2	- 1	- 1
	29'5	0	
	28'9	- 2	
35'4	36'5	3	4'2
	37'7	6'6	
	36'5	3	

Las cantidades determinadas con las muestras conteniendo 14'7 mg/l de Co(II) fueron; 14'7; 14'7; 15'0; 14'7; 14'4 y 15'0 . De estos resultados mediante el cálculo estadístico adecuado, se dedujo , para el 95% de probabilidades, un error relativo sobre el valor medio del 1'6%, no existiendo ningún resultado rechazable.

Con las muestras que contenían 17'7 mg/l, se obtuvieron los siguientes resultados; 17'7; 17'9; 17'4; 17'7; 17'7 y 17'7 mg/l . El error relativo sobre el valor medio obtenido fué del 0'95%, no existiendo ningún resultado rechazable.

5.- DETERMINACION CONDUCTIMETRICA DE UO_2 (II) CON ACIDO 3,5 XILILAMINO NN DIACETICO (SAL DISODICA)

Método operatorio

Para valorar conductométricamente el ión UO_2 (II), se pipeteaba en el interior del vaso de valoración, la cantidad adecuada de disolución 0'0191M de ión UO_2 (II). Se diluía con agua destilada a 20ml y se valoraba con disolución 0'020M - del reactivo.

Resultados obtenidos.

Se han representado en la gráfica nº46.

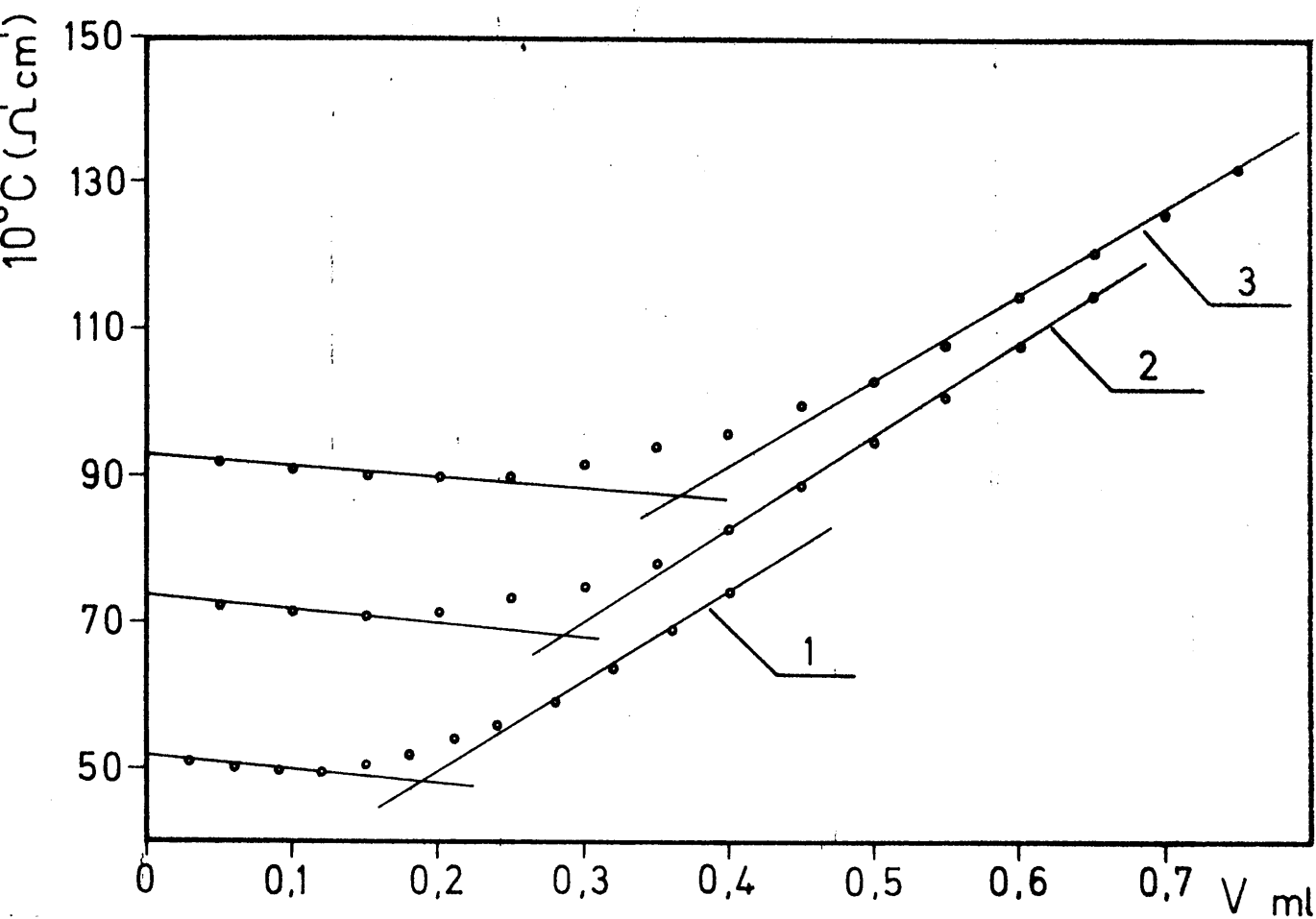
Estudio del error.

Para establecer el error del método propuesto, se valoraron según la técnica descrita anteriormente, diferentes disoluciones de ión UO_2 (II) con un contenido comprendido entre 23 y 103 mg/l.

Los resultados obtenidos, se han resumido junto a sus respectivos errores en la tabla nº18. De ellos puede deducirse que se puede valorar conductométricamente, en las condiciones ensayadas, cantidades de ión UO_2 (II) comprendidas entre 23 y 77 mg/l con errores inferiores ó iguales al 0'8% .

Reproducibilidad de los resultados.

Con el objeto de estudiar la reproducibilidad del método, se operó en la forma anteriormente indicada sobre dos series de seis muestras cada una conteniendo 64'5 y 77'4 mg/l de UO_2 (II) respectivamente.



Gráfica nº 46. Determinación conductométrica de ión $\text{UO}_2(\text{II})$ con sal disódica del ácido 3,5 xililamino NN diacético. (Tablas C-13 , C-14 y C-15)
 (1.-51'6mg $\text{UO}_2(\text{II})/1$; 2.-77'4mg $\text{UO}_2(\text{II})/1$; 3.-103'2mg $\text{UO}_2(\text{II})/1$)

Tabla nº18

Determinación conductométrica de $UO_2(II)$ con 3,5 xililamino NN diacetato disódico

$UO_2(II)$

<u>Puesto</u>	<u>Hallados</u>	<u>Error(%)</u>	<u>Error medio(%)</u>
23'2	24'3	4'7	0'8
	21'6	-6'9	
	24'3	4'7	
51'6	50'0	- 3	-0'3
	51'6	0	
	52'6	1'9	
64'5	64'5	0	0'8
	64'5	0	
	66'1	2'4	
77'4	77'4	0	0'2
	75'6	-2'3	
	79'6	2'8	
103'2	102'6	-0'6	1'6
	102'6	-0'6	
	109'4	6	

Las cantidades determinadas con las muestras conteniendo 64'5 mg/l de UO_2 (II) fueron; 64'5; 64'5; 66'1; 64'5 y 64'5 mg/l.

De estos datos, mediante el tratamiento estadístico adecuado, (32) se dedujo para el 95% de probabilidades, un error relativo sobre el valor medio del 1'3%, no existiendo resultados rechazables.

Con las muestras que contenían 77'4 mg/l, se obtuvieron los resultados siguientes; 77'4; 75'6; 79'6; 77'4; 77'4 y 77'4mg/l, a partir de los cuales, se obtiene un valor relativo sobre el valor medio del 1'7%, no existiendo ningún resultado rechazable.

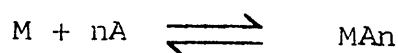
DETERMINACION POTENCIOMETRICA DE LAS CONSTANTES DE ESTABILIDAD
DE LOS COMPLEJOS QUE FORMA EL ACIDO 3,5 XILILAMINO NN DIACE-
TICO CON LOS IONES; Cu(II); Ni(II); Zn(II); Pb(II); Co(II) Y UO₂(II)

DETERMINACION POTENCIOMETRICA DE LAS CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LOS COMPLEJOS QUE FORMA EL ACIDO 3,5 XILILAMINO NN DIACETICO CON LOS IONES; Cu(II); Ni(II); Zn(II), Pb(II), Co(II) y UO_2 (II)

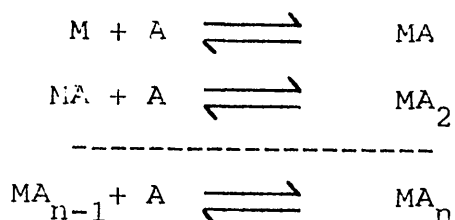
La determinación de dichas constantes se realizó a partir de los datos obtenidos de las curvas de valoración potenciométrica de reactivo en presencia de cada uno de los cationes citados; en proporción 1:1 para la determinación de la constante de estabilidad K_1 , por aplicación del método modificado de Bjerrum (33) y en proporción 1:2 (catión:reactivo) para determinar K_1 y K_2 por el mismo método, para aquellos cationes que forman complejos 1:2 (catión:reactivo).

Método de Bjerrum.

El estudio de los complejos formados entre cationes metálicos y el amoníaco ó aminas, responde a la reacción;



Bjerrum (34), puso de manifiesto la importancia de las reacciones sucesivas;



en las que M representa el ión central y A el ligando.

La constante de equilibrio que Bjerrum llama constante de complejación, es;

$$\beta_n = \frac{[MA_n]}{[M][A]^n}$$

mientras que la constante de formación es;

$$K_n = \frac{[MA_n]}{[MA_{n-1}][A]}$$

Bjerrum demostró que midiendo la concentración de iones hidrógeno en disoluciones conteniendo aminas y sales metálicas, pueden calcularse las constantes de formación sucesivas.

Debido a que el ácido 3,5 xililamino NN diacético solo forma complejos 1:1 y 1:2 con los cationes en estudio y por tanto $n=2$, vamos a desarrollar solo las ecuaciones necesarias para estos sistemas.

Si se define " \bar{n} " como el número de moles de ligando complejados por mol de ión central, éste, vendrá dado por la expresión;

$$\bar{n} = \frac{C_a - [A]}{C_m} = \frac{[MA] + 2[MA_2]}{[M] + [MA] + [MA_2]} \quad (1)$$

donde C_a y C_m son respectivamente las concentraciones totales de ligando y de ión metálico y $[A]$, la concentración de ligando libre.

Si se aplican las ecuaciones de las constantes de estabilidad sucesivas y operamos en (1), obtenemos;

$$\bar{n} = \frac{K_1 [A] + 2K_1 K_2 [A]^2}{1 + K_1 [A] + K_1 K_2 [A]^2} \quad (2)$$

Para resolver la ecuación (2), ha de tenerse en cuenta que cada serie de valores experimentales de \bar{n} y de $[A]$, daría una ecuación del mismo tipo, con las constantes como incógnitas.

Resolviendo la ecuación (2) para las constantes individuales, obtenemos;

$$\bar{n} + K_1 \bar{n} [A] + K_1 K_2 \bar{n} [A]^2 = K_1 [A] + 2K_1 K_2 [A]^2$$

de donde;

$$\bar{n} = K_1 \left(-[A] \bar{n} - K_2 \bar{n} [A]^2 + [A] + 2K_2 [A]^2 \right)$$

y despejamos K_1 ;

$$K_1 = \frac{\bar{n}}{[A] \left[(1-\bar{n}) + (2-\bar{n})K_2[A] \right]}$$

de igual forma;

$$K_2 = \frac{(\bar{n}-1) + \frac{\bar{n}}{K_1[A]}}{(2-\bar{n}) [A]}$$

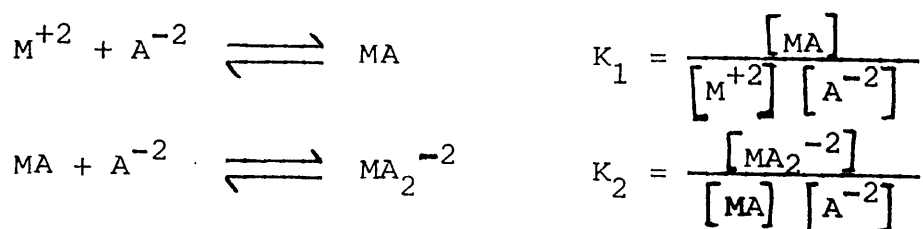
Estas dos ecuaciones se pueden transformar en fórmulas aproximadas si se tiene en cuenta que cuando la $[A]$ tiene un valor total que $\bar{n} = n - \frac{1}{2}$, habrá aproximadamente la misma cantidad de MA_{n-1} y de MA_n presente, así que en primera aproximación;

$$K_n = \left(\frac{1}{[A]} \right) \bar{n} = n - \frac{1}{2}$$

de esta forma, K_1 y K_2 se determinarían para $\bar{n} = 0.5$ y $\bar{n} = 1.5$ respectivamente.

Si el ligando es de la forma AH_2 , como en nuestro caso, para el cálculo de \bar{n} , es preciso conocer las constantes de disociación K_1 y K_2 y tener en cuenta que el máximo valor de n es 2. (33).

Los equilibrios implicados en la formación de los quelatos serán de la forma;



Los valores de C_a y C_m vendrán dados por las siguientes expresiones;

$$C_a = [AH_2] + [AH^-] + [A^{-2}] + [MA] + 2[MA_2^{-2}] \quad (3)$$

$$C_m = [M^{+2}] + [MA] + [MA_2^{-2}] \quad (4)$$

Por otra parte, la ecuación de la electroneutralidad;

$$aCa + [H^+] - [OH^-] = [AH^-] + 2[A^{-2}] + 2[MA] + 4[MA_2^{-2}]$$

Si la ecuación (3) se multiplica por 2 y se resta de la anterior, se obtiene;

$$Ca(2-a) - [H^+] + [OH^-] = 2[AH_2] + [AH^-] \quad (5)$$

y si tenemos en cuenta las expresiones de las constantes de disociación del ácido, la expresión (5) toma la forma;

$$Ca(2-a) - [H^+] + [OH^-] = 2 \frac{[H^+]}{K'} \cdot \frac{[A^{-2}][H^+]}{K''} + \frac{[A^{-2}][H^+]}{K''}$$

y despejando $[A^{-2}]$;

$$[A^{-2}] = \frac{(2-a) Ca - [H^+] + [OH^-]}{\frac{2[H^+]^2}{K' \cdot K''} + \frac{[H^+]}{K''}} \quad (6)$$

Por otra parte, el número de moles de ligando, A^{-2} , complejados por mol de ión metálico presente, será;

$$\bar{n} = \frac{[MA] + 2[MA_2^{-2}]}{C_m} \quad (7)$$

pero, por la ecuación (3) y teniendo en cuenta las constantes de disociación del ácido;

$$\begin{aligned} [MA] + 2[MA_2^{-2}] &= Ca - [AH_2] - [AH^-] - [A^{-2}] = \\ &= Ca - \frac{[H^+]}{K'} \cdot \frac{[H^+][A^{-2}]}{K''} - \frac{[H^+][A^{-2}]}{K''} - [A^{-2}] \end{aligned}$$

Por lo que sustituyendo en (7);

$$\bar{n} = \frac{1}{C_m} \left[Ca - \left(\frac{[H^+]^2}{K' K''} + \frac{[H^+]}{K''} + 1 \right) [A^{-2}] \right]$$

Los valores de \bar{n} deducidos de esta ecuación, se representan en función de los pA. El valor de pA para $\bar{n} = 0.5$ nos dará el valor de $\lg K_1$ y el valor de pA para $\bar{n} = 1.5$ será igual al $\lg K_2$.

DETERMINACION POTENCIOMETRICA DE LA CONSTANTE DE ESTABILIDAD DEL COMPLEJO QUE FORMA EL ACIDO 3,5 XILILAMINO NN. DIACETICO CON ION Cu(II)

PARTE EXPERIMENTAL

Disoluciones empleadas.

Disolución de ácido 3,5 xililamino NN diacético $5'13 \times 10^{-4}$ M..- Se preparó por pesada de 0'1217 g de ácido y posterior disolución y enrase con agua destilada a 1 litro. La disolución se contrastó potenciométricamente frente a NaOH resultando su concentración la arriba indicada.

Disolución de hidróxido sódico 0'0166 M..- Se preparó disolviendo 0'191 g de Na metálico en agua destilada exenta de carbonatos y enrasando a 500ml. La disolución se contrastó tres veces frente a ftalato ácido de potasio.

Disolución de $(NO_3)_2Cu \cdot 3H_2O$ $5'134 \times 10^{-3}$ M..- Se preparó diluyendo otra disolución más concentrada (0'1053M) que había sido contrastada complexométricamente.

Disoluciones tampón..- Para el contraste del pH-metro se usaron disoluciones tampón de pH 7'00 y 9'27 suministrados por la casa Beckman.

Disolución de NO_3K 0'21 M..- Se empleó para regular la fuerza iónica al valor 0'1.

Aparatos utilizados.

pH-metro Beckman modelo Research provisto de electrodo de vidrio y de calomelanos.

Termostato Colora.

Microbureta Protón, graduada en 0'01ml.

Vasija de valoración termostatable de 200cm³.

Agitador magnético.

Método operatorio.- Fué el descrito para la determinación de las constantes de disociación del ácido 2,6 xililamino NN diacético (pág. 28).

Curvas de valoración.

Para establecer las curvas de valoración potenciométrica del ácido 3,5 xililamino NN diacético en presencia de Cu(II), en proporciones 1:1 y 1:2 (catión:reactivo), se procedió como sigue;

Se introdujeron en la vasija de valoración 50ml de disolución $5'13 \times 10^{-4}$ M de ácido 3,5 xililamino NN diacético; 50ml de disolución 0'21M de NO_3K , para regular la fuerza iónica a 0'1 y 5ml de disolución de Cu(II) $5'13 \times 10^{-3}$ M. La proporción Cu(II) reactivo es 1:1.

Para conseguir una proporción Cu(II): reactivo 1:2, se pusieron solamente 2'5ml de disolución de Cu(II) $5'13 \times 10^{-3}$ M así como 2'5ml de H_2O destilada para totalizar 105ml. Seguidamente, se termostató a $20 \pm 0'1^\circ\text{C}$ y se procedió a valorar con disolución de NaOH 0'0166M.

Para el cálculo de la concentración de iones hidroxilo, se empleó el valor de la constante de autoprotólisis del agua $1'14 \times 10^{-14}$ (a 20°C y fuerza iónica 0'1) (35).

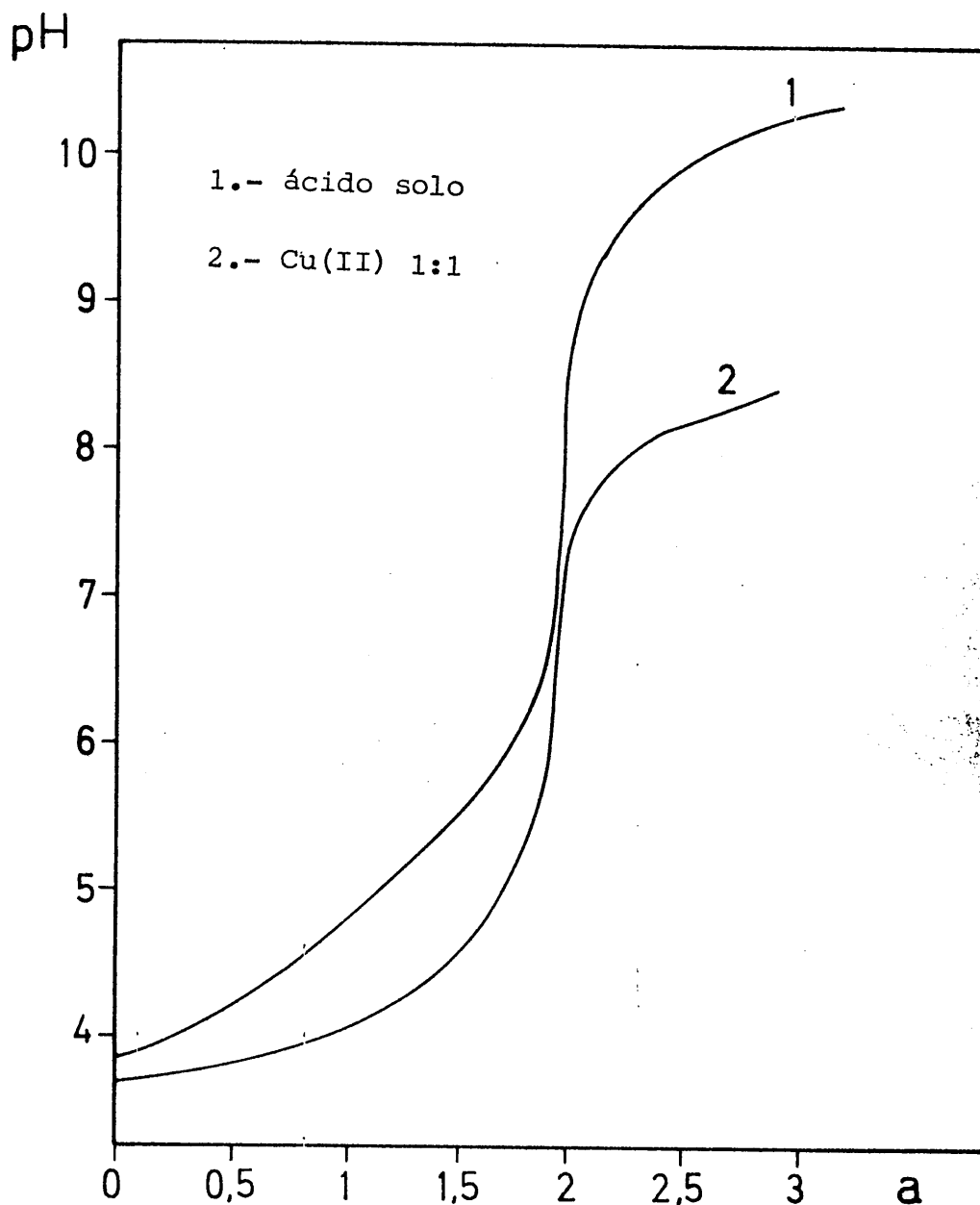
Resultados obtenidos.

Los resultados obtenidos se han representado en la gráfica nº47, en la que se recogen los pares de valores de pH - "a" (nº de moles de NaOH añadidos por mol de ácido pre-

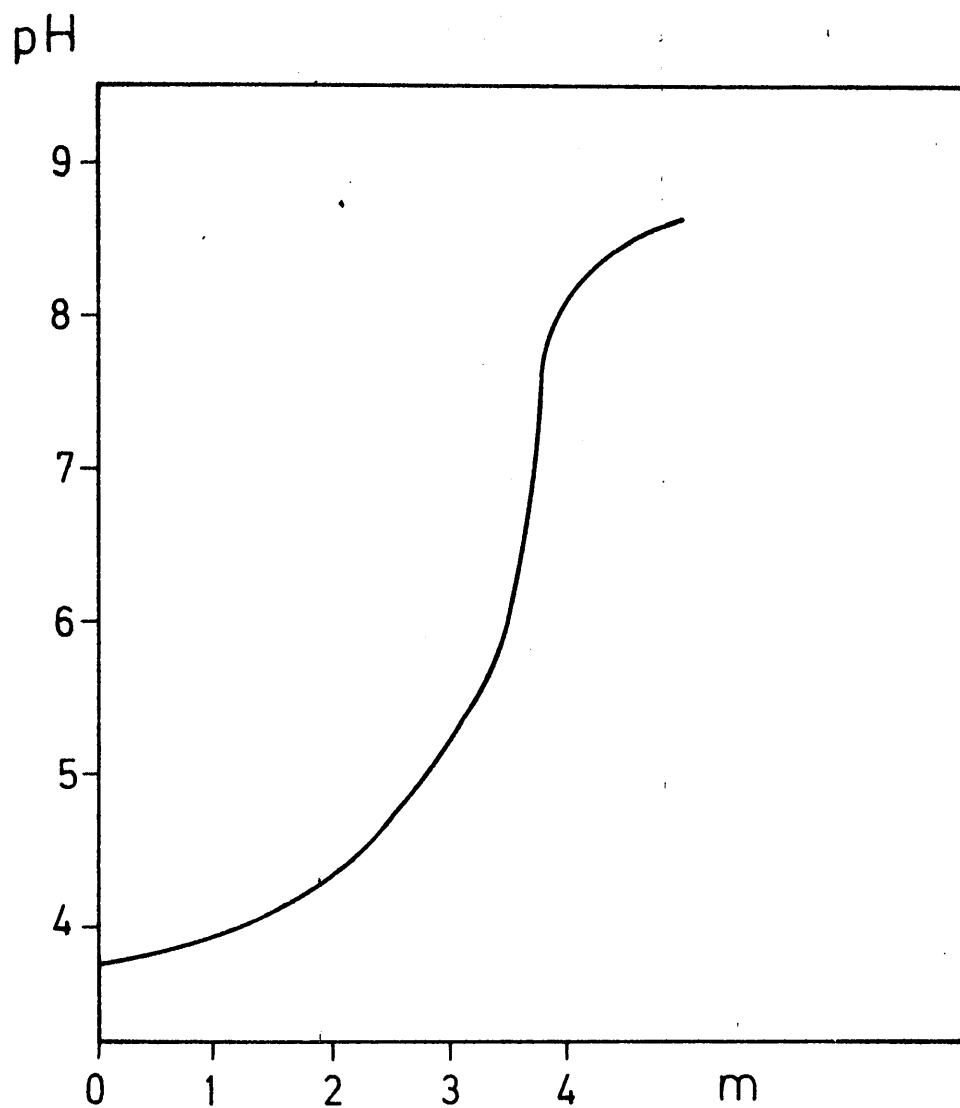
sente), para el ácido 3,5 xililamino NN diacético solo y para el mismo ácido en presencia de ión Cu(II) en proporción 1:1, en idénticas condiciones operatorias.

En la gráfica nº48, se representan los resultados de la valoración, potenciométrica del reactivo en presencia de Cu(II) en proporción 2:1.

En esta gráfica, se han representado los valores de pH frente a los de "m" (nº de moles de base adicionados por mol de Cu(II) presente).

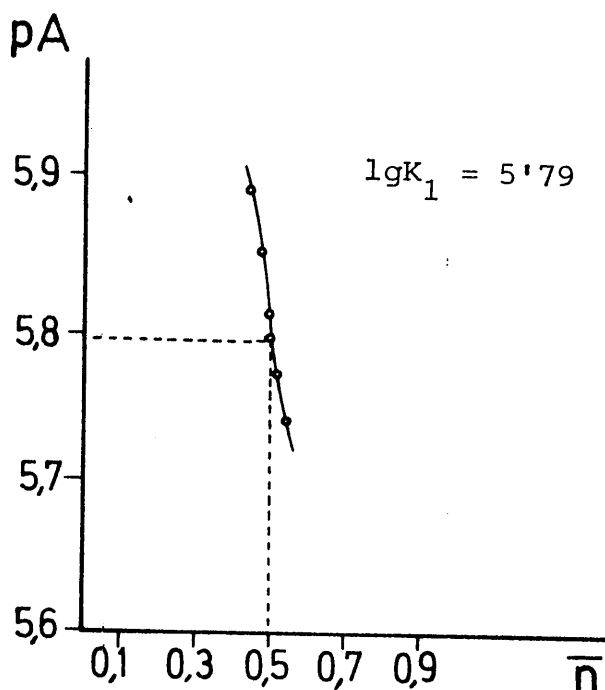


Gráfica nº 47. Valoración potenciométrica del ácido 3,5 xililamino NN diacético en presencia de Cu(II) en proporción 1:1 (Tabla D-1)



Gráfica nº 48. Valoración potenciométrica del ácido 3,5 xililamino NN diacético en presencia de ión Cu(II) en proporción 1:2 - (cation:reactivo). (Tabla D-2)

Por aplicación del método de Bjerrum a los valores experimentales $\text{pH} - V_{\text{NaOH}}$ añadido, se deduce el valor de la constante de estabilidad del complejo de estequiometría 1:1 formado (gráfica nº 49), no observándose la formación del complejo 1:2 (catión:reactivo).



Gráfica nº 49. Aplicación del método de Bjerrum a la determinación de la constante de estabilidad del complejo Cu(II) -ácido 3,5 xililamino NN - diacético. (Tabla D-3)

Los valores obtenidos para $\lg K_1$ del complejo en estudio por aplicación del método de Bjerrum a los resultados experimentales de las distintas valoraciones potenciométricas, se recogen en la tabla nº 19;

Tabla nº 19

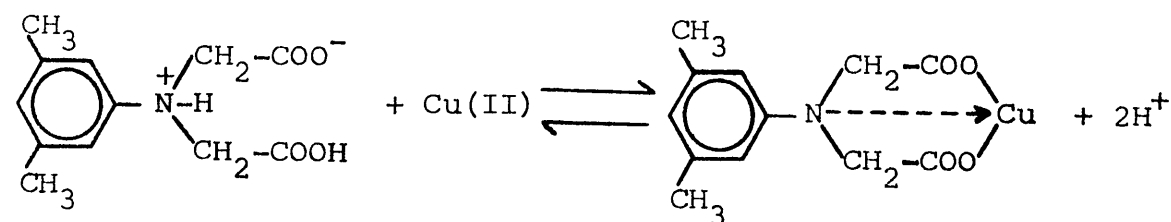
nº	$\lg K_1$
1	5'86
2	5'79
3	5'78

El valor medio de $\lg K_1$ resulta ser 5'81, de donde se deduce un valor para K_1 de $6'45 \times 10^5$.

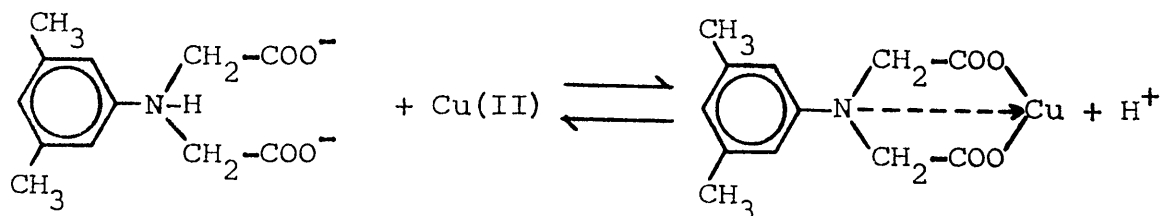
De una simple observación de la gráfica nº47 podemos deducir que el complejo de Cu(II), se forma ya a valores muy bajos de pH pero que la complejación es mayor aún cuando se supera el valor $a=1$, ya que es en este momento cuando más se acusa la acidez de la disolución de reactivo : Cu(II) (1:1) frente a la disolución de reactivo solo, debido a los hidrogenoiones liberados en la reacción de complejación.

Las reacciones implicadas son;

a) Antes de $a=1$;



b) Después de $a=1$;



La inflexión más acusada de la curva de valoración -potenciométrica del ácido 3,5 xililamino NN diacético en presencia de Cu(II) (1:1) aparece a un valor de $a=2$, lo cual indica claramente la formación del complejo 1:1.

La gráfica nº48 muestra asimismo una inflexión para un valor de $m=2$ (m : nº de moles de NaOH adicionados por mol de Cu(II) presente), lo cual indica la formación del complejo 1:1, no obstante, la inflexión mayor, se observa a partir de $m=3$. Esto indica la liberación de 3 moles de H^+ por mol -

de ión metálico, lo cual hace pensar que dos de los hidrogeno-iones proceden de la formación de un complejo 1:1, (reacción a) mientras que los demás protones proceden de la ionización de - otras moléculas de reactivo.

DETERMINACION POTENCIOMETRICA DE LA CONSTANTE DE ESTABILIDAD -
DEL COMPLEJO QUE FORMA EL ACIDO 3,5 XILILAMINO NN DIACETICO -
CON ION Ni(II)

PARTE EXPERIMENTAL

Disoluciones empleadas.

Disolución de ácido 3,5 xililamino NN diacético $5'4 \times 10^{-4}$ M.-
Se preparó disolviendo 0'129 g de producto en agua destilada y
enrasando a 1l.

Se contrastó varias veces con NaOH resultando su concentración
la anteriormente indicada.

Disolución de NaOH 0'0155 M.- Se preparó disolviendo 0'18 g de
Na metálico en agua destilada exenta de CO₂ y enrasando a 500ml.

La disolución se contrastó frente a ftalato ácido de potasio.

Disolución de $(NO_3)_2Ni \cdot 6H_2O$ $5'44 \times 10^{-3}$ M.- Se preparó dilu-
yendo otra disolución más concentrada (0'10267M) contrastada -
complexométricamente.

Otras disoluciones.

Disoluciones tampón de pH 7'00 y 9'27.

Disolución de NO₃K 0'21M.

Aparatos utilizados.- Fueron los mismos del apartado anterior.

Método operatorio.- Fué idéntico al descrito en la página 28 de la presente memoria.

Curvas de valoración.

Se realizó la determinación de la curva de valoración potenciométrica de ácido 3,5 xililamino en presencia de Ni(II) en proporciones 1:1 y 1:2 (catión:reactivo) procediendo de la forma siguiente;

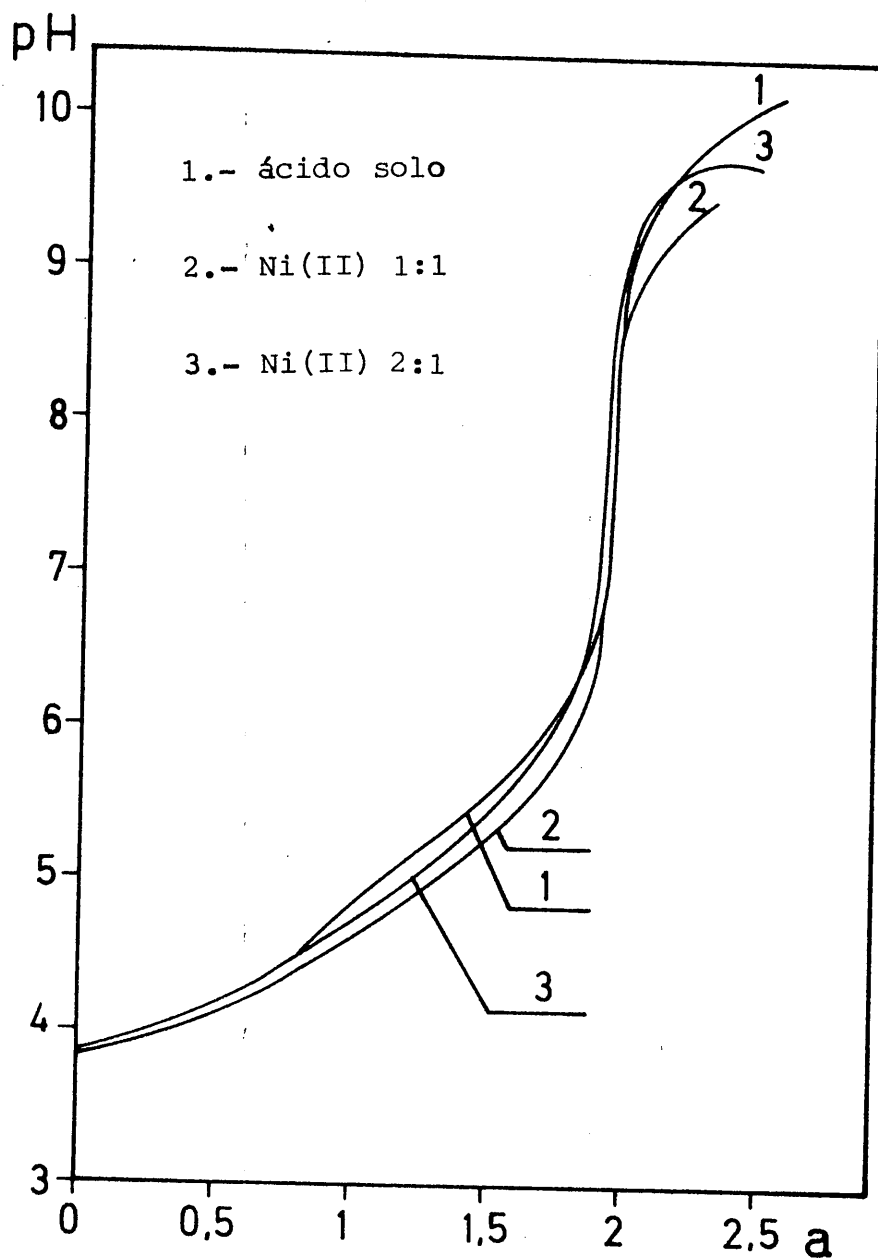
Se introdujeron en la vasija de valoración 50ml de disolución de ácido 3,5 xililamino NN diacético de concentración $5'44 \times 10^{-4}$ M; 50ml de disolución 0'21M de NO_3K , con el fin de regular la fuerza iónica al valor de 0'1 y 5 ml de disolución $5'44 \times 10^{-3}$ M de Ni(II).

Cuando se operaba en proporción catión:reactivo 1:2, se procedió de forma análoga a la anterior, tan solo variando el número de ml de disolución de Ni(II) $5'44 \times 10^{-3}$ M (2'5 en lugar de 5 ml) y adicionando además 2'5 ml de agua destilada para que el volumen final de disolución fuese de 105 ml.

Las disoluciones así preparadas, se termostataron a $20 \pm 0'1^\circ\text{C}$ y se procedió a su valoración con disolución de NaOH 0'0155 M, haciendo pasar por la disolución una corriente de nitrógeno, con el fin de evitar una posible carbonatación de la sosa empleada como reactivo.

Resultados obtenidos.

Los resultados obtenidos se han representado en la gráfica nº50, en la que se recogen los valores de pH frente al grado de neutralización "a" para el ácido 3,5 xililamino NN diacético solo y para el ácido en presencia de Ni(II) en proporciones 1:1 y 1:2 respectivamente.



Gráfica nº 50. Valoración potenciométrica de 3,5 xililamino NN diacético en presencia de Ni(II) en proporción 1:1 y 2:1. (Tablas D-4 y D-5)

Del examen de esta gráfica puede deducirse que el complejo formado no es muy estable dadas las pocas diferencias existentes entre las diferentes curvas de valoración potenciométrica.

La constante de estabilidad del complejo formado, se calculó por aplicación del método de Bjerrum a los resultados experimentales, $\text{pH-V}_{\text{NaOH}}$ adicionado. (gráfica nº51).

Contrariamente a lo observado en la valoración conductométrica de disolución de 3,5 xililamino NN diacetato disódico con disolución de Ni(II), no se detecta potenciométricamente la formación del complejo 1:2 (catión:reactivo) puesto que al aplicar el método de Bjerrum a los resultados de la valoración potenciométrica, no se alcanza un valor para \bar{n} de 1'5, pudiendo calcularse solamente $\log K_1$ ($\bar{n} = 0'5$).

En la tabla nº20, se recogen los resultados obtenidos para $\lg K_1$ en las distintas experiencias realizadas;

Tabla nº 20

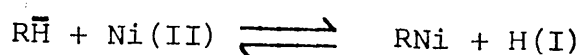
nº	$\lg K_1$
1	4'27
2	4'24
3	4'25
4	4'25

El valor medio de $\lg K_1$, resulta ser 4'25; A este valor corresponde un valor de K_1 de $1'79 \times 10^4$.

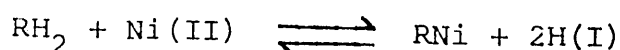
De la gráfica nº50, se deduce que no se aprecia complejación, a valores bajos de pH, cuando el reactivo se halla en presencia de Ni(II) en proporción 2:1. No obstante, la comple-

jación se aprecia para una proporción 1:1, como lo demuestra el hecho de que la acidez de la disolución que contiene reactivo y Ni(II) en la proporción anterior, se exalta incluso a valores muy bajos del pH.

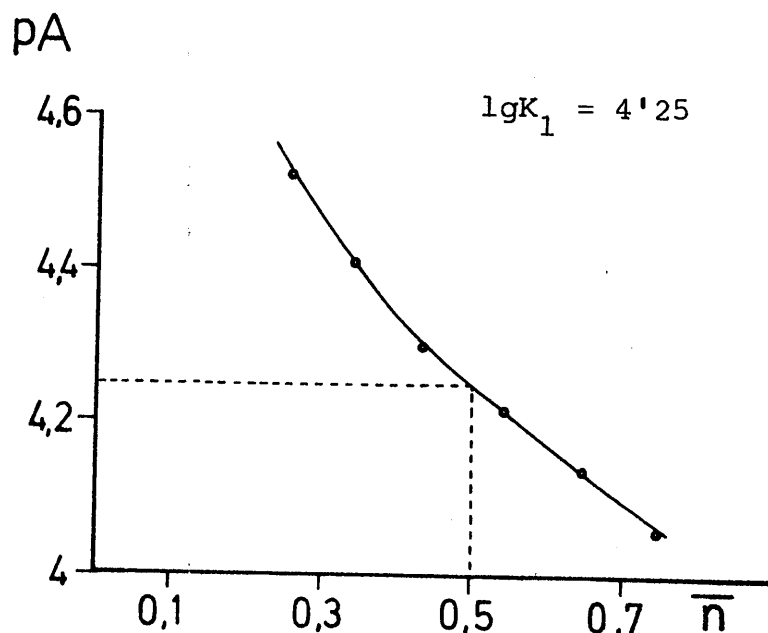
La complejación es mayor una vez sobrepasado el valor $\bar{n}=1$ lo cual indica que la reacción;



se dá en una mayor extensión que la reacción;



Tanto para la proporción 1:1 como para la 1:2 (catión: reactivo) solamente se observa la formación del complejo 1:1, como lo demuestra el hecho de que la mayor inflexión en las curvas de valoración potenciométrica de la gráfica nº 50, aparece cuando se han adicionado dos moles de base por mol de ácido presente.



Gráfica nº 51. Aplicación del método de Bjerrum al cálculo de la constante de estabilidad del complejo Ni(II):RH₂ (1:1). (Tabla D-6)

DETERMINACION POTENCIOMETRICA DE LA CONSTANTE DE ESTABILIDAD -
DEL COMPLEJO QUE FORMA EL ACIDO 3,5 XILILAMINO NN DIACETICO -
CON ION Zn(II)

PARTE EXPERIMENTAL

Disoluciones empleados.

Disolución de ácido 3,5 xililamino NN diacético $4'978 \times 10^{-4}$ M.-
Se preparó a partir de 0'118g de ácido en la forma indicada en apartados anteriores.

Disolución de NaOH 0'0166 M.- Se preparó y contrastó según se ha indicado en la página nº 142 del presente capítulo.

Disolución de $(NO_3)_2Zn \cdot 4H_2O$ $4'97 \times 10^{-4}$ M.- Se preparó por dilución de una disolución 0'05M $f= 1'0387$, contrastada complejométricamente.

Otras disoluciones.-

Disolución tampón de pH = 7'00

Disolución de NO_3K 0'21 M.

Aparatos utilizados.- Fueron los mismos que ya se han mencionado en páginas anteriores.

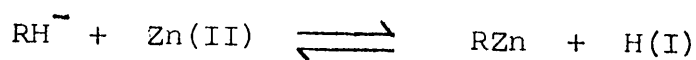
Curvas de valoración.

De forma análoga a la descrita para los iones Cu(II) y Ni(II), se determinaron las curvas de valoración potenciométrica del reactivo en presencia de ión Zn(II) en proporción 2:1.

Resultados obtenidos.

La gráfica nº 52 , recoge los resultados de la valoración potenciométrica del ácido 3,5 xililamino NN diacético solo y en presencia de ión Zn(II) en proporción 1:2 (catión:reactivo), pudiendo deducirse de ella que el complejo es poco estable habida cuenta de la escasa separación entre ambas curvas de valoración potenciométrica.

A valores bajos del pH no existe separación entre las curvas de la gráfica nº52, lo que indica que la reacción de complejación, solamente transcurre de forma apreciable cuando el pH toma valores superiores. Así, a partir de a=1, análogamente a lo que ocurre con el ión Ni(II), se distingue una mayor acidez en la disolución que contiene reactivo y Zn(II) como consecuencia de la reacción;

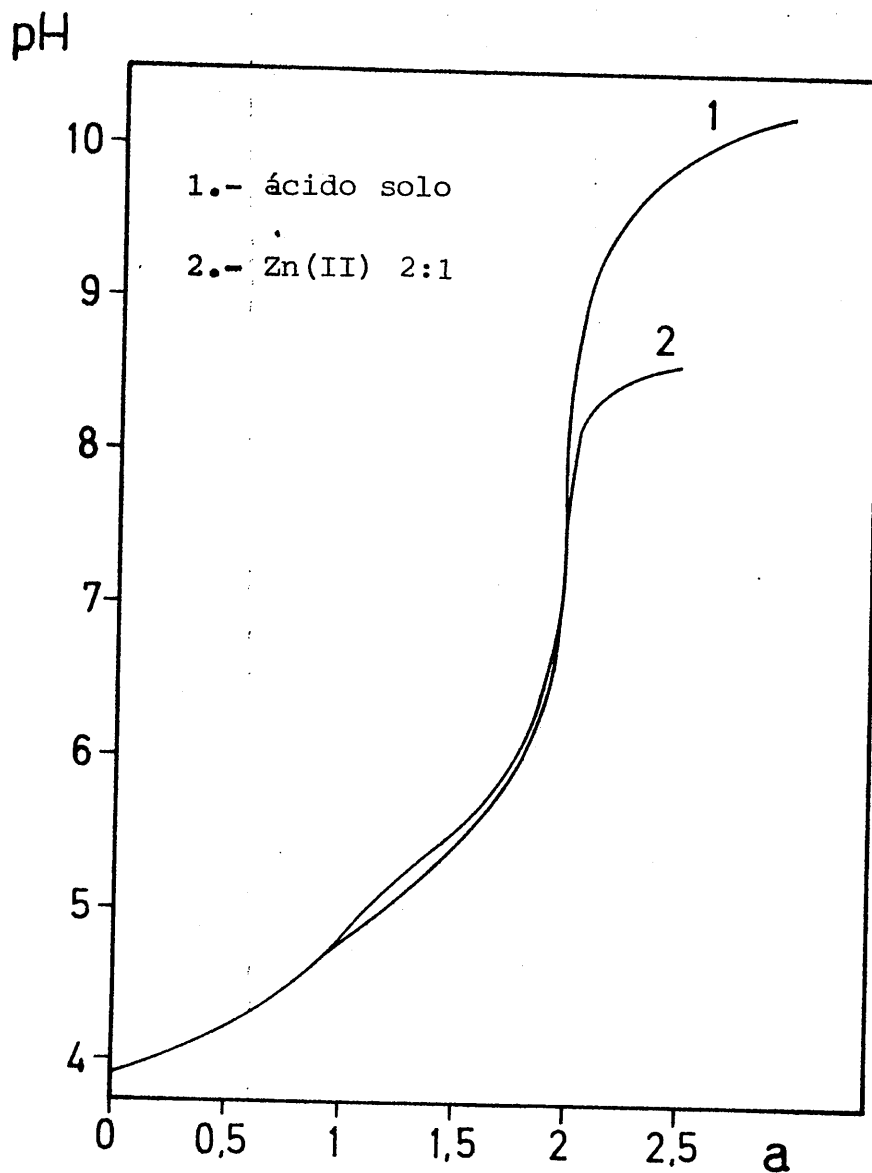


Por aplicación del método de Bjerrum a los resultados experimentales pH-V_{NaOH} adicionado (gráfica nº 53), se detecta la formación de un único complejo de estequiometría 1:1 ($\bar{n}=0'5$), siendo preciso para su formación, que el reactivo se encuentre en exceso respecto al ión Zn(II) (en proporción 2:1) ya que cuando la proporción es 1:1, no se alcanza el valor de $\bar{n}=0'5$, no pudiendo determinarse consecuentemente la constante de estabilidad K_1 .

La formación del complejo 1:1, se ve conformada por el brusco salto de la curva de valoración observado cuando a=2.

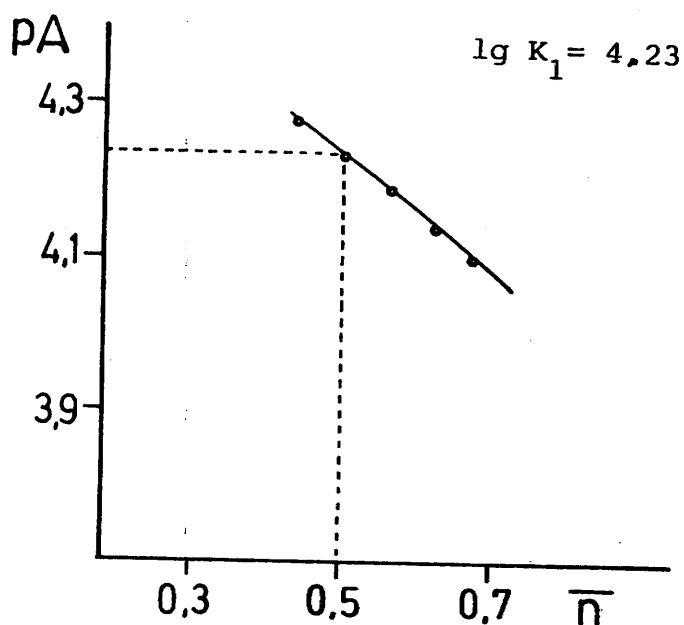
La tabla nº 21, recoge los valores obtenidos para $\lg K_1$ en las distintas experiencias; Tabla nº 21

nº	$\lg K_1$
1	4'23
2	4'16
3	4'17



Gráfica nº 52. Valoración potenciométrica de 3,5 xililamino NN diacético en presencia de Zn(II) en proporción 2:1 . (Tabla D-7)

El valor medio de $\lg K_1$ resulta ser 4'186, al que corresponde un valor de K_1 de $1'53 \times 10^4$.



Gráfica nº 53. Aplicación del método de Bjerrum a la determinación de K_1 del complejo Zn(II)-ácido 3,5 xililamino NN diacético. (Tabla D-8)

DETERMINACION POTENCIOMETRICA DE LA CONSTANTE DE ESTABILIDAD DEL COMPLEJO QUE FORMA EL ACIDO 3,5 XILILAMINO NN DIACETICO CON ION Pb(II)

PARTE EXPERIMENTAL

Disoluciones empleadas.

Disolución de ácido 3,5 xililamino NN diacético 5.95×10^{-4} M..- Se preparó a partir de 0.141 g de producto, por disolución en agua destilada y posterior contraste con NaOH.

Disolución de NaOH 0.0168 M..- Se preparó haciendo reaccionar 0.193 g de Na metálico con agua exenta de CO_2 (con las debidas precauciones) y enrasando posteriormente a 500cm^3 . La disolución así preparada, se contrastó potenciométricamente tres veces frente a ftalato ácido de potasio, resultando su concentración, la anteriormente indicada.

Disolución de $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$. 6.128×10^{-3} M..- Se preparó diluyendo adecuadamente una disolución 0.10221 M.

Otras disoluciones..- Se emplearon las mismas disoluciones citadas en apartados anteriores.

Aparatos utilizados.

Fueron los que ya se han mencionado para el estudio de los complejos formados entre el reactivo y los iones; Cu(II); Ni(II) y Zn(II).

Curvas de valoración.

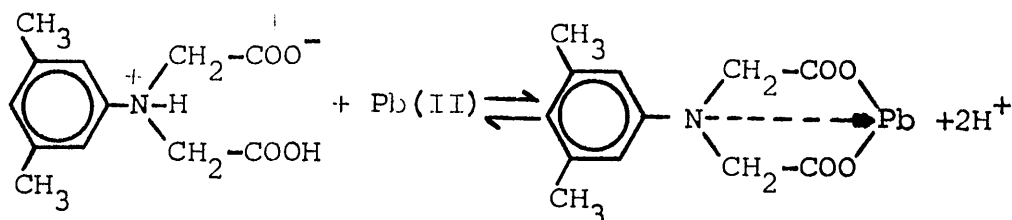
Siguiendo el procedimiento habitual, se introdujeron - en el recipiente de valoración 50ml de ácido 3,5 xililamino NN diacético $5.95 \times 10^{-4}M$, 50ml de disolución $0.21M$ de NO_3K para ajustar a 0.1 la fuerza iónica y 4.856 ml de disolución --- $6.128 \times 10^{-3}M$ de ión $Pb(II)$ así como 0.144 ml de agua destilada para completar un volumen de 105 ml.

El catión y el reactivo, están en proporción $1:1$. Se termostató la disolución a $20 \pm 0.1^\circ C$ y se procedió a valorar_ con $NaOH$ $0.0168M$.

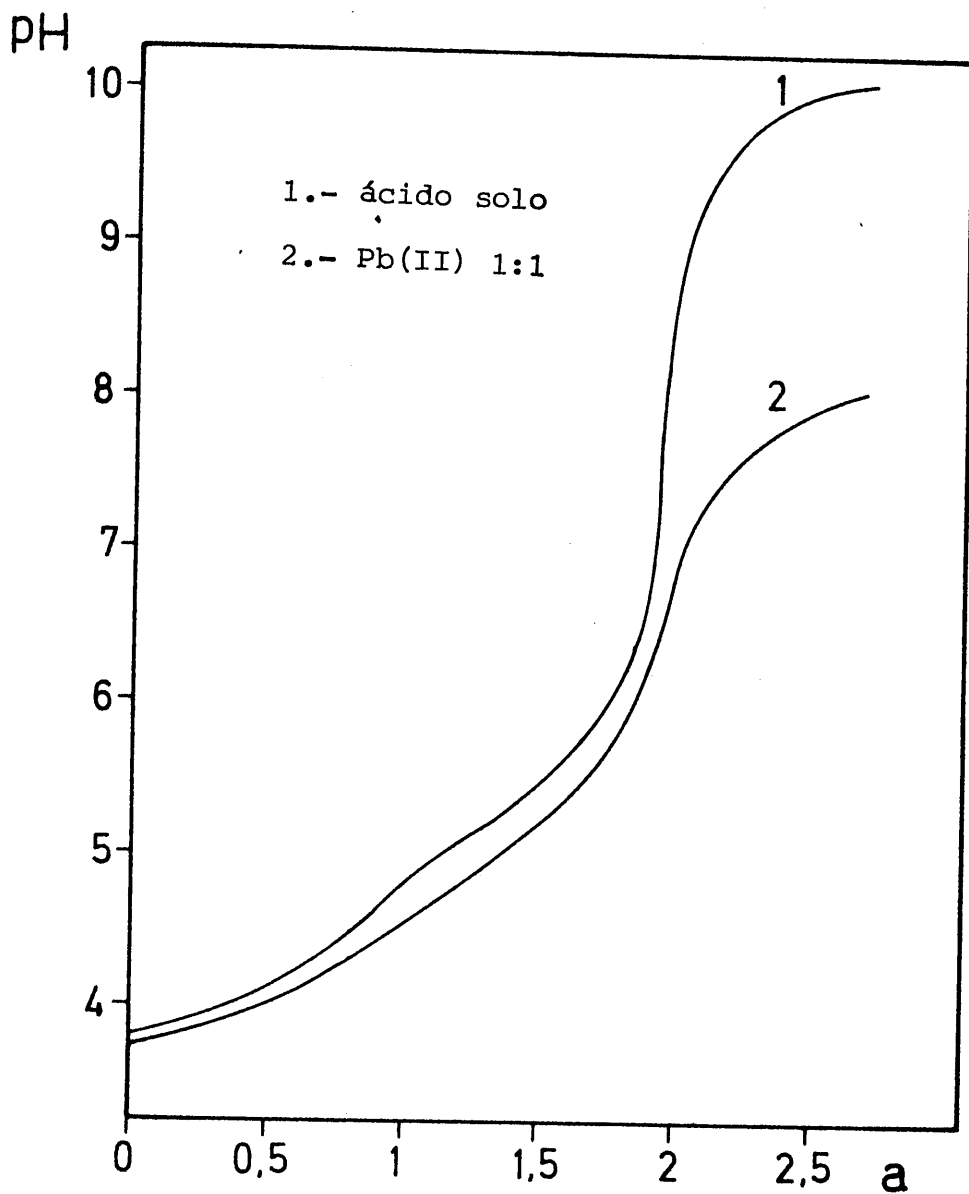
Resultados obtenidos.

La gráfica nº 54 representa los resultados de la valora_ ción potenciométrica de ácido 3,5 xililamino NN diacético solo y en presencia de $Pb(II)$ en proporción $1:1$. Ambas curvas, fueron determinadas en idénticas condiciones operatorias.

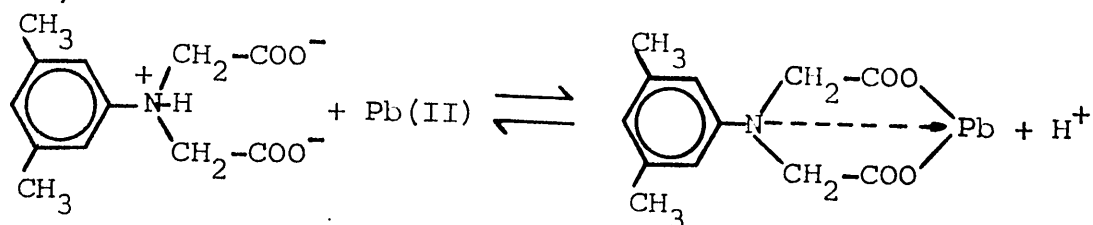
El complejo $Pb(II)-RH_2$ es estable incluso a valores bajos del pH, como se deduce de la gráfica nº 54. Esto indica una - complejación notable incluso cuando predomina la forma protona_ da del reactivo, al igual que ocurre con el ión $Cu(II)$;



La acidez de la disolución que contiene reactivo y $Pb(II)$, se exalta en mayor grado a partir de $\alpha=1$ como consecuencia de_ los iones H^+ liberados en la reacción;



Gráfica nº 54. Valoración potenciométrica de ácido 3,5 xililamino NN diacético en presencia de Pb(II) en proporción 1:1. (Tabla D-9)

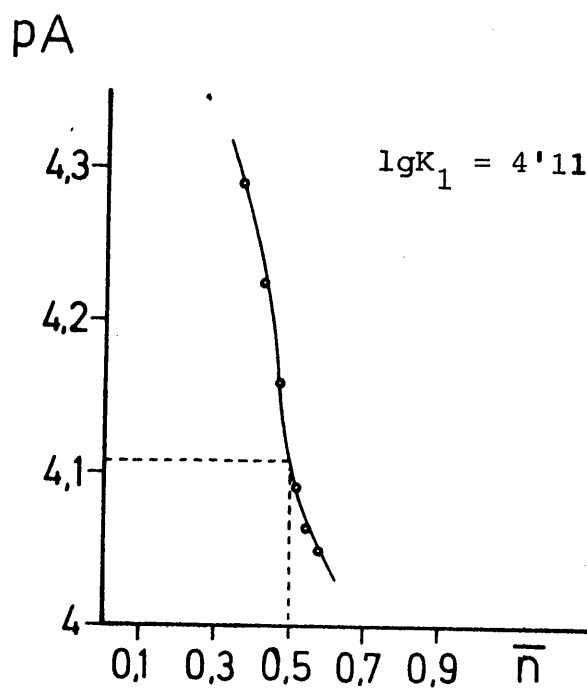


Por aplicación del método de Bjerrum (gráfica nº55) a los valores experimentales $\text{pH}-V_{\text{NaOH}}$ adicionado, obtenidos en las diferentes experiencias, se obtuvieron los valores de $\text{lg}K_1$ que se recogen en la tabla nº22;

Tabla nº 22

nº	$\text{lg}K_1$
1	4'31
2	4'11
3	4'11

Como valor medio para $\text{lg}K_1$ obtenemos el de 4'176 , al que corresponde un valor de K_1 de $1'50 \times 10^4$.



Gráfica nº 55. Aplicación del método de Bjerrum al cálculo de K_1 del complejo Pb(II) : ácido 3,5 xililamino NN diacético - (1:1). (Tabla D-10)

DETERMINACION POTENCIOMETRICA DE LA CONSTANTE DE ESTABILIDAD -
DEL COMPLEJO QUE FORMA EL ACIDO 3,5 XILILAMINO NN DIACETICO -
CON ION Co(II)

PARTE EXPERIMENTAL

Disoluciones empleadas.

Disolución de ácido 3,5 xililamino NN diacético $5'100 \times 10^{-4}$ M.-
Se preparó a partir de 0'121g de producto y posterior disolución a 1 l con agua destilada, contrastándose seguidamente con disolución de NaOH.

Disolución de NaOH 0'0166 M.- Se preparó y contrastó como se ha descrito en la página nº 142.

Disolución de $(NO_3)_2Co \cdot 6H_2O$ $5'100 \times 10^{-3}$ M.- Se preparó por dilución del volumen adecuado de disolución 0'10134 M y envase a 100 ml con agua destilada.

Otras disoluciones.- Se emplearon disoluciones de; ftalato ácido de potasio; NO_3K (0'21M) y tampones (pH = 7'00 y pH = 9'27) al igual que se ha descrito en páginas anteriores.

Aparatos utilizados.- Fueron los descritos con anterioridad.

Curvas de valoración.

Se introdujeron en la vasija de valoración, 50ml de disolución de reactivo, de concentración $5'100 \times 10^{-4}$ M; 50ml de disolución 0'21M de NO_3K ; 2'5ml de disolución $5'100 \times 10^{-3}$ M de ión Co(II) y 2'5ml de agua destilada. La disolución así preparada, de fuerza iónica 0'1; se termostató a $20 \pm 0'1^\circ C$ y se valoró -

con disolución de NaOH 0'0166M, haciendo pasar al mismo tiempo una corriente de N_2 por la disolución que se valoraba al objeto de evitar una posible carbonatación de la sosa empleada como agente valorante.

Resultados obtenidos.

Las curvas de valoración del ácido solo y del ácido en presencia de ión $Co(II)$ en proporción 2:1 se hallan representadas en la gráfica nº 56 .

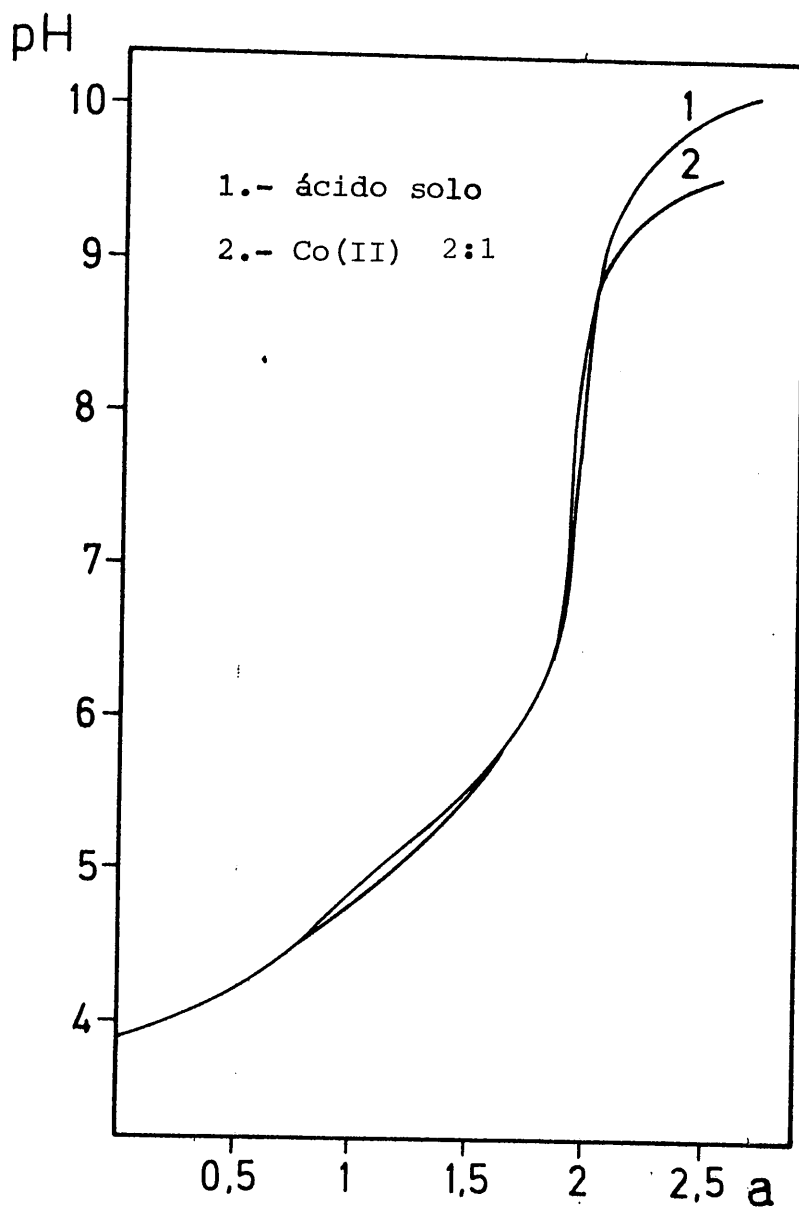
El complejo de $Co(II)$ no se forma a valores bajos del pH, apareciendo de modo apreciable solamente cuando "a" toma valores superiores a 1, al igual que ocurre con los complejos ya estudiados de $Ni(II)$ y $Zn(II)$. La reacción de complejación será pues análoga a la indicada para los iones anteriores, siendo la estabilidad del complejo en estudio no muy alta a juzgar por la escasa diferencia observada entre las curvas de la gráfica nº 56.

Los valores resultantes para lgK_1 en las distintas experiencias, se obtuvieron por aplicación del método de Bjerrum (gráfica nº57) a los valores experimentales de $pH-V_{NaOH}$ adicionada.

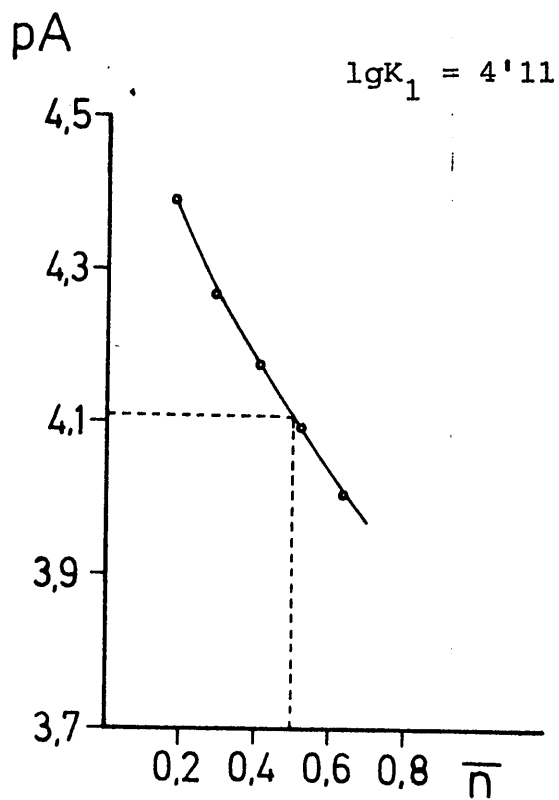
Los valores obtenidos para lgK_1 se recogen en la tabla nº 23 . De estos valores, se obtiene un valor medio para lgK_1 de 4'103, valor al que corresponde el de $1'27 \times 10^4$ para K_1 .

Tabla nº 23

nº	lgK_1
1	4'16
2	4'04
3	4'11



Gráfica nº 56. Valoración potenciométrica de ácido 3,5 xililamino NN diacético en presencia de Co(II) en proporción 2:1 . (Tabla D-11)



Gráfica nº 57. Aplicación del método de Bjerrum al cálculo de K_1 del complejo Co(II)-3,5 xililamino NN diacético (1:2). (Tabla D-12)

DETERMINACION DE LAS CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LOS COMPLEJOS QUE FORMA EL ACIDO 3,5 XILILAMINO NN DIACETICO CON EL ION $UO_2(II)$

PARTE EXPERIMENTAL

Disoluciones empleadas.

Disolución de ácido 3,5 xililamino NN diacético $4'985 \times 10^{-4}$ M.-
Se preparó y contrastó por el procedimiento habitual.

Disolución de hidróxido sódico 0'0135 M.- Se preparó y contrastó de la misma forma que en apartados anteriores.

Disolución de $(NO_3)_2 UO_2 \cdot 2H_2O$ 0'0191 M.- Se preparó por pesada de la cantidad adecuada de la sal (obtenida por desecación a vacío del hexahidrato) y dilución a 500ml. (29).

Otras disoluciones.- Fueron las mismas empleadas con anterioridad.

Aparatos empleados.- Se emplearon los mismos aparatos descritos en páginas anteriores.

Curvas de valoración.

Al objeto de determinar las curvas de valoración del ca tión en presencia del reactivo en proporciones 1:1 y 1:2 se pro cedió como sigue;

Se introdujeron en la vasija de valoración 50ml de diso lución de ácido 3,5 xililamino NN diacético $4'985 \times 10^{-4}$ M; 50ml de disolución 0'21M de NO_3K para ajustar a 0'1 la fuerza iónica; 1'305ml de disolución 0'0191M de ión $UO_2(II)$ y 3'695ml de agua - destilada. La proporción catión:reactivo es 1:1 .

Para conseguir una proporción catión:reactivo 1:2, se operó de manera análoga a la anteriormente descrita introduciendo solamente 0'653ml de disolución de ión $UO_2(II)$ en lugar de 1'305ml y 4'35ml de agua destilada.

Las disoluciones así preparadas, se termostataron a $20 \pm 0'1^\circ C$ y se valoraron con disolución 0'0135M de NaOH.

Resultados obtenidos.

La gráfica nº58 recoge los resultados de valoración potenciométrica (pH-grado de neutralización, a) para el reactivo solo y para el reactivo en presencia de catión en proporciones 1:1 y 2:1 respectivamente.

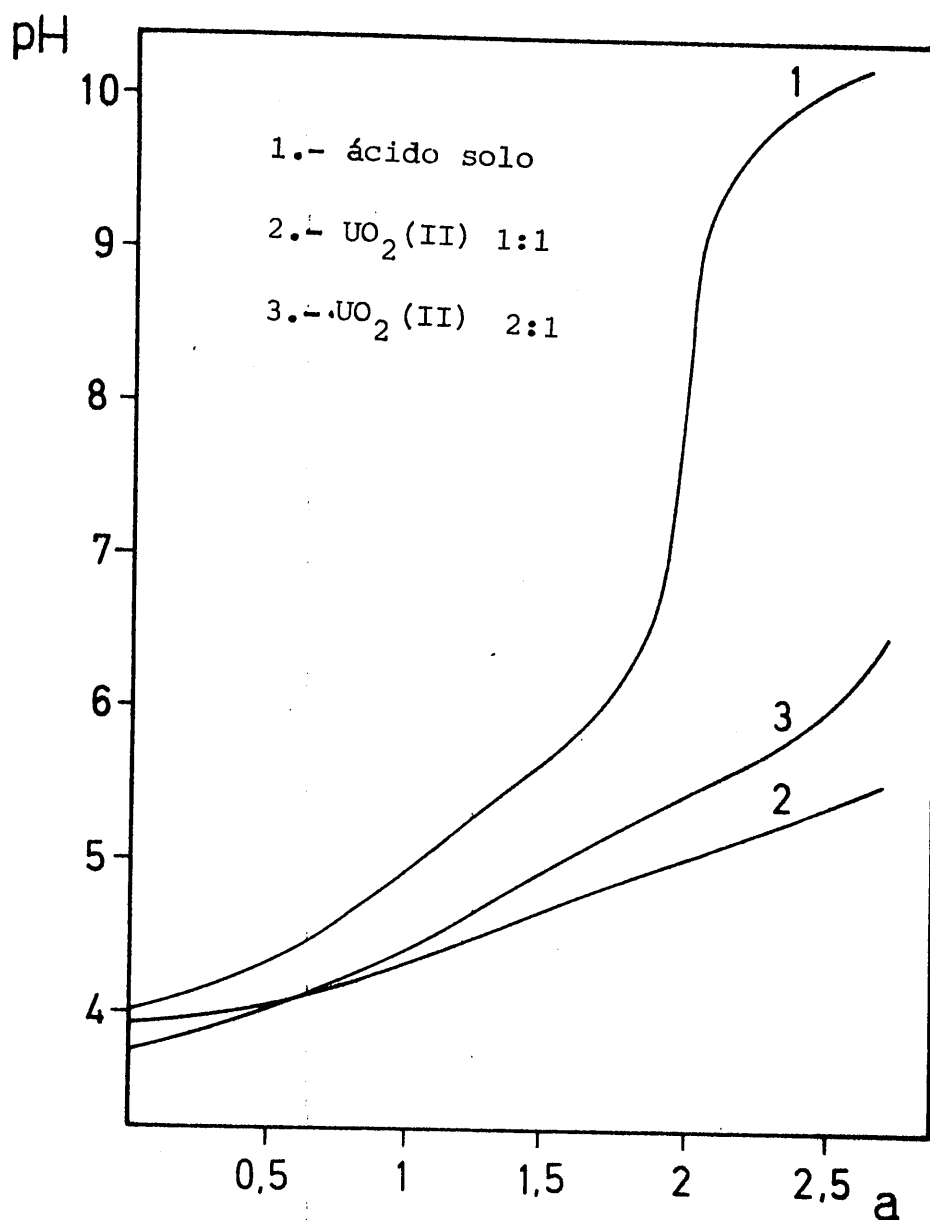
La separación existente entre las curvas de valoración, indica una mayor estabilidad de los complejos formados que en casos anteriores.

La gráfica nº59, recoge los resultados obtenidos en la aplicación del método de Bjerrum a la determinación de las constantes de estabilidad de los complejos 1:1 y 1:2 (catión:reactivo) que forma el ión $UO_2(II)$.

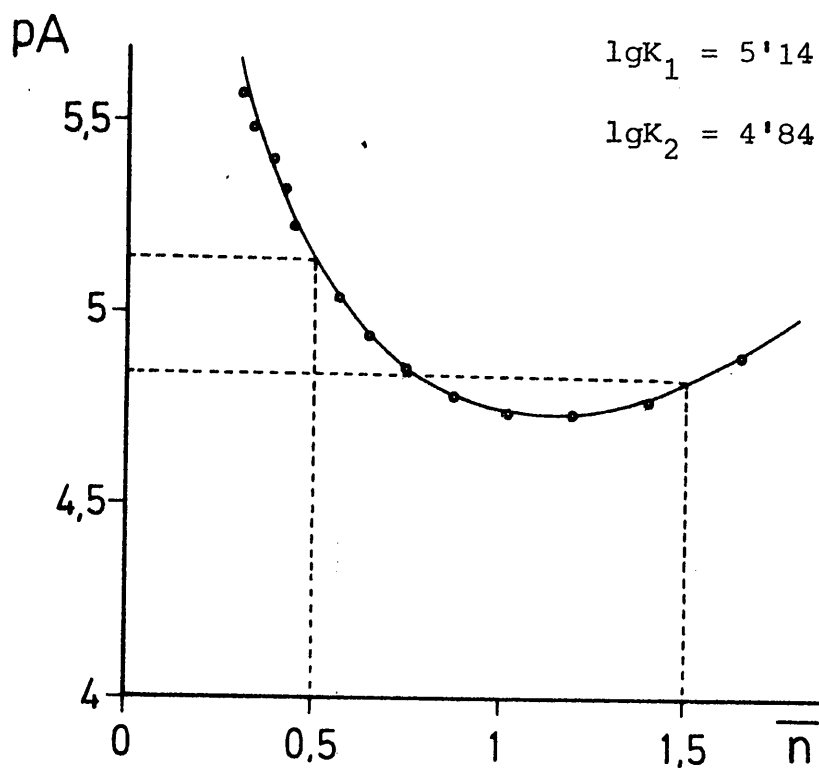
Como valor medio de lgK_1 obteniendo de las diferentes experiencias, se obtiene el de 5'184 y para lgK_2 4'813. A estos valores, corresponden los de $K_1 = 1'53 \times 10^5$ y $K_2 = 6'51 \times 10^4$.

Tabla nº 24

nº	lgK_1	lgK_2
1	5'24	4'84
2	5'21	
3	5'14	4'84
4	5'15	
5	5'18	4'76



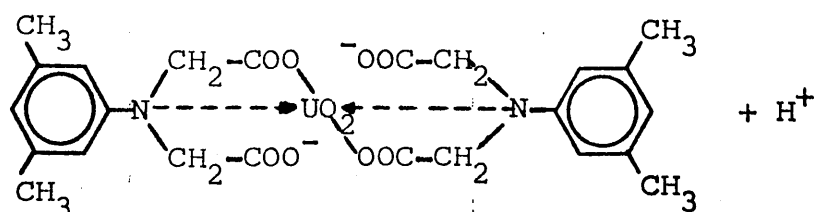
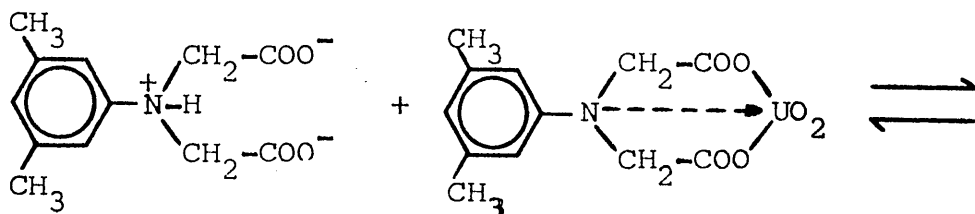
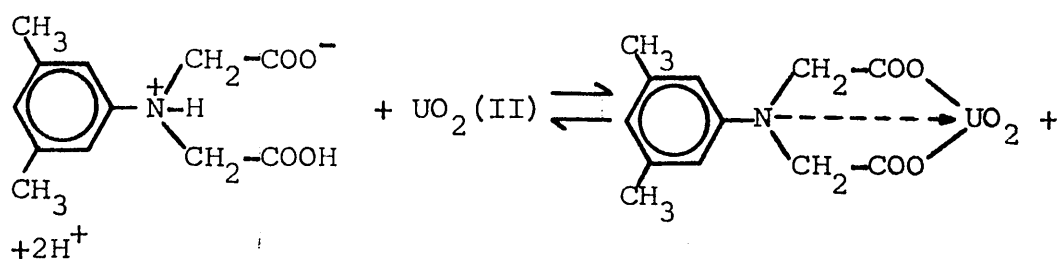
Gráfica nº 58. Valoración potenciométrica de ácido 3,5 xililamino NN diacético en presencia de $\text{UO}_2(\text{II})$ en proporciones 1:1 y 2:1 : (Tablas D-13 y D-14)

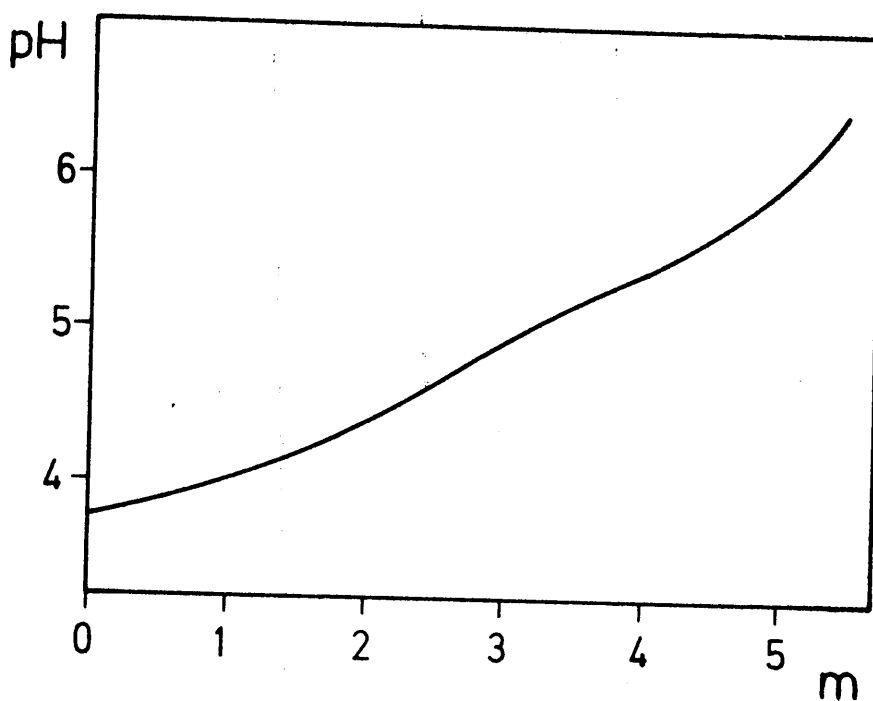


Gráfica nº 59. Aplicación del método de Bjerrum al cálculo de K_1 y K_2 de los complejos del ácido 3,5 xililamino NN diacético con ión $UO_2(II)$. (Tabla D-15)

Al representar los valores de pH obtenidos en la valoración potenciométrica de ácido 3,5 xililamino NN diacético en presencia de ión $\text{UO}_2(\text{II})$ (2:1) frente a los respectivos valores de "m" (nº de moles de base por cada mol de $\text{UO}_2(\text{II})$ presente), se obtuvo la gráfica nº60, en la que se deduce la formación de dos complejos de estequiometría 1:1 y 1:2 (catión:reactivo) puesto que existen dos inflexiones, la primera a $m=2$ y la segunda, a partir de $m=4$.

Estos complejos, se forman sucesivamente según las ecuaciones;



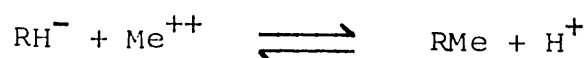


Gráfica nº 60. Valoración potenciométrica de ácido 3,5 xililamino NN diacético en presencia de $\text{UO}_2(\text{II})$ - $(2:1)$. (Tabla D-16).

CONCLUSIONES DEL ESTUDIO POTENCIOMETRICO

Todos los iones estudiados forman complejos de estequiometría 1:1 con el ácido 3,5 xililamino NN diacético, solamente para el ión $UO_2(II)$ se ha detectado además la presencia de un segundo complejo de estequiometría 1:2 (catión:reactivo).

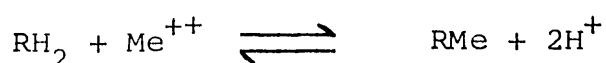
Cuando el ácido 3,5 xililamino NN diacético se valora -potenciométricamente en presencia de los iones $Ni(II)$; $Zn(II)$ y $Co(II)$, las curvas obtenidas no presentan diferencias ó estas -son muy escasas respecto a la curva de valoración potenciométrica del reactivo solo, a valores bajos de pH. No obstante, estas diferencias comienzan a ser perceptibles una vez sobrepasado el valor $a = 1$, ya que entonces, los distintos iones, reaccionan con la sal monosódica del reactivo, acentuando la acidez del -medio, según la reacción;



A esta reacción, se debe, por tanto, la inflexión observada en las curvas de valoración potenciométrica del ácido 3,5 xililamino NN diacético en presencia de los iones; $Ni(II)$, $Zn(II)$ y $Co(II)$.

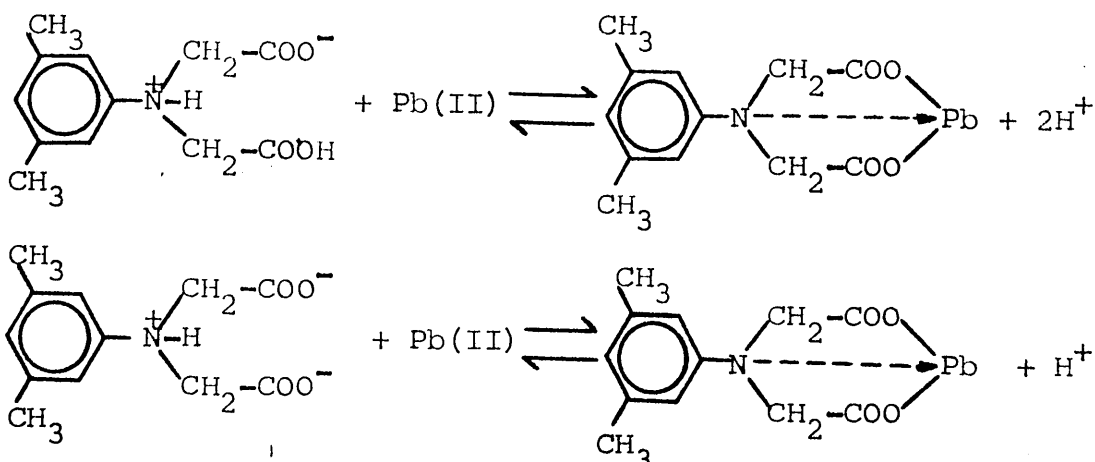
Existe una segunda inflexión, muy notoria, cuando se -alcanza el valor $a=2$ que se debe a la neutralización de los hidrogenoiones que aparecieron en el medio como consecuencia de la complejación de Me^{++} por RH^- . Este hecho, indica claramente la formación de los respectivos 1:1 .

Los iones $Cu(II)$; $Pb(II)$ y $UO_2(II)$ originan reacciones de complejación con el reactivo incluso a valores bajos de pH, para los que predomina la forma RH_2 ;

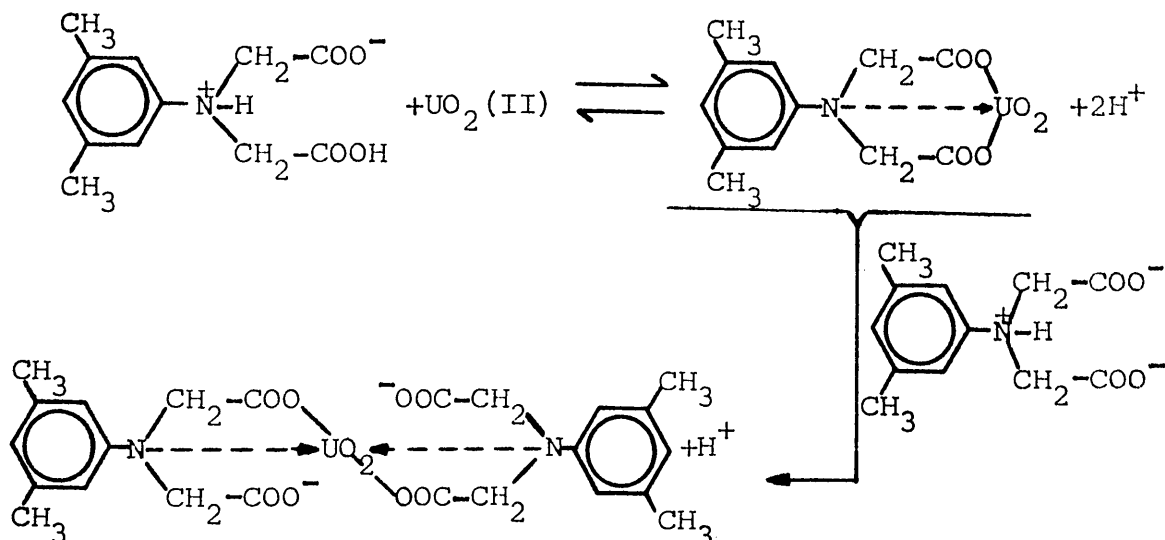


Siendo evidente que los complejos de $Cu(II)$, $UO_2(II)$ y $Pb(II)$, son estables en un más amplio intervalo de pH que los de $Co(II)$; $Ni(II)$ y $Zn(II)$.

Al igual que ocurre con los iones Co(II) ; Ni(II) y Zn(II) , los iones; Cu(II) y $\text{UO}_2(\text{II})$ reaccionan aún más fácilmente con la forma RH^- del ácido 3,5 xililamino NN diacético, que con la forma RH_2 , no obstante, el ión Pb(II) reacciona casi con la misma facilidad con las dos formas del reactivo (gráfica nº 54) según las reacciones;



El ión $\text{UO}_2(\text{II})$, es el único para el que se ha observado la formación del complejo 1:2 (catión:reactivo). Este complejo debe formarse casi inmediatamente después del 1:1 dada la escasa diferencia existente entre sus respectivas constantes de estabilidad;



De todos los complejos estudiados potenciométricamente, los de Cu(II) y $\text{UO}_2(\text{II})$ poseen más elevadas constantes de estabilidad. Este resultado es predecible a la vista del gran aumento en la acidez del medio cuando sobre una disolución de ácido 3,5 xililamino NN diacético se adicionan sendas disoluciones de los cationes mencionados.

Las constantes de estabilidad de todos los complejos estudiados en este capítulo se indican en la siguiente tabla;

Tabla nº 25

Constantes de estabilidad de los complejos del ácido 3,5 xililamino NN diacético con iones metálicos

Catión	K_1	K_2	Catión	K_1	K_2
Cu(II)	$6'45 \times 10^5$	—	Pb(II)	$1'50 \times 10^4$	—
Ni(II)	$1'79 \times 10^4$	—	Co(II)	$1'27 \times 10^4$	—
Zn(II)	$1'53 \times 10^4$	—	UO ₂ (II)	$1'53 \times 10^5$	$6'51 \times 10^4$

El ácido 2,6 xililamino NN diacético forma complejos menos estables que el ácido 3,5 xililamino NN diacético como consecuencia de la posición de los grupos metilo respecto al grupo $N-(CH_2-COOH)_2$. A continuación se relacionan algunas de las constantes de estabilidad de complejos 1:1 del ácido 2,6 xililamino NN diacético con iones divalentes: Cu(II), $K_1 = 9,12 \times 10^4$; Co(II), $K_1 = 4,07 \times 10^3$; Ni(II), $K_1 = 6,02 \times 10^3$ y Zn(II), $K_1 = 4,17 \times 10^3$. (40)

ESTUDIO POLAROGRAFICO DEL COMPLEJO QUE FORMA EL ACIDO 2,6 XI-
LILAMINO NN DIACETICO CON EL ION Cu(II) Y DEL COMPLEJO QUE -
FORMA EL ACIDO 3,5 XILILAMINO NN DIACETICO CON EL ION Cd(II)

ESTUDIO POLAROGRAFICO DEL COMPLEJO QUE FORMA EL ACIDO 2,6 XILILAMINO NN DIACETICO CON EL ION Cu(II) Y DEL COMPLEJO QUE FORMA EL ACIDO 3,5 XILILAMINO NN DIACETICO CON EL ION Cd(II)

Son numerosas las referencias bibliográficas acerca del empleo de técnicas polarográficas para el estudio de complejos metálicos en los que el ligando es una complexona (36). Así, Schwarzenbach (37), estudió polarográficamente la complejación de varios iones metálicos con NTA (ácido nitrilo triacético) a través de la onda debida a los H(I) liberados en la reacción de complejación. Koparica y Chuong Huyen (38), realizaron estudios análogos a los de Schwarzenbach, referidos al EDTA, logrando determinar polarográficamente iones no electroactivos (como Ca(II)) a partir de la onda originada por los hidrogenoiones liberados en la reacción de complejación.

Kazarinova, Latosh y Postuskii (39), realizaron estudios polarográficos sobre la complejación de metales pesados en el organismo humano con derivados del NTA.

Hemos abordado el presente estudio polarográfico con el doble propósito de determinar la estequiometría y la constante de estabilidad del complejo que forma el ión Cu(II) con el ácido 2,6 xililamino NN diacético, valor que aparece en bibliografía (40) y los mismos datos del complejo Cd(II)-ácido 3,5 xililamino NN diacético.

INTRODUCCION

Efectos de los ligandos en ondas polarográficas. (41)

Cuando un ión metálico se encuentra complejado con un ligando diferente del agua, su onda de reducción polarográfica presenta algunas alteraciones;

- El potencial de onda media se desplaza a valores mas negativos.
- La corriente de difusión generalmente se hace menor.

El primer efecto, puede explicarse, al menos de forma cualitativa, admitiendo que para una mayor complejación del ión metálico se requerirá una energía mayor para reducir dicho ión en el electrodo; de ahí el desplazamiento a valores más negativos del potencial de onda media. Este desplazamiento, es proporcional a la concentración de ligando.

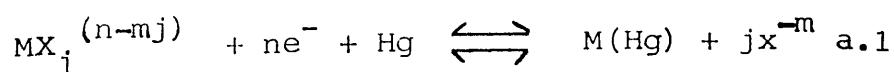
La reducción polarográfica de un ión complejoado es más reversible que la correspondiente al ión hidratado como se deduce de la mayor pendiente que presenta la onda en el primer caso.

El segundo fenómeno (decrecimiento de la corriente difusiva al aumentar la concentración de ligando), se debe asimismo a una mayor complejación del ión metálico frente al ión hidratado.

Los métodos polarográficos para calcular constantes de estabilidad de complejos se basan en medidas del desplazamiento de los potenciales de semionda en función de la concentración de ligando ó en medidas de la disminución de la corriente de difusión en función del mismo parámetro.

Método de Lingane para la determinación de constantes de estabilidad y números de coordinación de complejos metálicos. (42)

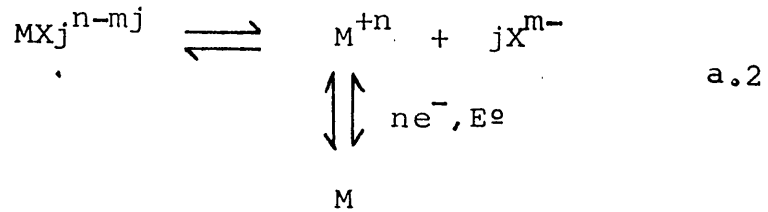
Consideremos la reducción de un ión complejo a su estado metálico (como amalgama) en el Electrodo de Gotas de Mercurio (E.G.M.). La reducción electródica puede expresarse;



donde MX_j es el complejo del ión metálico M con el ligando X,

que porta una carga $n-mj$, siendo n y m las cargas respectivas del ión metálico y del ligando. El signo \rightleftharpoons indica reacción electroquímica reversible.

Reduciremos a dos los procesos anteriores; disociación - del complejo y la reducción electroquímica del ión hidratado;



Si el proceso es reversible y mucho más rápido que la difusión natural de los iones a la superficie del electrodo, entonces, el potencial del electrodo de gotas de mercurio para todos los puntos de la onda polarográfica vendrá dado por;

$$E = E_A^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_A^{\circ} \cdot \gamma_A}{C_M^{\circ} \cdot \gamma_M} \quad \text{a.3}$$

donde;

C_A° = concentración de amalgama formada en la superficie de la gota.

γ_A = coeficiente de actividad de A.

C_M° = concentración de ión metálico M en la disolución - (en la superficie de la gota).

γ_M = coeficiente de actividad del ión M.

E_A° = potencial standard de la amalgama.

La constante de estabilidad termodinámica β_{MX_j} del complejo MX_j (no se ponen las cargas por simplicidad) viene dada - por;

$$\beta_{\text{MX}_j} = \frac{\{\text{MX}_j\}}{\{\text{M}\} \{\text{X}\}} \quad \text{a.4}$$

Los términos del cociente, representan actividades. La

concentración de complejo en el seno de la disolución, para una concentración dada de ligando y de ión metálico puede expresarse como;

$$C_{MX_j} = \frac{\beta^{MX_j} \cdot C_M \cdot \gamma_M \{X\}^j}{\gamma_{MX_j}} \quad \text{a.5}$$

En la superficie electródica, el ión metálico tendrá una concentración dada por;

$$C_{MX_j}^{\circ} = \frac{\beta^{MX_j} \cdot C_M^{\circ} \cdot \gamma_M \cdot \{X\}^j}{\gamma_{MX_j}} \quad \text{a.6}$$

el superíndice \circ indica valores en la superficie electródica. La ecuación a.6 es válida cuando la concentración de ligando es grande y constante en toda la disolución con el mismo valor de coeficiente de actividad en la disolución y en la superficie electródica.

Sustituyendo $C_M^{\circ} \cdot \gamma_M$ de la ecuación a.6 en la ecuación a.3 se tiene;

$$E = E_A^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_A^{\circ} \cdot \gamma_A \cdot \beta^{MX_j} \cdot \{X\}^j}{\gamma_{MX_j} \cdot C_{MX_j}^{\circ}} \quad \text{a.7}$$

Si el complejo llega al electrodo solo por difusión, la corriente media en cualquier lugar de la onda de reducción viene dada por;

$$\bar{I} = K \cdot I_{(MX_j)} (C_{MX_j} - C_{MX_j}^{\circ}) \quad \text{a.8}$$

donde K y $I_{(MX_j)}$ son la constante del capilar ($m^{2/3} \cdot t^{1/6}$) y la constante de corriente difusiva ($607 \cdot n \cdot D^{1/2}$) de las especies MX_j respectivamente. Como $C_{MX_j}^{\circ}$ se aproxima a cero, el valor límite de la corriente media viene dado por ;

$$\bar{I}_d = K \cdot I_{(MX_j)} \cdot C_{MX_j} \quad \text{a.9}$$

Una relación similar considerada en términos de la concentración de átomos de metal en el mercurio, es; $\bar{i} = K \cdot I_A \cdot C_A^{\circ}$ a.10 donde I_A es la constante de corriente difusiva de los átomos metálicos en la amalgama.

Sustituyendo C_A° de a.10 en a.7 tendremos;

$$E = E_A^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\bar{i} \gamma_A}{K \cdot I_A} \cdot \frac{\beta_{MX_j} \{X\}^j}{\gamma_{MX_j} \cdot C_{MX_j}^{\circ}} \quad \text{a.11}$$

De la ecuación a.8 ;

$$K \cdot I_{MX_j} \cdot C_{MX_j}^{\circ} = K \cdot I_{MX_j} \cdot C_{MX_j} - \bar{i} = \bar{i}_d - \bar{i} \quad (\text{por ecuación a.9}).$$

Así;

$$C_{MX_j}^{\circ} = \frac{\bar{i}_d - \bar{i}}{K \cdot I_{MX_j}} \quad \text{a.12}$$

Sustituyendo $C_{MX_j}^{\circ}$ en la ecuación a.11 resulta;

$$E = E_A^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\bar{i} \cdot \gamma_A}{K \cdot I_A} \cdot \frac{K \cdot I}{(\bar{i}_d - \bar{i})} \cdot \frac{\beta_{MX_j} \{X\}^j}{\gamma_{MX_j}} \quad \text{a.13}$$

o bien;

$$E = E_A^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_{MX_j} \cdot \gamma_A}{I_A} \cdot \left(\frac{\bar{i}}{\bar{i}_d - \bar{i}} \right) \cdot \frac{\beta_{MX_j} \{X\}^j}{\gamma_{MX_j}} \quad \text{a.14}$$

La expresión para el potencial de semionda de la onda de reducción del ión complejado se obtiene sustituyendo $\bar{i} = \bar{i}_d/2$.

Así;

$$(E_{\frac{1}{2}c}) = E_A^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \gamma_A \cdot \frac{I_{MX_j}}{I_A} \cdot \frac{\beta_{MX_j} \{X\}^j}{\gamma_{MX_j}} \quad \text{a.15}$$

Para el ión simple, I_{MX_j} se transforma en I_M y $\{X\} = 0$ de forma que la expresión para el potencial de semionda del ión simple, es ;

$$(E_{\frac{1}{2}S}) = E_A^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_A \cdot I_M}{\gamma_M \cdot I_A} \quad \text{a.16}$$

De esa forma, el desplazamiento del potencial de onda media producido por la presencia de un exceso de ligando X, viene dado por;

$$(E_{1/2})_s - (E_{1/2})_c = \Delta E_{1/2} = \frac{2'303RT}{nF} \lg \frac{\gamma_M \cdot I_{MX_j}}{I_M} \cdot \frac{\beta_{MX_j} \{X\}^j}{\gamma_{MX_j}} \quad \text{a.17}$$

Si las constantes de corriente de difusión I_M y I_{MX_j} ; son aproximadamente iguales, la concentración de ligando libre [X] puede igualarse a la concentración analítica C_X y los coeficientes de actividad pueden eliminarse, es decir;

$$\frac{\gamma_M \cdot \gamma_X^j}{\gamma_{MX_j}} \approx 1$$

La ecuación a.17 puede emplearse en la forma simplificada originariamente empleada por Lingane;

$$\Delta E_{1/2} = \frac{R.T. \cdot 2'303}{nF} \lg \beta_{MX_j} \cdot C_X^j \quad \text{a.18}$$

$$\Delta E_{1/2} = \frac{0'0591}{n} \lg \beta_{MX_j} + j \cdot \frac{0'0591}{n} \lg C_X \quad \text{a.19 (a}$$

la temperatura de 25°C).

De las ecuaciones a.14 y a.15 se deduce que;

$$E = (E_{1/2})_c - \frac{0'0591}{n} \lg \frac{\bar{I}}{\bar{I}_d - \bar{I}} \quad (\text{ a } 25^\circ\text{C}) \quad \text{a.20}$$

ecuación idéntica a la de Heyrovsky - Ilkovic para la reducción de un ión hidratado (si ambos procesos son reversibles).

La ecuación a.15 predice que $(E_{1/2})_c$ es independiente de la concentración de las especies complejadas, este rasgo, ha sido confirmado experimentalmente.

Si escribimos la ecuación a.15 en la forma simplificada y teniendo en cuenta las aproximaciones antes mencionadas ;

$$(E_{1/2})_c = E_A^{\circ} - \frac{0'0591}{n} \lg \beta_{MX_j} - j \frac{0'0591}{n} \lg Cx \quad \text{a.21}$$

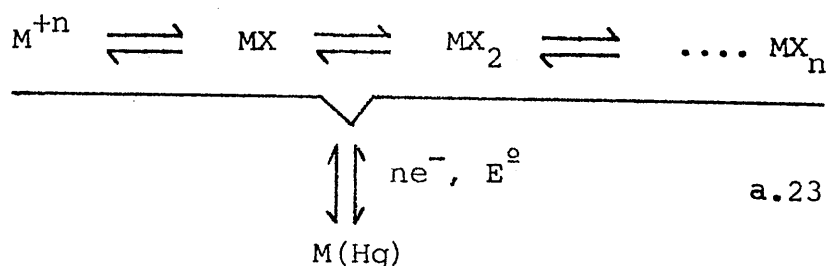
La variación de $(E_{1/2})_c$ con respecto a $\lg Cx$, puede expresarse;

$$\frac{d (E_{1/2})_c}{d \lg Cx} = - j \frac{0'0591}{n} \quad \text{a.22} \quad (\text{a } 25^{\circ}\text{C})$$

De esta forma, representando $(E_{1/2})_c$ frente a $\lg Cx$ aparecerá una recta de pendiente $-j \frac{0'0591}{n}$ de donde se calcula j , el número de coordinación del complejo. Una vez conocido j es fácil calcular β_{MX_j} , de la ecuación a.19.

La verificación experimental del método la hizo Lingane empleando para ello el sistema $\text{Pb(II)} - \text{NaOH}$, demostrando de esta forma la existencia del ión HPbO_2^- .

Método de De Ford-Hume para determinar constantes de estabilidad sucesivas (43).- Los pasos que permiten deducir las ecuaciones en este caso, son muy parecidos a los del método de Lingane. El proceso de reducción se representa;



En procesos reversibles no se sabe qué especies reaccionan con el electrodo en un proceso de transferencia electrónica.

La concentración de cada complejo para una concentración dada de ligando libre se da por ecuaciones como la a.5 y a.6. Para todas las especies mononucleares, la ecuación a.6 se transforma;

$$\sum_{j=0}^N C_{MX_j}^{\circ} = C_M^{\circ} \gamma_M \sum_{j=0}^N \frac{\beta_{MX_j} \{X\}^j}{\gamma_{MX_j}} \quad \text{a.24}$$

donde $j = 1, 2, 3, \dots, N$. Así, la ecuación a.7 puede quedar de manera general;

$$E = E_A^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln C_A^{\circ} \cdot \gamma_A \frac{\sum_0^N \beta_{MX_j} \{X\}^j}{\sum_0^N C_{MX_j}^{\circ} \cdot \gamma_{MX_j}} \quad \text{a.25}$$

Las ecuaciones de la forma a.8, a.9 y a.10 permiten - que la corriente total sea expresada en términos de contribución de cada especie. Para sistemas controlados por la difusión ;

$$\bar{I} = \sum_0^N \bar{I}_{MX_j} = K \cdot \sum_0^N I_{MX_j} (C_{MX_j} - C_{MX_j}^{\circ}) \quad \text{a.26}$$

donde K es la constante del capilar y I_{MX_j} representa la constante de corriente individual de difusión.

$$\text{Alternativamente, } \bar{I} = K \cdot I_c \sum_0^N (C_{MX_j} - C_{MX_j}^{\circ}) \quad \text{a.27}$$

donde I_c es el valor experimental medio de la constante de corriente de difusión para la mezcla de complejos, que puede expresarse en función de los valores de cada especie individual;

$$I_c = \frac{\sum_0^N I_{MX_j} \beta_{MX_j} \{X\}^j / \gamma_{MX_j}}{\sum_0^N \beta_{MX_j} \{X\}^j / \gamma_{MX_j}} \quad \text{a.28}$$

De la ecuación a.14 ;

$$E = E_A^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_c \gamma_A}{I_A} \left(\frac{\bar{I}}{\bar{I}_d - \bar{I}} \right) \sum_0^N \frac{\beta_{MX_j} \{X\}^j}{\gamma_{MX_j}} \quad \text{a.29}$$

El desplazamiento del potencial de semionda es;

$$\Delta E_{1/2} = \frac{2.303 RT}{nF} \lg \left(\gamma_M \cdot \frac{I_c}{I_M} \sum_0^N \frac{\beta_{MX_j} \{X\}^j}{\gamma_{MX_j}} \right) \quad \text{a.30}$$

Para calcular las constantes individuales, la ecuación a.30, se reagrupa de la forma;

$$\text{anti log} \left(\frac{0.4343nF}{RT} \cdot \Delta E_{\frac{1}{2}} + \lg \frac{I_M}{I_C} \right) = \gamma_M \cdot \sum_{j=0}^N \frac{\beta_{MX_j} \cdot [X]^j \cdot \gamma_X^j}{\gamma_{MX_j}} \quad \text{a.31}$$

Puede asimismo expresarse de la forma;

$$F_0[X] = \beta_0 + \beta_1[X] \frac{\gamma_M \gamma_X}{\gamma_{MX}} + \beta_2[X]^2 \frac{\gamma_M \cdot (\gamma_X)^2}{\gamma_{MX_2}} + \dots + \beta_N[X]^N \frac{\gamma_M \cdot (\gamma_X)^N}{\gamma_{MX_N}} \quad \text{a.32}$$

En la ecuación anterior, se escribe $F_0[X]$ para subrayar que es una función de la concentración de ligando libre. β_0 es la constante de estabilidad del "complejo cero", que por definición tiene el valor unidad. Es posible en principio calcular N constantes de estabilidad de N valores de la función $F_0[X]$ correspondientes a un rango de valores de $[X]$ pero en la práctica, se precisan mas valores de $[X]$ que el valor numérico de N .

En sistemas de complejos débiles, se toman aproximadamente iguales C_X y $[X]$ y el último puede tomarse como la concentración analítica del ligando.

Los valores de los coeficientes de actividad se mantienen constantes mientras se procede a su cálculo, para lo cual, se trabaja en disolución de fuerza iónica constante. Las constantes de estabilidad no son verdaderamente termodinámicas y valen solo para cuando se emplea igual fuerza iónica.

Si se mantiene constante la fuerza iónica, los coeficientes de actividad de a.32 pueden eliminarse;

$$F_0[X] = 1 + \beta_1[X] + \beta_2[X]^2 + \dots + \beta_N[X]^N \quad \text{a.33}$$

En la práctica, se determina el desplazamiento de $E_{\frac{1}{2}}$ para un ión metálico dado para unos 12 valores de $[X]$ en el rango 0.1-0.2 M según la solubilidad del complejo. La concentración de ión metálico de 5×10^{-4} a 10^{-3} M.

Se calculan luego las funciones $F_0[X]$ para cada valor de $[X]$ habiendo corregido los valores de $E_{\frac{1}{2}}$.

Para hallar $\beta_1 \beta_2 \dots \beta_N$ se emplea la extrapolación gráfica de Leden (44).

En a.33 vemos que representando $F_0[X]$ frente a $[X]$, cuando $[X]$ sea próxima a cero, la gráfica tendrá una pendiente lim. para β_1 y un corte en abcisas ($F_0[X]$) de 1.

Así se obtiene β_1 . Se define una nueva $F_1[X]$ como;

$$F_1[X] = \left[\frac{F_0[X] - 1}{[X]} \right] = \beta_1 + \beta_2 [X] + \dots + \beta_N [X]^{N-1} \quad \text{a.34}$$

Se representa $F_1[X]$ frente a $[X]$ y hay lim cuando $[X]$ tiende a cero, β_2 , y un corte en abcisas para β_1 . Se confirma así β_1 ya calculado.

Se define;

$$F_2[X] = \left[\frac{F_1[X] - \beta_1}{[X]} \right] = \beta_2 + \beta_3 [X] + \dots + \beta_N [X]^{N-2} \quad \text{a.35}$$

El proceso continúa para todos los complejos. Para el penúltimo, MX_{N-1}

$$F_{N-1}[X] = \left[\frac{F_{N-2}[X] - \beta_{N-2}}{[X]} \right] = \beta_{N-1} + \beta_N [X] \quad \text{a.36}$$

Representando $F_{N-1}[X]$ frente a $[X]$ aparece una línea - que indica que se ha llegado a la penúltima función.

La función final no depende de $[X]$;

$$F_N[X] = \left[\frac{F_{N-1}[X] - \beta_{N-1}}{[X]} \right] = \beta_N \quad \text{a.37}$$

Se obtiene una línea paralela al eje de abscisas.

La precisión depende de las medidas de $E_{1/2}$ y por consiguiente de la primera función. Los errores al hallar $F[X]$ son acumulativos.

Para complejos de gran estabilidad puede suponerse - que $[X] \simeq C_X$ y \bar{n} (nº de ligandos) (a) puede hallarse representando $\lg F_0[X]$ frente a $\lg[X]$;

$$(a) \quad \bar{n} = \frac{d \lg F_0[X]}{d \lg [X]} \quad a.38$$

Estas curvas presentan un sesgo para el valor de n correspondiente a una $[X]$ dada y representa la composición promedio MX_N de las especies presentes en la disolución. \bar{n} puede también escribirse;

$$\bar{n} = \frac{C_X - [X]}{C_M} \quad a.39$$

Al crecer $[X]$ el sistema se aproxima a la coordinación máxima MX_N . Bajo estas condiciones, a.31 queda;

$$\frac{0.4343nF}{RT} \cdot \Delta E_{1/2} + \lg \frac{I_M}{I_C} = \lg \beta_N + N \lg [X] \quad a.40$$

Esta relación se identifica con la a.19 cuando $I_M = I_C$ y $[X] = C_X$.

1.- ESTUDIO POLAROGRAFICO DEL COMPLEJO QUE FORMA EL ACIDO 2,6 XILILAMINO NN DIACETICO CON EL ION Cu(II)

PARTE EXPERIMENTAL

Disoluciones empleadas.

Disolución de Cu(II) 5×10^{-3} M.- Se preparó por dilución de otra mas concentrada , contrastada por las técnicas habituales.

Disolución de $\text{ClO}_4\text{Na} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0'15 M.- Se preparó por pesada de 5'2673 g de la sal y posterior envase con agua bidestilada a 250ml.

Disolución de sal disódica del ácido 2,6 xililamino NN diacético.- Se preparó pesando 3'5158 g de la sal y diluyendo con agua bidestilada, envasando a 250ml, previa adición de ácido acético glacial en cantidad suficiente para que el pH estuviese comprendido entre 5'2 y 5'3. La concentración es de 5×10^{-2} M.

Disolución tampón de $\text{AcOH} - \text{AcONa}$ 0'2 M en AcONa (pH = 5'2).- Se disolvieron 11'804g de $\text{AcONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en 200ml de agua bidestilada y se añadió, agitando, ácido acético glacial hasta que el pH se estabilizó en el valor 5'2. Se envasó luego a 250ml empleando agua bidestilada.

Aparatos utilizados.

pH-metro Radiometer mod. 29 provisto de electrodo combinado.

Multipolarógrafo AMEL mod. 471 provisto de los electrodos siguientes;

- Electrodo de trabajo gotero de mercurio.

- Electrodo de referencia (Colomel Saturado)
- Electrodo auxiliar (Pt)

Las condiciones operatorias empleadas en el multipola_rógrafo fueron las siguientes;

- Velocidad de barrido 2mV/seg
- Sensibilidad $2 \mu\text{A}/25\text{cm}$
- Damping 10s
- Rango de Voltaje 20mV/cm
- Desnivel de Hg 40cm

Método operatorio.

Se prepararon 12 matraces aforados, que en un volumen final de 50ml, contenían todos ellos 2ml de disolución $5 \times 10^{-3}\text{M}$ de Cu(II); 5ml de disolución tampón $\text{A}_c\text{OH} - \text{A}_c\text{ONa}$ de pH = 5'2; volúmenes crecientes (de 1 a 20ml) de disolución $5 \times 10^{-2}\text{M}$ de la sal disódica del reactivo y el volumen necesario de $\text{ClO}_4\text{Na} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0'15M para mantener la fuerza iónica constante (0'06). Todos los matraces, se enrasaron con agua (Tabla nº 26).

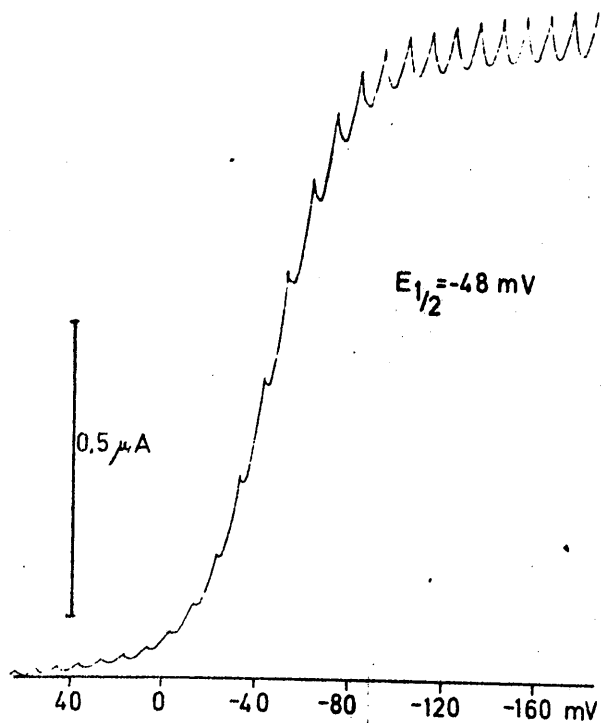
Tras comprobar que el valor del pH en todas las disoluciones era 5'2, se fueron transfiriendo sucesivamente a la cubeta polarográfica, donde se pasó una corriente de N_2 , N-49, por tiempo suficiente. A continuación, se registraron los polarogramas en el rango de potencial comprendido entre 0 y 1'500V.

Resultados obtenidos.

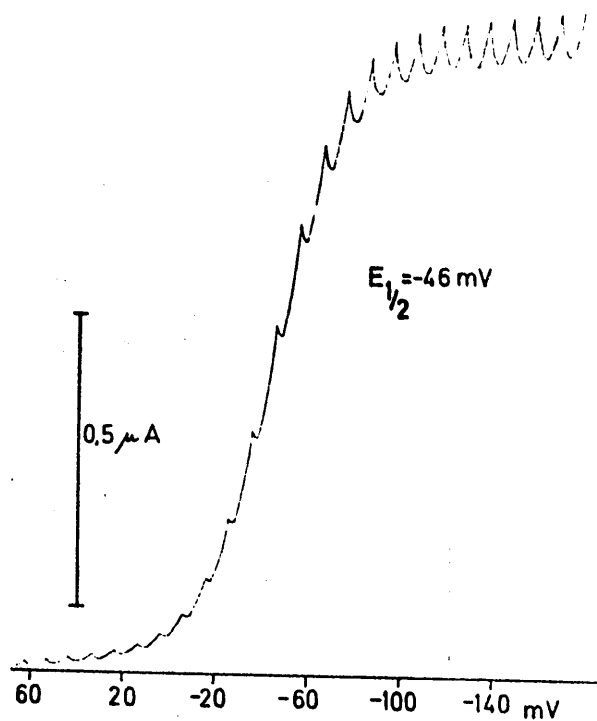
Operando en la forma anteriormente indicada, se obtuvieron los polarogramas siguientes (los números de los polarogramas se corresponden con los de las experiencias de la tabla nº 26). Los respectivos $E_{1/2}$ se calcularon por el método gráfico de Thomes, (45) (tablas E-1; E-2... E-12 del apéndice).

Tabla nº 26

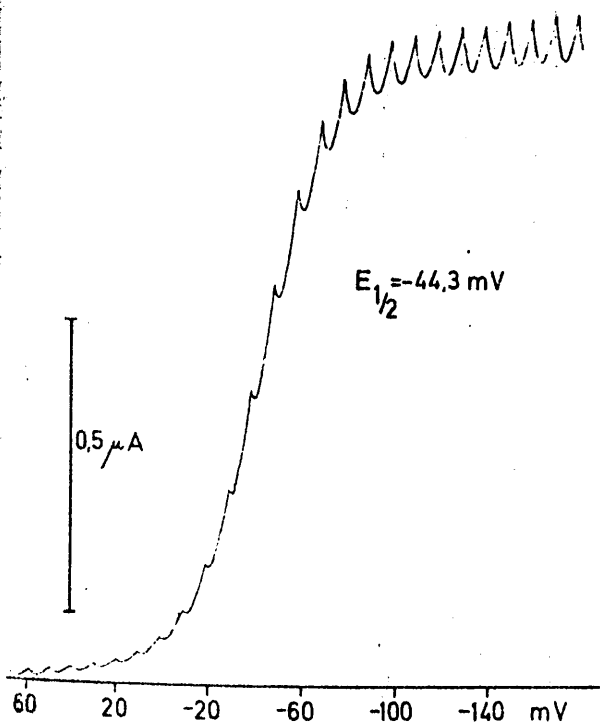
nº	$\frac{[\text{RNa}_2]}{[\text{Cu(II)}]}$	Vml (Cu(II))	Vml (RNa ₂)	Vml ClO ₄ Na.H ₂ O	Vml (tampón)
1	100	2	20	0	5
2	90	2	18	2	5
3	80	2	16	4	5
4	70	2	14	6	5
5	60	2	12	8	5
6	50	2	10	10	5
7	40	2	8	12	5
8	30	2	6	14	5
9	20	2	4	16	5
10	10	2	2	18	5
11	5	2	1	19	5
12	0	2	0	20	5



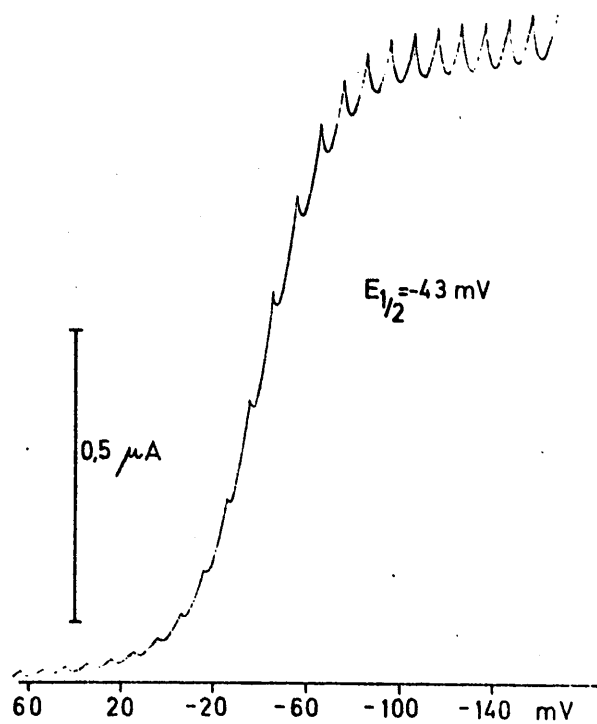
Polárograma nº 1. (Tabla E-1)



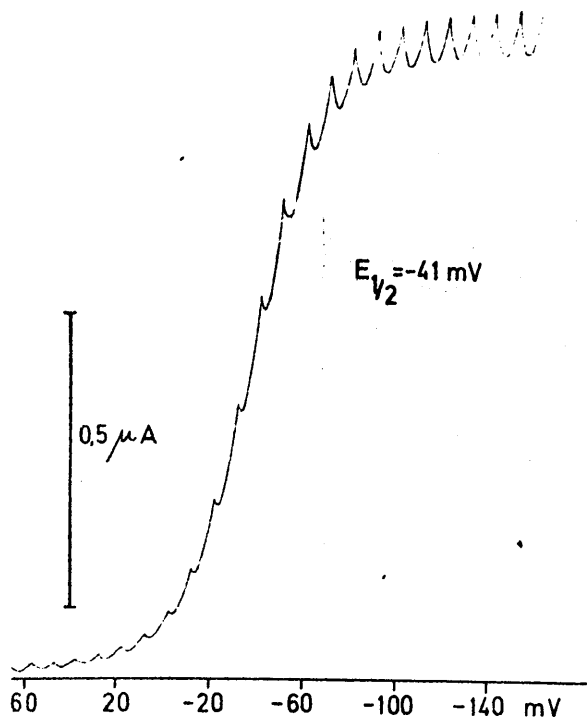
Polarograma nº 2. (Tabla E-2)



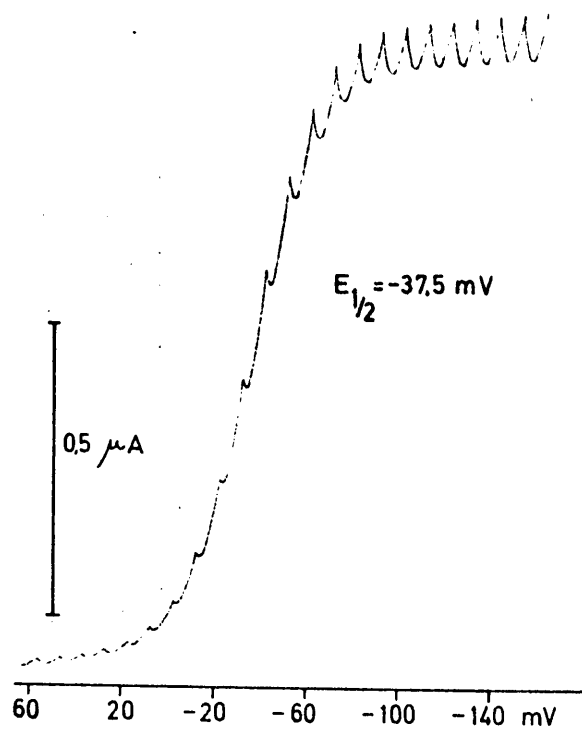
Polarograma nº 3. (Tabla E-3)



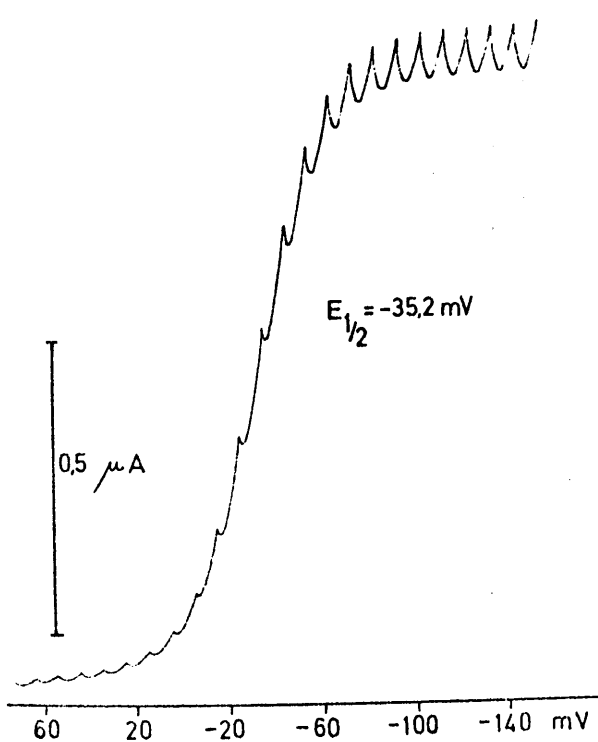
Polarograma nº 4. (Tabla E-4)



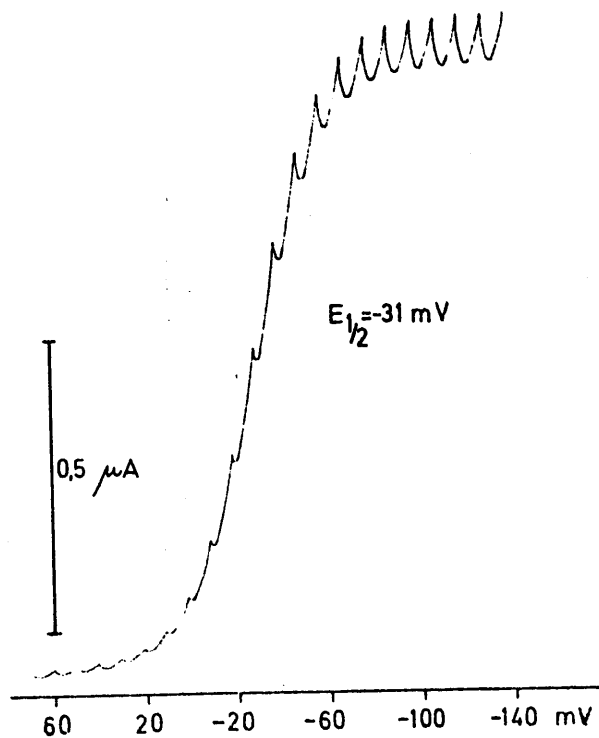
Polarograma nº 5. (Tabla E-5)



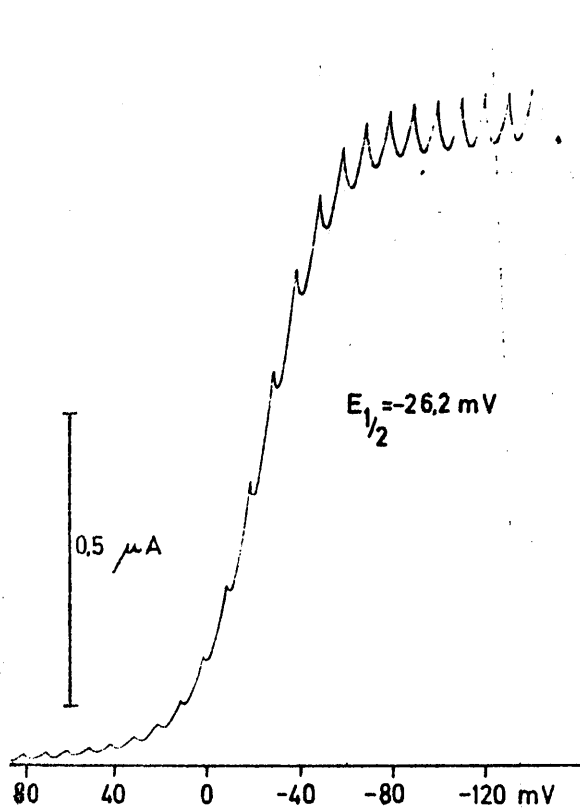
Polarograma nº 6. (Tabla E-6)



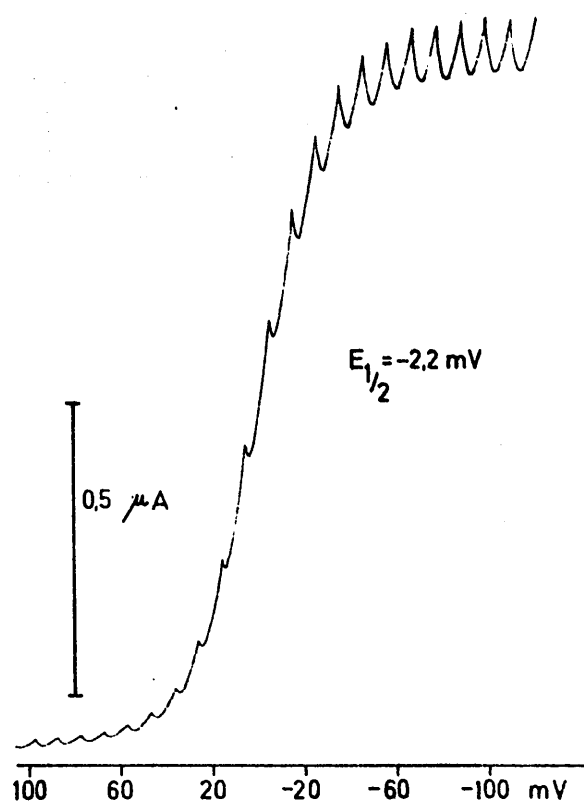
Polarograma nº 7. (Tabla E-7)



Polarograma nº 8. (Tabla E-8)



Polarograma nº 9. (Tabla E-9)



Polarograma nº 12. (Tabla E-12)

La tabla nº27 resume los resultados obtenidos para $(E_{1/2})_C$ junto con los valores de C_X (concentración de reactivo en mol/l) y los valores de $\lg C_X$

Tabla nº 27

Polarograma nº	C_X (mol/l)	$\lg C_X$	$(E_{1/2})_C$ (mV)
1	0'02	-1'70	-48
2	0'018	-1'75	-46
3	0'016	-1'80	-44'3
4	0'014	-1'85	-43
5	0'012	-1'92	-41
6	0'01	-2'00	-37'5
7	8×10^{-3}	-2'10	-35'2
8	6×10^{-3}	-2'22	-31
9	4×10^{-3}	-2'40	-26'2

$E_{1/2}$ para el ión Cu(II) sin agente complejante y en las mismas condiciones operatorias, resultó ser -2'2 mV.

Aplicación del método de Lingane(42) al cálculo de la estequiometría y constante de estabilidad del complejo Cu(II)-2,6 xililamino NN diacetato sódico.

Según la ecuación a.22 ;

$$\frac{d(E_{\frac{1}{2}})_C}{d \lg C_X} = -j \times \frac{0'0591}{n} \quad (\text{a } 25^\circ\text{C})$$

donde j es el nº de coordinación del complejo.

Representando los valores de $(E_{\frac{1}{2}})_C$ frente a los correspondientes valores de $\lg C_X$, aparecerá una línea recta, cuya pendiente será j. Previamente, es necesario conocer n (nº de electrones intercambiados en la reducción del ión Cu(II) complejoado). Este valor, se deduce de las representaciones gráficas de Thomes (tablas E-1...E-12 del apéndice) resultando ser 2 como cabía esperar.

El valor de j (gráfica nº1) resulta 1'03, de donde deducimos que el complejo formado es de estequiometría 1:1.

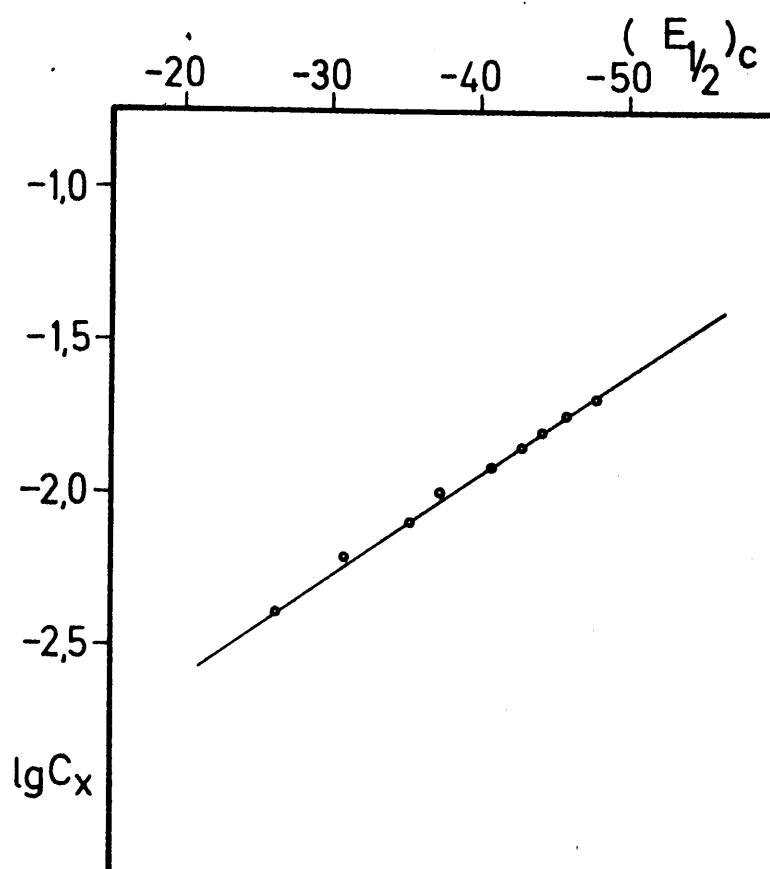
Conocidos los valores de n y j, podemos calcular los valores de $\lg \beta_{MX_j}$ según la ecuación a.19 ;

$$\Delta E_{\frac{1}{2}} = \frac{0'0591}{n} \lg \beta_{MX_j} + j \frac{0'0591}{n} \lg C_X \quad (\text{a } 25^\circ\text{C})$$

Los valores calculados para $\lg \beta_{MX_j}$ se recogen en la tabla nº 28 .

El valor medio hallado para $\lg \beta_{MX_j}$ resulta ser de 3'22, valor que habremos de corregir, considerando que a pH 5'2, el grado de reacción secundaria del reactivo no es la unidad. Para tal fin, empleamos la ecuación;

$$\beta_{MX_j} = \frac{K_1}{\alpha_L} \quad \text{a.41} \quad (46)$$



Gráfica nº 61. Aplicación del método de Lingane al cálculo de j del complejo $Cu(II)$ -ácido 2,6 xililamino NN diacético . (Tabla nº 27)

Tabla nº28

Polarogra ma nº	lg C _X	E _½ (mV)	lg MX _j
1	-1'70	45'5	3'25
2	-1'75	43'8	3'23
3	-1'80	42'1	3'22
4	-1'85	40'8	3'23
5	-1'92	38'8	3'23
6	-2'00	35'3	3'19
7	-2'10	33	3'216
8	-2'22	28'8	3'195
9	-2'40	24	3'21

donde; β_{MX_j} = Constante de estabilidad aparente
 K_1 = " " " corregida
 α_L = Grado de reacción secundaria del reactivo.

$$\alpha_L = 1 + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} \quad \text{a.42} \quad (46)$$

siendo K_{a1} y K_{a2} la primera y segunda constantes de disociación del ácido 2,6 xililamino NN diacético ($5'07 \times 10^{-4}$ y $1'51 \times 10^{-7}$ respectivamente).

Considerando que $[H^+] = 10^{-5'2}$, el valor obtenido para α_L resulta ser de 43'31.

De a.41 ;

$$\lg \beta_{MX_j} = \lg K_1 - \lg \alpha_L \quad \text{a.43}$$

$$\lg K_1 = \lg \beta_{MX_j} + \lg \alpha_L = 4'86$$

Este valor corregido para el lg de la constante de estabilidad del complejo Cu(II) - ácido 2,6 xililamino NN₂ diacético es próximo al calculado por métodos potenciométricos (4'96).

2.- ESTUDIO POLAROGRAFICO DEL COMPLEJO QUE FORMA EL ACIDO 3,5 XILILAMINO NN DIACETICO CON EL ION Cd(II)

PARTE EXPERIMENTAL

Disoluciones empleadas.

Disolución de Cd(II) 5×10^{-3} M.- Se preparó por dilución de una disolución de $(\text{NO}_3)_2\text{Cd} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0'05M $f = 1'0537$, contrastada por las técnicas habituales.

Disolución de perclorato sódico 0'15M.- Se preparó como se ha mencionado en páginas anteriores.

Disolución de sal disódica del ácido 3,5 xililamino NN diacético 5×10^{-2} M.- Se preparó en forma análoga a la descrita para la sal del ácido 2,6 xililamino NN diacético.

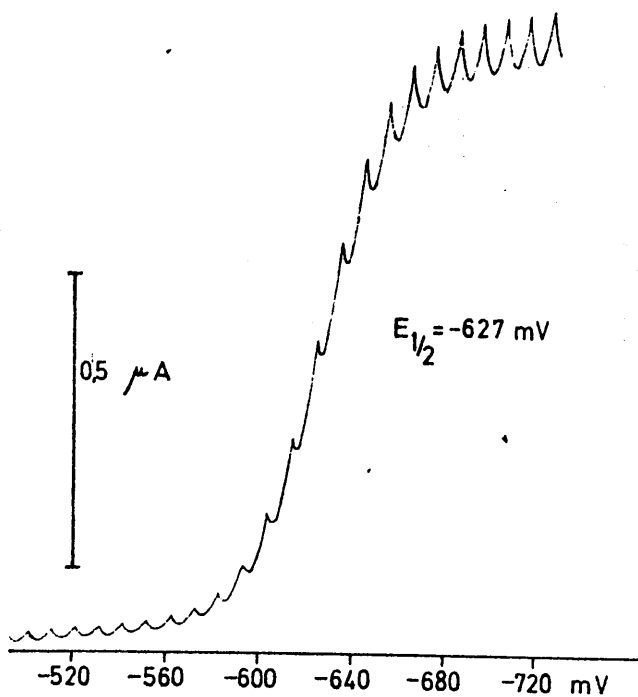
Disolución tampón $\text{AcOH} - \text{AcONa}$ (pH = 5'2).- Se preparó en la forma indicada en el apartado anterior.

Aparatos utilizados.- Fueron los que ya se mencionaron anteriormente.

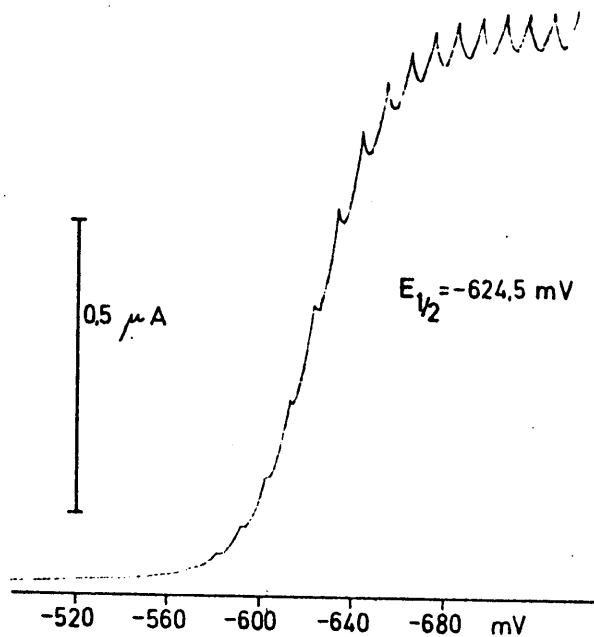
Método operatorio.- Fué el ya descrito para el estudio del complejo $\text{Cu(II)} - 2,6$ xililamino NN diacetato disódico. Los polarogramas, se registraron en el intervalo entre -0'56 y -0'72 V.

Resultados obtenidos.

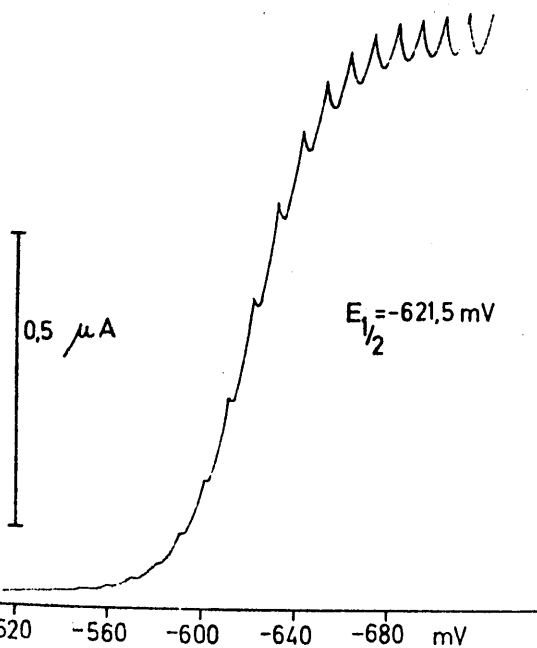
Los polarogramas obtenidos, se exponen seguidamente. (Los números de los polarogramas, se corresponden con los de las disoluciones de la tabla nº26).



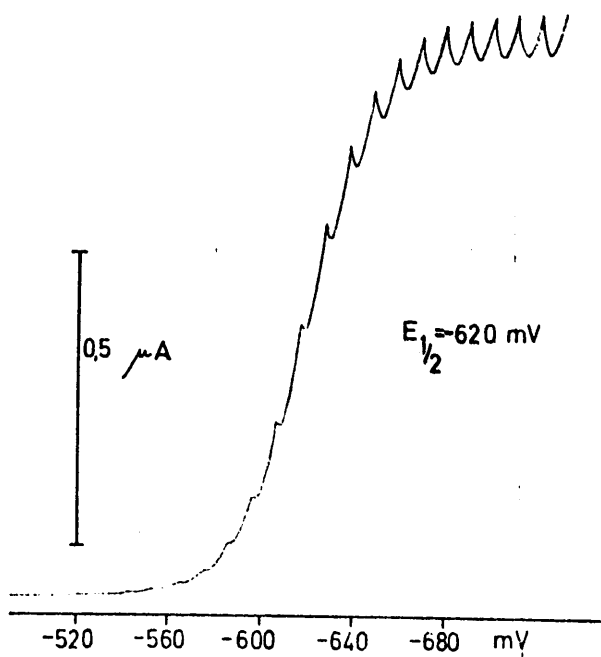
Polarograma nº 1. (Tabla F-1)



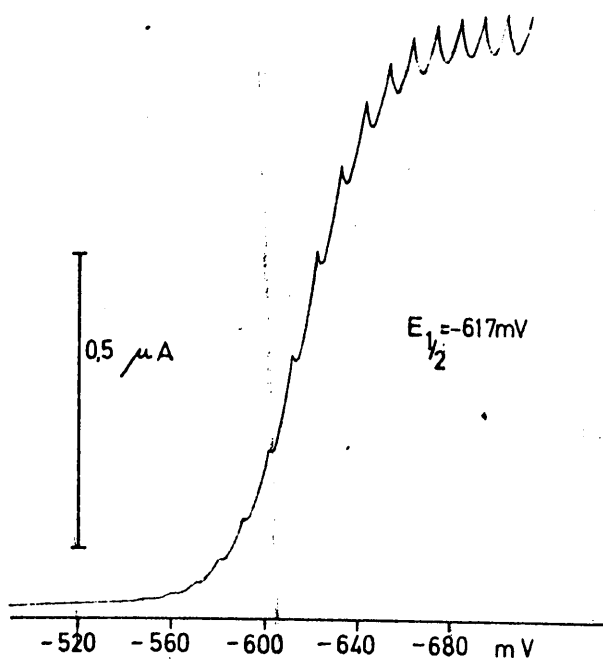
Polarograma nº 2. (Tabla F-2)



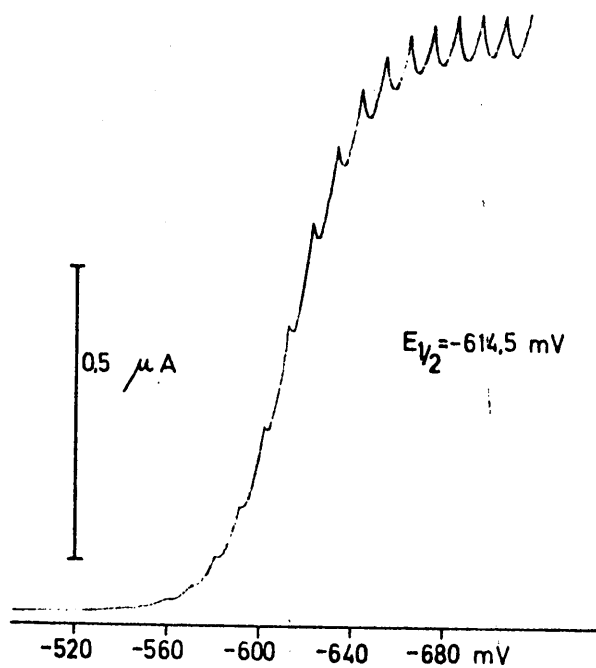
Polarograma nº 3. (Tabla F-3)



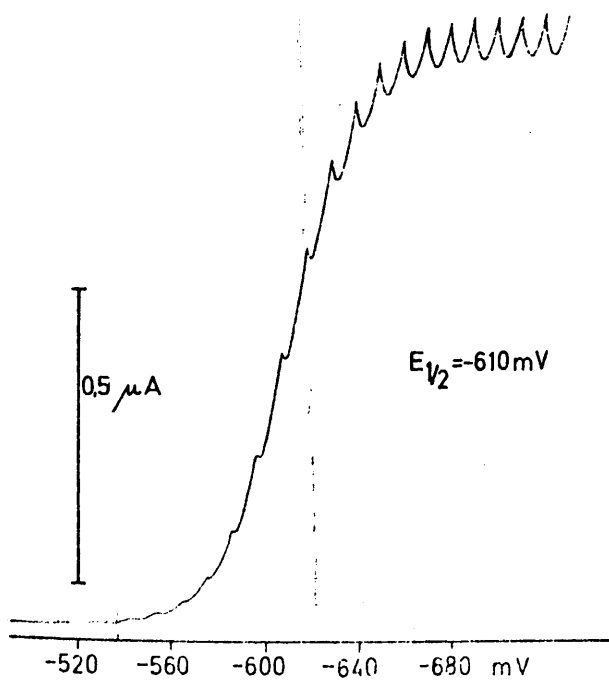
Polarograma nº 4. (Tabla F-4)



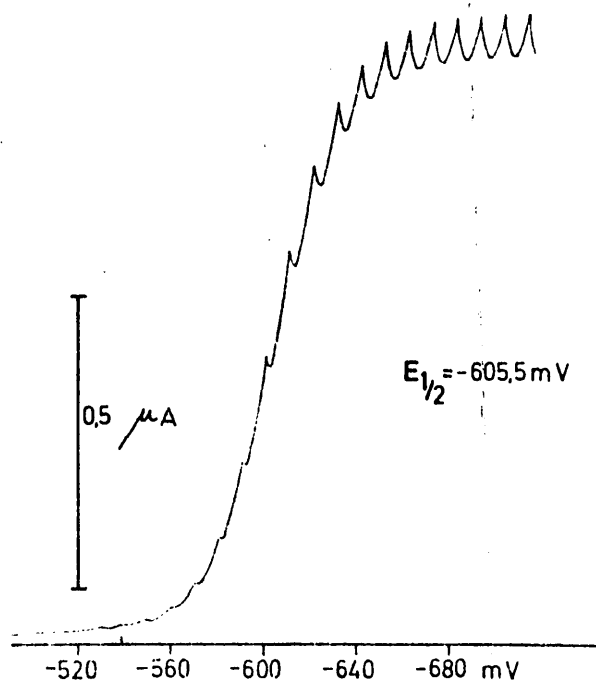
Polarograma nº 5. (Tabla F-5)



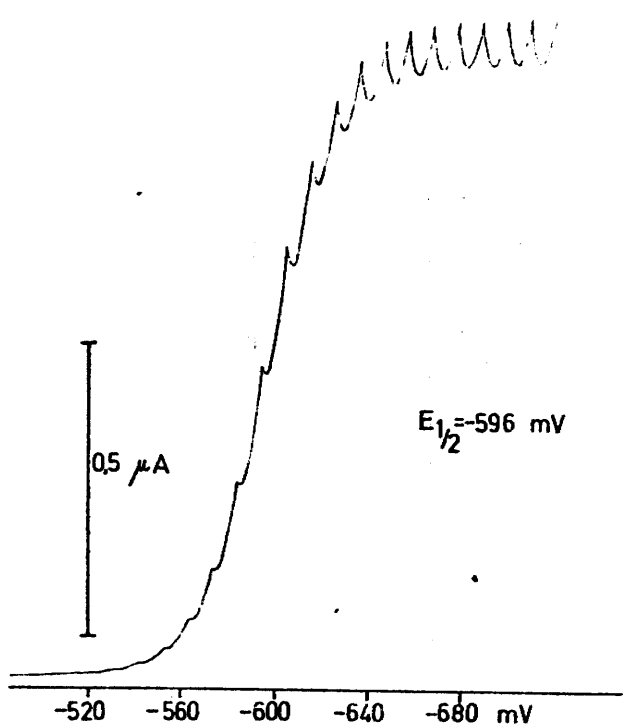
Polarograma nº 6. (Tabla F-6)



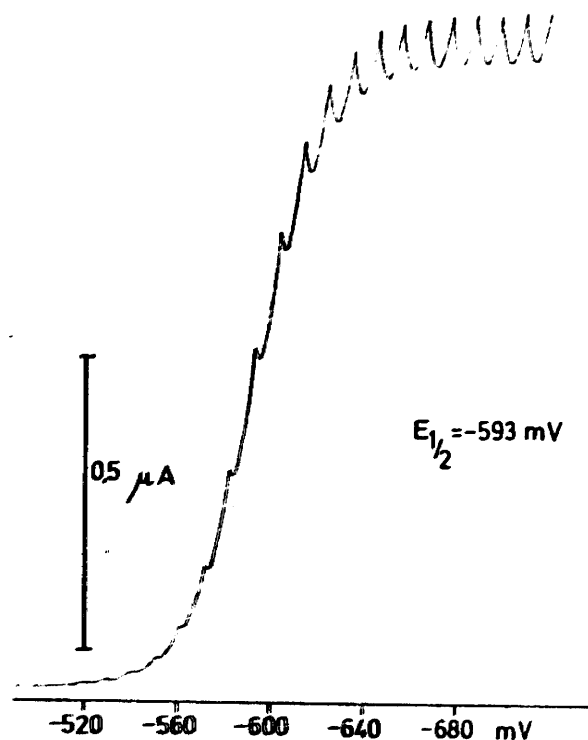
Polarograma nº 7. (Tabla F-7)



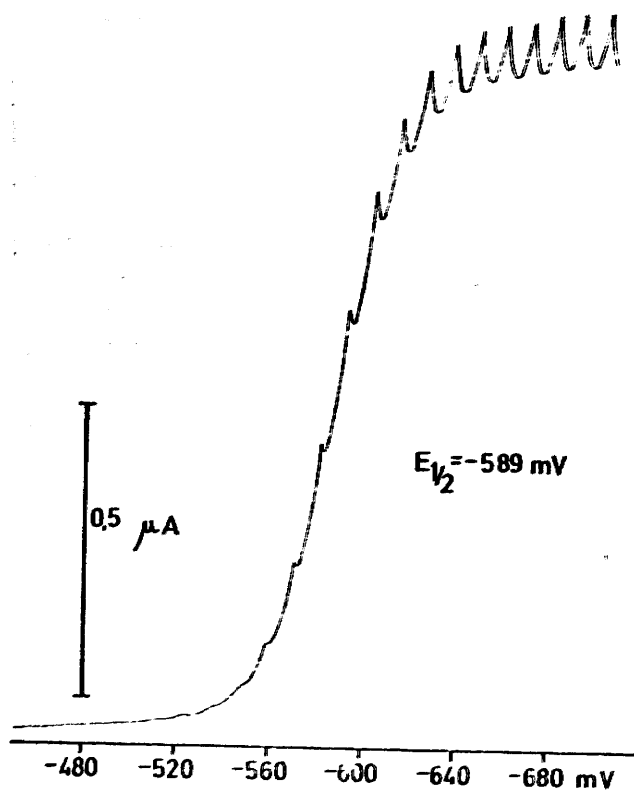
Polarograma nº 8. (Tabla F-8)



Polarograma nº 10. (Tabla F-10)



Polarograma nº 11. (Tabla F-11)



Polarograma nº 12. (Tabla F-12)

Para cada uno de estos polarogramas se determinó el potencial de semionda mediante el uso del método gráfico de Thomes. (Tablas F-1 F-12 del apéndice). La tabla nº 29, recoge los valores de $E_{1/2}$ hallados junto a C_X y $\lg C_X$.

Tabla nº 29

Polarograma nº	C_X (mol/l)	$\lg C_X$	$(E_{1/2})_c$ (mV)
1	0'02	-1'70	-627
2	0'018	-1'75	-624'5
3	0'016	-1'80	-621'5
4	0'014	-1'85	-620
5	0'012	-1'92	-617
6	0'01	-2'00	-614'5
7	8×10^{-3}	-2'10	-610
8	6×10^{-3}	-2'22	-605'5
10	2×10^{-3}	-2'70	-596'
11	1×10^{-3}	-3'00	-593
12	0	-----	-589

Aplicación del método de De Ford-Hume(43) para la determinación del nº de coordinación y la constante de estabilidad del complejo Cd(II)- ácido 3,5 xililamino NN diacético.

Calibrado del capilar.

El capilar empleado como electrodo gotero de mercurio (E.G.M.), se sumergió en una de las disoluciones a polarografiar y se calibró recogiendo 50 gotas de Hg en un pequeño recipiente de vidrio sumergido asimismo en la disolución, a la vez que se cronometra el tiempo que tardan en caer las 50 gotas.

El mercurio recogido, se lava cuidadosamente, se seca y se pesa. De esta forma , se dedujo m (flujo de Hg) y t (tiempo de goteo) resultando ser estos factores 1'906 mg/gota y 5 seg/gota respectivamente como valor promedio de varias determinaciones, para un mismo desnivel de Hg de 40cm.

Aplicación del método de De Ford-Hume(43).

Los resultados de la aplicación de este método, descrito en páginas anteriores, se encuentran resumidos en la tabla nº30 .

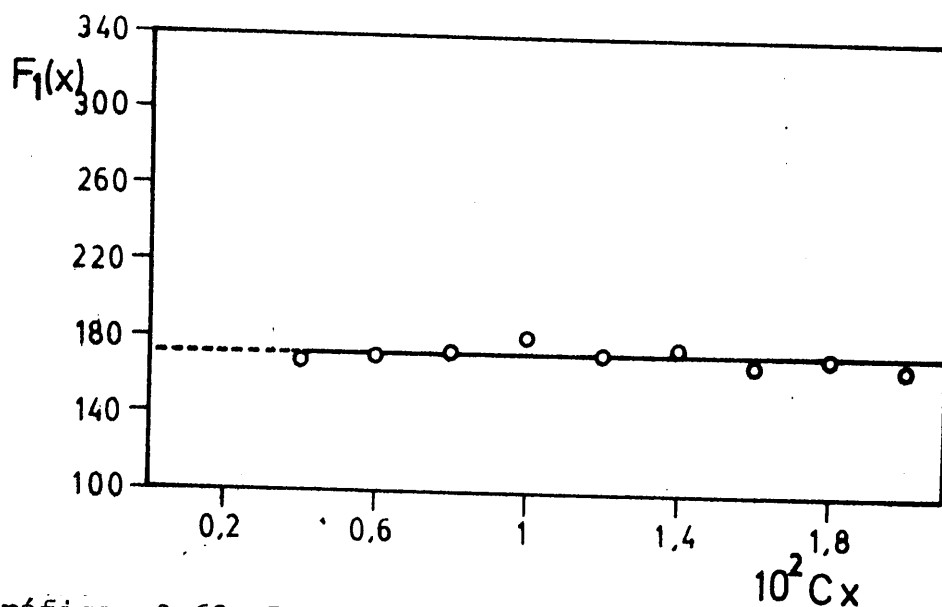
Representando gráficamente $F_1(X)$ frente a C_X (mol/l) y extrapolando para $C_X = 0$, conocemos el valor de la constante de estabilidad del complejo (gráfica nº 62).

Tabla nº 30

Aplicación del método de De Ford-Hume al estudio del complejo
Cd(II)-ácido 3,5 xililamino NN diacético

C_X (mol/l)	$(E_{1/2})_C$ (mV)	$10^3 \Delta E_{1/2}$ (V)	F_0 (X)	F_1 (X)
0'020	-627	38	4'348	167'38
0'018	-624'5	35'5	4'106	172'56
0'016	-621'5	32'5	3'678	167'38
0'014	-620	31	3'467	176'20
0'012	-617	28	3'093	174'42
0'010	-614'5	25'5	2'801	180'15
8×10^{-3}	-610	21'0	2'386	173'29
6×10^{-3}	-605'5	16'5	2'016	169'42
4×10^{-3}	-600'5	11'5	1'663	165'70
2×10^{-3}	-596	7'0	1'377	188'44
1×10^{-3}	-593	4'0	1'205	205'44
0	-589	0	1'000	—





Gráfica nº 62. Determinación de la constante de estabilidad del complejo Cd(II)-3,5 xililamino NN diacético. (Tabla nº 30)

De la gráfica nº 62, se deduce que la constante de estabilidad del complejo, alcanza el valor de 172. A este valor de β_{MX_j} corresponde un valor logarítmico de 2'23.

De la ecuación a.42, considerando que los valores de K_{a_1} y K_{a_2} del ácido 3,5 xililamino NN diacético son $1'69 \times 10^{-4}$ y $2'18 \times 10^{-6}$ respectivamente y que el valor de $[H^+] = 10^{-5'2}$ resulta un valor para α_L de 4'00.

El valor corregido de $\lg \beta_{MX_j}$, calculado a partir de la ecuación a.43 resulta de 2'83.

ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DEL COMPLEJO QUE FORMA EL ACIDO
3,5 XILILAMINO NN DIACETICO CON EL ION Cu(II)

ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DE LA ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO
Cu(II) - ACIDO 3,5 XILILAMINO NN DIACETICO

En el estudio de la reaccionabilidad cualitativa del ácido 3,5 xililamino NN diacético frente a cationes inorgánicos, se observó la formación de un complejo de color verde intenso. La sensibilidad de la reacción, no es elevada (1:40.000).

Al objeto de confirmar la estequiometría de este complejo, ya determinada en capítulos anteriores, así como de establecer sus posibles aplicaciones analíticas, se realizó el estudio espectrofotométrico que seguidamente se expone.

PARTE EXPERIMENTAL

Aparatos utilizados.

Espectrofotómetro Beckman modelo Acta III

pH-metro Beckman modelo Research

Espectrofotómetro Beckman modelo B, modificado para realizar valoraciones fotométricas.

Disoluciones empleadas.

Disolución de 3,5 xililamino NN diacetato disódico $6'26 \times 10^{-4}$ M. - Se preparó por pesada y posterior disolución a 500ml con agua desionizada de 0'0880 g de la sal.

Disolución de nitrato de Cobre $6'26 \times 10^{-4}$ M. - Se preparó por dilución de una disolución contrastada complexométricamente - de concentración 0'1053 M.

Otras disoluciones. - ClH 0'1 y 0'2 N; NaOH 0'1 y 0'2 N.

Espectro de absorción del complejo Cu(II) - ácido 3,5 xililamino NN diacético.

Con objeto de establecer el espectro de absorción del complejo en estudio, se procedió a introducir en un matraz de 100cm³, 50 ml de disolución 6'26 x 10⁻⁴M de la sal disódica del reactivo y 50 ml de disolución 6'26 x 10⁻⁴M de ión Cu(II) a fin de que las concentraciones finales de Cu(II) y sal disódica del reactivo fueron iguales a 3'13 x 10⁻⁴M.

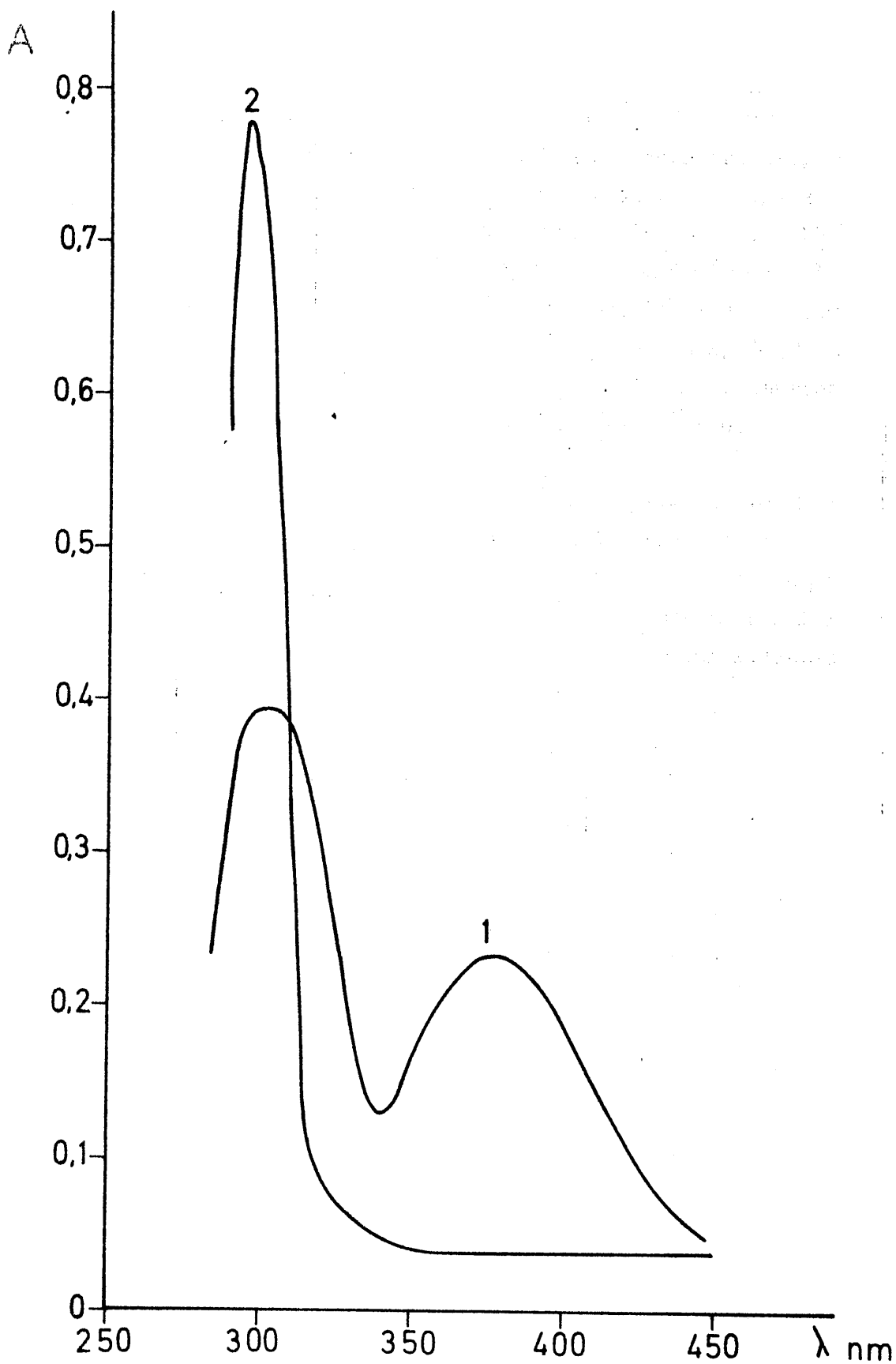
Se registró el espectro de la disolución verde obtenida entre los valores de longitudes de onda de 450 y 300 nm empleando para tal fin un espectrofotómetro Beckman modelo - Acta III, utilizando como blanco agua desionizada. Se registró asimismo el espectro del 3,5 xililamino NN diacetato disódico 3'13 x 10⁻⁴M en la misma zona de longitudes de onda. Los resultados obtenidos (gráfica nº 63) muestran que las mayores diferencias entre las absorbancias del complejo y del reactivo (en la zona visible), se hallan a 375 nm.

El ión Cu(II), no absorbe apreciablemente en la zona elegida de longitudes de onda.

Influencia del pH en la complejación.

Con objeto de determinar la influencia del pH en la complejación, se procedió a medir el valor de la absorbancia en una disolución 3'15 x 10⁻⁴M en Cu(II) y RNa₂ a $\lambda = 375$ nm, al ir variando el valor del pH por adición de ClH ó NaOH.

Para ello, en un matraz aforado de 100ml se introdujeron 0'30ml de disolución 0'1053M de ión Cu(II) y 3'83ml de disolución de sal disódica del reactivo, de concentración 8'23 x 10⁻³M, enrasándose finalmente con agua desionizada a 100 ml. Esta disolución, se virtió en un vaso de 200cm³ y por adición de ClH ó NaOH recientemente preparados, se fué variando el pH. Para distintos valores del pH, se midió la absorbancia empleando agua desionizada como blanco.



Gráfica nº 63. Espectros de absorción del complejo Cu(II)-ácido 3,5 xililamino NN diacético(1) y del reactivo solo (2)

Los resultados obtenidos (gráfica nº 64), indican una influencia notable del pH en la complejación, observándose 3 zonas perfectamente delimitadas; Una, a pH inferior a 4'5 en la que la absorbancia crece con el pH, lo cual indica que la formación del complejo no ha sido máxima; otra, entre los valores de pH de 5 y 6'5 en la que la complejación es mayor y finalmente una tercera zona, a pH superiores a 7'5 en que la absorbancia decrece rápidamente, observándose un precipitado de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ a $\text{pH} = 8'6$.

Esta experiencia, indica que para el estudio que nos proponemos realizar será conveniente emplear un valor de pH comprendido entre 5 y 6'5 no siendo necesario tamponar dado que las disoluciones de Cu(II) con sal disódica del ácido 3,5 xililamino NN diacético poseen un pH de alrededor de 5'2.

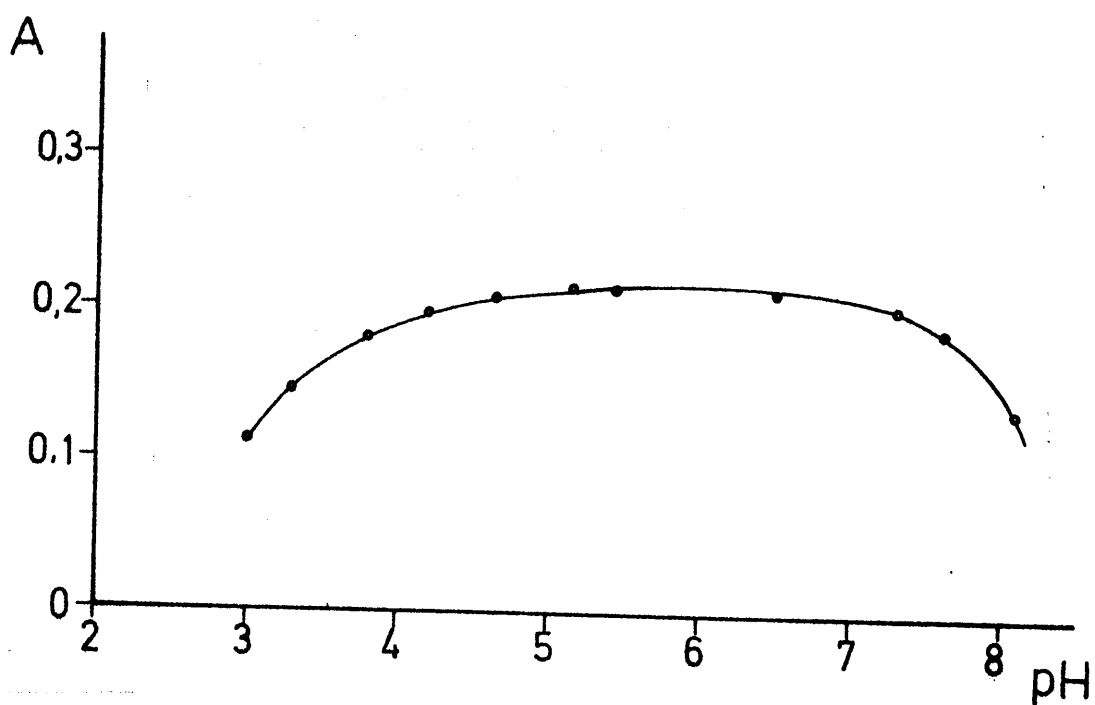
Estabilidad del complejo.

Las disoluciones de complejo ($3'13 \times 10^{-4} \text{M}$ en Cu(II) y en reactivo) son estables al menos durante dos días, ya que las absorbancias de las mismas, medidas a 375 nm, no presentan variaciones en este tiempo.

Determinación de la estequiometría del complejo Cu(II)- 3,5 xililamino NN diacétato disódico.

Para la determinación de la estequiometría del complejo se empleó el método que a continuación se expone;

En una cubeta de valoración fotométrica, se colocan 50ml de disolución de ión Cu(II) de concentración $1'89 \times 10^{-4} \text{M}$. A esta disolución, se le van añadiendo volúmenes crecientes de disolución $5 \times 10^{-3} \text{M}$ de reactivo, al tiempo que se agita. Después de cada adición y agitación correspondiente, se mide la absorbancia a la longitud de onda de 375nm. Los resultados obtenidos, se han representado en la gráfica nº 65.



Gráfica nº 64. Influencia del pH en la formación del complejo Cu(II)-ácido 3,5 xililamino NN diacético

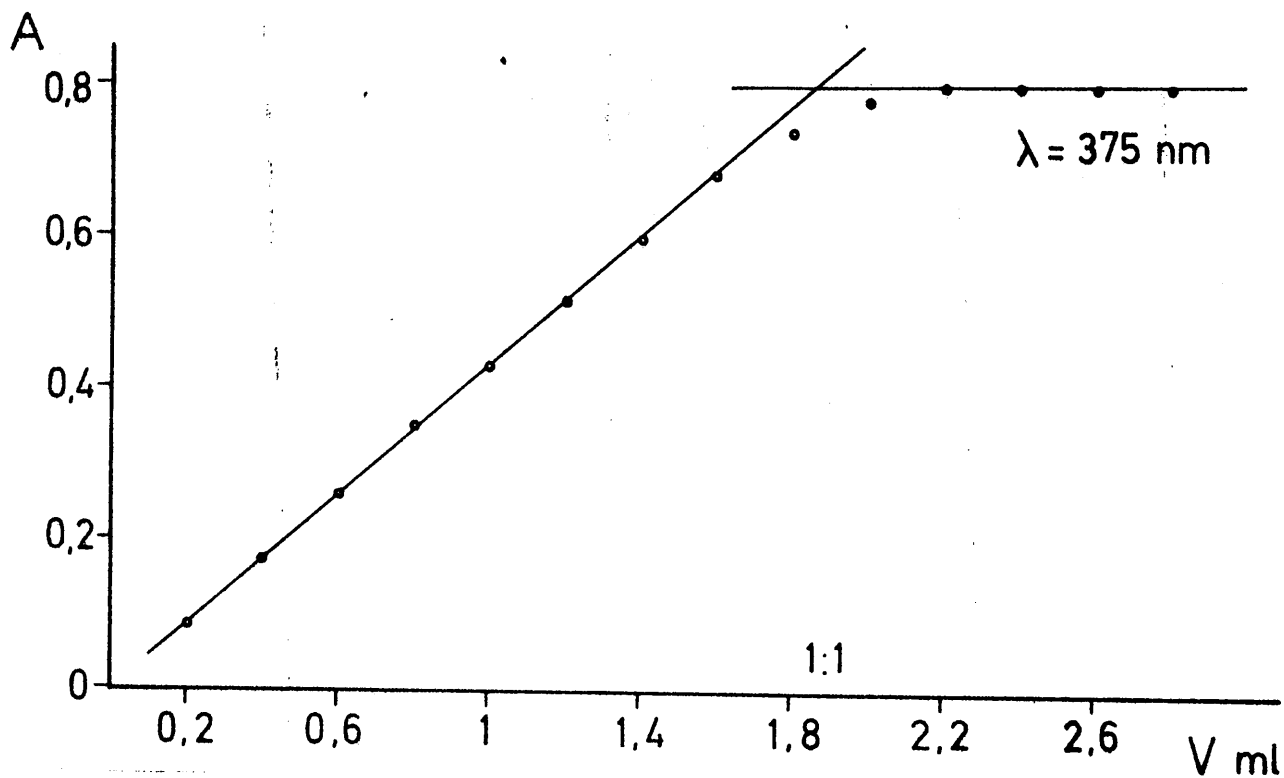
Esta misma experiencia, se repitió para diferentes concentraciones de Cu(II), obteniéndose en todos los casos resultados concordantes.

CONCLUSIONES DEL ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO.

Los resultados obtenidos en el precedente estudio - espectrofotométrico nos permiten afirmar que el ácido 3,5 - xililamino NN diacético (sal disódica) forma con el ión Cu(II) un solo complejo de estequiometría 1:1.

Si consideramos los resultados del estudio conducto métrico realizado con anterioridad así como los resultados de los estudios potenciométricos, podemos concluir afirmando que el ión Cu(II) solamente forma un complejo con la sal disódica del ácido 3,5 xililamino NN diacético, de estequiometría 1:1. No obstante, también se detectó un complejo de estequiometría 1:2 (catión-reactivo) cuando se valoraba la disolución de Cu(II) con ácido libre usando técnicas conductométricas, si bien la estabilidad de este complejo debe ser baja al no apreciarse un brusco cambio de pendientes en la gráfica de valoración.

Finalmente y desde el punto de vista de las posibles aplicaciones analíticas que el anterior estudio espectrofotométrico ha sugerido, cabe pensar que son posibles las determinaciones fotométricas de Cu(II) en la zona de 375 nm - ya que como hemos observado hay una gran nitidez en el cambio de pendientes cuando se mide la absorbancia de una disolución de Cu(II) a la que se van adicionando volúmenes crecientes de reactivo y este cambio de pendientes ocurre para una razón molar $[Cu^{++}] / [R^-] = 1$.



Gráfica nº 65. Valoración fotométrica de Cu(II) $1,89 \times 10^{-4} M$ con sal disódica del ácido 3,5 xililamino - NN diacético $5 \times 10^{-3} M$. (Tabla G-1)

VALORACION FOTOMETRICA DE Cu(II) CON SAL DISODICA DEL -
ACIDO 3,5 XILILAMINO NN DIACETICO

VALORACION FOTOMETRICA DE Cu(II) CON SAL DISODICA DEL ACIDO 3,5 XILILAMINO NN DIACETICO

En el estudio espectrofotométrico del complejo que forman el ión Cu(II) y el ácido 3,5 xililamino NN diacético se puso de manifiesto la coloración verde que aparecía al ir adicionado reactivo a una disolución de ión Cu(II).

En el presente capítulo se aplica este hecho a la valoración fotométrica de ión Cu(II).

En las valoraciones fotométricas se representa la absorbancia de la disolución que se valora en función del volumen de reactivo adicionado y el punto final se determina por la intersección de dos líneas rectas.

Son abundantes los trabajos referentes a estas valoraciones, mencionaremos entre ellos los de J.B.Headridge (47) y (48) y el de H.Flaschka y P.Sawyer (49) en los que se tratan aspectos interesantes de este tipo de valoraciones.

Dentro de los posibles métodos de indicación del punto final, se ha empleado el de la autoindicación en el que no es necesaria la presencia de un indicador ya que el curso de la valoración puede seguirse por los cambios de absorbancia que experimentan una o varias especies que intervienen en la valoración. Este tipo de indicación es muy útil en las valoraciones complexométricas de los cationes de transición que forman complejos coloreados ya que los amino-complejos de los cationes presentes en la disolución antes de comenzar la valoración no absorben apreciablemente a la longitud de onda operatoria.

PARTE EXPERIMENTAL

Disoluciones empleadas.

Disolución de 3,5 xililamino NN diacetato disódico $5 \times 10^{-3} M$. Se preparó por pesada de 0'1406g de sal que se diluyeron con agua desionizada envasando a 100ml.

Disolución de Nitrato de Cobre $4'72 \times 10^{-4} M$. Se preparó por dilución de otra más concentrada contrastada por las técnicas habituales, que resultó ser 0'1053M.

Aparatos utilizados.

Espectrofotómetro Beckman modelo B adaptado para valoraciones fotométricas, según instrucciones de Sweetser y Bricker(50).

La cubeta de valoración que se mandó construir tiene un espesor de 72 mm.

Microbureta Afora clase A graduada en 0'01ml.

Método operatorio.

Para la determinación de las curvas de valoración fotométrica, se introducían en la cubeta los ml de disolución de Cu(II) $4'72 \times 10^{-4} M$ a valorar diluyendo con agua desionizada hasta un volumen de 50ml. A continuación y mientras se agitaba, se adicionaba la disolución de reactivo midiéndose poco después la absorbancia a 375nm.

El ajuste del cero del aparato se efectuaba antes de comenzar cada valoración con la cubeta conteniendo la disolución de Cu(II) a valorar.

Estudio del error.

Para establecer el error del método se valoraron, - según la técnica ya descrita, diferentes disoluciones de - ión Cu(II) con un contenido comprendido entre 12 y 3 mg/l.

Los resultados obtenidos se han resumido junto a - sus respectivos errores en la tabla nº 31. De ellos puede - deducirse que es posible valorar cantidades de ión Cu(II) - comprendidas entre 12 y 3 mg/l con errores inferiores al - 0'7%.

Reproducibilidad de los resultados.

Para establecer la reproducibilidad del método de valoración fotométrica propuesto, se operó en la forma anteriormente indicada sobre dos series de seis muestras cada una conteniendo 10'2 y 4'2 mg/l de Cu(II) respectivamente.

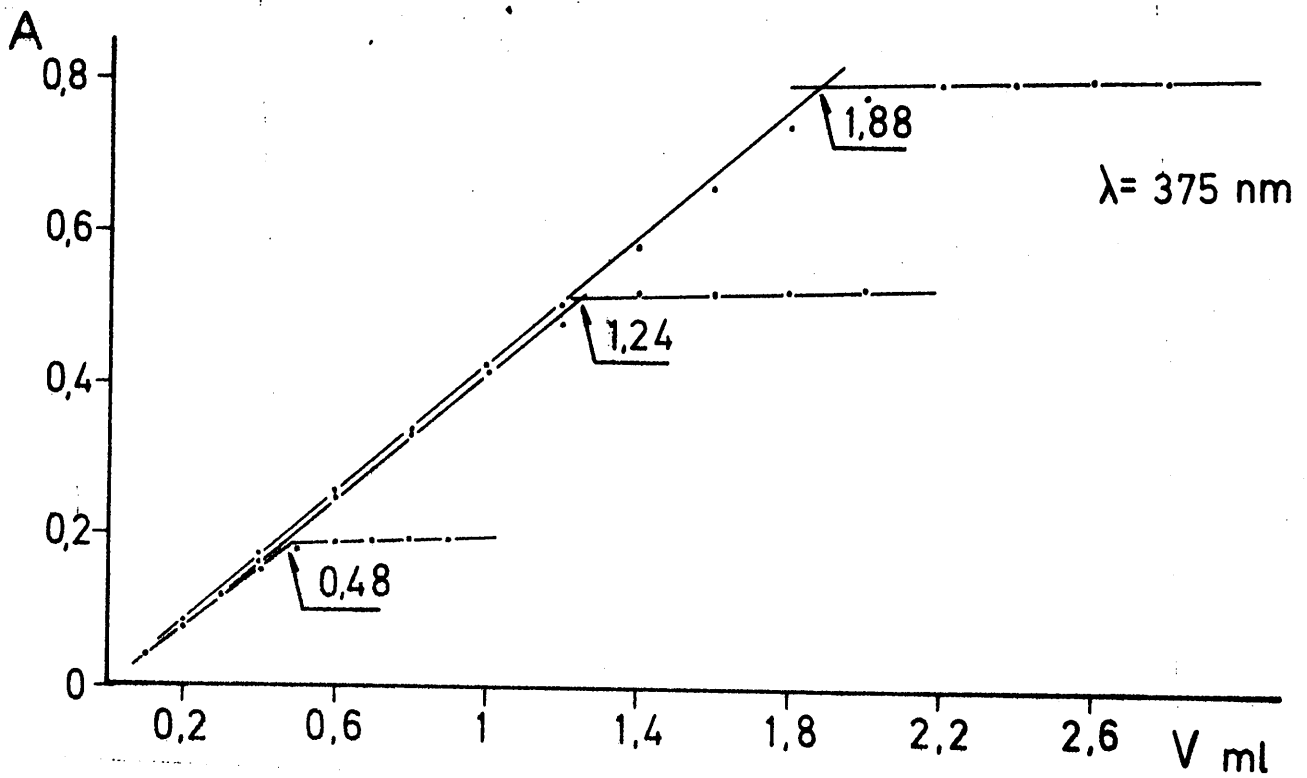
Las cantidades determinadas con las muestras conteniendo 10'2 mg/l fueron; 10'3; 10'29; 10'2; 10'28; 10'3 y 10'3 mg/l. A partir de estos datos y por el tratamiento estadístico - adecuado, se dedujo que para el 95% de probabilidades, el - error relativo sobre el valor medio resulta ser del 0'40% , no existiendo ningún resultado rechazable.

Con las muestras que contenían 4'2 mg/l de Cu(II), se determinaron las siguientes cantidades; 4'19; 4'25; 4'19; 4'2; 4'2 y 4'3 mg/l. De estos datos se dedujo un error relativo - sobre el valor medio del 1'1% existiendo solamente un resul - tado rechazable.

Tabla nº 31

Valoraciones fotométricas de Cu(II) con ácido 3,5 xililamino NN diacético (sal disódica)

<u>mg/l Cu(II) puestos</u>	<u>Encontrados</u>	<u>Error(%)</u>	<u>Error medio(%)</u>
12	11'9	-0'45	-0'45
	11'9	-0'45	
	11'9	-0'45	
10'2	10'3	+0'9	+0'56
	10'29	+0'8	
	10'2	0'0	
7'8	7'87	+0'9	+0'43
	7'81	+0'2	
	7'81	+0'2	
6	5'97	-0'5	-0'13
	5'97	-0'5	
	6'03	+0'6	
4'2	4'19	-0'2	+0'23
	4'25	+1'1	
	4'19	-0'2	
3	3'01	+0'33	+0'55
	3'04	+1'0	
	3'01	+0'33	



Gráfica nº 66. Valoraciones fotométricas de Cu(II) con el 3,5 xililamino NN diacetato disódico. (Tablas G-2; G-3 y G-4)

ESTUDIO DE LOS COMPUESTOS SOLIDOS QUE FORMA EL ACIDO 2,6
XILILAMINO NN DIACETICO CON LOS IONES Ba(II) Y Cu(II) Y DE
LOS COMPUESTOS SOLIDOS QUE FORMA EL ACIDO 3,5 XILILAMINO
NN DIACETICO CON LOS IONES Cu(II) Y Al (III)

ESTUDIO DE LOS COMPUESTOS SOLIDOS QUE FORMA EL ACIDO 2,6 XILILAMINO NN DIACETICO CON LOS IONES Ba(II) Y Cu(II) Y DE LOS COMPUESTOS SOLIDOS QUE EL ACIDO 3,5 XILILAMINO NN DIACETICO FORMA CON LOS IONES Cu(II) Y Al(III)

En el capítulo I se describió la síntesis del 2,6 xililamino NN diacetato bórico como un producto intermedio en la obtención del ácido 2,6 xililamino NN diacético. Este producto, de estequiometría 1:1, aparece citado por primera vez por Skubin y col. (1).

De otra parte, a través de estudios potenciométricos y conductométricos (40) se sabe que el ácido 2,6 xililamino NN diacético forma con el ión Cu(II) dos complejos de estequiometrias 1:1 y 1:2 (catión:reactivo), de los que hemos aislado el primero.

De los estudios realizados sobre estos dos compuestos sólidos damos cuenta en el presente capítulo.

En relación a los complejos que el ácido 3,5 xililamino NN diacético forma con los iones Cu(II) y Al(III), no existe referencia bibliográfica alguna, siendo conocida solamente la estequiometría y constante de estabilidad del complejo de Cu(II)- ácido 3,5 xililamino NN diacético por haber sido determinados en otro lugar de la presente memoria.

Con objeto de recabar el mayor número posible de datos acerca de las estructuras de estos compuestos sólidos emprendimos el presente estudio, que comprende;

- Obtención y análisis elementales de los compuestos sólidos:

Ba(II)- 2,6 xililamino NN diacetato sódico
 Cu(II)- 2,6 xililamino NN diacetato sódico
 Cu(II)- 3,5 xililamino NN diacetato sódico
 Al(III)-3,5 xililamino NN diacetato sódico

- Análisis térmicos
- Espectros I.R.
- Determinación conductométrica de las constantes del producto de solubilidad.

Los resultados mas importantes obtenidos se resumen seguidamente.

ESTUDIO DEL COMPUESTO SOLIDO Ba(II)-ACIDO 2,6 XILILAMINO NN DIACETICO

PARTE EXPERIMENTAL

Síntesis del compuesto sólido Ba(II)-ácido 2,6 xililamino - NN diacético.

Sobre 100ml de una disolución 0'07M de Cl_2Ba , a 60-70°C, se agregan gota a gota y agitando otros 100ml de disolución 0'072M de sal disódica del ácido 2,6 xililamino NN - diacético. Se deja enfriar a temperatura ambiente y se filtra sobre una placa de vidrio molido de porosidad media. Se lava con agua caliente y se seca sobre SO_4H_2 a vacío.

Se obtuvieron 1'85g de producto, lo que supone un rendimiento del 29%.

Análisis elemental.

<u>Teórico para $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N O}_4\text{Ba}$</u>		<u>Experimental</u>	
C	38'6 %	C	37'99%
H	3'52%	H	3'74%
N	3'76%	N	3'83%
Ba	36'86%	Ba	36'73%

El % de Ba(II) se determinó eliminando la materia orgánica de una muestra de 0'43343g empleando para tal fin una mezcla de ácidos NO_3H y ClO_4H , (51); precipitando el Ba(II) como cromato y pesándolo como tal (52).

Análisis térmicos.

Se realizaron en un equipo Setaram provisto de termobalanza Ugine-Eyraud modelo B-70. Las condiciones operativas fueron;

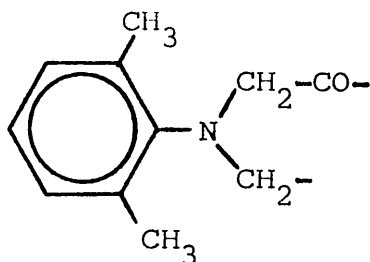
- Sensibilidad 100 μ V.
- Velocidad de calentamiento, 2.
- Velocidad del papel, pequeña.

Los crisoles empleados fueron de porcelana, conteniendo uno 8'33 mg de producto y otro, alúmina calcinada como material de referencia.

Los resultados obtenidos (gráfica nº 67), muestran las curvas ATG y ATD del 2,6 xililamino NN diacetato bórico. De estas curvas, solamente podemos deducir que el producto sufre una rápida pirolisis a partir de 285°C, acompañada de un marcado efecto exotérmico (a 305°C).

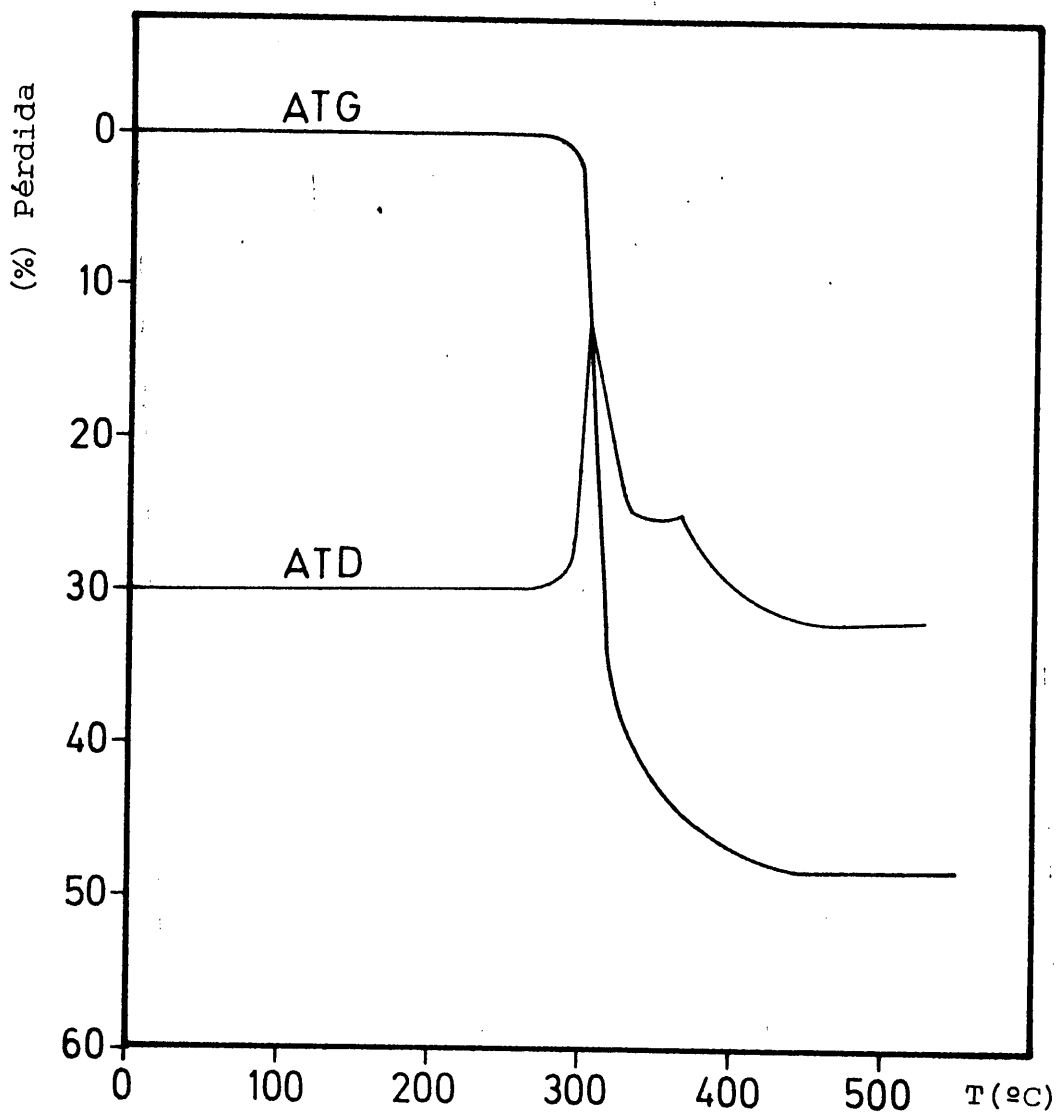
El peso de residuo que queda en el crisol de muestra es de 4'35mg (52'22% de la muestra) lo cual concuerda perfectamente con el peso que debería aparecer de CO_3Ba ; especie que no descompone sino a una temperatura superior a los 1000°C.

El porcentaje de pérdida es pues del 47'78% lo cual corresponde también de una manera exacta, a la pérdida del resto orgánico;



Espectro I.R.

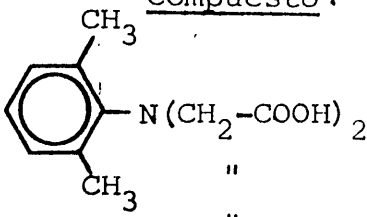
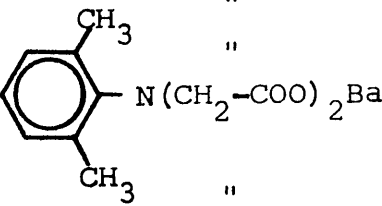
Se realizaron los espectros I.R. del ácido 2,6 xililamino NN diacético y del compuesto sólido $\text{Ba(II)-2,6 xililamino NN diacetato disódico}$ en un equipo Beckman I.R.4240 empleando para tal fin pastillas de Br K.



Gráfica nº 67. Curvas ATG y ATD del compuesto sólido Ba(II)-ácido 2,6 xililamino NN diacético (sal disódica)

Las diferencias mas notables observadas entre ambos espectros, se recogen en la tabla nº 32 . De esta tabla, podemos deducir algunas consecuencias acerca de la estructura del producto en estudio, sobre la forma en que el ión Ba(II) se enlaza al ión 2,6 xililamino NN diacetato.

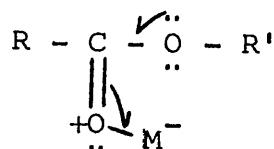
Tabla nº 32

<u>Compuesto.</u>	<u>nº de ondas (cm⁻¹).</u>	<u>Asignación</u>
	1650	∨ C=O
"	1260	δ O-H
"	1180	∨ C-O
"	2500-3100	∨ O-H
	1330	∨ C-N
"	1530-1570	∨ C=O
"	1165	∨ C-O
"	1320	∨ C-N

En el espectro I.R. del producto bórico, desaparecen bandas con respecto al espectro del ácido 3,5 xililamino NN diacético. Así, las bandas correspondientes al grupo OH (1260 y 2500-3100 cm⁻¹), desaparecen lógicamente del espectro, y haciéndose mas fuerte la banda correspondiente a los grupos metileno (1430 cm⁻¹).

La diferencia mas notable corresponde a la tensión del doble enlace C=O como consecuencia del enlace que se forma a través del grupo carboxilato, disminuyendo de esta forma el caracter de doble enlace del grupo carbonilo y por consiguiente, absorbiendo a frecuencia mas baja (53);

Este mismo efecto, aparece cuando el ligando es un ester, o algún otro compuesto carbonílico capaz de actuar como ligando respecto a iones metálicos (54), (55), (56) y (57).

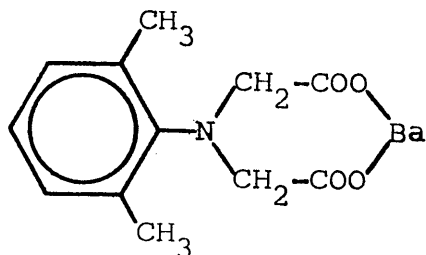


donde M es el ión metálico que se coordina con el compuesto carbonílico.

Busch (58), Sawyer (59) y Sawyer (60), relacionaron el nº de ondas al que absorbe el enlace COOM con el carácter iónico ó covalente del enlace formado. Así, si el enlace absorbe por debajo de 1610cm^{-1} , éste, presentará un cierto carácter iónico, mientras que si absorbe entre 1610 y 1660cm^{-1} , el enlace será covalente.

En nuestro caso, existe pues un carácter relativamente iónico en el enlace formado.

Como consecuencia de estos estudios realizados, podemos concluir diciendo que el ión Ba(II) forma un compuesto de estequiometria 1:1 con el ión 2,6 xililamino NN diacetato al que se une por enlace iónico, originando por consiguiente una sal orgánica de Ba(II) (61) para la que cabe proponer la siguiente estructura;



Producto de solubilidad del compuesto sólido Ba(II)- 2,6 xililamino NN diacetato disódico (método conductométrico)

La conductividad de un electrolito en disolución viene dada por la expresión;

$$C = K \cdot \frac{S}{l}$$

donde;

$\frac{S}{l}$ = factor de la célula de conductividad

K = conductividad específica.

Se define la conductividad molar (Λ_m) como la conductividad específica referida a un mol de electrolito. Siendo c la concentración de la disolución (en mol/l);

$$\Lambda_m = \frac{K}{c/10^3} = \frac{K \cdot 10^3}{c}$$

Λ_m puede calcularse conocida la concentración de la disolución (c) y midiendo experimentalmente la conductividad específica K.

Se conoce por datos bibliográficos (62) y (63) la relación existente entre la conductividad molar Λ_m de un compuesto y el tipo de electrolito del que se trata, relación que se recoge en la tabla nº33, cuando se emplea como disolvente NN dimetilformamida a la temperatura de 25°C;

Tabla nº 33

<u>Λ_m ($\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$)</u>	<u>tipo de electrolito</u>
< 60	no electrolito
60-85	1:1
140-170	2:1
200-260	3:1

Método conductométrico para la determinación de la constante del producto de solubilidad.

Introducción

Esta introducción teórica se ha redactado según lo expuesto por Moore, W.J. (64) y por Dole (65).

Cuando un electrolito se halla en disolución acuosa, se puede escribir que la conductividad equivalente de la disolución viene dada por la expresión;

$$\Lambda_e = \frac{K \times 1000}{N} \quad \text{b.1}$$

en la que cada símbolo representa;

K = conductividad específica

N = concentración normal

Λ_e = conductividad equivalente

La conductividad equivalente, Λ_e , viene a su vez determinada por las conductividades iónicas de los iones presentes en la disolución.

Si el valor de la conductividad equivalente es conocido ó calculable y el de la conductividad específica puede medirse de forma experimental, podrá calcularse el valor de la concentración normal de la disolución. Si este hecho, se aplica al caso de una sal poco soluble, la conductividad que se mide, se debe exclusivamente a la fracción de sustancia que se encuentra en disolución y, conocida ésta, puede calcularse el valor de la constante del producto de solubilidad, ya que ésta, es el producto de las concentraciones iónicas, afectadas en su caso, de exponentes.

Aplicando este razonamiento al producto sólido Ba(II)-2,6 xililamino NN diacetato, puede escribirse;

$$\Lambda_e = \frac{K \times 1000}{N} = \lambda^{\circ} \text{Ba(II)} + \lambda^{\circ} \text{R}^{\ominus} \quad \text{b.2}$$

La ecuación b.2 exige el conocimiento previo de $\lambda^{\circ} \text{R}^{\ominus}$ para poder conocer el valor de la concentración normal.

El cálculo de la conductividad iónica de la forma soluble del reactivo ($\lambda^{\circ} \text{R}^{\ominus}$) puede llevarse a cabo teniendo en cuenta la ley de la dilución de Ostwald, cuya expresión matemática a la temperatura de 25°C se da por la ecuación;

$$\Lambda_e = \Lambda^{\circ} + A \sqrt{c} \quad \text{b.3}$$

en la que ;

Λ_e = conductividad equivalente experimental

Λ° = conductividad a dilución infinita

A = constante de proporcionalidad

c = concentración de la disolución.

Por otra parte, considerando que;

$$\Lambda^{\circ} = 2 \lambda^{\circ} \text{Na(I)} + \lambda^{\circ} \text{R}^{\ominus} \quad \text{b.4}$$

Para distintas concentraciones de la sal disódica del ácido 2,6 xililamino NN diacético, puede representarse gráficamente la ecuación b.3, y por extrapolación, deducir el valor de la conductividad a dilución infinita de la disolución, lo que permitirá calcular la conductividad debida al anión de la forma soluble del reactivo.

Este valor, llevado a la ecuación b.2 permitirá conocer la concentración de distintas suspensiones del producto bórico, y mediante la ecuación b.5, calcular el valor de la constante del producto de solubilidad.

$$K_{p_{s_{\text{R}}\text{Ba}}} = [\text{R}^{\ominus}] \cdot [\text{Ba(II)}] = \frac{N}{2} \times \frac{N}{2} = \frac{N^2}{4} \quad \text{b.5}$$

Únicamente será necesario buscar en tablas de valores, los correspondientes a las conductividades iónicas de Ba(II) y Na(I), que a 25°C son ;

$$\lambda^{\circ} \text{Na(I)} = 50'1 \quad \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1} \quad (66)$$

$$\frac{1}{2} \lambda^{\circ} \text{Ba(II)} = 63'64 \quad " \quad (66)$$

Producto de solubilidad del compuesto sólido Ba(II)-2'6 xililamino NN diacetato.

Parte experimental

Aparatos utilizados.

- Conductímetro Radiometer, tipo CDM 2e
- Célula de conductividad CDC 104
- Termostato Beckman mod. Colora
- Agitador magnético.

Determinación del tipo de electrolito.

Se pesó la cantidad adecuada de producto para preparar 25ml de disolución 10^{-3}M en NN dimetilformamida, no obstante, no pudo determinarse su carácter de electrolito al no ser soluble el compuesto bórico en el citado disolvente orgánico.

Cálculo de la conductividad iónica de R^{\ominus} .

Para tal fin, se preparó una disolución $2 \times 10^{-2} \text{N}$ de la sal disódica del ácido 2,6 xililamino NN diacético por pesada de 0'28124g de dicha sal y posterior enrase con agua desionizada a 50ml. A partir de esta disolución, se prepararon otras mas diluidas, tomando diferentes volúmenes de la disolución primitiva y enrasando a 25 ml.

Se midieron las conductividades específicas de cada una de las disoluciones preparadas (a 25°C) y a todos los valores obtenidos, se les restó el valor de la conductividad del agua

desionizada empleada en la experiencia, que resultó ser de $1'37 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ como valor promedio de 10 determinaciones.

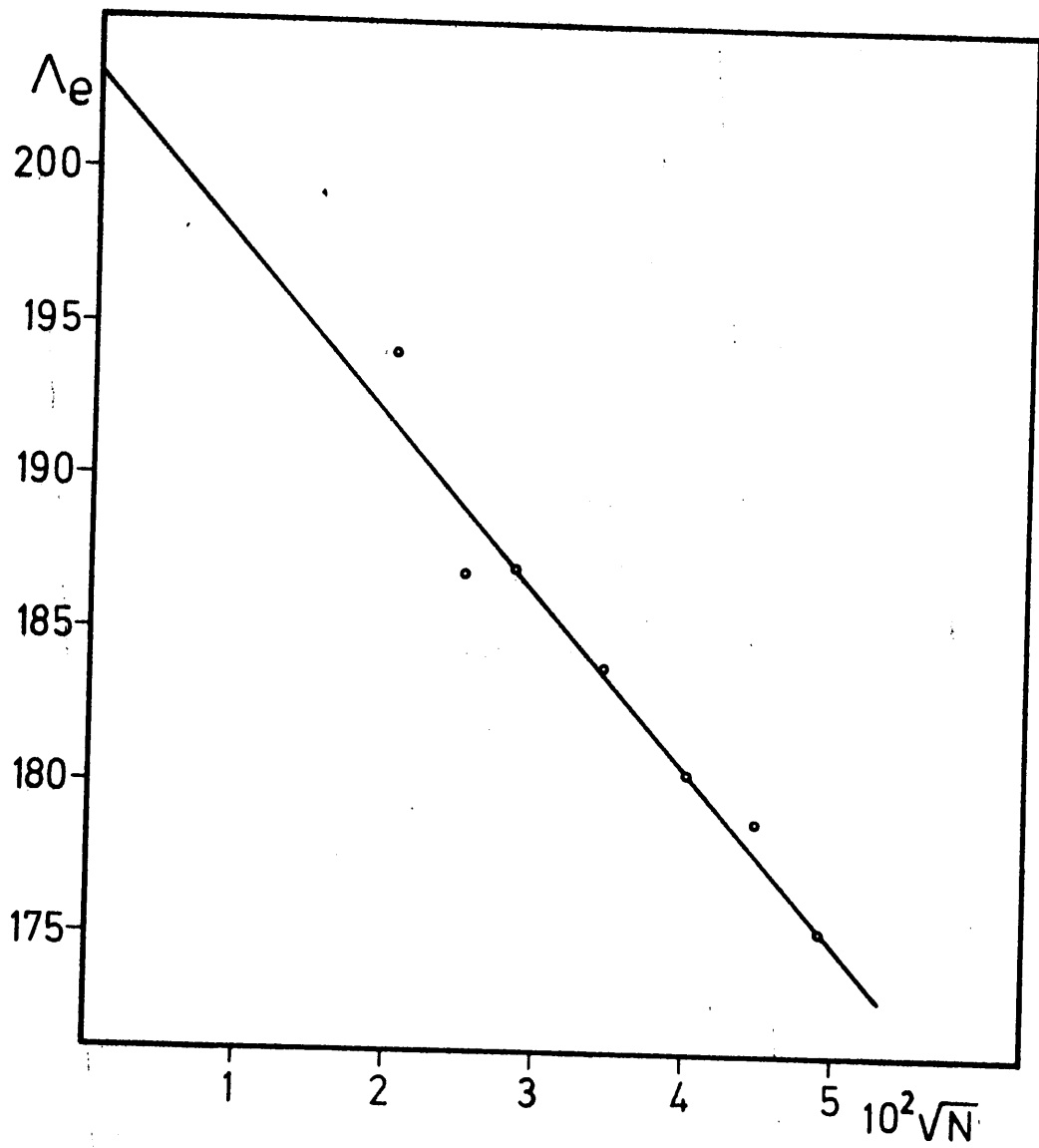
Los datos obtenidos, se recogen en la tabla nº 34 .

Representando gráficamente los valores calculados para Λ_e frente a la raíz cuadrada de la concentración normal (gráfica nº68), se deduce el valor de la conductividad equivalente a dilución infinita, por extrapolación a concentración cero.

Tabla nº34

Determinación de la conductividad equivalente a dilu. infinita de $R^=$

nº	Vml (tomado)	Vml (final)	conc. $10^3 \times N$	$10^2 \times N^{1/2}$	$10^6 K (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$	$\Lambda_e (\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1})$
1	0'5	25	0'40	2'00	77'63	194'08
2	0'8	25	0'64	2'53	119'63	186'92
3	1'0	25	0'80	2'83	149'63	187'04
4	1'5	25	1'20	3'46	220'63	183'86
5	2'0	25	1'60	4'00	288'63	180'39
6	2'5	25	2'00	4'47	357'63	178'81
7	3'0	25	2'40	4'90	420'63	175'26



Gráfica nº 68. Determinación de la conductividad equivalente a dilución infinita - del ión 2,6 xililamino NN diacetato. (Tabla nº 34)

De la gráfica nº68 , se deduce que la conductividad equivalente a dilución infinita tiene el valor; $\Lambda^{\circ} = 203'1 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1}$.

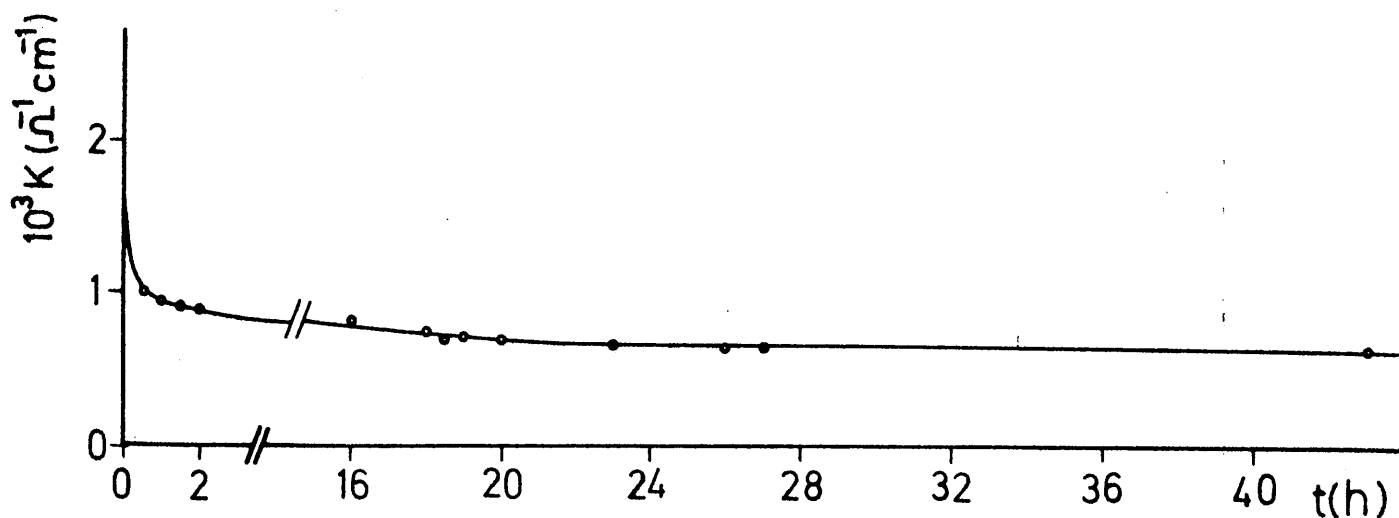
Como se trata de una sal disódica en disolución;

$$\Lambda^{\circ} = 2 \lambda^{\circ}_{\text{Na(I)}} + \lambda^{\circ}_{\text{R}^{\ominus}}$$

$$\lambda^{\circ}_{\text{R}^{\ominus}} = \Lambda^{\circ} - 2 \lambda^{\circ}_{\text{Na(I)}} = 203'1 - 2 \times 50'11 = 102'9 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1}$$

Una vez conocida $\lambda^{\circ}_{\text{R}^{\ominus}}$, se procedió a introducir unos 0'5g de compuesto bórico en estudio en un matraz aforado de 25ml, tras lo cual, se enrasó con agua desionizada. Esta suspensión, se introdujo en un vaso de valoración conductométrica de 30cm^3 , se introdujo la célula de conductividad y se tapó la boca del vaso con un tapón de goma agujereado.

El conjunto, se termostató a 25°C y se agitó midiéndose se la conductividad cada cierto tiempo. Al comenzar las medidas de conductividad, se produjo una sobresaturación del producto, disolviéndose éste totalmente, siendo alta la conductividad medida, no obstante, a los pocos minutos, precipita de nuevo el producto, disminuyendo rápidamente la conductividad (gráfica nº69), hasta hacerse constante a las 26 horas de preparada la suspensión.



Gráfica nº 69. Conductividad específica del 2,6 xililamino NN diacetato bórico en función del tiempo

Esta experiencia, se repitió un total de 5 veces, recogiéndose los resultados en la tabla nº35. (A los valores_ obtenidos para K, se les restó la conductividad del agua em--pleada, $1'37 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$).

Tabla nº35

nº	$10K (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$	$10^3 N$	$10^6 K_{p_s}$
1	6'486	3'895	3'793
2	6'486	3'895	3'793
3	6'386	3'834	3'675
4	6'386	3'834	3'675
5	6'286	3'774	3'561

Los valores de K_{p_s} se calcularon de las ecuaciones b.2 y b.5;

$$\frac{K \times 1000}{N} = \lambda_{R^{\circ}}^{\circ} + \lambda_{Ba(II)}^{\circ} = 166'54 \quad \text{b.2}$$

$$K_{p_s} = [Ba(II)] \cdot [R^{\circ}] = \frac{N}{2} \times \frac{N}{2} = \frac{N^2}{4} \quad \text{b.5}$$

Los resultados obtenidos para K_{p_s} , se sometieron a tratamiento estadístico;

Media aritmética;

$$\overline{K_{p_s}} = \frac{\sum_i K_{p_{si}}}{n} = 3'699 \times 10^{-6}$$

Desviación típica;

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (K_{p_s} - \overline{K_{p_s}})^2}{n-1}} = 9'279 \times 10^{-8}$$

Desviación típica sobre la media;

$$\sigma_m = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} = 4'3513 \times 10^{-8}$$

De la tabla de Fischer, para una probabilidad del 95% y 5 valores experimentales ($n-1 = 4$) se deduce un valor para t de 2'776, por lo que serán rechazables los valores no comprendidos en el intervalo; $\overline{Kp}_s \pm \sigma t$ ó sea entre ; $3'699 \times 10^{-6} \pm 2'701 \times 10^{-7}$, no existiendo ningún valor que deba ser rechazado.

El error relativo sobre la media es;

$$\frac{100 \sigma_m t}{\overline{Kp}_s} = 3'2\%$$

ESTUDIO DEL COMPLEJO SOLIDO QUE FORMA EL ACIDO 2,6XILILAMINO
NN DIACETICO CON EL ION Cu(II)

PARTE EXPERIMENTAL

Síntesis del complejo sólido Cu(II)-2,6 xililamino NN diaceta-
to disódico.

Por pesada de 1'756g de sal disódica del ácido 2,6 xililamino NN diacético y posterior disolución con agua destilada y envase a 100ml, se preparó una disolución 0'062 M de reactivo. Esta disolución, se vierte gota a gota (desde una bureta) sobre 59'5ml de una disolución 0'105 M de Cu(II), previamente calentada a 55-60°C, agitando.

Una vez terminada la adición de reactivo, se continúa la agitación y el calentamiento por espacio de 15 minutos. Se deja sedimentar el complejo formado (de color azul turquesa) y se filtra, una vez que la disolución se ha enfriado, sobre una placa de vidrio molido de porosidad media. Se lava con agua destilada varias veces.

El complejo obtenido, se seca sobre SO_4H_2 a vacío, a temperatura ambiente.

Análisis elemental.

Teórico para $C_{12}H_{19}NO_7Cu$ ($C_{12}H_{13}$

	<u>$NO_4Cu.3H_2O$</u>		<u>Experimental</u>
C	40'8%	C	40'35%
H	5'42%	H	5'26%
N	3'96%	N	3'79%
Cu	18'0%	Cu	18'2 %

Para determinar el % de Cu(II) existente en el complejo, se pesaron 0'14944g de producto y se trataron en caliente con una mezcla de NO_3H y SO_4H_2 concentrados hasta eliminar la materia orgánica (67). Una vez destruida la materia orgánica, se neutralizó la disolución resultante y se valoró el Cu(II) complexométricamente con EDTA 0'01F $f = 0'9918$ empleando murexida como indicador metalocrómico (24).

Análisis térmicos.

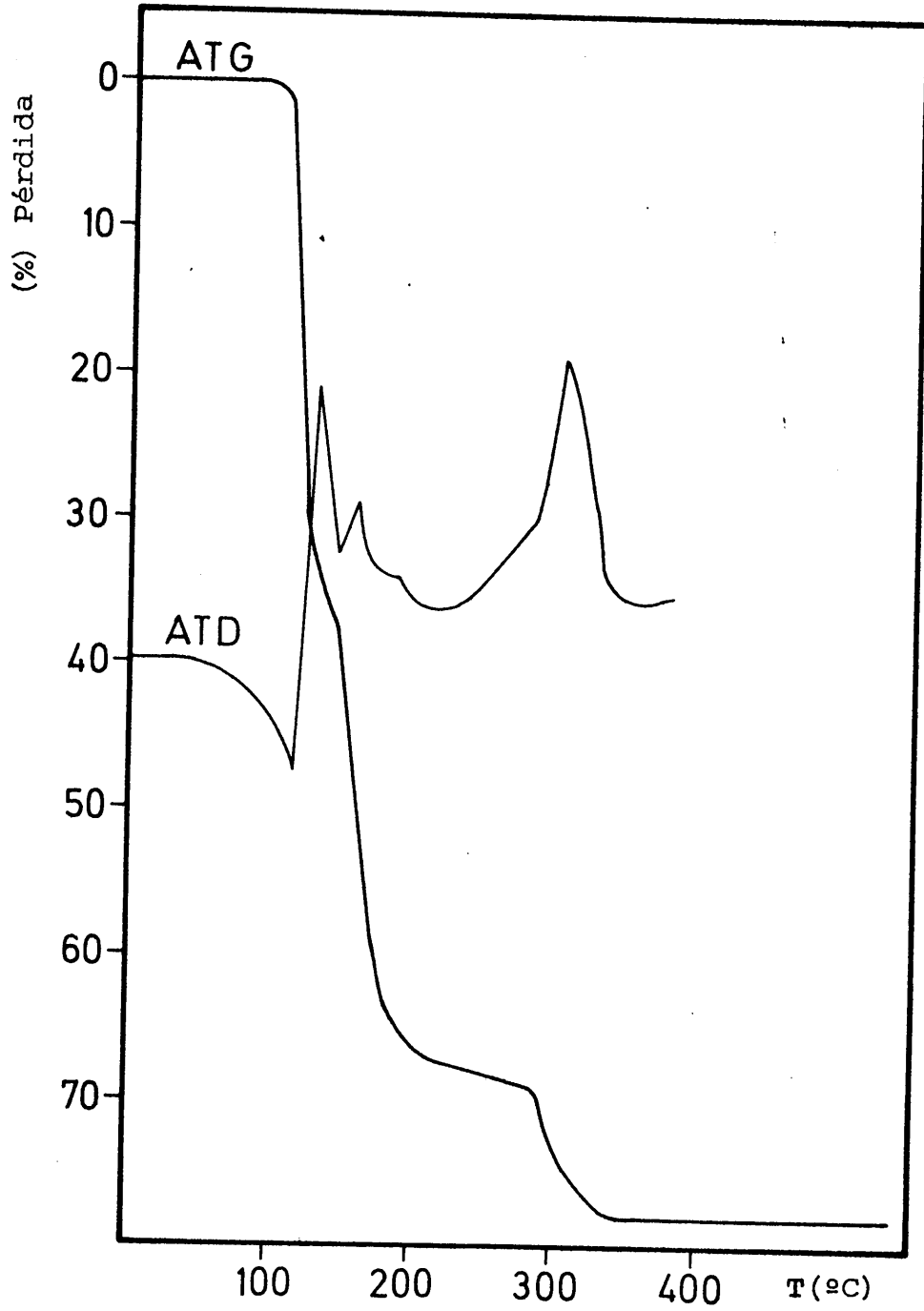
Se obtuvieron las curvas ATD y ATG del complejo sólido Cu(II)-2,6 xililamino NN diacetato disódico en un equipo - Setaram ya citado en páginas anteriores, en las mismas condiciones operatorias que entonces se emplearon, usando como muestra 9'42mg de producto. Los resultados obtenidos (gráfica nº70), nos muestran que el producto es térmicamente estable hasta la temperatura de 90°C, a la que se inicia una rápida pérdida de masa coincidiendo con un efecto endotérmico seguido de otro efecto exotérmico muy marcado.

El efecto endotérmico (115°C), corresponde a la pérdida de 2 moléculas de agua (10'2% de pérdida), en este momento, el producto adquiere un color verde, pasando posteriormente a blanco-grisáceo (a unos 145°C).

A 145°C se observa un efecto exotérmico muy acusado que corresponde a una pérdida de masa del 32%.

Esta última pérdida de masa puede estar ocasionada por la pérdida de la última molécula de agua que restaba al complejo así como por la pérdida de los grupos CO del compuesto, (pérdida total 21%).

Tanto la pérdida de agua como la de CO, originarian efectos endotérmicos, no obstante, una vez liberado el monóxido de carbono, reacciona en la superficie de la muestra con O_2



Gráfica nº 70. Curvas ATG y ATD del complejo sólido Cu(II)-2,6 xililamino NN diacetato - disódico

dando CO_2 , reacción fuertemente exotérmica, que ocasiona un desprendimiento de calor para el proceso global.

El último cambio de color del compuesto (145°C), vendría dado por la pérdida de la última molécula de agua que le restaba.

El producto resultante, funde a los 215°C , efecto que aparece en la curva ATD aunque sin llegar a ser endotérmico.

A la temperatura de 305°C , se observa un fuerte exotérmico que corresponde a la pirolisis del producto que aún queda en el crisol.

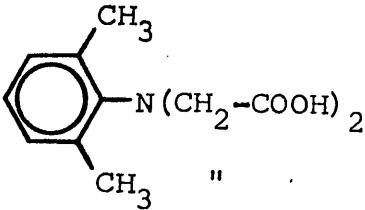
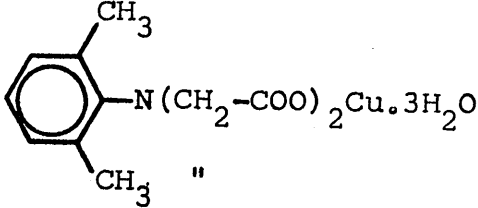
Finalmente, se pesó el residuo, resultando un peso de 2.12mg (22.5% de la muestra) que corresponde exactamente al peso esperado para el residuo de CuO .

La molécula de agua que se pierde a 145°C es de coordinación mientras que son de hidratación las otras dos moléculas de agua que se pierden a 115°C .

Espectro I.R.

La tabla nº 36, recoge las diferencias mas notables observadas entre los espectros I.R. del ácido 2,6 xililamino NN diacético y del complejo sólido $\text{Cu(II)}-2,6$ xililamino NN diacetato, obtenidos ambos en un equipo Beckman I.R. 4240 empleando pastillas de BrK .

Tabla nº 36

<u>Compuesto</u>	<u>nº ondas (cm⁻¹)</u>	<u>Asignación</u>
	1650	∨ C=O
"	1260	δ O-H
"	1180	∨ C-O
"	2500 - 3100	∨ O-H
"	1330	∨ C-N
	1600 - 1610	∨ C=O
"	1390	δ CH ₃ (sim.)
"	1310	∨ C-N
"	1150	∨ C-O
"	400	∨ Cu-N

De esta tabla, quizá lo más destacable sea la diferencia de unos 40cm⁻¹ en la absorción del grupo C=O, lo cual demuestra una pérdida de su carácter de doble enlace como consecuencia de la complejación del ión Cu(II) por el grupo carboxilato. (53), (54) (55) (56)y (57).

El carácter del enlace-COOCu será iónico, al no absorber por encima de 1610 cm⁻¹. (58), (59) y (60).

De igual forma, hay desplazamientos en el nº de ondas al que aparecen las deformaciones; ∨ C-O y ∨ C-N.

A 400 cm⁻¹ hay una absorción de energía en el espectro

del complejo muy análoga a las que aparecen en otros complejos de Cu(II) con aminoácidos (68) y que se deben a deformaciones de tensión del enlace Cu-N .

Según lo anterior, el N del ión 2,6 xililamino NN diacetato enlazaría al ión Cu(II) con un enlace covalente dativo mientras que los dos grupos carboxilato, lo enlazarían a su vez con un enlace de carácter iónico.

Para alcanzar la coordinación 4, el Cu(II) se enlazaría con una de las tres moléculas de agua presentes por cada mol. de complejo. Esta molécula de agua de coordinación es la que se pierde a 145°C provocando en el complejo un cambio de color, de verde a blanco-grisáceo.

La aparición de la banda de 400cm^{-1} , asignable al enlace N-Cu, se afecta por efectos tales como; basicidad del N; estereoquímica y quelación; factores que influyen notablemente en la posición de dicha banda de absorción .(69)

Producto de solubilidad del complejo Cu(II)-2,6 xililamino NN diacetato disódico.

Los aparatos y métodos fueron los ya indicados en apartados anteriores.

Determinación del tipo de electrolito.

No pudo realizarse dada la escasa solubilidad del complejo en NN dimetilformamida, no obstante, el complejo es un no electrolito, como lo demuestran los resultados que sobre su composición hemos obtenido.

Preparación de la suspensión de complejo Cu(II)-2,6 xililamino NN diacetato disódico y cálculo de K_{ps} .

Se introdujeron unos 0'4g de complejo en un matraz aforado de 25cm³ y se enrasó con agua desionizada. Se introdujo esta suspensión en una cubeta de valoración de 30cm³ y se introdujo asimismo la célula de conductividad a través de un tapón de goma horadado. Tras termostatar a 25°C, se fué midiendo la conductividad en función del tiempo.

Tras varias horas, la conductividad queda prácticamente estabilizada, tomándose este valor para el cálculo de K_{ps} .

La experiencia se repitió 5 veces (tabla nº 37), descontándose a cada valor de conductividad específica determinado, el valor correspondiente al agua desionizada que se empleó en la experiencia ($1'37 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$).

Tabla nº 37

nº	$10^6 K (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$	$10^5 N$	$10^{10} \times K_{ps}$
1	7'73	4'927	6'07
2	7'53	4'799	5'80
3	7'43	4'736	5'61
4	7'53	4'799	5'80
5	7'53	4'799	5'80

Los valores obtenidos para K_{ps} se sometieron a tratamiento estadístico, resultando los siguientes parámetros;

Media aritmética; $\overline{K_{ps}} = 5'815 \times 10^{-10}$

Desviación típica; $\sigma = 1'650 \times 10^{-11}$

Desviación típica sobre la media;

$$\sigma_m = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} = 0'738 \times 10^{-11}$$

De la tabla de Fischer, para una probabilidad del 95% y 5 valores ($n-1 = 4$), se deduce un valor para t de 2'776, - por lo que los valores no rechazables de K_{ps} estarán comprendidos entre los límites; $\overline{K_{ps}} \pm \sigma t$, o sea, entre $5'815 \times 10^{-10} \pm 0'458 \times 10^{-10}$, no existiendo consiguientemente ningún valor experimental de K_{ps} que deba ser eliminado.

El error relativo sobre el valor medio resulta ;

$$\frac{100 \sigma_m t}{\overline{K_{ps}}} = 3'5 \%$$

ESTUDIO DEL COMPLEJO SOLIDO QUE FORMA EL ACIDO 3,5 XILILAMINO
NN DIACETICO CON EL ION Cu(II)

PARTE EXPERIMENTAL

Síntesis del complejo sólido Cu(II)-3,5 xililamino NN diaceta-
to disódico.

Se preparó una disolución 0'0624 M de 3,5 xililamino -
NN diacetato disódico pesando 1'76 g de la sal y posterior di-
lución con agua destilada a 100ml. Esta disolución, se virtió_
gota a gota (desde una bureta) sobre 59'5ml de una disolución_
0'105 M de Cu(II) a 55-60°C, agitando enérgicamente.

Una vez terminada la adición de reactivo, se continua_
agitando y calentando 15 minutos más, al cabo de los cuales se
deja enfriar la suspensión y finalmente se filtra en una placa
de vidrio molido del nº 3, lavándose el complejo verde obteni-
do varias veces con agua destilada fría.

Se secó a vacío sobre SO_4H_2 el producto obtenido reco-
giéndose finalmente 1'83 g del mismo.

Análisis elemental.

Teórico para $C_{12}H_{17}NO_6Cu$

$(C_{12}H_{13}NO_4Cu \cdot 2H_2O)$

Experimental

C	43'05%	C	42'54%
H	5'12%	H	5'28%
N	4'18%	N	4'14%
Cu	18'98%	Cu	19'04%

Para determinar el % de Cu, se tomaron 0'08922 g de muestra y se trataron con una mezcla de SO_4H_2 y NO_3H concentrados, en caliente, hasta eliminar la materia orgánica (67), pasándose seguidamente a neutralizar la disolución y a determinar Cu(II) complexométricamente con EDTA 0'01F $f=0'9918$ - empleando murexida como indicador metalocrómico (24).

Análisis térmicos.

Se obtuvieron las curvas ATG y ATD en un equipo Setaram empleando para tal fin las condiciones experimentales mencionadas en páginas anteriores.

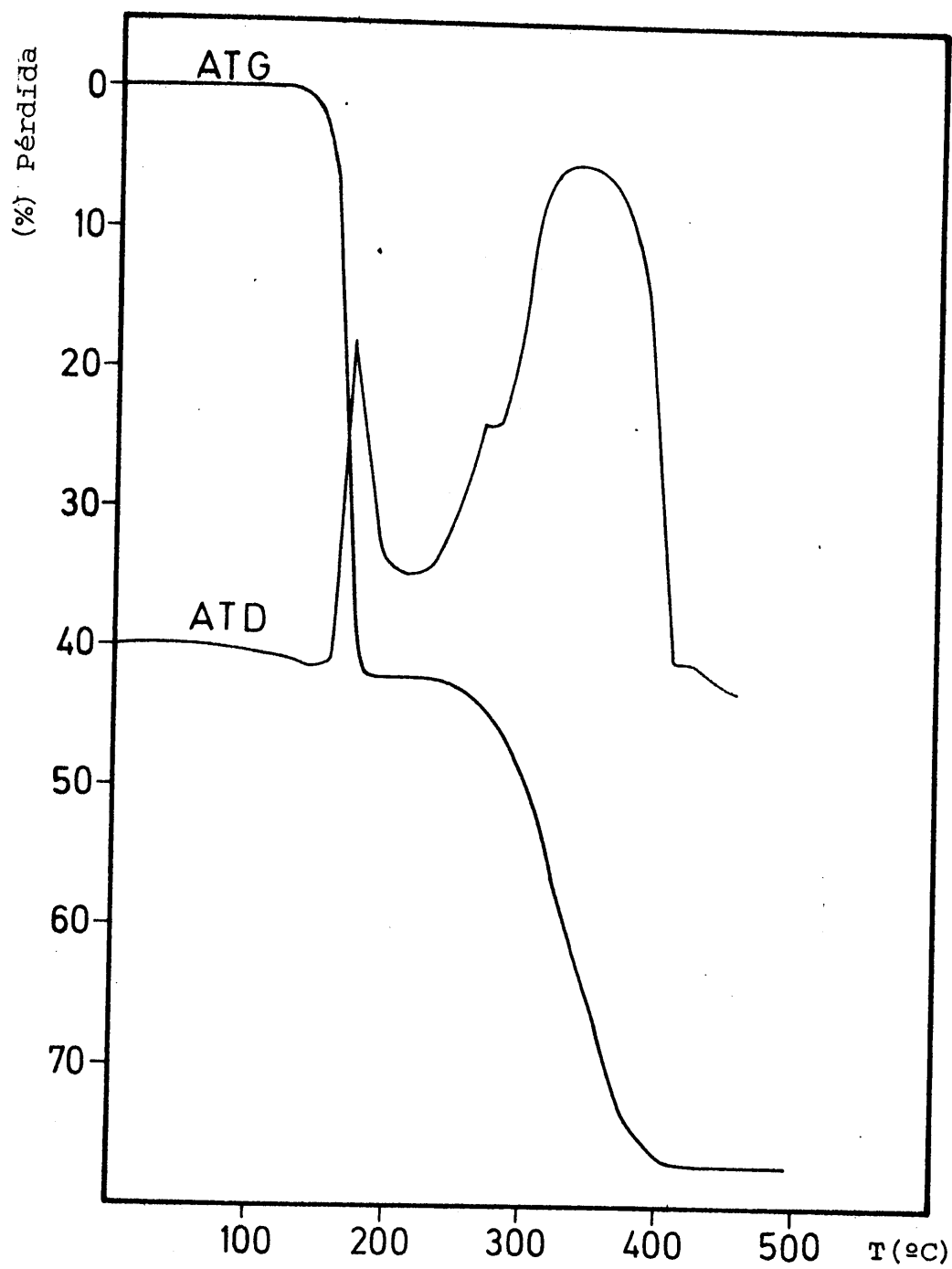
Se emplearon 9'27mg de complejo Cu(II)-3,5 xililamino NN diacetato frente a alúmina calcinada como material de referencia.

Los resultados (gráfica nº 71), muestran que el compuesto en estudio, es térmicamente estable hasta la temperatura de 135°C, temperatura a la que se produce una rápida pérdida de masa, coincidente con un efecto endotérmico débil seguido de un fuerte efecto exotérmico.

El efecto endotérmico (150°C), coincide con el comienzo de la pérdida de agua, sin embargo, antes de que se termine de desplazar el agua del complejo, comienza una descarboxilación y descarboxilación del producto, fenómenos acompañados por una pérdida de calor como consecuencia de la reacción; $\text{CO} + \text{O} \longrightarrow \text{CO}_2 + \Delta\text{H}$ y que totalizan (junto a la pérdida de agua) una pérdida de masa del 32'2% a la temperatura del exotérmico (170°C).

Hacia los 170°C, el complejo de verde pasa a color blanco, lo cual parece confirmar la pérdida total de agua.

El producto que queda, funde a 210°C, coincidiendo con



Gráfica nº 71. Curvas ATG y ATD del complejo sólido Cu(II)-3,5 xililamino NN diacetato

un mínimo en la curva ATD que no llega a ser un endotérmico, no variando la masa.

A partir de 225°C comienza un nuevo efecto marcadamente exotérmico que corresponde a la pirolisis de los residuos carbonosos que aún quedan en el crisol de la muestra.

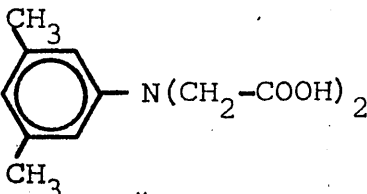
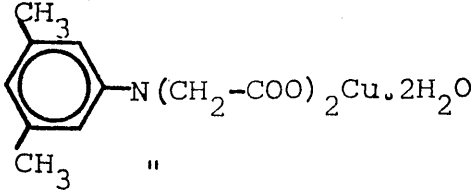
Pesado el residuo, resultó ser de 2'18mg (23'5% de la muestra), porcentaje muy próximo al esperado para un residuo de CuO(23'7%).

Espectro I.R.

Se registraron los espectros I.R. del ácido 3,5 xililamino NN diacético y del complejo que el mismo ácido forma con el ión Cu(II) en sendas pastillas de BrK empleando un equipo Beckman I.R. 4240.

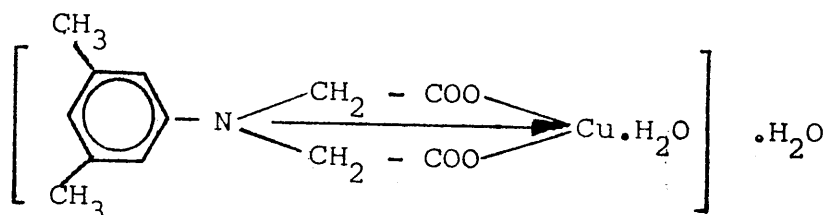
La tabla nº 38, recoge las bandas más notables que aparecen en los espectros I.R. y que pueden proporcionar información acerca de la estructura del complejo.

Tabla nº 38

<u>Compuesto</u>	<u>nº de ondas</u>	<u>Asignación</u>
	1640-1710	✓ C=O
"	1230	✓ C-O
"	2500-3100	✓ O-H
"	1320	✓ C-N
	1600	✓ C=O
"	1295	✓ C-N
"	1210	✓ C-O

Como consecuencia del desplazamiento hacia energías más bajas de la absorción de los grupos carbonilo cabe esperar, al igual que en casos precedentes, un enlace entre el Cu(II) y el ligando a través de los oxígenos cargados negativamente de los grupos carboxilato, siendo este enlace, de carácter iónico, habida cuenta de que la absorción se produce por debajo de 1610cm^{-1} (58), (59) y (60).

Existen asimismo desplazamientos en las bandas provocadas por la tensión de los enlaces C-N y C-O, lo que indica que se ven afectados de la formación del complejo. No obstante, se observa una banda muy débil hacia 400cm^{-1} , lo que parece indicar un enlace Cu-N acusadamente débil.



Producto de solubilidad del complejo Cu(II)-3,5 xililamino NN diacetato disódico

Parte experimental

Aparatos utilizados.

Fueron los ya descritos en apartados anteriores.

Determinación del tipo de electrolito.

Se tomaron 1.14×10^{-2} g de complejo y se disolvieron en NN dimetilformamida, enrasando posteriormente a 25 ml. La disolución así preparada es 1.36×10^{-3} M. Seguidamente, se procedió

a medir la conductividad de la disolución antes preparada, resultando ser $2.5 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, de donde podemos calcular la conductividad molar;

$$\Lambda_m = \frac{K \times 10^3}{c} = \frac{2.5 \times 10^{-6} \times 10^3}{1.36 \times 10^{-3}} = 1.84 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$$

Según (62) y (63), al ser Λ_m inferior a $60 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$, el complejo, es un no electrolito.

Cálculo de la conductividad iónica de R^-

Se preparó una disolución $2 \times 10^{-2} \text{N}$ de sal disódica 3,5 xililamino NN diacético por pesada de 0.28124g de dicha sal y posterior enrase con agua desionizada a 50ml. A partir de esta disolución, se prepararon otras mas diluidas, tomando las cantidades adecuadas y enrasando siempre a 25ml. Los volúmenes tomados, las concentraciones resultantes tras enrasar a 25ml y las conductividades correspondientes a estas disoluciones (a 25°C), se encuentran recogidos en la tabla nº39. Todos los valores de K recogidos en la tabla nº39 fueron corregidos descontando la conductividad correspondiente al agua desionizada que se empleó en las experiencias. Los valores de Λ_e , se calcularon empleando la ecuación b.1.

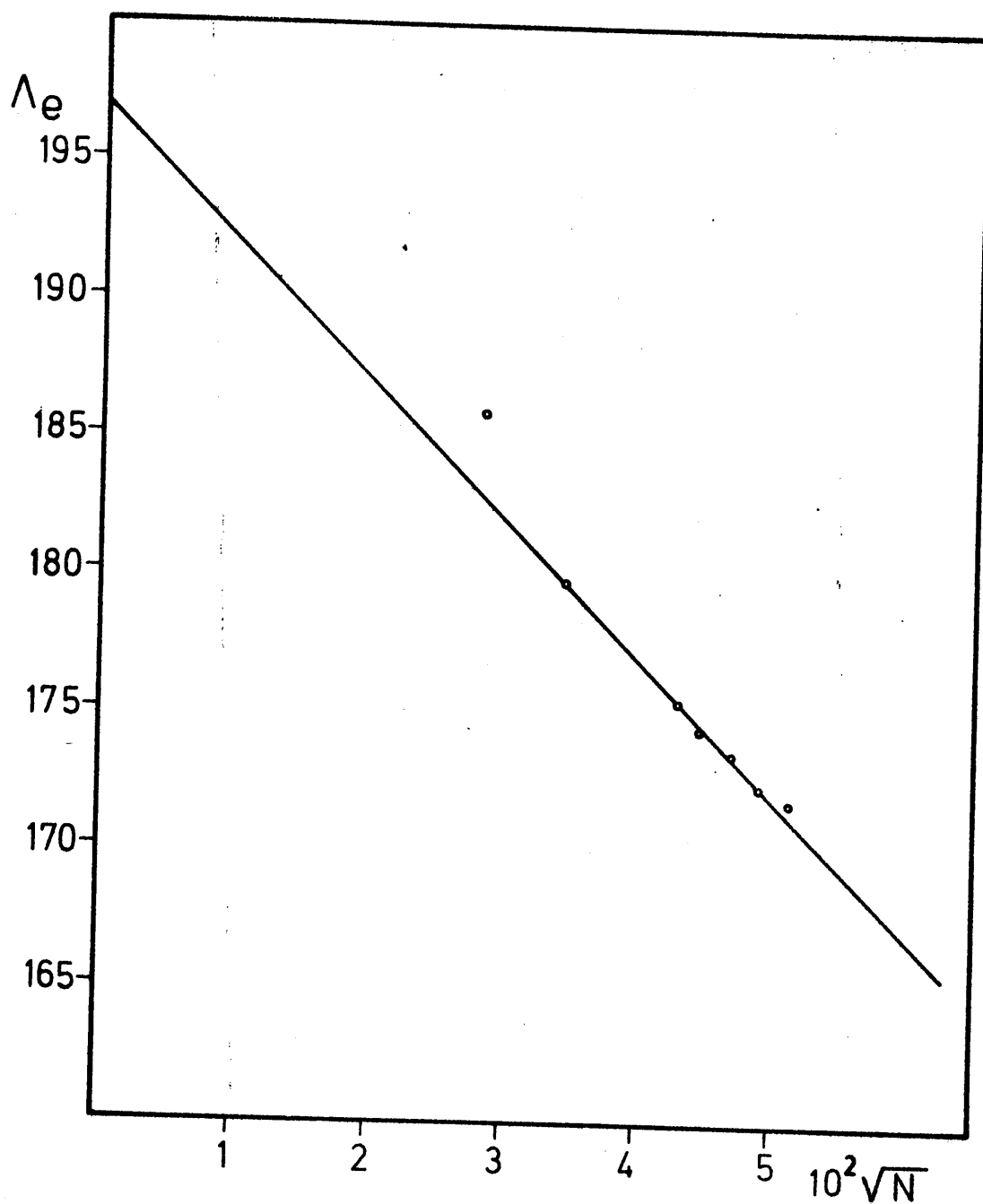
Representando gráficamente los valores obtenidos para Λ_e frente a la raíz cuadrada de N, se obtiene por extrapolación el valor de la conductividad equivalente a dilución infinita (Λ°) del reactivo, que resulta ser de $197 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1}$ (gráfica nº 72).

$$\Lambda^\circ = 2 \lambda^\circ_{\text{Na(I)}} + \lambda^\circ_{\text{R}^-}$$

$$\lambda^\circ_{\text{R}^-} = \Lambda^\circ - 2 \lambda^\circ_{\text{Na(I)}} = 96.78 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1}$$

Tabla nº 39

nº	V(ml) Dn $2 \times 10^{-2} N$	V(ml) final	C $10^3 \times N$	$10^2 \times N^{\frac{1}{2}}$	$10^6 K$ ($\bar{\mu}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	Λ_e ($\bar{\mu}^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1}$)
1	1'0	25	0'80	2'83	148'63	185'79
2	1'5	25	1'20	3'46	215'63	179'69
3	2'3	25	1'84	4'29	322'63	175'34
4	2'5	25	2'00	4'47	348'63	174'32
5	2'8	25	2'24	4'73	388'63	173'50
6	3'0	25	2'40	4'90	413'63	172'35
7	3'3	25	2'64	5'14	453'63	171'83



Gráfica nº 72. Determinación de la conductividad equivalente a dilución infinita del ión 3,5 xililamino NN diacetato. (Tabla nº 39)

Preparación de la suspensión del complejo sólido Cu(II)-3,5 xililamino NN diacetato disódico y cálculo de K_{ps} .

Se introdujeron en un matraz de 25cm^3 unos 0.4g de complejo en estudio, enrasando posteriormente con agua desionizada.

La suspensión así preparada se introdujo en un vaso de valoración conductométrica y tras termostatar a 25°C , se midió su conductividad de forma periódica, registrándose solamente ligerísimas variaciones al cabo de seis horas desde la primera medida.

Los resultados de todas las experiencias realizadas, se han recogido en la tabla nº 40, habiéndose descontado de cada valor de K , la conductividad correspondiente al agua empleada ($1.37 \times 10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$).

Los valores de N y de K_{ps} , se calcularon de las ecuaciones;

$$\Lambda_e = \frac{K \times 1000}{N} = \lambda_{R^=} + \lambda_{\text{Cu(II)}} = 96.78 + 54 = 150.78 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{eq}^{-1}$$

$$K_{ps} = [R^=] \cdot [Cu(II)] = \frac{N}{2} \times \frac{N}{2} = \frac{N^2}{4}$$

Tabla nº 40

nº	$10^6 K$ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$10^5 \times N$	$K_{ps} = \frac{N^2}{4} \times 10^{10}$
1	7.93	5.26	6.91
2	8.13	5.39	7.27
3	8.03	5.32	7.09
4	8.13	5.39	7.27
5	8.13	5.39	7.27

Los valores calculados para K_{ps} , se sometieron a tratamiento estadístico para conocer el error de las medidas y la reproducibilidad de las mismas, resultando los siguientes parámetros;

Media aritmética;

$$\overline{K_{ps}} = \frac{\sum K_{ps}}{n} = 7'162 \times 10^{-10}$$

Desviación típica;

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (K_{ps} - \overline{K_{ps}})^2}{n-1}} = 1'61 \times 10^{-11}$$

Desviación típica sobre la media;

$$\sigma_m = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} = 7'20 \times 10^{-12}$$

De la tabla de Fischer, para una probabilidad del 95% y 5 valores experimentales ($n-1 = 4$), se deduce el valor $t=2'776$, por lo que los valores no rechazables de K_{ps} deberán estar comprendidos entre ; $7'162 \times 10^{-10} \pm 4'47 \times 10^{-11}$, no existiendo consiguientemente ningún resultado rechazable.

El error relativo sobre la media es;

$$\frac{100\sigma_m t}{\overline{K_{ps}}} = \frac{100 \times 7'2 \times 10^{-12} \times 2'776}{7'162 \times 10^{-10}} = 2'7\%$$

ESTUDIO DEL COMPLEJO SOLIDO QUE FORMA EL ACIDO 3,5 XILILAMINO NN DIACETICO CON EL ION Al(III)

PARTE EXPERIMENTAL

Síntesis del complejo sólido Al(III)-3,5 xililamino NN diacetato disódico.

Se preparó una disolución 0'08M de la sal disódica del ácido 3,5 xililamino NN diacético por pesada de 2'25g de dicha sal y posterior dilución con agua destilada, enrasando a 100ml.

Se preparó asimismo una disolución 0'15M de Al(III) por pesada de 2'900g de $(\text{NO}_3)_3\text{Al}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y posterior disolución en agua acidulada con NO_3H enrasando a 50ml.

Sobre la disolución de Al(III), calentada a 55-60°C, se adicionó lentamente la disolución de reactivo, agitando, hasta que este último queda en ligero exceso respecto al ión Al(III).

Se dejó enfriar la suspensión blanca formada y se filtró, secándose el producto sobre SO_4H_2 a vacío.

Análisis elemental.

<u>Teórico para $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_4\text{Al}(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$</u>		<u>Experimental</u>	
C	48'49%	C	48'48%
H	5'42%	H	5'47%
N	4'71%	N	4'88%
Al	9'0 %	Al	8'01%

Para determinar el % de Al(III), se eliminó la materia orgánica, de una muestra de 0'23294g de producto (67), realizándose posteriormente una precipitación de Al(III) con oxina (70).

Solamente el % del Al(III) resulta algo diferente respecto al esperado.

Análisis térmicos.

Se obtuvieron las curvas ATG y ATD del complejo sólido Al(III)-3,5 xililamino NN diacetato empleando para tal fin un equipo Setaram provisto de termobalanza Ugine-Eyraud mod. B-70 en las mismas condiciones operatorias que se han descrito en apartados anteriores.

Los resultados obtenidos, (gráfica nº 73) muestran que el producto permanece inalterado hasta los 200°C, temperatura a la que comienza una rápida pérdida de masa, coincidiendo con un efecto exotérmico a 325°C.

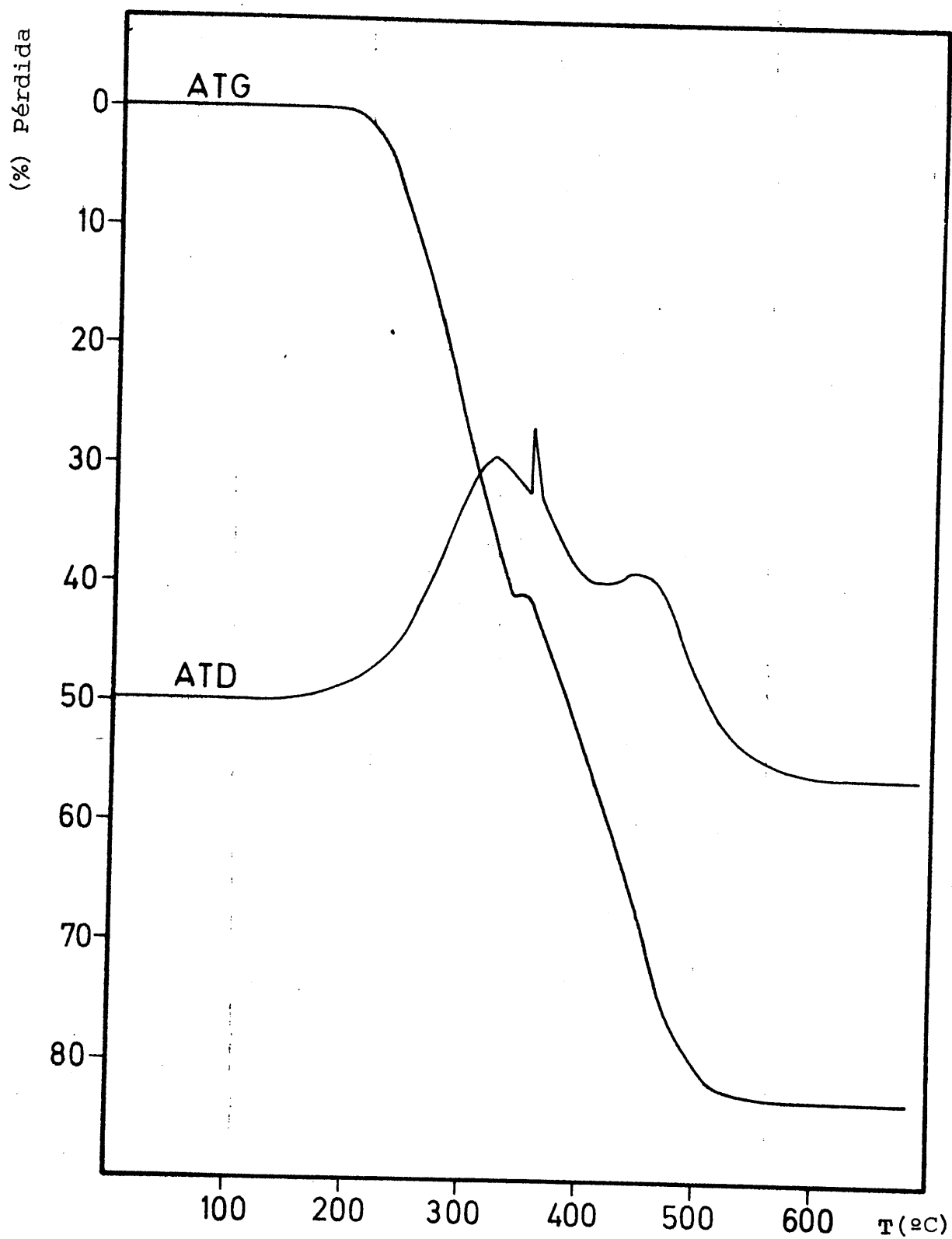
A este exotérmico, le sigue otro mas agudo a 355°C, que debe corresponder a alguna transformación interna de la muestra ya que la masa prácticamente permanece constante.

A 420°C se observa un mínimo en la curva ATD que podría corresponder a una fusión del producto restante a partir de esta temperatura, el nuevo máximo en la curva ATD indica una destrucción total de la muestra, totalizando una pérdida de masa de un 83 %. El residuo, (17'1%) corresponde a Al₂O₃.

Espectro I.R.

Del estudio comparativo del espectro I.R. del ácido 3,5 xililamino NN diacético frente al del complejo Al(III)-ácido 3,5 xililamino NN diacético (sal disódica) son pocas las conclusiones que podemos deducir.

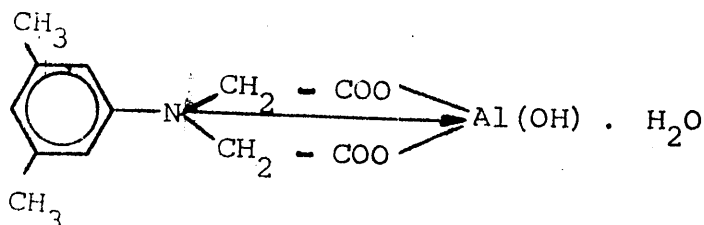
La aparición de la absorción ν C=O a 1590cm⁻¹ nos indica, al igual que en los anteriores complejos estudiados, una



Gráfica nº 73. Curvas ATG y ATD del complejo sólido Al(III)
3,5 xililamino NN diacetato disódico

pérdida de carácter de doble enlace del grupo C=O como consecuencia del enlace formado COOAl(III). El enlace, tendrá carácter iónico al absorber por debajo del 1610cm^{-1} (58), (59) y (60).

La banda correspondiente a la vibración de tensión N-Al no aparece claramente, probablemente como consecuencia de la debilidad del enlace formado.



Producto de solubilidad del complejo Al(III)-3,5 xililamino NN diacetato disódico

Parte experimental

Aparatos utilizados.

Fueron los mismos que se han descrito en páginas anteriores.

Determinación del tipo de electrolito.

No fué posible determinar el tipo de electrolito de que se trata al no ser soluble el producto en NN dimetil formamida.

Preparación de la suspensión del complejo sólido Al(III)-3,5 xililamino NN diacetato y cálculo de K_{ps}.

Se introdujeron en un matraz aforado de 25cm^3 unos 0'2 g de complejo sólido, enrasando posteriormente con agua desionizada. La suspensión así preparada, se introdujo en un vaso de valoración conductométrica, así como la célula de conductividad.

Tras termostatar a 25°C, se midió la conductividad de forma periódica al tiempo que se agitaba, observándose inicialmente un fuerte incremento de esta magnitud hasta que a las 7 horas de preparada la suspensión, la conductividad permanece prácticamente invariable (gráfica nº 74).

La experiencia, se repitió un total de 5 veces, descontándose a cada uno de los valores obtenidos para la conductividad específica, el valor de la conductividad del agua utilizada, que resultó ser de $1'37 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ como valor promedio de 10 determinaciones.

Los valores calculados para N y K_{ps} empleando las ecuaciones;

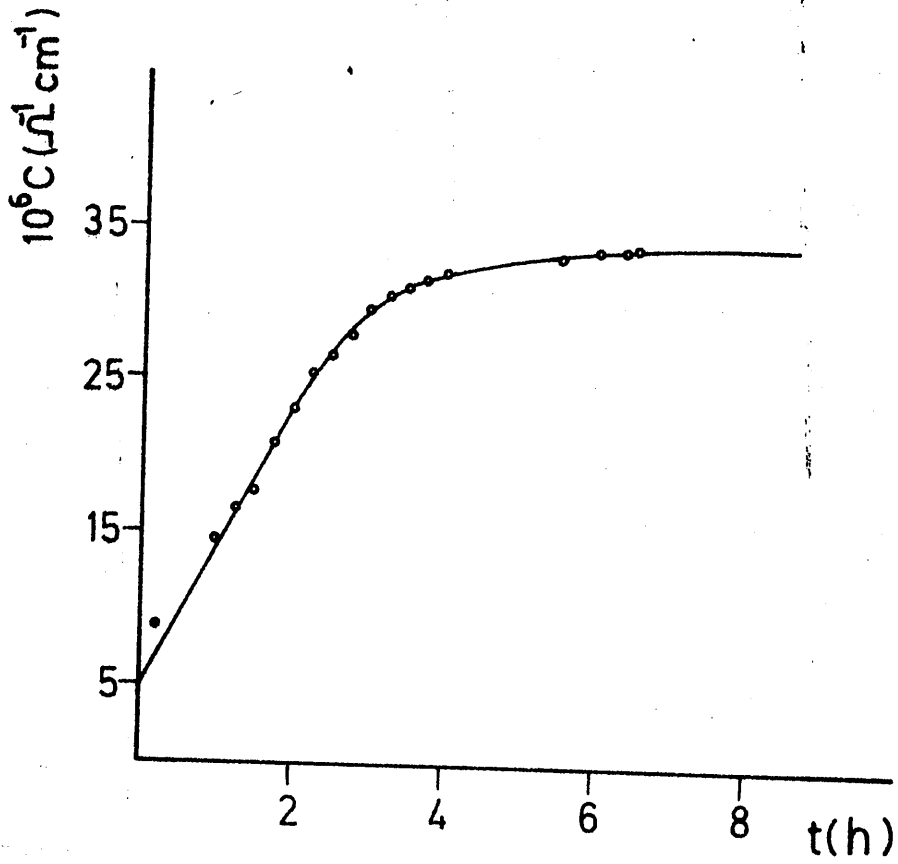
$$\Lambda_e = \frac{K \times 1000}{N} = \lambda^{\circ}_{R^=} + \lambda^{\circ}_{Al(III)} + \lambda^{\circ}_{OH^-} = 96'78 + 63 + 197'6 = 357'38 \quad (30) \quad (30)$$

$$K_{ps} = [R^=] \cdot [Al(III)] \cdot [OH^-] = \frac{N}{2} \times \frac{N}{3} \times N = \frac{N^3}{6}$$

se recogen en la tabla nº 41 .

Tabla nº 41

nº	$10^6 \times K$ ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)	$10^5 \times N$	$K_{ps} = \frac{N^3}{6} \times 10^{-13}$
1	33'13	9'27	1'32
2	32'63	9'13	1'27
3	32'63	9'13	1'27
4	33'63	9'41	1'39
5	33'13	9'27	1'32



Gráfica nº 74. Conductividad específica del 3,5 xililamino N,N diacetato-Al(III) en función del tiempo

Los valores obtenidos para K_{ps} , se sometieron a tratamiento estadístico para conocer el error de las medidas y la reproducibilidad de las mismas;

Media aritmética;

$$\overline{K_{ps}} = \frac{\sum K_{ps}}{n} = 1'314 \times 10^{-13}$$

Desviación típica;

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (K_{ps} - \overline{K_{ps}})^2}{n-1}} = 4'929 \times 10^{-15}$$

Desviación típica sobre la media;

$$\sigma_m = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} = 2'204 \times 10^{-15}$$

De la tabla de Fisher, para una probabilidad del 95% y 5 valores experimentales ($n-1 = 4$), se deduce el valor $t=2'776$ por lo que los valores no rechazables de K_{ps} deberán estar comprendidos en el intervalo; $\overline{K_{ps}} \pm \sigma t$, o sea entre; $1'314 \times 10^{-13} \pm 1'368 \times 10^{-14}$, no existiendo ningún resultado rechazable.

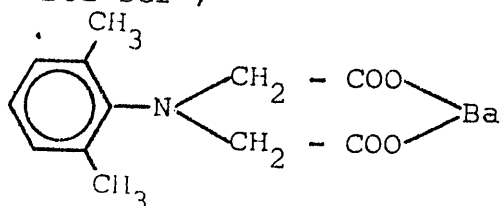
El error relativo sobre la media es;

$$\frac{100 \sigma_m t}{\overline{K_{ps}}} = 4'6\%$$

CONCLUSIONES DEL ESTUDIO DE LOS COMPUESTOS SOLIDOS.

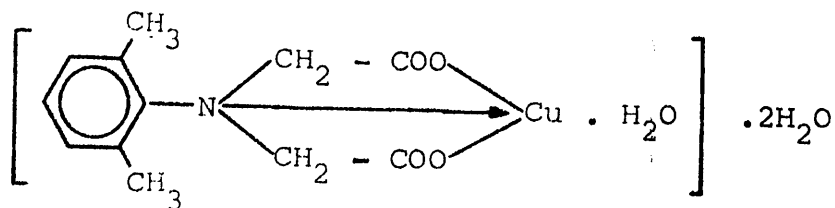
Como conclusiones mas importantes del estudio realizado, podemos citar las siguientes ;

La sal disódica del ácido 2,6 xililamino NN diacético - forma con el ión Ba(II) una sal insoluble de estequiometría 1:1 cuya estructura resulta ser ;



estructura que coincide con la asignada por Skubin, Kutepov y Valgin (1). La constante del producto de solubilidad para esta sal, resulta ser $3'699 \times 10^{-6}$.

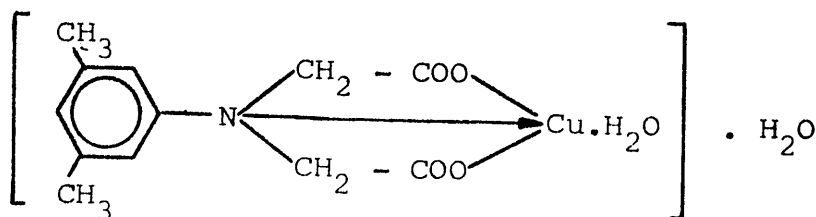
El ión 2,6 xililamino NN diacetato forma con el ión Cu(II) un complejo de estequiometría 1:1 (cuando no existe gran exceso de reactivo) de color azul turquesa, para el que se propone una estructura;



De las tres moléculas de agua presentes, dos son de hidratación, perdiéndose a la temperatura de 115°C, mientras que la tercera, es de coordinación, (perdiéndose a 145°C). El complejo, pasa de color azul a verde (a 115°C) y finalmente a blanco (a 145°C), cuando pierde la tercera molécula de agua.

Existen enlaces iónicos entre los grupos carboxilato y el ión Cu(II) así como un enlace covalente Cu-N según demuestra el espectro I.R. del producto. El valor de K_{ps} obtenido resultó ser de $5'81 \times 10^{-10}$.

El ión Cu(II) forma con el ión 3,5 xililamino NN diacetato un complejo de estequiometría 1:1 al que podemos asignar una estructura;

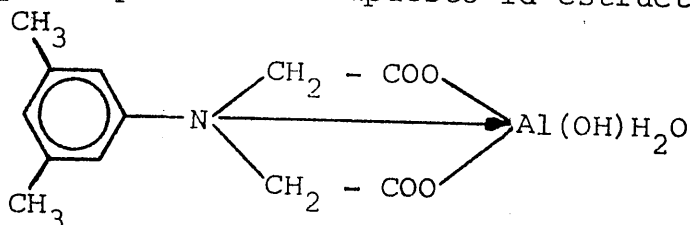


El ión Cu(II), se encuentra enlazado al resto orgánico por los oxígenos del grupo carboxilato, como ocurre en los demás compuestos estudiados. Asimismo, el ión Cu(II) estará enlazado al N aunque este enlace debe ser débil pues las bandas que aparecen en el espectro I.R. en los alrededores de 400cm^{-1} son de pequeña intensidad. Una molécula de agua, completará la coordinación 4 para el ión Cu(II) como en el caso anterior, mientras que la otra molécula, (de hidratación) se desplaza de la molécula a temperatura inferior, (a partir de 135°C).

La K_{ps} para este complejo, resulta ser 7.16×10^{-10} .

El complejo Al(III)-3,5 xililamino NN diacetato fué el único de los estudiados en el que interviene un ión trivalente.

Como resultado de los análisis elementales y térmicos, podemos proponer para este compuesto la estructura;



Esta estructura, queda confirmada en el aspecto referente al enlace Al(III)- resto orgánico por el espectro I.R. del producto.

El enlace Al(III)-N, no se detecta claramente en el espectro I.R. quizá como consecuencia de su debilidad.

El valor medio de K_{ps} de este complejo, resulta ser 1.314×10^{-13} .

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

- 1.- Se ha obtenido y purificado el ácido 2,6 xililamino NN diacético siguiendo el método de Skubin, Kutepov y Valgin modificado por nosotros, así como el ácido 3,5 xililamino NN diacético, por un procedimiento análogo. - Ambos ácidos, se identifican por las técnicas siguientes; Análisis elemental; espectro I.R.; Espectro de R.M.N.; espectro de masas y análisis térmicos (termogravimétrico y térmico diferencial). Se obtuvieron asimismo, sus respectivas sales sódicas.
- 2.- Mediante estudios conductométricos, espectrofotométricos (para el ión Cu(II)) y potenciométricos, se determinan las estequiometrías y constantes de estabilidad de los complejos que forma el ácido 3,5 xililamino NN diacético con los iones; Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II), Co(II) y UO₂(II), encontrándose los resultados siguientes;

<u>Catión</u>	<u>estequiometría(catión:reactivo)</u>	<u>constante(lgK)</u>
Cu(II)	1:1	5'81
	1:2	—
Ni(II)	1:2	—
	1:1	4'25
	2:1	—
Zn(II)	1:1	4'136
	1:2	—
Pb(II)	1:1	4'176
	1:2	—
Co(II)	1:1	4'103
	2:1	—

<u>Catión</u>	<u>estequiometría(catión:reactivo)</u>	<u>constante(lgK)</u>
UO ₂ (II)	1:1	5'184
	1:2	4'813

- 3.- Se han aislado los complejos sólidos que forma el ácido 3,5 xililamino NN diacético con los iones Al(III) y Cu(II) así como el complejo que forma el ácido 2,6 xililamino NN diacético con ión Cu(II) y la sal bárica del último ácido.

Se han encontrado una estequiometría 1:1 para todos ellos mediante análisis elemental y análisis térmico (termogravimétrico y térmico diferencial).

Con objeto de establecer la estructura de estos compuestos, se registraron los espectros I.R. observándose que, en todos los casos, el enlace entre el ión metálico y el respectivo agente complejante, se realiza a través de los grupos carboxilato y que estos enlaces poseen carácter iónico.

Se observan asimismo, bandas de absorción débiles en las proximidades de 400cm^{-1} que corresponderían a los enlaces $\text{N} \longrightarrow \text{Cu(II)}$ de los complejos formados.

Se determinaron las constantes del producto de solubilidad de los compuestos sólidos arriba mencionados empleando para tal fin, métodos conductométricos.

- 4.- Se estudia polarográficamente el complejo que forma el ácido 2,6 xililamino NN diacético con el ión Cu(II) y el complejo formado por el ácido 3,5 xililamino NN diacético con el ión Cd(II) empleando para tal fin los métodos de Lingane y de De Ford-Hume respectivamente.

Las estequiometrías, resultan en ambos casos 1:1 y las constantes de estabilidad corregidas (expresadas en valores logarítmicos) resultan de 4'86 y 2'83 respectivamente.

5.- Se establece la reaccionabilidad cualitativa del ácido 2,6 xililamino NN diacético frente a 50 iones inorgánicos, encontrándose que reacciona con 12 de ellos; Ag(I), Hg₂(II), Cu(II), Au(III), Al(III), Fe(III), Mn(II), Ce(IV), Th(IV), La(III), Tl(III) y Rh(III) siendo bajas las sensibilidades observadas.

Las reacciones más frecuentes son de precipitación.

A su vez, el ácido 3,5 xililamino NN diacético, reacciona con 14 de los 50 iones ensayados; Pb(II), Hg₂(II), Tl(III), Cu(II), Au(III), Mo(VI), Al(III), Fe(III), Co(II), Ni(II), Zn(II), V(V), UO₂(II) y Ce(IV), siendo bajas todas las sensibilidades observadas.

Las reacciones más frecuentes, al contrario de lo que ocurría antes, son las de formación de complejos solubles, lo cual demuestra claramente la influencia de la posición de los grupos metilo en ambos compuestos isómeros.

6.- Se estudió la acción enmascarante de los ácidos 2,6 xililamino NN diacético y 3,5 xililamino NN diacético en las reacciones que tienen lugar entre los iones inorgánicos y algunos de sus reactivos; NaOH; NH₄OH; CO₃Na₂; CrO₄K₂; SNa₂; ClH; SO₄H₂; CNK; IK; Fe(CN)₆K₄ y SCNK. Los resultados más significativos se resumen seguidamente:

- Acido 2,6 xililamino diacetico.-

a) Con NH₄OH, solamente se observó una reacción de enmascaramiento parcial con el ión Co(II), no observándose ninguna otra reacción de enmascaramiento con los reactivos; NaOH; SNa₂ y CO₃Na₂ lo que prueba la escasa estabilidad de los complejos formados.

b) Con SO₄H₂, se observa una precipitación más rápida de SO₄Pb en el tubo de ensayo que contiene al reactivo que en el blanco de catión.

c) De entre las reacciones que tienen lugar con CrO_4K_2 cabe destacar las observadas con Ag(I) y Bi(III) . Con Ag(I) y en presencia de reactivo, se forma una disolución de color rojo oscuro, que luego se hace amarilla por calentamiento, apareciendo finalmente un precipitado de color negro.

Con Bi(III) y en presencia de reactivo, el CrO_4K_2 origina un precipitado amarillo que evoluciona a rojo oscuro y se disuelve difícilmente en $\text{ClH } 6\text{N}$.

d) Con SCNK , se enmascaran las reacciones de Fe(III) y Cu(II)

e) Con $\text{Fe(CN)}_6\text{K}_4$, se observa un enmascaramiento parcial en la reacción con Fe(III) ya que el color azul se desarrolla muy lentamente, pasando por tonalidades verdes.

f) Con I.K. , se observan reacciones de enmascaramiento frente a los iones Fe(III) y Co(II) al no apreciarse la aparición de I_2 , permaneciendo los respectivos colores de los complejos formados.

- Acido 3,5 xililamino NN diacético.-

a) Con NaOH , solamente se observan reacciones de enmascaramiento parcial con los iones Cu(II) , Tl(III) y Co(II) precipitando normalmente los hidróxidos de los restantes iones ensayados.

b) De todas las reacciones que provoca el NH_4OH con los iones ensayados, solamente resultaron enmascaradas las de los iones Pb(II) y Co(II) .

c) Con CO_3Na_2 , solamente se enmascara de forma parcial la reacción de Ce(IV) .

d) Cuando se adiciona SO_4H_2 a una disolución que contiene Pb(II) y reactivo, la aparición de $\text{SO}_4\text{Pb} \downarrow$ se ve acelerada de forma notable respecto al blanco de catión.

e) El CrO_4K_2 origina (en presencia de ácido 3,5 xililamino NN diacético) con ión $\text{Hg}_2(\text{II})$ una menor cantidad de precipitado rojo que en el blanco de catión así como una coloración roja mas intensa.

Con ión $\text{Bi}(\text{III})$, se observa la aparición de un precipitado rojo y de una coloración roja en el tubo que contiene reactivo y CrO_4K_2 . En el blanco de ión, solo se observa la aparición de un precipitado amarillo ($\text{CrO}_4(\text{OBi})_2$), soluble en ácidos fuertes.

f) Con ión SCN^- se enmascaran las reacciones de $\text{Cu}(\text{II})$ y $\text{Fe}(\text{III})$ no observándose una coloración amarilla en el primer caso ni coloración roja en el segundo (salvo en medio ácido fuerte).

g) Se observan enmascaramientos parciales con los iones; $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{UO}_2(\text{II})$ t $\text{Mo}(\text{VI})$ en sus reacciones con $\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{K}_4$ 2N, pues aparecen;

- coloración verde en el tubo que contiene reactivo y $\text{Fe}(\text{III})$ que lentamente evoluciona a azul.
- Disolución rosa (en el tubo que contiene $\text{Co}(\text{II})$ y reactivo), que se transforma en precipitado pardo rojizo, como en el blanco de catión .
- coloración pardo rojiza débil con $\text{UO}_2(\text{II})$; y
- coloración amarilla con $\text{Mo}(\text{VI})$, menos intensa que en el tubo que contiene el blanco de ión.

h) Con IK , se observaron reacciones de enmascaramiento con los iones; $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$ y $\text{Fe}(\text{III})$ así como un enmascaramiento parcial en la reacción con $\text{Hg}_2(\text{II})$ pues no desaparece el precipitado blanco $\text{Hg}_2(\text{II})$ -reactivo sino tras haber adicionado gran exceso de IK .

7.- Se proponen nuevos métodos de determinación conductométrica, empleando la sal disódica del ácido 3,5 xililamino NN diacético como reactivo, de los siguientes iones divalentes;

<u>Cación</u>	<u>concentración (mg/l)</u>	<u>Error medio (%)</u>
Cu(II)	24 a 50	0'6
Ni(II)	10 a 27	0'7
Pb(II)	31 a 62	0'6
Co(II)	15 a 18	1
UO ₂ (II)	23 a 77	0'8

8.- Se propone un nuevo método de determinación fotométrica de Cu(II) con sal disódica del ácido 3,5 xililamino NN₂ diacético como reactivo, detectándose el punto final mediante autoindicación.

La determinación de Cu(II), según el método propuesto, puede realizarse dentro del intervalo de concentraciones de 3 y 12 mg/l con errores inferiores ó iguales al 0'55% .

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- (1) Skubin, V.K.; Kutepov, D.F.; Valgin, A.D.; Tr. Mosk. Khim. Tekhnol. Inst., No. 66, 55-8 (1970)
- (2) Stein, A.; Gregor, H.P.; Spoerri, P.E.; J. Am. Chem. Soc. 77, 191-92 (1955)
- (3) Simon, W.; Clerc, T.; "Elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos". Tomo I. Ed. Alhambra. Madrid (1970)
- (4) Chaberek, S. and Martell, A.E.; J. Am. Chem. Soc. 74, 5052 (1952)
- (5) Speackman, J. Am. Soc. 855 (1940)
- (6) Rodriguez Rios, B.; Peralonso, A.; Mederos, A.; Anales de Química, 717 (1965)
- (7) Schwarzenbach, G.; Willi, A.; Bach, R.O.; Helv. Chim. Acta, 30, 1303-20 (1947)
- (8) Wojcik, J.F.; Ostrich, I.J.; J. Org. Chem. No. 20, 36 (1971)
- (9) Thompson, L.C.; Barbara, L.S.; John, A.E. and Kathleen D.M.; Advan. Chem. Ser. 71, 169-79 (1967)
- (10) Pecci Cantero, P.; Tesina de licenciatura. Granada 1977
- (11) Kieffer, M.M.F.; Rumpf, P.; Compt. Rend. 230, 1874-6 (1950)
- (12) Thompson, G.; J. Chem. Soc. 1113-16 (1946)

- (13) Chaberek, S. and Martell, A.E.; J. Am. Chem. Soc. 74, 5052 (1952)
- (14) Schwarzenbach, G.; Freitag, E.; Helv. Chim. Acta, 34, 1492 (1951)
- (15) Bard, A.J.; "Equilibrio químico". Ediciones del Castillo, S.A. Madrid. 1970
- (16) Valcárcel, C.M.; López, F.J.M.; "Metodología gráfica en el tratamiento de equilibrios iónicos en disolución". Círculo editor Universo. Barcelona, 1978
- (17) Brewster, R.Q.; Van der Wert, C.A. and Mc. Ewen, W.E.; "Curso práctico de Química Orgánica". Pág. 139. Ed. Alhambra. Madrid, 1970
- (18) Vallejo Ruiz, Pedro; Tesis doctorales de la Universidad de Granada (1974)
- (19) Pribil, R.; Coll. Czech. Commun 16, 542 (1952)
- (20) Cheng, K.L.; Anal. Chem. 33, 783 (1961)
- (21) Hoyle, W.; Sanderson, I.P. and West, T.S.; Anal. Chim. Acta 26, 290 (1962)
- (22) Arribas, S. y Alvarez, M.L.; Rev. Fac. Cienc. Oviedo, Vol. V, nº 1 (1964)
- (23) Vicente Pérez, S.; Hernández, L. y Hernández Méndez, J.; Inf. Quím. Anal. 26, 30 (1972)
- (24) Bermejo Martínez, F.; "Tratado de Química Analítica Cuantitativa". Pág. 858, 2ª ed. Santiago de Compostela (1963)

- (25) Bermejo Martinez, F.; "Tratado de Química Analítica Cuantitativa". Pág. 859, 2ª ed., Santiago de Compostela . (1963)
- (26) Bermejo Martínez, F.; "Tratado de Química Cuantitativa" . Pág. 856, 2ª ed., Santiago de Compostela (1963)
- (27) Bermejo Martinez, F.; "Química Analítica General, Cuantitativa e Instrumental". Vol.1; Pág. 765, 5ª ed., Santiago de Compostela (1974)
- (28) Bermejo Martinez, F.; "Química Analítica General Cuantitativa e Instrumental". Vol.1; Pág. 764, 5ª ed., Santiago de Compostela (1974)
- (29) Foley, R.T.; Anderson, R.C.; J. Am. Chem. Soc. 71, 909 (1949)
- (30) Robbins, J.; "Ions in Solution 2. An introduction to electrochemistry". Pág 24, Clarendon Press. Oxford (1972)
- (31) Lindsey, A.J.; Davis, D.G.; Burkhalter, T.S.; "Comprehensive Analytical Chemistry". Pág. 177, Elsevier Publishing Co. (1964)
- (32) Lacroix, J.; "Analyse Chimique, Interpretation des resultats par le calcul statistique". Masson et Cie. Editeurs, Paris (1962)
- (33) Carlson, G.A.; Mc Reynold, J.P. and Verhoeck, F.H.; J. Am. Chem. Soc. 1334 (1945)
- (34) Bjerrum, J.; "Metal ammine formation in aqueous solution". P. Hease and son , Copenhagen (1941)
- (35) Da Silva, F.; J.J.R.; "Estudos con complexonas". Instituto Superior Técnico, Lisboa (1964)

- (36) Bermejo Martinez, F. y Prieto Bouza, A.; "Aplicaciones Analíticas del AEDT y Similares". Pág. 308 y sigtes. - Santiago de Compostela (1960)
- (37) Schwarzenbach, G. and Ackerman, H.; *Helv. Chim. Acta* 35, 485 (1952)
- (38) Koparika, M. and Chuong Huyen, T.; *J. Electroanal. Chem. Interfacial electrochem.* 3, 20, 457-462 (1969)
- (39) Kazarinova, N.F.; Latosh, N.S. and Postuskii, Y.; *Chem. Inst. Sverd boosk*, 39-52 (1958)
- (40) Prieto-Moreno, Maria Dolores; Tesis Doctorales de la Universidad de Granada (1979). (En fase de redacción).
- (41) Crow, D.R.; "Polarography of metal complexes". Academic Press, London; New York (1969)
- (42) Lingane, J.J.; *Chem. Rev.* 29, 1 (1941)
- (43) De Ford, D.D. and Hume, D.N.; *J. Am. Chem. Soc.* 73, 5321 (1951)
- (44) Leden, I.; *Z. Phys. Chem.* 188, 160 (1941)
- (45) Thomes, J.; *Collection Czechoslov. Chem. Communs*, 9, 12, 81, 150 (1937)
- (46) Kolthoff, I.M.; Sandell, E.B.; Meehan, E.J. and Bruckenstein, S.; "Análisis Químico Cuantitativo". Pág. 127. 4ª ed. Ed. Nigar; Buenos Aires (1972)
- (47) Headridge, J.B.; "Photometric Titrations". Pergamon Press, London, (1958)
- (48) Headridge, J.B.; *Talanta* 1, 293 (1958)

- (49) Flaschka, H. and Sawyer, P.; *Talanta* 9, 249 (1962)
- (50) Sweetser, P.B. and Briccker, C.E.; *Anal. Chem.* 25, 253 (1953)
- (51) Snell-Hilton; "Encyclopedia of industrial Chemical Analysis", Interscience publishers, New York, London, Vol. 6 - Pág. 571.
- (52) Norwitz, G.; *Anal. Chem.* 33, 312-313 (1961)
- (53) Vieles, P. et Israily, N.; *Bull. Societé Chim. de France* n° 1 139-144 (1967)
- (54) Lappert, M.F.; *J. Chem. Soc.* 817 (1961)
- (55) Georgoulis, C.; Gross, B.; Ziegler, J.C.; Prévost, Ch.; *Compt. rend. Vol. C* 266, 1465 (1968)
- (56) Lappert, M.F.; *J. Chem. Soc.* 542 (1962)
- (57) Kemula, A. and Iwamoto, R.T.; *J. Phys. Chem.* Vol. 72, 1334 (1968)
- (58) Busch, D. and Bailar, J.; *J. Amer. Chem. Soc.* 75, 4574 (1953)
- (59) Sawyer, D.T. and Paulsen, J.; *J. Amer. Chem. Soc.* 82, 4191 (1960)
- (60) Sawyer, D.T. and Mekinnie, J.M.; *J. Amer. Chem. Soc.* 82, 4191 (1960)
- (61) Cotton, F.A. y Wilkinson, G.; "Química Inorgánica Avanzada". 449-457. Ed. Limusa-Wiley, S.A. Mexico (1969)
- (62) Sears, P.G. et al.; *J. Phys. Chem.* 59, 373 (1955)

- (63) Quagliano, J.V.; Fujita, J.; Franz, G.; Phillips, P.J. Walmsloy, J.A.; Tyres, S.Y.; J. Am. Chem. Soc., 83, 3770 (1961)
- (64) Moore, W.J.; "Chimie Physique". Ed. Dunod, Paris (1965)
- (65) Dole, M.; "Principios de electroquímica". Ed. Alhambra. Madrid (1952)
- (66) Lingane, J.J.; "Electroanalytical Chemistry". Interscience Publishers Inc. New York (1958)
- (67) Buscarons, U.F.; "Análisis inorgánico cualitativo sistemático". Pág. 103, 6ª ed. Ed. Martínez Roca, Barcelona (1973)
- (68) Ferraro, J.R.; "Low-frequency vibrations of inorganic and coordination compounds". Pág. 98, Plenum Press, N.Y. (1971)
- (69) Ferraro, J.R.; "Low-frequency vibrations of Inorganic and coordination compounds". Pág. 242, Plenum Press, N.Y. (1971)
- (70) Chalmers, R.A. and Abdul, M.; Analyst 92, 680 (1967)

APENDICE

Tabla A-1

Valoración potenciométrica de ácido 2,6 xililamino NN
diacético

Vml(NaOH)	pH	V	pH	V	pH	V	pH
0'0	3'726	3'60	5'776	6'65	7'849	8'4	9'909
0'4	3'794	3'65	5'848	6'70	7'916	8'9	10'065
0'8	3'861	3'70	5'914	6'75	7'993	9'0	10'086
1'2	3'935	3'75	5'971	6'80	8'087	9'5	10'198
1'8	4'085	3'80	6'025	6'85	8'190	9'70	10'237
2'0	4'146	3'85	6'078	6'90	8'308	10	10'284
2'2	4'217	3'90	6'127	6'95	8'434		
2'4	4'302	4'0	6'211	7'00	8'567		
2'6	4'402	4'4	6'488	7'05	8'700		
2'8	4'536	4'6	6'590	7'10	8'825		
3'0	4'714	4'8	6'700	7'15	8'933		
3'1	4'845	5'0	6'795	7'20	9'024		
3'15	4'912	5'4	6'988	7'25	9'104		
3'20	4'996	5'8	7'196	7'30	9'173		
3'25	5'095	6'0	7'300	7'35	9'245		
3'30	5'190	6'2	7'437	7'40	9'306		
3'35	5'300	6'3	7'506	7'45	9'352		
3'40	5'405	6'4	7'586	7'50	9'402		
3'45	5'516	6'5	7'678	7'60	9'492		
3'50	5'604	6'55	7'731	7'70	9'566		
3'55	5'695	6'60	7'783	8'00	9'742		

Tabla A-2

Determinación de K_1 y K_2 del ácido 2,6 xililamino NN diacético.
Método algebraico directo.

Vml	pH	$[H^+] \times 10^3$	a	$10^3 \times Ca$	$10^3 \times K_1$
0	3'726	0'188	0	0'264	0'464
0'4	3'794	0'161	0'117	0'263	0'435
0'8	3'861	0'138	0'234	0'262	0'435
1'2	3'935	0'116	0'351	0'261	0'451
1'8	4'085	0'0822	0'526	0'259	0'443
2'0	4'146	0'0715	0'584	0'258	0'434
2'2	4'217	0'0607	0'643	0'258	0'438
2'4	4'302	0'0499	0'701	0'257	0'424

Vml	pH	$10^3 [H^+]$	a	$10^3 Ca$	$10^7 \times K_2$
4'80	6'700	$1'995 \times 10^{-4}$	1'402	0'252	1'34
5'0	6'795	$1'74 \times 10^{-4}$	1'461	0'251	1'49
5'4	6'988	$1'03 \times 10^{-4}$	1'577	0'250	1'397
5'8	7'196	$6'37 \times 10^{-5}$	1'694	0'249	1'432
6'0	7'300	$5'01 \times 10^{-5}$	1'753	0'249	1'513
6'2	7'437	$3'66 \times 10^{-5}$	1'811	0'248	1'55

Tabla A-3

Determinación de K_2 del ácido 2,6 xililamino NN diacético.
Método de Bjerrum

Vml	pH	a	$[H^+] \times 10^7$	$10^3 \times Cs$	$[AH^-] \times 10^4$	\bar{n}
4'0	6'211	1'168	6'152	0'253	2'111	0'832
4'8	6'700	1'402	1'995	0'252	1'506	0'598
5'0	6'795	1'461	1'742	0'251	1'355	0'539
5'4	6'988	1'577	1'028	0'250	1'06	0'423

Tabla A-4

Determinación de K_1 del ácido 2,6 xililamino NN diacético.
Método de Speackman

Vml	$10^3 [H^+]$	$10^3 \times a$	$10^6 \times b$	$10^3 \times I$	$10^3 \times L$	$10^3 \times M$	$10^3 \times N$	$10^8 \times X$	$10^5 \times Y$
0'0	0'19	0'264	0	0'19	0'19	0'074	0'338	—	—
0'4	0'16	0'263	30'69	0'191	0'191	0'072	0'335	1'37	3'28
0'8	0'138	0'262	61'14	0'199	0'199	0'063	0'325	1'09	2'55
1'2	0'116	0'261	91'35	0'21	0'207	0'054	0'315	0'827	1'89
1'8	0'0822	0'259	136'2	0'218	0'218	0'041	0'30	0'458	1'07
2'0	0'0715	0'258	151'06	0'225	0'222	0'036	0'294	0'360	0'832
2'2	0'0607	0'258	165'84	0'226	0'226	0'032	0'290	0'268	0'636
2'4	0'050	0'257	180'56	0'23	0'231	0'027	0'284	0'189	0'450
2'6	0'039	0'257	195'23	0'235	0'235	0'022	0'279	0'123	0'296
2'8	0'029	0'256	209'84	0'239	0'24	0'017	0'273	0'0694	0'222
3'0	0'019	0'256	241'96	0'26	0'26	-0'004	0'252	—	—

Tabla A-5

Determinación de K_1 del ácido 2,6 xililamino NN diacético.
Método de Schwarzenbach

Vml	pH	a	$10^4 [H^+]$	$10^3 \times Cs$	$10^5 \times A$	$10^{-3} \times B$
0'4	3'794	0'117	1'61	0'263	-3'42	-2'30
0'8	3'861	0'234	1'377	0'262	-2'67	-2'30
1'8	4'085	0'526	0'822	0'259	-1'11	-2'26
2'0	4'146	0'584	0'715	0'258	-0'872	2'255
2'2	4'217	0'643	0'607	0'258	-0'66	-2'285
2'4	4'302	0'701	0'499	0'257	-0'475	-2'36
2'6	4'402	0'76	0'396	0'257	-0'313	-2'37
2'8	4'536	0'818	0'291	0'256	-0'187	-2'53
3'0	4'714	0'876	0'193	0'256	-0'0895	-2'65

Tabla A-6

Valoración potenciométrica del ácido 3,5 xililamino NN diacético

Vml	pH	V	pH	V	pH
0'0	3'808	3'0	5'652	3'90	9'324
0'2	3'858	3'2	5'862	4'0	9'503
0'4	3'907	3'4	6'152	4'1	9'644
0'6	3'974	3'5	6'382	4'2	9'750
0'8	4'048	3'55	6'561	4'4	9'916
1'0	4'138	3'60	6'804	4'6	10'031
1'2	4'244	3'62	6'962	4'8	10'122
1'4	4'360	3'64	7'158	5'0	10'200
1'6	4'510	3'66	7'494		
1'8	4'668	3'68	7'910		
2'0	4'836	3'70	8'287		
2'2	4'998	3'72	8'540		
2'40	5'158	3'75	8'764		
2'6	5'314	3'80	9'022		
2'8	5'472	3'85	9'195		

Tabla A-7

Determinación de K_1 del ácido 3,5 xililamino NN diacético.
Método de Bjerrum

Vml	pH	$10^4 [H^+]$	a	$10^4 Ca$	$10^4 [AH^-]$	$10^4 [AH_2]$	\bar{n}
0'0	3'884	1'306	0	2'429	1'306	1'123	1'462
0'2	3'960	1'097	0'130	2'424	1'412	1'012	1'42
0'4	4'034	0'925	0'261	2'420	1'557	0'863	1'357
0'6	4'127	0'746	0'391	2'415	1'690	0'725	1'300
0'8	4'238	0'578	0'521	2'410	1'834	0'576	1'240
1'0	4'368	0'428	0'651	2'410	2'00	0'410	1'170

Tabla A-8

Determinación de K_1 y K_2 del ácido 3,5 xililamino NN diacético. Método de Speckman

Vcc	pH	$10^4 Ca$	$10^4 xb$	$10^4 xI$	$10^4 xL$	$10^4 xM$	$10^4 xN$	$10^9 xX$	$10^5 xy$
0'40	4'034	2'42	0'6305	1'555	1'555	0'865	3'285	3'823	2'332
0'60	4'127	2'415	0'944	1'690	1'69	0'725	3'14	2'825	1'648
0'80	4'238	2'41	1'256	1'834	1'834	0'576	2'986	1'928	1'064
1'00	4'368	2'41	1'567	1'996	1'996	0'414	2'824	1'216	0'5982
1'20	4'524	2'401	1'877	2'176	2'176	0'225	2'626	0'693	0'2436
1'40	4'699	2'397	2'186	2'386	2'386	0'011	2'408	0'369	0'00866
1'60	4'884	2'392	2'494	2'596	2'625	-0'233	2'159	0'1924	-0'1332
1'80	5'064	2'388	2'800	3'212	2'666	-0'498	1'890	0'105	-0'214

Tabla A-9

Determinación de K_1 y K_2 del ácido 3,5 xililamino NN diacético.
Método de Schwarzenbach

Vcc	pH	$10^4 \times [H^+]$	a	$10^4 C_s$	$10^5 \times A$	$10^{-3} B$
0'20	3'960	1'0965	0'1303	2'424	-3'228	-6'532
0'40	4'034	0'925	0'261	2'42	-2'432	-5'9957
0'60	4'127	0'7464	0'391	2'415	-1'722	-5'7397
0'80	4'238	0'5781	0'521	2'410	-1'1154	-5'4355
1'00	4'368	0'4285	0'6514	2'41	-0'6251	-4'6748
1'20	4'524	0'2992	0'782	2'4014	-0'2556	-3'443

Tabla A-10

Proporciones iónicas del ácido 2,6 xililamino NN diacético

pH	$[H^+]$	$K_1 [H^+]$	$[H^+]^2$	f_{RH_2}	f_{RH^-}	f_{R^-}
1'0	0'10	$5'07 \times 10^{-5}$	10^{-2}	1	$5'07 \times 10^{-3}$	-
1'5	$3'16 \times 10^{-2}$	$1'602 \times 10^{-5}$	$9'98 \times 10^{-4}$	0'988	0'016	-
2'0	10^{-2}	$5'07 \times 10^{-6}$	1×10^{-4}	0'952	0'048	-
2'5	$3'16 \times 10^{-3}$	$1'60 \times 10^{-6}$	$9'98 \times 10^{-6}$	0'860	0'138	-
3'0	1×10^{-3}	$5'07 \times 10^{-7}$	1×10^{-6}	0'662	0'336	-
3'3	$5'012 \times 10^{-4}$	$2'54 \times 10^{-7}$	$2'512 \times 10^{-7}$	0'497	0'503	-
3'5	$3'16 \times 10^{-4}$	$1'60 \times 10^{-7}$	$9'98 \times 10^{-8}$	0'384	0'615	-
3'7	$1'995 \times 10^{-4}$	$1'011 \times 10^{-7}$	$3'98 \times 10^{-8}$	0'282	0'717	-
4'0	1×10^{-4}	$5'07 \times 10^{-8}$	1×10^{-8}	0'164	0'834	-
4'5	$3'16 \times 10^{-5}$	$1'60 \times 10^{-8}$	$9'98 \times 10^{-10}$	0'058	0'936	$4'48 \times 10^{-3}$
5'0	1×10^{-5}	$5'07 \times 10^{-9}$	1×10^{-10}	0'019	0'975	0'015
5'5	$3'16 \times 10^{-6}$	$1'60 \times 10^{-9}$	$9'98 \times 10^{-12}$	$5'90 \times 10^{-3}$	0'947	0'045
6'0	1×10^{-6}	$5'07 \times 10^{-10}$	1×10^{-12}	-	0'867	0'131
6'5	$3'16 \times 10^{-7}$	$1'60 \times 10^{-10}$	$9'98 \times 10^{-14}$	-	0'675	0'323
6'75	$1'78 \times 10^{-7}$	$9'02 \times 10^{-11}$	$3'16 \times 10^{-14}$	-	0'540	0'458
7'0	1×10^{-7}	$5'07 \times 10^{-11}$	1×10^{-14}	-	0'399	0'603
7'5	$3'16 \times 10^{-8}$	$1'60 \times 10^{-11}$	$9'98 \times 10^{-16}$	-	0'173	0'827
8'0	1×10^{-8}	$5'07 \times 10^{-12}$	1×10^{-16}	-	0'062	0'938
8'5	$3'16 \times 10^{-9}$	$1'60 \times 10^{-12}$	$9'98 \times 10^{-18}$	-	0'02	0'980
9'0	1×10^{-9}	$5'07 \times 10^{-13}$	1×10^{-18}	-	$6'6 \times 10^{-3}$	0'994

Tabla A-11

Proporciones iónicas del ácido 3,5 xililamino NN diacético

pH	$[H^+]$	$K_1[H^+]$	$[H^+]^2$	f_{RH2}	f_{RH^-}	f_{R^-}
1'0	0'1	$1'69 \times 10^{-5}$	10^{-2}	1	$1'69 \times 10^{-3}$	-
1'5	$3'16 \times 10^{-2}$	$5'34 \times 10^{-6}$	$9'98 \times 10^{-4}$	0'995	$5'32 \times 10^{-3}$	-
2'0	10^{-2}	$1'69 \times 10^{-6}$	1×10^{-4}	0'990	0'017	-
2'5	$3'16 \times 10^{-3}$	$5'34 \times 10^{-7}$	$9'98 \times 10^{-6}$	0'95	0'051	-
3'0	1×10^{-3}	$1'69 \times 10^{-7}$	1×10^{-6}	0'855	0'145	-
3'3	$5'012 \times 10^{-4}$	$8'47 \times 10^{-8}$	$2'512 \times 10^{-7}$	0'75	0'252	$1'1 \times 10^{-3}$
3'5	$3'16 \times 10^{-4}$	$5'34 \times 10^{-8}$	$9'98 \times 10^{-8}$	0'650	0'35	$2'4 \times 10^{-3}$
3'7	$1'995 \times 10^{-4}$	$3'37 \times 10^{-8}$	$3'98 \times 10^{-8}$	0'54	0'456	$4'98 \times 10^{-3}$
4'0	1×10^{-4}	$1'69 \times 10^{-8}$	1×10^{-8}	0'37	0'62	0'014
4'3	$5'012 \times 10^{-5}$	$8'47 \times 10^{-9}$	$2'51 \times 10^{-9}$	0'221	0'746	0'032
4'5	$3'16 \times 10^{-5}$	$5'34 \times 10^{-9}$	$9'98 \times 10^{-10}$	0'15	0'796	0'055
4'75	$1'78 \times 10^{-5}$	$3'00 \times 10^{-9}$	$3'16 \times 10^{-10}$	0'086	0'81	0'1
5'0	1×10^{-5}	$1'69 \times 10^{-9}$	1×10^{-10}	0'046	0'782	0'17
5'3	$5'01 \times 10^{-6}$	$8'47 \times 10^{-10}$	$2'51 \times 10^{-11}$	0'02	0'68	0'30
5'5	$3'16 \times 10^{-6}$	$5'34 \times 10^{-10}$	$9'98 \times 10^{-12}$	0'011	0'585	0'40
5'7	$1'99 \times 10^{-6}$	$3'37 \times 10^{-10}$	$3'98 \times 10^{-12}$	$5'6 \times 10^{-3}$	0'475	0'52
6'0	1×10^{-6}	$1'69 \times 10^{-10}$	1×10^{-12}	$1'86 \times 10^{-3}$	0'314	0'685
6'3	$5'01 \times 10^{-7}$	$8'47 \times 10^{-11}$	$2'51 \times 10^{-13}$	-	0'187	0'812
6'5	$3'16 \times 10^{-7}$	$5'34 \times 10^{-11}$	$9'98 \times 10^{-14}$	-	0'127	0'87
7'0	1×10^{-7}	$1'69 \times 10^{-11}$	1×10^{-14}	-	0'044	0'957
7'5	$3'16 \times 10^{-8}$	$5'34 \times 10^{-12}$	$9'98 \times 10^{-16}$	-	0'014	0'985
8	1×10^{-8}	$1'69 \times 10^{-12}$	1×10^{-16}	-	$4'57 \times 10^{-3}$	0'996

Tabla B-1

Valoración conductométrica de Cu(II) con ácido 3,5 xililamino NN diacético, V en ml y C en mhos. 10^6

V	C	V	C	V	C
0'0	14	1'2	29'9	2'4	42'0
0'2	15'6	1'4	32'0	2'6	43'5
0'4	18'5	1'6	34'4	2'8	45'0
0'6	21'2	1'8	36'9	3'0	46'5
0'8	24'0	2'0	38'9		
1'0	27'0	2'2	40'3		

Tabla B-2

Valoración conductométrica de Cu(II) con sal monosódica del ácido 3,5 xililamino NN diacético

V	C	V	C	V	C
0'0	14'6	1'4	17'5	2'8	20'1
0'2	14'9	1'6	18'0	3'0	20'3
0'4	15'1	1'8	18'3	3'2	20'5
0'6	15'5	2'0	18'9	3'4	20'9
0'8	16'0	2'2	19'1	3'6	21'0
1'0	16'7	2'4	19'5		
1'2	17'0	2'6	19'9		

Tabla B-3

Valoración conductométrica de Cu(II) con sal disódica del ácido 3,5 xililamino NN diacético

V	C	V	C	V	C
0'0	14	1'2	14'5	2'4	22'1
0'2	13'9	1'4	15'6	2'6	23'9
0'4	13'9	1'6	16'8	2'8	25'0
0'6	13'9	1'8	18'1	3'0	26'2
0'8	13'9	2'0	19'5	3'2	27'8
1'0	14'0	2'2	20'9		

Tabla B-4

Valoración conductométrica de 3,5 xililamino NN diacetato disódico con ión Cu(II)
V en ml y C en mho.10⁶

V	C	V	C	V	C
0'00	60	0'48	74	0'96	105
0'08	63	0'56	75	1'04	114
0'16	65	0'64	79	1'12	121
0'24	66	0'72	82	1'20	130
0'32	69	0'80	89	1'28	138
0'40	71	0'88	96	1'36	146

Tabla B-5

Valoración conductométrica de Ni(II)2'89mg/l con ácido 3,5 xililamino NN diacético. V en ml y C en mho.10⁶

V	C	V	C	V	C
0'0	13'1	1'6	26'1	3'2	37'0
0'2	14'8	1'8	27'8	3'4	38'1
0'4	16'7	2'0	29'1	3'6	39'2
0'6	18'1	2'2	30'8	3'8	40'4
0'8	20'0	2'4	32'0	4'0	41'9
1'0	21'6	2'6	33'2		
1'2	23'1	2'8	34'9		
1'4	25'0	3'0	36'0		

Tabla B-6

Valoración conductométrica de Ni(II)(2'89 mg/l) con 3,5 xililamino NN diacetato sódico

V	C	V	C
0'0	12'7	1'6	18'4
0'2	13'0	1'8	19'5
0'4	13'4	2'0	20'4
0'6	14'1	2'2	21'4
0'8	14'9	2'4	22'8
1'0	15'8	2'6	23'9
1'2	16'7	2'8	24'9
1'4	17'4	3'0	26'0

Tabla B-7

Valoración conductométrica de Ni(II)(20'6 mg/l) con 3,5 xililamino NN diacetato disódico

V	C	V	C	V	C
0'00	77	0'20	82	0'40	95
0'04	77'5	0'24	84	0'45	100
0'08	79	0'28	86	0'50	105
0'12	80	0'32	89	0'55	111
0'16	80'5	0'36	92	0'60	116

Tabla B-8

Valoración conductométrica de 3,5 xililamino NN diacetato sódico con ión Ni(II)

V	C	V	C
0'00	55	0'63	85
0'07	56	0'70	90
0'14	59	0'77	95
0'21	61	0'84	100
0'28	65	0'91	105
0'35	67'5	0'98	111
0'42	71	1'05	117'5
0'49	75	1'12	124
0'56	80		

Tabla B-9

Valoración conductométrica de ión Zn(II) con ácido 3,5 xililamino NN diacético. V en ml y C en 10^6

V	C	V	C	V	C
0'0	13'1	1'4	23'2	2'8	32'1
0'2	14'1	1'6	24'8	3'0	33'2
0'4	15'8	1'8	26'0	3'2	34'4
0'6	17'2	2'0	27'2	3'4	35'6
0'8	18'9	2'2	28'9	3'6	36'8
1'0	20'2	2'4	30'0	3'8	37'8
1'2	22'0	2'6	31'1	4'0	38'8

Tabla B-10

Valoración conductométrica de Zn(II) con 3,5 xililamino NN diacético (sal monosódica)

V	C	V	C
0'0	5'0	3'5	6'5
0'5	5'1	4'0	6'7
1'0	5'3	4'5	7'0
1'5	5'5	5'0	7'2
2'0	5'7	5'6	7'5
2'5	6'0	6'0	7'8
3'0	6'2	6'5	8'0

Tabla B-11

Valoración conductométrica de Zn(II) con 3,5 xililamino NN diacetato disódico.

V	C	V	C
0'0	12'09	1'8	21'7
0'2	13'3	2'0	23
0'4	14'1	2'2	24
0'6	15'0	2'4	25'2
0'8	16'0	2'6	26'6
1'0	17'1	2'8	27'9
1'2	18'1	3'0	29'0
1'4	19'2	3'2	30'1
1'6	20'2		

Tabla B-12

Valoración conductométrica de 3,5 xililamino NN diacetato disódico con ión Zn(II)

V	C	V	C
0'0	161	1'6	365
0'2	175	1'8	400
0'4	190	2'0	437
0'6	208	2'2	470
0'8	230	2'4	500
1'0	260	2'6	540
1'2	293	2'8	570
1'4	330	3'0	600

Tabla B-13

Valoración conductométrica de Pb(II) con ácido 3,5 xililamino NN diacético. V en ml y C en 10^6 mho

V	C	V	C	V	C
0'0	14'0	1'2	22'7	2'4	30'0
0'2	15'2	1'4	24'0	2'6	31'1
0'4	16'9	1'6	25'0	2'8	32'1
0'6	18'2	1'8	26'2	3'0	33'2
0'8	20'0	2'0	27'7	3'2	34'4
1'0	21'1	2'2	29'0	3'4	35'2
				3'6	36'3

Tabla B-14

Valoración conductométrica de Pb(II) con 3,5 xililamino NN diacético (sal monosódica)

V	C	V	C	V	C
0'0	14'1	1'4	15'8	2'8	18'0
0'2	14'2	1'6	16'1	3'0	18'1
0'4	14'5	1'8	16'3	3'2	18'6
0'6	14'8	2'0	16'8	3'4	19'0
0'8	15'0	2'2	17'0	3'6	19'1
1'0	15'1	2'4	17'1	3'8	19'5
1'2	15'3	2'6	17'7	4'0	19'9

Tabla B-15

Valoración conductométrica de Pb(II) con 3,5 xililamino NN diacetato disódico

V	C	V	C
0'0	14'0	1'6	19'8
0'2	14'5	1'8	21'0
0'4	14'9	2'0	22'1
0'6	15'2	2'2	23'9
0'8	16'0	2'4	25'0
1'0	16'9	2'6	26'1
1'2	17'9	2'8	27'6
1'4	18'6	3'0	28'9

Tabla B-16

Valoración conductométrica de 3,5 xililamino NN diacetato disódico con ión - Pb(II)

V	C	V	C	V	C
0'00	25	0'28	41	0'56	69
0'04	26	0'32	45	0'60	72'5
0'08	29	0'36	49	0'64	76
0'12	30	0'40	52	0'68	80
0'16	33	0'44	56	0'72	85
0'20	35	0'48	60	0'76	90
0'24	39	0'52	65		

Tabla B-17

Valoración conductométrica de Co(II)(2'86 mg/l) con 3,5 xililamino NN diacético .
V en ml y C en mho. 10^6

V	C	V	C
0'0	13'0	1'4	20'8
0'2	14'0	1'6	22'0
0'4	14'9	1'8	23'1
0'6	16'0	2'0	24'2
0'8	17'1	2'2	25'3
1'0	18'2	2'4	26'9
1'2	19'5	2'6	28'0

Tabla B-18

Valoración conductométrica de Co(II)(29'5 mg/l) con 3,5 xililamino NN diacetato disódico

V	C	V	C	V	C
0'00	108	0'40	132	0'80	171
0'05	110	0'45	136	0'85	179
0'10	112	0'50	140'5	0'90	183
0'15	115	0'55	146'5		
0'20	118	0'60	150		
0'25	120'5	0'65	157		
0'30	125	0'70	160'5		
0'35	129	0'75	168		

Tabla B-19

Valoración conductométrica de 3,5 xililamino NN diacetato disódico con ión - Co(II)

V	C	V	C
0'00	40	0'40	66
0'05	42'5	0'45	70
0'10	45	0'50	75
0'15	49	0'55	79'5
0'20	51	0'60	84
0'25	55	0'65	87
0'30	59	0'70	91
0'35	63	0'75	96

Tabla B-20

Valoración conductométrica de UO₂(II) con 3,5 xililamino NN diacetato disódico

V	C	V	C
0'00	74'5	0'35	79'5
0'05	73'5	0'40	84
0'10	72'5	0'45	89
0'15	72'0	0'50	95
0'20	72'0	0'55	101
0'25	74'5	0'60	109
0'30	75'5	0'65	116

Tabla B-21

Valoración conductométrica de 3,5 xililamino NN diacetato sódico con ión $UO_2(II)$. V en ml y C en $10^6 \times mho$

V	C	V	C	V	C
0'00	37	0'18	51	0'36	84
0'03	39	0'21	55	0'39	90
0'06	40	0'24	60	0'42	96
0'09	42	0'27	66	0'45	104
0'12	45	0'30	71	0'48	110
0'15	48	0'33	78	0'51	116

Tabla C-1

Determinación conductométrica de Cu(II) (23'8mg/l) con 3,5 xililamino NN diacetato sódico 0'02 M

V	C	V	C
0'00	75	0'35	76
0'05	75	0'40	79
0'10	75	0'45	85
0'15	75	0'50	90'5
0'20	75	0'55	97'5
0'25	75'5	0'60	105
0'30	75'5		

Tabla C-2

Determinación de Cu(II) (31'77mg/l) con 3,5 xililamino NN diacetato sódico 0'02M

V	C	V	C
0'00	100	0'60	109
0'10	100	0'70	120
0'20	99	0'80	130
0'30	99	0'90	141
0'40	99	1'00	154
0'50	99	1'10	169

Tabla C-3

Determinación conductométrica de Cu(II) (47'66mg/l) con 3,5 xililamino NN diacetato disódico 0'02M

V	C	V	C	V	C
0'00	141	0'50	141	1'00	168
0'10	141	0'60	141	1'10	180
0'20	141	0'70	141	1'20	190
0'30	141	0'80	143'5		
0'40	141	0'90	156		

Tabla C-4

Determinación conductométrica de Ni(II) (8'8mg/l) con 3,5 xililamino NN diacetato disódico 0'02M. V en ml y C en $mho \cdot 10^6$

V	C	V	C
0'00	35	0'21	49
0'03	35'5	0'24	52
0'06	37	0'28	56
0'09	39	0'30	60
0'12	40'5	0'35	66
0'15	44	0'40	72'5
0'18	45		

Tabla C-5

Determinación conductométrica de Ni(II) (14'7mg/l) con 3,5 xililamino NN diacetato disódico 0'02M

V	C	V	C
0'00	57	0'27	71
0'03	58	0'30	75
0'06	59	0'33	77'5
0'09	60	0'36	80
0'12	60'5	0'40	85
0'15	63	0'45	92
0'18	65	0'50	100
0'21	66	0'55	105
0'24	69		

Tabla C-6

Determinación conductométrica de Ni (II)
(20'6mg/l) con 3,5 xililamino NN diace-
tato disódico 0'02M

V	C	V	C
0'00	78	0'32	91
0'04	79	0'36	95
0'08	80	0'40	99
0'12	81	0'45	104
0'16	82	0'50	109
0'20	84	0'55	115
0'24	86	0'60	121
0'28	89		

Tabla C-7

Determinación conductométrica de Pb(II)
(20'7mg/l) con 3,5 xililamino NN diace-
tato disódico 0'02M

V	C	V	C
0'00	27	0'14	35
0'02	27'5	0'16	36'5
0'04	28	0'20	41
0'06	29	0'25	48'5
0'08	30	0'30	55
0'10	31	0'35	62
0'12	32	0'40	70

Tabla C-8

Determinación conductométrica de Pb(II)
(31'1mg/l) con 3,5 xililamino NN diace-
tato disódico 0'02M . V en ml y C en $10^6 \times$
mho

V	C	V	C
0'00	39	0'16	44
0'02	39	0'18	45
0'04	39	0'20	46'5
0'06	39'5	0'25	52'5
0'08	40	0'30	59
0'10	40	0'35	65
0'12	40'5	0'40	71
0'14	42	0'45	79

Tabla C-9

Determinación conductométrica de Pb(II)
(62'1mg/l) con 3,5 xililamino NN diace-
tato disódico 0'02M

V	C	V	C
0'00	74'5	0'35	82'5
0'05	74'5	0'40	87
0'10	74'5	0'45	93
0'15	74'5	0'50	99
0'20	75	0'55	105
0'25	75'5	0'60	111
0'30	79'5	0'65	119

Tabla C-10

Determinación conductométrica de Co (II)
(11'8mg/l) con 3,5 xililamino NN diace-
tato disódico 0'02M

V	C	V	C
0'00	46	0'21	64'5
0'03	48	0'24	67
0'06	50	0'27	70
0'09	52'5	0'30	74
0'12	55	0'35	80
0'15	58	0'40	85
0'18	60	0'45	91

Tabla C-11

Determinación conductométrica de Co(II)
(17'7mg/l) con 3,5 xililamino NN diace-
tato disódico 0'02M

V	C	V	C
0'00	67	0'32	91
0'04	69	0'36	95
0'08	71	0'40	99'5
0'12	75	0'44	103
0'16	77	0'50	110
0'20	80	0'60	120
0'24	84	0'70	132
0'28	87	0'80	145

Tabla C-12

Determinación conductométrica de Co(II) (23'6mg/l) con 3,5 xililamino NN diacetato disódico 0'02 M. V en ml y C en $10^6 \times \text{mho}$

V	C	V	C
0'00	86'5	0'40	115'5
0'05	89'5	0'45	120
0'10	92	0'50	125'5
0'15	95	0'55	130'5
0'20	99'5	0'60	136
0'25	102'5	0'65	142
0'30	106	0'70	148'5
0'35	110'5	0'75	154'

Tabla C-14

Determinación conductométrica de ión $\text{UO}_2(\text{II})$ (77'4mg/l) con 3,5 xililamino NN diacetato disódico 0'02M

V	C	V	C
0'00	74	0'35	78'5
0'05	72'5	0'40	83
0'10	71'5	0'45	89
0'15	71	0'50	95
0'20	71'5	0'55	101
0'25	73'5	0'60	108
0'30	75	0'65	115

Tabla C-13

Determinación conductométrica de ión $\text{UO}_2(\text{II})$ (51'6mg/l) con 3,5 xililamino NN diacetato disódico 0'02M

V	C	V	C
0'00	52	0'21	54
0'03	51	0'24	56
0'06	50'5	0'28	59'5
0'09	50	0'32	64
0'12	50	0'36	69
0'15	51	0'40	74
0'18	52		

Tabla C-15

Determinación conductométrica de $\text{UO}_2(\text{II})$ (103'2mg/l) con 3,5 xililamino NN diacetato disódico 0'02M

V	C	V	C
0'00	94	0'45	100
0'05	92	0'50	103
0'10	91	0'55	108
0'15	90	0'60	114
0'20	90	0'65	120
0'25	90	0'70	125'5
0'30	92	0'75	132
0'35	94	0'80	139'5
0'40	96	0'85	145'5

Tabla D-1

Valoración potenciométrica de ácido 3,5 xililamino NN diacético en presencia de Cu(II).

$C_A/C_M=1$, $C_A=5'13 \times 10^{-4} \text{M}$, $C_M=5'13 \times 10^{-3} \text{M}$,
 $C_B \text{M } 0'0166 \text{M}$

V	pH	V	pH	V	pH
0'00	3'644	1'80	4'150	3'20	7'582
0'20	3'680	2'00	4'264	3'25	7'708
0'40	3'725	2'20	4'397	3'30	7'784
0'60	3'762	2'40	4'585	3'35	7'876
0'80	3'808	2'60	4'850	3'40	7'922
1'00	3'858	2'80	5'258	3'60	8'023
1'20	3'922	3'00	6'145	3'80	8'110
1'40	3'978	3'10	7'218	4'00	8'198
1'60	4'054	3'15	7'437	4'20	8'266

Tabla D-2

Valoración potenciométrica de ácido 3,5 xililamino NN diacético en presencia de Cu(II)
 $C_A/C_M=2$, $C_A=5.13 \times 10^{-4}$, $C_M=5.13 \times 10^{-3}$ M,
 $C_B=0.0166$ M

m	pH	m	pH	m	pH
0'0	3'755	2'72	4'920	3'88	7'873
0'259	3'790	2'85	5'052	3'95	7'992
0'518	3'844	2'98	5'190	4'01	8'085
0'776	3'903	3'106	5'336	4'14	8'246
1'035	3'968	3'236	5'501	4'40	8'388
1'294	4'040	3'36	5'684	4'66	8'512
1'55	4'142	3'495	5'916	4'92	8'610
1'81	4'244	3'62	6'256		
2'071	4'390	3'69	6'588		
2'33	4'566	3'75	7'076		
2'59	4'792	3'82	7'621		

Tabla D-4

Valoración potenciométrica de ácido 3,5 xililamino NN diacético en presencia de Ni(II).
 $C_A=0.0272$ M, $C_M=0.0272$ M, $C_B=0.0155$ M

V	pH	V	pH	V	pH
0'00	3'851	1'80	4'62	3'30	6'050
0'20	3'904	2'00	4'758	3'35	6'182
0'40	3'962	2'20	4'796	3'40	6'362
0'60	4'032	2'40	5'046	3'45	6'646
0'80	4'099	2'60	5'200	3'50	7'266
1'00	4'180	2'80	5'370	3'55	8'280
1'20	4'273	3'00	5'578	3'60	8'724
1'40	4'370	3'20	5'854	3'65	8'962
1'60	4'492	3'25	5'941	3'70	9'097

Tabla D-3

Cálculo de K_1 del complejo Cu⁺ 3,5 xililamino NN diacético. Método de Bjerrum $C_A/C_M = 1$

V	pH	$10^4 C_a$	$10^6 [A^{-2}]$	$10^4 C_m$	pA	\bar{n}
1'40	3'858	2'68	1'28	2'68	5'891	0'44
1'60	3'901	2'67	1'41	2'67	5'85	0'464
1'80	3'944	2'66	1'54	2'67	5'81	0'492
2'00	3'990	2'66	1'68	2'66	5'77	0'517
2'20	4'040	2'66	1'84	2'66	5'74	0'54E

Tabla D-5

Valoración potenciométrica de ácido 3,5 xililamino NN diacético en presencia de Ni(II).
 $C_A/C_M=2$; $C_A=0.0272$ M; $C_M=0.0136$ M; $C_B=0.0155$ M

V	pH	V	pH	V	pH
0'00	3'881	1'60	4'586	3'20	6'050
0'20	3'936	1'80	4'732	3'40	6'736
0'40	3'998	2'00	4'881	3'45	7'303
0'60	4'061	2'20	5'035	3'50	8'402
0'80	4'142	2'40	5'194	3'55	8'848
1'00	4'232	2'60	5'358	3'60	9'088
1'20	4'328	2'80	5'536	3'70	9'370
1'40	4'454	3'00	5'750	3'90	9'648

Tabla D-6

Cálculo de la constante de estabilidad del complejo Ni(II)-3,5 xililamino NN diacético
 $C_A/C_M=2$ Método de Bjerrum

V	pH	a	$10^4 C_a$	$10^6 [A^{-2}]$	$10^4 C_m$	pA	\bar{n}
2'00	4'881	1'138	2'541	29'53	1'27	4'53	0'256
2'20	5'035	1'252	2'537	38'47	1'27	4'41	0'343
2'40	5'194	1'366	2'532	48'86	1'26	4'31	0'439
2'60	5'358	1'48	2'527	60'11	1'26	4'22	0'543
2'80	5'536	1'59	2'522	72'2	1'26	4'14	0'650
3'00	5'750	1'70	2'518	86'46	1'258	4'063	0'74E

Tabla D-7

Valoración potenciométrica de ácido 3,5 xililamino NN diacético en presencia de Zn(II).
 $C_A/C_M=2$; $C_A=0.0277M$; $C_M=0.01388M$; $C_B=0.0168M$

V	pH	V	pH	V	pH
0'00	3'898	1'40	4'540	2'80	5'760
0'20	3'956	1'60	4'693	2'90	5'896
0'40	4'020	1'80	4'858	3'00	6'058
0'60	4'092	2'00	5'028	3'10	6'296
0'80	4'176	2'20	5'189	3'20	6'715
1'00	4'270	2'40	5'356	3'30	8'016
1'20	4'394	2'60	5'543		

Tabla D-8

Cálculo de K_1 del complejo Zn(II)-ácido 3,5 xililamino NN diacético. $C_A/C_M = 2$
 Método de Bjerrum

V	pH	a	$10^4 C_a$	$10^6 [A^-]$	$10^4 C_m$	pA	\bar{n}
2'00	5'194	1'338	2'321	46'66	1'161	4'33	0'37
2'10	5'284	1'405	2'319	52'47	1'16	4'28	0'44
2'20	5'374	1'472	2'317	58'06	1'158	4'24	0'50
2'30	5'474	1'539	2'315	64'62	1'157	4'19	0'56
2'40	5'584	1'605	2'313	71'94	1'156	4'14	0'62
2'50	5'708	1'672	2'310	80'22	1'155	4'09	0'67

Tabla D-9

Valoración potenciométrica de ácido 3,5 xililamino NN diacético en presencia de Pb(II) $C_A/C_M=1$;
 $C_A=0.0298M$; $C_B=0.0167M$

V	pH	V	pH	V	pH	V	pH
0'00	3'747	1'60	4'402	2'70	5'192	3'60	6'840
0'20	3'805	1'70	4'469	2'80	5'274	3'65	7'016
0'40	3'862	1'80	4'532	2'90	5'372	3'70	7'146
0'60	3'926	1'90	4'593	3'00	5'472	3'75	7'239
0'80	4'006	2'00	4'666	3'10	5'591	3'80	7'330
1'00	4'084	2'10	4'738	3'20	5'734	3'90	7'471
1'10	4'126	2'20	4'808	3'30	5'915	4'00	7'572
1'20	4'182	2'30	4'876	3'40	6'148	4'10	7'648
1'30	4'230	2'40	4'952	3'45	6'300	4'20	7'724
1'40	4'285	2'50	5'024	3'50	6'468		
1'50	4'348	2'60	5'102	3'55	6'640		

Tabla D-10

Cálculo de K_1 del complejo Pb(II)-3,5 xililamino NN diacético $C_A/C_M=1$. Método de Bjerrum

V	pH	a	$10^4 C_a$	$10^6 [A^-]$	$10^4 C_m$	pA	\bar{n}
3'20	5'322	1'535	2'63	51	2'63	4'29	0'37
3'40	5'480	1'63	2'628	59'4	2'628	4'23	0'42
3'60	5'670	1'73	2'62	69'2	2'624	4'16	0'47
3'80	5'918	1'82	2'619	80'6	2'619	4'09	0'52
3'90	6'080	1'87	2'616	85'8	2'617	4'06	0'55
4'00	6'293	1'92	2'61	88'6	2'614	4'05	0'582

Tabla D-11

Valoración potenciométrica de ácido 3,5 xililamino NN diacético en presencia de Co (II) -
 $C_A/C_M=2$; $C_A=0'0255M$; $C_M=0'0127M$; $C_B=0'0166M$

V	pH	V	pH	V	pH
0'00	3'868	1'60	4'836	2'90	6'510
0'20	3'94	1'80	5'002	3'00	7'50
0'40	4'012	2'00	5'172	3'10	8'616
0'60	4'100	2'20	5'354	3'20	8'970
0'80	4'213	2'40	5'546	3'30	9'160
1'00	4'345	2'60	5'796	3'40	9'270
1'20	4'496	2'70	5'952	3'50	9'346
1'40	4'668	2'80	6'164	3'70	9'480

Tabla D-12

Cálculo de K_1 del complejo Co(II)-3,5 xililamino
 NN diacético. $C_A/C_M=2$ Método de Bjerrum

V	pH	a	$10^4 C_A$	$10^6 [A^-]$	$10^4 C_M$	pA	\bar{n}
1'80	5'054	1'19	2'383	41'16	1'191	4'385	0'182
2'00	5'228	1'32	2'378	53'47	1'19	4'272	0'287
2'20	5'404	1'455	2'374	66'29	1'187	4'18	0'407
2'40	5'602	1'587	2'369	80'79	1'185	4'093	0'524
2'60	5'842	1'72	2'365	96'87	1'183	4'014	0'636

Tabla D-13

Valoración potenciométrica de 3,5 xililamino
 NN diacético en presencia de $UO_2(II)$ $C_A/C_M=1$;
 $C_A=0'0249M$; $C_M=0'0249M$; $C_B=0'0135M$

V	pH	V	pH	V	pH
0'00	3'925	1'60	4'248	3'20	4'856
0'20	3'940	1'80	4'312	3'40	4'930
0'40	3'976	2'00	4'386	3'60	4'998
0'60	4'006	2'20	4'454	3'80	5'066
0'80	4'042	2'40	4'528	4'00	5'138
1'00	4'090	2'60	4'612	4'20	5'203
1'20	4'137	2'80	4'692	4'40	5'278
1'40	4'196	3'00	4'774	4'60	5'347

Tabla D-14

Valoración potenciométrica de 3,5 xililamino
 NN diacético en presencia de $UO_2(II)$ $C_A/C_M=2$;
 $C_A=0.0249M$; $C_M=0.0125M$; $C_B=0.01347M$

V	pH	V	pH	V	pH
0'00	3'756	1'80	4'396	3'60	5'364
0'20	3'810	2'00	4'500	3'80	5'462
0'40	3'874	2'20	4'611	4'00	5'568
0'60	3'938	2'40	4'726	4'20	5'688
0'80	4'000	2'60	4'846	4'40	5'830
1'00	4'064	2'80	4'956	4'60	5'996
1'20	4'134	3'00	5'060	4'80	6'196
1'40	4'216	3'20	5'161	5'00	6'398
1'60	4'300	3'40	5'257		

Tabla D-15

Determinación de K_1 y K_2 de los complejos de
 $UO_2(II)$ -ácido 3,5 xililamino NN diacético -
 $C_A/C_M=2$. Método de Bjerrum

V	pH	a	$10^4 C_A$	$10^7 [A^-]$	$10^4 C_M$	pA	\bar{n}
0'80	4'000	0'432	2'36	26'9	1'18	5'57	0'31
1'00	4'064	0'540	2'35	32'1	1'176	5'49	0'34
1'20	4'134	0'65	2'35	38'6	1'17	5'41	0'397
1'40	4'216	0'77	2'34	47'5	1'17	5'32	0'421
1'60	4'300	0'86	2'34	58'8	1'17	5'23	0'451
1'80	4'396	0'97	2'33	73'4	1'17	5'14	0'503
2'00	4'500	1'08	2'33	91'6	1'16	5'04	0'567
2'20	4'611	1'19	2'32	113	1'16	4'95	0'652
2'40	4'726	1'30	2'32	136'6	1'16	4'87	0'754
2'60	4'846	1'40	2'31	161'0	1'16	4'79	0'871
2'80	4'956	1'51	2'31	176'2	1'16	4'75	1'02
3'00	5'060	1'62	2'31	178'2	1'15	4'75	1'196
3'20	5'161	1'73	2'30	161'6	1'15	4'79	1'397
3'40	5'257	1'84	2'3	117'4	1'15	4'93	1'629

Tabla D-16

Valoración potenciométrica de 3,5 xililamino
 NN diacético en presencia de $UO_2(II)$ $C_A/C_M=2$

m	pH	m	pH	m	pH
0'00	3'756	2'160	4'500	4'32	5'568
0'216	3'810	2'376	4'611	4'54	5'688
0'432	3'874	2'592	4'726	4'75	5'83
0'648	3'938	2'81	4'846	4'97	5'996
0'864	4'000	3'02	4'956	5'18	6'196
1'080	4'064	3'24	5'060	5'40	6'398
1'296	4'134	3'46	5'161		
1'512	4'216	3'67	5'257		
1'728	4'300	3'89	5'364		
1'944	4'396	4'10	5'462		

Tabla E-1

Método de Thomes

 $i_d = 1'022 \mu A$

$E(mV)$	$i(\mu A)$	$i_d - i$	$\frac{i}{i_d - i}$	$\lg \frac{i}{i_d - i}$
-24	0'16	0'862	0'185	-0'731
-26	0'182	0'840	0'2166	-0'664
-28	0'208	0'814	0'2555	-0'592
-32	0'249	0'773	0'3221	-0'492
-34	0'277	0'745	0'3718	-0'429
-36	0'308	0'714	0'4314	-0'365
-38	0'338	0'684	0'4941	-0'306
-40	0'372	0'650	0'5723	-0'242
-42	0'408	0'614	0'6645	-0'177
-46	0'476	0'546	0'872	-0'06
-50	0'537	0'485	1'1072	0'044
-54	0'604	0'418	1'445	0'159
-58	0'668	0'354	1'887	0'276

Tabla E-2

Método de Thomes

 $i_d = 1'028 \mu A$

$E(mV)$	$i(\mu A)$	$i_d - i$	$\frac{i}{i_d - i}$	$\lg \frac{i}{i_d - i}$
-20	0'143	0'885	0'1616	-0'791
-22	0'162	0'866	0'187	-0'728
-24	0'180	0'848	0'2122	-0'673
-26	0'200	0'828	0'2415	-0'617
-28	0'224	0'804	0'2786	-0'555
-30	0'252	0'776	0'3247	-0'488
-32	0'282	0'746	0'3780	-0'422
-34	0'309	0'719	0'4298	-0'366
-38	0'376	0'652	0'5767	-0'24
-42	0'442	0'586	0'7543	-0'122
-46	0'508	0'520	0'977	-0'010
-50	0'576	0'452	1'274	0'105
-54	0'634	0'394	1'609	0'206

Tabla E-3

Método de Thomes

 $i_d = 1'036 \mu A$

$E(mV)$	$i(\mu A)$	$i_d - i$	$\frac{i}{i_d - i}$	$\lg \frac{i}{i_d - i}$
-20	0'156	0'880	0'177	-0'75
-22	0'172	0'864	0'199	-0'70
-24	0'196	0'840	0'233	-0'63
-26	0'228	0'808	0'282	-0'55
-28	0'256	0'780	0'328	-0'48
-30	0'282	0'754	0'374	-0'427
-32	0'310	0'726	0'427	-0'37
-34	0'341	0'695	0'491	-0'31
-36	0'376	0'660	0'569	-0'244
-42	0'476	0'560	0'85	-0'07
-46	0'544	0'492	1'106	0'04
-50	0'6104	0'426	1'433	0'156
-54	0'680	0'356	1'9101	0'281

Tabla E-4

Método de Thomes $i_d = 1'042 \mu A$

$E(mV)$	$i(\mu A)$	$i_d - i$	$\frac{i}{i_d - i}$	$\lg \frac{i}{i_d - i}$
-20	0'172	0'87	0'1977	-0'70
-22	0'20	0'842	0'2375	-0'624
-24	0'218	0'824	0'264	-0'58
-26	0'240	0'802	0'299	-0'524
-28	0'267	0'775	0'3445	-0'46
-30	0'294	0'748	0'393	-0'406
-32	0'333	0'709	0'4696	-0'33
-36	0'400	0'642	0'623	-0'205
-40	0'464	0'578	0'803	-0'095
-44	0'533	0'509	1'047	0'02
-48	0'603	0'439	1'3736	0'138
-52	0'664	0'378	1'7566	0'244

Tabla E-5

Método de Thomes $i_d = 1'041 \mu A$

$E(mV)$	$i(\mu A)$	$i_d - i$	$\frac{i}{i_d - i}$	$\lg \frac{i}{i_d - i}$
-20	0'204	0'837	0'2437	-0'61
-22	0'223	0'818	0'2726	-0'56
-24	0'249	0'792	0'314	-0'502
-26	0'277	0'764	0'362	-0'44
-28	0'304	0'737	0'412	-0'384
-30	0'335	0'706	0'474	-0'324
-32	0'366	0'675	0'542	-0'266
-36	0'432	0'609	0'709	-0'15
-40	0'504	0'537	0'938	-0'028
-44	0'570	0'471	1'210	0'083
-48	0'637	0'404	1'5767	0'198
-52	0'694	0'347	2	0'3010
-56	0'748	0'293	2'553	0'41

Tabla E-6

Método de Thomes $i_d = 1'028 \mu A$

$E(mV)$	$i(\mu A)$	$i_d - i$	$\frac{i}{i_d - i}$	$\lg \frac{i}{i_d - i}$
-18	0'197	0'831	0'237	-0'625
-20	0'220	0'808	0'2723	-0'565
-22	0'244	0'784	0'3112	-0'507
-24	0'276	0'752	0'367	-0'435
-26	0'307	0'721	0'426	-0'37
-28	0'338	0'690	0'4899	-0'31
-30	0'381	0'647	0'5889	-0'23
-32	0'416	0'612	0'679	-0'17
-36	0'482	0'546	0'883	-0'05
-40	0'548	0'480	1'141	0'06
-44	0'616	0'412	1'495	0'175
-48	0'682	0'346	1'971	0'294

Tabla E-7

Método de Thomes $i_d = 1'0256 \mu A$

$E(mV)$	$i(\mu A)$	$i_d - i$	$\frac{i}{i_d - i}$	$\lg \frac{i}{i_d - i}$
-20	0'264	0'7616	0'3466	-0'46
-22	0'296	0'7296	0'4057	-0'39
-24	0'327	0'6986	0'4681	-0'33
-26	0'358	0'6676	0'5362	-0'27
-28	0'394	0'6316	0'6238	-0'205
-32	0'459	0'5666	0'81	-0'09
-36	0'5296	0'496	1'0677	0'028
-40	0'600	0'4256	1'4098	0'149
-44	0'66	0'3656	1'8092	0'256
-48	0'7184	0'3072	2'34	0'37

Tabla E-8

Método de Thomas $i_d = 1'0376 \mu A$

$E(mV)$	$i(\mu A)$	$i_d - i$	$\frac{i}{i_d - i}$	$\lg \frac{i}{i_d - i}$
-16	0'2696	0'768	0'351	-0'45
-18	0'297	0'7406	0'401	-0'397
-20	0'332	0'7056	0'4705	-0'33
-22	0'367	0'6706	0'5473	-0'26
-24	0'398	0'6396	0'6222	-0'206
-26	0'434	0'6036	0'719	-0'143
-30	0'504	0'5336	0'945	-0'025
-34	0'5704	0'4672	1'2209	0'087
-38	0'6376	0'400	1'594	0'202
-42	0'700	0'3376	2'073	0'316
-46	0'7584	0'2792	2'716	0'434

Tabla E-9

Método de Thomas $i_d = 1'048 \mu A$

$E(mV)$	$i(\mu A)$	$i_d - i$	$\frac{i}{i_d - i}$	$\lg \frac{i}{i_d - i}$
-12	0'274	0'774	0'354	-0'45
-14	0'306	0'742	0'412	-0'38
-16	0'344	0'704	0'4886	-0'311
-18	0'380	0'668	0'569	-0'245
-20	0'416	0'632	0'658	-0'18
-22	0'448	0'600	0'747	-0'127
-26	0'518	0'530	0'977	-0'01
-30	0'584	0'464	1'259	0'10
-34	0'651	0'397	1'64	0'215
-38	0'714	0'334	2'138	0'33
-42	0'768	0'28	2'743	0'44

Tabla E-12

Método de Thomas $i_d = 1'153 \mu A$

$E(mV)$	$i(\mu A)$	$i_d - i$	$\frac{i}{i_d - i}$	$\lg \frac{i}{i_d - i}$
16	0'258	0'895	0'288	-0'54
14	0'289	0'864	0'334	-0'476
12	0'321	0'832	0'386	-0'413
10	0'352	0'801	0'439	-0'36
8	0'387	0'766	0'505	-0'297
6	0'422	0'731	0'577	-0'24
4	0'462	0'691	0'6686	-0'175
0	0'532	0'621	0'856	-0'067
-4	0'608	0'545	1'116	0'047
-8	0'682	0'471	1'448	0'16

Tabla F-1

Método de Thomes $i_d = 0'962 \mu A$

E (mV)	i (μA)	$i_d - i$	$\frac{i}{i_d - i}$	$\lg \frac{i}{i_d - i}$
-586	0'046	0'916	0'050	-1'30
-588	0'050	0'912	0'054	-1'26
-590	0'0584	0'904	0'064	-1'19
-592	0'066	0'896	0'073	-1'13
-594	0'076	0'886	0'085	-1'07
-596	0'088	0'874	0'100	-1'00
-598	0'100	0'862	0'116	-0'94
-600	0'116	0'846	0'137	-0'86
-602	0'132	0'830	0'159	-0'80
-604	0'148	0'814	0'1818	-0'74
-606	0'168	0'794	0'211	-0'67
-608	0'192	0'770	0'249	-0'60
-610	0'214	0'748	0'286	-0'543
-612	0'239	0'723	0'330	-0'48
-614	0'268	0'694	0'386	-0'41
-616	0'300	0'662	0'453	-0'34
-618	0'328	0'634	0'517	-0'29
-620	0'360	0'602	0'598	-0'22
-624	0'420	0'542	0'774	-0'11
-628	0'477	0'485	0'983	-7'22x10 ⁻³
-632	0'536	0'426	1'258	0'1
-636	0'594	0'368	1'614	0'21
-640	0'652	0'310	2'103	0'32
-644	0'700	0'262	2'671	0'43
-648	0'748	0'214	3'495	0'54

Tabla F-2

Método de Thomes $i_d = 0'936 \mu A$

E (mV)	i (μA)	$i_d - i$	$\frac{i}{i_d - i}$	$\lg \frac{i}{i_d - i}$
-590	0'066	0'870	0'0758	-1'12
-592	0'076	0'860	0'0883	-1'05
-594	0'085	0'851	0'0998	-1'00
-596	0'097	0'839	0'115	-0'94
-598	0'113	0'823	0'137	-0'86
-600	0'133	0'803	0'165	-0'78
-602	0'153	0'783	0'195	-0'71
-604	0'174	0'762	0'228	-0'64
-606	0'192	0'744	0'258	-0'59
-608	0'216	0'720	0'300	-0'52
-610	0'240	0'696	0'344	-0'46
-612	0'268	0'668	0'401	-0'40
-614	0'296	0'640	0'462	-0'33
-616	0'327	0'609	0'536	-0'27
-618	0'355	0'581	0'611	-0'21
-620	0'382	0'554	0'689	-0'16
-624	0'442	0'494	0'894	-0'05
-628	0'500	0'436	1'146	0'06
-632	0'568	0'368	1'543	0'19
-636	0'624	0'312	2'000	0'30
-640	0'676	0'260	2'600	0'415
-644	0'716	0'220	3'254	0'51
-648	0'760	0'176	4'318	0'64

Tabla F-3

Método de Thomas $i_d = 0.944 \mu A$

$E(mV)$	$i(\mu A)$	$i_d - i$	$\frac{i}{i_d - i}$	$\lg \frac{i}{i_d - i}$
-586	0.064	0.880	0.0727	-1.14
-588	0.072	0.872	0.08257	-1.08
-590	0.080	0.864	0.0926	-1.03
-592	0.096	0.848	0.1132	-0.95
-594	0.104	0.840	0.1238	-0.91
-596	0.120	0.824	0.1456	-0.84
-598	0.144	0.800	0.1800	-0.74
-600	0.160	0.784	0.2041	-0.69
-602	0.188	0.756	0.2487	-0.60
-604	0.204	0.740	0.2757	-0.56
-606	0.228	0.716	0.3184	-0.50
-608	0.256	0.688	0.3721	-0.43
-610	0.288	0.656	0.4390	-0.36
-612	0.316	0.628	0.5032	-0.30
-614	0.346	0.598	0.5786	-0.24
-616	0.374	0.570	0.6561	-0.18
-620	0.434	0.510	0.851	-0.07
-624	0.494	0.450	1.0978	0.04
-628	0.552	0.392	1.4082	0.15
-632	0.612	0.332	1.8434	0.27
-636	0.667	0.277	2.4079	0.38
-640	0.710	0.234	3.0342	0.48
-644	0.754	0.190	3.9684	0.6

Tabla F-4

Método de Thomas $i_d = 0.952 \mu A$

$E(mV)$	$i(\mu A)$	$i_d - i$	$\frac{i}{i_d - i}$	$\lg \frac{i}{i_d - i}$
-586	0.076	0.876	0.08676	-1.06
-588	0.088	0.864	0.1019	-0.99
-590	0.100	0.852	0.1174	-0.93
-592	0.112	0.840	0.1333	-0.88
-594	0.132	0.820	0.16098	-0.79
-596	0.148	0.804	0.1841	-0.73
-598	0.164	0.788	0.2081	-0.68
-600	0.182	0.770	0.2364	-0.63
-602	0.202	0.750	0.2693	-0.57
-604	0.229	0.723	0.3167	-0.50
-606	0.257	0.695	0.3698	-0.43
-608	0.285	0.667	0.4273	-0.37
-610	0.317	0.635	0.49921	-0.30
-612	0.345	0.607	0.5684	-0.25
-614	0.376	0.576	0.6528	-0.19
-616	0.404	0.548	0.7372	-0.13
-620	0.463	0.489	0.9468	-0.02
-624	0.523	0.429	1.2191	0.090
-628	0.578	0.374	1.5455	0.19
-632	0.642	0.310	2.071	0.32
-636	0.698	0.254	2.7480	0.44
-640	0.741	0.211	3.512	0.55

Tabla F-5

Método de Thomes $i_d = 0.964 \mu A$

E (mV)	i (μA)	$i_d - i$	$\frac{i}{i_d - i}$	$\lg \frac{i}{i_d - i}$
-580	0.064	0.900	0.0711	-1.15
-582	0.072	0.892	0.0807	-1.1
-584	0.084	0.88	0.09545	-1.02
-586	0.092	0.872	0.1055	-0.98
-588	0.104	0.860	0.1209	-0.92
-590	0.120	0.844	0.1422	-0.85
-592	0.136	0.828	0.1643	-0.78
-594	0.152	0.812	0.1872	-0.73
-596	0.176	0.788	0.2234	-0.65
-598	0.196	0.768	0.2552	-0.59
-600	0.220	0.744	0.2957	-0.53
-602	0.244	0.720	0.3389	-0.47
-604	0.272	0.692	0.3931	-0.41
-606	0.300	0.664	0.4518	-0.35
-608	0.332	0.632	0.5253	-0.28
-610	0.364	0.600	0.6067	-0.22
-614	0.428	0.536	0.7985	-0.1
-618	0.488	0.476	1.02521	0.01
-622	0.552	0.412	1.3398	0.13
-626	0.616	0.348	1.7701	0.25
-630	0.672	0.292	2.3014	0.36
-634	0.722	0.242	2.9835	0.47
-638	0.766	0.198	3.8687	0.59

Tabla F-6

Método de Thomes $i_d = 0.978 \mu A$

E (mV)	i (μA)	$i_d - i$	$\frac{i}{i_d - i}$	$\lg \frac{i}{i_d - i}$
-584	0.096	0.882	0.1088	-0.96
-586	0.112	0.866	0.1293	-0.89
-588	0.124	0.854	0.1452	-0.84
-590	0.144	0.834	0.1727	-0.76
-592	0.160	0.816	0.1956	-0.71
-594	0.180	0.798	0.2256	-0.65
-596	0.200	0.778	0.2571	-0.59
-598	0.224	0.754	0.2971	-0.53
-600	0.256	0.722	0.3546	-0.45
-602	0.284	0.694	0.4092	-0.39
-604	0.316	0.662	0.4773	-0.32
-606	0.348	0.630	0.5524	-0.26
-608	0.380	0.598	0.6355	-0.20
-610	0.412	0.566	0.7279	-0.14
-612	0.440	0.538	0.8178	-0.09
-616	0.504	0.474	1.0633	0.027
-620	0.568	0.410	1.3854	0.14
-624	0.628	0.350	1.7943	0.25
-628	0.692	0.286	2.4196	0.38
-632	0.742	0.236	3.1441	0.50
-636	0.781	0.197	3.9645	0.60

Tabla F-7

Método de Thomas $i_d = 0.986 \mu A$

E (mV)	i (μA)	$i_d - i$	$\frac{i}{i_d - i}$	$\lg \frac{i}{i_d - i}$
-580	0.100	0.886	0.1129	-0.95
-582	0.120	0.866	0.1386	-0.86
-584	0.136	0.850	0.160	-0.80
-586	0.156	0.830	0.1880	-0.73
-588	0.172	0.814	0.2113	-0.68
-590	0.192	0.794	0.2418	-0.62
-592	0.220	0.766	0.2872	-0.54
-594	0.244	0.742	0.3288	-0.48
-596	0.272	0.714	0.3809	-0.42
-598	0.300	0.686	0.4373	-0.36
-600	0.324	0.662	0.4894	-0.31
-602	0.356	0.630	0.5651	-0.25
-604	0.388	0.598	0.6488	-0.19
-606	0.420	0.566	0.7420	-0.13
-610	0.484	0.502	0.9641	-0.02
-614	0.544	0.442	1.231	0.09
-618	0.605	0.381	1.5879	0.20
-622	0.668	0.318	2.1006	0.32
-626	0.724	0.262	2.7633	0.44
-630	0.772	0.214	3.6075	0.56

Tabla F-8

Método de Thomas $i_d = 1.002 \mu A$

E (mV)	i (μA)	$i_d - i$	$\frac{i}{i_d - i}$	$\lg \frac{i}{i_d - i}$
-576	0.100	0.902	0.1109	-0.96
-578	0.116	0.886	0.1309	-0.88
-580	0.132	0.870	0.1517	-0.82
-582	0.152	0.850	0.1788	-0.75
-584	0.172	0.830	0.2072	-0.68
-586	0.196	0.806	0.2432	-0.61
-588	0.220	0.782	0.2813	-0.55
-590	0.240	0.762	0.31496	-0.50
-592	0.272	0.730	0.3726	-0.43
-594	0.304	0.698	0.4355	-0.36
-596	0.332	0.670	0.4955	-0.305
-598	0.364	0.638	0.5705	-0.24
-600	0.400	0.602	0.6645	-0.18
-604	0.460	0.542	0.8487	-0.07
-608	0.532	0.470	1.1319	0.05
-612	0.596	0.406	1.46798	0.17
-616	0.660	0.342	1.9298	0.29
-620	0.720	0.282	2.5532	0.41
-624	0.772	0.230	3.3565	0.53

Tabla F-10

Método de Thomas $i_d = 1'064 \mu A$

E(mV)	i(μA)	$i_d - i$	$\frac{i}{i_d - i}$	$\lg \frac{i}{i_d - i}$
-560	0'062	1'002	0'0619	-1'21
-562	0'074	0'990	0'0747	-1'13
-564	0'082	0'982	0'0835	-1'08
-566	0'094	0'970	0'0970	-1'01
-568	0'110	0'954	0'1153	-0'94
-570	0'130	0'934	0'11392	-0'86
-572	0'148	0'916	0'1616	-0'79
-574	0'164	0'900	0'1822	-0'74
-576	0'188	0'876	0'2146	-0'67
-578	0'212	0'852	0'249	-0'60
-580	0'240	0'824	0'2913	-0'54
-582	0'268	0'796	0'3367	-0'47
-584	0'300	0'764	0'3927	-0'41
-586	0'336	0'728	0'4615	-0'34
-588	0'372	0'692	0'5376	-0'27
-590	0'408	0'656	0'62195	-0'21
-592	0'444	0'620	0'7161	-0'15
-596	0'508	0'556	0'9137	-0'04
-600	0'576	0'488	1'1803	0'072
-604	0'648	0'416	1'5577	0'19
-608	0'716	0'348	2'0575	0'31
-612	0'772	0'292	2'644	0'42

Tabla F-11

Método de Thomas $i_d = 1'098 \mu A$

E(mV)	i(μA)	$i_d - i$	$\frac{i}{i_d - i}$	$\lg \frac{i}{i_d - i}$
-560	0'080	1'018	0'0786	-1'10
-562	0'092	1'006	0'0915	-1'04
-564	0'104	0'994	0'1046	-0'98
-566	0'116	0'982	0'1181	-0'93
-568	0'140	0'958	0'1461	-0'84
-570	0'164	0'934	0'1756	-0'76
-572	0'188	0'910	0'2066	-0'68
-574	0'212	0'886	0'2393	-0'62
-576	0'240	0'858	0'2797	-0'55
-578	0'269	0'829	0'3245	-0'49
-580	0'297	0'801	0'3708	-0'43
-582	0'332	0'766	0'4334	-0'36
-584	0'364	0'734	0'4959	-0'305
-586	0'400	0'698	0'5731	-0'24
-588	0'436	0'662	0'6586	-0'18
-592	0'504	0'594	0'8485	-0'07
-596	0'574	0'524	1'0954	0'04
-600	0'646	0'452	1'4292	0'16
-604	0'716	0'382	1'8743	0'27
-608	0'780	0'3180	2'4528	0'39
-612	0'840	0'258	3'2558	0'51

Tabla F-12

Método de Thomes $i_d = 1'156 \mu A$

E(mV)	i(μA)	$i_d - i$	$\frac{i}{i_d - i}$	$\lg \frac{i}{i_d - i}$
-560	0'124	1'032	0'1202	-0'92
-562	0'140	1'016	0'1378	-0'86
-564	0'158	0'998	0'1583	-0'80
-566	0'186	0'970	0'1918	-0'72
-568	0'214	0'942	0'2272	-0'64
-570	0'244	0'912	0'2675	-0'57
-572	0'272	0'884	0'3077	-0'51
-574	0'298	0'858	0'3473	-0'46
-576	0'334	0'822	0'4063	-0'39
-578	0'366	0'790	0'4633	-0'33
-580	0'405	0'751	0'5393	-0'27
-582	0'440	0'716	0'6145	-0'21
-586	0'516	0'640	0'8063	-0'09
-590	0'596	0'560	1'0643	0'03
-594	0'668	0'488	1'3689	0'14
-598	0'742	0'414	1'7923	0'25
-602	0'812	0'344	2'3605	0'37
-606	0'868	0'288	3'014	0'48
-610	0'918	0'238	3'8571	0'59

Tabla G-1

Valoración fotométrica de Cu(II) $1'89 \times 10^{-4} M$ con 3,5 xililamino NN diacetato sódico $5 \times 10^{-3} M$

V_{ml}	A	V	A
0'00	0'00	1'60	0'660
0'20	0'085	1'80	0'740
0'40	0'174	2'00	0'780
0'60	0'256	2'20	0'800
0'80	0'340	2'40	0'800
1'00	0'425	2'60	0'800
1'20	0'510	2'80	0'800
1'40	0'580		

Tabla G-2

Valoración fotométrica de Cu(II) $1'89 \times 10^{-4} M$ con 3,5 xililamino NN diacetato sódico $5 \times 10^{-3} M$

V	A	V	A	V	A
0'00	0'00	1'00	0'43	2'00	0'78
0'20	0'085	1'20	0'52	2'20	0'80
0'40	0'175	1'40	0'60	2'40	0'80
0'60	0'26	1'60	0'68	2'60	0'80
0'80	0'35	1'80	0'74	2'80	0'80

Tabla G-3

Valoración fotométrica de Cu(II) $1'22 \times 10^{-4} M$ con 3,5 xililamino NN diacetato sódico $5 \times 10^{-3} M$

V_{ml}	A	V	A	V	A
0'00	0'00	1'00	0'420	2'0	0'530
0'20	0'075	1'20	0'480		
0'40	0'160	1'40	0'520		
0'60	0'250	1'60	0'520		
0'80	0'335	1'80	0'525		

Tabla G-4

Valoración fotométrica de Cu(II) $4'72 \times 10^{-5} M$ con 3,5 xililamino NN diacetato sódico $5 \times 10^{-3} M$

V_{ml}	A	V	A
0'00	0'00	0'60	0'190
0'10	0'040	0'70	0'18
0'20	0'085	0'80	0'18
0'30	0'12	0'90	0'18
0'40	0'155		
0'50	0'180		

