



UNIVERSIDAD DE GRANADA  
FACULTAD DE CIENCIAS

D. ENRIQUE F. HITA VILLAVERDE, PROFESOR AGREGADO  
INTERINO Y SECRETARIO DE LA FACULTAD DE CIENCIAS  
DE LA UNIVERSIDAD DE GRANADA,

Núm. 152

C E R T I F I C O: Que la presente Tesis Docto-  
ral corresponde a la presentada en esta -  
Facultad por D. Domingo Gázquez Evangelis-  
ta, que fue calificada con SOBRESALIENTE  
"CUM LAUDE" el día 10 de Junio de 1.981 -  
por el Tribunal correspondiente que fue  
aprobado en Junta de Facultad el día 29 -  
de Mayo de 1.981, siendo el título de la  
Tesis: "Síntesis, propiedades y aplicac-  
iones analíticas del ácido 5,5-Metilendi-  
salicilhidroxémico".

SINTESIS,  
ACID

Y para que conste y surta los efectos oportunos se expide la presente certificación con el Visto Bueno del Illmo. Sr. Decano en Granada a quince de Junio de mil novecientos ochenta y uno.

Vº.Bº.  
EL DECANO,

*E. Hita V.*



*Domingo Gázquez*

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA  
GRANADA  
Documento 614874003  
Copia 16087446

Fecha ~~18 JUN. 1961~~  
ENTRADA NUM. ~~1369~~

TESIS DOCTORAL

SINTESIS, PROPIEDADES, Y APLICACIONES ANALITICAS DEL  
ACIDO 5,5-METILENDISALICILHIDROXAMICO

DOMINGO GAZQUEZ EVANGELISTA

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA  
GRANADA  
Documento 614874003  
Copia 16087446

SINTESIS, PROPIEDADES Y APLICACIONES ANALITICAS DEL ACIDO 5,5'-  
METILENDISALICILHIDROXAMICO.

por

Domingo Gázquez Evangelista

realizada en el Departamento de Química Analítica de la Facul-  
tad de Ciencias de la Universidad de Granada.

VISADO en Granada a 27 de  
Abril de 1981



Fdo.: Francisco Salinas Lo-  
pez, Catedrático Director -  
del Dpto. de Q. Analítica -  
de la F. de Ciencias de la  
Univ. de Palma de Mallorca.  
Y Luis Fermín Capitán Vall-  
vey, Profesor Adjunto del -  
Dpto. de Q. Analítica de la  
F. de Ciencias de la Univ.  
de Granada.

MEMORIA presentada para aspi-  
rar al grado de Doctor en --  
CIENCIAS, Sección de Químicas  
Granada, 27 de Abril de 1981



Fdo.: Domingo Gázquez Evange-  
lista. Licenciado en Ciencias,  
Sección de Químicas.

Catedrático ponente



Fdo.: Fermín Capitán Garcia. Director del  
Dpto. de Química Analítica de la F. de --  
Ciencias de la Univ. de Granada.

A LA MEMORIA DE MIS PADRES

A ROSA

## AGRADECIMIENTOS

Al Prof. Dr. D. Fermin Capitán Garcia, cuya ejemplaridad en la docencia y en la investigación junto a sus reconocidas dotes humanas y valiosos consejos han sido siempre un estímulo para mi.

Al Prof. Dr. D. Francisco Salinas Lopez, mi querido maestro, de cuyas enseñanzas y orientaciones surgió el material con el que se gestó y conformó este trabajo.

Al Prof. Dr. D. Luis Fermin Capitán Vallvey, en cuya persona se reúnen las entrañables cualidades de maestro y amigo, que ha hecho posible con su constante dedicación la realización y conclusión de este trabajo.

A todos mis compañeros del Departamento de Química Analítica, por su compañerismo ideal y su incondicional ayuda y colaboración.

A la Srta. Ma Luisa Navarrete, por el esmero y paciencia derrochados en la realización del trabajo de mecanografía.

A la Dirección General de Universidades e Investigación por la concesión de una Beca de Formación del Personal Investigador.

Y por último, a La Empresa Nacional del Petróleo S.A. por las muestras suministradas.

**INDICE**

## INDICE

	<u>Pág.</u>
<u>OBJETO DE LA TESIS</u> .....	3
<u>INTRODUCCION</u> .....	5
Estructura de los ácidos hidroxámicos .....	7
Síntesis de los ácidos hidroxámicos .....	14
Propiedades químicas de los ácidos hidroxámicos .....	22
Acidez de los ácidos hidroxámicos .....	45
Capacidad complejante de los ácidos hidroxámicos .....	81
Aplicaciones analíticas de los ácidos hidroxámicos .....	94
<u>CAPITULO I</u> .- SINTESIS E IDENTIFICACION DEL ACIDO	
5,5'-METILENDISALICILHIDROXAMICO .....	109
Síntesis del ácido 5,5'-metilendisalicílico ...	113
Síntesis del ester dietílico del ácido 5,5'-metilendisalicílico .....	114
Identificación del ester mediante espectroscopia RMN, IR, y espectrometría de masas .....	115
Síntesis del ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxámico .....	124
Espectro IR .....	125
Espectro de masas .....	132
Reaccionabilidad frente a varios iones inorgánicos .....	134
Determinación potenciométrica del peso equivalente .....	135
<u>CAPITULO II</u> .- PROPIEDADES DEL ACIDO 5,5'-METILENDISALICILHIDROXAMICO .....	139

Determinación de la solubilidad en agua y etanol ..... 142

Espectros de absorción. Estabilidad de las soluciones ..... 145

Determinación de las constantes de disociación

    Método potenciométrico de Schwarzenbach .... 147

    Método espectrofotométrico de Thamer ..... 159

    Discusión de los resultados ..... 175

    Proporciones iónicas ..... 178

Análisis Térmico ..... 180

CAPITULO III .- REACCIONABILIDAD DEL ACIDO 5,5'-METILENDISALICILHIDROXAMICO FRENTE A IONES INORGANICOS 183

    Sensibilidad de las reacciones ..... 196

    Discusión de los resultados ..... 196

CAPITULO IV .- ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DE LAS REACCIONES DEL ACIDO 5,5'-METILENDISALICILHIDROXAMICO CON LOS IONES Fe(III), Mo(VI) Y V(V). DETERMINACION DE VANADIO EN PETROLEOS Y DERIVADOS ..... 203

Estudio de la reacción con el ión Fe(III) ..... 205

    Espectros de absorción en función del pH ... 207

    Determinación de las estequiometrias de los complejos: ..... 211

        en medio nítrico 1 N ..... 212

        a pH = 1 ..... 216

        a pH = 3'5 ..... 221

Estudio de la reacción con el ión Mo(VI) ..... 229

    Espectros de absorción ..... 230

    Estudio de los factores influyentes ..... 233

    Determinación de la estequiometria del complejo Mo(VI)-ácido 5,5'-metilendisalicilhi-

	<u>Pág.</u>
droxámico .....	238
Constante de estabilidad del complejo Mo(VI)-ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxá- mico .....	243
Método para la determinación de Mo(VI) con ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxámico .....	245
Interferencias .....	251
<u>Estudio de la reacción con el ión V(V) .....</u>	<u>253</u>
Espectros de absorción .....	254
Estudio de los factores influyentes .....	255
Determinación de la estequiometria del com- plejo formado en medio ClH 2 N .....	258
Estudio de la reacción entre el V(V) y el ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxámico a pH = 2-2'5 .....	264
Espectros de absorción .....	264
Estudio de los factores influyentes .....	264
Determinación de la estequiometria de los complejos .....	271
Método espectrofotométrico para la determi- nación de V(V) con ácido 5,5'-metilendisali- cilhidroxámico, en medio ClH 2 N .....	276
Interferencias .....	282
<u>Determinación de Vanadio en petróleos y deri- vados mediante ácido 5,5'-metilendisalicilhi- droxámico .....</u>	<u>285</u>
Determinación de vanadio en productos petro- líferos .....	285
Muestras analizadas .....	288
Método: .....	291
A) Mineralización de la muestra .....	291
B) Determinación espectrofotométrica del	

contenido en vanadio .....	292
Resultados .....	293
Discusión de los resultados .....	305

CAPITULO V .- ESTUDIO CONDUCTOMETRICO DE LOS COM-  
PLEJOS QUE FORMA EL ACIDO 5,5'-METILENDISALICILHI-  
DROXAMICO CON LOS IONES Pb(II), Cd(II), Co(II),  
Ni(II), Zn(II), Y UO<sub>2</sub>(II) .....

.....	307
Resultados .....	311
Valoraciones con el ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxámico .....	311
Valoraciones con la sal monosódica .....	314
Valoraciones con la sal disódica .....	316
Discusión de los resultados .....	320

CAPITULO VI .- ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS SOLIDOS QUE  
FORMA EL ACIDO 5,5'-METILENDISALICILHIDROXAMICO CON  
LOS IONES Pb(II), Zn(II), Cd(II), Ni(II), Fe(III),  
Cr(III), Al(III), Ti(IV), V(V) Y Mo(VI) .....

.....	323
Síntesis de los complejos .....	326
Complejo de Pb(II) .....	326
Complejo de Zn(II) .....	326
Complejo de Cd(II) .....	327
Complejo de Ni(II) .....	327
Complejo de Fe(III) .....	328
Complejo de Cr(III) .....	329
Complejo de Al(III) .....	329
Complejo de Ti(IV) .....	330
Complejo de V(V) .....	330
Complejo de Mo(VI) .....	331
Análisis térmico de los complejos .....	332
Medidas de conductividad en DMF de los comple- jos de Fe(III), V(V) y Mo(VI) .....	345
Estudio de los espectros infrarrojos .....	347

Discusión de los resultados: .....	368
Complejo de Pb(II) .....	368
Complejo de Zn(II) .....	370
Complejo de Cd(II) .....	372
Complejo de Ni(II) .....	374
Complejo de Fe(III) .....	376
Complejo de Cr(III) .....	379
Complejo de Al(III) .....	381
Complejo de Ti(IV) .....	383
Complejo de V(V) .....	385
Complejo de Mo(VI) .....	387

CAPITULO VII .- ESTUDIO DEL COMPLEJO QUE FORMA EL ION Cu(II) CON EL ACIDO 5,5'-METILENDISALICILHIDROXAMICO .....

.....	389
Síntesis del complejo sólido .....	393
Análisis térmico .....	394
Espectro IR .....	395
Estudio conductométrico de la reacción entre el ión Cu(II) y el ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxámico .....	397
Estudio potenciométrico de la reacción entre el ión Cu(II) y el ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxámico .....	407
Discusión de los resultados .....	411

CAPITULO VIII .- DETERMINACION DE LA CONSTANTE DE SOLUBILIDAD DEL COMPLEJO Mo(VI)-ACIDO 5,5'-METILENDISALICILHIDROXAMICO .....

.....	415
Antecedentes y método .....	417
Técnica operatoria .....	424
Resultados y discusión .....	425

CAPITULO IX .- DETERMINACION GRAVIMETRICA DE LOS IONES Mo(VI) Y V(V) CON ACIDO 5,5'-METILENDISALICILHIDROXAMICO ..... 431

Método para la determinación gravimétrica de Mo(VI) con ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxámico ..... 433

    Técnica operatoria ..... 434

    Estudio de las condiciones para la precipitación cuantitativa ..... 434

    Método propuesto ..... 442

Método para la determinación gravimétrica de V(V) con ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxámico ..... 445

    Técnica operatoria ..... 446

    Estudio de las condiciones para la precipitación cuantitativa ..... 447

    Método propuesto ..... 453

    Método modificado para determinaciones microgravimétricas ..... 454

CONCLUSIONES ..... 457

BIBLIOGRAFIA ..... 465

**OBJETO DE LA TESIS**

CAPITULO IX .- DETERMINACION GRAVIMETRICA DE LOS IONES Mo(VI) Y V(V) CON ACIDO 5,5'-METILENDISALICILHIDROXAMICO ..... 431

Método para la determinación gravimétrica de Mo(VI) con ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxámico ..... 433

    Técnica operatoria ..... 434

    Estudio de las condiciones para la precipitación cuantitativa ..... 434

    Método propuesto ..... 442

Método para la determinación gravimétrica de V(V) con ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxámico ..... 445

    Técnica operatoria ..... 446

    Estudio de las condiciones para la precipitación cuantitativa ..... 447

    Método propuesto ..... 453

    Método modificado para determinaciones microgravimétricas ..... 454

CONCLUSIONES ..... 457

BIBLIOGRAFIA ..... 465

## **OBJETO DE LA TESIS**

OBJETO DE LA TESIS

Con el estudio del ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxámico, de su reaccionabilidad frente a iones inorgánicos y de su aplicabilidad a determinaciones espectrofotométricas y gravimétricas, se inicia en este Dpto. el estudio de los ácidos hidroxámicos como reactivos analíticos.

Este tipo de estudio cae dentro del que se viene haciendo durante años, que consiste en la investigación de nuevos reactivos orgánicos y de sus aplicaciones al análisis inorgánico.

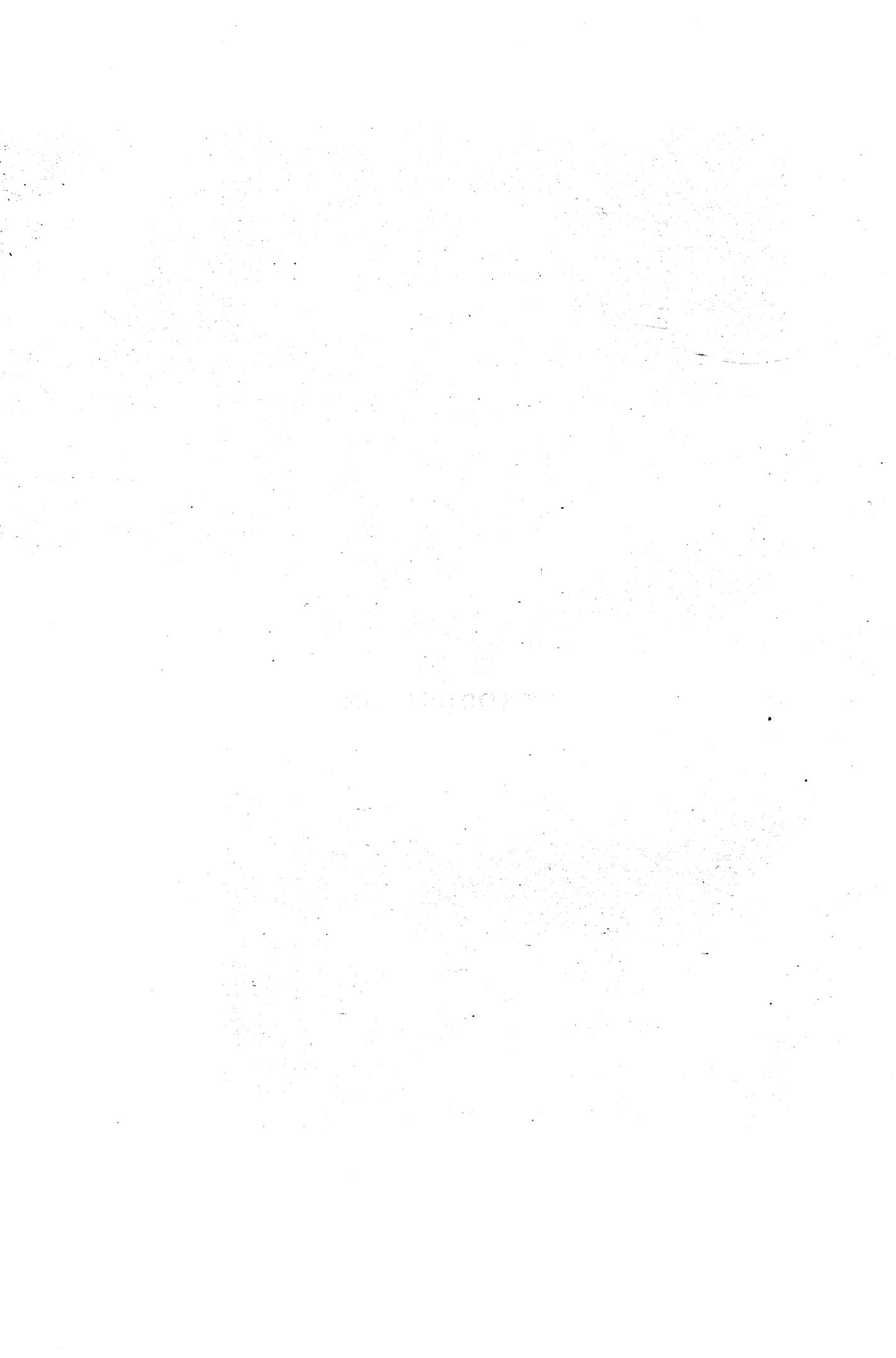
La finalidad que se persigue en la realización del trabajo que se resume en la presente Memoria es, por tanto, aportar datos sobre la aplicabilidad de nuevos reactivos orgánicos, y en especial, conocer las posibilidades de aplicación del grupo de reactivos formado por los ácidos hidroxámicos.

REPORT OF THE COMMISSION

The Commission has the honor to acknowledge the receipt of your letter of the 10th inst. in relation to the proposed amendments to the Constitution of the United States. The Commission has given the most careful consideration to the same and has the honor to report that it is of the opinion that the proposed amendments are not in the public interest and should not be adopted.

The Commission has also given consideration to the proposed amendments to the Constitution of the United States which were proposed by the States of New York, New Jersey, and Pennsylvania. The Commission is of the opinion that these amendments are not in the public interest and should not be adopted.

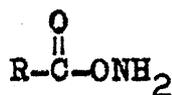
## INTRODUCCION



ESTRUCTURA DE LOS ACIDOS HIDROXAMICOS

La estructura de los ácidos hidroxámicos ha sido motivo de controversia durante décadas, controversia que vamos a tratar de resumir a continuación.

Puesto que la molécula de hidroxilamina tiene dos centros nucleofílicos, es lógico pensar que origine dos series de derivados. Una por sustitución en el nitrógeno y otra en el oxígeno. Así la monoacilación conduce a las O-acilhidroxilaminas (I) y a las N-acilhidroxilaminas.



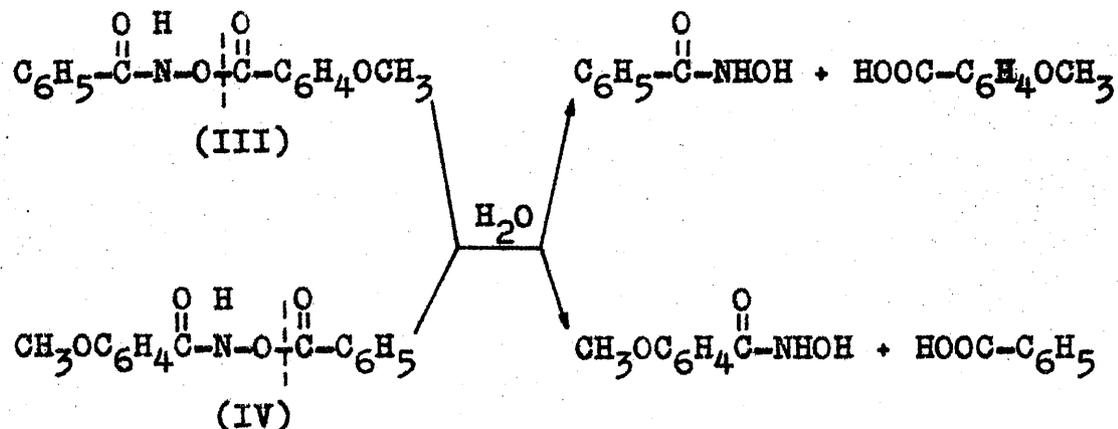
(I)



(II)

El conocimiento de la estructura de los ácidos hidroxámicos, ha sido causa de discusión durante muchos años.

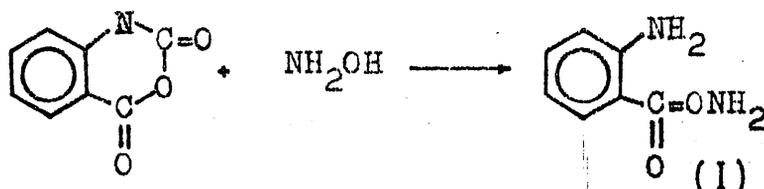
El punto de partida de ésta, se halla en la observación de Lossen (I) de que la primera acilación de la hidroxilamina tiene lugar por el nitrógeno, y la segunda por el oxígeno. Cuando Lossen sometió a hidrólisis el anisoilbenzohidroxámato (III) (preparado a partir de cloruro de anisoilo y ácido benzohidroxámico) y su isómero el benzoil anisohidroxamato (IV) (preparado a partir de cloruro de benzoilo y ácido anisohidroxámico) obtuvo productos diferentes.



De estas reacciones hidrolíticas, era evidente que el segundo grupo acilo, unido al oxígeno, estaba menos firmemente unido que el primero, unido al nitrógeno.

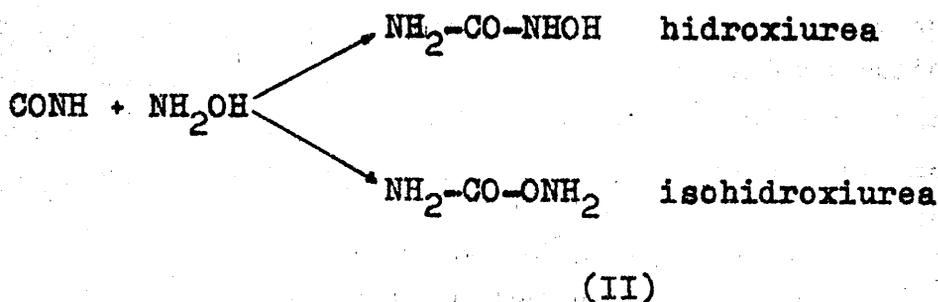
Lossen (2), por tanto, ya reconoció a los ácidos hidroxámicos como N-acil derivados, encontrando además que sólo tienen lugar en todos los casos una N-acilación aun bajo muy distintas condiciones y agentes acilantes.

El primer O-acil derivado fue identificado en 1942 (3) como resultado de la hidroxilaminólisis del anhídrido isatoico



aunque lentamente se isomeriza convirtiéndose en su ácido hidroxámico.

Caso interesante fue el de la isohidroxiurea (4) obtenido por síntesis de Wöhler entre hidroxilamina y ácido cianico.



La estructura de este compuesto fue conocida y no investigada durante décadas hasta que finalmente se demostró por métodos químicos (acilaciones, y subsiguientes hidrólisis o alcoholisis) que la hidroxilurea es un ácido hidroxámico realmente, mientras que la isohidroxiurea tiene

estructura de O-acil derivado (5, 6, 7, 8).

Ambos compuestos O-acílicos, I y II, se conocían desde el siglo pasado -la isohidroxiurea desde 1869- y hasta la década de los cincuenta de nuestro siglo no fue aclarada su estructura.

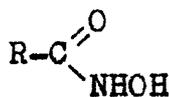
A pesar de haber sido probada la estructura de O-acil derivados por métodos químicos (por acilación y posterior transposición de Lossen) la aplicación de métodos físicos puede dilucidar el problema, especialmente por aplicación de espectroscopia IR, estudiando la forma de tensión de carbonilo, ya que la  $\nu(\text{C}=\text{O})$  para un O-derivado es mucho mayor ( $1760\text{-}1730\text{ cm}^{-1}$ ) que para un N-derivado en el que el carbonilo es más amídico ( $1670\text{-}1640\text{ cm}^{-1}$ ) (9 y 10).

Para concluir este aspecto diremos que la acilación de hidroxilamina origina generalmente ácidos hidroxámicos por ser estables termodinámicamente aunque se ha postulado un O-acil derivado como intermediato inestable.

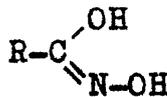
Por otra parte los O-acil derivados se isomerizan rápidamente en ácidos hidroxámicos (11)

### Tautomeria

Dos posibles formas tautómeras pueden considerarse para los ácidos hidroxámicos.



(A)



(B)

La A corresponde a una N-hidroxiamida (ácido hidroxámico propiamente dicho) y la B a un oximinoalcohol (ácido hidroxímico).

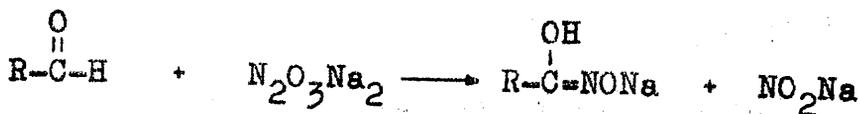
Este tautomerismo ya fue considerado por Lossen el cual encontró que en sucesivas acilaciones de la hidroxilamina dos de los hidrógenos de ésta se comportan de manera

diferente al otro, a resultas de lo cual propuso la estructura hidroxioxima u oxinimo alcohol (B) como correcta (12, 13).

Con esta estructura explicó los productos hidrolíticos resultantes de los productos de acilación y alquilación de diversos ácidos hidroxámicos, así como las diversas formas de algunos ácidos hidroxámicos N-sustituidos, y N,O-sustituidos.

Algunos investigadores como Werner, Tiemann, etc. no estuvieron de acuerdo con esta estructura llegando a proponer Tiemann (14,15) la estructura hidroxiamida (A) como correcta, demostrando que compuestos con estructuras hidroxioxima son inestables bajo condiciones en que sí son estables los ácidos hidroxámicos.

La prolongación de esta controversia cabe atribuir la a A. Angeli (16) quien en el curso de las investigaciones de nuevas vías sintéticas de ácidos monohidroxámicos preparó el nitrohidroxamato sódico,  $N_2O_3Na_2$ , el cual reacciona con ciertos aldehidos (no lo hace sin embargo con salicilaldehido, o-nitrobenzoaldehido, etc.), originando la sal sódica del ácido monohidroxámico, que por acidificación da el ácido libre



esto es, se comporta el nitrohidroxamato sódico como fuente de nitrosilo libre (NOH). Esto fue un fuerte apoyo para la estructura hidroxioxima (B).

Los datos que acabamos de ofrecer son un ejemplo de los muchos científicos que han trabajado en el tema de las estructuras de ácidos hidroxámicos, bien directa o indirectamente. Harry L. Yale (17) en 1948 resume y pone orden en el enorme número de publicaciones dedicadas al tema. Como dato curioso indicaremos que la bibliografía de su

trabajo tiene 331 referencias.

En esta decada comienzan a aplicarse métodos físicos a la resolución del problema estructural de los ácidos hidroxámicos. Se ha aplicado fundamentalmente la espectroscopia infrarroja, ultravioleta, de RMN, rayos X, ESR y masas. El problema es la existencia de una tautomeria cetoenolica y una de las mas notables diferencias entre la estructura A y B es la presencia de los enlaces C=O y C=N respectivamente (18, 19), sin embargo la diferencia en frecuencia entre la vibración de tensión C=N en benzoimidatos y la C=O en ácidos N-fenil-hidroxámicos no es grande y es insuficiente para diferenciar ambos tipos de estructuras. Cabe decir además que debido al enlace de hidrógeno la  $\nu_{C=O}$  es aun mas baja de lo normal (20). Sin embargo, en disolución, la banda  $\nu_{C=O}$  debería sufrir cambio, y esto es lo que se observa, mientras que la  $\nu_{C=N}$  no, lo cual puede servir como prueba a favor de la estructura A (21). Fundamental paso para la asignación de la estructura A es la observación de una banda intensa y aguda entre 3260 y 3340  $\text{cm}^{-1}$  y que corresponde a grupo NH asociado (22), banda que se modifica dependiendo del disolvente, y desaparece en disolventes apolares (como  $\text{Cl}_4\text{C}$ ).

Por otra parte la estructura B, que posee un enlace C-O, exigiría la presencia de una fuerte banda en la zona 1050-1300  $\text{cm}^{-1}$ , banda que no aparece y que confirma la estructura A como cierta (21).

La aplicación de la espectroscopia ultravioleta a una serie de ácidos benzohidroxámicos y N- y N, O-derivados sugiere que el equilibrio está prácticamente desplazado hacia la forma hidroxiamida (A), en disolución acuosa (22, 23).

El estudio del ácido p-nitrobenzohidroxámico y del 4-metilbenzohidroxámico por espectroscopia de RMN en DMSO muestra claramente la agrupación NH y OH, lo que nuevamente sugiere la estructura A como correcta. En estos espectros no se observan señales de la estructura B, ni aun débiles (11). Para otros ácidos hidroxámicos se han obtenido con-

clusiones similares por RMN (24,25).

La aplicación de la espectroscopia de resonancia de espin electrónica (26, 27) y la espectroscopia de masas (28) concuerdan nuevamente con la estructura A, siendo por último definitiva la aplicación de los rayos X que indican que en estado sólido la estructura A es la correcta. Así se ha demostrado para el ácido acetohidroxámico (29), la N-hidroxiurea (30) y el ácido salicilhidroxámico (31), poniéndose de manifiesto la existencia de gran número de enlaces de hidrógeno inter e intramolecular en estado sólido.

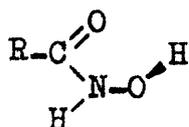
Por tanto podemos concluir que en estado sólido los ácidos hidroxámicos se presenta con estructura hidroxiamida (A) y en solución, fundamentalmente también, aunque puede depender del disolvente y pH del medio, ya que en medio básico hay un desplazamiento hacia la forma enólica.

Para terminar este apartado dedicado a la estructura y tautomeria de los ácidos hidroxámicos indicaremos que los ácidos hidroxámicos no presentan problema configuracional. Lo presentarían si existieran en forma enólica, esto es, como ácidos hidroxímicos, pues poseerían el doble enlace C=N y podrían existir configuraciones *syn* y *anti* de acuerdo con la teoría de Hantzsch-Werner (32), y esto se ha demostrado en compuestos en los que no es posible la estructura cetónica como los ácidos *O*<sup>3</sup>-etilbenzo-hidroxímicos y sus 4-nitro derivados (33, 34). La determinación de esta configuración fue análoga a la clásica de la oximas, siendo realizada por Meissenheiner (35,36), Jerslev (37) y Exner (24) principalmente. El primero por métodos químicos (apertura de anillos de derivados cíclicos), el segundo por Rayos X y el último por estudio de sus momentos dipolares.

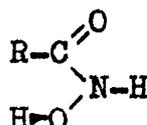
Comentaremos ahora brevemente el problema conformacional de los ácidos hidroxámicos.

Cabe suponer que el oxígeno, carbono y nitrógeno de la agrupación  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C-N-O-} \end{array}$  se encuentra en un mismo plano

por analogia con las amidas, no estándolo por contra el hidrógeno del OH hidroxámico, es decir el grupo -NH-OH es no planar como han indicado Bracher (29), Larsen (30) y Exner (38) entre otros. Así pues, el H mencionado podría adoptar dos posiciones respecto al grupo carbonilo



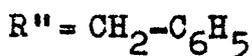
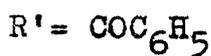
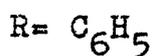
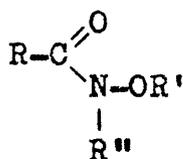
Trans



Cis

que supondría la existencia de dos conformómeros interconvertibles por simple rotación del enlace C-N.

Esta rotación no presenta ningún problema estructural pues la barrera energética entre ambas sería muy pequeña, ya que el enlace C-N es simple, sólo estaría algo restringida la rotación en el caso de que existiera un carácter de doble enlace en los grupos C-N, fenómeno que como hemos visto no se da, o en compuestos altamente sustituidos (38) como



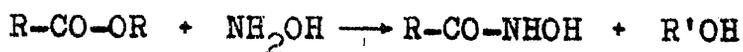
y en formohidroxamato a baja temperatura (39).

Los estudios experimentales realizados sobre ácidos benzohidroxámicos (33, 40) han demostrado que la disposición espacial de estos se aproxima a la forma trans.

## SINTESIS DE ACIDOS HIDROXAMICOS

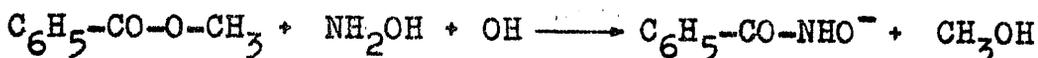
Los métodos de síntesis de ácidos hidroxámicos los podemos clasificar en los siguientes apartados:

1) Reacción entre un éster y la hidroxilamina.— El procedimiento mas cómodo y más utilizado para sintetizar ácidos hidroxámicos es el que se basa en la reacción de ésteres con hidroxilamina.



Esta síntesis se la conoce con el nombre de síntesis de Blatt (41, 17, 42).

Ciertos ésteres como los de los ácidos  $\alpha$ -alcoholes (43, 44), y los de los aminoácidos (45, 46) reaccionan con la hidroxilamina en solución metanólica relativamente diluida. Otros, en particular los ésteres aromáticos nucleares o no (benzoato, anisato, fenilacetato de metilo, etc...) no reaccionan con la hidroxilamina metanólica nada mas que en presencia de la cantidad de base alcalina necesaria para la formación de la sal del ácido hidroxámico según el esquema (47)



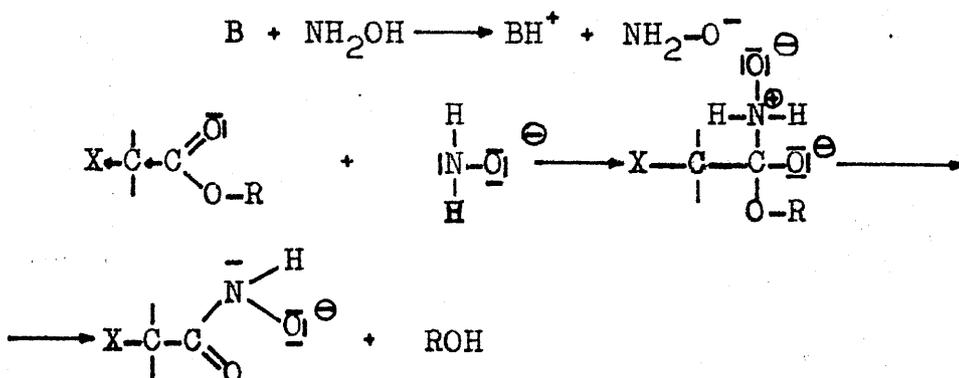
En ocasiones, la sal alcalina precipita al cabo de algunas horas o bien se deposita cuando se concentra la solución. La sal obtenida se disuelve en agua y de ella se obtiene el ácido hidroxámico por adición de un ácido mas fuerte, por ejemplo ácido acético. Los ácidos hidroxámicos aromáticos precipitan en estas condiciones.

La obtención de ácidos solubles en agua (como el propionhidroxámico) es mas difícil. Para su obtención Hofman (48) propuso precipitar el hidroxámico como complejo de cobre, y descomponer éste liberando el correspondiente a. hidroxámico, por paso de  $SH_2$  por la suspensión del complejo en alcohol. Tras eliminar el  $SH_2$ , el ácido hidroxámico cristaliza por concentración de la solución filtrada

(49, 50)

Si el medio no fuera básico la reacción sería muy lenta (51, 44). La reacción puede llevarse a cabo en agua reemplazando por carbonato sódico el alcóxido sódico (52).

El hecho de que la acción de los ésteres sobre la hidroxilamina esté catalizada por las bases, como en la formación de oximas, y favorecida por la presencia de sustituyentes tales como - I, -NH<sub>2</sub> y -OH en la vecindad de la función ester sugiere el siguiente mecanismo (53).



Otro método para la separación del ácido hidroxámico del medio de reacción, es el usado por Wise y Brandt (54) quienes obtienen el ácido puro pasando una solución metanólica de la sal potásica del ácido hidroxámico a través de una resina catiónica en el ciclo hidrógeno (R'-H), y eliminan el exceso de disolvente por evaporación a vacío.

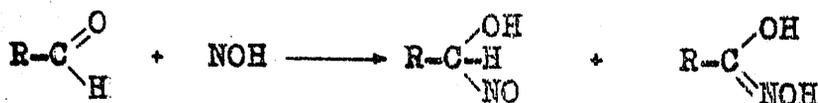
Las condiciones suaves de la reacción hacen que la descomposición del producto deseado sea muy pequeña.

2) Reacción entre un aldehído y compuestos capaces de suministrar el grupo nitrosil (Reacción de Angeli).

Angeli (16, 55, 56) prepara el nitrohidroxamato sódico, Na<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, compuesto que al reaccionar con ciertos aldehídos, origina la sal sódica de los ácidos hidroxámicos.



Esta reacción procede a través de la formación de un nitroso alcohol, mediante una adición 1,2 de nitrosil libre al grupo carbonilo del aldehído (57)



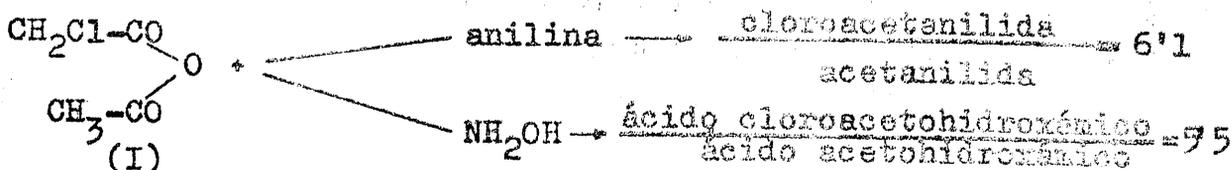
También se ha usado el ácido bencenosulfonhidroxámico, ácido de Piloty,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHOH}$  en la reacción con ciertos aldehídos para formar ácidos hidroxámicos (58)



3) Reacción entre un anhídrido de ácido o un haluro de ácido y la hidroxilamina.

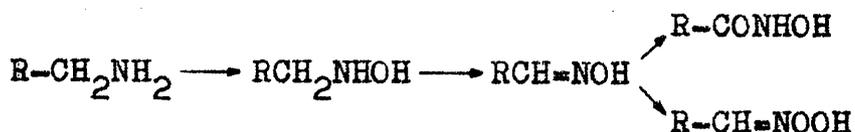
Ambos métodos presentan algunos inconvenientes. Los haluros de ácido y la hidroxilamina, en presencia de álcali, dan, además del ácido hidroxámico, mas productos acilados (59, 60) como por ejemplo  $\text{R-CO-NH-O-CO-R}$ . Un método mejorado emplea dos equivalentes de hidroxilamina libre y uno de haluro de ácido, en benceno o eter, para evitar dicho inconveniente (61, 62).

Wieland y Stimming (63) han demostrado que en la ruptura de anhídridos carboxílicos mixtos, tales como (I), por la hidroxilamina, se produce una mezcla de dos ácidos carboxílicos y dos ácidos hidroxámicos. La base nitrogenada se fija preferentemente sobre el carbonilo vecino del sustituyente mas electronegativo; se observa un efecto análogo en la acción de la anilina sobre los mismos anhídridos. En el siguiente esquema se indica la proporción en la que se obtiene los productos de reacción.

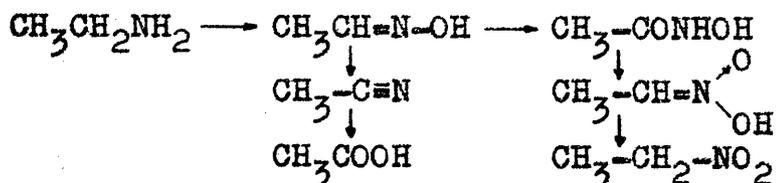


4) Oxidación de oximas, aminas, amidas, nitrilos y aldiminas.

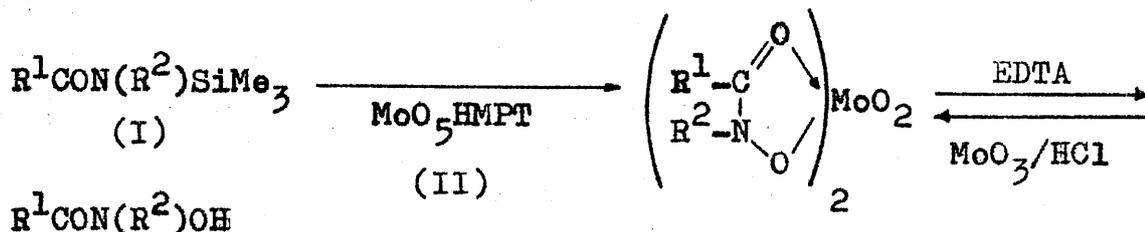
Las aldoximas pueden ser oxidadas a ácidos hidroxámicos con el ácido de Caro ( $H_2S_2O_8$ ) (64) mientras que las cetoximas dan lugar a ácidos nítrónicos  $R_2C=N-OH$ , en las mismas condiciones (65). También puede usarse  $H_2O_2$  (66) en vez de  $H_2S_2O_8$ . Así mismo, las aminas primarias, secundarias, y algunos aminoácidos, dan lugar también a ácidos hidroxámicos cuando se tratan con  $H_2S_2O_8$  (64).



Mediante oxígeno en presencia de cobre o por acción del  $H_2O_2$  también pueden obtenerse ácidos hidroxámicos, de aminas (67), como por ejemplo



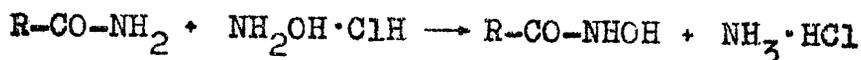
En unos pocos casos (66), amidas y nitrilos pueden ser oxidados a ácidos hidroxámicos con  $H_2O_2$ . Matlin y Sammes (68) describen un método para la obtención de ácidos hidroxámicos, mediante la oxidación de amidas trimetrildisaladas (I), con diperoxo-oxohexametilfosforamidomolibdeno-(VI), (II).



La acetaldimina se oxida por acción del  $H_2S_2O_8$  a ácido acetohidroxámico (69).

5) Reacción entre una amida y la hidroxilamina

Las amidas alifáticas y aromáticas reaccionan con el cloruro de hidroxilamonio a temperaturas moderadas (20-100°C) para dar ácidos hidroxámicos (70),



si bien esta reacción no tiene carácter general.

También las diacilamidas (71) reaccionan con la hidroxilamina para dar ácidos hidroxámicos.

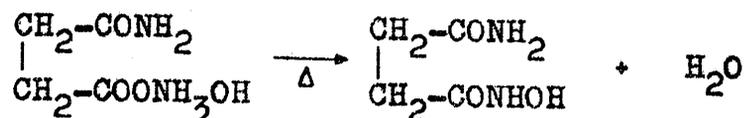
6) Reagrupamiento de nitroparafinas mediante ácidos minerales.

Victor Meyer (72) demostró en 1.873 que, calentando nitroparafinas con HCl en tubo sellado, se forman ácidos hidroxámicos como productos intermedios. Recientemente se ha patentado (73) un procedimiento para obtención de ácido propionhidroxámico a partir de 1-nitropropano y  $SO_4H_2$  anhidro, con un rendimiento del 50%.

Se han propuesto diversos mecanismos para estas reacciones (74, 75)

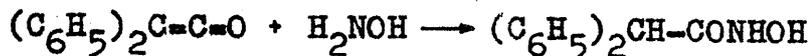
7) Pirólisis de sales de hidroxilamonio de algunos ácidos orgánicos.

No se trata de un procedimiento general. Cuando se calienta el succinato de hidroxilamonio hasta su punto de fusión, se obtiene un ácido hidroxámico (76)

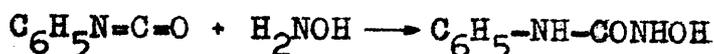


De la misma manera el formiato de hidroxilamonio se transforma en ácido formohidroxámico (77).

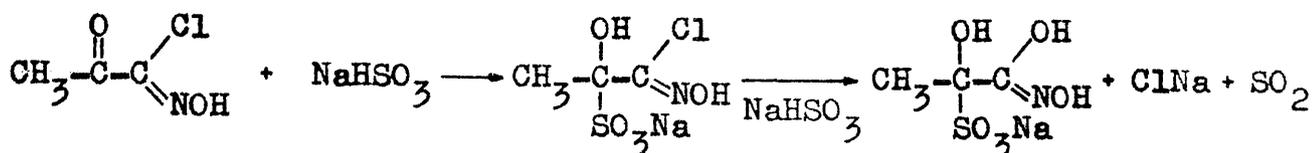
8) Reacción entre cetenas y la hidroxilamina.- Propuesta por Standinger (78). La reacción que tiene lugar es



Si lo que se hace reaccionar es un isocianato en vez de una cetena se obtiene un ácido carbamilhidroxámico (79)

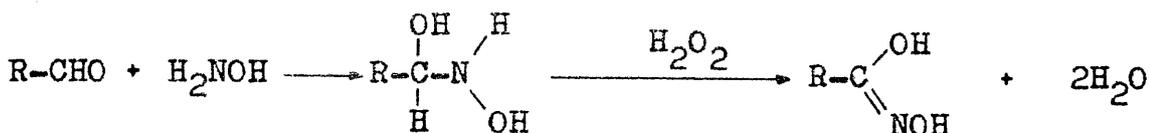


9) Reacción de cloruros de monohidroxilamilo con bisulfito sódico.-



10) Reacción entre aldehidos solubles en agua, hidroxilamina y peróxido de hidrógeno.

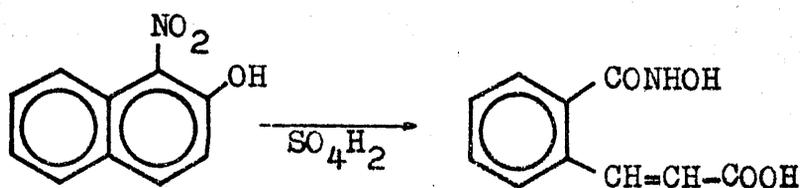
Los aldehidos solubles en agua como el formaldehído, acetaldehído y propionaldehído, cuando se tratan con un mol de hidroxilamina y dos moles de  $H_2O_2$  originan el correspondiente ácido hidroxámico (17)



11) Síntesis enzimática de ácidos hidroxámicos.-

La síntesis de ácidos hidroxámicos a partir de ácidos carboxílicos puede llevarse a cabo por vía enzimática en presencia de ATP (82, 83, 84). También se conocen transamidaciones enzimáticas que transforman una amida en un ácido hidroxámico (85) por sustitución del  $NH_2$  por  $NHOH$ . Tal ocurre con la "papaina" en presencia de amidas de aminoácidos.

12) Otras síntesis.- Neunhoffer y Kolbel (86) han obtenido ácidos hidroxámicos por ruptura del núcleo de or-tonitronaftoles con  $\text{SO}_4\text{H}_2$  concentrado.



Reacción de los fosfatos de acilo con la hidroxilamina para dar ácidos hidroxámicos (17). Los aciluretanos se comportan de manera análoga (87).

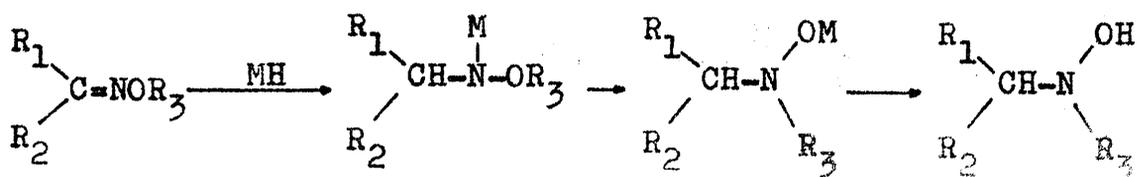
La acción de la hidroxilamina sobre el poliacrilonitrilo transforma los grupos  $\text{C}=\text{N}$  en grupos amidoxima  $-\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NOH}$ , los cuales por hidrólisis dan lugar a grupos hidroxámicos (88). El  $(\text{NO}_2)_3\text{CNC}_6\text{H}_5$  reacciona en eter húmedo para dar ácido fenilazoformohidroxámico  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NCONHOH}$  (89).

La mezcla de  $\text{CH}_3\text{OH}$  y  $\text{KNO}_2$  irradiada con luz U.V. origina ácido formohidroxámico (90).

El ácido acetohidroxámico puede obtenerse por reacción entre el cloruro de acetilo e isonitrosocetonas aromáticas (91).

Las reacciones entre dibenzoil- $\alpha, \alpha'$ -furazan y álcali (92), el producto de nitración intermedio del iuroato de etilo e hidroxilamina (93), y la reacción entre la dióxima del ácido  $\alpha$ -dicetocholánico y el  $\text{NO}_2\text{H}$ , dan productos identificados como ácidos hidroxámicos.

Bruce Ganem (94) obtiene varios ácidos hidroxámicos mediante reducción de oximinoésteres según el esquema



$\text{R}_1\text{R}_2 = \text{alquil}; \text{R}_3 = \text{acil}$

usando como agente reductor  $BH_3$  en THF.

Finalmente J.W. Munson (95) estudia la formación catalítica de ácidos hidroxámicos a partir de ácidos carboxílicos, usando Ni(II) como catalizador.

## PROPIEDADES QUIMICAS

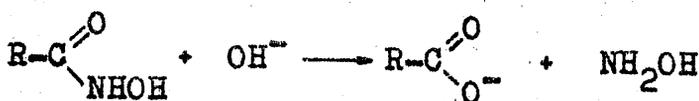
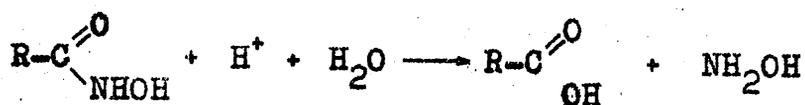
De acuerdo con Mathis (43) las propiedades químicas de los ácidos hidroxámicos pueden clasificarse en dos grupos. El primero pone en juego la agrupación NHOH en su conjunto, mientras que el segundo grupo sólo hacen intervenir al grupo oxhidrilo, conservandose estas últimas en los derivados N-sustituídos de los ácidos hidroxámicos.

Antes de comenzar recordemos que la hidroxilamina no es un típico nucleófilo en reacción con el carbono acílico, sin embargo, esta base pertenece al grupo nucleófilos de efecto  $\alpha$ , que son nucleófilos que poseen un par de electrones no compartidos en el átomo adyacente al átomo atacante; generalmente estos nucleófilos muestran una reactividad hacia el carbonilo y carbono carboxílico mucho mayor de lo que podría pensarse a partir de su basicidad.

### Propiedades debidas al grupo NHOH

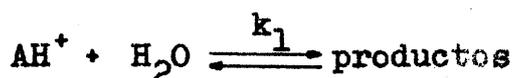
#### a) Hidrólisis

Se puede obtener a partir de un ácido hidroxámico o sus derivados, su ácido carboxílico homólogo e hidroxilamina o hidroxilamino derivado, por hidrólisis tanto ácida como alcalina.



Las investigaciones realizadas sobre la cinética de estas reacciones sugieren un mecanismo de catálisis ácido-base (2, 96) sobre la hidrólisis, de forma analoga a la encontrada para las amidas (97).

Para la catálisis ácida se ha propuesto un mecanismo general del tipo siguiente:



el cual es consistente con los datos experimentales encontrados para el ácido benzohidroxámico (97), ácidos N-metil, arilhidroxámicos (98), ácidos hidroxámicos alifáticos como el acetohidroxámico, y ácidos benzohidroxámicos para-sustituidos, en los cuales aparecen reacciones de pseudo primer orden.

En el esquema antes mencionado no se incluye la ecuación



ya que se ha comprobado es despreciable su influencia en el conjunto (97).

La protonación del ácido hidroxámico que aparece en el mecanismo, se ha sugerido que tiene lugar en el oxígeno carbonílico al igual que en las amidas, pudiendo representarse estos cationes por



Se ha observado que a baja acidez la velocidad se incrementa linealmente con la concentración de ácido, mientras que a alta acidez la velocidad alcanza un máximo disminuyendo a continuación. Supone Buylas que en esta región de acidez tiene lugar, al igual que en las amidas, una completa conversión del sustrato en el ácido conjugado ( $AH^+$ ).

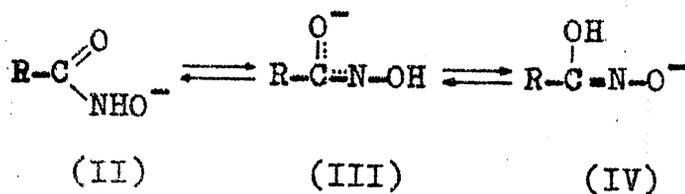
Se ha indicado que el mecanismo de descomposición del ácido conjugado es bimolecular ( $A_2$ ).

Por analogía con la hidrólisis de otros derivados carbonílicos se ha propuesto la existencia de intermediatos

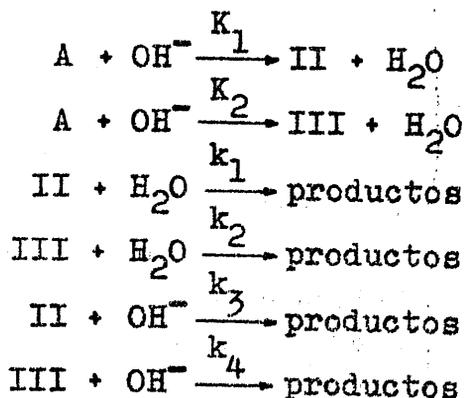
tetraédricos, de los que existe muy pequeña cantidad en solución.

Se ha estudiado la incidencia que los efectos polares y estéricos tienen sobre la hidrólisis de ácidos hidroxámicos alifáticos, encontrando que ambos son similares en magnitud (101), lo que contrasta con la hidrólisis ácido-catalizada de amidas o ésteres en los que la dependencia de los efectos polares es pequeña.

La hidrólisis catalizada por bases es muy compleja (11), por ser más compleja la estructura del anión hidroxamato, como posteriormente se comentará. Así, en solución acuosa el anión benzohidroxamato puede existir potencialmente en tres formas,



II y III existen en igual proporción y IV de  $10^3$  a  $10^4$  veces menos que la de II y III, por lo que no se considera (102). Así el mecanismo general propuesto (97) es:



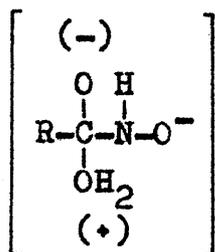
Como vemos hay un posible ataque del anión del ácido hidroxámico tanto por el  $\text{H}_2\text{O}$  como por el ión hidróxilo. Luego, la reacción puede transcurrir por dos caminos, uno siendo una reacción de 1º orden respecto al  $\text{OH}^-$  y el otro de 2º orden respecto al  $\text{H}_2\text{O}$ .

No obstante, nada y Jaqueo (103) al estudiar la

hidrólisis alcalina de ácidos hidroxámicos alifáticos han encontrado órdenes de reacción de pseudo primer orden.

Por estudio de la reacción en presencia de deuterio y de distintas proporciones de dioxano:agua se ha concluido que al ión hidroxamato lo ataca una molécula de agua y no de oxhidriloión.

En todos los casos se postula la existencia de un intermediato tetraédrico como paso determinantes de la velocidad, que Mane y Jagdale atribuyen a la unión de moléculas de agua al anión



Para concluir este apartado dedicado a la hidrólisis de ácidos hidroxámicos, comentaremos un aspecto íntimamente relacionado con éste como es la formación de ácidos hidroxámicos a partir de sus componentes. Esto es, la reacción inversa a la de hidrólisis.

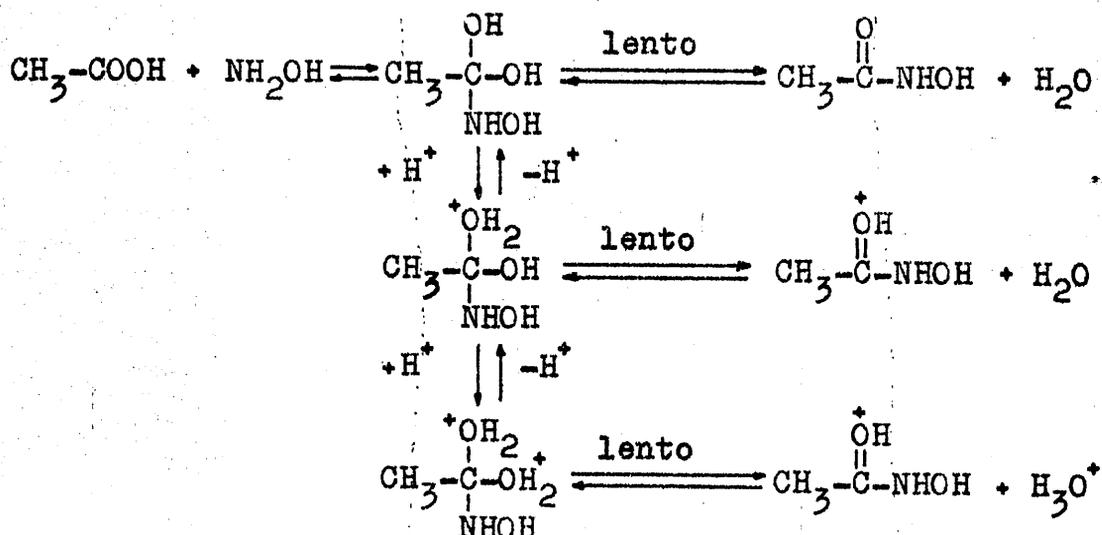
Podemos citar a Jencks (104), Lawlor (105), y Munson (106) entre los que han investigado la formación de ácidos hidroxámicos a partir de ácidos carboxílicos e hidroxilamina.

Así, para la formación de ácido acetohidroxámico a partir de ácido acético e hidroxilamina (106) se ha encontrado que obedece a una ecuación del tipo:

$$V_f = K_1 [ \text{AcOH} ] [ \text{NH}_2\text{OH} ] [ \text{H}^+ ]^2 + K_2 [ \text{AcOH} ] [ \text{NH}_2\text{OH} ] [ \text{H}^+ ] + K_3 [ \text{AcOH} ] [ \text{NH}_2\text{OH} ] \quad (1)$$

Se ha demostrado, que hay una catálisis general por el protón pero no por el ácido acético ni por la hidroxilamina, así como que la descomposición del intermediato te-

traédrico formado es el paso determinante de la velocidad. Se justifica la anterior ecuación (que es consistente con los resultados experimentales) a través de los siguientes caminos de reacción y formación de ácido acetohidroxámico



Como vemos cada secuencia responde a un término de la ecuación (1), la primera al término en  $K_3$ , la segunda al término  $K_2$  y la tercera al término  $K_1$ , predominando uno u otro dependiendo del pH. Así, a pH inferior a 1 la reacción de formación está dominada por el término en  $K_1$ .

El camino de reacción que supone la formación de anhídrido acético como intermediato y la de anhídrido en general no es correcta por la dependencia de primer orden con respecto a la concentración de ac. acético. Se pensó en la existencia de este intermediato por haberse demostrado que éste es lo que ocurría en la formación de una amida a partir de un ácido carboxílico y una amina primaria (107, 108).

Por otra parte observamos que aquí no ha sido necesario suponer la formación de O-acilhidroxilamina como paso intermedio en la formación del ácido hidroxámico, tal

como han encontrado Jencks y Notari en la formación de a. hidroxámicos a partir de compuestos acílicos activados.

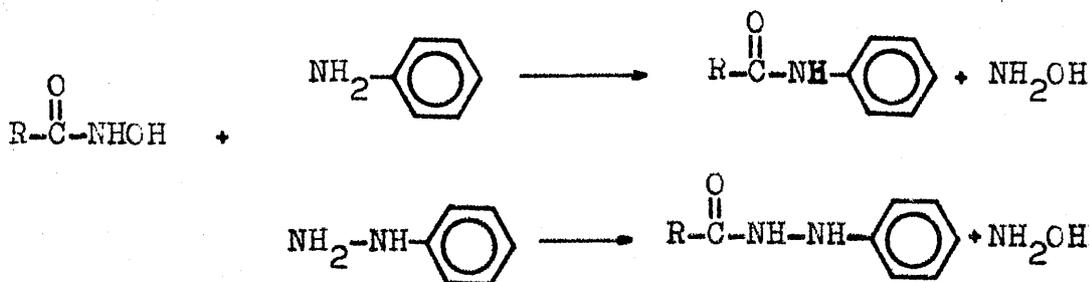
Lawlor, en 1967, indicó que la formación de ácido acetohidroxámico esta catalizada no solo por protones, si no también por diversos iones metálicos, en especial por Ni(II) (105). Munson también estudio esta reacción (106). Los resultados encontrados por ambos investigadores no son coincidentes aunque si correctos, ya que operan a diferentes concentraciones, y bajo las condiciones del primero solo se forma el complejo 1:2 (Ni(II):hidroxilamina) y en la condiciones del segundo el 1:4 y el 1:6. Munson ha indicado que el decrecimiento de la actividad catalítica del Ni<sup>2+</sup> en medio básico, encontrado por Lawlor, puede ser achacado a la formación del complejo mixto Ni(II)-hidroxilamina-oxhidriloión de menor actividad catalítica que el complejo Ni-hidroxilamina. Asi mismo indica que cuando la relación de hidroxilamina a Ni(II) es mayor, formándose complejos 1:4 y 1:6, la eliminación de H<sub>2</sub>O ó NH<sub>2</sub>OH por OH<sup>-</sup> es mas difícil, no disminuyendo por tanto la actividad catalítica a alto pH.

No obstante lo dicho, esta interpretación de Munson es solamente una hipótesis, pudiendo ser otras las causas de este comportamiento.

b) Transamidación

Esta reacción de transformación del ácido hidroxámico en amida o hidracina no es general. Asi, este cambio no se da para el salicilhidroxámico ni para el cinamohidroxámico (17).

Con anilina o cloruro de bencenodiazonico se origina la amida correspondiente:



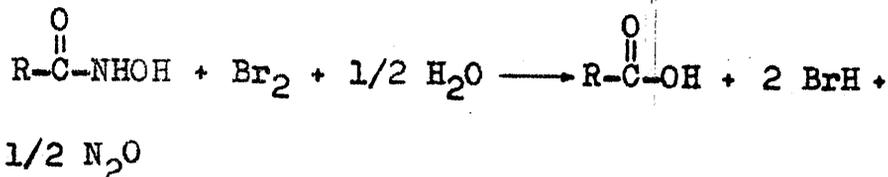
c) Oxidación-reducción

Los ácidos hidroxámicos al igual que la hidroxilamina pueden ser fácilmente oxidados y reducidos. Vamos a comentar en primer lugar la oxidación y reducción por agentes químicos y posteriormente lo haremos por vía electroquímica.

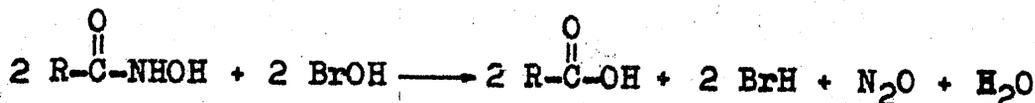
1.- Por métodos químicos:

La oxidación cuidadosa de a. hidroxámicos conduce generalmente a los a. carboxílicos isólogos (43). Los reactivos usados para ello pueden ser todos aquellos que en las mismas condiciones operatorias presenten un potencial redox superior. A título indicativo relacionamos a continuación, las reacciones de oxidación con algunos reactivos químicos (43, 17).

- con bromo



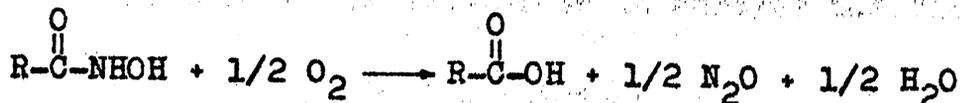
- con ácido hipobromoso



- con ácido nitroso



- con oxígeno

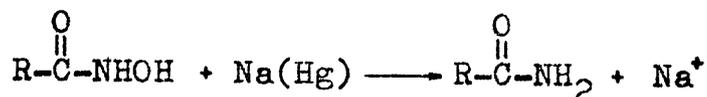


En el caso de ácidos hidroxámicos aromáticos la acción del bromo conducirá a los ácidos carboxílicos bro-

mados, así para el benzohidroxámico, la acción del bromo sobre el núcleo aromático es previa a la oxidación de la agrupación NHOH, obteniéndose como resultado el ácido 3,5-dibromo-benzohidroxámico que posteriormente se oxida (109).

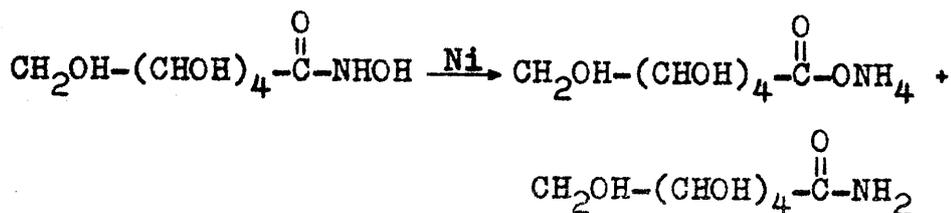
La reducción de ácidos hidroxámicos conduce a amidas y eventualmente a nitrilos o a sales de amonio.

Así, Gastaldi (110) ha indicado que los ácidos monohidroxámicos se reducen a amidas por acción de la amalgama de sodio:



reacción que es inversa a la oxidación de amidas para dar ácidos hidroxámicos, con el ácido de Caro o con peróxido de hidrógeno.

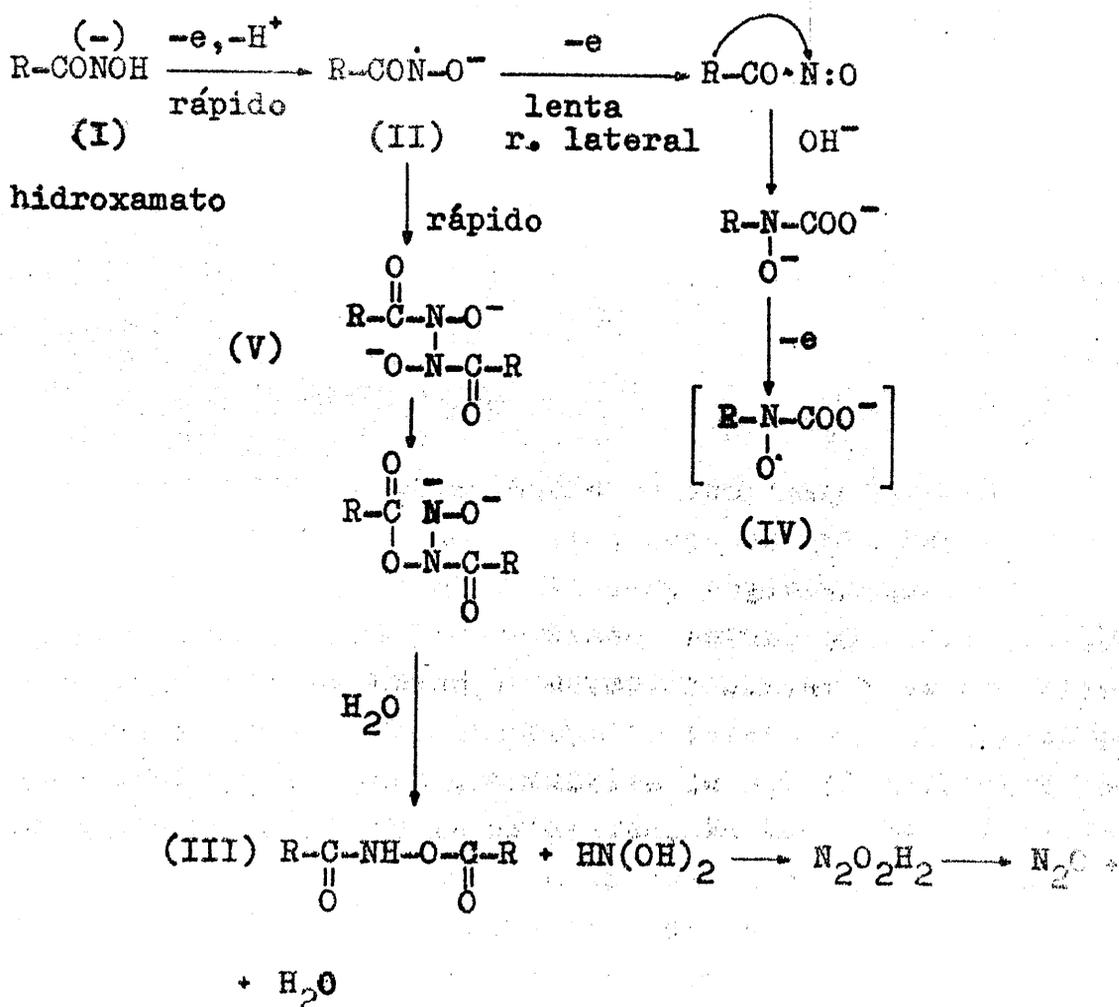
Por otra parte, el ácido benzohidroxámico se reduce en presencia de cobre a benzonitrilo (111). El ácido gluconhidroxámico se convierte en presencia de Ni Raney en gluconamida y gluconato amónico (112).



El mecanismo de las oxidaciones de los ácidos hidroxámicos por agentes químicos ha sido investigado por diversos autores, como Waters, Ramsbottom, Oliver, Boyland Cooley y Khan, entre otros. Las razones de este estudio hay que buscarlas en el descubrimiento de que muchos oxidantes tales como el ácido periódico (113), bromo (114), yodo (115), óxido mercurico (115), t-butilhipoclorito (114), N-bromosuccinimida (113) y ferrocianuro potásico (113) pueden convertir a los ácidos hidroxámicos en activos agentes acilantes.

En 1967 los estudios de Ramsbottom, Gutch, Waters y Minor (27, 118) indican que las oxidaciones de ácidos hidroxámicos alifáticos y aromáticos mediante  $\text{Ce}^{4+}$ , así como

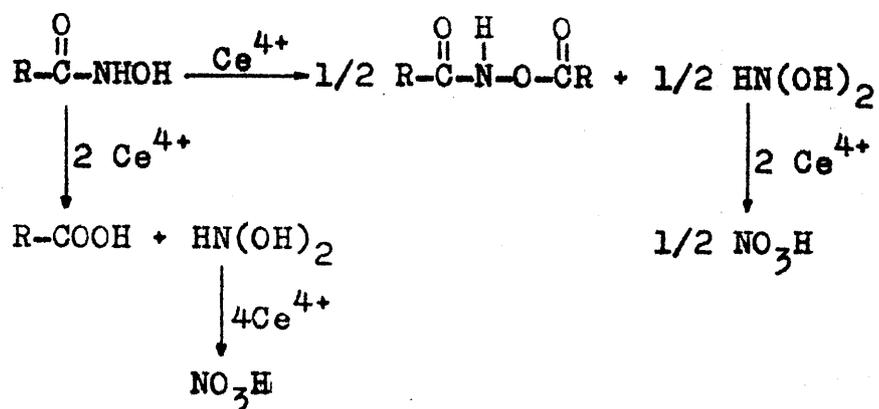
mediante ferrocianuro en medio básico, originan radicales libres transitorios, según se deduce de su estudio de e. s. r. Sobre esta base, Boyland y Nery sugieren que las reacciones de acilación ya comentadas envuelven radicales libres (115). En un trabajo posterior, Oliver y Waters (116) demuestran que las acilaciones no involucran radicales si no que son reacciones secundarias de N,O-diacilhidroxilaminas originadas por la oxidación. En medio básico tiene lugar una reacción rápida en la que se consume un equivalente de oxidante y durante la cual se origina la N,O-diacilhidroxilamina, con muy alto rendimiento (95%), por trasposición intramolecular de (V), que es el dímero del radical (II). A continuación de esto tiene lugar una reacción secundaria lenta que se asigna a la oxidación del hiponitrito formado:



Este esquema se ha encontrado válido en esencia tanto para ácidos hidroxámicos como para ácidos hidroxámicos N- y O-sustituídos (116, 117, 119).

Se ha demostrado, usando E.S.R., que en solución alcalina aparece el radical II empleando como oxidante  $\text{IO}_4^-$ ,  $\text{Br}_2$  y  $\text{I}_2$ , y el radical IV si se emplea ferrocianuro, demostrándose por tanto que la evolución del mecanismo de oxidación es función del agente oxidante empleado. Así, cuando se empleó como oxidante  $\text{Ce(IV)}$  se observó la formación de III pero con bajo rendimiento ( $\approx 50\%$ ) debido a su hidrólisis que origina ácido carboxílico (10%) y su ester (50%). Por esto, ha sido necesario suponer la existencia del intermediato  $\text{HN(OH)}_2$ , así como la oxidación a Nitrato que justifica los 4'7 equivalentes necesitados de  $\text{Ce(IV)}$  para oxidar un mol de a. hidroxámico (116).

El esquema propuesto es



## 2.- Por métodos electroquímicos

### a) oxidación

Diversas técnicas electroquímicas tales como voltametría con renovación periódica de la capa de difusión, voltametría de pico, voltametría cíclica y voltametría a potencial controlado, entre otras, han sido usadas para estudiar el proceso de electrodo de los ácidos hidroxámicos.

En 1975 Sayo, Ozaki y Masui (120) inician estos estudios e indican que los ácidos hidroxámicos son menos susceptibles de oxidación electroquímica que las correspondientes hidroxilaminas. Usando la voltametría cíclica se ha comprobado que los potenciales de pico de a. hidroxámicos muestran una tendencia similar a los de las hidroxilaminas.

Así mismo se ha demostrado que la susceptibilidad de estos compuestos hacia la oxidación electroquímica depende de su acidez, esto es, su densidad electrónica así como del ambiente estérico del átomo del cual se elimina el primer electrón (121). Por esta última razón distinguiremos entre ácidos hidroxámicos y sus derivados O-sustituidos y N-sustituidos, a la hora de comentar el mecanismo.

La oxidación anódica de a. hidroxámicos muestra dos o tres ondas, cuyos  $E_{1/2}$  son mayores -como ya hemos apuntado- que los de las correspondientes hidroxilaminas (122).

La forma aparentemente irreversible de las ondas es debida a complicaciones de tipo cinético.

Así, Cinquantini y col., usando voltametría de pico, han encontrado valores  $E_p - E_{p/2}$  muy próximos a los deducidos teóricamente para un proceso reversible, lo que indica la cuasi-reversibilidad de la etapa de transferencia. Así mismo se ha señalado, en medio ácido, la existencia de una reacción química que precede a dicha etapa de transferencia (122).

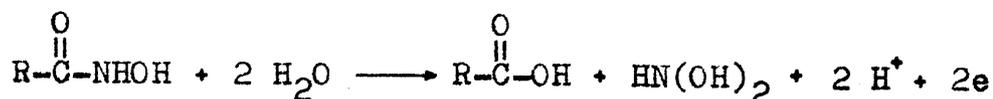
Por otra parte, la forma de los voltamogramas cíclicos indica la existencia de reacciones químicas acopladas a la etapa de transferencia electrónica.

Ya hemos indicado más arriba que los sustituyentes ejercen gran influencia, razón por la cual comentaremos independientemente los ácidos hidroxámicos no sustituidos, los O-sustituidos y los N-sustituidos.

#### Ácidos hidroxámicos

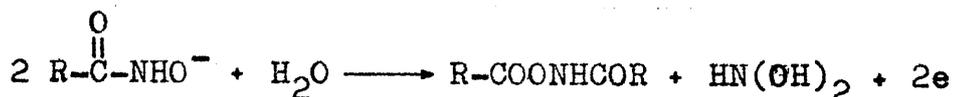
Han sido estudiados el ácido acetohidroxámico y el benzohidroxámico en diversos medios. Cinquantini y col. (122) lo han estudiado en disolución acuosa y a pH ácido y básico.

La reacción global en medio ácido es

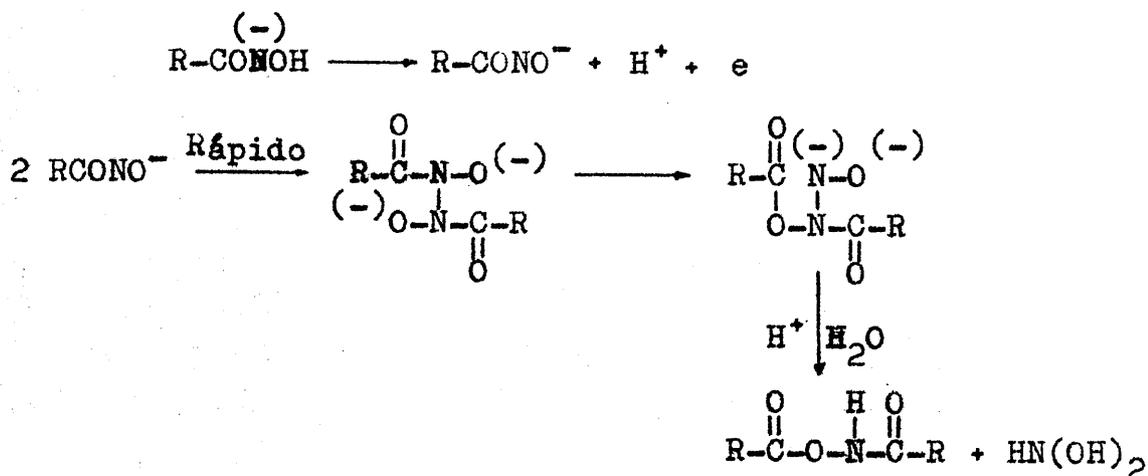


La especie  $\text{HN}(\text{OH})_2$  se indica como intermediato que lentamente se convierte en ácido hiponitroso. No obstante, no indican mecanismo alguno en medio ácido, solamente que la reacción previa a la transferencia de carga es la disociación del ácido hidroxámico.

En medio alcalino el proceso de oxidación total es:



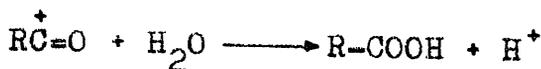
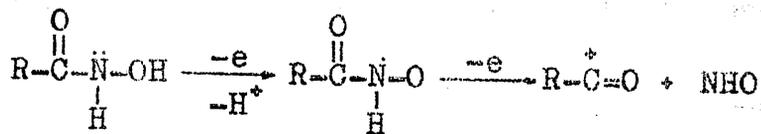
Al igual que antes, la especie  $\text{HN}(\text{OH})_2$  se convierte lentamente en ión hiponitrito, oxidable a su vez. Despreciando la ligera adsorción del reactivo en el electrodo, se supone como válido el mecanismo siguiente:



El proceso de dimerización es rápido y está de acuerdo con el mecanismo ya comentado anteriormente para la oxidación química de ácidos hidroxámicos (116, 117).

Ozaki y Masui (121) por su parte han realizado el estudio en acetonitrilo, obteniendo resultados diferentes para los mismos ácidos aceto y benzohidroxámico.

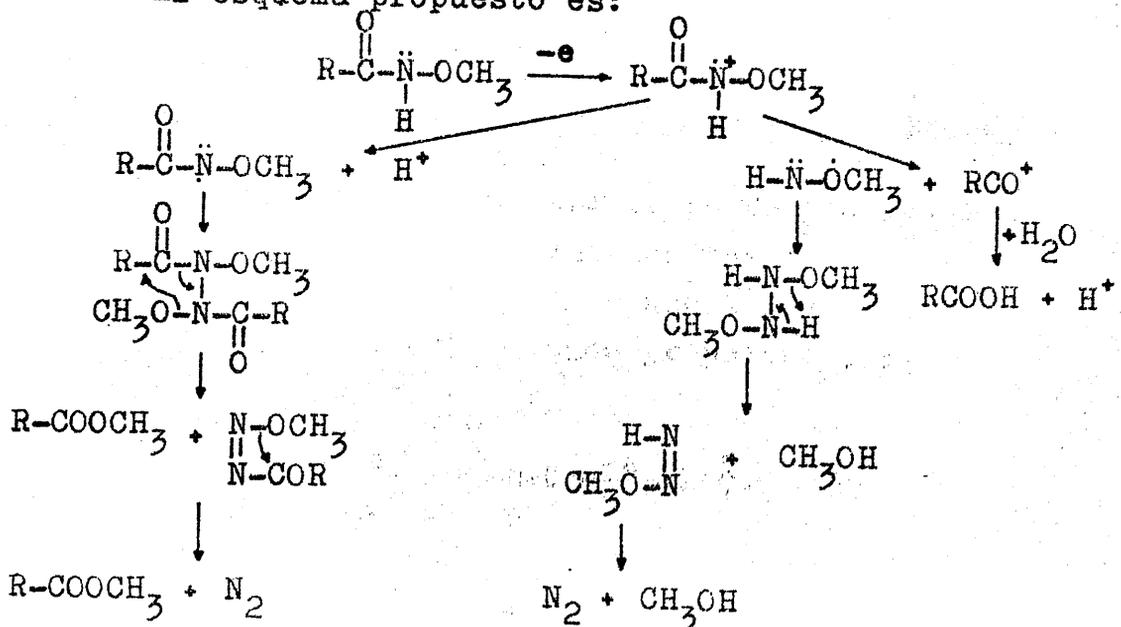
El mecanismo de reacción propuesto es:



Acidos hidroxámicos O-sustituídos (O-metilados)

Han sido estudiados el O-metil benzohidroxámico y el O-metilacetohidroxámico, en acetonitrilo (121). En ambos caso los productos de oxidación son ésteres metílicos, metanol, y nitrógeno. Esto se debe a la existencia de dos caminos simultáneos de reacciones químicas acopladas a la etapa de transferencia electrónica, que en este caso es de 1 electron.

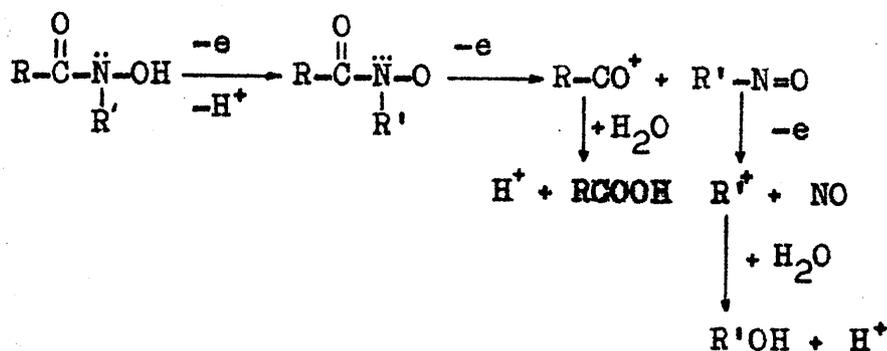
El esquema propuesto es:



Acidos hidroxámicos N-sustituidos

Se han estudiado el ácido N-metilacetohidroxámico en acetonitrilo y el N-fenilacetohidroxámico (121), los cuales parecen oxidarse a un catión acetilo y a nitrosobenceno a través de un proceso de dos electrones de forma parecida a como ocurre en los ácidos aceto y benzohidroxámico.

El esquema de reacción propuesto para la oxidación es:



b) Reducción

Pocos estudios han sido realizados acerca de la reducción electroquímica de ácidos hidroxámicos, y aun éstos no han profundizado en el mecanismo de dicha reducción.

Prytz (140) indica que los ácidos hidroxámicos presentan dos ondas al reducirse en el electrodo gotero de mercurio, una a  $E_{1/2}$  entre -2'10 y -2'45 V y la segunda a valores próximos a la descarga del  $\ddot{\text{N}}(\text{Et})_4$ , usado como electrolito soporte. Posteriormente Matueev (141) ha estudiado la influencia que ejercen los cambios estructurales sobre el potencial de la primera onda de reducción, en una serie de ácidos aminohidroxámicos alifáticos.

Entre las reglas encontradas destacaremos que en la serie de los  $\alpha$ -aminohidroxámicos los potenciales de semionda se desplazan en el sentido de más negativo a menos según que el Nitrógeno sea cuaternario, primario o terciario. Por otra parte cuanto mayor es la distancia entre el  $\text{NH}_2$  y el grupo hidroxámico mayor desplazamiento se encuentra del  $E_{1/2}$  hacia valores positivos. Por último se

observa que al aumentar la longitud de la cadena carbonada hay menor diferencia entre los potenciales de los a. aminohidroxámicos y los de sus derivados N-sustituídos.

### Propiedades debidas al grupo OH

Tal como señala Mathis (43) el grupo OH de los ácidos hidroxámicos es parecido al oxhidrilo fenólico; así, es debilmente ácido, es capaz de formar complejos con cationes metálicos y por último, su átomo de hidrógeno puede ser sustituido tanto por radicales alcohilo o arilo como por radicales acilo.

#### a) Acidez

Los ácidos hidroxámicos poseen caracter debilmente ácido. Debido a la controversia acerca de la procedencia de la acidez de estos compuestos y al interés que este dato presenta desde el punto de vista analítico, lo trataremos en otro capítulo de esta introducción.

#### b) Formación de complejos metálicos

Por razones análogas a las anteriores lo comentaremos aparte.

#### c) Sustituciones en el oxhidrilo

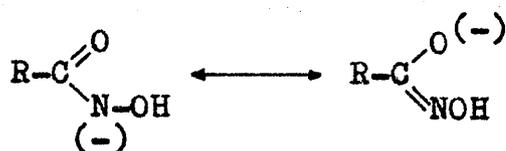
##### 1. Alcoholación.

La acción de agentes alcoholantes sobre las sales alcalinas de los ácidos hidroxámicos originan compuestos en los que se ha sustituido el H de la agrupación N-OH por un radical alcohilo. Se denominan éstos, hidroxamatos de alcohol.

La estructura de los hidroxamatos de alcohol no es dudosa, son N-acil-O-alcoholhidroxilaminas ya que por una parte poseen propiedades ácidas debidas al grupo NH y por otra no dan reacciones coloreadas con  $Cl_3Fe$ , propias de los ácidos hidroxámicos y debidas a la agrupación OH (44).

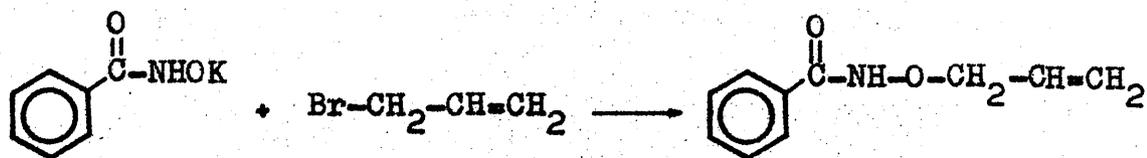
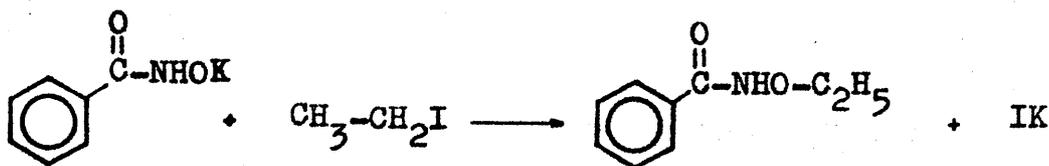
El anión hidroxamato presenta tres posibilidades de alcoholación. La primera es la alcoholación del grupo OH.

al hablar de hidrólisis y mas extensamente se comentará después, cómo el anión hidroxamato puede presentar diversas estructuras, y la que mayor lo representa es la siguiente:

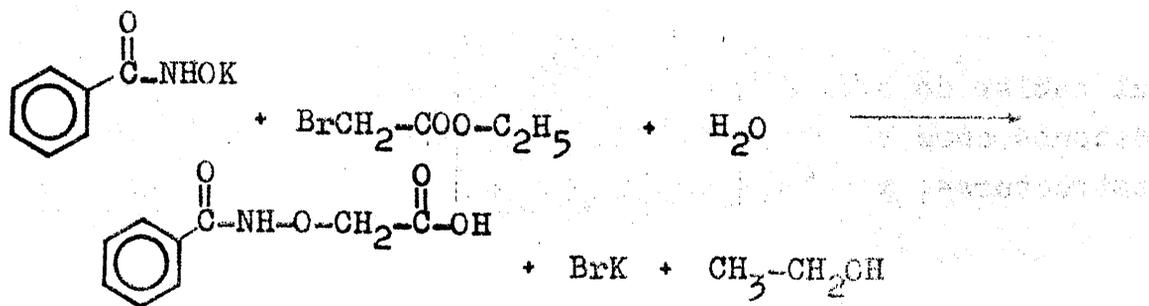


Como apuntan Bayer y Exner (11) a pesar de que en principio podría pensarse que la alcoholación del nitrógeno, o del oxígeno carbonílico esta favorecida con respecto al oxígeno del OH, se observa la alcoholación por este último debido a que este anión debe estar enlazado (por enlace de hidrógeno o coordinado) con cationes del medio, o debido a que el oxígeno unido al nitrógeno es mas nucleofílico y el átomo estericamente mas adecuado como para atacar al centro electrofílico.

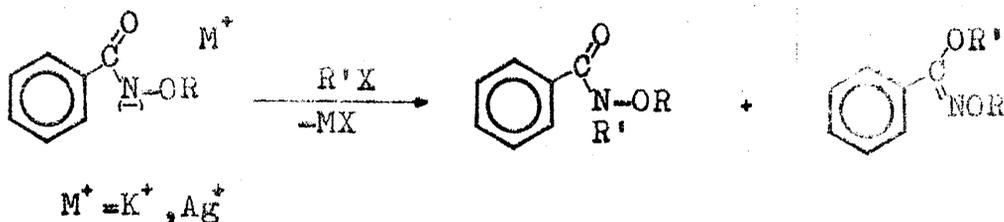
A titulo de ejemplo damos algunas reacciones representativas:



+ BrK



Las alcoholaciones posteriores de hidroxamatos de alcohol, conducen generalmente a mezclas, demostrandose que la estructura anteriormente indicada para el anión hidroxamato es correcta. Asi por ejemplo, la alcoholación de sales potásicas y de plata de benzohidroxamatos de alcohol (123) conduce a los siguientes compuestos,

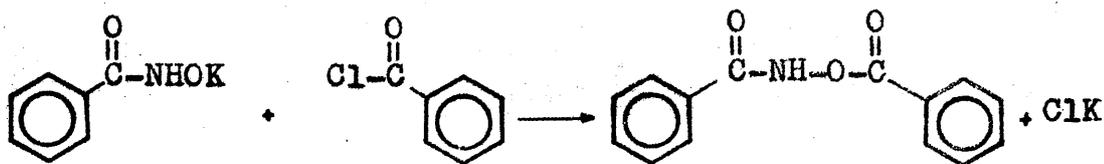


pudiendo introducirse por tanto, sobre el nitrógeno o sobre el oxígeno carbonílico. Además, la existencia del doble enlace C=N supone la existencia de isómeros sin-anti que han logrado aislarse(124).

Sin embargo la relación de productos, asi como la distribución de isómeros esta influenciada por el haluro de alcohol (R'X), el disolvente usado, la estructura de R' y la naturaleza de X (11).

## 2. Acilación

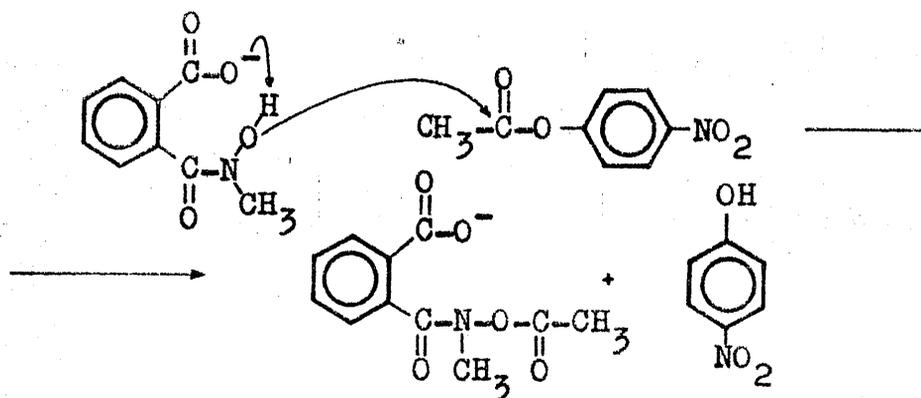
La acción de cloruros acilo o anhídridos sobre las sales alcalinas de los ácidos hidroxámicos conduce a N,O-diacilhidroxilaminas



La estructura de éstas esta confirmada por Mathis, que demuestra la existencia en el espectro IR de la banda característica de la unión N-H. Para la N-benzoil-O-acetil hidroxilamina y la N,O- dibenzoilhidroxilamina encuentra una banda a  $3230\text{ cm}^{-1}$  que atribuye a NH asociado (125).

La cenética de esta reacción de acilación ha sido estudiada por diversos autores, como Kunitake (126), Dessolin (127, 128), y Gruhn (129), entre otros, los cuales demuestran que el anión hidroxamato actúa como nucleófilo, no siendo reactiva la especie neutra. Tal ocurre para el ácido benzohidroxámico y otros ácidos hidroxámicos simples.

Se han encontrado comportamientos anómalos en ácidos hidroxámicos aromáticos y ácidos hidroxámicos aromáticos N-sustituidos que poseen orto-sustituyentes con capacidad formadora de enlace de hidrógeno, como en el salicil hidroxámico o como en el ácido ftalatohidroxámico en reacción de acilación con el acetato de p-nitrofenilo, ya que actua como nucleófilo el ácido hidroxámico sin disociar, estando solo disociado el grupo OH o COOH en posición orto que siempre es mas ácido que el grupo hidroxámico. Justifican los autores este comportamiento anómalo como un ataque nucleofílico del ácido hidroxámico no disociado asistido por una catálisis general del grupo carboxilato o hidroxilo en orto (130). Para el ácido N-metilftalohidroxámico tendria lugar la siguiente reacción.



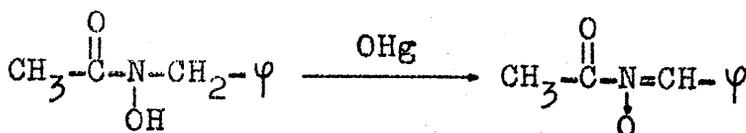
Siendo este mecanismo ejemplo de ataque nucleofílico concertado intermolecularmente sobre el grupo carbonilo de un éster.

### Propiedades de ácidos hidroxámicos N-sustituidos

Estos compuestos que poseen las agrupación CO-N-OH, manifiestan todavía las propiedades de los ácidos hidroxámicos no sustituidos. A pesar de haber aparecido algunos ácidos hidroxámicos N-sustituidos entre los mencionados en las paginas anteriores, conviene resaltar aquí que todavía presentan caracter ácido y forman complejos coloreados con diversos iones (43).

Por su capacidad para formar complejos se incluyen y estudian dentro de los ácidos hidroxámicos.

Cabe cita como reacción características la que dan con algunos oxidantes, óxido mercúrico entre ellos, y que conduce a N-óxidos.



ácido bencil-acetohidroxámico

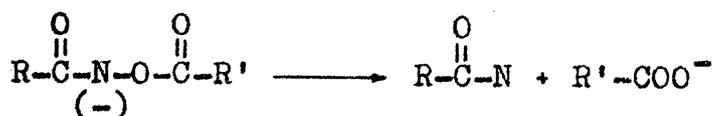
N-acetilbenzaldoxima

### Propiedades de ácidos hidroxámicos O-sustituidos

Como ya hemos visto, la agrupación NH aparece

cipa de las reacciones características de la función ácido hidroxámico, sin embargo cuando el oxhidrilo hidroxámico esta bloqueado, como en las N,O-diacilhidroxilaminas o en las N-acil-O-alcoilhidroxilaminas, presenta esta función propiedades nuevas entre las que podemos contar una notable exaltación de la acidez debida al grupo NH, asi como el que se pueden obtener compuestos de sustitución del H del grupo NH, conduciendo esta reacción a la obtención de mezcla de derivados isómeros de ácidos hidroxámicos y de ácidos hidroxímicos, ya que como hemos comentado con anterioridad, la triacilsustitución puede conducir indiferentemente a compuestos que presentan tanto el doble enlace C=O como el C=N (43).

Entre las últimas propiedades que vamos a mencionar de estas N,O-diacilhidroxilaminas tenemos la transposición de Lossen (17), que en esencia consiste en lo siguiente: Cuando una N,O-diacilhidroxilamina esta en presencia de una base fuerte, tiene lugar una descomposición análoga a la transposición de Beckmann y a la degradación de Hofmann



El anión se corta en dos, el radical R'-COO se transforma en el carboxilato correspondiente y el resto neutro R-CO-N se traspone o reorganiza en isocianato de arilo o acilo R-N=C=O.

No vamos a entrar en mas detalle en el tema, del que existe abundante bibliografía, por una razon fundamental, los N,O-derivados de la hidroxilamina no presentan capacidad de formar complejos.

#### Propiedades de ácidos hidroxámicos cíclicos.

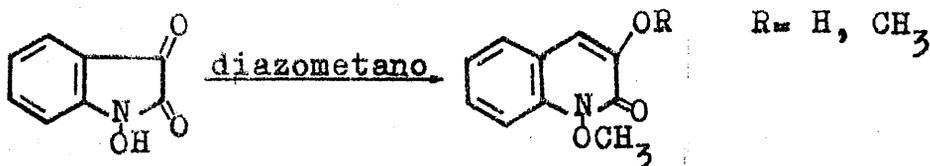
Vamos a comentar brevemente las principales reac-

ciones de los ácidos hidroxámicos cíclicos.

a) Alcoholilación y acilación

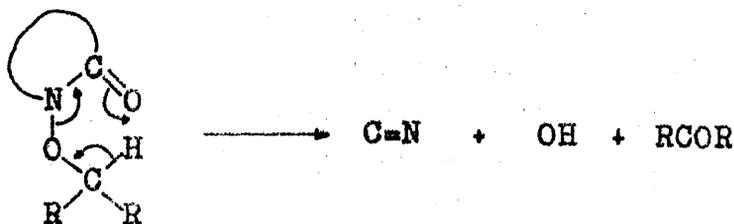
Tal como indica Bapat y col. (131), los ácidos hidroxámicos cíclicos son suficientemente ácidos como para ser O-metilados con diazometano, aunque con precaución debido a que pueden tener lugar reacciones secundarias complejas.

Así, la N-hidroxiisatina reacciona con diazometano, en acetona, para dar productos de expansión de anillo y posterior metilación (132).



En la serie piridínica la 1-bencil-oxi y la 1-alil-oxi-2-piridona se originan por isomerización térmica de la N-alcoilpiridina-N-óxido a 100°C. Reacción de migración del grupo alcohilo, que se cree tiene lugar a través de formación de pares iónicos (133).

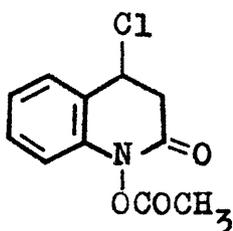
Los O-alquil derivados son potencialmente inestables con respecto a la eliminación térmica de compuestos carbonílicos y la consecuente reducción, siendo una combinación de factores estéricos y electrónicos los que permiten esta descomposición, aún a temperatura moderada (134).



Los derivados acilados de ácidos hidroxámicos cíclicos, al igual que todos los O-acil-derivados de la hi-

droxilamina, muestra absorción infrarroja en la cercanía de  $1800\text{ cm}^{-1}$  (135) debido al carbonilo acílico. Este campo de frecuencias es similar al encontrado para los cloruros de ácido, y como ellos, los derivados acilados de los ácidos hidroxámicos cíclicos, son potentes agentes acilantes.

Así la 1-acetoxiquinolona es un reactivo selectivo para la monoacetilación de cis-glicoles (136)



#### b) Reacciones en medio ácido y básico

Como se ha mencionado anteriormente, la función ácido hidroxámico, situada en compuesto aromáticos y algunos cíclicos, es estable en solución caliente de ácidos y bases. Sin embargo, Di Maio y Tardella (137) han mostrado que algunos ácidos hidroxámicos alicíclicos pierden  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  ó  $\text{H}_2\text{O}$  cuando se tratan con ácido polifosfórico a  $175\text{-}195^\circ\text{C}$ , en una serie de reacciones que involucran la ruptura del enlace N-O a través de un intermediato fosforilado.

Así, la 1-hidroxi-2-piperidona da  $\text{CO}$ , 1-pirrolina y lactamas

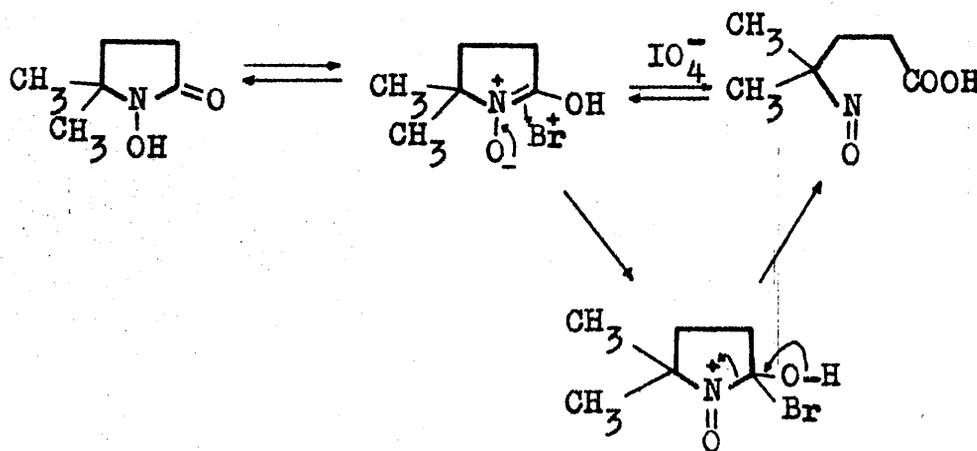


y la miceliamida cuya hidrólisis ácida da aminocetona, amoníaco, dióxido de carbono y alanina, mientras que la hidrólisis alcalina origina el ácido p-geraniloxibenzoico, y el tratamiento con amoníaco la correspondiente benzamida (138).

c) Oxidación y reducción

Los ácidos hidroxámicos alicíclicos pueden sufrir reacción por varios oxidantes específicos, que pueden tener valor diagnóstico o preparatorio.

Así, en la serie pirrolidinica se pueden oxidar con hipobromito sódico o con peryodato (139) a ácidos  $\gamma$ -nitrosos



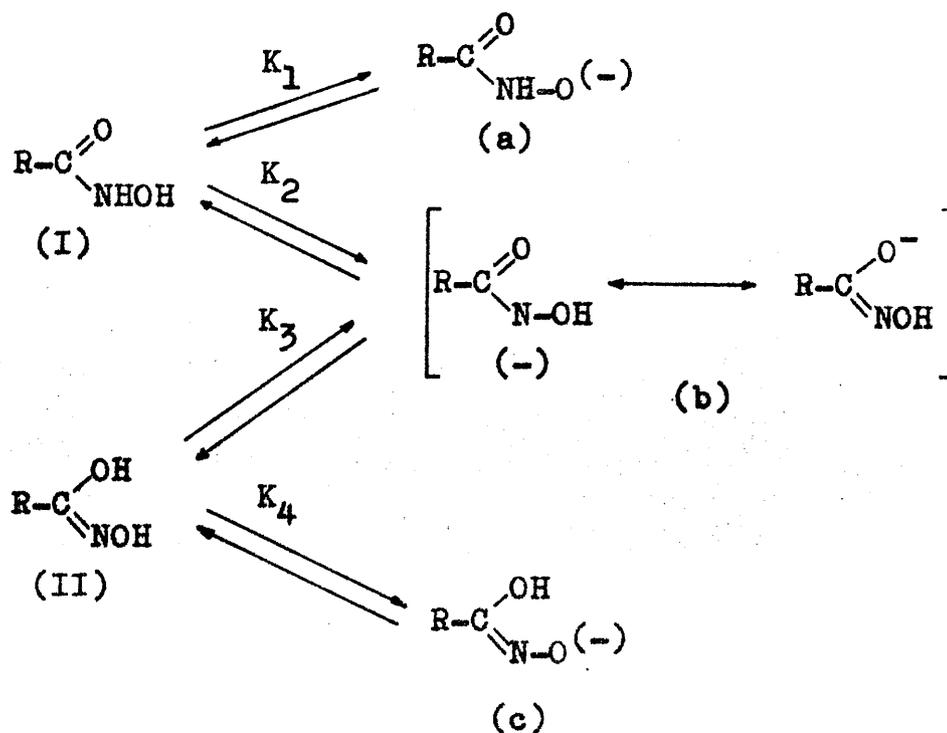
La reducción de ácidos hidroxámicos cíclicos generalmente conduce a lactamas o a la correspondiente amina (131).

ACIDEZ DE LOS ACIDOS HIDROXAMICOS

Los ácidos hidroxámicos tienen un caracter debilmente ácido, tal como fue puesto de manifiesto por Lossen en 1869 (2); son menos ácidos que los ácidos carboxílicos de partida y mas que las amidas (R-CO-NH<sub>2</sub>) correspondientes (147).

La actuación de los ácidos hidroxámicos como tales ácidos, o, en otros términos, el fenómeno de su disociación o desprotonización no es de facil interpretación. Ello se debe no solo a que en la molécula de todo ácido hidroxámico existen dos grupos, OH y NH susceptibles, en mayor o menor grado, de actuar como ácidos, sino también al fenómeno -ya mencionado en el capítulo precedente- de la posibilidad de existencia de dos formas tautómeras.

Como se indica a continuación la disociación podría originar tres aniones distintos, con lo que serían cuatro las constantes de equilibrio posibles.

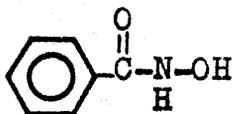


A la vista de las posibilidades apuntadas cabe preguntarse cual de ellas representa mejor el anión hidroxamato.

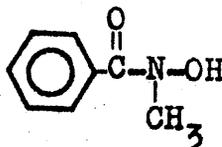
Inicialmente la acidez de los ácidos hidroxámicos fué atribuida ya por Lossen (2) al hidrógeno del grupo OH, esto es a la forma "a". Mathis (18) suscribe esta asignación apoyándola en que el benzohidroxamato de potasio presenta una banda de absorción a  $3'0\mu$ , la cual es característica de la agrupación NH, y en cambio no presenta la banda de la agrupación OH.

No obstante existen datos que contradicen esta interpretación. Así los derivados O-sustituídos de los ácidos hidroxámicos (N,O-diacilhidroxilaminas) no deberían exhibir caracter ácido y sin embargo Exner ha podido demostrar en varias ocasiones, que tienen tal caracter ácido y que incluso es mayor que el de los a. hidroxámicos (151, 147).

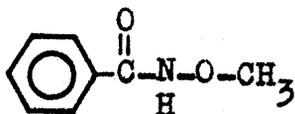
Plapinger (22) a través de un estudio por espectroscopía ultravioleta de los ácidos benzohidroxámico, N-metil benzohidroxámico, O-metilbenzohidroxámico y etil-sin-benzohidroxámico



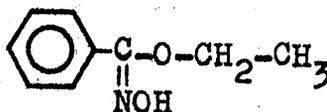
a. benzohidroxámico



a. N-metilbenzohidroxámico



a. O-metilbenzohidroxámico



etil-sin-benzohidroxámico

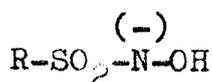
llega a la conclusión de que a la formación del anión de los ácidos benzohidroxámicos sustituidos contribuyen al

menos dos de las formas antes citadas: la a y la b o bien la a y la c. Dato este que no está de acuerdo con las observaciones de Mathis anteriormente comentadas.

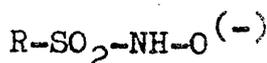
Exner y Holubek (23) han llegado a similar conclusión al estudiar por espectroscopia UV el ácido N-nitrobenzohidroxámico y N y O derivados del mismo.

El empleo de espectroscopía IR para el estudio de sales del a. benzohidroxámico, realizando los espectros tanto en emulsión de nujol como en disolución de dioxano, ha puesto de manifiesto la existencia del enlace OH (20) y más claramente la del enlace OD en los benzohidroxamatos deuteros (196). Datos que apoyan la existencia de la forma b y quizás de la c. Exner y Kakáč (20) estudiando la modificación de la frecuencia característica del grupo carbonilo en sustancias tipo I y II han concluido que el anión b es el que existe. Exner (147) indica por su parte que la estabilidad de la forma b puede justificarse no solo por la posibilidad de que sea una forma resonante, sino también por la existencia de un enlace de hidrógeno intramolecular.

Para ácidos sulfhidroxámicos se han obtenido resultados análogos por estudio IR.



(1)



(2)

Exner (196) ha sugerido que la estructura del anión es de tipo (1) y no (2).

El hecho de que el ácido benzohidroxámico forme un complejo con el anión borato y de que sus derivados N-sustituidos no formen tan complejo apoya, de otra parte, la existencia de la forma b del anión benzohidroxámico.

El estudio de la reacción de ésteres de amidas con sarnine (187) (isopropil-netilidionocloruro) que también proporciona información acerca de la estructura del anión.

En este caso Stolberg y Mosher indican que la estructura mas improbable es la b, ya que en la relación lineal encontrada entre el logaritmo de la cte. de velocidad y el pKa para ácidos benzohidroxámicos o-, m- y p- sustituidos, no hay desviación de la linealidad para los o-sustituidos como debería haberla si la reacción de desprotonización ocurriera cerca del anillo, esto es, si la estructura fuera b.

La comparación de los valores de los pK de ácidos hidroxámicos y de sus N y O derivados puede también suministrar datos acerca de cual es el hidrógeno ácido (147):

Puesto que la acidez de ambos (el NH y el OH) es diferente, el alquil derivado obtenido por sustitución del H del NH será mas debil como ácido que el hidroxámico de partida, mientras que si la sustitución afectara al H del grupo OH la acidez no variará con respecto al hidroxámico original.

Esto ocurre en el ácido monocloro acetohidroxámico de pK 9'27 (149), valor que por sustitución del hidrógeno del grupo NH por un grupo metilo, desciende a 10'18 (147). La sustitución por un bencilo lleva el pK a 10'63 (153). Por contra la sustitución del grupo OH por un grupo bencilo hace que el pK muestre un valor de 9'5 (23), esto es, que varie muy poco. De todo ello cabe deducir que la acidez de los ácidos hidroxámicos se debe al H del grupo NH, si no de forma total al menos fundamentalmente.

Puesto que este mismo fenómeno se observa en otros muchos ácidos hidroxámicos, cabe generalizar afirmando que la O-sustitución (especialmente si el sustituyente tiene efecto fundamentalmente inductivo y en aquellos casos en que no hay interacción de resonancia) origina muy pequeñas alteraciones del valor de pK (147).

Anteriormente hemos dicho que la acidez de los ácidos hidroxámicos cabe atribuirle fundamentalmente al H del NH (se pueden considerar como N-ácidos) y que la forma en que existe el anión es la b. Esto no quiere decir que no existan en alguna medida las demas especies protona-

das y aniónicas descritas en el esquema inicialmente propuesto.

Un estudio aproximativo de dichas constantes ha sido hecho por Steinberg y Swilder (102) y por Exner y Simon (147).

Exner trata de relacionar las constantes de disociación  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  y  $K_4$  antes definidas, con la constante experimental,  $K_A$ .

Las constantes antedichas se puede definir como.

$$K_1 = \frac{[a][H]}{[I]} \qquad K_3 = \frac{[b][H]}{[II]}$$

$$K_2 = \frac{[b][H]}{[I]} \qquad K_4 = \frac{[c][H]}{[II]}$$

La constante experimental, que es la que calculamos, se puede definir por su parte como ( $\pi$ )

$$K_A = \frac{[\text{hidroxamato}][H]}{[\text{hidroxamico}]} = \frac{([a] + [b] + [c])[H]}{([I] + [II])}$$

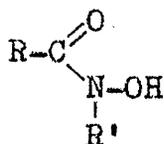
si multiplicamos y dividimos por  $[b][H]/[I][II]$

$$K_A = \frac{\frac{[a][b][H]^2}{[I][II]} + \frac{[b]^2[H]^2}{[I][II]} + \frac{[c][b][H]^2}{[I][II]}}{[I] \frac{[b][H]}{[I][II]} + [II] \frac{[b][H]}{[I][II]}}$$

$$K_A = \frac{K_1 K_3 + K_2 K_3 + K_2 K_4}{K_2 + K_3} \qquad (1)$$

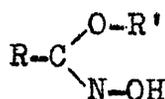
( $\pi$ ) prescindiremos de signos en toda la discusión

Las constantes se pueden calcular aproximadamente en la forma siguiente: la constante  $K_1$  será aproximadamente igual a la cte. de disociación de a. N-alkil hidroxámicos, que denominaremos  $K_N$



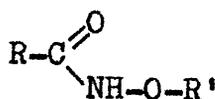
ya que el único anión que puede originar es el a.

La cte.  $K_4$ , será también aproximadamente igual a la cte. de disociación de ácidos O-alkil-hidroxímicos,



ya que el único anión que pueden originar es el c. La llamaremos  $K_H$ .

Por su parte las dos constantes que quedan  $K_2$  y  $K_3$  se relacionaran con la cte. de disociación de ácidos O-alkil-hidroxámicos, que llamaremos  $K_0$



ya que a partir de ellos solo se origina la especie b, la cual está relacionada con dos constantes  $K_2$  y  $K_3$ , en la forma

$$\frac{1}{K_0} = \frac{([I] + [II])}{[b][H]} = \frac{[I]}{[b][H]} + \frac{[II]}{[b][H]}$$

$$\frac{1}{K_0} = \frac{1}{K_2} + \frac{1}{K_3} \quad (2)$$

A partir de estas relaciones es posible estimar las constantes  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  y  $K_4$  y la abundancia de cada una de las especies a, b, c, así como la de I y II. Sin embargo hay que tener en cuenta que se está despreciando la influencia de los sustituyentes alquílicos y que los errores experimentales pueden introducir gran error en estos cálculos aproximativos. Así pues su valor es relativo.

No obstante podemos aceptar que en solución no existe prácticamente forma enólica, II, como ya hemos indicado con anterioridad al comentar estudios UV o IR. Esto supone que  $K_3 \gg K_2$  (además de que  $K_4$  es despreciable) y que la ecuación anterior (1) se puede simplificar ya que el término  $K_2 K_4$  del numerador se puede despreciar así como el término  $K_2$  del denominador, con lo que la ecuación (1) se convierte en:

$$K_A = \frac{K_1 K_3 + K_2 K_3}{K_3}$$

es decir en :

$$K_A = K_1 + K_2$$

Por otra parte  $K_1 = K_N$  y como  $\frac{1}{K_3}$  es despreciable frente a  $\frac{1}{K_2}$ , de la ecuación (2) resulta que  $K_2 = K_0$ , luego

$$K_A \approx K_N + K_0 \quad (3)$$

Al objeto de estimar con facilidad la abundancia de las formas a y b, conviene definir  $K_T$ :

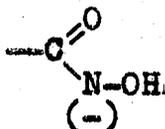
$$K_T = \frac{K_1}{K_0} \Rightarrow K_T \approx \frac{K_N}{K_0}$$

En la tabla 1 se calculan los valores de  $K_T$  para tres sistemas.

De esta tabla se deduce por una parte que la relación (3) es solo aproximada (basta comparar los valores de  $pK_A$  calculado y experimental). Por otra parte los valores de  $K_T$  calculados (a excepción de los datos para benzohidroxámico) indican que la proporción de forma "a" es muy pequeña. Por tanto el anión hidroxamato es fundamentalmente el "b", aunque coexiste con pequeña proporción de "a" y menor aún de "c".

No concuerdan con esto Steinberg y Swidler (102) quienes a través de una argumentación parecida y estableciendo la hipótesis de que la relación mínima probable de I a II es 10, llegan a la conclusión de que el anión hidroxamato consiste esencialmente en una mezcla de las dos especies "a" y "b" en cantidades aproximadamente iguales y que la forma "c" solo se halla presente en concentraciones estremamente bajas, quizá cuatro ordenes de magnitud inferiores a las de "a" ó "b".

Para concluir este resumen y de acuerdo con Exner indicaremos que los ácidos hidroxámicos pertenecen al grupo de los N-ácidos, siendo dentro de ellos de los mas fuertes. Esto es debido al mesomerismo del anión "b". No obstante, la acidez de los ácidos hidroxámicos es considerablemente mayor que la de las amidas (la diferencia entre los valores de  $pK$  en  $H_2O$  es del orden de 5 unidades) a pesar de que éstas tienen formalmente el mismo mesomerismo en el anión. Como causas de esta diferencia se puede señalar el efecto inductivo del grupo hidroxilo y el efecto tautomérico debido al alto peso (alta contribución) de la estructura límite b-1.



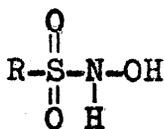
b-1

TABLA 1

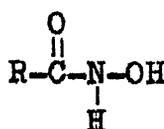
ACIDO	O-DERIVADO	N-DERIVADO	pK <sub>A</sub>	pK <sub>O</sub>	pK <sub>N</sub>	pK <sub>A</sub> calculado	medio	K <sub>T</sub>
4-nitro-benzohidroxámico	O-metil-4-nitrobenzohidroxámico	N-metil-4-nitrobenzohidroxámico	8'99	9'09	10'29	9'06	mcs 80%	63.10 <sup>-2</sup>
benzohidroxámico	O-metil-benzohidroxámico	N-metil-benzohidroxámico	10'44	10'90	11'05	10'67	"	71.10 <sup>-1</sup>
monocloroacetohidroxámico	O-bencil-monocloroacetohidroxámico	N-bencil-monocloroacetohidroxámico	9'27	9'50	10'63	9'47	"	74.10 <sup>-2</sup>

La relación de ambos efectos se puede estimar aproximadamente mediante la ecuación de Taft, que luego comentaremos brevemente, aplicada a N-ácidos de tipo R-NH<sub>2</sub>. Así se ha estimado en 3'5 unidades de pK el efecto inductivo del grupo OH (197).

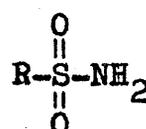
Una confirmación de lo que acabamos de decir se encuentra cuando se compara la acidez de ácidos sulfhidroxámicos -resultantes de la sustitución del CO del ácido hidroxámico por el grupo SO<sub>2</sub>- con las sulfonamidas (147).



a. sulfhidroxámico



a. hidroxámico



sulfonamida

La diferencia de pK encontrada entre a. sulfhidroxámicos y sulfonamidas es del orden de 1'5 unidades (recordemos que entre ácidos hidroxámicos y amidas la diferencia es de 5 unidades). Dado que, en este caso, el único efecto que cabe considerar para justificar la acidez es el efecto inductivo del grupo OH, es lógico pensar que la justificación de la mayor acidez de los ácidos hidroxámicos se halla en la existencia de tautomerismo b-1  $\longleftrightarrow$  b-2, o lo que es lo mismo, hay que considerar la conjugación del átomo de nitrógeno con el grupo acilo.

Así pues, puede señalarse como causa de la acidez del hidrógeno unido al nitrógeno del grupo hidroxámico, por una parte la conjugación del átomo de nitrógeno con el grupo acilo y por otra parte el efecto inductivo del grupo hidroxilo. La combinación de ambos efectos es en definitiva la causa de que el grupo NH posea un carácter más ácido que el OH en ácidos hidroxámicos típicos. Solamente en derivados debilmente ácidos será necesario considerar la disociación del hidrógeno hidroxílico. No obstante esta diferencia en la fuerza como ácidos de ambos grupos, puede ser modificada tanto por el disolvente como por la presencia de sustitua-

yentes, como posteriormente comentaremos.

La magnitud que en general se ha empleado para estimar la fuerza como ácidos de estos compuestos es la constante de disociación, esto es, la medida del grado de conversión del ácido hidroxámico en anión hidroxamato frente a un disolvente dado.

Las constantes de disociación recogidas en la presente Introducción son en su mayor parte de concentración, no termodinámicas, esto es, no referidas al estado estándar en solución.

Solo en algunos casos se ha operado con actividades y calculado constantes de equilibrio termodinámicas así como funciones termodinámicas tales como la variación de energía libre ( $\Delta G^\circ$ ), la variación de entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) y la de entropía ( $\Delta S^\circ$ ), durante el proceso de ionización de los ácidos hidroxámicos.

De forma general podemos decir que el método más usado para el cálculo de entalpías en disolución ha sido el del coeficiente de temperatura (ecuación de van't Hoff) el cual está sujeto a error debido fundamentalmente a que el cambio de entalpia involucrada en la ionización de un ácido es pequeña. No obstante se puede concluir que si el disolvente es agua o mezcla dioxano-agua el valor de  $\Delta H^\circ$  es positivo en todos los casos, por tanto, que el proceso de ionización de ácidos hidroxámicos es endotérmico (156)

En la tabla 2 hemos recogido algunos de los pocos datos publicados al respecto.

No hemos comentado hasta ahora los efectos del disolvente sobre la constante de ionización, influencia que se deriva de que a  $\Delta G^\circ$  contribuyen tanto factores intrínsecos del ácido como factores exteriores debido a interacciones con el disolvente. En los ácidos hidroxámicos sólo se ha estudiado tal efecto en el sistema dioxano-agua. Agrawal y Kapur (156), aplicando la teoría de Debye-Hückel de efectos electrostáticos a los datos experimentales encontrados al determinar la constante de ionización

en diferentes mezclas dioxano-agua, han demostrado la considerable influencia que factores no electrostáticos (energía de disociación de enlace, cambios traslacionales, rotacionales o vibracionales) y efectos específicos de solvatación, tienen sobre la disociación de los ácidos hidroxámicos.

TABLA 2

ACIDO	$\Delta G^\circ(\text{kcal/mol})$	$\Delta H^\circ(\text{Kcal/mol})$	$\Delta S^\circ(\text{cal/mol}\cdot\text{K})$	medio	ref
formohidro xámico	-	4'62	-	H <sub>2</sub> O	159
cloroaceto hidroxámico	-	4'62	-	H <sub>2</sub> O	"
L-lactohi- droxámico	-	3'37	-	H <sub>2</sub> O	"
aminoaceto hidroxámico	-	3'79	-	H <sub>2</sub> O	"
D ó L-lisino hidroxámico	-	5'47	-	H <sub>2</sub> O	"
benzohidro- xámico	-	4'21	-	H <sub>2</sub> O	"
benzohidro- xámico	14'58	5'5	-30'6	Diox:H <sub>2</sub> O (50%) <sub>2</sub> O	156

TABLA 2 (continuación)

ACIDO	$\Delta G^\circ(\text{kcal/mol})$	$\Delta H^\circ(\text{Kcal/mol})$	$\Delta S^\circ(\text{cal/mol}\cdot^\circ\text{K})$	medio	ref
<u>o-amino-ben</u> zohidroxámico	-	5'05	-	H <sub>2</sub> O	159
<u>p-hidroxi-ben</u> zohidroxámico	-	4'62	-	H <sub>2</sub> O	"
<u>salicilhidro</u> <u>xámico</u>	-	3'37	-	H <sub>2</sub> O	"
<u>5-nitrosalicil</u> hidroxámico	-	3'37	-	H <sub>2</sub> O	"
<u>D ó L-tirosino</u> hidroxámico	-	5'89	-	H <sub>2</sub> O	"
<u>N-fenilbenzo</u> hidroxámico	-	4'62	-	H <sub>2</sub> O	"
<u>N-fenilbenzohi</u> droxámico	15'06	4'2	-36'4	Diox:H <sub>2</sub> O (50%) <sup>2</sup>	156

TABLA 2 (continuación)

ACIDO	$\Delta G^\circ$ (kcal/mol)	$\Delta H^\circ$ (Kcal/mol)	$\Delta S^\circ$ (cal/mol·°K)	medio	ref
N-fenilcinamo hidroxámico	-	4'21	-	H <sub>2</sub> O	159
N-furoilbenzo hidroxámico	-	5'05	-	H <sub>2</sub> O	"
N-o-tolil-m-ni trobenzohidro- xámico	13'73	5'5	-27'5	Diox:H <sub>2</sub> O (50%)	156
N-m-tolil-m-nitro benzohidroxámico	14'13	10'1	-13'5	"	156
N-p-tolil-m-ni trobenzohidro- xámico	14'19	5'0	-30'2	Diox:H <sub>2</sub> O (50%)	156
N-p-cloro-m-ni trobenzohidro- xámico	12'65	8'5	-13'92	"	156

### Influencia de los sustituyentes

El estudio de los valores de pKa de ácidos hidroxámicos diversamente sustituidos demuestra la notable influencia que los sustituyentes ejercen sobre la acidez del ácido hidroxámico de partida.

Una causa de tal influencia, a igualdad de temperatura, disolvente y fuerza iónica, reside fundamentalmente en la electronegatividad del sustituyente. Esta electronegatividad puede afectar de tres formas: a) mediante efecto inductivo, esto es, mediante polarización de las nubes  $\pi$  ayudando por tanto los sustituyentes a disipar la carga existente sobre el grupo hidroxámico cuando se ioniza en la forma anteriormente comentada, b) mediante la creación de un dipolo entre los sustituyentes más electronegativos y el centro ácido, que puede estabilizar al anión más que al ácido original. Este efecto, al contrario que el efecto inductivo, opera a través del espacio, esto es a través del disolvente parcialmente. c) Es posible que los sustituyentes electronegativos al crear un dipolo adyacente al centro ácido, afecten a la energía de solvatación del ácido de partida y del anión originado (199).

En ácidos hidroxámicos aromáticos la densidad electrónica del grupo cambia no solo por inducción sino también por resonancia, siendo difícil distinguir ambos efectos. Para estos ácidos, el efecto inductivo es mayor si los sustituyentes se hallan en posición orto y menor para hidroxámicos con sustituyentes en meta y para.

Por otra parte muchos sustituyentes pueden entrar en resonancia con el anillo aromático, siendo tal conjugación mayor en posiciones orto y para. A este respecto quizás conviene recordar que los sustituyentes pueden clasificarse en electronaceptores si disminuyen la densidad electrónica del anillo ( $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{CHO}$ ) y en electrondonantes cuando aumentan esa densidad a expensas de sus pares electrónicos aislados ( $-\text{F}$ ,  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{I}$ ,  $-\text{OCH}_3$ ). La presencia en la molécula de grupos de la primera clase aumenta la fuerza

de los ácidos por resonancia ya que la disminución de la densidad electrónica del anillo supone un desplazamiento de la densidad electrónica desde el grupo ácido (hidroxámico en nuestro caso) al anillo.

Los grupos de la segunda clase incrementan la densidad electrónica del grupo ácido por conjugación a través del anillo aromático. Por ello, aumentan la fortaleza del enlace N-H y debilitan la fuerza ácida del ácido hidroxámico.

En el caso de compuestos meta-sustituidos, que no pueden conjugarse directamente con el grupo ácido, su interacción de resonancia con el anillo aromático supone cambios en la densidad electrónica en posiciones orto y para, lo cual afecta por inducción a la fuerza ácida. En la siguiente tabla se han seleccionado valores de los pK de algunos ácidos benzohidroxámicos sustituidos.

TABLA 3

Constantes de acidez de ácidos benzohidroxámicos sustituidos (solución acuosa)

sustituyente	pK		
	o-	m-	p-
H	8'80	8'80	8'80
F-	8'00	-	8'70
Cl-	7'85	8'67	8'58
Br-	-	8'62	-
NO <sub>2</sub> -	7'05	8'40	8'01
NH <sub>2</sub> -	9'29	-	9'32
-OCH <sub>3</sub>	-	-	9'00
CN-	-	-	8'16
CH <sub>3</sub> -	8'90	9'06	8'93

Puede observarse que se cumplen las anteriores afirmaciones. Así los nitrobenzohidroxámicos, son ácidos mas fuertes que el benzohidroxámico debido al efecto electronatrayente y dentro de ellos, los derivados orto y para son mas fuertes que el meta.

Los halo-sustituídos muestran efecto inductivo electrondonante y efecto resonante, efectos ambos que son opuestos aunque este último tienen mayor importancia pues to que son más ácidos que el benzohidroxámico. En este caso la disminución de acidez debe seguir el orden  $F < Cl < Br$ . A pesar de que no disponemos de todos los datos deseables cabe esperar que sea así, al igual que ocurre para los fenoles sustituidos y ácidos benzoicos sustituidos (198), ya que para el fluor la conjugación será mayor que para el cloro por ser mayor el solapamiento del orbital p con los orbitales  $\pi$  del anillo. Igual podemos decir respecto a los compuestos bromo sustituidos.

Por otra parte sustituyentes con efecto inductivo electrondonante como los  $-NH_2$  ó  $-CH_3$  disminuyen el caracter ácido del ácido benzohidroxámico.

Los ácidos hidroxámicos heterocíclicos son en general mas fuertes como ácidos que los aromáticos. Tal sucede en los derivados de la piridina que al ser un núcleo  $\pi$ -deficiente aumenta la fortaleza del ácido (picolinhidro xámico, 8'60; isonicotinhidroxámico, 7'94 frente a benzohidro xámico 8'80). La introducción de un segundo nitrógeno heterocíclico supone un reforzamiento de la anterior tendencia del heterociclo, no siendo de extrañar que el ácido 2-piracin-hidroxámico presente un pK de 8'10.

La sustitución múltiple en un anillo aromático suele tener un efecto acumulativo sobre la fuerza ácida. Así como hemos visto la introducción de un grupo nitro en posición meta disminuye el  $pK_a$  en 0'40 unidades, un segundo grupo nitro en posición meta en el ácido 3,5-dinitrobenzo-hidroxámico lo disminuye hasta 7'96 esto es en 0'55 unidades aproximadamente.

Otros dos factores por los que afectan los sustituyentes a la acidez de compuestos acídicos en general y a ácidos hidroxámicos en particular son los efectos estéricos y la formación de enlaces de hidrógeno intramoleculares (198). Así, sustituyentes voluminosos que se encuentren próximos a un grupo ácido pueden afectar a la pérdida del protón de diversas formas.

Cabe que estos sustituyentes puedan dificultar la solvatación y subsiguiente estabilización del catión o anión por parte del disolvente, disminuyendo la acidez. Sirva como ejemplo el ácido benzohidroxámico cuyo  $pK_a$  es 10'44 (145) en metilcelosolve al 80%, mientras que el del ácido o-bencil-benzohidroxámico es 10'85 (147) en el mismo disolvente.

La formación de enlaces de hidrógeno intramoleculares -que es un caso especial de efecto estérico- disminuye la energía potencial relativa de la base y por tanto aumenta la fuerza ácida.

Kunitake y col. (130) indican que el  $pK_a$  de los grupos hidroxámicos aromáticos está considerablemente influenciado por los ortosustituyentes por la posibilidad de formación de enlaces de hidrógeno. Estos autores determinan los  $pK_a$  de varios ácidos hidroxámicos aromáticos, Tabla 4.

TABLA 4

<u>Acido hidroxámico</u>	<u><math>pK_a</math></u>
benzohidroxámico (BHA) _____	HA : 9'35
salicilhidroxámico (SHA) _____	HA : 7'90 OH : 10'3
metilbenzohidroxámico (MBHA) _____	HA : 8'59
metilsalicilhidroxámico (MSHA) _____	HA : 6'70 OH : 12'7

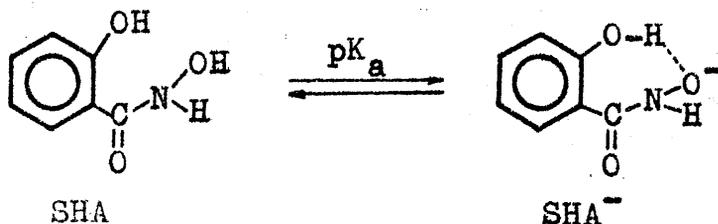
TABLA 4 (continuación)

<u>Acido hidroxámico</u>	<u>pK<sub>a</sub></u>
metilftalohidroxámico (MPHA) _____	HA : 9'50 COOH < 4
ftalohidroxámico (PHA) _____	HA : 9'48 COOH < 4

HA.- grupo hidroxámico

OH.- grupo fenólico

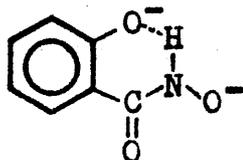
Para Kunitake la mayor acidez de los grupos hidroxámicos que en posición orto tienen al grupo hidroxilo, respecto a los que no lo tienen, está causada por una estabilización de la forma hidroxamato debido a la formación de un puente de hidrógeno del tipo



por esta causa el  $pK_{a(AH)}$  del SHA es inferior al del BHA, y el del MSHA inferior al del MBHA.

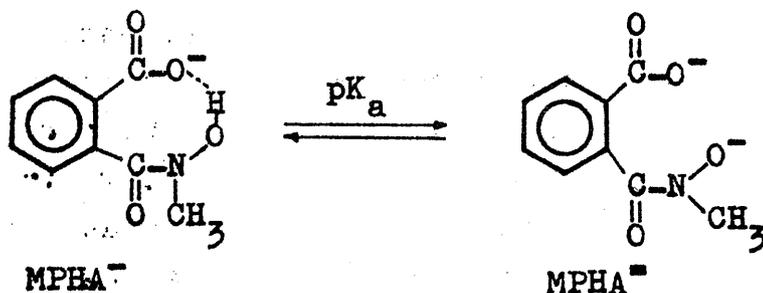
De la misma manera, cuando la especie dianiónica, procedente de la disociación del OH fenólico tiene posibilidad de formar enlace de hidrógeno, el  $pK_a(OH)$  es inferior que cuando no la tiene. Esto justifica el que el  $pK_a(OH)$  del SHA sea inferior al  $pK_a(OH)$  del BHA, pero el  $pK_a(OH)$  mere puede formar un enlace de hidrógeno que estabiliza

la especie dianiónica, mientras



que el  $\text{MSHA}^{2-}$ , no.

El mayor valor del  $\text{pK}_a(\text{AH})$  del MPHA respecto del MBHA (9'50 y 8'60 respectivamente) puede ser causado también por la estabilización de la especie monoaniónica por un puente de hidrógeno intramolecular o por repulsión electrostática de la especie dianiónica.



El enlace de hidrógeno intramolecular es un efecto que se superpone al inductivo, al de resonancia y a otros efectos estéricos siendo difícil, tal como indica King (198), separarlos. Por otra parte, el enlace de hidrógeno será más fuerte si persiste a pesar de la competencia de enlace de hidrógeno intermolecular entre el ácido y el disolvente.

Antes de comentar otros aspectos de la influencia de los sustituyentes discutiremos, por el interés que tiene para la presente Memoria, la disociación del ácido salicilhidroxámico del que acabamos de hablar:

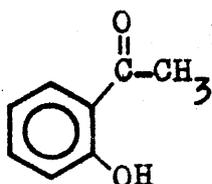
Al igual que los demás ácidos hidroxámicos, se presenta este ácido predominantemente en forma cetónica (204) y en esta forma posee tres átomos de hidrógeno dissociables. El problema radica en asignar los valores de  $\text{pK}$  encontrados a los posibles equilibrios de disociación. En la bibliografía existen opiniones diversas: Kabadi y col. (204) indican que sólo se pueden calcular dos valores de  $\text{pK}$  corres-

pondientes, el primero, al proton fenólico y el segundo al OH hidroxámico. Ingle y Khanolkar (205) afirman que en la o-hidroxiacetofenonoxima el OH fenólico se disocia antes que el N-OH, demostrando que en el rango de pH 2-12 se libera un proton permaneciendo intacto el OH del grupo N-OH. Así pues, la disociación del SHA debe afectar a los grupos OH fenólico y NH, adscribiendo el  $pK_1$  a la disociación del primero. Borgman, Tashma y Katzhendler (206) están de acuerdo con esta asignación en base a sus estudios cinéticos de la reacción entre el salicilhidroxámico que actúa como nucleófilo sobre O,S-dietilmetanofosfotionato, reacción en la que observan dependencia de la constante de velocidad con el pH a partir de 9. Como saben por otra parte que el hidroxamato es el nucleófilico y no el fenolato y que el primer pK tiene un valor de 7'5, concluyen en base a esto y a los resultados que obtienen en el estudio de espectros en función del pH, que el primer pK corresponde a la disociación del OH fenólico y el segundo al hidroxámico.

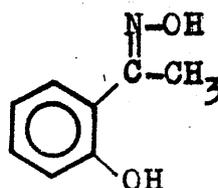
Exner y Kakáč (20) opinan lo contrario, atribuyendo el primer pK al grupo NH, al igual que Dutt y Seshadri (172) y Deshpande y col. (177).

Las razones esgrimidas para justificar tal asignación son: a) Si se supone que se disocia primero el OH fenólico y luego el grupo NH, es preciso aceptar que la introducción del grupo hidroxámico en el fenol implica una disminución de 3'17 en el valor de pK (pues el pK del a. salicilhidroxámico es 8'83 y el del fenol 12'0, en dioxano-H<sub>2</sub>O 50%(v/v). Por contra, si se admite que se disocia primero el NH y después el OH fenólico, la disminución es de 0'52 unidades. b) Los valores de pK de la o-hidroxiacetofenona y o-hidroxiacetofenonoxima para la disociación fenólica son 14'0 y 13'76 respectivamente en dioxano-agua 75% (v/v). En este medio los valores del fenol y del ácido salicilhidroxámico ( $pK_2$ ) son 14'20 y 13'62. Comparando la introducción de un grupo hidroxámico supone una

nución de 0'3 a 0'6 unidades de pK, en ambos casos.

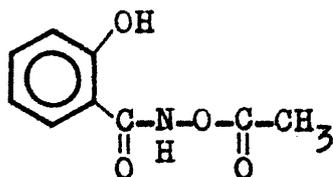


o-hidroxiacetofenona



o-hidroxiacetofenonoxima

Por tanto el  $pK_2$  del salicilhidroxámico se debe atribuir a la disociación del grupo fenólico. c) Por otra parte la acetilación del grupo N-OH del ácido salicilhidroxámico conduce a



el cual tiene un pK en dioxano/ $H_2O$  (50%) de 5'8, esto es, la acetilación provoca una disminución del valor del pK en 3 unidades. Si se tiene en cuenta que la acetilación tiene efecto pronunciado sólo sobre el grupo NH y no sobre el OH fenólico se concluye que el  $pK_1$  corresponde a la disociación del grupo NH.

En cuanto a la influencia de los sustituyentes sobre la acidez de los ácidos hidroxámicos alifáticos, cabe señalar que la acidez va disminuyendo al aumentar la longitud de la cadena debido al efecto inductivo electrondonante del radical (Tabla 5).

TABLA 5

Compuesto	pK <sub>a</sub>
formohidroxámico	8'78
acetohidroxámico	9'35
propionhidroxámico	9'45
butirohidroxámico	9'50
hexanohidroxámico	9'75
heptanohidroxámico (enantiohidroxámico)	10'83

En el caso de ácidos dihidroxámicos, entendiéndose por tal los ácidos con dos grupos-CONHOH, derivados de ácidos dicarboxílicos alifáticos, (ver tabla 6) cabe señalar que los valores de pK de ambos grupos hidroxámicos se diferencian más entre sí cuanto menor es la cadena, y los ácidos son tanto más débiles cuanto más larga es la cadena que tiene los dos grupos hidroxámicos.

TABLA 6

Compuesto	pK <sub>1</sub>	pK <sub>2</sub>	Δ pK
oxaldihidroxámico	6'97	8'99	2'02
N,N'-fenil-butanodihidroxámico	9'37	10'37	1
N,N'-fenil-pentanodihidroxámico	9'36	10'46	1'1
N,N'-fenil-hexanodihidroxámico	9'91	10'01	0'1
N,N'-fenil-heptanodihidroxámico	9'87	10'22	0'35

La influencia de sustituyentes en la cadena alifática es función de la electronegatividad de éstos. Así la introducción de un grupo Cl en el acetohidroxámico rebaja su pK en 0'8 unidades, la de un grupo OH en posición 2 en el propionhidroxámico lo rebaja en 0'1. La introducción de grupos amino supone así mismo un aumento de la acidez según se ve en la siguiente Tabla.

TABLA 7

pK<sub>a</sub> de amino derivados de ácidos hidroxámicos

ACIDO	no sust.	pK <sub>a</sub>			
		N-metilderivado		N-etilderivado	
		di	tri	di	tri
amino-acetohidrox.	7'80	7'10	6'70	7'20	6'60
2-amino-propionhidrox.	7'25	6'80	6'65	-	-
3-amino-propionhidrox.	7'90	7'85	8'00	8'15	-
4-amino-butirohidrox.	-	8'40	8'60	-	-

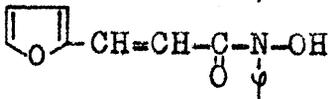
Así, cuando el NH<sub>2</sub> se introduce en posición α respecto al grupo hidroxámico (141) el pK<sub>a</sub> disminuye en 1'5 unidades, tanto para el acetohidroxámico como para el propionhidroxámico. Si en vez de sustituir por NH<sub>2</sub> se sustituye por N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, N(CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> o N(CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> en posición α la acidez aumenta a pesar de que NR<sub>2</sub> y NR<sub>3</sub> son menos electronegativos que el NH<sub>2</sub>. Cabe achacar este hecho a interacciones y a enlace de hidrógeno del tipo H<sub>2</sub>O---H<sub>2</sub>N-R que estabiliza al ácido de partida con respecto al anión, fenómenos que no tienen lugar si son aminas terciarias y amonios cuaternarios los grupos sustituyentes. También se observa que cuanto más alejado se encuentre el grupo NH<sub>2</sub> con relación al grupo hidroxámico menor es su influencia.

Los ácidos hidroxámicos con cadena alifática insa

turada son mas fuertes que los de cadena alifática saturada tal como muestran los datos recogidos en siguiente Tabla

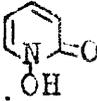
TABLA 8

$pK_a$  de ácidos hidroxámicos alifáticos insaturados  
(dioxano-agua 50%)

Acido	fórmula	$pK_a$
N-fenil-butirohidroxámico	$CH_3-CH_2-CH_2-\overset{O}{\parallel}C-\overset{\psi}{N}-OH$	1145
N-fenil-2-butenohidroxámico (N-fenilcrotonohidroxámico)	$CH_3-CH=CH-\overset{O}{\parallel}C-\overset{\psi}{N}-OH$	1094
N-fenil-2,4-hexadienohidroxámico (N-fenilsorbohidroxámico)	$CH_3-CH=CH-CH=CH-\overset{O}{\parallel}C-\overset{\psi}{N}-OH$	1085
N-fenil-benzohidroxámico	$\psi-\overset{O}{\parallel}C-\overset{\psi}{N}-OH$	1104
N-fenil-fenilacrilohidroxámico (N-fenil-cinamohidroxámico)	$\psi-CH=CH-\overset{O}{\parallel}C-\overset{\psi}{N}-OH$	1087
N-fenil-2-furanacrilohidroxámico	 $\text{Furan ring}-CH=CH-\overset{O}{\parallel}C-\overset{\psi}{N}-OH$	1074

En ella se observa que al pasar del N-fenil-butirohidroxámico al N-fenil-2-butenohidroxámico el  $pK$  desciende en 0'5 unidades. Este hecho puede justificarse en forma análoga a lo dicho para los ácidos carboxílicos. Tal justificación se basa en el hecho de que el carbono en  $\beta$  posee en el caso de ácidos alifáticos saturados (como el butirohidroxámico) una hibridación  $sp^3$ , mientras que en los insaturados la hibridación es  $sp^2$  (207). El carbono  $sp^2$  es más electronegativo que el  $sp^3$  debido a que sus orbitales de enlace tienen mayor carácter s, lo que induce una disminu-

ción de la densidad electrónica en el centro ácido y facilita la ruptura N-H. Caso de que se sitúe algún otro de ble enlace más -como en el ácido N-fenil-sorbohidroxámico- la conjugación de éstos disminuye el carácter de de ble enlace del situado en  $\beta$  y en conjunto se afecta en la misma extensión que cuando hay uno solo ( $\Delta pK \approx 0.1$ ). Igual efecto tienen los anillos aromáticos, en los que la combinación del efecto inductivo y de resonancia justifica la mayor a- cidez, como es el caso del pKa de 8.80 (145) del ácido benzohidroxámico en agua y el pKa 9.75 (150) del ácido ciclohexanohidroxámico, en el mismo disolvente.

Mayor carácter ácido tienen los ácidos hidroxámicos cíclicos por estar inmerso el grupo hidroxámico en un ciclo aromático. Sirva de ejemplo el ácido  cuyo pK<sub>a</sub> es 5.9 mientras que el pK<sub>a</sub> del benzohidroxámico era de 8.80.

Hasta ahora hemos comentado la influencia de los sus tituyentes de forma cualitativa. El estudio cuantitativo pue de llevarse a cabo por uso de las ecuaciones de Hammett y Taft. A pesar de que la variación de energía libre durante la ionización está relacionada no solo con las propiedades del ácido sino también (y en gran extensión en disolventes polares) con el disolvente, se han encontrado correlaciones lineales de pK (ó  $\Delta G^\circ$ ) entre ácidos meta o para sustituidos de un tipo estructural concreto (fenoles por ejemplo) frente a la misma serie de otro tipo estructural distinto (a. carboxílicos). Estas correlaciones lineales suponen que los cambios en las energías libres de ionización son proporcionales a alguna propiedad común de los sustituyentes. Para compuestos fenilo meta y para sustituidos se usa la relación de Hammett que indica que

$$\Delta G_x^\circ - \Delta G_o^\circ = \delta \Delta G = \rho \sigma_x$$

donde  $\Delta G_x^0$  es el cambio de energía libre standar en la ionización del ácido con el sustituyente X,  $\Delta G_0^0$  es el del ácido sin sustituir,  $\rho$  es la constante de reacción. Esta constante es la misma para todos los sustituyentes, depende del disolvente, temperatura y naturaleza del grupo ácido. Su valor disminuye si se incrementa la distancia del sustituyente al grupo ácido, y aumenta cuando hay conjugación del grupo ácido con el sustituyente (dobles enlaces en el sustituyente en posición adecuada o grupos aromáticos) (198). Esta constante de reacción indica la sensibilidad del grupo ácido a los efectos inductivos y de resonancia. La constante  $\sigma_x$  o constante del sustituyente indica la capacidad del sustituyente para retirar o dar electrones por inducción y resonancia, es decir es una medida de la capacidad del sustituyente para cambiar la densidad electrónica del centro reactivo.

La anterior ecuación puede expresarse también en la forma:

$$\log \frac{K_x}{K_0} = \rho \sigma_x \quad \delta \quad \Delta pK = \rho \sigma_x$$

Aunque por la limitación que esta Introducción impone no podemos entrar detenidamente en el tema, sí diremos que para que una serie de sustituyentes generen una relación lineal de energía libre, es necesario que no tengan efecto estos sustituyentes sobre los cambios de entropía o al menos que los cambios de entropía sean proporcionales a los cambios de entalpia.

Esta limitación en los cambios de entropía requiere que el sustituyente esté alejado del centro reactivo al objeto de que no existan interferencias estéricas, pues éstas contribuyen a  $\Delta S$ . Por esto, los compuestos fenilo orto-sustituidos no dan relaciones lineales, ni tampoco los dan los ácidos alifáticos sustituidos. Esto es, no se cumple

la ec. de Hammett. En estos casos se cumple la ecuación de Taft

$$\delta\Delta G = \rho^*\sigma^*$$

donde  $\sigma^*$  es la constante de sustitución inductiva.

Los estudios realizados acerca de tales correlaciones atañen por una parte a la influencia de la sustitución en el grupo hidroxámico, y a la influencia de la sustitución en el anillo bencénico (para ácidos arilhidroxámicos) por otra.

La ecuación de Taft se ha aplicado a una serie de O-derivados y N-derivados de ácido hidroxámicos (147) encontrando correlación solo en el caso de los O-derivados (figura 1) y no en el de los N-derivados. En opinión de Exner (147) ello se explica por la notable influencia de los efectos estéricos ya comentados, así como por la influencia de la conformación en el enlace C-N y por ende en la acidez.

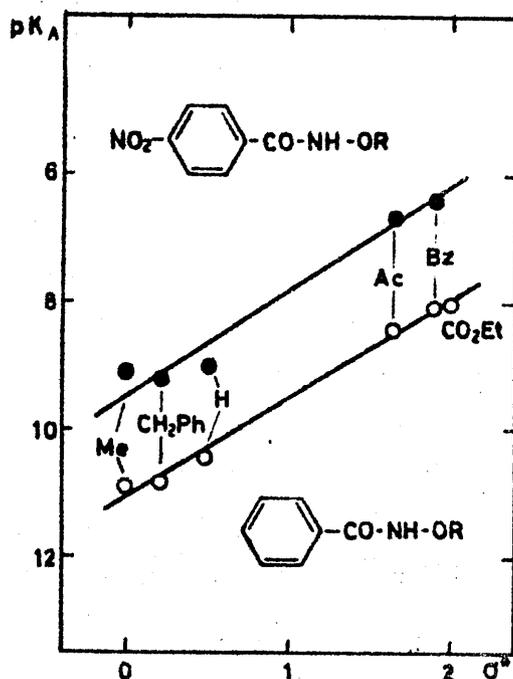
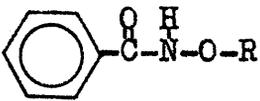
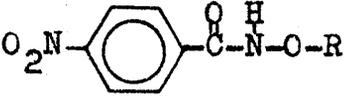
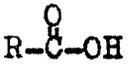


Fig. 1.- Valores de pKa (80% MCS) de ácidos benzohidroxámicos y 4-nitrobenzohidroxámicos O-sustituidos en función de la constante de sustitución  $\sigma^*$

Los valores de  $\rho^*$  encontrados por estos autores son los que reúne la Tabla 9.

TABLA 9

Constante  $\rho^*$  para correlación de pK (MCS 80%) de O-derivados de ácidos hidroxámicos mediante la ecuación de Taft

<u>Derivado</u>	<u>Constante <math>\rho^*</math></u>
	1'60
	1'65
	2'05

Exner indica así mismo que la constante  $\rho^*$ , salvados los errores experimentales que señala, es del mismo orden de magnitud que la de los ácidos carboxílicos (2'05), lo que implica que en ambos casos el hidrógeno ácido está separado del sustituyente por dos átomos. (Conviene recordar que los ácidos hidroxámicos son fundamentalmente N-ácidos, y que si fueran O-ácidos, el H ácido estaría separado por tres átomos de radical en vez de por dos).

También se ha estudiado la influencia de la sustitución en el anillo bencénico, tanto para obtener información acerca de la distancia del sustituyente al centro acídico como para tratar de conocer la influencia que ejerce el sustituyente en la constante  $K_T$ , anteriormente definida, esto es, en la abundancia relativa de las formas a y b del anión hidroxamato. En este caso se ha estudiado la influencia de meta y para sustituyentes en el núcleo bencénico ne-

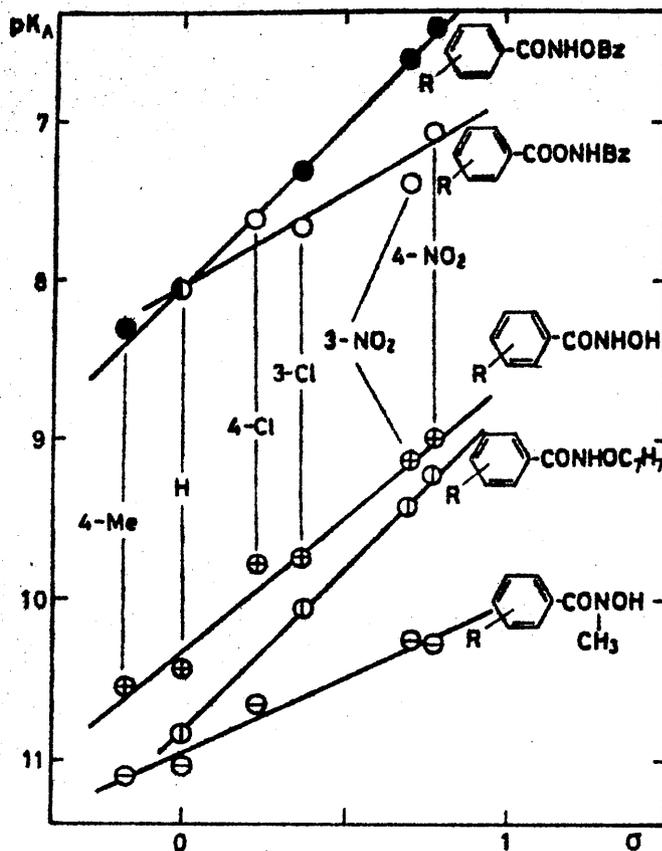


Fig. 2.- Representación de Hammett de los valores de pKa (80% MCS) de varios ácidos benzohidroxámicos y derivados

diante la ecuación de Hammett. La figura 2 es una representación -tomada del trabajo de Exner (24)- para ácidos benzohidroxámicos sustituidos, disueltos en metilcelosolve al 80%. Como para agua no existen tales correlaciones, de la bibliografía hemos recogido en la Tabla 10 los datos pertinentes para tal representación (fig. 3). En la Tabla 11 se encuentran los datos para varios derivados del ácido cinamohidroxámico, en etanol-agua (12% v/v), que también se han representado en la fig 3.

TABLA 10

Valores de pK de ácidos benzohidroxámicos sustituidos (en agua)

<u>sustituyente</u>	<u>pK</u>	<u>ref.</u>	<u><math>\sigma</math></u>
H	8'80	145	0'00
p-CH <sub>3</sub>	8'93	146	-0'17
p-Cl	8'58	54	0'23
p-OCH <sub>3</sub>	9'00	54	-0'27
p-OH	9'06	159	-0'37
p-NO <sub>2</sub>	8'01	146	0'78
p-CN	8'16	146	0'66
p-F	8'70	146	0'06

TABLA 11

Valores de pK de ácidos cinamohidroxámicos sustituidos (en Etanol : agua (12% v/v))

<u>sustituyente</u>	<u>pK</u>	<u>ref.</u>	<u><math>\sigma</math></u>
p-OCH <sub>3</sub>	8'85	128	-0'27
H	8'74	"	0
p-Cl	8'49	"	0'23
m-Br	8'26	"	0'39
p-NO <sub>2</sub>	7'97	"	0'78

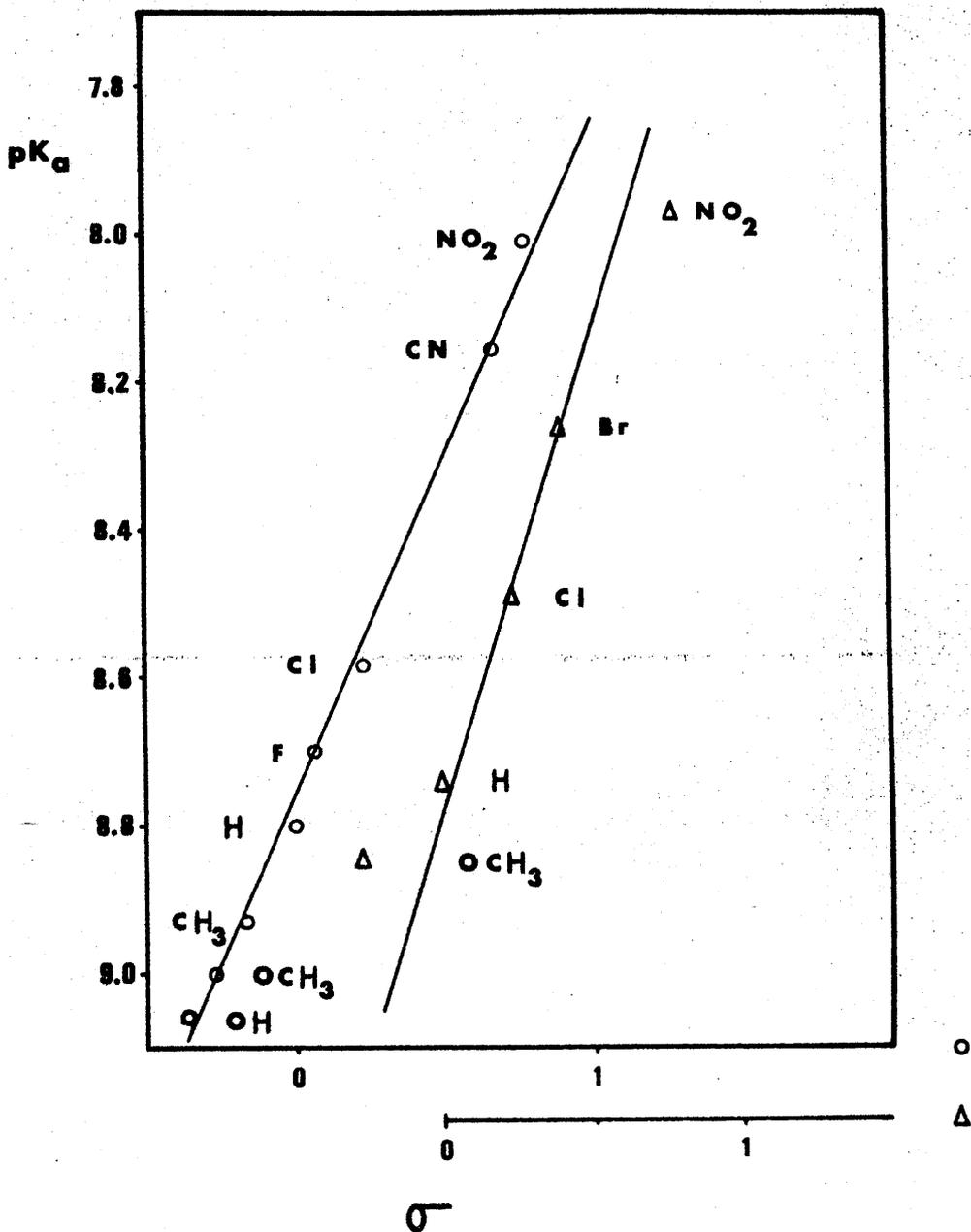
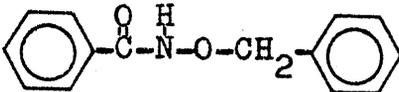
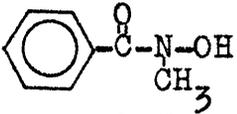
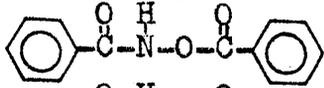
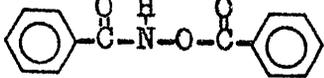
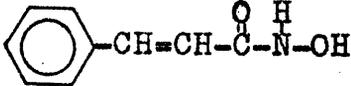
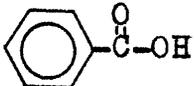


Fig. 3.- Representación de Hammett de los valores de pKa de varios ácidos benzohidroxámicos sustituidos (O, agua) y de varios ácidos cinamohidroxámicos sustituidos ( $\Delta$ , etanol-agua, 12% (v/v)).

Los valores de la constante  $\rho$  encontrados son los ofrecidos en la Tabla 12.

TABLA 12

Constante  $\rho$  por correlación de pK de derivados de ácidos hidroxámicos mediante la Ec. de Hammett

<u>Derivado</u>	<u>Constante</u>	<u>Medio</u>
	-----1'70	MCS 80 %
"	-----1'46	H <sub>2</sub> O
	----1'87	MCS 80 %
	-----0'95	MCS 80 %
	----1'92	MCS 80 %
	----1'10	MCS 80 %
	----1'28	EtOH:H <sub>2</sub> O(12%)
	-----1'68	MCS 80 %
"	-----1'00	H <sub>2</sub> O

Las conclusiones que se deducen de tales valores son las siguientes:

1) El hidrógeno ácido está unido al segundo átomo a partir del núcleo bencénico, ya que el valor  $\rho$  para ácidos benzohidroxámicos (1'70) es el mismo que para benzoicos (1'68), en MCS al 80 %. En agua difiere algo pero es del mismo orden.

Por otra parte para ácidos O-bencil y O-benzoil benzohidroxámicos

en MCS al 80 %, el valor de  $\rho$  (1'87 y 1'92 respectivamente) es del mismo orden de magnitud que para ácidos hidroxámicos sin sustituir, lo que supone que el lugar de disociación es el mismo (el grupo NH en ambos casos). Contrasta con esto el valor de 0'95 para ácidos N-metil-benzohidroxámicos (147), en los que el único hidrógeno ácido se encuentra a tres átomos del núcleo bencénico sustituido. Si comparamos el factor de transmisión  $\epsilon$  ( $\epsilon = \rho$  serie con grupo ácido mas alejado /  $\rho$  serie con grupo ácido mas cercano) para nuestro caso, esto es  $\rho$  a. N-metilbenzohidroxámico /  $\rho$  a. benzohidroxámico, cuyo valor es  $0'95/1'70=0'56$  con el del caso a. benzoico sustituido-fenol sustituido (208), esto es  $\rho$  a. benzoico /  $\rho$  fenol,  $1'0/2'11=0'47$ , observaremos que son muy parecidos lo que confirma el que los hidroxámicos y los hidroxámicos O-sustituidos son N-ácidos y los N-sustituidos son O-ácidos.

En el caso del cinamohidroxámico y su serie, cuya  $\rho$  deberá ser mucho menor, pues está mucho mas alejado del centro ácido, encontramos la justificación de que no lo sea en el hecho de la conjugación existente entre el grupo acrílico y el núcleo bencénico, al igual que ocurre en la serie carboxílica, lo cual hace que no disminuya tanto  $\rho$  como sería de esperar.

2) Un último aspecto que cabe considerar en relación a la correlación de Hammett es, que si observamos la figura 2, la sustitución en el núcleo influye diferentemente sobre la acidez de los dos hidrógenos ácidos de los ácidos hidroxámicos (el OH y el NH), lo cual naturalmente es debido a la diferente distancia del sustituyente. De aquí se deduce que con sustituyentes de alta capacidad electron donante la razón de acideces debida a ambos hidrógenos puede igualarse o invertirse; esto ocurre por debajo del punto de corte de la línea de O-benzohidroxámicos y la línea N-benzohidroxámicos, lo cual tiene importancia en el conocimiento de cual sería el anión o aniones presentes en la disociación del hidroxámico, tal como se comentó anterior-

mente.

De todo esto se desprende pues, que para ácidos hidroxámicos fuertes y medianamente fuertes el anión mas probable es el "a" y "b" y no el "c".

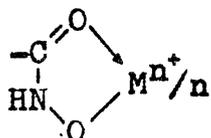
Por tanto al problema de cual es la estructura del anión hidroxamato, no se puede responder univocamente, pues puede depender del disolvente y de los sustituyentes presentes, aunque la anterior afirmación sea cierta.

## CAPACIDAD COMPLEJANTE DE LOS ACIDOS HIDROXAMICOS

La capacidad complejante es una de las características mas destacadas de los ácidos hidroxámicos y evidentemente la de mayor interés bajo el punto de vista a-nalítico. Aunque conocida desde finales del pasado siglo, es en la década de los años cuarenta cuando se pone de manifiesto su potencial capacidad tanto para el análisis orgánico como inorgánico, habiéndose publicado a partir de entonces centenares de trabajos acerca de este tema.

Ciñéndonos a la capacidad quelante y dejando pa-  
ra tratar después las consecuencias de la misma, esto es,  
sus aplicaciones analíticas, cabe recordar que como ya di  
jimos, la agrupación hidroxámico, debido a una tautomeria  
ceto-enolica, puede existir en dos formas: como forma hi-  
droxámico (ceto) y como hidroxímico (enol). A este hecho  
se debe la gran capacidad para formar complejos de estos  
compuestos, pues ambas formas tautómeras pueden actuar co-  
mo quelantes.

Asi, en medios ácido y neutro en que la forma pre  
dominante es la cetónica, los complejos que se originen po  
seeran una estructura general



en la que el oxígeno carbonílico actúa como átomo donador pa-  
ra la formación del quelato metálico. Esta actuación se ha  
demostrado por uso de diversas técnicas. Así, por espectros  
copia infrarroja de complejos sólidos se ha observado una  
disminución de la frecuencia propia del grupo carbonilo con  
respecto a la del reactivo y un incremento en la del C-N.  
Estas variaciones en la frecuencia son consecuencia de la  
disminución de la densidad electrónica en el grupo carba-  
nilo y del aumento de la misma en el grupo C-N, a que da

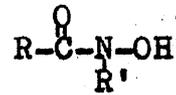
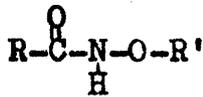
lugar la complejación. En la tabla 13 se recogen algunos datos que lo demuestran.

Por otra parte la banda debida a la vibración  $\nu_{OH}$  hidroxámico desaparece como consecuencia de la necesaria desprotonación para formar el complejo. Por la misma razón, la banda de vibración del enlace N-H solamente se modifica, disminuyendo su frecuencia como era de esperar, pero no desaparece.

TABLA 13

Compuesto	$\nu_{C=O}$	$\nu_{OH_{hidrox}}$	$\nu_{CN}$	$\nu_{NH}$	ref.
a. benzohidroxámico(BH)	1660	2810	1320	3300	212
(BH) <sub>2</sub> VO	1595	-	1346	3095	"
(BH) <sub>2</sub> MoO <sub>2</sub>	1600	-	1360	3080	"
a. salicilhidroxámico(SH)	1620	-	-	-	282
(SH) <sub>2</sub> TiO	1600	-	-	-	"
a. Oxaldihidroxámico(OxH)	1640	2700	840	-	268
(OxH) <sub>3</sub> La <sub>2</sub> •5H <sub>2</sub> O	1600	-	855	-	"
(OxH) <sub>3</sub> Ce <sub>2</sub> •4H <sub>2</sub> O	1600	-	855	-	"
(OxH) <sub>3</sub> Sm <sub>2</sub> •5H <sub>2</sub> O	1600	-	855	-	"

Corroborara la intervención del grupo carbonílico y el OH hidroxámico en la complejación el hecho de que los O-derivados de los ácidos hidroxámicos y los ácidos hidroxámicos O-sustituídos no dan reacción con los iones metálicos y sí la originan, en cambio, los hidroxámicos y los ácidos hidroxámicos N-sustituídos.

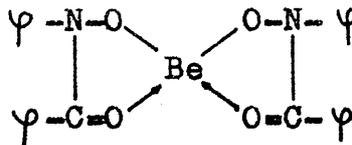


a. hidroxámico  
O-sustituido

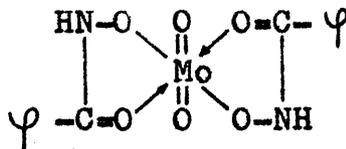
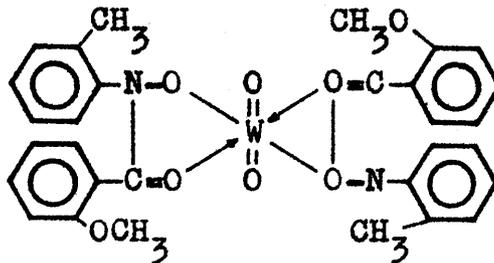
a. hidroxímico  
O-sustituido

a. hidroxámico  
N-sustituido

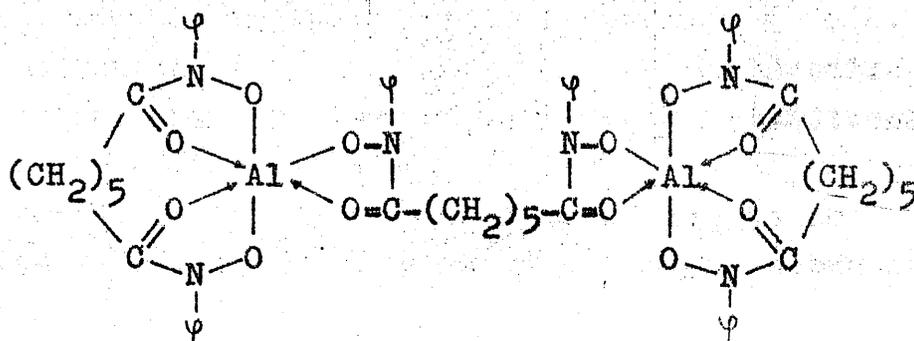
Como ejemplo de estructuras en la que intervienen los mencionados grupos coordinantes, cabe citar la del complejo  $\text{Be}^{2+}$ -N-fenil-benzohidroxámico, postulado por Das y Shome (211)



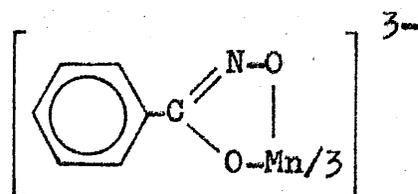
o las de los complejos de molibdeno o wolframio con benzo-hidroxámico o N-o-tolil-o-metoxibenzohidroxámico (212, 213).



Sumamente interesante es la propuesta por Ghosh y col. (174) para el quelato ácido pimelil-bis-N-fenilhidroxámico -Al(III)



Como anteriormente señalamos, una segunda posible forma de actuación de los ácidos hidroxámicos nace de su forma enol. Tal actuación implica como es lógico una previa enolización del correspondiente ácido hidroxámico, y éste se encuentra de ordinario, en su mayor parte en forma ceto. En medio básico, no obstante, por hallarse algo mas desplazado el equilibrio ceto-enólico, la proporción de forma enólica es mayor. Miller y Yoe (214) han indicado la formación de un complejo marron-rojizo al reaccionar el  $Mn^{2+}$  con ácido benzohidroxámico y han propuesto para él la estructura



en la que se cumple lo antedicho.

Las razones que se han aportado en apoyo de esta estructura son:

a) que este complejo solo se origina en medio amoniacal y no en medio ácido, medio este último en el que la forma enol no existe.

b) que tal complejo posee un caracter púrpura y rojo

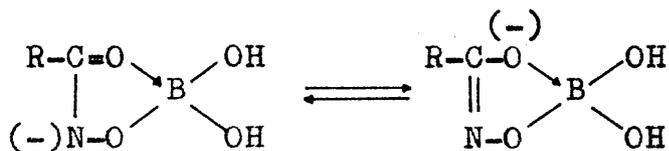
ga negativa. Tal demuestra el hecho de que sea fuertemente retenido por una resina aniónica y no extraíble por disolventes orgánicos no polares.

c) el que el Mn actúe con valencia +3 se debe a la presencia de O atmosférico. Prueba de ello es el que no se forme en ausencia de aire.

d) el que un compuesto que forma complejos por intervención obligada de un grupo OH, como es la formaldoxima,  $\text{CH}_2=\text{N}-\text{OH}$ , reaccione con  $\text{Mn}^{2+}$ , en presencia de  $\text{O}_2$  atmosférico, originando un complejo de Mn(III) de color idéntico al formado por el benzohidroxámico.

e) que el ácido N-fenilbenzohidroxámico, en el que el equilibrio ceto-enólico está bloqueado, no origina tal complejo.

En algunos casos se ha demostrado que pueden formarse complejos con ambas formas, hallándose en equilibrio los respectivos complejos formados. Así Fields y col. (194) han indicado que el ácido bórico puede formar complejos con el ácido benzohidroxámico y derivados en medio básico, dando origen a los quelatos:

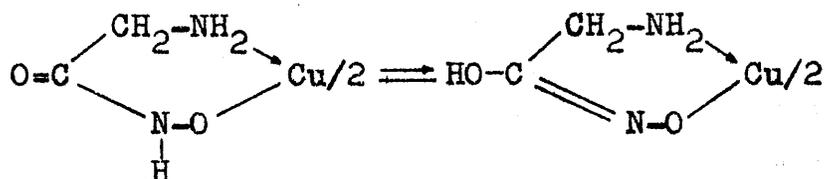


El hecho de que el a. bórico no forme complejos con ácidos hidroxámicos N-sustituidos, apoya esta hipótesis.

Existen además otros quelatos formados por a. hidroxámicos en los que intervienen no solo los grupos propios de aquellos sino también otros fuertemente quelantes situados en las proximidades del grupo hidroxámico.

De la bibliografía hemos seleccionado tres tipos representativos de esta clase de complejos, lo que no excluye la posible existencia de muchos más.

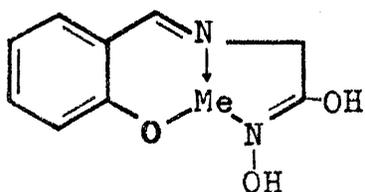
1.- Presencia de un grupo amino en  $\beta$  respecto al grupo hidroxámico.- Asi Cielezsky y col. (144) han propuesto a través de un estudio polarográfico del complejo, la siguiente estructura para el complejo de Cu(II) con el ácido amino-acetohidroxámico, en la que aceptan el equilibrio antes mencionado



y en el que la unión se realiza con intervención del grupo amino y del OH hidroxámico y sin que intervenga el grupo cetónico.

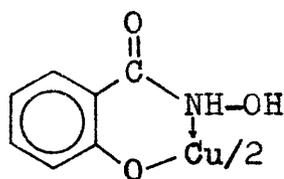
Para el complejo con Fe(III) proponen análogas estructuras.

2.- Presencia de un grupo azometínico en posición  $\beta$  respecto al hidroxámico.- Estos compuestos que se obtienen por condensación del aminoacetohidroxámico con aldehidos, son simultáneamente hidroxámicos y bases de Schiff. En ellos los grupos quelantes están situados en la molécula de forma que puedan intervenir ambos en la complejación. Buen ejemplo de esta clase de compuestos son los resultantes de la condensación del ácido aminoacetohidroxámico, también denominado glicinhidroxámico, con salicilaldehido, resorcilaldehido ó  $\beta$ -hidroxinaftaldehido. En ellos, según Mukherjee y col. (215), actúa la forma enólica y no la ceto de la agrupación hidroxámica por lo que los complejos que forman pueden representarse por la fórmula general:



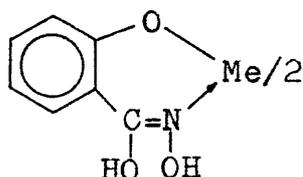
Se han sintetizado complejos formados por estos reactivos con  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Ni}^{++}$ ,  $\text{Co}^{++}$  y  $\text{UO}_2^{++}$  y estudiado sus momentos magnéticos.

3.- Presencia de un OH en posición orto en un ácido arilhidroxámico.- Ejemplo de este tipo de compuestos es el ácido salicilhidroxámico, para cuyo complejo cúprico Mahadevan y col. (178) han sugerido como posible estructura

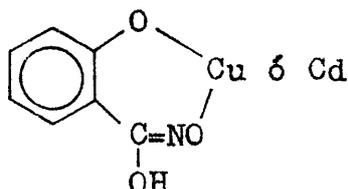


en la que, como puede observarse, la complejación se lleva a cabo por intervención del OH fenólico y el N hidroxámico.

También Bhaduri (216) formula la misma hipótesis en su estudio sobre complejos de a. salicilhidroxámico y metales divalentes, para los que sugiere la estructura:



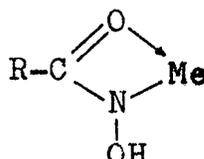
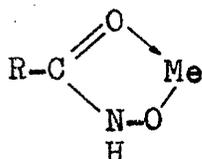
siendo excepción, en su opinión, los complejos que forman  $\text{Cu}(\text{II})$  y  $\text{Cd}(\text{II})$ , en los cuales es el oxígeno y no el nitrógeno hidroxámico el que enlaza con el catión en la forma:



Un tema que sería interesante desarrollar pero del que sólo vamos a hacer mención aquí es el estudio de

los fenómenos que acompañan al proceso de complejación. Cuando ésta se produce, tiene lugar la liberación de protones. Ahora bien, de donde proceden ¿del NH o del OH hidroxámico?. Según lo que vimos anteriormente, tiene el grupo NH en los a. hidroxámicos un carácter ácido mas pronunciado que el OH (naturalmente no nos referimos a hidroxámicos N-sustituidos). Por lo tanto al valorar un a. hidroxámico mediante NaOH en presencia de un metal que origina complejos, el primer protón que se debería neutralizar sería el del NH y sin embargo la complejación se origina, como es sabido, a través del OH generalmente.

Quizás la explicación de este hecho se halla en que, aunque el NH es mas ácido y se desprotona en primer lugar, el complejo se origina por desprotonación del grupo OH por ser mas estable el ciclo de cinco miembros que se origina con éste que el de cuatro que se origina con el primero.



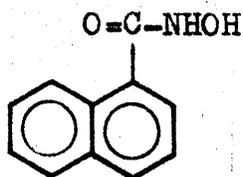
Otro aspecto diferente y que comentaremos también brevemente es la distinta solubilidad en agua de los complejos metálicos de ácidos hidroxámicos. Mientras que unos son solubles en agua otros no lo son, de forma que muchos de ellos pueden ser precipitados cuantitativamente, como luego veremos al mencionar las aplicaciones gravimétricas. Se sabe que en diversas ocasiones la razón de la insolubilidad de muchos de estos complejos se encuentra en la N-sustitución de los mismos, lo que equivale a decir que los ácidos hidroxámicos N-sustituidos originan complejos insolubles (y en consecuencia son buenos reactivos gravimétricos) mientras que los no sustituidos forman com

plejos mas solubles, por lo que sirven como reactivos espectrofotométricos. Para Bass y Yoe (217) no es válida la afirmación anterior y atribuyen la mayor o menor insolubilidad de estos complejos al pH, a la naturaleza del disolvente y a la concentración de reactivo, y no a la presencia o ausencia de sustituyentes en el átomo de nitrógeno.

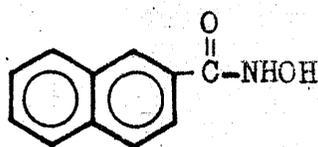
Numerosos ácidos hidroxámicos alifáticos originan complejos coloreados, tanto solubles como insolubles, con V(V), Fe(III), Cu(II),  $UO_2(II)$ , Ti(III), Tl(III) así como con Os(VI) y Mn(II). En general se puede decir que la longitud de la cadena, si es saturada, tiene escasa influencia sobre el color e índice de absorbancia molar ( $\epsilon$ ). La introducción de dobles enlaces en la cadena alifática origina un notable incremento de  $\epsilon$  y así, mientras el complejo V(V)-butirohidroxámico presenta un  $\epsilon$  de 2100 a 450 nm el del V(V)-a. sorbohidroxámico es 7600 a la misma longitud de onda.

La introducción de grupos sustituyentes en los ácidos hidroxámicos alifáticos, disminuye en general la capacidad quelante de los mismos. Así, la presencia de átomos de cloro u oxígeno próximos al grupo hidroxámico, como en el cloroacetohidroxámico, disminuye la densidad electrónica de los átomos quelantes impidiendo muchas reacciones. En el caso del glicinohidroxámico y otros análogos el efecto del sustituyente es minimizado debido al  $CH_2$  situado entre el grupo amino y el grupo hidroxámico.

Los ácidos hidroxámicos aromáticos no sustituidos ni en el núcleo ni en el grupo hidroxámico muestran escasa reactividad. Así el benzohidroxámico y los naftohidroxámicos reaccionan con pocos iones, entre ellos, con V(V), Fe(III),  $UO_2(II)$ , Tl(III), Os(VI), Ti(III) y Cu(II). En el caso del naftohidroxámico hay diferencia entre los complejos que forman el 1-naftohidroxámico y el 2-naftohidroxámico.



1-naftohidroxámico



2-naftohidroxámico

Así para el complejo V(V)-1- naftohidroxámico,  $\epsilon = 4000$ , mientras que para el complejo V(V)- 2-naftohidroxámico,  $\epsilon = 5000$ . Este valor disminuye a 3000 si el reactivo es el 1-naftoacetohidroxámico debido a la presencia de un grupo  $-\text{CH}_2$  entre el núcleo naftalenico y el grupo hidroxámico.

La introducción de sustituyentes en el núcleo benzenico, a juicio de Bass y Yoe (217), no afecta notablemente a la reaccionabilidad y solo ligeramente a la longitud de onda del máximo de absorción así como a su índice de absorbancia molar. Solo en el caso en que se introduzcan grupos capaces de aumentar la conjugación en el reactivo, aparecen cambios significativos. Así, en el complejo N-fenilcinamohidroxámico-V(V) la introducción del grupo acrílico ( $-\text{CH}=\text{CH}-$ ) entre el núcleo aromático y la agrupación hidroxámica supone un efecto batocrómico del máximo absorción (de una  $\lambda$  de 510 nm en el N-fenilbenzohidroxámico-V(V) a 540 nm en aquel) así como un incremento en  $\epsilon$  (de 4650 a 6300).

Constantes de estabilidad. Se conoce el valor de las constantes de estabilidad de numerosos complejos metálicos de los ácidos hidroxámicos, tanto de constantes sucesivas (K) como de constantes cumulativas o globales ( $\beta$ ), constantes que han sido determinadas mediante técnicas potenciométricas, espectrofotométricas y en menor grado por estudios de distribución entre disolventes (180, 177, 179, 172, 175).

La naturaleza del ión metálico incluye previsa y en general se puede decir que se cuantifica

que Irving y Williams establecieron para la estabilidad de complejos con iones metálicos divalentes de la serie 3-d.

Para los iones de transición y teniendo en cuenta su segundo potencial de ionización y el radio iónico, la secuencia en el valor de las constantes de estabilidad sería:  $K_{Mn^{2+}} < K_{Ni^{2+}} < K_{Cu^{2+}}, K_{Zn^{2+}}$

Así para ácidos N-arilhidroxámicos se ha encontrado que el orden es  $K_{Mn^{2+}} < K_{Ni^{2+}} < K_{Cu^{2+}} > K_{Zn^{2+}}$ . El mismo fenómeno ha sido observado por Deshpande y col. (177) para los complejos de a. salicilhidroxámicos. El uranilo forma complejos con estos ácidos mas estables que los del Cu(II), cuando lo normal es lo contrario. Shukla y Tandon (175) justifican este hecho recordando que el  $UO_2^{2+}$  forma complejos mas fuertes que el  $Cu^{2+}$  con donores -O, -O (como son los a. hidroxámicos), mientras que el orden se invierte con ligandos -O, -N donores.

Así, cuando Shukla y col. representan el  $\log. K_1$  de los complejos que aquellos cuatro cationes forman con el ácido N-o-tolilbenzohidroxámico y N-fenilbenzohidroxámico, frente al segundo potencial de ionización, observan una relación lineal (Figura 4)

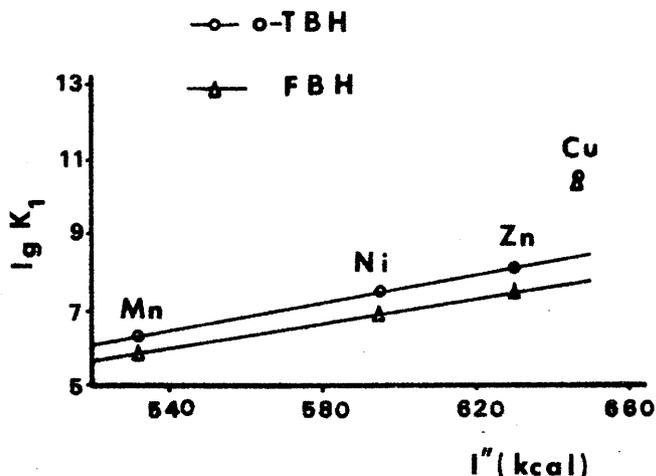


Fig. 4.- Logaritmo de la constante de estabilidad de los complejos de Mn, Ni, Zn y Cu con los ácidos N-o-tolilbenzohidroxámico (c-TBH) y N-fenilbenzohidroxámico (FBH) en función de los potenciales globales de ionización de los metales.

El hecho de que el de  $\text{Cu}^{2+}$  sea mas estable de lo que cabe suponer lo atribuyen a efecto Jahn-Teller.

La naturaleza del ligando también influye en la constante de estabilidad y se han encontrado, para ligandos estructuralmente muy relacionados, relaciones del tipo,  $\log K_{\text{est}} = a \text{ pK} + b$ , donde  $\text{pK}$  se refiere a la constante de acidez del ligando. Un ejemplo de esto lo tenemos en las figuras 5 y 6, referidas a ácidos benzohidroxámicos-N-sustituidos, y a ácidos salicilhidroxámicos sustituidos, respectivamente (177).

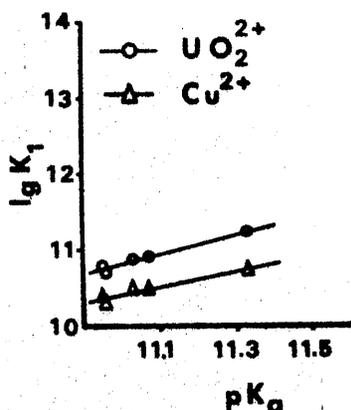


Fig.5

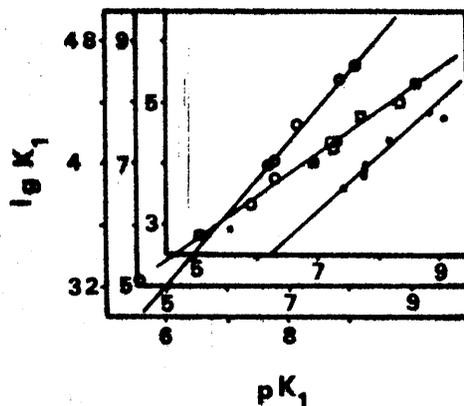


Fig.6 .-○ Complejos de  $\text{Ni}^{2+}$   
 □ Complejos de  $\text{Cu}^{2+}$   
 ● Complejos de  $\text{Zn}^{2+}$

Digno de señalarse es también por su interés analítico el hecho de que gran número de complejos de ácidos hidroxámicos son extraíbles en disolventes orgánicos no polares. Ello se debe a que la mayoría de los complejos originados por la forma cetónica de los ácidos hidroxámicos son no cargados y por tanto fácilmente extraíbles (219, 220).

En alguna ocasión se ha descrito incluso la extracción de especies neutras ternarias, como en el caso

del complejo de  $Ti^{4+}$  con a. N-m-tolil-p-metoxihidroxámico, en el que lo que se extrae es el complejo  $TiOClR \cdot HR$  (218).

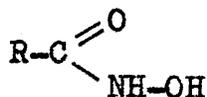
## APLICACIONES ANALITICAS

### Análisis de compuestos orgánicos por formación de ácidos hidroxámicos.

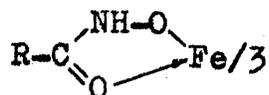
Numerosos compuestos orgánicos se pueden reconocer o determinar a través de la formación previa de ácidos hidroxámicos y la posterior reacción de éstos con catión Fe(III), en general. Buena prueba de esto son los numerosos ejemplos que presentan libros de análisis funcional orgánico, del que puede citarse el "Organic functional group analysis" de Critchfield (301), o el libro de Feigl titulado "Spot tests in Organic Analysis" (302).

En 1940 se tiene un trabajo de revisión debido a Davidson (305) en el que se recogen datos relativos a las aplicaciones cualitativas en análisis orgánico, basadas en la formación de ácidos hidroxámicos.

Así, los ácidos carboxílicos, los esterés, las amidas, los anhídridos y lactonas pueden convertirse fácilmente, por reacciones adecuadas, en ácidos hidroxámicos



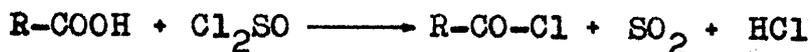
los cuales originan compuestos de color violeta con  $\text{Cl}_3\text{Fe}$ , en disolución debilmente ácida (302). Estos compuestos son complejos internos a los que suele atribuirse la fórmula.



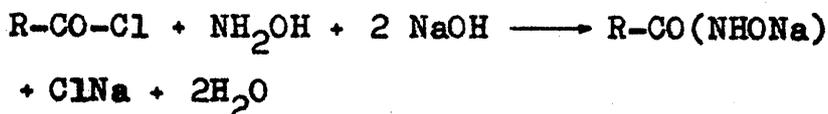
Este tipo de ensayo fue introducido por Feigl en 1934, (303, 304).

En cuanto a los ácidos carboxílicos (304, 305) es preciso tener en cuenta que no se transforman en ácidos

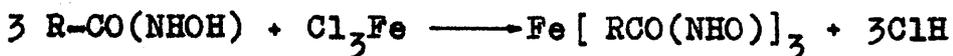
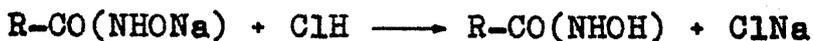
hidroxámicos por tratamiento con hidroxilamina, sino que previamente debe formarse el cloruro de ácido por tratamiento con cloruro de tionilo:



Este cloruro reacciona facilmente con hidroxilamina, en medio básico, formando el hidroxamato:



que acidificado y tratado con Fe(III) forma el complejo violeta:



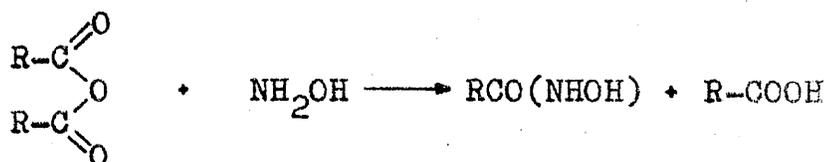
Los esteres de ácidos carboxílicos, al igual que las lactonas, se transforman facilmente en hidroxamatos, tratándolos con cloruro de hidroxilamina en medio básico



En 1950, Buckes y Thelen, (323), realizan un estudio sobre el análisis cualitativo de esteres, a través de ensayos con Fe(III) previa transformación en ácidos hidroxámicos, señalando tres procedimientos diferentes.

De entre sus conclusiones cabe destacar que, en general, los esteres dan lugar a ácidos hidroxámicos sólo cuando se calientan con hidroxilamina en presencia de una base, y que este ensayo permite distinguir entre derivados de ácidos que reaccionan con hidroxilamina para formar ácidos hidroxámicos y otros que no los forman. Y dentro de los primeros pueden distinguirse esteres de otros derivados.

Los anhídridos de ácidos monocarboxílicos y de ácidos dicarboxílicos, reaccionan también directamente con hidroxilamina para dar los correspondientes ácidos hidroxámicos:



La mayor parte de los métodos utilizados para la determinación de compuestos orgánicos a través de la formación de ácidos hidroxámicos, son métodos colorimétricos basados en la formación del complejo con Fe(III).

El posible encontrar numerosos datos relativos a anhídridos (306, 307), haluros de ácido (306), grupos acetilo (308-315), grupo metoxilo (316, 317), de la función carboxilo (318), función ester (319, 314), lactonas (321, 322), isocianatos (305, 323-327), nitrilos (328), fosfatos de acilo (331), azúcares reductores (332), acetilo en pectina y carbohidratos polímeros acetilados (309), y diferentes aminoácidos (334).

Goddu y col. (306) realizan un estudio sistemático de las variables que influyen sobre la transformación de esteres, anhídridos, y lactonas en los correspondientes ácidos hidroxámicos. Estudio que les permite establecer procedimientos adecuados para la determinación de esteres, uno; y otro para la determinación de anhídridos y lactonas en presencia de esteres. En todos los casos las determinaciones se basan en las medidas de absorbancia de los complejos formados entre ácidos hidroxámicos y Fe(III).

En la tabla 14 se recogen algunos de los datos relativos a las determinaciones de esteres.

En dos trabajos, Goldenberg y Spoerri (313, 330) estudian la determinación colorimétrica de derivados de ácidos carboxílicos y de derivados de ácidos dicarboxílicos como ácidos hidroxámicos.

En ellos estudian los tiempos de reacción con hidroxilamina, de esteres, de derivados  $\alpha$ -sustituidos de ácidos carboxílicos y de esteres, y de amidas. Se incluyen datos de absorbancia de los correspondientes complejos de Fe(III).

Compuesto	Concentración	Tiempo de reacción	Absorbancia
...	0.01	...	...
...	0.02	...	...
...	0.03	...	...
...	0.04	...	...
...	0.05	...	...
...	0.06	...	...
...	0.07	...	...
...	0.08	...	...
...	0.09	...	...
...	0.10	...	...
...	0.12	...	...
...	0.15	...	...
...	0.20	...	...
...	0.25	...	...
...	0.30	...	...
...	0.35	...	...
...	0.40	...	...
...	0.45	...	...
...	0.50	...	...
...	0.55	...	...
...	0.60	...	...
...	0.65	...	...
...	0.70	...	...
...	0.75	...	...
...	0.80	...	...
...	0.85	...	...
...	0.90	...	...
...	0.95	...	...

...

TABLA 14

Absortividades molares de los hidroxamatos férricos formados a partir de diferentes esteres

Esteres	$\lambda$ (nm)	Absortividad molar x $10^{-3}$
Formiato de etilo	520	1'06
Acetato de etilo	530	1'10
Acetato de n-butilo	530	1'06
Acetato de n-amilo	530	1'05
Acetato de fenilo	530	0'99
Propionato de etilo	530	1'02
$\gamma$ -Butirolactona	530	1'11
n-Butirato de metilo	530	1'06
Malonato de dimetilo	520	1'72
Maleato de dimetilo	520	1'53
Adipato de dimetilo	530	2'04
Oleato de metilo	530	1'00
Benzoato de metilo	550	1'13
Benzoato de n-butilo	550	1'08
Benzoato de bencilo	550	1'13
p-Toluato de metilo	550	0'94
o-Ftalato de dimetilo	540	1'48
Isoftalato de dimetilo	540	2'42
Tereftalato de dimetilo	540	2'37

En una amplia recopilación bibliográfica titulada "Determinación colorimétrica de compuestos orgánicos por formación de ácidos hidroxámicos", Bartos (333) recoge numerosos datos de interés, relativos a la determinación de esteres, lactonas, amidas, lactamas, imidas, cloruros de ácido, anhídridos, ácidos carboxílicos y algunos

otros compuestos como alcoholes o aldehidos cuya determinación a través de la formación de ácidos hidroxámicos es menos frecuente. Algunos de estos datos estan recogidos en la tabla 15.

En la mayor parte de los casos la determinación de estos compuestos se basa en la formación del correspondiente complejo con Fe(III).

TABLA 15

Absortividades molares aparentes de los hidroxamatos férricos formados a partir de diferentes compuestos orgánicos

Compuesto	$\epsilon$ aparente ( $\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ )
ACIDOS CARBOXILICOS	
LIBRES	
Acético	530
Benzoico	1210
Butirico	290
Cítrico	200
Fórmico	300
Láctico	300
Málico	500
Mandélico	960
Oxálico	340
Palmítico	630
Propiónico	470
Succínico	670
Tartárico	310

TABLA 15 (continuación)

Compuesto	aparente ( $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ )
-----------	--

---

## CLORUROS DE ACIDO

Benzoilo	1740
Miristoilo	1360
Palmitoilo	1400
Pelargonilo	1320
Undecanoilo	1420

## ANHIDRIDOS DE ACIDO

Acético	1200
Benzoico	1220
Maleico	1100
Ftalico	170
Propiónico	460

## LACTONAS

Butirolactona	990
---------------	-----

## AMIDAS

Acetamida	790
Acetanilida	450
Dimetilformamida	410
Nicotinamida	370
Succinamida	690

### Determinaciones gravimétricas.

En 1948, Musante (109) en un estudio de los complejos que forma el ácido salicilhidroxámico con los iones Cu(II), Ni(II) y Co(II), propone métodos para la determinación gravimétrica de estos tres iones, basados en la precipitación cuantitativa de los correspondientes complejos en medio tamponado (acético/acetato) y pesada de los mismos después de lavarlos y secarlos a 130°C.

Bhaduri, en 1952, propone un método para la determinación gravimétrica de  $UO_2(II)$  mediante formación del complejo de fórmula  $H_2[UO_2(C_7H_5O_2N)_2] \cdot 2H_2O$  el cual se obtiene al tratar disoluciones del ión con exceso de ácido salicilhidroxámico a valores de pH comprendidos entre 4'5 y 5'4 (335).

La precipitación de uranio con ácido oxalohidroxámico y la posterior calcinación o óxido,  $U_3O_8$ , fue propuesta en 1950 por Gupta, para la determinación gravimétrica del ión (336).

En un estudio del ácido salicilhidroxámico como reactivo analítico, realizado también por Bhaduri en 1956, se proponen métodos para la determinación gravimétrica de Cd(II),  $UO_2(II)$  y V(V) (216). Las determinaciones de Cd(II) y de  $UO_2(II)$  están basadas en la pesada de los complejos de estequiometría 1:1 para el primero, y de estequiometría 1:2, para el segundo, mientras que la determinación de V(V) requiere la extracción en acetato de etilo del complejo azul violeta que forma con ácido salicilhidroxámico, seguida de la eliminación del disolvente y de la calcinación posterior a  $V_2O_5$ . Esta forma de proceder, indica el autor, permite la separación de V de otros muchos elementos, con excepción de Fe(III),  $UO_2(II)$  y Ti(IV).

En un trabajo titulado "Separación de niobio y tantalato de circonio, con ácido salicilhidroxámico", Majundar y Mukherjee (337), proponen un método para la determinación gravimétrica de Zr(IV) por pesada como  $ZrO_2$ , tras la calcinación del precipitado obtenido al tratar con áci-

do salicilhidroxámico.

Con este mismo reactivo es posible también la determinación gravimétrica de Al, Ga e In, (279), por pesada de sus correspondientes complejos de fórmula:  $M(C_7H_5O_3N)(OH)$ . No interfieren fosfato y la interferencia causada por Cu(II), Fe(III), Ti(IV), V(V) y Mo(VI) se puede eliminar por extracción de sus correspondientes hidroxamatos con cloroformo en medio fuertemente sulfúrico, procediendo después a determinar Al(III), In(III) ó Ga(III) en la fase acuosa.

Por pesada del complejo amarillo  $MoO_2(C_7H_5O_3N)_2$ , obtenido al reaccionar disoluciones clorhídricas (pH 1-2) de Mo(VI) con ácido salicilhidroxámico, es posible la determinación de Mo(VI) sin que interfieran los iones Co(II), Ni(II), Mn(II), Al(III) y U(VI) (289). La interferencia que produce la presencia de Zn(II), Cr(III), V(V) y W(VI) se elimina por adición de 0'5 g de ácido tartárico, y la debida al Fe(III) por adición de 0'5 g. de ácido ascórbico. El método es aplicable a la determinación de Mo(VI) en molibdenita.

Por pesada del complejo  $Ca(C_7H_5O_3N)$  puede determinarse Ca(II), que precipita cuantitativamente de disoluciones de Ca(II) y Mg(II), cuando se trata con ácido salicilhidroxámico a pH comprendido entre 8 y 10'5 (342).

El ácido N-fenilbenzohidroxámico es el reactivo de este grupo propuesto para más determinaciones gravimétricas desde que en 1950 Shome (245) lo propuso como reactivo para la determinación gravimétrica de Cu(II), Fe(III), Al(III) y Ti(IV). Los tres primeros se determinan por pesada de sus correspondientes hidroxamatos. No interfieren en estas determinaciones la presencia de cantidades apreciables de Be(II), Co(II), Cd(II), Mn(II), Ni(II),  $UO_2(II)$  y Zn(II).

La determinación de Ti(IV) se realiza por calcinación del hidroxamato a  $TiO_2$  y pesada en esta forma.

En un trabajo posterior Ghosh y col. (232) pro-

ponen un método para la determinación de Ti(IV), realizando la precipitación con N-fenilbenzohidroxámico,  $(RH_2)$ , en presencia de EDTA y pesando finalmente como  $Ti(RH)_3OH$ .

Puede determinarse Sn sin que interfieran Cu, Pb o Zn (274); y Ta, en presencia de Nb (338) (con la interferencia de Mo y W).

También ha sido propuesto como reactivo para la determinación gravimétrica de Nb (339, 340), de Be(II) (211), de Mo(VI) (341).

Con ácido N-metil-salicilhidroxámico puede separarse Cu(II) de Cd(II) y determinarse el primero por pesada como  $Cu(RH)_2$  secado a  $110^\circ C$ , (277).

#### Determinaciones colorimétricas y espectrofotométricas

Puesto que los ácidos hidroxámicos forman productos coloreados con numerosos iones metálicos, y algunos de ellos son extraíbles en disolventes orgánicos, se han propuesto unos pocos métodos para la determinación fotométrica de iones, de entre los que pueden distinguirse unos basados en la medida del color en medio acuoso, y otros algo más numerosos, en los que la determinación se realiza en extractos orgánicos.

Utilizando ácido benzohidroxámico como reactivo, Miller y Joe (214) han propuesto un método para la determinación espectrofotométrica de Mn(II) en medio amoniacal de pH 10 y en presencia de dimetilformamida que acelera la formación del complejo rojovioláceo. Midiendo las absorbancias a 500 nm se cumple la ley de Beer para concentraciones de Mn(II) comprendidas entre 3 y 10 ppm. Interfieren Fe, Co y Cu. El procedimiento propuesto permite la determinación de Mn en aceros, bronce y aleaciones de aluminio.

Con ácido salicilhidroxámico se puede determinar Ce(IV) en el intervalo comprendido entre 4 y 20 ppm del ión, operando a pH 9-10 y midiendo la absorbancia del complejo rojo-marrón (de estequiometría 1 Ce: 2 R) a 430 nm.

Este mismo reactivo ha sido propuesto (354) para la determinación de Mo(VI) en disoluciones acuosas, por medida de las absorbancias del complejo amarillo formado a pH 6'3-7, a longitudes de onda comprendidas entre 410 y 440 nm.

En 1954, Ray y col. (329) estudian la utilización del ácido salicilhidroxámico como reactivo colorimétrico de Ti(IV). Tras ensayar diferentes disolventes (sulfúrico concentrado, metanol, acetona, alcohol amílico, eter de petroleo, benceno,...) para la solubilización del precipitado que obtienen entre pH 2'5 y 6, proponen la extracción en alcohol amílico como la mas adecuada. Sin embargo establecen un método para la determinación de Ti entre 0'1 y 10  $\gamma$  en 50 ml, por medida de las absorbancias a 390 nm, de su disolución en ácido sulfúrico 6-11 N. No interfieren V,  $PO_4^{3-}$ ,  $CrO_4^{2-}$  ni  $WO_4^{2-}$ .

Bhaduri y Ray (234), en 1956, proponen métodos para la determinación colorimétrica de U (por enzima de 40  $\mu$ g de  $U_3O_8$  por ml), de Mo (entre 10 y 20 mg/l) y de Fe (en concentraciones menores de 10 mg/l), así como un método para la determinación de V previa extracción con acetato de etilo, que resulta aplicable a la determinación de V en aceros. En todos ellos se utiliza ácido salicilhidroxámico como reactivo.

El ión  $UO_2(II)$  forma con el ácido benzohidroxámico un complejo anaranjado a pH 4-10 que es extraíble en l-hexanol. Dicha extracción permite determinar espectrofotométricamente este ión entre 0'2 y 12 mg de U operando a  $pH=6'2 \pm 0'1$  y midiendo las absorbancias a 380 nm (349).

De los dos complejos que forma el ión V(V) con el ácido benzohidroxámico, de estequiometrias 1:2 ( $pH < 5$ ) y 1:3 ( $pH > 7$ ), (343), el primero es fácilmente extraíble en alcoholes y cetonas (344), lo que ha servido de base a un método de determinación, basado en la extracción en l-hexanol, de concentraciones de V comprendidas entre  $5 \cdot 10^{-7}$  y  $10^{-5}$  moles en 20 ml de l-hexanol.

Este mismo ión puede determinarse, previa extracción en acetato de etilo, midiendo las absorbancias a 470 nm (335).

Otro método, aplicable a la determinación espectrofotométrica de V en aceros, utiliza como reactivo N-p--cloro-fenil-2-tenohidroxámico (345). Las medidas de absorbancia se realizan a 530 nm sobre extractos clorofórmicos.

El complejo violeta que forma el V(V) con ácido N-fenilbenzohidroxámico en medio fuertemente clorhídrico (2-10 N) se extrae, con color purpura, en cloroformo lo que ha sido utilizado como base de un método espectrofotométrico (346) que permite la determinación de V(V) en concentraciones menores de 10 ppm, midiendo las absorbancias a 510 nm.

El complejo amarillo que forma el ácido salicilhidroxámico con Mo(VI), permite, previa extracción en alcohol isoamílico, la determinación espectrofotométrica de Mo en rocas y minerales. El método propuesto por Pal y col. (347) es utilizable entre 0'1 y 10 ppm de Mo, midiendo las absorbancias de los extractos amarillos a 345 nm o a 360 nm.

Para la determinación de los iones Ca(II) y Th (IV) se han propuesto métodos colorimétricos indirectos. Así, utilizando ácido oxalohidroxámico como reactivo puede precipitarse Ca(II) y Th(IV) que se disuelven en ácido acético diluido, y el ácido hidroxámico puede determinarse colorimétricamente a través de sus reacciones con Fe(III) y Mo(VI), (352,353).

### Extracción

El hecho de que en las determinaciones extracto-fotométricas antes reseñadas los extractantes sean disolventes polares y que la extracción se realice frecuentemente en medio ácido, puede indicar que las especies extraídas sean aniónicas, que pasarían a la fase orgánica como asociaciones iónicas en las que el contración sería el

protón solvatado por el disolvente extractante. Esta hipótesis está de acuerdo con las estructuras admitidas para algunos de los complejos correspondientes a los iones determinados ( Capítulo VI ), y con los resultados obtenidos por M. Estela, R. Forteza y M. Jimenez (350) al estudiar la extracción con disoluciones de resinas aniónicas; así como con los resultados obtenidos por March (351) al estudiar la extracción de la asociación iónica formada por el complejo aniónico Mn-benzohidroxámico y la resina cloruro de bencil-lauril-dimetilamonio, en el sistema acetato de etilo-agua. Dicho estudio ha permitido establecer un método espectrofotométrico de Mn(II), basado en el sistema de extracción citado, dentro del intervalo 0'4 a 3'2 ppm de Mn. ( $\lambda=480$  nm;  $\epsilon_{\text{AcEt-480 nm}} = 4919 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ).

Sin embargo, no hay que olvidar que algunos complejos del ácido N-fenilbenzohidroxámico son extraíbles en cloroformo y benceno (344); que el complejo niobio-ácido salicilhidroxámico se extrae en cloroformo (aunque no en benceno), o que algunos complejos de plutonio-ácidos hidroxámicos son extraíbles en tetracloruro de carbono.

Estos hechos sugieren, de otra parte, la extracción de complejos electricamente neutros.

Sin embargo, a través de la bibliografía consultada, estos aspectos no quedan suficientemente aclarados, y pensamos que en este campo existen posibilidades de trabajo muy interesantes desde el punto de vista analítico.

Cabe resaltar al respecto la idea expresada por Brandt, en 1960, (232) de que "los estudios superficiales en varias áreas indican la necesidad de un mayor esfuerzo .... en particular en dos áreas .... una de las cuales es la extracción de los quelatos que forman los ácidos hidroxámicos".

Esta apreciación de Brandt es plenamente vigente.

### Otras aplicaciones analíticas

Las principales aplicaciones analíticas de los ácidos hidroxámicos son aquellas en las que se utilizan como reactivos para determinaciones gravimétricas y para determinaciones espectrofotométricas, especialmente en extractos orgánicos. Sin embargo se han propuesto algunos métodos de determinación volumétrica.

Poddar y col. (342) describen un método para la separación de Ca(II) y Mg y determinación de calcio en una mezcla. El método está basado en la precipitación cuantitativa de Ca(II) con ácido salicilhidroxámico en el intervalo de pH comprendido entre 8 y 10'5. En estas condiciones el Mg(II) permanece en disolución. El calcio se determina gravimétricamente, tras secar el precipitado a 110°C, o bien volumétricamente disolviéndolo en ácido clorhídrico diluido, y valorando el ácido salicilhidroxámico liberado con bromato potásico. (Se agrega exceso medido de  $\text{KBrO}_3$  y se valora el exceso de bromato agregando KI en exceso y determinando el  $\text{I}_2$  liberado con tiosulfato sódico).

Ahmed y Subbarao (355, 356) proponen determinaciones de Mn y de Cr utilizando ácido benzohidroxámico como reactivo reductimétrico.

El método que proponen en un trabajo titulado "El ácido benzohidroxámico como reactivo reductimétrico, determinación de manganeso, cromo y vanadio en aceros", está basado en la disolución del acero (en agua regia) seguida de la oxidación con persulfato potásico, y la valoración con disolución de ácido benzohidroxámico. El primer punto final (detectado visualmente, por la desaparición del color violeta) corresponde a la valoración del  $\text{MnO}_4^-$  (que se reduce a Mn(II)). Se continúa la valoración (agregando previamente Fe(III), si la muestra no lo contenía) hasta que aparece color púrpura (que corresponde a la formación del complejo Fe(III)-ácido benzohidroxámico) en cuyo momento todo el Cr(VI) se ha reducido a Cr(III). El V(V) se valora en la disolución resultante con ácido ascórbico, sirviendo

de indicador el color violeta del complejo benzohidroxámico-V(V).

## CAPITULO I

SINTESIS E IDENTIFICACION DEL ACIDO 5,5-METILENDISALICILHIDROXAMICO

Under the provisions of the law...

CAPITULO I

ARTICULO 1.º El presente Reglamento...

## CAPITULO I

### Síntesis del ácido 5,5'- Metilendisalicilhidroxámico

La síntesis del ácido 5,5'- metilendisalicilhidroxámico se realiza en las siguientes etapas:

1) Síntesis del ácido 5,5'- metilendisalicílico, realizada por condensación de ácido salicílico con formaldehído, según el procedimiento propuesto por Bernardo Oddo en el año 1940 (221) y descrito por Giral (222).

2) Síntesis del ester dietílico del ácido 5,5'- metilendisalicílico, según el procedimiento clásico de reacción entre ácido y alcohol, con las indicaciones que se señalan más adelante.

3) Síntesis del ácido 5,5'- metilendisalicilhidroxámico, por tratamiento del ester dietílico del ácido 5,5'- metilendisalicílico con hidroxilamina, según el procedimiento seguido por Jeanrenaud (51) y modificado por A.S. Bhaduri (216) para la obtención del ácido salicilhidroxámico, y que se basa en uno de los procedimientos generales de obtención de ácidos hidroxámicos (17,43), a partir de los ésteres de ácidos carboxílicos.

Puesto que no conocemos referencia bibliográfica de ningún tipo acerca del ester dietílico del ácido 5,5'- metilendisalicílico, ni del ácido 5,5'- metilendisalicilhidroxámico (abreviadamente lo llamaremos MEDSHA), creemos adecuado proceder a su identificación minuciosa y a establecer diversas propiedades de los mismos.

PARTE EXPERIMENTAL

Aparatos

- El análisis elemental de C, H y N se ha realizado en un horno de combustión Carlo Erba Strumentazione "Elemental Analyzer" mod. 1106
- Espectrofotómetro I.R. Beckman 4240
- Espectrofotómetro I.R. Pye Unicam mod. SP 1000
- Equipo de RMN, Hitachi, Perkin - Elmer R - 20
- Espectrómetro de masas Hewlett Packard mod. 5930 A

Productos

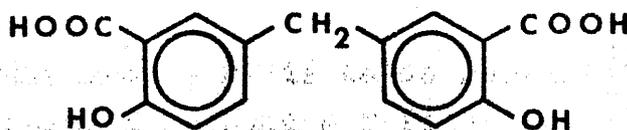
- Acido salicílico Panreac
- Formaldehido (36% p/v)
- ClH concentrado
- $\text{SO}_4\text{H}_2$  c. 98% (Merck)
- Etanol del 99'5% y del 96%
- Ftalato de dietilo Carlo Erba
- Acetato de etilo Panreac
- Eter de petróleo Panreac
- $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{ClH}$  Merck. P.A.
- Benceno Probus
- Disolución de NaOH al 12%

### 1-Síntesis del ácido 5,5'- Metilendisalicílico

Se disuelven 34 g. de ácido salicílico en 1000 ml. de agua destilada, hirviendo a reflujo; se añaden 200 ml. de ClH concentrado y 33 ml. de formaldehído. Se hierve nuevamente a reflujo durante 6 ó 7 horas. Pasado este tiempo se deja enfriar durante 10 ó 12 horas y el precipitado blanco que aparece se filtra a vacío, lavando repetidamente con abundante agua hasta que los líquidos de lavado no den reacción ácida.

El producto obtenido se recrystaliza en una mezcla de alcohol - agua, disolviéndolo en la mínima cantidad de etanol y añadiendo agua hasta ligera turbidez.

Mediante el método descrito, se obtuvieron unos 100 g. de un sólido blanco de p.f. 243°C. Dicho sólido convenientemente purificado, se identificó mediante análisis elemental, p.f., espectroscopia I.R. y espectroscopia de masas, coincidiendo todos los datos encontrados con los que cita la bibliografía (223) para el ácido 5,5'- metilendisalicílico ( I )



( I )

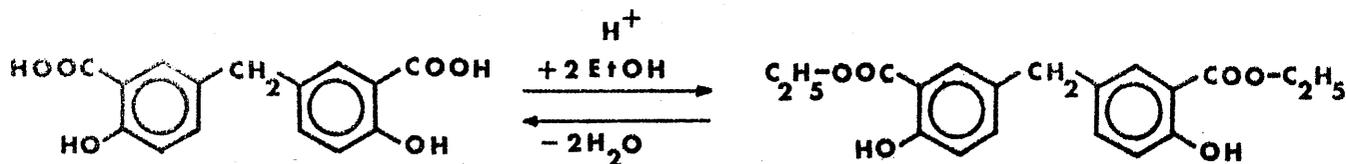
## 2.- Obtención del ester dietílico del ácido 5,5'-metilendisalicílico.-

Debido a que no se tienen antecedentes bibliográficos de este compuesto, se ha procedido a su síntesis basandonos en síntesis de ésteres parecidos como el benzoato de metilo, y el de etilo (222), el salicilato de etilo (224), y otros, aunque con modificaciones necesarias pues mientras estos últimos son líquidos, el ester que tratamos de obtener es sólido.

Además fue preciso proceder a una esterificación con destilación azeotrópica (225) del agua liberada, para que el proceso de esterificación tuviese un rendimiento aceptable. Tras numerosas experiencias previas orientadoras decidimos utilizar el siguiente procedimiento.

### Procedimiento

Se disuelven en un matraz de l l. 90 g. de ácido 5,5'-metilendisalicílico en 400 ml de etanol absoluto. Se añaden poco a poco y con agitación 30 ml de ácido sulfúrico concentrado del 98% y unos trocitos de plato poroso. Después se calienta a reflujo durante 3 ó 4 horas, con lo que tiene lugar la reacción



El rendimiento del ester obtenido tras este tiempo de reacción es muy bajo (  $\approx$  10% ) y no aumenta para tiempos mayores de reacción, por lo que se procede a eliminar H<sub>2</sub>O mediante una destilación azeotrópica. Para ello, se agregan 100 ml

de benceno y se destilan unos 125 ml. de la mezcla azeotrópica etanol - agua - benceno (18'5% - 7'4% - 74'1%) (p.e. 65°C ). A continuación se agregan 25 ml de etanol absoluto y se calienta nuevamente a reflujo durante otras 3 ó 4 horas.

Tras repetir el proceso anterior tres o cuatro veces se procede a separar y purificar el ester formado de la siguiente manera: Una vez fría la disolución resultante se neutraliza con disolución de  $\text{CO}_3\text{HNa}$  (60 g/l) y se deja reposar durante un día, obteniéndose un precipitado blanco del ester impurificado con ácido 5,5'- metilendisalicílico. Se filtra, se lava con disolución de  $\text{CO}_3\text{HNa}$ , se disuelve en benceno (unos 500 ml ) y se lava repetidamente con disolución de  $\text{CO}_3\text{HNa}$ . Se seca la capa orgánica, primero con disolución saturada de  $\text{ClNa}$  y después con  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  anhidro.

El residuo resultante de vaporar el benceno, una vez secado a vacío sobre parafina, se recristaliza en etanol del 99% hasta obtener un sólido blanco de punto de fusión 100 - 103 °C, con descomposición.

De esta manera se obtienen rendimientos del orden del 60% .

### Análisis Elemental

El análisis elemental encontrado fue: C: 66'31% ; H:5'80 y O: 27'86% , que concuerda con el calculado para la fórmula empírica  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_6$  , C: 66'28% ; H: 5'81% y O: 27'90% .

### Identificación

Procedimos a identificar la sustancia obtenida mediante, RMN, espectroscopia I.R. , y espectrometría de masas.

### Espectro de Resonancia Magnética Nuclear

Se registró el espectro de RMN de la sustancia obtenida en  $\text{Cl}_4\text{C}$ , usando como referencia interna tetrametil silano (T M S).

Con los resultados obtenidos, fig 7 , y teniendo en

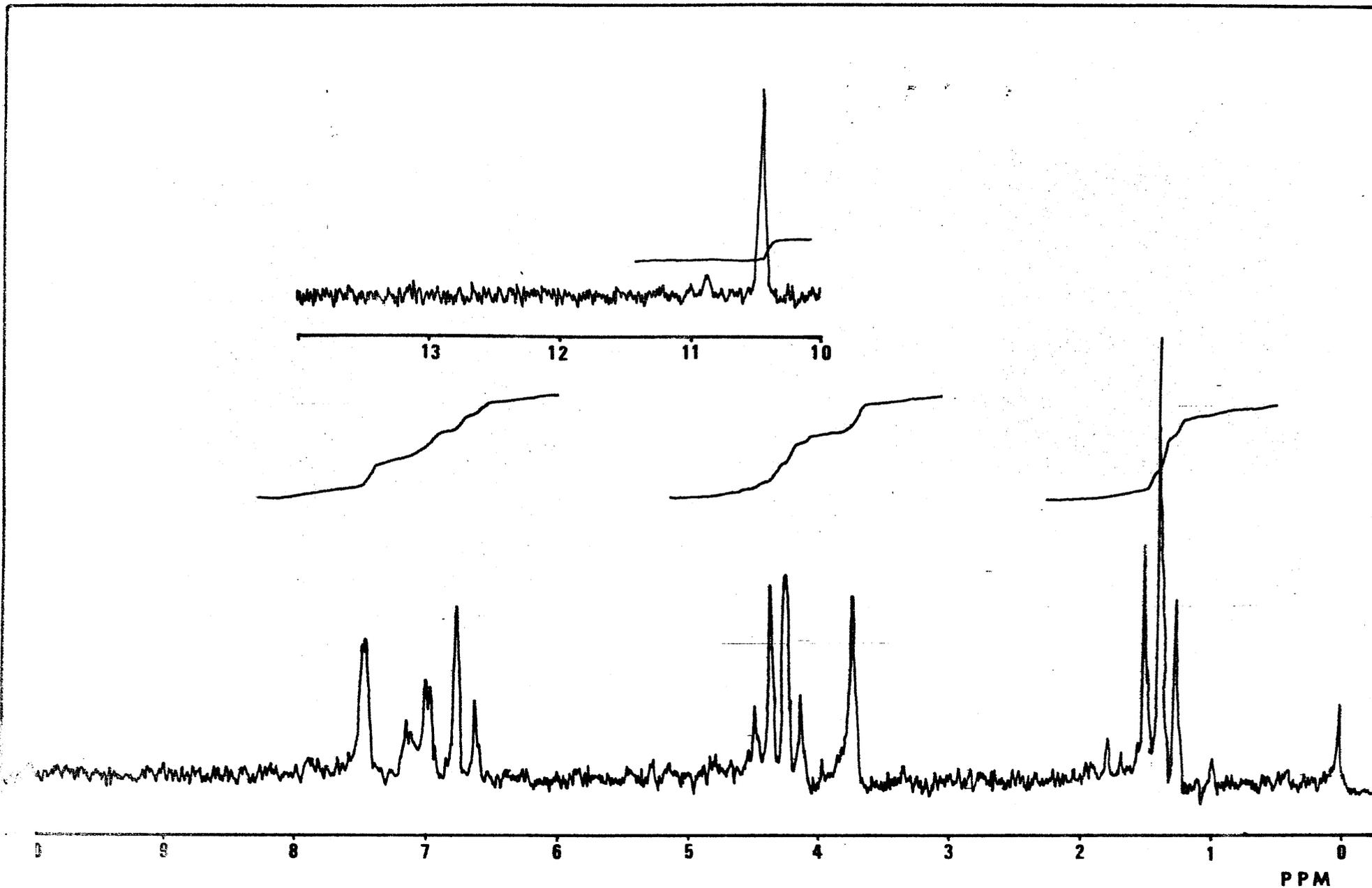
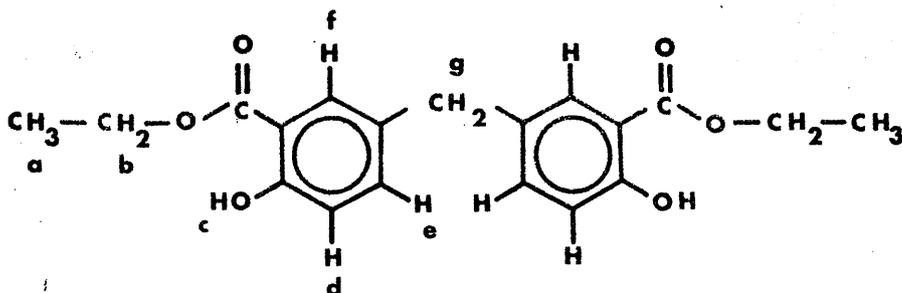


Fig. 7.- Espectro RMN del ester dietílico del ácido 5,5'-metilendisalicílico

cuenta la fórmula del compuesto en estudio, cabe hacer las siguientes asignaciones:



- $H_a$ .- Estos hidrógenos por formar parte de metilos se caracterizan (226), por un triplete a  $\delta = 1'3$ . En el espectro puede observarse en efecto un triplete no a  $\delta = 1'3$  sino a  $\delta = 1'38$ , debido al acoplamiento con el  $-CH_2-$  contiguo. En este caso el valor de la constante de acoplamiento  $J_{ab}$  que deberá estar comprendida entre 2-9 c/s, resulta ser de  $J_{ab} = 7'5$  c/s, valor comprendido dentro de los límites teóricos(227).
- $H_b$ .- Para estos cuatro hidrógenos pertenecientes a los metilenos, cabe esperar un cuadruplete a  $\delta = 4'23$ . En la fig. 7 se observa dicho cuadruplete a  $\delta = 4'3$ , debido ahora al acoplamiento con los hidrógenos del  $-CH_3$ . La constante de acoplamiento es la misma de antes  $J_{ab} = 7'5$  c/s.
- $H_g$ .- Estos dos hidrógenos pertenecientes al metileno central deben originar un singlete. En la fig. 7 se aprecia tal singlete a  $\delta = 3'75$ . La integración nos indica que corresponde a dos protones.
- $H_c$ .- Los dos protones pertenecientes a los OH fenólicos aparecen a  $\delta = 10'45$ , lo cual concuerda bastante bien con un dato lícitamente comparable relativo al salicilato de metilo, en el cual el H fenólico aparece a  $10'58$ .  
Además después de agitar la muestra con  $D_2O$ , el H

fenólico se sustituye por  $D^+$  y su señal debe desaparecer, como ocurre de hecho

H aromáticos.- Aparecen en la zona de  $\delta = 6-8$ . Los hidrógenos d y e están acoplados por su contigüidad y dan dos dobletes: Ambos dobletes se prevee que tengan una constante de acoplamiento  $J_{d-e}$  entre 7 y 10 c/s. En efecto es  $J_{d-e} = 8$  c/s.

Los protones  $H_f$  dan una señal a  $\delta = 7'5$  ligeramente desdoblada debido a un debil acoplamiento con los  $H_e$ .

Los protones  $H_d$  dan lugar a un doblete a  $\delta = 6'7$ . Están acoplados con los  $H_e$  y la constante de acoplamiento es, como ya se ha indicado,  $J_{e-d} = 8$  c/s.

Los  $H_e$  dan lugar a un doblete a  $\delta = 7'1$  con una  $J_{d-e} = 8$  c/s. Dicho doblete a su vez está desdoblado en otros dos debido al ligero acoplamiento, ya citado, con los  $H_f$ .

Por otra parte puede apreciarse en la fig 7 que la curva de integración es correcta.

### Espectro infrarrojo

Se ha registrado en pastilla de BrK, en la región de 3800 a 625  $\text{cm}^{-1}$ .

El espectro obtenido es el de la fig. 8, y en la tabla 16 se han resumido las bandas principales y sus asignaciones.

A partir de los datos del espectro podemos hacer las siguientes observaciones:

- La región entre 1300 y 1200  $\text{cm}^{-1}$  tiene bandas intensas atribuibles a los modos de vibración C-OR de tensión.
- El doblete a 1605 y 1630 es muy característico de núcleos bencénicos unidos a C=O.
- La presencia de núcleo aromático se confirma por las bandas a 1605, 1505, y 1630  $\text{cm}^{-1}$ .
- El -OH fenólico parece estar preferentemente asociado por

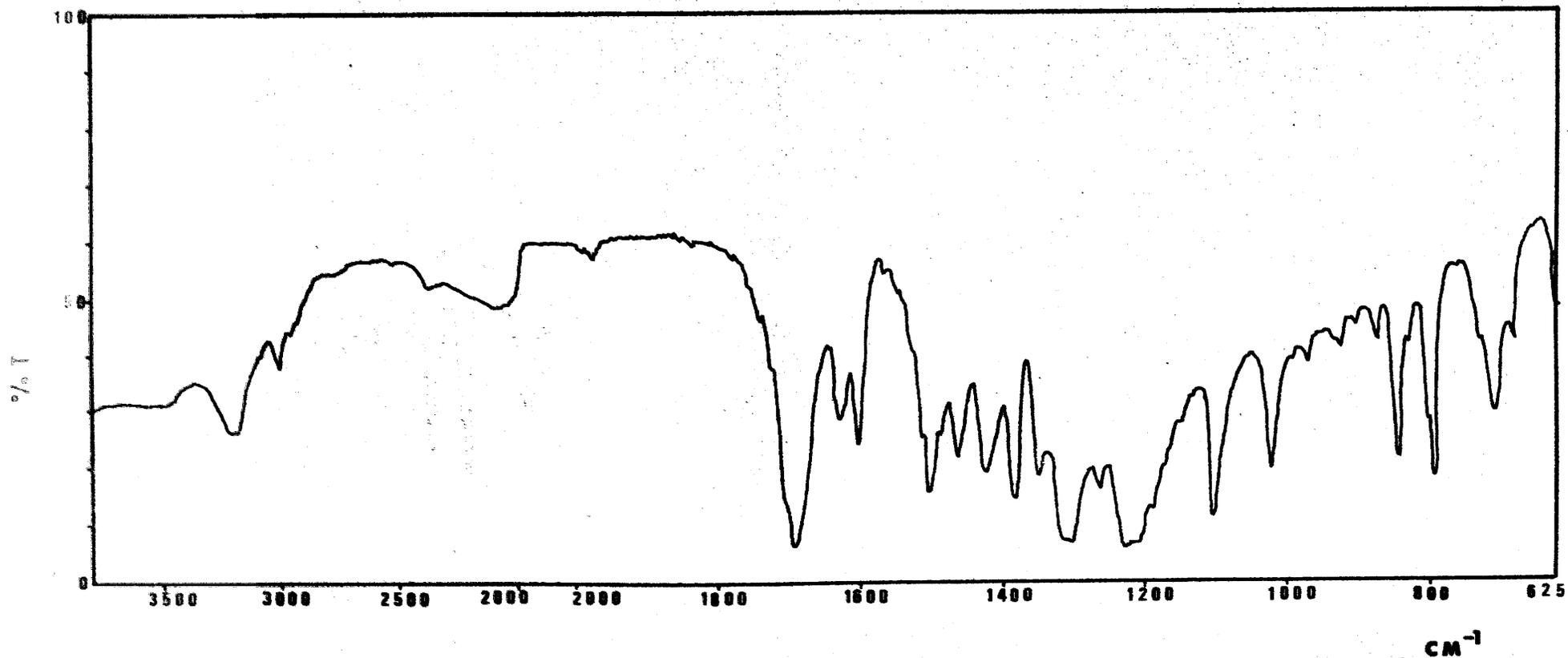


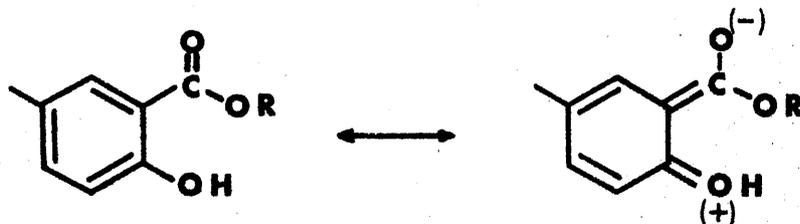
Fig. 8.- Espectro IR del ester dietílico del ácido 5,5'-metilendisalicílico

TABLA 16

<u>Bandas de absorción en <math>\text{cm}^{-1}</math></u>	<u>Asignación</u>
1380 s	$-\text{CH}_3$ deformación C-H
1465 m	$\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{Ph}$ , flexión del C-H
845 m	$\text{CH}_3-\text{C}$ balanceo esqueletal
3010 w	Alarg. C-H en anillos aromáticos
1600 vs	C=C Vibración de tensión en núcleos bencénicos <u>sus</u> tituidos
1500 s, 1600 m, 1460 m	Vibraciones del esqueleto en el plano
1350 m, 1420 m	O-H flexión
1230 b	C-OH tensión
3200 b	O-H tensión
1205 s	C-O tensión
1690 vs	C=O tensión
1300 s	C-O-C tensión

puente de hidrógeno al carbonilo (banda a  $3200\text{ cm}^{-1}$ ). Caso de que no lo estuviese, la banda se presentaría a una frecuencia mayor (228) ( $3500 - 3600\text{ cm}^{-1}$ ).

El grupo carbonilo del ester se confirma por la banda a  $1690\text{ cm}^{-1}$ , banda que por su posición indica ester conjugado con lo cual el C=O tiene también caracter de enlace sencillo.



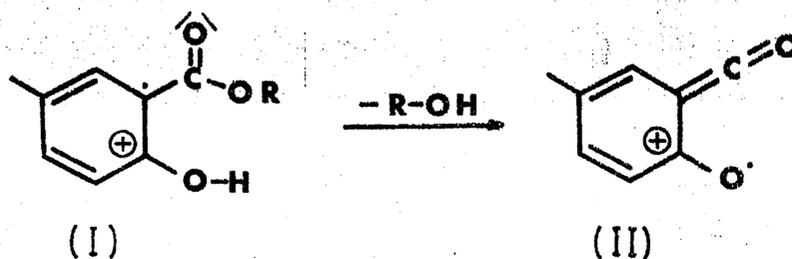
### Espectro de masas

Se registró en el equipo antes mencionado, en el que se introdujo la muestra disuelta en eter etílico. Las condiciones operatorias fueron las siguientes: Energía de los electrones de bombardeo, 70 eV; temperatura de inyección directa,  $100^{\circ}\text{C}$ ; velocidad de barrido 20 vAm/seg.

En la tabla 17 se reúnen los valores correspondientes a los picos más importantes, así como su abundancia relativa.

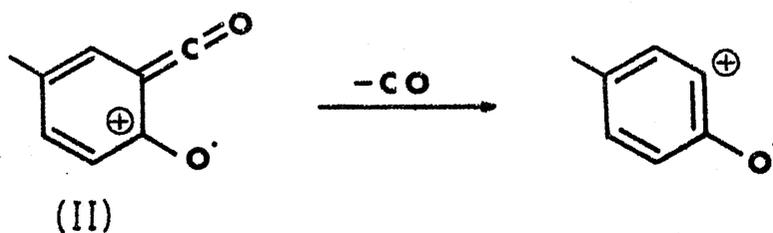
Se observa en dicha tabla que el ión molecular no es el pico base, pero presenta una señal muy intensa (66%).

Los dos picos más importantes se presentan a  $M^{+} - 46$  y a  $M^{+} - 92$ . El primero es el pico base (100%) y el segundo tiene una abundancia relativa del 89%. Deben corresponder a la pérdida de 1 y 2 moléculas de  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , respectivamente. Esta pérdida es muy característica de ésteres aromáticos con sustituyentes X - H en posición orto (229)



También se observan dos señales a  $m/e = 299$  (32%) y 254 (6%) que pueden corresponder a la pérdida de uno y dos grupos  $O-CH_2-CH_3$ , también característico de ésteres aromáticos.

Los picos a 224 (36%) y 196 (11%) pueden corresponder a la pérdida de uno y dos grupos  $-CO$ , respectivamente, de la especie II



Todos los datos adquiridos mediante los criterios de identificación empleados permiten afirmar que el compuesto obtenido es el ester dietílico del ácido 5,5'-metilendisalicílico.

TABLA 17

<u>m/e</u>	<u>Abundancia relativa (%)</u>	<u>m/e</u>	<u>Abundancia relativa (%)</u>
17	8	198	3
18	17	223	20
19	20	224	36
41	5	225	25
43	9	226	44
44	4	227	19
46	5	251	8
77	13	252	89
105	17	253	30
110	28	254	6
133	23	269	3
139	48	270	19
140	24	271	8
141	20	272	3
167	6	284	5
168	30	298	100
169	12	299	32
170	4	330	3
195	6	344	66
192	11	345	12
197	9		

### 3- Síntesis del ácido 5,5'- metilendisalicilhidroxámico

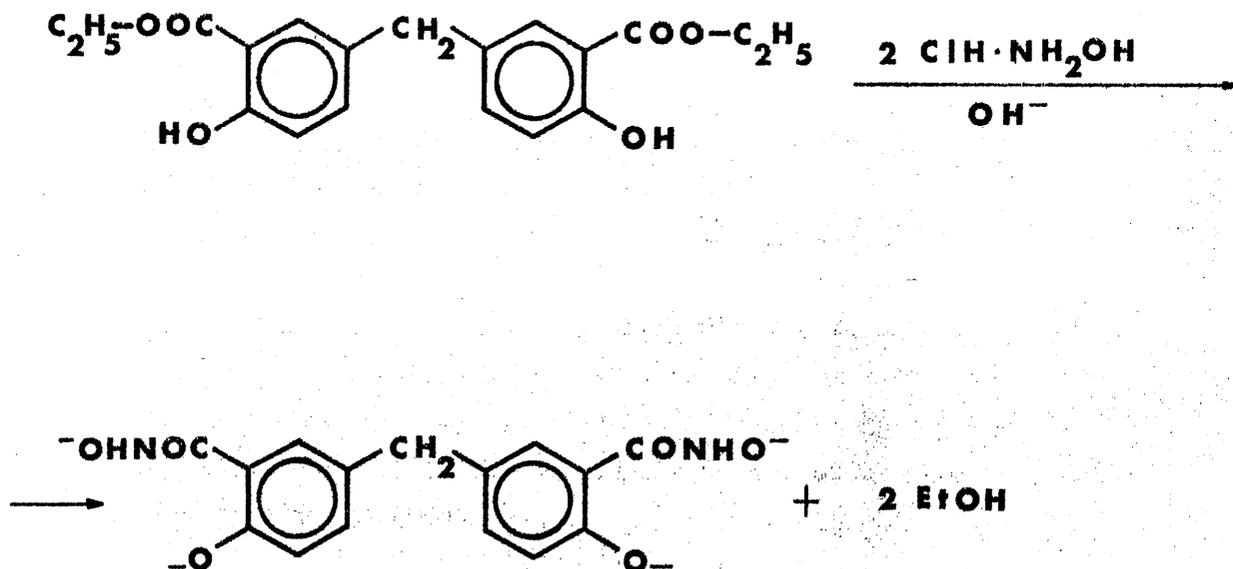
A.S. Bhaduri (216) obtiene el ácido salicilhidroxámico a partir del salicilato de metilo, el cuál al reaccionar con hidroxilamina en medio básico origina la sal sódica del ácido salicilhidroxámico. El ácido lo separa a continuación por precipitación con ClH diluido.

Orientados por esta síntesis, y basandonos en ella hemos desarrollado el siguiente método para la obtención del MEDSHA.

#### Método.-

Se añaden 3'5 g de clorhidrato de hidroxilamina a 50 ml de una solución al 12% de hidróxido sódico. Se deja enfriar a temperatura ambiente y, a continuación se añaden 5 g de 5,5'- metilendisalicilato de etilo, poco a poco y agitando. Se deja la mezcla en reposo durante toda la noche.

La reacción que tiene lugar es la siguiente:



De la solución amarillo - claro que resulta se pre cipita el ácido 5,5'- metilendisalicilhidroxámico con ácido clorhídrico 2N.

El producto se recristaliza en agua caliente acidi ficada con un poco de ácido acético, y después un acetato de etilo, disolviéndolo en la mínima cantidad de éste y pre cipitándolo después de filtrar, con éter de petróleo. Des- pués de varias recristalizaciones hemos obtenido un produc- to blanco de p.f.  $170 \pm 1^{\circ}\text{C}$  muy poco soluble en agua fría pero mucho en caliente. Soluble en alcohol, acetona, e in- soluble en éter etílico y benceno.

Si se expone a la luz durante algunos días una solu- ción acuosa del compuesto, se oscurece, análogamente a lo que le ocurre al ácido salicilhidroxámico. La posible descon- posición que origina este cambio de color se acelera con- siderablemente en presencia de álcali. Pero la solución de- bilmente alcalina se puede conservar durante varios días si se almacena en recipientes color ambar.

#### Análisis elemental.-

El análisis elemental del producto obtenido, nos dió los siguientes porcentajes: C: 56'61% ; H: 4'63% ; N: 9'03%, frente a los calculados para la fórmula empírica  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_6$   
C: 56'63% ; H: 4'40% ; N: 8'80%.

#### Criterios de identificación

Procedimos a la identificación de la sustancia obte- nida, mediante espectroscopia I.R. , espectrometría de masas, reaccionabilidad característica de los grupos hidroxámicos frente a diferentes iones, y valoración potenciométrica. Es- te último criterio también nos sirvió para calcular el peso equi- valente del producto obtenido.

#### Espectro infrarrojo

Registramos el espectro infrarrojo de la sustancia, en pastilla de BrK, en la región de  $4000$  a  $250\text{ cm}^{-1}$ .

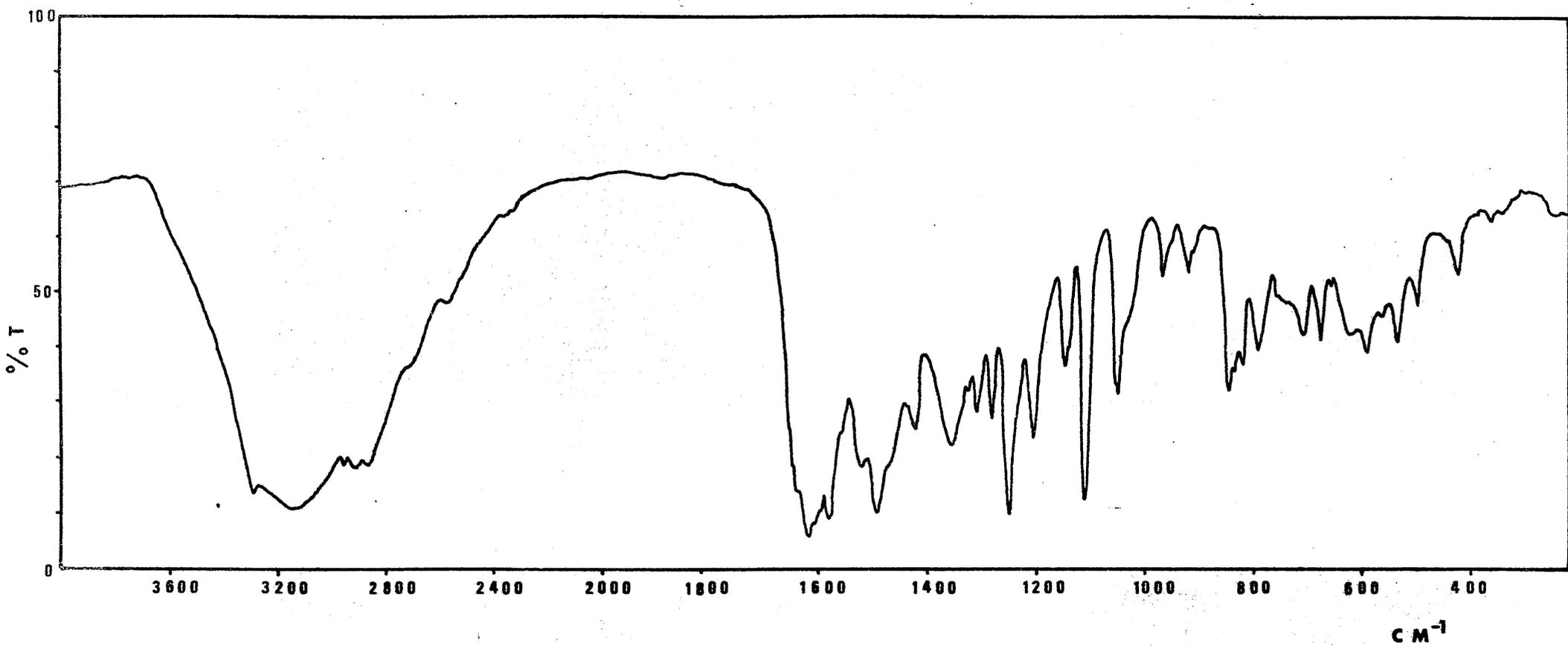


Fig. 9.- Espectro IR del ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxámico

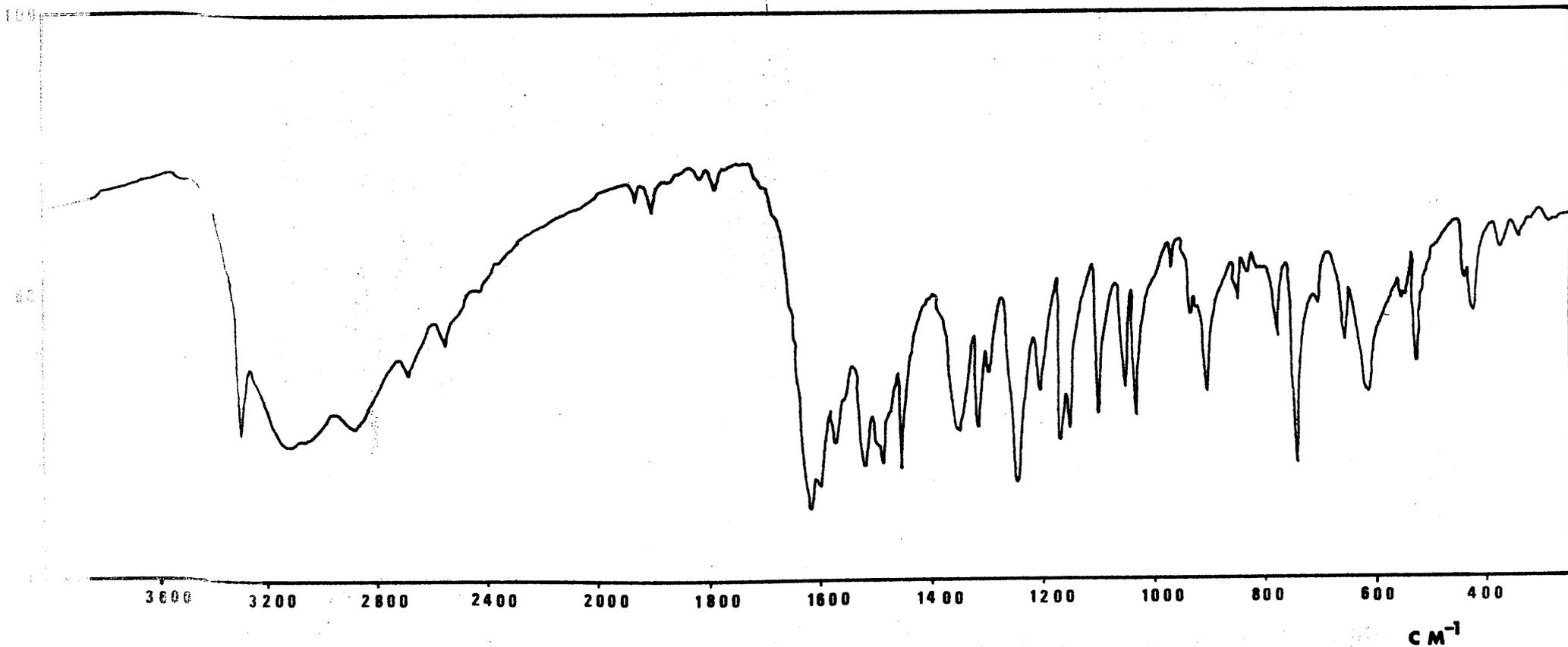


Fig. 4.- Espectro IR del ácido salicilhidroxámico

TABLA 18

<u>Bandas de absorción (cm<sup>-1</sup>)</u>	<u>Asignación</u>
1605 s	Vibración de tensión C=C en nucleos bencénicos sustituidos
1493 s	Vibraciones del esqueleto aromático en el plano
678 m, 710 m, 794 m, 822 m, 848 s	Deformación fuera del plano del enlace C-H en compuestos aromáticos
3290 s	Vibración de tensión del enlace NH
1620 vs, 1640 sh	Vibración de tensión del enlace C=O. Banda Amida I
2870 s, 2918 s, 2955 s	Vibraciones de tensión del enlace OH, del grupo hidroxámico
3130 sb	Vibración de tensión del OH fenólico
1580 s	Deformación del enlace N-H (banda Amida II)
1420 m	Vibración de tensión del enlace C-N (banda Amida III)
970 w	Vibración de tensión del enlace N-O

TABLA 18 (cont.)

822 m, 835 sh, 848 m

Deformación del ángulo OCN

1250 s

Vibración de tensión C-O  
fenólico

1358 m

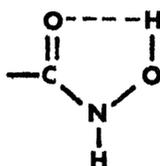
Deformación del enlace O-H  
fenólico

El espectro obtenido es el de la fig 9 . También registramos el espectro de una muestra de ácido salicilhidroxámico, obtenido y purificado por nosotros según el método de Bhaduri (216 ). Dicho espectro es el de la fig 10 .

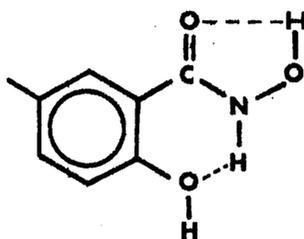
En la tabla 18 hemos resumido las bandas observadas en el espectro del MEDSHA, y las asignaciones hechas.

A la vista de los citados espectros y teniendo en cuenta la tabla 18 podemos hacer las siguientes observaciones:

- Las bandas de tensión de los enlaces C=O y O-H hidroxámico se presentan a una frecuencia más baja de lo habitual para dichos grupos. Esto es debido según varios autores (21, 125, 230) a la formación de un puente de hidrógeno intramolecular entre ambos grupos

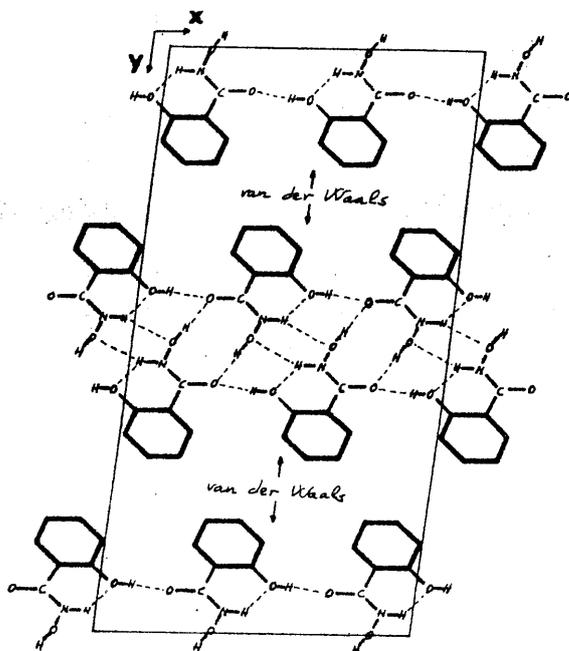


- Según F. Mathis (125) en los ácidos hidroxámicos en los que el grupo NH está implicado en la formación de un puente de hidrógeno, la vibración de tensión del enlace N-H se presenta como una banda fuerte y fina entre 3260 y 3340  $\text{cm}^{-1}$ . Tanto en el SHA como en el MEDSHA, dicha banda se presenta a 3290  $\text{cm}^{-1}$ , si bien en el último aparece poco resuelta debido al parcial solapamiento de la banda  $\nu\text{OH}$  fenólico. Es probable que se establezca un puente de hidrógeno con el oxígeno fenólico



- La posición e intensidad de la banda de tensión del OH fenólico, también es característica de dicho grupo cuando esta implicado en la formación de puentes de hidrógeno ( 228 ).

I.K. Larsen ( 31 ), en un estudio de difracción de R.X con el SHA en estado sólido, indica la existencia de múltiples enlaces intra- e intermoleculares, por puentes de hidrógeno y de van der Waals, como se indica en la siguiente figura



Se trata de cadenas dobles conectadas entre sí por fuerzas de van der Waals, formando planos XY que a su vez están conectados con otros planos en la dirección Z por el

mismo tipo de fuerzas.

Es probable que en el MEDSHA sólido tenga lugar la formación de una estructura similar a esta.

- Se observa, como era de esperar, una gran similitud entre los espectros de los ácidos SHA y MEDSHA, especialmente en las regiones de  $2400\text{ cm}^{-1}$  a  $3600\text{ cm}^{-1}$  y de  $1100\text{ cm}^{-1}$  a  $1700\text{ cm}^{-1}$ .

La vibración de tensión del OH hidroxámico se presenta como una única banda ancha a  $2880\text{ cm}^{-1}$  en el SHA, pero en el MEDSHA se observan 3 bandas solapadas entre  $2840$  y  $3000\text{ cm}^{-1}$ , probablemente debido a la presencia también en esa zona de la vibración de tensión C-H del grupo  $-\text{CH}_2-$ .

### Espectro de masas

Se obtuvo a partir de una disolución en metanol del compuesto en estudio. Las condiciones operatorias fueron las siguientes: Energía de bombardeo de los electrones, 70 ev; temperatura de inyección,  $170^\circ\text{C}$  y velocidad de barrido 20 VAM/seg.

En la tabla 19 se reúnen los valores correspondientes a los picos mas importantes, junto con su abundancia relativa.

Se observa un pico debil a m/e 318 correspondiente al ión molecular. La poca intensidad (1%) de este pico puede ser debida a la escasa volatilidad de la molécula y a la descomposición que sufre cuando funde.

El pico base se presenta a una m/e = 33, y puede corresponder a la pérdida de moléculas de  $\text{NH}_2\text{OH}$ , según una transposición muy característica de amidas aromáticas o-sustituidas (231)

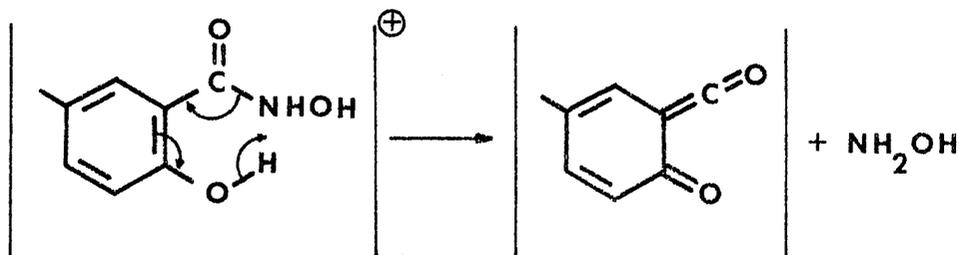


TABLA 19

<u>m/e</u>	<u>Abundancia relativa (%)</u>	<u>m/e</u>	<u>Abundancia relativa</u>
17	10	121	7
18	22	127	5
27	22	139	8
28	60	149	4
29	30	153	5
30	23	159	4
31	25	226	3
32	40	238	12
33	100	252	8
41	30	271	8
42	15	285	2
43	63	286	2
44	22	303	3
45	25	318	1
51	17		
55	20		
57	20		
69	12		
71	10		
73	10		
77	22		
91	19		
105	32		

paralelamente se observan dos picos a m/e 285 y 252, correspondientes a la pérdida de una o las dos moléculas de hidroxilamina, respectivamente.

También es característico de los ácidos hidroxámicos ( 166 ) la pérdida de los oxígenos hidroxilamínicos, y a ello puede ser debido el pico a m/e = 286.

### Reaccionabilidad frente a varios cationes

La reacción mas característica de los ácidos hidroxámicos ( 207, 232 ), es la que presentan con las disoluciones de Fe (III) , formando precipitados y soluciones de color rojo o violeta intensos, y con las disoluciones de V(V) dando lugar también a la formación de complejos intensamente coloreados (233,234) que muchas veces se aprovechan para la determinación cuantitativa del ácido hidroxámico.

El producto que hemos sintetizado presenta esta reaccionabilidad característica, que queda expuesta detalladamente en el Capítulo III .

Determinación Potenciométrica del Peso equivalente del ácido 5,5'- metilendisalicilhidroxémico

Debido a que nuestro producto es muy escasamente soluble en agua, optamos por valorarlo en un medio dioxano - agua (50%v/v) en el que se pueden preparar disoluciones de MEDSHA de hasta 1 gr/l.

Disoluciones empleadas

- Disolución de MEDSHA en dioxano - agua (50% v/v) conteniendo 0'664 gr/l del mismo.
- Disolución de NaOH 0'04 N f= 0'951 preparada según técnica habitual y contrastada frente a ftalato ácido de potasio.
- Disolución de ftalato ácido de potasio  $1'2 \cdot 10^{-2}$  M.
- Cloruro bórico 0'25 M.
- Cloruro potásico 0'5 M.

Aparatos

- Termostato Braum Melsungen
- Potenciógrafo Metrohm E - 536 provisto de dosificador.
- Electrodo de vidrio Metrohm E A 109 T
- Electrodo de calomelanos saturado Metrohm E A 404

Metodo operatorio

Se procedió a la valoración potenciométrica de 25 ml de la disolución de MEDSHA en dioxano - agua, mediante la disolución de NaOH, manteniendo constante la temperatura a 25°C y operando con una fuerza iónica de 0'1 conseguida mediante la adición de ClK.

Se realizaron tres valoraciones y las curvas obtenidas para las representaciones derivadas, así como una de las curvas en representación pH - volumen de NaOH, son las de la fig 11.

Resultados y discusión

Los volúmenes calculados para los puntos de equivalencia se indican en la tabla 20 . Resulta un valor medio para dicho volumen de 2'73 ml, lo que da un peso equivalente para el reactivo de 159'7 g/eq. frente al teórico 159'1 g/eq, resultado que indudablemente se halla dentro del error aceptable en esta técnica de medida, que a parte de exaltar la acidez del reactivo, permite obtener disoluciones del mismo en concentración adecuada para llevar a cabo las valoraciones.

TABLA 20

<u>Experiencia</u>	<u>Volumen punto equivalencia (ml)</u>
1ª	2'74
2ª	2'74
3ª	2'72

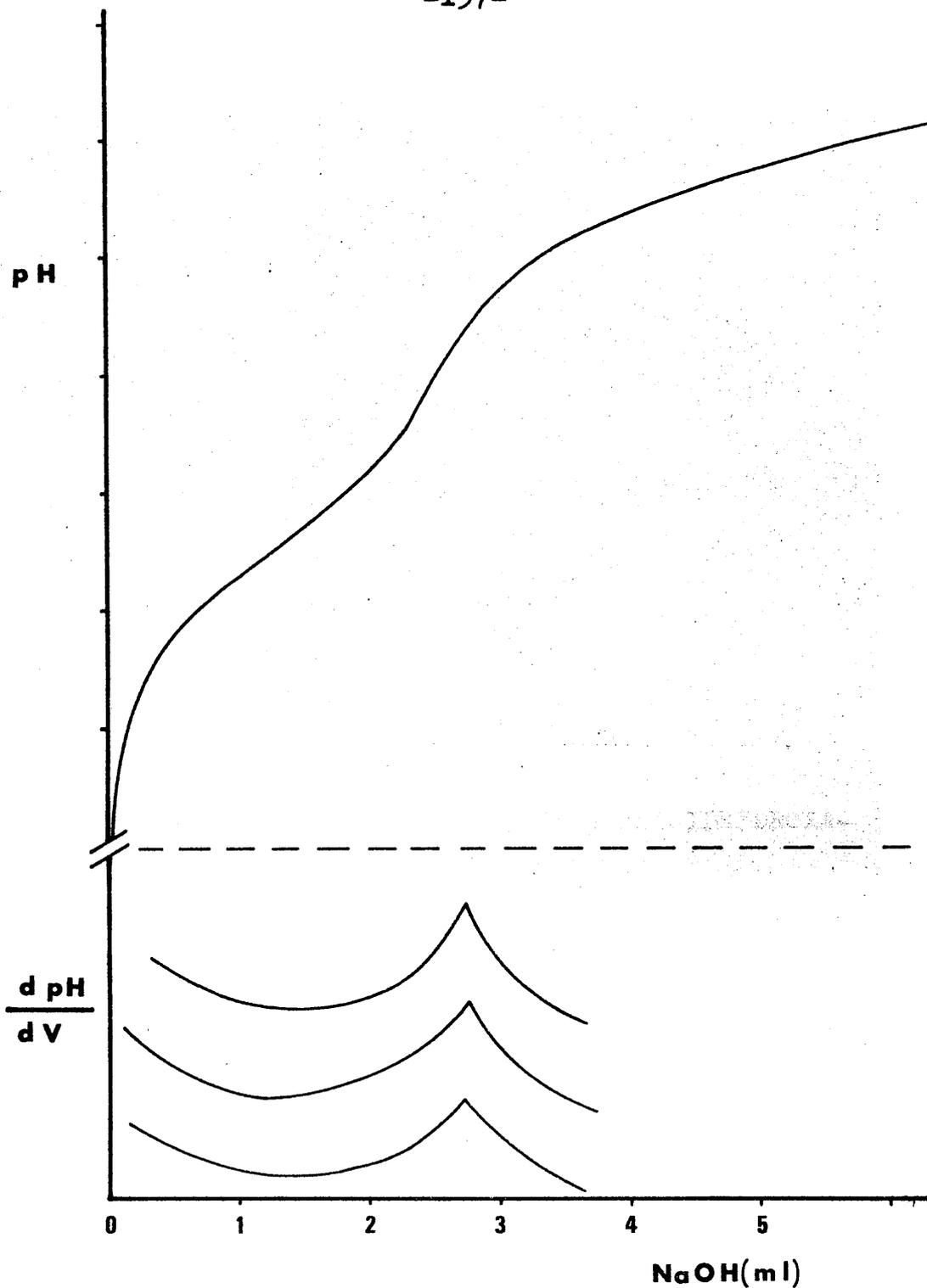


Fig. 11.- Determinación potenciométrica del peso equivalente del ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxámico (dioxano-agua 50 %)

---

A partir de los criterios de identificación empleados podemos afirmar que el producto sintetizado es el ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxámico en alto grado de pureza.

1950

En el presente se ha realizado un estudio de las actividades de la industria de la construcción en el período comprendido entre el 1 de enero de 1950 y el 31 de diciembre de 1950.

El presente estudio se ha realizado con el fin de determinar el nivel de actividad de la industria de la construcción en el período comprendido entre el 1 de enero de 1950 y el 31 de diciembre de 1950.

### INDICADORES

Los principales indicadores de la actividad de la industria de la construcción en el período comprendido entre el 1 de enero de 1950 y el 31 de diciembre de 1950 son:

1. El número de obras nuevas iniciadas.  
2. El número de obras en curso.  
3. El número de obras terminadas.

Los datos de las actividades de la industria de la construcción en el período comprendido entre el 1 de enero de 1950 y el 31 de diciembre de 1950 se han obtenido de los registros de la industria de la construcción.

## CAPITULO II

PROPIEDADES DEL ACIDO 5,5'-METILENDISALICILHIDROXA-  
MICO

CAPITULO II

CONSTITUCION DE LA REPUBLICA

## CAPITULO II

### Propiedades del ácido 5,5'- Metilendisalicilhidroxámico

Por tratarse de un compuesto sintetizado por primera vez, nos pareció adecuado realizar el estudio de algunas propiedades fisicoquímicas del mismo interesantes desde el punto de vista analítico como son la determinación de la solubilidad en agua y etanol a diferentes temperaturas, el cálculo de las constantes de acidez, la medida espectrofotométrica de la estabilidad de las disoluciones y el análisis termogravimétrico y termicodiferencial.

#### Aparatos

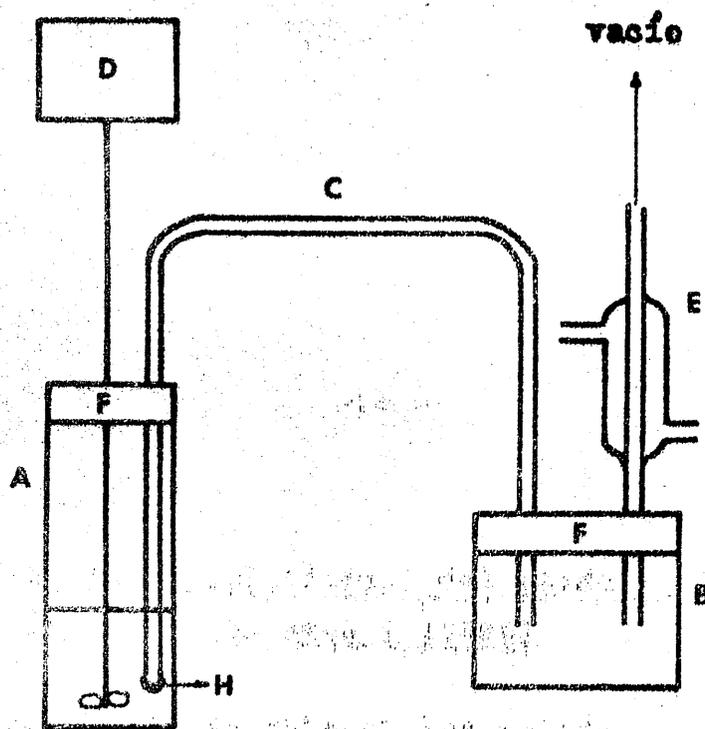
- Montaje para la determinación de solubilidades
- Espectrofotómetro U.V.-V. Beckman mod. Acta III
- pH-metro Beckman Research mod 1019
- Electrodo de vidrio Beckman 39301 B-7U
- Electrodo de calomelanos Beckman 39402 C-4U
- Equipo de análisis termogravimétrico y termicodiferencial Setaram, provisto de termobalanza Ugine-Eyraud mod. B-70
- Termostato Braum Melsungen

Determinación de la solubilidad del ácido 5,5'- metilendissalicilhidroxámico en agua y etanol

Con el fin de obtener los valores de solubilidad en agua, a diferentes temperaturas, hemos seguido el método descrito por J.Rose (235), con ligeras modificaciones.

Procedimiento

La determinación se ha llevado a cabo en el dispositivo experimental mostrado en la fig



A, tubo de ensayo de 10x2 cm; B, tubo de pesada; C, tubo doblado; E, refrigerante; F, tapones goma; H, placa filtrante del nº4; S, solución; D, agitador.

Se prepararon 5 experiencias, añadiendo en cada una 0'5 g de soluto a 25 ml de agua. Estas suspensiones se depositaron en el tubo A y se agitaron vigorosamente durante unos minutos. Se montó el aparato y se suspendió en el baño a una temperatura dada, agitando mediante la varilla agitadora D, durante media hora. Al cabo de este tiempo se enlazó E a la bomba de vacío y se trasladó a B a través del filtro H una porción de solución saturada. Se desconectó el aparato, se seco B por fuera y se peso. Mediante una cuidadosa evaporación se eliminó el disolvente y se peso de nuevo el vaso B.

El procedimiento se repitió a diversas temperaturas. Se pudo calcular así el peso de soluto y el del disolvente y por tanto su concentración.

De la misma manera se determinó la solubilidad a temperatura ambiente, usando como disolvente etanol.

Los resultados encontrados, siguiendo el procedimiento propuesto, se reúnen en la tabla 21 y se representan en la fig 12

TABLA 21

Solubilidad del MEDSHA en agua y etanol

T <sub>a</sub> (°C)		25	35	50	63'5	69'5	78
Solubilidad (g/l)	H <sub>2</sub> O	0'079	0'136	0'306	0'739	1'029	1'764
	ETOH	30	-	-	-	-	-

Se deduce que la solubilidad del MEDSHA en agua a temperatura ambiente es muy baja, y bastante menor que la del ácido salicilhidroxámico (216) que es de 5g/l. En etanol ocurre

lo contrario, pues el SHA es difícilmente soluble en este medio, mientras que el MEDSHA es muy soluble.

El aumento exponencial de la solubilidad del MEDSHA con la  $t^{\circ}$ , es el que justifica el que sea el agua uno de los medios mas adecuados para su recristalización.

La dependencia de la solubilidad con la temperatura obedece a la ecuación  $\ln S = 0.059 T - 4.047$ , donde  $S$  (g/l) y  $T$  ( $^{\circ}$ C), con un coeficiente de correlación  $r^2 = 0.999$ .

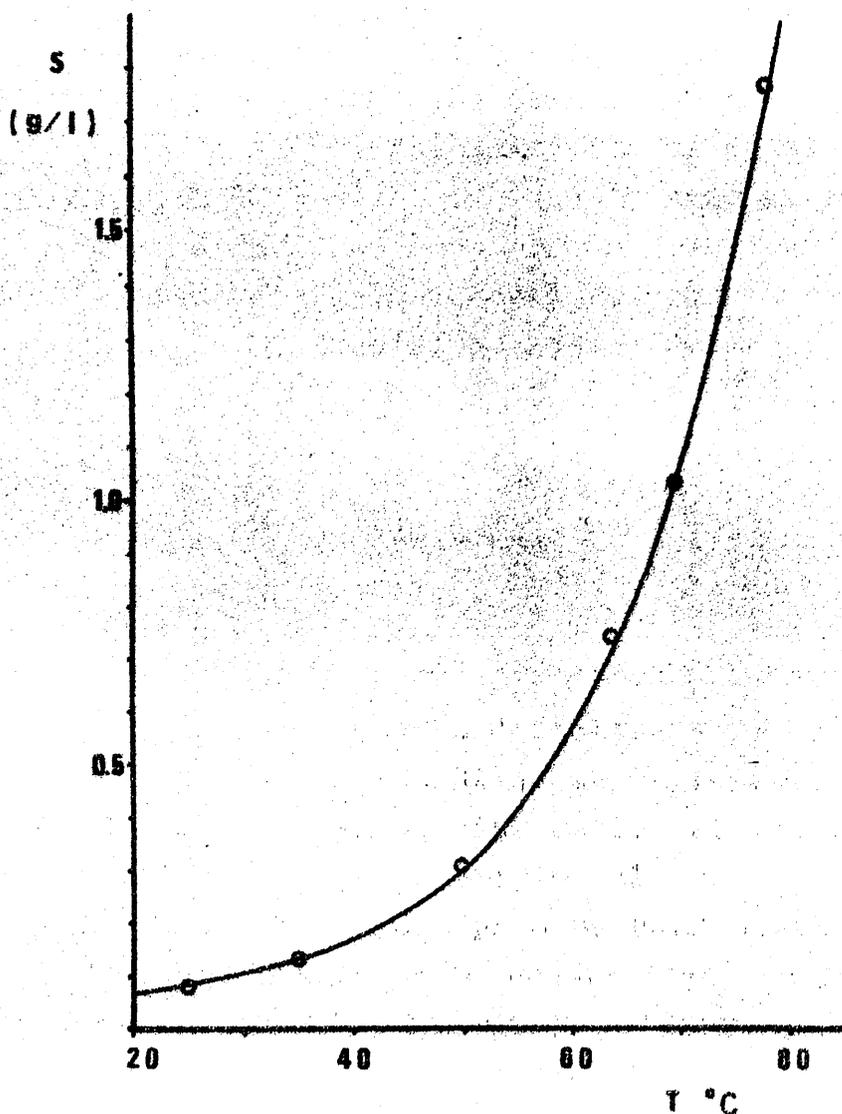


Fig. 12.- Variación de la solubilidad del ácido 5,5'-metilbifenilhidroxámico con la temperatura

Espectros de absorción del ácido 5,5'- metilendisalicilhidroxámico. Estabilidad de las disoluciones.

Por ser las disoluciones de MEDSHA incoloras a las concentraciones de trabajo, procedimos a registrar los espectros de las mismas en la región del U.V. cercano.

La fig 13 corresponde al espectro de una disolución  $6.28 \cdot 10^{-5} M$  de MEDSHA en etanol del 95%. Dicho espectro presenta dos máximos de absorción a 223 y 310 nm a los que corresponden índices de absorbancia de 29600 y 7500 respectivamente.

El espectro permanece inalterado durante más de diez días.

El espectro registrado para una disolución acuosa de la sal disódica del MEDSHA  $5 \cdot 10^{-5} M$ , fig 14, muestra la existencia de dos máximos a 224 nm ( $\epsilon = 37200$ ) y a 328 nm ( $\epsilon = 6400$ ). Esta disolución permanece inalterada durante los cinco primeros días, observándose después una ligera disminución en los valores de las absorbancias a las longitudes de máxima absorción y un desplazamiento hipsocrómico de los máximos que se sitúan a 213 y a 308 nm al cabo de 15 días.

Las disoluciones etanólicas de ácido MEDSHA son, por tanto, muy estables siendo algo menos estables las disoluciones acuosas de su sal disódica, aunque hemos comprobado que pueden usarse en estudios espectrofotométricos hasta 10 días después de su preparación sin error apreciable.

La acción de la luz solar acelera el proceso de descomposición del compuesto, a semejanza de lo observado por Bhaduri (216) para el ácido salicilhidroxámico, por lo que es recomendable guardar las disoluciones en recipientes de color topacio.

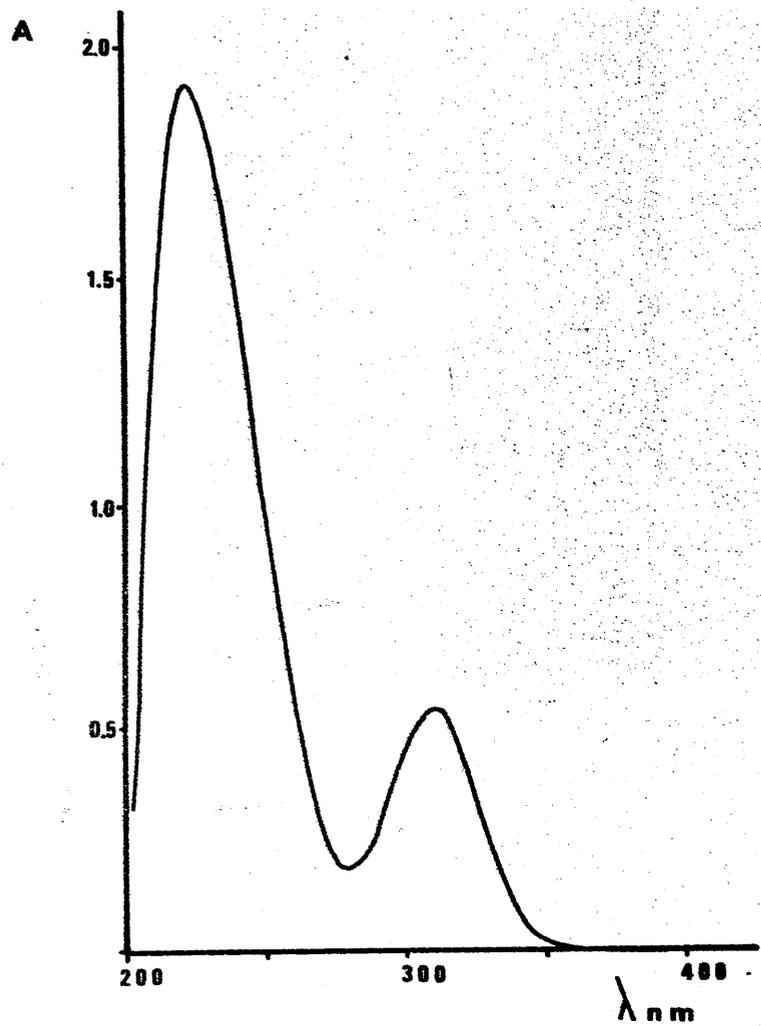


Fig. 13.- Espectro del MEDSHA en etanol del 95%

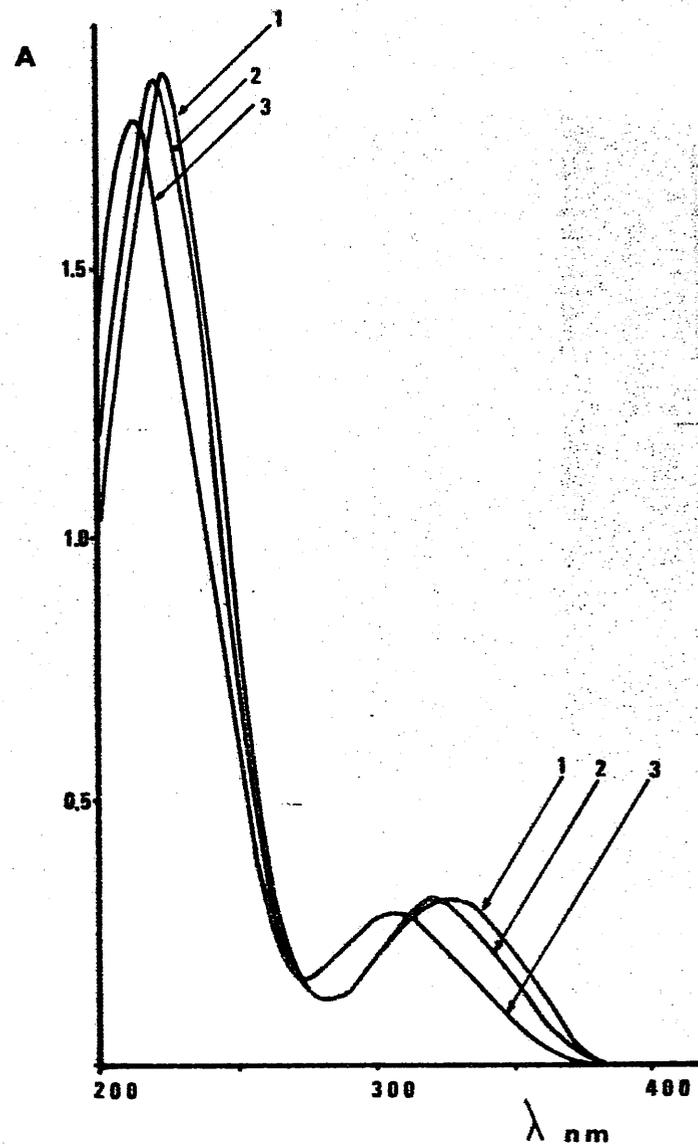


Fig. 14.- 1) Disolución de  $RH_2Na_2$  recién preparada; 2) a los 10 días ; 3) a los 15 días

## Determinación de las constantes de disociación

El ácido 5,5'- metilendisalicilhidroxámico posee cuatro hidrógenos protonizables, dos correspondientes a los grupos hidroxámicos y otros dos a los grupos fenólicos.

Con el fin de determinar las constantes de disociación correspondientes a los cuatro etapas de su disociación hemos utilizado el método potenciométrico de Schwarzenbach ( 236 ) y el espectrofotométrico de Thamer ( 237 ).

### Método potenciométrico de Schwarzenbach

Este método es aplicable cuando la curva de valoración de un ácido tetraprótico que debería ocurrir en cuatro etapas sucesivas, presenta, como ocurre en muchos casos, sólo dos puntos de inflexión definidos. Es decir que a través de la curva de valoración, las dos primeras etapas no se diferencian, por lo que cabe suponer que transcurren de manera prácticamente simultánea. Cuando se valora un ácido cuyas constantes  $K_3$  y  $K_4$  sean pequeñas, o su concentración sea baja, la tercera y cuarta etapa transcurrirá también simultáneamente y en la curva de valoración aparecerá solamente un punto de inflexión que distinguirá la primera y segunda disociación de la tercera y cuarta.

Una descripción detallada del método puede encontrarse en trabajo original de Schwarzenbach ( 236 ) o en la Tesis Doctoral de J.L. Martinez Vidal ( 223 ) por lo que prescindimos aquí de tratar el tema con mayor extensión.

### Parte experimental y discusión de los resultados

#### Disoluciones empleadas

- Disolución acuosa de ácido 5,5'- metilendisalicilhidroxámico  $1.308 \cdot 10^{-4} M$ .

- Disoluciones de NaOH,  $7'704 \cdot 10^{-3} M$ . y  $6'132 \cdot 10^{-3} M$  preparadas segun técnica habitual y contrastadas frente a ftalato ácido de potasio.
- Disolución de ftalato ácido de potasio  $1'14 \cdot 10^{-2} M$
- Cloruro bórico, 0'25 M.
- Cloruro potásico 0'5 M.

### Método operatorio

Se procedió a la valoración potenciométrica de 75 ml de ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxámico con NaOH, manteniendo constante la temperatura a  $25 \pm 0'5$  °C y operando a una fuerza iónica constante de 0,1, conseguida mediante adición de ClK. Durante el transcurso de la valoración se pasó una corriente de nitrógeno a fin de mantener una atmósfera inerte. Se realizaron tres valoraciones.

Los resultados obtenidos se reúnen en las tablas nº22-24. Al objeto de ver la forma de la curva, se ha representado la correspondiente a la 1ª valoración, fig 15 .

### Cálculo de $K_1$ y $K_2$

Se ha realizado por aplicación del método de Schwarzenbach para cada una de estas experiencias.

En las tablas 25-27 , se encuentran los valores correspondientes a "a",  $[H^+]$ ,  $C_s$ , A, y B para cada uno de los tres casos. El significado de estos términos es el siguiente:

a= equivalentes de base añadidos por mol de ácido  
 $C_s$ = concentración total de reactivo.

$$A = [H^+] \frac{[H^+] + (a-1) C_s}{(2-a) C_s - [H^+]}, \quad B = \frac{(a-1) C_s + [H^+]}{[H^+](a C_s + [H^+])}$$

A partir de los valores de A y B se construye la familia de rectas que tienen por ecuación  $\frac{1}{K_1} = K_2 \frac{B}{A} - B$ , fig 16-18, en las que se determinan las abscisas y ordenadas

del punto de intersección de las mismas. La ordenada es  $1/K_1$  y la abscisa  $K_2$ . Los valores para cada valoración se recogen en la tabla 28.

TABLA 22

<u>NaOH (ml)</u>	<u>pH</u>	<u>NaOH (ml)</u>	<u>pH</u>	<u>NaOH (ml)</u>	<u>pH</u>
0.00	5.686	0.90	7.552	2.40	8.920
0.05	6.233	1.00	7.644	2.50	9.010
0.09	6.401	1.20	7.808	2.70	9.160
0.12	6.500	1.40	7.981	2.90	9.304
0.20	6.696	1.60	8.152	3.10	9.402
0.30	6.883	1.70	8.239	3.30	9.504
0.40	7.024	1.80	8.323	3.60	9.614
0.50	7.156	1.90	8.421	3.90	9.716
0.60	7.260	2.00	8.518	4.20	9.794
0.70	7.364	2.10	8.621	4.50	9.866
0.80	7.454	2.20	8.725	4.80	9.930
				5.00	9.966

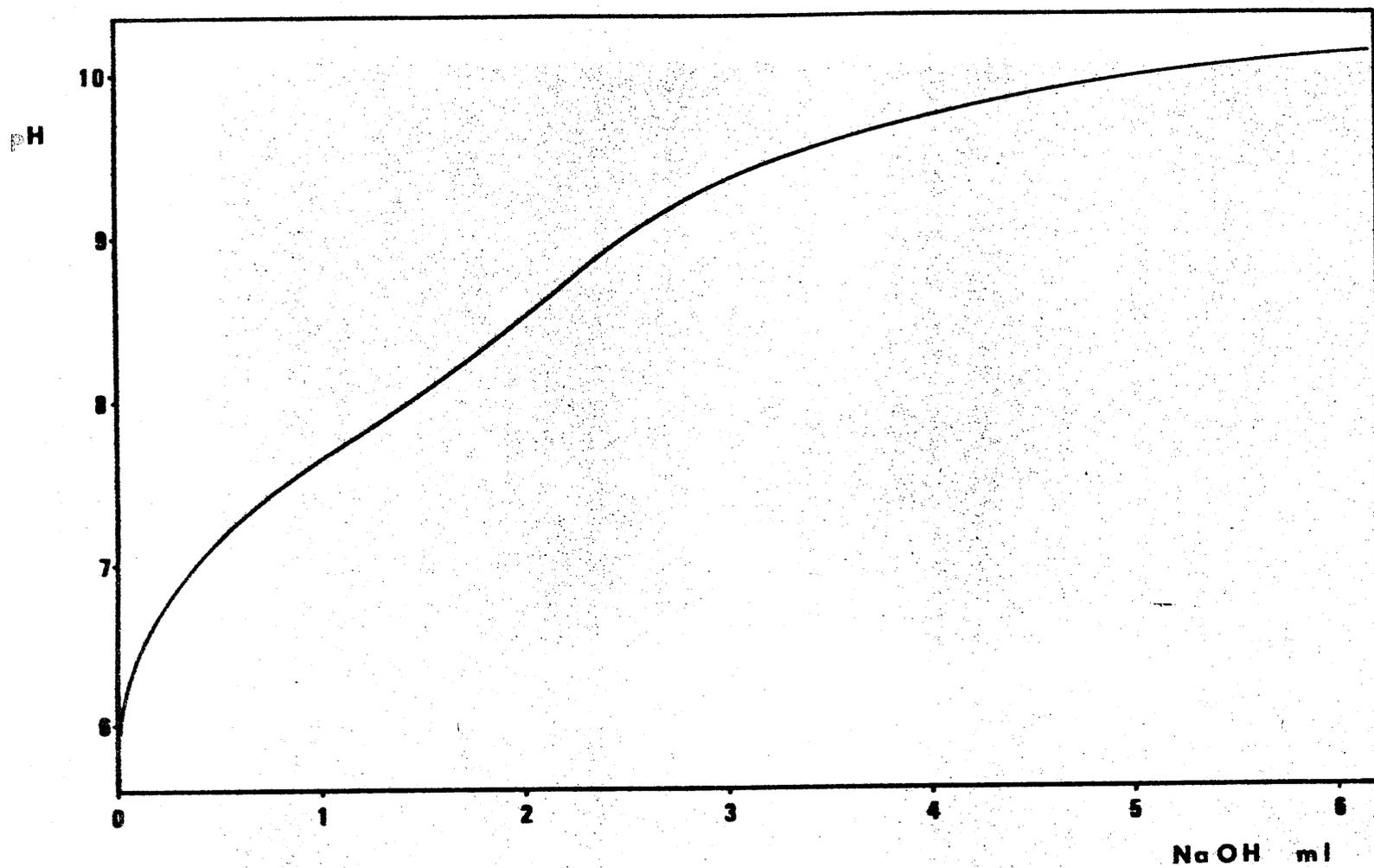


Fig. 15.- Curva de valoración del ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxémico

TABLA 23

<u>NaOH (ml) pH</u>	<u>NaOH (ml) pH</u>	<u>Na(OH)(ml) pH</u>
0.00 5.875	1.20 7.526	3.1 8.846
0.06 6.157	1.40 7.666	3.3 9.004
0.10 6.302	1.60 7.792	3.6 9.208
0.16 6.438	1.70 7.859	3.9 9.379
0.20 6.528	1.80 7.923	4.3 9.550
0.30 6.684	1.90 7.986	4.5 9.632
0.40 6.830	2.00 8.054	4.9 9.748
0.50 6.955	2.10 8.112	5.3 9.850
0.60 7.031	2.20 8.182	5.7 9.933
0.70 7.126	2.40 8.316	6.3 10.044
0.80 7.218	2.50 8.386	
0.90 7.299	2.70 8.531	
1.00 7.378	2.90 8.683	

TABLA 24

<u>NaOH (ml) pH</u>	<u>NaOH (ml) pH</u>	<u>NaOH (ml) pH</u>
0.00 5.786	1.00 7.445	2.70 8.659
0.08 6.082	1.20 7.596	2.90 8.830
0.12 6.230	1.40 7.738	3.10 8.988
0.16 6.369	1.60 7.874	3.30 9.148
0.20 6.470	1.70 7.938	3.60 9.336
0.30 6.681	1.80 8.006	3.90 9.486
0.40 6.846	1.90 8.068	4.30 9.643
0.50 6.984	2.00 8.139	4.50 9.714
0.60 7.099	2.10 8.222	4.90 9.827
0.70 7.196	2.20 8.291	5.30 9.919
0.80 7.286	2.40 8.427	5.70 9.996
0.90 7.375	2.50 8.500	6.30 10.090

TABLA 25

<u><math>[H^+] \times 10^6</math></u>	<u>a</u>	<u><math>C_s \times 10^4</math></u>	<u><math>A \times 10^8</math></u>	<u><math>B \times 10^{-7}</math></u>
0.3160	0.094	1.045	-15.00	-2.945
0.1610	0.196	1.043	- 7.10	-2.501
0.1100	0.274	1.042	+ 4.70	-2.398
0.0822	0.353	1.041	- 3.20	-2.222
0.0549	0.471	1.039	- 1.90	-2.041
0.0432	0.549	1.038	- 1.30	-1.898
0.0351	0.628	1.037	- 0.95	-1.685
0.0280	0.706	1.036	- 0.63	-1.485
0.0226	0.785	1.035	- 0.39	-1.210

TABLA 26

<u><math>[H^+] \times 10^6</math></u>	<u>a</u>	<u><math>C_s \times 10^4</math></u>	<u><math>A \times 10^8</math></u>	<u><math>B \times 10^{-7}</math></u>
0.3640	0.100	1.044	-17.20	-2.380
0.2070	0.187	1.043	- 9.27	-2.073
0.1290	0.281	1.041	- 5.39	-1.971
0.1100	0.312	1.040	- 4.48	-1.995
0.0748	0.437	1.038	- 2.69	-1.717
0.0502	0.562	1.036	- 1.53	-1.549
0.0355	0.687	1.034	- 0.84	-1.281
0.0260	0.812	1.032	- 0.41	-0.889
0.0187	0.937	1.030	- 0.11	-0.358

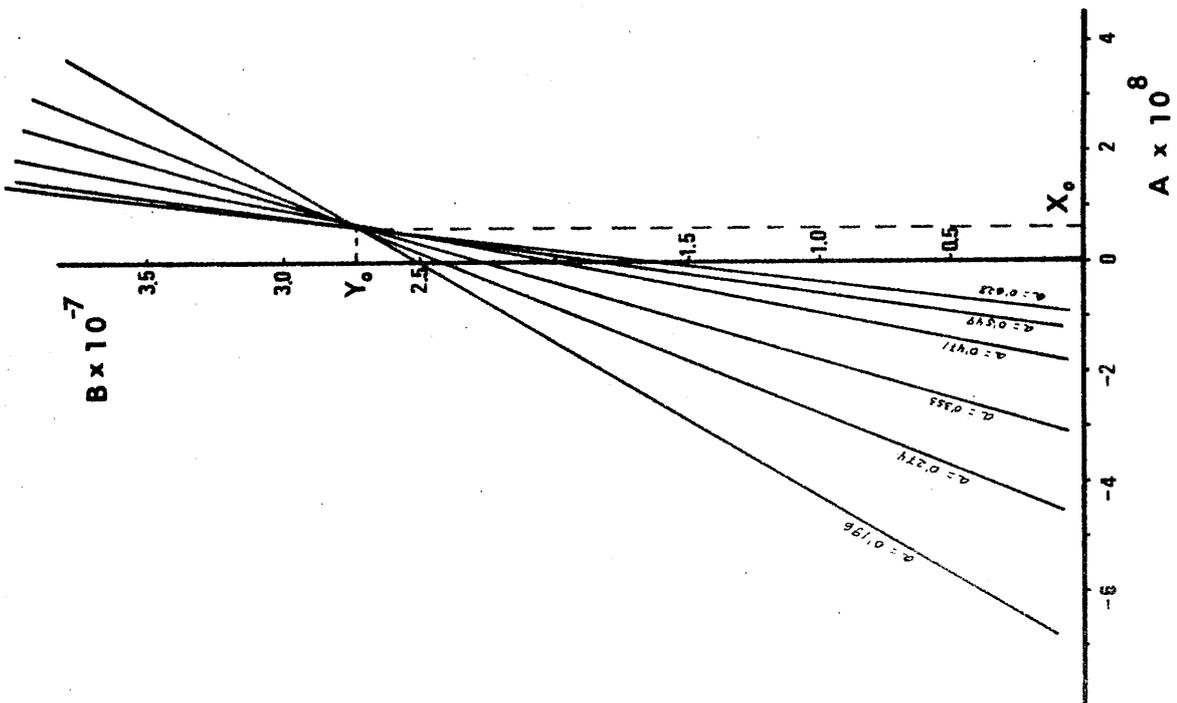


Fig. 16

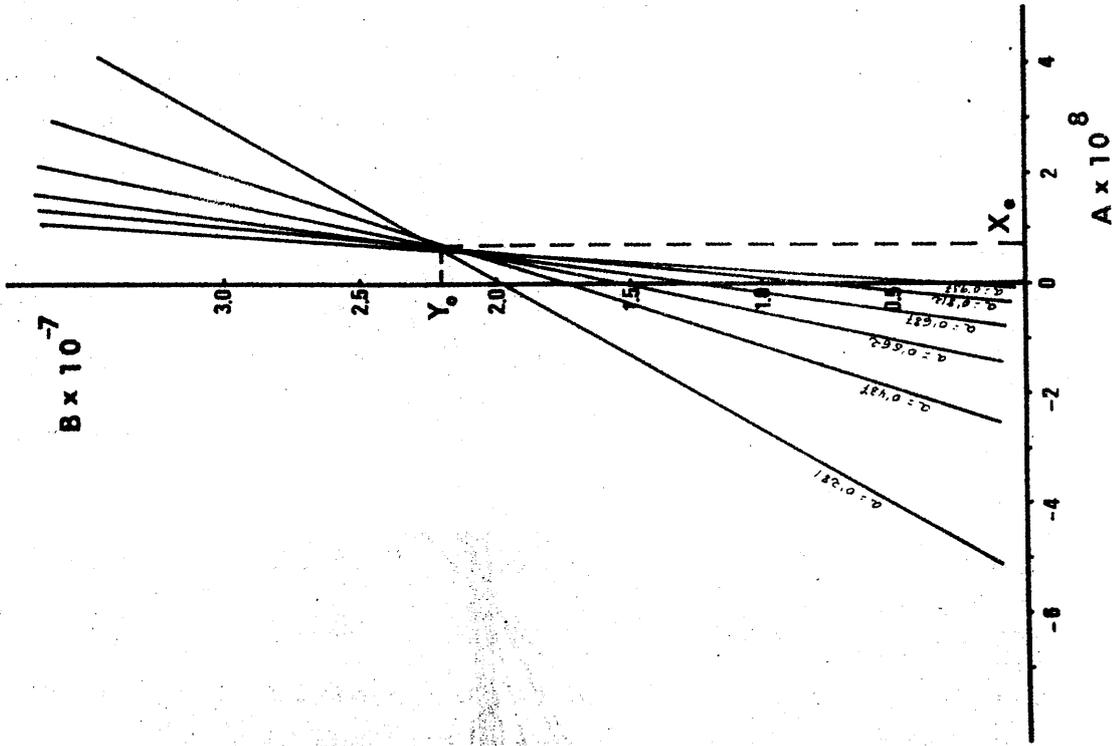


Fig. 17

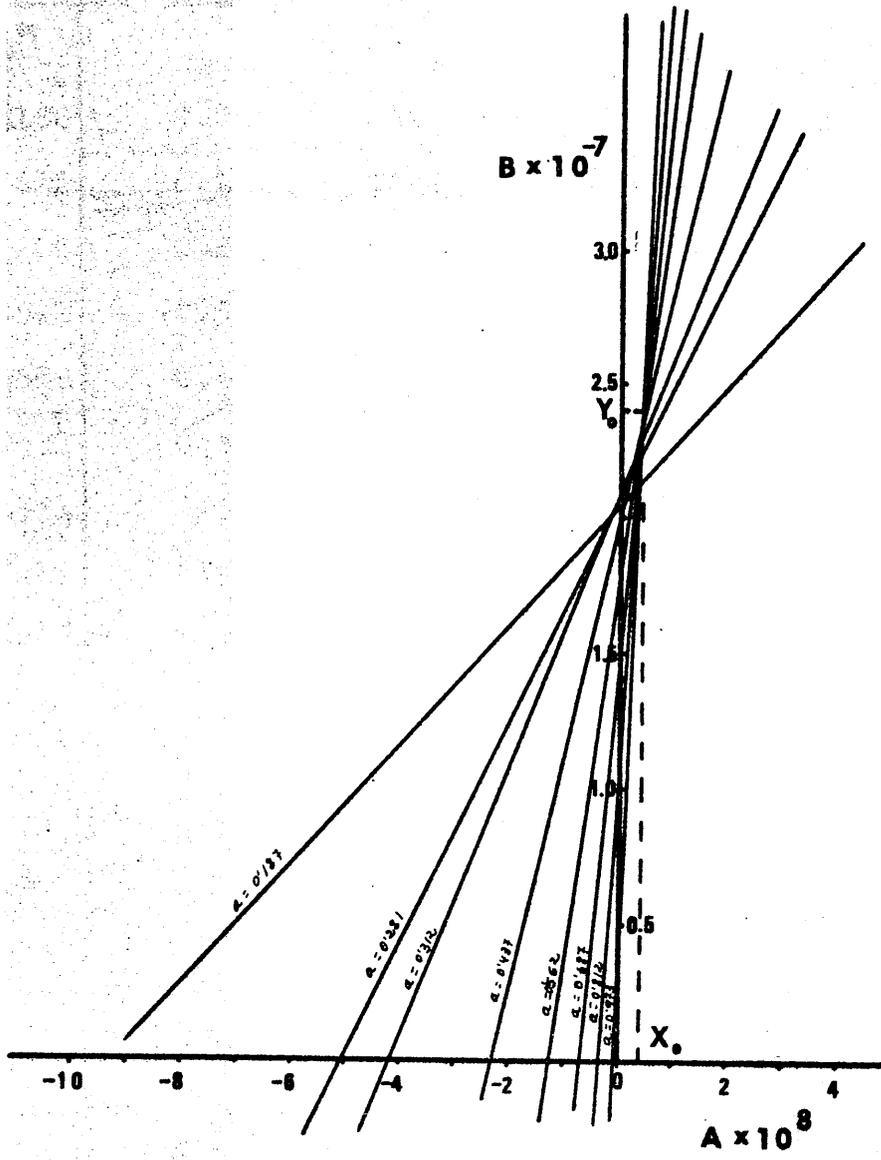


Fig. 18

TABLA 27

<u><math>[H^+] \times 10^6</math></u>	<u>a</u>	<u><math>C_s \times 10^4</math></u>	<u><math>A \times 10^8</math></u>	<u><math>B \times 10^{-7}</math></u>
0.4270	0.100	1.044	-20.17	-2.015
0.2080	0.187	1.043	- 9.31	-2.063
0.1210	0.281	1.041	- 5.06	-2.104
0.1030	0.312	1.040	- 4.19	-2.131
0.0636	0.437	1.038	- 2.29	-2.020
0.0421	0.562	1.036	- 1.28	-1.848
0.0297	0.687	1.034	- 0.70	-1.531
0.0213	0.812	1.032	- 0.33	-1.085
0.0157	0.937	1.030	- 0.09	-0.427

TABLA 28

Cálculo de  $K_1$  y  $K_2$

<u>experiencia</u>	<u><math>X_0 (K_2)</math></u>	<u><math>Y_0 (1/K_1)</math></u>
1ª	$6 \cdot 10^{-9}$	$2'7 \cdot 10^7$
2ª	$7 \cdot 10^{-9}$	$2'2 \cdot 10^7$
3ª	$4 \cdot 10^{-9}$	$2'4 \cdot 10^7$

A partir de estos datos se calculan los siguientes valores para  $pK_1$  y  $pK_2$

TABLA 29

<u>experiencia</u>	<u>pK<sub>1</sub></u>	<u>pK<sub>2</sub></u>
1a	7'43	8'22
2a	7'34	8'15
3a	7'38	8'39

de donde se deduce un valor medio para  $pK_1 = 7'4 \pm 0'1$ , y  $pK_2 = 8'3 \pm 0'3$

Cálculo de K<sub>3</sub> y K<sub>4</sub>

K<sub>3</sub> se obtiene a partir de la curva de valoración para a igual a 2'5. El pH correspondiente a ese punto es igual a pK<sub>3</sub>.

Procediendo de esta manera se obtienen los datos que se reúnen en la tabla 30 .

TABLA 30

<u>experiencia</u>	<u>pK<sub>3</sub></u>
1a	9.43
2a	9.42
3a	9.53

De los anteriores datos se deduce un valor medio de  $pK_3 = 9'5 \pm 0'1$ . El cálculo de K<sub>4</sub> se realiza mediante la

expresión

$$K_4 = \frac{[H^+](a-3) C_a - K_w}{[OH^-] + (4-a) C_s}$$

en la que  $K_w$  representa el producto iónico del agua a la temperatura y fuerza iónica a que se realiza la medida.

Para valores de "a" superiores a 3, se obtienen los valores que se indican en las tablas 31 a 33, correspondientes a la primera, segunda y tercera experiencia, respectivamente.

A partir de esos datos se calcula para  $pK_4$  un valor medio de  $10'9 \pm 0'8$

Así pues, los valores de las constantes de disociación del MEDSHA en medio acuoso y para una fuerza iónica igual a 0'1, han resultado ser

$$pK_1 = 7'4 \pm 0'1$$

$$pK_2 = 8'3 \pm 0'3$$

$$pK_3 = 9'5 \pm 0'1$$

$$pK_4 = 10'9 \pm 0'8$$

TABLA 31

a	$[H^+] \times 10^{10}$	$C_s \times 10^5$	$K_4 \times 10^{11}$
3.7	1.230	9.963	2.384
3.8	1.175	9.950	3.259
3.9	1.096	9.937	3.830

TABLA 32

a	$[H^+] \times 10^{10}$	$C_s \times 10^5$	$K_4 \times 10^{11}$
3.7	1.047	9.842	0.511
3.8	0.977	9.826	1.44
3.9	0.912	9.811	1.78

TABLA 33

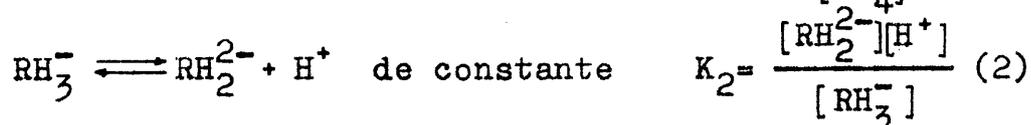
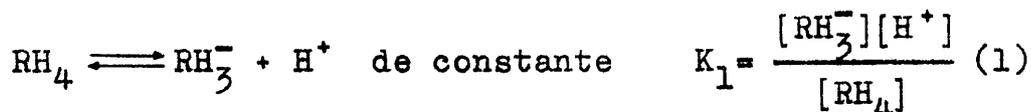
a	$[H^+] \times 10^{10}$	$C_s \times 10^5$	$K_4 \times 10^{11}$
3.7	0.922	9.842	0.306
3.8	0.851	9.826	0.554
3.9	0.818	9.811	0.979

Método espectrofotométrico de Thamer (237)

Este método es aplicable a la determinación de las constantes de disociación de ácidos tetrapróticos si se opera en zonas de pH en las que sólo coexistan tres de las cinco especies posibles ( $\text{RH}_4$ ,  $\text{RH}_3^-$ ,  $\text{RH}_2^{2-}$ ,  $\text{RH}^{3-}$  y  $\text{R}^{4-}$ ), siendo despreciables las concentraciones correspondientes a las otras especies.

De otra parte, las variaciones de absorbancia en esas zonas de pH deberán ser apreciables, (obviamente, por tratarse de un método espectrofotométrico) para que la determinación de las constantes venga afectada del menor error posible.

En general, para un ácido tetraprótico,  $\text{RH}_4$ , en la zona de pH donde las especies predominantes sean  $\text{RH}_4$ ,  $\text{RH}_3^-$ , y  $\text{RH}_2^{2-}$ , habra que considerar los siguientes equilibrios de disociación:



Llamando C a la concentración total de reactivo puesta, y  $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$ , a los coeficientes de extinción molar, a una determinada longitud de onda, de las especies  $\text{RH}_4$ ,  $\text{RH}_3^-$ ,  $\text{RH}_2^{2-}$ , respectivamente, tendremos

$$C = [\text{RH}_4] + [\text{RH}_3^-] + [\text{RH}_2^{2-}] \quad (3)$$

$$A = b\epsilon_1 [\text{RH}_4] + b\epsilon_2 [\text{RH}_3^-] + b\epsilon_3 [\text{RH}_2^{2-}] \quad (4)$$

donde A es la absorbancia de la disolución y b es el camino óptico.

A partir de estas cuatro ecuaciones, y si  $b=1$  cm, resulta

$$A = \frac{C(\epsilon_1 + \epsilon_2 \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{\epsilon_3 K_1 K_2}{[H^+]^2})}{1 + \frac{K_1}{H} + \frac{K_1 K_2}{H^2}}$$

Si a los dos miembros de esta ecuación le restamos A, siendo ésta la absorbancia correspondiente a un punto de la gráfica  $A = f(\text{pH})$  donde la  $[H^+]$  es  $[H^+]_\alpha$ , que da, después de reagrupar términos,

$$[H^+](A - A_\alpha) K_1 + (A - A_\alpha) K_1 K_2 - K_1 K_2 (C\epsilon_3 - A_\alpha) - [H^+] K_1 (C\epsilon_2 - A_\alpha) - [H^+]^2 (\epsilon_1 C - A_\alpha) = - [H^+]^2 (A - A_\alpha) \quad (6)$$

sacando factor común y aplicándola al punto  $\alpha$ , se transforma en

$$- K_1 K_2 (C\epsilon_3 - A_\alpha) - K_1 [H^+]_\alpha (C\epsilon_2 - A_\alpha) - [H^+]_\alpha^2 (C\epsilon_1 - A_\alpha) = 0 \quad (7)$$

Restando (6) - (7) queda

$$[H^+](A - A_\alpha) \underline{K_1} + (A - A_\alpha) \underline{K_1 K_2} + ([H^+]_\alpha - [H^+]) \underline{K_1 (C\epsilon_2 - A_\alpha)} + ([H^+]_\alpha^2 - [H^+]^2) \underline{(C\epsilon_1 - A_\alpha)} = - [H^+]^2 (A - A_\alpha)$$

Ecuación con 4 incógnitas,  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$ , o bien los términos subrayados. Si esta ecuación la aplicamos a los puntos,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  y  $\epsilon$ , convenientemente elegidos de la curva  $A = f(\text{pH})$  a una determinada  $\lambda$ , resultará el siguiente sistema de 4 ecuaciones con cuatro incógnitas:

$$[H^+]_\beta (A_\beta - A_\alpha) \underline{K_1} + (A_\beta - A_\alpha) \underline{K_1 K_2} + ([H^+]_\alpha - [H^+]_\beta) \underline{K_1 (C\epsilon_2 - A_\alpha)} + ([H^+]_\alpha^2 - [H^+]_\beta^2) \underline{(C\epsilon_1 - A_\alpha)} = - [H^+]_\beta^2 (A_\beta - A_\alpha)$$

$$[H^+]_{\gamma} (A_{\gamma} - A_{\alpha})K_1 + (A_{\gamma} - A_{\alpha})K_1K_2 + ([H^+]_{\alpha} - [H^+]_{\gamma})K_1(C\varepsilon_2 - A_{\alpha}) + ([H^+]_{\alpha}^2 - [H^+]_{\gamma}^2)(C\varepsilon_1 - A_{\alpha}) = -[H^+]_{\gamma}^2 (A_{\gamma} - A_{\alpha})$$

$$[H^+]_{\delta} (A_{\delta} - A_{\alpha})K_1 + (A_{\delta} - A_{\alpha})K_1K_2 + ([H^+]_{\alpha} - [H^+]_{\delta})K_1(C\varepsilon_2 - A_{\alpha}) + ([H^+]_{\alpha}^2 - [H^+]_{\delta}^2)(C\varepsilon_1 - A_{\alpha}) = -[H^+]_{\delta}^2 (A_{\delta} - A_{\alpha})$$

$$[H^+]_{\varepsilon} (A_{\varepsilon} - A_{\alpha})K_1 + (A_{\varepsilon} - A_{\alpha})K_1K_2 + ([H^+]_{\alpha} - [H^+]_{\varepsilon})K_1(C\varepsilon_2 - A_{\alpha}) + ([H^+]_{\alpha}^2 - [H^+]_{\varepsilon}^2)(C\varepsilon_1 - A_{\alpha}) = -[H^+]_{\varepsilon}^2 (A_{\varepsilon} - A_{\alpha})$$

cuya resolución por el sistema de determinantes (238) nos da  $K_1$  y  $K_2$

$$K_1 = \frac{\Delta_1}{\Delta}, \quad K_1K_2 = \frac{\Delta_2}{\Delta}, \quad K_2 = \frac{\Delta_2}{\Delta_1} \quad \text{donde}$$

$$\Delta = \begin{vmatrix} [H^+]_{\beta}(A_{\beta} - A_{\alpha}) & (A_{\beta} - A_{\alpha}) & [H^+]_{\alpha} - [H^+]_{\beta} & [H^+]_{\alpha}^2 - [H^+]_{\beta}^2 \\ [H^+]_{\gamma}(A_{\gamma} - A_{\alpha}) & (A_{\gamma} - A_{\alpha}) & [H^+]_{\alpha} - [H^+]_{\gamma} & [H^+]_{\alpha}^2 - [H^+]_{\gamma}^2 \\ [H^+]_{\delta}(A_{\delta} - A_{\alpha}) & (A_{\delta} - A_{\alpha}) & [H^+]_{\alpha} - [H^+]_{\delta} & [H^+]_{\alpha}^2 - [H^+]_{\delta}^2 \\ [H^+]_{\varepsilon}(A_{\varepsilon} - A_{\alpha}) & (A_{\varepsilon} - A_{\alpha}) & [H^+]_{\alpha} - [H^+]_{\varepsilon} & [H^+]_{\alpha}^2 - [H^+]_{\varepsilon}^2 \end{vmatrix}$$

$\Delta_1$  es un determinante igual que  $\Delta$  salvo en la columna 1ª que queda como sigue

$$\Delta_1 = \begin{vmatrix} -[H^+]_{\beta}^2(A_{\beta}-A_{\alpha}) & A_{\beta}-A_{\alpha} & [H^+]_{\alpha}-[H^+]_{\beta} & [H^+]_{\alpha}^2-[H^+]_{\beta}^2 \\ -[H^+]_{\gamma}^2(A_{\gamma}-A_{\alpha}) & A_{\gamma}-A_{\alpha} & [H^+]_{\alpha}-[H^+]_{\gamma} & [H^+]_{\alpha}^2-[H^+]_{\gamma}^2 \\ -[H^+]_{\delta}^2(A_{\delta}-A_{\alpha}) & A_{\delta}-A_{\alpha} & [H^+]_{\alpha}-[H^+]_{\delta} & [H^+]_{\alpha}^2-[H^+]_{\delta}^2 \\ -[H^+]_{\epsilon}^2(A_{\epsilon}-A_{\alpha}) & A_{\epsilon}-A_{\alpha} & [H^+]_{\alpha}-[H^+]_{\epsilon} & [H^+]_{\alpha}^2-[H^+]_{\epsilon}^2 \end{vmatrix}$$

$\Delta_2$  es un determinante igual que  $\Delta$  salvo la columna 2ª,

$$\Delta_2 = \begin{vmatrix} [H^+]_{\beta}(A_{\beta}-A_{\alpha}) & -[H^+]_{\beta}^2(A_{\beta}-A_{\alpha}) & [H^+]_{\alpha}-[H^+]_{\beta} & [H^+]_{\alpha}^2-[H^+]_{\beta}^2 \\ [H^+]_{\gamma}(A_{\gamma}-A_{\alpha}) & -[H^+]_{\gamma}^2(A_{\gamma}-A_{\alpha}) & [H^+]_{\alpha}-[H^+]_{\gamma} & [H^+]_{\alpha}^2-[H^+]_{\gamma}^2 \\ [H^+]_{\delta}(A_{\delta}-A_{\alpha}) & -[H^+]_{\delta}^2(A_{\delta}-A_{\alpha}) & [H^+]_{\alpha}-[H^+]_{\delta} & [H^+]_{\alpha}^2-[H^+]_{\delta}^2 \\ [H^+]_{\epsilon}(A_{\epsilon}-A_{\alpha}) & -[H^+]_{\epsilon}^2(A_{\epsilon}-A_{\alpha}) & [H^+]_{\alpha}-[H^+]_{\epsilon} & [H^+]_{\alpha}^2-[H^+]_{\epsilon}^2 \end{vmatrix}$$

Los puntos  $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon$  de la curva  $A = f(\text{pH})$  se eligen de manera que estén dentro de la zona donde van a coexistir las especies  $\text{RH}_4, \text{RH}_3^-$  y  $\text{RH}_2^{2-}$ , fundamentalmente.

El cálculo de  $K_3$  y  $K_4$  nos conduce a ecuaciones análogas, considerando que las especies que coexisten a la vez son  $\text{RH}_2^{2-}, \text{RH}_3^-$  y  $\text{R}^{4-}$  y que los puntos  $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon$  se eligen en una zona de las curvas  $A = f(\text{pH})$  donde las variaciones de la  $A$  con el  $\text{pH}$  sean debidas casi exclusivamente a los equilibrios protagonizados por las tres especies anteriores, siendo despreciables las contribuciones de  $\text{RH}_4$  y  $\text{RH}_3^-$ .

Parte experimental

Disoluciones empleadas

- Disolución de ácido 5,5'- metilendisalicilhidroxámico  
 $2'52 \cdot 10^{-5} M$
  - $NO_3H$  0'1M y 0'01M
  - NaOH 1M, 0'1M y 0'01M
  - ClK 0'5M
- 

Se procedió a la realización de los espectros de absorción, fig. 19 , de disoluciones  $2'52 \cdot 10^{-5} M$  de MEDSHA, a diferentes valores de pH, conseguidos mediante la adición de  $NO_3H$  o NaOH y operando a una fuerza iónica constante e igual a 0'1M en ClK.

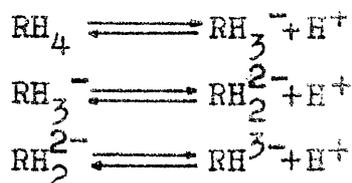
Resultados y discusión

A partir de los espectros registrados se construyen las curvas  $A = f(\text{pH})$  representadas en las figs. 20 a 24.

En los espectros de absorción en función del pH reunidos en la fig. 19 se puede apreciar la escasa o nula influencia del pH para valores inferiores a 6, con un máximo de absorción situado a 300 nm que permanece invariable.

A pH superiores a 6 y conformen aumentan el pH, disminuye la absorbancia a 300 nm y aparece un nuevo máximo a 324 nm.

La aparición de dos isobésticos, uno a 280 nm y otro a 303 nm, deben corresponder a los equilibrios



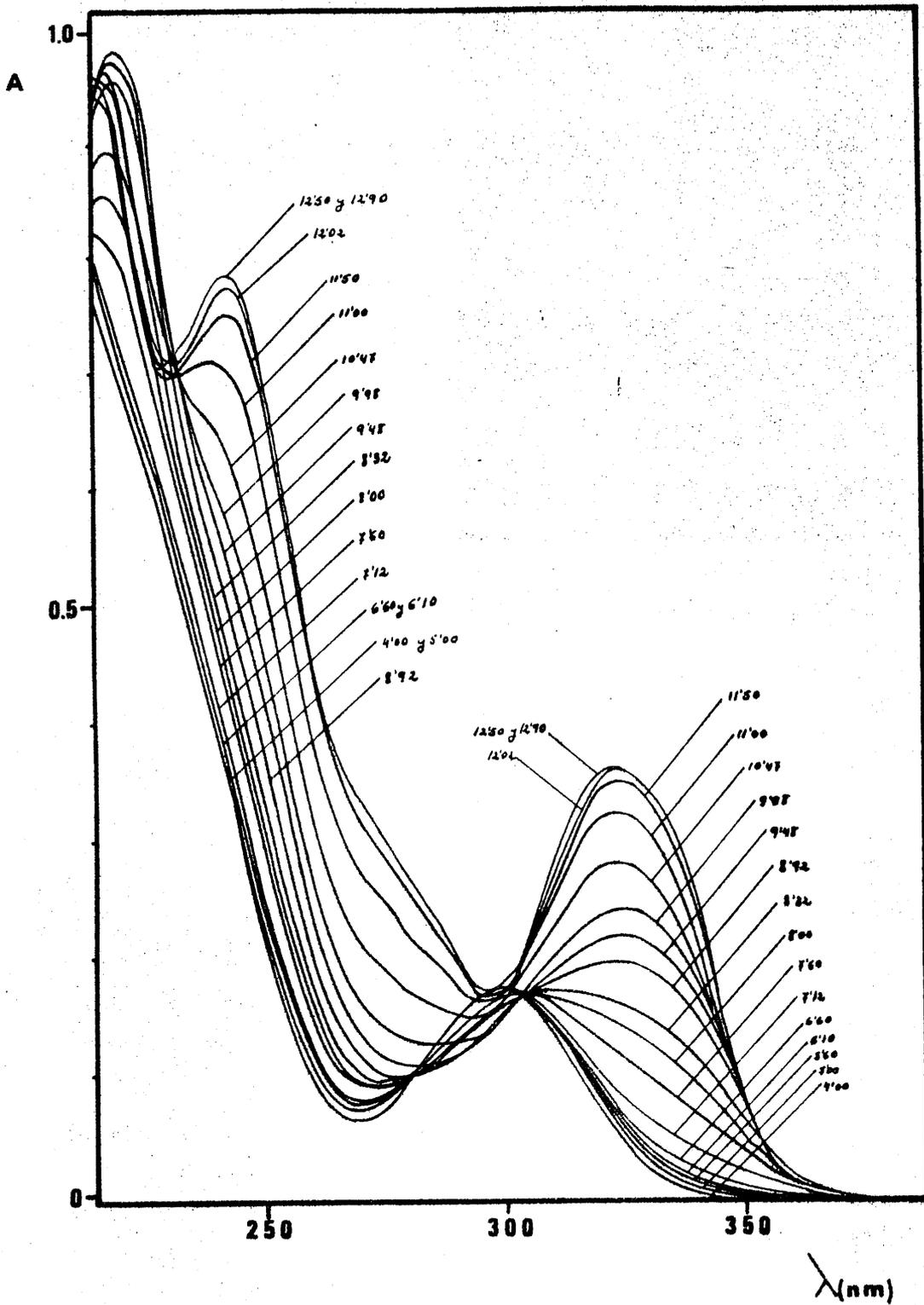
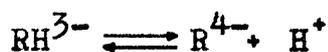


Fig. 19.- Espectros de absorción del ácido 5,5'-metilendi salicilhidroxámico, a diferentes pHs.

y los máximos a 300 y a 324 nm a las formas  $RH_4$  y  $RH_3^-$ .

Puesto que el máximo a 324 nm va aumentando de intensidad, sin desplazamiento alguno, conforme aumenta el pH y prácticamente no aumenta a partir de pH 11'5, debe corresponder a las formas  $RH_3^-$  y  $R^{4-}$ .

Observamos también la aparición de un isosbético a 232 nm que empieza a formarse a partir de un pH  $\approx$  10 y que da lugar a la formación de un nuevo máximo a 243 nm, que debe corresponder a la forma  $R^{4-}$ , y el isósbestico al equilibrio



Representando la absorbancia en función del pH a varias longitudes de onda (figs. 20 a 24) podemos ver la existencia de dos zonas claramente diferenciadas por debajo y por encima de pH= 9'5, en las figs. 20 a 22. La zona por debajo de pH 9'5 corresponde a la disociación de los protones más ácidos y la que esta por encima a la disociación de los dos protones restantes.

Por otra parte la fig. 23 nos detecta unicamente la 3ª y 4ª disociaciones permaneciendo la absorbancia constante por debajo de pH 9'5 y por encima de pH 12'5. Análogamente la fig. 24 lo que nos detecta es unicamente la primera y segunda disociaciones.

Es evidente que los equilibrios de ionización están agrupados de dos en dos siendo la fortaleza ácida de los dos H hidroxámicos muy parecida así como la fortaleza ácida de los dos H fenólicos. Todo ello parece lógico pues en definitiva el MEDSHA esta compuesto por dos moléculas de ácido salicilhidroxámico unidas por un  $-CH_2-$ .

El método de Thamer parece pues adecuado para la determinación de los pK del MEDSHA.

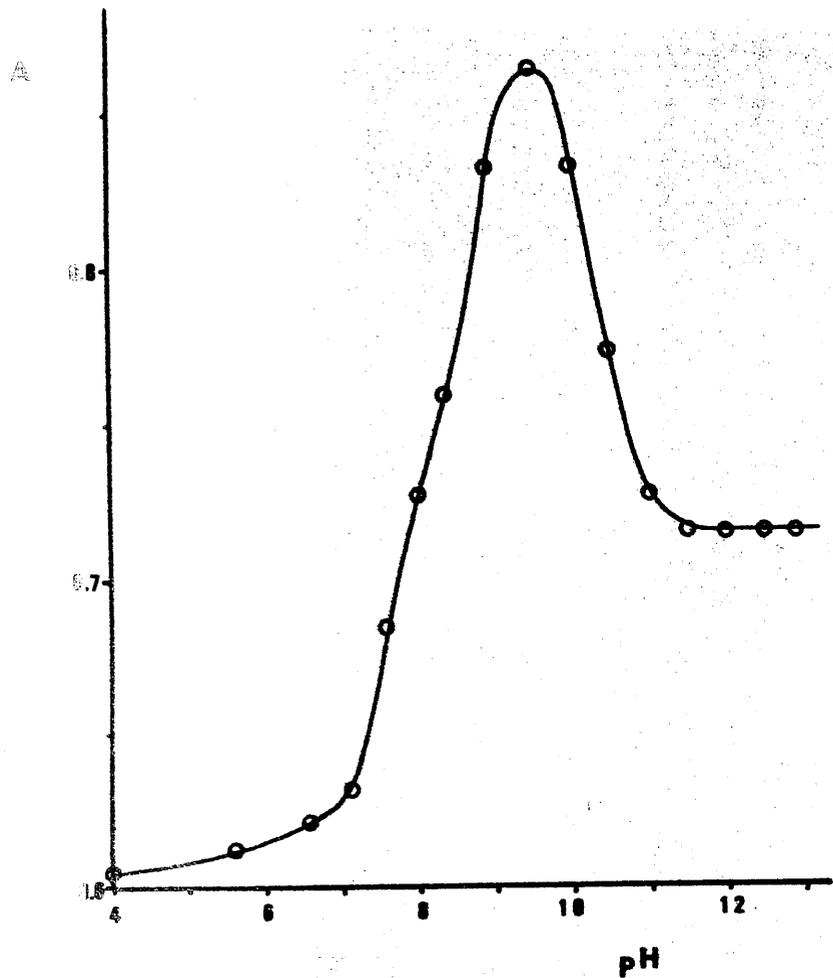


Fig. 20.-  $A=f(\text{pH})$  a 228 nm

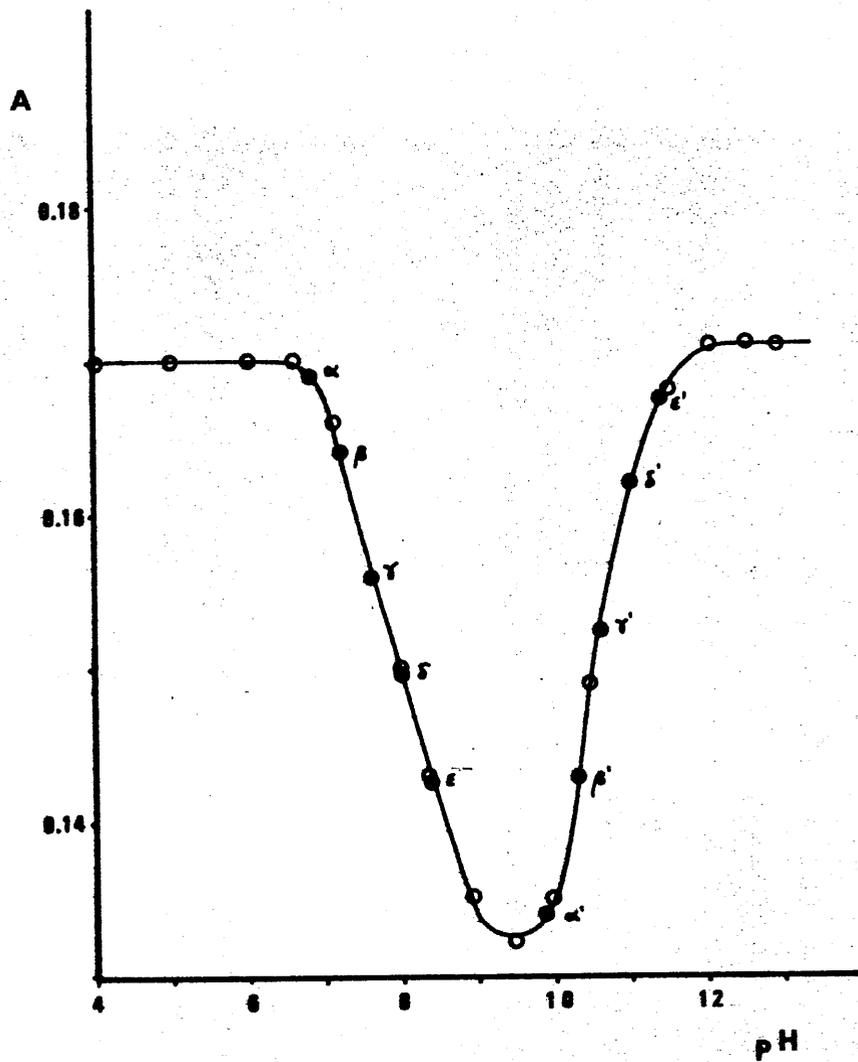


Fig. 21.-  $A=f(\text{pH})$  a 295 nm

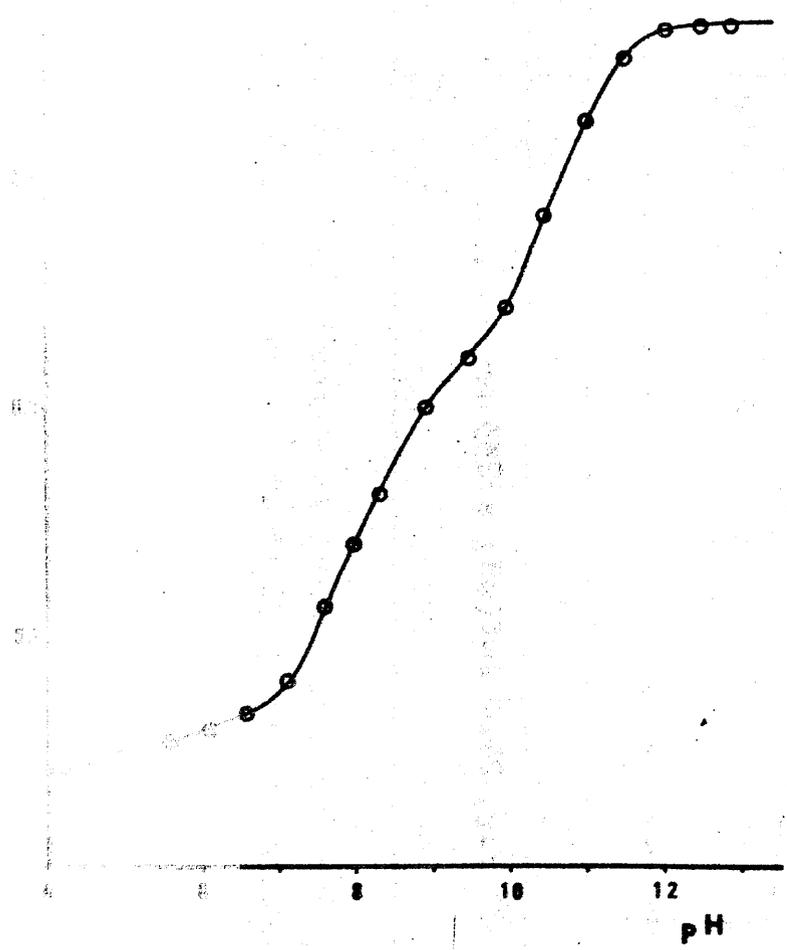


Fig. 22.-  $A=f(\text{pH})$  a 325 nm

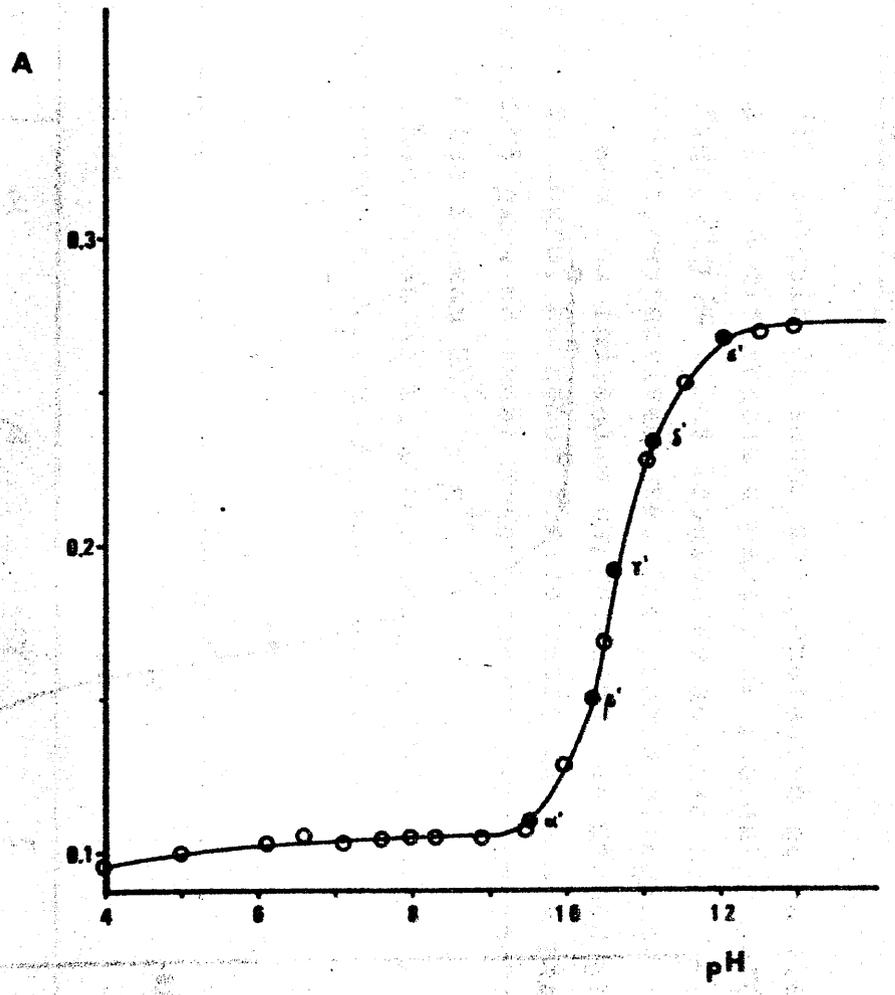


Fig. 23.-  $A=f(\text{pH})$  a 280 nm

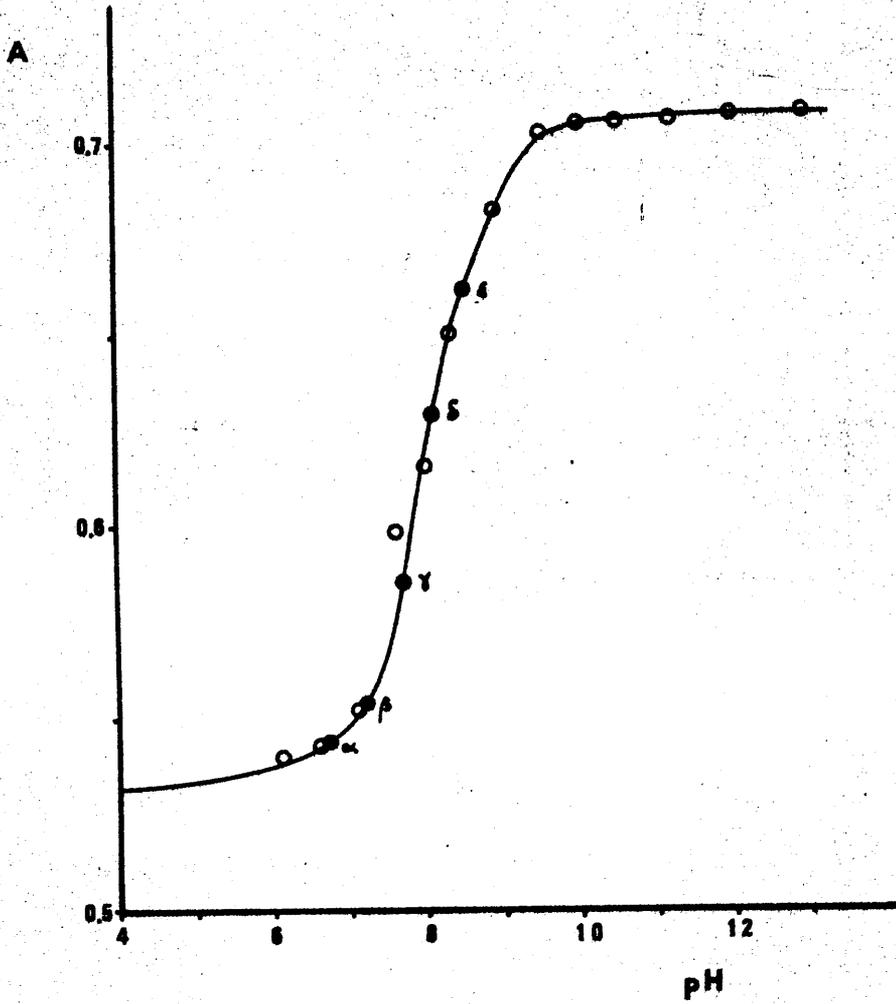


Fig. 24.-  $A=f(\text{pH})$  a 233 nm

Cálculo de  $K_1$  y  $K_2$

El cálculo de estas dos constantes se ha llevado a cabo a dos  $\lambda$  diferentes a partir de los datos  $A=f(\text{pH})$  de las figs. 21 y 24. Las longitudes de onda son  $\lambda_1=295$  nm y  $\lambda_2=233$  nm, respectivamente. Los puntos escogidos  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  y  $\epsilon$  son los indicados expresamente en dichas gráficas, puntos en negro. No hemos tomado datos de la A a pH superior a 8'5 para no tener practicamente ninguna contribución de las formas  $\text{RH}^{3-}$  y  $\text{R}^{4-}$ .

Los datos de la absorbancia y  $[\text{H}^+]$  para los diferentes puntos, a  $\lambda_1$ , y  $\lambda_2$  vienen reflejados en la tabla 34.

TABLA 34

$\lambda_1 = 295$  nm

Punto	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	$\epsilon$
$[\text{H}^+](\text{M})$	$1'58 \cdot 10^{-7}$	$6'31 \cdot 10^{-8}$	$2'51 \cdot 10^{-8}$	$10^{-8}$	$3'98 \cdot 10^{-9}$
A	0'169	0'164	0'156	0'150	0'142

$\lambda_2 = 233$  nm

Punto	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	$\epsilon$
$[\text{H}^+](\text{M})$	$1'99 \cdot 10^{-7}$	$6'31 \cdot 10^{-8}$	$1'99 \cdot 10^{-8}$	$7'94 \cdot 10^{-9}$	$3'16 \cdot 10^{-9}$
A	0'543	0'553	0'585	0'630	0'662

Los valores de los términos de los determinantes  $\Delta, \Delta_1$ , y  $\Delta_2$  estan reflejados en la tabla 35 a las longitudes de onda  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$ .

TABLA 35

término	$\lambda_1 = 295 \text{ nm}$	$\lambda_2 = 233 \text{ nm}$
- $[H^+]_{\beta}^2 (A_{\beta} - A_{\alpha})$	$1'99 \cdot 10^{-17}$	- $3'98 \cdot 10^{-17}$
$[H^+]_{\beta} (A_{\beta} - A_{\alpha})$	$-3'15 \cdot 10^{-10}$	$6'31 \cdot 10^{-10}$
$(A_{\beta} - A_{\alpha})$	$-5 \cdot 10^{-3}$	0'01
$[H^+]_{\alpha} - [H^+]_{\beta}$	$9'49 \cdot 10^{-8}$	$1'36 \cdot 10^{-7}$
$[H^+]_{\alpha}^2 - [H^+]_{\beta}^2$	$2'10 \cdot 10^{-14}$	$3'56 \cdot 10^{-14}$
- $[H^+]_{\gamma}^2 (A_{\gamma} - A_{\alpha})$	$8'19 \cdot 10^{-18}$	- $1'66 \cdot 10^{-17}$
$[H^+]_{\gamma} (A_{\gamma} - A_{\alpha})$	$-3'26 \cdot 10^{-10}$	$8'36 \cdot 10^{-10}$
$(A_{\gamma} - A_{\alpha})$	-0'013	0'042
$[H^+]_{\alpha} - [H^+]_{\gamma}$	$1'33 \cdot 10^{-7}$	$1'79 \cdot 10^{-7}$
$[H^+]_{\alpha}^2 - [H^+]_{\gamma}^2$	$2'43 \cdot 10^{-14}$	$3'92 \cdot 10^{-14}$
- $[H^+]_{\delta}^2 (A_{\delta} - A_{\alpha})$	$1'9 \cdot 10^{-18}$	- $5'48 \cdot 10^{-18}$
$[H^+]_{\delta} (A_{\delta} - A_{\alpha})$	$-1'9 \cdot 10^{-10}$	$6'91 \cdot 10^{-10}$
$(A_{\delta} - A_{\alpha})$	-0'019	0'087
$[H^+]_{\alpha} - [H^+]_{\delta}$	$1'48 \cdot 10^{-7}$	$1'91 \cdot 10^{-7}$
$[H^+]_{\alpha}^2 - [H^+]_{\delta}^2$	$2'49 \cdot 10^{-14}$	$3'95 \cdot 10^{-14}$
- $[H^+]_{\epsilon}^2 (A_{\epsilon} - A_{\alpha})$	$4'28 \cdot 10^{-19}$	- $1'19 \cdot 10^{-18}$
$[H^+]_{\epsilon} (A_{\epsilon} - A_{\alpha})$	$-1'07 \cdot 10^{-10}$	$3'76 \cdot 10^{-10}$
$(A_{\epsilon} - A_{\alpha})$	-0'027	0'119
$[H^+]_{\alpha} - [H^+]_{\epsilon}$	$1'54 \cdot 10^{-7}$	$1'96 \cdot 10^{-7}$
$[H^+]_{\alpha}^2 - [H^+]_{\epsilon}^2$	$2'50 \cdot 10^{-14}$	$3'96 \cdot 10^{-14}$

A partir de estos datos se determinan  $\Delta$ ,  $\Delta_1$  y  $\Delta_2$  (238), y de aquí  $K_1$  y  $K_2$ , a  $\lambda_1 = 295$  nm y  $\lambda_2 = 233$  nm. (tabla 36)

TABLA 36

$\lambda_1$	$K_1 = \frac{\Delta_1}{\Delta} = 2'67 \cdot 10^{-8}$	$pK_1 = 7'57$
	$K_2 = \frac{\Delta_2}{\Delta_1} = 8'90 \cdot 10^{-9}$	$pK_2 = 8'05$
$\lambda_2$	$K_1 = \frac{\Delta_1}{\Delta} = 3'31 \cdot 10^{-8}$	$pK_1 = 7'48$
	$K_2 = \frac{\Delta_2}{\Delta_1} = 6'96 \cdot 10^{-9}$	$pK_2 = 8'16$

Resulta finalmente un valor medio de  $pK_1$  y  $pK_2$  de

$$pK_1 = 7'5$$

$$pK_2 = 8'1$$

Cálculo de  $K_3$  y  $K_4$

El cálculo de  $K_3$  y  $K_4$  se hace de forma análoga al de  $K_1$  y  $K_2$ . Los valores de A-pH se han tomado de las figs 21 y 23 a las longitudes de onda de 295 y 280 nm. y para valores de pH superiores a 9'5 con objeto de reducir al máximo la influencia de las formas  $RH_4$  y  $RE_3^-$ . Los puntos  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  y  $\epsilon$  son los indicados en negro en las figs 21 y 23 y los datos de los mismos están reflejados en la tabla 37

TABLA 37

$\lambda_1 = 295 \text{ nm}$

Punto	$\alpha'$	$\beta'$	$\gamma'$	$\delta'$	$\epsilon'$
H	$1'26 \cdot 10^{-10}$	$5'01 \cdot 10^{-11}$	$2'51 \cdot 10^{-11}$	$10^{-11}$	$3'98 \cdot 10^{-12}$
A	0'134	0'143	0'152	0'162	0'168

$\lambda_2 = 280 \text{ nm}$

Punto	$\alpha'$	$\beta'$	$\gamma'$	$\delta'$	$\epsilon'$
H	$3'16 \cdot 10^{-10}$	$5'01 \cdot 10^{-11}$	$2'51 \cdot 10^{-11}$	$7'94 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10^{-12}$
A	0'110	0'150	0'192	0'234	0'267

Con los datos de la tabla anterior se ha calculado el valor de los miembros de los determinantes  $\Delta$ ,  $\Delta_1'$  y  $\Delta_2'$ , a las  $\lambda_s$  de 295 nm y 280 nm (tabla 38) y a partir de éstos, siguiendo el método de cálculo antes señalado, se han determinado  $K_3$  y  $K_4$  a las dos longitudes de onda.

$$\begin{array}{l}
 \lambda_1 \\
 280 \text{ nm}
 \end{array}
 \left| \begin{array}{l}
 K_3 = \frac{\Delta_1'}{\Delta'} = 1'22 \cdot 10^{-10} \\
 K_4 = \frac{\Delta_2'}{\Delta_1'} = 1'05 \cdot 10^{-11}
 \end{array} \right.
 \begin{array}{l}
 pK_3 = 9'91 \\
 pK_4 = 10'98
 \end{array}$$
  

$$\begin{array}{l}
 \lambda_2 \\
 295 \text{ nm}
 \end{array}
 \left| \begin{array}{l}
 K_3 = \frac{\Delta_1''}{\Delta''} = 1'48 \cdot 10^{-10} \\
 K_4 = \frac{\Delta_2''}{\Delta_1''} = 1'09 \cdot 10^{-11}
 \end{array} \right.
 \begin{array}{l}
 pK_3 = 9'83 \\
 pK_4 = 10'96
 \end{array}$$

Resulta un valor medio de las constantes de

$$pK_3 = 9'9$$

$$pK_4 = 11'0$$

Asi pues, el valor de las cuatro constantes de á-  
cidez del ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxámico, determi-  
nadas espectrofotométricamente, es

$$pK_1 = 7'5$$

$$pK_2 = 8'1$$

$$pK_3 = 9'9$$

$$pK_4 = 11'0$$

TABLA 38

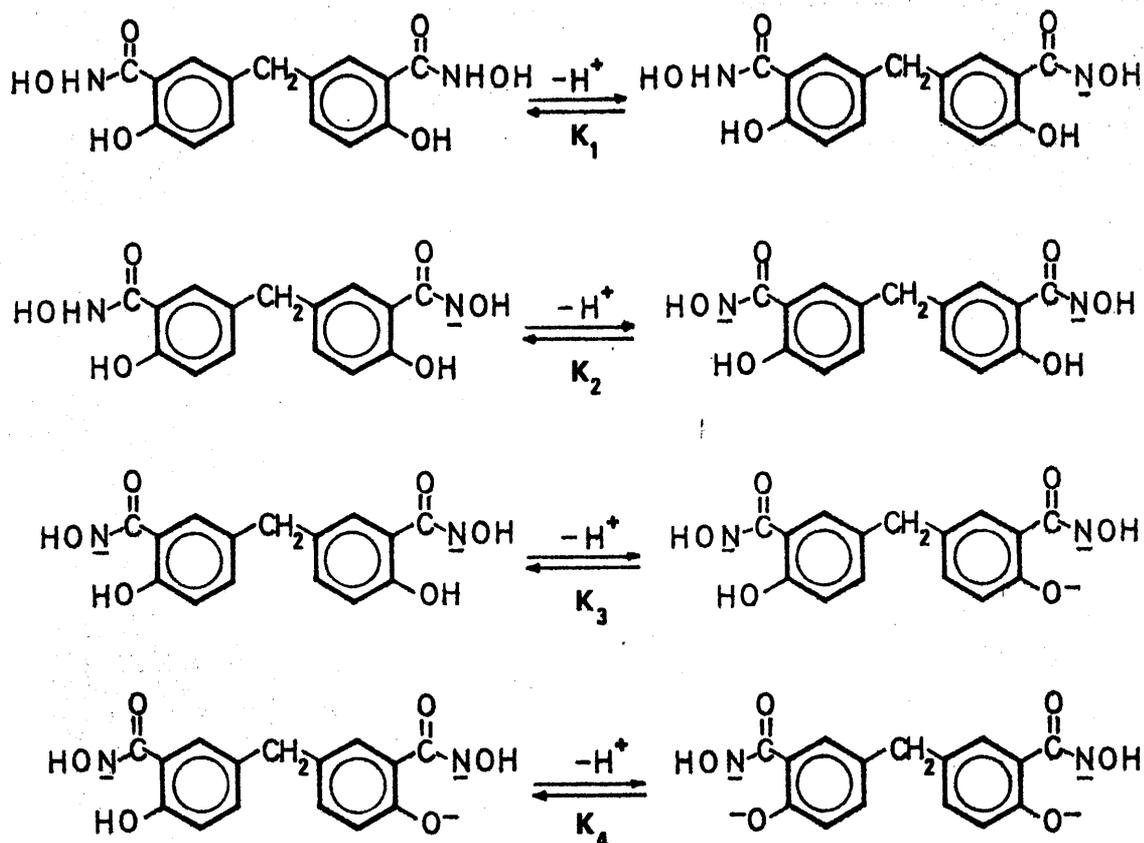
término	$\lambda_1 = 295 \text{ nm}$	$\lambda_2 = 280 \text{ nm}$
- $[H^+]_{\beta'}^2 (A_{\beta'} - A_{\alpha'})$	$-2'26 \cdot 10^{-23}$	$-1'00 \cdot 10^{-22}$
$[H^+]_{\beta'} (A_{\beta'} - A_{\alpha'})$	$4'51 \cdot 10^{-13}$	$2'00 \cdot 10^{-12}$
$(A_{\beta'} - A_{\alpha'})$	$9 \cdot 10^{-3}$	$0'04$
$[H^+]_{\alpha'} - [H^+]_{\beta'}$	$7'59 \cdot 10^{-11}$	$2'66 \cdot 10^{-10}$
$[H^+]_{\alpha'}^2 - [H^+]_{\beta'}^2$	$1'34 \cdot 10^{-20}$	$9'73 \cdot 10^{-20}$
- $[H^+]_{\gamma'}^2 (A_{\gamma'} - A_{\alpha'})$	$-1'13 \cdot 10^{-23}$	$-5'17 \cdot 10^{-23}$
$[H^+]_{\gamma'} (A_{\gamma'} - A_{\alpha'})$	$4'52 \cdot 10^{-13}$	$2'06 \cdot 10^{-12}$
$(A_{\gamma'} - A_{\alpha'})$	$0'018$	$0'082$
$[H^+]_{\alpha'} - [H^+]_{\gamma'}$	$1 \cdot 10^{-10}$	$2'91 \cdot 10^{-10}$
$[H^+]_{\alpha'}^2 - [H^+]_{\gamma'}^2$	$1'52 \cdot 10^{-20}$	$9'92 \cdot 10^{-20}$
- $[H^+]_{\delta'}^2 (A_{\delta'} - A_{\alpha'})$	$-2'8 \cdot 10^{-24}$	$-7'82 \cdot 10^{-24}$
$[H^+]_{\delta'} (A_{\delta'} - A_{\alpha'})$	$2'8 \cdot 10^{-13}$	$9'84 \cdot 10^{-13}$
$(A_{\delta'} - A_{\alpha'})$	$0'028$	$0'124$
$[H^+]_{\alpha'} - [H^+]_{\delta'}$	$1'16 \cdot 10^{-10}$	$3'08 \cdot 10^{-10}$
$[H^+]_{\alpha'}^2 - [H^+]_{\delta'}^2$	$1'58 \cdot 10^{-20}$	$9'98 \cdot 10^{-20}$
- $[H^+]_{\epsilon'}^2 (A_{\epsilon'} - A_{\alpha'})$	$-5'39 \cdot 10^{-25}$	$-1'57 \cdot 10^{-25}$
$[H^+]_{\epsilon'} (A_{\epsilon'} - A_{\alpha'})$	$1'35 \cdot 10^{-13}$	$1'57 \cdot 10^{-13}$
$(A_{\epsilon'} - A_{\alpha'})$	$0'034$	$0'157$
$[H^+]_{\alpha'} - [H^+]_{\epsilon'}$	$1'22 \cdot 10^{-10}$	$3'15 \cdot 10^{-10}$
$[H^+]_{\alpha'}^2 - [H^+]_{\epsilon'}^2$	$1'59 \cdot 10^{-20}$	$9'99 \cdot 10^{-20}$

## Discusión de los resultados

Se encuentra una concordancia razonable entre los valores de  $pK$  obtenidos por los dos métodos empleados, si se tienen en cuenta que las constantes están muy próximas y su valor es muy pequeño.

El  $pK_1$  y  $pK_2$  están relativamente próximos, y separados del  $pK_3$  y  $pK_4$ . Pensamos que la disociación del ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxámico transcurre en dos etapas bien diferenciadas, la primera corresponde a  $K_1$  y  $K_2$ , y la segunda a  $K_3$  y  $K_4$ . Esto parece evidente observando las curvas que representan la absorbancia del reactivo en función del  $pH$ , a diferentes longitudes de onda (figs. 20 a 24).

El problema se plantea al asignar los valores de las constantes a los equilibrios de disociación. La disociación del ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxámico debe transcurrir de forma análoga a la del ácido salicilhidroxámico, y para éste último, como ya queda expuesto en la Introducción, existe una gran controversia en cuanto a la asignación de los valores de  $pK$ . A pesar de ello, en lo que sí parecen estar de acuerdo casi todos los autores, es en que la acidez del a. salicilhidroxámico se debe al  $OH$  fenólico y al  $NH$ , y no al  $OH$  hidroxámico como postulan Kabadi y col. (204). La hipótesis de Exner y Kakác (20), apoyada Dutt y Seshadri (172), y por Deshpande y col. (177), indica que el  $pK_1$  del a. salicilhidroxámico se debe a la disociación del hidrógeno del grupo  $NH$  y el  $pK_2$  a la del  $OH$  fenólico. La argumentación en la que basan estos autores su hipótesis tiene, a nuestro juicio, una base teórico-experimental más sólida que la desarrollada por Ingle y Khanolkar (205), y Borgman y col. (206). Nos permitimos por ello asignar la primera y segunda disociación del ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxámico a la pérdida de los hidrógenos de los grupos  $NH$ , y la tercera y cuarta disociaciones a la desprotonización de los  $OH$  fenólicos, según el esquema



Nuestras propias observaciones, a partir del estudio de los espectros infrarrojos de una serie de complejos sólidos del ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxámico (Capítulo VI), nos indican que las dos primeras disociaciones deben de corresponder a los dos grupos hidroxámicos, pues se observa en dichos espectros la presencia de la banda de tensión del OH fenólico, y la desaparición de la banda de tensión del OH hidroxámico. No debe de extrañar esto último, pues aunque la acidez del grupo hidroxámico se deba a la desprotonización del NH, la formación de un complejo, como ya quedó expuesto en la pág. 88, tiene lugar entre el oxígeno carbonílico y el oxígeno hidroxilamínico, por la posibilidad de formar un anillo de 5 miembros.

Conviene insistir, no obstante, en el hecho de que

en la disociación de los ácidos hidroxámicos están implicados varios equilibrios (pág. 45 ) simultaneos con intervención de las formas cetónica y enólica del grupo hidroxámico, y la existencia de equilibrios tantoméricos. Por este motivo es arriesgado el asignar con certeza los valores de pK a una determinada etapa de disociación.

Proporciones iónicas

En la fig 25 se han representado las fracciones iónicas del MEDSHA, calculadas a partir de las siguientes expresiones:

$$\alpha_{RH_4} = \frac{[RH_4]}{C_t} = \frac{[H^+]}{[H^+]^4 + K_1[H^+]^3 + K_1K_2[H^+]^2 + K_1K_2K_3[H^+] + K_1K_2K_3K_4} =$$

$$= \frac{[H^+]^4}{A}$$

$$\alpha_{RH_3^-} = \frac{[RH_3^-]}{C_t} = \frac{K_1 [H^+]^3}{A}$$

$$\alpha_{RH_2^{2-}} = \frac{[RH_2^{2-}]}{C_t} = \frac{K_1K_2[H^+]^2}{A}$$

$$\alpha_{RH_3^{3-}} = \frac{[RH_3^{3-}]}{C_t} = \frac{K_1K_2K_3[H^+]}{A}$$

$$\alpha_{R^{4-}} = \frac{K_1K_2K_3K_4}{A}$$

$C_t$  = Concentración total de reactivo

sustituyendo en ellas los valores de las constantes de di sociación determinadas anteriormente y dando valores a la concentración de hidrogeniones. La fig. 25 se ha construi do a partir de las constantes determinadas mediante el mé todo espectrofotométrico de Thamer.

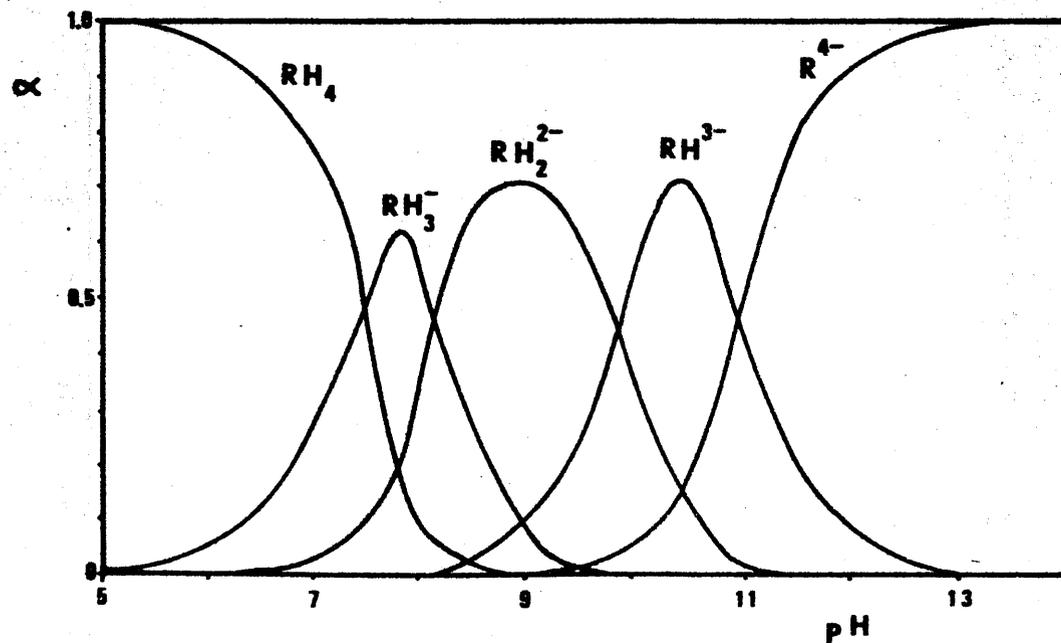


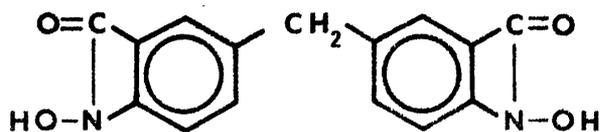
Fig. 25.- Distribución de las especies del ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxámico en función del pH

### Análisis térmico

Las condiciones de trabajo para la realización del análisis termogravimétrico y térmicodiferencial de una muestra de MEDSHA fueron las siguientes: Se emplearon termocápsulas de porcelana. La velocidad de calentamiento fue de 2°C por minuto. La sensibilidad para el ATD fue de 250  $\mu$ v. Se pesaron 13'35 mg de muestra y se utilizó como material inerte para ATD, alúmina calcinada. Se trabajó en atmósfera estática de aire.

Los resultados obtenidos para las curvas a ATD y ATG se muestran en la fig. 26. Se observa que la sustancia es perfectamente estable hasta 150°C, y a partir de esta temperatura empieza a descomponerse, sin que funda, pues no se observa ningún efecto endotérmico en el ATD.

Entre 150°C y 202°C hay una pérdida de masa de un 11'5%, que se corresponde con un efecto exotérmico a 172°C, y que puede ser debida a la pérdida de dos moléculas de agua por mol de reactivo (teor. 11'32%). Para comprobarlo calentamos una muestra de MEDSHA durante una hora a 160°C, y registramos el espectro I.R. de la especie obtenida, fig 27. En dicho espectro se observa la aparición de una nueva banda intensa y ancha a 1750  $\text{cm}^{-1}$ , que creemos es debida a la vibración de tensión de un carbonilo perteneciente a un anillo de cuatro miembros (228). La pérdida de agua tendría lugar entre el hidrógeno hidroxilamínico y el OH fenólico formando se la siguiente estructura.



Los argumentos en los que basamos esta hipótesis se detallan en el estudio de los complejos sólidos (página 334).

Wendlandt y Hoiberg (239) encuentran también un gran efecto exotérmico a 170°C en el ATD del ácido salicilhidroxámico, si bien no indican a que puede ser debido.

A partir de los 200°C el producto se descompone en tres etapas, no observándose ningún efecto exo- ni endotérmico hasta 475°C. A partir de 475°C el producto entra en combustión, con un efecto exotérmico que tiene su máximo a 526°C.

A 600°C el producto se ha destruido totalmente, sin dejar residuo.

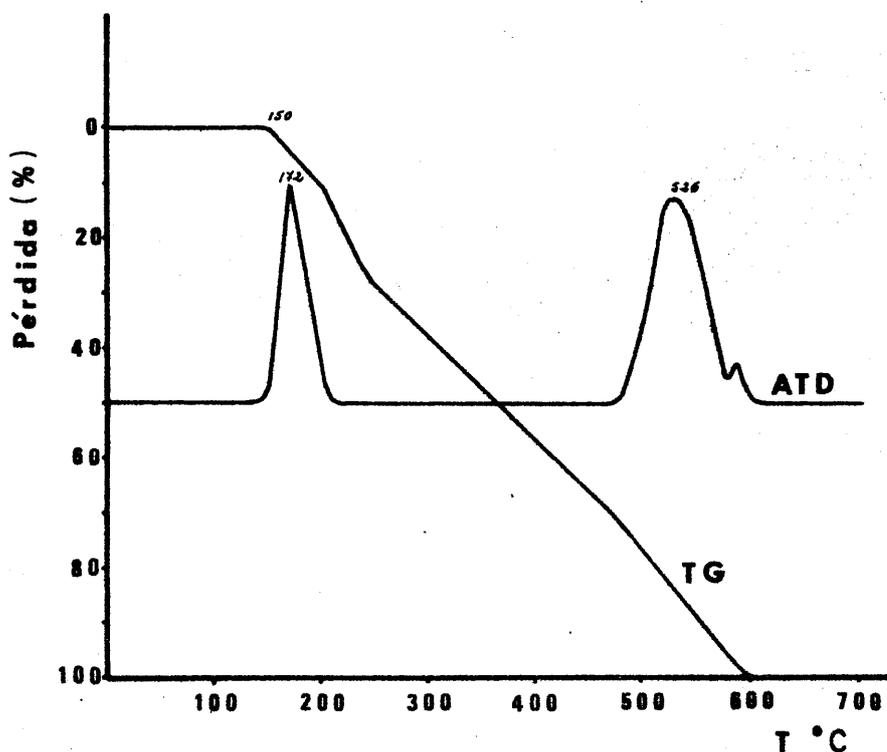
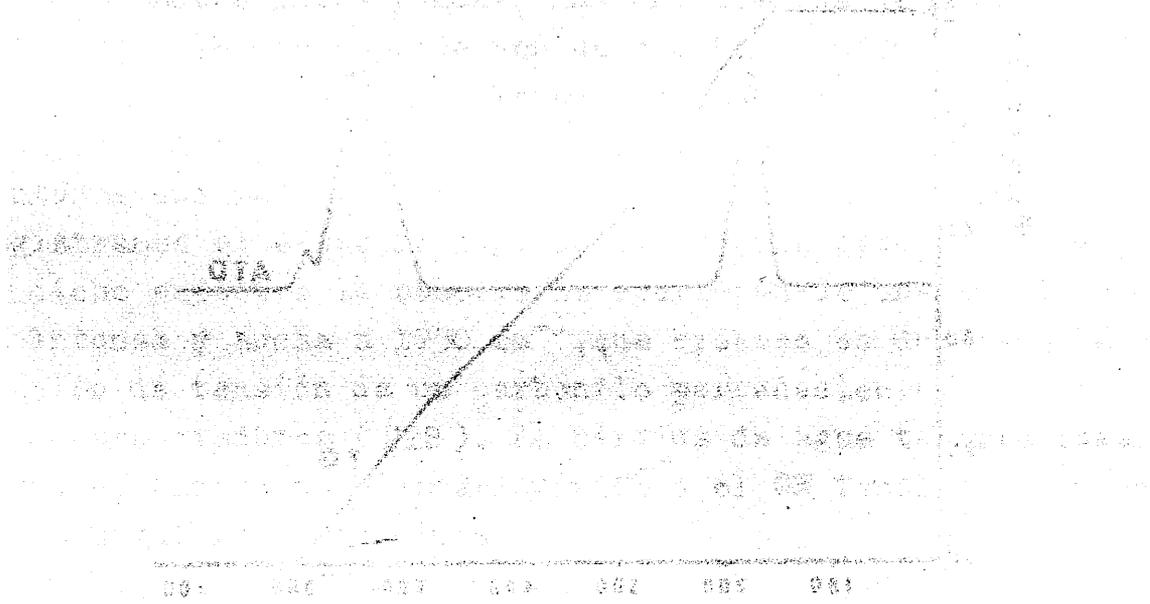


Fig.26.- ATD y ATG del ácido 5,5'-metilendi-salicilhidroxámico

Woodward y Uehling (1957) demostraron que el ácido salicílico es el principal componente de la corteza de los árboles de la familia Salicaceae. Este ácido se encuentra en forma de ésteres con el glucosilol, formando el salicilato de glucosilol. Este compuesto es el principal componente de la corteza de los árboles de la familia Salicaceae. Este ácido se encuentra en forma de ésteres con el glucosilol, formando el salicilato de glucosilol. Este compuesto es el principal componente de la corteza de los árboles de la familia Salicaceae.

El salicilato de glucosilol es el principal componente de la corteza de los árboles de la familia Salicaceae. Este compuesto es el principal componente de la corteza de los árboles de la familia Salicaceae. Este compuesto es el principal componente de la corteza de los árboles de la familia Salicaceae.



El salicilato de glucosilol es el principal componente de la corteza de los árboles de la familia Salicaceae. Este compuesto es el principal componente de la corteza de los árboles de la familia Salicaceae. Este compuesto es el principal componente de la corteza de los árboles de la familia Salicaceae.

## CAPITULO III

REACCIONABILIDAD DEL ACIDO 5,5-METILENDISALICILHIDROXAMICO FRENTE A IONES INORGANICOS

CAPITULO III

LA UNIÓN DE LOS ESTADOS, LA UNIÓN DE LOS ESTADOS, LA UNIÓN DE LOS ESTADOS

### CAPITULO III

#### Reaccionabilidad del ácido 5,5'- Metilendisalicilhidroxámico.-

En el presente capítulo se han recogido los datos obtenidos a través del estudio sistemático llevado a cabo para conocer la reaccionabilidad del ácido 5,5'- metilendisalicilhidroxámico frente a los iones inorgánicos, en distintas condiciones de acidez, así como la sensibilidad de las reacciones correspondientes. También se discuten aquí los resultados experimentales a la vista de las propiedades analíticas de los distintos iones.

#### PARTE EXPERIMENTAL

##### Disoluciones empleadas

Disolución de ácido 5,5'- metilendisalicilhidroxámico.- Preparada diariamente disolviendo 1'6 g/l de reactivo con la cantidad mínima de NaOH.

Disoluciones de ácidos y bases.- Para conseguir los medios adecuados, se utilizarán disoluciones de  $\text{ClH}$ ,  $\text{NO}_3\text{H}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , NaOH e  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,02, 0,2 y 2M, recientemente preparadas.

Papeles indicadores ácido-base.- Indicador universal Merck de intervalo 1-10 de pH, y papeles indicadores Whatman B.D.H. de intervalos de pH, 1-4, 4-6, 6-8 y 8-10.

Disoluciones de cationes.- Se prepararon disoluciones cuyo contenido era de 1 g/l, disolviendo las cantidades adecuadas de las sales que se indican en la tabla 39, todas ellas de calidad R.A., en agua destilada.

Técnica empleada en los ensayos realizados

Se utilizaron tubos de ensayo de 1 cm de diametro y 10 cm de longitud. En todos los ensayos se toman aproximadamente 0'5 ml (10 gotas) del catión a ensayar, al cual se va añadiendo lentamente disolución de ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxámico, y por último ClH, NO<sub>3</sub>H, NaOH, AcH, o NH<sub>4</sub>OH para conseguir el pH adecuado para el ensayo, diluyéndose con agua desionizada hasta un volumen de 2 ml.

Los ensayos se realizaron comparando en cada caso con un blanco que contenia el catión y el medio, en el que el reactivo se sustituyó por la cantidad de agua desionizada correspondiente. El reactivo no sufre cambios aparentes al variar el pH salvo a pH inferior a 4 donde se observa la precipitación del mismo.

La reaccionabilidad se ha estudiado para cada catión en medio ácido debil y fuerte, neutro, y básico debil y fuerte, considerando los siguientes intervalos de pH: inferior a 3, entre 3-5, 5-7, 7-9, 9-11, y superior a 11. Para conseguir medio ácido se utilizó ClH excepto en aquellos casos en que el catión ensayado da precipitado con dicho ácido, en los que se utilizó NO<sub>3</sub>H.

Para determinar la sensibilidad de las reacciones observadas se procedió de idéntica manera, sustituyendose las disoluciones de los cationes de 1 g/l por otras cada vez mas diluidas hasta alcanzar el límite a partir del cual dejó de observarse reacción positiva.

TABLA 39

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

<u>Catión</u>	<u>Sal empleada</u>	<u>Catión</u>	<u>Sal empleada</u>
Ag(I)	$\text{NO}_3\text{Ag}$	La(III)	$(\text{NO}_3)_3\text{La} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
Pb(II)	$(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$	Zr(IV)	$(\text{NO}_3)_4\text{Zr}(\text{x})$
Hg <sub>2</sub> (II)	$(\text{NO}_3)_2\text{Hg}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	V(V)	$\text{VO}_3\text{NH}_4(\text{x})$
Tl(I)	$\text{NO}_3\text{Tl}$	Be(II)	$\text{SO}_4\text{Be} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
Tl(III)	$(\text{NO}_3)_3\text{Tl}(\text{x})$	Co(II)	$(\text{NO}_3)_2\text{Co} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
Hg(II)	$(\text{NO}_3)_2\text{Hg} \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{x})$	Th(IV)	$(\text{NO}_3)_4\text{Th} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}(\text{x})$
Bi(III)	$(\text{NO}_3)_3\text{Bi} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}(\text{x})$	Zn(II)	$(\text{NO}_3)_2\text{Zn}$
W(VI)	$\text{WO}_4\text{Na}_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	Mn(II)	$(\text{NO}_3)_2\text{Mn} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
Cu(II)	$(\text{NO}_3)_2\text{Cu} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Ni(II)	$(\text{NO}_3)_2\text{Ni} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
Pd(II)	$\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{x})$	Ca(II)	$(\text{NO}_3)_2\text{Ca} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
Cd(II)	$(\text{NO}_3)_2\text{Cd}$	Sr(II)	$(\text{NO}_3)_2\text{Sr} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
As(III)	$\text{As}_2\text{O}_3(\text{x})$	Ba(II)	$(\text{NO}_3)_2\text{Ba}$
As(V)	$\text{AsO}_4\text{HNa}_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	Mg(II)	$(\text{NO}_3)_2\text{Mg} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
Sb(III)	$\text{Cl}_3\text{Sb}(\text{x})$	Li(I)	$\text{NO}_3\text{Li}$
Sn(II)	$\text{Cl}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}(\text{x})$	Rb(I)	$\text{NO}_3\text{Rb}$
Mo(VI)	$\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	K(I)	$\text{NO}_3\text{K}$
Au(III)	$\text{Cl}_3\text{Au}$	Y(III)	$(\text{NO}_3)_3\text{Y} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
Fe(II)	$(\text{SO}_4)_2\text{Fe}(\text{NH}_4)_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	In(III)	$\text{Cl}_3\text{In}(\text{x})$
Fe(III)	$(\text{NO}_3)_3\text{Fe} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	Sc(III)	$(\text{NO}_3)_3\text{Sc}$
Al(III)	$(\text{NO}_3)_3\text{Al} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	Os(VIII)	$\text{OsO}_4$
Cr(III)	$(\text{NO}_3)_3\text{Cr} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	Ce(IV)	$(\text{SO}_4)_2\text{Ce} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}(\text{x})$
Ti(IV)	$\text{Cl}_4\text{Ti}(\text{x})$	Rh(III)	$\text{Cl}_3\text{Rh}$
UO <sub>2</sub> (II)	$(\text{NO}_3)_2\text{UO}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Ga(III)	$\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{x})$
Se(IV)	$\text{SeO}_3\text{Na}_2$		
Pt(IV)	$\text{Cl}_4\text{Pt}(\text{x})$		

(x) Disuelto en medio ácido

## Resultados obtenidos

Los resultados obtenidos son los que vamos a enumerar a continuación para cada catión en particular:

### PLATA (I)

En medio básico aparece una coloración roja intensa, y una turbidez negra, lo que nos hace sospechar que a la vez que tiene lugar la formación de un complejo coloreado, se produce en parte la reducción de Ag(I) a Ag elemental.

### PLOMO (II)

Se observa la aparición de un precipitado blanco a partir de un pH 3, que se disuelve en medio fuertemente básico.

A  $\text{pH} < 3$ , en presencia de plomo (II), no tiene lugar la precipitación del reactivo.

### MERCURIO (I)

Con el mercurio (I) se observan varios fenómenos. En primer lugar la aparición de un ppdo. blanco amarillento a  $\text{pH}=3-5$ , un ppdo. pardo negruzco en el intervalo de  $\text{pH}=5-11$ , y una coloración roja en la disolución en el intervalo 7-11.

### MERCURIO (II)

En presencia de este catión no precipita el reactivo en medio ácido fuerte.

Por otra parte, también se observa la aparición de un ppdo. amarillento en el intervalo de  $\text{pH}=5-9$ .

### BISMUTO (III)

Con este catión se observa la aparición de un ppdo. blanco a cualquier pH, mas abundante en medio ácido. Este ppdo. debe ser un complejo insoluble del catión y el reactivo, ya que es mucho más abundante que el ppdo. blanco de  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  que se observa en el blanco desde un  $\text{pH}=3$ .

### COBRE (II)

El ión  $\text{Cu}(\text{II})$  origina con el reactivo un precipitado verde, preferentemente en el intervalo de  $\text{pH}$  3-11. Conforme aumenta la basicidad del medio el ppdo. se disuelve para dar una disolución verde.

### CADMIO (II)

Con este ión se observa la formación de un ppdo. blanco a partir de  $\text{pH}$  5, que se disuelve parcialmente a valores de  $\text{pH}$  mayores de 7 y no precipita a  $\text{pH}$  superior a 11. El complejo que forma el  $\text{Cd}(\text{II})$  con el reactivo es, por tanto, soluble en medio muy básico.

### TALIO (III)

El  $\text{Tl}(\text{III})$  forma con el reactivo un ppdo. pardo blanquizco en el intervalo de  $\text{pH}=3-7$ , que se solubiliza en medio básico.

### ORO (III)

El Oro(III) produce con el reactivo, a  $\text{pH}$  fuertemente ácido, un precipitado amarillento que pasa a púrpura a los pocos minutos, y que probablemente es de oro elemental. A  $\text{pH}$  superior a 5 se forma una disolución rojizo amarillenta.

### PALADIO (II)

Este catión forma con el ácido 5,5'- metilendi-salicilhidroxámico un ppdo. pardo a pH inferior a 5, mientras que por encima este pH dicho ppdo. se disuelve para dar una disolución amarillo rojiza tanto menos intensa cuanto mayor es el pH. La precipitación de  $\text{Pd}(\text{OH})_2$ , pardo rojizo, que tiene lugar a pH=5-7, no se produce pues, en presencia del reactivo.

### RODIO (III)

Sólo se observa un enmascaramiento parcial de la precipitación de  $\text{O}_3\text{Rh}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , que tiene lugar a pH entre 7 y 9 en ausencia de reactivo.

### ESTAÑO (II)

A valores de pH inferiores a 3 se observa un precipitado blanco que se disuelve conforme aumenta el pH, no observandose precipitación alguna por encima de pH=6. El ppdo. es soluble en alcohol y en agua caliente.

### ANTIMONIO (III)

Precipitado blanco a pH inferior a 3 que se disuelve conforme aumenta el pH, no observandose precipitado alguno por encima de pH=6.

### MOLIDDENO (VI)

El Mo(VI) produce con el MEDSHA un ppdo. amarillo por debajo de un pH=3. Este ppdo. se disuelve por encima de este pH para dar una disolución amarillo intensa que va perdiendo intensidad conforme el medio se hace mas básico.

OSMIO (VIII)

Precipitado blanco parduzco a  $\text{pH} < 3$  que desaparece por encima de  $\text{pH} = 5$ .

ALUMINIO (III)

Formación de un precipitado blanco soluble en medio ácido y básico fuertes.

CROMO (III)

Este ión da lugar a la aparición de un ppdo. verde claro en medio neutro y ácido, más abundante en el intervalo de  $\text{pH} 5-7$ . Dicho ppdo. se disuelve conforme aumenta la basicidad del medio, no observandose ppdo. alguno por encima de un  $\text{pH}$  de 11.

HIERRO (III)

El hierro(III) origina un ppdo. rojo intenso tanto mas insoluble cuanto mas ácido es el medio. Dicho ppdo. se disuelve en parte en medio debilmente ácido y alcalino para dar lugar a  $\text{pH} > 11$  a una disolución roja intensa. Así pues, el complejo que se forma es lo suficientemente robusto como para evitar la precipitación del hierro(III) en medio fuertemente básico.

HIERRO (II)

La reacción con hierro(II) a cualquier  $\text{pH}$  produce también un ppdo. rojo intenso.

Dicha precipitación es más notable en el intervalo de  $\text{pH} = 0-9$ . El ppdo. se disuelve en parte a  $\text{pH} > 9$  para dar lugar a una disolución roja intensa.

COBALTO (II)

El MEDSHA forma con el Co(II) un ppdo. marrón en medio ácido debil. El ppdo. se disuelve en medio muy ácido. Conforme se aumenta el pH se disuelve parcialmente para dar una disolución parda oscura.

A partir de pH 11 no se observa ppdo. alcanzando mayor intensidad el color pardo oscuro de la disolución.

COBALTO (III)

En medios ácidos se forma un precipitado pardo oscuro. También observamos la aparición de fluorescencia violácea en la disolución, en medio debilmente ácido.

NIQUEL (II)

En el intervalo de pH comprendido entre 5 y 9 se observa un precipitado verde claro, que se disuelve parcialmente conforme aumenta el pH. Por encima de pH 11 no precipita, por lo que es de suponer que en medio fuertemente básico se forma un complejo soluble.

ZINC (II)

Precipitado blanco en medio ligeramente ácido que se disuelve parcialmente conforme aumenta el pH. No se observa precipitación por encima de pH 11.

MANGANESO (II)

Precipitado blanco en un medio ligeramente ácido. Dicho ppdo. es de color pardo oscuro en medio básico, por lo que parece probable que este último sea de óxidos de manganeso.

BERILIO (II)

Precipitado blanco en el intervalo de pH de 3 a 11, que presenta una ligera fluorescencia violeta al ser observado con luz U.V. de  $\lambda = 245$  nm.

VANADIO (V)

Precipitado violeta oscuro en medio ácido que desaparece en medio básico para dar lugar a una disolución gris violácea en el intervalo de pH=7-9.

URANIO (VI)

Precipitado naranja, en el amplio intervalo de pH comprendido entre 3 y 11, que no presenta fluorescencia. El precipitado debe ser notablemente insoluble, pues la intensa fluorescencia que presenta el blanco de catión en el intervalo de pH de 5 a 9 desaparece al añadir la disolución de reactivo.

TITANIO (IV)

Precipitado amarillo desde un medio fuertemente ácido hasta pH=9.

ZIRCONIO (IV)

Precipitado blanco desde un medio fuertemente ácido hasta un pH=9. La presencia del reactivo impide que precipite  $ZrO_2 \cdot nH_2O$  en medio básico fuerte.

TORIO (IV)

Precipitado blanco desde medio fuertemente ácido hasta pH=9, y también enmascaramiento de la precipitación de  $\text{Th}(\text{OH})_4$  en medio fuertemente básico.

INDIO (III)

Precipitado blanco a  $\text{pH} > 3$ , menos abundante en medio básico y mucho más voluminoso que el forma el blanco de  $\text{In}^{3+}$  (de  $\text{In}(\text{OH})_3$ ) en las mismas condiciones.

YTRIO (III)

Lo mas destacable de la reacción con este catión es la aparición de un ppdo. blanco en medio ácido. Dicho ppdo. es menos abundante en medio básico.

ESCANDIO (III)

Precipitado blanco desde un medio ácido fuerte hasta un pH de 11. La presencia del reactivo impide que se forme  $\text{Sc}(\text{OH})_3$  en medio alcalino.

WOLFRAMIO (VI)

Precipitado blanco en medio fuertemente ácido.

GALIO (III)

Precipitado blanco en medio ácido, más abundante en medio ácido fuerte.

LANTANO (III)

Precipitado blanco en medio neutro y moderadamente ácido.

CERIO (IV)

Precipitado rojo violáceo a  $\text{pH} > 3$ , que se transforma en un precipitado pardo rojizo a  $\text{pH} > 11$ .

CALCIO (II)

Precipitado blanco desde  $\text{pH}=5$  hasta  $\text{pH}=11$

ESTRONCIO (II)

Precipitado blanco desde  $\text{pH}=5$  a  $\text{pH}=10$ .

BARIO (II)

Precipitado blanco desde  $\text{pH}=5$  a  $\text{pH}=11$ .

MAGNESIO (II)

Precipitado blanco en el intervalo de  $\text{pH}=5-11$ .

---

Con los restantes iones ensayados no observamos reacción alguna.

### Sensibilidad de las reacciones.

En la tabla 40 se resumen las reacciones mas sensibles observadas para cada ión, indicando el intervalo de pH en el que tienen lugar.

### Discusión de los resultados

Puede observarse que el ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxámico reacciona con 40 de los 48 iones ensayados, por lo que se comporta como un reactivo analítico de muy escasa selectividad.

De otra parte cabe señalar la baja sensibilidad de gran parte de las reacciones, si bien es de destacar la elevada sensibilidad ( $pD \geq 5$ ) de las reacciones originadas con Sn(II), Mo(VI), Cr(III), Fe(III), Co(II), Co(III), Mn(II), Be(II), V(V),  $UO_2(II)$ , Zr(IV), Th(IV), Sc(III), Ce(IV), y Ca(II).

La máxima sensibilidad corresponde a las reacciones con los iones Ti(IV) y Fe(II) ( $pD=6$ ).

En la página 200 se han recogido los datos de reaccionabilidad encontrados en la bibliografía para el ácido salicilhidroxámico. No conocemos, sin embargo, ningun trabajo que contenga un estudio exhaustivo de la reaccionabilidad de este compuesto. El estudio más completo es el llevado a cabo por Bhaduri en el año 1956 (216) y que contiene las reacciones del ácido salicilhidroxámico con sólo 15 iones.

Se observa, comparando la reaccionabilidad del a. salicilhidroxámico con la del ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxámico, que el color de las disoluciones o precipitados, segun el ión, es el mismo con ambos reactivos, por lo que podemos sospechar que la forma de complejar sea también la misma. No obstante, el MEDSHA reacciona con mayor número de iones (cuarenta) que el ácido salicilhidroxámico (veintidós conocidas, hasta ahora, por nosotros), predomi-

nando las reacciones de precipitación, 38, sobre las de formación de disoluciones coloreadas.

Tampoco esta recogida en la bibliografía la sensibilidad de las reacciones del ácido salicilhidroxámico, por lo que no podemos establecer una comparación en este sentido, si bien cabe suponer que, en general, la sensibilidad se vera incrementada en el caso del MEDSHA, especialmente en reacciones de precipitación, debido a la peculiar estructura de este reactivo (dos moléculas de ácido salicilhidroxámico unidas por un puente  $-CH_2-$ ) que fa cilita la formación de complejos polinucleares, y a su ma yor peso molecular.

TABLA 40

Sensibilidad de las reacciones

<u>pH</u>	<u>Catión</u>	<u>reacción</u>	<u>Sensibilidad</u>
11	Ag(I)	color rojizo	1: 10.000
3-5	Pb(II)	p.p. blanco	1: 3.000
3-9	Hg <sub>2</sub> (II)	p.p. parduzco	1: 15.000
7-9	Hg(II)	p.p. amarillo	1: 2.000
<3	Bi(III)	p.p. blanco	1: 40.000
0-14	Cu(II)	p.p. verde	1: 60.000
5-7	Cd(II)	p.p. blanco	1: 6.000
3-7	Tl(III)	p.p. pardo	1: 4.000
0-14	Au(III)	color rojo	1: 8.000
<3	Pd(II)	color amarillo	1: 50.000
0-7	Sn(II)	p.p. blanco	1: 100.000
0-5	Sb(III)	p.p. blanco	1: 40.000
0-5	Mo(VI)	color amarillo	1: 600.000
<3	Os(VIII)	p.p. pardo	1: 10.000
3-9	Al(III)	p.p. blanco	1: 30.000
5-14	Cr(III)	p.p. verde grisáceo	1: 100.000
0-14	Fe(III)	color rojo	1: 500.000
>11	Co(II)	color pardo	1: 100.000
>11	Co(III)	color pardo rojizo	1: 100.000
5-11	Ni(II)	p.p. verde	1: 15.000
5-9	Zn(II)	p.p. blanco	1: 10.000
>11	Mn(II)	color pardo	1: 100.000
5-7	Be(II)	p.p. blanco	1: 200.000
<3	V(V)	p.p. violeta	1: 600.000
7-9	UO <sub>2</sub> (II)	color naranja	1: 100.000
[ <3	Ti(IV)	p.p. amarillo	1:1.000.000
		p.p. naranja	1:1.000.000
0-7	Zr(IV)	p.p. blanco	1: 100.000
3-7	Th(IV)	p.p. blanco	1: 150.000
3-7	In(III)	p.p. blanco	1: 50.000

pH	Catión	reacción	Sensibilidad
3-7	Y(III)	p.p. blanco	1: 80.000
<3	Sc(III)	p.p. blanco	1: 150.000
0-5	W(VI)	p.p. blanco	1: 80.000
<3	Ga(III)	p.p. blanco	1: 40.000
3-7	La(III)	p.p. blanco	1: 60.000
0-7	Ce(IV)	p.p. rojizo	1: 100.000
5-7	Ca(II)	p.p. blanco	1: 150.000
7-11	Sr(II)	p.p. blanco	1: 20.000
5-7	Ba(II)	p.p. blanco	1: 20.000
5-11	Mg(II)	p.p. blanco	1: 20.000
0-14	Fe(II)	color rojo	1:1.000.000

Reaccionabilidad del ácido salicilhidroxámico

ión	reacción	medio	ref.
Pb(II)	↓ blanco	neutro	216
Cu(II)	↓ verde	pH > 5'8	216
Cd(II)	↓ blanco amorfo	-	216
Mn(II)	↓ marrón	-	216
"	marrón	amoniacal	359
Co(II)	↓ marrón	pH=3-6	216
			360
Ni(II)	↓ verde	pH=6	216
			360
Zn(II)	↓ blanco	-	216
UO <sub>2</sub> (II)	↓ rojo-anaranjado	pH=4'4-5'4	
	sol. amarilla	ácido f. 6	216
		básico	
Al(III)	↓ blanco	pH=6'0-7'5	279
Bi(III)	↓ blanco	-	216
Fe(III)	violeta	pH=0'9-1'8	
	rojo	pH=2'05-7'6	216
	am.-anar.	pH > 8'4	
"	↓ marrón-rojizo	pH=1'8-6'7	234
			244
Cr(III)	verde	amoniacal	359
"	↓ verde	-	207
Mo(VI)	amarillo	pH=6-7	212
			347
"	↓ amarillo	pH=1-3	216
			212
			337
V(V)	↓ azul-oscuro	ácido	216
"	azul-violeta	pH=3'3, y	357
		soluc. dil.	216
Be(II)	?	pH > 5'2	178

Reaccionabilidad del ácido salicilhidroxámico (cont.)

ión	reacción	medio	ref.
Ti(IV)	↓ amar.-anaranj.	pH=1'5-2'0	216
"	amar.	ácido fuerte	358
Ce(IV)	marrón-rojizo	pH=9'04-10'2	285
Zr(IV)	↓ blanco	pH=2'5-6'5	320
Ga(III)	↓ blanco	pH=5'5-6'5	337
In(III)	↓ blanco	pH=4'5-5'0	279
Ca(II)	↓ blanco	pH=8'0-10'5	279
Ir(II)	↓ azul-oscuro	-	342
			361

↓ indica precipitado

Table 1. Summary of the results of the analysis of variance for the different parameters measured in the study.

Parameter	Source of Variation	F-value
Growth	Sex	12.5
	Age	15.2
	Sex x Age	8.7
	Sex x Age x Diet	4.3
	Sex x Age x Diet x Time	3.1
	Sex x Age x Diet x Time x Location	2.8
	Sex x Age x Diet x Time x Location x Treatment	2.5
Survival	Sex	10.1
	Age	11.3
	Sex x Age	6.9
	Sex x Age x Diet	3.5
	Sex x Age x Diet x Time	2.8
	Sex x Age x Diet x Time x Location	2.4
	Sex x Age x Diet x Time x Location x Treatment	2.1
Condition Factor	Sex	9.8
	Age	10.5
	Sex x Age	7.2
	Sex x Age x Diet	4.1
	Sex x Age x Diet x Time	3.3
	Sex x Age x Diet x Time x Location	2.9
	Sex x Age x Diet x Time x Location x Treatment	2.6
Protein Efficiency Ratio	Sex	8.5
	Age	9.2
	Sex x Age	5.8
	Sex x Age x Diet	3.2
	Sex x Age x Diet x Time	2.7
	Sex x Age x Diet x Time x Location	2.3
	Sex x Age x Diet x Time x Location x Treatment	2.0

## CAPITULO IV

ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DE LAS REACCIONES DEL ACI-  
DO 5,5'-METILENDISALICILHIDROXAMICO CON LOS IONES Fe(III)  
, Mo(VI), Y V(V).

DETERMINACION DE VANADIO EN PETROLEOS Y DERIVADOS

CAPITULO IV

THE ECONOMIC AND SOCIAL DEVELOPMENT OF THE  
COUNTRY IN THE PRESENT AND FUTURE  
PERIODS OF THE NATIONAL REVOLUTION  
AND THE CONSTRUCTION OF THE SOCIALISM

ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DE LA REACCION ENTRE EL ION  
Fe (III) Y EL ACIDO 5,5'- METILENDISALICILHIDROXAMICO

La reacción mas característica de los ácidos hidro-  
xámicos es la que tiene lugar con el ión Fe(III). En la  
bibliografía encontramos bastantes datos sobre esta reac-  
cionabilidad. Concretamente Bhadury, Ghosh y Rây (176, 234 )  
determinan la existencia de dos complejos formados por el  
ácido salicilhidroxámico y el Fe(III), de estequiometrias  
 $FeR^+$  y  $FeR_2H$  (donde  $RH_2 = SHA$ ); W.W Brandt (232) hace refe-  
rencia a los dos complejos anteriores y menciona un terce-  
ro de estequiometria 3 de reactivo:1 de Fe(III); Epstein  
y Straub (244) preparan asimismo el complejo sólido tris  
(salicilhidroxamato)-hierro (III),  $Fe(C_7H_6O_3N)_3 \cdot 3H_2O$  ;  
Shome (245), sintetiza el  $Fe[C_{13}H_{10}O_2N]_3$  donde  $(C_{13}H_{13}O_2N)$   
es la N-Benzoilfenilhidroxilamina, y Ghosh Bhattacharyya el  
 $Fe[RH]_3$  donde  $RH_2$  es el ácido N-metilsalicilhidroxámico.  
Por otra parte M.Vidal (223) pone de manifiesto espectro-  
fotometricamente la formación de tres complejos entre el  
ácido 5,5'-Metilendisalicílico y el Fe(III), de estequio-  
metrias 1R:2Fe (a pH 1'6), 1R:1Fe (a pH 6'5) y 3R:2Fe (a  
pH 10'0).

Todo esto nos hizo suponer que la reacción entre  
el MEDSHA y el ión Fe(III) daría lugar a la formación de  
varios complejos, si bien en las condiciones en las que se  
estudió la reaccionabilidad del ácido 5,5'-metilendisali-  
cilhidroxámico con dicho ion, sólo se observó la formación  
de un precipitado rojo y una disolución del mismo color.

## Parte experimental y discusión de los resultados

### Disoluciones empleadas

- Disolución de  $(\text{NO}_3)_3\text{Fe}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  Merck R.A.,  $2'0\cdot 10^{-2}\text{M}$ , contrastada de la forma habitual por pesada como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (246). O-tras disoluciones se prepararon diluyendo la anterior.
- Disolución de MEDSHA  $10^{-2}\text{M}$  en etanol del 99%.
- Acido nítrico Merck del 65%.
- Etanol Carlo Erba del 99'5%.
- Disoluciones de NaOH Merck, 2N, 0,2N y 0'02N

### Aparatos

- Espectrofotómetro Beckman modelo ACTA III provisto de cubetas de cuarzo de 1 cm.
- pHmetro Beckman mod. 1019

### Espectros de absorción en función del pH

Registramos los espectros de absorción de disoluciones,  $1'36 \cdot 10^{-4} M$  en Fe(III) y  $6'8 \cdot 10^{-4} M$  en reactivo, a diferentes pH, y en un medio hidroalcohólico (90% (v/v) de etanol). Para porcentajes menores de etanol tenía lugar la aparición de un precipitado rojo, incluso en medio fuertemente ácido.

Los espectros registrados son los de las figuras 28 y 29. En la fig. 28 se recogen los espectros obtenidos por debajo de pH aparente 4'7. En dicha figura observamos tres máximos de absorción, el primero a una  $\lambda$  de 545 nm corresponde a una disolución azul violácea y se presenta en medio fuertemente nítrico. El segundo máximo se presenta a una  $\lambda$  de 493 nm, y corresponde a una disolución roja, manteniéndose entre un pH de 0'5 y 2. Por último, observamos un tercer máximo de absorción a 442 nm, correspondiente a una disolución rojo-anaranjada, que se presenta a un pH superior a 3. A pH 4'7 se forma un ppdo. rojo. En la misma figura se observan dos puntos isosbéticos, uno a 497 nm correspondiente al equilibrio entre la especie roja y la rojo-anaranjada, y otro a 585 nm correspondiente al equilibrio entre la especie roja y la especie azul violácea.

A pH 4'7 se forma, como ya hemos dicho, un precipitado rojo que sólo se redisuelve a partir de un pH superior a 8'8, para dar lugar a una disolución rojo-anaranjada. Los espectros de las disoluciones preparadas a pH superior a 8'8 son los de la fig 29, donde se aprecia un máximo de absorción a la  $\lambda$  de 450 nm que se desplaza a una  $\lambda$  mayor conforme se aumenta el pH, estabilizándose a 463 nm.

A partir de pH 12'5 de nuevo aparece un ppdo., posiblemente de  $Fe(OH)_3$ . Para tratar de delimitar las zonas de preponderancia de las diferentes especies complejas, hemos representado en la fig 30 la  $\lambda$  de máxima absorción

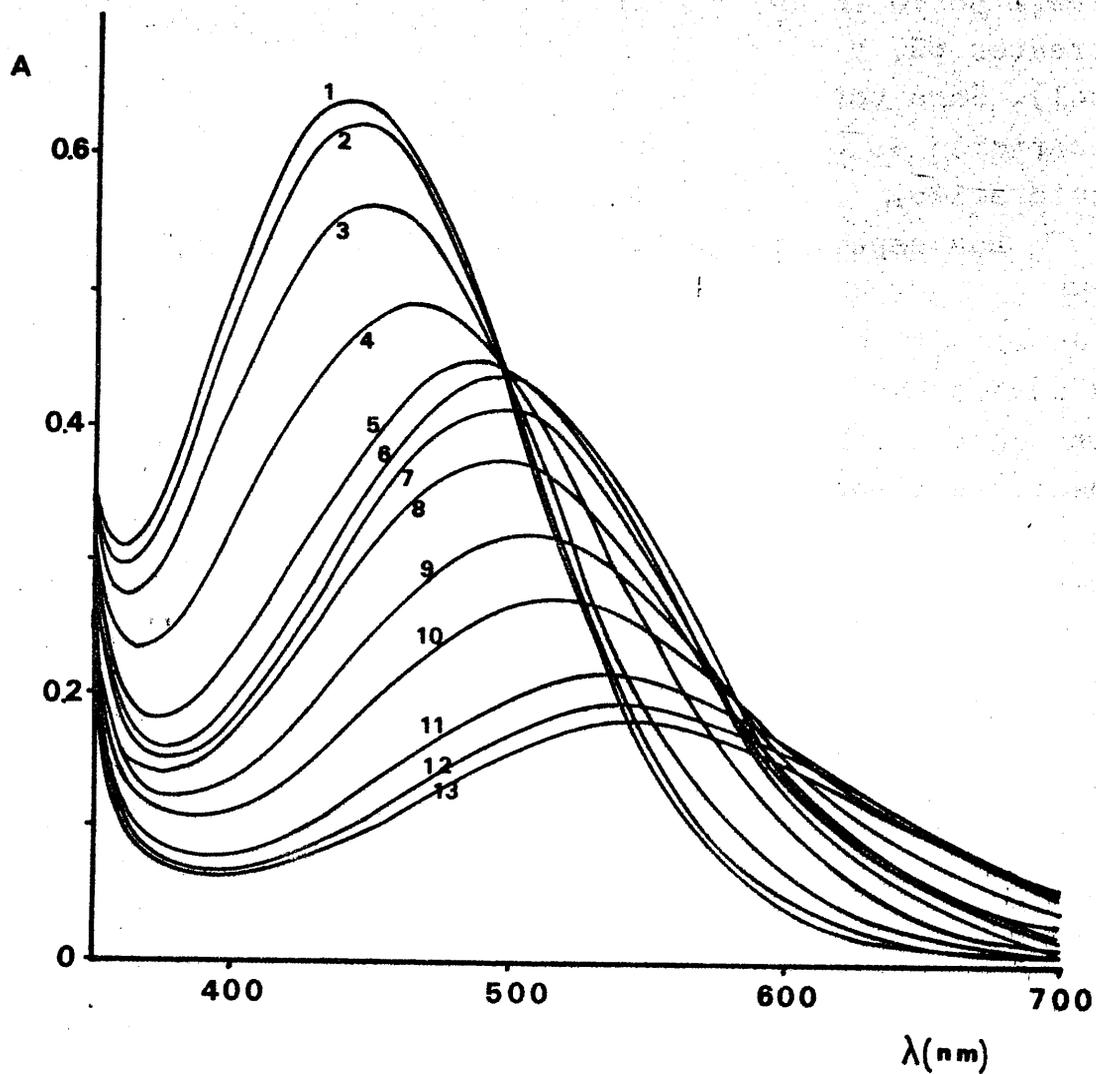


Fig. 28.- Espectros en función del pH: 1)pH=4'12; 2)pH=3'48; 3)pH=2'98; 4)pH=2'57; 5)pH=2'12; 6)pH=1'59; 7)pH=1'10; 8)pH=0'60; 9)pH=0'20; 10), 11), 12) y 13), medio  $\text{HNO}_3$ .

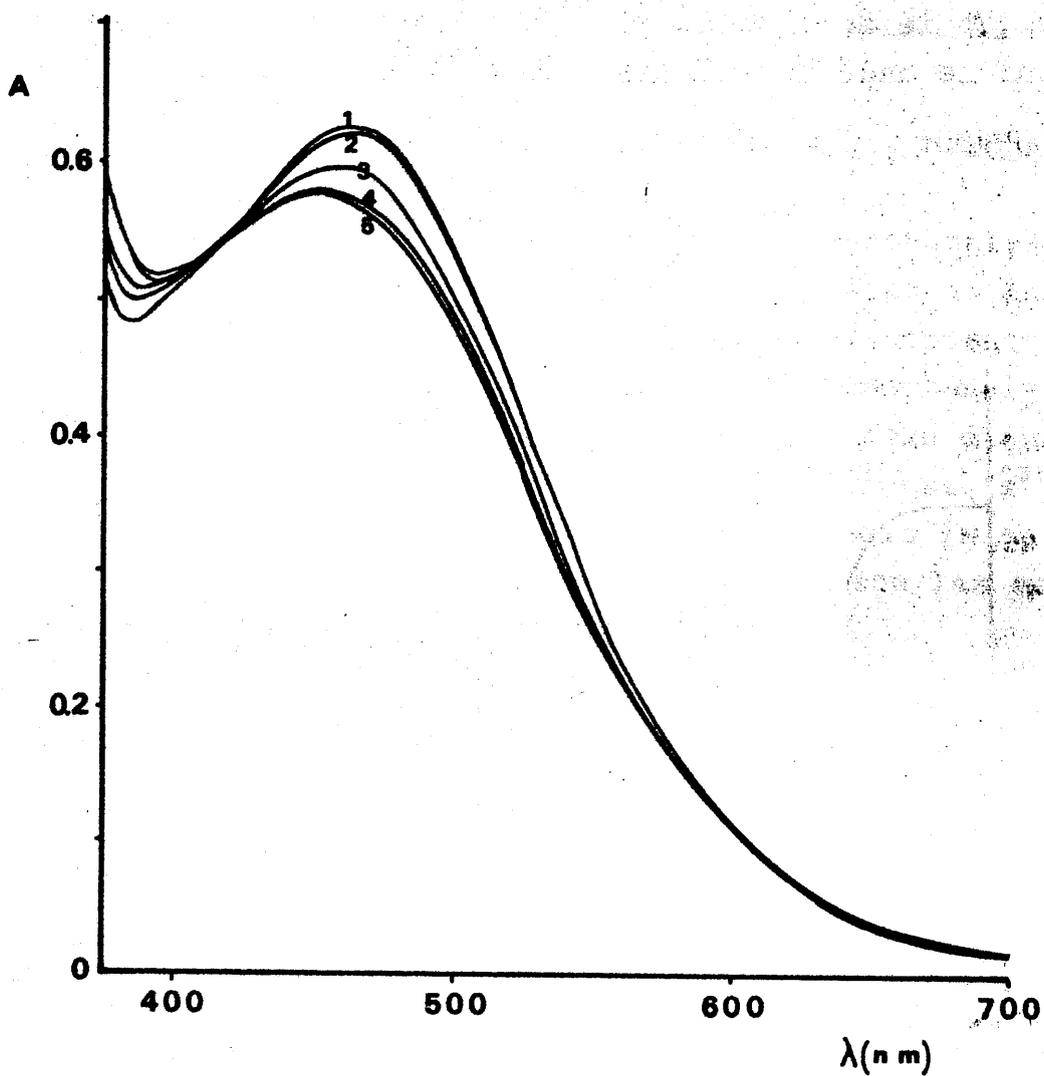


Fig. 29.- Espectros en función del pH: 1)pH=11'92; 2)pH=11'00; 3)pH=9'97; 4)pH=9'38; 5)pH=8'80

en función del pH. En dicha fig. se observa en la zona ácida tres intervalos en los que la absorbancia permanece constante, uno en medio fuertemente ácido, otro desde pH 0'5 a pH 2, y un tercero desde pH 3'5 hasta la precipitación, lo que indica la posible existencia de tres complejos. En la zona básica se observa poca variación de la longitud de onda del máximo al aumentar el pH.

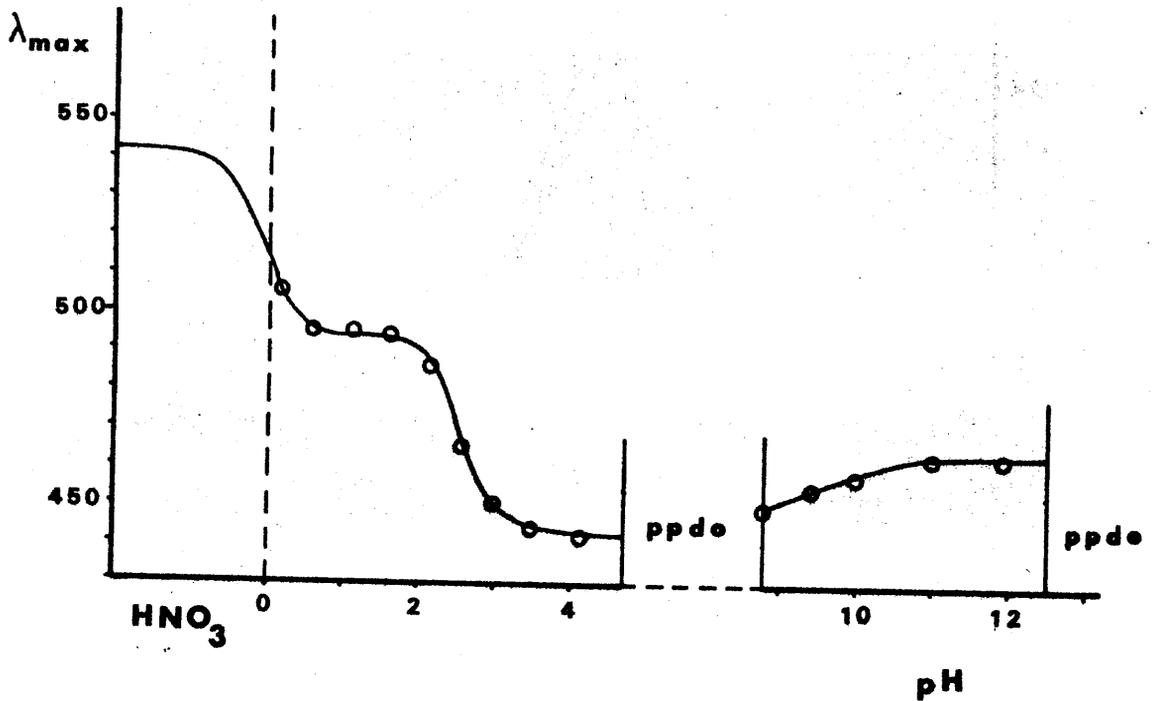


Fig. 30.- Variación de la longitud de onda del máximo de absorción con el pH

Para determinar las estequiometrias de los complejos formados en medio ácido, trabajamos en las tres zonas de pH en las que las absorbancias permanecían constantes.

Determinación de la estequiometria del complejo formado por el Fe(III) y el MEDSHA en medio nítrico.-

En este medio, la mezcla de Fe(III) y MEDSHA da una coloración azul violácea.

Con objeto de ver la influencia de la concentración de ácido, registramos los espectros de varias disoluciones  $8 \cdot 10^{-4} M$  en Fe(III) y en reactivo, variando la concentración de  $NO_3H$ . En la tabla 41 se indican las absorbancias medidas a la longitud de onda del máximo, así como dicha longitud de onda, para cada una de las disoluciones. A la vista de la misma, decidimos trabajar en un medio 1M en  $NO_3H$ , en el cual, si bien las absorbancias no son las mayores, si se obtiene una longitud de onda del máximo estable, a 535 nm.

TABLA 41

$[NO_3H]$ (M)	0'58	0'73	0'87	1'02	1'2
$A_{m\acute{a}x} \times 10^3$	910	809	732	658	630
$\lambda_{m\acute{a}x}$	522	525	527	535	535

Tras numerosas experiencias previas se eligió como adecuado un medio hidroalcohólico al 50% (v/v). En dicho medio no observamos la formación de ningún precipitado que pudiera interferirnos en el estudio espectrofotométrico. Proporciones menores de etanol daban valores muy bajos de las absorbancias.

Método de Yoe - Jones (242)

Para su aplicación se realizaron dos series de experiencias, una con concentración de reactivo constante y otra con concentración de Fe(III) constante. Las condiciones experimentales y las absorbancias medidas se indican en las tablas 42 y 43. Usamos como blanco agua destilada ya que a las longitudes de onda elegidas, no absorben nada ni catión ni reactivo.

Comprobamos que el orden de adición de los reactivos no tenía influencia sobre el desarrollo del color. Las medidas las hicimos inmediatamente después de preparada cada disolución, pues en aquellos matraces donde no había exceso de reactivo observamos una disminución paulatina de la coloración con el tiempo.

En las representaciones gráficas correspondientes, figs. 31 y 32, se aprecia claramente que, en medio  $\text{NO}_3\text{H}$  1N, el ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxámico reacciona con el Fe(III) en la proporción 2Fe : 1R.

TABLA 42

Método de Yoe - Jones

[MEDSHA] = cte =  $4 \cdot 10^{-4} M$

[NO<sub>3</sub>H] = 1N

% Etanol = 50% (v/v)

Volumen final = 25 ml

Blanco.- H<sub>2</sub>O destilada

Fe (III) $2 \cdot 10^{-2} M$ (ml)	A x 10 <sup>3</sup>		
	450 nm	535 nm	600 nm
0'10	37	59	41
0'20	66	111	82
0'40	115	199	148
0'60	165	288	216
0'80	206	358	269
1'00	236	413	313
1'25	272	478	362
1'50	299	528	403
1'75	328	580	444
2'00	346	616	474

TABLA 43

Método de Yoe - Jones

[Fe(III)] = cte =  $8 \cdot 10^{-4} M$

[NO<sub>3</sub>H] = 1N

% Etanol = 50% (v/v)

Volumen final = 25 ml

Blanco.- H<sub>2</sub>O destilada

MEDSHA $10^{-2} M$ (ml)	$A \times 10^3$		
	450 nm	535 nm	600 nm
0'20	59	108	81
0'40	115	210	163
0'60	165	300	231
0'80	212	380	294
1'00	250	461	354
1'40	338	589	450
1'80	405	695	525
2'20	468	790	591
2'60	520	866	640
3'00	556	940	672

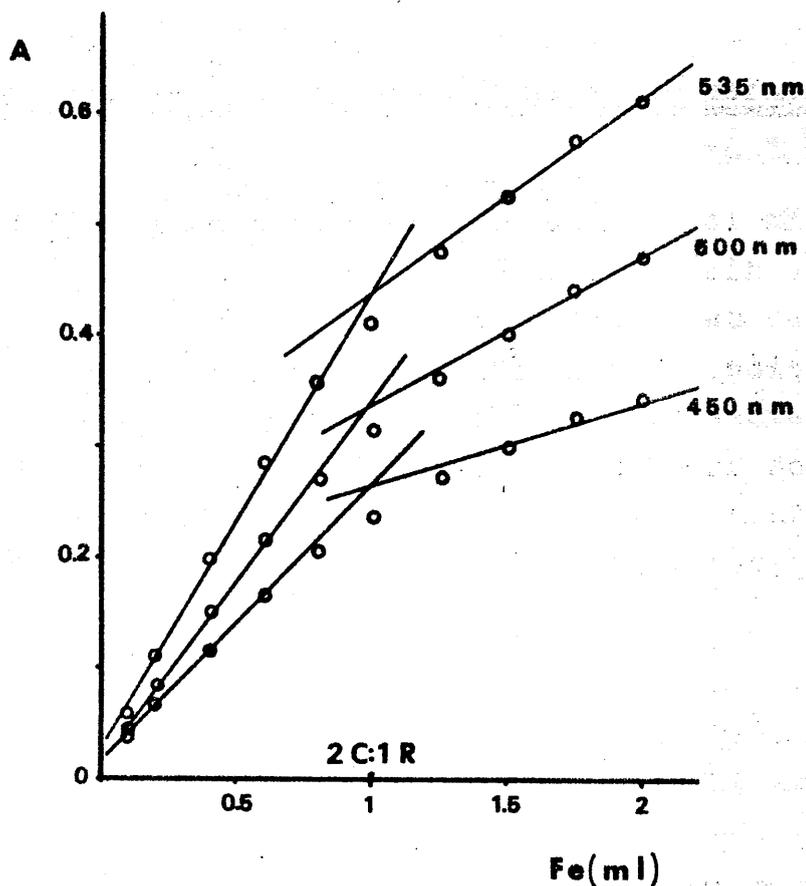


Fig. 31.- Método de Yoe-Jones. Estequiometría del complejo formado en medio  $\text{HNO}_3$  1 N. [Reactivo] =cte.

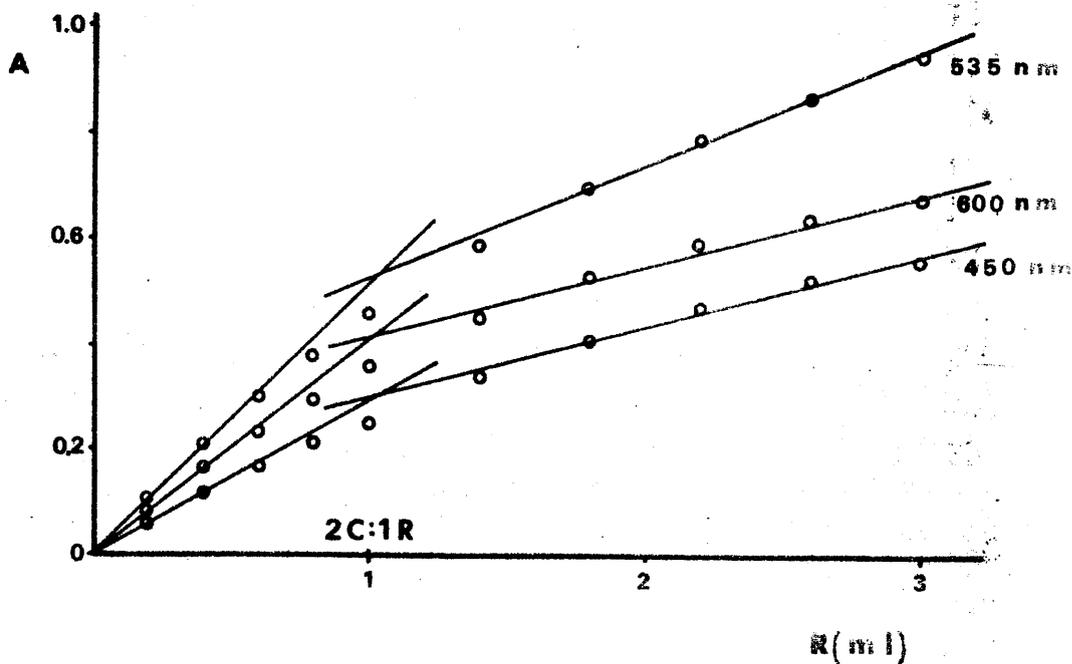


Fig. 32.- Método de Yoe-Jones. Estequiometría del complejo formado en medio  $\text{HNO}_3$  1 N. [Fe(III)] =cte

Determinación de la estequiometria de los complejos formados a pH = 1.

En la zona de pH comprendida entre 0'5 y 2 (figs. 28 y 30) las disoluciones de Fe(III) - MEDSHA en las que hay exceso de reactivo presentan color rojo con un máximo de absorción cerca de 500 nm, mientras que aquellas en las que hay exceso de Fe(III) tienen una coloración azul violacea, con un máximo de absorción alrededor de 540 nm. Para la determinación de las estequiometrias de estos complejos nos pareció adecuado la aplicación del método de Yoe - Jones.

Método de Yoe - Jones

Se realizaron, como es propio de este método, dos series de experiencias, una a concentración de reactivo constante y otra a concentración de Fe(III) constante. Tuvimos que trabajar en un medio hidroalcohólico al 90% (v/v) de etanol, ya que para porcentajes menores del mismo, se formaba un precipitado. El pH de 1 se fijó mediante la adición de la cantidad adecuada de  $\text{NO}_3\text{H}$  concentrado.

Las condiciones experimentales y las absorbancias medidas estan contenidas en las tablas 44 y 45. En la representaciones gráficas correspondientes a dichas medidas, figs. 33 y 34, se aprecia claramente la formación de dos complejos, de estequiometrias,  $2\text{Fe} : 1\text{R}$  (azul violaceo) y  $1\text{Fe} : 1\text{R}$  (rojo). El primero posee su máximo de absorción alrededor de los 550 nm y se forma en un medio en el que haya exceso de Fe(III), mientras que el segundo tiene su máximo de absorción entre 490 y 500 nm, formándose en presencia de reactivo en exceso.

TABLA 44

Método de Yoe - Jones

[MEDSHA] = cte =  $1 \cdot 10^{-4} M$

pH = 1

% Etanol = 90% (v/v)

Blanco .- Etanol

Volumen final = 25 ml

Fe (III) $10^{-2} M$ (ml)	$A \times 10^3$			
	450 nm	500 nm	550 nm	600 nm
0'05	50	63	50	27
0'10	91	112	86	45
0'15	135	167	126	66
0'20	179	222	172	90
0'25	194	246	198	110
0'30	188	250	215	133
0'35	185	253	229	150
0'40	177	251	240	165
0'45	173	252	250	180
0'50	167	251	259	193
0'55	162	248	263	201
0'60	158	246	268	210
0'65	156	248	275	219
0'70	154	247	276	220
0'75	154	248	281	227
0'80	151	248	286	236
0'85	153	250	288	236
0'90	151	248	285	233

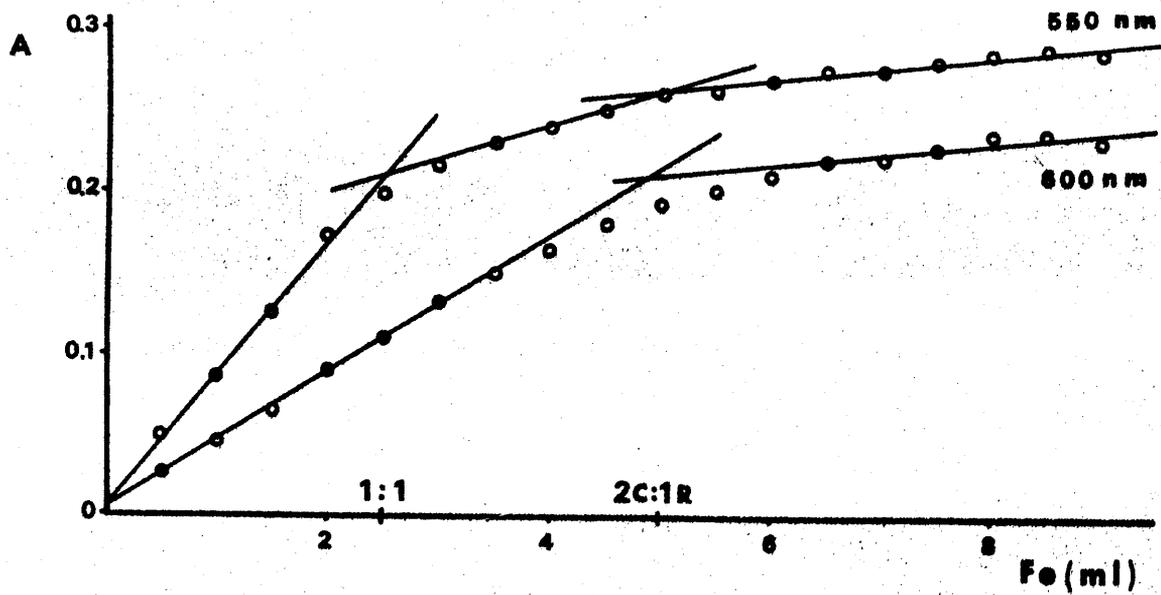
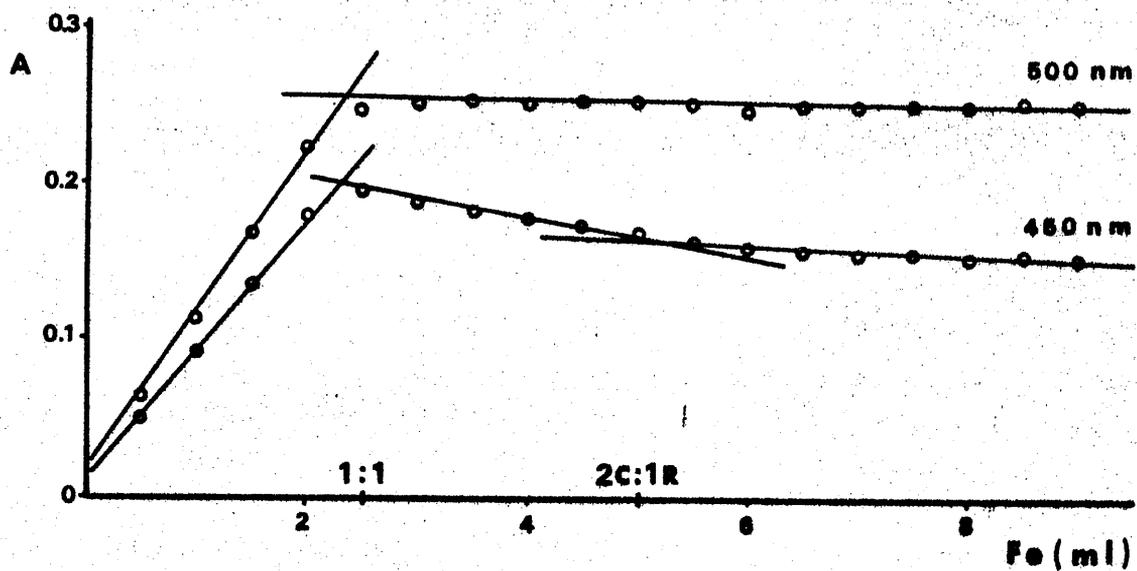


Fig. 33.- Método de Yoe-Jones - Estequiometria de los complejos formados a pH=1. [Reactivo]=cte

TABLA 45

Método de Yoe - Jones

[Fe(III)] = cte =  $3'2 \cdot 10^{-4} M$

pH = 1

Blanco.- Etanol

% Etanol = 90% (v/v)

Volumen final = 25 ml

MEDSHA $10^{-3} M$ (ml)	$A \times 10^3$			
	450 nm	500 nm	550 nm	600 nm
0'8	57	82	97	80
1'6	106	165	193	160
2'4	156	247	285	232
3'2	214	332	368	294
4'0	277	416	436	331
4'8	360	515	502	356
5'6	450	615	558	368
6'4	549	719	612	373
7'2	642	817	660	372
8'0	729	908	698	362
8'8	805	985	731	356
9'6	831	1010	745	362
11'2	836	1014	743	357
12'8	847	1027	751	362
14'4	847	1026	751	357
16'0	843	1024	749	355
17'6	838	1016	743	354

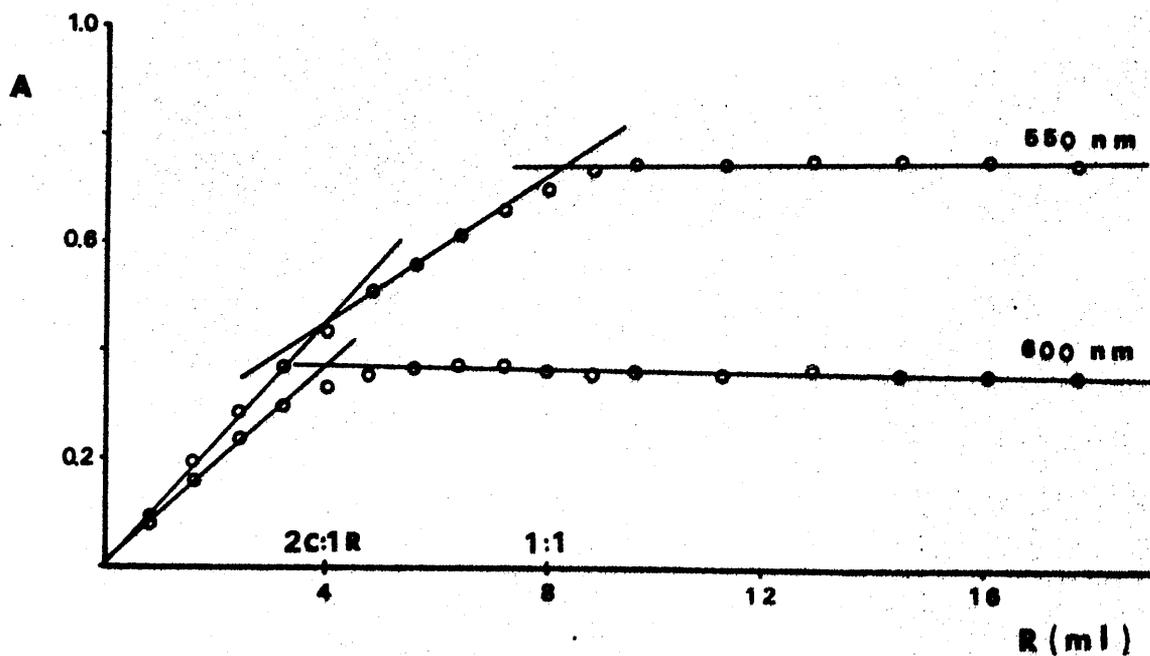
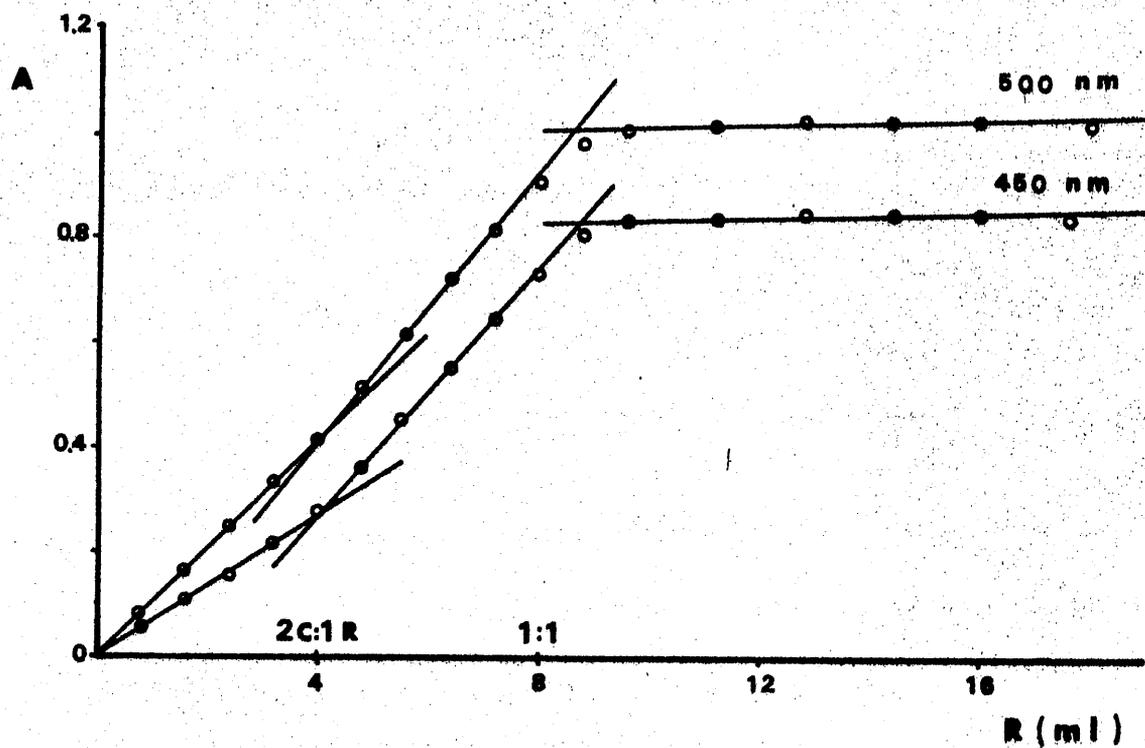


Fig. 34.- Método de Yoe-Jones - Estequiometria de los complejos formados a pH=1. [Fe(III)] =cte.

### Determinación de las estequiometrias de los complejos formados a pH = 3'5

En la fig.35 hemos representado los espectros de absorción de dos disoluciones conteniendo Fe(III) y MEDS-HA, a pH = 3'5, una con exceso de reactivo y otra con exceso de Fe(III). Los espectros de ambas son distintos, presentando diferentes coloraciones y máximos de absorción. Cabe pensar pues, análogamente a lo que ocurre en el apartado anterior, que en esta zona de pH se forma más de un complejo, dependiendo de la proporción en la que se encuentren catión y reactivo. Para la determinación de la estequiometría de dichos complejos aplicamos de nuevo el método de Yoe - Jones, por ser el más adecuado para casos en los que coexistan varias especies a la vez.

#### Método de Yoe - Jones

En las dos series de experiencias realizadas, una a concentración de reactivo constante y otra a concentración de Fe(III) constante, trabajamos en un medio de 90% (v/v) de etanol para evitar la formación de precipitado. El pH se fijó en 3'5 mediante la adición de la cantidad adecuada de NaOH.

Las condiciones experimentales y las absorbancias medidas son las de las tablas 46 y 47 y las representaciones gráficas correspondientes las de las figs. 36 y 37. En dichas figuras se aprecia que en el medio estudiado se forman tres complejos de estequiometrias 3R : 2Fe (rojo-anaranjado), 1R : 1Fe (rojo), y 2R : 3Fe (rojo rosáceo).

---

Como resumen del estudio llevado a cabo, en la tabla 48 se indican las estequiometrias y  $\lambda_{m\acute{a}x}$  de los complejos formados en los medios que se han estudiado.

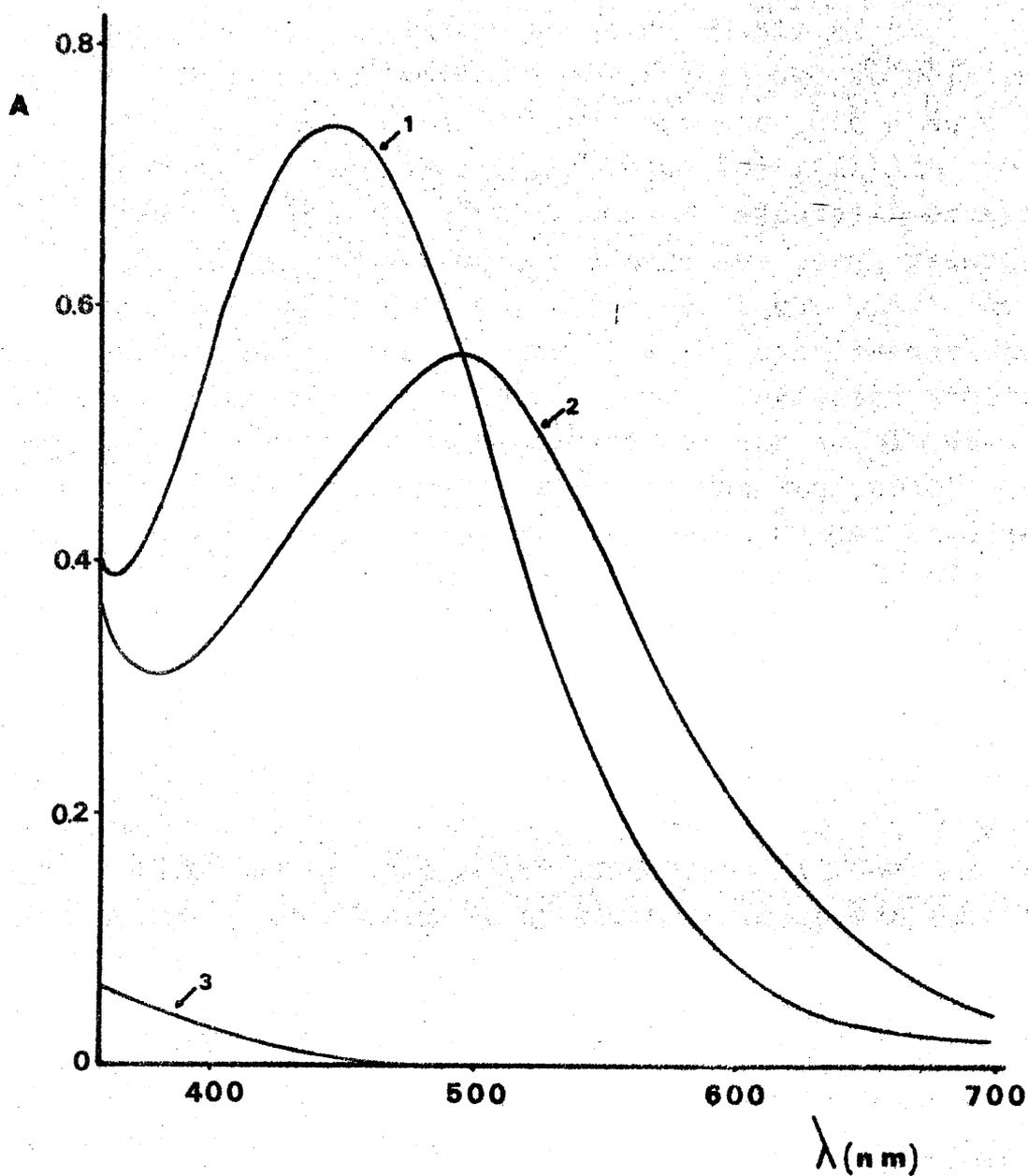


Fig. 35.- 1) Disolución  $1.6 \cdot 10^{-4}$  M en Fe(III) y  $8 \cdot 10^{-4}$  M en MEDSHA  
2) Disolución  $3.2 \cdot 10^{-4}$  M en Fe(III) y  $1.6 \cdot 10^{-4}$  M en MEDSHA  
3) Disolución  $4 \cdot 10^{-5}$  M en Fe(III)

TABLA 46

Método de Yoe - Jones

[MEDSHA] = cte =  $8 \cdot 10^{-5} M$

pH = 3.5

% Etanol = 90% (v/v)

Volumen final = 25 ml

Fe (III) $10^{-2} M$ (ml)	$A \times 10^3$			
	450 nm	500 nm	550 nm	600 nm
0.02	30	19	6	0
0.04	69	46	16	1
0.06	104	71	27	4
0.08	136	94	37	8
0.10	170	124	53	14
0.12	196	152	72	21
0.14	210	184	101	37
0.16	217	213	132	54
0.18	220	239	163	74
0.20	245	267	192	96
0.22	265	285	210	114
0.24	286	302	226	129
0.26	312	323	246	147
0.28	329	336	260	160
0.30	339	344	266	165
0.32	355	359	280	176
0.34	366	368	287	182
0.36	376	375	295	190
0.38	390	386	305	202
0.40	405	399	317	207
0.44	427	416	330	219
0.50	450	433	344	230

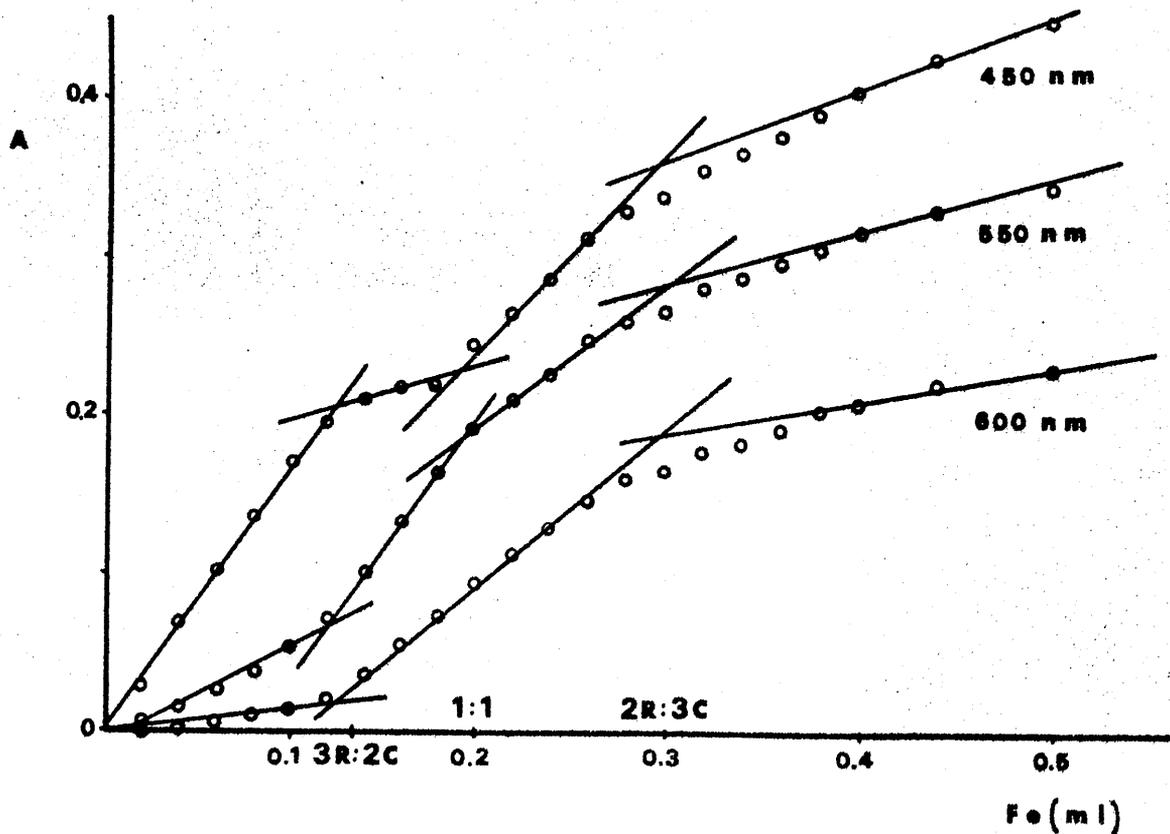
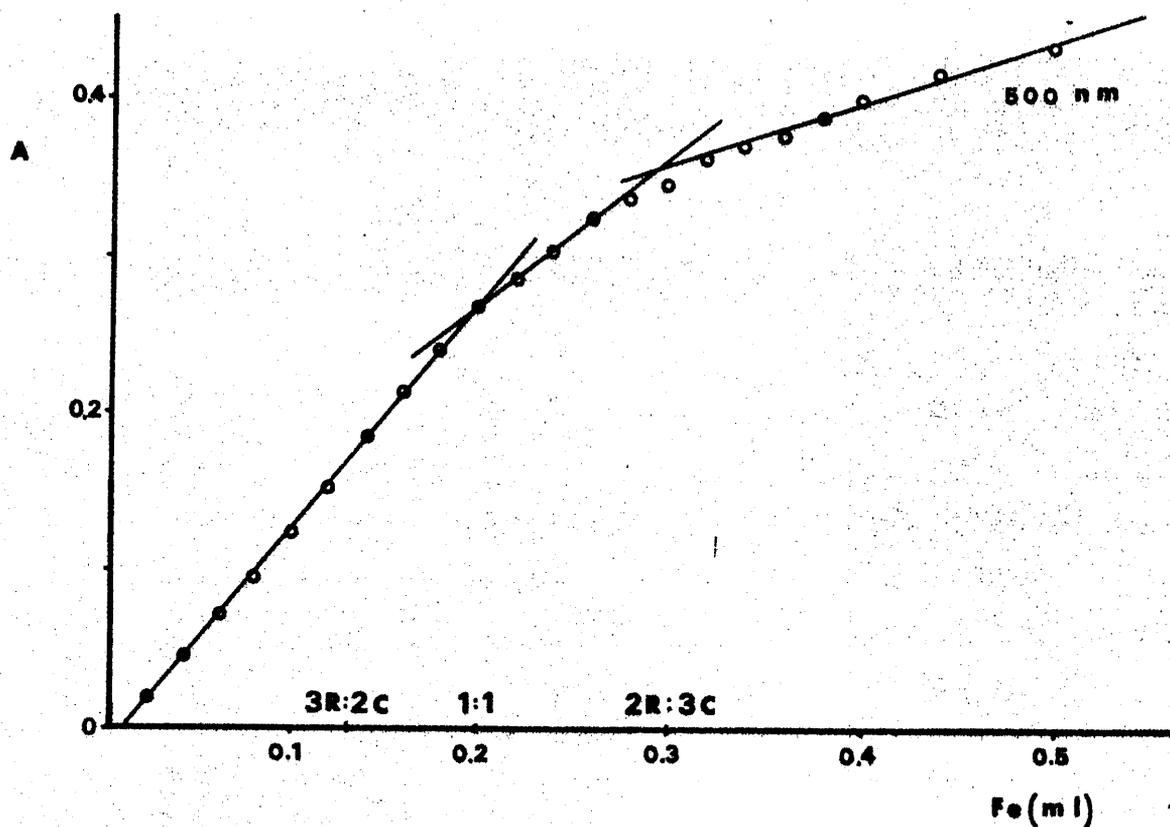


Fig. 36.- Método de Yoe-Jones.- Estequiometria de los complejos formados a pH=3'5. [Reactivo] =cte

TABLA 47

Método de Yoe - Jones

[Fe(III)] = cte =  $6 \cdot 10^{-5} M$

pH = 3'5

% Etanol = 90% (v/v)

Volumen final = 25 ml

MEDSHA $10^{-3} M$ (ml)	$A \times 10^3$			
	450 nm	500 nm	550 nm	575 nm
0	0	0	0	0
0'15	35	35	30	21
0'30	68	66	57	46
0'45	94	94	82	63
0'60	121	122	106	84
0'75	141	144	126	97
0'90	158	159	139	107
1'05	175	181	155	116
1'20	178	189	159	117
1'35	183	202	166	116
1'50	181	205	164	112
1'65	190	214	168	110
1'80	201	210	158	102
1'95	215	210	151	93
2'10	225	208	144	88
2'25	228	205	137	80
2'55	255	205	125	70
2'85	260	206	123	67
3'15	265	201	114	60
3'45	270	204	112	57
3'75	264	202	106	56

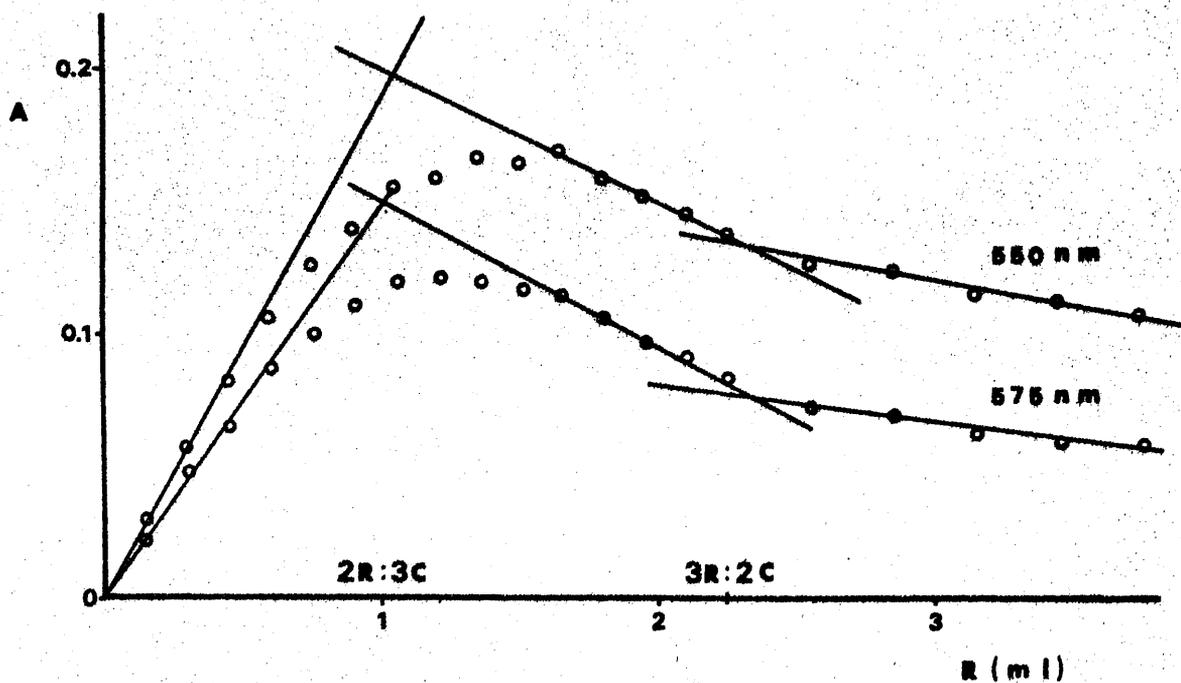
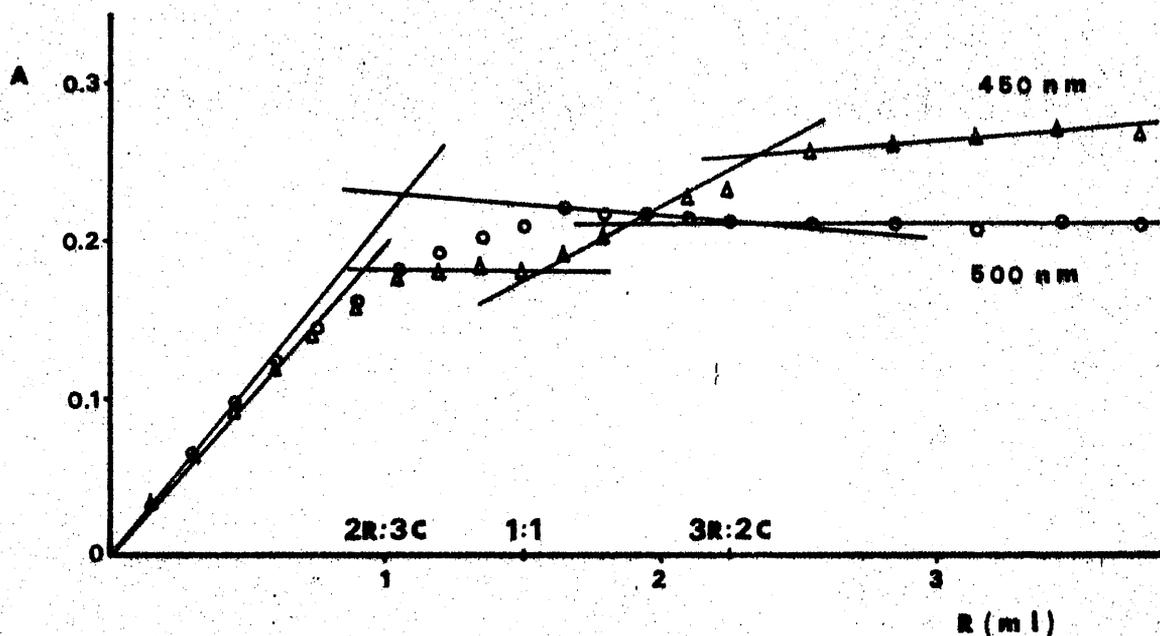


Fig. 37.- Método de Yoe-Jones.- Estequiometria de los complejos formados a pH=3'5. [Fe(III)] = cte

TABLA 48

Medio	Estequiometria	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)
$\text{NO}_3\text{H}$ 1N	2Fe : 1R	535
pH = 1	2Fe : 1R	550
	1Fe : 1R	490-500
pH = 3'5	3R : 2Fe	445
	1R : 1Fe	490-500
	2R : 3Fe	470

20 AIRSAC

UNIT OF THE AIR FORCE

DATE	TIME	LOCATION	REMARKS
080	0800	0100	
081	0800	0100	
082	0800	0100	
083	0800	0100	
084	0800	0100	
085	0800	0100	



ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DE LA REACCION ENTRE EL Mo(VI)  
Y EL ACIDO 5,5'-METILENDISALICILHIDROXAMICO

Al estudiar la reaccionabilidad cualitativa del ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxámico se puso de manifiesto su reacción con el Mo(VI) en un amplio intervalo de pH, dando lugar a la aparición de un precipitado amarillo en medio fuertemente ácido, y a una disolución amarillo intenso en medios menos ácidos y cuya intensidad disminuye conforme aumenta el pH.

La sensibilidad de la reacción en el intervalo de pH=1-5 es de 1:600.000.

Estos hechos nos indujeron a estudiar la reacción, tratando de establecer la estequiometria de los productos de la misma, tanto sólidos como en disolución, y a investigar las posibles aplicaciones analíticas que de la misma se deriven.

Parte experimental y discusión de los resultados

Disoluciones utilizadas

- Disolución Mo(VI)  $3,505 \cdot 10^{-2} M$ , preparada a partir de molibdato sódico Merck R.A. y contrastada por precipitación como  $MoO_4Pb$ , según técnica habitual ( 240 ).
- Disolución de ácido 5,5'- Metilendisalicilhidroxámico  $10^{-2} M$  en etanol, preparada por pesada directa de dicho compuesto, previamente desecado durante una hora en estufa a  $110^{\circ}C$ .
- Disolución reguladora de ácido acético-acetato sódico (pH= 5'4).

Aparatos

- Espectrofotómetros modelos Beckman DU y Beckman D.B.G.T.
- pH metro Beckman modelo 1019.

### Espectros de absorción

Las figuras 38 y 39 representan los espectros correspondientes a disoluciones  $10^{-4}$ M de  $\text{MoO}_4^{2-}$ , de reactivo y de la mezcla de ambos  $\text{MoO}_4^{2-}$  - reactivo, en medio acuoso (fig 38 ) y en medio etanólico (96%)(fig 39 ).

En ellas puede apreciarse que la mezcla de  $\text{MoO}_4^{2-}$  y reactivo presenta mayor absorbancia que la correspondiente a la suma de las debidas a los reactivos, siendo este hecho especialmente notable a partir de 350 nm, longitud de onda a la que las absorbancias del  $\text{MoO}_4^{2-}$  y del reactivo son nulas.

En las figuras 40 y 41 se representan los espectros de diferencia en los que se aprecia mejor cómo existe una diferencia máxima entre la absorbancia de los productos y la de los reactivos a 334 nm.

Antes de aplicar los métodos para la determinación de la estequiometría del complejo o complejos formados entre el Mo(VI) y el ácido 5,5'- metilendisalicilhidroxámico, estudiamos la influencia de una serie de factores sobre la complejación.

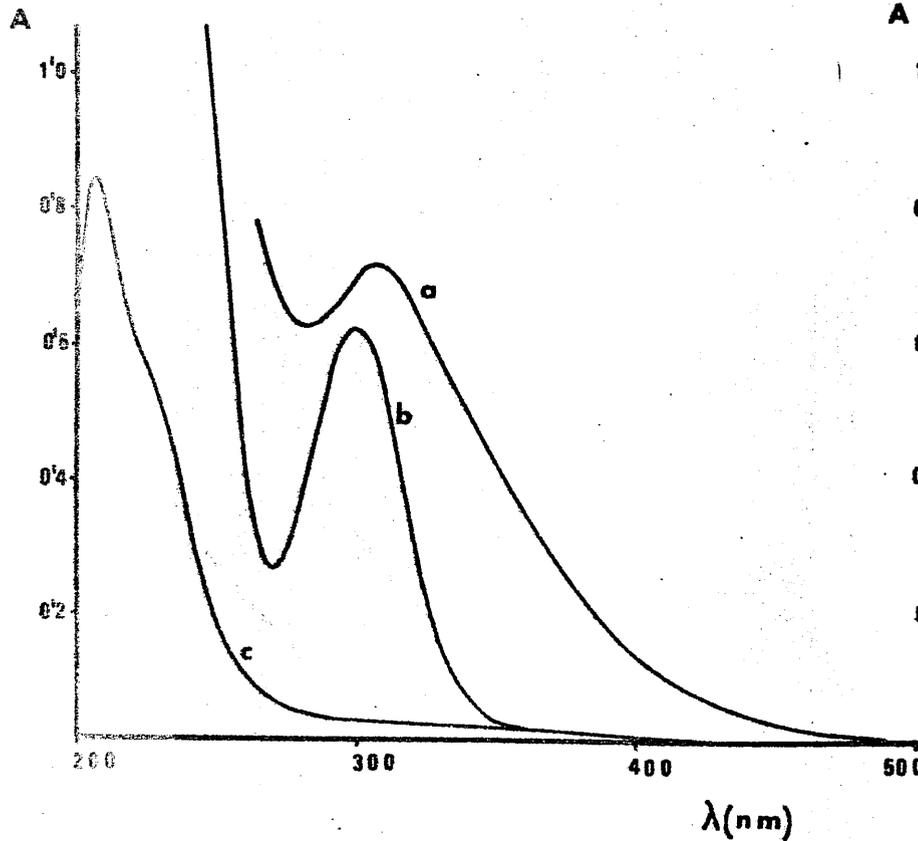


Fig. 38

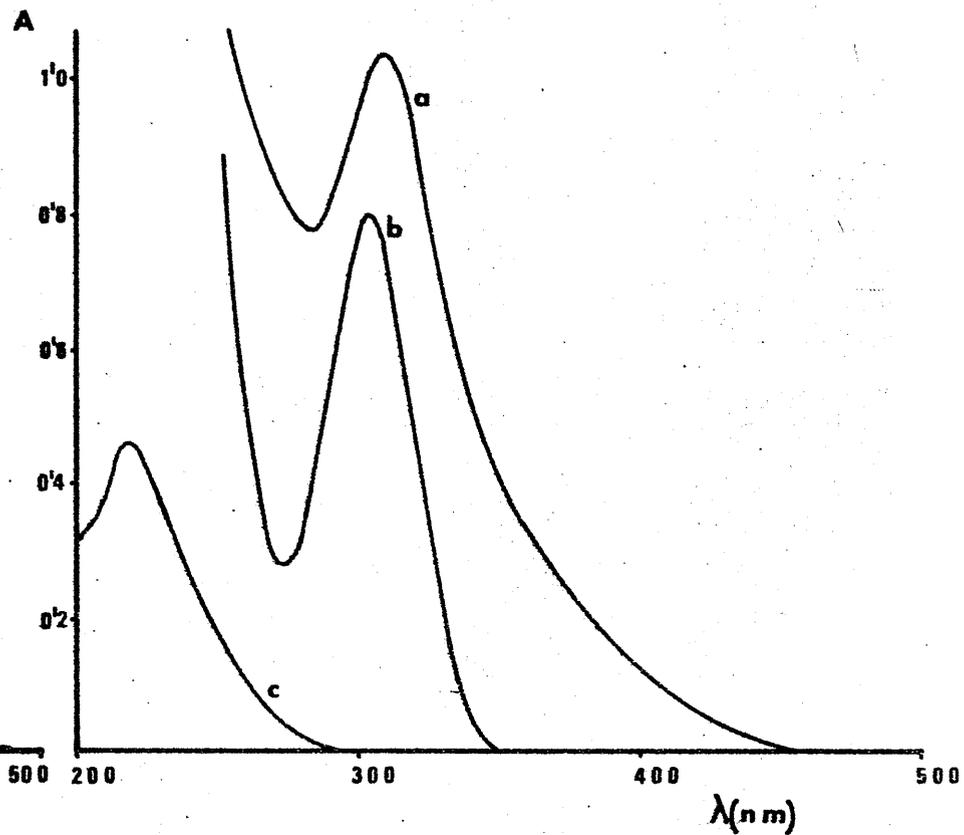


Fig. 39

Figs. 38 y 39.- 38 (medio acuoso) y 39 (medio etanolico).- a) MEDSHA  $10^{-4}$  M + Mo(VI)  $10^{-4}$  M;  
 b) MEDSHA  $10^{-4}$  M; c) Mo(VI)  $10^{-4}$  M.

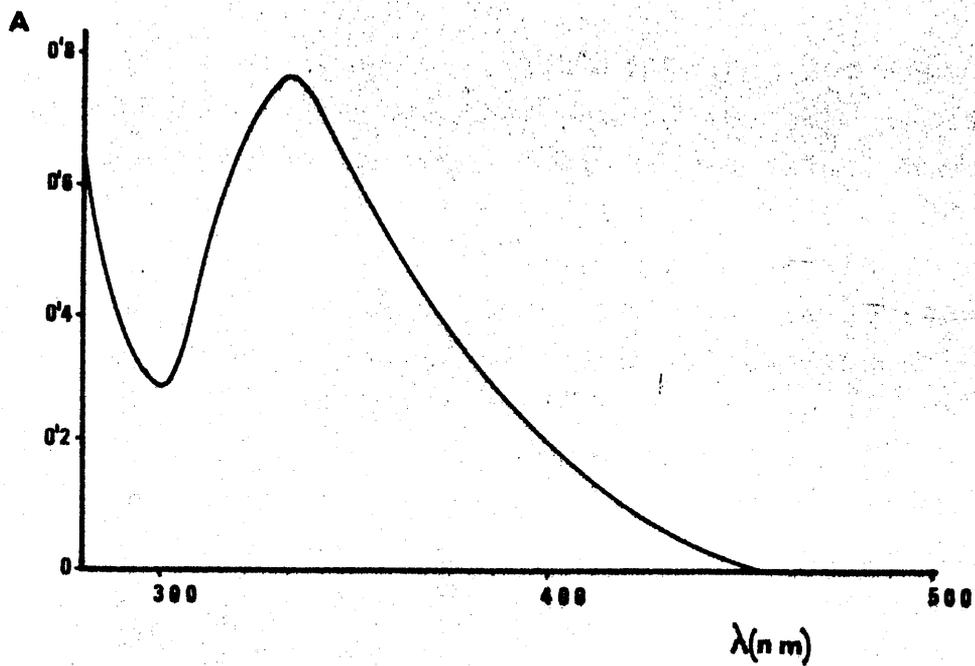


Fig. 40.- Espectro diferencia en EtOH

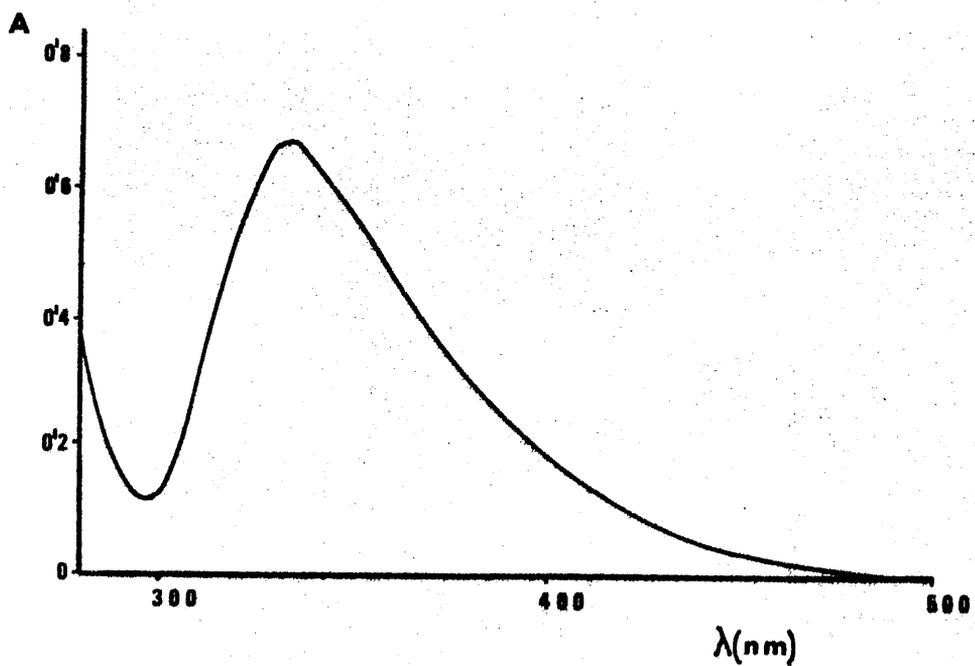


Fig. 41.- Espectro diferencia en  $\text{H}_2\text{O}$

Influencia del pH

Se estableció sobre disoluciones hidroalcohólicas (10% de etanol)  $2 \cdot 8 \cdot 10^{-4} M$  en Mo(VI) y en MEDSHA, a diferentes valores de pH conseguidos por adición de  $ClH$  de de  $NaOH$ .

Las absorbancias, medidas a 390 y a 400 nm, se encuentran en la tabla 49 y se representan en la fig. 49. Se puede ver la notable influencia que ejerce el pH sobre la complejación. No obstante, existe una zona adecuada para el estudio de la reacción, que es la comprendida en el intervalo de pH de 5 a 5'7 donde la absorbancia es máxima y prácticamente constante. A  $pH < 4'5$  se observa un enturbiamiento en la disolución debido a la precipitación de un complejo sólido, y a pH 9 o superior la absorbancia es prácticamente cero.

En posteriores experiencias se operó a  $pH=5'4$ , conseguido por edición de disolución reguladora ácido acético /acetato sódico.

TABLA 49

pH	$A \times 10^3$	
	390 nm	400 nm
4'75	504	365
5'02	552	400
5'30	559	408
5'70	558	413
6'25	462	350
6'79	370	289
7'11	305	228
7'47	210	157
7'82	131	100
8'35	47	35
8'85	17	12

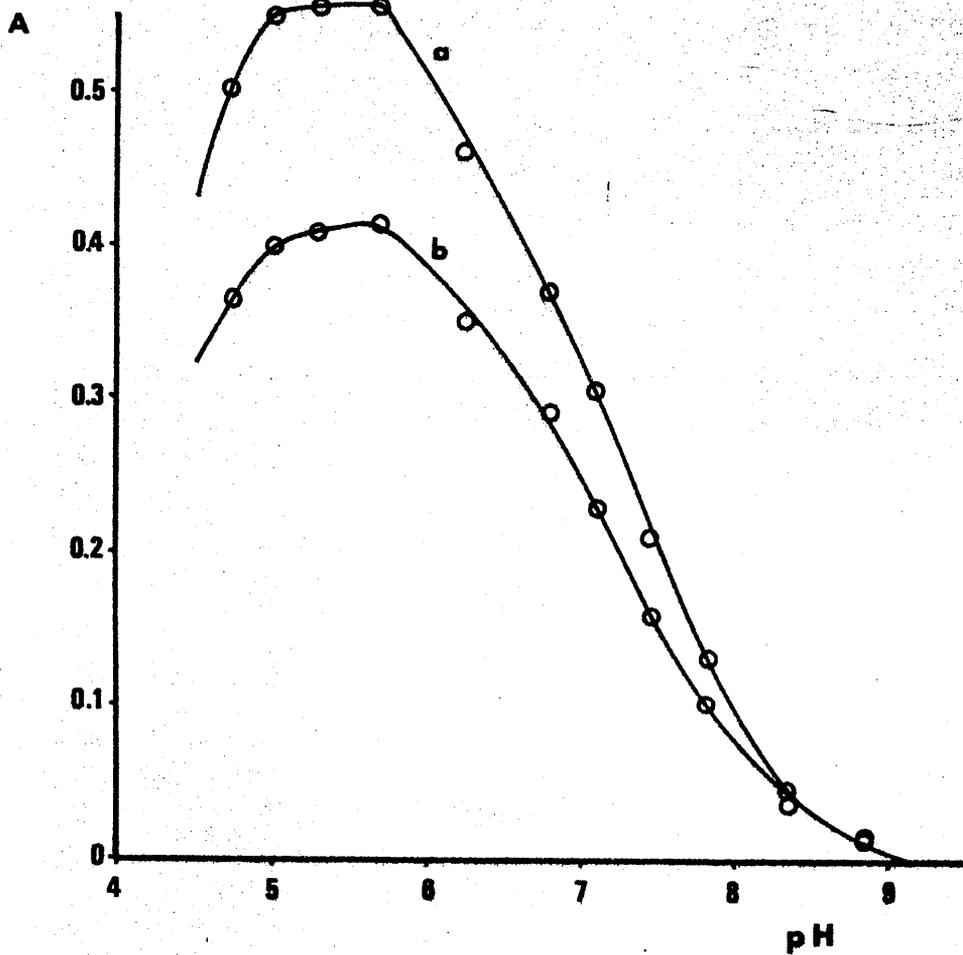


Fig. 42.- Representación de la Absorbancia en función del pH a 390 nm (a) y 400 nm (b)

Tiempo de desarrollo. Estabilidad

Se estableció sobre disolución  $2.8 \cdot 10^{-4} M$  en Mo(VI) y en reactivo, a pH= 5.4 conseguido por adición de 5 ml de disolución reguladora AcH-AcNa y trabajando en un 10% de etanol para impedir la formación de precipitado.

Las absorbancias medidas a 390 nm y 400 nm se reúnen en la tabla 50 e indican que, en estas condiciones, la reacción entre el Mo(VI) y el ácido 5,5'- metilendisalicilhidroxámico transcurre de forma practicamente instantanea y que su absorbancia permanece inalterada, al menos, durante las 18 h. siguientes a la preparación de las disoluciones.

TABLA 50

tiempo	$A \times 10^3$	
	390 nm	400 nm
0	582	432
15 min	582	432
35 min	585	434
1 h	583	433
1 h 25 min	578	428
2 h 30 min	580	429
5 h	581	429
8 h	582	432
18 h	583	432

Se comprobó mediante experiencias adecuadas, que el orden seguido en la preparación de las disoluciones no influía apreciablemente en las absorbancias de las mismas.

### Influencia de la concentración de etanol

Puesto que es preciso operar en medio hidroalcohólico para evitar la aparición de un precipitado amarillo (complejo Mo(VI)-ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxámico), se necesita conocer la influencia que sobre la absorbancia ejerce la proporción de etanol.

Para ello se prepararon disoluciones  $3 \cdot 10^{-4}$  M. en cation y reactivo, que contenian además 5 ml de disolución tampón (pH=5'4) y las cantidades de etanol adecuadas para obtener porcentajes del mismo entre 0 y 70%.

En la tabla 51 se reunen las absorbancias medidas a 390 y 400 nm, a los 15 min. de preparadas las disoluciones, frente a un blanco formado exclusivamente por agua y etanol en la misma proporción que en los matraces con complejo. Dichas absorbancias se han representado en la fig 43, en la que se observa que el porcentaje de etanol ejerce una notable influencia. Por debajo de un 8% de etanol tiene lugar la aparición de un precipitado amarillo.

Puesto que las absorbancias más elevadas corresponden a las disoluciones de mas bajo contenido en etanol, en sucesivas experiencias se opera sobre disoluciones hidroalcohólicas del 10% de etanol.

TABLA 51

% Etanol	Ax10 <sup>3</sup>	
	590 nm	400 nm
8	682	525
10	662	508
15	607	460
20	543	419
30	528	394
40	533	403
50	549	412
60	581	440
70	610	461

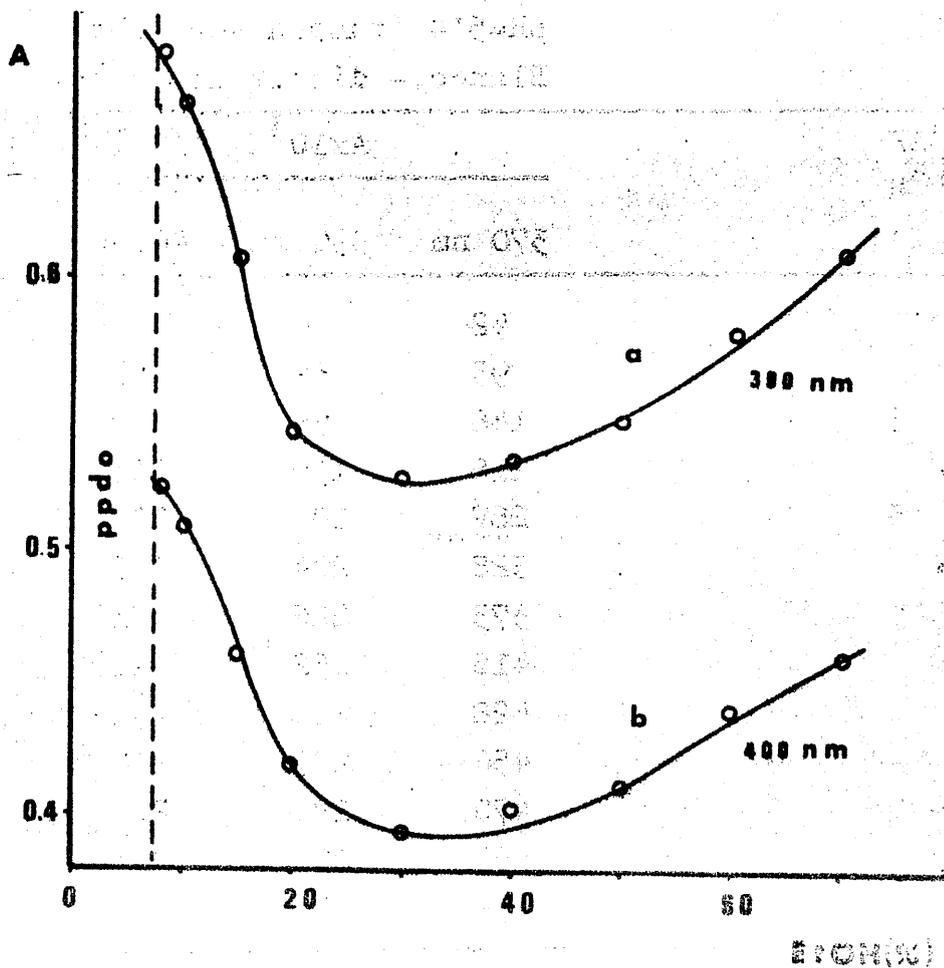


Fig. 43.- Absorbancia en función del % de EtOH

Determinación de la estequiometría del complejo Mo(VI)-ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxámico.-

Método de Job (modificación de Voshberg y Cooper) (Fig. 44).-

Para su aplicación se prepararon 21 matraces aforados de 25 ml, en los que se mantuvo constante la suma  $[Mo(VI)] + [Reactivo]$ , tabla 52.

Las absorbancias medidas a 350, 370, 390 y 400 nm, a los pocos minutos de preparadas las disoluciones se reúnen en la tabla 52 y se representan en la fig 44. En ella puede apreciarse que la reacción entre el Mo(VI) y el ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxámico tiene lugar en la relación estequiométrica 1:1.

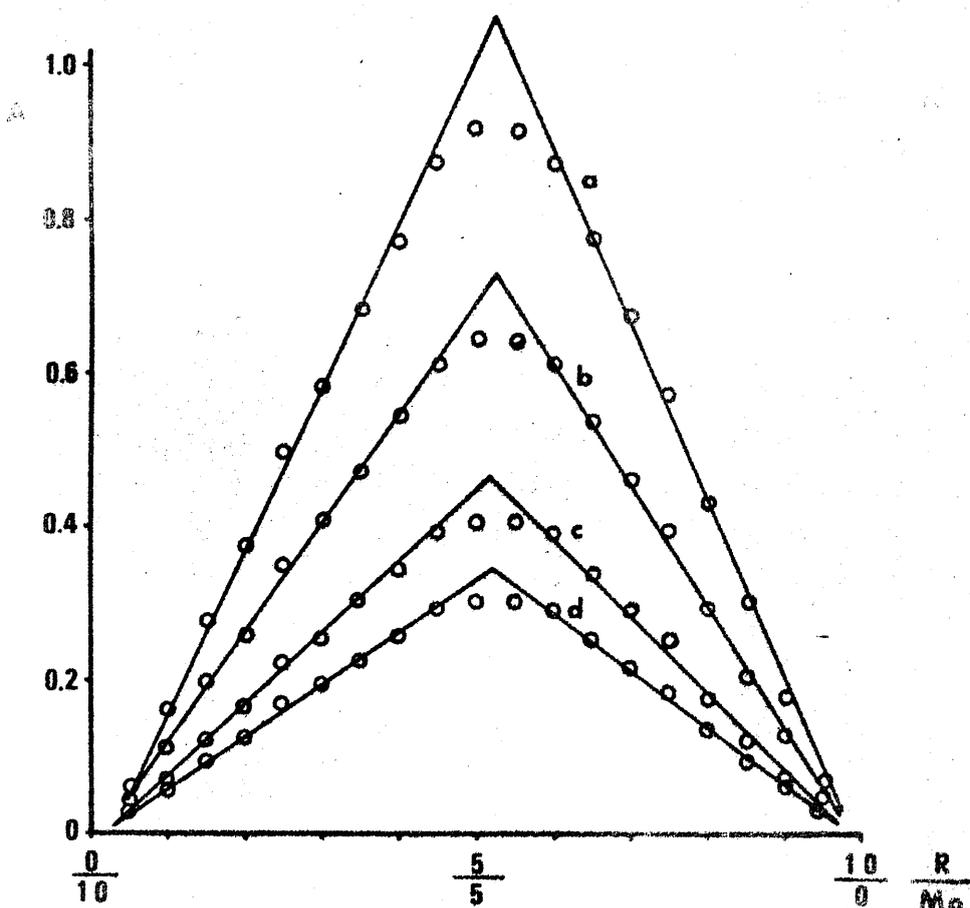


Fig. 44.- Método de Job: (a) 350 nm; (b) 370 nm; (c) 390 nm; (d) 400 nm.

TABLA 52Método de Job

proporción de etanol.- 10%(v/v)  
 pH=5'4 (tampón AcH/AcNa)  
 blanco.- disolución hidroalcohólica (10% etanol) con  
 tampón.

R $10^{-3}M$ (ml)	Mo(VI) $10^{-3}M$ (ml)	$A \times 10^3$			
		350 nm	370 nm	390 nm	400 nm
0	10	4	1	0	4
0'5	9'5	68	48	28	23
1	9	167	117	69	59
1'5	8'5	288	204	123	95
2	8	385	268	166	127
2'5	7'5	508	354	221	170
3	7	595	413	258	195
3'5	6'5	698	479	303	225
4	6	790	550	345	258
4'5	5'5	895	620	393	296
5	5	940	652	408	303
5'5	4'5	941	652	408	303
6	4	899	621	392	291
6'5	3'5	802	550	340	254
7	3	699	475	293	218
7'5	2'5	604	409	252	187
8	2	462	311	176	137
8'5	1'5	337	223	122	96
9	1	212	144	75	63
9'5	0'5	105	64	38	32
10	0	34	16	6	13

Método de Yoe y Jones (242)

Para la aplicación de este método se realizaron dos series de experiencias, una con concentración de molibdeno constante y otra con concentración de reactivo constante.

Las condiciones experimentales y los resultados obtenidos son los de las tablas 53 y 54. A partir de ellas se han construido las representaciones de las figs 45 y 46, de donde se deduce, como en el método de Job, que la reacción estudiada transcurre según una relación estequiométrica 1:1.

TABLA 53

Método de Yoe-Jones

[Mo(VI)] = cte =  $1.2 \cdot 10^{-4} M$   
 Proporción etanol = 10% (v/v)  
 pH = 5.4 (tampón AcH/AcNa)  
 Blanco.- disolvente y tampón

MEDSHA $10^{-3} M$ (ml)	Ax $10^3$		
	370 nm	390 nm	400 nm
0.5	42	30	22
1	93	59	41
1.5	148	96	68
2	218	139	101
2.5	287	180	138
3	328	204	146
3.5	373	226	171
4	418	252	190
4.5	428	256	191
5	450	277	206
6	470	284	211
7	491	298	223
8	479	300	225

TABLA 54

Método de Yoe-Jones[Reactivo] = cte =  $1.2 \cdot 10^{-4} M$ 

Proporción etanol = 10% (v/v)

pH = 5.4 (tampón AcH/AcNa)

blanco. - disolvente y tampón

Mo (VI) $10^{-3} M$ (ml)	$A \times 10^3$		
	370 nm	390 nm	400 nm
0.5	47	32	25
1	99	59	42
1.5	150	85	58
2	211	128	92
2.5	275	165	128
3	304	183	139
3.5	328	196	148
4	347	211	153
4.5	376	231	168
5	383	233	170
6	385	230	171
7	408	245	186
8	412	251	191

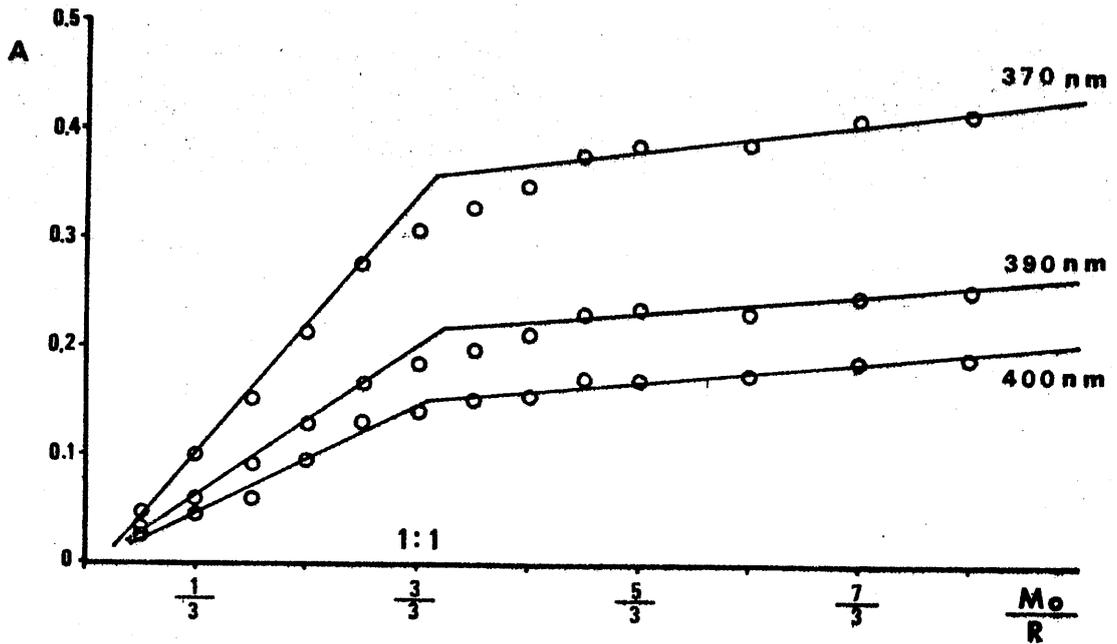


Fig. 45.- Complejo Mo(VI)-MEDSHA. Método de Yoe-Jones  
[Reactivo] =cte.

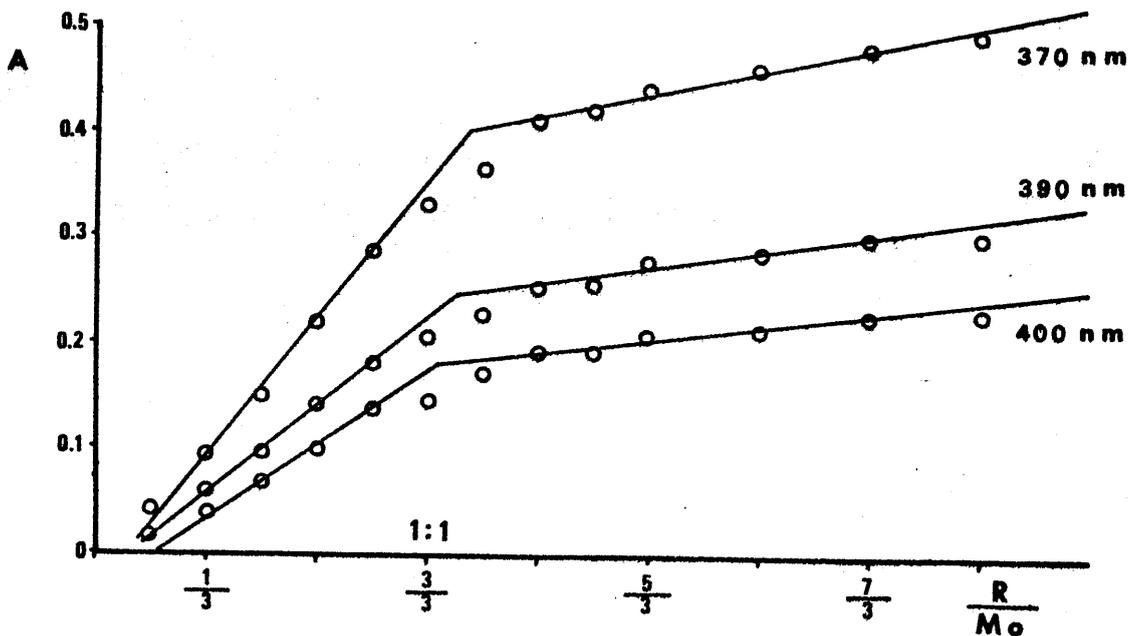
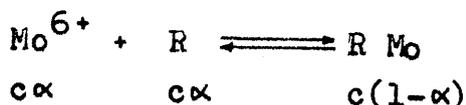


Fig. 46.- Complejo Mo(VI)-MEDSHA. Método de Yoe-Jones.  
[Mo(VI)] =cte.

Cálculo de la constante de estabilidad del complejo Mo(VI)-  
- ácido 5,5'- metilendisalicilhidroxámico. Método de Meites  
y Thomas (243 ).-

Se realiza a partir de los resultados obtenidos por el método de Job a las longitudes de onda de 370,390 y 400 nm.

Teniendo en cuenta que



donde  $c$  = concentración analítica de complejo, y

$\alpha$  = grado de disociación del complejo

se tiene para la constante de estabilidad aparente la expresión

$$K = \frac{1 - \alpha}{c\alpha^2}$$

El valor de  $\alpha$  puede calcularse a partir de los datos espectrofotométricos,  $A_t$  (absorbancia teórica correspondiente a la no disociación del complejo, y que se obtiene por extrapolación gráfica en la representación de Job) y  $A$  (absorbancia experimental correspondiente a la concentración analítica,  $c$ , del complejo). La expresión para el cálculo de  $\alpha$  es

$$\alpha = \frac{A_t - A}{A_t}$$

Los valores de  $K$  obtenidos, así como los datos de  $A_t$ ,  $A$  y  $\alpha$ , se reúnen en la tabla 55. De ellos, tras realizar el adecuado cálculo estadístico, se deduce para la constante de estabilidad aparente el valor

$$K_{\text{est}} = (3,4 \pm 0,6) \cdot 10^5$$

TABLA 55

	$\lambda$ (nm)		
	370	390	400
$A_t$	0'730	0'465	0'345
A	0'650	0'410	0'305
$\alpha$	0'110	0'118	0'116
$K_{est}$	$3'68 \cdot 10^5$	$3'17 \cdot 10^5$	$3'28 \cdot 10^5$

De los resultados obtenidos al aplicar los métodos espectrofotométricos de Job y de Yoe y Jones al estudio de la reacción que tiene lugar entre el ácido 5,5' metilendisalicilhidroxámico y el Mo(VI) se deduce que su estequiometria es 1:1, en las condiciones operatorias que se han indicado.

### Determinación espectrofotométrica de Molibdeno.-

A través de los resultados obtenidos en el estudio espectrofotométrico del complejo Mo(VI)- ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxámico se observa la buena sensibilidad espectrofotométrica del mismo, adecuada para la determinación espectrofotométrica del ión.

Con el fin de establecer las condiciones óptimas para la determinación espectrofotométrica de Mo(VI) realizamos las experiencias que se resumen a continuación.

Es de notar que se opera a longitudes de onda de 350 nm y superiores porque a mas bajas longitudes de onda las medidas espectrofotométricas vienen afectadas por un mayor error espectrofotométrico a consecuencia de la elevada absorbancia del reactivo.

### Influencia del exceso de reactivo

Se opera sobre disoluciones en las que se mantiene constante la concentración de Mo(VI) y se varia la de reactivo, en las condiciones que se especifican en la tabla 56 . En dicha tabla se reunen también los resultados obtenidos, que se representan en la fig. 47 .

Puede observarse que para relaciones de concentración de reactivo a Mo(VI) superiores a 4:1, las absorbancias permanecen estables.

TABLA 56

Mo(VI) $10^{-3}M$ (ml)	MEDSHA $10^{-2}M$ (ml)	$C_R/C_{Mo}$	$A \times 10^3$ ( $\lambda = 390 \text{ nm}$ )
3	0'6	2	235
3	1'2	4	263
3	1'8	6	263
3	2'4	8	264
3	3	10	269

- pH = 5'4 (tampón AcH/AcNa)
- porcentaje de etanol = 10% (v/v)

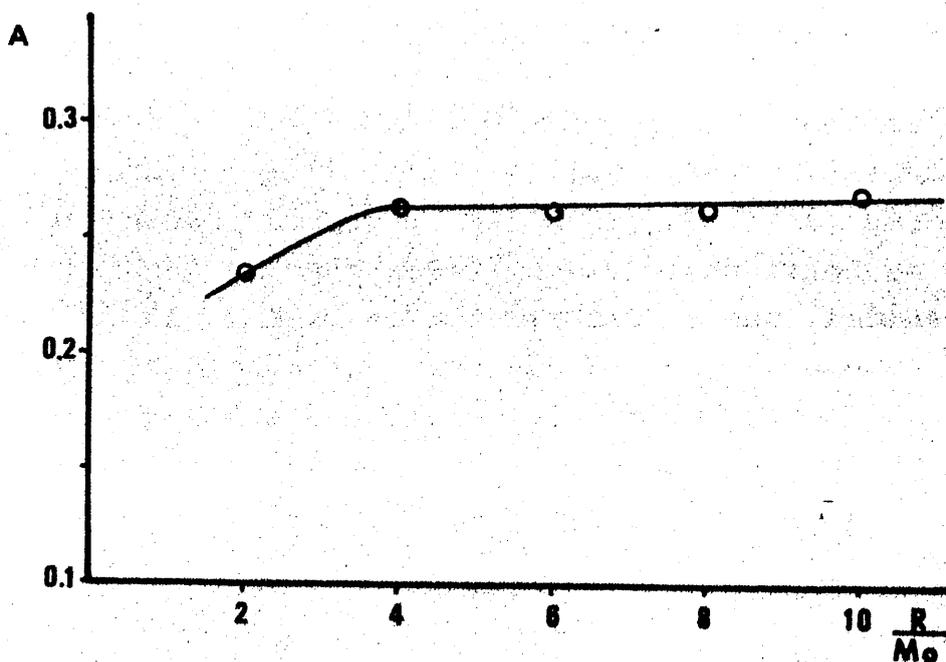


Fig. 47.- Influencia del exceso de reactivo sobre la absorbancia del complejo Mo(VI)-MEDSHA, a 390 nm.

### Cumplimiento de la ley de Lambert - Beer

La ley de Beer se establece empleando aforados de 25 ml, conteniendo todos ellos reactivo en concentración  $6 \times 10^{-4}$  M, 5 ml de disolución reguladora AcH-AcNa (pH=5.4) cantidades de Mo(VI) para obtener concentraciones del mismo entre 1 y 20 ppm y etanol hasta un 10%.

Las absorbancias se midieron a tres longitudes de onda, 350, 370 y 390 nm frente a un blanco sin Mo(VI). En la tabla 57 se encuentran los resultados obtenidos, que se representan en la fig 48.

Puede observarse un buen cumplimiento de la ley de Beer hasta 12 ppm de Mo(VI), a todas las longitudes de onda, y una mayor sensibilidad a 350 nm.

TABLA 57

Mo(VI) (ppm)	$A \times 10^3$		
	$\lambda = 350 \text{ nm}$	$\lambda = 370 \text{ nm}$	$\lambda = 390 \text{ nm}$
1'92	83	63	35
3'83	179	128	75
5'75	289	209	129
7'67	387	275	169
9'59	508	355	221
11'51	623	439	272
13'43	763	538	337
15'35	910	650	402
17'27	1050	751	489
19'18	1190	855	528

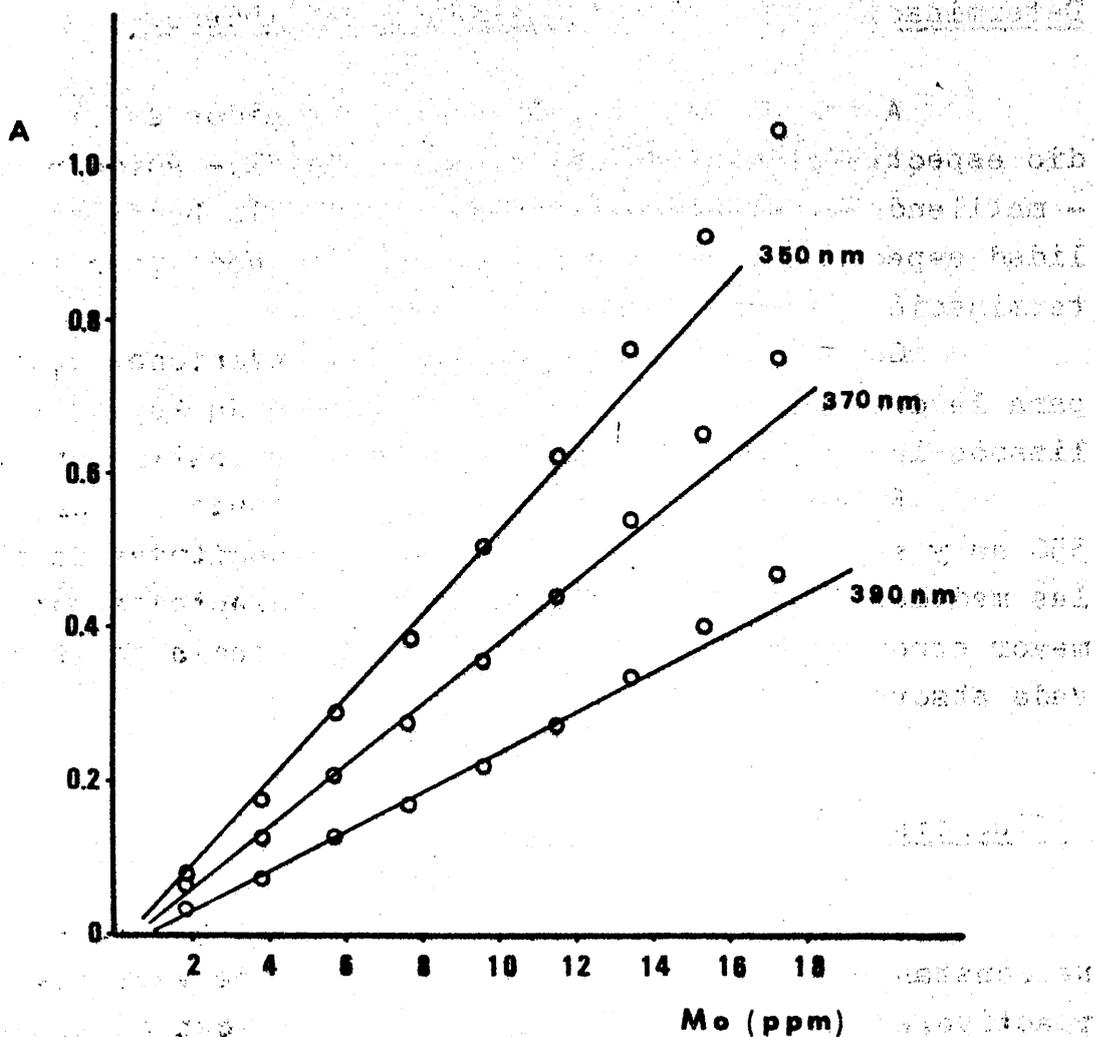


Fig. 48.- Ley de Lambert-Beer para el sistema Mo(VI)-MEDSHA

Zona de mínimo error

Con el fin de determinar la zona de mínimo error analítico relativo respecto al 1% de error fotométrico, efectuamos la representación gráfica de Ringbom a partir de las medidas de absorbancia de la experiencia anterior a la  $\lambda = 350 \text{ nm}$ , tabla 58 . De su representación fig 49 ,se deduce que la zona de mínimo error es la comprendida entre

4 y 12 ppm de Mo(VI).

TABLA 58

$A \times 10^3$	T%	100-%T	C(ppm)	lg C
83	82'6	17'4	1'92	0'28
179	66'2	33'8	3'85	0'58
289	51'4	48'6	5'75	0'76
387	41'0	59'0	7'67	0'88
508	31'0	69'0	9'59	0'98
623	23'8	76'2	11'51	1'06
763	17'3	82'7	13'43	1'13
910	12'3	87'7	15'35	1'19
1050	8'9	91'1	17'27	1'24
1190	6'5	93'5	19'18	1'28

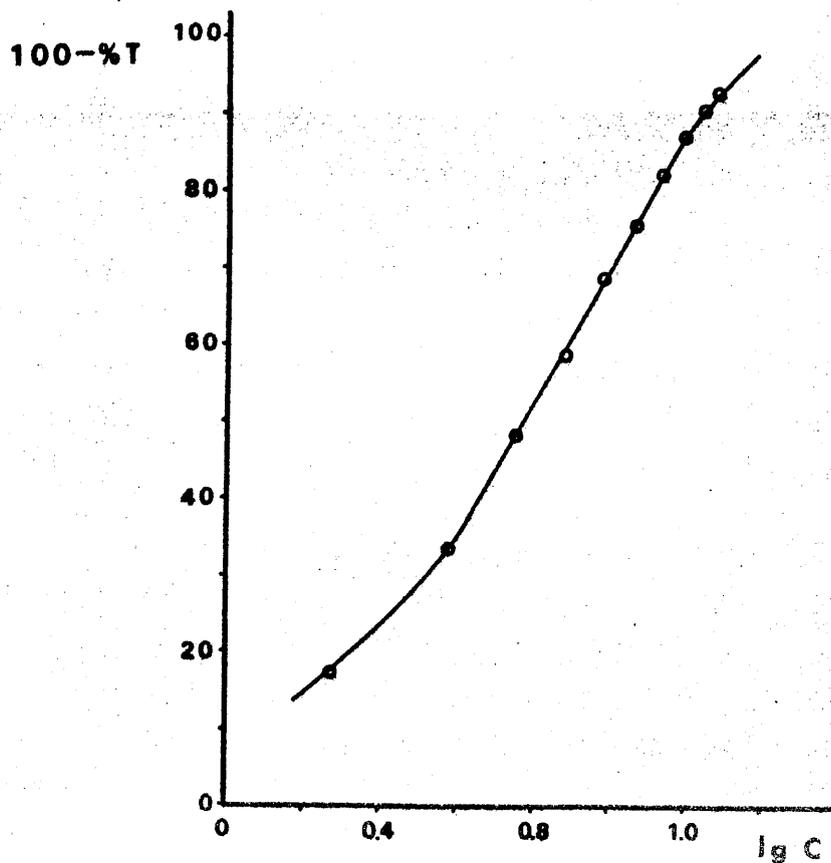


Fig. 49.- Representación gráfica de Ringbom para la determinación de Mo(VI) con MEDSHA.

Las experiencias llevadas a cabo nos permiten proponer un nuevo método para la determinación espectrofotométrica de Mo(VI) con ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxámico.

### Método

En un matraz aforado de 25 ml se introduce una cantidad de muestra tal que nos de una concentración de molibdeno (VI) entre 4 ppm y 12 ppm. A dicha muestra, que previamente habrá sido neutralizada, se le añaden 1'5 ml de disolución etanólica  $10^{-2}M$  de MEDSHA, 2 ml de etanol y 5 ml de tampón AcH/AcNa (pH= 5'4), enrasando finalmente a 25 ml con agua destilada. Se miden las absorbancias a 350 nm frente a un blanco exento de Mo(VI), y con todas las demás sustancias en las mismas concentraciones. Las medidas resultan estables al menos durante 18 horas.

La recta patrón se establece de igual manera con concentraciones finales de molibdeno(VI) comprendidas entre 1 y 12 ppm.

### Reproducibilidad de los resultados

Con objeto de establecer la reproducibilidad del método propuesto se determinaron diez muestras conteniendo todas ellas 8 ppm de Mo(VI). Los resultados obtenidos son los de la tabla 59

TABLA 59

$A \times 10^3$ $\lambda = 350 \text{ nm}$	Mo(VI) (ppm)
412	7'92
423	8'13
418	8'03
421	8'09
420	8'07
415	7'98
418	8'03
413	7'94
424	8'14
423	8'13

De los datos de la tabla anterior se deduce que la varianza vale  $6'37 \cdot 10^{-3}$  y la desviación típica 0'08.

Para una probabilidad del 95% resulta un valor medio de  $8'05 \pm 0'06$  ppm de molibdeno.

Ninguno de los resultados es rechazable. El error relativo sobre el valor medio es de

$$\frac{100 \cdot \sigma_{m \cdot t}}{\bar{x}} = \frac{100 \cdot 0'06}{8'05} = 0'7\%$$

### Influencia de iones extraños

Se estudió la influencia que diversos iones ejercen sobre la absorbancia del complejo Mo(VI)-ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxámico. Para ello se operó de la forma antes descrita sobre disoluciones conteniendo todas ellas 9 ppm de Mo(VI) y el ión cuyo efecto se pretende investigar.

Como consecuencia de este estudio se obtuvieron:

1º) No interfirieron apreciablemente (error fotométrico  $< 5\%$ )

cuando su concentración es de 100 ppm, los siguientes iones: Tl(I), Ca(II), Na(I), Rb(I), K(I), NH<sub>4</sub>(I), NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, y SO<sub>4</sub><sup>=</sup>

22) Producen una gran interferencia, aun encontrándose en concentraciones de 5 ppm, los siguientes iones:

Ag(I)	Sn(II)	Zr(IV)	Ga(III)
Pb(II)	Al(III)	Th(IV)	La(III)
Hg <sub>2</sub> (II)	Cr(III)	In(III)	Ce(IV)
Bi(III)	Fe(III)	Y(III)	S <sup>=</sup>
Cu(II)	Co(II)	Ba(II)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> <sup>=</sup>
Cd(II)	Ni(II)	Li(I)	CrO <sub>4</sub> <sup>=</sup>
Tl(III)	Be(II)	As(III)	BO <sub>2</sub> <sup>=</sup>
Au(III)	V(V)	Sb(III)	
Pd(II)	UO <sub>2</sub> (II)	Sc(III)	
Pt(IV)	Ti(IV)	W(VI)	

32) Las interferencias causadas por otros iones son las siguientes:

Ión	Error (%)	Ión	Error (%)
Hg(II) (5 ppm)	4'9	I <sup>-</sup> (10 ppm)	6
Se(IV) (5 ppm)	0'9	F <sup>-</sup> (10 ppm)	6
Zn(II) (10 ppm)	ppdo	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (10 ppm)	6
Mn(II) (10 ppm)	9	SCN <sup>-</sup> (10 ppm)	7
Sr(II) (10 ppm)	6	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> (50 ppm)	7
Cs(I) (10 ppm)	7'2	SO <sub>3</sub> <sup>=</sup> (25 ppm)	6
Mg(II) (10 ppm)	7	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>=</sup> (10 ppm)	7
As(V) (10 ppm)	7	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>=</sup> (10 ppm)	7

ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DE LA REACCION ENTRE EL V(V)  
Y EL ACIDO 5,5'-METILENDISALICILHIDROXAMICO

El ácido 5,5'-Metilendisalicilhidroxámico reacciona con las disoluciones de Vanadatos en medio neutro o ácido para dar lugar a la aparición de disoluciones rojizas o violetas intensas, así como a la aparición de un ppdo. violeta oscuro, cuyo estudio está incluido en otro apartado de esta Memoria.

El estudio del complejo o complejos formados en disolución se realiza en medio hidroalcohólico, en el que se consiguen disoluciones de concentración adecuada para el estudio espectrofotométrico que nos proponemos, mientras que en agua se forman especies muy insolubles.

PARTE EXPERIMENTAL Y DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Disoluciones

- Disolución de  $\text{VO}_3\text{NH}_4$   $1'001 \cdot 10^{-2}$  M, preparada según método habitual y contrastada con  $\text{MnO}_4\text{K}$ , previa reducción con  $\text{SO}_2$  (240).

Disolución de MEDSHA  $10^{-2}$  M en Etanol, preparada por pesada directa del reactivo obtenido y purificado por nosotros.

- Acido Clorhídrico 6N Merck R.A.
- NaOH 2N Merck R.A.
- Etanol Merck R.A. del 99%

Aparatos

- Espectrofotómetro Beckman modelo ACTA III.
- pHmetro Beckman modelo 1019.
- Cubetas de cuarzo de 1 cm de espesor.
- Termostato COLORA modelo K5.

### Espectros de absorción

Como paso previo al estudio sistematizado de los complejos formados en disolución, realizamos varios espectros. Uno de una disolución de MEDSHA, otro de una disolución de Vanadio (V) y un tercero de una mezcla de MEDSHA y Vanadio (V). Dichos espectros, así como las concentraciones de las disoluciones vienen indicados en la Fig. 50.

En dicha figura se observa la aparición de un máximo de absorción a 455 nm en la disolución que contiene conjuntamente V(V) y reactivo, mientras que las disoluciones de MEDSHA y de V(V) no absorben por encima de 400 nm.

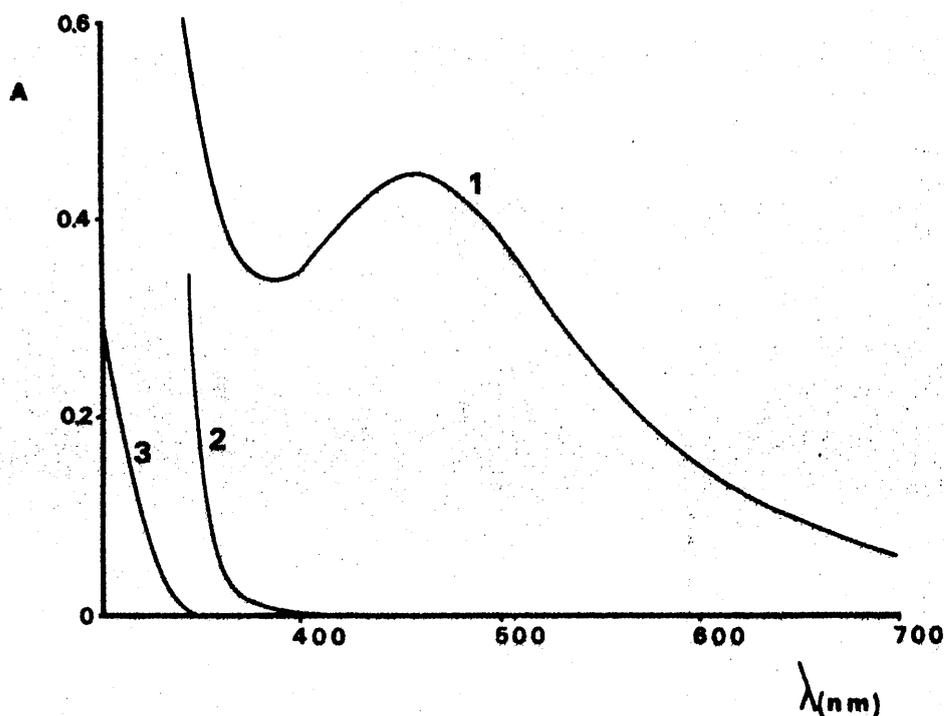


Fig. 50.- 1) Disolución  $3 \cdot 10^{-4} M$  de MEDSHA y  $10^{-4} M$  de V(V), en etanol

2) Disolución  $10^{-2} M$  de MEDSHA en etanol

3) Disolución  $10^{-4} M$  de V(V) en etanol

### Influencia del pH.

Hemos realizado una serie de espectros para ver la influencia que el pH del medio ejerce sobre el complejo o complejos formados en disolución.

Dichos espectros se recogen en la Fig. 51. Podemos ver la existencia de un máximo a 455 nm en el intervalo de pH comprendido entre 6'5 y 3. Por encima de pH=6'5 la absorbancia disminuye con el aumento de pH, lo que nos indica que en medio básico el complejo no es estable.

Conforme disminuimos el pH a partir de 3 se observa un desplazamiento batocrómico del máximo de absorción desde 455 nm a 495 nm, así como un aumento de la absorbancia, y la aparición de un isosbético a 448 nm. Todo ello parece indicar la existencia de dos complejos. Uno de ellos, el de  $\lambda_{\text{máx}}$  a 495 nm, se forma preferentemente en medio fuertemente ácido, mientras que el otro, el de  $\lambda_{\text{máx}}$  a 455 nm es mas estable en medios moderadamente ácidos.

Al objeto de ver si el máximo de absorción a 495 nm se modificaba al incrementar la acidez del medio, procedimos al registro de los espectros de tres disoluciones 0'5, 1 y 2N en ClH, respectivamente. Las concentraciones de reactivo y V(V) son las ya indicadas. En la Tabla 60 se recogen los datos de  $\lambda_{\text{máx}}$  y absorbancia para cada una de estas disoluciones. Se observa en dicha tabla que la  $\lambda_{\text{máx}}$  permanece practicamente invariable mientras que la absorbancia aumenta ligeramente con la acidez del medio, por lo que podemos afirmar que el complejo formado en este medio tiene su  $\lambda_{\text{máx}}$  a 495 nm y es mas estable en medios fuertemente ácidos.

El estudio de las estequiometrías de los complejos formados lo dividiremos en dos; primero se estudiara la reacción que tiene lugar en medio ClH 2N y después en medio moderadamente ácido.

TABLA 60

Influencia de la acidez sobre el sistema MEDSHA-V(V)

Medio	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	A x 10 <sup>3</sup>
ClH 0'5 N	494	532
ClH 1 N	495	555
ClH 2 N	495	562

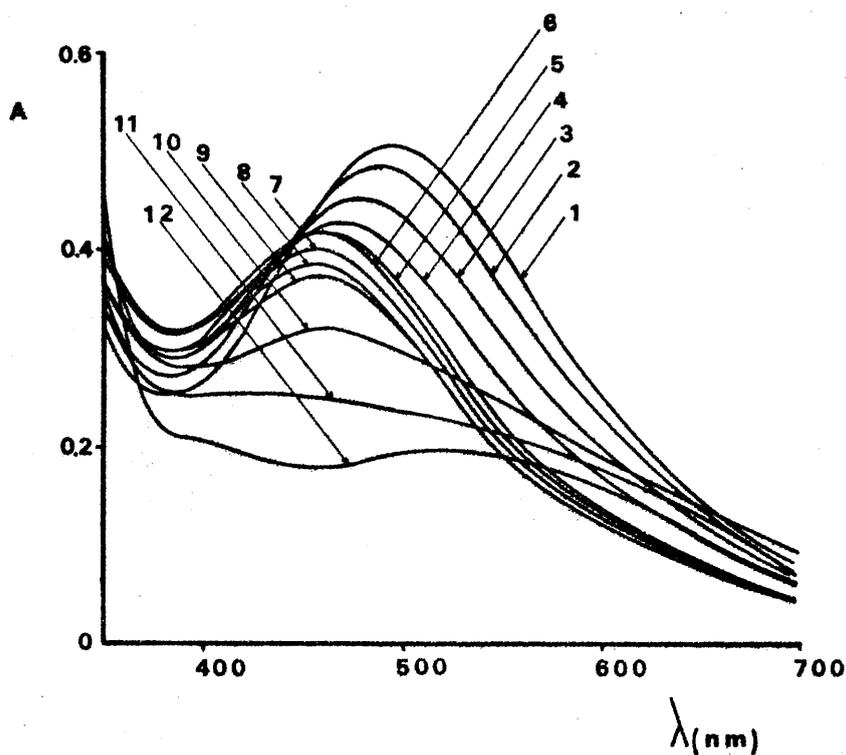


Fig. 51.- Espectros en función del pH de una disolución  $3 \cdot 10^{-4}$  M de reactivo y  $10^{-4}$  M de V(V) (Medio etanol (65%)-agua).

pH: 1)0'52; 2)1'05; 3)1'55; 4)1'98; 5)2'58; 6)3'0; 7)3'4; 8)3'85; 9)5'35; 10)6'5; 11)7'75; 12)9'2.

Influencia del porcentaje de Etanol: Con objeto de determinar la influencia que la proporción Agua-Alcohol tiene sobre la absorbancia de las disoluciones, y de esta manera elegir el medio adecuado de trabajo, registramos los espectros de una serie de disoluciones, todas ellas  $3 \cdot 10^{-4} M$  en a. 5,5'-metilendisalicilhidroxámico y  $10^{-4} M$  en V(V), pero con proporciones variables de agua-etanol. Los porcentajes, así como las absorbancias de las disoluciones a la  $\lambda$  de 453 nm se recogen en la Tabla 61. En dicha Tabla se observa que no hay una gran influencia del porcentaje de etanol sobre la absorbancia de las disoluciones, si bien para porcentajes de etanol iguales o inferiores a un 50% se observa la aparición de un ppdo. Elegimos pues como medio de trabajo disoluciones con un porcentaje de etanol del 60% (v/v).

TABLA 61

Influencia del porcentaje de etanol

<u>Etanol (%)</u>	<u>A x 10<sup>3</sup> ( <math>\lambda</math> = 453 nm )</u>
99	400
95	410
90	398
80	385
70	390
60	380
50	ppdo
40	ppdo

ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DE LA REACCION ENTRE EL ACIDO  
5,5'-METILENDISALICILHIDROXAMICO Y EL V(V) EN MEDIO ClH 2N.

En medio fuertemente ácido el ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxámico forma con el V(V) un complejo de color rojo-violáceo cuya  $\lambda$  de máxima absorción se encuentra alrededor de 500 nm. Nos proponemos estudiar la estequiometría de dicho complejo mediante los métodos de Yoe-Jones (242) y de Harvey-Manning (247), en un medio hidroalcohólico con un 60% de etanol y 2N en ácido clorhídrico.

Método de Yoe-Jones

Para su aplicación se realizaron dos series de experiencias, una con concentración de V(V) constante y otra con concentración de reactivo constante. Tanto las condiciones experimentales como los resultados obtenidos se resumen en las Tablas 62 y 63.

Comprobamos cómo el orden de adición de los reactivos no tenía influencia sobre el desarrollo del color, y que la formación del complejo tiene lugar instantáneamente permaneciendo la absorbancia de las disoluciones in variable durante varias horas.

En las representaciones correspondientes, Figuras 52 y 53, se aprecia claramente que en el medio ensayado el ácido 5,5'-Metilendisalicilhidroxámico reacciona con el V(V) en la proporción 1:1.

TABLA 62

Método de Yoe - Jones.

$[V(V)] = cte = 10^{-4} M$

Medio.- ClH 2N y 60% etanol (v/v)

Blanco.- etanol-agua(60% de etanol)

MEDSHA $10^{-3}M$ (ml)	A x $10^3$			
	450nm	500nm	550nm	580nm
0'0	8	3	1	2
0'5	79	90	63	46
1'0	155	183	130	94
1'5	214	153	178	131
2'0	295	341	240	176
2'5	337	402	286	211
3'0	360	423	301	212
3'5	391	458	327	235
4'0	402	470	336	244
4'5	382	455	321	235
5'0	382	453	322	235
5'5	392	468	334	247
6'0	379	449	319	226
6'5	374	443	316	224

TABLA 63Método de Yoe-Jones.-[MEDSHA] = cte =  $10^{-4}$  M

Medio.- ClH 2N y 60% etanol (v/v)

Blanco.- etanol-agua (60% de etanol)

V(V) $10^{-3}$ M (ml)	A x $10^3$		
	500 nm	550 nm	580 nm
0'0	5	0	6
0'5	74	58	36
1'0	166	122	81
1'5	247	170	124
2'0	336	233	169
2'5	390	270	195
3'0	422	297	212
3'5	439	309	221
4'0	450	317	227
4'5	451	319	233
5'0	458	325	239
5'5	463	330	243
6'0	463	330	235
6'5	467	331	235
7'0	469	334	239
7'5	462	332	241
8'0	472	339	247

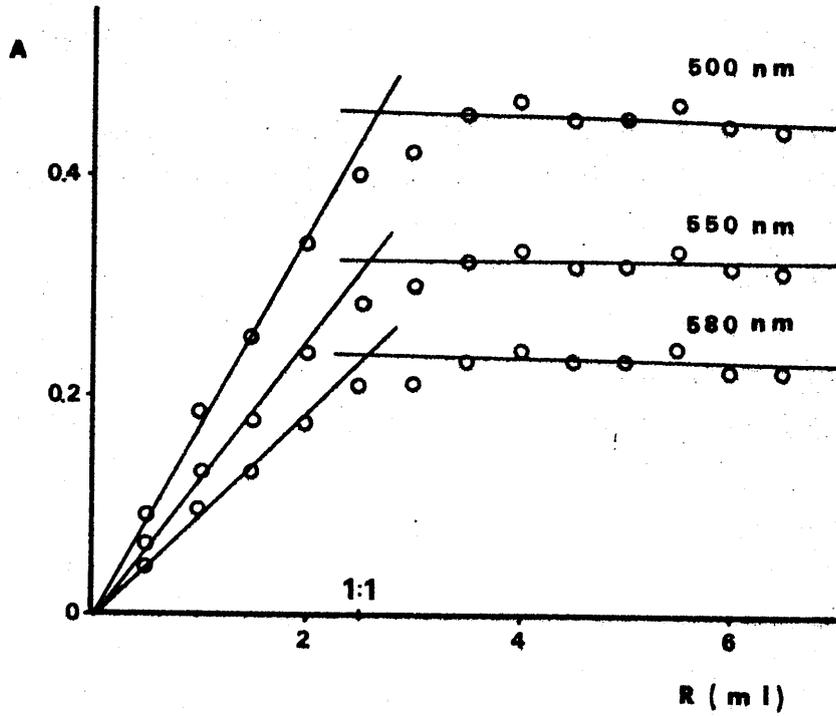


Fig. 52.- Método de Yoe-Jones. [V(V)] = cte, Medio ClH 2N

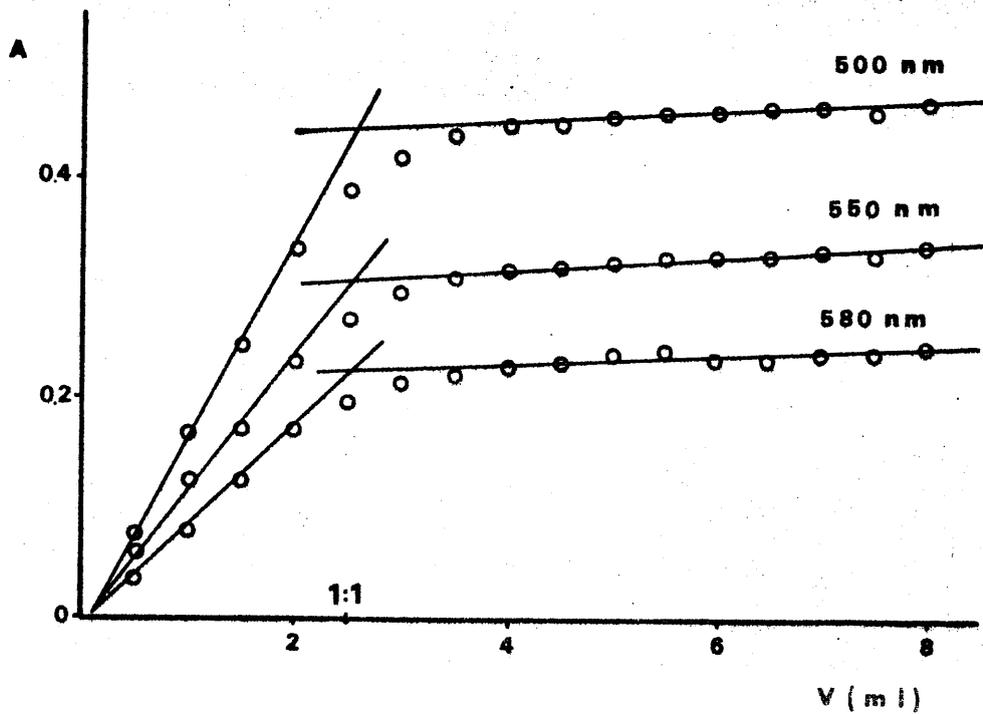


Fig. 53.- Método de Yoe-Jones. [Reactivo]=cte, Medio ClH 2N

Método de Harvey-Manning (modificación de Venkateswarlu y Rao (247)).

Este método se aplica también haciendo dos series de experiencias, una con concentración de Vanadio(V) cte. y en exceso, y otra con concentración de Reactivo cte. y en exceso. El medio es, como antes, hidroalcohólico con un 60% de etanol, y 2N en ClH.

Las absorbancias de las disoluciones preparadas se midieron a tres longitudes de onda, 500, 550 y 580 nm, frente a un blanco de Agua-Etanol (60% de etanol). Las condiciones experimentales y los resultados obtenidos se recogen en las Tablas 64 y 65, y están representados en la Fig. 54, donde se aprecia la formación de un único complejo, entre el MEDSHA y el V(V), de estequiometría 1R:1V.

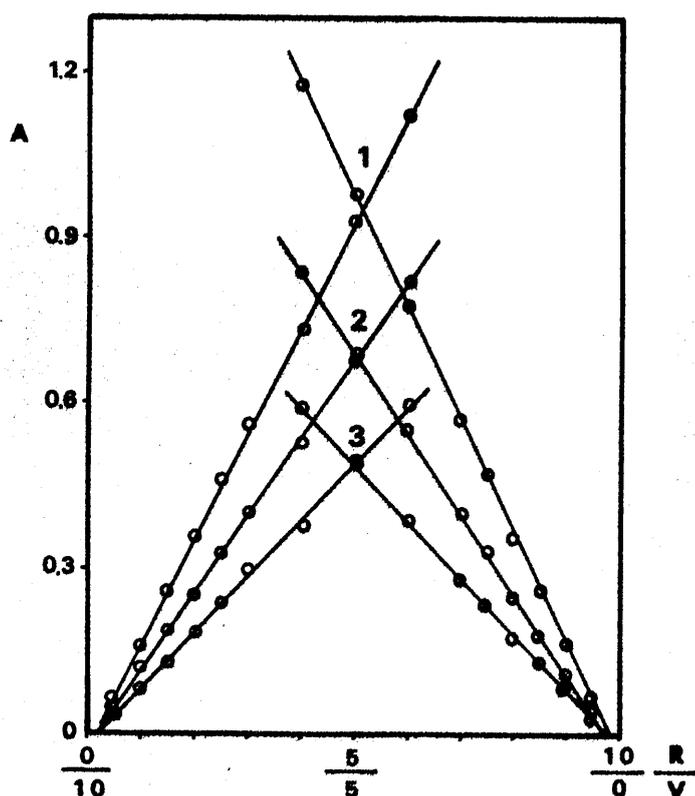


Fig. 54.- Método de Harvey-Manning para el complejo V(V)-MEDSHA en medio ClH 2N. 1)500 nm; 2)550 nm; 3)580 nm

TABLA 64

Método de Harvey-Manning.- [ V ] =cte=4'8·10<sup>-4</sup> M;

Medio: ClH 2N

60% de etanol (v/v)

MEDSHA 10 <sup>-3</sup> M (ml)	A x 10 <sup>3</sup>		
	500 nm	550 nm	580 nm
0'5	64	46	29
1'0	159	114	79
1'5	252	182	128
2'0	354	249	181
2'5	459	325	236
3'0	560	400	292
4'0	730	525	372
5'0	930	675	490
6'0	1120	818	592

TABLA 65

Método de Harvey-Manning.- [MEDSHA] =cte=4'8·10<sup>-4</sup> M

Medio: ClH 2N

60% de etanol (v/v)

V(V) 2·10 <sup>-3</sup> M (ml)	A x 10 <sup>3</sup>		
	500 nm	550 nm	580 nm
0'25	69	38	32
0'50	165	110	82
0'75	261	178	130
1'00	352	245	172
1'25	470	329	235
1'50	570	400	280
2'00	778	549	387
2'50	980	690	487
3'00	1180	835	588

### ESTUDIO DEL SISTEMA V(V)-MEDSHA A pH= 2-2'5.-

En el apartado anterior hemos visto que el ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxámico forma con el V(V), en medio fuertemente ácido, un único complejo rojo-violáceo de estequiometría 1R:1V, cuya  $\lambda_{\text{máx}}$  se sitúa alrededor de 500 nm. Sin embargo, en medio menos ácido se observa otro máximo de absorción alrededor de 450 nm. Con el fin de estudiar el sistema V(V)-MEDSHA en este último medio, realizamos las experiencias que se indican a continuación.

#### Espectros preliminares

Observamos que una disolución de reactivo y vanadio (V), en medio moderadamente ácido y conteniendo exceso de catión, experimentaba un cambio de color con el tiempo, desde un rojo violáceo a un azul intenso. Registramos por ello el espectro de una disolución  $10^{-4}$  M en MEDSHA y  $6 \cdot 10^{-4}$  M en V(V), en el momento de su preparación y después de transcurridos 30, 45, 55, 65, 75 y 80 minutos de la misma. Dichos espectros son los representados en la Fig. 55 donde se puede ver la aparición de dos máximos de absorción, uno a 520 nm y otro a 600 nm, los cuales aumenta con el tiempo, especialmente el de 600 nm que de tener una absorbancia menor que el 520 nm en el momento de preparar la muestra, pasa a tenerla mayor a partir de los 45 minutos.

#### Influencia del tiempo.

Para ver la influencia que este factor ejerce sobre las disoluciones preparadas con exceso de V(V), en medio moderadamente ácido, hemos medido la absorbancia de una disolución  $1 \cdot 10^{-4}$  M en MEDSHA y  $6 \cdot 10^{-4}$  M en V(V). Dicha disolución contiene un 50% (v/v) de etanol y tiene un pH aparente de 2'6.

Las medidas de absorbancia se han hecho a las longitudes de onda 520 nm y 600 nm y a la  $t^a$  de 25°C.

Los datos experimentales están recogidos en la Tabla 66 y se han representado en la Fig. 56, donde podemos apreciar un aumento exponencial de la absorbancia en las primeras horas después de realizada la mezcla de los reactivos. Sólo se consigue una estabilización de la absorbancia después de transcurridas 18 horas.

TABLA 66

Influencia del tiempo sobre la absorbancia de una disolución  $10^{-4}$  M en MEDSHA y  $6 \cdot 10^{-4}$  M en V(V). 50% (v/v) de etanol; pH=2'6.

Tiempo transcurrido desde la mezcla	A x 10 <sup>3</sup>	
	520 nm	600 nm
0 min.	563	493
10 min.	595	562
20 min.	622	583
40 min.	638	620
50 min.	648	628
1 h.	648	639
1 h. 20 min.	658	650
1 h. 40 min.	670	660
2 h.	670	665
2 h. 20 min.	674	671
18 h.	690	702
20 h.	690	702
24 h.	693	702

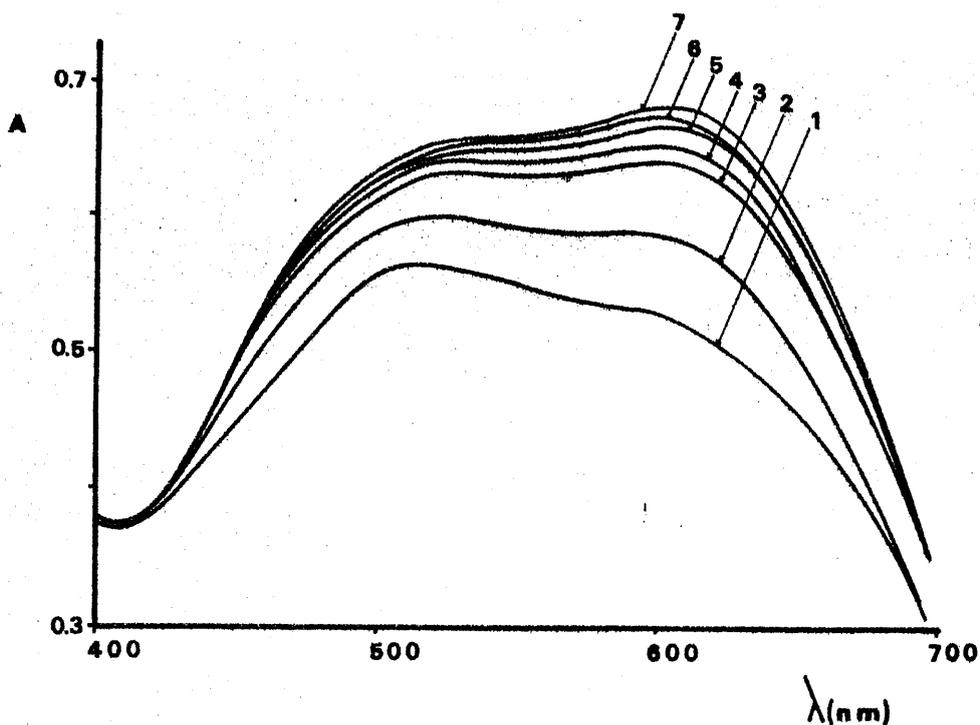


Fig. 55.- Disolución  $10^{-4}$ M de MEDSHA y  $6 \cdot 10^{-4}$ M de V(V), en medio hidroalcohólico (94% de etanol). Espectros en función del tiempo: 1) 0 minutos; 2) a los 30 min.; 3) 45 min.; 4) 55 min.; 5) 65 min.; 6) 75 min.; 7) 80 min.;

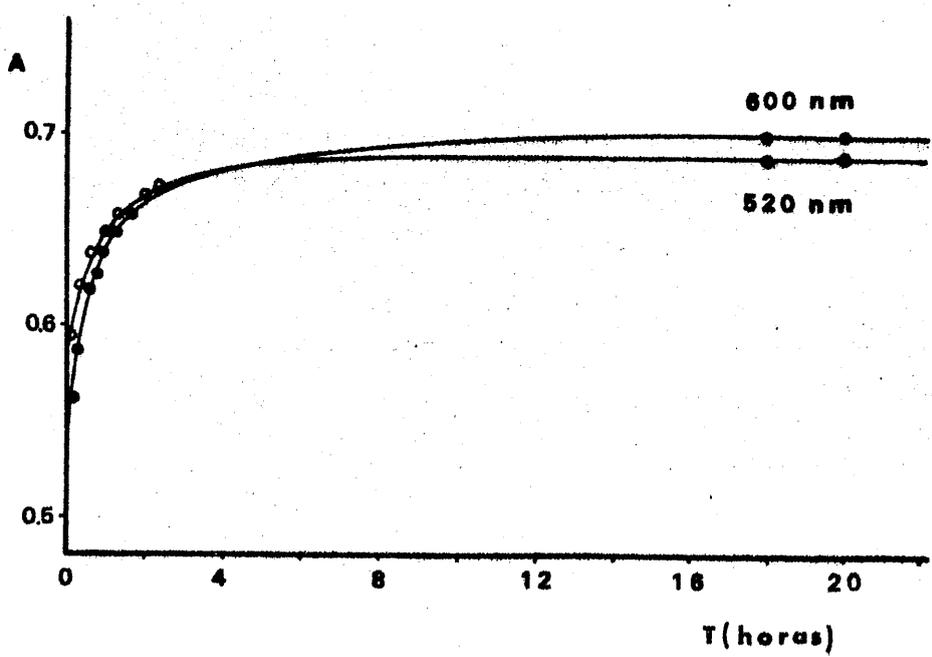


Fig. 56.- Variación de la absorbancia con el tiempo

Influencia del porcentaje de Etanol

Con objeto de medir la influencia que el % de etanol ejerce sobre la absorbancia, se prepararon varias disoluciones  $1 \times 10^{-4}$  M en MEDSHA y  $6 \times 10^{-4}$  M en V(V), conteniendo diferentes porcentajes de etanol.

Las absorbancias de dichas disoluciones se midieron a las longitudes de onda de 520 nm y 600 nm, a las 24 horas de su preparación. En la Tabla 67 se recogen las medidas hechas, apreciándose que el porcentaje de etanol no ejerce una excesiva influencia en la absorbancia del complejo o complejos formados, si bien para porcentajes de agua superiores o iguales al 60% se observa la aparición de precipitado.

TABLA 67

Influencia del porcentaje de Etanol

% H <sub>2</sub> O (v/v)	A x 10 <sup>3</sup>	
	520 nm	600 nm
6	669	680
10	662	670
20	655	662
30	682	689
40	673	678
50	650	660
60	ppdo	ppdo
70	ppdo	ppdo

Decidimos trabajar, a la vista de este resultado, con disoluciones con un 40% (v/v) de agua.

Desarrollo del color

Con objeto de acelerar el desarrollo del color y obtener medidas estables, calentamos a  $50 \pm 0.5^\circ\text{C}$  una disolución  $10^{-4}$  M en MEDSHA y  $6 \times 10^{-4}$  M en V(V). Las absorbancias medidas a 520 nm y 600 nm y a diferentes tiempos, se reúnen en la Tabla 68. Puede observarse que la absorbancia aumenta tanto más cuanto mayor es el tiempo de calefacción hasta estabilizarse a partir de 1 h. y 40 min., por lo que en las siguientes experiencias se calientan las muestras a  $50^\circ\text{C}$  durante 2 horas, antes de realizar cualquier medida.

TABLA 68Variación de la absorbancia con el tiempo a  $50^\circ\text{C}$ 

Tiempo transcurrido desde la mezcla	A x 10 <sup>3</sup>	
	520 nm	600 nm
5 min.	559	522
20 min.	660	658
40 min.	660	670
1 h. 20 min.	670	670
1 h. 40 min.	690	680
2 h.	689	682
4 h.	692	682
10 h.	690	680

### Influencia del pH

Para estudiar la influencia de este factor se registraron una serie de espectros, a diferentes pHs, de disoluciones  $10^{-4}$  M en MEDSHA y  $6 \cdot 10^{-4}$  M en V(V). Dichos espectros son los de la Fig. 57 donde se puede apreciar que existe una zona óptima de pH en la que las absorbancias son máximas, disminuyendo apreciablemente en medio neutro o básico o a pHs muy bajos. Para determinar cual es esta zona óptima hemos representado las absorbancias, a 600 nm y 650 nm, en función del pH (Fig. 58 ). De dicha gráfica se deduce que en la zona de pH=1'25 a 2'75 la absorción es máxima y experimenta muy poca variación, por lo que elegimos dicho intervalo para el estudio del complejo o complejos formados.

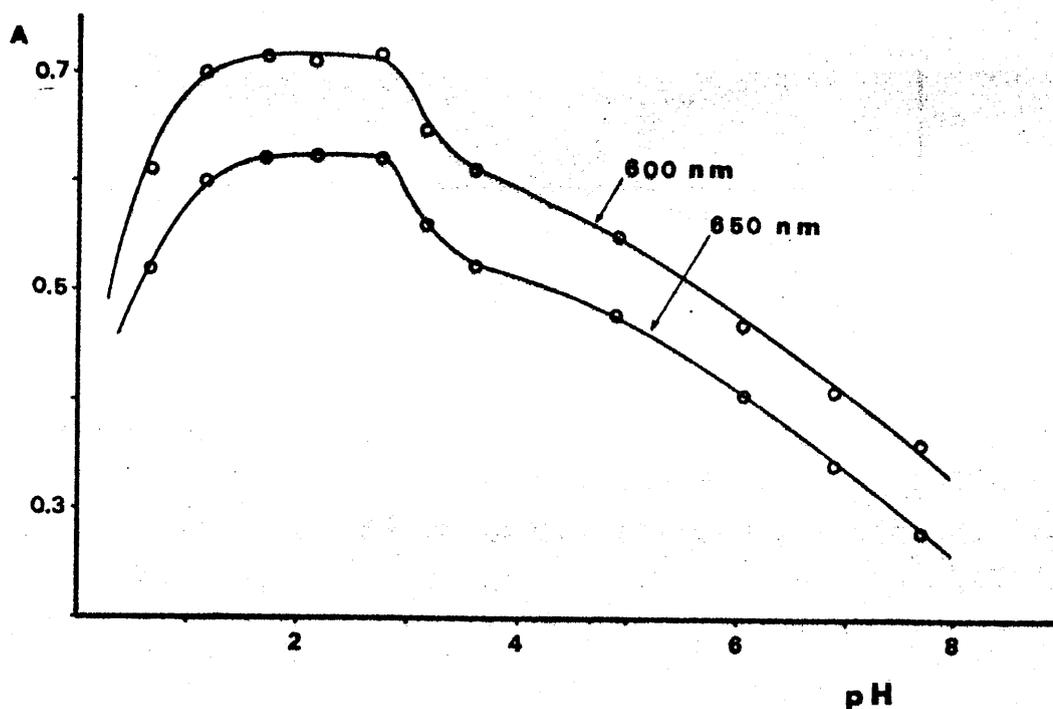


Fig. 58.- Variación de la absorbancia con el pH. Disolución  $10^{-4}$  M de MEDSHA y  $6 \cdot 10^{-4}$  M de V(V).

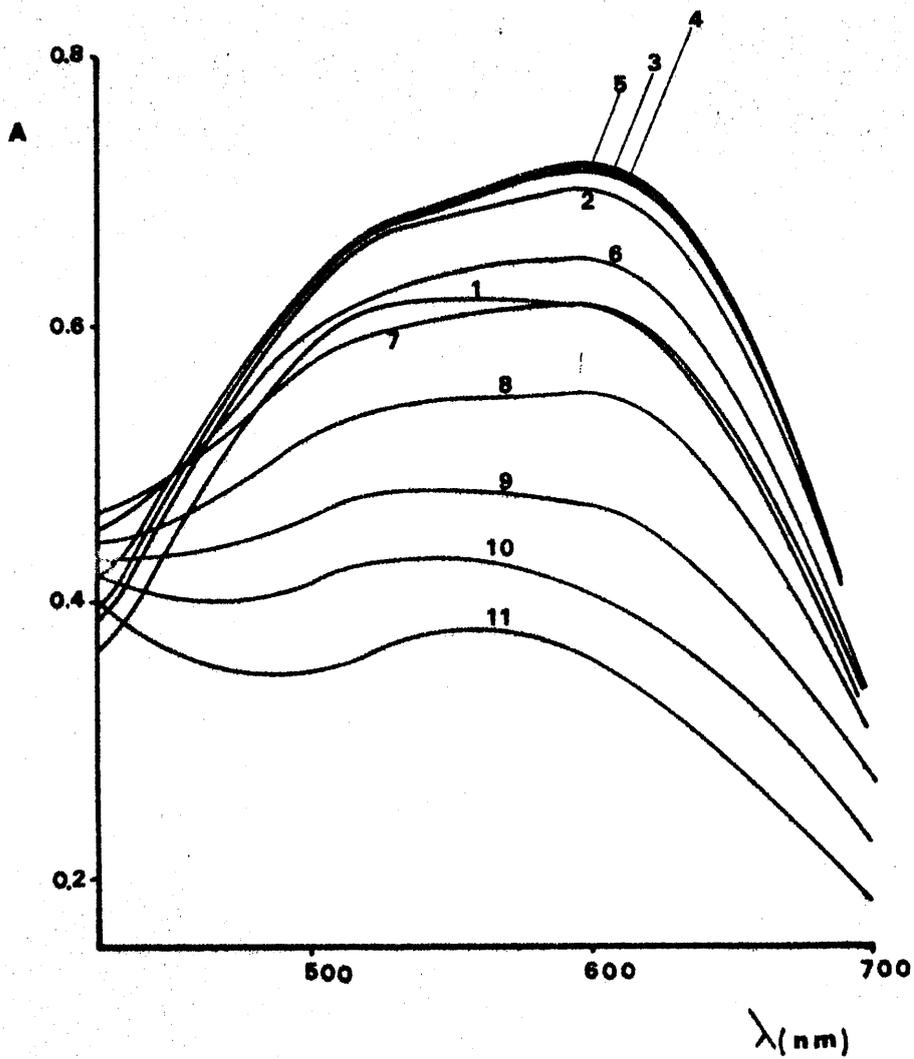


Fig. 57.- Espectros en función del pH. Disolución  $10^{-4}$ M de MEDSHA y  $6 \cdot 10^{-4}$ M de V(V). pH: 1)0'65; 2)1'15; 3)1'70; 4)2'15; 5)2'75; 6)3'15; 7)3'6; 8)4'9; 9)6'05; 10)6'9; 11)7'7.

Estequiometria de los complejos formados a pH=2-2'5 (Método de Yoe-Jones (242)).-

Como es propio de este método se realizaron dos series de experiencias, una a concentración de Reactivo constante y otra a concentración de Vanadio constante.

Las absorbancias se midieron después de mantener las soluciones un mínimo de dos horas en un baño termostado a 50°C. Los datos experimentales y las absorbancias medidas se encuentran en las Tablas 69 y 70 y se representan en las figs 59 y 60 .

Se aprecia claramente la existencia de dos complejos, de estequiometría 1R:1V y 1R:2V, de color rojo violáceo y azul, respectivamente. El de estequiometría 1R:1V tiene su máximo de absorción a la  $\lambda$  de 500 nm y coincide con el estudiado en medios fuertemente ácidos. El complejo de estequiometría 2V:1R tiene su  $\lambda_{\text{máx}}$  a 600 nm, es estable exclusivamente y a diferencia del anterior, en medios moderadamente ácidos, y su formación se favorece con la calefacción, siendo lenta a  $t^{\text{a}}$  ambiente.

TABLA 69Método de Yoe-Jones.-[MEDSHA]=cte= $10^{-4}$  M

Volumen final=25 ml

Tampón ClK-ClH (pH=2-2'5)

Medio.- 60% (v/v) de etanol

V(V) $2 \cdot 10^{-3}$ M (ml)	V/R	A x $10^3$			
		450 nm	570 nm	600 nm	650 nm
0'25	0'2	77	43	25	16
0'50	0'4	127	61	50	30
0'75	0'6	191	92	81	48
1'00	0'8	254	145	123	75
1'25	1'0	329	234	191	121
1'50	1'2	349	306	278	178
1'75	1'4	393	412	376	244
2'00	1'6	400	488	461	297
2'25	1'8	432	578	540	346
2'50	2'0	451	634	604	385
2'75	2'2	472	680	628	400
3'00	2'4	475	697	655	419
3'25	2'6	454	671	648	417
3'50	2'8	475	702	668	427
3'75	3'0	475	702	668	427
4'00	3'2	481	712	672	429
4'25	3'4	497	730	683	437
4'50	3'6	466	698	668	425

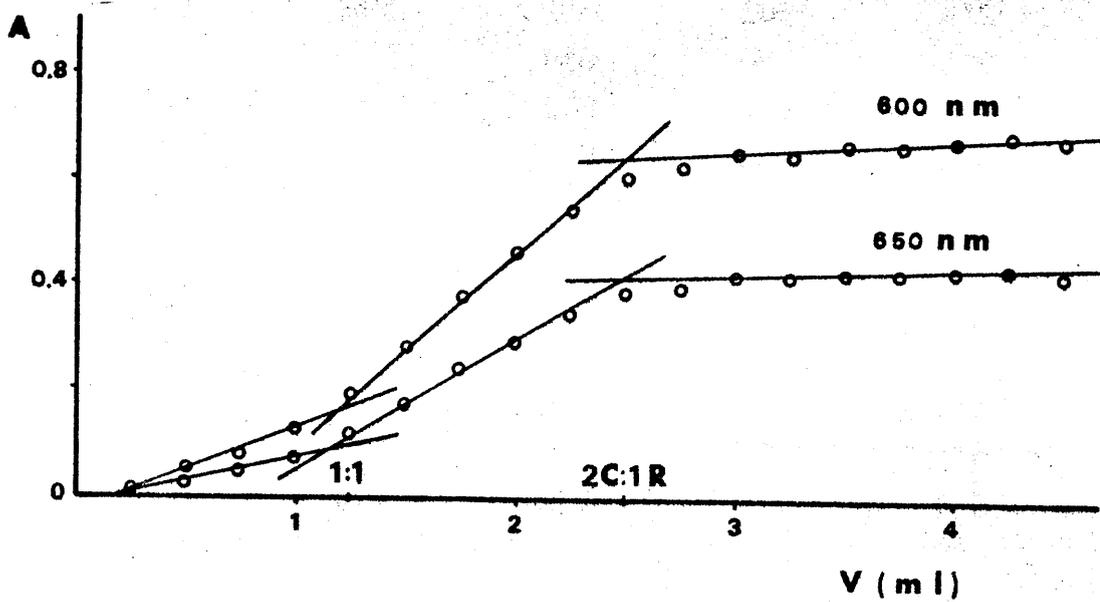
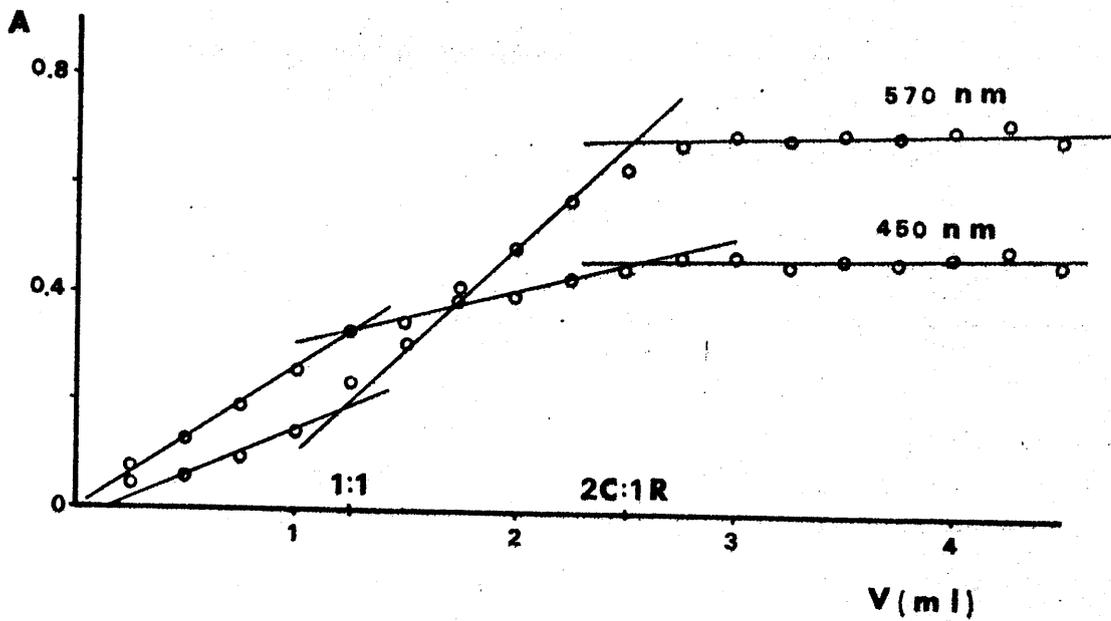


Fig. 59. - Método de Yoe-Jones. [Reactivo] = cte.  
pH = 2-2'5

TABLA 70Método de Yoe-Jones.-[V(V)] = cte =  $2 \cdot 10^{-4}$  M

Volumen final = 25 ml

Tampón ClK-ClH (pH = 2-2'5)

Medio.- 60% (v/v) de etanol

MEDSHA $10^{-3}$ M (ml)	R/V	A x $10^3$			
		450 nm	570 nm	600 nm	650 nm
0'5	0'4	91	125	126	84
1'0	0'8	190	269	251	164
1'5	1'2	280	400	372	242
2'0	1'6	371	522	487	314
2'5	2'0	453	618	568	366
3'0	2'4	501	632	592	382
3'5	2'8	590	654	583	376
4'0	3'2	608	601	540	348
4'5	3'6	650	572	502	324
5'0	4'0	668	530	458	295
5'5	4'4	707	527	430	278
6'0	4'8	710	500	410	265
6'5	5'2	715	480	393	255
7'0	5'6	701	448	371	234
7'5	6'0	713	447	358	227
8'0	6'4	730	453	365	234

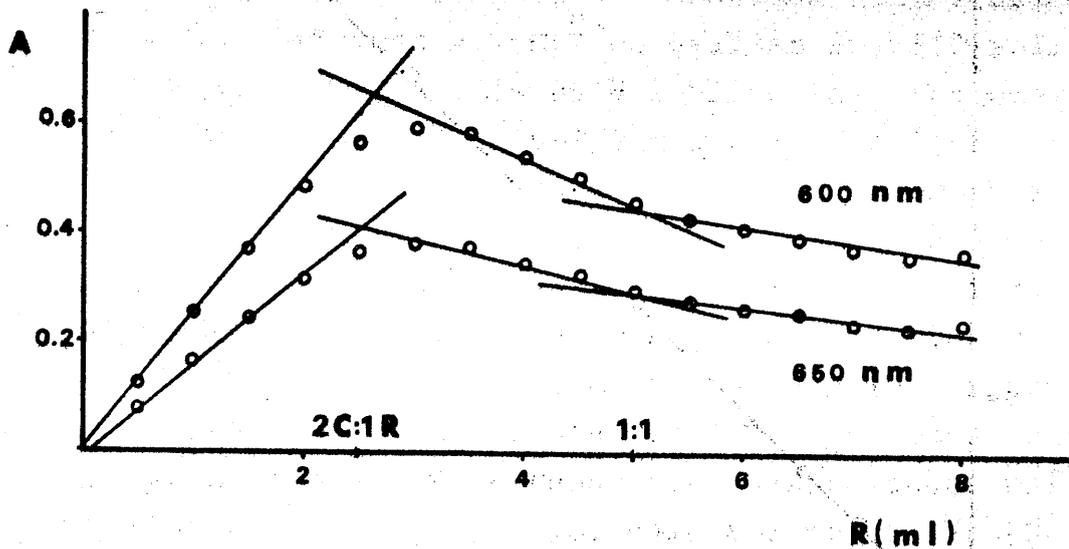
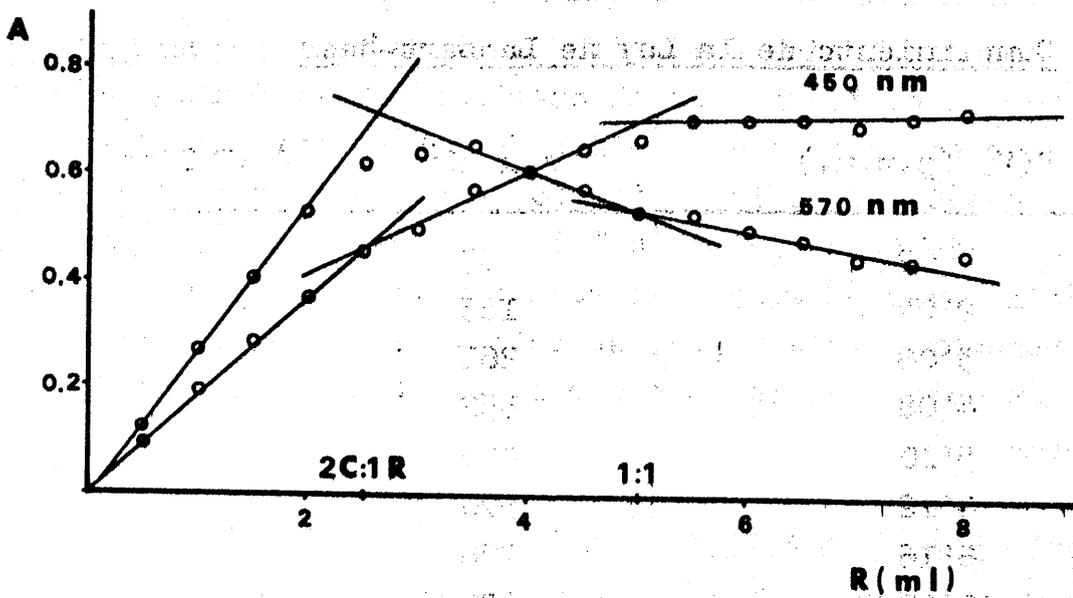


Fig. 60.- Método de Yoe-Jones. [V(V)] = cte. pH=2-2'5

METODO ESPECTROFOTOMETRICO PARA LA DETERMINACION DE V(V)  
CON ACIDO 5,5'-METILENDISALICILHIDROXAMICO

Los resultados obtenidos en el estudio espectrofotométrico que se resume en el apartado anterior permiten suponer que es posible determinar V(V), espectrofotométricamente, basándose en la rápida formación del complejo rojo-violáceo de estequiometría 1:1 . A partir de los resultados allí comentados, y tras realizar las experiencias que se resumen seguidamente, se establece un método adecuado para la determinación espectrofotométrica de V(V) entre 2 y 9 ppm.

Influencia del exceso de reactivo

Para establecer la posible aplicación del MEDSHA a la determinación de V(V) en un medio 2 N en ClH, estudiamos, en primer lugar, la influencia del exceso de reactivo sobre la absorbancia del complejo V(V)-MEDSHA. Para ello se preparan varios matraces aforados de 25 ml conteniendo todos ellos 0'35 ml de V(V)  $10^{-2}$  M, la cantidad adecuada de ClH para hacer el medio 2 N en el mismo, y volúmenes crecientes de disolución etanólica  $10^{-2}$  M de MEDSHA. Enrasamos finalmente con H<sub>2</sub>O y Etanol para tener al final un 60% del último.

En la Tabla 71 están indicadas las proporciones [R]/[V] de cada una de las disoluciones así como las absorbancias de las mismas, medidas a 500 nm y 550 nm, frente a un blanco Etanol-H<sub>2</sub>O. De los resultados obtenidos se deduce que las absorbancias permanecen estables cuando la relación [R]/[V] es de 3 o superior.

TABLA 71

Influencia del exceso de reactivo

R/V	A x 10 <sup>3</sup>	
	500 nm	550 nm
1/1	614	432
2/1	739	520
3/1	710	508
4/1	710	507
5/1	710	508

Cumplimiento de la Ley de Lambert-Beer

La Ley de Beer se estableció empleando matraces aforados de 25 ml conteniendo cantidades variables de V(V), 1'2 ml de MEDSHA 10<sup>-2</sup> M (en Etanol), 6'25 ml de ClH 8 N y enrasados con Etanol-H<sub>2</sub>O para tener al final un 60% de Etanol.

En la Tabla 72 vienen indicadas las absorbancias medidas a una  $\lambda = 500$  nm, así como las concentraciones de V(V) de cada una de las disoluciones. Los datos se han re presentado en la Fig. 61 donde se observa un perfecto cumplimiento de la Ley de Lambert-Beer entre 1 y 12 ppm de V.

TABLA 72

Cumplimiento de la Ley de Lambert-Beer

V(V) (p.p.m.)	A x 10 <sup>3</sup>	(λ = 500 nm)
1'02	69	
2'04	165	
3'06	261	
4'08	352	
5'10	470	
6'12	570	
8'16	778	
10'20	980	
12'24	1180	

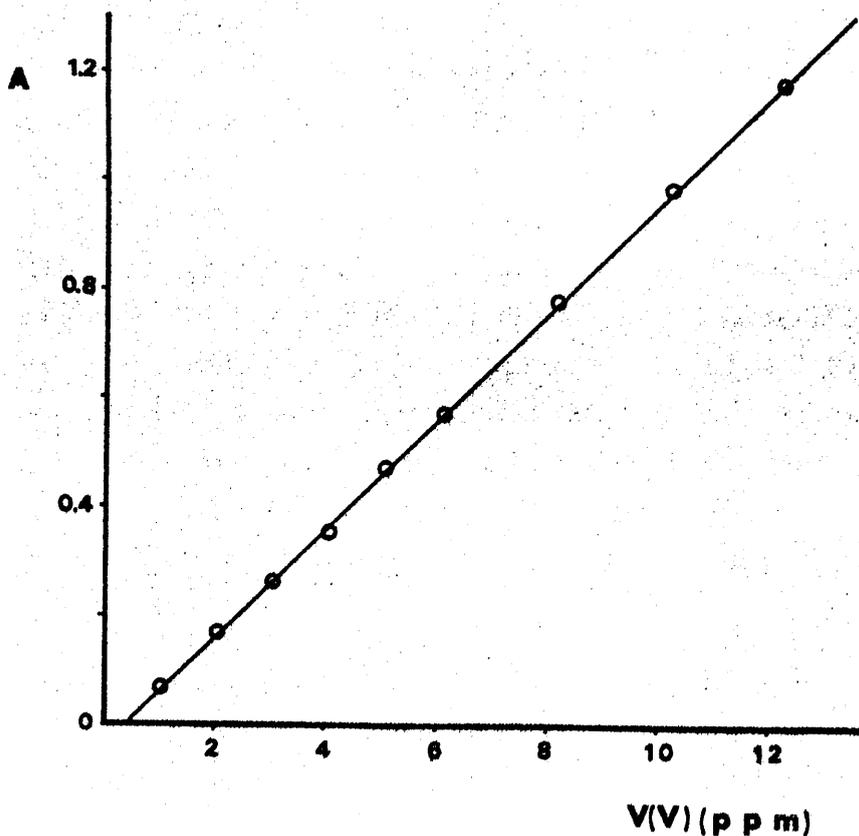


Fig. 61.- Ley de Lambert-Beer. Complejo V(V)-MEDSHA en medio ClH 2N.

Zóna del mínimo error

Para determinar la zona de mínimo error analítico relativo respecto al 1% de error fotométrico, efectuamos la representación gráfica de Ringbom. Los datos de absorbancia y concentración de V(V), en ppm, están sacados de la experiencia para el establecimiento de la Ley de Lambert-Beer. En la Tabla 73 vienen indicados los términos necesarios para la construcción de la gráfica de Ringbom, que es la de la Fig. 62 .

A la vista de la gráfica deducimos que la zona de mínimo error analítico respecto al 1% de error fotométrico es la comprendida entre una concentración de Vanadio de 2 a 9 ppm.

TABLA 73

Términos de la gráfica de Ringbom

C (ppm de V)	lg C	A x 10 <sup>3</sup>	T%	100-%T
1'02	0'008	69	85'1	14'9
2'04	0'309	165	68'5	31'5
3'06	0'485	261	55'0	45'0
4'08	0'610	352	44'5	55'5
5'1	0'707	470	34'0	66'0
6'12	0'786	570	27'0	73'0
8'16	0'911	778	16'8	83'2
10'2	1'008	980	10'5	89'5
12'24	1'087	1180	6'7	93'3

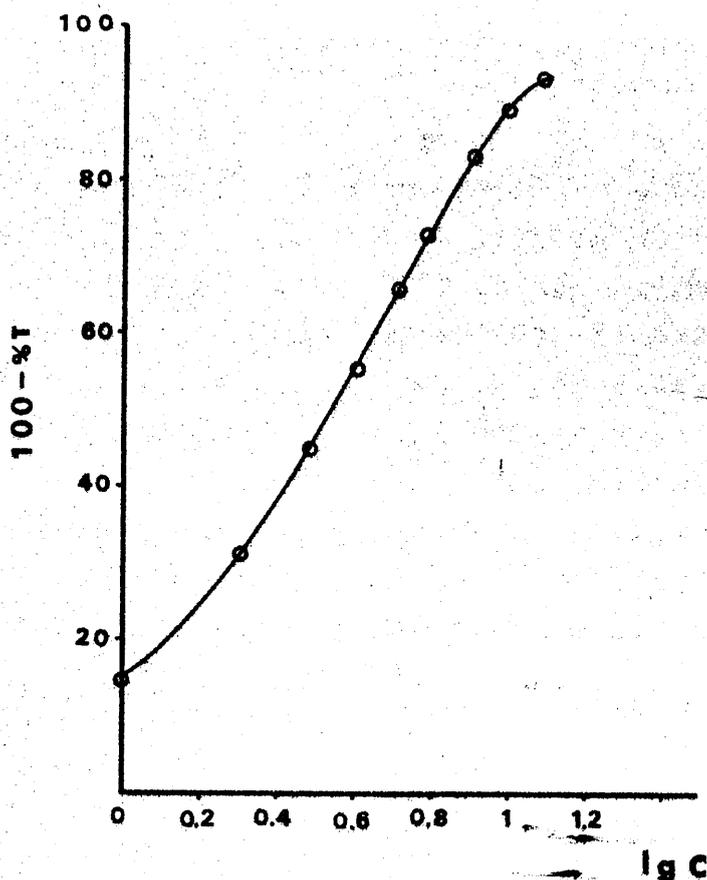


Fig. 62.- Gráfica de Ringbom para la determinación de V(V) con ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxámico.

A partir de los resultados obtenidos en las experiencias llevadas a cabo, nos permitimos proponer un nuevo método para la determinación espectrofotométrica de V(V) con ácido MEDSHA.

### Método

En un matraz aforado de 25 ml se introduce una cantidad tal de disolución de V(V) que de una concentración final del mismo comprendida entre 2 y 9 ppm, se añaden 7'5 ml de disolución etanólica  $10^{-3}$  M de MEDSHA, 6'25 ml de ClH 8 M, 7'5 ml de etanol, enrasando finalmente a 25 ml con  $H_2O$  destilada. La absorbancia de la disolución así preparada se puede medir a los pocos minutos a una  $\lambda = 4300 \text{ m}\mu$ .

frente a un blanco formado por una disolución hidroalcohólica al 60% (v/v) de etanol. El color es estable durante más de 2 horas.

La recta patrón se establece de igual modo, con concentraciones de Vanadio comprendidas entre 1 y 12 ppm.

#### Reproducibilidad de los resultados

Con objeto de establecer la reproducibilidad del método propuesto se determinaron doce muestras conteniendo todas ellas 7 ppm de V(V). Los resultados obtenidos aplicando el método propuesto, se indica en la Tabla 74 .

TABLA 74

<u>A x 10<sup>3</sup> (λ=500 nm)</u>	<u>V(V) (ppm)</u>
658	7'00
656	6'98
658	7'00
658	7'00
660	7'02
657	6'99
658	7'00
659	7'01
660	7'02
657	6'99
657	6'99
658	7'00

De los datos de la tabla anterior se deduce que la varianza vale  $1 \cdot 10^{-4}$  y la desviación típica 0'01.

Para una probabilidad del 95% resulta un valor medio de  $7'00 \pm 0'01$  ppm de Vanadio.

Ninguno de los resultados es rechazable y el error relativo sobre el valor medio es de:

$$\frac{100 \times \sigma_m \times t}{\bar{X}} = \frac{100 \times 0'01}{7'00} = 0'1 \%$$

Interferencias

Hemos estudiado la influencia que ejercen una serie de cationes y aniones sobre la absorbancias del complejo V(V)-MEDSHA, en las condiciones del método propuesto.

Se ha operado con matraces de 10 ml conteniendo todos ellos 0'5 ml de V(V)  $2 \cdot 10^{-3}$  M, 3 ml de MEDSHA  $10^{-3}$  M (solución etanólica), 3 ml de etanol, 2'5 ml de ClH 8 N y el ión interferente, enrasando finalmente con agua destilada.

Los resultados los podemos agrupar como sigue:

1º) Iones que no producen interferencia apreciable encontrándose en concentraciones de 100 ppm (Error fotométrico < 5%).

Ión	Error(%)	Ión	Error(%)	Ión	Error(%)
Pb(II)	3'7	Ba(II)	2'5	La(III)	0
Tl(I)	2'7	Li(I)	3	Ce(IV)	0
Pt(IV)	0'7	Rb(I)	3'9	Ni(II)	0
Cr(III)	5	Cs(I)	1	F <sup>-</sup>	1'2
Zn(II)	0'5	Mg(II)	0'4	SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	4'8
Mn(II)	1	As(III)	1'1	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>=</sup>	1
UO <sub>2</sub> (II)	2'3	As(V)	3'4	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4
Y(III)	0'6	Sb(III)	3	Cl <sup>-</sup>	0
Ca(II)	1	Sc(III)	0'5	S <sup>=</sup>	8
Sr(II)	3'5	Ga(III)	2'7	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0'5
Tl(III)	3'7				

2º) Iones que producen una notable interferencia, aún encontrándose en concentración de sólo 5 ppm (Error > 5%):

Ión	Error(%)	Ión	Error(%)
Hg <sub>2</sub> (II)	33	Zr(IV)	ppdo
Cu(II)	14	Mo(VI)	13
Cd(II)	38	In(III)	13
Rh(III)	35	Fe(II)	96 (Posible reducción del V(V))
Sn(II)	6		
Al(III)	19		
Co(II)	8	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	8
		Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	8

3º) Las interferencias causadas por otros iones son las siguientes:

Ión	Error(%)	Ión	Error(%)
Ag(I) (50 ppm)	3	W(VI) (50 ppm)	5
Hg(II) (50 ppm)	2'5	Th(IV) (5 ppm)	5'3
Bi(III) (10 ppm)	5	SCN <sup>-</sup> (50 ppm)	4'2
Se(IV) (50 ppm)	4'5	SO <sub>3</sub> <sup>=</sup> (25 ppm)	3'4
Au(III) (10 ppm)	5'7	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>=</sup> (50 ppm)	4'6
Pd(II) (25 ppm)	8	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> <sup>=</sup> (25 ppm)	3'8
Fe(III) (20 ppm)	7'5	CrO <sub>4</sub> <sup>=</sup> (50 ppm)	5
Be(II) (50 ppm)	6'4	BO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (25 ppm)	4'4
Ti(IV) (5 ppm)	5	I <sup>-</sup> (5 ppm)	7



Determinación de Vanadio en Petróleos y derivados mediante el ácido 5,5'-Metilendisalicilhidroxámico.

Las características del método espectrofotométrico propuesto para la determinación de Vanadio mediante el MEDSHA, nos animaron a aplicarlo a la determinación de dicho metal en productos petrolíferos.

El Vanadio junto con el Ni, Fe, Cr y Cu son los elementos metálicos (248) presentes en petróleo y derivados cuya determinación reviste mayor interés, especialmente los dos primeros por los efectos que ejercen en los procesos de la industria petroquímica, reduciendo el rendimiento del cracking catalítico y actuando como agentes corrosivos (249), en especial el Vanadio, de las turbinas de gas. Además, la relación que existe entre las concentraciones de Vanadio y Niquel puede servir para determinar el origen de la contaminación marina por crudos petrolíferos y derivados, ya que dicha proporción está relacionada con el origen geográfico del petróleo (250).

Métodos para la determinación de Vanadio en productos petrolíferos.

Los podemos clasificar en dos grupos :

- Métodos directos, que son principalmente la Absorción Atómica (251), la espectroscopia de Rayos X (252), la de emisión (251), y la activación neutrónica (253).

- Métodos basados en la mineralización de la muestra, entre los que destacan los que fijan los elementos a determinar mediante algún reactivo como el ácido bencenosulfónico (254), el azufre (248), el ácido sulfúrico (255), la mezcla ácido nítrico - ácido perclórico (256), o la mezcla nitrato amónico - ácido sulfúrico (257), seguida de la determinación del elemento mediante Absorción Atómica o mediante algún método colorimétrico.

- Como paso previo a la determinación colorimétrica en

tá pues la elección del método de mineralización de la muestra y disolución de las cenizas. De los procedimientos antes citados, ensayamos en primer lugar el tratamiento con la mezcla  $\text{NO}_3\text{H} - \text{ClO}_4\text{H}$ , tratamiento que aparte de necesitar un tiempo excesivo para el ataque total de la muestra, resulta peligroso, a pesar de las precauciones, debido a las posibles explosiones, por lo que desistimos de su utilización. El tratamiento con la mezcla  $\text{NO}_3\text{NH}_4/\text{SO}_4\text{H}_2$  lo desechamos de antemano ya que introducía una concentración muy elevada de sales amónicas que interfieren tanto en el método propuesto como en el recomendado por la ASTM(258).

El tratamiento con  $\text{SO}_4\text{H}_2$  concentrado y posterior combustión del residuo carbonoso en mufla a  $525 \pm 25$  °C, nos dió excelentes resultados. El principal inconveniente que cita la bibliografía (254) para este método es la producción de abundante espuma y el riesgo de pérdidas por salpicaduras. Nosotros hemos comprobado que con agitación constante durante el ataque y usando recipientes con capacidad 4 ó 5 veces superior al de la mezcla reaccionante, se eliminan tales inconvenientes. Por estas razones elegimos este método para la mineralización de las muestras. Por otra parte varios autores (248, 255) señalan, además, que el tratamiento con  $\text{SO}_4\text{H}_2$  es el que mejor retiene los componentes metálicos y evita pérdidas por volatilización.

Tras la mineralización e incineración de la muestra es preciso proceder a la disolución de las cenizas (generalmente óxidos y sulfatos metálicos). Para este fin también se han usado varios ácidos o mezclas de ácidos:  $\text{ClH}$  1:1 (249, 255), mezcla  $\text{NO}_3\text{H}/\text{SO}_4\text{H}_2$  (258), mezcla  $\text{NO}_3\text{H}/\text{ClO}_4\text{H}$  (259).

Nosotros realizamos experiencias con los tres citados, y tanto la mezcla  $\text{NO}_3\text{H}/\text{SO}_4\text{H}_2$  como la mezcla  $\text{NO}_3\text{H}/\text{ClO}_4\text{H}$  nos daban al final del tratamiento resultados erróneos, ya que la elevada fuerza iónica resultante de neutralizar el exceso de ácido, afectaba significativamente el desarrollo de los compuestos coloreados. En consecuencia optamos por di-

solventar las cenizas en  $\text{ClH}$  1:1 y concentrar hasta un volumen de 2 a 3 ml. Se añaden entonces 2 ó 3 gotas de  $\text{NO}_3\text{H}$  y 2 ó 3 gotas de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  c. y se calienta hasta humos blancos con el fin de destruir los escasos residuos carbonosos que suelen quedar después del tratamiento anterior y que dan lugar al oscurecimiento de las soluciones.

Por último nos quedaba por elegir el método colorimétrico de comparación con el propuesto por nosotros con el MEDSHA. También la bibliografía nos da una variada relación de procedimientos para determinar colorimetricamente Vanadio (V) en petróleos. Entre ellos citaremos en primer lugar el método propuesto por la ASTM (258) por formación del ácido fosfowolfrovanádico, el que hace uso del complejo formado por el V(V) y el 4(-2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol (Tar-2-Me) (259), mediante la 3,3'-Dimetilnaftidina (256), con la DPB (Difenilbencidina) (248), con Naranja de Xilenol (260), y con ácido Benzohidroxámico (261).

Nos pareció adecuado elegir como método de comparación el propuesto por la ASTM en 1963 y reprobado en 1973 (258).

## PARTE EXPERIMENTAL

### -Aparatos y material

- Vasos de vidrio borosilicatado de 7 cm de diametro y 8 cm de altura.
- Mufla eléctrica capaz de operar entre 150 y 550°C y de mantener una temperatura de 525±25°C.
- Espectrofotómetro modelo ACTA III provisto de cubetas de 1cm.
- pH metro Beckman modelo 1019.

### - Reactivos

- Acido sulfúrico concentrado (Carlo Erba) RPE
- Acido nítrico concentrado (Merck) R.A.
- Acido clorhídrico concentrado (37%) Carlo Erba
- Etanol del 99%. Carlo Erba
- Acido fosfórico del 85%. Merck. P.A.
- Solución de NaOH (1000 g/l)
- Solución de Wolframato sódico ( $WO_4Na_2 \cdot 2H_2O$  Merck) 0'5 M, preparada disolviendo 18'5 g de  $WO_4Na_2 \cdot 2 H_2O$  en agua caliente, filtrando y diluyendo a 100 ml con agua.
- Acido sulfúrico 1:1.
- Acido fosfórico 1:2.
- Disolución estandar de Vanadio  $1'962 \cdot 10^{-3}$  M preparada a partir de  $VO_3NH_4$  (Merck R.A.) disuelto en ClH, y contrastada con  $MnO_4K$ , previa reducción a V(IV) con  $SO_2$  (240).
- Disoluciones de MEDSHA  $10^{-2}$ M y  $10^{-3}$ M en Etanol del 99%.

### Muestras Petrolíferas .-

Se analizaron un total de 10 muestras petrolíferas, de diferente naturaleza, origen geográfico, contenido en metal, densidad, etc. En la tabla 75 vienen indicadas dichas muestras así como algunas de sus características.

TABLA 75  
Muestras Petrolíferas analizadas

Muestra	Crudo de procedencia	Densidad (g/c.c.)	Contenido en Vanadio(ppm) (aprox.)
* T-132 (Fueloil-2)	AR/IL/LE/ARB IP/ZU/AR	0'959	50
* Leona (Crudo)	LE	0'911	130
Fateh (Crudo)	—	—	—
* U-100 (Residuo atmosférico)	AR/LE/IL/	0'959	30-40
* U-7 (Residuo de vacío)	AR	1'023	40
* T-129 (Fueloil-1)	AR/ZU/ARB/ARM QT/IL	0'948	25
** Iran Ligero (Crudo)	IL	0'862	—
** Zueitina (Crudo)	ZU	0'828	1
** Arabia ligero (Crudo)	AR	0'854	10-15
** Qatar terrestre (Crudo)	QT	0'824	4

\* Muestras suministradas por la Empresa Nacional del  
Petróleo S.A. (Puertollano)

\*\* Muestras suministradas por la Empresa Nacional del  
Petróleo S.A. (Tarragona)

<u>Nomenclatura</u>	<u>Nombre del Crudo</u>	<u>Nacionalidad</u>
ZU	Zueitina	Libia
LE	Leona	Venezuela
ARM	Arabia Medio	Arabia Sa <u>u</u> dita
AR	Arabia Ligero	"
ARB	Arabia Berry	"
IL	Iran Ligero	Iran
IP	Iran Pesado	"
QT	Qatar Terreste	Qatar (Emi ratos)

## METODO

### A) Mineralización de la muestra

Se pesa en vaso de vidrio borosilicatado una cantidad de muestra comprendida entre 10 y 30 g. Se añade 1 ml de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  concentrado por cada gramo de muestra. Se calienta con precaución y agitando continuamente hasta que cese la formación de espuma y se obtenga un lodo ácido muy espeso. Se continua la calefacción, agitando intermitentemente hasta que cese el desprendimiento de vapores de óxido de azufre y se obtenga un cok seco.

A continuación se introduce el vaso en un horno de mufla a  $150^\circ\text{C}$  y se aumenta la temperatura a  $525^\circ\text{C}$ , introduciendo un pequeño flujo de aire u oxígeno dentro del horno para ayudar a reducir el cok a cenizas inorgánicas, lo cual requiere varias horas.

A las cenizas sulfatadas, una vez frías, se añade cuidadosamente 20 ml de  $\text{ClH}$  1:1 y se calienta suavemente, con lo que se consigue su completa disolución. Tras concentrar hasta 3-4 ml, se agregan 4 ó 5 gotas de  $\text{NO}_3\text{H}$  concentrado y otras tantas de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  concentrado, calentando seguidamente hasta humos blancos (calentando hasta la temperatura de destrucción del ácido sulfúrico (258), en ausencia de ácido nítrico, puede ocasionar resultados bajos debido a la reducción del Vanadio pentavalente).

Se lavan las paredes del vaso cuidadosamente con aproximadamente 20 ml de agua, calentamos hasta ebullición y enfriamos. Neutralizamos mediante adición de la solución de  $\text{NaOH}$  gota a gota, y después añadimos unas gotas de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  1:1 hasta que el pH de la solución esté entre 3 y 5. Seguidamente trasvasamos totalmente la solución a un matraz aforado de 50 ml y enrasamos con agua destilada.

Este proceso se siguió para todas las muestras antes señaladas. En los casos de muestras de bajo contenido en Vanadio, repetimos el tratamiento con mas cantidad

de muestra, juntando al final todas las porciones.

En todos los casos se obtuvieron disoluciones nítidas, incoloras o ligeramente amarillas o verdosas, dependiendo de la concentración en vanadio y níquel.

De la misma manera se preparan blancos de reactivos usando la misma cantidad de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  que para la muestra, y con ellos seguimos también el procedimiento completo.

## B) Determinación Espectrofotométrica

### 1.- METODO ASTM.

Pipetear entre 1 y 8 ml de las disoluciones anteriores e introducirlos en un vaso de precipitado de 50 ml, añadir seguidamente 0'4 ml de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  1:1, 1 ml de  $\text{PO}_4\text{H}_3$  1:2 y 0'5 ml de wolframato sódico 0'5 M, calentar el vaso en una placa hasta que la solución empiece a hervir, retirar el vaso, dejarlo enfriar y trasvasar íntegramente el contenido a un matraz aforado de 10 ml, enrasando finalmente con agua destilada. Dejar reposar la solución 1 hora y medir su absorbancia a 436 nm frente a un blanco de los reactivos.

La recta patrón se construye a partir de los resultados obtenidos, operando en la forma indicada, sobre disoluciones de V(V) de concentración conocida.

### 2.- METODO PROPUESTO

Descrito en la página 280 de esta memoria.

Resultados y Discusión

Como ya se ha indicado se analizaron un total de 10 muestras petrolíferas. Una vez tratadas como antes se ha descrito, realizamos siete determinaciones de V(V) según el método de la ASTM y otras siete según el método propuesto. Los resultados obtenidos se reúnen en las tablas 76 a 85.

TABLA 76

Muestra: T - 132 (Fueloil 2)      g. muestra/50 ml = 16'7528

	<u>ASTM</u>			<u>MEDSHA</u>		
	ml	Ax10 <sup>3</sup>	mgr V/100g muestra	ml	Ax10 <sup>3</sup>	mgr V/100g muestra
	4	210	6'454	2	413	5'965
	4	211	6'483	2	410	5'924
	4	212	6'514	2	412	5'954
	4	206	6'334	2	412	5'954
	4	206	6'334	2	408	5'909
	4	208	6'394	2	411	5'939
	4	207	6'364	2	413	5'969
Ley de Beer	y = 242'72x   y = Ax10 <sup>3</sup> x = g.Vx10 <sup>4</sup>			y = 1031'57x   y = Ax10 <sup>3</sup> x = g.Vx10 <sup>4</sup>		
$\bar{x} \pm \sigma_m t$	6'41 ± 0'07 mgr V/100g muestra			5'95 ± 0'02 mgr V/100g muestra		
$\sigma$	0'073 n.v.e.r.(*)			0'023 n.v.e.r.		
$\sigma_m$	0'028			0'009		
Er (%)	1'05%			0'36%		

(\*) n.v.e.r. (ningún valor es rechazable)

TABLA 77

Muestra: Crudo Leona g. muestra/50 ml= 12'004

	ASTM			MEDSHA		
	ml	Ax10 <sup>3</sup>	mgr V/100g muestra	ml	Ax10 <sup>3</sup>	mgr V/100g muestra
	2	169	14'558	2	704	14'329
	2	163	14'058	2	699	14'245
	2	169	14'558	2	699	14'245
	2	165	14'224	2	696	14'183
	2	167	14'391	2	704	14'329
	2	165	14'224	2	700	14'266
	2	164	14'141	2	700	14'266
Ley de Beer	$y = 241'66x \left  \begin{array}{l} y = Ax10^3 \\ x = g.Vx10^4 \end{array} \right.$			$y = 1022'49x \left  \begin{array}{l} y = Ax10^3 \\ x = g.Vx10^4 \end{array} \right.$		
$\bar{x} \pm \sigma_m t$	14'31 ± 0'18 mgr V/100g muestra			14'27 ± 0'05 mgr V/100g muestra		
$\sigma$	0'20 n.v.e.r.			0'05 n.v.e.r.		
$\sigma_m$	0'075			0'019		
Er (%)	1'28%			0'33%		

TABLA 78

Muestra: Crudo Fateh g. muestra/50 ml= 11'041

	<u>ASTM</u>			<u>MEDSHA</u>		
	ml	$Ax10^3$	mgr V/100g muestra	ml	$Ax10^3$	mgr V/100g muestra
	4	105	4'913	2	214	4'687
	4	102	4'777	2	217	4'755
	4	103	4'823	2	220	4'823
	4	101	4'732	2	214	4'687
	4	107	5'004	2	217	4'755
	4	103	4'823	2	216	4'732
	4	103	4'823	2	215	4'710
Ley de Beer	$y = 242'72x \mid \begin{matrix} y = Ax10^3 \\ x = g.Vx10^4 \end{matrix}$			$y = 1031'57x \mid \begin{matrix} y = Ax10^3 \\ x = gVx10^4 \end{matrix}$		
$\bar{x} \pm \sigma_m t$	4'84 $\pm$ 0'08 mgr V/100g muestra			4'74 $\pm$ 0'04 mgr V/100g muestra		
$\sigma$	0'090 n.v.e.r.			0'048 n.v.e.r.		
$\sigma_m$	0'034			0'018		
Er (%)	1'72%			0'93%		

TABLA 79

Muestra= Residuo atmosférico U - 100 g.muestra/50 ml=22'4065

ASTM			MEDSHA		
ml	$Ax10^3$	mgr V/100g muestra	ml	$Ax10^3$	mgr V/100g muestra
4'5	191	3'858	2	330	3'615
4'5	184	3'858	2	324	3'548
4'5	188	3'799	2	328	3'593
4'5	184	3'714	2	328	3'593
4'5	181	3'655	2	334	3'660
4'5	190	3'838	2	333	3'648
4'5	183	3'694	2	331	3'626
Ley de Beer: $y = 245'5x$   $y = Ax10^3$ $x = g.Vx10^4$			$y = 101'9x$   $y = Ax10^3$ $x = g.Vx10^5$		
$\bar{x} \pm \sigma_m t$	3'75 $\pm$ 0'07 mgr V/100g muestra		3'61 $\pm$ 0'03 mgr V/100g muestra		
$\sigma$	0'078 n.v.e.r.		0'038 n.v.e.r.		
$\sigma_m$	0'029		0'014		
Er (%)	1'89%		0'95%		

TABLA 80

Muestra: Residuo de vacio U-7      g. muestra/50 ml = 20'6260

	<u>ASTM</u>			<u>MEDSHA</u>		
	ml	$A \times 10^3$	mgr V/100g muestra	ml	$A \times 10^3$	mgr V/100g muestra
	4	322	8'030	1'5	506	8'025
	4	324	8'078	1'5	503	7'977
	4	325	8'103	1'5	509	8'072
	4	320	7'981	1'5	508	8'056
	4	326	8'133	1'5	508	8'056
	4	321	8'006	1'5	503	7'977
	4	324	8'078	1'5	505	8'009
Ley de Beer	$y = 243x \mid \begin{matrix} y = A \times 10^3 \\ x = g \cdot V \times 10^4 \end{matrix}$			$y = 101'9x \mid \begin{matrix} y = A \times 10^3 \\ x = g \cdot V \times 10^5 \end{matrix}$		
$\bar{x} \pm \sigma_m t$	8'06 $\pm$ 0'05 mgr V/100g muestra			8'03 $\pm$ 0'03 mgr V/100g muestra		
$\sigma$	0'055 n.v.e.r.			0'040 n.v.e.r.		
$\sigma_m$	0'020			0'014		
Er (%)	0'61%			0'43%		

TABLA 81

Muestra: Fueloil 1 g. muestra/50 ml = 19'8443

ASTM			MEDSHA		
ml	$Ax10^3$	mgr V/100g muestra	ml	$Ax10^3$	mgr V/100g muestra
4'5	168	3'914	2	308	3'864
4'5	168	3'914	2	311	3'902
4'5	174	4'048	2	310	3'889
4'5	175	4'076	2	316	3'965
4'5	173	4'026	2	312	3'914
4'5	170	3'959	2	310	3'889
4'5	172	4'003	2	311	3'902
Ley de Beer	$y = 240'5x \mid \begin{matrix} y = Ax10^3 \\ x = g.Vx10^4 \end{matrix}$		$y = 100'42x \mid \begin{matrix} y = Ax10^3 \\ x = g.Vx10^5 \end{matrix}$		
$\bar{x} \pm \sigma_m t$	3'99 $\pm$ 0'06 mgr V/100g muestra		3'90 $\pm$ 0'03 mgr V/100g muestra		
$\sigma$	0'064 n.v.e.r.		0'031 n.v.e.r.		
$\sigma_m$	0'024		0'012		
Er (%)	1'47%		0'73%		

TABLA 82

Muestra: Crudo Iran Ligero g. muestra/50 ml= 21'0863

	<u>ASTM</u>			<u>MEDSHA</u>		
	ml	$Ax10^3$	mgr V/100g muestra	ml	$Ax10^3$	mgr V/100g muestra
	8	156	1'903	2'4	186	1'808
	8	152	1'855	2'4	184	1'788
	8	154	1'879	2'4	185	1'798
	8	152	1'855	2'4	187	1'818
	8	154	1'879	2'4	184	1'788
	8	158	1'927	2'4	187	1'818
	8	150	1'829	2'4	188	1'818
Ley de Beer	$y = 243x \mid \begin{matrix} y = Ax10^3 \\ x = g.Vx10^4 \end{matrix}$			$y = 101'9x \mid \begin{matrix} y = Ax10^3 \\ x = g.Vx10^5 \end{matrix}$		
$\bar{x} \pm \sigma_m t$	1'88 $\pm$ 0'03 mgr V/100g muestra			1'81 $\pm$ 0'01 mgr V/100g muestra		
$\sigma$	0'033 n.v.e.r.			0'014 n.v.e.r.		
$\sigma_m$	0'012			0'005		
Er (%)	1'57%			0'72%		

TABLA 83

Muestra: Crudo Zueitina

ASTM.- 96'8850 g. muestra/25 ml

MEDSHA.- 193'77 g. muestra/25 ml

	ASTM			MEDSHA		
	ml	$Ax10^3$	mgr V/100g muestra	ml	$Ax10^3$	mgr V/100g muestra
	8	80	0'107	2'4	194	0'102
	8	79	0'106	2'4	198	0'104
	8	76	0'102	2'4	196	0'103
	8	83	0'111	2'4	195	0'103
	8	81	0'109	2'4	197	0'107
	8	80	0'107	2'4	196	0'103
	8	79	0'106	2'4	197	0'104
Ley de Beer	$y = 240'5x \left  \begin{matrix} y = Ax10^3 \\ x = g.Vx10^4 \end{matrix} \right.$			$y = 101'9x \left  \begin{matrix} y = Ax10^3 \\ x = g.Vx10^5 \end{matrix} \right.$		
$\bar{x} \pm \sigma_m t$	0'107 ± 0'003 mgr V/100g muestra			0'103 ± 0'000 mgr V/100g muestra		
$\sigma$	0'003 n.v.e.r.			$8x10^{-4}$ n.v.e.r.		
$\sigma_m$	0'001			$3x10^{-4}$		
Er (%)	2'58%			0'71%		

TABLA 84

Muestra: Crudo Arabia Ligero g. muestra/50 ml= 18'7015

	<u>ASTM</u>			<u>MEDSHA</u>		
	ml	$Ax10^3$	mgr V/100g muestra	ml	$Ax10^3$	mgr V/100g muestra
	8	121	1'681	2'4	145	1'609
	8	119	1'654	2'4	148	1'642
	8	119	1'654	2'4	145	1'609
	8	117	1'624	2'4	143	1'586
	8	112	1'557	2'4	144	1'597
	8	114	1'584	2'4	147	1'631
	8	118	1'641	2'4	146	1'620
Ley de Beer	$y = 240'5x \left  \begin{matrix} y = Ax10^3 \\ x = g.Vx10^4 \end{matrix} \right.$			$y = 100'42x \left  \begin{matrix} y = Ax10^3 \\ x = g.Vx10^5 \end{matrix} \right.$		
$\bar{x} \pm \sigma_m t$	1'63 $\pm$ 0'04 mgr V/100g muestra			1'61 $\pm$ 0'02 mgr V/100g muestra		
$\sigma$	0'043 n.v.e.r.			0'019 n.v.e.r.		
$\sigma_m$	0'016			0'007		
Er (%)	2'41%			1'09%		

TABLA 85

Muestra: Crudo Qatar  
terrestre

ASTM.- 50'7298 g. muestra/50 ml  
MEDSHA.- 50'7298 g. muestra/25 ml

<u>ASTM</u>			<u>MEDSHA</u>		
ml	$Ax10^3$	mgr V/100g muestra	ml	$Ax10^3$	mgr V/100g muestra
8	88	0'446	2'4	240	0'485
8	88	0'446	2'4	243	0'491
8	96	0'487	2'4	242	0'487
8	84	0'426	2'4	244	0'491
8	89	0'451	2'4	238	0'480
8	83	0'421	2'4	239	0'483
8	92	0'467	2'4	238	0'480
Ley de Beer	$y = 243x \mid \begin{matrix} y = Ax10^3 \\ x = g.Vx10^4 \end{matrix}$		$y = 101'9x \mid \begin{matrix} y = Ax10^3 \\ x = g.Vx10^5 \end{matrix}$		
$\bar{x} \pm \sigma_m t$	0'449 ± 0'021 mgr V/100g muestra		0'485 ± 0'004 mgr V/100g muestra		
$\sigma$	0'023 n.v.e.r.		0'005 n.v.e.r.		
$\sigma_m$	0'009		0'002		
Er (%)	4'74%		0'88%		

Los valores los hemos expresado en la forma  $\bar{x} \pm \sigma_m t$ , donde  $t$  se ha calculado para una Probabilidad del 95% ( $t=2.447$ ), rechazando cualquier valor no comprendido en el intervalo  $\bar{x} \pm \sigma t$ .

Para comparar la precisión de ambos métodos se aplica el criterio F (262), de la relación de varianzas, con un límite de confianza también del 95%.

En la tabla 86 hemos resumido los valores de contenido de vanadio, error relativo y precisión.

TABLA 86

Comparación de los dos métodos

Muestra	Método	mgr V/100g muestra	Er (%)	Precisión
T - 132	ASTM	6'41 - 0'07	1'05	*Fexp= 10'08
(Fueloil-2)	MEDSHA	5'95 - 0'02	0'36	Mayor el MEDSHA
LEONA	ASTM	14'31-0'18	1'28	Fexp= 15'08
(Crudo)	MEDSHA	14'27-0'05	0'33	Mayor el MEDSHA
FATEH	ASTM	4'84-0'08	1'72	Fexp= 3'53
(Crudo)	MEDSHA	4'74-0'04	0'93	Igual ambos
U - 100	ASTM	3'75-0'07	1'89	Fexp= 4'21
(Residuo atmosf.)	MEDSHA	3'61-0'03	0'95	Mayor el MEDSHA
U - 7	ASTM	8'06-0'05	0'61	Fexp= 1'99
(Residuo de vacio)	MEDSHA	8'03-0'03	0'43	Igual ambos
T - 129	ASTM	3'99-0'06	1'47	Fexp= 4'26
(Fueloil 1)	MEDSHA	3'90-0'03	0'73	Mayor el MEDSHA
Iran Ligero	ASTM	1'88-0'03	1'57	Fexp= 5'56
(Crudo)	MEDSHA	1'81-0'01	0'72	Mayor el MEDSHA
Zueitina	ASTM	0'107-0'003	2'58	Fexp=14
(Crudo)	MEDSHA	0'103-0'000	0'71	Mayor el MEDSHA
T - 6	ASTM	1'63-0'04	2'41	Fexp= 5'12
Arabia Lige ro (Crudo)	MEDSHA	1'61-0'02	1'09	Mayor el MEDSHA
Qatar Terres tre (Crudo)	ASTM	0'45-0'02	4'74	Fexp=25
	MEDSHA	0'485-0'004	0'88	Mayor el MEDSHA

\* $F_{exp} = \frac{\text{Varianza mayor}}{\text{Varianza menor}}$

Discusión de los resultados y conclusiones.-

A la vista de las tablas anteriores, se observa que la diferencia entre los resultados obtenidos por ambos métodos es muy pequeña si se tiene en cuenta que para este tipo de análisis, otros autores (256,259), comparando también un determinado método con el ASTM, han obtenidos diferencias de más del 5% y en algunos casos de más del 10%.

En nuestro caso, salvo en el análisis de la muestra Fueloil - 2, en el que la diferencia entre los resultados de ambos métodos es del 7'3%, y en la muestra Qatar Terrestre con una diferencia del 8'0%, en todas las demás muestras se han obtenido diferencias inferiores al 5%.

La sensibilidad del método que hace uso del MEDSHA es cuatro veces superior a la del método de la ASTM.

Los errores relativos en todos los casos son inferiores en el método propuesto, y nunca superan el 1%, salvo en el análisis del crudo Arabia Ligero que es del 1'1%. Así mismo, el método propuesto es en general más preciso que el método ASTM.

Cabría señalar también que el tiempo necesario para efectuar el análisis es inferior con el ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxámico, ya que en el método ASTM, una vez adicionados los reactivos para el desarrollo del color, hay que calentar hasta ebullición y dejar reposar una hora antes de medir la absorbancia.

La única precaución que hay que tomar con el método propuesto es medir la absorbancia de las disoluciones al poco tiempo de prepararlas, pues se observa que debido a la gran fuerza iónica de las mismas, disminuye su estabilidad, dando lugar a resultados bajos al cabo de treinta minutos desde su preparación. Dicho inconveniente no lo presenta el método ASTM.

1. The first part of the document is a list of names and addresses of the members of the committee.

2. The second part of the document is a list of names and addresses of the members of the committee.

3. The third part of the document is a list of names and addresses of the members of the committee.

4. The fourth part of the document is a list of names and addresses of the members of the committee.

5. The fifth part of the document is a list of names and addresses of the members of the committee.

6. The sixth part of the document is a list of names and addresses of the members of the committee.

7. The seventh part of the document is a list of names and addresses of the members of the committee.

## CAPITULO V

ESTUDIO CONDUCTOMETRICO DE LOS COMPLEJOS QUE FORMA EL  
ACIDO 5,5-METILENDISALICILHIDROXAMICO CON LOS IONES  
Pb(II), Cd(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), y UO<sub>2</sub>(II)

CAPITULO V

COMITADO DE ASISTENCIA SOCIAL Y ECONOMICA  
DE LOS ESTADOS UNIDOS MEXICANOS  
(C.A.S.E.)

ESTUDIO CONDUCTOMETRICO DE LOS COMPLEJOS QUE FORMA EL ACIDO 5,5'-METILENDISALICILHIDROXAMICO CON LOS IONES Pb(II), Cd(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Y UO<sub>2</sub>(II).-

Con objeto de determinar las estequiometrias de los complejos que forma el ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxámico con iones divalentes y establecer la influencia que la acidez ejerce sobre la formación de dichos complejos, se han llevado a cabo una serie de valoraciones conductométricas de los iones Pb(II), Cd(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) y UO<sub>2</sub>(II), con MEDSHA, su sal disódica y en algunos casos con su sal monosódica.

Estas experiencias han servido también, en aquellos casos en los que observamos la formación de precipitados durante la valoración, para completar el estudio de los complejos sólidos de estos cationes (Capítulo VI )

PARTE EXPERIMENTAL

Disoluciones empleadas

- Disolución de Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 1'40·10<sup>-3</sup> M
- Disoluciones de Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 1'00·10<sup>-3</sup> M y 1'08·10<sup>-3</sup> M
- Disoluciones de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 1'00·10<sup>-2</sup> M y 1'00·10<sup>-3</sup> M
- Disoluciones de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 1'00·10<sup>-2</sup> M y 1'00·10<sup>-3</sup> M
- Disoluciones de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 1'00·10<sup>-2</sup> M y 1'00·10<sup>-3</sup> M
- Disolución de UO<sub>2</sub>Ac<sub>2</sub> 1'00·10<sup>-3</sup> M

Todas estas disoluciones se prepararon usando productos Merck R.A. y fueron contrastadas por los métodos habituales.

- Disoluciones de ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxámico, 0'97·10<sup>-3</sup> M, 1'04·10<sup>-3</sup> M, 1'11·10<sup>-3</sup> M, 1'00·10<sup>-3</sup> M y 0'93·10<sup>-3</sup> M en medio hidroalcohólico (10%(v/v) de etanol) preparadas por pesada de la cantidad adecuada de reactivo.

- Disoluciones de la sal monosódica del MEDSHA,  $1'00 \cdot 10^{-3}M$  y  $1'05 \cdot 10^{-3}M$  en medio hidroalcohólico (5% de etanol). Se prepararon por neutralización parcial, a partir de una disolución de MEDSHA de concentración exactamente conocida a la que se añadió el hidróxido sódico necesario para la neutralización de uno de sus hidrogenoiones.
- Disoluciones de la sal disódica del MEDSHA,  $1'00 \cdot 10^{-3}M$ ,  $1'08 \cdot 10^{-3}M$  y  $0'97 \cdot 10^{-3}M$  en agua, preparadas de forma análoga a la anterior.
- Etanol Carlo Erba 99'5% R.A.

#### Aparatos

- Conductimetro Radiometer modelo CDM-2D y célula de conductividad CDC-104 (constante de celula = 1 cm)
- Termostato COLORA K5
- Microbureta Afora clase A, ( $\pm 0'01$  ml)

## RESULTADOS

Se ha llevado a cabo, a  $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$ , la valoración conductimétrica de los iones  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$  y  $\text{UO}_2(\text{II})$ , con el ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxámico, con su sal monosódica y con su sal disódica. Los resultados obtenidos se han agrupado de la siguiente manera:

### 1º.- Valoraciones con el ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxámico.-

En las figs. 63, 64, 65 y 66 se han representado los valores de la conductividad (conductividad corregida por la dilución) en función del volumen de reactivo añadido, para las valoraciones de los iones  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$  y  $\text{UO}_2(\text{II})$ . Al pie de dichas figuras se indican las condiciones experimentales de cada valoración.

Se observa la formación de complejos de estequiometría 1:1 en la valoraciones de  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$  y  $\text{UO}_2(\text{II})$  y de un complejo de estequiometría  $2\text{Ni}:1\text{R}$ . En las valoraciones de  $\text{Pb(II)}$  y  $\text{UO}_2(\text{II})$  se formó en el transcurso de las mismas un precipitado blanco y naranja, respectivamente.

Señalemos que los datos experimentales correspondientes a las valoraciones de  $\text{Zn(II)}$  y  $\text{Co(II)}$  con el reactivo no conducen a ningún resultado significativo.

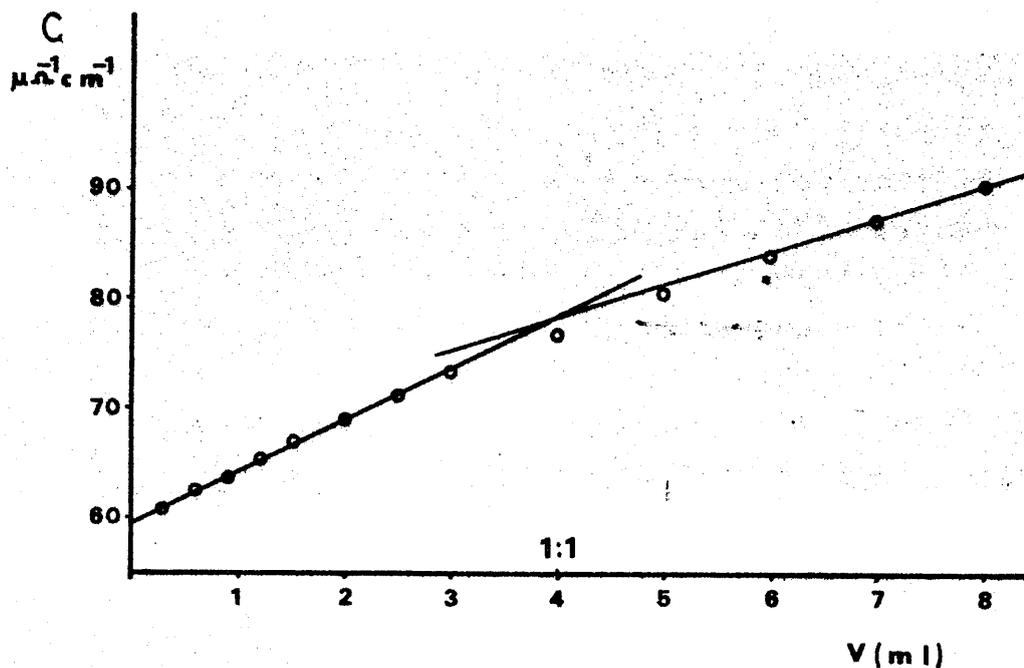


Fig. 63.- Valoración de Pb(II) (3 ml de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$   $1.40 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ) con ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxámico  $1.04 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ; medio: hidroalcohólico (10% (v/v) de etanol)

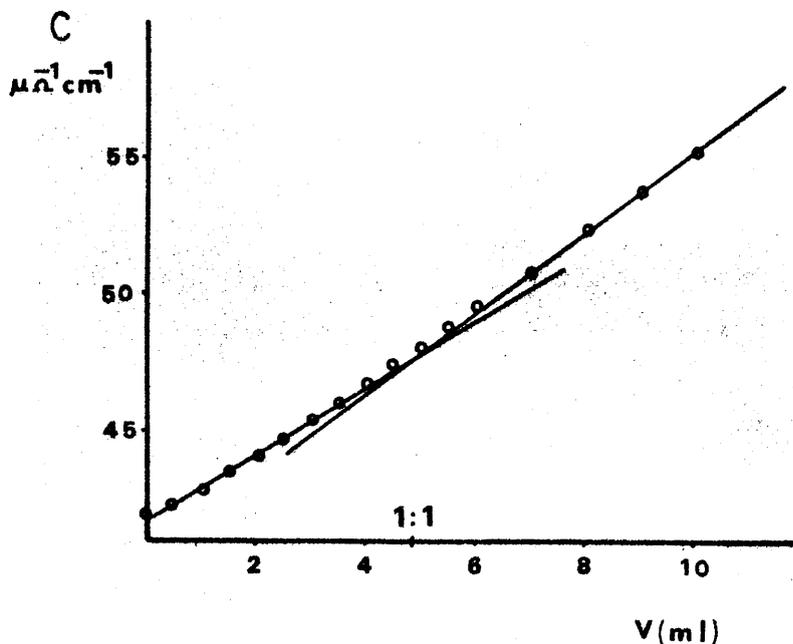


Fig. 64.- Valoración de Cd(II) (5 ml de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$   $1.08 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ) con ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxámico  $1.11 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ; medio: hidroalcohólico (10% (v/v) de etanol)

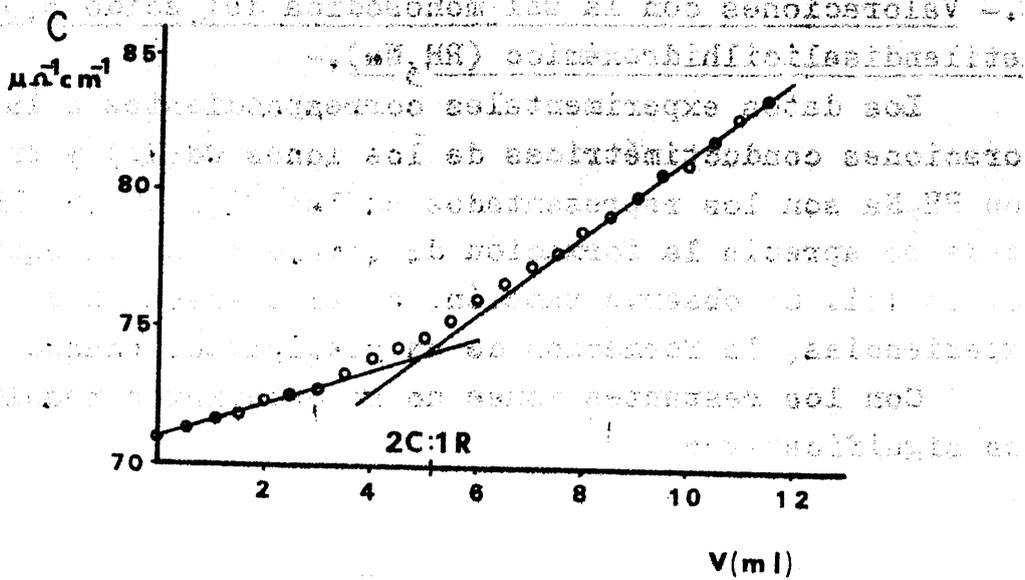


Fig. 65.- Valoración de Ni(II) (10 ml de  $Ni(NO_3)_2$   $10^{-3}M$ ) con ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxámico  $0.96 \cdot 10^{-3}M$ ; medio: hidroalcohólico (10% (v/v) de etanol)

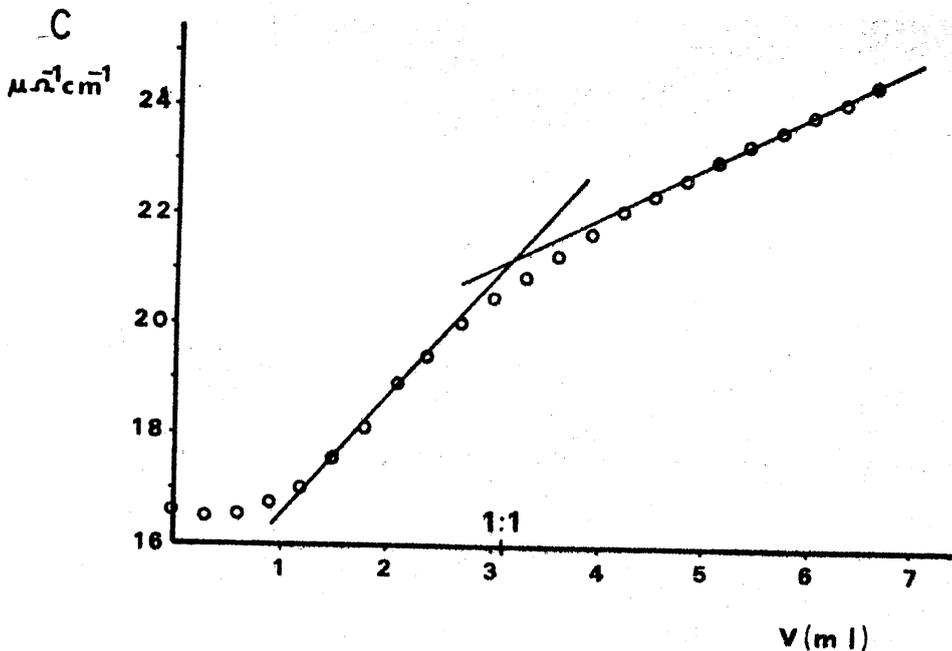


Fig. 66.- Valoración de  $UO_2(II)$  (3 ml  $UO_2Ac_2$   $10^{-3}M$ ) con ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxámico  $0.97 \cdot 10^{-3}M$ ; medio: hidroalcohólico (10% (v/v) de etanol)

2º.- Valoraciones con la sal monosódica del ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxámico ( $\text{RH}_3\text{Na}$ ).-

Los datos experimentales correspondientes a las valoraciones conductimétricas de los iones  $\text{Cd}(\text{II})$  y  $\text{Zn}(\text{II})$  con  $\text{RH}_3\text{Na}$  son los representados en las figs 67 y 68 , donde se aprecia la formación de complejos de estequiometría 1:1. Se observó también, en el transcurso de ambas experiencias, la formación de un precipitado blanco.

Con los restantes iones no se obtuvieron resultados significativos

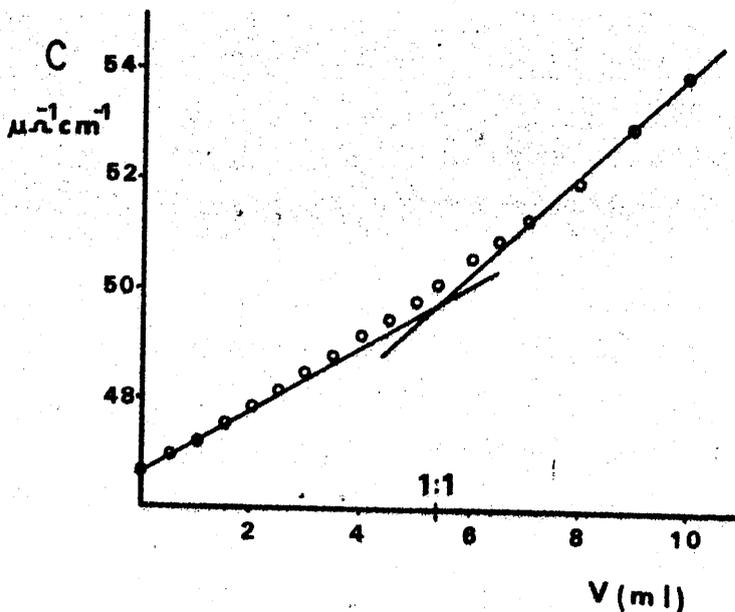


Fig. 67.- Valoración de Cd(II) (5 ml  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$   $1.08 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ) con  $\text{RH}_3\text{Na}$   $10^{-3}\text{M}$ ; medio hidroalcohólico (5% (v/v) de etanol)

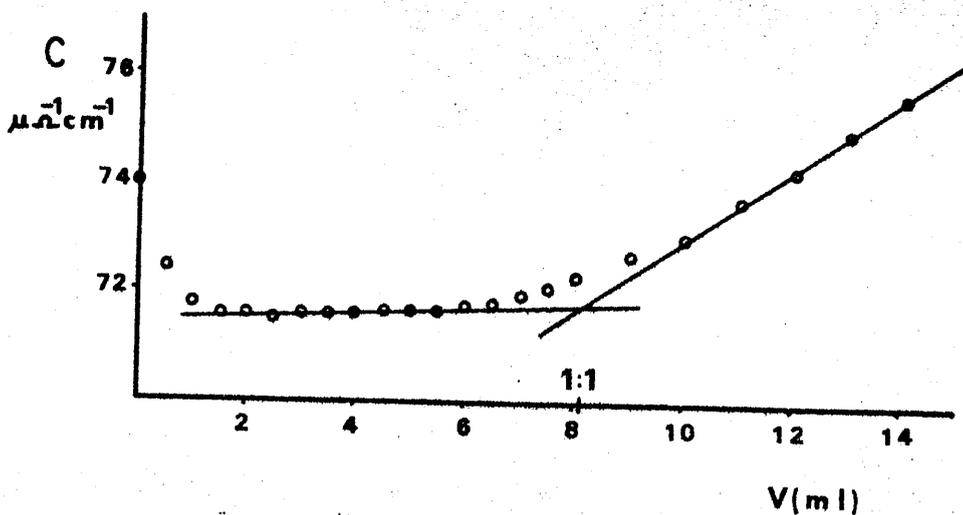


Fig. 68.- Valoración de Zn(II) (0.85 ml de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$   $10^{-2}\text{M}$ ) con  $\text{RH}_3\text{Na}$   $1.05 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ; medio hidroalcohólico (5% (v/v) de etanol)

3º.- Valoraciones con la sal disódica del ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxámico ( $\text{RH}_2\text{Na}_2$ ).

Los resultados experimentales correspondientes a las valoraciones conductimétricas de los iones  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$  y  $\text{UO}_2(\text{II})$  con la sal disódica del ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxámico se han representado en las figs 69 a 74 , donde se observa en todos los casos, excepto en la valoración de  $\text{UO}_2(\text{II})$ , la formación de complejos de estequiometría 1:1. La especie que se detecta en la valoración de  $\text{UO}_2(\text{II})$  posee una estequiometría  $2\text{UO}_2(\text{II}):1\text{R}$ .

En todas las experiencias se formó un precipitado en el transcurso de la valoración, blanco con los iones  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ , y  $\text{Zn(II)}$ , pardo con el  $\text{Co(II)}$ , verde con  $\text{Ni(II)}$  y naranja con  $\text{UO}_2(\text{II})$ .

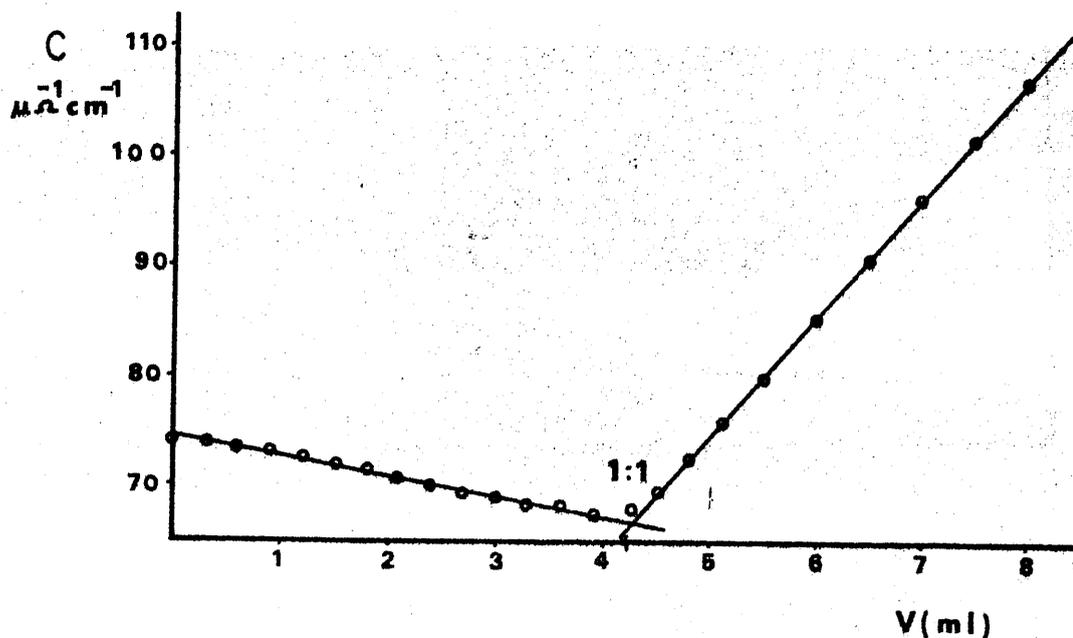


Fig. 69.- Valoración de Pb(II) (3 ml de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 1.40 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ) con  $\text{RH}_2\text{Na}_2 10^{-3}\text{M}$ ; medio acuoso

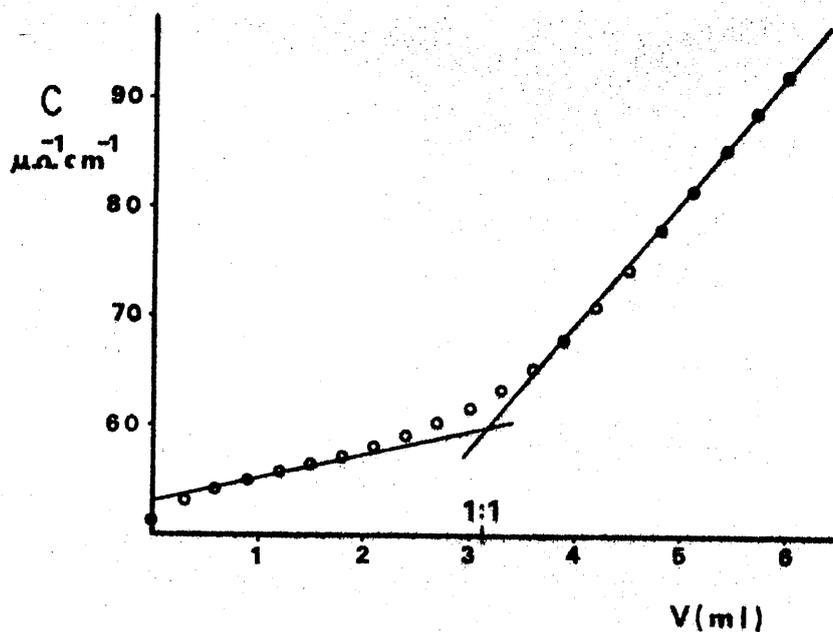


Fig. 70.- Valoración de Cd(II) (3 ml de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 10^{-3}\text{M}$ ) con  $\text{RH}_2\text{Na}_2 0.96 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ; medio acuoso

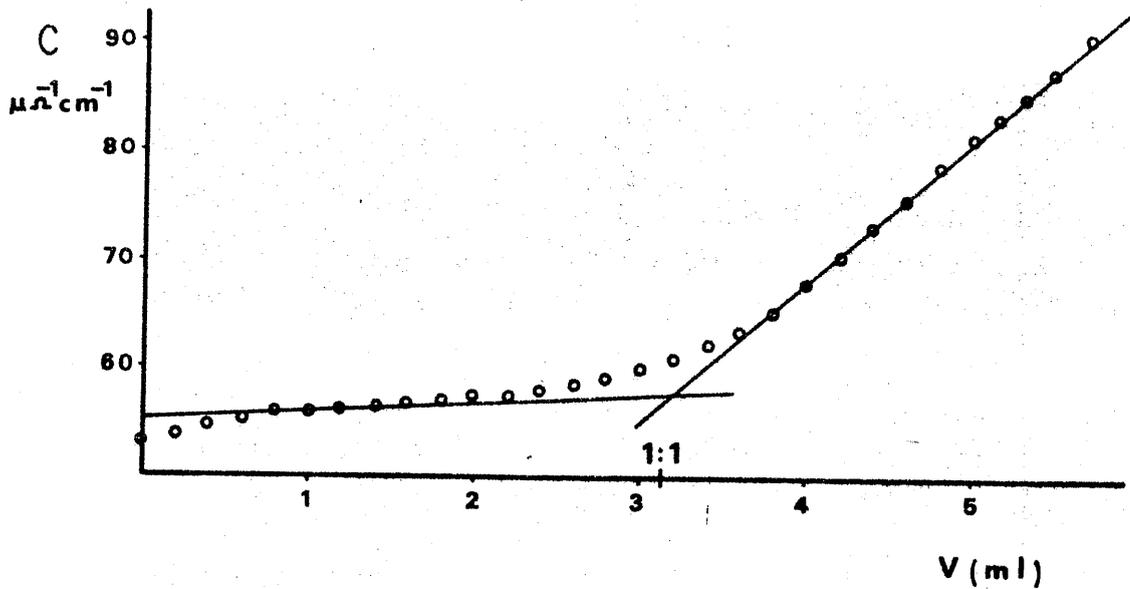


Fig. 71.- Valoración de Co(II) (3 ml de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ) con  $\text{RH}_2\text{Na}_2$   $0.96 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ; medio acuoso

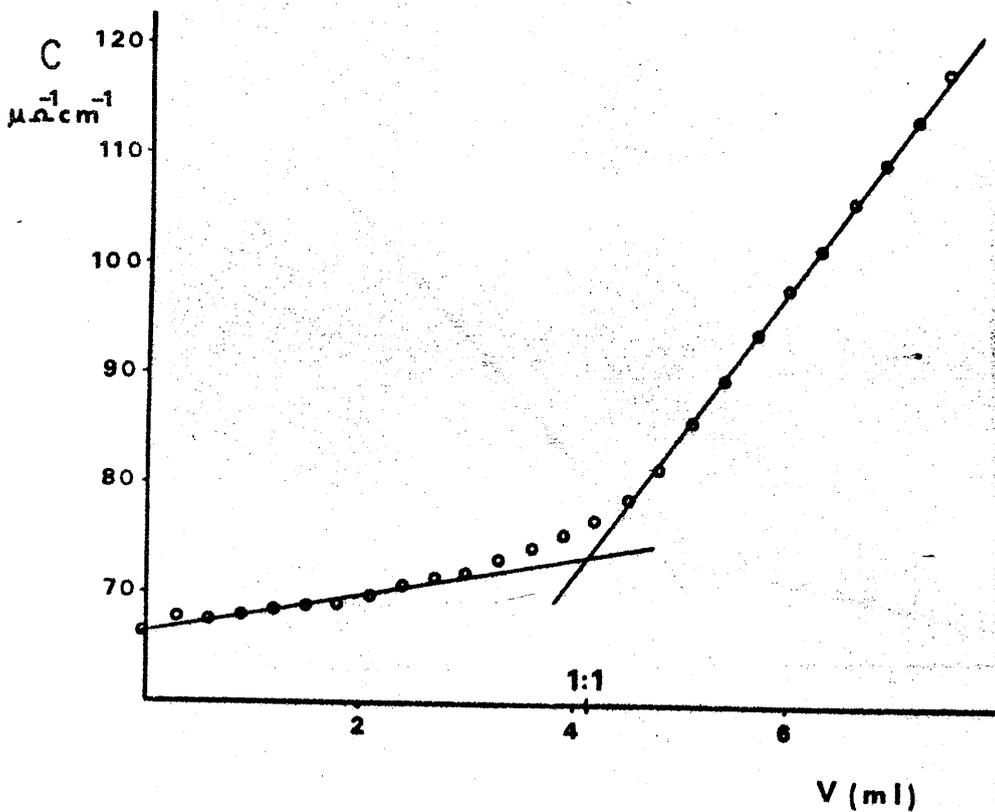


Fig. 72.- Valoración de Ni(II) (4 ml de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ) con  $\text{RH}_2\text{Na}_2$   $0.96 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ; medio acuoso

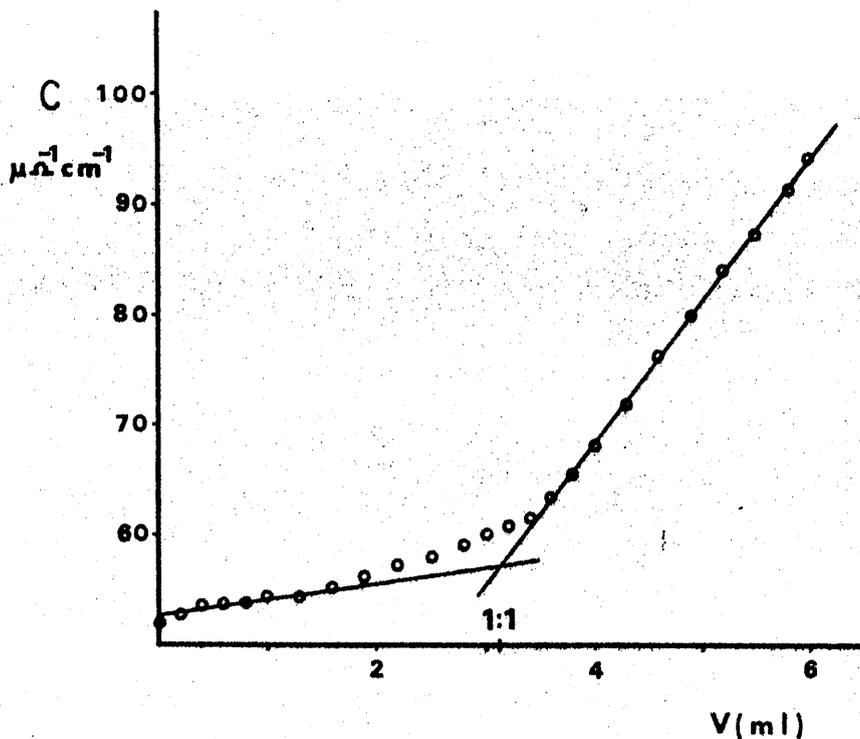


Fig. 73.- Valoración de  $\text{Zn(II)}$  (3 ml de  $\text{Zn(NO}_3)_2 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ) con  $\text{RH}_2\text{Na}_2 \cdot 0.97 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ; medio acuoso

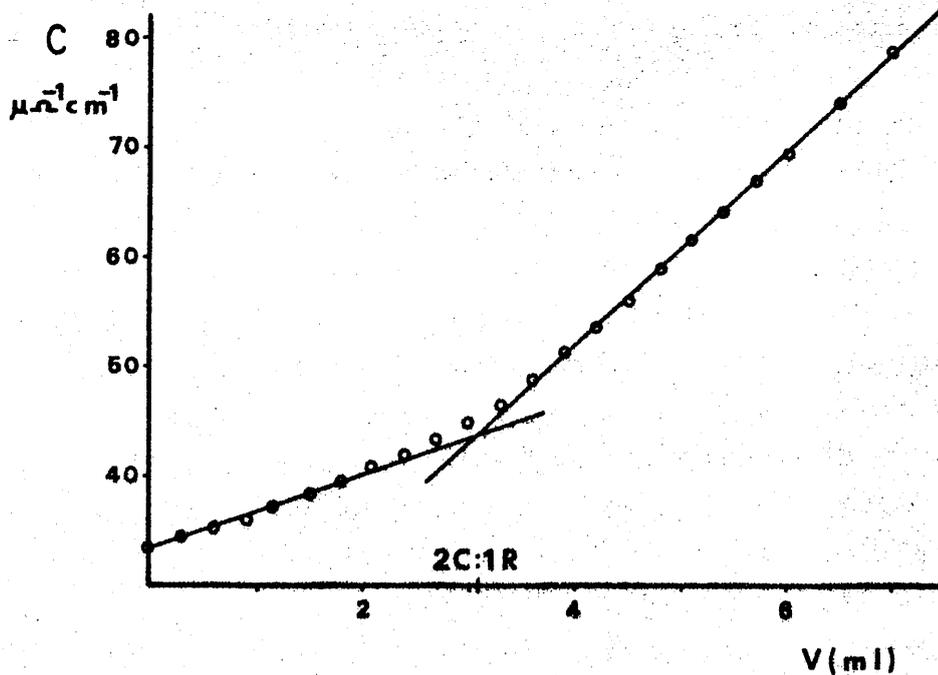
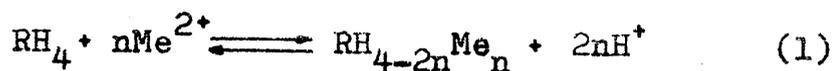


Fig. 74.- Valoración de  $\text{UO}_2(\text{II})$  (6 ml de  $\text{UO}_2\text{Ac}_2 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ) con  $\text{RH}_2\text{Na}_2 \cdot 0.97 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ; medio acuoso

DISCUSION

a) En las valoraciones llevadas a cabo con el ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxámico se observa una primera rama, antes del punto de equivalencia, en la que la conductividad crece continuamente debido a la reacción



en la cual se liberan dos protones por cada ión  $\text{Me}^{2+}$  complejoado, lo que se traduce en un aumento de la conductividad al ser los primeros más conductores.

Después del punto de equivalencia el aumento de la conductividad es menor que en la primera rama, en el caso del  $\text{Pb(II)}$  y el  $\text{UO}_2(\text{II})$ , y mayor con el  $\text{Cd(II)}$  y el  $\text{Ni(II)}$ . En las valoraciones de  $\text{Pb(II)}$  y  $\text{UO}_2(\text{II})$  el crecimiento de la conductividad después del punto de equivalencia se debe exclusivamente a la reacción

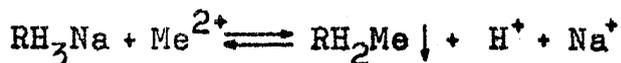


que esta poco desplazada hacia la derecha por la presencia en el medio de los protones liberados en la reacción (1) y mas si se tiene en cuenta que  $\text{pK}_1=7.5$ .

Los complejos formados entre el MEDSHA y los iones  $\text{Cd(II)}$  y  $\text{Ni(II)}$  son probablemente menos robustos en las condiciones de la valoración, por lo cual no precipitan. Después del punto de equivalencia la conductividad crece mas rapidamente debido a la presencia de un exceso de reactivo que desplaza la reacción (1) hacia la derecha.

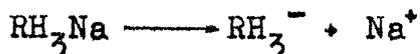
En la valoración del ión  $\text{UO}_2(\text{II})$ , fig 66, la conductividad permanece constante al principio de la misma, posiblemente debido a que los primeros protones liberados en la reacción (1) se unen a los iones acetato presentes en el medio. Como es evidente, este fenómeno sólo tiene cierta importancia al principio de la valoración.

b) De las valoraciones realizadas con la sal monosódica del ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxámico solamente con los iones Cd(II) y Zn(II), figs. 67 y 68, se obtuvieron resultados significativos. En ambos casos la variación de conductividad es pequeña en el transcurso de la valoración. La 1ª rama de la misma corresponde a la reacción



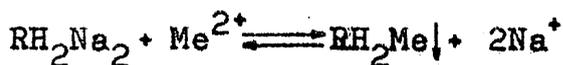
en la que los iones Me(II) son sustituidos por H<sup>+</sup> y Na<sup>+</sup>, lo que justifica la escasa variación observada en los valores de la conductividad, especialmente en el caso del Zn<sup>2+</sup>.

Después del punto de equivalencia la conductividad crece más rápidamente debido al reactivo añadido en exceso



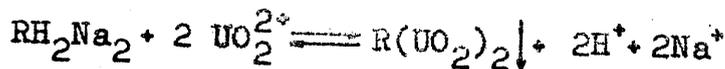
c) En las gráficas correspondientes a las valoraciones con la sal disódica del ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxámico se observa un cambio más brusco en la curva de valoración, una vez que se sobrepasa el punto de equivalencia. Esto, unido al hecho de que siempre precipita la especie compleja, indica que la estabilidad de los complejos es mayor que cuando se valora con el reactivo o su sal monosódica.

La primera rama de las curvas de valoración corresponde a la reacción



donde Me<sup>2+</sup>=Pb(II), Cd(II), Co(II), Ni(II), ó Zn(II). Es decir, los iones Me<sup>2+</sup> son sustituidos por iones Na<sup>+</sup>. Como la conductividad equivalente a dilución infinita de ambos es muy parecida, según se puede observar en la tabla 87, la conductividad específica de la disolución varía muy poco en dicha rama. La disminución en la conductividad

que se observa en la valoración de Pb(II), fig. 69 , esta justificada por el mayor valor de la conductividad equivalente de este ión ( $70 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1}$ ). Sin embargo, en la valoración de  $\text{UO}_2(\text{II})$  se forma un complejo  $2\text{Me}:\text{LR}$  y la reacción que tienen lugar es

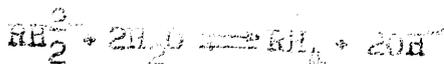
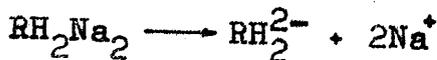


en la que aparte de iones  $\text{Na}^+$  también se liberan protones, con lo que la conductividad crece más que con los otros iones estudiados.

TABLA 87

<u>Catión</u>	<u><math>\lambda^{\circ} (\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1}) (a 25^{\circ}\text{C})</math></u>	<u>Ref</u>
1/2 $\text{Pb}^{2+}$	70	263
1/2 $\text{Cd}^{2+}$	54	"
1/2 $\text{Co}^{2+}$	49	"
1/2 $\text{Ni}^{2+}$	54	"
1/2 $\text{Zn}^{2+}$	52'8	"
1/2 $\text{UO}_2^{2+}$	51	"
$\text{Na}^+$	50'15	"

Rebasado el punto de equivalencia la conductividad aumenta notablemente en todos los casos, debido a los iones  $\text{Na}^+$  aportados al medio con el exceso de reactivo y a la hidrólisis parcial de este último



## CAPITULO VI

ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS SOLIDOS QUE FORMA EL ACIDO  
5,5'-METILENDISALICILHIDROXAMICO CON LOS IONES Pb(II),  
Zn(II), Cd(II), Ni(II), Fe(III), Cr(III), Al(III),  
Ti(IV), V(V), Y Mo(VI)

El presente documento tiene por objeto...

En consecuencia, se establece...

### IV. OBJETIVO

El presente documento tiene por objeto...

En consecuencia, se establece...

El presente documento tiene por objeto...

En consecuencia, se establece...

El presente documento tiene por objeto...

En consecuencia, se establece...

El presente documento tiene por objeto...

En consecuencia, se establece...

En el presente Capítulo se describe el estudio de los complejos sólidos que forma el ácido 5,5<sup>-</sup> metileno disalicilhidroxámico con los iones Pb(II), Zn(II), Cd(II), Ni(II), Fe(III), Cr(III), Al(III), Ti(IV), V(V), y Mo(VI). Se indica el procedimiento de síntesis de dichos complejos, los cuales se identifican mediante las técnicas de análisis elemental, análisis termogravimétrico y termico-diferencial y espectroscopia IR. Finalmente se discuten los resultados, proponiéndose posibles estructuras para los complejos sintetizados.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Aparatos y material

- El análisis elemental de C, H y N se ha realizado en un horno de combustión Carlo Erba Strumentazione "Elemental Analyzer" Mod. 1106.
- Espectrofotómetro IR Beckman 4240
- Conductímetro Radiometer, tipo CDM 2d
- Célula de conductividad CDC 104
- Los análisis termogravimétricos y térmicodiferenciales se han llevado a cabo en un equipo Setaram provisto de termobalanza Uguine Eyraud mod. B-70

SINTESIS DE LOS COMPLEJOS SOLIDOS

5,5'-metilendisalicilhidroxámico-Pb(II)

Sobre una disolución de 0'220 g de  $Pb(NO_3)_2$  (0'66 mmoles) en 70 ml de agua, a 70-80°C, se agrega otra que contiene 0'285g (0'78 mmoles) de la sal disódica del ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxámico ( $Na_2L$ ) en 50 ml de agua, y se ajusta el pH a 4'5-5 por adición de NaOH 0'2M.

Tras digerir durante 1h a 80°C, se filtra, y el precipitado blanco formado se lava con agua caliente y se seca a vacío sobre  $H_2SO_4$  y  $Cl_2Ca$ .

Se obtienen así 0'316g de un sólido blanco.

Rendimiento para  $(C_{15}H_{12}N_2O_6) Pb \approx 92\%$

Análisis elemental.- Calculado para  $(C_{15}H_{12}N_2O_6) Pb$ : C, 34'40; H, 2'29; N, 5'35; Pb, 39'59. Encontrado: C, 33'94; H, 2'33; N, 5'14; Pb, 38'47.

5,5'-metilendisalicilhidroxámico-Zn(II)

Sobre una disolución formada por 0'9 mmoles de Zn  $(NO_3)_2$  disueltos en 100 ml de agua nítrica (pH=4'5) calentada a 90°C, se añade otra, lentamente y agitando, formada por 1'1 mmoles de la sal disódica del reactivo. Se forma un abundante precipitado blanco que se digiere a 80-90°C durante una hora, tras la cual, se filtra y a continuación se lava, en primer lugar, con agua muy caliente y después con una mezcla etanol-agua (5:1), y finalmente se seca a vacío. Se obtienen 0'339g.

Rendimiento para  $(C_{15}H_{12}N_2O_6) Zn \cdot 2H_2O \approx 90\%$ .

Análisis elemental.- Calculado para  $(C_{15}H_{12}N_2O_6) Zn \cdot 2H_2O$ : C, 43'12; H, 3'83; N, 6'70; Zn, 15'66. Encontrado: C, 42'77; H, 3'84; N, 6'58; Zn, 15'90.

5,5'-metilendisalicilhidroxámico-Cd(II)

Sobre una disolución de 0'294g de  $\text{CdCl}_2 \cdot 2'5\text{H}_2\text{O}$  (1'28 mmoles) en 200 ml de agua, ligeramente acidulada con HCl (pH  $\approx$  3'5), se añade lentamente y agitando otra formada por 0'454g de reactivo (1'42 mmoles) disueltos en 50 ml de agua ligeramente alcalinizada con NaOH 0'2N. Todo ello en caliente sobre un b.m.. Se ajusta el pH a 6 y tras dejar 1 hora en reposo el precipitado que se forma, a 80°C, se filtra, se lava con agua, primero, y con etanol del 99% después, y se seca a vacío. Se obtienen así 0'535g de un polvo beige.

Rendimiento para  $(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6) \text{Cd} \cdot 2-3\text{H}_2\text{O} \approx 88\%$ .

Análisis elemental.- Calculado para  $(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6) \text{Cd} \cdot 2'5\text{H}_2\text{O}$ : C, 38'02; H, 3'59; N, 5'91; Cd, 23'74. Encontrado: C, 38'50; H, 3'29; N, 5'75; Cd, 23'43.

5,5'-metilendisalicilhidroxámico-Ni(II)

Se prepara una disolución de 50 ml conteniendo 0'21 mmoles de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , tamponada a pH 6 con AcH/NaOH, y se calienta hasta 60-70°C. Sobre esta disolución se añade gota a gota y agitando otra formada por 0'85 mmoles de ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxámico en 50 ml de etanol. Enseguida se forma un precipitado verde claro. Se ajusta el pH a 6 y se digiere durante una hora a 60-70°C. Se filtra a través de un crisol del nº5, se lava con agua caliente, primero, y con etanol, después, y se seca a temperatura ambiente a vacío sobre  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Se obtienen 81'7 mg de un sólido verde grisáceo.

Rendimiento para  $(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6) \text{Ni} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \approx 95\%$ .

Análisis elemental.- Calculado para  $(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6) \text{Ni} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : C, 43'82; H, 3'89; N, 6'81; Ni, 14'29. Encontrado: C, 43'08; H, 4'00; N, 6'71; Ni, 14'21.

5,5'-metilendisalicilhidroxámico-Fe(III)

Se disuelven 0'377g de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (0'934 mmoles) en 90 ml de agua nítrica (pH=1'3). Sobre esta disolución, calentada a 80-90°C, se agrega lentamente y con agitación, otra de 0'35g de reactivo (1'10 mmoles) disueltos en 70 ml de agua ligeramente alcalinizada con NaOH. Las primeras gotas de reactivo producen en la disolución una intensa coloración violeta que poco a poco y después de añadidos 15 ml de reactivo cambia a roja y aparece un precipitado rojo par do intenso.

Se ajusta el pH a 1'7 y se deja reposar el precipitado a 80°C durante una hora, filtrándolo a continuación a través de un crisol de vidrio molido del nº4. Se lava con agua caliente acidulada con  $\text{HNO}_3$  y se seca a vacío sobre  $\text{SO}_4\text{H}_2$  y  $\text{Cl}_2\text{Ca}$ .

Operando de esta forma se obtuvieron 0'274g de un polvo rojo oscuro.

Rendimiento para  $(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6)_3\text{Fe}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \approx 64\%$ .

Análisis elemental.- Calculado para  $(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6)_3\text{Fe}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ : C, 46'24; H, 4'11; N, 7'19; Fe, 9'56. Encontrado: C, 46'17; H, 3'88; N, 6'71; Fe, 9'32.

5,5'-metilendisalicilhidroxámico-Cr(III)

Se disuelven 0'377g de  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (0'94 mmoles) en 75 ml de agua y se ajusta el pH a 3 con  $\text{HNO}_3$  2N. Sobre esta disolución, calentada a 80-90°C sobre b.m., se añade lentamente y con agitación otra de 0'350g de reactivo (1'1 mmol) disueltos en 60 ml de agua ligeramente alcalinizada con  $\text{NH}_3$ . A continuación se añade amoníaco hasta elevar el pH a 6'7. El precipitado formado se deja reposar sobre el b.m. (a 80°C) durante una hora, filtrándolo seguidamente a través de un crisol de vidrio molido del nº4. Se lava con agua nítrica (pH=4'5) caliente, y con etanol. El producto, de color verde intenso, se seca a vacío sobre  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{CaCl}_2$ , adquiriendo una tonalidad violacea. Se obtuvieron 0'364g.

Rendimiento para  $(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6)\text{Cr}(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O} \approx 92\%$ .

Análisis elemental.- Calculado para  $(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6)\text{Cr}(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : C, 42'75; H, 4'03; N, 6'65; Cr, 12'35. Encontrado: C, 42'38; H, 3'83; N, 6'55; Cr, 12'13.

5,5'-metilendisalicilhidroxámico-Al(III)

Sobre una disolución de 0'486g de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (1'29 mmoles) en 100 ml de agua se agrega, lentamente y con agitación, otra formada por 0'45g (1'41 mmoles) de reactivo disueltos en 100 ml de  $\text{NaOH}$   $2'5 \cdot 10^{-2}$  M. A continuación se eleva el pH a 6'6 con  $\text{NaOH}$  0'2N, y el abundante precipitado blanco que se forma se deja reposar a 80°C durante una hora, filtrándolo a continuación a través de un filtro del nº5, y lavándolo con agua caliente. Una vez seco el precipitado, que presenta un aspecto rosa claro, se lava de nuevo con agua caliente y con etanol, y se seca a vacío sobre  $\text{SO}_4\text{H}_2$  y  $\text{Cl}_2\text{Ca}$ . Operando de esta manera se obtuvieron 0'491g.

Rendimiento para  $(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6)\text{Al}(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O} \approx 92\%$ .

Análisis elemental.- Calculado para  $(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6)\text{Al}(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : C, 45'45; H, 4'29; N, 7'07; Al, 8'39. Encontrado: C, 45'21; H, 4'03; N, 6'78; Al, 7'02.

5,5'-metilendisalicilhidroxámico-Ti(IV)

Se disuelven 0'125g de  $TiCl_4$  (0'65 mmoles) en 100 ml de agua clorhídrica (pH < 1) y sobre esta disolución se añade en frío, lentamente y con agitación, otra de 0'503g de reactivo (1'58 mmoles) disueltos en medio amoniacal.

Después de ajustar el pH a 2'5-3 con NaOH, se digiere durante media hora a 50 °C el precipitado amarillo que se forma. Se filtra a continuación a través de un crisol del nº5, y se lava, primeramente, con agua clorhídrica de pH=2'5-3, y después, con agua acética. Una vez seco el producto, se lava de nuevo con pequeñas porciones de acetato de etilo y etanol, secándolo finalmente a vacío sobre parafina. La cantidad obtenida fue de 0'361g.

Rendimiento para  $(C_{15}H_{12}N_2O_6)_3Ti_2(OH)_2 \cdot 4H_2O \approx 97\%$ .

Análisis elemental.- Calculado para  $(C_{15}H_{12}N_2O_6)_3Ti_2(OH)_2 \cdot 4H_2O$ : C, 46'96; H, 4'00; N, 7'31; Ti, 8'33. Encontrado: C, 46'48; H, 3'93; N, 7'19; Ti, 8'30.

5,5'-metilendisalicilhidroxámico-V(V)

Sobre una disolución caliente (80-85°C) de 0'117g de  $VO_3NH_4$  (1 mmol) en 100 ml de agua acidificada a pH  $\approx$  2 con HCl, se agrega, lentamente y con agitación, otra de 0'363g (1'14 mmoles) de reactivo disueltos en 100 ml de agua ligeramente alcalinizada con NaOH. Enseguida se forma un abundante precipitado violeta oscuro, que se deja reposar a 80°C por espacio de una hora, después de ajustar el pH a 3. Se filtra a través de una placa del nº5 y se lava varias veces con agua caliente acidificada con AcH. Se seca y se lava de nuevo con éter etílico, secándolo finalmente a vacío sobre parafina y  $Cl_2Ca$ . Se obtienen 0'422g.

Rendimiento para  $(C_{15}H_{13}N_2O_6)VO_2 \cdot 2H_2O \approx 97\%$ .

Análisis elemental.- Calculado para  $(C_{15}H_{13}N_2O_6)VO_2 \cdot 2H_2O$ : C, 41'67; H, 3'93; N, 6'48; V, 11'68. Encontrado: C, 41'42; H, 3'80; N, 6'32; V, 11'34.

5,5'-metilendisalicilhidroxámico-Mo(VI)

Se disuelven 0'139g de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0'78 mmoles de Mo(VI)) en 70 ml de agua acidificada a  $\text{pH}=1'2$  con HCl, y sobre esta disolución, calentada a  $80^\circ\text{C}$ , se añade lentamente otra, formada por 0'3g de reactivo (0'94 mmoles) disueltos en agua ligeramente alcalinizada con NaOH. Se ajusta el pH a 1'7 y el abundante precipitado amarillo que se forma se deja reposar durante 30 minutos a la temperatura del baño. Se filtra, y se lava varias veces con agua clorhídrica muy caliente, secándolo finalmente a vacío sobre  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{CaCl}_2$ . Operando de esta forma se obtuvieron 0'390g.

Rendimiento para  $(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6)(\text{MoO}_2)\cdot 3\text{H}_2\text{O} \approx 100\%$ .

Análisis elemental.- Calculado para  $(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6)(\text{MoO}_2)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ : C, 36'15; H, 3'61; N, 5'62; Mo, 19'26. Encontrado: C, 36'29; H, 3'24; N, 5'71; Mo, 19'23.

---

Debemos destacar el elevado rendimiento con el que se han sintetizado todos los complejos sólidos, en especial los de Al(III), Ti(IV), V(V) y Mo(VI). Dada la muy escasa solubilidad de los complejos obtenidos, que este hecho supone, cabe esperar que estos iones, o algunos de ellos al menos, puedan ser determinados gravimétricamente utilizando como reactivo el compuesto que estudiamos. (En otro capítulo de esta Memoria se establece un método adecuado para la determinación gravimétrica de V(V) y otro para la determinación de Mo(VI)).

#### ANALISIS TERMICO

Para la realización de los análisis se emplearon crisoles de porcelana de 0'2g de peso aproximado conteniendo unos 10 mg de muestra. Se trabajó siempre en atmósfera estática de aire y utilizando como material de referencia en ATD, alúmina calcinada a 1000°C.

Las condiciones en las que se ha llevado a cabo cada análisis, de velocidad de calentamiento, sensibilidad del ATD, y velocidad del papel se indican al pie de las figs. 75 a 84.

---

El análisis termogravimétrico junto con el análisis elemental orgánico, tabla 88 nos ha permitido calcular la fórmula empírica de los complejos sintetizados. En las figs 75 a 84 se representan las curvas correspondientes a los estudios térmicos realizados.

En la tabla 89 se indica la fórmula calculada para los complejos y se comparan los porcentajes de pérdida de agua y residuo final calculados para la estequiometría

propuesta y los obtenidos experimentalmente. También se han incluido en dicha tabla los porcentajes de residuo obtenidos calcinando, a la temperatura que allí se indica, unos 50 mg de cada sólido, íntimamente mezclados con un exceso de ácido oxálico, al objeto de convertir todo el componente metálico a un óxido estable y de esta forma deducir el porcentaje de metal en el complejo.

Se puede observar, tanto en los porcentajes de agua como en el residuo final, una buena concordancia entre los resultados experimentales y los calculados para las fórmulas propuestas. Todos los complejos estudiados, excepto el de Pb(II), poseen moléculas de agua de cristalización o de coordinación.

En la tabla 90, se indican las temperaturas a las que comienzan las pérdidas de las moléculas de agua, y la temperatura a la que se descomponen las especies anhidras. En todos los complejos estudiados, la pérdida de la primera molécula de agua comienza a una temperatura baja, entre 50°C y 70°C, si bien en el complejo de Vanadio lo hace a 105°C.

En los complejos de Ni(II), Al(III) y V(V) se distingue perfectamente la pérdida de la primera y segunda molécula de agua. En los complejos de Zn(II), Cd(II), Fe(III), Cr(III) y Ti(IV) la pérdida de las moléculas de agua se realiza de modo continuo sin que se puedan distinguir los diferentes estados de hidratación. En el complejo de Mo(VI) la pérdida de la primera molécula de agua, entre 65°C y 105°C da lugar a la especie dihidratada que es estable hasta los 150°C a cuya temperatura comienza la pérdida de las dos moléculas de agua restantes seguida de la descomposición del producto. En el complejo de Cu(II) fig. 96 se puede distinguir entre las dos moléculas primeras y las cuatro restantes (Por sus características especiales, el estudio de este complejo sólido lo hemos recogido en un capítulo aparte, pág. 389).

El ATD indica que todas estas pérdidas de agua van

acompañadas de efectos endotérmicos, si bien en los complejos de V(V) y Mo(VI), la primera molécula de agua que pierden es la única que produce un efecto endotérmico, pues las siguientes dan lugar a pequeños desprendimientos de calor.

La temperatura a la que se descomponen las especies anhidras (tabla 90) es variable de unos complejos a otros. Teniendo en cuenta esta temperatura, podemos ordenar, de mayor a menor estabilidad térmica, los complejos sintetizados:  $\text{Mo} > \text{V} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{Zn}$ ,  $\text{Ti} > \text{Cr} > \text{Ni}$ , Fe, Al. Los complejos de Mo y V son los más estables térmicamente. La estabilidad térmica de los complejos de Cu(II), Zn(II) y Ni(II), sigue el orden de estabilidad indicado por Irving y Williams (264),  $\text{Ni} < \text{Cu} > \text{Zn}$ , donde la estabilidad del complejo de Zn es a su vez mayor que la del Ni. Este fenómeno ha sido observado por Johnston y Freiser (265), los cuales atribuyen el relativamente bajo valor de la estabilidad de los complejos de Ni a impedimentos estéricos que impiden la formación de una estructura plano cuadrada.

La descomposición y combustión final tiene lugar en todos los casos con un gran desprendimiento de calor, y se realiza en varias etapas. En todos los complejos se observa un pequeño exotérmico entre 200°C y 250°C, seguido de uno o varios exotérmicos más pronunciados, correspondientes a la combustión de la materia orgánica. En los complejos de Vanadio y Molibdeno se observan dos pequeños efectos endotérmicos a 660°C y a 785°C respectivamente, que corresponden a la fusión de los óxidos,  $\text{V}_2\text{O}_5$  y  $\text{MoO}_3$  (266).

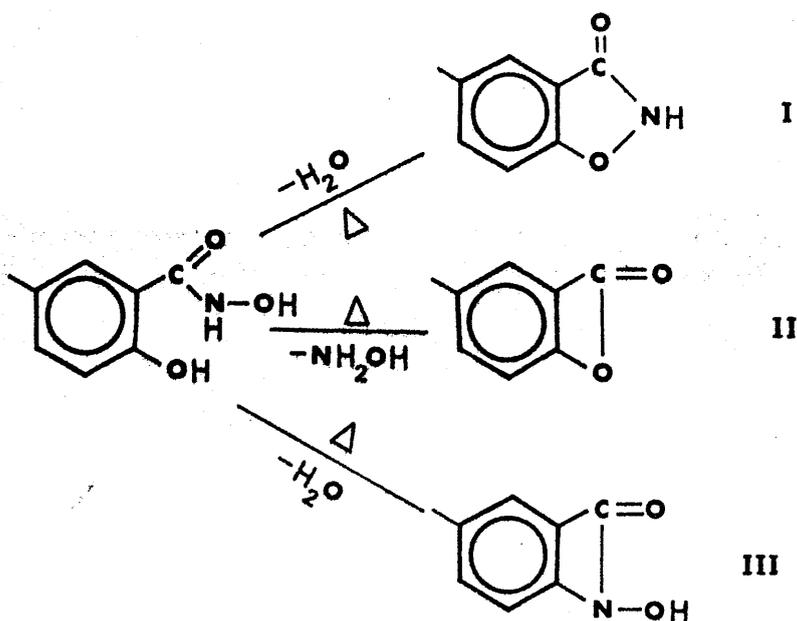
Para tratar de determinar el fenómeno químico que da origen al desprendimiento exotérmico entre 200°C y 250°C registramos los espectros I R de una serie de muestras de los complejos calentadas a temperaturas superiores a 150°C. En dichos espectros (figs. 85 a 95) observamos la aparición de una nueva banda entre 1750 y 1760  $\text{cm}^{-1}$ , banda que aumenta en intensidad al aumentar la temperatura y

el tiempo de calefacción.

Este fenómeno lo hemos observado en todos los complejos sintetizados y también en el reactivo (fig 85 ).

Paralelamente a la aparición de esta banda se observa también una disminución de la intensidad de la banda  $\delta$ OH fenólico, a  $1360\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente. Por la posición e intensidad de la nueva banda creemos que es debida a la vibración de tensión de un grupo carbonilo perteneciente a un ciclo ( 225 ).

En el esquema siguiente indicamos las posibilidades de ciclación entre el grupo hidroxámico y el hidroxilo fenólico. No creemos probable que se forme la especie I



(ester cíclico de un ácido hidroxámico), ni la especie II (lactona), ya que ambas implicarían la rotura previa del enlace entre el oxígeno hidroxilamínico y el metal, en los complejos. Además existen otras dos razones que están en contra de que se forme I ó II. La primera es que la formación de estas especies implicaría la pérdida de la capacidad de

formación de complejos, pues se sabe que los O-derivados de los ácidos hidroxámicos no tienen capacidad complejante (11). Las muestras de ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxámico, después de calentadas a 160°C durante más de una hora, se transforman en un residuo acaramelado que sigue dando la misma reaccionabilidad con los cationes inorgánicos que el reactivo.

La segunda razón, es la frecuencia a la que aparece la nueva banda. La vibración de tensión del carbonilo en lactamas de 5 miembros (228) y en ácidos hidroxámicos de 5 ó 6 miembros (166) se presenta siempre a una frecuencia inferior a los 1700  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que en lactonas de 4 miembros se presenta por encima de los 1800  $\text{cm}^{-1}$ . Sin embargo, las amidas cíclicas de cuatro miembros presentan esta absorción a 1745  $\text{cm}^{-1}$ .

La especie III sigue conservando todas las propiedades de ácido hidroxámico y puede considerarse como una hidroxiamida cíclica de cuatro miembros.

El pequeño exotérmico que se observa entre 200°C y 250°C en el ATD de todos los complejos estudiados, podría estar relacionado con esta ciclación.

TABLA 88

Análisis Elemental de los complejos sólidos

Complejo de	%C		%H		%N	
	Calcul.	Encontr.	Calcul.	Encontr.	Calcul.	Encontr.
Pb(II)	34'40	33'94	2'29	2'33	5'35	5'14
Zn(II)	43'12	42'77	3'83	3'83	6'70	6'58
Cd(II)	38'02	38'50	3'59	3'29	5'91	5'75
Ni(II)	43'82	43'08	3'89	4'00	6'81	6'71
Fe(III)	46'24	46'17	4'11	3'88	7'19	6'71
Cr(III)	42'75	42'38	4'03	3'83	6'65	6'55
Al(III)	45'45	45'21	4'29	4'03	7'07	6'78
Ti(IV)	46'96	46'48	4'00	3'93	7'31	7'19
V(V)	41'67	41'42	3'93	3'80	6'48	6'32
Mo(VI)	36'15	36'29	3'61	3'24	5'62	5'71

TABLA 89

Porcentajes de agua y residuo final

Fórmula empírica	moléculas H <sub>2</sub> O	% Pérdida de H <sub>2</sub> O		% Residuo		
		Teor.	Exper.	Teor.	Exp <sub>1</sub>	Exp <sub>2</sub>
RH <sub>2</sub> Pb	-	-	-	42'66	40'21	41'44 (600°C)
(RH <sub>2</sub> )Zn·2H <sub>2</sub> O	2	8'62	8'00	19'50	20'06	19'79 (600°C)
(RH <sub>2</sub> )Ni·2H <sub>2</sub> O	2	8'76	8'20	18'18	18'12	18'12 (600°C)
(RH <sub>2</sub> )Cd·2-3H <sub>2</sub> O	2-3	9'51	8'40	27'12	26'60	26'77 (600°C)
(RH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	6	9'25	8'57	13'67	12'72	13'32 (700°C)
(RH <sub>2</sub> )Cr(OH)·2H <sub>2</sub> O	2	8'55	8'62	18'05	17'58	17'73 (600°C)
(RH <sub>2</sub> )Al(OH)·2H <sub>2</sub> O	2	9'09	9'01	12'87	13'80	13'26 (600°C)
(RH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	4	6'26	6'18	13'89	14'38	13'84 (700°C)
(RH <sub>3</sub> )VO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	2	8'25	8'20	20'85	20'32	20'24 (600°C)
(RH <sub>2</sub> )(MoO <sub>2</sub> )·3H <sub>2</sub> O	3	10'84	11'20	28'90	27'71	28'85 (600°C)

RH<sub>4</sub>.- ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxámico

Exp<sub>1</sub>.- a partir del ATG

Exp<sub>2</sub>.- calcinando 50 mg de complejo mezclados con ácido oxálico

TABLA 90

Temperaturas de pérdida de agua y descomposición de los compuestos anhidros.

Compuesto	Tª pérdida de agua (°C)	Tª descomposición compuesto anhidro (°C)
$(RH_2)Pb$	-	190
$(RH_2)Zn \cdot 2H_2O$	68	185
$(RH_2)Ni \cdot 2H_2O$	70,117	180
$(RH_2)Cd \cdot 2-3H_2O$	66	187
$(RH_2)_3Fe_2 \cdot 6H_2O$	63	180
$(RH_2)Cr(OH) \cdot 2H_2O$	50	182
$(RH_2)Al(OH) \cdot 2H_2O$	60,118	180
$(RH_2)_3Ti_2(OH)_2 \cdot 4H_2O$	60	184
$(RH_2)VO(OH) \cdot 2H_2O$	105,150	250
$(RH_2)MoO_2 \cdot 3H_2O$	65,150	280

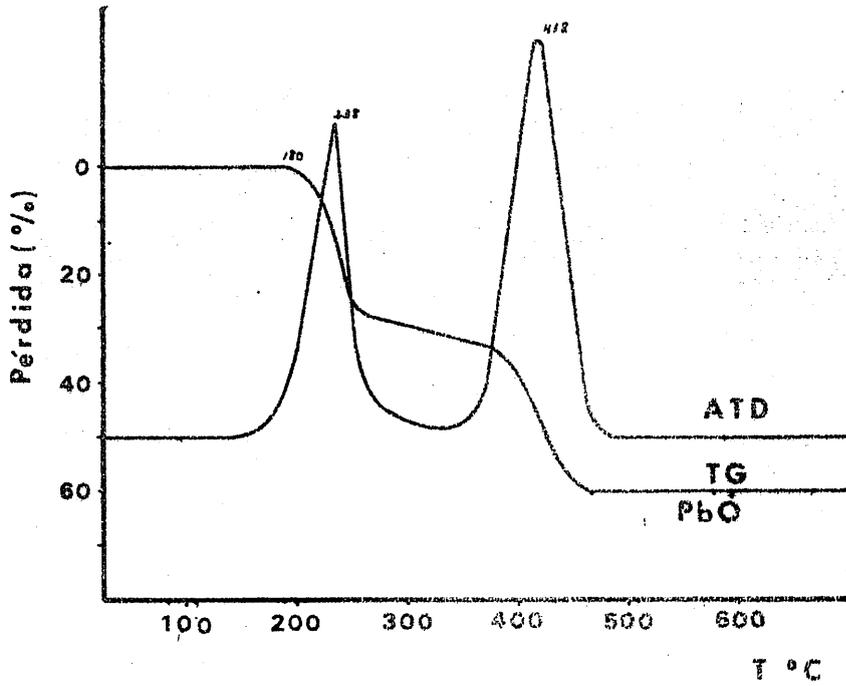


Fig. 75.- Complejo Pb(II)-MEDSHA. Velocidad de calentamiento, 4°C/min; sensibilidad ATD, 250  $\mu$ V.

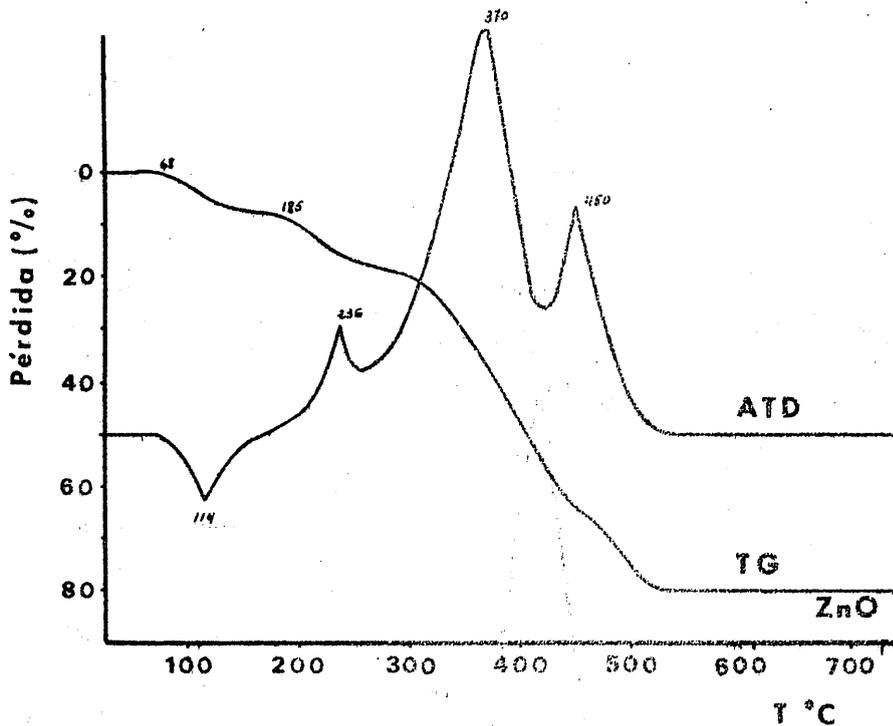


Fig. 76.- Complejo Zn(II)-MEDSHA. Velocidad de calentamiento, 4°C/min; sensibilidad ATD, 250  $\mu$ V.

La velocidad del papel en el que se han registrado los termogramas, ha sido en todas las experiencias la mínima

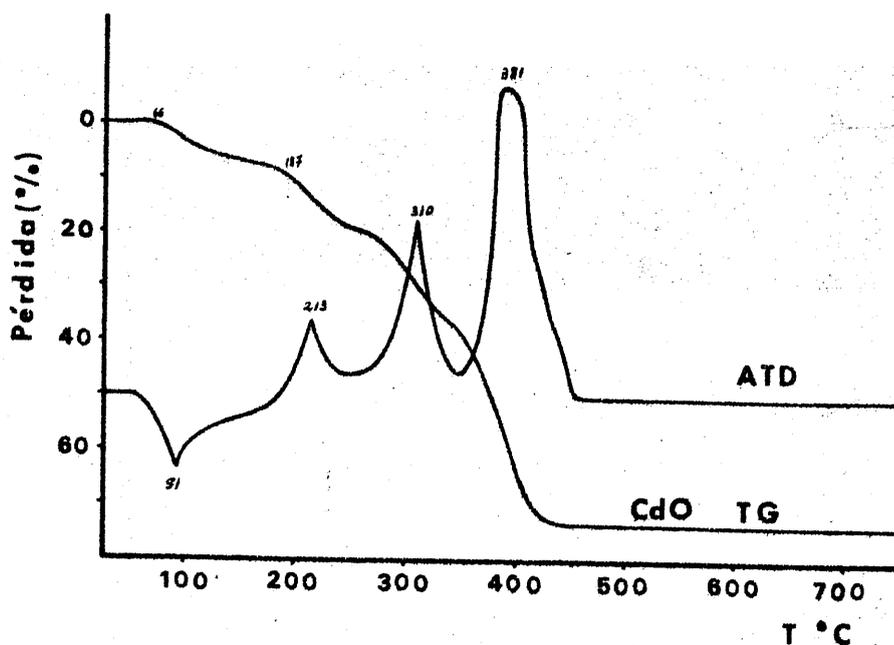


Fig. 77.- Complejo Cd(II)-MEDSHA. Velocidad de calentamiento, 3°C/min; sensibilidad ATD, 250  $\mu$ V.

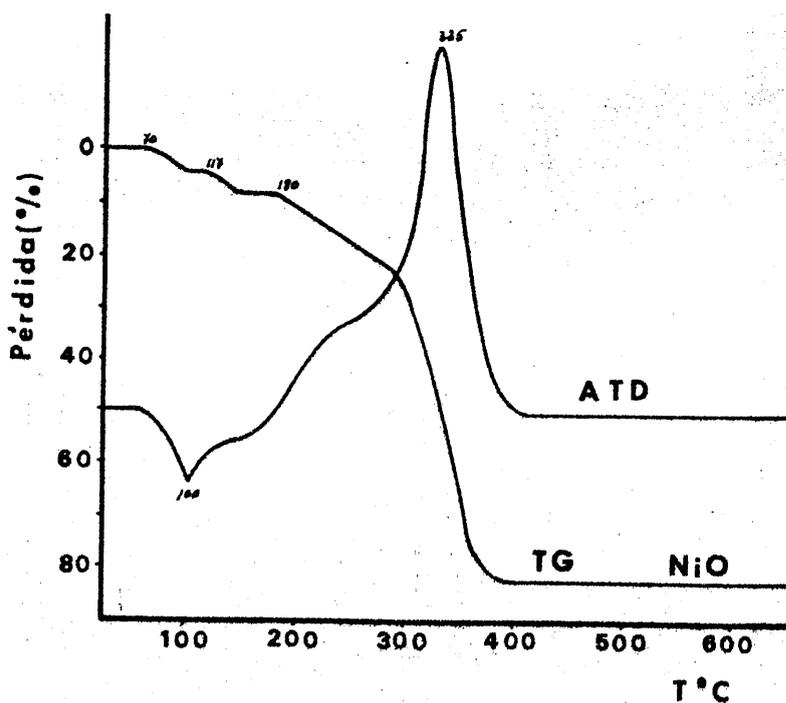


Fig. 78.- Complejo Ni(II)-MEDSHA. Velocidad de calentamiento, 4°C/min; sensibilidad ATD, 250  $\mu$ V.

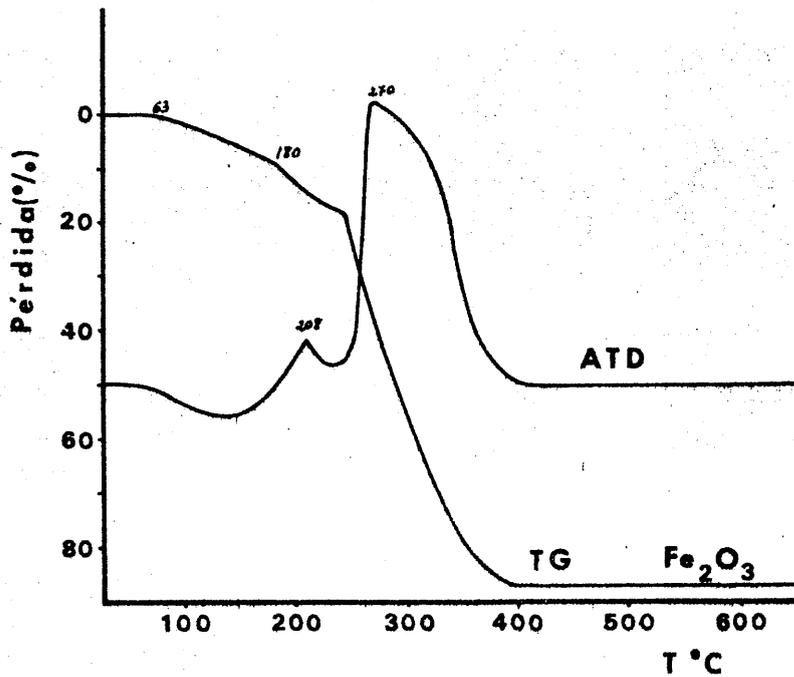


Fig. 79.- Complejo Fe(III)-MEDSHA. Velocidad de calentamiento, 2°C/min; sensibilidad ATD, 250  $\mu$ V.

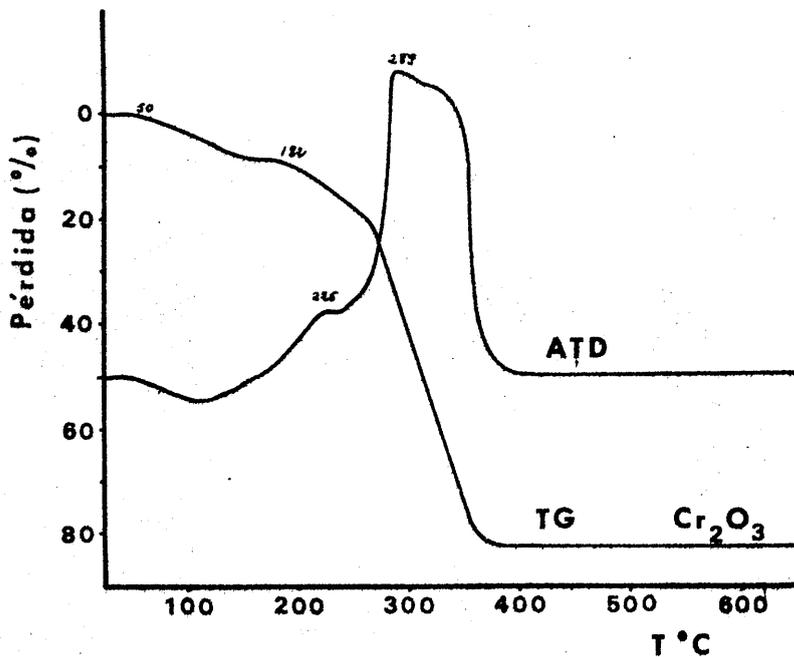


Fig. 80.- Complejo Cr(III)-MEDSHA. Velocidad de calentamiento, 3°C/min; sensibilidad ATD, 250  $\mu$ V.

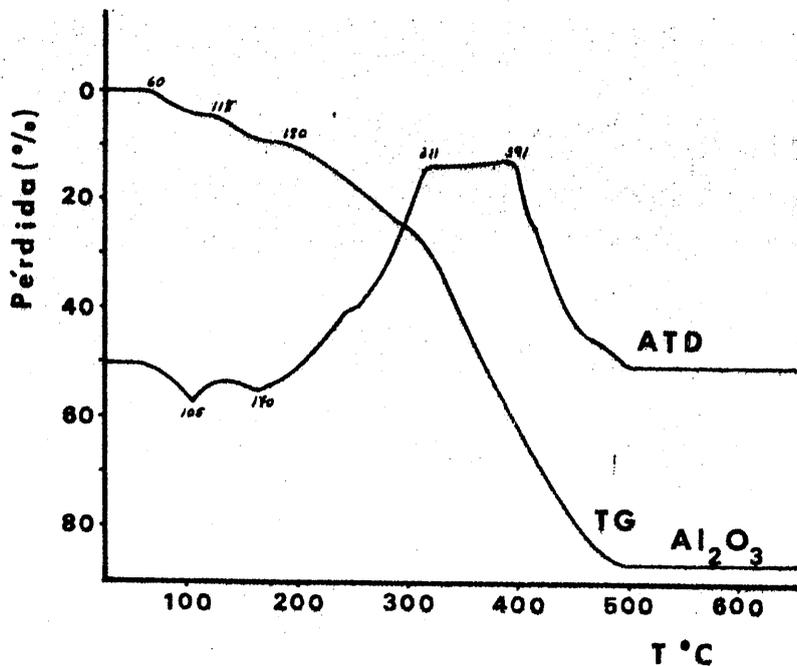


Fig. 81.- Complejo Al(III)-MEDSHA. Velocidad de calentamiento, 2°C/min; sensibilidad ATD, 250  $\mu$ V.

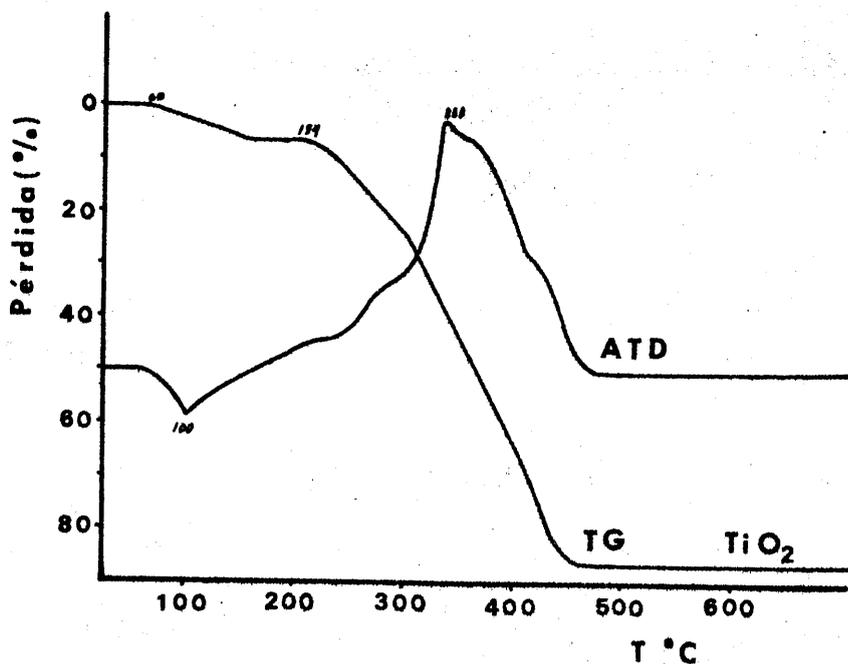


Fig. 82.- Complejo Ti(IV)-MEDSHA. Velocidad de calentamiento, 3°C/min; sensibilidad ATD, 250  $\mu$ V.

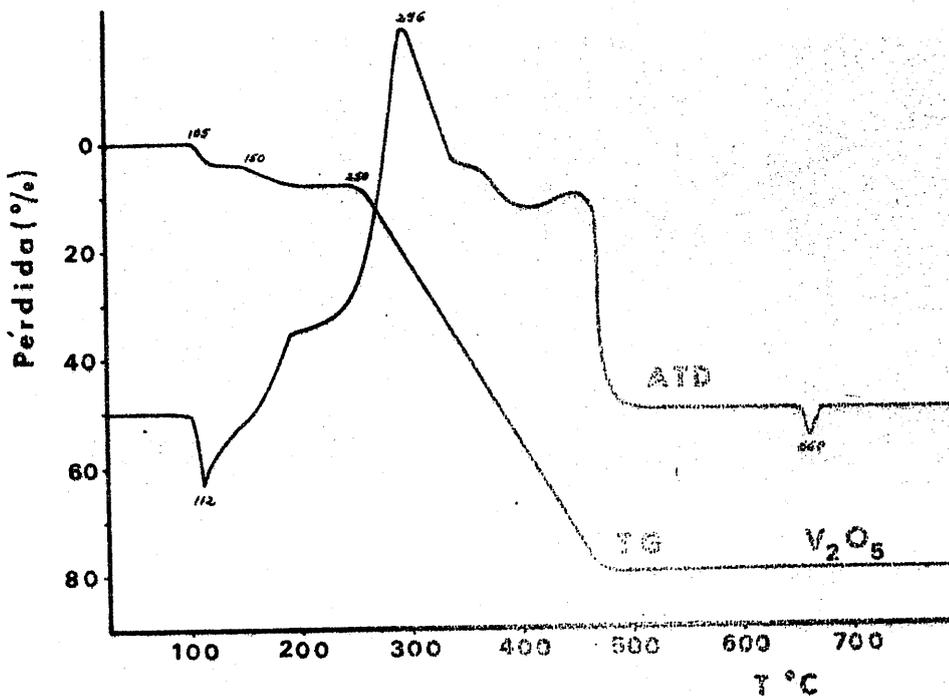


Fig. 83.- Complejo V(V)-MEDSHA. Velocidad de calentamiento, 3°C/min; sensibilidad ATD, 250  $\mu$ V.

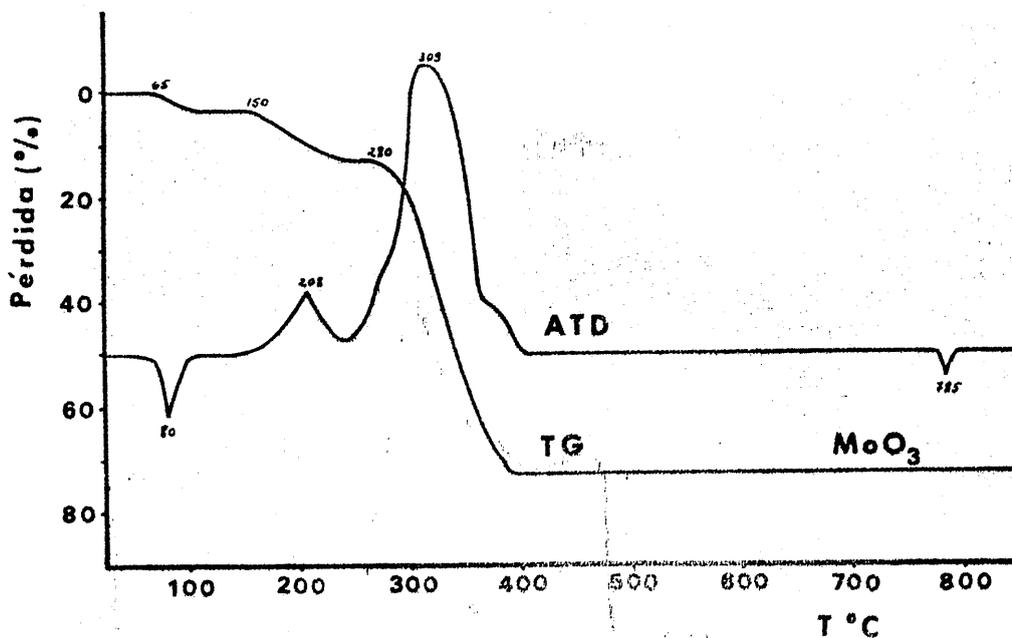


Fig. 84.- Complejo Mo(VI)-MEDSHA. Velocidad de calentamiento, 3°C/min; sensibilidad ATD, 250  $\mu$ V.

Medidas de conductividad

Quagliano y col. (267), en el estudio de la conductividad molar en DMF, a 25°C, de una serie de complejos de la piridina N-óxido, indican la existencia de una relación entre el valor de dicha conductividad y el tipo de electrolito de que se trata (tabla 91 )

TABLA 91

<u><math>\Lambda_m</math> (<math>\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}</math>)</u>	<u>tipo de electrolito</u>
< 60	no electrolito
60 — 85	1:1
140 — 170	2:1
200 — 260	3:1

De todos los complejos sólidos del ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxámico sintetizados, los únicos solubles en DMF son el de Fe(III), el de V(V) y el de Mo(VI). En la tabla 92 se reúnen los valores de conductividad molar a 25°C de dichos complejos, medidos a diferentes tiempos. Los datos experimentales de conductividad específica, K, se han transformado en valores de conductividad molar mediante la fórmula

$$\Lambda_m = \frac{K \cdot 10^3}{C}$$

donde C es la concentración molar del complejo estudiado. Dichas concentraciones han sido,  $1 \cdot 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  para el complejo de Fe(III),  $1 \cdot 56 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  para el de V(V) y  $8 \cdot 67 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  para el de Mo(VI).

TABELA 92

Compuesto	$\Lambda_m$ ( $\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ )				
	0 h	6 h	12 h	24 h	48 h
$(\text{RH}_2)_3\text{Fe}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	55	55'6	57	58	60
$(\text{RH}_2)\text{VO}(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	39	39	39'5	40	41
$(\text{RH}_2)\text{MoO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	8	8'8	9	9'2	9'6

Podemos apreciar que los tres compuestos estudiados son "no electrolitos", y que los valores de conductividad no se modifican apreciablemente en el transcurso de dos días.

## ESTUDIO DE LOS ESPECTROS INFRARROJOS

Los espectros infrarrojos de los complejos metálicos sintetizados se han registrado en un espectrofotómetro I R Beckman 4240, entre 4000 y 250  $\text{cm}^{-1}$ , en pastilla de BrK y a una velocidad de 300  $\text{cm}^{-1}/\text{min}$ . Dichos espectros vienen representados en las figs. 86 a 95.

---

Por correlación de frecuencias características de grupo se han asignado las bandas mas interesantes desde el punto de vista de la complejación. Estas asignaciones se han reunido en la tabla 93 y se comentan a continuación:

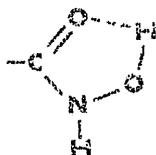
### 12) Vibración de tensión N-H

Segun F. Mathis (125), en los ácidos hidroxámicos en los que el grupo NH esta asociado por puente de hidrógeno, esta banda se presenta entre 3260 y 3340  $\text{cm}^{-1}$  como una banda fuerte y fina, mientras que si el NH esta libre se presenta a una frecuencia bastante mayor. Tanto en el ácido salicilhidroxámico (fig 10 ) como en el ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxámico (fig 9 ) esta banda se presenta a 3290  $\text{cm}^{-1}$ , si bien en el último queda en parte solapada por la banda de tensión del OH fenólico.

En los complejos estudiados es difícil determinar la posición exacta de esta banda, pues en esta región además de la absorción de la vibración OH fenólico, también se presentan las vibraciones de tensión simétricas y antisimétricas de los OH del agua, con lo cual la banda  $\nu\text{NH}$  queda enmascarada. Sólo en los complejos de Pb, Cd y Al es medianamente visible a las frecuencias de 3270  $\text{cm}^{-1}$ , 3310  $\text{cm}^{-1}$  y 3330  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente.

## 2º) Vibración de tensión C=O (banda Amida I)

Segun se indicó en el capítulo 12, la baja frecuencia a la que se presenta esta banda en todos los ácidos hidroxámicos (21, 125, 230), es debida a la formación de un puente de hidrógeno intramolecular entre el oxígeno carbonílico y el OH hidroxámico,



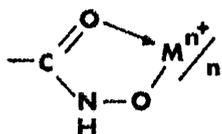
que hace disminuir la densidad electrónica del enlace C=O, con lo cual disminuye su frecuencia de absorción respecto a la de un carbonilo libre. La formación de un enlace coordinado con un ión metálico hace que esta disminución sea aún mayor. En efecto, de los datos de la tabla 93 se aprecia que dicha banda, que se presenta a  $1620\text{ cm}^{-1}$  en el SHA y en el MEDSHA, se corre a frecuencias menores en todos los complejos sintetizados, y la magnitud del corrimiento varia desde  $2\text{ cm}^{-1}$  en el complejo de Cd(II) a  $30\text{ cm}^{-1}$  en los complejos de Pb(II) y Zn(II).

## 3º) Vibración de tensión del enlace O-H hidroxámico

La banda o bandas correspondientes a la vibración de tensión del hidroxilo hidroxámico se presentan a una frecuencia baja debido a la formación del puente de hidrógeno con el oxígeno carbonílico (21, 125, 230). Son fuertes y anchas, características de OH asociado. En el SHA se observa una banda a  $2880\text{ cm}^{-1}$  y en el MEDSHA, tres, a  $2850\text{ cm}^{-1}$ ,  $2905\text{ cm}^{-1}$  y  $2940\text{ cm}^{-1}$ , aunque solapadas entre sí. En los espec-

tros de todos los complejos sintetizados se observa la desaparición de dichas bandas, quedando sólo en algunos casos una pequeña banda entre  $2900\text{ cm}^{-1}$  y  $2930\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la vibración de tensión C-H del grupo  $-\text{CH}_2-$ .

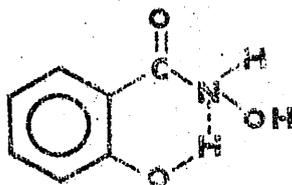
Por tanto, la formación del enlace coordinado tiene lugar en todos los complejos sintetizados, entre el oxígeno carbonílico y el oxígeno hidroxilamínico, lo que implica la desprotonación de este grupo



Dutta y Chatterjje (212) observan la desaparición de dicha banda en la sal potásica del ácido benzohidroxámico y en los complejos del mismo ácido con V(IV) y Mo(VI). Brahma y Chakraborty observan el mismo fenómeno en los complejos sólidos que forma el ácido Oxalodihidroxámico con La (III), Ce(III) y Sm(III), si bien indican que la desaparición de las bandas es en parte rellena por la de las moléculas de agua coordinadas que llevan dichos complejos (268).

#### 42) Vibración de tensión del OH fenólico

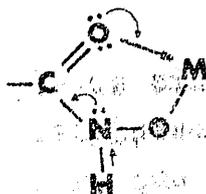
La absorción correspondiente a esta vibración, se caracteriza por una banda ancha que se presenta en una amplia región del espectro ( $3705$  a  $3125\text{ cm}^{-1}$ ) (228) cuando el grupo OH está implicado en la formación de puentes de hidrógeno. En los ácidos SHA y MEDSHA se presenta como una banda muy fuerte y ancha entre  $3000$  y  $3200\text{ cm}^{-1}$ , debido a la formación de un puente de hidrógeno intramolecular entre el hidrógeno fenólico y el nitrógeno hidroxámico. I.K. Larsen (31) detecta la existencia de dicho puente en el SHA mediante difracción de rayos X.



En todos los complejos sintetizados se observa esta banda ancha y un poco desplazada a mayor frecuencia, respecto al MEDSHA. Parece pues, que en los complejos sintetizados subsiste el anterior enlace de hidrógeno, y el desplazamiento se debe a la variación de la densidad electrónica sobre el nitrógeno al formarse el enlace metal-ligando a través del grupo hidroxámico.

5º) Vibración de flexión del enlace NH (banda Amida II).-

Como hemos indicado, en alguno de los complejos sintetizados es difícil determinar la posición de la banda de tensión del grupo NH, por situarse en una región en la que la enmascaran otras bandas. Sin embargo, este grupo se pone fácilmente de manifiesto en dichos complejos por la banda  $\delta$ NH, que se caracteriza en la mayoría de los casos por una fuerte absorción en la región de  $1550\text{ cm}^{-1}$  a  $1580\text{ cm}^{-1}$ . Observamos también que en todos los complejos se desplaza a menor frecuencia, lo cual podría ser debido al corrimiento electrónico que tiene lugar en la complejación, y que origina una debilitación del enlace N-H,



El  $\Delta\nu$  que tiene lugar en los complejos de  $\text{Co(II)}$  (pág. 395),  $\text{Zn(II)}$  y  $\text{Ni(II)}$  es de  $14\text{ cm}^{-1}$ ,  $10\text{ cm}^{-1}$ , y  $2\text{ cm}^{-1}$

respectivamente. Ordenando estos tres complejos por la magnitud del desplazamiento de la banda  $\delta$  NH, se observa que siguen el orden de estabilidad señalado por Irving-Williams (264) para los elementos de la primera serie de transición. Ello nos puede dar una idea de la fortaleza del enlace metal-hidroxámico.

62) Vibración de tensión C-N (banda Amida III).-

Esta banda es característica de los ácidos hidroxámicos. Aumenta de frecuencia en los complejos de los mismos, debido al desplazamiento electrónico que sufre el grupo hidroxámico en la complejación, y que hace aumentar el orden de enlace de la unión C-N (265,268).

Dutta y Chatterjee (212) estudian los complejos de vanadio y molibdeno del benzohidroxámico y encuentran un aumento en la frecuencia de absorción de esta banda, de 26 y 40  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente.

En la tabla 93 observamos cómo en todos los complejos sintetizados se presenta esta banda a una frecuencia mayor que en el ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxámico.

72) Vibración de tensión N-O

Esta banda prácticamente no sufre modificación, excepto en el complejo de Ti(IV).

F. Mathis (125), al estudiar los espectros de algunos ácidos hidroxámicos aromáticos, indica que la unión N-O tiene un carácter de enlace simple prácticamente puro, mientras que las uniones C-O y C-N tienen un carácter híbrido. Debido a esto, los enlaces C-O y C-N son los más afectados en la complejación, mientras que la unión N-O sufre poca modificación.

8º) Vibración de deformación del ángulo OCN.-

Las bandas que caracterizan esta vibración se sitúan entre 800 y 850  $\text{cm}^{-1}$ , y son de intensidad media o débil (21, 269). Según se observa en la tabla 93 sufren poca modificación en los complejos sintetizados. Según I.K. Larsen ( 31 ) dicho ángulo tiene un valor de  $120'42$  en el ácido salicilhidroxámico. En el MEDSHA su valor debe de ser muy parecido y no sufrir apenas modificación al formar se un complejo.

9º) Vibración de tensión C-O fenólico.-

Esta banda se presenta como una fuerte absorción a 1250  $\text{cm}^{-1}$  en el reactivo y en todos los complejos estudiados. La no modificación de esta banda es otro indicio de que el OH fenólico no está implicado en la complejación.

10º) Vibraciones características del agua

Son principalmente dos (270 ), la que se presenta por encima de los 3200  $\text{cm}^{-1}$  y que corresponde a las vibraciones de tensión simétricas y antisimétricas de los OH, y la debida a la vibración de deformación del ángulo HOH (271) entre 1600 y 1630  $\text{cm}^{-1}$ .

En todos los complejos sintetizados, salvo en el de Pb que es anhidro, se observa un hombro entre 3400 y 3700  $\text{cm}^{-1}$  que puede deberse a las vibraciones de tensión de los OH de las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  de cristalización o de coordinación que llevan dichos complejos. Este hombro disminuye generalmente en los espectros de muestras calentadas por encima de los 100°C, y en el caso de los complejos de V, Cr y Ti, se observa una disminución de la absorción

en la zona comprendida entre 3200 y 3600  $\text{cm}^{-1}$ , comparándola con otras bandas del espectro. Por presentarse en la misma región, se encuentran solapadas las absorciones debidas al agua y las debidas a las vibraciones de tensión del NH y del OH fenólico.

Más difícil de ver es la banda correspondiente a la vibración de deformación HOH, que se presenta en la misma zona en la que absorbe el carbonilo. Sólo se puede distinguir, con cierta reserva, en los complejos de Zn, Ni y Fe, desapareciendo en los espectros de las especies sometidas a calefacción.

#### 11º) Otras bandas

No hemos encontrado en la bibliografía ningún dato sobre la frecuencia a la que absorben los enlaces entre el grupo hidroxámico y un metal, es decir los enlaces entre el oxígeno carbonílico o el oxígeno hidroxilamínico y un ión metálico. Como por otra parte por debajo de 800  $\text{cm}^{-1}$ , que es la zona donde absorben este tipo de vibraciones, el MEDSHA presenta numerosas bandas de difícil asignación, es arriesgado asignar alguna de las bandas de esta región a vibraciones M-O, para lo que, por otra parte hubieramos necesitado comparar nuestros resultados con los obtenidos con compuestos con grupos parecidos al hidroxámico.

TABLA 93

COMPUESTO

ASIGNACIONES	$RH_4$	$(RH_2)Pb$	$(RH_2)Zn \cdot 2H_2O$	$(RH_2)Cd \cdot 2 \cdot 5H_2O$
$\delta NH$	3290 s	3270 sh	?	3310 s
$\delta C=O$ (Amida I)	1620 vs	1590 s	1590 s	1618 s
$\delta OH$ hidroxámico	2870 s 2918 s 2955 s	-	-	-
$\delta OH$ fenólico	3130 s y b	3170 vs	3100-3500 b	3100-3300 b
$\delta NH$ (Amida II)	1580 s	1560 s	1570 s	1573 s
$\delta C-N$ (Amida III)	1420 m	1430 m	1430 m	1430 m
$\delta N-O$	970 w	962 m	960 m	955 w
$\delta OCN$	822 m 835 sh 848 m	810 m 830 m 850 m	820 m 834 m 855 m	810 m 828 m 848 s
$\delta C-O$ fenólico	1250 s	1250 vs	1250 s	1250 s
$\delta OH$ simétrica y antisimétrica del $H_2O$	-	-	3400-3700 sh	3400-3660 sh
$\delta HOH$	-	-	1630 sh	-

TABLA 93 (cont.)

ASIGNACIONES	COMPUESTO			
	$(\text{RH}_2)\text{Ni}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$(\text{RH}_2)_3\text{Fe}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$(\text{RH}_2)\text{Cr}(\text{OH})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$(\text{RH}_2)\text{Al}(\text{OH})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
$\nu\text{NH}$	3310 ?	3310 sh ?	3320 ?	3330 s
$\nu\text{C=O}$ (Amida I)	1600 s	1610 s, 1600 s	1600 s	1610 s
$\nu\text{OH}$ hidroxámico	-	-	-	-
$\nu\text{OH}$ fenólico	3300 b	3250 b	3260 b	3240 b
$\delta\text{NH}$ (Amida II)	1578 s	1555 m y b	1570 s	1572 s
$\nu\text{C-N}$ (Amida III)	1433 m	1430 m	1425 m	1427 m
$\nu\text{N-O}$	965 w	965 w	963 w	966 m
$\delta\text{OCN}$	825 w 837 w 859 m	819 w 834 w 855 w	818 m 830 m 854 m	820 m 858 m
$\nu\text{C-O}$ fenólico	1255 s	1250 s	1250 s	1250 s
$\nu\text{OH}$ simétrica y antisimétrica del $\text{H}_2\text{O}$	3400-3680 sh	3400-3680 sh	3400-3680 sh	3400-3700 sh
$\delta\text{HOH}$	1615 sh	1665 sh	?	?

TABLA 93 (cont.)

ASIGNACIONES	<u>COMPUESTO</u>		
	$(RH_2)_3Ti_2(OH)_2 \cdot 4H_2O$	$(RH_2)VO(OH) \cdot 2H_2O$	$(RH_2)MoO_2 \cdot 3H_2O$
∇NH	3320 ?	3300 ?	3300 ?
∇C=O(Amida I)	1595 s	1600 s	1600 s 1615 s
∇OH hidroxámico	-	-	-
∇OH fenólico	3240 b	3230 b	3250 b
δNH(Amida II)	1555 w	1560 w	1550 s
∇C-N(Amida III)	1430 w	1433 w	1428 m
∇N-O	950 w	965 m	970 sh
δOCN	808 m 840 m	821 m 854 w	821 w 834 w 858 w
∇C-O fenólico	1250 s	1248 s	1250 s
∇OH simétrica y antisimétrica del H <sub>2</sub> O	3400-3660 sh	3400-3660 sh	3400-3680 sh
δHOH	?	?	?

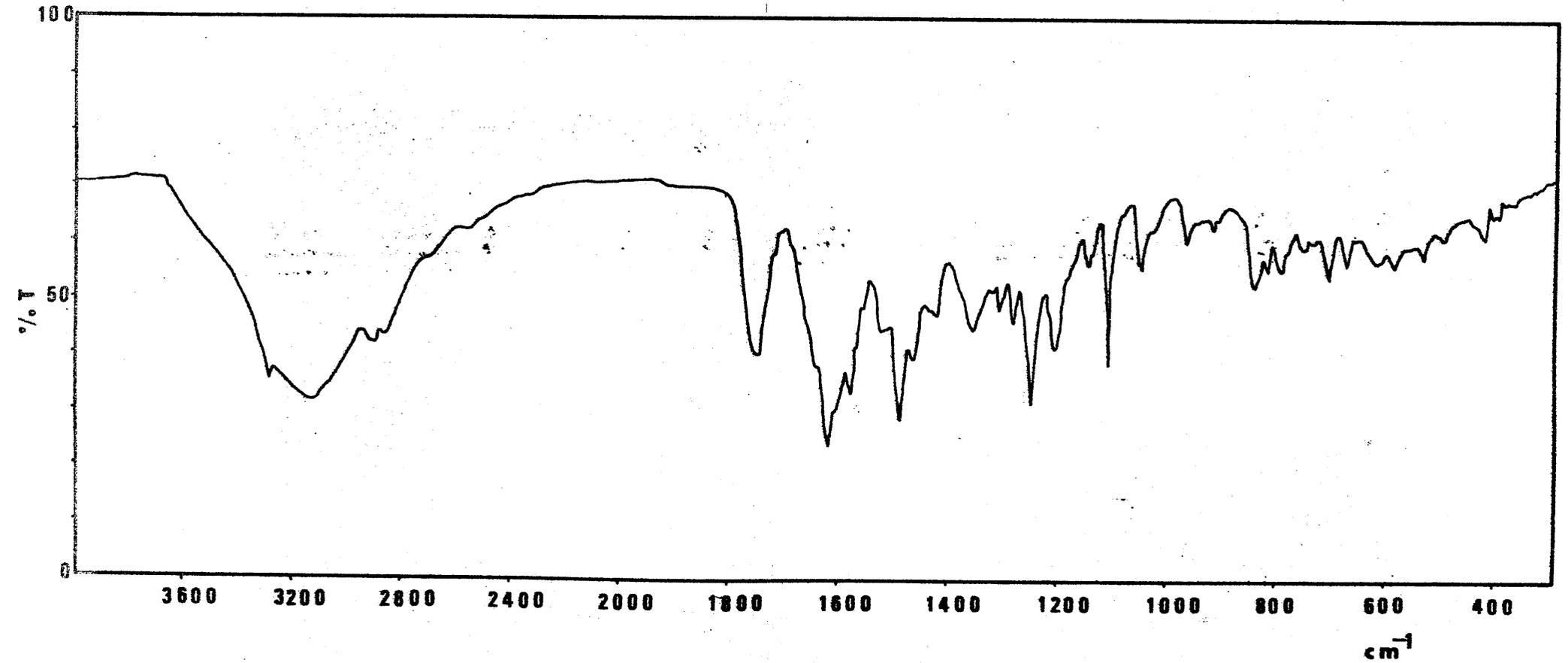


Fig. 85.- Espectro IR de una muestra de MEDSHA después de someterla a calefacción, a 140°C.

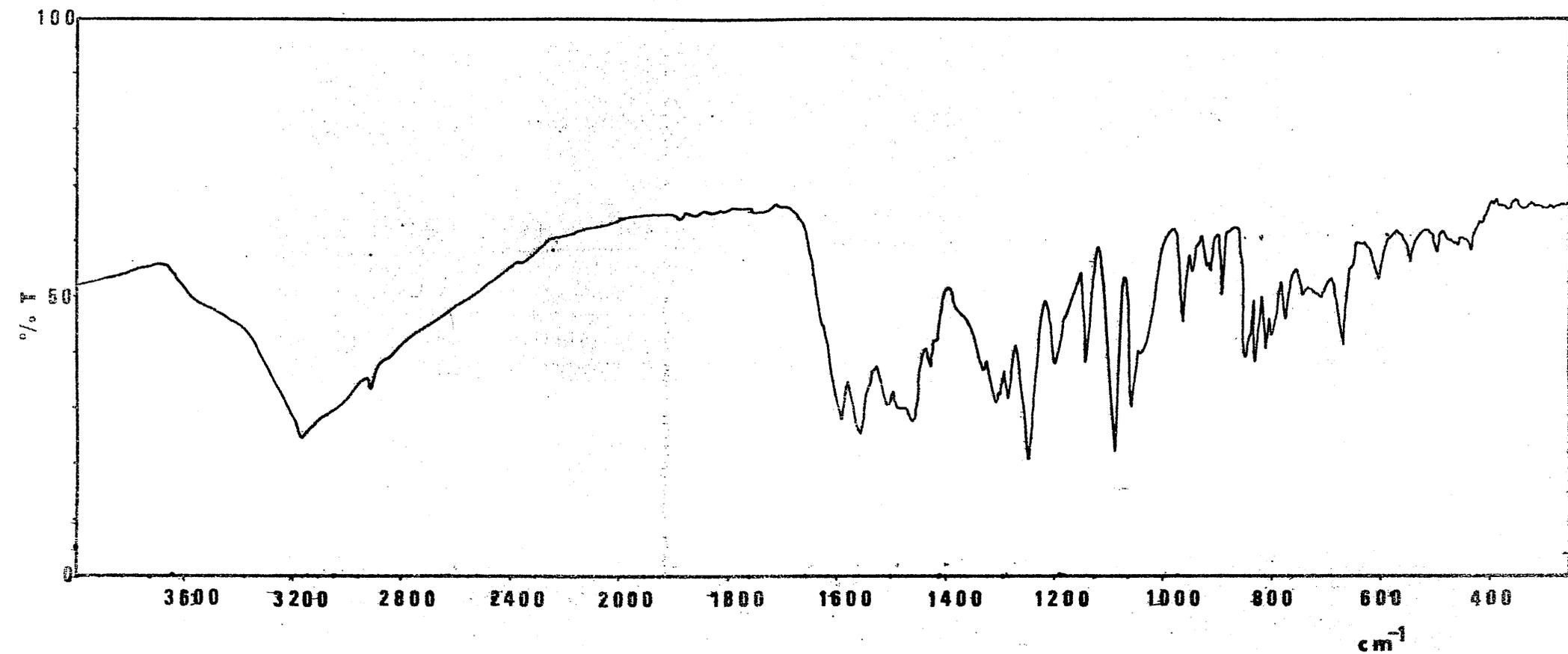


Fig. 86.- Espectro IR del complejo Pb(II)-MEDSHA.

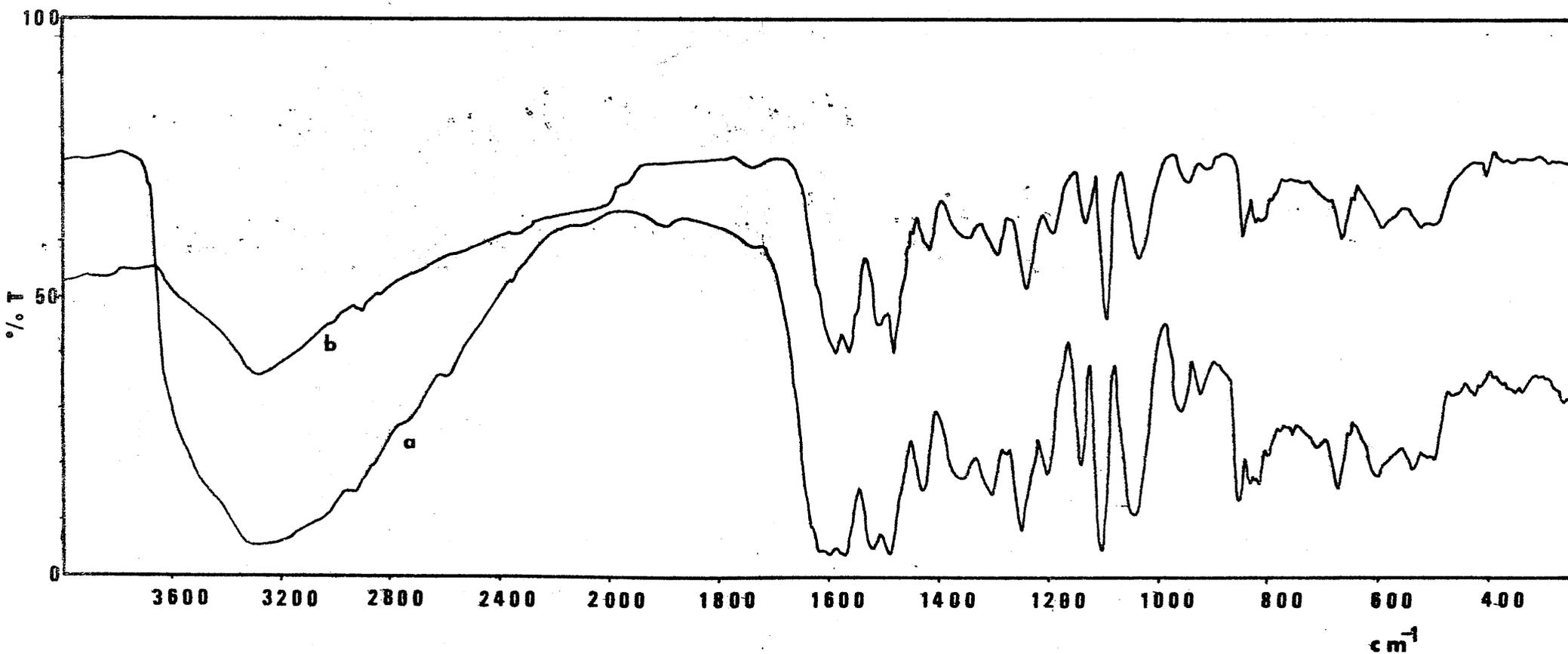


Fig. 87.- Espectro IR del complejo Zn(II)-MEDSHA: a) muestra secada a  $t^{\circ}$  ambiente;  
b) muestra calentada a 140  $^{\circ}$ C.

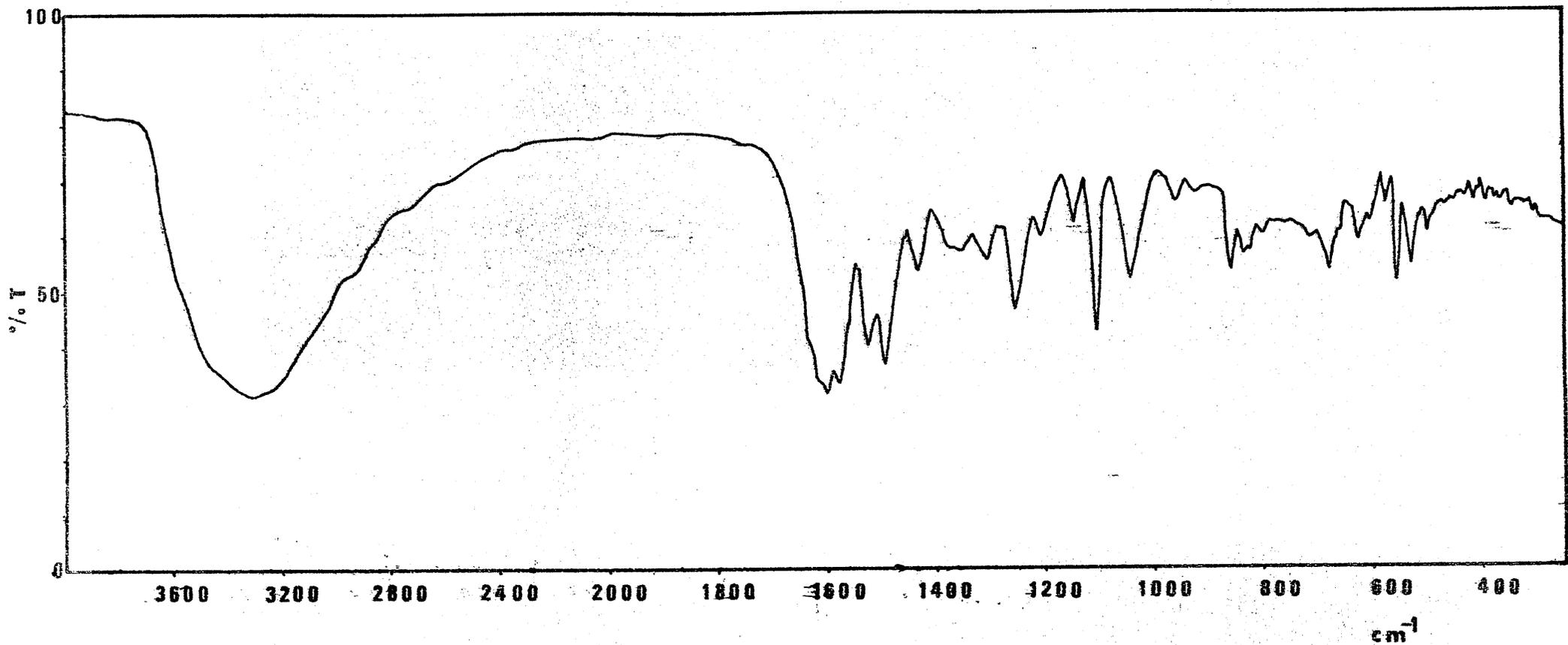


Fig. 88.- Espectro IR del complejo Ni(II)-MEDSHA

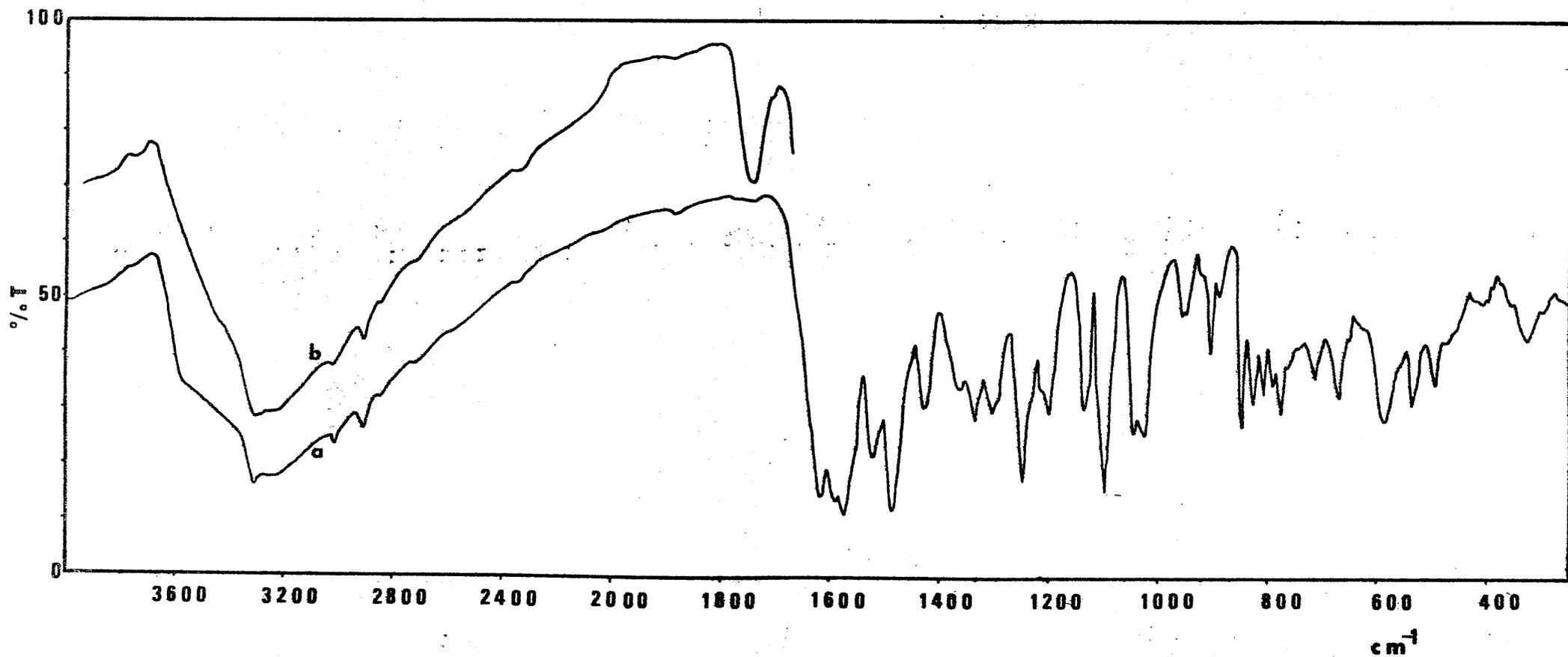


Fig. 89.- Espectro IR del complejo Cd(II)-MEDSHA: a) muestra secada a  $t^{\circ}$  ambiente; b) muestra calentada a 160°C.

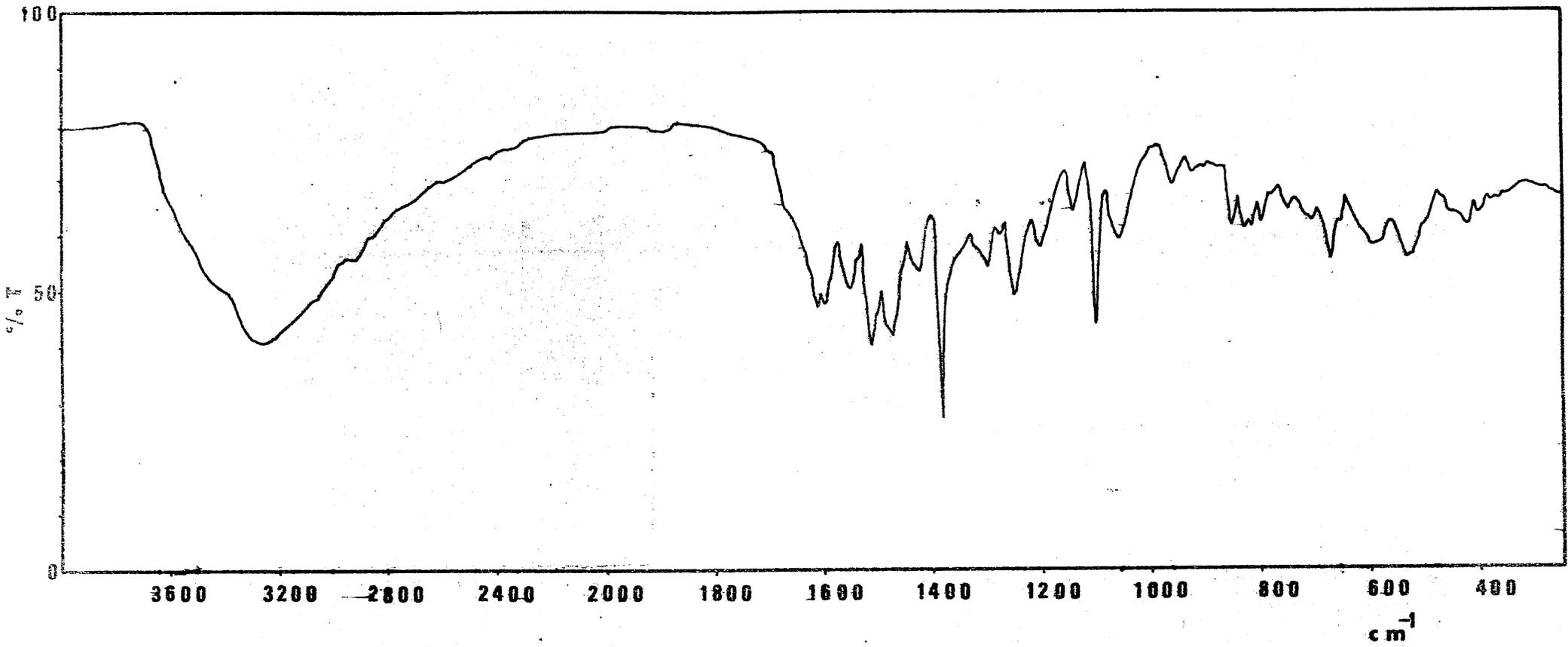


Fig. 90.- Espectro IR del complejo Fe(III)-MEDSHA

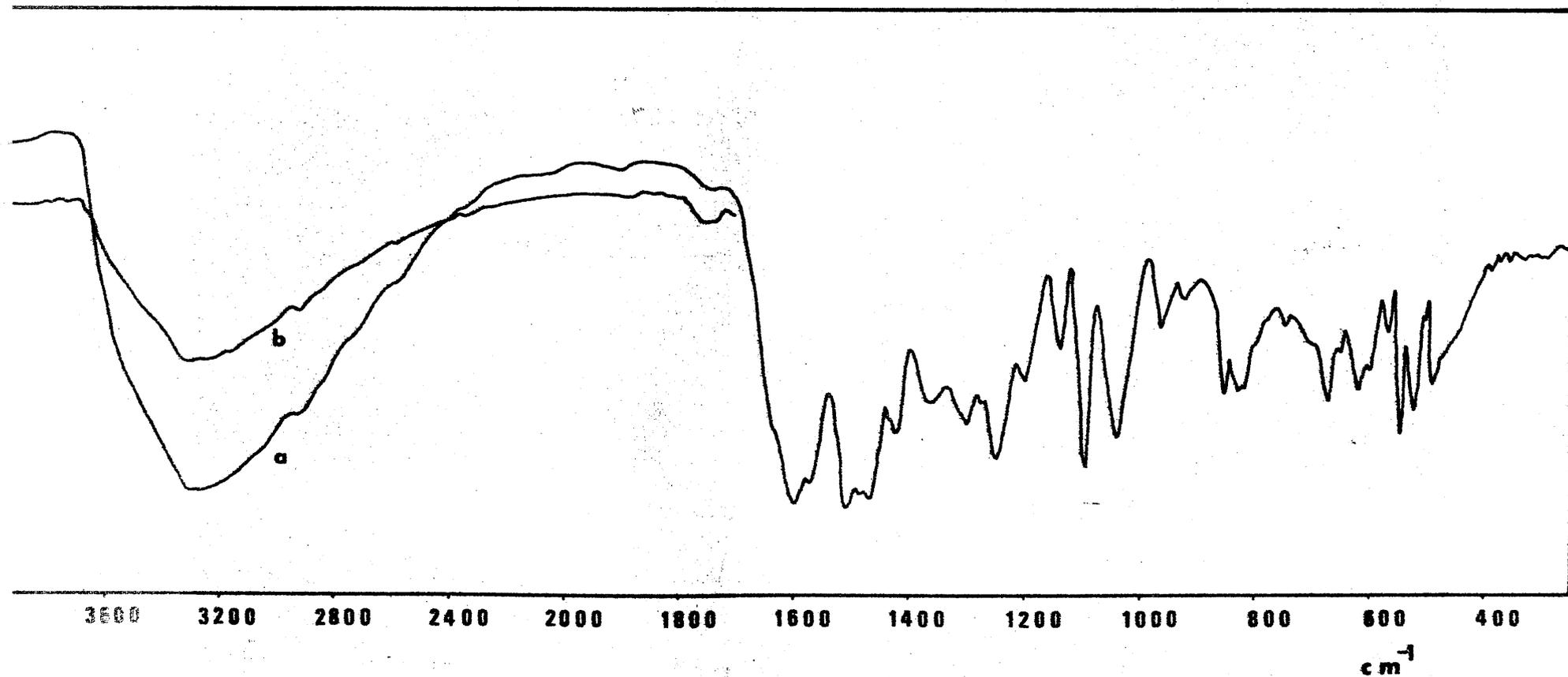


Fig. 91.- Espectro IR del complejo Cr(III)-MEDSHA: a) muestra secada a  $t^a$  ambiente; b) muestra calentada a 160°C.

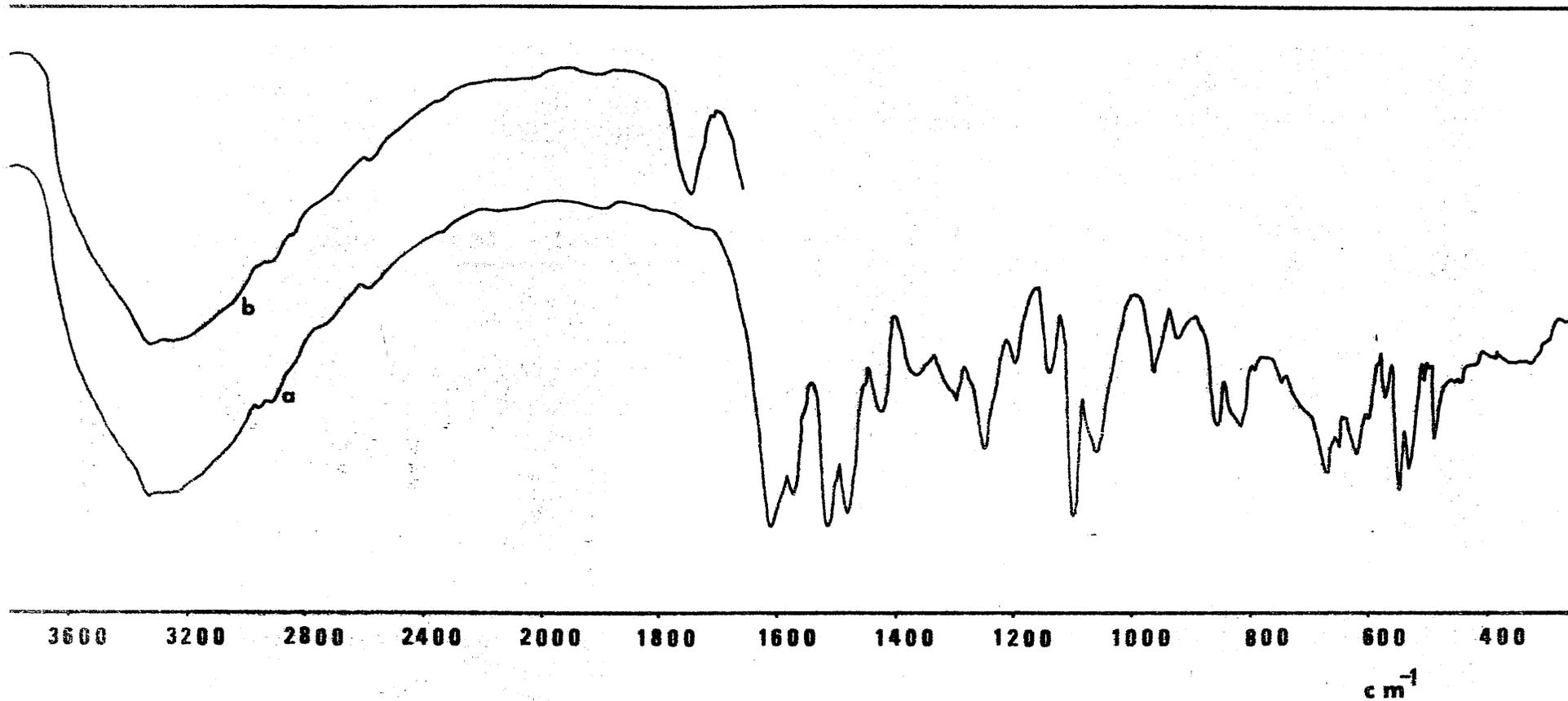


Fig. 92.- Espectro IR del complejo Al(III)-MEDSHA: a) muestra secada a  $t^a$  ambiente; b) muestra calentada a 170°C.

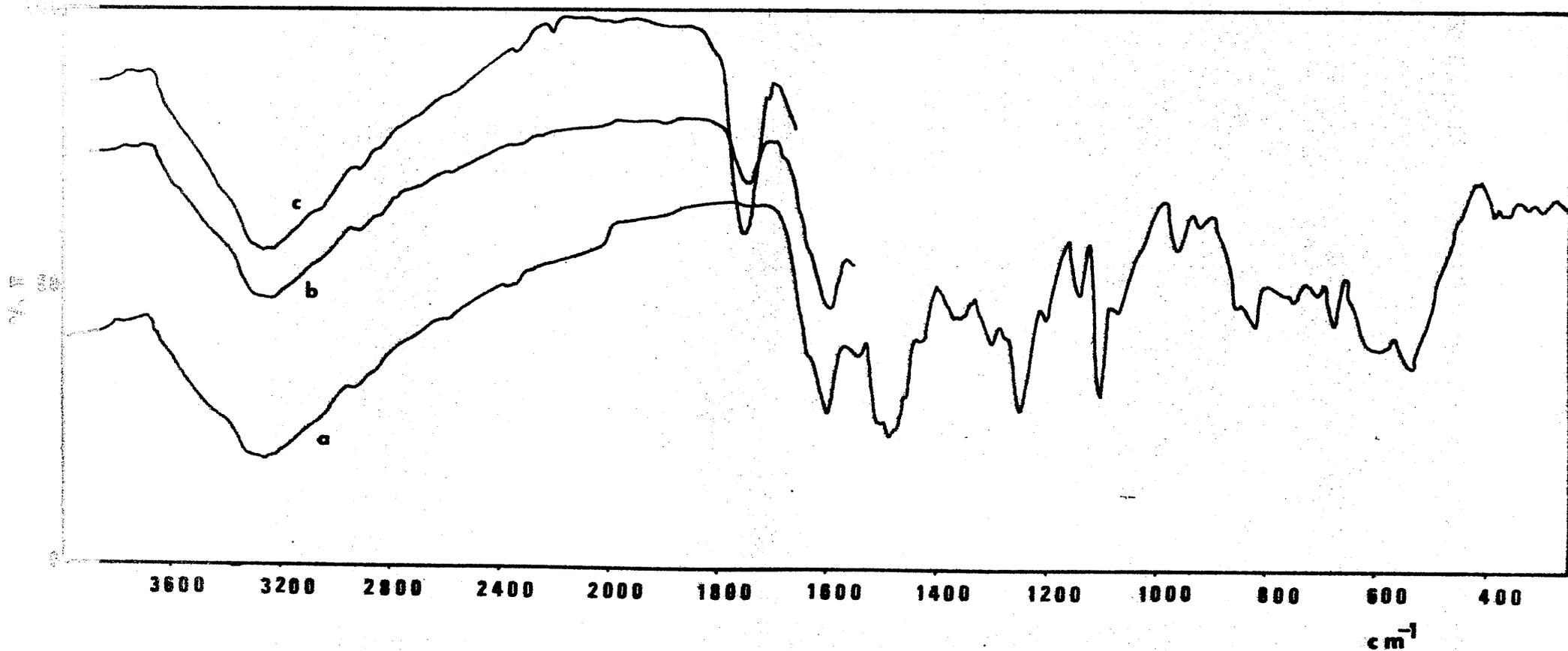


Fig. 93.- Espectro IR del complejo Ti(IV)-MEDSHA: a) muestra secada a t<sup>a</sup> ambiente; b) muestra calentada a 160°C; c) muestra calentada a 200°C.

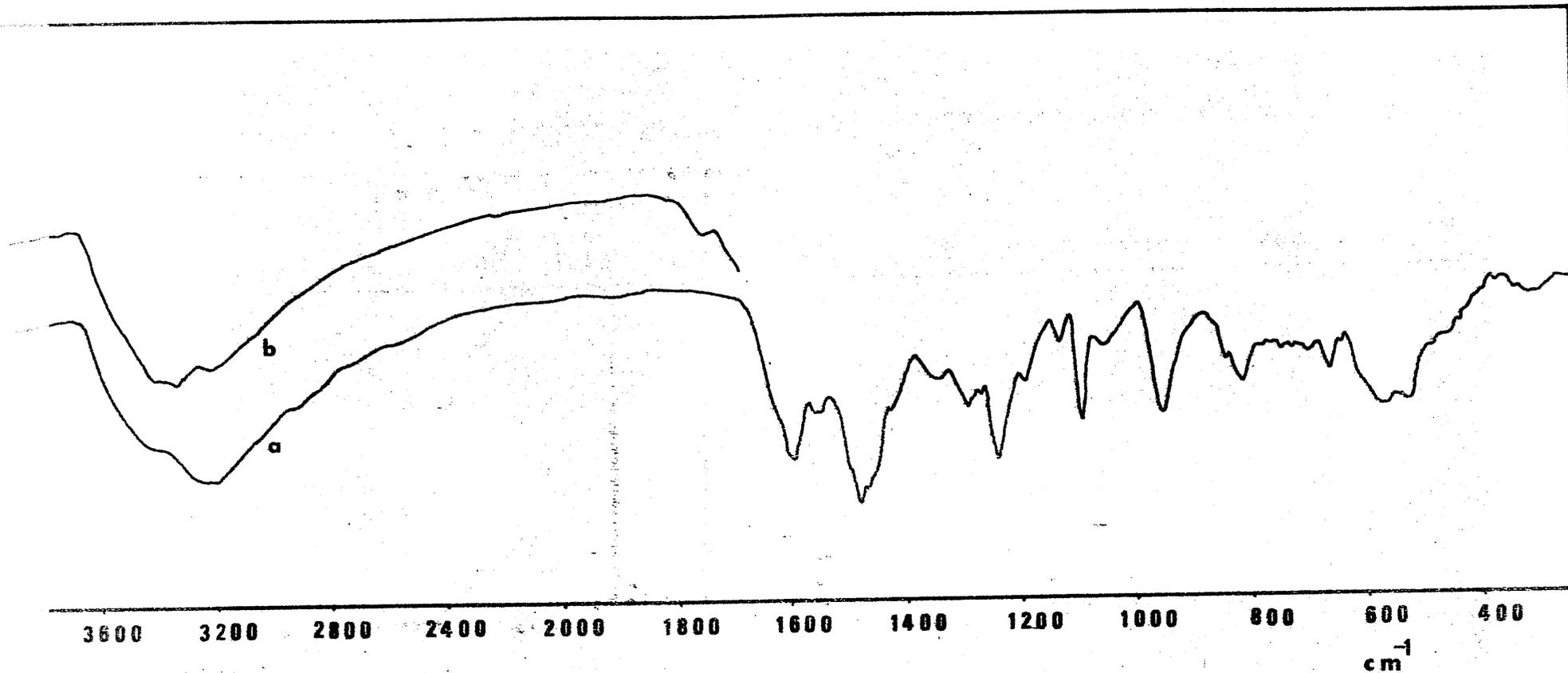


Fig. 94.- Espectro IR del complejo V(V)-MEDSHA: a) muestra secada a  $t^a$  ambiente; b) muestra calentada a 200°C.

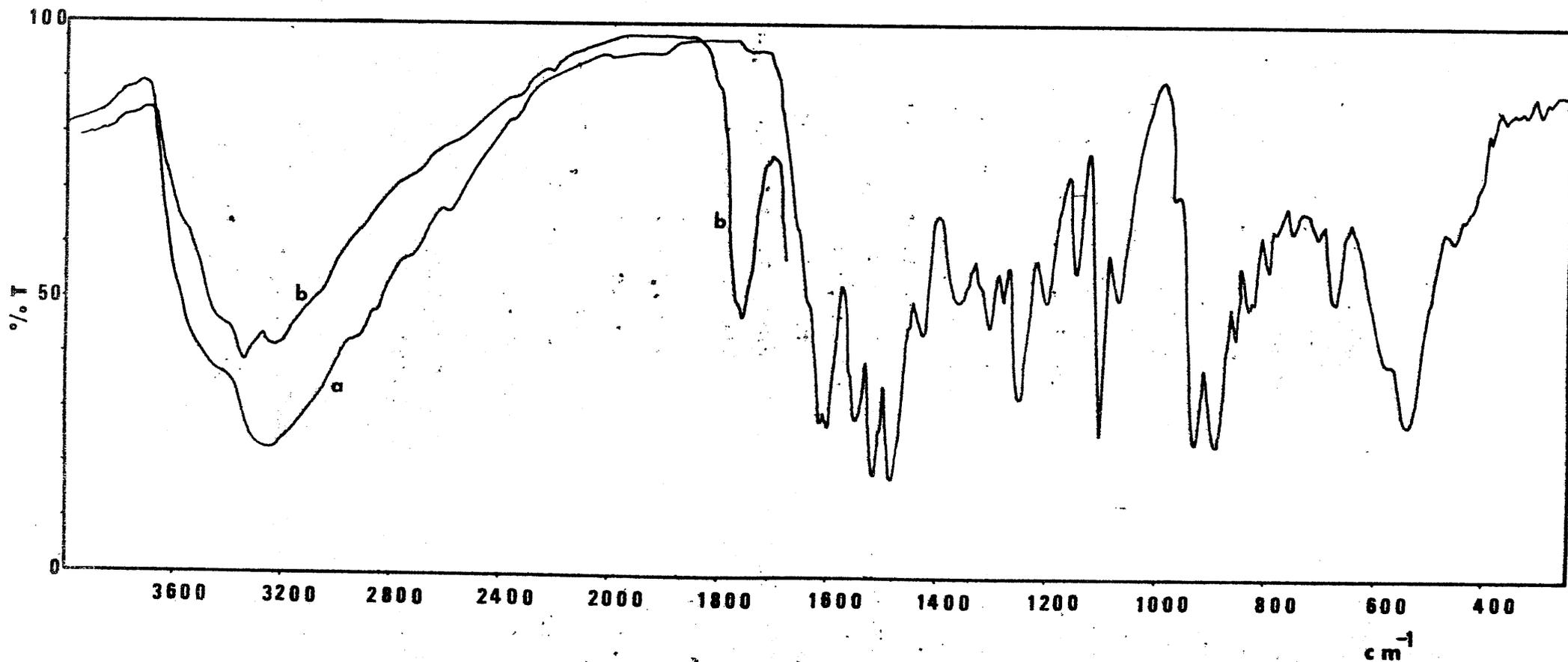


Fig. 95.- Espectro IR del complejo Mo(VI)-MEDSHA: a) muestra secada a  $t_a$  ambiente; b) muestra calentada a 220°C.

Complejo sólido Pb(II) - MEDSHA

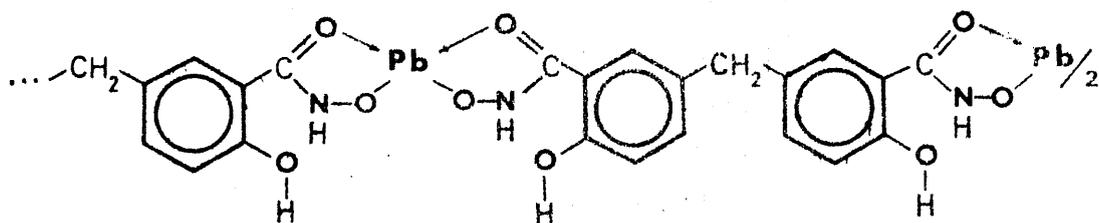
El análisis elemental corresponde al compuesto de fórmula  $(C_{15}H_{12}N_2O_6)Pb$ . De todos los complejos sólidos sintetizados, éste es el único que no lleva agua, como se confirma mediante el análisis termogravimétrico, donde no se observa pérdida de peso hasta los 190°C.

La estequiometría de este complejo también se confirma mediante las valoraciones conductimétricas de Pb(II) con MEDSHA y con su sal disódica (pág. 311). En las mismas aparece un precipitado blanco y se detecta una estequiometría 1R:1Pb.

En el espectro I R de este compuesto apreciamos, una disminución en la frecuencia de la banda  $\nu(C=O)$  de 1620  $cm^{-1}$  en el reactivo a 1590  $cm^{-1}$  en el complejo, un aumento en la frecuencia de la banda amida III,  $\nu(C-N)$ , de 1420  $cm^{-1}$  a 1430  $cm^{-1}$ , y la desaparición de las bandas características de la vibración de tensión del OH hidroxámico en la región 2800-3000  $cm^{-1}$ . Estos tres datos indican que la complejación tiene lugar entre el carbonilo y el hidroxilo hidroxámico.

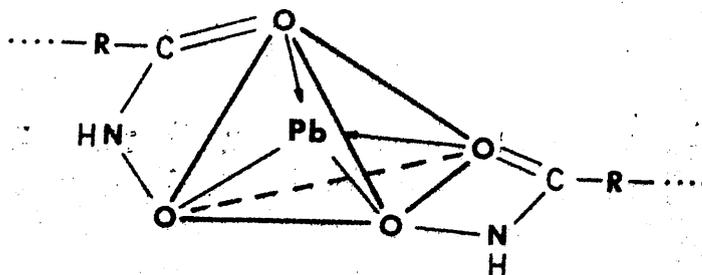
Por otra parte, el grupo OH fenólico no parece estar implicado en la complejación como lo demuestra la subsistencia de su banda de tensión en la región de 3200  $cm^{-1}$ . Tampoco parece estar implicado el enlace NH, cuya presencia se pone de manifiesto claramente por su banda  $\delta NH$  (Amida II) a 1560  $cm^{-1}$ .

A partir de estos datos proponemos para el complejo en estudio un enlace metal ligando del tipo siguiente



formandose una cadena lineal de  $n$  iones  $Pb^{2+}$  y  $n$  moléculas de reactivo.

La geometria del Pb probablemente sera de tipo tetraédrico



### Complejo sólido Zn(II) - MEDSHA

El complejo rosa claro formado por el Zn(II) y el MEDSHA en medio ligeramente ácido, responde a la fórmula empírica  $(C_{15}H_{12}N_2O_6)Zn \cdot 2H_2O$ , según nos indica su análisis elemental y su análisis térmico.

La temperatura a la que se pierden las dos moléculas de agua, entre 68°C y 137°C, indica que se trata simplemente de agua de cristalización. Entre 140°C-185°C, la especie anhidra, de color rosa intenso, es perfectamente estable.

Las valoraciones conductimétricas de disoluciones de Zn(II) con la sal disódica del MEDSHA y con la sal monosódica (pág. 314) conducen a la formación de un ppdo. blanco que posee una estequiometría 1R:1Zn, que está de acuerdo con el sólido sintetizado.

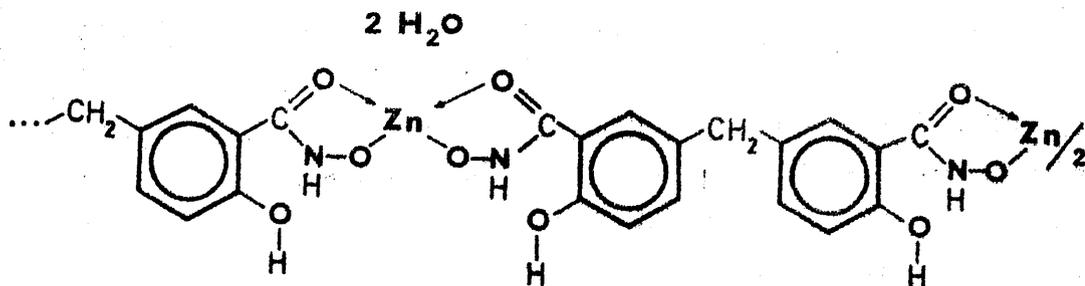
Comparando el espectro I R de una muestra del sólido secada a  $t_a$  ambiente y el de otra muestra calentada a 140°C durante una hora, se aprecia la desaparición de las bandas características del agua, que son dos fundamentalmente, la que se presenta como un gran hombro entre 3300  $cm^{-1}$  y 3600  $cm^{-1}$  correspondiente a las vibraciones de tensión simétrica y antisimétrica del OH (270) y la que se presenta entre 1600 y 1630  $cm^{-1}$  debida a la deformación del ángulo HOH.

Observamos también comparando el espectro I R del complejo con el del reactivo, una disminución en la frecuencia de la banda  $\nu C=O$  ( $\Delta\nu = -30 \text{ cm}^{-1}$ ) y un aumento en la de la banda  $\nu CN$  ( $\Delta\nu = +10 \text{ cm}^{-1}$ ), así como la desaparición de las bandas características de tensión del OH hidroxámico, entre 2800 y 3000  $cm^{-1}$ . Todo ello es indicativo de que la complejación tiene lugar a través del grupo hidroxámico.

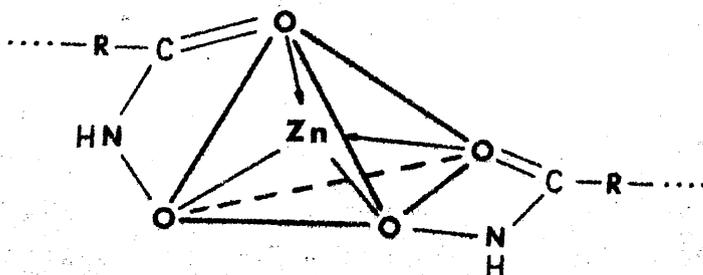
El hidroxilo fenólico, que no interviene en la complejación, se pone de manifiesto por su banda de tensión en la zona de 3100  $cm^{-1}$  a 3500  $cm^{-1}$ , englobando a su vez

a la banda de tensión del NH.

A partir de los datos anteriores, es lógico suponer para este complejo una estructura semejante a la del complejo de plomo,



con iones  $\text{Zn}(\text{II})$  tetracoordinados, con hibridación  $\text{sp}^3$  y estructura tetraédrica, que es la forma mas frecuente con la que se presenta dicho ión en los complejos en los que interviene ( 266 ).



Complejo sólido Cd(II)-MEDSHA

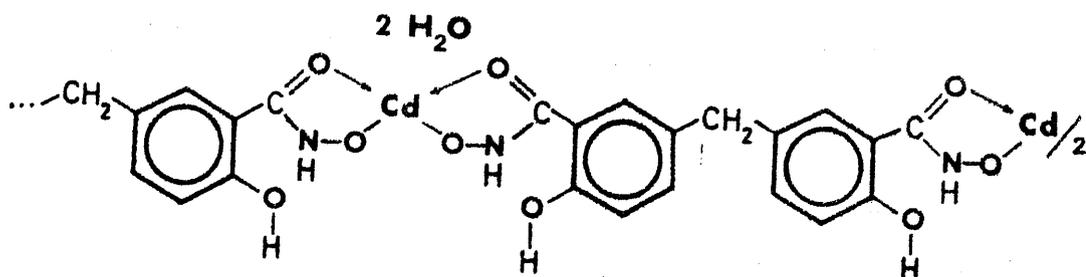
El análisis elemental del producto sólido obtenido responde a la fórmula empírica  $(C_{15}H_{12}N_2O_6)Cd \cdot 2-3H_2O$ , confirmada mediante el análisis termogravimétrico, que indica una pérdida de peso entre 66°C y 187°C que es intermedia entre la pérdida de 2 y 3 moléculas de  $H_2O$  por mol de complejo. Acorde con esto, el residuo que queda a  $t^a$  superior a los 450°C, pesado como CdO representa un porcentaje de Cd para la muestra del 23'43%, intermedio entre el 24'20% correspondiente al dihidrato y el 23'30% para el trihidrato.

Las valoraciones conductimétricas de Cd(II) (pág. 311), con el reactivo y con su sal disódica (en este último caso tiene lugar la formación de un ppdo), indican la formación de una especie de estequiometría 1R:1Cd.

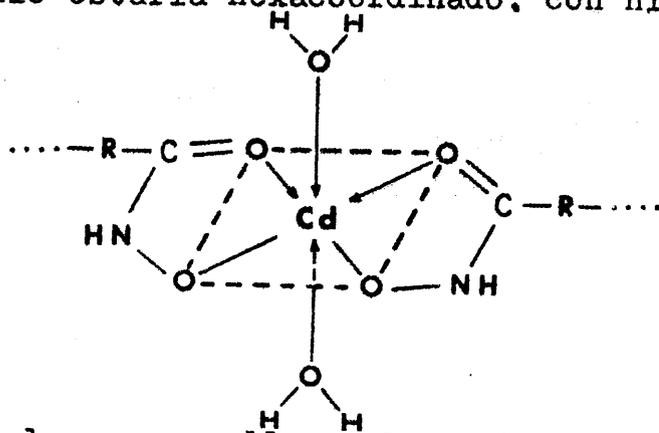
Hemos registrado el espectro I R del complejo secado a  $t^a$  ambiente y de muestras del mismo calentadas en estufa a 120°C, 160°C y 230°C, durante periodos de una hora. En todos ellos observamos, la desaparición de las bandas de tensión del OH hidroxámico ( $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ ), la permanencia de la banda  $\nu$  OH fenólico ( $3100-3300\text{ cm}^{-1}$ ) y un aumento en la frecuencia de absorción de la banda amida III ( $\Delta\nu = +10\text{ cm}^{-1}$ ). Todo ello es indicativo de la complejación a través del grupo hidroxámico. Sin embargo, no se observa apenas modificación en la frecuencia de la banda  $\nu C=O$ , que en el reactivo aparece a  $1620\text{ cm}^{-1}$  y en el complejo de Cd(II) a  $1618\text{ cm}^{-1}$ , lo cual puede indicar que el enlace entre el carbonilo y el ión metálico es débil.

El hombro entre  $3350$  y  $3650\text{ cm}^{-1}$ , que sólo desaparece en parte cuando calentamos el producto por encima de los 160°C, puede ser indicativo de agua fuertemente enlazada (270). Dicho hombro desaparece casi por completo en el espectro de una muestra calentada a 230°C, si bien el espectro nos indica también que la sustancia se ha descompuesto en gran proporción. Las bandas a  $3300\text{ cm}^{-1}$  y a  $1575\text{ cm}^{-1}$

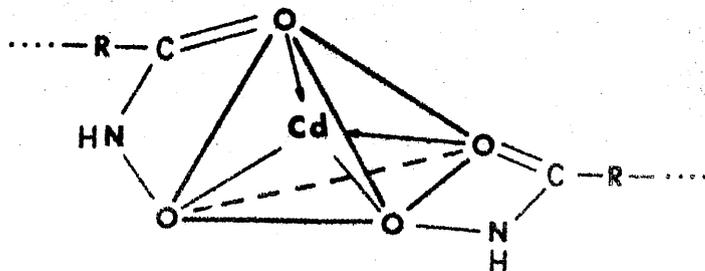
corresponden a las vibraciones de tensión y flexión, respectivamente, del grupo NH. A partir de los datos anteriores, se deduce que el Cd(II) forma con el MEDSHA un complejo de estequiometría 1:1, con una estructura lineal en la que cada cadmio iría unido a dos grupos hidroxámicos.



La temperatura a la que se pierde el agua, no indica que pueda estar coordinada al ión metálico, lo que implicaría la existencia de una geometría octaédrica, en la que el cadmio estaría hexacoordinado, con hibridación  $sp^3d^2$ ,



Si el agua que lleva el complejo es simplemente de cristalización, la geometría más probable es una tetraédrica ( 266)

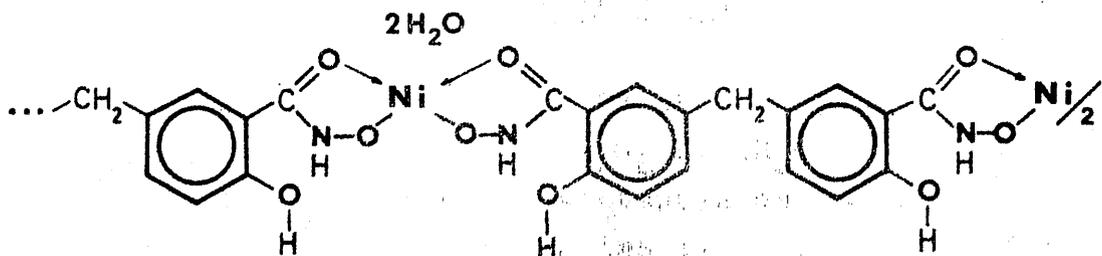


Complejo sólido Ni(II)-MEDSHA

El análisis elemental de este compuesto responde a la fórmula empírica  $(C_{15}H_{12}N_2O_6)Ni \cdot 2H_2O$ . El análisis termogravimétrico confirma la existencia de las dos moléculas de agua, que se pierden a las temperaturas de 70°C y 117°C, con sus correspondientes efectos endotérmicos. Se trata pues, de agua debilmente ligada.

La valoración conductimétrica de una disolución de Ni(II) con la sal disódica del MEDSHA pone de manifiesto una reacción entre ambos en la relación 1R:1Ni, formando un precipitado verde.

Se ha registrado el espectro I R de una muestra secada a tª ambiente, y el de otras muestra calentadas a 90°C y 150°C. Comparados dichos espectros con el de reactivo se observa una disminución en la frecuencia de la banda  $\nu_{C=O}$  ( $\Delta\nu = -20 \text{ cm}^{-1}$ ), un aumento en la frecuencia de la banda Amida III ( $\nu_{CN}$ ) de  $1420 \text{ cm}^{-1}$  a  $1433 \text{ cm}^{-1}$ , y la desaparición de las bandas características de la vibración  $\nu_{OH}$  hidroxámico, en la zona  $2800-3000 \text{ cm}^{-1}$ . Como por otra parte se sigue observando la banda de tensión del OH fenólico ( $3100-3500 \text{ cm}^{-1}$ ), deducimos que la unión metal ligando tiene lugar exclusivamente a través del grupo hidroxámico, tal como se indica en la siguiente figura



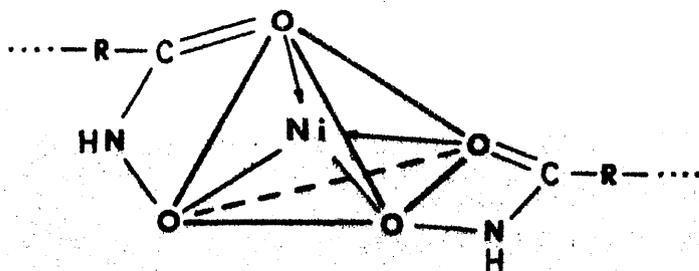
El agua de cristalización que lleva el sólido se pone de manifiesto en el espectro por el gran hombro entre  $3400 \text{ cm}^{-1}$  y  $3600 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{OH}$ ), que desaparece en gran parte

en los espectros de las muestras calentadas a 90°C y 150°C

Sabemos que los tipos estructurales mas importantes de los complejos de Ni(II) son tres (266), el octaédrico, el tetraédrico, y el cuadrado. La asignación al complejo Ni(II)-MEDSHA de una estructura octaédrica, implicaría que el H<sub>2</sub>O estaria coordinada al ión metálico, lo cual es descartable a la vista del análisis termogravimétrico. Más difícil es distinguir si se trata de un complejo tetraédrico o planocuadrado. Una de las características que distinguen a los complejos tetraédricos de Ni(II) de los cuadrangulares es su coloración (272), presentando los primeros coloraciones azules o violáceas intensas como el

Ni(Ph<sub>3</sub>AsO)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, mientras que los segundos presentan colores rojizos o anaranjados; como el [Ni(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> de color naranja pálido, el bis-(dimetilglioximato) de Ni(II) o como algunos N-alquil-salicilaldiminatos.

Por otra parte, existe una isomeria entre los complejos tetraédricos y los cuadrangulares (273), en la que los sustituyentes en el ligando juegan un papel fundamental, pues cuando son voluminosos dan lugar a la estabilización de la forma tetraédrica que es la que mejor evita los impedimentos estéricos. Por estas razones creemos que el complejo Ni(II)-MEDSHA, tiene una geometria tetraédrica



Complejo sólido Fe(III)-MEDSHA

El análisis elemental del sólido obtenido responde a la fórmula empírica  $(C_{15}H_{12}N_2O_6)_3Fe_2 \cdot 6H_2O$ .

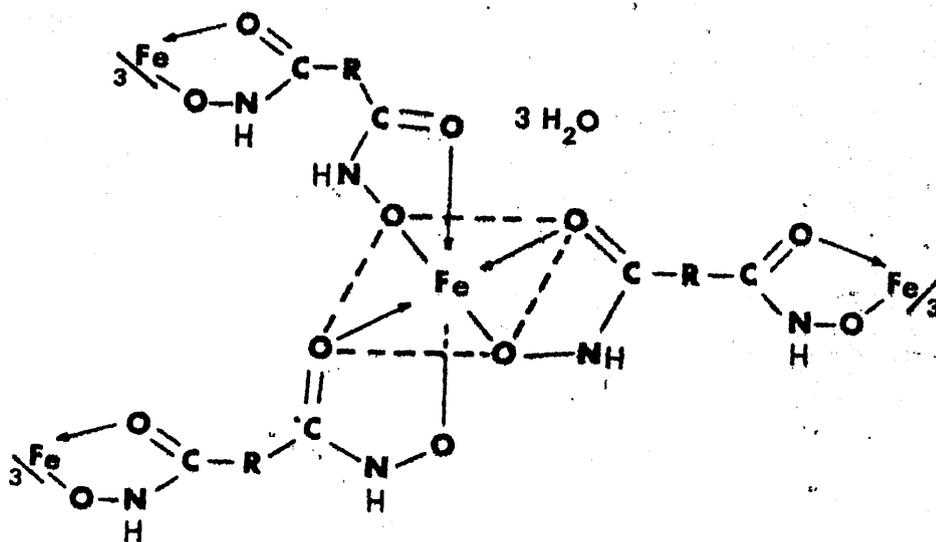
El análisis termogravimétrico indica una pérdida continua de peso entre 63°C y 180°C de un 8'57%, debida a la eliminación de las moléculas de agua (teor 9'25%). Este fenómeno se acompaña de un efecto endotérmico.

Las medidas de conductividad de una disolución del sólido en dimetilformamida, dan valores para la conductividad molar inferiores a  $60 \Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$ , lo cual nos indica que se trata de un no electrolito (267).

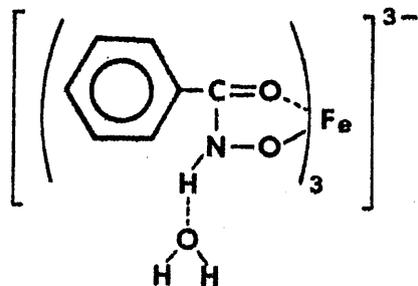
El espectro I R presenta una disminución en la frecuencia de absorción de la banda  $\nu_{C=O}$  ( $\Delta\nu = -10 \text{ cm}^{-1}$ ) y un aumento en la frecuencia de la banda  $\nu_{CN}$  ( $\Delta\nu = +10 \text{ cm}^{-1}$ ), así como la desaparición de las bandas de tensión del OH hidroxámico en la región de 2800 a 3000  $\text{cm}^{-1}$ . Esto, unido a la presencia de la banda  $\nu_{OH}$  fenólico (3100 a 3400  $\text{cm}^{-1}$ ), indica que la formación del enlace metal-ligando tiene lugar exclusivamente a través del grupo hidroxámico. Este dato coincide con lo observado por Ryan y Lutwich para el complejo formado entre el Fe(III) y el ácido salicílico hidroxámico (274)

Las vibraciones de tensión  $\nu_{OH}$  y de flexión  $\delta_{HOH}$  de las moléculas de agua se sitúan en las regiones del espectro, 3400 a 3700  $\text{cm}^{-1}$  y 1650 a 1700  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. La absorción en dichas zonas disminuye ostensiblemente en el espectro de una muestra de complejo calentada a 155°C durante una hora.

La estructura más probable para el complejo  $(C_{15}H_{12}N_2O_6)_3Fe_2 \cdot 6H_2O$ , considerando lo expuesto hasta ahora, es la que se indica en la siguiente figura



en la que las moléculas de agua no formarían parte de la esfera de coordinación del Fe (nº coordinación=6), ya completa por los tres grupos hidroxámicos, actuando como quelantes bidentados, formando un octaedro. No obstante, gran parte del agua queda fuertemente retenida a la estructura del complejo, como lo indica el análisis termogravimétrico. Este hecho, que se observa no sólo en este complejo de Fe sino en otros del MEDSHA y de otros ácidos hidroxámicos, podría explicarse teniendo en cuenta lo establecido por Epstein y Straub (244) para complejos como el tris (sali cilhidroxamato) hierro(III)· trihidrato, o como la sal sódica del tris (benzohidroxamato) hierro(III)· trihidrato. Estos autores indican la existencia de puentes de hidrógeno entre el agua y el NH hidroxámico.



En el caso del complejo Fe(III)-MEDSHA también cabe además la formación de enlaces de hidrógeno entre las moléculas de agua y los OH fenólico.

Además de los ya citados, otros compuestos de estructura similar al Fe(III)-MEDSHA son por ejemplo, el formado por el ácido adipil-N-fenilhidroxámico  $[Fe_2(Ad)_3] \cdot 2H_2O$  (275) o los descritos por Rây (276) para los ácidos p-metilbenzo-, o-metilbenzo-, p-nitrobenzo-, o-nitrobenzo, p-clorobenzo, o-clorobenzo-, p-metoxibenzo y o-metoxibenzohidroxámico. Todos ellos forman complejos sólidos con el Fe(III) de estequiometría 3R:1Fe. El ácido N-metilsalicilhidroxámico también forma un complejo 3:1 (277), así como la N-Benzoilfenil-hidroxilamina (245).

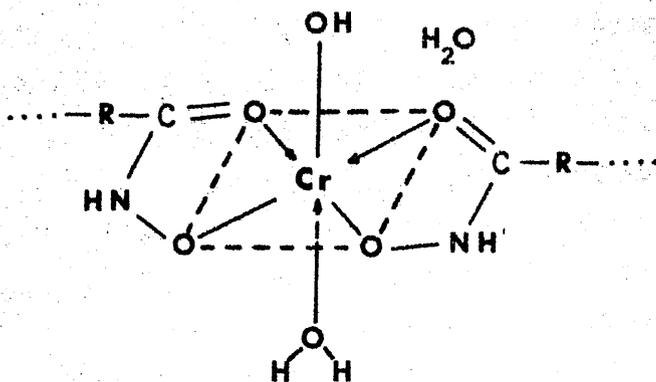
Complejo sólido Cr(III)-MEDSHA

El análisis elemental del sólido violáceo sintetizado, esta en concordancia con los porcentajes de la fórmula  $(C_{15}H_{12}N_2O_6)Cr(OH) \cdot 2H_2O$ . El análisis termogravimétrico indica la pérdida de un 8'62% de peso entre 50°C y 165°C, que puede corresponder a la pérdida de las dos moléculas de agua (teor. 8'55%). Este proceso va acompañado de un pequeño efecto endotérmico. La especie anhidra es estable entre 165°C y 182°C.

El espectro I R de este producto nos muestra los aspectos característicos de la complejación a través del grupo-CONHOH: Corrimiento de la banda  $\nu C=O$  a una frecuencia menor, de  $1620\text{ cm}^{-1}$  en el reactivo a  $1600\text{ cm}^{-1}$  en el complejo de Cr(III), ligero aumento de la frecuencia de la banda amida III ( $\nu CN$ ) de  $1420\text{ cm}^{-1}$  a  $1425\text{ cm}^{-1}$ , y desaparición de las bandas de tensión del OH hidroxámico en la región de  $2800\text{ cm}^{-1}$  a  $3000\text{ cm}^{-1}$ . La banda de la vibración de tensión del OH fenólico continua en la región de  $3100\text{ cm}^{-1}$  a  $3500\text{ cm}^{-1}$ .

La banda correspondiente a la vibración de tensión del OH del agua se localiza en la amplia zona de  $3200\text{ cm}^{-1}$  a  $3600\text{ cm}^{-1}$ , poniéndose de manifiesto al comparar el espectro de una muestra secada a tª ambiente con el de otra calentada a 160°C durante una hora. Se observa en este último caso una disminución de la absorción en esta zona respecto a otras zonas del espectro.

El ión Cr(III) actúa casi sin excepción como un ión hexacoordinado en los complejos que forma (266). A partir de los datos anteriores podemos pensar en una estructura octaédrica para el complejo Cr(III)-MEDSHA, tal como se indica en la siguiente figura,



con una molécula de agua ocupando una de las posiciones de coordinación.

La presencia del hombro en la zona de  $3400\text{ cm}^{-1}$  a  $3700\text{ cm}^{-1}$ , en el espectro infrarrojo de la especie calentada a  $160^{\circ}\text{C}$ , puede deberse al  $\text{OH}^-$  que completa la esfera de coordinación del Cr.

Complejo sólido Al(III)-MEDSHA

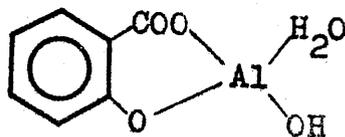
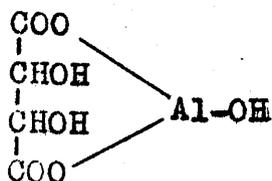
El análisis elemental corresponde a un compuesto de fórmula empírica  $(C_{15}H_{12}N_2O_6)Al(OH) \cdot 2H_2O$ .

El análisis termogravimétrico muestra la pérdida de dos moléculas de agua, a 60°C y a 118°C, respectivamente, así como dos intervalos en los que no hay pérdida de peso, de 105°C a 118°C y de 160°C a 180°C, correspondientes a la especie monohidratada y a la anhidra. La pérdida de las dos moléculas de agua va acompañada de sendos efectos endotérmicos.

En el espectro I R se aprecia, la disminución en la frecuencia de absorción de la banda  $\nu C=O$  de 1620  $cm^{-1}$  a 1610  $cm^{-1}$ , el aumento en la frecuencia de la banda amida III ( $\nu CN$ ) de 1420  $cm^{-1}$  a 1427  $cm^{-1}$ , y la desaparición de las bandas de tensión del OH hidroxámico en la región de 2800  $cm^{-1}$  a 3000  $cm^{-1}$ , lo que indica que la complejación tiene lugar, como en todos los casos anteriores, a través del grupo hidroxámico.

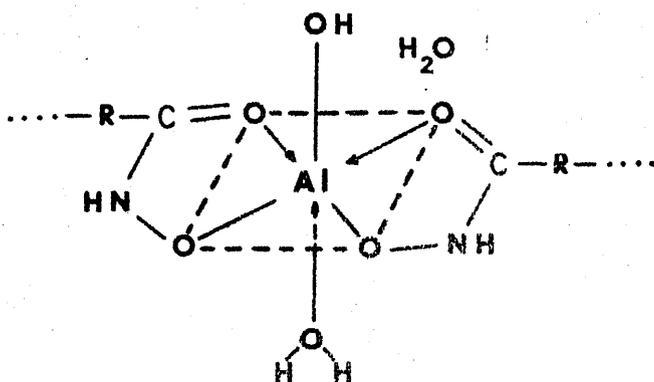
La banda  $\nu OH$  fenólico se detecta en la región de 3100  $cm^{-1}$  a 3500  $cm^{-1}$  y la vibración de tensión del NH a 3330  $cm^{-1}$ .

Los espectros de muestras de complejo secadas a 105°C y 170°C muestran un hombro en la región de 3400  $cm^{-1}$  a 3650  $cm^{-1}$ , que atribuimos a una vibración de tensión del hidroxilo unido al Al(III) que completa su esfera de coordinación, tal como ocurre en muchos complejos de Al(III), como el formado con el ácido tartárico, con el ácido salicílico (278),



con el adipil-bis-N-fenilhidroxámico,  $[Al_2(Ad)(AdH)_2(OH)_2] \cdot 4 \cdot 5H_2O$ , y succinilbis-N-fenilhidroxámico,  $[Al(Su)(SuH)_2(OH)_2]$  (174), e incluso con el ácido salicilhidroxámico,  $Al(C_7H_5O_3N)(OH)$  (279).

Así pues el complejo Al(III)-MEDSHA, posiblemente tiene una estructura como la indicada en la siguiente figura,



con el Al(III) hexacoordinado, con una geometría octaédrica (280). La estructura lineal de esta especie origina una estequiometría 1R:1Al.

Complejo sólido Ti(IV)-MEDSHA

El análisis elemental corresponde a un compuesto de fórmula empírica  $(C_{15}H_{12}N_2O_6)_3Ti_2(OH)_2 \cdot 4H_2O$ .

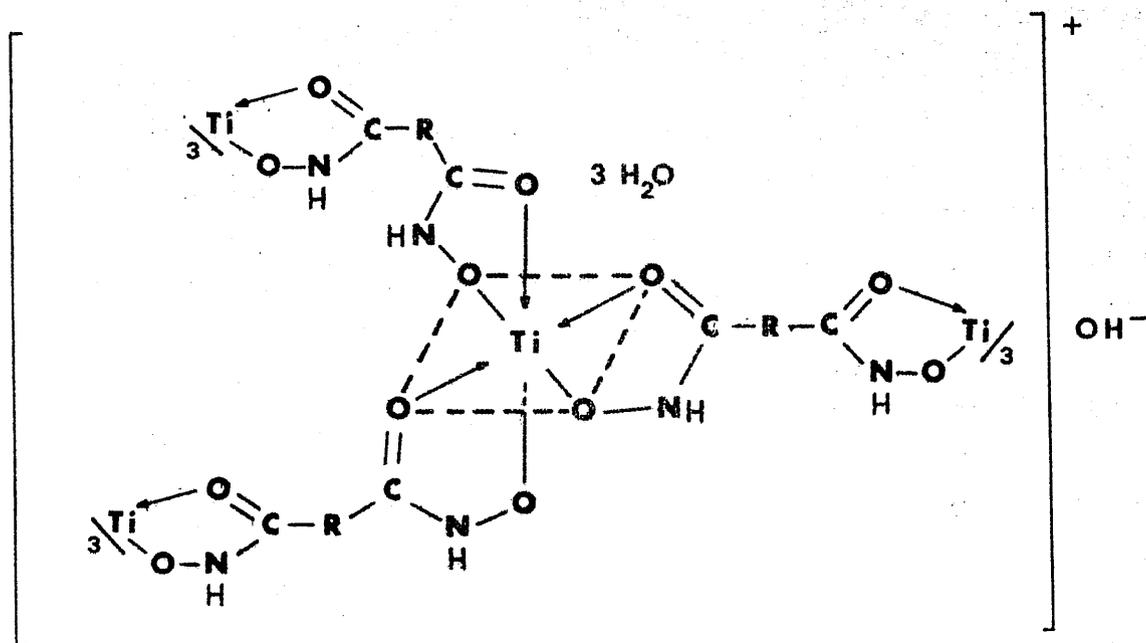
El análisis térmico nos indica que el compuesto es estable hasta los 60°C, y que entre 60°C y 160°C experimenta una pérdida de peso de un 6'18% atribuible a las cuatro moléculas de agua (teoric. 6'26%). Paralelamente se observa un efecto endotérmico. La especie anhidra es estable entre 160°C y 184°C.

En el espectro I R se observan los rasgos característicos de la complejación a través del grupo hidroxámico: disminución de la frecuencia de absorción de la vibración  $\nu C=O$  ( $\Delta\nu = -25 \text{ cm}^{-1}$ ), aumento en la frecuencia de absorción de la banda  $\nu CN$  ( $\Delta\nu = +10 \text{ cm}^{-1}$ ) y desaparición de las bandas características de la vibración de tensión del OH hidroxámico (2800 a 3000  $\text{cm}^{-1}$ ). La vibración de tensión del OH fenólico se localiza en la región de 3100 a 3500  $\text{cm}^{-1}$ .

Las bandas de tensión de los OH del agua están situadas en la amplia región de 3000  $\text{cm}^{-1}$  a 3600  $\text{cm}^{-1}$ , como se pone de manifiesto al comparar los espectros de muestras calentadas a 160°C y 200°C con el espectro del complejo secado a  $t_a$  ambiente.

No es probable que el Ti(IV) se encuentre en este complejo como  $TiO^{2+}$ , pues no se observa en el I R la banda a 865  $\text{cm}^{-1}$  característica del enlace  $M=O$  (281), y que sin embargo sí aparece en el complejo Ti-SHA, sintetizado por Kumar y Chakraborty (282). Estos autores formulan dicho complejo como  $TiO(C_7H_6O_3N)_2$ . Por otra parte tampoco observamos en el espectro bandas intensas en la región de 1000  $\text{cm}^{-1}$ , características también del enlace  $Ti=O$  terminal (283).

A partir de los datos anteriores, creemos que el complejo tiene la siguiente estructura octaédrica.



actuando como un complejo catiónico, tal y como ocurre con el formado entre el Ti(IV) y el ácido N-fenil-SHA, de fórmula  $Ti(RH)_3(OH)$  (284 ).

Otra posible estructura para este compuesto sería análoga a la propuesta por Saswati y Khastagir ( 285 ) para el complejo formado por el Ti(IV) y la N-Salicil-fenil hidroxilamina (NSPHA). Estos autores fórmula dicho complejo como  $H^+[TiO(R)_2RH]^-$ , e indican que los dos primeros ligandos estan unidos al titanio como ligandos bidentados y el tercero como monodentado, con la existencia de puentes de hidrógeno internos.

Esta segunda posibilidad en el caso del Ti(IV)-MEDSHA es menos probable que la primera, ya que, según se ha dicho, no se observan en el espectro I R la bandas características del doble enlace  $Ti=O$ .

Complejo sólido V(V)-MEDSHA

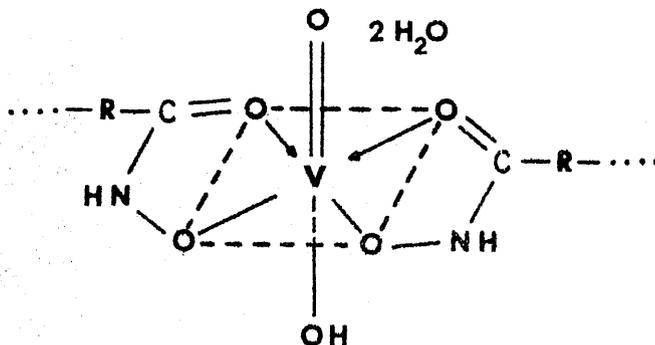
El análisis elemental corresponde a un compuesto de fórmula  $(C_{15}H_{12}N_2O_6)VO(OH) \cdot 2H_2O$ . El análisis termogravimétrico indica que la pérdida de las dos moléculas de agua comienza a 105°C y 150°C respectivamente, por lo que parece que se trata de agua debilmente enlazada. El dihidrato es estable por debajo de 105°C, y la especie anhídrica entre 202°C y 250°C.

Las medidas de conductividad de una disolución de complejo en DMF dan valores para la conductividad molar inferiores a  $60 \Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$ , lo que indica que se trata de un "no electrolito".

En el espectro I R observamos, como en los anteriores complejos, una disminución en la frecuencia de vibración de la banda  $\nu_{C=O}$  ( $\Delta\nu = -20 \text{ cm}^{-1}$ ), un aumento en la frecuencia de la banda  $\nu_{CN}$  (Amida III) ( $\Delta\nu = 13 \text{ cm}^{-1}$ ), y la desaparición de las bandas características de la vibración de tensión del OH hidroxámico en la región de 2800 a 3000  $cm^{-1}$ . Todo esto unido a la presencia de la banda de tensión del OH fenólico entre 3100 y 3400  $cm^{-1}$ , indica que también en este complejo la unión metal ligando tiene lugar exclusivamente a través del grupo hidroxámico.

Los espectros de muestras de complejo calentadas a 130°C y a 200°C muestran una sensible disminución de la absorción en la región de 3100  $cm^{-1}$  a 3700  $cm^{-1}$ , causada por la desaparición de las bandas de tensión de los OH del agua (270). No obstante se sigue observando la presencia de un hombro en la región 3500-3700  $cm^{-1}$ , que puede corresponder a un OH fuertemente enlazado al catión. Bhadhuri y Rây (234) indican que el SHA reacciona con las disoluciones de vanadatos para dar lugar al complejo  $H_2[VO(C_7H_5O_2)_2]$  en el que el vanadio (V) se reduce a un ión bivalente. Sin embargo, el complejo V-MEDSHA debe ser un complejo de vanadio (V) ya que todos los complejos de vanadio (IV) poseen bandas características en la región de 2800 a 3000  $cm^{-1}$ .

región  $900-1100\text{ cm}^{-1}$  (266), bandas que no se observan en el complejo que estudiamos. La única banda que se observa en esta región es la de frecuencia  $960\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración de tensión del enlace N-O, y que también se presenta en el reactivo y en todos los complejos que hemos estudiado. A partir de los datos anteriores la estructura propuesta para el complejo V(V)-MEDSHA es la indicada en la siguiente figura



Esta estructura es idéntica a la propuesta por Du tta y Lahiri (286) para los complejos formados por el V(V) y los ácidos cinamil-, antranil-, salicil-, p-nitrobenzo, y m-nitrobenzohidroxámicos, complejos formulados como VO(OH)(CnH)<sub>2</sub>, VO(OH)(AnH)<sub>2</sub>, VO(OH)(SH)<sub>2</sub>, VO(OH)(p-nitroBH)<sub>2</sub>, y VO(OH)(m-nitroBH)<sub>2</sub>, respectivamente.

Complejo sólido Mo(VI)-MEDSHA

El análisis elemental corresponde a un compuesto de fórmula empírica,  $(C_{15}H_{12}N_2O_6)MoO_2 \cdot 3H_2O$ .

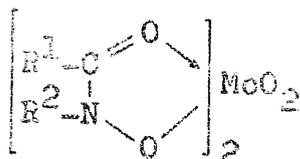
El análisis térmico indica la pérdida de una molécula de agua a 65°C acompañada de un efecto endotérmico, y la pérdida de las dos moléculas de agua restantes a 150°C. Entre 100°C y 150°C se estabiliza la especie dihidratada.

Las medidas de conductividad de disoluciones de complejo en DMF dan valores para la conductividad molar de 7 a  $10 \Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$ , lo que indica que se trata de una especie "no electrolito" (267).

El espectro I R muestra, como en los casos anteriores, una disminución en la frecuencia de la banda  $\nu C=O$ , que aparece como un doblete a  $1615 cm^{-1}$  y  $1600 cm^{-1}$ . También se observa un aumento en la frecuencia de absorción de la banda  $\nu CN$  ( $\Delta\nu = + 8 cm^{-1}$ ) y la desaparición de las bandas de tensión características del OH hidroxámico. La banda de tensión del OH fenólico se localiza en la región de  $3100 cm^{-1}$  a  $3400 cm^{-1}$  y engloba a la banda de tensión de NH.

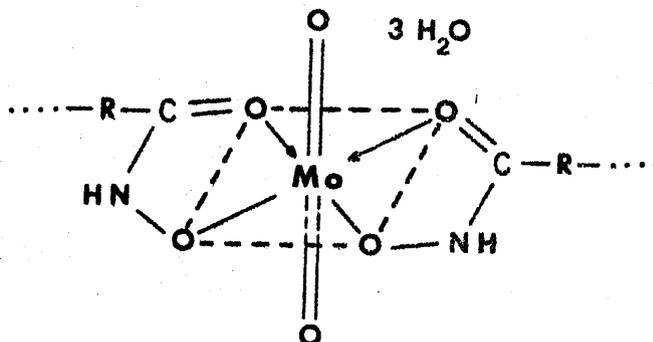
El hombro situado entre  $3400 cm^{-1}$  y  $3680 cm^{-1}$  debe corresponder a las vibraciones de tensión de los OH del  $H_2O$  (270) ya que disminuye en intensidad en los espectros de muestras calentadas a 120°C y 220°C.

Una banda muy interesante es la que se presenta a  $930 cm^{-1}$ . Es muy fuerte y característica del grupo  $O=Mo=O$ , (287, 288). Dicha banda ha sido observada por Dutta y Chatterjee (212) en los complejos de Mo(VI) de una serie de ácidos hidroxámicos, entre ellos los ácidos benzo- y salicilohidroxámico. Matlin y Sammes (68) también hacen referencia a dicha banda, como característica de los complejos de Mo(VI)-ácido hidroxámico del tipo



señalando que es debida al grupo  $O=Mo=O$ . Estos autores la localizan entre  $920\text{ cm}^{-1}$  y  $950\text{ cm}^{-1}$ .

Creemos, a la vista de los datos obtenidos, que el complejo  $Mo(VI)$ -MEDSHA, tiene la siguiente estructura



De las 3 moléculas de agua de cristalización, dos se encuentran más fuertemente unidas al complejo, posible-  
mente a través de puentes de hidrógeno con el NH o el OH  
fenólico (244).

La anterior estructura es semejante a la que pro-  
ponen algunos autores (289) para el complejo  $Mo(VI)$ -áci-  
do salicilhidroxámico,  $(C_7H_6O_3N)_2MoO_2$ .

## CAPITULO VII

ESTUDIO DEL COMPLEJO QUE FORMA EL ION Cu(II) CON EL A-  
CI 5,5-METILENDISALICILHIDROXAMICO

Faint, illegible text at the top of the page, possibly a header or introductory paragraph.

Second block of faint, illegible text, appearing to be the main body of the document.

Third block of faint, illegible text, continuing the main body of the document.

Fourth block of faint, illegible text, possibly a concluding paragraph or footer.

Estudio del complejo sólido Cu(II)-MEDSHA

INTRODUCCION

Ya hemos visto cómo el ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxámico forma con diversos cationes, complejos de estequiometría 1R:1Me. No obstante, teniendo en cuenta la estructura simétrica de este reactivo, con grupos complejantes en posiciones opuestas, sería conveniente formular dichos complejos como nR:nMe, donde se sucederían alternativamente catión y reactivo formando una cadena con un número elevado de eslabones que nos daría en definitiva un complejo de estequiometría 1:1. Sin embargo, cabe la posibilidad de que el complejo formado sólo tenga un número limitado de miembros, no ajustándose a dicha estequiometría. Esto es lo que al parecer sucede con el complejo sólido formado entre el Cu(II) y el MEDSHA.

El análisis elemental de dicho complejo no se ajusta ni al complejo de estequiometría 1R:1Cu ni al complejo 1R:2Cu, sino a uno intermedio formado por cuatro iones de Cu(II) y tres moléculas de reactivo



Los estudios llevados a cabo en este capítulo están encaminados a demostrar la existencia de esta especie.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Aparatos

- El estudio del complejo sólido se ha llevado a cabo mediante las técnicas de análisis elemental, análisis TG y ATD, y espectroscopia IR. Para tales técnicas se han usado los aparatos indicados en la pág. 325.
- Conductímetro Metrohm, modelo Kondusktoskop E 365 B, dotado con registrador gráfico E 536 y dosificador Dosimat E 535.
- Célula conductimétrica Metrohm (K=0'81)
- Potenciógrafo Metrohm modelo E 536 con dosificador
- Termostato Braun Melsungen modelo Thermomix 1441
- Electrodo de calomel saturado y de vidrio (Metrohm).

### Reactivos

- Disolución de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  Merck R.A.  $0'0103 \text{ M}$  contrastada con EDTA (300).
- Disoluciones de MEDSHA  $3'57 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  y  $2'09 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  en EtOH:  $\text{H}_2\text{O}$  (10% (v/v) de etanol).
- Disolución de NaOH  $2'73 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  contrastada con ftalato ácido de potasio.

Síntesis del complejo sólido

Se disolvieron 0'350g de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $1'45 \cdot 10^{-3}$  moles de Cu) en 50 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  destilada y sobre esta disolución, puesta al b.m. a 70-80°C, se añadieron, lentamente y con agitación, 0'217g de MEDSHA ( $6'8 \cdot 10^{-4}$  moles) disueltos en 50 ml de EtOH- $\text{H}_2\text{O}$  (10% de etanol). Se observó la formación de un abundante precipitado verde a la vez que una acusada disminución del pH del medio. Una vez añadido todo el reactivo se ajustó el pH a 3 mediante la adición de NaOH 2N, dejando reposar el precipitado durante 40 minutos a la temperatura del b.m. y filtrándolo a continuación a través de un crisol del nº4.

El sólido obtenido se lavó varias veces con agua-etanol(10% etanol) caliente, secándolo a vacío sobre  $\text{Cl}_2\text{Ca}$ .

Análisis Elemental

Se observa en la tabla 94, que los datos experimentales del análisis elemental se ajustan al complejo de estequiometría  $(4\text{Cu}:3\text{R}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , cuyos porcentajes teóricos son intermedios entre los del complejo 1R:1Cu y 1R:2Cu

TABLA 94

	<u>% Teórico</u>				<u>% Experim.</u>			
	C	H	N	Cu	C	H	N	Cu
$(\text{RH}_2)\text{Cu} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	43'31	3'85	6'73	15'29	41'15	3'30	6'25	19'36
$(\text{R})\text{Cu}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	36'35	3'23	5'65	25'66				
$(\text{R})_3\text{Cu}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	41'31	3'44	6'42	19'44				

$\text{RH}_4$ .- ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxámico

Análisis termogravimétrico y termicodiferencial

El ATD y ATG del sólido sintetizado, fig 96 , indican que es estable hasta la temperatura de 65°C, y que entre 65°C y 115°C sufre una pérdida de peso de un 2'71% que puede corresponder a la pérdida de dos moléculas de agua (teor. 2'75%). Entre 134°C y 208°C el producto experimenta otra pérdida de peso de un 5'42% que puede deberse a la pérdida de otras cuatro moléculas de agua (teor. 5'50%). En ambos casos se observan sendos efectos endotérmicos.

El producto se descompone rápidamente a partir de 244°C con un gran efecto exotérmico, y queda un residuo que, pesado como CuO, da un porcentaje de Cu para la muestra de un 19'36% frente al teórico 19'44%. Estos resultados están de acuerdo con la hipótesis de que se trata de la especie  $(R)_3Cu_4 \cdot 6H_2O$ .

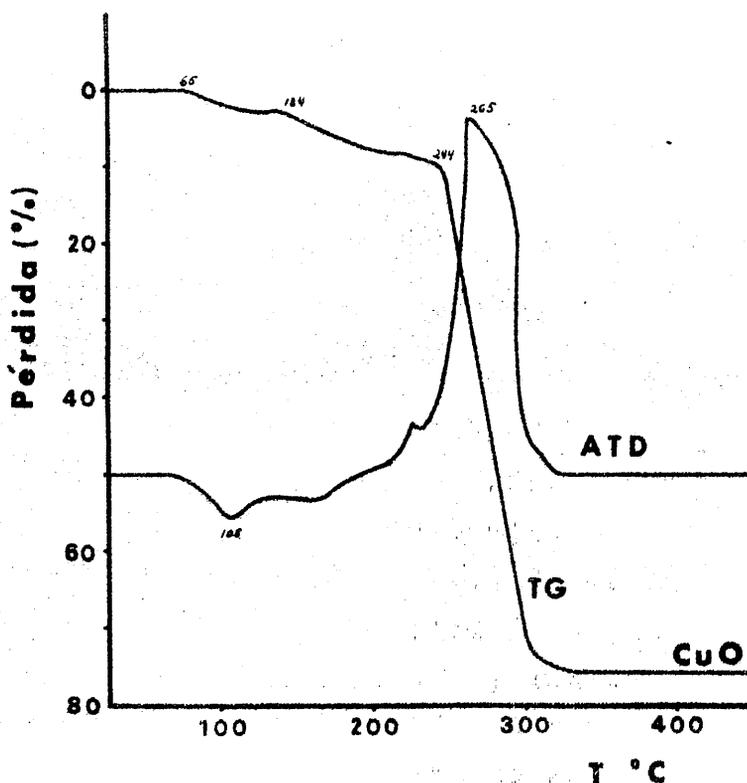


Fig. 96.- ATD y ATG del complejo Cu(II)-MEDSHA. Velocidad de calentamiento, 3°C/min; sensibilidad ATD, 250  $\mu$ V.

## Espectro I R

En el espectro I R del complejo sintetizado fig. 97, se observa una disminución en la frecuencia de absorción de la vibración de tensión C=O, de  $1620\text{ cm}^{-1}$  en el reactivo a  $1603\text{ cm}^{-1}$ , lo cual indica que dicho grupo está implicado en la complejación.

Las bandas correspondientes a la vibración de tensión del OH hidroxámico, entre  $2800$  y  $3000\text{ cm}^{-1}$ , no desaparecen del todo en el espectro del complejo, quedando dos picos a  $2918\text{ cm}^{-1}$  y  $2850\text{ cm}^{-1}$ .

Se observa también en dicho espectro, y en contraste con los espectros de los complejos anteriores, una notable disminución de la intensidad de la banda de tensión del OH fenólico, lo cual nos permite apreciar claramente la banda correspondiente a la vibración  $\nu\text{NH}$  a  $3283\text{ cm}^{-1}$ .

Los resultados del espectro I R nos sugieren que el enlace entre el Cu(II) y el MEDSHA no es de un solo tipo, y que a parte del grupo hidroxámico también puede estar implicado el grupo fenólico.

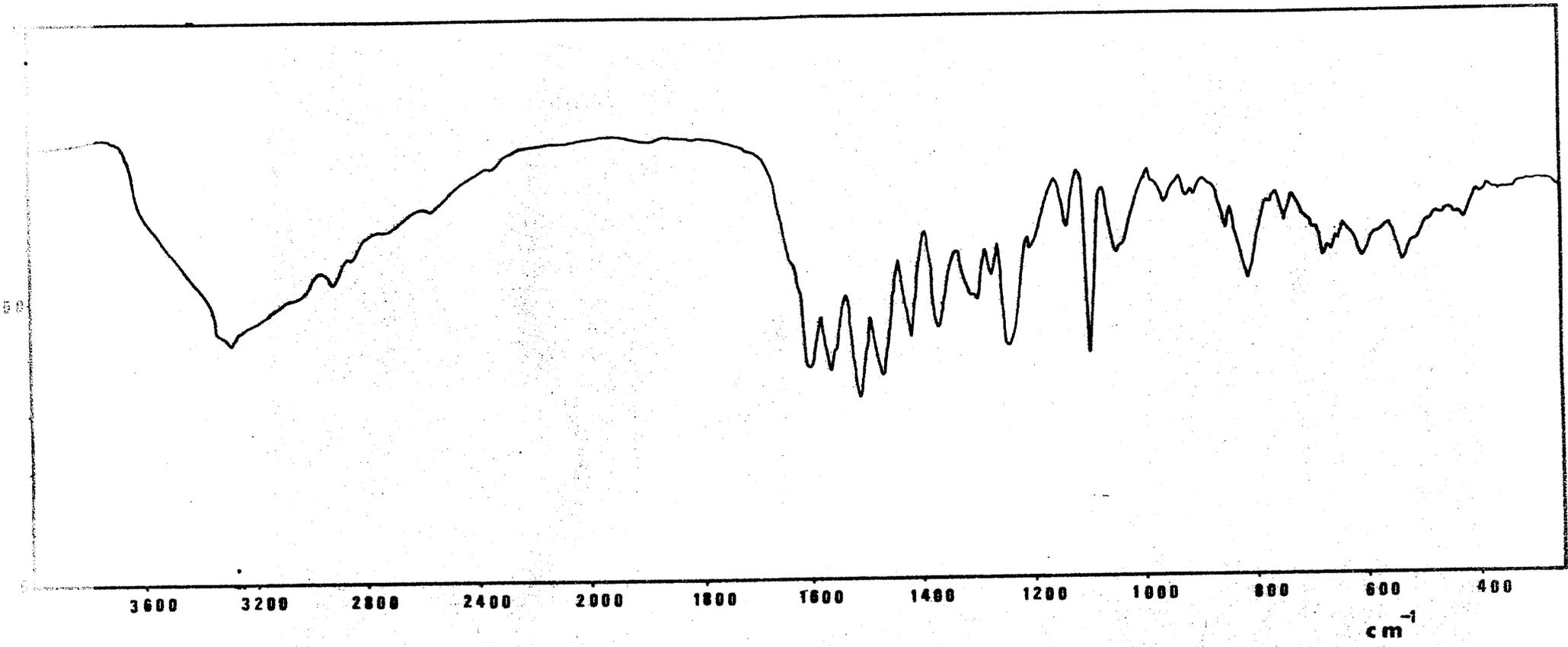


Fig. 97.- Espectro IR del complejo Cu(II)-MEDSHA

Estudio conductimétrico de la reacción Cu(II)-MEDSHA

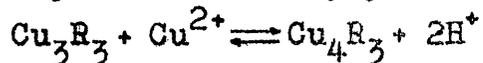
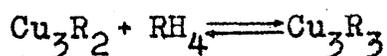
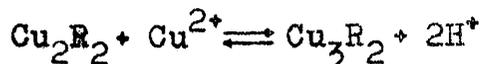
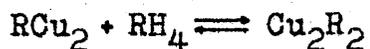
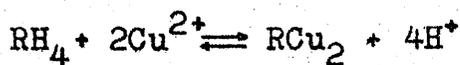
Valoración de Cu(II) con ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxámico.- Se procedió por dos veces a la valoración, a 25°C, de una disolución formada por 1 ml de Cu(II) 0'0103 M, 5 ml EtOH y 44 ml de H<sub>2</sub>O, con disolución de MEDSHA 2'09·10<sup>-3</sup> M en agua-etanol (10% etanol). La velocidad de adición del reactivo se fijo en 0'66 ml/min. En el primer caso se registró la variación de la conductividad en el transcurso de la valoración, y en el segundo la variación de pH. Los datos de conductividad, conductividad corregida por dilución y pH, para los diferentes volúmenes de adición se encuentran en la tabla 95 y se han representado en la fig.

98, donde se aprecia un gran aumento de la conductividad conforme se añade reactivo, debido a los protones liberados en la complejación, como lo demuestra el brusco descenso del pH que tiene lugar simultáneamente. Durante las valoraciones se observó la formación de un precipitado verde.

La curva conductimétrica corresponde a la formación de un complejo de estequiometría intermedia entre la 2Cu:1R y la 4Cu:3R.

Por otra parte se estudio la influencia que la velocidad de adición de reactivo tenía sobre el equilibrio de complejación. Para ello se dispusieron tres experiencias similares a la anterior, variando de una a otra, la velocidad de adición de reactivo. Dichas velocidades fueron de 0'66, 0'2 y 0'1 ml/min. respectivamente. Los datos experimentales se recogen en las tablas 95, 96 y 97, y se han representado en las figuras 99, 100 y 101. A la vista de las mismas, se aprecia que, si la velocidad de adición del reactivo es rápida, tiende a formarse el complejo RCu<sub>2</sub>, el cual evoluciona lentamente por unión de nuevas moléculas de reactivo y Cu(II) hacia el complejo R<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>, según se observa en las fig. 100 y 101, correspondientes a velocidades de adición cada vez más lentas. El proceso que continúa es

gar sería el siguiente



o globalmente  $3RH_4 + 4Cu^{2+} \rightleftharpoons CuRHCuRH_2CuRHCu + 8H^+$ , liberándose un total de ocho equivalentes de  $H^+$  por mol de complejo formado (2 equivalentes por mol de  $Cu(II)$  complejoado).

Por otra parte, en la figs 99 y 100 se aprecia cómo los valores de la conductividad no se estabilizan, incluso cuando se han rebasado ampliamente los puntos de equivalencia, como corresponde a una situación en la que no se ha alcanzado el equilibrio. En la fig 10 se observa una mayor estabilización de dichos valores.

TABLA 95Variación de la conductividad y el pH

Volumen MEDSHA (ml)	Conductiv. ( $\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	Conductiv.corregida ( $\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	pH
0'00	54	54	5'60
0'25	-	-	4'80
0'50	65	66	4'60
0'75	-	-	4'45
1'00	77	79	4'35
1'50	87	90	4'27
2'00	93	97	4'20
2'50	99	104	4'17
3'00	104	110	4'13
3'50	108	116	4'10
4'00	112	120	4'09
4'50	114	125	4'08
5'00	117	128	4'06
5'50	119	132	4'04
6'00	120	133	4'03
6'50	122	137	4'02
7'00	123	140	4'00
7'50	124	142	4'00
8'00	125	145	4'00
8'50	126	147	4'00
9'00	126	149	4'00
9'50	127	150	4'00
10'00	127	152	4'00

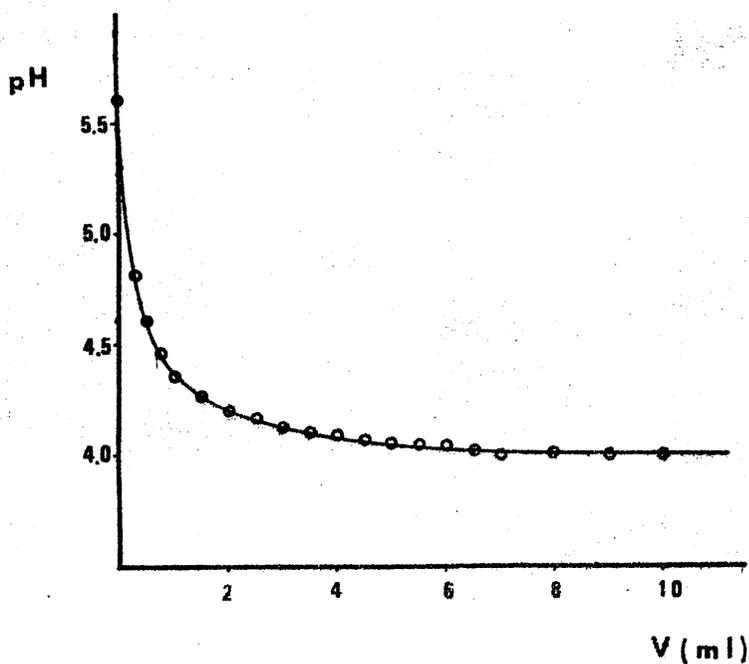
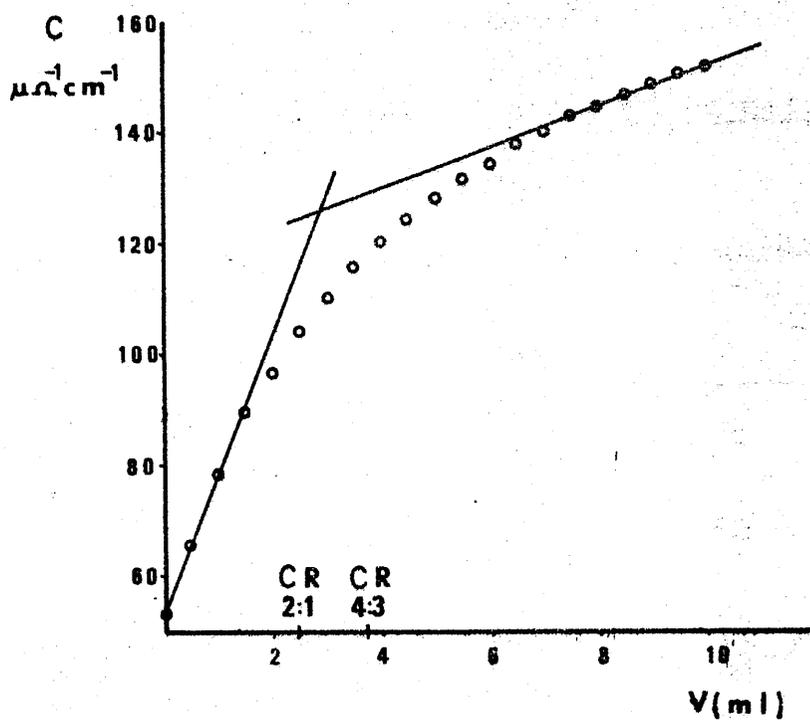


Fig. 98.- Variación de la conductividad y el pH en la valoración de 1 ml de  $\text{Cu(II)} 0.0103 \text{ M}$  con  $\text{MEDSHA } 2.09 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ . Medio hidroalcohólico (10% (v/v) de etanol). Velocidad de adición de reactivo,  $0.66 \text{ ml/min}$ .

TABLA 96

Velocidad de adición  
de reactivo

= 0.2 ml/min

V (ml) MEDSHA	C ( $\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	C <sub>correg</sub> ( $\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ )
0'0	51	51
0'5	64	65
1'0	77	78
1'5	88	91
2'0	98	101
2'5	104	109
3'0	110	116
3'5	114	122
4'0	118	127
4'5	120	131
5'0	122	134
5'5	124	137
6'0	126	140
6'5	127	143
7'0	128	145
7'5	129	148
8'0	129	149
8'5	130	151
9'0	130	153
9'5	130	154
10'0	130	156

TABLA 97

Velocidad de adición  
de reactivo

= 0'1 ml/min

V (ml) MEDSHA	C ( $\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	C <sub>correg</sub> ( $\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ )
0'0	47	47
0'5	58	59
1'0	70	71
1'5	79	82
2'0	86	89
2'5	91	96
3'0	95	101
3'5	98	106
4'0	102	110
4'5	103	113
5'0	105	116
5'5	107	118
6'0	108	120
6'5	108	122
7'0	109	124
7'5	109	125
8'0	109	126
8'5	109	127
9'0	109	129
9'5	109	129
10'0	108	130
10'5	108	130
11'0	108	131
11'5	107	131
12'0	107	132
12'5	107	133
13'0	106	133

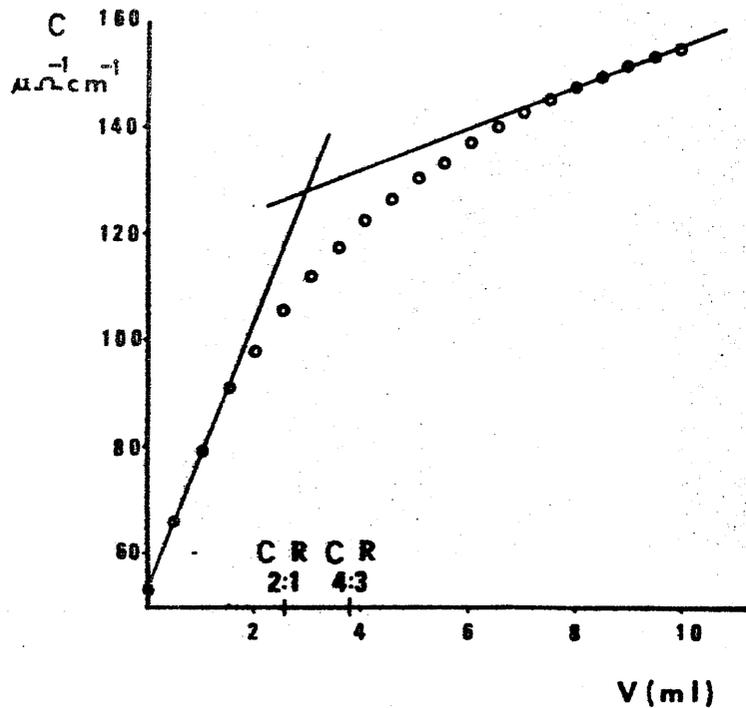


Fig. 99.

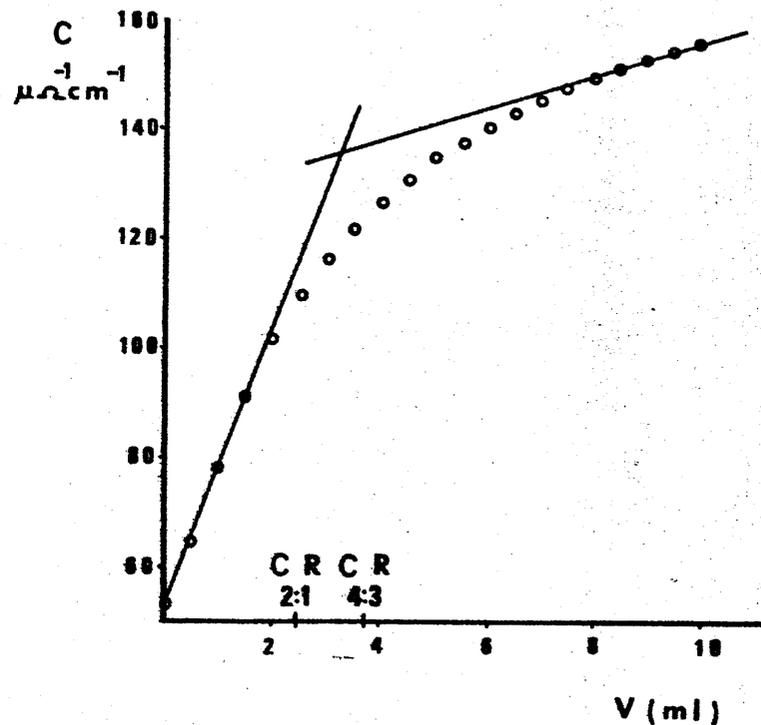


Fig. 100

Valoración de  $\text{Cu(II)}$  (1 ml de  $\text{Cu(NO}_3)_2$   $0.0103$  M) con MEDSHA  $2.09 \cdot 10^{-3}$  M. Medio hidroalcohólico (10% (v/v) de etanol). Velocidad de adición de reactivo,  $0.66$  ml/min (fig. 99) y  $0.2$  ml/min (fig. 100).

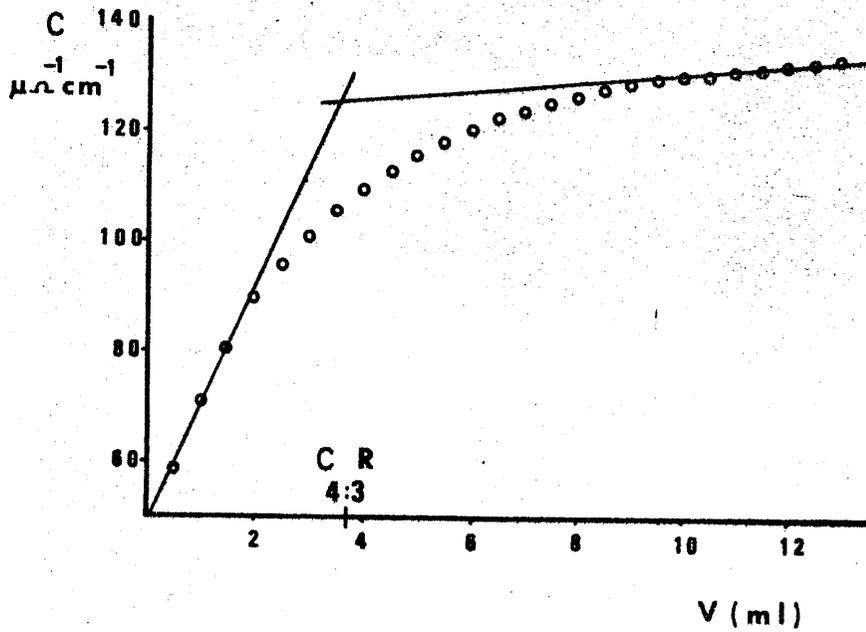


Fig. 101.- Valoración de Cu(II) (1 ml de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$   $0.0103 \text{ M}$ ) con MEDSHA  $2.09 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ . Medio hidroalcohólico (10% (v/v) de etanol). Velocidad de adición de reactivo,  $0.1 \text{ ml/min}$ .

Valoración de ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxámico con Cu(II).-

Se procedió a la valoración de 10 ml de MEDSHA  $2'09 \cdot 10^{-3} M$  con Cu(II)  $0'0102 M$ , en un medio hidroalcohólico (10% etanol). Se repitió dicha valoración variando la velocidad de adición de la disolución de Cu(II), comprobándose que en todos los casos se obtenía la misma curva, como la representada en la fig 102. Dicha curva corresponde a la formación de la especie  $Cu_4R_3$ , que parece estar favorecida por la presencia de Cu(II) en exceso.

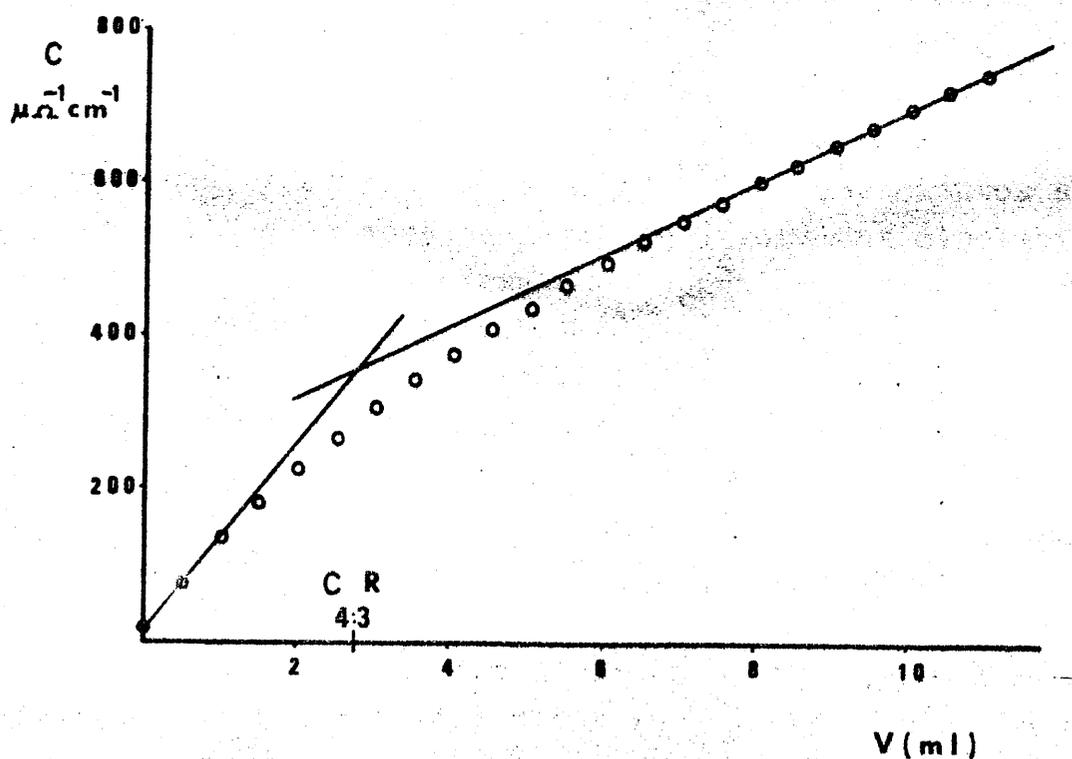


Fig. 102.- Valoración de ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxámico con Cu(II)

TABLA 98

Valoración de MEDSHA con Cu(II)

Cu(II)(ml)	C ( $\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	C ( $\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ )
0'0	19	19
0'5	77	77
1'0	128	131
1'5	174	179
2'0	216	225
2'5	252	265
3'0	289	306
3'5	319	341
4'0	346	374
4'5	374	407
5'0	398	438
5'5	422	468
6'0	443	496
6'5	464	525
7'0	482	550
7'5	501	576
8'0	519	602
8'5	534	625
9'0	552	652
9'5	567	675
10'0	583	699
10'5	598	723
11'0	610	744

La reacción entre el Cu(II) y el MEDSHA dá lugar a la formación de un precipitado verde y a un aumento de la acidez del medio. Como ya se ha indicado, si la especie que precipita es la  $Cu_3R_4$  se liberarian 8 equivalentes de ácido por mol de complejo precipitado. Los estudios potenciales que siguen estan destinados a la comprobación de esta hipótesis.

---

Estudio potenciométrico de la reacción Cu(II)-MEDSHA.-

Con objeto de determinar los equivalentes de ácido liberados en la formación del complejo Cu(II)-MEDSHA, se llevó a cabo la valoración, con  $NaOH 2.73 \cdot 10^{-2} M$ , de varias disoluciones conteniendo todas ellas 2 ml de MEDSHA  $3.57 \cdot 10^{-2} M$ , 1.3 ml de etanol y cantidades crecientes de disolución de Cu(II)  $0.0103 M$ . En todas ellas se formó un precipitado verde, y después de transcurridos unos minutos se contrastaron con la sosa. También se valoró una disolución de reactivo sólo, en la misma concentración que en las anteriores disoluciones (tabla 99).

Las curvas obtenidas son las de la fig 103. En las disoluciones que contienen reactivo y cobre se observan dos saltos de pH, el primero correspondiente a la valoración de los protones liberados en la complejación, y el segundo correspondiente a la valoración del cobre en exceso, por formación de  $Cu(OH)_2$ .

En la curva correspondiente a la valoración del reactivo sólo, se observa un único punto de inflexión, a un pH muy superior a los anteriores.

A partir de dichas curvas y mediante el cálculo de la primera derivada se determinaron los volúmenes correspondientes a los puntos de equivalencia. El primero indica los equivalentes de ácido liberados en la complejación, y la diferencia entre el segundo y el primero los equivalentes de Cu(II) no complejados. De esa forma se han calculado las

relaciones, moles  $H^+$  liberados/ moles reactivo complejados, moles  $H^+$  liberados/moles  $Cu^{2+}$  complejados y moles  $Cu^{2+}$  complejados/moles reactivo complejados, para cada experiencia (Tabla 100). En los tres casos se obtienen resultados concordantes con los calculados para el complejo  $CuRHCuRH_2^-$   $CuRHCu$  ( $H^+/R=2'67$ ,  $H^+/Cu=2$ ,  $Cu/R=1'33$ ). El aumento del exceso de Cu no altera significativamente el resultado de las experiencias, formandose siempre la especie anterior, y liberándose el mismo número de equivalentes de ácido.

Como es evidente, se ha partido del supuesto de que, en las condiciones experimentales, en las que siempre se ha puesto exceso de catión, la cantidad de reactivo no complejoado es despreciable.

TABLA 99

	MEDSHA $3'57 \cdot 10^{-3} M$ (ml)	Cu(II) $1'03 \cdot 10^{-2} M$ (ml)	[Cu(II)]/[MEDSHA]
Disolución de reactivo	2	-	-
Disolución 1ª	2	2	2'89
" 2ª	2	4'1	5'91
" 3ª	2	8	11'54

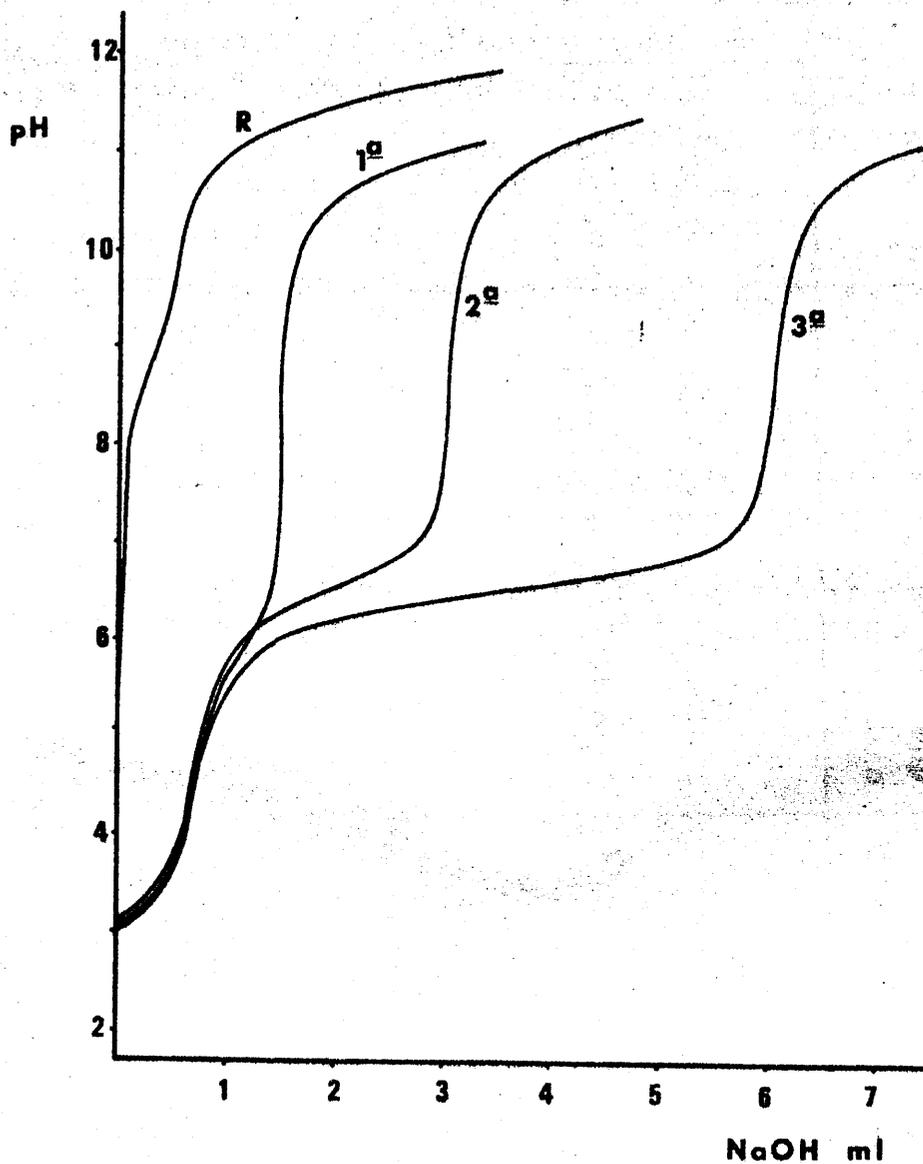


Fig. 103.- Valoración potenciométrica, con NaOH  $2.73 \cdot 10^{-3}M$ , de una disolución de reactivo (R), y de mezclas de reactivo y Cu(II) (1ª, 2ª, 3ª). (Ver Tabla 99).

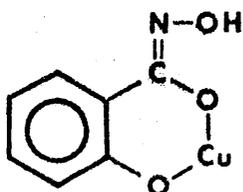
TABLA 100

Disol.	$V_{\text{NaOH}}(\text{ml})$		moles $\text{H}^+$ liberados	moles $\text{Cu}(\text{II})$ que han reac cionado	$\text{H}^+/\text{R}$	$\text{H}^+/\text{Cu}$	$\text{Cu}/\text{R}$
	1 <sup>er</sup> p.eq.	2 <sup>a</sup> p.eq.					
1 <sup>a</sup>	0'74	1'51	$2'02 \cdot 10^{-5}$	$1'01 \cdot 10^{-5}$	2'82	2'00	1'41
2 <sup>a</sup>	0'70	3'08	$1'91 \cdot 10^{-5}$	$9'74 \cdot 10^{-6}$	2'67	1'96	1'36
3 <sup>a</sup>	0'71	6'03	$1'94 \cdot 10^{-5}$	$9'84 \cdot 10^{-6}$	2'71	1'97	1'38

### Discusión de los resultados

A partir de las experiencias anteriores, tenemos base para suponer que el complejo sólido sintetizado, es el mismo que el determinado conductimétrica y potenciométricamente. Sólo en las experiencias conductimétricas en las que el Cu(II) no estaba en exceso sobre el reactivo, se ha detectado la formación de una especie de estequiometría intermedia entre la  $2\text{Cu}:1\text{R}$  y la  $4\text{Cu}:3\text{R}$ , si bien, y como ya se indicó, cuando la adición de reactivo es lo suficientemente lenta, la especie que tiende a formarse es la última.

Una estructura del tipo  $\text{CuRCuRCuRCu}$  implicaría la existencia de dos tipos de enlace en la molécula entre el Metal y el Ligando, uno a través de los grupos hidroxámicos exclusivamente y que afectaría a los dos átomos de cobre centrales,  $\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{NHO} \end{array} \text{Cu}/2$ , y otro en el que estarían implicados los OH fenólicos a través de la estructura siguiente,



donde se aprecia que el hidroxilo hidroxámico queda libre. Este último enlace es el que tendrían los átomos de cobre de los extremos de la molécula.

Los datos de análisis IR, parecen confirmar esto, por la disminución de intensidad de la banda  $\nu\text{OH}$  fenólico, y la no desaparición total de la banda  $\nu\text{OH}$  hidroxámico.

Por otra parte, el análisis termogravimétrico indica la presencia de 6 moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  por mol de complejo. Dos de ellas debilmente unidas y las otras cuatro, que pierden entre  $135^\circ\text{C}$  y  $210^\circ\text{C}$ , podrían estar unidas a los átomos de Cu(II) de los extremos, completando los enlaces de coordinación.

coordinación de los mismos.

La estructura del complejo sólido sería del tipo

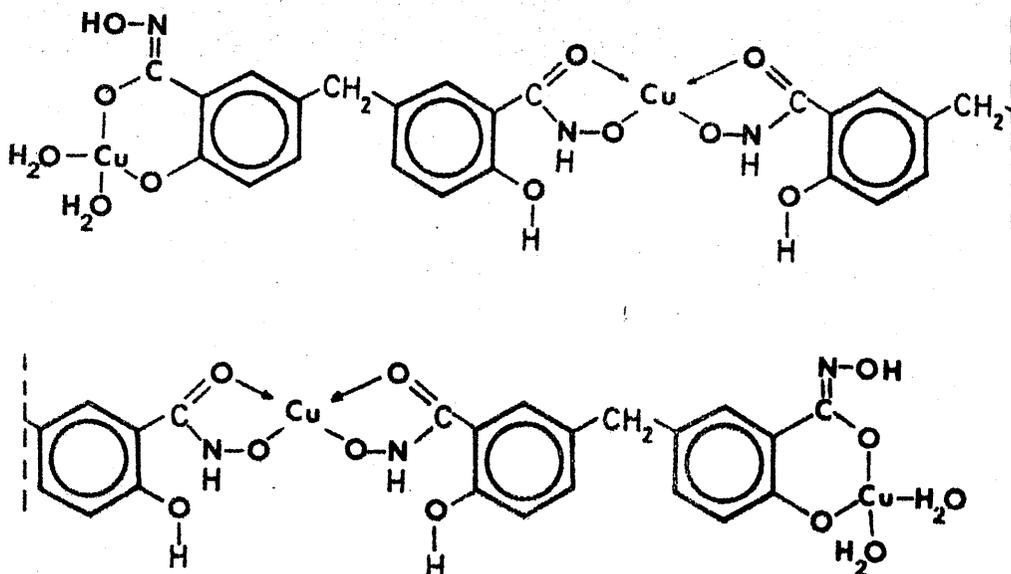
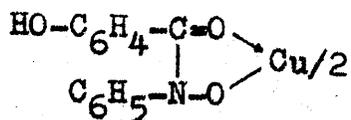


Fig. 104

La formación de esta estructura daría lugar a la liberación ocho equivalentes de ácido por mol de complejo formado, o lo que es lo mismo 2'67 equivalentes de ácido por mol de reactivo complejado. Los datos potenciométricos concuerdan con este valor.

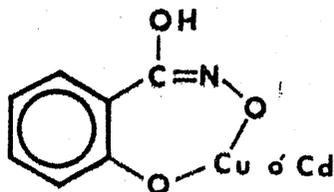
Los enlaces centrales son del mismo tipo que los que proponen N.N. Ghosh y A. Bhattacharyya (290) para el complejo formado entre el Cu(II) y el ácido N-Fenil-salicil hidroxámico



Estos autores indican que el OH fenólico permanece libre.

También postulan una estructura del mismo tipo Sathe (178) y colaboradores para el complejo Cu(II)-SHA, de estequiometria 1:2.

Otros autores, indican también la existencia de un complejo de estequiometria 1:1 entre el Cu y SHA (177, 216). Entre ellos, Bhaduri propone una estructura para dicho complejo del tipo



No creemos, sin embargo, que sea esta estructura la mas probable para los átomos de cobre extremos del complejo sintetizado porque implica la existencia de un anillo de 7 miembros, de escasa estabilidad. Los átomos de cobre de los extremos deben de estar unidos al oxígeno carbonílico, tal como se indica en la fig 104 .

Por último, conviene citar a Ghosh y Sarkar (275), los cuales sintetizan un complejo verde amarillento entre el Cu(II) y el ácido succinil-bis-N-fenilhidroxámico, de fórmula  $H_2Cu_8Su_9$ , en el que los extremos del mismo no son iones Cu(II) como en nuestro caso sino moléculas de reactivo.

Faint, illegible text at the top of the page, possibly a header or introductory paragraph.

Second block of faint, illegible text, continuing the document's content.

Third block of faint, illegible text, appearing to be the main body of the document.

Fourth block of faint, illegible text, possibly a concluding section or footer.

## CAPITULO VIII

DETERMINACION DE LA CONSTANTE DE SOLUBILIDAD DEL COM-  
PLEJO Mo(VI)-ACIDO 5,5'-METILENDISALICILHIDROXAMICO



CAPITULO III

REGION DE LA COMERCIALIZACION DE LOS PRODUCTOS  
DE LA INDUSTRIA



Determinación de la constante de solubilidad del complejo Mo(VI)-ácido 5,5'-Metilendisalicilhidroxámico.-

El ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxámico forma con el ión molibdato un complejo amarillo de estequiometría 1:1, insoluble en medio ácido de  $\text{pH} < 4.5$ . Su fórmula, establecida por análisis elemental y a través de los estudios realizados sobre complejos sólidos en otro apartado de esta Memoria, es  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6(\text{MoO}_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

El objeto de este estudio es la determinación de la constante de solubilidad correspondiente al mismo. Dicho estudio se realiza con objeto de completar la investigación llevada a cabo sobre la complejación entre el MEDSHA y el ión Mo(VI). Además, desde el punto de vista práctico, la determinación de dicha constante nos puede servir de base para una posible aplicación del ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxámico a la determinación gravimétrica de Mo(VI).

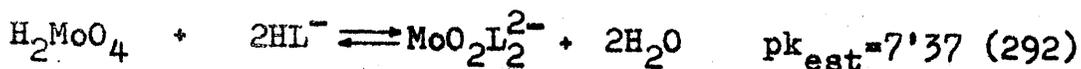
Antecedentes y método

En los complejos que forma el Mo(VI) con numerosos ligandos orgánicos, dicho ión se encuentra casi exclusivamente en la forma  $\text{MoO}_2^{2+}$ . Tal es el caso del complejo que forma con el ión oxalato  $(\text{COO}-\text{COO})\text{MoO}_2$  (291), con ácido tartárico  $\text{MoO}_2(\text{HL})_2$  (292), con  $\alpha$ -benzoinoxima  $\text{MoO}_2(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N})_2$  (295), con ácido fórmico  $[\text{MoO}_2(\text{HCOO})_4]^{2-}$  (294), con N-e-toluil-N-o-tolilhidroxilamina  $\text{MoO}_2(\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N})_2$  (296) y con ácido salicilhidroxámico  $\text{MoO}_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3\text{N})_2$  (289). Sin embargo la disociación de dichos complejos no da lugar a la especie  $\text{MoO}_2^{2+}$ , (dicho ión no existe libre en disolución nada más que a altas concentraciones de ácido,  $\text{ClH}$  6-8 M, (297)) sino a las especies  $\text{MoO}_4\text{H}_2$ ,  $\text{MoO}_4\text{H}^-$  y  $\text{MoO}_4^{=}$ , así como a la formación de polimolibdatos ( $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ ,  $\text{Mo}_7\text{O}_{23}(\text{OH})^{5-}$ ,  $\text{Mo}_7\text{O}_{22}(\text{OH})_2^{4-}$ , entre otros (298)) si bien estos últimos sólo están presentes en medio ácido y a concentraciones analíticas de Mo superiores

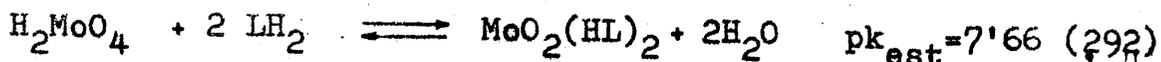
a  $10^{-4}M$ , (298). Por este motivo las constantes de estabilidad que cita la bibliografía para los complejos antes señalados y para otros muchos se refieren a equilibrios del tipo



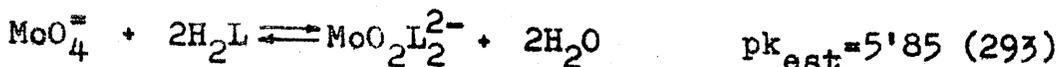
$L^{=}$ (Oxalato)



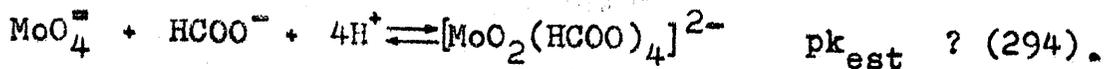
$L^{=}$ (Oxalato)



$LH_2$ (ácido tartárico)

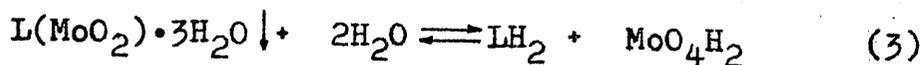
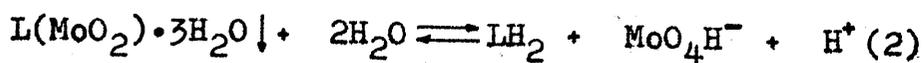
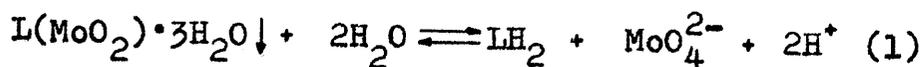


$LH_2$ (4-Cl-catecol)



Es decir, son equilibrios de disociación ligados a procesos de hidrólisis que dan lugar a las diferentes especies del ácido molibídico y del ligando. Dichos equilibrios vendrán pues regulados por la acidez del medio y por las constantes de disociación del  $MoO_4H_2$  y de los ligandos.

Así pues, cuando se disuelve el complejo sólido ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxámico-Mo(VI),  $L(MoO_2) \cdot 3H_2O$ , en medio ácido, pueden tener lugar los siguientes equilibrios:



Donde  $\text{LH}_2$  es el ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxámico ( $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_6$ ) al que podemos considerar para este estudio como ácido diprótico, pues en los medios ácidos ( $\text{pH} < 4.5$ ), en los que el complejo es más insoluble, la tercera y cuarta disociación pueden despreciarse sin gran error.

Estos equilibrios de solubilidad vienen regulados por sus correspondientes constantes de solubilidad.

$$k_s^1 = [\text{LH}_2][\text{MoO}_4^{2-}][\text{H}^+]^2 \quad (4)$$

$$k_s^2 = [\text{LH}_2][\text{MoO}_4\text{H}^-][\text{H}^+] \quad (5)$$

$$k_s^3 = [\text{LH}_2][\text{MoO}_4\text{H}_2] \quad (6)$$

Teniendo en cuenta las constantes de acidez del ácido molíbdico (298)

$$k_1 = \frac{[\text{MoO}_4\text{H}^-][\text{H}^+]}{[\text{MoO}_4\text{H}_2]} = 2.45 \cdot 10^{-4}$$

$$k_2 = \frac{[\text{MoO}_4^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{MoO}_4\text{H}^-]} = 1.29 \cdot 10^{-4}$$

y considerando que a las bajas concentraciones de Mo que daran las disoluciones saturadas de complejo (inferiores a

$10^{-4}M$ ) no habra practicamente contribuciones de polimolib datos (298), y las únicas especies de Mo en solución seran  $MoO_4H_2$ ,  $MoO_4H^-$ , y  $MoO_4^{2-}$ , podremos establecer una relación entre las tres constantes de solubilidad

$$k_s^1 = [LH_2][MoO_4^{2-}][H^+]^2 \quad (4')$$

$$k_s^2 = [LH_2] \frac{[MoO_4^{2-}][H^+]}{k_2} \quad [H^+] = \frac{k_s^1}{k_2} \quad (5')$$

$$k_s^3 = \frac{k_s^1}{k_1 k_2} \quad (6')$$

de modo que determinando una de ellas, quedan determinadas las otras dos.

La concentración total de molibdeno en solución sera

$$C_{Mo} = [MoO_4H_2] + [MoO_4H^-] + [MoO_4^{2-}]$$

y la fracción molar de  $MoO_4^{2-}$

$$\frac{[MoO_4^{2-}]}{C_{Mo}} = \frac{k_1 k_2}{[H^+]^2 + k_1 [H^+] + k_1 k_2}$$

de donde

$$[MoO_4^{2-}] = C_{Mo} \frac{k_1 k_2}{[H^+]^2 + k_1 [H^+] + k_1 k_2} \quad (7)$$

de la misma manera, la concentración total de reactivo en solución sera

$$C_{LH_2} = [LH_2] + [LH^-] + [L^{2-}] = C_{Mo}$$

y la fracción molar de la especie  $LH_2$

$$\frac{[LH_2]}{C_{LH_2}} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + k'_1[H^+] + k'_1k'_2}$$

donde  $k'_1$  y  $k'_2$  son las constantes de disociación del ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxámico.

Despejando

$$\begin{aligned} [LH_2] &= C_{LH_2} \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + k'_1[H^+] + k'_1k'_2} = \\ &= C_{Mo} \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + k'_1[H^+] + k'_1k'_2} \end{aligned} \quad (8)$$

Sustituyendo (7) y (8) en (4)

$$k_s^1 = C_{Mo}^2 \frac{k_1k_2}{[[H^+]^2 + k'_1[H^+] + k'_1k'_2][[H^+]^2 + k_1[H^+] + k_1k_2]} \cdot [H^+]^4 \quad (9)$$

donde bastará determinar la  $C_{Mo}$  y la de  $H^+$  para calcular  $k_s^1$  y las demas constantes.

La expresión anterior puede simplificarse cuando se opera en medio ácido de  $pH < 5$ , pues en estas condiciones el ácido hidroxámico esta practicamente sin disociar, y  $C_{Mo} \approx [LH_2]$ , con lo que (9) queda

$$k_s^1 = C_{Mo}^2 \cdot \frac{k_1k_2}{[H^+]^2 + k_1[H^+] + k_1k_2} [H^+]^2 \quad (10)$$

que como la (9) relaciona  $k_s^1$  con la  $[H^+]$  y la  $C_{Mo}$ .

Ahora bien, las constantes  $k_s^1, k_s^2$  y  $k_s^3$  son constantes aparentes pues no se tienen en cuenta los factores de actividad de las especies iónicas presentes en la solución. La constante de solubilidad termodinámica será igual al producto de las actividades

$$K_s^1 = a_{LH_2} \cdot a_{MoO_4^{2-}} \cdot a_{H^+}^2 =$$

$$= [LH_2] [MoO_4^{2-}] [H^+]^2 \cdot f_{LH_2} \cdot f_{MoO_4^{2-}} \cdot f_{H^+}^2$$

como  $f_{LH_2} = 1$ , por ser una especie no cargada y operar con soluciones muy diluidas

$$K_s^1 = k_s^1 f_{MoO_4^{2-}} \cdot f_{H^+}^2$$

de donde  $k_s^1 = \frac{K_s^1}{f_{MoO_4^{2-}} \cdot f_{H^+}^2}$ , y tomando logaritmos

$$\lg k_s^1 = \lg K_s^1 - \lg f_{MoO_4^{2-}} - 2 \lg f_{H^+}$$

Teniendo en cuenta la ley límite de Debye-Hückel para disoluciones diluidas

$$\lg f_i = \frac{0.5 \cdot z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$$

donde  $\mu$  es la fuerza iónica y  $Z_i$  la carga de la especie considerada

$$\begin{aligned} \lg k_s^1 &= \lg K_s^1 + \frac{0.5 \cdot 2^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} + 2 \frac{0.5 \cdot 1^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} = \\ &= \lg K_s^1 + 3 \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \end{aligned} \quad (11)$$

Representando el  $\lg k_s^1$  en función de  $\frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$

se obtendrá una línea recta de pendiente 3 y cuya ordenada en el origen nos dará el valor del logaritmo de la constante termodinámica.

### Parte experimental

#### Reactivos

- Complejo sólido ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxámico -Mo(VI),  $C_{15}H_{12}N_2O_6(MoO_2) \cdot 3H_2O$ , sintetizado según se describe en la pág. 331.
- Disoluciones de  $NO_3H$  Merck R.A. 2N, 0.2N y 0.02N.
- Disolución de  $NO_3K$  Merck R.A. 0.5N.
- Etanol Merck R.A.
- Tampón AcH/AcNa (pH=5.4)
- Disolución de  $MoO_4Na_2$  Merck R.A.  $2.61 \cdot 10^{-3}M$ , contrastada como  $MoO_4Pb$  (240)
- Disolución de MEDSHA  $10^{-2}M$  en etanol

#### Aparatos

- Termóstato Braun Melsungen mod. Thermomix 1441 (1.0.1)
- pHmetro Radiometer 51
- Espectrofotómetro Beckman mod. ACTA III

### Técnica operatoria

Para determinar la solubilidad en agua del complejo sólido Mo(VI)-ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxámico a diferentes pH y fuerzas iónicas, se pusieron en suspensión pequeñas cantidades del sólido, en vasos de 150 ml termostatados a 25°C, y una vez fijado el pH ó la fuerza iónica, según la experiencia, se mantuvo una agitación durante 12 horas. (Después de 8 horas de agitación los resultados eran totalmente reproducibles).

Se realizaron dos series de experiencias, una para estudiar la influencia del pH y otra para estudiar la influencia de la fuerza iónica, sobre el equilibrio de disolución.

El pH se fijó con la cantidad adecuada de ácido nítrico y la fuerza iónica con disolución de  $\text{NO}_3\text{K}$ .

Una vez alcanzado el equilibrio se filtró cada suspensión a través de un crisol de vidrio molido n°5 sobre el que se dispuso una capa delgada de pulpa de papel (método de filtración que fué el único que dió disoluciones perfectamente nítidas).

A continuación, un volumen determinado del filtrado, entre 100 y 200 ml, se neutralizó con NaOH dil. y se concentró por evaporación a 10 ml, con el fin de disponer de una concentración adecuada de Mo(VI) para su posterior determinación espectrofotométrica.

La determinación espectrofotométrica del contenido en Mo(VI) se llevo a cabo con MEDSHA según el método propuesto en otro capítulo de esta Memoria, método que evidentemente es el que ofrecía el menor riesgo de interferencias.

La temperatura de la disolución se fijó, en todas las experiencias realizadas, a 25°C, por uso del termostato.

Estudio de los factores influyentes

Influencia del pH

Se han realizado una serie de experiencias a diferentes valores de pH comprendidos entre 1 y 4'5, y se ha determinado la concentración total de Mo procedente de la disolución del complejo. El volumen de filtrado ha sido en todos los casos de 200 ml salvo en la experiencia de pH=4'40, que ha sido de 100 ml.

Los resultados encontrados a los diferentes valores de pH, a partir de la recta patrón construida con concentraciones conocidas de Mo(VI), son los de la tabla 101

TABLA 101

pH	g Mo x 10 <sup>5</sup>	C <sub>Mo</sub> x 10 <sup>6</sup>
1'22	15'2	7'92
1'30	16'7	8'60
1'68	17'8	9'28
2'02	18'9	9'90
2'50	21'4	11'20
3'00	15'6	8'13
3'07	12'4	6'46
3'50	11'8	6'15
4'10	19'8	10'30
4'40	17'0	17'70

A partir de los datos de la tabla 101 se ha calculado el valor de la constante aparente de solubilidad mediante la fórmula (10)

$$k_2^1 = [\text{LH}_2] [\text{MoO}_4^{2-}] [\text{H}^+]^2 = c_{\text{Mo}}^2 \frac{k_1 k_2}{[\text{H}^+]^2 + k_1 [\text{H}^+] + k_1 k_2} [\text{H}^+]^2$$

El valor calculado a cada pH se encuentra en la Tabla 102 y los datos obtenidos se han representado en la fig 105, donde se aprecia que el valor de la constante aparente de solubilidad,  $k_s^1$ , varia con el pH, si bien su valor oscila solamente en  $\pm 1$  unidad logarítmica de  $\text{pk}_s$ .

La curva  $\text{pk}_s^1 = f(\text{pH})$  presenta un mínimo a  $\text{pH} = 2'5$ , y por debajo de este valor varia poco (de  $17'44$  a  $\text{pH} = 2'5$  a  $17'68$  a  $\text{pH} = 1'2$ ). Esta zona de escasa variación coincide con la zona en la que la especie predominante es  $\text{MoO}_4\text{H}_2$  y por supuesto  $\text{LH}_2$ . La variación de  $\text{pk}_s^1$  es debida casi exclusivamente a la variación de la fuerza iónica del medio, producida por la adición de  $\text{NO}_3\text{H}$  para fijar el pH.

Por encima de  $\text{pH} 2'5$  y hasta  $\text{pH} 4$ ,  $\text{pk}_s^1$  experimenta un brusco incremento pues es la zona de los equilibrios entre  $\text{MoO}_4\text{H}_2$ ,  $\text{MoO}_4\text{H}^-$  y  $\text{MoO}_4^{2-}$ . Por último a  $\text{pH} > 4$ ,  $\text{pk}_s^1$  tiende a estabilizarse en el valor  $18'4-18'5$ . Este hecho puede explicarse debido a que se opera en condiciones que se aproximan más a las ideales (dilución infinita), al ser preciso agregar sólo muy pequeñas cantidades de  $\text{NO}_3\text{H}$  para conseguir el pH adecuado, y en consecuencia los factores de actividad deberan ser próximos a la unidad. Como se demuestra más adelante los valores de  $k_s^1$  obtenidos en esta zona son, por esta razón, los más próximos a la constante termodinámica.

TABLA 102

pH	$C_{Mo} \times 10^6$	$k_s^1 \times 10^{19}$	$pk_s^1$
1'22	7'92	19'8	17'70
1'30	8'60	23'3	17'63
1'68	9'28	26'9	17'57
2'02	9'90	30'2	17'52
2'50	11'20	36'7	17'44
3'00	8'13	16'4	17'78
3'07	6'46	9'9	18'00
3'50	6'15	5'7	18'24
4'10	10'30	3'7	18'43
4'40	17'70	3'6	18'44

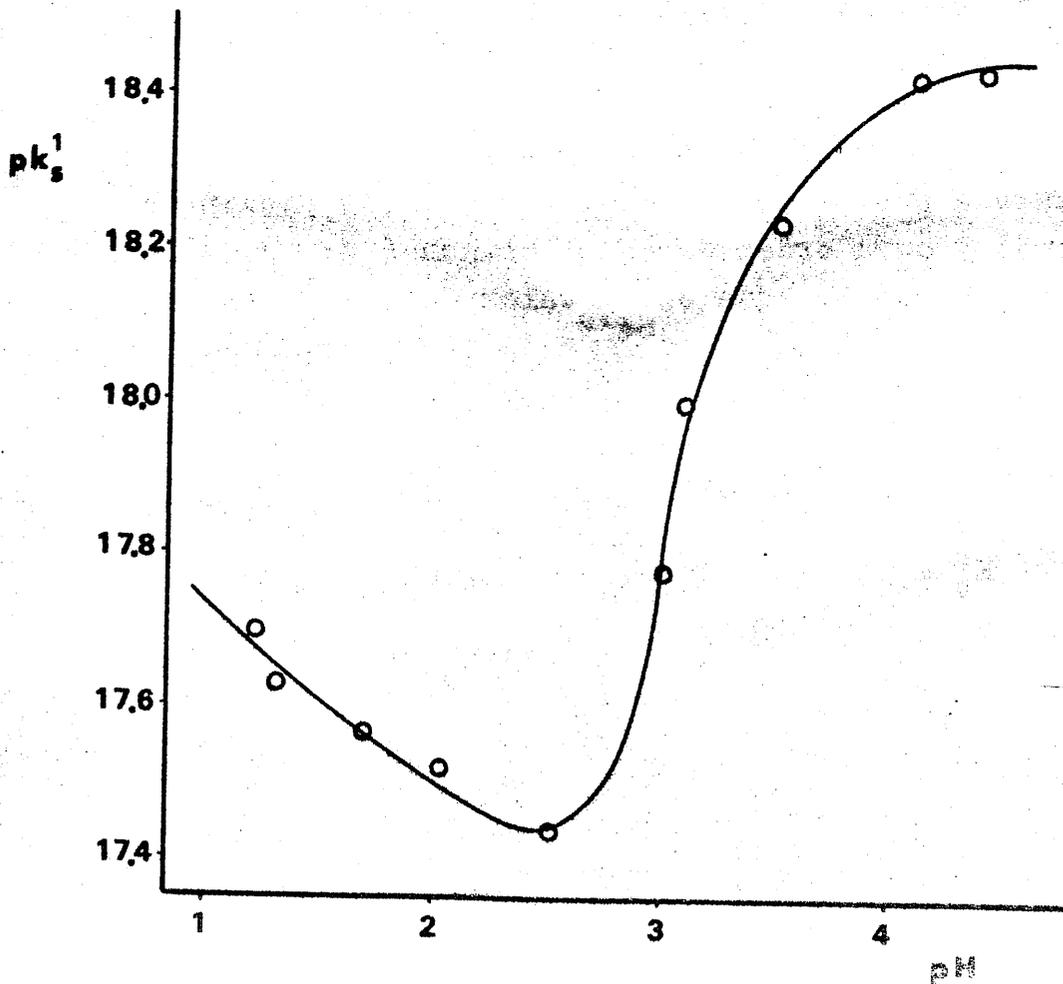


Fig. 105.- Variación de la constante aparente de solubilidad con el pH

### Influencia de la fuerza iónica

En vista de los resultados que se acaban de comentar creemos adecuado proceder a la determinación del valor de la constante de solubilidad termodinámica,  $K_s^1$ . Para ello se procede al estudio del equilibrio de disociación del complejo Mo(VI)-ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxámico a diferentes valores de la fuerza iónica,  $\mu$ , conseguidos por adición de  $\text{NO}_3\text{K}$ . El valor de  $K_s^1$  se determina por extrapolación a  $\mu = 0$ .

Los resultados obtenidos en este estudio, realizado según la técnica operatoria antes descrita, se reúnen en la tabla 103. A partir de los datos de esta tabla y teniendo en cuenta la ecuación (10) se obtienen los datos de la tabla 104 .

En la fig 106 se ha representado  $\lg k_s^1$  en función de  $\sqrt{\mu}/1+\sqrt{\mu}$ . Se puede apreciar que los puntos se ajustan perfectamente a una recta de pendiente 3'2 (muy próxima a la teórica de 3) y cuya ordenada en el origen ( $\mu \rightarrow 0$ , dilución infinita) vale -18'42, que es el valor de  $\lg K_s^1$ , según la ecuación (11). Por tanto, considerando las ecuaciones (4'), (5') y (6').

$$K_s^1 = 3'8 \cdot 10^{-19}$$

$$K_s^2 = 2'9 \cdot 10^{-15}$$

$$K_s^3 = 1'2 \cdot 10^{-11}$$

$$pK_s^1 = 18'42$$

$$pK_s^2 = 14'54$$

$$pK_s^3 = 10'92$$

TABLA 103

$\mu$	pH	$C_{Mo} \times 10^5$
$* 6 \cdot 10^{-5}$	4'40	1'77
$1 \cdot 10^{-3}$	4'24	1'17
$4'9 \cdot 10^{-3}$	4'30	1'15
$1'0 \cdot 10^{-2}$	4'38	1'19

\* Deducida a partir la concentraciones de  $H^+$  y  $MoO_4^{2-}$  presentes en el medio

TABLA 104

$\mu$	$C_{Mo} \times 10^5$	pH	$\frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$	$lg k_s^1$
$6 \cdot 10^{-5}$	1'77	4'40	$7'6 \cdot 10^{-3}$	- 18'44
$1 \cdot 10^{-3}$	1'17	4'24	$30'8 \cdot 10^{-3}$	- 18'53
$4'9 \cdot 10^{-3}$	1'15	4'30	$65'6 \cdot 10^{-3}$	- 18'65
$1'0 \cdot 10^{-2}$	1'19	4'38	$90'9 \cdot 10^{-3}$	- 18'74

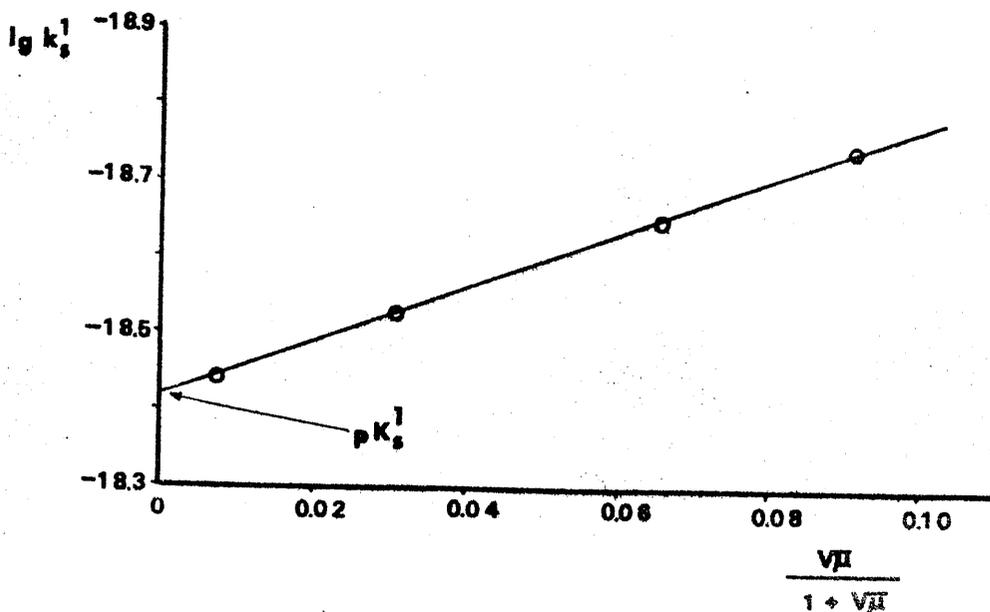


Fig. 106.- Determinación de  $pK_s^1$

Como se demuestra a través del estudio que se acaba de resumir, el complejo sólido que forma el MEDSHA y el Mo(VI) es muy insoluble, hecho importante para intentar establecer, como más adelante se hace, un método para la determinación gravimétrica de Mo(VI) mediante ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxámico.

## CAPITULO IX

DETERMINACION GRAVIMETRICA DE LOS IONES Mo(VI) Y V(V)  
CON ACIDO 5,5-METILENDISALICILHIDROXAMICO

THE UNIVERSITY OF CHICAGO  
DEPARTMENT OF CHEMISTRY  
5708 SOUTH CAMPUS DRIVE  
CHICAGO, ILLINOIS 60637  
TEL: 773-936-3700

APPENDIX

TABLE I  
PHYSICAL PROPERTIES OF POLYMER SAMPLES



The table content is obscured by a large, dark, horizontal smudge or shadow that spans across the width of the page, covering the area where the table data would typically be located.

Método para la determinación gravimétrica de Mo(VI) con ácido 5,5'-Metilendisalicilhidroxámico.

Ya hemos visto cómo el ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxámico, al igual que el ácido salicilhidroxámico (212, 289), forma un compuesto insoluble con el Mo(VI), cuando disoluciones de molibdatos se tratan con el primero en medio fuertemente ácido. Dicho precipitado, de color amarillo claro, tiene la composición  $C_{15}H_{12}N_2O_6(MoO_2) \cdot 3H_2O$ , y calentado a 120°C se transforma en un polvo marrón claro correspondiente al compuesto  $C_{15}H_{12}N_2O_6(MoO_2) \cdot 2H_2O$ .

Debido a las características del precipitado, y a que según parece la precipitación de Mo(VI) es cuantitativa, (cuando una disolución ácida del mismo se trata con un exceso de MEDSHA, las aguas de filtrado no dan reacción con  $SCN^-$  ni Oxina, reactivos ambos que dan reacciones muy sensibles con el Mo(VI)), hemos estudiado la posibilidad de su aplicación a la determinación gravimétrica de Mo(VI). Dicho estudio es el que a continuación detallamos.

### Disoluciones empleadas

-Disolución de  $\text{MoO}_4\text{Na}_2$   $2.407 \cdot 10^{-2}\text{M}$ , contrastada como  $\text{MoO}_4\text{Pb}$  (299).

-Disolución  $10^{-2}\text{M}$  de ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxámico en medio amoniacal.

-Acido clorhídrico concentrado Merck R.A.

- $\text{ClH}$  2M y  $\text{NH}_4\text{OH}$  2M

### Aparatos empleados.-

-pHmetro Radiometer modelo 51.

-Balanza Electrónica Sartorius ( $\pm 0.0001\text{g}$ )

### Técnica operatoria

En todos los casos las precipitaciones se han llevado a cabo en vasos Pyrex de 250 ml. Sobre una disolución de molibdato, acidificada convenientemente e introducida en un b.m., se añade gota a gota y con agitación la disolución amoniacal de MEDSHA. A continuación se procede al ajuste del pH al valor deseado, con las disoluciones de  $\text{ClH}$  e  $\text{NH}_4\text{OH}$ , y posteriormente se digiere el ppdo.

Los precipitados se filtran en crisoles de vidrio molido del nº4 previamente tarados, se lavan en caliente con agua acidulada con  $\text{ClH}$ , se secan en estufa a  $120^\circ\text{C}$  durante 90 minutos y se pesan.

Cada experiencia se ha llevado a cabo dos o más veces hasta obtener valores concordantes y se ha tomado el valor medio de los mismos.

### Condiciones para la precipitación cuantitativa

Con el fin de determinar las condiciones adecuadas

para la precipitación cuantitativa del Mo, se llevaron a cabo las siguientes experiencias.

Influencia del exceso de reactivo

Se operó sobre varias disoluciones conteniendo cada una 0'01616 g. de Mo en un volumen de 50 ml. Según la técnica antes descrita se procedió a la precipitación del mismo, trabajando en un intervalo de pH de 1 a 2, como en la determinación de Mo con SHA (289), y fijando asimismo todas las demás variables como Tª de digestión, tiempo de digestión,...etc., haciendo variar únicamente de una experiencia a otra el exceso de reactivo. De los resultados obtenidos (tabla 105, fig. 107 ) se deduce que para exceso de reactivo comprendido entre el 25% y el 100% los errores son inferiores al 1%, mientras que para excesos superiores al 100% los errores aumentan notablemente conforme lo hace el exceso de reactivo. Este hecho es debido posiblemente a la poca solubilidad del MEDSHA en medio ácido.

Por otra parte, un exceso de sólo un 25% nos da un ppdo. difícilmente filtrable, aunque el error es permisible.

Optamos pues, por trabajar con un exceso de reactivo de un 50% sobre la cantidad teórica requerida para precipitar el Mo.

TABLA 105

Influencia del exceso de reactivo

Exceso de reactivo ( R/Mo )	1'25/1	1'5/1	2/1	2'5/1	3/1	4/1
Er (%)	-0'8	0'3	1'0	3'0	6'9	20'2

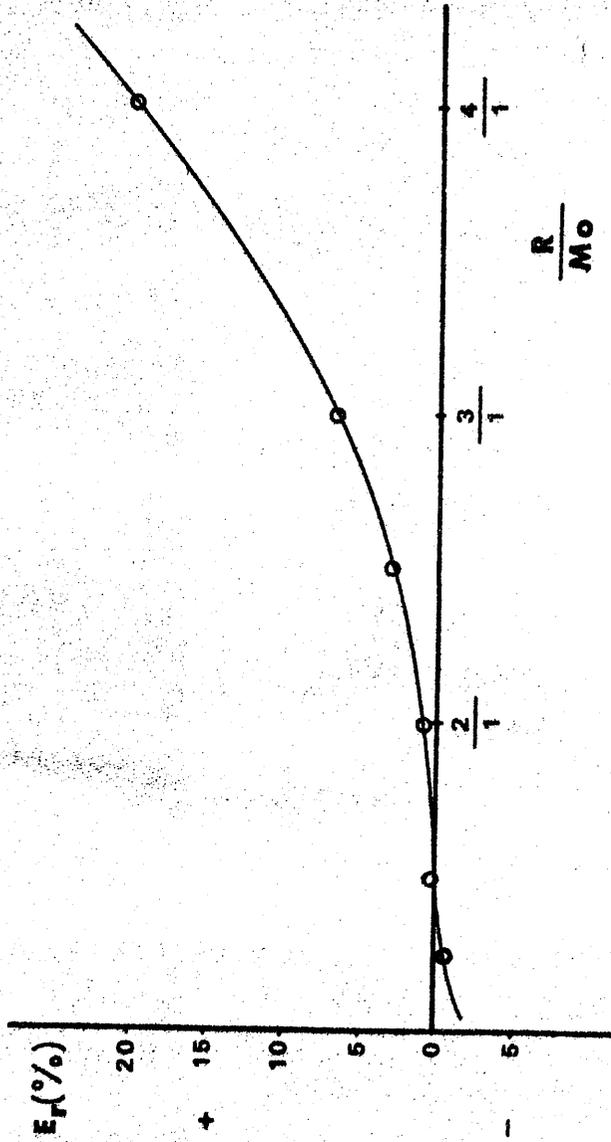


Fig. 107.- Influencia del exceso de reactivo

### Influencia del pH.

La influencia de este factor la hemos determinado actuando sobre disoluciones conteniendo todas ellas la misma cantidad de molibdeno y usando un exceso de reactivo de un 50% sobre el teórico necesario. El volumen final, una vez añadido todo el reactivo, ha sido de 100 ml y el factor variable de una experiencia a otra ha sido el pH, que se ha ajustado al valor deseado con las cantidades adecuadas de ClH o de  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Los resultados encontrados son los de la tabla 106 y vienen representados en la fig 108. En ella podemos ver cómo hay un gran intervalo de pH en el que el error es aceptable, el comprendido entre  $\text{pH}=1'25$  y  $\text{pH}=3'5$ , mientras que por debajo de 1'25 y por encima de 3'5 los errores aumentan por defecto.

Por encima de 3'5 se produce una solubilización del ppdo. como lo demuestra la coloración amarilla que aparece en el líquido sobrenadante, mientras que el error que se produce por debajo de 1'25 quizás sea debido a la destrucción del reactivo durante el proceso de digestión en medio fuertemente ácido. Por otra parte dentro, de la zona de error aceptable nos parece mas adecuado efectuar la precipitación en el intervalo de pH de 1'3 a 2, pues por encima de esta zona el ppdo. tiene aspecto gelatinoso y la filtración se hace muy lenta.

TABLA 106

Influencia del pH

pH	Er (%)
1'0	- 1'7
1'5	0'0
2'0	0'4
2'5	0'6
3'0	- 0'1
3'5	- 0'7
4'0	- 5'2
4'5	-40'3

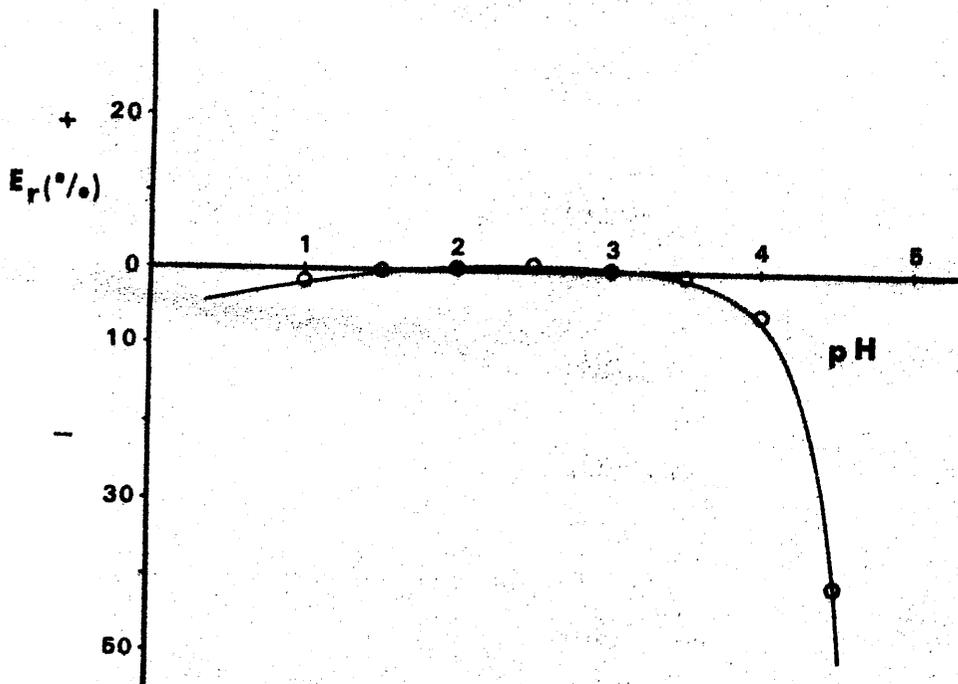


Fig. 108.- Influencia del pH

### Influencia de la Tª de digestión

Hemos procedido a la precipitación del Mo(VI) de varias disoluciones, conteniendo todas ellas 0'01756 g de Mo en 50 ml de H<sub>2</sub>O, según la técnica operatoria antes descrita, trabajando con un exceso de reactivo de un 50% y a un pH de 1'5.

La Tª a la que se ha efectuado la digestión de los precipitados es la única variable en estas experiencias.

A partir de los resultados obtenidos, tabla 107, fig 109, se observa cómo temperaturas de digestión inferiores a 60°C producen errores por exceso en la determinación del Mo(VI), debido a la poca solubilidad del reactivo en agua a baja temperatura, y, cómo en el intervalo de temperatura comprendido entre 65°C y 75°C los errores son inferiores al 0'5%.

A temperaturas de digestión elevadas (80 - 90°C) los errores siguen siendo pequeños.

En experiencias sucesivas la temperatura de digestión se fija en 70°C.

TABLA 107

Influencia de la Tª de digestión

Tª (°C)	Er (%)
40	4'3
50	2'4
60	0'7
70	0'1
80	-0'7
90	-0'7

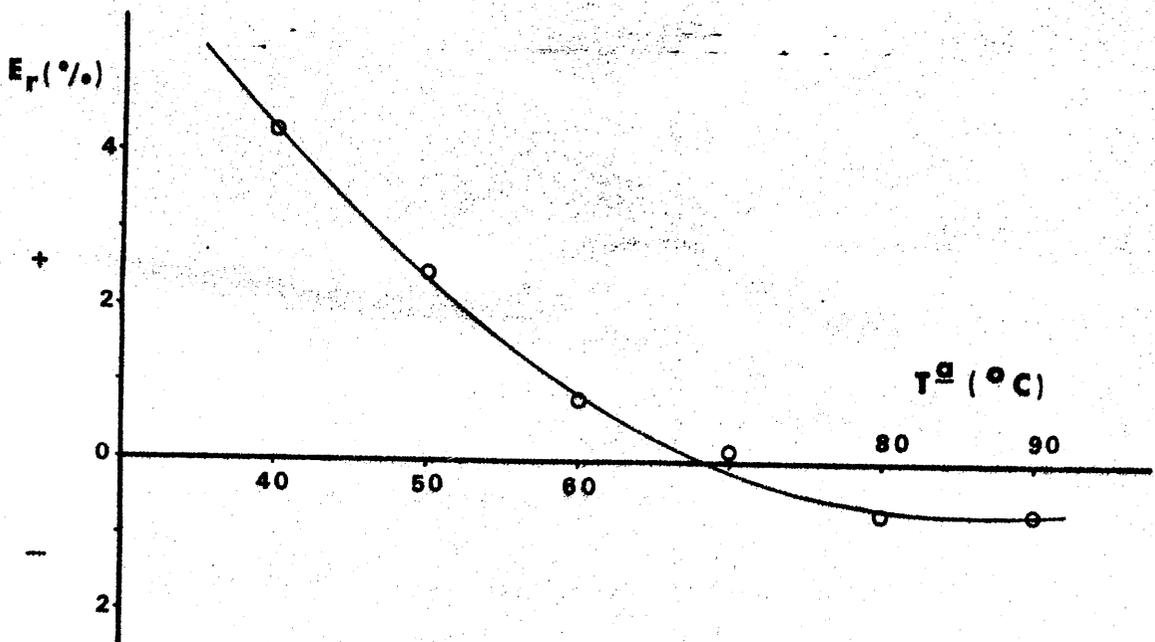


Fig. 109.- Influencia de la temperatura de digestión

### Influencia del tiempo de digestión

Para establecerla se han efectuado determinaciones sobre disoluciones que contenían 0'01756 g de Mo, a las que se añade un exceso de un 50% de reactivo, a un pH de 1'5, digiriendo los precipitados en b.m. a 70°C y haciendo variar el tiempo de digestión de 30 en 30 minutos. Los resultados obtenidos son los de la tabla 108, fig 110

A partir de 30 minutos, el tiempo de digestión no afecta apreciablemente a los resultados, por lo que en experiencias posteriores se procede a la digestión del precipitado durante 1h. (valor para el que se obtuvo el menor error).

TABLA 108

#### Influencia del tiempo de digestión

Tiempo de digestión (minutos)	Error (%)
0	- 1'8
30	- 0'3
60	- 0'06
90	+ 0'45
120	+ 0'45
150	+ 0'5

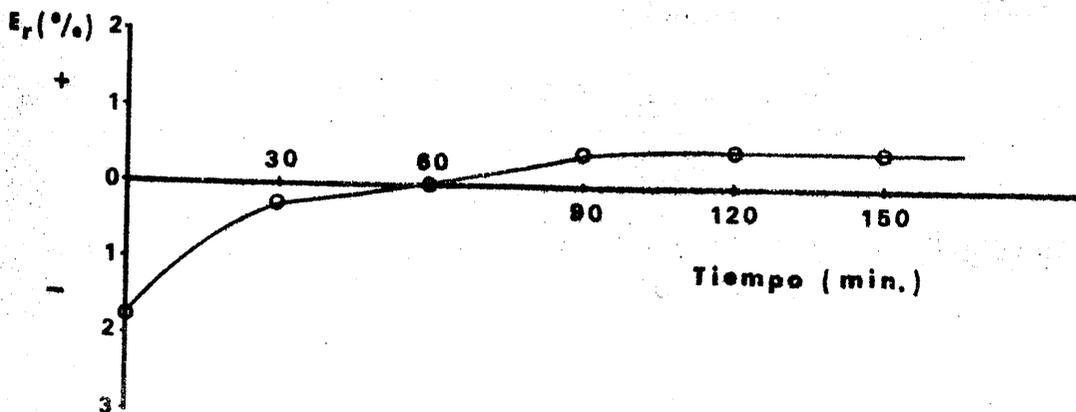


Fig. 110.- Influencia del tiempo de digestión

Límites de aplicabilidad del método.-

Se determinaron para ello diversas cantidades de Mo(VI), en las siguientes condiciones: exceso de reactivo del 50%, pH=1'5, T<sub>a</sub> de digestión de 70°C y tiempo de digestión de 1 hora. En la tabla 109 se reúnen los resultados obtenidos.

Es posible determinar por este procedimiento cantidades de molibdeno comprendidas entre 5 y 30 mg con errores menores del 1%

TABLA 109

Límites de aplicabilidad

<u>Mo puesto (g)</u>	<u>Mo encontrado (g)</u>	<u>Error (%)</u>
0'002508	0'002470	- 1'7
0'005017	0'004970	- 0'9
0'008780	0'008770	- 0'1
0'017560	0'001753	- 0'2
0'030210	0'030490	+ 0'9
0'035120	0'035500	+ 1'3
0'050200	0'051100	+ 1'9

Método Propuesto

Se toma en un vaso de precipitado la disolución de Mo(VI) con un contenido comprendido entre 5 y 30 mg, y se diluye a unos 50 ml aproximadamente. Se neutraliza la disolución y se agregan 6 ó 7 gotas de HCl concentrado.

Se coloca el vaso de ppdo. en un b.m. a 70°C aprox., y se añaden gota a gota y agitando 50ml de disolución 10<sup>-3</sup> M de MEDSHA disuelto en la mínima cantidad de NH<sub>4</sub>OH.

Una vez añadido todo el reactivo se ajusta el pH del medio entre 1.5 y 2 con ayuda de disoluciones concentradas de ClH o NH<sub>4</sub>OH, y se digiere el ppdo. a 70°C durante una hora, filtrándolo a continuación a través de un crisol de vidrio molido del nº4 previamente pesado, y lavándolo con H<sub>2</sub>O caliente y acidificada con ClH dil. hasta que las aguas de lavado no dan reacción con Fe(III) o V(V).

Se seca el ppdo. en estufa a 120°C durante 90 minutos y después se mantiene media hora, como mínimo, en un desecador sobre Cl<sub>2</sub>Ca. Finalmente se pesa como C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(MoO<sub>2</sub>).2H<sub>2</sub>O

El factor gravimétrico es  $f = \frac{P.a. Mo}{P.M. Complejo} = \frac{95.94}{479.94} = 0.1998$

Reproducibilidad del método.-

Con objeto de establecer la reproducibilidad del método propuesto se han llevado a cabo doce determinaciones de disoluciones conteniendo todas ellas 0.01756 g. de Mo.

TABLA 110

Mo encontrado (g.)

- 0.01753
- 0.01766
- 0.01764
- 0.01761
- 0.01755
- 0.01764
- 0.01761
- 0.01764
- 0.01759
- 0.01762
- 0.01766
- 0.01761

Los resultados obtenidos, según el método propuesto, se reúnen en la tabla 110. De estos datos, y mediante el adecuado cálculo estadístico (262), se dedujo para una probabilidad del 95%, un valor medio de 0.01761 ± 0.00003 g de Mo, con una desviación estandar de 4 · 10<sup>-5</sup> g y un error relativo sobre el valor medio del 0.2%. Ninguno de los valores encontrados es rechazable.



Determinación gravimétrica de V(V) con ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxámico

Al estudiar la reaccionabilidad del MEDSMA frente a iones inorgánicos, vimos que reacciona con los vanadatos en medio ácido para dar lugar a un precipitado violeta oscuro de muy escasa solubilidad. Dicho precipitado tiene la composición  $C_{15}H_{13}O_6N_2(VO_2) \cdot 2H_2O$ , según se establece en el Capítulo VI, y debido a sus características, hemos estudiado la posibilidad de su aplicación a la determinación gravimétrica de V(V).

A continuación se exponen las experiencias realizadas y los resultados obtenidos.

Disoluciones empleadas.-

- Disolución de  $VO_2^+$   $2,283 \cdot 10^{-2} M$  preparada a partir de  $VO_3NH_4$  Merck R.A. disuelto en medio ClH y contrastada con  $MnO_4K$ , previa reducción a V(IV) con  $SO_2$  (240).
- Disolución  $10^{-2} M$  de ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxámico en medio amoniacal.
- Disoluciones de ClH 1M y 0'1M
- Disoluciones de  $NH_4OH$  1M y 0'1M.

Aparatos empleados:

- pHmetro Radiometer modelo 51
- Balanza electrónica Sartorius ( $\pm 0'0001$  g)

Técnica operatoria.-

En todos los casos, las precipitaciones se han llevado a cabo en vasos Pyrex de 250 ml. Las disoluciones de vanadato en el vaso de precipitado se colocan sobre un baño maria, y una vez que estan a la temperatura del baño se procede a la adición gota a gota de la disolución amoniacal de reactivo, con agitación constante. Una vez añadido todo el reactivo se mide y ajusta el pH al valor deseado y a continuación se digiere el precipitado.

Los precipitados una vez filtrados en crisoles de vidrio molido del nº 3 se lavaron con disolución diluida y caliente de ClH, se secaron en estufa y se pesaron. Cada experiencia se llevó a cabo dos o más veces hasta obtener valores concordantes, tomándose el valor medio de los mismos.

Temperatura de secado del precipitado

De la curva termogravimétrica del complejo  $C_{15}H_{13}O_6N_2(VO_2) \cdot 2H_2O$  se deduce que hay dos intervalos de temperatura útiles, desde el punto de vista gravimétrico, para el secado de los precipitados obtenidos. Dichos intervalos son

200-250°C — corresponde a la especie anhidra  $C_{15}H_{13}O_6N_2(VO_2)$

por debajo de 105°C — corresponde a la especie  $C_{15}H_{13}O_6N_2(VO_2) \cdot 2H_2O$

De los dos el que nos parece mas adecuado, por ser mas amplio y mas operativo es el secado a temperatura inferior a 105°C.

Los precipitados se han secado en estufa a 70-80°C, hasta pesada constante (con dos horas en la estufa era suficiente), y se han pesado como  $C_{15}H_{13}O_6N_2(VO_2) \cdot 2H_2O$ .

Como nota curiosa es de destacar que los precipitados secados a 100-105°C pierden en parte el H<sub>2</sub>O de cristalización, pero dejados al aire, a t<sup>a</sup> ambiente, vuelven a recuperarla de nuevo en 1 ó 2 horas, manteniéndose después la constancia de peso.

### Condiciones para la precipitación cuantitativa

Con el fin de determinar las condiciones adecuadas para la precipitación cuantitativa del Vanadio, se llevaron a cabo las siguientes experiencias.

### Influencia del exceso de reactivo.-

Se prepararon varias disoluciones conteniendo todas ellas 7 ml de la disolución de VO<sub>3</sub>NH<sub>4</sub> y se diluyeron a 50 ml con H<sub>2</sub>O destilada.

Segun el método operatorio antes descrito, se procedió a la precipitación del vanadio de esas disoluciones con cantidades crecientes de reactivo. Los resultados obtenidos son los de la tabla lll

TABLA lll

<u>% Exceso de reactivo</u>	<u>% Error relativo</u>
25	1'14
50	1'04
75	1'2
100	4'0
150	10'5

Al representar graficamente estos valores (fig lll), se puede apreciar cómo el exceso de reactivo no tiene prácticamente influencia hasta que se encuentra en un 75% o superior. Entonces la influencia esta causada por la poca so-

lubilidad del reactivo en agua acidulada lo que origina que cuanto mas exceso de reactivo se use mayor es el error, al quedar retenido en el filtro junto con el precipitado.

Nos pareció, pues, adecuado usar un exceso de reactivo, sobre la cantidad de vanadio presente, de un 50% a un 75%.

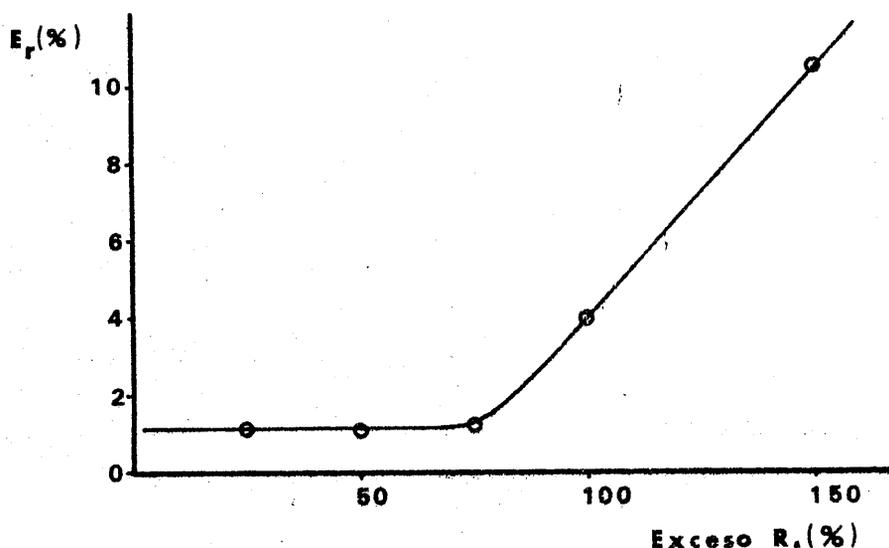


Fig. 111.- Influencia del exceso de reactivo

### Influencia del pH.-

La medida de la influencia de este factor se ha llevado a cabo sobre disoluciones de  $\text{VO}_3\text{NH}_4$ , conteniendo todas ellas  $8.14 \cdot 10^{-3}$  g de V en 50 ml. En todas las precipitaciones las condiciones son las mismas, excepto el pH, que es la variable que estudiamos.

El exceso de reactivo usado ha sido de un 50% y el pH se ha ajustado con las cantidades necesarias de  $\text{NH}_4\text{OH}$  o  $\text{ClH}$ .

Los resultados obtenidos son los que se indican en la tabla 112 y vienen representados graficamente en la

fig 112 , donde se observa que la zona de pH en la que el error es mínimo y donde este factor ejerce la mínima influencia sobre la precipitación del complejo, es la comprendida entre pH=2'5 y 3'5. Por debajo y por encima de este intervalo de pH, los errores aumentan bruscamente por defecto debido a la solubilización y destrucción del complejo.

TABLA 112

pH	Error relativo (%)
1'5	- 31'5
2'0	- 1'1
2'5	1'1
3'1	1'1
3'6	1'5
4'1	- 5'0

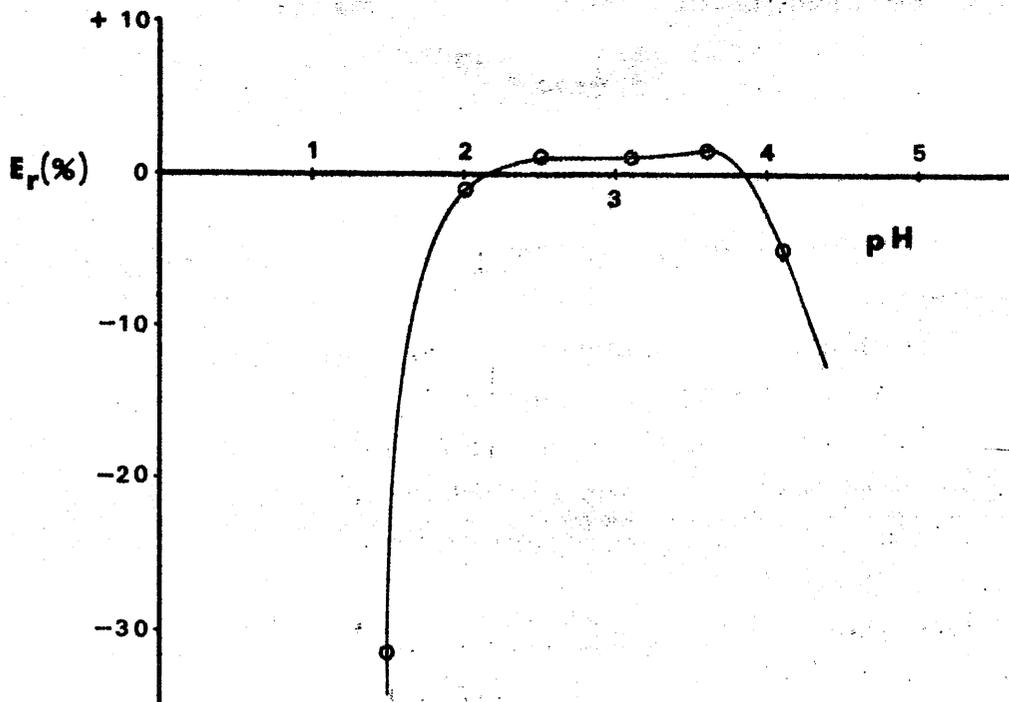


Fig.112.- Influencia del pH

El uso de un medio etanol-agua en la precipitación nos dio errores por defecto muy notables, debido a la gran solubilidad del precipitado en dicho medio, por lo que desistimos de su utilización.

Influencia de la temperatura de digestión

Para estudiar la influencia ejercida por este factor operamos sobre varias disoluciones de  $\text{VO}_3\text{NH}_4$  que contenían  $8'14 \cdot 10^{-3}$  g de V en 50 ml.

Las condiciones de la precipitación fueron en todos los casos las mismas, excepto la temperatura de digestión.

Operando a un  $\text{pH}=2'8$  y usando un exceso de reactivo del 50% se obtuvieron los resultados indicados en la tabla 113 y representados en la fig. 113, en la que se observa que a temperaturas comprendidas entre  $60^\circ\text{C}$  y  $80^\circ\text{C}$  los errores son inferiores al 1%. A temperaturas mas bajas el precipitado se impurifica por reactivo, ya que la solubilidad de éste se hace mucho menor, mientras que a temperaturas superiores a  $80^\circ\text{C}$  aumenta el error por defecto, bien por la solubilización del precipitado, bien por la destrucción hidrolítica de parte del reactivo.

Por todo ello consideramos como temperatura adecuada para la digestión, la comprendida entre  $65^\circ$  y  $70^\circ\text{C}$ .

TABLA 113

<u>Ta Digestión (<math>^\circ\text{C}</math>)</u>	<u>Error relativo (%)</u>
50	2'9
60	0'9
70	- 0'8
80	- 1'0
90	- 4'0

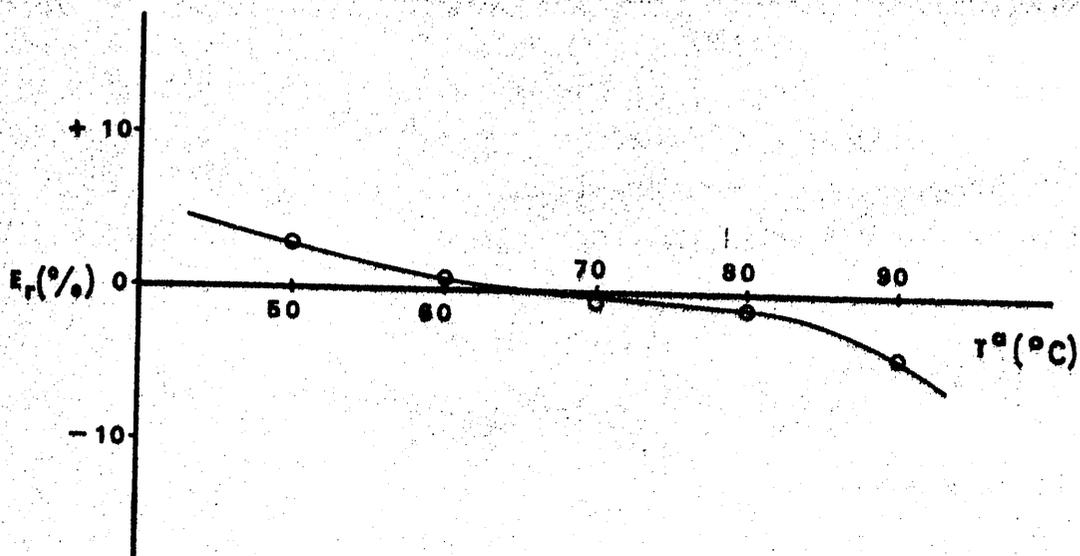


Fig. 113.- Influencia de la Tª de digestión

Influencia del tiempo de digestión

Para ver la influencia que este factor ejercer sobre la precipitación cuantitativa del complejo, se opera sobre disoluciones que contienen  $8'14 \cdot 10^{-3}$  g de V en 50 ml, en las siguientes condiciones: pH=2'8; tª de digestión, 65-70°C; exceso de reactivo, 50%; y volumen final, 100 ml.

Los resultados obtenidos para diferentes tiempos de digestión se reúnen en la tabla 114 y se representan en la fig 114 , donde se aprecia que es suficiente una digestión de 30 minutos para obtener buenos resultados, aunque parece mas adecuado prolongarla a 1 hora u hora y media, que además presenta la ventaja de que el precipitado obtenido resulta mas facilmente filtrable.

Sin embargo, tiempos de digestión mayores, de dos horas o superiores, originan errores por exceso demasiado grandes.

TABLA 114

Tiempo de digestión (minutos)	Error (%)
30	- 0'7
60	0'3
90	- 0'1
120	1'4

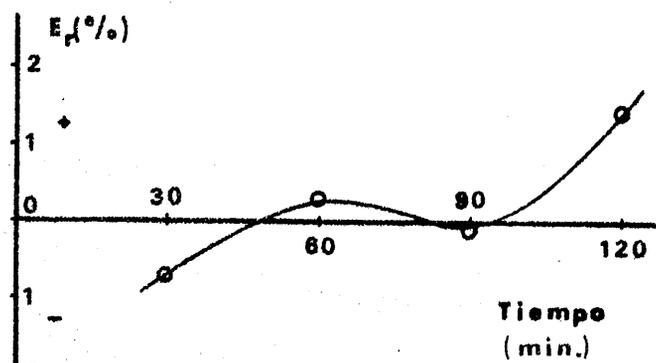


Fig. 114

Límites de aplicabilidad del método.-

Se determinaron para ello cantidades crecientes de vanadio, usando siempre un exceso de reactivo de un 50% y con todas las demas condiciones fijadas en los valores óptimos indicados en los apartados anteriores. El volumen final después de la adición de todo el reactivo se fijó en 100 ml.

Las cantidades de vanadio determinadas, asi como el error cometido en su determinación se reúnen en la tabla 115 en la que se observa que el método es aplicable para la determinación de cantidades de vanadio comprendidas entre  $2 \cdot 10^{-3}$  g y  $15 \cdot 10^{-3}$  g, en las condiciones de trabajo.

indicadas (el peso del precipitado debe estar comprendido entre 0'017 y 0'128g).

TABLA 115

g Vanadio puestos	g Vanadio encontrados	Error (%)
0'00116	0'00126	8'9
0'00232	0'00234	0'5
0'00814	0'00815	0'1
0'01217	0'01221	0'4
0'01432	0'01442	0'8
0'01628	0'01694	4'0

Método

La disolución de vanadio (entre 0'04 y 0'3 g/l de vanadio) se acidifica con ClH hasta un pH aproximado de 3, y se coloca en un baño maria a 65-70°C. Sobre esta disolución se añaden lentamente 50 ml de la disolución de reactivo ( $8 \cdot 8 \cdot 10^{-3} M$ ) y se ajusta el pH del medio entre 2'5 y 3, con ClH o  $NH_4OH$ .

Tras digerir el precipitado a la temperatura del b.m. durante 1h. ó 1h. y media, se filtra a través de un crisol de vidrio molido del nº 3, previamente pesado, y se lava con agua clorhídrica (pH=2'5-3) y caliente, hasta que las aguas de lavado no dan reacción coloreada con vanadato sódico o cloruro férrico, indicio de que todo el exceso de reactivo ha sido eliminado.

El crisol se mete en la estufa a 80°C durante dos horas, y después se mantiene media hora en un desecador sobre  $Cl_2Ca$  antes de pesarlo.

El factor gravimétrico del precipitado es

$$f = \frac{P.m. \text{ Vanadio}}{P.m. C_{15}H_{15}O_6N_2(VO_2) \cdot 2H_2O} = \frac{51 \cdot 01}{455 \cdot 94}$$

Reproducibilidad del método

Con objeto de establecer la reproducibilidad del método propuesto se determinaron diez disoluciones que contenían todas ellas  $8'14 \cdot 10^{-3}$  g de vanadio. Los resultados obtenidos son los de la tabla 116

TABLA 116

g de vanadio encontrados

0'00812	0'00817
0'00814	0'00814
0'00809	0'00812
0'00820	0'00817
0'00809	0'00811

De estos datos se deduce que la varianza vale  $1'32 \cdot 10^{-9}$  y la desviación típica  $3'6 \cdot 10^{-5}$ .

Para una probabilidad del 95% resulta un valor medio de

$$0'00814 \pm 0'00003 \text{ g de vanadio}$$

Ninguno de los valores encontrados es rechazable y el error relativo sobre el valor medio es de

$$\frac{100 \cdot \sigma_{m \cdot t}}{\bar{x}} = \frac{100 \cdot 1'15 \cdot 10^{-5} \cdot 2'26}{8'14 \cdot 10^{-3}} = 0'3 \%$$

Método modificado para determinaciones microgravimétricas

Usando crisoles de vidrio molido de menor tamaño (capacidad aproximada 10 ml y peso aprox. 10 g) realizamos una serie de gravimetrías siguiendo el método descrito pero con volúmenes totales de 20 ml, en vez de 100 ml. Los

resultados de dichas experiencias son los de la tabla 117 , donde se puede apreciar cómo el método se puede aplicar en estas condiciones a cantidades de vanadio de hasta  $1 \cdot 10^{-4}$  g/10 ml, que corresponden a un peso de precipitado de  $8 \cdot 56 \cdot 10^{-4}$  g.

TABLA 117

<u>V puesto (g)</u>	<u>V encontrado (g)</u>	<u>Error (%)</u>
0'000402	0'000403	0'2
0'000330	0'000331	0'3
0'000250	0'000251	0'3
0'000144	0'000144	0'0
0'000082	0'000083	1'0
0'000054	0'000056	3'7



## CONCLUSIONES

[Faint, illegible text]

COMPTON

[Faint, illegible text]

## CONCLUSIONES

- 1.- Se obtiene el ácido 5,5'-metilendisalicilhidroxámico (MEDSHA) así como el éster dietílico del ácido 5,5'-metilendisalicílico (producto de partida del anterior). Ambos productos, no están descritos en la bibliografía. El éster se identifica mediante análisis elemental, espectros RMN, IR y de masas, y el MEDSHA mediante análisis elemental, espectros IR y de masas, y determinación potenciométrica del peso equivalente.
  
- 2.- Se establecen las siguientes propiedades del MEDSHA:
  - a) solubilidad en agua, que cumple la ecuación  $\ln S = 0,059 T - 4,047$ ; (0,08 g/l a 25°C)
  - b) solubilidad en etanol, 30g/l a 25°C
  - c) espectros de absorción UV (en agua y en etanol) y la influencia del pH sobre los mismos en disolución acuosa
  - d) estabilidad de las disoluciones: 5 días en disolución acuosa
  - e) constantes de disociación, determinadas potenciométrica y espectrofotométricamente ( $pK_1 = 7,4 \pm 0,1$ ;  $pK_2 = 8,3 \pm 0,3$ ;  $pK_3 = 9,5 \pm 0,1$ ;  $pK_4 = 10,9 \pm 0,8$ )
  - f) comportamiento térmico (a 172°C se transforma en N-hidroxilactama).
  
- 3.- Se ensaya la reaccionabilidad del MEDSHA frente a 48 iones inorgánicos observándose reacción con 40, de las cuales 30 corresponden a reacciones de precipitación. La sensibilidad de las reacciones con los iones Sn(II), Mo(VI), Cr(III), Fe(III), Co(II), Co(III), Mn(II), Be(II), V(V), UO<sub>2</sub>(II), Zr(IV), Th(IV), Sc(III), Ce(IV) y Ca(II) es de  $pD \geq 5$  y las reacciones con Ti(IV) y Fe(II) de  $pD = 6$ .
  
- 4.- Se estudian espectrofotométricamente los complejos de Fe(III), Mo(VI) y V(V), obteniéndose los siguientes resultados:

Catión	medio	Me:R	$\lambda_{\max}(\text{nm})$
Fe(III)	NO <sub>3</sub> H 1N; EtOH 50%	2:1	535
	pH=1 ; EtOH 90%	2:1	550
		1:1	490-500
	pH=3,5:, EtOH 90%	2:3	445
		1:1	490-500
		3:2	470
Mo(VI)	pH=5,4; EtOH 10%	1:1	334
V(V)	ClH 2N ; EtOH 60%	1:1	500
	pH 2-2,5; EtOH 60%	1:1	500
		2:1	600

5.- Se proponen métodos espectrofotométricos para la determinación de Mo(VI) y V(V). Las características principales de dichos métodos son:

ion	medio	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\epsilon$	intervalo de aplicación (ppm)	%Er
Mo(VI)	AcH/AcNa pH = 5,4 EtOH 10%	350	5300	4 - 12	0,7
V(V)	ClH 2N EtOH 60%	500	5100	2 - 9	0,1

Se estudia la interferencia originada, en ambos métodos, por la presencia de gran número de iones extraños.

El método de determinación de V(V) se aplica al

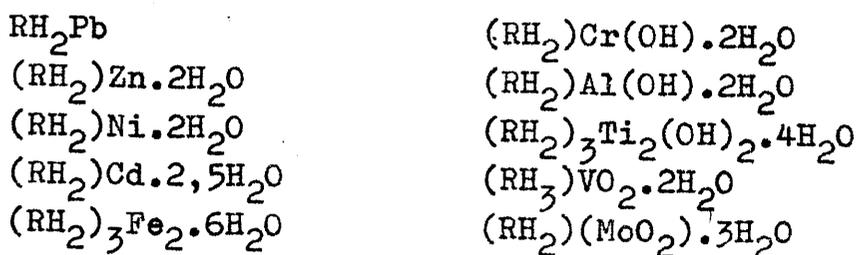
análisis de este ión en petróleos y derivados. Al comparar los resultados obtenidos por este método con los que se obtienen por aplicación del método ASTM (formación del ácido fosfowolframovanádico) se encuentra que el método propuesto presenta ventajas en cuanto a sensibilidad, error, precisión y rapidez.

6.- Se estudian conductimétricamente las reacciones de complejación de los iones Pb(II), Cd(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) y UO<sub>2</sub>(II) con el MEDSHA (con el ácido libre: RH<sub>4</sub>, con la sal monosódica: RH<sub>3</sub>Na y con la sal disódica: RH<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>). Se establecen las siguientes estequiometrias:

Cación	estequiometrias (M : R)		
	RH <sub>4</sub>	RH <sub>3</sub> Na	RH <sub>2</sub> Na <sub>2</sub>
Pb(II)	1:1↓	-	1:1↓
Cd(II)	1:1	1:1↓	1:1↓
Co(II)	-	-	1:1↓
Ni(II)	2:1	-	1:1↓
Zn(II)	-	1:1↓	1:1↓
UO <sub>2</sub> (II)	1:1↓	-	2:1↓

De otra parte, dicho estudio permite establecer, en la mayor parte de los casos, el mecanismo de la reacción de complejación.

7.- Se sintetizan e identifican los siguientes complejos:



De los que se realizan espectros IR y análisis

térmico.

Del estudio de los espectros IR se deduce que la complejación tiene lugar a través del grupo hidroxámico, sin intervención del grupo OH fenólico.

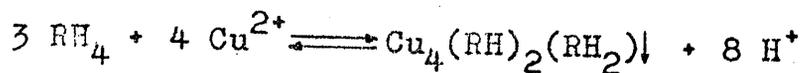
Los resultados obtenidos en los estudios termogravimétricos ponen de manifiesto la formación de N-hidro-xilactama a temperaturas superiores a 150°C y la posterior descomposición, por combustión, a partir de los 180°C.

Para los complejos de Fe(III), Mo(VI) y V(V), solubles en dimetilformamida, se determina la conductividad molar, que indica que se trata de complejos no electrolitos.

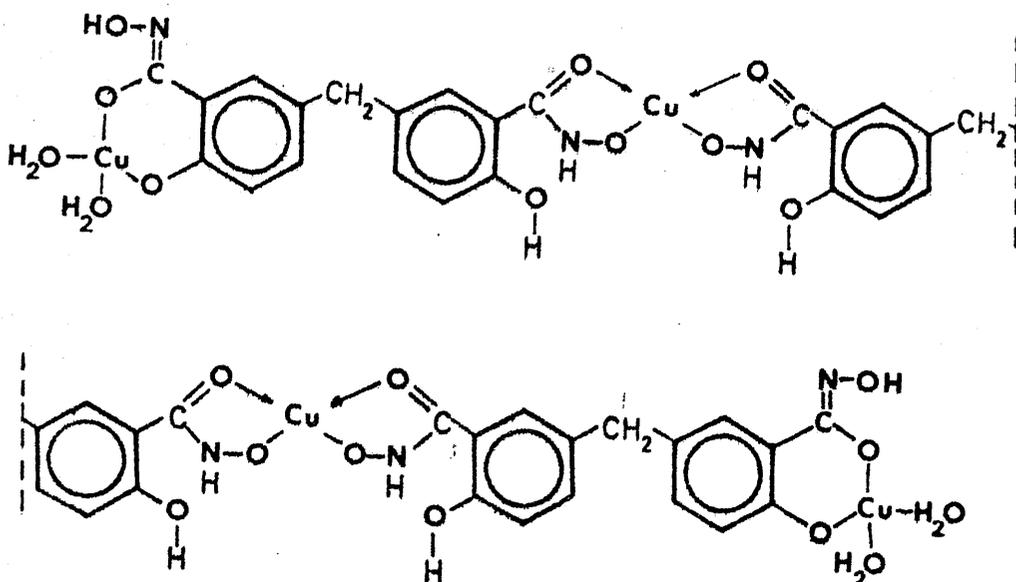
Los resultados obtenidos han permitido proponer las posibles estructuras de dichos complejos (que habrán de ser confirmadas por otras técnicas).

8.- Se estudia por métodos conductimétricos y potenciométricos la reacción de complejación entre el MEDSHA y el Cu(II).

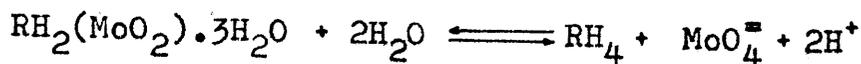
El complejo sólido de estequiometría 4(Cu):3(R) que se forma, lo hace a través de la reacción:



dicho complejo se identifica por análisis elemental y se estudian su espectro IR y su comportamiento térmico. Del estudio del espectro IR se deduce que la complejación tiene lugar a través del grupo hidroxámico, con intervención además de algunos de los grupos fenólicos. Los resultados del análisis térmico ponen de manifiesto la existencia de dos moléculas de agua de cristalización y de cuatro moléculas de agua de coordinación. Se propone como posible la siguiente estructura:



9.- Por métodos espectrofotométricos se determina la solubilidad del complejo  $\text{RH}_2(\text{MoO}_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  a diferentes valores de pH y de la fuerza iónica. Se determina el valor de la constante del equilibrio de solubilización:



que resulta ser  $3,8 \cdot 10^{-19}$ .

10.- Se establecen métodos para la determinación gravimétrica de Mo y de V. El método de Mo es aplicable para cantidades comprendidas entre 5 y 30 mg de Mo, con un error relativo del 0,2%, y el método de V entre 2 y 15 mg de V, con un error relativo del 0,3%. El método de vanadio se aplica a la determinación microgravimétrica de este ión. En este caso es posible la determinación de hasta 0,1 mg de V.

*[The text in this image is extremely faint and illegible due to low contrast and noise. It appears to be a multi-paragraph document with several lines of text per paragraph.]*

## **BIBLIOGRAFIA**

[Faint, illegible text block]

DECLARATION

[Faint, illegible text block]

BIBLIOGRAFIA

- 1.- W. Lossen, Chem. Zentr., 660 (1873)
- 2.- H. Lossen, Ann., 150, 314 (1869)
- 3.- A. W. Scott y B. L. Wood, J. Org. Chem., 7, 508 (1942)
- 4.- W. F. C. Dresler y R. Stein, Ann., 150, 242 (1869)
- 5.- O. Exner, Coll. Czech. Chem. Commun., 22, 335 (1957)
- 6.- O. Exner, Coll. Czech. Chem. Commun., 23, 272 (1958)
- 7.- W. P. Jenks, Biochim. Biophys. Acta., 27, 417 (1958)
- 8.- H. Kofod, Acta chem. Scand., 7, 274 (1953)
- 9.- M. Davies y N. A. Spiers, Spectrochim. Acta, 15, 487 (1959)
- 10.- G. Zinner, Arch. Pharm., 293, 657 (1960)
- 11.- L. Bauer y O. Exner, Angew. Chem. internat. Edit., 13, 6, 376 (1974)
- 12.- W. Lossen, Ann., 252, 170 (1889)
- 13.- W. Lossen, Ann., 281, 169 (1894)
- 14.- F. Tiemann, Ber., 22, 1939 (1889)
- 15.- F. Tiemann, Ber., 24, 3447 (1891)
- 16.- A. Angeli, Gazz. Chim. ital., 26, II, 17 (1896)
- 17.- H. L. Yale, Chem. Rev., 33, 209 (1943)
- 18.- F. Mathis, Compt. Rend., 232, 505 (1951)
- 19.- E. M. Usova y E. M. Vorošín, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 113, 1306 (1957)
- 20.- O. Exner y B. Kakáč, Coll. Czech. Chem. Commun., 28, 1659 (1963)
- 21.- D. Hadži y D. Prevorsek, Spectrochim. Acta, 10, 38 (1957)
- 22.- R. E. Plapinger, J. Org. Chem., 24, 802 (1959)
- 23.- O. Exner y J. Holvberk, Coll. Czech. Chem. Commun., 30, 940 (1965)
- 24.- O. Exner, Dansk Tidsskr. Farm., 42, 145 (1968)
- 25.- D. Snoll. y O. Exner, Coll. Czech. Chem. Commun., 34, 3325 (1969)
- 26.- C.J.W. Gutch y W.A. Waters, J. Chem. Soc., 751 (1951)

- 27.- D. F. Minor, W. A. Waters y J. V. Ramsbottom, J. Chem. Soc. B, 180 (1967)
- 28.- J. H. Bowie, M. T. W. Hearn y A. D. Ward, An. J. Chem., 22, 175 (1969)
- 29.- B. H. Bracher y R. W. H Small, Acta Crystallogr., 26B, 1705 (1970)
- 30.- I. K. Larsen y B. Jerslev, Acta. Chem. Scand., 20, 983 (1966)
- 31.- I. K. Larsen, Acta Cryst., B34, 962 (1978)
- 32.- A. Hantzsch y A. Werner, Ber., 23, 11 (1890)
- 33.- O. Exner, Coll. Czech. chem. Commun, 30, 652 (1965)
- 34.- O. Exner, V. Jehlička y A. Reiser, Coll. Czech. Chem. Commun, 24, 3207 (1959)
- 35.- J. Meinheimer, Ber., 54, 3206 (1921)
- 36.- J. Meinheimer, Ber., 58, 1491 (1925)
- 37.- B. Jerslev, Nature, 180, 1410 (1957)
- 38.- B. J. Price y I. O. Sutherland, Chem. Commun, 1070 (1967)
- 39.- W. Walter y E. Schaumann, Liebigs Ann. Chem., 743, 154 (1971)
- 40.- O. Exner y O. Schindler, Helv. Chim. Acta, 52, 577 (1969)
- 41.- A. Blatt, "Organic Syntheses", Vol 2, John Wiley, N.Y. (1963)
- 42.- A. Angeli y V. Castellana, Atti. accad. Lincei, 5, 18, I, 221 (1909)
- 43.- F. Mathis, Bull. Soc. Chim. France, D9-D22 (1953)
- 44.- L. W. Jones y Neuffer, J. Am. Chem. Soc., 39, 659 (1917)
- 45.- Bright y Hauser, J. Am. Chem. Soc., 61, 618 (1939)
- 46.- Cambi, Atti. Acad. dei Lincei, (5), 18, (1), 687 (1909)
- 47.- Chantrenne, Biochem. et biophysica Acta, 2, 286 (1948)
- 48.- Hofman, Ber., 22, 2584 (1899)
- 49.- Chantrenne, Comt. rend., 26, 297 (1948)
- 50.- C.D. Hurd y D.G. Botteron, J. Org. Chem., 11, 207 (1946)

- 51.- A. Jeanrenaud, Ber., 22, 1270 (1889)
- 52.- H. Modeen, Ber., 24, 3437 (1891)
- 53.- E. R. Alexander, "Principles of organic reactions",  
John Wiley, N. Y. (1955)
- 54.- W. M. Wise y W. W. Brandt, J. Am. Chem. Soc., 77, 1058  
(1955)
- 55.- A. Angeli, Gazz. ital., 27, II, 357 (1897)
- 56.- A. Angeli, Ahrens-Sammlung, 13, 1 (1908)
- 57.- E. Bamberger y E. Rust, Ber., 34, 2031 (1901)
- 58.- A. Angeli, Atti. accad. Lincei (5), 10, II, 158 (1901)
- 59.- K. A. Heintz, Z. Chem., 12, 733 (1869)
- 60.- W. Lossen, Ann., 161, 347 (1872)
- 61.- L. W. Jones y C. D. Hurd, J. Am. Chem. Soc., 43, 2422  
(1921)
- 62.- L. W. Jones y J. P. Mason, J. Am. Chem. Soc., 49, 2528  
(1927)
- 63.- T. Wieland, D. Stimming, Ann. Chem., 579, 97 (1953)
- 64.- E. Bamberger, Ber., 33, 1781 (1900)
- 65.- E. Bamberger y R. Seligman, Ber., 35, 3884 (1902)
- 66.- E. Oliveri-Mandala, Gazz. Chim. ital., 52, I, 107  
(1922)
- 67.- Smirnov y Shklyaruk, J. Gen. Chem. (U.R.S.S.), 16,  
1443 (1946)
- 68.- S. A. Matlin y P. G. Sammes, J. C. S. Chem. Comm.,  
1222 (1972)
- 69.- E. Bamberger y R. Seligman, Ber., 36, 817 (1903)
- 70.- L. Francesconi y A. Bastianini, Gazz. chim. ital.,  
34, I, 428 (1904)
- 71.- T. Wieland y H. Mohr, Ann. Chem., 599, 222 (1956)
- 72.- V. Meyer, Ber., 6, 1168 (1873)
- 73.- S. B. Lippincott, U. S. patentz, 168, 305
- 74.- H. B. Hass y E. F. F. Riley, Chem. Rev., 32, 373  
(1943)
- 75.- C. D. Nenitzescu y D. A. Isacescu, Bull. Soc. chim.  
Romania., 14, 53 (1932)
- 76.- A. Ssabonev, J. Russ. Phys. Chem. Soc., 1907, 107

- 77.- L. W. Jones y R. Oesper, Am. Chem. J., 42, 515 (1909)
- 78.- H. Standinger, Dieketene, p. 36, Ferdinand Enke, Stuttgart (1912)
- 79.- K. Beck y P. Hase, Ann., 355, 29 (1907)
- 80.- G. Ponzio, Gazz. chim. ital., 55, 311 (1925)
- 81.- C. Gastaldi, Gazz. Chim. ital., 53, 635 (1927)
- 82.- W. H. Helliot, Nature, 161, 128 (1948)
- 83.- W. K. Maas, "Congres international of biochimie", Bruxelles, 1955, 32.
- 84.- A. I. Virtanen y N. E. Saris, Acta Chem. Scand., 10, 483 (1950)
- 85.- R. B. Johuston, M. J. Mycek y J. S. Fruton, J. Biol. Chem., 185, 629 (1950)
- 86.- Neunhoffer y Kolbel, Ber., 68B, 255 (1935)
- 87.- Ponzio y Torres, Gazz. chim. ital, 59, 461 (1929)
- 88.- F. Schouteden, Chim. et Ind., 79, 749 (1958)
- 89.- G. Ponzio, Gazz. Chim. ital., 45, II, 12 (1915)
- 90.- O. Bandisch, Ber., 44, 1009 (1911)
- 91.- H. G. Soderbaum, Ber., 26, R 1015 (1893)
- 92.- J. Boëseken y M. C. Bastet, Rec. trav. chim., 31, 206 (1912)
- 93.- R. Marquis, Ann. chim. phys., (8), 4, 196 (1905)
- 94.- B. Ganem, Tetrahedron Letters, 23, 195 (1970)
- 95.- J. W. Munson, Diss. Abstr. Int. B., 32 (7), 4037 (1972)
- 96.- S. Mizukami y K. Nagata, Coord. Chem. Rev., 3, 267 (1968)
- 97.- D. C. Berndt y R. L. Fuller, J. Org. Chem., 31, 3312 (1966)
- 98.- D. C. Berndt y I. E. Ward, J. Org. Chem., 41, 3297 (1976)
- 99.- P. R. Scheyer y V. Bass, J. Am. Chem. Soc., 91, 5883 (1969)
- 100.- A. J. Buglass, K. Audson y T. G. Tillet, J. Chem. Soc., (B), 123 (1971)
- 101.- Berndt y J.K. Sharp, J. Org. Chem., 38, 396 (1973)

- 102.- G. M. Steinberg y R. Swidler, J. Org. Chem., 30, 2362 (1965)
- 103.- B. S. Mane y M. H. Jagdale, Gazz. Chim. ital., 107, 487 (1977)
- 104.- W. P. Jencks, M. Caplow, M. Gilchrist y R. G. Kallen, Biochemistry, 2, 1313 (1963)
- 105.- J. M. Lawlor, Chem. Commun, 404 (1967)
- 106.- J. W. Munson y K. A. Connors, J. Am. Chem. Soc., 94, 1979 (1972)
- 107.- T. Higuchi y T. Miki, J. Am. Chem. Soc., 83, 3899 (1961)
- 108.- T. Higuchi, S. O. Eriksson, H. Uno y J. J. Windheuser, J. Pharm. Sci., 53, 280 (1964)
- 109.- Musante, Gazz. Chim. ital., 78, 536 (1948)
- 110.- C. Gastaldi, Gazz. Chim. ital., 54, 212 (1924)
- 111.- Yamaguchi, Bull. Chem. Soc. Japan., 1, 54 (1926)
- 112.- F. Mathis, Tesis Doctoral, Paris, (1952)
- 113.- B. Sklarz y A. F. Al-Sayyab, J. Chem. Soc., 1318 (1964)
- 114.- J. E. Rowe y A. D. Ward, Austral J. Chem., 21, 2761 (1968)
- 115.- E. Boyland y R. Nery, J. Chem. Soc., (C), 354 (1966)
- 116.- T. R. Oliver y W. A. Waters, J. Chem. Soc., (B), 677 (1971)
- 117.- J. H. Cooley, M. W. Mosher y M. A. Khan, J. Am. Chem. Soc., 90, 1867 (1968)
- 118.- J. V. Ramsbottom y W. A. Waters, J. Chem. Soc. (F), 132 (1966)
- 119.- A. R. Forrester, M. M. Ogilvy, R. H. Thomson, J. Chem. Soc. (C), 1081 (1970)
- 120.- H. Sayo, S. Ozaki, M. Masui, Chem. Pharm. Bull. Japan, 21, 1988 (1973)
- 121.- S. Ozaki, M. Masui, Chem. Pharm. Bull. Japan., 25, 1179 (1977)
- 122.- A. Cinquantini, F. Zanella y G. A. Mazzocchin, J. Pharm. Anal. Chem., 80, 387 (1977)

- 123.- P. A. S. Smith, "The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds", Benjamin, New York, V. 2, (1966)
- 124.- J. E. Johnson, J. R. Springfield, J. S. Hwang, L. J. Hayes, W. C. Cunningham y D. L. Mc Dlaugherty, J. Org. Chem., 36, 284 (1971)
- 125.- F. Mathis, Ann. Fac. Sci. Univ. Tomlouse, 25, 125 (1961)
- 126.- T. Kunitake, Y. Okahata y R. Ando, Bull. Chem. Soc. Japan, 47, 1509 (1974)
- 127.- M. Dessolin y M. Lalai-Diard, Bull. Soc. Chim. France, 2946 (1971)
- 128.- M. Dessolin, M. Laloi-Diard y M. Vilkas, Bull. Soc. Chim. France., 2573 (1970)
- 129.- W. B. Gruhn y M. L. Bender, J. Am. Chem. Soc., 91, 5883 (1969)
- 130.- T. Kunitake, Y. Okahata, R. Ando y S. Hirotsu, Bull. Chem. Soc. Japan, 49, 2547 (1976)
- 131.- J. B. Bapat, D. St. C. Black y R. F. Brown, Aust. J. Chem., 10, 199 (1969)
- 132.- F. Ardt, J. Amende y W. Ender, Monatsh. Chem., 59, 210 (1932)
- 133.- F. J. Dinan y H. Tieckelman, J. Org. Chem., 29, 1650 (1964)
- 134.- R. F. C. Brown, E. N. Cain, G. V. Meehan y R. N. Warrenner, Tetrahedron Letters, 5, 249 (1967)
- 135.- J. P. Freeman, J. Am. Chem. Soc., 80, 5954 (1958)
- 136.- Y. Mizumo, T. Itoh y H. Tagawa, Chem. Ind. (London), 1498 (1965)
- 137.- G. Di Maio y P. A. Tardella, Gazz. Chim. Ital., 94, 578 (1964)
- 138.- A. J. Birch, R. A. Massy-Westropp, R. W. Rickards J. Chem. Soc., 3717 (1956)
- 139.- V. M. Clark, B. Sklarz y A. Todd, J. Chem. Soc., 2123 (1959)
- 140.- M. Prytz y T. Osterund, Acta Chem. Scand., II, 9, 1530 (1957)

- 141.- B. V. Matueev y G. C. Tsybaeva, Zh. Obsheh. Khim., 34, 2491 (1964)
- 142.- C. Gastaldi y R. Stratta, Gazz. Chim. Ital., LV, 835 (1925)
- 143.- G. Anderegg, F. L'Eplattenier y G. Schwarzenbach, Helv. Chim. Acta, 46, 1400 (1963)
- 144.- V. Cielezsky, A. Dénes y E. Sándi, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 9, 381 (1956)
- 145.- O. Exner y M. Horák, Coll. Czech. Commun., 24, 2992 (1959)
- 146.- B. E. Hackley, R. Plapinger, M. Stolberg, T. Wagner-Jauregg, J. Am. Chem. Soc., 77, 3651 (1955)
- 147.- O. Exner, W. Simon, Coll. Czech. Chem. Commun., 30, 4078 (1965)
- 148.- A. Werner, W. Skiba, Ber., 32, 1654 (1899)
- 149.- L.W. Jones, L. F. Werner, J. Am. Chem. Soc., 39, 413 (1917)
- 150.- W. Cohen, B. F. Erlanger, J. Am. Chem. Soc., 82, 3928 (1960)
- 151.- O. Exner, Coll. Czech. Chem. Commun., 26, 701 (1961)
- 152.- O. Exner, Coll. Czech. Chem. Commun., 21, 1500 (1956)
- 153.- O. Exner, Coll. Czech. Chem. Commun., 28, 3145 (1963)
- 154.- E. Beckmann, Ber., 26, 2631 (1893)
- 155.- J. P. Shukla y S. G. Tandon, Indian J. Chem., 9, 200 (1971)
- 156.- Y. K. Agrawal y H. Kapoor, J. Chem. Eng. Data, 22, 159 (1977)
- 157.- N. Kujundzic, Pharmazie, 32, H. 5, 296 (1977)
- 158.- Y. K. Agrawal, V. P. Khare y A. S. Kapoor, Electroanal. Chem. and Interfac. Electrochem., 54, 433 (1974)
- 159.- S. A. Abbasi y J. Ahmed, Bull. Chem. Soc. Japan, 49, 2013 (1976)
- 160.- Y. K. Agrawal y S. G. Tandon, Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem., 43, 158 (1973)
- 161.- R. Bonnett, R. P. O. Brown, V. M. Clark, E. C. Eastland, A. Todd, J. Chem. Soc., 2099 (1955)

- 162.- D. E. Ames, T.F. Grey, J. Chem. Soc., 631 (1955)
- 163.- D. E. Ames y T. F. Grey, J. Chem. Soc., 3518 (1955)
- 164.- E. Shaw, J. Am. Chem. Soc., 71, 67 (1949)
- 165.- G. Zuilichovsky, Tetrahedron, 23, 353 (1967)
- 166.- J. B. Bapat, D. St. C. Black, R. F. C. Brown, Advanc. Heterocycl. Chem., 10, 199 (1969)
- 167.- J. D. Dutcher, J. Biol. Chem., 232, 785 (1958)
- 168.- D. C. Bhura y S. G. Tandon, Indian J. Chem., 8, 466 (1970)
- 169.- M. Gabizón, Tesina Licenciatura, Univ. Granada (1978)
- 170.- Y. K. Agrawal y S. G. Tandon, J. Indian Chem. Soc., 48, 397 (1971)
- 171.- F. Baroneelli y G. Grossi, J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 1085 (1965)
- 172.- N. K. Dutt y T. Seshadri, J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 2153 (1969)
- 173.- R. L. Dutta y S. Ghosh, J. Indian Chem. Soc., 44, 369 (1967); 44, 821 (1967)
- 174.- N. N. Ghosh y D. K. Sarkar, J. Indian Chem. Soc., LII, 195 (1975)
- 175.- J. P. Shukla y S. G. Tandon, Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem., 33, 195 (1971)
- 176.- A. S. Bhaduri y N. N. Ghosh, Z. anorg. Allg. Chem., 297, 73 (1958)
- 177.- R. G. Deshpande, D. V. Jahagirdar, J. Inorg. Nucl. Chem., 39, 1385 (1977)
- 178.- N. Mahadevan, S. Y. Shetty y R. M. Sathe, Ind. J. Chem., 9, 258 (1971)
- 179.- N. N. Ghosh, A. Mukherjee, Sci. Cul., 35(12), 697 (1969)
- 180.- T. Seshadri, Talanta, 17, 168 (1970)
- 181.- N. Kujundžić, Pharmazie, 32, 296 (1977)
- 182.- F. Bamberger, Ber., 52, 1116 (1919)
- 183.- P. C. Verma, P. V. Khadikar y Y. K. Agrawal, J. Inorg. Nucl. Chem., 39, 1847 (1977)
- 184.- O. Piloty, Ber., 1559 (1896)

- 185.- O. Exner, Coll. Czech. Chem. Commun, 30, 4078 (1965)
- 186.- A. L. Green, G. L. Sainsbury y B. Saville y M. Stansfield, J. Chem. Soc., 1583 (1958)
- 187.- M. A. Stolbery y W. A. Mosher, J. Am. Chem. Soc., 79, 2618 (1957)
- 188.- T. C. Bissot, R. W. Parry y D. H. Campbell, J. Am. Chem. Soc., 79, 796 (1957)
- 189.- R. J. Foster, R. R. Jennings y C. Niemann, J. Am. Chem. Soc., 76, 3142 (1954)
- 190.- W. B. Renfrow y C. R. Hanser, J. Am. Chem. Soc., 59, 2308 (1937)
- 192.- J. B. Neilands, "Struct. Bonding", (Berlin), 1, 59 (1966)
- 193.- F. Sanchez, Tesina Licenciatura, Univ. Granada, 1978
- 194.- A. R. Fields, B. M. Daye, R. Christran, Talanta. 13, 929 (1966)
- 195.- D. Dyrssen, Acta Chem. Scand., 10, 353 (1956)
- 196.- O. Exner, Coll. Czech. Chem. Commun, 29, 1337 (1964)
- 197.- R. Stewart y J. P. O'Donnell, Can. J. Chem., 42, 1694 (1964)
- 198.- E. J. King, "Acid-Base Equilibria", The International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics". Topic 15, vol 4, Pergamon Press, 1965.
- 199.- R. S. Drago y N. A. Matwigoff, "Acidos y Bases", Ed. Reverté, 1972
- 200.- I. Kjølner Larsen, Acta Cryst., B34, 962 (1978)
- 201.- M. Yasuda, K. Yamasaki y H. Ohtaki, Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 1067 (1960)
- 202.- D. D. Perrin, Nature, 182, 741 (1958)
- 203.- D. Monnier y C. Jegge, Helv. Chim. Acta, 64, 513 (1957)
- 204.- K. E. Jabalpurwala, K. A. Venkatachalam y M. B. Kabadhi, J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 1011 (1964)
- 205.- D. B. Ingle y D. D. Khanolkar, Ind. J. Chem. 13, 605 (1975)
- 205.- E.D. Bergmann, Z. Tashma y J. Kathendler, Israel J.

- Chem., 13, 3, 229 (1975)
- 207.- B. Chatterjee, Coord. Chem. Rev., 26, 281 (1978)
- 208.- H. H. Jaffé, Chem. Rev., 53, 191 (1953)
- 209.- E. J. Behrman, M. J. Biallas, H. J. Brass y J. O. Edwards y M. Isaks, J. Org. Chem., 35, 9, 3069 (1970)
- 210.- J. Kúta y J. Drábek, Chem. listy, 49, 23 (1955)
- 211.- J. Das y S. C. Shome, Anal. Chim. Acta, 24, 37 (1961)
- 212.- R-L. Dutta y B. Chatterjee, Jour. Indian Chem. Soc., 44, 9, 780 (1967)
- 213.- B. S. Chandravanshi y V. K. Gupta, Mikrochim. Acta, II, 511 (1978)
- 214.- D. O. Miller y J. H. Yoe, Talanta, 7, 107 (1960)
- 215.- A. K. Mukherjee y P. Rây, J. Ind. Chem. Soc., 32, 567 (1955)
- 216.- A. S. Bhaduri, Z. anal. Chem. 151, 109 (1956)
- 217.- V. C. Bass y J. H. Yoe, Talanta, 13, 735 (1966)
- 218.- S. B. Ghose y R. B. Kharat, J. Indian Chem. Soc., LV, 894 (1978)
- 219.- S. P. Bag y A. K. Khastagir, J. Ind. Chem. Soc., LIV, 254 (1977)
- 220.- S. P. Bag y A. K. Chakrabarti, J. Ind. Chem. Soc., LII, 492 (1975)
- 221.- Bernardo Oddo, Ann. Chim. Farm., 35 (1940)
- 222.- Giral-Rojahn, "Productos químicos y farmaceuticos", Ed. Atlanta, Mejico, Vol 2, 1965.
- 223.- J. L. Martinez Vidal, Tesis. Univ. Granada. 1974
- 224.- Giral-Rojahn, "Productos químicos y Farmaceuticos", Ed. Atlanta, Mejico, Vol 2, 1965
- 225.- R. Q. Brewster, C. A. Vandewerf y W. E. Mcewen, "Curso práctico de química orgánica", Ed. Alhambra, 1970
- 226.- J. Nathan y Diaz, "Introducción a la RMN". Limusa-Wiley S.A. Mexico. 1970
- 227.- D. J. Pasto y C. R. Johnson, "Determinación de estructuras orgánicas", Ed. Reverté. (1974).
- 228.- R.T.Conley, "Espectroscopia infrarroja", Ed. Alhambra.

- Boston (1979)
- 229.- J. Seibl, "Espectrometria de masas", Ed. Alhambra, (1973)
- 230.- R. Roshama y Y. K. Agrawal, J. of Chem. and Eng. Data, 23, 3, 259 (1978)
- 231.- W. Simon y T. Clerc, "Elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscopicos", Ed. Alhambra, (1970)
- 232.- W. W. Brandt, Record Chem. Prog., 21, 3, 159 (1960)
- 233.- J. Vemulet, Bull. Acad. Polon. Sci., III, 2, 195 (1954)
- 234.- A. S. Bhaduri y P. Rây, Z. anal. Chem., 154, 103 (1956)
- 235.- J. Rose, "Experimentos de Quimica Fisica superior", Ed. Acribia, Zaragoza (1966)
- 236.- G. Schwarzenbach, A. Willi y R. Bach, Helv. Chim. Acta, 30, 1303 (1947)
- 237.- B. Thamer, J. Phys. Chem., 59, 450 (1955); ibid, 56, 225 (1952)
- 238.- Margenau y Murphy, "Las matemáticas de la Fisica y la Química", Ed. EPESA, (1952)
- 239.- W. W. Wendlandt y J. A. Hoiberg, Analytica Chimica Acta, 29, 539 (1963)
- 240.- Arthur I. Vogel, "Quimica Analitica Cuantitativa", Ed. Kapelus, Buenos Aires, (1961)
- 241.- Vosburgh, Cooper, J. Am. Chem. Soc., 63, 437 (1941)
- 242.- J. H. Yoe y A. L. Jones, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 16, 111 (1944)
- 243.- L. Meites y H. C. Thomas, "Advances Analytical Chemistry", McGraw Hill Book Co. (1958)
- 244.- L. M. Epstein y D. K. Straub, Inorganic Chemistry, 8, 3, 453 (1969)
- 245.- S. C. Shome, Analyst, 75, 27 (1950)
- 246.- Kolthoff, Sandell, Meehan y Bruckenstein, "Análisis Químico Cuantitativo", Ed. Nigar, Buenos Aires, 1972
- 247.- K. S. Venkateswarlu y R. Rao, Anal. Chim. Acta, 11, 79 (1955)

- 248.- E. J. Agazzi, D. C. Burtner, D. J. Crittenden y D.R. Patterson, *Analytical Chemistry*, 35, 3, 332 (1963)
- 249.- O. I. Milner, J. R. Glass, J. P. Kirchner y A. N. Yurick, *An. Chem.*, 24, II, 1728 (1952)
- 250.- G. A. Wilson, E. P. Ferrero y H. J. Coleman, Bureau of mines, Report 8024, U.S.A. 1975
- 251.- I. Pagliossotti y F. W. Porche, *Anal. Chem.*, 23, 1820 (1951)
- 252.- C. W. Dwiggin y H. Dunning, *Anal. Chem.* 32, 1137 (1960)
- 253.- R. Malvano y G. B. Fasolo, *Anal. Chem. Acta*, 30, 223 (1964)
- 254.- J. E. Shott, J. Thomas, J. Garland y R. O. Clark, *An. Chem.*, 33, 506 (1961)
- 255.- J. T. Horeczy, B. N. Hill, A. E. Walters, H. G. Schutze y W. H. Bonner, *An. Chem.*, 27, 1899 (1955)
- 256.- L. S. Forrester y J. L. Jones, *An. Chem.*, 32, 11, 1443 (1960)
- 257.- J. F. Ruana, J. I. Candelas, J. M. Gonzalez y V. Cerdá, *Anales de Química*, 76, 135 (1980)
- 258.- "1975 Book of ASTM Standards" Part. 23, American Society for testing and Materials, Philadelphia, 1975, Método D 1548-63 (reaprobado en 1973)
- 259.- V. Gonzalez Diaz, A. Gonzalez Armas y F. Garcia Montelongo, *Anales de Química*, 75, 865 (1979)
- 260.- Y. Takao, I. Junichi, A. Kazno, *Buseki Kagaku*, 18(2), 1498 (1969)
- 261.- A. Yahya, *Quart. Bull. Fac. Sci. Theran Univ.*, 2(2), 1 (1970)
- 262.- Y. Lacroix, "Interprétation des résultats par le calcul statistique", Masson et Cia., Paris, 1962.
- 263.- J. Robbins, "Ions in solution 2, an introduction to electrochemistry" Claredon Press, Oxford, 1972
- 264.- H. Irving y R.J.P. Williams, *J. Chem. Soc.*, 3192 (1953)
- 265.- W. D. Johnston y H. Freiser, *Anal. Chim. Acta*, 11, 301, 201 (1954)

- 266.- F. A. Cotton y G. Wilvinson, "Química Inorgánica Avanzada", Ed. Limusa-Wiley, Mexico (1969)
- 267.- J. V. Quagliano, J. Fujita, G. Franz, J. P. Phillips, J. A. Walmsloy y S. Y. Tyres, J. Am. Chem. Soc., 83, 3770 (1961)
- 268.- S. K. Brahma y A. K. Chakraborty, J. Inorg. nucl. Chem., 39, 1723 (1977)
- 269.- R. F. Cantrell, Jr, y J. G. Spencer, Prac. W. Va. Acad. Sci., 40, 309 (1968)
- 270.- K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", John-Wiley, New-York, 1978
- 271.- F. A. Miller y C. H. Wilkins, Anal. Chem., 24, 1253 (1952)
- 272.- D.L.M. Goodgame, M. Goodgame y F. A. Cotton, J. Am. Chem. Soc., 83, 4167 (1961)
- 273.- L. M. Venanzi, J. Chem. Soc., 4816 (1961); 693 (1962)
- 274.- D. E. Ryan y G. D. Lutwick, Can. J. Chem., 31, 9, (1953)
- 275.- N. N. Ghosh y D. K. Sarkar, J. Indian Chem. Soc., 45, 550 (1968); 46, 528 (1969)
- 276.- R. R. Ray, Thesis, Jadavpur Univ., Calcutta, 1975
- 277.- N. N. Ghosh, A. Bhattacharyya y A. Bhattacharyya, J. Ind. Chem. Soc., 46, 495 (1969)
- 278.- V. N. Tikhonov, "Analytical Chemistry of Aluminium", John Wiley, New York, 1973
- 279.- S.N. Poddar, Sengupta y Adhya, Science Culture (Calcutta), 29, 258 (1953)
- 280.- T. Moeller, "Química Inorgánica", Ed. Reverté, Barcelona, 1961
- 281.- M. Cox, J. Lewis, R. S. Nyholm, J. Chem. Soc., 2840 (1965)
- 282.- C. Kumar Pal y A. K. Chakraborty, J. Indian Chem Soc., 869 (1975)
- 283.- R. Seshadri y R. R. Naidu, Talanta, 25, 6, 354 (1978)
- 284.- N. N. Ghosh y A. Battacharyya, J. Ind. Chem. Soc.,

- 44, 11, 972 (1967)
- 285.- P. B. Saswati y A. K. Khastagir, J. Ind. Chem. Soc., LIV, 254 (1977)
- 286.- R. L. Dutta y S. Lahiri, I. Indian Chem. Soc., 39, 860 (1962); 40, 53 (1963)
- 287.- W. P. Griffith y T. D. Wilckins, J. Chem. Soc. (A), 397 (1968)
- 288.- Jhonson, Lock y Williams, Chem. Ind. (London), 333 (1963)
- 289.- N. K. Chaudhuri, A. Sarkar y J. Das, Z. Anal. Chem., 254, 5, 365 (1971)
- 290.- N. N. Ghosh y Bhattacharyya, Jour. Indian Chem. Soc., 41, 311 (1964)
- 291.- R. Daskin, J. Inorg Chem., 1961, 6, 944 (1840)
- 292.- J. Starý, Analyt. Chim. Acta, 28, 132 (1963)
- 293.- R. Rowland y C. E. Meloon, An. Chem., 36, 1997 (1964)
- 294.- D. A. Shishkov y E. G. Koleva, Talanta, 12, 865 (1965)
- 295.- H. J. Holnes y K. G. Stones, Talanta, 4, 251 (1960)
- 296.- S. Chattopadhyay, B. K. Pal y D. K. Mitra, Talanta, 22, 431 (1975)
- 297.- S. S. Rusthenin, J. Chem. Soc., 140 (1949)
- 298.- B. Mesmer, "The hydrolysis of Cations", John Wiley, New York, 1976
- 299.- F. D. Snell y L. S. Ettre, "Encyclopedia of industrial chemical analysis", Vol 16, Interscience Publishers, New York, 1972.
- 300.- F. Bermejo Martinez, "Tratado de Química Analítica Cuantitativa", 2ª ed., Santiago de Compostela, 1963.
- 301.- F. E. Critchfield, "Organic functional group Analysis", Pergamon Press, New York, 1963
- 302.- Feigl, "Spot test in Organic Analysis", vol II, Elsevier Publishing C., Amsterdam, 1954.
- 303.- F. Feigl, V. Anger. Mikrochemie, 15, 23 (1934)
- 304.- F. Feigl, V. Anger. Mikrochemie 15, 9 (1934)
- 305.- C. D. Davidson, J. Chem. Ed., 17, 81 (1940)

- 306.- R. F. Goddu, N.F. Le Blanc, C. M. Wright, Anal. Chem., 27, 1251 (1955)
- 307.- H. F. Liddell, Chem. And Ind., 16, 493 (1957)
- 308.- J. L. Reissig, J. Biol. Chem., 217, 959 (1955)
- 309.- E. A. McComb, Anal. Chem., 29, 819 (1957)
- 310.- R.S. J. Hestring, J. Biol. Chem., 180, 1251 (1949)
- 311.- F. Bergmann, Anal. Chem., 24, 1367 (1952)
- 312.- E. G. Wollish, Anal. Chem., 22, 1033 (1950)
- 313.- V. Goldenberg, Anal. Chem., 30, 1327 (1958)
- 314.- E. Bayer, Ber., 89, 2541 (1956)
- 315.- G. Atnes, Acta Chem. Scand., 11, 710 (1957)
- 316.- A. P. Mathers, Anal. Chem., 27, 1662 (1955)
- 317.- M. Langejan, Pharm. Weekbl., 92, 667 (1957)
- 318.- N. D. Cheronis, "Semimicro Qualitative Organic Analysis". Interscience, New York, (1957).
- 319.- U. T. Hill, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 18, 317 (1946)
- 320.- S. N. Podar, N. R. Sengupta, J. N. Adhya, Indian J. Chem., 3, 135 (1965)
- 321.- P. F. Wiley, J. Am. Chem. Soc., 79, 6062 (1957)
- 322.- O. G. Lien, Anal. Chem., 31, 1363 (1959)
- 323.- R. E. Buckles, C. J. Thelen, Anal. Chem., 22, 676 (1950)
- 324.- K. A. Kubitz, Anal. Chem., 29, 814 (1957)
- 325.- H. Bank, Chem. Ind., 59, 168 (1948)
- 326.- W. Funke, K. Hamann, Farbe Lack, 64, 120 (1958)
- 327.- H. Marcali, Anal. Chem., 29, 252 (1957)
- 328.- S. Soloway, A. Lipschitz, Anal. Chem., 24, 898 (1952)
- 329.- J. Xavier, A. K. Chakraborty P. Ray, Sc. Culture, 20, 146 (1954)
- 330.- V. Fishman-Goldenberg, P.E. Spoerri, Anal. Chem., 31, 1735 (1959)
- 331.- C. R. Gardner, R. S. Langer, C. K. Colton, Anal. Biochem., 76, 654 (1976)
- 332.- Rittilf, F. F. Castano, Anal. Chem., 30, 1539 (1958)
- 333.- J. Bartos, Talanta, 77, 583 (1980)
- 334.- R.S. Schwert, Biochim. Biophys. Acta, 18, 566 (1955)

- 335.- A. S. Bhadhuri, Science and culture, 18, 95 (1952)
- 336.- A. K. Gupta, J. Gupta, J. Sci. Ind. Res., 971, 237 (1950)
- 337.- A. K. Majundar, A. K. Mukherjee, Anal. Chim. Acta, 22, 25 (1960)
- 338.- R. W. Moshier, J. E. Schwarberg, Anal. Chem., 29, 947 (1957)
- 339.- A. K. Majundar, A. K. Mukherjee, Anal. Chim. Acta, 19, 23 (1958)
- 340.- A. K. Majundar, A. K. Mukherjee, Anal. Chim. Acta, 21, 245 (1959)
- 341.- S. K. Sinha, S. C. Shome, Anal. Chim. Acta, 24, 33 (1961)
- 342.- S. N. Poddar, N. R. Sengupta, J. N. Adhya, Indian J. Chem., 1, 496 (1963)
- 343.- A. K. Das Gupta, M. M. Singh, J. Sci. Ind., 11B, 268 (1952)
- 344.- W. M. Wise, W. W. Brandt, Anal. Chem., 27, 392 (1955)
- 345.- K. R. Pande, S. G. Tandon, Croatica. Chem. Acta, 51, 353 (1978)
- 346.- V. R. M. Kaimol, S. C. Shome, Anal. Chim. Acta, 27, 594 (1962)
- 347.- Ch. K. Pal, A. K. Chakraburttty, J. Indian Chem. Soc., 52, 138 (1975)
- 348.- G. B. Jones, J. H. Watkinson, Anal. Chem., 31, 1344 (1959)
- 349.- C. E. Meloan, P.E. Holkeboer W. W. Brandt, Anal. Chem., 32, 791 (1960)
- 350.- M. Estela, R. Forteza, M. Jimenez, (comunicación privada)
- 351.- J. G. March Isern, Tesina Licenciatura. Palma de Mallorca. 1980
- 352.- D. K. Dhar, A. K. Das Gupta, J. Sci. Ind. Research (India), 11B, 520 (1952)
- 353.- D. K. Dhar, A. K. Das Gupta, J. Sci. Ind. Research, 12B, 518 (1953)

- 354.- A. S. Bhaduri, P. Rây, Science and Culture, 11B, 268 (1952)
- 355.- M. K. Ahmed, C. Subbarao, Talanta, 25, 708 (1978)
- 356.- M. K. Ahmed, C. Subbarao, Talanta, 28, 55 (1981)
- 357.- S.P. Bag y A.K. Chakraborty , J. Ind. Chem. Soc. ,LII, 492 (1975)
- 358.- C.K. Pal y A. J. Chakraborty ,J. Ind. Chem. Soc., LII, 869 (1975)
- 359.- ibid, Separation Science , 9(1), 71 (1974)
- 360.- A. K. Chakraborty, Proceedings of the Symposium on the Chemistry of Co-ordination Compounds, Agra (India), Part III, 235 (1959)
- 361.- R.S. Misra, J. Indian Chem. Soc., 44, 400 (1967); 46, 1074 (1969)