

# Universidad de Granada

## Facultad de Ciencias



**Química Analítica**

9/93

Tesis Doctoral

Estudio de los complejos que el ácido  
Furfurilimino Diacético forma con algunos  
cationes trivalentes.

Aplicaciones analíticas

M.<sup>a</sup> DEL CARMEN VALENCIA MIRON

Granada, 1977

FACULTAD DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUIMICA ANALITICA

R.19255

ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS QUE EL ACIDO FURFURILIMINO  
DIACETICO FORMA CON ALGUNOS CATIONES TRIVALENTES.  
APLICACIONES ANALITICAS.

Ma del Carmen Valencia Mirón

BIBLIOTECA	VENECIA
GRANADA	
Nº Documento	615054482
Nº Copia	616300484

UNIVERSIDAD DE GRANADA

1977

ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS QUE EL ACIDO FURFURIL IMINO DIACETICO -  
FORMA CON ALGUNOS CATIONES TRIVALENTES. APLICACIONES ANALITICAS.

Tesis presentada, para aspirar al grado de Doctor en Ciencias, -  
Sección de Química, por la Licenciada

MS DEL CARMEN VALENCIA MIRON

realizada en el Departamento de Química Analítica de la Facultad  
de Ciencias de Granada, dirigida por el Dr. D. Fermín Capitán Gar  
cia, Jefe del citado Departamento y por el Dr. D. Enrique J. Alon  
so Hernandez, Profesor Adjunto del mismo Departamento.

TRIBUNAL DE TESIS DOCTORAL

Presidente: Dr. D. FERMIN CAPITAN GARCIA  
Catedrático de Química Analítica  
Facultad de Ciencias. Universidad de Granada.

Vocales: Dr. D. MANUEL ROMAN CEBA  
Catedrático de Química Analítica  
Facultad de Ciencias. Universidad de Badajoz

Dr. D. JUAN ARENAS ROSADO  
Profesor Agregado de Química Física  
Facultad de Ciencias. Universidad de Granada.

Dr. D. FERMIN CAMACHO RUBIO  
Catedrático de Química Técnica,  
Facultad de Ciencias. Universidad de Granada.

Secretario: Dr. D. FRANCISCO SALINAS LOPEZ  
Profesor Agregado de Química Analítica  
Facultad de Ciencias. Universidad de Granada.

La memoria fue juzgada el día 1 de Octubre de 1.977 en -  
la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada, habiendo mere  
cido la calificación de SOBRESALIENTE "CUM LAUDE".

A mis padres  
a Rafael

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento:

Al Prof. Dr. D. Fermín Capitán García, Director del Departamento de Química Analítica de esta Facultad de Ciencias, por la dirección y ayuda prestadas. Sus acertadas ideas, profundidad de conocimientos y constante dedicación, han sido decisivos en la realización de esta Memoria.

Al Prof. Dr. D. Enrique J. Alonso Hernández, Profesor Adjunto del Departamento de Química Analítica, codirector de esta Memoria, su gran interés y valiosos consejos han hecho posible la obtención de gran parte de los resultados.

Al Prof. Dr. D. Manuel Román Ceba, Catedrático de Química Analítica de la Universidad de Badajoz, su orientación fué decisiva en mi inclinación hacia el campo de la Química Analítica.

A todos mis compañeros de Departamento.

A todos aquellos -en especial a Trinidad Gomez- que de una forma u otra han contribuido a que esta Tesis sea una realidad.

INDICE

	<u>pág</u>
<u>OBJETO DE LA TESIS</u> .....	I
<u>INTRODUCCION</u> .....	II
ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS METAL - COMPLEXONA .....	VI
ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS DEL ACIDO FURFURILIMINO DIACE- TICO .....	XXVI
<u>CONSIDERACIONES GENERALES</u> .....	XXIX
<u>CAPITULO 1</u>	
<u>OBTENCION E IDENTIFICACION DEL ACIDO FURFURILIMINO DIACE- TICO</u> .....	1
Obtención del Acido furfurilimino diacético y su sal disódica .....	2
Criterios de identificación .....	4
Espectros infrarrojos .....	6
Estudio espectrofotométrico del ácido furfurilimino diacético .....	8
<u>CAPITULO 2</u>	
<u>REACCIONABILIDAD DEL ACIDO FURFURILIMINO DIACETICO</u> .....	10
ACCION ENMASCARANTE DEL ACIDO FURFURILIMINO DIACETICO SO- BRE LAS REACCIONES GENERALES Y ESPECIFICAS DE CATIONES - TRIVALENTES .....	11
Parte experimental .....	12
Resultados obtenidos .....	14
Consecuencias .....	20
<u>CAPITULO 3</u>	
<u>ESTUDIO DEL COMPLEJO CON Al(III)</u> .....	22
Espectros del complejo en la región del ultravioleta .....	24
ESTUDIO CONDUCTOMETRICO .....	26
Valoraciones conductométricas .....	26
Método de JOB ó de las variaciones continuas .....	31
ESTUDIO ELECTROFORETICO DEL COMPLEJO .....	35
<u>CAPITULO 4</u>	
<u>ESTUDIO DEL COMPLEJO CON Cr(III)</u> .....	36
Espectros de absorción en función del pH .....	38
Influencia del tiempo .....	40
Influencia de la temperatura .....	42
Estabilidad e influencia de la concentración de reac- tivo .....	45

	<u>pag</u>
Influencia del orden de adición .....	46
Estequiometría del complejo .....	47
Determinación de la constante de estabilidad del complejo .....	59
METODO PARA LA DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE Cr(III)	60
ESTUDIO DE LA CINETICA DE FORMACION DEL COMPLEJO Cr(III)	68
Determinación del orden de reacción y constante específica de velocidad .....	73
Método integral .....	73
Cálculo de la energía de activación y factor de frecuencia .....	82
ESTUDIO DEL COMPLEJO SOLIDO Cr(III) - AFID .....	89
Antecedentes .....	90
Parte experimental .....	93
Análisis elemental .....	94
Análisis térmico .....	94
Espectros ultravioleta y visible .....	97
Espectro infrarrojo .....	95
Valoración potenciométrica .....	98
Resultados y discusión .....	99
CONCLUSIONES .....	101
<u>CAPITULO 5</u>	
<u>ESTUDIO DEL COMPLEJO CON Fe(III)</u> .....	102
Espectros en función del pH .....	104
Influencia del tiempo .....	106
Influencia de la concentración de Reactivo .....	107
Influencia del orden de adición .....	108
Determinación de la estequiometría .....	109
Determinación de la constante de estabilidad del complejo .....	117
METODO PARA LA DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE Fe(III)	123
VALORACIONES FOTOMETRICAS DE Fe(III) .....	131
<u>CAPITULO 6</u>	
<u>ESTUDIO DEL COMPLEJO CON Co(III)</u> .....	137
Espectros en función del pH .....	140

	<u>pag</u>
Estabilidad .....	145
Influencia del orden de adición .....	145
Influencia de la concentración del reactivo .....	146
Determinación de la Estequiometría .....	148
Determinación de la constante de estabilidad .....	159
METODO PARA LA DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE Co(III)	161
<u>CAPITULO 7</u>	
<u>ESTUDIO DEL COMPLEJO CON Au(III)</u>	
Influencia del tiempo de calefacción .....	170
Influencia del pH .....	172
Estabilidad .....	174
METODO PARA LA DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE Au(III)	
CON AFID .....	175
<u>CAPITULO 8</u>	
<u>ESTUDIO DEL COMPLEJO CON Bi(III)</u> .....	182
Factores que influyen en la formación del complejo -	
Bi(III) - Tiourea .....	184
Determinación de la estequiometría Bi(III) - AFID ....	184
VALORACIONES FOTOMETRICAS DE Bi(III) CON AFID USANDO TIOU-	
REA COMO INDICADOR .....	194
<u>CONCLUSIONES</u> .....	203
<u>BIBLIOGRAFIA</u> .....	207



### OBJETO DE LA TESIS

Aportar nuevos datos acerca de la capacidad complejante del ácido furfurilimino diacético estudiando especialmente su reaccionabilidad con los cationes trivalentes Al(III), Cr(III), Fe(III), Co(III), Au(III) y Bi(III) y como consecuencia sus posibles aplicaciones analíticas.

Así se estudian:

- los complejos que forman con ellos.
- la acción enmascarante que sobre distintas reacciones de tales cationes ejerce el reactivo.
- la aplicabilidad del reactivo para realizar determinaciones cuantitativas de los mismos en disolución.

INTRODUCCION

Hasta el año 1945 en el que GEROLD SCHWARZEMBACH publicara sus primeros trabajos acerca de los ácidos nitrilotriacético, dietilendiamino tetraacético y uramildiacético, el campo de las volumetrías por formación de complejos carecía de importancia tanto en el orden teórico como en el práctico.

En las obras dedicadas a Química Analítica sólo se mencionó durante muchos años la clásica valoración de ión cianuro mediante nitrato de plata propuesta por LIEBIG en 1851 (I) cuyas notables causas de error fueron explicadas pero no corregidas por VOLHARD (II). El método de LIEBIG llegó a alcanzar ~~preciso es reconocerlo~~ una popularidad indudable y una exactitud aceptable merced a la modificación introducida por DENIGES (III) modificación que en esencia se reducía a operar en medio amoniacal y en presencia de ioduro potásico con lo que el punto final de la valoración ~~cuya equívoca apreciación era fuente del error del método de LIEBIG~~ viene, ahora, establecido, con relativa claridad por la aparición de una turbidez provocada por la aparición de IAg.

Cierto es que en los años treinta se conocían y mencionaban en muchas obras, determinadas valoraciones basadas en la formación de ciano complejos como la de KOLTHOFF (IV) que valora Ni(II) en medio amoniacal utilizando CNK como reactivo y cuyo punto final queda establecido por la desaparición del color azul de la disolución amoniacal (o por la turbidez de IAg si se añade previamente IK como indicador).

---

(I).- LIEBIG, J. Ann. 102 (1851).

(II).- VOLHARD, J. Ann. 190, 49 (1877).

(III).- DENIGES, Comp. rend. 117, 1078 (1893).

(IV).- KOLTHOFF y GRIFFIN F.S. J. Phys. Chem. 42, 542 (1938).

EVANS (V) recomienda la valoración de Co(II) mediante CNK -cuyo fundamento es en todo similar a la valoración de Ni(II) como "uno de los métodos más sencillos y exactos para la determinación de Co(II)" y propone, incluso, una forma operatoria que permite valorar Ni(II) y Co(II) si se hallaran conjuntamente presentes.

Estas eran las principales y casi únicas valoraciones por formación de complejos que se mencionaban en los libros de Química Analítica en años relativamente próximos. Tan escasos eran que KOLTHOFF y STENGER en su "Volumetric Analysis" (VI) -una de las obras clásicas del Análisis Químico- reúnen en un solo capítulo que titulan "Formation of slightly dissociated or complex compounds. Mercurimetry", no pocos procedimientos que más que procesos por formación de complejos son en realidad, no de complejos en sentido estricto, sino de compuestos poco disociados. Tal es el caso de las numerosas volumetrías mercurimétricas en las que en realidad se forman sales poco disociadas ( $\text{Cl}_2\text{Hg}$ ,  $\text{Br}_2\text{Hg}$ ,  $(\text{SCN})_2\text{Hg}$ ,  $(\text{CN})_2\text{Hg}$ , etc). más que complejos -aunque no en sentido exclusivo- de estas sales derivados.

La razón de estos hechos nace, sin que conozcamos excepción, de que aquellas valoraciones no cumplían con las tres condiciones clásicas que son exigibles a todo proceso volumétrico: 1) Debe ser rápido, 2) Debe proceder en forma estequiométrica, 3) El cambio de energía libre ha de ser suficientemente grande. Por contra tales valoraciones se caracterizaban a) por que muchos de los complejos formados eran -salvo contadísima excepción poco estables, b) de hecho se formaban varios complejos distintos y al mismo tiempo -o sucesiva aunque casi instantáneamente en la misma valoración. De aquí que fuera precisa la introducción de datos empíricos (factores de corrección) y c) se conocían muy pocas sustancias que pudieran ser utilizadas como buenos indicadores en estas volumetrías.

Más como decíamos inicialmente la aparición de las investigaciones de SCHWARZEMBACH hace cambiar radicalmente y en breve tiempo esta situación. Tanto que en muy pocos años las volumetrías complexométricas o quelométricas, han pasado a ocupar un lugar preeminente en la Química Analítica Cuantitativa Volumétrica.

(V.) EVANS B.S. Analyst, 62, 663 (1937).

(VI) KOLTHOFF I.M. y STENGER, V.A. Volumetric Analysis. Vol II, Titration Methods. Interscience Pub. N.Y. (1947).

En apoyo de esta afirmación nos limitaremos a consignar aquí unos cuantos datos, un tanto al azar elegidos:

1.- En el pequeño libro que SCHWARZEMBACH publica en 1948 (VII) se hace mención de 181 trabajos acerca de complexonas. La quinta edición de la misma obra -en la que solo recogen datos anteriores a 1963- mencionan 1437 citas bibliográficas sobre el particular.

2.- En la obra de WEST (III) se mencionan 78 complexonas de utilidad analítica comprobada.

3.- Desde el año 1945 hasta la fecha han sido publicados no menos de 23 obras (IX) exclusivamente dedicadas al estudio de las complexonas. No es preciso recordar aquí el elevado número de obras de gran importancia que tratan de manera secundaria aunque con entidad notable del tema ni el hecho constatable por cuantos estudien Química Analítica que ni uno solo de los libros relativos a Química Analítica Cuantitativa incluyen un capítulo generalmente muy amplio al estudio de este tema.

Bien sabidores, por otra parte, que la aparición de las complexonas, o quelones, la de los numerosísimos indicadores que de su uso han nacido, ha abierto una vía al parecer inagotable para la consecución de excelentes agentes enmascarantes o nuevos reactivos cualitativos y cuantitativos, espectrofotométricos.

Y no sólo en el campo de la Química Analítica sino también en el de la Química General (farmacéutica, agrícola, etc.) las complexonas se han revelado como uno de los logros más dignos de mención de la Química Analítica de los últimos 30 años.

El camino abierto por SCHWARZEMBACH y del que son continuadores ilustres FLASHKA, PRIBIL, RINGBOM, WEST, LEONARD, BERMEJO etc. no está agotado ni lo estará por grande que sea el esfuerzo investigador que a él se le dedique.

En la presente Memoria se aportan algunos datos nuevos a este atractivo y utilísimo tema.

---

(VII) SCHWARZEMBACH, G. "Komplexones" Chemical Co. Switzerland (1948).

(VIII) T.S. WEST y A.S. SYKES "Analytical applications of diaminoethanete traacetic acid". The British Drug Houses, Poole England (1959).

(IX) Una relación muy completa puede encontrarse en la Memoria de Tesis - Doctoral de D. Jose Luis Vilchez Quero. Publicaciones de la Facultad de Ciencias. Granada. 1977.

ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS METAL - COMPLEXONACONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LOS COMPLEJOS METAL - COMPLEXONA

Si un ión metálico reacciona con el anión del agente complejante completamente disociado puede formar un complejo. Por ejemplo, en el caso del ácido nitrilotriacético representado por  $XH_3$ , que reacciona con el catión  $M^{n+}$  tendríamos



La constante de estabilidad de tal complejo normal vendrá dada por la expresión:

$$K_{MX} = \frac{(MX)}{(M)(X)}$$

en la que prescindimos de las cargas para mayor comodidad.

Si el catión consumiera dos moléculas de agente complejante, su fórmula sería  $MX_2^{(n-6)+}$  y su constante de estabilidad:

$$K_{MX_2} = \frac{(MX_2)}{(M)(X)^2}$$

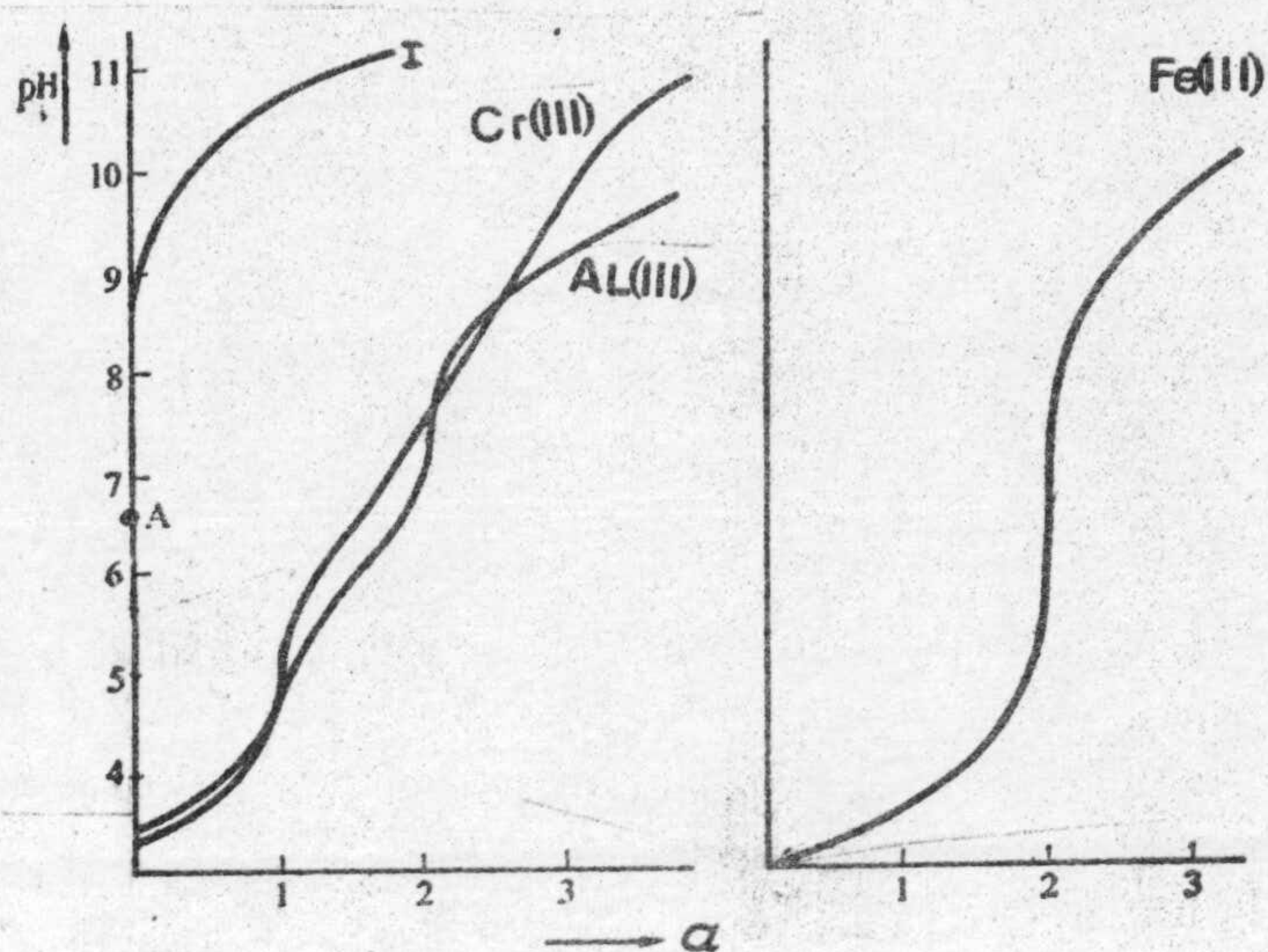
Naturalmente si el medio fuese ácido, el anión de la complexona (base de Broensted) podrá aceptar hidrogeniones y dar lugar a complejos protonados  $MHX^{(n-2)+}$  y  $MH_2X^{(n-1)+}$  cuyas constantes de equilibrio vendrán dadas por:

$$K_{MHX} = \frac{(MHX)}{(MX)(H)} \text{ y por } K_{MH_2X} = \frac{(MH_2X)}{(MHX)(H)}$$

Asimismo en mediobásico, y si el complejo acepta oxidriloiones del medio, pueden originar hidroxí complejos del tipo  $MXOH^{(n-4)+}$  cuya constante de equilibrio será

$$K_{MXOH}^H = \frac{(MXOH)(H)}{(MX)} \quad (1)$$

Al representar  $pH = f(\alpha)$  para el ácido nitrilotriacético (NTA) siendo  $\alpha$  el número de moles de base por mol de agente complejante (NTA) se obtiene una curva (gráfica nº 1 (I))



Gráfica nº 1.- pH en función de  $\alpha$

en la que en el punto de semiequivalencia el valor del pH coincide con el pK del ácido. La realización de esta misma valoración en presencia del ión metálico, permite establecer la constante de estabilidad del complejo metal-complexona (8) (9) (10).

La constante de equilibrio de los hidroxocomplejos definida por la ecuación ( 1 ) es la constante de disociación del complejo actuando como ácido-y puede ser determinada de igual forma a partir de la curva de valoración.

Estudios en este sentido pueden encontrarse en la bibliografía. A título de ejemplo citaremos los realizados acerca de complejos de Fe(III), - Cr(III) y Al(III) con NTA ( 8 ) en las que se pone de manifiesto la existencia de diferentes hidroxocomplejos, incluso en medio moderadamente ácidos - (gráfica nº 1 ).

Los métodos utilizados para la determinación de las constantes de estabilidad de los complejos metal-complexona son muy diversos. En la tabla nº 1 hemos recopilado algunos de los utilizados en diversos estudios encontrados en la bibliografía, relativos a complejos de varios metales no-divalentes con diferentes agentes complejantes del tipo amino-carboxílico.

TABLA Nº 1 . Constantes de estabilidad de algunos cationes no divalentes con complexonas.

Metal	método de determinación	Complexona	log. K	Ref.
Al(III)	E	NTA	11'37	11
	dis	NTA	9'5	12
	P(Hg)	EDTA	16'5	13
	E	CDTA	18'5	14
	P(Hg)	HEDTA	14'4	13
	E	PAR	11'5	15
	E	EGTA	13'9	11
	E	AMT	3'88	16
Ga(III)	P(redox.)	NTA	13'6	14
	P(Hg)	EDTA	20'5	17
	P(Hg)	CDTA	22'5	17
	P(Hg)	HEDTA	16'9	17
In(III)	P(vidrio)	IDA	9'54	18
	c.i.	HIMDA	11'1	19
	E.	NTA	15'88	20
	c.i.	EDTA	23'06	19
	c.i.	CDTA	25'05	19
Tl(III)	P(vidrio)	NTA	18	21
	E	EDTA	24	22
	P(redox)	CDTA	38'3	23
Y(III)	P(vidrio)	IDA	6'78, 5'25	24
	P[Hg(Cu)]	HIMDA	9'22, 7'61	25
	P(vidrio)	PMIDA	8'63, 7'38	26
	Pol	NTA	$(2Y^{3+} + 3L^{3-} \rightleftharpoons Y_2L_3^{3-})$ 36'8	27
	c.i.	EDTA	17'7	28



TABLA Nº 1 . Continuación

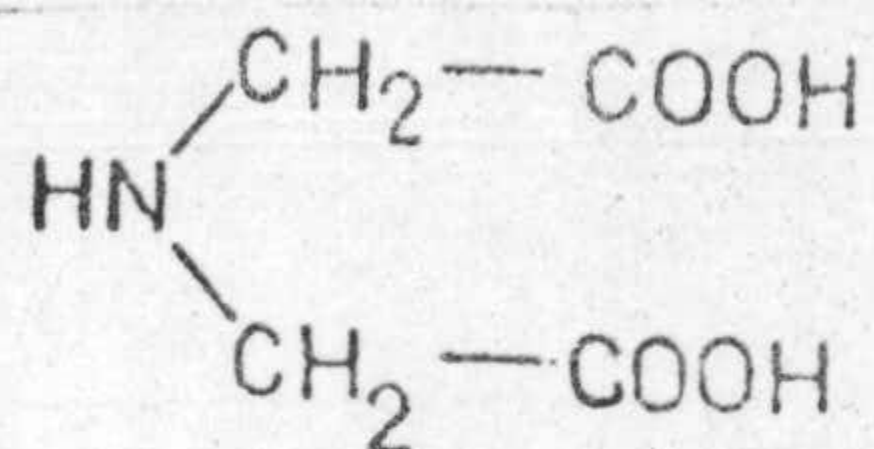
Metal	método de determinación	Complexona	log K	Ref.
La(III)	P(vidrio)	IDA	5'88, 4'09	24
	P(vidrio)	HIMDA	7'33	29
	P(vidrio)	PMIDA	7'8, 5'9	26
	P(Hg)	NTA	10'5	30
	dis.	EDTA	15'3	12
	dis.	CDTA	16'75	12
Ce(III)	P(vidrio)	IDA	6'18	24
	P(vidrio)	HIMDA	8'46, 6'56	29
	Pol	HIMDA	14'12 ( $\beta_2$ )	25
	P(vidrio)	PMIDA	8'3, 6'44	26
	P(vidrio)	MPMIDA	6, 4'07	26
	c.i.	NTA	10'97	31
	c.i.	EDTA	15'49	28
elect.	BDNTA	16	32	
Th(IV)	P(redox)	NTA	16'9	14
	P(vidrio)	EDTA	$\text{ThLA}^{4-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{ThLHA}^{3-}$ 4'46	33
	P(redox)	EDTA	25'3	14
	P(redox)	CDTA	29'25	14
Ti(IV)	dis.	NTA	$\text{K}(\text{TiO}^{2+} + \text{L}^{3-} \rightleftharpoons \text{TiOL}^-)$ 12'3	12
	dis.	EDTA	$\text{K}(\text{TiO}^{2+} + \text{L}^{4-} \rightleftharpoons \text{TiOL}^{2-})$ 17'5	12
	dis.	CDTA	$\text{K}(\text{TiO}^{2+} + \text{L}^{4-} \rightleftharpoons \text{TiOL}^{2-})$ 19'9	12
Zr(IV)	c.i.	IDA	3'45	34
	E	NTA	18'93	35
	P(redox)	EDTA	27'7	14
	c.i.	CDTA	4'36	36
Bi(III)	E.	EDTA	22'8	37
	Pol	EDTA	27'9	38
	Pol	DCTA	24'1	39
	E	HEDTA	22'3	40
	E	PART	17'2	41
	E	EGTA	23'8	42
	E	N.X.	7	43

TABLA No 1 . (Continuación)

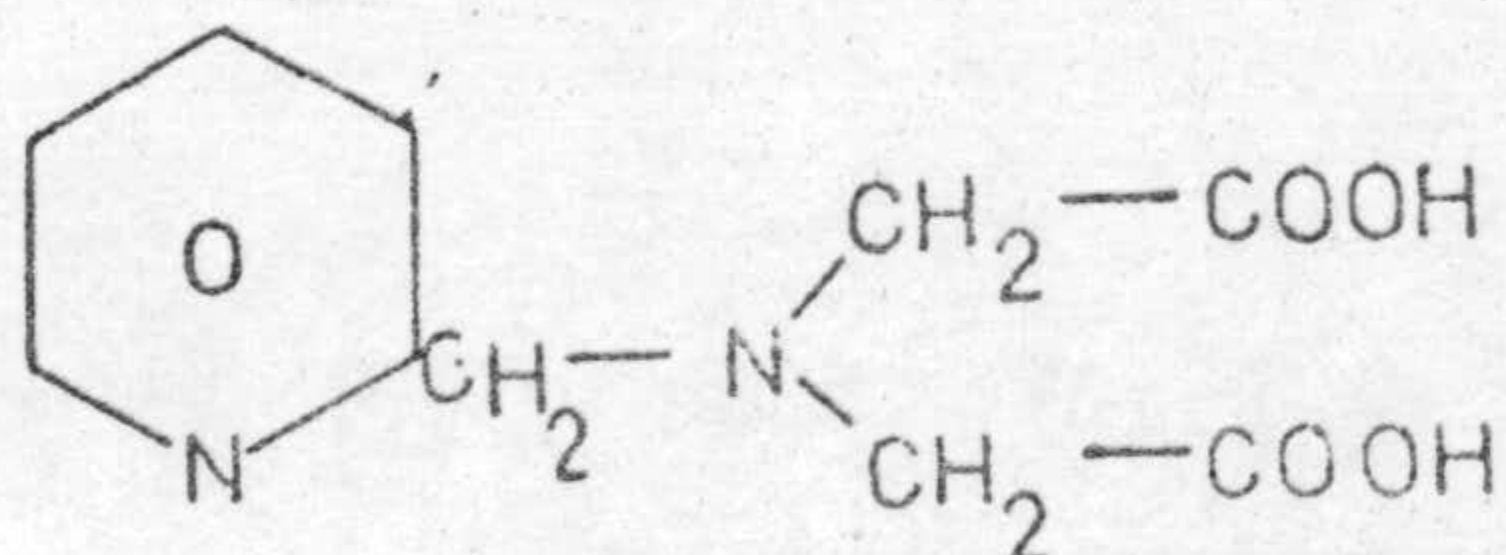
Metal	método de determinación	Complexona	log. K	Ref.
Cr(III)	pH	Asp. A.	3'62	44
	P(vidrio)	AMTBA	8 , 6'2, 5'2	45
	P(vidrio)	NTA	$K_1 > 10$	8
			$K(\text{CrLOH}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CrL})$ 6'5	8
			$K(\text{CrL}(\text{OH})_2^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CrLOH}^-)$ 7'3	8
	Pol	EDTA	23'4	46
	E	EGTA	2'54	47
	E, Pol	S violeta R	$\beta_2(75\text{e})$ 17'25 $K(\text{CrLOH}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CrL})(40\text{e})$ 6'58	48 48
Mo(VI)	RMN	NTA	$K(\text{MoO}_4^{2-} + \text{WO}_2\text{L}^{3-})$ 0'15	49
	RMN	EDTA	$K(\text{MoO}_4^{2-} + \text{L}^{3-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{MoO}_3\text{L}^{4-})$ 8'8	50
Mn(III)	Pol	EDTA	24'9	51
	E	DCTA	28'9	52
Fe(III)	E	ADA	9'62	53
	Pol	HIMDA	24'94	54
	dis.	NTA	15'91	12
	P(redox)	NTA	16'26	14
	E.	HEDTA	19'06	55
	P(redox)	EDTA	25'1	14
	E	EDTA	23'75	56
E	CDTA	26'93	57	
Co(III)	Pol	EDTA	40'6	58
	P(redox)	EDTA	36	10
	Pol	TMDNTA	40'7	58

c.i cambio iónico  
 E Espectrofotometria  
 P(redox) medida de potencial con electrodo redox.  
 P(vidrio) medida de potencial con electrodo de vidrio  
 P(Hg) medida de potencial con electrodo de Hg  
 P[Hg(Cu)] medida de potencial con electrodo amalgamado de Hg(Cu)  
 pH medida de pH  
 Pol Polarografía  
 dis. distribución entre dos fases  
 elect. electroforesis  
 RMN resonancia magnética nuclear

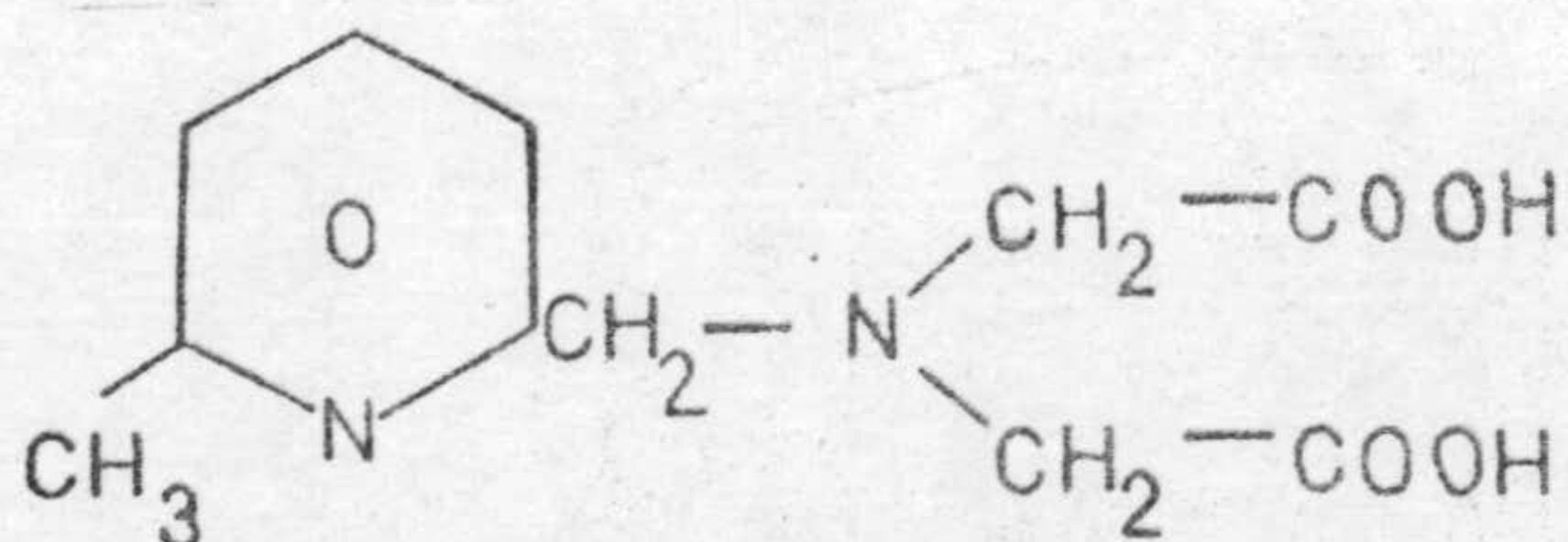
RELACION DE ABREVIATURAS DE LOS REACTIVOS CITADOS EN ESTA MEMORIA



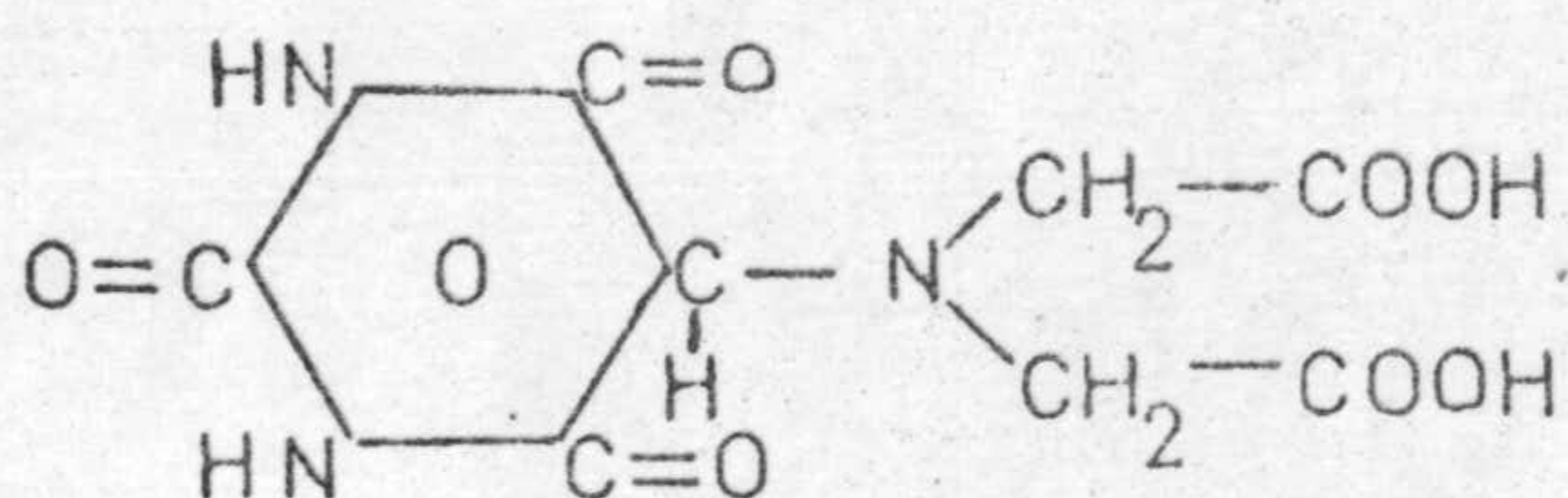
IDA (ácido imino diacético)



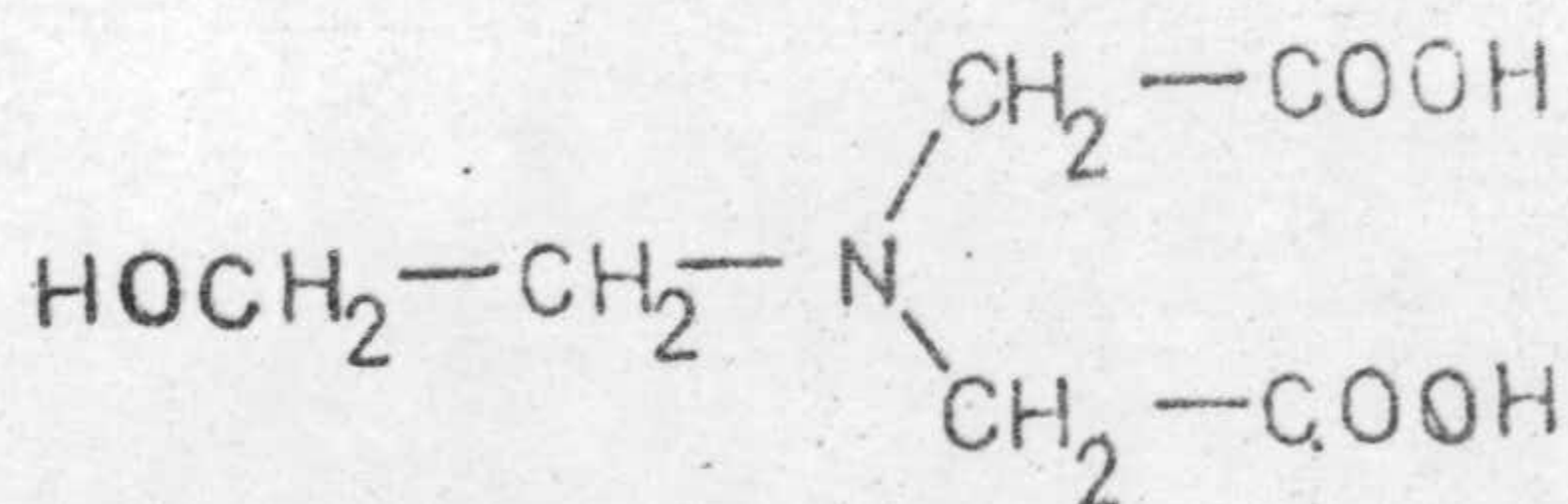
PMIDA (ácido N-(2' piridil metil) iminodiacético)



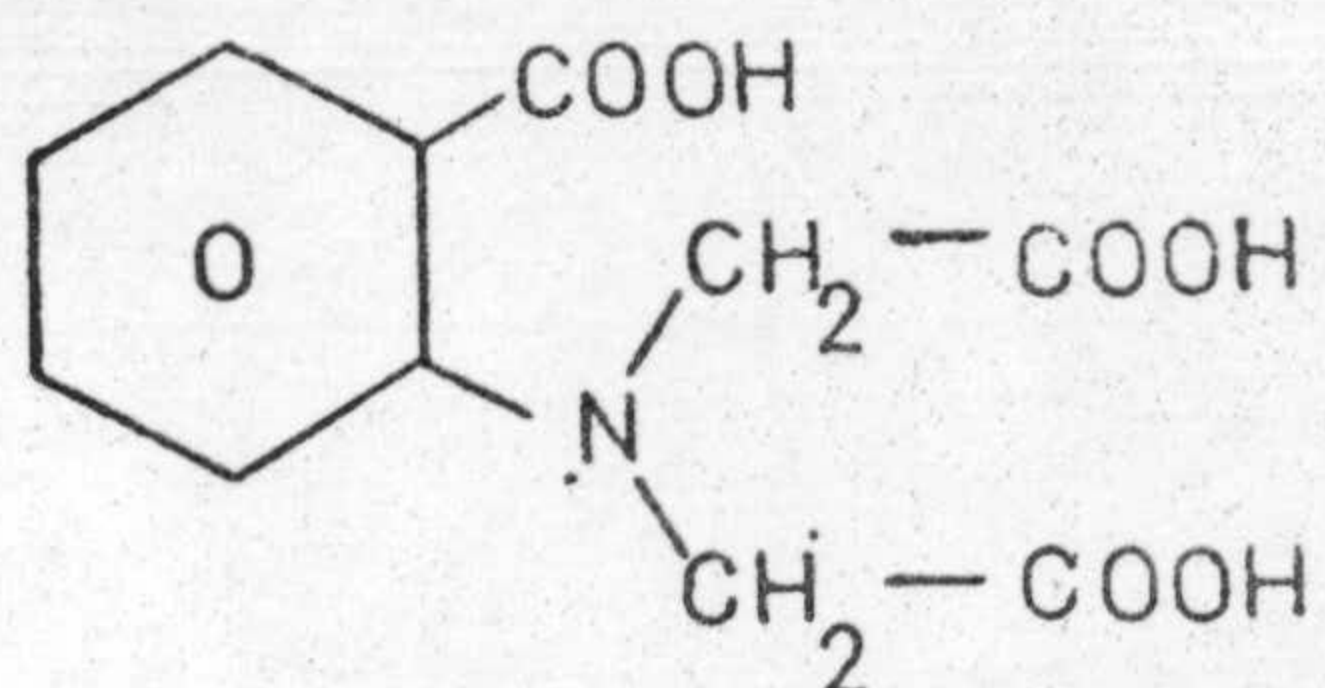
MPMIDA (ácido N-(6' metil-2' piridil metil) imino diacético)



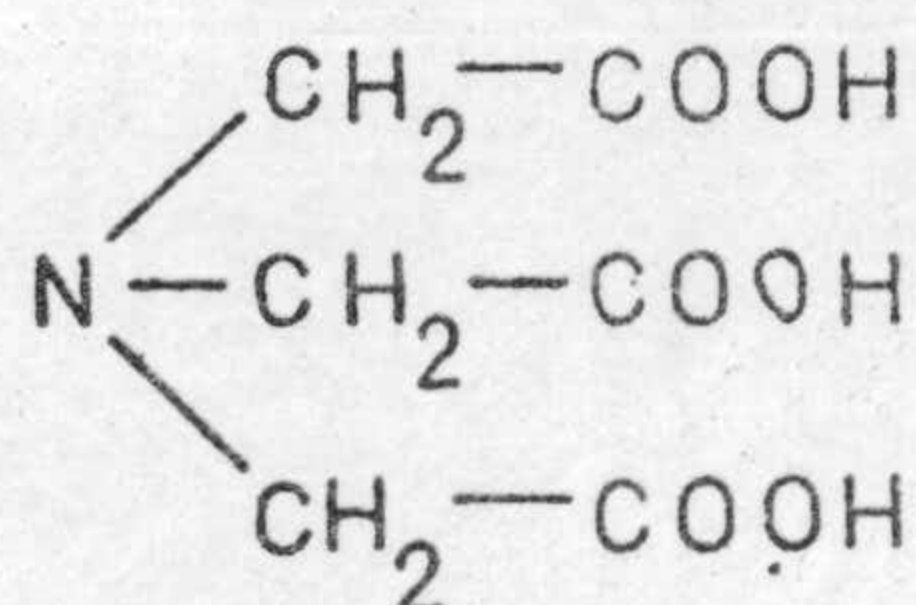
UDA (ácido uranil diacético)



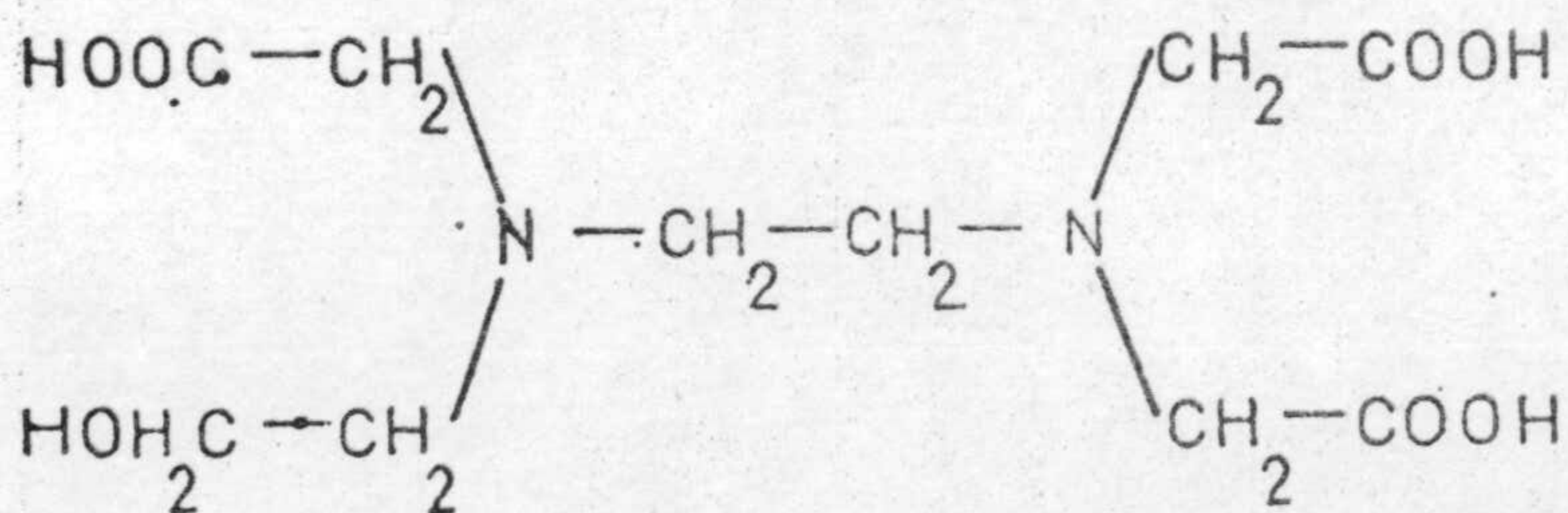
HIMDA (N-2' hidroxietil iminodiacético)



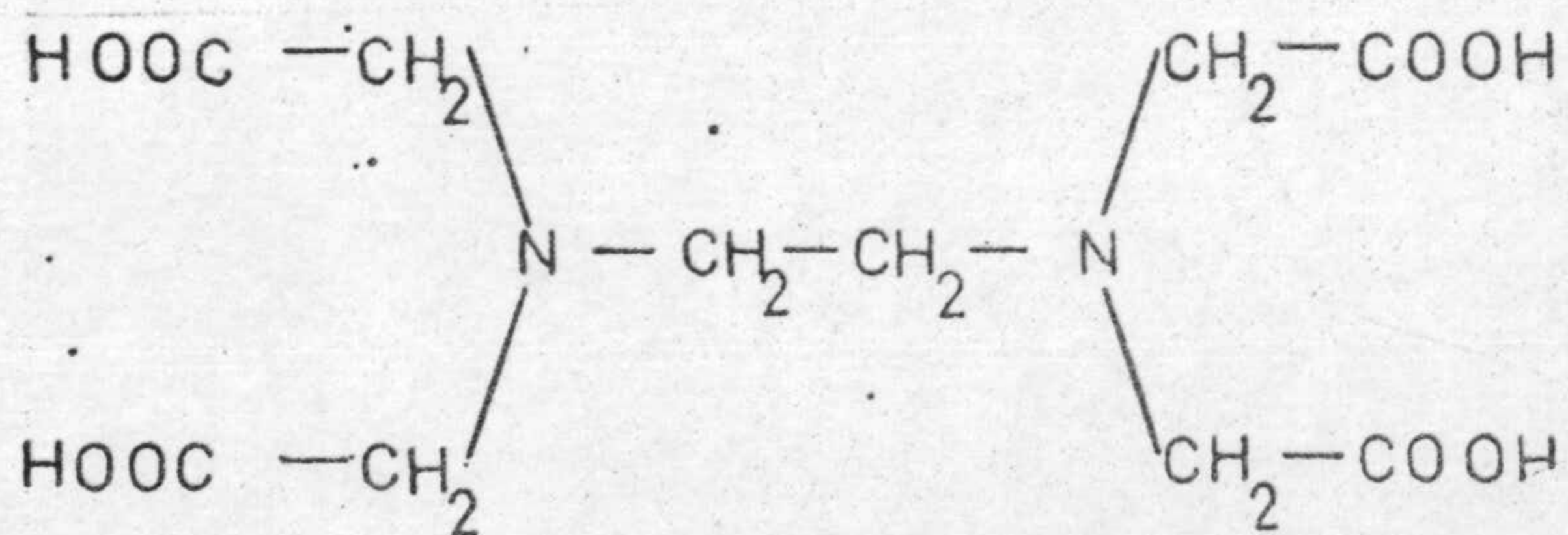
ADA (ácido antranílico NN diacetico)



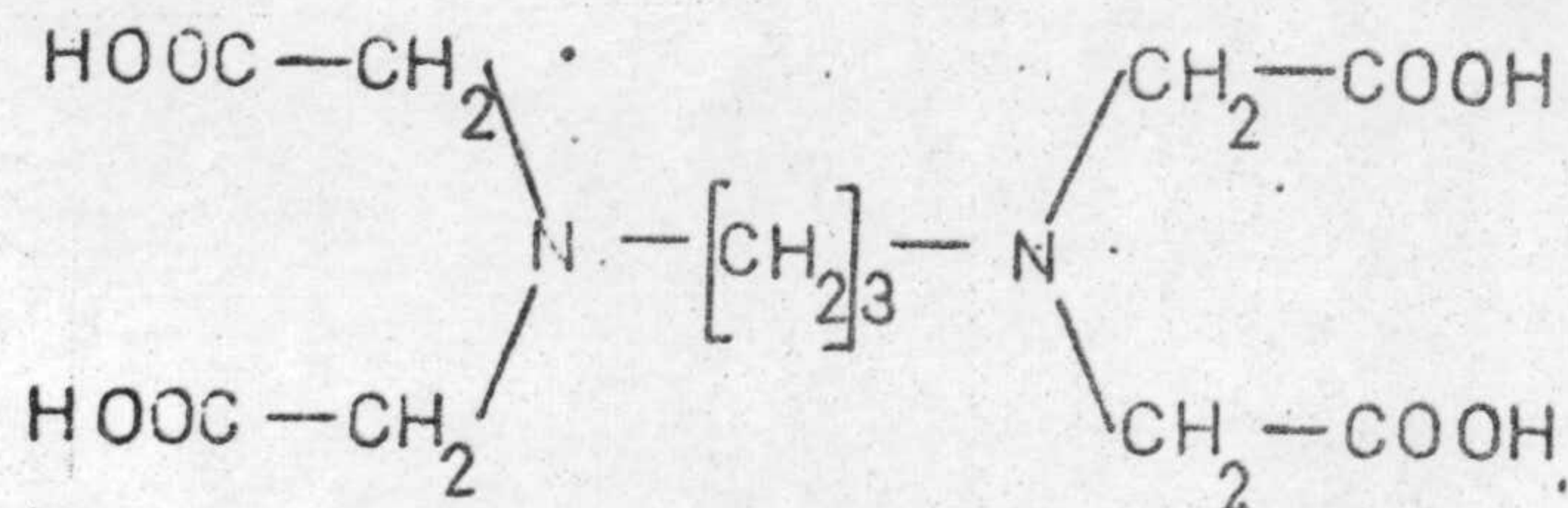
NTA (ácido nitrilotriacético)



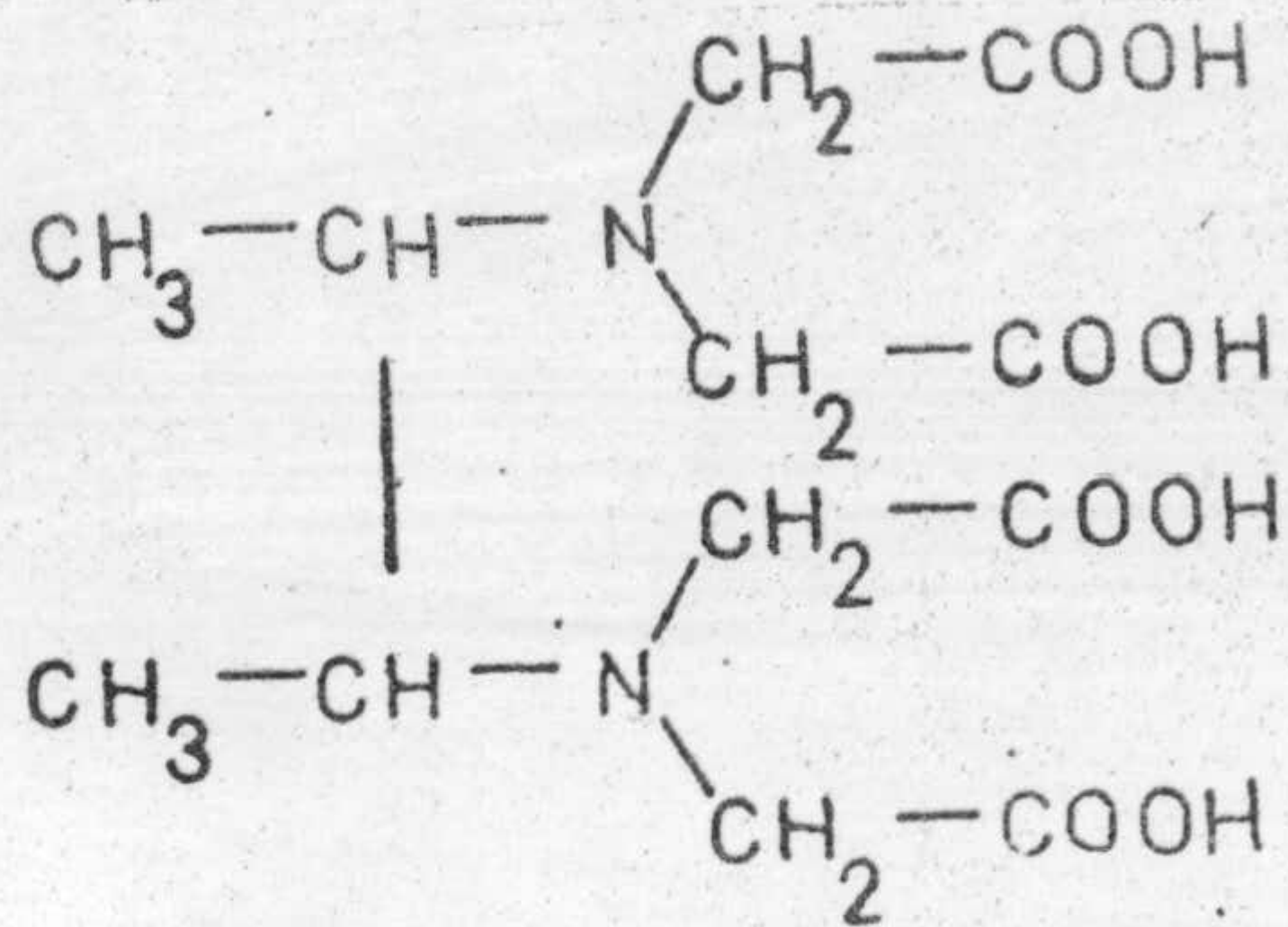
HEDTA (ácido hidroxietileno diaminotriacético)



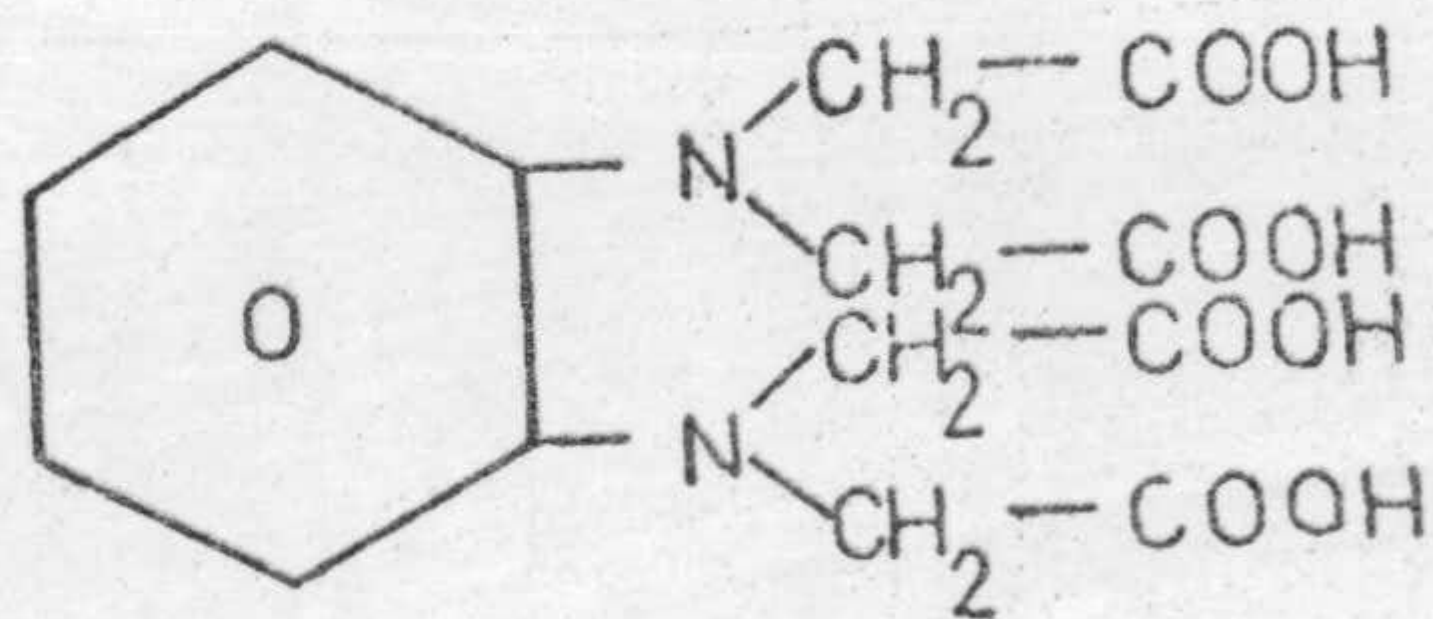
EDTA (ácido etilen diamino tetraacético)



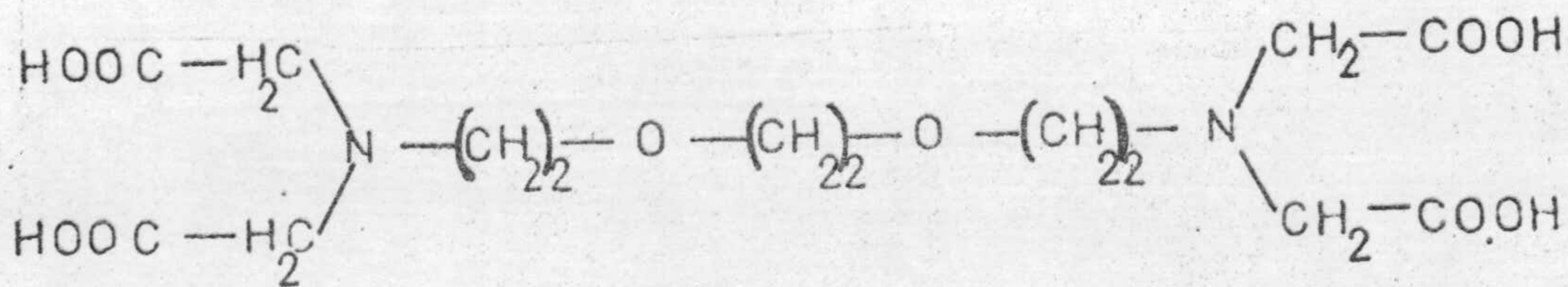
TMDNTA (ácido trimetilendinitrotetraacético)



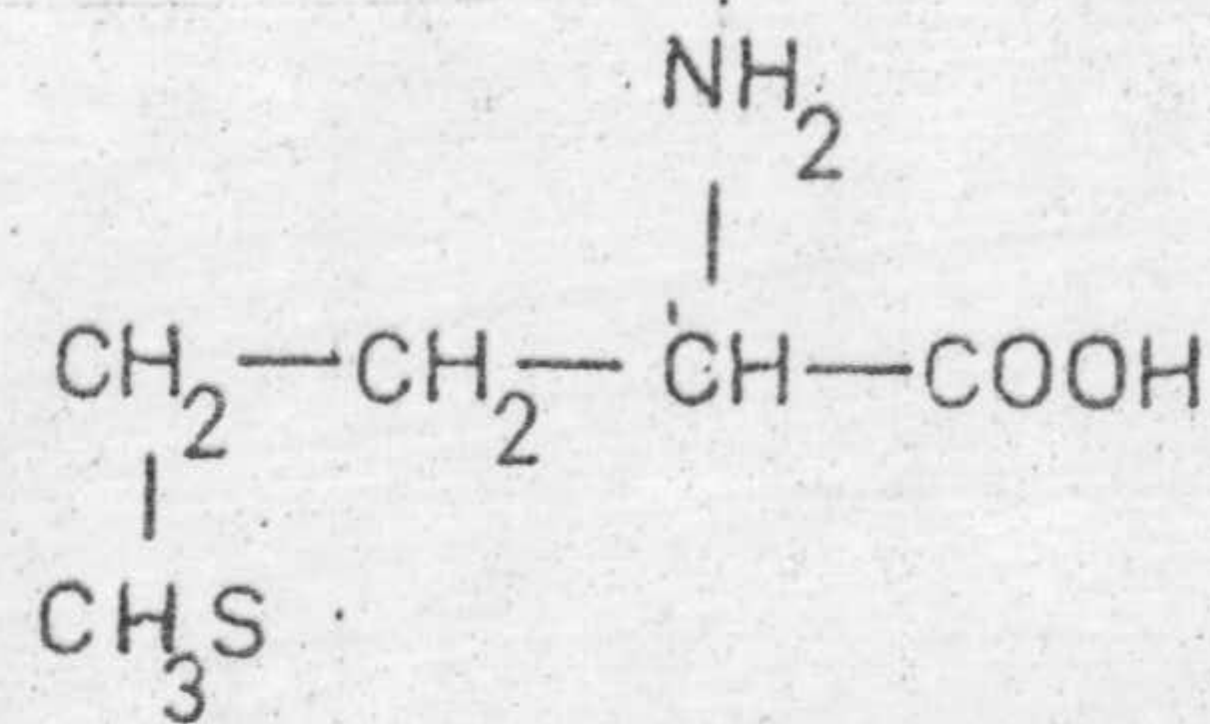
BDNTA (ácido meso-2,3 butilendinitrilo tetraacético)



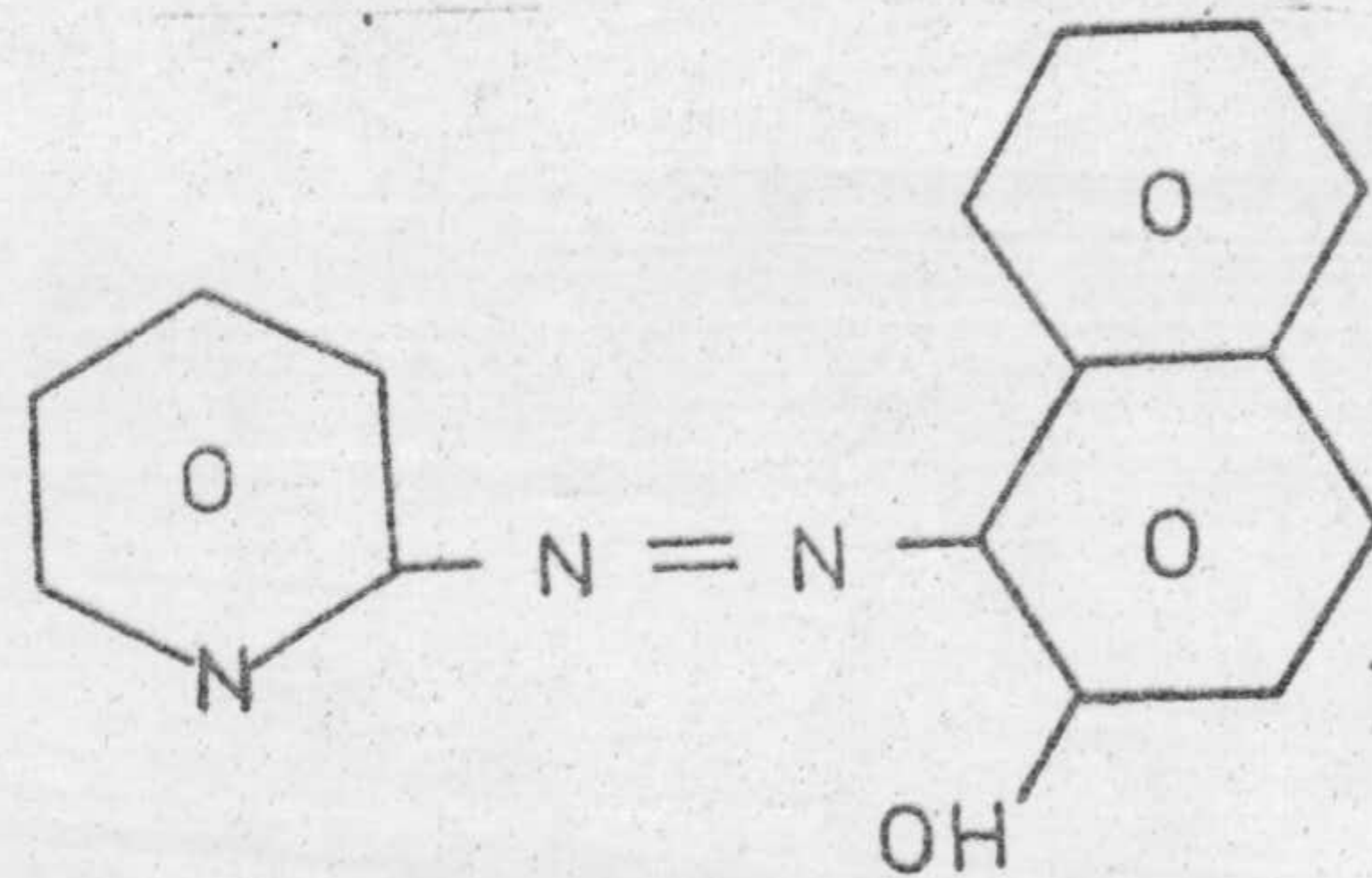
DCTA (ácido 1,2 diaminocicloexano tetraacético)



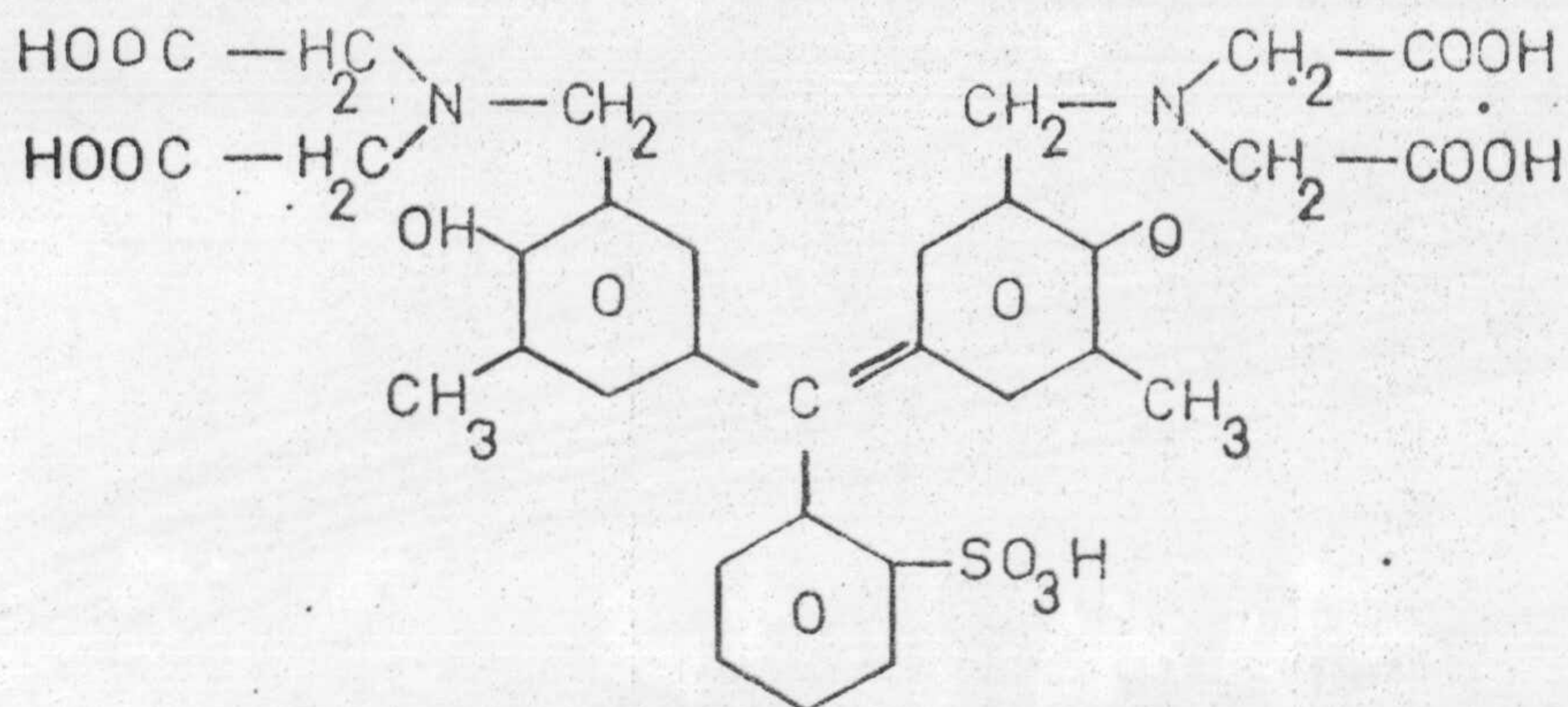
EGTA (ácido etilen glicol-bis-(2-aminoetileter) tetraacético.



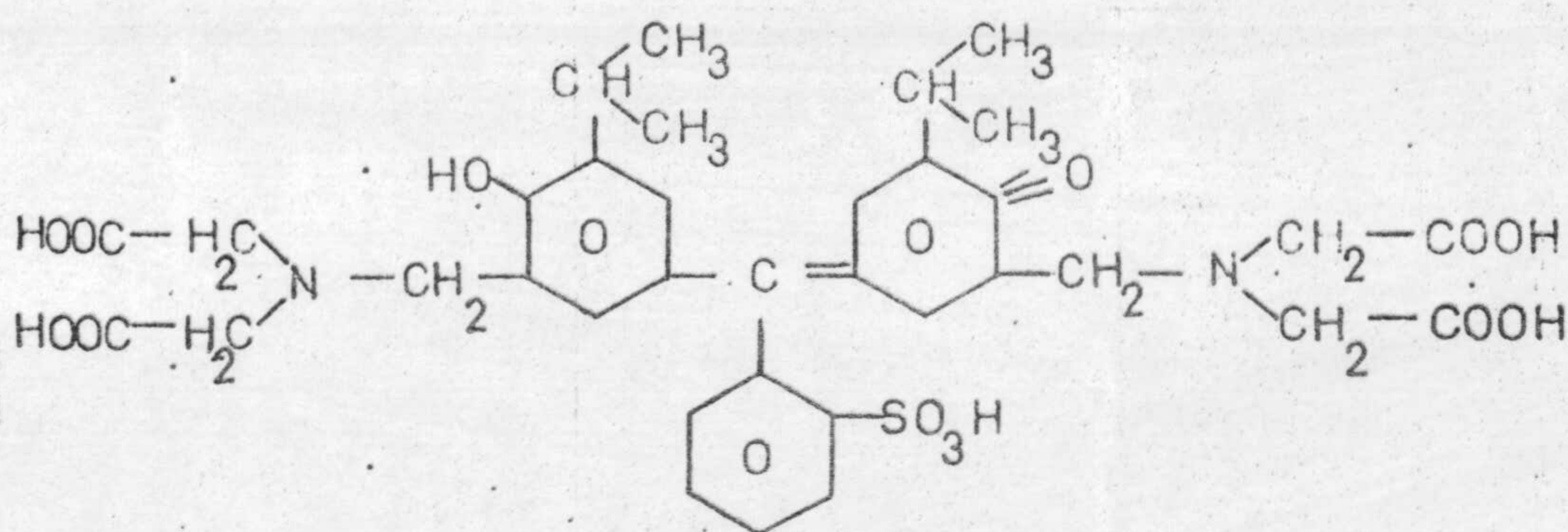
AMTBA (ácido 2-amino-4(metiltio) butanoico) metionina.



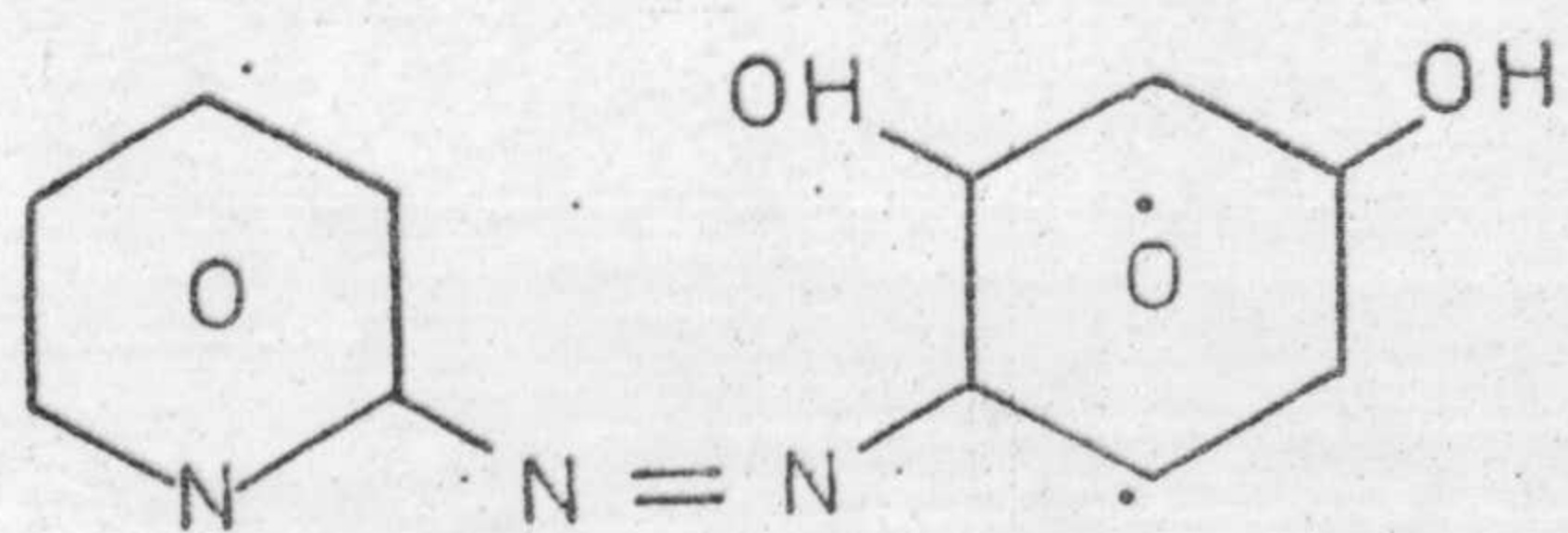
PAN (1-(2-piridilazo)-2-naftol.



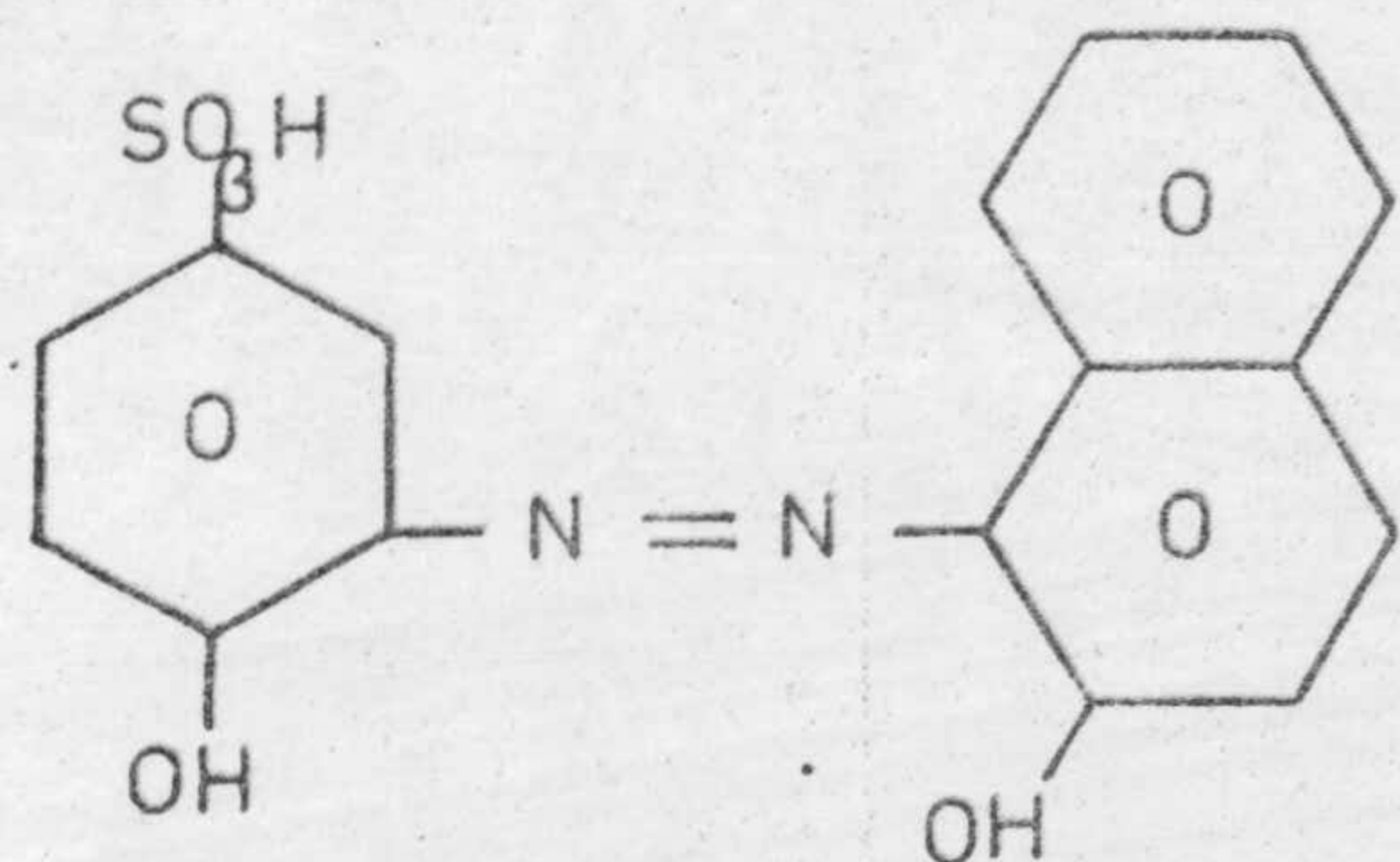
N,X, [3,3'bis (N,N dicarboxilmetil) aminometil]-o-cresolsulfotaleina.



AMT [(3,3 bis N,N di(carboximetilaminometiltimol sulfotaleina.



PAR (4-(2 piridilazo) resorcinol)



S. Violeta R. [1-(2'-hidroxi-5'sulfopenilazo)-2-naftol]

QUELATOS METALICOS DE LAS COMPLEXONAS CON METALES NO DIVALENTES Y SUS APLICACIONES ANALITICAS

A partir de la aparición del EDTA como agente formador de complejos se han sintetizado múltiples complexonas que poseen indudables ventajas respecto a aquella. Sin embargo la facilidad de su obtención y su capacidad complejante, hacen que el EDTA sea el más conocido y utilizado, por lo que es habitual considerarlo como el representante de esta clase de compuestos.

El EDTA posee dos grupos iminodiacéticos y normalmente forma con todos los cationes con los que reacciona complejos del tipo 1:1. Sin embargo en el caso de cationes de valencias superiores se han llegado a obtener complejos Cat : EDTA de estequiometría 1:2.

Existe abundante bibliografía sobre todos los complejos que forman el EDTA y las complexonas como UDA, DCTA, EGTA, DPTA, etc. con los cationes metálicos. Lo que a continuación exponemos es una recopilación de algunos datos significativos relativos a los complejos que varios cationes no divalentes -especialmente los que se estudian en esta tesis- forman con diversas complexonas y sus aplicaciones analíticas. La ordenación elegida está en base al grupo de la tabla periódica en el que están situados.

Grupo I B.ORO

El EDTA al reaccionar con Au(III) produce una coloración púrpura-violeta que ha servido a HYNES y colaboradores ( 59 ) para proponerla como reactivo de este ión en un ensayo a la gota. En el trabajo no se indica a que pH ha de realizarse la reacción. Utilizan disolución de EDTA - Na<sub>2</sub> de pH 10.92, disolución de Au(III) al 1% y papel Whatman nº 2 como soporte. Observan la aparición de un compuesto, que en el centro de la mancha muestra un tinte violáceo.

PRIBIL ( 60 ) y CHARLOT ( 61 ) también reconocen Au(III) en presencia de EDTA. El Au(III) puede ser valorado indirectamente con disolución de EDTA en exceso, valorando éste con disolución de Mn(II) y usando NeT como indicador ( 62 )

Grupo III A

Ytrio (III) y Lantano (III).-

SCHWARZENBACH y colaboradores ( 14 ) ( 27 ) ( 30 ) ( 28 ) ( 12 ) determinan las constantes de estabilidad de los complejos que forman ambos cationes con IDA, NTA y EDTA. Observan que son mayores las de los complejos con Y(III) que las de La(III).

BRINTZINGER (63,64) prepara los complejos sólidos de Ytrio y Lantano con EDTA para los que propone las fórmulas  $La-EDTA-H$  y  $EDTA_3Y_4 \cdot 24H_2O$ .

MUNSHI y DEY ( 65 ) realizan un detallado estudio sobre los complejos que el naranja de xilenol forma con las tierras raras. La(III) e - - Y(III) pueden determinarse espectrofotométricamente con este reactivo ( 65 ). Los métodos son aplicables en las condiciones que se indican:

$\lambda_{m\grave{a}x.}$		rango óptimo ley de Beer $\mu g / 25 ml$	rango deter. efectiva $\mu g / 25 ml$	zona de pH óptima	sensibili. (b)	coeficiente de extinción molar (c)
La	580	3 - 89	7,7 - 50	4,7 - 5,5	0,015	22,5
Y	580	4,2 - 132	10 - 75	4,8 - 5,3	0,022	20,5

(b) en microgramos de elemento por  $cm^2$  para absorbancia 0,001 (según Sandell)

(c) litros por mol. cm, para complejos 1:1.

BUDESINSKY y ANTONESCU ( 66 ) estudian el complejo MTB-La(III) a pH 5,54 y con  $\lambda$  de máxima de absorción de 600 nm. Los autores indican la existencia de un complejo binuclear  $La_2MTB_2(OH)_2$ , el primero en el rango de pH 5,7 - 6,7 y el segundo a pH 10 - 11,8.

El complejo Y(III) - MTB se forma a pH 5,3 y a  $\lambda = 610 nm$ , el coeficiente de extinción molar es 25,000 la ley de Lambert-Beer es válida para concentraciones de hasta 4'4 ppm. (67)



Grupo III - B

## 1.- Aluminio III.-

PRIBIL y VESELY ( 68 ) proponen la determinación de aluminio con EDTA y DCTA, indicando que en presencia de EDTA influye la fuerza iónica en la formación del complejo, siendo ésta más rápida a temperatura ambiente, - cuanto mayor sea aquella. En el caso del DCTA no influye la fuerza iónica. También indican que la reacción entre el complejo Al(III) - EDTA con ión - - fluoruro es cuantitativa en medio ácido y conduce a la formación del complejo fluorado de Al(III). En medio fuertemente básico la forma en que está presente este ión es la de tetraacuo complejo,  $Al(OH)_4^-$ .

DRAGULESCU ( 69 ) propone la determinación espectrofotométrica - de Al(III) con ácido antranílico diacético, determinando su estequiometría (1:1) y la constante de disociación ( $2,5 \cdot 10^{-5}$ , a pH = 3).

LIBERTI y ARNALDO ( 70 ) estudian el complejo con el ácido imino diacético mediante valoraciones potenciométricas en medio perclorato sódico e indican que se forman dos complejos de estequiometrías 1:1 y 1:2 (Al(III)- -IDA).

TSUYOKI y NOMURA ( 71 ) determinan también aluminio potenciométri- camente con electrodo de Cu y EDTA como reactivo.

MARTYNENKO y PECHUROVA ( 72 ) estudian la influencia del agua de - hidratación en la formación del complejo sólido EDTA - Al(III). WELLS ( 73 ) mediante técnicas de relajación electroquímica y espectros de resonancia mag- nética nuclear investiga el complejo Al(III) - EDTA en disolución acuosa.

POLINOVA y otros ( 74 ) estudian la estructura del complejo sólido EDTA  $AlK_2 \cdot 2H_2O$  indicando que las moléculas de  $H_2O$  no están coordinadas. También obtienen complejos similares en los que sustituyen el K(I) por Rb(I) ó  $NH_4^+$ .

SCHWARZENBACH G y BIEDERMANN ( 9 ) indican la formación de hidro- xo complejos entre Al y EDTA en un rango de pH entre 5-9. Estos mismos auto- res ( 8 ) establecen que al valorar NTA en presencia de Al(III) con KOH, - el número de moles de base por ión gramo de metal es de cinco, indicando la formación de sucesivos hidroxocomplejos.

La gran diferencia de estabilidad entre el complejo de Al-EDTA con los de Fe y otros metales permite la determinación de trazas de Al en Fe, en aceros, en mineral de uranio, en óxido de torio ( 75 ) en telurio metal ( 76 ), etc.

También se determina Al(III) por métodos impedimétricos (77), - usando como reactivo a pH 11 encontrándose el punto de equivalencia para la relación molar 1:1. Estos mismos autores (78) proponen una variación - del método anterior valorando la mezcla metal-quelón con NaOH.

PRIBIL y VESELY ( 79 ) valorando por retroceso con plomo a pH 5,5 y con naranja de xilenol después de hervir, encuentran que el complejo Al(III) - ATTH es de relación molar 2:1.

AIKENS y BAHBAH ( 13 ) determinan las constantes de estabilidad del Al(III) con CYDTA, DTPA, EDTA, y HEDTA, por técnica potenciométrica, aplicando tales complejos a la determinación de mezclas Fe - Al.

BERMEJO y MARGALET ( 80 ) valoran por retroceso Al(III) con - EDTA en exceso y determinan este exceso con cobre, poniendo de manifiesto el punto final con el indicador metal-fluorocrómico, bis-glicín-metilen-dicloro fluoresceína.

## 2.- Galio (III), Indio (III) y Talio (III).-

Los iones Galio (III), Indio (III) y Talio (III) forman complejos muy estables con EDTA Ga ( $\lg K = 20,5$ ); In ( $\lg K = 23,06$ ); Tl ( $\lg K = 24$ ). Por ello no existen métodos espectrofotométricos de determinación de los mismo en presencia de EDTA. Por otra parte numerosos métodos espectrofotométricos utilizan como reactivos, indicadores complexométricos: Se recomiendan para In(III) naranja de xilenol (81) y morina (82), PAN (83) PAR (84,85) quercetina (86) y violeta de pirocatecol (87) (88).

Solo hemos encontrado un método indirecto de determinación de In(III) basado en el desplazamiento del complejo Cu(II) - EDTA, ( $\lg K = - = 18,8$ ), midiendo a 740 nm, reacción de desplazamiento que está en directa relación con el contenido en In(III) ( 89 ).

Trabajos similares existen para Galio (III) con naranja de xilenol ( 90 ) y MTB. (91)

ZABOLOTSKII ( 92 ) determina Ga(III) e In(III) y Tl(III) valorándolos separadamente con nitrilo triacético a pH = 3 usando naranja de xilenol como indicador.

KULBA y MAKASHEV ( 93 ) estudian el espectro infrarrojo del complejo sólido APDT - Tl(III).

También se conocen métodos para la determinación cuantitativa de In(III) y Tl(III) con APDT empleando la espectropolarimetría como técnica de medida ( 94 ).

#### Grupo 5B

##### Bismuto (III) .-

WEST y COLL ( 95 ) han desarrollado un método espectrofotométrico para la determinación de Bi(III) con EDTA en la región del ultravioleta en un rango de concentraciones comprendido entre 2 y 25 ppm. de catión en medio debilmente ácido ó a pH = 1. No pueden estar presentes Fe(III), y Cu(II) ya que ejercen una notable interferencia, mientras que un exceso de Sb(III), Sn(II), Hg(II) y Pb(II), en orden decreciente, causan solo una interferencia moderada. La longitud de onda de medida es 265 nm.

RICHARD, WILHITE y UNDERWOOD ( 96 ) realizan valoraciones fotométricas de Bi(III) y Pb(II) con EDTA y mezclas de ambos a pH = 2. Las longitudes de onda de trabajo son 265 y 240 nm, respectivamente.

BECK y GERGELY ( 39 ) determinan las constantes de los complejos que forma el Bi(III) con EDTA y DCTA. MIKLOS y SZEGEDI ( 38 ) determinan polarográficamente las constantes de estabilidad del complejo Bi(III) - EDTA.

BUSEV (97) lleva a cabo la determinación de Bi(III) con EDTA usando PAN como indicador. CHENG (98) y ONISHI y ISCHIWATARI (43) determinan Bi(III) con naranja de xilenol. SUK y KOLDINSKY (99) y MALAT, y SUK (100) proponen valoraciones de desplazamiento de Bi(III) - violeta de pi-

rocatecol con EDTA, aprovechando la mayor estabilidad del complejo Bi(III)-EDTA, a pH comprendido entre 2-4. En el punto de equivalencia se observa un viraje de color azul a amarillo. La reacción es selectiva para Bismuto.

BRINTZINGER y MENKELT ( 64 ) preparan el complejo sólido de - - Bi(III) con EDTA, siendo su fórmula  $H-Bi-EDTA$ .

### Grupo 6 B

#### Cromo (III).-

MIZNOCHI y HISAYUKI ( 101 ) determinan las constantes de formación de Cr(III) con ácidos iminodiacético y aspártico por medidas de pH a fuerza iónica 0'1, obtienen también los complejos sólidos; determinando los parámetros asiales del complejo cristalino y demuestran que el complejo con ácido aspártico es amorfo.

Se encuentra en la bibliografía la preparación de los complejos sólidos de Cr(III) con iminodiacético, metiliminodiacético y 1,3 propanodiaminotetraacético. Para caracterizarlos se usa cromatografía de cambio iónico y la espectroscopia de absorción en las regiones visible y ultravioleta ( 102 ).

DEN BOEF y POEDER ( 103 ) hacen un estudio crítico de los complejos que forma Cr(III) con ácidos poliaminopolicarboxílicos (EGTA, DTPA, HEDTA, NTA, EDTA y DCTA) y establecen comparaciones entre algunos de ellos.

El complejo con EGTA prácticamente no tiene utilidad en espectrofotometría. Requiere para su desarrollo un tiempo de calefacción de 1 hora. Los de HEDTA, DTPA y DCTA al igual que los del EDTA se forman en medio ácido, aunque el rango de pH es diferente en cada caso. La absorbancia de los distintos complejos no se ve afectada por la presencia de iones cloruro, sulfato o nitrato en los casos de los complejos que se forman con DCTA y HEDTA, mientras que si hay modificación de dicha propiedad óptica al estudiar la reacción del EDTA o del DTPA con el Cr(III). El NTA puede, así mismo, utilizarse con fines de determinación cuantitativa de este ión usando una colorimetría a 555 nm., a pH comprendido entre 2 y 4 y una ebullición previa, para desarrollo del color del complejo, de 20 minutos. Sulfatos,

cloruros y nitratos no ejercen tampoco influencia alguna.

El complejo de Cromo con EDTA es estudiado por numerosos autores FERNANDEZ - CELLINI y VALIENTE ( 104 ) estudian un método de determinación variando las condiciones, así como el tiempo y temperaturas necesarios para el desarrollo del complejo. Determinan 0'786 mgr. de Cr(III) a pH = 2, calentando a ebullición durante 10 minutos. Los máximos de absorción aparecen a 396 y 538 nm. Para su estudio usan el segundo de estos máximos. Similares características tiene el complejo a pH 11'1 sufriendo los máximos un desplazamiento a 390 y 590 nm. A temperatura ambiente el complejo se forma a las 50 horas. Es estable 15 días y la absorción se mantiene constante a partir de aquí al aumentar el pH. Se determinan cantidades de cromo comprendidas entre 0 - 6'6 ppm.

No parece haber acuerdo entre los autores por lo que al tiempo de calefacción respecta: DEN BOEF ( 105 ) indica que se precisan 30 minutos para la formación cuantitativa del complejo Cr(III) - EDTA, mientras que - - NIELSCH y BOELTZ ( 106 ) dicen que bastan 45 segundos, en cambio PRIBIL y KLUBALOVA ( 107 ) necesitan 5 minutos.

Similar discrepancia se encuentran con relación al pH de formación del complejo.

La formación del complejo puede ser catalizada a temperatura ambiente por adición de bicarbonato o acetato sódicos ( 108 ) y trazas de Cr(II) ( 109 ) ( 110 ). El dicromato potásico puede ser reducido por el EDTA en medio fuertemente ácido, hirviendo en presencia de sal manganosa formándose también Cr(III) - EDTA ( 107 ). La reducción del dicromato con  $I^-$  en presencia de EDTA conduce también a la formación del mismo complejo. Con DCTA no se obtiene mas que un pálido color gris, cuando se ha eliminado el  $I_2$  con tiosulfato. Esta reacción sirve para diferenciar EDTA y DCTA ( 111 ).

VERMA y col. ( 112 ) y KHALIFA ( 113 ) estudian el complejo DCTA Cr(III) en similares condiciones.

También se han estudiado otros complejos de Cr(III) con diversas complexonas. EARLEY y BUSTIN ( 114 ) con ácidos etilendiaminotriacético N-sustituidos; ISRAILY estudia los quelatos de Cr(III) con poliácidos amina-

dos indicando la existencia de coordinaciones superiores para el cromo - (115). HAMM estudia las formas azul y violeta del complejo sólido de Cr(III) con EDTA, así como la cinética de formación de la primera etapa.(116). SUAREZ CARDESO y GONZALEZ GARCIA (117) estudian el complejo sólido Cr(III) DTPA a diferentes valores del pH, realizando estudios térmicos, análisis infrarrojos y valoraciones potenciométricas y conductométricas. BRINTZINGER y THIELE (113) estudian también el complejo sólido del Cr(III) con EDTA cuya estequiometría es  $HCr EDTA$ .

### Grupo VIII

#### 1.- Cobalto (III).-

BERMEJO y PAZ (118) proponen un método para la microdeterminación espectrofotométrica y absorciométrica de Cobalto (III) con AEGT como reactivo. El método permite la determinación absorciométrica de 10 a 250 ppm con la espectrofotométrica se pueden determinar hasta 2 ppm.

Estudian los espectros de absorción del quelato AEGT-Co(III) a diferentes valores de pH, comparan los espectros de absorción de las disoluciones de los quelatos EGTA-Co(III), EDTA-Co(III) y DCTA-Co(III) a igual concentración y pH. La absorción de la luz por el quelato sigue la ley de BEER. Determinan estabilidad con el tiempo y la variación de la absorción con el pH. Indican las principales interferencias y dan una posible explicación de la formación del complejo violeta-púrpura AEGT-Co(III).

JACOBSEN y SELMER-OLSEN (119) proponen un método de determinación espectrofotométrica de Co(III) con DCTA. BERMEJO y REY (120) recomiendan la determinación fotométrica de Co(II): En este método el Co(II) es oxidado a Cobalto (III) quelato con DCTA, de color violeta, con peróxido de hidrógeno a  $pH = 7.5 - 9.5$ . En este medio alcalino varios metales forman también complejos coloreados y causan interferencia. En el mismo trabajo describen una determinación fotométrica similar en medio ácido. En este medio solo pequeñas cantidades de Cr(III) interfieren.

El Co(III) también ha sido determinado con EDTA por PRIBIL y MALIK (121) y por JEAN (122), siendo el pH utilizado en el estudio del complejo diferente según los autores.

GOTO y KOBAYASLI ( 123 ) estudian el complejo doble  $(\text{CoY})_7\text{Cr}_2\text{O}_7$ , que se forma por oxidación con dicromato del complejo  $\text{Co(II)} - \text{EDTA}$ . El complejo doble no es estable y cambia de color gradualmente, aunque su estabilidad es suficiente para determinar 10-80 ppm. de  $\text{Co(II)}$  a 558 nm. La existencia del complejo es justificada dando como productos finales  $\text{Cr-EDTA}$  y  $\text{Co(III)} - \text{EDTA}$  ( 124 ). CHENG ( 125 ) estudia el complejo  $\text{NTA} - \text{Co(III)}$  oxidando el complejo de  $\text{Co(II)}$  con perborato sódico, con lo que se obtiene un complejo de color púrpura. Este oxidante tiene la ventaja que en medio alcalino no se forma el complejo  $\text{Fe} - \text{peroxo}$  en presencia de  $\text{NTA}$ .

SCHWARZENBACH ( 126 ) prepara una serie de complejos sólidos aniónicos de Cobalto con  $\text{EDTA (Y)}$ :  $\text{LiCoY} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{NaCoY} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{KCoY} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{RbCoY} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CsCoY} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}(\text{CoY})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Ca}(\text{CoY})_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{CoY})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , - las formas cis del  $\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2(\text{CoY})$  y la trans del  $\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2(\text{CoY})_x$

La oxidación del complejo de cobalto con bromo ( 126 ) da con  $\text{EDTA}$  un complejo pentacoordinado, ocupando el  $\text{Br}^-$  un lugar en la esfera de coordinación. El anión  $\text{CoYBr}^{2-}$  es de color gris. SCHWARZENBACH ( 126 ) aísla las sales  $\text{LiHCoYBr} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , en las que el  $\text{Li}$  puede ser sustituido por  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Cs}$  y  $\text{NH}_4^+$ , teniendo todos los complejos similar composición.

El complejo  $\text{Co(II)} - \text{EDTA}$  no precipita el sulfuro correspondiente con dietilditiocarbonato sódico ni con  $\text{SH}_2$  en medio amoniacal ( 127 ).

Debido a la gran estabilidad del complejo  $\text{Co(III)} - \text{EDTA}$  solo son posibles algunas determinaciones indirectas de  $\text{Co(III)}$ , con un límite de concentración del catión debido al intenso color del complejo. En medio ácido se usa en la valoración indirecta nitrato de torio y naranja de xilenol ( 128 ), en medio alcalino se utilizan el cloruro magnésico y  $\text{NET}$  ( 129 ) ó cloruro cálcico y calceína ( 130 ). El cobalto puede ser determinado complexométricamente en aleaciones hierro-niquel-Co ( 131 ). El complejo que el  $\text{Co(II)}$  forma con  $\text{PAN}$  de color rojo se transforma al aire en el complejo verde  $\text{Co(III)} - \text{PAN}$  este último se extrae con  $\text{Cl}_4\text{C}$ , cloroformo, alcohol isoamílico etc, los máximos de absorción en  $\text{CHCl}_3$  se encuentran a 585 y 610 nm. ( 132 ).

También se estudia polarográficamente el  $\text{Co(III)} - \text{EDTA}$ . Las reacciones de formación de complejos del tipo  $\text{CoY}^-$  y  $\text{CrY}^-$  son particularmente (x) en = etilendiamina.

lentas, comparadas con las de  $\text{Fe Y}^{\text{III}}$ , sin embargo sus constantes de estabilidad son parecidas (133).

Las constantes de formación de complejos protonados ( $\text{CoHYBr}^{\text{III}}$ ) - se determinan a partir de las curvas de valoración potenciométrica de estos complejos (134).

## 2.- Hierro.-

SCHWARZENBACH y HELLER (10) estudian con gran detalle los complejos de  $\text{Fe(III)}$  con EDTA. Demuestran la existencia del complejo  $\text{FeY}^{\text{III}}$ , - así como la del complejo protonado  $\text{FeHY}$  y de los hidroxocomplejos  $\text{Fe(OH)Y}^{2-}$  y  $\text{Fe(OH)}_2\text{Y}^{3-}$ , de los que determinan sus constantes de estabilidad.

UZUMASA y colaboradores (135) (136) han realizado un detallado estudio del espectro de absorción en el ultravioleta. El máximo de absorción aparece a 260 nm y el rango de pH al que se mantiene constante su absorbancia va de 0'5 a 4.

NIELSCH y BOELTZ (137) estudian el complejo  $\text{NTA-Fe(III)}$  a la longitud de 366 nm. El rango de pH con absorbancia constante es de 4'5 a 7'7.

Las disoluciones amoniacales de  $\text{Fe(III)-EDTA}$  muestran un intenso color rojo violáceo al adicionarles  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Este color es estable a temperatura ambiente pero desaparece si se hierve la solución; la sensibilidad de la reacción es del orden de la del tiocianato.

La reacción ha sido estudiada por CHENG y LOTT (138), SCHNEIDER y JANKO (139) y RINGBOM (140). Se ha supuesto la formación de un peroxocomplejo con EDTA. La constante aparente de estabilidad del complejo 1:1:1 viene dada por  $\log. K' = 1'44 - 2'5$  en la zona de pH comprendida entre 9'45 - 10'65 (141). El máximo de absorbancia se encuentra a 500 nm. - En la determinación interfieren  $\text{Cr(III)}$ ,  $\text{Co(III)}$  y  $\text{CNK}$  (141).

BERMEJO y REY (142) (143) estudian el complejo  $\text{Fe(III)-DCTA}$  a  $\text{pH} = 4$  y a la longitud de onda del máximo 400 nm.

BLÁS PEREZ (144) estudia un método colorimétrico para el siste



ma  $\text{Fe(III)} - \text{DCTA} - \text{H}_2\text{O}_2$ , aplicandolo a la determinación de hierro en abonos.

Otros métodos de determinación de Fe han sido aplicados empleando diversas complexonas, entre ellas EGTA ( 145 ), DTPA ( 146 ) y ácido NN-bis (carboximetil) antranílico ( 147 ). Con el ácido aminoacetona - NN - diacético el Fe(III) forma un complejo amarillo-naranja de relación molar 1:2, el cual también ha sido utilizado para determinar Fe(III) por espectrofotometría ( 148 ).

Disolviendo  $\text{Fe(OH)}_3$  en NTA se forma un complejo Fe(III) - NTA que en estado sólido es de estequiometría  $\text{Fe}_2(\text{NTA} - \text{H})_3$

BRINTZINGER, THIELE y MULLER ( 63 ) preparan dos complejos sólidos con EDTA :  $\text{HFeY}$  y  $\text{NH}_4 \cdot \text{FeY} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Se ha utilizado la polarografía para estudiar diversos complejos Fe(III) - complexona. Así, por ejemplo, se ha determinado la constante de estabilidad de Fe(III) - EDTA ( 149 ). Se han propuesto métodos para la determinación de este catión con NTA empleando Cromazurol S como indicador ( 150 ), con EDTA y tiocianato ( 151 ) con EGTA con sulfosalicílico ( 152 ), y con EDTA y azul de variamina B ( 153 ), o verde de BINDSCHEDLER ( 154 ) como indicadores redox.

ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS DEL ACIDO FURFURILIMINO DIACETICO

El ácido furfurilimino diacético (AFID) fue obtenido por primera vez por IRVING y DA SILVA ( 1 ) en 1963, a partir de la furfurilamina y el ácido cloroacético, quienes determinaron su punto de fusión y la primera y segunda constante de disociación. Así mismo establecen las constantes de estabilidad de algunos compuestos con cationes mono-divalentes usando la técnica potenciométrica.

Por su parte LEACH y ANGELICI ( 2 ) al estudiar en 1969 las reacciones que tienen lugar entre el Cu(II) y diversos R-imino ácidos, encuentran datos que parecen indicar una ligera capacidad para actuar como ligando tridentado por coordinación del oxígeno furánico con el catión estudiado.

Más tarde CAPITAN, SALINAS y VALLEJO han publicado una serie de estudios de este reactivo, de los que cabe destacar los siguientes aspectos:

1º.- Una leve modificación en el proceso de síntesis seguido por LEACH y ANGELICI ( 2 ) consistente en realizar una metátesis con sulfato sódico una vez obtenida la sal bárica de la complexona ( 3 ). Tras purificar la sal sódica del reactivo, puede obtenerse el ácido empleando una resina de cambio catiónico.

2º.- La sal bárica de la complexona, en la forma sintetizada, cristaliza con dos moléculas de agua ( 3 ) y no con media como puede leerse en ( 1 ).

3º.- Los espectros infrarrojo y de RMN así como el análisis elemental están de acuerdo con los resultados que se esperaban.

4º.- Al determinar potenciométricamente los pK del reactivo, por aplicación del método algebraico directo y el de aproximaciones sucesivas de Bjerrun ( 4 ) se encuentran los valores de 2,17 y 8,4 ( 3 ) mientras que los de bibliografía anterior son 2,17 y 8,25 ( 1 ).

5º.- Al estudiar la estequiometría y la constante de formación de los diversos complejos con cationes divalentes encuentran los valores siguientes:

<u>Cation</u>	<u>Estequiometría</u>	<u>Constante (log K)</u>	<u>Ref. bibl.</u>
Mg(II)	1:1	2,89	(3)
Ca(II)	1:1	3,51	(3)
Sr(II)	1:1	2,87	(3)
Ba(II)	1:1	2,80	(3)
Mn(II)	1:1	5,10	(3)
	1:2	4,30	(3)
Cu(II)	1:1	9,08	(3)
	1:2	5,30	(3)
Ni(II)	1:1	7,10	(3)
	1:2	6,31	(3)
Co(II)	1:1	7,10	(3)
	1:2	5,72	(3)
Zn(II)	1:1	7,23	(3)
	1:2	5,70	(3)
Cd(II)	1:1	6,59	(3)
	1:2	5,58	(3)
Pd(II)	1:1 pH = 1,5		(3)
	1:1 { pH = 3,6		(3)
	1:2 }		(3)
Pb(II)	1:1	7,95	(3)
	1:2	4,65	(3)

6º.- Aislan diversos complejos sólidos que el AFID forma con Ba(II), Cu(II), Co(II) y Ni(II) que identifican por análisis elemental. Estudian su estabilidad térmica mediante TG y ATD, encontrando que es alta pues sus picos de combustión están comprendidos entre los 330 y 400º C salvo en el caso de los de Cu(II) que descomponen a 250º C. ( 5 )

7º.- Establecen la reaccionabilidad del AFID frente a 45 iones inorgánicos, encontrando como hecho más sobresaliente que sólo los cationes coloreados dan reacción visible con el reactivo, aunque la sensibilidad de tales procesos es baja: las que tienen lugar con Cu(II) y con Cr(III) alcanzan un pD de 4,5 ( 6 ).

8º.- Estudian también la capacidad enmascarante sobre las reacciones de algunos cationes con el ácido furfurilimino diacético, que resulta ser escasa ( 7 ).

9º.- Desde el punto de vista de las aplicaciones analíticas cuantitativas del AFID, proponen el uso de este reactivo para la determinación conductométrica de los iones Ca(II), Mn(II), Cu(II), Co(II), Zn(II), Cd(II) y Pb(II) ( 3 ), y para la determinación espectrofotométrica de Cu(II) y Pd(II) ( 3 ). Así mismo proponen métodos de valoración fotométrica de Cu(II), Co(II) y Pd(II) empleando AFID como reactivo ( 3 ).

No se han encontrado en la bibliografía otros datos acerca del ácido furfurilimino diacético.

CONSIDERACIONES GENERALES

En la Tesis Doctoral realizada en este Departamento de Química Analítica por D. Pedro Vallejo Ruiz iniciamos en el año 1.971 y que fue leída y juzgada en Septiembre de 1.974 el estudio de la capacidad complejante del ácido furfurilimino diacético y como consecuencia su posible utilidad como reactivo cualitativo y cuantitativo en Análisis Inorgánico.

Preparado adecuadamente el reactivo por uso de una modificación del método de LEACH y ANGELICI, establecida su identidad tras el establecimiento de los espectros infrarrojos de RMN y análisis elemental, determinados por vía potenciométrica los pK del compuesto al que decidimos denominado AFID por razón de brevedad se procedió a establecer la reaccionabilidad del AFID frente a numerosos cationes inorgánicos. Este estudio cualitativo nos hizo conocer la escasísima selectividad del reactivo pues forma complejos de mayor o menor estabilidad con la mayor parte de los 45 iones ensayados, complejos que solo muestran color si el catión lo posee.

Su amplia reaccionabilidad observada y la carencia prácticamente absoluta de antecedentes acerca de este compuesto hizo inviable la idea inicial de llevar a cabo el estudio de los complejos que forma, pues la amplitud del tema desbordaba por completo la habitual dimensión de una Tesis Doctoral normal por amplia y elaborada que sea.

Decidimos por ello limitar tal estudio al de la reaccionabilidad frente a cationes divalentes exclusivamente. De la extensión del trabajo que realizó el Dr. Vallejo Ruiz puede dar una clara idea el hecho de que la Memoria por el presentada, consta de 450 páginas, que fueron 230 las citas bibliográficas que en ella figuran y 202 las Tablas de datos que hubo de ordenar en forma de Apéndice en los que recogió el resultado de las experiencias que le condujeron a las conclusiones las que en forma sumamente sintetizada y por juzgarlas orientadoras para el fin que perseguimos en esta Memoria figuran en las primeras páginas del capítulo que hemos dedicado a Antecedentes Bibliográficos.

Conocida pues tan amplia reaccionabilidad y en tanto se avanza-  
ba en el estudio de los complejos del AFID con cationes divalentes inicia  
mos el estudio de su reaccionabilidad frente a cationes trivalentes. Son  
los resultados obtenidos en las múltiples experiencias realizadas las que  
debidamente ordenadas constituyen esta Memoria.

Se inició la tarea experimental, tras haber conseguido comple-  
tar la bibliografía acerca del tema, con la Obtención del ácido furfuril-  
imino diacético por uso de la modificación síntesis de LEACH y ANGÉLICI -  
utilizada por Vallejo. El producto obtenido, purificado, fué sometido a -  
análisis elemental con el que se obtuvieron resultados con excelente con-  
cordancia. Concordantes así mismo con los entonces establecidos fueron -  
los espectros IR y tanto el ácido libre como de la sal disódica. Confirma-  
mos en efecto la presencia de bandas de absorción en las mismas posicio-  
nes que las entonces anotadas y a las que por correlación de frecuencias de  
grupo-fueron hechas las asignaciones en la forma que a continuación reite-  
ramos.

TABLA Nº I

<u>Bandas de absorción en <math>\text{cm}^{-1}</math></u>	<u>Asignación</u>
3450	Banda de combinación caracte- rística del OH de grupo ácido.
1420, 920	Grupo OH, deformación.-
2850	-CH- tensión simétrica.
1730	-COOH tensión C = O de ácido.
1270	C - O tensión.-
1625, 1500	C = C aromático. Vibraciones del esqueleto en el plano.
1370	C - N
760, 680	C - H aromático. Flexión fuera del plano.

El estudio en función del pH del espectro de absorción del ácido  
-solo absorbe en la región ultravioleta pues es incoloro-, demostró así -  
mismo una plena coincidencia con los entonces establecidos y, como conse-  
cuencia, de aquellos; podemos afirmar que el espectro de este compuesto -

presenta un solo máximo (a 217 nm) y no varia para valores de pH inferiores a 8. Para valores de pH superiores a este, se observa un desplazamiento hipsocrómico claramente visible.

Obtenido y caracterizado el compuesto y hallándonos en posesión de los datos concernientes a su reaccionabilidad cualitativa se ha establecido su acción como agente secuestrante. Se ensayó el efecto de la presencia de este compuesto en las reacciones de los cationes Tl(III), W(VI), Sb(III), Mo(VI), Fe(II), Fe(III), Cr(III), La(III), Co(II), Y(III), Ru(III), Ce(IV), Rh(III), Ga(III), Bi(III), As(III), As(V), Au(III), V(V), Al(III), Tl(IV), Zr(IV), Th(IV), In(III), Os(VIII), Ce(III) y Pt(IV) con los reactivos más característicos para cada catión así como frente a los reactivos generales NaOH, NH<sub>4</sub>OH, Na<sub>2</sub>S y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Múltiples han sido las acciones enmascarantes de interés observadas. Destacaremos aquí, por razón de brevedad, solo algunas de ellas.

1) Que el Al<sup>+++</sup> no precipita al ser tratado con NH<sub>4</sub>OH o NaOH (en defecto este) lo que prueba la notable estabilidad del complejo Al(III)-AFID.

2) Que la acción enmascarante solo es parcial en la reacción del Cr(III) con NH<sub>4</sub>OH dato al que más adelante habremos de volver.

3) Que no precipitan con NH<sub>4</sub>OH los cationes Fe(III), Cr(III) o Sb(III).

4) Que el Fe(III) no oxida al IK en medio ácido ni da la reacción con SCN NH<sub>4</sub>.

5) Que no precipitan los fosfatos de Al(III), Cr(III), o Fe(III) aunque el medio sea amoniacal.

6) Que el Ce(III) no precipita al ser tratado con C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>.

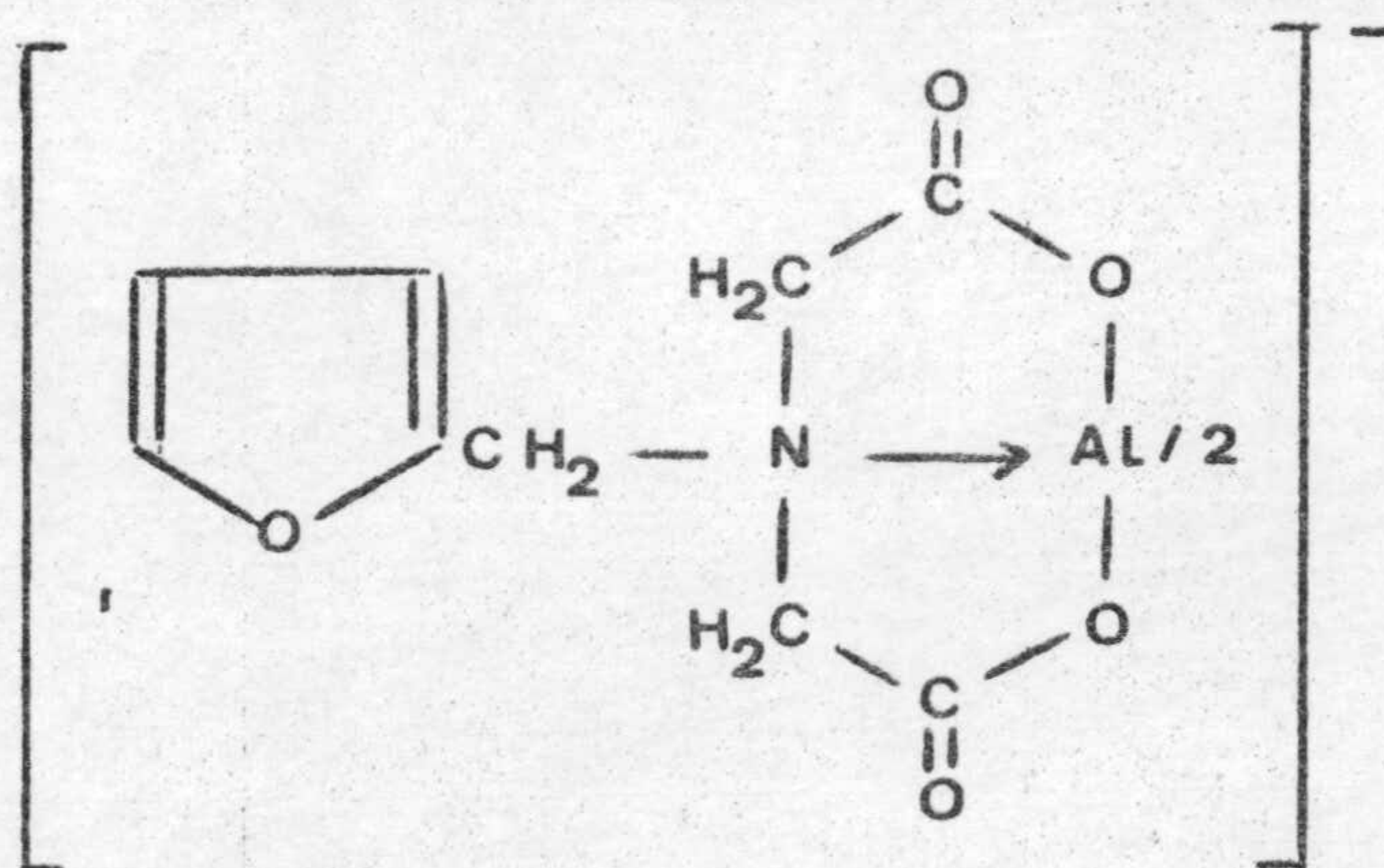
7) Que no se forma el precipitado de AsO<sub>4</sub> NH<sub>4</sub>Mg al tratar el AsO<sub>4</sub> con mixtura magnesiaca, ni el ASO<sub>4</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 12 MoO<sub>3</sub> con MoO<sub>4</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

8) Que el ión Fe(II) no precipita azul turnbull al ser tratado con Fe(CN)<sub>6</sub>K<sub>3</sub>.



Conocida la existencia del complejo AFID - Al(III), evidenciada entre otros por el hecho de que en presencia de AFID no precipita  $\text{Al(OH)}_3$  al añadir  $\text{NH}_4\text{OH}$  a una sal aluminica, creimos de utilidad estudiar tal complejo. La estequiometría del mismo llegamos a establecerla por la variante conductométrica del método de las variaciones continuas. Los resultados indican que en las condiciones operatorias se halla presente un solo complejo y que su estequiometría es 2:1 (reactivo : catión).

La naturaleza eléctrica del complejo de tal estequiometría,  $\text{R}_2\text{Al}^-$ , cuya estructura habría de ser, por tanto



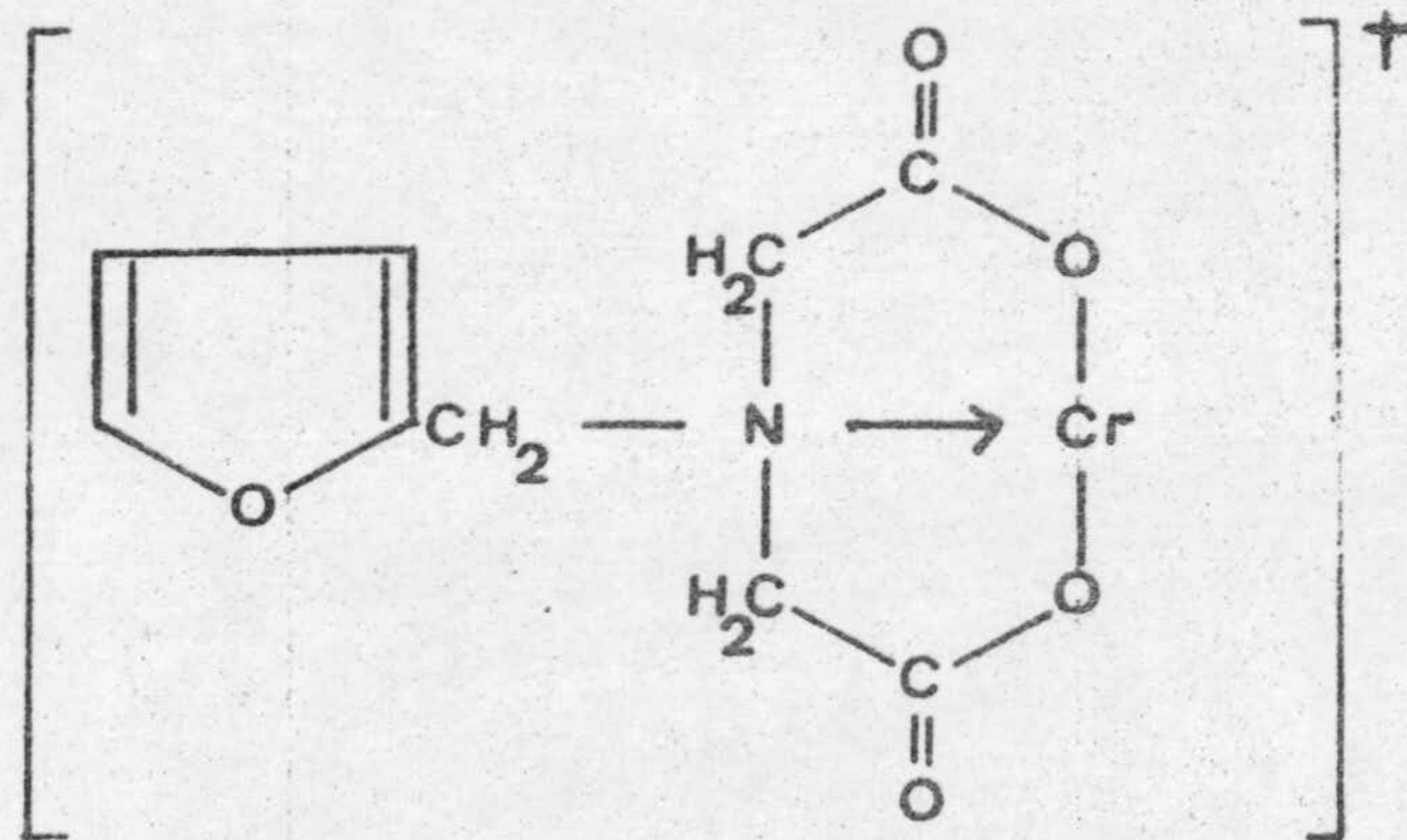
quedó confirmada por la electroforesis zonal sobre papel de filtro. Terminado el proceso el revelado del papel mediante purpurinsulfonato sódico indicó claramente la migración del complejo hacia el polo positivo.

Una de las reacciones del AFID con los iones trivalentes ensayados que más llamó nuestra atención fue la que tiene lugar con el catión Cr(III). Tal reacción posee la característica común a las reacciones de este catión con la mayor parte de las complexonas conocidas: su lentitud. Han de transcurrir varios días para que se desarrolle por completo su característico color violeta, pero bastan unos minutos de ebullición de la disolución en que se está formando para que su desarrollo sea completo.

Por otra parte el complejo una vez formado posee la estabilidad suficiente para impedir que precipite  $\text{Cr(OH)}_3$  ante la adición de  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Iniciamos su estudio estableciendo el espectro de absorción en función del pH. Pudimos constatar que el espectro del complejo presenta dos máximos de absorbancia a 390 nm uno y a 560 nm otro, máximos que se mantienen prácticamente inalterados ante el cambio de pH. Solo a pH superior a 10 aparece en ellos un ligero efecto hipsocrómico.

Conocimos a continuación el efecto del tiempo sobre la formación del complejo Cr(III) - AFID. A temperatura ordinaria han de transcurrir no menos de 225 horas, unos 9 días, para que su formación sea completa, pero si se calienta, en cambio, a unos 95° C el valor de la absorbancia que muestra la disolución alcanza su valor máximo en 30 minutos. El complejo, una vez alcanzado su máximo desarrollo permanece estable incluso 8 horas después de formado. Estudiada la influencia de la presencia de un exceso de reactivo y la influencia del orden de adición -factores ambos que no ejercen efecto apreciable- pasamos a estudiar la estequiometría del complejo. Utilizamos para ello los métodos espectrofotométricos de YOE y JONES y HARVEY y MANNING. El resultado conseguido por ambos métodos resultó ser plenamente coincidente; la estequiometría del complejo - Cr(III) - AFID es 1:1. Y su estructura, por consiguiente:

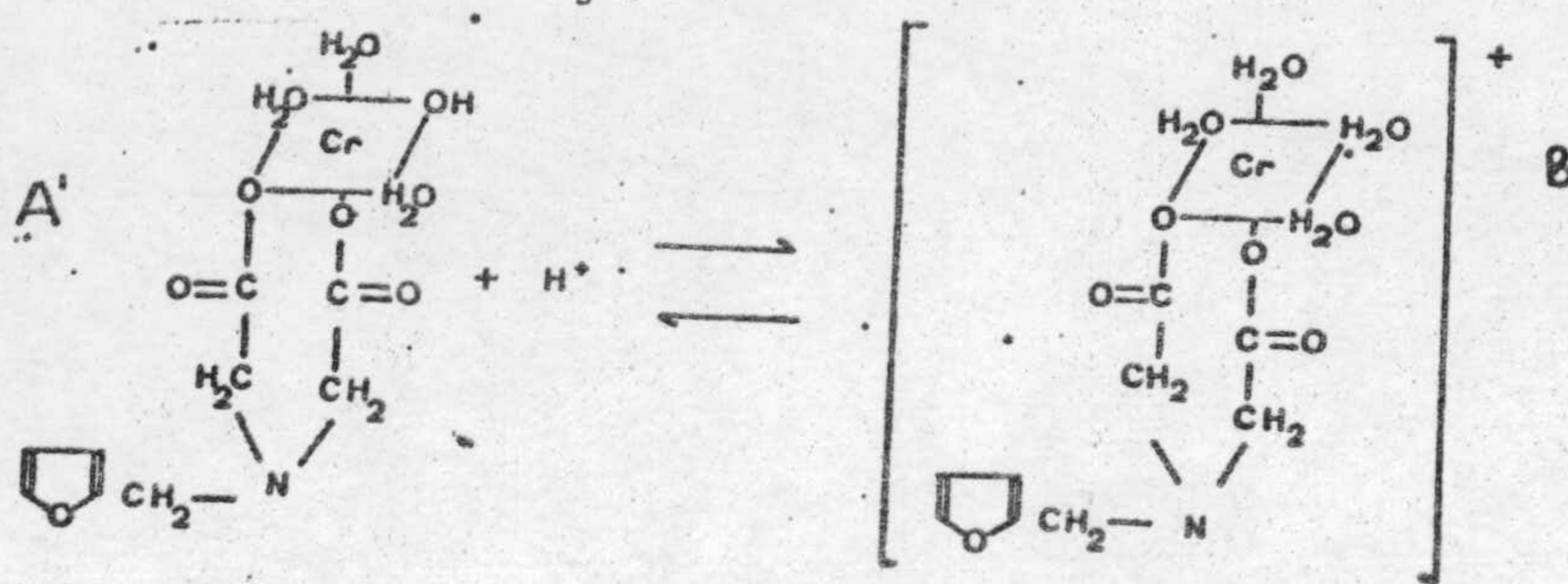
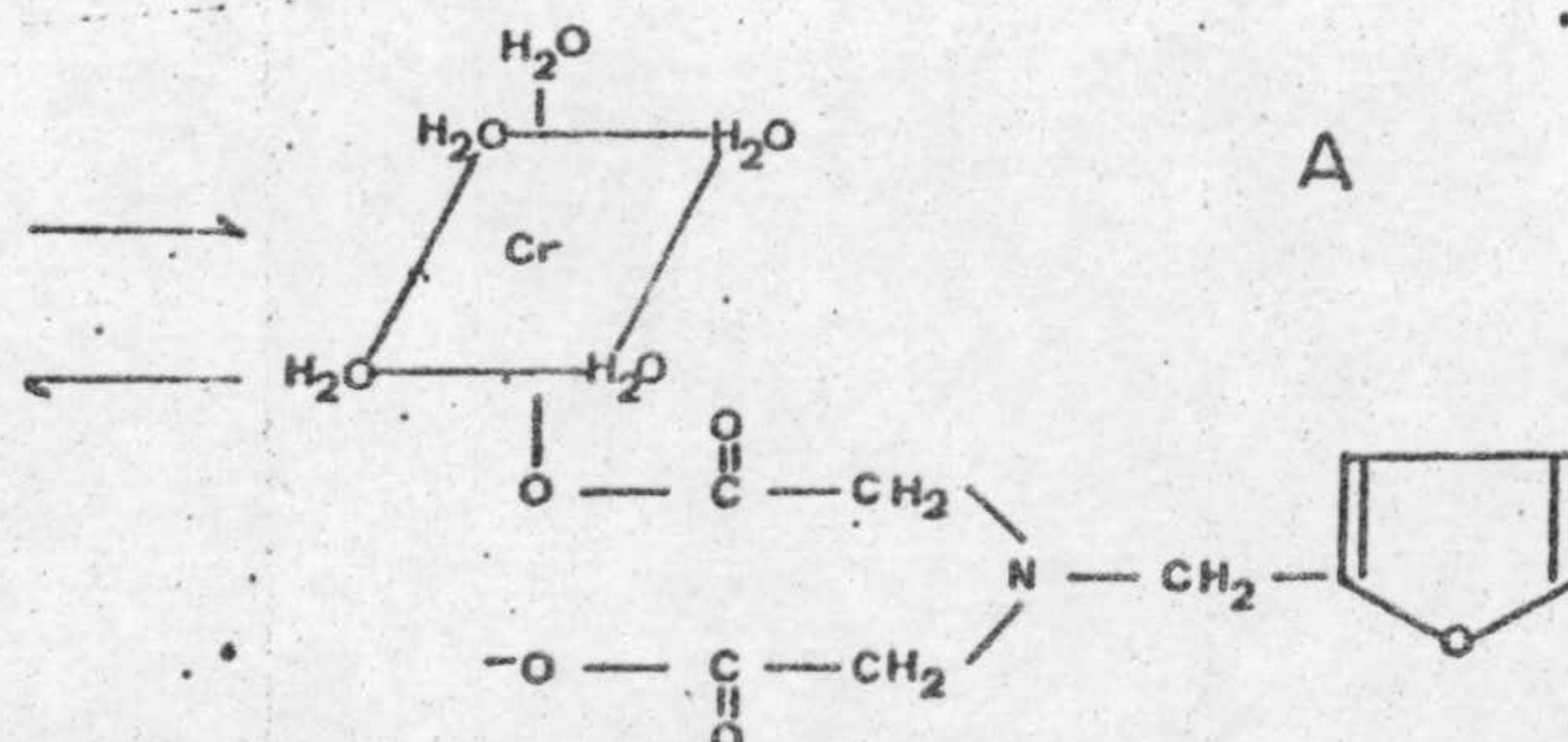
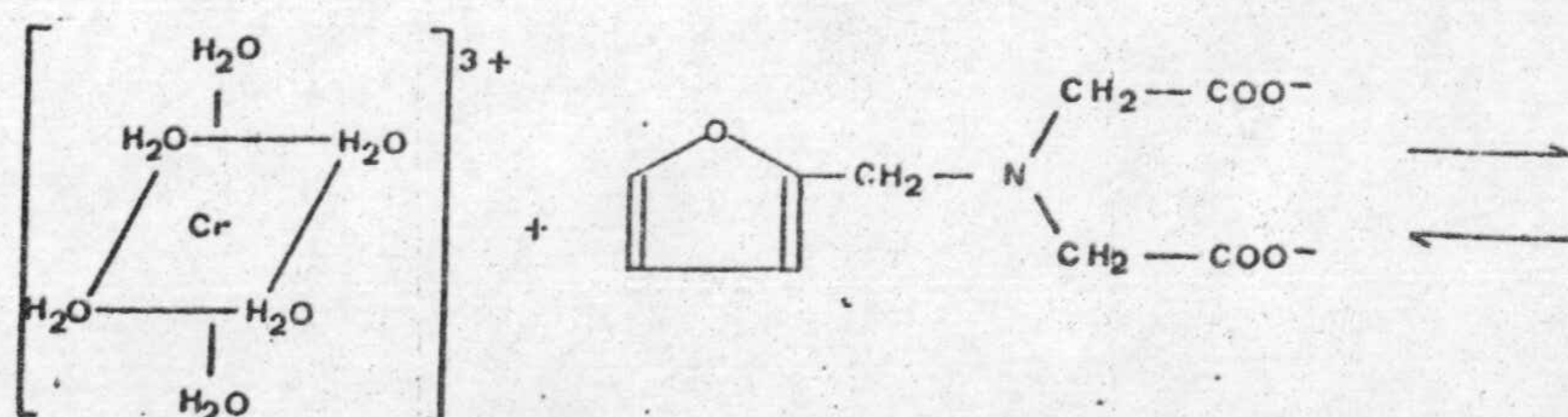


El método de JOB nos permitió establecer el valor de la constante de estabilidad de este complejo,  $K_{est} = 2 \cdot 10 \cdot 10^3$  y su pK, por tanto, 3,32. Se trata por consiguiente de un complejo de estabilidad poco acusada.

Los datos adquiridos nos llevaron tras estudiar el cumplimiento de la ley de LAMBERT - BEER así como los factores que en ella influyen la zona de error mínimo a proponer un nuevo método de determinación de Cr(III) que permite determinar concentraciones de este catión comprendi-

das entre 200 y 600 ppm. La desviación típica de esta determinación estadística tras las oportunas experiencias y aplicación de cálculo estadístico resulta ser  $\sigma = \pm 0,85 \times 10^{-4}$ , la desviación media  $\sigma_m = \pm 0,268 \cdot 10^{-4}$  y el error relativo sobre el valor medio del 0,75%. Se estudió por otra parte el posible efecto interferente de 25 cationes: No causa interferencia la presencia de 100 ppm. de los cationes In(III), Y(III), Ca(II), Ni(II), Co(II),  $UO_2(II)$ , Mo(VI), Tl(IV), Ru(III), Sn(II), La(III), Mg(II) Se(IV), As(V), Sb(III), Sn(II), y Ag(I).

Habida cuenta de la lentitud con que se forma este complejo Cr(III) - AFID, condición favorable para el posible estudio de la cinética de su formación. Estudiada la variación de la absorbancia en función del tiempo, procedimos a determinar el orden de reacción y la constante de velocidad específica. Por aplicación del método integral -la aplicación del método diferencial presentó dificultades especiales- pudimos incluir que tras la espera de algunos minutos tiene lugar una reacción de primer orden. Si aceptamos las ideas de HAMM y DAVIS relativos al proceso que tiene lugar en la formación del complejo Cr(III) - oxalato correspondiente a esta primera etapa de la formación podrá iniciarse con una rápida reacción del grupo carboxilo de la molécula de reactivo ocupando una posición de coordinación del ión Cr(III) según la reacción: (pag



Calculamos, por otra parte, la energía de activación y el factor de frecuencia. Aplicando el método integral y considerando la cinética como de primer orden el uso de la ecuación

$$\ln \frac{A_{\infty} - A_0}{A_{\infty} - A_t} = Kt$$

tras realizar las experiencias oportunas que nos permitieron conocer la variación de la absorbancia en función del tiempo a distintas temperaturas y por tanto los valores de  $k$  a diversas temperaturas. Tras lo cual - utilizando la ecuación de Arrhenius en forma integrada  $k = A \cdot e^{-E/RT}$  - ( $\ln k = \ln A - \frac{E}{RT}$ ) y representando gráficamente  $\ln k$  en función de  $1/T$  y tras establecer el valor de la pendiente resultante conseguimos conocer la energía de activación que resultó ser  $E = 20'804$  Kcal/mol. El factor de frecuencia  $A$  (constante de integración independiente de la temperatura en la anterior ecuación de Arrhenius) por tanto  $A = 2'98 \cdot 10^{10}$  segundos.

Otro aspecto de este estudio al que hemos dedicado un especial interés ha sido el tratamiento del complejo sólido Cr(III) - AFID.

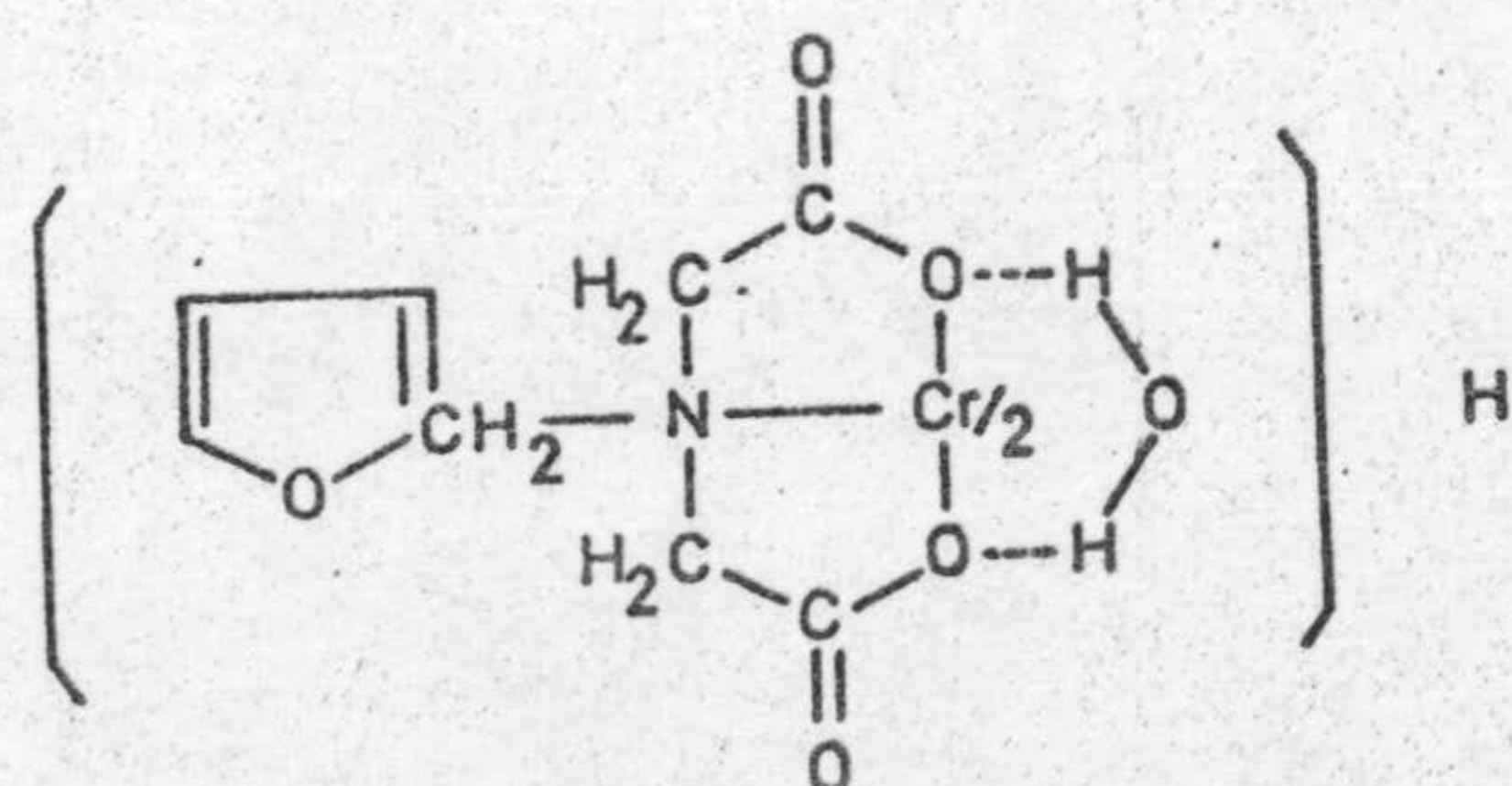
Este estudio nació de la observación de un hecho experimental observado: Si las disoluciones conteniendo catión Cr(III) y reactivo en exceso se calientan a la temperatura de ebullición del agua se forma el complejo violeta ya mencionado. Mas si se deja enfriar y en reposo esta disolución durante unas seis horas aparecen unos cristales de color rosa. Estos cristales no aparecen si en la disolución existe un defecto de reactivo. Tratando de conocer la naturaleza de los complejos violeta (soluble) y rosa (sólido) mencionados intentamos aislarlos. No conseguimos aislar el complejo violeta y si, por el contrario, el de color rosa.

El análisis elemental del producto aislado permite asignarle la fórmula bruta  $(C_{18}N_2O_{10}H_{18})CrH \cdot 2H_2O$ . La gráfica correspondiente al análisis térmico diferencial muestra dos picos endotérmicos, uno a 140° y otro a 180° C atribuibles a la eliminación de las dos moléculas de  $H_2O$ . A 225° aparece un pequeño exotérmico -debido por la iniciación de la des

carboxilación y entre 300° y 400° un gran exotérmico debido a la pirólisis del producto. La curva de ATG conduce a resultados similares. Llama la atención las temperaturas -en principio notablemente elevadas- a que tiene lugar la pérdida de las moléculas de H<sub>2</sub>O. Este hecho -que posee similitud con las observaciones realizadas en esta misma Facultad por los Dres. Arenas y Navarrete en su estudio del ión malonato- lo atribuimos a que existen uniones de cada molécula de H<sub>2</sub>O a los dos grupos carboxilo -contiguos de la complexona, hecho que justificaria la mayor fortaleza de las uniones y como consecuencia una mayor temperatura para desprenderse. El residuo del tratamiento pudimos comprobar que es de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como era de esperar. El complejo rosa fué estudiado además por vía espectrofotométrica. Su espectro infrarrojo muestra bandas claramente asignables por -correlación de frecuencias. De él cabe destacar como dato digno de mención -al compararlo con el correspondiente IR del reactivo- que los cuatro grupos carboxilos deben estar unidos al átomo de Cr.

El espectro VIS-UV, por su parte, muestra en el complejo rosa la presencia de dos máximos de absorbancia a 500 y 340 nm, mientras que el complejo violeta -cuyo estudio nos proponemos completar- muestra tales máximos a 550 y 395 nm.

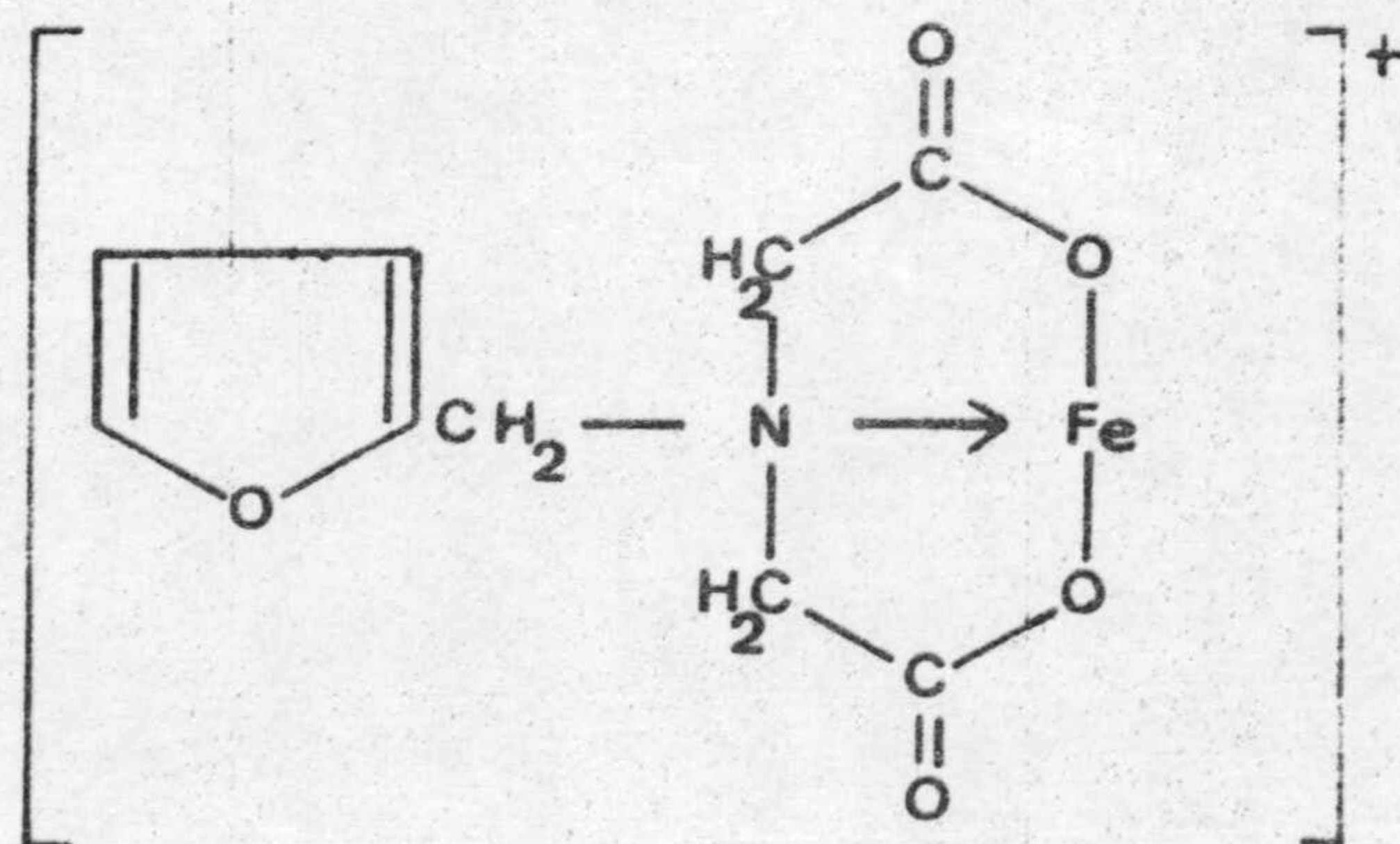
Como consecuencia de los estudios realizados hemos propuesto -para el complejo estudiado la estructura



Otro dato significativo que nos suministró el estudio del comportamiento del AFID como reactivo analítico cualitativo fué el notable incremento que en su color amarillo experimentan las disoluciones de ion Fe(III) cuando se las agrega disolución de aquel compuesto, hecho que -por las razones que entonces expusimos, creímos poder atribuirlo a la -formación de un complejo. Con objeto de confirmar tal sospecha realizamos experiencias varias, de las que aquí solo destacaremos unos cuantos

datos significativos.

El espectro del complejo Fe(III) - AFID muestra un máximo de absorbancia a 400 nm, siendo los valores de absorbancia muy bajos para valores de pH inferiores a 3. Los datos observados aconsejan realizar este estudio en un medio de pH comprendido entre 1,8 y 2,2. En estas condiciones el complejo es estable al menos durante las horas siguientes a su preparación. Comprobamos así mismo que no influye en su formación el orden de adición de los reactivos y determinamos la estequiometría del complejo formado mediante los clásicos procedimientos espectrofotométricos de JOB, de YOE y JONES y de HARVEY y MANNING. Todos ellos nos proporcionaron datos coincidentes: el complejo Fe(III) - AFID es de estequiometría 1:1 y su estructura podrá ser



La constante de estabilidad de este complejo, determinada por los métodos de HOLME y LANGMYHR y de ROSE y DRAGO -ambos suministraron resultados plenamente coincidentes - es  $k = 1,36 \cdot 10^3$ .

Los datos adquiridos acerca de este complejo nos llevaron a intentar conseguir un nuevo método de determinación espectrofotométrica del Fe(III). Estudiados el cumplimiento de la ley de LAMBERT - BEER y los factores que la afectan y la zona de mínimo error espectrofotométrico, hemos propuesto un método que permite, operando a una longitud de onda de 400 nm, la determinación de Fe(III), utilizable para concentraciones de este catión comprendidas entre 10 y 200 ppm, y para el que la desviación típica es  $\pm 1,32 \cdot 10^{-5}$  y la media  $\pm 4,4 \cdot 10^{-6}$ . Estudiados el efecto de la presencia de los iones extraños (se ensayó la de 36 cationes) destaca un hecho: la no interferencia del catión Cr(III) en esta determina-

ción nacida de la lentitud con que el complejo Cr(III) - AFID se forma - como ya hemos comentado en páginas precedentes.

El estudio de este nos ha permitido proponer un método de valoración fotométrica de Fe(III) basado en esencia en el aumento del valor de la absorbancia de la disolución al ir añadiendo disolución de AFID - valor que alcanza su máximo cuando las concentraciones presentes corresponden a la estequiometría 1:1. Presenta el inconveniente de su escasa - sensibilidad ( $\epsilon_c$  es igual a 263) por lo que su uso solo es adecuado - para que el error sobre el valor medio sea del 0,30% en la determinación de disoluciones de Fe(III) de concentraciones comprendidas entre 0,001 y 0,01 M.

Hemos estudiado, así mismo, la reacción que tiene lugar entre - el catión Co(III) y el reactivo AFID. Cuando una disolución conteniendo - Co(III) se le agrega el reactivo en estudio se acentúa notablemente la coloración rosada característica de este catión. Mas si la reacción se practica en presencia de un oxidante ( $H_2O_2$ ,  $PbO_2$ , disolución diluida de  $MnO_4^-$  K por ejemplo) se forma instantaneamente un compuesto soluble de color violeta rojizo. Estos hechos indican claramente -y el paralelismo con la - reacción que tiene lugar con otras complexonas induce a pensar en ello - la existencia de un complejo Co(III) - AFID .

El estudio de este complejo nos ha permitido establecer 1º) Su espectro de absorción: muestra un máximo de absorción a una longitud de onda de 510 nm 2º) que el rango de pH de máxima estabilidad espectrofotográfica

métrica es el comprendido entre 5 y 8'5, 3º) Que esta estabilidad frente al tiempo es notable pues permanece inalterada transcurridas no menos de siete horas desde su preparación, 4º) Que no influye el orden de adición de los reactivos 5º) Que para el rango de concentraciones válido debe hallarse presente una cantidad de reactivo no inferior a 10 ml. de disolución 0,1 M.

La estequiometría del complejo se determinó por los métodos espectrofotométricos empleados para establecer la de otros complejos tratados en esta Memoria. Todos los datos obtenidos permiten afirmar que tal estequiometría es 1:1.

La constante de estabilidad, establecida por el método de HOLME y LANGMYHR es  $4,47 \cdot 10^3$ . Hemos propuesto así mismo un nuevo método de determinación de Co(III) con AFID en presencia de  $H_2O_2$  válido en el intervalo de concentraciones comprendido entre 118 y 350 ppm, cuya desviación típica es  $\pm 3'01 \cdot 10^{-5}$ ; la media  $\pm 0'95 \cdot 10^{-5}$  y el error sobre el valor medio del 0,54 %.

Se ha establecido así mismo la influencia de las posibles interferencias.

Procedimos a continuación al estudio del complejo Au(III)-AFID de cuya existencia tenemos información suministrada por el estudio cualitativo con que iniciamos los estudios resumidos en esta Memoria. Si el pH del medio operatorio se mantiene comprendido entre 5 y 12, la adición de reactivo a una disolución de Au(III) origina la formación de un complejo soluble de color violeta, complejo al que al ser adicionado de reductores tales como clorhidrato de hidroxilamina, sulfato de hidracina o ácido oxálico da lugar a la aparición de un precipitado negro de oro elemental.

Conocido tras el oportuno estudio el espectro del complejo y la influencia que sobre él ejerce el pH del medio en que se forma el espectro muestra un máximo de absorbancia a 520 nm si el pH está comprendido entre 5 y 12 y tras el estudio de los factores influyentes hemos podido proponer un nuevo método de determinación de Au(III), válido para con

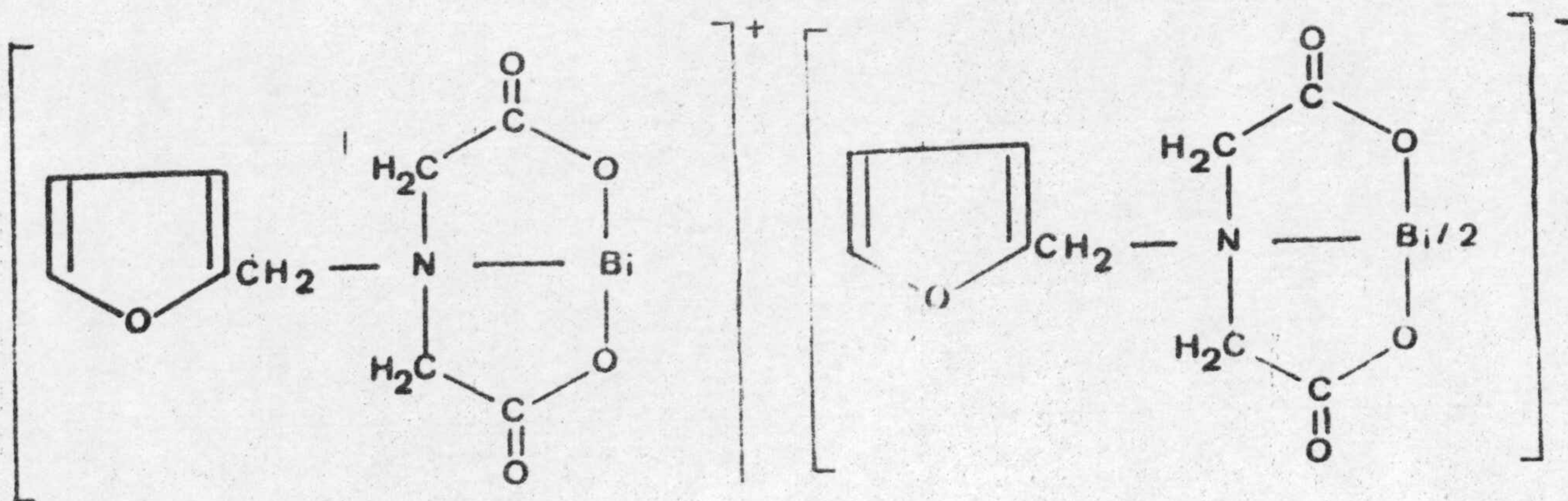


centraciones de este ión comprendidas entre 13 y 36 ppm.

Conociendo por los datos anteriormente establecidos que la reaccionabilidad del AFID con el catión Bi(III) que da lugar a la formación de un complejo incoloro pero cuya presencia en el medio de reacción queda perfectamente establecido por la no aparición de  $\text{Bi(OH)}_3$  al ser tratado la disolución con  $\text{NH}_4\text{OH}$ , la decoloración del complejo  $\text{BiI}_4^-$ , ó la del complejo Bi(III) - tiourea. Parece por tanto evidente la existencia de un complejo Bi(III) - AFID cuya estabilidad es superior entre otros complejos bismúticos a la del  $\text{BiI}_4^-$ .

Por ello hemos dedicado una parte de nuestra actividad al estudio de este complejo. El estudio realizado se basa en la decoloración antes mencionada que el AFID ejerce sobre una disolución del complejo Bi(III) tiourea, complejo sobre el que se conoció desde que UNDERWOOD lo estudió en 1.954 la influencia que el pH, tiempo y temperatura ejercen sobre el mismo y sobre la determinación espectrofotométrica por el propuesta.

Teniendo en cuenta los valores influyentes (zona óptima de pH de trabajo 1'5 a 2'2, temperatura de calefacción 80° C y tiempo de espera 5 a 10 minutos) procedimos a la determinación de la estequiometría del complejo furfurilimino diacético - Bi(III) por el efecto de desplazamiento que la adición de AFID ejerce sobre el complejo tiourea - Bi(III). Por uso de los métodos espectrofotométricos de JOB y de YOE y JONES llegamos a establecer que son dos los complejos formados y que sus estequiometrías son 1:1 y 1:2 (catión : reactivo). Proponemos como estructuras asignables a tales compuestos:



El efecto decolorante consignado nos llevó como consecuencia -  
lógica a explorar la posibilidad de utilizar este efecto para la valora-  
ción fotométrica de Bi(III) mediante AFID.

Las curvas de valoración fotométrica obtenidas ponen en eviden-  
cia un fuerte descenso de la absorbancia hasta un punto que corresponde  
a la estequiometría 1:1), mientras que a partir de éste el descenso se -  
hace de menor pendiente hasta que la proporción rectivo Bi(III) es 2:1,  
momento en que la absorbancia permanece prácticamente constante.

Las experiencias realizadas han permitido proponer un método -  
fotométrico de determinación de Bi<sup>+++</sup>, en el que las medidas se realizan  
a una longitud de onda de 400 nm. La desviación típica y la media del -  
mismo resultan ser  $\pm 8,29 \cdot 10^{-3}$  y  $\pm 2,60 \cdot 10^{-3}$  respectivamente.

El error relativo sobre el valor medio es 0,29 %.

1

OBTENCION E IDENTIFICACION DEL  
ACIDO FURFURILIMINO DIACETICO

### Obtención del ácido furfurilimino diacético

La síntesis del ácido furfurilimino diacético, se ha realizado con los datos encontrados en la bibliografía.

El primer antecedente aparece en 1963, año en el que IRVING y SILVA ( 1 ) lo obtienen por condensación del clorhidrato de la furfurilamina con ácido monocloroacético, reacción que se lleva a cabo en medio básico. La purificación del producto de la reacción la realizaron utilizando una resina de cambio iónico en ciclo hidrógeno y posterior extracción con acetona.

Más tarde, LEACH y ANGELICI ( 2 ) en 1969, realizan la condensación de forma similar, pero para la purificación, precipitan la sal bárica de la complexona por adición de  $\text{Cl}_2\text{Ba} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

En 1975, CAPITAN, SALINAS y VALLEJO ( 3 ), proponen un procedimiento en el que realizan la condensación como en el anteriormente citado, si bien, obtienen la sal sódica del ácido furfurilimino diacético por metátesis con  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  y de ella el ácido libre por uso de una resina de cambio iónico en ciclo hidrógeno. Este método -que es el seguido por nosotros- consta de las siguientes etapas:

1.- Disolver en unos 500 ml. de agua desionizada 3 moles de ácido monocloroacético (285 g) y neutralizarlos con 3 moles de hidróxido sódico sólido (120 g.).

2.- Añadir 1 mol de furfurilamina (90 ml).

3.- Agitar y calentar, a 60-70° C, durante el tiempo necesario para completar la reacción, añadiendo sucesivas cantidades de NaOH para que el pH de la disolución no sea nunca inferior a 8. El final de la reacción se pone de manifiesto porque no se consume más hidróxido sódico.

4.- Enfriar, filtrar y neutralizar con ClH hasta pH = 7.

5.- Añadir ahora disolución de cloruro bárico, conteniendo, aproximadamente, 1,3 moles del mismo y calentar a 60° C durante una hora. Aparece un denso precipitado blanco de furfurilimino diacetato bárico.

6.- Reposar durante un par de horas y filtrar. Lavar profundamente el precipitado con agua desionizada, hasta que las aguas de lavado no den reacción de cloruros. Secar a 100° C si se desea conservar en esta forma. El rendimiento de la reacción hasta esta etapa es algo superior al 90 % .

7.- Suspender la sal bárica en unos dos litros de agua desionizada y calentar a unos 90° C.

8.- Añadir lentamente disolución acuosa de  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  conteniendo una cantidad de dicha sal correspondiente al 95% de la precisa para producir la metátesis de la sal bárica (120 gr. en un litro de agua), con el fin de evitar impurificaciones difíciles de eliminar posteriormente.

9.- Reposar durante una noche a temperatura ambiente, y filtrar el  $\text{SO}_4\text{Ba}$  formado. La disolución resultante es de un intenso color amarilllo.

10.- Eliminar el exceso de sal bárica del AFID evaporando la disolución anterior y filtrando la sal que precipita. Diluir ahora al volumen inicial y pasar la disolución por una resina en ciclo sodio.

11.- Evaporar hasta formación de sirupo de intenso color amarilllo parduzco.

12.- Tratar el residuo siruposo con etanol del 98% a reflujo durante 2 horas. Filtrar el polvo blanco de furfurilimino diacetato sódico que se forma y lavar varias veces con alcohol.

13.- Purificar disolviendo la sal sódica en agua desionizada y operando como en los dos puntos anteriores. Repetir el proceso 2 o 3 veces.

14.- Secar en estufa a unos 50-60° C hasta eliminación total del alcohol. El rendimiento de la reacción es del orden del 40% respecto de la furfurilamina de partida.

15.- Disolver la sal sódica del AFID en agua y pasar por una resina, ahora en ciclo hidrógeno. Concentrar para reducir el volumen de

los eluatos hasta la mitad o tercera parte. Dejar cristalizar. Aparecen unos haces de agujas blancas. Redissolver y recristalizar. Desecar sobre  $P_2O_5$  a vacío.

#### Identificación de los productos obtenidos

Para identificar los productos obtenidos se ha realizado el análisis elemental de cada uno de ellos en un equipo analizador Perkin-Elmer modelo 240, utilizando como catalizadores de la oxidación el óxido de cobre y el dicromato potásico, siendo la temperatura de combustión 900 °C. Los resultados obtenidos son:

	<u>C %</u>	<u>H %</u>	<u>N %</u>
AFID - Ba . 2H <sub>2</sub> O			
Encontrado	27'10	3'30	3'58
Calculado	28'12	3'33	3'64
AFID - Na <sub>2</sub>			
Encontrado	41'92	3'55	5'55
Calculado	42'02	3'50	5'45
AFID - H <sub>2</sub>			
Encontrado	50'94	5'35	6'52
Calculado	50'71	5'12	6'57

Se observa una buena concordancia en todos los casos, que demuestran la naturaleza de los productos obtenidos.

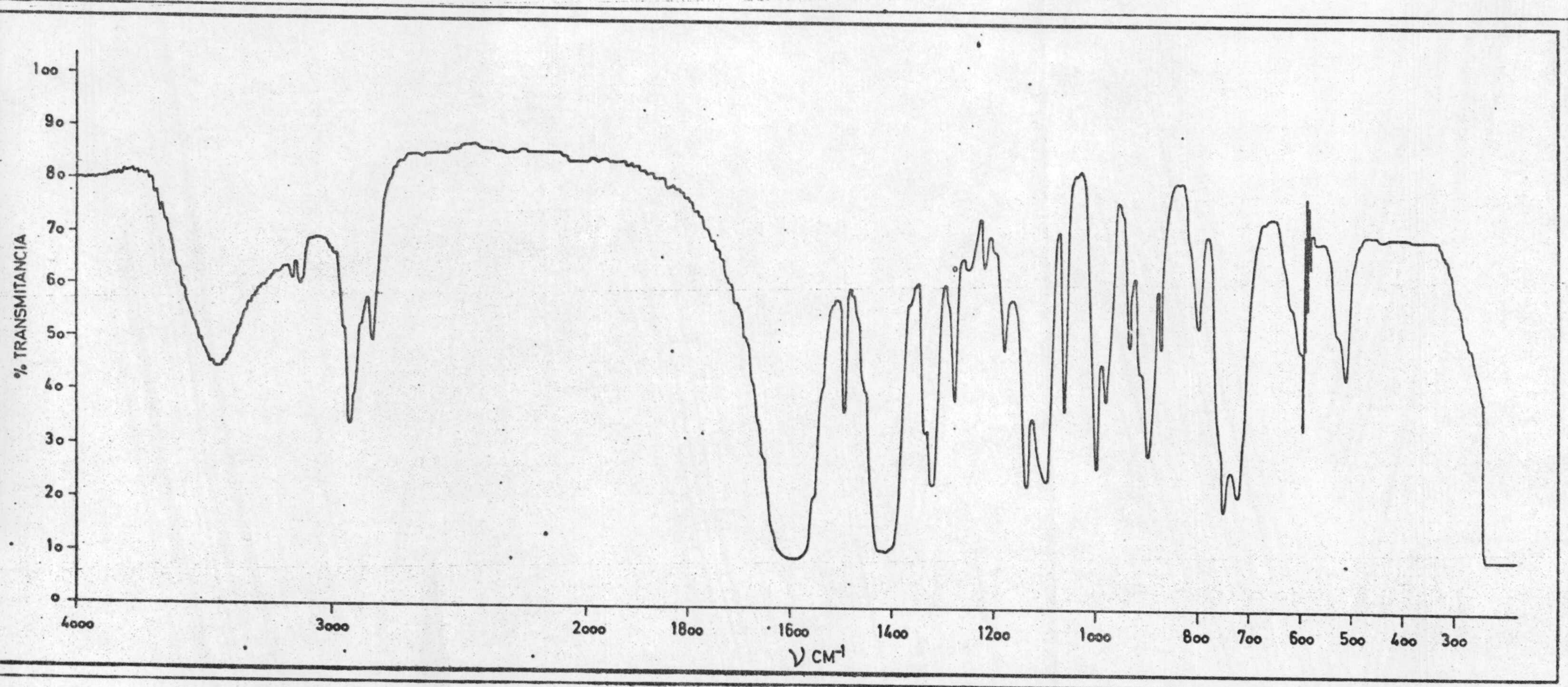
Con todo, y con el fin de confirmar definitivamente la identidad de las sustancias obtenidas procedimos a realizar el espectro IR de la sal disódica y del ácido libre sobre pastilla de BrK en la región de los 4000 a 600  $cm^{-1}$  en un equipo Perkin Elmer 137 "Infracord".

En la gráfica 2 se da el espectro correspondiente al furfurilimino diacetato disódico y en la gráfica nº 3 el correspondiente al ácido libre.

Las bandas que aparecen, así como las asignaciones, hechas por correlación de frecuencias de grupo, concuerdan con las obtenidas por CAPITAN, SALINAS y VALLEJO (3). Así en el espectro del furfuriliminodiace-

tato disódico; aparecen las bandas: a  $2925\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$  Tensión asimétrica), a  $2850\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{CH}_2-$  Tensión simétrica), a  $1600$ ,  $1500$ ,  $1545\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}$  aromático),  $1600\text{ cm}^{-1}$  (tensión  $\text{C}=\text{O}$ ),  $1240$  ( $\text{C}-\text{O}$ )  $1340\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}-\text{N}$ ) y a  $760$  y  $1000-1100$  ( $\text{C}-\text{H}$  aromático); y para el ácido furfurilimino diacético: a  $3450\text{ cm}^{-1}$  (banda de combinación característica del grupo ácido), a  $1420$ ,  $920\text{ cm}^{-1}$  (grupo  $\text{OH}$ ), a  $2850$  ( $-\text{CH}-$ ), a  $1730$  ( $\text{C}=\text{O}$  grupo ácido), a  $1270$  ( $\text{C}-\text{O}$ ) a  $1625$  y  $1500$  ( $\text{C}=\text{C}$  aromático), a  $1370$  ( $\text{C}-\text{N}$ ), a  $760$  y  $680$  ( $\text{C}-\text{H}$  aromático).

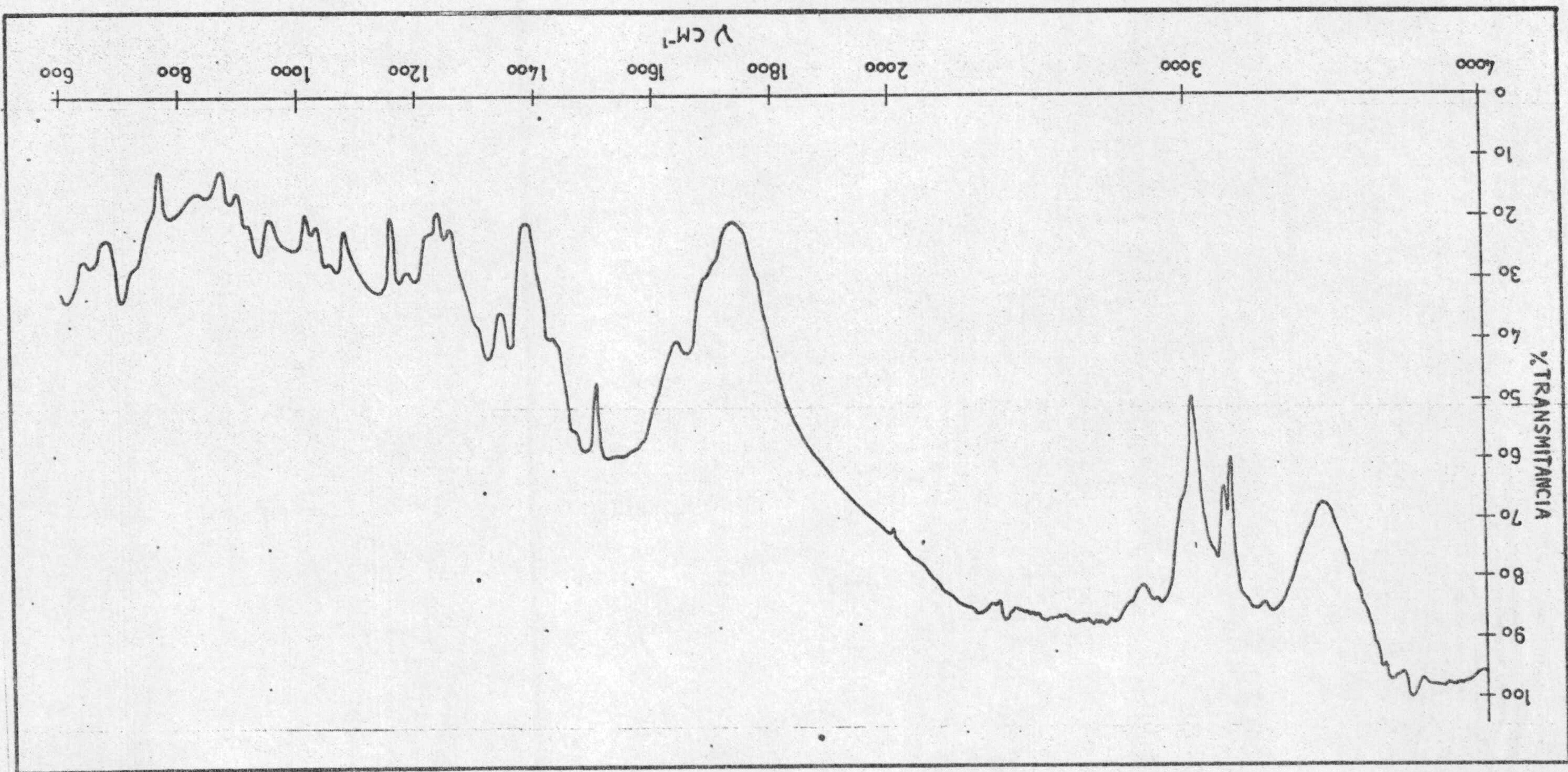
Tanto el análisis elemental como los espectros IR nos ponen de manifiesto que los productos obtenidos son la sal disódica del ácido furfurilimino diacético y el ácido libre.



Gráfica nº 2.- Espectro infrarrojo del ácido furfurilimino diacético.



Gráfica nº 3.- Espectro infrarrojo del ácido furfurilímico diacético.



## ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DEL ACIDO FURFURILIMINO DIACETICO

El espectro de absorción del ácido furfurilimino diacético se realizó en la región del ultravioleta puesto que su disolución es incolora; el intervalo de longitudes utilizado fué el comprendido entre 200 y 250 nm ( 3 ).

### PARTE EXPERIMENTAL

Disoluciones empleadas.-

#### Disolución de ácido furfurilimino diacético $10^{-3}$ M

Se preparó disolviendo en agua desionizada 0'2471 gr. de reactivo cristalizado con una molécula de agua, previamente obtenido y purificado por nosotros, enrasando posteriormente a un litro.

#### Otras disoluciones

- Acido clorhídrico e hidróxido potásico de concentraciones 0'02, 0'2, 2 y 5 M.

#### Aparatos empleados

- Espectrofotometro Beckman modelo Acta III
- pH-metro Beckman Research.

#### Espectro de absorción del ácido furfurilimino diacético en función del pH

En un matraz aforado de 250 ml., se pusieron 25 ml. de ácido furfurilimino diacético  $10^{-3}$  M, llevándose hasta el enrase con agua desionizada. De esta forma se obtuvo una disolución transparente e incolora, en la que la concentración de reactivo era  $10^{-4}$  M.

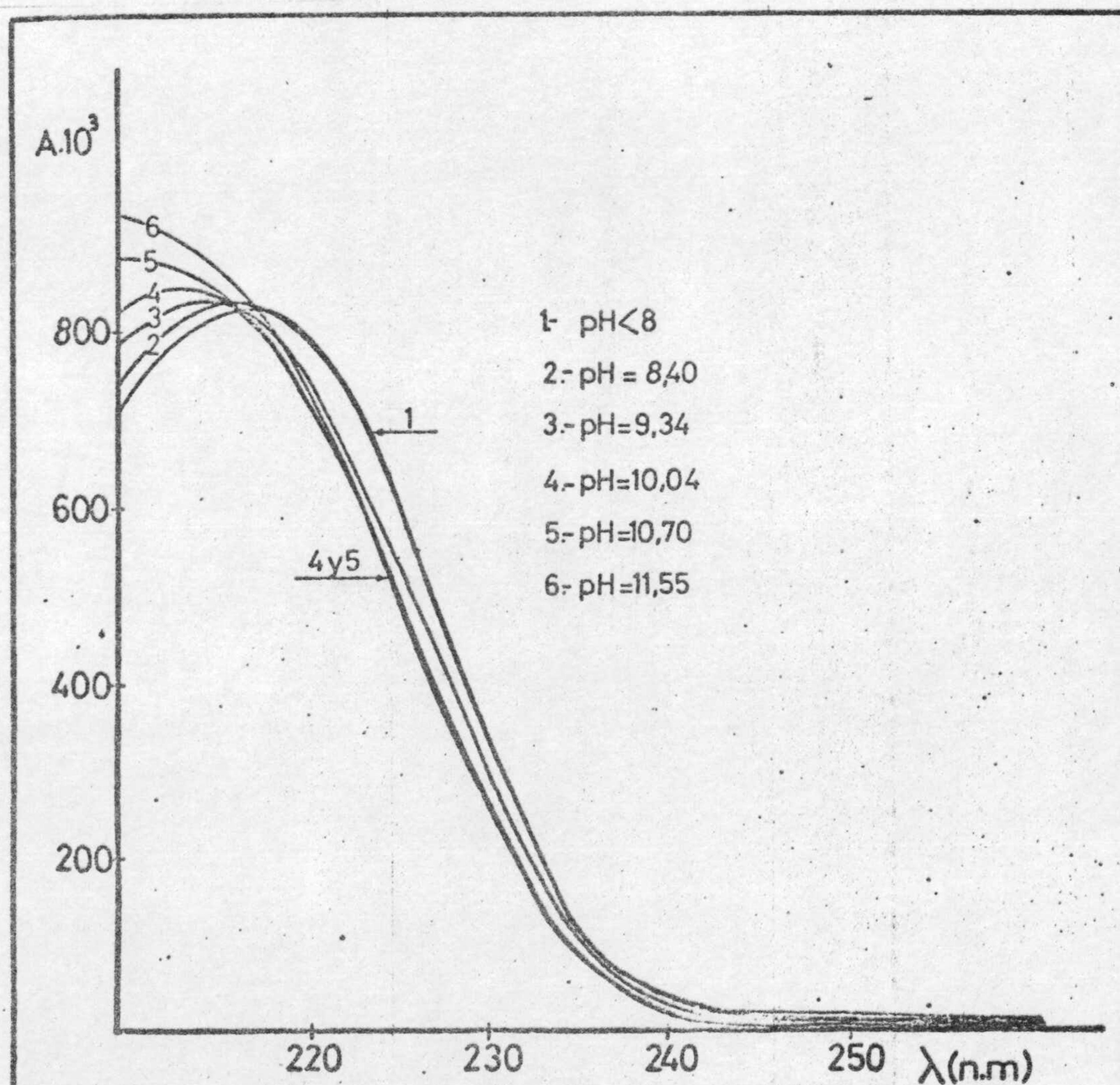
A continuación se realizaron los espectros de absorción de esta disolución en la zona de pH comprendida entre pH 2 y 11'5; el pH se fué -

Variando por adiciones de ClH y KOH de las concentraciones anteriormente señaladas. Los espectros se realizaron frente a disoluciones de ClH y KOH en las mismas concentraciones que la disolución de reactivo.

### Resultados obtenidos

Los espectros obtenidos se han representado en la gráfica nº en la que se indican los pH a los que están realizados.

En dicha gráfica puede observarse que el espectro no varía para pH inferiores a 8, el máximo de absorción se encuentra a 217 nm. Sin embargo para pH superiores los espectros sufren un desplazamiento hipsocrómico, puesto que el máximo de absorción se desplaza a longitudes de onda menores a medida que aumenta el pH



Gráfica nº 4 . Espectro de absorción del ácido furfuril imino diacético en función del pH.

2

REACCIONABILIDAD DEL ACIDO  
FURFURILIMINO DIACETICO

ACCION ENMASCARANTE DEL ACIDO FURFURILIMINO DIACETICO SOBRE LAS REACCIONES  
GENERALES Y ESPECIALES DE LOS CATIONES NO DIVALENTES

Se pretende conocer, en este apartado, la acción enmascarante - que el ácido furfurilimino diacético pueda ejercer sobre las reacciones ge-  
nerales de cationes no divalentes, como complemento a los datos aportados por CAPITAN, SALINAS y VALLEJO ( 7 ) acerca de los divalentes y algunos -  
otros, ampliándose el estudio a las reacciones con reactivos selectivos o  
específicos de los mismos iones.

PARTE EXPERIMENTAL

Los reactivos ensayados se encuentran reunidos en la tabla nº 2  
en la que se indica también la concentración utilizada para cada uno de -  
ellos

TABLA Nº 2.- Reactivos empleados en el estudio.

Nombre	Conc.	Nombre	Concentración
Hidróxido sódico	2 M	Cloruro estannoso	0'5 N
Hidróxido amónico	2 M	Mixtura magnésiana	Según Burriel ( 155 )
Carbonato sódico	d. sat.	Acido rubeánico	0'02 % en AcH glacial
Sulfuro sódico	2 M	Molibdato amónico	Según Lorenz. ( 156 )
Cromato potásico	0'5 N	Nitrato sódico	1 M
Ioduro potásico	0'5 N	Dimetilglioxima	dis. al 1% en EtOH - del 95%.
Ferrocianuro potásico	2 N	$\alpha, \alpha'$ Bpiridilo	2% en EtOH
Sulfocianuro potásico	0'5 N	Acetato de uranilo	1 N
Tiourea	10 %	Clorato potásico	1 M
Fosfato sódico	0'5 N	Oxina	dis. sat. en AcH gla- cial
Acido acético	2 M	Acido cromotrópico	dis. acuosa al 5% re- cien preparada.
Fluoruro sódico	0'5 N	Oxalato sódico	1 N
Alízarina S	0'2 %	Iodato potásico	dis. sat.
Agua oxigenada	30 %	Cloruro mercurioso	0'5 N
		Ferricianuro potásico	1 N

dis. = disolución

sat. = saturada

Disoluciones de cationes

Se prepararon disoluciones cuyo contenido era de 1 gr/l. disolviendo las cantidades adecuadas de las sales que se indican en la tabla nº 3, todas ellas de calidad R.A., en agua desionizada.

TABLA Nº 3

Sales empleadas en las disoluciones de 1 gr/l

<u>Cation</u>	<u>Sal empleada</u>	<u>Cación</u>	<u>Sal empleada</u>
Tl(III)	$(NO_3)_3Tl$ (x)	Bi(III)	$(NO_3)_3Bi \cdot 5H_2O$ (x)
W(VI)	$(WO_4Na_2) \cdot 5H_2O$	As(III)	$Cl_3As$
Sb(III)	$Cl_3Sb$ (x)	As(V)	$(AsO_4HNa_2) \cdot 7H_2O$
Mo(VI)	$Mo_7O_{24}(NH_4)_6 \cdot 4H_2O$	Au(III)	$Cl_3Au$
Fe(II)	$(SO_4)_2Fe(NH_4)_2 \cdot 5H_2O$	V(V)	$VO_3NH_4$
Fe(III)	$(NO_3)_3Fe \cdot 9H_2O$	Al(III)	$(NO_3)_3Al \cdot 9H_2O$
Cr(III)	$(NO_3)_3Cr \cdot 9H_2O$	Ti(IV)	$Ti(OH)_4$ (x)
La(III)	$(NO_3)_3La \cdot 6H_2O$	Zr(IV)	$Cl_2ZrO \cdot 8H_2O$
Co(II)	$(NO_3)_2Co \cdot 6H_2O$	Th(IV)	$(NO_3)_4Th \cdot 5H_2O$
Y(III)	$(NO_3)_3Y \cdot 6H_2O$	In(III)	$(SO_4)_3In_2$
Ru(III)	$Cl_3Ru$	Os(VIII)	$OsO_4$
Ce(IV)	$(SO_4)_2Ce \cdot 4H_2O$	Ce(III)	$(NO_3)_3Ce \cdot 6H_2O$
Rh(III)	$Cl_3Rh$	Pt(IV)	$PtCl_6H_2 \cdot 6H_2O$
Ga(III)	$Cl_3Ga$	(x) disuelto en medio ácido	

Método operatorio

Los ensayos se realizaron en tubo de ensayo de 1'5 cm. de  $\emptyset$  y 15 cm de longitud, en los que se ponian 10 gotas (0'5 ml.) de la disolución del cation a ensayar y 1'5 cc. de furfural imino diacetato disódico al 1'5 %; de esta forma su concentración resultaba ser entre 10 y 15 veces supe-

rior a la del catión. Sobre estas disoluciones se añadía el reactivo --  
a ensayar en cantidad tal que estuviera en exceso, observándose final-  
mente los fenómenos ocurridos.

Todos los ensayos se realizaron comparando en cada caso con un --  
blanco que contenía el catión y el medio, en los que el ácido furfuril imi-  
no diacético se sustituía por el volumen correspondiente de H<sub>2</sub>O desioniza-  
da, añadiendo a continuación el reactivo a ensayar.

### Resultados obtenidos

.Los resultados que obtuvimos son los que se resumen a continua-  
ción en las Tablas nº 4 y nº 5 .

TABLA Nº 4

Reacciones de los cationes ensayados con NaOH 2 M, NH<sub>4</sub>OH 2 M, SNa<sub>2</sub> 2 M y --

<u>Catión</u>	<u>NaOH 2 M</u>	<u>NH<sub>4</sub>OH 2 M</u>	<u>SNa<sub>2</sub> 2M</u>	<u>Co<sub>3</sub>Na<sub>2</sub> dis. sat.</u>
Tl(III)	E.	E.	N. E.	E.
Bi(III)	N. E.	E.	N. E.	N. E.
Au(III)	E. P.	E.	N. E.	----
Pt(IV)	E. P.	E.	N. E.	----
Os(VIII)	N. E.	E.	N. E.	E.
Ru(III)	N. E.	E. P.	N. E.	----
Rh(III)	N. E.	E.	E. P.	----
As(III)	----	----	N. E.	----
As(V)	----	----	N. E.	----
Sb(III)	N. E.	N. E.	N. E.	N. E.
Sb(V)	N. E.	N. E.	N. E.	N. E.
Sn(IV)	N. E.	N. E.	N. E.	N. E.
Mo(VI)	----	----	E. P.	----



TABLA Nº (Continuación)

Catión	NaOH 2 M	NH <sub>4</sub> OH 2 M	SNa <sub>2</sub> 2 M	Co <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> dis. sat.
Al(III)	E.	E.	E.	E.
Cr(III) <sub>1</sub> sin	N.E.	N.E.	N.E.	E.P.
Cr(III) <sub>2</sub>	E.P.	E.	E.	E.
Fe(II)	N.E.	E.P.	N.E.	N.E.
Fe(III)	N.E.	N.E.	N.E.	E.
Co(III)	N.E.	E.	----	----
V(V)	----	----	E.P.	----
Ti(IV)	N.E.	E.	N.E.	N.E.
Zr(IV)	N.E.	E.	E.	E.
Ga(III)	E.P.	E.	E.	----
In(III)	N.E.	E.	E.P.	----
Y(III)	N.E.	E.	E.	----
Th(IV)	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.
Ce(III)	N.E.	E.	----	E.
Ce(IV)	N.E.	E.	----	E.
La(III)	N.E.	E.	----	N.E.

E.: Enmascaramiento

N.E.: No enmascaramiento

E.P.: Enmascaramiento parcial

----: No se ensayaron

(1) Cr(III) + AFID → color gris-verdoso

(2) Cr(III) + AFID, calentados a ebullición origina color violeta intenso.

TABLA Nº 5 . Enmascaramiento de las reacciones con reactivos especiales.

Reactivo	Cationes ensayados	Fenómenos observados
I K 0'5 N	As(V)	Oxidación de $I^-$ a $I_2$ N.E.
	Sb(III)	E.
	Sb(V)	Oxidación $I^-$ a $I_2$ N.E.
	Fe(III)	E.
	Pt(V)	Forma complejo iodurado de color rojizo de menor intensidad que el blanco, que desaparece al alcalinizar E.P.
	Tl(III)	Oxidación $I^-$ a $I_2$ N.E.
	Bi(III)	No se forma el complejo iodurado E.
SCNK 0'5 N	Au(III)	E.
	Fe(III)	E.
	Ti(IV)	Se forma complejo con reactivo N.E.
	Bi(III)	Se forma complejo con reactivo N.E.
	V(V)	E.P.
	Pt(IV)	Forma complejo con reactivo N.E.
CS - (NH) <sub>2</sub> 10 %	Au(III)	E.
	Mo(VI)	En presencia de $Cl_2Sn$ no se forma el complejo rojo E.
	Bi(III)	No se forma complejo amarillo. E.
Fe(CN) <sub>6</sub> K <sub>4</sub> 2 N	Os(VIII)	El complejo rojo se forma parcialmente sólo al calentar. E.P.
	Ru(III)	Complejo azul, como en el blanco. N.E.
	Fe(III)	Reacciona con el reactivo. N.E.
Fe(CN) <sub>6</sub> K <sub>4</sub> 2 N	Ga(III)	No precipita con reactivo E.
	Mo(IV)	No precipita el ferrocianuro de Mo. E.
	Ti(IV)	No precipita con el Reactivo E.
	Th(IV)	Evita parcialmente la formación del Ferrocianuro de Th(IV). E.P.

TABLA Nº 5 . Continuación

Reactivo	Cationes ensayados	Fenómenos observados
$\text{PO}_4\text{Na}_3$ 0'5 N	Al(III)	E.
	Cr(III)	E.
	Fe(III)	E.
	Mo(VI)	Da reacción con el Reactivo N.E.
	Th(IV)	Precipita el fosfato de Torio N.E.
$\text{H}_2\text{O}_2$ 30 %	Ce(III)	Oxida a Ce(IV) N.E.
	Co(II)	Da coloración rojo-violeta, Complejo AFID-Co(III), más rápido en medio básico
	Cr(III)	Se oxida a $\text{CrO}_4^-$ . N.E.
	Au(III)	Da coloración rojo-violeta. E.P.
	Ti(IV)	Oxida dando coloración naranja N.E.
$\text{Cl}_2\text{Sn}$ 0'5 N	V(V)	En medio de $\text{H}^+$ fuerte oxida a vanádico N.E.
	Pt(IV)	Se reduce, dando "purpura de platino" N.E.
	Au(III)	No da "purpura de CASIUS", toma color (con AFID) verde-claro. E.P.
	Rh(III)	E.
	Ru(III)	E.
Acido Rubeánico 0'02% en Acético - glacial	Os(VIII)	E.
	Ru(III)	Da coloración azul, medio $\text{H}^+$ . N.E.
	Pt(IV)	Evita formación pp. rojo-violeta E.

TABLA Nº 5 . Continuación

Reactivo	Cationes ensayados	Fenómenos observados
$\text{IO}_3\text{K}$ dis. sat.	Zr(IV) Th(IV)	No precipita el $(\text{IO}_3)_4\text{Zr}$ blanco. E. No precipita $(\text{IO}_3)_4\text{Th}$ , pero disolución toma color amarillo intenso. E.
$\text{C}_2\text{O}_4\text{Na}_2$ 1 N.	Ce(III) Th(IV) Y(III)	No reacciona. E. Da la reacción con el reactivo. N.E. No reacciona E.
$\text{NO}_2\text{K}$ 1 N	Rh(III) Co(II)	En presencia de K(I) no precipita el $\text{Rh}(\text{NO}_2)_6\text{K}_3$ , pero se pone algo turbia. E.P. No da el cobaltinitrato potásico E.
$\alpha$ - $\alpha'$ bi- piridilo 2% en etanol	Fe(III) reducido a Fe(II)	Reductor clorhidrato hidroxilamina, da reacción N.E.
Mixtura Magnesiana	As(V)	No precipita el $\text{AsO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{Mg}$ blanco. E.
$\text{Ac}_2\text{UO}_2$ 1 N.	As(V)	No aparece el precipitado amarillo, pero a ebullición, se inicia lentamente la precipitación de $\text{AsO}_4(\text{NH}_4)\text{UO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . E.P.

TABLA Nº 5. Continuación

Reactivos	Cationes ensayados	Fenómenos observados
Oxina (dis. sat. en AcH glacial)	V(V)	En medio acético se extrae con cloroformo el color rojo-burdeos. N.E.
Dimetilglicoxima. 1% en etanol.	Fe(II)	Da coloración naranja pálido. E.P.
$\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ 1 N	Fe(II)	No aparece el azul Turnbull en presencia de AFID. E.
F Na 0'5 N	Ce(III) Y(III) Th(IV)	E. E. La reacción se produce lentamente, no llegando a precipitar, pero sí se observa alguna turbidez E.P.
$\text{CrO}_4\text{K}_2$ 0'5 N	Bi(III)	No precipita ni el cromato básico de Bi(III) ni se da hidrólisis posterior a $\text{Bi}(\text{OH})_3$ E.
Acido cromotrópico dis. ac. 5%	Ti(IV)	No aparece coloración pardo-rojiza, pero sí una tonalidad amarilla. E.P.
$\text{Cl}_2\text{Hg}_2$ 0'5 N	V(V)	Precipita el vanadato mercurioso. N.E.

### Consecuencias

De los datos agrupados en la tabla nº 4 en la que se resume el comportamiento de los cationes en presencia de ácido furfuril imino diacético, frente a los reactivos generales, podemos deducir:

#### 1ª.- Reacciones con hidróxido sódico

Solamente son enmascaradas las reacciones con Al(III) y Tl(III), lo que nos indica que sus complejos con ácido furfuril imino diacético son suficientemente estables para impedir la precipitación de los hidróxidos correspondientes.

Con otros cationes como Cr(III), Pt(IV), Ga(III), el enmascaramiento es parcial, puesto que, aunque no precipitan los hidróxidos inicialmente, lo hacen lentamente en frío y rápidamente a ebullición.

Con Au(III) no aparece el hidróxido aurico, pero si calentamos se observa que la disolución toma color pardo.

#### 2ª.- Reacciones con hidróxido amónico

Debido a la menor basicidad de éste, se enmascaran más reacciones que en el caso del hidróxido sódico; solo precipitan Sb(III), Sn(IV), Sb(V), Fe(III), Cr(III) (sin calentar) y Th(IV).

Sufren enmascaramiento parcial las reacciones con los iones Fe(II) y Ru(III) puesto que sus hidróxidos precipitan muy lentamente.

#### 3ª.- Reacciones con sulfuro sódico

De las reacciones de precipitación de los cationes con sulfuro sódico se enmascararon parcialmente las reacciones con Rh(III), Mo(VI) e In(III).

La formación del complejo violeta de Cr(III), impide la precipitación del hidróxido correspondiente, pero sufre decoloración al añadir sulfuro sódico.

Tampoco se obtuvo en medio  $\text{NH}_4\text{OH}$  y sulfuro sódico el tiomolibdato amónico amarillo.

## 49.- Reacciones con carbonato sódico

En las condiciones ensayadas precipitaron los carbonatos de La(III), y los carbonatos básicos de Fe(II), Bi(III), Sb(III), V(V), Sn(IV), y Th(IV).

También precipita el hidróxido de Ti(IV) y el de Cr(III)(sin calentar). Las reacciones con los cationes restantes se enmascararon totalmente.

## 50.- Otras reacciones

De las restantes reacciones destacaremos las reacciones que quedan enmascaradas totalmente:

<u>Reactivos</u>	<u>Iones cuya reacción con los reactivos se enmascararon</u>
IK	Fe(III), Au(III), Sb(III), Bi(III)
SCNK	Fe(III), Au(III), Mo(VI)
Tiourea	Bi(III)
Fe(CN) <sub>6</sub> K <sub>4</sub>	Mo(VI), Ti(IV), Ga(III)
PO <sub>4</sub> Na <sub>3</sub>	Al(III), Fe(III), Cr(III)
Cl <sub>2</sub> Sn	Rh(III), Ru(III) y Os(VIII)
A. Rubeánico	Pt(IV)
IO <sub>3</sub> K dis. sat.	Zr(IV)
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Na <sub>2</sub>	Ce(III) y Y(III)
NO <sub>2</sub> K	Co(III)
Mixtura magnésiana	AsO <sub>4</sub> <sup>≡</sup>
Ac <sub>2</sub> (UO <sub>2</sub> )	AsO <sub>4</sub> <sup>≡</sup>
Molibdato amónico	AsO <sub>4</sub> <sup>≡</sup>
Fe(CN) <sub>6</sub> K <sub>3</sub>	Fe(II)
F Na	Y(III), Ce(III)
CrO <sub>4</sub> K <sub>2</sub>	Bi(III)

3

ESTUDIO DEL COMPLEJO CON  $Al(III)$



### ESTUDIO DEL COMPLEJO Al(III) - ACIDO FURFURIL IMINO DIACETICO

Al estudiar la reaccionabilidad del ácido furfuril imino diacético frente a los iones inorgánicos, pudimos observar que en el caso del aluminio, no se observa aparentemente, reacción alguna. Sin embargo el hecho de que se evite la precipitación del hidróxido de Al(III) en medio amoniacal y en presencia de reactivo, parece indicar la existencia de un complejo incoloro.

Además también se impiden las reacciones del ión Al(III) frente a  $\text{SNa}_2$ ,  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  dis. sat., alizarina S, y  $\text{PO}_4\text{Na}_3$  en presencia de reactivo.

Estos hechos nos permiten sospechar la existencia de un complejo AFID-Al(III), a cuyo estudio se procede, tratando de encontrar su estequiometría.

#### Disoluciones empleadas.

##### - Disolución de furfuril imino diacetato disódico 0'02 M.

Se preparó pesando 1'2855 gr. de Reactivo, los cuales se disolvieron y diluyeron hasta 250 ml. con agua desionizada.

##### - Disolución de ácido furfuril imino diacético . 0'0104 M.

Se preparó por pesada de 1'31 gr. de ácido, los cuales se disolvieron en agua desionizada y se diluyeron hasta 500 ml. Contrastada potenciométricamente frente a KOH resultó ser 0'0108 M como promedio de tres de terminaciones.

##### - Disolución de Aluminio (III) 0'1 M.

Se preparó disolviendo 23,365 gr. de  $(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  suministrada por la casa Merck R.A. en 1000 cc. de agua desionizada.

La disolución se contrastó según la técnica habitual ( 157 ), resultando ser  $1,018 \cdot 10^{-1}$  M en catión Al(III).

A partir de las disoluciones anteriores se prepararon otras más diluidas.

Aparatos utilizados

- Conductímetro Radiometer tipo CDM-2d y célula de conductividad tipo CDC-104
- Bureta Afora Clase A, graduada en 0'1 ml.
- Equipo de electroforesis SHANDON Unikit nº 1.
- Papel de filtro 2265 Whatman nº 1 (30 x 10) cm.

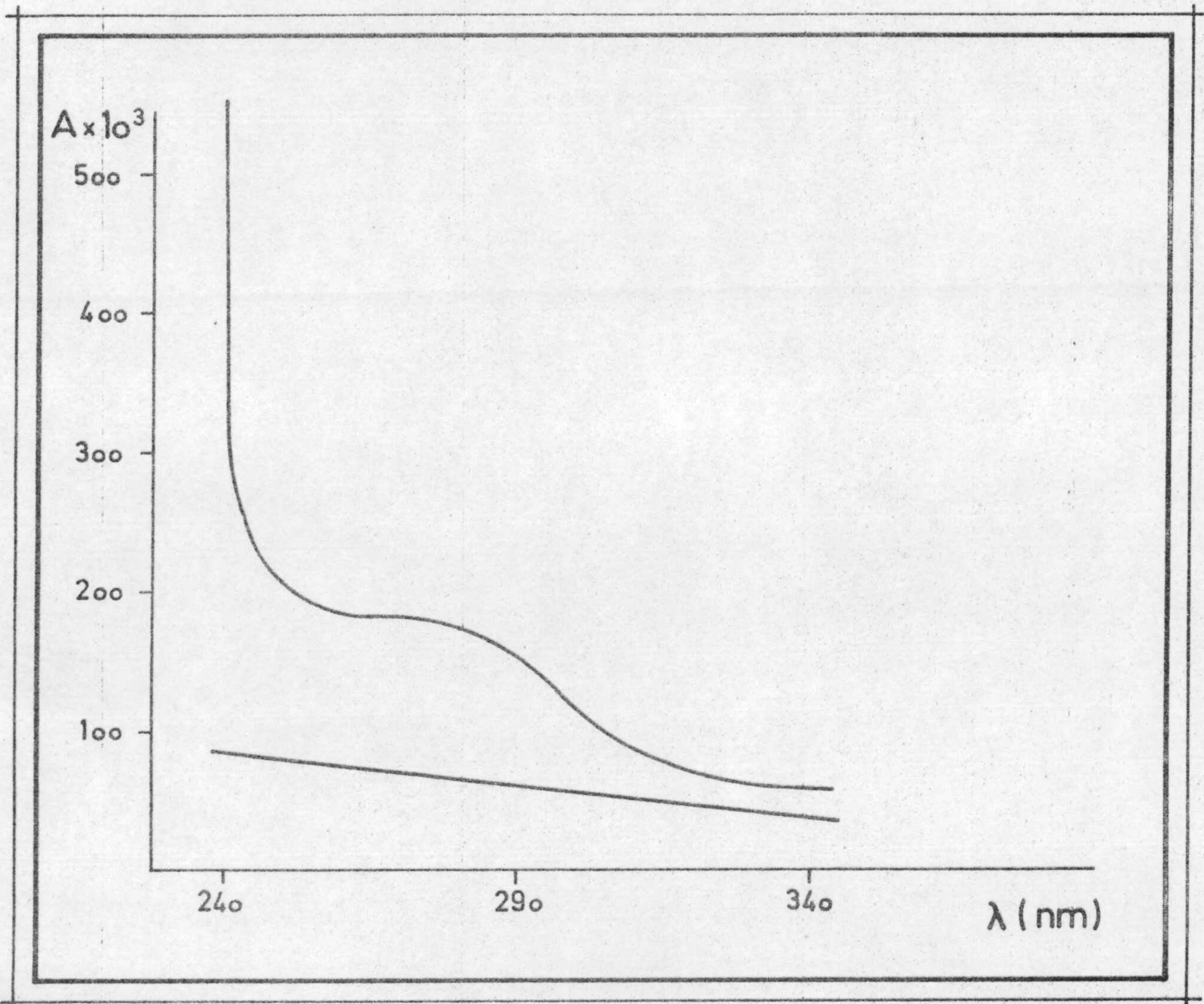
Espectros del complejo furfuril imino diacetato disódico

Con el fin de ver si existían diferencias de absorbancia se realizaron espectros del catión Al(III), del reactivo y de mezclas de Al(III) y AFID, en la región del ultravioleta. Los resultados nos indicaron que:

a) Existe una cierta diferencia de absorbancia entre los espectros del Al(III) y del posible complejo reactivo - Al(III) según se observa en la gráfica nº .

b) el máximo de absorbancia parece encontrarse a la longitud de onda de 280 nm.

Sin embargo desistimos estudiar la posibilidad de emplear el AFID como reactivo espectrofotométrico del catión Al(III) por ser la correspondiente reacción de baja sensibilidad y por encontrarse el máximo de absorbancia en la región del ultravioleta.



Gráfica nº 5. Espectro del complejo de Aluminio con ácido furfurilimino diacético.

### VALORACIONES CONDUCTOMETRICAS DEL ION Al(III) CON AFID

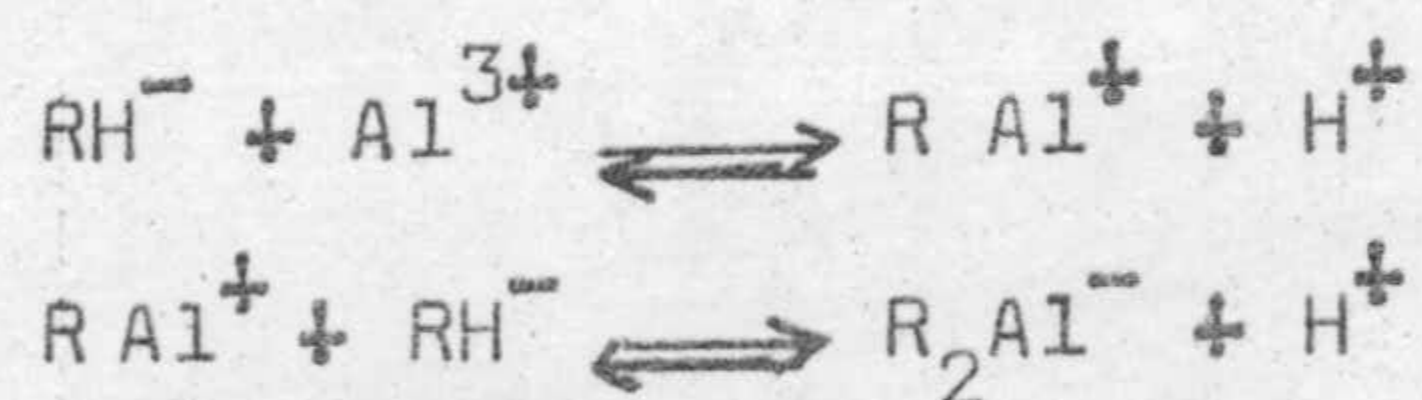
Se realizaron dos experiencias en la primera de ellas se pusieron en un vaso de 250 ml., 1'25 ml. de disolución de nitrato de aluminio 0'02 M diluidos a 200 ml. con agua desionizada y se valoraron conductometricamente con disolución de ácido furfuriliminino diacético 0'0104 M.

En otra experiencia se pusieron en un vaso de 250 ml., 3 ml. de ión Al(III) los cuales, diluidos a 200 ml. se valoraron con la sal disódica del reactivo 0'02 M.

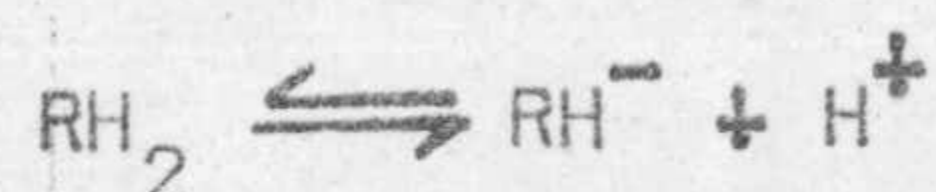
Los resultados de ambas experiencias se encuentran reunidos en las tablas nº ( 6 ) y ( 7 ) y se representan en las gráficas nº 6 y nº 7

### Consecuencias de las experiencias realizadas

En la gráfica nº 6 se representan los resultados obtenidos en la valoración del ión Al(III) con el ácido furfurilimino diacético. Se observa de forma nítida la existencia de un complejo de estequiometría 1:2 (catión : reactivo); por otra parte en la primera rama, antes del punto final, la conductividad crece más rápidamente que la segunda, después del punto final. Esto puede explicarse suponiendo que mientras quede ión Al(III) por complejar, la reacción que debe estar teniendo lugar es la siguiente:



en dos etapas sucesivas, liberándose un protón en cada una de ellas. Sin embargo, cuando no queda ión Al(III) por complejar el aumento de la conductividad será originado, al seguir adicionando reactivo, por la reacción de disociación:



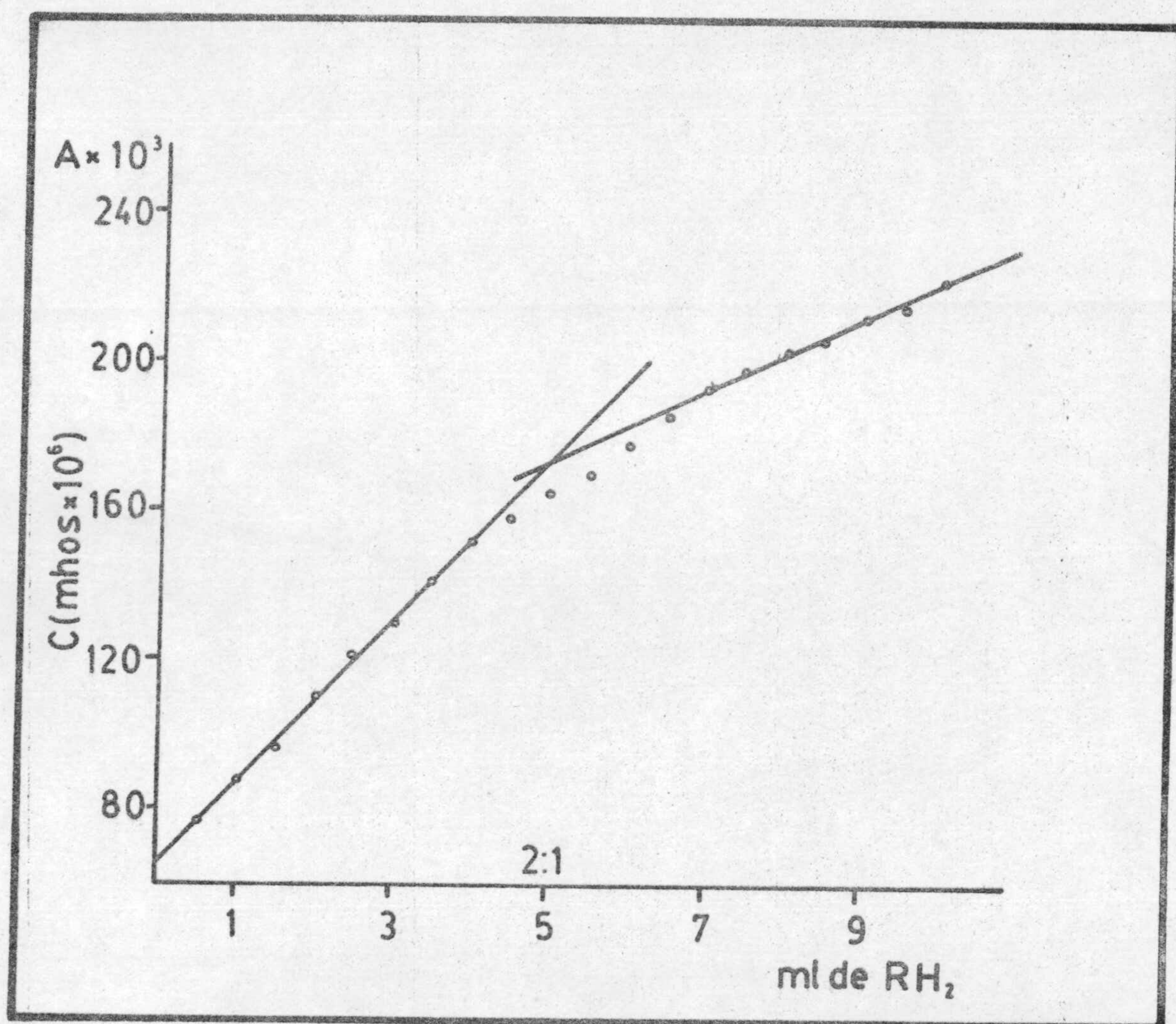
Esta estará muy influenciada por la concentración de hidrogeniones que exista en el medio y en consecuencia por la cantidad de ión Al(III) valorado.

Cuando la valoración se lleva a cabo con el furfuril imino diace-

TABLA Nº 6

Valoración conductométrica del ión Al(III) con el ácido furfuril imino diacético.

V ml AFID	C mhos. $10^6$	V ml AFID	C mhos. $10^6$
0'5	76	5'5	170
1	88	6	178
1'5	96	6'5	185
2	110	7	193
2'5	122	7'5	198
3	130	8	203
3'5	141	8'5	207
4	152	9	212
4'5	158	9'5	215
5	165	10	223
1'25 ml, Al(III) 0'02 M			

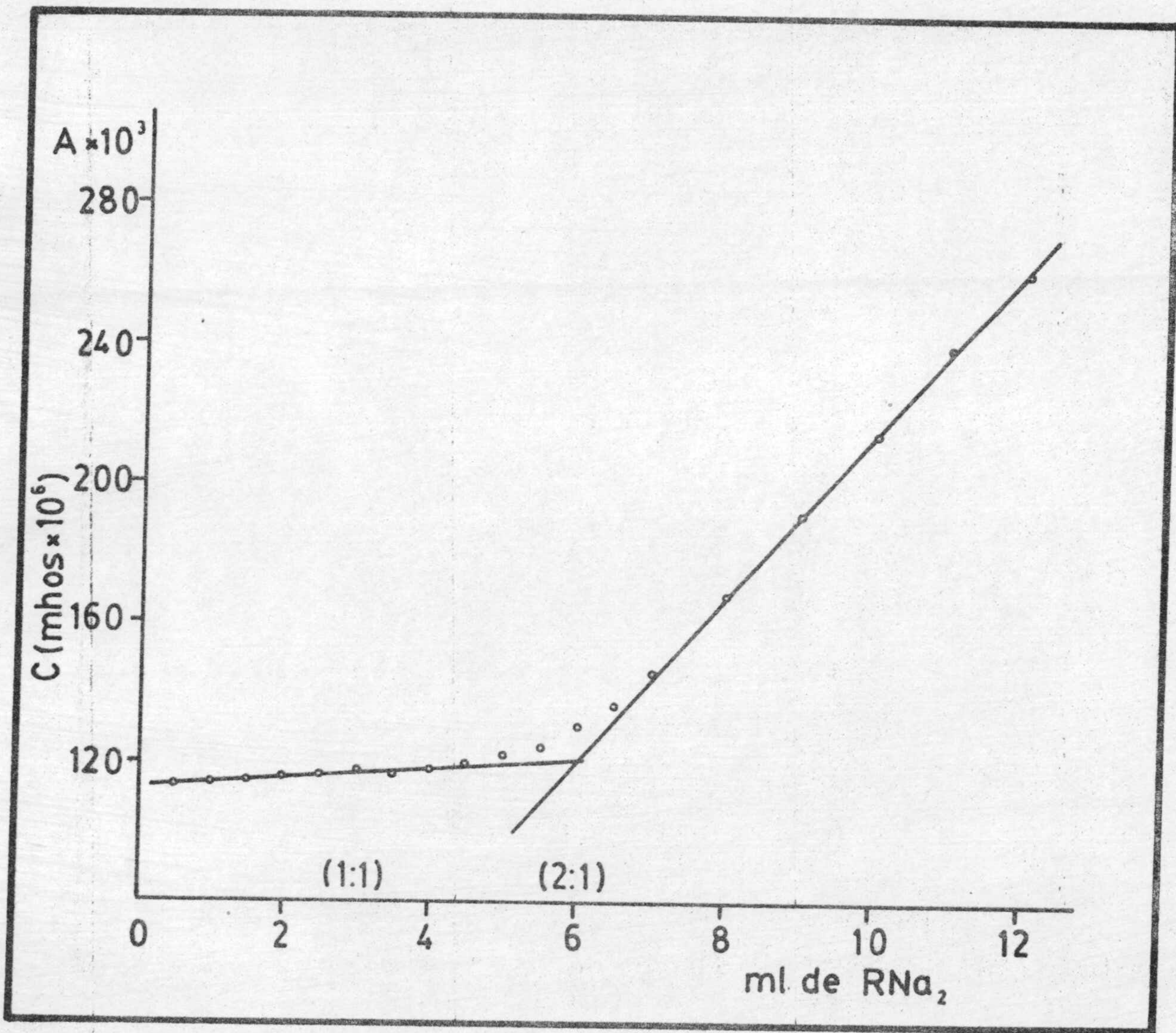


Gráfica nº 6 . Valoración conductométrica de Al(III) con furfuryl - imino diacético.

TABLA Nº 7

Valoración conductométrica de Al(III) con la -  
sal disódica del ácido furfuril imino diacéti-  
co.

V ml AFID	C mhos. $10^6$	V ml AFID	C mhos. $10^6$
0'5	113	5'5	124
1	115	6	130
1'5	115	6'5	136
2	116	7	146
2'5	117	7'5	156
3	118	8	168
3'5	118	9	191
4	118	10	214
4'5	120	11	239
5	122	12	260
3 ml. Al(III) 0'02 M.			



Gráfica nº 7 . Valoración conductométrica de Al(III) con la sal disódica del AFID.



tato disódico, gráfica nº ( 7 ) se observa que se forma un sólo complejo - de estequiometría 1:2 (catión : reactivo). En la primera rama se aprecia una variación de la conductividad muy pequeña que puede ser debida a que el aumento que originarian los iones sodio que se estan adicionando con el - - reactivo, es prácticamente compensado por la disminución ocasionada por la complejación de los iones Al(III). Sin embargo cuando se rebasa el punto - final la conductividad crece más rápidamente debido a la adición, con el - exceso de reactivo, de iones sodio.

Como consecuencia de ambos fenómenos el punto final se aprecia - nitidamente.

Al objeto de confirmar la estequiometría del complejo, se aplicó, en una experiencia posterior, el método de las variaciones continuas, basado en medidas de conductividad, usando como reactivo la sal disódica del ácido furfuril imino diacético.

#### Método de JOB o de las variaciones continuas (158 )

En esta experiencia se mantuvo constante e igual a  $8 \cdot 10^{-3}$  M la - suma de las concentraciones de catión y de Reactivo.

Para llevarla a cabo se prepararon 21 matraces aforados de 25 cc, en los que se introdujeron de 9'5 a 0'5 ml. de furfuril imino diacetato di sódico 0'02 M y de 0'5 y 9'5 ml. de ión Al(III) 0'02 M, aumentando y disminuyendo respectivamente en 0'25 ó 0'5 ml. el volumen añadido de un matraz al siguiente, diluyéndose finalmente hasta el enrase con agua desionizada midiéndose a continuación sus respectivas conductividades.

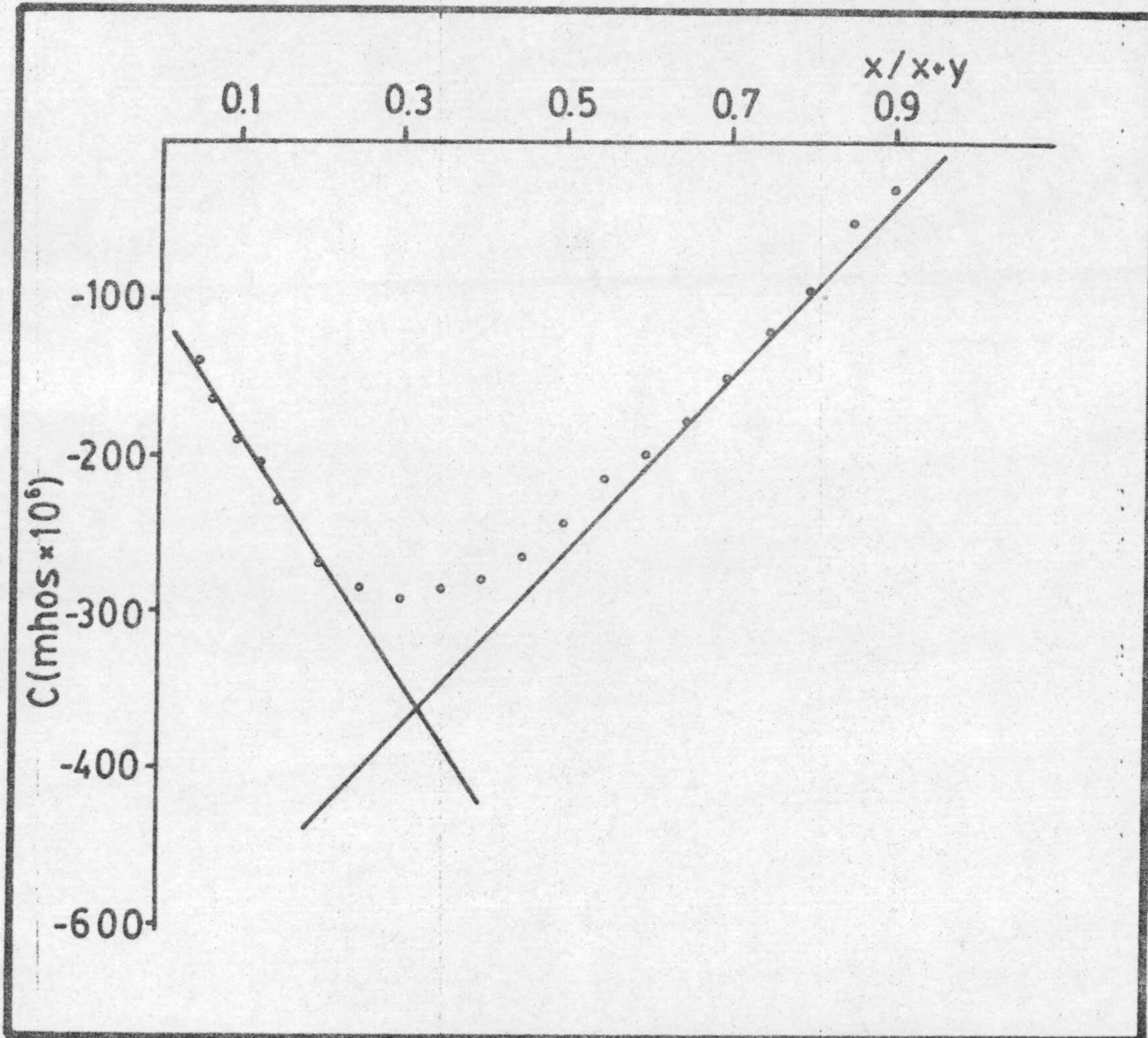
Para la realización de las medidas se vertían los contenidos de los matraces en unos tubos especialmente preparados de 2'5 cm. de diámetro y 10 cm. de altura y a continuación se introducía en ellos la célula de conductividad cuidadosamente lavada y secada.

Al objeto de deducir de estas medidas las conductividades correspondientes a las cantidades de ión Al(III) y de reactivo puesto, se prepararon dos series de 21 matraces aforados de 25 ml. cada uno, en los que se

TABLA No 8

Aplicación del método de las variaciones continuas.

ml. Al(III) 0'02 M	Al(III) M. 10 <sup>3</sup>	ml R Na <sub>2</sub> 0'02 M	R Na <sub>2</sub> M. 10 <sup>3</sup>	$m = \frac{x}{x+y}$	Conductividades en mhos. 10 <sup>6</sup>			
					Al(III)	R Na <sub>2</sub>	Al+R Na <sub>2</sub>	Función Y de Job
0'5	0'4	9'5	7'6	0'05	235	1450	1545	- 140
0'75	0'6	9'25	7'4	0'075	275	1410	1520	- 165
1	0'8	9	7'2	0'1	315	1370	1495	- 190
1'25	1	8'75	7	0'125	355	1320	1470	- 205
1'5	1'2	8'5	6'8	0'150	400	1280	1450	- 230
2	1'6	8	6'4	0'2	480	1220	1430	- 270
2'5	2	7'5	6	0'25	550	1150	1415	- 285
3	2'4	7	5'6	0'3	610	1070	1393	- 292
3'5	2'8	6'5	5'2	0'35	680	990	1384	- 286
4	3'2	6	4'8	0'4	750	920	1390	- 280
4'5	3'6	5'5	4'4	0'45	815	850	1450	- 265
5	4	5	4	0'5	890	780	1460	- 244
5'5	4'4	4'5	3'6	0'55	955	710	1478	- 215
6	4'8	4	3'2	0'6	1020	640	1510	- 200
6'5	5'2	3'5	2'8	0'65	1085	570	1478	- 177
7	5'6	3	2'4	0'7	1160	500	1510	- 150
7'5	6	2'5	2	0'75	1230	420	1528	- 122
8	6'4	2	1'6	0'8	1305	340	1550	- 95
8'5	6'8	1'5	1'2	0'85	1365	270	1580	- 52
9	7'2	1	0'8	0'9	1440	190	1620	- 30
9'5	7'6	0'5	0'4	0'95	1560	110	1658	- 12



Gráfica nº 8 . Método de JOB conductométrico para el complejo  $\text{Al(III)} - \text{AFID}$ .

pusieron las mismas cantidades de ambos de forma independiente, que en la experiencia anterior. Posteriormente se midieron las conductividades de cada una de las disoluciones así preparadas.

En la tabla nº 8 y en la gráfica nº 8 se han reunido y representado respectivamente los valores de la función  $Y$  de JOB obtenidos al restar a las conductividades de las disoluciones mezclas las correspondientes a las cantidades de reactivo y  $Al(III)$  que contenían -las cuales se han obtenido de la forma indicada anteriormente- frente a la relación  $m = x/x+y$  donde  $x$  e  $y$  son respectivamente los ml. de catión y de reactivo puestos.

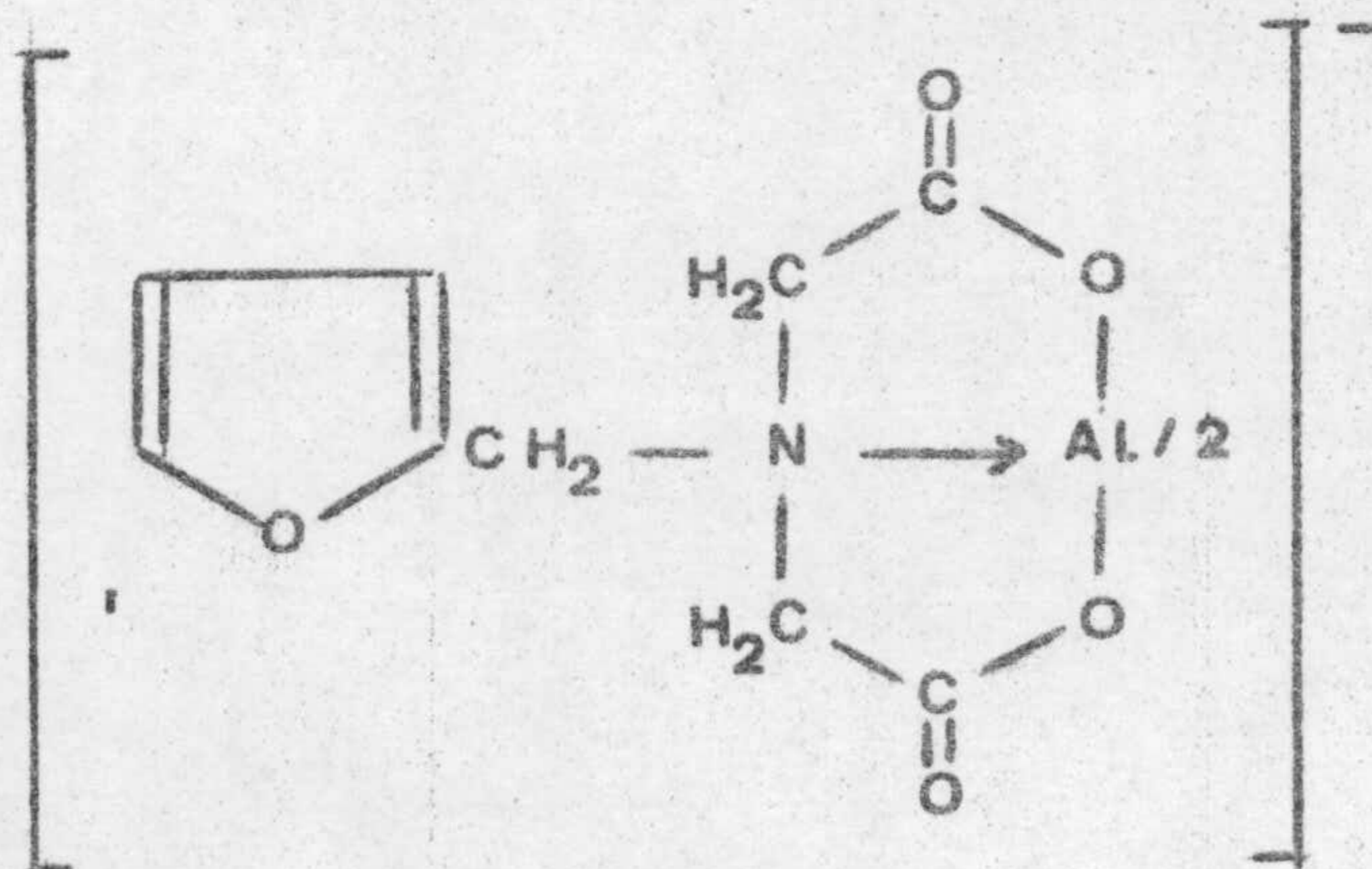
Como cabía esperar los valores de la función  $Y$  de JOB son negativos ya que en las disoluciones mezclas tiene lugar la complejación del ión  $Al(III)$  con la consiguiente disminución de la conductividad con respecto a la suma de las conductividades de las mismas disoluciones de furfuril-imino diacetato disódico e ión  $Al(III)$ , medidas de forma independiente.

De la citada gráfica nº 8 puede deducirse que, en las condiciones operatorias estudiadas, el ácido furfuril imino diacético forma con el ión  $Al(III)$  un sólo complejo de estequiometría 2:1 (reactivo : catión).

Estos datos concuerdan con los resultados obtenidos en las valoraciones conductométricas realizadas anteriormente.

#### Consecuencias de las experiencias realizadas

Según los datos obtenidos anteriormente la posible fórmula del complejo 1:2 ;  $[Al : R]$  en las condiciones anteriormente citadas podría ser:



### Electroforesis del complejo AFID - Al(III)

Con el fin de confirmar que el complejo que forma el catión  $\text{Al(III)}$  con el ácido furfuril imino diacético tiene estequiometría  $\text{R}_2\text{Al}^-$  y que por lo tanto, está cargado negativamente, procedimos a realizar una electroforesis del complejo y una vez determinadas las condiciones óptimas, ver los resultados obtenidos.

La electroforesis es una técnica ampliamente relacionada con la cromatografía y se emplea a menudo conjuntamente con ella. La separación se funda en las diferentes propiedades eléctricas de los componentes de una mezcla, por lo que sustancias de difícil separación cromatográfica pueden separarse perfectamente empleando esta técnica.

Utilizamos una electroforesis de zona, realizada como más abajo se indica:

#### Procedimiento

Se tomó una tira de papel filtro (30 x 10 cm) trazando una línea en el centro del mismo. Sobre ésta línea se tomaron tres puntos separados por una distancia de 2 cm, y sobre ellos se colocaron gotas de disolución de  $\text{R}_2\text{Al}^-$ . Una vez secas las manchas se llenaron los compartimentos laterales de disolución de agua destilada -alcohol al 90%.

Una vez colocados los electrodos y el papel en posición adecuada, se conectó la corriente a la fuente de alimentación del Shandon Unikit, nº 1 (10 mA  $\ll$  I) realizando la experiencia durante tiempos distintos y encontrándose que el adecuado, en estas condiciones, era de 4 a 5 minutos. A continuación se desconectó la corriente y se sacó el papel revelándose a continuación, una vez seco, con purpurín sulfonato sódico (159) reactivo que forma con el catión  $\text{Al(III)}$  un complejo violeta robusto y muy sensible.

#### Resultados obtenidos

Una vez revelado el electroforetograma, se obtuvo una prueba clara de que el complejo  $\text{R}_2\text{Al}^-$  se había desplazado hacia el polo positivo lo cual indicaba que tal complejo debe poseer carga negativa como cabía esperar por su estequiometría.

4

ESTUDIO DEL COMPLEJO CON Cr(III)

ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DEL COMPUESTO QUE FORMA EL ION Cr(III) CON EL  
ACIDO FURFURIL IMINO DIACETICO

En el estudio de la reaccionabilidad del ácido furfuril imino - diacético frente a los cationes inorgánicos, se observó que al añadir a las - disoluciones que contienen ión Cr(III) un exceso de reactivo en medio áci - do, y tras varios días, aparece un intenso color violeta, pero si se ca - lienta a ebullición la disolución durante varios minutos, se observa la - aparición del mismo color violeta.

Por otra parte, al alcalinizar con NaOH se observa la aparición de un precipitado de  $\text{Cr(OH)}_3$ , precipitado que no aparece si se alcaliniza con hidróxido amónico.

Todos estos hechos indican la formación de un compuesto coloreado, posiblemente un complejo, entre el ión Cr(III) y el ácido furfuril imino diacético.

Para intentar conocer su fórmula y los factores que pueden in - fluir en su formación, se realizó un estudio espectrofotométrico del mismo tratando de deducir sus posibles aplicaciones analíticas. Comenzamos para ello estableciendo el espectro de absorción de tal complejo en las regio - nes ultravioleta y visible en función del pH, al objeto de determinar la zona de longitud de onda y de pH óptimos para su estudio.

Disoluciones empleadas

Disolución de ácido furfuril imino diacetato disódico

Se preparó pesando 12.8550 gr. de reactivo, los cuales se disol - vieron y diluyeron hasta 500 ml. con agua desionizada.

Disolución de Cromo (III)

Se preparó disolviendo 40,02 gr. de  $(\text{NO}_3)_3\text{Cr} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  suministrado por la casa B.D.H. en agua desionizada, y enrasando hasta 1 litro.

El contenido exacto de Cr(III) de dicha disolución se determinó por oxidación del Cr(III) a Cr(VI) con  $S_2O_8(NH_4)_2$  y  $NO_3Ag$  como catalizador añadiendo después exceso de disolución contrastada de  $Fe^{2+}$ , valorando su exceso con disolución patrón de  $Cr_2O_7K_2$  (160).

La concentración resultó ser, como promedio de tres determinaciones, 0,1144 M.

A partir de estas disoluciones se prepararon otras más diluidas.

#### Otras disoluciones

Disoluciones de NaOH 0'1, 1, 2 M.

Disoluciones de ClH 0'01, 1, 2 M.

Disoluciones de ClK 0'1, 1, 5 M.

#### Aparatos utilizados.

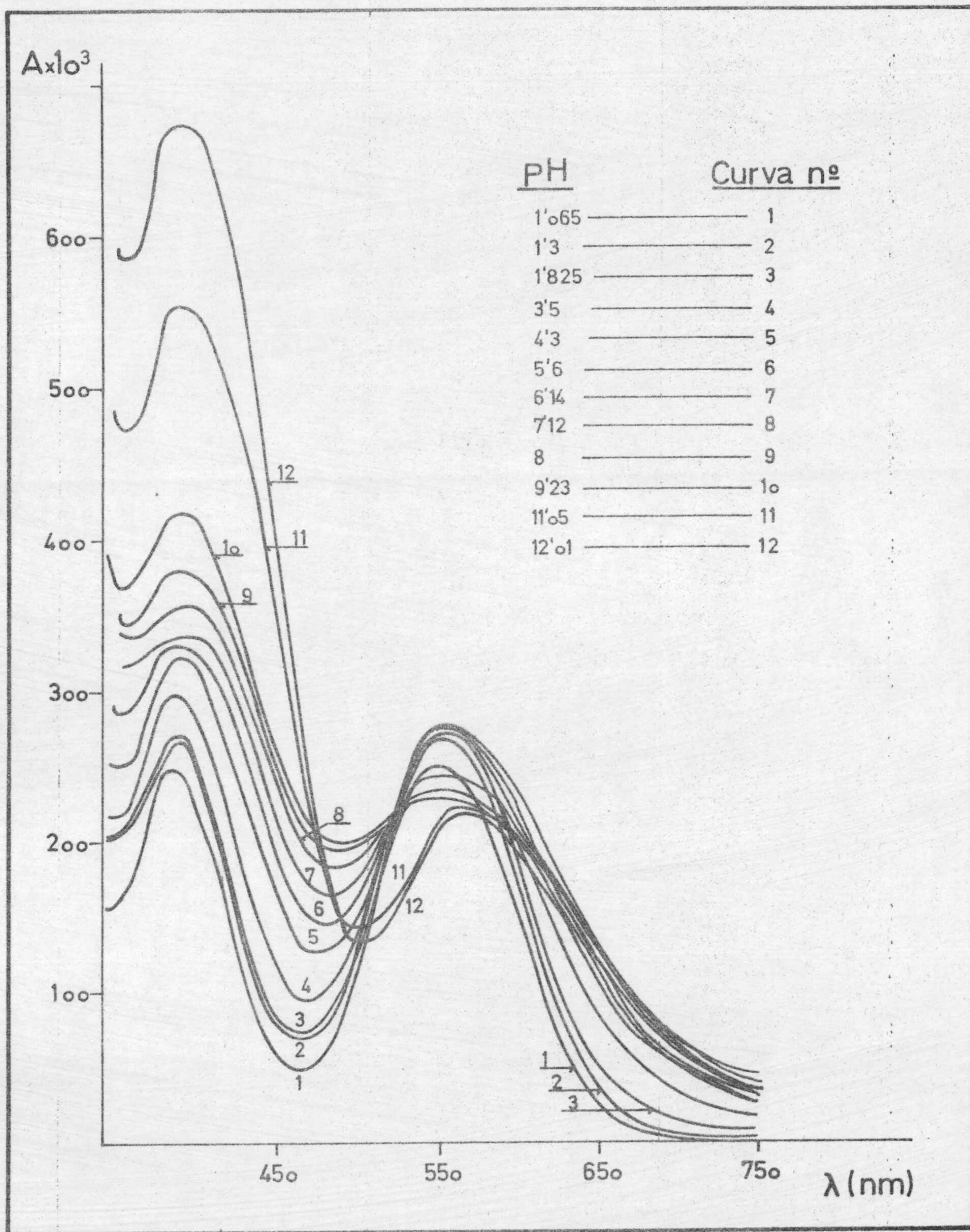
- Espectrofotómetro Beckman modelo D.B.G.T.
- Espectrofotómetro Beckman modelo D.U. provisto de fotomultiplicador.
- Baño termostático Braum

#### Espectros de absorción del complejo Cr(III) - AFID en función del pH.

En un matraz aforado de 250 cc. se introdujeron las cantidades necesarias de disoluciones de reactivo y catión para que sus concentraciones finales fueran  $5'6 \cdot 10^{-3}$  M en catión Cr(III) y  $2,4 \cdot 10^{-2}$  M en reactivo. Se calienta a ebullición la mezcla durante 25 minutos se enfría y se enrasa el matraz con agua desionizada.

Después se realizaron los espectros a diferentes valores del pH en la zona de longitudes de onda comprendidas entre 350 y 750 nm., pues por debajo de 350 nm no se observaron diferencias apreciables con el espec-





Gráfica nº 9 . Espectros en función del pH.

tro del reactivo.

Puesto que el  $(\text{NO}_3)_3\text{Cr}$  absorbe también en esta zona de puso como blanco una disolución de  $(\text{NO}_3)_3\text{Cr}$  en las mismas condiciones y concentración que en el complejo a estudiar.

Los resultados se encuentran reunidos y representados en la gráfica nº .

Según puede observarse en la gráfica nº 9 el espectro del complejo presenta dos máximos de absorbancia uno a 390 nm y otro a 560 nm cuyas posiciones no se afectan de manera acusada por el pH del medio. Sólo cuando el pH es superior a 10 parece producirse un ligero desplazamiento en los máximos hacia longitudes de onda mayores. Algo similar ocurre con el mínimo que aparece en medio fuertemente ácido a 460 nm, llegando a desplazarse hasta los 500 nm cuando el pH se hace muy alcalino. Con todo la zona óptima de estudio parece ser la comprendida entre pH 1,5 y 6. Las experiencias siguientes se realizan siempre a pH = 2.

#### Influencia del tiempo en la formación del complejo Cr(III) - AFID

En un matraz aforado de 100 cc. pusimos el volumen adecuado de las disoluciones de reactivo y de Cr(III) para que una vez enrasado, sus concentraciones resultaran de  $3 \cdot 10^{-3}$  M en Cr(III) y  $2,4 \cdot 10^{-2}$  M en AFID.

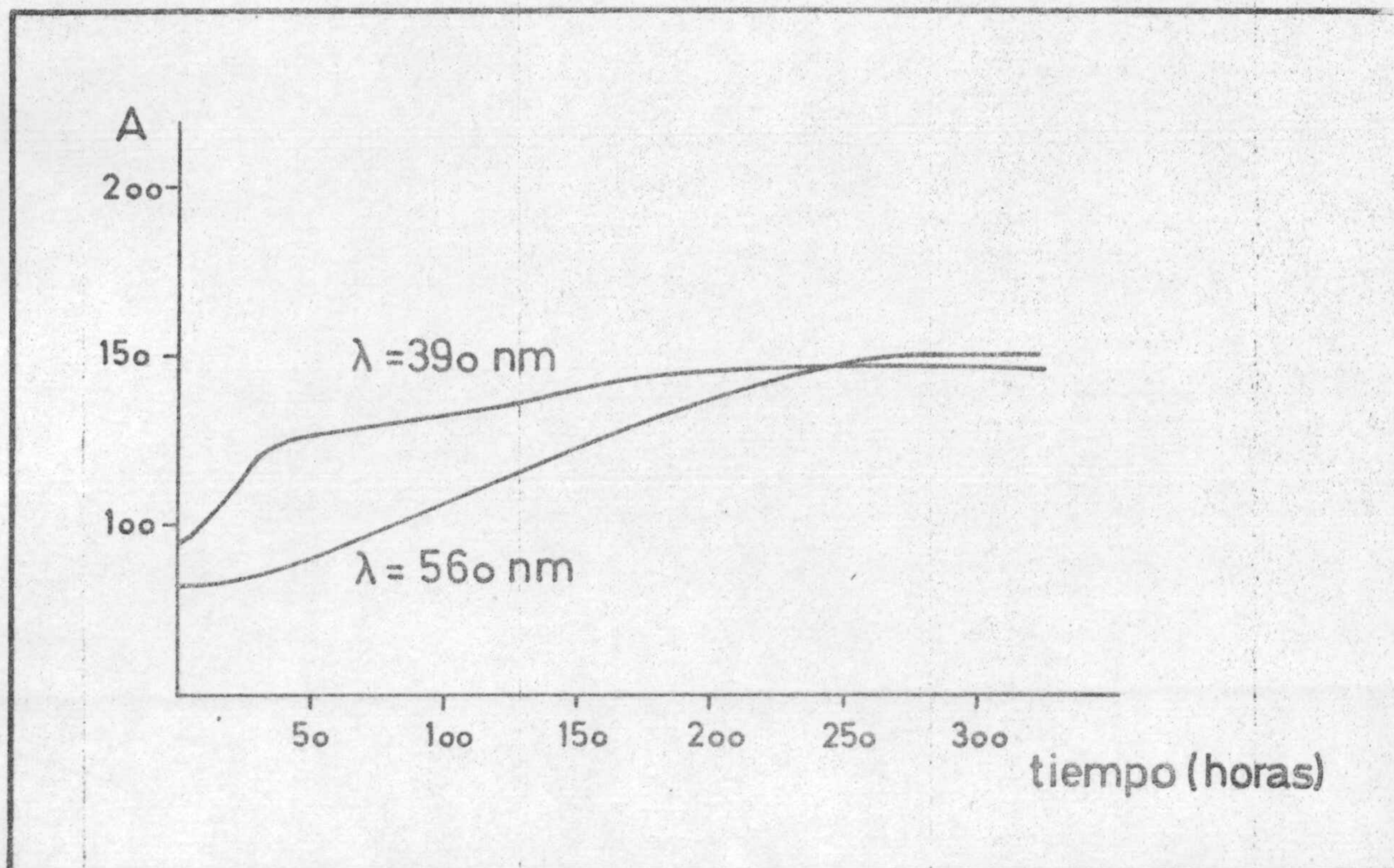
A continuación, procedimos a medir las absorbancias de la mezcla a varias longitudes de onda, a intervalos de tiempo, hasta que la absorbancia se hizo constante.

Los datos obtenidos se reúnen en la tabla nº 9 y se representan en la gráfica nº 10 .

TABLA Nº 9 . Influencia del tiempo

Tiempo horas	$A \cdot 10^3$	
	$\lambda = 390 \text{ nm}$	$\lambda = 560 \text{ nm}$
0	89	82
10	100	83
25	112	84
32	122	85
50	125	90
75	129	98
120	134	112
150	140	122
200	144	136
225	144	142
250	146	146
295	146	150
325	146	150

De los datos consignados en la tabla anterior se ponen claramente de manifiesto la lentitud con que se forma el complejo  $\text{Cr(III)} - \text{AFID}$  - pues se precisan no menos de 150 horas para que alcance la absorbancia de sus disoluciones un valor máximo.



Gráfica nº 10. Influencia del tiempo

Influencia de la temperatura en la formación del complejo Cr(III) - AFID

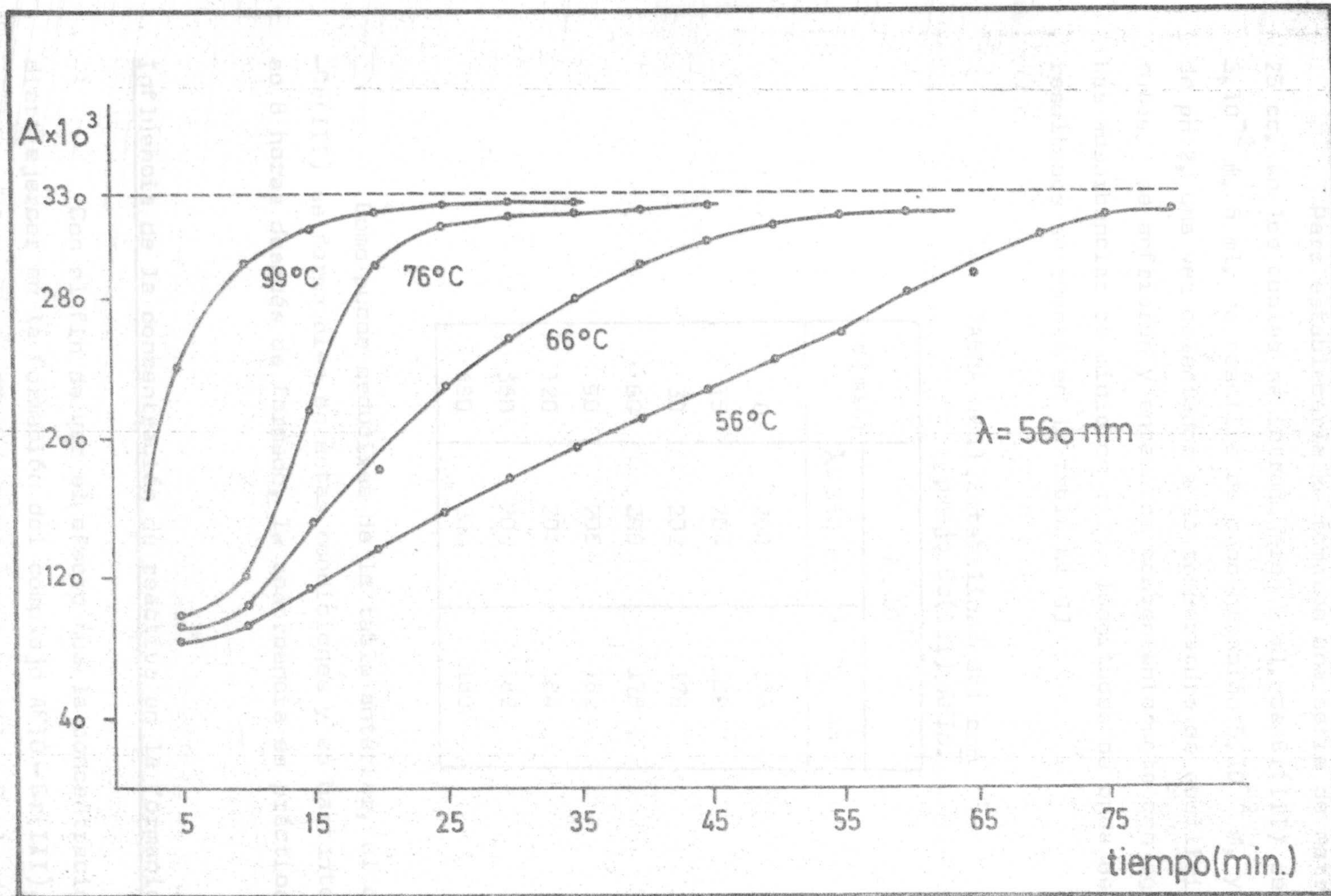
Se introdujeron en matraces aforados de 25 cc. volúmenes adecuados de reactivo y catión para que sus concentraciones finales fuesen  $6,6 \cdot 10^{-3}$  M en Cr(III) y de  $2,4 \cdot 10^{-2}$  M en reactivo, se calentaron a distintas temperaturas y durante intervalos de tiempo en un baño termostático. A continuación, una vez enfriados se enrasaron convenientemente con agua desionizada, se midieron sus absorbancias a la longitud de onda de 560 nm.

Los valores encontrados se recogen en la tabla nº 10 y se representan en la gráfica nº 11.

Como se ve, el color del complejo se desarrolla tanto más rápidamente cuanto mayor es la temperatura a la que se calientan las disoluciones. A la temperatura de ebullición del baño y tras 5 minutos de calefacción ya se ha formado gran parte del complejo, como se muestra en la gráfica nº 11, pero tras los 25 minutos la absorbancia ya no varía. Esto nos obliga a hervirlas durante un tiempo no menor de 25 minutos antes de proceder a otros estudios. Además, esta lenta formación del complejo nos permitirá estudiar la cinética del proceso como más adelante se indica.

TABLA Nº 10 . Influencia de la temperatura en la formación del complejo Cr(III) - AFID.

Temp. °C. \ Tiempo min.	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80
56 ° C	82	94	102	136	156	176	194	210	226	243	258	282	292	316	322	324
66 ° C	90	103	132	180	229	254	278	298	310	320	323	324	-----	-----	-----	-----
76 ° C	98	120	216	297	320	325	325	326	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Temperatura de ebullición del agua 99° C.	239	300	320	324	326	328	328	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
$A \cdot 10^3 \quad \lambda = 560 \text{ nm.}$																



Gráfica nº 11 . Influencia de la Temperatura en el complejo Cr(III) - AFID.

Estabilidad del complejo Cr(III) - AFID

Para establecerla se tomaron una serie de matraces aforados de 25 cc. en los cuales se introdujeron 2 ml. de Cr(III) de concentración  $5 \cdot 10^{-2}$  M, 5 ml. de reactivo de concentración  $5 \cdot 10^{-2}$  M, y 10 ml. de tampón de pH 2, una vez calentados a la temperatura de ebullición del H<sub>2</sub>O 25 minutos, se enfriaron y enrasaron convenientemente con agua desionizada. Las absorbancias se midieron a las longitudes de onda de 560 y 390 nm. Los resultados se reúnen en la tabla nº 11 .

TABLA Nº 11. Estabilidad del complejo Cr(III)-AFID.

t (min)	A . 10 <sup>3</sup>	
	$\lambda = 560$ nm	$\lambda = 390$ nm
0	200	178
15	204	180
30	202	178
60	200	178
90	206	182
120	204	184
360	204	182
480	200	180

Como puede deducirse de la tabla anterior, el complejo AFID-Cr(III) se forma bien en estas condiciones y es bastante estable. Incluso 8 horas después de formado, la absorbancia es prácticamente la misma.

Influencia de la concentración de reactivo en la formación del complejo

Con el fin de ver el efecto que la concentración de reactivo pudiera ejercer en la formación del complejo AFID-Cr(III), se tomaron seis matraces aforados de 25 cc. y colocamos en ellos 2 ml. de Cr(III) de concentración  $5 \cdot 10^{-2}$  M. los ml. de reactivo necesarios para que sus concentraciones fueran las que se indican en la tabla nº 12 y 10 ml. de tampón de

pH 2. Los matraces, una vez calentados a la temperatura de ebullición durante 25 minutos, se enfriaron y enrasaron con agua desionizada. Las absorbancias leídas a las longitudes de onda de 560 y 390 nm se reúnen en la tabla nº 12 .

TABLA Nº 12 .Influencia de la concentración de Reactivo.

Reactivo M	A . 10 <sup>3</sup>	
	$\lambda = 560 \text{ nm}$	$\lambda = 390 \text{ nm}$
1. 10 <sup>-3</sup>	74	46
4. 10 <sup>-3</sup>	185	169
10. 10 <sup>-3</sup>	204	180
12. 10 <sup>-3</sup>	206	180
16. 10 <sup>-3</sup>	204	182
20. 10 <sup>-3</sup>	205	180

De esta tabla se deducí que, una vez formado el complejo, el exceso de reactivo añadido no influye apreciablemente en el valor de la absorbancia.

#### Influencia del orden de adición

Para ver la influencia que el orden de adición de las sustancias reaccionantes ejerce en la formación del complejo Cr(III) - AFID, se tomaron matraces aforados de 25 cc. en los cuales colocamos volúmenes adecuados de catión y reactivo para que sus concentraciones molares fueran  $3.8 \cdot 10^{-3}$  y  $8 \cdot 10^{-3}$  M y 10 ml. de tampón de pH 2. Los matraces una vez calentados, como anteriormente se indica se enfriaron y enrasaron convenientemente con agua desionizada.

Las absorbancias medidas son las que se indican en la tabla nº 13.



TABLA Nº 13.

Orden de adición	$A \cdot 10^3$
	$\lambda = 560 \text{ nm}$
Catión + Reactivo + Medio	192
Catión + Medio + Reactivo	190
Reactivo + catión + Medio	190
Medio + Reactivo + Catión	195
Medio + Catión + Reactivo	188

Como se deduce de la tabla nº 13, no se ejerce influencia alguna sobre la formación del complejo al variar el orden de adición. Con todo en lo sucesivo elegiremos el orden de adición: catión + reactivo + medio.

#### Estudio de la estequiometría del complejo Cr(III) - AFID

Una vez establecidas las condiciones más adecuadas para el estudio del complejo Cr(III) - AFID, es decir, introducir los productos en el orden catión, reactivo, medio; pH comprendido entre 1,5 y 6, calefacción durante 25 minutos a la temperatura de ebullición, enfriamiento y enrase posterior con agua desionizada procedimos al estudio de su estequiometría por los métodos de Job (161,162) Yoe - Jones (163), y Harvey - Manning (164). (165).

#### Método de JOB (modificación de Vosburgh y Cooper)

En matraces aforados de 25 cc. pusimos concentraciones crecientes de reactivo y decrecientes de catión tales que las concentraciones totales fueran  $2,2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  y 10 ml. de tampón de pH 2. Una vez calentados durante 25 minutos, a temperatura de ebullición y enrasados con agua desionizada, se midieron las absorbancias de estas disoluciones a las longitudes de onda de 390, y 560 nm.

Para cada matraz se preparó su blanco de referencia que conte---

nia igual concentración de Cr(III) y tampón y agua desionizada hasta el -  
enrase.

El reactivo no absorbe en esta zona de trabajo, por lo que no -  
será preciso tenerlo presente.

Las absorbancias del complejo para las longitudes de onda utili-  
zadas se resumen en la tabla nº 14 .

En las gráficas nº 12 se representan estas absorbancias en -  
función del cociente  $m = \frac{x}{x+y}$  donde x e y indican, respectivamente, -  
los volúmenes de AFID y de Cr(III).

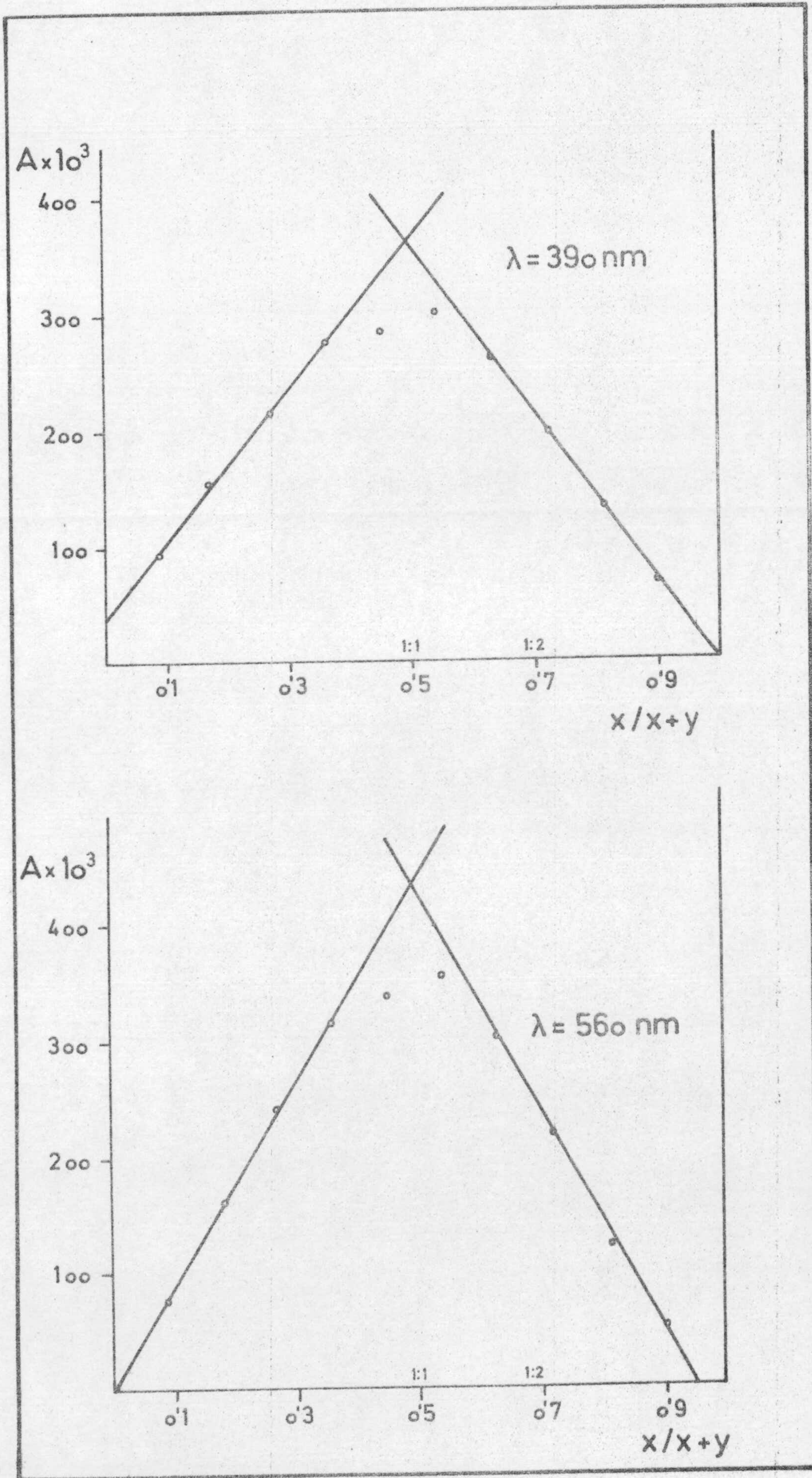
TABLA Nº 14 Método de JOB

ml. R $4 \cdot 10^{-2}$ M	ml. Cr(III) $4 \cdot 10^{-2}$ M	m	$A \cdot 10^3$	
			$\lambda = 390$	$\lambda = 560$
1	10	0'090	94	76
2	9	0'181	155	162
3	8	0'272	214	243
4	7	0'363	275	315
5	6	0'454	284	337
6	5	0'545	301	353
7	4	0'636	262	302
8	3	0'727	196	217
9	2	0'818	132	120
10	1	0'909	67	49

Método de Yoe-Jones ó de la razón molar

Se realizaron dos experiencias, una poniendo un exceso de reac-  
tivo y otra con un exceso de Cr(III):

1a) Concentración de reactivo constante.- En matraces aforados



Gráfica nº 12 . Método de JOB para el complejo Cr(III)-AFID.

de 25 cc. se introdujeron los ml. de reactivo necesarios para que su concentración fuera  $8 \cdot 10^{-3}$  M y cantidades de Cr(III) comprendidas entre 1 y 12 ml. de concentración  $4 \cdot 10^{-2}$  M y 10 ml. de tampón de pH 2, calentando a temperatura de ebullición durante 25 minutos y, una vez enfriados, enrasando con agua desionizada.

Las medidas espectrofotométricas se realizaron a las longitudes de onda de 390 y 560 nm midiendo frente a un blanco de referencia con igual composición, excepto reactivo.

Los datos obtenidos se reúnen en la tabla nº 15 y se representan en la gráfica nº 13 .

2º) Concentración de Cr(III) constante.- Se preparó otra serie de matraces aforados de 25 cc. en los cuales pusimos de 1 a 13 ml. de reactivo de concentración  $5 \cdot 10^{-2}$  M y 6'25 ml. de Cr(III) de concentración  $4 \cdot 10^{-2}$  M, 10 ml. de tampón de pH 2. Posteriormente se calentaron a la temperatura de ebullición durante 25 min. y se enrasaron con agua desionizada, después de enfriar a temperatura ambiente.

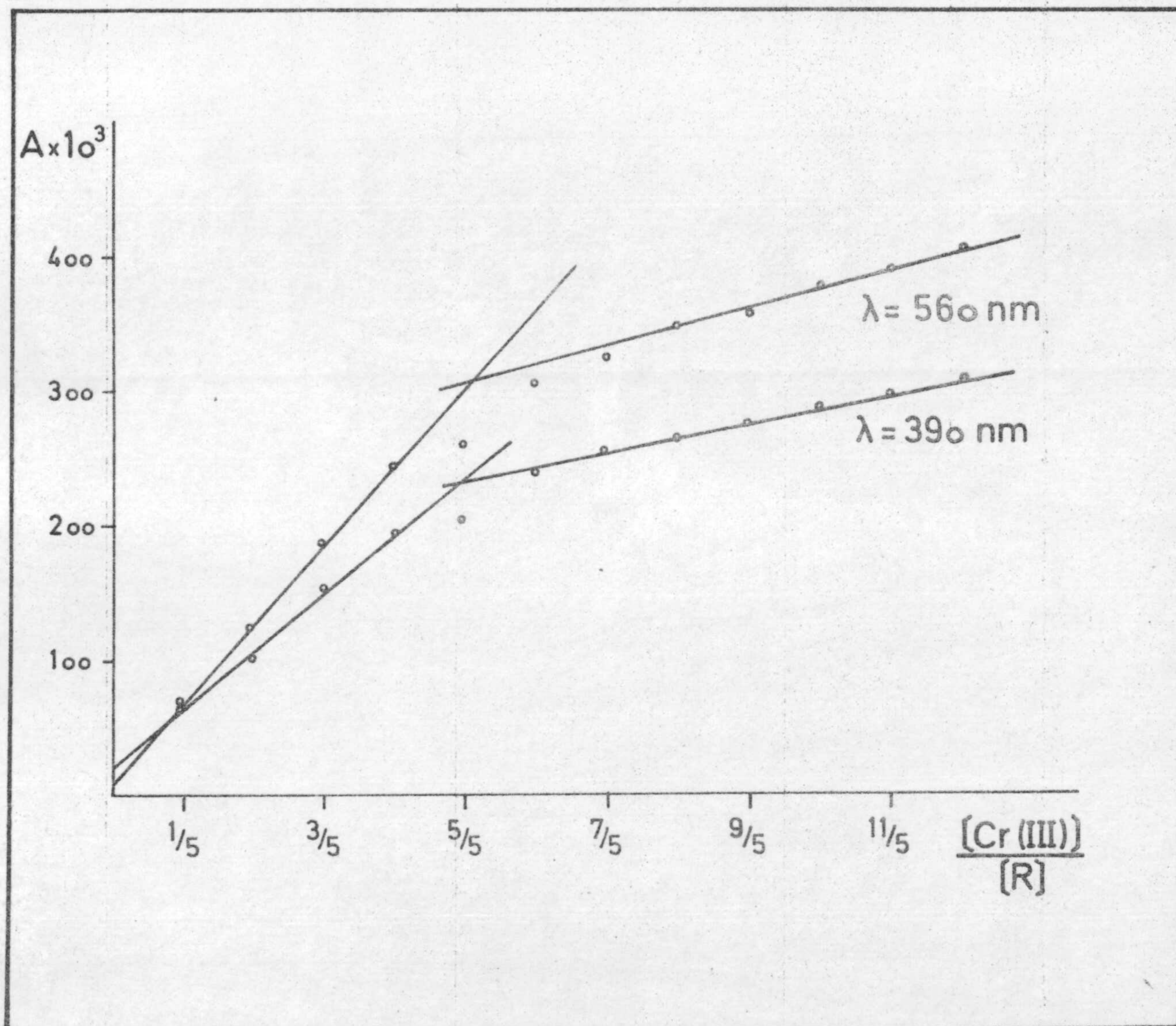
Para cada disolución se preparó un blanco de referencia correspondiente a igual cantidad de Cr(III) y tampón.

Se realizaron las medidas espectrofotométricas a las longitudes de onda de 390 y 560 nm. Los datos obtenidos se resumen en la tabla nº 16 y se representan en las gráficas nº 14 .

TABLA Nº 15. Método de YOE - JONES  $[R] = \text{cte.}$ 

ml. Cr(III) $4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	Cr(III) $\text{M. } 10^3$	R/Cr(III)	$A \cdot 10^3$	
			$\lambda = 390 \text{ nm}$	$\lambda = 560 \text{ nm}$
1	1'6		66	69
2	3'2		100	123
3	4'8		153	187
4	6'4		192	243
5	8	1:1	202	258
6	9'6		235	304
7	11'2		252	322
8	12'8		262	348
9	14'4		272	355
10	16	1:2	288	375
11	17'6		296	389
12	19'2		307	404

$[R] = 8 \cdot 10^{-3} \text{ M.}$

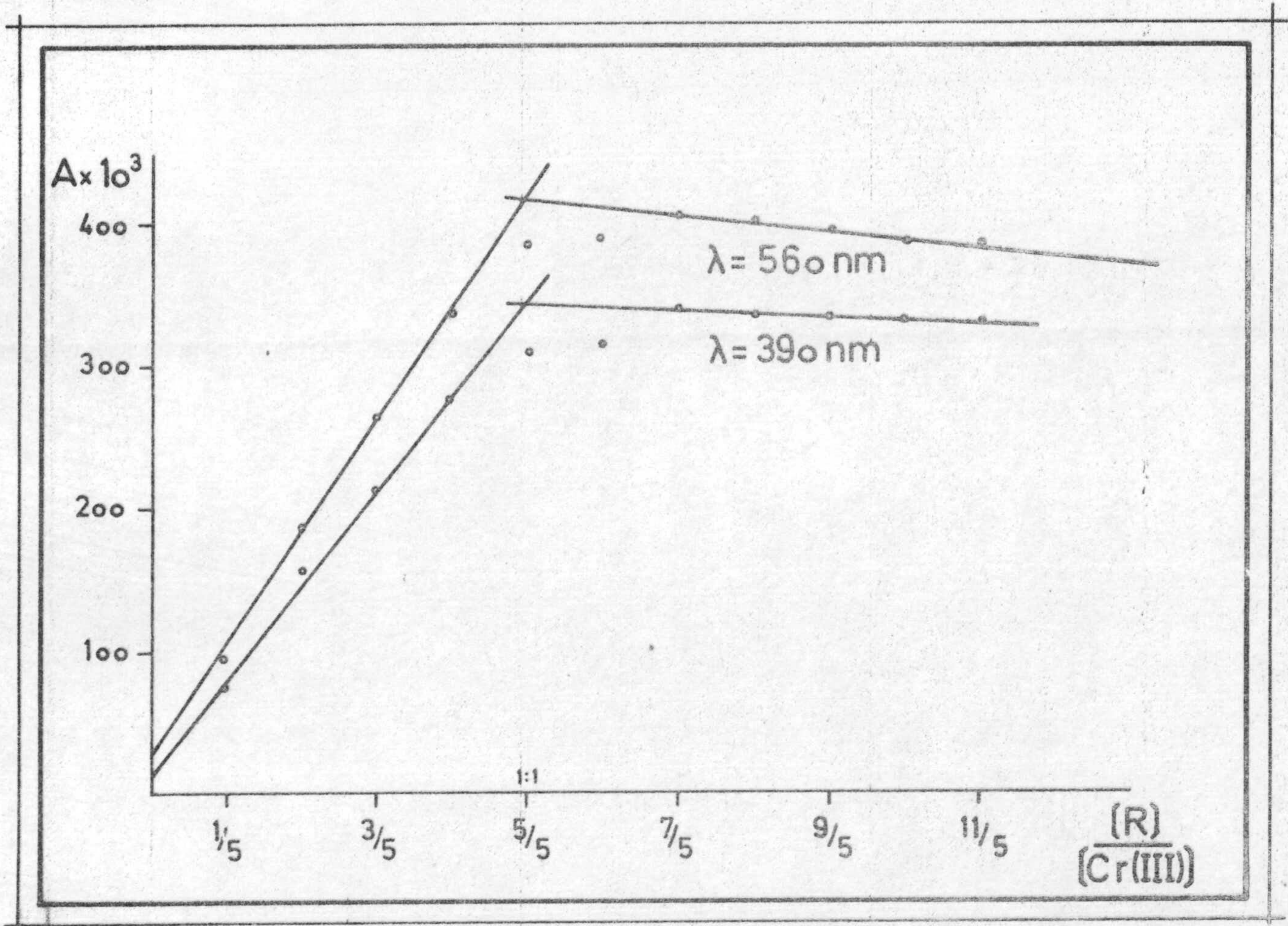


Gráfica nº 13 . Método de YOE JONES  $[\text{R}] = \text{cte.}$

TABLA Nº 16 . Método de YOE - JONES  $[\text{Cr(III)}] = \text{cte.}$ 

ml. Reactivo $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	Reactivo $\text{M} \cdot 10^3$	R/Cr(III)	$A \cdot 10^3$	
			$\lambda = 390 \text{ nm}$	$\lambda = 560 \text{ nm}$
1	2		75	95
2	4		155	187
3	6		213	264
4	8		277	335
5	10	1:1	310	385
6	12		315	387
7	14		339	407
8	16		336	403
9	18		334	396
10	20	2:1	332	388
11	22		330	386

$[\text{Cr(III)}] = 10^{-2} \text{ M}$



Gráfica nº 14. Método de YOE - JONES  $[Cr(III)] = \text{cte.}$



Método de HARVEY - MANNING (modificación de Venkatesvarlu y Rao)

Se prepararon dos series de 5 matraces aforados de 25 ml. cada una, manteniéndose en la primera de ellas en exceso constante de catión y en la segunda un gran exceso constante de reactivo o de catión.

En la primera serie se introdujeron en los matraces de 1 a 5 ml. de ión Cr(III)  $5 \cdot 10^{-2}$  M, 10 ml. de disolución 0'1 M de Reactivo y 10 ml. de tampón de pH 2 en cada uno de ellos.

En la segunda serie se introdujeron 10 ml. de Cr(III) de concentración 0'1 M, de 1 a 5 ml. de Reactivo de concentración  $5 \cdot 10^{-2}$  M y 10 ml. de tampón de pH 2.

Los matraces en ambas experiencias se calentaron a la temperatura de ebullición del agua durante 25 minutos. A continuación, una vez enfriados se enrasaron con agua desionizada.

Las absorbancias de cada una de las disoluciones así preparadas, se midieron a las longitudes de onda de 390 y 560 nm, frente a un blanco constituido por Reactivo  $4 \cdot 10^{-2}$  M y 10 ml. de tampón de pH 2 diluidos a 25 ml para las muestras de la primera serie y frente a disolución de Cr(III) de concentración  $4 \cdot 10^{-2}$  M y 10 ml. de tampón de pH 2 diluidos a 25 ml para las muestras de la segunda serie.

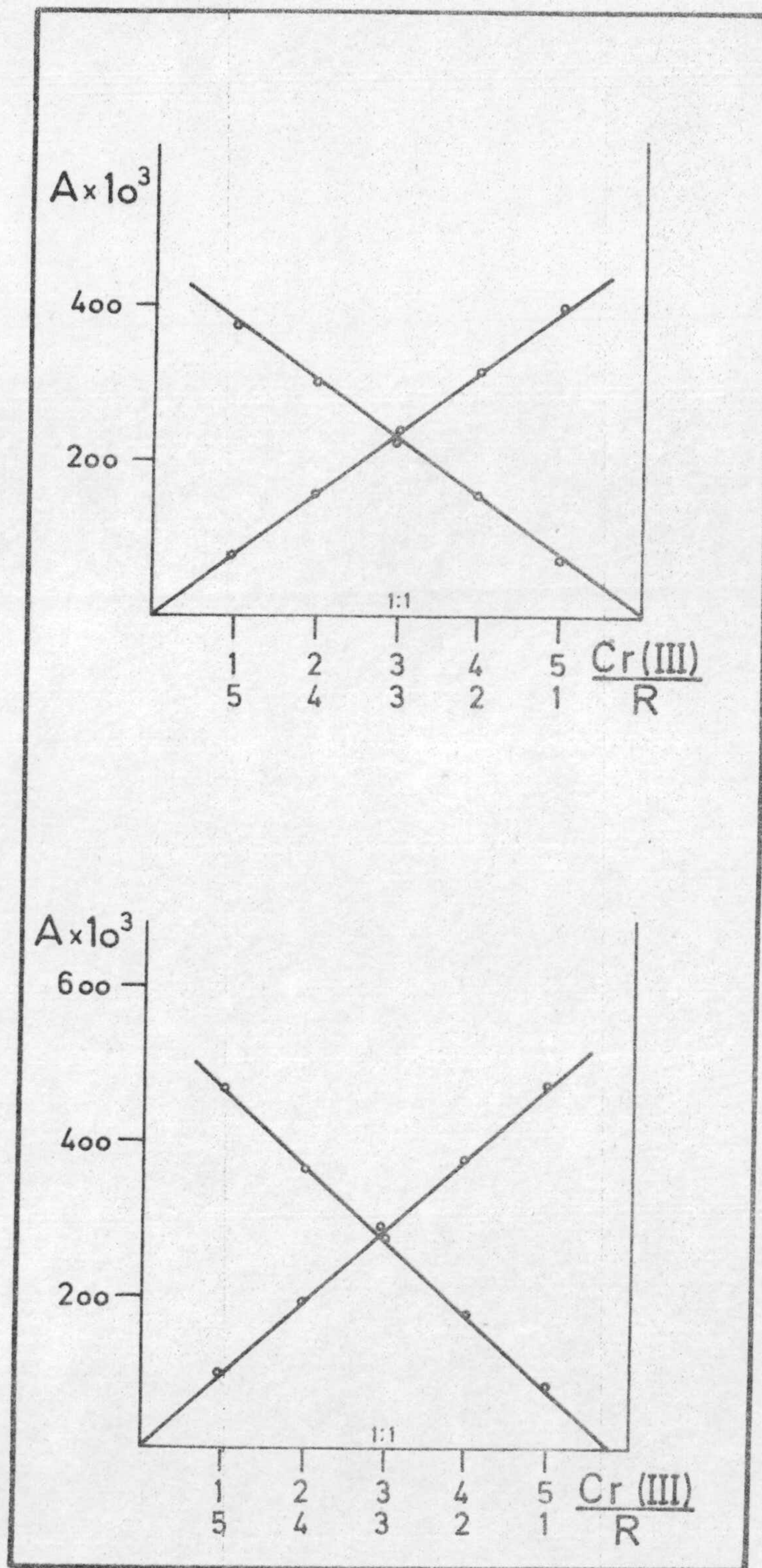
Los resultados obtenidos se han representado en la gráfica nº 15 y se han reunido en la tabla nº 17. La gráfica nº 15 está formada por dos ramas, en la primera de ellas se representan las absorbancias medidas en la experiencia en la que se mantiene constante la concentración de catión frente a las relaciones molares indicadas. En la segunda rama se han representado las diferencias de absorbancia que se obtienen al restar de las medidas en las que se mantiene constante la concentración de reactivo, las correspondientes a las cantidades de Cr(III) que contienen frente a las relaciones molares indicadas.

TABLA Nº 17 . Método de Harvey - Manning

ml Cr(III) $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	Cr(III) $\text{M} \cdot 10^3$	$A \cdot 10^3$	
		$\lambda = 390 \text{ nm}$	$\lambda = 560 \text{ nm}$
1	2	76	97
2	4	158	188
3	6	239	286
4	8	264	376
5	10	400	470
$[\text{R}] = 4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$			

TABLA Nº 17 . Método de Harvey - Manning

ml. R $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	R $\text{M} \cdot 10^3$	$A \cdot 10^3$	
		$\lambda = 390 \text{ nm}$	$\lambda = 560 \text{ nm}$
1	2	70	76
2	4	152	168
3	6	228	265
4	8	300	360
5	10	376	465
$[\text{Cr(III)}] = 4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$			

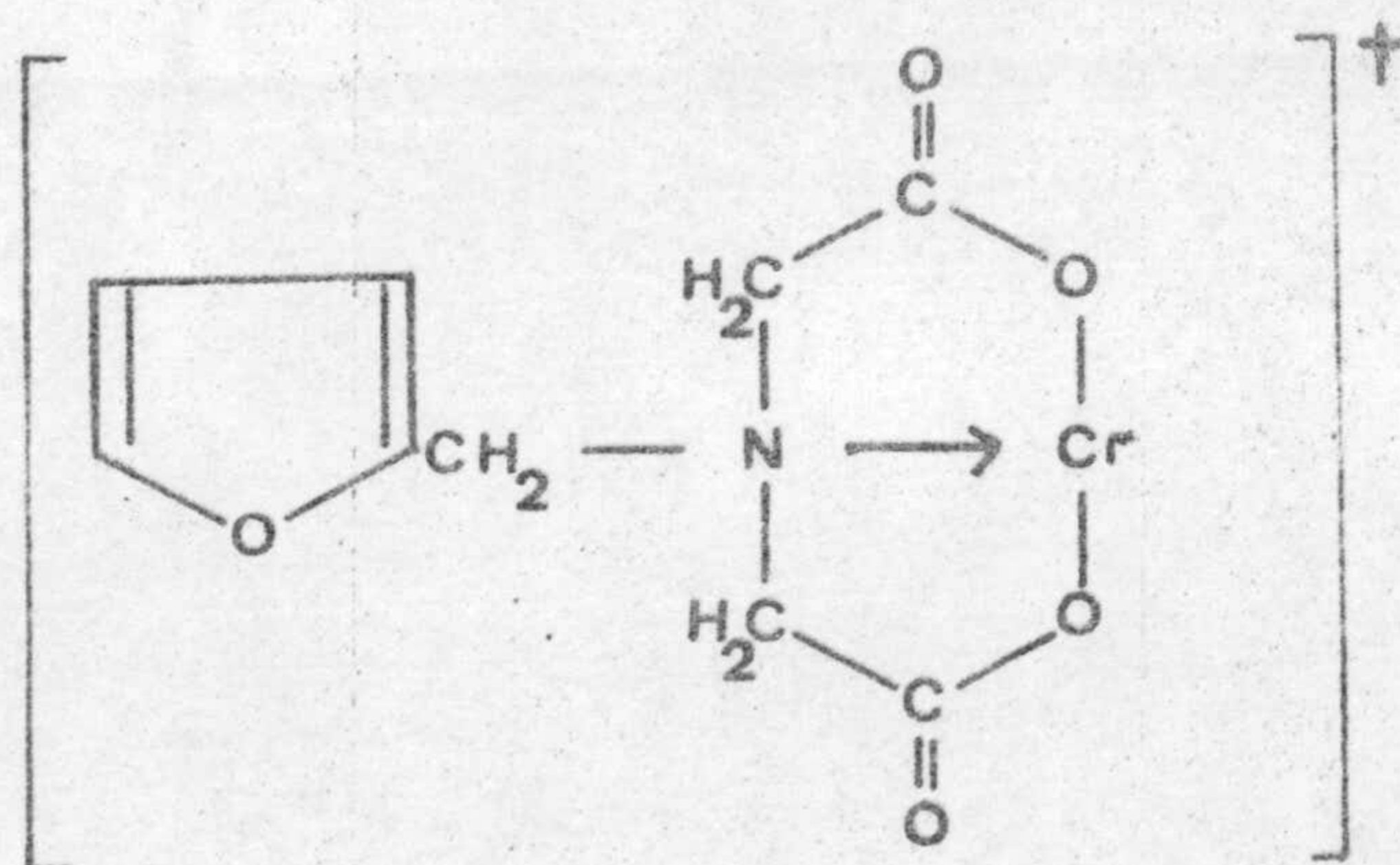


Gráfica nº 15 . Método de Harvey - Manning  
para el complejo Cr(III) -  
- AFID.

Consecuencias de las experiencias realizadas

La aplicación de los métodos de JOB, YOE - JONES, y HARVEY - -  
 -- MANNING nos permiten afirmar que el complejo formado tiene una este-  
 quiometría 1:1, en las condiciones operatorias ensayadas.

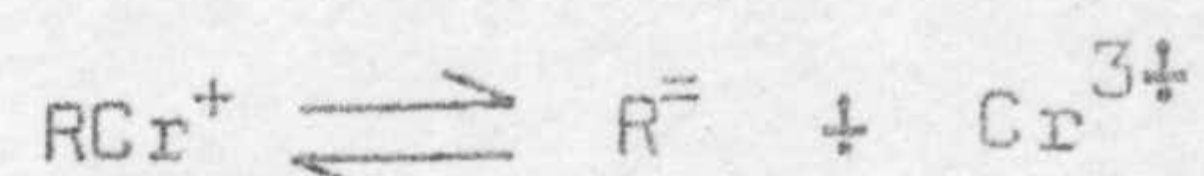
Según los resultados obtenidos la posible fórmula del comple-  
 jo en las condiciones anteriormente citadas podría ser:



Fórmula que es similar a las propuestas por WEYH y HAMM para el complejo  
 iminodiacetato triaquo Cr(III) catión y para el metilimino diacetato -  
 triaquo Cr(III) catión ( 102 )

Determinación de la constante de estabilidad del complejo Cr(III) - AFID a partir del método de JOB

La disociación del complejo formado puede representarse mediante el proceso:



equilibrio cuya constante (de disociación del complejo) podemos expresar, según la ley de acción de masas, por:

$$K_{inest.} = \frac{[R^-][Cr^{3+}]}{[RCr]^+} \quad (1)$$

si el grado de disociación del complejo es  $\alpha$ , en el equilibrio se podrá escribir que

$$\begin{aligned} [R^-] &= [Cr^{3+}] = C\alpha \\ [RCr]^+ &= C(1-\alpha) \end{aligned}$$

donde C es la concentración molar de ión cromo para la relación molar considerada. Sustituyendo estos valores en la ecuación (1), se tiene:

$$K_{inest.} = \frac{C^2\alpha^2}{C(1-\alpha)} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} \quad (2)$$

pero el valor del grado de disociación puede calcularse a partir de la curva de JOB mediante la expresión:

$$\alpha = \frac{\text{Absorbancia máxima teórica} - \text{absorbancia máxima experimental}}{\text{Absorbancia máxima teórica}}$$

A continuación se expresan los valores de los términos que intervienen en la ecuación (2) para  $\lambda = 560 \text{ nm}$ :

$$A. \text{ max. teórica} = 435$$

$$A. \text{ max. experimental} = 345$$

$$\alpha = \frac{435 - 345}{435} = 0.20689$$

$$C = \frac{5.5 \cdot 4 \cdot 10^{-2}}{25} = 8.8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$K_{\text{inest.}} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{8'8 \cdot 10^{-3} \cdot 0'20689^2}{1-0'20689} = \frac{3'766 \cdot 10^{-4}}{0'76812} = 4'74 \cdot 10^{-4}$$

$$K_{\text{est.}} = \frac{1}{4'74 \cdot 10^{-4}} = 2'10 \cdot 10^3$$

$$pK = 3'32 \quad \text{a pH} = 2$$

METODO PARA LA DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE Cr(III) MEDIANTE ACIDO FURFURIL IMINO DIACETICO EN MEDIO ACIDO

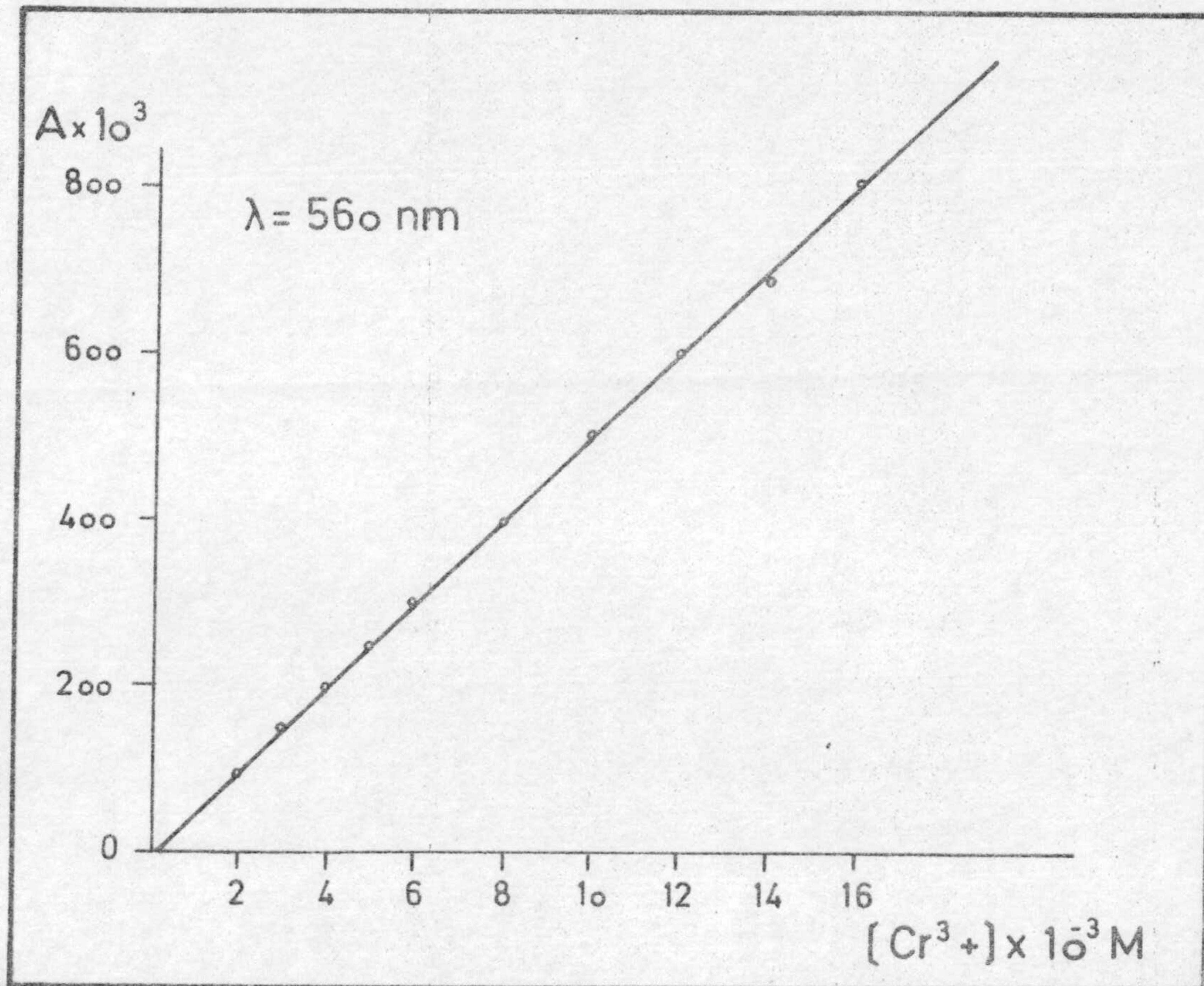
Cumplimiento de la ley de LAMBERT - BEER del complejo

Para el estudio cuantitativo de la reacción entre Cromo (III) y el furfural imino diacético procedimos a comprobar si el complejo cumple la ley de LAMBERT - BEER y cuál es el intervalo del cumplimiento.

Para ello realizamos la siguiente experiencia: en matraces aforados de 25 cc. se introdujeron 10 ml. de disolución de reactivo de concentración 0'1 M, 10 ml. de tampón de pH 2 y de 1 a 5 ml. de Cromo  $5 \cdot 10^{-2}$  M. Los matraces se calentaron durante 25 minutos a temperatura de ebullición del agua y una vez enfriados se enrasaron con agua desionizada.

Las absorbancias se midieron a 560 nm. Los resultados se representan en la gráfica nº 16 y se reúnen en la tabla nº 18.

En ella se observa que el cromo cumple la ley de Lambert - Beer en el intervalo de concentraciones de 0 a  $1'6 \cdot 10^{-2}$  M.



Gráfica nº 16 . Ley de Lambert - Beer del complejo Cr(III)-AFID

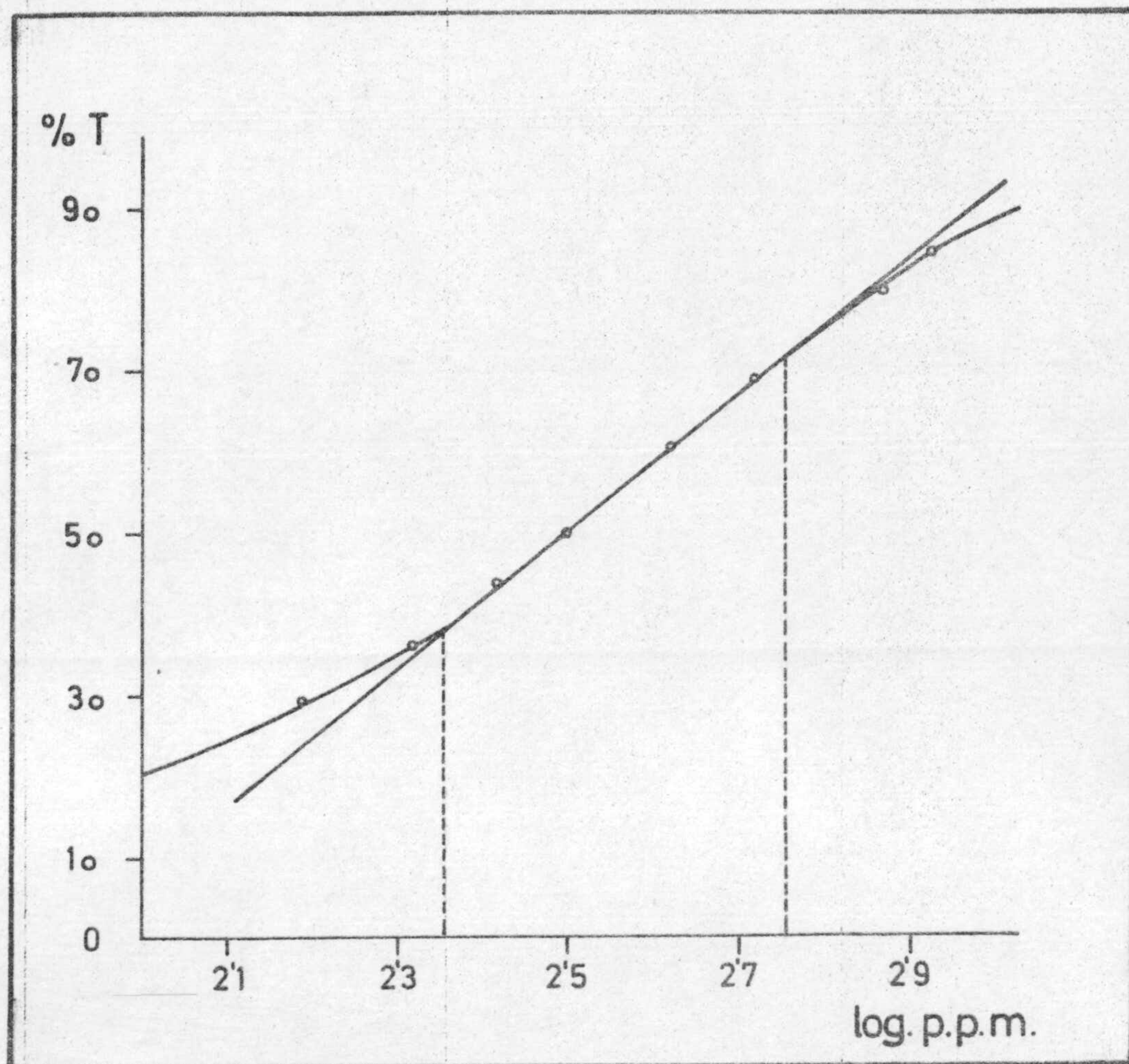
TABLA Nº 18 . Ley de LAMBERT - BEER

Cr(III) 5.10 <sup>-2</sup> M. Concentr. Final	A. 10 <sup>3</sup> $\lambda = 560$	100 - %T	log C P.P.M.
2.10 <sup>-3</sup>	98	20'2	2'0128
3.10 <sup>-3</sup>	150	29'2	2'1875
4.10 <sup>-3</sup>	198	36'5	2'3181
5.10 <sup>-3</sup>	248	43'5	2'4150
6.10 <sup>-3</sup>	301	49'8	2'4942
8.10 <sup>-3</sup>	396	60	2'6191
10.10 <sup>-3</sup>	500	68'2	2'7160
12.10 <sup>-3</sup>	598	74'2	2'7951
14.10 <sup>-3</sup>	682	79'2	2'8621
16.10 <sup>-3</sup>	802	84'2	2'9201
Reactivo = 4.10 <sup>-2</sup> M			

Zona de error mínimo

A partir de los datos de la experiencia anterior se realiza - la representación gráfica de RINGBOM -ver figura nº 17 - de la cual se deduce que la zona de error mínimo es la comprendida entre 4.10<sup>-3</sup> y 12.10<sup>-3</sup> M.





Gráfica nº 17 . Curva de Ringbom

Método operatorio propuesto

En un matraz aforado de 25 cc, se introducen 10 ml. de reactivo 0'1 M, 5 ml. de tampón de pH 2 y, de disolución problema de Cr(III), cantidades adecuadas para que su concentración esté comprendida entre  $4 \cdot 10^{-3}$  y  $12 \cdot 10^{-3}$  M. Los matraces aforados se introducen en un baño a la temperatura a ebullición del agua, manteniéndolos durante 25 minutos. Una vez en friados se enrasan con agua desionizada.

A continuación se mide la absorbancia de la disolución a 560 nm.

La recta patrón se establece operando de igual forma sobre disoluciones de Cr(III) de concentración conocida, comprendidas entre  $4 \cdot 10^{-3}$  y  $12 \cdot 10^{-3}$  M.

Error del método

Se estudió realizando una serie de determinaciones de acuerdo con el método operatorio propuesto. Los resultados obtenidos se resumen en la tabla nº 19 .

TABLA Nº 19 . Error

Cr(III) puesto	$A \cdot 10^3$ $\lambda = 560 \text{ nm}$	Cr(III) hallado	Diferencia	Error %
$2 \cdot 10^{-3}$	90	$1'80 \cdot 10^{-3}$	$0'2 \cdot 10^{-3}$	1'0
$3 \cdot 10^{-3}$	145	$2'90 \cdot 10^{-3}$	$0'1 \cdot 10^{-3}$	3'3
$4 \cdot 10^{-3}$	197	$3'95 \cdot 10^{-3}$	$0'05 \cdot 10^{-3}$	1'25
$6 \cdot 10^{-3}$	298	$5'95 \cdot 10^{-3}$	$0'95 \cdot 10^{-3}$	0'83
$8 \cdot 10^{-3}$	402	$8'05 \cdot 10^{-3}$	$0'05 \cdot 10^{-3}$	0'75
$10 \cdot 10^{-3}$	500	$10'00 \cdot 10^{-3}$	0	0
$12 \cdot 10^{-3}$	595	$11'90 \cdot 10^{-3}$	$0'1 \cdot 10^{-3}$	0'82
$11 \cdot 10^{-3}$	790	$15'80 \cdot 10^{-3}$	$0'2 \cdot 10^{-3}$	1'2

Reproducibilidad

Para establecerla se prepararon una serie de matraces de 25cc. los cuales contenían concentraciones de Cr(III) finales de  $8 \cdot 10^{-3}$  M. En todos ellos se introdujeron 10 ml. de reactivo 0'1 M y 5 ml. de disolución reguladora de pH 2. A continuación se introdujeron en un baño termostático, a temperatura de ebullición, durante 25 minutos y, una vez en friados, se enrasaron con agua desionizada.

Las absorbancias medidas fueron las que se indican en la tabla nº 20 .

TABLA Nº 20

Número	$A \cdot 10^3$ $\lambda = 560 \text{ nm}$	$(\text{Cr}^{3+}) = x$ hallada	$(x - \bar{x})$	$(x - \bar{x})^2$
1	405	$8'05 \cdot 10^{-3}$	$0'015 \cdot 10^{-3}$	$225 \cdot 10^{-6}$
2	405	$8'05 \cdot 10^{-3}$	$0'015 \cdot 10^{-3}$	$225 \cdot 10^{-6}$
3	410	$8'20 \cdot 10^{-3}$	$0'135 \cdot 10^{-3}$	$18,225 \cdot 10^{-6}$
4	405	$8'05 \cdot 10^{-3}$	$0'015 \cdot 10^{-3}$	$225 \cdot 10^{-6}$
5	410	$8'20 \cdot 10^{-3}$	$0'135 \cdot 10^{-3}$	$18,225 \cdot 10^{-6}$
6	405	$8'05 \cdot 10^{-3}$	$0'015 \cdot 10^{-3}$	$225 \cdot 10^{-6}$
7	405	$8'05 \cdot 10^{-3}$	$0'015 \cdot 10^{-3}$	$225 \cdot 10^{-6}$
8	395	$7'90 \cdot 10^{-3}$	$-0'165 \cdot 10^{-3}$	$27,225 \cdot 10^{-6}$
9	405	$8'05 \cdot 10^{-3}$	$0'015 \cdot 10^{-3}$	$225 \cdot 10^{-6}$
10	405	$8'05 \cdot 10^{-3}$	$0'015 \cdot 10^{-3}$	$225 \cdot 10^{-6}$
$\bar{x} = \frac{80'65 \cdot 10^{-3}}{10} = 8'065 \cdot 10^{-3}$				$\sum (x - \bar{x})^2 = 0'06525 \cdot 10^{-6}$

De estos datos se obtiene:

1º.- Varianza:

$$V = \frac{(x - \bar{x})^2}{n - 1} = \frac{0'06525 \cdot 10^{-6}}{9} = 0'725 \cdot 10^{-8}$$

2º.- Desviación típica:

$$s = \sqrt{V} = \sqrt{0'727 \cdot 10^{-8}} = \pm 0'85 \cdot 10^{-4}$$

3º.- Desviación media:

$$s_m = \frac{s}{\sqrt{n}} = \frac{\pm 0'85 \cdot 10^{-4}}{\sqrt{10}} = \pm 0'268 \cdot 10^{-4}$$

La tabla de Fischer para  $P = 0'05$  y  $N = 9$  da un valor de  $t = 2'262$ .

Cualquiera de las determinaciones efectuadas tiene el 95% de probabilidades de estar comprendida entre los límites  $\bar{x} \pm s_m t$ , es decir entre  $8'065 \cdot 10^{-3} \pm 0'85 \cdot 10^{-4} \cdot 2'262$ , o sea, entre  $8'25 \cdot 10^{-3}$  y  $7'87 \cdot 10^{-3}$ . M. es decir no hay ningún resultado rechazable. El valor medio tiene

igualmente el 95% de probabilidades de hallarse entre  $8'065 \cdot 10^{-3} \pm 0'268 \cdot 10^{-4} \cdot 2'262$ , o sea, entre  $8'12 \cdot 10^{-3}$  y  $8'0043 \cdot 10^{-3}$  M

Error relativo sobre el valor medio

$$\frac{100 \cdot \sqrt{m} \cdot t}{X} = \frac{100 \cdot 0'268 \cdot 10^{-4} \times 2'262}{8'065 \cdot 10^{-3}} = 0'75\%$$

Interferencias en la determinación espectrofotométrica de Cr(III) mediante furfurilimino diacetato disódico.

Con el fin de estudiar las posibles interferencias que pudieran ocasionar los cationes metálicos en la determinación de Cr(III), según el método propuesto, se prepararon disoluciones en las que se introdujeron, junto al Cr(III) (400 ppm) cantidades variables de iones a ensayar.

Los resultados obtenidos se recogen en la tabla nº 21. De la experiencia realizada se deducen las siguientes conclusiones: cationes - que pueden estar presentes en la determinación de Cr(III) con Acido furfu rilimino diacético: en concentraciones

◁ 100 ppm.: error < 5% Co(II), Ni(II), Ca(II), Pt(IV), UO<sub>2</sub>(II) Y(III), In(III), Tl(III), Ru(III), Sr(II), La(III) - - Mg(II), Se(IV), As(III), Sb(III), Sn(II), Ag(I).

◁ 50 ppm.: error < 5% V(V), Al(III)

◁ 10 ppm.: error < 5% Cu(II), Pd(II)

no pueden estar presentes aún en concentraciones de 10 ppm. Fe(III), Bi(III), Ti(IV) y Ga(III).

TABLA Nº 21 . Interferencias

Ión extraño	p.p.m. de ión interferente	$A \cdot 10^3$ $\lambda = 560$	Error %
Cr(III)	-----	320	-----
Bi(III)	10	239	- 25'31
Fe(III)	10	293	- 8'8
Co(II)	100	330	+ 3'1
Cu(II)	10	335	+ 4'68
Ni(II)	100	318	- 0'62
Ca(II)	100	310	- 3'1
Ti(IV)	10	253	- 20'93
Pt(IV)	100	320	-----
UO <sub>2</sub> (II)	100	326	+ 1'87
V(V)	50	330	+ 3'1
Al(III)	50	325	+ 1'58
Ga(III)	10	275	- 14'06
Y(III)	100	320	-----
In(III)	100	329	+ 2'81
Pd(II)	10	315	- 1'58
Tl(III)	100	320	-----
Ru(III)	100	320	-----
Sr(II)	100	320	-----
La(III)	100	320	-----
Mg(II)	100	318	- 0'62
Se(IV)	100	320	-----
As(V)	100	320	-----
Sb(III)	100	315	- 1'58
Sn(II)	100	320	-----
Ag(I)	100	320	-----

ESTUDIO DE LA CINETICA DE FORMACION  
DEL COMPLEJO DE Cr(III)

ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE FORMACION DEL COMPLEJO QUE FORMA EL ION Cr(III) -  
CON EL FURFURILIMINO DIACETATO DISODICO

En páginas anteriores hemos puesto de manifiesto, la lenta formación del complejo Cr(III) - Reactivo a temperatura ambiente. Existe abundante bibliografía sobre la cinética de formación de diversos complejos de cromo con oxalato y diversas complexonas. El primer complejo sólido dioxalato diacu Cromo(III), fue obtenido por WERNER en 1888, quien años más tarde describe la forma de preparación del isomero cis del dioxalatodiaco cromo III (166). En 1951 RANDALL E. HAMM inician una serie de trabajos sobre estudios de cinética de formación de distintos compuestos de cromo; comienzan su estudio sobre cinética de formación del  $Cl_3Cr$  (167), estudiando después la velocidad de transformación de la forma trans-cis (168) del complejo obtenido por WERNER, por métodos espectrofotométricos, así como diversas magnitudes termodinámicas. En 1953 estos mismos autores (169) estudian polarográficamente la cinética de formación del dioxalatodiaco Cromo (III) estudiando las distintas etapas de formación y espectrofotométricamente la cinética de formación del complejo Cr(III) - EDTA (116).

Si mezclamos furfurilimino diacetato disódico y nitrato de cromo, la mezcla resultante muestra un pálido color gris casi idéntico al color de sarrollado cuando se mezclan ión Cr(III) con ácido etilendiaminotetra acético (116) y oxalato (169). Esto parece indicar que la reacción entre Cr(III) y AFID es similar a las indicadas entre Cr(III) y EDTA ó Cr(III) y  $C_2O_4^{=}$  al menos en la primera etapa.

Posteriormente el color de la disolución va cambiando hasta llegar a ser violeta-rojizo que absorbe mucho más intensamente la luz que la solución original de Cromo.

Nace de aquí la posibilidad de estudiar la cinética de formación de tal complejo, utilizando medidas de absorbancia de la mezcla a la longitud de onda del máximo.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Disoluciones y aparatos empleados

Los mismos que en el estudio espectrofotométrico anteriormente comentado sobre el complejo Cr(III) - AFID.

### Variación de la absorbancia en función del tiempo

En matraces aforados de 25 cc, se introdujeron 3'75, 5 y 5'5 ml. de disolución de Cr(III) de concentración  $5 \cdot 10^{-2}$  M, 10 ml. de AFID de concentración  $10^{-1}$  M y las cantidades de ClH y ClK necesarias para conseguir un pH de 2. A continuación una vez enrasados se midieron las absorbancias de las mezclas en función del tiempo a la temperatura de 70° C y a la longitud de onda de 560 nm. Las absorbancias se midieron hasta que la absorción de la mezcla se mantuvo constante.

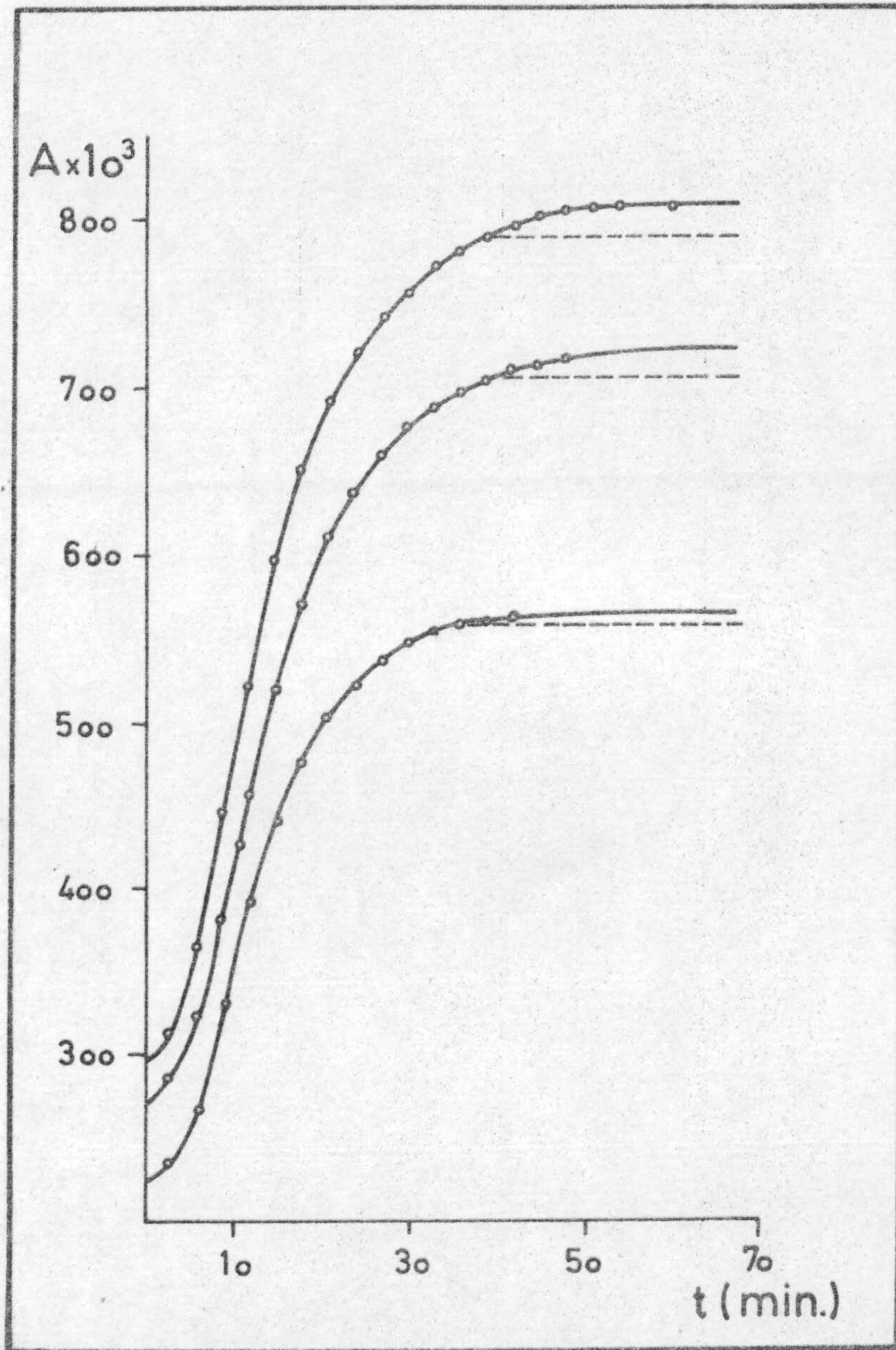
Los resultados obtenidos se encuentran reunidos en la tabla nº 22.



y en la gráfica nº 18 .

TABLA Nº 22 . Cinética. Lecturas experimentales

Tiempo minutos	A		
	$\text{Cr(III)}_3$ $8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	$\text{Cr(III)}_3$ $10 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	$\text{Cr(III)}_3$ $11 \cdot 10^{-3}$
0	0'224	0'270	0'296
3	0'232	0'285	0'312
6	0'265	0'323	0'364
9	0'328	0'383	0'444
12	0'390	0'455	0'523
15	0'440	0'518	0'596
18	0'474	0'568	0'649
21	0'501	0'608	0'690
24	0'520	0'636	0'718
27	0'536	0'657	0'740
30	0'544	0'674	0'757
33	0'551	0'688	0'771
36	0'556	0'694	0'780
39	0'558	0'702	0'789
42	0'560	0'709	0'797
45	0'560	0'712	0'802
48	0'560	0'718	0'805
51	0'560	0'722	0'807



Gráfica nº 18 . Cinética del complejo Cr(III) - R. Variación de la absorbancia en función del tiempo en disoluciones con distintas concentraciones de Cr(III) a  $\lambda = 560$  y  $T$  a  $70^\circ \text{C}$ .

### Determinación del orden de reacción y de la constante específica de velocidad

Con vistas a estudiar el posible mecanismo de reacción de formación del complejo Cr(III) - AFID, empezamos aplicando el método integral. La aplicación del método diferencial ha presentado diversas dificultades que nos han impedido su inclusión en esta Memoria. Sin embargo estamos tratando de poner a punto la técnica adecuada para realizar el estudio polarográfico además del espectrofotométrico.

En este método integral (170) se presupone un orden de reacción determinado y se aplica la ecuación correspondiente a él.

En el caso de una reacción de orden 1, la ecuación correspondiente toma la forma

$$-\frac{d C_A}{f(C)} = k \cdot dt$$

Siendo  $C_A$  la concentración de catión Cr(III). Si integramos esta ecuación obtenemos que:

$$\int_{C_{A_0}}^{C_A} \frac{d C_A}{f(C)} = k \int_0^t dt \quad y$$

$$(\ln C_A - \ln C_{A_0}) = k \cdot t \quad \text{Siendo por tanto,}$$

$C_A = C_{A_0} \cdot e^{-kt}$ ;  $\ln \frac{C_{A_0}}{C_A} = k t$ . En la que  $C_{A_0}$  es la concentración inicial de catión.

Si no existe la linealidad es preciso buscar otra ecuación para la cinética del proceso, debiendo entonces proceder a nuevas comprobaciones.

### Estudio de la cinética de primer orden mediante el método integral

La transformación del ión Cromo (III) en complejo, al adicionar el reactivo si se trata de una reacción de primer orden puede representarse esquemáticamente por:



Supongamos que al comenzar la reacción ( $t = 0$ ) la concentración de R es  $C_0$  y la de P es cero. Si al cabo de un tiempo  $t$  la concentración de P es  $C$  la de R será  $(C_0 - C)$ . La velocidad de formación de P es  $dc/dt$  y para una reacción de primer orden

$$\frac{dc}{dt} = K (C_0 - C)$$

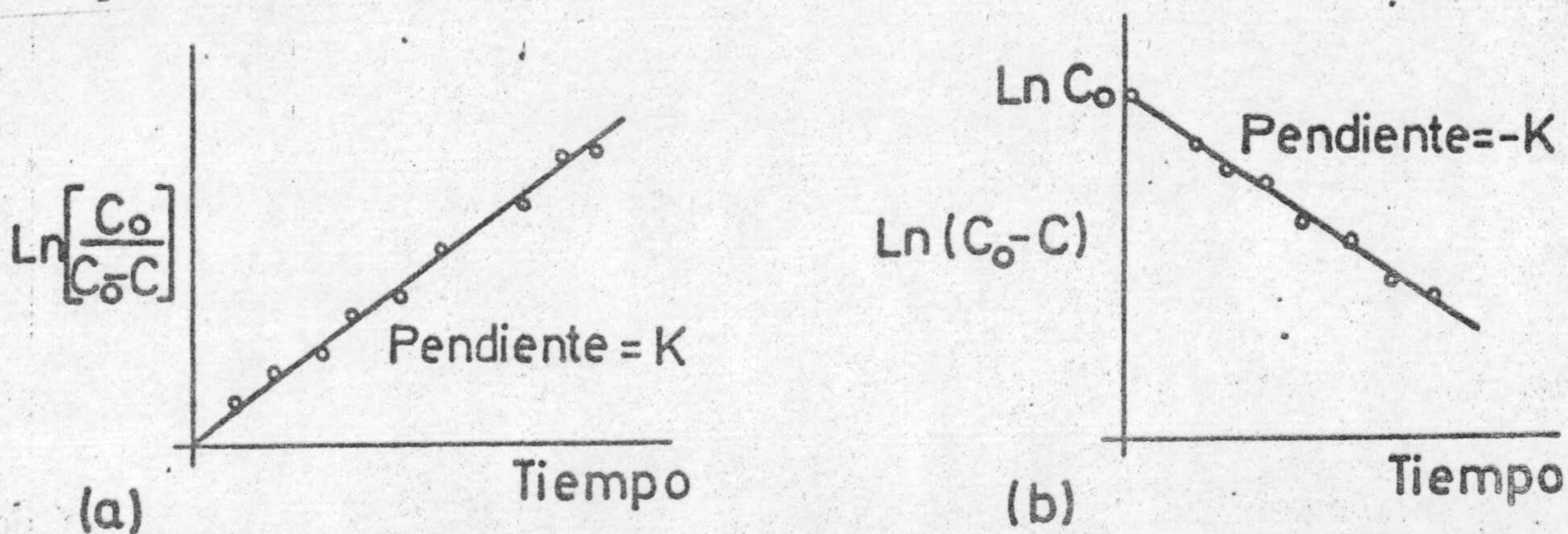
esta ecuación diferencial, integrada convenientemente se transforma en:

$$\ln \frac{C_0}{C_0 - C} = Kt$$

también puede escribirse en la forma

$$\ln (C_0 - C) = \ln C_0 - Kt$$

Hay varias formas de comprobar si esta ecuación se ajusta a los resultados experimentales. En las figuras siguientes podemos ver dos procedimientos gráficos muy convenientes.



Las concentraciones de catión  $C_0$  y la de complejo es  $C$  pueden conocerse a partir de la medida de absorbancias según la ecuación de L.J. Andrews (171) quedando entonces para la representación (a) en la forma

$$\ln \frac{A_\infty - A_0}{A_\infty - A} = K \cdot t$$

y para la representación (b)

$$\ln (A_\infty - A) = \ln (A_\infty - A_0) - K \cdot t$$

en donde  $A_\infty$ , y  $A_0$  y  $A$  son respectivamente las densidades ópticas medidas

al final del proceso, al comienzo y a un tiempo determinado  $t$ .

Los datos para ambas representaciones (b) y (a) se encuentran --  
reunidos en las tablas nº 23 y nº 24 y representados en las gráficas --  
nº 19, 20, 21 y nº 22, 23, 24.

TABLA Nº 23. Cinética. Método integral (b) para diversas concentraciones de Cr(III).

Tiempo minutos	$A_{\infty} - A$			$\ln. (A_{\infty} - A)$		
	$8 \cdot 10^{-4}$ M Cr(III)	$10 \cdot 10^{-3}$ M Cr(III)	$11 \cdot 10^{-3}$ M Cr(III)	$8 \cdot 10^{-4}$ M Cr(III)	$10 \cdot 10^{-3}$ M Cr(III)	$11 \cdot 10^{-3}$ M Cr(III)
3	0'328	0'437	0'496	- 1'114	- 0'827	- 0'701
6	0'295	0'399	0'444	- 1'120	- 0'918	- 0'811
9	0'232	0'339	0'364	- 1'461	- 1'081	- 1'010
12	0'170	0'267	0'285	- 1'771	- 1'320	- 1'255
15	0'120	0'204	0'212	- 2'120	- 1'589	- 1'551
18	0'086	0'154	0'159	- 2'453	- 1'870	- 1'838
21	0'059	0'114	0'118	- 2'830	- 2'171	- 2'137
24	0'040	0'086	0'090	- 3'218	- 2'453	- 2'407
27	0'024	0'065	0'068	- 3'729	- 2'733	- 2'688
30	0'016	0'048	0'051	- 4'135	- 3'036	- 2'975
33	0'009	0'034	0'037	- 4'710	- 3'381	- 3'296
36	0'004	0'028	0'028	- 5'521	- 3'575	- 3'575
'39	0'002	0'020	0'019	- 6'214	- 3'912	- 3'963
42	----	0'013	0'011	----	- 4'342	- 4'409
45	----	0'010	0'006	----	- 4'605	- 5'116

gráf 21

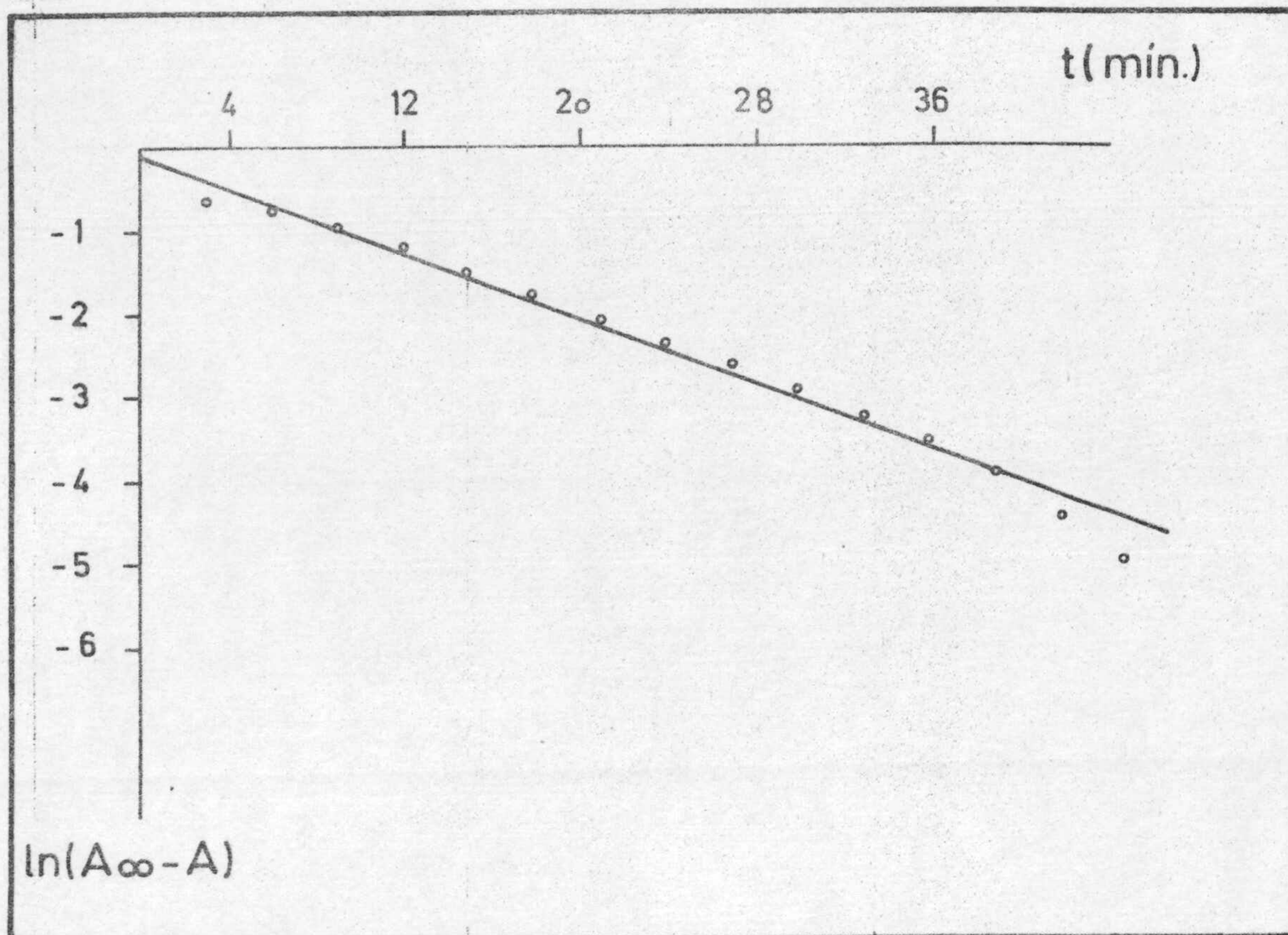
graf 20

graf 19

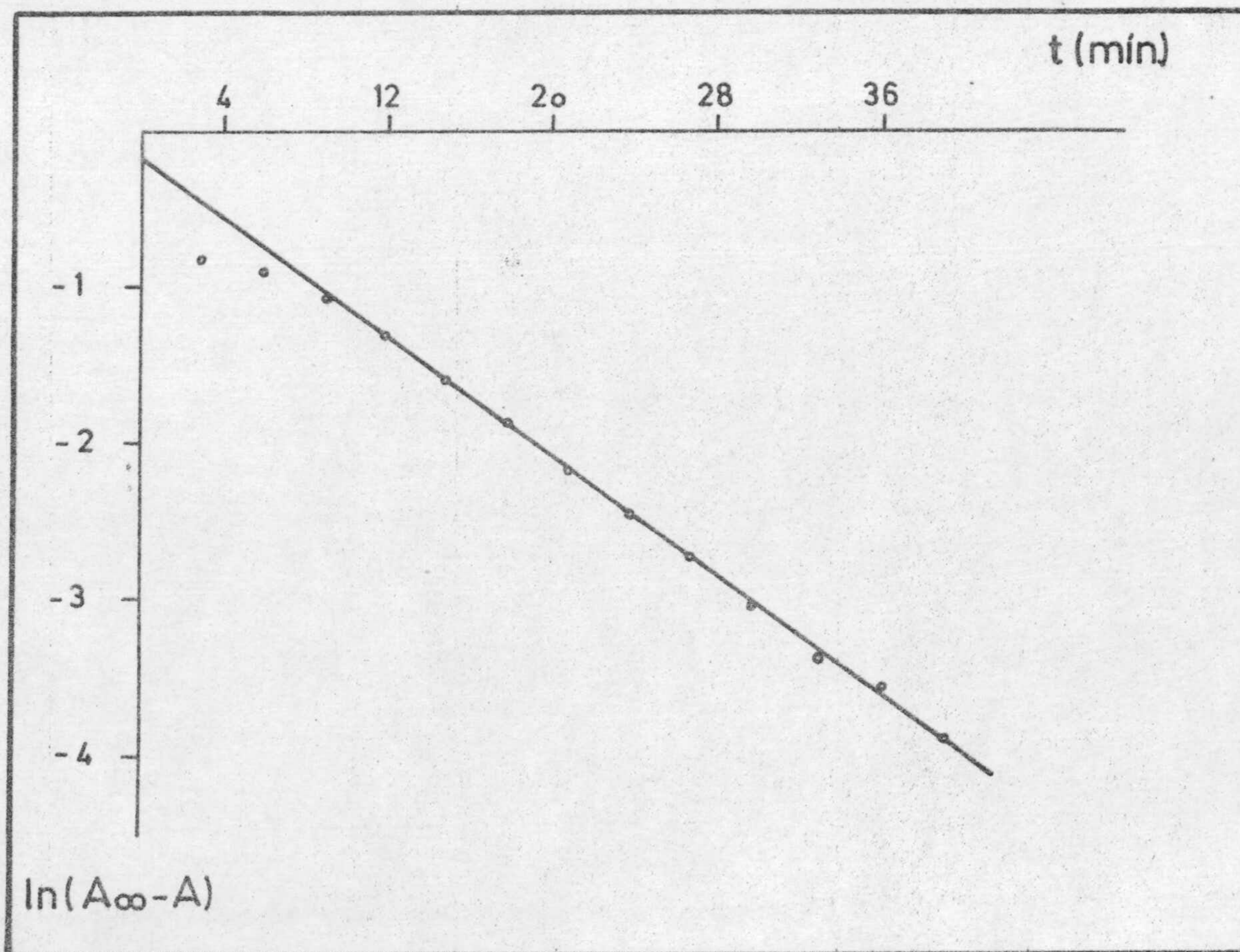
graf 21

graf 20

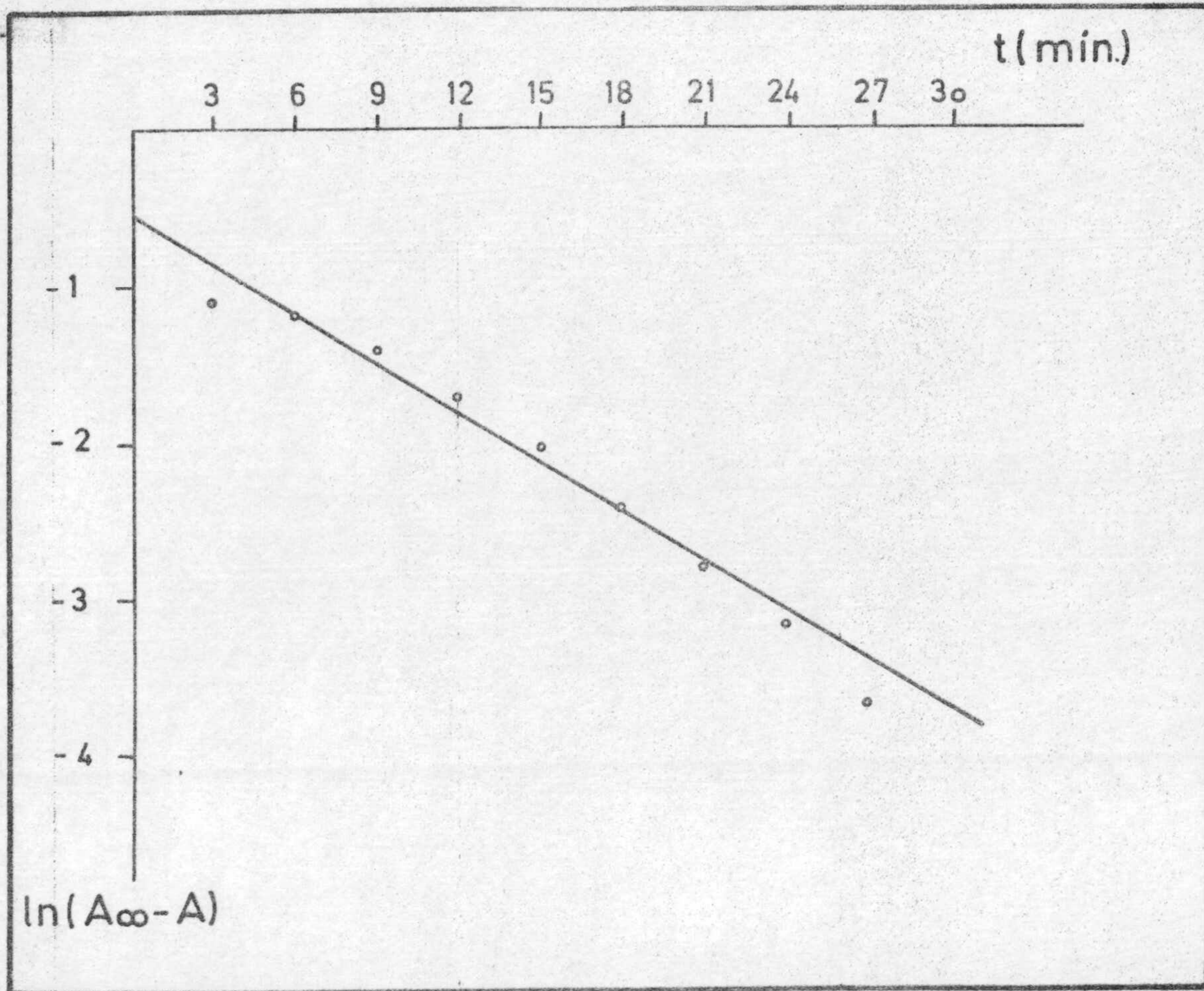
graf 19



Gráfica nº (19). Estudio de la cinética de primer orden mediante el método integral (b)  $[Cr(III)] = 1.1 \cdot 10^{-2} M$ .

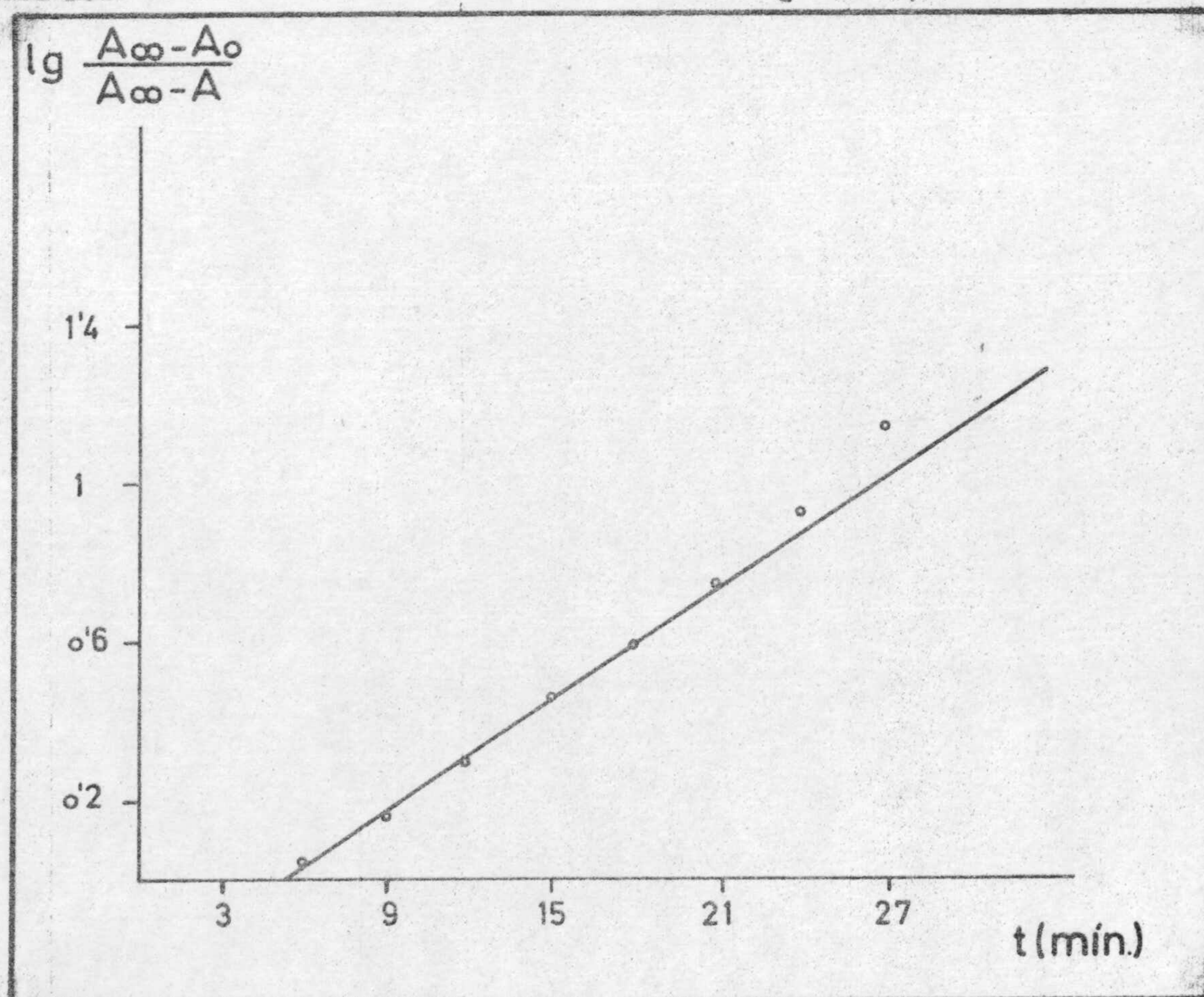


Gráfica nº (20). Estudio de la cinética de primer orden mediante el método integral (b)  $[Cr(III)] = 1 \cdot 10^{-2} M$ .



Gráfica nº 21.

Estudio de la cinética de primer orden mediante el método integral (b)  $[\text{Cr(III)}] = 1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ .



Gráfica nº 22.

Estudio de la cinética de primer orden mediante el método integral (a)  $[\text{Cr(III)}] = 8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ .

TABLA Nº 24 . Cinética. Método integral (a) para diversas concentraciones de Cr(III).

Tiempo minutos	$\left[ \frac{A_{\infty} - A_0}{A_{\infty} - A} \right]$			$\log \left[ \frac{A_{\infty} - A_0}{A_{\infty} - A} \right]$		
	$8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ [Cr(III)]	$1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ [Cr(III)]	$1 \cdot 1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ [Cr(III)]	$8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ [Cr(III)]	$1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ [Cr(III)]	$1 \cdot 1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ [Cr(III)]
0	1	1	1	0	0	0
3	1'02439	1'034324	1'03225	0'0003	0'01452	0'01368
6	1'138983	1'1328	1'15315	0'05614	0'05385	0'06183
9	1'448	1'33333	1'40659	0'1607	0'12483	0'14799
12	1'976	1'69288	1'79649	0'2957	0'2284	0'25431
15	2'866	2'21568	2'41509	0'4563	0'34537	0'38292
18	3'90697	2'93506	3'22012	0'59173	0'46761	0'50786
21	5'694915	3'96491	4'33898	0'75542	0'59813	0'63779
24	8'40	5'25581	5'68888	0'92428	0'72057	0'75496
27	14'0	6'95384	7'52941	1'14613	0'84217	0'87674
30	21'0	9'41666	10'03921	1'32222	0'97387	1'00130
33	37'3333	13'29411	13'83783	1'57206	1'12352	1'133082
36	84	16'14285	18'28571	1'92428	1'20790	1'26198
39	168	22'6000	26'9473	2'22531	1'35411	1'42040
42	---	34'7692	46'5452	---	1'54108	1'66783
45	---	45'2	85'3333	---	1'65514	1'93110

gráf. nº 22

gráf. nº 23

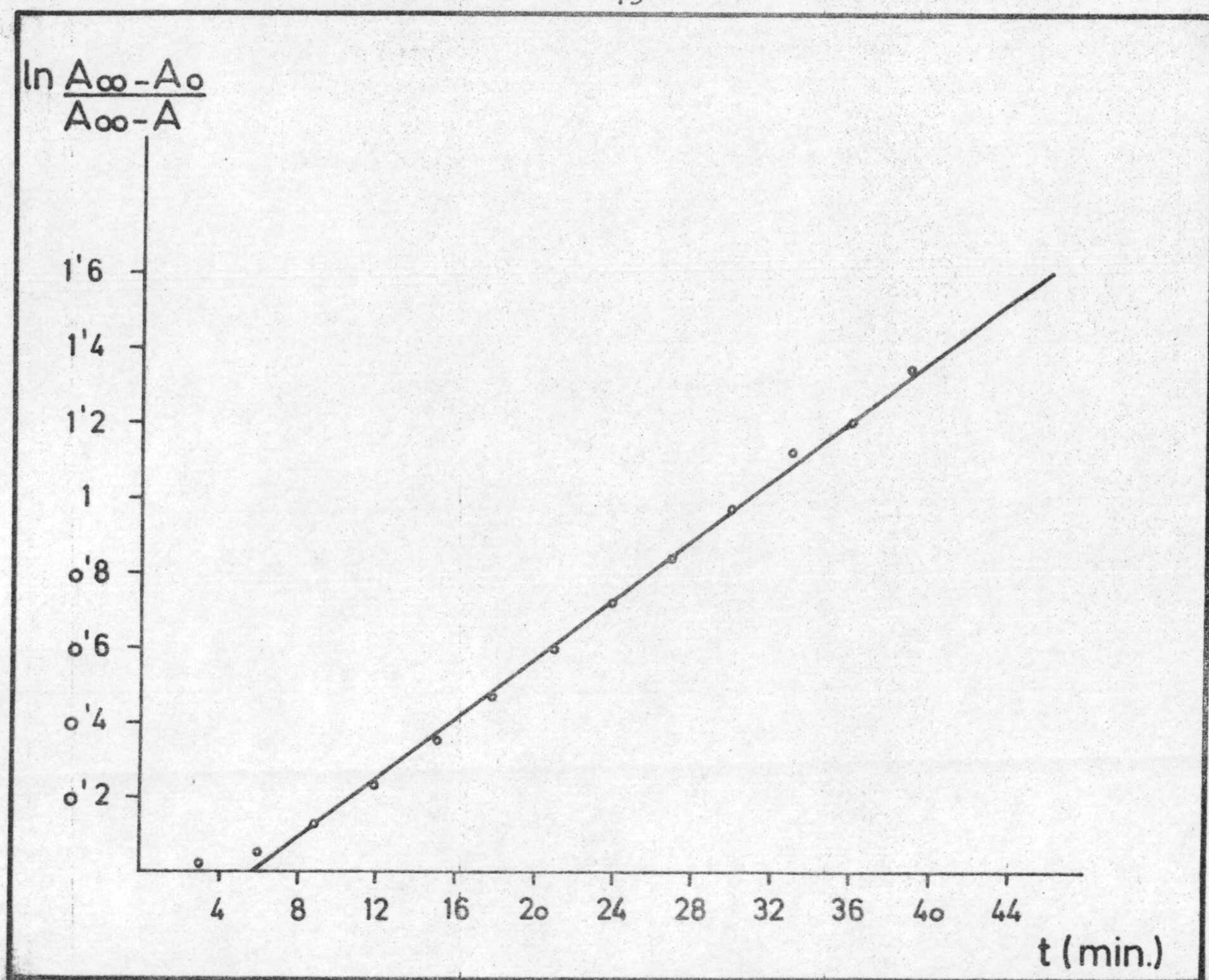
gráf. nº 24

gráf. nº 22

gráf. nº 23

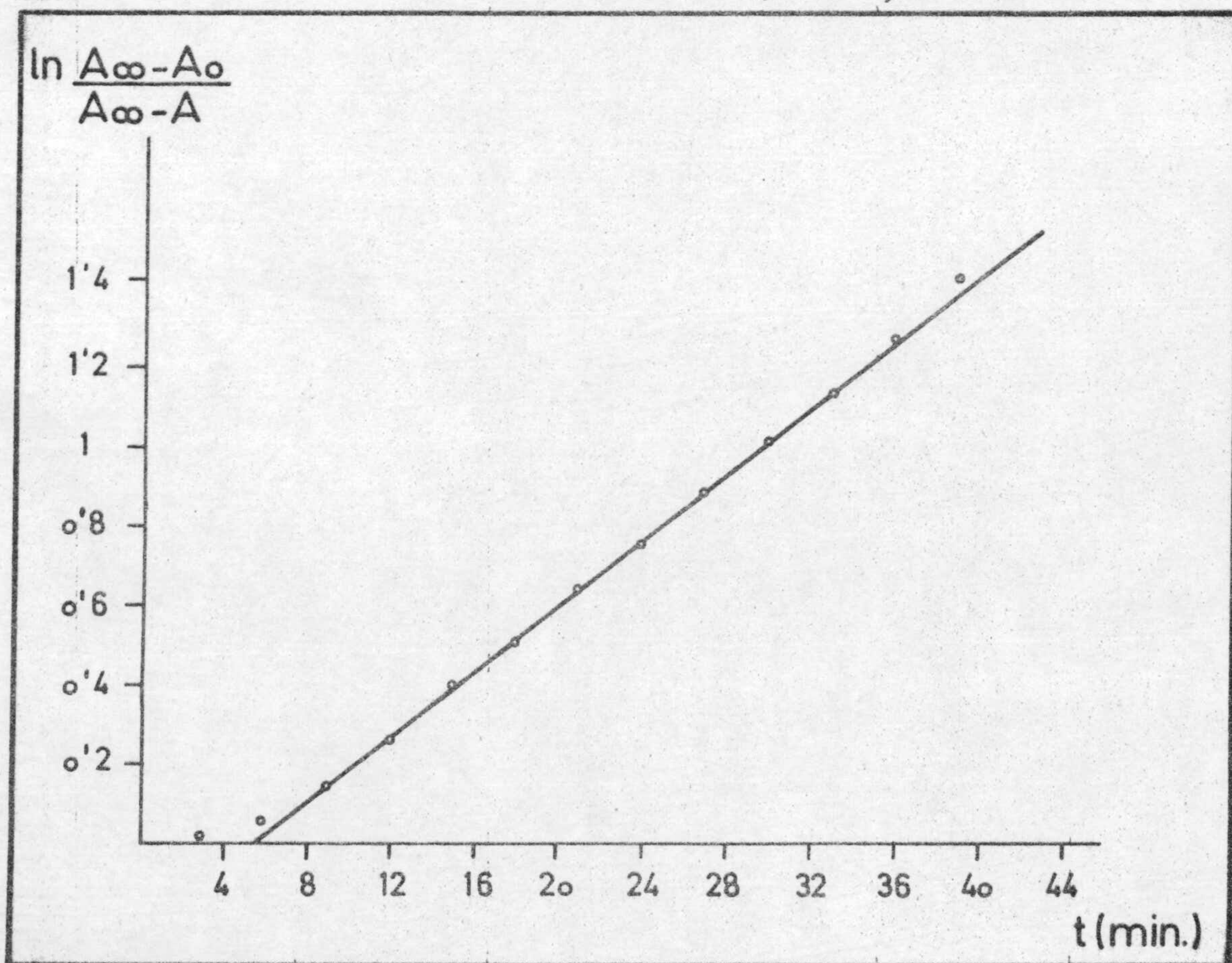
gráf. nº 24





Gráfica nº 23.

Estudio de la cinética de primer orden mediante el método integral (a)  $[\text{Cr(III)}] = 1 \cdot 10^{-2} \text{ M.}$



Gráfica nº 24.

Estudio de la cinética de primer orden mediante el método integral (a)  $[\text{Cr(III)}] = 1 \cdot 1 \cdot 10^{-2} \text{ M.}$

Los valores de la constante de velocidad específica, obtenidos por aplicación del método integral según las representaciones (a) y (b) se resumen en la siguiente tabla

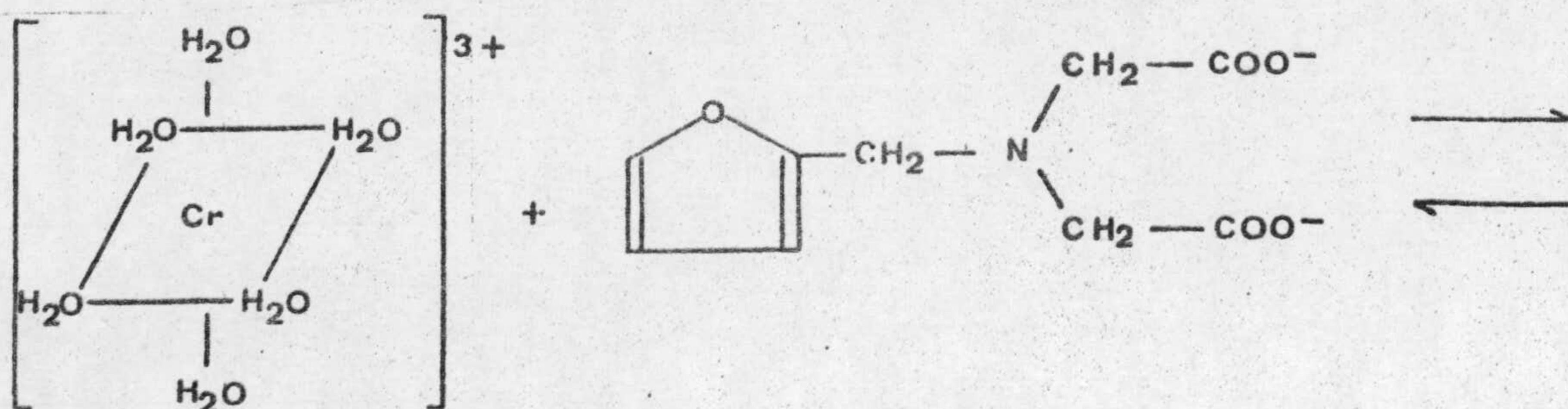
TABLA Nº 25. Valores de constante de velocidad específica.

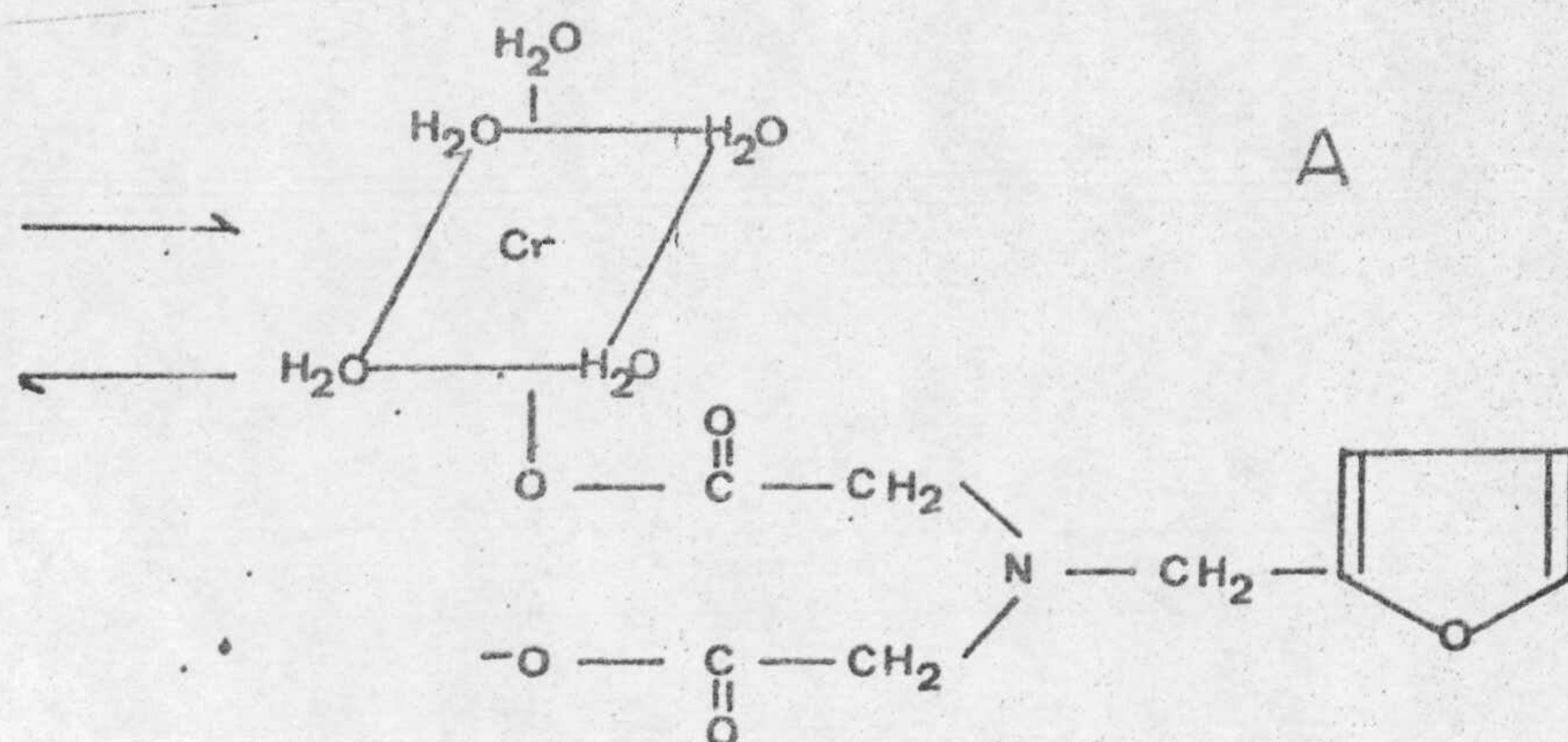
Cr(III) M. $10^{-2}$	constante de velocidad específica K. seg.	
0'8	(a)	$1'778 \cdot 10^{-3}$
	(b)	$1'759 \cdot 10^{-3}$
1	(a)	$1'596 \cdot 10^{-3}$
	(b)	$1'569 \cdot 10^{-3}$
1'1	(a)	$1'66 \cdot 10^{-3}$
	(b)	$1'593 \cdot 10^{-3}$

#### Consecuencia de los resultados obtenidos

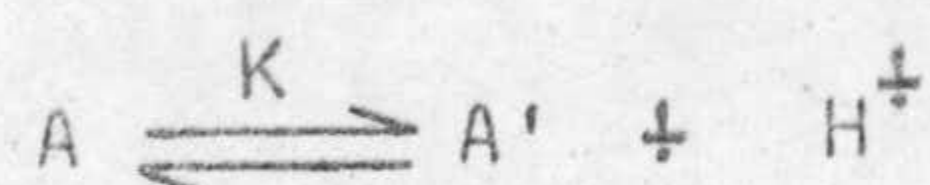
Según se observa en las representaciones gráficas se obtiene una línea recta, lo que indica que existe una reacción de primer orden. Sin embargo al principio la absorbancia prácticamente no varía siendo preciso esperar algunos minutos para obtener valores de absorbancia crecientes y que se ajusten a la cinética de primer orden.

Aceptando las ideas apuntadas por HAMM y DAVIS (169) en su estudio sobre el complejo Cr(III)-oxalato el proceso seguido en esta primera etapa de formación del complejo podría ser el siguiente: un grupo carboxilo de la molécula de reactivo reaccionaría rápidamente para ocupar una posición de coordinación del ión cromo según la reacción:

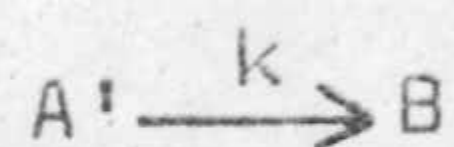




proceso al que sigue el equilibrio siguiente:



En el cual A' solo se diferencia de A en que una de las moléculas de  $H_2O$  - coordinadas en aquel es sustituida por un grupo  $OH^-$ . A continuación la etapa siguiente es lenta y da lugar a la primera estructura de quelato (B).

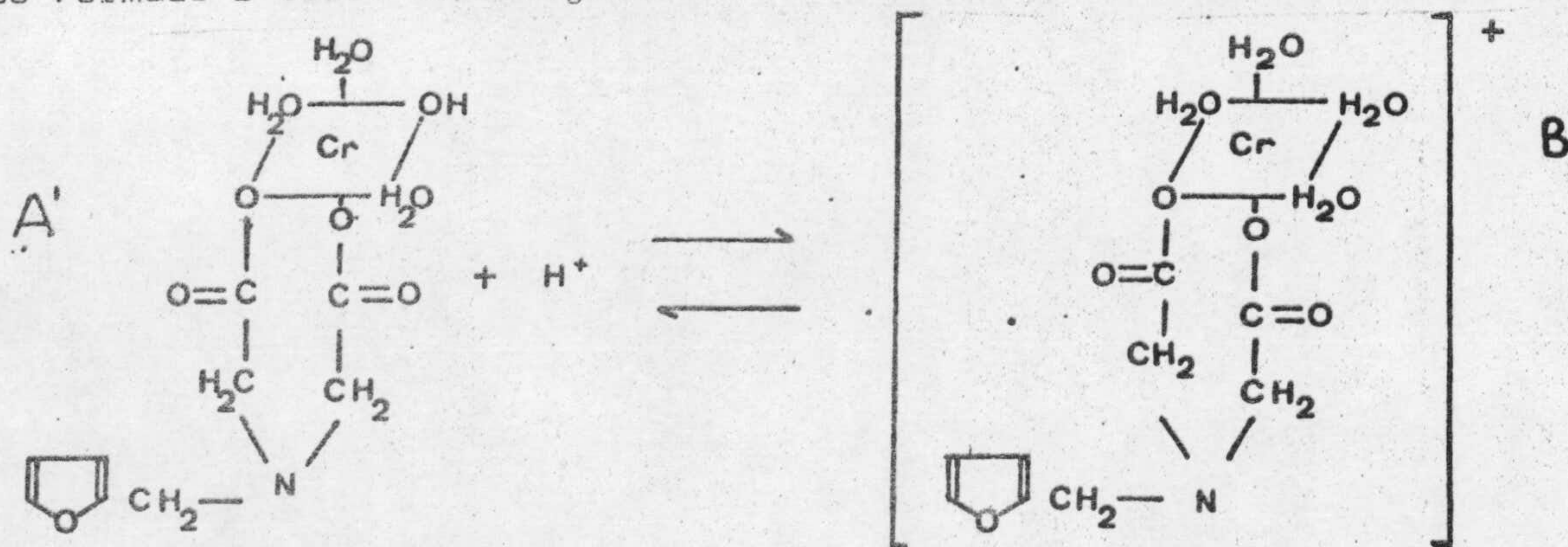


la velocidad de formación de B será:

$$\frac{dB}{dt} = k [A']$$

$$(A_s)_t = a_c b [B]_t$$

A partir de la variación de la absorbancia en función del tiempo, hemos calculado la constante de velocidad de esta etapa en la cual el producto formado B sería en semejanza con el oxalato de Hammy y Davis, el siguiente:



la existencia de B se muestra porque una mezcla equimolecular de Cr(III) y reactivo una vez calentada y obtenido el complejo, da prueba negativa de -

precipitación con  $Ba^{2+}$  lo cual indica que el Reactivo está formando complejo, y también negativa con  $NH_4OH$ , prueba que es positiva cuando se mezclan solamente Reactivo y cromo y se obtiene el producto A de color gris pálido.

La constante de velocidad obtenida de la reacción de primer orden está en consonancia con otras constantes de velocidad para procesos del mismo tipo (complejo con oxalato y otras complexonas).

#### Cálculo de la energía de activación y el factor de frecuencia

Con el fin de realizar dicho estudio se seleccionó como más adecuada la variación de absorbancia en función del tiempo de la disolución que inicialmente contenía 2'5 ml. de Cr(III) 0'414 M, 10 ml. de AFID de concentración  $10^{-1}$  M y disolución reguladora (ClH - ClK) de pH 2 y enrase hasta 25 ml.

Las experiencias se realizaron además de a 70°C, a 60°C y a 80°C, empleando para mantenerlas un ultratermostato Colora K-5.

Los resultados obtenidos a la longitud de onda de 560 nm se muestran representados en la gráfica nº 25.

La tabla nº 26 recoge el valor de la absorbancia en función del tiempo a las diversas temperaturas ensayadas.

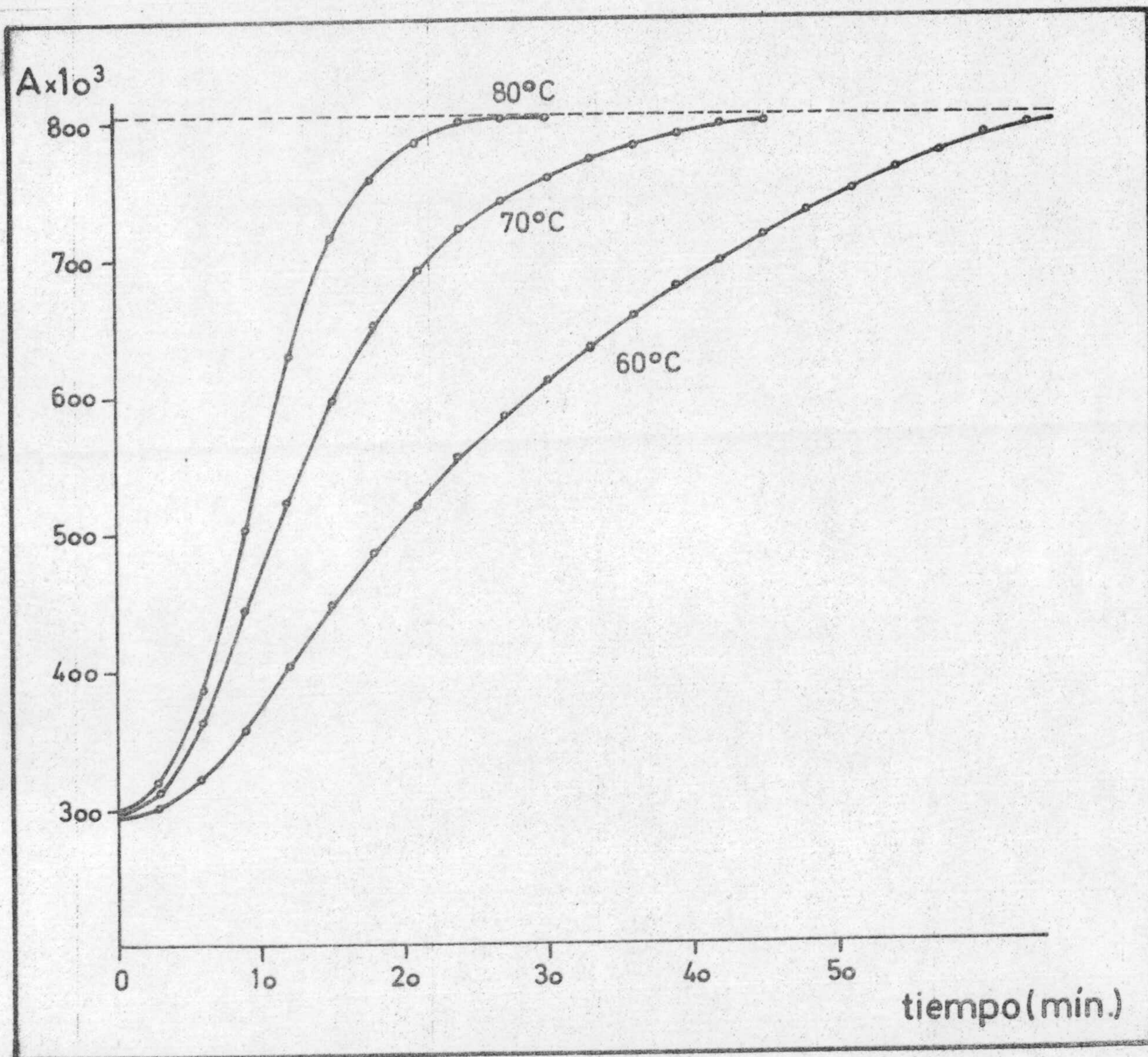
Aplicando el método integral y suponiendo una cinética de primer orden empleamos la ecuación

$$\ln \frac{A_{\infty} - A_0}{A_{\infty} - A_t} = kt$$

en la que como se recuerda  $A_{\infty}$ ,  $A_0$  y  $A_t$  son las densidades ópticas al final del proceso, al comienzo y a un tiempo determinado t, k es la constante específica de velocidad. Los resultados se recogen en la tabla nº 27 y se representan en las gráficas nº 26 y 27.

TABLA Nº 26 . Lecturas experimentales para  $[\text{Cr(III)}]_{\text{inicial}} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  a diversas temperaturas.

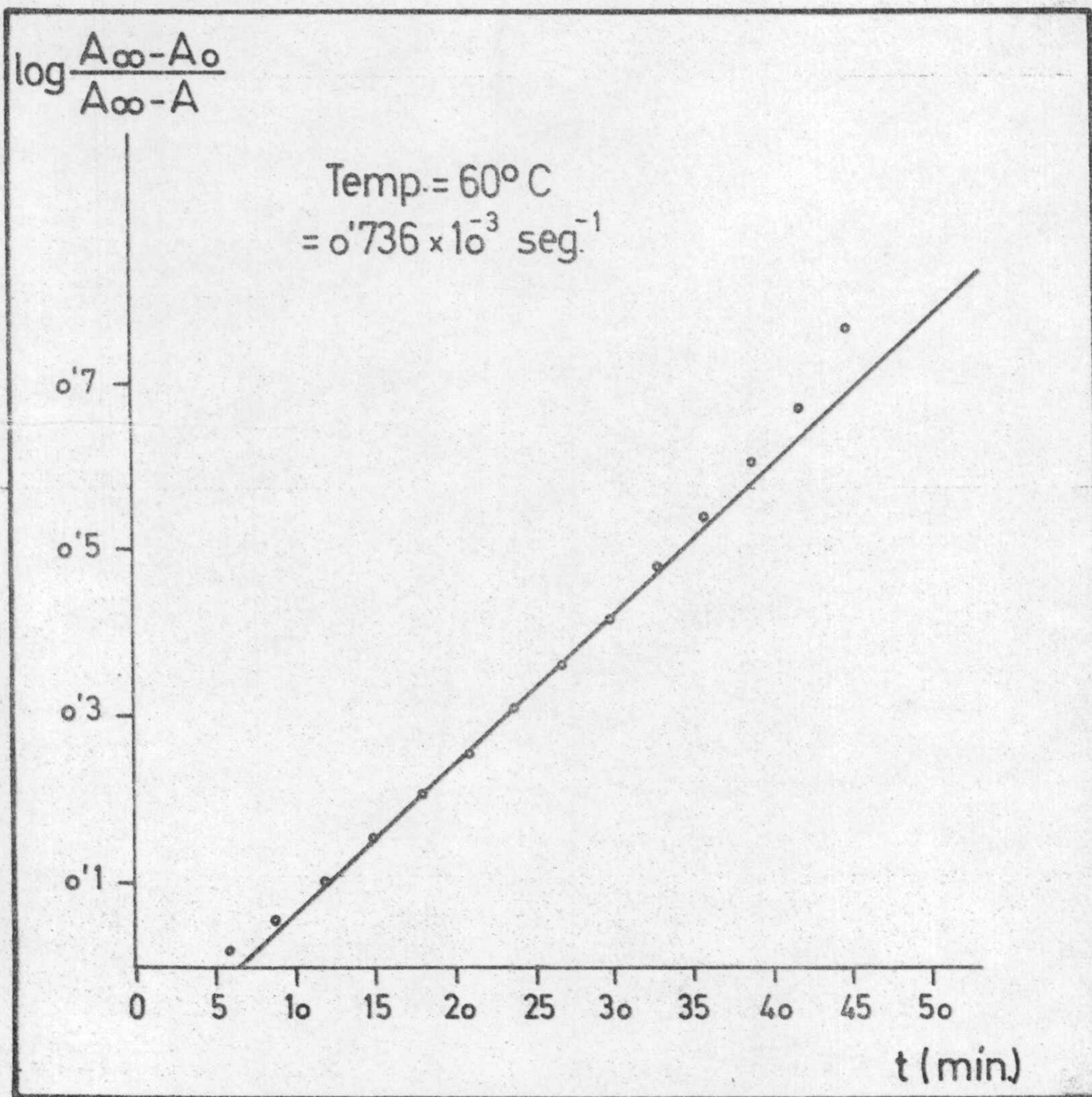
Tiempo (minutos)	$A \cdot 10^3$		
	60º C	70º C	80º C
0	295	296	296
3	301	312	318
6	320	364	385
9	356	444	503
12	402	523	630
15	447	596	712
18	487	649	756
21	520	690	782
24	553	718	798
27	582	740	800
30	608	757	
33	635	771	
36	656	781	
39	677	790	
42	696	797	
45	715		
48	733		
51	748		
54	763		
57	775		
60	789		
63	795		



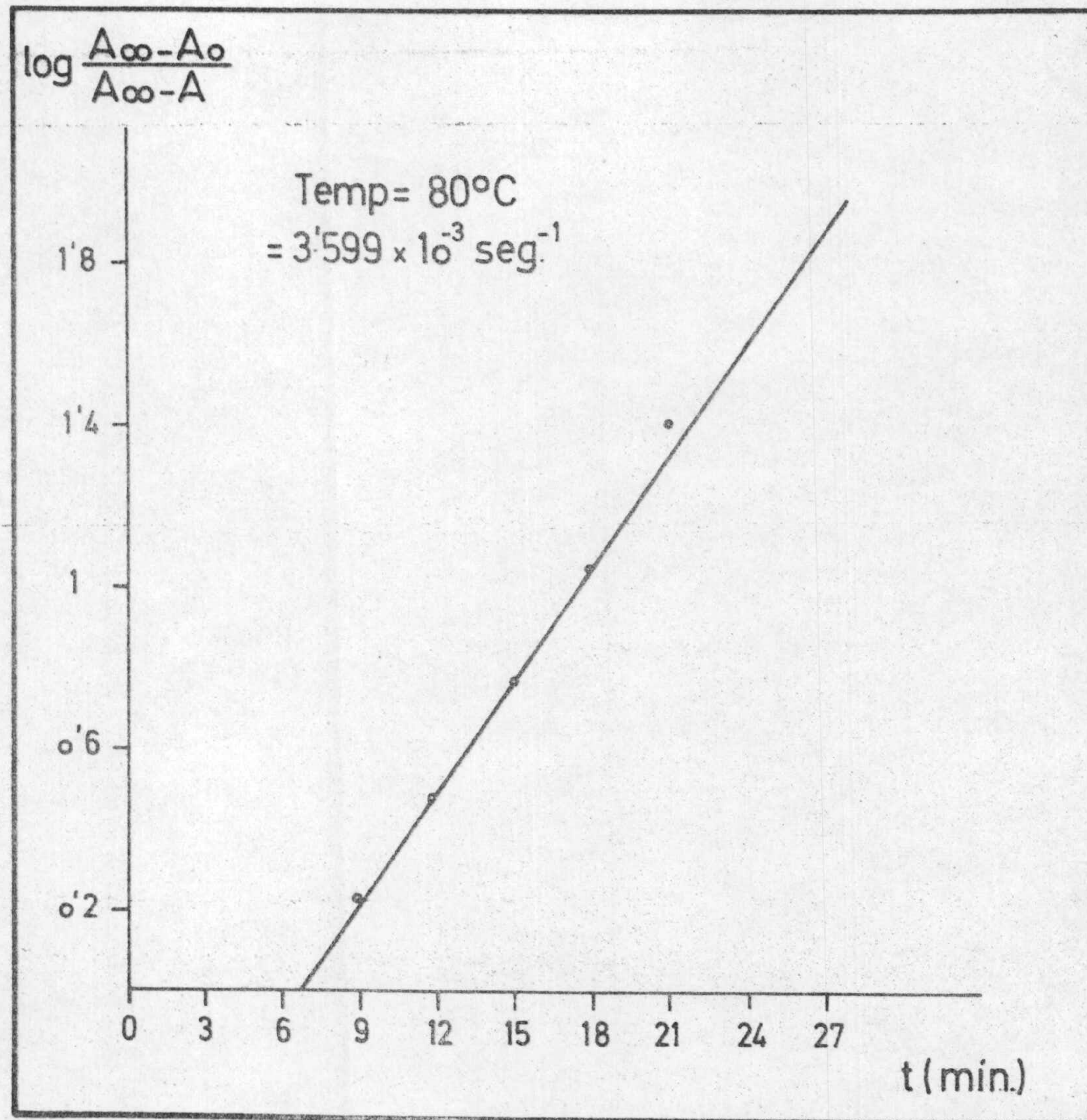
Gráfica nº 25 . Variación de la absorbancia en función del tiempo a distintas temperaturas.

TABLA No 27 . Método integral para  $[\text{Cr(III)}]_{\text{inicial}} = 1 \cdot 1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$   
a diversas temperaturas.

Tiempo minutos	$\frac{A_{\infty} - A_0}{A_{\infty} - A}$			$\log \frac{A_{\infty} - A_0}{A_{\infty} - A}$		
	60° C	70° C	80° C	60° C	70° C	80° C
0	1'00000	1'00000	1'00000	0'0000	0'00000	0'00000
3	1'01197	1'03225	1'04545	0'0051	0'01368	0'01930
6	1'05186	1'15315	1'21342	0'0219	0'06183	0'08401
9	1'13677	1'40659	1'69230	0'5560	0'14799	0'22847
12	1'2675	1'79649	2'94186	0'1029	0'25431	0'46862
15	1'42816	2'41509	5'62220	0'1547	0'33292	0'74990
18	1'60952	3'22012	11'00000	0'2066	0'50786	1'04139
21	1'79787	4'33898	25'30000	0'2547	0'63729	1'40312
24	2'03614	5'68888	126'50000	0'3088	0'75496	2'10200
27	2'30454	7'52941		0'3625	0'87676	
30	2'61340	10'03921		0'4172	1'00130	
33	3'03592	13'83783		0'4822	1'13082	
36	3'47260	18'28571		0'5406	1'26198	
39	4'05600	26'94730		0'6080	1'42040	
42	4'78300	46'54540		0'6790	1'66783	
45	5'82756	85'33330		0'7654	1'93110	



Gráfica nº 26 . Método integral. Cinética de primer orden para  $[\text{Cr(III)}]_{\text{inicial}} = 1.1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  . a 60°C.



Gráfica nº 27 . Método integral. Cinética de primer orden para  $[\text{Cr(III)}]_{\text{inicial}} = 1.1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  a 80°C.



Se puede calcular la energía de activación si conocemos las constantes de velocidad específica a cada temperatura, haciendo uso de la ecuación de Arrhenius en forma integrada (172, 173)

$$k = A \cdot e^{-E/RT}$$

en la cual A, es una constante de integración independiente de la temperatura denominada "factor de frecuencia" y que en la teoría de Arrhenius no está definida.

Tomando logaritmos neperianos en la anterior ecuación resulta:

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT}$$

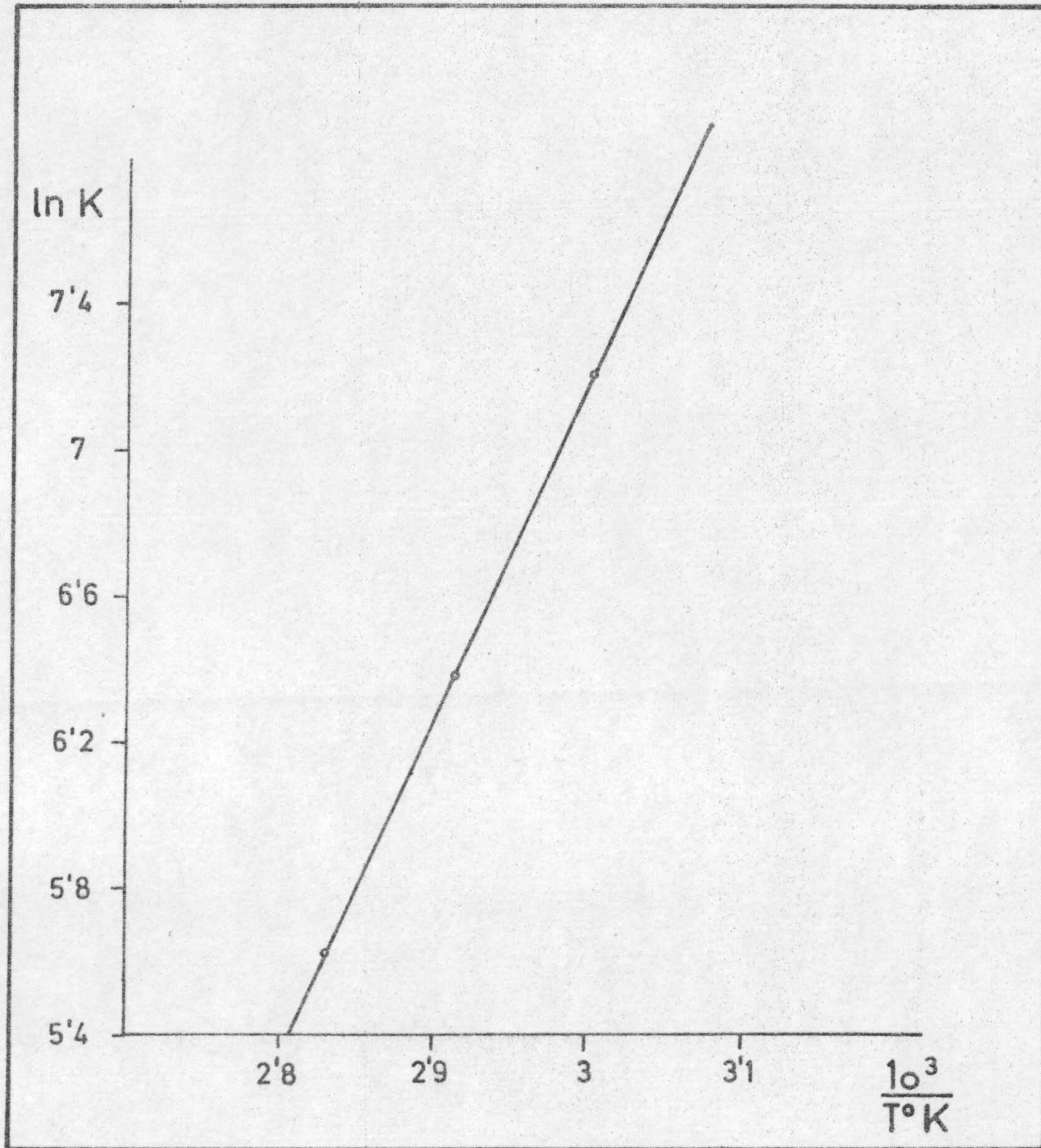
La energía de activación puede calcularse representando  $\ln k$  en función de  $1/T$  y determinando la pendiente resultante.

Los datos necesarios para el trazado de la recta se encuentran resumidos en la Tabla siguiente

TABLA Nº 28

$k \cdot 10^3$	$\ln k$	Temperatura (º K)	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$
0'736	- 7'2142	333	3'003
1'66	- 6'3937	343	2'915
3'599	- 5'6296	353	2'832

Con ellos se realizó la representación gráfica de  $\ln k$  en función de  $1/T$  en la gráfica nº 28.



Gráfica nº 28 . Cinética del complejo Cr(III)-R. Cálculo de -  
Energía de activación.

La pendiente de la recta resultante es  $-10.470'5$  con lo que -  
la energía de activación es igual a

$$E = 20'804 \text{ Kcal./mol}$$

Como el factor de frecuencia es constante lo calculamos a una  
cualquiera de las temperaturas . Así para

$$K_{70^\circ C} = A \cdot e^{-E/RT}$$

Con lo que resulta

$$1'66 \cdot 10^{-3} = A \cdot e^{-20.804'88/1'987 \cdot 343} \text{ de donde } A = 2'98 \cdot 10^{10} \text{ seg.}$$

ESTUDIO DEL COMPLEJO SOLIDO Cr(III)  
CON ACIDO FURFURILIMINO DIACETICO

COMPLEJO SOLIDO DE Cr(III) CON EL ACIDO FURFURILIMINO DIACETICO

En el estudio espectrofotométrico descrito en páginas anteriores pudimos comprobar que si las disoluciones conteniendo catión Cr(III) y reactivo en exceso se calientan a la temperatura de ebullición del agua (se forma el complejo de color violeta que ha sido estudiado en disolución) y se dejan en reposo durante no menos de seis horas aparecen unos cristalitos de color rosa. Estos no aparecen si las disoluciones contienen exceso de catión.

Con el fin de conocer su naturaleza procedimos a estudiar las condiciones estrictas de su formación. Las investigaciones realizadas así como las conclusiones deducidas se indican a continuación.

Antecedentes

Otros complejos de Cr(III) con ácidos poliaminopolicarboxílicos se han estudiado y pueden encontrarse las diferentes discusiones en la bibliografía. Lo que seguidamente se expone pretende reunir algunos de los datos más característicos.

En la tabla nº 29 se pone de manifiesto que en los casos en que las complexonas son tetradentadas (EDTA, APDT) los complejos sólidos son 1:1 (R:Cr) mientras que si son bidentadas los complejos tienen una estequiometría 2:1.

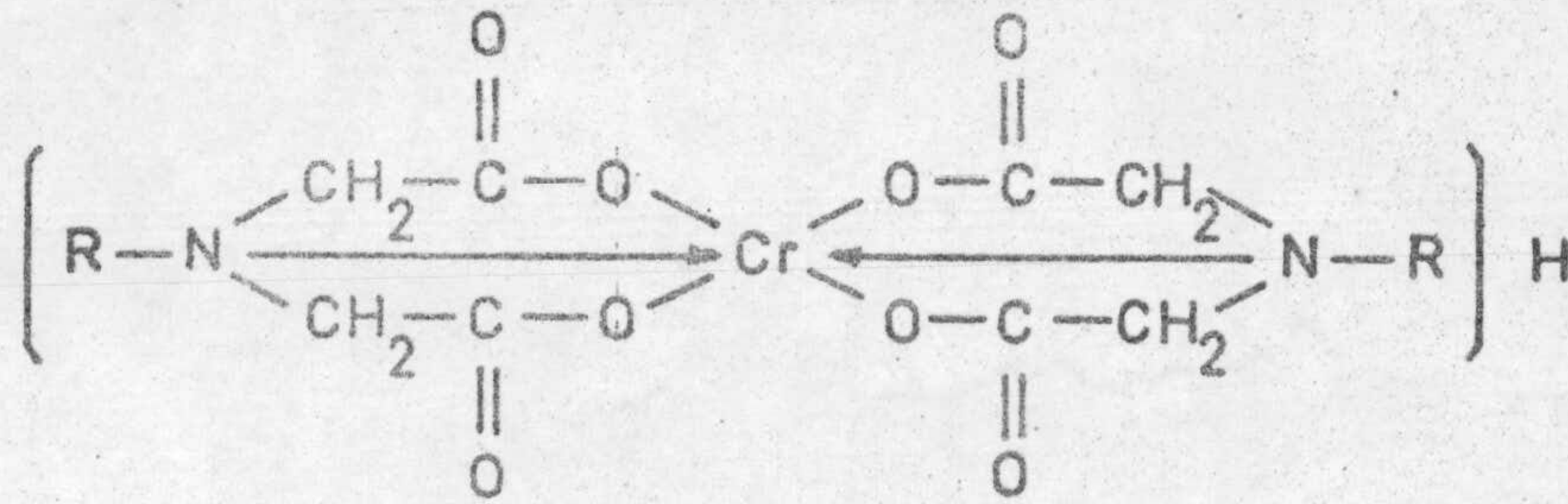
Los espectros infrarrojos de estos complejos presentan las bandas correspondientes a los enlaces de los grupos carboxílicos y con Cr(III). Así mismo aparecen las bandas que muestran la participación de los átomos de nitrógeno en la coordinación. Los datos acerca de los espectros infrarrojos están reunidos en la tabla nº 29, en la que también se indican las longitudes de máxima absorción en las regiones del espectro visible y ultravioleta.

ISRAILY y otros (115) (174), al estudiar el comportamiento de diversos derivados aminocarboxílicos, encuentran que al reaccionar estos con el ión Cr(III) se suelen formar dos complejos ácidos, uno rosa y otro violeta para los que proponen fórmulas generales tales como:

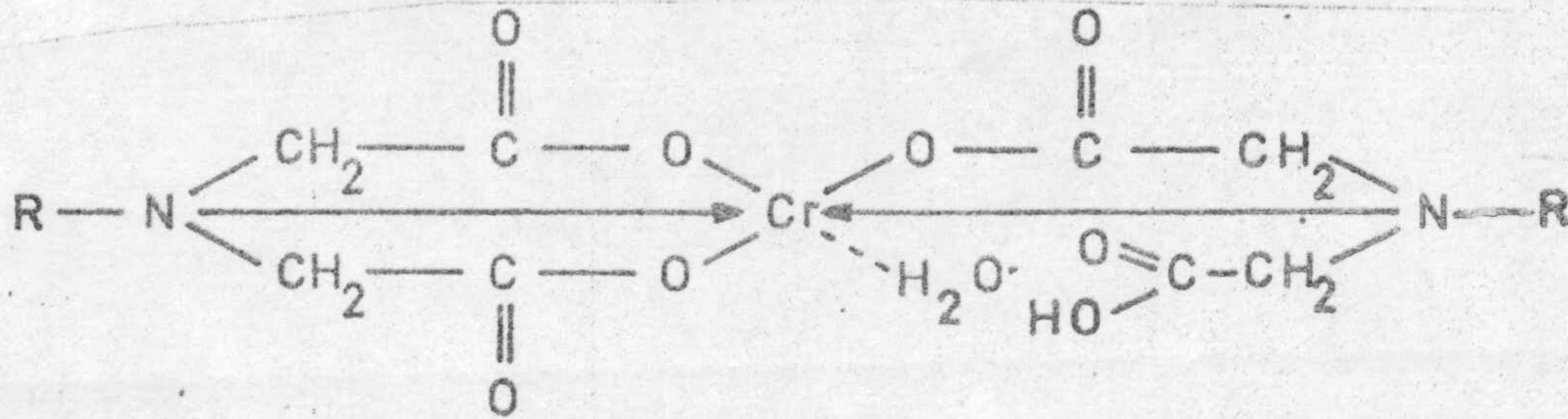
TABLA Nº 29 . Espectros de absorción de complejos de cromo.

Reactivo	Fórmula complejo	visible y UV		IR		Ref.
		color	máximos	vibración $\text{cm}^{-1}$ -COOM	vibración $\text{cm}^{-1}$ -COOH	
glicina	$[\text{CrC}_4\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 0.5] \cdot \text{H}_2\text{O}$	rojo	----	1630	----	174
glicina-glicólico	$\text{Cr}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2)_2(\text{OHCH}_2\text{CO}_2)$	violeta	555, 395	1630 <sup>MF</sup>	----	174
glicina-láctico	$\text{Cr}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2)_2(\text{CH}_3\text{CH}-\text{CO}_2)$	violeta	555, 400	1630 <sup>MF</sup>	----	174
IDA	$\text{K}[\text{Cr}(\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4)] \cdot 2.5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	rosa	519, 391	1640 <sup>F</sup>	----	175
MANDA	$\text{H}[\text{Cr}(\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{COO}))_2] \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$	rosa	500, 340	1635 <sup>MF</sup>	----	174
MANDA	$\text{H}[\text{Cr}(\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2))_2] \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$	violeta	560, 400	1640 <sup>MF</sup>	1740 <sup>m</sup>	174
EAMDA	$\text{H}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2))_2] \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$	rosa	505, 335	1635 <sup>MF</sup>	----	174
EAMDA	$\text{H}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2\text{COO}))_2] \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$	violeta	560, 405	1630 <sup>MF</sup>	1740 <sup>m</sup>	174
HAMDA	$\text{H}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OHN}(\text{CH}_2\text{COOH}))_2] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	violeta	555, 400	1630 <sup>MF</sup>	1740 <sup>MF</sup>	174
EDTA	$\text{H}[\text{Cr}(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8)] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	violeta	544, 390	1645	1745	176 177
APDT	$\text{H}[\text{Cr}(\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8)] \cdot \text{H}_2\text{O}$	violeta	----	1600	1720	117

MF = muy fuerte; m = media F = fuerte



Complejo rosa



Complejo violeta

en las que R son los restos de las moléculas de complexona.

Para el primer caso el espectro infrarrojo presenta una banda característica de la vibración antisimétrica ( $\nu_a \text{COO}$ ) alrededor de  $1600 \text{ cm}^{-1}$  la cual indica que los 4 grupos carboxílicos están igualmente unidos al cromo. En el complejo violeta existe además de la vibración anterior una vibración característica del grupo carboxílico libre ( $\nu \text{C}=\text{O}$ ) que aparece a  $1700 - 1720 \text{ cm}^{-1}$ . En el caso del complejo con EDTA la vibración aparece a  $1740 - 1720 \text{ cm}^{-1}$  que es un poco alta. Se acepta como explicación de este hecho (178) - la formación de enlaces de hidrógeno entre el Cr y el protón del grupo carboxílico ( $\text{COOH}-\text{Cr}$ ). Esta coordinación está de acuerdo con la indicación de la existencia de coordinaciones superiores a seis en el cromo (115).

También podemos observar que en los complejos con EDTA, HAMD A y PDTA de la tabla anterior, solo se ha podido obtener el complejo ácido de color violeta, pues la participación en la coordinación de los grupos ( $-\text{OH}$  y  $-\text{COOH}$ ) existentes en este tipo de reactivos disminuye la estabilidad de los enlaces carboxilo-cromo (115).

En el estudio espectrofotométrico en las regiones visible y ultravioleta los complejos rosa y violeta confirmaron las estructuras anteriores: los máximos de absorción de los dos complejos son diferentes; en los dos casos aparecen dos bandas características a unos  $500 \text{ nm}$  y  $340 \text{ nm}$  para el -

complejo rosa y 550 y 400 nm para el complejo violeta. La primera es debida a una transición  $4A_{2g} \rightarrow 4T_{2g}$  la segunda permitida por el spin corresponde a la transición  $4A_{2g} \rightarrow 4T_{1g}$ .

La diferencia existente entre las posiciones de los máximos de absorción la explican VIELES e ISRAÏLY (174) por la existencia en el complejo ácido violeta de un grupo carboxilo libre, puesto que comparando el espectro de este último con el del complejo de cromo con dos átomos de nitrógeno y tres grupos carboxilos coordinados al cromo (la sexta posición de coordinación puede estar ocupada por una molécula de  $H_2O$  ó de  $-CH_2OH$ ) han encontrado las mismas longitudes de onda del máximo de absorbancia. También indican los mismos autores que al realizar determinaciones conductométricas de ambos complejos con MAMDA y EAMDA; los resultados son tales que muestran que el complejo de color rosa es más robusto que el violeta. Este comportamiento está de acuerdo con las fórmulas propuestas para estos complejos puesto que en el rosa el protón es exterior al anión complejo.

La valoración del complejo violeta  $Cr(III) - EDTA$ , con  $NaOH$  permite establecer la variación de la absorbancia en función del pH y de la relación moles de alcali a moles de  $Cr(III)$ , deduciéndose los valores de las constantes de ionización, a fuerza iónica 0,05,  $K_1 = 8 \cdot 10^{-4}$  y  $K_2 = 3 \cdot 10^{-8}$  (116).

SUAREZ CARDESO y GONZALEZ GARCIA (117) valoran el complejo  $APDT - Cr(III)$  con  $KOH$  potenciométricamente, atribuyendo el primer salto de la curva a la neutralización del protón externo y el segundo a la formación de un hidroxocomplejo de color azul.

También existen en la bibliografía estudios termométricos (117) y de otros tipos (168) (169) que ayudan a interpretar las estructuras de estos complejos rosa y violeta que forma el  $Cr(III)$  con diferentes complexonas.

#### DESCRIPCION DE LAS EXPERIENCIAS

##### Preparación del complejo sólido violeta $Cr(III) - AFID$

Se mezclaron las cantidades necesarias de nitrato de cromo y ácido furfurilimino diacético para que el complejo que forme tenga estequiome

tría 1:1 llevando el volumen a 100 cc. La disolución se calentó en baño maría hasta la aparición del color violeta del complejo. Una vez evaporado a unos 60° C. hasta reducir el volumen aproximadamente a la mitad; se dejó enfriar, no observándose la aparición de cristales ni ningún compuesto sólido, permaneciendo la disolución de color violeta. Tras numerosos días no se observó aparición de cristales.

#### Preparación del complejo sólido rosa Cr(III) - AFID

Se disolvieron 0'1 ml. de nitrato de cromo en 0'2 moles de ácido furfurilimino diacético siendo el volumen final de 100 cc. A continuación se calentó a temperatura de ebullición de 20 a 30 minutos. La evaporación se continuó (60° C) hasta la aparición de unos cristales rosa. Una vez filtrados, se lavaron varias veces con la mínima cantidad de agua desionizada, una vez lavados se dejaron secar a temperatura ambiente.

#### ANÁLISIS ELEMENTAL

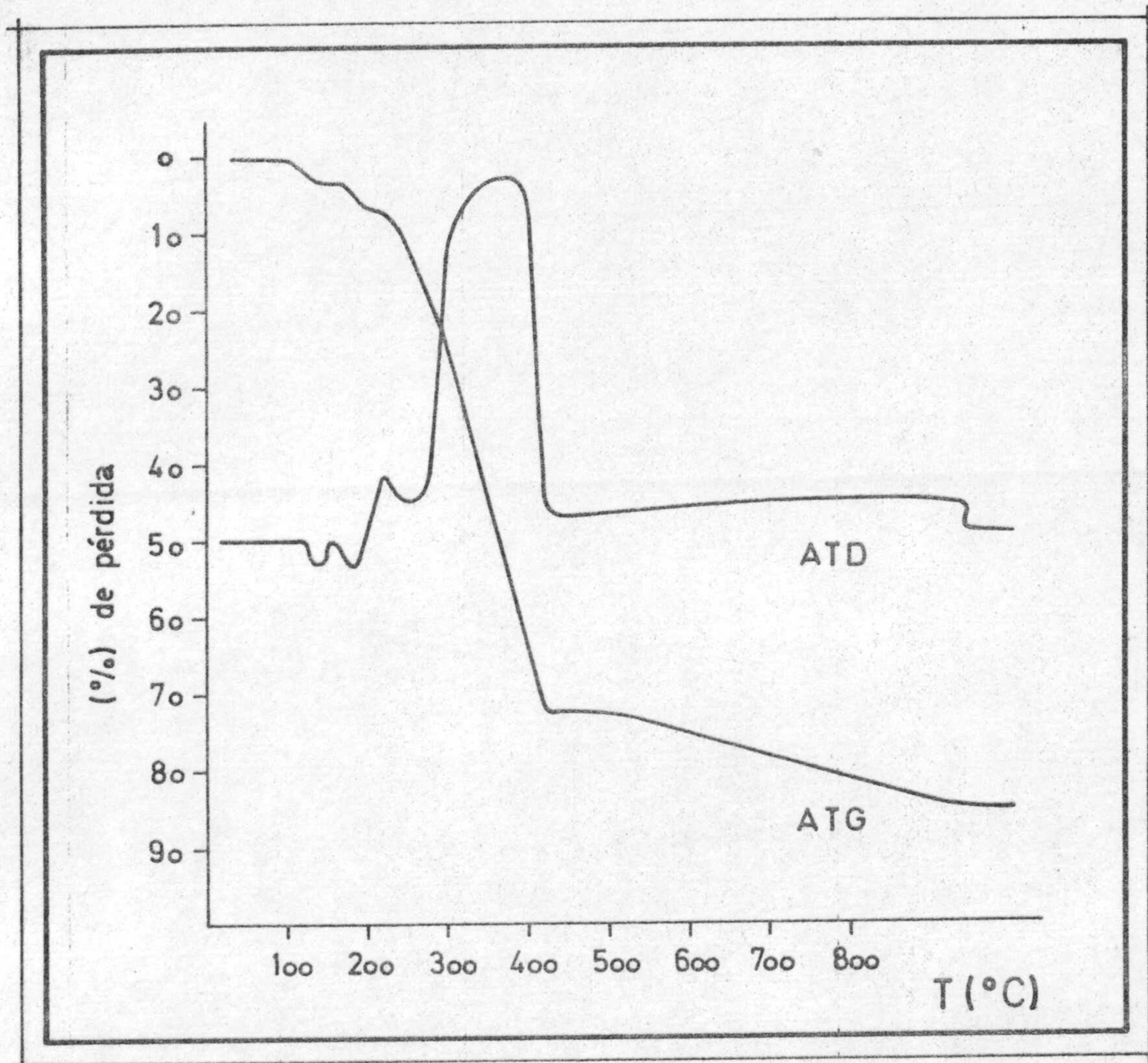
El análisis elemental se realizó en un analizador Perkin - Elmer modelo 240, los resultados obtenidos para el complejo rosa fueron los siguientes: C 41'95%; H = 4'64% y N = 5'60% los cuales parecen corresponder a la fórmula  $(C_{18}N_2O_{10}H_{18}Cr) \cdot 2H_2O$  siendo sus porcentajes teóricos C = 42'27%; H = 4'5% y N = 5'47%. El cromo se determinó oxidando a cromato, con  $S_2O_8^{2-}$  y Ag(I), que se valoró con disolución de  $Fe^{2+}$  en medio ácido y el exceso de  $Fe^{2+}$  con dicromato, usando difenilamin Sulfonato sódico como indicador. El contenido en tanto por ciento resultó ser 10'13 y el teórico 10'18.

#### ANÁLISIS TERMICO

Los análisis termogravimétrico y termodiferencial se realizaron en un aparato SETARAM modelo GDTD - 10 provisto de electrobalanza B-70 con termopares de Pt/Pt - Rh con referencia de alumina calcinada a 1000° C de un tamaño de partícula menor de 63 nm igual al de la muestra, usando crisoles de procelana de 5 mm de diámetro y calentado a la velocidad de 10° C/min. Se operó en atmosfera estática de aire. La muestra utilizada fue previamente desecada a 60° C a vacío sobre  $P_2O_5$ . En la gráfica nº 29 estan -



recogidos los resultados obtenidos.

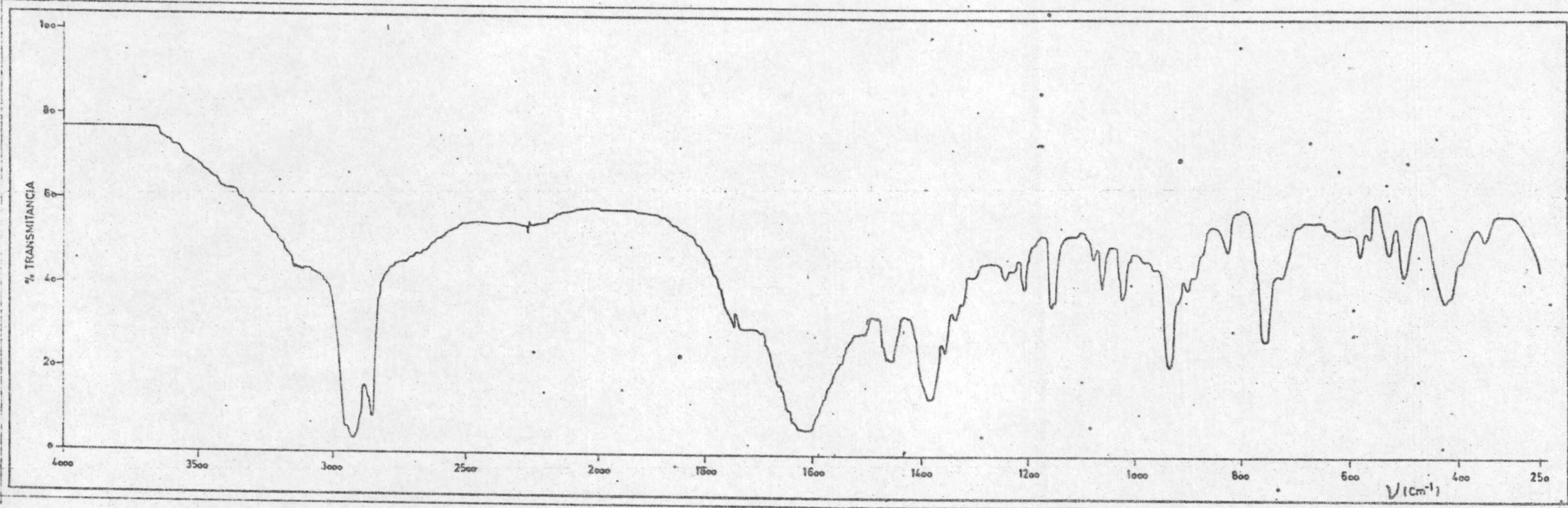


Gráfica nº 29. Curvas de ATD y ATG

#### Espectro infrarrojo

En un espectrofotómetro Perkin-Elmer equipado con red de difracción y antiprisma de BrK modelo 225 se realizó el espectro de la muestra, en las condiciones de secado reseñadas anteriormente, en pastilla de BrK a concentración comprendida entre 0'5 y 1 %.

La gráfica nº 30 muestra el espectro conseguido.

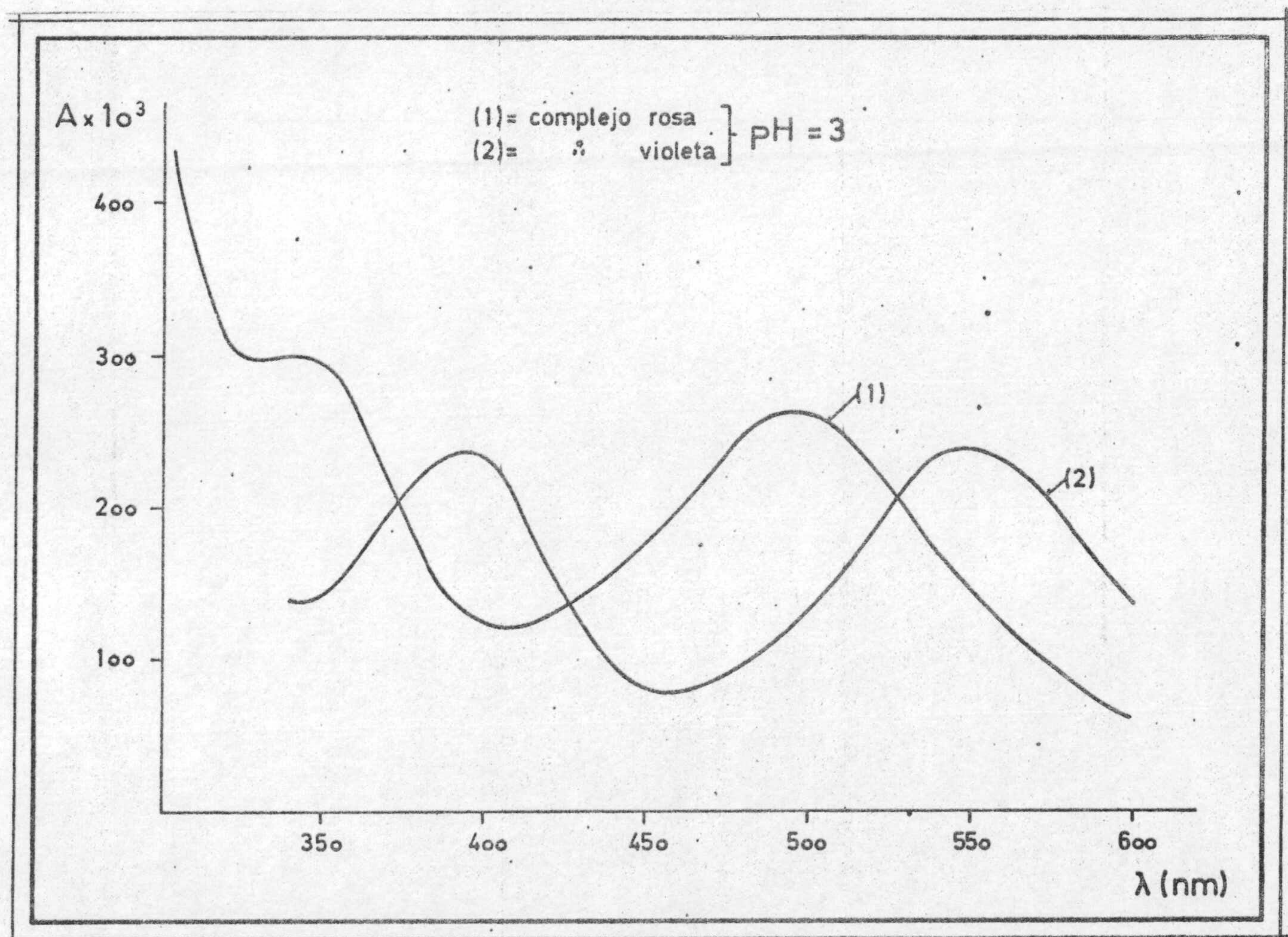


Gráfica nº 30 . Espectro infrarrojo del complejo sólido Cr(III) . Acido furfurilimino diacético.

Espectroscopía UV - VIS

Los espectros en las regiones visible y ultravioleta se realizaron en un espectrofotómetro Beckman en la zona de longitudes de onda comprendidas entre 700 y 300 nm.

Se representan en la gráfica nº 31 .



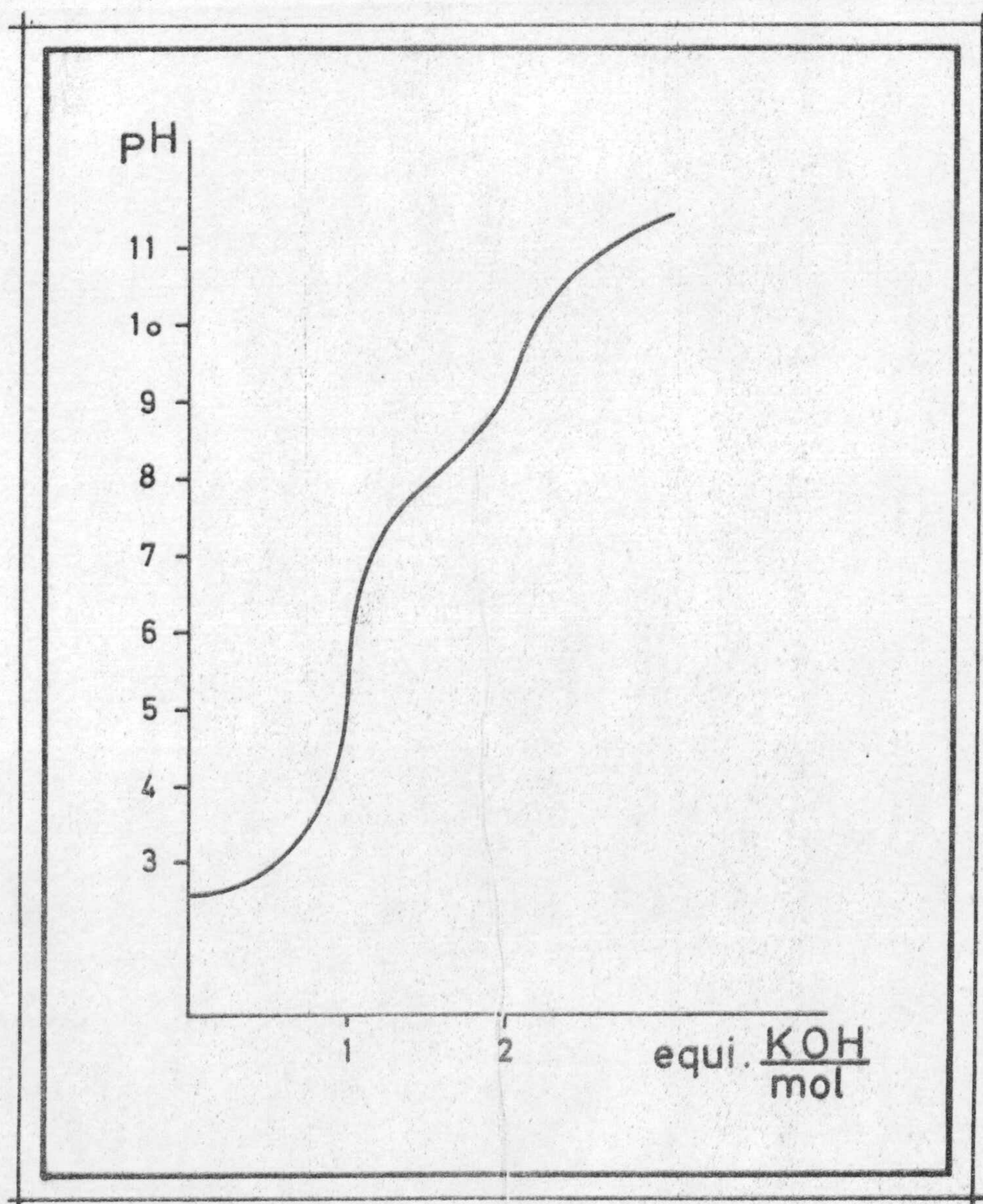
Gráfica nº 31. Espectros de los complejos sólidos de Cr(III) con ácido furfuralilimino diacético.

Valoración potenciométrica

La curva de valoración potenciométrica gráfica nº 32 se obtuvo disolviendo 0'1 gr. de complejo en 50 ml. de  $H_2O$  y valorando con disolución de KOH.

Se realizó en un pH-metro Beckman modelo de Research provisto de un electrodo de calomelanos saturado como referencia y uno de vidrio, ambos de la casa Beckman.

La disolución de KOH 0'1433 M, se adicionó mediante una microbureta Afora clase A.



Gráfica nº 32. Valoración potenciométrica.

### Discusión de los resultados

Una vez aislado el complejo rosa en las condiciones indicadas - anteriormente procedimos a su valoración potenciométrica, en la gráfica - nº 32 se observó la existencia de un salto definido a pH entre 3'5 y 7'5 encontrándose su punto de equivalencia a 5'2 para la adición de un equivalente de base por mol de quelato. Alrededor de pH 9 aparece una segunda inflexión para la adición de 2 equivalentes de base por mol de complejo, acompañada por un cambio de color rosa a marrón - azulado, por encima de - pH 12'1 la disolución toma color verde.

En el análisis termogravimétrico y termodiferencial se llegó a los siguientes resultados:

La curva de ATD (gráfica nº 29 ) presenta dos picos endotérmicos. Uno a 140 y otro a 180° C correspondiendo a la eliminación de 2 moléculas de H<sub>2</sub>O.

A 225° C aparece un pequeño exotérmico y entre 300 y 400° C aparece un gran exotérmico que corresponde a la pirolisis del producto formado, sin embargo ésta continúa hasta 94° C puesto que existe un descenso - en la curva a esta temperatura.

En la curva de ATG (gráfica nº 29 ) se llega a resultados similares, la primera pérdida de peso lenta se produce sobre 140° C e importa el 3'45%, seguida de otra a 190° C que importa un 3'4% que corresponden a una molécula de agua cada una.

El hecho de que la pérdida de las moléculas de H<sub>2</sub>O tenga lugar a temperaturas tan elevadas parece ser debido a que existen uniones de cada molécula de H<sub>2</sub>O a los dos grupos carboxilos contiguos de la complexona, lo cual hace que las uniones sean más fuertes y necesiten, por tanto, mayor temperatura para liberarse. Este tipo de uniones de las moléculas de agua es similar al observado por ARENAS y NAVARRETE ( 179 ) al estudiar - el ión malonato.

A 225° C se inicia lentamente la pérdida debido probablemente a descarboxilación que se superpone a la pirólisis del producto hasta 420° C. A partir de esta temperatura aparece continuar la pérdida por combustión en una etapa mucho más lenta que la anterior y que se corresponde a un 12'5% de pérdida, quedando un residuo de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> según se pudo comprobar

TABLA Nº 30 . Absorciones características en el infrarrojo -  
( $\text{cm}^{-1}$ ) del complejo rosa (AFID-Cr) y del AFID-H<sub>2</sub>.

compuesto Absorciones caracterist. de grupos	AFID <sub>2</sub> +Cr H. 2H <sub>2</sub> O	AFID - H <sub>2</sub>
banda : OH del grupo ácido	-----	3450
Tensión C = O del grupo ácido	-----	1730
Tensión C - O	-----	1270
C = C aromático Y COO - Cr(antisim.)	1620 <sup>mF</sup>	1625 <sup>d</sup> 1500
COO - Cr(simetri.)	1370	-----
C - N	1320	1370
C - N aromático flexión fuera del plano	740, -----	760, 680
C - H aromático flexión en el plano	1000 - 1100 <sup>d</sup>	-----
H <sub>2</sub> O libración	920	-----
Cr - OH	345	-----
N - Cr	420	-----

mF = muy fuerte

d = débil

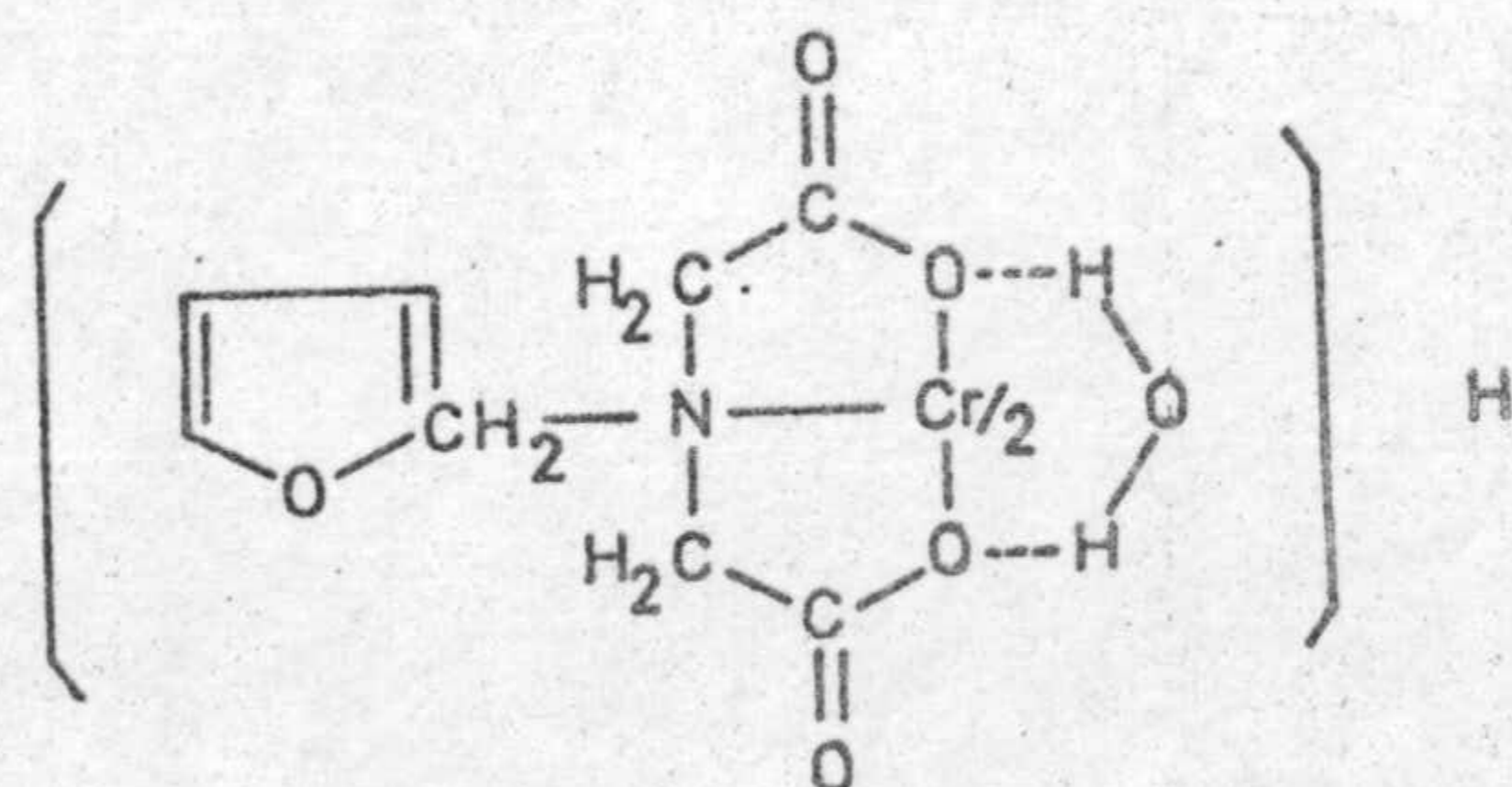
por análisis, que representa el 15 % de la muestra original, en concordancia con el valor teórico de un 14'87 % .

En el estudio espectrofotométrico (gráfica nº 31 ) en las regiones visible y ultravioleta se observa que el complejo rosa tiene dos máximos de absorbancia a las longitudes de onda de 500 y 340 nm. El complejo ácido (AFID-Cr)<sup>-</sup> en disolución de color violeta presenta dos máximos, uno a 550 y otro a 395 nm. En concordancia con los datos bibliográficos que reunimos en la Tabla nº 29 .

El espectro IR de complejo rosa (figura nº 30 ) y la tabla de comparación con el reactivo (tabla nº 30 ) muestran que los cuatro grupos carboxílicos deben estar unidos al átomo de Cr(III) y presentar notable simetría su molécula considerando también que en UV - VIS ( $\epsilon_{340} = 80$  ;  $\epsilon_{500} = 75$  ) son bajas.

### Conclusiones

A la vista de los datos anteriores se puede proponer que la estructura del complejo ácido de color rosa entre el ácido furfurilimino - diacético y el catión Cr(III) es de la siguiente forma:



Como ya se ha indicado más arriba, no nos ha sido posible aislar el complejo sólido de color violeta, quizá debido a su alta solubilidad. En disolución, pudimos determinar su segunda constante de ionización usando la técnica espectrofotométrica, encontrando el valor  $3,8 \cdot 10^{-8}$  similar a la del complejo violeta con EDTA ( 179 ). Sin embargo, las dificultades encontradas para su aislamiento, no nos autorizan a hacer ninguna afirmación acerca de su composición, que quizá pudiera intuirse a vista de los datos bibliográficos ya citados. Queremos continuar nuestras investigaciones a fin de conocer de manera certera la naturaleza de tal complejo violeta.

5

ESTUDIO DEL COMPLEJO CON Fe(III)



ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DEL COMPLEJO QUE FORMA EL ACIDO FURFURIL IMINO DIACETICO CON EL CATION Fe(III)

Al estudiar la reaccionabilidad que el ácido furfuril imino diacético presenta frente a iones inorgánicos se observó que al añadir un exceso de AFID, en medio ácido, a una disolución conteniendo Fe(III) se produce un notable incremento del color amarillo propio del catión.

Si a esta disolución se le añade NaOH hasta medio básico, aparece precipitado de  $Fe(OH)_3$ , que no se disuelve aunque se añada más disolución de reactivo. Sin embargo, en la mezcla de la disolución de la sal disódica del AFID. ( $pH \sim 8$ ) con la de Fe(III), mezcla que tiene pH ligeramente superior a 7, no se observa precipitación alguna.

Estos hechos evidencian la existencia de un complejo coloreado entre el Fe(III) y el ácido furfuril imino diacético, del que no conocemos ningún antecedente bibliográfico, razón por la cual hemos creído conveniente proceder a su estudio.

Para ello se realizaron espectros de absorción en las regiones ultravioleta y visible en función del pH para determinar el pH óptimo de trabajo y la zona de longitudes de onda de máxima absorbancia.

Disoluciones empleadas.-

Disolución de ácido furfuril imino diacetato disódico 0.02 M.

Se preparó por pesada directa de 5.150 gr. de la sal que se disolvieron en agua desionizada y se diluyeron hasta 1 litro.

A partir de esta se prepararon otras más diluidas.

Disolución de Hierro (III)

Se preparó disolviendo 28.32 gr. de  $Cl_3Fe$  en agua desionizada enrasando posteriormente a 1 litro.

La cantidad exacta de Fe(III) de dicha disolución se determinó -

gravimétricamente según la técnica habitual (180). La concentración exacta resultó ser como promedio de tres determinaciones concordantes 0'143 M.

#### Otras disoluciones

- Disoluciones de ClH 0'2 M, 2 M.
- Disoluciones de ClK 0'2 M, 2 M.
- Disolución de NaOH 0'2 M, 2 M.
- Disolución reguladora de pH 2 (ClH - ClK)

#### Aparatos utilizados

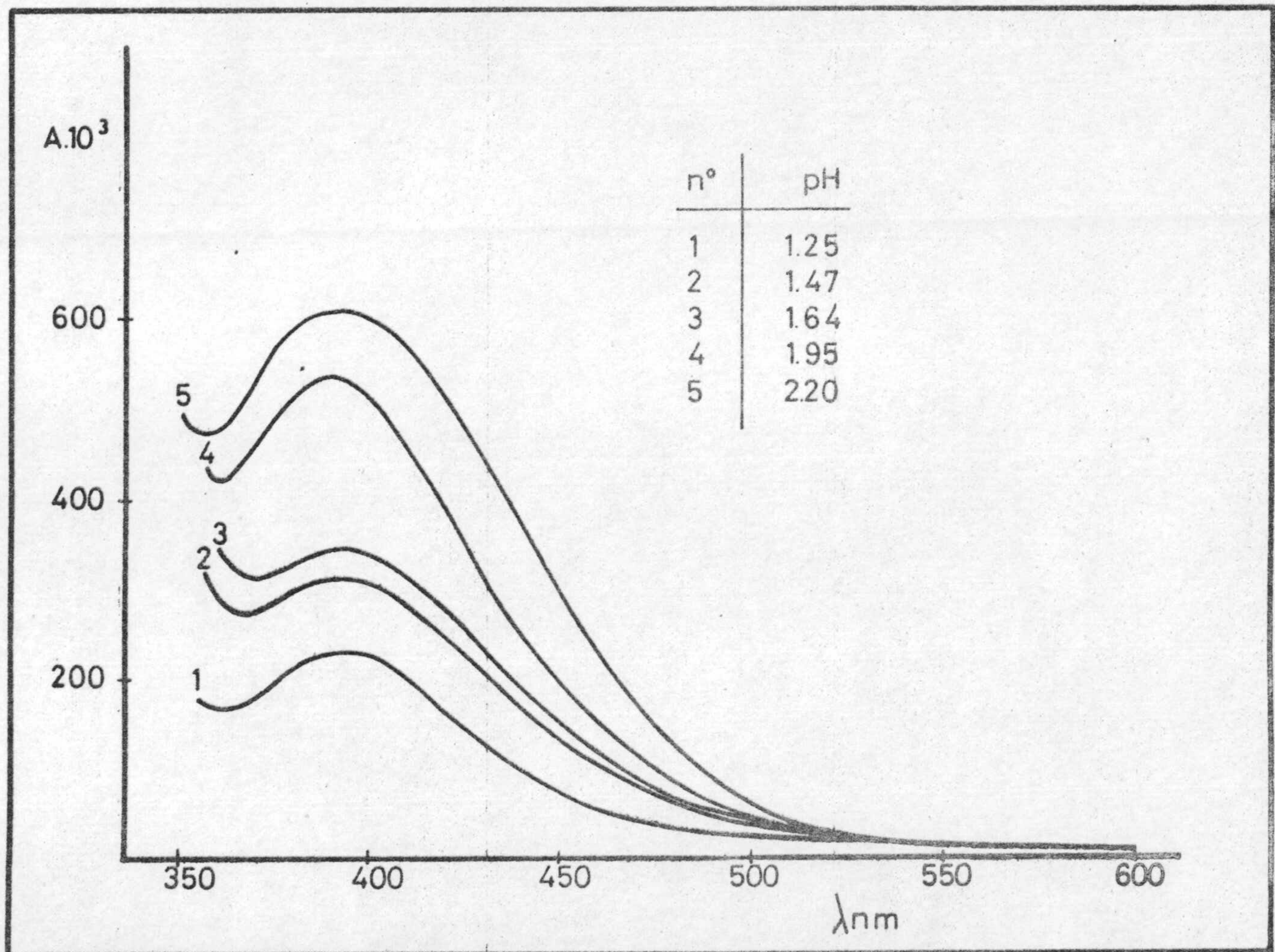
Los mismos que los utilizados en el capítulo 4

#### Espectros en función del pH del complejo Fe(III) - AFID

Se varió el pH de 250 ml. de una disolución  $10^{-2}$  M en reactivo y  $4,57 \cdot 10^{-3}$  M en Fe(III), por la adición de las cantidades convenientes de ClH y NaOH para conseguir los valores de pH deseados, medidos con el pH-metro.

Las curvas espectrales se establecieron en el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 350 y 600 nm, empleando como blanco de referencia una disolución que contenía la misma cantidad de Fe(III). Se representan en la gráfica nº 32, en la que también se incluyen los valores de pH.

Se observa que el máximo en la absorbancia aparece para valores de pH comprendidos entre 1,8 y 2,2. La precipitación de Fe(III) comienza a tener lugar por encima de pH = 2,5.



Gráfica nº 32. Espectros en función del pH.

Estos resultados aconsejan el estudio del complejo a unos 400 nm. de longitud de onda y a pH comprendido entre 1,8 y 2,2.

#### Influencia del tiempo

Para estudiarla se introdujeron en distintos matraces aforados de 25 cc. las cantidades convenientes de ión Fe(III), para que las concentraciones fuesen las indicadas en la tabla nº 31, se añadieron 5 ml. de disolución de reactivo  $4,56 \cdot 10^{-2}$  M y 10 ml. de disolución reguladora de pH = 2 a cada uno de ellos; se enrasó con agua destilada. Las absorbancias de las mezclas se midieron frente a una disolución de referencia que contenía las cantidades correspondientes de Fe(III) y de tampón y a las longitudes de onda de 380, 390 y 400 nm.

Los resultados obtenidos se encuentran recogidos en la tabla nº 31.

TABLA Nº 31. Influencia del tiempo

Fe(III) M. $10^3$	Tiempo min.	A. $10^3$		
		$\lambda = 380$	$\lambda = 390$	$\lambda = 400$
0,48	0	96	105	105
	15	97	105	107
	60	95	107	109
	120	99	105	107
0,96	0	154	177	186
	15	157	180	186
	60	155	177	187
	120	157	182	187
1,44	0	189	225	233
	15	189	227	238
	60	184	225	234
	120	184	225	234
1,92	0	224	273	284
	15	224	278	286
	60	219	273	286
	120	219	270	284

De la tabla nº 31 se deduce que el complejo es estable al menos durante las dos horas siguientes a su preparación.

#### Influencia de la concentración de reactivo

En matraces aforados de 25 cc. se introdujeron 2 ml. de disolución de Fe(III)  $2 \cdot 10^{-2}$  M y las cantidades convenientes de AFID para que su concentración fuese la indicada en la tabla nº 32, 10 ml. de disolución también y agua destilada hasta el enrase.

Las absorbancias medidas a 390 y 400 nm. están resumidas en la tabla nº 32.

TABLA Nº 32. Influencia de la concentración de reactivo.

AFID M. $10^3$	A. $10^3$	
	$\lambda = 390$ nm	$\lambda = 400$ nm
2	240	245
2,4	242	240
2,8	240	246
3,2	245	246
3,6	243	240
4	240	245

Puede observarse que la influencia de la concentración de reactivo es prácticamente despreciable.

#### Influencia del orden de adición

Se mezclaron las disoluciones en distintos órdenes, tal como se indica en la tabla nº 33, siendo las cantidades añadidas de cada una: 2 ml. de Fe(III)  $2 \cdot 10^{-2}$  M, 8 ml. de AFID  $2 \cdot 10^{-2}$  M y 10 ml. de tampón de pH = 2. Las absorbancias se midieron a 400 nm.

TABLA Nº 33. Influencia del orden de adición.

Orden de adición	A. $10^3$ $\lambda = 400$
AFID - Fe(III) - tampón	250
AFID - tampón - Fe(III)	248
Fe(III) - tampón - AFID	248
Fe(III) - AFID - tampón	245

No influye, pues, el orden de adición, si bien, nosotros emplearemos en nuestras experiencias posteriores el último indicado en la tabla.

Determinación de la estequiometría del complejo formado

Se determinó aplicando los métodos espectrofotométricos de JOB (ó de las variaciones continuas) (161, 162) de YOE y JONES (ó de la razón molar) - (163) y de HARVEY y MANNING (ó de la razón de pendientes) (164, 165).

Método de JOB (Modificación de Vosburgh y Cooper)

En matraces aforados de 25 cc. de introdujeron los ml. necesarios de AFID y Fe(III) para que la suma de sus concentraciones fuese  $4 \cdot 10^{-3}$  M y 10 ml. de tampón de pH = 2, midiendo a continuación, las absorbancias de estas disoluciones, frente a disolución de Fe(III) y tampón, a las longitudes de onda de 390, 395 y 400 nm.

En la gráfica nº 33, se representan los valores obtenidos al aplicar el método de JOB, valores que están reunidos en la tabla nº 34.

Para calcular la función Y de JOB, representamos en la gráfica la absorbancia del complejo y en abcisas  $m = \frac{x}{x+y}$  donde x son los ml. de ca--  
tión Fe(III) e y los de reactivo.

TABLA Nº 34 . Resultados para el método de JOB

R $10^{-2}$ M	Fe(III) $10^{-2}$ M V ml.	m	$A \cdot 10^3$		
			$\lambda = 390$ nm	$\lambda = 395$ nm	$\lambda = 400$ nm
9,5	0,5	0,05	65	70	77
9	1	0,1	80	85	109
8,5	1,5	0,15	125	129	135
8	2	0,2	144	148	154
7,5	2,5	0,25	156	160	171
7	3	0,3	176	180	189
6,5	3,5	0,35	191	195	202
6	4	0,4	207	210	216
5,5	4,5	0,45	210	215	224
5	5	0,5	216	220	227
4,5	5,5	0,55	208	210	220
4	6	0,6	198	202	212
3,5	6,5	0,65	172	175	182
3	7	0,7	155	158	160
2,5	7,5	0,75	130	132	135
2	8	0,8	105	108	110
1,5	8,5	0,85	87	90	88
1	9	0,9	68	71	72
0,5	9,5	0,95	22	24	25

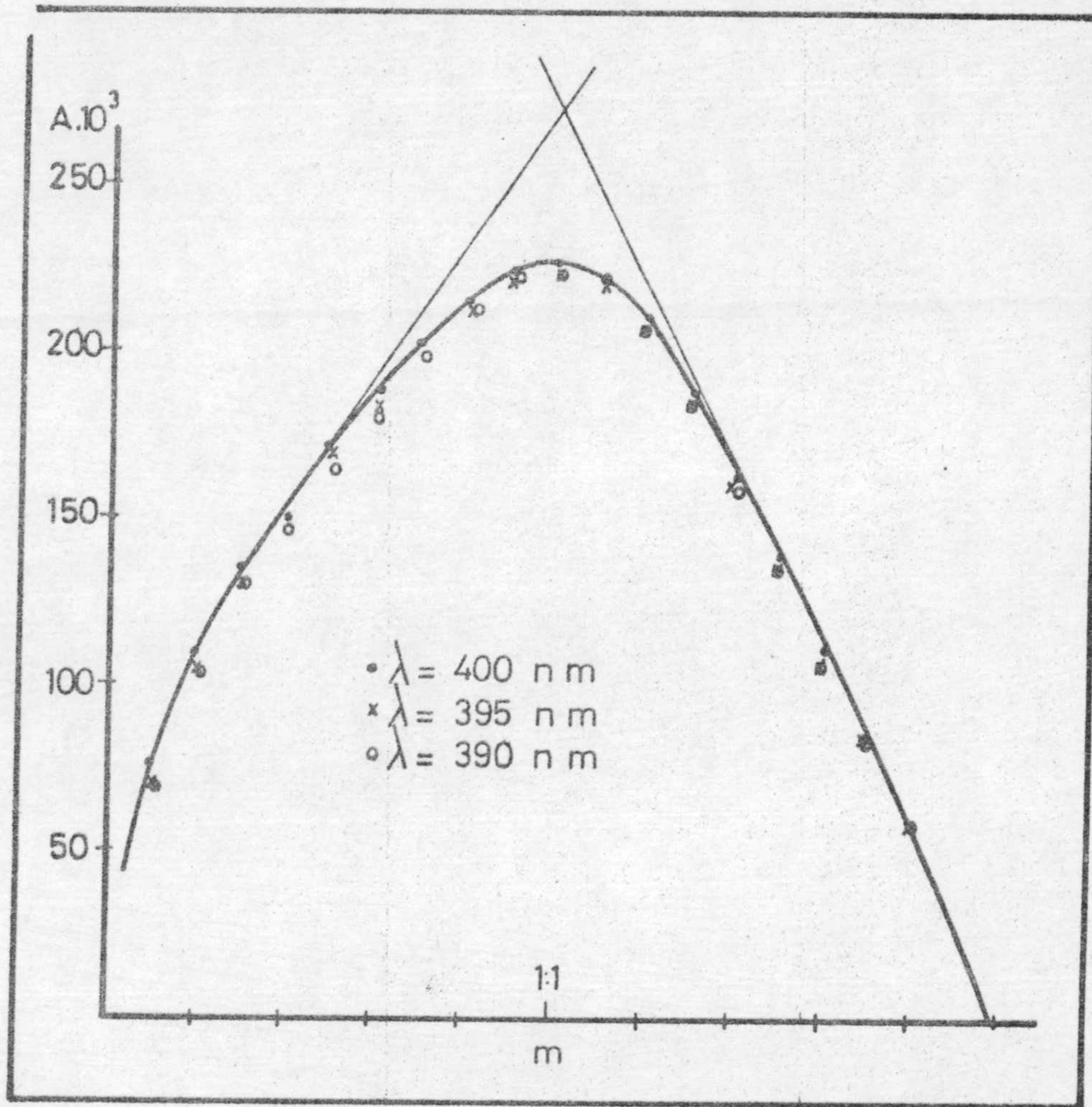
Método de YOE - JONES

Se han realizado dos series de experiencias, en una de las cuales se mantuvo constante la concentración de reactivo y en la otra la de ión  $\text{Fe(III)}$ :

## 1a) Concentración de reactivo constante:

En matraces aforados de 25 cc. se introdujeron cantidades de  $\text{Fe(III)} 2 \cdot 10^{-2}$  M comprendidas entre 0,5 y 10 ml., 4 ml. de AFID  $2 \cdot 10^{-2}$  M y 10 ml. de tampón de pH 2, enrasando con agua destilada.

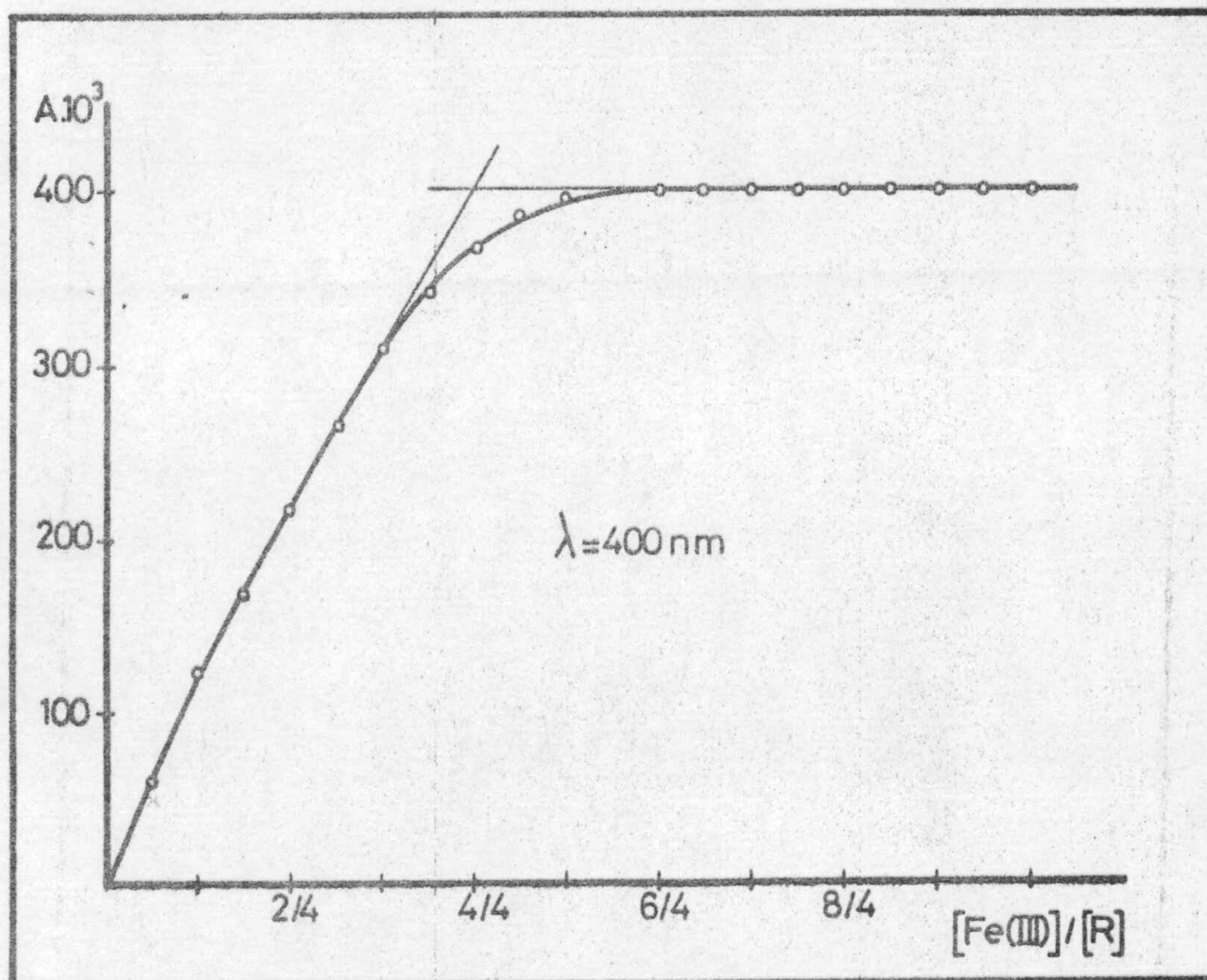




Gráfica nº 33 . Método de JOB para el complejo Fe(III) - AFID.

TABLA № 35. Método de YOE - JONES  $[RH_2] = \text{constante}$

$[RH_2] = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$			$A \cdot 10^3$	
$V \text{ ml. } 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ $Fe(III)$	$[Fe(III)]$	$Fe(III)/R$	$\lambda = 395$	$\lambda = 400$
0,5	$4 \cdot 10^{-4}$		54	60
1	$8 \cdot 10^{-4}$		118	122
1,5	$1,2 \cdot 10^{-3}$		175	182
2	$1,6 \cdot 10^{-3}$		215	220
2,5	$2 \cdot 10^{-3}$		260	265
3	$2,4 \cdot 10^{-3}$		305	310
3,5	$2,8 \cdot 10^{-3}$		335	342
4	$3,2 \cdot 10^{-3}$	1/1	360	367
4,5	$3,6 \cdot 10^{-3}$		366	372
5	$4 \cdot 10^{-3}$		370	378
5,5	$4,4 \cdot 10^{-3}$		375	380
6	$4,8 \cdot 10^{-3}$		378	383
6,5	$5,2 \cdot 10^{-3}$		384	390
7	$5,6 \cdot 10^{-3}$		388	395
8	$6,4 \cdot 10^{-3}$	1/2	389	394
9	$7,2 \cdot 10^{-3}$		392	397
10	$8 \cdot 10^{-3}$		395	400



Gráfica nº 34 . Método de YOE - JONES  $[R] = \text{constante}$

Las medidas espectrofotométricas se realizaron a la longitud de onda de 395 y 400 nm, midiendo frente a unas disoluciones de referencia que contenían iguales cantidades de Fe(III) y de tampón.

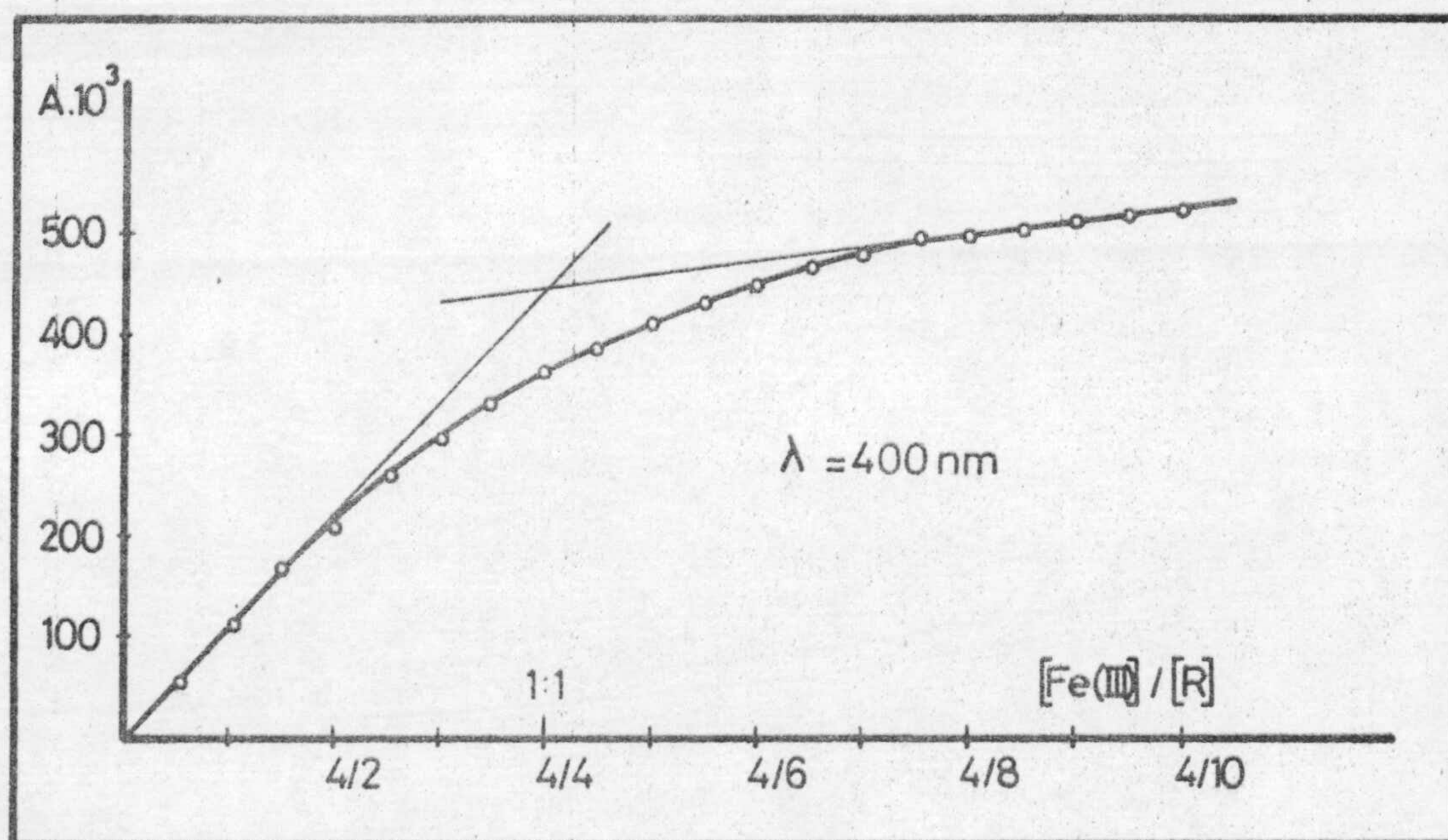
Los datos obtenidos se recogen en la tabla nº 35 y se representan en la gráfica nº 34.

2ª) Concentración de Fe(III) constante:

Se preparó de manera similar a la anterior, introduciendo en matra ces aforados de 25 cc, 4 ml. de Fe(III)  $2 \cdot 10^{-2}$  M, cantidades de AFID  $2 \cdot 10^{-2}$  M comprendidas entre 0,5 y 10 ml., otros 10 ml. de tampón de pH 2 y enrasando con agua destilada. Las absorbancias de las disoluciones se midieron a 395 y 400 nm frente a una disolución que contenía igual cantidad de Fe(III) y de tampón. Los datos obtenidos están representados en la gráfica nº 35 y se recogen en la tabla nº 36.

TABLA Nº 36 . Método de YOË - JONES  $[Fe(III)] = \text{constante}$

$[Fe^{3+}] = 3,2 \cdot 10^{-3}$ M				
V ml. RH <sub>2</sub> $2 \cdot 10^{-2}$ M	$[RH_2]$	R / Fe <sup>3+</sup>	A · 10 <sup>3</sup>	
			$\lambda = 395$ nm	$\lambda = 400$ nm
0,5	$4 \cdot 10^{-4}$	1 / 1	51	55
1	$8 \cdot 10^{-4}$		110	112
1,5	$1,2 \cdot 10^{-3}$		166	170
2	$1,6 \cdot 10^{-3}$		205	208
2,5	$2 \cdot 10^{-3}$		258	263
3	$2,4 \cdot 10^{-3}$		293	297
4	$3,2 \cdot 10^{-3}$		352	362
4,5	$3,6 \cdot 10^{-3}$		380	385
5	$4 \cdot 10^{-3}$		404	410
6	$4,8 \cdot 10^{-3}$		435	446
7	$5,6 \cdot 10^{-3}$	465	478	
8	$6,4 \cdot 10^{-3}$	485	495	
9	$7,2 \cdot 10^{-3}$	500	510	
10	$8 \cdot 10^{-3}$	512	520	



Gráfica nº 35 . Método de YOE - JONES  $[Fe(III)] = \text{constante}$

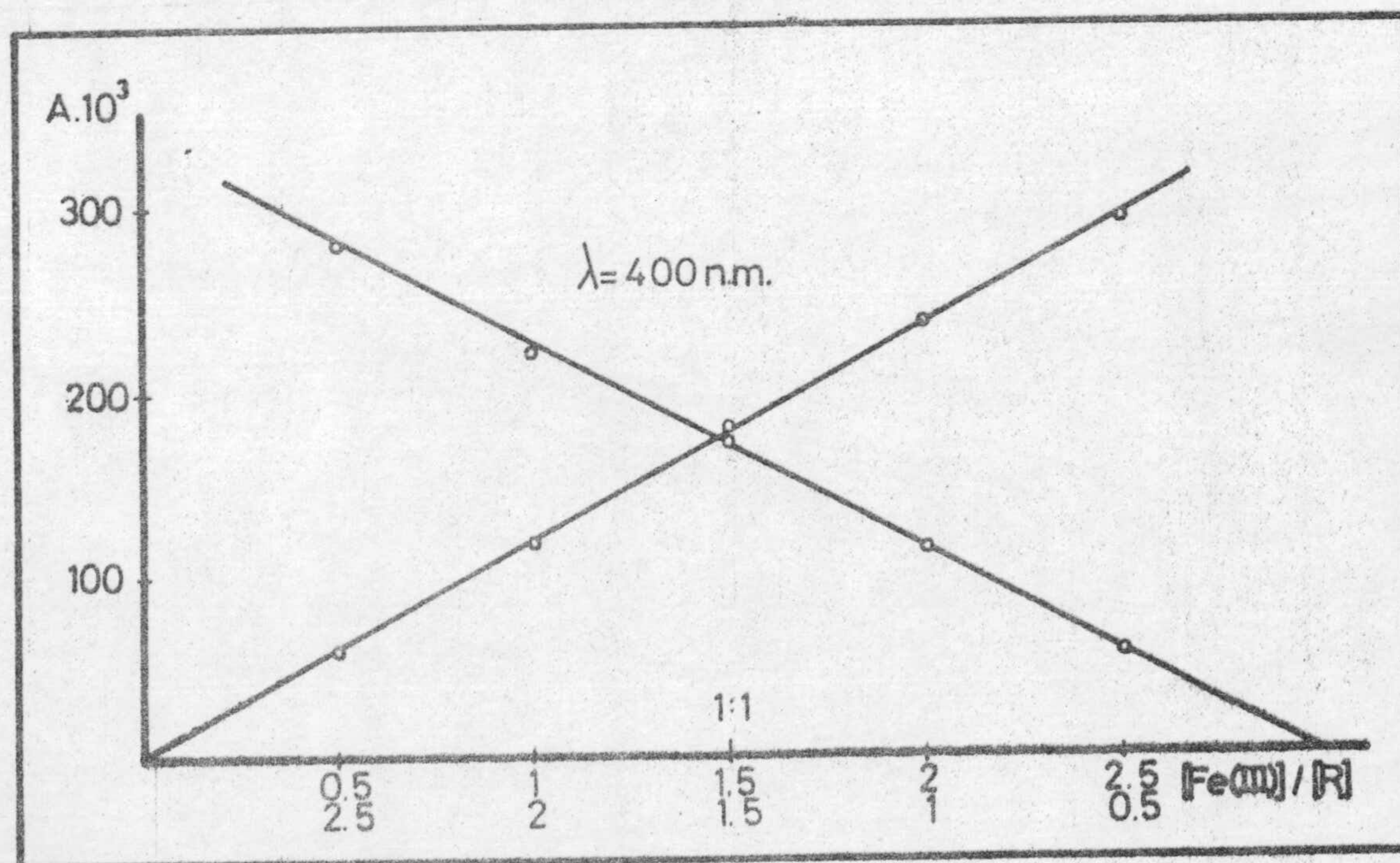
Método de HARVEY - MANNING (Modificación de Venkatesvarlu y Rao)

Los datos necesarios para la aplicación del método se obtuvieron midiendo las absorbancias que a 400 nm presentaban las disoluciones de dos series preparadas en la forma que se indica:

Primera serie: En matraces aforados de 25 cc, se introdujeron entre 0,5 y 2,5 ml. de Fe(III)  $2 \cdot 10^{-2}$  M y 4 ml. de AFID  $2 \cdot 10^{-2}$  M y 10 ml. de tampón pH = 2 a todos ellos, enrasándolos con agua destilada. Las muestras se midieron frente a disoluciones conteniendo el catión y la disolución reguladora del pH.

Segunda serie: Se introdujeron, ahora, en sendos matraces de 25 cc 4 ml. de Fe(III)  $2 \cdot 10^{-2}$  M, entre 0,5 y 2,5 ml. de AFID de igual concentración y 10 ml. de disolución reguladora, midiéndose frente a disolución de Fe(III) y tampón.

Los resultados obtenidos se recogen en la tabla nº 37, con los que se construyó la gráfica nº 36.



Gráfica nº 36 . Método de HARVEY - MANNING

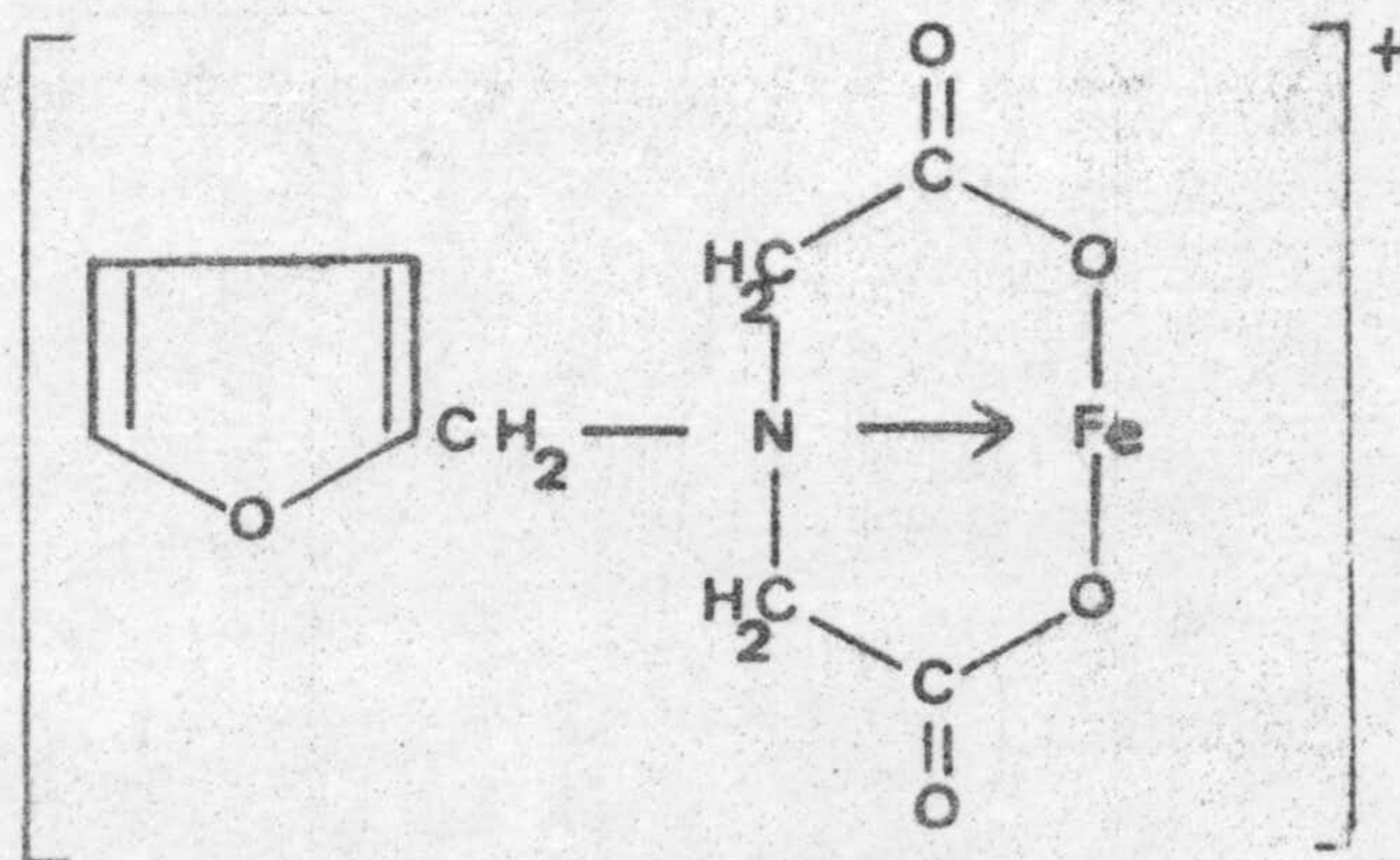
TABLA Nº 37 . Resultados para el método de HARVEY - MANNING

1ª Serie exceso de Reactivo			2ª Serie exceso de Fe(III)		
ml. Fe(III) $2 \cdot 10^{-2}$ M	$A \cdot 10^3$		ml. Reactivo $2 \cdot 10^{-2}$ M	$A \cdot 10^3$	
	$\lambda = 395$	$\lambda = 400$		$\lambda = 395$	$\lambda = 400$
0,5	54	60	0,5	52	60
1	116	120	1	106	112
1,5	172	180	1,5	166	170
2	226	233	2	217	220
2,5	284	290	2,5	268	273

Consecuencia de los ensayos realizados

Los métodos utilizados para la determinación de la estequiometría del complejo indican, todas ellas claramente, la existencia de un único complejo de estequiometría 1:1 en las condiciones experimentales ensayadas.

Podría proponerse como posible estructura del complejo estudiado, la que sigue:

Determinación espectrofotométrica de la constante de estabilidad del complejo Fe(III)-A-furfuril imino diacético

Método de HOLME y LANGMYHR, ( 181 )

Dado el equilibrio:



Aplicando la ley de acción de masas:

$$\text{Kinest} = \frac{[\text{Fe}][\text{R}]}{[\text{RFe}]} \quad (1)$$

en el equilibrio de las concentraciones de los reactivos son:

$$[\text{Fe}^{3+}] = a - [\text{RFe}] \quad (2)$$

$$[\text{R}] = b - [\text{RFe}] \quad (3)$$

donde a y b son las concentraciones iniciales de Fe(III) y Reactivo.

De acuerdo con la ley de Lambert-Beer

$$[\text{RFe}] = \frac{E}{\xi d} \quad (4)$$

de donde  $\xi$  es el coeficiente de extinción molar y d es espesor de la cubeta (1 cm.)

Combinando (1), (2) y (3) resulta:

$$\left[ a - \frac{E}{\xi d} \right] R = \text{Kinest} \frac{E}{\xi d} \quad (5)$$

si se mantiene constante la concentración de Fe(III) y se incrementa la de reactivo, la concentración de complejo se aproxima a un límite superior:

$$\lim. [\text{RFe}] = \frac{a}{\xi} \quad (6)$$

que corresponde a un límite superior de extinción igual a  $E_0$ .

Combinando (4) y (6) tenemos:

$$d = \frac{E_0}{a} \quad (7)$$

que con la ecuación (3) da:

$$\text{RFe} = \frac{a E}{E_0} \quad (8)$$

Combinando las expresiones (1), (2), (3) y (8) resulta

$$\text{Kinest} = \frac{\left[ a - \frac{E}{E_0} a \right] \left[ b - \frac{E}{E_0} a \right]}{\frac{a E}{E_0}} \quad (9)$$

Comparando (9) y (1) se deduce:

$$[\text{R}] = \left[ b - \frac{E}{E_0} a \right] \quad (10)$$

Sustituyendo la ecuación (10) en la (9), despejando y escribiendo -



el inverso, se tiene:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{\left[b - \frac{E}{E_0} - a\right]} = \frac{1}{\text{Kinest.}} \cdot \left[1 - \frac{E}{E_0}\right] \frac{E_0}{E} \quad (11)$$

A partir de esta ecuación, puede deducirse una expresión que representada gráficamente, permite el cálculo de  $E$ , para ello se representa en ordenadas  $\frac{1}{E}$  y en abscisas  $\frac{1}{(b-a)} \cdot 10^{-4}$

La expresión (9) nos da la constante de inestabilidad. La constante de estabilidad, que intentamos calcular, será pues:

$$\text{Kinest.} = \frac{aE/E_0}{\left[b - \frac{E}{E_0}\right]\left[a - \frac{E}{E_0} - a\right]} = \frac{E/E_0}{\left[b - \frac{E}{E_0}\right]\left[1 - \frac{E}{E_0}\right]}$$

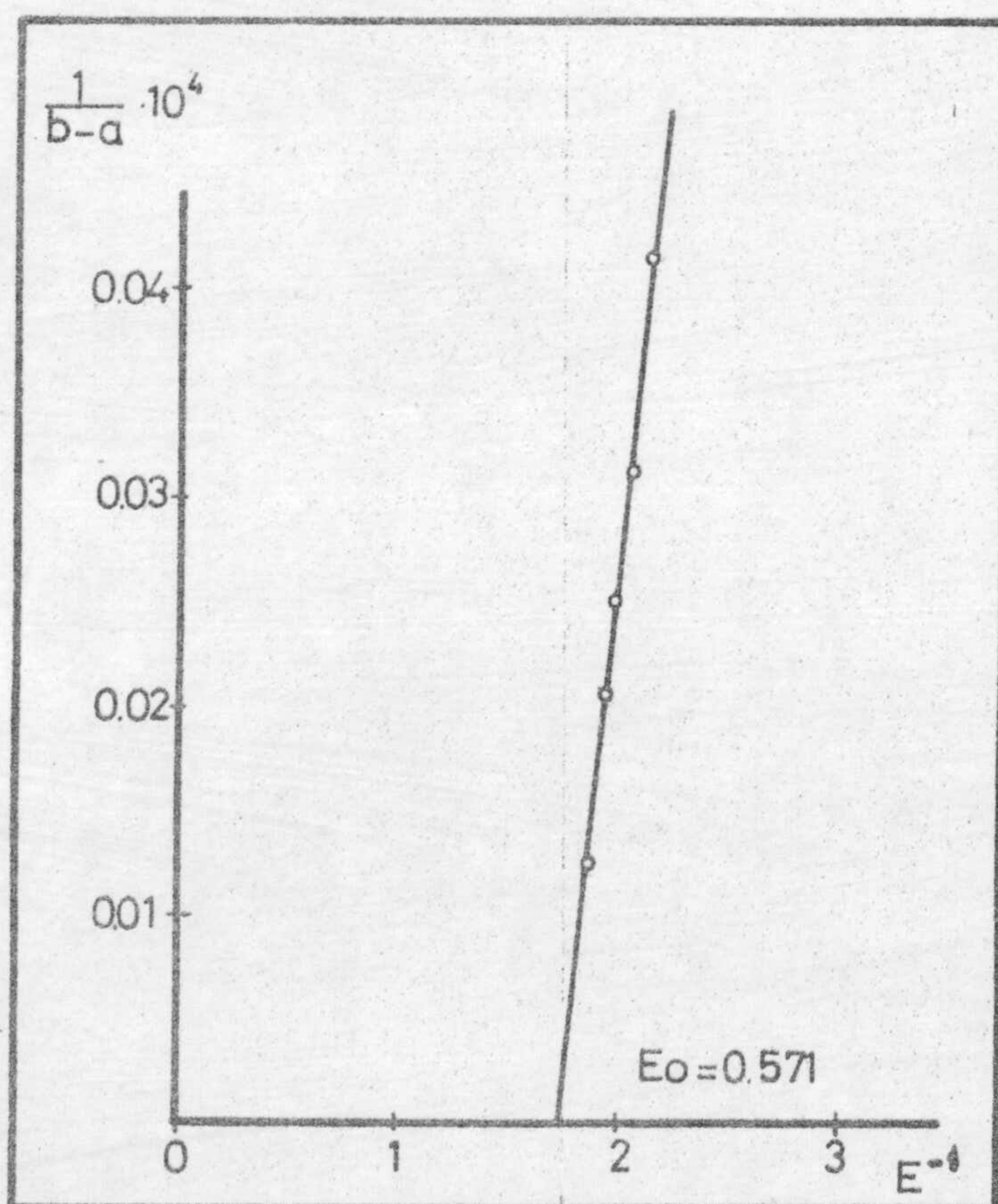
### Parte experimental

En matraces aforados de 25 ml. se introdujeron los volúmenes necesarios de disolución de Fe(III) para que en todos ellos la concentración fuese  $a = 3,2 \cdot 10^{-3}$  M, las convenientes de disolución de AFID para que la concentración del mismo tomase los valores que se indican en la tabla nº así como 10 ml. de disolución tampón pH = 2, enrasando con agua destilada. Las absorbancias de las disoluciones se midieron a 400 nm. La fuerza iónica fué de 0'1, ajustada con ClK.

Representando gráficamente  $1/E$  frente a  $1/(b-a)$  valores que se encuentran también en la tabla nº 38, permite mediante extrapolación, deducir el valor de  $E_0$ , que resulta ser 0,571, como puede observarse en la gráfica nº 37. En la misma tabla se reúnen los valores calculados para la constante de estabilidad.

TABLA Nº 38

AFID $b \cdot 10^3$ M	E $\lambda = 400$	$\frac{1}{E}$	$\frac{1}{b-a} \cdot 10^4$	$K \cdot 10^{-3}$
5,6	0,478	2,112	0,0416	1,737
6,4	0,495	2,020	0,0312	1,790
7,2	0,510	1,960	0,0250	1,918
8,0	0,520	1,923	0,0208	2,002
11,2	0,531	1,880	0,0125	1,638
$a = [\text{Fe(III)}] = 3,2 \cdot 10^{-3}$ M			$n = m = 1$	



Gráfica nº 37 . Cálculo de  $E_0$

Método de ROSE y DRAGO (182)

Conociendo el coeficiente de extinción molar de una disolución de concentración conocida de Fe(III) y midiendo las absorbancias de distintas disoluciones con la misma concentración de ión metálico, pero a las que se modifica la de AFID, puede calcularse la constante de estabilidad del complejo, mediante la expresión

$$K^{-1} = \frac{E}{\epsilon_c - \epsilon_{cat}} - a - b + \frac{ab(\epsilon_c - \epsilon_{cat})}{E}$$

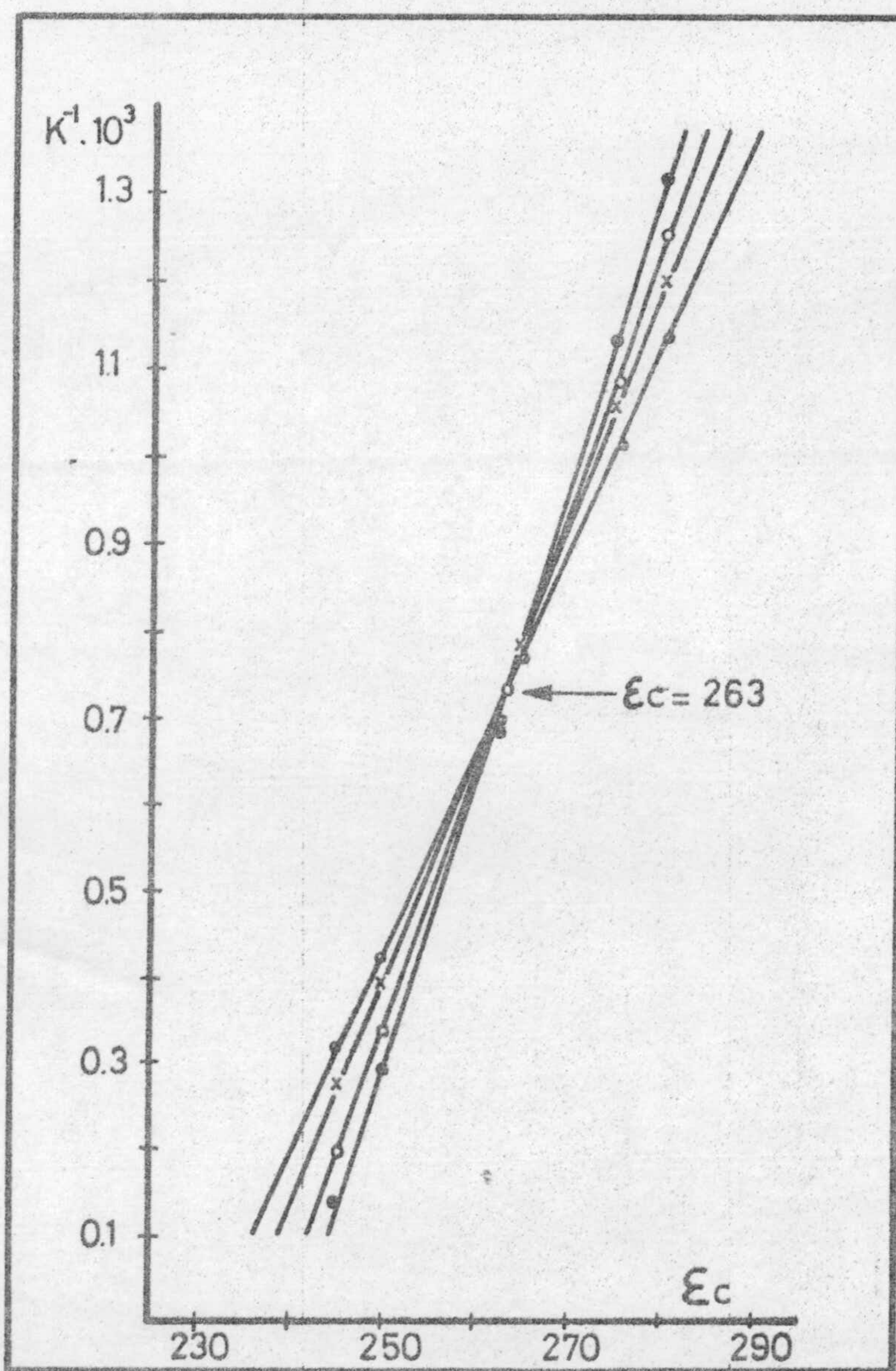
en la que "K" es la constante de estabilidad, "E" la absorbancia de disolución de complejo, "c" y " $\epsilon_{cat}$ " los respectivos coeficientes de extinción molar del complejo y del catión, "a", la concentración del ión metálico y "b" la de reactivo.

Sabiendo el orden de magnitud del coeficiente de extinción molar del complejo, se dan valores próximos a este a  $\epsilon_c$ , tras medir la absorción de distintas disoluciones que contienen una cantidad fija de catión y cantidades variables de reactivo, todo ello en el medio adecuado, se obtienen una serie de valores teóricos para K en función de los supuestos para  $\epsilon_c$  por aplicación de la ecuación anterior. Representando estos valores gráficamente se obtiene una recta para cada relación catión-reactivo y para cada grupo de valores de  $\epsilon_c$ . El punto de corte de estas rectas determina el valor verdadero de  $\epsilon_c$  del que se deduce el de K.

PARTE EXPERIMENTAL

En matraces de 25 cc. se introdujeron las cantidades necesarias de Fe(III) y de AFID para que sus concentraciones (a y b) respectivamente) fuesen las indicadas en la tabla nº 39, así como 10 ml. de tampón de pH = 2, enrasándose con agua destilada. Las absorbancias se midieron a 400 nm frente a una disolución de referencia que contenía la misma concentración de ión Fe(III).

En la citada tabla nº 39 se recogen estos valores de absorbancia (E) así como los de K y  $\epsilon_c$ .



Gráfica nº 38 . Método de ROSE y DRAGO

TABLA Nº 39 Método de ROSE y DRAGO

$\xi_c$	$E \cdot 10^3$	478	495	510	510
	$a \cdot 10^3$	3,2	3,2	3,2	3,2
	$b \cdot 10^3$	5,6	6,4	7,2	8,0
		$K^{-1} \cdot 10^3$	$K^{-1} \cdot 10^3$	$K^{-1} \cdot 10^3$	$K^{-1} \cdot 10^3$
245		0,3162	0,2743	0,1989	0,1355
250		0,4236	0,3900	0,3340	0,2910
265		0,7660	0,7810	0,7820	0,7800
275		0,0109	1,0550	0,0800	1,1320
280		1,1383	1,2023	1,2501	2,3185

La representación gráfica de  $K^{-1}$  en función de los valores de  $\xi_c$  - aplicados para obtener la tabla nº 39, se encuentran en la gráfica nº 38 - en la que se observa que las líneas se cortan para  $\xi_c = 263$  y un valor de  $K = 1,360 \cdot 10^3$ .

Puede observarse que el valor conseguido está en buena concordancia con los conseguidos por el método de HOLME y LANGMUIR.

#### Método para la determinación espectrofotométrica de Fe(III) con ácido furfuril imino diacético

Conocida la reacción que tiene lugar entre el AFID y el catión  $Fe(III)$  y estudiadas las condiciones de formación y características del complejo correspondiente, procedimos a la utilización del reactivo con el fin de determinar espectrofotométricamente el  $Fe(III)$ .

#### Ley de Lambert-Beer del complejo y zona de mínimo error

En matraces aforados de 25 cc. se introdujeron, por este orden, de 0,5 á 4 ml. de disolución de  $Fe(III)$   $10^{-2}$  M, 8 ml. de disolución de AFID  $10^{-2}$  M y 10 ml. de disolución reguladora de pH 2, enrasándose posteriormente con

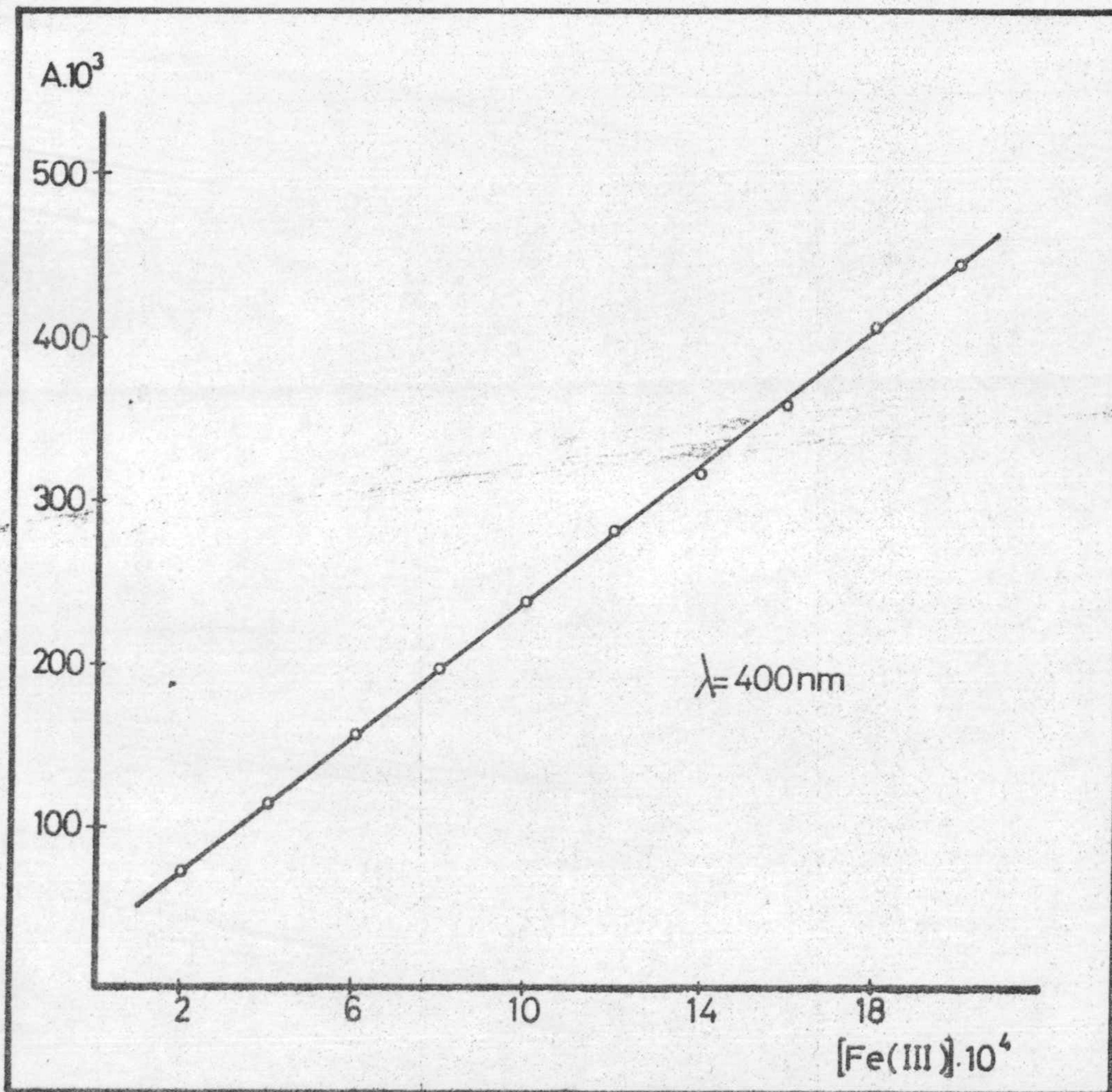
agua destilada. La cantidad puesta de reactivo está de acuerdo con la estequiometría del complejo a que la reacción da lugar, según se estudia anteriormente y de forma que se tenga un exceso del mismo.

Las absorbancias de las disoluciones se midieron frente a una disolución conteniendo el reactivo y el tampón y a las longitudes de onda de 400 nm. y 395 nm.

Los valores obtenidos están recogidos en la tabla nº 40 y representados en la gráfica nº 39.

TABLA Nº 40 . Ley de LAMBERT -- BEER

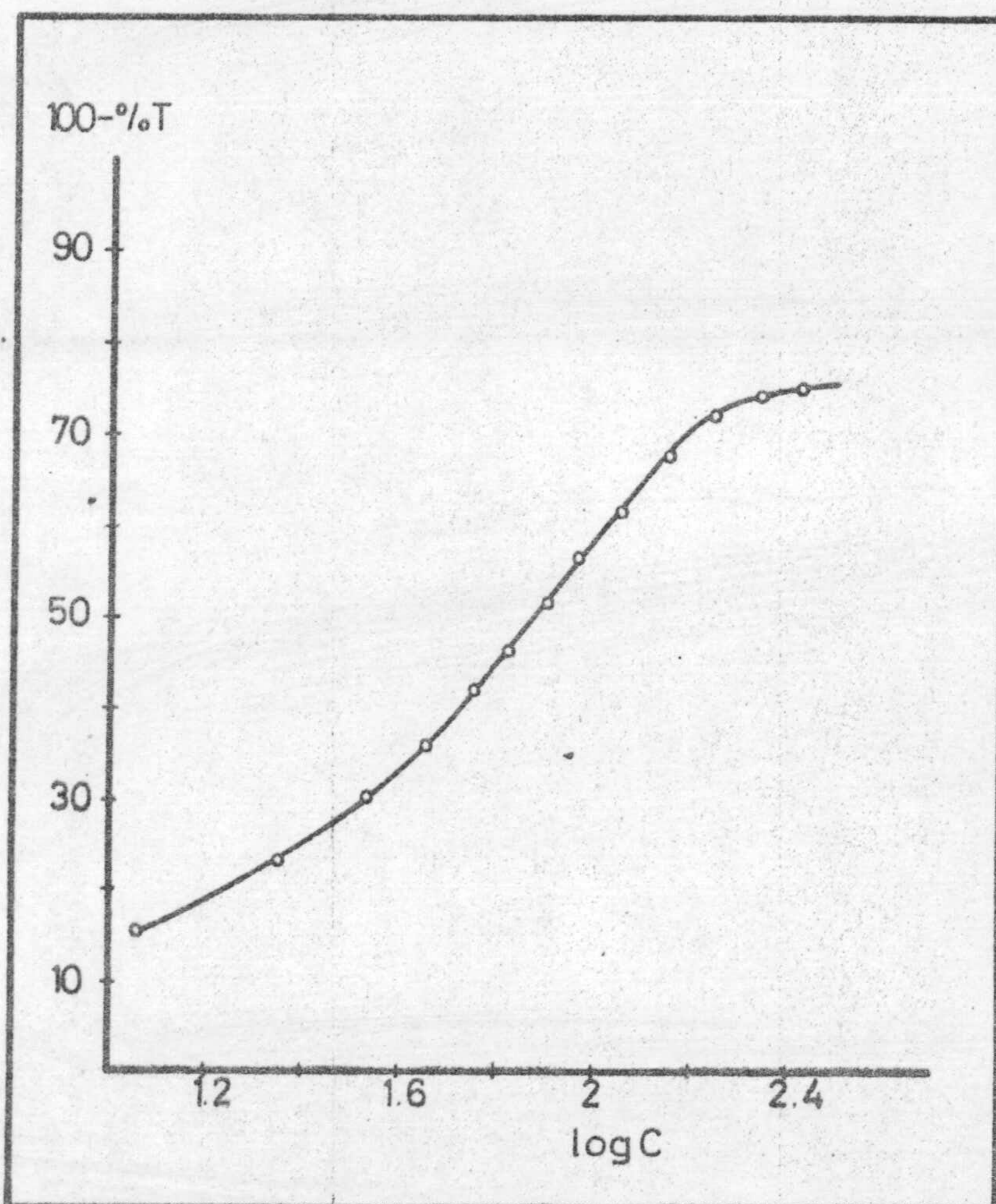
$(Fe^{3+})$	log C	$\lambda = 400$		$\lambda = 395$	
		$A \cdot 10^3$	100-%T	$A \cdot 10^3$	100-%T
$2 \cdot 10^{-4}$ M	1,047	73	15,8	76	16
$4 \cdot 10^{-4}$ M	1,348	115	23,2	130	25,8
$6 \cdot 10^{-4}$ M	1,524	157	30,2	173	32,6
$8 \cdot 10^{-4}$ M	1,649	196	36,2	215	39
$10 \cdot 10^{-4}$ M	1,746	238	42,1	258	44,8
$12 \cdot 10^{-4}$ M	1,825	282	46,5	307	50,8
$14 \cdot 10^{-4}$ M	1,892	315	51,5	346	54,9
$16 \cdot 10^{-4}$ M	1,950	358	56	390	60
$20 \cdot 10^{-4}$ M	2,047	445	61,5	475	65,5
$25 \cdot 10^{-4}$ M	2,144	540	67,8	580	71,8
$30 \cdot 10^{-4}$ M	2,223	642	74	682	77,6



Gráfica nº 39 . Ley de LAMBERT - BEER del complejo Fe(III) - AFID.

Zona de mínimo error

A partir de los datos de la experiencia anterior se realiza la representación gráfica de Ringbom de la cual se deduce que la zona de error mínimo está comprendida entre (45 y 112 ppm).



Gráfica nº 40 . Curva de RINGBOM

Método operatorio propuesto

En un matraz aforado de 25 cc. se introduce el volumen necesario de la disolución Fe(III) a determinar, para que la concentración final del mismo este comprendida entre 10 y 200 ppm, 8 ml. de disolución  $10^{-2}$  M de AFID y 10 ml. de disolución reguladora de pH 2, enrasando después, con agua



desionizada. La absorbancia de la disolución se mide a 400 nm. la recta patrón se establece en la forma indicada para la ley de Lambert-Beer

### Error del método

Para establecerlo se relizaron una serie de determinaciones de Fe(III) en las condiciones operatorias indicadas en el método propuesto.

Los resultados obtenidos están en la tabla nº 41 .

TABLA Nº 41 . Error

Fe(III) puesto ppm	$A \cdot 10^3$ $\lambda = 400$	Fe(III) hallado ppm	Diferencia ppm	Error %
22,50	110	21,40	1,1	4,90
33,75	160	34,20	0,45	1,33
45,00	200	45,10	0,10	0,22
56,25	238	56,3	0,05	0,09
67,50	280	67,00	0,5	0,75
78,75	310	78,65	0,1	0,12
90,00	360	90,1	0,1	0,10
101,25	400	101	0,25	0,25
112,50	440	112	0,5	0,44
141	535	138	3	2,12

### Reproducibilidad del método

Se determinó el Fe(III) en diez muestras que contenían 45 ppm de este ión, siguiendo el método operatorio propuesto, encontrándose que la desviación típica tiene un valor de  $\pm 1,32 \cdot 10^{-5}$  y que la desviación típica sobre el valor medio es de  $\pm 4,4 \cdot 10^{-6}$ .

Utilizando la tabla de Fischer se deduce que las determinaciones -

realizadas tienen un 95% de probabilidades de encontrarse en el intervalo  $45 \pm 1$  ppm. El error relativo sobre el valor medio es de 1,24%.

Las absorbancias medidas son las que se indican en la tabla nº 42.

TABLA Nº 42 . Reproducibilidad del método

nº	$A \cdot 10^3$ $\lambda = 400$	$[Fe^{3+}]$ encontrada	$(x - \bar{x}) \cdot 10^{+4}$	$(x - \bar{x})^2 \cdot 10^{+10}$
1	196	$7,84 \cdot 10^{-4}$	- 0,16	2,56
2	200	$8 \cdot 10^{-4}$	0	0
3	199	$7,96 \cdot 10^{-4}$	- 0,04	0,16
4	205	$8,2 \cdot 10^{-4}$	+ 0,2	4
5	202	$8,08 \cdot 10^{-4}$	+ 0,08	0,64
6	195	$7,76 \cdot 10^{-4}$	- 0,24	5,76
7	204	$8,16 \cdot 10^{-4}$	+ 0,16	2,56
8	200	$8 \cdot 10^{-4}$	0	0
9	200	$8 \cdot 10^{-4}$	0	0
10	200	$8 \cdot 10^{-4}$	0	0
$\bar{x} = \frac{\sum x}{n} = \frac{80 \cdot 10^{-4}}{10} = 8 \cdot 10^{-4}$			$\sum (x - \bar{x}) = 80 \cdot 10^{-4}$	$\sum (x - \bar{x})^2 = 15,68 \cdot 10^{-10}$

### Interferencias

Se determinó, siguiendo el método propuesto, el hierro contenido en disoluciones a las que se añadieron distintas cantidades de diversas cationes. Las concentraciones de éstos, así como la de Fe(III) y el error que se comete en cada determinación se encuentran en la tabla nº 43.

TABLA Nº 43 . Interferencias

Ión extraño	ppm	$A \cdot 10^3$ $\lambda = 400$	Error %	Ión extraño	ppm	$A \cdot 10^3$ $\lambda = 400$	Error %
Fe(III)	50	146	---	Cr(III)	10	146	---
Co(II)	10	143	- 2,0	Al(III)	10	148	+ 1,4
Co(II)	5	146	---	Al(III)	5	146	---
Cu(II)	10	144	- 1,4	Ga(III)	10	119	-13,4
Cu(II)	5	146	---	Ga(III)	5	146	---
Ni(II)	10	156	+ 1,4	In(III)	10	146	---
Ni(II)	5	146	---	Y(III)	10	146	---
Ca(II)	10	138	+ 6,6	Ru(III)	10	150	+ 2,7
Ca(II)	5	146	---	Ru(III)	5	146	---
Sr(II)	10	146	---	La(III)	10	146	---
Ba(II)	10	139	+ 4,8	Tl(III)	10	146	---
Ba(II)	5	146	---	Ti(IV)	10	93	-36,3
Pd(II)	10	172	+17,8	Ti(IV)	5	110	-24,6
Pd(II)	5	160	+10	V(V)	10	152	+ 4,1
Mg(II)	10	146	---	V(V)	5	146	---
Pb(II)	10	146	---	UO <sub>2</sub> (II)	10	140	- 4,1
Bi(III)	10	97	-33,5	UO <sub>2</sub> (II)	5	146	---
Bi(III)	5	100	-31	Mo(VI)	10	146	---

Como se deduce de la tabla nº 43 , los iones Sr(II), Mg(II), - Pb(II), Cr(III), In(III), Y(III), La(III), Tl(III) y Mo(VI), pueden estar presentes en concentraciones de hasta 10 ppm sin que interfieran en la determinación.

Por otra parte los iones Co(II), Cu(II), Ni(II), Ca(II), Ba(II), Al(III), Ga(III), Ru(III), V(V) y UO<sub>2</sub>(II) no pueden estar presentes en cantidades mayores que 5 ppm. Los iones Pd(II), Bi(III), y Ti(IV) interfieren notablemente, pues ya lo hacen a esa concentración de 5 ppm.

Queremos resaltar el hecho de que el ión Cr(III) no presenta in-terferencia en esta determinación, a pesar de que forma complejo de color violeta con AFID; cuyo estudio queda reflejado en otra parte de esta Memo-ria. Tal complejo necesita, como ya se ha visto, no menos de 25 minutos de ebullición para su desarrollo, lo que justifica que no interfiera en la determinación de Fe(III).

VALORACIONES FOTOMETRICAS DE Fe(III)  
CON ACIDO FURFURILIMINO DIACETICO

### VALORACION FOTOMETRICA DE Fe(III) CON ACIDO FURFURIL IMINO DIACETICO.

Dado que el Fe(III) forma con el ácido furfuril imino diacético - un complejo de color amarillo, más intenso que el propio del ión metálico, conforme se ha puesto de manifiesto en los estudios anteriormente realizados y en el método espectrofotométrico de determinación de Fe(III) con AFID más arriba descrito, puede sospecharse la posibilidad de emplear tal reacción en la valoración fotométrica correspondiente.

Este tipo de valoraciones ha sido estudiado muy extensamente, pudiendo encontrarse en los trabajos de J.B. HEADRIDGE (183) y H. FLASCHKA y P. SAWYER (184) los aspectos más interesantes relativos a las mismas.

De los distintos tipos de indicación del punto final de la valoración, nosotros hemos utilizado el de autoindicación, pues al ir añadiendo reactivo a una disolución de Fe(III), va aumentando el valor de la absorbanza hasta que todo el ión está en forma de complejo Fe(III) : AFID, de estequiometría 1:1. Por ser bajo el coeficiente de extinción molar del complejo ( $\epsilon_c = 263$ , según se ha calculado anteriormente), el rango de concentraciones en que podrá aplicarse la valoración, estará comprendido entre 0,01 y 0,001 M.

#### Disoluciones empleadas.-

Las mismas que las utilizadas en el estudio espectrofotométrico anterior del complejo Fe(III) - AFID.

#### Aparatos utilizados

- Espectrofotometro Beckman modelo B adaptado para valoraciones fotométricas, siguiendo las indicaciones de Sweetser y Bricker ( 185 ).
- Cubeta para valoraciones según modelo ( 185 ) ( gráfica nº 62 )
- Microbureta Afora Clase A de 50 ml. graduada en 0'1 ml.

### Método operatorio

El aparato utilizado para la valoración fue un espectrofotómetro Beckman, modelo B, que se adaptó siguiendo las instrucciones de SWEETSER y BRICCKER (185). La cubeta tiene un paso de luz de unos siete centímetros y su capacidad es aproximadamente de 100 cc. En ésta se introducen, el volumen necesario de disolución de Fe(III) para que su concentración esté comprendida entre 0,01 y 0,001 M y 10 ml. de tampón de pH 2, diluyendo con agua destilada hasta unos 100 ml. Se ajusta el cero del aparato, y desde una microbureta, se van añadiendo distintos volúmenes de disolución 0,01 M de sal disódica del ácido furfuril imino diacético. La lectura de las absorbancias, después de cada adición, se realiza a 400 nm. de longitud de onda.

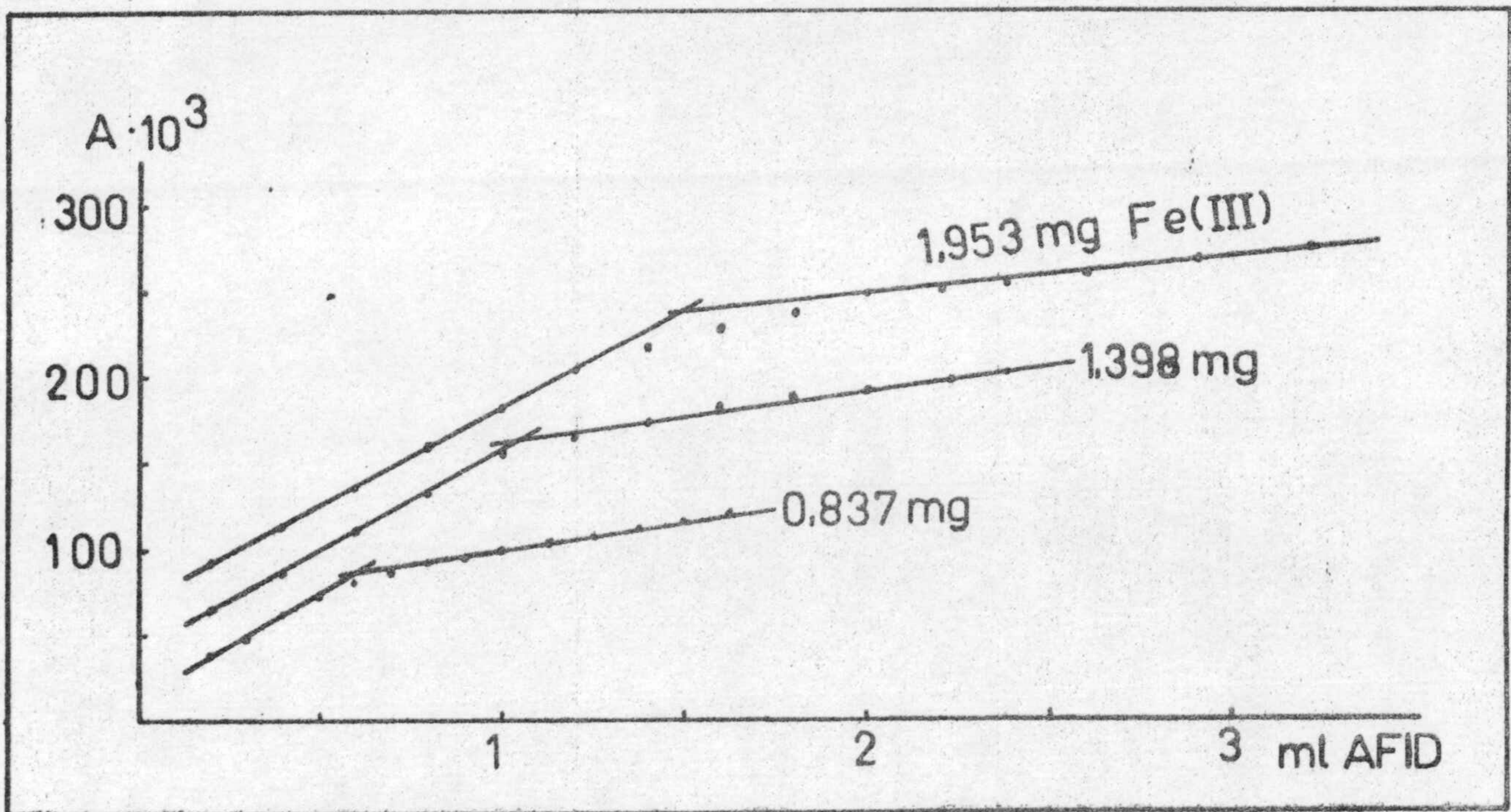
Se continúa la adición hasta que la absorbancia permanece prácticamente constante. En la representación gráfica de la absorbancia en función del volumen de reactivo añadido aparecen dos tramos rectos cuyo punto de corte corresponde al punto final de la valoración.

La gráfica nº 41, muestra la forma de algunas de las curvas obtenidas en las valoraciones.

### Error de la determinación

Para determinarlo, valoramos, según la técnica operatoria propuesta, distintas disoluciones cuyo contenido en Fe(III) estuvo entre 1,390 y 2,510 mg. Estos límites están elegidos de acuerdo con el estudio que realizamos.

En la tabla nº 44 se recogen los resultados obtenidos.



Gráfica nº 41 . Valoración fotométrica de Fe(III) con ácido furfurilimino - diacético  $\lambda = 400$  nm.



TABLA Nº 44 . Error

Fe(III), mg puesto	Fe(III), mg encontrado	Error medio %
0,837	0,833 0,839 0,833	0,4
1,390	1,390 1,390 1,382	0,19
1,953	1,953 1,960 1,947	0,2
2,510	2,520 2,460 2,520	0,9
3,348	3,300 3,360 3,290	— 1,17

Reproducibilidad

Para establecerla, se valoraron, de acuerdo con el método propuesto, dos series de 6 muestras, cada una conteniendo la primera 1,39 mg de Fe(III) y 2,51 mg la segunda.

La tabla nº 45 recoge los valores de la media, desviación típica, desviación sobre la media y error relativo sobre el valor medio para cada una de las series estudiadas.

TABLA Nº 45 . Reproducibilidad

Fe(III) mg puestos	1,39	2,51
Fe(III) mg hallados $\bar{X}$	1,385	2,514
$\sigma$	$6 \cdot 10^{-3}$	$10 \cdot 10^{-3}$
$\sigma_m$	$2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$
$\epsilon_r$	0,30 %	0,30 %

6

ESTUDIO DEL COMPLEJO CON  $\text{Co(III)}$

### ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DEL COMPLEJO Co(III) - AFID

Al realizar el estudio de la reaccionabilidad del AFID frente a los cationes inorgánicos (ver el trabajo referenciado en ( 3 )), se observó que si se adiciona exceso de AFID a una disolución que contiene Co(II), el color rosa de dicho catión se intensifica. La reacción es de baja sensibilidad. Sin embargo, si se hace esta misma reacción en presencia de un oxidante, por ejemplo  $H_2O_2$ , se observa la aparición de una coloración violeta-rojiza, cuya formación es más rápida en medio débilmente básico que en medio ligeramente ácido.

La reacción indicada en presencia de agua oxigenada parece indicar la posible formación de un complejo en el que el cobalto se encuentra en el grado de oxidación (III).

Se comprobó además que tal coloración se produce independientemente del agente oxidante utilizado: realizamos ensayos, además de con agua oxigenada, con bióxido de plomo y con disolución muy diluida de permanganato potásico -que prácticamente no tiene color- obteniendo resultados análogos en los dos casos. Igualmente se adicionó AFID a una disolución conteniendo cobaltinitritopotásico-en el que el cobalto existe como trivalente- obteniéndose así mismo el color violeta rojizo antes indicado, diferente al amarillo rojizo del  $Co(NO_2)_6 \cdot K_3$ .

Reacciones similares, entre el cobalto (III) y algunos ácidos amino carboxílicos se encuentran descritas en la bibliografía, siendo PRIBIL y MALIK quienes estudian el complejo que el ión Co(III) forma con EDTA, previa oxidación alcalina con agua oxigenada de ión metálico, realizando el estudio a 540 nm., llegando incluso a proponer un método espectrofotométrico de determinación cualitativa de tal catión en el rango de concentraciones comprendido entre 0'1 y 5 mgr. ( 121 )

Por su parte, BERMEJO y PAZ ( 118 ) han estudiado el complejo Co(III) -AEGT a pH = 9, encontrando el máximo de absorción a 565 nm y utilizando agua oxigenada como agente oxidante.

También se ha utilizado el DCTA para formar complejo con Co(III), habiendo sido estudiado por BERMEJO y MENDOZA ( 120 ) a pH comprendido entre 7'5 y 9'5 así como por JACOBSEN y SELMER-OLSEN ( 119 ) a pH = 4'65. En ambos

casos se utiliza el agua oxigenada como agente de oxidación.

Nosotros también utilizaremos como agente oxidante el agua oxigenada por ser el más adecuado en la determinación.

Con el fin de determinar su estequiometría y los factores que pueden influir en la formación del complejo realizamos el estudio espectrofotométrico del mismo, estableciendo sus espectros de absorción en la región del visible en función del pH, con el fin de conocer el pH óptimo para su formación y la longitud de onda de máxima absorbancia.

#### Disoluciones empleadas.-

##### Disolución de furfural imino diacetato disódico. 0,1 M.

Se preparó por pesada de 25,71 gramos de la sal, preparada y purificada por nosotros y disolución posterior a un litro con agua desionizada.

A partir de esta se prepararon por dilución otras más diluidas.

##### Disolución de Co(II).

Se preparó disolviendo 18,093 gr. de  $\text{Cl}_2\text{Co}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  suministrado por la casa Merck R.A., disolviéndola en agua desionizada y enrasando posteriormente a 500 cc.

El contenido exacto en Co(II) de la disolución se determinó según la técnica propuesta por H. FLASCHKA (186) valorando la disolución de Co(II) con otra de EDTA -  $\text{Na}_2$  de concentración perfectamente conocida, utilizando murexida como indicador, en medio ligeramente amoniacal.

Como promedio de tres determinaciones concordantes la concentración de Co(II) resultó ser 0,153 M.

##### Otras disoluciones

- Disolución de  $\text{H}_2\text{O}_2$  3%, 30%
- Disolución de  $\text{ClH}$  0'1, 1 M.

- Disolución de NaOH 0'1, 1 M.
- Disolución de AcH 0'2 M.
- Disolución de AcNa 0'2 M.

#### Aparatos utilizados

Los mismos que en el estudio espectrofotométrico del complejo Cr(III)-AFID capítulo 4

#### Espectros de absorción en función del pH del complejo Co(III) - AFID

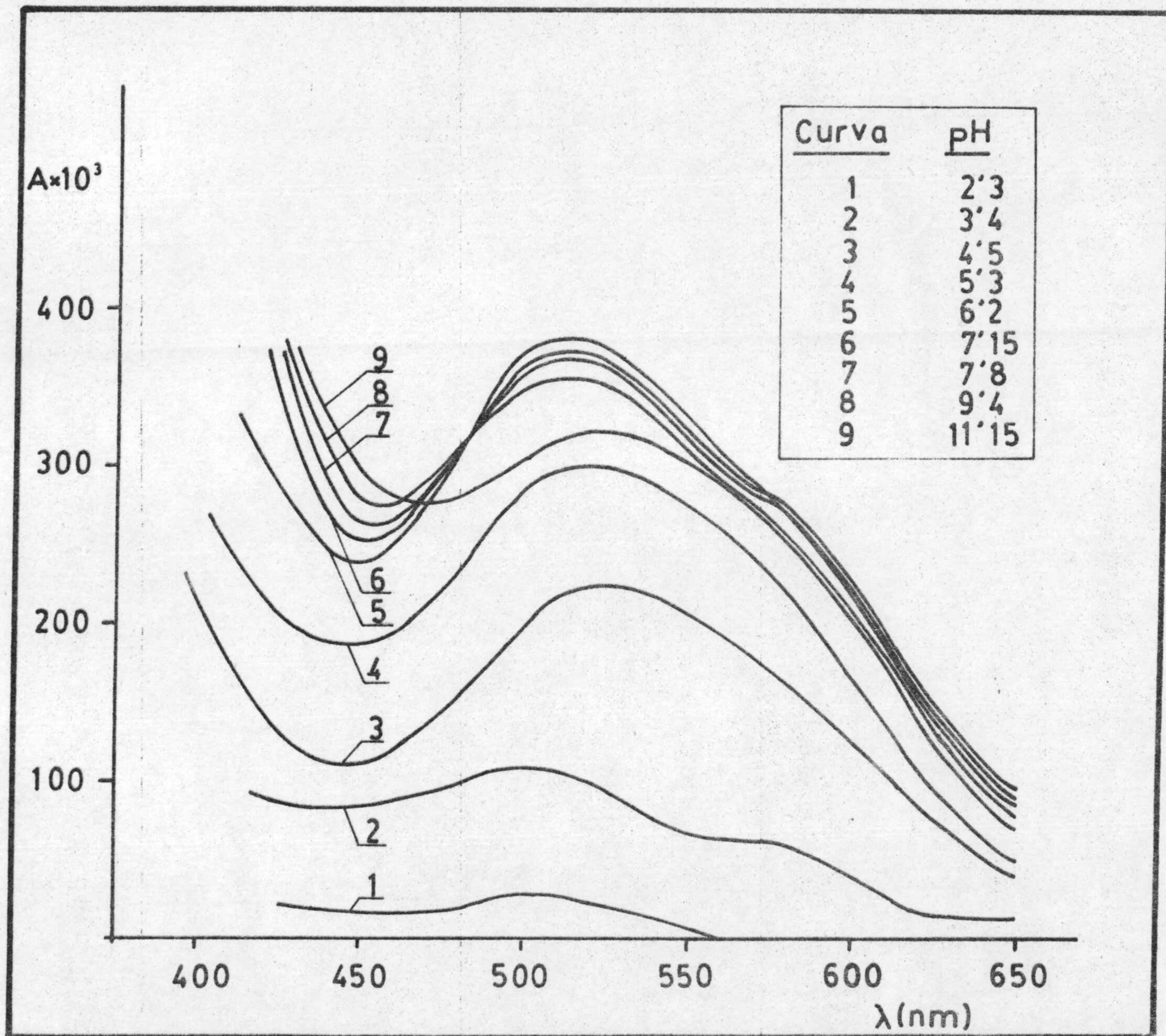
Para estudiar la influencia que el pH pudiera ejercer en la formación del complejo Co(III)-AFID, realizamos dos experiencias. En la primera de ellas operamos con disoluciones de pH diferentes, calentando posteriormente.

En cambio, en la segunda tras formar el complejo a un pH determinado, variamos este para conocer su efecto.

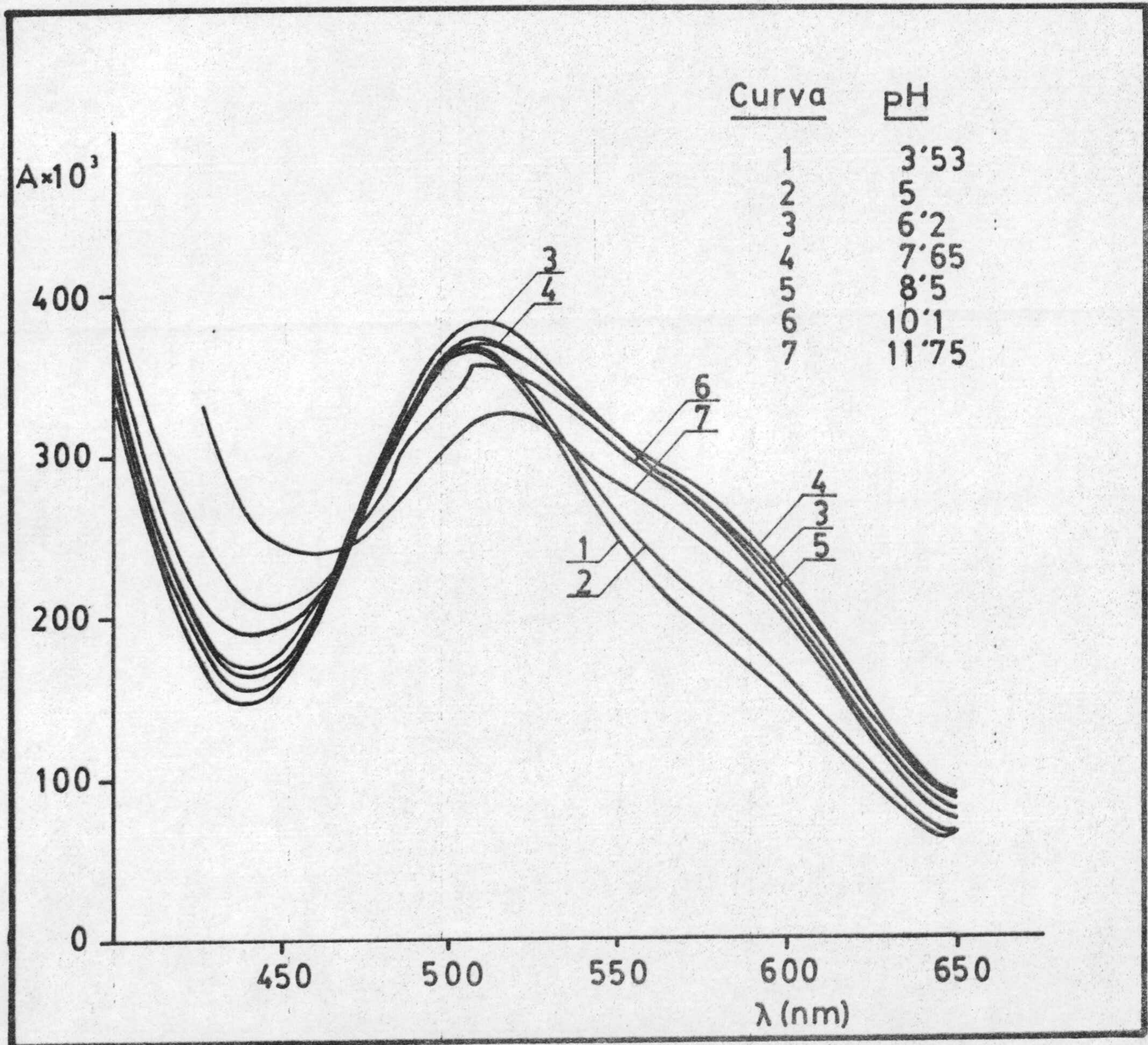
##### Primera experiencia.-

En matraces aforados de 25 cc. se introdujeron 1 ml. de disolución de Co(II) de concentración 0,1 M; 5 ml. de reactivo 0,1 M; 0,5 ml. de agua oxigenada del 30% y los volúmenes necesarios de NaOH y ClH para conseguir que el pH tuviera los valores: 2,3; 3,4; 4,5; 5,3; 6,1; 7,15; 7,8; 9,4; y 11,15. A continuación se calentaron los matraces a la temperatura de ebullición de un baño, durante 5 minutos. Se enfriaron a temperatura ambiente y se entasaron con agua desionizada.

Entonces se trazaron los espectros de absorción entre 400 y 650 nm. de longitud de onda midiendo frente a un blanco conteniendo agua desionizada.

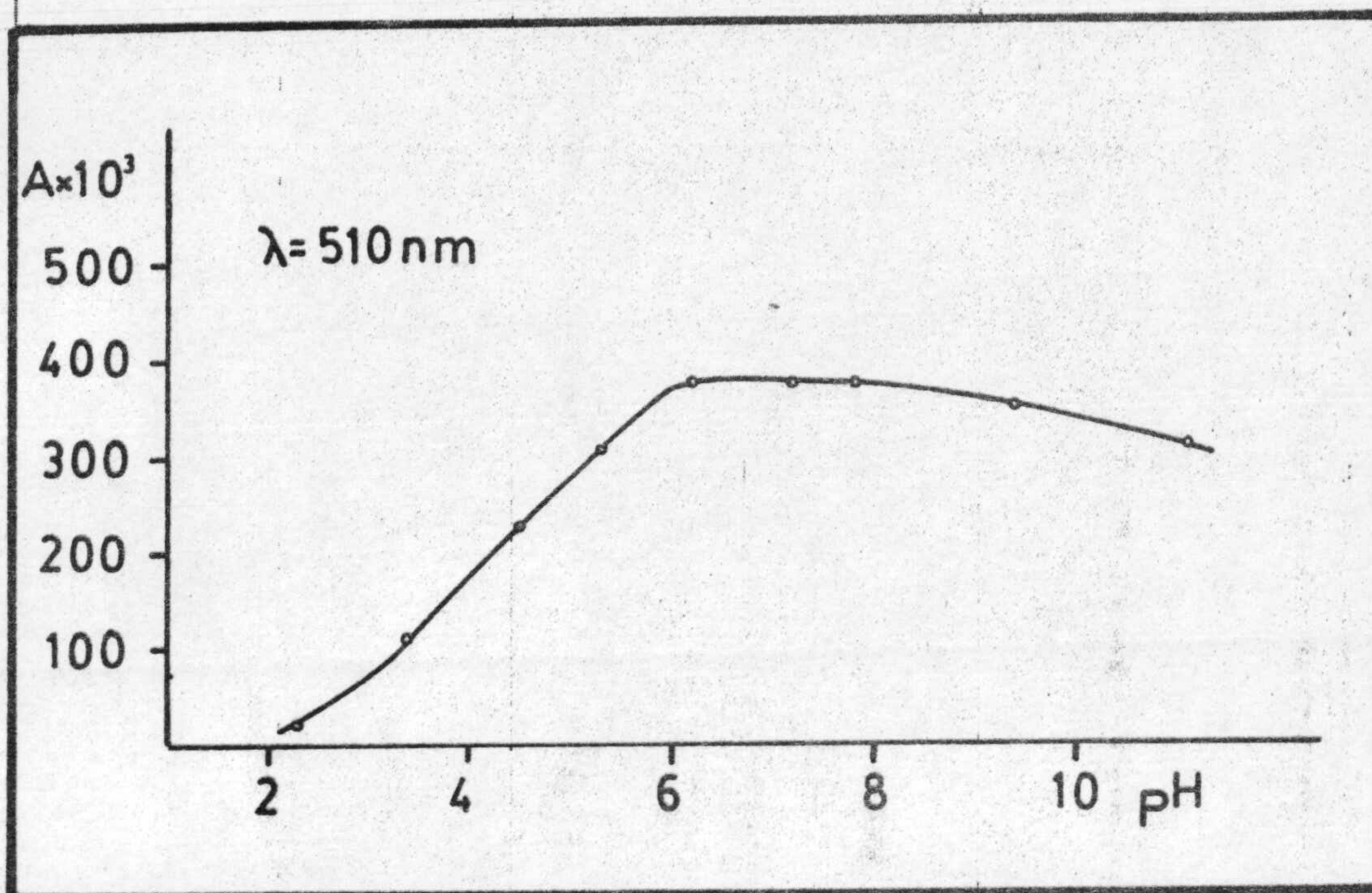


Gráfica nº 42 . Espectros en función del pH del complejo Co(III) - AFID.  
Experiencia nº 1.

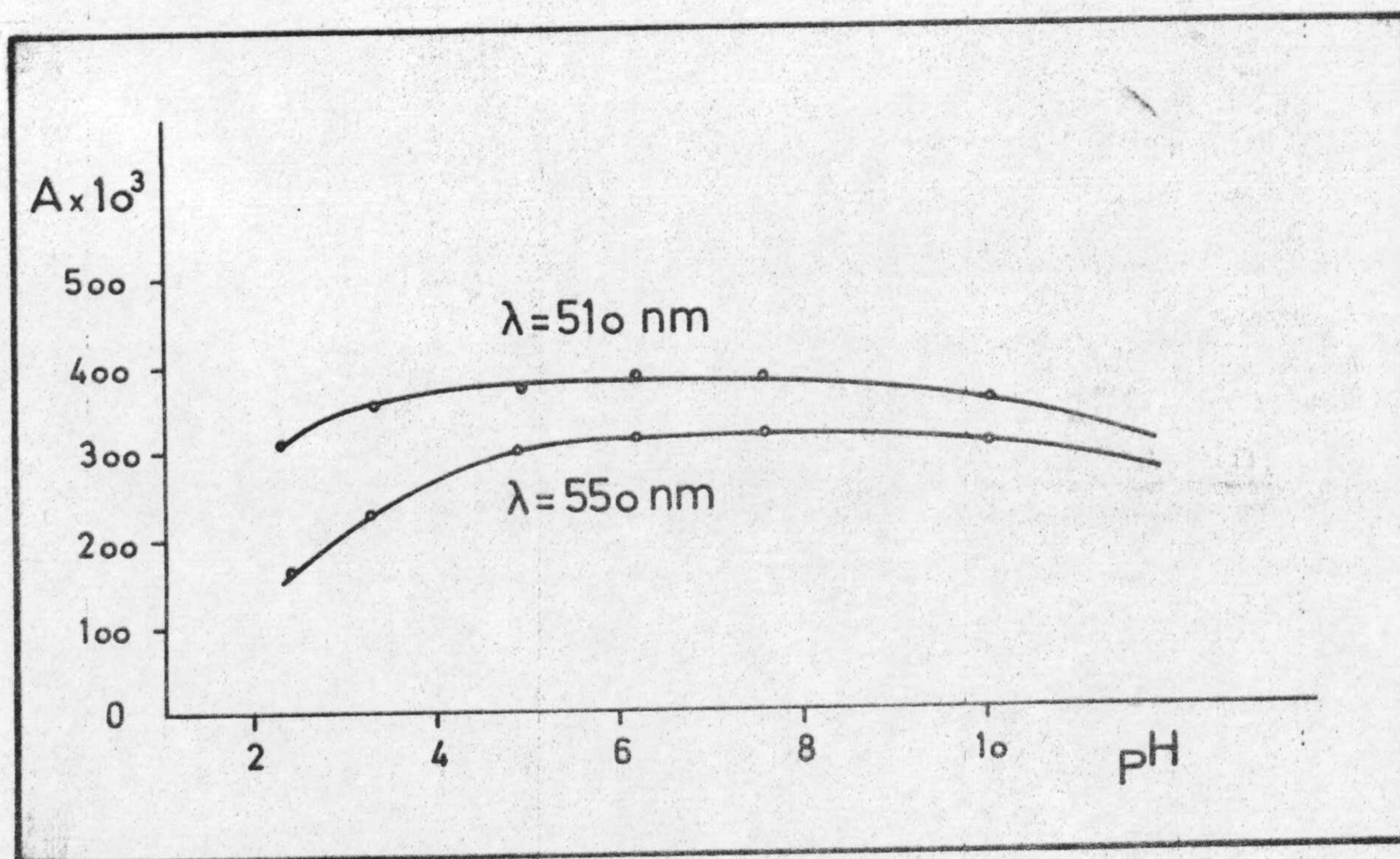


Gráfica nº 43 . Espectros en función del pH del complejo Co(III) - AFID.  
Experiencia nº 2.





Gráfica nº 44 . Variación de la absorbancia con el pH en la experiencia nº 1.  $\lambda = 510 \text{ nm}$ .



Gráfica nº 45 . Variación de la absorbancia con el pH en la experiencia nº 2.  $\lambda = 510$  y  $550 \text{ nm}$ .

Tales espectros estan recogidos en la gráfica nº 42. Al representar los valores de la absorbancia del máximo en función del pH se tiene la línea que aparece en la gráfica nº 44. De estas gráficas se puede deducir que las absorbancias son mayores en medio básico que en medio ácido hecho - que nos parece normal por ser el  $H_2O_2$  oxidante más enérgico en medio alcalino, pudiendo afirmarse que a pH 2,3 el complejo prácticamente no se forma. Esto es debido a la oxidación incompleta del Co(II) por el agua oxigenada. Al mismo tiempo se observa que el aumentar el pH por encima de 8 decrece nuvamente el valor de la absorbancia del máximo.

#### Segunda experiencia.-

En un matraz aforado de 250 cc. se introdujeron 10 ml. de Co(II) 0,1 M., 50 ml. de reactivo 0,1 y 5 ml. de agua oxigenada del 30%, la mezcla se calentó a la temperatura de ebullición del agua durante 5 minutos, una - vez enfriada a temperatura ambiente, se enrasó con agua desionizada, obte-- niendose una disolución transparente de intenso color rojo-violeta. El pH se varió a continuación.

Los espectros que se realizaron desde 400 nm. a 650 nm midiendo - frente a agua desionizada, estan representados en la gráfica nº 43. Como anteriormente representamos también la absorbancia en función del pH obte-- niendo la gráfica nº 45.

De estas dos últimas gráficas podemos deducir:

- 1.- Que los valores de absorbancia conseguidos a partir de pH próximo a 6 y superiores son semejantes a los conseguidos en la experiencia anterior, en cuyo comentario se encuentran la razón de las diferencias observables para menores valores de pH.
- 2.- Que esta forma de operar -mezclar reactivo, calentar, variar el pH- parece más conveniente y cómoda que la anterior por lo que la adoptamos nosotros para posteriores experiencias.
- 3.- Que la absorbancia se mantiene prácticamente constante desde pH 5 - hasta 8,5, siendo recomendable trabajar en dicha zona de pH. Nosotros lo haremos en adelante a pH = 6,1 y para conseguirlo empleamos disolución reguladora de AcH + AcNa, siendo suficiente el uso de 8 cc. para la regulación.

Estabilidad del complejo

Para conocerla se realizó la experiencia siguiente:

En un matraz aforado de 25 cc. se introdujeron: 0'95 ml. de Co(II) 0,1 M, 5 ml. de reactivo 0,1 M, 0,5 ml. de agua oxigenada del 30% y 8 ml. de tampón de pH 6,1. Calentamos unos 8 minutos a la temperatura de ebullición del agua del baño y una vez enfriado a la temperatura ambiente se enrasó con agua desionizada, comprobándose a continuación el pH final que resultó ser el del tampón utilizado.

Las absorbancias se midieron a 510, 530, y 550 nm, frente a un blanco de referencia que contenía agua desionizada. Los resultados se recogen en la tabla nº 46.

TABLA Nº 46 . Estabilidad

Tiempo en minutos		0	15	30	45	60	120	420
A. 10 <sup>3</sup>	$\lambda = 550$	385	385	370	380	385	385	385
	$\lambda = 530$	398	395	395	395	395	395	395
	$\lambda = 510$	405	405	410	405	405	404	405

Los resultados obtenidos muestran que el complejo es estable, - incluso siete horas después de preparado.

Influencia del orden de adición

Para estudiar la influencia que puede ejercer el orden de adición de las sustancias reaccionantes se introdujeron en cinco matraces - aforados de 25 cc. 0'95 ml. de Co(II) 0,1 M, 5 ml. de reactivo 0,1 M, 8 - ml. de tampón de pH 6,1 y 0,5 ml. de agua oxigenada del 30% en los distintos ordenes de adición que se indican en la tabla nº 47 .

Los matraces se calentaron a la temperatura de ebullición del - agua del baño durante 8 minutos, y tras enfriarlos a temperatura ambiente se enrasaron con agua desionizada.

Las absorbancias se midieron a las longitudes de onda de 510,

530 y 550 nm. frente a un blanco de referencia que contenía agua desionizada. Las medidas correspondientes se encuentran en la tabla nº 47 .

TABLA Nº 47 . Orden de adición

Orden de adición	$\lambda = 510$	$\lambda = 530$	$\lambda = 550$
R+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +Co(II)+tampón	400	390	370
R+Co(II)+tampón+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	405	395	385
R+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +tampón+Co(II)	398	387	370
Co(II)+tampón+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +R	405	394	380
Co(II)+tampón+R+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	405	395	385

De la tabla anterior nº 47 se deduce que el orden de adición de los reactivos prácticamente no influye.

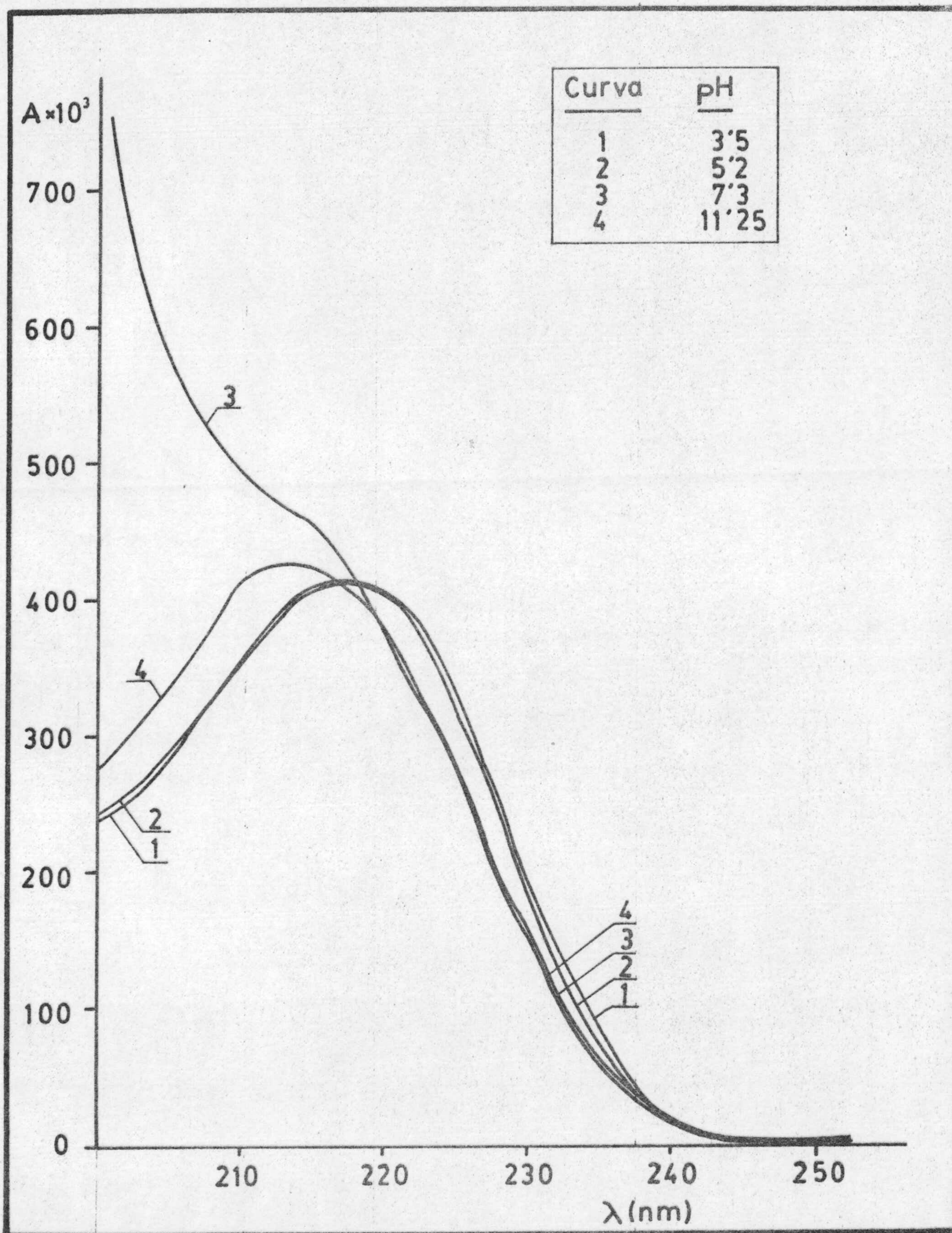
Hemos elegido como orden de adición para continuar nuestro estudio: Co(II) + reactivo + tampón + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

#### Influencia del agente oxidante sobre el reactivo

Con el fin de ver el reactivo quedaba afectado por el agua oxigenada, se realizaron espectros del ácido furfuril imino diacetato sódico a distintos pH en presencia de agua oxigenada; en condiciones idénticas a las obtenidas en presencia de Co(II). En los espectros de la gráfica nº 46 se observa que el reactivo no se ve afectado en ninguno de los casos por el agente oxidante utilizado.

#### Influencia de la concentración de ácido furfuril imino diacético

Con el fin de determinar la influencia que sobre la formación del complejo, ejerce la concentración de reactivo, se midieron las absorbancias que presentaron las disoluciones preparadas introduciendo en matra



Gráfica nº 46 . Espectros a diferentes pH del ácido furfurilimino diacético - en presencia de  $H_2O_2$ .

ces aforados de 25 cc. las cantidades de Co(II) y reactivo que se indican en la tabla nº 48, 8 ml. de tampón, y 0,5 ml. de agua oxigenada del 30%. Los matraces se calentaron a continuación a la temperatura de ebullición del agua, durante 8 minutos y una vez enfriados a temperatura ambiente y enrasados. Se midieron sus absorbancias a 510 nm. Estas se recogen en la ya citada tabla nº 48.

TABLA Nº 48. Influencia de [R]

ml. de R. 0,1 M	Co(II) M	A. 10 <sup>3</sup> λ = 510 nm.					
		10 <sup>-3</sup>	2.10 <sup>-3</sup>	3.10 <sup>-3</sup>	4.10 <sup>-3</sup>	5.10 <sup>-3</sup>	6.10 <sup>-3</sup>
5 ml.	R	110	220	330	428	535	648
8 ml.	R	110	222	335	430	547	660
10 ml.	R	110	222	338	445	552	670
12 ml.	R	110	220	335	442	555	668

De las experiencias realizadas anteriormente se deduce que el complejo, para concentraciones de  $5 \cdot 10^{-3}$  M en Co(II), necesita 10 ml. de reactivo para su completo desarrollo.

#### Determinación de la estequiometría del complejo: furfuril imino diacético-Co(II)

Los métodos empleados en la determinación de la estequiometría del complejo fueron los propuestos por JOB (161,162) YOE-JONES (163) y HARVEY-MANNING (164, 165)

#### Método de JOB o de las variaciones continuas (modificación de Voshburg y Cooper)

En matraces aforados de 25 cc. se introdujeron, por este orden, de 5'7 a 0'3 ml. de Co(II) de concentración  $5 \cdot 10^{-2}$  M (disminuyendo el volumen en 0'3 ml. de un matraz al siguiente), de 0'3 a 5'7 ml. de reactivo  $5 \cdot 10^{-2}$  M (aumentando ahora en 0'3 ml. el volumen de un matraz al siguiente),

8 ml de tampón de pH = 6'1 y 0'6 ml. de  $H_2O_2$  del 30% .

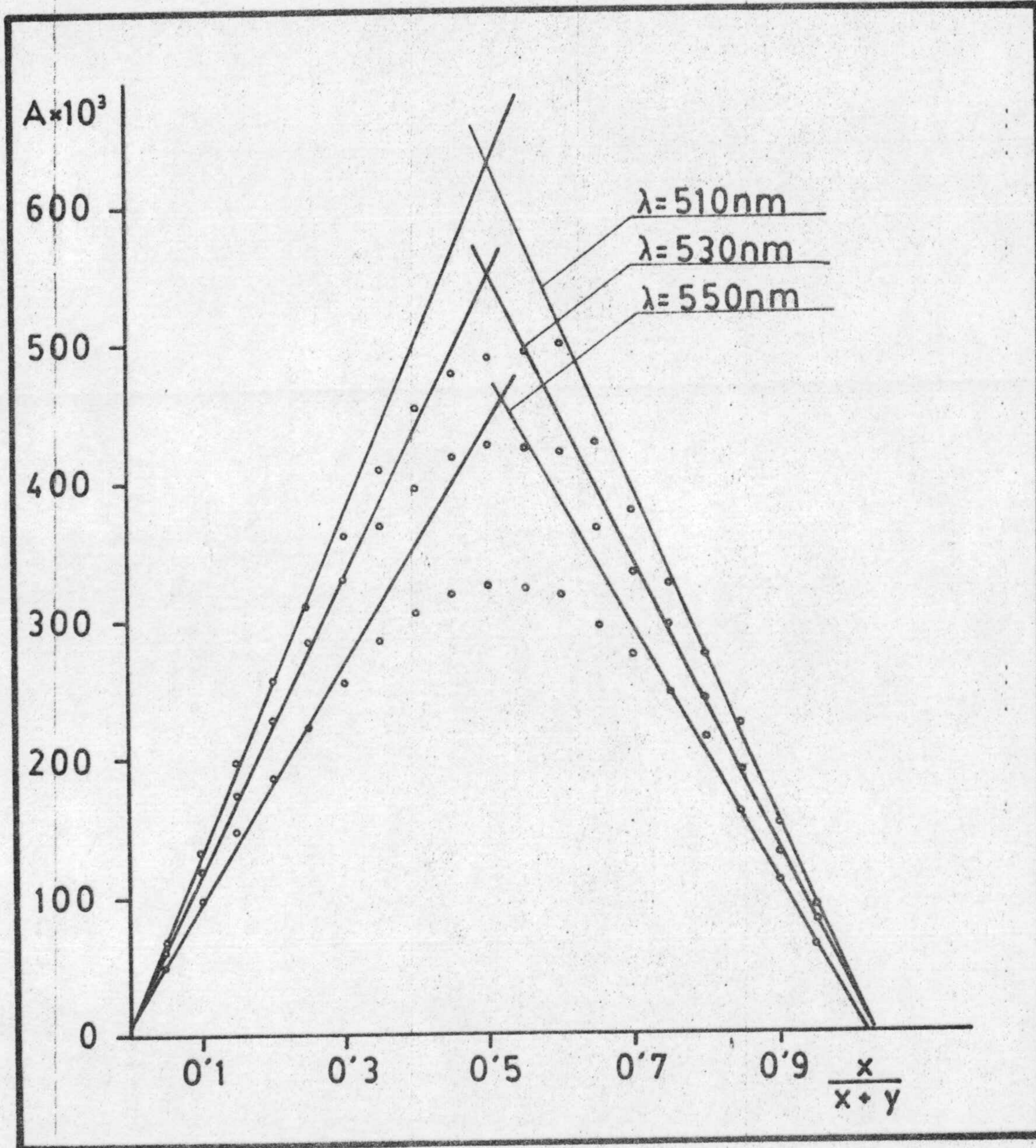
Una vez agitados se introdujeron en el baño de agua a la temperatura de ebullición de ésta, durante 8 minutos. Después de enfriados a temperatura ambiente, se enrasaron con agua desionizada.

Las absorbancias se midieron a 510, 530 y 550 nm. frente a un blanco de referencia constituido por las mismas concentraciones de catión de disolución reguladora y  $H_2O_2$ , en ausencia de reactivo.

Los valores de las absorbancias se resumen en la tabla nº 49 y en la gráfica nº 47 se representan frente a  $m = \frac{x}{x+y}$ , siendo x e y el volumen de reactivo y Co(II), respectivamente, medido en ml. .

TABLA Nº 49 . Resultados del Método de JOB

ml. de R $5 \cdot 10^{-2}$ M	$[R]$ $M \cdot 10^3$	ml. Co(II) $5 \cdot 10^{-2}$ M	$[Co(II)]$ $M \cdot 10^3$	m	$A \cdot 10^3$		
					$\lambda = 550$	$\lambda = 530$	$\lambda = 510$
6	12	0	---	1	---	---	---
5'7	11'4	0'3	0'6	0'95	54	70	84
5'4	10'8	0'6	1'2	0'9	112	130	153
5'1	10'2	0'9	1'8	0'85	160	192	224
4'8	9'6	1'2	2'4	0'8	214	253	275
4'5	9	1'5	3	0'75	248	298	327
4'2	8'4	1'8	3'6	0'7	274	338	380
3'9	7'8	2'1	4'2	0'65	298	385	428
3'6	7'2	2'4	4'8	0'6	319	418	473
3'3	6'6	2'7	5'4	0'55	324	425	487
3	6	3	6	0'5	326	428	492
2'7	5'4	3'3	6'6	0'45	320	419	480
2'4	4'8	3'6	7'2	0'4	307	397	454
2'1	4'2	3'9	7'8	0'35	286	370	410
1'8	3'6	4'2	8'4	0'3	256	330	362
1'5	3	4'5	9	0'25	224	285	312
1'2	2'4	4'8	9'6	0'2	189	229	257
0'9	1'8	5'1	10'2	0'15	148	175	200
0'6	1'2	5'4	10'8	0'1	100	119	133
0'3	0'6	5'7	11'4	0'05	50	60	68
0	---	6	12	0	---	---	---



Gráfica nº 47 Método de JOB para el complejo Co(III) ácido furfu  
rilimino diacético.



Método de YOE-JONES

Se prepararon dos series de muestras:

1ª) Concentración de reactivo constante.

En matraces aforados de 25 cc. se introdujeron de 0'5 a 4'5 cc. de Co(II)  $5 \cdot 10^{-2}$  M, aumentando el volumen gradualmente de un matraz al siguiente, 3 ml. de reactivo  $5 \cdot 10^{-2}$  M y 8 ml. de tampón de pH 6'1 y 0'6 ml. de  $H_2O_2$  del 30%. Los matraces una vez calentados en baño de agua a ebullición durante 8 minutos y enfriados a temperatura ambiente se enrasaron con agua desionizada.

Para cada matraz se preparó un blanco que contenía igual concentración de Co(II), agua oxigenada y disolución reguladora del pH.

Las absorbancias se midieron a 510, 530, y 550 nm. Los resultados se recogen en la tabla nº 50 y se representan en la gráfica nº 48.

2ª) Concentración de Co(II) constante

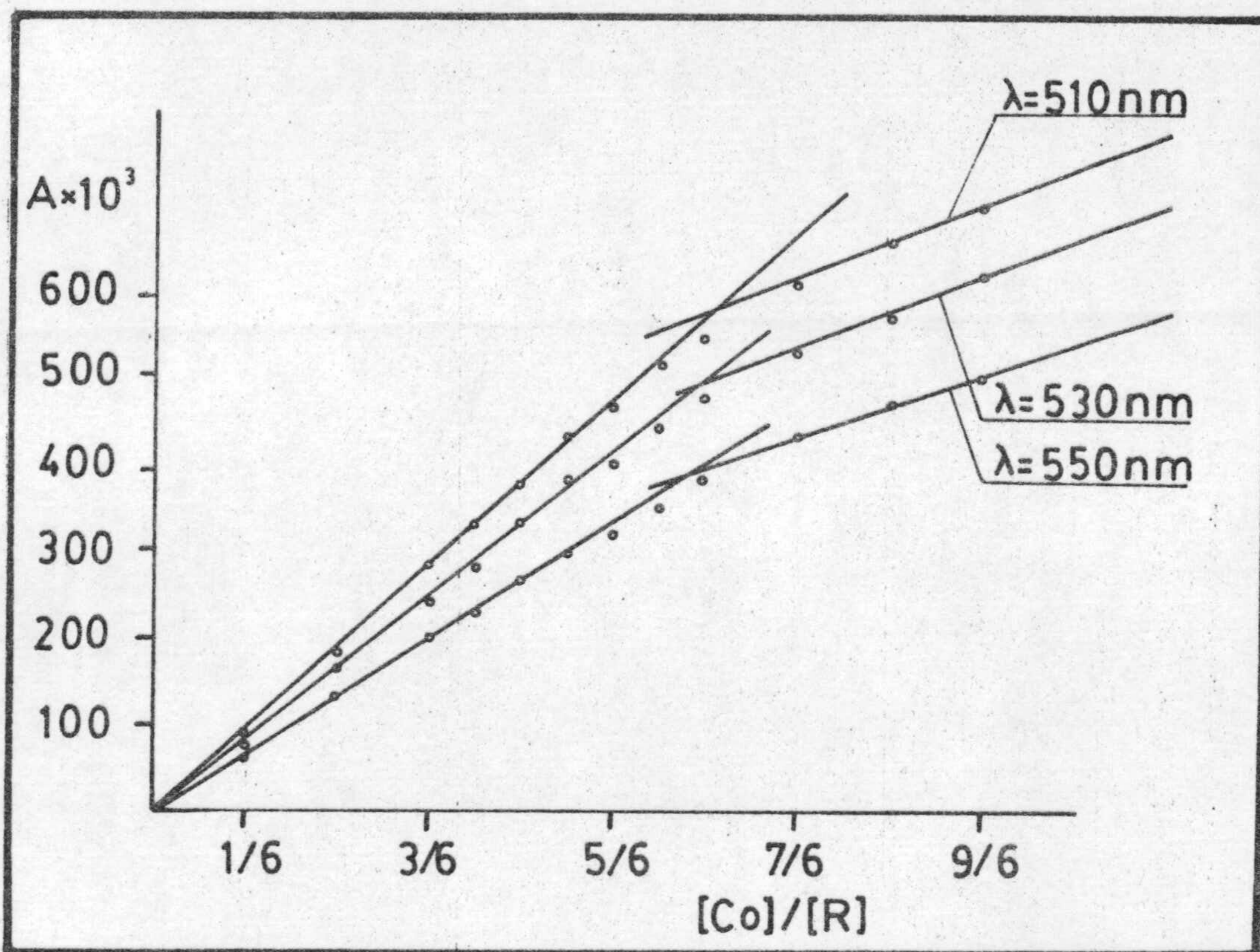
En matraces aforados de 25 cc. se introdujeron 3 ml. de Co(II)  $5 \cdot 10^{-2}$  M, de 0'6 a 6'5 ml. de reactivo  $5 \cdot 10^{-2}$  M, aumentando el volumen gradualmente de un matraz al siguiente, 8 ml. de tampón de pH = 6'1 y 0'6 ml. de  $H_2O_2$  del 30%. A continuación se realizaron las mismas operaciones que en la serie anterior y se midieron las absorbancias a las longitudes de onda 510, 530 y 550 nm. frente a un blanco que contenía igual concentración de Co(II) e idénticas cantidades de tampón y  $H_2O_2$ .

Los resultados se recogen en la tabla nº 51 y se representan en la gráfica nº 49.

TABLA No 50 . Método de YOE-JONES  $[R] = \text{cte.}$ 

mL. Co(II) 0'05 M	$[Co(II)]$ $M \cdot 10^3$	$A \cdot 10^3$		
		$\lambda = 550$	$\lambda = 530$	$\lambda = 510$
0'5	1	60	80	95
1	2	130	162	185
1'25	2'5	163	212	245
1'5	3	200	241	280
1'75	3'5	235	280	330
2	4	266	334	379
2'25	4'5	299	382	430
2'5	5	320	400	465
2'75	5'5	350	438	515
3	6	381	473	544
3'5	7	429	528	605
4	8	469	569	650
4'5	9	497	620	691

$[R] = 6 \cdot 10^{-3} M$

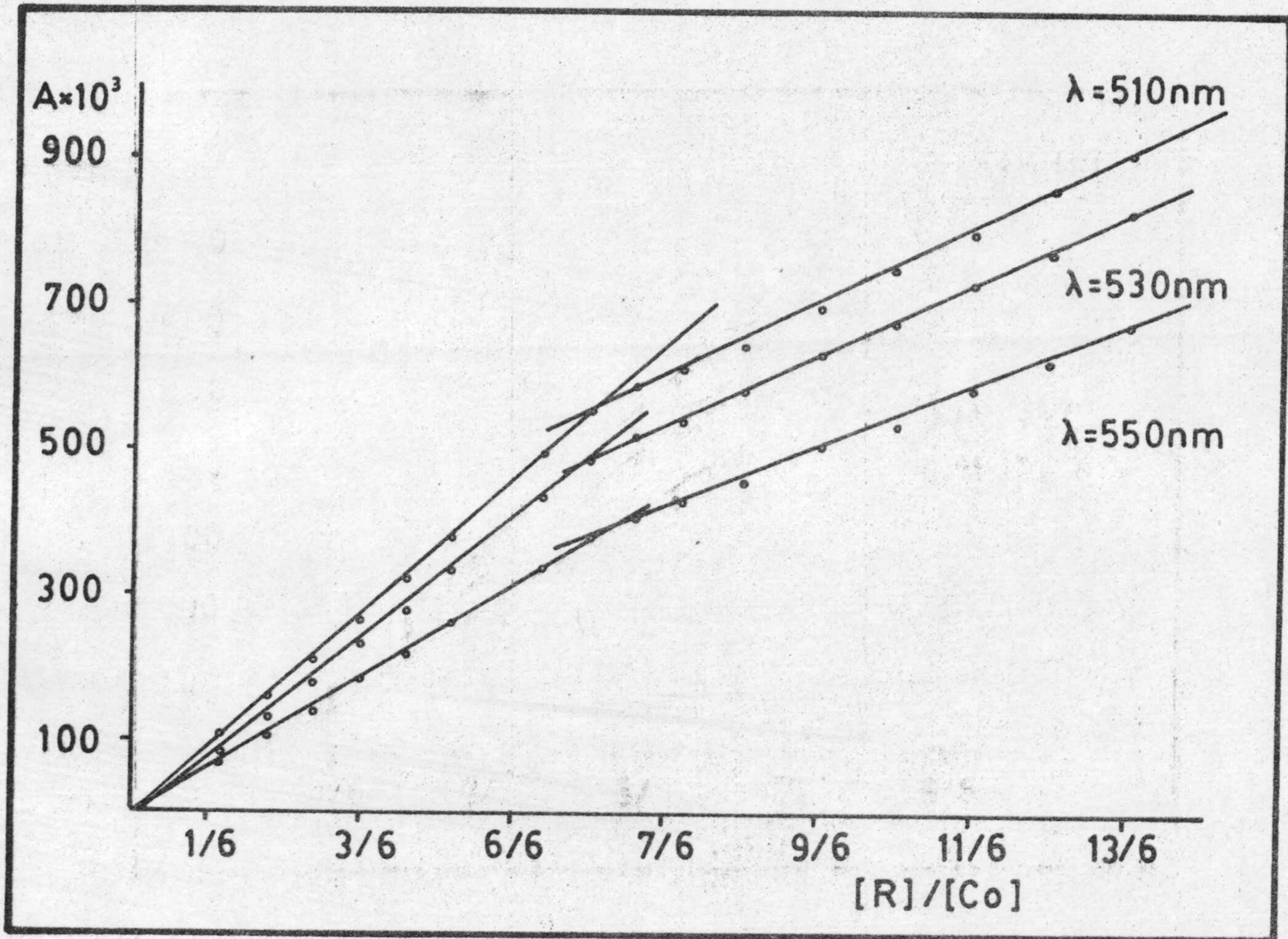


Gráfica nº 48 . Método de YOE-JONES para el complejo Co(III) - AFID. concentración [ R ] constante.

TABLA Nº 51 . Método de YOE - JONES para  $[Co(III)] = Cte.$ 

ml. Reactivo $5 \cdot 10^{-2}$ M	Reactivo M	$A \cdot 10^3$		
		$\lambda = 550$	$\lambda = 530$	$\lambda = 510$
0'6	1'2	70	82	107
0'9	1'8	108	130	164
1'2	2'4	145	180	212
1'5	3	185	233	268
1'8	3'6	220	280	325
2'1	4'2	260	335	370
2'7	5'4	341	438	500
3	6	387	493	556
3'3	6'6	410	521	590
3'6	7'2	430	542	615
4	8	460	585	647
4'5	9	512	638	700
5	10	535	675	750
5'5	11	585	735	807
6	12	625	775	865
6'5	13	678	836	915

$[Co(II)] = 0'6 \cdot 10^{-2}$  M



Gráfica nº 49 . Método de YOE - JONES para el complejo Co(III) - AFID .  $[Co(III)]$  constante.

### Método de HARVEY-MANNING

Para obtener los resultados necesarios para la aplicación de este método, se realizaron dos experiencias. En la primera de ellas se pusieron, en matraces aforados de 25 cc., cantidades de cobalto de concentración  $5 \cdot 10^{-2}$  M comprendidas entre 0'5 y 1'75 ml. aumentando el volumen de un matraz al siguiente en 0'25 cc., 70 cc. de reactivo  $2'5 \cdot 10^{-2}$  M, 8 ml. de disolución reguladora de pH = 6'1 y 0'5 ml. de  $H_2O_2$  del 30%. A continuación calentamos en baño de agua a la temperatura de ebullición de la misma y una vez enfriados a temperatura ambiente se enrasaron con agua desionizada. El tiempo de calefacción fué de 8 minutos.

Los blancos de referencia utilizados contenían iguales concentraciones de Co(II),  $H_2O_2$  y disolución tampón.

En la segunda experiencia, se introdujeron en matraces aforados de 25 cc., 5 ml. de Co(II)  $5 \cdot 10^{-2}$  M cantidades de reactivo de concentración  $2'5 \cdot 10^{-2}$  M comprendidas entre 0'5 y 3'5 ml. aumentando el volumen de un matraz al siguiente en 0'5 ml., 8 ml. de disolución reguladora de pH = 6'1 y 0,5 ml. de  $H_2O_2$  del 30%. Los matraces fueron sometidos al mismo proceso que en la primera experiencia. El blanco utilizado contenía igual concentración de Co(II), tampón y  $H_2O_2$ .

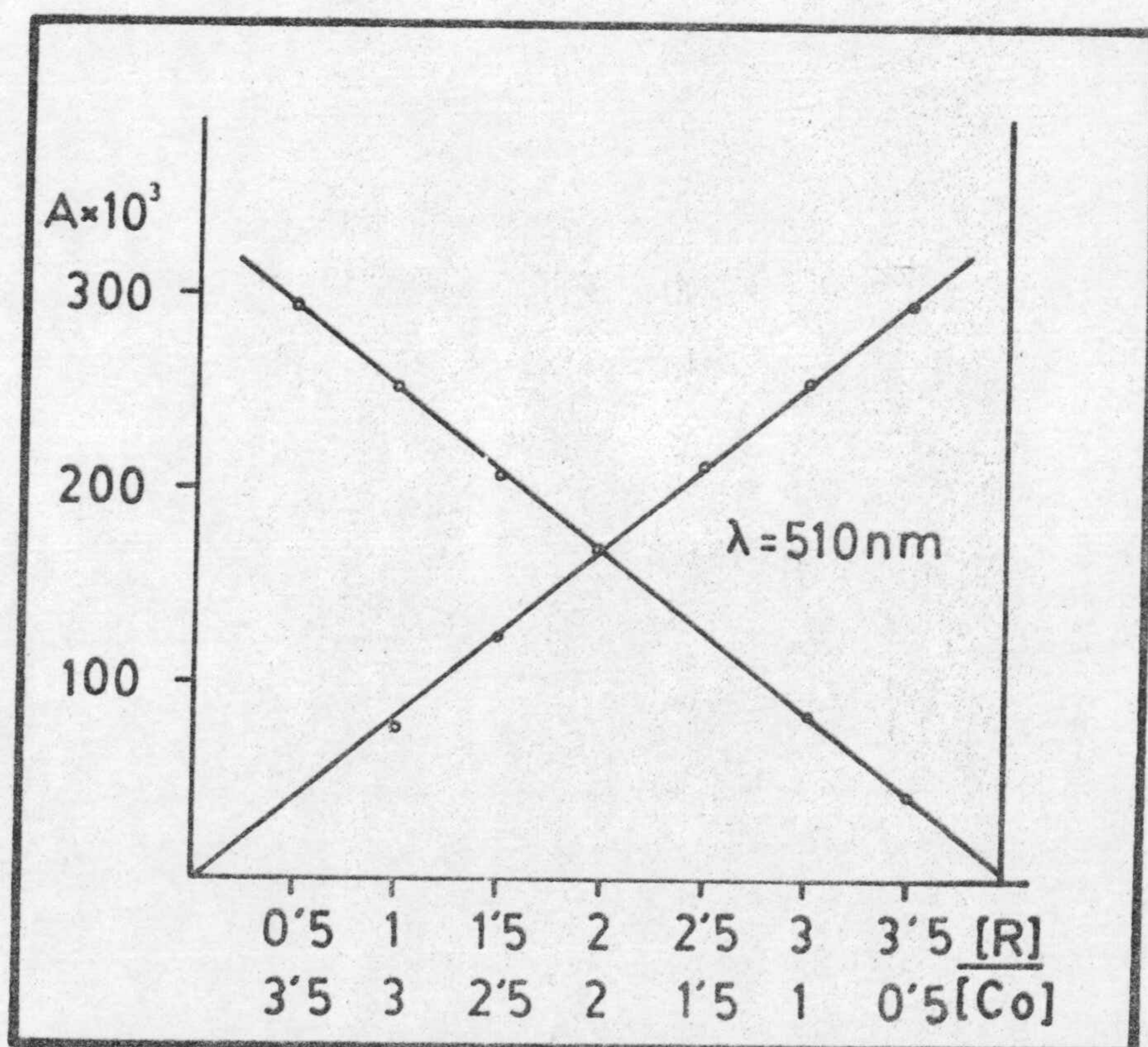
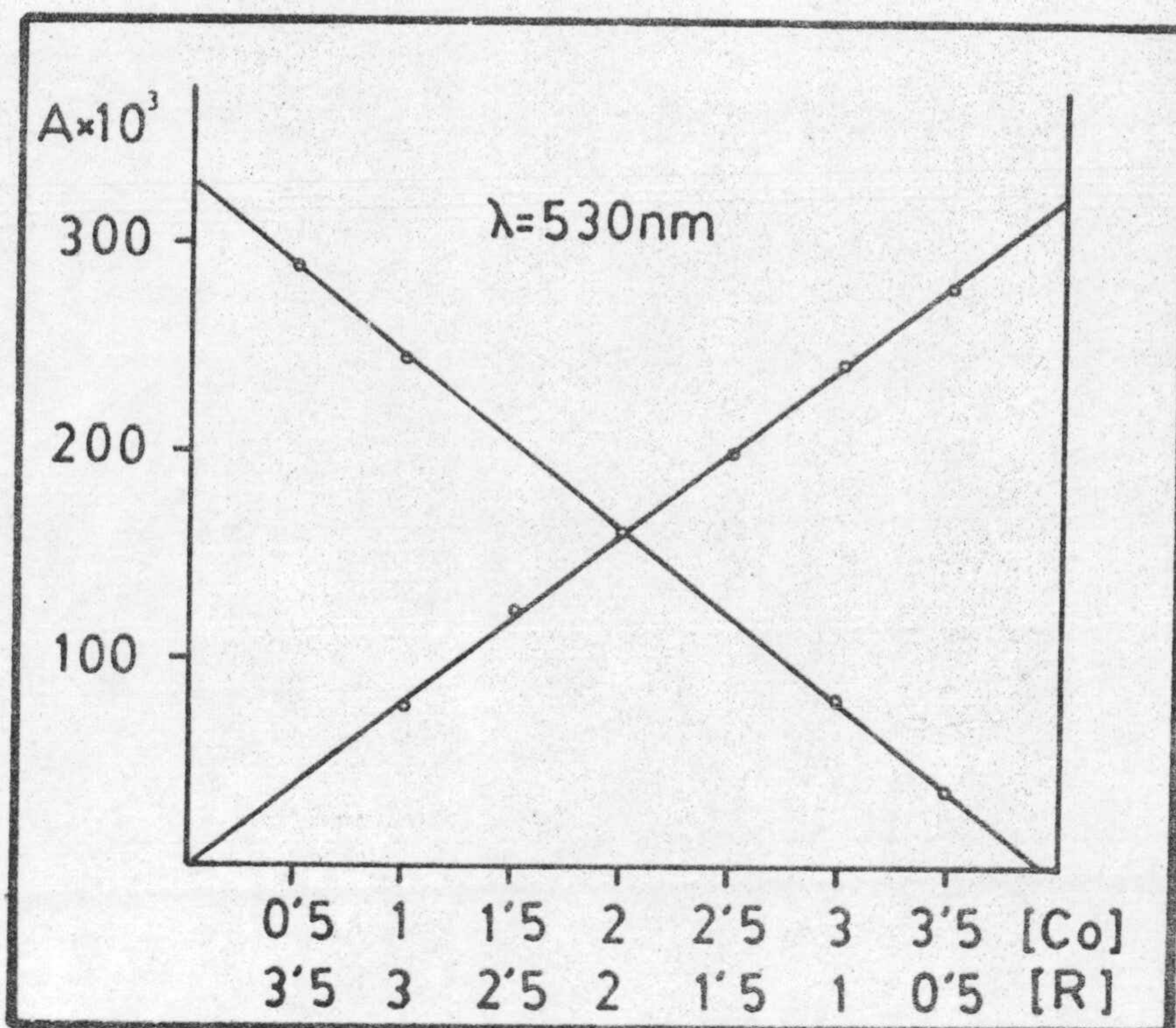
Las absorbancias se midieron en ambos casos a 530 y 510 nm. Los resultados se encuentran reunidos en la tabla nº 52 y se representan en la gráfica nº 50 .

### Consecuencias

Es de observar que los tres métodos utilizados demuestran que el complejo Acido furfurilimino diacético - Co(III) es de estequiometría 1:1.

TABLA No 52. Método de HARVEY - MANNING.

ml. R $2.5 \cdot 10^{-2}$ M	ml. Co(II) $5 \cdot 10^{-2}$ M	$A \cdot 10^3$	
		$\lambda = 530$	$\lambda = 510$
0'5	5	35	43
1	5	79	86
1'5	5	119	120
2	5	158	168
2'5	5	204	208
3	5	246	253
3'5	5	286	294
10	0'5	77	79
10	0'75	124	126
10	1	162	167
10	1'25	201	213
10	1'5	242	256
10	1'75	282	295



Gráfica nº 50 . Método de HARVEY - MANNING para el -  
complejo Co(III) - AFID.



Determinación de la constante de estabilidadMétodo de HOLME y LANGMYHR

La aplicación del método al caso del complejo formado entre Co(III) y AFID utiliza la siguiente expresión para el cálculo de la constante de estabilidad:

$$K_{\text{est}} = \frac{A/A_0}{\left[ b - \frac{A}{A_0} a \right] \left[ 1 - \frac{A}{A_0} \right]}$$

en la que "a" representa la concentración del ión metálico, formador del complejo, "b" la de reactivo, "A" la absorbancia medida para cada relación de concentraciones y "A<sub>0</sub>" el valor de la misma obtenido por extrapolación.

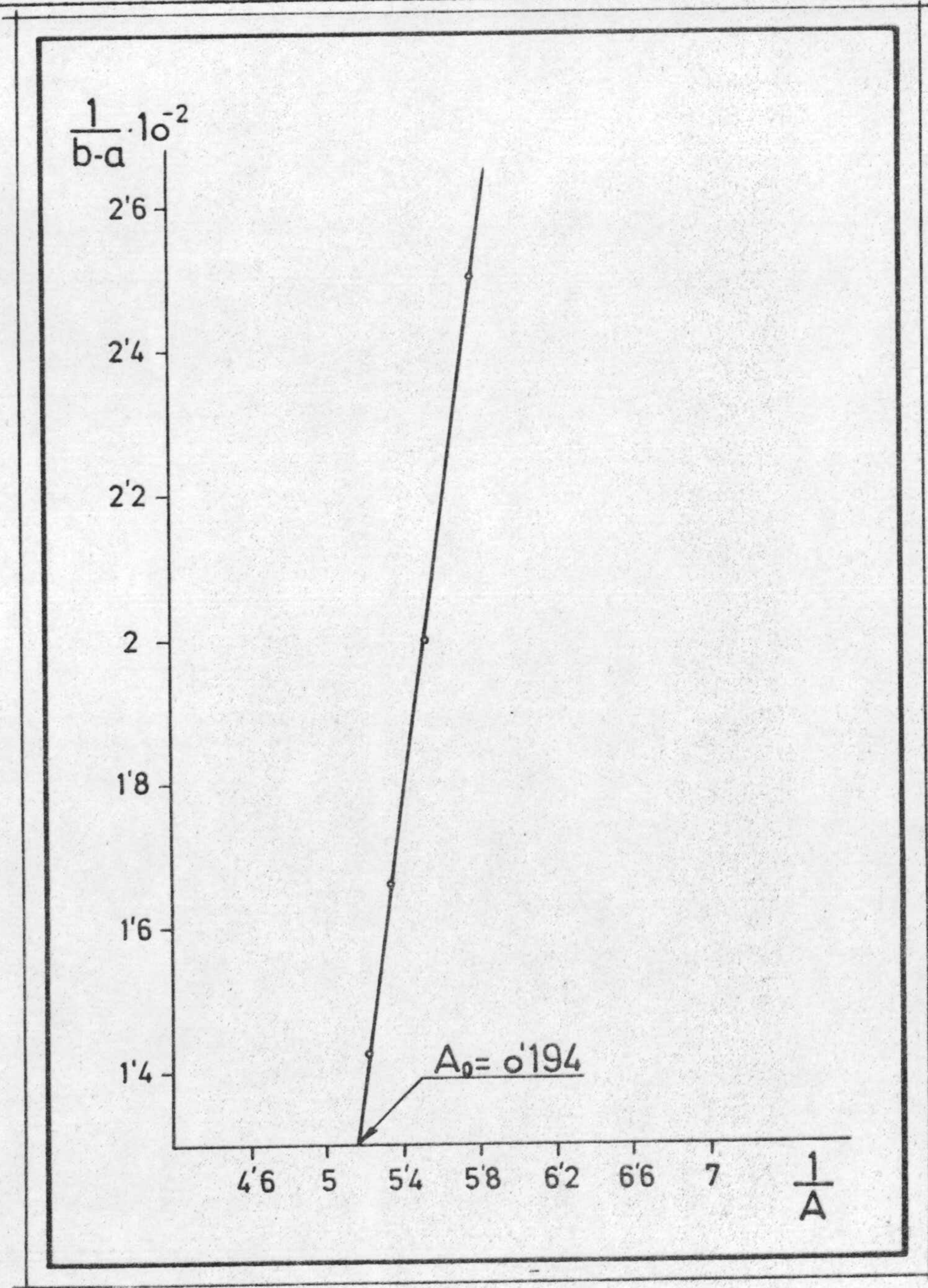
Para llevarlo a la práctica se introdujeron, en matraces aforados de 25 cc. el volumen necesario de disolución de Co(II) para que su concentración fuese  $0'2 \cdot 10^{-2}$  M, las convenientes de disolución de AFID para que la concentración del mismo tomase los valores que se indican en la tabla nº 53, así como 8 ml. de tampón de pH 6,1 y 0,5 ml. de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> del 30% enrasando a continuación con agua destilada.

Las absorbancias se midieron a 510 nm. La fuerza iónica fué de 0'1 ajustada con NO<sub>3</sub>K 1 M.

La representación gráfica de 1/A frente a 1/(b-a), valores que se encuentran en la tabla nº 53, permite, mediante extrapolación deducir de la gráfica nº 51 el valor de A<sub>0</sub> que resulta ser 0'194. En la misma tabla se recogen los valores de la constante de estabilidad.

TABLA Nº 53 . Método de HOLME y LANGMYHR

$b$ ml. R $5 \cdot 10^{-2}$ M	$A \cdot 10^3$ $\lambda = 510$ nm	$\frac{1}{A}$	$b$	$\frac{1}{b-a}$	$K \cdot 10^{-4}$
3	173	5'780	$0'6 \cdot 10^{-2}$	$2'5 \cdot 10^2$	0'1952
3'5	180	5'555	$0'7 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^2$	0'2498
4	187	5'347	$0'8 \cdot 10^{-2}$	$1'66 \cdot 10^2$	0'4398
4'5	191	5'235	$0'9 \cdot 10^{-2}$	$1'428 \cdot 10^2$	0'9034
$a = 0'2 \cdot 10^{-2}$ M		$n = m = 1$			

Gráfica nº 51. Cálculo de  $A_0$ .

Método para la determinación espectrofotométrica de Co(II) mediante furfural imino diacético

Cumplimiento de la ley de Lambert-Beer del complejo.-

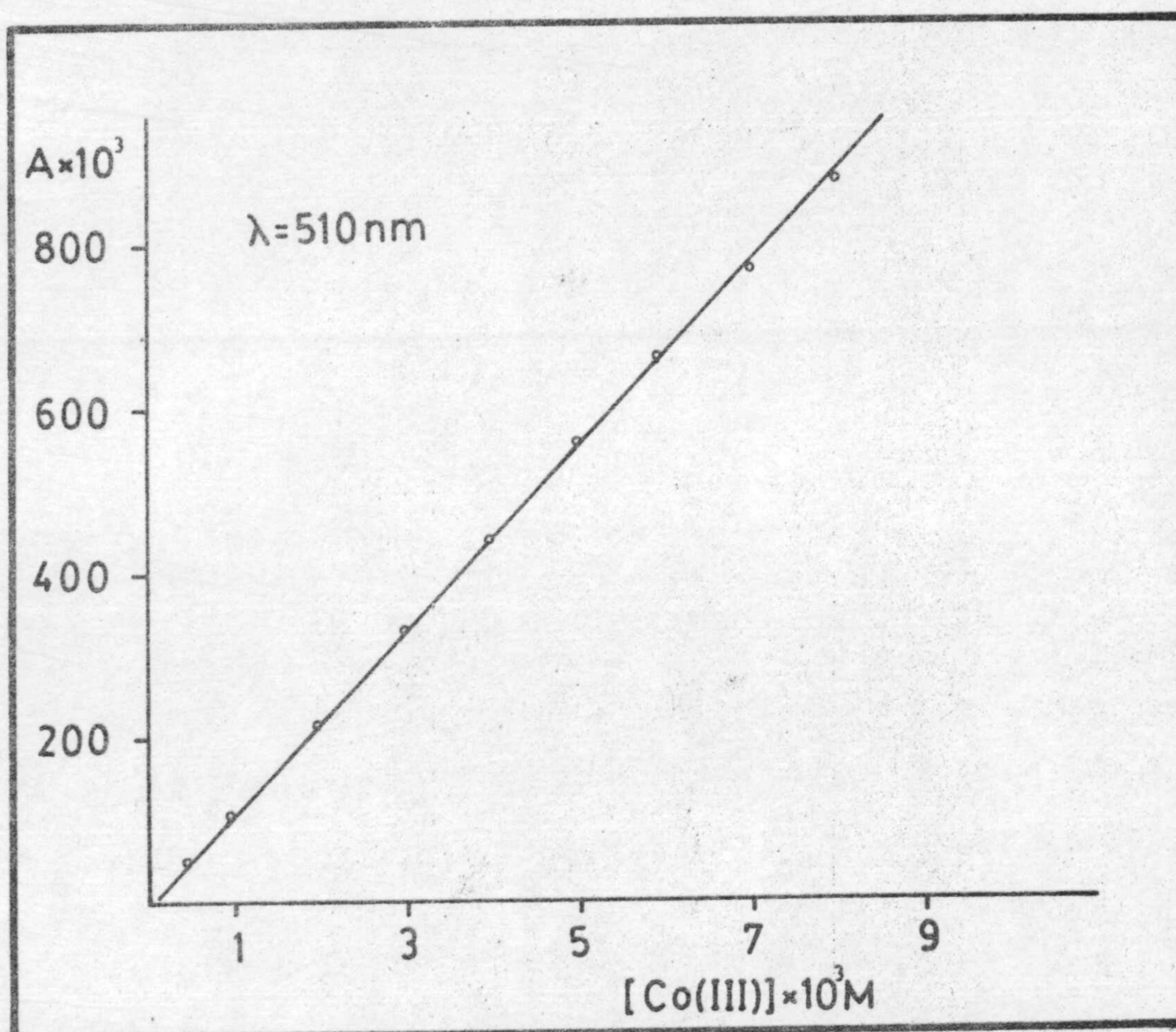
En matraces aforados de 25 cc. se pusieron concentraciones de Co(II) comprendidas entre  $5 \cdot 10^{-4}$  y  $8 \cdot 10^{-3}$  M, 10 ml. de reactivo de concentración 0'1 M, 8 ml. de tampón de pH = 6'1 y 0'5 ml. de  $H_2O_2$  del 30%.

Los matraces se calentaron en baño de agua a ebullición durante 8 minutos y una vez enfriados a temperatura ambiente, se enrasaron con agua desionizada.

Las absorbancias se midieron a 510 nm., los resultados obtenidos se recogen en la tabla nº 54, en la que también se incluyen los datos necesarios para la representación de Ringbom. En la gráfica nº 52 está representada la ley de Lambert-Beer para el complejo. De esta experiencia se deduce que el complejo cumple la citada ley en el intervalo de concentraciones utilizado.

TABLA Nº 54 . Ley de LAMBERT - BEER.

ml. puestos Co(II) 0'1 M	$[Co(II)] \cdot 10^3$ puesta	$A \cdot 10^3$ $\lambda = 510$	100-%T	p.p.m. log c
0'125	0'5	53	11'6	1'4692
0'25	1	110	22'3	1'7703
0'5	2	220	39'7	2'0712
0'75	3	336	53'8	2'2472
1	4	445	62'3	2'3724
1'25	5	565	72'7	2'4692
1'5	6	670	78'5	2'5484
1'75	7	778	83'2	2'6154
2	8	882	86'8	2'6734
Reactivo = $4 \cdot 10^{-2}$ M				

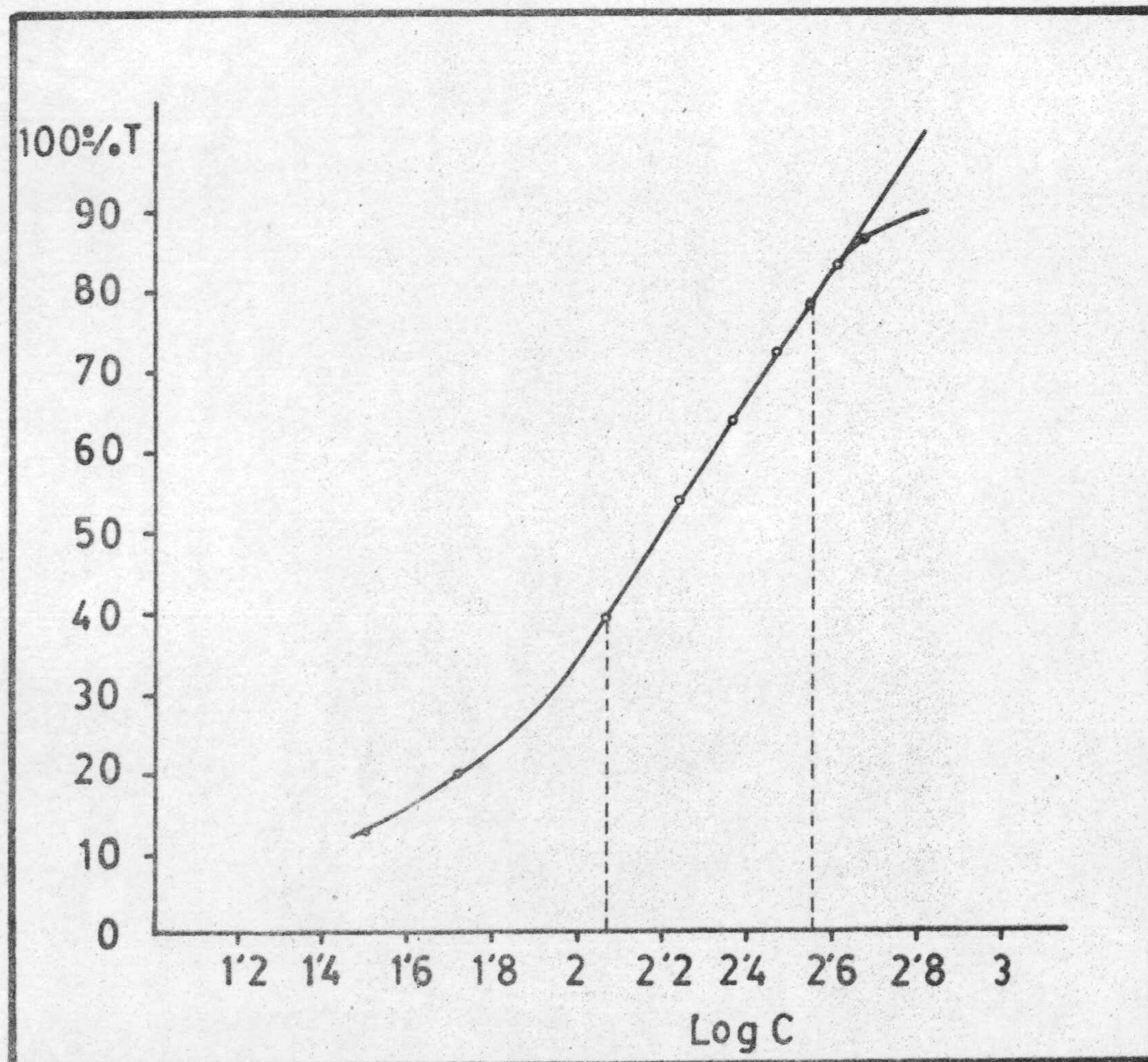


Gráfica nº 52 . Ley de LAMBERT - BEER para el complejo Co(III) -  
-AFID.

Zona de error mínimo espectrofotométrico

Para determinar la zona de mínimo error, se realiza la representación de la curva de Ringbom a partir de los datos de la anterior tabla nº 54 .

De la gráfica se deduce que la zona de mínimo error es la comprendida entre  $2 \cdot 10^{-3}$  M. y  $6 \cdot 10^{-3}$  M.



Gráfica nº 53 , Curva de RINGBOM

### Método operatorio propuesto

En matraces aforados de 25 cc. se introduce el volumen necesario para que la concentración de Co(II) esté comprendida entre  $2 \cdot 10^{-3}$  y  $6 \cdot 10^{-3}$  M (según la zona de mínimo error) 10 ml. de reactivo 0,1 M, 8 ml. de tampón - AcH - AcNa de pH 6,1 y 0,5 ml. de  $H_2O_2$  del 30%.

Los matraces se introducen en un baño termostático a la temperatura de ebullición del agua durante 8 minutos. Transcurrido el cual se sacan del baño y se enfrían a temperatura ambiente, se enrasan con agua desionizada y se miden sus absorbancias a 510 nm de longitud de onda.

La recta patrón se establece midiendo las absorbancias de disoluciones de Co(II), de contenido conocido, y operando con ellas de idéntica forma que con la disolución problema, teniendo presente lo indicado en el estudio del cumplimiento de la ley de LAMBERT - BEER.

### Reproducibilidad del método

En matraces aforados de 25 cc. se introdujeron las cantidades de Co(II) necesarias para que sus concentraciones finales fuesen de  $4 \cdot 10^{-3}$  M, 10 ml. de agua oxigenada del 30%. Una vez calentados en baño termostático a la temperatura de ebullición del agua durante 8 minutos se enfriaron a temperatura ambiente y se enrasaron con agua desionizada.

Las absorbancias se midieron a la longitud de onda de 510 nm. encontrándose los resultados que se indican en la tabla nº 55 .

TABLA Nº 55 . Reproducibilidad.

$A \cdot 10^3$ $\lambda = 510$	$x = Co(III) \cdot 10^3$ encontrado en M/l	$(x - \bar{x}) \cdot 10^3$	$(x - \bar{x})^2 \cdot 10^{12}$
445	4'00	- 0'002	4
440	3'96	- 0'042	1764
445	4'00	- 0'002	4
445	4'00	- 0'002	4
450	4'05	+ 0'048	2304
445	4'00	- 0'002	4
440	3'96	- 0'042	1764
445	4'00	- 0'002	4
450	4'05	+ 0'048	2304
445	4'00	- 0'002	4
$\sum \bar{x} = 4'002 \cdot 10^{-3}$			$\sum (x - \bar{x})^2 \cdot 10^{12} =$ $= 8'16 \cdot 10^{-9}$

De estos datos se obtienen:

1º) Varianza:

$$v_x = \frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n - 1} = \frac{8'160 \cdot 10^{-9}}{9} = 9'067 \cdot 10^{-10}$$

2º) Desviación típica:

$$\sigma = \sqrt{v} = \sqrt{9'067 \cdot 10^{-10}} = \pm 3'011 \cdot 10^{-5}$$

3º) Desviación típica sobre la media:

$$\sigma_m = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} = \frac{3'011 \cdot 10^{-5}}{\sqrt{10}} = \pm 0'9522 \cdot 10^{-5}$$

La tabla de Fischer para  $P = 0'05$  y  $N = 9$ , da un valor de  $t = 2'262$ . Cualquiera de las determinaciones efectuadas tienen el 95% de probabilidades de estar comprendidas entre los límites  $\bar{x} \pm \sigma t$ , es decir entre  $4'002 \cdot 10^{-3} \pm 3'011 \cdot 10^{-5} \cdot 2'262$ , o sea, entre  $4'0701 \cdot 10^{-3}$  y  $3'9339 \cdot 10^{-3}$ , lo que significa que ninguno de los valores calculados es rechazable. El valor medio tiene, igualmente, el 95% de probabilidades de hallarse entre  $4'002 \cdot 10^{-3} \pm 0'9522 \cdot 10^{-5} \cdot 2'262$ , es decir, entre  $4'0235 \cdot 10^{-3}$  y  $3'9804 \cdot 10^{-3}$ .

El error relativo sobre el valor medio vale:

$$\frac{100 \sigma_m t}{\bar{x}} = \frac{100 \cdot 0'268 \cdot 0'9522 \cdot 10^{-5}}{4'002 \cdot 10^{-3}} = 0'54 \%$$

#### Estudio de las interferencias del complejo Co(III) - AFID

Al objeto de estudiar la interferencia que la presencia de iones extraños, pudieran ocasionar en la aplicación del método a la determinación de la concentración de una disolución de Co(III), se realizó la siguiente experiencia.

En matraces aforados de 25 cc. se introducen 1,5 ml. de Co(III) - de concentración  $5 \cdot 10^{-2}$  M, 10 ml. de reactivo de concentración 0,1 M, 8 ml. de tampón de pH 6,1, 0,5 ml. de agua oxigenada del 30%, y cantidades variables de diferentes cationes y aniones cuya interferencia se deseaba conocer introduciéndose en los matraces, como máximo 200 ppm. de aquellos.

Las absorbancias leídas en cada caso, así como el error cometido en cada determinación, están recogidas en la tabla nº 56 .



TABLA Nº 56 . Interferencias

Ión extraño	ppm	A . 10 <sup>3</sup> λ = 510	Error	
			+	-
Co(III)	---	335		
Ca <sup>2+</sup>	200	335		---
Ni <sup>2+</sup>	100	340	+1'7	
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	200	330		-1'7
V <sup>5+</sup>	200	325		-3'2
Ga <sup>3+</sup>	200	335		---
Ag <sup>+</sup>	200	335		---
Fe <sup>3+</sup>	100	325	+3'2	
Cu <sup>2+</sup>	50	340	+1'7	
Cr <sup>3+</sup>	20	360	+8'1	
Hg <sup>2+</sup>	200	335		---
Mn <sup>2+</sup>	50	355	+6	
Pt <sup>4+</sup>	200	330		-1'7
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	200	325		-3'2
BO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	200	335		---
SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	200	330		-1'7

De la experiencia realizada se deducen la siguientes conclusiones:  
Cationes y aniones que pueden estar presentes en la determinación de Co(III)  
en concentraciones:

de 200 ppm. : error < 5% Ca<sup>2+</sup>, Ga<sup>3+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Pt<sup>4+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, BO<sub>2</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>=</sup>, UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>  
100 ppm. : error < 5% Fe<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup>  
50 ppm. : error < 5% Cu<sup>2+</sup>

interfieren aún en concentraciones de 20 ppm Cr<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>.

7

ESTUDIO DEL COMPLEJO CON Au(III)

ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DEL COMPLEJO Au(III) - ACIDO FURFURILIMINO DIACETICO

Al estudiar la reaccionabilidad del AFID frente a distintos cationes inorgánicos ( 3 ), se observó que al adicionar un exceso de AFID a una disolución que contenía Au(III) y calentar a la temperatura de ebullición de la disolución durante varios minutos, aparece una coloración violeta.

Se observa también, que cuando el pH es menor que 5 o mayor que 12 se produce un precipitado negro que identificamos como de oro elemental.

El hecho nos sugirió inmediatamente, la existencia, a pH comprendido entre 5 y 12, de un complejo de color violeta formado entre el catión Au(III) y AFID.

Creímos conveniente tratar de saber si en realidad el compuesto formado es un complejo, para lo cual podemos adicionar algunos reductores a la disolución que lo contenía. Empleamos clorhidrato de hidroxil amina, ácido oxálico, y sulfato de hidracina como reductores. Obteniendo siempre el mismo resultado: un precipitado negrozco de oro elemental, ya que es soluble en agua regia, y en la disolución se identifica el catión Au(III) mediante sus reactivos característicos.

Con esto dimos por sentada la existencia del complejo a cuyo estudio procedimos seguidamente, tratando de conocer primeramente la influencia del pH y del tiempo de calefacción para establecer después la estabilidad y un nuevo método espectrofotométrico para la determinación del ión Au(III). No realizamos sin embargo el estudio de la estequiometría del mismo porque cuando no existe exceso de reactivo precipita oro.

PARTE EXPERIMENTAL

Disoluciones empleadas, -

Disolución de furfurilimino diacetato disódico .  $5 \cdot 10^{-2}$  M

Se preparó pesando 6'4725 gr. de la sal los cuales se disolvieron y diluyeron en agua desionizada hasta 500 ml.

Disolución de Oro (III)

Se preparó a partir de tetracloro aurico disuelto en agua desionizada. La concentración exacta de Au(III) se determinó por reducción a Au (III) mediante ácido oxálico, según técnica propuesta por (187) resultando ser  $2,24 \cdot 10^{-3}$  M.

Otras disoluciones

- ClH 0'1, 1 M.
- NaOH 0'1, 1 M, 2 M
- ClK 1 M.

Aparatos utilizados

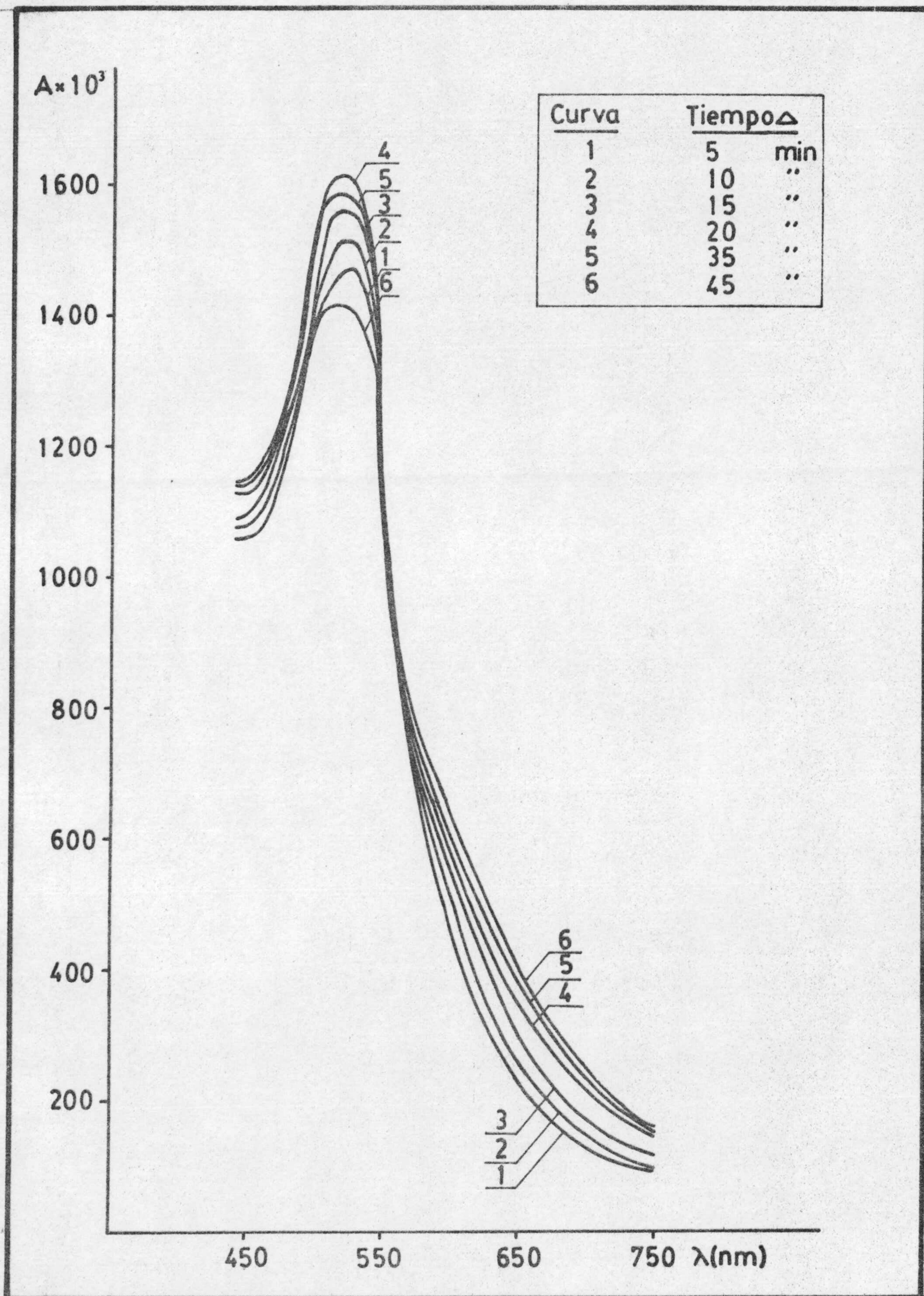
Los mismos que utilizamos en el capítulo 4

Influencia del tiempo de calefacción en la formación del complejo

Según los ensayos previos realizados, para la formación del complejo Au(III) - AFID es preciso calentar durante algunos minutos en un baño termostático a la temperatura de ebullición para que se desarrolle totalmente el complejo. Por ello y con el fin de determinar el tiempo óptimo de calefacción, se realizó la siguiente experiencia:

En matraces aforados de 25 cc. se introdujeron las cantidades necesarias de Au(III) y de AFID para que sus concentraciones tras el posterior enrase fueran  $4,48 \cdot 10^{-4}$  M y  $6 \cdot 10^{-3}$  M, respectivamente. Los matraces se introdujeron entonces en el baño termostático a la temperatura de ebullición, manteniéndolos en él durante distintos tiempos. Una vez enfriados se enrasaron con agua desionizada.

Los resultados se representan en la gráfica nº 54 de la cual se deduce que el complejo necesita 20 minutos para su total desarrollo. Pero si el tiempo de calefacción aumenta por encima de los 30 minutos, la absor**ba**ncia empieza a decrecer notablemente, lo cual podría ser debido a la des**com**posición del complejo.



Gráfica nº 54 . Influencia del tiempo de calefacción en la formación del complejo Au(III) - AFID.

### Influencia del pH en la formación del complejo Au(III) - AFID

En un matraz aforado de 250-cc. se introdujeron 15 ml. de reactivo de concentración  $5 \cdot 10^{-2}$  M, 25 ml. de Au(III)  $2,24 \cdot 10^{-3}$  M. El matraz se calentó en un baño termostático a la temperatura de ebullición durante 20 minutos y una vez enfriado se enrasó con agua desionizada.

Se realizaron espectros en el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 450 y 750 nm. El blanco utilizado contuvo disolución de Au(III) de igual concentración e idéntico pH.

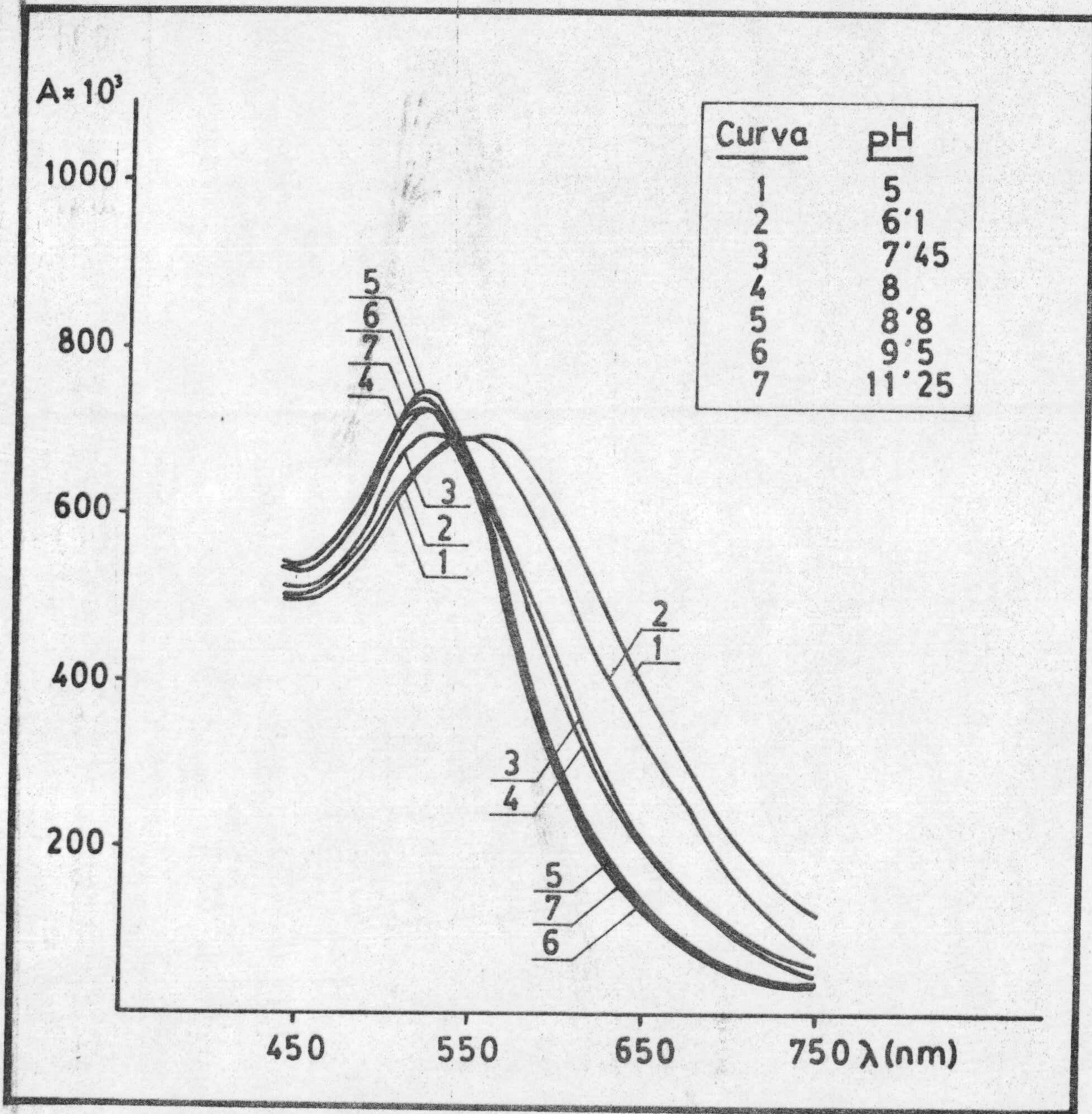
Se varió éste por adición de cantidades convenientes de ClH y NaOH para obtener los valores deseados, que se midieron con el pH-metro.

En la gráfica nº 55, en la que están representados los espectros correspondientes a distintos valores de pH, puede apreciarse que el espectro del complejo presenta un máximo, de absorbancia a la longitud de onda de 520 nm. Este máximo de absorbancia sufre un pequeño desplazamiento hacia longitudes de onda mayores al disminuir el pH.

En la zona de pH por debajo de 5 y por encima de 12 se observa que la disolución toma color gris-azulado y dejándola reposar aparece un precipitado coloidal soluble en agua regia, lo cual nos indica que dicho precipitado corresponde a Au elemental.

Según se observa en la gráfica nº 55 el pH no influye grandemente puesto que en un intervalo grande la absorbancia máxima sufre sólo una ligera variación.

A partir de los datos obtenidos el pH de trabajo para el presente estudio será 8,8. La disolución reguladora utilizada fue ClK - NaOH puesto que otras disoluciones reguladoras utilizadas producían resultados completamente anómalos.



Gráfica nº 55 . Espectros en función del pH.

Estabilidad del complejo Au(III) - AFID

Con el fin de determinarla realizamos estudios en función del tiempo, de una disolución que contenía Au(III)  $2,24 \cdot 10^{-4}$  M, AFID de concentración  $3 \cdot 10^{-3}$  M, 8 ml, de tampón de pH 8,8. Una vez calentada a la temperatura de ebullición del baño termostático y enfriada a la temperatura ambiente se enrasó con agua desionizada.

A continuación se midieron las absorbancias a distintas longitudes de onda y a distintos tiempos. Los resultados se reúnen en la tabla nº 57 .

TABLA Nº 57 . Estabilidad

Tiempo en minutos	$A \cdot 10^3$			
	$\lambda = 520$ nm	$\lambda = 530$ nm	$\lambda = 550$ nm	$\lambda = 600$ nm
0	830	827	710	305
15	820	823	705	307
30	830	823	710	305
45	815	823	710	303
60	830	820	710	303
120	830	825	710	303

De esta tabla deducimos que el complejo es perfectamente estable, al menos durante dos horas.



Método para la determinación espectrofotométrica de Au(III) mediante furfural imino diacético.

Cumplimiento de la ley de Lambert-Beer.

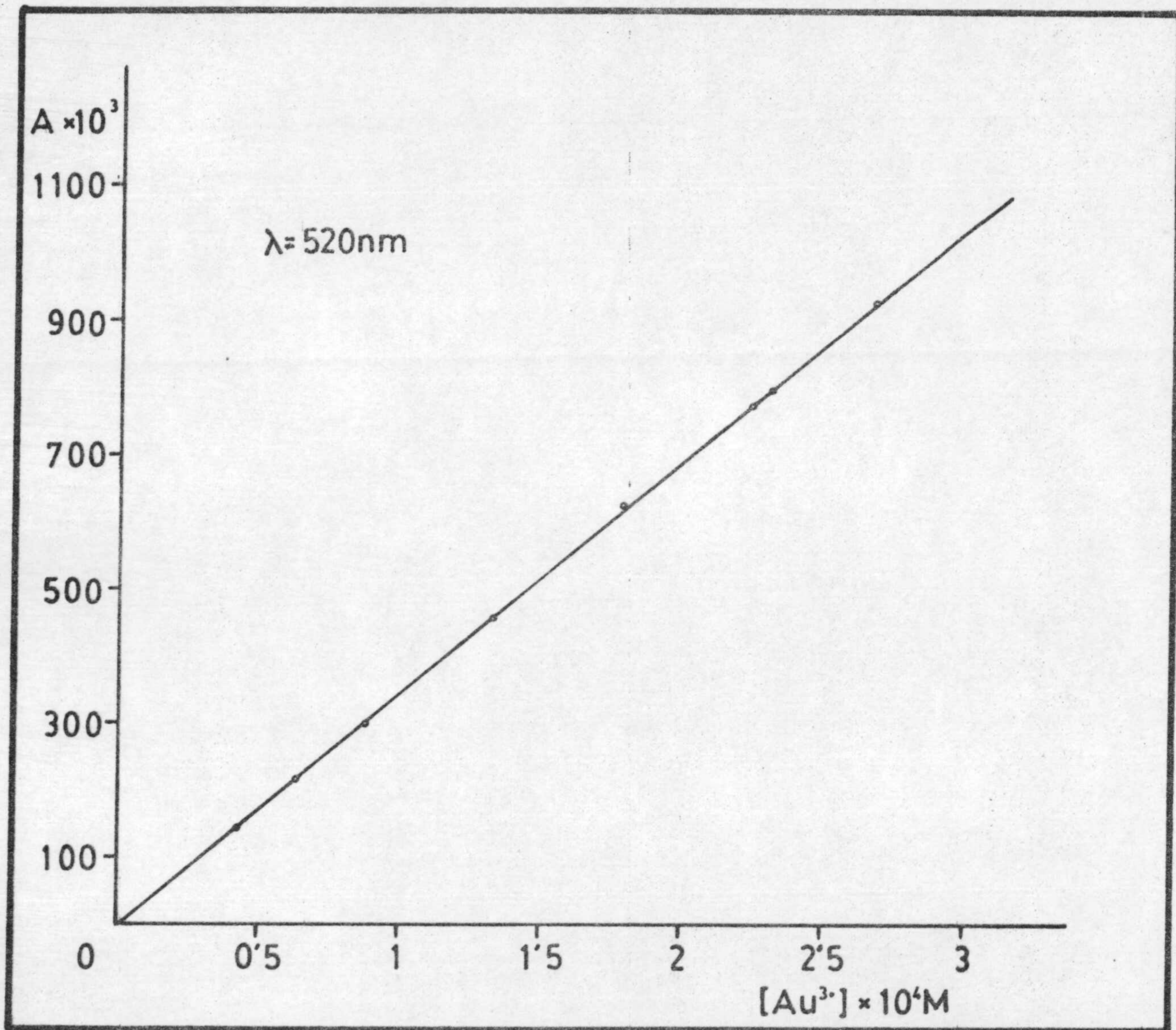
En matraces aforados de 25 cc. se introdujeron de 0'5 a 3 ml. de Au(III) de concentración  $2'24 \cdot 10^{-3}$  M, 2 ml. de reactivo  $5 \cdot 10^{-2}$  M y 8 ml. de disolución reguladora de pH 8'8. Los matraces se calentaron a la temperatura de ebullición del baño durante 20 minutos y una vez enfriados a temperatura ambiente, se enrasaron con H<sub>2</sub>O desionizada.

Las medidas de absorbancia se hicieron a la longitud de onda de 520 nm (longitud de onda de máxima absorbancia), frente a un blanco de referencia H<sub>2</sub>O desionizada.

Los resultados se encuentran en la tabla nº 58. De ella se deduce que el complejo cumple la ley de LAMBERT-BEER en el intervalo de concentraciones ensayado.

TABLA Nº 58 . Ley de LAMBERT- BEER.

Au(III) . 10 <sup>4</sup> Molar	Au(III) p.p.m.	A . 10 <sup>3</sup> λ = 520	T	100-%T	log p.p.m.
0'448	8'8238	147	71'5	28'5	0'9450
0'6361	12'528	220	63'6	36'4	1'0976
0'896	17'647	300	50'2	49'8	1'2465
1'344	26'471	457	34'5	65'5	1'4228
1'792	35'295	628	23'6	76'4	1'5476
2'24	44'119	778	16'8	83'2	1'6445
2'322	45'73	800	15'9	84'2	1'6602
2'68	52'785	932	11'7	88'4	1'7225

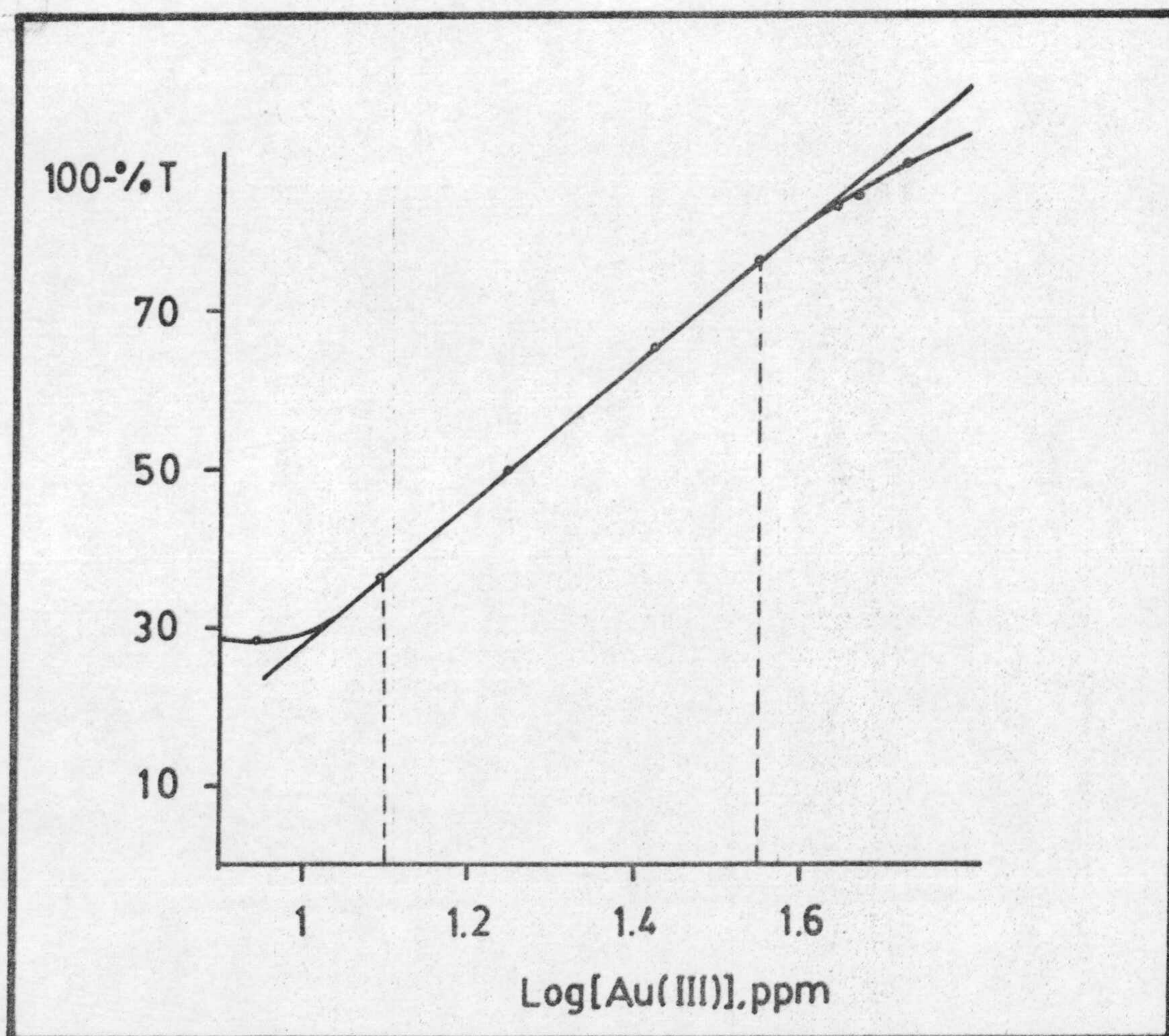


Gráfica nº 56 . Ley de LAMBERT - BEER del complejo Au(III) - AFID.

Representación de Ringbom

Con el fin de conocer el intervalo de menor error espectrofotométrico procedimos a realizar la representación gráfica de Ringbom a partir de una serie de datos obtenidos según el procedimiento seguido en el establecimiento de la ley de LAMBERT - BEER, datos que están incluidos en la ya citada tabla nº 58 .

La representación gráfica de Ringbom (nº 57 ) nos indica que la zona de mínimo error espectrofotométrico es la comprendida entre 13 y 36 ppm.



Gráfica nº 57. Curva de RINGBOM

### Método operatorio propuesto

En un matraz aforado de 25 cc. se introduce una cantidad de Au(III) tal que su concentración esté comprendida entre 13 y 36 ppm. de acuerdo con la zona de mínimo error espectrofotométrico 2 ml. de reactivo de concentración  $5 \cdot 10^{-2}$  M y 8 ml. de disolución reguladora de pH 8,8. Se calienta a la temperatura de ebullición del baño termostático durante 20 minutos, y una vez enfriado a temperatura ambiente, se enrasa con agua desionizada.

Se mide la absorbancia, a 520 nm de longitud de onda, frente a agua desionizada, y su concentración se deduce por comparación frente a una línea patrón establecida en idénticas condiciones a como se hizo para la ley de Lambert-Beer.

### Estudio de la reproducibilidad

Con el fin de conocerla se realizó la siguiente experiencia:

En diez matraces aforados de 25 cc. se introdujeron 1,5 ml. de disolución de Au(III) de concentración  $224 \cdot 10^{-3}$  M y 2 ml. de AFID  $5 \cdot 10^{-3}$  M y 8 ml. de disolución reguladora de pH 8,8. Contenia pues 26,5 ppm de Au(III).

A continuación se determinó el contenido de Au(III) de cada matraz siguiendo el método operatorio que proponemos.

Los resultados que se reúnen en la tabla nº 59 en la que se incluyen los datos necesarios para los cálculos estadísticos que a continuación se muestran.

TABLA Nº 59 . Reproducibilidad

$A \cdot 10^3$ $\lambda = 520 \text{ nm}$	$\text{Au(III)} \cdot 10^4 =$ $= x \text{ encontrada}$	$(x - \bar{x}) \cdot 10^4$ + -		$(x - \bar{x})^2 \cdot 10^{12}$
458	1'34	0'008		0'64
458	1'34	0'008		0'64
455	1'32		0'012	1'44
453	1'31		0'022	4'84
460	1'35	0'018		3'24
455	1'32		0'012	1'44
460	1'35	0'018		3'24
455	1'32		0'012	1'44
455	1'32		0'012	1'44
460	1'35	0'018		3'24
Sumas	$\sum x = 13'320$	0'070	0'070	$\sum = 21'60$
$\bar{x} = \frac{13'320 \cdot 10^{-4}}{10} = 1'332 \cdot 10^{-4}$				

De los datos de la tabla anterior deducimos:

1º) Cálculo de la varianza %

$$V = \frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n-1} = \frac{21'6 \cdot 10^{-12}}{9} = 2'4 \cdot 10^{-12}$$

2º) Cálculo de la desviación típica:

$$\sigma = \sqrt{V} = \sqrt{2'4 \cdot 10^{-12}} = \pm 1'54919 \cdot 10^{-6}$$

3º) Cálculo de la desviación típica sobre la media:

$$\sigma_m = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} = \frac{\pm 1'54919 \cdot 10^{-6}}{\sqrt{10}} = \pm 0'48989 \cdot 10^{-6}$$

4º) De la tabla de Fischer, para  $p = 0'05$  y  $N = 9$ , obtenemos un valor para  $t = 2'262$ . Cualquiera de las determinaciones efectuadas tiene el 95% de probabilidad de estar comprendida entre los límites  $\bar{x} \pm \sigma t$ , es decir, entre  $1'367 \cdot 10^{-4}$  y  $1'2969 \cdot 10^{-4}$  M.

5e) Rechazo de resultados: según se ve claramente en el apartado anterior, ninguno de los resultados encontrados es rechazable.

6e) El valor medio tiene, igualmente, el 95% de probabilidad de hallarse entre  $1'343 \cdot 10^{-4}$  y  $1'3209 \cdot 10^{-4}$ .

7e) Cálculo del error relativo sobre el valor medio:

$$\frac{100 \sqrt{m t}}{\bar{x}} = \frac{100 \cdot 0'48989 \cdot 10^{-6} \cdot 2'262}{1'332 \cdot 10^{-4}} = \frac{1'10815}{1'332} = 0'8319\%$$

#### Interferencias en la determinación espectrofotométrica de Au(III) con ácido furfuril imino diacético

Para conocer las interferencias que pueden causar la presencia de ciertos iones en la determinación espectrofotométrica de Au(III) se prepararon una serie de matraces aforados de 25 cc. Junto al Au(III) ( $1'34 \cdot 10^{-4}$  M) se introdujo el ión cuyo efecto queremos estudiar, procediendo a la determinación de Au(III) según el método propuesto.

Los resultados obtenidos se resumen en la tabla nº 60. De ella deducimos que causan error, 2 ppm. de los siguientes cationes:

≤ 1% Mn(II), Cu(II), W(VI)

≤ 2% Ni(II), UO<sub>2</sub>(II), Cr(III), Y(III)

≤ 5% Fe(III)

> 5% Cd(II), Al(III), Co(II), Ce(III); Ce(IV), V(V), Ru(III).

TABLA Nº 60

Ión extraño	p.p.m.	A. 10 <sup>3</sup>	% Error	
			÷	-
Ru(III)	2	0 (1)		
Cd(II)	2	408		12'2
Al(III)	2	428		7
Fe(III)	2	435		5
Ni(II)	2	460		
Co(II)	2	428		7
Mn(II)	2	450		1
Ce(IV)	2	400		12'2
Ce(III)	2	430		6'5
UO <sub>2</sub> (II)	2	465	1'2	
Cr(III)	2	470	1'9	
V(V)	2	390		14'5
Y(III)	2	465	1'2	
Cu(II)	2	450		1
W(VI)	2	455		0'3

(1) en presencia de Ru(III) no se forma el complejo rojo-violeta de - Au(III). queda la disolución incolora.

8

ESTUDIO DEL COMPLEJO CON Bi(III)



ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DE LOS COMPLEJOS QUE FORMA EL ION Bi(III) CON -  
ACIDO FURFURILIMINO DIACETICO.

Varias razones nos inducen al estudio de la reacción entre el ión Bi(III) y AFID.

1.- En el estudio de la reaccionabilidad del ácido furfurilimino - diacético frente a los cationes inorgánicos se observó que aparentemente no hay reacción alguna al adicionar a una disolución de Bi(III), un exceso de reactivo. Pero si se alcaliniza esta mezcla con hidróxido amónico no se observaba precipitado alguno, precipitado que si aparece de encontrarse ausente el reactivo. Sin embargo, si el medio básico se consigue con hidróxido só dico, si se observa el precipitado de Bi(III) aún en presencia de reactivo.

2.- Si a una disolución de Bi(III) se le añade ioduro potásico en exceso se forma el complejo tetraioduro de bismuto de color anaranjado. Al adi cionar a esta disolución AFID, se decolora el complejo anteriormente formado lo cual es indicativo de que ha tenido lugar una reacción de desplazamiento sustituyendo el AFID al IK que queda en libertad. O en otros términos: parece formarse un complejo Bi(III) - AFID más estable que el  $BiI_4^-$ .

3.- De manera similar, el Bi(III) forma complejo, también amarillo, con tiourea, de composición, al parecer, no definitivamente establecida (188) que es decolorado también con AFID.

Estos hechos inducen a sospechar la existencia de un complejo Bi(III) -AFID, a cuyo estudio procedimos.

Dado que el complejo que el AFID forma con el Bi(III) es incoloro y desplaza al que se forma con tiourea, hemos basado nuestro estudio precisa mente en esta reacción de desplazamiento.

Disoluciones empleadas.-

Disolución de furfurilimino diacetato disódico, 0'01 M

Se preparó pesando exactamente 2'571 gr. de la sal -preparada y pu rificada por nosotros- los cuales se disolvieron con agitación magnética y - diluyeron hasta 1 litro con agua desionizada.

Disolución de nitrato de bismuto  $6.12 \cdot 10^{-2}$  Molar

Se preparó disolviendo 14.5 gramos de  $(\text{NO}_3)_3\text{Bi}$  en medio litro de agua desionizada; en medio  $\text{NO}_3\text{H}$ . La sal fué suministrada por la casa Merck R.A.

La concentración exacta de Bi(III) se determinó valorando con disolución de EDTA de concentración perfectamente conocida (0.00988 M), utilizando como indicador violeta de pirocatecol a pH 2.4 según técnica descrita por M. MALAT y V. SUCK (100), (189), (190). Resultó ser 0.0612 M.

Disolución de Tiourea

Se preparó disolviendo 50 gr. de tiourea suministrada por la casa Merck R.A. en agua desionizada llevando posteriormente a 1 litro.

Otras disoluciones.

- Disoluciones de  $\text{ClH}$  0.2, 0.5 y 1 M.
- Disoluciones de  $\text{NaOH}$  0.2, 0.5 y 1 M.
- Disolución de  $\text{ClK}$  2.5 M.

La disolución reguladora de pH 1.9 se preparó por mezcla de las cantidades adecuadas de las disoluciones de  $\text{ClK}$  y  $\text{ClH}$  0.2 M.

Aparatos utilizados

Los mismos que en el capítulo 4

### Factores que influyen en la formación del complejo Bi(III)-tiourea

La influencia del pH, tiempo y temperatura fue estudiada por A. - L. UNDERWOOD ( 191), para las valoraciones del complejo Bi(III)-tiourea con EDTA. Los resultados se expresan a continuación.

La intensidad del complejo Bi(III)-tiourea decrece conforme se - eleva el pH, siendo este decrecimiento función del tiempo.

Por otro lado, si se eleva el pH a una disolución de Bi(III) se - produce una reacción de hidrólisis y este producto tiene menor tendencia - que el ión Bi(III) simple a reaccionar con la tiourea.

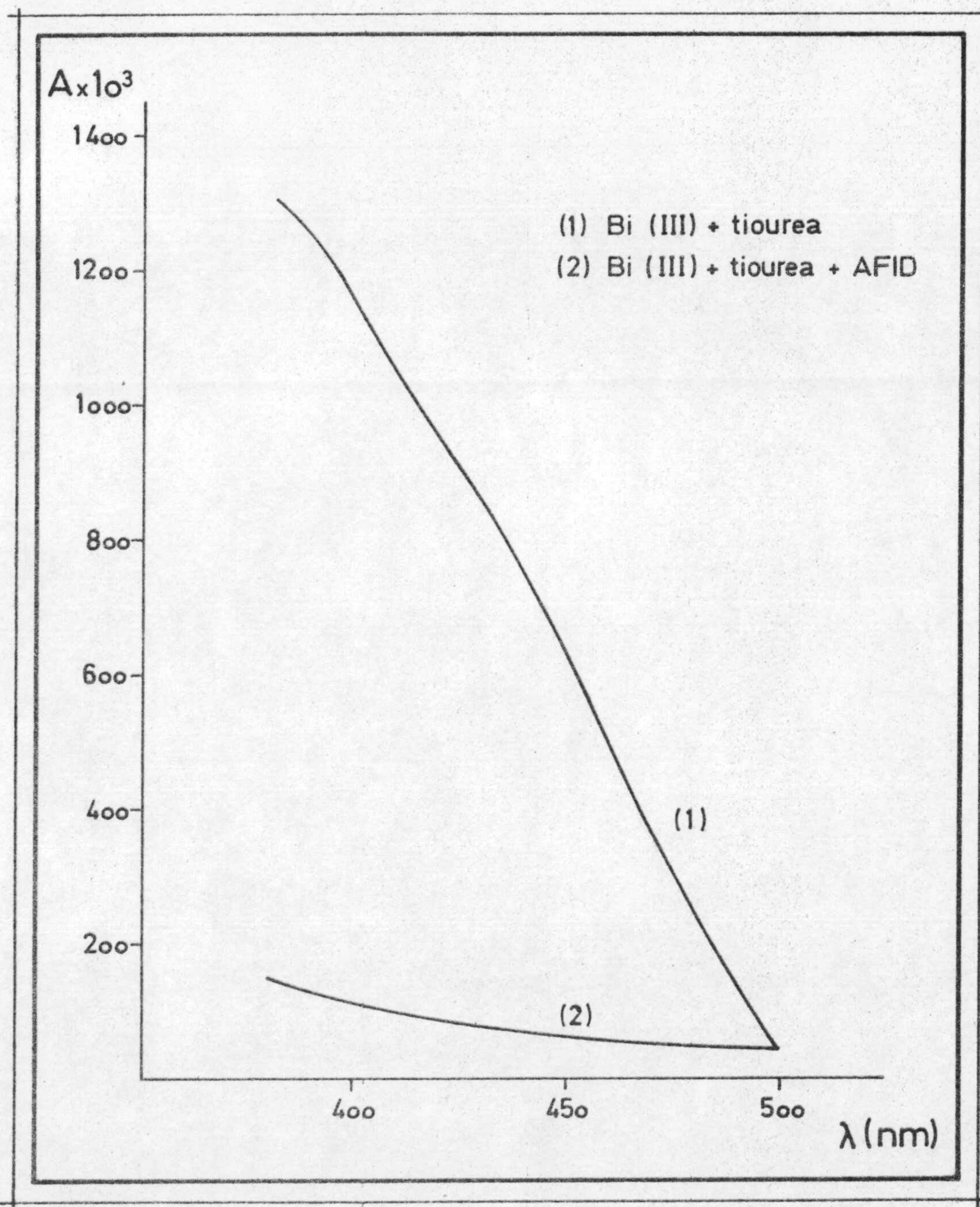
Si a una disolución de Bi(III) conteniendo tiourea se ajusta el pH a 2,2 previamente a la valoración se observa una apilación de puntos en las lecturas de absorbancia a lo largo de la valoración. Sin embargo si la disolución de Bi(III) se calienta a 70° C de 10 a 15 minutos y después de - esto el pH se ajusta a 2,2 se obtiene una buena curva patrón después de adi - cionar la tiourea.

Teniendo en cuenta todos estos factores, en la valoración del com - plejo Bi(III)-tiourea con AFID, la zona óptima está comprendida en el inter - valo 1,5 a 2,2. La temperatura de calefacción es unos 80° C y el tiempo de 5 a 10 minutos.

Los espectros que vemos a continuación estan realizados a pH de 1'9 las concentraciones se encuentran en la gráfica nº 58 , en la que se ob - serva la diferencia de absorbancia debida a la adición de AFID.

### Determinación de la estequiometría del complejo ácido furfurilimino diacé - tico Bismuto (III)

Con el fin de determinar la estequiometría del complejo Bi(III)- AFID, estudiamos la reacción de desplazamiento del complejo Bi(III)-tiourea mediante furfuril imino diacético según las condiciones anteriormente cita - das. Los métodos empleados fueron los de JOB y YOE-JONES.



Gráfica nº 58.- Espectros diferencia pH = 1'9.

Método de JOB o de las variaciones continuas (161, 162)

En matraces aforados de 25 cc. se introdujeron de 0'1 a 0'9 ml. de Bi(III) de concentración  $10^{-2}$  M, aumentando 0'05 ml. de cada matraz al siguiente, a continuación se introdujeron en un baño termostático a 80° C durante 5-10 minutos, a continuación una vez enfriados se adicionaron 10 ml. de disolución ClH y ClK de pH 1'9, 5 ml. de disolución de tiourea de 50 gr/l y de 0'9 a 0'1 cc. de disolución de ácido furfurilimino diacético 0'01 M. A continuación se enrasaron con H<sub>2</sub>O desionizada.

Los blancos de referencia utilizados para cada matraz contenían concentraciones iguales de Bi(III), disolución ClH y ClK y de tiourea, tratados en idénticas condiciones.

Las absorbancias se midieron a 400 y 430 nm, los resultados se reúnen en la tabla nº 61 y en la gráfica nº 59 se representan los valores de la función Y de JOB frente a la relación  $m = x/x + y$  y donde x e y son respectivamente las concentraciones de catión y reactivo puestas.

TABLA No 61. Método de JOB.

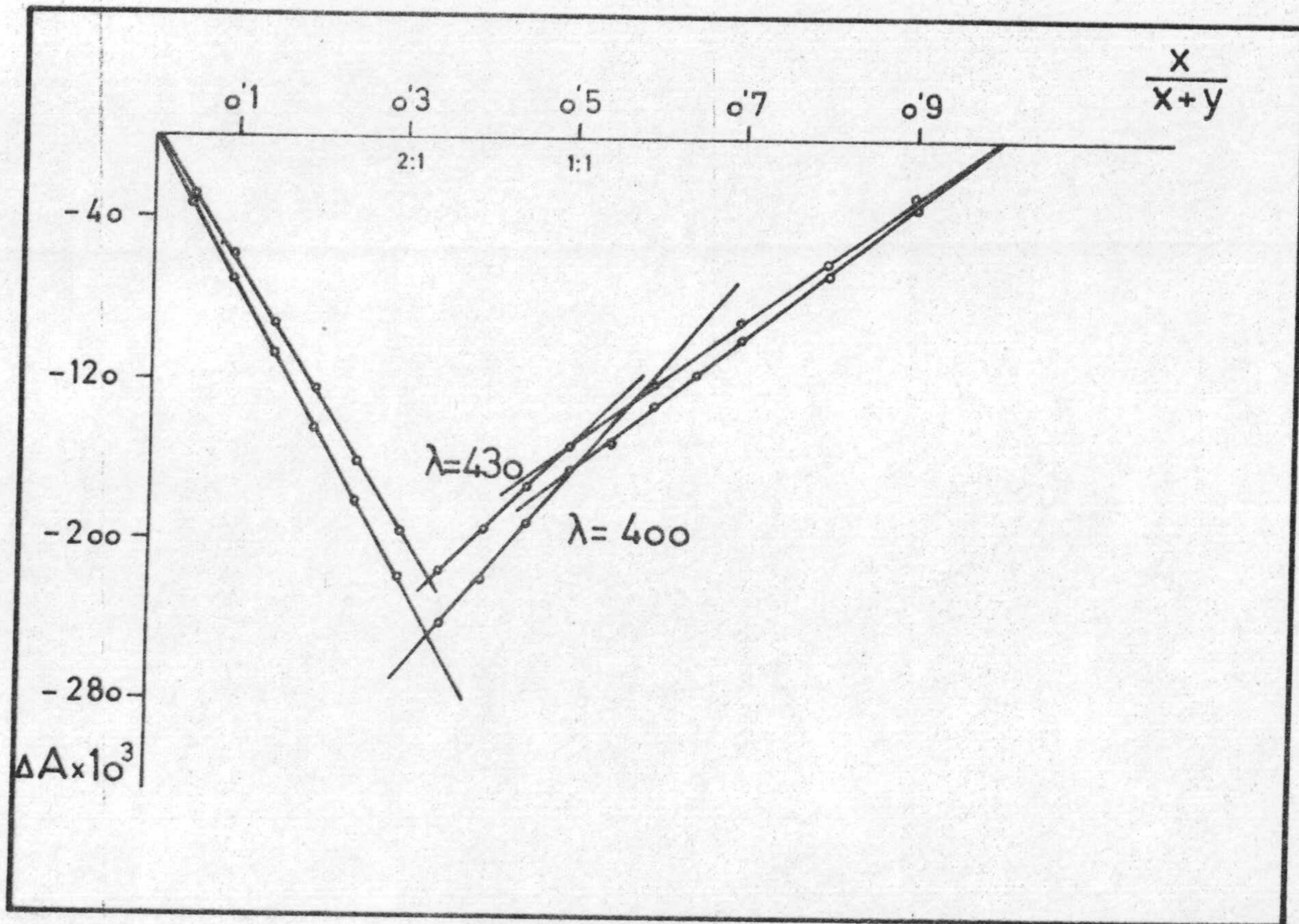
5 ml tiourea Bi(III) ml $10^{-2}$ M	R ml $10^{-2}$ M	$\Delta A \cdot 10^3$	
		$\lambda = 400$	$\lambda = 430$
0'05	0'95	34	29
0'1	0'9	73	60
0'15	0'85	109	94
0'2	0'8	146	125
0'25	0'75	183	162
0'3	0'7	219	198
0'35	0'65	243	216
0'4	0'6	221	194
0'45	0'55	193	174
0'5	0'5	166	154
0'55	0'45	152	139
0'6	0'4	134	124
0'65	0'35	118	108
0'7	0'3	101	92
0'75	0'25	84	78
0'8	0'2	68	62
0'85	0'15	50	47
0'9	0'10	35	32
0'95	0'05	18	16

Método de YOE-JONES (163)

Se realizan dos experiencias manteniendo constante en una la concentración del reactivo y en la otra la de catión-tiourea.

## a) Concentración R = constante.

En matraces aforados de 25 cc. se introdujeron por el siguiente orden: de 0'1 a 1'2 ml. de Bi(III) de concentración  $5 \cdot 10^{-3}$  M, aumentando 0'05 ml. en cada matraz. A continuación se calentaron en un baño termostático de

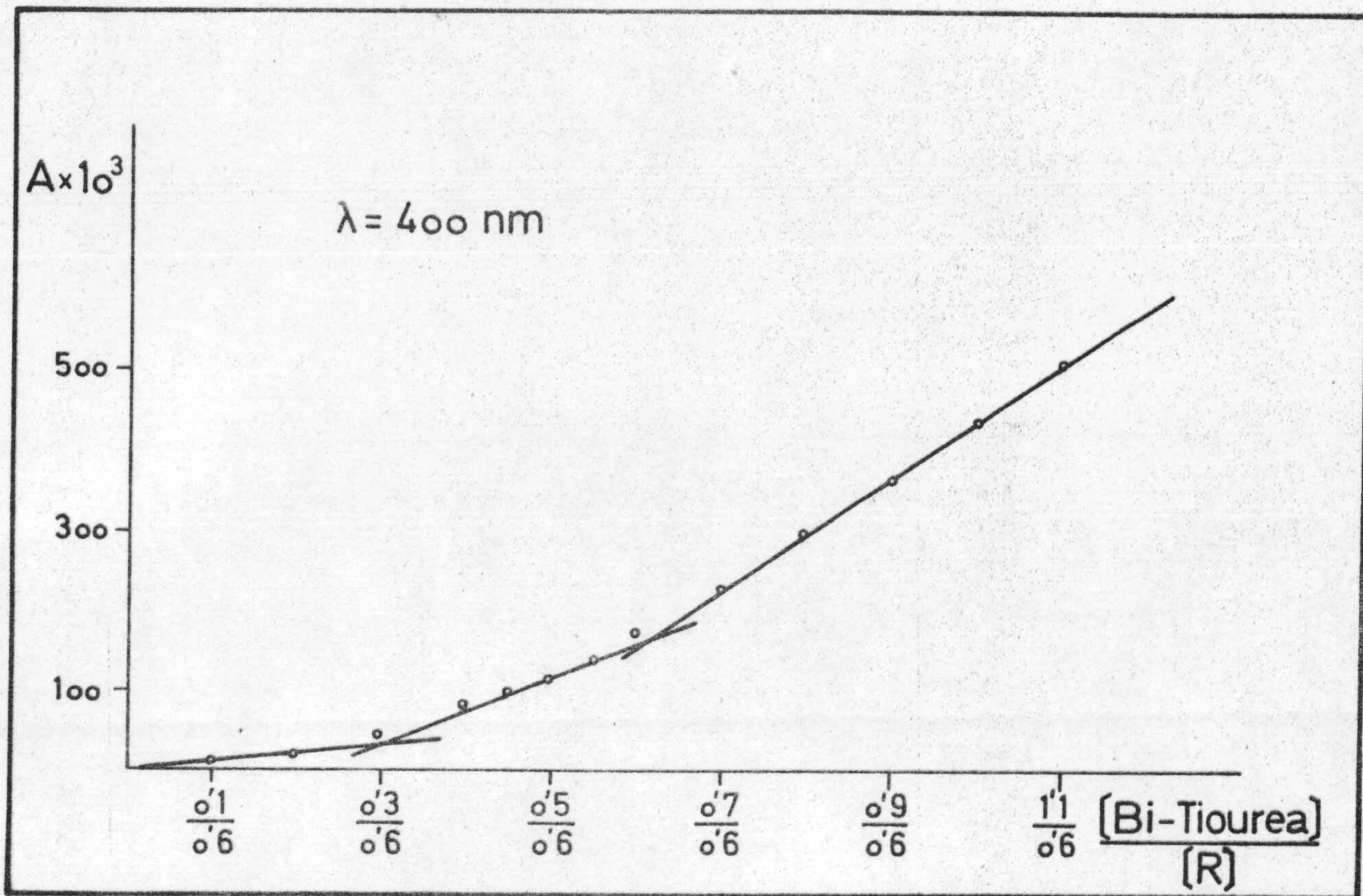


Gráfica nº 59 . Método de JOB del complejo Bi(III) - AFID.

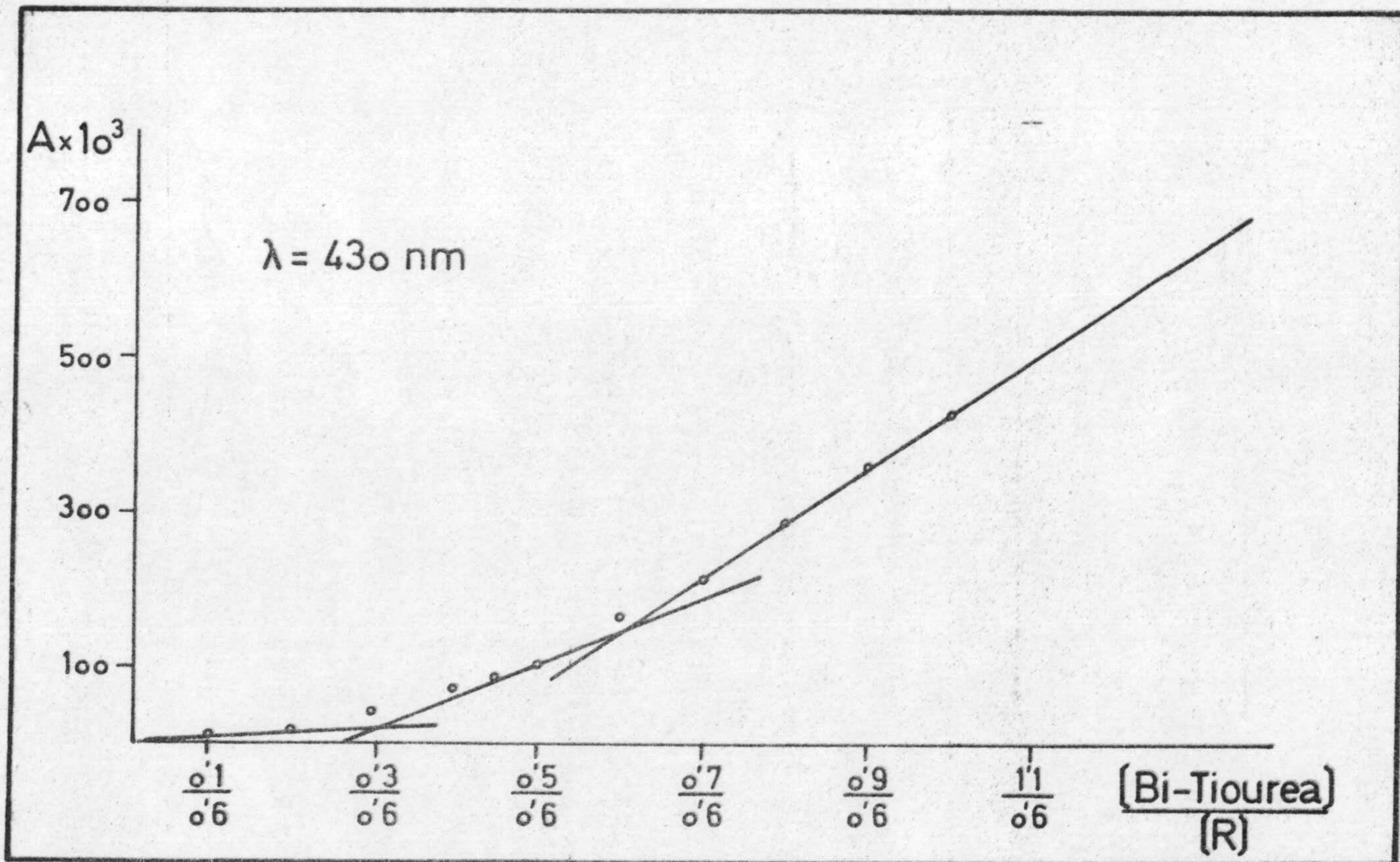
TABLA Nº 62 . Método de YOE - JONES  $[R] = \text{cte.}$ 

cc. Bi(III) $5 \cdot 10^{-3}$ M	Bi(III) - tiourea R	$A \cdot 10^3$	
		$\lambda = 400$ nm	$\lambda = 430$ nm
0'1	1/6	7	---
0'15		12	9
0'2	2/6	17	12
0'25		26	17
0'3	3/6	44	35
0'35		58	45
0'4	4/6	80	67
0'45		94	86
0'5	5/6	112	97
0'55		133	124
0'6	6/6	170	160
0'65		190	178
0'7	7/6	227	212
0'75		260	250
0'8	8/6	296	284
0'85		330	320
0'9	9/6	364	355
0'95		402	390
1	10/6	436	426
1'05		473	462
1'1	11/6	510	498
1'15		542	532
1'2	12/6	581	570





Gráfica nº 60 . Método de YOE - JONES  $[R] = \text{cte.}$



Gráfica nº 60 . Método de YOE - JONES  $[R] = \text{cte.}$

5-10 minutos a la temperatura de 80° C. Una vez enfriados se adicionaron 10 ml. de disolución de ClH y ClK de pH = 1'9, 4 ml. de tiourea de 50 g/l. y 0'6 ml. de AFID de concentración  $5 \cdot 10^{-3}$  M, enrasando a continuación con H<sub>2</sub>O desionizada.

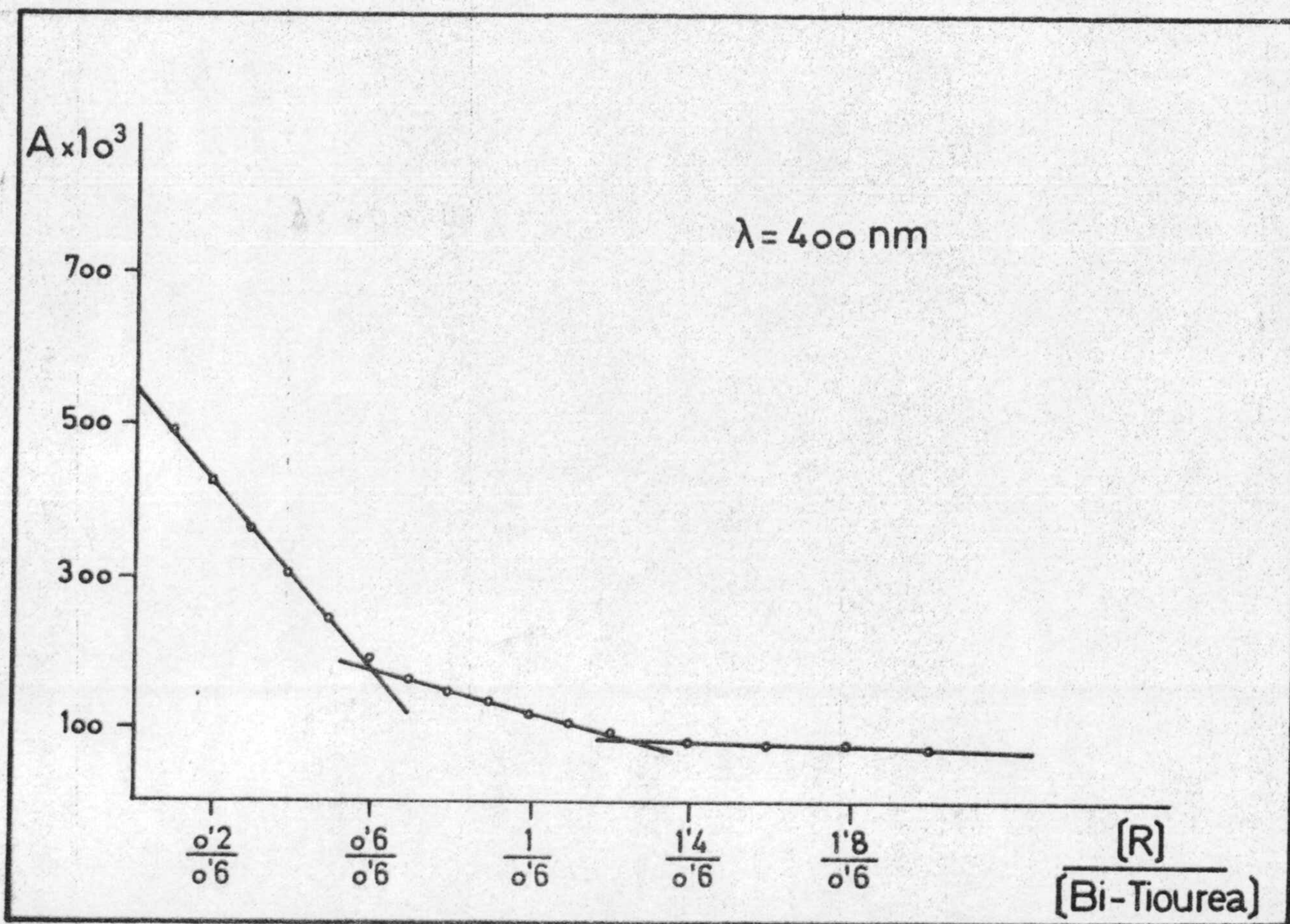
Las absorbancias se midieron frente a H<sub>2</sub>O desionizada a las longitudes de onda de 400 y 430 nm.

Los resultados se recogen en la tabla nº 62 y se representan en la gráfica nº 60, frente a las relaciones molares indicadas, a cada una de las longitudes de onda medidas.

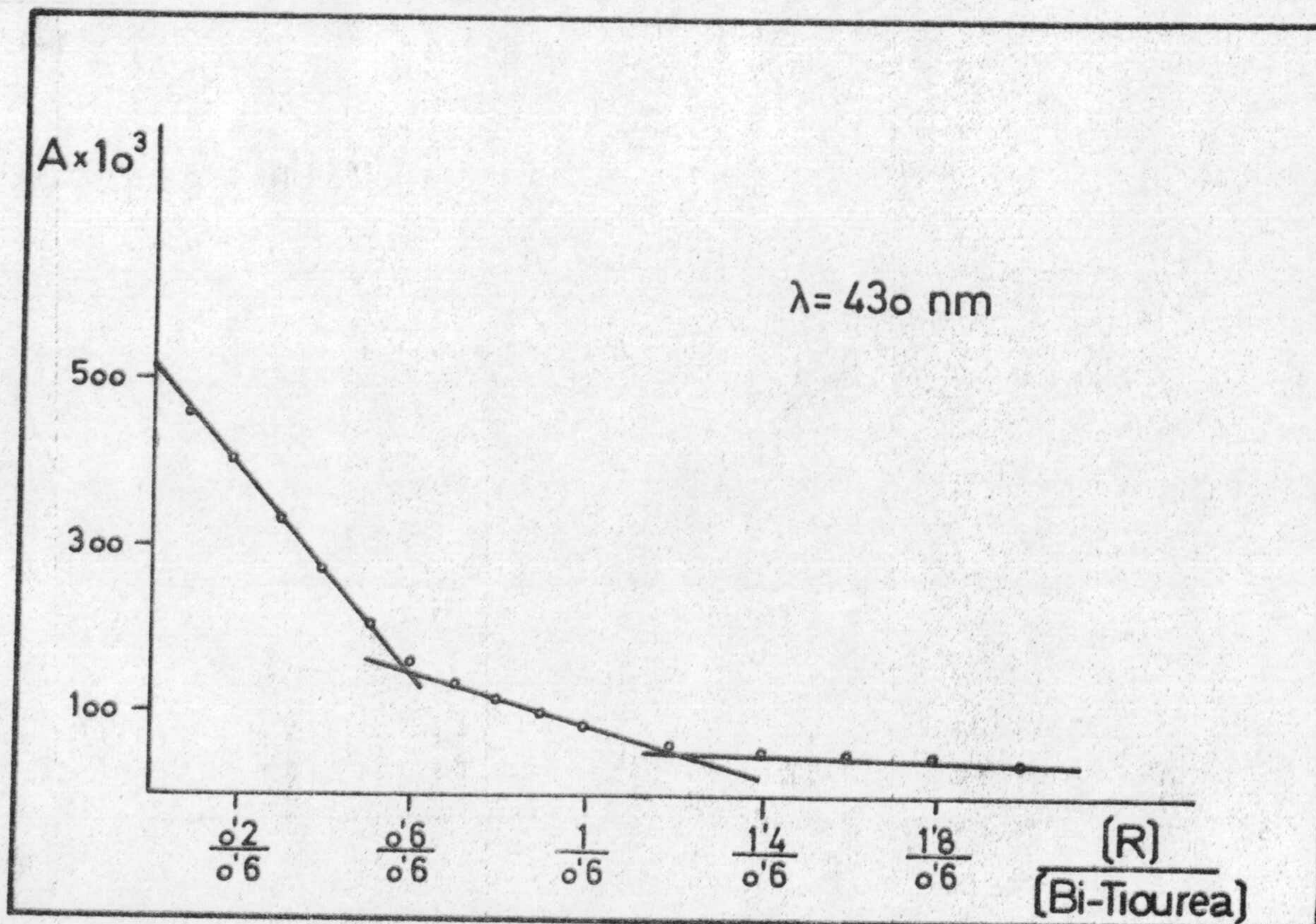
b) Concentración Bi(III)-tiourea = constante

En matraces aforados de 25 cc. se introdujeron 0'6 ml. de Bi(III) de concentración  $5 \cdot 10^{-3}$  M, a continuación se sometieron a idéntico proceso que la experiencia anterior, adicionándose tras enfriarlos 10 ml. de disolución ClH y ClK de pH 1'9; 4 ml. de tiourea de 50 g/l. y de 0'1 a 1'8 ml. de reactivo  $5 \cdot 10^{-3}$  M aumentando 0'1 ml. en cada matraz y enrasándose posteriormente con H<sub>2</sub>O desionizada.

Las absorbancias se midieron a las longitudes de onda de 400 y 430 nm. Los resultados se reúnen en la tabla nº 63 y se representan en la gráfica nº 61.



Gráfica nº 61 . Método de YOE - JONES  $[\text{Bi-Tiourea}] = \text{cte.}$



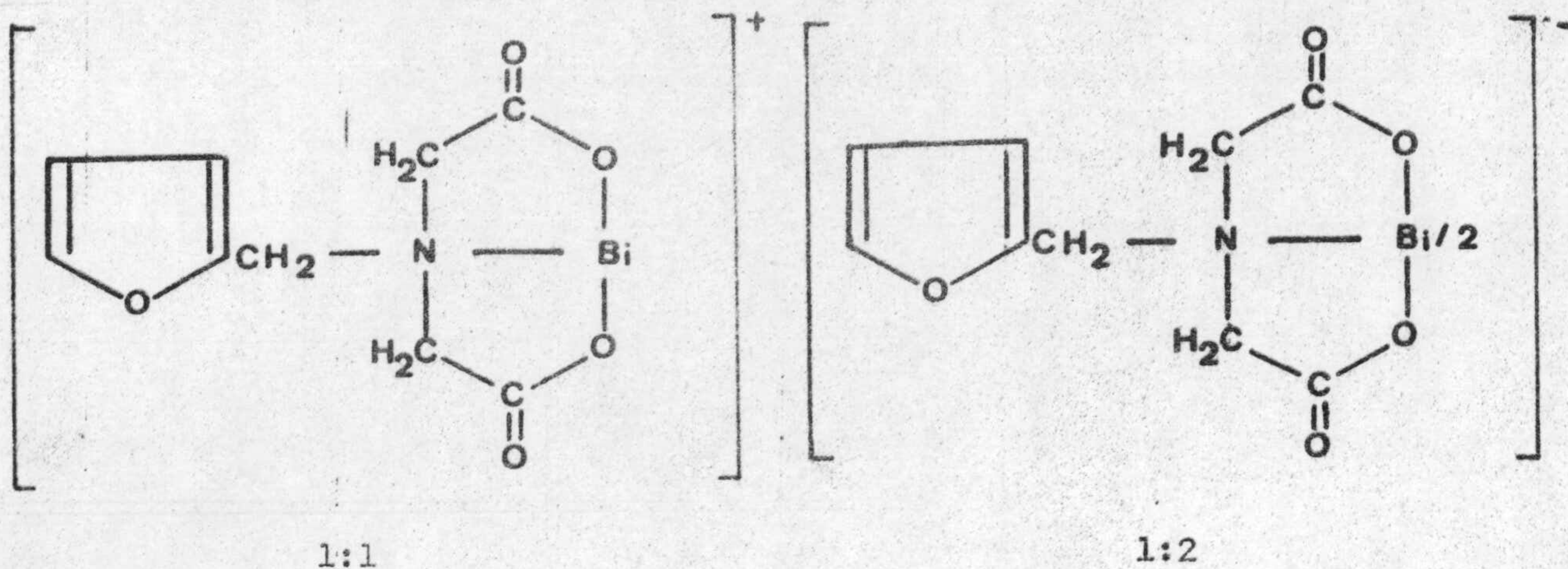
Gráfica nº 61 . Método de YOE - JONES  $[\text{Bi-Tiourea}] = \text{cte.}$

TABLA Nº 63 . Método de YOE - JONES [Bi(III) - Tiourea] = cte.

cc. de R $5 \cdot 10^{-3}$ M	R Bi(III) - tiourea	A. $10^3$	
		$\lambda = 400$ nm	$\lambda = 430$ nm
0'1	1/6	485	462
0'2	2/6	423	397
0'3	3/6	360	332
0'4	4/6	302	267
0'5	5/6	240	205
0'6	6/6	188	155
0'7	7/6	162	130
0'8	8/6	147	113
0'9	9/6	130	98
1	10/6	118	80
1'1	11/6	102	68
1'2	12/6	95	55
1'4	14/6	85	50
1'6	16/6	76	45
1'8	18/6	72	40
2	20/6	66	35

Consecuencias de las experiencias realizadas

Los resultados obtenidos, representados en las gráficas nº (59) (60) (61), nos indican que el Bi(III) forma dos complejos con el ácido fúrfuril imino diacético de estequiometría 1:1 y 1:2 (catión: reactivo) en las condiciones operatorias, y que quizá respondan a las estructuras:



VALORACIONES FOTOMETRICAS DE Bi(III)  
CON ACIDO FURFURILIMINO DIACETICO

Valoraciones fotométricas de Bi(III) con ácido furfuril imino diacético - usando tiourea como indicador.

En el estudio espectrofotométrico de los complejos que forma el ión Bi(III) y el ácido furfuril imino diacético se puso de manifiesto, el decrecimiento de la coloración de las disoluciones de Bi(III)-tiourea cuando se adiciona el compuesto en estudio, lo cual se debe, como se demostró, a la formación de dos complejos incoloros de estequiometría 1:1 y 1:2 (cación:reactivo). En este capítulo se utiliza tal decrecimiento de coloración para la valoración fotométrica del Bi(III) con ácido furfuril imino diacético usando tiourea como indicador.

Como ocurre en la valoración fotométrica del ión Fe(III), comentado en otra parte de esta Memoria, (capítulo 5), el mecanismo de indicación aquí utilizado es el de autoindicación.

Disoluciones empleadas.-

Disolución de furfuril imino diacético disódico 0'01 M.

Se preparó pesando exactamente 2'571 gr. de la sal -preparada y purificada por nosotros- los cuales se disolvieron con agitación magnética y diluyeron hasta 1 litro con agua desionizada.

Disolución de nitrato de bismuto  $6'12 \cdot 10^{-2}$  M.

Se preparó disolviendo 14'5 gramos de  $(NO_3)_3Bi$  en medio litro de agua desionizada. La sal fué suministrada por la casa Merck R.A.

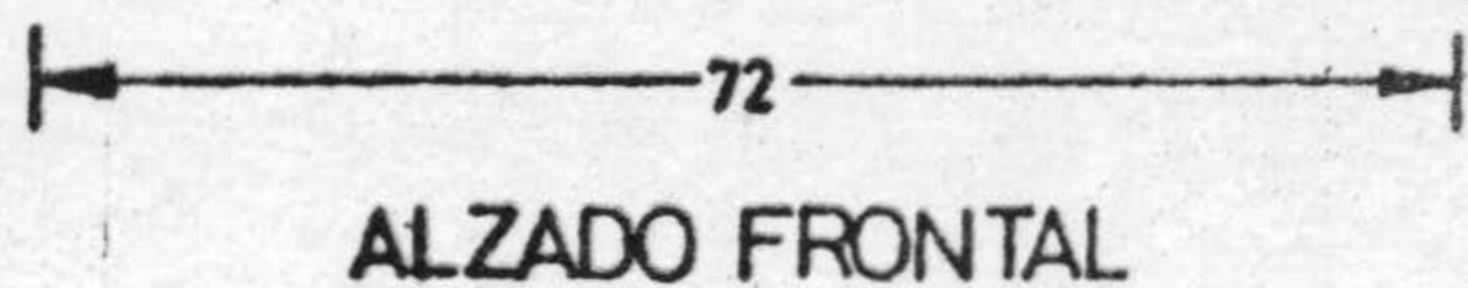
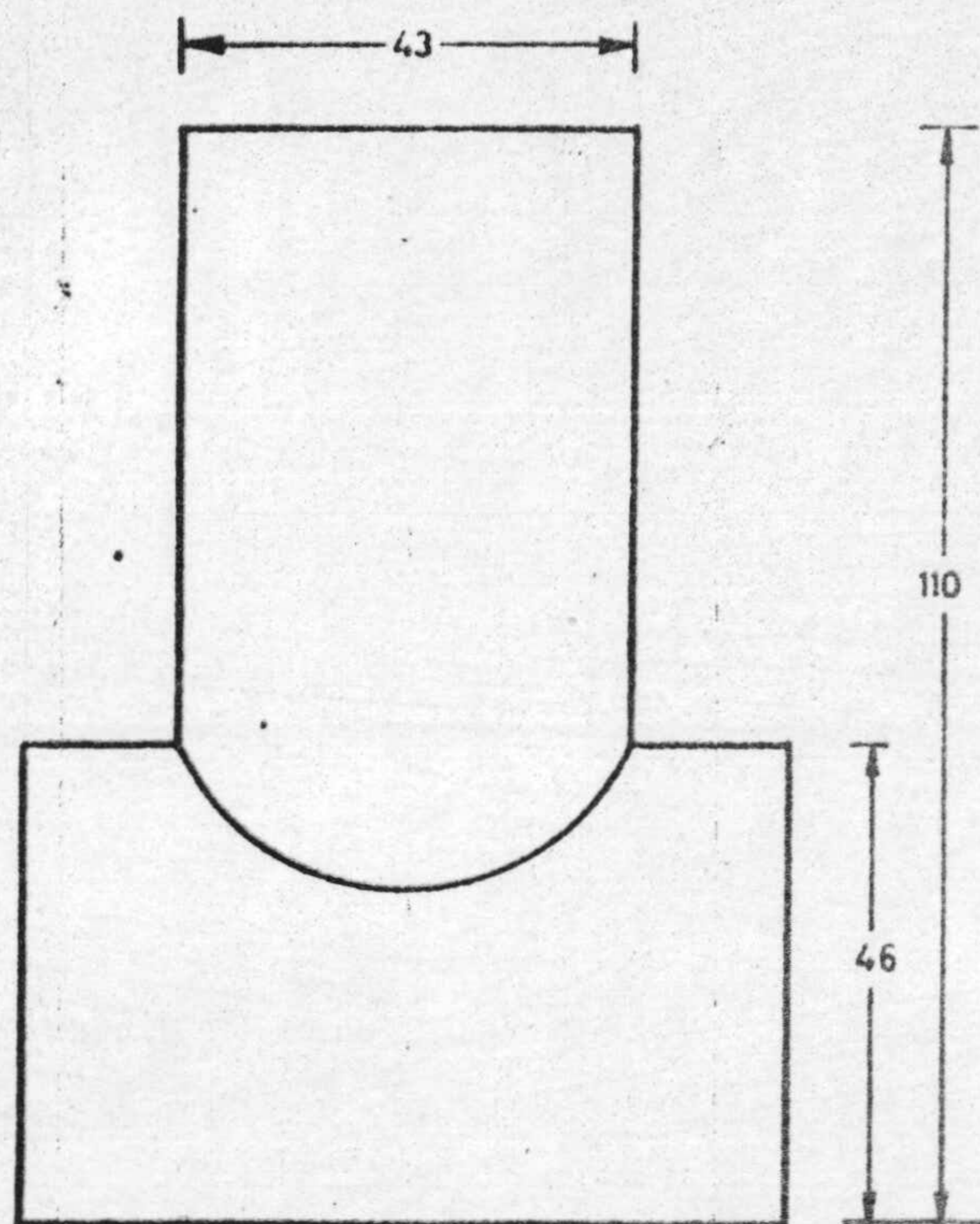
La concentración exacta de Bi(III) se determinó valorando con disolución de EDTA de concentración perfectamente conocida 0'00988 M; utilizando como indicador violeta de pirocatechol a pH 2-4 según técnica descrita por M. Malat y V. Suck (100), (189), (190). Resultó ser 0'0612 M.

Disolución de Tiourea

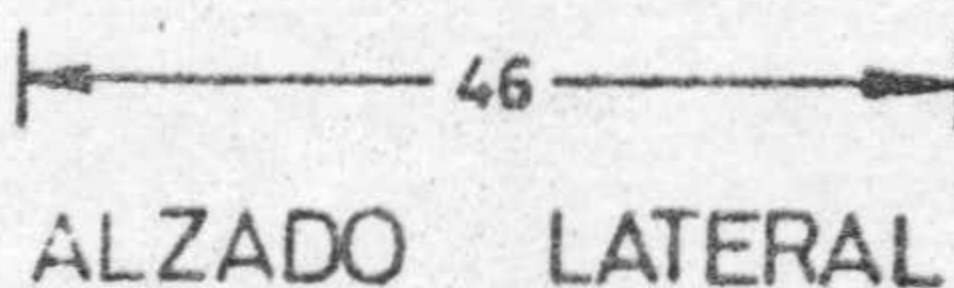
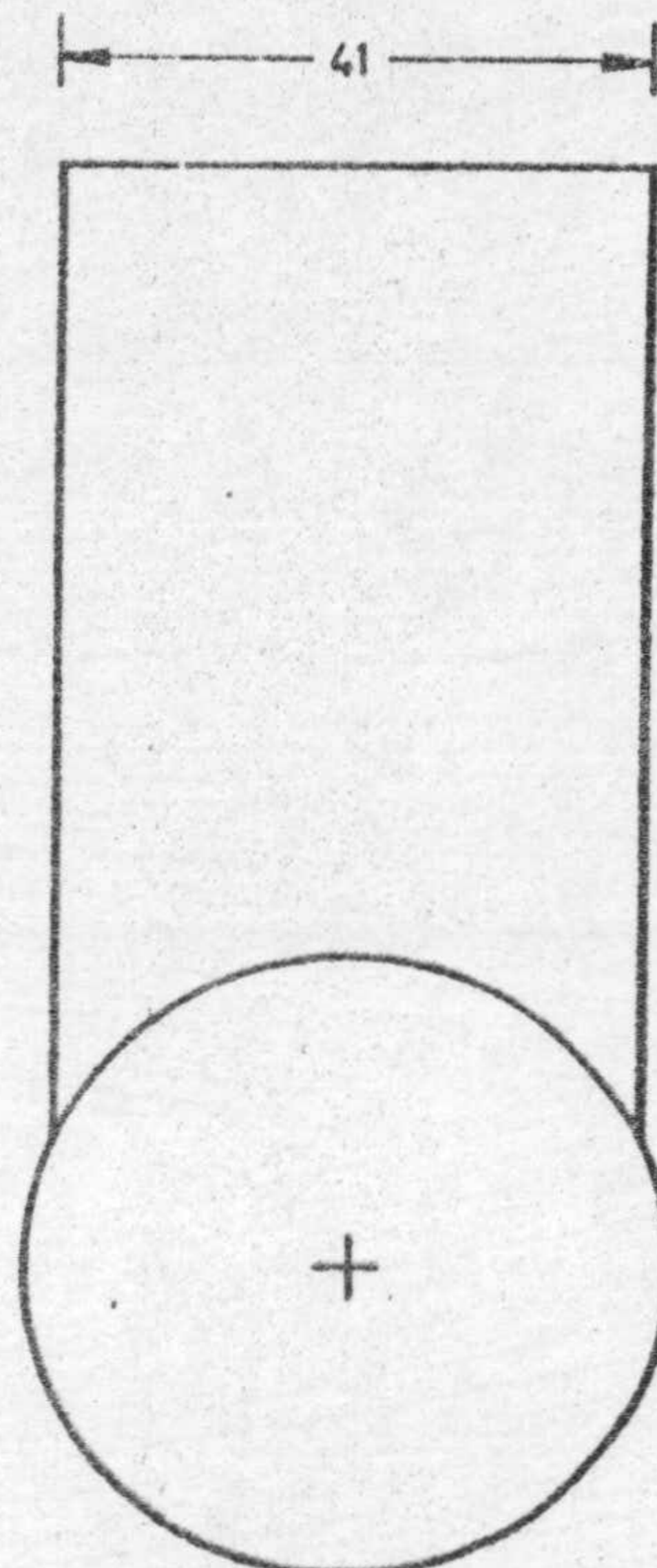
Se preparó disolviendo 50 gr. de tiourea suministrada por la casa Merck R.A. en agua desionizada llevando posteriormente a 1 litro.

Aparatos utilizados

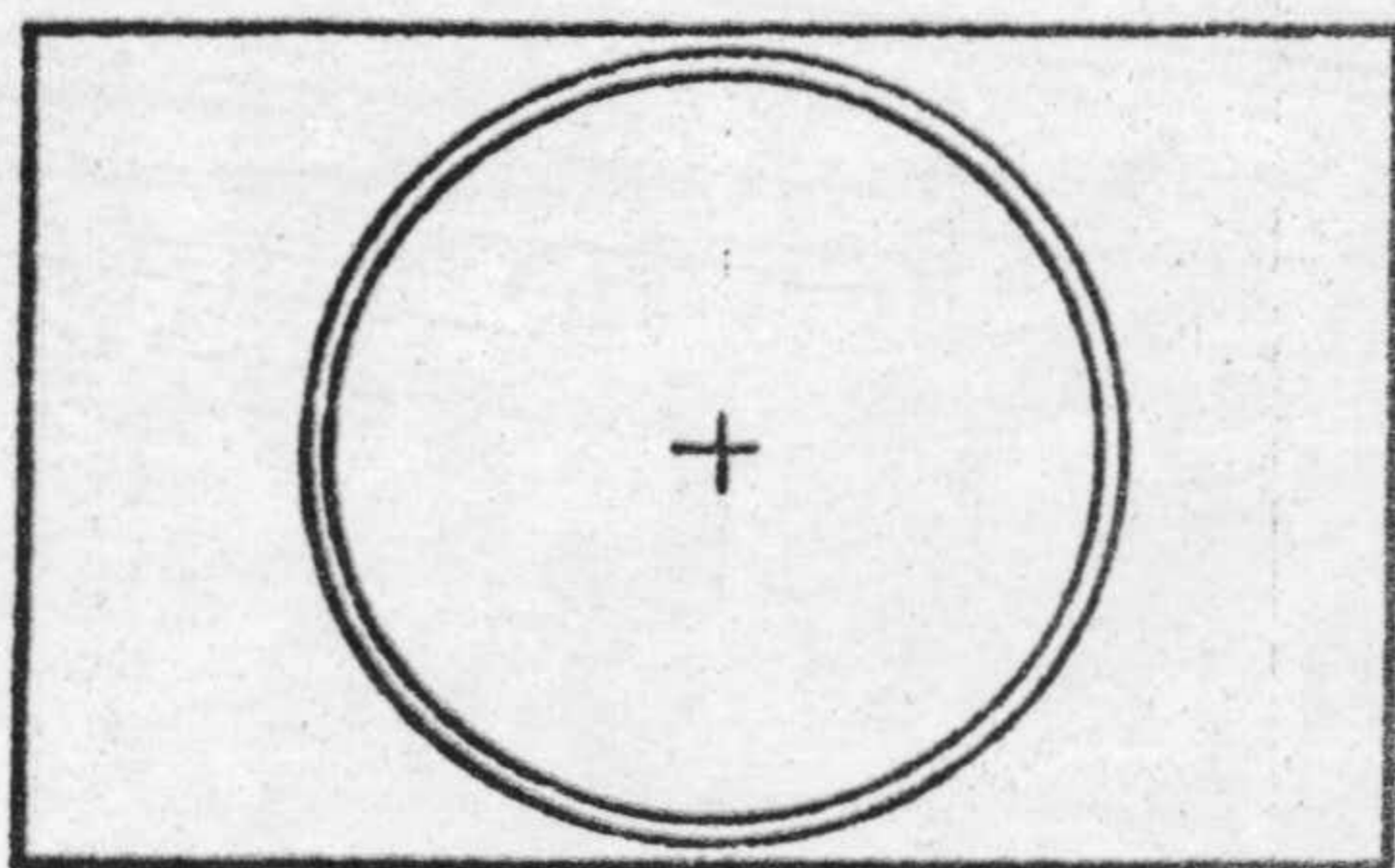
Los mismos que en el capítulo 4



ALZADO FRONTAL



ALZADO LATERAL



PLANTA

Cubeta para  
valoraciones fotométricas

Colas en mm.  
Escala 1:125

### Método operatorio propuesto

Introducir en un matraz de 100 c.c. el volumen necesario de la disolución problema de Bi(III) para que la cantidad del mismo esté comprendida entre 1 y 10 mg (intervalo en el que se observa menor error en las valoraciones) calentar a 80° C de 5 a 10 minutos una vez enfriados ajustar el pH a 1'9 (aunque se obtiene buenos resultados en el intervalo de 1'5 a 2'2) con ClH y ClK enrasar con H<sub>2</sub>O desionizada. Pasar a la cubeta de valoración, introducir en el espectrofotómetro y obtener una lectura de absorbancia cero. Adicionar 5 ml. de tiourea de 50 gr/l. la absorbancia alcanza ahora el valor máximo.

A continuación adicionar ácido furfurilimino diacético puesto en la microbureta y medir la absorbancia a la longitud de onda de 400 nm. Emplear el primer punto de corte para calcular el volumen de reactivo gastado.

### Estudio del error

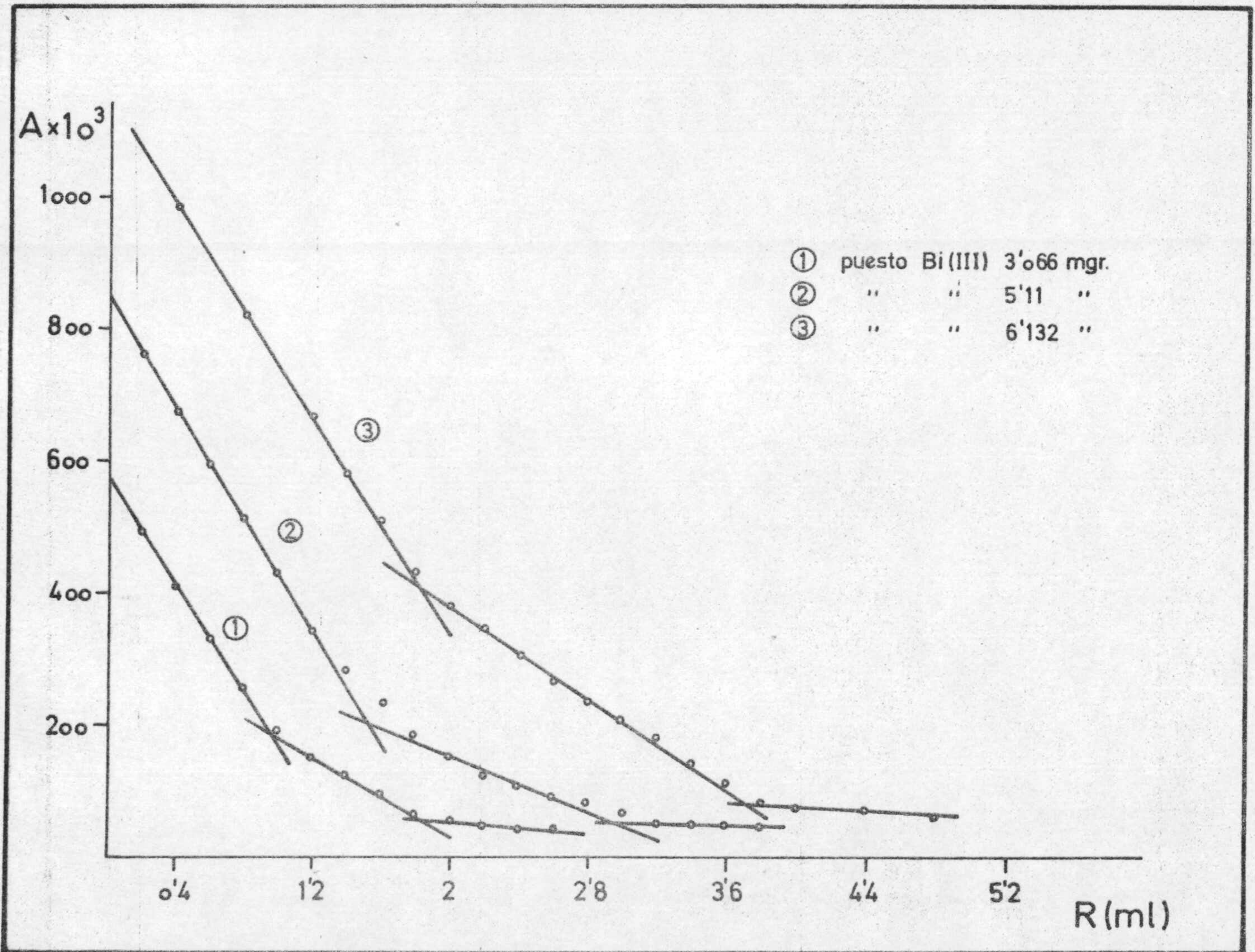
Para establecerlo se valoraron según el método operatorio propuesto anteriormente, diferentes disoluciones de ión Bi(III) con un contenido comprendido entre 1 y 10 mg.

Los resultados obtenidos se han reunido, junto a sus respectivos errores, en la tabla nº 64. De estos resultados podemos deducir que se pueden valorar fotométricamente en las condiciones operatorias descritas, cantidades de Bi(III) comprendidas entre 1 y 10 mg, con errores menores o iguales al 1%.

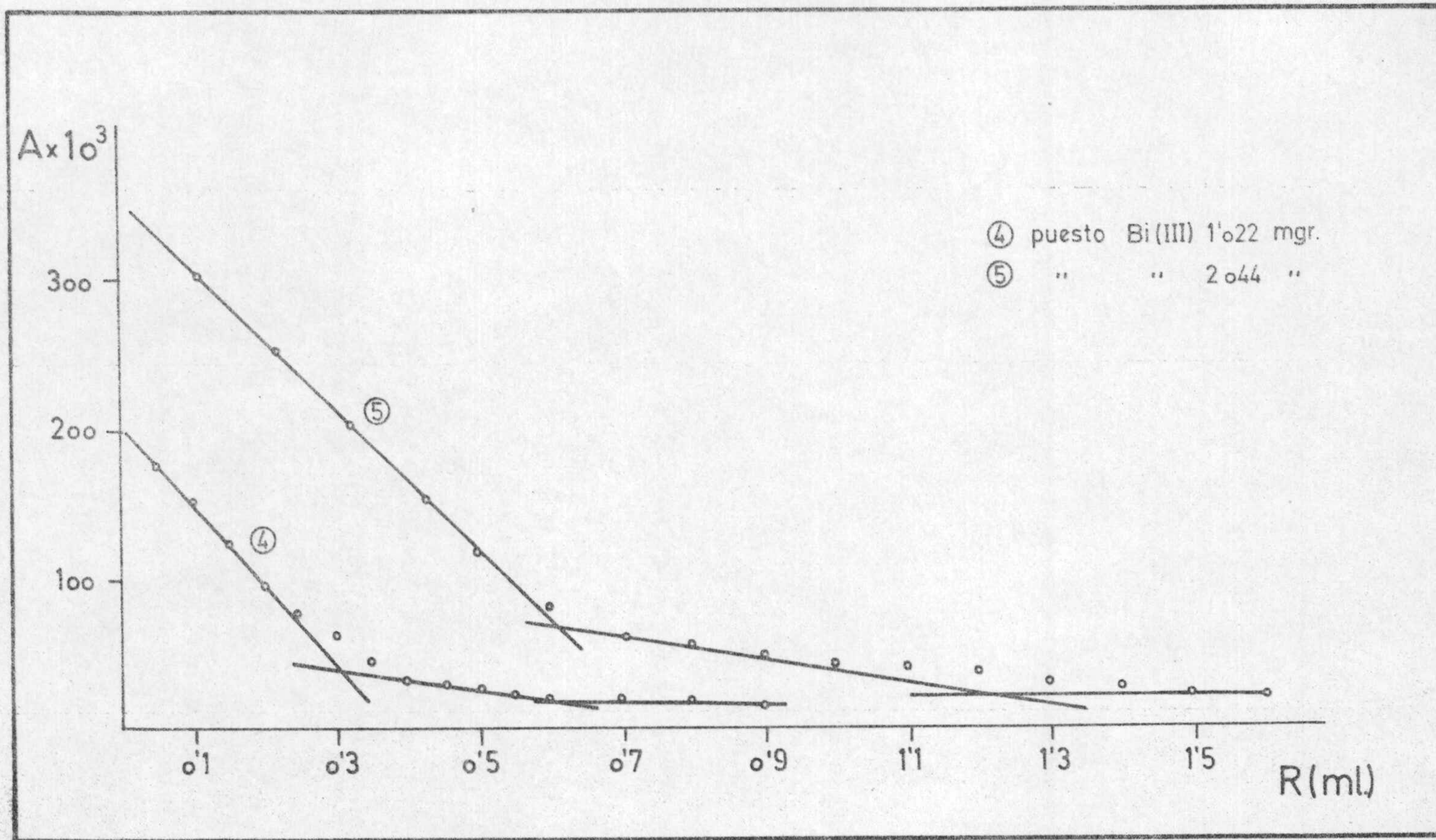
### Interpretación de las curvas de valoración fotométrica

Al adicionar reactivo a las disoluciones que contienen Bi(III)-tiourea, se produce un descenso fuerte de la absorbancia hasta el punto que corresponde a una estequiometría (R:Bi) 1:1. Si se sigue adicionando reactivo la línea de descenso tiene menor pendiente que la anterior hasta el punto en el cual existe doble concentración de reactivo que de Bi(III) o sea (R:Bi) 2:1 a partir de este momento, la absorbancia prácticamente





Gráfica nº 63 . Valoración fotométrica  $\lambda = 400$  nm.



Gráfica nº 64 . Valoración fotométrica  $\lambda = 400 \text{ nm}$ .

TABLA Nº 64 . Error

mg. Bi(III) puestos	mg. Bi(III) encontrados	Error	Error medio %
1'022	1'022	0	0'64
	1'032	+ 0'97	
	1'032	+ 0'97	
2'044	2'035	- 0'44	0'30
	2'044	0	
	2'035	- 0'44	
3'066	3'071	+ 0'16	0'46
	3'075	+ 0'48	
	3'089	+ 0'75	
4'088	4'05	- 0'92	0'47
	4'101	+ 0'31	
	4'096	+ 0'19	
5'110	5'084	- 0'50	0'40
	5'110	0	
	5'076	- 0'66	
6'132	6'144	+ 0'19	0'24
	6'144	+ 0'19	
	6'111	- 0'342	
7'154	7'197	+ 0'60	0'60
	7'213	+ 1'82	
	7'180	+ 0'36	
10'22	10'12	0'97	0'98
	10'15	0'68	
	10'09	1'27	

permanece constante. Lo cual indica que todo el complejo Bi(III)-tiourea - se ha decolorado.

En principio podría utilizarse, tal como se deduce de la gráfica anterior, este segundo punto de estequiometría 2:1 (reactivo:bismuto) para determinar las cantidades de Bi(III) pero se comprueba posteriormente que existen mayores errores.

#### Reproducibilidad

Para establecerla se valoraron según el método operatorio anteriormente indicado, diez muestras conteniendo todas ellas 2,044 mg. de - - Bi(III).

Las absorbancias se midieron a 400 nm. de longitud de onda los - resultados se expresan en la tabla nº 65 .

TABLA Nº 65 . Reproducibilidad

mg. puestos 2'044	$(x - \bar{x})$	$(x - \bar{x})^2$
mg. encontrados		
2'044	+ 0'0032	10'24 . 10 <sup>-6</sup>
2'044	+ 0'0032	10'24 . 10 <sup>-6</sup>
2'035	- 0'0058	33'65 . 10 <sup>-6</sup>
2'035	- 0'0058	33'64 . 10 <sup>-6</sup>
2'035	- 0'0058	33'64 . 10 <sup>-6</sup>
2'053	+ 0'0130	169 . 10 <sup>-6</sup>
2'030	- 0'0103	106'09 . 10 <sup>-6</sup>
2'035	- 0'0058	33'64 . 10 <sup>-6</sup>
2'054	+ 0'0130	169 . 10 <sup>-6</sup>
2'044	+ 0'0032	10'24 . 10 <sup>-6</sup>
$\bar{x} = \frac{20'408}{10} = 2'0408 = \bar{x}$		609'37 . 10 <sup>-6</sup>

De cuyos datos se deduce:

$$\text{Varianza : } V = \frac{\sum (x - \bar{x})^2}{N - 1} = \frac{609'37 \cdot 10^{-6}}{9} = 67'707 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{Desviación típica: } \sigma = \sqrt{V} = \sqrt{67'707 \cdot 10^{-6}} = \pm 8'228 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{Desviación media: } \sigma_m = \frac{\sigma}{\sqrt{N}} = \frac{8'228 \cdot 10^{-3}}{\sqrt{10}} = \pm 2'6019 \cdot 10^{-3}$$

La tabla de Fischer para  $P = 0'05$  y  $N = 9$  da un valor de  $t = 2'62$ . Cualquiera de las determinaciones efectuadas tiene el 95% de probabilidades de estar comprendida entre los límites  $\bar{x} \pm \sigma t$  es decir entre  $2'0408 \pm 8'228 \cdot 10^{-3}$ , 2'262 mg o sea entre 2'0594 y 2'0222 mg.

Error relativo sobre el valor medio es:

$$\frac{100 \sigma_{mt}}{\bar{x}} = \frac{100 \cdot 2'6019 \cdot 10^{-3} \cdot 2'62}{2'0408} = 0'29 \%$$

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

- 1.- Se sintetiza el ácido furfurilimino diacético y se identifica empleando métodos encontrados en la bibliografía.
- 2.- Se estudian las reacciones de enmascaramiento que el AFID ejerce sobre 27 cationes no divalentes con distintos reactivos generales y especiales, pudiendo deducirse que:
  - a) Con NaOH sólo se enmascaran las reacciones con Al(III) y Tl(III).
  - b) Con  $\text{NH}_4\text{OH}$  quedan sin enmascarar las reacciones con Sb(III), Sb(V), Sn(IV), Fe(III), Cr(III) (sin calentar) y Th(IV). La que tiene lugar con Ru(III) se enmascara de forma parcial.
  - c) Con  $\text{SNa}_2$  se observa un enmascaramiento parcial de las reacciones con Rh(III), Mo(VI) e In(III). El complejo violeta de Cr(III) se decolora en presencia de este reactivo.
  - d) Con  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  se enmascararon las reacciones con Os(VIII) Tl(III) Al(III), Cr(III), Fe(III), Zr(IV), Ce(III), Ce(IV).
  - e) Se estudia así mismo la acción enmascarante del reactivo en diversas reacciones de los cationes no divalentes con reactivos orgánicos.
- 3.- Se determina por vía conductométrica la estequiometría del complejo que forma el ión Al(III) con el ácido furfurilimino diacético, resultando ser 2:1 (Reactivo : Cation). La carga del mismo se confirma mediante electroforesis.
- 4.- Se estudian espectrofotométricamente las condiciones de formación del complejo con Cr(III). Su estequiometría, determinada por los métodos de JOB, YOE - JONES y HARVEY - MANNING es 1:1. El pK de estabilidad es 3'32 a pH = 2.
- 5.- Se propone un nuevo método espectrofotométrico de determinación de ión Cr(III) en disolución con AFID, aplicable entre 200 y 600 ppm. a pH = 2 midiendo a 560 nm tras 25 minutos de ebullición. El error relativo sobre el valor medio es del 0,75 %. Diversos cationes interfieren en el método y de manera particular de los 25 ensayados no pueden estar presentes en la determinación Fe(III), Bi(III), Ti(IV) y Ga(III).

- 6.- La reacción entre el Cr(III) y el AFID necesita para el desarrollo del color, 25 minutos de ebullición. Al estudiar la cinética del proceso que tiene lugar, aplicando el método integral se encuentra que la reacción es de orden uno. La constante de velocidad específica vale  $1'659 \cdot 10^{-3} \text{ seg}^{-1}$ . La energía de activación es de 20,8 Kcal/mol y el factor de frecuencia  $2,98 \cdot 10^{10} \text{ seg}^{-1}$ .
- 7.- Se obtiene un complejo sólido de color rosa entre el Cr(III) y el AFID en medio ácido. Los análisis elemental y termogravimétrico, IR, UV-VIS y valoración potenciométrica nos permiten determinar la estructura de tal complejo, en cuya fórmula existen, dos moléculas de reactivo, una de cromo y dos de agua.
- 8.- Empleando también la técnica espectrofotométrica se estudian, así mismo, las condiciones de formación del complejo Fe(III) - AFID encontrando que su estequiometría es 1:1, determinada por los antedichos métodos. La constante de estabilidad del mismo vale  $1,3 \cdot 10^3$  según se deduce de la aplicación de los métodos de HOLME y LANGMYHR y de ROSE y DRAGO el coeficiente de extinción molar es 263.
- 9.- Se establece un nuevo método de determinación espectrofotométrica de Fe(III) con AFID. a pH = 2, y a 400 nm, en el rango de concentraciones comprendidas entre 45 y 112 ppm, con un error del 1,24%. En la determinación de 50 ppm de Fe(III), pueden estar presentes 10 ppm de Sr(II), Mg(II), Pb(II), Cr(III), In(III), Y(III), Ca(III), Tl(III) y Mo(VI) sin que interfieran en la determinación. Otros iones producen notable interferencia.
- 10.- La reacción entre el Fe(III) y el AFID nos sirve para proponer una valoración fotométrica del catión aplicable entre 0,01 y 0,001 M/l., con un error del 0,3%, a 400 nm y a pH = 2.
- 11.- Por vía espectrofotométrica se demuestra la existencia de un complejo de estequiometría 1:1 entre el ácido furfurilimino diacético y el catión Co(III) a pH 6'1. La constante de estabilidad resulta ser  $4'47 \cdot 10^3$ .
- 12.- Se establece un nuevo método espectrofotométrico de determinación de



Co(III), de error mínimo entre 118 y 350 ppm, con un error relativo - sobre el valor medio del 0,54%.

No causan interferencia aún en concentraciones de 200 ppm.  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{4+}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{BO}_2^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ . Interfieren aún en concentraciones de 20 ppm  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ .

- 13.- Se propone también un método espectrofotométrico de determinación de Au(III) con AFID entre 13 y 36 ppm de metal a pH = 8,8 y 520 nm. Su error relativo sobre el valor medio es de 0,83%. En tal determinación causan error mayor 5% 2 ppm de los cationes Cd(II), Al(III), Co(II), Ce(III), Ce(IV), V(V) y Ru(III).
- 14.- Al estudiar la reacción de desplazamiento de tiourea de su complejo amarillo con Bi(III) por acción del ácido furfurilimino diacético, - se encuentra que este, forma con el catión dos complejos de estequiometría 1:1 y 1:2 catión : reactivo, a pH = 1,9 y midiendo en la zona de longitudes de onda entre 400 y 430 nm.
- 15.- La valoración fotométrica de Bi(III) con AFID, además de confirmar - las estequiometrías encontradas, permite proponer un método de determinación de Bi(III) válido para concentraciones comprendidas-entre - 1 - 10 mg. con error relativo sobre el valor medio del 0,29%.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- (1). IRVING, H. y F. DA SILVA, J.J.R.; J. Chem. Soc. 1114 (1963).
- (2). LEACH, B.E. y ANGELICI, R.J.; Inorg. Chem. 4, 907 (1969).
- (3). VALLEJO, P. "Estudio de los complejos que forma el ácido furfurilimino diacético con cationes divalentes. Aplicaciones analíticas". Publicaciones de la Facultad de Ciencias de Granada (1975).
- (4). CHABEREK S. y MARTELL A.E. J. Am. Chem. Soc. 74 5052 (1952).
- (5). CAPITAN, F.; LA IGLESIA, A. y VALLEJO, P. An. Quim. 72, 1976.
- (6). CAPITAN, F.; SALINAS, F. y VALLEJO, P. Rev. Soc. Quim. Mex. 20, 56, (1976).
- (7). Ibid. 20 (4) 215, (1976).
- (8). SCHWAZENBACH G. and BIEDERMANN W. Helv. Chim. Acta 31, 331 (1948).
- (9). Ibid. 31, 459 (1948).
- (10). SCHWAZENBACH G. and HELLER, J. Helv. Chim. Acta 34, 576 (1951).
- (11). BHAT, T.R.; DAS, R.R. y SHANKAR, J.S. Indian J. Chem. 5, 324 (1967).
- (12). STARY, J. Analyt. Chim. Acta 28, 132 (1963).
- (13). AIKENS, D.A. and BAHBAH, F.J. Analyt. Chem. 39, 646 (1967).
- (14). BOTTARI and ANDEREGG, G. Helv. Chim. Acta 50, 2349 (1967).
- (15). SOMMER, L. and NOVOTNA, H. Talanta 14, 457, (1967).
- (16). LUKOMSKAYA, N.D. MAL'KOVA, T.V. and YATSIMIRSKII, K.B. RUS J. Inorg. Chem. 12, 1299, 2462 (1967).
- (17). MOELLER, T. and CHU, S.K. J. Inorg. Nuclear. Chem. 28, 153 (1966).
- (18). MISUMI, S. y AIHARA, M. Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 2677 (1966).
- (19). RYABCHIKOV, D.I.; MAROV, I.N. y K' O - MIN. Russ. J. Inorg. Chem. 8, - 326 641 (1963).
- (20). ZHIRNOVA, N.M.; ASTAKHOV, K.V. y BARKOV, S.A. Russ. J. Phys. Chem. 39, 647 (1224) (1965).
- (21). KULBA, F. YA.; y MAKASHEV, YU, A. Russ. J. Inorg. Chem. 10, 634, 1172 (1965).
- (22). BUSEV, A.I. TIPTSOVA, V.G. and SOKOLOVA, T.A. Russ. J. Inorg. Chem. 5, 1326 2749 (1960).
- (23). ANDEREGG, G. and BOTTARI, E. Helv. Chim. Acta 50, 2341 (1967).
- (24). THOMPSON, L.C. Inorg. Chem. 1, 490, (1962).
- (25). DYATLOVA, N.M.; TEMKINA, V. Ya; BELUGIN, Yu. F.; LAVROVA, O.Yu.; BERTINA, L.E.; IOZEFOVICH, F.D.; KALMYKOVA, N.N.; y ZHIROV, E.P. Russ. -

- J. Inorg. Chem. 10, 612, 1131 (1965).
- (26). THOMPSON, L.C. Inorg. Chem. 3, 1015 (1964).
- (27). NODDAK y DERTEL, G. Z. Electrochem. 61, 1216 (1957).
- (28). TIKHONOVA, I. Russ. J. Inorg. Chem. 7, 424, 822 (1962).
- (29). THOMPSON, L.C. y LORAAS, J.A. Inorg. Chem. 2, 549, (1963).
- (30). STORIK, N.A.; KUMOK, V. and SEREBRENNIKOV, V.V. Russ. J. Inorg. Chem. (1967), 12, 1429 (2711), 1788 (3381).
- (31). VERENIKIN, V.B. and K. V. ASTAKHOV. Russ. J. Inorg. Chem. 10, 1493, 2753 (1965).
- (32). JOKL, V. and MAJER, J. Chem. Zvesti 19, 281 (1965).
- (33). CAREY, G.H., BOYUCKI, R.F. and MARTELL, A.E. Inorg. Chem. 3, 1288 - (1964).
- (34). PANKRATOVA, L.N. VLASOV, L.G. y LAPITSKII, A.L. Russ. J. Inorg. Chem. 9, 954 1763 (1964).
- (35). KORENMAN, I.M. SHEYANOVA, F.R. y GUREVA, Z.M. Russ. J. Inorg. Chem. 11, 1485, 2761 (1966).
- (36). PANKRATOVA, L.N.; VLASOV, L.G. and LAPITSKII, A.V. Russ. J. Inorg. Chem. 9, 742 1363 (1964).
- (37). KOTRLY, S. and VRESTAL, J. Coll. Czech. Chem. Comm (1960) 25, 1148
- (38). MIKLOS, I. SZEGEDI, R. Acta Chim. Acad. Sci. Hung 26, 365 (1961).
- (39). BECK, M.T. y GERGELY, A. Acta. Chim. Hung 50, 155 (1966).
- (40). BHAT, T.R.; IYER, R.K. y SHANKAR, J. Z. anorg. Chem. 343, 329 (1966).
- (41). HNILICKOVA, M. and SOMMER, L. Talanta 13, 667 (1966).
- (42). NOZAKI, T. and KOSHIBA, K. Nippon Kagaku Zasshi 88, 1287 (1967).
- (43). ONISHI, H. and ISHIWATARI, N. Bull. Chem. Soc. Japan (1960) 33, 1581.
- (44). BHATTACHARYA, A.K. Comunicación personal a A.E. Martell, (1960).
- (45). KHAN, A.A. y MALIK, W.U. J. Indian Chem. Soc. 40, 564 (1963).
- (46). PECSOK, R.L. SHIELDS, L.D. y SHAEFER, W.P. Inorg. Chem 3, 114 (1964).
- (47). CHIACCHIERINI, E. Ricerca Sci. 36, 1076 (1966).
- (48). COATES, E. y RIGG, R. Trans. Faraday Soc. 58, 88, 2058 (1962).
- (49). MERBACH, A. Helv. Chim. Acta 50, 1431 (1967),
- (50). KULA, R.J. Analyt Chem. 38, 1581 (1966).
- (51). TANAKA, N.; SHIRAKASHI, R. and OGINO, H. Bull. Chem. Soc. Japan 38, 1515 (1965).
- (52). HAMM, R.E. and SUWYER, M.A. Inorg. Chem. 139, 6 (1967).

- (53). DRAGULESCU, C.; SIMONESCU, T.; MENESEY, I.; and AUTON, R. *Studii si, cert-stiinte Chimice Timisoara* 7, 9 (1960).
- (54). VERDILI, E. y FOURNIER, J. *J. Chim. Phys* 62, 1196 (1965).
- (55). KORNEV, V.I., ASTAKHOV, A.V. y RYBINA, V.I. *Russ. J. Phys. Chem.* 41, 730 1378 (1967).
- (56). ZHIRNOVA, N.M.; ASTAKHOV, K.V. BARKOV, S.A. ; *Russ. J. Phys. Chem.* 41, 366 710 (1967).
- (57). RADHAKRISHRAM, T.P.; SARAIYA, S.C. and SUNDARAM, A.K. *Current Sci* 32, 450 (1963).
- (58). TANAKA, N., and OGINO, H. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 38, 1054 (1965).
- (59). HYNES, W.A., YANOWSKI, L.K. y RANSFORD, J.E. *Mikrochem, ver Microchim Acta* 35, 160 - 3 (1950).
- (60). PRIBIL, R. *Collection Czechoslov. Chem. Communs'* 16, 542 (1951).
- (61). CHARLOT, G.; BERZIER, D y GAUGUIN, R. - *Análisis cualitativo Rapido de cationes* - Traducido y ampliado con un apéndice por F. BERMEJO, Porto y Cia Editores. Santiago de Compostela (1952).
- (62). KINNUNEN, J. y MERIKANTO, B. *Chemist - Analyst* 44, 11 (1955).
- (63). BRINTZINGER, H., THIELE, H. and MULLER, U. *Z. Anorg. Chem.* 251, 285 (1943).
- (64). BRINTZINGER, H. and MENKELT, S.Z. *Anorg. Chem.* 256, 65 (1948).
- (65). MUNSHI, K.N.; and DEY, A.K.; *Chemist. - Analyst* 53, 105 (1964).
- (66). BUDESINSKY, B. and ANTONESCU, E.; *Coll. Czech. Chem. Commun* 28, 3264 (1963).
- (67). OKADA, H., KANEKO, K.; and GOSEKI, S., *Japan Analyst* 12, 822 (1963).
- (68). PRIBIL, R. and VESELY, V. *Talanta* 9, 23 (1962).
- (69). DRAGULESCU, CORIOLAN, POMOJE, ROMULUS, MENESEY, INLIN, PIRLEA MARIA *Fac. Angewandte chem. Tech. Hochsch. Timisoara, Roum. Rev. Roum. Chim.* 1970, 15(10) 1543-6 Ger
- (70). LIBERTI, ARNALDO, NAPOLI ALDO *Ist. Chim. Anal. Univ. Roma, Rome Italy J. Inorg. Nuclear Chem.* 33, (1) 89-96 (Eng) (1971).
- (71). TSUYOSHI, NOMURA, GENKICHI NAKAGAWA y TSURUMATSU DONO (Nagoya Inst. - Technol. Nagoya Japan) *Bunseki Kagaku* 16 (3) 216-22 Japan (1967).
- (72). MARTYNEKO, L.I. PECHUROVA, N.I.; POLYNOVA, N.N.; TURK DE GARCIA BANUS, D.; ANAN'EVA L.V. (*Mosk. Gos. Univ. im. Lomonosova, Moscow, USSR*) *Zh. Neorg. Khim* 14 (11) 3005-8 (Russ) (1969).
- (73). JOHNSON WELLS ASHLEY, Jr. (Univ. of North Carolina, Chapel Hile) *Diss.*

- Abstr. B. 27 (11) 3804 Eng. (1967).
- (74). POLYNOVA, T.N.; BEL'SKAYA, N.P.; TURK DE GARCIA BANUS, D.; MARTINENKO Ah. Strukt. Khim. 11(1) 164-5 Russ (1970).
- (75). GOLDSTEIN, G. MANNING, D.L. and MENIS, D., Talanta 2, 52 (1959).
- (76). YUASA, T., Japan Analyst 11, 1269 (1962).
- (77). BARA, S TEMES; BERMEJO MARTINEZ, F. y PRIETO BONZA, A. Infor. Quim. Anal. 26, 255 (1972).
- (78). BARA TEMES, S.; BERMEJO MARTINEZ F. y PRIETO BOUZA, A. Inform. Quim. Anal. 24(5) 145 (1970).
- (79). PRIBIL, R. y VESELY, V., Talanta 9; 939-945 (1962)
- (80). BERMEJO, F. y MARGALET, A. Inf. Quim. Anal. 18, 35 (1964).
- (81). ISHIWATARI, N.; NAGAI, H. and TOITA, Y. Japan Analyst 12, 603 (1963).
- (82). PATROVSKY, V., Chem Listy 47, 1338 (1953).
- (83). SHIBATA, S.; Anal. Chim. Acta 23, 434 (1960).
- (84). BUSEV, A.I. and IVANOV, V.M. Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Khim. i Khim. Tekhnol 5, 202 Chem. Abs. 57, 10521 f (1962).
- (85). KISH, P.P. ORLOVSKII, S.T. Zhur. Anal. Khim 17, 1057 (1962). Anal. Abs. 10, No 4583 (1963).
- (86). BABKO, A.K. and KISH, P.O. Doprovidi Akad, Nauk Ukrain S.S.R. 1323 (1961) Zhur. Anal. Khim. 17, 693 (1962).
- (87). ORLOVSKII, S.T. and KISH, P.P. Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Khim. i Khim Tekhnol 5, 892 (1962); Chem. Abs. 58, 13 122 de
- (88). DRAGULESCU, G.; SIMONESCU, T. and VILCEANU, N. Studii si Cerc. Stiinte Chim. 9, 27 (1962).
- (89). ONISHI, H., and NAGAI, H., Japan Analyst 13 429 (1964).
- (90). AKHMEDLI, M.K. and GLUSHCHEN, Ko, E.L. Zhur. Anal. Khim. 19, 556 (1964)
- (91). TONOSAKI, K. and SAKAI, K., Japan Analyst 14, 495 (1965).
- (92). ZABOLOTSKII and NAVROTSKAYA, V.A. Khim. Analiztsvetu, i Redkikh metal Akad. Nauk SSSR, Sibirsk otd, Khim. Met. Inst. 38-43 (Russ) (1964).
- (93).
- (94). DWYER, F.P. Inorg. Chem 1,260 (1962).
- (95). WEST; P.W. and COLL, HANS, Anal. Chem. 27, 8, 1221 (1955).
- (96). WHILHITE, R.N. y UNDERWOOD, A.L. Anal. Chem. 27, 1334 (1955).
- (97). BUSEV, A.I. Zhur. Anal. Khim. 12, 386 (1957).
- (98). CHENG, K.L. Talanta 5, 254 (1960).

- (99). SUK, O.K. KOLDINSKY and MALAT, M. *Ceskol. Pharmac* 4, 449 (1955). --
- (100). MALAT, M. SUK, V. and RYBA, O. *Chem. Listy* 48, 203 (1954).
- (101). MIZNOCHI, HISAYUKI, SHIRAKATA, SHUICHI KYUNO; EISHIN, TSUCHIYA, RYOKICH (Fac. Sci, Kanazawa Univ, Kannazawa Japan) *Bull. Chem. Soc. Jap.* 43(2) 397-400 (Eng) (1970).
- (102). WEYH, J. A. and HAMM R.E. *Inorg. Chem.* 7 (11) 2431-5 (Eng) (1968).
- (103). DEN BOEF, G. and PQEDER, B.S. *Anal. Chim. Acta* 30, 261 (1964).
- (104). CELLINI, R.F. and VALIENTE, E.A. *Anales Real Soc. Españ. Fis. y Quim.* (Madrid) 5113, 47 (1955).
- (105). DEN BOEF, G. DE JONG, W.J. KRIJN, G.C. and POPPE, H., *Anal. Chim. Acta* 23, 557 (1960)
- (106). NIELSCH, W. and BÜLTZ, G., *Metall* 10, 916 (1956).
- (107). PRIBIL, R., and KLUBALOVA, J. *Chem. Listy* 43, 265 (1949).
- (108). KAMESWARA RAO, W., SUNDAR, D.S. and SASTRI, M.N. *Chemist-Analyst* 54, 86 (1965).
- (109). SCHWARZENBACH, G., Private Communication.
- (110). IRVING, H.M.N.H. and TOMLINSON, W.R. *Chemist-Analyst* 55, 14 (1966).
- (111). PRIBIL, R., and VESELY, V. *Chemist-Analyst* 56, 51 (1967).
- (112). VERNA, M.R. BHUCHAR, V.M. AGRAWAL, K.C. and SHARMA, R.K. *Mikrochim. Acta* (1959), 766.
- (113). KHALIFA, H.; ROBERTS, J.E. and KHATER, M.M.Z. *Anal. Chem.* 188, 428 (1962).
- (114). BUSTIN, D. y EARLEY, E. J. *Am. Chem. Soc.* 1818-22, 89(8) (1967).
- (115). NASSER ISRAILY *Bull. Soc. Chim. France* 1141-4 (3) (1966).
- (116). HAMM, E.R. *J. Am. Chem. Soc.* 75, 5670 (1953).
- (117). SUAREZ CARDESO, J.M. y GONZALEZ GARCIA, S. *Anal. Real. Soc. de Fis. y Quim.* 68 (11) 1227 (1972).
- (118). BERMEJO MARTINEZ y PAZ CASTRO, M. *Inf. Quim. Anal.* 13, 129 (1959).
- (119). JACOBSEN, E. and SELMER-OLSEN, A.R., *Anal. Chim. Acta.* 25, 476 (1961).
- (120). BERMEJO MARTINEZ y REY MENDOZA, *Inf. Quim. Anal.* 12, 160 (1958).
- (121). PRIBIL, R., and MALIK, J. *Chem. Listy* 45, 237 (1951).
- (122). JEAN, M., *Anal. Chim. Acta* 6, 278 (1952).
- (123). GOTO, H., KOBAYASHI, J. *J. Chem. Soc. Japan.* 75, 964 (1954).
- (124). PRIBIL, R.; *KOMPLEXONY V Chemické analyse, Cs. Akad. Věd* ; (1957).
- (125). CHENG, K.L. *Anal. Chem.* 30, 1035 (1958).
- (126). SCHWARZENBACH, G.; *Helv. Chim. Acta* 32, 839 (1949).

- (127). STOLYAROV, K.P. Zhur. Anal. Khim. 16, 452 (1961).
- (128). KINNUNEN, J. and WENNERSTRAND, B. Chem. Analyst 46, 92 (1957).
- (129). PRIBIL, R. "Komplexometrie" booklet, Chemapoe Prague (1954).
- (130). PRIBIL, R. and VESELY, V. Chemist-Analyst 52, 5 (1963).
- (131). PRIBIL, R. and VESELY, V. Chemist-Analyst in press
- (132). GEARY, W.J. NICKELS, G. and POLLARD, F.H. Anal. Chim. Acta 26, 575 - (1962).
- (133). ACKERMANN, H. and SCHWARZENBACH, G. Helv. Chim. Acta 35, 485 (1952).
- (134). BRIL, K. and KRUMHOLZ, P.J. Phys. Chem. 57, 874 (1954).
- (135). UZUMASA Y., NISHIMURA, M., Bull. Chem. Soc. Japan 28, 88 (1955).
- (136). UZUMASA, Y.; NISHIMURA, N.; and SEO, T. Bull. Chem. Soc. Japan 30, - 438 (1957).
- (137). NIELSCH, W. and BOELTZ, G.; Z. Anal. Chem. 144, 401 (1954).
- (138). CHENG, K.L. and LOTT, P. Anal. Chem. 28, 462 (1956).
- (139). SCHNEIDER, P. and JANKO, J. Chem. Listy 50, 899 (1956)
- (140). RINGBOM, A., XV th IUPAC Congress of Chemistry Lisbon; Congress Hand book p. 788 (1956).
- (141). RINGBOM, A. SIITONEN, S. and SAXEN, B., Anal. Chim. Acta 16, 541 - (1957).
- (142). BERMEJO MARTINEZ, F. and REY MENDOZA, R. Anales Real Soc. de Fis. - y Quim. Ser B- Química 40, 293 (1959).
- (143). BERMEJO MARTINEZ, F. and REY MENDOZA, R. Chemist-Analyst. 47, 95 - (1958).
- (144). BERMEJO MARTINEZ, F. and BLAS PEREZ, A. Mikrochem. J. Symposium vol 2 Microchem. Technique. Interscience Publishers (1962).
- (145). BERMEJO MARTINEZ, F. and PAZ CASTRO, M. Inf. Quim. Anal. Madrid 13, 1 (1959).
- (146). DEN BOEF, G., and RIEMERSMA, M.F. Anal. Chim. Acta 31, 185 (1964).
- (147). DINSEL, D.L. and SWEET, T.R. Anal. Chem. 33, 1078 (1961).
- (148). TAKAMA, H.; ANDO, T. and UENO, K. Japan Analyst 13, 346 (1964).
- (149). KOLTHOFF, I.M., and C. ANERBACH, J. Am. Chem. Soc. 74, 1452 (1952).
- (150). MUSIL, A. y THEIS, M. Z. anal. Chem. 144, 351 (1955).
- (151). LYDERSEN, D. y GJEMS, D.; Z. Anal. Chem. 138, 249 (1953).
- (152). BERMEJO, F. y PAZ, M. Comunicación a la IX Reunión Bienal de la Real Soc. Esp. Fis. Quim. Granada Mayo (1959).



- (153). FLASCHKA, H. Mikrochim Acta, 361 (1954).
- (154). WEHBER, P. Z. Anal. Chem. 149, 161, 244 (1956).
- (155). BURRIEL, M. LUCENA, C. y ARRIBAS, J. "Química Analítica Cualitativa" p. 580.
- (156). BUSCARONS, F. "Análisis inorgánico cualitativo sistemático" p. 217.
- (157). CLAASSEN, A. y BASTING, L. Analyst 92, 614 (1967).
- (158). TATE, J.F. and JONES, M.M. J. Inorg. Nucl. Chem. 12, 241 (1960).
- (159). ALVAREZ - MANZANEDA, E. "Aplicaciones Analíticas del purpurinsulfonato sódico". Publicaciones de la Facultad de Ciencias de Granada (1972)
- (160). BERMEJO, F. "Tratado de Química Analíticas Cuantitativa" 2ª edición p. 696. Imprenta Simin. Conciliar. Santiago de Compostela.
- (161). JOB, P. Ann. Chim. 9, 114 (1927).
- (162). VOSBURGH, W. C.; COOPER, G.R. J. Am. Chem. Soc. 63, 437 (1941).
- (163). YOE, J.H., JONES, A.L. Ind. Eng. Chem, Anal. Ed. 16, 111 (1944).
- (164). HARVEY, A.E.; MANNING, D.J. J. Am. Chem. Soc. 72, 4488 (1950).
- (165). VENKATESWARLU, R.S., RAGHAVA - RAO, Bh; S.V. Anal. Chim. Acta. 13, 79 (1955).
- (166). WERNER, A.; Ann 406, 261 (1914).
- (167). HAMM, R.E. and SHULL, J. Am. Chem. Soc. 73, 1240 (1951).
- (168). HAMM, R.E. J. Chem. Soc. 75, 609 (1953).
- (169). Ibid 75, 3085 (1953).
- (170). ANDREWS, L.J. J. Am. Chem. Soc. 69, 3062 (1947).
- (171). LAIDLER . J.K. "Cinética de Reacciones" Editorial Alhambra (1966)
- (172). GORDON, M. HARRIS. "Cinética Química", pág. 14. Editorial Reverté - (1973).
- (173). STEVENS, B. "Cinética Química", pág 45 y 46. 2ª edición. Ediciones Bellaterra (1973).
- (174). VIELES, P. et ISRAILY, N. Bull. Soc. Chim. Franc. p.139 (1967).
- (175). YAMASAKI and S. ITO Proc. Japan. Acad. 42, 1077 (1966).
- (176). DWYER, P.J. Am. Chem. Soc. 82, 4823 (1960).
- (177). FURLANI, C. MORPUZO, G. y SARTORI, G. Z. Anorg. Allgem. Chem. 301, 1 (1960).
- (178). BUSCH, D. et BAILAR, J. J. Am. Chem. Soc. 75, 4574 (1953).
- (179). ARENAS, J. F. y NAVARRETE, A.R. Anales de Química 72, 105 (1976).
- (180). BERMEJO, F. "Tratado de Química Analítica Cuantitativa" p. 276. Imprenta del Seminario Conciliar. Santiago de Compostela.

- (181). HOME, A. y LANGMUYHR, F.J.; Anal. Chim. Acta 36 p. 383 - 391 (1966).
- (182). ROSE and DIARGO J. Am. Chem. Soc. 81, 6138 (1959).
- (183). HEADBRIGE, J.B. "Photometric titrations". Pergamon Press. London - (1958).
- (184). FLASCHKA, H. and SAWYER, P. Talanta 9, 249 (1962).
- (185). SWEETSER, P.B., BRICCKER, C.E. Anal. Chem. 25, 253 (1953).
- (186). FLASCHKA, H. Mikrochim. Acta 39, 38 (1952).
- (187). TREADWEL, F.P. y WILLIAM T. HALL; Análisis cuantitativo tomo II - pag. 148, Ed. Uteha, México (1949).
- (188). NIELSCH, W. and BOELTZ, G. Z. Ana. Chem. 142, 322 (1954).
- (189). MALAT, M. SUK, V. and RYBA, D. Collection Czechoslov. Chem. Communis 19, 258 - 62 (1954).
- (190). SUK, V. and MALAT, M. Chemist. Analyst. 45, 30-7 (1956).
- (191). UNDERWOOD, A.L. Ana. Chem. 26, 8, 1322 (1954).