

R = 24.708

UNIVERSIDAD DE GRANADA

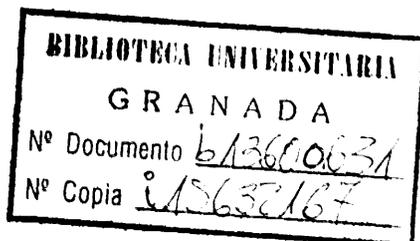
Facultad de Ciencias

Fecha 8 JUN. 1976

ENTRADA NUM. 2183

CAPACIDAD COMPLEJANTE Y APLICACIONES ANALITICAS DE LAS  
AZOMETINAS HETEROCICLICAS PIRILIDENANILINA Y PIRILI-  
DEN-O-HIDROXIANILINA.

por



Luis Fermin Capitan Vallvey

MEMORIA presentada para aspirar al grado de  
Doctor en Ciencias, Sección de Químicas.

Granada, 5 de Junio de 1.976

Fdo.: Luis Fermin Capitan Vallvey, Licencia-  
do en Ciencias, Sección de Químicas.

VISADO en Granada a 5 de Junio de 1.976

Directores de Tesis Doctoral

Fdo.: Fermin Capitan Garcia, Catedrático Di-  
rector del Departamento de Química Analítica de la Fa-  
cultad de Ciencias de la Universidad de Granada, y Fran-  
cisco Salinas Lopez, Profesor Agregado del mismo Depar-  
tamento.

A mi padre y maestro Fermín Capitán

A mi mujer

Agradezco profundamente la inestimable ayuda que en todo momento recibí del Dr. Salinas Lopez , la de los profesores Arenas Rosado y Valenzuela Calahorro por su eficaz ayuda en la discusión y propuesta de estructuras de los solidos sintetizados, cuyo estudio forma parte de esta Memoria. Asi mismo agradezco a mi amigo J.L. Vilchez Quero por su ayuda ,asi como a M. Jimenez Ruedas.

Deseo dejar constancia de mi agradecimiento a mis compañeros de Departamento y a todas aquellas personas que con su trabajo han hecho posible el presente estudio.

## OBJETO DE LA TESIS

Estudiar la reaccionabilidad frente a iones - inorgánicos, la naturaleza de los compuestos formados y las posibles aplicaciones analíticas inorgánicas de dos azometinas: la pirilidenanilina y la piriliden-o-hidroxianilina.

Este tema concreto forma parte de otro más general que se está estudiando en este Departamento y que tiene como objetivo último el conocimiento, mediante el adecuado estudio sistemático, de la capacidad quelante y aplicabilidad analítica de las azometinas que poseen en su molecula algún heterociclo y en las que el heterooatomo participa en la quelación.

## INDICE

	<u>Pag.</u>
Introducción .....	1
 <u>Capitulo 1</u>	
 <u>Obtención, identificación y propiedades de la</u> <u>pirilidenanilina</u>	
Obtención .....	41
Análisis elemental .....	42
Punto de fusión .....	42
Análisis Termico .....	42
Espectro infrarrojo .....	43
Espectro de Resonancia Magnética Nuclear ...	47
Espectros de Masas .....	50
Estudio espectrofotométrico .....	51
Estudios espectrofotométricos en distintos - disolventes .....	51
Espectros de absorción en función del pH ...	54
Estabilidad de las disoluciones acuosas ....	56
Determinación potenciométrica de las constan tes de disociación .....	56
 <u>Obtención, identificación y propiedades de la</u> <u>piriliden-o-hidroxianilina</u>	
Obtención .....	65
Análisis elemental .....	65

	<u>Pag.</u>
Punto de fusión .....	66
Análisis térmico .....	66
Espectro infrarrojo .....	67
Espectro de resonancia magnética nuclear ..	72
Espectro de masas .....	74
Estudio espectrofotométrico .....	79
Espectro de absorción en función del pH ...	79
Estabilidad de las disoluciones acuosas ...	81
Determinación potenciométrica de las cons-- tantes de disociación .....	83
a) Método Rosotti .....	90
b) Método de Li, Gawron y Bascuas .....	91
c) Método de Speakman .....	94

## Capítulo 2

### Reaccionabilidad de la pirilidenanilina fren- te a iones inorgánicos

En medio hidroalcohólico .....	103
En medio acuoso .....	104

### Reaccionabilidad de la piriliden-o-hidroxiani- lina frente a iones inorgánicos

Medio hidroalcohólico .....	106
Medio acuoso .....	117
Comentario de los resultados .....	130

Capitulo 3

<u>Estudio espectrofotométrico del complejo que forma la pirilidenanilina con el ión ferroso.</u>	
<u>Determinación espectrofotométrica de Fe(II) .</u>	149
Espectro de absorción del complejo .....	150
Influencia del orden de adición y estabilidad .....	152
Influencia de la concentración de reactivo	154
Influencia del pH sobre el espectro .....	155
Efecto del pH sobre la estabilidad .....	157
Determinación de la estequiometría y de la constantes de estabilidad .....	159
Cumplimiento de la ley de Lambert-Beer ....	163
Método para la determinación espectrofotométrica de Fe(II) .....	165
Error del método .....	165
Reproducibilidad .....	166
Interferencias .....	168
<u>Estudio cualitativo de la extracción de aniones con el complejo ferroso de la pirilidenanilina</u> .....	170
<u>Estudio del complejo mixto de <math>\text{CN}^-</math> y Fe(II) - con la pirilidenanilina</u> .....	176

	<u>Pag.</u>
Espectros del reactivo y complejo .....	177
Estabilidad de las disoluciones acuosas e - hidroalcoholicas del complejo .....	179
Extracción del reactivo (complejo ferroso - de la pirilidenanilina) .....	183
Estabilidad del cianocomplejo extraído ....	186
Tiempo de extracción .....	187
Influencia del pH en la extracción del com- plejo .....	187
Elección del tampón .....	189
Influencia de la fuerza iónica en la extrac ción del complejo .....	190
Influencia de la temperatura .....	194
Estudio de la recuperación de Cianuro .....	194
Calculo del coeficiente de distribución ...	195
Estequiometría del complejo .....	198
Determinación espectrofotométrica de $CN^-$ ..	200
Ley de Beer .....	200
Método .....	201
Reproducibilidad .....	202
Interferencias .....	203

#### Capitulo 4

#### Sintesis y estudio de los compuestos solidos

que forma la pirilidenanilina con diversos -  
iones metálicos

Síntesis y análisis termico de los complejos

Sulfocianuro de pirilidenanilina Cr(III) .	205 y 232
Sulfocianuro de pirilidenanilina Mn(II) ..	206 y 233
Cloruro de pirilidenanilina Mn(II) .....	207 y 234
Cloruro de pirilidenanilina Fe(II) .....	207 y 235
Sulfocianuro de pirilidenanilina Fe(II) ..	208 y 236
Cloruro de pirilidenanilina Fe(III) .....	208 y 237
Cloruro de pirilidenanilina Fe(III)anhidro	211 y 239
Sulfocianuro de pirilidenanilina Fe(III) .	211 y 240
Perclorato de pirilidenanilina Fe(III) ...	212 y 241
Nitrato de pirilidenanilina Co(II) .....	213 y 242
Sulfocianuro de pirilidenanilina Co(II) ..	214 y 244
Sulfocianuro de pirilidenanilina Ni(II) ..	215 y 245
Nitrato de pirilidenanilina Cu(II) .....	216 y 246
Sulfato de pirilidenanilina Cu(II) .....	216 y 247
Sulfocianuro de pirilidenanilina Cu(II) ..	216 y 248
Cloruro de pirilidenanilina Zn(II) .....	217 y 250
Sulfocianuro de pirilidenanilina Zn(II) ..	218 y 250
Cloruro de pirilidenanilina Pd(II) .....	219 y 251
Nitrato de pirilidenanilina Ag(I) .....	219 y 252
Sulfato de pirilidenanilina Cd(II) .....	220 y 254

	<u>Pag.</u>
Cloruro de pirilidenanilina In(III)	220 y 253
Cloruro de pirilidenanilina Hg(II) .....	221 y 253
Cloruro de pirilidenanilina Tl(III).....	221 y 255
Nitrato de pirilidenanilina Pb(II) .....	222 y 256
Análisis elemental de los complejos .....	227
Análisis térmico de los complejos .....	229
Medidas de conductividad .....	261
Medidas magnéticas .....	268
Determinación de la solubilidad en alcohol	276
Espectros ultravioleta y visibles .....	280
Estudio de los espectros infrarrojos .....	287
Discusión de los resultados .....	308
Complejo de Cromo (III) .....	308
Complejos de Manganeso (II) .....	311
Complejos de hierro (II) .....	313
Complejos de Hierro (III) .....	319
Complejos de Cobalto (II) .....	327
Complejo de Niquel (II) .....	331
Complejos de Cobre (II) .....	335
Complejos de Cinc (II) .....	339
Complejo de Paladio (II) .....	341
Complejo de Plata (I) .....	342
Complejo de Cadmio .....	343
Complejo de Mercurio (II) .....	345
Complejo de Indio (III) .....	345

	<u>Pag.</u>
Complejo de Talio (III) .....	347
Complejo de Plomo (II) .....	348

### Capitulo 5

Determinación potenciométrica por el Método de Bjerrum de las constantes de estabilidad de los complejos que forman iones metálicos divalentes con piriliden-o-hidroxianilina. .....	351
---	-----

### Capitulo 6

#### Determinación espectrofotométrica de Ni(II) con piriliden-o-hidroxianilina

Espectro de absorción del complejo .....	370
Influencia del pH .....	372
Influencia de la concentración de etanol .	374
Estabilidad de las disoluciones del complejo .....	376
Efecto del exceso de reactivo .....	378
Estequiometría del complejo .....	381
Cumplimiento de la Ley de Lambert-Beer ...	385
Método .....	388
Reproducibilidad .....	388
Error .....	389
Interferencias .....	390

	<u>Pag.</u>
Conclusiones .....	393
Bibliografía .....	405
Apendice de Tablas .....	421
Apendice de Gráficas .....	447

## INTRODUCCION

Aunque es relativamente abundante el número de las azometinas aromáticas cuya capacidad quelante ha sido estudiada son, por contra, escasos los trabajos que ofrece la bibliografía dedicados al estudio de las aplicaciones analíticas de tales compuestos. Falta evidentemente un estudio y sobre todo un estudio sistemático de las posibilidades- de cierto muy amplias- que ofrece el empleo de estas sustancias como reactivos en Análisis Inorgánico Cualitativo y Cuantitativo.

Y más dispersos son los esfuerzos hasta la fecha realizados para llegar a conocer la capacidad quelante y la aplicabilidad analítica de las azometinas que poseyendo en su molécula algún heterociclo son capaces de formar quelatos metálicos por intervención del heteroatomo o heteroatomos presentes en las mismas.

Se conoce desde hace más de cien años la capacidad donora del átomo de N presente en el grupo azometina ( $- R - \overset{|}{C} = N -$ ) y en consecuencia la facilidad de los compuestos que lo contienen para formar complejos metalizados.

cos, en especial si, en la molecula de tales compuestos, coexisten, en posición orto con respecto a aquel grupo, - otros (-OH, -COOH, -NH<sub>2</sub>- etc.) conteniendo algún elemento donador.

Fué Etling en 1.840, y no Schiff -como en algunas ocasiones se ha afirmado- quien por vez primera en - Historia de la Química obtuvo complejos metálicos de una Base de Schiff, al hacer reaccionar sales de Cu(II), de Ni(II) y de Fe(III) con salicilaldehido en presencia de hidroxido amónico (1). Años más tarde, en 1869, Schiff - demostró (2) que los compuestos obtenidos por Etling eran complejos metálicos de la salicilimina formada al reaccionar con el amoniaco el aldehido salicilico y supuso, que el amoniaco podría ser reemplazado por aminas primarias en tales reacciones. La comprobación experimental de esta suposición le condujo a la obtención de los complejos de diversas N-alquilsaliciliminas y N-arilsaliciliminas.

Delepine (3) prepara, en 1899, diversos complejos metálicos por reacción de acetatos metálicos, salicilaldehido y metil bencilamina y Dubsy y Sokol (4) en 1.931, aislan los complejos de Cu(II) y de Ni(II) del del N,N'-bis (saliciliden) etilendiamina.

Son los trabajos citados los únicos antecedentes directos de una linea de investigación que como tal

crean y sistematizan Pfeiffer y sus colaboradores a través de una serie de publicaciones que son hoy clásicas en la Historia de la Química de la Coordinación. En ellas dan cuenta de las características de un considerable número de complejos de azometinas derivadas del salicilaldehído, del o-aminobenzaldehído y del pirrol 2-aldehído. Al mismo tiempo que se ocupan de los problemas que suscita la síntesis de nuevos compuestos, estudian las reacciones de transaminación, esterificación, complejación, reemplazamiento de ligandos y estereoquímica referidos esencialmente a complejos cúpricos de derivados de la saliciladimina. El propio Pfeiffer publicó en 1.940 un excelente resumen de sus trabajos (5).

Como puede deducirse de las líneas precedentes fueron los complejos metálicos de las azometinas obtenidas a partir del salicilaldehído y de sus derivados, los primeros en ser conocidos. Y en el transcurso de los años los mejor y más extensamente estudiados, hecho que puede atribuirse a la facilidad de obtención de estos compuestos y a su extraordinaria capacidad quelante.

Sería absolutamente imposible dentro del limitado marco que impone esta Introducción dar cabida no ya a los trabajos que sobre el tema se han publicado sino tan siquiera a la simple enumeración de los mismos o a la

de las multiples lineas de investigación que han originado, a este respecto, las salicilaldiminas.

Para justificar este aserto bastará citar -- que en el capitulo del volumen 7 de la obra Progress in Inorganic Chemistry (6) que sobre complejos metalicos de Bases de Schiff escribieron Holm, Everet y Chakravorty, se dedican 97 páginas a la recopilación de datos relativos a complejos de las salicilaldiminas citadas en los cerca de 300 trabajos publicados con anterioridad a 1.964 (6). O que en el capitulo titulado "The Chemistry of Coordination compounds of Schiff Bases" que re--dactado por B.O. West, figura en la obra "New pathwais in Inorganic Chemistry" publicada en 1968 (7) los multiples datos que resumen en sus 24 páginas proceden, salvo contadisimas excepciones de saliciladiminas.

Han sido las azometinas aromáticas y los quelatos por ellas formados las que, sin lugar a dudas, -- han suscitado un especial interes, y las más estudiadas en consecuencia.

Más nuestro interes se ha centrado en el estudio de compuestos que poseen evidente parentesco con estas azometinas pero que difieren de ellas en que contienen además algún heterociclo.

A continuación resumiremos ejemplos significativos de este tipo de azometinas clasificandolas, para una mejor exposición, de acuerdo con el número de posiciones de coordinación que ocupa su molécula al actuar

como ligando en complejos quelatos.

---

A pesar de nuestro marcado interés en ello no nos ha sido posible encontrar, en la abundante bibliografía consultada, datos concretos que permitan asignar a las azometinas heterocíclicas conocidas un carácter bien definido cuando actúan como ligandos. Ello se debe a que la mayor parte de los trabajos sobre el tema publicados se limitan a describir la síntesis de sus complejos y en ocasiones, algunas propiedades de los mismos pero no demuestran o no citan siquiera si las azometinas que estudian actúan como ligandos mono o polidentados.

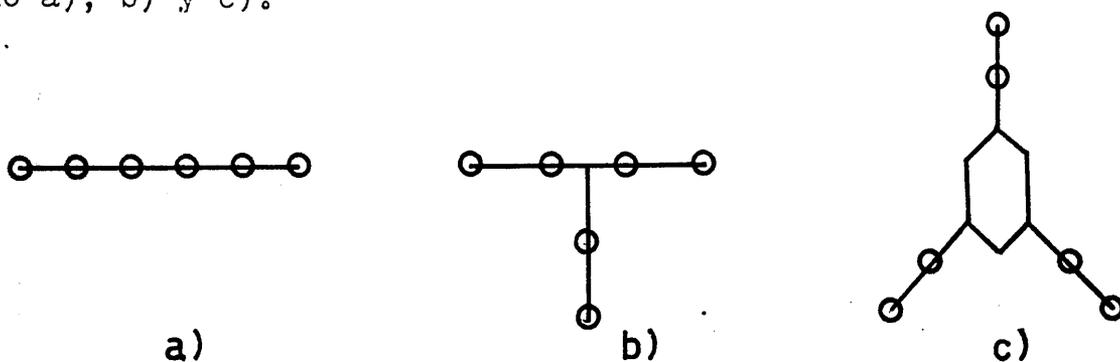
Por tal razón, no queriendo nosotros asignar por nuestra cuenta un carácter definido que habríamos tenido que basar en datos incompletos cuando no en simples hipótesis, nos hemos visto obligados a citar simplemente, en lo que a continuación se expone, sólo ejemplos escogidos de ligandos de los que hemos conocido su actuación, o carácter, a través de los correspondientes trabajos originales.

#### LIGANDOS HEXADENTADOS

La posibilidad de que un compuesto orgánico actúe como ligando hexadentado, depende de la forma de la molécula, de la naturaleza de los átomos que actúen como donores y de la naturaleza del ión metálico complejado.

El diseño estructural de los agentes quelantes

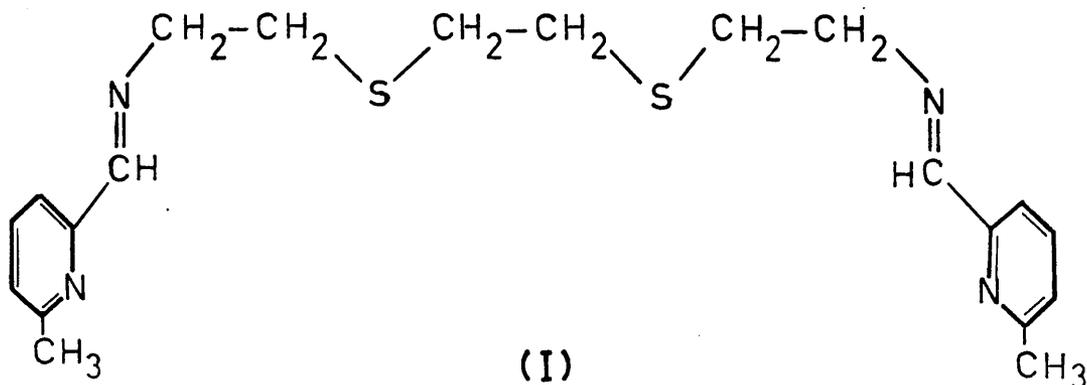
hexadentados ha sido estudiado en general por Lions (19) que ha señalado 36 posibles diagramas estructurales, de los que solamente algunos han sido confirmados experimentalmente. De estos solo tres corresponden a azometinas de la serie heterocíclica hasta la fecha sintetizados. Son los que representamos a continuación esquemáticamente como a), b) y c).



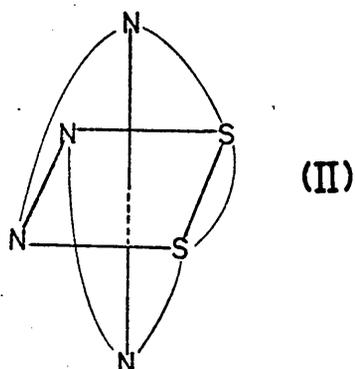
En a) se representa, el tipo más común de ligando hexadentado lineal o de cadena abierta; b) y c) representan los diagramas en que los átomos donores se encuentran además en cadenas laterales. El caso c) es un caso particular del b).

Ligandos hexadentados lineales (tipo a)

Como ejemplo cabe citar el 1,8-bis (6' metil 2' piridil metilen imino) 3,6 ditiooctano (I).

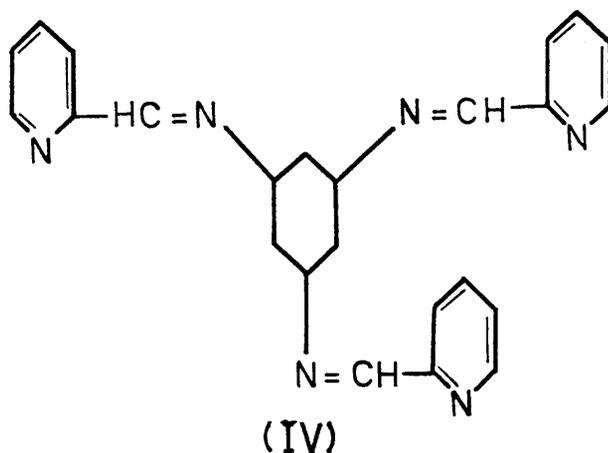
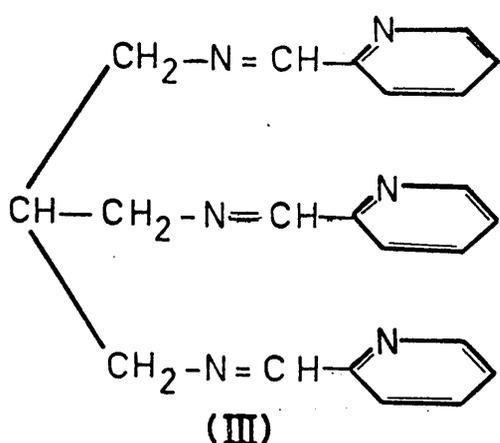


Este compuesto obtenido por Dwywer y colaboradores (20) actúa como hexadentado en el complejo octaédrico que forma con el catión Fe(II), cuya estructura es (II) - y que se ha podido resolver en sus isómeros geométricos



Aunque podría también actuar como pentadentado, en el caso del perclorato del complejo de Cu(II) por ejemplo, con estructura de bipirámide trigonal.

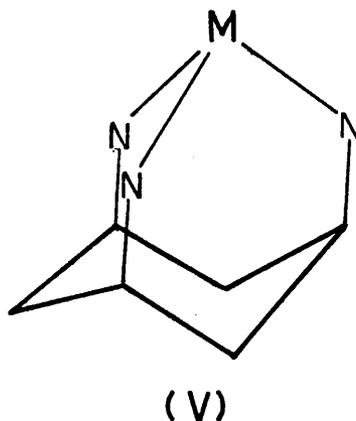
Ligandos hexadentados ramificados (tipos b y c)



El tris-( $\alpha$ -piridil metilaminometil) metano - (III) forma con el catión Fe(II) un complejo de color violeta muy resistente a la oxidación y en el que el compuesto, de acuerdo con Dwywer y col. (20), actúa como hexadentado

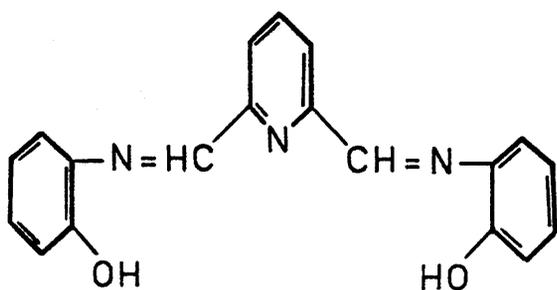
tado. La reacción posee una elevada sensibilidad ( $pD=6,7$ ).

El 1 E, 3 E, 5 E -tris-( $\alpha$ -piridilmetilena) ciclohexano (IV) forma, por su parte, un complejo de color rosado con el catión  $Co(II)$ , cuyo perclorato por tratamiento muy prolongado con  $H_2O_2$  se transforma en el correspondiente complejo cobaltico de color violeta. En ambos complejos el compuesto actúa como ligando hexadentado (21). (figura V)

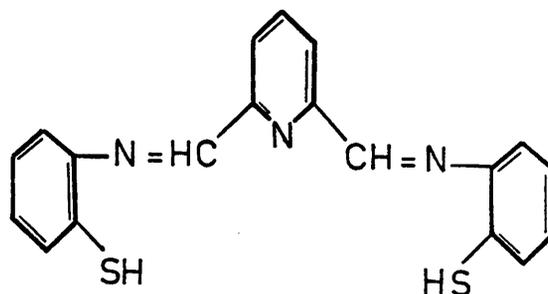


### LIGANDOS PENTADENTADOS

Aunque son más escasas las bases de Schiff que actúan como ligandos pentadentados podemos mencionar, a título de ejemplo, que el 2,2' -2,6 piridinil bis (metilidén nitrilo) difenol (22) (VI) y el 2,2' - 2,6 piridinil - bis(metilidén nitrilo) dibenzotiol (VII) forman complejos de color rojo intenso con  $Bi(III)$  en disolución acida. (23)



(VI)



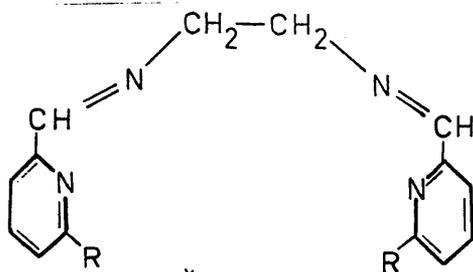
(VII)

### LIGANDOS TETRADENTADOS

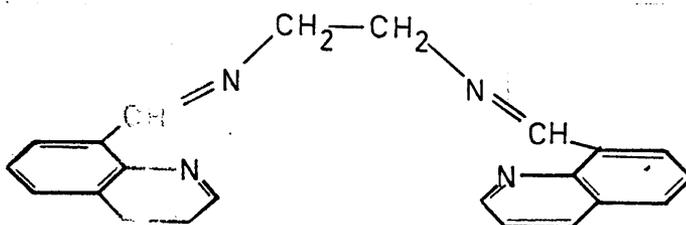
Por carecer de los datos precisos para poder asignar a las azometinas heterocíclicas descritas en la bibliografía, la estructura definida que sería preciso conocer para clasificarlas, como ligandos cuadridentados, en los grupos que H. Goodwin y F. Lions (24) establecieron para esta clase de ligandos nos limitamos, en lo que sigue, a citar algunos ejemplos elegidos.

Actúan como ligandos tetradentados los derivados de la 1,2-etilen-diamina, el 1,2 bis (6'R - 2' piridil metilnamino) etano (IX).

En el primer caso (VIII) cuando  $R = H$  puede actuar como tetradentado plano (24, 25) mientras que cuando  $R = CH_3$  no actúa como tal; se obtienen complejos con metales de transición.



(VIII)



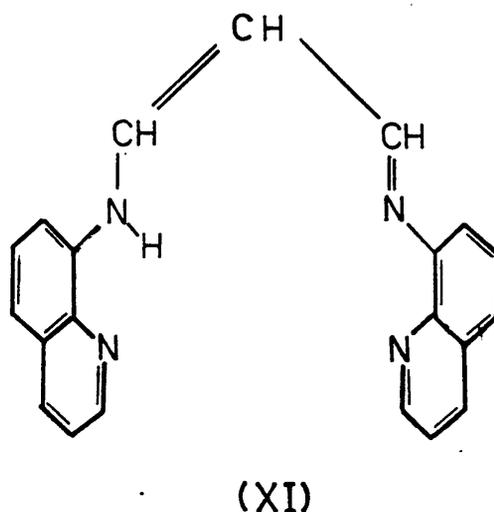
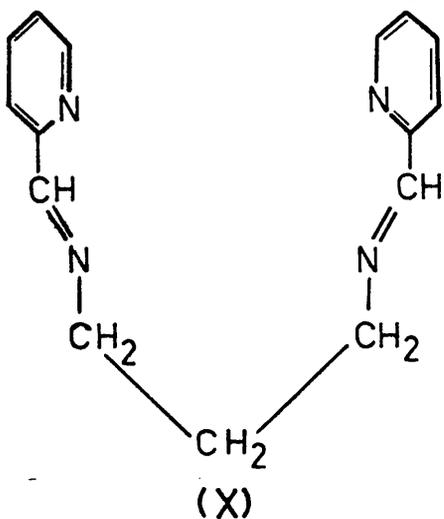
(IX)

Del segundo compuesto (IX) se han obtenido complejos con Pd(II) y Cu(II) (24).

Campbell y Urbach (26) resaltan que los anteriores ligandos presentan una notable inestabilidad hidrolítica en presencia de iones metálicos, inestabilidad que -- atribuyen a deformación estérica inducida en el ligando -- por la formación de quelatos planos.

Harris y Mckenzie (27) sugirieron que la deformación estérica producida puede reducirse si se aumenta el tamaño del anillo central quelato. Por esta razón sintetizaron algunos compuestos derivados del 1,3-diamino propano y 1,4-diamino butano, como el N,N' bis (2-piridil metileno) 1,3-diamino propano (X) del que obtuvieron diversos complejos de Ni(II) que estudian por diversas técnicas: -- magnéticas, espectro infrarrojo y ultravioleta, espectro RMP, dicroísmo circular, etc., demostrando que son hidrolíticamente estables.

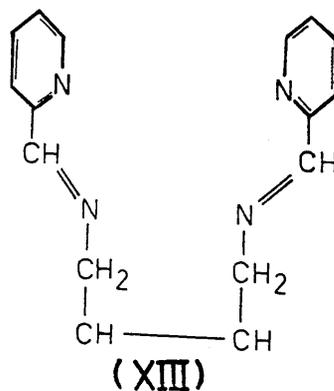
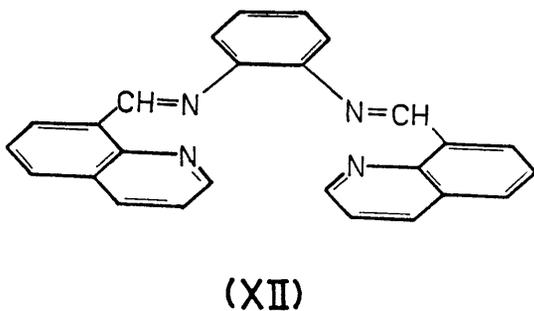
Entre los derivados del diamino propano merecen mención el 1-(8-quinolil amino)-3-(8-quinolil imino) propano (XI) que forma en soluciones amoniacaes complejos de color rosa a rojo



con Cd(II), Co(II), Fe(II), Mn(II), Ni(II), Pd(II) y Zn(II) que se extraen facilmente en cloroformo (28).

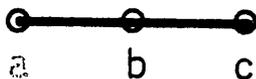
Como más importante derivado del 1,4-diamino butano indicaremos el N,N' bis (2-piridil metilen) 1,4 - diamino butano (XII) del que se ha obtenido el complejo de Ni(II) (26).

Por último mencionaremos que el 1,2 bis (8-quinolil metilenamino) benceno (XIII) puede formar anillos de 6 miembros con los iones Co(II), Ni(II) y Cu(II). (29).



### LIGANDOS TRIDENTADOS

Distinguimos tres tipos de ligandos tridentados:



En el primer tipo de átomo donador "a" sería un heteroátomo situado sobre un heterociclo de cinco o seis miembros, al "b" el N azometínico y "c" sería un grupo capaz de coordinarse, (OH, SH y a veces NH<sub>2</sub> o derivados arsónicos). La distancia entre los átomos donores varía con lo que los metalociclos pueden ser de cinco o seis miembros.

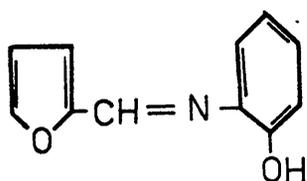
El segundo tipo lo constituyen aquellos en que tanto "a" como "c" son átomos donores pertenecientes ambos a heterociclos y "c" sigue siendo N azometínico.

En este grupo cabe situar algunas bases de Schiff provenientes bien de la piridina o de la quinolina con lo que se consiguen metalociclos de cinco o seis miembros respectivamente.

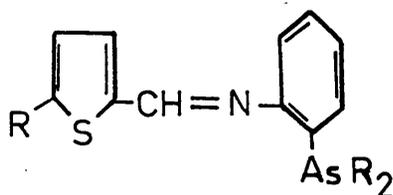
En el tercer grupo incluimos aquellas bases derivadas de dialdehidos, con lo que "a" y "c" serán N azometínicos y "b" un heteroátomo situado en un heterociclo.

En el primer grupo cabe citar el  $\alpha$ -furano metilenimino-O-hidroxibenceno (XIV), que forma complejo con Fe(III). El N-(O-dimetil arsino fenil) 2-tiofenoldia

mina (XV) del que se han obtenido y estudiado una serie de complejos de Co(II) y Ni(II). (30).

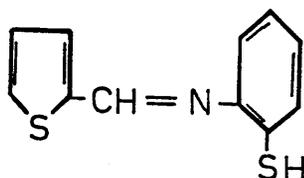


(XIV)



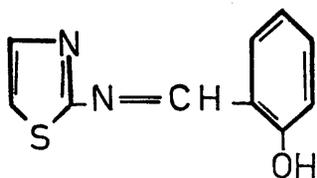
(XV)

Tambien la O-mercaptotetenalanilina (XVI) que forma complejos de color rojo intenso con Co(II), Ni(II) Pd(II) y Zn(II) y de color naranja a marrón con Cd(II), Cu(II) o Tl(I) (31).

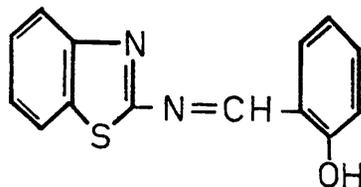


(XVI)

O el de O-(N-(2-tiazolil)formidoil) fenol (XVII) O (- (2-bentiazoil formidoil) fenol) (XVIII) ampliamente estudiados por Kaneniwa y col (32) y del que merece especial mención su complejo argéntico

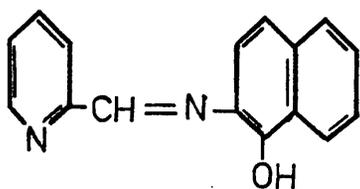


(XVII)

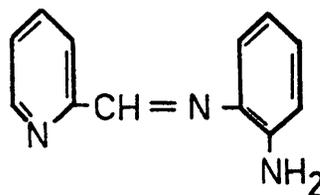


(XVIII)

Por último mencionaremos como pertenecientes a este primer grupo el 1-picolilidenamino-2-naftol (XIX) y el 1-(2'-piridil metilenamino) 2-aminobenceno (XX) -- que origina complejos intensamente coloreados con Fe(II) (33).

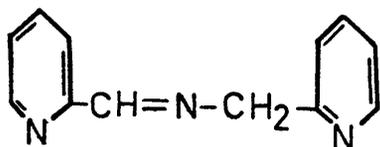


(XIX)

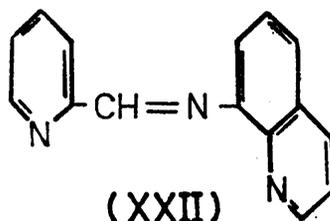


(XX)

De entre las azometinas clasificables en el segundo grupo queremos destacar el 2-(2'-piridil metilen amino metil) piridina (XXI) que forma complejo con Fe(II) y que presenta analogía estructural con la terpi ridina (33) y (34 ). También cabe citar el 8-(2'-piridil metilenamino) quinolina (XXII), entre otros que, como el anterior, forma un complejo con Fe(II), complejo que ha sido resuelto en sus formas isomeras (35).

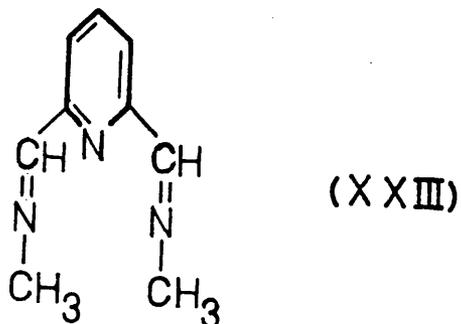


(X XI)



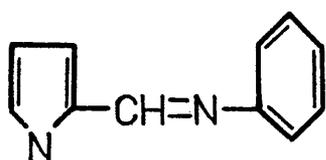
(XXII)

Del tercer grupo podemos señalar el 2,6-piridindial bis metilimina (XXIII) que forma un complejo ferroso intensamente coloreado (33).

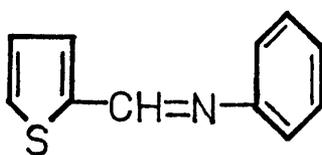


### LIGANDOS BIDENTADOS

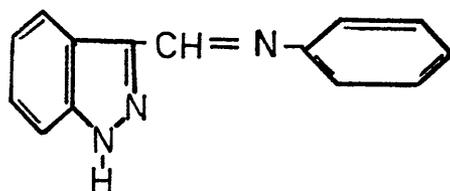
Se pueden citar entre las bases de Schiff heterocíclicas bidentadas algunas resultantes de la condensación de ciertos aldehidos heterocíclicos con la anilina. Por ejemplo el  $\alpha$ -pirrol metilén amino benceno (XXV) y el 1-metil 3-indazolánilina (XXVI).



(XXIV)

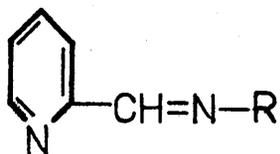


(XXV)



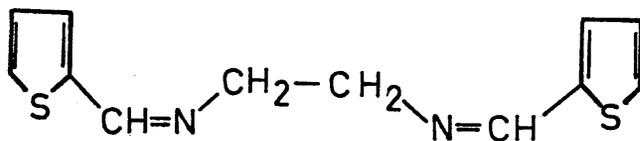
(XXVI)

Y otras que provienen de la condensación de un aldehido heterocíclico con una amina alifática, como el 2-piridilén alquilamina (XXVII) donde R puede ser desde metil hasta n-heptil (36).



(XXVII)

Por último cabe mencionar aquí algunas bases que, aun pudiendo actuar como ligandos tetradentados lo hacen exclusivamente como bidentados (37). Tal sucede con la bis 2-tiofenol-etilendiamina (XXVIII).



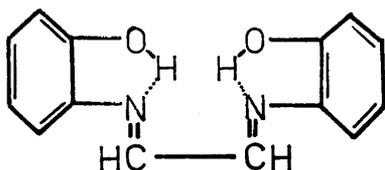
(XXVIII)

---

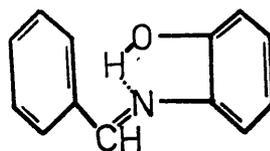
A E. Bayer se deben, sin duda, los más extensos e interesantes estudios hasta la fecha realizados acerca del color de las azometinas y de sus complejos metálicos.

Entre las numerosas azometinas aromáticas (anillos) que sintetizó y estudió destacaremos aquí por su especial interés las que poseen en su molécula un grupo fenólico en posición orto con respecto al C que sustenta el grupo azometínico.

En el estudio de estos compuestos observó Bayer (3B) que cuando por intervención del H del grupo OH actuando como puente de Hidrógeno, se cierra un anillo de cinco miembros, la azometina es incolora, mientras que si el anillo es de seis, es amarilla.

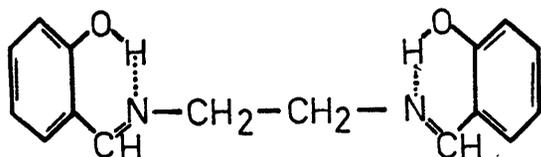


2,2' -(etanodiilideno dinitrilo difenol) (glioxal bis-(o-hidroxianil)  
(XXIX)



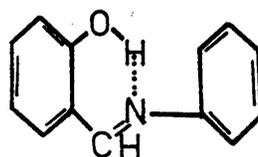
o-(bencilidenamino) fenol  
(XXX)

son incoloras mientras que las



(etilenodinitrilo)di-o-cresol

(XXXI)



o-(N-fenilformidoil)

fenol

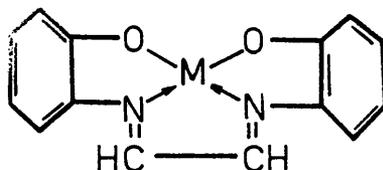
(XXXII)

son de color amarillo.

El color de estos compuestos proviene -o lo induce al menos- el incremento que en la resonancia del sistema origina la presencia en un mismo plano del anillo aromático, de una parte, y de otra del anillo quelato de seis miembros ligados entre sí mediante el puente de H al que más arriba aludimos. Por el contrario en los compuestos incoloros como el(XXX) si bien se forma un quelato de 5 miembros lo hace con una apreciable tensión en el enlace de H que lo cierra siendo posible además - que el anillo bencénico se halle en distinto plano que el grupo azometínico. Estos dos factores serían los responsables de una disminución de las posibilidades de resonancia del sistema y justificarían la ausencia de color.

Pero si el compuesto(XXIX)es incoloro y el(XXX)

es amarillo sus quelatos con Cu(II), Cd(II)U(VI), Ni(II), Co(II), Mn(II) y Zn(II) muestran por contra, un intenso color violeta o rojo aunque mas intenso en los provenientes del compuesto (XIX) que en los derivados del (XXX)



Bayer atribuye el color de estos complejos a los enlaces N-Metal más que a los enlaces O-metal pues "por razones estericas" dice, "será difícil que el átomo de O del grupo OH pueda llegar a estar a la distancia precisa para que pueda unírsele mediante un enlace covalente". "El enlace N-metal da origen a la formación de un anillo de 5 miembros en el que los dos átomos de N y el del metal actuarían como heteroátomos". La conjugación originada por los dos dobles enlaces C-N en el hetroátomo y el hecho de que los dos anillos bencenicos sean copla- nares con el anillo quelato de 5 miembros, por originar un aumento en las posibilidades de resonancia, actuarían favoreciendo la aparición de color.

Muchas de las propiedades de estos quelatos -y no sólo el color- encuentran su origen, en opinión de Bayer, en la existencia de este anillo de 5 miembros.

En nuestra escasa experiencia poseemos algún dato en apoyo de esta opinión de Bayer. De los dos compuestos azometínicos, cuyo estudio forma esta Memoria, uno de ellos, la pirilidenanilina es prácticamente incolora (presenta un debílimo color amarillo) mientras que el otro, la piriliden-o-hidroxianilina tiene color pardo amarillento marcado. Por otra parte los quelatos de la primera -salvo la notable excepción del Fe(II)- son amarillentos, mientras que los de la segunda presentan un intenso color rojo. Pues bien la observación de las fórmulas correspondientes a estas azometinas permite apreciar que sólo en el caso de la segunda cabe la formación de un anillo por intervención del H del grupo OH como puente y que este anillo es precisamente de 5 miembros.

Otro factor que influye de manera decisiva en la estabilidad y en el color de los quelatos metálicos - en general y en particular en los que estamos comentando es la naturaleza del átomo donador, aunque en realidad no es posible tratar este factor como factor independiente pues cada átomo donador concreto influye en la magnitud de la resonancia y en el tamaño del anillo quelato por lo que estos factores habrían de ser tratados de manera conjunta.

Los átomos donadores más frecuentes en las azometinas son N, O y S. No siéndonos posible establecer aquí

una comparación fundamentada acerca del efecto que sobre la capacidad quelante de estos compuestos ejerce la presencia de cada uno de estos átomos, habremos de limitarnos a consignar algún ejemplo que la evidencie.

Entre los ejemplos que la bibliografía nos ofrece hemos escogido, por significativa, la diferencia de comportamiento del glioxal bis (o-hidroxianil) y del glioxal bis (o-mercaptoanil), compuestos que se diferencian exclusivamente en que los grupos OH del primero se hallan reemplazados por SH en el segundo.

Pues bien esta simple sustitución de O por S motiva un hecho de trascendente consecuencia: la desaparición del impedimento estérico al que aludimos anteriormente al tratar del primero de estos compuestos. Esta desaparición, que nace del mayor volumen atómico del S, posibilita la formación de quelatos por enlace S-metal sobre todo en el caso de que este sea de radio iónico grande. Por tal motivo el glioxal bis (o-mercaptoanil) forma, en soluciones ácidas, complejos de intenso color violeta con los cationes Au(III), Hg(II) y Ag(I). (39)

Análogamente el 2,2'-(2,6-piridindil)bis(metilidennitrilo)] dibenzotiol(VII) forma con el Bi(III) un complejo de color rojo intenso mientras que el 2,2'-(2,6-piridindil)bis(metilidennitrilo)]difenol (VI) reacciona también con aquél catión pero la coloración del correspon--

diente quelato es mucho menos intensa.

La influencia del átomo de S sobre la estabilidad y sobre la intensidad del color nace de su notable tamaño y de su baja electronegatividad, factores que influyen, en definitiva, aumentando la capacidad donora y la resonancia. En este sentido, como bien dice Jungreis (40) sería interesante conocer la influencia que en la sustitución de S por Se tendría sobre la sensibilidad y selectividad de las reacciones a que dieran lugar. Es esta una línea de trabajo que hemos seleccionado para su estudio futuro.

Las azometinas o bases de Schiff han encontrado tres tipos de aplicabilidad analítica (40) bien diferenciados:

1 - Identificación - y ulterior determinación - cuantitativa, en su caso - de compuestos orgánicos que con tienen grupos amino o carbonilo a través de reacciones en que interviniendo estos grupos funcionales se forman azometinas de características definidas.

2 - Análisis cuali y cuantitativo de iónes metálicos por uso de las azometinas como agentes reactivos - complejantes.

3 - Utilización de estos compuestos en reacciones de utilidad analítica que no implican complejación.

Aunque podrían citarse aquí ejemplos que demostrarían cumplidamente la utilidad de estos tres tipos de aplicaciones, el concreto objetivo que persiguen los trabajos que se condensan en esta Memoria y la concisión a - que nos obliga la extensión de otros Capítulos de la misma, nos obligan a centrar este breve comentario bibliográfico, con exclusividad, en el segundo tipo de aplicación antes señalado, es decir a reseñar sólo los antecedentes bibliográficos relativos a la aplicabilidad de las azometinas como agentes complejantes de cationes metálicos y dentro de ello a hacer mención de algunas azometinas aro-

máticas y de otras que contienen heterociclos en su molécula. Debemos puntualizar, por otra parte, que en esta selección bibliográfica hacemos mención no sólo de las principales aplicaciones analíticas de estos compuestos sino también de los datos relativos a la capacidad quelante de los mismos pues entendemos que si un compuesto forma quelatos de características adecuadas cabe atribuirle "a priori" la posibilidad de que pueda ser usado como agente reactivo analítico aunque todavía no se haya demostrado tal posibilidad pues tiene, dicho en otros términos, carácter de agente reactivo "potencial".

Puede afirmarse que salvo algunos antecedentes significativos tales como la utilización del (etilendinitrilo) di-*o*-cresol (propuesta por Hirata para la identificación de diversos iones inorgánicos (41) y por Oi(42) para la determinación espectrofotométrica de Fe(III) o la de *o*-[N-(*o*-hidroxifenil) formidoil]fenol (43) utilizada por Karanovich (43 y 44) como reactivo espectrofotométrico del Mn(II) y por Holzbecher (45) y Bozhevov'nov (46) para la identificación y determinación espectrofluorométrica de Al(III), la única base de Schiff que ha encontrado auténtica utilidad analítica mostrándose como un excelente reactivo es el glioxal bis (*o*-hidroxianil).

El 2,2'-(etanodiil-idendinitrilo) difenol, más

conocido con el nombre de glioxal bis (o-hidroxianil) fué sintetizado y estudiado por Bayer (38) en 1957. Fué este autor quien observó la intensa coloración violeta que se origina cuando este reactivo actúa en medio débilmente básico sobre los cationes que anteriormente mencioná**ba**mos - (Cu(II) Cd(II), U(VI), Ni(II), Co(II), Mn(II) y Zn(II) a- sí como su comportamiento frente a los iónes Co(II), Zn (II), Cd(II) Ca(II), Sr(II) y Ba(II), en medio alcalino, - con los que origina precipitados de color rojo. Conoció - estos hechos pero no propuso aplicación analítica alguna de los mismos.

La aplicación de este compuesto como reactivo analítico se debe a Goldstein y Stark-Mayer (47). La observación de que en presencia de  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  sólo es estable el - complejo rojo de Ca(II) y el hecho de ser este quelato soluble en cloroformo les condujo a proponer un método de identificación de Calcio, que en determinadas condiciones, es específico de este ión. La bondad del método queda sancionada al hallarse entre los recomendados por el V Raport de la Comisión de Reactivos Analíticos de la I.U.P.A.C. - (48).

Kerr (49) y Umland y Meckenstodck (50) proponen este reactivo para la determinación espectrofotométrica - de Ca(II). Operando en medio hidroalcohólico y realizando la medida de la absorbancia a una longitud de onda de 520

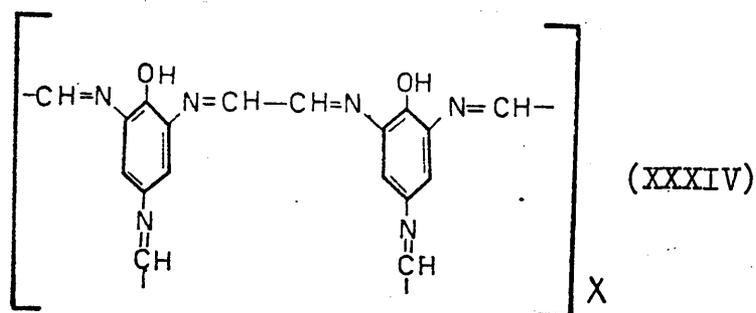
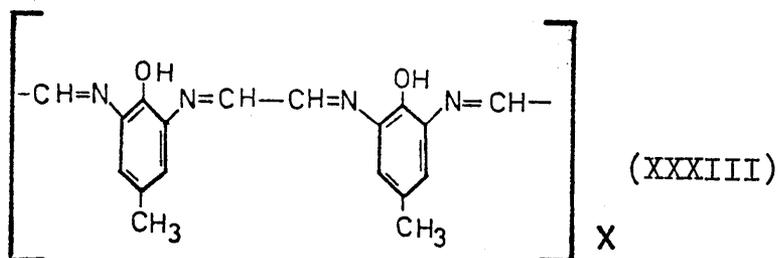
nm se observa un excelente cumplimiento de la ley de Lambert-Beer hasta 4 ppm. Williams y Wilson (51) consiguen determinar ultramicrocantidades de Ca(II) en presencia de otros cationes, sin separaciones previas, por disolución en cloroformo del quelato formado en presencia de NaOH y de  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  y ulterior separación del mismo por centrifugación. El método requiere sólo 2 ml de muestra y la concentración de Ca(II) determinable está comprendida entre 0,5 y 10 microgramos por milímetro.

Por otra parte el complejo Ca(II)-glioxal bis (o-hidroxianil) ha sido propuesto como indicador quelométrico en la valoración de Ca(II) mediante EDTA (52).

Más no sólo ha encontrado aplicación como reactivo del Ca(II). West y Difee (53) en un trabajo, en el que por cierto no mencionan los trabajos de Bayer ni aplicación alguna anterior del reactivo, proponen un método de identificación de Cd(II), basado en la coloración azul que aparece al agregar unas gotas de reactivo sobre el Cd(II) que, en forma de  $\text{CdI}_4^-$  se halla retenido en los gránulos de una resina cambiadora de aniones y Bayer (54) y Bayer y Mollinger (55) lo utilizan como reactivo para la determinación espectrofotométrica de U(VI).

Consideramos digna de interés la idea de Bayer de incorporar el grupo activo de su reactivo a una cade-

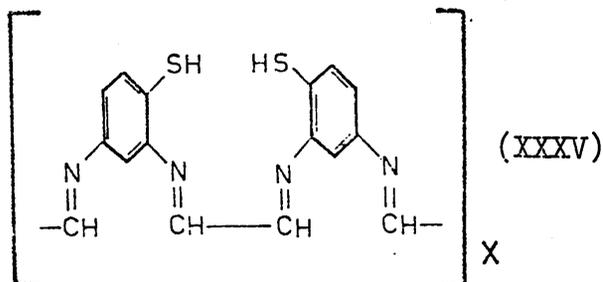
na polímera, condensando glioxal con di o triaminofenoles con lo que obtiene polímeros del tipo representado por las fórmulas siguientes (XXXIII) y (XXXIV).



La capacidad quelante de estos polímeros queda de manifiesto por un hecho constatado por Bayer: al hacer pasar agua del Golfo de Nápoles que contenía 4,5 a 5  $\mu\text{g/l}$  de Cu(II) y 0,5  $\mu\text{g/l}$  de U(VI) a través de una columna conteniendo estos polímeros, quedan retenida en la columna aquellos iones con una recuperación del 100% (56).

Tratando de conseguir un reactivo mas selectivo el propio Bayer condensa glioxal con o-aminobencenotiol con lo que obtiene el glioxal bis(o-mercaptoanil), sustancia que sólo reacciona con los cationes Ag(I), Au(III) y Hg(II) (14) de manera análoga a la anteriormen-

te señalada obtiene macromoléculas del tipo (XXXV).



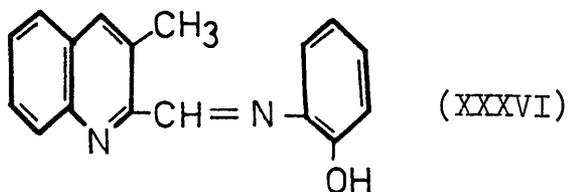
cuya acción es prácticamente específica frente al catión Au(III) (57).

La reactividad del glioxal bis(o-mercaptoanil) sería también estudiada por Chi y colaboradores (58) así como por Thabet y Tabibian siéndo de señalar, como dato muy interesante, el que en soluciones alcalinas sólo los iones Hg(I) y Hg(II) forman un quelato -de color rojo-extraíble por cloroformo.(59).

Estos son sin duda, no las únicos existentes - pero sí las únicas azometinas dignas de mención como reactivos analíticos en análisis inorgánico. Y ninguna de las dos contiene en su molécula heterociclo alguno.

Entre las azometinas conteniendo heterociclos sólo citaremos aquí -haciendo caso omiso de los antecedentes bibliográficos de las que son objeto de estudio - en esta Memoria-a título de ejemplo digno de mención, el 2,2' [2,6 piridindiilbis(metilididinitrilo)] difenol (VI)

estudiada por Goldstein y Thabet como reactivo sensible - para la identificación de Cd(II) y Mn(II) (60), el o- N (3 metil 2-quinolil) formimidolil fenol (XXXVI) que Seyhan estudió como reactivo del U(VI) (61).

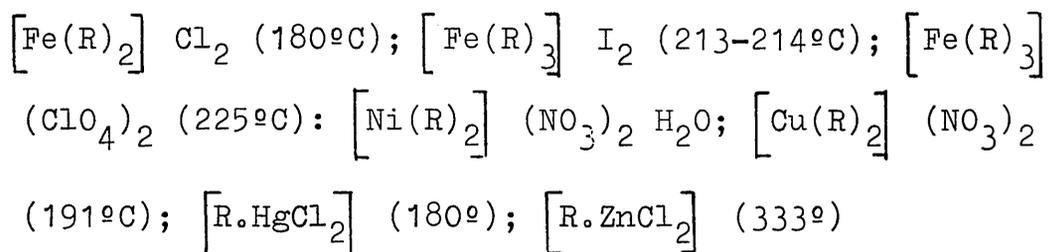


el o-(tenilidenamino) benceno tiol(XVI) de Thabet (31) y West y Thabet (62), quienes lo proponen como reactivo específico de Zn(II) en las condiciones experimentales señaladas.

Es interesante señalar aquí por el problema estructural que nuestro juicio plantea el dato aportado por Kaneniwa (32) sobre la reaccionabilidad de los compuestos o- N-(2-tiazolil) formimidoil fenol (XVII) y o- N-(2-benzotiazolil) formimidoil fenol (XVIII), cuya reacción con el catión Ag(I) califican de altamente selectiva.

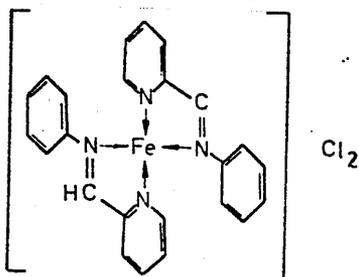
Son muy escasos los datos existentes en la bibliografía acerca de la pirilidenanilina y de los complejos metálicos que forma. No existe mención alguna de sus aplicaciones analíticas.

El compuesto -que recibe también los nombres de -piridilmetilen anilina y piridin-2 aldehído anil- fue obtenido por vez primera por Harries y Lenard ( 63 ) en 1915 y descrito como un aceite de color verdoso, soluble en alcohol y éter e insoluble en agua. En 1955 -no se vuelven a encontrar antecedentes bibliográficos hasta tal año- Bähr y Thämlitz ( 64 ) lo obtienen en forma de "cristales incoloros de p. de fusión 38'5-39°C". En el mismo trabajo describen - estos autores el método de obtención de diversos complejos metálicos de este compuesto, complejos a los que a través - de los análisis elementales correspondientes asignan las - fórmulas que se indican. También determinan, por otra parte, los puntos de fusión (o descomposición) de cada uno de ellos. Los complejos aislados por estos autores y los citados puntos de fusión son los siguientes:



Dan a conocer, así mismo, los espectros de absorción de los complejos de Fe(II), Ni(II), y Cu(II) y apuntan la semejanza estructural de estos complejos con los - que forman los citados cationes con el bipyridilo. Al com-

plejo ferroso, de color violeta ("de color de permanganato" según su expresión) le atribuyen la estructura.



Burgess y Prince (65) desconociendo (así los suponemos pues no los mencionan), los trabajos de Harries y de Bähr que acabamos de mencionar, publican, en 1967, un trabajo en el que estudian la fisión ácida de los complejos ferrosos de algunas pirilidenanilina sustituidas - tras obtenerlas mediante una modificación del método propuesto por Goodwin y Bailar (66) para la obtención de complejos de las bases de Schiff. El complejo tris N-(2-piriliden)anilina, afirman, posee la estequiometría 3 R:1 Fe(II), es diamagnético y de color púrpura oscuro intenso "color que contrasta con el pálido propio de los complejos ferrosos que, por separado, forman las anilinas sustituidas y el 2-piridilaldehído". La adición de ácido a este complejo origina su disociación por lo que su color púrpura se transforma en amarillo pálido. Este fenómeno similar al que observan para los complejos ferrosos de otras pirilidenanilinas sustituidas les lleva a estudiar la cinética de la descomposición para la que, por otra parte, proponen un mecanismo que trata de explicarla. De cuantos datos figuran en este trabajo queremos destacar, pues es de interés a nuestro juicio, la afirmación de que la aparente semejanza estructural de estos complejos fe--

rrosos con el catión tris-1, 10 fenantrolinaferroso se debe a que "estas bases de Schiff contienen la misma agrupación conjugada quelante  $=N - \overset{|}{\underset{|}{C}} - \overset{|}{\underset{|}{C}} - N =$  que la 1, 10 fenantrolina o el 2,2' bipiridilo" (agrupación característica de estos dos últimos compuestos y de sus derivados, a la que G. Frederick Smith ( 67 ) denomina grupo funcional ferroina).

En un trabajo posterior ( 68 ) Burgess estudia la cinética de las reacciones que tienen lugar al tratar complejos ferrosos de la 2-piridilmetililanilina, y de algunos de sus derivados, con determinadas bases-ion OH y 2,2' bipiridilo- y con peróxido de hidrógeno.

Además de los datos que hemos resumido en las líneas precedentes sólo aparecen en la bibliografía dos trabajos más relativos al compuesto que nos ocupa: uno que establece el espectro de masas del mismo ( 69 ) y otro que estudia su geometría conformacional ( 70 ).

Ningún dato existe acerca de sus posibles aplicaciones analíticas.

Los primeros indicios que la bibliografía ofrece relativos al compuesto piriliden-o-hidroxianilina se hallan en un trabajo publicado por Muto ( 71 ) en 1.958 en el que sintetiza diversas bases de Schiff y estudia las correspondientes sales cúpricas. En el trabajo, sin embargo, no da detalles acerca de la obtención de este concreto cuerpo ni cita su punto de fusión.

Los primeros datos concretos relativos a la ob--

tención y actuación como agente complejante de este compuesto (que recibe también los nombres de 2 piridincarbaldehído-2' hidroxianil; 2 - (o - hidroxifenil-imino-metil) piridina o picolinaldehído-2 hidroxianil) se hallan en el trabajo que Geary y Nickless y Pollard ( 72 ) publicaron en 1962 y cuya finalidad principal es el estudio de los complejos que el 4-(2piridilazo) resorcinol forma con los cationes Cu(II), Ni(II), Co(II), Pb(II) y U(VI). En él y - tras dar a conocer el espectro del reactivo y de los complejos citados así como sus posibles estructuras, comparan tales espectros con los de las sustancias saliciliden-2-aminopiridina, bencenoazoresorcinol y piriliden-o-hidroxianilina. La acción de este último compuesto la estudian de forma un tanto marginal para sus propósitos, mas citan de la misma algunos datos que juzgamos conveniente incluir aquí:

Obtienen el compuesto por condensación del piridin 2-aldehído con o-aminofenol. El proceso operativo lo describen en los siguientes términos: Al o-aminofenol (8, 7gr.) disuelto en la mínima cantidad posible de etanol se agrega, agitando, el piridin-2 aldehído (9'0gr.). Al evaporar el exceso de etanol, se obtiene una masa resinosa pardo-oscuro, la cual, extraída con éter, proporciona una solución amarillo brillante de la que se depositan cristales, en forma de agujas, de color amarillo anaranjado y de p.f. 107°C.

El estudio de los complejos que este compuesto forma con los cationes mas arriba indicados, lo realizan

empleando como disolvente la mezcla 1:1, en volumen, dioxano-agua, pues según su expresión "estos complejos metálicos son insolubles en agua". Utilizan, por éllo, este medio operatorio y afirman que "este ligando origina complejos de color rojo muy sensibles".

Al referirse al compuesto afirman "que la inestabilidad de la densidad óptica con el tiempo es causa de dificultad en la medida del espectro visible del 2-(o-hidroxifenil imino metil) piridina. Así, después de 2,5 horas - la densidad óptica, a una  $\lambda$  de 380 nm a pH 9,6, aumenta - desde 0,173 a 0,678". Las medidas espectrofotométricas, que realizan sobre disoluciones de diversa molaridad, en una - secuencia de diez incrementos de pH entre 1,30 y 13,06, de - jando en reposo 4 horas antes de las lecturas, les permiti-- ten afirmar que, en el intervalo de  $\lambda$  comprendido entre 320 y 500 nm los picos que presenta el espectro de este com-- puesto son los que en la siguiente Tabla -exacta reproduc-- ción de la que incluyen en su trabajo- se resume.

<u>pH</u>	<u>max (m<math>\mu</math>)</u>	<u>E</u>
1,30	430	873
2,48	410	1657
4,88	350	14060
6,39	440	703
7,66	440	2068

No aparecen picos en esta región, para soluciones de pH 3,76; 10,66; 11,39; y 13,06. Los picos antes señalados, afirman, no se pueden asignar con certeza a espe-

cies químicas concretas. Aseveran, por otra parte, que mediante valoración potenciométrica -cuyos datos, por cierto, no incluyen- "se demostró que este ligando adiciona dos protones por molécula".

En lo que a los complejos de este compuesto concierne, tras establecer los espectros de los de Cu(II), Ni(II), Co(II) y U(IV) hacen notar que el máximo que el reactivo presenta (para un pH de 4,88) a 350 m $\mu$  aparece a 453 m $\mu$  en el complejo de Cu(II), a 457 en el Ni(II), 450 en el Co(II) y 445 en el U(VI). La sensibilidad de las respectivas reacciones, afirman, sigue el orden Cu(II) > U(VI) > Ni(II) > Co(II). Las soluciones del complejo de Pb(II) son turbias.

En un trabajo posterior (73) determinan las constantes de estabilidad de los complejos metálicos antes estudiados. Utilizando los métodos potenciométricos de Irving y Rossotti (74) y empleando como disolvente la mezcla dioxano-agua (1:1) obtienen los resultados que resume la siguiente Tabla

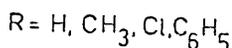
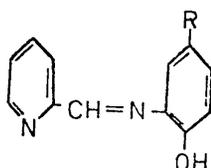
M	Cu	Co	Ni	Zn	UO <sub>2</sub>
log K <sub>1</sub>	7,3	5,3	4,9	5,8	8,1
log K <sub>2</sub>	5,1	5,0	4,1	4,3	

Ningún nuevo dato acerca de esta sustancia se encuentra en la bibliografía, hasta 1965, año en el que Zhdanov y col. (75) publican un trabajo en el que, en forma sumamente compendiada, indican los métodos de que se sirven para la obtención de numerosas bases de Schiff aromáticas.

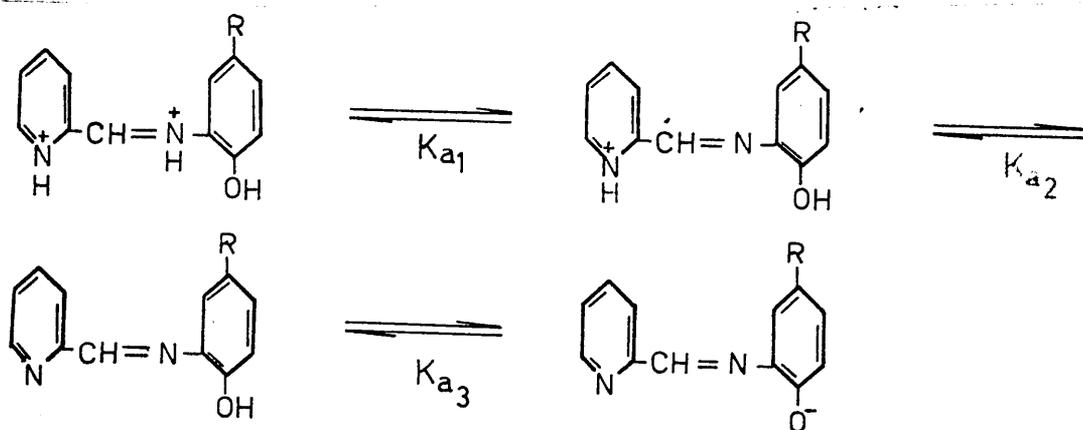
En lo que concierne a la piriliden-o-hidroxianilina sólo indican que se obtiene por condensación de 2 piridinaldehído con o-aminofenol, que se purifica por recristalización en éter de petróleo y que el producto puro, de color amarillo, funde a 106-107° C.

Isagay e Isagay ( 76 ) tras establecer los espectros de absorción de la piriliden-o-hidroxianilina, así como el de sus derivados clorado y metilado en posición para, y los de sus complejos de Co(II), Ni(II) y Cu(II) proponen un nuevo método para la determinación espectrofotométrica de este último catión utilizando como reactivo cualquiera de los citados compuestos. El método permite determinar "de 0'2 a 10'0 mg/l de Cu(II)" con la ventaja de que operando a pH 3,5 - 4,4 no interfiere la presencia de los cationes Ni(II) o Co(II)". Es éste el único trabajo existente en la bibliografía acerca de una concreta utilidad analítica del compuesto que nos ocupa.

El trabajo más reciente de cuantos hemos localizado en la bibliografía y el más interesante sin duda, es el que Otomo y Kodama publicaron en 1.973 con el título, - ya de por sí muy significativo, "Síntesis y constantes de disociación del picolinaldehído 2 hidroxianil y sus derivados y sus reacciones con iones metálicos" ( 77 ). Las azometinas que preparan y estudian son



La receta operativa que indican es explícita: "A una solución de 10 gr. del o-aminofenol (purificado por sublimación) en 80 ml. de etanol se añade una solución de 11 gr. de picolinaldehído recientemente destilado, en 20 ml de etanol. La mezcla se mantiene a 60°-70° C durante dos horas y se evapora después el etanol a presión reducida. El residuo pardo resultante se recristaliza a partir de ligroina con lo que se obtienen 10 gr. de cristales en forma de agujas de color amarillo anaranjado". No citan punto de fusión del compuesto. Los demás compuestos se preparan en forma análoga a partir de los correspondientes o-aminofenoles sustituidos. Mediante valoraciones potenciométricas y utilizando mezclas dioxano-agua como disolvente pues "estas azometinas son casi insolubles en agua" determinan las ctes. de disociación correspondientes a los procesos:



encontrando buena concordancia con los valores que para las mismas establecieron Geary, Nickless y Pollard (72) ( $\text{p}K_1=3.05$ ,  $\text{p}K_2=4.43$  y  $\text{p}K_3=11.80$ ).

En lo que respecta a la reaccionabilidad afirman que son muchos "los iones metálicos que reaccionan con estas sustancias y, de entre éstos, sólo los iones divalentes forman quelatos extraíbles por disolventes orgánicos, como cloroformo, 1, 2, dicloroetano y o-diclorobenceno" lo que sugiere que son extraídos los complejos 1 metal : 2 ligando eléctricamente neutros". Es interesante señalar que los extractos presentan un color rojo o violeta rojizo muy diferente del que muestran en solución dioxano-agua. Buen ejemplo de esta afirmación es el comportamiento del quelato de Ni(II), el máximo de absorción de cuyo espectro, en tal mezcla disolvente, aparece a 445 nm, a pH 9,3, mientras que se localiza a 529 nm en su extracto clorofórmico. Al término del trabajo dan a conocer, ordenándolos en una tabla, las  $\lambda$  máximas de los extractos clorofórmicos de los quelatos de Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II), Pb(II) y  $UO_2(II)$  de las azometinas antes citadas y concluyen afirmando que "estos compuestos pueden ser útiles como reactivos para el análisis espectrofotométrico extractivo de Zn(II), Cd(II) y Hg(II)", sin que citen dato ni ofrezcan proposición alguna en pro de esta afirmación.

## *Parte experimental*

CAPITULO 1

Obtención, identificación y propiedades de la pirilidén anilina y de la pirilidén - o - hidroxianilina.

Reactivos empleados.-

- Piridín - 2 - aldehído Aldrich, bidestilado por nosotros, debido a la tendencia que tiene a polimerizarse.
- Anilina Merck R.A. destilada por nosotros.
- Pirilidén anilina, obtenida y purificada por nosotros, según se indica en la página 41.
- o - amino fenol Merck purificado por sublimación a vacío.
- Pirilidén - o - hidroxianilina, obtenida e identificada por nosotros según indicamos en la pag 65.

Disoluciones utilizadas.-

- Disoluciones de pirilidén anilina y pirilidén - o - hidroxianilina.- Como se observó que las disoluciones de estas bases sufren con el tiempo fenómenos de hidrólisis -fenómeno ya conocido, por otra parte, a través de los trabajos de Willi (78), Mesli (79) y Koehler (80) entre otros- se utilizaron disoluciones recién preparadas, de las concentraciones que se indican en cada caso.

NOTA: Las Tablas y Graficas que se citan en el texto y cuyo número va precedido de las letras A ó B se hallan en el Apendice correspondiente al final de esta Memoria.

- Disoluciones de ácido clorhídrico e hidróxido sódico de concentraciones 0'02, 0'2, 2 y 5 M.
- Disolución de NaOH 3'58.  $10^{-3}$ M, preparada a partir de sodio metálico Merck R.A., contrastado potenciales métricamente frente a ftalato ácido de potasio. Esta disolución se conservó en frascos provistos de tubos conteniendo cal sodada.
- Disolución de ClH 0'86.  $10^{-2}$ M. Contrastada potenciales métricamente frente a NaOH 3'58.  $10^{-3}$  M.
- Disolución de NO<sub>3</sub> K 0'21 M, preparada a partir de NO<sub>3</sub>K Probus Q.P.
- Disoluciones tampones de pH 4'01, 7'00 y 9'27 a 25° C, suministrados por la casa Beckman.

Aparatos empleados.-

- Analizador Perkin Elmer modelo 240.
- Termoanalizador Deltatherm, modelo D - 2000, provisto de electrobalanza Cahm modelo D - 4000.
- Espectrofotómetro infrarrojo Perkin - Elmer modelo 325.
- Equipo Hitachi para RMN, Perkin - Elmer, R - 20.
- Espectrómetro de masas Perkin Elmer modelo RMU6MG
- Espectrofotómetro Beckman modelo DBGT
- Espectrofotómetro Beckman, modelo DU
- pH - metro Beckman Research
- Termostato Braun Melsungen

A.- Obtención, identificación y propiedades de la pirilidenanilina.-

A.1.- Obtención.- La pirilidenanilina fue obtenida por vez primera en 1915 por G.H. Lénart (63) por reacción de 2-piridín - aldehído y anilina. Según este autor este compuesto es un aceite verde amarillento de p.e. 105°C a 13 mm. La bibliografía / no hace mención de este producto hasta 1951, año en el que Bähr y Thämlitz (64) obtienen el compuesto por la misma síntesis pero en forma de cristales incoloros de punto de fusión 38'5 a / 39°C.

La reacción que tiene lugar es una condensación según el proceso:



Nosotros hemos obtenido el producto en numerosas ocasiones siguiendo las instrucciones de Bähr y Thämlitz. El procedimiento seguido es el siguiente:

Se toman 35 ml de piridín - 2 - aldehído recién destilado, y se mezclan con cantidad equimolar de anilina recién destilada, calentando durante 15 minutos a 150°C, en baño de aceite.

El producto de la condensación se extrae con éter etílico, eliminando el agua por adición de CO<sub>3</sub>K<sub>2</sub> anhidro. Tras filtrar el CO<sub>3</sub>K<sub>2</sub>, se elimina el éter a temperatura ambiente y presión reducida.

El aceite resultante, de color amarillo verdoso, destila a 0'2 mm y 135°C, con lo que resulta un líquido ligeramente amarillo que cristaliza rápidamente en masa. Se consigue una cristalización mas perfecta si se disuelve el producto en la menor cantidad posible de éter de petróleo y se deja en reposo.

En las diversas ocasiones en que se obtuvo se consiguió por término medio un rendimiento del 69%.

A. 2.- Análisis elemental.- Teórico correspondiente a  $C_{12}H_{10}N_2$   
: C= 79'09%; H= 5'52%; N= 15'37%; experimental: 79'00, 5'82 y 15'13% respectivamente.

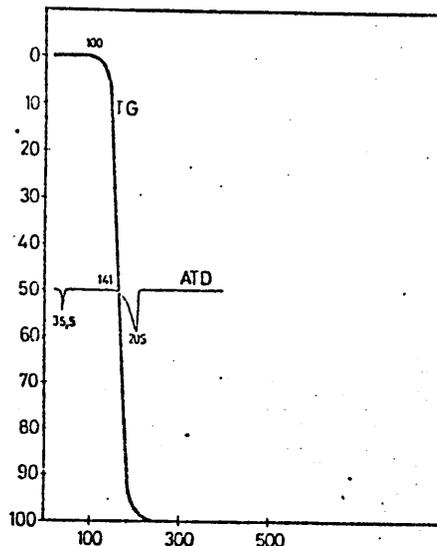
A. 3.- Punto de fusión: 36°C, inferior al observado por Bähr y Thämlitz ( 64).

A. 4.- Análisis Térmico.- Para establecer las curvas de análisis térmico diferencial y termogravimétricas se emplearon termopares de Pt/Pt-Rh huecos cilíndricos de 5 mm de diámetro en bloque de inconel y se operó a valocidad de calentamiento de 10°C/ / minuto . El ATD se realizó con la muestra sin diluir, usando unos 10 mgr. Se trabajó siempre en atmósfera estática de aire utilizando como material de referencia en ATD alúmina calcinada a 1000°C de un tamaño de partícula menor de 63 mn igual al de la muestra.

La descomposición térmica de la pirilidén anilina (gráfica 1), en estas condiciones, no se ha logrado. El primer efecto endotérmico a 35'5°C, corresponde a la fusión del compuesto y el segundo a la volatización del mismo, que se pone /

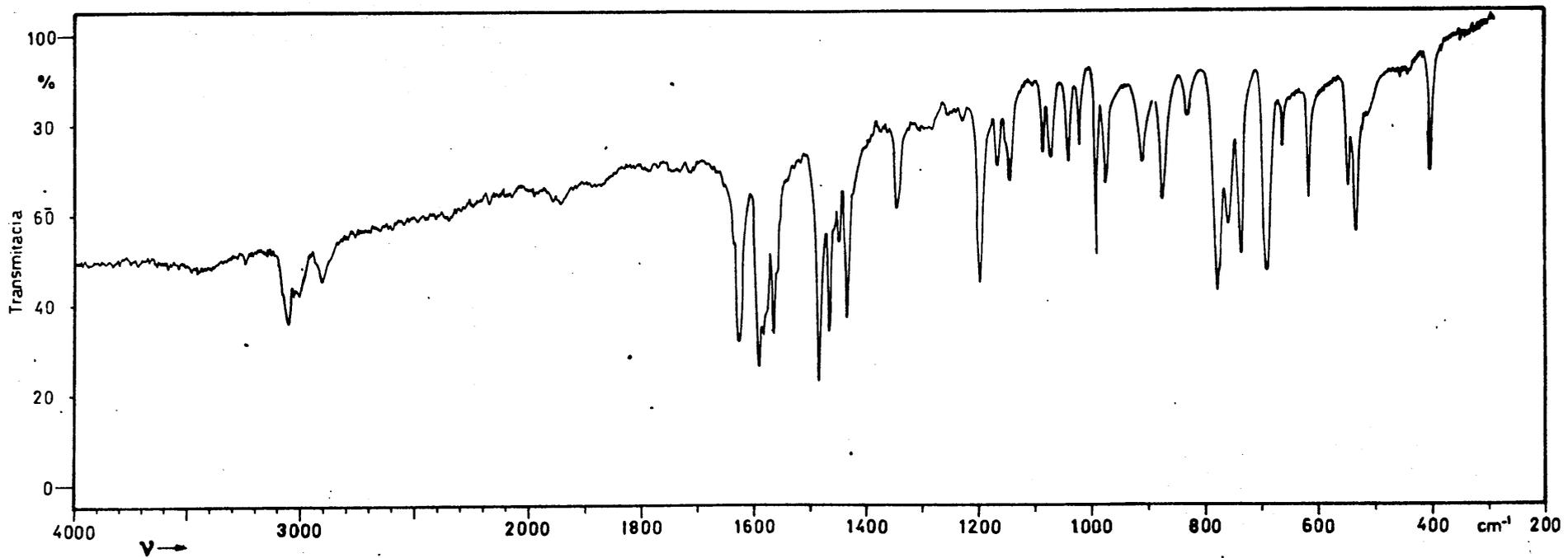
de manifiesto en ATD a 141° C y finaliza a 205° C. Sin embargo, en la curva TG comienza la pérdida de peso a 100° C. Esta volatilización transcurre sin pirolisis ni reacciones secundarias y a 210° C, toda la sustancia se ha volatilizado sin dejar residuos / carbonosos.

Gráfica nº 1  
Análisis térmico  
de la piriliden-  
anilina.

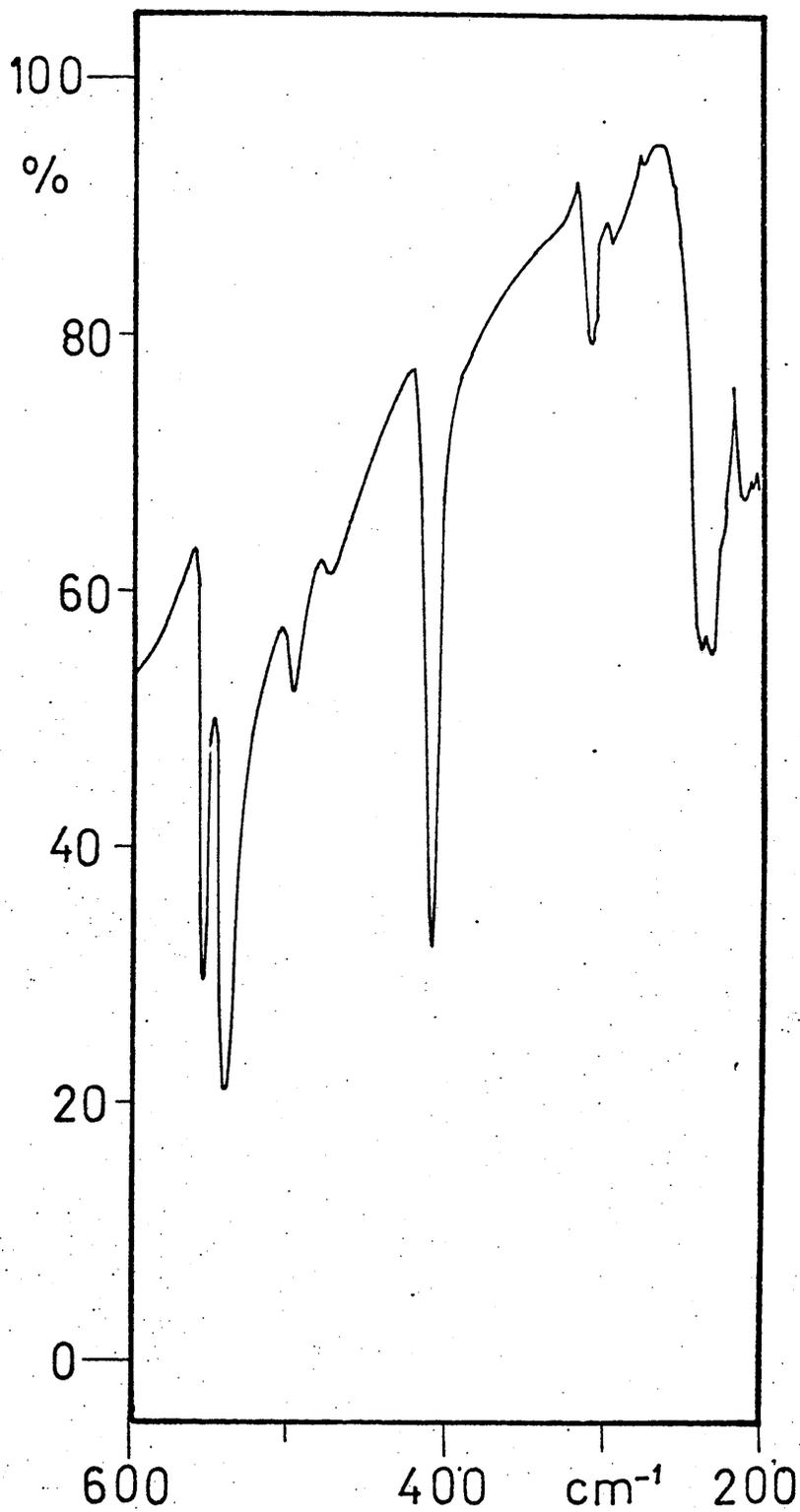


#### A. 5.- Espectro infrarrojo

En la bibliografía consultada no se encuentran datos acerca del espectro infrarrojo de este compuesto, aunque sí de los correspondientes a otras bases de Schiff ( 81 y 82 ). Con ayuda de estos datos, hemos realizado las asignaciones que se dan en la siguiente tabla nº 1. La gráfica nº 2 corresponde a dicho espectro infrarrojo. Fue establecido, entre 2000 y 200 /  $\text{cm}^{-1}$ , en pastilla de BrK desecado, repitiéndose, de 600 a 200  $\text{cm}^{-1}$ , en nujol.



Gráfica nº 2. Espectro infrarojo de la pirilidenanilina (Br K)



Gráfica nº 2 bis.- Espectro infrarrojo de la pirilidenanilina en nujol.

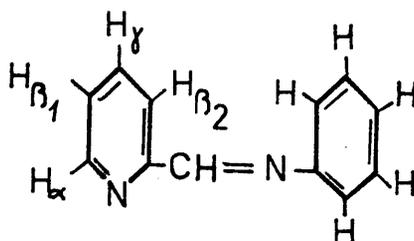
Tabla nº 1

<u>bandas de absorción en cm<sup>-1</sup></u>	<u>asignación</u>
3075 sh .....	∪ CH aromático
3045 W	
3005 W .....	∪ = CH aromático
1619 s .....	∪ C = N azometínico
1585 -1575 s .....	∪ C = C aromático
1559 s	
1485 s	
1447 m .....	∫ = CH en el plano
1194 m .....	∫ carbonos aromáticos en el plano
1167 w	
1145 s	
1087 w	
1072 s	
1043 s	
1024 m	
993 s	
1305 w .....	∪ IC - N amínico
878 s .....	∫ = CH fuera del plano
783 s .....	∫ CN aromático fuera del plano
767 w	
743 s	
403 m (Brk) .....	∫ piridina fuera del plano
408 m (nujol)	
614 m .....	∫ piridina en el plano

A.6.- Espectro de Resonancia Magnética Nuclear

Se registró dicho espectro, usando como disolvente  $\text{Cl}_4\text{C}$  y como referencia interna TMS.

De los resultados obtenidos, gráfica nº 3 y teniendo en cuenta la fórmula del compuesto, se deduce:

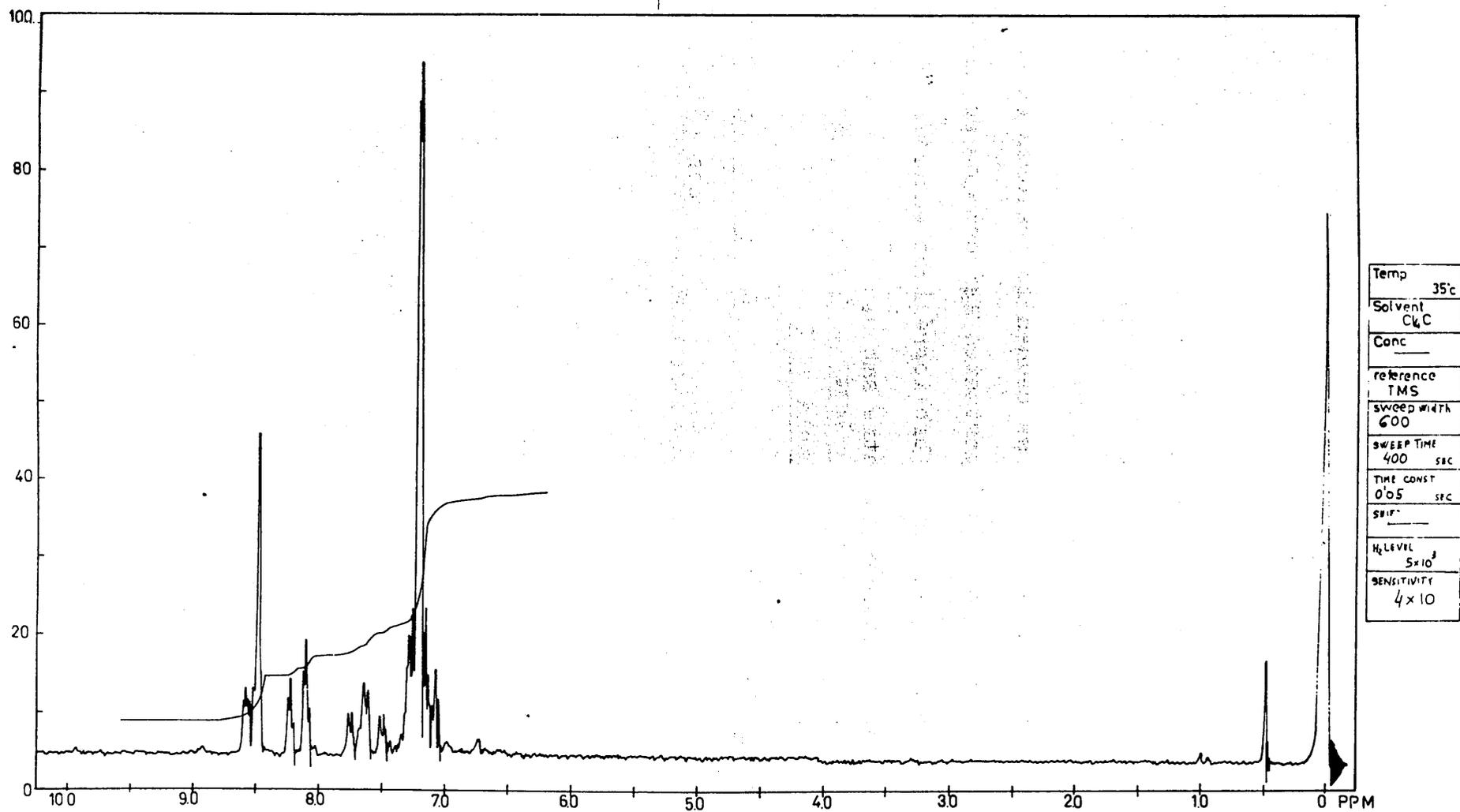


- El hidrógeno azometínico se encuentra a 8'5 ppm.
- Los hidrógenos fenílicos "salen" como una raya intensa a 7'2 ppm.
- El H<sub>α</sub> origina un doblete ancho centrado a 8'52 ppm.
- A 8'15 ppm aparece un doblete ancho, asignable a un hidrógeno β<sub>2</sub>.
- A δ 8'63 aparece un triplete asignable al H<sub>γ</sub> (o tal vez un doblete).
- Finalmente centrado a 7'1 resuena el H<sub>β1</sub>, no observable con nitidez en el espectro por salir junto con los hidrógenos fenílicos. Esta posición se ha puesto de manifiesto por experiencias de doble resonancia.

Todas las señales excepto la debida al hidrógeno azometínico, salen escindidas, con J del orden de 1Hz debido a

acoplamientos a larga distancia.

Por otra parte la curva de integración obtenida es correcta.



Gráfica nº 3. Espectro de resonancia magnética nuclear de la pirilidenanilina

A.7.- Espectro de masas.-

Aún cuando se conoce por los trabajos de Barnes y col. (83) así como por los de Schumacher (69) lo hemos establecido como dato adicional válido -en unión de los señalados y estudiados- para caracterizar el compuesto obtenido.

Se realizó a 75 eV, con una temperatura de sonda - de 150°C y con introducción directa.

En la tabla nº 2 se reúnen los valores correspondientes a los picos más importantes así como su abundancia / relativa junto a los datos bibliográficos encontrados. Se observa buena concordancia entre ambos.

Tabla nº 2

<u>Datos hallados</u>		<u>Datos bibliograficos</u> (Barnes (83))	
<u>m/e</u>	<u>abundancia %</u>	<u>m/e</u>	<u>abundancia %</u>
39	7		
50	11	50	15
51	41	51	57
52	21	52	24
63	6	63	8
76	7	76	8
77	67	77	94
78	21	78	30
79	44	79	53
91	11	91	5
104	17	104	19
105	18	105	22

<u>m/e</u>	<u>abundancia %</u>	<u>m/e</u>	<u>abundancia %</u>
154	24	154	35
155	43	155	53
181	100	181	100
182	74	182	74
183	10	183	10

El espectro correspondiente está representado en la gráfica B - 1.

#### A.8.- Estudio espectrofotométrico

Se ha realizado el espectro ultravioleta de disoluciones de base de Schiff en distintos disolventes observando que no hay correlación aparente entre la constante dieléctrica del disolvente y la posición de los máximos de absorción.

Dado que las disoluciones diluidas de la pirilidén anilina son incoloras, realizamos el espectro de absorción de la misma, en la región ultravioleta del espectro.

##### A.8.1.- Espectros ultravioleta en distintos disolventes.-

Se obtuvieron estos espectros a partir de disoluciones de pirilidén anilina en disolventes espectroscopicamente puros, con ayuda de un espectrofotómetro Beckman DBGT.

En la tabla nº 3 se recogen los valores de las longitudes de onda correspondientes a los máximos observados así como los de los coeficientes de extinción molar, para los di-

ferentes disolventes empleados.

Pitea y col. ( 70 ) que estudian entre otras sustancias esta base de Schiff, dan a conocer los espectros ultravioletas en metanol y en ciclohexano. Sus datos, para los dos únicos disolventes por ellos estudiados, coinciden totalmente con los obtenidos por nosotros.

De estos datos se deduce la existencia de tres grupos fundamentales de bandas:

a) Banda situada entre 310 y 326 nm dependiendo del disolvente: se presenta en todos los casos como una inflexión. Varía muy poco al pasar de un disolvente a otro, excepto en etanol y N,N' dimetilformamida que se desplaza hasta a 324 y 326 nm respectivamente. El coeficiente de extinción molar varía muy notablemente en algunos casos, así en ácido acético vale 1890 y en dioxano 14190 -aunque lo normal es que oscile entre 4000 y 7000.

Liapina y col. ( 84 ) han atribuido esta banda que aparece en diversas bases de Schiff a transiciones electrónicas en toda la cadena de enlaces conjugados, ya que su situación depende fundamentalmente de la localización y características electrónicas de los sustituyentes en ambos núcleos.

b) Bandas comprendidas entre 240 y 280 nm, generalmente suelen presentarse dos bandas juntas, la primera lo hace entre 267 y 279 dependiendo del disolvente y presentando grandes oscilaciones en el valor del coeficiente de extinción molar ( de 3850 en agua a 23750 en dioxano), la segunda banda aparece entre 243 y 263 nm oscilando el  $\epsilon$  entre 3900 y 21.00

Los anteriores autores indican que estas bandas son consecuencia de un paso de electrones que abarca el núcleo piridínico y electrones  $\pi$  del doble enlace.

c) Bandas que aparecen entre 220 y 240 nm, como en el caso anterior, en algunos casos se presentan dos bandas. / El primer grupo entre 233 y 235 oscilando el coeficiente de extinción molar entre 10900 y 19000 y el segundo grupo entre 9.800 y 16.000. Es atribuida al paso de electrones localizado en el núcleo piridínico (84 y 85).

Probablemente los desplazamientos que se observan sobre las bandas mencionadas sean debidos a formas iónicas de la molécula, según que el disolvente sea donador o aceptor de protones.

Tabla nº3

Disolvente	$\lambda$	$\epsilon$	concentración en Pa												
Ac. acético	378	730	315 h	1890	267	5690	247	4040	---	---	---	---	---	---	$2'72 \cdot 10^{-3}$
n-butanol	---	---	315 h	8170	279	12710	250	11910	---	---	234	13000	227	12220	$1'5 \cdot 10^{-4}$
metanol	---	---	314 h	6090	276	9950	243	10530	---	---	233	11200	---	---	$1'5 \cdot 10^{-4}$
etanol	---	---	324	5050	273	9180	243	8980	---	---	---	---	229	9800	$5'48 \cdot 10^{-5}$
agua	---	---	---	---	271	3850	263	3920	257	3420	---	---	228	11330	$1'10 \cdot 10^{-4}$
dioxano	---	---	314 h	14190	276	23750	258	21520	---	---	235	19440	---	---	$4'8 \cdot 10^{-5}$
n-hexano	---	---	310 h	7510	273	13230	255	12680	---	---	231	12680	225	12500	$7'4 \cdot 10^{-5}$
T.H. furano	---	---	315 h	4130	275	7120	248	7750	---	---	---	---	226	16010	$1'29 \cdot 10^{-5}$
ciclohexano	---	---	316 h	6300	275	11240	256	10770	---	---	234	10930	227	10710	$2'19 \cdot 10^{-4}$
Cl <sub>4</sub> C	---	---	317 h	7340	277	12300	---	---	---	---	---	---	---	---	$1'31 \cdot 10^{-4}$
DMF	---	---	326 h	3250	279	2950	---	---	---	---	---	---	---	---	$10^{-4}$

Pa = piriliden anilina

h = inflexión

A.8.2.- Espectros de absorción de la pirilidenanilina en función del pH.-

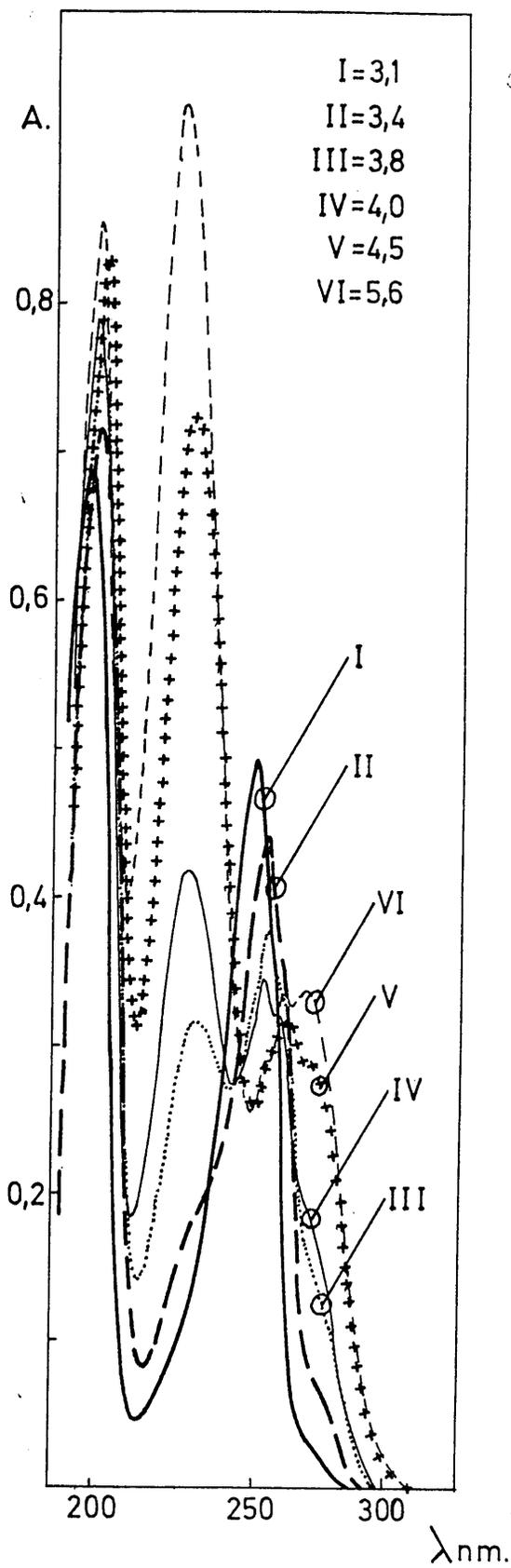
Se realizaron sobre la disolución de pirilidenanilina  $5'5 \cdot 10^{-6} M$  para valores de pH comprendidos entre 3 y 12'5, y entre longitudes de onda entre 200 y 350 nm. El pH se ajustó con ClH y NaOH. Los espectros se realizaron frente a disoluciones que contenían ClH ó NaOH en las mismas concentraciones que la disolución de reactivo.

Los espectros obtenidos se ven en las gráficas nº4 y nº 5, en las que se indican los valores de pH a los que se han realizado.

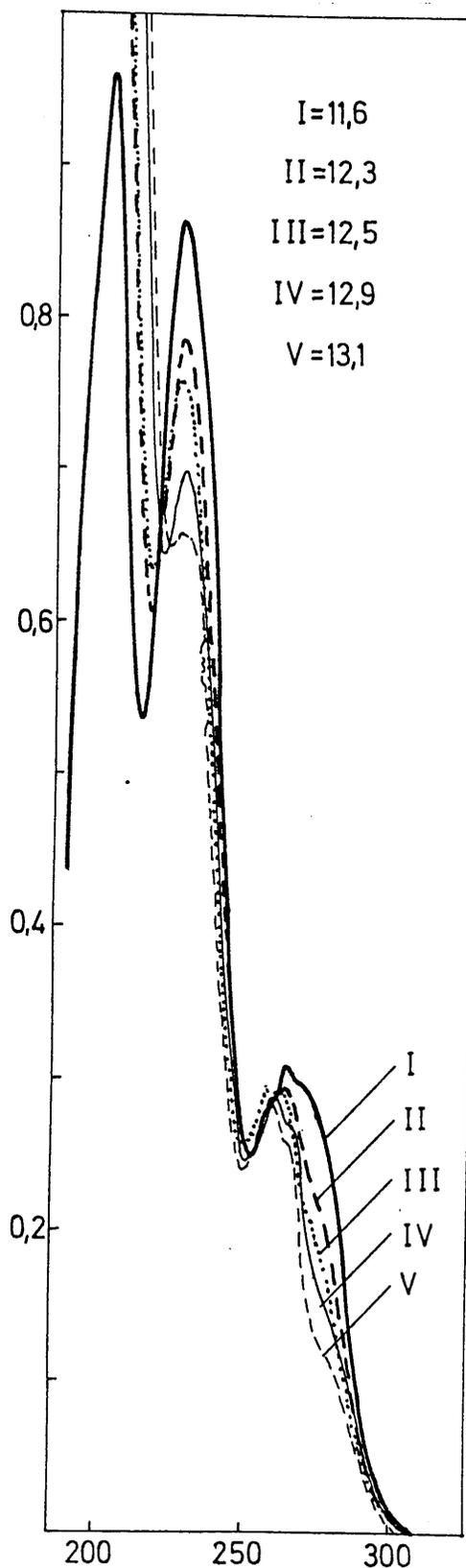
En dichas gráficas puede observarse que el espectro de la pirilidenanilina permanece invariable dentro del intervalo de pH 5'5 - 10'5 presentando cuatro máximos a 204, 229, 265 y 272 nm e inflexión a 257 nm. A pH inferiores se observa notable variación consistente en la desaparición gradual del máximo a 229 nm e incremento del que aparece a 265 nm. En medio básico fuerte también hay desaparición del máximo a 229 nm, casi desaparición del que existe a 265nm, incremento del máximo de absorción a 204 nm y aparición de una inflexión a 283 nm.

Atribuimos la variación en el espectro que sufren disoluciones de base de Schiff, tanto a formas ionizadas de la molécula como a hidrólisis de la misma. ( 79 ).

Consideramos al reactivo estable a pH comprendido entre 5'5 y 10'5.



Gráfica nº 4



Gráfica nº 5

Espectro UV de la pirilidenanilina en funcion del pH

A.8.3.- Estabilidad de las disoluciones acuosas de la pirilidén anilina.-

Creímos conveniente establecerla al tener en cuenta la tendencia a hidrolizarse de este compuesto ( 78 ).

Con este fin se realizaron medidas de absorbancia a 228 nm, sobre una disolución  $1 \cdot 1 \cdot 10^{-4} M$ .

De dichas medidas se deduce que las disoluciones acuosas de pirilidén anilina son estables durante algo más de 24 horas.

Tabla nº 4

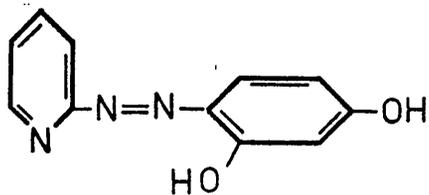
<u>tiempo</u>	<u>A</u>	<u>tiempo</u>	<u>A</u>	<u>tiempo</u>	<u>A</u>
0 min	1'245	70 min	1'250	48 horas	1'207
30 min	1'245	8 horas	1'257	72 horas	1'140
45 min	1'250	24 horas	1'240	100 horas	1'020

A. 9.- Determinación potenciométrica de las constantes de disociación de la pirilidén anilina.

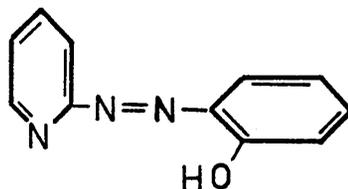
No se han encontrado en bibliografía las constantes de disociación del reactivo, por lo que procedimos a determinarlas, aplicando el método de Irving y Rossotti (74 ), que es una modificación del método de Bjerrúm.

Este método ha sido empleado por Anderson y Nickless (86 ) para determinar las constantes de disociación del 4-(2-piridilazo) resorcinol (XXXVIII) y 2-(2-piridilazo)fenol (XXXIX) y por Irving y Rossotti ( 87 ) para la determinación de las constantes de ionización de la 8 - hidroxiquinolína. Tam

bién se ha empleado para obtener las constantes de ionización de la salicilidén anilina y análogos ( 88 ).

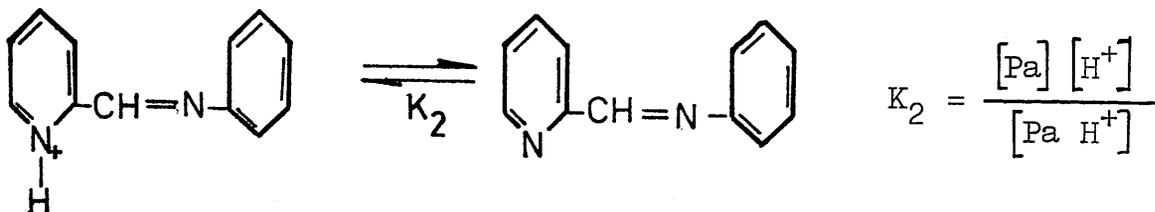
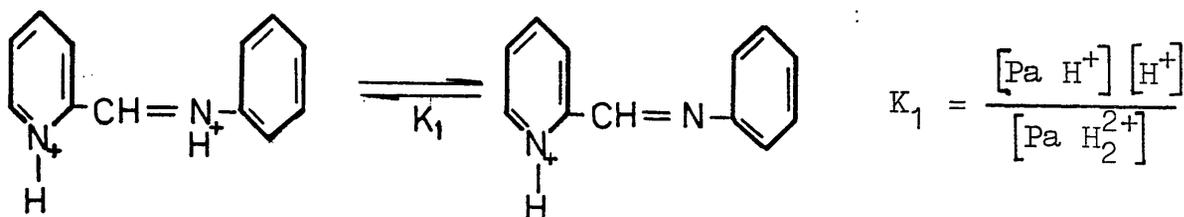


(XXXVIII)



(XXXIX)

Las constantes que tratamos de determinar corresponden a los equilibrios:



Curvas de Valoración

Con el fin de obtener los resultados necesarios para la aplicación del método potenciométrico de Rossotti, se / procede a la valoración de disoluciones de pirilidenanilina en presencia de ácido clorhídrico.

En las dos primeras experiencias se procedió a la valoración de 105 ml de disolución 47'61. 10<sup>-5</sup>M en pirilidena nilina y 95'32. 10<sup>-5</sup> M en ClH.

En la tercera experiencia se valoran 105 ml de una disolución de pirilidenanilina 47'61. 10<sup>-5</sup> M y 20'14<sup>-4</sup> M en ClH.

En todos los casos se procedió a la valoración de iguales concentraciones de ácido que las contenidas en las disoluciones de pirilidenanilina. La sosa empleada para valorar es de concentración  $3'58 \cdot 10^{-3} M$ .

En las tres experiencias realizadas se mantuvo la fuerza iónica constante ( $0'1 M$  en  $NO_3K$ ) y se operó a  $20 \pm 0'2$  °C.

Como vasija de valoración se empleó un recipiente cilíndrico de vidrio de aproximadamente 150 cc. de capacidad, provisto de paredes dobles con entrada y salida a fin de termostatar.

La vasija se cerraba mediante un tapón con seis orificios que acomodaban a los electrodos de vidrio y calomelanos, a la microbureta (provista de un capilar en el extremo a fin de disminuir la superficie de contacto con la disolución a valorar), al termómetro y a la entrada y salida de nitrógeno.

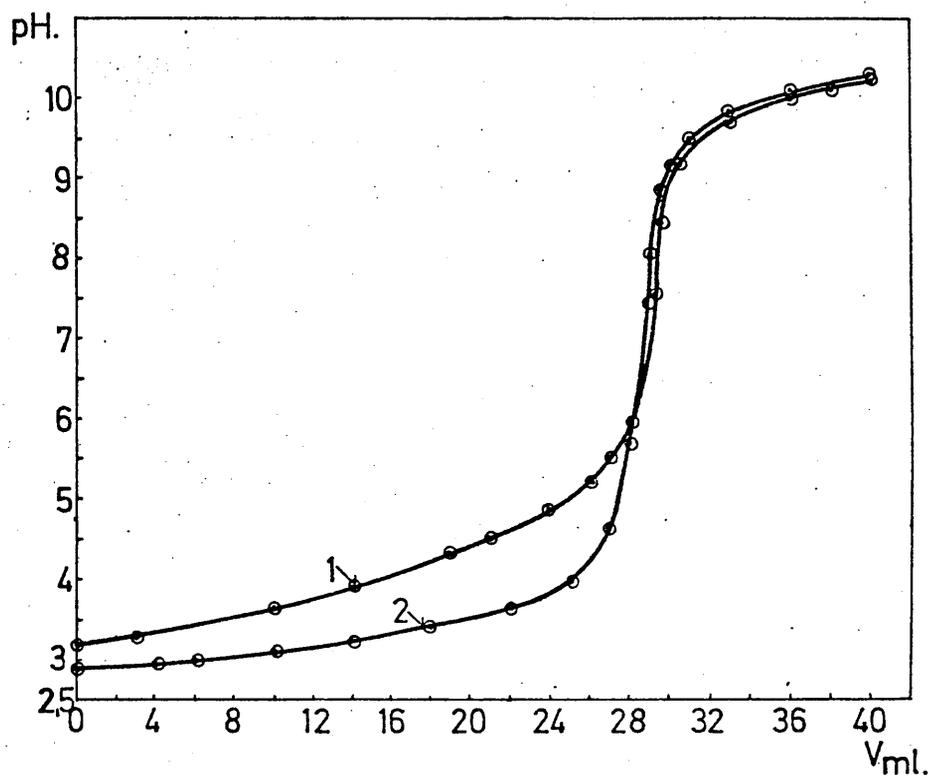
Se empleó como referencia, en la medida de pH, un electrodo de calomelanos saturado Beckman y un electrodo de vidrio Beckman.

#### Resultados obtenidos.-

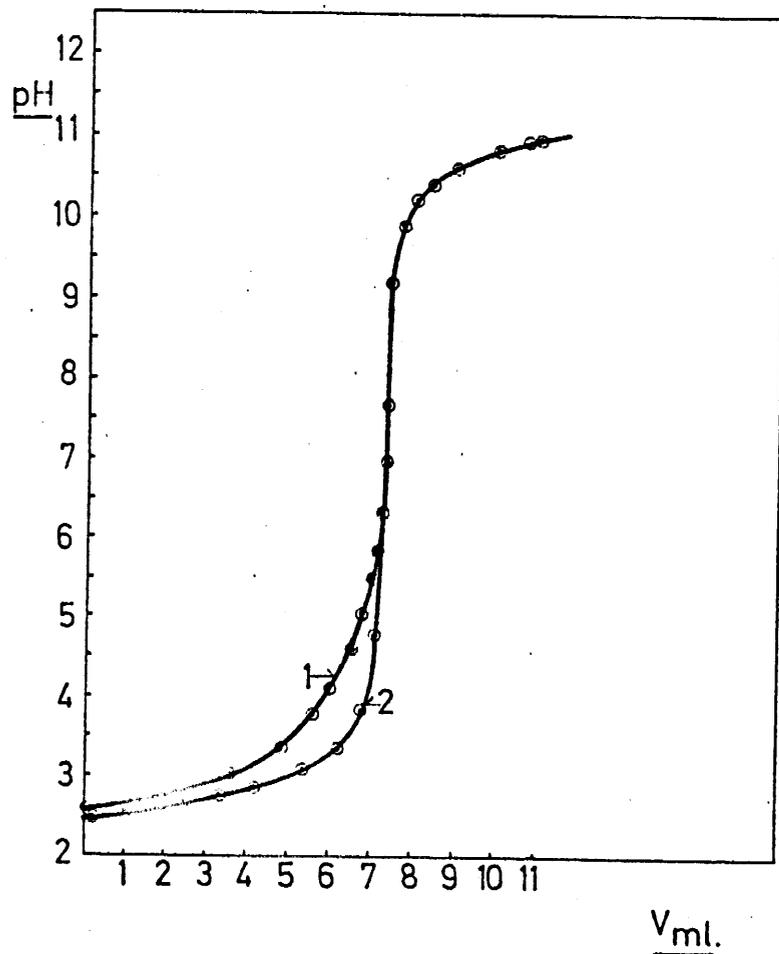
En las gráficas nº 6, nº 7, y nº 8 se representan los resultados obtenidos en la primera, segunda y tercera experiencias.

En ellas vemos una clara diferencia entre la curva correspondiente a la valoración de ClH solo (curva 1) y la valoración de ClH mas el ligando de estudio (curva 2). La diferencia es observable en la zona anterior al punto de equiva-

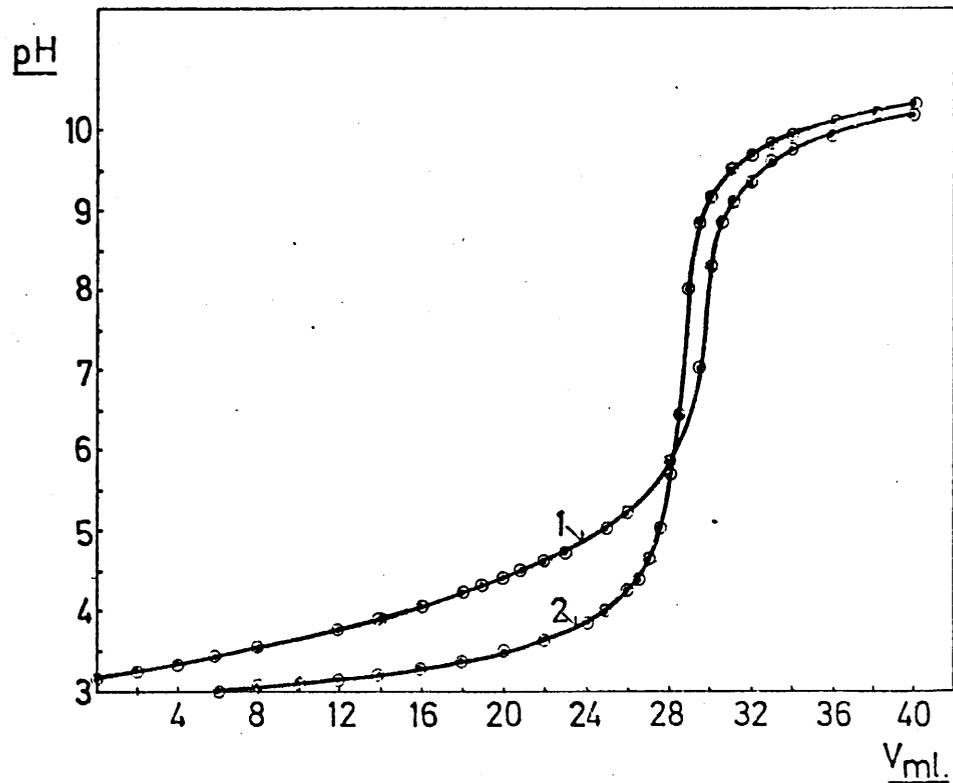
lencia que es donde se "valoran los protones" de las dos formas ácidas de la pirilidenanilina.



Gráfica n° 6.- Determinación de las constantes de la pirilidenanilina. Curva 1: valoración de ClH + pirilidenanilina. Curva 2: valoración de ClH. 1ª experiencia (Tabla A-1).



Gráfica nº 8.- Idem. 3ª experiencia .  
(Tabla A-3).



Gráfica nº 7.- Determinación de las constantes de disociación de la pirilidenanilina. Curva 1: valoración de ClH+pirilidenanilina. Curva 2: valoración de ClH. 2ª experiencia (Tabla A-2).

Los cálculos se realizaron teniendo en cuenta que:

$$\bar{n} = \frac{y T_L^0 + \frac{(V' - V'')(N + E^0)}{(V^0 + V')}}{T_L^0}$$

donde  $V^0$  es el volumen inicial (105ml);  $E^0$  la concentración de ácido mineral:  $95'23 \cdot 10^{-5} M$  para la primera y segunda valoración y  $20'14 \cdot 10^{-4} M$  para la tercera;  $T_L^0$  es la concentración total de ligando,  $47'61 \cdot 10^{-5} M$  para todas las experiencias;  $V'$  y  $V''$  son los volúmenes agregados de NaOH de concentración  $N$  ( $0'0358$  para nuestro caso), leídos a igualdad de pH en la curva 1 y 2 respectivamente; "y" es el número de hidrógenos protonizables, que en nuestro caso es 0.

En las gráficas nº 9, nº 10 y nº 11 se representa pH en función de  $\bar{n}$ .

De estas curvas sólo obtenemos los valores de  $pK_2$ , ya que la curva no alcanza el valor 1'5, punto donde el valor del pH sería igual al  $pK_1$ .

Calculamos el valor de  $pK_1$  sabiendo que :  $\frac{1}{[H^+]_{n=1}^2} =$

$$\beta_2 \text{ (donde } \beta_2 = K_1 K_2 \text{)}$$

Tomando logaritmos decimales

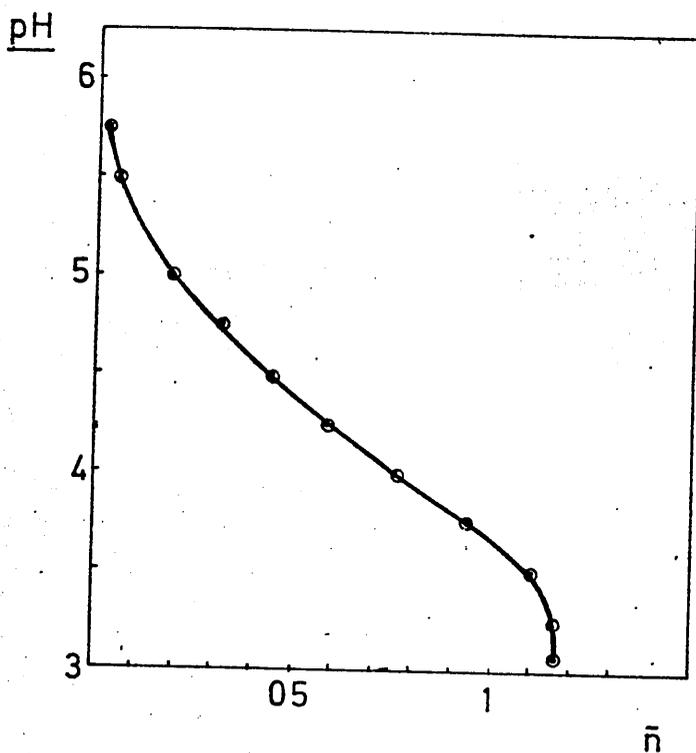
$$pH_{n=1} = \frac{1}{2} \log \beta_2$$

$$2 pH_{n=1} = \log \beta_2$$

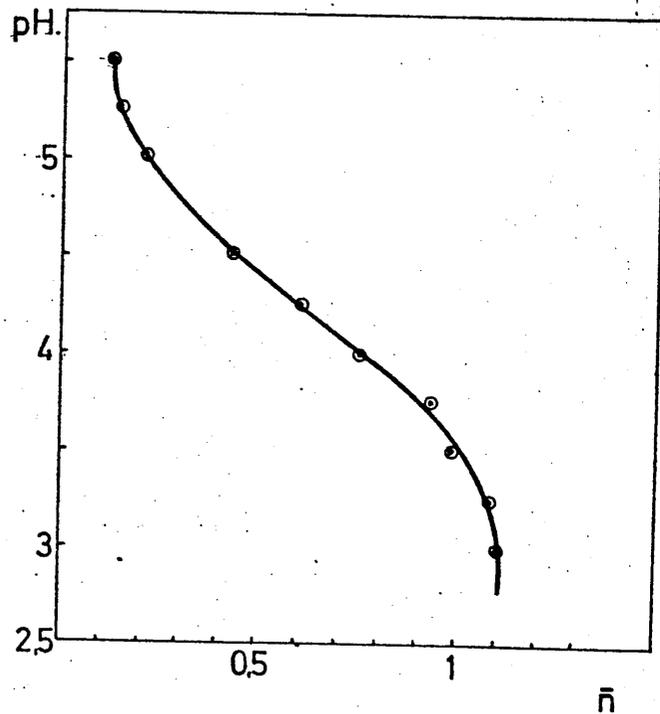
A partir de estos resultados y teniendo en cuenta que el valor del coeficiente de actividad del ión hidrógeno -

en una solución de fuerza iónica 0'1, a 20° C, es de 0'830 - ( 89 ), se calculan los valores de  $pK_1$ : 2'83, 2'72 y 2'68 y de  $pK_2$ : 4'33, 4'32 y 4'34; de los que se deduce, tras aplicación de los cálculos estadísticos adecuados, que  $pK_1 = 2'7 \pm 0'2$  y  $pK_2 = 4'33 \pm 0'02$ .

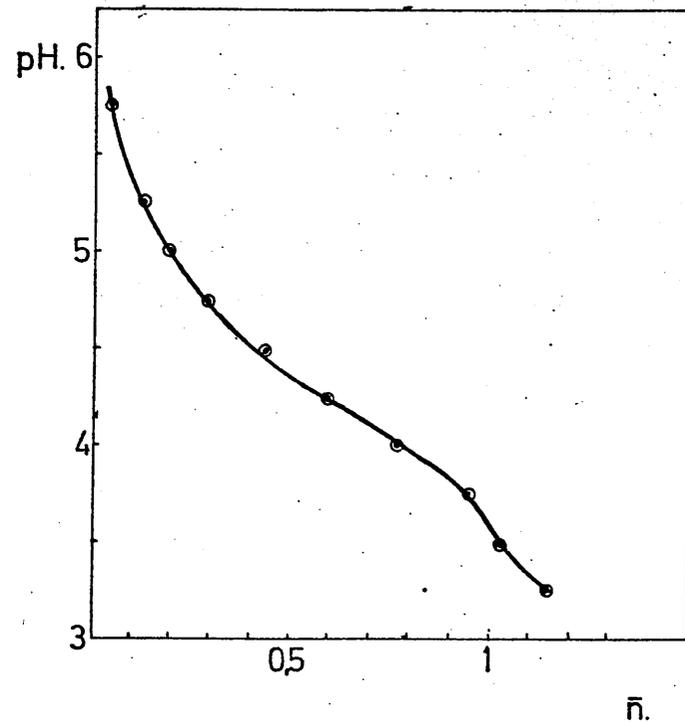
Los resultados obtenidos indican que el nitrógeno piridínico tiene carácter ácido más débil que el grupo azomé tínico que es debilmente ácido.



Gráfica nº 9.- Determinación de las constantes de disociación de la pirid<sub>i</sub> lidenanilina. Representación de Bjerum. 1ª experiencia (Tabla A-4)



Gráfica nº 11.- Determinación de las constantes de disociación de la pirilidenanilina. Representación de Bjerrum. 3ª experiencia. (Tabla A-6).



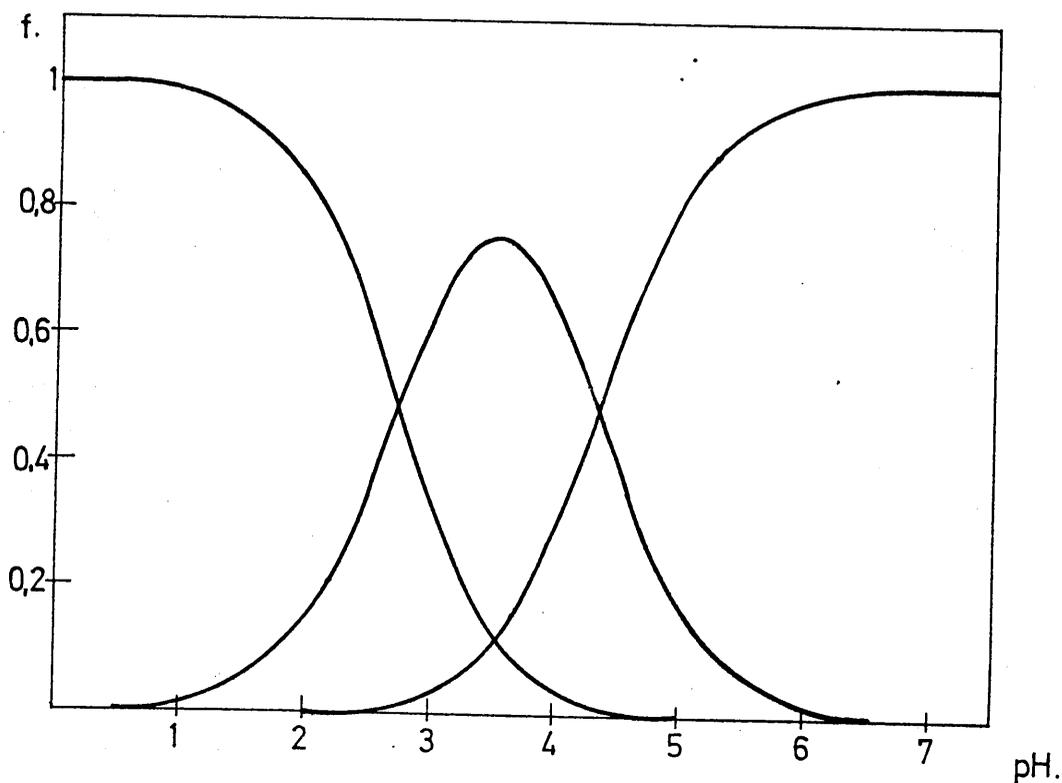
Gráfica nº 10.- Determinación de las constantes de disociación de la pirilidenanilina. Representación de Bjerrum. 2ª experiencia. (Tabla A-5).

Fracciones iónicas.-

Se han calculado las fracciones iónicas de la pirilidena-nilina empleando las expresiones:

$$f_{RH_2^{2+}} = \frac{RH_2^{2+}}{Ca}; \quad f_{RH^+} = \frac{RH^+}{Ca}; \quad f_R = \frac{R}{Ca}$$

En la que dando valores a la concentración de hidrógenos y sustituyendo el valor de la constante se obtienen los valores que representados vemos en la gráfica nº 12.

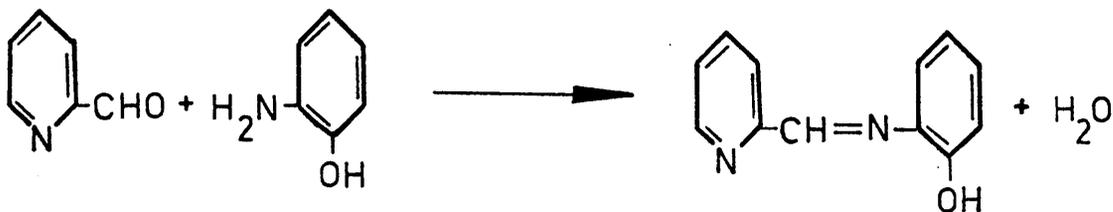


Gráfica nº 12. Fracciones iónicas de la pirilidena-nilina en función del pH.

B.- Obtención, identificación y propiedades de la pirilidén-o-hidroxianilina.

B.1. Obtención.-

La reacción consiste en una condensación entre el 2-piridinaldehído y el o-aminofenol. Según la reacción:



El procedimiento seguido es el que se refiere a continuación: se mezcla una disolución de 7'65 gr. de 2-piridín aldehído en 10 ml. de etanol con otra de 8'5 gr. de o-aminofe nol en 90 ml de etanol. La mezcla se calienta durante dos ho- ras, según indican Otomo y col. ( 77), eliminando, a continua ción, el alcohol en rotavapor. El producto resultante se puri fica por recristalización en mezcla éter etílico-benceno (1:1) ( tal como indican Zhdanov y col. ( 75) y no en ligroina como indica Otomo (77 ) o en éter como lo hacen Geary y col.(72). Después de tres recristalizaciones se obtienen 10'5 gr. de - producto puro en forma de cristales de color marrón claro, lo que supone un rendimiento del 64%.

B.2.- Análisis elemental.-

Teórico correspondiente a C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O: C = 72'72%; H= 5'05 % y N= 14'14 %; experimental: 71'27, 5'14 y 13'78 % - respectivamente.

B.3.- Punto de fusión.-

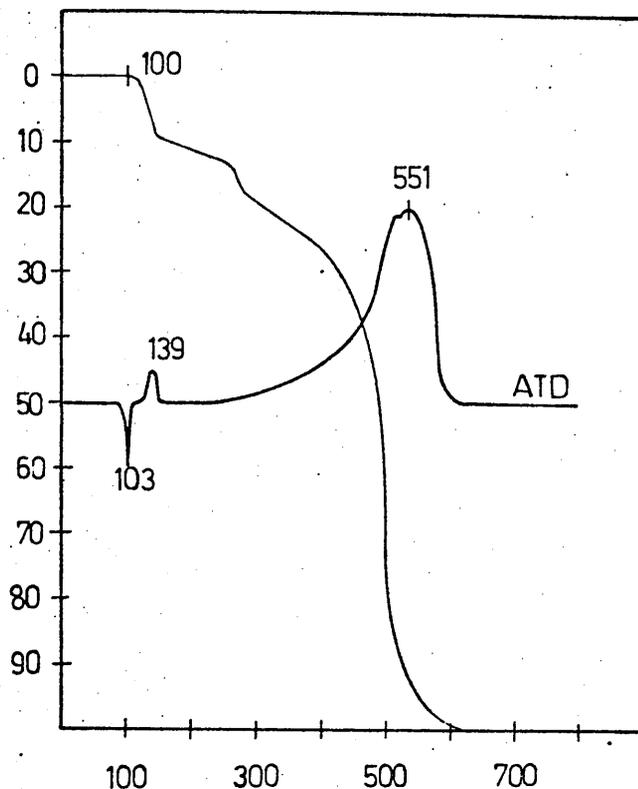
108° C, que está de acuerdo con lo encontrado en bibliografía: 106 - 107° C ( 75 ) y 108° C ( 77 ).

B. 4.- Análisis térmico.-

Se realizó en las condiciones de trabajo, anteriormente indicadas.

La gráfica nº 13 corresponde a las curvas termogravimétricas y termodiferenciales. La curva termodiferencial presenta un endotérmico a 103°C atribuible a fusión. A 138'7 observamos un exotérmico que en la curva termogravimétrica corresponde a una disminución en peso del 9'64% del total, que podría corresponder a la pérdida de una molécula de agua (para la que, la pérdida teórica sería de un 9'08% del total). Se observa que al calentar a 150°C la sustancia adquiere un aspecto vítreo y un color más intenso que el del producto original. De otra parte el espectro infrarrojo muestra que desaparece la banda debida al grupo OH a 3360 cm<sup>-1</sup> observándose, además, menor resolución en las bandas infrarrojas.

Creíamos en un principio que se había formado el compuesto benzo (1,7 naftiridina) por deshidratación intramolecular de la pirilidén-o-hidroxianilina. Pero consultada la bibliografía, se encontró que esta sustancia tiene un punto de fusión de 114°C ( 90 ) mientras que nosotros observamos que el producto previamente calentado a 150°C se descompone sin fundir a 226°C, por lo cual no podía haberse formado dicho compuesto.



Gráfica nº 13.- Análisis térmico de la pirilidén-o-hidroxianilina.

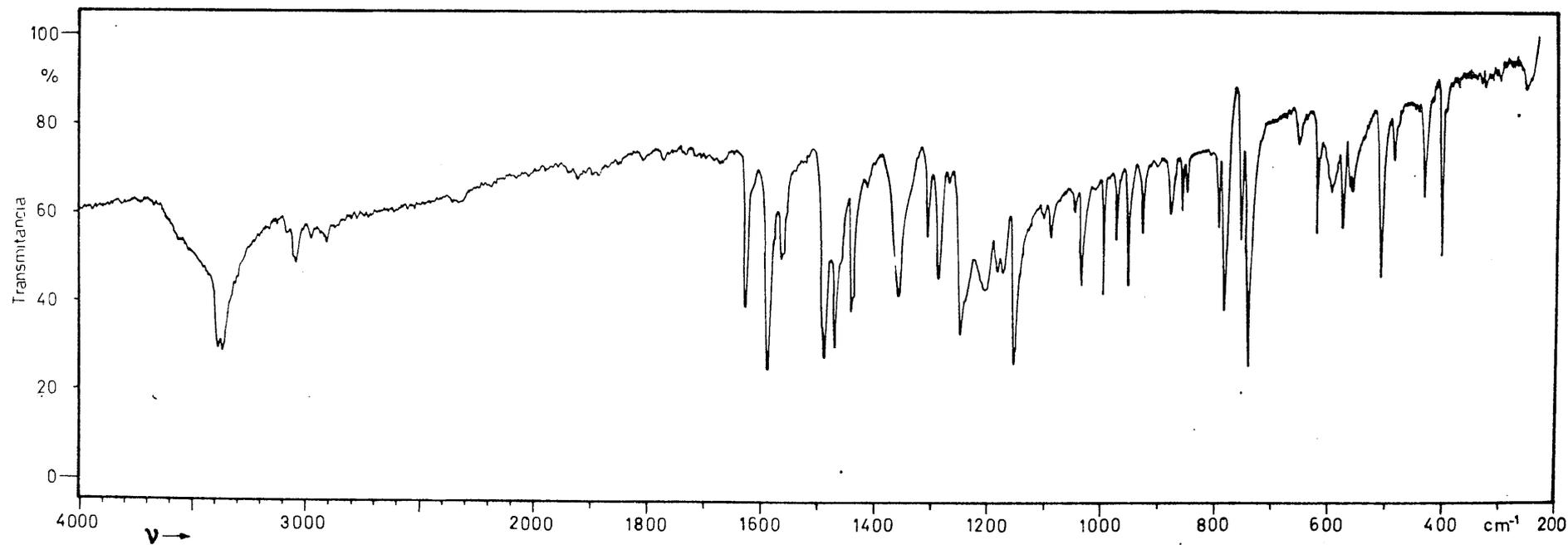
Dado el alto punto de fusión encontrado para el producto calentado, creemos que en realidad se trata de una dimerización con pérdida de una molécula de agua intermolecular.

El análisis térmico de la azometina concluye con una combustión que comienza a 200°C y tiene su máximo efecto exotérmico a 551°C.

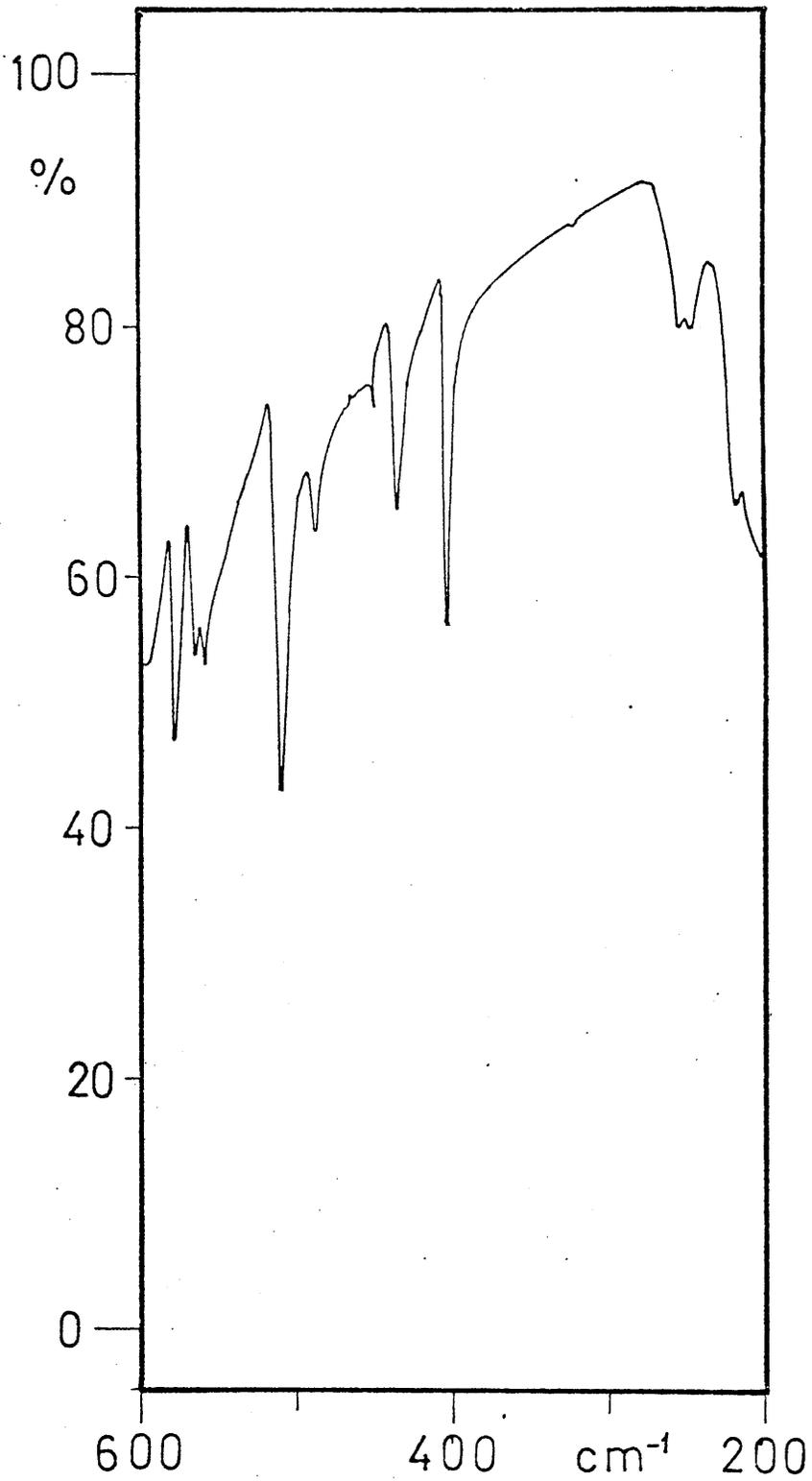
B.5.- Espectro infrarrojo.-

En la tabla nº 5, damos las bandas encontradas y -

las asignaciones realizadas. (Gráficas nº 14 y 14 bis)



Gráfica nº 14. Espectro infrarrojo de la pirilidén-o-hidroxianilina.



Gráfica nº 14 bis. Espectro infrarojo de la pirilidén-o-hidroxianilina en nujol.

Tabla nº 5

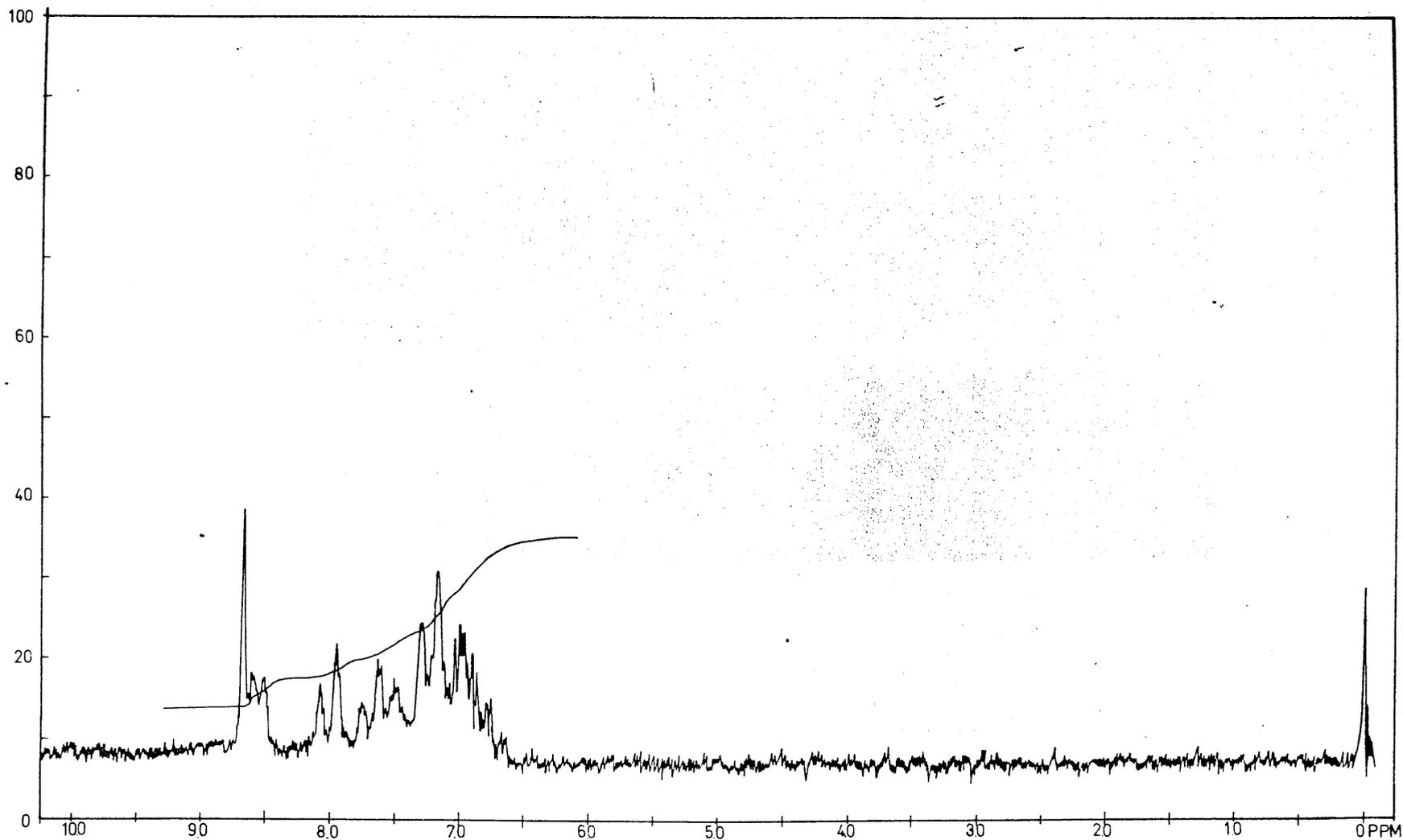
<u>Bandas de absorción <math>\text{cm}^{-1}</math></u>	<u>asignación</u>
3040 w	$\surd$ CH aromático
1626 s	$\surd$ C = N azometínico
1585 s	C = C aromático
1562 m	
1487 s	
1437 m	$\delta$ = en el plano
1196 w	$\delta$ carbonos aromáticos en el plano
1177 w	
1167 w	
1150 s	
1096 w	
1083 m	
990 m	
1302 m	$\surd$ C - N amínico
876 w	$\delta$ = CH fuera del plano
792 - 782 s	$\delta$ CH aromático fuera del plano
753 m	
7385 s	
3360 - 3380 b	$\surd$ - OH
432 m (BrK)	$\delta$ Piridina fuera del plano
433 (nujol)	
618 m	$\delta$ piridina en el plano

La bibliografía ( 77 ) indica que la frecuencia de vibración de C = N es a  $1627 \text{ cm}^{-1}$  para esta molécula, nosotros lo hemos observado a  $1626 \text{ cm}^{-1}$ .

B. 6.- Espectro de Resonancia Magnética Nuclear.-

Del espectro-gráfica nº 15 -realizado en cloroformo deuterado, utilizando TMS como referencia, se deduce que a  $\delta'67 \text{ ppm}$  aparece la señal del hidrógeno acetínico, los hidrógenos fenílicos aparecen entre  $6'7$  y  $7'3 \text{ ppm}$ , el hidrógeno del grupo OH aparece a  $7'5 \text{ ppm}$ , como se puso de manifiesto - por cambio con agua pesada.

La asignación de las restantes señales es mas complicada para este compuesto que en el caso de la pirilidenanilina -anteriormente estudiada- debido a los acoplamientos a larga distancia.



TEMP	85°C
SOLVENT	Cl <sub>2</sub> CD
CONC	
REFERENCE	TMS
SWEEP WIDTH	600
SWEEP TIME	400/100 SEC
TIME CONST	0.05 SEC
SHIFT	
H. LEVEL	3 5 × 10
SENSITIVITY	8 × 10
DATE	
OPERATOR	

- 73 -

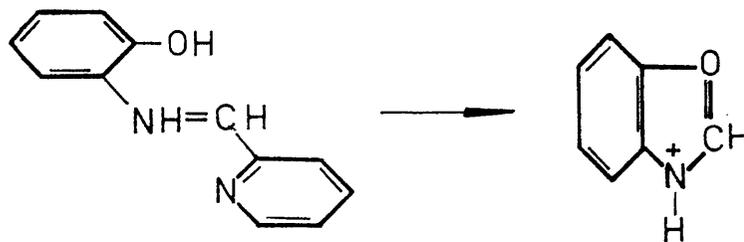
Gráfica nº 15. Espectro de resonancia magnética nuclear de la pirilidén-o-hidroxianilina.

B.7.- Espectro de masas

En la bibliografía consultada no se encuentran datos acerca del espectro de masas de este compuesto, por lo que lo discutiremos brevemente.

Las bases derivadas del 2-piridin aldehído se fragmentan en forma diferente a otros isómeros de posición --a través de reacciones de desplazamiento o reagrupamiento-- debido a la proximidad del N piridínico al grupo azometínico.

De los resultados obtenidos --reunidos en la tabla nº 6-- se deduce que, el ión molecular (50%) no es el pico base, como sucede en la mayor parte de las bencilidén anilinas (83), sino que el pico base aparece a m/e 121 y probablemente se puede asignar a una estructura de benzoxazol protonado a semejanza con lo que Elias y Gillis (91) proponen al estudiar bencilidén anilina orto sustituidas.



Las principales vías de ruptura se indican en el esquema nº 1.

El ión  $M - 1$  corresponde a un ión hidroxiazoniofenantridina (a), según se ha visto para azometinas análogas (69).

La pérdida de agua origina el ión m/e 181, la benzo - (1,7 naftiridina) (19%) (b).

TABLA N° 6

Espectro de masas de la pirilidén-o-hidroxianilina

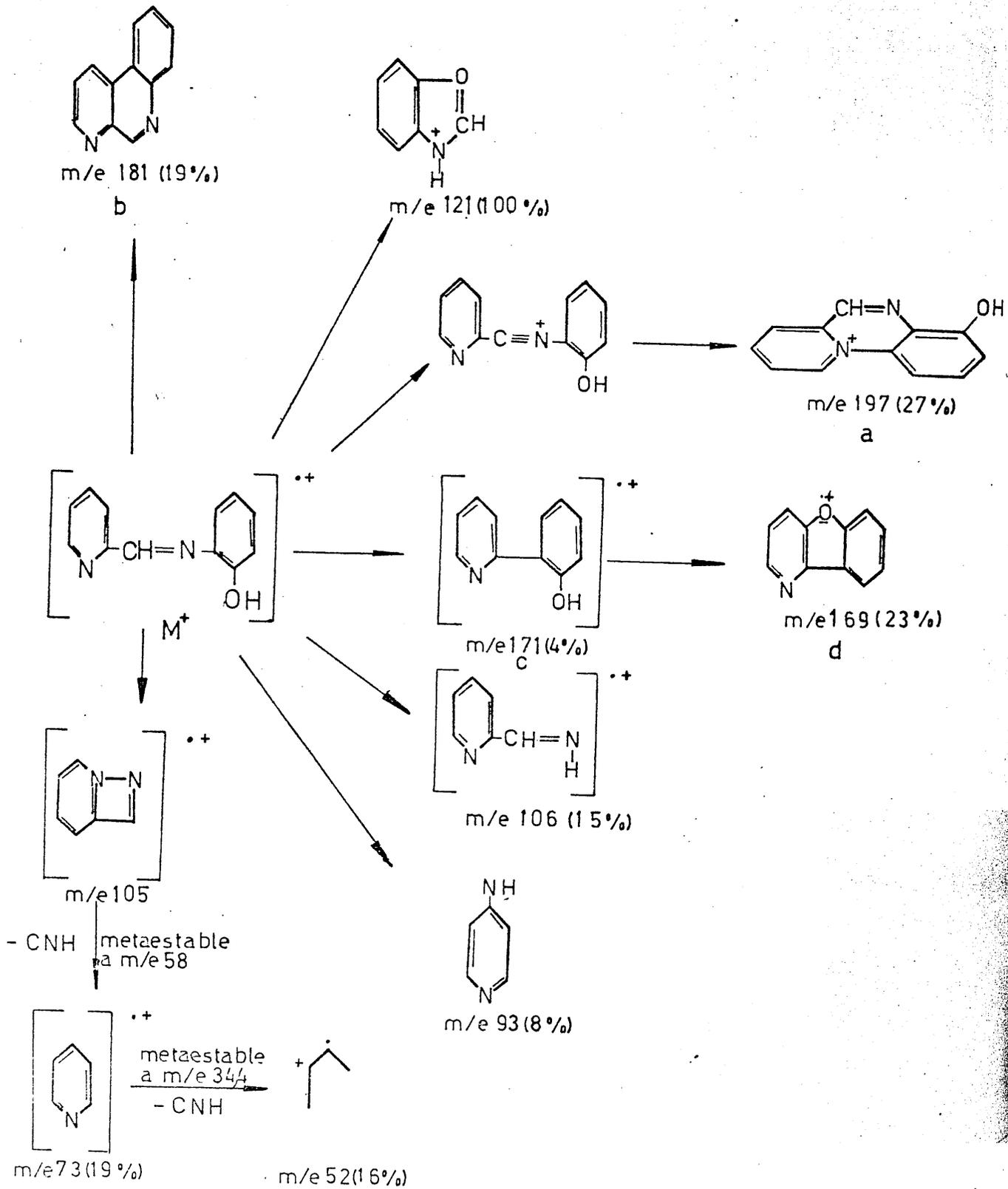
<u>m/e</u>	<u>%</u>	<u>m/e</u>	<u>%</u>	<u>m/e</u>	<u>%</u>
27	4	80	14	142	3
28	31	85	6	143	3
29	1	86	8	149	3
38	1	92	8	168	4
39	6	93	8	169	23
51	7	94	11	170	11
52	16	105	1	171	4
63	15	106	15	181	19
64	13	110	8	196	8
65	24	120	15	197	27
77	4	121	100	198	50
78	19	141	3	199	8
79	63				

(Gráfica B - 13)

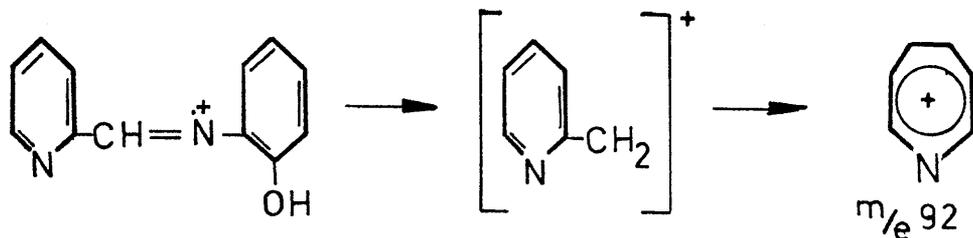
Se observa un ión (c) a m/e 171 derivado del ión molecular por pérdida de CNH (4%), que por pérdida de H<sub>2</sub> produce (d) (m/e 169, 23%).

El ión m/e 105 y el ión m/e 78 están relacionados por el metaestable m/e 58 y el ión 78 a 52 están relacionados por el metaestable a 34'4, este último proceso supone la pérdida de CNH.

Esquema nº 1



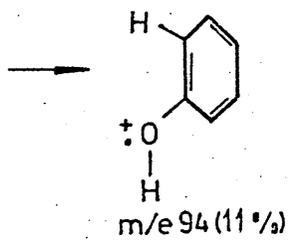
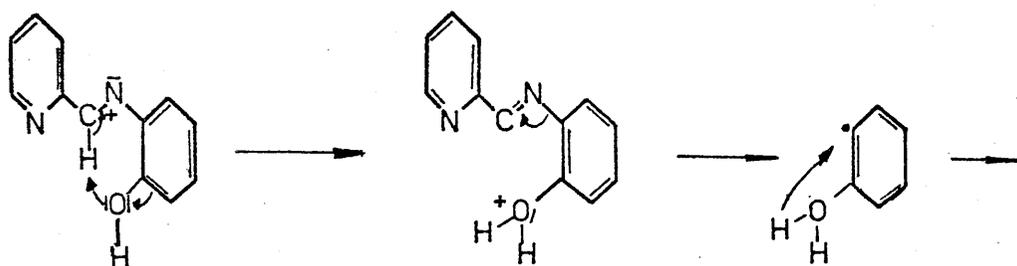
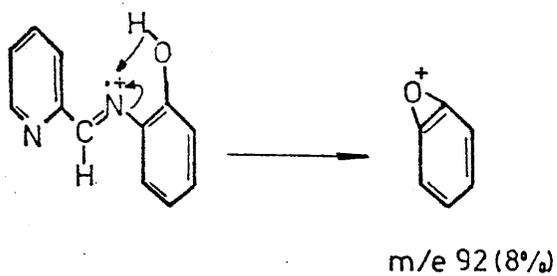
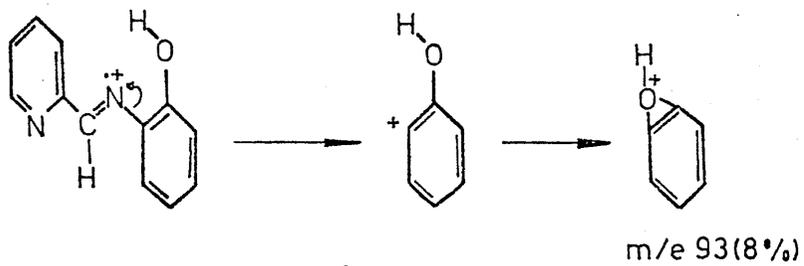
Schumacher (69) afirma que tiene lugar una expansión de ciclo con formación del ión azatropilio. Si aceptamos tal idea, en nuestro caso tendría lugar el proceso:



Por otra parte los picos que aparecen a m/e 92, - 93 y 94 creemos podrían explicarse a través del esquema - nº 2.

De los dos caminos que indicamos como posibles para llegar a m/e 92 probablemente contribuirá más este último, puesto que en el otro caso el ión azatropilio aparecería con mayor abundancia.

Esquema nº 2



B. 8.- Estudio espectrofotométrico de la pirilidén-o-hidroxianilina.-

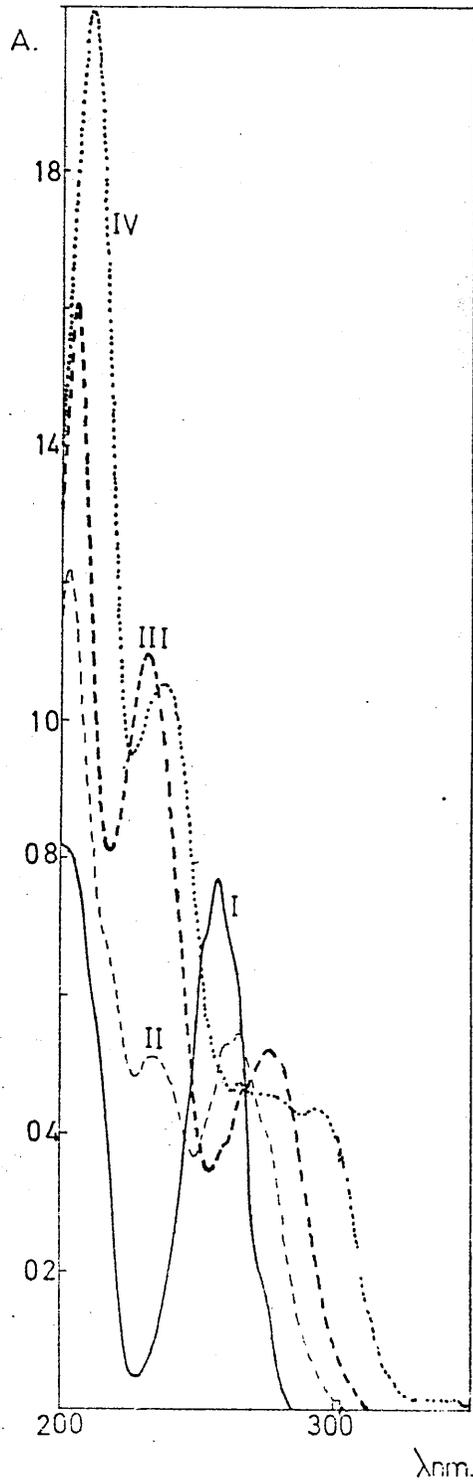
Debido a que son practicamente incoloras las disoluciones diluidas de esta azometina, se realiza el espectro de absorción, en la región ultravioleta del espectro, concretamente en el intervalo  $400 - 200 \text{ cm}^{-1}$ .

B.8.1.- Espectro de absorción de la pirilidén-o-hidroxianilina en función del pH.

Los espectros obtenidos operando sobre disoluciones de pirilidén-o-hidroxianilina  $10^{-4} \text{M}$  entre pH 2'8 y 13 se representan en la gráfica nº 16.

Cabe señalar la existencia de dos máximos de absorción a 233 y 265 nm permaneciendo estables los valores de absorbancia a esas longitudes de onda dentro del intervalo de pH 5 - 9.

A valores menores de 5 aumenta la absorbancia a 265 nm y desaparece el máximo a 233 nm mientras que a valores de pH mayores que 9 disminuye las absorbancias correspondientes a ambos máximos.



Gráfica nº 16. Espectros uv de la piriliden-o-hidroxianilina en función del pH.

B.8.2.- Estabilidad de las disoluciones acuosas de pirilidén  
- o - hidroxianilina.-

Para establecerla se midieron las absorbancias a varias longitudes de onda de una disolución  $10^{-4}$  M. De los valores obtenidos (Tabla nº 7) se deduce que la disolución acuosa sólo es estable durante una hora, se observa además que la disolución adquiere color amarillo tanto más intenso cuanto más tiempo transcurre desde su preparación, hecho que corresponde a la aparición de un máximo a 430 nm, bien diferenciado a las 9 horas de preparada la disolución.

Tabla nº 7

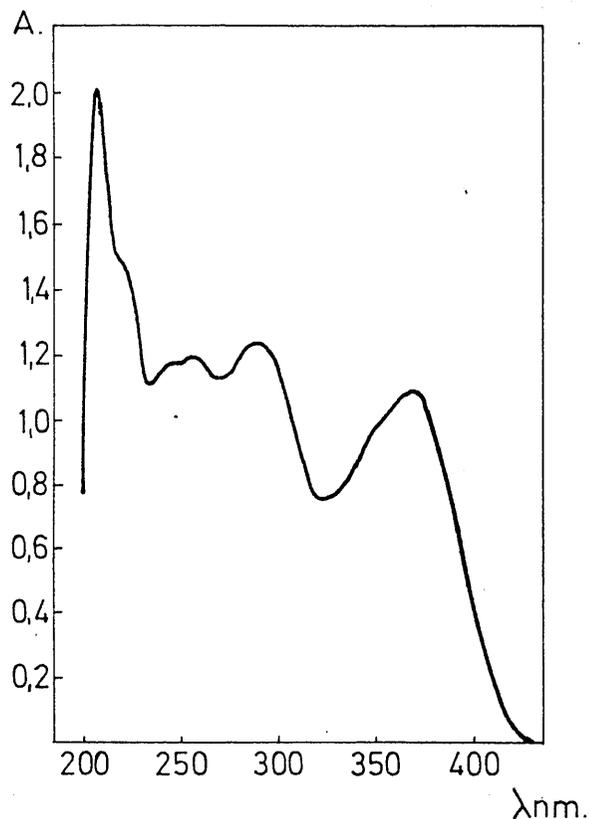
A .  $10^3$

tiempo	$\lambda = 232 \text{ nm}$	$\lambda = 275 \text{ nm}$	$\lambda = 266 \text{ nm}$	$\lambda = 430 \text{ nm}$
0 m	1095	520	460	—
20 m	1100	520	460	—
1 h. 29 m	1253	567	525	—
5 h. 6 m	1226	560	520	—
6 h. 21 m	1256	580	540	—
8 h. 50 m	1270	587	546	40
24 h. 18 m	1253	580	560	80
104 h.	1293	653	706	320

B.8.3.- Estabilidad de la disolución etanólica de la azometina.-

En la gráfica nº 17 se representa el espectro de absorción correspondiente a una disolución recién preparada de pirilidén- o - hidroxianilina en etanol, que presenta máximos a 368, 287, 255 y 245 nm y un punto de inflexión a 222 nm.

Gráfica nº 17. Espectro uv de la piriliden-o-hidroxianilina en etanol.



En la tabla nº 8 se reúnen las absorbancias correspondientes a esta disolución a las longitudes de onda a 368 y 287 nm y a distintos tiempos. De estos valores se deduce que la disolución es estable durante una hora.

Tabla nº 8

A.  $10^3$

tiempo	$\lambda = 368 \text{ nm}$	$\lambda = 287 \text{ nm}$
0 m	740	830
15 m	730	830
30 m	720	820
45 m	710	810
60 m	700	800
4 h.	570	705
6 h. 30 m	480	640
28 h. 30 m	130	410

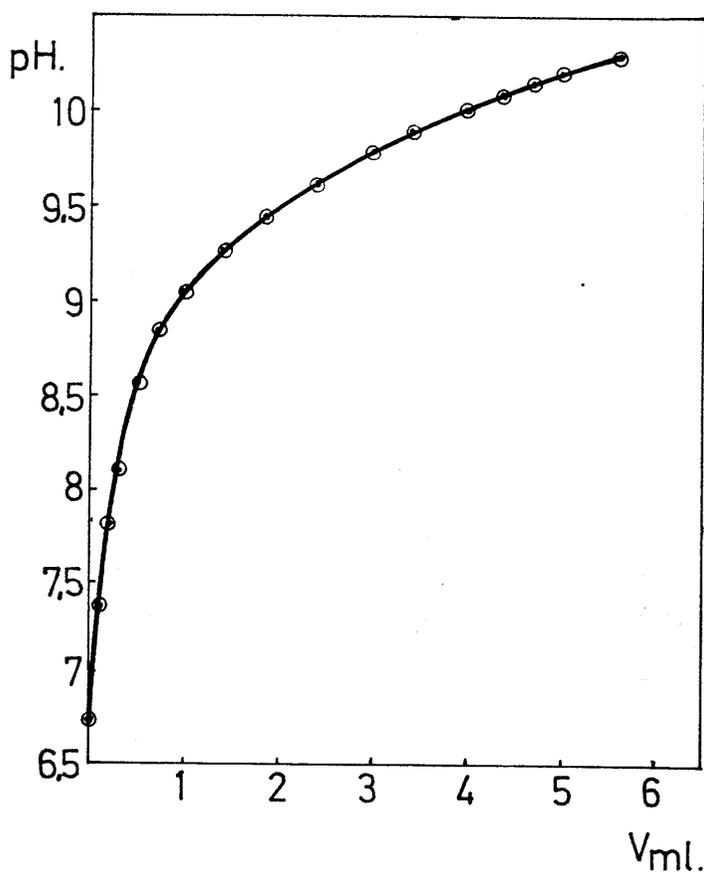
B.9.- Determinación de las constantes de disociación de la -  
piriliden-o-hidroxianilina.

En la bibliografía consultada se encuentran valo--  
res de las constantes de ionización de la pirilidén -o- hi--  
droxianilina, determinadas en mezclas de agua - dioxano pues  
to que el compuesto es insoluble, según los autores, en agua  
(77 ). Nosotros hemos comprobado que esta base de Schiff es  
soluble hasta 2 gr/l, concentración mas que suficiente para  
la determinación potenciométrica de sus constantes, valores  
que de otra parte, son necesarios para la determinación de -  
las constantes de estabilidad de algunos complejos, que des-  
cribimos en otro lugar de esta Memoria.

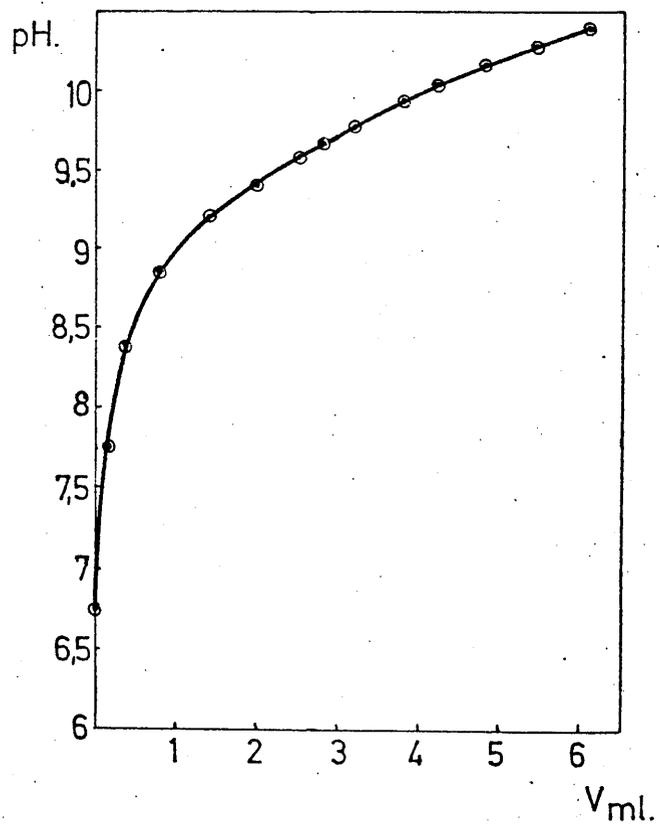
Curvas de Valoración

Con objeto de determinar las constantes de disociación procedemos a la valoración potenciométrica de 105 ml de disolución de pirilidén - o - hidroxianilina  $4'76 \cdot 10^{-4}$  M -- (0'1 M en  $\text{NO}_3\text{K}$ , a  $20 \pm 0'2^\circ\text{C}$ ) con  $\text{NaOH } 10^{-2}$  M ;  $f = 1'068$ .

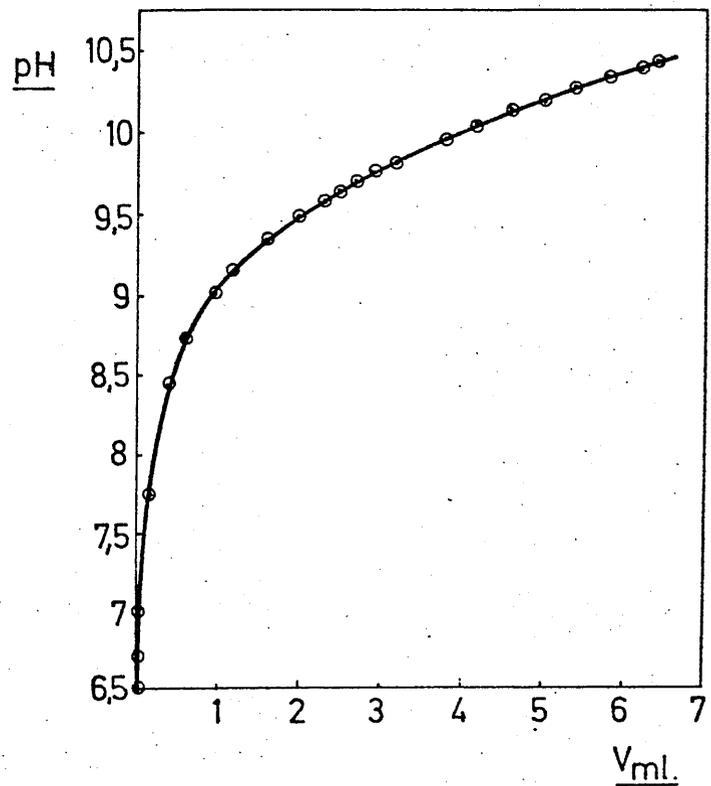
Los resultados obtenidos en tres valoraciones se representan en las gráficas nº 18, 19 y 20.



Gráfica nº 18.- Determinación potenciométrica de la constante de disociación de la pirilidén-o-hidroxianilina. 1ª curva de valoración. (Tabla A-7).



Gráfica nº 20.- Idem. 3ª curva de valoración. (Tabla A-9).



Gráfica nº 19.- Idem. 2ª curva de valoración. (Tabla A-8).

Teniendo en cuenta que  $pK = \log \frac{[PoH]}{[Po^-]}$  ( y que puede calcularse fácilmente  $[PoH]$  y  $[Po^-]$  a través de las expresiones,  $[PoH] = Ca - [NaOH]$  y  $[Po^-] = Ca - [PoH]$  ) se obtienen los valores de pK que figuran en la tabla nº 9. Los valores de pH que en ella aparecen han sido corregidos con el valor del coeficiente de actividad del protón (0'830 en las condiciones de trabajo). El valor medio del pK resulta ser  $9'48 \pm 0'03$ . Este valor corresponde a la disociación del grupo OH o sea a la tercera constante de disociación.

Tabla nº 9

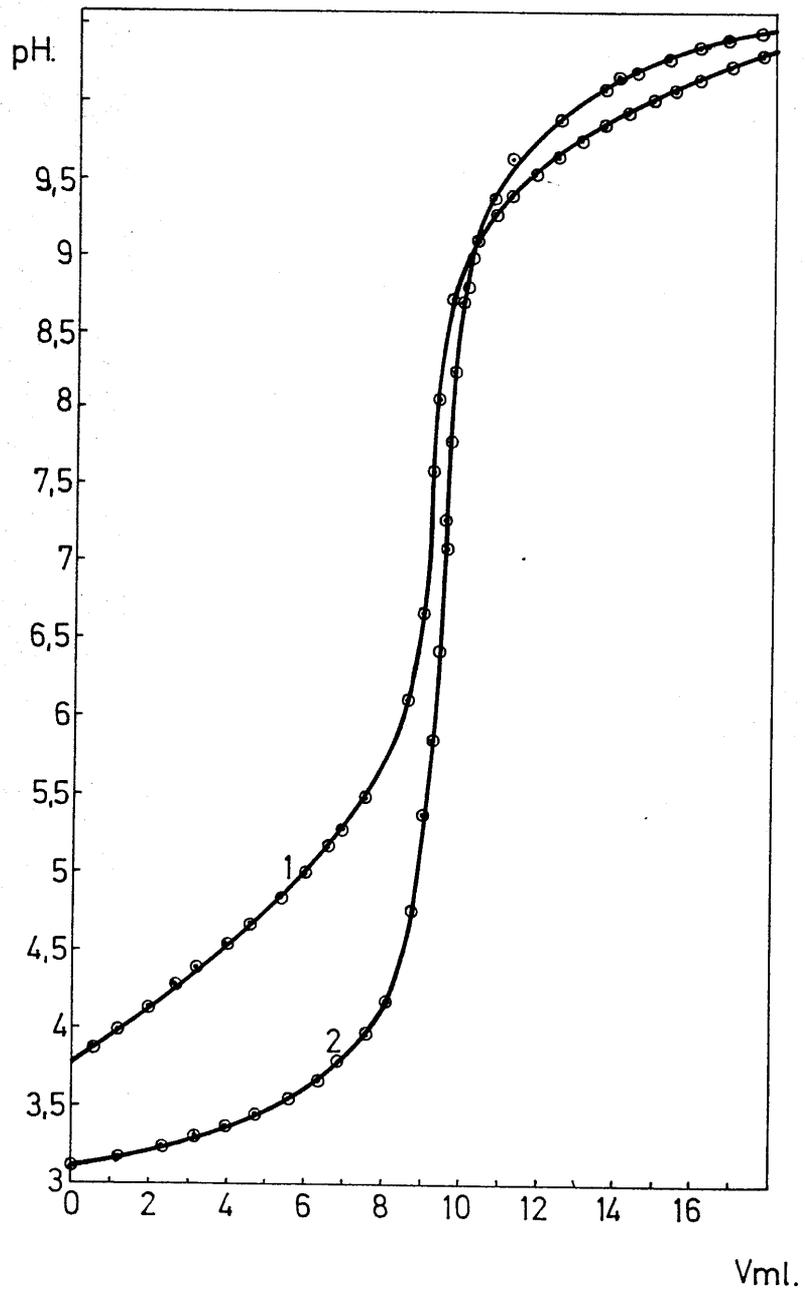
<u>V</u>	<u>pH</u>	<u>[PoH]</u>	<u>[Po<sup>-</sup>]</u>	<u>pK</u>	<u>Valoración nº</u>
2'34	9'50	2'50.10 <sup>-5</sup>	2'50.10 <sup>-5</sup>	9'50	
2'20	9'47	2'66.10 <sup>-5</sup>	2'34.10 <sup>-5</sup>	9'41	1
2'40	9'53	2'44.10 <sup>-5</sup>	2'56.10 <sup>-5</sup>	9'55	
2'34	9'53	2'50.10 <sup>-5</sup>	2'50.10 <sup>-5</sup>	9'53	
2'20	9'47	2'65.10 <sup>-5</sup>	2'35.10 <sup>-5</sup>	9'42	2
2'40	9'54	2'44.10 <sup>-5</sup>	2'56.10 <sup>-5</sup>	9'56	
2'34	9'45	2'50.10 <sup>-5</sup>	2'50.10 <sup>-5</sup>	9'45	
2'20	9'40	2'65.10 <sup>-5</sup>	2'35.10 <sup>-5</sup>	9'45	3
2'40	9'46	2'44.10 <sup>-5</sup>	2'56.10 <sup>-5</sup>	9'48	

Puesto que a través de estas experiencias sólo es posible determinar el valor de  $pK_3$ , realizamos valoraciones en presencia de ácido clorhídrico, como en el caso de la pirididenanilina aplicando como métodos de cálculo los de Irving y Rossotti (74), de Hi, Gawron y Bascuas (92) y de Speakman (93).

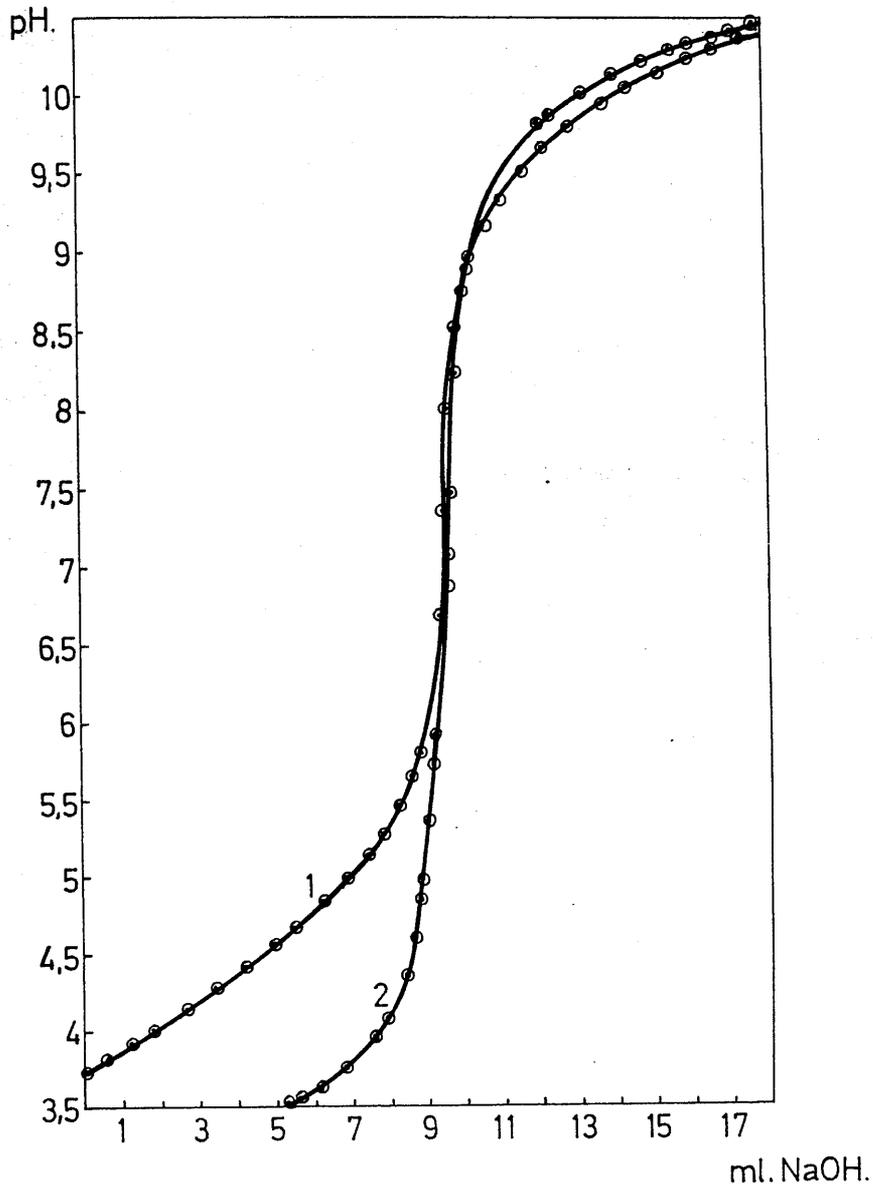
Para la obtención de los resultados necesarios en la aplicación de tales métodos se procede a la valoración de 105 ml de disolución  $4'76 \cdot 10^{-4}$  M en pirilidén - o - hidroxianilina y  $9'53 \cdot 10^{-4}$  M en ClH, así como a la valoración de 105 ml una disolución de ClH  $9'53 \cdot 10^{-4}$  M, con NaOH  $10^{-2}$  M -  $f= 1'68$  para la primera valoración y  $10^{-2}$   $f= 1'009$  para la segunda.

En todas las experiencias se opera a fuerza iónica constante ( $1'1$  M en  $\text{NO}_3\text{K}$ ), a  $20 \pm 0'2^\circ\text{C}$ , utilizando un electrodo de vidrio como indicador y otro de calomelanos saturado como referencia.

Los resultados obtenidos en las experiencias se representan en las gráficas nº 21 y nº 22. En ellas la curva 1 corresponde a la valoración de la azometina más ácido clorhídrico y la 2 a la valoración de ácido sólo.



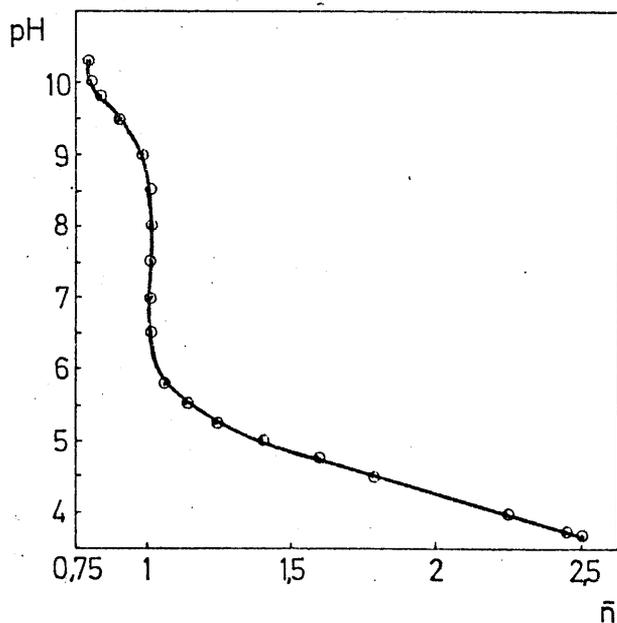
Grafica nº 21. Determinación potenciométrica de las constantes de disociación de la piriliden-o-hidroxianilina. Curva 1: valoración de ClH + piriliden-o-hidroxianilina. Curva 2: valoración de ClH (tablas -- A-10 y A-11).



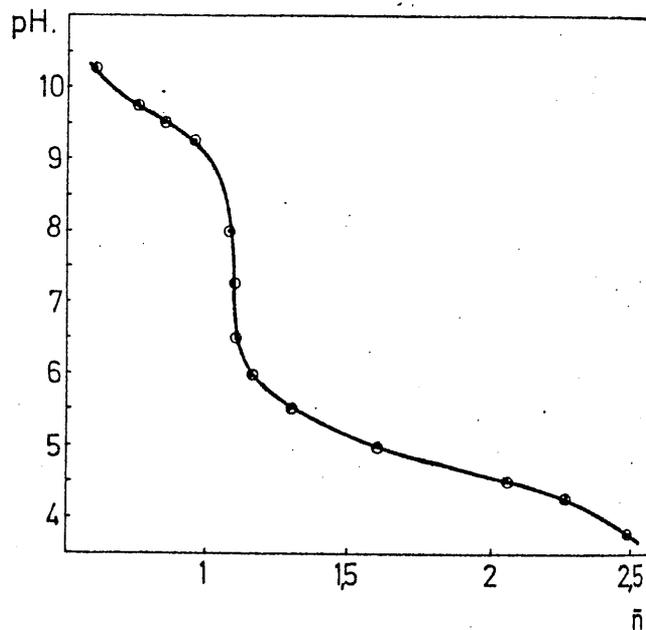
Gráfica nº 22. Determinación potenciométrica de las constantes de disociación de la piriliden-o-hidroxianilina. Curva 1: valoración de ClH + piriliden-o-hidroxianilina. Curva 2: valoración de ClH (Tablas -- A-10 y A-12).

a) Método Rossotti.-

Se aplica en la forma anteriormente descrita, teniendo en cuenta que  $E = 0'0009526$ ;  $N = 0'01068$  para la primera experiencia y  $0'00101$ , <sup>para la segunda</sup>  $T_L = 0'0004761$ ,  $V^0 = 105$  e  $y = 1$ . Los valores de pH se representan frente a los de  $\bar{n}_A$  calculados (gráfica nº 23 y nº 24). De dichas gráficas se deducen los valores de 5'2 y 4'9 para el  $pK_2$  y 3'7 y 3'8 para el  $pK_1$ , (hay que indicar que el valor de  $pK_1$  se ha obtenido por extrapolación). Por otra parte vemos que la curva no alcanza el valor 0'5 con lo que no podemos calcular el valor de  $pK_3$  por este método.



Gráfica nº 23.- Determinación potenciométrica de las constantes de disociación de la pirilidén-o-hidroxianilina. Representación de Bjerrum. 1ª experiencia. (Tabla A-13).



Gráfica nº 24.- Determinación potenciométrica de las constantes de disociación de la pirilidén-o-hidroxianilina. Representación de Bjerrum. 2ª experiencia. (Tabla A-14).

b) Método de Li, Gawron y Bascuas.

La aplicación de este método requiere que el valor de la tercera constante sea notablemente diferente del de las dos primeras.

Como antes hemos dicho se ha tomado el valor 0'830 (89), como coeficiente de actividad del protón a la temperatura y fuerza iónica de trabajo. Así mismo para calcular la  $[\text{OH}^-]$ , se ha tomado como  $K_w$  a 20°C y fuerza iónica 0'1 el de  $0'681 \cdot 10^{-14}$ , y como valor del factor  $\frac{\gamma_H \gamma_{\text{OH}}}{a_{\text{H}_2\text{O}}}$  a la misma temperatura y fuerza iónica el de 0'626 (94).

$$K_w = \frac{a_H \cdot a_{\text{OH}}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} = [\text{OH}^-] [\text{H}^+] \frac{\gamma_H \gamma_{\text{OH}}}{a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

En las tablas nº 10 y nº 11 se reúnen los datos necesarios para el cálculo de las constantes de disociación que corresponden a valores de la 1ª y 2ª experiencia, así como los valores obtenidos para  $\text{pK}_2$  y  $\text{pK}_3$ , de las que se deduce, tras aplicar el adecuado cálculo estadístico, los valores:

	<u>1ª expe.</u>	<u>2ª expe.</u>
$\text{pK}_1$	3'9 ± 0'1	3'9 ± 0'1
$\text{pK}_2$	5'4 ± 0'3	5'3 ± 0'3
$\text{pK}_3$	9'56 ± 0'03	9'6 ± 0'1

que son coincidentes con los anteriormente obtenidos por el método de Rossotti.

TABLE No 10

$V_{NaOH}$	A	$p_{aH}$	$Ca \cdot 10^3$	$p_{cH}$	$[H^+]$	$S \cdot 10^3$	n	$\log \frac{n-2}{3-n}$	$pk_1$ prov.	A(1)	$pk_1$
0	0	3'766	0'476	3'605	$2'065 \cdot 10^{-4}$	1'221	2'565	0'113	3'798	0'0199	3'818
0'8	0'171	3'901	0'472	3'820	$1'513 \cdot 10^{-4}$	1'104	2'508	0'014	3'834	0'041	3'875
1'2	0'256	3'972	0'473	3'891	$1'285 \cdot 10^{-4}$	1'164	2'471	-0'050	3'841	0'060	3'901
1'8	0'384	4'093	0'468	4'012	$9'72 \cdot 10^{-5}$	1'127	2'408	-0'161	3'851	0'095	3'946
2'8	0'598	4'319	0'464	4'239	$5'76 \cdot 10^{-5}$	1'057	2'278	-0'414	3'825	0'184	4'009
3'4	0'726	4'427	0'461	4'347	$4'49 \cdot 10^{-5}$	1'003	2'176	-0'670	3'677	0'245	3'922

Valor medio ..... 3'91

	$\log \frac{n-1}{2-n}$	$pk_2$ prov.	B(2)	$pk_2$							
5'2	1'111	4'786	0'454	4'708	$1'96 \cdot 10^{-5}$	0'838	1'846	0'739	5'447	0'284	5'733
5'8	1'239	4'932	0'451	4'852	$1'39 \cdot 10^{-5}$	0'780	1'729	0'429	5'286	0'159	5'445
6'4	1'367	5'083	0'449	5'009	$9'80 \cdot 10^{-6}$	0'723	1'614	0'201	5'120	0'095	5'305
7	1'495	5'255	0'446	5'180	$6'60 \cdot 10^{-6}$	0'664	1'489	-0'019	5'161	0'056	5'217
7'8	1'666	5'557	0'443	5'495	$3'20 \cdot 10^{-6}$	0'587	1'325	-0'317	5'178	0'022	5'200
8'4	1'794	5'923	0'441	5'886	$1'30 \cdot 10^{-6}$	0'530	1'202	-0'596	5'290	0'006	5'296

Valor medio ..... 5'37

$V_{H_2O}$	a	$p_{aH}$	$Ca \cdot 10^3$	$p_{cH}$	$[H^+]$	$[OH^-]$	$S \cdot 10^3$	n	$\log \frac{n}{1-n}$	$pk_3$
9'8	2'093	8'716	0'435	8'630	$2'344 \cdot 10^{-9}$	$4'60 \cdot 10^{-6}$	0'393	0'903	0'968	9'598
10'0	2'136	8'681	0'435	8'800	$1'505 \cdot 10^{-9}$	$6'90 \cdot 10^{-6}$	0'375	0'863	0'799	9'599
10'2	2'179	9'000	0'434	8'919	$1'205 \cdot 10^{-9}$	$9'00 \cdot 10^{-6}$	0'356	0'820	0'658	9'577
10'4	2'221	9'100	0'433	9'019	$9'572 \cdot 10^{-10}$	$11'30 \cdot 10^{-6}$	0'336	0'776	0'539	9'558
10'6	2'264	9'185	0'432	9'104	$7'870 \cdot 10^{-10}$	$13'60 \cdot 10^{-6}$	0'317	0'733	0'438	9'542
10'8	2'307	9'260	0'431	9'179	$6'622 \cdot 10^{-10}$	$16'40 \cdot 10^{-6}$	0'297	0'609	0'345	9'524

Valor medio ..... 9'56

(1)  $A = \log 1 + \frac{Ka2}{H} \cdot \frac{n-1}{n-2}$

(2)  $B = \log 1 + \frac{H}{Ka1} \cdot \frac{3-n}{2-n}$

TABLA No 11

V	A	pH	Ca. 10 <sup>3</sup>	p <sub>Ca</sub> H	Ca. 10 <sup>3</sup>	P <sub>Ca</sub> H	Ca. 10 <sup>3</sup>	OH <sup>-</sup>	S. 10 <sup>3</sup>	n	log $\frac{n-2}{3-n}$	pK <sub>1</sub> prov.	A	pK <sub>1</sub>	A'	pK <sub>1</sub>
0	0	3'732	0'476	0'651	2'233.10 <sup>-4</sup>	0'651	2'233.10 <sup>-4</sup>	9'59.10 <sup>-5</sup>	1'205	2'531	0'054	3'705	0'021	3'726	0'009	3'735
0'8	0'161	3'849	0'472	3'768	1'706.10 <sup>-4</sup>	3'768	1'706.10 <sup>-4</sup>	1'013.10 <sup>-4</sup>	1'169	2'477	-0'039	3'729	0'046	3'775	0'0028	3'803
1'2	0'242	3'915	0'471	3'834	1'456.10 <sup>-4</sup>	3'834	1'456.10 <sup>-4</sup>	11'56.10 <sup>-5</sup>	1'152	2'446	-0'094	3'740	0'069	3'809	0'052	3'861
1'8	0'363	4'000	0'468	3'919	1'209.10 <sup>-4</sup>	3'919	1'209.10 <sup>-4</sup>	1'364.10 <sup>-5</sup>	1'113	2'378	-0'216	3'703	0'100	3'803	0'085	3'888
2'8	0'565	4'162	0'464	4'081	8'29.10 <sup>-5</sup>	4'081	8'29.10 <sup>-5</sup>	1'438.10 <sup>-4</sup>	1'047	2'256	-0'463	3'610	0'185	3'803	0'177	3'980
3'4	0'686	4'250	0'461	4'277	6'65.10 <sup>-5</sup>	4'277	6'65.10 <sup>-5</sup>	1'506.10 <sup>-4</sup>	1'000	2'169	-0'691	3'486	0'268	3'754	0'268	4'022

Valor medio ..... 3'88

V	A	pH	Ca. 10 <sup>3</sup>	p <sub>Ca</sub> H	Ca. 10 <sup>3</sup>	P <sub>Ca</sub> H	Ca. 10 <sup>3</sup>	OH <sup>-</sup>	S. 10 <sup>3</sup>	n	log $\frac{n-1}{2-n}$	pK <sub>2</sub> prov.	B	pK <sub>2</sub>	B'	pK <sub>2</sub>
5'6	1'130	4'689	0'452	4'608	2'460.10 <sup>-5</sup>	4'608	2'460.10 <sup>-5</sup>	9'59.10 <sup>-5</sup>	0'820	1'814	0'641	5'249	0'254	5'503	0'263	5'766
5'8	1'170	4'739	0'451	4'658	2'190.10 <sup>-5</sup>	4'658	2'190.10 <sup>-5</sup>	1'013.10 <sup>-4</sup>	0'803	1'780	0'549	5'207	0'218	5'425	0'236	5'661
6'4	1'291	4'880	0'448	4'799	1'500.10 <sup>-5</sup>	4'799	1'500.10 <sup>-5</sup>	11'56.10 <sup>-5</sup>	0'748	1'669	0'305	5'104	0'130	5'234	0'149	5'383
7	1'412	5'041	0'446	4'960	1'090.10 <sup>-5</sup>	4'960	1'090.10 <sup>-5</sup>	1'364.10 <sup>-5</sup>	0'696	1'560	0'105	5'065	0'072	5'137	0'088	5'225
7'8	1'574	5'278	0'443	5'192	6'30.10 <sup>-6</sup>	5'192	6'30.10 <sup>-6</sup>	1'438.10 <sup>-4</sup>	0'625	1'411	-0'156	5'041	0'029	5'070	0'044	5'114
8'4	1'695	5'539	0'441	5'458	3'40.10 <sup>-6</sup>	5'458	3'40.10 <sup>-6</sup>	1'506.10 <sup>-4</sup>	0'572	1'297	-0'374	5'084	0'011	5'095	0'019	5'114

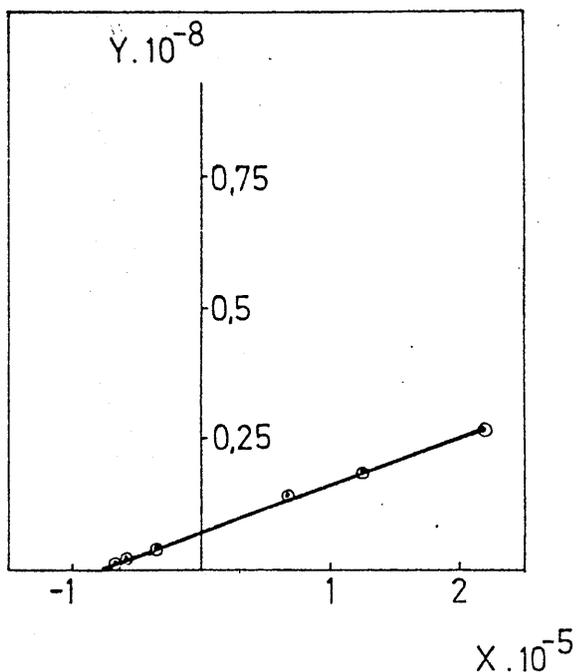
Valor medio ..... 5'38

V	pH	p <sub>Ca</sub> H	Ca. 10 <sup>3</sup>	OH <sup>-</sup>	S. 10 <sup>3</sup>	n	log $\frac{n}{1-n}$	pK <sub>3</sub>
14'2	2'865	10'026	0'419	9'945	0'151	0'360	-0'250	9'695
14'4	2'905	10'05	0'418	9'969	0'138	0'330	-0'307	9'662
14'8	2'986	10'107	0'417	10'026	0'133	0'319	-0'329	9'697
15'4	3'107	10'171	0'415	10'098	0'091	0'219	-0'552	9'546
15'6	3'148	10'202	0'414	10'121	0'082	0'197	-0'610	9'511
15'8	3'188	10'222	0'414	10'141	0'073	0'176	-0'670	9'471

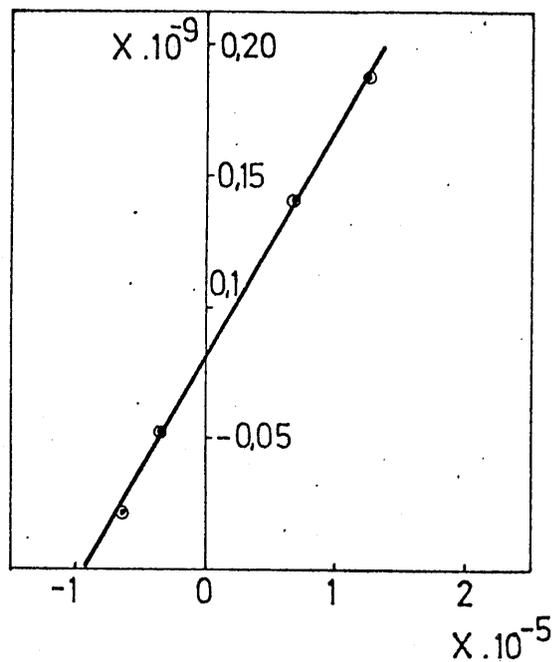
Valor medio ..... 9'59

c) Método de Speakman

De los resultados obtenidos en las valoraciones anteriormente indicadas (gráfica nº 21 y nº 22) se deducen los datos necesarios para las representaciones gráficas de "y" frente a "x" (gráficas nº 25 y nº 26) a partir de las cuales se calculan los valores de  $pK_1$  : 4'04 y 4'1 y de  $pK_2$  : 5'12 y 5'0 correspondientes a la primera y segunda experiencias respectivamente.



Gráfica nº 25.- Determinación potenciométrica de las constantes de disociación de la pirilidén-o-hidroxianilina. Método Speakman. 1ª experiencia. (Tabla A-15).



Gráfica nº 26.- Determinación potenciométrica de las constantes de disociación de la pirilidén-o-hidroxianilina. Método Speakman. 2ª experiencia. (Tabla A-16).

Discusión

Los valores obtenidos de las constantes se resumen a continuación en la siguiente tabla nº 12.

Como vemos son bastantes coincidentes.

TABLA Nº 12

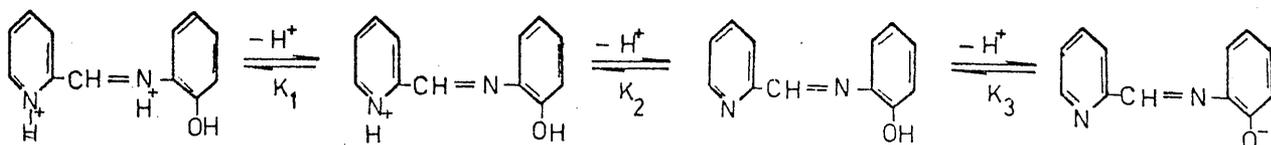
<u>Método</u>	<u>pK<sub>1</sub></u>	<u>pK<sub>2</sub></u>	<u>pK<sub>3</sub></u>
Irving y R.	3'8 ± 0'5	5'0 ± 0'5	---
Li	3'9 ± 0'1	5'3 ± 0'3	9'6 ± 0'1
Spitzman	4'1 ± 0'4	5'0 ± 0'5	---
Directo	---	---	9'49 ± 0'03

Bibliografía

( 73 )	3'05	4'45	11'80
( 77 )	3'69	4'80	9'99

En los cálculos precisos para la determinación de las constantes de los complejos formados por este ligando con metales que mas adelante se describen se emplearon los valores deducidos utilizando el método de Li, Gawron y Bascuas.

Los equilibrios de protonación y disociación tienen lugar según:



En la bibliografía se encuentran dos series de valores para las constantes de ionización de esta base, aunque se determinan en medio dioxano-agua. Los valores de pK encontrados son del mismo orden que los que se encuentran en bibliografía para otras bases de Schiff y compuestos relacionados (95,77,96,97,73,72,86,88 y 98).

Los primeros valores dados por la bibliografía se han determinado en medio dioxano-agua al 50%, los siguientes valores en dioxano-agua, pero extrapolados para fracción molar de dioxano igual a cero, se cumple lo enunciado por Otomo y Kodama: los valores de  $pK_1$  y  $pK_2$  decrecen y los de  $pK_3$  aumentan, al aumentar la fracción molar de dioxano.

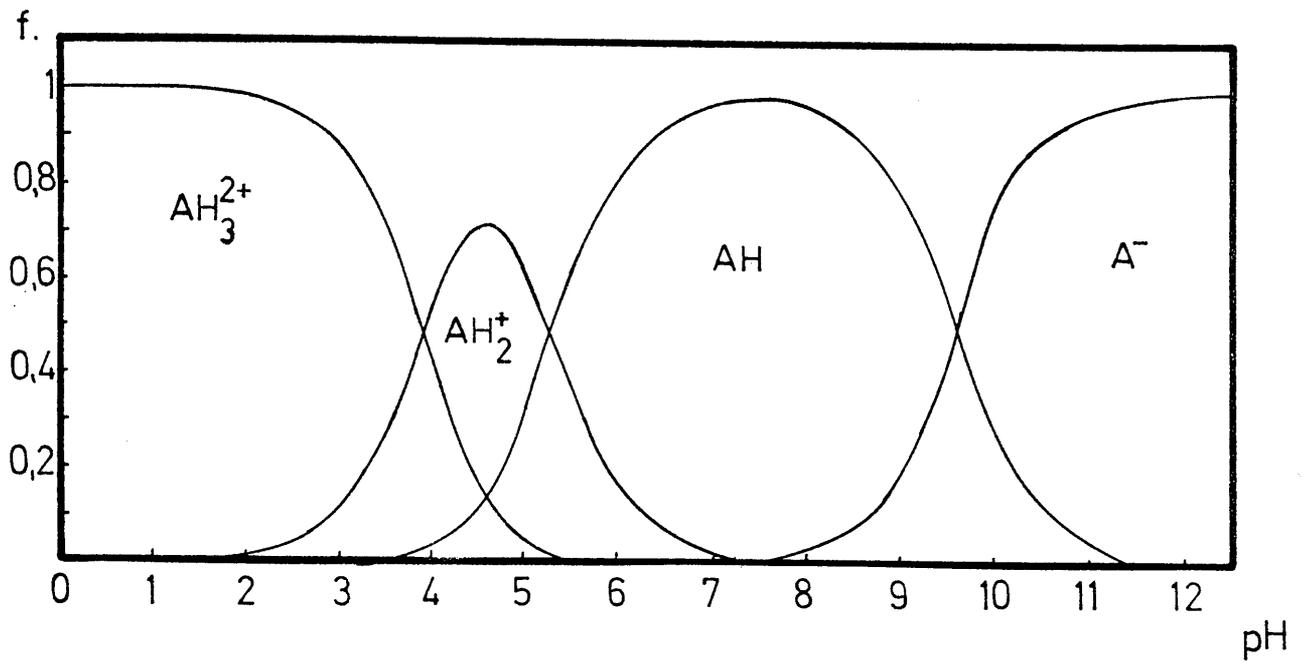
### Fracciones iónicas

Se procedió al cálculo de la fracción iónica de esta base de Schiff a distintos pH.

Se obtuvieron dando valores a las expresiones

$$f_{AH_2^{++}} = \frac{AH_2^{++}}{Ca} ; f_{AH^+} = \frac{AH^+}{Ca} ; f_{AH} = \frac{AH}{Ca} ; f_{A^-} = \frac{A^-}{Ca}$$

En la gráfica nº 25, se representan las fracciones iónicas frente al pH.



Gráfica nº 25. Fracciones iónicas de la piriliden-o-hidroxianilina en función del pH.



CAPITULO 2

Reaccionabilidad de la pirilidenanilina y de la pirilidén  
- o - hidroxianilina frente a iones inorgánicos

Disoluciones empleadas.-

- Disolución de pirilidenanilina 1gr/l en etanol del 95% o agua (disoluciones recién preparadas).
- Disolución de pirilidén - o - hidroxianilina 1 gr/l en e tanol del 95% o agua (igualmente recién preparadas).
- Disoluciones de ácidos clorhídrico, nítrico y acético así como de hidróxido sódico y amónico de concentraciones 2, 0'2 y 0'02 M.
- Disoluciones de iones de 1 gr/l.- Se prepararon por diso lución de las sales que se indican en las tablas nº 13 y 14.

Técnica empleada en los ensayos realizados

Se utilizaron tubos de ensayo de 1 cm. de diáme- tro y 15'5 cm. de longitud.

Se tomaron para todos los casos 10 gotas de diso lución del ión en estudio. Sobre él y lentamente se agrega ron otras 10 gotas (0'5 ml aproximadamente) de pirilidén - o - hidroxianilina de 1 gr/l. Por último se ajustó el pH - adecuado para el ensayo con  $\text{ClH}$ ,  $\text{CH}_3 - \text{CCOH}$ ,  $\text{NO}_3\text{H}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  ó

NaOH y se diluyó con agua desionizada a un volumen final de 2 ml.

Se observaron finalmente los fenómenos que tenían lugar.

En cada ensayo se comparó con un blanco que contenía el catión en estudio y agua desionizada, y con otro que contenía reactivo y el medio empleado.

La reaccionabilidad se estudió en medio ácido -- fuerte y débil, neutro y básico fuerte y débil. Para el medio ácido fuerte se empleó ácido clorhídrico, salvo en el caso que el catión en estudio diera precipitado, en cuyo caso utilizamos ácido nítrico.

Las sensibilidades se determinaron de idéntica manera a partir de disoluciones del catión cada vez mas diluidas hasta alcanzar la máxima dilución para la cual la reacción era todavía claramente perceptible. Se confirmó por último, el límite de dilución repitiendo el ensayo varias veces. Sólo en el caso en que todos los ensayos de esta segunda serie hubieran sido positivos se tomó como definitivo el límite de dilución.

Se operó en la forma indicada tanto sobre disoluciones hidroalcohólicas (50%) como sobre disoluciones acuosas. En todos los casos se procedió a la observación de los productos formados visualmente y mediante iluminación con luz ultravioleta (de 360 y 245 nm). Se procedió, así mismo, a ensayar la extracción, en todos los casos, de los productos de reacción en cloroformo, observando los fenómenos que

tienen lugar en cada ensayo.

TABLA N° 13

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

<u>Catión</u>	<u>Sal empleada</u>	<u>Catión</u>	<u>Sal empleada</u>
Ag(I)	$\text{NO}_3\text{Ag}$	Co(II)	$(\text{NO}_3)_2\text{Co} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Pb(II)	$(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$	Th(IV)	$(\text{NO}_3)_4\text{Th} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Hg(II)	$(\text{NO}_3)_2\text{Hg}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Zn(II)	$(\text{NO}_3)_2\text{Zn} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Tl(I)	$\text{NO}_3\text{Tl}$	Mn(II)	$\text{SO}_4\text{Mn} \cdot \text{H}_2\text{O}$
Tl(III)	$\text{Cl}_3\text{Tl}$	Ni(II)	$(\text{NO}_3)_2\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Hg(II)	$\text{Cl}_2\text{Hg}$	Ca(II)	$\text{Cl}_2\text{Ca}$
Bi(III)	$(\text{NO}_3)_3\text{Bi}$	Sr(II)	$(\text{NO}_3)_2\text{Sr}$
W(VI)	$\text{WO}_4\text{Na}_2$	Ba(II)	$\text{Cl}_2\text{Ba}$
Cu(II)	$\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Mg(II)	$(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{Mg} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Pd(II)	$\text{Cl}_2\text{Pd}$	Li(I)	$\text{NO}_3\text{Li}$
Cd(II)	$(\text{NO}_3)_2\text{Cd} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Rb(I)	$\text{NO}_3\text{Rb}$
As(III)	$\text{As}_2\text{O}_3$	K(I)	$\text{NO}_3\text{K}$
As(V)	$\text{As}_2\text{O}_5$	Y(III)	$(\text{NO}_3)_3\text{Y} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Sb(III)	$\text{Cl}_3\text{Sb}$	In(III)	$\text{Cl}_3\text{In}$
Sn(II)	$\text{Cl}_2\text{Sn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Ru(III)	$\text{Cl}_3\text{Ru}$
Mo(VI)	$\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Os(VIII)	$\text{OsO}_4$
Au(III)	$\text{Cl}_4\text{AuH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Ce(IV)	$(\text{SO}_4)_2\text{Ce} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Fe(II)	$(\text{SO}_4)_2\text{Fe}(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Rh(III)	$\text{Cl}_3\text{Rh}$
Fe(III)	$\text{Cl}_3\text{Fe} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Se(IV)	$\text{SeO}_3\text{Na}_2$
Al(III)	$(\text{NO}_3)_3\text{Al} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Pt(IV)	$\text{PtCl}_6\text{H}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Cr(III)	$\text{Cl}_3\text{Cr} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Ga(III)	$(\text{NO}_3)_3\text{Ga} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Ti(IV)	$\text{Cl}_4\text{Ti}$	Cs(I)	$\text{NO}_3\text{Cs}$
UO <sub>2</sub> (II)	$(\text{CH}_3 - \text{COC})_2\text{UO}_2$	NH <sub>4</sub> (I)	$\text{NO}_3\text{NH}_4$
La(III)	$(\text{NO}_3)_3\text{La} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Na(I)	$\text{NO}_3\text{Na}$
Zr(IV)	$\text{Cl}_4\text{Zr} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Ge(VI)	$\text{GeO}_2$
V(V)	$\text{VO}_3\text{NH}_4$	Ce(III)	$(\text{NO}_3)_3\text{Ce} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Be(II)	$(\text{NO}_3)_2\text{Be} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		

TABLA N°14

Salas empleadas en las disoluciones de aniones de 1 gr/l.

<u>Anión</u>	<u>Sal empleada</u>	<u>Anión</u>	<u>Sal empleada</u>
$\text{CO}_3^{=}$	$\text{CO}_3\text{Na}_2$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$
$\text{BO}_2^-$	$\text{BO}_2\text{Na}$	$\text{CN}^-$	CNK
$\text{F}^-$	FNa	$\text{SCN}^-$	SCNK
$\text{SiO}_3^{=}$	$\text{SiO}_3\text{Na}_2$	$\text{I}^-$	IK
$\text{PO}_4^{3-}$	$(\text{PO}_4)_2\text{Na}_3$	$\text{Br}^-$	BrNa
$\text{CrO}_4^{2-}$	$\text{CrO}_4\text{K}_2$	$\text{Cl}^-$	ClNa
$\text{IO}_3^-$	$\text{IO}_3\text{K}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{NO}_3\text{K}$
$\text{SO}_4^{=}$	$\text{SO}_4\text{K}_2$	$\text{NO}_2^-$	$\text{NO}_2\text{Na}$
$\text{SO}_3^{=}$	$\text{SO}_3\text{Na}_2$	$\text{ClO}_3^-$	$\text{ClO}_3\text{K}$
$\text{S}_2\text{O}_3^{=}$	$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{ClO}_4^-$	$\text{ClO}_4\text{K}$
$\text{S}^{=}$	$\text{SNa}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{BrO}_3^-$	$\text{BrO}_3\text{K}$
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	$\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$	$\text{S}_2\text{O}_8^{=}$	$\text{S}_2\text{O}_8\text{K}_2$
$\text{IO}_4^-$	$\text{IO}_4\text{K}$	$\text{BO}_3^-$	$\text{BO}_3\text{Na} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

A. Reaccionabilidad de la pirilidenanilina frente a iones inorgánicos.-

a.1.- Medio hidroalcohólico

Los resultados obtenidos se resumen en la tabla nº 15, (en ella se indica entre paréntesis la sensibilidad de reacción expresada en concentración límite).

TABLA Nº 15

Cación	Medio ClH pH = 1-3	Medio AcH pH = 3 - 6	Medio "neutro" pH = 6 - 8	Medio NH <sub>4</sub> OH pH = 8 -10	Medio NaOH pH = 10-12
Cu <sup>++</sup>	---	---	Amarillo-verdoso (1:33.000)	---	---
Au <sup>3+</sup>	Marrón-vinoso (1:50.000)	Violeta (1:100.000)	Amarillo (1:200.000)	Amarillo-débil (1:50.000)	Marrón claro (1:100.000)
Fe <sup>++</sup>	---	Amarillo débil (1:2.800)	Amarillo débil (1:2.800)	---	---
Fe <sup>++</sup>	---	---	Violeta (1:2.000.000)	---	---
Co <sup>++</sup>	---	Amarillo (1:100.000)	Amarillo (1:100.000)	---	---
Ni <sup>++</sup>	---	Amarillo (1:66.000)	Amarillo (1:66.000)		

A.2.- Medio acuoso

Los resultados obtenidos se reúnen en la tabla nº 16.

TABLA Nº 16

Cati6n	Medio ClH pH = 1-3	Medio AcH pH = 3-6	Medio "neutro" pH = 6-8	Medio NH <sub>4</sub> OH Medio 8 - 10	Medio NaOH pH = 10 - 12
Ag <sup>+</sup>	Amarillo verdoso (1:40.000)	---	---	---	---
Cu <sup>++</sup>	---	Verde amarillento (1:33.000)	Verde amarillento (1:100.000)		
Pd <sup>++</sup>	---	Amarillo (1:50.000)	Amarillo verdoso (1:50.000)	Verde (1:200.000)	---
Au <sup>+++</sup>	---	Rojizo (1:100.000)	Rojo (1:200.000)	Rojo anaranjado (1:50.000)	
Os <sup>8+</sup>	---	---	Rojo cereza (1:20.000)	---	Rojo cereza (1:10.000)
Fe <sup>+++</sup>	---	Amarillo (1:100.000)	---	---	---
Fe <sup>++</sup>	---	Violeta (1:100.000)	Violeta (1:2.000.000)	---	---
Co <sup>++</sup>	Amarillo (1:100.000)	---	---	Amarillo intenso (1:200.000)	---
Ni <sup>++</sup>	---	Amarillo (1:100.000)	Amarillo (1:100.000)	Amarillo (1:100.000)	---

En ninguno de los medios ensayados -tanto en disolución hidroalcohólica como en disolución acuosa- se originan compuestos extraíbles en cloroformo, ni compuestos fluorescentes.

De los resultados de las tablas nº 15 y 16 se deduce la escasa reaccionabilidad de este compuesto. (Reacciona con 6 iones en medio hidroalcohólico y con 9 en medio acuoso) así como las bajas sensibilidades de los compuestos coloreados que se forman. Cabe destacar, como única excepción, la elevada sensibilidad (1:2.000.000) de la reacción que tiene lugar con Fe(II), a pH comprendidos entre 6 y 8, en la que se origina un compuesto de intenso color violeta.

El límite de identificación de Fe(II) en ensayo a la gota sobre papel Wathman nº 1, es de 0'12  $\mu$ g.

De las reacciones observadas en medio hidroalcohólico se enmascaran por la presencia de EDTA todas, excepto la que tiene lugar con Au(III).

B.- Reaccionabilidad de la pirilidén-o-hidroxianilina frente a iones inorgánicos

B.1.- Medio hidroalcohólico

Se observa reacción con 45 iones de los 79 ensayados, en todos los casos se originan productos solubles cuyas coloraciones, así como las sensibilidades correspondientes, se reúnen en la tabla nº 17.

De tales resultados cabe destacar además de la escasa selectividad del reactivo y la elevada sensibilidad (superior a  $1:10^6$ , para las reacciones con 20 iones). Corresponden las máximas sensibilidades a las reacciones con Cd( $1:2'5 \cdot 10^6$ ), V(V) y Tl(III) ( $1:3'3 \cdot 10^6$ ), Ce(IV), Fe(II) y Co(III) ( $1:5 \cdot 10^6$ ), Co(II) ( $1:6'6 \cdot 10^6$ ) y Ni(II) ( $1:10^7$ ).

Repetida la reaccionabilidad en presencia de exceso de EDTA (10 gotas de disolución 0'1 M) quedan enmascaradas todas las reacciones anteriormente indicadas, excepto - las que tienen lugar con los iones Cd(II) y  $UO_2(II)$  en medio básico, Pd(II) en medio neutro ó ligeramente ácido, Pt(IV) en medio neutro y básico, Au(III) en todos los medios y V(V) en medio ácido.

TABLA Nº 17

Cación	Medio ClH pH = 1 - 3	Medio AcH pH = 3 - 6	Medio "neutro" pH = 6 - 8	Medio NH <sub>4</sub> OH pH = 8 - 10	Medio NaOH pH = 10 - 12
Ag <sup>+</sup>	---	---	Amarillo (1:330.000)	Amarillo (1:200.000)	Marrón-rojizo (1:500.000)
Pb <sup>++</sup>	---	---	Amarillo inten so (1:2.000.000)	Amarillo (1:2.500.000)	---
Hg <sub>2</sub> <sup>++</sup>	---	---	Amarillo débil (1:66.000)	Amarillo opa lescente (1:200.000)	---
Tl <sup>+</sup>	---	---	---	Amarillo (1:66.000)	---
Hg <sup>++</sup>	---	Amarillo (1:66.000)	Anaranjado (1:1.000.000)	Anaranjado intenso (1:1.000.000)	Anaranjado- débil (1:10.000)
Bi <sup>+++</sup>	---	---	Amarillo (1:500.000)	---	---
Cu <sup>++</sup>	---	Amarillo (1:660.000)	Amarillo (1:2.000.000)	Amarillo ver doso (1:1.400.000)	Amarillo a- naranjado (1:1.000.000)
Cd <sup>++</sup>	---	---	Amarillo (1:2.000.000)	Amarillo in- tenso (1:2.500.000)	Amarillo (1:1.000.000)
Pd <sup>++</sup>	Anaranjado - claro (1:200.000)	Rosa rojizo (1:2.000.000)	Rosa anaranja- do (1:1.000.000)	Amarillo ver doso (1:2.000.000)	Rosa-anaran jado (1:2.000.000)
Au <sup>+++</sup>	Anaranjado (1:330.000)	Anaranjado- amarillento (1:250.000)	Anaranjado-ama rillento (1:330.000)	Amarillo (1:500.000)	Rojo muy os- curo (1:330.000)
Se <sup>4+</sup>	---	---	Amarillo (1:4.000)	---	---
Pt <sup>IV</sup>	---	---	Amarillo (1:20.000)	Amarillo (1:66.000)	Amarillo-ana ranjado (1:250.000)
Os <sup>8+</sup>	---	---	Amarillo (1:330.000)	Amarillo (1:120.000)	Amarillo (1:120.000)
V <sup>5+</sup>	Amarillo-na ranja (1:200.000)	Amarillo-in tenso (1:2.000.000)	Amarillo inten so (1:3.300.000)	Amarillo (1:1.100.000)	Amarillo (1:2.000.000)

TABLA Nº 17 (continuación)

Catión	Medio ClH pH = 1 - 3	Medio AcH pH = 3 - 6	Medio "neutro" pH = 6 - 8	Medio NH <sub>4</sub> OH pH = 8 - 10	Medio NaOH pH = 10-12
Mo <sup>6+</sup>	---	---	---	Amarillo débil (1:4.000)	---
Al <sup>3+</sup>	---	Amarillo débil (1:330.000)	Amarillo (1:2.000.000)	Incoloro (1:2.000.000)	Incoloro (1:2.000.000)
Fe <sup>3+</sup>	Amarillo (1:1.000.000)	Amarillo anaranjado (1:1.000.000)	Amarillo (1:500.000)	---	---
Tl <sup>3+</sup>	Anaranjado (1:1.000.000)	Anaranjado-a marillo (1:2.500.000)	Amarillo (1:3.300.000)	---	---
Ce <sup>4+</sup>	Anaranjado- débil (1:40.000)	Anaranjado dé bil (1:25.000)	Amarillo débil (1:40.000)	Amarillo (1:5.000.000)	Amarillo (1:5.000.000)
Ga <sup>3+</sup>	Amarillo (1:2.000.000)	Amarillo (1:2.500.000)	Amarillo (1:2.000.000)	Amarillo (1:2.000.000)	Amarillo (1:2.500.000)
In <sup>3+</sup>	---	---	Amarillo (1:4.000.000)	Incoloro (1:1.000.000)	---
Fe <sup>2+</sup>	---	Amarillo (1:1.000.000)	Amarillo ver- de (1:1.000.000)	---	---
La <sup>3+</sup>	---	---	Amarillo (1:2.000.000)	Amarillo (1:2.000.000)	Amarillo dé bil (1:660.000)
Y <sup>3+</sup>	---	---	Amarillo (1:4.000.000)	Amarillo (1:5.000.000)	Amarillo (1:3.300.000)
Zr <sup>4+</sup>	---	---	---	Amarillo (1:4.000.000)	---
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	---	---	Amarillo-naran ja (1:1.000.000)	Amarillo (1:1.000.000)	Amarillo dé- bil (1:200.000)
Mn <sup>2+</sup>	---	---	Amarillo-anaran jado (1:500.000)	Amarillo fuer te (1:2.000.000)	Amarillento rojizo (1:2.000.000)
Co <sup>2+</sup>	Rosa (1:1.000.000)	Rosa-anaran jado (1:1.000.000)	Naranja (1:6.600.000)	Naranja oscu ro (1:6.600.000)	Naranja cla ro (1:4.000.000)

TABLA Nº 17 (continuación)

Catión	Medio ClH pH = 1 - 3	Medio AcH pH = 3 - 6	Medio "neutro" pH = 6 - 8	Medio NH <sub>4</sub> OH pH = 8 - 10	Medio NaOH pH = 10 - 12
Ni <sup>2+</sup>	---	Amarillo (1:1.500.000)	Amarillo fuerte (1:10.000.000)	Amarillo fuerte (1:10.000.000)	Amarillo fuerte (1:2.500.000)
Zn <sup>2+</sup>	---	---	Amarillo (1:5.000.000)	Amarillo (1:5.000.000)	Amarillo débil (1:1.000.000)
Ca <sup>2+</sup>	---	---	---	Amarillo débil (1:33.000)	---
Sr <sup>2+</sup>	---	---	---	Amarillo (1:40.000)	Amarillo débil (1:10.000)
Ba <sup>2+</sup>	---	---	Amarillo (1:50.000)	Amarillo (1:200.000)	Amarillo débil (1:25.000)
Ce <sup>3+</sup>	---	---	Amarillo (1:2.000.000)	Amarillo (1:1.000.000)	Amarillo (1:1.000.000)
Co <sup>3+</sup>	Rojo (1:3.300.000)	Rojo (1:3.300.000)	Rojo (1:4.000.000)	Pardo-rojizo (1:5.000.000)	---

Anión	Medio ClH pH = 1 - 3	Medio AcH pH = 3 - 6	Medio "neutro" pH = 6 - 8	Medio NH <sub>4</sub> OH pH = 8 - 10	Medio NaOH pH = 10 - 12
IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Rosa (1:1.000.000)	Amarillo anaranjado (1:3.300.000)	Amarillo (1:400.000)	Amarillo (1:330.000)	---
SO <sub>3</sub> <sup>=</sup>	---	Amarillo (1:100.000)	---	---	---
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>=</sup>	---	Amarillo débil (1:2.000)	---	---	---
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	Naranja (1:100.000)	Amarillo limón (1:100.000)	Amarillo limón (1:200.000)	Amarillo (1:250.000)	Amarillo oscuro (1:250.000)

TABLA Nº 17 (continuación)

Anión	Medio ClH pH = 1 - 3	Medio AcH pH = 3 - 6	Medio "neutro" pH = 6 - 8	Medio NH <sub>4</sub> OH pH = 8 - 10	Medio NaOH pH = 10-12
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	---	---	---	Amarillo (1:20.000)	---
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Amarillo (1:200.000)	Amarillo (1:20.000)	Amarillo débil (1:5.000)	Amarillo (1:100.000)	---
Br O <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Amarillo (1:100.000)	---	---	Amarillo (1:100.000)	---
S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	" ---	---	---	Amarillo (1:200.000)	Marrón claro (1:100.000)
IO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Pardo anaranjado (1:250.000)	Amarillo anaranjado (1:330.000)	Amarillo intenso (1:500.000)	Amarillo intenso (1:1.000.000)	---
BO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Amarillo naranja (1: 66.000)	Amarillo (1:100.000)	Amarillo (1:200.000)	Amarillo verdoso (1:66.000)	Amarillo verdoso (1:66.000)

Observadas las anteriores reacciones bajo la acción de luz ultravioleta se aprecia fluorescencia, débil en todos los casos, con los cuatro iones que se agrupan en la siguiente tabla nº 18; las sensibilidades, que se indican, son bajas, correspondiendo la mayor a la reacción con Y(III) en medio amoniacal, (a pH entre 8 y 10), que produce una fluorescencia anaranjada relativamente sensible (1:500.000).

TABLA Nº 18

Catión	Medio ClH pH = 1 - 3	Medio AcH pH = 3 - 6	Medio "neutro" pH = 6 - 8	Medio NH <sub>4</sub> OH pH = 8 - 10	Medio NaOH pH = 10-12
Hg <sup>++</sup> <sub>2</sub>	---	---	---	f. azul (1:6.000) (c)	---
Au <sup>3+</sup>	f. azul (1:10.000) (1)	---	---	---	---
Ce <sup>4+</sup>	---	f. azul (1:6.000) (1)	f. azul (1:6.000) (1)	f. azul (1:33.000) (1)	---
Y <sup>3+</sup>	---	---	---	f. naranja (1:500.000) (1)	---

De los productos coloreados observados (con 45 iones) resultan extraíbles en cloroformo los que forma con los 28 iones que se reúnen en la tabla nº 19, en la que se indican las principales características de las reacciones de extracción así como la sensibilidad de las mismas.

En general la sensibilidad de estas reacciones se aumenta por extracción.

Cabe señalar la elevada sensibilidad de estas reacciones con Cu(II), Cd(II), Pd(II), V(V), Tl(III), Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II),  $\text{IO}_3^-$  e  $\text{IO}_4^-$ , de entre las que destacan, con muy elevadas sensibilidades, las correspondientes a Cd(II) y Co(II) con una sensibilidad máxima de  $1:6'6 \cdot 10^6$ , Mn(II) con  $1:10^7$  y Ni(II) y Zn(II) con  $1'5 \cdot 10^7$ .

TABLA Nº 19

Catión	Medio ClH pH = 1 - 3	Medio AcH pH = 3 - 6	Medio "neutro" pH = 6 - 8	Medio NH <sub>4</sub> OH pH = 8 -10	Medio NaOH pH = 10-12
Ag <sup>+</sup>	---	---	c.o.: amarillo c.a.: incoloro (1:100.000)	c.o.: rosa débil c.a.: amarillo (1:200.000)	---
Pb <sup>++</sup>	---	---	---	c.o.: rosa c.a.: amarillo (1:2.500.000)	---
Hg <sub>2</sub> <sup>++</sup>	---	---	---	c.o.: rosa-naranja c.a.: amarillo (1:200.000)	---
Tl <sup>+</sup>	---	---	---	c.o.: rosa c.a.: incolora (1:100.000)	---
Cu <sup>++</sup>	---	---	---	c.o.: rosa-naranja c.a.: incolora (1:4.000.000)	---
Cd <sup>++</sup>	---	---	c.o.: rosa-rojizo c.a.: amarillo (1:100.000)	c.o.: rojo c.a.: amarillo débil (1:6.500.000)	c.o.:rojizo c.a.:amarillo débil (1:2.000.000)
Pd <sup>++</sup>	c.o.:azul claro c.a.:incoloro (1:500.000)	c.o.: azul c.a.: rosa débil (1:1.000.000)	c.o.: azul c.a.: rosa débil (1:660.000)	---	---
Au <sup>3+</sup>	---	c.o.:amarillo c.a.:incoloro (1:200.000)	c.o.:amarillo c.a.:incoloro (1:330.000)	c.o.:amarillo c.a.:incoloro (1:150.000)	---
Pt <sup>4+</sup>	---	---	---	c.o.:amarillo c.a.:amarillo (1:66.000)	---
Os <sup>8+</sup>	---	---	---	c.o.:amarillo c.a.:incoloro (1:66.000)	---
V <sup>5+</sup>	c.o.:amarillo c.a.:anaranjado (1:100.000)	c.o.:amarillo c.a.:anaranjado (1:200.000)	c.o.: rosa c.a.: anaranjado (1:2.000.000)	c.o.:amarillo c.a.:anaranjado (1:100.000)	---
Fe <sup>3+</sup>	---	c.o.:amarillo c.a.:anaranjado (1:500.000)	c.o.:amarillo c.a.:anaranjado (1:500.000)	---	---
Tl <sup>3+</sup>	---	c.o.:amarillo c.a.:incoloro (1:2.000.000)	c.o.:amarillo débil c.a.:incoloro (1:1.500.000)	---	---

Catión	Medio ClH pH = 1 - 3	Medio AcH pH = 3 - 6	Medio "neutro" pH = 6 - 8	Medio NH <sub>4</sub> OH pH = 8 - 10	Medio NaOH pH = 10-12
Fe <sup>2+</sup>	---	---	c.o.: amarillo c.a.: amarillo (1:660.000)	---	---
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	---	---	c.o.: anaranjado-rojizo c.a.: amarillo (1:400.000)	---	---
Mn <sup>2+</sup>	---	---	c.o.: amarillo anaranjado débil c.a.: amarillo (1:400.000)	c.o.: rojo c.a.: incoloro (1:10.000.000)	---
Co <sup>2+</sup>	" ---	---	c.o.: rosa c.a.: incolora (1:5.000.000)	c.o.: rosa c.a.: incolora (1:5.600.000)	c.o.: rosa débil c.a.: amarillo (1:6.600.000)
Ni <sup>2+</sup>	---	---	c.o.: rosa intenso c.a.: amarillo débil (1:10.000.000)	c.o.: rosa intenso c.a.: amarillo débil (1:15.000.000)	c.o.: rosa c.a.: amarillo (1:10.000.000)
Zn <sup>2+</sup>	---	---	c.o.: rosa c.a.: incolora (1:660.000)	c.o.: rosa anaranjado c.a.: amarillo (1:15.000.000)	c.o.: rosa débil c.a.: amarillo (1:6.600.000)
Ca <sup>++</sup>	---	---	---	c.o.: rosa débil c.a.: amarilla (1:20.000)	---
Sr <sup>++</sup>	---	---	---	c.o.: rosa débil c.a.: amarillo (1:25.000)	c.o.: rosa débil c.a.: amarillo (1:20.000)
Anión	Medio ClH pH = 1 - 3	Medio AcH pH = 3 - 6	Medio "neutro" pH = 6 - 8	Medio NH <sub>4</sub> OH pH = 8 - 10	Medio NaOH pH = 10-12
IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	c.o.: rosa c.a.: incolora (1:500.000)	c.o.: amarillo c.a.: rosa débil (1:3.300.000)	c.o.: amarillo c.a.: incolora (1:400.000)	c.o.: amarillo c.a.: incoloro (1:330.000)	---
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>=</sup>	---	---	---	c.o.: rosa débil c.a.: incolora (1:2.000)	c.o.: rosa c.a.: incolora (1:4.000)
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3+</sup>	---	c.o.: amarillo c.a.: incolora (1:10.000)	c.o.: amarillo c.a.: incoloro (1:200.000)	c.o.: amarillo c.a.: incoloro (1:250.000)	---

TABLA Nº 19 (continuación)

Anión	Medio ClH pH = 1 - 3	Medio AcH pH = 3 - 6	Medio "neutro" pH . 6 - 8	Medio NH <sub>4</sub> OH pH = 8 - 10	Medio NaOH pH = 10-12
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	c.o.:amarillo c.a.:incoloro (1:100.000)	c.o.:amarillo c.a.:incoloro (1:20.000)	c.o.:amarillo débil c.a.:incoloro (1:5.000)	c.o.:amarillo c.a.:incoloro (1:100.000)	---
BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	c.o.:amarillo c.a.:incoloro (1:100.000)	---	---	---	---
IO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	c.o.:amarillo c.a.:naranja (1:200.000)	c.o.:amarillo c.a.:naranja (1:330.000)	c.o.:amarillo c.a.:naranja (1:500.000)	c.o.:amarillo c.a.:amarillo (1:1.000.000)	---
BO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	c.o.:amarillo c.a.:anaran- jado (1:40.000)	c.o.:amarillo c.a.:incolo- ro (1:66.000)	c.o.:amarillo c.a.:incolo- ro (1:200.000)	---	---

c.o.:capa orgánica.

c.a.:capa acuosa.

Al iluminar con luz ultravioleta los productos extraídos en cloroformo, sólo se aprecia débil fluorescencia en el caso de los 9 iones que se reúnen en la tabla nº 20 - en la que se indican los fenómenos observados en este ensayo, así como las sensibilidades de las correspondientes -- reacciones, de entre las que destaca, como mucho más sensible que las demás, la fluorescencia violeta que origina el ión Br<sup>-</sup> (con una sensibilidad de 1:1.000.000).

TABLA Nº 20

Cación	Medio ClH pH = 1 - 3	Medio AcH pH = 3 - 6	Medio "neutro" pH = 6 - 8	Medio NH <sub>4</sub> OH pH = 8 - 10	Medio NaOH pH = 10-12
Ag <sup>+</sup>	---	---	f. naranja en c.o. (1:6.000) (1)	f. naranja en c.o. (1:6.000) (1)	---
Pd <sup>++</sup>	---	f. violeta oscuro en c.o. (1:20.000) (c)	---	---	---
As <sup>5+</sup>	---	---	f. naranja en c.o. (1:5.000) (c)	---	---
Ce <sup>4+</sup>	---	f. azul débil en c.o. (1:5.000) (1)	f. azul en c.o. (1:6.000) (c)	f. azul en c.o. naranja en c.a. (1:200.000) (1) y (c)	f. azul en c.o. f. naranja en c.a. (1:10.000) (1) y (c)

Anión	Medio ClH pH = 1 - 3	Medio AcH pH = 3 - 6	Medio "neutro" pH = 6 - 8	Medio NH <sub>4</sub> OH pH = 8 - 10	Medio NaOH pH = 10-12
Br <sup>-</sup>	f. violeta c.o. (1:1.000.000) (c)	f. azul c.o. (1:330.000) (c)	---	---	---
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	f. azul c.o. (1:20.000) (c)	f. azul (1:20.000) (c)	---	---	---
BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	---	f. naranja c.o. (1:40.000) (c)	---	---	---
IO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	f. violeta débil en c.o. (1:40.000) (c) y (1)	f. azul-violeta en c.o. (1:40.000) (c) y (1)	f. violeta (1:66.000) (c) y (1)	f. azul c.o. (1:40.000) (c) y (1)	f. azul c.o. (1:40.000) (c) y (1)
BO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	f. violeta c.o. (1:40.000) (c)	f. violeta rojiza c.o. (1:66.000) (c)	f. violeta rojizo c.o. (1:40.000) (c)	f. violeta rojizo c.o. (1:66.000) (c)	f. violeta rojizo (1:66.000) (c)

B.2.- Medio acuoso

La pirilidén-o-hidroxianilina se comporta en este medio como reactivo analítico de muy escasa selectividad, - pues origina reacciones, en general sensibles, con 47 de - los 81 iones ensayados. En la tabla nº 21 se reúnen los resultados obtenidos.

Veintiuna de las reacciones observadas presentan una sensibilidad igual o superior a 1:1.000.000, siendo las más sensibles las que tienen lugar con los iones Pb(III), - Cu(II), V(V), Al(III), Fe(III), In(III), Fe(II), La(III), - Y(III), Mn(II), Co(II) y Co(III).

TABLA Nº 21

Cación	Medio ClH pH = 1 - 3	Medio AcH pH = 3 - 6	Medio "neutro" pH = 6 - 8	Medio NH <sub>4</sub> OH pH = 8 - 10	Medio NaOH pH = 10-12
Ag <sup>+</sup>	Marrón claro (1:40.000)	Amarillo-anaranjado (1:50.000)	Amarillo (1:50.000)	Amarillo-verdoso (1:200.000)	Rojizo - oscuro (1:200.000)
Pb <sup>++</sup>	---	---	Anaranjado (1:1.000.000)	Anaranjado intenso (1:2.500.000)	---
Hg <sub>2</sub> <sup>++</sup>	---	---	Amarillo opalescente (1:200.000)	Amarillo opalescente (1:660.000)	---
Tl <sup>+</sup>	---	---	---	Amarillo (1:100.000)	Amarillo (1:20.000)
Hg <sup>++</sup>	---	Amarillo (1:30.000)	Naranja - intenso (1:1.000.000)	Naranja-intenso (1:660.000)	---
Bi <sup>3+</sup>	---	Amarillo - intenso (1:660.000)	Amarillo - limón (1:50.000)	---	---
Cu <sup>++</sup>	---	Anaranjado intenso (1:1.400.000)	Anaranjado intenso (1:1.600.000)	Anaranjado marrón (1:2.500.000)	Anaranjado oscuro (1:1.100.000)
Cd <sup>2+</sup>	---	---	Amarillo (1:2.000.000)	Amarillo (1:2.000.000)	Amarillo-débil (1:1.000.000)
Pd <sup>2+</sup>	Amarillo marrón (1:400.000)	Pardo-rojizo (1:1.000.000)	Rojizo (1:1.000.000)	Rojizo (1:2.000.000)	Pardo-rojizo (1:2.000.000)
As <sup>3+</sup>	---	---	Amarillo-débil (1:10.000)	Amarillo-débil (1:10.000)	---
As <sup>5+</sup>	---	Amarillo-débil - (1:10.000)	---	---	---

TABLA Nº 21 (continuación)

Cación	Medio ClH pH = 1 - 3	Medio AcH pH = 3 - 6	Medio "neutro" pH = 6 - 8	Medio NH <sub>4</sub> OH pH = 8 - 10	Medio NaOH pH = 10-12
Sb <sup>3+</sup>	---	---	---	Amarillo débil (1:6.600)	---
Sn <sup>2+</sup>	---	---	Amarillo (1:10.000)	---	---
Au <sup>3+</sup>	Rojo anaranjado (1:40.000)	Naranja marrón (1:66.000)	Naranja marrón (1:100.000)	Amarillo (1:100.000)	Marrón (1:100.000)
Pt <sup>4+</sup>	---	---	---	Amarillo (1:100.000)	---
Os <sup>8+</sup>	---	---	Amarillo débil (1:40.000)	---	---
V <sup>5+</sup>	Rojo (1:200.000)	Rojo (1:2.500.000)	Rojo amarillento (1:2.500.000)	Pardo rojizo (1:100.000)	Pardo amarillento (1:100.000)
Mo <sup>6+</sup>	---	---	---	Amarillo (1:40.000)	---
Al <sup>3+</sup>	---	Amarillo intenso (1:2.800.000)	Amarillo intenso (1:2.800.000)	Amarillo débil (1:400.000)	Amarillo débil (1:400.000)
Fe <sup>3+</sup>	Rojo anaranjado (1:400.000)	Rojo (1:660.000)	Rojo (1:4.000.000)	Rojo pardo ligero pp. (1:2.500.000)	---
Tl <sup>3+</sup>	Naranja (1:400.000)	Naranja rojizo (1:660.000)	Amarillo (1:1.000.000)	Amarillo con pp. marrón (1:400.000)	---
Be <sup>2+</sup>	---	---	---	Amarillo débil (1:20.000)	---

TABLA Nº 21 (continuación)

Cati6n	Medio ClH pH = 1 - 3	Medio AcH pH = 3 - 6	Medio "neutro" pH = 6 - 8	Medio NH <sub>4</sub> OH pH = 8 - 10	Medio NaOH pH = 10-12
Ce <sup>4+</sup>	---	---	Amarillo intenso (1:200.000)	Amarillo anaranjado intenso (1:200.000)	---
Ga <sup>3+</sup>	Amarillo (1:400.000)	Amarillo (1:1.000.000)	Amarillo- intenso (1:2.000.000)	---	---
In <sup>3+</sup>	---	Anaranjado (1:2.500.000)	Anaranjado intenso (1:2.500.000)	Amarillo (1:2.000.000)	Amarillo (1:660.000)
Fe <sup>2+</sup>	Anaranjado (1:66.000)	Anaranjado intenso (1:500.000)	Anaranjado (1:4.000.000)	Anaranjado verdoso (1:2.000.000)	Verdoso anaranjado ligero ppdo (1:660.000)
La <sup>3+</sup>	---	---	Amarillo intenso (1:2.000.000)	Amarillo intenso (1:2.500.000)	---
Y <sup>3+</sup>	---	---	Amarillo (1:5.000.000)	Amarillo intenso (1:4.000.000)	Amarillo ligero ppdo (1:400.000)
Th <sup>4+</sup>	---	---	Amarillo (1:1.000.000)	Amarillo naranja (1:100.000)	Amarillo d6bil (1:50.000)
Zr <sup>4+</sup>	---	---	Amarillo (1:40.000)	---	---
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	---	---	Anaranjado intenso (1:1.000.000)	Anaranjado (1:2.000.000)	Amarillo (1:100.000)
Mn <sup>2+</sup>	---	Amarillo d6bil (1:100.000)	Amarillo d6bil (1:2.000.000)	Amarillo intenso (1:4.000.000)	---
Co <sup>2+</sup>	Anaranjado rojizo (1:3.300.000)	Anaranjado rojizo (1:400.000)	Rojo (1:2.000.000)	Anaranjado oscuro (1:2.000.000)	Anaranjado intenso ligero ppdo (1:2.000.000)

TABLA Nº 21 (continuación)

Catión	Medio ClH pH = 1 - 3	Medio AcH pH = 3 - 6	Medio "neutro" pH = 6 - 8	Medio NH <sub>4</sub> OH pH = 8 - 10	Medio NaOH pH = 10-12
Ni <sup>2+</sup>	Rosa claro (1:200.000)	Amarillo anaranjado (1:400.000)	Anaranjado (1:2.000.000)	Anaranjado intenso (1:2.000.000)	Anaranjado intenso ligero ppdc (1:2.000.000)
Zn <sup>2+</sup>	---	Amarillo débil (1:100.000)	Anaranjado (1:660.000)	Anaranjado intenso (1:2.000.000)	Amarillo (1:660.000)
Ca <sup>2+</sup>	---	---	Amarillo (1:6.600)	Amarillo (1:200.000)	---
Sr <sup>2+</sup>	---	---	---	Amarillo (1:40.000)	---
Ba <sup>2+</sup>	---	---	Amarillo (1:40.000)	Amarillo (1:66.000)	---
Ce <sup>3+</sup>	---	---	Amarillo intenso (1:1.000.000)	Amarillo intenso (1:2.000.000)	Amarillo (1:100.000)
Co <sup>+++</sup>	Rojo (1:3.300.000)	Rojo (1:3.300.000)	Rojo (1:4.000.000)	Pardo rojizo (1:5.000.000)	---

Anión	Medio ClH pH = 1 - 3	Medio AcH pH = 3 - 6	Medio "neutro" pH = 6 - 8	Medio NH <sub>4</sub> OH pH = 8 - 10	Medio NaOH pH = 10-12
IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Violeta (1:660.000)	Naranja pardo (1:66.000)	Amarillo débil (1:20.000)	Amarillo (1:10.000)	---
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	Anaranjado intenso (1:400.000)	Anaranjado (1:400.000)	Amarillo anaranjado (1:200.000)	Amarillo verdoso (1:200.000)	Pardo oscuro (1:200.000)

TABLA Nº 21 (continuación)

Anión	Medio ClH pH = 1 - 3	Medio AcH pH = 3 - 6	Medio "neutro" pH = 6 - 8	Medio NH <sub>4</sub> OH pH = 8 - 10	Medio NaOH pH = 10-12
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	---	---	Amarillo (1:66.000)	Amarillo verdoso (1:40.000)	---
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Amarillo (1:400.000)	Amarillo (1:100.000)	---	---	---
BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Amarillo débil (1:5.000)	---	Amarillo (1:6.600)	Amarillo (1:6.600)	---
IO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Naranja intenso (1:2.000.000)	Naranja (1:660.000)	Amarillo (1:500.000)	Amarillo verdoso (1:500.000)	Amarillo débil (1:400.000)
BO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Naranja (1:5.000)	Amarillo anaranjado (1:40.000)	Amarillo (1:50.000)	Amarillo verdoso (1:10.000)	---

De entre todas las reacciones señaladas sólo las que tienen lugar con los iones Al(III), Ga(III), In(III), La(III) e Y(III) originan compuestos fluorescentes.

La mayor sensibilidad (1:5.000.000) corresponde a la reacción con Al(III), como puede apreciarse en la tabla nº 22 en la que se reúnen los resultados de estos ensayos.

TABLA Nº 22

Catión	Medio ClH pH = 1 - 3	Medio AcH pH = 3 - 6	Medio "neutro" pH = 6 - 8	Medio NH <sub>4</sub> OH pH = 8 - 10	Medio NaOH pH = 10-12
Al <sup>3+</sup>	---	---	f. naranja (1:5.000.000) (1)	---	---
Ga <sup>3+</sup>	---	f. naranja (1:1.000.000) (1)	f. naranja (1:660.000) (1)	---	---
In <sup>3+</sup>	---	f. naranja (1:500.000) (1)	f. naranja (1:200.000) (1)	---	---
La <sup>3+</sup>	---	---	f. naranja (1:100.000) (1)	---	---
Y <sup>3+</sup>	---	---	---	f. naranja (1:400.000)	---

De los productos formados en las reacciones mencionadas resultan extraíbles en cloroformo los que originan los 39 iones que se reúnen en la tabla nº 23, en la que se indican las características de las reacciones de extracción así como la sensibilidad de las mismas en diferentes medios.

Dieciseis de los productos extraídos resultan con una sensibilidad superior a  $1:10^6$ .

Los extractos en cloroformo no presentan fluorescencia a excepción del producto de reacción con Ag(I) que presenta débil fluorescencia, de amarilla a anaranjada según el medio, de sensibilidad máxima  $1:50.000$ , en medio neutro, y del de La(III) que en medio amoniacal, muestra fluorescencia anaranjada con sensibilidad  $1:100.000$ .

TABLA Nº 23

Catión	Medio ClH pH = 1 - 3	Medio AcH pH = 3 - 6	Medio "neutro" pH = 6 - 8	Medio NH <sub>4</sub> OH pH = 8 - 10	Medio NaOH pH = 10-12
Ag <sup>+</sup>	c.o.: amari- llo limón c.a.: naranja (1:50.000)	c.o.: amari- llo limón c.a.: amari- llo débil (1:40.000)	c.o.: amarillo limón c.a.: incolora (1:100.000)	c.o.: amari- llo limón c.a.: amari- llo limón (1:200.000)	---
Pb <sup>2+</sup>	---	---	c.o.: amarillo c.a.: amarillo (1:200.000)	c.o.: anaran- jado c.a.: amarillo (1:2.500.000)	---
Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	---	---	c.o.: anaranja do rojizo c.a.: amarillo débil (1:50.000)	c.o.: rojo c.a.: amarillo (1:660.000)	---
Tl <sup>+</sup>	---	---	---	c.o.: amarillo débil c.a.: incoloro (1:200.000)	c.o.: rosa dé- bil c.a.: incoloro (1:100.000)
Hg <sup>2+</sup>	---	---	c.o.: rosa c.a.: amarillo (1:660.000)	c.o.: anaran- jado c.a.: amari- lento (1:1.000.000)	---
Bi <sup>3+</sup>	---	---	c.o.: amarillo c.a.: naranja (1:66.000)	c.o.: amarillo c.a.: amarillo rojizo (1:66.000)	---
Cu <sup>2+</sup>	---	c.o.: amarillo débil c.a.: naranja (1:200.000)	c.o.: amarillo débil c.a.: naranja (1:660.000)	c.o.: anaran- jado c.a.: verde a marillento (1:2.500.000)	c.o.: rosa c.a.: marrón amarillento (1:1.100.000)
Pd <sup>2+</sup>	c.o.: azul verdoso c.a.: anaran- jado (1:500.000)	c.o.: azul violáceo c.a.: anaran- jado (1:1.000.000)	c.o.: azul c.a.: rojizo (1:1.000.000)	c.o.: amarillo c.a.: amarillo verdoso (1:2.000.000)	c.o.: azul débil c.a.: marrón (1:400.000)
As <sup>3+</sup>	---	---	c.o.: amarillo c.a.: incoloro (1:10.000)	c.o.: amarillo c.a.: incoloro (1:6.600)	---
Au <sup>3+</sup>	---	c.o.: amarillo c.a.: pardo a marillento (1:66.000)	c.o.: amarillo c.a.: pardo a- marillento (1:100.000)	c.o.: amarillo c.a.: amarillo oscuro (1:100.000)	---

TABLA Nº 23 (continuación)

Catión	Medio ClH pH = 1 - 3	Medio AcH pH = 3 - 6	Medio "neutro" pH = 6 - 8	Medio NH <sub>4</sub> OH pH = 8 - 10	Medio NaOH pH = 10-12
Pt <sup>4+</sup>	---	---	---	c.o.:amarillo c.a.:amarillo (1:50.000)	---
Os <sup>8+</sup>	---	---	c.o.:amarillo c.a.:incolore (1:40.000)	---	---
V <sup>5+</sup>	c.o.:amarillo c.a.:rojo a- naranjado (1:100.000)	c.o.: rosa c.a.:amarillo naranja (1:2.000.000)	c.o.:amarillo c.a.:pardo (1:2.000.000)	c.o.:amarillo c.a.:pardo (1:100.000)	---
Mo <sup>6+</sup>	---	---	---	c.o.:amarillo c.a.:amarillo verdoso (1:40.000)	---
Fe <sup>3+</sup>	c.o.:amarillo c.a.:anaran- jado (1:400.000)	c.o.:amarillo c.a.:naranja (1:400.000)	c.o.:amarillo anaranjado c.a.:rojo (1:2.000.000)	c.o.:amarillo c.a.:naranja interfase pp. pardo (1:2.800.000)	---
Tl <sup>3+</sup>	c.o.:amarillo c.a.: rosa (1:400.000)	c.o.:amarillo intenso c.a.:naranja (1:660.000)	c.o.:amarillo c.a.: rojo (1:1.000.000)	c.o.:amarillo c.a.:naranja interfase pp. pardo (1:400.000)	---
Be <sup>2+</sup>	---	---	---	c.o.:rosa claro c.a.:incolore (1:20.000)	---
Ce <sup>4+</sup>	---	---	c.o.: rojo dé- bil c.a.:amarillo (1:50.000)	c.o.:amarillo c.a.:amarillo débil (1:100.000)	---
Fe <sup>2+</sup>	c.o.:amarillo c.a.:anaran- jado débil (1:66.000)	c.o.:amarillo c.a.:anaran- jado débil (1:66.000)	c.o.:amarillo c.a.:naranja débil (1:3.300.000)	c.o.: roja c.a.:amarillo interfase pp. (1:2.500.000)	c.o.: rosa c.a.: marrón amarillento interfase ppdo (1:2.000.000)
La <sup>3+</sup>	---	---	---	c.o.: rosa débil c.a.:amarillo intenso interfase pp. amarillo (1:1.000.000)	---

TABLA Nº 23 (continuación)

Catión	Medio ClH pH = 1 - 3	Medio AcH pH = 3 - 6	Medio "neutro" pH = 6 - 8	Medio NH <sub>4</sub> OH pH = 8 - 10	Medio NaOH pH = 10-12
Y <sup>3+</sup>	---	---	---	c.o.:amarillo c.a.:incolore interfase : ppdo amarillo (1:2.000.000)	---
Th <sup>4+</sup>	---	---	---	c.o.:amarillo débil c.a.:amarillo débil (1:100.000)	---
Zr <sup>4+</sup>	---	c.o.:amarillo c.a.:incolore (1:40.000)	---	---	---
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	---	c.o.: naranja intenso c.a.:amarillo interfase:li- gero pp. na- ranja (1:1.000.000)	c.o.: naranja c.a.:amarillo interfase:li- gero ppdo. na- ranja (1:400.000)	---	---
Mn <sup>2+</sup>	c.o.:amarillo débil c.a.:incolore (1:100.000)	c.o.:amarillo débil c.a.:incolore (1:500.000)	c.o.: rojo intenso c.a.:amarillo débil (1:20.000.000)	---	---
Co <sup>2+</sup>	---	---	c.o.: rosa c.a.: rojo (1:4.000.000)	c.o.: rojo c.a.: pardo interfase : ppdo. pardo (1:6.600.000)	---
Ni <sup>2+</sup>	c.o.:amarillo c.a.:rosa (1:50.000)	c.o.:amarillo c.a.:naranja (1:400.000)	c.o.: rojo c.a.: naranja amarillento (1:5.000.000)	c.o.: rojo intenso c.a.: naranja amarillento (1:10.000.000)	c.o.: rojo intenso c.a.: naranja amarillento (1:15.000.000)
Zn <sup>2+</sup>	---	c.o.:amarillo c.a.:incolore (1:100.000)	c.o.:rosa ro- jizo c.a.:amarillo (1:2.000.000)	c.o. rojo c.a.:amarillo (1:6.600.000)	c.o.: rosa c.a.:amarillo débil (1:6.600.000)
Ca <sup>2+</sup>	---	---	---	c.o.:rosa c.a.:incolore (1:6.600)	---

TABLA Nº 23 (continuación)

Catión	Medio ClH pH = 1 - 3	Medio AcH pH = 3 - 6	Medio "neutro" pH = 6 - 8	Medio NH <sub>4</sub> OH pH = 8 - 10	Medio NaOH pH = 10-12
Ba <sup>2+</sup>	---	---	---	c.o.: rosa débil c.a.: amarillo (1:40.000)	---
Ce <sup>3+</sup>	---	---	---	c.o.: amarillo c.a.: incoloro interfase : ppdo. amarillo (1:500.000)	---
Co <sup>3+</sup>	---	---	c.o.:rojizo anaranjado c.a.:amarillo débil (1:660.000)	c.o.:pardo rojizo c.a.:pardo claro interfase : ppdo. pardo (1:660.000)	---

Anión	Medio ClH pH = 1 - 3	Medio AcH pH = 3 - 6	Medio "neutro" pH = 6 - 8	Medio NH <sub>4</sub> OH pH = 8 - 10	Medio NaOH pH = 10-12
IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	c.o.: rojo c.a.: rosa (1:660.000)	c.o.:amarillo c.a.:naranja interfase : ppdo. marrón (1:40.000)	---	c.o.: rosa c.a.:amarillo (1:200.000)	---
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	c.o.:amarillo c.a.:anaranjado (1:200.000)	c.o.:amarillo c.a.:amarillo débil (1:500.000)	c.o.:amarillo intenso c.a.:amarillo débil (1:400.000)	c.o.:amarillo intenso c.a.:amarillo verdoso (1:400.000)	---
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	---	---	c.o.:amarillo c.a.:incoloro (1:66.000)	c.o.:amarillo c.a.:amarillo verdoso (1:40.000)	---
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	c.o.:amarillo c.a.:incoloro (1:400.000)	c.o.:amarillo intenso c.a.:amarillo (1:400.000)	---	---	---

TABLA N° 23 (continuación)

Anión	Medio ClH pH = 1 - 3	Medio AcH pH = 3 - 6	Medio "neutro" pH = 6 - 8	Medio NH <sub>4</sub> OH pH = 8 - 10	Medio NaOH pH = 10-12
BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	c.o.:amarillo débil c.a.:amarillo (1:5.000)	---	---	---	---
IO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	c.o.:amarillo c.a.:naranja  (1:1.000.000)	c.o.:amarillo c.a.:naranja pardo  (1:500.000)	c.o.:amarillo c.a.:pardo  (1:500.000)	c.o.:amarillo c.a.:pardo interfase : ppdo (1:500.000)	---
BO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	---	c.o.:amarillo c.a.:incoloro (1:6.600)	---	---	---

Comentario de los resultados

Plata (I)

Coloración marrón, amarilla o rojiza según los medios; sensibilidad máxima 1:500.000, en disoluciones acuosas.

Se extrae en cloroformo presentando color rosa débil cuando se opera en disoluciones hidroalcohólicas y color amarillo en disoluciones acuosas. (sensibilidad máxima (1:200.000)).

“ El extracto en cloroformo presenta fluorescencia amarilla o naranja, según el pH, con una sensibilidad máxima de 1:50.000.

Plomo (II)

Color amarillo o anaranjado según se opere en disoluciones hidroalcohólicas o acuosas en medio neutro o amoniacal con sensibilidad máxima  $1:2'5 \cdot 10^6$ .

En disoluciones hidroalcohólicas sólo se extrae en medio amoniacal, dando coloración rosa en la capa orgánica, mientras que en disolución acuosa, se extrae en medio neutro y amoniacal siendo de color amarillo-anaranjado. En ambos casos la sensibilidad es muy similar ( $1:2'5 \cdot 10^6$  en disolución hidroalcohólica frente a  $1:2'8 \cdot 10^6$  en disolución acuosa).

Mercurio (I)

Coloraciones amarillas en medio neutro y amonia--

cal, y ligera fluorescencia azul.

El complejo debe ser estable ya que no se produce la dismutación del ión mercurioso en medio amoniacal, fenómeno que sí tiene lugar cuando el medio es básico fuerte. - La sensibilidad de la reacción es mayor en disolución acuosa amoniacal (1:660.000).

Se extrae con cloroformo dando color rojo o rosa naranja de sensibilidad máxima 1:660.000.

### Talio (I)

Color amarillo en medio amoniacal (pH=9) que se desarrolla más lentamente en disolución acuosa que en hidróalcohólica, aumentando su velocidad al calentar.

El compuesto extraído de la disolución hidroalcohólica tiene color rosa y de la acuosa amarillo. Es de notar que en medio acuoso básico, en el que no se observa complejo, el extracto clorofórmico presenta color rosa. Todas las reacciones citadas son de baja sensibilidad.

### Mercurio (II)

Coloración amarilla en medio acético (pH=5) que pasa a anaranjada en medio neutro, intensificándose en medio amoniacal.

Las sensibilidades son aproximadamente iguales en todos los medios (en medio neutro, 1:10<sup>6</sup>).

El complejo debe ser relativamente estable ya que no precipita en medio amoniacal, y lo hace muy lentamente en medio básico fuerte.

El complejo se extrae de sus disoluciones acuosa-

sas, dando color rosa en medio neutro y anaranjado en medio amoniacal (sensibilidad  $1:10^6$ ).

### Bismuto (III)

En disolución hidroalcohólica origina coloración amarilla intensa sólo en medio neutro, mientras que en medio acuoso reacciona también en medio amoniacal.

La sensibilidad máxima corresponde a la reacción en disolución acuosa neutra ( $1:0'66.10^6$ ). En medio amoniacal la sensibilidad es mucho más baja.

Se extrae este complejo sólo a partir de sus disoluciones acuosas y tanto en medio neutro como amoniacal dando color amarillo a la capa clorofórmica; la sensibilidad es la misma en ambos casos ( $1:66.000$ ).

### Cobre (II)

Origina con el reactivo una disolución de color amarillo anaranjado, tanto más débil cuanto más bajo es el pH, no observándose cuando el pH es 2. La sensibilidad máxima corresponde a la reacción en disolución acuosa neutra ( $1:2'5.10^6$ ).

El extracto en cloroformo presenta color amarillo anaranjado a rosa y la máxima sensibilidad de esta reacción es  $1:2'5.10^6$ .

### Cadmio (II)

Coloraciones amarillas intensas en medio neutro y básico. Se trata de una reacción notablemente sensible ( $1:2.10^6$  en medio neutro y amoniacal y  $1:10^6$  en medio bá-

sico fuerte).

Se extrae por cloroformo dando coloraciones amarillas o rosa-rojizo según se trate de disoluciones acuosas o hidroalcohólicas, en medio neutro. En medios básicos da coloraciones rojas, con notable sensibilidad, que llega a  $1:6 \cdot 10^6$  en disoluciones acuosas básicas.

### Paladio (II)

Coloraciones que van del naranja al rojo en disoluciones hidroalcohólicas y del amarillo marrón al rojo en disoluciones acuosas en toda la escala del pH. Se trata de reacciones sensibles, ( $1:2 \cdot 10^6$  en medio amoniacal y básico fuerte).

De las disoluciones hidroalcohólicas a pH comprendido entre 3 y 8, se separan, a los 15 minutos aproximadamente, agujas largas de color rojo.

Los complejos formados son extraíbles por cloroformo, dando coloraciones azules en la capa orgánica en medios neutro y ácido, extracción que mejora con la temperatura (sensibilidad  $1:2 \cdot 10^6$ ).

La capa clorofórmica, extraída de las disoluciones hidroalcohólicas a  $\text{pH} = 3 - 6$ , presenta fluorescencia violeta de baja sensibilidad.

### Arsénico (III)

Origina coloraciones amarillas, en disoluciones acuosa y medio neutro ó amoniacal, que es extraíble en cloroformo.

Estas reacciones son de baja sensibilidad.

Arsénico (V)

Coloraciones amarillas muy débiles, que al extraer con cloroformo de la disolución hidroalcohólica neutra presenta ligera fluorescencia naranja poco sensible.

Antimonio (III)

En disolución acuosa y medio débilmente básico se origina coloración amarilla de baja sensibilidad (1:6.600). No extraíble en cloroformo.

Estaño (II)

Color amarillo en disolución acuosa neutra. Poco sensible (1:10.000). No extraíble en cloroformo.

Oro (III)

Al añadir reactivo a una disolución de Au (III), a parecen coloraciones variables -de rojo anaranjado a marrón en disolución acuosa y de anaranjado a rojo en disolución hidroalcohólica- siendo estas últimas las más sensibles (1:0'5.10<sup>6</sup> en medio básico débil).

Las disoluciones hidroalcohólicas presentan una ligera fluorescencia azul, al excitar a 360 nm. En medio básico fuerte aparece un precipitado, probablemente de oro elemental, que no es soluble en ácido fuerte.

Se extrae con Cl<sub>3</sub>CH en medio neutro, amoniacal y acético, dando color amarillo, con sensibilidad máxima 1:330.000.

Selenio (IV)

Las disoluciones hidroalcohólicas presentan coloración amarilla en medio neutro. La sensibilidad es muy baja (1:4.000).

#### Platino(IV)

En disoluciones hidroalcohólicas se producen coloraciones amarilla en medios neutro y básico mientras que en disoluciones acuosas solo la presenta en medio amoniacal.

Se extrae en cloroformo de las disoluciones amoniacales dando color amarillo. Las sensibilidades de todas estas reacciones son bajas.

#### Osmio (VIII)

Se producen, coloraciones amarillas, en medio neutro y básico.

La máxima sensibilidad de la reacción es 1:330.000

Se extrae en cloroformo de las disoluciones acuosas e hidroalcohólicas neutras o ligeramente básicas dando color amarillo. La reacción es poco sensible.

#### Vanadio (V)

Origina coloraciones que en disoluciones acuosas van de rojo a pardo amarillento al aumentar el pH y en disolución hidroalcohólica de anaranjado a amarillento.

La sensibilidad en medio neutro y ácido débil es alta  $1:2 \cdot 10^6$  y  $1:3'3 \cdot 10^6$  respectivamente.

Se extrae en cloroformo en todos los medios excepto en medio básico fuerte, presentando color rojo o amarillo, con sensibilidad máxima  $1:2 \cdot 10^6$  en medio neutro.

Molibdeno (VI)

Sólo reacciona en medio amoniacal apareciendo una coloración amarilla, extraíble en cloroformo. Las sensibilidades son bajas.

Aluminio (III)

Origina una coloración amarilla en medio neutro y ácido débil de mayor sensibilidad en disolución acuosa - que en hidroalcohólica. (1:2.000.000).

En disoluciones acuosas neutras presenta una fluorescencia naranja de sensibilidad  $1:5 \cdot 10^6$ , al excitar a 360 nm.

Hierro (III)

Presenta color amarillo en disolución hidroalcohólica mientras que en disolución acuosa presenta color rojo.

La sensibilidad es mayor en disolución acuosa neutra ( $1:4 \cdot 10^6$ ) que en disolución hidroalcohólica (sensibilidad máxima en medio ácido  $1:10^6$ ).

Talio (III)

Origina coloraciones que van del anaranjado al amarillo en medios neutro y ácido.

En disolución hidroalcohólica neutra la sensibilidad es mayor,  $1:3 \cdot 3 \cdot 10^6$ .

En disoluciones hidroalcohólicas se extrae sólo en medios neutro y ácido débil mientras que en disolución acuosa lo hace en todos los medios en los que se observó.

### Berilio (II)

En medio acuoso, da lugar a la formación de un compuesto de color ligeramente amarillo a pH débilmente básico de escasa sensibilidad 1:20.000 mientras que en medio hidroalcohólico no se aprecia reacción.

Se extrae con cloroformo, coloreando de rosa la capa orgánica, con igual sensibilidad.

### Cerio (IV)

El comportamiento de este ión frente al reactivo es distinto si este se disuelve en agua o en etanol.

En el primer caso sólo presenta reacción en medio neutro y básico débil, mostrando baja sensibilidad (1:200.000 como máximo). El producto que se extrae con cloroformo es de color rojo o amarillo según que el pH sea 7 ó 9. La sensibilidad disminuye al extraer.

En el segundo caso se forma complejo en todos los medios ensayados. Las sensibilidades son muy bajas en medio neutro y ácido (1:40.000 máximo) y altas en medio básico (1:5.10<sup>6</sup>).

Presenta ligera fluorescencia azul a la longitud de onda de excitación de 360 nm.

Aparentemente no se extrae nada al agitar con  $\text{Cl}_3\text{CH}$ , sin embargo al someter la muestra a iluminación ultravioleta se induce una fluorescencia azul en la capa orgánica en todos los casos excepto en medio ácido fuerte.

La sensibilidad máxima, de 1:200.000, corresponde a medio amoniacal.

### Galio (III)

Origina coloración amarilla que en disolución hidroalcohólica se aprecia en toda la escala de pH mientras que en disolución acuosa, sólo se observa en medio neutro y ácido. La sensibilidad es mayor en disolución hidroalcohólica y medio acético o básico fuerte (1:2'5.10<sup>6</sup>).

El complejo muestra fluorescencia naranja en disolución acuosa para valores de pH comprendidos entre 3 y 7, a la longitud de excitación de 360 nm. Presenta un límite de identificación máximo de 1:10<sup>6</sup> en medio neutro.

" La coloración amarilla no es extraída por el cloroformo.

### Indio (III)

Da lugar a una coloración anaranjada o amarilla -en disolución acuosa- que aparece en toda la gama de pH -excepto en medio ácido fuerte.

Es una coloración sensible (de 1:2.10<sup>6</sup> a 1:2'5 . 10<sup>6</sup>) excepto en medio básico fuerte.

En disolución hidroalcohólica aparece coloración amarilla sólo en medio neutro; es de notable sensibilidad (1:4.10<sup>6</sup>), aunque se va decolorando lentamente.

Las disoluciones acuosas neutras y acéticas presentan fluorescencia naranja, de sensibilidades 1:0'2.10<sup>6</sup> y 1:0'5.10<sup>6</sup> respectivamente (cuando se excita a 360nm).

No se extrae con cloroformo.

### Hierro (II)

En disoluciones acuosas e hidroalcohólicas, tan-

to en medio neutro como acético, origina coloraciones amarilla (sensibilidad máxima en medio neutro  $1:5 \cdot 10^6$ ) y anaranjada (sensibilidad máxima en medio neutro  $1:5 \cdot 10^6$ ) respectivamente.

De la disolución hidroalcohólica sólo se extrae el compuesto de color amarillo, a  $\text{pH} = 7$ , y con escasa sensibilidad. En cambio de la disolución acuosa se extrae a todos los  $\text{pH}$ , dando color amarillo a la capa orgánica en medio neutro y ácido ( $1:3'3 \cdot 10^6$  es la máxima sensibilidad, en medio neutro) y color rojo o rosa en medio básico, aunque con precipitado de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  en la interfase.

#### Lantano (III)

Reacciona, tanto en disolución acuosa como en hidroalcohólica, en medios neutro y básico, originando color amarillo, con sensibilidades del orden de  $1:2.000.000$ .

Se extrae en cloroformo de la disolución acuosa débilmente básica dando color rosa con sensibilidad  $1:2'5 \cdot 10^6$ . (Precipita en la interfase).

El complejo en disolución acuosa débilmente básica y su extracto en cloroformo presentan débil fluorescencia anaranjada (sensibilidad  $1:10^5$ ) al excitar a  $360 \text{ nm}$ .

#### Ytrio (III)

Reacciona en forma similar a la descrita para el  $\text{La}(\text{III})$ . Así origina color amarillo en medio neutro y básico, con sensibilidad notable ( $1:5 \cdot 10^6$ ) que es algo más baja en medio básico fuerte.

Se extrae con cloroformo únicamente de la disoluu

ción acuosa débilmente básica (sensibilidad  $1:2 \cdot 10^6$ ) apareciendo en la interfase precipitado de color amarillo.

El complejo de Y(III) exhibe ligera fluorescencia naranja ( $1:0'5 \cdot 10^6$ ) tanto en disolución acuosa como hidroalcohólica.

#### Torio (IV)

Al agregar disolución acuosa de pirilidén-o-hidroxianilina sobre otra de Th(IV) se producen en medio neutro y básico coloraciones amarillas de sensibilidad máxima en medio neutro, ( $1:10^6$ ).

Se extrae con cloroformo únicamente de la disolución amoniacal, con color amarillo y baja sensibilidad -- ( $1:100.000$ ).

#### Circonio (IV)

Reacciona lentamente en frío y mas rápidamente al calentar, originando color amarillo en medio neutro y básico débil. La sensibilidad máxima, que corresponde a la reacción en disolución hidroalcohólica es  $1:4 \cdot 10^6$ .

Se extrae en cloroformo de la disolución acuosa.

#### Uranio (VI)

Coloración amarilla anaranjada en medio neutro y básico, mas sensible en disolución acuosa amoniacal,  $1:2 \cdot 10^6$ , que en disoluciones hidroalcohólicas.

Se extrae en cloroformo.

#### Manganeso (II)

Origina tanto en disolución hidrcoahóhica (pH 7 a 12) como en disolución acuosa (pH 3 a 10) color amarillo, con máxíma sensibilidad, de  $1:4 \cdot 10^6$ , en disolución acuosa - débilmente básica.

Se extrae en cloroformo, con color rojo intenso y sensibilidad elevada, igual a  $1:20 \cdot 10^6$ .

### Cobalto (II)

Reacciona originando un color rosa o anaranjado - de forma más sensible en disolución hidroalcohóhica que en disolución acuosa ( $1:6'6 \cdot 10^6$ , y  $1:4 \cdot 10^6$  respectivamente, am bas en medio neutro).

Se extrae con  $\text{Cl}_3\text{CH}$  en medio neutro y básico, - con color rosa a rojo y sensibilidad máxíma de  $1:6'6 \cdot 10^6$ .

### Niquel (II)

Produce coloraciones amarillas en disolución hidroalcohóhica y anaranjada en disolución acuosa, en todos - los medios ensayados, excepto en disoluciones hidroalcohóhicas fuertemente ácidas.

La coloración observada corresponde a un complejo 1:2 ya mencionado por Geary y Nickless (1) cuyas constantes de estabilidad calcularon, siendo estas  $\log K_1 = 12'9$  y  $\log K_2 = 8'3$ .

El límite de identificación es mayor en disolu -- ción hidroalcohóhica  $1:10^7$ , que en disolución acuosa,  $1:2 \cdot 10^6$ , (ambas en medio neutro).

Se extrae con cloroformo de las disoluciones hidro -- alcohóhicas neutra y básica presentando color rosa, y de la

disolución acuosa en todos los medios dando coloraciones - que van del amarillo a rojo intenso en medios neutro y bá-sico. Las sensibilidades correspondientes a estas reaccio- nes de extracción son notablemente altas (sensibilidad má- xima 1:15.106).

### Cinc (II)

Coloración roja o amarilla, según se opere en di- solución acuosa o hidroalcohólica, de sensibilidades supe- riores en este último caso (la sensibilidad en disolución hidroalcohólica es  $1:5 \cdot 10^6$  y en disolución acuosa  $1:2 \cdot 10^6$ , ambas en medio débilmente básico).

Según Geary y Nickless se trata de un complejo - 2:1 cuyas constantes determinadas potenciométricamente re- sultaron ser  $K_1 = 10^8$  y  $\log K_2 = 8^0$  (1).

Se extrae en cloroformo con colores de rosa a ro- jo, según los medios y sensibilidad muy elevada ( $1:6^6 \cdot 10^6$ ) de la disolución acuosa débilmente básica .

### Calcio (II)

Coloración amarilla en disolución acuosa neutra y amoniacal y en disolución hidroalcohólica neutra.

Se extrae con color rosa en medio amoniacal. La sensibilidad es baja en todos los casos (1:20.000, como má- ximo).

### Estroncio (II)

Coloraciones amarillas en medios básicos que de- saparecen lentamente.

Se extrae con cloroformo de la disolución hidroalcohólica dando coloraciones rosas. Todas las reacciones son poco sensibles.

### Bario (II)

Aparece color amarillo en medio neutro y básico. La reacción es más sensible que con Ca(II) y Sr(II) llega en disolución hidroalcohólica débilmente básica a  $1:2 \cdot 10^5$

Se extrae en cloroformo de la disolución acuosa débilmente básica dando coloración rosa de baja sensibilidad.

### Cerio (III)

Se produce coloración amarilla intensa en medios neutro y básico, con una sensibilidad comprendida entre  $1:10^6$  y  $1:2 \cdot 10^6$ .

De la disolución acuosa débilmente básica se extrae en cloroformo un compuesto amarillo (sensibilidad  $1:500.000$ ).

### Cobalto (III)

Cuando se adiciona agua oxigenada a una mezcla de pirilidén-o-hidroxianilina y Co(II), en medios ácido, neutro o amoniacal aparece un intenso color rojo, que va desarrollando lentamente a temperatura ambiente y con mayor rapidez al aumentar la temperatura. La sensibilidad en medio amoniacal, es  $1:5 \cdot 10^6$ .

Se extrae en cloroformo de las disoluciones acuosas, neutras o débilmente básicas con sensibilidad máxima

de 1:660.000, en medio amoniacal.

### Iodato

Coloraciones amarillo-naranja en medio neutro, ácido y básico débiles. En medio ácido fuerte, origina coloración violeta.

Los límites de identificación son mayores en medio hidroalcohólico, (1:3'3.10<sup>6</sup> en disolución hidroalcohólica débilmente ácida).

Se extrae en cloroformo con colores que van del amarillo al rosa según los medios. (sensibilidad máxima en disolución hidroalcohólica 1:3'3.10<sup>6</sup>).

### Sulfito

En disolución hidroalcohólica débilmente ácida - se produce coloración amarilla sensible 1:100.000.

### Tiosulfato

Color amarillo débil en disolución hidroalcohólica débilmente ácida extraíble en cloroformo al que comunica coloración rosa débil. Las sensibilidades de estas reacciones son bajas.

### Ferrocianuro

Coloración amarilla en disolución hidroalcohólica y anaranjada en disolución acuosa.

La sensibilidad de la reacción varía de 1:100.000 en disolución acuosa a 1:250.000 en disolución hidroalcohólica.

Bromato

Coloración amarilla, en disoluciones acuosas e hidroalcohólicas fuertemente ácidas a ligeramente básicas, con sensibilidad máxima en disolución hidroalcohólica (1 : 100.000)

Se extrae con cloroformo, de las disoluciones fuertemente ácidas, con sensibilidad máxima de 1:100.000.

Cuando se extrae el producto formado en disolución hidroalcohólica acética con cloroformo aparece, al iluminar con luz ultravioleta de 245 nm, una fluorescencia naranja. Sensibilidad baja 1:40.000.

Periodato

Coloraciones amarillo-anaranjadas, de sensibilidad máxima  $1:2 \cdot 10^6$  y que resultan extraíbles en cloroformo, excepto de las disoluciones hidroalcohólicas fuertemente ácidas, con sensibilidad  $1:10^6$ .

Los extractos clorofórmicos de las disoluciones hidroalcohólicas presentan fluorescencia violeta en medio ácido y neutro, azul en medio básico. (sensibilidad máxima 1:66.000).

Borato

Coloraciones amarilla-anaranjada en todos los medios. La reacción es más sensible en disolución hidroalcohólica neutra (1:200.000).

Se extrae en cloroformo de las disoluciones neutras o ácidas. (sensibilidad máxima 1:200.000).

La extracción en cloroformo mejora algo la sensibilidad, que en medio acuoso neutro es 1:400.000.

### Ferricianuro

Sólo reacciona visiblemente en medios neutro y básico en los que aparece color amarillo extraíble en cloroformo.

Las sensibilidades son bajas.

### Nitrito

En disolución hidroalcohólica -excepto en medio básico fuerte- aparece una coloración amarilla, (sensibilidad 1:200.000) extraíble en cloroformo disminuyendo ligeramente la sensibilidad (1:100.000).

En disolución acuosa ácida se produce coloración amarilla que se extrae con cloroformo. Sensibilidades bajas.

### Nitrato

Al extraer con cloroformo una disolución que contenía nitrato y reactivo, en medio ácido, se observa, cuando se ilumina con luz ultravioleta de 245 nm, una débil -fluorescencia azul.

### Bromuro

De las disoluciones ácidas que contienen  $\text{Br}^-$  y pirilidén-o-hidroxianilina se extrae en cloroformo un producto que presenta -al excitar a 245 nm- fluorescencia violeta, si el medio es débilmente ácido (sensibilidad 1:330.000).

Los extractos clorofórmicos de la disolución hidroalcohólica son fluorescentes al excitar a 245 nm.

(Fluorescencia violeta sensible 1:66.000)



Capítulo 3

Estudio espectrofotométrico del complejo que forma la piri--  
lidénanilina con el ión ferroso. Determinación espectrofoto  
métrica de ferroso.

Del estudio de la reaccionabilidad de la piri--  
denanilina frente a iones inorgánicos cabe destacar el in--  
tenso color violeta que forma con el ión Fe(II) (sensibili--  
dad  $\approx 1:2 \cdot 10^6$ ).

Burgess y Prince(65 y 68) indican para este comple--  
jo la estequiometría 3 : 1 (R : Fe) y estudian su destruc--  
ción en medio ácido, básico y oxidante. Por otra parte Bähr  
y Thämlitz (64), señalan, además del complejo 3 : 1, la exis--  
tencia de otro de estequiometría 2 : 1, e indican así mismo  
que el complejo se decolora al acidificar, alcalinizar, o --  
tratar con oxidantes.

No encontramos sin embargo datos acerca del valor  
de la constante de estabilidad de dicho complejo, ni de su  
aplicabilidad analítica, por lo que dedicamos este capítulo  
de la Memoria a resumir los resultados de nuestras experien--  
cias encaminadas a establecer las condiciones adecuadas pa--  
ra el estudio espectrofotométrico de la estequiometría del  
complejo (que confirma la 3 : 1), de la determinación de su  
constante de estabilidad, y del establecimiento de un nuevo  
método de determinación espectrofotométrica de Fe(II).

Disoluciones empleadas.-

- Disolución de pirilidenanilina al 0'2%.
- Disolución de Fe(II)  $1'24 \cdot 10^{-3}$  M. Preparada a partir de  $(\text{SO}_4)_2\text{Fe}(\text{NH}_4)_2$  y contrastada frente a  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ . Otras disoluciones se prepararon a partir de esta.
- Disoluciones tampón acético:acetato sódico, pH=6.

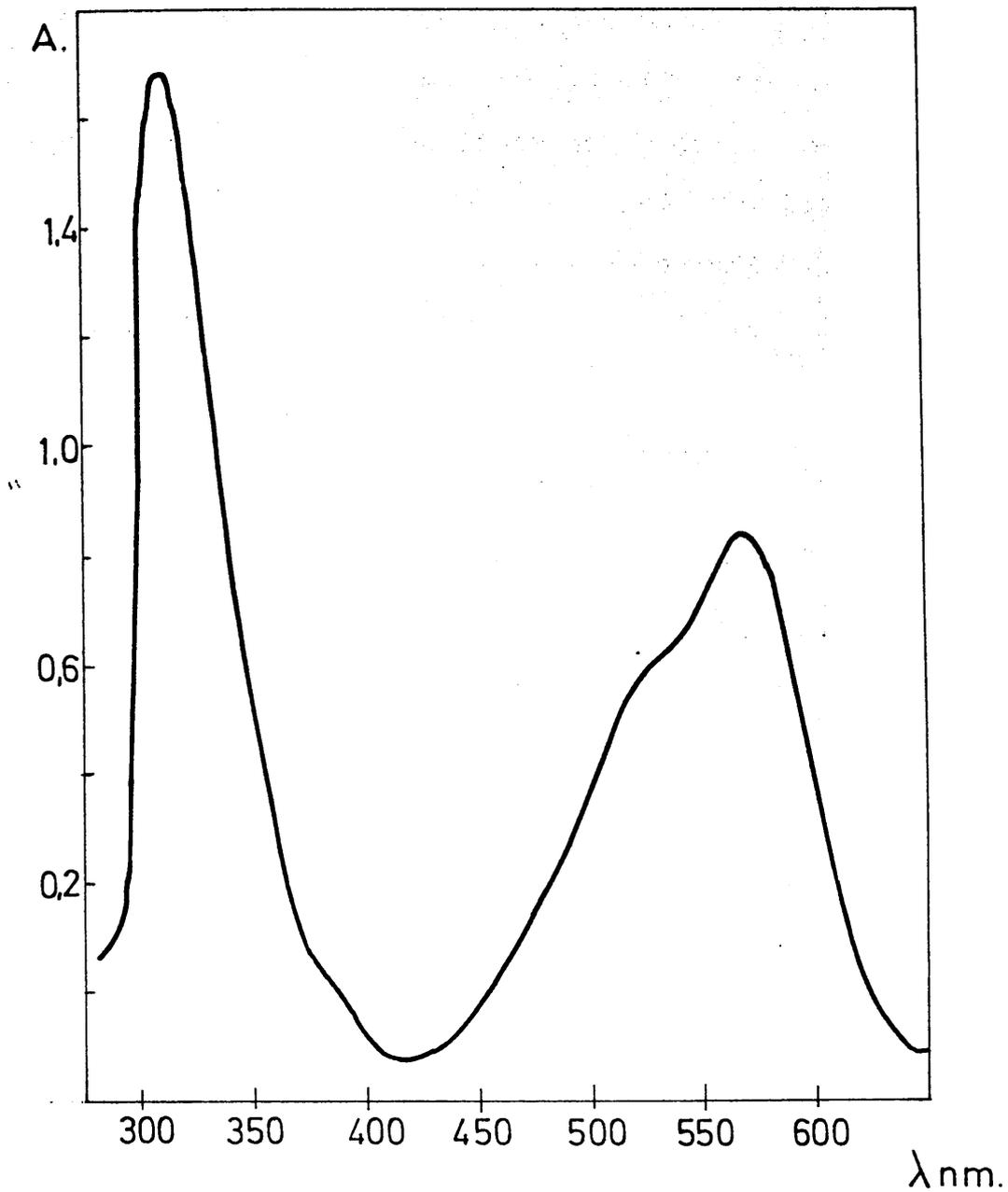
Aparatos utilizados.-

- Espectrofotómetro Beckman DBG.T.
- pH - metro Research.

Espectro de absorción del complejo.-

Se establece sobre una disolución  $1'2 \cdot 10^{-4}$  M en Fe(II) y  $4'39 \cdot 10^{-3}$  M en pirilidenanilina a pH 6 conseguido por adición de 5 ml de tampón acético : acetato sódico (en 25 ml) frente a un blanco preparado en las mismas condiciones y exento de Fe(II).

Los resultados obtenidos se representan en la gráfica nº 28 en la que se observan dos máximos de absorción a 310 y 570 nm, un punto de inflexión a 517 nm y un mínimo a 415 nm (la disolución de pirilidenanilina no absorbe en esta zona del espectro, gráfica nº 5).

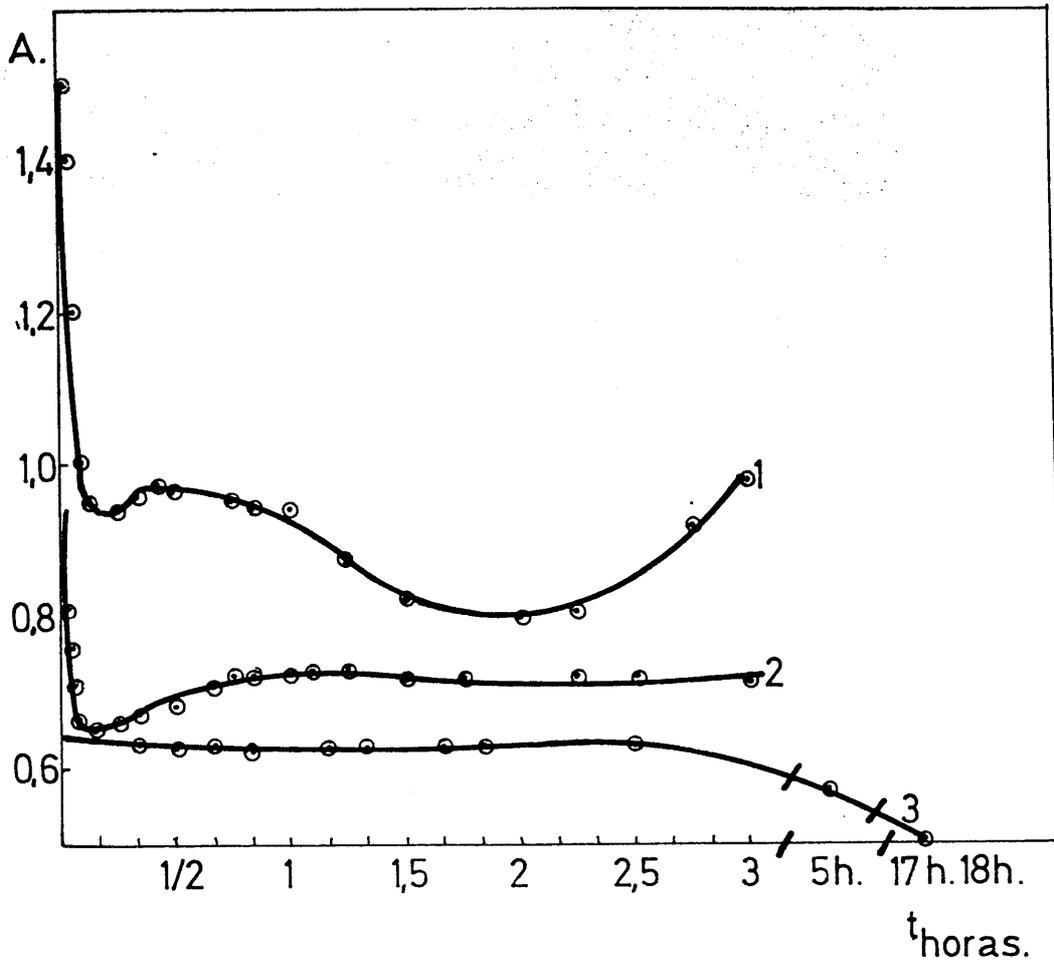


Grafica nº 28. Espectro de absorción del complejo ferroso de la pirilidenanilina.

Influencia del orden de adición de reactivos y estabilidad de las disoluciones de complejo.-

Se estudió dicha estabilidad tanto en medio acuoso como en medio hidroalcohólico (con el reactivo disuelto en etanol). Con el fin de establecerla se prepararon cuatro matraces de 100 ml en los que se introdujeron 50 ml de reactivo de 2 gr/l, disuelto en agua o en etanol del 95%, y 30 ml de disolución de Fe(II)  $1.24 \cdot 10^{-3}$  M llevando a 100 ml con agua desionizada. Se empleó este orden para una experiencia y el orden catión: reactivo: agua, en otra.

Los resultados obtenidos, tras medir la absorbancia a 570 nm, se representan en la gráfica nº 29, de donde se deduce la notable influencia que tiene el orden de adición si el medio es hidroalcohólico así como la menor estabilidad de la disolución, mientras que utilizando disolución acuosa del reactivo, aunque las absorbancias resultan algo menores, la disolución de complejo es estable entre 15 minutos y 2 horas, y no viene influido por el orden de adición de los reactivos, por lo que las siguientes experiencias se realizaron en medio acuoso.



Grafica nº 29. Estudio espectrofotométrico del complejo ferroso de la pirilidenanilina. Estabilidad del complejo.

Curva 1: disolución hidroalcohólica, orden de adición: reactivo-Fe(II). Curva 2: disolución acuosa.

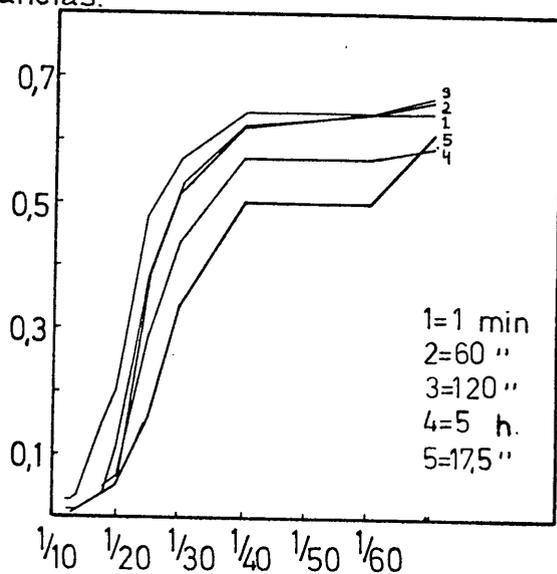
Influencia de la concentración de reactivo.-

Para establecerla se midieron las absorbancias de disoluciones de Fe(II) y pirilidenanilina en función del tiempo, en relaciones molares 1:2, 1:3, 1:4, 1:8, 1:10, 1:15, 1:20, 1:30, 1:50, 1:60, manteniendo constante la concentración de Fe(II) en  $1,25 \cdot 10^{-4}$  M.

De los resultados de estas experiencias, que se representan en la gráfica nº 30, se deduce que, para concentraciones constantes de Fe(II), la absorbancia aumenta conforme lo hace la concentración de reactivo hasta que se alcanza la relación molar 1:30. (Fe:R) a partir de la cual permanece prácticamente constante hasta la relación 1:60, al menos para tiempos inferiores a 5 horas. Puede observarse también que para esas relaciones molares los valores de la absorbancia permanecen estables durante las dos primeras horas.

Grafica nº 30. Estudio espectrofotométrico del complejo ferroso de la pirilidenanilina. Influencia del exceso de reactivo. (Tabla A-17)

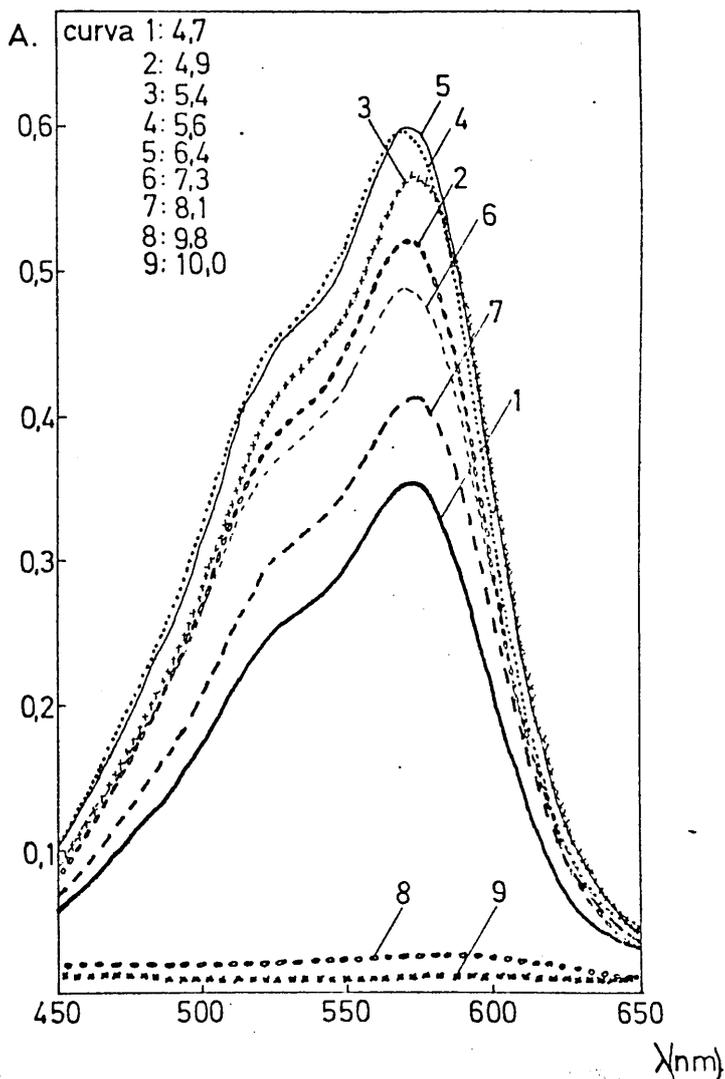
Absorbancias.



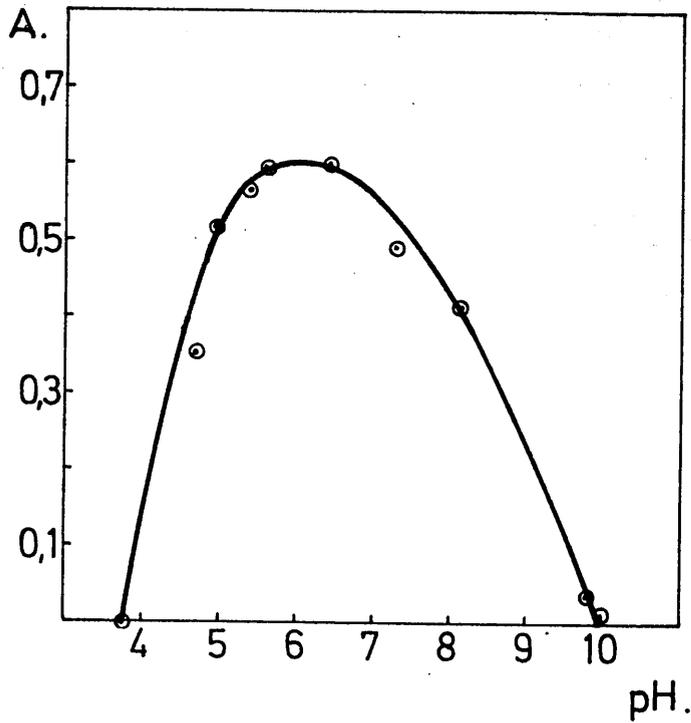
Relaciones molares.

Espectro del complejo pirilidenanilina - Fe(II) en función del pH.-

Se establecieron operando sobre disoluciones -  $1'25 \cdot 10^{-4}$  M en Fe(II) y  $3'77 \cdot 10^{-3}$  M en pirilidenanilina cu yos pH se variaron por adición de ClH o de NaOH. Los espec tros obtenidos son representados en la gráfica nº 31. A - partir de estos se construye la gráfica 32, representación de las absorbancias a 570 nm, en la que se aprecia muy - bién que la zona de máxima absorción corresponde a valores de pH comprendidos entre 5'5 y 7 aproximadamente.



Grafica nº 31. Estudio espectrofotométrico del complejo ferroso de la pirilidenanilina. Espectros en función del pH.



Grafica nº 32. Estudio espectrofotométrico del complejo ferroso de la pirilidenanilina. Variación de la absorbancia con el pH.

Efecto del pH sobre la estabilidad del complejo.-

Para establecerlo se miden las absorbancias de disoluciones  $1'25 \cdot 10^{-4}$  M. en Fe(II) y  $3'77 \cdot 10^{-3}$  M en pirididnanilina, a distintos valores de pH en función del tiempo. De los resultados obtenidos -Tabla nº 24- que confirman lo anteriormente indicado respecto al intervalo óptimo de pH se deduce, además, que las disoluciones de complejo, en estas condiciones, resultan suficientemente estables desde un cuarto de hora después de su preparación hasta la hora y cuarto, y tanto más cuanto más próximo es el pH a 6 .

Experiencias posteriores permiten afirmar que utilizando disoluciones reguladoras acético/acetato de pH 6 y 6'6 (concentración adecuada 5 ml. en 25 ml) se obtienen resultados similares y que las disoluciones resultan más estables -al menos durante tres horas .(Tabla nº 25).



Tabla nº 25

tiempo	pH=6'0 A.10 <sup>3</sup>	pH=6'6 A.10 <sup>3</sup>	tiempo	pH=6'0 A.10 <sup>3</sup>	pH=6'6 A.10 <sup>3</sup>
10	695	670	160	680	670
20	695	660	175	690	660
40	690	655	190	695	650
55	685	663	205	700	665
70	670	680	285	695	655
100	683	665			
115	684	670			
130	688	670			
145	690	660			

Determinación de la estequiometría y de la constante de inestabilidad del complejo.-

Al estudiar la influencia del exceso de reactivo se ha puesto de manifiesto que es preciso gran exceso del mismo (30 veces la de Fe<sup>++</sup>) para que las medidas de absorbancia alcancen un valor máximo y estable por lo que decidimos aplicar para la determinación de la estequiometría de este complejo, así como el valor de su constante de inestabilidad, el método espectrofotométrico de Bent y French - (99)o método del logaritmo límite, que es adecuado para el estudio de complejos muy disociados (100 y 101)

Con el fin de obtener los datos necesarios para

la correcta aplicación de este método se opera a pH 6 - conseguido por adición de 5 ml de disolución reguladora de acético-acetato- sobre dos series de 6 y 13 matraces de 25 ml respectivamente.

En la primera de ellas se mantiene constante - la concentración de pirilidenanilina ( $6 \cdot 10^{-3}$  M) variándose se la concentración de Fe(II) ( $1'6 \cdot 10^{-5}$ ,  $3'2 \cdot 10^{-5}$ ,  $4'8 \cdot 10^{-5}$ ,  $6'4 \cdot 10^{-5}$ ,  $8 \cdot 10^{-5}$  y  $8'8 \cdot 10^{-5}$  M). Los resultados obtenidos en esta experiencia se reúnen en la tabla nº 26 a partir de la que se construye la gráfica nº 33.

En la otra serie se mantiene constante la concentración de Fe(II) ( $1'6 \cdot 10^{-4}$  M) y se varía la de pirilidenanilina ( $2'4 \cdot 10^{-3}$ ,  $2'52 \cdot 10^{-3}$ ,  $2'64 \cdot 10^{-3}$ ,  $2'76 \cdot 10^{-3}$ ,  $2'88 \cdot 10^{-3}$ ,  $3'0 \cdot 10^{-3}$ ,  $3'24 \cdot 10^{-3}$ ,  $3'36 \cdot 10^{-3}$ ,  $4'8 \cdot 10^{-3}$ ,  $7'2 \cdot 10^{-3}$ ,  $9'6 \cdot 10^{-3}$ ,  $12'0 \cdot 10^{-3}$  y  $14'4 \cdot 10^{-3}$  M). Los resultados obtenidos de la lectura de las absorbancias a 570 nm se reúnen en la tabla nº 27 y se representan en la gráfica nº 34.

Teniendo en cuenta que para un complejo  $Fe_m Pa_n$ , y a partir de su constante de inestabilidad,  $K_{in}$ , se deduce que  $\log [Fe_m Pa_n] = m \log [Fe^{++}] + n \log [Pa] - \log K_{in}$ .

De dichas representaciones gráficas se deduce para n el valor de 0'94 y para m el valor de 3'08, lo que indica que la estequiometría del complejo es 1:3, que está de acuerdo con lo indicado en la bibliografía (65 y 68).

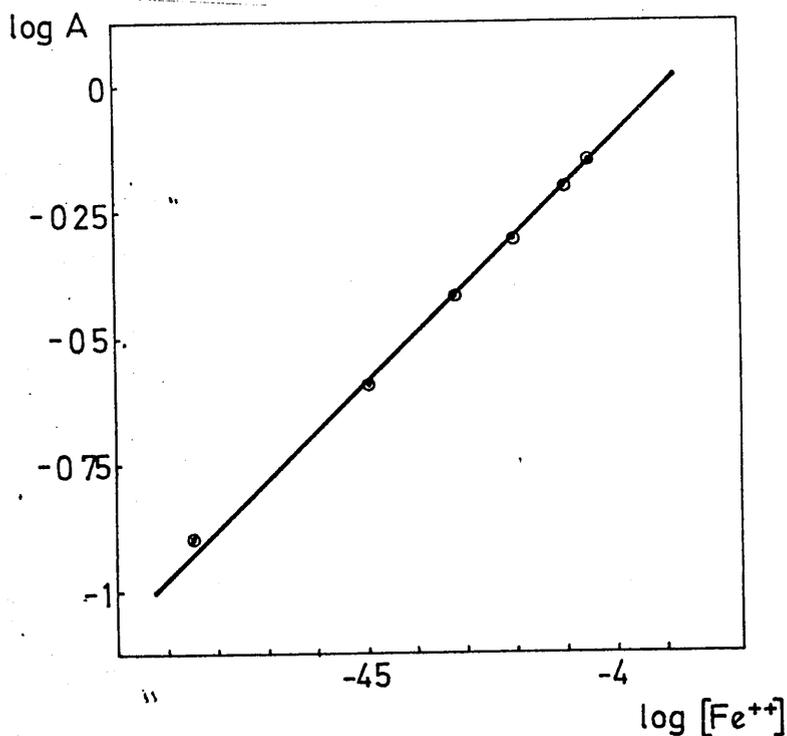
Tabla nº 26

<u>ml. Fe(II)</u>	<u>A.10<sup>3</sup></u>	<u>[Fe(II)] mol/l</u>	<u>log [Fe<sup>++</sup>]</u>	<u>log A</u>
0'4	125	0'000016	-4'796	-0'903
0'8	255	0'000032	-4'494	-0'593
1'2	382	0'000048	-4'319	-0'418
1'6	493	0'000064	-4'194	-0'307
2'0	625	0'000080	-4'097	-0'204
2'2	695	0'000088	-4'055	-0'158

"

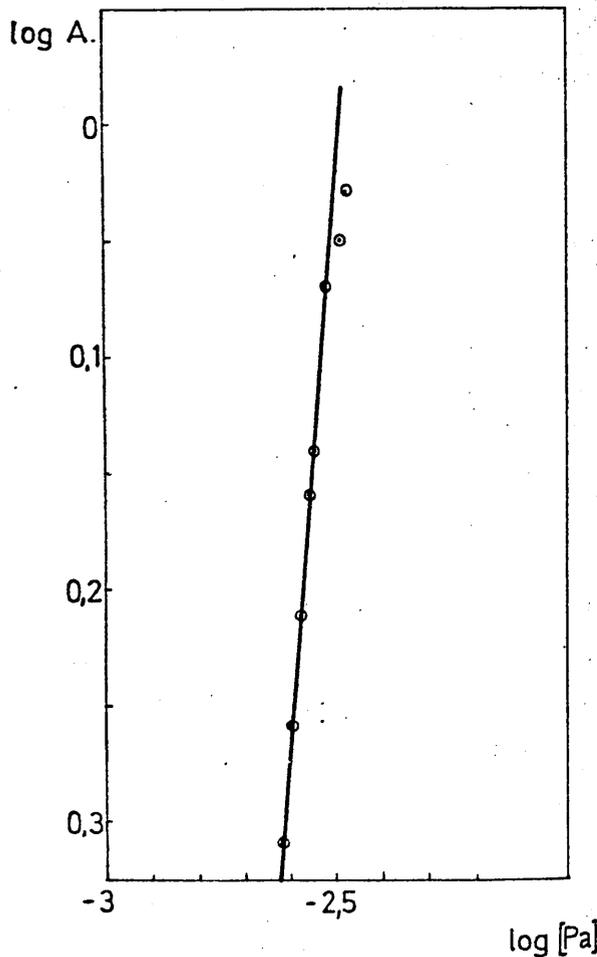
Tabla nº 27

<u>ml Pa</u>	<u>A.10<sup>3</sup></u>	<u>[Pa] mol/l</u>	<u>log [Pa]</u>	<u>log A</u>
2'0	490	0'00240	-2'620	-0'31
2'1	550	0'00252	-2'598	-0'259
2'2	610	0'00264	-2'578	-0'212
2'3	695	0'00276	-2'559	-0'158
2'4	720	0'00288	-2'541	-0'140
2'5	850	0'00300	-2'523	-0'070
2'7	890	0'00324	-2'489	-0'050
2'8	935	0'00336	-2'474	-0'029
4'0	1210	0'00480	-2'319	0'083
6'0	1256	0'00720	-2'143	0'099
8'0	1279	0'00960	-2'018	0'107
10'0	1263	0'01200	-1'921	0'101
12'0	1277	0'01440	-1'842	0'106



Grafica nº 33. Determinación estequiometria complejo ferroso de la pirilidenanilina. Metodo Bent y French. A [reactivo] constante.

Grafica nº 34. Determinación estequiometria complejo ferroso de la pirilidenanilina. Metodo Bent y French. A [cation] constante.



log [Pa]

Cálculo de la constante de inestabilidad del complejo

Con los resultados recogidos en la tabla nº 26 y nº 27 se calcularon los valores de pK(10'45, 10'47, 10'48, 10'48, 10'49 y 10'50) de donde deducimos que el valor del pK será  $10'48 \pm 0'02$ .

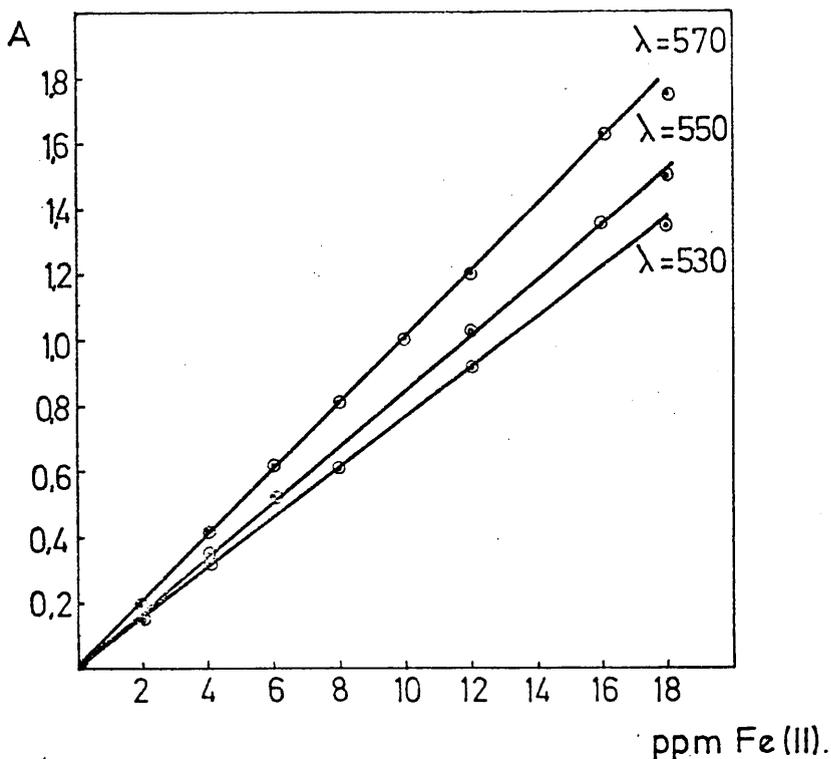
Cumplimiento de la ley de Lambert-Beer

Al objeto de comprobar su cumplimiento se prepararon 9 matraces de 25 ml en los que se introdujeron de 2 a 18 ppm de Fe(II), 10 ml de disolución de pirilidenanilina  $5'62 \cdot 10^{-3}$  M y 5 ml de tampón acético-acetato de pH = 6, enrasando a 25 ml con agua desionizada.

Las absorbancias, medidas a 530, 550 y 570 nm, se relacionan en la tabla nº 28 y se representan en la gráfica nº 35 de la que se deduce que se cumple la ley de Beer en el intervalo comprendido entre 2 y 17 ppm de Fe(II).

Tabla nº 28

ppm λ	2	4	6	8	10	12	16	18	A x 1000
570	0'197	0'420	0'620	0'810	1'004	1'208	1'630	1'750	
550	0'168	0'353	0'525	0'677	0'860	1'025	1'355	1'495	
530	0'153	0'320	0'465	0'610	0'780	0'915	1'223	1'350	



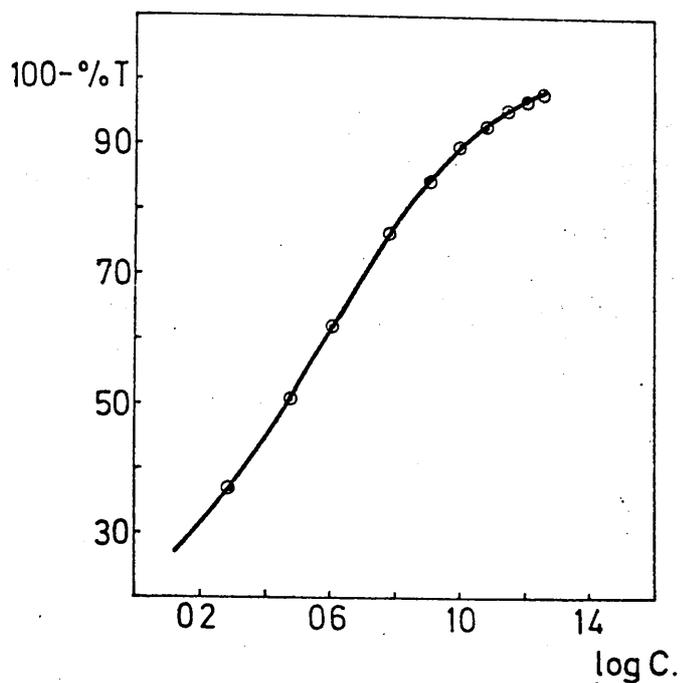
Grafica nº 35. Determinación espectrofotométrica de Fe(II). Cumplimiento Ley de Beer.

Cálculo del coeficiente de extinción molar del complejo

A partir de los datos anteriores se calcula el valor de  $\epsilon$ , que resulta ser  $5625 \pm 60$ .

Representación de Ringbom

Al objeto de delimitar la zona de mínimo error realizamos la representación de Ringbon a partir de los datos obtenidos de la ley de Beer a 570 nm. De esta representación, (gráfica nº 36), se deduce que la zona de mínimo error es la comprendida entre 4 y 10 ppm de Fe(II).



Grafica nº 36. Determinación espectrofotométrica de Fe(II). Representación de Ringbom.

### Método operatorio

En un matraz aforado de 25ml, se introduce el volumen de disolución necesario de Fe(II) para que su concentración esté comprendida entre 4 y 10 ppm, 10 ml de disolución 1 gr/1 de reactivo y 5 ml de tampón de pH = 6 de acético-acetato. A los 15 minutos de preparada se mide su absorbancia a 570 nm frente a un blanco que contiene idéntica concentración de todos los reactivos excepto Fe (II). La línea patrón se construye operando en las condiciones indicadas sobre disoluciones de concentración en Fe(II) exactamente conocidas y comprendidas entre 4 y 10 ppm.

### Estudio del error

Para estudiar el error se prepararon, según el -

método propuesto, 8 matraces que contenían 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13 y 15 ppm de Fe(II) respectivamente.

Los resultados obtenidos, tabla nº 29, indican que el error de las determinaciones es inferior al 1'5% - dentro del intervalo de concentraciones estudiado.

Tabla nº 29

Fe <sup>++</sup> puesto ppm	A.10 <sup>3</sup>	Fe(II) hallado ppm	diferencia	error
" 1	95	0'95	0'05	5
3	303	2'98	0'02	0'66
5	500	4'95	0'05	1'00
7	720	7'10	0'1	1'43
9	900	8'90	0'1	1'11
11	1105	10'95	0'05	0'45
13	1300	12'85	0'15	1'15
15	1500	14'85	0'15	1'00

Reproducibilidad

Para establecerla se miden las absorbancias correspondiente a dos series de disoluciones- preparadas según el método propuesto- de 10 matraces de 25 ml cada una, en los que se introdujeron 6 y 10 ppm de Fe(II) respecti-

vamente.

Para la serie de 6 ppm las lecturas de absorbancia son: 0'617, 0'615, 0'620, 0'626, 0'615, 0'615, 0'609, 0'620, 0'614 y 0'625, lo que supone 6'07, 6'05, 6'09, 6'15, 6'05, - 5'99, 6'09, 6'14 ppm de Fe(II) respectivamente. De ahí deduciremos que la varianza es  $\pm 0'0022$ ; desviación típica  $\pm 0'047$ , y la desviación media  $\pm 0'015$ .

En la tabla de Fischer para  $P = 0'05$  y  $N = 9$ , tenemos  $t = 2'262$ . Cualquiera de las determinaciones efectuadas, tiene el 95% de probabilidades de encontrarse comprendida entre los límites  $\bar{x} \pm t \sigma = 6'072 \pm 0'047 \cdot 2'262$ , o sea entre 6'18 y 5'96.

El error relativo encontrado sobre el valor medio es del 0'55%.

La lectura de absorbancias leídas para 10 ppm son: 1'013, 1'013, 1'010, 1'020, 1'006, 1'019, 1'012, 1'012, 1'009 y 1'009 lo que supone 10'01, 10'01, 9'98, 10'08, 9'94, 10'07, 10'00, 10'00, 9'97, y 9'97 ppm de Fe(II). El valor medio resultante es 10'003 ppm. La varianza tendrá un valor de 0'0019, la desviación típica  $\pm 0'043$  y la desviación media  $\pm 0'013$ .

En la tabla de Fischer para  $P = 0'05$  y  $N = 9$  tenemos  $t = 2'262$ . Cualquiera de las determinaciones efectuadas tiene el 95% de probabilidades de encontrarse comprendido entre los límites  $\bar{x} \pm t \sigma = 10'003 \pm 0'043 \cdot 2'262$ , o sea 11'0 y 9'9. El error relativo sobre el valor medio encontrado es del 0'39%.

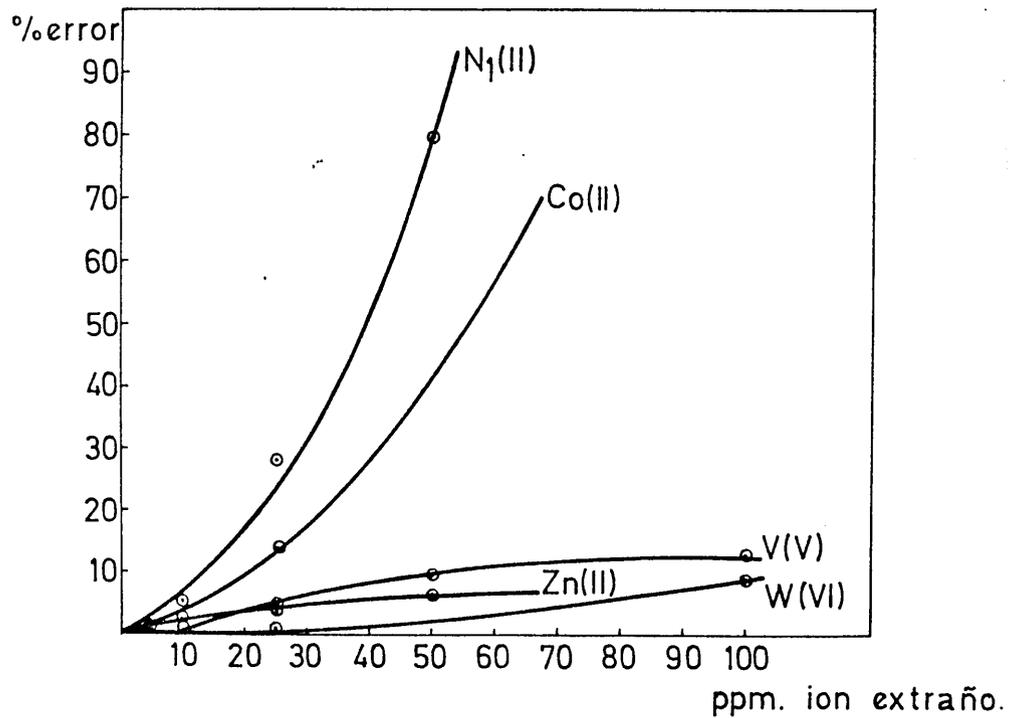
Interferencias en la determinación de Fe(II)

Para realizar este estudio se opera, según el método propuesto, sobre disoluciones de Fe(II) de 8 ppm, a las que se agregan cantidades variables del ión extraño a ensayar. De los resultados obtenidos, que se representan en las gráficas nº 37 y 38, se deduce que no interfieren, aún en concentraciones de 100 ppm, los iones Mo(VI), UO<sub>2</sub>(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II), Mg(II), Rb(I), Cs(I), F<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>, y BO<sub>2</sub><sup>-</sup>.

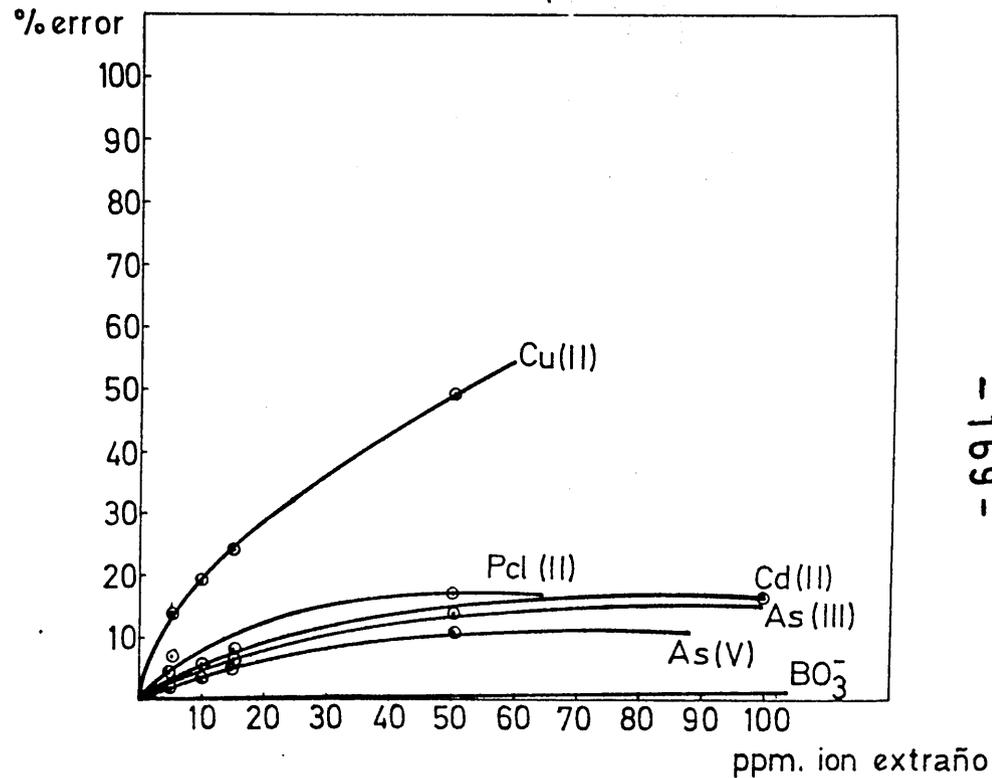
En la tabla nº 30, se indica la tolerancia (E≤5%) determinada para cada uno de los iones ensayados.

Tabla nº 30

ión	tolerancia	ión	tolerancia
Cu(II)	1'5	Sr(II)	> 100
Cd(II)	9	Ba(II)	> 100
Pd(II)	6	Mg(II)	> 100
As(III)	6	Rb(I)	> 100
As(V)	15	Cs(I)	> 100
W(VI)	74	Li(I)	> 100
V(V)	25	F <sup>-</sup>	> 100
Mo(VI)	> 100	PO <sub>4</sub> <sup>≡</sup>	> 100
UO <sub>2</sub> (II)	> 100	I <sup>-</sup>	> 100
Mn(II)	45	Br <sup>-</sup>	> 100
Co(II)	12	Cl <sup>-</sup>	> 100
Ni(II)	8	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	> 100
Zn(II)	31	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	> 100
Ca(II)	> 100	BO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	> 100



Grafica nº 37



Grafica nº 38

Determinación espectrofotométrica de Fe(II). Influencia de iones extraños. (Tabla A-18)

Estudio cualitativo de extracción de aniones con el complejo ferroso de la pirilidenanilina.

El complejo ferroso no es extraíble en disolventes orgánicos tales como cloroformo, nitrobenceno, etc.... mientras que por el contrario si lo es en presencia de aniones como  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$  etc. probablemente por la formación de asociaciones iónicas eléctricamente neutras.

En vista de estos hechos se estudió la extracción desde el punto de vista cualitativo de aniones con dicho complejo.

Disoluciones empleadas.-

Disolución de tris pirilidenanilina:  $\text{Fe(II)} \cdot 5 \cdot 10^{-3}$  M.

Se preparó pesando y disolviendo juntos la cantidad adecuada de pirilidenanilina y sulfato ferroso amónico hexahidrato.

Disoluciones de aniones

Se prepararon a partir de reactivos puros de forma que contuvieran 1 gr/l. en el anión correspondiente

Técnica operatoria

Se ensayó la extracción en cuatro disolventes orgánicos: cloroformo, nitrobenceno, benceno y alcohol isoamílico, empleando en todos los casos 2 ml de reactivo  $5 \cdot 10^{-3}$  M 1 ml de anión 1 gr/l y 3 ml de disolvente, agi--

tando a continuación durante 1 minuto y dejando separar - las fases.

De los resultados obtenidos, que se resumen a - continuación en la tabla nº 31, se deduce que no hay ex-- tracción apreciable en benceno, que la extracción en ni-- trobenceno es regular y que en cloroformo y alcohol isoa-- mílico la extracción de aniones es buena, siendo de destacar que se extraen muy bien en estos disolventes los si-- guientes:  $\text{CN}^-$  ,  $\text{SCN}^-$  ,  $\text{I}^-$  ,  $\text{NO}_3^-$  ,  $\text{ClO}_4^-$  ,  $\text{IO}_4^-$  , tetrafenil borato,  $\text{BrO}_3^-$  y  $\text{C}_2\text{O}_4^{=}$  .

TABLA Nº 31

anión	cloroformo		nitrobenzeno		benzeno		al. isoamílico	
	capa acuosa	c. orgánica	capa acuosa	c. orgánica	capa acuosa	c. orgánica	capa acuosa	c. orgánica
$\text{CO}_3^-$	pp. color amarillo	incoloro	rosa-amarillento	amarillo	rosa opalescente (con pp. marrón) a 5' marrón	incoloro	marrón	incoloro
$\text{BO}_2^-$	color rojo cereza a los 5' amarilla	incoloro	violeta	opalescente	violeta	"	violeta interfase pp. marrón	"
$\text{F}^-$	violeta	incoloro	violeta	amarillo	"	"	violeta	"
$\text{SiO}_3^-$	violeta forma emulsión	incolora	violeta con pp.	amarilla opalescente	" emulsión	"	violeta débil	"
$\text{PO}_4^{3-}$	rojo violeta.	incoloro	violeta	amarilla	"	"	violeta	"
$\text{AsO}_4^{3-}$	violeta pequeña emulsión	incoloro	violeta opalescente (decolora en 5')	amarillo	"	"	"	"
$\text{CrO}_4^-$	pp. marrón	incoloro	marrón	emulsión	marrón rojizo	"	amarillo (emulsión) pp. marrón interfase	"
$\text{IO}_3^-$	violeta	incoloro	violeta	amarillo	violeta	"	violeta	"
$\text{SO}_4^-$	violeta	incoloro	violeta	amarillo	"	"	"	"
$\text{S}_2\text{O}_3^-$	violeta	incoloro	violeta	amarillo	"	"	"	"
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	pp. azul	incoloro	pp. azul azafata	amarillo	azul opalescente	"	azul	incoloro

anión	cloroformo		nitrobenzeno		benzeno		al. isoamílico	
	capa acuosa	c. orgánica	capa acuosa	c. orgánica	capa acuosa	c. orgánica	capa acuosa	c. orgánica
CN <sup>-</sup>	violeta	azúl	violeta	azúl verdo- so	azúl violá- ceo	violeta	violeta	azúl
SCN <sup>-</sup>	pp. violeta	azúl	violeta	azúl	azúl violá- ceo	"	violeta	azúl violá- ceo
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	pp. azúl	incoloro	pp. azúl ver- doso (quizás azúl)	ligeramente verde	azúl	"	azúl inten- so	azúl muy dé- bil?
I <sup>-</sup>	violeta	rojo	ligeramente violeta	violeta in- tenso	violeta	"	violeta	violeta
Br <sup>-</sup>	violeta	incoloro	violeta	violeta opa- lescente	"	"	violeta	violeta dé- bil
Cl <sup>-</sup>	violeta	incoloro	violeta	opalescente incoloro	"	"	violeta débil	incoloro
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	violeta	opalescente	violeta	violeta	"	"	violeta	violeta
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	violeta	incoloro	violeta	azúl ines- table	"	"	violeta	violeta azulado
S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>=</sup>	violeta, se decolora	ligeramente amarillo	violeta dé- bil se deco- lora 5 min.	amarillo	violeta cla- ro (5' ma- rrón)	"	" se decolora 5 min.	incoloro
Mo <sub>4</sub> O <sub>4</sub> <sup>=</sup>	violeta pp. interfase	incoloro	violeta	violeta muy débil	violeta	"	rojizo inter- fase pp. violeta	incoloro
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	violeta	incoloro	violeta	violeta opa- lescente	"	"	violeta	incoloro
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	violeta	violeta	ligeramente violeta	violeta intenso	violeta	"	violeta	violeta dé- bil

TABLA Nº 31

(Continuación)

anión	cloroformo		nitrobenzeno		benzeno		al. isoamílico	
	capa acuosa	c. orgánica	capa acuosa	c. orgánica	capa acuosa	c. orgánica	capa acuosa	c. orgánica
$MnO_4^-$	marrón emulsi <sub>ón</sub>	amarillento						
$AsO_3^-$	violeta	incoloro	violeta	amarillo	violeta	incoloro	violeta (emulsi <sub>ón</sub> )	incoloro
$S^-$	violeta y pp. oscuro	incoloro	violeta os <u>cu</u> ro con pp. negro	ligeramente violeta	violeta con pp. negro	"	violeta pp. negro inter <u>f</u> ase	incoloro
$IO_4^-$	rojo vinoso emulsi <sub>ón</sub>	marrón amarillento	violeta claro	amarillo fuerte opa <u>l</u> escente	violeta rojizo (5 min <u>u</u> tos)	amarillo	rojizo vio <u>l</u> eta	amarillo
$VO_3^{2-}$	violeta	incoloro	azulado turbio	amarillo	violeta cla <u>r</u> o con pp. oscuro	incoloro	incoloro su pp. violeta	verdoso
$WO_4^-$	violeta	incoloro	violeta	amarillo	violeta	incoloro	violeta	incoloro
picra <u>t</u> o	amarillo	amarillento	marrón rojizo opa <u>l</u> escente	rojo	marrón su <u>c</u> io (pp)	ligeramente amarillo	amarillo opa <u>l</u> escente	amarillo
ftala <u>t</u> o	violeta	incoloro	violeta dé <u>b</u> il	violeta opa <u>l</u> escente	violeta	incol <u>r</u> o	violeta	incoloro
tetra <u>f</u> enil borato	violeta in <u>t</u> enso	ligeramente violeta	violeta oscuro	ligeramente violeta	violeta oscuro	"	violeta claro	color vio <u>l</u> eta con pp. violeta
$BrO_3^-$	violeta	incoloro	violeta	opa <u>l</u> escente incoloro	"	"	violeta	incoloro

TABLA Nº 31

(Continuación)

anión	cloroformo		nitrobenceno		benceno		al. isoamílico	
	capa acuosa	c. orgánica	capa acuosa	c. orgánica	capa acuosa	c. orgánica	capa acuosa	c. orgánica
$\text{BO}_3^-$	rosa	ligeramente amarillento	rosa claro	amarillo	violeta rojizo opalescente	amarillento interfase pp. marrón	violeta rojizo opalescente	amarillento
$\text{C}_2\text{O}_4^{=}$	violeta	incoloro	violeta	amarillo	violeta	incoloro	violeta	incoloro
$\text{SO}_3^-$	violeta	incoloro	amarillento emulsión	rojiza inestable	" débil	"	"	"

Se han realizado espectros de absorción, en el visible, de algunos de los complejos extraídos cuyos máximos, mínimos y puntos de inflexión se reúnen en la siguiente tabla nº 32.

Tabla nº 32

<u>anión extraído</u>	<u><math>\lambda_{\text{max.}}</math></u>	<u><math>\lambda_{\text{min.}}</math></u>	<u><math>\lambda_{\text{inflex.}}</math></u>	<u>disolvente</u>
SCN <sup>-</sup>	535	445	635	nitrobenceno
SCN <sup>-</sup>	507	382	---	a. isoamílico
" ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	578	430	526	nitrobenceno
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	674	---	520	nitrobenceno
I <sup>-</sup>	573	---	525	nitrobenceno

Se observa notable influencia del disolvente en la longitud de onda del máximo.

Estudio del complejo mixto de cianuro y Fe(II) con la pirlidenanilina.

En el estudio cualitativo realizado, se observa que el complejo ferroso, previamente estudiado, origina al añadirle ión cianuro un color azul, algo inestable, volviendo a dar color violeta a continuación. Tras diversos intentos de estabilización se observó que la extracción con disolventes era la mejor forma de lograrlo, ya que aparte de extraerse y estabilizarse el complejo mixto, no se extrae el complejo ferroso.

Disoluciones empleadas

- Disolución del tris complejo ferroso de la pirilidenanilina  $5 \cdot 10^{-3}$  M.-

Se preparó disolviendo juntos 0'681 gr. de pirilidenanilina y 0'489 gr. de sal de Mohr, Merck R.A. en agua destilada y enrasando a 250 ml.

Los reiterados intentos de aislar el complejo - en forma sólida resultaron infructuosos por lo que nos vimos obligados a operar con la disolución antes citada.

- Disolución de cianuro potásico.- 1'009 gr/l. Preparada a partir de CNK Merck R.A. y contrastada frente a disolución de nitrato de plata 0'1 N, según la técnica habitual (102).

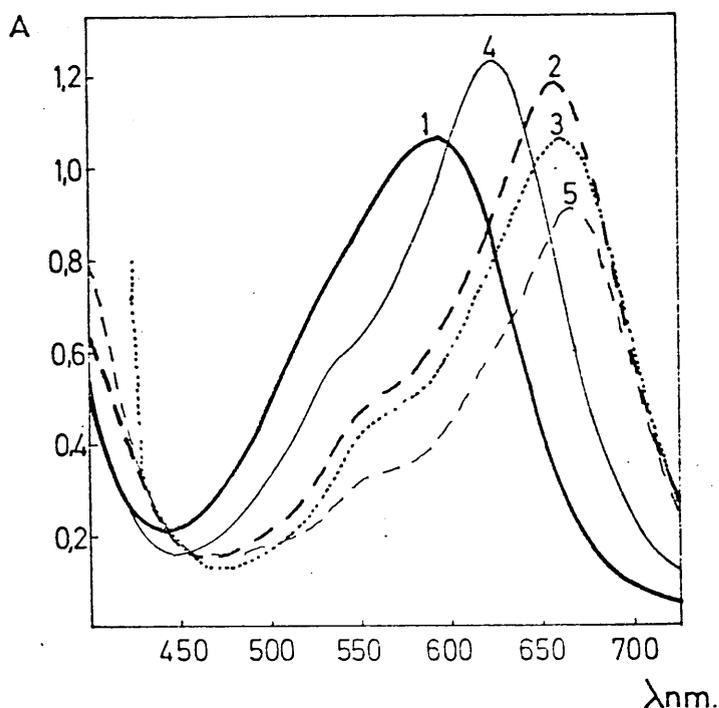
- Disolución reguladora,  $\text{NH}_4\text{OH} + \text{ClNH}_4$ , de pH = 9.

Espectros del reactivo y complejo

En la gráfica nº 39 se representa el espectro - de la disolución de reactivo, realizado sobre una disolución  $1'2 \cdot 10^{-4}$  M en Fe(II) y  $4'4 \cdot 10^{-3}$  M en pirilidenanilina a pH = 6 conseguido por adición de tampón acético-acetato, se midió frente a un blanco idéntico excepto en Fe (II).

El espectro del complejo mixto ciano ferroso en agua, se ha obtenido a partir de una disolución  $10^{-3}$  M en complejo ferroso y  $4'6 \cdot 10^{-3}$  M en  $\text{CN}^-$  (gráfica nº 39) midiendo frente a un blanco de igual composición excepto en Fe(II) y  $\text{CN}^-$ .

Los espectros correspondientes al complejo cianoferroso en cloroformo, nitrobenzono, alcohol isoamílico y N,N'-dimetilformamida se establecieron operando con disoluciones obtenidas extrayendo, con 25 ml del disolvente, una disolución  $10^{-3}M$  en complejo ferroso y  $4'6 \cdot 10^{-3}M$  en  $CN^{-}$  (grafica nº 39). Excepto para la N,N'-dimetilformamida en la que se disolvieron directamente los reactivos necesarios para que fuera de la misma concentración que los anteriores.



Grafica nº 39. Estudio del complejo cianoferrroso de la pirilidenanilina. Espectros de absorción.  
1: en agua ; 2: en cloroformo ; 3: en nitrobenzono; 4: en alcohol isoamílico; 5: en N,N'-Dimetilformamida.

En la tabla n° 33 vemos la longitud de onda del máximo para cada disolvente.

Tabla n° 33

<u>disolvente</u>	<u>max.</u>	<u>min.</u>	<u>inflexión</u>
NN' dimetilformamida	565	475	553
agua	593	437	---
a. isoamílico	623	445	530
cloroformo	655	465	552
nitrobenceno	661	475	552

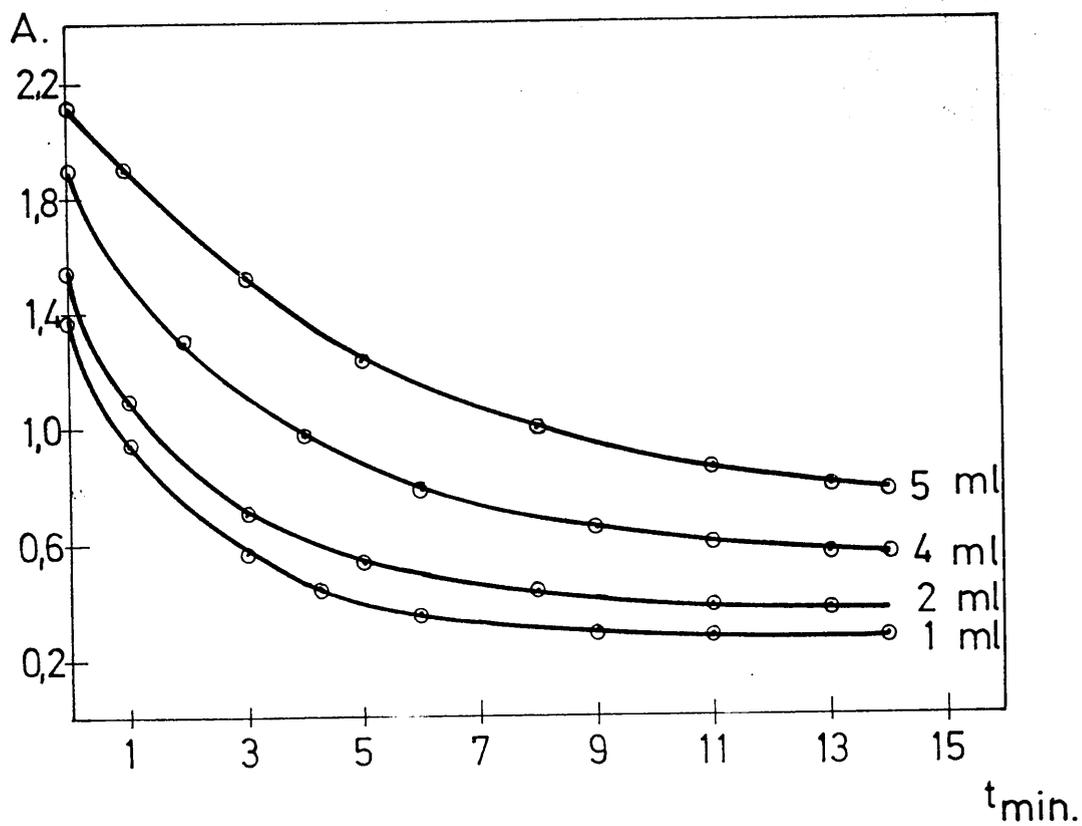
Estabilidad de las disoluciones acuosas e hidroalcohólicas del complejo

Para estudiar la estabilidad del complejo se prepararon una serie de matraces de 50 ml, en los que se introducen 5 ml. de complejo ferroso  $5 \cdot 10^{-3}$  M y cantidades variables de cianuro de igual concentración (1, 2, 4, y 5 ml.)

Las absorbancias medidas frente a agua destilada, a 18° C, se reúnen en la tabla n° 34 y se representan en la grafica n° 40.

Se observa, a través de estos resultados, que las disoluciones acuosas de complejo son inestables.

Tratamos de estudiar la cinética de la reacción, aplicando tanto el método integral como diferencial, sin conseguir resultados satisfactorios.



Grafica nº 40. Estudio del complejo cianoferroso de la piri-  
lidenanilina. Estabilidad de las disoluciones acuosas.

Tabla nº 34

tiempo min	A.10 <sup>3</sup>			
	1 ml CN <sup>-</sup>	2 ml CN <sup>-</sup>	3 ml CN <sup>-</sup>	4 ml CN <sup>-</sup>
0	1380	1540	1880	2120
1	955	1090	1520	1900
2	720	865	1290	1700
3	560	710	1105	1525
4	460	610	970	1380
5	395	540	870	1255
6	355	490	790	1150
7	320	455	730	1070
8	305	430	685	1000
9	295	408	655	940
10	290	395	625	895
11	282	385	602	865
12	278	375	590	825
13	275	370	570	800
14	272	363	560	780

El complejo mixto cianurado es inestable, también, en disoluciones hidroalcohólicas, como lo pone de manifiesto los resultados que se muestran en la tabla nº 34, obtenidos sobre disoluciones  $5 \cdot 10^{-5}$  M en reactivo y  $2 \cdot 4 \cdot 10^{-4}$  M en CN<sup>-</sup>.

Se observa que al aumentar el porcentaje de etanol tiene lugar un desplazamiento del máximo del complejo al mismo tiempo que disminuye la absorbancia de la disolu

ción. Estos resultados quedan expuestos en la tabla nº 35.

TABLA Nº 35

<u>% Etanol</u>	<u><math>\lambda</math> max. inicial</u>	<u>A inicial a <math>\lambda</math> max</u>	<u><math>\lambda</math> max. a los 15 min.</u>	<u>A a los 15 min.</u>
0	580	800	585	260
10	600	340	590	220
20	605	380	585	215
30	610	335	590	200
40	613	335	595	200
50	613	310	595	175
60	617	370	595	195
70	620	330	600	195
80	622	330	610	220

Como vemos las absorbancias disminuyen notablemente a los 15 minutos y el máximo se desplaza hacia longitudes de onda más bajas, es decir hacia la longitud de onda del reactivo que es 570 nm, lo que implica una destrucción del complejo

Tampoco el aumento de la cantidad de reactivo aumenta la estabilidad del complejo.

A la vista de las anteriores experiencias se abandonó la posibilidad de estudiar el complejo mixto cianurado en medio acuoso.

### Extracción

En los ensayos previos cualitativos realizados pudimos comprobar que el complejo mixto cianoferroso de

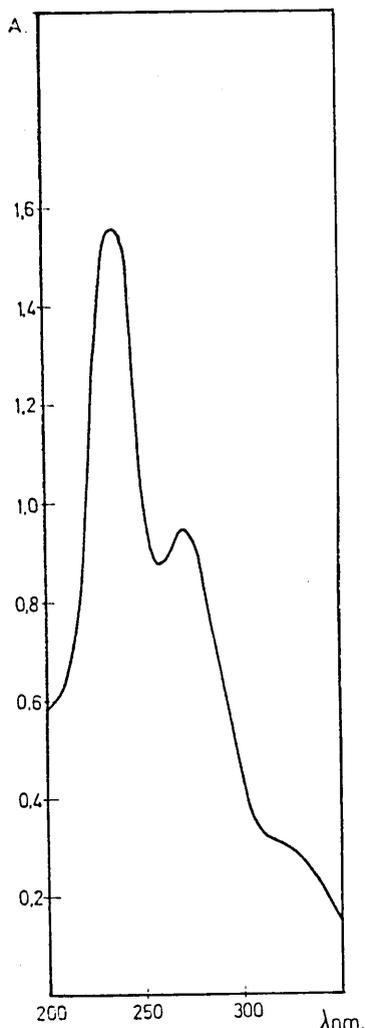
la pirilidenanilina se extraía con disolventes orgánicos, tales como cloroformo, alcohol isoamílico y nitrobenzeno. Se eligió el cloroformo como agente extractante del complejo en estudio porque las emulsiones, que siempre se forman al agitar, son poco estables, a diferencia de lo que ocurre con los demás disolventes ensayados.

Presenta el cloroformo además la importante ventaja de que no extrae el complejo ferroso.

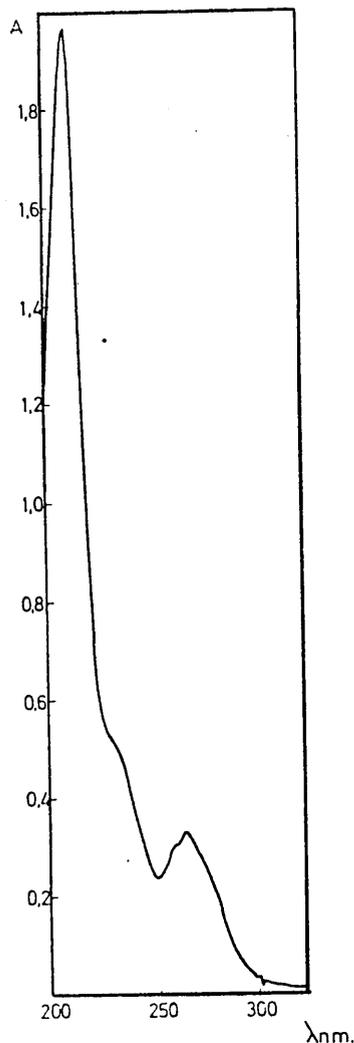
Extracción del reactivo (complejo ferroso de la piriliden anilina)-

En los ensayos previos a que antes aludimos pudimos observar que el complejo ferroso, no sólo no se extrae en cloroformo, sino que su característico color violeta en la fase acuosa va disminuyéndo hasta desaparecer completamente al agitar con cloroformo.

Se trató de investigar a que podría deberse este fenómeno. Para ello se mezclaron 0'25 ml de reactivo  $5 \cdot 10^{-3}$  M y 5 ml de agua desionizada, agitando durante medio minuto con 15 ml de cloroformo, tiempo suficiente para que desaparezca el color violeta. A continuación se registraron los espectros ultravioleta de la capa acuosa y orgánica. Tales espectros constituyen las gráficas nº 41 y nº 42 respectivamente.



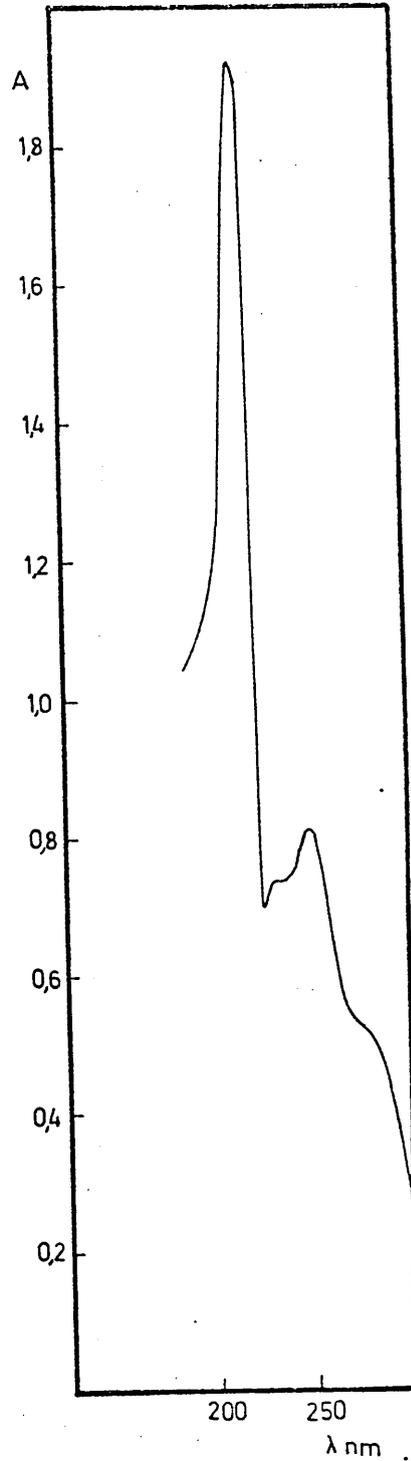
Gráfica nº 42



Gráfica nº 41

Comparando el de la capa orgánica con el espectro de la base de Schiff en cloroformo (graf. 42-bis) observamos una notable coincidencia. Por otra parte si comparamos el espectro de la capa acuosa con el de la gráfica nº 5 que representa el de una disolución de pirilidenanilina 0'001 gr/l a pH = 13'1, pH al cual suponemos está hidrolizada la base, vemos notables semejanzas.

Además de esto a la disolución acuosa decolorada se agregó disolución de fenantrolina con lo que apareció color naranja característico del complejo fenantrolina-ferro-



Grafica nº 42-bis. Espectro uv de la pirilidenanilina  $10^{-4}$ M en cloroformo.

so, lo cual indica que existe hierro ferroso en libertad.

A la vista de estos datos podemos pensar que al retirarse pirilidenanilina de la disolución acuosa para -- pasar a la orgánica (recordemos que la base es muy soluble en cloroformo), el equilibrio se desplaza hacia la des--- trucción del complejo.

Además de esto el complejo ferroso tiene naturaleza cationica lo que podría así mismo dificultar su ex-- tracción en un disolvente menos polar, como el cloroformo.

#### Estabilidad del ciano complejo extraído

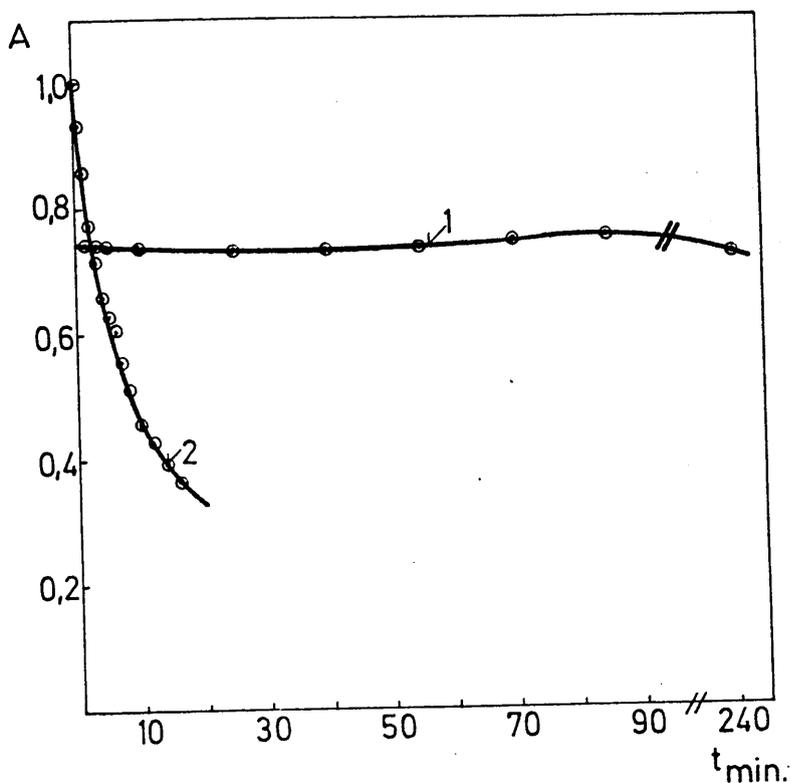
Al objeto de estudiar la estabilidad del complejo extraído en cloroformo se preparó una disolución que - contenía 12 ml de complejo ferroso  $5 \cdot 10^{-3}$  M, 4 ml de  $\text{CN}^-$  1 gr/l, y agua destilada hasta un volumen de 25 ml.

El contenido del matraz fue transferido a un em budo de separación de 60 ml donde fue extraído por cuatro veces con 5 ml de cloroformo.

Los extractos se reunieron en un aforado de 25 ml enrasando con cloroformo.

En la grafica nº 43 vemos la representación de la absorbancia en función del tiempo; en ella vemos que - es estable durante cuatro horas por lo menos.

Es de señalar que la extracción debe efectuarse inmediatamente después de la mezcla de los reactivos.



Grafica nº 43. Estudio del complejo ciano ferroso de la pirilidenanilina. Estabilidad de la disolución de complejo. Curva 1: extraído con  $C_{13}CH$ ; Curva 2: en disolución acuosa.

### Tiempo de extracción

Se vió que un tiempo de 1 minuto era suficiente para lograr el equilibrio y conseguir la máxima extracción.

### Influencia del pH en la extracción del complejo

Al objeto de estudiarla se preparan disoluciones que, en un volumen final de 50 ml, contienen 5 ml de  $CN^-$   $5 \cdot 10^{-3} M$  preparado por conveniente dilución del  $CN^-$  de 1 gr/l, los ml de  $ClH$  o  $NaOH$  para fijar el pH adecuado y 5 ml de complejo ferroso  $5 \cdot 10^{-3} M$ , completando con agua desionizada.

El clorhídrico empleado fue de concentración 0'1,

0'01 y 0'001 N y el NaOH 2 y 0'02 N.

El pH se midió en un pH - metro Research inmediatamente después de la mezcla de los reactivos. A continua-ción se transfirió la disolución a un embudo de separación de .60 ml y se extrajo con 5 ml de cloroformo durante un minuto agitando por inversión reiterada.

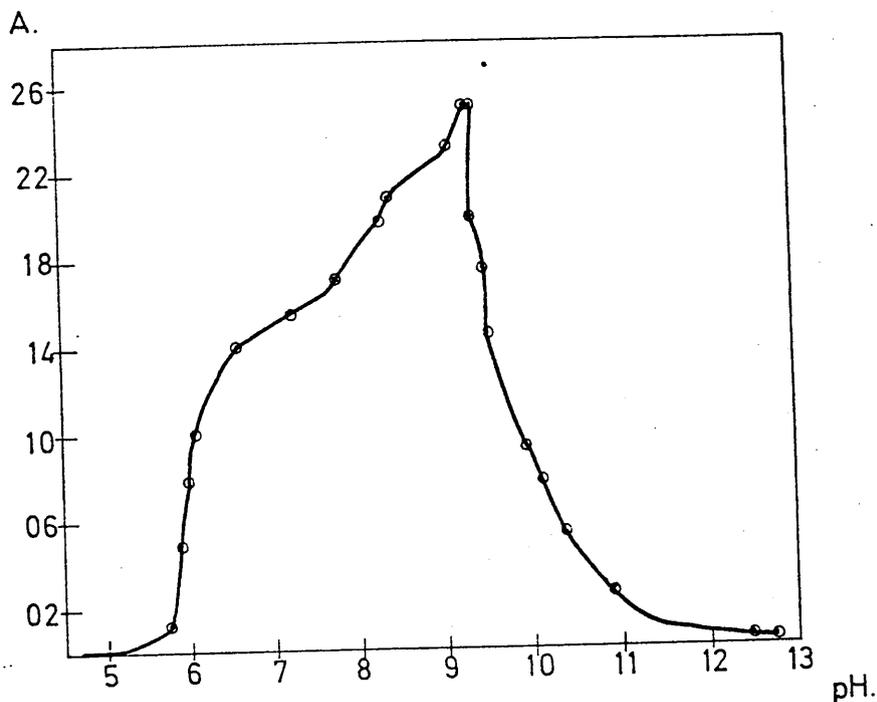
A continuación se midió la absorbancia de la ca-pa clorofórmica.

Los resultados se ven en la tabla nº 36 represen-tándose los datos, en la gráfica nº 44.

Tabla nº 36

<u>pH</u>	<u>A.10<sup>3</sup></u>	<u>pH</u>	<u>A.10<sup>3</sup></u>
2'23	0	9'27	2500
4'71	0	9'32	2500
5'17	12	9'33	1985
5'74	128	9'42	1885
5'87	490	9'51	1445
5'97	775	9'94	930
6'08	1005	10'12	760
6'36	1280	10'33	533
6'60	1405	10'89	261
7'25	1553	11'06	175
7'78	1710	11'28	124
8'35	2080	12'47	47
9'02	2270	12'72	34
9'17	2230		

A la vista de los resultados se puede afirmar - que la influencia del pH es decisiva, siendo necesario regularlo estrictamente para obtener resultados reproducibles.



Grafica nº 44. Estudio del complejo cianoferrroso de la pirilidenanilina. Influencia del pH en la extracción.

### Elección del tampón

Tras estudiar los tampones:  $\text{PO}_4\text{H}^- \rightleftharpoons \text{PO}_4^{=}$ ;  $\text{NH}_4\text{OH} - \text{NH}_4^+$ ;  $\text{CO}_3^{=} - \text{CO}_3\text{H}^-$ ; se vió que tanto el primero como el último tampón interfieren en la extracción, dando buen resultado únicamente el  $\text{NH}_4\text{OH} - \text{NH}_4^+$ .

Al objeto de delimitar exactamente el pH se preparó una experiencia en la que se midieron las absorbancias de disoluciones contenidas en matraces de 50 ml previamente extraídas en cloroformo.

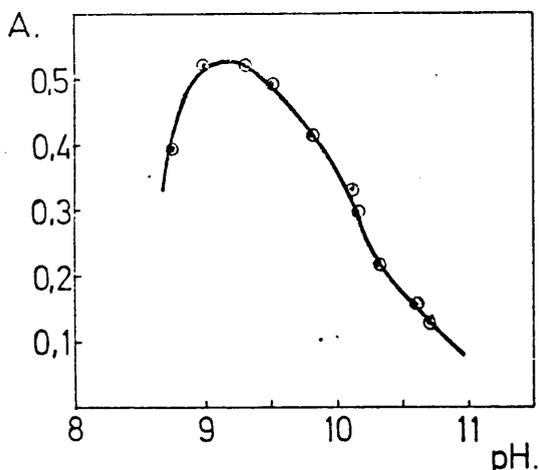
En dichos matraces se pusieron 11 ppm de cianuro, 10 ml de tampón y 5 ml de reactivo  $5 \cdot 10^{-3}$  M, se realizó la extracción por cuatro veces, con 4 ml de cloroformo cada vez, enrasando a continuación a 25 ml, se midió a 655 nm.

En la tabla nº 27 vemos los valores de pH y la absorbancia. En la gráfica nº 45 hemos representado A -- frente a pH.

Tabla nº 37

<u>pH</u>	<u>A</u>
8'7	0'396
9'0	0'524
9'3	0'518
9'5	0'495
9'8	0'416
10'1	0'332
10'3	0'214
10'6	0'160
10'7	0'130

Gráfica nº 45



Deducimos que el pH óptimo está comprendido entre 9 y 9'5.

Se prepara entonces tampón resultando de pH=9'2.

Influencia de la fuerza iónica en la extracción del complejo.

Se prepararon disoluciones que en un volumen final de 50 ml, contenían 5 ml de complejo ferroso, 0'64 ml de  $\text{CN}^-$

1 gr/l y cantidades variables de tampón  $\text{NH}_4\text{OH} - \text{NH}_4^+$ . Los reactivos se mezclan en el orden: cianuro-tampón-reactivo.

Este tampón fue preparado por mezcla de 500 ml de  $\text{ClNH}_4$  2 M y 52 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  2 M, el pH del tampón es 9'15.

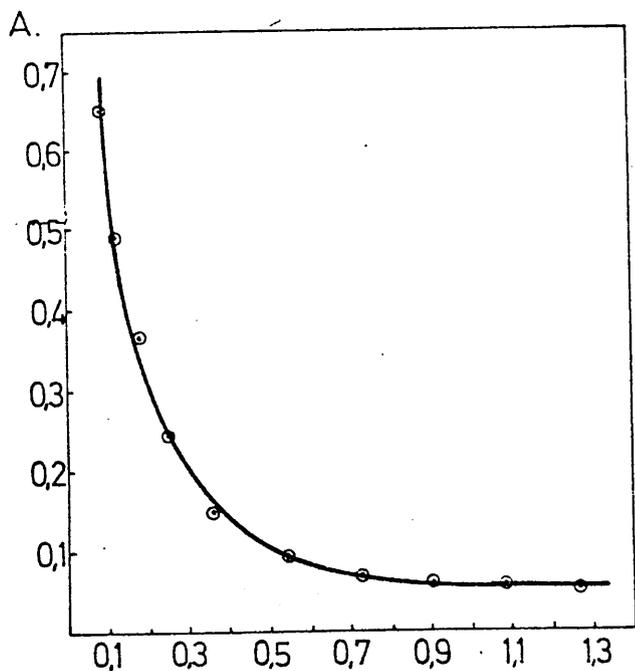
Dado que la fuerza iónica debida al tampón es muy grande ( $I = 1'8$ ) despreciamos la fuerza iónica debida a los demás componentes.

Las disoluciones fueron extraídas con 25 ml de cloroformo durante un minuto.

Las absorbancias del extracto en cloroformo, medidas a 655 nm, se representan frente a la fuerza iónica en la gráfica nº 46, en la que se aprecia la gran influencia, que sobre la extracción del complejo cianoferroso en cloroformo ejerce la fuerza iónica del medio.

Grafica nº 46. Estudio del complejo ferroso de la pirilidena-anilina. Influencia de la fuerza ionica en la extracción.

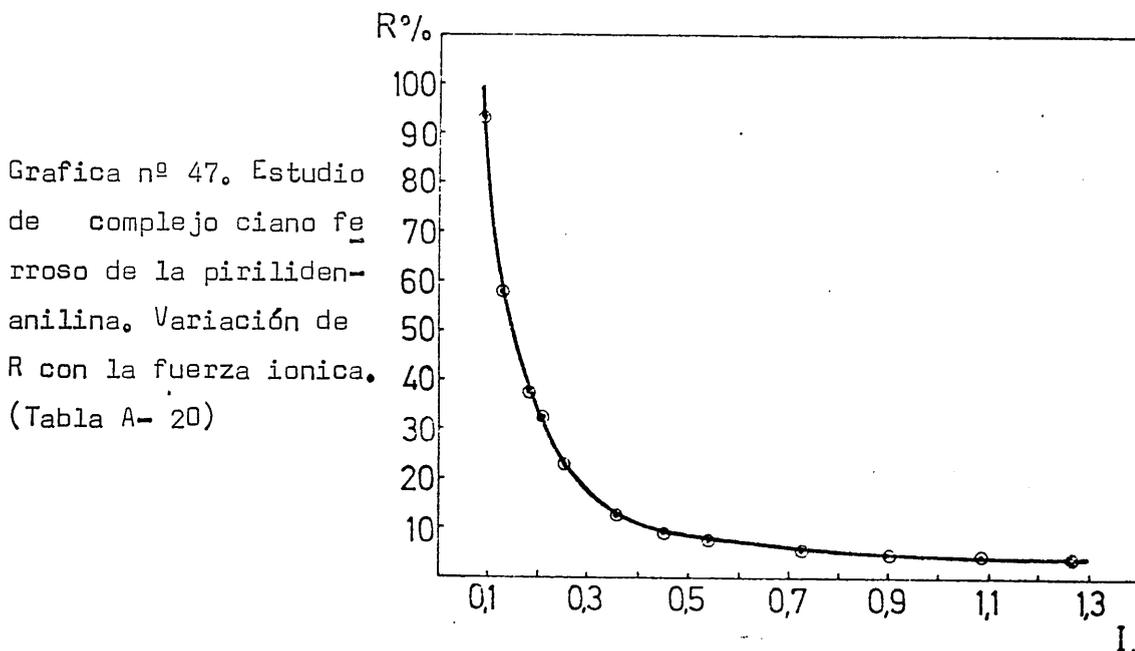
(Tabla A-19)



I.

Aunque en general altas concentraciones de electrolitos - aumentan el coeficiente de distribución por actuar como a gente deshidratante y secundariamente por disminuir la - constante dieléctrica de la fase acuosa y en consecuencia favorecer la formación de pares iónicos (103 y 104) en nuestro caso hay notable disminución del coeficiente E de distribución. Desconocemos la causa de este hecho.

La gráfica nº 47 muestra la influencia que la - fuerza iónica ejerce sobre el coeficiente de distribución (determinado como se indica más adelante).



Con el fin de no aumentar excesivamente el valor de la fuerza iónica del medio en posteriores experiencias se utilizaron 5 ml de la disolución reguladora, cantidad suficiente para mantener el pH próximo a su valor óptimo de 9'2.

Influencia del exceso de reactivo en la extracción del complejo.

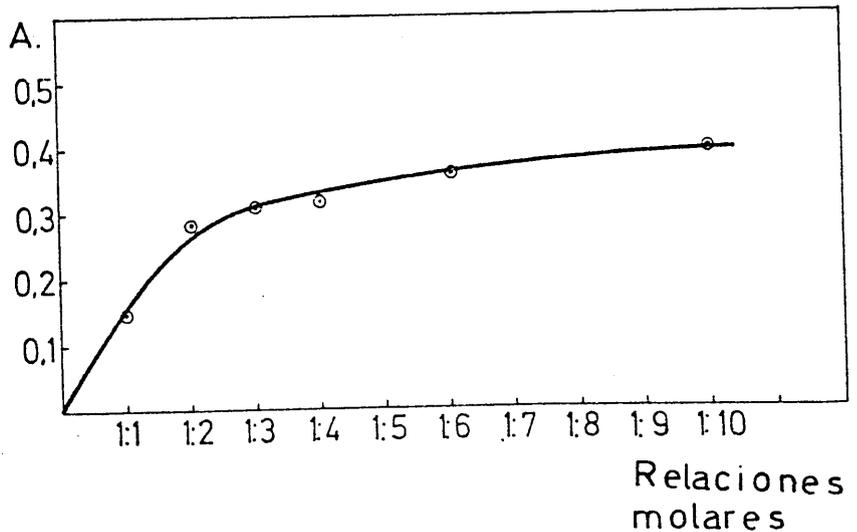
Al objeto de establecerla se prepararon matraces de 50 ml en los que se introdujeron 10 ppm de  $CN^-$ , los ml de reactivo  $5 \cdot 10^{-3}$  que se indican en la siguiente tabla nº 39 y 5 ml de tampón completando con agua desionizada. Tras extraer 6 veces con porciones de 3 ml se reúnen los extractos y completan hasta 25 ml con cloroformo.

Tabla nº 39

<u>relación cianuro:reactivo</u>	<u>ml. reactivo</u>	<u>A. <math>10^3</math></u>
1:1	3'8	146
1:2	7'7	284
1:3	11'5	308
1:4	15'4	320
1:6	23'1	358
1:10	38'5	397

Las absorbancias medidas a 655 nm se reúnen en la tabla nº 39 y se representan en la gráfica nº 49 frente a las relaciones molares cianuro:reactivo.

Grafica nº 49



Influencia de la temperatura

La velocidad de descomposición del complejo aumenta con la temperatura, por lo que se opera a temperatura ambiente.

Estudio de la recuperación de cianuro

Al objeto de conocer el nº de extracciones que son necesarias para poder considerar cuantitativa esta extracción, se preparó una experiencia en la que en un matraz de 50 ml, se introdujeron 4 ml de  $\text{CN}^-$  1 gr/l, 5 ml de tampón, 20 ml de reactivo  $5 \cdot 10^{-3}$  M, enrasando con agua desionizada.

Se extrae con 5 ml de cloroformo, leyendo cada vez la absorbancia de la fase orgánica a 655 nm.

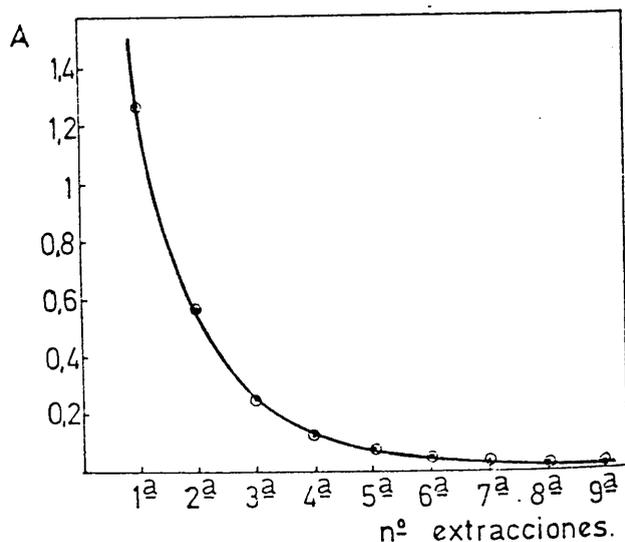
Los resultados obtenidos se reúnen y se representan en la gráfica nº 48.

De estos resultados se deduce que son necesarias 6 extracciones como mínimo para poder considerar cuantitativa la extracción.

Tabla nº 38

<u>extracción nº</u>	<u>A. <math>10^3</math></u>
1	1270
2	568
3	250
4	129
5	75
6	50
7	33
8	22
9	20

Grafica nº 48



Un problema que se presenta es el de la formación de emulsiones que se hacen más estables conforme aumente la relación reactivo:cación.

Aunque no es la relación óptima se toma como relación de trabajo la 1:3 por no favorecer la estabilización de las emulsiones.

### Cálculo del coeficiente de distribución

El coeficiente de distribución (E) es la relación entre la concentración analítica del complejo en la fase orgánica y su concentración analítica en la fase acuosa en el equilibrio.

Para su cálculo suponemos que todo el  $\text{CN}^-$  está complejoado (para ello se trabaja con gran exceso de reactivo) y que todo el complejo mixto cianurado pasa a la capa orgánica después de seis extracciones. Puede construirse así una línea patrón (gráfica nº 52) y por comparación con ella puede conocerse la concentración de complejo, en la fase orgánica, después de una extracción.

Se prepararon 9 matraces de 50 ml en los que se pusieron 6, 9 y 12 ppm de  $\text{CN}^-$ , 5 ml de tampón y 15 ml de reactivo 0'014 M completando a 50 ml con agua desionizada. Se extrae a continuación una sola vez con 25 ml de cloroformo, leyendo la absorbancia a 655 nm.

En la tabla nº 40 se reúnen los datos encontrados, así como los valores calculados para E. De los que se deduce que, en las condiciones operatorias citadas, el coe

ficiente de extracción E, vale  $2'2 \pm 0'2$ :

Tabla nº 40

<u>ppm puesto CN<sup>-</sup></u>	<u>A. 10<sup>3</sup></u>	<u>ppm encontrado</u>	<u>E</u>
6	215	4'12	2'19
6	219	4'20	2'23
6	215	4'12	2'19
9	310	5'94	1'94
9	307	5'88	1'88
9	325	6'22	2'24
12	440	8'44	2'37
12	445	8'54	2'46
12	435	8'35	2'29

El grado de extracción, R, -porcentaje de complejo extraído en el disolvente orgánico- está relacionado con el coeficiente de distribución según

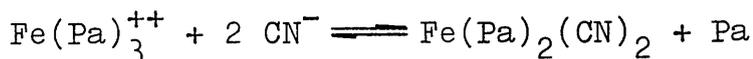
$$E = \frac{R}{100 - R} \frac{V}{V_0}$$

donde V y V<sub>0</sub> son los volúmenes de la fase acuosa y orgánica respectivamente.

A partir de esta expresión se calcula que R es igual a 52'4%.

Teniendo en cuenta este valor, después de seis extracciones el 98'8% del complejo pasa a la fase orgánica, lo que está de acuerdo con el estudio de recuperación de CN<sup>-</sup> anteriormente realizado.

Puede suponerse que en estas condiciones se extrae en la fase orgánica una asociación iónica a la que correspondería la fórmula:  $\text{Fe}(\text{Pa})_3^{++} 2 \text{CN}^-$  o bien un complejo mixto, eléctricamente neutro, formado en la reacción:



hecho que está de acuerdo con lo indicado por Schilt (105 y 106) al estudiar el complejo  $\text{Fe}(\text{O} - \text{fenantrolina})_3^{++}$  en presencia de  $\text{CN}^-$ .

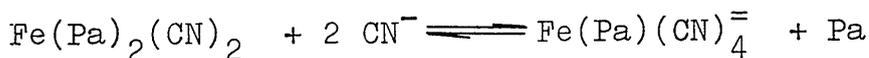
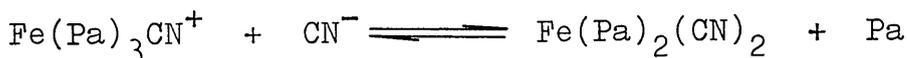
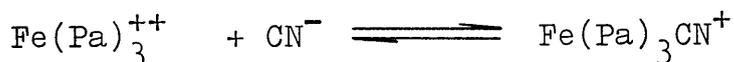
b) a concentración de reactivo constante.

Se preparó una experiencia similar a la anterior en la se mantuvo constante la concentración de reactivo, (5 ml  $5 \cdot 10^{-3}$  M) la de tampón (5 ml) y variable la de cianuro.

De los resultados obtenidos -gráfica nº 51- se deduce la existencia de complejos, o asociaciones iónicas, extraíbles en los que la relación  $\text{CN}^-$  : Reactivo es 1:1, 2:1, y 4:1.

Estos resultados están, así mismo, de acuerdo con lo indicado por Schilt (105 y 106) en el citado estudio.

Cabría admitir las reacciones:



y que los complejos cargados se extraen a través de asociaciones iónicas con aniones o cationes presentes en el medio.

Estequiometría del complejo

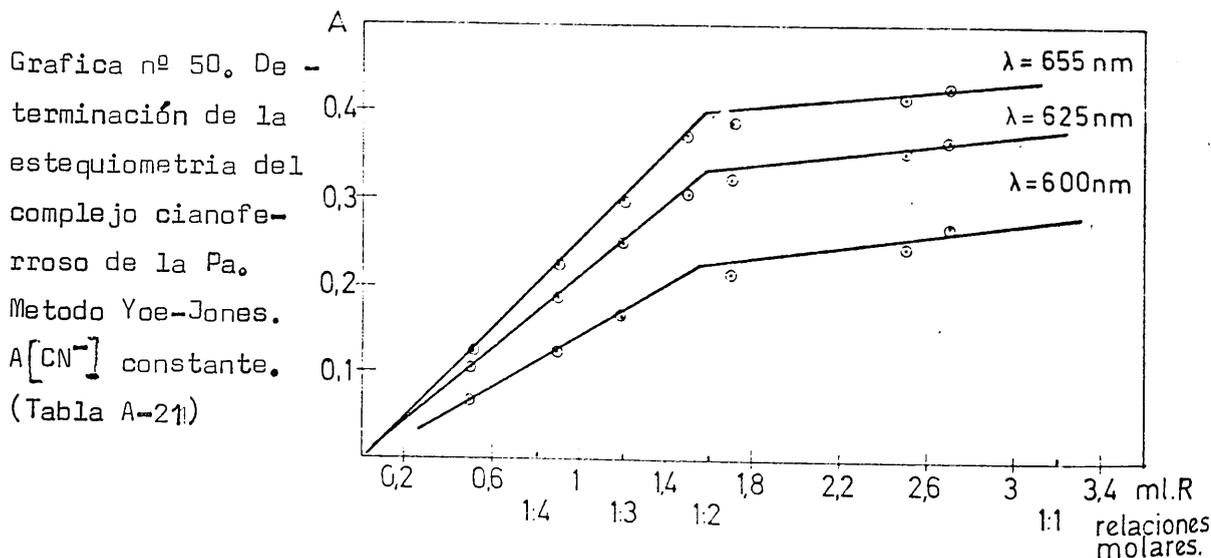
Se aplicó el método de las relaciones molares manteniendo constante la concentración de cianuro, en una experiencia y la concentración de reactivo en otra.

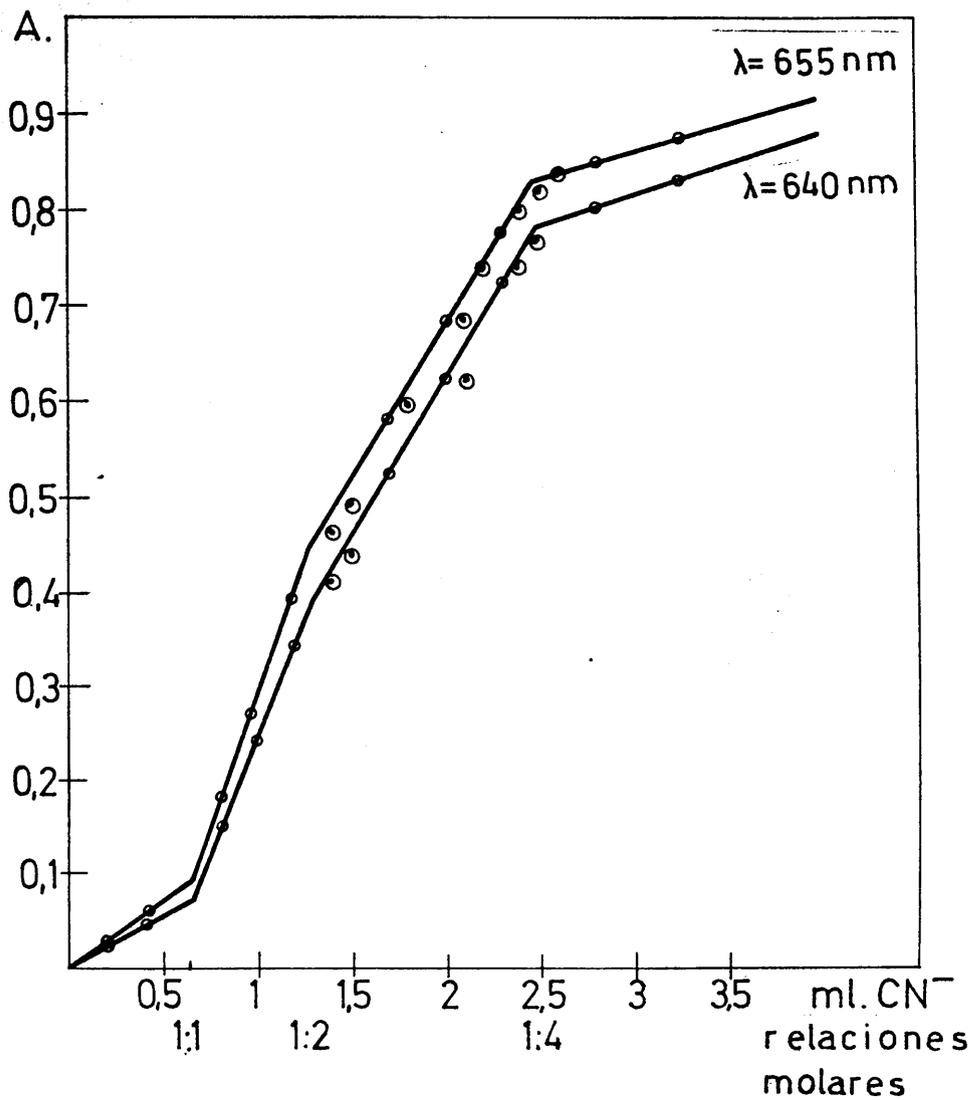
a) a concentración de cianuro constante.

En matraces de 50 ml se introducen cantidades constantes e iguales a 0'4 ml de  $CN^-$  de 1 gr/l., 10 ml de tampón y cantidades variables de complejo ferroso -de 0'5 a 3'0 ml de concentración  $5 \cdot 10^{-3}$  M.

Inmediatamente después de mezclar los reactivos extraemos 6 veces con 3 ml de cloroformo, reuniendo los extractos en un matraz aforado de 25 ml que se enrasa con cloroformo.

Se mide la absorbancia a la longitud de onda de 655 nm. En la gráfica nº 50 se representan las absorbancias medidas a 600, 625 y 655 nm. Se deduce de estos resultados que un mol de complejo ferroso reacciona con dos moles de cianuro.





Grafica nº 51. Determinación de la estequiometria del complejo cianoferrroso de la pirilidenanilina. Metodo Yoe-Jones. A [reactivo] constante. (Tabla A-22)

Determinación espectrofotométrica de cianuro

Ley de Beer

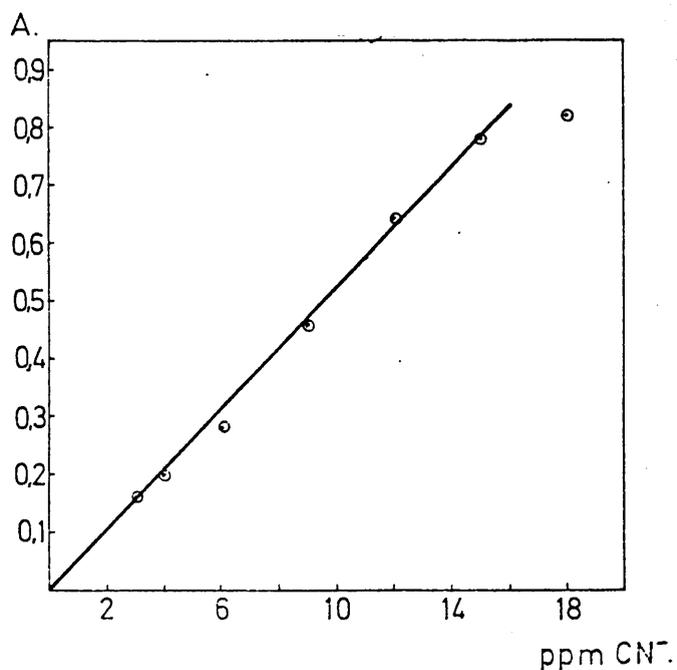
Para establecerla se preparan matraces de 50 ml - en los que se puso 15 ml de reactivo 0'015 M, 5 ml de tampón AcH-AcNa pH = 6, concentraciones de  $CN^-$  variables entre 3 y 18 ppm de  $CN^-$ . Como en anteriores ocasiones se extrajo por 6 veces con 3 ml de cloroformo, los extractos se reunieron completando a 25 ml con dichos disolventes.

Los resultados obtenidos -Tabla nº 41- se representan en la gráfica nº 52.

Tabla nº 41

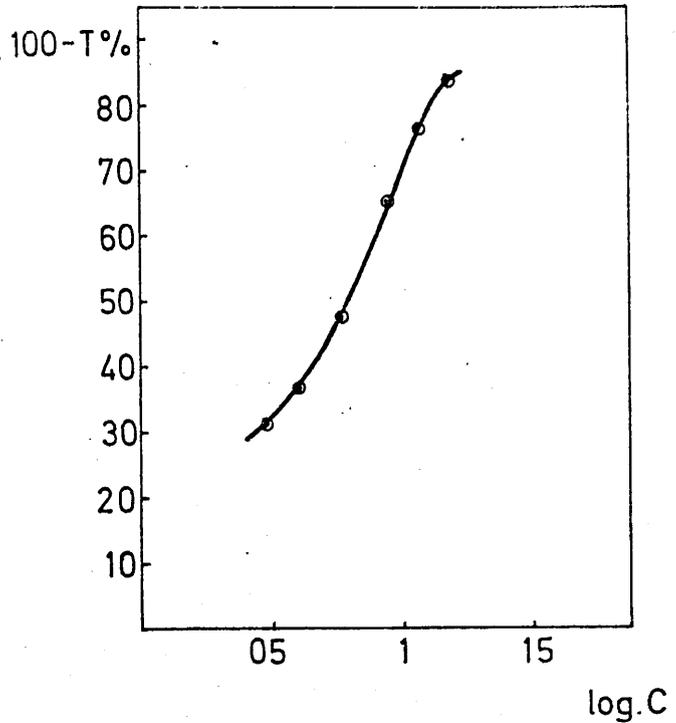
<u>ppm <math>CN^-</math></u>	<u>A</u>
3	0'160
4	0'200
6	0'280
9	0'460
12	0'640
15	0'780
18	0'820

Gráfica nº 52



La representación de Ringbom -gráfica nº 53- indica que la zona de mínimo error es la comprendida entre 4 y 12 ppm.

Grafica nº 53: Determinación espectrofotométrica de  $\text{CN}^-$ . Representación de Ringbom.



### Método

Sobre una disolución que contiene entre 4 y 12 ppm de  $\text{CN}^-$  se agregan 15 ml de disolución de reactivo 0'014 M y 5 ml de solución tampón acético-acetato sódico pH = 6, y se completa con agua a 50 ml. Se transfiere esta disolución a un embudo de decantación, y se extrae seis veces con 3 ml de cloroformo, cada una y los extractos reunidos se llevan a 25 ml con cloroformo. Se lee la absorbancia a 655 nm usando cubeta de 1 cm de espesor. La concentración de  $\text{CN}^-$  se determina por comparación con una recta patrón obtenida en las mismas condiciones a partir de disoluciones de cianuro potásico de concentraciones exactamente conocidas.

### Reproducibilidad

Se estudia la reproducibilidad de los resultados obtenidos según el método propuesto, sobre 10 disoluciones de 6 ppm de  $\text{CN}^-$  y sobre otras tantas de 9 ppm.

Para la primera serie los valores de absorbancia son: 0'318, 0'295, 0'310, 0'308, 0'290, 0'300, 0'305, 0'297, 0'312, y 0'306 lo cual supone un contenido en ppm de: 6'09, 5'65, 5'92, 5'90, 5'56, 5'75, 5'85, 5'69, 5'98 y 5'85 respectivamente.

El valor medio es 5'82, resultando una varianza de 0'026, una desviación típica de 0'161 y una desviación media de 0'051.

Aplicando el criterio de Fischer para  $P = 0'05$  y  $n = 9$   $t = 2'262$ , con lo que resulta que todos los valores son aceptables.

El valor relativo sobre el valor medio es 2%. - Respecto a la segunda tanda, los valores son: 0'490, 0'445, 0'450, 0'458, 0'460, 0'452, 0'475, 0'463, 0'455, y 0'468 lo que indica un contenido en  $\text{CN}^-$  de 9'38, 8'52, 8'62, 8'77, 8'81, 8'65, 9'09, 8'86, 8'71 y 8'96, respectivamente, cuya media es 8'84, de estos valores podemos deducir que la varianza es 0'064, la desviación típica 0'253 y la desviación media 0'080. Aplicando el mismo criterio que antes resulta un error relativo sobre el valor medio del 2%.

Interferencias

Para estudiar la interferencia que supone la presencia de iones en la determinación de cianuros se realiza una serie de experiencias en las que en matraces de 50 ml se introducen 9 ppm de  $CN^-$ , los ppm en estudio de ión interferente, 5 ml de tampón y 15 ml de reactivo de la concentración estudiada. Se extrae 6 veces con 3 ml de cloroformo, leyendo la absorbancia a 655 nm tras completar a 25 ml con cloroformo.

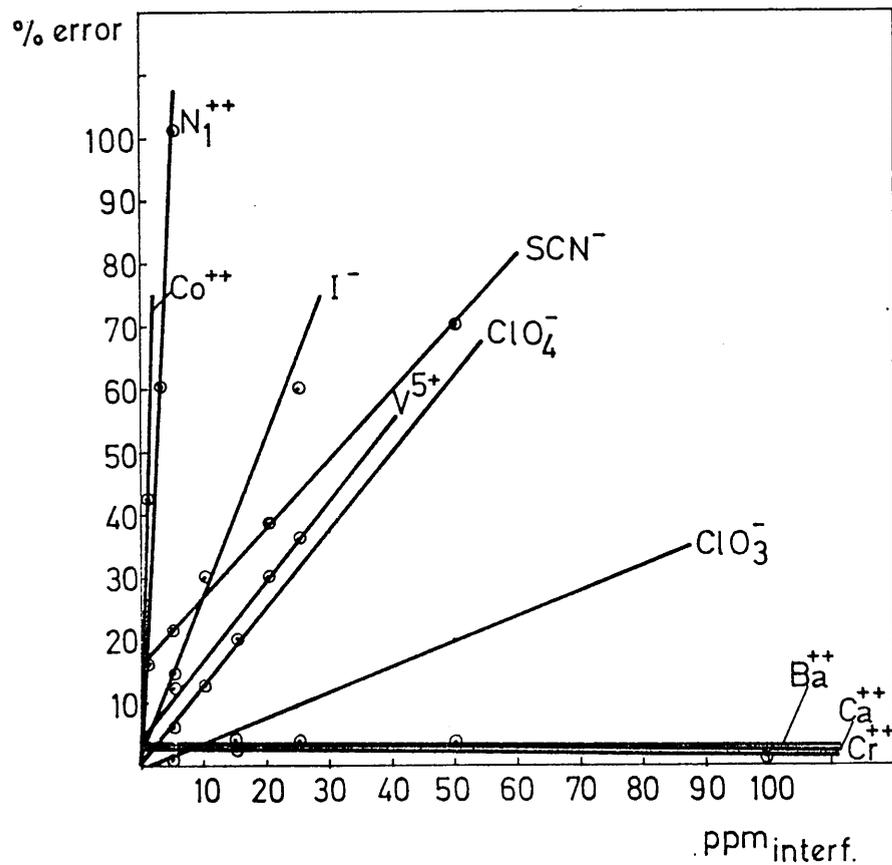
A partir de estos resultados se han realizado las gráficas nº 54 y 55 donde representamos el error en tanto por ciento frente a los ppm de ión interferente.

Así podemos resaltar la interferencia que producen  $Ni^{++}$ ,  $Co^{++}$ ,  $V^{5+}$  entre los cationes y  $SCN^-$ ,  $I^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $Fe(CN)_6^{4-}$  y  $Fe(CN)_6^{3-}$  entre los aniones, no produciendo interferencia  $Ca^{++}$ ,  $Sr^{++}$ ,  $Ba^{++}$  y  $Zn^{++}$  para cationes y  $NO_3^-$  y  $NO_2^-$  para aniones.

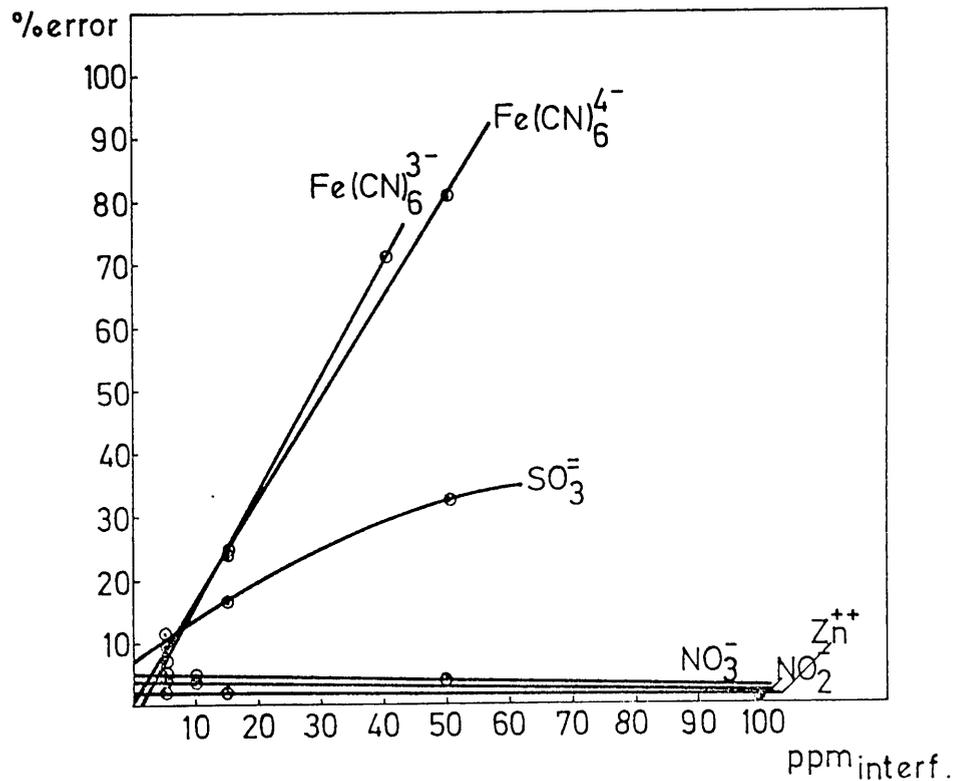
En la siguiente tabla nº 42 reunimos la tolerancia para cada ión estudiado.

Tabla nº 42

<u>ión</u>	<u>tolerancia</u>	<u>ión</u>	<u>toler.</u>	<u>ión</u>	<u>toler.</u>
V(V)	---	Ni(II)	0'5	$ClO_4^-$	4
Ca(II)	> 100	$I^-$	1'5	$NO_2^-$	> 100
Sr(II)	> 100	$Br^-$	---	$SO_4^{=}$	---
Ba(II)	> 100	$SCN^-$	---	$SO_3^{=}$	---
Zn(II)	> 100	$NO_3^-$	> 100	$Fe(CN)_6^{3-}$	4
Co(II)	0'2	$ClO_3^-$	14	$Fe(CN)_6^{4-}$	3



Grafica nº 54



Grafica nº 55

Determinación espectrofotométrica de  $\text{CN}^-$ . Influencia de iones extraños. (Tabla A-23)

## CAPITULO 4

### Síntesis y estudio de los compuestos sólidos que forma la pirilidenanilina con diversos iones metálicos

En este capítulo se describe la síntesis de 24 complejos sólidos de la pirilidenanilina, que se identifican por análisis elemental y térmico. Se procede al estudio de algunas de sus propiedades -medidas de conductividad, magnéticas, determinación de la solubilidad en etanol, establecimiento de sus espectros ultravioleta, visible e infrarojo- y, como consecuencia de dicho estudio, - se proponen las estructuras correspondientes a los mismos.

## SINTEISIS

### Sulfocianuro de pirilidenanilina Cr(III)

Se pesaron 0'66 gr. de  $\text{Cl}_3\text{Cr} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y 0'54 gr. de pirilidenanilina y se disolvieron cada uno en 5 ml. de etanol del 99 %. Se mezclaron ambas soluciones con lo que el color de la disolución inicial de cromo no varió.

Se agregó a continuación solución de SCNK al 20 %. Tras dejarlo reposar una hora se recogió un precipitado de color verde que resultó ser complejo altamente impurificado.

De las aguas madres del producto anterior, deja da en reposo toda una noche, se recogió un precipitado de color rojo que se lavó con agua y pequeña cantidad de etanol, siendo a continuación secado sobre  $P_2 O_5$  .

Se obtuvieron 0'39 gr. de complejo, lo que supo ne un 41'3 % de rendimiento. El complejo es de color rojo oscuro y de aspecto pulverulento.

Sulfocianuro de pirilidenanilina - Mn(II)

Se disolvieron 0'5 milimoles (0'08 gr.) de  $SO_4$  Mn .  $H_2O$  en 10 ml de agua desionizada, y agregaron sobre una disolución conteniendo 1 milimol (0'18 gr.) de la base de Schiff en 10 ml de etanol.

Sobre la disolución resultante, de color naranja intenso, se añadió, gota a gota, solución saturada de SCNK - hasta cese de precipitación.

El precipitado de color naranja amarillento se dejó reposar durante 15 minutos.

Se filtra, se lava con agua , etanol y éter y - se seca primero a la trompa y posteriormente sobre  $Cl_2Ca$ .

Se obtuvieron 0'495 gr. de complejo lo que supo ne un 92'5 % de rendimiento.

Cloruro de pirilidenanilina-Mn(II)

Se pesaron 0,84 gr de  $SO_4Mn \cdot H_2O$  que se disolvieron en 10 ml. de agua desionizada. Se añadió esta disolución a otra de la azometina (1,82 gr en 10 ml de etanol). A la disolución naranja intensa resultante se agregaron 5 gr. de  $ClNa$ , hasta saturación, se filtró y dejó reposar en nevera durante dos horas, se lavó el complejo que precipitó lentamente, con agua, etanol y eter.

Se obtuvieron 1,12 gr. de complejo lo que supone un rendimiento del 45,7%.

Cloruro de pirilidenanilina-Fe(II)

Se obtiene según el procedimiento de Bähr y Thämlitz (64). Se disuelven 2 milimoles de cloruro ferroso anhidro, previamente obtenido por nosotros, en 4 ml de etanol absoluto. Esta disolución así preparada se agregó lentamente sobre otra obtenida disolviendo 2 milimoles de pirilidenanilina en 3 ml de etanol absoluto. Lentamente comienza a aparecer un precipitado de color violeta que se recoge y lava con etanol y éter, dejándolo secar sobre  $P_2O_5$  durante 12 horas.

Se obtuvieron 0,29 gr de complejo de color violeta y aspecto pulverulento, lo que supone un rendimiento del 42%.

Sulfocianuro de pirilidenanilina:Fe(II)

Se disolvieron 1,5 milimoles (0,27 gr) de cloruro ferroso hidratado, recién preparado, en 10 ml de etanol. Así mismo se preparó una disolución de la azometina de 3 milimoles (0,54 gr) en 10 ml de etanol.

Se mezclaron ambas soluciones con lo que apareció color violeta. Se precipitó por adición lenta y con agitación de una solución de SCNK al 20%.

El precipitado obtenido, de color azul turquesa oscuro, se filtró y lavó, a continuación, con agua, etanol y eter. Se dejó secar durante toda la noche sobre  $\text{Cl}_2\text{Ca}$ .

Se obtuvieron 0,45 gr de complejo, lo que supone un 77,8% de rendimiento porcentual.

Cloruro de pirilidenanilina:Fe(III)

Sobre una disolución de 2 gr. de pirilidenanilina en 30 ml de etanol se agregan lentamente y agitando 1,16 gr de  $\text{Cl}_3\text{Fe}$  disueltos en 20 ml de etanol absoluto.

Se mantiene 15 minutos en constante agitación con lo que aparece un precipitado de color marrón dorado, que se filtra y se lava con etanol absoluto y eter y se seca sobre  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Es de señalar que al obtener el complejo en la forma antes descrita, se va oscureciendo mientras se forma, terminando por ser, si se seca al aire, de color marrón violáceo. Se observa, asimismo, que el complejo se oscurece por la acción de la luz.

Se eliminaron estos inconvenientes operando en atmosfera inerte, y en la oscuridad. Para ello se emplea el dispositivo que, en forma esquemática, se representa en la figura nº 1 .

La síntesis se realizó de la siguiente manera: Se pesaron 2 gr. de la azometina que disuelta en 30 ml. de etanol absoluto, se introdujeron en el reactor (a). Tras pasar nitrógeno unos minutos para desalojar el aire, se agregó la disolución de cloruro férrico anhidro en etanol absoluto (1,16 gr. en 20 ml) desde un embudo de decantación cilíndrico (b). Se mantiene durante unos 10 minutos con agitación mecánica.

A continuación se bajó el tubo que conecta -- con el filtro (f) y con ayuda de una bomba de vacío, se succiona el precipitado hasta el filtro. Se lava el precipitado con etanol (d) y eter (e) en el mismo sistema.

Se deja secar durante dos horas, en corriente de nitrógeno, se obtienen así 2 gr. de complejo lo que supone un 54% de rendimiento.

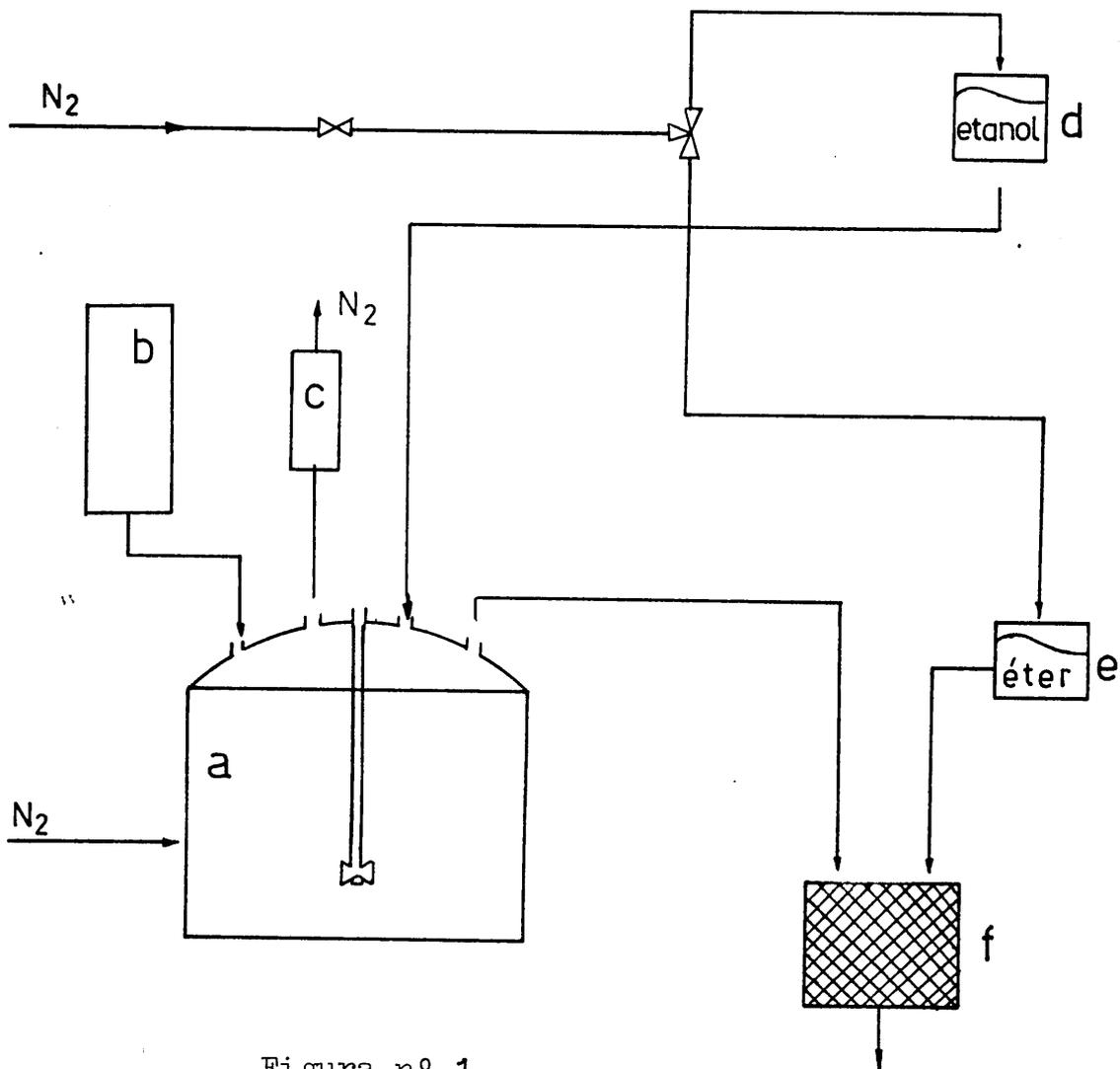


Figura nº 1

- a: matraz reactor de cinco bocas.
- b: embudo decantación cilíndrico.
- c: salida de nitrógeno (torre de  $\text{Cl}_2\text{Ca}$ ).
- d: matraz con etanol absoluto.
- e: matraz con éter.
- f: sistema de filtración.

Cloruro de pirilidenanilina:Fe(III) anhidro

Operamos en forma similar a la indicada por Brandt para la síntesis del cloruro del complejo férrico de la 1,10 fenantrolina (107).

Sobre una disolución de 0,91 gr. de pirilidenanilina (5 m moles) en 10 ml de ácido acético glacial se agrega, gota a gota, y agitando otra de 0,81 gr. (5 m moles) de tricloruro férrico anhidro Merck, R.A. en 20 ml del mismo disolvente.

La mezcla, que adquiere color naranja inmediatamente, se deja reposar fuera del contacto del aire. -- Tras media hora de reposo, se filtra y se lava repetidamente con ácido acético hasta que las aguas de lavado salgan incoloras.

Después de eliminar el ácido acético del complejo, manteniéndolo en un desecador a vacío durante un día, se tienen 1,34 gr de complejo de color naranja y - respecto microcristalino lo que supone un 77,9% de rendimiento.

Sulfocianuro de pirilidenanilina:Fe(III)

Se disolvieron 1,82 gr. de pirilidenanilina (10 milimoles) en 20 ml de etanol. A esta solución se agrega otra formada por 0,54 gr. de  $\text{Cl}_3\text{Fe}$  (3,3 m moles) en 10 ml de agua, se agita durante unos 10 minutos con

lo que pasa de color marrón a rojo amarillento y finalmente a rojo intenso.

A continuación se agrega solución saturada de SCNK en etanol con lo que precipita el complejo que se filtra y lava cuidadosamente con SCNK al 1% en mezcla hidroalcohólica (1:1), y posteriormente con etanol y éter. Después de secar mediante bomba de vacío, quedan 1,8 gr de complejo de color rojo y aspecto pulverulento lo que supone un rendimiento del 29,7%.

Perclorato de pirilidénanilina-Fe(III)

Método I:

Sobre una disolución de 1,82 gr. de la base de Schiff (10 milimoles) en 20 ml. de etanol, se agrega otra que contiene 0,54 gr. de cloruro férrico, en 10 ml de agua (3,3 m moles). La disolución resultante pasa de color marrón, en el momento de mezclar, a rojo. Cuando aparece este color se agrega agua (unos 20 ml.) con lo que la disolución adquiere color violeta.

Se añade a continuación solución saturada de perclorato sódico en agua con lo que precipita el complejo, que se filtra, se lava con agua hasta eliminación de cloruros, y se purifica por recristalización / en mezcla 1:1 de alcohol metílico:agua. Se obtienen / 0,42 gramos de complejo, de aspecto pulverulento y co-

lor violeta, lo que supone un 4'4%.

Método II:

Al objeto de eliminar la impurificación que supone la precipitación de perclorato en presencia de cloruros, se utilizó perclorato férrico preparado según el método indicado por Popoff y Flharty (108).

Se agregan lentamente y agitando fuertemente 0,35 gr. de perclorato férrico disueltos en 10 ml de etanol sobre una disolución de la base de Schiff (0,55 gr. en 15 ml de etanol).

El color de la disolución pasa de marrón a rojo y finalmente a violeta. Se deja reposar la disolución con el precipitado durante una semana. Se filtra y se lava con etanol y eter. Después de secar sobre  $P_2O_5$  se pesaron 0,62 gr. de complejo, idéntico al obtenido por el método I, con lo que el rendimiento es del 22,9%.

#### Nitrato de pirilidenanilina Co(II)

Se siguieron las indicaciones de Bähr y Thämlytz (64) comprobando que la adición de acetato de etilo no favorece la cristalización de complejo, tal como indican los mencionados autores.

Se agregó lentamente una disolución de 2 mmoles (0,58 gr) de  $(NO_3)_2Co \cdot 6H_2O$  en 10 ml de etanol 96% -

sobre otra compuesta por 4 m moles de azometina (0,73 gr) en 10 ml de etanol 96%.

De la disolución, que adquiere inmediatamente color anaranjado intenso, se separan, al cabo de dos meses, a 0° C, unos cristales de color rojo (0'63 gr. de complejo; 27% de rendimiento).

Sulfocianuro de pirilidenanilina Co(II)

Agregamos una disolución compuesta por un milimol de  $(\text{NO}_3)_2\text{Co}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,29 gr) en 7 ml. de acetona sobre otra que contenía 2 m moles de la pirilidenanilina (0,36 gr.) en 5 ml de acetona.

Sobre esta disolución, que adquiere color anaranjado se agrega etanol y 10 ml. de disolución saturada de SCNK en metanol, con lo que aparece un intenso precipitado de color amarillo anaranjado que tras filtrarlo se lava con metanol y eter varias veces.

Al objeto de purificarlo, ya que por espectroscopia infrarroja se observó una banda a  $1390\text{ cm}^{-1}$  asignable a nitratos, se disolvió en 20 ml de etanol en caliente. El precipitado que aparece al enfriar, lavado como antes, se dejó toda la noche sobre  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Se obtiene 0,48 g. de complejo, lo que supone un rendimiento del 90,8%.

Sulfocianuro de pirilidenanilina:Ni(II)

Una disolución de 0,582 gr. de  $(\text{NO}_3)_2\text{Ni}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (2 milimoles) en 7 ml de acetona se agregó sobre otra de pirilidenanilina conteniendo 0,73 gr. de esta (4 milimoles) en 5 ml de acetona.

Inmediatamente apareció un intenso color naranja, separandose dos capas bien definidas que al agitar se van mezclando.

Agregamos a continuación 5 ml de etanol y -- uno de eter y a continuación y agitando 15 ml de disolución SCNK de metanol al 6%.

Al rascar las paredes comienza a aparecer un precipitado, que se dejó reposar durante media hora en agua fría. El producto así obtenido, de color marrón oscuro, se lavó con metanol y eter varias veces.

Como se observara impurificación por nitrato --su espectro infrarrojo lo indicaba-- se disolvió en -- etanol caliente dejando reposar a continuación en nevera durante todo un día.

El producto así obtenido se filtró y lavó como antes dejandolo secar sobre  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Se obtuvieron 1,13 gr. de complejo lo que supone un 52,3%.

Nitrato de pirilidenanilina-Cu(II)

Este complejo esta descrito en bibliografía - (64). Se siguió el mismo método. Para ello se agregó una disolución de 0,56 gr de  $(\text{NO}_3)_2\text{Cu}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  en 10 ml de acetona. La disolución tomó color verde. A las tres horas de reposo cristaliza el complejo en forma de pequeños abanicos verdes que se lavan con acetona y se secan a la trompa. Se obtienen así 0,95 gr. de complejo lo que supone un rendimiento del 39,2%.

Sulfato de pirilidenanilina:Cu(II)

Sobre una disolución obtenida disolviendo -- 0,36 gr de la base de Schiff (2 mmoles) en 10 ml de etanol 95% se agregó otra constituida por 0,25 gr (1 mmol) de  $\text{SO}_4\text{Cu}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  en 10 ml de agua. Inmediatamente la disolución toma color verde. Tras dejar reposar durante 20 días a 0° C se recogieron unos microcristales de color verde, que lavados con etanol y éter pesaron, una vez secos sobre  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 100 mgr. lo que supone un rendimiento del 18,8%.

Sulfocianuro de pirilidenanilina:Cu(II)

Tres milimoles de  $\text{SO}_4\text{Cu}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (0,75 gr) y 6 -- mmoles de la azometina (1,04 gr) se disolvieron ambos, en 5 ml de agua y etanol respectivamente.

Mezcladas ambas soluciones apareció un intenso color verde. Sobre esta disolución se agregó lentamente y con agitación una solución de SCNK al 10% en agua con lo que apareció gran cantidad de un precipitado amarillento verdoso que se filtró y lavó con SCNK al 1% y agua, dejandolo reposar toda la noche sobre  $P_2O_5$ .

Es de notar que el color inicial del complejo va variando, pasando de color verde amarillento a marrón intenso, cambio que se completa tras dejar reposar una noche sobre  $P_2O_5$ .

Se obtuvieron 1,25 gr. de complejo lo que supone un 38,4%.

#### Cloruro de pirilidenanilina:Zn(II)

##### Método I:

Según el método propuesto por Bähr y Thämlitz (64), se mezcla una disolución de  $Cl_2Zn$  anhidro (1,5 gr en 75 ml de acetona), con otra, constituida por 1,8 gr. de pirilidenanilina en 25 ml de acetona calentando a 40° C. La solución toma inmediatamente color amarillo y a continuación comienza a precipitar.

Se recoge el precipitado y se hierve en acetona durante 15 minutos aproximadamente.

Después de filtrar y secar se obtienen 1,55 -

gr. de polvo microcristalino de color amarillo claro lo que supone un rendimiento del 44'2 %.

Método II:

Se agrega lentamente y agitando una disolución de 0'68 gr. (5 moles) de  $\text{Cl}_2\text{Zn}$  en 5 ml de agua mas uno de etanol, sobre otra de la azometina en estudio (0'91 gr -5m moles- en 5 ml de etanol).

Inmediatamente aparece un precipitado amarillo. Tras dejar en reposo unos minutos se filtra y lava por dos veces con etanol, y éter secándolo con ayuda de una bomba de vacío. Se obtuvieron 1'45 gr de complejo amarillo y aspecto microcristalino, lo que supone un rendimiento del 41'4 % .

Sulfocianuro de pirilidenanilina: Zn(II)

Se disolvieron en 50 ml de agua desionizada 0'5 gr del cloruro del complejo de Zn(II) con la pirilidenanilina, obtenida según indicamos arriba. Tras filtrar la disolución, al objeto de eliminar la pequeña cantidad no disuelta, se agregó lentamente y con vigorosa agitación 15 ml de SCNK al 10 % .

Apareció rápidamente un precipitado amarillo claro de aspecto grumoso que tras dejarlo reposar 15 minu

tos se filtró usando placa de vidrio sinterizado lavando con disolución de SCNK al 1 % y agua.

Se dejó secar sobre  $P_2O_5$ , reuniéndose 400 mgr de complejo de color amarillo, lo que supone un 50 % de rendimiento.

Cloruro de pirilidenanilina: Pd(II)

Sobre una disolución de 0'36 g. de pirilidena-  
nilina se agregan 10 ml, de disolución que contenía 0'18  
gr de  $Cl_2 Pd$ , 0'5 g de Cl K y 1 ml de etanol, agitando  
durante unos 10 minutos.

El precipitado microcristalino amarillo, que -  
se separa, se lava con agua / etanol 1:2 y, una vez seco  
sobre  $P_2 O_5$ , pesa 0'25 g. lo que supone un rendimiento -  
del 41'7 % .

Nitrato de pirilidenanilina: Ag(I)

Al mezclar una disolución de nitrato de plata  
(3 mmoles en 15 ml de metanol y etanol (2:1) con otra -  
conteniendo 3 mmoles de pirilidenanilina (0'55 gr en 5 -  
ml de metanol) se obtienen al cabo de tres días, en la -  
oscuridad, unos cristales amarillo-verdosos en forma de  
pequeñas láminas. Tras lavarlos con etanol-metanol (1:1)

y secarlos pesaron 0'55 gr. de complejo, lo que supone un rendimiento del 44'3 % .

Sulfato de pirilidenanilina: Cd(II)

4 mmoles (1'5 gr) de  $\text{SO}_4\text{Cd}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  disueltos en 5 ml de agua desionizada, se agregaron sobre una disolución de 4 milimoles de pirilidenanilina (0'73 gr) en 5 ml de etanol con lo que aparece un precipitado de color amarillo. Después de dejar reposar unos minutos se filtró, la vándose a continuación con etanol y éter. Se obtuvieron 0'56 gr. de complejo de color amarillo claro y aspecto pulverulento lo que supone un rendimiento del 32'8 % .

Cloruro de pirilidenanilina: In(III)

Una disolución de un milimol de tricloruro de indio (0'19 gr) en 10 ml de etanol absoluto, se agrega sobre otra de 3 mmol de pirilidenanilina (0'55 gr) en 5 ml de etanol absoluto, con lo que aparece un precipitado amarillo que se deja reposar durante una hora.

Se filtra, se lava con etanol absoluto y se se ca sobre  $\text{P}_2\text{O}_5$  .

Los 0'25 gr. de complejo obtenidos suponen un rendimiento del 73 % .

Cloruro de pirilidenanilina: Hg(II)

Para su obtención se sigue el procedimiento de Bähr y Thämlitz (64). Se mezcla una disolución de 2'7 gr. de  $\text{Cl}_2 \text{Hg}$  anhidro (10 mmoles) a 75 ml de con otra de la base de Schiff (1'8 g -10 mmoles- a 25 ml de acetona), - con lo que aparece un precipitado amarillo. Se deja en reposo durante 25 minutos al cabo de los cuales se filtra y se lava varias veces con acetona.

Se obtuvieron 2'25 gr. de complejo de color amarillo marfil microcristalino, lo que supone un rendimiento del 50'2 % .

Cloruro de pirilidenanilina: Tl(III)

Sobre una disolución compuesta por 3 mmoles de pirilidenanilina (0'55 gr) en 5 ml de etanol absoluto se agrega lentamente y con vigorosa agitación otra que contenía 1 mmol de tricloruro de talio (0'31 gr) en 3 ml de etanol absoluto.

El precipitado de color amarillo débil que aparece, se deja reposar durante una hora, filtrando a continuación y lavando por dos veces con etanol y una con éter. Después de dejar secar durante 12 horas sobre pentóxido de fosforo se obtienen 40 mgr. de polvo de color a

marillo. El rendimiento es del 22'8 % .

Nitrato de pirilidenanilina: Pb(II)

Una disolución de 1'32 gr de  $(NO_3)_2 Pb$  (4 mmoles) en 15 ml de etanol y agua (2:1), se agregó lentamente, sobre otra de pirilidenanilina que contenía 8 mmoles de la base de Schiff (1'46 gr) en 15 ml. de etanol.

Tras dejar reposar dos horas en agua fría, aparece un precipitado amarillo claro y de aspecto pulverulento del que se obtuvieron después de filtrar y lavar con mezcla hidroalcohólica (1:1) 1'23 gr. lo que supone un rendimiento del 22'1 % .

Como se ha indicado anteriormente son varios los complejos obtenidos que aparecen bien cristalizados. En la siguiente página se muestra, a título de ejemplo, fotografías de los complejos  $\text{Co Pa}_2 (\text{NO}_3)_2 (\text{H}_2\text{O})_2$ ,  $\text{Ag Pa NO}_3$  y  $\text{Cu Pa}_2 (\text{NO}_3)_2$  obtenidas mediante un microscopio Leitz Orthomat, usando película Fuji Color 21 DIN, especial para enfoques con luz blanca.





$\text{Co Pa}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$  .30 aumentos.



$\text{Ag Pa NO}_3$  . 25 aumentos



$\text{Cu Pa}_2 (\text{NO}_3)_2 \cdot 50$  aumentos.



$\text{Cu Pa}_2 (\text{NO}_3)_2 \cdot 50$  aumentos.

## ANALISIS ELEMENTAL

Los análisis elementales de los complejos cuya síntesis se describe en páginas anteriores se muestran en la siguiente tabla nº 43, indicando la estequiometría encontrada, así como los porcentajes teóricos y encontrados de los diversos elementos analizados.

Dichos análisis se han realizado en un analizador Perkin Elmer modelo 240 empleando como catalizador de oxidación una mezcla de óxido de cobre y dicromato potásico. La temperatura de combustión fue de 900° C.

En el caso de los tiocianatos de los complejos observamos que no existen notables diferencias entre los porcentajes teóricos y los experimentales, a pesar de la facilidad que presentan estos compuestos para formar compuestos no estequiométricos entre el metal de transición y el S, N y C.

Los porcentajes experimentales se aproximan a los teóricos, gracias al empleo de catalizadores de combustión. No obstante, en casi todos los casos, el porcentaje experimental es menor que el teórico, lo que confirma que la combustión es incompleta a pesar del uso del catalizador.

En el caso de cloruros y nitratos sin embargo existe buena concordancia.

TABLA N° 43

Compuesto	% C		% H		% N	
	calc.	obte.	calc.	obte.	calc.	obte.
Cr Pa <sub>1,5</sub> (SCN) <sub>3</sub>	50'50	50'23	3'00	3'09	17'83	16'51
Mn Pa <sub>2</sub> (SCN) <sub>2</sub>	58'33	58'21	3'74	3'99	15'70	15'32
Mn Pa <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	58'79	57'55	4'11	3'97	11'42	11'33
Fe Pa Cl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	41'77	41'33	4'06	4'21	8'12	8'03
Fe Pa (SCN) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	43'01	43'16	3'59	3'43	14'36	14'00
Fe Pa Cl <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	37'84	37'99	3'68	3'75	7'37	7'21
Fe Pa Cl <sub>3</sub>	41'84	41'98	2'92	2'84	8'13	8'21
Fe Pa <sub>2</sub> (SCN) <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	52'96	52'29	3'23	3'39	16'02	15'82
Fe Pa <sub>3</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	47'99	47'85	3'35	3'46	9'32	9'41
Co Pa <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	49'41	49'51	4'12	4'06	14'41	14'07
Co Pa <sub>2</sub> (SCN) <sub>2</sub>	57'29	56'33	3'71	3'50	15'56	14'56
Ni Pa <sub>2</sub> (SCN) <sub>2</sub>	57'90	57'21	3'71	3'68	15'58	14'81
Cu Pa <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	52'60	52'50	3'65	3'60	15'34	15'01
Cu Pa SO <sub>4</sub> ·2'5H <sub>2</sub> O	37'26	37'24	3'88	3'84	7'24	7'21
Cu Pa <sub>2</sub> (SCN) <sub>2</sub>	57'40	57'49	3'70	3'82	15'44	15'68
Zn Pa Cl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	56'63	56'50	5'50	4'90	11'01	11'21
Zn Pa <sub>2</sub> (SCN) <sub>2</sub>	57'21	57'12	3'69	3'79	15'39	15'16
Pd Pa Cl <sub>2</sub>	40'04	40'87	2'78	3'06	---	---
Ag Pa NO <sub>3</sub>	40'92	40'20	2'84	2'96	11'93	11'51
Cd Pa SO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	33'76	33'86	3'28	3'24	6'57	6'62
In Pa Cl <sub>3</sub>	35'69	37'65	2'47	2'62	---	---
Hg Pa Cl <sub>2</sub>	31'76	31'43	2'22	2'34	6'17	6'15
Tl Pa <sub>1,5</sub> Cl <sub>3</sub>	37'00	37'04	2'57	2'31	7'19	6'82
Pb Pa <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	41'43	41'21	2'88	2'81	12'08	12'01

## ANALISIS TERMICO

Las curvas de análisis térmico diferencial y termogravimétrico se han obtenido con un equipo Deltatherm, modelo D-2000, provisto de electrobalanza Cahm modelo D-4000. Las condiciones de trabajo fueron las siguientes: Se emplearon termopares de Pt/PtRh huecos cilindricos de 5 mm de diametro en bloque de inconel, velocidad de calentamiento de 10° C/minuto. El ATD se realizó con muestras sin diluir usando una cantidad de sustancia de 10 mgr. lo que supone despues de la compactación una capa de material sobre el termopar de 0'2-0'3 mm, suficientemente delgada como para eliminar los efectos secundarios de la atmosfera autogenerada en la descomposición. Por este mismo motivo se usaron 2 mgr. de muestra en el ATG. Se trabajó siempre en atmosfera estática de aire, utilizando como material de referencia en ATD alumina calcinada a 1000°C de un tamaño de particula menor de 63 mn igual al de las muestras.

Para el reconocimiento de las fases intermedias de la descomposición, se ha empleado la difracción de rayos X, método difractométrico de polvo, usando un difractometro Philips modelo PW 1130-1050-1051.

Los espectros infrarrojos necesarios para el estudio térmico de los compuestos se han realizado usando un espectrofotometro Perkin Elmer equipado con red de difracción y antiprisma de BrK modelo 225. Los espectros de la muestra en la condiciones reseñadas anteriormente, se registraron en pastilla de BrK a concentraciones comprendi--

das entre el 2 y 3%.

Con ayuda de la termogravimetría hemos podido corroborar la estequiometría propuesta. En la tabla 44 se comparan los porcentajes de pérdida de agua y el residuo final calculados para la estequiometría propuesta y los obtenidos experimentalmente.

El porcentaje de residuo obtenido por termogra-  
vimetría es siempre superior al teórico debido a la forma-  
ción de sulfuros y sulfatos -en el caso de los tiocianatos  
complejos- de los metales de transición, muy estables ter-  
micamente. Para evitar esta dificultad a la hora de calcu-  
lar las estequiometrías, se han calcinado los complejos --  
manteniendolos durante dos horas a 950° C en atmosfera oxi-  
dante consiguiendo entonces, unos porcentajes de residuo -  
que se aproximan a los calculados teóricamente.

En el caso de los cloruros y nitratos, el resi--  
duo es similar al teórico lo que indica la no formación de  
carburos o nitratos de los metales como ocurre en los tio-  
cianatos.

En las gráficas 43 a 77 se recogen las curvas ATD y  
TG correspondientes a los complejos de la pirilidenanilina.

TABLA Nº 44

Compuesto	mol H <sub>2</sub> O	Teo.	Exp.	Teo.	exp <sub>1</sub>	exp <sub>2</sub>
Cr Pa <sub>1,5</sub> (SCN) <sub>3</sub>	---	---	---	15'23	17'60	15'18
Mn Pa <sub>2</sub> (SCN) <sub>2</sub>	---	---	---	14'26	15'12	14'17
Mn Pa <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	---	---	---	---	---	---
Fe Pa Cl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	2	10'44	9'21	?	24'82	---
Fe Pa (SCN) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	2	9'24	9'55	20'47	20'12	20'33
Fe Pa Cl <sub>3</sub> 2H <sub>2</sub> O	2	9'47	10'07	?	27'77	---
Fe Pa Cl <sub>3</sub>	---	---	---	?	25'30	---
Fe Pa <sub>2</sub> (SCN) <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O	1	2'94	3'34	13'04	12'24	12'86
Fe Pa <sub>3</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	---	---	---	8'86	7'90	---
Co Pa <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	2	6'18	6'21	17'77	14'03	---
Co Pa <sub>2</sub> (SCN) <sub>2</sub>	---	---	---	14'89	15'21	15'06
Ni Pa <sub>2</sub> (SCN) <sub>2</sub>	---	---	---	13'87	15'42	14'11
Cu Pa <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	---	---	---	34'00	34'16	---
Cu Pa SO <sub>4</sub> .2'5H <sub>2</sub> O	2'5	11'64	11'92	41'27	41'03	---
Cu Pa <sub>2</sub> (SCN) <sub>2</sub>	---	---	---	14'63	17'21	14'21
Zn Pa Cl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	2	10'20	9'60	---	---	---
Zn Pa <sub>2</sub> (SCN) <sub>2</sub>	---	---	---	13'27	13'80	12'71*
Pd Pa Cl <sub>2</sub>	---	---	---	34'04	25'23	---
Ag Pa NO <sub>3</sub>	---	---	---	30'66	31'24	---
Cd Pa SO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	2	8'44	8'72	48'87	49'68	---
In Pa Cl <sub>3</sub>	---	---	---	---	---	---
Hg Pa Cl <sub>2</sub>	---	---	---	---	---	---
Tl Pa <sub>1,5</sub> Cl <sub>3</sub>	---	---	---	---	---	---
Pb Pa <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	---	---	---	47'64	48'42	---

Exp<sub>1</sub> = obtenido con la termogravimetría

Exp<sub>2</sub> = obtenido calcinando el producto a 950° C durante 2 horas

\* = Calcinado a 800° C durante 2 horas

A continuación comentamos brevemente el comportamiento termico de los complejos.

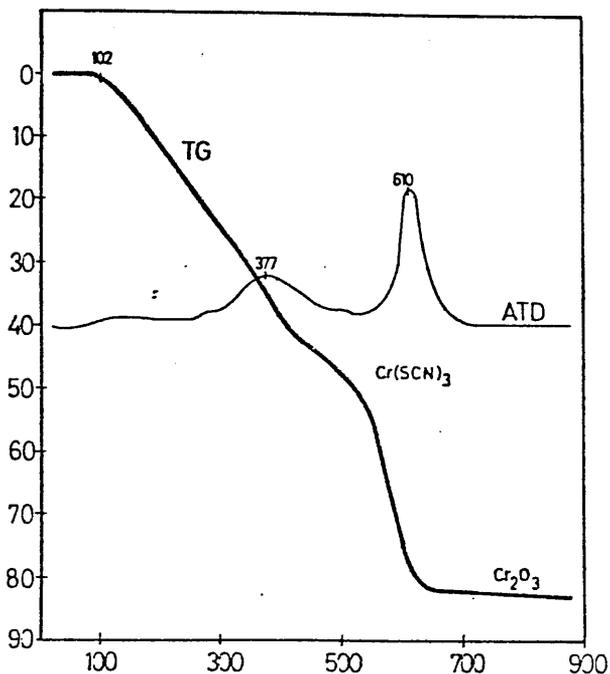
Sulfocianuro de pirilidenanilina:Cr(III).-

El complejo de Cr(III), es estable hasta 102° C, gráfica 56, curva TG. A esta temperatura la sustancia comienza a perder peso hasta 420° C donde la curva TG muestra una inflexión. A esta temperatura la muestra ha perdido un 44% en peso que corresponde a 1'2 moléculas de pirilidenanilina. El espectro infrarrojo del residuo a esta temperatura da una banda a 2040  $\text{cm}^{-1}$  característica del grupo tiocianato y no da las bandas propias del ligando. Este residuo que se comporta como amorfo a la difracción de rayos X está pues constituido por  $\text{Cr}(\text{SCN})_3$  y residuos carbonosos procedentes de la pirolisis del ligando. Al mismo resultado llegan Gheorghiu y Guran(109) en su estudio sobre tiocianatos complejos derivados de la biguanida, encontrando una temperatura de formación del  $\text{Cr}(\text{SCN})_3$  de 360-380° C.

El producto entra en combustión hacia los 540° C (Curva de ATD y TG) terminando hacia los 650° C. Los citados autores obtienen el óxido a 510° C. La difracción de rayos X del residuo a 900° C indica la existencia de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en acuerdo con Dupuis y Duval (110) para la descomposición termica del oxinato de cromo. El residuo obtenido en la termogravimetría supone un 17'60 del total frente a un 15'23 calculado teóricamente. Esta diferencia de peso ya se ha justificado anteriormente. Si se calcina en atmósfe-

ra oxidante el complejo el porcentaje obtenido de residuo corresponde exactamente al calculado teoricamente.

Grafica nº 56

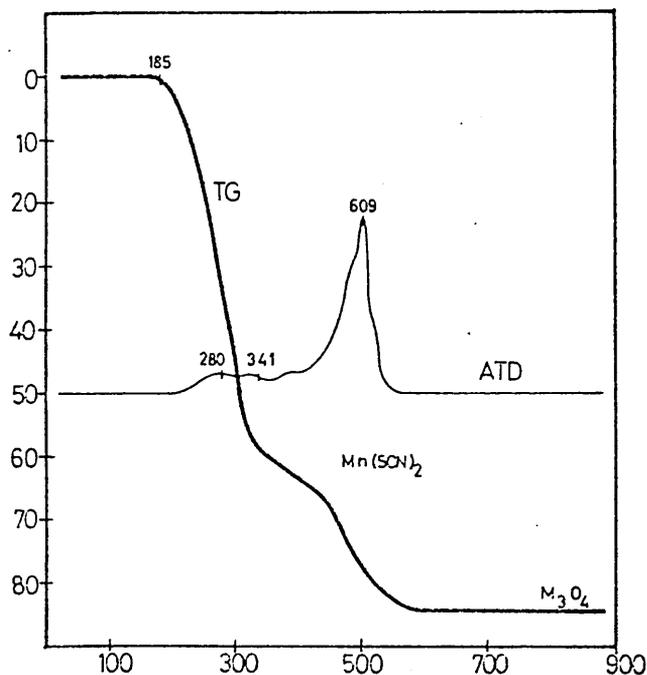


Sulfocianuro de pirilidenanilina Mn(II).-

La descomposición térmica del complejo de manganeso comienza a 185° C siendo hasta entonces la curva TG perfectamente horizontal, gráfica nº 57. A los 350° C la piridilidenanilina es prácticamente eliminada como pone de manifiesto el espectro infrarrojo. Hasta los 430° C existe en dicho espectro la banda de 2040 cm<sup>-1</sup> del grupo tiocianato. El residuo ha perdido entonces un 61% en peso -- que corresponde en 1'8 moléculas de ligando y es amorfo a la difracción de rayos X. Spacu y Dick(111) en su estudio del tiocianato del complejo de manganeso piridina indican que la piridina se pierde hacia los 150° C sin dejar resi

duo. Bassett y Grzaskowiak (112) obtienen el tiocianato de manganeso a 390° C a partir de complejos de etilendiamina.

A 570° C el residuo está constituido practicamente por una mezcla de oxidos de manganeso amorfos y hacia los 900° C constituye el 15'15% del total. La difracción de rayos X del residuo a esta temperatura indica que está constituida por una mezcla de  $Mn_2O_3$  y  $Mn_3O_4$ . A este mismo resultado llegan Dupuis et al.(113) en pirolisis a 940° C de varios complejos de manganeso.



Gráfica nº 57

Cloruro de Pirilidenaanilina:Mn(II).-

Este compuesto se comporta como amorfo frente a la difracción de rayos X. por lo que a pesar de ser correc

to el análisis elemental, no se estudio termogravimétricamente.

Es de indicar que previamente a la realización del análisis termico se procedió a realizar difracción de rayos X, sobre todos los compuestos.

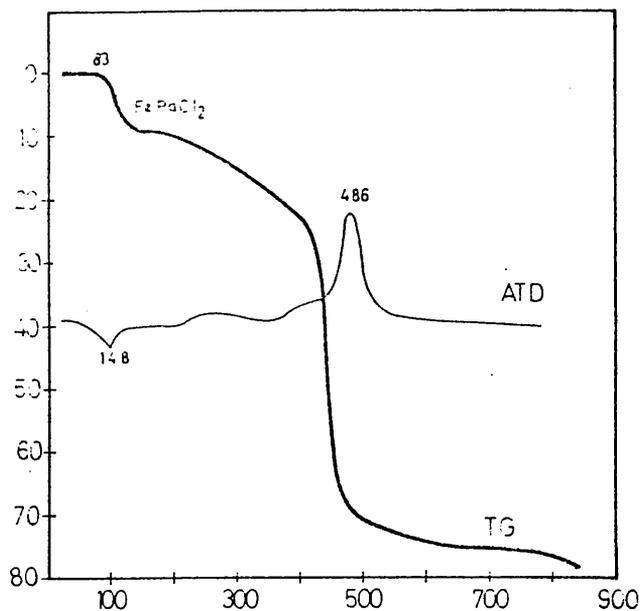
Cloruro de pirilidenanilina:Fe(II)

Las dos moléculas de agua, son eliminadas a 148° C. comportandose a continuación el compuesto como amorfo frente a la difracción de rayos X.

El complejo anhidro de Fe(II) comienza a descomponerse a 180° C (gráfica nº 58) y hacia los 400° C entra en combustión con máximos de la reacción exotermica a 486° C, hacia los 700° C la curva TG presenta un tramo horizontal que representa un 24'82% de residuo. Por difracción de rayos X se ha puesto de manifiesto la existencia en el residuo de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como fase cristalina unica. Sin embargo el porcentaje teórico para la estructura propuesta es -- 23'15. El análisis cualitativo del residuo a 700° C ha - confirmado la presencia de iones Cl<sup>-</sup> que son los responsables de la diferencia encontrada entre el porcentaje de - residuo teórico y experimental.

La curva termogravimétrica, continua perdiendo peso hasta los 1000° C donde el residuo supone el 14'25% del total. El no encontrar un residuo constituido por una especie química definida en la descomposición de este compu

plejo, es debido a la deficiente oxidación conseguida en la descomposición formándose cloruros de hierro (II) que a la temperatura de combustión son volátiles. Por otra -- parte la formación de óxidos de hierro a partir del  $\text{Cl}_2\text{Fe}$  y del  $\text{Cl}_3\text{Fe}$  hace que el residuo esté constituido por la mezcla de ambos.



Gráfica n° 58

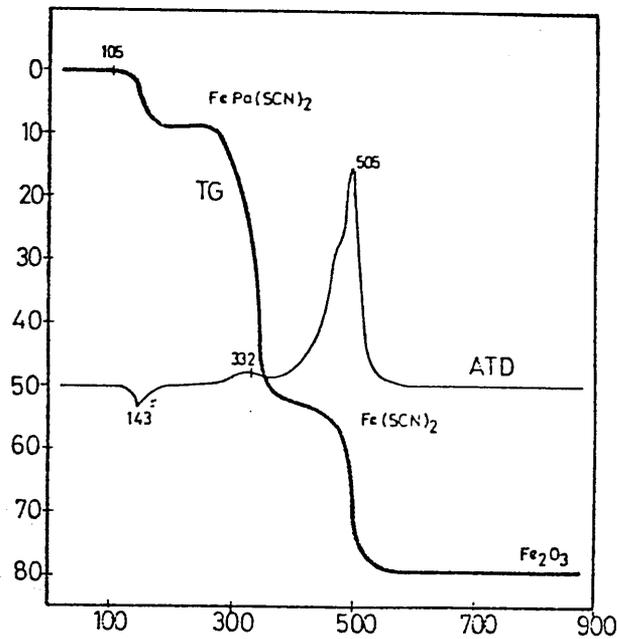
### Sulfocianuro de pirilidenanilina:Fe(II)

El comportamiento térmico de este complejo de  $\text{Fe(II)}$  (gráfica n° 59) es diferente al de los anteriores -- porque las dos moléculas de agua se pierden hacia los 150° C lo que indica un agua fuertemente ligada. Como por otra parte la difracción de rayos X del producto anhidro muestra que la sustancia es, ahora, amorfa cabe pensar que es

tas moléculas de agua son estructurales. A 380° C, el residuo está constituido por  $\text{Fe}(\text{SCN})_2$  según pone de manifiesto la espectroscopia infrarroja. No se han encontrado composiciones análogas en la bibliografía para establecer diferencias.

El tiocianato ferroso entra en combustión, según la curva TG hacia los 470° C (máximo del efecto exotérmico de la curva ATD a los 505° C).

El residuo final a 900° C está constituido por  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .



Gráfica n.º 59

Cloruro de pirilidenanilina:Fe(III)

El comportamiento es similar al que presenta el

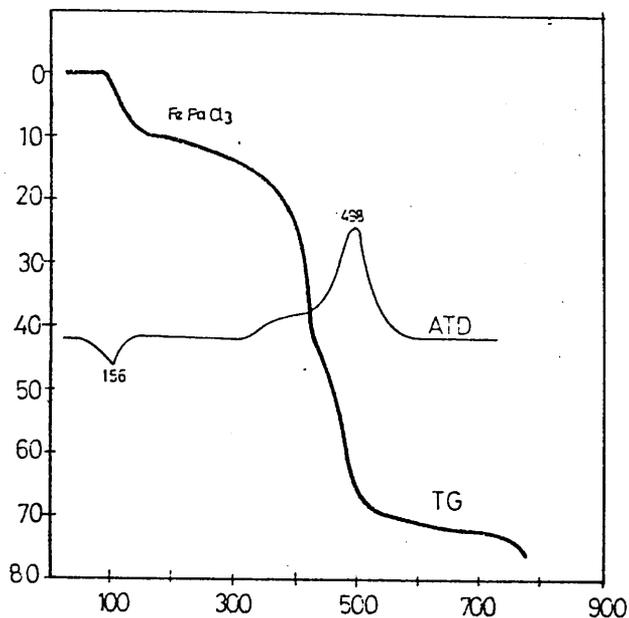
cloruro del complejo ferroso.

Cristaliza con dos moléculas de agua que se pierden a 156° C (Gráfica nº 60) comportándose el complejo anhidro como amorfo frente a la difracción de rayos X. Comienza a descomponerse a 200° C, entrando en combustión hacia los 400° C y presentándose el máximo de la reacción exotérmica a 498° C. Hacia los 700° C la curva TG presenta un tramo horizontal que supone un 27'77%. Sin embargo el residuo teórico para la estequiometría propuesta es 20'99%.

Se demostró por análisis cualitativo la presencia de iones cloruro a los que se atribuye la diferencia entre el porcentaje del residuo teórico y experimental. La curva termogravimétrica continúa perdiendo peso hasta los 1000° C donde el residuo supone un 15'51% del total.

Como antes el no encontrar un residuo constituido por una especie química definida es debido a la deficiente oxidación conseguida en la descomposición, formándose cloruros de Fe(III) que son volátiles a esa temperatura.

Aparte de esto el residuo está formado por mezclas de  $Cl_2Fe$  y  $Cl_3Fe$ . El mismo problema encuentra Steger (114) en la descomposición de los complejos de Fe(III) con 1,5 bis(2-mercapto etil tio)pentano y Gom y colaboradores (115) en la descomposición de los cloruros de complejos de Co y Ni con imidazol.



Gráfica n° 60

### Cloruro de pirilidenanilina Fe(III)

En la gráfica n° 61 correspondiente a la curva - ATD y TG de este compuesto, vemos que es anhidro.

En el intervalo 150-200° C, en la curva de ATD, - se observa un efecto exotermico, seguido de un efecto endo termico (a este efecto termico se le denomina exo-endc) y es generalmente atribuible a cambios de fase.

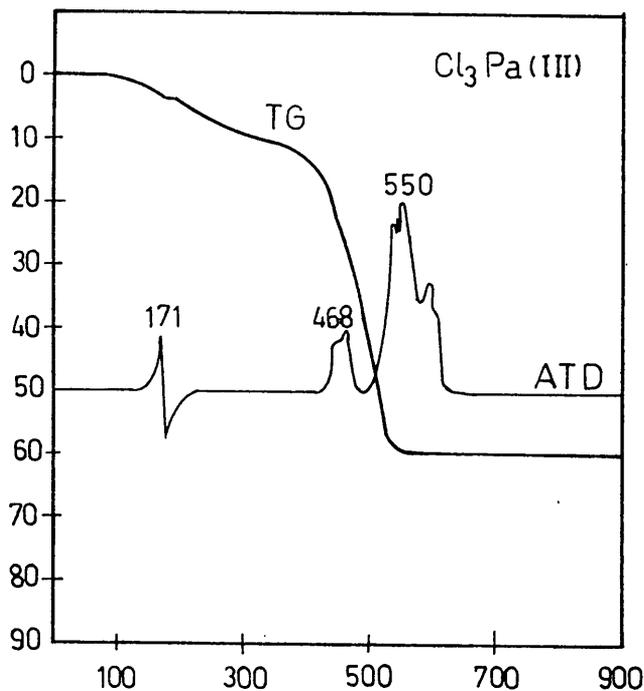
Realizada una difracción de rayos X sobre una -- muestra calentada a 200° C se observa que era amorfa. Asi mismo se comprobó que la sustancia experimentaba a 170° C una fusión. Por lo cual atribuimos el anterior efecto tér-

mico a una fusión seguida de amorfización.

A 468° C comienza la combustión y a 550° C se observa el máximo de la reacción exotérmica.

Al igual que en anteriores complejos la curva TG presenta un tramo horizontal que supone un 25'30% del total; sin embargo el residuo teórico es 23'16%. De igual forma -- que antes se atribuye a la existencia de iones cloruro en el residuo y a no estar el residuo constituido por una forma química definida debido a la deficiente oxidación conseguida en la descomposición.

Gráfica nº 61



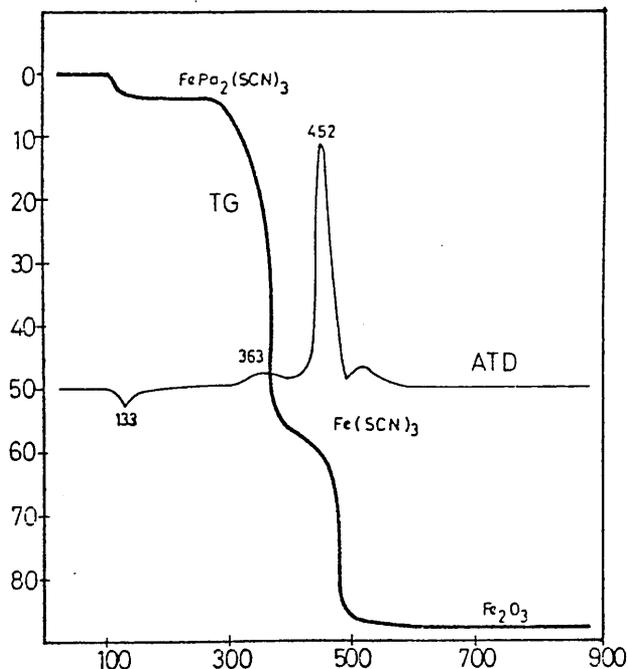
Sulfocianuro de pirilidenanilina:Fe(III)

El compuesto cristaliza con una molécula de agua

que se pierde a 133° C en la curva de ATD. (Gráfica nº 62).

La salida del ligando comienza hacia los 280° C y a los 370° C ha perdido 1'7 moleculas de pirilidenanilina. El tiocianato de Fe(III) entra en combustión a los 410° C - (máximo del efecto exotérmico de la curva ATD a 452° C) lo que indica menor estabilidad térmica que el tiocianato del complejo de Fe(II). El residuo a 900° C está constituido -- por Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Es de hacer notar que estos compuestos de Fe presentan una estabilidad térmica superior a los conocidos en la bibliografía (116 y 117).

Gráfica nº 62

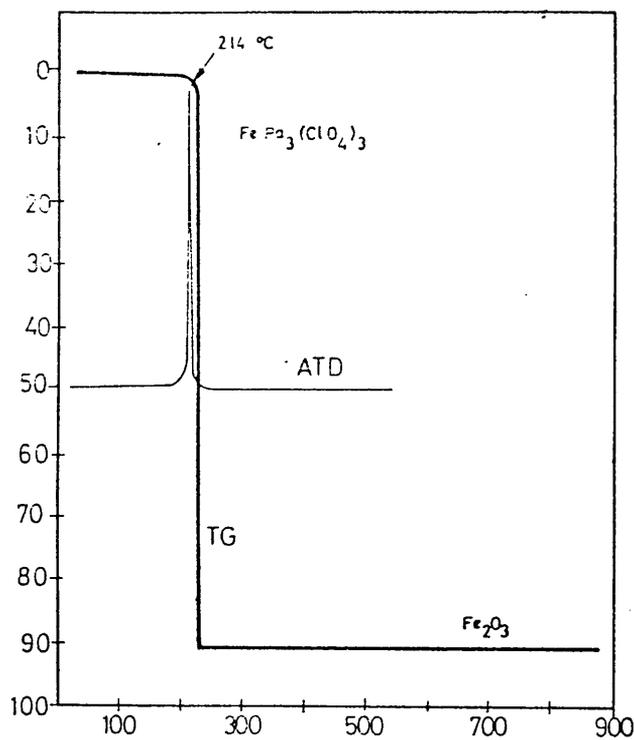


Perclorato de pirilidenanilina:Fe(III)

La descomposición térmica de dicho perclorato -grá

fica nº 63 - transcurre de forma explosiva a 214° C en el perclorato obtenido por el método I y a 212° C en el obtenido por el segundo método.

A los 450° C puede reconocerse en el residuo la presencia de  $Fe_2O_3$ . A temperatura inferior el residuo, se comporta como amorfo a la difracción de rayos X.



Gráfica nº 63

### Nitrato de pirilidenanilina Co(II)

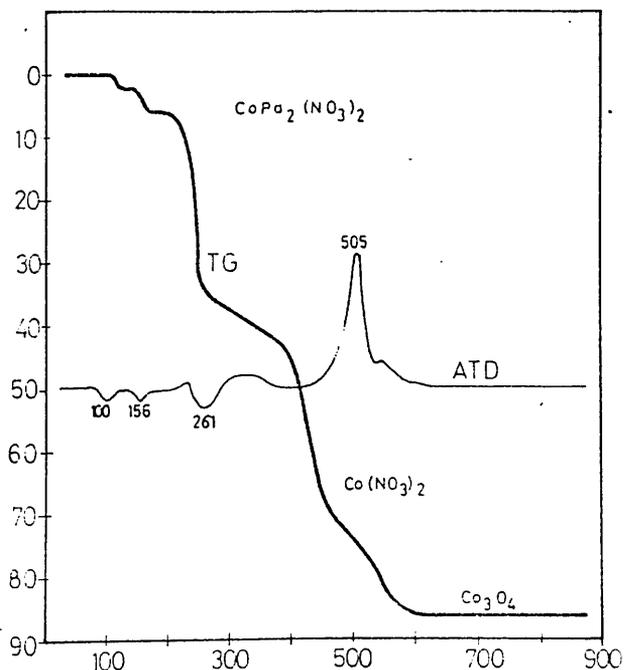
El complejo de cobalto (II) cristaliza con dos -  
moleculas de agua que se pierden a 100 y 156° C -gráfica -  
nº 64 - A 210° C comienza la descomposición del compuesto -  
anhidro que transcurre en dos etapas, en la primera se eli

mina una molecula de piridilenanilina (efecto endotérmico de la curva ATD a 261° C) apareciendo el complejo  $\text{CoPa}(\text{NO}_3)$  a 300° C. Hacia los 430° C comienza la combustión con un máximo del efecto exotérmico a 505° C. El cambio de pendiente de la curva TG hacia los 450° C corresponde a la formación de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  acompañado de residuos carbonosos. La combustión destruye el nitrato y a 600° C la curva TG es horizontal.

El residuo desde 600° C en adelante esta constituido por el oxido  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

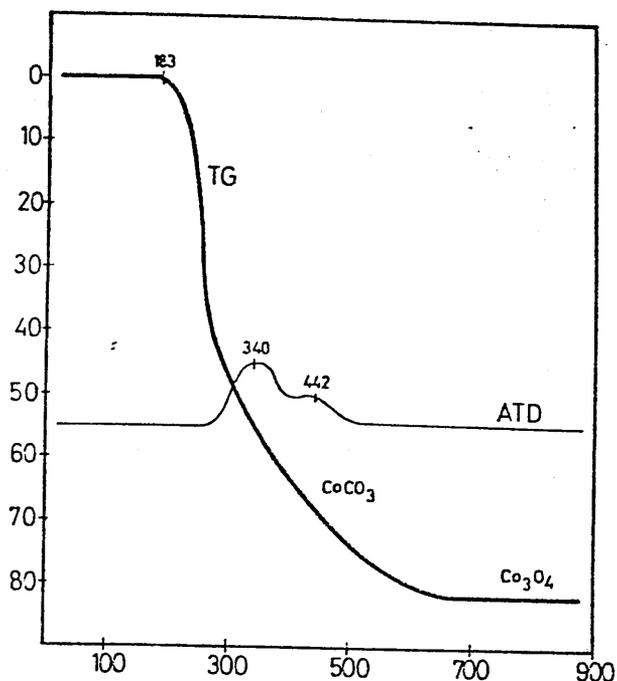
Duval y Wadier (118) estudian la descomposición térmica del nitrato de cobalto y encuentran  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , a 700° C. sin embargo Wendlandt (119) encuentra el oxido desde 290° C. Por difracción de rayos X a 450° C, se ha puesto de manifiesto la existencia de nitrato de cobalto sin residuos de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Gráfica nº 64



Sulfocianuro de piriliden anilina Co(II)

La descomposición termica del complejo de cobalto (gráfica nº 65) comienza a 183° C y tiene lugar a través de una reacción muy compleja de oxidación que comienza hacia los 280° C (máximo del efecto exotermico de la curva ATD a 340° C). Este hecho, junto con la inexistencia de la meseta característica de la formación de  $\text{Co}(\text{SCN})_2$ , indica que la descomposición de este compuesto transcurre de distinta manera al resto de la serie. El espectro infrarrojo del residuo obtenido a 400° C (amorfo frente a la difracción de rayos X) presenta bandas a 1420 y 880  $\text{cm}^{-1}$  típicas de carbonatos. Este resultado está de acuerdo con el estudio de Spacu y Dick (120) sobre la descomposición termica del tiocianato de cobalto complejo de piridina. Estos autores indican que el  $\text{Co}(\text{SCN})_2$  es inestable por encima de los 200° C. El pequeño exotermico de la curva ATD a 448° C es debido a la combustión de la materia orgánica pirolizada. Sobre los 650° C el residuo está constituido casi exclusivamente por óxidos de cobalto. La difracción de rayos X realizada sobre el residuo obtenido a 900° C demuestra la inexistencia de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Es de hacer notar que el porcentaje de residuo obtenido en la termogravimetría coincide casi exactamente con el calculado, hecho que excluye la formación de compuestos de cobalto con C, S ó N.



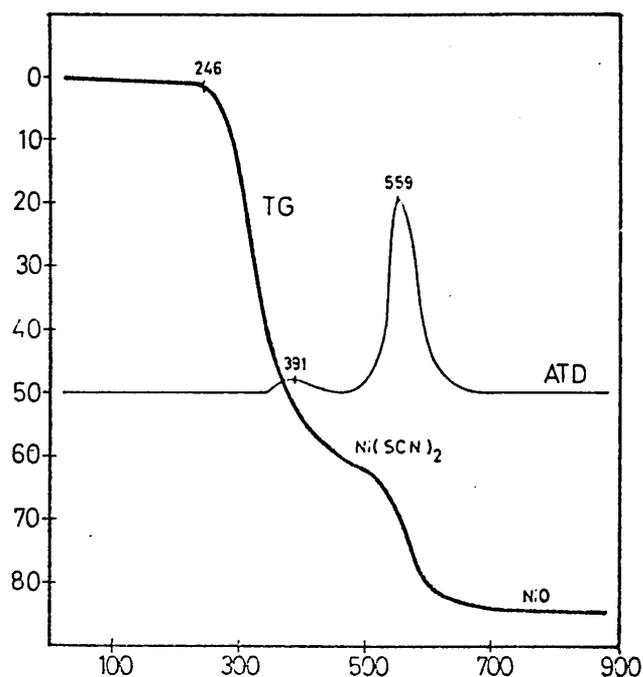
Gráfica nº 65

### Sulfocianuro de pirilidenanilina:Ni(II)

Este complejo es el más estable de la serie de tiocianatos -gráfica nº 65 - Su descomposición comienza a 246°, aunque pierde hasta entonces un 0'97% de peso. El  $\text{Ni}(\text{SCN})_2$  entra en combustión hacia los 500° C con un efecto exotérmico a 554° C. En el residuo a 450° C se pone de manifiesto - por espectroscopia de infrarrojo la existencia de una banda a  $2040 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente al grupo SCN. A 900° C, el residuo está constituido por NiO. Duval y Duval(121) estudiando la descomposición del tiocianato del complejo de níquel con la piridina, no encuentran como producto intermedio de la des

composición  $\text{Ni}(\text{SCN})_2$  y desaparece, en cambio,  $\text{NiO}$  a muy baja temperatura,  $400^\circ \text{C}$ . El residuo, según los citados autores, - continua impurificado a  $920^\circ \text{C}$  con sulfuros y sulfatos.

Gráfica nº 66

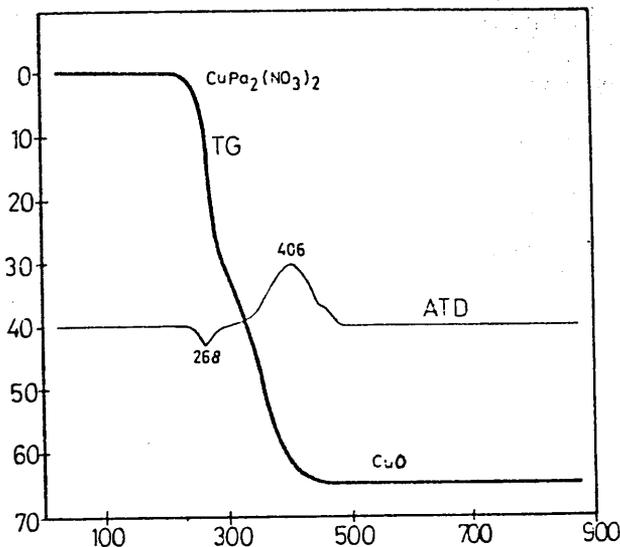


### Nitrato de pirilidenanilina:Cu(II)

La descomposición de este, es similar a la del nitrato del complejo de cobalto (II). (Gráfica nº 67 )

La primera descomposición, con pérdida de una molécula de pirilidenanilina, se pone de manifiesto por el endotermico de la curva ATD a  $268^\circ \text{C}$  y la inflexión de la curva TG a  $280^\circ \text{C}$ . El complejo  $\text{CuPa}(\text{NO}_3)_2$  es inestable y entra en combustión a  $300^\circ \text{C}$  con un máximo del efecto exotermico a  $406^\circ \text{C}$ . El residuo obtenido a  $500^\circ \text{C}$  esta constituido por -

óxido de cobre.



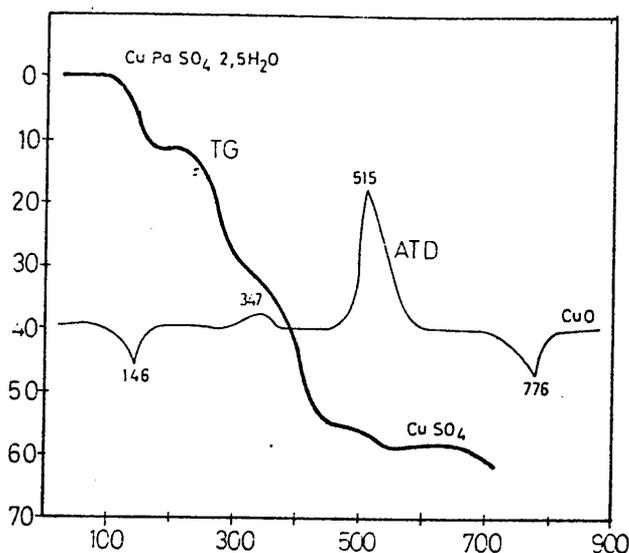
Gráfica n° 67

Sulfato de pirilidenanilina:Cu(II)

El sulfato de piridilenanilina (Gráfica n° 68) --  
cristaliza con 2,5 moléculas de agua. Al perderlas a 146°C --  
se vuelve amorfo a la difracción de rayos X. (Gráfica n° )

La pérdida de los ligandos comienza hacia los 250°  
C, se presenta un pequeño exotérmico a 347° C que no corres-  
ponde con la primera inflexión de la curva TG hacia los 300°  
C. El segundo efecto exotérmico comienza a los 450° C con --  
máximo a 515° C. A 600° C el residuo está constituido por --  
 $\text{SO}_4\text{Cu}$  que comienza a descomponerse sobre los 700° C dando --

el efecto endotermico asimétrico característico con máximo a 776° C. Duval (122) encuentra esta descomposición a 747° C. Por encima de esta temperatura el residuo es CuO.

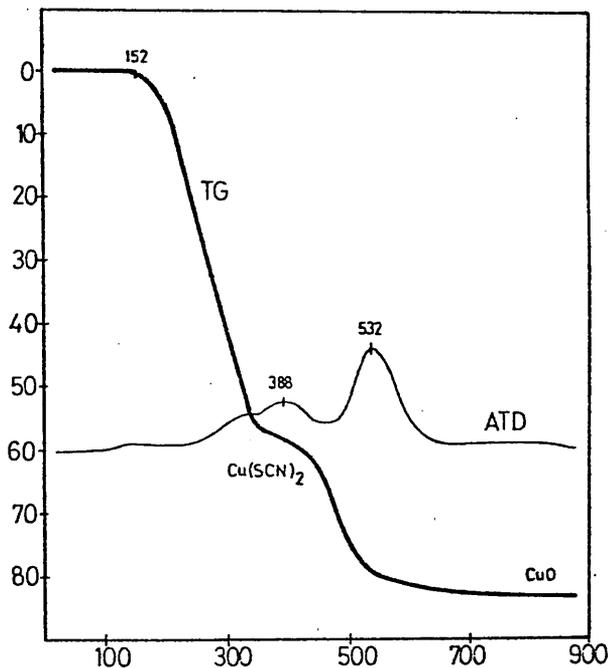


Gráfica n° 68

Sulfocianuro de pirilidenanilina:Cu(II)

Comienza a descomponerse hacia los 152° C (Gráfica n° 69). A los 350° C aparece el tiocianato que entra en combustión a 480° C. El residuo calentado a 450° C contiene grupos SCN según pone de manifiesto la espectroscopia infrarroja. A 900° C el residuo esta constituido por CuO impurificado por compuesto de S, C y N, ya que el porcentaje en la termogravimetría es superior al teórico. Se han estudia-

do muchos tiocianatos complejos de cobre precipitados en -- presencia de sustancias con grupo N activo. Asi por ejemplo Spacu y Dick (123) obtienen el complejo con piridina que por calentamiento se descomponen en  $\text{Cu}(\text{SCN})_2$  a  $150^\circ \text{C}$ . Spakowski y Freise (124) obtienen el complejo de isoquinolina que descompone a  $170^\circ \text{C}$  produciendo  $\text{SCu}$ . Burriel y Garcia Goyanes (125) obtienen a  $168^\circ \text{C}$   $\text{Cu}(\text{SCN})_2$  por descomposición del complejo de bencidina que pasa a  $\text{CuO}$  y  $\text{SCu}_2$  hacia los  $400^\circ \text{C}$  - con posterior formación de  $\text{SO}_4\text{Cu}$  y finalmente a  $894^\circ \text{C}$  aparece el  $\text{CuO}$ . Spacu y Macarovici (125) obtienen  $\text{Cu}(\text{SCN})_2$  sobre los  $170^\circ \text{C}$  por descomposición del complejo de tolidina.

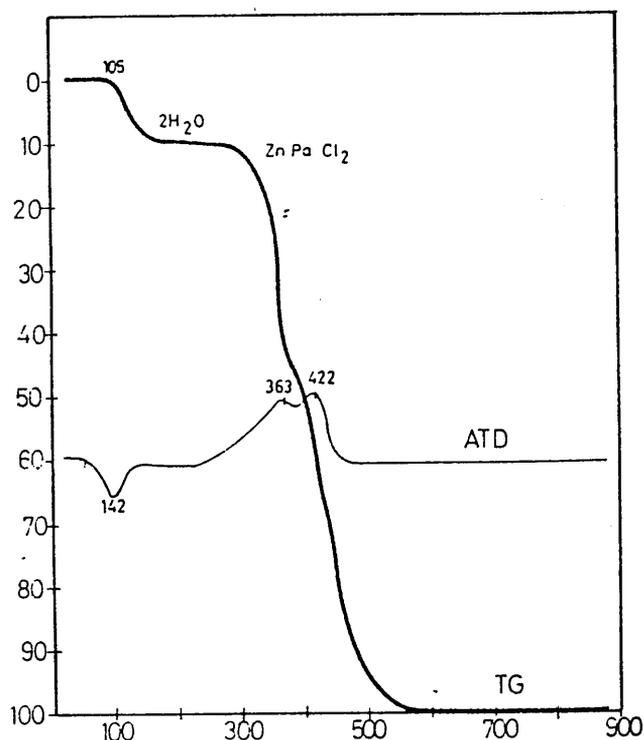


Gráfica nº 69

Cloruro de pirilidenanilina:Zn(II)

Tras la pérdida de las dos moléculas de agua si multaneamente a 142°, Gráfica nº 70 , la combustión del li orgánico se realiza a 400-490° C y se forma el cloruro -- anhidro que es volátil a esta temperatura. Al 550° C todo el residuo se ha volatilizado.

Gráfica nº 70

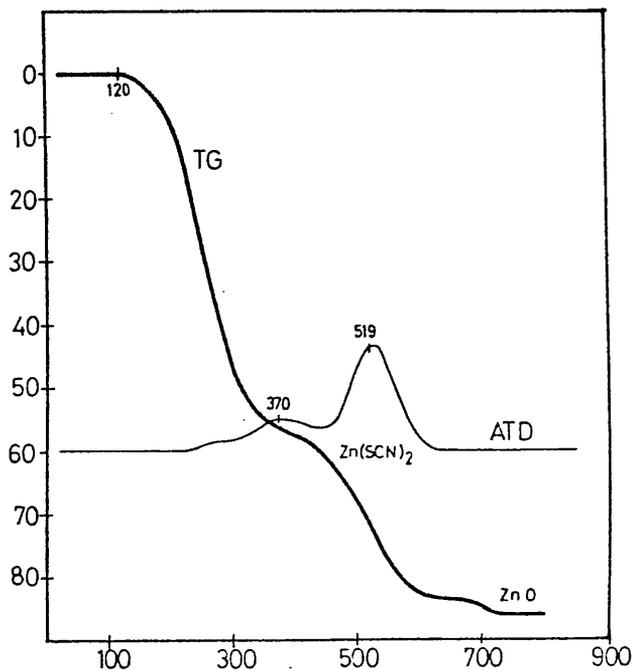


Sulfocianuro de pirilidenanilina:Zn(II)

El comportamiento termico de este complejo (grá fica nº 71 ) es similar al de otros tiocianatos. Comienza a descomponerse a baja temperatura, 122° C. La presencia de Zn(SCN)<sub>2</sub> puede reconocerse en el residuo hasta los 370° C. La combustión de este compuesto comienza hacia los 420°

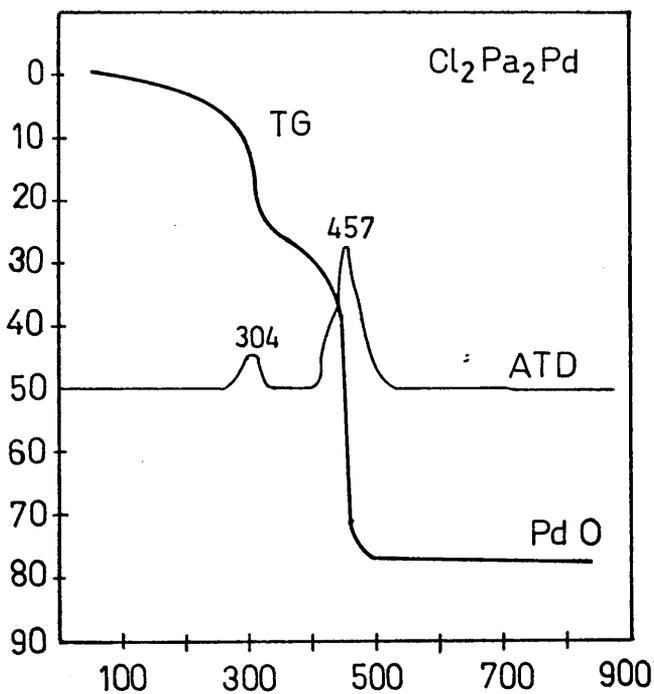
C y a los 750° C se forma el ZnO. Du Clercq y Duval (127) estudiar la descomposición del complejo de piridina, a 320° C reconocen la presencia de  $Zn(SCN)_2$  y a 780° C la formación de ZnO.

Gráfica nº 71



### Cloruro de pirilidenanilina: Pd(II)

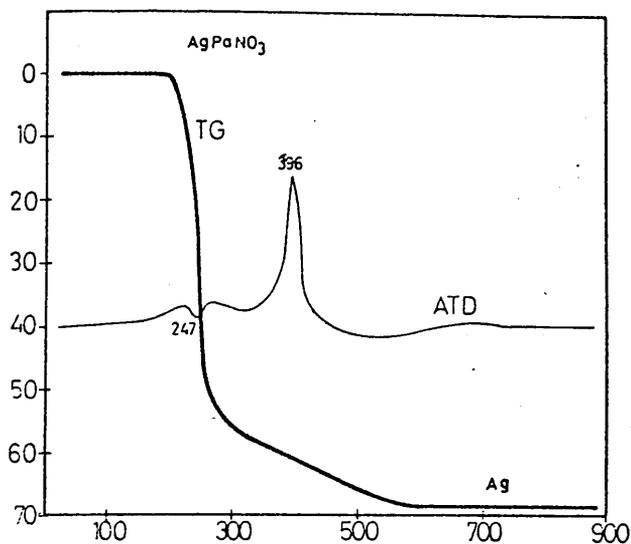
Este complejo es estable hasta 150° C. A 304° C se observa en la curva TD (gráfica nº 72) un pequeño exotermico debido a la pérdida de 0,85 moléculas de ligando. La combustión comienza a 400° C, teniendo el máximo este efecto a 457° C. A partir de 500° C reconocemos la presencia de PdO.



Gráfica nº 72

Nitrato de pirilidenanilina:Ag(I)

Tiene este compuesto comportamiento similar al nitrato del complejo de cobre (gráfica nº 73). Presenta un primer endotermico a 247° C que indica la perdida de la molécula de pirilidenanilina y un exotermico de combustión a 390° C. Desde 700° C el residuo esta constituido por un glóbulo de plata metálica.



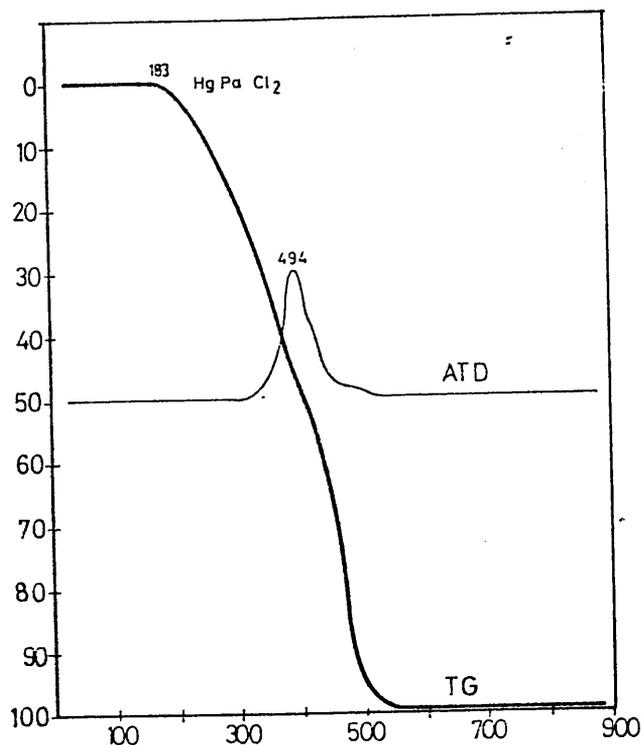
Gráfica n° 73

Cloruro de Pirilidenanilina:In(III)

Igual que le ocurría al cloruro del complejo de Mn(II) resultó ser amorfo frente a la difracción de rayos X, por lo que no se realizó el análisis térmico.

Cloruro de pirilidenanilina:Hg(II)

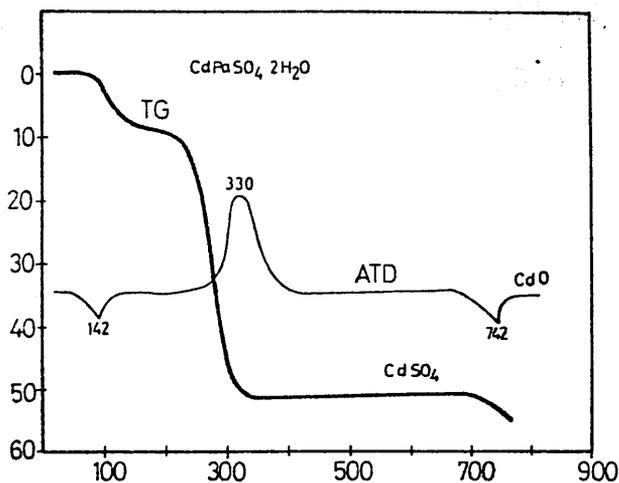
Se comporta de igual manera que el cloruro del complejo de Zn(II). La combustión del ligando orgánico se realiza a 400-490° C y se forma el cloruro anhidro -- que es volátil a esa temperatura. A 550° C todo el residuo se ha volatilizado (gráfica n° 74).



Gráfica n° 74

Sulfato de pirilidenanilina: Cd(II)

Cristaliza este compuesto con dos moléculas de agua (gráfica n° 75). Al perderlas a 142° C se vuelve amorfo a la difracción de rayos X. La pérdida de los ligandos comienza hacia los 250° C, entra en combustión a 280° C con máximo del efecto exotermico a 330° C. A 500° C, el residuo, por difracción de rayos X, está constituido por SO<sub>4</sub>Cd que comienza a descomponerse a 680° C con un máximo del efecto endotermico a 742° C. Por encima de esta temperatura el residuo está constituido por óxido de cadmio. Maksimova (128) encuentra el máximo de la descomposición del sulfato de cadmio a 680° C.



Gráfica n° 75

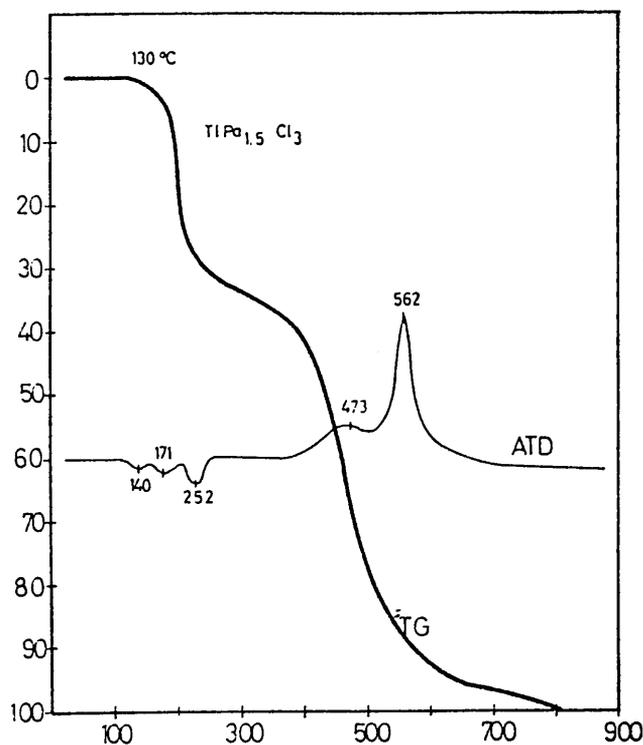
### Cloruro de pirilidenanilina:Tl(III)

La descomposición del complejo de Tl(III) (gráfica n° 76) transcurre en dos etapas: una primera que comienza a 130° C en la curva TG y que finaliza a 250° C, en la que el compuesto pierde una molécula de pirilidenanilina, puesto de manifiesto en la curva ATD por los 3 efectos endotérmicos a las temperaturas de 140, 171 y 232° C. La segunda etapa de la descomposición es un proceso de combustión con volatilización del  $\text{Cl}_3\text{Tl}$  formado.

La combustión comienza a 400° C, con dos efec-

tos exotérmicos a 473 y 562° C. A los 800° C todo el  $\text{Cl}_3\text{Tl}$  se ha volatilizado. Kochetkova y Tronev (129) al investigar la descomposición termica del cloruro del complejo de talio con etilendiamina obtienen  $\text{Cl}_3\text{Tl}$  a 300° C porque la descomposición del complejo tiene lugar a más baja temperatura que el formado con la pirilidenanilina.

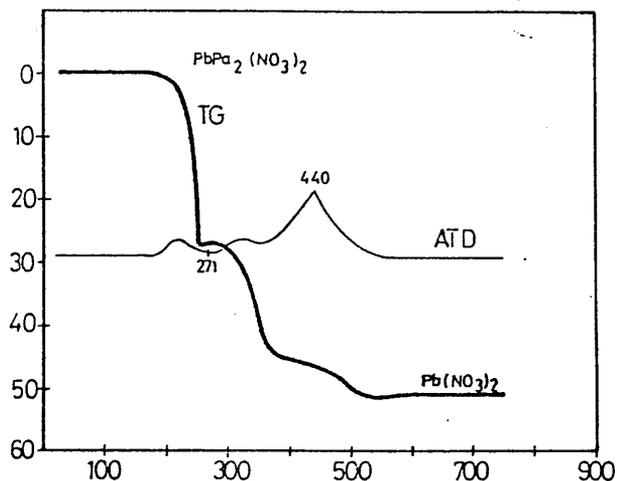
Gráfica nº 76



Nitrato de pirilidenanilina:Pb(II)

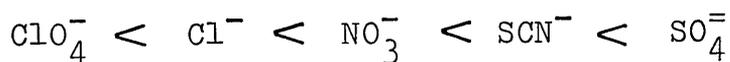
Presenta un primer efecto endotérmico a 271° C correspondiente a la pérdida de una molecula de pirilidenanilina. A 260° C la TG presenta una meseta hasta los 290° C donde comienza a descomponerse el complejo - -

$\text{PbPa}(\text{NO}_3)_2$  por medio de una combustión que se inicia a  $360^\circ \text{C}$ , con un máximo del efecto exotermico a  $440^\circ \text{C}$ . -- Desde  $550^\circ \text{C}$  el residuo esta constituido por  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ .  
(Gráfica nº 77)



Gráfica nº 77

Podemos decir que, en general, los compuestos complejos estudiados son poco estables termicamente, -- (tabla nº 45) y que su estabilidad depende del anión en mayor grado que del catión siguiendo aproximadamente la secuencia:



Al estar la pirilidenanilina ligada a un ión metalico formando complejos, la temperatura de volatili

zación es más alta dando lugar a pirolisis y apareciendo sobre los 400-500° C residuos carbonosos que modifican la estabilidad termica de los compuestos intermedios de la descomposición.

Como resumen de la descomposición termica de los tiocianatos se puede indicar que el mecanismo de reacción en todos ellos es el mismo (excepto el de cobalto) y consiste en una perdida de ligandos orgánicos por un proceso pirolítico que se pone de manifiesto en las curvas ATD por el pequeño exotermico a una temperatura que oscila entre 280 y 390° C. Esta reacción de descomposición no es total y deja una pequeña proporción de residuos carbonosos que protegen la descomposición del tiocianato formado. A la presencia de estos residuos es debido el hecho de que se pueden encontrar en el residuo grupos SCN a temperatura muy superior a las fijadas en la bibliografía para la descomposición de los tiocianatos de los metales de transición.

El tiocianato y el residuo carbonoso entran en combustión a temperatura comprendida entre 450° y 600° C y se obtiene el oxido metalico, impurificado en casi todos los casos, según pone de manifiesto los porcentajes de residuos obtenidos en termogravimetria y los calculados teoricamente. Calcinando los residuos o los productos de 950° C durante 2 horas los porcentajes de resi

duo obtenidos se aproximan a los teóricos.

Los cloruros, nitratos y percloratos son en ge  
neral menos estables que los tiocianatos y los cloruros  
tienden a producir compuestos no estequiométricos

TABLA N° 45

Compuestos	T perdida agua	T descomposi. comp. anhidros	Compuestos	T perdida agua	T descomposi. comp. anhidros
$\text{CrPa}_{1,5}(\text{SCN})_3$	---	102	$\text{CuPa}_2(\text{NO}_3)_2$	---	220
$\text{MnPa}_2(\text{SCN})_2$	---	185	$\text{CuPaSO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	146	300
$\text{MnPa}_2\text{Cl}_2$	---	---	$\text{CuPa}_2(\text{SCN})_2$	---	152
$\text{FePaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	148	180	$\text{ZnPaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	142	220
$\text{FePa}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	150	290	$\text{ZnPa}_2(\text{SCN})_2$	---	122
$\text{FePaCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	156	200	$\text{PdPaCl}_2$	---	270
$\text{FePaCl}_3$	---	170	$\text{AgPaNO}_3$	---	240
$\text{FePa}_2(\text{SCN})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	133	230	$\text{CdPaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	142	280
$\text{FePa}_3(\text{ClO}_4)_3$	---	214	$\text{InPaCl}_3$	---	---
$\text{CoPa}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	100-156	210	$\text{HgPaCl}_2$	---	183
$\text{CoPa}_2(\text{SCN})_2$	---	280	$\text{TlPa}_{1,5}\text{Cl}_3$	---	130
$\text{NiPa}_2(\text{SCN})_2$	---	246	$\text{PbPa}_2(\text{NO}_3)_2$	---	271

## MEDIDAS DE CONDUCTIVIDAD

La conductividad ( $c$ ) de una disolución de electrolito viene dada por la expresión  $c = ks/l$ , donde  $k$  es el factor de la célula de conductividad, que en nuestro caso vale la unidad.

Se define la conductividad molar ( $\Lambda_m$ ) como la conductividad específica referida a un mol de electrolito, y si la disolución es  $M$  molar, será  $\Lambda_m = k \cdot 10^3 / M$  - puesto que la conductividad molar -facilmente determinable- está relacionada con la conductividad iónica de los iones presentes en la disolución, el valor de la misma -permite conocer el carácter de electrolito o no electrolito del complejo disuelto, e incluso el número de iones que se producen en la disolución.

Debido a que la mayor parte de los complejos -son escasamente solubles en agua, metanol, acetona, nitrobenzeno y otros disolventes comunmente utilizados en medidas de conductividad, se eligió como disolvente --  $N,N'$ -dimetilformamida en el que son solubles todos los -complejos obtenidos, excepto los de  $Pb$  y  $Cd$ , cuyas conductividades se midieron en disolución acuosa.

En la siguiente tabla nº 46 se reúnen los valores de conductividad molar de los complejos de pirilidenaanilina con diversos iones metálicos en concentración  $10^{-3}$  M, medidos a diferentes tiempos, e indicando, en ca

TABLA Nº 46

$$\Lambda_m \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

Compuesto	Disolvente	0 h	24 h	48 h	72 h	96 h	120 h	144 h	tipo electrolito
$\text{CrPa}_{1.5}(\text{SCN})_3$	DMF	24	38	40	41	41'5	40'5	41'2	n.e.
$\text{MnPa}_2(\text{SCN})_2$	DMF	85	85	85	84	82	82	83	1:1
$\text{MnPa}_2\text{Cl}_2$	DMF	27	28	28'5	28'7	29'2	92'7	30	n.e.
$\text{FePaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	DMF	36	70	82	83	85	85	85	n.e.
$\text{FePa}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	DMF	90	96	97	95	94	94	96	1:1
$\text{FePaCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	DMF	34	74	80	88	87	88	89	n.e.
$\text{FePaCl}_3$	DMF	28	37	68	87	94	96	97	n.e.
$\text{FePa}_2(\text{SCN})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	DMF	150	175	172	170	169	164	166	1:2
$\text{FePa}_3(\text{ClO}_4)_3$	DMF	185	187	193	187	184	179	175	1:3
$\text{CoPa}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	DMF	70	80	84	80	77	75	68	1:1
$\text{CoPa}_2(\text{SCN})_2$	DMF	170	170	169	166	162	156	158	1:2
$\text{NiPa}_2(\text{SCN})_2$	DMF	167	163	157	154	153	154	153	1:2
$\text{CuPa}_2(\text{NO}_3)_2$	DMF	135	137	137	137	135	133	130	1:2
$\text{CuPaSO}_4 \cdot 2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	DMF	10'6	12'7	14	14'7	14'8	15	15'3	n.e.
$\text{CuPa}_2(\text{SCN})_2$	DMF	49	14'2	38	34'2	39'9	40'5	41'1	n.e.
$\text{ZnPaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	DMF	7'4	9'3	10	10'2	10'5	10'7	11	n.e.
$\text{ZnPa}_2(\text{SCN})_2$	DMF	42	43	42'6	42'2	42'2	42'5	43	n.e.
$\text{PdPaCl}_2$	DMF	3'1	3'2	3'4	3'5	3'5	3'7	4'0	n.e.
$\text{AgPaNO}_3$	DMF	88	92	92	93	90	88	86	1:1
$\text{CdPaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}$	189	190	193	194	193	192	193	1:2
$\text{InPaCl}_3$	DMF	4'8	5'3	5'7	6'1	6'3	6'6	6'8	n.e.
$\text{HgPaCl}_2$	DMF	8'5	13'5	15	16'5	16'8	17'0	17'3	n.e.
$\text{TlPa}_{1.5}\text{Cl}_3$	DMF	30	62	65	65	64	63	58	n.e.
$\text{PbPa}_2(\text{NO}_3)_2$	$\text{H}_2\text{O}$	310	310	309	311	310	310	311	1:2

n.e. = no electrolito

da caso, el tipo de electrolito que corresponde.

Según datos bibliográficos (130y131), en dimetilformamida, a 25° C, la conductividad molar de complejos no electrolitos es menor que 60 mho.cm<sup>2</sup>/mol por lo que cabe pensar que en los complejos FePaCl<sub>2</sub>2H<sub>2</sub>O, -- FePaCl<sub>3</sub>2H<sub>2</sub>O, ZnPaCl<sub>2</sub>2H<sub>2</sub>O, ZnPa(SCN)<sub>2</sub>, CuPaSO<sub>4</sub>2,5H<sub>2</sub>O, -- CuPa(SCN)<sub>2</sub>, HgPaCl<sub>2</sub>, TlPa<sub>1,5</sub>Cl<sub>3</sub>, CrPa<sub>1,5</sub>(SCN)<sub>3</sub> y PdPaCl<sub>2</sub>. los iones Cl<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup> y SO<sub>4</sub><sup>=</sup> están formando enlaces coordinados con los correspondientes cationes, con lo que los complejos, electricamente neutros, no se disocian.

Pueden considerarse como electrolitos 1:1 aquellos complejos cuya conductividad molar, en DMF, está comprendida entre 60 y 85 mho.cm<sup>2</sup>/mol (130y131), y dentro de este grupo están comprendidos los siguientes -- CoPa(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>2H<sub>2</sub>O, AgPa(NO<sub>3</sub>), MnPa<sub>2</sub>(SCN)<sub>2</sub> y FePa(SCN)<sub>2</sub>2H<sub>2</sub>O.

Como electrolitos 2:1, según las mismas fuentes bibliográficas, pueden considerarse  $\Lambda_m$  entre 140 y 170 mho.cm<sup>2</sup>/mol los complejos CuPa<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, FePa<sub>2</sub>(SCN)<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O, CoPa<sub>2</sub>(SCN)<sub>2</sub>, NiPa<sub>2</sub>(SCN)<sub>2</sub>, PbPa<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y CdPaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O

El complejo FePa<sub>3</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> cuya conductividad molar, en DMF, es 189 puede considerarse como electrolito 3:1.

Para las medidas realizadas en agua el tipo de electrolito se ha deducido por comparación con los valores de conductividades molares para varias sales en

concentraciones similares (132, 133 y 134) y los dos complejos estudiados en disolución acuosa,  $\text{CdPaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y  $\text{PbPa}_2(\text{NO}_3)_2$ , se comportan como electrolitos 1:2.

Con el fin de observar la variación de la conductividad con el tiempo se realizaron una serie de medidas, incluidas también en la tabla nº 46, a través de las cuales se deduce que las variaciones de conductividad molar no son muy grandes, en general, y oscilan alrededor del valor inicial, excepto en algunos casos.

Así para el complejo  $\text{FePaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  se observa que pasa de ser no electrolito en disolución recién preparada a ser electrolito 1:1 a las 24 horas, manteniendo el valor de la conductividad a partir de entonces. - (Coincide con un cambio de color en la disolución de marrón amarillento a rojo ).

E igual ocurre para los complejos  $\text{TlPa}_{1,5}\text{Cl}_3$  y  $\text{FePaCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Hechos que pueden justificarse como sustituciones de iones  $\text{Cl}^-$  por moléculas de dimetilformamida, al igual que ocurre en otros casos (135 y 136).

Estos resultados están de acuerdo con lo que indican Savant y Patel (135) respecto a la tendencia de los iones a coordinarse -en diversos disolventes que --aumenta en el orden  $\text{ClO}_4^- < \text{NO}_3^- < \text{Cl}^- < \text{CH}_3\text{COO}^-$ , y que en nuestro caso, a través de los resultados obtenidos -es  $\text{ClO}_4^- < \text{NO}_3^- < \text{SCN}^- < \text{SO}_4^- < \text{Cl}^-$

Biradar y Kulkarni (136) observan que los complejos clorurados de oxovanadio con diversas bases de Schiff bidentadas se comportan como no electrolitos en DMF, a concentración  $10^{-3}$ , mientras que actúan como -- electrolitos 1:1, a concentración  $10^{-4}$  M debido, indican, a que la DMF sustituye a los cloruros de la esfera de coordinación, tanto más cuanto más diluidas son las disoluciones.

Las medidas de conductividad, realizadas como antes pero operando con disoluciones  $10^{-4}$  M, muestran - que la conductividad molar se hace mayor en todos los - casos -Tabla nº 47 -

Se observa que los complejos que en disolu-- ción  $10^{-3}$  M, se comportaban como no electrolitos pasan a ser electrolitos 1:1, (excepto el  $\text{ZnPaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y --  $\text{HgPaCl}_2$  lo que podría indicar la fortaleza de la unión de los cloruros con el metal), los complejos que se com-- portaban como electrolitos 1:1 pasan a ser 2:1 (excepto el complejo  $\text{CoPa}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), de los complejos que en disolución  $10^{-3}$  M se comportan como 2:1, solo el comple-- jo  $\text{CuPa}_2(\text{NO}_3)_2$  sigue comportandose como tal, mientras - que todos los demas pasan a actuar como 3:1.

El  $\text{FePa}_3(\text{ClO}_4)_3$ , que es el único electrolito 3:1, en disolución  $10^{-3}$ , continua en esta forma, aunque su conductividad molar es mayor en disolución  $10^{-4}$  M.

TABLA Nº 47

Compuesto	Disolvente	$\Lambda_m \text{ ohm}^{-1} \text{ cm mol}^{-1}$							tipo electrolito
		0 h	24 h	48 h	72 h	96 h	120 h	144 h	
$\text{CrPa}_{1,5}(\text{SCN})_3$	DMF	54	85	91	92	93	96	101	1:1
$\text{MnPa}_2(\text{SCN})_2$	DMF	160	152	163	159	156	156	162	2:1
$\text{MnPa}_2\text{Cl}_2$	DMF	67	71	75	76	77	78	78	1:1
$\text{FePaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	DMF	133	139	145	150	155	155	156	1:1
$\text{FePa}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	DMF	165	180	184	180	177	180	183	2:1
$\text{FePaCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	DMF	95	138	144	155	159	166	178	1:1
$\text{FePaCl}_3$	DMF	89	127	132	143	149	157	169	1:1
$\text{FePa}_2(\text{SCN})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	DMF	330	310	310	310	310	299	304	3:1
$\text{FePa}_3(\text{ClO}_4)_3$	DMF	220	230	240	230	225	221	229	3:1
$\text{CoPa}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	DMF	110	116	118	120	120	121	119	1:1
$\text{CoPa}_2(\text{SCN})_2$	DMF	225	230	228	226	222	222	225	3:1
$\text{NiPa}_2(\text{SCN})_2$	DMF	230	233	230	227	226	223	231	3:1
$\text{CuPa}_2(\text{NO}_3)_2$	DMF	195	205	205	210	200	200	197	2:1
$\text{CuPaSO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	DMF	53	63	77	96	99	100	101	1:1
$\text{CuPa}_2(\text{SCN})_2$	DMF	90	100	101	102	103	105	113	1:1
$\text{ZnPaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	DMF	32	33	35	38	48	41	42	n.e.
$\text{ZnPa}_2(\text{SCN})_2$	DMF	105	113	113	114	115	118	122	1:1
$\text{PdPaCl}_2$	DMF	20'5	22	24'5	27'5	29	30'5	34	n.e.
$\text{AgPaNO}_3$	DMF	120	130	123	132	128	125	124	2:1
$\text{CdPaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}$	195	197	196	200	198	199	200	2:1
$\text{InPaCl}_3$	DMF	28'5	31	37'7	3'83	38'9	39'5	40'5	n.e.
$\text{HgPaCl}_2$	DMF	35	51	55	58	60	61	62	n.e.
$\text{TlPa}_{1,5}\text{Cl}_3$	DMF	92	134	137	142	142	142	139	1:1
$\text{PbPa}_2(\text{NO}_3)_2$	$\text{H}_2\text{O}$	312	310	312	312	308	310	310	2:1

n.e. = no electrolito

Por otra parte a semejanza de lo que ocurría en las disoluciones  $10^{-3}M$ , con el tiempo, algunos ligandos del complejo van siendo sustituidos por moléculas del disolvente, dimetilformamida, para dar electrolitos de relación estequiométrica más elevada. Y así, en disolución  $10^{-4} M$ , el complejo  $Hg PaCl_2$  pasa de ser no electrolito a serlo 1:1 y los complejos  $Fe Pa Cl_2 \cdot 2 H_2O$ ,  $TlPa_{1,5} Cl_3$  y  $Fe Pa Cl_3 \cdot 2 H_2O$  pasan de electrolitos 1:1 a 2:1.

MEDIDAS MAGNETICAS \*

Para determinar la susceptibilidad magnética de los complejos se ha elegido el método de Gouy, por ser el más sencillo y adecuado para el estudio de muestras sólidas(137). Consiste esencialmente en suspender una muestra en un campo magnético homogéneo, de modo que parte de ella queda dentro del campo y parte fuera de él, y medir, mediante una técnica conveniente, la fuerza ejercida sobre la misma.

Descripción del aparato

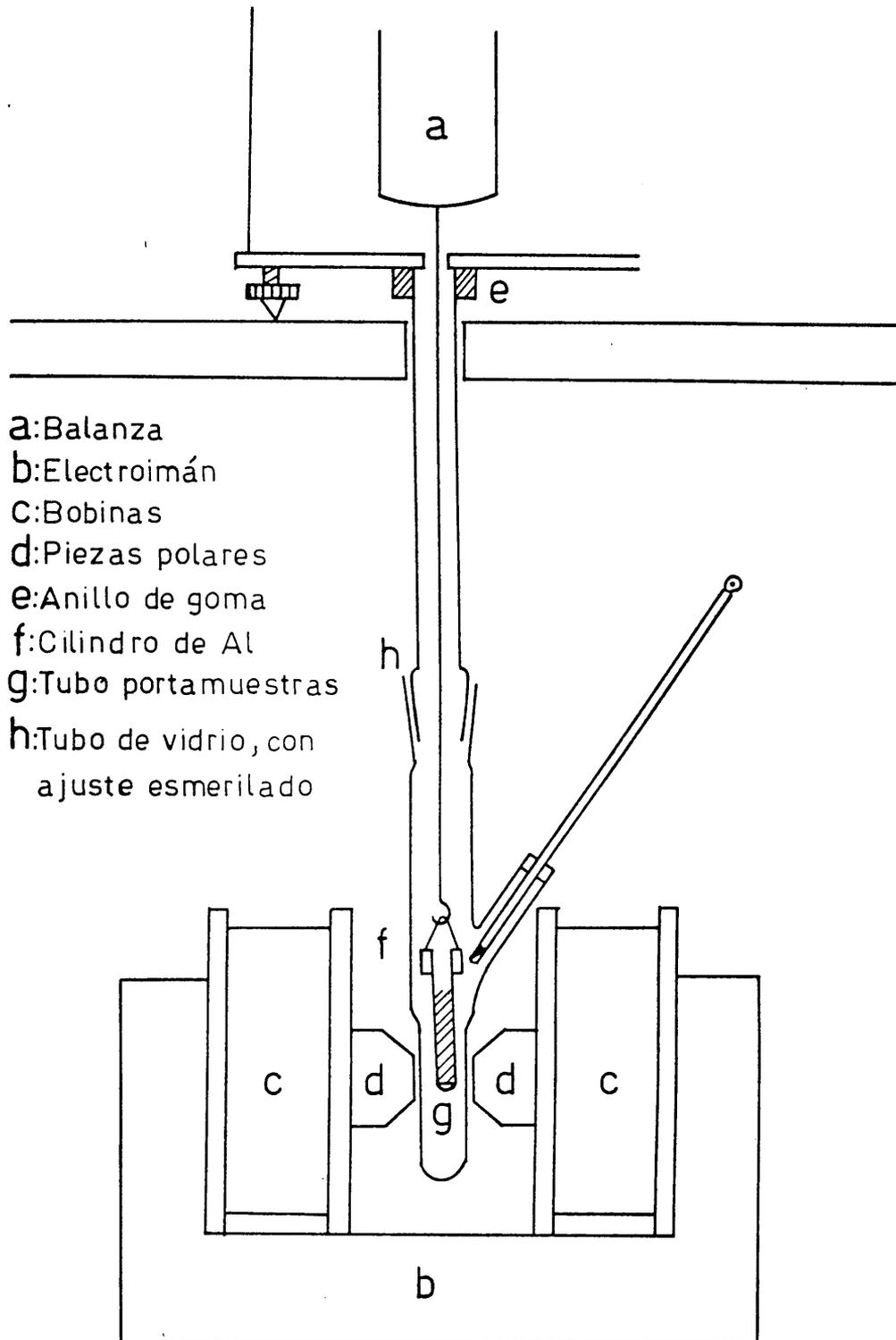
Consta de una balanza con un electroimán, entre cuyas piezas polares va suspendida la muestra (figura nº 2 ).

La muestra pende del platillo izquierdo de la balanza. En la proximidad de la muestra se coloca un termómetro capaz de apreciar décimas de grado.

El portamuestras es un tubo cilíndrico de vidrio, de fondo plano, de 7 a 8 cm. de longitud y unos 3 mm de diámetro interior, que se coloca, respecto al electroimán, de tal modo que su extremo inferior se encuentre en la región de campo uniforme máximo y la parte superior de la muestra en una zona de campo prácticamente nulo.

---

\* Estas medidas y algunos espectros infrarrojos fueron realizados en el Departamento de Q. Inorganica de la F. de C. de la Universidad Complutense de Madrid.



- a: Balanza
- b: Electroimán
- c: Bobinas
- d: Piezas polares
- e: Anillo de goma
- f: Cilindro de Al
- g: Tubo portamuestras
- h: Tubo de vidrio, con ajuste esmerilado

Figura nº 2

A continuación se describen brevemente, las partes fundamentales del aparato.

1) Electroimán

Se ha empleado un electroimán Newport tipo C, - de  $1\frac{1}{2}$  pulgada, capaz de producir un campo magnético de 5500 gauss cuando la separación entre las piezas polares es de 0'5 pulgadas y la intensidad de la corriente al campo es 1'1 A (intensidad máxima = 1'5 A).

Las bobinas del electroimán van montadas en paralelo y se refrigeran con una corriente de agua fría. La intensidad de la corriente eléctrica puede regularse con un transformador variable acoplado al rectificador. El control de la intensidad de corriente se realiza con un amperímetro con escala de 0 a 3 A, capaz de apreciar 0'02 A, de la casa Ernest Turner.

2) Balanza

Se ha utilizado una semimicrobalanza "Stanton" SM 12, con lectura de proyección, capaz de apreciar 0'02 mgr. La balanza va montada sobre un soporte apoyado sobre una base de hormigón, para evitar vibraciones.

Modo de operar

a) colocación de la muestra.- En el caso de sólidos el mayor riesgo de error experimental está en el empaquetamiento de la muestra, que debe ser lo más uniforme posible. Para conseguirlo, el sólido debe reducirse a polvo homogéneo moderadamente fino. Se introduce lentamente en el tubo, golpeando a cada adición contra una superfi--cie dura, hasta llegar a una marca previamente hecha sobre el vidrio. Se debe empaquetar con una diferencia de pesada, entre dos tubos llenos de la misma muestra, de un 1 % .

b) Calibrado.- La susceptibilidad magnética específica, cuando se usa el método de Gouy, viene dada por la expresión

$$X = \frac{K V + B. f}{M} \quad (\text{v.e.m.c.})$$

en la que

K = susceptibilidad de volumen del aire = + 0'029.  
10<sup>-6</sup> vemc.

V = volumen de la muestra hasta la señal, en cm<sup>3</sup>

M = masa de la muestra, en gramos

f = aumento aparente del peso de la muestra cuando se aplica el campo magnético.

B = Constante del tubo portamuestra, que depende del volumen de la muestra y de la intensidad del campo -

magnético.

V = Se determina a partir de la masa de agua necesaria para llenar el tubo hasta la señal y la densidad del agua a la temperatura de la experiencia.

B se determina aplicando la fórmula anterior a una sustancia de susceptibilidad magnética conocida (138).

En el caso de los complejos sólidos de la pirlidenanilina la sustancia patrón más adecuada es el complejo  $S_2O_3 Ni(en)_3$  cuya susceptibilidad específica es

$$x_g = 11'04 \cdot 10^{-6} \text{ vcmc, a } 20^\circ \text{ C}$$

susceptibilidad que decrece con la temperatura a razón de  $0'04 \cdot 10^{-6}$  unidades por grado centígrado (139).

Se determina B varias veces hasta conseguirlo - con una reproducibilidad de un 1 % .

Los valores de B, son específicos del tubo portamuestra.

Se ha elegido como zona de trabajo, para la medida de la susceptibilidad, la que corresponde a un intervalo de intensidad de 1'0 a 1'2 A. A cada valor se ha determinado el valor de B, cuyos valores medios son:

<u>I</u>	<u>B</u>
1'0	322'4
1'1	299'8
1'2	288'0

Determinación de la susceptibilidad magnética de los complejos

Las operaciones a realizar son las mismas que en el calibrado, pero llenando el tubo, con la muestra problema. Las medidas se han realizado exactamente a la misma intensidad de corriente que se emplearon en el calibrado 1'0, 1'1 y 1'2 A repitiéndose varias veces cada uno.

A partir de la fórmula dada anteriormente calculamos la susceptibilidad magnética específica ( $\chi$ ) y la susceptibilidad magnética molar ( $\chi_M$ ) (multiplicando la anterior por el peso molecular de la sustancia).

El valor se corrige de las relativamente pequeñas contribuciones diamagnéticas de los átomos presentes en el compuesto.

Para el cálculo de la corrección diamagnética se han usado la constante de Pascal y corrección de iones tomada de Bell y Lott(138). La corrección diamagnética para el ligando es  $100'64 \cdot 10^{-6}$  venc.

Por último calculamos el momento magnético efectivo ( $\mu_{\text{eff}}$ ), en MB, mediante la expresión

$$\mu_{\text{eff}} = 2.84 \sqrt{\chi'_{M \cdot T}}$$

Los resultados obtenidos para los 24 complejos que estudiamos se reúnen en la tabla nº 48

TABLA Nº 48

Compuesto	Caracter magnético	$\chi \cdot 10^6$	$\chi_M \cdot 10^6$	corrección diamagnética $10^6$	$\chi'_M \cdot 10^6$	$\mu_{eff}$
$\text{CrPa}_{1,5}(\text{SCN})_3$	Paramagnético	14'92	7449'52	256'76	7706'28	4'26
$\text{MnPa}_2(\text{SCN})_2$	Paramagnético	30'19	16161'91	276'08	16437'99	6'22
$\text{MnPa}_2\text{Cl}_2$	Paramagnético	32'69	16030'09	260'88	16290'57	6'18
$\text{FePaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Diamagnético	---	---	---	---	---
$\text{FePa}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Paramagnético	22'05	9879'50	276'08	10155'58	4'89
$\text{FePaCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Paramagnético	30'11	11458'36	183'64	11642'00	5'24
$\text{FePaCl}_3$	Paramagnético	30'23	11504'02	183'64	11687'66	5'25
$\text{FePa}_2(\text{SCN})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Paramagnético	13'92	8522'52	307'08	8829'60	4'55
$\text{FePa}_3(\text{ClO}_4)_3$	Paramagnético	1'71	1542'78	410'72	1953'51	2'14
$\text{CoPa}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Paramagnético	14'01	8172'45	453'16	8424'33	4'44
$\text{CoPa}_2(\text{SCN})_2$	Paramagnético	11'02	5943'42	275'08	6219'74	3'82
$\text{NiPa}_2(\text{SCN})_2$	Paramagnético	5'99	3233'11	276'08	3509'19	2'86
$\text{CuPa}_2(\text{NO}_3)_2$	Paramagnético	3'13	1727'57	453'16	1979'42	2'15
$\text{CuPaSO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	Paramagnético	---	---	---	---	---
$\text{CuPa}_2(\text{SCN})_2$	Paramagnético	3'02	1643'49	276'08	1919'57	2'12
$\text{ZnPaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Diamagnético	---	---	---	---	---
$\text{ZnPa}_2(\text{SCN})_2$	Diamagnético	---	---	---	---	---
$\text{PdPaCl}_2$	Diamagnético	---	---	---	---	---
$\text{AgPaNO}_3$	Diamagnético	---	---	---	---	---
$\text{CdPaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Diamagnético	---	---	---	---	---
$\text{InPaCl}_3$	Diamagnético	---	---	---	---	---
$\text{HgPaCl}_2$	Diamagnético	---	---	---	---	---
$\text{TlPa}_{1,5}\text{Cl}_3$	Diamagnético	---	---	---	---	---
$\text{PbPa}_2(\text{NO}_3)_2$	Diamagnético	---	---	---	---	---

## DETERMINACION DE LA SOLUBILIDAD

En la bibliografía consultada existen algunos datos, aunque muy escasos, acerca de la solubilidad de estos complejos, no siendo ninguno de ellos cuantitativo (64).

Se determinó para los diversos complejos, obtenidos en etanol absoluto, siguiendo el método de Rose (140) modificado por nosotros.

En la figura nº 3 se representa, en forma esquemática, el dispositivo experimental utilizado.

El procedimiento empleado es el siguiente: Se introduce suficiente complejo sólido y unos 10 ml de etanol absoluto en el matraz de cuello alargado, se coloca el sistema previamente cerrado en un baño termostatado, a  $25^{\circ} C \pm 0.1$ , durante media hora al objeto de alcanzar el equilibrio, se conecta el sistema a la bomba, con lo que pasa la solución filtrada al matraz de fondo plano G, que previamente ha sido pesado. Se pesa a continuación el matraz conteniendo la disolución saturada de complejo.

Se elimina el disolvente a vacío en un desecador de vacío termostatado a  $40^{\circ} C$ , tras lo cual volvemos a pesar el matraz. Calculamos así la solubilidad ,

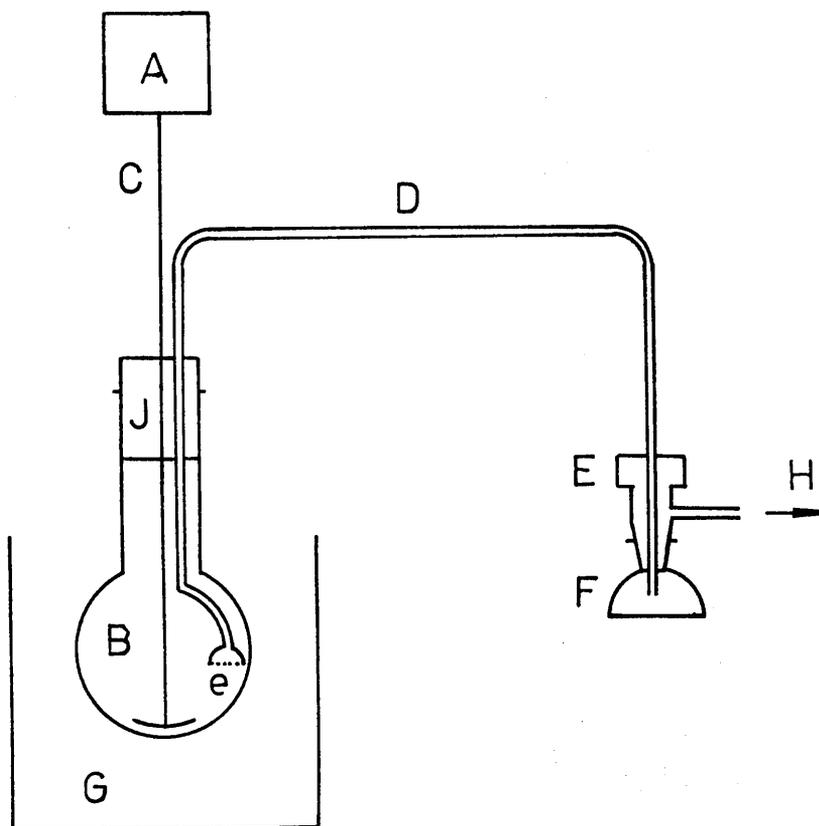


Figura nº3

- A: agitador mecánico.
- B: matraz de cuello alargado.
- C: agitador.
- D: tubo acodado.
- e: placa de vidrio molido nº 2.
- E: cabeza roscada provista de macho esmerilado y tubuladura lateral para vacío.
- F: matraz de 10 cc. provisto de boca esmerilada.
- G: baño termostaticado.
- H: salida para vacío.

que expresamos en gr. de soluto por cien gramos de disolvente.

En la tabla nº 49 se consigna la solubilidad obtenida como promedio de tres determinaciones concordantes.

La solubilidad que presentan es relativamente baja, correspondiendo la más elevada al nitrato del complejo de cobalto y al cloruro del complejo de mercurio la más baja.

La solubilidad media es del orden de 0'2 gr/100 gr.

TABLA Nº 49

Compuesto	Solubilidad gr/100 gr	Compuesto	Solubilidad gr/100 gr
$\text{CrPa}_{1,5}(\text{SCN})_3$	0'114	$\text{CuPa}_2(\text{NO}_3)_2$	0'607
$\text{MnPa}_2(\text{SCN})_2$	0'260	$\text{CuPaSO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	0'021
$\text{MnPa}_2\text{Cl}_2$	0'477	$\text{CuPa}_2(\text{SCN})_2$	0'076
$\text{FePaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0'296	$\text{ZnPaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0'086
$\text{FePa}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0'373	$\text{ZnPa}(\text{SCN})_2$	0'223
$\text{FePaCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0'148	$\text{PdPaCl}_2$	0'065
$\text{FePaCl}_3$	0'612	$\text{AgPaNO}_3$	0'560
$\text{FePa}_2(\text{SCN})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0'507	$\text{CdPaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0'076
$\text{FePa}_3(\text{ClO}_4)_3$	0'240	$\text{InPaCl}_3$	0'788
$\text{CoPa}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1'676	$\text{HgPaCl}_2$	0'043
$\text{CoPa}_2(\text{SCN})_2$	0'122	$\text{TlPa}_{1,5}\text{Cl}_3$	0'207
$\text{NiPa}_2(\text{SCN})_2$	0'103	$\text{PbPa}_2(\text{NO}_3)_2$	0'116

ESPECTROS ULTRAVIOLETA Y VISIBLE

Se establecen sobre disoluciones de complejo - en dimetilformamida -excepto para los de Cd(II) y Pb (II) que se realizan en disolución acuosa- utilizando un espectrofotómetro Beckman mod. DBGT .

Los espectros correspondientes se representan en las gráficas B - 14 a B - 47, de los que se obtienen los resultados, relativos a la posición de los máximos de absorción y a sus coeficientes de extinción molar , - que se reúnen en la tabla nº 50.

El espectro electrónico de la pirilidenanilina en dimetilformamida, -gráfica B-9- presenta dos bandas fundamentales a 279 y 326 nm, no apareciendo las bandas a longitudes de onda mas bajas, que aparecen en otros disolventes, por no ser transparente la dimetilformamida a longitudes de onda inferiores a 260 nm.

La banda a longitud de onda mas baja (279 nm ) que presenta la disolución de la azometina, experimenta al coordinarse con iones metálicos un aumento en el valor del coeficiente de extinción molar y un desplazamiento - hipsocrómico de 14 nm como máximo, a excepción de los - complejos de níquel (II) y plata (I), pues en el primero tiene lugar un desplazamiento batocrómico de 6 nm y en - el segundo de 1 nm.

TABLA Nº 50

Compuesto	Color disolución	$\lambda$	$\epsilon$	$\lambda$	$\epsilon$	$\lambda$	$\epsilon$
$\text{CrPa}_{1,5}(\text{SCN})$	rojo vinoso	265	14800	303	12400	498-415	1120
$\text{MnPa}_2(\text{SCN})_2$	amarillo muy débil	277	19000	325	11000	---	---
$\text{MnPa}_2\text{Cl}_2$	amarillo muy débil	279	9700	329	5200	---	---
$\text{FePaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	marrón amarillento	276	14600	323	8500	368	1800
$\text{FePa}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	rojo amarillento	275	12400	334	5350	512	250
$\text{FePaCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	amarillo oscuro	276	15500	323	10700	380	1850
$\text{FePaCl}_3$	amarillo oscuro	272	12800	333	7300	372	2030
$\text{FePa}_2(\text{SCN})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	rojo vinoso	268	14900	333	6250	497	260
$\text{FePa}_3(\text{ClO}_4)_3$	violeta rojizo	276	60000	322	29000	532	950
$\text{CoPa}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	amarillo verdoso	279	11100	321	13400	---	---
$\text{CoPa}_2(\text{SCN})_2$	amarillo débil	278	8950	322	5450	---	---
$\text{NiPa}_2(\text{SCN})_2$	amarillo	285	12750	308	11900	---	---
$\text{CuPa}_2(\text{NO}_3)_2$	rojo	277	15200	310	14000	497	770
$\text{CuPaSO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	amarillo verdoso débil	277	10250	324	7500	497	480
$\text{CuPa}(\text{SCN})_2$	rojo	268	17250	322	9800	475	1300
$\text{ZrPaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	incoloro	278	10800	325	6400	---	---
$\text{ZnPa}(\text{SCN})_2$	incoloro	278	18000	325	10900	---	---
$\text{PdPaCl}_2$	amarillo muy débil	278	6300	327	5100	370	1880
$\text{AgPaNO}_3$	naranja	280	12250	320	9000	383	1800
$\text{CdPaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	incoloro	273	3800	---	---	---	---
$\text{InPaCl}_3$	rosa débil	277	16400	327	9350	---	---
$\text{HgPaCl}_2$	amarillo muy débil	275	9500	324	5000	---	---
$\text{TlPa}_{1,5}\text{Cl}_3$	amarillo rojizo débil	268	15750	324	6800	---	---
$\text{PbPa}_2(\text{NO}_3)_2$	incoloro	273	4500	---	---	---	---

Datos relativos a los espectros UV y VIS de los complejos.

Medidas realizadas sobre disoluciones recién preparadas.

TABLA No 51

Compuesto	$\lambda$	$\epsilon$	$\lambda$	$\epsilon$	$\lambda$	$\epsilon$
$\text{CrPa}_{1,5}(\text{SCN})_3$	272	15500	310	11800	466	1440
$\text{MnPa}_2(\text{SCN})_2$	276	19150	326	10400	---	---
$\text{MnPa}_2\text{Cl}_2$	277	11500	327	6300	---	---
$\text{FePaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	277	11900	313	6450	368	1710
$\text{FePa}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	268	10900	330	3700	497	410
$\text{FePaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	270	12600	328	6500	383	1750
$\text{FePaCl}_3$	270	12000	335	7500	375	2050
$\text{FePa}_2(\text{SCN})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	268	13600	334	4500	502	260
$\text{FePa}_3(\text{ClO}_4)_3$	275	72000	344	10000	552	950
$\text{CoPa}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	278	17600	325	10300	---	---
$\text{CoPa}_2(\text{SCN})_2$	278	8750	326	4300	---	---
$\text{NiPa}_2(\text{SCN})_2$	285	11700	306	10300	---	---
$\text{CuPa}_2(\text{NO}_3)_2$	277	6800	328	2200	500	1240
$\text{CuPaSO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	270	8200	340	1450	512	65
$\text{CuPa}(\text{SCN})_2$	268	16250	314	8300	485	1050
$\text{ZnPaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	280	9950	317	6000	---	---
$\text{ZnPa}(\text{SCN})_2$	274	15850	322	9500	---	---
$\text{PdPa}_2\text{Cl}_2$	275	6800	325	5000	371	1800
$\text{AgPaNO}_3$	270	8800	325	3200	400	1570
$\text{InPaCl}$	276	15700	327	8650	---	---
$\text{HgPaCl}_2$	279	9000	320	4800	---	---
$\text{TlPa}_{1,5}\text{Cl}_3$	269	12100	327	2200	---	---

Datos relativos a los espectros UV y VIS de los complejos. Medidas realizadas transcurridas 24 horas desde la preparación de las disoluciones.

La banda a 345 nm también experimenta por complejación un desplazamiento hipsocrómico de 23 nm como máximo, excepto en los complejos de Fe(III), en el cloruro del complejo de Mn(II) y en el Indio (III). También se observa un notable incremento en el valor del coeficiente de extinción molar al complejarse la pirilidenanilina y un ensanchamiento general de las bandas.

En resumen puede afirmarse que en la zona ultravioleta por complejación de la azometina se produce un desplazamiento hipsocrómico de las bandas y un aumento notable del coeficiente de extinción molar.

Puede destacarse que la absorción en el visible no es intensa en ningún caso, correspondiendo al complejo  $\text{Fe Pa Cl}_3$  el mayor coeficiente de extinción molar ( $\epsilon = 2.030$ ) dentro de esta región del espectro.

Para los complejos de Fe(III) hay un desplazamiento batocrómico -en el visible- al pasar de estequiometría 1:1 (380 nm) a la 2:1 (497 nm), y de esta a la 3:1 (532 nm), así como notables variaciones en el coeficiente de extinción molar que pasa de 2000 en la primera estequiometría a 280 en la segunda y a 1000 en la tercera.

Otro tanto ocurre con los complejos de Fe(II) - en los que el máximo de absorción pasa de 368 nm, para el complejo de estequiometría 1:1, a 512 nm para el 2:1. Los coeficientes de extinción molar disminuyen al pasar de la estequiometría 1:1 ( $\epsilon = 1800$ ) a la 2:1 ( $\epsilon = 255$ ).

Los complejos de cromo (III) y de cobre (II)-nitrato, sulfato y tiocianato- presentan un máximo de absorción en la misma zona, 498, 497, 497 y 475 nm respectivamente, con coeficientes de extinción molar de 1120, 770, 480 y 1300.

Los complejos de paladio y plata presentan máximos de absorción en el visible a longitudes de onda 370 y 383 nm respectivamente, y coeficientes de extinción molar 1880 y 1815.

Las restantes disoluciones de complejos, de color amarillo, no presentan ningún máximo de absorción en el visible.

Las disoluciones del complejo  $\text{Fe Pa Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , en N.N' dimetilformamida presentan un notable cambio de color con el tiempo -de amarillo a rojo-; otro tanto le ocurre al nitrato del complejo de cobre cuya disolución inicialmente verde, pasa a roja a los cinco minutos, y al complejo de plata que de ser amarillo, en estado sólido y en disolución recién preparada, pasa a tener color naran-

ja a los cinco minutos de preparada la disolución.

Estos cambios pueden ser debidos a la transformación de los complejos disueltos en dimetilformamida, - por sustitución de ligandos por moléculas de disolvente.

Con el fin de conocer la magnitud de este fenómeno se realizan los espectros a las 24 horas de preparadas las disoluciones. En la tabla nº 51 se reúnen los datos relativos al color de la disolución, longitud de onda de máxima absorción y coeficientes de extinción molar en estas condiciones.

Si se comparan entre si los datos consignados en las tablas 50 y 51 se observan ciertos datos significativos, como pueden ser las variaciones tanto en los valores de los coeficientes de extinción molar como en las longitudes de onda correspondientes a los máximos de absorción ó el desplazamiento batocrómico notable en los complejos ferricos, que parecen apuntar la posible sustitución antes aludida pero que no permiten deducir conclusiones de valor definitivo sobre la misma.

Respecto a los espectros de los complejos de Pb(II) (gráfica B - 43) y Cd(II) (gráfica B - 47) realizadas en disolución acuosa y -cuyos resultados no se encuentran recogidos en las anteriores tablas- cabe señalar los siguientes datos.

El complejo de Pb(II) presenta dos máximos de absorción, a 272 nm ( $\epsilon = 5050$ ) y a 265 nm ( $\epsilon = 5000$ ) y un punto de inflexión a 258 nm ( $\epsilon = 4400$ ); y el complejo de Cd(II) presenta asimismo dos máximos de absorción, uno a 272 nm ( $\epsilon = 3850$ ) y otro a 264 nm ( $\epsilon = 3750$ ) así como un punto de inflexión a 258 nm ( $\epsilon = 3300$ ).

ESTUDIO DE LOS ESPECTROS INFRARROJOS

Los espectros infrarrojos de los complejos metálicos se han registrado en un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo 325, entre 4000 y 200  $\text{cm}^{-1}$  con una resolución de 0'5  $\text{cm}^{-1}$  en toda la zona abarcada, usando la técnica de pastilla de BrK y emulsión de nujol entre 600 y 200  $\text{cm}^{-1}$  usando ventanas de ICs, para ver esta zona en que el BrK deja de ser transparente.

Las frecuencias de las bandas de absorción observadas se resumen en la tabla nº 52

TABLA N° 52

Asignaciones	CrPa <sub>1,5</sub> (SCN) <sub>3</sub>	MnPa <sub>2</sub> (SCN) <sub>2</sub>	MnPa <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	FePaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	FePa(SCN) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	
∪ CH arom.	3065 m	3080 sh	3085 sh	---	3083 sh	
	---	3056 w	3060 m	3060 m	3060 w	
	---	---	---	---	---	
∪ =CH	---	3015 w	3024 w	3020 w	3023 w	
∪ C=N	1625 w	1630 m	1632 m	1625 w	1623 m	
∪ C=C aromáticos	1586 w	1597 s	1594 s	1592 s	1593 - 1989 s	
	1572 m	1569 w	1567 w	1552 m	1565 w	
	1492 s	1490 s	1487 s	1488 s	1487 s	
∫ =CH en el plano	1446 m	1453 s	1440 s	1442 m	1440 m	
	1192 m	1200 m	1195 m	1197 m	1197 m	
∫ C. arom.en el plano	1158 m	---	1155 m	---	---	
	1133 m	1148 m	---	1157 m	1155 m	
	1111 w	1095	1003 m	1105 w	1102 m	
	1075 m	1071 w	1072 w	1077 m	1075 w	
	1053 m	1048 m	1052 w	1053 w	1055 w	
	1032 m	1011 s	1015 s	1023 s	1017 s	
	---	---	980 w	---	---	
	∪ C-N <sub>amínico</sub>	---	1309 m	1311 m	1300 s	1304 m
	∫ =CH fuera del plano	---	896 w	897 m	902 w	900 m
		775 sh	773 s	777 s	772 s	765 s
∫ CH arom. fuera	758 s	757 m	763-758 w	---	762 m	
	---	739 s	743 s	745 w	744 m	

TABLA N° 52 (continuación)

Asignaciones	CrPa <sub>1,5</sub> (SCN) <sub>3</sub>	MnPa <sub>2</sub> (SCN) <sub>2</sub>	MnPa <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	FePaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	FePa(SCN) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O
∫ fuera pla no piridi na (BrK)	---	441 m	412 m	418 w	415 m
" (nujol)	---	412 m	415 m	420 w	422 m
∫ en el pla no piridina	615 m	637 m	637 m	642 m	619 s
∪ C-N sulfo cianuro	2070 vs	2068 vs	---	---	2070 vs
∫ SCN	482 m	472 w	---	---	467 m
∫ SC sulfo- cianuro	839 m	833 w	---	---	838 w
∪ NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	---	---	---	---	---
	---	---	---	---	---
	---	---	---	---	---
∪ NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> coord.	---	---	---	---	---
	---	---	---	---	---
	---	---	---	---	---
∪ H <sub>2</sub> O	---	---	---	---	---
∪ H <sub>2</sub> O coord.	---	---	---	1002 w	1000 w
∪ SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	---	---	---	---	---
	---	---	---	---	---
	---	---	---	---	---
∪ ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	---	---	---	---	---
	---	---	---	---	---

TABLA Nº 52 (continuación)

Asignaciones	FePaCl <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	FePaCl <sub>3</sub>	FePa(SCN) <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	FePa <sub>3</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	CoPa <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O
∪ CH arom.	3085 sh	3070 w	3070 w	3083 w	3085 sh
	3060 w	---	---	3065 w	3055 w
	---	3030 w	3035 sh	3030 w	---
∪ =CH	3020 w	---	---	3018 sh	3015 w
∪ C=N	1628 m	1628 w	1629 m	1612 m	1627 m
∪ C=C aromáticos	1595 s	1597 s	1595 s	1587 m	1593 s
	1563 w	1567 w	1567 w	1552 w	1560 w
	1487 s	1487 m	1488 s	1488 s	1488 s
∫ =CH en el plano	1449 m	1445 m	1443 m	1442 m	1450 w
∫ C. arom. en el plano	1194 m	1198 m	1198 m	1198 m	1197 m
	---	---	---	---	---
	1153 m	1159 m	1157 m	1160 sh	1152 m
	1100 m	---	1105 w	---	1095 m
	1070 w	1105 m	1076 w	---	1073 m
	1048 w	1078 w	1048 w	---	1044 m
	1018 s	1033 s	1022 s	1028 sh	1014 s
	---	---	---	---	984 w
∪ C-N amínico	1300 m	1307 m	1302 m	1300 m	---
∫ =CH fuera del plano	898 w	902 w	900 w	904 w	897 s
∫ CH arom. fuera	772 s	777 s	775 s	777 s	780 s
	760 sh	767 s	765 sh	752 m	768 s
	739 m	743 m	735 w	746 w	746 s

TABLA Nº 52 (continuación)

Asignaciones	$\text{FePaCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{FePaCl}_3$	$\text{FePa}(\text{SCN})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{FePa}_3(\text{ClO}_4)_3$	$\text{CoPa}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
∫ fuera plano piridina (Brk)	418 w	420 w	421 m	---	423 m
" (nujol)	422 w	420 m	423 m	413 m	426 m
∫ en el plano piridina	643 m	650 m	644 m	---	637 m
∪ C-N sulfocianuro	---	---	2035 vs	---	---
∫ SCN	---	---	480 m	---	---
∫ SC sulfocianuro	---	---	825 m	---	---
∪ $\text{NO}_3^-$	---	---	---	---	1403 s
	---	---	---	---	822 m
	---	---	---	---	834 sh
∪ $\text{NO}_3^-$ coord.	---	---	---	---	1023 w
	---	---	---	---	1305 b
	---	---	---	---	---
∪ $\text{H}_2\text{O}$	3340 b	---	---	---	3400 b
∪ $\text{H}_2\text{O}$ coord.	997 w	---	1002 w	---	997 w
∪ $\text{SO}_4^{=}$	---	---	---	---	---
	---	---	---	---	---
	---	---	---	---	---
	---	---	---	---	---
∪ $\text{ClO}_4^-$	---	---	---	1093 vs	---
	---	---	---	625 s	---

TABLA N° 52 (continuación)

Asignaciones	CoPa <sub>2</sub> (SCN) <sub>2</sub>	NiPa <sub>2</sub> (SCN) <sub>2</sub>	CuPa <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CuPaSO <sub>4</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O	CuPa <sub>2</sub> (SCN) <sub>2</sub>
∪ CH arom.	3050 w --- ---	3053 w --- ---	3070 w --- ---	3070 w --- ---	3060 m --- ---
∪ =CH	3015 w	3015 sh	3023 sh	3015 w	---
∪ C=N	1623 w	1627 m	1630 m	1622 sh	1625 m
∪ C=C aromáticos	1592 s 1560 w 1483 m	1595 s 1563 w 1487 s	1598 s 1570 w 1492 s	1597 s 1564 m 1484 s	1589 m 1573 m 1488 s
∫ =CH en el plano	1437 w	1441 m	1440 m	1449 s	1440 w
∫ C arom. en el plano	1192 m --- 1147 w 1095 w 1071 1044 w 1012 m ---	1195 m --- 1149 m 1098 m 1069 m 1043 w 1017 s ---	1203 m --- 1160 w 1110 m --- 1056 w 1027 s ---	1202 m --- 1153 s 1115 w --- --- 1008 m ---	1198 w --- 1153 m 1125 m 1075 w 1048 w 1028 w ---
∪ C-Namínico	1297 m	1298 m	1297 m	1302 m	1302 w
∫ =CH fuera del plano	895 w	895 w	904 m	783 s	902 w
∫ CH arom. fuera	772 s 757 m 741 m	773 s 762 sh 742 m	787 s 770 m 747 s	775 s 750 m 413 m	778 s 758 s 741 m

TABLA Nº 52 (continuación)

Asignaciones	CoPa <sub>2</sub> (SCN) <sub>2</sub>	NiPa <sub>2</sub> (SCN) <sub>2</sub>	CuPa <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CuPaSO <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O <sup>4</sup>	CuPa <sub>2</sub> (SCN) <sub>2</sub>
∫ fuera plano piridina (BrK)	415 w	425 s	431 m	418 m	410 m
" (nujol)	419 w	425 m	432 m	615 sh	---
∫ en el plano piridina	636 m	639 m	656 m	---	621 m
∪ C-N sulfocianuro	2073 vs	2080 vs	---	---	2090 vs
∫ SCN	468 sh	476 s	---	---	475 w
∫ SC sulfocianuro	840 m	433 w	---	---	837 m
∪ NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	---	---	1387 vs	---	---
	---	---	832 w	---	---
	---	---	840 w	---	---
∪ NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> coord.	---	---	1027 m	---	---
	---	---	1298 m	---	---
	---	---	---	---	---
∪ H <sub>2</sub> O	---	---	---	---	---
∪ H <sub>2</sub> O coord.	---	---	---	---	---
∪ SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	---	---	---	1088 m	---
	---	---	---	1063 m	---
	---	---	---	1047 m	---
	---	---	---	623 s	---
	---	---	---	---	---
∪ ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	---	---	---	---	---
	---	---	---	---	---

TABLA Nº 52 (Continuación)

Asignaciones	ZnPaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	ZnPa <sub>2</sub> (SCN) <sub>2</sub>	PdPaCl <sub>2</sub>	AgPaNO <sub>3</sub>	CdPaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O
∪ CH arom.	3085 w	3085 sh	3070 w	3080 sh	3080 w
	3065 w	3055 w	---	3053 w	3060 w
	---	---	---	---	---
∪ =CH	3023 w	3019 w	3020 m	3013 sh	---
∪ C=N	1634 w	1630 m	1617 w	1622 m	1626 w
∪ C=C aromáticos	1595 s	1595 s	1589 s	1587 s	1592 s
	1563 m	1564 w	1578 m	1563 w	1563 w
	1493 s	1487 s	1487 s	1480 s	1494 s
∫ =CH en el plano	1448 s	1442 s	1445 s	1456 m	1445 m
∫ C.arom. en el plano	1197 w	1194 m	1200 m	1187 w	---
	---	---	1167 m	---	---
	1160 m	1153 m	1153 m	1149 m	---
	1112 m	1100 m	1107 w	1096 w	---
	1077 w	1050 m	1080 w	1073 w	---
	1052 m	---	1056 m	1047 w	---
	1026 s	1017 s	1030 m	---	1016 m
	978 m	---	---	1004 m	985 m
	1305 m	1302 m	1297 m	1298 m	1307 m
	∫ =CH fuera del plano	890 w	896 m	907 m	897 m
∫ CH arom. fuera	780 s	774 s	771 s	765 s	788 s
	---	760 w	765 s	752 w	769 s
	740 s	742 m	737 m	738 s	742 s

TABLA Nº 52 (Continuación)

Asignaciones	ZnPaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	ZnPa (SCN) <sub>2</sub>	PdPaCl <sub>2</sub>	AgPaNO <sub>3</sub>	CdPaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O
∫ fuera pla no piridi na (BrK)	412 m	416 m	406 m	406 m	413 m
" (nujol)	414 m	418 m	409 m	409 m	613 m
∫ en el pla no piridina	651 m	639 m	659 w	632 m	---
∪ C-N sulfo cianuro	---	2068 vs	---	---	---
∫ SCN	---	473 m	---	---	---
∫ SC sulfo- cianuro	---	833 m	---	---	---
∪ NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	---	---	---	1422 s	---
	---	---	---	810 m	---
	---	---	---	---	---
∪ NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> coord.	---	---	---	---	---
	---	---	---	---	---
	---	---	---	---	---
∪ H <sub>2</sub> O	---	---	---	---	---
∪ H <sub>2</sub> O coord.	1001 w	---	---	---	1002 w
∪ SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	---	---	---	---	1112 vs
	---	---	---	---	---
	---	---	---	---	---
	---	---	---	---	620 s
∪ ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	---	---	---	---	---
	---	---	---	---	---

TABLA Nº 52 (Continuación)

Asignaciones	InPaCl <sub>3</sub>	HgPaCl <sub>2</sub>	TlPa <sub>1,5</sub> Cl <sub>3</sub>	PbPa <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
∪ CH arom.	3088 sh	3082 w	3083 sh	3084 w
	3055 w	3058 w	---	3040 w
	---	3030 sh	3028 w	---
∪ =CH	3018 w	3015 w	3018 w	3015 w
∪ C=N	1629 m	1623 w	1629 m	1629 s
∪ C=C aromáticos	1593 s	1587 s	1589 s	1593 s
	1564 m	1557 m	1562 w	1567 m
	1487 s	1490 s	1485 s	1489 s
δ =CH en el plano	1442 m	1453 s	1449 m	1441 m
	δ C arom. en el plano	1197 m	1186 m	1188 m
	1158 m	---	---	---
	---	1151 m	1153 m	1159 m
	1107 m	1095 m	1098 w	1100 m
	1077 m	1074 m	1069 w	1070 w
	1055 m	1048 m	1047 w	1050 m
	1027 s	1010 m	1014 s	1027 s
	---	---	---	---
∪ C-N amínico	1305 m	1300 m	1300 m	---
δ =CH fuera del plano	909 m	900 m	895 w	895 m
δ CH arom. fuera	783 s	782 s	773 s	778 s
	772 sh	767 s	760 sh	761 m
	739 m	734 s	763 m	740 s

TABLA Nº 52 (Continuación)

Asignaciones	InPaCl <sub>3</sub>	HgPaCl <sub>3</sub>	TlPa <sub>1,5</sub> Cl <sub>3</sub>	PbPa <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
∫ fuera pla no piridi na (BrK)	415 m	411 s	407 m	412 m
" (nujol)	417 m	414 m	412 m	413 m
∫ en el pla no piridina	642 m	637 s	638 m	637 s
∪ C-N sulfo cianuro	---	---	---	---
∫ SCN	---	---	---	---
∫ SC sulfo- cianuro	---	---	---	---
∪ NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	---	---	---	1378 b
	---	---	---	825 sh
	---	---	---	835 m
∪ NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> coord.	---	---	---	---
	---	---	---	---
	---	---	---	---
∪ H <sub>2</sub> O	---	---	---	---
∪ H <sub>2</sub> O coord.	---	---	---	---
∪ SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	---	---	---	---
	---	---	---	---
	---	---	---	---
∪ ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	---	---	---	---
	---	---	---	---

Por correlación de frecuencias características de grupo se han asignado las siguientes bandas

1º) Vibración de tensión CH aromático y = CH

A tal vibración Bellamy (141) asigna tres bandas de absorción alrededor de 3085, 3065 y 3030  $\text{cm}^{-1}$ . Estas bandas suelen ser débiles, no aparecen en algunos compuestos, y en otros se solapan.

La vibración de tensión del grupo =CH conjugado con el anillo aromático, se sitúa a valores un poco mas bajos que la anterior vibración (entre 3040 y 3010  $\text{cm}^{-1}$ ) (141) y en ocasiones puede superponerse a las del primer grupo. Estos datos concuerdan plenamente con los obtenidos en nuestros complejos, excepción del grupo =CH en la pirilidenanilina en la que esta vibración aparece a una frecuencia de 3005  $\text{cm}^{-1}$ .

2º) Vibración de tensión C = N

En bases de Schiff alifáticas la banda debida a vibración del grupo C = N aparece alrededor de 1670  $\text{cm}^{-1}$  y se desplaza a frecuencias más bajas por conjugación (142). En sistemas aromáticos, Kirmann y Laurent (143) encontraron por espectroscopia Raman que bases de Schiff del tipo R-CH=N-R la presentan a 1673  $\text{cm}^{-1}$ , Ar-CH=

=N-R a  $1654 \text{ cm}^{-1}$  y Ar-CH=N-Ar a  $1637 \text{ cm}^{-1}$ . Las correspondientes frecuencias infrarrojas son más bajas: 1670, 1637 y  $1616 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente lo que corroboran Marvel y Tarkoy (144) para los dos últimos tipos de compuestos.

Holm y col. (6) en una amplia revisión de las investigaciones realizadas con bases de Schiff como ligandos, observaron que las frecuencias del grupo C = N de los complejos metálicos azometínicos sólo varían ligeramente comparadas con las del ligando libre, y que aproximadamente todos están situados en el rango  $1605\text{-}1640 \text{ cm}^{-1}$ . En los complejos metálicos obtenidos por nosotros la banda C = N oscila entre  $1610\text{-}1634 \text{ cm}^{-1}$ , con una diferencia máxima de  $15 \text{ cm}^{-1}$  entre el correspondiente valor del ligando libre y el del complejo que sufre mayor desviación.

### 3º) Vibraciones de tensión C=C aromáticas

Encontramos un conjunto de tres bandas muy características de los anillos aromáticos de piridina y benceno conjugados, los cuales aparecen alrededor de 1485, 1559 y  $1585 \text{ cm}^{-1}$  atribuyéndose a las vibraciones de tensión aromáticas C=C de acuerdo con las asignaciones de Ross (145).

4º) Vibración de deformación en el plano del grupo =CH

La vibración en el plano del grupo etilénico - tiene lugar entre  $1450$  y  $1200 \text{ cm}^{-1}$  (146). En nuestros - complejos se asignó a esta vibración una banda observada próxima a  $1440 \text{ cm}^{-1}$  .

5º) Vibración de tensión C-N amínico

La banda correspondiente a esta vibración del C-N se observa en la región  $1294-1314 \text{ cm}^{-1}$ , desplazándose hacia frecuencias menores en los complejos, con algunas excepciones en que lo hacen en sentido contrario. Tales excepciones están constituidas por los complejos  $\text{Fe Pa Cl}_3$ ,  $\text{Mn Pa}_2 (\text{SCN})_2$  y  $\text{Cd Pa SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  .

6º) Vibraciones de deformación en el plano de anillo aromático.

Dichas vibraciones dan origen a un variado grupo de bandas (oscila su número entre 5 y 7, según los casos) en la región comprendida entre  $1225$  y  $960 \text{ cm}^{-1}$ . Esta asignación concuerda con la de Teyssie y Charette - (81).

7º) Vibración de deformación =CH fuera del plano

Se ha asignado a esta vibración una banda es--

trecha e intensa que aparece alrededor de  $878 \text{ cm}^{-1}$ , banda que se desvía hacia frecuencias mayores, en los que los estudiados.

8º) Vibraciones de deformación C-H aromáticas fuera del plano

Producen por lo general un grupo de 3 bandas - intensas entre  $805$  y  $735 \text{ cm}^{-1}$  que sufren una ligera disminución en su valor al coordinarse con los iones metálicos. El número de dichas bandas, así como su forma experimentan múltiples variaciones y desdoblamientos en función del metalociclo cuasi aromático formado en cada caso.

9º) Vibraciones de deformación del anillo de piridina en el plano.

Asignamos esta vibración a la banda que aparece a  $403 \text{ cm}^{-1}$  en pastilla de BrK y a  $408 \text{ cm}^{-1}$  en emulsión de nujol (147) para el reactivo libre. La complejación origina la desviación de esta banda hacia mayores valores (la máxima desviación observada es de  $51 \text{ cm}^{-1}$ ).

10º) Vibración de deformación del anillo de piridina fuera del plano.

De acuerdo con Clark y col. (147) asignamos es

ta vibración a la banda que aparece a  $614 \text{ cm}^{-1}$  para el reactivo libre. En los complejos esta banda aparece a frecuencias mayores.

Además de las anteriores asignaciones -que son debidas a vibraciones de la molécula orgánica, hay que tener en cuenta las producidas por los diversos aniones que intervienen en los complejos metálicos, como  $\text{SO}_4^{=}$ ,  $\text{ClO}_4^{=}$  etc.

El perclorato de un complejo de hierro (III) - presenta una banda fuerte y ancha a  $1093$  y  $1090 \text{ cm}^{-1}$  y otra asimismo ancha y fuerte a  $625$  y  $622 \text{ cm}^{-1}$ , coincidentes con los datos publicados en la bibliografía (146) y (148) e indicativos de que en este los percloratos son grupos iónicos no coordinados (149). Ya que cuando se coordinan aparecen bandas a  $230-900$  (145).

- Las sales complejas con grupos tiocianato en su molécula presentan una banda fuerte y ancha en la región  $2030-2080 \text{ cm}^{-1}$  que atribuimos -vista la bibliografía (150) y (151)- a la frecuencia de la vibración de tensión C-N; una banda entre  $470-480 \text{ cm}^{-1}$  producida por la deformación C-N-S y finalmente otra a  $830-840 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración de deformación de C-S. La asignación de la vibración de tensión C-S aparece en la región  $800-840 \text{ cm}^{-1}$  (26).

- Los complejos que tienen agua de cristalización presentan una banda ancha, situada entre 3340 y 3440  $\text{cm}^{-1}$ , si dicha agua está coordinada aparece una pequeña banda a 1000  $\text{cm}^{-1}$  (152 y 153).

- Las frecuencias características del anión -nitrato son 1390, 825 y 840  $\text{cm}^{-1}$  (148); si está coordinado aparecen a 1020, 1310 y 1520  $\text{cm}^{-1}$  según Hatfield (148).

También se han asignado las bandas producidas por vibraciones de los enlaces oxígeno-metal, halógeno-metal y nitrógeno metal que aparecen a frecuencia baja. Estas asignaciones se discuten en el estudio particular de cada complejo que más adelante se detalla. Estas son de gran interés diagnóstico puesto que tienen - la última palabra para saber si el catión central y el ligando forman enlaces entre sí.

Por consiguiente podemos afirmar que como consecuencia de la complejación, el espectro infrarrojo de las azometinas sufre:

a) un desplazamiento hacia valores más elevados de la frecuencia del grupo de tres bandas correspondientes a la vibración de tensión C=C aromático.

Los desplazamientos máximos observados son de 13, 19 y 9  $\text{cm}^{-1}$  para cada banda respectivamente. Esta elevación en la frecuencia estaría relacionada con la existencia de una cierta resonancia cruzada en el anillo que lato del metal, lo que dificultaría la usual conjugación de la molécula de ligando libre. Es importante recordar, sin embargo, que en algunos compuestos la posibilidad de una resonancia, a través del átomo metálico, por estabilizar aun más la molécula de ligando, produciría una desviación hacia frecuencias menores, (81) y (155), contrariamente, por tanto, a lo observado por nosotros.

b) Un desplazamiento hacia frecuencias mayores de la vibración de tensión del grupo C=N ( $15 \text{ cm}^{-1}$  como máximo), con las excepciones del perclorato del complejo de Fe(III) y del complejo de Pd(II) en los que estas frecuencias disminuyen.

c) Las frecuencias de la banda producida por la vibración

de deformación fuera del plano del grupo =CH varían desde  $878\text{ cm}^{-1}$  en el reactivo hasta  $909\text{ cm}^{-1}$  en el complejo (el de Indio(III) en el que este valor es máximo; este comportamiento es similar al de la mayoría de las bases de Schiff. La frecuencia de vibración de este mismo grupo en el plano, por el contrario, se desvía hacia frecuencias menores, aunque tiene ciertas excepciones.

d) La vibración de deformación de CH aromático fuera del plano experimenta un descenso a consecuencia de la quelación ( $12$ ,  $17$  y  $10\text{ cm}^{-1}$  respectivamente).

e) Se produce un notable aumento en la frecuencia de vibración fuera del plano del anillo de piridina: de  $30\text{ cm}^{-1}$  en el espectro realizado en BrK pasa a  $24\text{ cm}^{-1}$  para los realizados en nujol. Para la vibración en el plano del mismo anillo encontramos una variación de frecuencia, con respecto a la base libre, de  $49\text{ cm}^{-1}$  como máximo.

Algunos autores indican para la banda C=N de complejos imínicos un comportamiento similar al de las nuestras, es decir un aumento en la frecuencia de vibración y un incremento del orden de enlace C=N. Así, Bailar y Buch (156) observaron, al estudiar complejos ferrosos de azometinas derivadas de la piridina un aumento en los valores de las frecuencias de vibración C=C y C=N por quelación, al igual que Kogan y col. (157) en los comple-

jos de ciertas bases de Schiff con estaño (IV). Biradar y Kulkarni en sus investigaciones de complejos con bases de Schiff bidentadas derivadas de la salicilidenanilina con oxovanadio (136), titanio (IV) (158) y estaño (IV) (159) demuestran, en todos los casos, que la desviación de la banda correspondiente a la tensión de enlace C=N hacia frecuencias mayores sugiere coordinación con el nitrógeno azometínico, mientras que de las tres bandas originadas por las vibraciones de tensión C=C las dos laterales se desplazan hacia frecuencias menores y la central lo hace hacia frecuencias más altas. Por último Lyapina y col. (84) encuentran desplazamientos hacia frecuencias más altas ( $20-40 \text{ cm}^{-1}$ ) en los complejos de In y Ga de bases de Schiff aromáticas derivadas del salicilaldehído y  $\beta$ -oxinaftialdehído con anilina, anisidina y naftilamina.

Por el contrario otros autores indican una disminución en la frecuencia de vibración C=N por formación de complejos. Teyssie y Charette (81) en complejos de la N-salicilideno-2-aminopropano con  $\text{UO}_2^{++}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$ , observan una disminución en los valores de la vibración atribuida a C=C y C=N que justifican como consecuencia de un aumento en el orden de enlace C-O y un descenso en el del C=N. El mismo tipo de desviación en la frecuencia C=N, por coordinación de iones metálicos con bases de Schiff como ligandos, encuentran, Kovacic (160),

en derivados de tipo salicilideno, Dahl (153) con la N-(8-quinolil) salicilaldimina y Chiswell y Lee (30) en complejos tridentados de N-(arsinofenil) (o-metiltio) benzaldimina.

Los cambios observados en el espectro infrarrojo de la pirilidenanilina como consecuencia de la quelación y particularmente el aumento en la frecuencia de vibración de la agrupación C=N podrían explicarse aceptando que la cesión al ión metálico del par electrónico existente en cada uno de los átomos de nitrógeno de la molécula de ligando destruye el enlace n- $\pi$  conjugado con los núcleos aromáticos, induciéndose en el N una carga parcialmente positiva que dificulta la conjugación usual  $\pi-\pi$  del grupo azometínico con los núcleos aromáticos. Esto supondría la salida del grupo azometínico del sistema de conjugación de la molécula y produciría un incremento en la localización de los electrones en el ligando. Además el metalociclo cuasiaromático formado constituye un anillo adicional resonante que produce una resonancia cruzada al resto de la molécula.

## DISCUSION DE LOS RESULTADOS

### Complejo de cromo

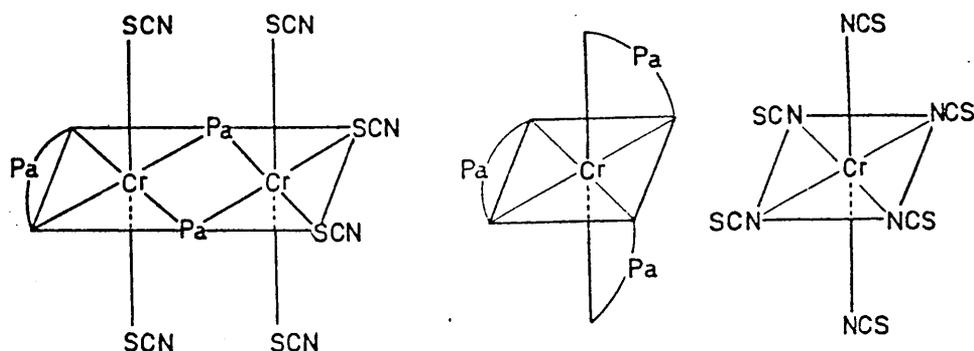
Su análisis elemental indica una estequiometría  $\text{Cr Pa}_{1,5} (\text{SCN})_3$ , lo que hace pensar que se trate de  $\text{Cr}_2 \text{ Pa}_3 (\text{SCN})_6$ .

No se comporta como un electrolito típico ya que su conductividad es el 40 % de la que corresponde a electrolitos 1:1 en DMF. Su momento magnético (4'3 MB) es un poco elevado para el que suele observarse (3'8 MB) en complejos de Cr(III).

El espectro infrarrojo además de las bandas de bandas al ligando orgánico y al grupo tiocianato (tabla nº 52 ) presenta una banda a  $361 \text{ cm}^{-1}$  (nujol), no observable en el espectro del reactivo que podría atribuirse bien a  $\nu (\text{N} - \text{Cr})$  bien a  $\nu (\text{SCN} - \text{Cr})$ , análogamente a lo que ocurre en complejos de cromo con bipyridilo y con fenantrolina cuyas frecuencias de vibración del enlace Cr-N son  $343 - 378 \text{ cm}^{-1}$ , iguales en ambos casos (161). De igual forma la vibración debida al enlace isotiocianato - cromo se presenta en la misma zona; así en el complejo  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_3 [\text{Cr}(\text{SCN})_6]$ , aparece a  $364 \text{ cm}^{-1}$  y en el K  $[\text{Cr}(\text{NCS})_4 (\text{bipiridilo})]$  a  $382 - 360 \text{ cm}^{-1}$  (162).

Del espectro infrarrojo se deduce que el cromo se encuentra enlazado probablemente a la molécula orgánica y a los grupos tiocianato; ahora bien, si se tiene en cuenta la mayor probabilidad de que el enlace metal ligando se produzca a través del átomo de nitrógeno, el citado grupo SCN se comportaría como isotiocianato coordinado.

Según los resultados comentados pueden proponerse para este complejo las estructuras siguientes



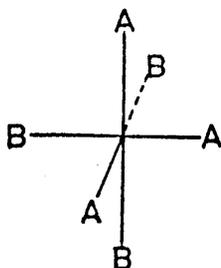
De las que la primera, correspondiente a la formación de un complejo binuclear en el que los dos átomos de cromo estarían enlazados a través de dos moléculas de pirilidenanilina, es menos probable a causa de la considerable distorsión de la molécula y consiguiente pérdida de resonancia.

La segunda estructura -que implica la existencia de dos complejos de Cr(III), uno catiónico con pirilidenanilina y otro anionico con sulfocianuro- nos parece mas probable. Esta hipótesis parece estar apoyada por

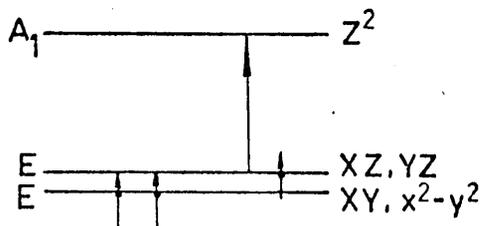
el espectro ultravioleta - visible que presenta tres máxi-  
mos de absorción, de los que el primero se debe al propio  
ligando orgánico, y que aparecía ya en la misma posición  
en el espectro del reactivo.

El segundo a 415 nm que presenta una absorción  
de intensidad parecida a la que presenta el anión  $[\text{Cr}$   
 $(\text{SCN})_6]^{3-}$  a 455 nm, en disolución acuosa, que baja a 435  
nm en mezclas 50 % DMF/ $\text{H}_2\text{O}$ , y aunque no se ha podido re-  
gistrar en DMF pura, es de suponer que aparecería a una -  
longitud de onda aún más corta.

El tercer máximo, aparece a 505 nm y podría a-  
tribuirse al catión complejo  $[\text{Cr Pa}_3]^{3+}$ , cuya simetría  
podría tomarse como  $C_{3v}$ , según se aprecia en la figura, -  
en donde cada pareja AB representa los dos lugares, no e-  
quivalentes, de coordinación del ligando bidentado.



El desdoblamiento de campo cristalino para simetría  $C_{3v}$   
es



Puesto que el momento magnético sugiere la existencia de tres electrones desapareados, los dos niveles más bajos - deben estar muy próximos, para que la interacción spin-órbita se compense por la promoción de un electrón al segundo orbital. Cabe esperar pues una única transición que corresponde a la promoción de un electrón hasta el orbital superior, según queda representado.

Los términos de la configuración  $e^3$  son  ${}^3A_1$ ,  ${}^3A_2$ ,  ${}^3E$ , y los de la configuración excitada  $e^2a_1$ , son  ${}^3A_1$  y  ${}^3E$  por lo que la transición observada puede ser  ${}^3A_1$ ,  ${}^3A_1$ ,  ${}^3E - {}^3A_1$ , ó  ${}^3E - {}^3A_2$ , todas ellas permitidas - por las reglas de selección.

Por otra parte el hecho de que la banda debida al complejo  $Cr(SCN)_6^{3-}$  aparezca a la longitud de onda mayor que la del  $Cr Pa_3^{3+}$  podría ser debido a una inversión en la serie espectroquímica, fenómeno que suele ocurrir - cuando se trata de ligandos muy próximos en dicha serie, como ocurre en este caso.

#### Complejos de manganeso.-

Los dos complejos obtenidos son  $Mn Pa_2(SCN)_2$ , y  $Mn Pa_2 Cl_2$ .

La estequiometría del primer complejo supondría

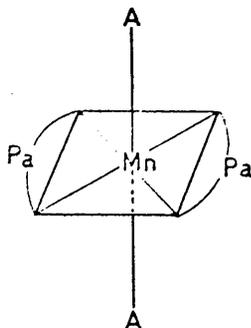
que el número de coordinación es cuatro o seis para el manganeso (II). El dato de conductividad no aclara esta duda porque se comporta como electrolito 1:1 en DMF.

Presenta un momento magnético de 6'18 MB que es un poco alto para los valores normalmente observados (5'9 MB), lo que supone cinco electrones desapareados, lo que indica que es complejo de alto spin.

Su espectro electrónico no presenta ninguna banda en el visible; y en el ultravioleta presenta las del ligando ligeramente modificadas.

El espectro infrarrojo nos muestra una banda a 290  $\text{cm}^{-1}$  en nujol y 289  $\text{cm}^{-1}$  en BrK que atribuimos a  $\nu$  (Mn-NCS) de acuerdo con lo que encuentra Forster y col. al estudiar el complejo  $\text{C}_4\text{H}_9(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}_2\text{Mn}(\text{NCS})_4$ , indica que dicha vibración aparece a 287  $\text{cm}^{-1}$  (163). Las dos bandas que aparecen a 347 y 373  $\text{cm}^{-1}$  podrían ser debidas a  $\nu$  (Mn-N), de acuerdo con lo que indica la bibliografía (164).

A la vista de estos datos puede deducirse que el Mn se encuentra coordinado octaédricamente utilizando para formar los correspondientes enlaces seis orbitales híbridos  $4s p^3 d^2$ .



El hecho de que las medidas de conductividad indiquen que es electrolito 1:1 lo atribuimos a rápida sustitución por DMF ya que de acuerdo con la estructura postulada debe ser no electrolito.

Para el complejo  $Mn Pa_2 Cl_2$  cabe postular una estructura análoga a la anterior. Dicho complejo se comporta como no electrolito y presenta un momento magnético de 6'18 MB, lo que implica cinco electrones desapareados -es de alto spin- por consiguiente dispondrá para enlazarse de seis orbitales híbridos  $4S p^3 d^2$ , lo que supone coordinación octaédrica.

El espectro infrarrojo realizado en emulsión de nujol presenta dos bandas a 362 y 375  $cm^{-1}$ , y una a 358  $cm^{-1}$  cuando se realiza en pastilla de BrK, dicha banda puede atribuirse a  $\angle$  (Mn-N) de acuerdo con lo que indica la bibliografía (164). La banda correspondiente a  $\angle$  (Mn-Cl) no podemos asignarla debido a que el reactivo presenta otra en la misma zona.

### Complejos de Fe(II)

Se han obtenido e identificado por análisis elemental los compuestos  $Fe Pa Cl_2 \cdot 2H_2O$  y  $Fe Pa (SCN)_2 \cdot 2H_2O$ .

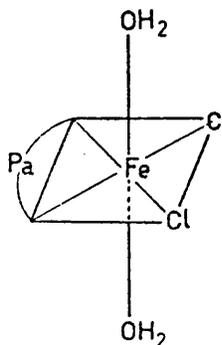
El primero se comporta como no electrolito lo que supone que los cloruros están coordinados.

El análisis térmico indica que las dos moléculas de agua se eliminan a 148° C, originando un efecto endotérmico en el ATD. Con esta temperatura de salida el agua se puede considerar coordinada en posición trans, - es decir alejada del ión central ya que si no saldría a temperatura superior.

El complejo es diamagnético, lo que supone que no tiene ningún electrón desapareado, o sea que es de bajo spin.

El espectro electrónico presenta solamente un máximo en el visible a 368 nm debido al complejo propiamente dicho. Los máximos que presenta el espectro ultravioleta se deben al ligando orgánico.

A la vista de estos datos cabe asignar a este compuesto la estructura



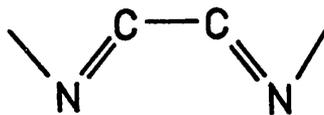
Estructura que parece confirmarse a través de la información que suministra el espectro infrarrojo en la zona de bajas frecuencias, en donde presenta una banda a 365  $\text{cm}^{-1}$  (en nujol) y a 360  $\text{cm}^{-1}$  (en pastilla de

BrK) atribuibles a  $\nu$  (Fe - Cl), que está de acuerdo con la asignación a  $342 \text{ cm}^{-1}$  y con las bandas a  $349$  y  $373 \text{ cm}^{-1}$  - que aparecen en el espectro infrarrojo de los complejos (piridilamina) Fe Cl<sub>2</sub> y (diarsina)<sub>2</sub> Fe Cl<sub>2</sub> ( $165$  y  $166$ ) respectivamente.

La vibración Fe - N puede asignarse a la banda a  $458 \text{ cm}^{-1}$  (en nujol) y  $467 \text{ cm}^{-1}$  (en pastilla de BrK), y que en el complejo Fe (bipiridilo)<sub>3</sub> Cl<sub>2</sub> aparece a  $423 \text{ cm}^{-1}$  (167).

La vibración correspondiente a Fe - OH<sub>2</sub> puede ser la que se observa a  $365 \text{ cm}^{-1}$  (en nujol) y a  $360 \text{ cm}^{-1}$  (en BrK), de acuerdo con la bibliografía (169).

Este comportamiento de la piriliden frente al ferroso es análogo al encontrado para complejos de  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -bipiridilo, O - O' fenantrolina y diversos compuestos de estructura diiminas, compuestos que están relacionados estructuralmente con la pirilidenanilina.



Revisada la bibliografía existente sobre complejos ferrosos de compuestos que presentan una estructura  $\alpha$ -diimina, encontramos que Busch y Bailar (156) al estudiar los complejos ferrosos de la piridinal metilimina, biace--

tildihidrazona etc. indican que la presencia de seis enlaces octaédricos híbridos  $d^2$  s  $p^3$  no es suficiente para explicar la fuerza del enlace ni el intenso color que presentan estos complejos, casi todos de tonos violáceos, colores que no se presentan en otros complejos de estos ligandos.

Estos autores siguiendo a Krumholz (168) indican que las propiedades antes citadas pueden ser el resultado de un enlazamiento  $\pi$  entre el ligando y pares electrónicos "d" no hibridados del átomo de hierro. Explicación que parece lógica ya que no hay ningún átomo o grupo atómico con electrones con simetría  $\pi$  que pueda entrar en la conjugación presente y por otra parte los pares electrónicos subyacentes tiene simetría  $\pi$  .

Es decir, el ligando se comporta como ácido  $\pi$  aceptando la donación de electrones provenientes de orbitales completos del metal, en los orbitales antienlazantes del sistema.

Los datos del espectro infrarrojo del complejo, así como los datos bibliográficos relativos a otros complejos similares, están de acuerdo, por tanto, con la estructura propuesta.

El siguiente complejo,  $\text{Fe Pa}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , se comporta como electrolito 1:1 en dimetilformamida.

Muestra comportamiento paramagnético, con 4'89 MB de momento magnético efectivo, lo que supone cuatro electrones desapareados, esto índica que se trata de un complejo de alto spin que empleará para enlazarse seis orbitales híbridos  $4\text{S } p^3 d^2$ .

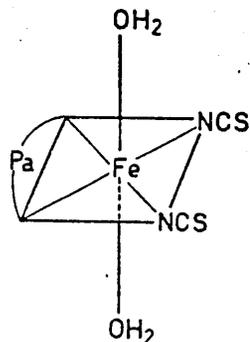
Observamos que mientras este complejo es de alto spin, (cuatro electrones desapareados) el anterior complejo de igual estequiometría es de bajo spin (ningún electrón desapareado).

El espectro electrónico de este compuesto presenta solamente un máximo en el visible a 512 nm, lo que supone una transición electrónica de menor energía que en el caso del complejo anterior, en el que dicha transición aparece a 368 nm.

Lo cual es lógico ya que el complejo  $\text{Fe Pa Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  es de bajo spin lo que supone que  $\Delta$  sea mayor y que en consecuencia sea necesaria mayor energía para que tenga lugar dicha transición.

En el caso del complejo  $\text{Fe Pa}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  -de alto spin-  $\Delta$  será menor y en consecuencia dicha transi-ción aparecerá a mayor longitud de onda.

A la vista de estos datos la estructura de este complejo se puede representar por



El hecho de que en disolución de dimetilformamida se comporte como electrolito 1:1 cuando, de acuerdo con lo antes indicado debía ser no electrolito lo atribuimos nuevamente a sustitución de iones SCN por moléculas de DMF.

Los datos que nos aporta el espectro infrarrojo son: una banda a  $250\text{ cm}^{-1}$  (nujol) y  $247 - 253\text{ cm}^{-1}$  (BrK) que atribuimos a  $\nu$  (Fe - N) siendo este nitrógeno bien de grupo isotiocianato (163,170) o del nitrógeno piridínico o azometínico (161) y otra a  $361\text{ cm}^{-1}$  (nujol) y  $355\text{ cm}^{-1}$  (BrK) atribuible a  $\nu$  (Fe - OH<sub>2</sub>) (168). Datos que apoyan la estructura que proponemos.

### Complejos Fe(III)

Los complejos obtenidos son:  $\text{Fe Pa Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ,  
 $\text{Fe Pa Cl}_3$ ,  $\text{Fe Pa}_2 (\text{SCN})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Fe Pa}_3 (\text{ClO}_4)_3$ .

El primero de ellos se comporta como no electrolito en DMF, aunque su valor es un 50 % de la conductividad que presenta un electrolito 1:1 típico. Por otra parte hay que indicar que en menos de 24 horas pasa a comportarse como electrolito 1:1, (hechos que pueden explicarse por la sustitución de  $\text{Cl}^-$  por moléculas de disolvente).

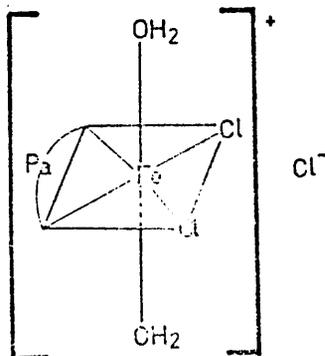
Presenta un momento magnético de 5'24 MB (un poco bajo para los valores usuales), lo que supone cinco electrones desapareados, por lo que será un complejo de alto spin.

Su espectro electrónico presenta una única banda en el visible a 380 nm, mientras que en la región del ultravioleta sólo aparece la debida al ligando orgánico , ligeramente modificada.

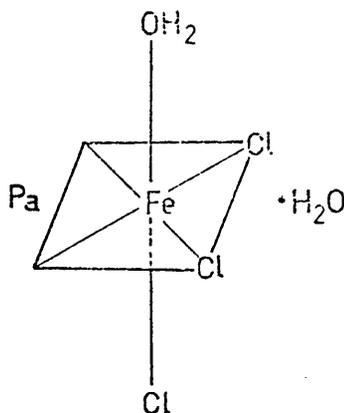
El análisis térmico indica -contra lo que cabría esperar- la existencia de un sólo tipo de agua que sale a 156° C (exotérmico en la curva de ATD) lo que supone agua coordinada.

Los datos mencionados indican un complejo octaédrico de alto spin, en el cual el metal se enlaza con el

ligando usando seis orbitales del tipo  $4s p^3 d^2$ , pudiendo representarse la estructura del complejo por



Esta estructura no es totalmente congruente con los datos de conductividad. Aunque pensar en una estructura del tipo:



que satisfaría el dato de conductividad, no nos explicaría los resultados del análisis térmico ya que enlace de hidrógeno entre el agua no coordinada y el agua coordinada o entre el agua no coordinada y un cloruro no justificarían - por la labilidad de estos- su alta temperatura de salida.

Podría quizás corroborar la segunda estructura - el hecho de que en atmósfera saturada de vapor de agua, el complejo va tomando coloraciones rojas y finalmente violáceas; fenómeno que en disolución acuosa tiene lugar con mu

cha más velocidad. Esto podría ser debido a distorsiones de la red del complejo sólido, al penetrar en la misma → nuevas moléculas de agua de hidratación.

La información obtenida a través del estudio de los espectros infrarrojos no permite decidir entre una u o tra posibilidad.

El espectro infrarrojo presenta las siguientes - bandas:

- una a  $339 \text{ cm}^{-1}$  (en nujol) y  $341 \text{ cm}^{-1}$  (en BrK) que puede ser atribuible a  $\nu$  (Fe - Cl). Esta asignación es tá de acuerdo con lo que encontramos en la bibliografía . Así para el complejo (piridina Fe Cl<sub>4</sub>) piridina Cl esta vibración aparece a  $368 \text{ cm}^{-1}$  y para el complejo  $\beta$ -Cs<sub>3</sub> Fe<sub>2</sub> Cl<sub>9</sub> aparece a  $374$  y  $316 \text{ cm}^{-1}$  (171).

- otra a  $422 \text{ cm}^{-1}$  (en nujol) y a  $419 \text{ cm}^{-1}$  ( en BrK) encntramos una banda atribuible a  $\nu$  (Fe - N) nuevamente de acuerdo con datos encontrados en la bibliografía para complejos con fenetrolina y bipyridilo (167 y 172).

- y por último otra a  $383 \text{ cm}^{-1}$  (en nujol) y a  $380 \text{ cm}^{-1}$  (en nujol) y a  $380 \text{ cm}^{-1}$  (en pastilla de BrK), - que puede atribuirse, de acuerdo con los datos bibliográficos (168) a  $\nu$  (Fe - OH<sub>2</sub>).

El complejo  $\text{Fe Pa Cl}_3$  se comporta como no electrolito en DMF.

Presenta un momento magnético de 5'25 MB, valor que puede corresponder tanto al límite inferior de valores que se presentan para cinco electrones desapareados, como al límite superior de los valores que aparecen en sistemas con tres electrones d desapareados, como ocurre, por ejemplo, en el  $\text{Co(II)}$ . Como en el caso anterior, se trata de un complejo de alto spin.

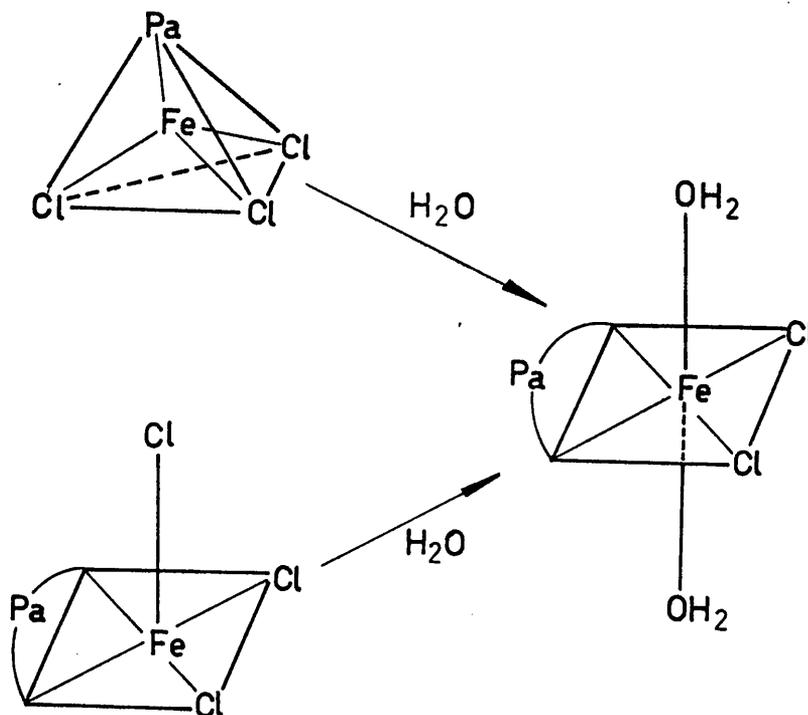
Su espectro electrónico presenta un máximo de absorción a 372 nm, siendo los máximos que aparecen en el ultravioleta asignables a transiciones  $n - \pi$  y  $\pi - \pi$  del ligando orgánico.

En atmósfera saturada de agua el compuesto, de color naranja y aspecto microcristalino, pasa a color marrón en pocas horas y a continuación a colores rojo, violeta y finalmente verde, disolviéndose parcialmente.

A la vista de estos hechos puede pensarse en que la pirilidenanilina actúa como monodentada, en cuyo caso el  $\text{Fe(III)}$  podría tener cinco electrones desapareados y número de coordinación 4 (hibridación  $sp^3$ ), o bien que el  $\text{Fe(III)}$  actúa con número de coordinación 5, en cuyo caso, dos de los cinco electrones estarían apareados, dejando vacío el orbital  $d x^2 - y^2$ , dando lugar a una hi

bridación d  $x^2 - y^2$   $sp^3$ , con simetría de piramide cuadra da.

En ambos casos queda justificado el cambio de color que se observa en atmósfera saturada de vapor de a gua.



En la bibliografía consultada se encuentra un caso similar:

Al estudiar el complejo Fe(II) - O - O' - fe--nantrolina de igual estequiometría, y obtenido por el mismo procedimiento -en acético glacial- (107), Brandt -indica que "se trata de un complejo en el que el Fe(III) actúa con índice de coordinación cinco o bien se trata de un dimerio, lo que supondría enlaces Fe - Fe", de los

que no tenemos ni evidencia experimental ni apoyo bibliográfico.

El espectro infrarrojo indica que existen enlaces Fe - N y Fe - Cl, a los que corresponden las bandas a 332 en nujol y 332 - 338  $\text{cm}^{-1}$  en BrK para la  $\nu$  (Fe - Cl) (171), y a 420 y 421  $\text{cm}^{-1}$  en nujol y en BrK respectivamente, para la  $\nu$  (Fe - N) (167 y 172).

El siguiente complejo  $\text{Fe Pa}_2 (\text{SCN})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , de estequiometría 2:1 (ligando orgánico: hierro (III)), se comporta como electrolito 2:1 en DMF, lo que supone la existencia de dos aniones  $\text{SCN}^-$  por cada catión complejo.

Presenta un momento magnético de 4'55 MB que es bajo para los valores usualmente encontrados. Dicho momento magnético supone cinco electrones desapareados y nuevamente -como en el caso anterior- implica que es complejo de alto spin.

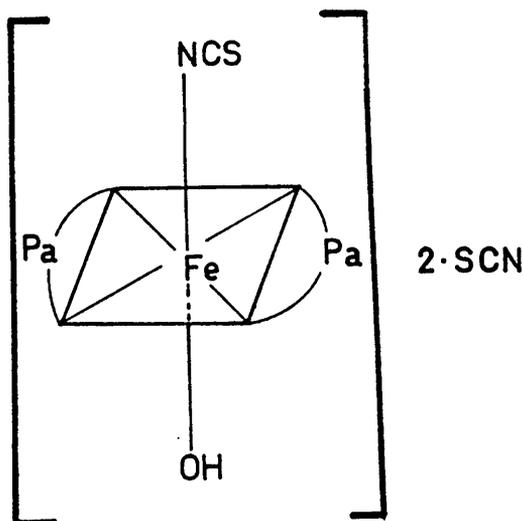
Su análisis térmico indica que la molécula de agua sale a 133° C -endotérmico en la curva ATD- lo que supone agua coordinada aunque no fuertemente.

El espectro electrónico de este compuesto presenta un máximo en el visible a 497 nm.

El espectro infrarrojo presenta una banda a  $1002 \text{ cm}^{-1}$  atribuible a agua coordinada. También presenta una banda a  $310 \text{ cm}^{-1}$  (nujol) y  $305 \text{ cm}^{-1}$  (BrK) que puede atribuirse a  $\nu(\text{Fe} - \text{NCS})$  lo cual está de acuerdo con datos encontrados en bibliografía, (En el complejo  $[(\text{CH}_3)_4]_3 [\text{Fe}(\text{SCN})_6]$  aparece a  $298 \text{ cm}^{-1}$  (163).

La banda que aparece a  $477 \text{ cm}^{-1}$  (nujol) y  $480 \text{ cm}^{-1}$  (BrK) puede atribuirse a  $\nu(\text{Fe} - \text{OH}_2)$  (168).

A la vista de los datos que anteceden cabe asignar a este compuesto la estructura



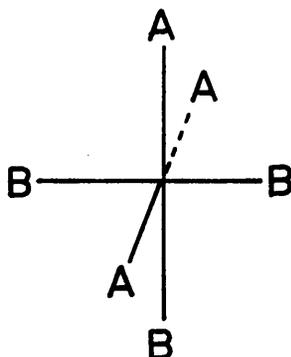
El último de los complejos de Fe(III) obtenidos es el  $\text{Fe Pa}_3 (\text{ClO}_4)_3$ . Las medidas de conductividad realizadas en DMF indican que es electrolito 3:1, lo que supone que los percloratos no esten coordinados.

Su diagrama de análisis térmico presenta un fuerte pico exotérmico a 214° C correspondiente a la combustión instantánea del compuesto con formación de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  como residuo.

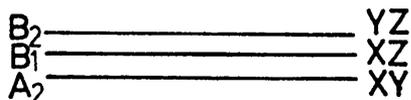
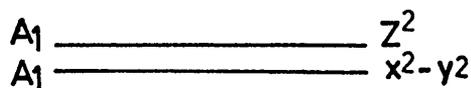
El espectro infrarrojo muestra asimismo que los percloratos no están coordinados ya que no aparece la banda a  $940\text{ cm}^{-1}$  característica de percloratos coordinados.

Por otro lado la banda que aparece a  $340 - 330\text{ cm}^{-1}$  (en nujol) y  $325\text{ cm}^{-1}$  (en BrK) probablemente se puede atribuir a  $\angle$  (Fe - N).

Presenta un momento magnético de 2.14 MB, lo que sugiere la presencia de un sólo electrón desapareado. No puede aceptarse, por tanto, un desdoblamiento del tipo  $C_3 v$  como en el caso del complejo  $\text{Cr Pa}_3^{3+}$ . Sin embargo, si se admite una estructura  $C_2 v$ , isomera de la que se propone en el caso del complejo de Cr(III).



el desdoblamiento de campo cristalino es de la forma



y la transición observada corresponde a la promoción de un electrón a uno de los OM de simetría  $A_1$ , probablemente el más bajo de ellos. El término espectral de la configuración fundamental es un  ${}^2B_2$ , ó  ${}^2B_1$ , según que fuese  $a_2^2 b_1^2$  ó  $a_2^2 b_2^2 b_1^1$ , y el término espectral de la configuración excitada  $a_2^2 b_1^2 a_1^1$  ó  $a_2^2 b_2^2 a_1^1$ , es siempre  ${}^2A_1$  por lo que transición  ${}^2A_1 - {}^2B_2$  ó  ${}^2A_1 - {}^2B_1$  es, en todo caso, permitida por las reglas de selección del  $C_2 v$ .

Esto también está de acuerdo con que la frecuencia de la absorción sea menor, es decir la absorción del complejo  $Fe Pa_3^{3+}$  aparezca a mayor longitud de onda que en el  $Cr Pa_3^{3+}$  al tratarse de un desdoblamiento  $C_3 v$  y no  $C_2 v$ .

### Complejos de Co(II)

Se han obtenido los complejos:  $Co Pa_2 (NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  y  $Co Pa_2 (SCN)_2$ .

Con respecto al primero encontramos que se comporta como electrolito 1:1 en DMF, que presenta un momento magnético de 4'44 MB, lo que supone tres electrones de sapareados, y en consecuencia que es de alto spin.

Su análisis térmico indica la presencia de dos tipos de agua, pues a 100° C pierde una molécula y a 156° C otra (la primera no coordinada y la segunda coordinada).

Su espectro electrónico no presenta banda en el visible y las que presenta en el ultravioleta corresponden al ligando orgánico.

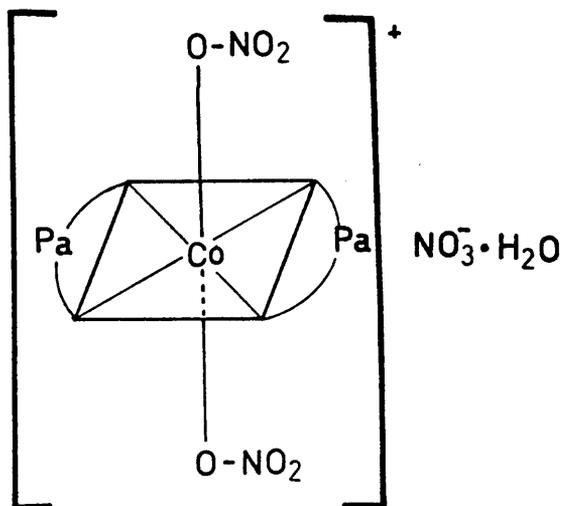
El espectro infrarrojo presenta una banda a 997  $\text{cm}^{-1}$  atribuible a agua coordinada, así como bandas a 1403, 822 y 834  $\text{cm}^{-1}$  que son características del grupo nitrato y otras a 1023 y 1305  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a nitrato coor dinado.

En la zona de ~~laja~~ baja frecuencia aparecen tres ban- das:

- una a 290  $\text{cm}^{-1}$  en nujol que atribuimos a  $\nu(\text{Co} - \text{N})$  (167),
- otra a 252  $\text{cm}^{-1}$  (nujol) atribuible a  $\nu(\text{Co} - \text{O} - \text{NO}_2)$  lo cual está de acuerdo con la frecuencia de vibra ción para el compuesto (óxido de trifenilfosfina)<sub>2</sub>  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  que aparece a 256  $\text{cm}^{-1}$  (161) y para ( $\alpha$ -picolina)<sub>2</sub>  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  que lo hace a 280  $\text{cm}^{-1}$  (173).

- y la tercera a  $368\text{ cm}^{-1}$  (en nujol) y  $365\text{ cm}^{-1}$  en pastilla de (BrK) probablemente atribuible a  $\nu(\text{Co-OH}_2)$  (168).

A la vista de estos datos cabe proponer, como - propable, la estructura:

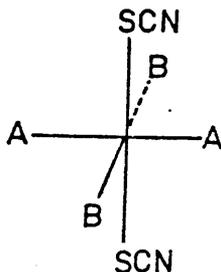


El otro complejo de Co(II) sintetizado es el  $\text{Co Pa}_2 (\text{SCN})_2$  que se comporta como electrolito 2:1 en DMF.

Su momento magnético es 3'82 MB lo que supone - tres electrones desapareados.

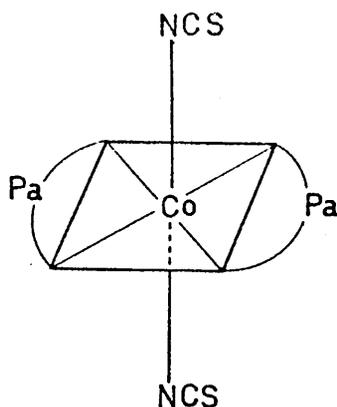
El espectro electrónico no presenta ninguna ban da en el visible.

A la vista de esto podemos pensar en una estruc tura octaédrica para el complejo, cuya simetría sería  $D_{2h}$



Según veremos a continuación, al comentar el complejo de  $\text{Ni}^{++}$ , cualquier posible transición sería prohibida según las reglas de  $D_2h$ . Lo que justificaría no hubiera ninguna banda en el espectro visible del compuesto.

Así pues la estructura será probablemente.

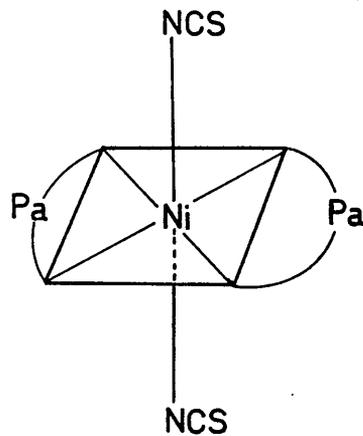


El espectro infrarrojo no nos suministra mucha información en este caso ya que tanto la frecuencia de vibración del enlace  $\text{Co} - \text{NCS}$  como la del  $\text{Co} - \text{N}$  aparecen sobre  $300 \text{ cm}^{-1}$ , zona en la que el reactivo presenta una banda.

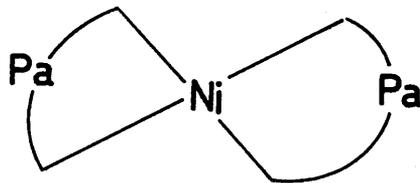
Al igual que en otros complejos, ya citados, en que interviene el anión tiocianato las medidas de conductividad no concuerdan con la estructura propuesta, hecho que cabe atribuir a una rápida sustitución de este ligando por moléculas de disolvente, según se ha indicado anteriormente.

Complejo de Ni(II)

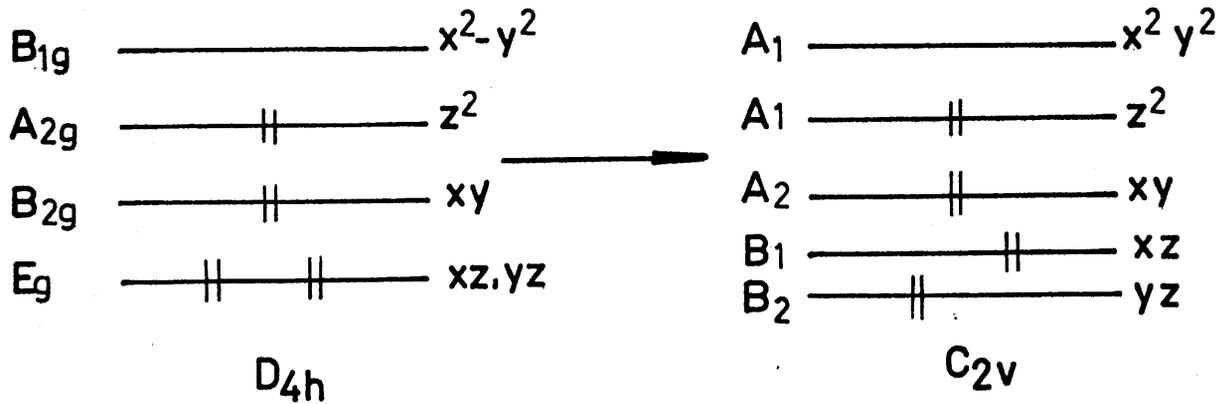
Se comporta como electrolito 2:1 en disolución de DMF y presenta un momento magnético de 2'86 MB. El momento dipolar sugiere la presencia de dos electrones no a pareados,  $\mu = 2'86 \mu s$  y esto, dado que el Ni(II) tiene u na configuración  $d^8$ , sólo compatible con una estructura octaédrica del complejo.



No es plano, pues si fuese plano cuadrado, del tipo

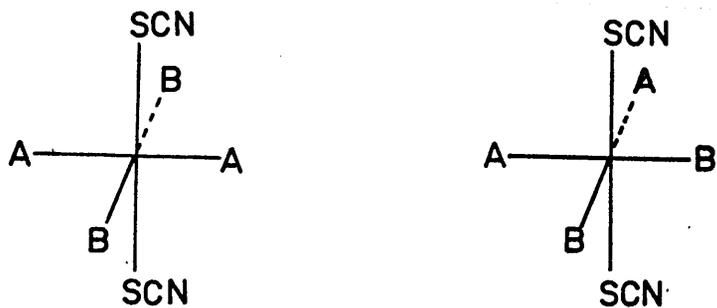


cuya simetría real es  $C_2 v$ , partiendo de  $D_4 h$  el desdoblamiento sería de la forma



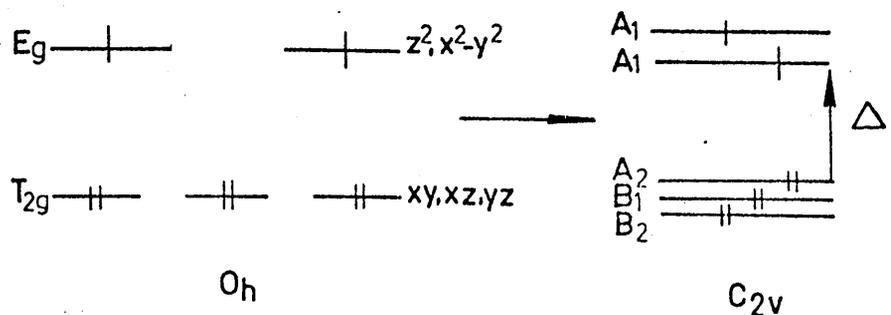
que difícilmente podría dar cuenta de la existencia de una configuración con electrones no apareados.

Si se acepta una estructura octaédrica, deformada, como la siguiente,



de simetría  $D_2 h$  o de esta simetría  $C_2 v$ .

Para la  $C_2 v$  el desdoblamiento partiendo  $O_h$  es de la forma:



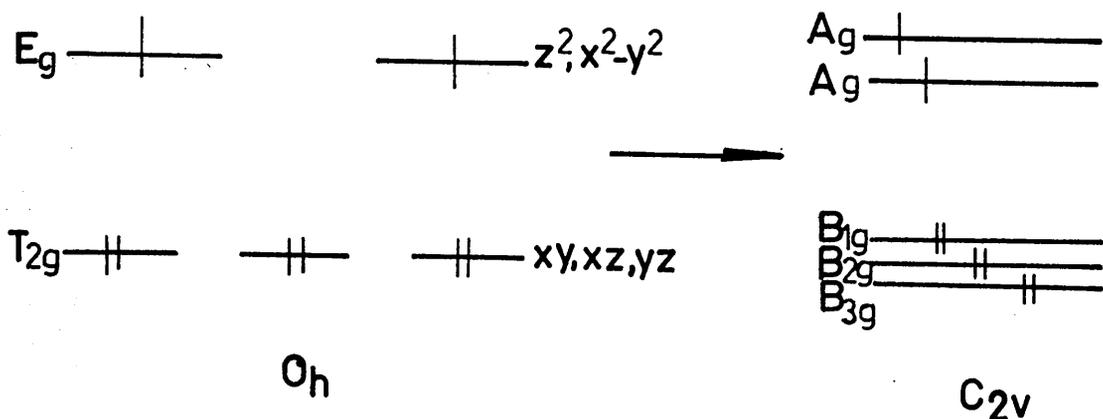
de modo que si los dos niveles  $A_1$  procedentes de  $E_g$  están próximos entre sí, la interacción spin-órbita puede compensar por la excitación de un electrón al más alto de los dos.

El hecho de que no aparezca ninguna absorción apreciable en el visible no puede aceptarse como que  $\Delta$  sea grande, dados los ligandos de que se trata. Más bien cabe pensar que la transición es prohibida. Si la configuración inicial es  $b_2^2 b_1^2 a_2^2 a_1^1 a_1^1$  el término espectral es  ${}^3A_1$ , y si la excitación es de uno de los electrones del nivel  $A_2$ , la configuración final es  $b_2^2 b_1^2 a_2^1 a_1^2 a_1^1$  que da un término  ${}^3A_2$ , por lo que la transición  ${}^3A_2 - {}^3A_1$  es prohibida en absorción.

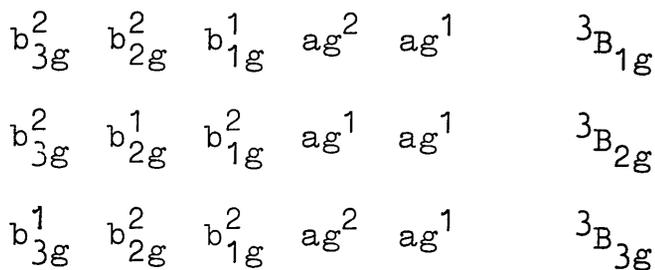
La absorción que aparece a unos  $308 \text{ m}\mu$  podría deberse a la promoción de un electrón desde los niveles  $B_1$  ó  $B_2$ , a los A, con lo que las transiciones serían

${}^3B_1 - {}^3A_1$  ó  ${}^3B_2 - {}^3A_1$  permitidas por las reglas de selección de  $C_2$  v.

Para la  $D_2$  h; sería el desdoblamiento de la forma:



la configuración fundamental  $b_{3g}^2 b_{2g}^2 b_{1g}^2 a_g^1 a_g^1$ , da un término  ${}^3A_g$  y la primera excitada sería una cualquiera de las



con lo que cualquier transición sería prohibida con las reglas de  $D_{2h}$ .



con lo que no sería permitida ninguna y no podría explicarse ni aún para la banda de 308 nm.

Parece, por tanto, más probable la estructura  $C_{2v}$ .

El espectro infrarrojo presenta una banda a  $838 \text{ cm}^{-1}$  (nujol) y a  $375 \text{ cm}^{-1}$  (BrK) que atribuimos a  $\nu$  (Ni-N) de acuerdo con los datos encontrados en bibliografía (164).

### Complejos de Cu(II)

Se han obtenido los complejos:  $\text{Cu Pa}_2(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cu Pa SO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Cu Pa}_2 (\text{SCN})_2$ .

El primero de ellos se comporta como electrolito 2:1 en DMF, lo que implicaría que los dos nitratos no están coordinados.

Su momento magnético es de  $2.15 \text{ MB}$ , lo que supone un electrón desapareado.

Su espectro electrónico presenta una banda en el visible a  $497 \text{ nm}$ .

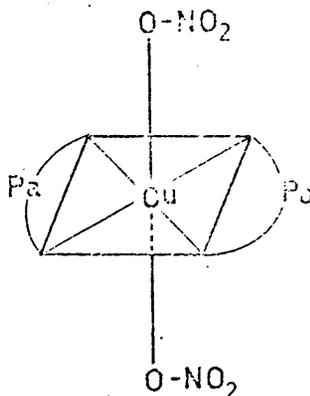
Su análisis térmico pone de manifiesto la salida de una molécula de ligando a  $268^\circ \text{ C}$  formándose el  $\text{Cu Pa}(\text{NO}_3)_2$  que descompone a  $300^\circ \text{ C}$ .

El espectro infrarrojo indica que los nitratos están coordinados, pues las bandas que aparecen a  $1027$  y a  $298 \text{ cm}^{-1}$ , en pastilla de BrK, corresponden a  $\nu$  de nitrato coordinado, y la que aparece a  $275 \text{ cm}^{-1}$ , en nujol, corresponde a vibración  $\text{Cu} - \text{O} - \text{NO}_2$ . Asignaciones que es-

tán de acuerdo con las que aparecen en bibliografía para compuestos similares, como  $\text{Cu}(\text{piridina})_2(\text{NO}_3)_2$ , en el que aparece a  $288\text{ cm}^{-1}$  y  $\text{Cu}(\alpha\text{-picolina})_2(\text{NO}_3)_2$ , en el que aparece a  $282\text{ cm}^{-1}$  (173). (Otra banda que suele asignarse a nitratos enlazados con  $\text{Cu(II)}$  que aparece sobre  $310 - 350\text{ cm}^{-1}$  queda solapada en este caso por la que presenta el reactivo en esa región (a  $310\text{ cm}^{-1}$ ).

Por otra parte la banda que aparece a  $379\text{ cm}^{-1}$  (en nujol) y a  $375\text{ cm}^{-1}$  (en BrK) puede asignarse a  $\nu(\text{Cu-N})$ , de acuerdo con los valores que indica la bibliografía (164).

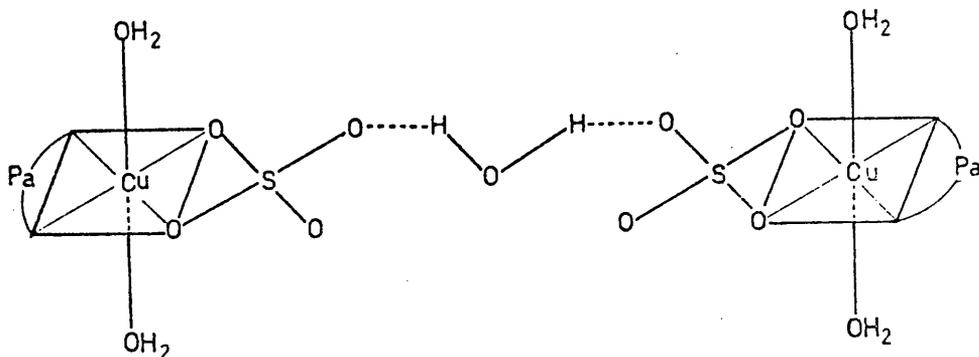
A la vista de estos datos proponemos para este complejo la estructura.



El que se comporte como electrolito 2:1 puede ser debido a rápida sustitución por DMF, lo que implicaría que no están fuertemente enlazados los nitratos.

El siguiente complejo  $\text{Cu Pa SO}_4 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$  se comporta como no electrolito en disolución de DMF y como paramagnético, aunque no se pudo medir con precisión su momento magnético debido a la pequeña cantidad sintetizada.

Las dos moléculas y media de agua se pierden a la vez a  $146^\circ \text{C}$  lo que supone que es agua coordinada. La composición del complejo puede justificarse admitiendo que se trata de un dímero enlazado a través de puentes de hidrógeno en la forma:



El espectro infrarrojo presenta una banda a  $481 \text{ cm}^{-1}$  (nujol) y  $486 \text{ cm}^{-1}$  (BrK) que atribuimos al enlace  $\text{Cu} - \text{O} - \text{SO}_3$  (168). Asignamos la banda que aparece a  $285 \text{ cm}^{-1}$  (nujol) y  $280 \text{ cm}^{-1}$  (BrK), a  $\angle (\text{N} - \text{Cu})$  de acuerdo con datos encontrados para compuestos relacionados así para el complejo  $\text{Cu} (\text{bipiridilo})_3 (\text{ClO}_4)_3$  lo hace a  $286 \text{ cm}^{-1}$  (168) y para el  $\text{Cu} (\text{fenantrolina})_3 (\text{NO}_3)_2$  a  $300 \text{ cm}^{-1}$  (167)

Por último asignamos a  $\angle (\text{Cu} - \text{OH}_2)$  la banda -

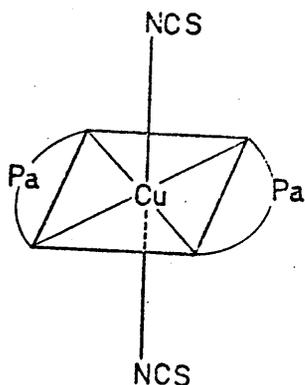
que aparece a  $386 \text{ cm}^{-1}$  (nujol) y a  $380 \text{ cm}^{-1}$  (BrK) (168).

Por espectroscopia infrarroja es difícil detectar el agua unida por puente de hidrógeno y por otra parte no es de extrañar que dicha agua se pierda a la misma temperatura que las moléculas de agua coordinada, debido a la fortaleza de este enlace por puente de hidrógeno.

El último compuesto de Cu(II) sintetizado en el Cu Pa<sub>2</sub> (SCN)<sub>2</sub> que se comporta como no electrolito lo que supone que no existen iones en disolución. Su momento magnético es 2'12 MB, lo que indica un electrón desapareado.

Su espectro electrónico muestra en el visible una banda a 475 nm muy parecida a la que muestran los otros complejos de Cu(II).

A la vista de estos datos cabe admitir que se trata de un complejo de estructura.



Estructura que parece confirmada por su espectro infrarrojo que sugiere la existencia de enlaces Cu - NCS y Cu - N, según indican las bandas a  $277 - 286 \text{ cm}^{-1}$  (en nujol) y a  $278 - 290 \text{ cm}^{-1}$  (en BrK)(170,163) y a  $208 \text{ cm}^{-1}$  (en nujol) (170) respectivamente.

### Complejos de Zn(II)

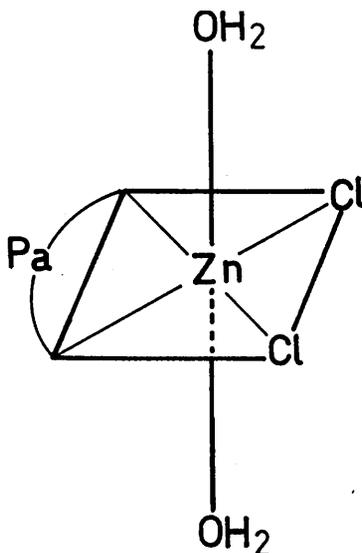
Los complejos de cinc obtenidos son el Zn Pa  $\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y el Zn Pa<sub>2</sub> (SCN)<sub>2</sub> .

El primero se comporta como no electrolito en disolución de DMF y, como era de esperar, se trata de una sustancia diamagnética.

El espectro electrónico no presenta ninguna banda en el visible y la que presenta en el ultravioleta corresponde a la observada en las disoluciones de ligando.

Su análisis térmico indica que el complejo pierde sus dos moléculas de agua a  $142^\circ \text{C}$ , lo que supone que ambas están coordinadas, con lo que el número de coordinación con que actuará el cinc en este complejo será de seis.

Posiblemente el Zn(II) se enlazará octaédricamente mediante seis orbitales híbridos  $\text{S p}^3 \text{d}^2$ .



Confirma la estructura propuesta el espectro infrarrojo que en la zona de frecuencias bajas presenta tres bandas que no aparecen en el reactivo:

- a  $313\text{ cm}^{-1}$  y  $322\text{ cm}^{-1}$  (en nujol) encontramos una banda que asignamos a  $\nu(\text{Cl} - \text{Zn})$  de acuerdo con lo que indica la bibliografía para compuestos análogos como el  $\text{Zn}(\text{bipiridilo})\text{Cl}_2$  en el que aparece a  $323\text{ cm}^{-1}$  (174), en el  $\text{Zn}(\text{fenantrolina})\text{Cl}_2$  a  $324\text{ cm}^{-1}$  (175) y en el  $\text{Zn}(\text{piridina})_2\text{Cl}_2$  a  $329\text{ cm}^{-1}$  (176),

- a  $290\text{ cm}^{-1}$  (en nujol) y  $286\text{ cm}^{-1}$  (BrK), que asignamos a  $\nu(\text{Zn} - \text{N})$  (167),

- y  $\nu(\text{Zn} - \text{OH}_2)$  la que aparece a  $342\text{ cm}^{-1}$  (nujol) y  $338\text{ cm}^{-1}$  (BrK) (168).

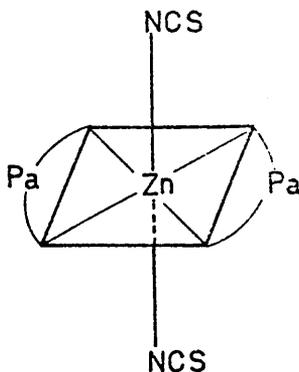
- Por último la banda que aparece a  $1001\text{ cm}^{-1}$  - es asignada usualmente a agua coordinada.

El siguiente complejo de Zn, el  $Zn Pa_2 (SCN)_2$  - obtenido a partir del primero- se comporta como no electrolito en DMF.

Al igual que el anterior no presenta ninguna banda de absorción el espectro electrónico.

Su espectro infrarrojo presenta una banda a  $290\text{ cm}^{-1}$  que puede ser debida tanto a la vibración Zn - NCS - como a la Zn - N(163,170,167) y que en este caso concreto , puede deberse a las dos conjuntamente.

A la vista de los resultados obtenidos postulamos para este compuesto la estructura:



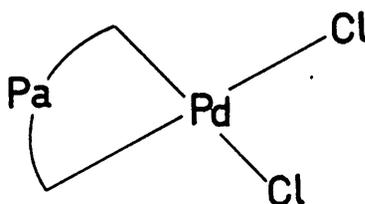
### Complejo de Pd(II)

Este complejo que es de estequiometría  $Pd Pa Cl_2$  se comporta como no electrolito típico en DMF ( $3 \cdot 10^{-1}\text{ ohm}^{-1}\text{ cm}^2\text{ mol}^{-1}$ ) y presenta carácter diamagnético.

Estos datos parecen sugerir una estructura plana para este compuesto (índice de coordinación 4) que por

otra parte es frecuente en complejos de Pd(II).

Su espectro electrónico presenta un máximo a 370 nm. Puede proponerse para este complejo, como probable, la estructura:



Estructura que está de acuerdo con los datos deducibles del espectro infrarrojo lejano del complejo, en el que hemos atribuido a vibración del enlace Pd - N las bandas que aparecen a 273 y 278  $\text{cm}^{-1}$  en nujol y a 272  $\text{cm}^{-1}$  en BrK, de acuerdo con datos bibliográficos (177), y a vibración del enlace Pd - Cl la banda que aparece a 336 y 345  $\text{cm}^{-1}$  en nujol, y a 333 y 339  $\text{cm}^{-1}$ , en BrK (178).

### Complejos de Ag(I)

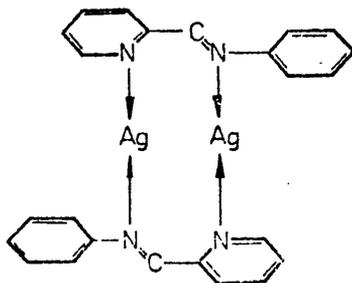
El complejo de Ag(I) de estequiometría Ag Pa NO<sub>3</sub> se muestra como electrolito 1:1 en disolución de DMF, lo que implicaría que el nitrato no está coordinado.

Se comporta, como era de esperar para la plata monopositiva, como diamagnético.

El espectro electrónico de este complejo presenta una banda a 383 nm de débil intensidad como las de todos los complejos ( $\epsilon = 1800$ ).

Dado que la plata(I) debe coordinarse utilizando dos orbitales híbridos sp con ángulos de  $180^\circ$  no podemos pensar en una estructura monomérica

Podría tratarse de:



o bien tratarse de una cadena lineal.

En el espectro infrarrojo aparecen dos bandas, a 275 y  $337\text{ cm}^{-1}$ , que no aparecen en el reactivo, y que no hemos asignado pues no poseemos información bibliográfica acerca del infrarrojo lejano de complejos de plata.

### Complejo de Cd(II)

Dicho complejo es de estequiometría  $\text{Cd Pa SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Las medidas de conductividad realizadas en disolución acuosa -el compuesto no es soluble en dimetilformamida- corresponden a electrolito 2:1, lo que sugiere que el

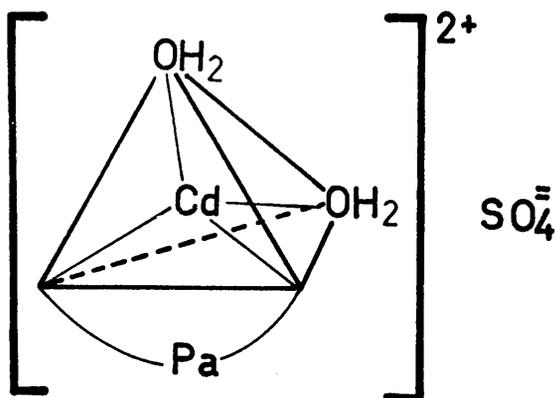
anión sulfato no está coordinado.

Su espectro electrónico es análogo al de la pirilidenanilina.

El análisis térmico indica que las dos moléculas de agua se pierden a 142° C, lo que induce a pensar que se trata de agua coordinada. Suposición que está apoyada por el hecho de que el compuesto anhidro resultante se comporta como amorfo a la difracción de rayos X.

De otra parte el espectro infrarrojo (en BrK) presenta una banda a 1002  $\text{cm}^{-1}$  atribuible a agua coordinada y otra a 250  $\text{cm}^{-1}$  (en nujol) asignable a  $\angle(\text{Cd} - \text{N})$  (179).

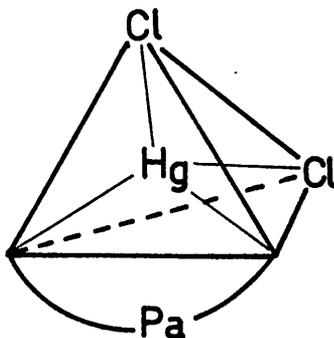
A partir de estos datos puede proponerse, como muy probable, la siguiente estructura, en la que Cd(II) se enlaza mediante cuatro híbridos  $s p^3$ .



### Complejo de Hg(II)

Dicho complejo, de estequiometría  $\text{Hg Pa Cl}_2$ , se comporta como no electrolito en disolución de DMF, es diamagnético, su espectro electrónico no presenta ninguna banda de absorción en el visible, y su espectro infrarrojo presenta bandas a  $277 \text{ cm}^{-1}$  (en nujol) y a  $272 \text{ cm}^{-1}$  (en BrK) que asignamos a  $\nu$  (Cl - Hg), de acuerdo con lo que indican Coates y Riddy al estudiar de acuerdo con los complejos Hg (bipiridilo)  $\text{Cl}_2$  (a banda  $272 \text{ cm}^{-1}$ ) y Hg (fenantrolina)  $\text{Cl}_2$  (a banda  $279 \text{ cm}^{-1}$ ) (175).

De acuerdo con estos datos se propone una estructura tetraédrica en la que el mercurio se une mediante cuatro híbridos  $sp^3$  a la azometina y a dos cloruros.



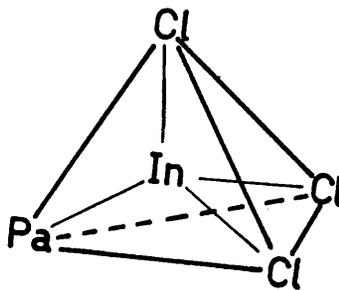
### Complejo de In(III)

Este complejo, de estequiometría  $\text{In Pa Cl}_3$ , se comporta como no electrolito en disolución de dimetilformamida. Es diamagnético y no presenta ninguna banda de -

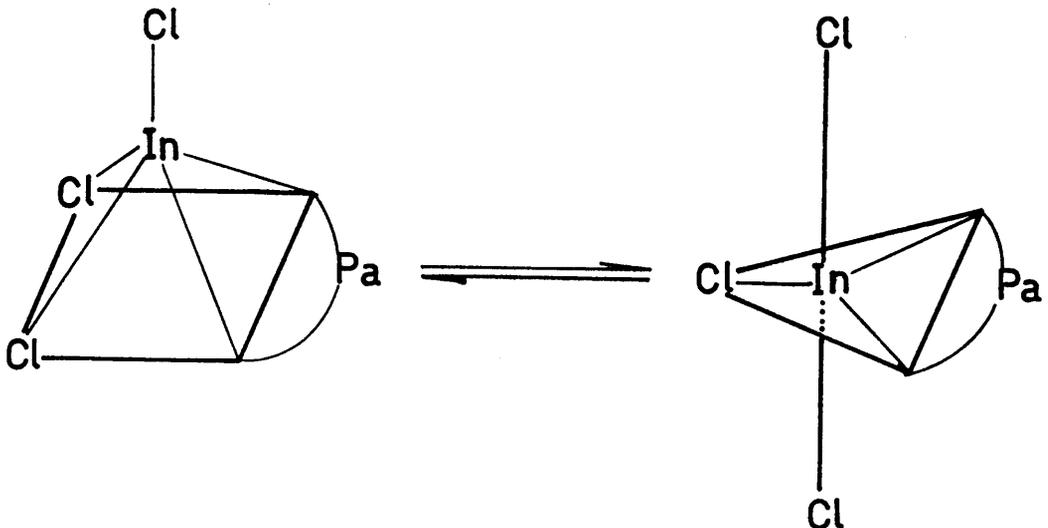
absorción en el visible.

Su espectro infrarrojo presenta una banda a  $266 \text{ cm}^{-1}$  (nujol) que atribuimos a vibración (N - In) de acuerdo con datos encontrados en bibliografía, para los complejos In (bipiridilo)  $\text{Cl}_2 \text{ P F}_6 \text{ H}_2\text{O}$ , en el que aparece a  $246 \text{ cm}^{-1}$ , (161) y (In piridilo  $\text{Cl}_2$ )  $\text{ClO}_4$ , en el que aparece a  $257 \text{ cm}^{-1}$  (161), (no encontramos en la bibliografía datos relativos a la vibración In - Cl).

Cabe suponer que la pirilidenanilina se comporta como monodentado, como en el caso del complejo Fe Pa  $\text{Cl}_3$ , anteriormente estudiado:



o bien que el ión In(III) se pentacoordina en la forma



Encontrándose en la bibliografía datos que apoyan una u otra suposición (180).

### Complejo de Tl(III)

El complejo obtenido, de estequiometría  $Tl_2 Pa_3 Cl_6$ , es diamagnético -según cabía esperar- y disuelto en dimetilformamida presenta una conductividad que es un 50% de la que corresponde a un electrolito 1:1 en este disolvente.

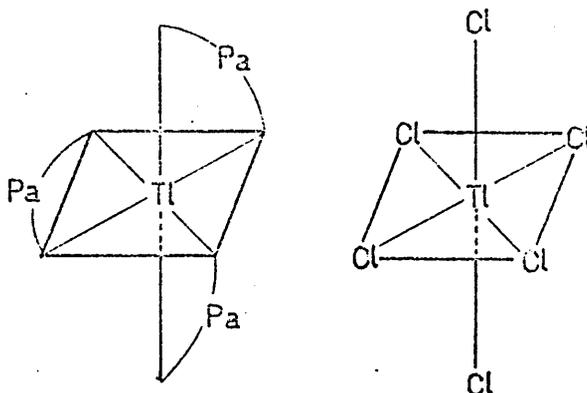
Puede tratarse de un complejo similar estructuralmente al ya estudiado de Cr(III), por las mismas razones de dificultad estructural que tienen las moléculas de ligando para formar puentes entre dos átomos metálicos, - que allí citábamos, y por la notable capacidad para formar complejos clorurados que posee el Tl(III) (181).

Por otra parte, no presenta ninguna banda de absorción en el espectro visible y las que presenta en el ultravioleta son las correspondientes al ligando -pirilidena-anilina- ligeramente modificadas.

Su espectro infrarrojo presenta una banda a  $269\text{ cm}^{-1}$  que atribuimos a  $\nu(Tl - N)$ , valor que es análogo al encontrado por Kol'ba y col. para el complejo fenantroli-na Tl(III) (182).

Aunque no conocemos datos bibliográficos relativos a la vibración  $Tl - Cl$ , quizás pueda atribuirse a la misma la banda que aparece a  $364 \text{ cm}^{-1}$ .

A partir de estos datos cabe admitir para este complejo la estructura



Complejo de Pb(II)

Es de estequiometría  $Pb Pa_2 (NO_3)_2$ .

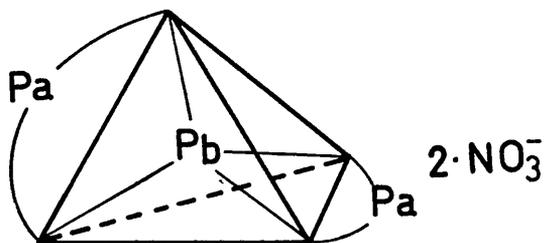
Las medidas de conductividad en disolución acuosa (el compuesto no es soluble en dimetilformamida) indican que se trata de electrolito 2:1.

Su espectro electrónico no presenta ninguna banda de absorción en el visible.

La banda que aparece a  $367 \text{ cm}^{-1}$ , en el espectro infrarrojo del complejo realizado en pastillas de BrK, podría atribuirse a  $\angle (Pb - N)$ , aunque no encontramos datos bibliográficos relativos a esta vibración.

Del espectro infrarrojo se deduce que los nitratos no están coordinados.

A la vista de estos resultados pensamos que al complejo puede corresponder la estructura





CAPITULO 5

Determinación potenciométrica de las constantes de estabilidad de los complejos que forman iones metálicos divalentes con piriliden-o-hidroxianilina.

Como ya se ha indicado en el resumen bibliográfico que antecede, Geary, Nikless y Pollard (73) determinaron las constantes de estabilidad de los complejos que forma la piriliden-o-hidroxianilina con los cationes Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) y UO<sub>2</sub>(II), mediante los métodos potenciométricos de Irving y Rossotti, empleando como disolvente mezcla dioxano-agua por ser estos complejos, según afirman, insolubles en agua. Nosotros operando en la forma que se resume a continuación hemos podido determinar, aplicando el método de Bjerrum (183), las constantes de estabilidad de los complejos de Cu(II), Ni(II), Co(II) Zn(II), Cd(II), Mn(II) Pb(II) y Fe(II) en medio acuoso sin dificultad experimental alguna.

PARTE EXPERIMENTAL

- Disoluciones empleadas

- Disolución de piriliden-o-hidroxianilina 10<sup>-3</sup>M.
- Disolución de hidróxido sódico 0'0101 M.
- Disolución de iones metálicos: se utilizaron disoluciones de las sales que se indican en la siguiente Tabla, en la que se consignan, así -

mismo, las concentraciones y los métodos usados para la exacta determinación de éstas.

<u>Sal empleada</u>	<u>M<sup>++</sup></u>	<u>contraste</u>
(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ni.6H <sub>2</sub> O	1'256.10 <sup>-2</sup> M	gravimetría (dimetilglioxima) (184)
Cl <sub>2</sub> Co.6H <sub>2</sub> O	1'53 .10 <sup>-1</sup> M	electrogravimetría (185)
(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cd.4H <sub>2</sub> O	9'19 .10 <sup>-1</sup> M	complexometría (184)
(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cu.5H <sub>2</sub> O	0'96 .10 <sup>-1</sup> M	electrogravimetría (184)
SO <sub>4</sub> Mn.H <sub>2</sub> O	2'0 .10 <sup>-2</sup> M	volumetría (102)
(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Pb	1'99 .10 <sup>-2</sup> M	complexometría (184)
(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Zn.4H <sub>2</sub> O	2'0 .10 <sup>-2</sup> M	complexometría (184)
(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Fe(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .12H <sub>2</sub> O	2'02 .10 <sup>-2</sup> M	dicromatometría (184)

- Disoluciones tampones : Para contrastar el pHmetro, se usaron disoluciones patrones de pH 7'00 y 4'01 suministrados por la casa Beckman.

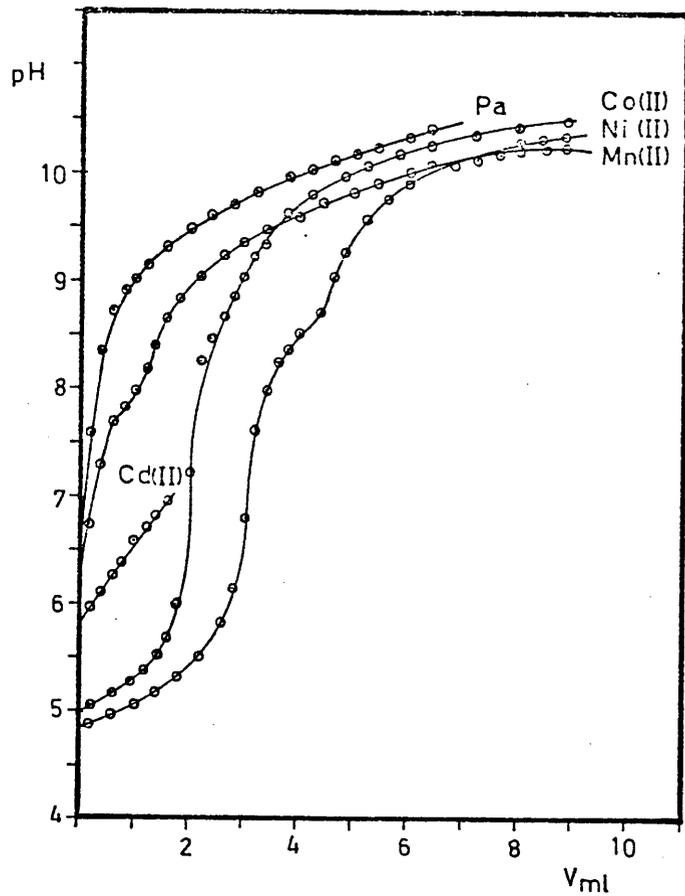
- Disolución de NO<sub>3</sub>K 0'21 M

### Curvas de valoración

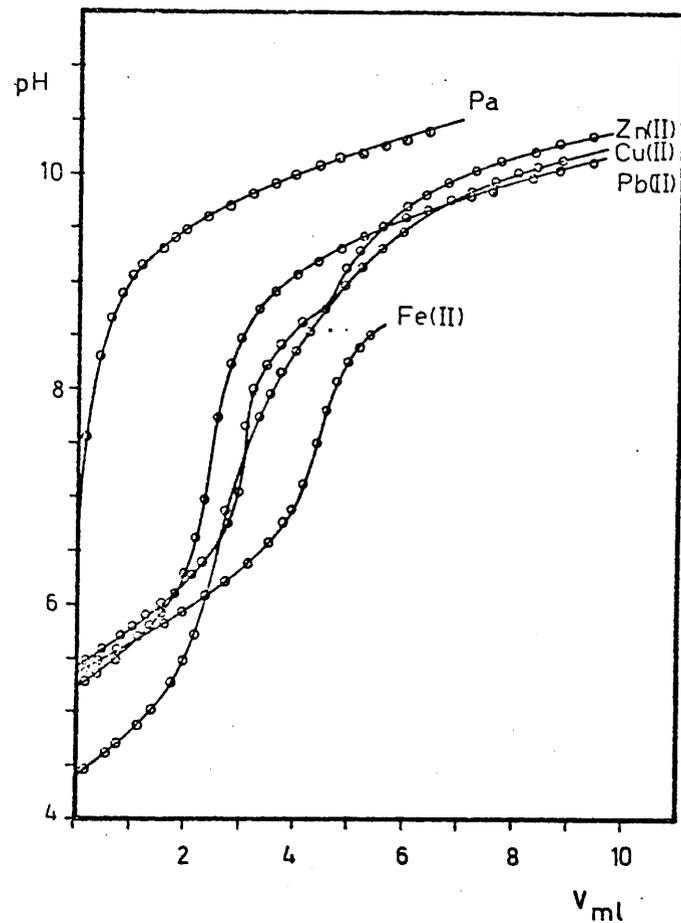
Se procedió a la valoración potenciométrica de disoluciones, en las que la proporción molar [M<sup>++</sup>] / [PoH] era 1:2, conseguidas por introducción, en un vaso de valoración, de 50 ml de piriliden-o-hidroxianilina 10<sup>-3</sup> M, 50 ml de NO<sub>3</sub>K 0'21 M, la cantidad suficiente de catión para que su concentración fuera la mitad de la de reactivo y agua desionizada hasta llevar el volumen a 105 ml. La fuerza iónica de las disoluciones así preparadas era 0'1.

Seguidamente se valoró con NaOH 1'01.10<sup>-2</sup> M, en atmósfera de N<sub>2</sub>, termostatando a 20 ± 0'2° C.

Los resultados obtenidos, en una de las dos valoraciones realizadas para cada catión, se representan en - las gráficas nº 78 y 79 . A partir de ellos se obtu-- vieron los datos necesarios para la representación de pH - frente a "m" (moles de base añadidos por mol metal) -gráfi- cas nº 80 y 81 - en la que se observan inflexiones co- rrespondientes a la formación de complejos de estequiome-- tría 1:1 con todos los cationes ensayados y 1:2 con los ca- tiones Ni(II), Pb(II), Zn(II) y Fe(II).



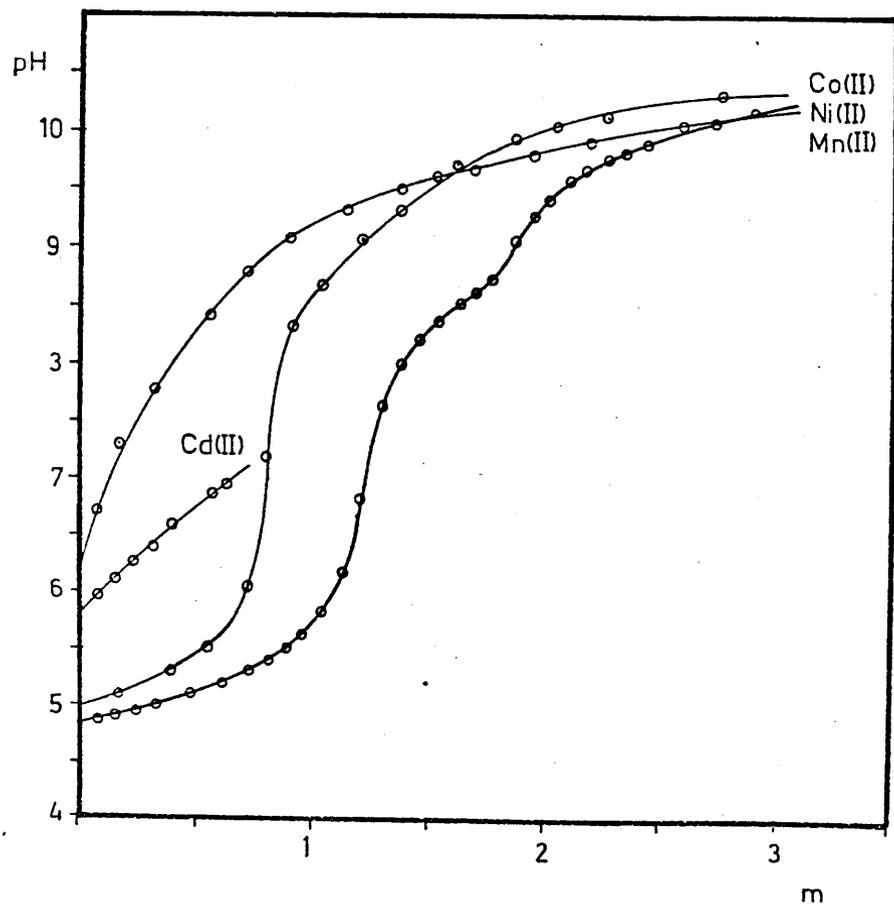
Gráfica nº 78 (tabla A-24, A-29, A-34 y A-44)



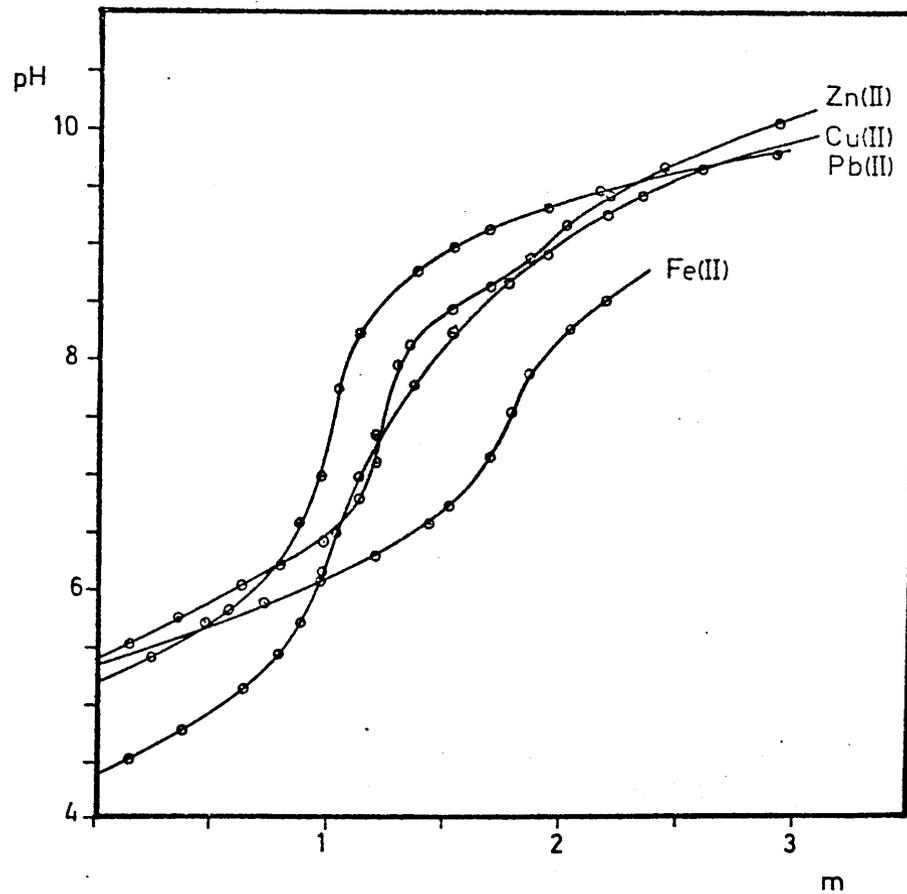
Gráfica nº 79 (tabla A-39, A-49, A-54 y A-59)

Determinación potenciométrica de constantes de estabilidad de complejos.

Curvas de valoración



Gráfica nº 80 (tabla A-26, A-31, A-36, a-46).



Gráfica nº 81 (tabla nº A-41, A-51, A-56 y A-61)

Representación gráfica del pH en función de m.

Con los resultados obtenidos en las valoraciones potenciométricas se calcularon los valores de  $\bar{n}$  en función del pH que se representan en la gráfica nº82-89. De ellos - se dedujeron los valores de las constantes que se agrupan en la tabla nº 53

Tabla nº 53

<u>cación</u>	<u>log K<sub>1</sub></u>	<u>log K<sub>2</sub></u>
Ni(II)	8'04	5'43
Co(II)	7'81	---
Cd(III)	6'36	---
Cu(II)	8'32	5'61
Mn(II)	4'39	---
Pb(II)	7'38	4'58
Zn(II)	7'29	5'21
Fe(II)	7'39	6'88

Es de señalar que las curvas correspondientes a Co(II) y Mn(II) (véase gráfica nº 78) sólo presentan un - punto de inflexión lo que indica la inexistencia del complejo 1:2. Por otra parte el catión Cd(II) precipita a partir de pH 7'1 lo que nos impide la determinación de su - constante K<sub>2</sub>.

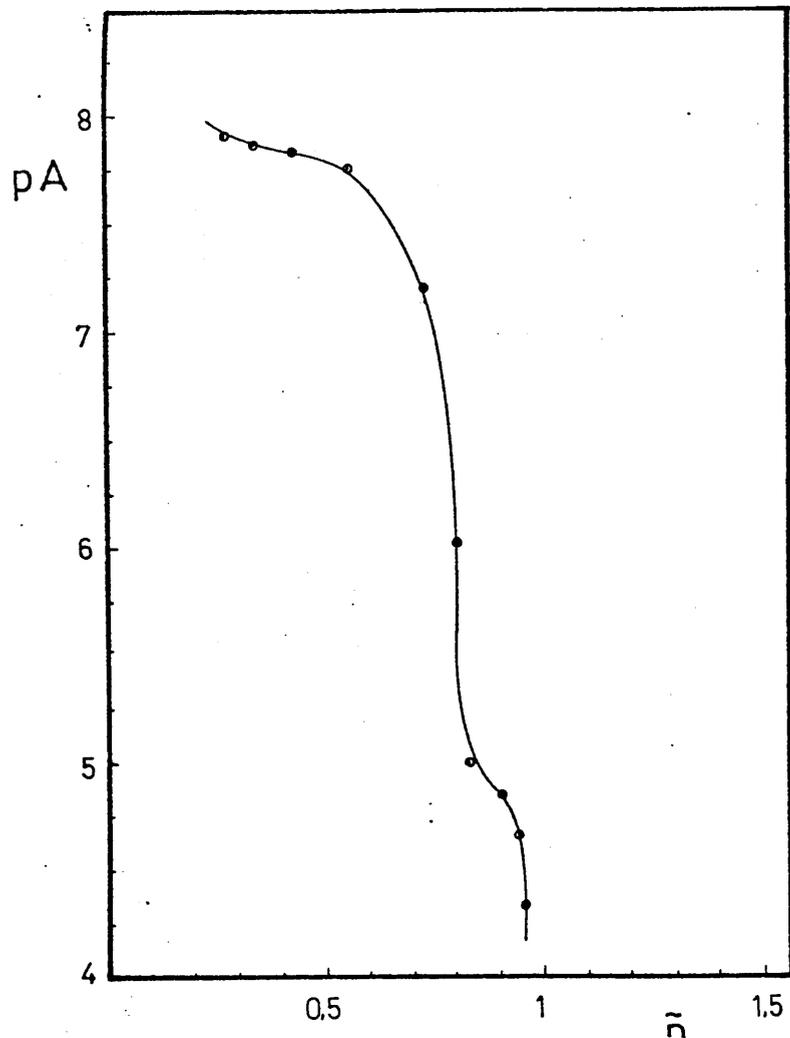
Al observar los valores de log K<sub>1</sub> que figuran en la anterior Tabla se aprecia que la estabilidad de los correspondientes complejos decrece según la secuencia.

Cu(II) > Ni(II) > Co(II) > Fe(II) > Pb(II) > Zn(II) > Cd(II) > Mn(II) la cual coincide con la que Irving y Wil-

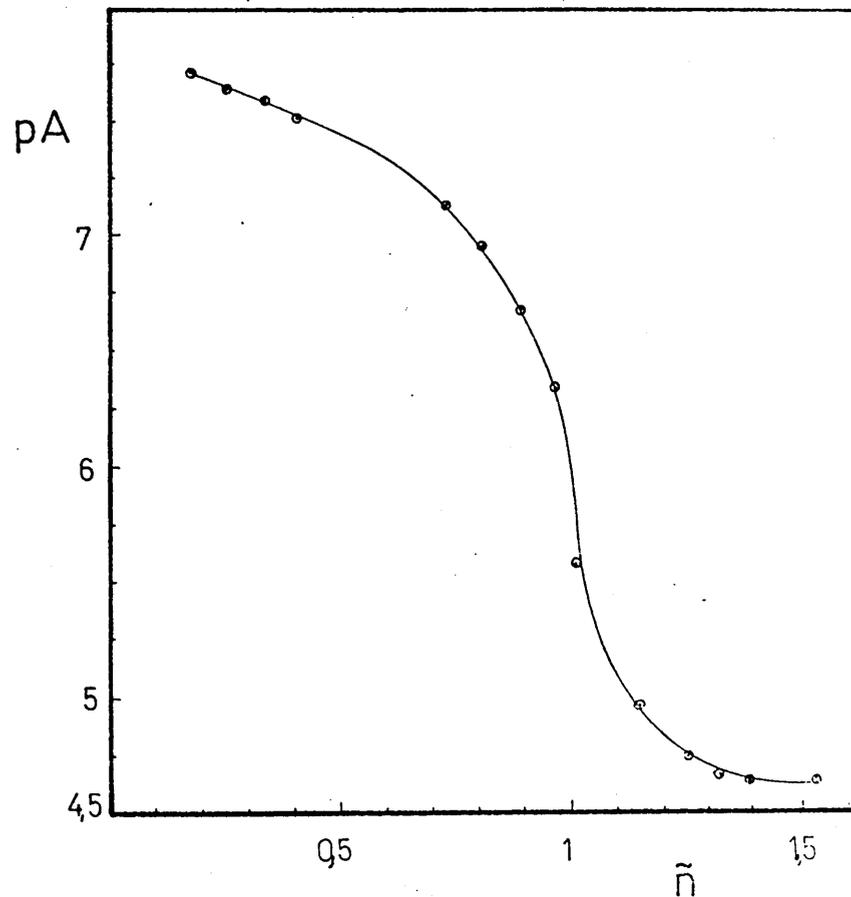
Williams (186) y Mellor y Maley (187) citan para las constantes de formación de complejos de iones metálicos divalentes con ligandos con los que actúa el nitrógeno como átomo donador.

También está de acuerdo esta secuencia con la señalada por Bayer (38) para los complejos que el glicoxal bis (-o-hidroxianil) forma con aquellos iones divalentes, a excepción del Mn con el que origina un complejo más estable que el Zn y el Cd, a diferencia de lo que sucede con el reactivo que estamos estudiando.

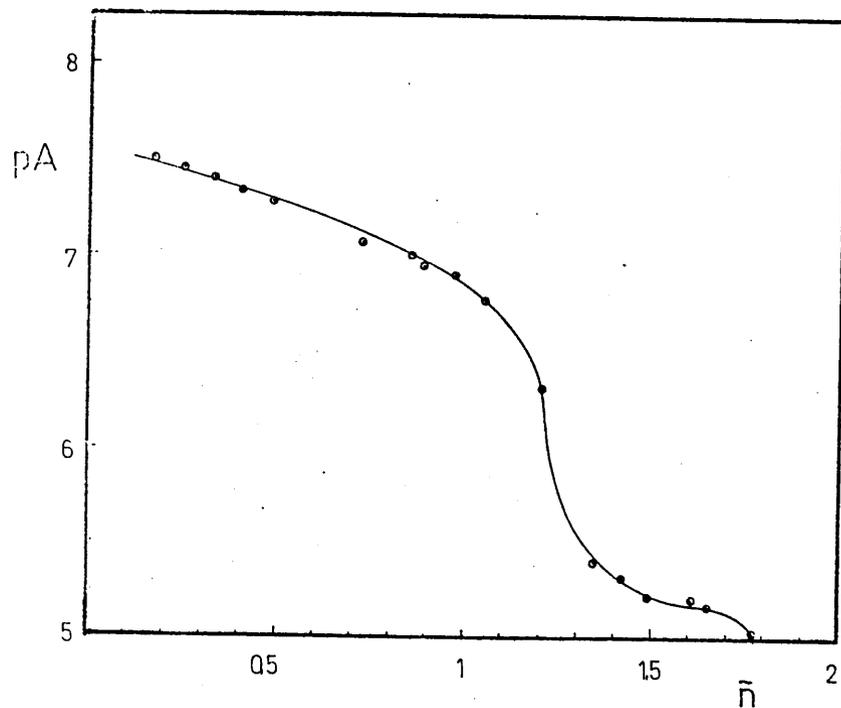
Los valores hallados por nosotros para las constantes de los complejos de Ni(II), Co(II), Cu(II) y Zn(II) difieren notablemente, de los determinados por Geary y colaboradores, como era de esperar teniendo en cuenta el distinto medio operatorio utilizado.



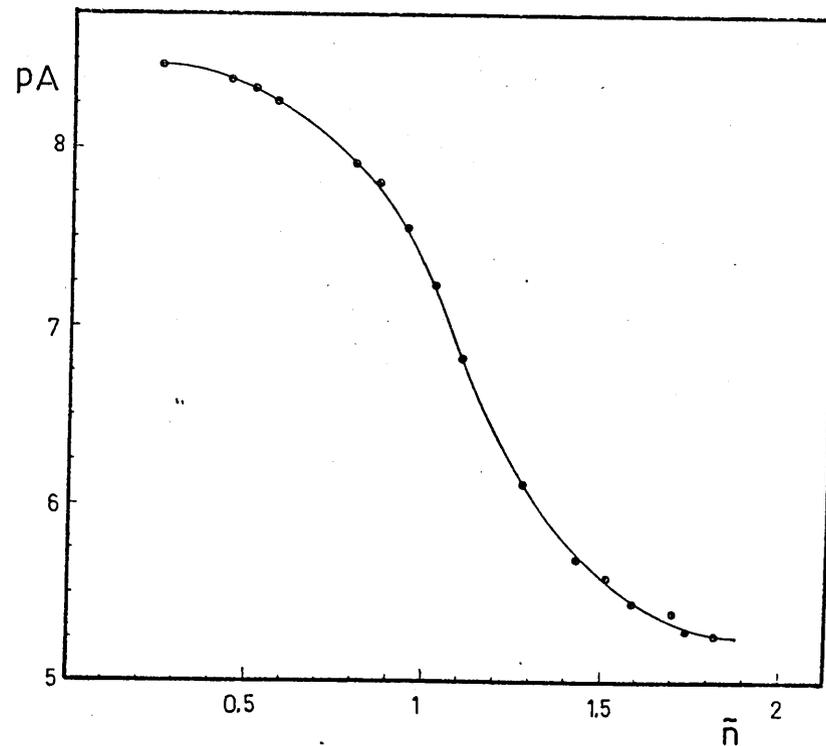
Gráfica nº 82 . Complejo Co(II) piriliden-o-hidroxianilina. Representación de Bjerrum. (Tabla A-32 y A-33)



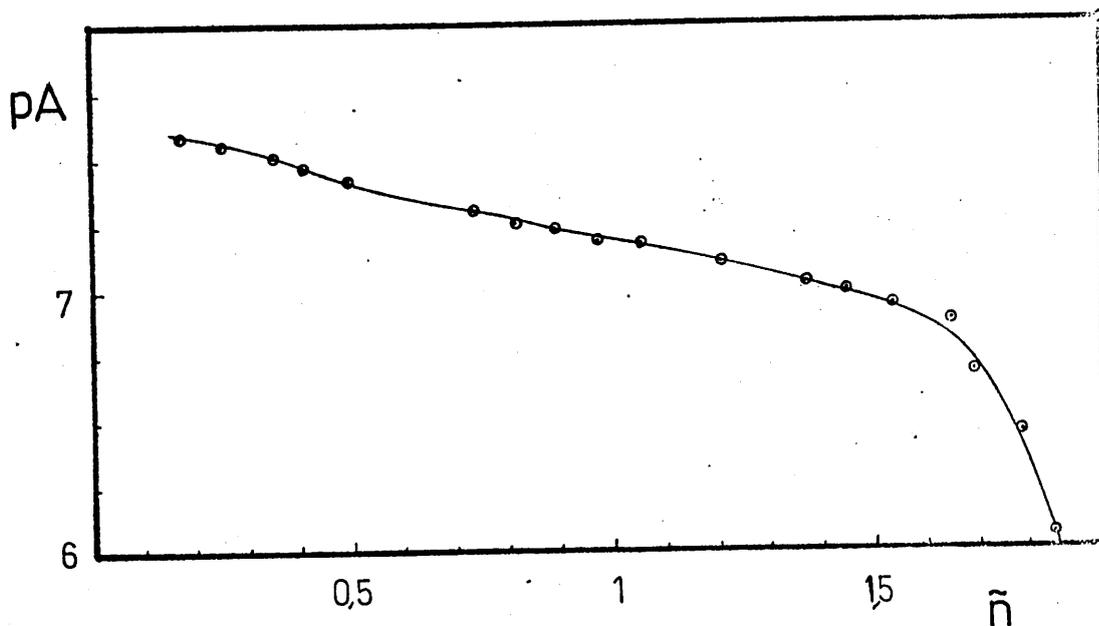
Gráfica nº 83 . Complejo Pb(II). piriliden-o-hidroxianilina. Representación de Bjerrum. (Tabla A-52 y A-53).



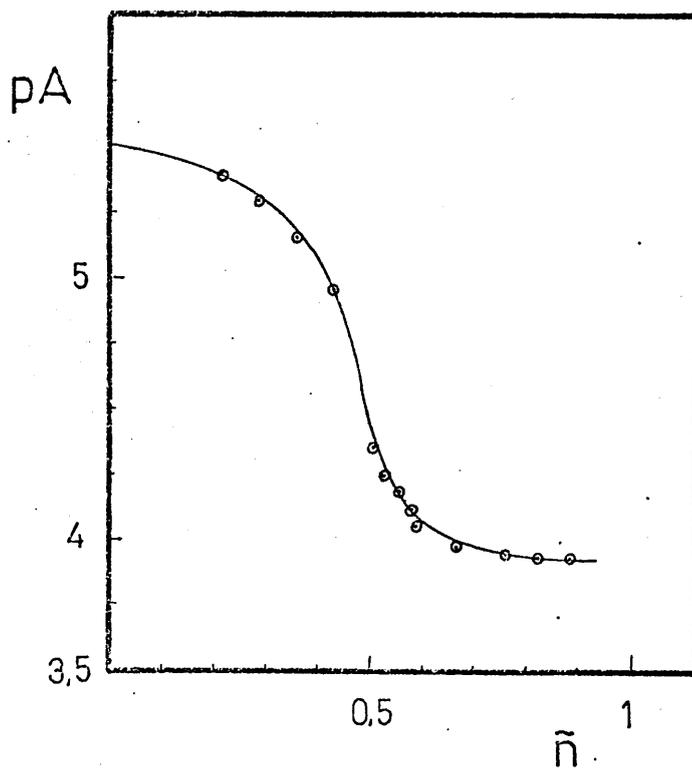
Gráfica nº 84 . Complejo Zn(II). piriliden-o-hidro\_xianilina. Representación de Bjerrum. (Tabla A-57 y A-58)



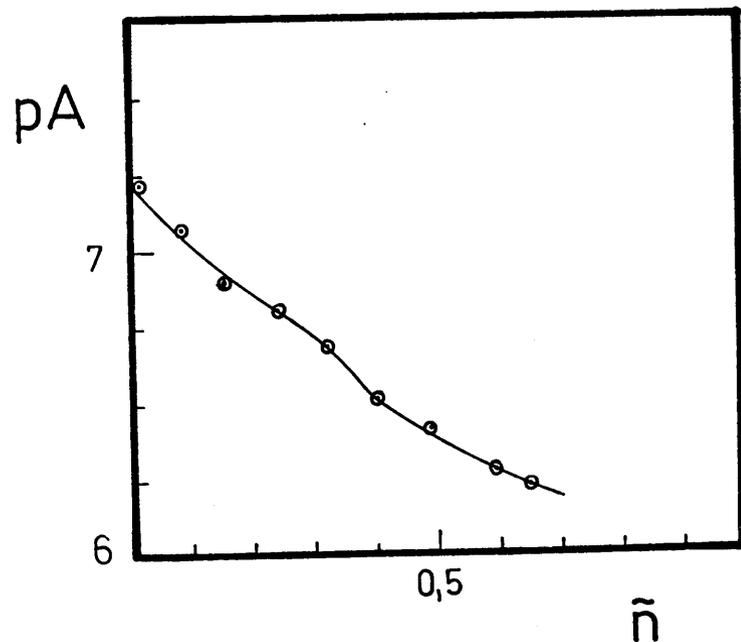
Gráfica nº 85 . Complejo Cu(II). piriliden-o-hidro\_xianilina. Representación de Bjerrum. (Tabla A-42 y A-43)



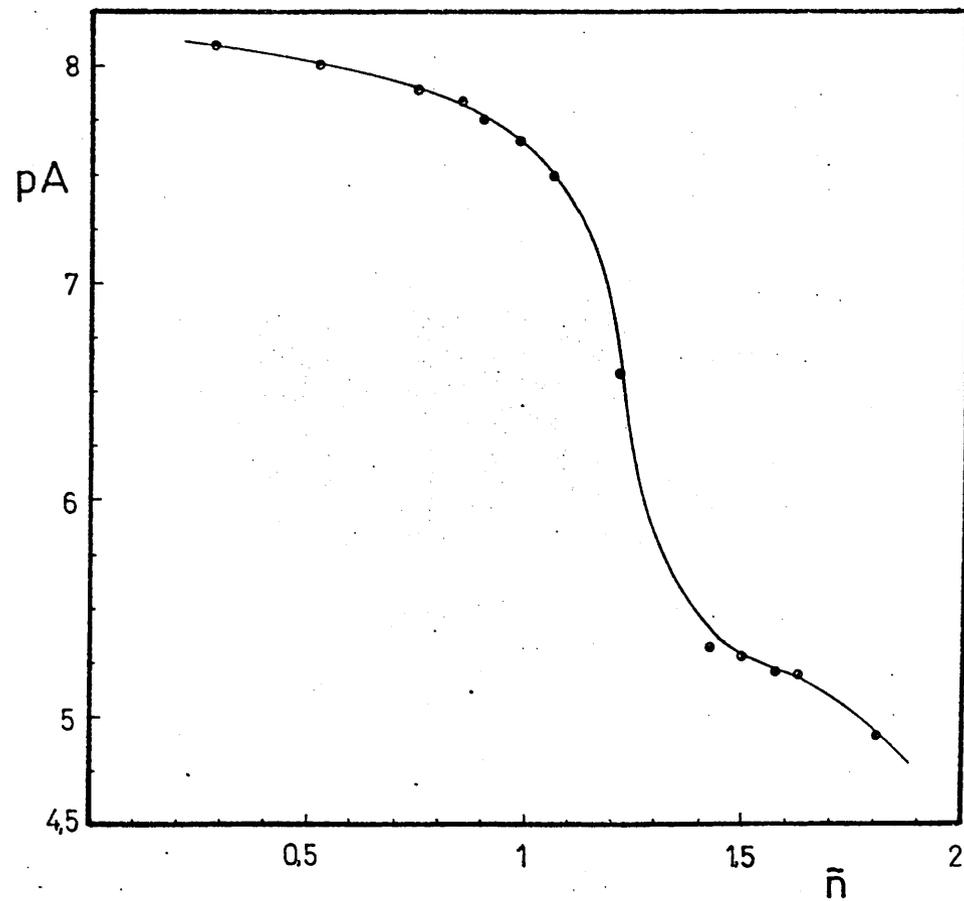
Gráfica nº 86 . Complejo Fe(II).piriliden-o-hidroxianilina. Representación de Bjerrum. (Tabla nº A-62 y A-63)



Gráfica nº 87 . Complejo Mn(II). piri-  
liden-o-hidroxianilina. Representación  
de Bjerrum. (Tabla nº A-47 y A-48)



Gráfica nº 88 . Complejo Cd(II).  
piriliden-o-hidroxianilina. Re-  
presentación de Bjerrum. (Tabla  
A-27 y A-38)



Gráfica nº 89 . Complejo Ni(II). piriliden-o-hi-  
droxianilina . Representación de Bjerrum. (Tabla  
A-27 y A-28)

Teniendo en cuenta que  $pM$  es igual a  $\log \beta'$ , ( $\beta'$  = const. de estabilidad aparente) cuando la concentración aparente de ligando (ligando total no complejado) es igual a la concentración de ligando complejado (50% de complejación). Suponiendo despreciables las reacciones secundarias del catión, será  $pM = \log \beta' = \log \beta - \log \alpha$ . Como  $\alpha$  (grado de reacción secundaria del ligando) está relacionado con la  $[H^+]$  según la expresión

$$\alpha = 1 + \frac{[H^+]}{K_3} + \frac{[H^+]^2}{K_3 K_2} + \frac{[H^+]^2}{K_3 K_2 K_1}$$

sustituyendo las constantes de disociación ácidas del reactivo por sus valores ( $pK_1 = 3.9$ ,  $pK_2 = 5.3$ ,  $pK_3 = 9.6$ ) determinados en el capítulo 1, se tiene finalmente  $pM = \log \beta - (1 + 3.98 \cdot 10^9 [H^+] + 7.94 \cdot 10^{14} [H^+]^2 + 6.31 \cdot 10^{18} [H^+]^3)$ , expresión que aplicada a los distintos complejos que estudiamos permite calcular los datos de las tablas 64 a 71 cuya representación,  $pM$  vs  $pH$ , origina las gráficas nº 90 a 97.

Se incluyen asimismo los datos y las líneas correspondientes a la precipitación de los hidróxidos metálicos - calculados a partir de sus constantes del producto de solubilidad.

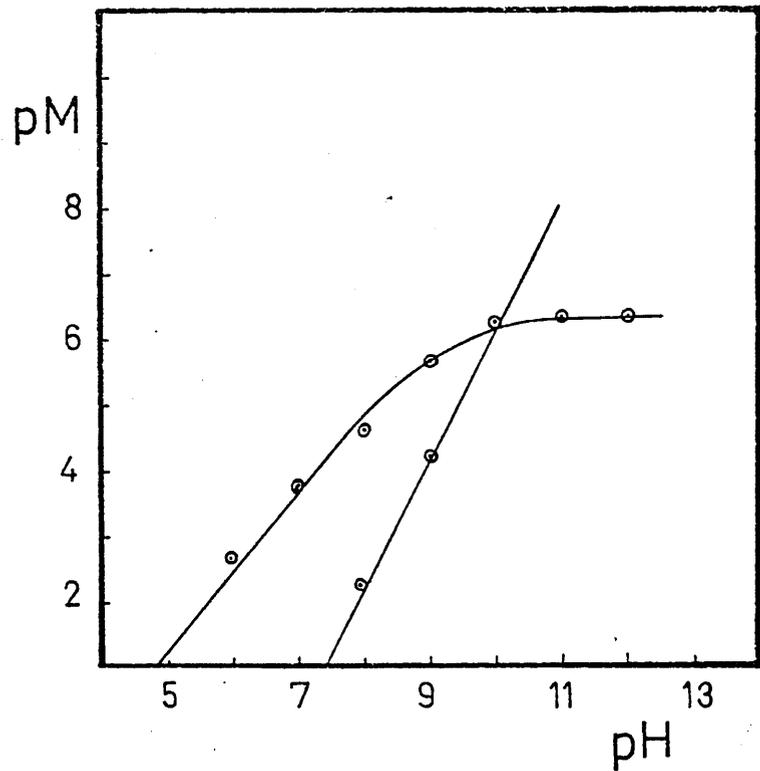
Es de señalar que todas las curvas correspondientes a los cationes que forman como único complejo el de estequiometría 1:1, ( $Mn(II)$ ,  $Cd(II)$ , y  $Co(II)$ ) presentan una pendiente igual a uno hasta un  $pH$  aproximado de 9.5 - como corresponde a la liberación de un protón por ión metálico com-

plejado mientras que para valores superiores comienza a disminuir tal pendiente hasta llegar a cero, a pH 11'7 , lo que indica que la complejación es máxima.

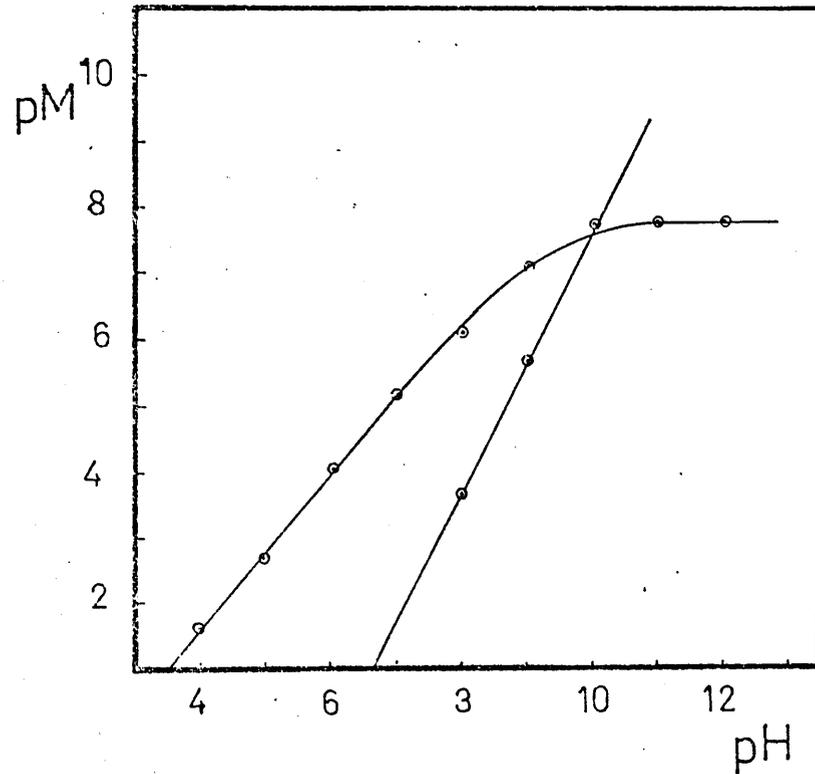
Los puntos de corte de estas curvas con las líneas correspondientes a la precipitación de los hidróxidos metálicos indican los valores de pH a los que se inicia la hidrólisis del complejo, que tiene lugar a pH 6 para el Mn(II), 10 para el de Cd(II). y 9'9 para el de Co (II).

En las curvas que originan Ni(II), Cd(II), Pb (II), Zn(II) y Fe(II) se aprecian dos tramos cuyas pendientes de valor dos (hasta pH 4) y uno (desde pH 6 hasta pH 9) indican la liberación de dos protones y un protón, al formarse los complejos 1:2 y 1:1, respectivamente, y un tramo final de pendiente cero -indicativo de la complejación máxima- a partir de pH = 11.

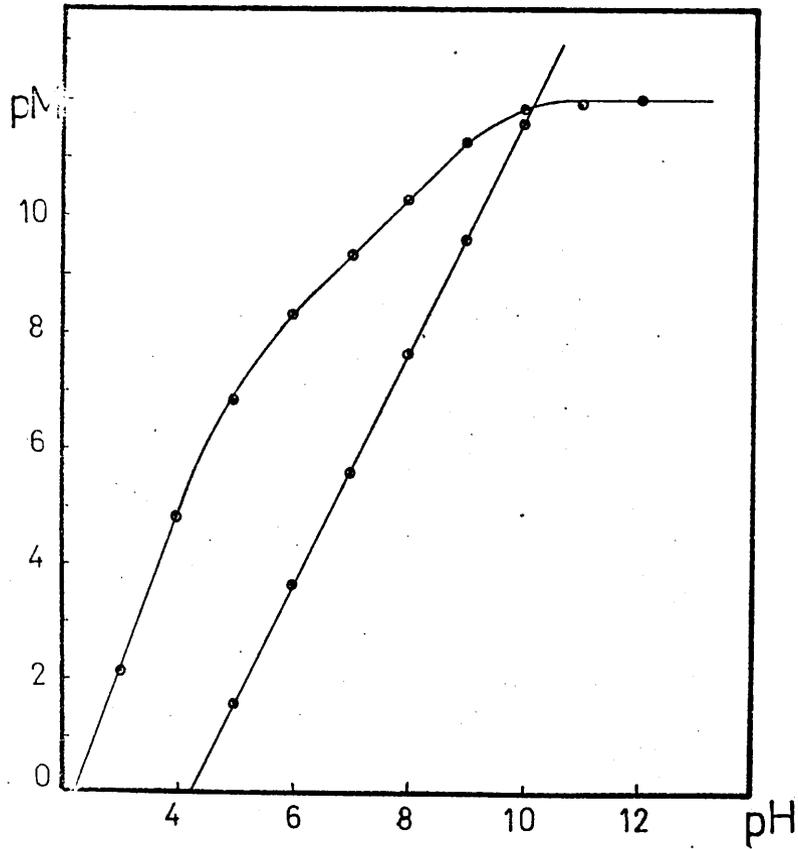
Al igual que en las representaciones anteriores las líneas de precipitación de los hidróxidos indican que la hidrólisis de estos complejos tiene lugar por encima de pH 12'2 para el Ni(II), 11'6 para el Fe(II), 11 para el Cu(II), 10'1 para el Pb(II) y 9'8 para el Zn(II).



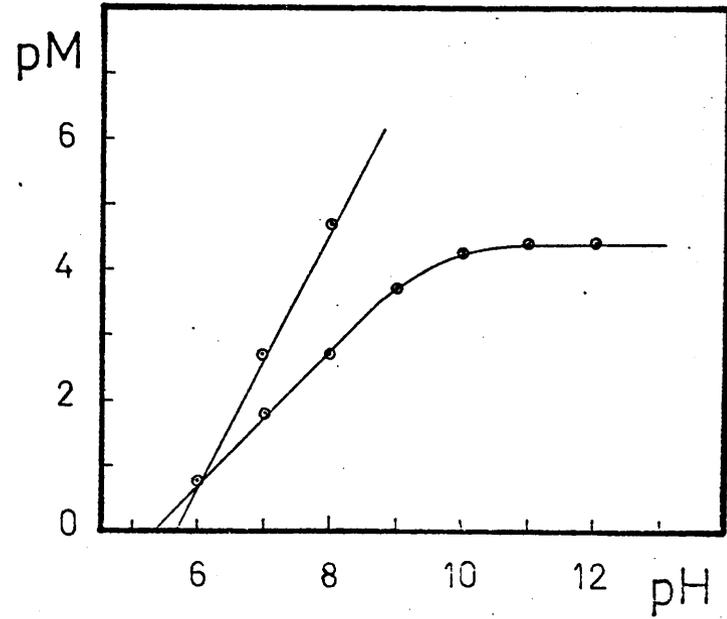
Gráfica nº 90 . Complejo Cd(II). piri-  
liden-o-hidroxianilina. Curva pH - pM  
(tabla A-65).



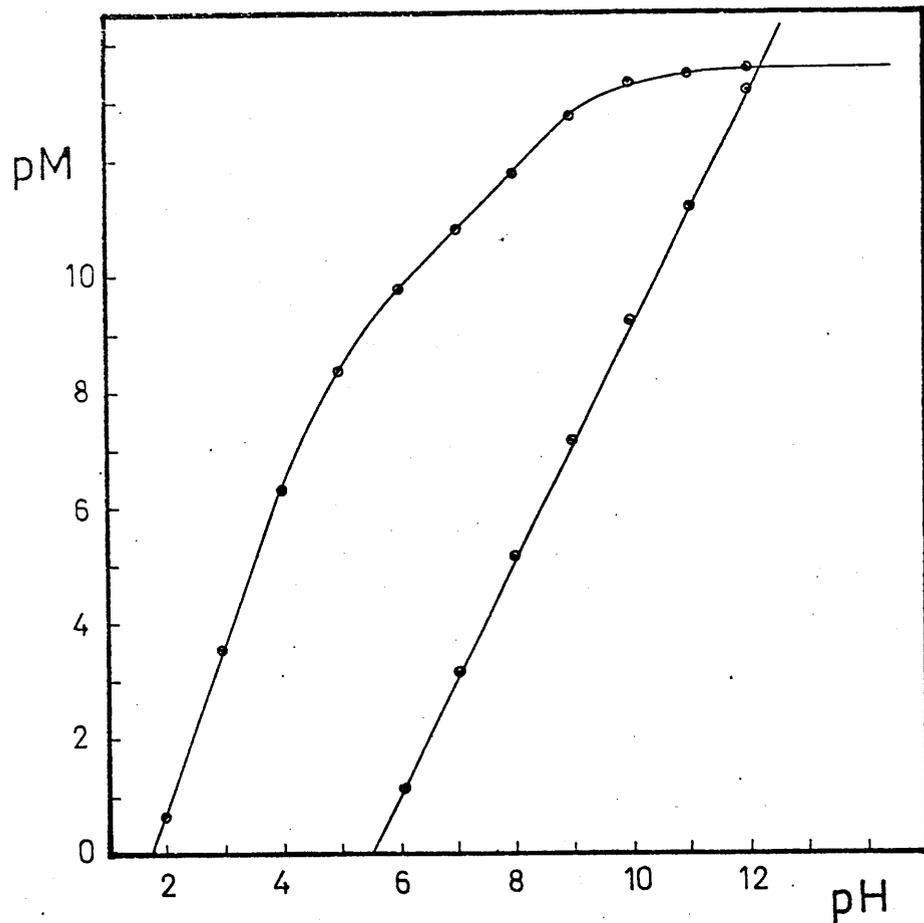
Gráfica nº 91 . Complejo Co(II). piri-  
liden-o-hidroxianilina. Curva pH - pM  
(tabla A-64)



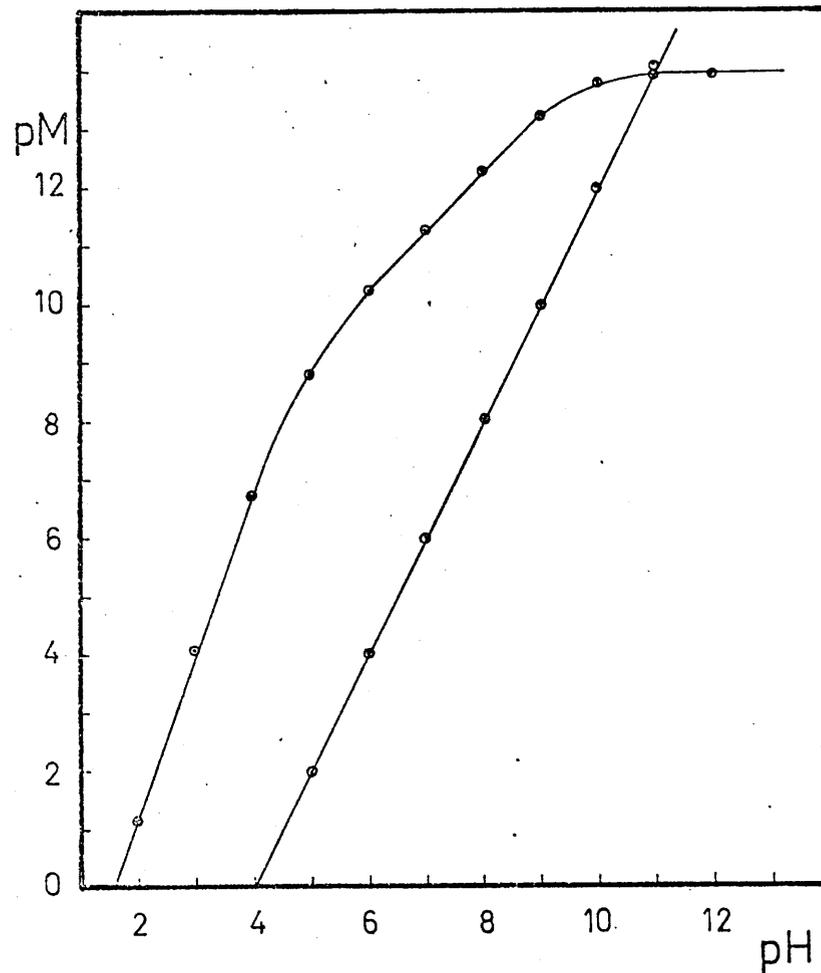
Gráfica nº 92 . Complejo Pb(II).  
piriliden-o-hidroxianilina. Cur-  
va pH - pM. (Tabla A-67)



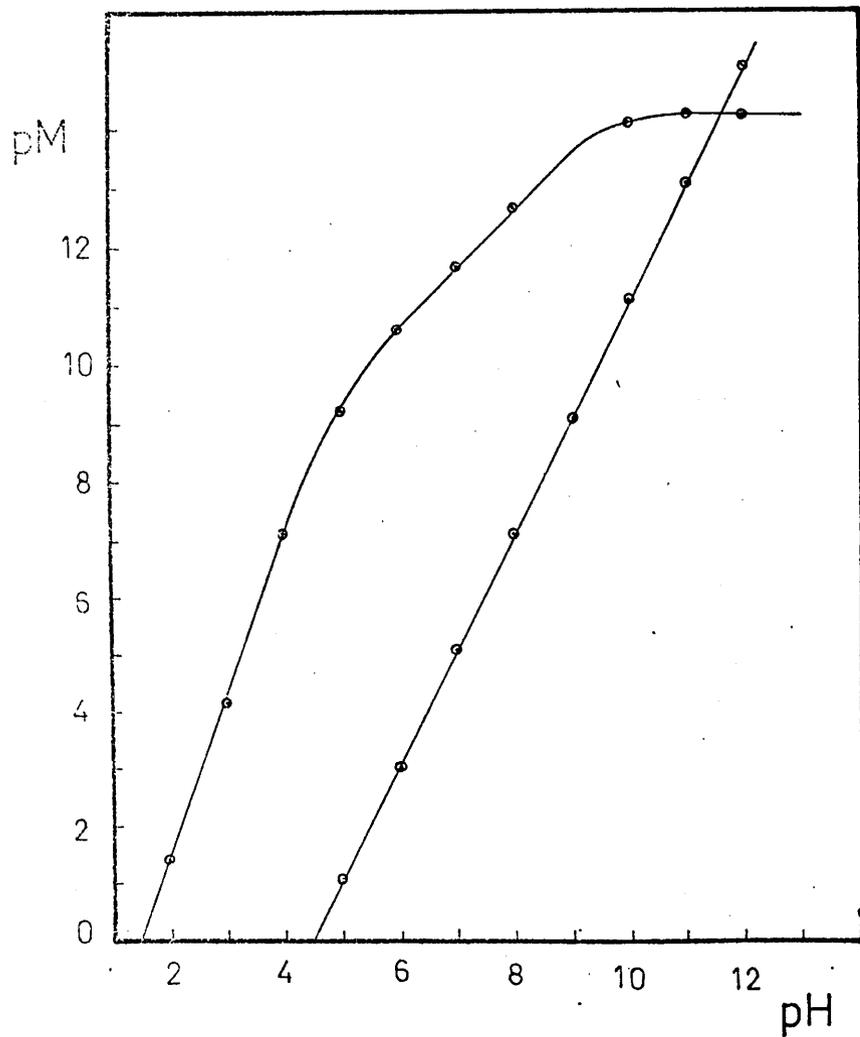
Gráfica nº 93 . Complejo Mn(II).  
piriliden-o-hidroxianilina. Cur-  
va pH - pM. (Tabla A-66)



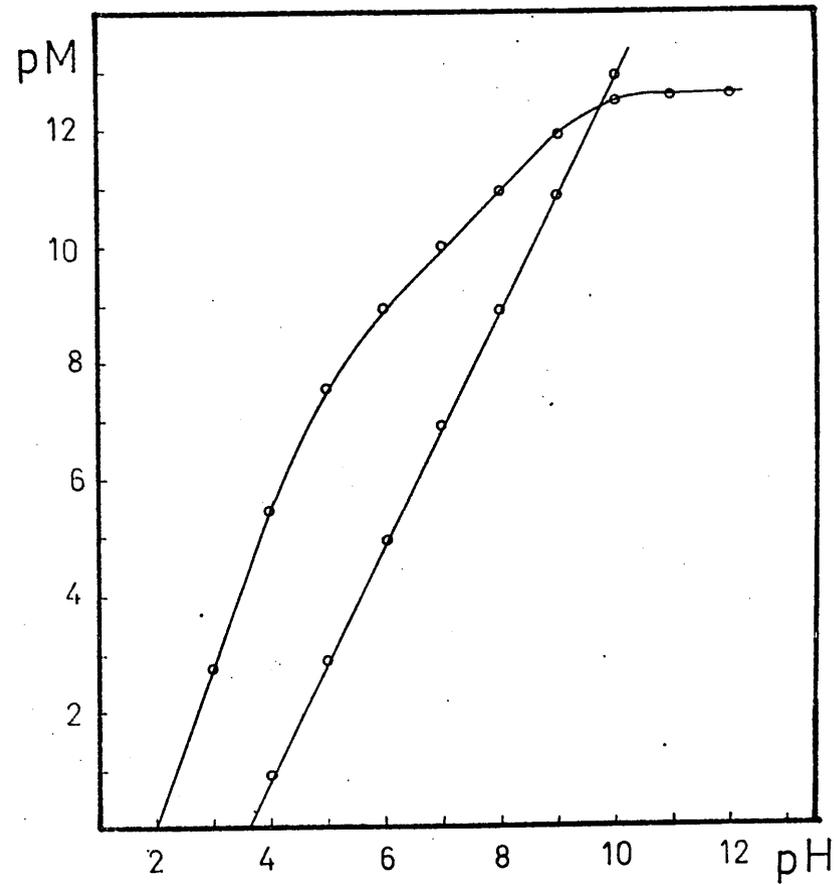
Gráfica nº 94 . Complejo Ni(II). piriliden-  
-o-hidroxianilina. Curva pH - pM. (Tabla A-  
-68)



Gráfica nº 95 . Complejo Cu(II). pirili  
den-o-hidroxianilina. Curva pH - pM.  
(Tabla A-69)



Gráfica nº 96 . Complejo Fe(II). piri-  
liden-o-hidroxianilina. Curva pH - pM.  
(Tabla A-70)



Gráfica nº 97 . Complejo Zn(II). piri-  
liden-o-hidroxianilina. Curva pH - pM.  
(Tabla A-71)



## CAPITULO 6

### Determinación espectrofotométrica de Ni(II), con piriliden -o-hidroxianilina.-

Al estudiar la reaccionabilidad, frente a iones  $i$  inorgánicos, de la piriliden-o-hidroxianilina pudimos constatar la notable sensibilidad de la reacción con el catión Ni(II), sensibilidad que, expresada en concentración límite, llega a ser de  $1:2 \cdot 10^6$  si el medio operatorio es acuoso y de  $1:10^7$  si es hidroalcohólico. Este hecho nos indujo a estudiar la posibilidad de empleo de este compuesto como reactivo para la determinación espectrofotométrica de Ni (II). A continuación se resumen las experiencias realizadas con este fin y los resultados obtenidos.

#### Disoluciones empleadas

- Disolución de piriliden-o-hidroxianilina  $5 \cdot 10^{-3}$  M. Se preparó por disolución en etanol de la azometina previamente obtenida y purificada por nosotros.

- Disolución de Ni(II)  $1'256 \cdot 10^{-2}$  M.- Se preparó a partir de  $Cl_2Ni \cdot 6H_2O$  Merck R.A. y se contrastó gravimétricamente con dimetilgloxima, según la técnica habitual.

- Disoluciones de ClH 2 y 0'2 M.

- Disoluciones de NaOH 2, 0'2 y 0'02 M.

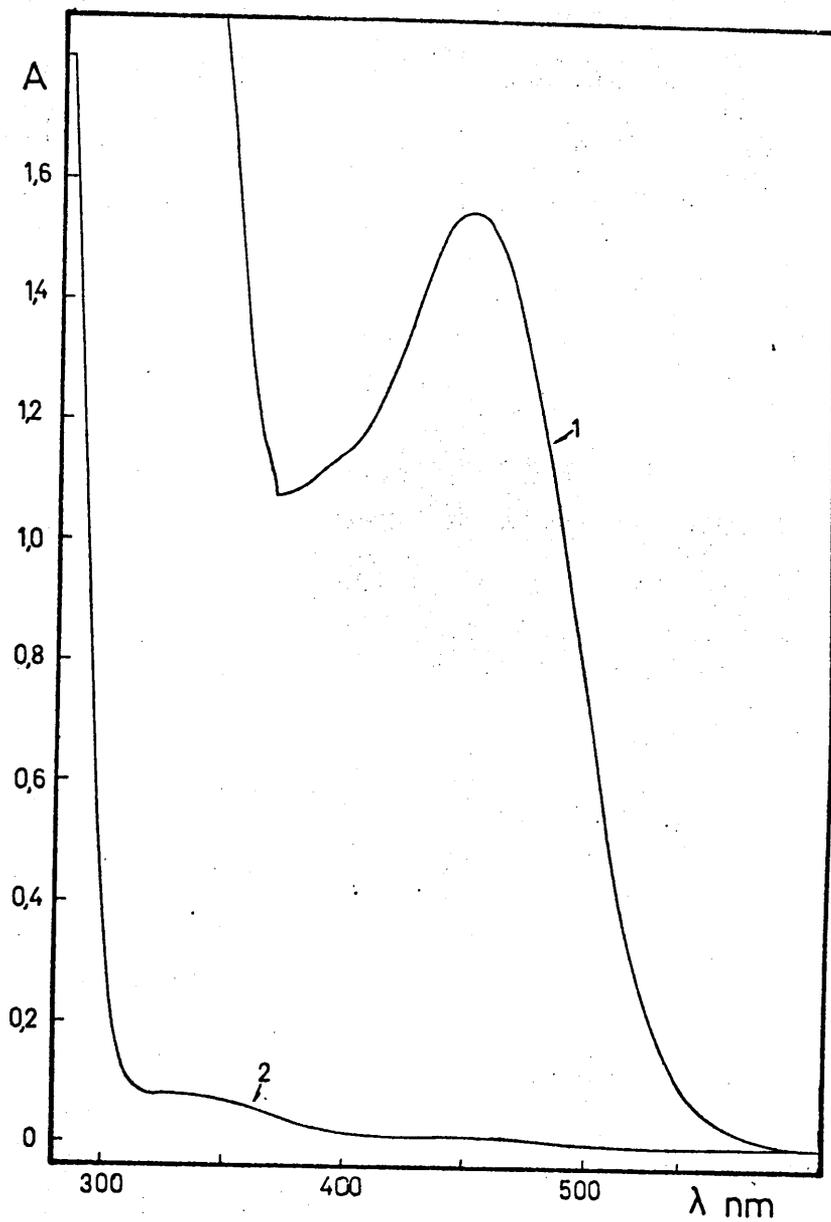
Aparatos empleados

- Espectrofotómetro Beckman DBG7 provisto de registrador.
- Espectrofotómetro Beckman DU.
- pH - metro Research

Espectro de absorción del complejo piriliden-o-hidroxianilina: Ni(II)

La gráfica nº 98 muestra el espectro correspondiente a una disolución hidroalcohólica (60% de etanol) -  $4.11 \cdot 10^{-4}$  M en Ni(II) y  $2 \cdot 10^{-3}$  M en piriliden-o-hidroxianilina (curva 1), junto al del reactivo en iguales condiciones (curva nº 2).

Se observa que el complejo presenta un máximo de absorción a 460 nm, mientras que las disoluciones de reactivo no absorben por encima de 350 nm.

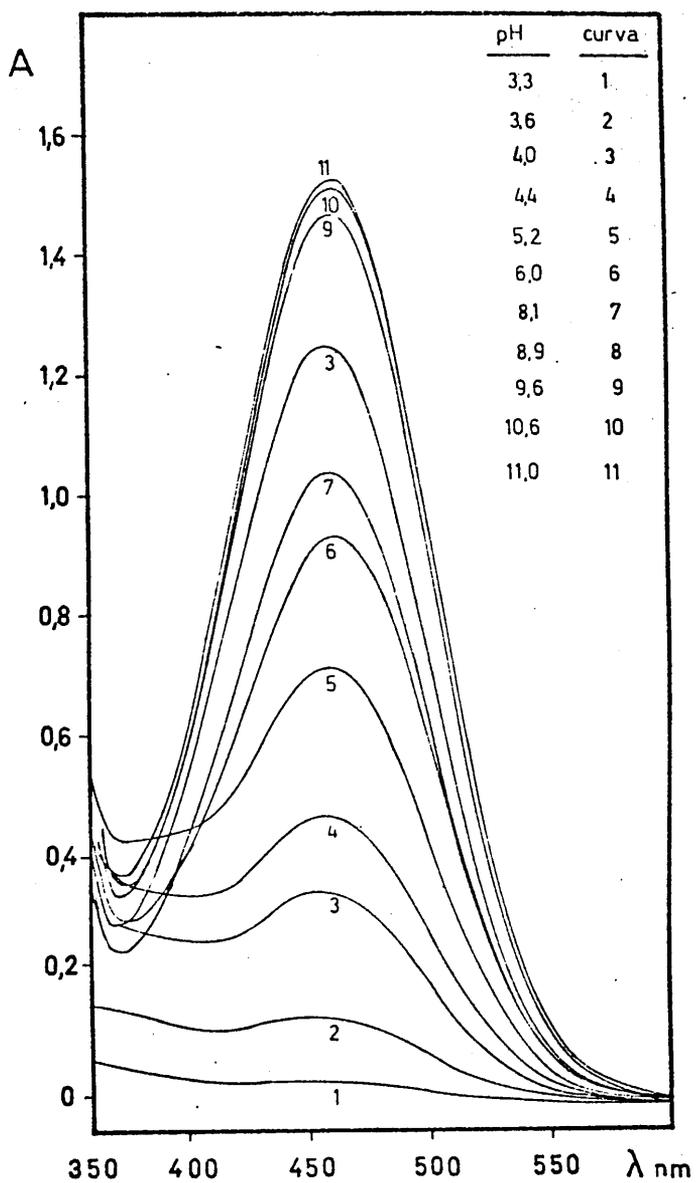


Gráfica nº 98 . Estudio del complejo Ni(II)-piriliden-*o*-hidroxianilina. 1: espectro del complejo. 2: espectro del reactivo.

Influencia del pH.

De los espectros de absorción correspondientes a disoluciones hidroalcohólicas (50% de etanol)  $8.5 \cdot 10^{-5}$  M en Ni(II) y  $2.55 \cdot 10^{-4}$  M en piriliden-o-hidroxianilina (5 ppm) a diferentes valores de pH aparente gráfica nº 99 - (conseguidos por adición de NaOH o ClH) se deduce que la posición del máximo de absorción -460 nm- no viene influida por el pH, si bien el valor de su absorbancia, se modifica, alcanzando su máximo valor a pH superiores a 10.6, mientras que para valores de pH próximos a 3 es prácticamente nula.

Estudios posteriores realizados con objeto de conocer la influencia de la concentración de NaOH sobre el complejo indican que es óptima cuando alcanza el valor  $5 \cdot 10^{-4}$  M, disminuyendo las absorbancias debidas al complejo para concentraciones mayores debido probablemente a fenómenos de hidrólisis.



Gráfica nº 99 . Estudio del complejo de Ni(II)-piriliden-o-hidroxianilina. Espectros del complejo en función del pH.

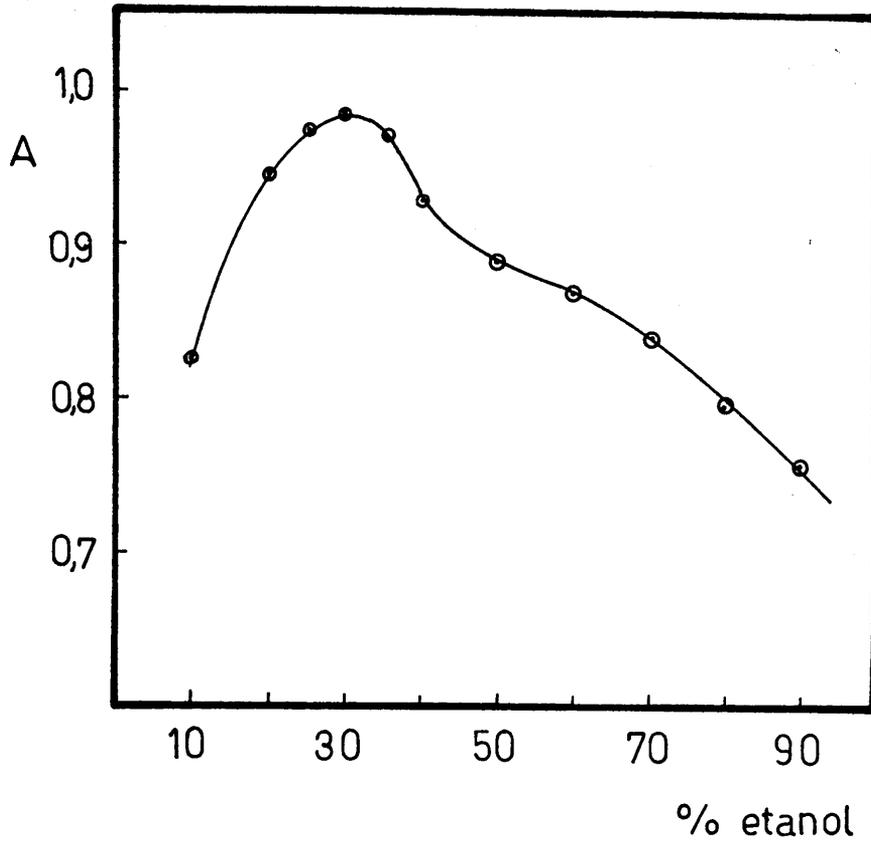
Influencia de la concentración de etanol

Puesto que es preciso utilizar disoluciones alcohólicas del reactivo y con el fin de establecer la concentración más apropiada del mismo se preparan disoluciones que contienen 2 ppm de Ni(II), y  $1.52 \cdot 10^{-4}$  M en piridido-o-hidroxianilina y  $5 \cdot 10^{-4}$  M en NaOH, con proporciones variables de etanol.

Las absorbancias, medidas a 460 nm (Tabla nº54 gráfica nº100) indican que la proporción óptima de etanol es próxima al 30%.

Tabla nº 54

<u>% etanol</u>	<u>A.10<sup>3</sup></u>	<u>% etanol</u>	<u>A.10<sup>3</sup></u>
10	825	50	890
20	945	60	870
25	975	70	840
30	985	80	795
35	965	90	755
40	930		



Gráfica nº 100 . Estudio del complejo Ni(II)-piridileno-o-hidroxianilina. Influencia de la proporción de etanol en la formación del complejo.

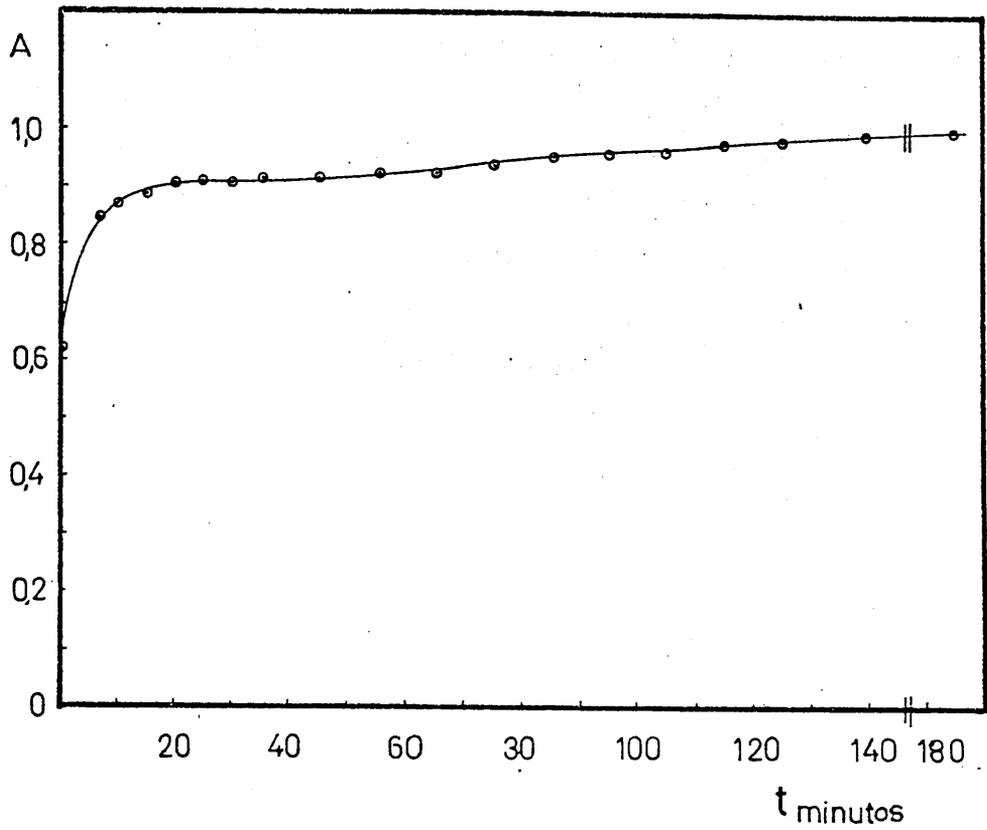
Estabilidad de la disolución de complejo

Se estableció sobre una disolución hidroalcohólica al 30% y  $5 \cdot 10^{-4}$  M en NaOH, -condiciones óptimas de - formación del complejo- y que contenía 3 ppm de Ni(II) y es  $1 \cdot 9 \cdot 10^{-4}$  M en piriliden-o-hidroxianilina.

Los resultados obtenidos -tabla nº 55 - así como su representación gráfica- gráfica nº 101 - muestran - que la absorbancia aumenta durante los 15 primeros minutos permaneciendo estable, después, durante media hora para disminuir lentamente a continuación.

Tabla nº 55

<u>t<sub>min</sub></u>	<u>A.10<sup>3</sup></u>	<u>t<sub>min</sub></u>	<u>A.10<sup>3</sup></u>	<u>t<sub>min</sub></u>	<u>A.10<sup>3</sup></u>
0	620	35	915	95	960
7	850	45	920	105	965
10	870	55	925	115	975
15	890	65	930	125	985
20	905	75	940	140	990
25	910	85	950	185	995
30	915				



Gráfica nº101 . Estudio del complejo Ni(II)-piriliden  
-o-hidroxianilina. Estabilidad de la disolución del  
complejo.

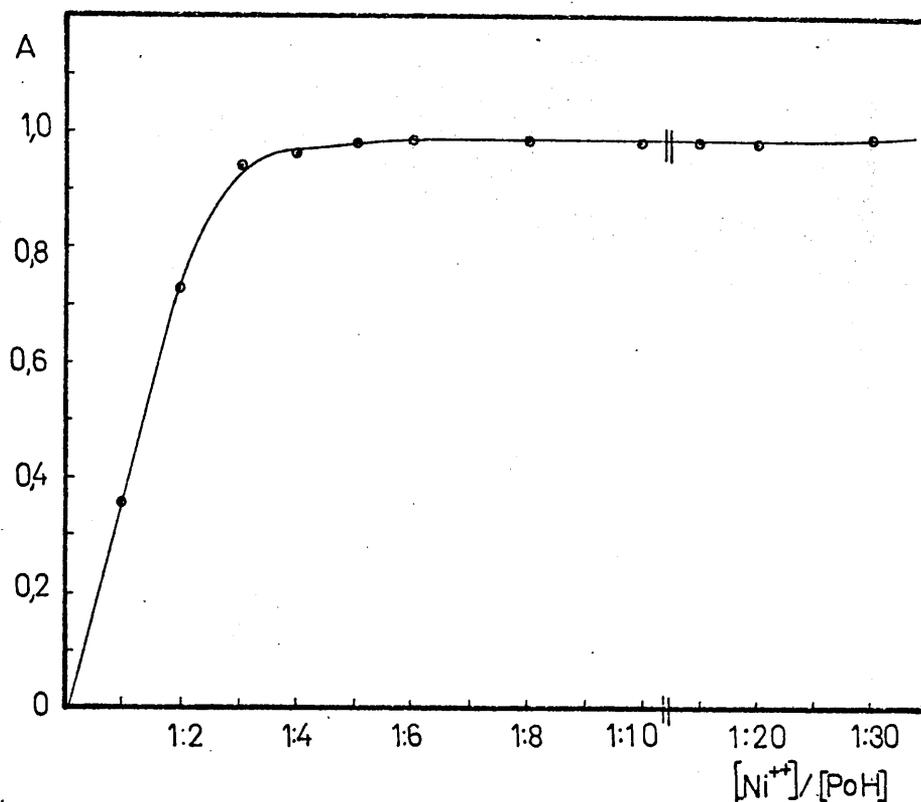
Influencia del exceso de reactivo en la formación del complejo.

Operando en las condiciones que acabamos de señalar como óptimas sobre disoluciones cuya concentración en Ni(II) se mantuvo constante (3 ppm) y cuyas concentraciones en piriliden-o-hidroxianilina se variaron de tal manera que las relaciones molares Ni(II) : R tuvieran los valores: 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:6, 1:8, 1:10, 1:15, y 1:30, se realizaron los espectros de absorción que se incluyen en la gráfica nº103. Se deduce de ellos que la concentración de reactivo influye notablemente sobre las absorbancias a 460 nm. hasta que la relación Ni(II) : R se hace 1:3 y que para relaciones mayores su influencia es prácticamente despreciable.

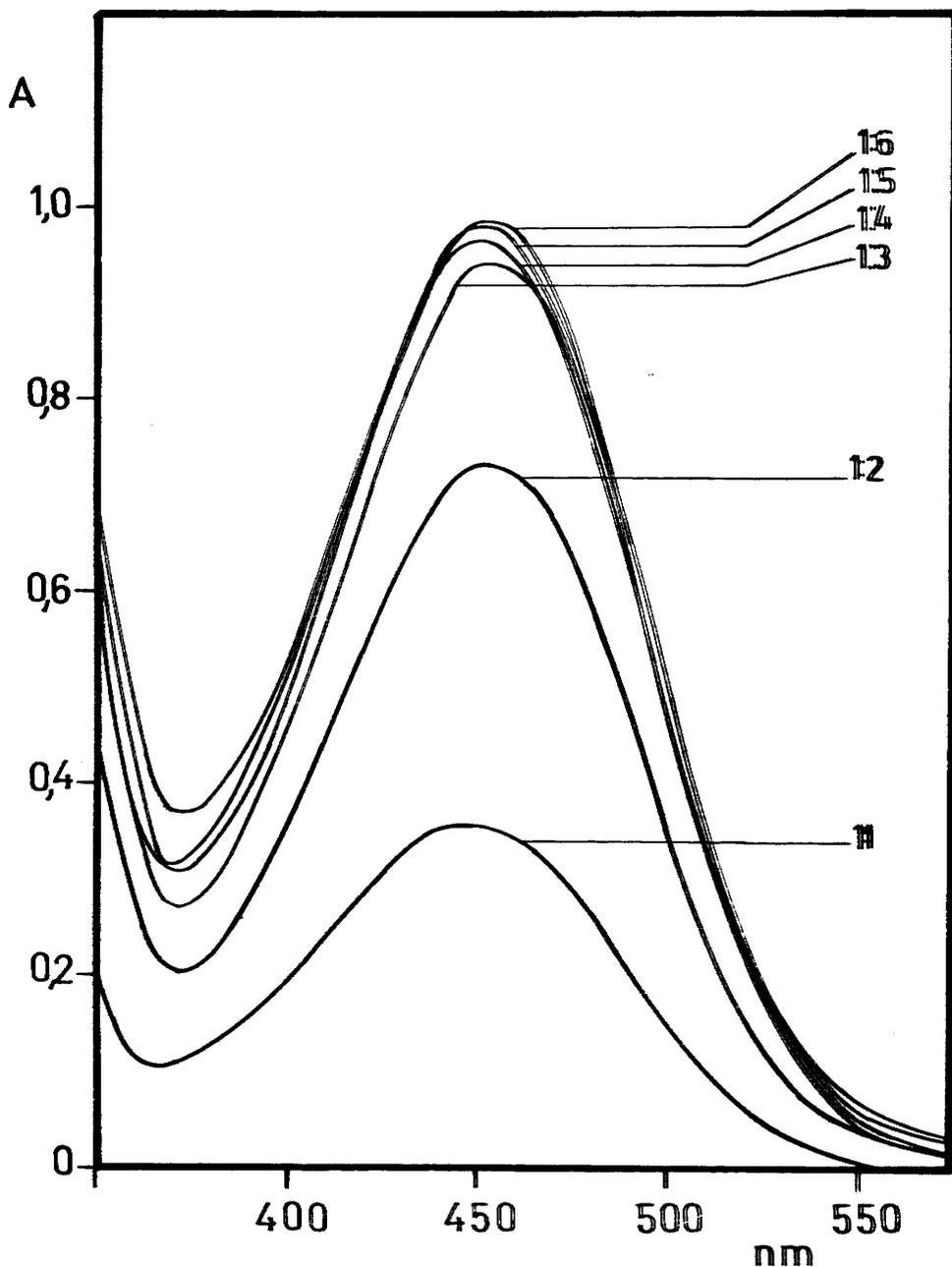
A partir de estos resultados cabe pensar que se trata de un complejo de estequiometría 1:2, débil, o de un complejo 1:3.

En la gráfica nº103 vemos el espectro de las disoluciones, a los 15 minutos de preparadas, medidas entre las longitudes de onda comprendidas entre 600 y 350 nm. Es de notar que las curvas empiezan a converger a partir de la relación 1:3 lo cual podría atribuirse bien a que existiera el complejo 3:1, bien a que el complejo 2:1 no fuera estable. En la gráfica nº102 se ha representado la absorbancia a la longitud de onda del máximo en función de las relaciones molares reactivo : complejo.

Vemos que a partir de la relación 1:6 la absor-  
bancia se mantiene totalmente estable.



Gráfica nº102 . Estudio del complejo Ni(II)-piridileno-o-hidroxianilina. Influencia del exceso de reactivo en la formación de complejo. Tabla A-72.



Gráfica nº 103. Estudio del complejo Ni(II)-pirilideno-o-hidroxianilina. Variación de la absorvancia con las relaciones molares  $\frac{[Ni(II)]}{[PoH]}$ .

Estequiometría del complejo que forma el Ni(II) con la piriliden-o-hidroxianilina.

Al objeto de determinar la estequiometría del complejo se aplicaron los métodos que a continuación exponemos.

Todas las experiencias necesarias para la correcta aplicación de estos métodos se realizaron en las condiciones que hemos establecido como óptimas: medio hidroalcohólico (30% en etanol), concentración de hidróxido sódico  $5 \cdot 10^{-4}$  M y tiempo de medida de absorbancias 15 minutos después de preparadas las disoluciones.

Método de Yoe-Jones

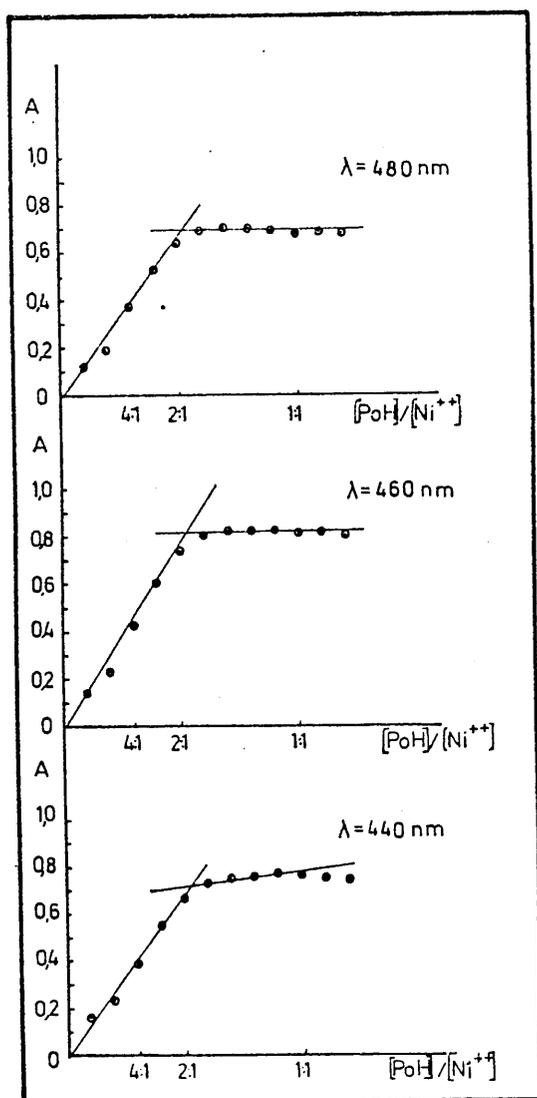
Se realizaron dos experiencias, en una de ellas se mantuvo constante la concentración de catión y en la otra la de reactivo.

En la primera se prepararon 11 matraces de 25 ml en las que la concentración de Ni(II) fué  $5 \cdot 10^{-5}$  M y concentraciones variables de reactivo  $1 \cdot 6 \cdot 10^{-5}$ ,  $3 \cdot 2 \cdot 10^{-5}$ ,  $4 \cdot 8 \cdot 10^{-5}$ ,  $7 \cdot 3 \cdot 10^{-5}$ ,  $9 \cdot 0 \cdot 10^{-5}$ ,  $1 \cdot 02 \cdot 10^{-4}$ ,  $1 \cdot 22 \cdot 10^{-4}$ ,  $1 \cdot 39 \cdot 10^{-4}$ ,  $1 \cdot 55 \cdot 10^{-4}$ ,  $1 \cdot 71 \cdot 10^{-4}$  y  $1 \cdot 84 \cdot 10^{-4}$  M.

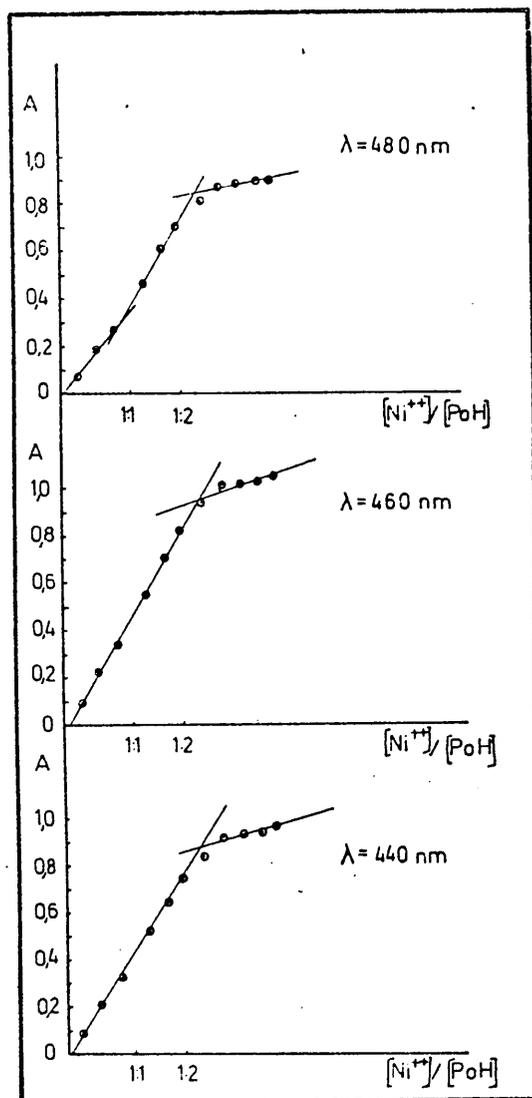
Las absorbancias medidas a 440, 460 y 480 nm se representan en la gráfica nº 104 .

En la segunda experiencia se preparan 12 matraces en los que se mantuvo constante la concentración de reactivo ( $1 \cdot 0 \cdot 10^{-4}$  M) y se variaron las concentraciones -

de Ni(II), ( $1 \cdot 0 \cdot 10^{-5}$ ,  $2 \cdot 0 \cdot 10^{-5}$ ,  $3 \cdot 1 \cdot 10^{-5}$ ,  $4 \cdot 1 \cdot 10^{-5}$ ,  $5 \cdot 1 \cdot 10^{-5}$ ,  $6 \cdot 1 \cdot 10^{-5}$ ,  $7 \cdot 1 \cdot 10^{-5}$ ,  $8 \cdot 2 \cdot 10^{-5}$ ,  $9 \cdot 2 \cdot 10^{-5}$ ,  $10 \cdot 2 \cdot 10^{-5}$ ,  $11 \cdot 2 \cdot 10^{-5}$  y  $12 \cdot 2 \cdot 10^{-5}$  M). La representación de las absorbancias medidas frente a la concentración de Ni(II), a 440, 460 y 480 nm se muestra en la gráfica nº 105 .



Gráfica nº 104



Gráfica nº 105

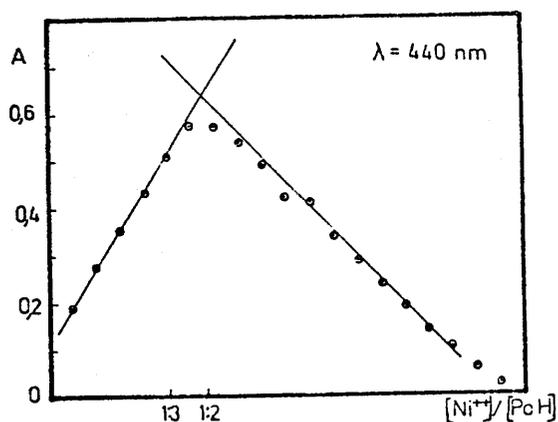
Determinación de la estequiometría del complejo Ni(II)-piriliden-o-hidroxianilina. Método de Yoe y Jones. Gráfica nº 104,  $[Ni^{++}] = \text{cte} = 5 \cdot 1 \cdot 10^{-5}$  M.; Gráfica nº 105  $[PoH] = \text{cte} = 10^{-4}$  M. (Tablas A-73 y A-74).

Método de Job

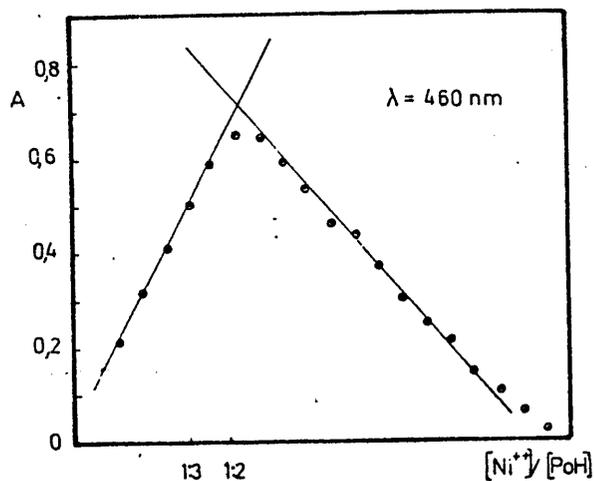
Se prepararon 19 matraces en los que se mantuvo constante la suma (Ni) + (Piriliden-o-hidroxianilina) a  $2.04 \cdot 10^{-4}$  M. En las gráficas nº106,107 y 108 se ha representado la absorbancia en función del cociente  $m = \frac{x}{x + y}$  donde x es la concentración de reactivo e y la concentración de Ni(II). (o los volúmenes de uno y otro cuando se opera con concentraciones equimolares).

Los resultados obtenidos en estas experiencias indican que la estequiometría del complejo es 2:1 (reactivo: Ni(II)).

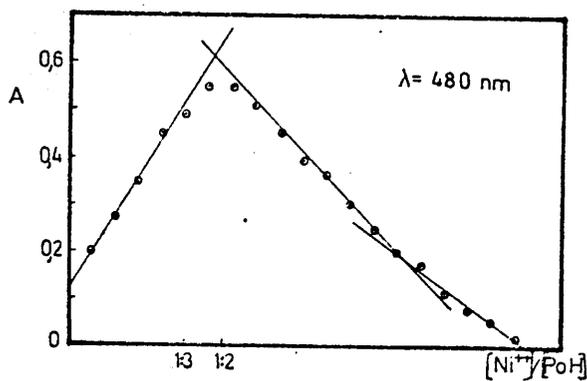
Aunque algunas de las representaciones realizadas ponen de manifiesto, si bien no claramente, la posible existencia del complejo 1:1.



Gráfica nº 106



Gráfica nº 107



Gráfica nº 108

Determinación de la estequiometría del complejo Ni(II)  
-piriliden-o-hidroxianilina. Método Job.  $[Ni^{++}] + [PoH]$   
 $= 2 \cdot 04 \cdot 10^{-4}$  M. Tabla A-75

Cálculo de la constante de estabilidad aparente del complejo que forma la piriliden -o-hidroxianilina con el Ni(II).

A partir de los datos suministrados por la aplicación de los métodos de Yoe-Jones y Job, se pudo calcular el grado de disociación del complejo de estequiometría 1:2.

A partir de este dato, se determinaron los valores de la constante de estabilidad en cada una de las experiencias realizadas y a las tres longitudes de onda medidas.

Los valores encontrados son:

<u>pK</u>	<u>pK</u>	De ellos se deduce que,
19'76	19'79	en las condiciones operato-
20'29	19'29	rias fijadas, el valor del -
19'99	19'21	pK = $19'7 \pm 0'3$
20'00	19'30	
20'03		

Que difiere notablemente del encontrado a través de métodos potenciométricos, (pag. 350) determinada en distintas condiciones experimentales.

Cumplimiento de la ley de Lambert-Beer

Se introducen en matraces de 25 ml, al objeto de verificar la ley de Lambert-Beer, 0'3, 0'6, 0'9, 1'2, 1'5, 1'8, 2'1, 2'4, 2'7, 3'0, 3'3, y 3'6 ppm de Ni(II), 2 ml de

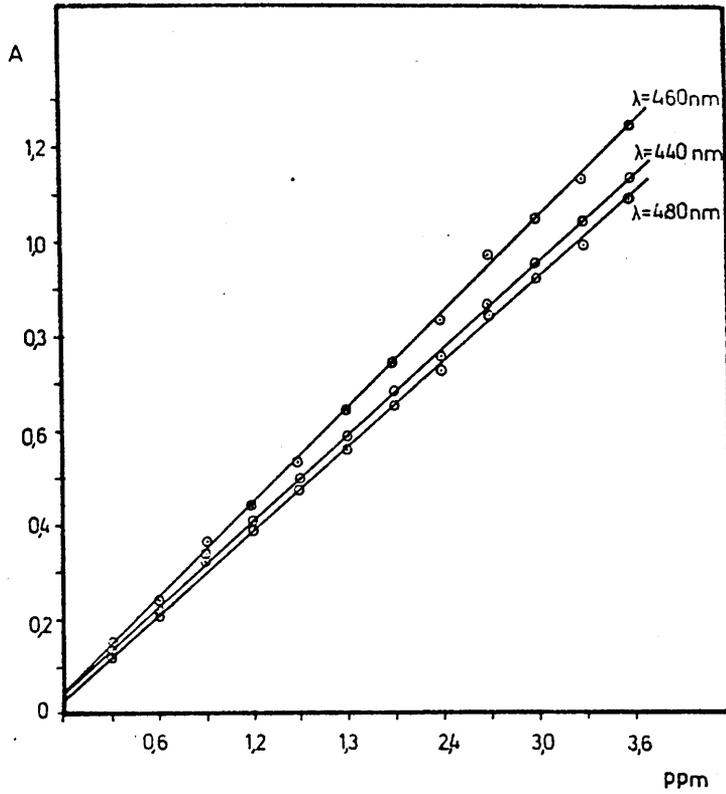
reactivo de concentración  $7'646 \cdot 10^{-3}$  M, etanol hasta 30%,  
0'62 ml de NaOH 0'02 M y agua a enrase.

Las medidas, efectuadas tras esperar 15 minutos,  
se reúnen en la tabla nº 56.

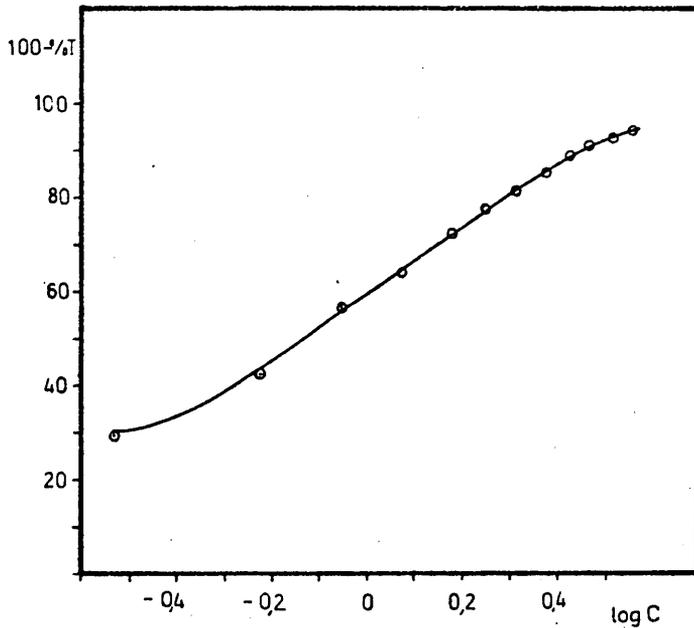
Tabla nº 56

ppm	$A \cdot 10^{+3}$			
	$\lambda$ :	440	460	480
0'3		140	149	124
0'6		215	239	202
0'9		340	366	330
1'2		405	445	387
1'5		480	530	462
1'8		585	645	560
2'1		670	740	645
2'4		745	830	727
2'7		865	970	845
3'0		945	1047	920
3'3		1014	1133	990
3'6		1123	1247	1087

En la gráfica nº109 se aprecia un buen cumplimiento de la ley de Lambert-Beer en el intervalo comprendido entre 0'3 y 3'6 ppm de Ni(II), y con menor error, según se desprende de la representación de Ringbom, (gráfica 110) dentro del intervalo comprendido entre 0'6 y 2'4 ppm.



Gráfica nº109 . Determinación espectrofotométrica de Ni(II). Ley de Beer.



Gráfica nº110 . Determinación espectrofotométrica de Ni(II). Representación de Ringbom.

### Método

En un matraz aforado de 25 ml se introduce la di solución de Ni(II) a determinar de tal manera que la con-- centración de este ión quede comprendida entre 0'6, y 2'4 ppm. Se agregan 2 ml de reactivo de concentración  $7'6 \cdot 10^{-3}$  M en etanol cantidad suficiente de NaOH de forma que la - concentración final en NaOH sea  $5 \cdot 10^{-4}$  M, etanol hasta 30% y agua desionizada hasta enrase.

A los 15 minutos se mide la absorbancia a 460 nm, frente a agua destilada.

### Estudio de la reproducibilidad

Con el fin de establecer la reproducibilidad de los resultados obtenidos según el método propuesto, se pro cedió a la determinación de Ni(II) en tres series de diez experiencias cada una, correspondientes a concentraciones de 0'9, 1'5 y 2'1 ppm.

Las absorbancias medidas para 0'9 ppm fueron: 0'356, 0'347, 0'345, 0'340, 0'337, 0'343, 0'347, 0'347, - 0'343 y 0'343, valores a los que corresponde su contenido en Ni(II) de 0'92, 0'90, 0'89, 0'88, 0'87, 0'89, 0'90, - 0'90, 0'89 y 0'9 ppm con una media de 0'89. De estos resul tados se deduce que la varianza vale 0'00017, la desvia-- ción típica  $\pm 0'013$  y la desviación media  $\pm 0'0041$ . Aplican-- do los valores encontrados en la tabla de Fischer vemos - que cualquiera de las determinaciones efectuadas tiene el

95% de probabilidades de encontrarse comprendido entre los valores 0'924 y 0'865.

El error relativo sobre el valor medio cometido resulta ser 1'04 %.

Sobre las disoluciones que contenían 1'5 ppm de Ni se midieron las siguientes absorbancias: 0'523, 0'531, 0'530, 0'528, 0'530, 0'530, 0'532, 0'533, 0'532, y 0'530 que corresponde a 1'48, 1'50, 1'50, 1'49, 1'49, 1'50, 1'50, 1'51, 1'50 y 1'50 ppm de Ni con un valor medio de 1'49 ppm. De donde la varianza resulta ser 0'000068, la desviación típica  $\pm$  0'0083 y la desviación media  $\pm$  0'0026. Cualquiera de las determinaciones realizadas tiene el 95 % de probabilidades de encontrarse comprendida entre 1'51 y 1'48.

El error relativo sobre el valor medio encontrado resulta ser 0'4 %.

Las absorbancias medidas en las disoluciones de 2'1 ppm fueron 0'750, 0'735, 0'735, 0'740, 0'742, 0'741, 0'750, 0'750, 0'747 y 0'750; a los que corresponde un contenido en Ni(II) de 2'12, 2'08, 2'08, 2'10, 2'10, 2'10, 2'12, 2'12, 2'12 y 2'12 ppm con un valor medio de 2'106 ppm. De aquí deducimos que la varianza vale 0'00027, la desviación típica  $\pm$  0'016 y la desviación media  $\pm$  0'005. Cualquiera de las determinaciones efectuadas tiene el 95 % de probabilidades de encontrarse comprendidas entre 2'14 y 2'07. Se encontró que el error relativo sobre el valor medio cometido, resulta ser 0'56 %.

### Interferencias

Al objeto de determinar las posibles interferencias en la determinación espectrofotométrica propuesta, - se prepararon tandas de matraces en los que se introdujeron 3'0 ml de disolución de Ni(II)  $2'25 \cdot 10^{-4}$  M, que supone 1'8 ppm en Ni(II), los ml. necesarios de disolución de ión interferente de concentración 1 gr/l, 1ml. de disolución de piriliden-o-hidroxianilina 0'0157 M, 0'62 ml de NaOH 0'02 M. etanol hasta 30 % y agua desionizada hasta enrase.

Se neutralizó previamente, la disolución de aquellos iones interferentes que son ácidos.

Se realizó la misma experiencia a distintos ppm para cada ión, determinando la línea de interferencia.

Con los datos obtenidos que se reúnen en la tabla A-76 , se realizó la representación del error en tanto por ciento que supone la presencia de esos ppm de ión interferente en la determinación de Ni(II) frente a los ppm de interferente.

De dichas gráficas se deduce, la tolerancia, entendiendo por tal, los ppm de ión interferente que producen un error del 5 %. En la tabla nº 57 tenemos la tolerancia para los 72 iones estudiados.

Como es lógico existe relación entre los iones que forman complejo con la piriliden-o-hidroxianilina y las interferencias que se producen en la determinación de

Ni(II), así con tolerancia inferior a 1 ppm encontramos - Ag(I), Pb(II), Hg(II), Cu(II), Ga(III), In(III), Co(II) , Zn(II), y Fe(III), que son los que forman complejos mas - intensamente coloreados con la base en estudio.

Por otra parte son de señalar por su no interferencia los iónes La(III), Ba(II), Mg(II), Rb(I), Cs(I) ,  $SO_4^-$  ,  $S_2O_3^-$  ,  $Br^-$  ,  $NO_3^-$  ,  $NO_2^-$  ,  $ClO_3^-$  y  $BrO_3^-$  .

Así mismo podemos destacar que el  $Hg_2^{2+}$  produce turbidez a 1 ppm, y que el Ce (IV) produce decoloración casi total a partir de 1 ppm.

TABLA N° 57

ión	interferencia	ión	interf.	ión	interf.
Ag(I)	0'9	Cr(III)	23	Ce(IV)	55
Pb(II)	0'7	Ti(IV)	3	Y(III)	5
Hg(II)	0'8	UO <sub>2</sub> (II)	1'5	F <sup>-</sup>	57
Cu(II)	0'2	La(III)	100	SiO <sub>3</sub> <sup>=</sup>	13
Cd(II)	0'7	Zr(IV)	9	PO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	80
Tl(III)	4	V(V)	1'5	CrO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	5
Ga(III)	0'2	Be(II)	3	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0'53
In(III)	0'4	Th(IV)	13	SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	100
Co(II)	0'2	Mn(II)	3	SO <sub>3</sub> <sup>=</sup>	69
Zn(II)	0'1	Ca(II)	54	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>=</sup>	100
Hg(II)	---	Sr(II)	83	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	7
Tl(I)	55	Ba(II)	100	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	12
Bi(III)	10	Mg(II)	100	CN <sup>-</sup>	9
W(VI)	5	Li(I)	49	SCN <sup>-</sup>	10
Pd(II)	14	Rb(I)	100	I <sup>-</sup>	61
As(III)	22	K(I)	65	Br <sup>-</sup>	100
As(V)	5	Os(VIII)	9	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	100
Sb(III)	18	Ce(IV)	0'1	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	100
Sn(II)	6	Rh(III)	42	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	100
Mo(VI)	75	Se(IV)	61	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	73
Au(III)	4	Pt(IV)	5	BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	100
Fe(II)	1'5	Cs(I)	100	S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>=</sup>	22
Fe(III)	0'3	---	---	IO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1
Al(III)	5	Ge(IV)	19	BO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	52

*CONCLUSIONES*

CONCLUSIONES

1 - Obtenidas y purificadas las azometinas piri-  
lidenanilina y piriliden-o-hidroxianilina se establecen e  
interpretan las curvas de análisis térmico (ATG y TD), los  
espectros infrarojos, los de resonancia magnética nuclear  
y los espectros de masas correspondientes a cada una de e-  
llas.

2 - Se establecen, así mismo, los espectros de  
absorción de cada uno de estos compuestos, en distintos -  
disolventes.

3 - Se determinan mediante el método potenciomé-  
trico de Irving y Rossotti los valores de las constantes  
de ionización de la pirilidenanilina cuyos cologarismos -  
resultan ser  $pK_1 = 2'7 \pm 0,2$  y  $pK_2 = 4'33 \pm 0,02$

4 - Análogamente se determinan mediante diferen-  
tes métodos las constantes de disociación de la piriliden-  
-o-hidroxianilina. Los valores hallados son:

<u>método</u>	<u>pK<sub>1</sub></u>	<u>pK<sub>2</sub></u>	<u>pK<sub>3</sub></u>
Irving y R.	3'8 ± 0'5	5'0 ± 0'5	-----
Li	3'9 ± 0'1	5'3 ± 0'3	9'6 ± 0'1
Spitzman	4'1 ± 0'4	5'0 ± 0'5	-----
Directo	---	---	9'49 ± 0'03

5 - 1.- Se estudia la reaccionabilidad de la pirilidenanilina y de la piriliden-o-hidroxianilina frente a 79 iónes inorgánicos, en disoluciones acuosa e hidroalcohólica, en distintos medios.

De entre las reacciones que tienen lugar, observadas directamente y bajo iluminación ultravioleta, cabe destacar:

5 - 2.- La pirilidenanilina se comporta como un reactivo de notable selectividad pues solo reacciona con 6 de los iónes ensayados en disolución hidroalcohólica y con 9 en disolución acuosa.

La reacción más sensible corresponde al Fe(II), con el que origina un color violeta perceptible hasta una concentración límite de 1:2.000.000.

En ninguna de las condiciones ensayadas los compuestos formados presentan fluorescencia, ni son extraí--bles en cloroformo.

6 - 1.- La piriliden-o-hidroxianilina se comporta, tanto en disolución hidroalcohólica como en disolución acuosa, como un reactivo de muy escasa selectividad pues origina reacción visible con 45 y con 47 iónes respectivamente.

Las sensibilidades son, en general, muy elevadas

-mayores que 1:1.000.000 las correspondientes a las reacciones con 21 iones- y de entre ellas pueden destacarse, como más sensibles las que tienen lugar con los iones: Cd(II) ( $1:2'5 \cdot 10^6$ ), V(V) y Tl(III) ( $1:3'3 \cdot 10^6$ ), Ce(IV) , Fe(II) y Co(II) ( $1:5 \cdot 10^6$ ), Ce(III) ( $1:5 \cdot 10^6$ ), Co(II) ( $1:6'6 \cdot 10^6$ ) y Ni(II) ( $1:10^7$ ), en disoluciones hidroalcohólicas; y con los iones Pb(II), Cu(II), V(V), In(III) y Ca(III) ( $1'25 \cdot 10^6$ ) Al(III) ( $1:2'8 \cdot 10^6$ ), Co(II) ( $1:3'3 \cdot 10^6$ ), Fe(III), Fe(II) y Mn(II) ( $1:4 \cdot 10^6$ ) y Y(III) y Co(III) ( $1:5 \cdot 10^6$ ), en disolución acuosa.

Son pocos, por contra, los iones que originan compuestos fluorescentes al reaccionar con piriliden-o-hidroxianilina (4 en disolución hidroalcohólica y 5 en disolución acuosa).

6 - 2.- Las sensibilidades más elevadas de estas reacciones corresponder en disolución acuosa a los iones Ga(III) ( $1:10^6$ ) y Al(III) ( $1:5 \cdot 10^6$ ).

De los compuestos formados son extraíbles en cloroformo 28 de la disolución hidroalcohólica y 39 de la disolución acuosa, con sensibilidades muy elevadas, de las que se citan, a título de ejemplo, las que corresponden a la reacción de extracción con Cd(II) y Co(II) ( $1:6'6 \cdot 10^6$ ), con Mn(II) ( $1:10^7$ ) y con Ni(II) y Zn(II) ( $1:1'5 \cdot 10^7$ ).

9 - El complejo catiónico Fe(II) (pirilidenanilina)<sub>3</sub><sup>++</sup> no es extraíble en disolventes orgánicos. Sí se extrae, en cambio, cuando está en presencia de algunos aniones CN<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, IO<sub>4</sub><sup>-</sup>, tetrafenilborato, BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> y C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>=</sup>, con los que forma asociaciones iónicas o complejos mixtos eléctricamente neutros.

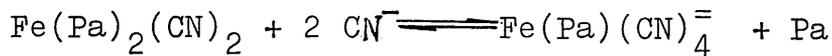
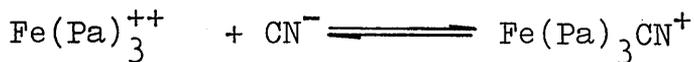
10 - Al adicionar una disolución de CNK sobre otra del complejo Fe(II) (pirilidenanilina) -de color violeta- se forma un compuesto de color azul que es inestable en disolución acuosa y que se estabiliza por extracción en cloroformo.

Tras estudiar, espectrofotométricamente, la influencia de diversos factores como tiempo de extracción y número de extracciones, pH, naturaleza y concentración de la disolución reguladora y el efecto de la temperatura, etc. se fijan las condiciones más adecuadas para la extracción del compuesto y para que su estabilidad en el extracto clorofórmico sea máxima.

Por aplicación del método espectrofotométrico de Joe y Jones se demuestra que

11 - Las estequiometrías de los compuestos extraídos son, 1:1, 1:2 y 1:4, lo que permite proponer, como probables, -de acuerdo con datos bibliográficos relativos a estudios de extracción de CN<sup>-</sup> con Fe(II) (ortofe

nantrolina)<sub>3</sub><sup>++</sup> - las siguientes reacciones de formación:



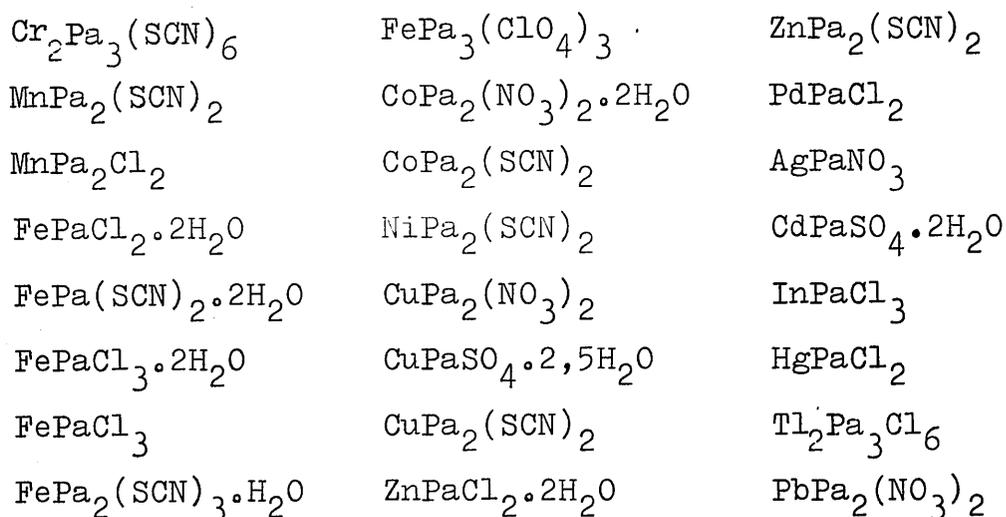
y suponer que los complejos cargados eléctricamente se extraen a través de asociaciones iónicas con aniones o ca--tiones presentes en el medio.

12 - Se propone un método para la determinación espectrofotométrica de ión  $\text{CN}^-$  utilizando como reactivo una disolución  $1'4 \cdot 10^{-2}$  M en Fe (pirilidenanilina)<sub>3</sub><sup>++</sup>, mé--todo que está basado en que las absorbancias medidas en - el extracto clorofórmico a 655 nm, cumplen la ley de Beer entre 2 y 14 ppm. de  $\text{CN}^-$ .

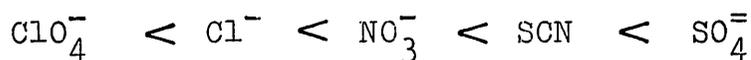
Del estudio de la reproducibilidad de los resultudos obtenidos, dentro de la zona de mínimo error -entre 4 y 12 ppm. de  $\text{CN}^-$ -, se deduce que el error relativo so--bre el valor medio es del 2 % .

Se estudia la interferencia producida por 18 iónes encontrándose que 6 de entre ellos no interfieren aún en concentraciones de 100 ppm.

13 - Utilizando los métodos que se describen se aislaron los complejos de piriliden anilina que se reúnen en la siguiente tabla. Las fórmulas se establecieron por análisis elemental y termico (TG y ATD) y se confirmaron por las restantes técnicas empleadas.



14 - Los complejos estudiados son, en general, poco estables termicamente. Su estabilidad depende del anión presente y sigue la secuencia:



15 - Se establece, a través de medidas de conductividad de sus disoluciones en dimetilformamida el tipo de electrolito que corresponde a cada uno de los complejos:

De los extractos en cloroformo sólo presentan fluorescencia los productos de reacción con Ag(I) y con La(III), correspondiendo la máxima sensibilidad, que es baja, a este último (fluorescencia naranja, sensible (1:  $10^5$ )).

7 - Tras establecer, por métodos espectrofotométricos, las condiciones más adecuadas para la formación y estabilización del complejo pirilidenanilina-Fe(II), se determina la estequiometría del mismo, que resulta ser 3:1 (R - Fe) y su constante de inestabilidad cuyo pK es  $10.48 \pm 0.02$ .

8 - Se propone un nuevo método para la determinación espectrofotométrica de Fe(II), basado en que las absorbancias medidas dentro del intervalo comprendido entre 530 y 570 nm- sobre disoluciones de complejo Fe(II)-pirilidenanilina, en las condiciones que se citan cumplen la ley de Beer entre 2 y 17 ppm de Fe(III), con una zona de mínimo error entre 4 y 10 ppm.

El error relativo del método propuesto resulta ser del 0.5 %.

Se estudia la interferencia causada por la presencia de 28 iones en la determinación de Fe(II), por el método propuesto, encontrándose que 17 de ellos no interfieren en concentraciones de hasta 100 ppm.

<u>No electrolitos</u>	<u>Electrolitos 1:1</u>	<u>Electrolitos 2:1</u>	<u>Electrolitos 3:1</u>
$\text{Cr}_2\text{Pa}_3(\text{SCN})_6$	$\text{MnPa}_2(\text{SCN})_2$	$\text{FePa}_2(\text{SCN})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{FePa}_3(\text{ClO}_4)_3$
$\text{MnPa}_2\text{Cl}_2$	$\text{FePa}_2(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CoPa}_2(\text{SCN})_2$	
$\text{FePaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CoPa}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{NiPa}_2(\text{SCN})_2$	
$\text{FePaCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{AgPaNO}_3$	$\text{CuPa}_2(\text{NO}_3)_2$	
$\text{FePaCl}_3$		$\text{CdPaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
$\text{CuPaSO}_4 \cdot 2'5\text{H}_2\text{O}$		$\text{PbPa}_2(\text{NO}_3)_2$	
$\text{ZnPaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$			
$\text{ZnPa}_2(\text{SCN})_2$			
$\text{PdPaCl}_2$			
$\text{InPaCl}_3$			
$\text{HgPaCl}_2$			
$\text{Tl}_2\text{Pa}_3\text{Cl}_6$			

16 - Por el método de Gouy se establece el carácter magnético de los complejos obtenidos y se determina el momento magnético de los que son paramagnéticos:

<u>Compuesto</u>	<u><math>\mu_{\text{ef.}}</math></u> <u>M B</u>	<u>Compuesto</u>	<u><math>\mu_{\text{ef.}}</math></u> <u>M B</u>
$\text{Cr}_2\text{Pa}_3(\text{SCN})_6$	4,26	$\text{FePa}_3(\text{ClO}_4)_3$	2,14
$\text{MnPa}_2(\text{SCN})_2$	6,22	$\text{CoPa}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4,44
$\text{MnPa}_2\text{Cl}_2$	6,18	$\text{CoPa}_2(\text{SCN})_2$	3,82
$\text{FePa}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4,82	$\text{NiPa}_2(\text{SCN})_2$	2,86
$\text{FePaCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5,24	$\text{CuPa}_2(\text{NO}_3)_2$	2,15
$\text{FePaCl}_3$	5,25	$\text{CuPaSO}_4 \cdot 2'5\text{H}_2\text{O}$	---
$\text{FePa}_2(\text{SCN})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	4,55	$\text{CuPa}_2(\text{SCN})_2$	2,12

Los restantes complejos presentan carácter diamagnético.

17 - Se establecen los espectros de absorción - UV - VIS de la pirilidenanilina y de los complejos sintetizados, en dimetilformamida, siendo de destacar que:

La banda a 279 nm -que presenta la disolución - de azometina-experimenta, al coordinarse con iones metálicos un desplazamiento hipsocrómico (de 14 nm como máximo) y un aumento del coeficiente de extinción molar. Como excepción cabe señalar que en los complejos de Ni(II) y -- Ag(I) se observa un desplazamiento batocrómico de 6 y 1 - nm respectivamente.

La banda que aparece a 345 nm, en la pirilidenanilina, experimenta por complejación, un desplazamiento hipsocrómico de 23 nm como máximo, excepto en los complejos de Fe(III), en el cloruro del complejo de Mn(II) y en el complejo de In(III). Como en el caso anterior se observa un notable incremento en el valor del coeficiente de - extinción molar, así como un ensanchamiento de las bandas.

18 - Se registran los espectros IR de los com--plejos obtenidos en los que se observa, con relación al - correspondiente a la pirilidenanilina:

a) desplazamientos de las frecuencias de las -- tres bandas correspondientes a la vibración de tensión - C=C aromático. (Los desplazamientos máximos observados -- son de 13, 19 y 9  $\text{cm}^{-1}$ )

b) Desplazamiento hacia frecuencias mayores de la vibración de tensión del grupo C=N ( $15 \text{ cm}^{-1}$  como máximo).

c) Aumentos en las frecuencias de vibración de deformación fuera del plano del grupo =CH ( $31 \text{ cm}^{-1}$ , como máximo), y en general disminuciones de las frecuencias de vibración de esta mismo grupo en el plano ( $9 \text{ cm}^{-1}$  como máximo).

d) Disminuciones de los valores de las tres -- frecuencias correspondientes a vibraciones de CH aromático fuera del plano.

e) Aumentos de la frecuencia de vibración del anillo de piridina fuera del plano ( $30 \text{ cm}^{-1}$  y  $24 \text{ cm}^{-1}$ , como máximo, en pastilla de BrK y en emulsión en nujol, respectivamente), y notables aumentos en la frecuencia de vibración en el plano del mismo anillo ( $49 \text{ cm}^{-1}$ , como máximo).

19 - Se proponen, como resultado de estos estudios, las estructuras correspondientes a los complejos estudiados.

20 -:

-1. A través de las representaciones gráficas del pH frente a m (moles de base añadidos por mol de metal) se deduce que se forman complejos de estequiometría

1:1 entre la piriliden-o-hidroxianilina y cada uno de los ocho cationes estudiados -Ni(II), Co(II), Cd(II), Cu(II), Mn(II), Pb(II), Zn(II), Fe(II)- y además complejos de estequiometría 1:2 (M:R) con cuatro de ellos -Ni(II), Pb(II), Zn(II) y Fe(II)-.

-2. Por aplicación del método de Bjerrum se determinan las constantes de estabilidad de todos estos complejos, cuyos valores son:

<u>Catión</u>	<u>log K<sub>1</sub></u>	<u>log K<sub>2</sub></u>
Ni(II)	8,04	5,43
Co(II)	7,81	---
Cd(II)	6,36	---
Cu(II)	8,32	5,61
Mn(II)	4,39	---
Pb(II)	7,38	4,58
Zn(II)	7,29	5,21
Fe(II)	7,39	6,88

21 - Tras establecer las condiciones más adecuadas para la formación de estabilización del complejo que forma la piriliden-o-hidroxianilina con el catión Ni(II) se determinó su estequiometría por métodos espectrofotométricos. Los resultados obtenidos indican la existencia de dos complejos de estequiometría 1:1 y 1:2 (Ni - R).

22 - Se determina la constante de estabilidad - aparente correspondiente al complejo 1:2 que resulta ser  $19,7 \pm 0,3$ .

23 - Se propone un método para la determinación espectrofotométrica de Ni(II), basado en que las disoluciones de complejo Ni(II)-piriliden-o-hidroxianilina, en condiciones adecuadas, cumplen la ley de Beer, a 440-480 nm, para concentraciones de Ni(II) comprendidas entre 0,3 y 3,6 ppm, y con menor error dentro del intervalo comprendido entre 0,6 y 2,4 ppm.

Del estudio de la reproducibilidad de los resultados obtenidos según el método propuesto se deduce que el error relativo sobre el valor medio es menor del 1%.

Se estudia la interferencia originada por 71 iones inorgánicos estableciéndose los límites de tolerancia correspondientes a los mismos: 23 de ellos no interfieren en concentraciones de hasta 50 ppm. y 12 de ellos no lo hacen aún en concentraciones de 100 ppm.

# *BIBLIOGRAFIA*

Bibliografía

- 1.- Ettlíg, C., Ann, 35, 241, (1840).
- 2.- Schiff, H., Ann, 150, 193, (1869).
- 3.- Delépine, M., Bull. Soc. Chim. France, 21, 943, (1899).
- 4.- Dubsky , J. V., y A. Sokól, Collection Czech. Chem. Commun., 3, 548 (1931).
- 5.- Pfeiffer, P., Angew Chem. 53, 93, 1940
- 6.- Holm, R.H., G. W. Everett, y A. Chakravorty, Progress in Inorganic Chemistry, vol. 7, 215 (1966). New York. Interscience Publishers.
- 7.- West, B.O. "New Pathways in Inorganic Chemistry", capítulo 13, 303, (1968). Editado por E.A.V. Ebsworth , A.G. Maddock y A. G. Sharpe. Cambridge University - Press.
- 8.- Jencks, W. P., Prog. Phys. Org. Chem., 2, 63, (1964).
- 9.- Pfeiffer, P., W. Offermann, A. Werner, J. Prakt. Chem . 159, 313, (1942).
- 10.- Olszewski, E. J. y D. F. Martin, J. Inorg. Nucl. - Chem, 26, 1577, (1964).
- 11.- Olszewski, E. J., L. J. Boucher, R. W. Oehmke, J. C. Bailar jr. y D. F. Martin, Inorg. Chem., 2, 661 , - (1963).
- 12.- Lober, F., y K. Ley. German Patent 1, 104, 552; C. A. 56, 5887, (1962).

- 13.- Bayer, E. y G. Schenk, Ber. 93, 1184, (1960).
- 14.- Bayer, E., Angew Chem., 73, 659, (1961).
- 15.- Jadamus, H., Q. Fernando, H. Freiser, J. Am Chem. Soc. 86, 3056, (1964).
- 16.- Uhlemann, E. y V. Pohl, Z. Chem., 9, 10, 385, (1969).
- 17.- Uhlemann, E. y V. Pohl. Z. anorg. allg. Chem., 397 , 162 - 170 (1973).
- 18.- Anderson, R. G. y G. Nickless, Proc. Soc. Analyt. Chem. 149, (1966).
- 19.- Lions, F. Record. Chem. Progr. (Kresge-Hooker Sci. Lib.) 22, 69 (1961).
- 20.- Dwyer, F. P., N. S. Gill, E.C. Gyarfas, y F. - - Lions, J. Am. Chem. Soc., 79, 6, 1269 (1957)
- 21.- Lions, F. y K. W. Martin, J. Am. Chem. Soc., 79 , 1572, (1957)
- 22.- Chaberek, S. y A. Martell. "Sequestering Agents" , Wille, New York, (1959).
- 23.- Smith, R. L. "The Sequestration of Metals". Chap-- man and Hall, London, (1959).
- 24.- Goodwin, H. A. y F. Lions, J. Am. Chem. Soc., 82 , 19, 5013 (1960).
- 25.-Kustscher, D. y E. Hoyer, Z. Chem., 3, 68, (1963).
- 26.- Campbell, T. G. y F. L. Urbach, Inorg. Chem., 12 , 8, 1836, (1973).
- 27.- Harris, C. M. y E. D. Mckenzie, Nature (London) , 196, 670, (1962).

- 28.- Zátka, V., J. Holzbecher y D. E. Ryan, Anal. Chim. Acta, 55, 273, (1971).
- 29.- Dekkers, J. y H. A. Goodwin, Aust. J. Chem., 19, - 2241, (1972).
- 30.- Chiswell, B. y K. W. Lee, Inorg. Chim. Acta, 6, 4, 583, (1972).
- 31.- Thabet, S. y O. Tabibian, Anal. Chim. Acta, 34, - 228, (1966).
- 32.- Kaneniwa, N., B. Homma, K. Mayuzumi y A. Sugai, Ka kanazawa Daigaku Yakugakubu Kenkyu Nempo, 11, 49 , (1961). C A, 56, 916, (1962).
- 33.- Krumholz, P., Inorg, Chem, 4, 5, 609, (1965).
- 34.- Goodwin, H. A. y F. Lions, J. Am. Chem. Soc., 81 , 6415, (1959).
- 35.- Dwyer, F. P., N. S. Gill, E. C. Gyarfas y F. Lions, J. Am. Chem. Soc., 75, 3834, (1953).
- 36.- Bähr, G. y H. G. Döge, Z. anorg. allgem. Chem. 292, 119, (1957).
- 37.- Eichhorn, G. L. y J. C. Bailar jr., J. Am. Chem. - Soc., 75, 2905 (1953).
- 38.- Bayer, E., Chem. Ber., 90, 2325, (1957).
- 39.- Bayer, E., U. S. Pat., 2, 947, 768, (1960).
- 40.- Jungreis, E. y S. Thabet, Chelates Anal. Chem., 2 , 149, (1969).
- 41.- Hirata, T., Nippon Kagaku Zasshi, 71, 383, (1950).

- 42.- Oi, N., Toyama Daigaku Kogakutu Kiyō, 9, 1, (1958).  
C A, 53, 16817, (1959).
- 43.- Karanovich, G.G., A. M. Lukin, E. D. Osetrova y R. E. Chernitskaya, Tr. Vses. Nauch. Issled. Inst. - Khim. Reaktivov, No. 21, 10, (1956). C A, 53, 6875, (1959).
- 44.- Karanovich, G. G., Tr. Vses. Nauch. Issled. Inst. Khim. Reaktivov, 21, 14, (1956); C A, 53, 6875, - (1959).
- 45.- Holzbecher, Z., Chem. Listy, 52, 430, (1958); C A, 53, 1982 (1959).
- 46.- Bozhevov'nov, E. A., Tr. Vses. Nauch. Issled. Inst. Khim. Reaktivov, 22, 70, (1958); C A, 55, 229, - (1961).
- 47.- Goldstein, D. y C. Stark-Mayer, Anal. Chim. Acta, 19, 439, (1958).
- 48.- Commission 1 (I.U.P.A.C.), Pure Appl. Chem. 8 (1), 23, (1964).
- 49.- Kerr, J. R. W., Analyst, 85, 867, (1960).
- 50.- Umland, F. y K. Meckenstock, Z. Anal. Chem., 176, 96, (1960).
- 51.- Williams, K. T. y J. R. Wilson, Anal. Chem., 176, 96, (1960).
- 52.- Goldstein, D., Anal. Chim. Acta, 21, 340, (1959).
- 53.- West, P. W. y J. Diffie, Anal. Chim. Acta, 25, 399, (1961).

- 54.- Bayer, E., Hua Hsueh Tung Pao, 3, 139 (1960); C A, 55, 21978 (1961).
- 55.- Bayer, E. y H. Mollinger, Angew. Chem., 39, 132, - (1967).
- 56.- Bayer, E., Ber., 90, 2785, (1957).
- 57.- Bayer, E., Angew. Chem. Intern. Ed. Engl. 3, (5), 325 (1964).
- 58.- Ch'i, W.P., S.W. Chang y M.C. Hsu, Hua Hsueh -- Hsueh Pao, 31 (2), 179, (1965); C A, 63, 3599, -- (1965).
- 59.- Thabet, S., y O. Tabibian, Anal. Chim. Acta, 34, - 231 (1966).
- 60.- Jungreis, E. y S. Thabet, Chelates Anal. Chem., 2, 159 (1969).
- 61.- Seyhan, M. Ber., 87, 396 (1954).
- 62.- West, P.W. y S. Thabet, Anal. Chim. Acta, 37, 246 (1967).
- 63.- Lénárt, G.H., Liebigs Annalen der Chemie, 410, 95, (1915).
- 64.- Bähr, G. y H. Thämlitz, Z. anorg. allg. Chem., 282 3, (1955).
- 65.- Burgess, J. y Prince, R.H., J. Chem. Soc. (A), 435 (1967).
- 66.- Goodwin, H.A. y J.C. Bailar, J. Amer. Chem. Soc., - 83, 2467, (1961).

- 67.- Frederick Smith, G., Anal. Chem. 26, 1534 (1954).
- 68.- Burgess, J., J. Chem. Soc. (A), 955, (1967).
- 69.- Schunacher, E. y R. Taubenest, Helv. Chim. Acta, -  
49, (5), 1455, (1966).
- 70.- Pitea, D., G. Favini y D. Grasso, Gazz. Chim. Ital.  
100, (4), 301, (1970).
- 71.- Muto, Y., Bull. Chem. Soc., Japan, 31, 1017, (1958)
- 72.- Geary, W.J., G. Nickless y F.H. Pollard, Anal. Chim.  
Acta, 26, 575, (1962).
- 73.- Geary, W.J., G. Nickless y F.H. Pollard, Anal. - -  
Chim. Acta, 27, 71 (1962).
- 74.- Irving, H. y H.S. Rossotti, J. Chem. Soc., 2904, -  
(1954).
- 75.- Zhdanov, Yu. A., I.D. Sadekov, A.D. Garnovskii y -  
V.I. Minkin, Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii, Khim  
y Khim Tekhnol, 8, (6), 954 (1965).
- 76.- Isagai, K y K. Isagai, Nippon Kagaku Zasshi, 88, -  
1292, (1967).
- 77.- Otomo, M. y Kodama, K., Bull. Chem. Soc. Japan, 46  
2421 (1973).
- 78.- Willi, A.V., Helv. Chim. Acta, 39, 1193, (1956).
- 79.- Mesli, M.M.A., J.P. Montheard y J. Tirouflet. C.R.  
Acad. Sc., Paris, Serie C, 1233, (1971).
- 80.- Koehler, K., W. Sandstrom y E.H. Cordes, J. Am. --  
Chem. Soc., 86, 2413, (1964).

- 81.- Teyssie, P. y J.J. Charette, *Spectrochim. Acta*, 19, 1407, (1963).
- 82.- Parry, K.A.W., P.J. Robinson, P.J. Sainsbury y M.- J. Waller, *J. Chem. Soc. (B)*, 700, (1970).
- 83.- Barnes, C.S., E.J. Halbert, R.J. Goldsack y J.G. - Wilson, *Aust. J. Chem.*, 26, 1031-41, (1973).
- 84.- Liapina, S.S. y col. *Pokl. Acad. Nauk, SSSR*, 190, 3 (1970).
- 85.- Charette, J., G. Falthansl y Ph. Teyssie, *Spectrochim Acta*, 20, 597, (1964).
- 86.- Anderson, R.G. y G. Nickless, *Anal. Chim. Acta*, 39, 469, (1967).
- 87.- Irving, H.M. y H.S. Rossotti, *J. Chem. Soc.*, 2910, (1954).
- 88.- Shcri, N., B.S. Garg, Y. Dutt y R.P. Singh, *India J. Chem.*, 9, 161, (1971).
- 89.- Kielland, J., *J. Am. Chem. Soc.*, 59, 1675 (1937).
- 90.- Pandler, W.W. y T.J. Krees, *J. Org. Chem.*, 32, 2616 (1967).
- 91.- Elias, D.J. y R.G. Gillis, *Aust. J. Chem.*, 22, 2249 (1969).
- 92.- Li, N.C., O.G. Gawron y G. Bascuas, *J. Am. Chem. - Soc.*, 76, 225, (1954).
- 93.- Speakman, J., *J. Chem. Soc.*, 855, (1940).
- 94.- Harned, H.S. y B.B. Owen. "The Physical Chemistry

- of Electrolytic solutions". 2<sup>o</sup> Ed. Reinhold Publ. Co. New York, 485, 578, (1958).
- 95.- Otomo, M, K. Fukui y K. Kodama, Bull. Chem. Soc. - Japan, 47, (2), 455, (1974).
- 96.- Hanania, G.I.H. y D.H. Irvine, J. Chem. Soc., 2745 (1962).
- 97.- Hanania, G.I.H. y D.H. Irvine, J. Chem. Soc., 2750 (1962).
- 98.- Johnston, W.D. y H. Freiser, Anal. Chim. Acta, 11, 301, (1954).
- 99.- Bent, H.E. y French, C.L., J. Am. Chem. Soc., 63, 568 (1941).
- 100.- Yafee, R.P. y Voigt, A.F., J. Am. Chem. Soc., 74, 2500 (1952).
- 101.- Moore, R.L. y Anderson, R.C., J. Am. Chem. Soc., - 67, 167, (1945).
- 102.- Kolthoff, I.M., Sandell, E.E., Meehan, E.J., Bruckenstein, S., "Análisis Química Cuantitativo", 840 Ed. Nigar, 1972.
- 103.- Dean, J.A., "Chemica Separation Methods". Van Nostrand., 41, 1969.
- 104.- Morrison, G.H. y Freiser, H., "Solvent Extraction in Analytical Chemistry". John Wiley, 41, 1957.
- 105.- Schilt, A.A., J. Am. Chem. Soc., 82, 3000, (1960)
- 106.- Schilt, A.A., J. Am. Chem. Soc., 79, 5421 (1957).

- 107.- Brandt, W.W. y Howsmon, W.B., jr., J. Am. Chem. --  
vol. 76, 6319, (1954).
- 108.- Popoff, S., Flarty, V.G., Hanson, E.L., J. Am. --  
Chem. Soc., 53, 1643, (1931).
- 109.- Gheorghiu, G.; Guran, C., Anal. Univ. Bucuresti, 1  
(1), 83, (1972).
- 110.- Dupuis, T., Duval, C.- Anal. Chim. Acta, 3, 345, -  
(1949).
- 111.- Spacu, G., Dick, J., Z. Anal. Chem., 74, 108, - -  
(1928).
- 112.- Bassett, R., Grzes Kowiak, R., O'Leary, B.L., J. -  
Thermal, Anal., 3 (2) 143 (1971).
- 113.- Dupuis, T., Besson, J., Duval, C., Anal. Chim. --  
Acta, 3, 599, (1949).
- 114.- Steger, M.F.- J. Inorg. Nucl. Chem. 34 (1), 175, -  
(1972).
- 115.- Gom. P.S., Hunderhill, A.E., Oliver, R.W.A., J. --  
Inorg. Nucl. Chem. 34, (6), 1879 (1972).
- 116.- Wendlandt, W.W., Smith, J.P.- "The Thermal proper--  
ties of transition metal ammine complexes" Elser--  
vier Amsterdam, (1967).
- 117.- Beech, G., Thermochimica Acta, 3 (4), 297, (1972).
- 118.- Duval, C., Vadier, C., Anal. Chim. Acta, 23, 257 -  
(1960).
- 119.- Wendlandt, W.W., Texas J. Sci. 10 271 (1958).

- 120.- Spacu, G. Dick, J.-Z. Anal. Chem. 71, 97, (1927)
- 121.- Duval, R.; Duval, C.- Anal. Chim. Acta 5, 71, (1951)
- 122.- Duval, C.- Anal. Chim. Acta, 16, 223, (1957)
- 123.- Spacu, G., Dick, J. Z. Anal. Chem. 78, 241, (1929)
- 124.- Spakowski; A.E. Freisen, M.- Anal. Chem. 21, 486 -  
(1949).
- 125.- Burriel Marti, F. García Goyanes, J.- Anal. Soc. -  
Española de Fis. y Quim., B, 50, 281, (1954).
- 126.- Spacu, G. Macarovici, C. G.- Z. Anal. Chim. 102 -  
350 (1935)
- 127.- Du Clercq, M. Duval, C.- Anal. Chim. Acta, 5 282  
(1951)
- 128.- Maksimova, A.- Zhur. Neorg. Khim. 4, 506, (1959).
- 129.- Kochetkova, A. P.; Tronev, V. G.- Zhur. Neorg. Khim.  
2 2043 (1957)
- 130.- Sears, P. G. et al. J. Phys. Chem. 59, 373, (1955)
- 131.- Quagliano J. V. Fujita, J. Franz, G. Phillips, P.  
J. Walmsloy, J. A. Tyres, S. Y. J. Am. Chem. Soc. -  
83, 3770 (1961)
- 132.- Campbell, T. G.; Urbach, F. L.- Inorg. Chem. 12 ,  
8, 1836 (1973).
- 133.- Feltham. R. D. Hayter, R. G., J. Chem. Soc. 4587  
(1964)
- 134.- Cotton, F. A., Wilkinson, G.- "Química Inorgánica  
Avanzada", Ed. Limusa-Wiley S.A. México 141 y ss.  
(1969).

- 135.- Savant, V. V., Patel, C. C.- J. Inorg. Nuclear Chem. 31, 2319 (1969)
- 136.- Biradar, N. S., Kulkarni, V. H. Revue Roumanie de - Chimie 16, 8, 1203-10 (1971)
- 137.- Selwood, P. W. "Magneto Chemistry". Intersciencie . N. Y. pag. 3 (1956).
- 138.- Bell C. F. Lott, K. A. K. "Un esquema moderno de la Química Inorgánica". Ed. Alhambra 162, pp. (1967).
- 139.- Curtis, N. F., J. Chem. Soc., 3147 (1961).
- 140.- Rose, J. "Experimentos de Química Física Superior" Ed. Acribia, España, 314, (1965).
- 141.- Bellamy, L. J., "The infrared Spectra of Complex Molecules, Methuen, London, (1956).
- 142.- Goulden, J. D. S., J. Am. Chem. Soc., 997 (1953)
- 143.- Kirrmann, A. y P. Laurent, Bull. Soc, Chim. France 6, 1657, (1939)
- 144.- Marvel, C. S. y N. Tarkoy, J. Am. Chem. Soc., 78 , 4905 (1956); 79, 6000, (1957); 80, 832, (1958)
- 145.- Ross, S. D., Spectrochim. Acta, 18, 225, (1962).
- 146.- West, W., "Chemical Applications of Spectroscopy", Interscience, New York, (1956)
- 147.- Clark, R. J. H. y C. S. Williams, Inorg. Chem., 4, 3, 350, (1967).
- 148.- Moenke, Horst, "Mineral Spektren" Akademik-Verlag, Berlín , 1962.
- 149.- Baldwin, D. A. y G. J. Liegh, J. Chem. Soc. (A) ,

- 1431, (1948).
- 150.- Clark, R. J. M. y C. S. Williams, Spectrochim, Acta, 22, 1081, (1966).
- 151.- Sabatini, A. y I. Bertini, Inorg. Chem., 4, 959 , 1665, (1965)
- 152.- Nielsen, P. H. y D. Dahl, Acta Chem. Scand., 20 , 1113, (1966).
- 153.- Dahl, B. M. y D. Dahl, Acta Chem. Scand., 23, 1503, (1969).
- 154.- Hatfield, W. E. y F. L. Bunger, Inorg. Chem. 8, 5, 1194, (1969).
- 155.- Teyssie, P. y J. J. Charette, Spectrochimica Acta, 16, 689, (1960).
- 156.- Busch, D. H. y S. C. Bailar jr., J. Am. Chem. Soc., 78, 1137 (1956)
- 157.- Kogan, V. A., O. A. Osipov, V. I. Minkin y V. P. Sokalov, Zhur, Neorg. Khim, 15,(3), 678, (1970).
- 158.- Biradar, N. S. y V. H. Kulkarni, J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 2451, (1971).
- 159.- Biradar, N. S. y V. H. Kulkarni, S. Inorg. Nucl. Chem., 33, 3847, (1971).
- 160.- Kovacic, J. E., Spectrochim, Acta A 23, 183, - (1967).
- 161.- Ferraro, J. R., Driver, R. Walker, W. R. y Wozniak, W. Inorg. Chem., 6, 1586, (1967).

- 162.- Bennett, M. A., Clark, R. J. H. y Goodwin, A. D. J.  
Inorg. Chem., 6, 1625, (1967).
- 163.- Forster, D. y Goodgame, D. M. L., Inorg. Chem., 4 ,  
715 (1965).
- 164.- Ahuja, I. S., Brown D. H., Nuttall, R. H. y Sharp,  
D. W. A. J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 1105, (1965)
- 165.- Burbridge, C. D., Goodgame, D. M. L. J. Chem. Soc.  
(A) 694, (1967).
- 166.- Lewis, J. Nyholm, R. J. y Rodley, G. A., J. Chem.  
Soc., 1483, (1965).
- 167.- Inskeep, R. G. J. Inorg. Nucl, Chem., 24, 763,  
(1962).
- 168.- Ferraro, J. R. "Low-Frequency Vibrations of Inorga  
nic and Coordination Compounds" Plenum Press, New  
York, 1971.
- 169.- Krumholz, P., J. Am. Chem. Soc., 78, 3654, (1949).
- 170.- Clark, R. J. H. y C. S. Williams, Spectrochim, Ac-  
ta 22, 1081 (1966).
- 171.- Clark, R. J. H. y F. B. Taylor, J. Chem. Soc. (A),  
693, (1967).
- 172.- Clark, R. J. H. y C. S. Williams, J. Chem. Soc. -  
(A) 1425 (1966).
- 173.- Nuttall. R. H., D. W. Taylor, Chem. Commun. 1417,  
(1968).
- 174.- Postmus, C., J. R. Ferraro, y W. Wozniak, Inorg.  
Chem., 6, 2030 (1967).

- 175.- Coates, G. E. y D. Ridley, J. Chem. Soc. 166 (1964).
- 176.- Clark, R. S. H. y C. S. Williams., Inorg. Chem. -  
4, 350, (1965).
- 177.- Keller, R. N., N. B. Johnson, y L. I. Westmoreland  
J. Am. Chem. Soc. 90, 2729 (1968).
- 178.- Daring, J. R. Layton, R., Sink, D. W. y Mitchell,  
B. R. Spectrochim. Acta 21 (1965) 1367.
- 179.- Sacconi, L., Sabatini, A. y Grans, D. Inorg. Chem.,  
3, 1772 (1964)
- 180.- Cotton, F. A. y Wilkinson, G. "Química Inorgánica  
Avanzada" Ed. Limusa-Willey, México, 1969 pag.467.
- 181.- Bermejo Martínez, F. "Cationes. Caracteres analí-  
cos" Copigraf. Madrid, 1969, pag. 19.
- 182.- Kol'ba, F. Ya., N. G. Yaroslavskii, L. V. Konova-  
lov, A. V. Barsukov y V. E. Mironov. Zh. Neorgan.  
Khim, 13, 153, (1968).
- 183.- Bjerrum, J., "Metal Ammine Formation in Aqueous -  
Solution", P. Haase y Soc. Copenhagen (1941).
- 184.- Bermejo Martínez, F. "Química Analítica General -  
Cuantitativa e Instrumental". Imprenta Seminario  
Conciliar, Santiago Compostela, 1974.
- 185.- Vogel, A. J. "Química Analítica Cuantitativa" Ed.  
Kapelusz, Buenos Aires, 1969.
- 186.- Irving, H. y R. P. S. Williams, Nature (London) ,  
162, 746, (1948).

- 187.- Mellor, D. P. y L. Maley, Nature, (London) 159, 370 (1947).
- 188.- Bjerrum. J., G. Schwarzenbach y P. Sillen, "Stability Constants of Metal Complexes" part.II Chemical - Society, London, 1958.
- 189.- Burriel, F., F. Lucena y S. Arribas, "Química Analítica Cualitativa, 584, Ed. Paraninfo, 1970.

*Apéndice*  
*de tablas*

TABLA Nº A-1

Valoración potenciométrica - de piriliden anilina 47'61 .  $10^{-5}$  M en presencia de ClH  $95'32 \cdot 10^{-5}$  M y de ClH -  $95'32 \cdot 10^{-5}$  M con NaOH  $3'58 \cdot 10^{-3}$  M. T = 20° C; I = 0'1 M en NO<sub>3</sub> K.

V ml	pH <sub>1</sub>	pH <sub>2</sub>
0	2'859	3'156
1	---	3'202
2	2'914	3'244
3	2'937	---
4	2'950	3'324
5	2'978	---
6	3'001	3'411
8	3'053	3'518
10	3'104	3'632
12	3'161	3'763
14	3'235	3'900
16	3'308	4'047
18	3'395	4'224
19	---	4'321
20	3'503	4'406
21	---	4'518
22	3'647	4'618
23	---	4'741
24	3'855	4'875
25	4'005	5'036
26	4'238	5'240
26'5	4'403	---
27	4'650	5'517
27'5	5'052	5'718
28	5'714	5'975
28'5	6'444	6'334
29	7'991	6'953
29'5	8'846	8'447
30	9'160	8'947
30'5	---	9'196
31	9'489	9'367
32	9'692	9'593
33	9'818	9'740
34	9'928	9'860
36	10'082	10'028
38	10'194	10'142
40	10'280	10'243

pH<sub>1</sub>: correspondiente a la valoración de ClH.

pH<sub>2</sub>: correspondiente a la valoración de ClH + piriliden anilina.

TABLA Nº A-2

Valoración potenciométrica - de piriliden anilina 47'61 .  $10^{-5}$  M en presencia de ClH  $95'32 \cdot 10^{-5}$  M y de ClH -  $95'32 \cdot 10^{-5}$  M con NaOH  $3'58 \cdot 10^{-3}$  M. T = 20° C; I = 0'1 M en NO<sub>3</sub> K.

V ml	pH <sub>1</sub>	pH <sub>2</sub>
0	2'858	3'184
2	2'912	3'270
4	2'955	3'350
6	3'003	3'442
8	3'055	3'549
10	3'100	3'650
12	3'159	3'776
14	3'237	3'910
16	3'310	4'060
18	3'397	4'222
20	3'504	4'405
21	---	4'511
22	3'647	4'617
23	---	4'732
24	3'860	4'868
25	4'002	5'018
26	4'240	5'211
27	4'655	5'479
27'5	5'060	5'645
28	5'721	5'861
28'5	6'439	6'121
29	7'987	6'460
29'5	8'840	7'016
30	9'160	8'335
30'5	---	8'862
31	9'485	9'134
32	9'693	9'426
33	9'819	9'613
34	9'928	9'740
36	10'081	9'934
38	10'190	10'065
40	10'283	10'158

pH<sub>1</sub>: correspondiente a la valoración de ClH.

pH<sub>2</sub>: correspondiente a la valoración de ClH + piriliden anilina.

TABLA Nº A-3

Valoración potenciométrica - de piriliden anilina 47'61 .  $10^{-5}$  M en presencia de ClH  $20'14 \cdot 10^{-4}$  M y de ClH -  $20'14 \cdot 10^{-4}$  M con NaOH  $3'58 \cdot 10^{-3}$  M. T = 20° C; I = 0'1 M en NO<sub>3</sub> K.

V ml	pH <sub>1</sub>	pH <sub>2</sub>
0	2'455	2'563
0'2	2'482	---
0'4	---	2'593
0'6	2'507	---
0'8	---	2'636
1	2'536	---
1'2	---	2'667
1'4	2'565	---
1'8	2'599	---
2	---	2'768
2'2	2'629	---
2'6	2'666	---
2'8	---	2'875
3'0	2'707	---
3'4	2'750	---
3'6	---	3'016
3'8	2'809	---
4'2	2'860	---
4'4	---	3'240
4'6	2'925	---
4'8	---	3'379
5'0	3'000	---
5'2	---	3'574
5'4	3'097	---
5'6	---	3'807
5'8	3'203	---
6'0	---	4'132
6'2	3'364	---
6'4	---	4'504
6'6	3'619	4'738
6'8	3'836	5'037
7'0	4'238	5'490
7'1	4'761	5'822
7'2	5'824	6'344
7'3	6'976	7'690
7'4	9'023	9'215
7'5	9'485	9'570
7'6	9'737	---
7'7	---	9'924
7'8	10'032	---
8'0	10'213	10'208
8'4	10'386	10'440
8'8	10'557	---
9'0	---	10'618
9'2	10'652	---
9'6	10'745	---
9'8	---	10'788
10	10'818	---
10'4	10'872	---
10'8	10'929	---
11	10'948	10'963

TABLA N° A-4

Cálculo de la constante de disociación de la piriliden anilina. Método de Irving y - Rossotti.

p <sub>c</sub> H	V'	V''	$\bar{n}_A$
3'25	2	14'8	1'139
3'50	7'7	19'8	1'022
3'75	11'8	23'4	0'945
4'0	15'3	25	0'767
4'25	18'4	26'1	0'594
4'50	20'8	26'7	0'447
4'75	23'1	27'1	0'297
5'0	24'8	27'4	0'191
5'25	26	27'7	0'123
5'50	26'9	27'9	0'072
5'75	27'5	28'1	0'043

TABLA N° A-6

Cálculo de la constante de disociación de la piriliden anilina. Método de Irving y - Rossotti.

p <sub>c</sub> H	V'	V''	$\bar{n}_A$
3	3'6	5'1	1'097
3'25	4'5	6	1'088
3'50	5'1	6'45	0'974
3'75	5'5	6'8	0'934
4'0	5'9	6'95	0'751
4'25	6'15	7	0'607
4'50	6'4	7'05	0'463
4'75	6'6	7'1	0'365
5'0	6'8	7'1	0'213
5'25	6'9	7'1	0'142
5'50	6'95	7'15	0'141

TABLA N° a-8

Valoración potenciométrica de la piriliden-  
-O-hidroxianilina  $4'76 \cdot 10^{-4}$  M con NaOH  $10^{-2}$   
M. f = 1'068; T = 20° C; I = 0'1 M en NO<sub>3</sub>K.

pH	V	pH	V	pH	V
6'506	0	9'589	2'3	10'048	4'2
7'733	0'2	9'618	2'4	10'089	4'4
8'441	0'4	9'644	2'5	10'139	4'6
8'727	0'6	9'680	2'6	10'170	4'8
8'908	0'8	9'704	2'7	10'204	5'0
9'062	1'0	9'727	2'8	10'249	5'2
9'164	1'2	9'763	2'9	10'285	5'4
9'264	1'4	9'785	3'0	10'305	5'6
9'345	1'6	9'825	3'2	10'343	5'8
9'419	1'8	9'879	3'4	10'375	6'0
9'489	2'0	9'919	3'6	10'407	6'2
9'521	2'1	9'972	3'8	10'441	6'4
9'556	2'2	10'009	4'0		

TABLA N° A-5

Cálculo de la constante de disociación de la piriliden anilina. Método de Irving y - Rossotti.

p <sub>c</sub> H	V'	V''	$\bar{n}_A$
3'25	1'9	15	1'166
3'50	7'1	20'1	1'104
3'75	11'6	22'9	0'922
4'0	15'4	25	0'759
4'25	18'4	26	0'586
4'50	20'8	26'7	0'446
4'75	22'9	27'2	0'320
5'0	24'9	27'5	0'190
5'25	26'1	27'7	0'116
5'50	27'1	27'9	0'057
5'75	27'8	28'1	0'021

TABLA N° A-7

Valoración potenciométrica de la piriliden-  
-O-hidroxianilina  $4'76 \cdot 10^{-4}$  M con NaOH  $10^{-2}$   
M. f = 1'068; T = 20° C; I = 0'1 M en NO<sub>3</sub>K.

pH	V	pH	V	pH	V
6'574	0	9'490	2'0	10'104	4'5
7'582	0'2	9'552	2'2	10'137	4'6
8'092	0'3	9'612	2'4	10'141	4'7
8'385	0'4	9'665	2'6	10'168	4'8
8'569	0'5	9'720	2'8	10'175	4'9
8'710	0'6	9'776	3'0	10'207	5'0
8'840	0'7	9'826	3'2	10'223	5'1
8'910	0'8	9'885	3'4	10'196	5'2
8'973	0'9	9'931	3'6	10'223	5'3
9'043	1'0	9'966	3'8	10'239	5'4
9'169	1'2	9'996	4'0	10'271	5'6
9'262	1'4	10'051	4'2	10'307	5'8
9'334	1'6	10'067	4'3	10'344	6'0
9'423	1'8	10'094	4'4	10'381	6'2
				10'418	6'4

TABLA N° A-9

Valoración potenciométrica de la piriliden-  
-O-hidroxianilina  $4'76 \cdot 10^{-4}$  M con NaOH  $10^{-2}$   
M. f = 1'068; T = 20° C; I = 0'1 M en NO<sub>3</sub>K.

pH	V	pH	V	pH	V
6'442	0	9'478	2'2	9'935	3'8
7'746	0'2	9'512	2'3	9'991	4'0
8'394	0'4	9'537	2'4	10'028	4'2
8'665	0'6	9'576	2'5	10'077	4'4
8'851	0'8	9'612	2'6	10'111	4'6
8'991	1'0	9'649	2'7	10'162	4'8
9'088	1'2	9'670	2'8	10'209	5'0
9'203	1'4	9'700	2'9	10'238	5'2
9'268	1'6	9'724	3'0	10'286	5'4
9'352	1'8	9'785	3'2	10'305	5'6
9'412	2'0	9'838	3'4	10'334	5'8
9'452	2'1	9'883	3'6	10'380	6'0

TABLA N° A-10

Valoración potenciométrica de ClH 9'53 . -  
 $10^{-4}$  M con NaOH  $10^{-2}$  M.  $f = 1'068$ ;  $T = 20$   
 $^{\circ}$  C;  $I = 0'1$  M en  $NO_3K$ .

V	pH	V	pH	V	pH
0	3'079	6'8	3'762	11'6	9'694
0'4	3'111	7'2	3'847	12'0	9'813
0'8	3'142	7'6	3'959	12'4	9'887
1'2	3'161	8'0	4'119	12'8	9'966
1'6	3'188	8'4	4'356	13'2	10'034
2'0	3'224	8'6	4'562	13'6	10'096
2'4	3'242	8'8	4'863	14'0	10'153
2'8	2'272	9'0	5'362	14'4	10'190
3'2	3'309	9'2	5'849	14'8	10'229
3'6	3'338	9'4	6'413	15'2	10'272
4'0	3'371	9'6	7'076	15'6	10'308
4'4	3'411	9'8	8'243	16'0	10'348
4'8	3'449	10'0	8'704	16'4	10'375
5'2	3'493	10'2	8'970	16'8	10'400
5'6	3'551	10'4	9'143	17'2	10'426
6'0	3'610	10'8	9'390	17'6	10'450
6'4	3'670	11'2	9'564	18'0	10'474

TABLA N° A-12

Valoración potenciométrica de piriliden-0-hi-  
droxianilina  $4'76 \cdot 10^{-4}$  M y ClH  $9'53 \cdot 10^{-4}$  M -  
con NaOH  $10^{-2}$  M.  $f = 1'009$ ;  $T = 20^{\circ}$  C;  $I =$   
 $0'1$  M en  $NO_3K$ .

V	pH	V	pH	V	pH
0	3'732	5'8	4'739	11'6	9'518
0'2	3'761	6'0	4'782	11'8	9'572
0'4	3'792	6'2	4'829	12'0	9'621
0'6	3'821	6'4	4'880	12'2	9'671
0'8	3'849	6'6	4'932	12'4	9'708
1'0	3'881	6'8	4'983	12'6	9'750
1'2	3'915	7'0	5'041	12'8	9'794
1'4	3'944	7'2	5'094	13'0	9'824
1'6	3'975	7'4	5'151	13'2	9'856
1'8	4'000	7'6	5'212	13'8	9'959
2'0	4'032	7'8	5'278	14'0	9'994
2'2	4'065	8'0	5'356	14'2	10'026
2'4	4'094	8'2	5'446	14'4	10'050
2'6	4'130	8'4	5'539	14'6	10'081
2'8	4'162	8'6	5'657	14'8	10'107
3'0	4'197	8'8	5'801	15'0	10'122
3'2	4'226	9'0	5'988	15'2	10'145
3'4	4'258	9'2	6'264	15'4	10'179
3'6	4'292	9'4	6'763	15'6	10'202
3'8	4'333	9'6	8'004	15'8	10'222
4'0	4'370	9'8	8'522	16'0	10'239
4'2	4'401	10'0	8'762	16'4	10'284
4'4	4'446	10'2	8'932	16'8	10'324
4'6	4'481	10'4	9'056	17'2	10'355
4'8	4'519	10'6	9'160	17'6	10'383
5'0	4'558	10'8	9'253	18'0	10'424
5'2	4'609	11'0	9'324		
5'4	4'651	11'2	9'398		
5'6	4'689	11'4	9'453		

TABLA N° A-11

Valoración potenciométrica de piriliden -  
-0-hidroxianilina  $4'76 \cdot 10^{-2}$  M y ClH 9'53.  
 $10^{-4}$  M con NaOH  $10^{-2}$  M.  $f = 1'068$ ;  $T = 20^{\circ}$   
C;  $I = 0'1$  M en  $NO_3K$ .

V	pH	V	pH	V	pH
0	3'766	5'8	4'932	11'6	9'481
0'2	3'805	6'0	4'978	11'8	9'527
0'4	3'867	6'2	5'032	12'0	9'575
0'6	3'867	6'4	5'083	12'2	9'617
0'8	3'901	6'6	5'135	12'4	9'654
1'0	3'932	6'8	5'196	12'6	9'686
1'2	3'972	7'0	5'255	12'8	9'716
1'4	4'024	7'2	5'320	13'0	9'749
1'6	4'063	7'4	5'394	13'2	9'785
1'8	4'093	7'6	5'472	13'4	9'812
2'0	4'145	7'8	5'557	13'6	9'848
2'2	4'195	8'0	5'663	13'8	9'876
2'4	4'233	8'2	5'777	14'0	9'909
2'6	4'281	8'4	5'923	14'2	9'928
2'8	4'319	8'6	6'100	14'4	9'954
3'0	4'358	8'8	6'330	14'6	9'984
3'2	4'387	9'0	6'647	14'8	10'006
3'4	4'427	9'2	7'192	15'0	10'033
3'6	4'468	9'4	8'053	15'2	10'050
3'8	4'507	9'6	8'488	15'4	10'079
4	4'546	9'8	8'716	15'6	10'104
4'2	4'579	10'0	8'881	15'8	10'128
4'4	4'624	10'2	9'000	16'0	10'142
4'6	4'665	10'4	9'100	16'4	10'183
4'8	4'698	10'6	9'185	16'8	10'228
5'0	4'745	10'8	9'260	17'2	10'263
5'2	4'786	11'0	9'324	17'6	10'292
5'4	4'833	11'2	9'380	18	10'333
5'6	4'880	11'4	9'429		

TABLA N° A-13

Cálculo de las constantes de disociación de la  
piriliden-0-hidroxianilina. Método de Irving y  
Rossotti. Cálculo de  $\bar{n}_A$ .

PcH	V'	V''	$\bar{n}_A$
3'76	6'8	0	2'486
4'25	7'72	1'33	2'385
4'50	8'65	3'75	2'053
4'75	8'75	5'05	1'795
5'00	8'87	6'05	1'605
5'25	8'97	6'97	1'429
5'50	9'07	7'65	1'304
5'75	9'17	8'15	1'218
6'0	9'30	8'50	1'171
6'25	9'35	8'72	1'135
6'50	9'42	8'92	1'107
6'75	9'50	9'05	1'096
7'0	9'60	9'15	1'096
7'25	9'65	9'20	1'096
7'50	9'70	9'27	1'092
7'75	9'72	9'32	1'085
8'0	9'75	9'38	1'079
8'25	9'80	9'43	1'079
8'50	9'87	9'57	1'064
8'75	10'02	8'80	1'047
9'0	10'25	10'20	1'011
9'25	10'6	10'77	0'964
9'50	11'02	11'75	0'846
9'75	11'85	13'0	0'759
10'0	13	14'7	0'648
10'25	15	17'0	0'593

TABLA N° A-14

Cálculo de las constantes de disociación de la piriliden-0-hidroxianilina. Método de Irving y Rossotti. Cálculo de  $\bar{n}_A$ .

pH	V'	V''	$\bar{n}_A$
3'73	6'75	0	2'401
4'0	7'7	1'8	2'214
4'25	8'25	3'35	2'003
4'5	8'5	4'7	1'776
4'75	8'75	5'85	1'591
5	8'87	6'9	1'401
5'25	8'95	7'73	1'248
5'5	9'05	8'35	1'142
5'75	9'15	8'75	1'081
6'25	9'32	9'15	1'0034
6'50	9'42	9'30	1'024
6'75	9'50	9'40	1'020
7'0	9'57	9'42	1'030
7'25	9'62	9'47	1'030
7'50	9'67	9'50	1'034
7'75	9'72	9'53	1'038
8'0	9'77	9'58	1'038
8'25	9'80	9'64	1'032
8'50	9'90	9'78	1'024
8'75	10'02	9'98	1'008
9	10'22	10'30	0'984
9'25	10'55	10'78	0'854
9'50	11'05	11'55	0'900
9'75	11'80	12'60	0'841
10	13	14'05	0'793
10'25	15	16	0'807

TABLA N° A-17

Influencia de la concentración de reactivo en la determinación de Fe(II) con piriliden anilina.

tiempo	rel. 1:2	1:3	1:4	1:8	1:10	1:15	1:20	1:30	1:50	1:60
0	35	30	35	150	200	480	570	643	640	643
20	0	3	6	40	105	300	540	630	640	660
30	0	3	12	30	100	380	520	625	645	660
40	0	7	8	40	105	385	540	630	643	660
50	0	10	10	47	108	380	530	625	645	660
60	0	7	10	41	110	380	530	625	640	660
70	0	5	10	41	108	380	530	630	650	660
80	10	10	10	40	105	380	530	625	645	660
100	10	10	10	37	102	370	525	625	640	660
110	10	10	10	40	100	370	522	630	645	660
120	10	10	10	40	100	365	520	625	640	665
150	10	10	10	75	98	360	515	630	645	660
300	---	10	10	45	65	290	440	570	570	590
1050	---	---	---	---	50	160	340	500	500	610

TABLA N° A-15

Cálculo de las constantes de disociación de la piriliden anilina. Método de Speakman. 1ª experiencia

V	$P_{aH}$	$P_{cH}$	$[H^+]$	$Ca \cdot 10^3$	$Cb \cdot 10^3$	$L \cdot 10^3$	$M \cdot 10^3$	$N \cdot 10^3$	$X \cdot 10^3$	$Y \cdot 10^6$
1'2	3'766	3'685	2'065 $\cdot 10^{-4}$	0'470	0'121	0'3275	0'1425	0'6125	0'0480	0'02280
2'8	4'319	4'239	5'76 $\cdot 10^{-5}$	0'464	0'277	0'3346	0'1294	0'5934	0'01256	0'001870
3'4	4'427	4'347	4'49 $\cdot 10^{-5}$	0'461	0'335	0'3799	0'0811	0'5421	0'0067171	0'001412
5'2	4'786	4'708	1'96 $\cdot 10^{-5}$	0'454	0'504	0'5236	-0'0696	0'3844	-0'0035488	0'0005232
6'4	5'083	5'009	9'8 $\cdot 10^{-6}$	0'449	0'613	0'6228	-0'1738	0'2752	-0'006189	0'0002173
7'8	5'557	5'495	3'2 $\cdot 10^{-6}$	0'443	0'738	0'7412	-0'2982	0'1448	-0'00659	0'000052416

TABLA N° A-16

Cálculo de las constantes de disociación de la piriliden anilina. Método de Speakman. 2ª experiencia.

V	$P_{aH}$	$P_{cH}$	$[H^+]$	$Ca \cdot 10^3$	$Cb \cdot 10^3$	$L \cdot 10^3$	$M \cdot 10^3$	$N \cdot 10^3$	$X \cdot 10^5$	$Y \cdot 10^9$
2'8	4'319	4'239	5'760 $\cdot 10^{-5}$	0'464	0'277	0'3346	0'1294	0'5934	1'256	1'87
3'4	4'427	4'347	5'49 $\cdot 10^{-5}$	0'461	0'335	0'3799	0'0811	0'5421	0'6717	1'41
5'2	4'786	4'708	1'96 $\cdot 10^{-5}$	0'454	0'504	0'5236	-0'0696	0'3844	-0'3548	0'523
6'4	5'083	5'009	9'80 $\cdot 10^{-6}$	0'449	0'613	0'6228	-0'1738	0'2752	-0'6189	0'217
7'8	5'557	5'495	3'20 $\cdot 10^{-6}$	0'443	0'738	0'7412	-0'2982	0'1448	-0'659	0'0524

TABLA Nº A-18

Tabla de interferencias para la determinación de Fe(II) con piriliden anilina

ión	Ppm interf.	A.10 <sup>3</sup>	Ppm oncont.	Δ	error%	ión	Ppm interf.	A.10 <sup>3</sup>	Ppm oncont.	Δ	error%
Cu(II)	5	694	6'85	1'15	14'37	Zn(II)	10	796	7'86	0'14	1'75
	10	652	6'44	1'56	19'5	25	782	7'72	0'28	3'50	
	15	619	6'11	1'89	23'62	50	759	7'50	0'50	6'25	
	50	415	4'10	3'90	48'75	Ca(II)	25	801	7'92	0'08	1'00
Cd(II)	5	773	7'63	0'37	4'62	50	814	8'04	0'04	0'50	
	10	763	7'53	0'47	5'87	100	815	8'05	0'05	0'63	
	15	763	7'53	0'47	5'87	Sr(II)	25	810	8'00	0'00	---
Pd(II)	100	671	6'63	1'37	17'13	50	806	7'96	0'04	0'50	
	5	749	7'40	0'60	7'5	100	810	8'00	0'00	---	
	10	763	7'53	0'47	5'87	Ba(II)	25	806	7'96	0'04	0'50
	15	745	7'36	0'64	8'0	50	806	7'96	0'04	0'50	
As(III)	50	666	6'58	1'42	17'75	100	810	8'00	0'00	---	
	5	777	7'67	0'33	4'12	Mg(II)	25	810	8'00	0'00	---
	10	773	7'63	0'37	4'62	50	810	8'00	0'00	---	
	15	754	7'45	0'55	6'87	100	808	7'98	0'02	0'25	
As(V)	50	692	6'84	1'15	14'50	Rb(I)	25	808	7'98	0'02	0'25
	5	796	7'86	0'14	1'75	50	810	8'00	0'00	---	
	10	782	7'72	0'28	3'5	100	812	8'02	0'02	0'25	
	15	768	7'58	0'42	5'25	Cs(I)	25	810	8'00	0'00	---
W(VI)	50	722	7'13	0'87	10'88	50	797	7'88	0'12	1'50	
	5	801	7'91	0'09	1'12	100	815	8'05	0'05	0'63	
	10	801	7'91	0'09	1'12	Li(I)	25	810	8'00	0'00	---
	25	802	7'92	0'08	1'0	50	810	8'00	0'00	---	
V(V)	100	741	7'32	0'68	8'50	100	801	7'92	0'08	1'00	
	10	805	7'95	0'05	0'62	F <sup>-</sup>	25	810	8'00	0'00	---
	25	773	7'63	0'37	4'62	50	810	8'00	0'00	---	
	50	731	7'22	0'78	9'75	100	810	8'00	0'00	---	
Mo(VI)	100	708	7'00	1'00	12'50	25	801	7'92	0'08	1'00	
	10	796	7'86	0'14	1'75	50	778	7'69	0'31	3'88	
	25	791	7'81	0'19	2'37	100	764	7'55	0'45	5'63	
	50	782	7'72	0'28	3'50	Br <sup>-</sup>	25	801	7'92	0'08	1'0
UO <sub>2</sub> (II)	100	778	7'69	0'31	3'88	50	801	7'92	0'08	1'0	
	10	801	7'91	0'09	1'12	100	792	7'83	0'17	2'13	
	25	801	7'91	0'09	1'12	Cl <sup>-</sup>	25	796	7'87	0'13	1'63
	50	787	7'77	0'23	2'87	50	801	7'92	0'08	1'0	
Mn(II)	100	780	7'71	0'29	3'63	100	792	7'83	0'17	2'13	
	10	805	7'95	0'05	0'62	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	25	773	7'64	0'36	4'50
	25	801	7'91	0'09	1'12	50	782	7'73	0'27	3'38	
	50	875	8'64	0'64	8'0	100	778	7'69	0'31	3'88	
Co(II)	100	866	8'56	0'56	7'0	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	25	792	7'83	0'17	2'13
	10	763	7'53	0'47	5'87	50	801	7'92	0'08	1'0	
	25	698	6'89	1'11	13'87	100	806	7'96	0'04	0'50	
Ni(II)	50	475	4'69	3'31	41'37	BO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	25	808	7'98	0'02	0'25
	10	763	7'53	0'47	5'87	50	806	7'96	0'04	0'50	
	25	582	5'75	2'25	28'12	100	801	7'92	0'08	1'00	
50	165	1'63	6'37	79'62							

TABLA N° A-19

Estudio de la influencia de la fuerza iónica en la extracción del complejo ciano ferroso de la piriliden anilina.

ml. tampón	I ml/l	A.10 <sup>3</sup>
2'5	0'090	650
3'5	0'126	490
5	0'181	365
7	0'253	245
10	0'362	147
15	0'543	95
20	0'724	71
25	0'905	59
30	1'086	57
35	1'268	53

TABLA N° A-20

Influencia de la fuerza iónica en el coeficiente de distribución del complejo ciano ferroso entre agua y cloroformo.

I	ppm hallados	E	R%
0'091	12'45	35'57	94'67
0'127	9'39	2'75	57'89
0'181	6'99	1'20	37'5
0'254	4'69	0'58	22'48
0'362	2'82	0'28	12'28
0'543	1'82	0'16	7'41
0'725	1'36	0'12	5'66
0'906	1'13	0'10	4'76
1'087	1'09	0'09	4'30
1'268	1'01	0'08	3'84

TABLA N° A-21

Método relaciones molares a cianuro constante para determinar estequiometría complejo ciano ferroso con piriliden anilina.

ml. R5.10 <sup>-3</sup>	A.10 <sup>3</sup> λ=600	A.10 <sup>3</sup> λ=625	A.10 <sup>3</sup> λ=655
0'5	65	111	124
0'7	100	154	175
0'9	125	187	223
1'0	145	225	254
1'2	165	249	300
1'5	205	306	372
1'7	215	322	387
2'0	242	346	409
2'5	245	353	416
2'7	270	368	427
3'0	268	374	433

TABLA N° A-22

Método relaciones molares a reactivo constante para determinación estequiométrica complejo ciano ferroso piriliden anilina.

ml. CN <sup>-</sup>	A λ= 655	A λ= 640
0'1	15	11
0'2	30	24
0'3	40	32
0'4	65	46
0'5	74	56
0'6	100	73
0'7	130	104
0'8	183	151
0'9	220	190
1'0	270	239
1'1	347	300
1'2	391	342
1'4	466	412
1'5	493	440
1'6	540	481
1'7	583	525
1'8	595	555
1'9	640	590
2'0	685	622
2'1	685	625
2'2	740	686
2'3	775	723
2'4	800	742
2'5	822	768
2'6	840	789
2'8	850	803
3'0	861	815
3'25	877	831
3'50	887	848

TABLA N° A-23

Determinación de las interferencias en la determinación de  $CN^-$  con el complejo ferroso de la piriliden anilina.

<u>ión interferente</u>	<u>ppm puesto</u>	<u>A.10<sup>3</sup></u>	<u>ppm encontrado</u>	<u>Δ</u>	<u>error %</u>
$V^{5+}$	5	412	7'89	1'11	12'33
	15	375	7'18	1'82	20'22
	20	328	6'28	2'72	30'23
	25	300	5'74	3'25	35'11
$Ca^{++}$	15	450	8'62	0'38	4'22
	25	455	8'71	0'29	3'22
	50	450	8'62	0'38	4'22
	100	469	8'98	0'02	0'22
$Sr^{++}$	15	457	8'75	0'25	2'78
	50	471	9'02	0'02	0'22
	100	465	8'90	0'10	1'11
$Ba^{++}$	25	452	8'65	0'35	3'88
	50	458	8'77	0'23	2'55
	100	464	8'88	0'12	1'33
$Zn^{++}$	5	480	9'19	0'19	2'11
	15	460	8'81	0'19	2'11
	100	475	9'09	0'09	1'0
$Co^{++}$	5	Opalescencia blanca			
	1	270	5'17	3'83	42'55
$Ni^{++}$	5	946	18'12	9'18	101'3
	3	753	14'42	5'42	60'23
	1	555	10'63	1'63	18'11
$I^-$	5	540	10'34	1'34	14'89
	10	611	11'70	2'70	30'01
	25	753	14'42	5'42	60'25
	5	emulsión estable			
$SCN^-$	1	510	9'76	0'76	8'51
	1	457	10'47	1'47	16'38
	5	572	10'95	1'95	21'70
	20	651	12'47	3'48	38'52
	50	799	15'30	6'30	70'08
$NO_3^-$	5	445	8'52	0'48	5'33
	10	454	8'69	0'31	3'44
	50	452	8'65	0'35	3'89
	100	460	8'81	0'19	2'11
$ClO_3^-$	5	465	8'90	0'1	1'11
	25	515	9'86	0'86	9'55
	50	564	10'81	1'81	20'10
$ClO_4^-$	5	500	9'57	0'57	6'33
	10	530	10'15	1'15	12'78
	30	645	12'35	3'35	37'28

TABLA N° A-23 (Continuación)

ión interferente	ppm puesto	A.10 <sup>3</sup>	ppm encontrado	$\Delta$	error%
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	5	452	8'65	0'35	3'89
	10	448	8'58	0'42	4'67
	100	461	8'83	0'17	1'89
SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	10	forma emulsión estable			
	5	457	8'75	0'25	2'78
	1	449	8'60	0'40	4'44
SO <sub>3</sub> <sup>=</sup>	5	415	7'95	1'05	11'66
	15	392	7'51	1'49	16'55
	30	585	11'21	2'21	24'56
	50	622	11'92	2'92	32'45
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	5	438	8'39	0'61	6'78
	15	360	6'89	2'11	23'44
	40	805	15'42	6'42	71'32
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	5	425	8'14	0'86	9'55
	15	356	6'82	2'18	24'22
	50	847	16'21	7'22	80'21

TABLA N° A-24

Determinación de las constantes de estabilidad de los complejos Ni-piridilidén - O - hidroxianilina. Primera valoración.

V <sub>cc</sub>	p <sub>a</sub> H	V <sub>cc</sub>	p <sub>c</sub> H	V <sub>cc</sub>	p <sub>c</sub> H	V <sub>cc</sub>	p <sub>c</sub> H
0	4'844	2'0	5'401	4'0	8'511	5'8	9'853
0'2	4'881	2'2	5'511	4'2	8'590	6'0	9'916
0'4	4'917	2'4	5'641	4'4	8'722	6'4	10'011
0'6	4'968	2'6	5'842	4'6	9'053	6'8	10'108
0'8	5'017	2'8	6'179	4'8	9'268	7'2	10'178
1'0	5'069	3'0	6'824	5'0	9'420	7'6	10'231
1'2	5'121	3'2	7'616	5'2	9'569	8'0	10'269
1'4	5'181	3'4	7'994	5'4	9'682	8'4	10'299
1'6	5'249	3'6	8'254	5'6	9'773	8'8	10'346
1'8	5'324	3'8	8'356				

TABLA N° A-25

Determinación de las constantes de estabilidad de los complejos Ni-piridilidén - O - hidroxianilina. Segunda valoración.

V	p <sub>a</sub> H						
0	4'892	2'0	5'325	4'0	8'317	5'8	9'869
0'2	4'901	2'2	5'40	4'2	8'406	6'0	9'946
0'4	4'941	2'4	5'483	4'4	8'649	6'4	10'077
0'6	4'977	2'6	5'568	4'6	8'910	6'8	10'163
0'8	5'011	2'8	5'707	4'8	9'198	7'2	10'238
1'0	5'054	3'0	5'909	5'0	9'402	7'6	10'299
1'2	5'093	3'2	6'200	5'2	9'565	8'0	10'356
1'4	5'130	3'4	6'862	5'4	9'692	8'4	10'388
1'6	5'198	3'6	7'841	5'6	9'795	8'8	10'434
1'8	5'260	3'8	8'111				

TABLA Nº A-26

Determinación de las constantes de estabilidad de los complejos Ni-pirilidon-O-hidroxianilina. Cálculo de "m" para la 1ª valoración.

pH	m	pH	m	pH	m
4'844	0'000	5'641	0'969	9'053	1'857
4'881	0'081	5'842	1'049	9'268	1'938
4'917	0'161	6'179	1'130	9'420	2'018
4'968	0'242	6'824	1'211	9'569	2'099
5'017	0'323	7'616	1'291	9'682	2'180
5'069	0'404	7'994	1'372	9'773	2'261
5'121	0'484	8'254	1'453	9'853	2'341
5'181	0'565	8'356	1'534	9'916	2'422
5'249	0'646	8'511	1'615	10'011	2'583
5'324	0'727	8'590	1'695	10'108	2'745
5'401	0'807	8'722	1'776	10'178	2'906
5'511	0'888				

TABLA Nº A-27

Determinación de las constantes de estabilidad de los complejos Ni-pirilidon-O-hidroxianilina. Cálculo de  $\bar{n}$ . 1ª va  
loración.

V	p <sub>a</sub> H	a	C <sub>a</sub> .10 <sup>3</sup>	C <sub>m</sub> .10 <sup>3</sup>	p <sub>c</sub> H	[H <sup>+</sup> ]	OH <sup>-</sup> .10 <sup>3</sup>	C <sub>a</sub> (1-a).10 <sup>3</sup>	[A].10 <sup>-10</sup>	$\frac{[A][H]}{K_1} \cdot 10^5$	p <sup>A</sup>	$\bar{n}$
0'6	4'958	0'121	0'473	0'237	4'887	1'297.10 <sup>-5</sup>	---	0'416	78'49	40'525	8'105	0'285
1'2	5'121	0'242	0'471	0'235	5'040	9'120.10 <sup>-6</sup>	---	0'357	95'819	34'787	8'018	0'524
1'8	5'324	0'363	0'458	0'234	5'243	5'717.10 <sup>-6</sup>	---	0'298	128'597	29'254	7'891	0'750
2'0	5'401	0'404	0'457	0'233	5'320	4'786.10 <sup>-6</sup>	---	0'278	143'400	27'321	7'843	0'832
2'2	5'511	0'444	0'466	0'233	5'430	3'715.10 <sup>-6</sup>	---	0'259	172'618	25'528	7'763	0'904
2'4	5'641	0'484	0'455	0'233	5'560	2'754.10 <sup>-6</sup>	---	0'239	215'804	23'659	7'666	0'98
2'6	5'842	0'525	0'464	0'232	5'761	1'734.10 <sup>-6</sup>	---	0'220	316'196	21'826	7'500	1'055
3'0	6'824	0'605	0'463	0'231	6'743	1'807.10 <sup>-7</sup>	---	0'183	2,551'555	18'353	6'593	1'21
3'6	8'254	0'726	0'460	0'230	8'173	6'714.10 <sup>-9</sup>	0'0016	0'126	47,740'721	12'760	5'321	1'424
3'8	8'356	0'766	0'459	0'230	8'275	5'309.10 <sup>-9</sup>	0'00205	0'107	51,590	10'90	5'287	1'499
4'0	8'511	0'807	0'458	0'229	8'430	3'915.10 <sup>-9</sup>	0'00293	0'088	61,480	9'09	5'211	1'576
4'4	8'722	0'888	0'457	0'228	8'641	2'285.10 <sup>-9</sup>	0'0047	0'0512	61,520	5'59	5'222	1'653
4'6	9'053	0'928	0'456	0'228	8'972	1'066.10 <sup>-9</sup>	0'01021	0'033	101,823'89	4'321	5'210	1'732
4'8	9'268	0'968	0'455	0'228	9'187	6'501.10 <sup>-10</sup>	0'0167	0'014	118,525'444	3'069	4'926	1'809

TABLA Nº A-28

Determinación de las constantes de estabilidad de los complejos Ni-pirilidon-O-hidroxianilina. Cálculo de  $\bar{n}$ . 2ª va  
loración.

V	p <sub>a</sub> H	a	C <sub>a</sub> .10 <sup>3</sup>	C <sub>m</sub> .10 <sup>3</sup>	p <sub>c</sub> H	[H <sup>+</sup> ]	[OH <sup>-</sup> ].10 <sup>-3</sup>	C <sub>a</sub> (1-a).10 <sup>3</sup>	[A].10 <sup>-10</sup>	$\frac{[A][H]}{K_1} \cdot 10^5$	p <sup>A</sup>	$\bar{n}$
0'6	4'977	0'121	0'473	0'237	4'896	1'270.10 <sup>-5</sup>	---	0'416	79'77	40'32	8'098	0'294
1'2	5'093	0'242	0'471	0'235	5'012	9'727.10 <sup>-6</sup>	---	0'357	89'68	34'726	8'047	0'526
1'8	5'260	0'363	0'468	0'234	5'179	6'622.10 <sup>-6</sup>	---	0'298	110'532	29'138	7'956	0'759
2'0	5'325	0'404	0'467	0'233	5'244	5'702.10 <sup>-6</sup>	---	0'278	119'96	27'229	7'921	0'835
2'2	5'400	0'444	0'466	0'233	5'319	4'797.10 <sup>-6</sup>	---	0'259	133'116	25'420	7'876	0'909
2'4	5'483	0'484	0'465	0'233	5'40	3'981.10 <sup>-6</sup>	---	0'239	148'296	23'502	7'829	0'987
2'6	5'558	0'525	0'464	0'232	5'487	3'258.10 <sup>-6</sup>	---	0'220	167'113	21'674	7'778	1'065
3'0	5'909	0'605	0'463	0'231	5'828	1'485.10 <sup>-6</sup>	---	0'183	307'047	18'151	7'513	1'218
3'6	7'841	0'726	0'460	0'230	7'760	1'442.10 <sup>-8</sup>	0'0006256	0'126	22,056'16	12'661	5'656	1'440
3'8	8'111	0'766	0'459	0'230	8'030	9'332.10 <sup>-9</sup>	0'001167	0'107	29,116'00	10'816	5'536	1'513
4'0	8'317	0'807	0'458	0'229	8'236	5'807.10 <sup>-9</sup>	0'001875	0'088	38,878'25	8'987	5'410	1'590
4'2	8'406	0'847	0'458	0'229	8'325	3'926.10 <sup>-9</sup>	0'002301	0'070	46,260'85	7'230	5'335	1'664
4'4	8'649	0'888	0'457	0'228	8'568	2'704.10 <sup>-9</sup>	0'00407	0'051	51,305'55	5'522	5'289	1'739
4'6	8'910	0'928	0'456	0'228	8'829	1'482.10 <sup>-9</sup>	0'007345	0'033	60,385'05	4'034	5'165	1'793
4'8	9'198	0'968	0'455	0'228	9'117	7'638.10 <sup>-10</sup>	0'01426	0'014	92,942'03	2'826	5'032	1'831

TABLA N° A-29

Determinación de la constante de estabilidad del complejo Co(II)-piriliden-O-hidroxianilina. 1ª valoración.

<u>V</u>	<u>pH</u>	<u>V</u>	<u>pH</u>	<u>V</u>	<u>pH</u>
0	4'967	2'6	8'673	5'2	10'064
0'2	5'050	2'8	8'879	5'4	10'099
0'4	5'106	3'0	9'071	5'6	10'132
0'6	5'157	3'2	9'245	5'8	10'164
0'8	5'221	3'4	9'388	6'0	10'190
1'0	5'287	3'6	9'518	6'4	10'243
1'2	5'384	3'8	9'634	6'8	10'300
1'4	5'521	4'0	9'725	7'2	10'344
1'6	5'668	4'2	9'805	7'6	10'383
1'8	6'007	4'4	9'867	8'0	10'418
2'0	7'215	4'6	9'924	8'4	10'450
2'2	8'261	4'8	9'975	8'8	10'472
2'4	8'448	5'0	10'024		

TABLA N° A-30

Determinación de la constante de estabilidad del complejo Co(II)-piriliden-O-hidroxianilina. 2ª valoración.

<u>V</u>	<u>pH</u>	<u>V</u>	<u>pH</u>	<u>V</u>	<u>pH</u>
0	4'978	2'6	8'675	5'2	10'021
0'2	5'025	2'8	8'825	5'4	10'060
0'4	5'069	3'0	9'038	5'6	10'098
0'6	5'143	3'2	9'196	5'8	10'142
0'8	5'197	3'4	9'329	6'0	10'167
1'0	5'270	3'6	9'438	6'4	10'228
1'2	5'383	3'8	9'555	6'8	10'277
1'4	5'523	4'0	9'645	7'2	10'322
1'6	5'746	4'2	9'724	7'6	10'362
1'8	6'294	4'4	9'792	8'0	10'399
2'0	7'634	4'6	9'859	8'4	10'427
2'2	8'268	4'8	9'910	8'8	10'468
2'4	8'415	5'0	9'961		

TABLA N° A-31

Determinación de la constante de estabilidad del complejo Co(II)-piriliden-O-hidroxianilina. Cálculo de "m". 1ª valoración.

<u>pH</u>	<u>m</u>	<u>pH</u>	<u>m</u>
4'967	0	9'071	1'213
5'106	0'162	9'388	1'375
5'287	0'404	9'725	1'617
5'521	0'566	9'924	1'860
6'007	0'727	10'024	2'022
7'215	0'808	10'132	2'264
8'261	0'889	10'300	2'749
8'673	1'051	10'450	3'396

TABLA N° A-32

Determinación de la constante de estabilidad del complejo Co(II)-piriliden-O-hidroxianilina. Cálculo de  $\bar{n}$ . 1ª valoración.

V	pH	a	Ca. 10 <sup>3</sup>	Cm. 10 <sup>3</sup>	pCH	[H <sup>+</sup> ]	[OH <sup>-</sup> ]	Ca(1-a). 10 <sup>3</sup>	[A]. 10 <sup>10</sup>	$\frac{[A] \cdot [H^+]}{K_1} \cdot 10^5$	$\bar{n}$	pA
0'6	5'157	0'121	0'473	0'236	5'076	8'394.10 <sup>-6</sup>	---	0'416	121'98	40'76	0'277	7'914
0'8	5'221	0'161	0'472	0'236	5'140	7'244.10 <sup>-6</sup>	---	0'396	134'81	30'87	0'352	7'870
1	5'287	0'202	0'471	0'235	5'206	6'223.10 <sup>-6</sup>	---	0'376	149'26	36'97	0'431	7'826
1'2	5'384	0'242	0'471	0'235	5'303	4'977.10 <sup>-6</sup>	---	0'357	177'67	35'20	0'506	7'750
1'8	6'007	0'363	0'468	0'234	5'926	1'186.10 <sup>-6</sup>	---	0'298	628'66	29'68	0'732	7'201
2'0	7'215	0'404	0'467	0'233	7'134	7'345.10 <sup>-8</sup>	1'482.10 <sup>-7</sup>	0'278	9.510'19	27'81	0'811	6'023
2'2	8'261	0'444	0'466	0'233	8'180	6'607.10 <sup>-9</sup>	1'648.10 <sup>-6</sup>	0'259	99.201'69	26'09	0'838	5'023
2'4	8'448	0'484	0'465	0'232	8'367	4'295.10 <sup>-9</sup>	2'535.10 <sup>-6</sup>	0'239	141.265'64	24'15	0'902	4'849
2'6	8'673	0'525	0'464	0'232	8'592	2'558.10 <sup>-9</sup>	4'256.10 <sup>-6</sup>	0'220	220.223'25	22'42	0'939	4'657
3'0	8'071	0'605	0'463	0'231	8'990	1'023.10 <sup>-9</sup>	1'064.10 <sup>-5</sup>	0'183	475.487'47	19'36	0'960	4'323
3'4	9'388	0'686	0'461	0'230	9'307	4'932.10 <sup>-10</sup>	2'208.10 <sup>-5</sup>	0'145	850.983'29	16'71	0'908	4'070
3'6	9'518	0'726	0'460	0'230	9'437	3'656.10 <sup>-10</sup>	2'978.10 <sup>-5</sup>	0'126	1.070.348'36	15'58	0'857	3'970
3'8	9'634	0'766	0'459	0'229	9'553	2'799.10 <sup>-10</sup>	3'890.10 <sup>-5</sup>	0'107	1.309.399'07	14'59	0'795	3'883
4'0	9'725	0'807	0'458	0'229	9'644	2'269.10 <sup>-10</sup>	4'797.10 <sup>-5</sup>	0'088	1.505.317'94	13'59	0'749	3'892
4'2	9'805	0'847	0'458	0'228	9'724	1'888.10 <sup>-10</sup>	5'768.10 <sup>-5</sup>	0'070	1.698.793'22	12'77	0'703	3'769
4'4	9'867	0'888	0'457	0'228	9'786	1'637.10 <sup>-10</sup>	6'653.10 <sup>-5</sup>	0'051	1.803.514'72	11'75	0'698	3'743
4'6	9'924	0'928	0'456	0'228	9'843	1'435.10 <sup>-10</sup>	7'586.10 <sup>-5</sup>	0'033	1.905.618'95	10'88	0'687	3'719
4'8	9'975	0'968	0'455	0'227	9'894	1'276.10 <sup>-10</sup>	8'531.10 <sup>-5</sup>	0'014	1.955.068	9'93	0'705	3'709

TABLA N° A-33

Determinación de la constante de estabilidad del complejo Co(II)-piriliden-O-hidroxianilina. Cálculo de  $\bar{n}$ . 2ª valoración.

V	pH	a	Ca. 10 <sup>3</sup>	Cm. 10 <sup>3</sup>	pCH	[H <sup>+</sup> ]	[OH <sup>-</sup> ]	Ca(1-a). 10 <sup>3</sup>	A. 10 <sup>10</sup>	$\frac{[A] \cdot [H^+]}{K_1} \cdot 10^5$	$\bar{n}$	pA
0'6	5'143	0'121	0'473	0'235	5'062	8'669.10 <sup>-6</sup>	---	0'416	118'03	40'73	0'278	7'928
0'8	5'197	0'161	0'472	0'236	5'116	7'656.10 <sup>-6</sup>	---	0'396	127'42	38'83	0'355	7'895
1	5'270	0'202	0'471	0'235	5'189	6'471.10 <sup>-6</sup>	---	0'376	143'45	36'95	0'432	7'843
1'2	5'383	0'242	0'471	0'235	5'302	4'988.10 <sup>-6</sup>	---	0'357	177'27	35'19	0'507	7'75
1'8	6'294	0'363	0'468	0'234	6'213	6'123.10 <sup>-7</sup>	---	0'298	1.120'05	27'30	0'833	6'951
2'0	7'634	0'404	0'467	0'233	7'553	2'979.10 <sup>-8</sup>	---	0'278	23.439'45	27'79	0'801	5'630
2'2	8'268	0'444	0'466	0'233	8'187	6'50.10 <sup>-9</sup>	1'675.10 <sup>-6</sup>	0'259	100.730'35	26'07	0'838	4'996
2'4	8'415	0'484	0'465	0'232	8'334	4'634.10 <sup>-9</sup>	2'349.10 <sup>-6</sup>	0'239	130.830'52	24'13	0'908	4'88
2'6	8'675	0'525	0'464	0'232	8'594	2'547.10 <sup>-9</sup>	4'276.10 <sup>-6</sup>	0'220	221.194'07	22'43	0'938	4'65
3'0	9'038	0'605	0'463	0'231	8'957	1'104.10 <sup>-9</sup>	9'863.10 <sup>-6</sup>	0'193	438.833'20	19'28	0'979	4'358
3'4	9'329	0'686	0'461	0'230	9'248	5'649.10 <sup>-10</sup>	1'927.10 <sup>-5</sup>	0'145	730.476'61	16'43	0'972	4'136
3'6	9'438	0'726	0'460	0'230	9'357	4'395.10 <sup>-10</sup>	2'477.10 <sup>-5</sup>	0'126	861.738'88	15'07	0'970	4'064
3'8	9'555	0'766	0'459	0'229	9'474	3'357.10 <sup>-10</sup>	3'243.10 <sup>-5</sup>	0'107	1.043.336'79	14'55	0'914	3'931

TABLA N° A-34

Cálculo de la constante de estabilidad del complejo Cd(II)-piriliden-O-hidroxianilina. 1ª valoración.

V	0	0'2	0'4	0'6	0'8	1'0	1'2	1'4	1'6
pH	5'811	5'991	6'135	6'264	6'406	6'589	6'722	6'870	6'950

TABLA N° A-35

Cálculo de la constante de estabilidad del complejo Cd(II)-piriliden-O-hidroxianilina. 2ª valoración.

V	0	0'2	0'4	0'6	0'8	1'0	1'2	1'4	1'6
pH	5'823	6'015	6'188	6'340	6'482	6'641	6'770	6'903	7'087

TABLA N° A-36

Cálculo de la constante de estabilidad del complejo Cd(II)-piriliden-O-hidroxianilina. Cálculo de "m". 1ª valoración.

pH	5'811	5'991	6'135	6'264	6'406	6'589	6'870	6'950
m	0	0'081	0'161	0'241	0'322	0'403	0'565	0'646

TABLA N° A-37

Cálculo de la constante de estabilidad del complejo Cd(II)-piriliden-O-hidroxianilina. Cálculo de  $\alpha$ . 1ª valoración.

V	pH	a	$C_a \cdot 10^3$	$C_m \cdot 10^3$	pC <sub>H</sub>	[H <sup>+</sup> ]	[OH <sup>-</sup> ]	$C_a(1-a) \cdot 10^3$	$[A] \cdot 10^{-10}$	$\frac{[A][H]}{K_1} \cdot 10^{+3}$	$\alpha$	p <sup>A</sup>
0	5'811	0	0'476	0'238	5'730	1'862 · 10 <sup>-6</sup>	---	0'476	639'65	47'41	0'008	7'194
2	5'991	0'040	0'475	0'233	5'910	1'230 · 10 <sup>-6</sup>	---	0'456	928'77	45'48	0'085	7'032
4	6'135	0'081	0'474	0'237	6'054	8'831 · 10 <sup>-7</sup>	---	0'436	1237'7	43'51	0'164	6'907
6	6'264	0'121	0'473	0'237	6'183	6'561 · 10 <sup>-7</sup>	---	0'416	1590'22	41'53	0'243	6'798
8	6'406	0'161	0'472	0'236	6'325	4'713 · 10 <sup>-7</sup>	---	0'396	2100'11	39'55	0'324	6'678
10	6'589	0'202	0'471	0'236	6'508	3'104 · 10 <sup>-7</sup>	---	0'376	3040'37	37'57	0'404	6'517
12	6'722	0'242	0'471	0'235	6'641	2'285 · 10 <sup>-7</sup>	---	0'357	3922'14	35'67	0'486	6'406
14	6'870	0'282	0'470	0'235	6'789	1'625 · 10 <sup>-7</sup>	---	0'337	5121'84	33'13	0'590	6'290
16	6'950	0'323	0'469	0'234	6'869	1'352 · 10 <sup>-7</sup>	---	0'317	5887'31	31'69	0'650	6'230

TABLA N° A-38

Cálculo de la constante de estabilidad del complejo Cd(II)-piriliden-O-hidroxianilina. Cálculo de  $\alpha$ . 2ª valoración.

V	pH	a	$C_a \cdot 10^3$	$C_m \cdot 10^3$	pC <sub>H</sub>	[H <sup>+</sup> ]	[OH <sup>-</sup> ]	$C_a(1-a) \cdot 10^3$	$A \cdot 10^{-10}$	$\frac{[A][H]}{K_1} \cdot 10^5$	$\alpha$	p <sup>A</sup>
0	5'823	0	0'476	0'238	5'742	1'811 · 10 <sup>-6</sup>	---	0'476	657'74	47'42	0'007	7'182
2	6'015	0'040	0'475	0'238	5'934	1'164 · 10 <sup>-6</sup>	---	0'456	981'57	45'48	0'084	7'008
4	6'188	0'081	0'474	0'237	6'107	7'816 · 10 <sup>-7</sup>	---	0'436	1398'76	43'52	0'164	6'854
6	6'340	0'121	0'473	0'237	6'259	5'508 · 10 <sup>-7</sup>	---	0'416	1894'71	41'54	0'243	6'722
8	6'482	0'161	0'472	0'236	6'401	3'972 · 10 <sup>-7</sup>	---	0'396	2501'89	39'56	0'324	6'602
10	6'641	0'202	0'471	0'236	6'560	2'754 · 10 <sup>-7</sup>	---	0'376	3427'08	37'57	0'404	6'465
12	6'770	0'242	0'471	0'235	6'689	2'046 · 10 <sup>-7</sup>	---	0'357	4380'59	35'68	0'486	6'358
14	6'903	0'282	0'470	0'235	6'822	1'507 · 10 <sup>-7</sup>	---	0'337	5614'90	33'68	0'567	6'251
16	7'087	0'323	0'469	0'234	7'006	9'862 · 10 <sup>-8</sup>	---	0'317	8071'95	31'69	0'650	6'093

TABLA N° A-39

Cálculo de las constantes de estabilidad de los complejos Cu(II)-piriliden-O-hidroxianilina. 1ª valoración.

V	pH	V	pH	V	pH
0	4'395	2'6	6'519	5'2	9'147
0'2	4'472	2'8	6'964	5'4	9'256
0'4	4'539	3'0	7'323	5'6	9'352
0'6	4'631	3'2	7'581	5'8	9'437
0'8	4'716	3'4	7'789	6'0	9'512
1'0	4'798	3'6	7'984	6'2	9'599
1'2	4'893	3'8	8'201	6'4	9'675
1'4	5'017	4'0	8'368	6'6	9'752
1'6	5'138	4'2	8'516	6'8	9'828
1'8	5'293	4'4	8'661	7'0	9'904
2'0	5'475	4'6	8'785	7'2	9'979
2'2	5'716	4'8	8'920	7'4	10'054
2'4	6'073	5'0	9'047	7'6	10'129
				7'8	10'204
				8'0	10'279
				8'2	10'354
				8'4	10'429
				8'6	10'504
				8'8	10'579
				9'0	10'654
				9'2	10'729
				9'4	10'804
				9'6	10'879
				9'8	10'954
				10'0	11'029

TABLA N° A-40

Cálculo de las constantes de estabilidad de los complejos Cu(II)-piriliden-O-hidroxianilina. 2ª valoración.

V	pH	V	pH	V	pH
0	4'367	2'6	6'522	5'2	9'161
0'2	4'440	2'8	6'984	5'4	9'262
0'4	4'528	3'0	7'309	5'6	9'354
0'6	4'614	3'2	7'584	5'8	9'436
0'8	4'698	3'4	7'797	6'0	9'519
1'0	4'796	3'6	8'012	6'4	9'670
1'2	4'893	3'8	8'200	6'8	9'785
1'4	5'004	4'0	8'386	7'2	9'887
1'6	5'133	4'2	8'523	7'6	9'963
1'8	5'281	4'4	8'668	8'0	10'039
2'0	5'463	4'6	8'805	8'4	10'109
2'2	5'697	4'8	8'929	8'8	10'161
2'4	6'026	5'0	9'038	9'4	10'238

TABLA N° A-41

Cálculo de las constantes de estabilidad de los complejos Cu(II)-piriliden-O-hidroxianilina. Cálculo de "m". 1ª valoración.

pH	m	pH	m	pH	m
4'395	0	6'519	1'048	8'920	1'936
4'539	0'161	6'964	1'129	9'256	2'178
4'798	0'403	7'323	1'210	9'437	2'339
5'138	0'645	7'789	1'371	9'659	2'581
5'475	0'806	8'201	1'532	9'958	3'065
5'716	0'887	8'368	1'613	10'105	3'388
6'073	0'968	8'661	1'774	10'234	3'791

TABLA N° A-42

Cálculo de las constantes de estabilidad de los complejos Cu(II)-piriliden-O-hidroxianilina. Cálculo de  $\beta$ . 1ª valoración.

V	pH	a	Ca. 10 <sup>3</sup>	Cm. 10 <sup>3</sup>	pC <sub>H</sub>	[H <sup>+</sup> ]	[OH <sup>-</sup> ]	Ca(1-a)10 <sup>3</sup>	A. 10 <sup>10</sup>	$\frac{[A][H]}{K}$ 10 <sup>10</sup>	$\beta$	pA
0'6	4'631	0'121	0'473	0'226	4'550	2'818.10 <sup>-5</sup>	---	0'416	34'57	38'78	0'377	8'461
0'8	4'716	0'161	0'472	0'225	4'635	2'317.10 <sup>-5</sup>	---	0'396	40'42	37'28	0'441	8'393
1'0	4'798	0'202	0'471	0'225	4'717	1'918.10 <sup>-5</sup>	---	0'376	46'73	35'68	0'507	8'331
1'2	4'893	0'242	0'471	0'224	4'812	1'542.10 <sup>-5</sup>	---	0'357	55'64	34'15	0'578	8'255
1'8	5'293	0'363	0'468	0'223	5'212	6'138.10 <sup>-6</sup>	---	0'298	119'44	29'18	0'790	7'922
2'0	5'475	0'404	0'467	0'223	5'394	4'036.10 <sup>-6</sup>	---	0'278	170'51	27'39	0'866	7'768
2'2	5'716	0'444	0'466	0'222	5'635	2'317.10 <sup>-6</sup>	---	0'259	278'28	25'67	0'943	7'555
2'4	6'073	0'484	0'465	0'222	5'992	1'018.10 <sup>-6</sup>	---	0'239	587'24	23'79	1'023	7'231
2'6	6'519	0'525	0'464	0'221	6'438	3'647.10 <sup>-7</sup>	---	0'220	1.512'81	21'96	1'106	6'820
3'0	7'323	0'605	0'463	0'221	7'242	5'728.10 <sup>-8</sup>	1'901.10 <sup>-7</sup>	0'183	8.014'57	18'27	1'268	6'096
3'4	7'789	0'686	0'461	0'220	7'708	1'959.10 <sup>-8</sup>	5'559.10 <sup>-7</sup>	0'145	18.519'36	14'44	1'430	5'732
3'6	7'984	0'726	0'460	0'219	7'903	1'250.10 <sup>-8</sup>	8'709.10 <sup>-7</sup>	0'126	25.143'43	12'51	1'518	5'599
3'8	8'201	0'766	0'459	0'219	8'120	7'585.10 <sup>-9</sup>	1'435.10 <sup>-6</sup>	0'107	35.911'49	10'84	1'584	5'445
4'0	8'368	0'807	0'458	0'219	8'287	5'164.10 <sup>-9</sup>	2'109.10 <sup>-6</sup>	0'080	39.941'48	8'21	1'698	5'398
4'2	8'516	0'847	0'458	0'218	8'435	3'673.10 <sup>-9</sup>	2'965.10 <sup>-6</sup>	0'070	49.901'46	7'29	1'743	5'342
4'4	8'661	0'888	0'457	0'218	8'580	2'630.10 <sup>-9</sup>	4'139.10 <sup>-6</sup>	0'051	52.665'08	5'51	1'819	5'278
4'6	8'785	0'928	0'456	0'217	8'704	1'977.10 <sup>-9</sup>	5'508.10 <sup>-6</sup>	0'033	48.928'72	3'85	1'901	5'310
4'8	8'920	0'968	0'455	0'217	8'839	1'449.10 <sup>-9</sup>	7'516.10 <sup>-6</sup>	0'014	37.300'33	2'15	1'980	---

TABLA N° A-43

Cálculo de las constantes de estabilidad de los complejos Cu(II)-piriliden-O-hidroxianilina. Cálculo de n. 2ª valoración.

V	pH	a	C <sub>a</sub> .10 <sup>3</sup>	C <sub>m</sub> .10 <sup>3</sup>	p <sub>C</sub> H	[H <sup>+</sup> ]	[OH <sup>-</sup> ]	C <sub>a</sub> (1-a)10 <sup>3</sup>	A.10 <sup>10</sup>	$\frac{[A][I]}{K^1} \cdot 10^{10}$	n	p <sup>A</sup>
0'6	4'614	0'121	0'473	0'226	4'533	2'931,10 <sup>-5</sup>	---	0'416	33'14	30'68	0'381	8'479
0'8	4'698	0'161	0'472	0'225	4'617	2'415,10 <sup>-5</sup>	---	0'396	30'68	37'18	0'445	8'412
1'0	4'796	0'202	0'471	0'225	4'715	1'927,10 <sup>-5</sup>	---	0'376	46'50	35'66	0'508	8'332
1'2	4'893	0'242	0'471	0'224	4'812	1'542,10 <sup>-5</sup>	---	0'357	55'64	34'15	0'578	8'255
1'8	5'281	0'363	0'468	0'223	5'200	6'309,10 <sup>-6</sup>	---	0'298	116'14	29'17	0'790	7'935
2'0	5'463	0'404	0'467	0'223	5'382	4'149,10 <sup>-6</sup>	---	0'278	165'80	27'38	0'866	7'780
2'2	5'697	0'444	0'466	0'222	5'616	2'421,10 <sup>-6</sup>	---	0'259	266'22	25'66	0'943	7'574
2'4	6'026	0'484	0'465	0'222	5'945	1'135,10 <sup>-5</sup>	---	0'239	526'45	23'78	1'023	7'270
2'6	6'522	0'525	0'464	0'221	6'441	3'622,10 <sup>-7</sup>	---	0'220	1,523'27	21'96	1'105	6'817
3'0	7'309	0'605	0'463	0'221	7'228	5'916,10 <sup>-8</sup>	1'841,10 <sup>-7</sup>	0'183	7,775'69	18'31	1'263	6'109
3'4	7'797	0'686	0'461	0'220	7'716	1'923,10 <sup>-8</sup>	5'662,10 <sup>-7</sup>	0'145	18,864'76	14'44	1'430	5'724
3'6	8'012	0'726	0'460	0'219	7'931	1'172,10 <sup>-8</sup>	9'289,10 <sup>-7</sup>	0'126	27,202'73	12'69	1'508	5'565
3'8	8'200	0'766	0'459	0'219	8'119	7'603,10 <sup>-9</sup>	1'432,10 <sup>-6</sup>	0'107	35,825'49	10'84	1'584	5'446
4'0	8'386	0'807	0'458	0'219	8'305	4'954,10 <sup>-9</sup>	2'198,10 <sup>-6</sup>	0'080	41,679'73	8'22	1'697	5'380
4'2	8'523	0'847	0'458	0'218	8'442	3'614,10 <sup>-9</sup>	3'013,10 <sup>-6</sup>	0'070	50,749'49	7'30	1'742	5'294
4'4	8'668	0'888	0'457	0'218	8'587	2'588,10 <sup>-9</sup>	4'207,10 <sup>-6</sup>	0'051	53,585'77	5'52	1'818	5'271

TABLA N° A-44

Cálculo de las constantes de estabilidad de los complejos Mn(II)-piriliden-O-hidroxianilina. 1ª valoración.

V	pH	V	pH	V	pH
0	6'236	2'6	9'254	5'2	9'880
0'2	6'729	2'8	9'321	5'4	9'920
0'4	7'307	3'0	9'384	5'6	9'950
0'6	7'669	3'2	9'440	5'8	9'978
0'8	7'786	3'4	9'493	6'0	10'009
1	7'952	3'6	9'543	6'4	10'061
1'2	8'172	3'8	9'588	6'8	10'106
1'4	8'434	4'0	9'630	7'2	10'140
1'6	8'669	4'2	9'681	7'6	10'180
1'8	8'839	4'4	9'726	8'0	10'208
2	8'972	4'6	9'767	8'4	10'239
2'2	9'074	4'8	9'802	8'8	10'264
2'4	9'166	5'0	9'837	9'4	10'311

TABLA N° A-45

Cálculo de las constantes de estabilidad de los complejos Mn(II)-piriliden-O-hidroxianilina. 2ª valoración.

V	pH	V	pH	V	pH
0	6'490	2'6	9'244	5'0	9'840
0'2	7'016	2'8	8'322	5'2	9'880
0'4	7'432	3'0	9'385	5'4	9'915
0'6	7'675	3'2	9'447	5'6	9'952
0'8	7'838	3'4	9'499	5'8	9'984
1'0	8'012	3'6	9'552	6'0	10'013
1'2	8'197	3'8	9'590	6'4	10'073
1'4	8'422	4'0	9'649	6'8	10'112
1'6	8'661	4'2	9'689	7'2	10'158
1'8	8'838	4'4	9'730	7'6	10'186
2'2	9'077	4'6	9'772	8'0	10'228
2'4	9'168	4'8	9'811	8'4	10'238
				8'8	10'270
				9'4	10'316

TABLA N° A-46

Cálculo de las constantes de estabilidad de los complejos Mn(II)-pirilidon-O-hidroxianilina. Cálculo de "m". 1ª valoración

pH	m	pH	m
6'236	0'	9'493	1'372
6'729	0'00	9'500	1'534
7'307	0'161	9'681	1'695
7'706	0'323	9'802	1'937
8'434	0'565	9'920	2'179
8'839	0'726	10'061	2'583
9'074	0'888	10'208	3'229
9'321	1'130	10'311	3'794

TABLA N° A-47

Cálculo de las constantes de estabilidad de los complejos Mn(II)-piriliden-O-hidroxianilina. Cálculo de  $\beta$ . 1ª valoración.

V	pH	a	Ca. 10 <sup>3</sup>	Cm. 10 <sup>3</sup>	p <sub>C</sub> H	[H <sup>+</sup> ]	[OH <sup>-</sup> ]	Ca(1-a).10 <sup>3</sup>	A. 10 <sup>10</sup>	$\frac{[A][H]}{K^1} \cdot 10^5$	$\beta$	p <sub>A</sub>
0'6	7'669	0'121	0'473	0'237	7'588	2'582.10 <sup>-8</sup>	4'217.10 <sup>-7</sup>	0'416	40,510'70	41'64	0'223	5'392
0'8	7'786	0'161	0'472	0'236	7'705	1'972.10 <sup>-8</sup>	5'521.10 <sup>-7</sup>	0'396	50,511'63	39'65	0'298	5'296
1'0	7'952	0'202	0'471	0'236	7'871	1'346.10 <sup>-8</sup>	8'091.10 <sup>-7</sup>	0'376	70,320'26	37'68	0'369	5'153
1'2	8'172	0'242	0'471	0'235	8'091	8'109.10 <sup>-9</sup>	1'343.10 <sup>-7</sup>	0'357	111,007'23	35'83	0'432	4'954
1'8	8'839	0'363	0'468	0'234	8'758	1'746.10 <sup>-9</sup>	6'237.10 <sup>-6</sup>	0'298	437,710'96	30'42	0'512	4'359
2'0	8'972	0'404	0'467	0'234	8'891	1'285.10 <sup>-9</sup>	8'472.10 <sup>-6</sup>	0'278	560,013'75	28'65	0'532	4'252
2'2	9'074	0'444	0'466	0'233	8'993	1'016.10 <sup>-9</sup>	1'071.10 <sup>-5</sup>	0'259	666,842'05	26'97	0'556	4'176
2'4	9'165	0'484	0'465	0'233	9'085	8'222.10 <sup>-10</sup>	1'324.10 <sup>-5</sup>	0'239	770,648'11	25'22	0'582	4'113
2'6	9'254	0'525	0'464	0'232	9'173	6'714.10 <sup>-10</sup>	1'622.10 <sup>-5</sup>	0'220	891,284'84	23'82	0'589	4'049
3'0	9'384	0'605	0'463	0'231	9'303	4'977.10 <sup>-10</sup>	2'188.10 <sup>-5</sup>	0'183	1,034,073'86	20'49	0'669	3'985
3'4	9'493	0'686	0'461	0'231	9'412	3'872.10 <sup>-10</sup>	2'812.10 <sup>-5</sup>	0'145	1,123,133'88	17'31	0'760	3'949
3'6	9'543	0'726	0'460	0'230	9'462	3'451.10 <sup>-10</sup>	3'155.10 <sup>-5</sup>	0'126	1,146,814'26	15'75	0'817	3'940
3'8	9'588	0'766	0'459	0'230	9'507	3'112.10 <sup>-10</sup>	3'499.10 <sup>-5</sup>	0'107	1,146,140'35	14'19	0'880	3'941
4'0	9'630	0'807	0'458	0'229	9'549	2'825.10 <sup>-10</sup>	3'855.10 <sup>-5</sup>	0'080	1,054,150'79	11'85	1'012	3'977
4'2	9'681	0'847	0'458	0'229	9'600	2'512.10 <sup>-10</sup>	4'335.10 <sup>-5</sup>	0'070	1,133,499'99	11'33	1'010	3'945
4'4	9'726	0'888	0'457	0'228	9'645	2'265.10 <sup>-10</sup>	4'808.10 <sup>-5</sup>	0'051	1,098,845'50	9'91	1'088	3'959
4'6	9'767	0'928	0'456	0'228	9'686	2'061.10 <sup>-10</sup>	5'284.10 <sup>-5</sup>	0'033	1,046,240'08	8'58	1,207	3'960
4'8	9'802	0'968	0'455	0'228	9'721	1'901.10 <sup>-10</sup>	5'728.10 <sup>-5</sup>	0'014	941,900'89	7'13	1'269	4'026

TABLA N° A-48

Cálculo de las constantes de estabilidad de los complejos Mn(II)-piriliden-O-hidroxianilina. Cálculo de  $\beta$ . 2ª valoración.

V	pH	a	Ca. 10 <sup>3</sup>	Cm. 10 <sup>3</sup>	p <sub>C</sub> H	[H <sup>+</sup> ]	[OH <sup>-</sup> ]	Ca(1-a).10 <sup>3</sup>	A. 10 <sup>10</sup>	$\frac{[A][H]}{K^1} \cdot 10^5$	$\beta$	p <sub>A</sub>
0'6	7'675	0'121	0'473	0'237	7'594	2'546.10 <sup>-8</sup>	4'276.10 <sup>-7</sup>	0'416	41,084'14	41'64	0'221	5'38
0'8	7'838	0'161	0'472	0'236	7'757	1'749.10 <sup>-8</sup>	6'223.10 <sup>-7</sup>	0'396	56,962'34	39'66	0'295	5'244
1'0	8'012	0'202	0'471	0'236	7'931	1'172.10 <sup>-8</sup>	9'289.10 <sup>-7</sup>	0'376	80,786'34	37'69	0'364	5'092
1'2	8'197	0'242	0'471	0'235	8'116	7'656.10 <sup>-9</sup>	1'422.10 <sup>-6</sup>	0'357	117,601'37	35'84	0'429	4'929
1'8	8'838	0'363	0'468	0'234	8'757	1'749.10 <sup>-9</sup>	6'223.10 <sup>-6</sup>	0'298	436,940'07	30'42	0'513	4'359
2'0	8'971	0'404	0'467	0'234	8'890	1'288.10 <sup>-9</sup>	8'453.10 <sup>-6</sup>	0'278	558,672'31	28'64	0'533	4'253
2'2	9'077	0'444	0'466	0'233	8'996	1'009.10 <sup>-9</sup>	1'079.10 <sup>-5</sup>	0'258	669,177'88	26'88	0'559	4'174
2'4	9'168	0'484	0'465	0'233	9'087	8'185.10 <sup>-10</sup>	1'330.10 <sup>-5</sup>	0'239	774,315'94	25'23	0'580	4'111
2'6	9'244	0'525	0'464	0'232	9'163	6'870.10 <sup>-10</sup>	1'585.10 <sup>-5</sup>	0'220	862,380'20	23'58	0'611	4'064
3'0	9'385	0'605	0'463	0'231	9'304	4'966.10 <sup>-10</sup>	2'193.10 <sup>-5</sup>	0'183	1,036,617'32	20'49	0'668	3'984
3'4	9'499	0'686	0'461	0'231	9'418	3'819.10 <sup>-10</sup>	2'851.10 <sup>-5</sup>	0'145	1,141,285'99	17'35	0'750	3'943
3'6	9'552	0'726	0'460	0'230	9'471	3'381.10 <sup>-10</sup>	3'221.10 <sup>-5</sup>	0'126	1,175,461'46	15'82	0'801	3'929
3'8	9'590	0'766	0'459	0'230	9'509	3'097.10 <sup>-10</sup>	3'516.10 <sup>-5</sup>	0'107	1,153,070'45	14'22	0'876	3'958
4'0	9'649	0'807	0'458	0'229	9'568	2'704.10 <sup>-10</sup>	4'027.10 <sup>-5</sup>	0'080	1,117,301'18	12'03	0'987	3'957
4'2	9'689	0'847	0'458	0'229	9'608	2'466.10 <sup>-10</sup>	4'416.10 <sup>-5</sup>	0'070	1,162,895'05	11'42	0'993	3'934
4'4	9'730	0'888	0'457	0'228	9'649	2'244.10 <sup>-10</sup>	4'853.10 <sup>-5</sup>	0'051	1,114,168'27	9'95	1'079	3'953
4'6	9'772	0'928	0'456	0'228	9'691	2'037.10 <sup>-10</sup>	5'345.10 <sup>-5</sup>	0'033	1,056,089'35	8'64	1'153	3'972
4'8	9'811	0'968	0'455	0'228	9'730	1'862.10 <sup>-10</sup>	5'848.10 <sup>-5</sup>	0'014	977,818'26	7'24	1'249	4'009

TABLA N° A-49

Cálculo de las constantes de estabilidad de los complejos Pb(II)-pirilidén-O-hidroxianilina, 1ª valoración.

<u>V</u>	<u>pH</u>	<u>V</u>	<u>pH</u>	<u>V</u>	<u>pH</u>
0	5'211	2'6	7'757	5'2	9'424
0'2	5'283	2'8	8'233	5'4	9'469
0'4	5'346	3'0	8'485	5'6	9'517
0'6	5'424	3'2	8'658	5'8	9'565
0'8	5'511	3'4	8'770	6'0	9'600
1'0	5'598	3'6	8'899	6'4	9'688
1'2	5'695	3'8	8'984	6'8	9'769
1'4	5'797	4'0	9'064	7'2	9'825
1'6	5'918	4'2	9'141	7'6	9'886
1'8	6'084	4'4	9'204	8'0	9'953
2	6'293	4'6	9'283	8'4	10'003
2'2	6'601	4'8	9'314	8'8	10'051
2'4	6'968	5'0	9'368	9'4	10'120

TABLA N° A-50

Cálculo de las constantes de estabilidad de los complejos Pb(II)-pirilidén-O-hidroxianilina, 2ª valoración.

<u>V</u>	<u>pH</u>	<u>V</u>	<u>pH</u>	<u>V</u>	<u>pH</u>
0	5'317	2'6	7'956	5'2	9'508
0'2	5'394	2'8	8'373	5'4	9'559
0'4	5'450	3'0	8'613	5'6	9'609
0'6	5'536	3'2	8'768	5'8	9'652
0'8	5'613	3'4	8'891	6'0	9'692
1'0	5'694	3'6	8'982	6'4	9'760
1'2	5'798	3'8	9'070	6'8	9'854
1'4	5'907	4'0	9'152	7'2	9'923
1'6	6'051	4'2	9'218	7'6	9'991
1'8	6'225	4'4	9'284	8'4	10'092
2'0	6'465	4'6	9'343	8'8	10'157
2'2	6'805	4'8	9'394	9'4	10'226
2'4	7'276	5'0	9'447		

TABLA N° A-51

Cálculo de las constantes de estabilidad de los complejos -- Pb(II)-pirilidén-O-hidroxianilina. Cálculo de "m", 1ª valoración.

<u>pH</u>	<u>m</u>	<u>pH</u>	<u>m</u>
5'211	0	8'233	1'129
5'424	0'242	8'770	1'372
5'695	0'484	8'984	1'534
5'919	0'645	9'141	1'695
6'293	0'807	9'314	1'937
6'601	0'888	9'469	2'179
6'968	0'968	9'825	2'905
7'757	1'049	10'003	3'389

TABLA Nº A-52

Cálculo de las constantes de estabilidad de los complejos Pb(II)-piriliden-O-hidroxianilina. Cálculo de "n". 1ª valoración.

V	pH	a	Ca. 10 <sup>3</sup>	Cm. 10 <sup>3</sup>	p <sub>c</sub> H	[H <sup>+</sup> ]	[OH <sup>-</sup> ]	Ca(1-a). 10 <sup>3</sup>	[A]. 10 <sup>10</sup>	$\frac{[A] \cdot [H^+]}{K_1}$	n	p <sub>A</sub>
0'4	5'346	0'081	0'474	0'237	5'268	8'432.10 <sup>-6</sup>	---	0'436	199'11	43'05	0'183	7'701
0'6	5'424	0'121	0'473	0'237	5'343	4'539.10 <sup>-6</sup>	---	0'416	227'71	41'14	0'260	7'643
0'8	5'511	0'161	0'472	0'236	5'430	3'715.10 <sup>-6</sup>	---	0'396	265'25	39'23	0'338	7'576
1'0	5'598	0'202	0'471	0'236	5'517	3'041.10 <sup>-6</sup>	---	0'376	308'08	37'29	0'416	7'511
1'2	5'695	0'242	0'471	0'235	5'614	2'432.10 <sup>-6</sup>	---	0'357	366'23	35'46	0'495	7'436
1'8	6'084	0'363	0'468	0'234	6'003	9'931.10 <sup>-7</sup>	---	0'298	751'26	29'70	0'731	7'124
2'0	6'293	0'404	0'467	0'234	6'212	6'138.10 <sup>-7</sup>	---	0'278	1,135'21	27'74	0'810	6'945
2'2	6'601	0'444	0'466	0'233	6'520	3'020.10 <sup>-7</sup>	---	0'259	2,151'82	25'87	0'889	6'667
2'4	6'968	0'484	0'465	0'233	6'887	1'297.10 <sup>-7</sup>	---	0'239	4,626'38	23'88	0'969	6'335
2'6	7'757	0'525	0'464	0'232	7'676	2'109.10 <sup>-8</sup>	5'164.10 <sup>-7</sup>	0'220	26,262'88	22'05	1'038	5'581
3'0	8'485	0'605	0'463	0'231	8'377	4'197.10 <sup>-9</sup>	2'544.10 <sup>-6</sup>	0'183	111,082'23	18'56	1'153	4'954
3'4	8'770	0'686	0'461	0'231	8'689	2'046.10 <sup>-9</sup>	5'321.10 <sup>-6</sup>	0'145	184,558'33	15'03	1'265	4'734
3'6	8'899	0'726	0'460	0'230	8'818	1'520.10 <sup>-9</sup>	7'161.10 <sup>-6</sup>	0'126	220,666'07	13'32	1'325	4'657
3'8	8'984	0'766	0'459	0'230	8'903	1'250.10 <sup>-9</sup>	8'709.10 <sup>-6</sup>	0'107	232,528'81	11'57	1'391	4'633
4'0	9'064	0'807	0'458	0'229	8'983	1'040.10 <sup>-9</sup>	1'047.10 <sup>-5</sup>	0'080	218,519'84	8'49	1'536	4'623

TABLA Nº A-53

Cálculo de las constantes de estabilidad de los complejos Pb(II)-piriliden-O-hidroxianilina. Cálculo de "n". 2ª valoración.

V	pH	a	Ca. 10 <sup>3</sup>	Cm. 10 <sup>3</sup>	p <sub>c</sub> H	[H <sup>+</sup> ]	[OH <sup>-</sup> ]	Ca(1-a). 10 <sup>3</sup>	[A]. 10 <sup>10</sup>	$\frac{[A] \cdot [H^+]}{K_1}$	n	p <sub>A</sub>
0'4	5'450	0'081	0'474	0'237	5'369	4'275.10 <sup>-6</sup>	---	0'436	253'68	43'17	0'178	7'596
0'6	5'536	0'121	0'473	0'237	5'455	3'507.10 <sup>-6</sup>	---	0'416	295'46	41'25	0'255	7'529
0'8	5'613	0'161	0'472	0'236	5'532	2'938.10 <sup>-6</sup>	---	0'396	336'07	39'30	0'335	7'473
1'0	5'694	0'202	0'471	0'236	5'613	2'438.10 <sup>-6</sup>	---	0'376	384'90	37'35	0'413	7'415
1'2	5'798	0'242	0'471	0'235	5'717	1'919.10 <sup>-6</sup>	---	0'357	464'80	35'51	0'493	7'333
1'8	6'225	0'363	0'468	0'234	6'144	7'178.10 <sup>-7</sup>	---	0'298	1,040'36	29'73	0'729	6'983
2'0	6'465	0'404	0'467	0'234	6'384	4'130.10 <sup>-7</sup>	---	0'278	1,688'37	27'76	0'809	6'772
2'2	6'805	0'444	0'466	0'233	6'724	1'888.10 <sup>-7</sup>	---	0'259	3,443'50	25'88	0'888	6'463
2'4	7'276	0'484	0'465	0'233	7'195	6'383.10 <sup>-8</sup>	1'706.10 <sup>-7</sup>	0'239	9,409'93	23'91	0'965	6'026
2'6	7'956	0'525	0'464	0'232	7'875	1'333.10 <sup>-8</sup>	8'166.10 <sup>-7</sup>	0'220	41,609'74	22'08	1'030	5'380
3'0	8'613	0'605	0'463	0'231	8'532	2'938.10 <sup>-9</sup>	3'707.10 <sup>-6</sup>	0'183	159,635'12	18'67	1'127	4'797
3'4	8'891	0'686	0'461	0'231	8'810	1'549.10 <sup>-9</sup>	7'031.10 <sup>-6</sup>	0'145	246,547'37	15'20	1'230	4'608
3'6	8'982	0'726	0'460	0'230	8'901	1'256.10 <sup>-9</sup>	8'669.10 <sup>-6</sup>	0'126	269,337'99	13'47	1'297	4'569
3'8	9'070	0'766	0'459	0'230	8'989	1'233.10 <sup>-9</sup>	1'062.10 <sup>-5</sup>	0'107	239,628'09	11'76	1'380	4'620
4'0	9'152	0'807	0'458	0'229	9'071	8'492.10 <sup>-10</sup>	1'282.10 <sup>-5</sup>	0'080	274,568'82	9'28	1'475	4'561
4'2	9'218	0'847	0'458	0'229	9'137	7'294.10 <sup>-10</sup>	1'493.10 <sup>-5</sup>	0'070	292,492'68	8'49	1'501	4'534

TABLA N° A-54

Cálculo de las constantes de estabilidad de los complejos Zn(II)-piriliden-O-hidroxi-anilina, 1ª valoración.

V	pH	V	pH	V	pH
0	5'387	2'6	6'581	5'2	9'297
0'2	5'459	2'8	6'788	5'4	9'420
0'4	5'541	3'0	7'122	5'6	9'527
0'6	5'611	3'2	7'949	5'8	9'615
0'8	5'682	3'4	8'114	6'0	9'691
1'0	5'780	3'6	8'260	6'4	9'833
1'2	5'850	3'8	8'418	6'8	9'948
1'4	5'926	4'0	8'554	7'2	10'036
1'6	6'036	4'2	8'651	7'6	10'114
1'8	6'139	4'4	8'714	8	10'190
2'0	6'243	4'6	8'884	8'4	10'240
2'2	6'326	4'8	9'024	8'8	10'298
2'4	6'410	5'0	9'161	9'4	10'352

TABLA N° A-55

Cálculo de las constantes de estabilidad de los complejos Zn(II)-piriliden-O-hidroxi-anilina, 2ª valoración.

V	pH	V	pH
0	5'383	2'4	6'406
0'2	5'441	2'6	6'587
0'4	5'544	2'8	6'798
0'6	5'614	3'0	7'121
0'8	5'670	3'2	7'950
1'0	5'788	3'4	8'112
1'2	5'845	3'6	8'266
1'4	5'921	3'8	8'422
1'6	5'995	4'0	8'557
1'8	6'098	4'2	8'655
2'0	6'191	4'4	8'720
2'2	6'293	4'8	9'028

TABLA N° A-56

Cálculo de las constantes de estabilidad de los complejos Zn(II)-piriliden-O-hidroxi-anilina. Cálculo de "m". 1ª valoración.

pH	m	pH	m
5'387	0	8'114	1'372
5'541	0'161	8'418	1'533
5'780	0'403	8'651	1'695
6'036	0'645	8'889	1'856
6'243	0'807	9'161	2'018
6'410	0'968	9'420	2'179
6'788	1'130	9'691	2'421
7'122	1'210	10'036	2'906
7'949	1'291	10'240	3'389

TABLA N° A-57

Cálculo de las constantes de estabilidad de los complejos Zn(II)-piriliden-O-hidroxi-anilina. Cálculo de "n". 1ª valoración.

V	pH	a	Ca. 10 <sup>3</sup>	Cu. 10 <sup>3</sup>	p <sub>H</sub>	[H <sup>+</sup> ]	[OH <sup>-</sup> ]	Ca(1-a). 10 <sup>3</sup>	[A]	$\frac{[A][H]}{K}$	n	pA
0'4	5'541	0'081	0'474	0'237	5'460	3'467.10 <sup>-6</sup>	---	0'436	313'38	43'25	0'175	7'504
0'6	5'611	0'121	0'473	0'237	5'530	2'951.10 <sup>-6</sup>	---	0'416	351'60	41'30	0'253	7'454
0'8	5'682	0'161	0'472	0'236	5'601	2'506.10 <sup>-6</sup>	---	0'396	394'44	39'35	0'333	7'404
1'0	5'180	0'202	0'471	0'236	5'699	1'999.10 <sup>-6</sup>	---	0'376	469'98	37'40	0'411	7'328
1'2	5'850	0'242	0'471	0'235	5'769	1'702.10 <sup>-6</sup>	---	0'357	524'39	35'53	0'492	7'280
1'8	6'139	0'363	0'468	0'234	6'058	8'749.10 <sup>-7</sup>	---	0'298	853'10	29'71	0'730	7'069
2'0	6'243	0'404	0'467	0'234	6'162	6'886.10 <sup>-7</sup>	---	0'278	1.011'63	27'73	0'811	6'995
2'2	6'326	0'444	0'466	0'233	6'245	5'688.10 <sup>-7</sup>	---	0'259	1.141'31	25'84	0'890	6'942
2'4	6'410	0'484	0'465	0'233	6'329	4'688.10 <sup>-7</sup>	---	0'239	1.278'13	23'85	0'971	6'893
2'6	6'581	0'525	0'464	0'232	6'500	3'162.10 <sup>-7</sup>	---	0'220	1.745'24	21'97	1'052	6'758
3'0	7'122	0'605	0'463	0'231	7'041	9'099.10 <sup>-8</sup>	1'197.10 <sup>-7</sup>	0'183	5.052'95	18'30	1'209	6'296
3'4	8'114	0'686	0'461	0'231	8'033	9'268.10 <sup>-9</sup>	1'175.10 <sup>-6</sup>	0'145	39.619'29	14'61	1'346	5'402
3'6	8'260	0'726	0'460	0'230	8'179	6'622.10 <sup>-9</sup>	1'644.10 <sup>-6</sup>	0'126	48.420'68	12'76	1'424	5'315
3'8	8'418	0'766	0'459	0'230	8'337	4'602.10 <sup>-9</sup>	2'366.10 <sup>-6</sup>	0'107	59.697'39	10'93	1'494	5'224
4'0	8'554	0'807	0'458	0'229	8'473	3'365.10 <sup>-9</sup>	3'236.10 <sup>-6</sup>	0'080	62.136'35	8'32	1'609	5'207
4'2	8'651	0'847	0'458	0'229	8'570	2'691.10 <sup>-9</sup>	4'046.10 <sup>-6</sup>	0'070	69.120'61	7'40		
4'4	8'714	0'888	0'457	0'228	8'633	2'328.10 <sup>-9</sup>	4'677.10 <sup>-6</sup>	0'051	60.077'59	5'57		
4'8	9'024	0'968	0'455	0'228	8'943	1'140.10 <sup>-9</sup>	9'549.10 <sup>-6</sup>	0'033	93.757'09	4'25		

TABLA N° A-58

Cálculo de las constantes de estabilidad de los complejos Zn(II)-piriliden-O-hidroxianilina. Cálculo de "n". 1ª valoración.

V	pH	a	C <sub>a</sub> .10 <sup>3</sup>	C <sub>m</sub> .10 <sup>3</sup>	pC <sub>H</sub>	[H <sup>+</sup> ]	[OH <sup>-</sup> ]	C <sub>a</sub> (1-a).10 <sup>3</sup>	[A].10 <sup>10</sup>	$\frac{[A][H^+]}{K}$ .10 <sup>5</sup>	n	p <sup>A</sup>
0.4	5.544	0.081	0.474	0.237	5.463	3.443.10 <sup>-6</sup>	---	0.436	315.59	43.25	0.175	7.500
0.6	5.614	0.121	0.473	0.237	5.533	2.931.10 <sup>-6</sup>	---	0.416	354.02	41.31	0.253	7.451
0.8	5.670	0.161	0.472	0.236	5.599	2.576.10 <sup>-6</sup>	---	0.396	383.65	39.34	0.333	7.416
1.0	5.788	0.202	0.471	0.236	5.707	1.963.10 <sup>-6</sup>	---	0.376	478.64	37.40	0.411	7.319
1.2	5.845	0.242	0.471	0.235	5.764	1.722.10 <sup>-6</sup>	---	0.357	518.27	35.53	0.492	7.285
1.8	6.098	0.363	0.468	0.234	5.017	9.616.10 <sup>-7</sup>	---	0.298	775.96	29.70	0.731	7.11
2.0	6.191	0.404	0.467	0.234	6.110	7.762.10 <sup>-7</sup>	---	0.278	897.18	27.72	0.811	7.047
2.2	6.293	0.444	0.466	0.233	6.212	6.138.10 <sup>-7</sup>	---	0.259	1,057.45	25.84	0.890	6.976
2.4	6.406	0.484	0.465	0.233	6.325	4.731.10 <sup>-7</sup>	---	0.239	1,266.49	23.85	0.971	6.897
2.6	6.587	0.525	0.464	0.232	6.506	3.119.10 <sup>-7</sup>	---	0.220	1,769.34	21.97	1.052	6.752
3.0	7.121	0.605	0.463	0.231	7.040	9.120.10 <sup>-8</sup>	1.194.10 <sup>-7</sup>	0.183	5,041.30	18.30	1.210	6.297
3.4	8.112	0.686	0.461	0.231	8.031	9.311.10 <sup>-9</sup>	1.169.10 <sup>-6</sup>	0.145	39,434.70	14.62	1.346	5.404
3.6	8.266	0.726	0.460	0.230	8.185	6.531.10 <sup>-9</sup>	1.667.10 <sup>-6</sup>	0.126	49,104.19	12.77	1.423	5.309
3.8	8.422	0.766	0.459	0.230	8.341	4.560.10 <sup>-9</sup>	2.388.10 <sup>-6</sup>	0.107	60,259.35	10.94	1.494	5.219
4.0	8.557	0.807	0.458	0.229	8.476	3.342.10 <sup>-9</sup>	3.258.10 <sup>-6</sup>	0.080	62,580.52	8.32	1.509	5.203
4.2	8.655	0.847	0.458	0.229	8.554	2.792.10 <sup>-9</sup>	3.899.10 <sup>-6</sup>	0.070	66,487.92	7.39	1.648	5.177
4.4	8.720	0.888	0.457	0.228	8.639	2.296.10 <sup>-9</sup>	4.742.10 <sup>-6</sup>	0.051	60,986.02	5.57	1.733	5.215
4.8	9.028	0.968	0.455	0.228	8.947	1.130.10 <sup>-9</sup>	9.638.10 <sup>-6</sup>	0.033	94,784.65	4.26	1.767	5.023

TABLA N° A-59

Cálculo de las constantes de estabilidad de los complejos Fe(II)-piriliden-O-hidroxianilina. 1ª valoración.

V	pH	V	pH	V	pH
0	5.355	2.0	5.971	3.8	6.717
0.2	5.422	2.2	6.032	4.0	6.899
0.4	5.462	2.4	6.107	4.2	7.148
0.6	5.508	2.6	6.162	4.4	7.517
0.8	5.571	2.8	6.235	4.6	7.855
1.0	5.639	3.0	6.312	4.8	8.093
1.2	5.705	3.2	6.398	5.0	8.270
1.4	5.790	3.4	6.496	5.2	8.420
1.6	5.850	3.6	6.591	5.4	8.540
1.8	5.906				

TABLA N° A-60

Cálculo de las constantes de estabilidad de los complejos Fe(II)-piriliden-O-hidroxianilina. 2ª valoración.

V	pH	V	pH	V	pH
0	5.366	2.0	6.015	4.0	7.015
0.2	5.428	2.2	6.082	4.2	7.198
0.4	5.478	2.4	6.181	4.4	7.454
0.6	5.538	2.6	6.258	4.6	7.723
0.8	5.602	2.8	6.365	4.8	7.997
1.0	5.665	3.0	6.452	5.0	8.208
1.2	5.729	3.2	6.525	5.2	8.374
1.4	5.808	3.4	6.650	5.4	8.503
1.6	5.873	3.6	6.750	5.6	8.593
1.8	5.946	3.8	6.902		

TABLA N° A-61

Cálculo de las constantes de estabilidad de los complejos Fe(II)-piriliden-0-hidroxianilina. Cálculo de "m". 1ª valoración.

pH	m	pH	m
5'355	0	6'717	1'534
5'508	0'242	7'148	1'696
5'705	0'484	7'517	1'777
5'906	0'727	7'885	1'857
6'107	0'969	8'270	2'019
6'312	1'211	8'540	2'180
6'591	1'453		

TABLA N° A-62

Cálculo de las constantes de estabilidad de los complejos Fe(II)-piriliden-0-hidroxianilina. Cálculo de "n". 1ª valoración.

V	pH	a	Ca. 10 <sup>3</sup>	Cu. 10 <sup>3</sup>	p <sub>a</sub> H	[H <sup>+</sup> ]	[OH <sup>-</sup> ]	Ca(1-a). 10 <sup>3</sup>	[A]. 10 <sup>10</sup>	$\frac{[A][H^+]}{K'}$	n	pA
0'4	5'462	0'081	0'474	0'237	5'381	4'159.10 <sup>-6</sup>	---	0'436	260'83	43'18	0'178	7'584
0'6	5'508	0'121	0'473	0'237	5'427	3'741.10 <sup>-6</sup>	---	0'416	276'82	41'22	0'256	7'558
0'8	5'571	0'167	0'472	0'236	5'490	3'236.10 <sup>-6</sup>	---	0'396	304'89	39'28	0'355	7'516
1	5'639	0'202	0'471	0'236	5'558	2'767.10 <sup>-6</sup>	---	0'376	338'84	37'32	0'414	7'470
1'2	5'705	0'242	0'471	0'235	5'626	2'366.10 <sup>-6</sup>	---	0'357	376'52	35'46	0'495	7'424
1'8	5'906	0'363	0'468	0'234	5'825	1'496.10 <sup>-6</sup>	---	0'298	497'87	29'65	0'733	7'303
2'0	5'971	0'404	0'467	0'233	5'890	1'298.10 <sup>-6</sup>	---	0'278	539'67	27'67	0'817	7'268
2'2	6'032	0'444	0'466	0'233	5'951	1'119.10 <sup>-6</sup>	---	0'259	578'90	25'79	0'893	7'237
2'4	6'107	0'484	0'465	0'233	6'026	9'419.10 <sup>-7</sup>	---	0'239	634'89	23'80	0'974	7'197
2'6	6'162	0'515	0'464	0'232	6'081	8'298.10 <sup>-7</sup>	---	0'220	663'48	21'92	1'055	7'178
3'0	6'312	0'605	0'463	0'231	6'231	5'875.10 <sup>-7</sup>	---	0'183	779'95	18'24	1'215	7'108
3'4	6'496	0'686	0'461	0'230	6'415	3'846.10 <sup>-7</sup>	---	0'145	944'55	14'46	1'376	7'025
3'6	6'591	0'726	0'460	0'230	6'510	3'090.10 <sup>-7</sup>	---	0'126	1,021'80	12'57	1'453	6'990
3'8	6'717	0'766	0'459	0'230	6'636	2'312.10 <sup>-7</sup>	---	0'107	1,160'05	10'68	1'531	6'935
4'0	6'899	0'807	0'458	0'229	6'818	1'520.10 <sup>-7</sup>	---	0'080	1,319'59	7'98	1'651	6'879
4'2	7'148	0'847	0'458	0'229	7'067	8'570.10 <sup>-8</sup>	1'270.10 <sup>-7</sup>	0'070	2,049'30	6'99	1'694	6'688
4'4	7'517	0'888	0'457	0'228	7'436	3'664.10 <sup>-8</sup>	2'972.10 <sup>-7</sup>	0'051	3,514'37	5'13	1'778	6'454
4'8	8'093	0'968	0'455	0'228	8'012	9'727.10 <sup>-9</sup>	1'119.10 <sup>-6</sup>	0'033	8,811'24	3'41	1'842	6'055

TABLA N° A-63

Cálculo de las constantes de estabilidad de los complejos Fe(II)-piriliden-0-hidroxianilina. Cálculo de "n". 2ª valoración.

V	pH	a	Ca. 10 <sup>3</sup>	Cm. 10 <sup>3</sup>	p <sub>a</sub> H	[H <sup>+</sup> ]	[OH <sup>-</sup> ]	Ca(1-a). 10 <sup>3</sup>	[A]. 10 <sup>10</sup>	$\frac{[A][H^+]}{K'}$	n	p <sub>A</sub>
0'4	5'478	0'081	0'474	0'237	5'397	4'008.10 <sup>-6</sup>	---	0'436	270'75	43'20	0'177	7'567
0'6	5'538	0'121	0'473	0'237	5'457	3'491.10 <sup>-6</sup>	---	0'416	296'83	41'25	0'255	7'527
0'8	5'602	0'167	0'472	0'236	5'521	3'013.10 <sup>-6</sup>	---	0'396	327'64	39'30	0'335	7'484
1'0	5'665	0'202	0'471	0'236	5'584	2'606.10 <sup>-6</sup>	---	0'376	359'92	37'34	0'413	7'444
1'2	5'729	0'242	0'471	0'235	5'648	2'249.10 <sup>-6</sup>	---	0'357	396'23	35'47	0'495	7'402
1'8	5'946	0'363	0'468	0'234	5'855	1'364.10 <sup>-6</sup>	---	0'298	546'30	29'66	0'732	7'262
2'0	6'015	0'404	0'467	0'233	5'934	1'164.10 <sup>-6</sup>	---	0'278	597'43	27'68	0'816	7'224
2'2	6'082	0'444	0'466	0'233	6'001	9'977.10 <sup>-7</sup>	---	0'259	649'59	25'79	0'893	7'187
2'4	6'181	0'484	0'465	0'233	6'100	7'943.10 <sup>-7</sup>	---	0'239	753'33	23'82	0'973	7'123
2'6	6'258	0'515	0'464	0'232	6'177	6'653.10 <sup>-7</sup>	---	0'220	828'15	21'93	1'055	7'082
3'0	6'452	0'605	0'463	0'231	6'371	4'256.10 <sup>-7</sup>	---	0'183	1,077'60	18'26	1'213	6'967
3'4	6'650	0'686	0'461	0'230	6'569	2'698.10 <sup>-7</sup>	---	0'145	1,347'52	14'47	1'374	6'870
3'6	6'750	0'726	0'460	0'230	6'669	2'143.10 <sup>-7</sup>	---	0'126	1,474'44	12'58	1'452	6'831
3'8	6'902	0'766	0'459	0'230	6'821	1'510.10 <sup>-7</sup>	---	0'107	1,777'51	10'68	1'530	6'750
4'0	7'015	0'807	0'458	0'229	6'934	1'164.10 <sup>-7</sup>	---	0'080	172'94	8'01	1'649	6'762
4'2	7'198	0'847	0'458	0'229	7'117	7'639.10 <sup>-8</sup>	1'425.10 <sup>-7</sup>	0'070	2,304'35	7'01	1'693	6'637
4'4	7'454	0'888	0'457	0'228	7'373	4'236.10 <sup>-8</sup>	2'570.10 <sup>-7</sup>	0'051	3,037'09	5'12	1'778	6'517
4'8	7'997	0'968	0'455	0'228	7'916	1'213.10 <sup>-8</sup>	8'974.10 <sup>-7</sup>	0'033	7,017'29	3'39	1'843	6'154

TABLA N° A-64

Complejo Co(II)-piriliden-O-hidro-xianilina. Cálculo curva pH - pM.

pH	log α	log β'	log [Co <sup>++</sup> ]
0	18'800	-10'99	-12'301
1	15'8	- 7'99	-10'301
2	12'805	- 4'995	- 8'301
3	9'852	- 2'042	- 6'301
4	7'166	0'644	- 4'301
5	5'098	2'712	- 2'301
6	3'679	4'131	- 0'301
7	2'609	5'201	1'699
8	1'688	6'122	3'699
9	0'704	7'106	5'699
10	0'145	7'665	7'699
11	0'017	7'793	9'699
12	0'0017	7'808	11'699

Ps Co(OH)<sub>2</sub> = 15'699 (188)

TABLA N° A-65

Complejo Cd(II)-piriliden-O-hidro-xianilina. Cálculo curva pH - pM.

pH	log α	log β'	log [Cd <sup>++</sup> ]
0	18'8	-12'44	13'77
1	15'8	- 9'44	11'77
2	12'805	- 6'445	9'77
3	9'852	- 3'492	7'77
4	7'166	- 0'806	5'77
5	5'098	1'262	3'77
6	3'679	2'681	1'77
7	2'609	3'751	- 0'23
8	1'688	4'672	- 2'23
9	0'704	5'656	- 4'23
10	0'145	6'215	- 6'23
11	0'017	6'343	- 8'23
12	0'0017	6'358	-10'23

Ps Cd(OH)<sub>2</sub> = 14'23 (188)

TABLA N° A-66

Complejo Mn(II)-piriliden-O-hidro-xianilina. Cálculo curva pH - pM.

pH	log α	log β'	log [Mn <sup>++</sup> ]
0	18'8	-14'4	-11'28
1	15'8	-11'4	- 9'28
2	12'805	- 8'405	- 7'28
3	9'852	- 5'452	- 5'28
4	7'166	- 2'766	- 3'28
5	5'092	- 0'692	- 1'28
6	3'679	0'721	0'72
7	2'609	1'791	2'72
8	1'688	2'712	4'72
9	0'704	3'696	6'72
10	0'145	4'255	8'72
11	0'017	4'383	10'72
12	0'0017	4'398	12'72

Ps Mn(OH)<sub>2</sub> = 12'72 (188)

TABLA N° A-67

Complejo Pb(II)-piriliden-O-hidro-xianilina. Cálculo curva pH - pM.

pH	log α	log β'	log [Pb <sup>++</sup> ]
0	18'800	- 6'84	8'4
1	15'8	- 3'84	6'4
2	12'805	- 0'845	4'4
3	9'852	2'108	2'4
4	7'166	4'794	0'4
5	5'098	6'862	- 1'6
6	3'679	8'281	- 3'6
7	2'609	9'351	- 5'6
8	1'688	10'272	- 7'6
9	0'704	11'22	- 9'6
10	0'145	11'815	-11'6
11	0'017	11'943	-13'6
12	0'0017	11'958	---

Ps Pb(OH)<sub>2</sub> = 15'60 (184)

TABLA N° A-68

Complejo Ni(II)-piriliden-O-hidro-xianilina. Cálculo curva pH - pM.

pH	log α	log β'	log [Ni <sup>++</sup> ]
0	18'800	- 5'33	8'81
1	15'800	- 2'33	6'81
2	12'805	0'665	4'81
3	9'852	3'618	2'81
4	7'166	6'304	0'81
5	5'098	8'372	- 1'19
6	3'679	9'791	- 3'19
7	2'609	10'861	- 5'19
8	1'688	11'782	- 7'19
9	0'704	12'766	- 9'19
10	0'145	13'325	11'19
11	0'017	13'453	13'19
12	0'0017	13'468	---

Ps Ni(OH)<sub>2</sub> = 17'19 (188)

TABLA N° A-69

Complejo Cu(II)-piriliden-O-hidro-xianilina. Cálculo curva pH - pM.

pH	log α	log β'	log [Cu <sup>++</sup> ]
0	18'8	- 4'87	0
1	15'8	- 1'87	6
2	12'805	1'125	4
3	9'852	4'076	2
4	7'166	6'764	0
5	5'098	8'832	- 2
6	3'679	10'251	- 4
7	2'609	11'321	- 6
8	1'688	12'242	- 8
9	0'704	13'226	-10
10	0'145	13'785	-12
11	0'017	13'913	---
12	0'0017	13'928	---

Ps Cu(OH)<sub>2</sub> = 20 (181)

TABLA N° A-70

Complejo Fe(II)-pirilidon-O-hidro  
xianilina. Cálculo curva pH-pM.

pH	$\log \alpha$	$\log \beta'$	$\log [Fe^{++}]$
0	18'8	- 4'53	8'9
1	15'8	- 1'53	6'9
2	12'805	1'465	4'9
3	9'852	4'418	2'9
4	7'166	7'104	0'9
5	5'098	9'172	- 1'1
6	3'679	10'591	- 3'1
7	2'609	11'661	- 5'1
8	1'688	12'582	- 7'1
9	0'704	13'566	- 9'1
10	0'145	14'125	-11'1
11	0'017	14'253	-13'1
12	0'0017	14'268	---

$P_s Fe(OH)_2 = 15'1 \quad (188)$

TABLA N° A-71

Complejo Zn(II)-pirilidon-O-hidro  
xianilina. Cálculo curva pH-pM.

pH	$\log \alpha$	$\log \beta'$	$\log [Zn^{++}]$
0	18'8	- 6'2	- 7'08
1	15'8	- 3'2	- 5'08
2	12'805	- 0'205	- 3'08
3	9'852	2'748	- 1'08
4	7'166	5'434	0'92
5	5'098	7'502	2'92
6	3'679	8'921	4'92
7	2'609	9'991	6'92
8	1'688	10'912	8'92
9	0'704	11'896	10'92
10	0'145	12'455	12'92
11	0'017	12'583	14'92
12	0'0017	12'598	---

$P_s Zn(OH)_2 = 16'92 \quad (188)$

TABLA N° A-72

Estudio de la influencia del exceso de reactivo en la formación del complejo de Ni(II) con la piriliden-O-hidroxianilina.

relación molar (Ni(II):R)	ml. BS	A. 10 <sup>3</sup>
1:1	1	357
1:2	2	730
1:3	3	940
1:4	4	965
1:5	5	980
1:6	6	985
1:8	1'6	985
1:10	2	985
1:15	3	985
1:20	4	985
1:30	6	990

TABLA N° A-73

Método de Yoe-Jones a catión constante para la - determinación de la estequiometría del complejo Ni(II)-piriliden-O-hidroxianilina.

R ml	A.10 λ= 440	A.10 <sup>3</sup> λ= 460	A.10 <sup>3</sup> λ= 480
0'4	87	88	71
0'8	210	223	188
1'2	328	339	274
1'8	525	556	463
2'2	645	709	610
2'5	748	820	710
3'0	840	940	810
3'4	920	1007	870
3'8	930	1018	890
4'2	945	1028	895
4'6	978	1050	900

TABLA N° A-74

Método Yoe-Jones a reactivo constante, para - la determinación de la estequiometría del complejo Ni(II)-piriliden-O-hidroxianilina.

Ni(II) ml	A.10 <sup>3</sup> 440 nm	A.10 <sup>3</sup> 460 nm	A.10 <sup>3</sup> 480 nm
1	745	810	680
2	755	820	690
3	765	815	680
4	775	825	690
5	760	825	700
6	747	825	705
7	735	807	690
8	670	737	635
9	555	613	530
10	390	427	368
11	228	230	192
12	163	148	120

TABLA N° A-75

Método de Job para el cálculo de la estequiometría del complejo Ni(II)-piriliden-O-hidroxianilina.

ml. Ni(II)	ml. BS	A. 10 <sup>3</sup> λ:		
		440	460	480
0'25	4'75	193	218	200
0'50	4'50	275	319	277
0'75	4'25	355	410	350
1'00	4'00	434	505	450
1'25	3'75	510	590	493
1'50	3'50	574	653	551
1'75	3'25	571	643	549
2'00	3'00	535	590	512
2'25	2'75	490	535	450
2'50	2'50	423	460	395
2'75	2'25	410	437	364
3'00	2'00	340	367	302
3'25	1'75	285	300	250
3'50	1'50	240	253	203
3'75	1'25	196	210	171
4'00	1'00	140	147	118
4'25	0'75	104	106	81
4'50	0'50	58	62	55
4'75	0'25	23	24	18

TABLA Nº A-76

Estudio de las interferencias que producen diversos iones en la determinación espectrofotométrica de Ni(II) con piriliden-O-hidroxianilina.

ión	ppm puesto	A.10 <sup>3</sup>	ppm Ni <sup>++</sup> encont.	error%	ión	ppm puesto	A.10 <sup>3</sup>	ppm Ni <sup>++</sup> encont.	error%
Ag <sup>+</sup>	2	770	2'15	19'44	Pd <sup>2+</sup>	2	670	1'87	3'89
	10	1035	2'89	60'56		50	755	2'11	17'23
	20	1330	3'72	106'67		30	719	2'01	11'67
Pb <sup>2+</sup>	2	740	2'07	15'00	As <sup>3+</sup>	5	648	1'81	0'56
	10	1150	3'21	78'34		10	660	1'85	2'78
	15	1370	3'83	112'78		20	671	1'88	4'45
Hg <sup>2+</sup>	2	740	2'07	15'00	As <sup>5+</sup>	20	760	2'12	17'78
	10	1042	2'91	61'67		30	818	2'29	27'23
	15	1212	3'39	88'34		10	700	1'96	8'89
Cu <sup>2+</sup>	2	915	2'56	42'23	Sb <sup>3+</sup>	5	644	1'80	0'00
	5	1460	4'08	126'67		10	627	1'75	2'78
	3	1212	3'39	88'34		20	679	1'90	5'56
Cd <sup>2+</sup>	2	800	2'24	24'45	Sn <sup>2+</sup>	5	617	1'73	3'89
	10	1130	3'16	75'56		20	540	1'51	16'12
	15	1354	3'78	110'00		30	803	2'24	24'45
Tl <sup>3+</sup>	2	674	1'88	4'45	Mo <sup>6+</sup>	100	685	1'92	6'67
	10	735	2'06	14'45		50	630	1'76	2'23
	15	760	2'12	17'78		75	675	1'89	5'00
Ga <sup>3+</sup>	2	980	2'74	52'23	Au <sup>3+</sup>	2	675	1'89	5'00
	5	1550	4'33	140'56		50	990	2'77	53'89
	3	1160	3'24	80'00		20	793	2'22	23'34
In <sup>3+</sup>	2	860	2'40	33'34	Fe <sup>2+</sup>	5	754	2'11	17'23
	5	1017	2'84	57'78		15	947	2'65	47'23
	10	1425	3'98	121'12		25	1171	3'27	81'67
Co <sup>2+</sup>	2	950	2'66	47'78	Fe <sup>3+</sup>	5	1208	3'38	87'78
	5	1457	4'07	126'12		10	1730	4'83	168'34
	3	1106	3'09	71'67		3	942	2'63	46'12
Zn <sup>2+</sup>	2	1185	3'31	83'89	Al <sup>3+</sup>	2	625	1'75	2'78
	5	2000	5'59	210'56		50	935	2'61	45'00
	3	1484	4'15	130'56		25	796	2'23	23'89
Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	1	turbidez			Cr <sup>3+</sup>	100	755	2'11	17'23
Tl <sup>+</sup>	50	670	1'87	3'89		50	575	1'61	10'56
	100	685	1'92	6'67		25	691	1'93	7'23
	25	671	1'88	4'45	Tl <sup>4+</sup>	50	233	0'65	63'89
Bi <sup>3+</sup>	5	630	1'76	2'23	5	707	1'98	10'00	
	10	611	1'71	5'00	20	458	1'28	28'89	
	20	712	1'99	10'56	UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	2	685	1'92	6'67
W <sup>6+</sup>	5	680	1'90	5'56		50	1680	4'69	160'56
	10	710	1'99	10'56		15	970	2'71	50'56
	20	776	2'17	20'56	Ia <sup>3+</sup>	2	640	1'79	0'56
				50		635	1'78	1'12	
				100		658	1'84	2'23	

TABLA N<sup>o</sup> A-76 (Continuación)

Estudio de las interferencias que producen diversos iones en la determinación espectrofotométrica de Ni(II) con piriliden-O-hidroxianilina.

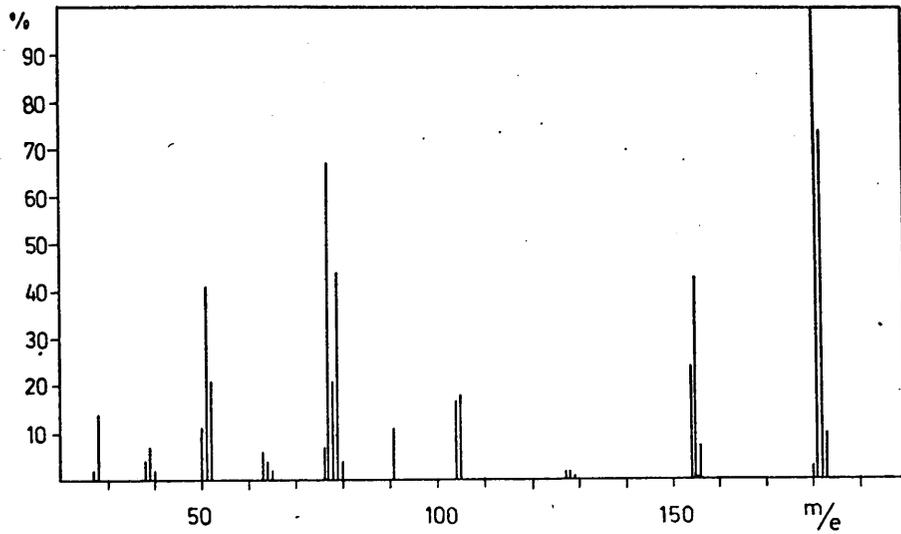
ión	ppm puesto	A.10 <sup>3</sup>	ppm Ni <sup>++</sup> encont.	error %	ión	ppm puesto	A.10 <sup>3</sup>	ppm Ni <sup>++</sup> encont.	error %
Zr <sup>4+</sup>	5	670	1'87	3'89	Ce <sup>4+</sup>	2	13	0'04	97'78
	15	690	1'93	7'23		5	44	0'12	93'34
	25	717	2'00	11'12		10	15	0'04	97'78
V <sup>5+</sup>	2	690	1'93	7'23	Rh <sup>3+</sup>	100	570	1'59	11'67
	50	1560	4'63	157'23		50	680	1'90	5'56
	10	467	1'31	27'23		25	666	1'86	3'34
Be <sup>2+</sup>	100	218	0'61	66'12	Se <sup>4+</sup>	100	695	1'94	7'78
	50	292	0'82	54'45		50	671	1'87	3'89
	25	392	1'10	38'89		25	658	1'84	2'23
	10	548	1'53	15'00	Pt <sup>4+</sup>	50	910	2'54	41'12
Th <sup>4+</sup>	10	670	1'87	3'89		10	703	1'97	9'45
	50	505	1'41	21'67		25	790	2'21	22'78
	25	700	1'96	8'89	Cs <sup>+</sup>	50	650	1'82	1'12
Mn <sup>++</sup>	2	685	1'92	6'67		100	653	1'83	1'67
	50	1094	3'06	70'00		75	654	1'83	1'67
	25	887	2'48	37'78	Ge <sup>4+</sup>	100	745	2'08	15'56
Ca <sup>2+</sup>	50	675	1'89	5'00		50	580	1'62	10'00
	100	683	1'91	6'12		25	686	1'92	6'67
	25	670	1'87	3'89	Ce <sup>3+</sup>	50	678	1'90	5'56
Sr <sup>2+</sup>	100	680	1'90	5'56		100	695	1'94	7'78
	50	664	1'86	3'34		25	659	1'84	2'23
	75	672	1'88	4'45	F <sup>-</sup>	100	680	1'90	5'56
Ba <sup>2+</sup>	50	655	1'83	1'67		50	674	1'88	4'45
	100	660	1'85	2'78		25	675	1'89	5'00
	25	657	1'84	2'23	SiO <sub>3</sub> <sup>=</sup>	100	770	2'15	19'45
Mg <sup>++</sup>	100	650	1'82	1'12		50	715	2'00	11'12
	50	635	1'78	1'12		25	690	1'93	7'23
	25	657	1'84	2'23	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	50	625	1'75	2'78
Li <sup>+</sup>	100	695	1'94	7'78		100	685	1'92	6'67
	50	679	1'90	5'56		25	656	1'83	1'67
	25	665	1'86	3'34	CrO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	100	1270	3'55	97'23
Rb <sup>+</sup>	100	650	1'82	1'12		50	940	2'63	46'12
	50	640	1'79	0'56		25	800	2'24	24'45
	75	651	1'82	1'12	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2	760	2'12	17'78
K <sup>+</sup>	25	656	1'83	1'67		10	1290	3'60	10'00
	100	695	1'94	7'78		5	960	2'68	48'89
	50	672	1'88	4'45	SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	100	630	1'76	2'23
Os <sup>8+</sup>	50	820	2'29	27'22		50	651	1'82	1'12
	100	920	2'57	42'78		25	658	1'84	2'23
	25	735	2'05	13'89	SO <sub>3</sub> <sup>=</sup>	100	685	1'92	6'67
	15	698	1'95	8'34		50	670	1'87	3'89
						25	666	1'86	3'34

TABLA N° A-76 (Continuación)

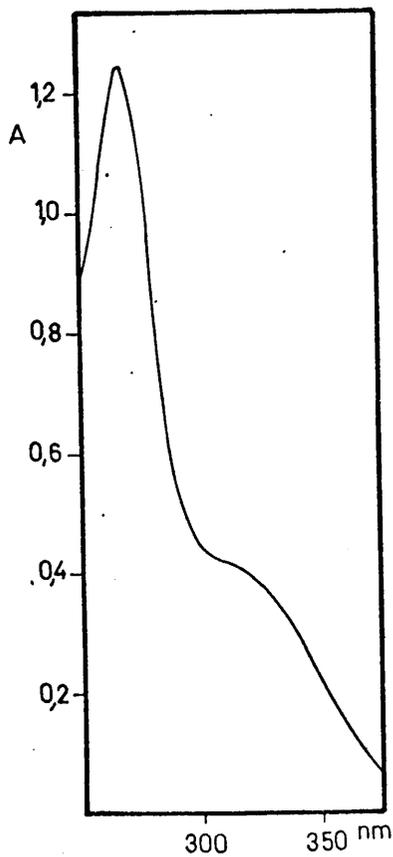
Estudio de las interferencias que producen diversos iones en la determinación espectrofotométrica de Ni(II) con piriliden-O-hidroxianilina.

ión	ppm puesto	A.10 <sup>3</sup>	ppm		error%	ión	ppm puesto	A.10 <sup>3</sup>	ppm		error%
			Ni <sup>++</sup>	encont.					Ni <sup>++</sup>	encont.	
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>=</sup>	50	664	1'86		3'34	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2	640	1'79		0'56
	100	655	1'83		1'67		50	655	1'83		1'67
	25	658	1'84		2'23		100	656	1'83		1'67
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	2	655	1'83		1'67	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	50	658	1'84		2'27
	50	860	2'40		33'34		100	658	1'84		2'27
	40	820	2'29		27'23		25	652	1'82		1'12
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	75	900	2'52		40'00	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	50	663	1'85		2'78
	50	780	2'18		21'12		100	685	1'92		6'67
	100	380	1'06		41'12		25	659	1'84		2'27
CN <sup>-</sup>	25	709	1'98		10'00	BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	50	655	1'83		1'67
	100	840	2'35		30'56		100	675	1'89		5'00
	50	815	2'28		26'67		10	650	1'82		1'12
SCN <sup>-</sup>	25	730	2'04		13'34	S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>=</sup>	50	709	1'98		10'00
	75	834	2'33		29'45		100	755	2'11		17'23
	100	795	2'22		23'34		25	685	1'92		6'67
I <sup>-</sup>	25	725	2'03		12'78	IO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2	731	2'04		13'22
	15	694	1'94		7'78		50	2140	5'98		232'23
	50	781	2'18		21'12		25	1387	3'87		115'00
Br <sup>-</sup>	100	595	1'66		7'78	BO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2	640	1'79		0'56
	50	669	1'87		3'89		50	675	1'89		5'00
	75	688	1'92		6'67		100	1107	3'09		7'17
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	100	660	1'85		2'78	Y <sup>3+</sup>	2	655	1'83		1'67
	50	652	1'82		1'12		50	1060	2'96		64'45
	75	657	1'84		2'27		25	846	2'36		31'12
	100	670	1'87		3'89						
	50	659	1'84		2'27						
	75	669	1'87		3'89						

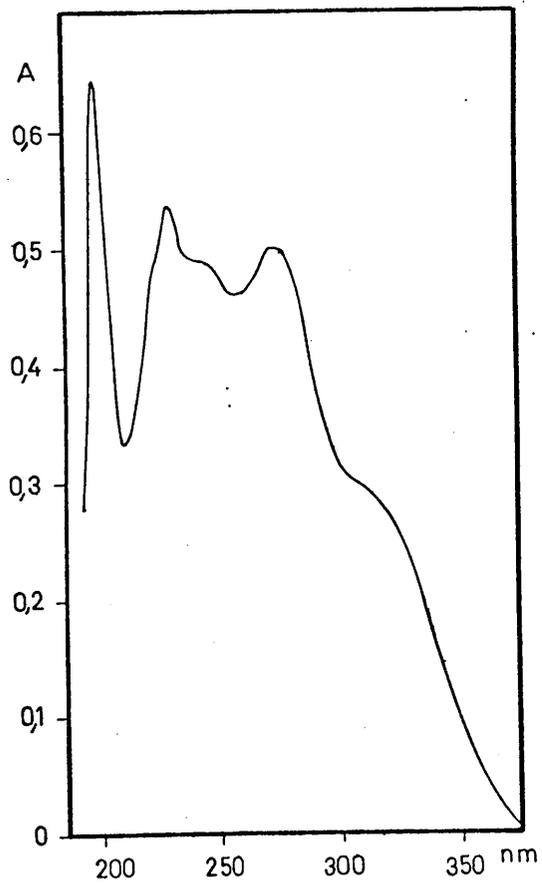
*Apéndice*  
*de gráficas*



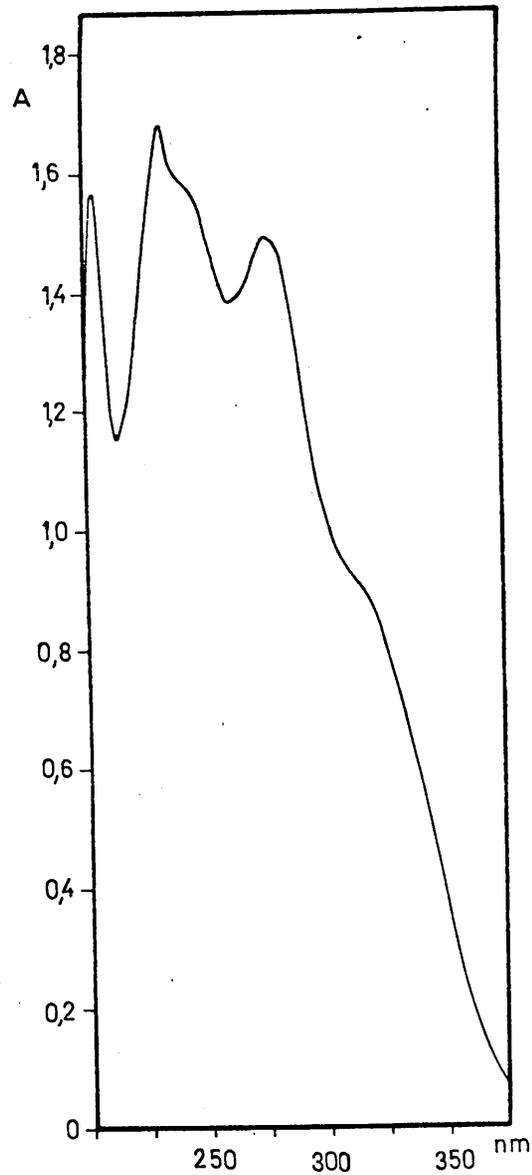
Gráfica B-1 Espectro de masas de la piriliden anilina



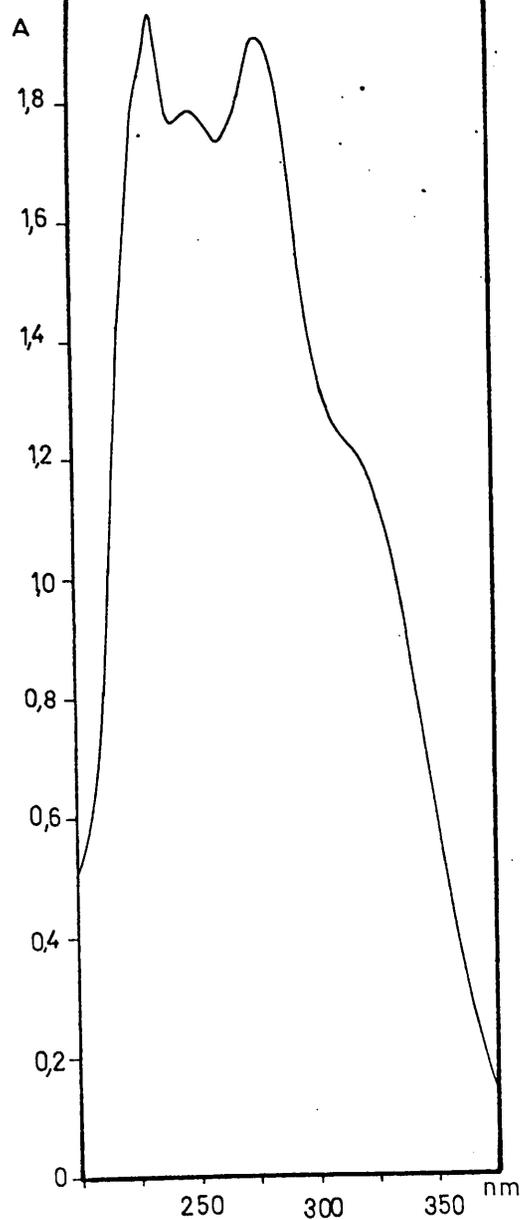
Gráfica B-2 Espectro ultravioleta de la piriliden anilina en ácido acético



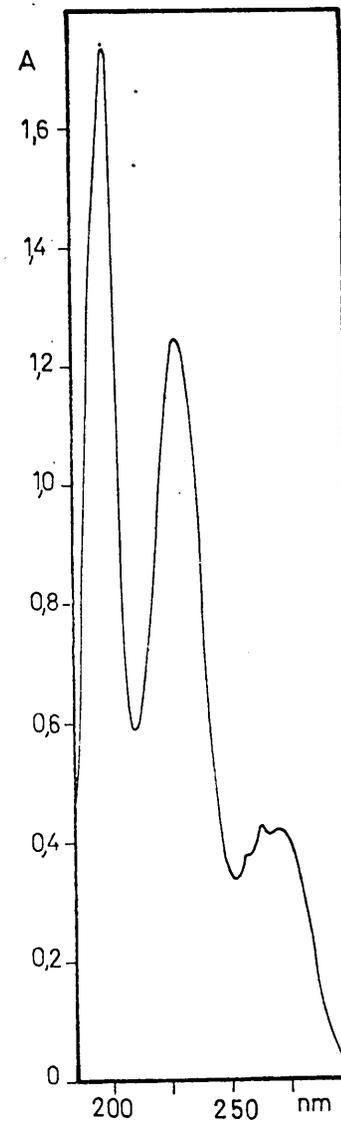
Gráfica B-3 Espectro ultravioleta de la piriliden anilina en etanol.



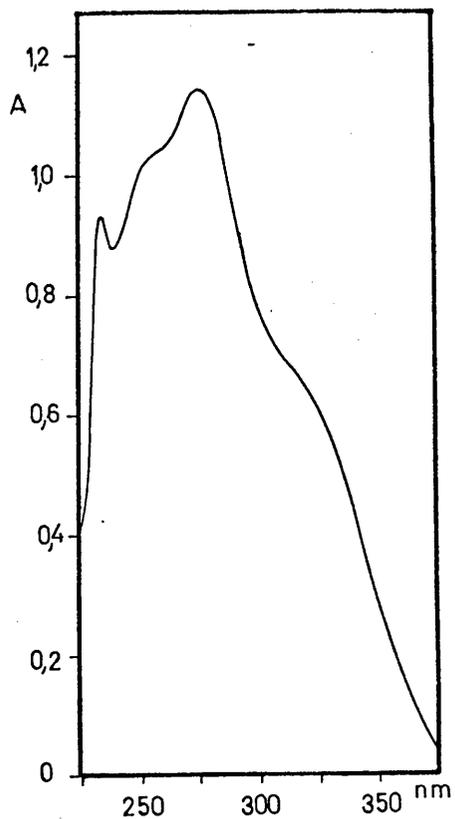
Gráfica B-4. Espectro ultravioleta de la piriliden anilina en metanol



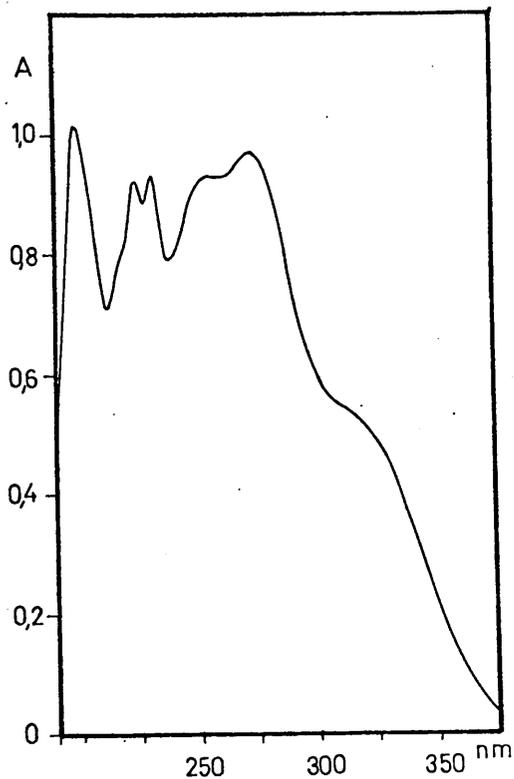
Gráfica B-5. Espectro ultravioleta de la piriliden anilina en n-butanol



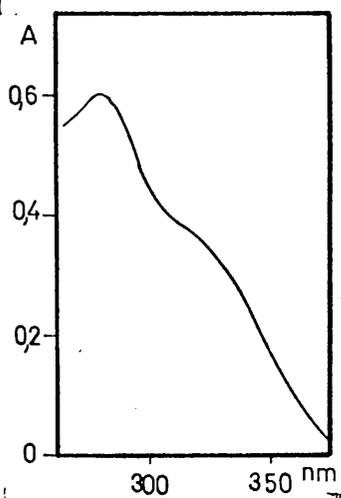
Gráfica B-6. Espectro ultravioleta de la piriliden anilina en agua.



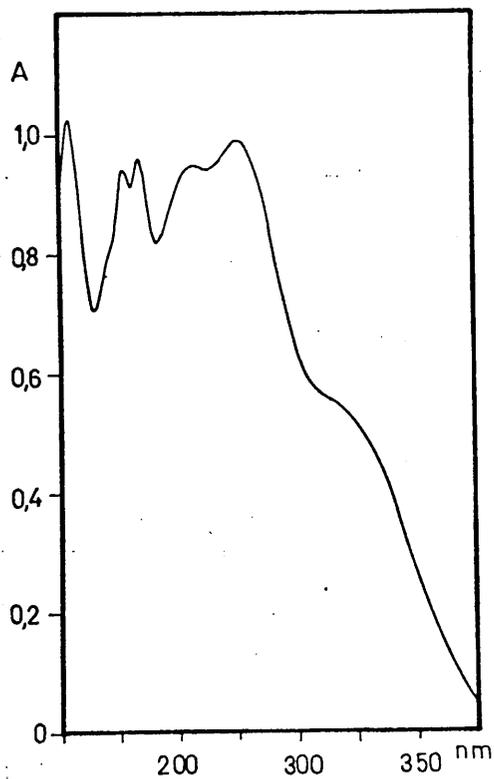
Gráfica B-7. Espectro ultravioleta de la piriliden anilina en dioxano



Gráfica B-8. Espectro ultravioleta de la piriliden anilina en n-hexano



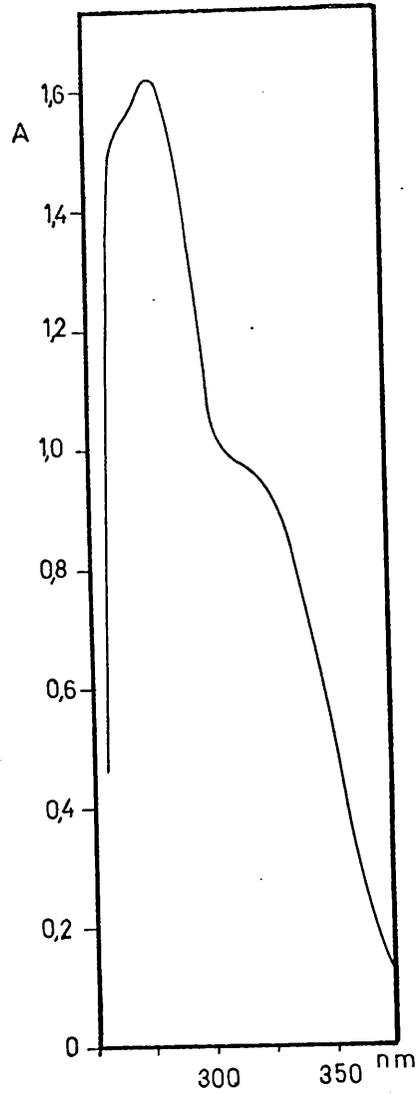
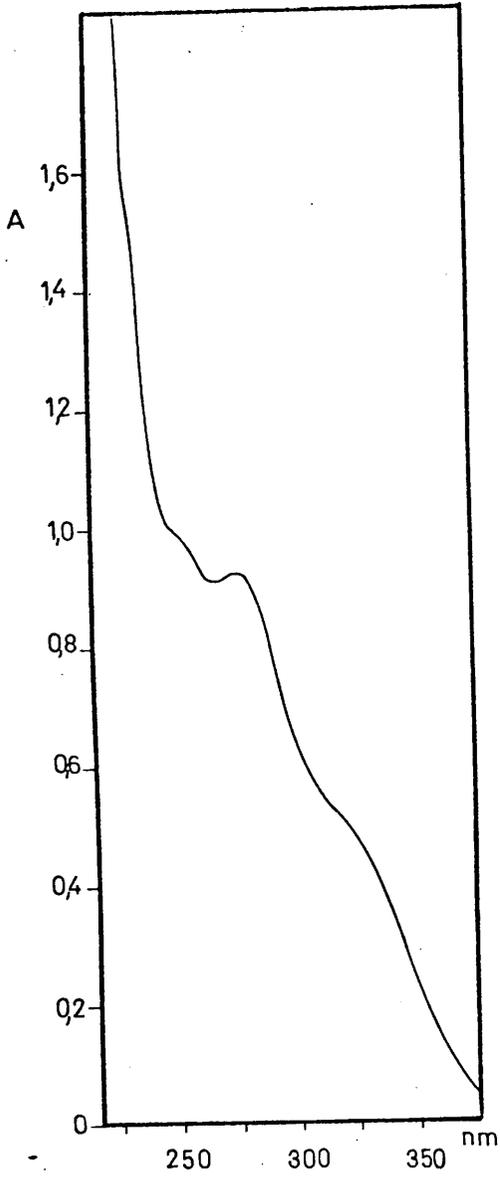
Gráfica B-9. Espectro ultravioleta de la piriliden anilina en N,N'-dimetilformamida.



Gráfica B-10. Espectro ultravioleta de la piriliden anilina en ciclohexano

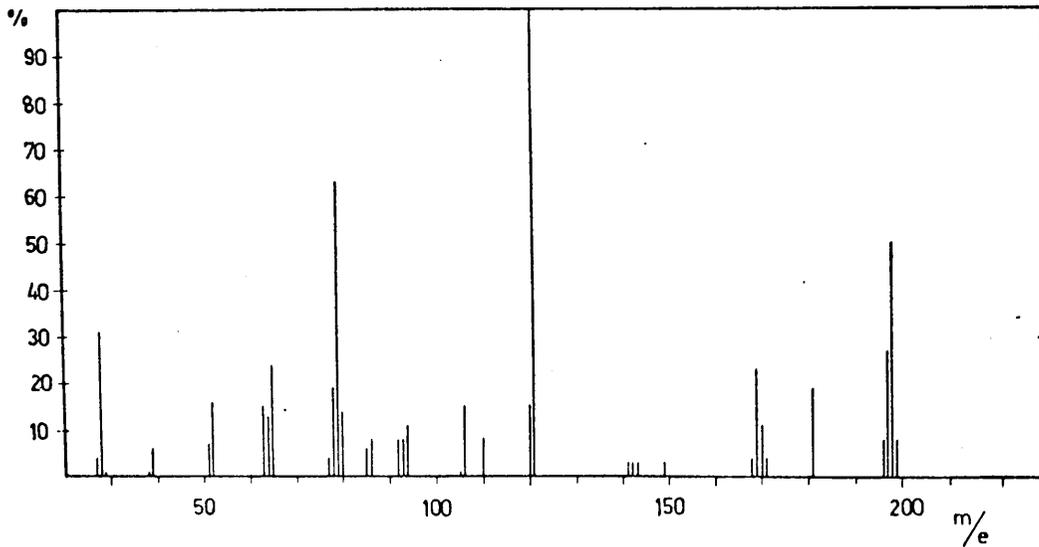
Gráfica B-11. Espectro ultravioleta de la piriliden anilina en tetrahidrofurano

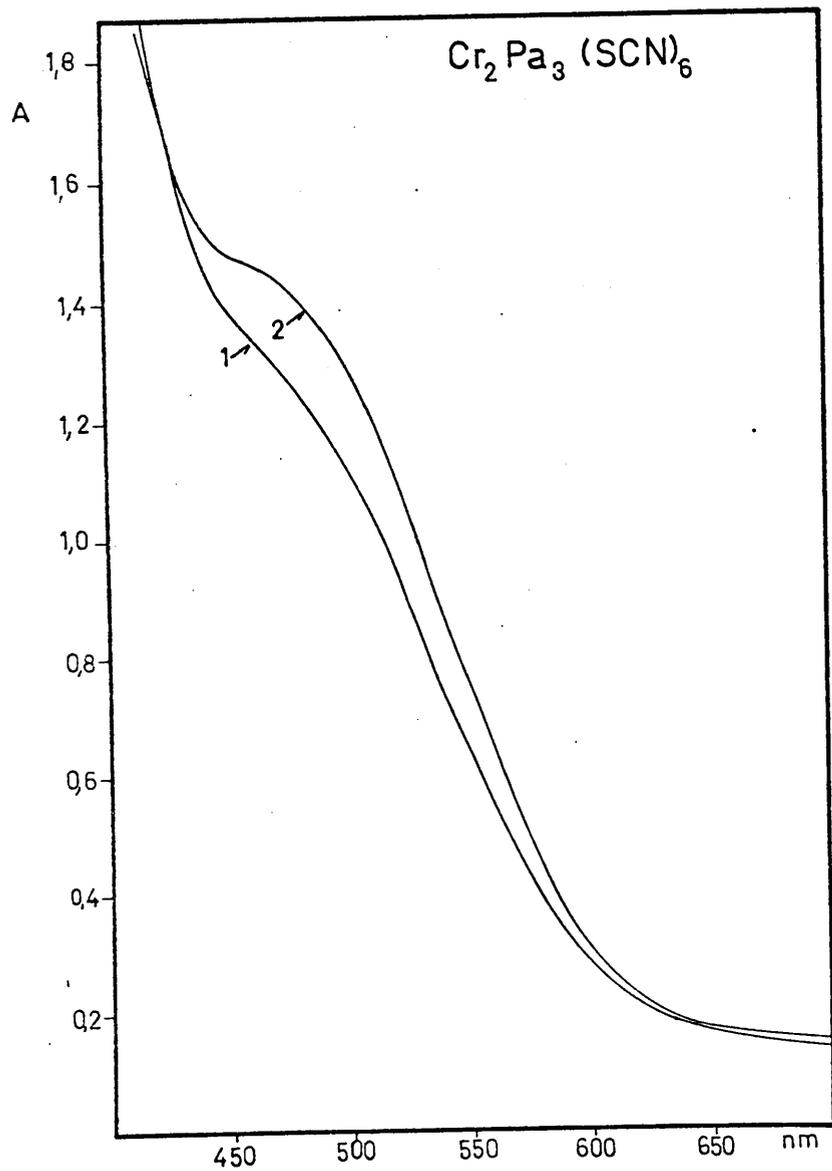
-450-



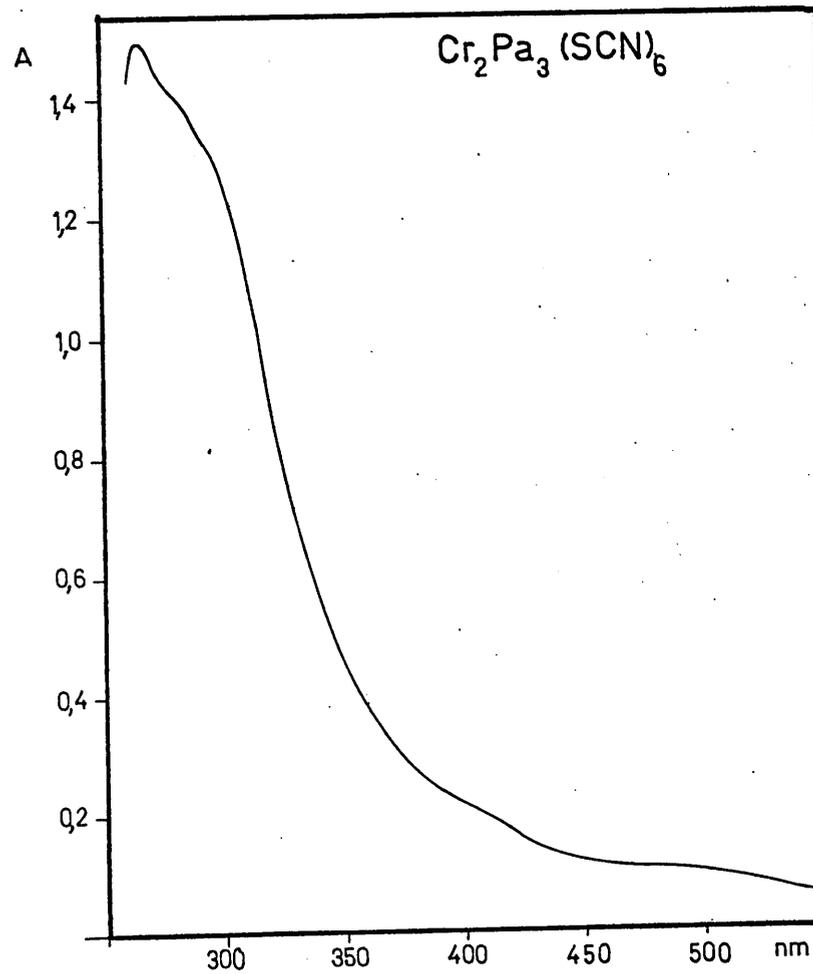
Gráfica B-12. Espectro ultravioleta de la piriliden anilina en tetracloruro de carbono

Gráfica B-13. Espectro de masa de la piriliden-O-hidroxianilina





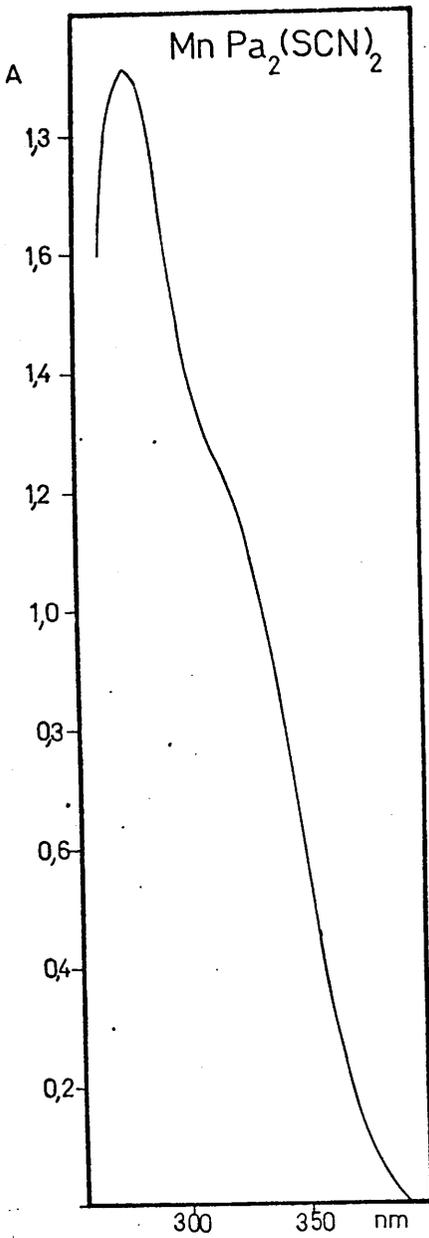
Gráfica B- 14



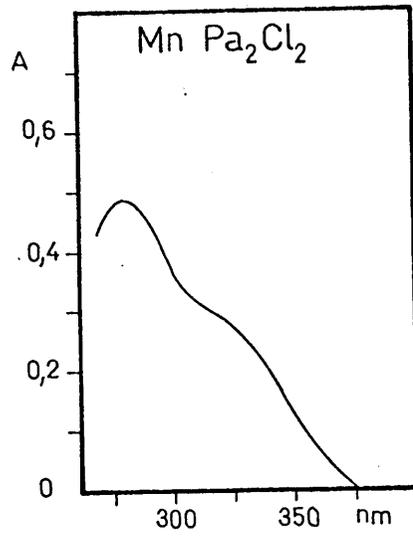
Gráfica B- 15

Espectros electrónicos de los complejos en  $\text{N,N}'$ -Dimetilformamida.

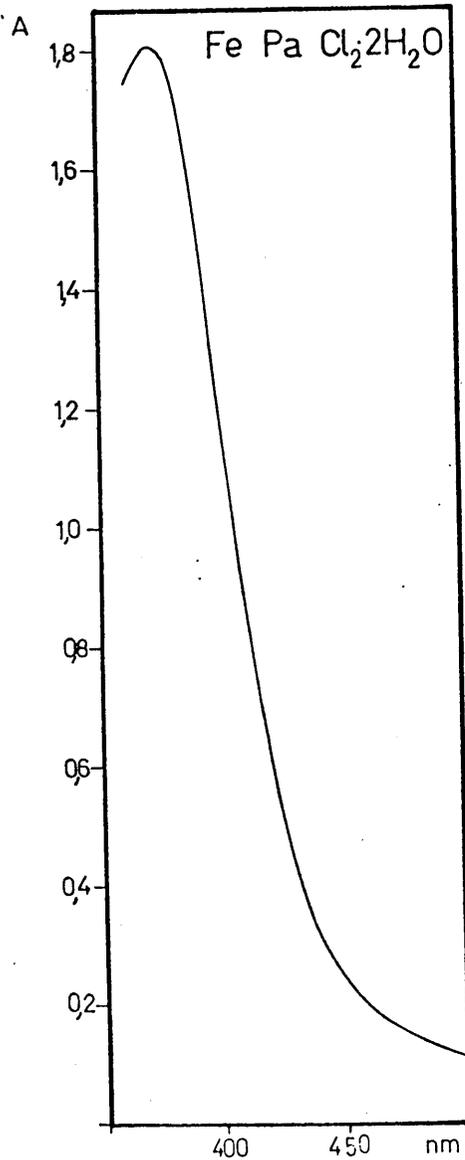
Curva 1: tiempo cero, curva 2: a las 24 horas.



Gráfica B- 16

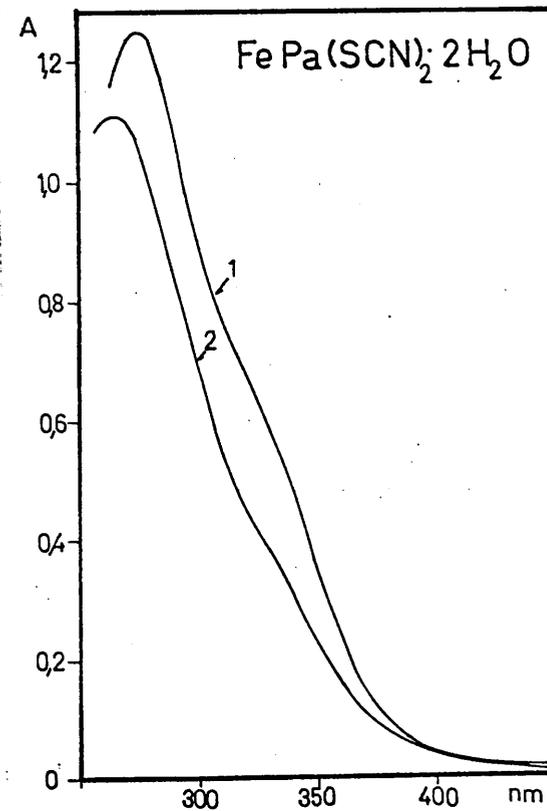
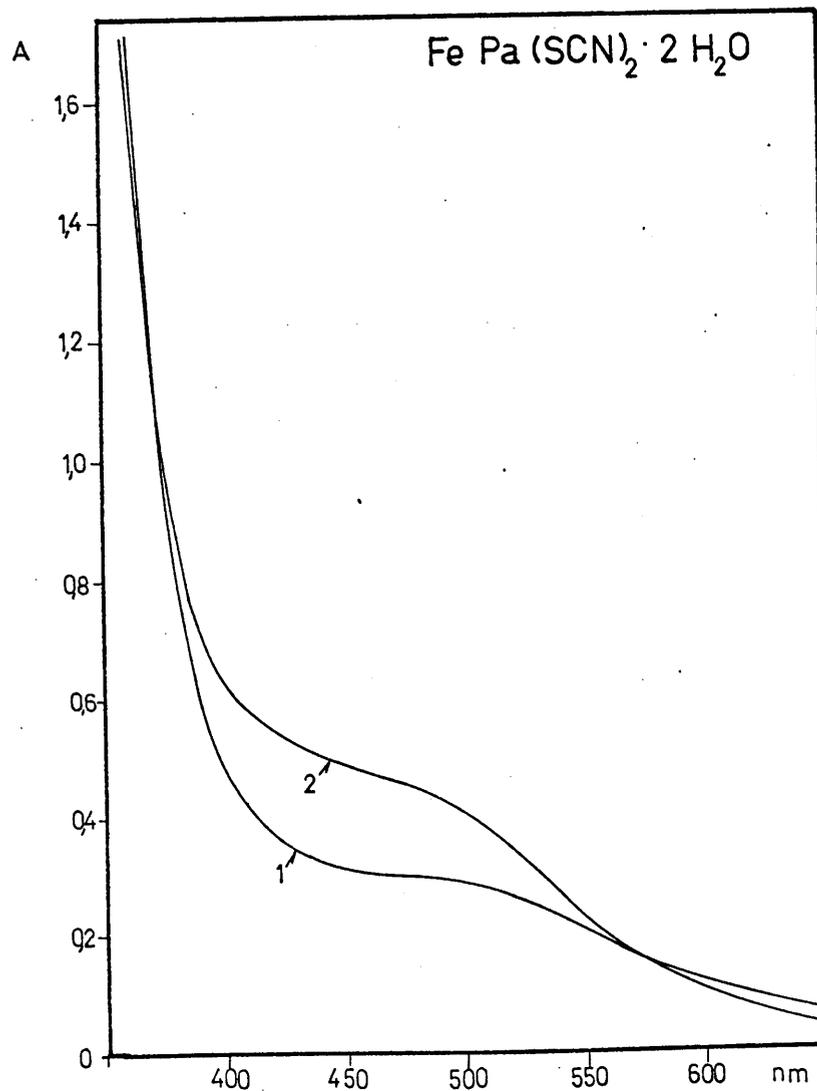
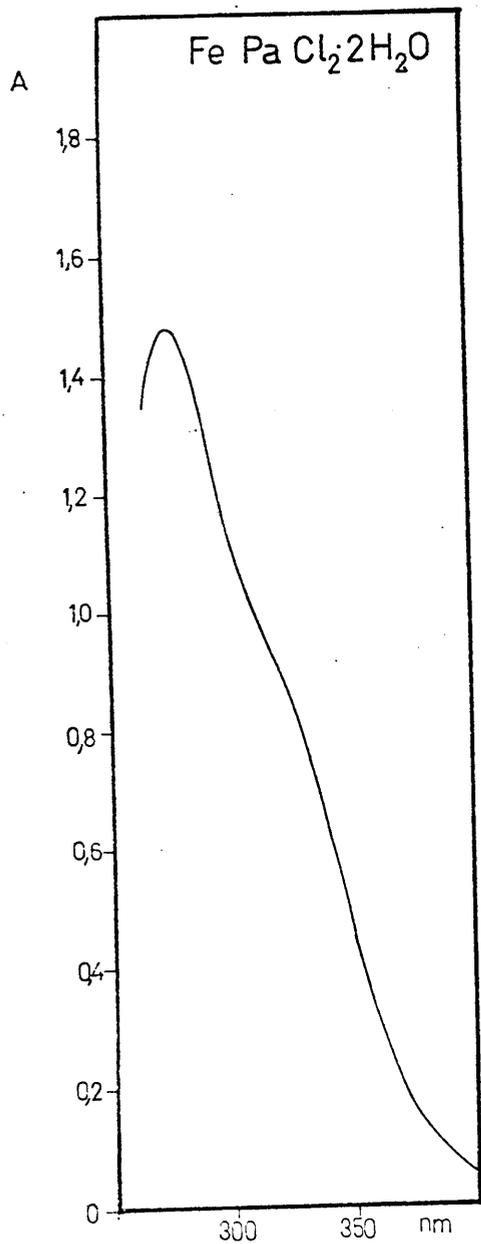


Gráfica B- 17



Gráfica B- 18

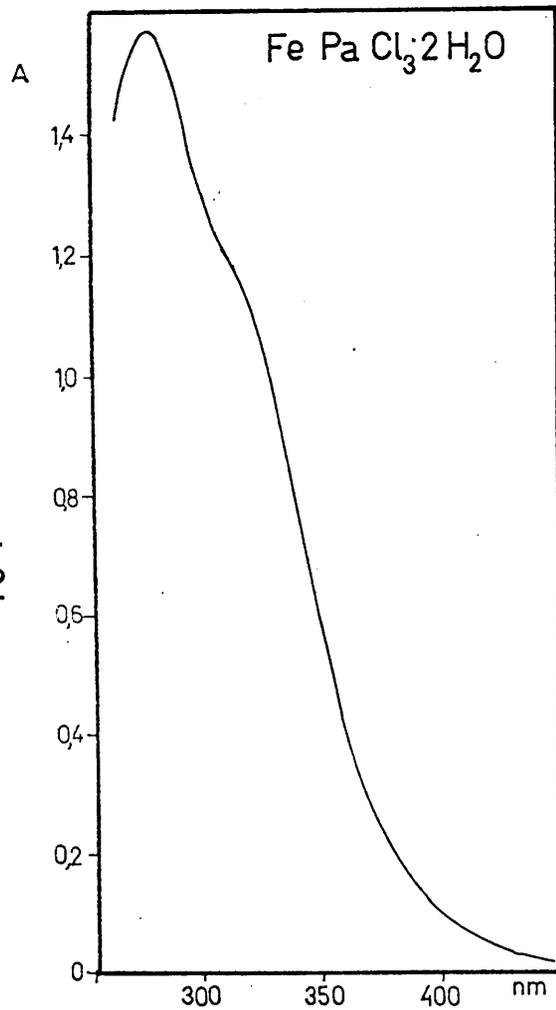
Espectros electrónicos de los complejos en  
N,N'-Dimetilformamida.



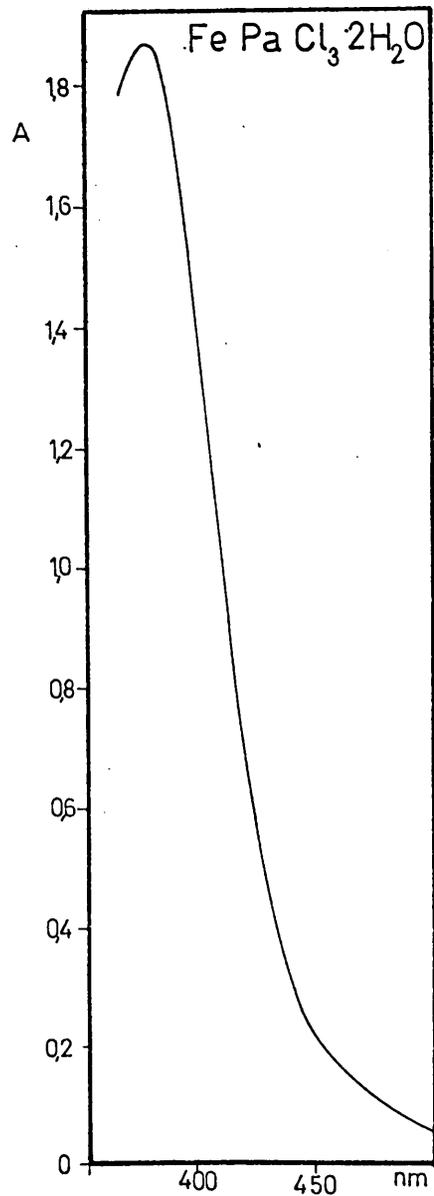
Espectros electrónicos de los complejos en N,N'-Dimetilformamida.

Curva 1: tiempo cero, curva 2: a las 24 horas.

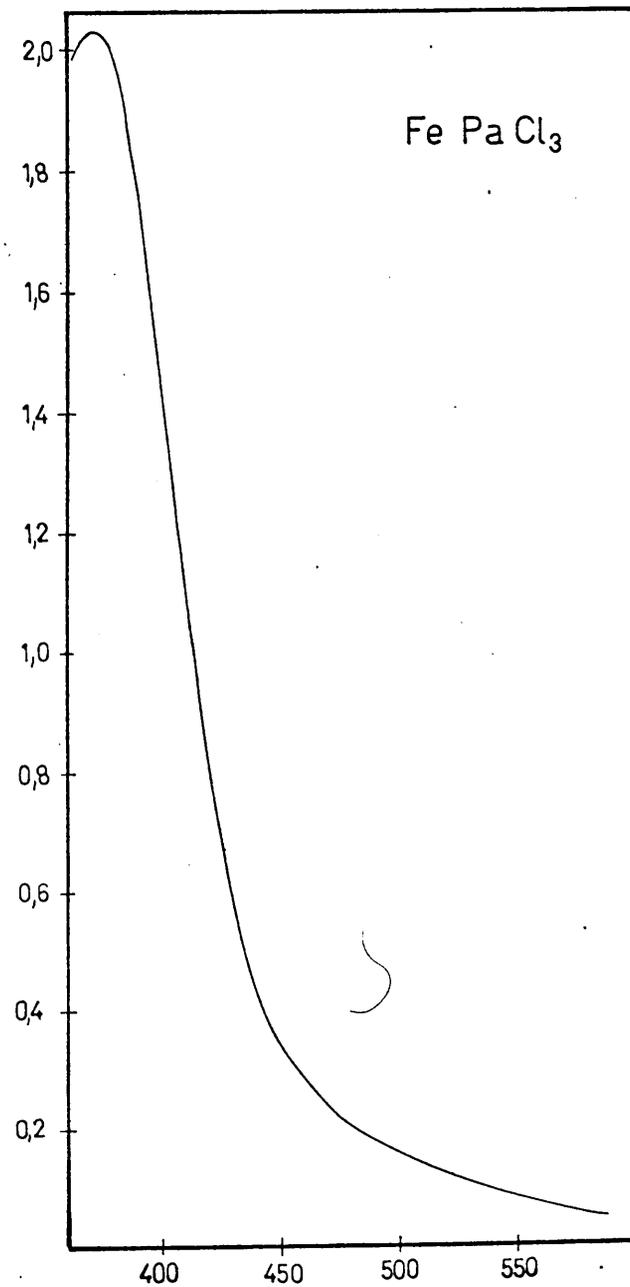
-454-



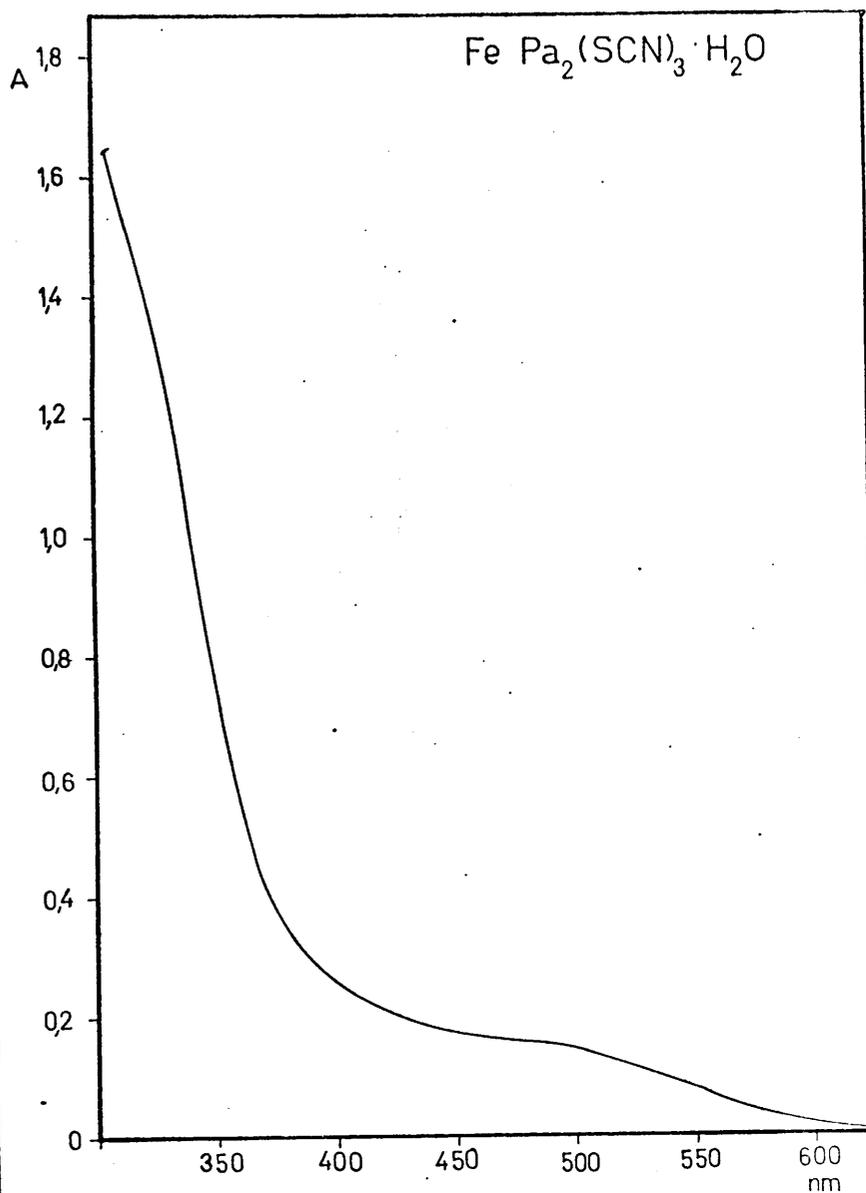
Gràfica B- 22



Gràfica B- 23

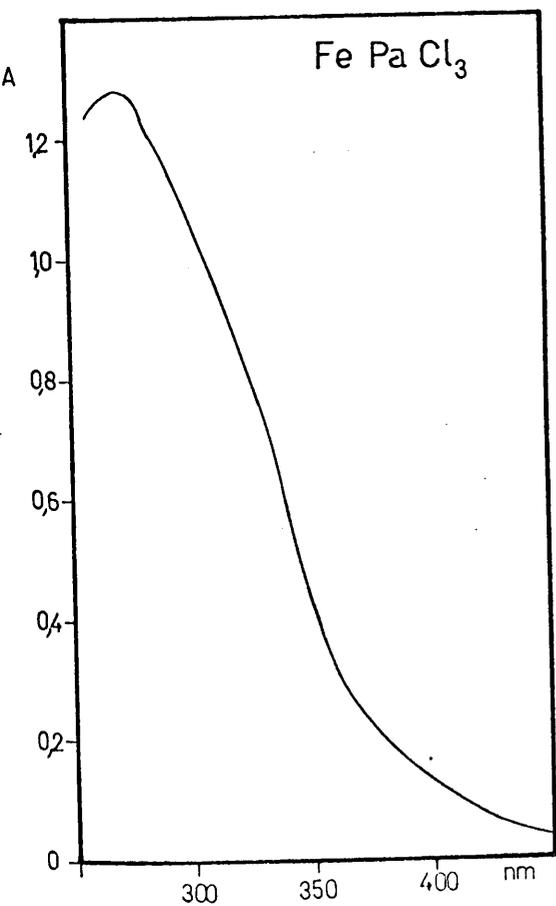


Gràfica B- 24

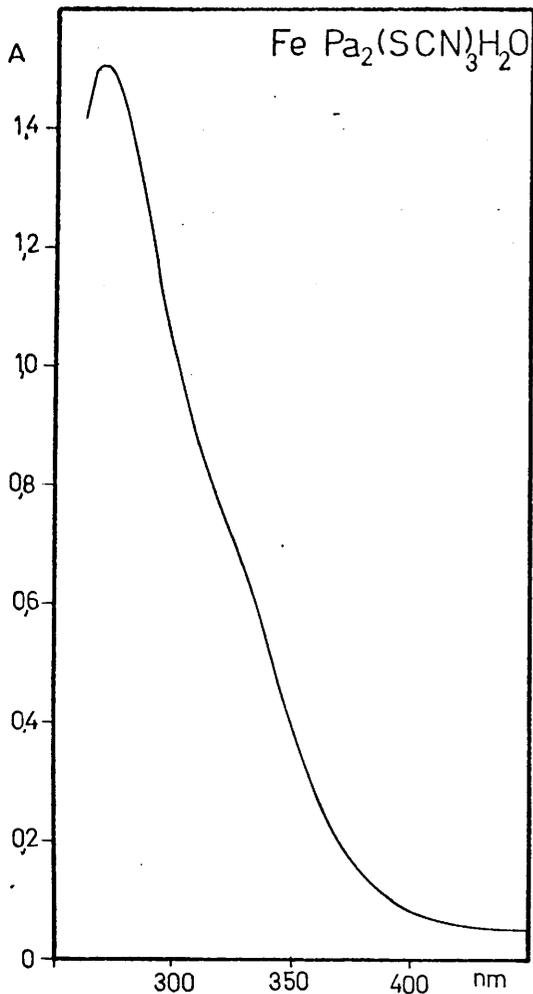


Gráfica B- 26

Gráfica B-25



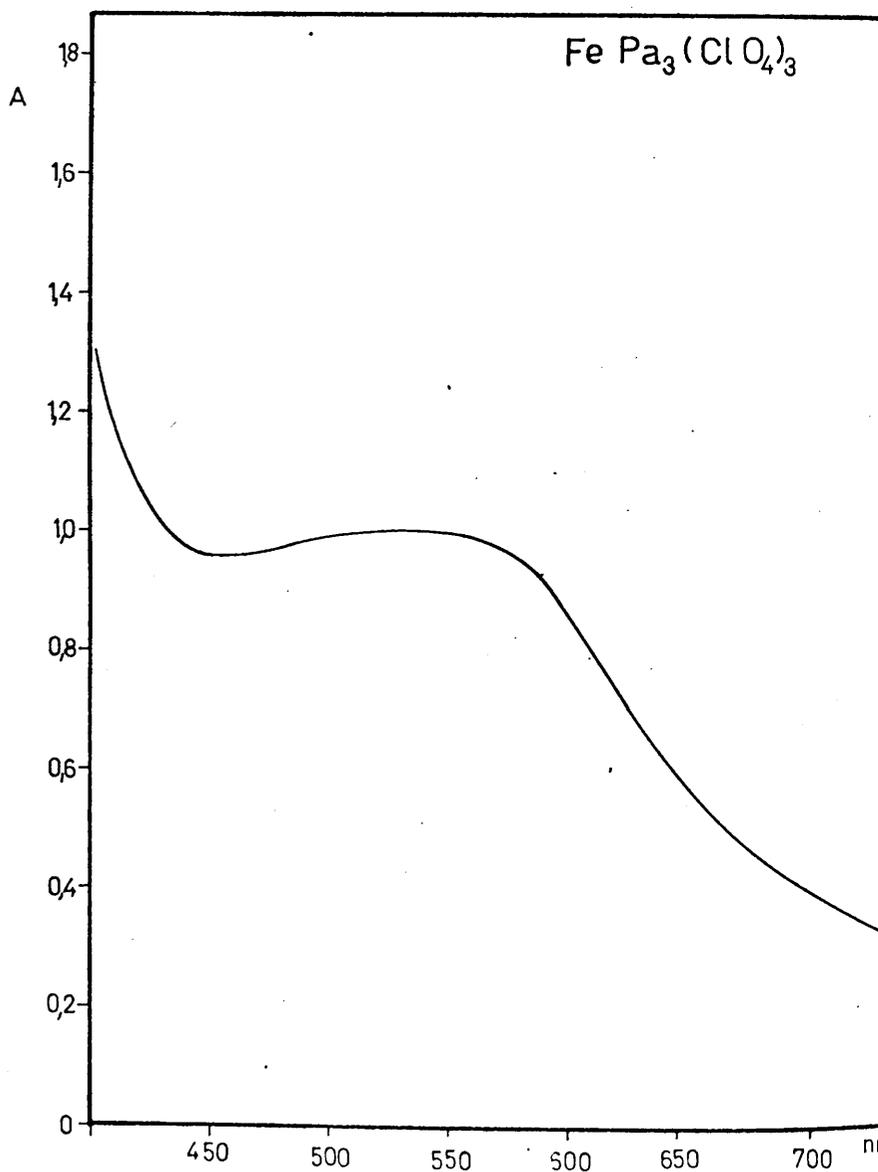
Espectros electrónicos de los complejos en N,N'-Dietilformamida

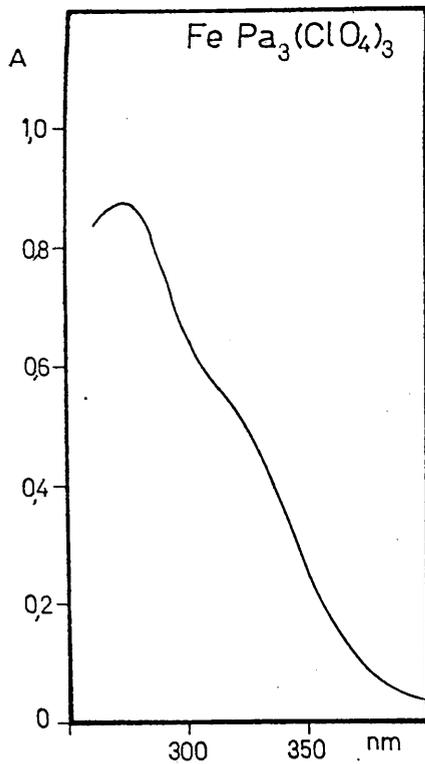


Gráfica B- 27

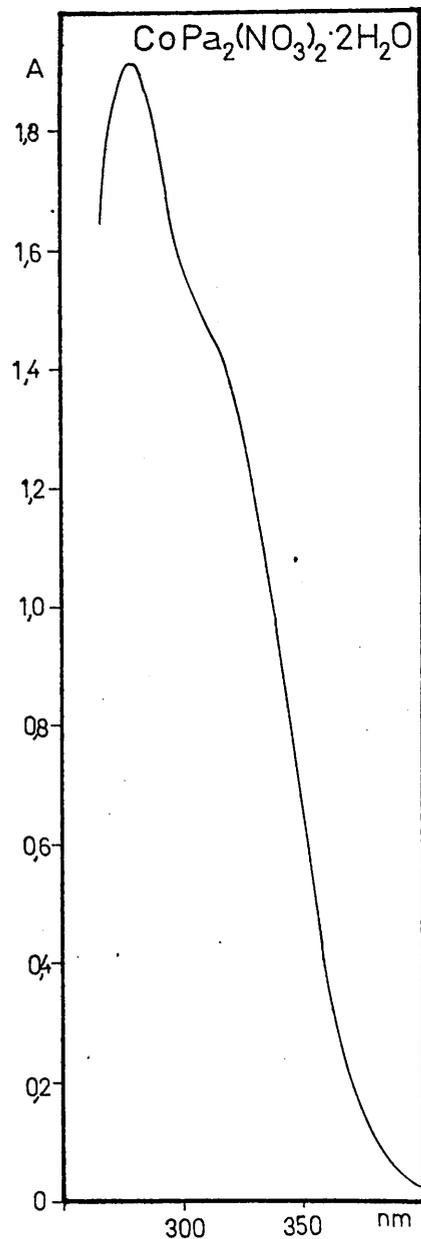
Espectros electrónicos de los complejos en N,N'-Dimetilformamida

Gráfica B- 28

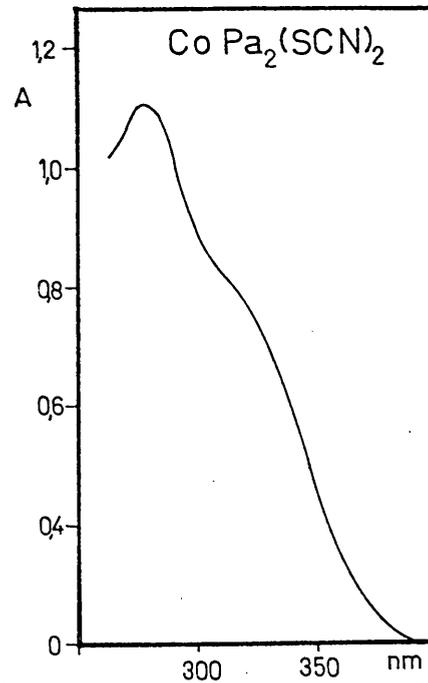




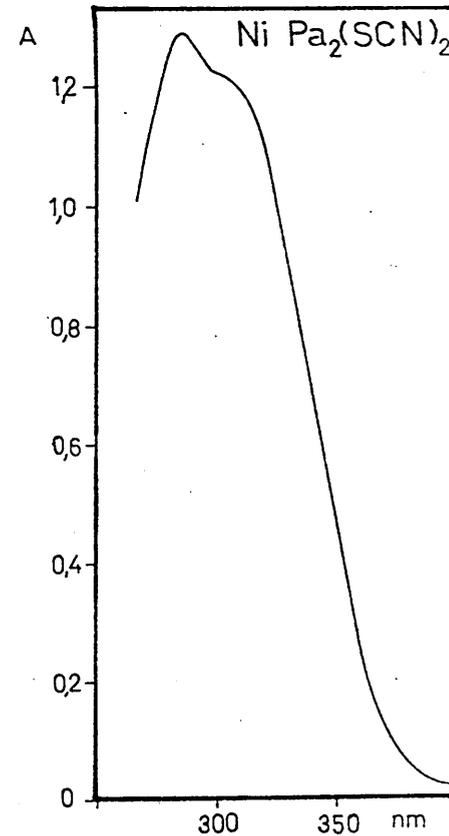
Gráfica B- 29



Gráfica B- 30

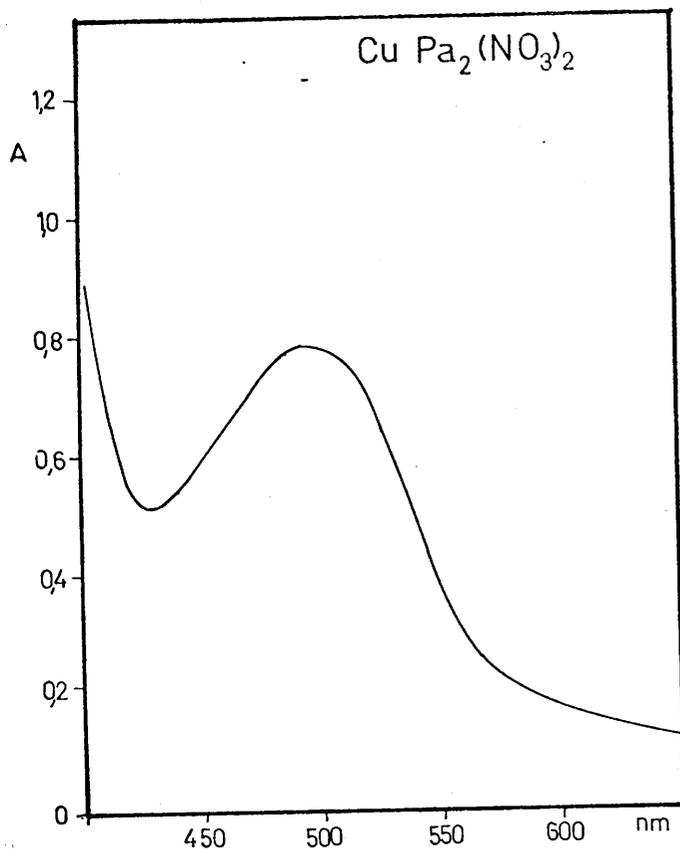


Gráfica B- 31

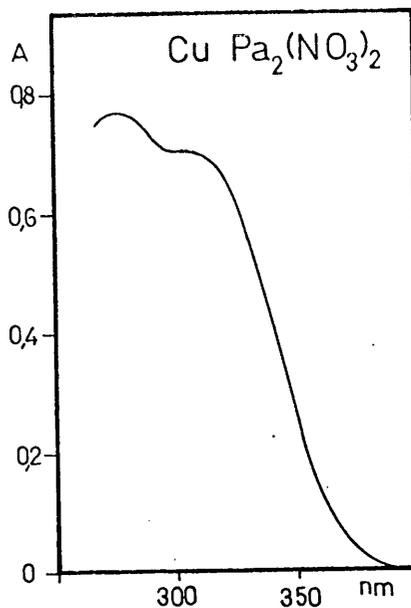


Gráfica B- 32

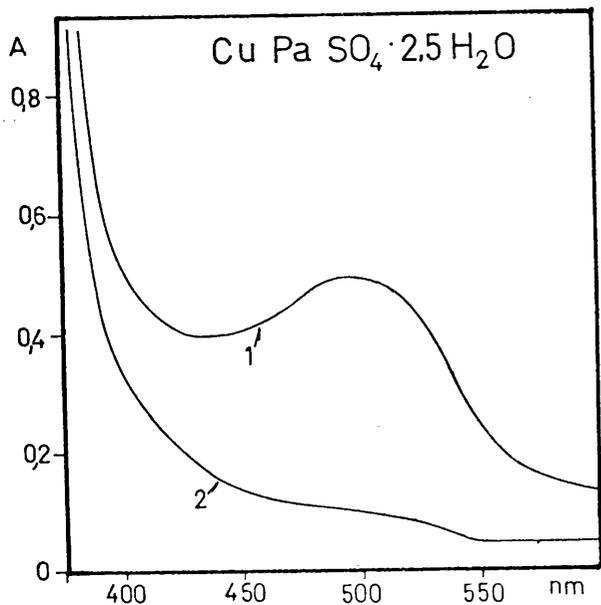
Espectros electrónicos de los complejos en N,N'-Dimetilformamida



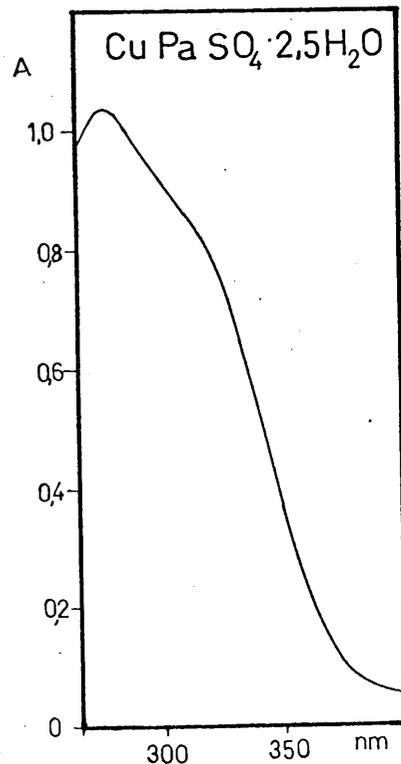
Gráfica B-33



Gráfica B-34



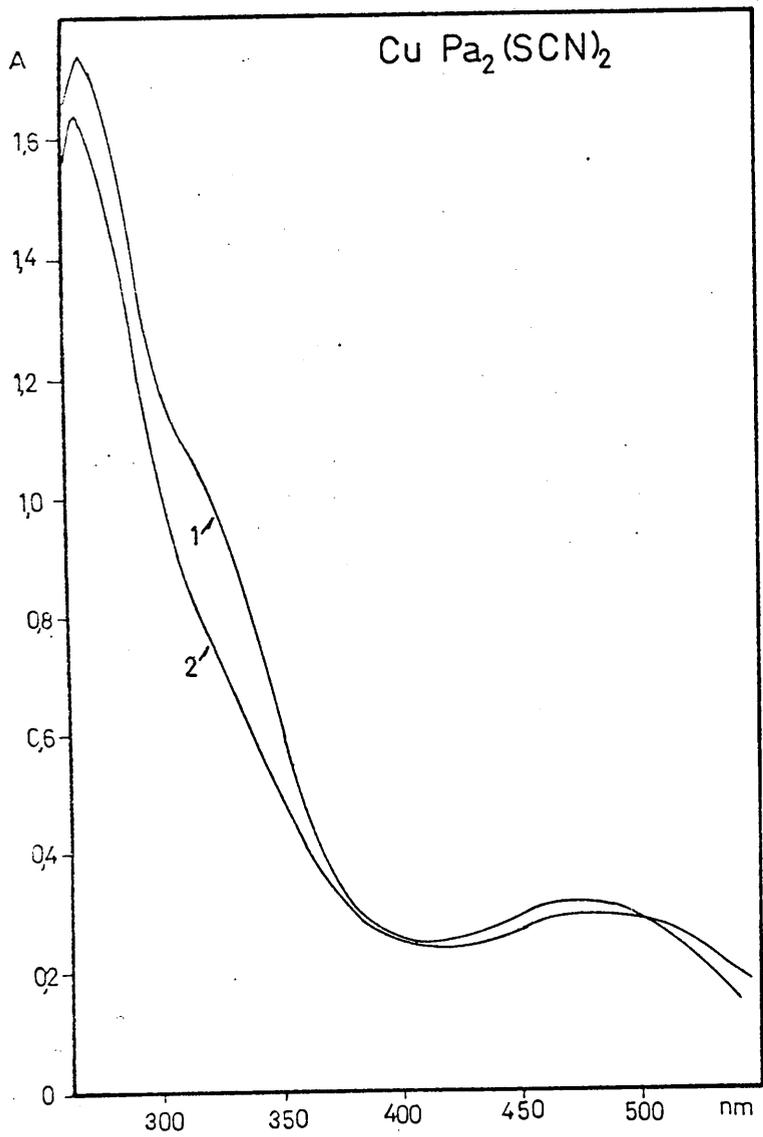
Gráfica B-35



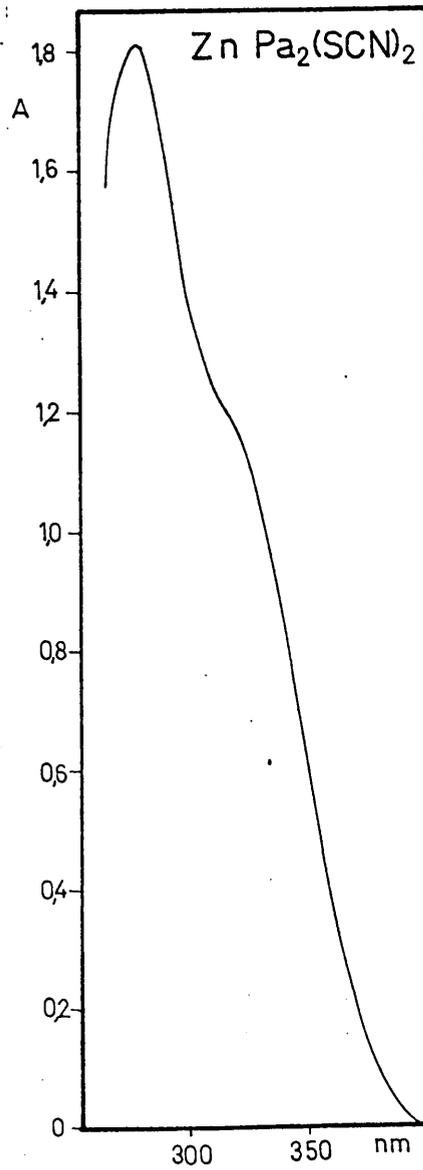
Gráfica B-36

Espectros electrónicos de los complejos en N,N'-Dimetilformamida

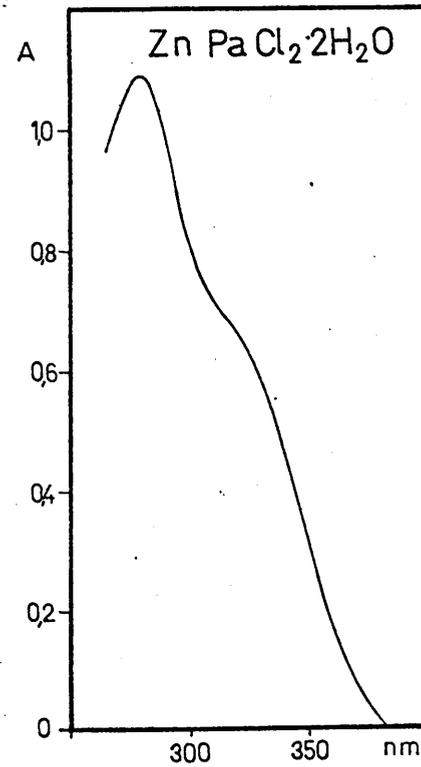
Curva 1: tiempo cero, curva 2: a las 24 horas.



Gráfica B- 37

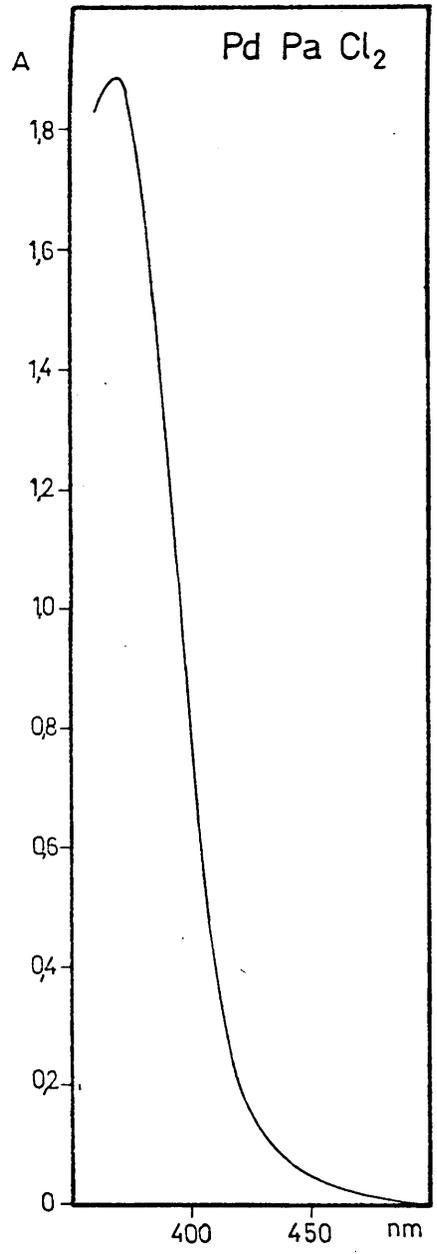


Gráfica B- 38

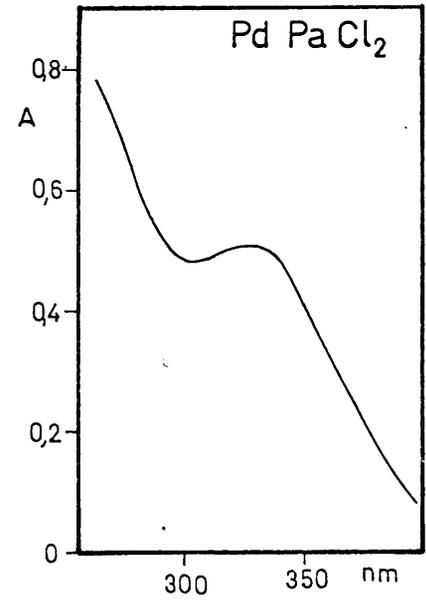


Gráfica B- 39

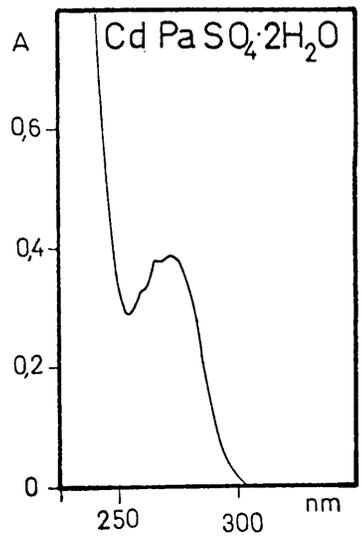
Espectros electrónicos de los complejos en N,N'-Dimetilformamida  
 Curva 1: tiempo cero, curva 2: a las 24 horas



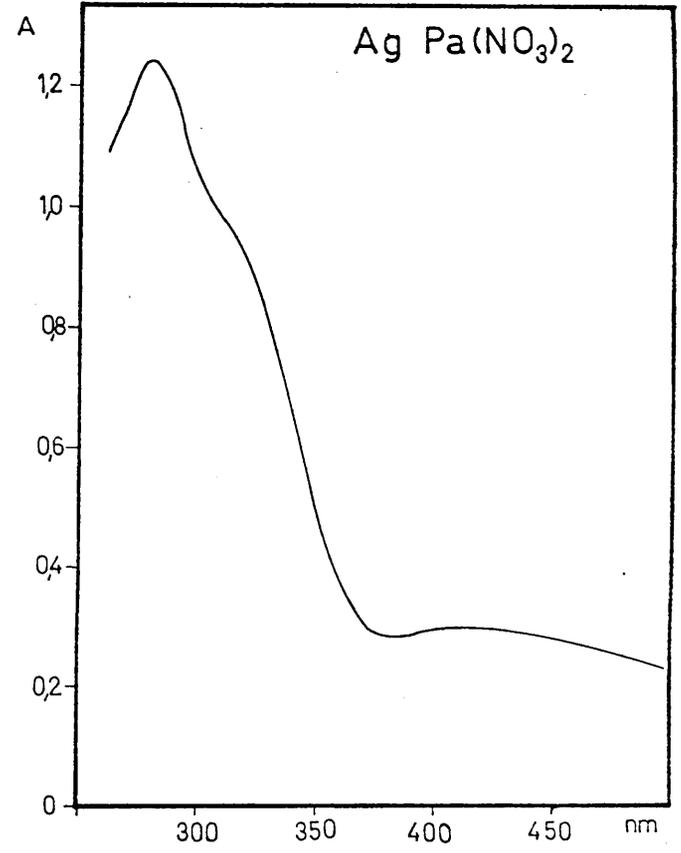
Gráfica B-40



Gráfica B-41

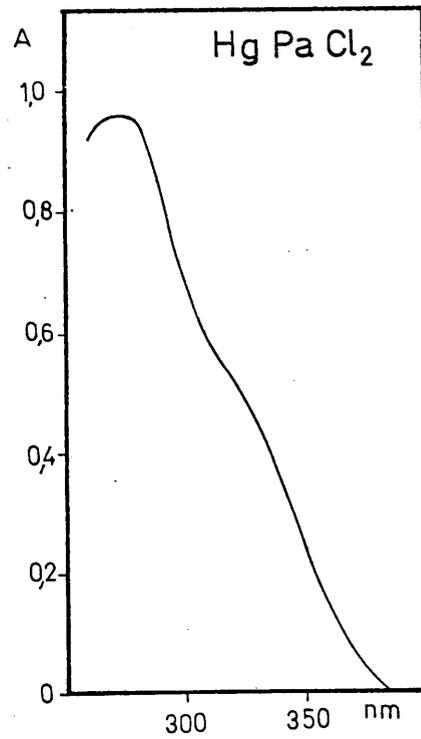
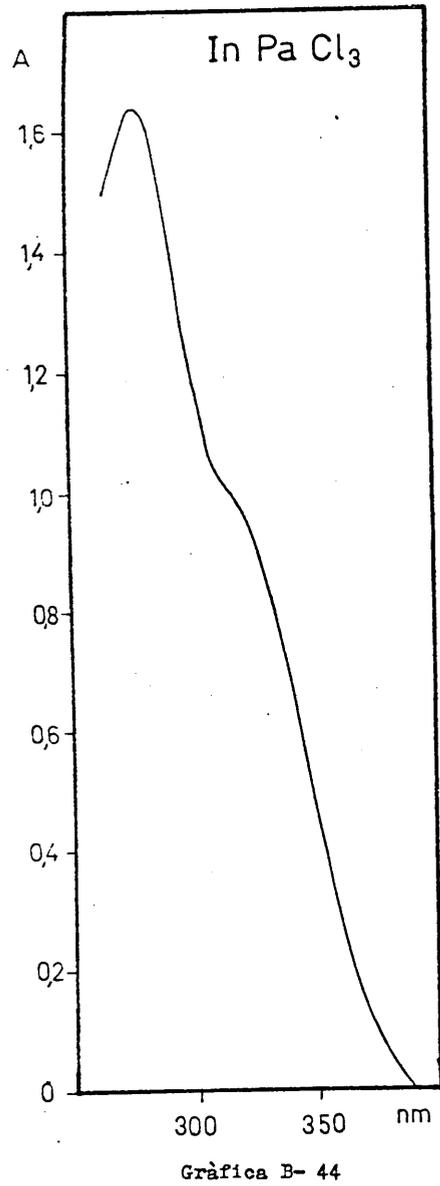


Gráfica B-43



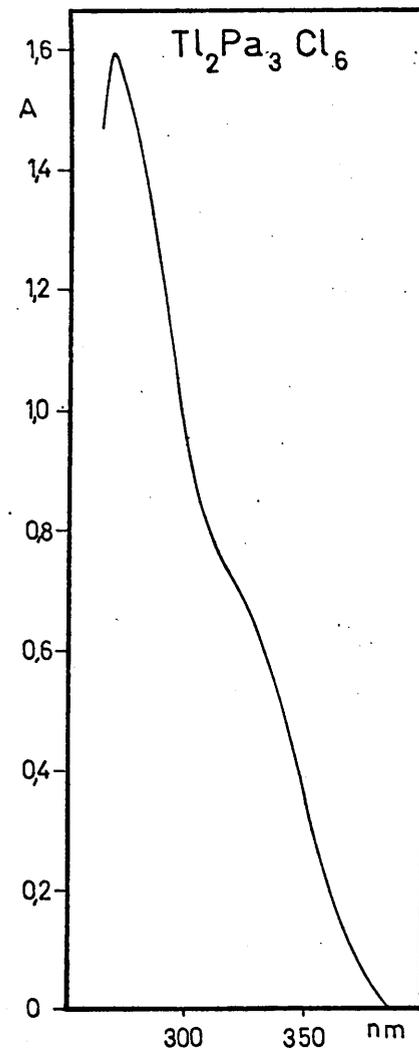
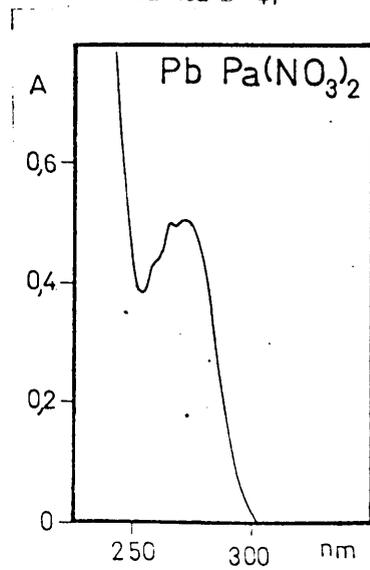
Gráfica B-42

Espectros electrónicos de los complejos en N,N'-Dimetilformamida



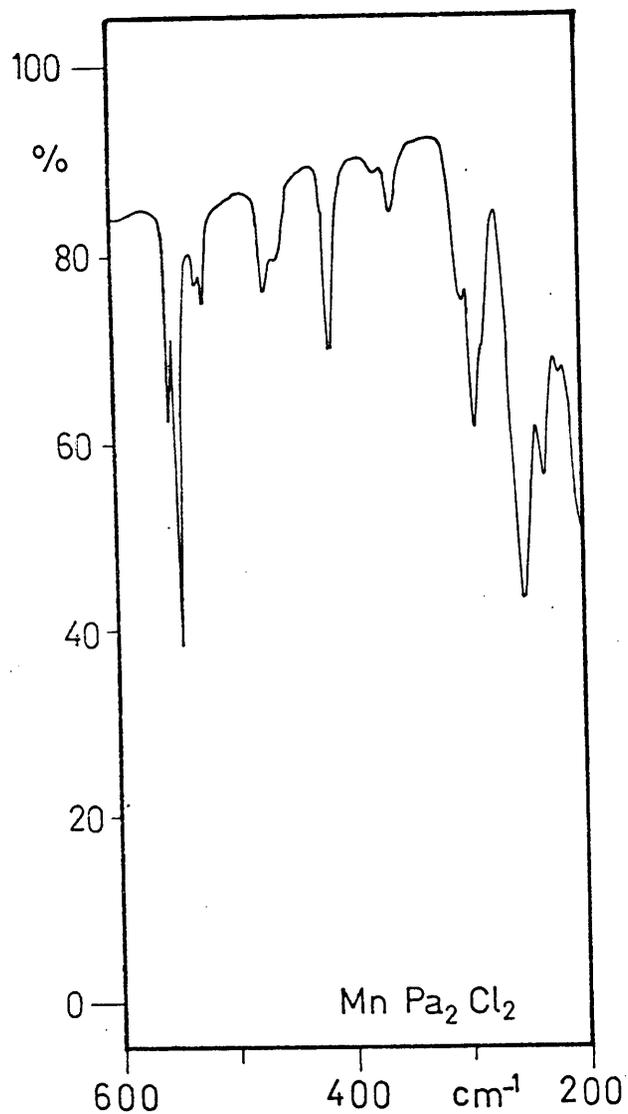
Gráfica B-45

Gráfica B-47

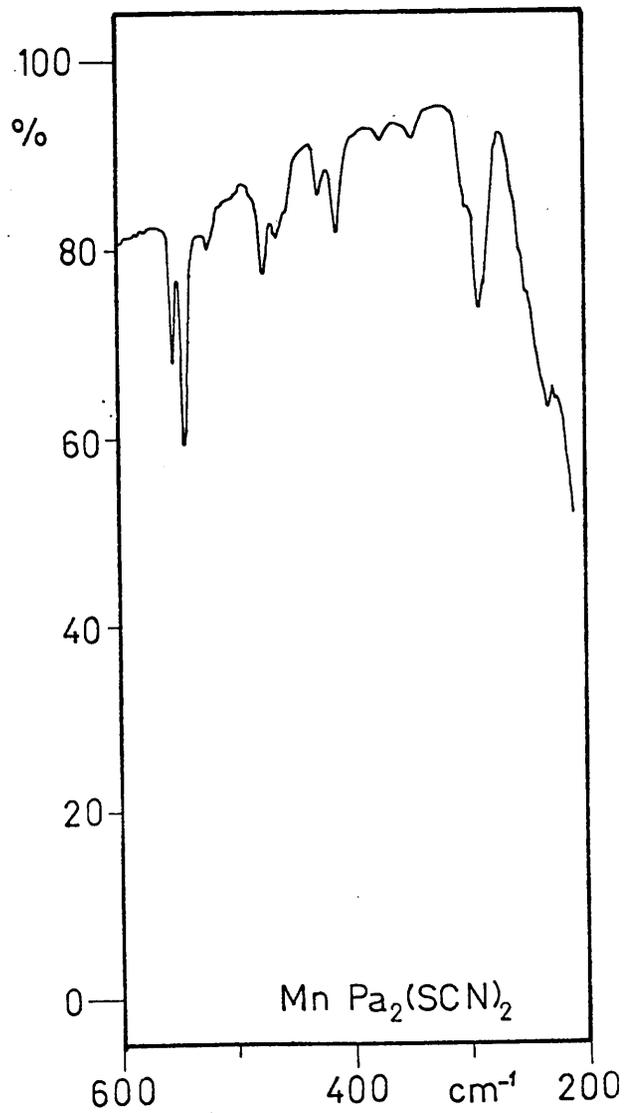


Gráfica B-46

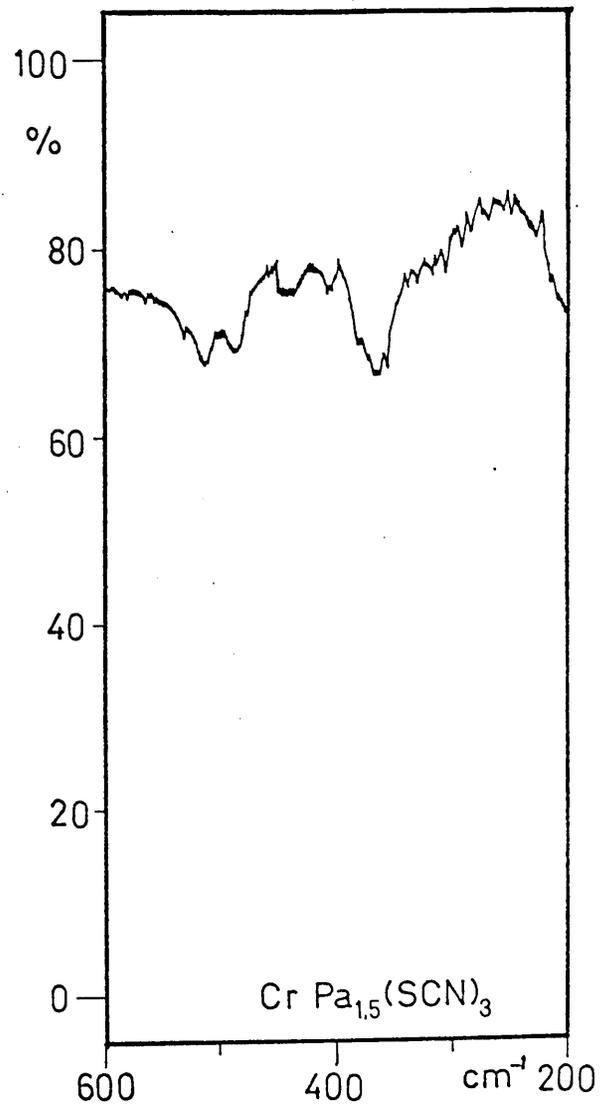
Espectros electrónicos de los complejos en N,N'-Dimetilformamida



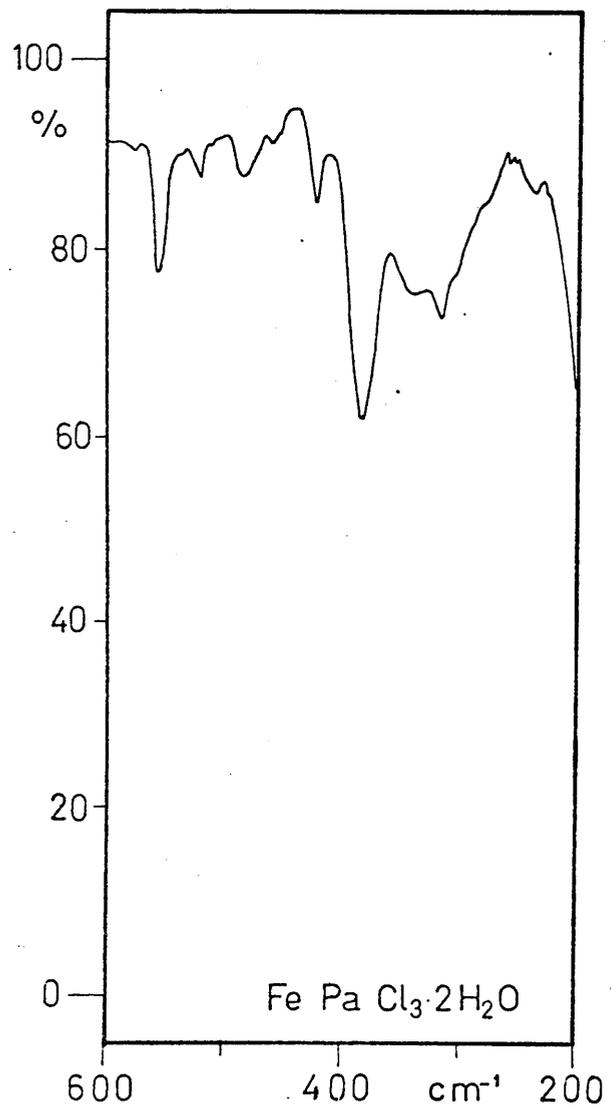
Gráfica B- 48



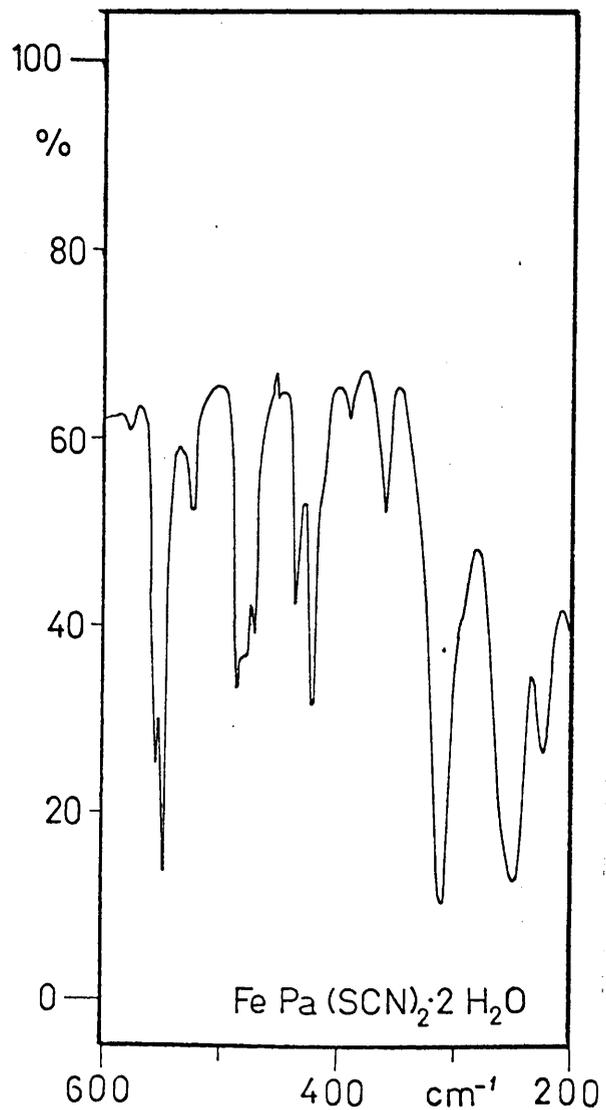
Gráfica B- 49



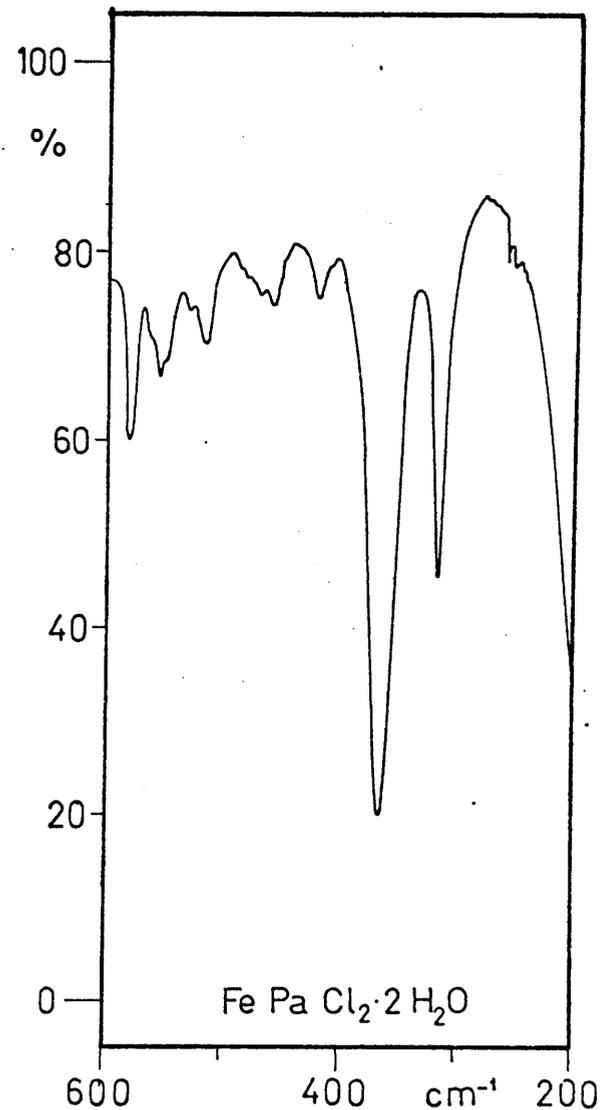
Gráfica B-50



Gràfica B- 51

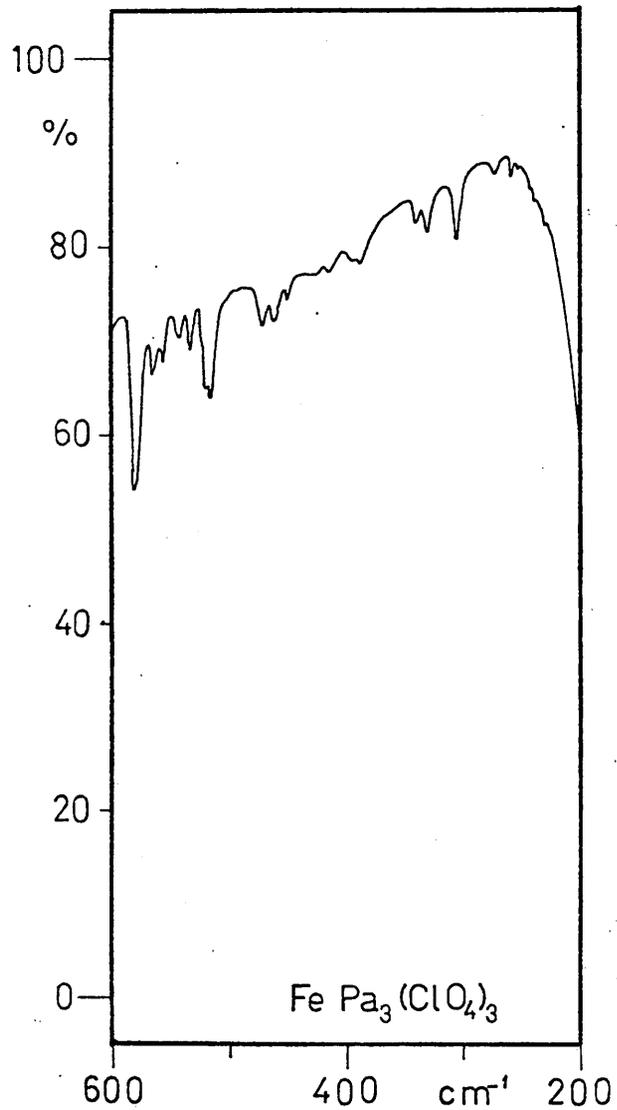


Gràfica B-52

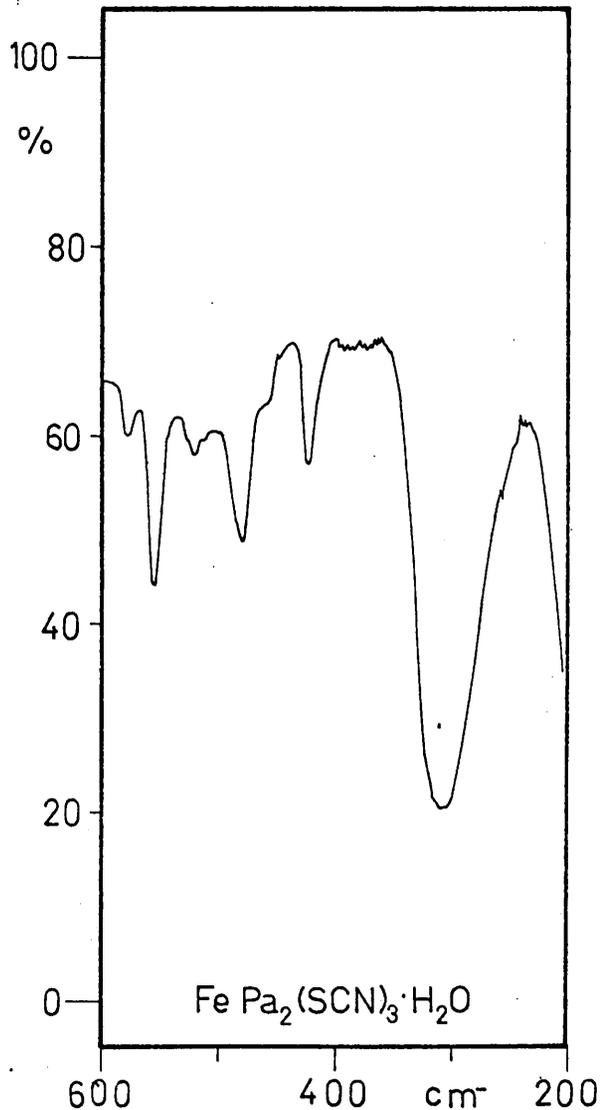


Gràfica B-53

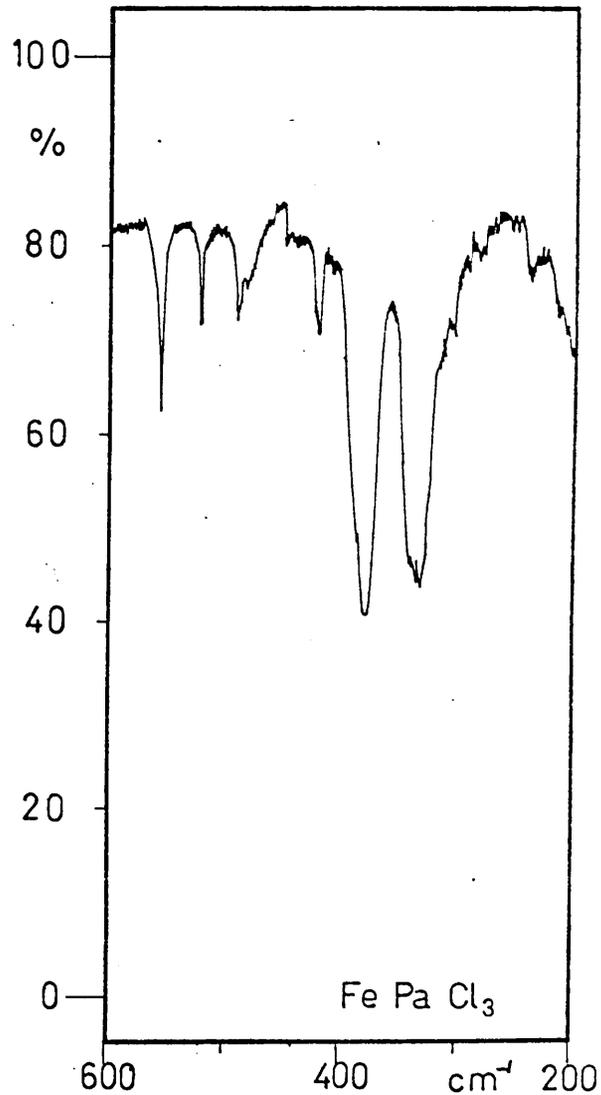
Espectros infrarrojos de los complejos en Nujol



Gráfica B- 54

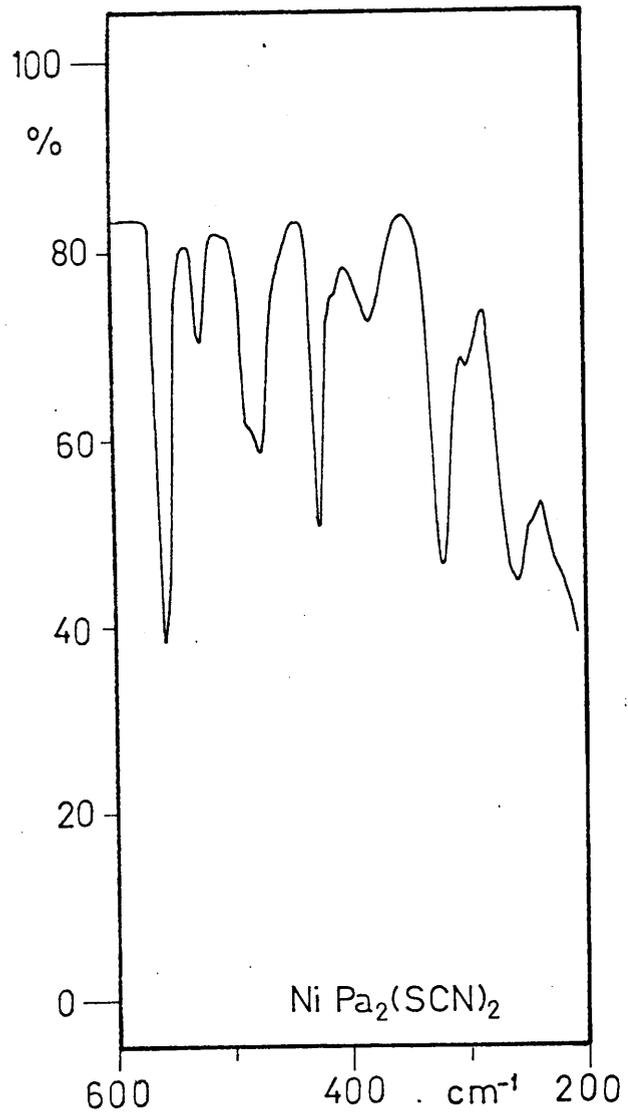


Gráfica B- 55

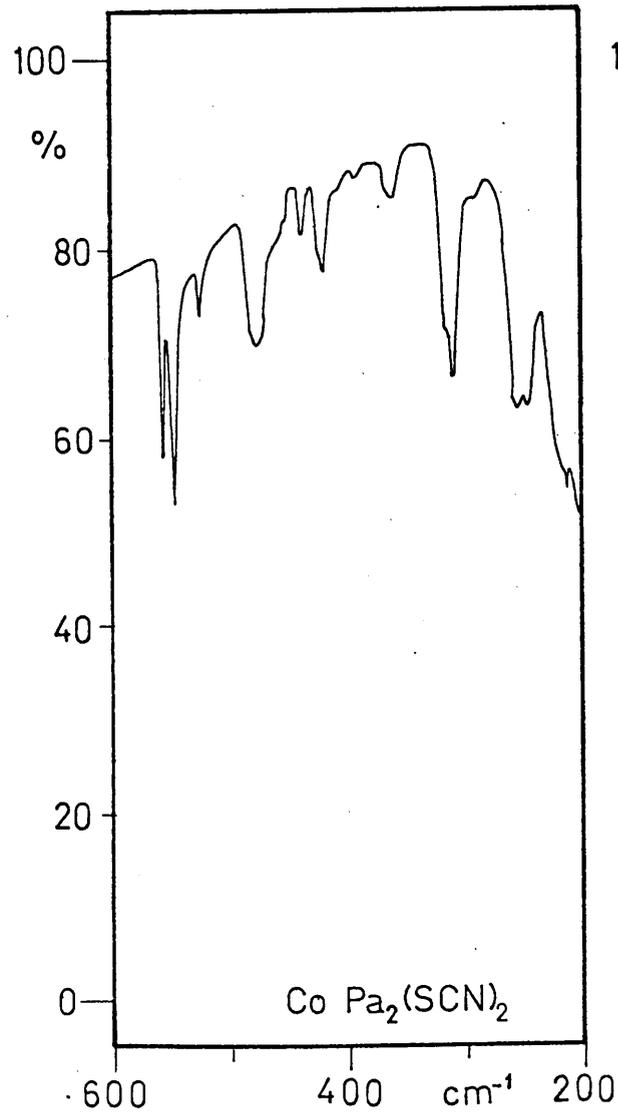


Gráfica B- 56

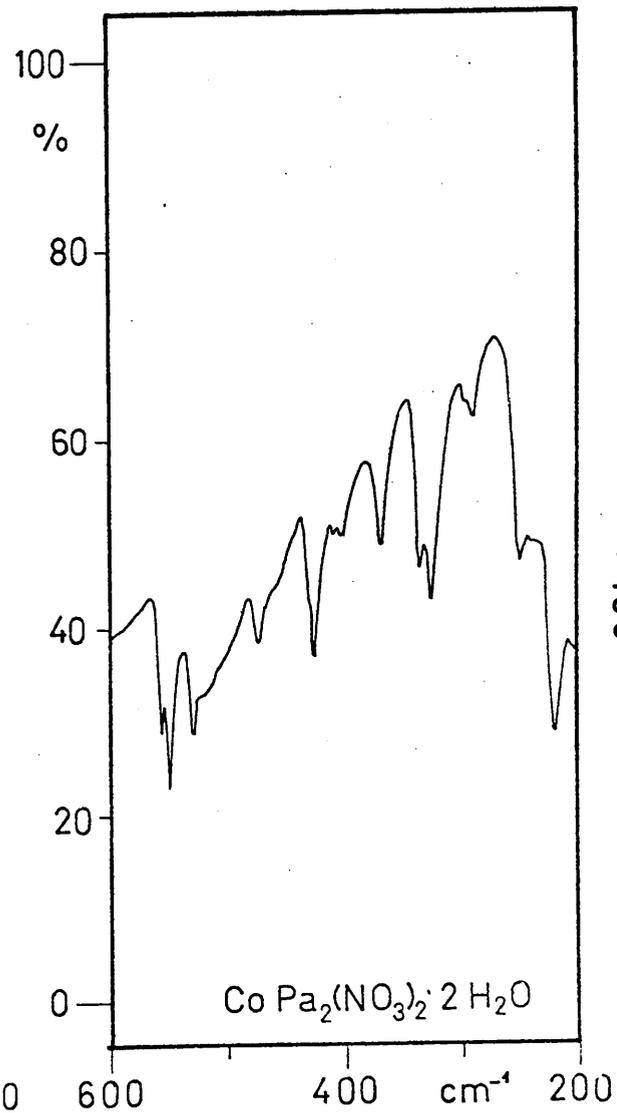
Espectros infrarrojos de los complejos en Nujol



Gráfica B- 57.

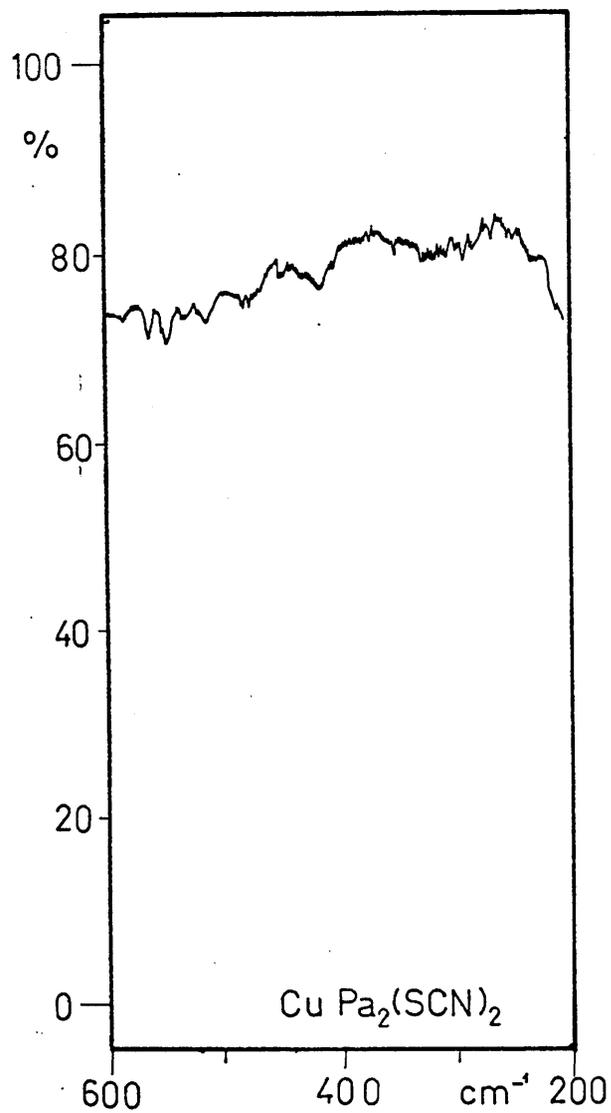


Gráfica B- 58

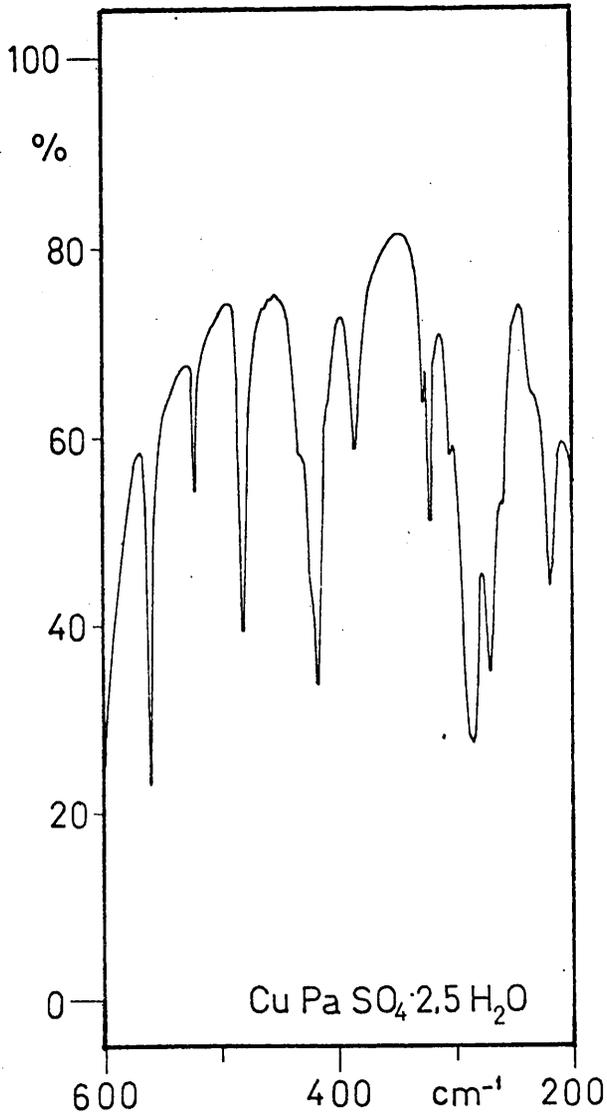


Gráfica B- 59

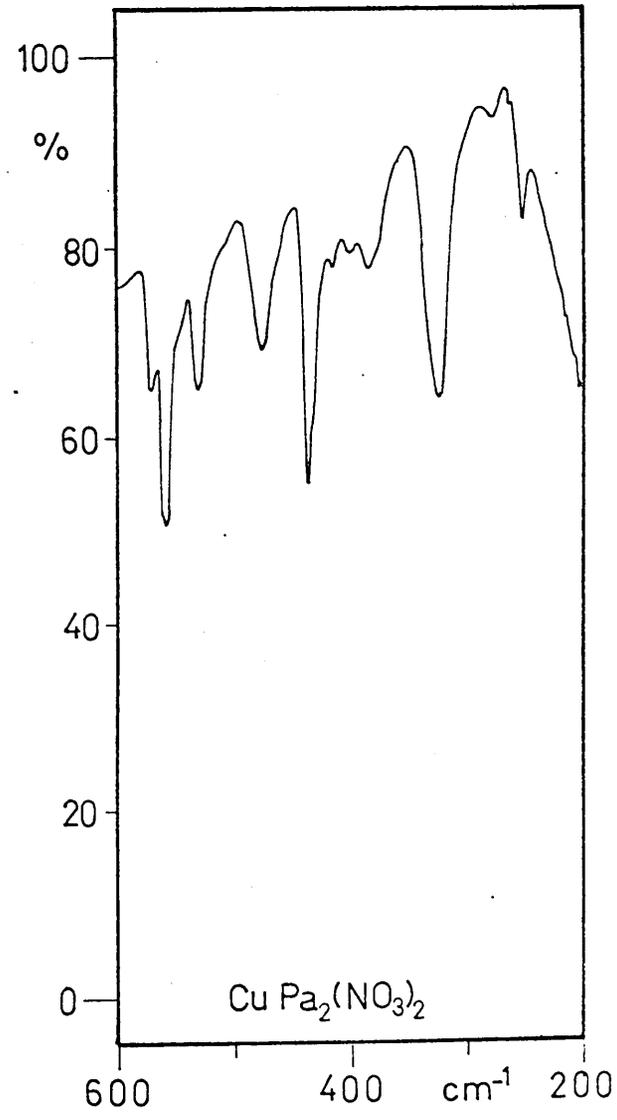
Espectros infrarrojos de los complejos en Nujol



Gráfica B- 60

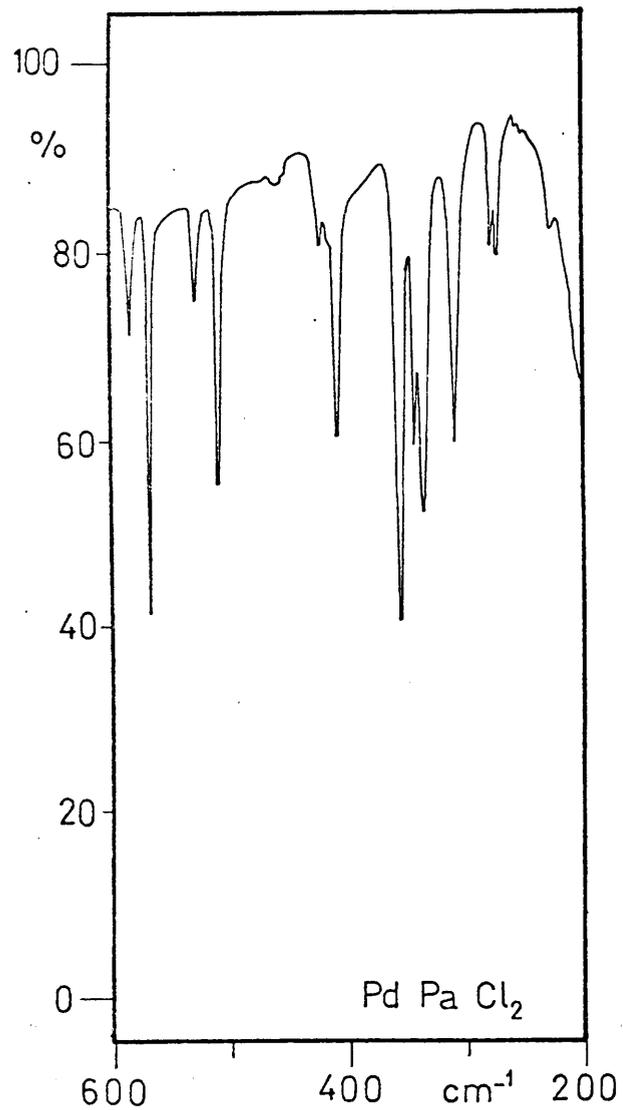


Gráfica B- 61

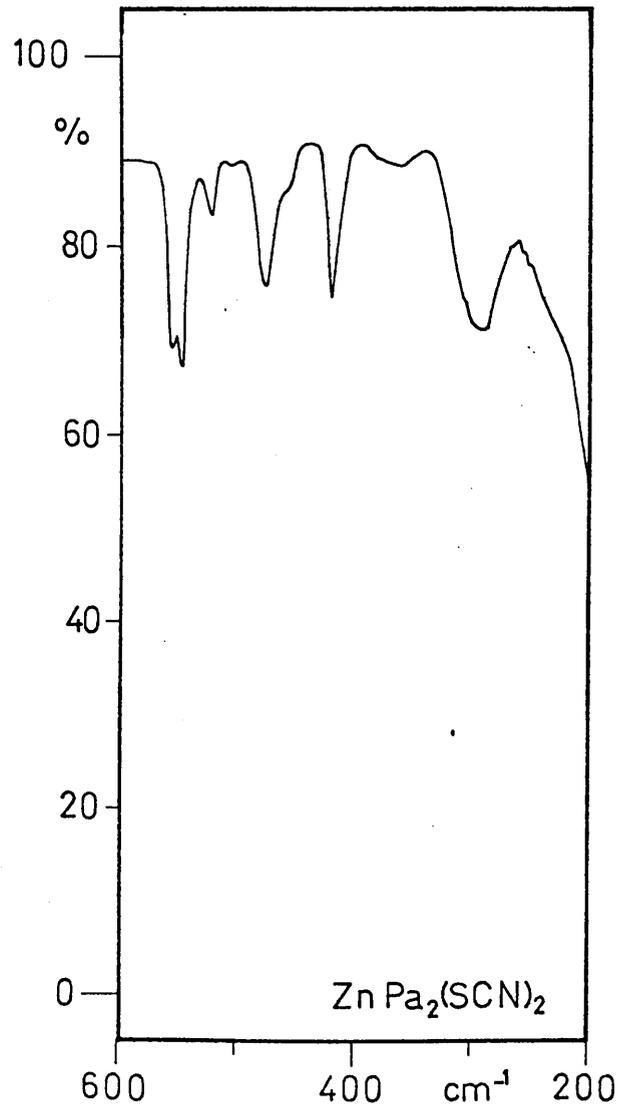


Gráfica B- 62

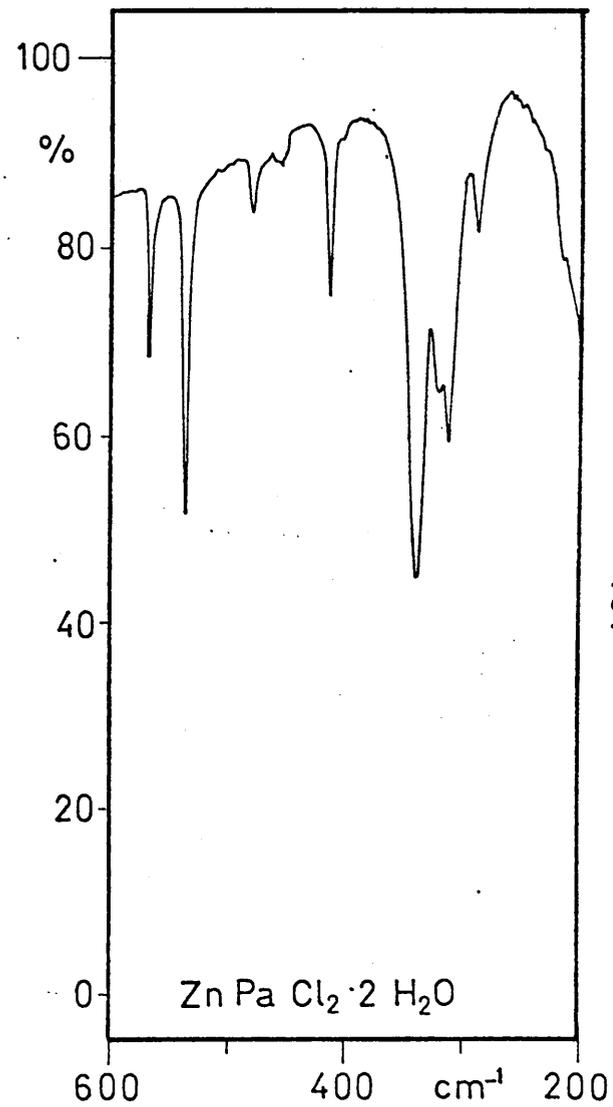
Espectros infrarrojos de los complejos en Nujol



Gráfica B- 63

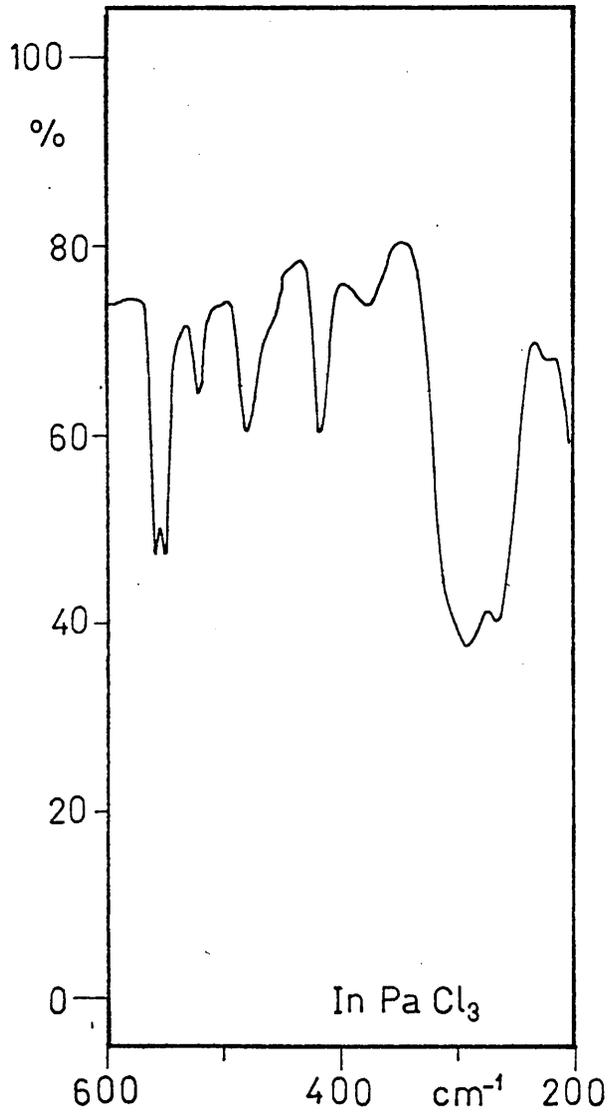


Gráfica B- 64

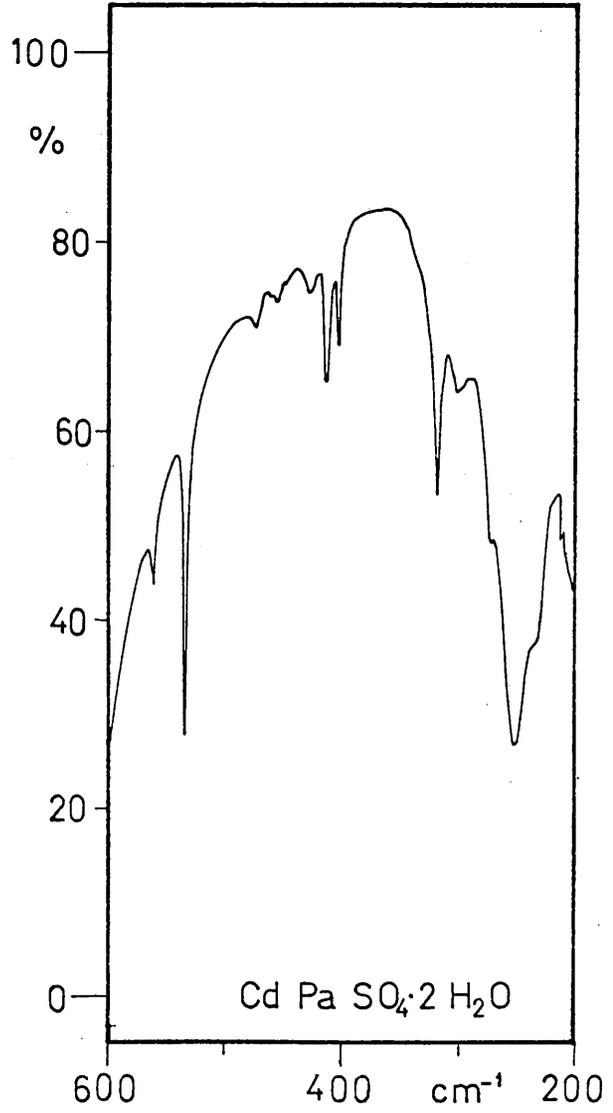


Gráfica B-65

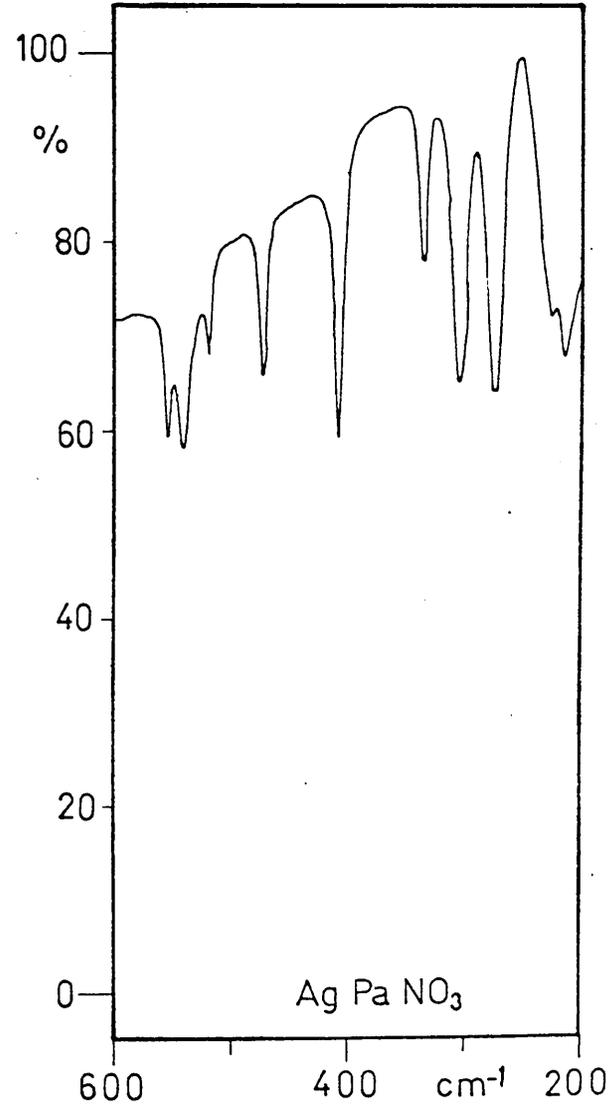
Espectros infrarrojos de los complejos en Nujol



Gráfica B- 66

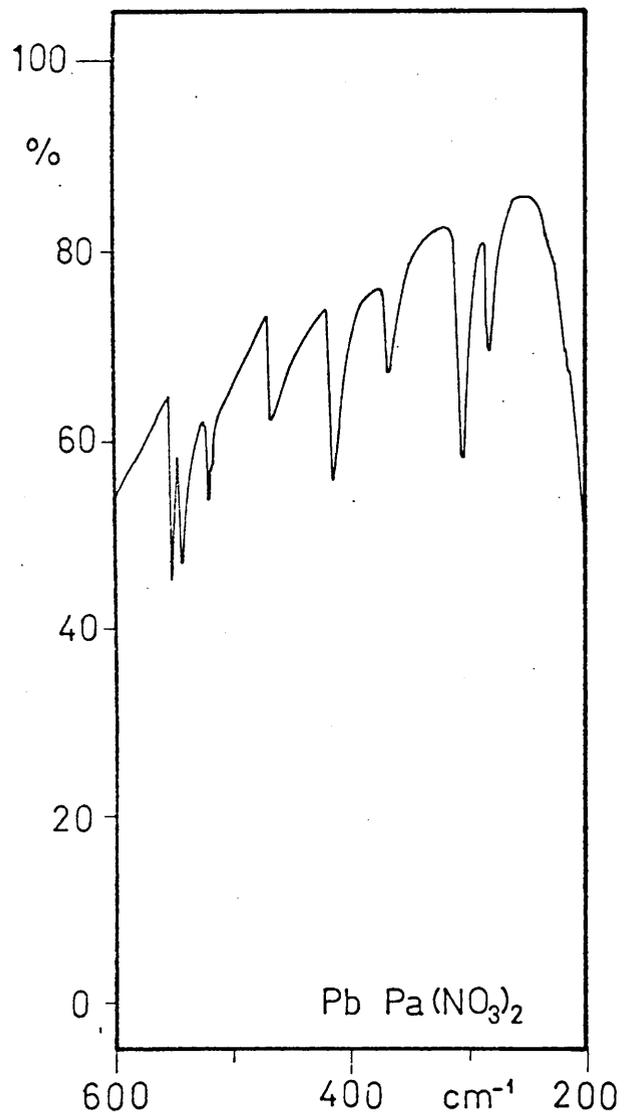


Gráfica B- 67

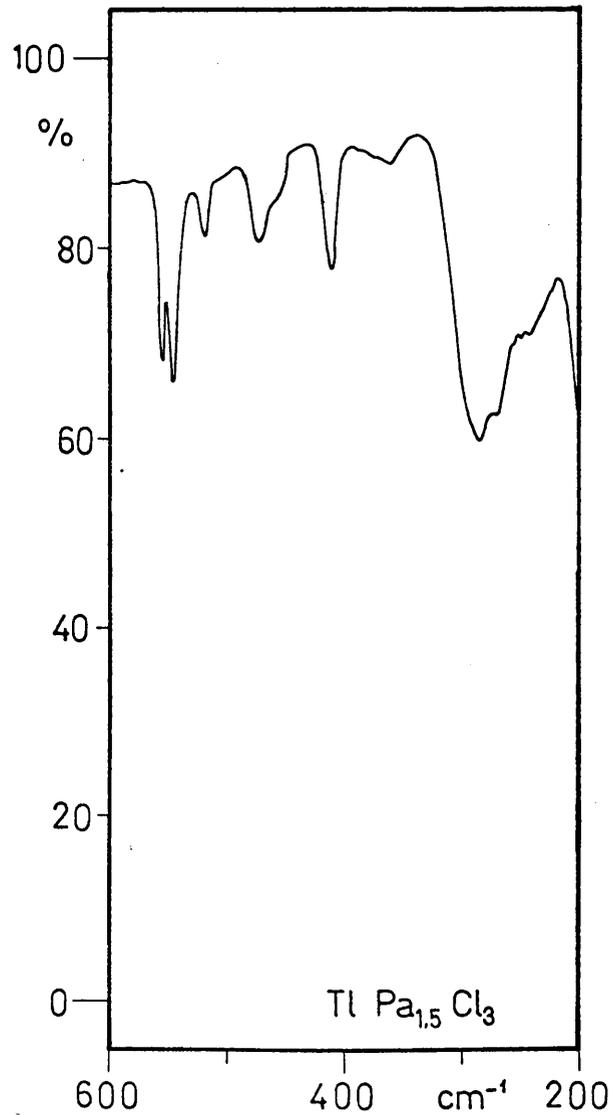


Gráfica B- 68

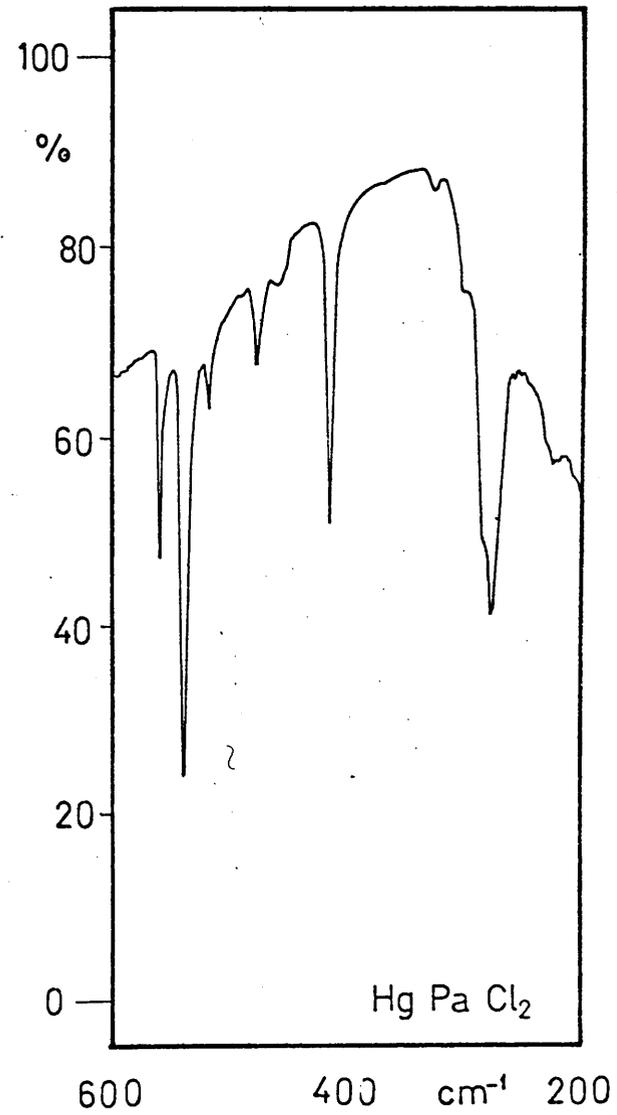
Espectros infrarrojos de los complejos en Nujol



Gràfica B- 69



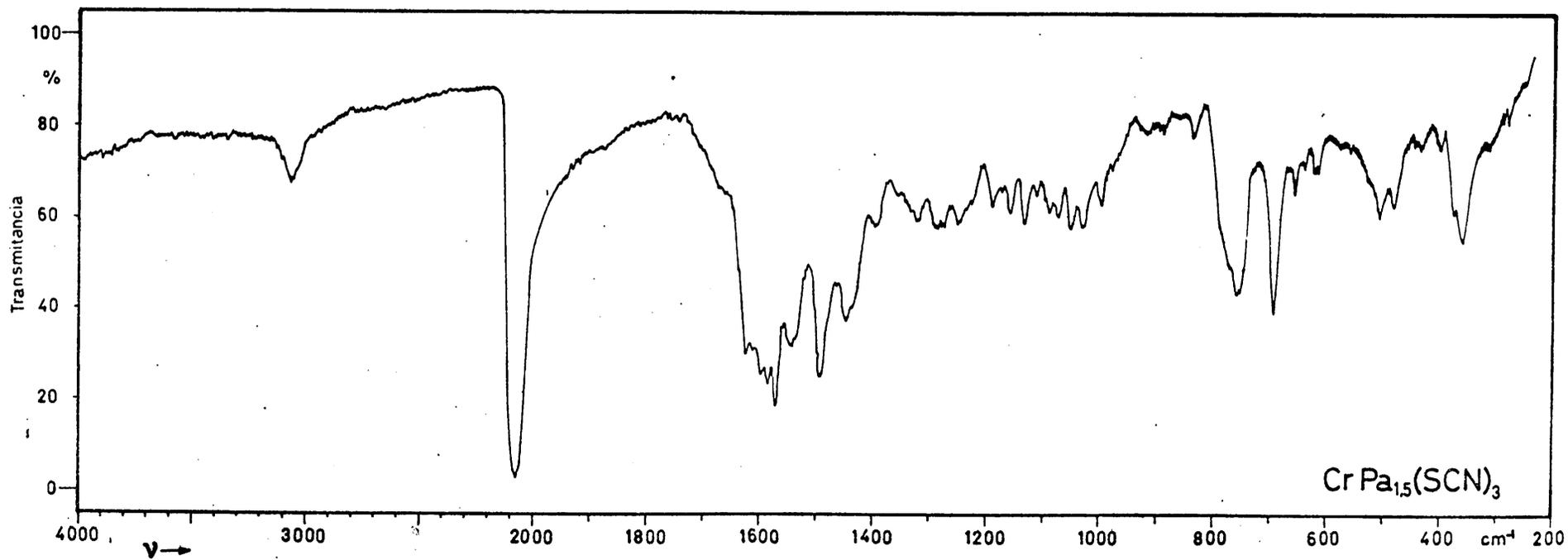
Gràfica B- 70



Gràfica B- 71

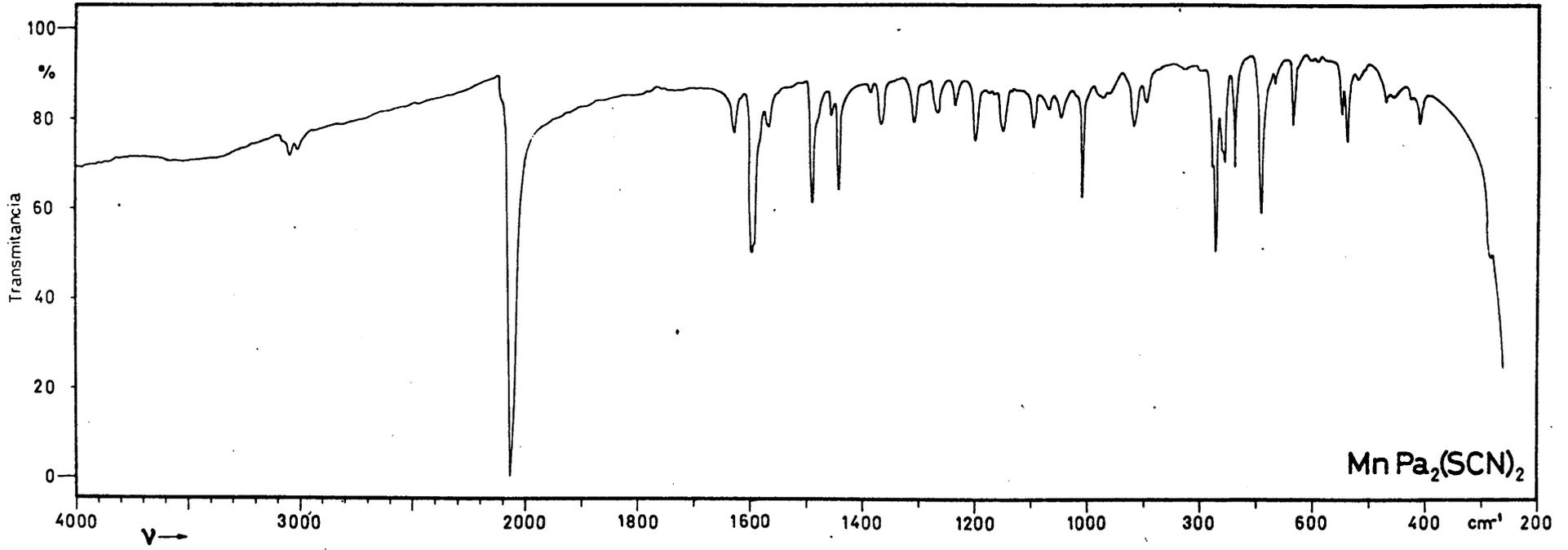
Espectros infrarrojos de los complejos en Nujol

Gráfica B-72



Espectros infrarrojos en pastilla de BrK.

-470-

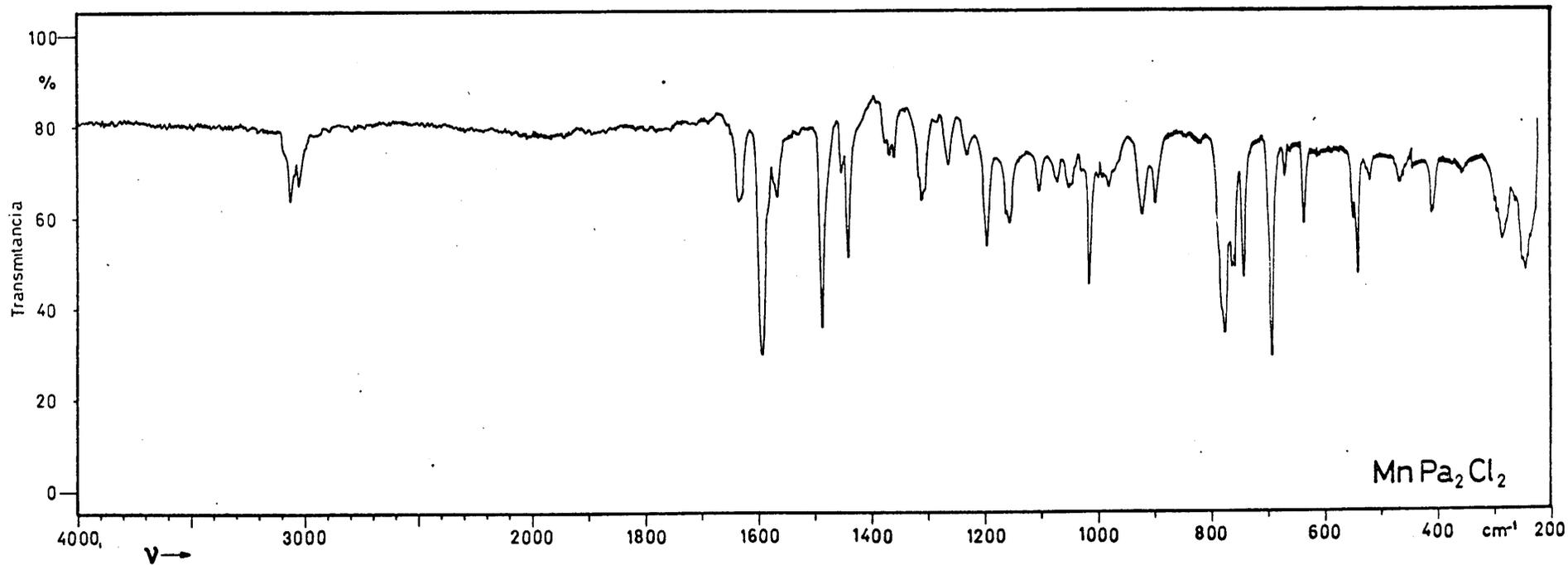


Espectros infrarrojos en pastilla de BrK

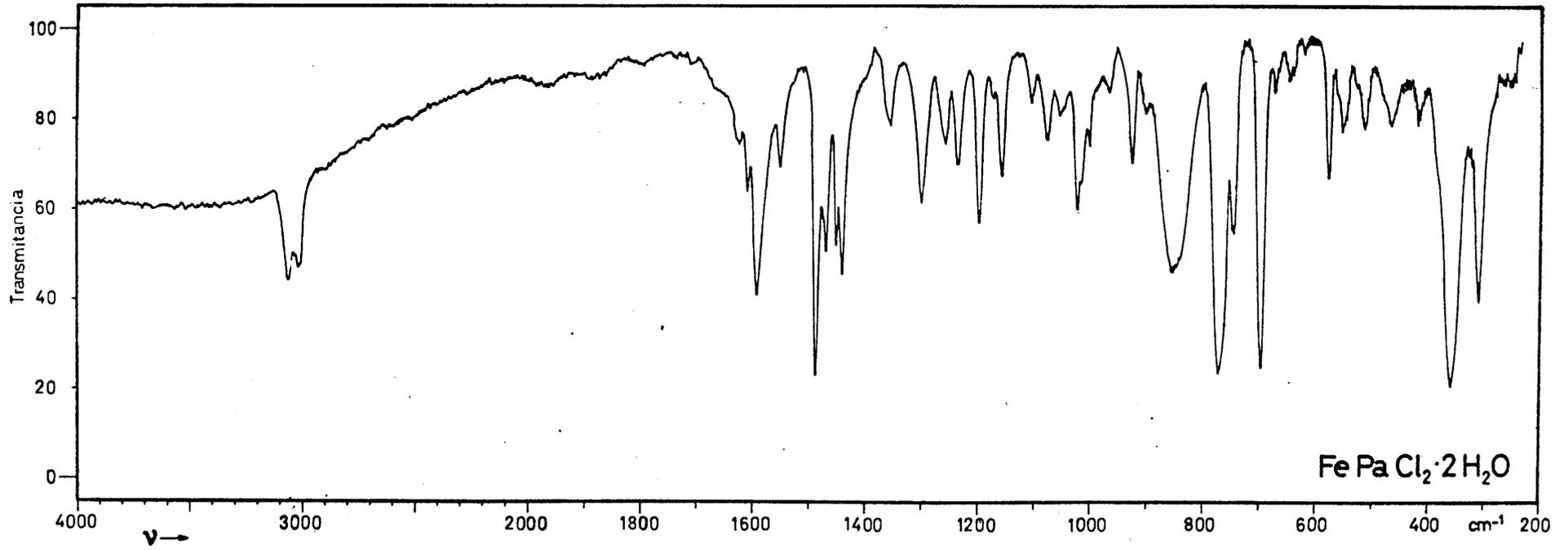
- 471 -

- 472 -

Gráfica 8-74



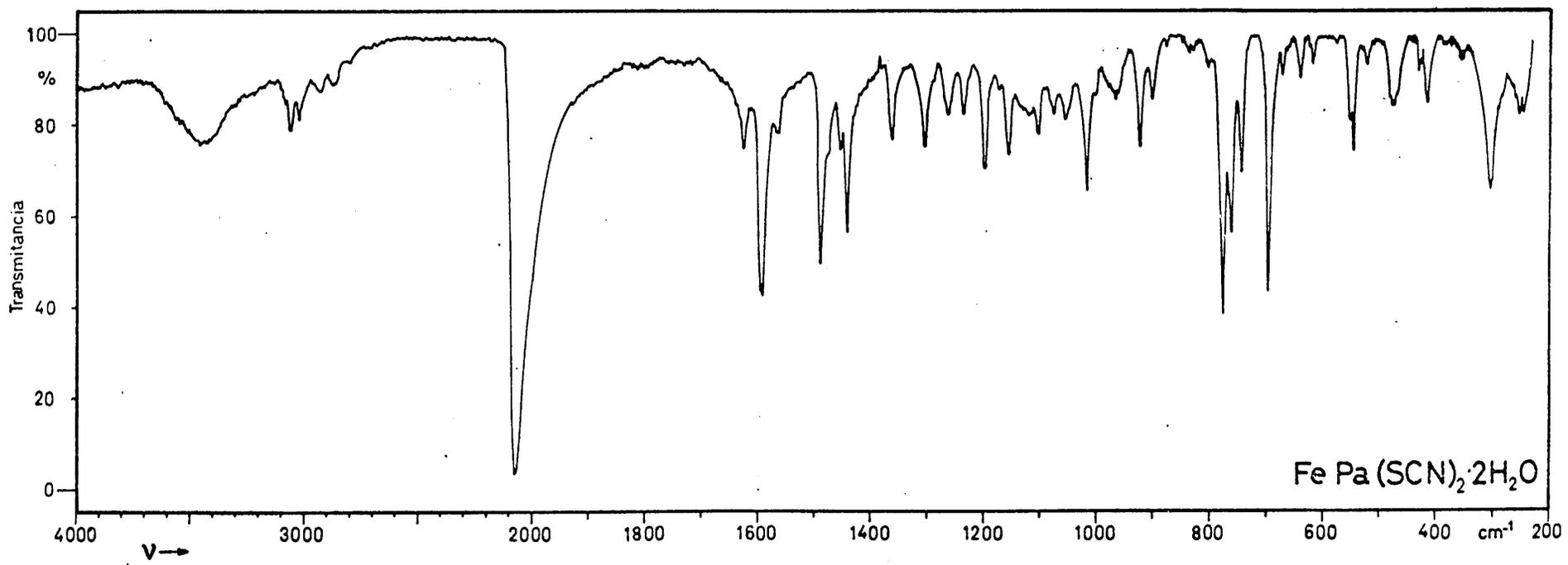
Espectros infrarrojos en pastilla de BrK



Espectros infrarrojos en pastilla de BrK

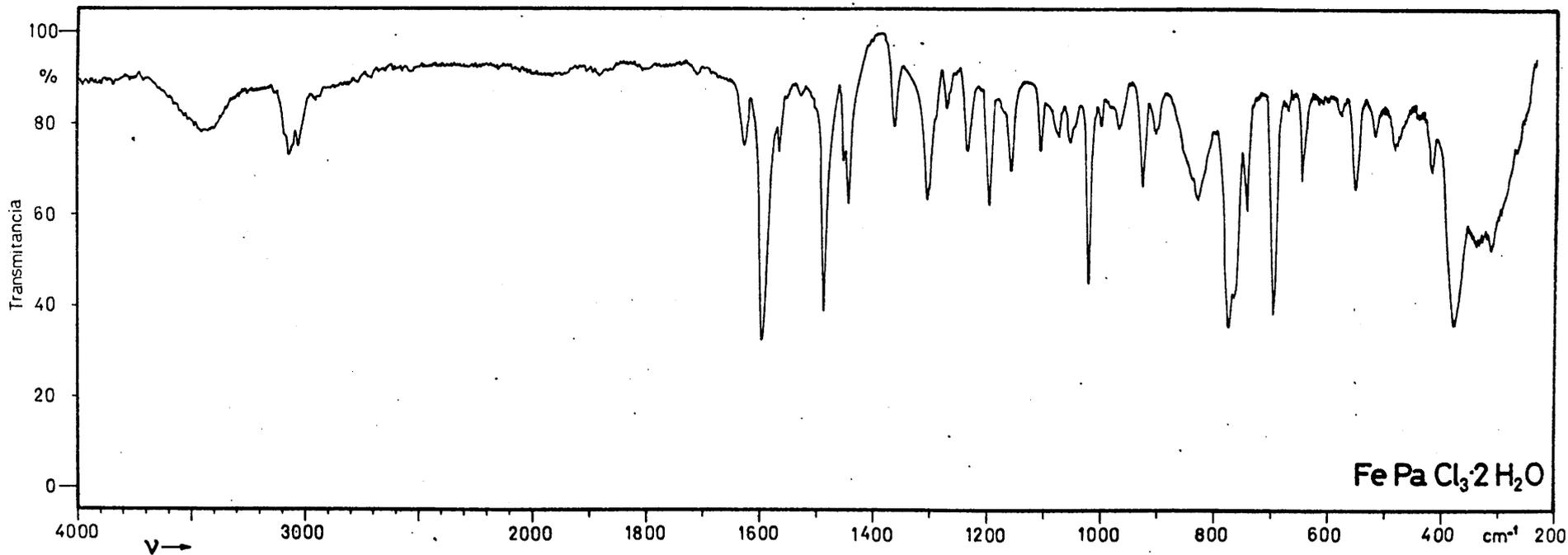
- 474 -

Gráfica B-76



Espectros infrarrojos en pastilla de BrK

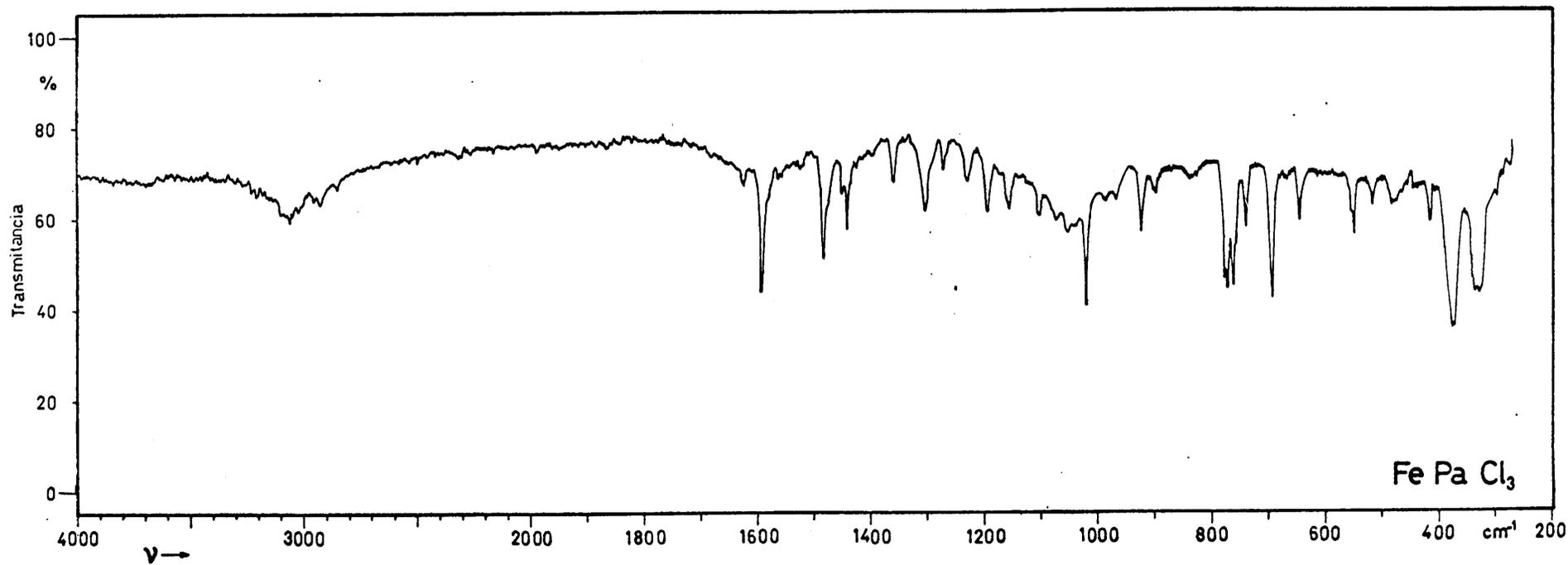
Gráfica 8-77



Espectros infrarrojos en pastilla de BrK

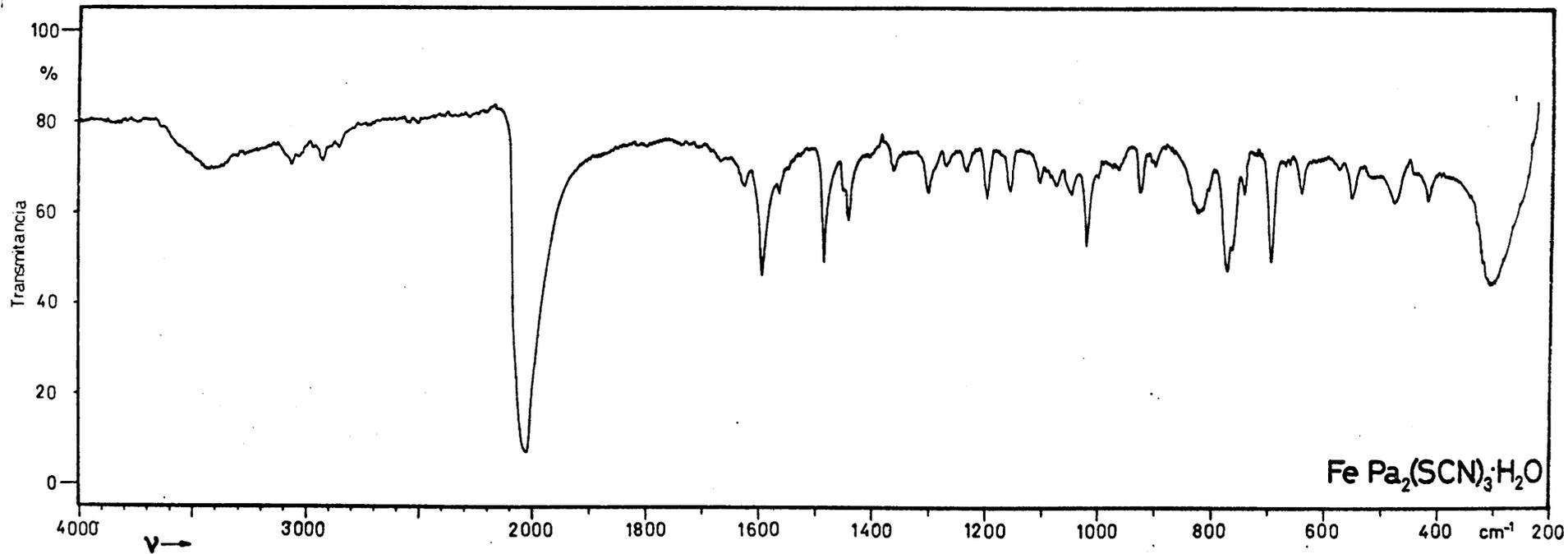
- 476 -

Gráfica 3-78



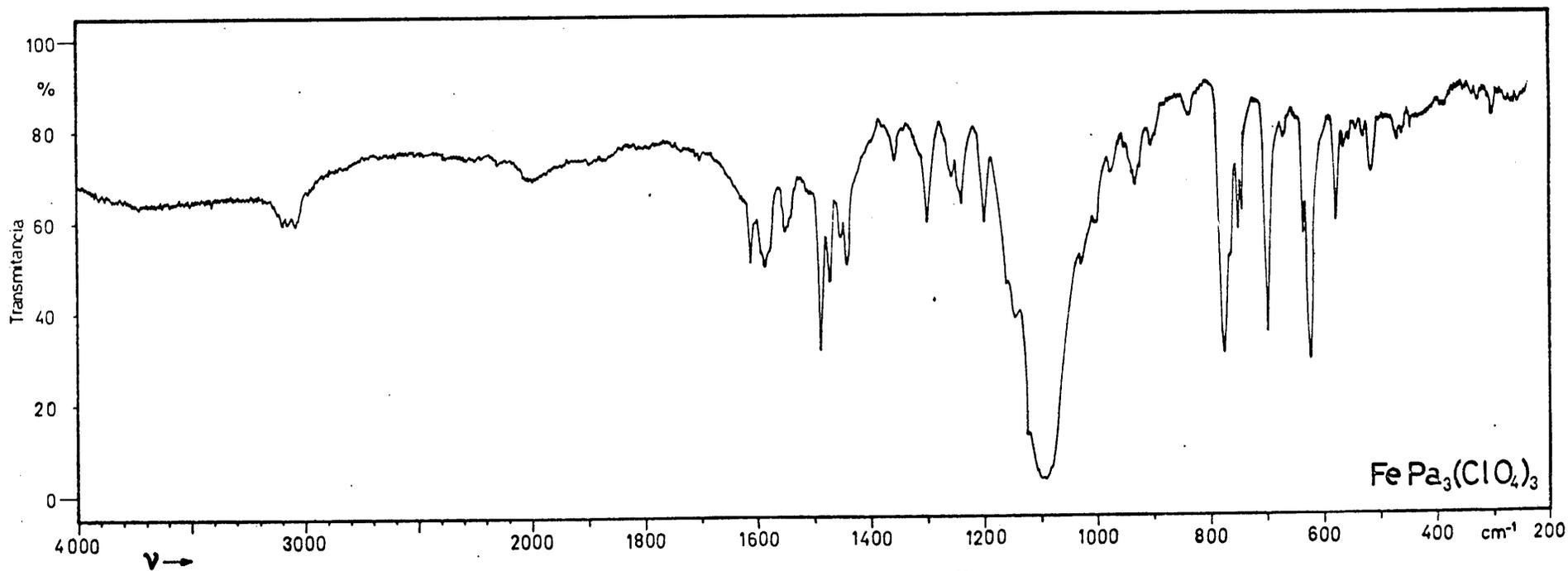
$\text{Fe Pa Cl}_3$

Espectros infrarrojos en pastilla de BrK



Espectros infrarrojos en pastilla de BrK

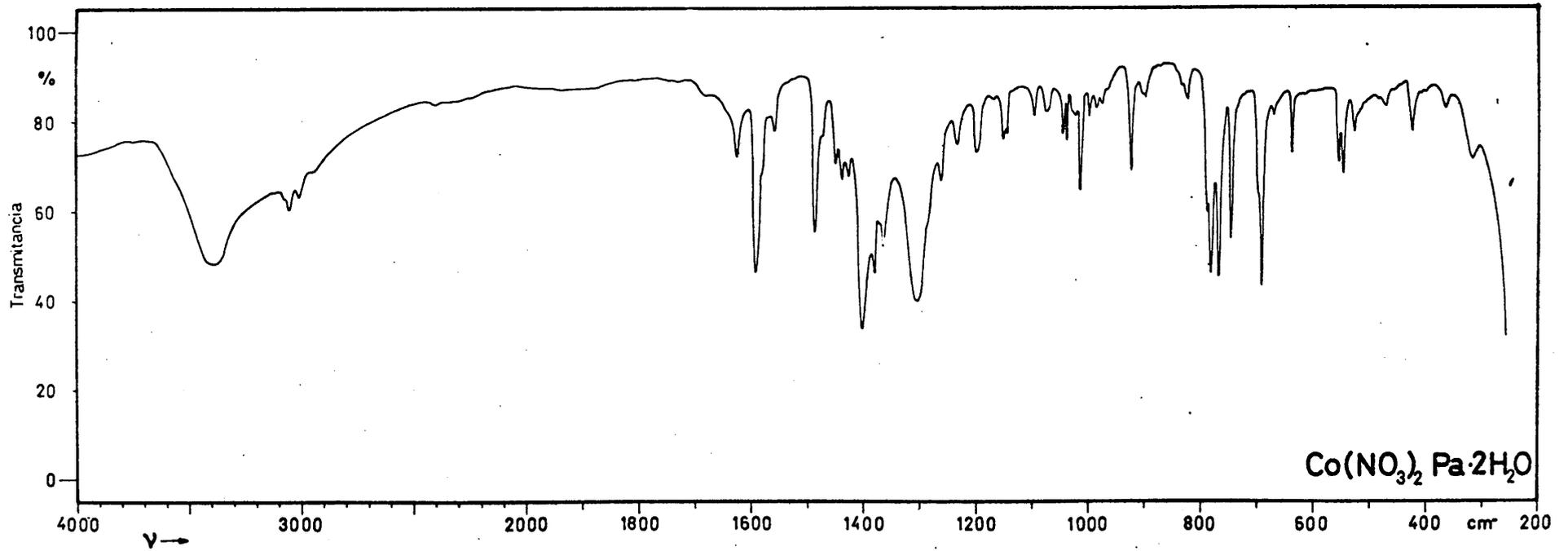
Gráfica B-80



Espectros infrarrojos en pastilla de BrK

- 478 -

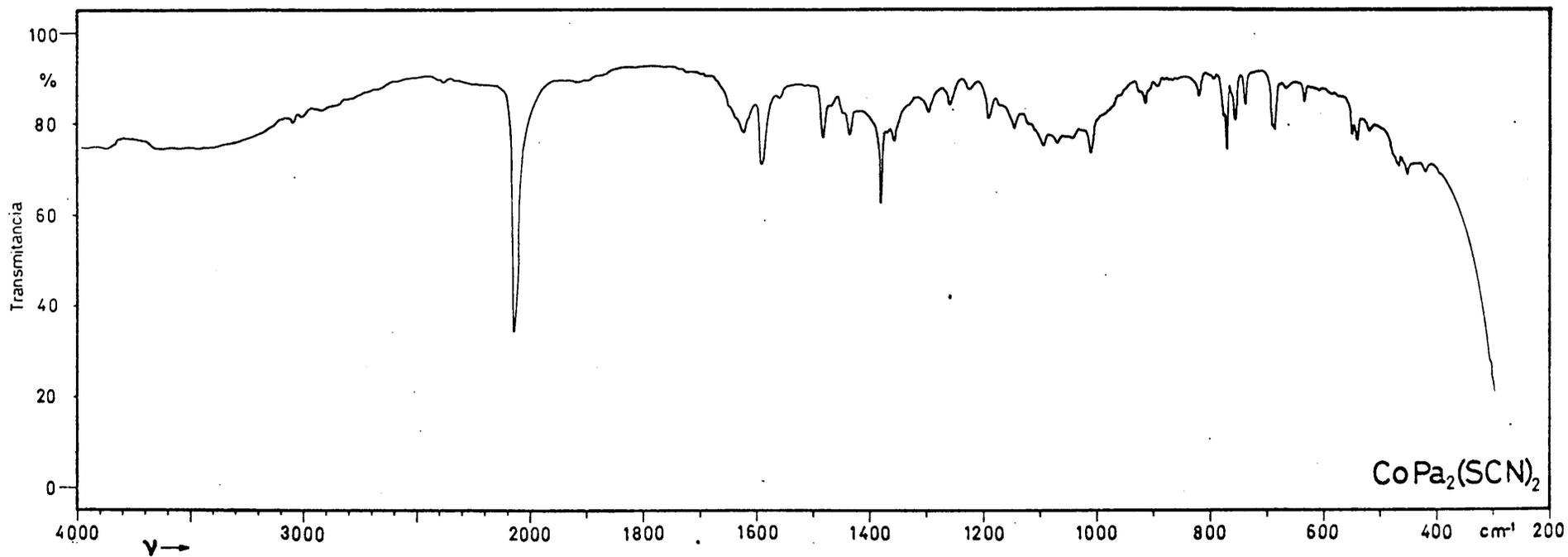
Gráfica B-81



Espectros infrarrojos en pastilla de BrK

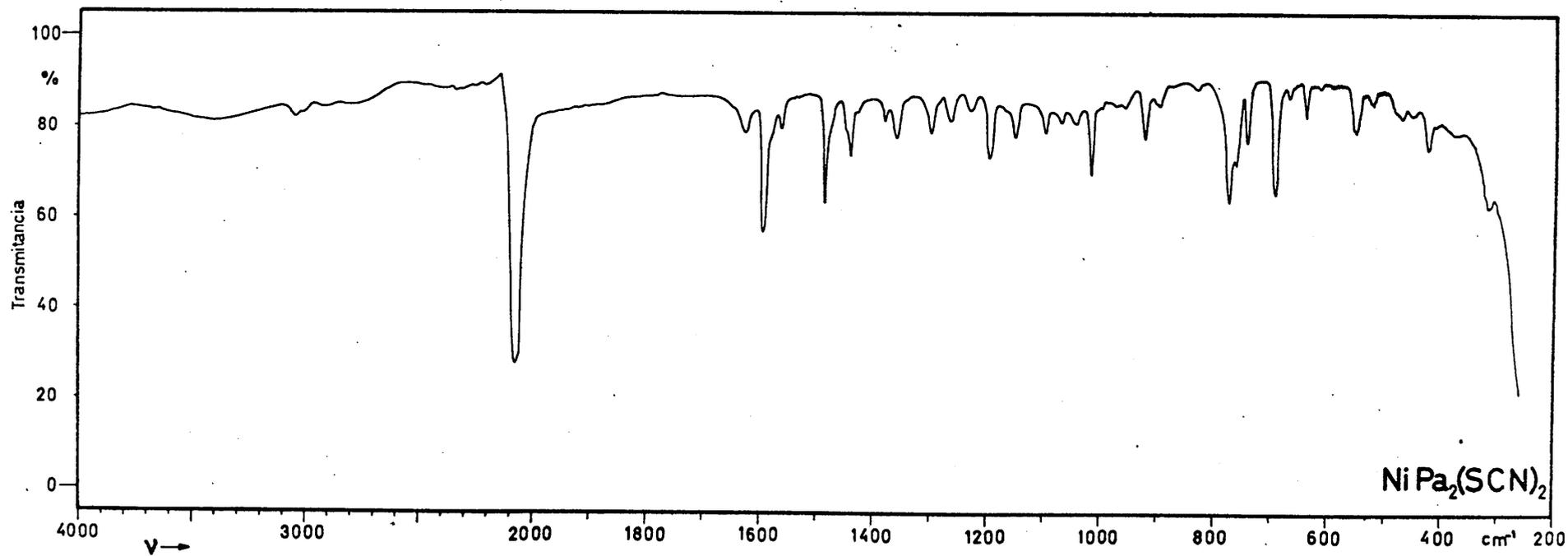
- 480 -

Gráfica B-82



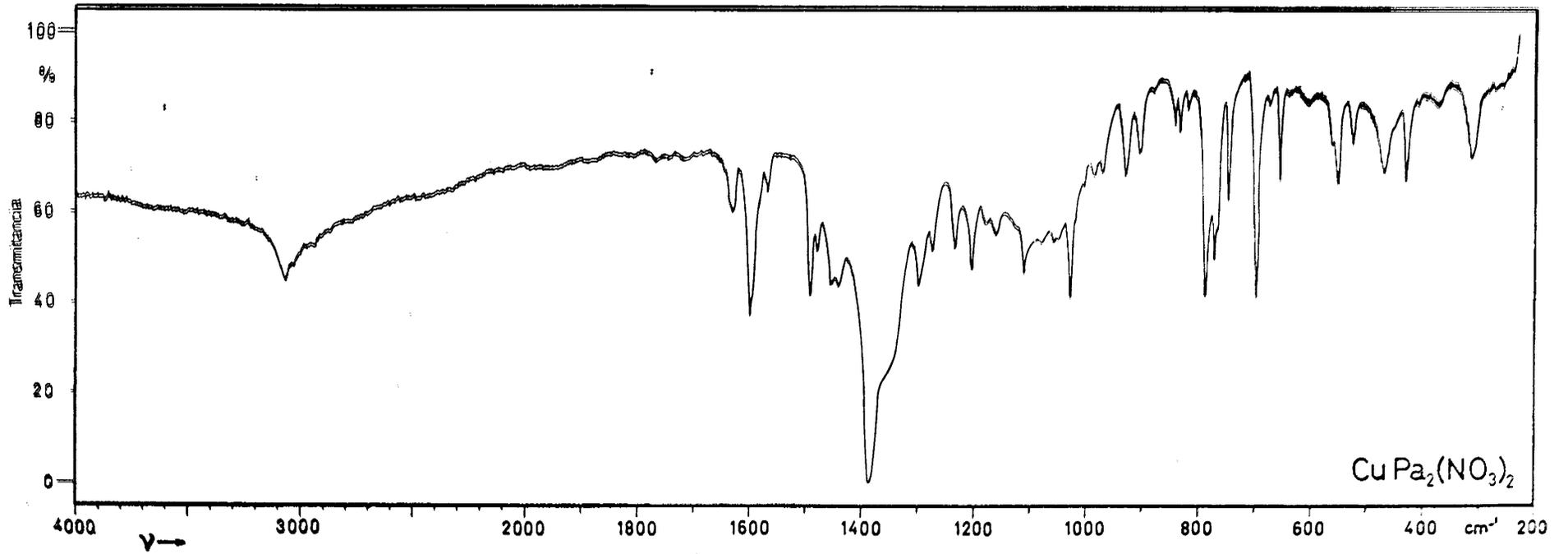
Espectros infrarrojos en pastilla de BrK

Gráfica B-83'

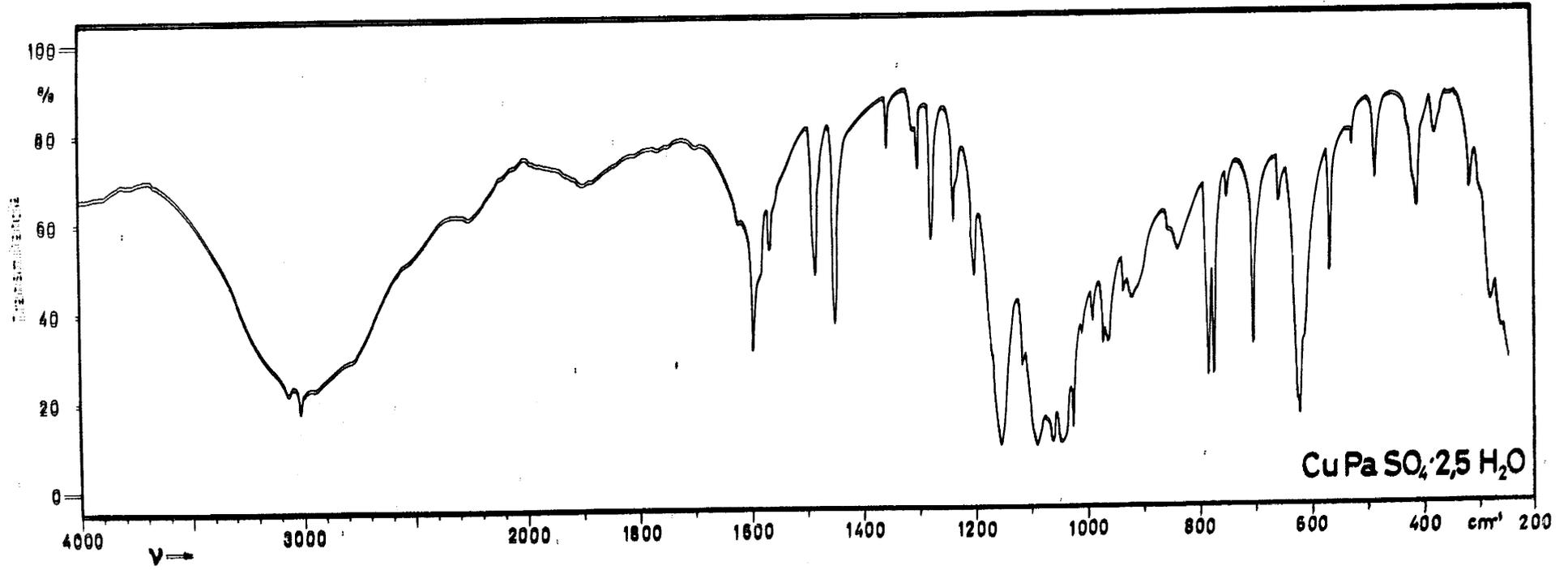


Espectros infrarrojos en pastilla de BrK

Gráfica 8-84

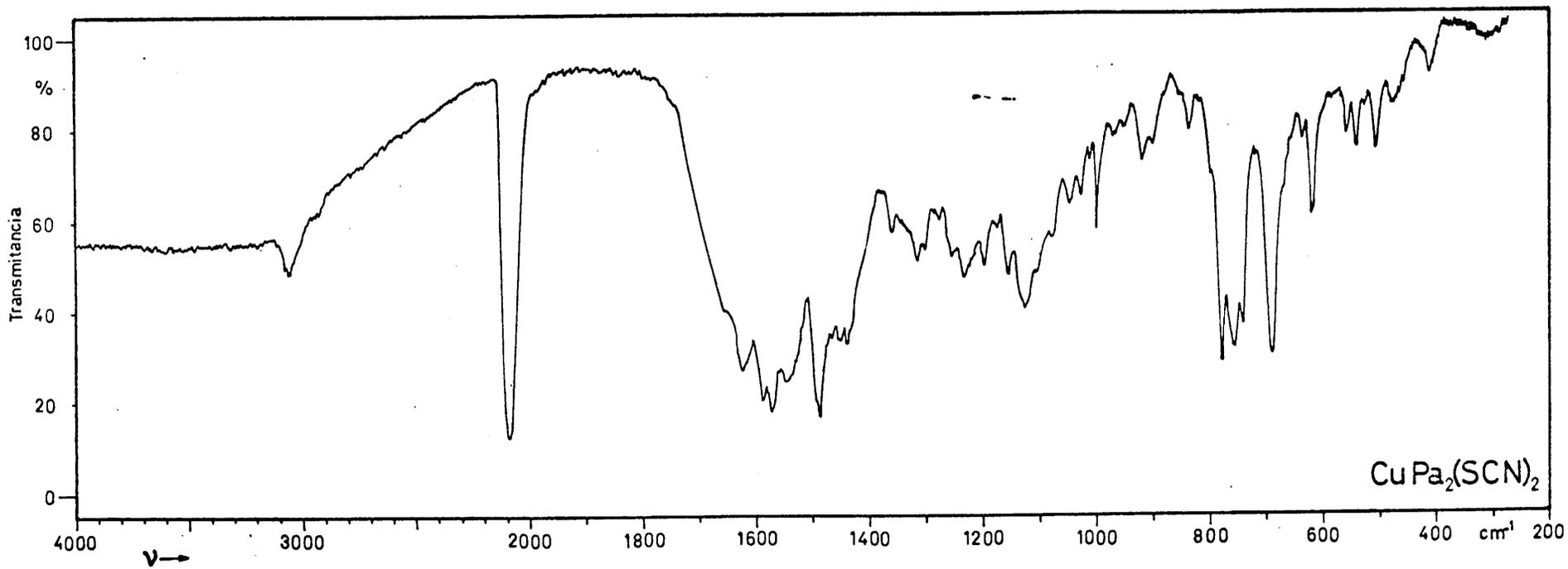


Espectros infrarrojos en pastilla de BrK

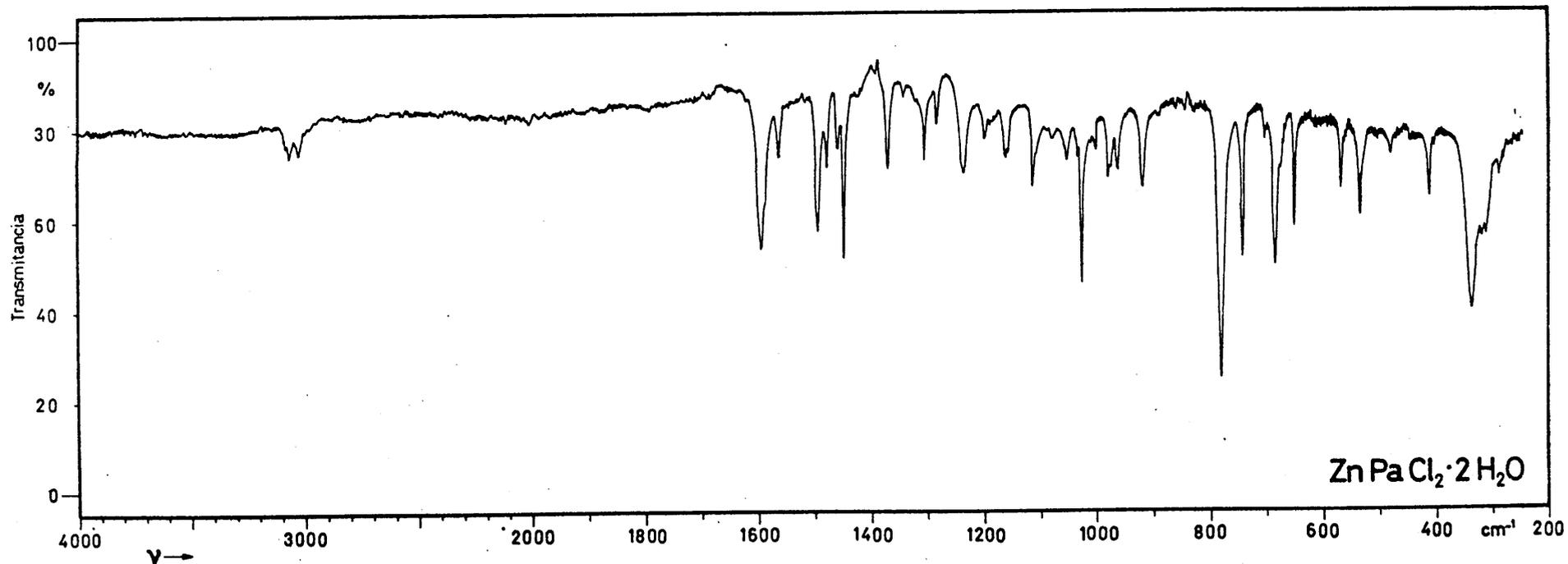


Espectros infrarrojos en pastilla de KBr

Gráfica B-86



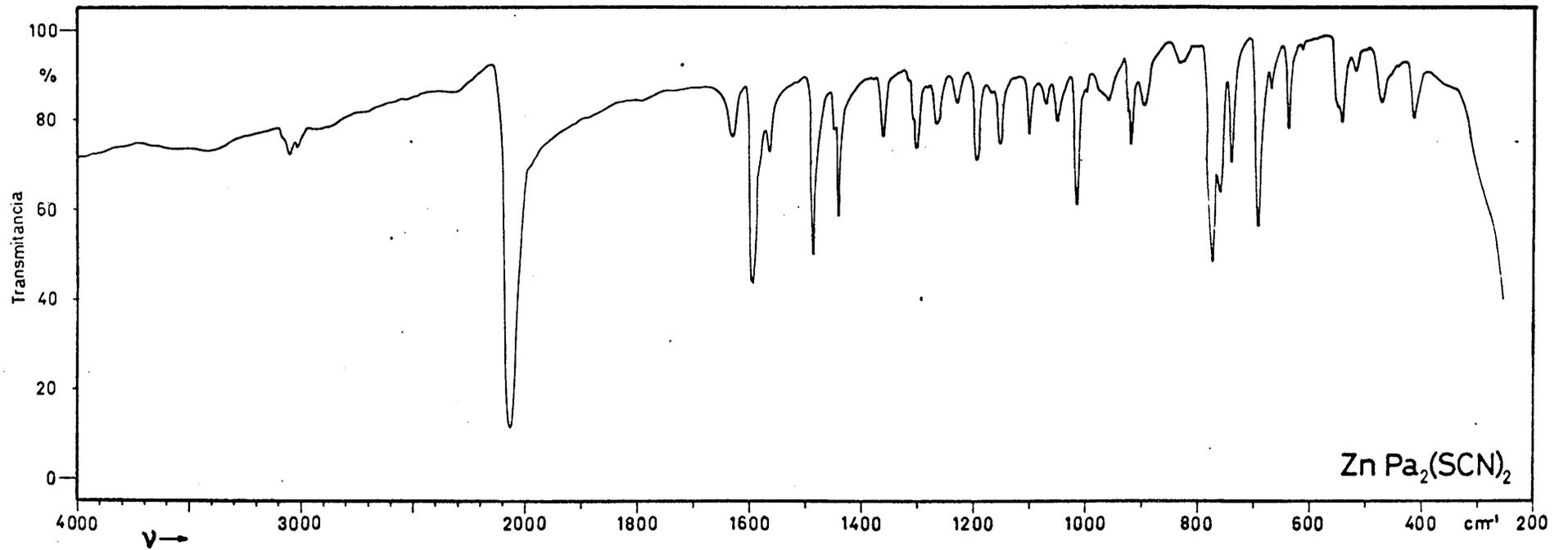
Espectros infrarrojos en pastilla de BrK



Espectros infrarrojos en pastilla de BrK

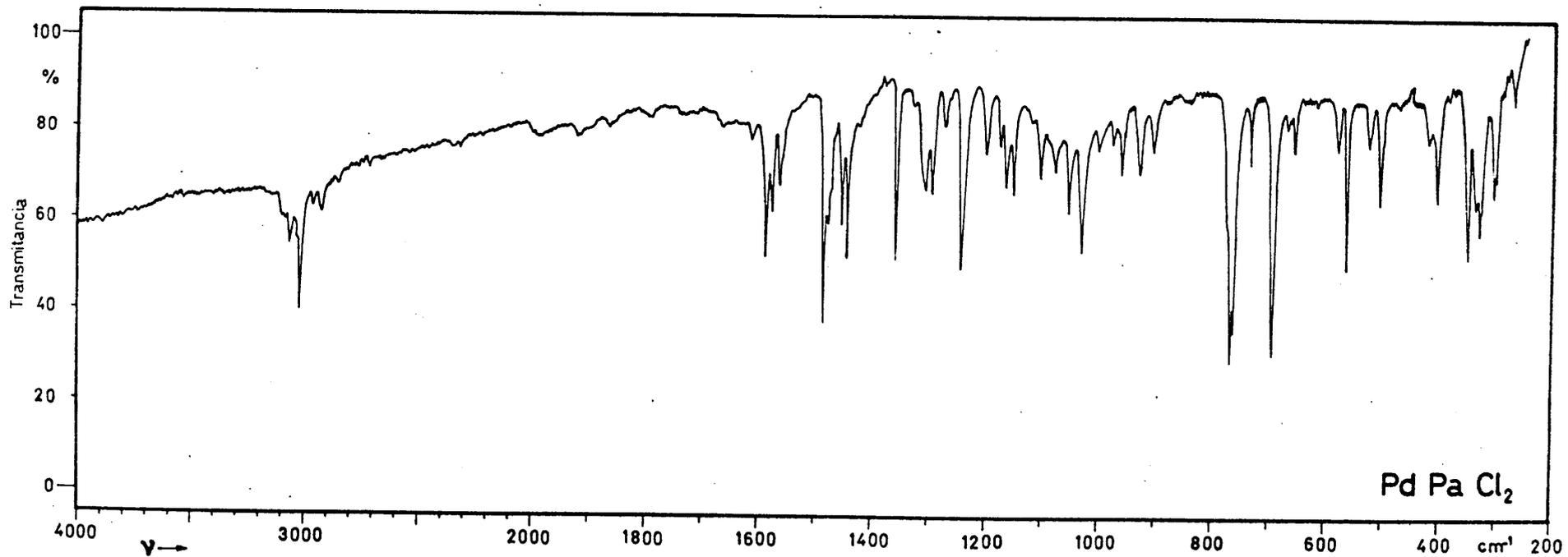
- 406 -

Gráfica 8-88



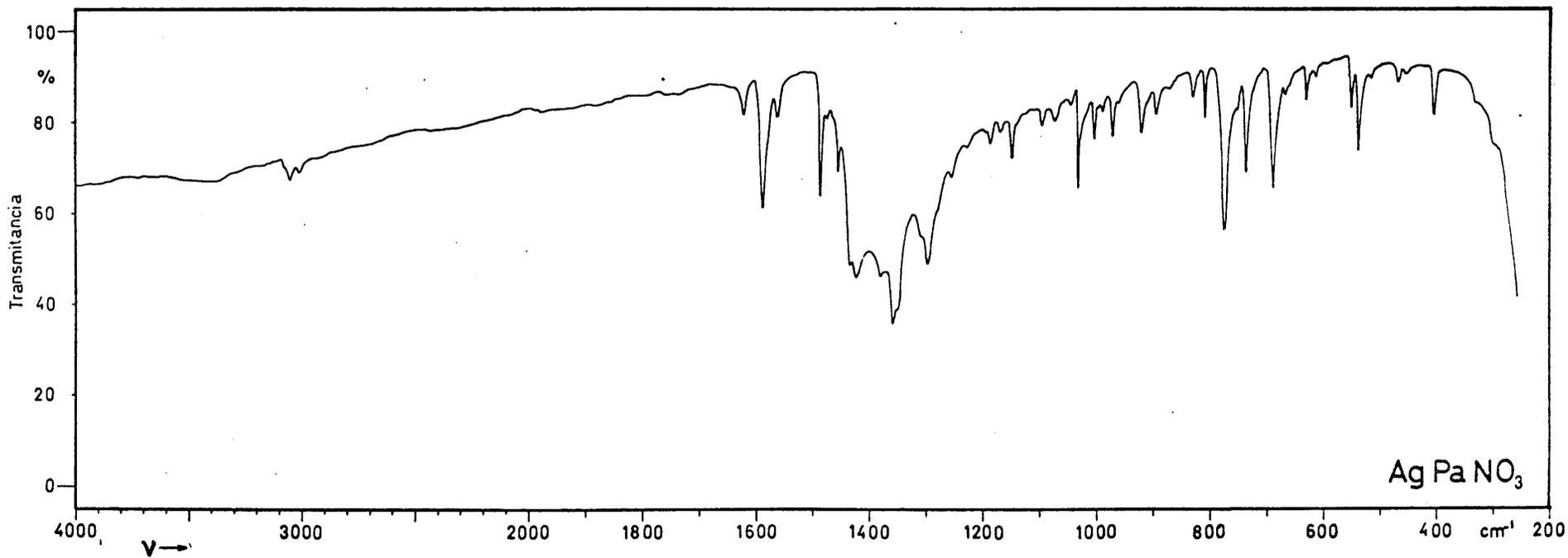
Espectros infrarrojos en pastilla de BrK

Gráfica 8-89



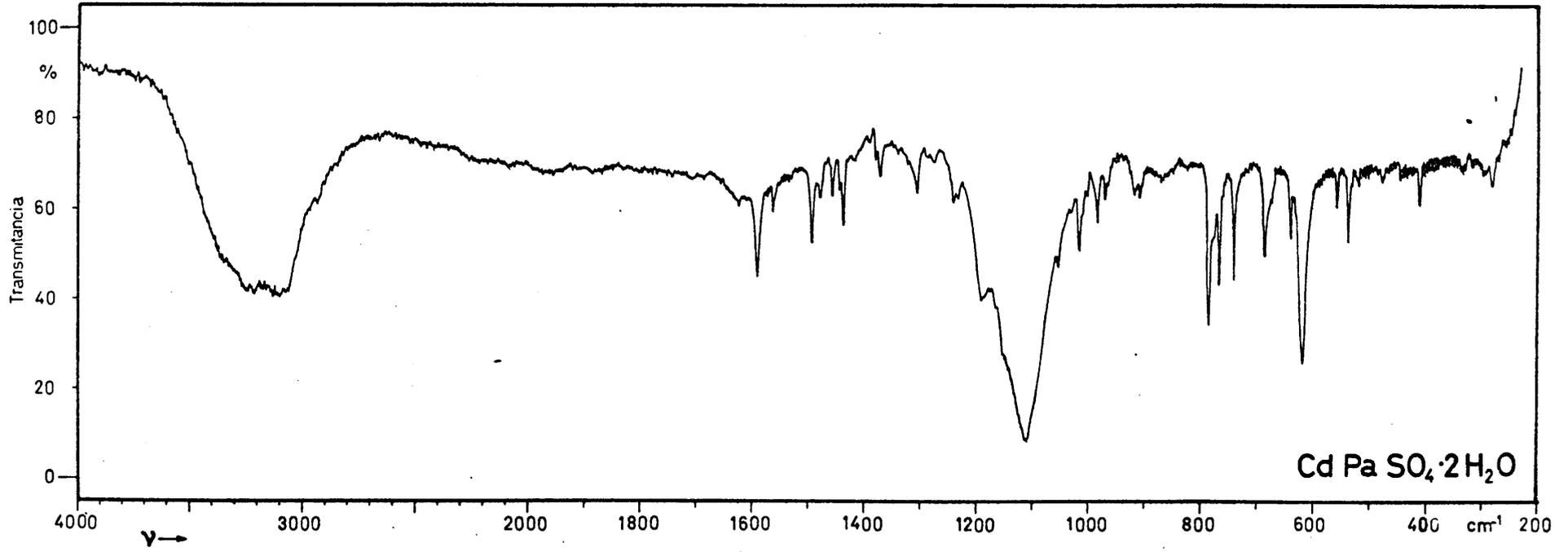
Espectros infrarrojos en pastilla de BrK

Gráfica B-90



Espectros infrarrojos en pastilla de BrK

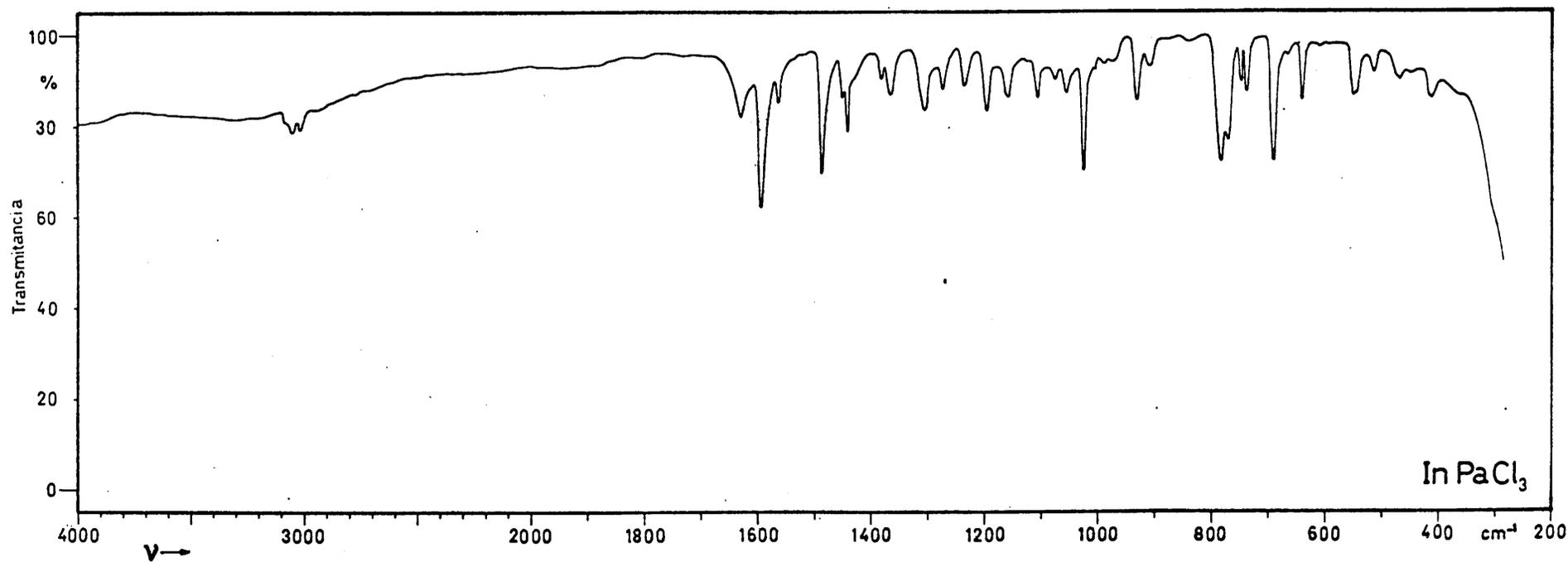
Gráfica 8-91



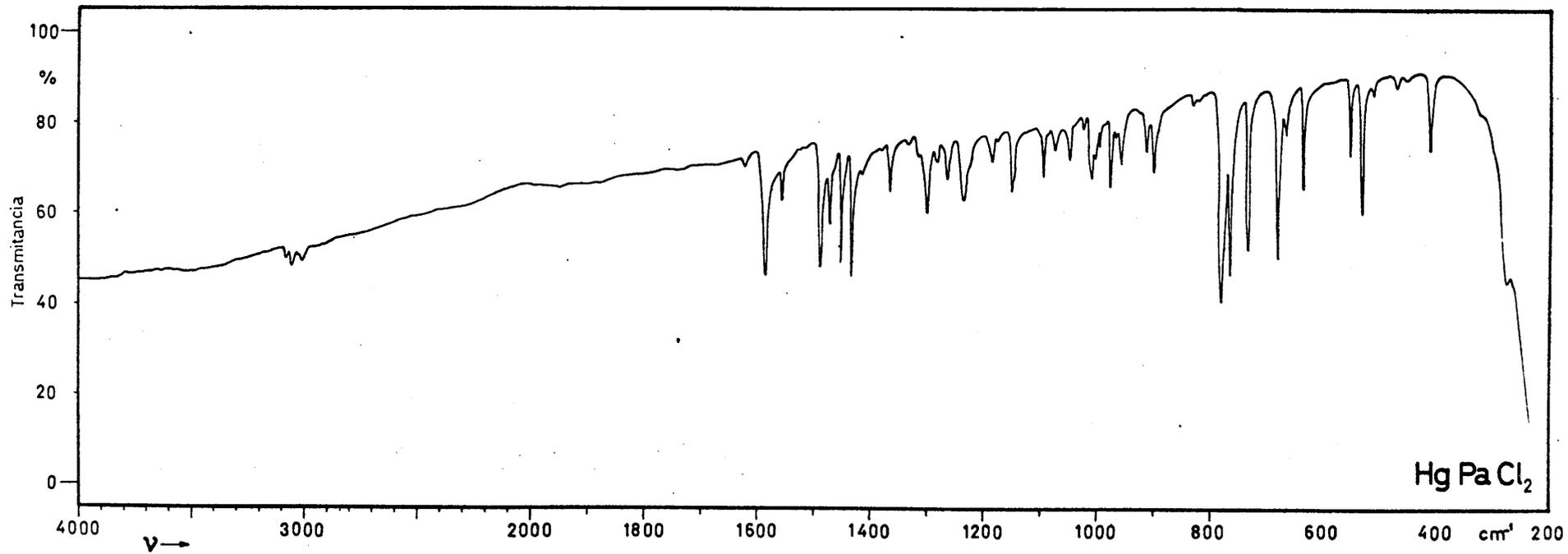
Espectros infrarrojos en pastilla de BrK

- 490 -

Gráfica B-92

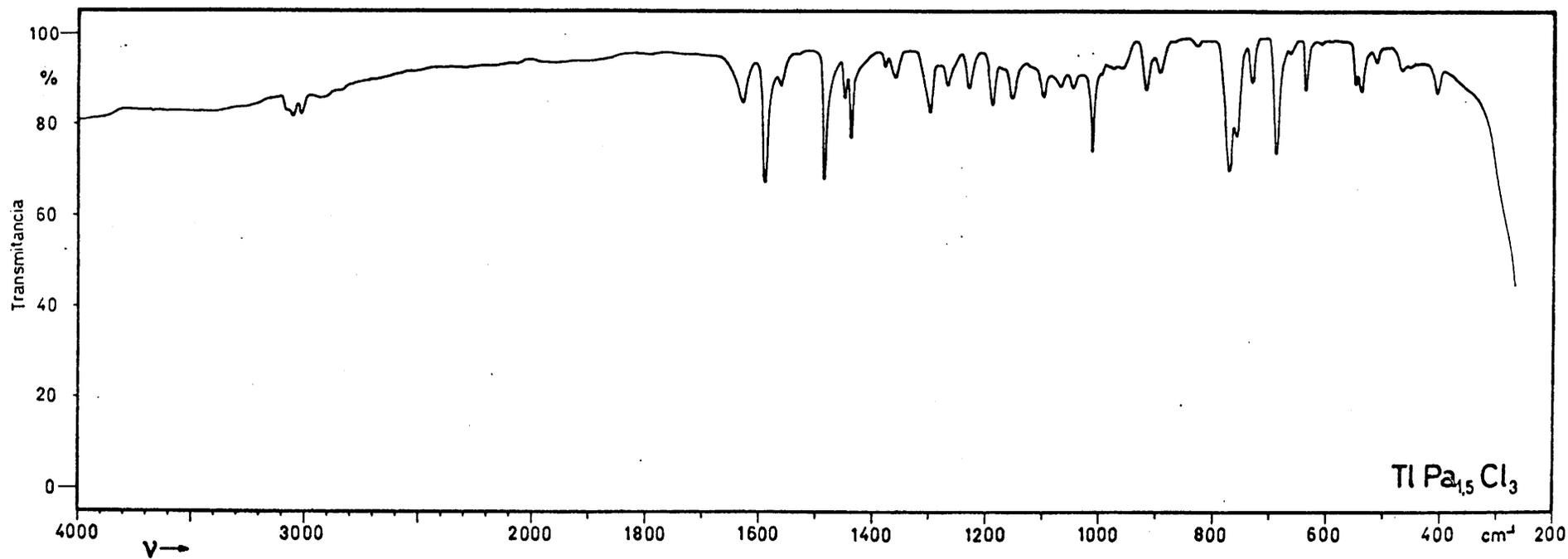


Espectros infrarrojos en pastilla de BrK

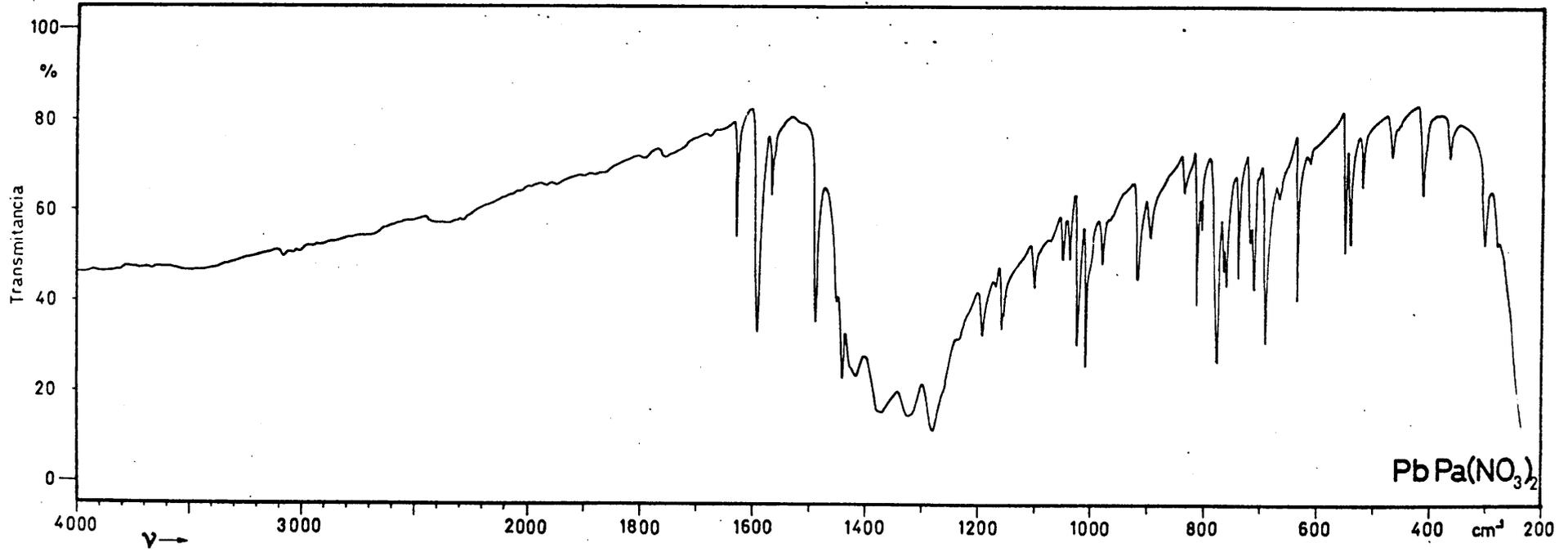


Espectros infrarrojos en pastilla de BrK

Gráfica 8-94

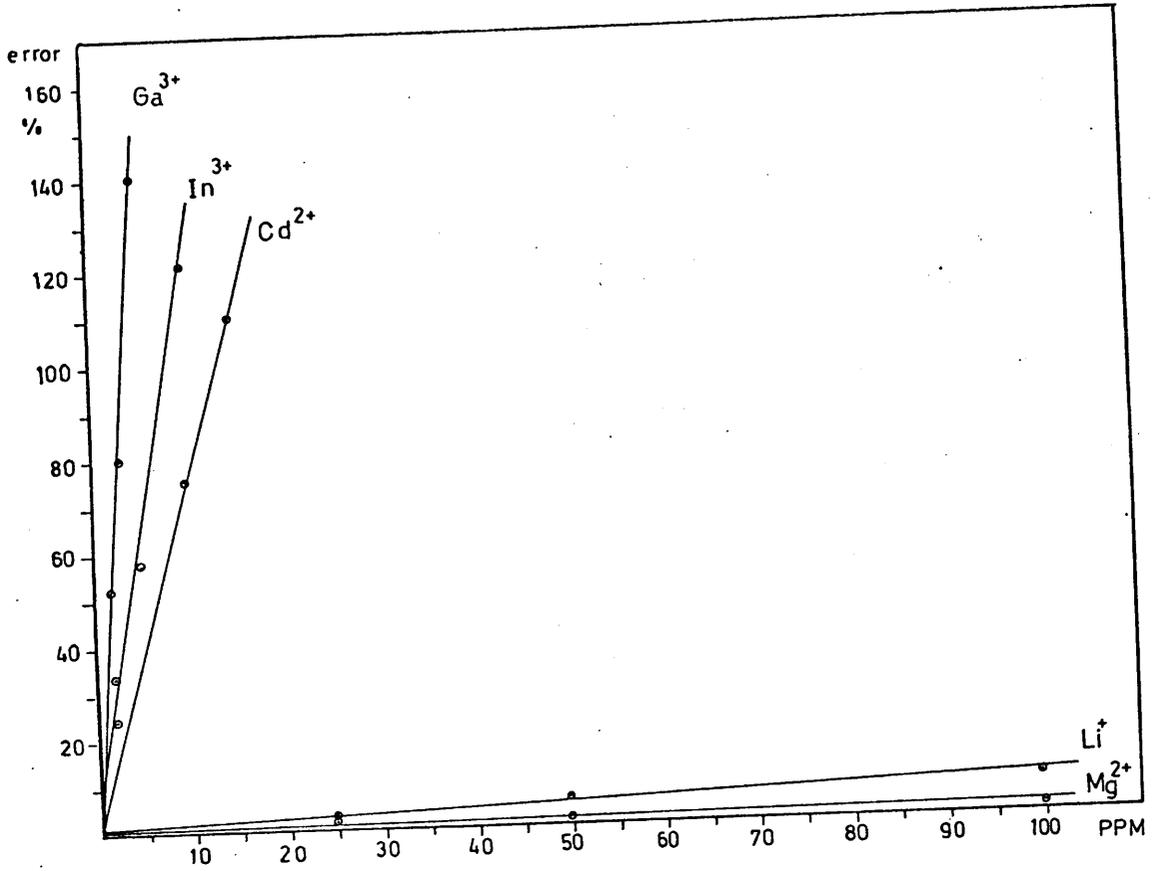


Espectros infrarrojos en pastilla de GrK

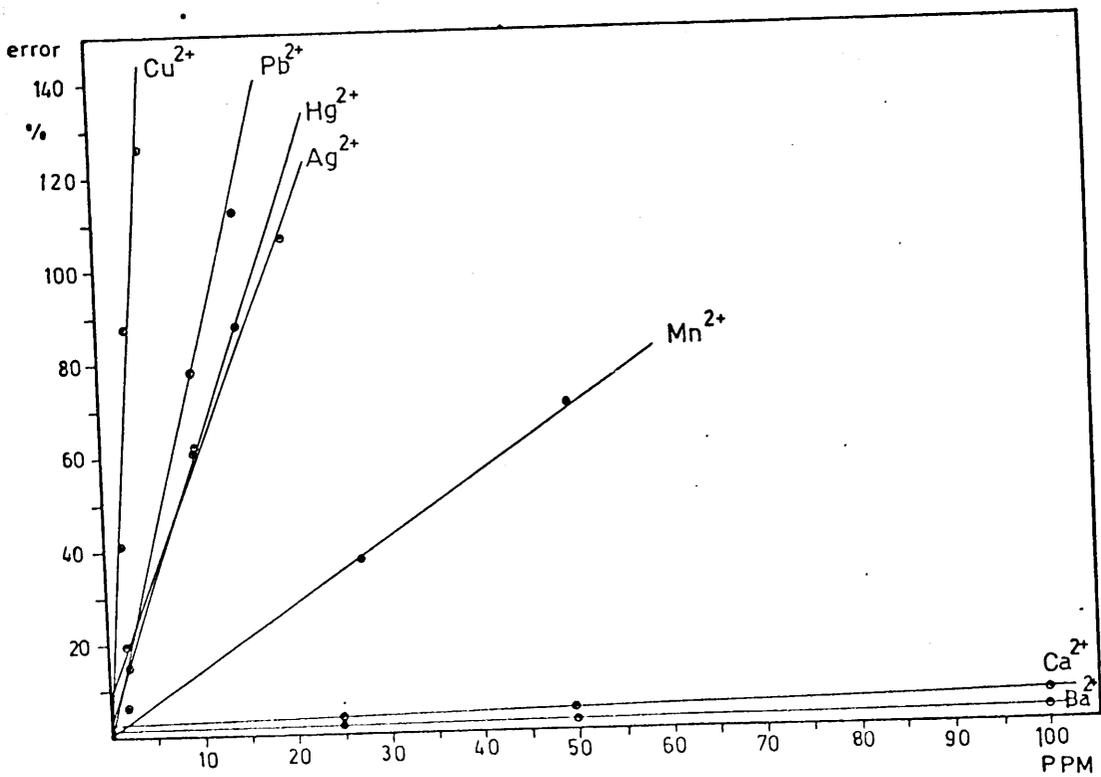


Espectros infrarrojos en pastilla de BrK

Determinación espectrofotométrica de Ni(II). Influencia de iones extraños.

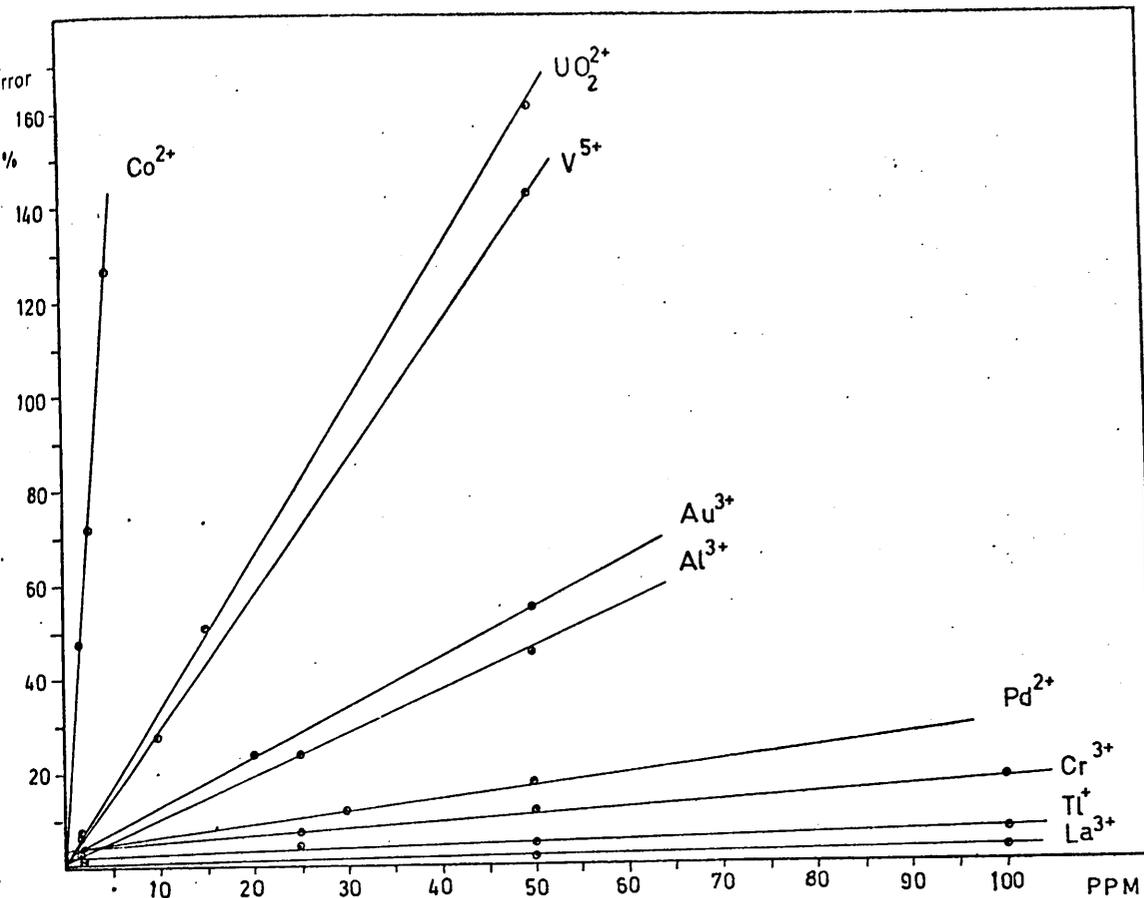


Gráfica B-96

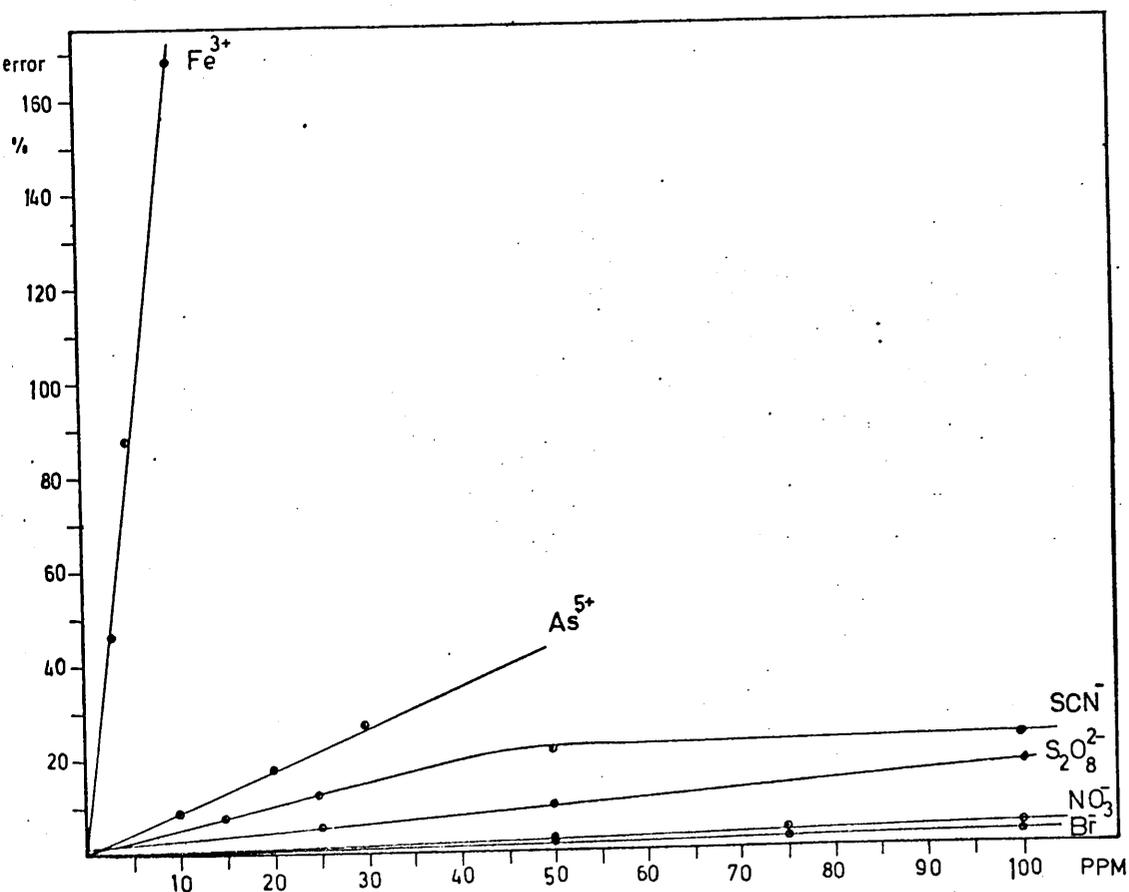


Gráfica B-97

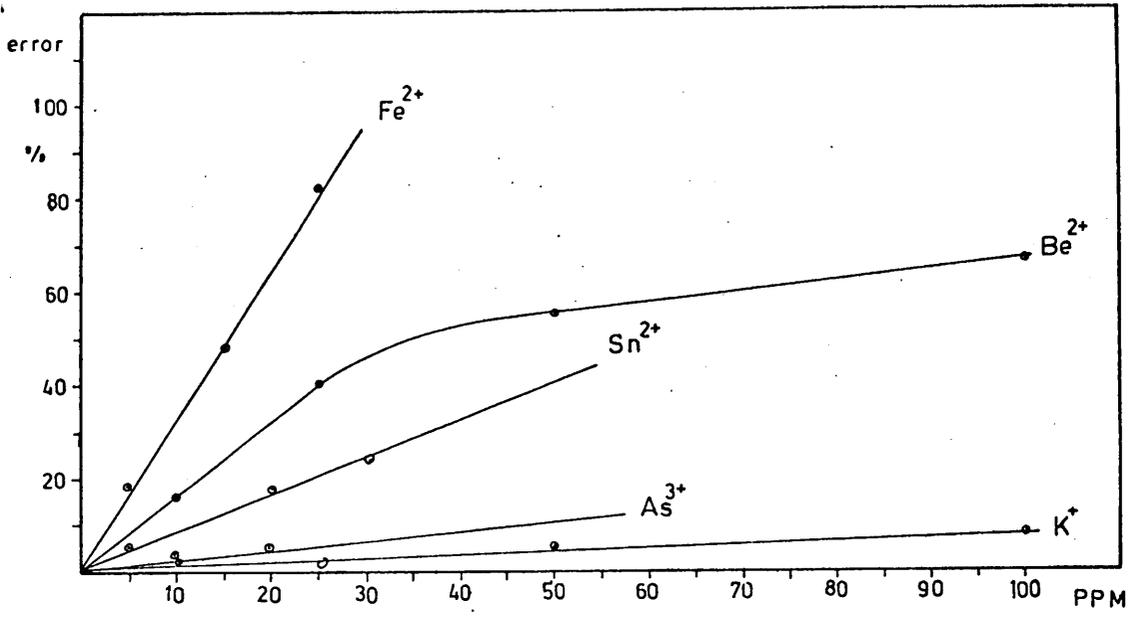
Determinación espectrofotométrica de Ni(II). Influencia de iones extraños.



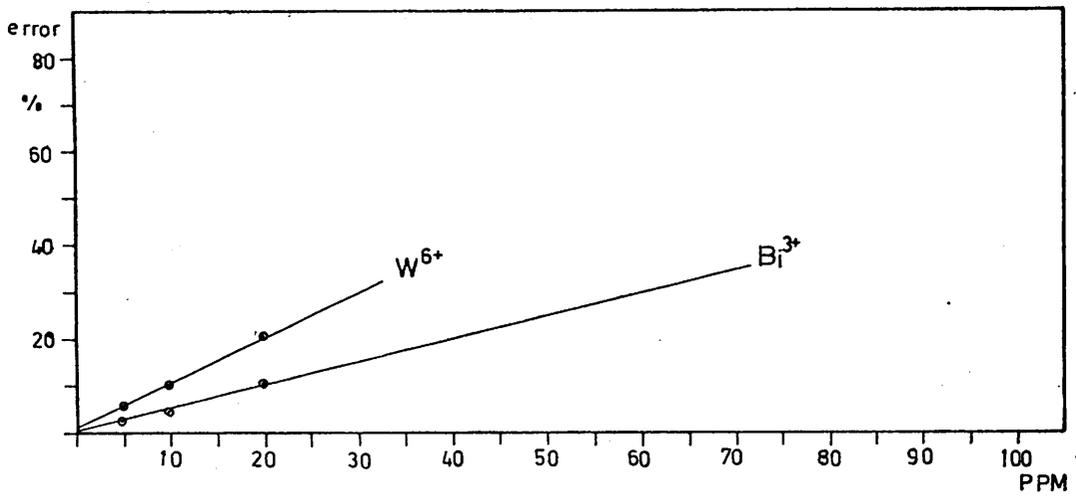
Gráfica B-98



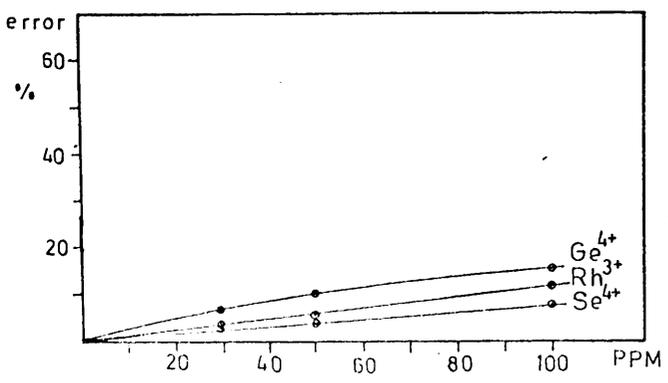
Gráfica B-99



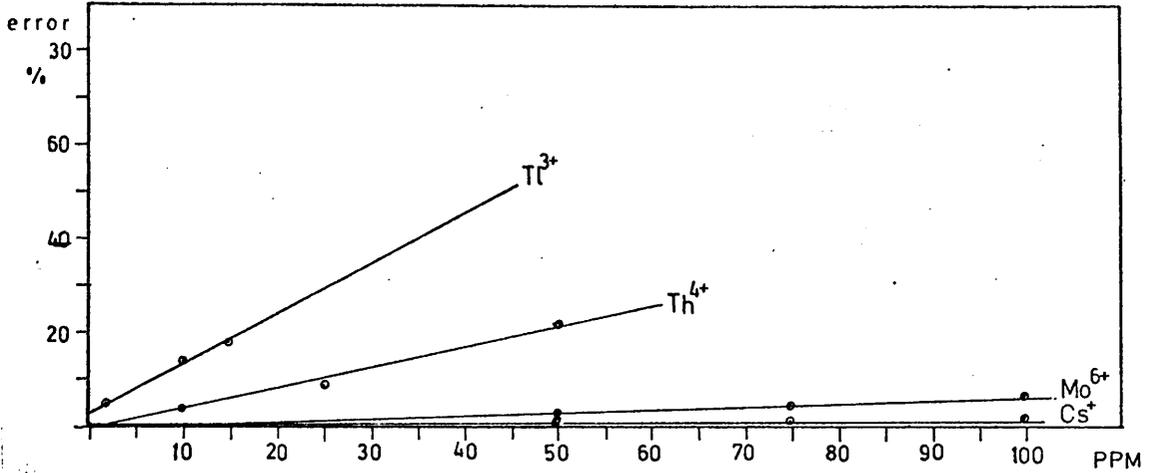
Gráfica B-100



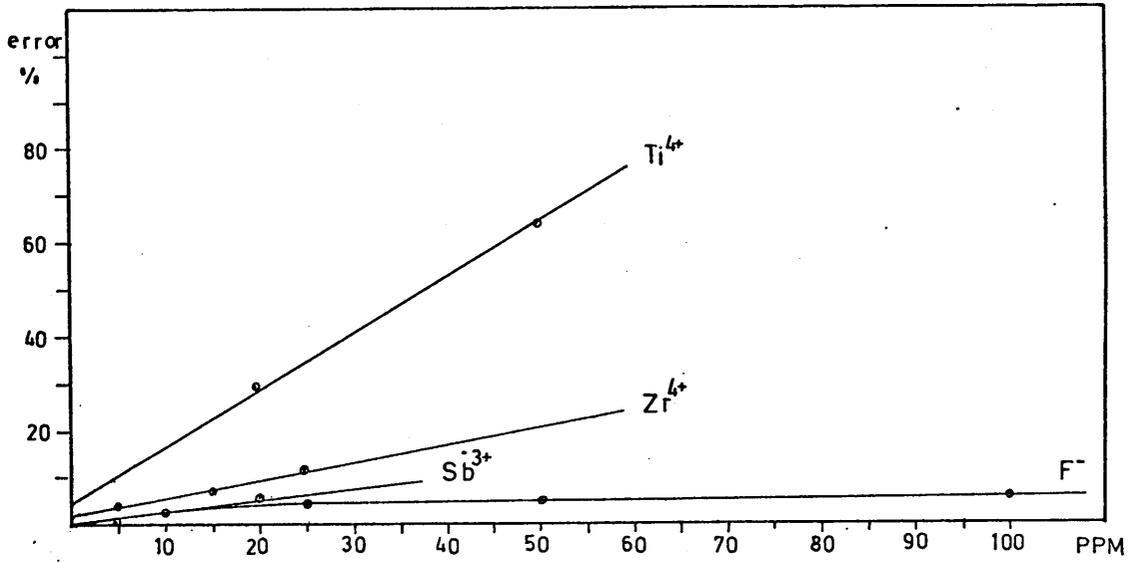
Gráfica B-101



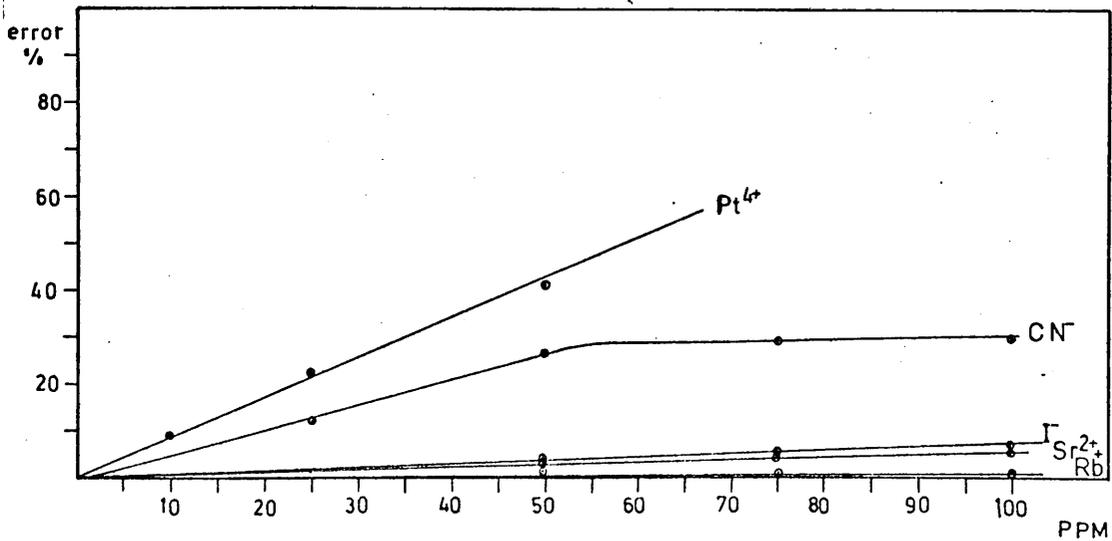
Gráfica B-102



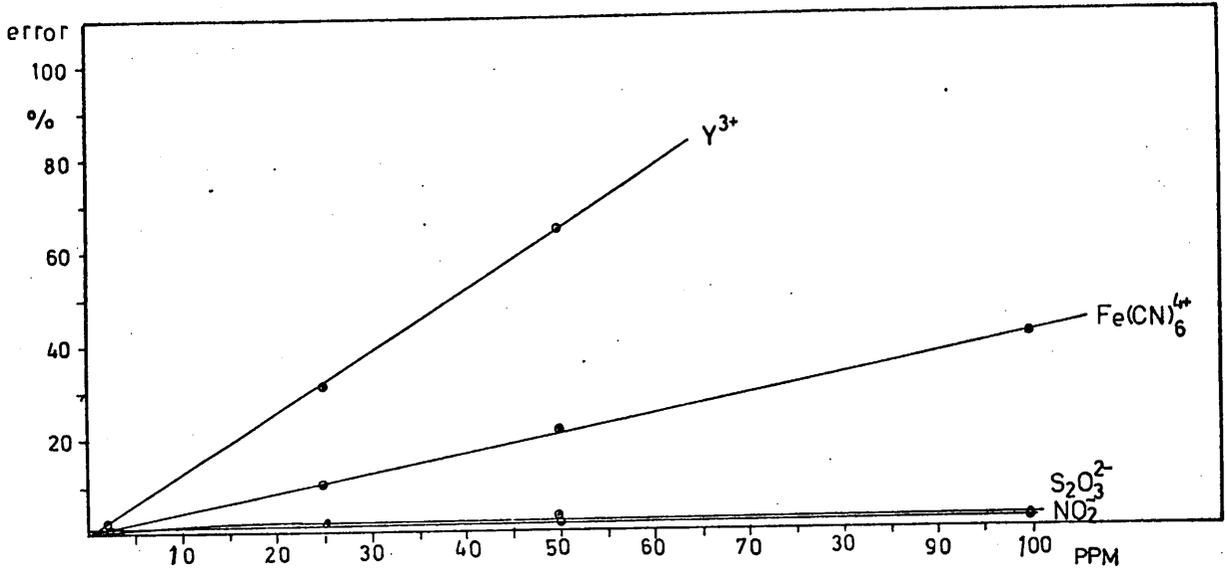
Gráfica B-103



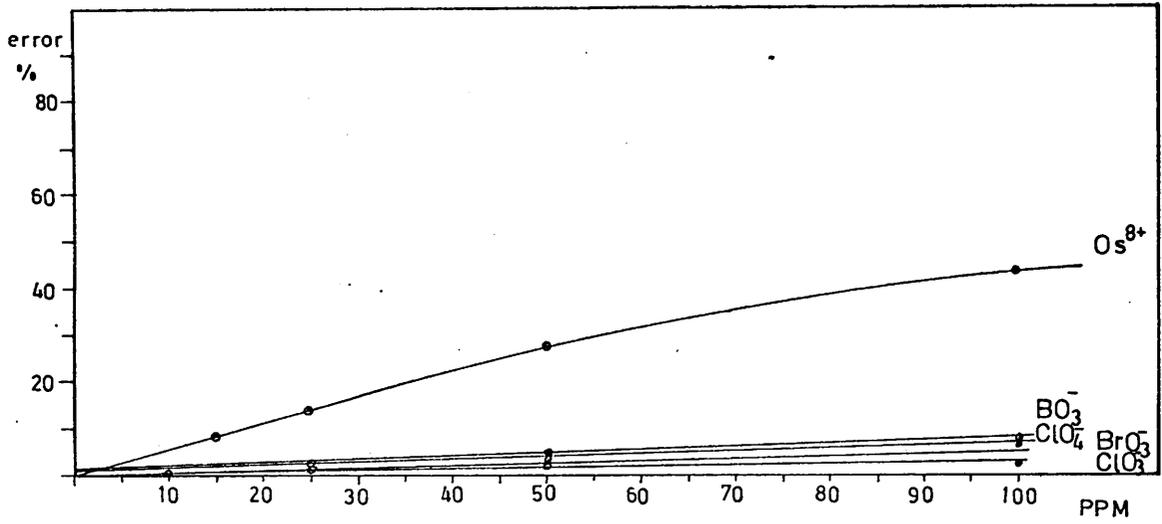
Gráfica B-104



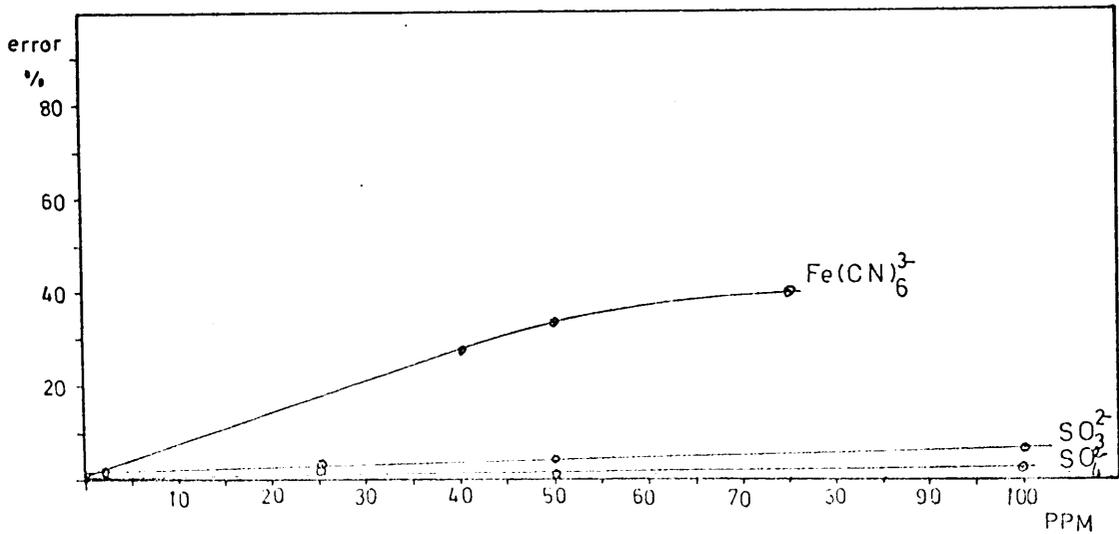
Gráfica B-105



Gráfica B- 106

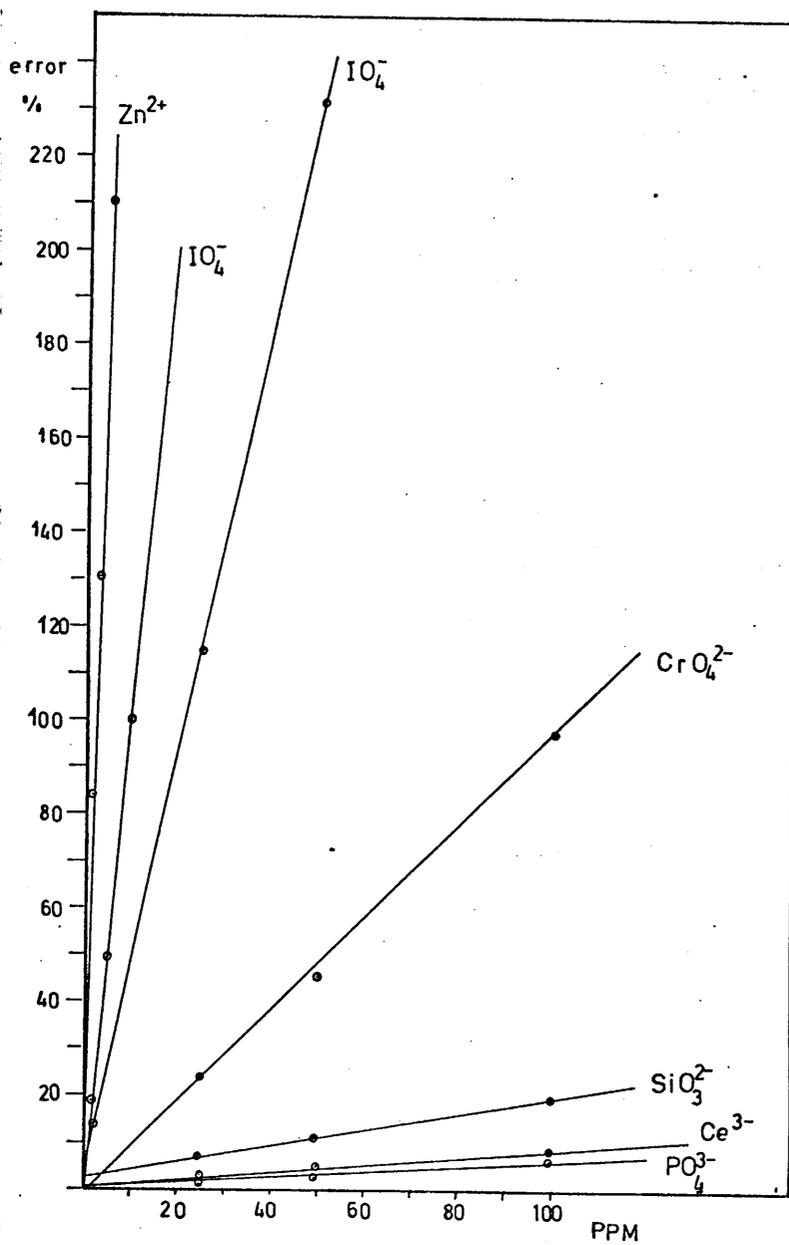


Gráfica B- 107



Gráfica B- 108

Determinación espectrofotométrica de Ni(II). Influencia de iones extraños.



Gráfica B- 109

DILIGENCIA:

Reunido el Tribunal examinador en el día de  
la fecha, constituido por:

- D. Juan de Dios Lopez Gonzalez
- D. Enrique Gutierrez Rios
- D. Rafael Garcia Villanova
- D. Manuel Román Caba
- D. Francisco Salinas Lopez

Para juzgar la Tesis Doctoral del Licenciado Don  
Luis Fermín Capitán Vallvey  
se acordó por unanimidad otorgar la califica-  
ción de sobresaliente con Lode  
y para que conste, se extiende firmada por  
componentes del Tribunal, la presente diligen-  
cia.

Granada, a 9 de Julio de 1976

El Secretario,

El Presidente,

El Vocal,

El Vocal,

El Vocal