

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

Sección de Químicas. inéditas



TESIS DOCTORAL

**Estudio de los complejos formados en solución por los sistemas A) cobalto (II)-2-nitroso-1-naftol, B) cobalto (II)-OH, C) Cobre (II) dimetilglioxima**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**María Pilar Collados Epalza**

Madrid, 2015

FACULTAD DE CIENCIAS

UNIVERSIDAD DE MADRID

T1

546

COL



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



53223459886

**ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS FORMADOS EN SOLUCION POR LOS  
SISTEMAS: A) COBALTO (II) - 22 - NITROSO - 1 - NAFTOL; B)  
COBALTO (II) - OH; C) COBRE (II) - DIMETILGLIOXIMA**

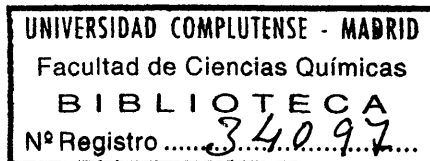
# MEMORIA

que para aspirar al grado de

**DOCTOR EN CIENCIAS**

presenta

**MARIA PILAR COLLAIDOS DE DIAZ**



Madrid, Junio 1967

Tesis Doctoral realizada en el Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela, dirigida por el Dr. R. Díaz Cadavieco.

Mi agradecimiento a dicho Centro, y de manera especial al Departamento de Cálculo Numérico y a los Profesores M. Urdaneta Pérez, - F. Brito y V. Alonso, por su colaboración e interés.

# I N D I C E

INTRODUCCION	I
LISTA DE SIMBOLOS	III
I. PARTE GENERAL	1
1.1 FORMACION DE COMPLEJOS EN SOLUCION	1
1.1.1 Definiciones	1
1.1.2 Control de los coeficientes de actividad	6
1.1.3 Composición del medio iónico	8
1.1.4 Limitaciones del método del medio iónico constante	11
1.1.5 Elección de un medio iónico apropiado	12
1.2 COMPLEJOS DE COBALTO Y OTROS METALES CON NITROSO- NAFTOLES	17
1.3 HIDROXOCOMPLEJOS DE COBALTO Y OTROS METALES	22
1.4 COMPLEJOS DE COBRE Y OTROS METALES CON DIMETIL- GLIOXIMA	29
1.5 DETERMINACION DE LA COMPOSICION Y CONSTANTES DE ESTABILIDAD	32
1.5.1 Métodos útiles cuando se forma un solo complejo	33
1.5.1.1 Método de la relación de pendientes	33
1.5.1.2 Método de Job	34
1.5.1.3 Método de las relaciones molares	37
1.5.2 Métodos generales	38
1.5.2.1 Método de Bjerrum	38
1.5.2.2 Método de "Core + links " de Sillén	43
1.5.2.3 Método de integración general	50
1.5.2.4 Método de cálculo mediante mapas normalizados	51
1.5.2.5 Método de computación digital	52
II. MATERIAL Y METODOS	56
2.1 MATERIAL	56
2.1.1 Preparación de reactivos	56
2.1.2 Purificación de reactivos	59
2.1.3 Preparación y valoración de soluciones	60
2.1.4 Calibrado del material de vidrio	62

2.2	METODOS	63
2.2.1	Espectrofotometría	63
2.2.2	Electroforesis sobre papel	63
2.2.3	Culombimetría	64
2.2.4	Potenciometría	65
2.2.4.1	Preparación de electrodos	66
2.2.4.2	Pilas de medida	67
2.2.4.3	Determinación de $\underline{H}$ y $\underline{h}$	68
III.	RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION	75
3.A	COMPLEJOS DE COBALTO(II) CON 2-NITROSO-1-NAFTOL	75
3.A.1	Espectros de absorción	78
3.A.2	Composición del complejo	82
3.A.3	Constantes de estabilidad	88
3.B	COMPLEJOS DE COBALTO(II) CON IONES $\text{OH}^-$	93
3.B.1	Pilas de medida y valor de $E'_0$	95
3.B.2	Disposición de los resultados experimentales	100
3.B.3	Identificación de los complejos	100
3.B.3.1	Tratamiento "Core + links"	100
3.B.3.2	Tratamiento de los datos por el método de integración	110
3.B.3.3	Cálculo mediante gráficos normalizados	115
3.B.3.4	Tratamiento de los datos por Letagrop y cálculo de los diagramas de distribución de las especies	118
3.C	COMPLEJOS DE COBRE(II) CON DIMETILGLIOXIMA ( $\text{H}_2\text{Dm}$ )	123
3.C.1	Espectros de absorción	123
3.C.2	Influencia de la concentración de cobre(II) en la solubilidad del $\text{Cu}(\text{HDm})_2$	125
3.C.3	Comprobación de la formación del $\text{Cu}(\text{HDm})^+$	126
3.C.3.1	Influencia del cobre(II) y la $\text{H}_2\text{Dm}$ en la densidad óptica del $\text{Cu}(\text{HDm})_2$	126
3.C.3.2	Estudios de electroforesis sobre papel	127
3.C.3.3	Espectros de absorción	128
3.C.4	Influencia del pH en la composición del complejo	129
3.C.5	Constantes de estabilidad	131

3.C.6 Estudio de la función $D=f(\text{pH})$ en exceso de $\text{H}_2\text{Dm}$	137
IV. CONCLUSIONES	146
V. BIBLIOGRAFIA	155

## INTRODUCCION

En los últimos años se ha prestado mucha atención a las características cuantitativas de los compuestos complejos y a su formación en solución. Las constantes de estabilidad caracterizan cuantitativamente los equilibrios de los compuestos complejos, y son ampliamente empleadas por los químicos en cálculos apropiados en diferentes campos.

En la determinación de tales constantes de equilibrio en soluciones de electrolitos, se emplea corrientemente soluciones de fuerza iónica constante (1); lo que facilita el uso de concentraciones en lugar de las actividades de las sustancias que intervienen en la expresión de la constante de la ley de acción de masas. También resulta práctico en el cálculo de las constantes utilizar funciones relacionadas con ellas, que se pueden calcular fácilmente a partir de los datos experimentales (2).

Una serie de métodos matemáticos interesantes han sido propuestos para el cálculo de las constantes de estabilidad por medio de estas funciones, pero su uso está limitado en gran parte a los métodos potenciométricos (3-5). En los cálculos son muy utilizados los métodos gráficos y numéricos (2), aunque el empleo de computadoras los están reemplazando en gran extensión.

En principio son muy numerosas las propiedades físicas y químicas que se pueden emplear para detectar la formación de los complejos en solución y medir sus constantes de estabilidad, aunque en realidad ambos problemas están íntimamente relacionados, de manera que la mayoría de los métodos que se usan para detectar los complejos también se pueden emplear para obtener sus constantes.

Corrientemente es necesario determinar la composición de los complejos formados en la medida de las constantes de estabilidad. A tal efecto se emplean distintos métodos de análisis fisicoquímico (2).

El objeto principal de los experimentos que se presentan en esta tesis - doctoral es resolver algunos problemas presentados en el estudio de los complejos formados en solución por metales de la primera serie de transición, como el cobalto (II) y el cobre (II), con ligandos orgánicos tales como el 2-nitroso-1-naftol y la dimetilglioxima respectivamente, o del cobalto (II) con ligandos inorgánicos como el  $\text{OH}^-$  (6-9). Concretamente, se trata de determinar las especies que existen en solución y calcular las correspondientes constantes de estabilidad en los sistemas:

- A) Cobalto(II) - 2-Nitroso-1-naftol en mezclas de etanol-agua del 50 y 90% v/v,  $\text{NaNO}_3$  20 mM y 25°C
- B) Cobalto(II) -  $\text{OH}^-$  en  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  1500 mM y 25°C
- C) Cobre(II) - Dimetilglioxima en etanol-agua al 1% v/v, tampón de acetatos 100 mM y 26°C.

LISTA DE SIMBOLOS

A	especie que existe en solución y actua como ligando.
<u>A</u>	concentración analítica de A y también de OH <sup>-</sup>
<u>a</u>	(=h <sup>-1</sup> ), concentración de A en equilibrio y también de OH <sup>-</sup>
{A}	actividad de A en equilibrio.
[A*]	concentración total de A no unida a B en el complejo A <sub>p</sub> B <sub>q</sub> .
B	especie que existe en solución y actua como átomo central; en el sistema Co <sub>q</sub> (OH) <sub>p</sub> <sup>2q-p</sup> es el Co <sup>2+</sup> .
B*	variable normalizada definida por la ecuación [65].
<u>B</u>	concentración analítica de B.
<u>b</u>	concentración de B en equilibrio.
{B}	actividad de B en equilibrio.
[B*]	concentración total de B no unida a A en los complejos A <sub>p</sub> B <sub>q</sub> , o a H <sup>+</sup> en los BH <sub>n</sub> .
BH <sub>n</sub>	ácido de Brönsted; los protones actuan como ligandos asociados a un grupo central aniónico o neutro.
C <sub>pq</sub>	designación abreviada del complejo A <sub>p</sub> B <sub>q</sub> , del B <sub>q</sub> (OH) <sub>p</sub> , o del Co <sub>q</sub> (OH) <sub>p</sub> <sup>2q-p</sup> ; y de su concentración en equilibrio.
C <sub>1</sub> , C <sub>2</sub> y C <sub>3</sub>	concentración de B, A y A <sub>n</sub> B en equilibrio (método de Job)
D	densidad óptica.
D'	variable auxiliar definida por [53]
d	coeficiente de extinción molar.
d'	variable auxiliar definida por [54]

$E$	potencial en mV
$E_o$	potencial normal en mV
$E_v$	potencial de la pila [40] en mV
$E_H$	potencial de la pila [39] en mV
$E_{ov}$	potencial normal de la pila [40] en mV
$E_{oH}$	potencial normal de la pila [39] en mV
$E_j'$	$= E - E_o$
$E_o'$	$(= E_o + jh)$ , definido por la ecuación [42]
$G$	variable auxiliar definida por la ecuación [44]
$g$	$59,15 = \frac{RT}{nF}$ a 25°C
$H$	concentración analítica de $H^+$
$H_o$	acidez de la solución valorante
$H_2Dm$	dimetilglioxima
$h$	concentración de $H^+$ en equilibrio
$I_R$	integral residual definida por la ecuación [59]
$jh$	potencial de unión líquida debido a la difusión de $H^+$
$K$	parámetro definido por la ecuación [68]
$K_e$	constante de equilibrio de la reacción [71]
$kB$	potencial de unión líquida debido a la difusión de $Co^{2+}$
$T_{K_n}$	cociente de actividades definido por la ecuación [1]
$K_n$	cociente de concentraciones definido por la ecuación [6]
$K_1^a$	constante de equilibrio definida por la ecuación [7]
$K_2^a$	constante de equilibrio definida por la ecuación [8]
$l$	espesor de la cubeta
$LH$	reactivo 2-nitroso-1-naftol (2-ni-1-na)
$L'H_2$	semiquinona obtenida al reducir el LH con un electrón

M	moles/litro de disolución
$\Delta$ mM*	milimoles/litro de disolución
mM	milimoles/kg de disolución
N	número máximo de ligandos que se combinan a un grupo central
1-ni-2-na	1-nitroso-2-naftol
2-ni-1-na	2-nitroso-1-naftol
$\bar{n}$	número medio de ligandos unidos por mol de metal presente, definido por la ecuación [17]
P	valor único de p
p	número de ligandos A en el compuesto $A_p B_q$
$\bar{p}$	número medio de ligandos ( $OH^-$ ) en el complejo (p,q), definido por la ecuación [57]
$P_{H_2}$	presión parcial de hidrógeno
$pK_1^a$	$= -\log K_1^a$
(p,q)	descripción abreviada del complejo $A_p B_q$ , del $B_q(OH)_p$ o del $Co_q(OH)_p^{2q-p}$
Q	único valor de q
q	número de átomos centrales B en el compuesto $A_p B_q$
$\bar{q}$	número medio de átomos centrales B en el compuesto $A_p B_q$ , definido por la ecuación [58]
$R^{-1}$	grado medio de condensación del metal, definido por la ecuación [55a]
$R_o^{-1}$	grado medio de condensación del metal para $Z=0$ que en nuestro caso es 1
$r_{ion}$	radio iónico

t	$(=P(Q-1)^{-1}$ número de $\text{OH}^-$ por link $(\text{B}(\text{OH})_t)$
U	suma de cuadrados de errores en Z, definida por la ecuación [37] se considera $w=1$
$U_0$	valor mínimo de U
u	variables auxiliares definidas por las ecuaciones [52] y [55]
V	volumen de solución valorante
$V_0$	volumen inicial del medio
$V_e$	$= -V_0 \alpha' / H_0$
v	variable normalizada correspondiente a (ab), definida por la ecuación [67]
w	"peso"
$X_{\text{LH}}$	fracción molar del reactivo
x	$(= bh^{-t})$ variable auxiliar
Y	diferencia entre la absorción medida y la calculada suponiendo que no hay reacción
$\underline{Z}$	número medio de $\text{OH}^-$ ligados por átomo de cobalto, definido por la ecuación [49]
z	número de oxidación del ión
$\alpha$	variable normalizada definida por la ecuación [64] o [66]
$\alpha'$	acidez del medio
$\beta_{pq}$	constante de equilibrio del compuesto (p,q), que es la termodinámica en nuestro medio iónico en el que definimos $\phi = 1$
$^T\beta_{pq}$	constante termodinámica de equilibrio del complejo (p,q), definida por la ecuación [46]
$\beta_n$	constante de equilibrio definida por la ecuación [6]
$^T\beta_n$	constante termodinámica de equilibrio definida por la ecuación [1]

$\beta'_n$	constante aparente de equilibrio, definida por la ecuación [9]
$\gamma$	coeficiente de actividad
$\gamma^\circ$	coeficiente de actividad medio
$\Delta H$	variación de entalpía
$\Delta S$	variación de entropía
$\epsilon$	$= \frac{E}{g}$
$\epsilon_0$	$= \frac{E_0}{g}$
$\epsilon'$	constante dieléctrica del disolvente
$\lambda$	longitud de onda
$\mu$	fuerza iónica
$\mu F$	microfaradios
$\mu F_0$	acidez del medio expresada en $\mu F$
$\sigma(z)$	desviación normal media de $\underline{z}$
$\sigma(\beta)$	desviación normal media de $\beta''_{pq}$ , mejor valor de las constantes de equilibrio $\beta_{pq}$
$\phi$	cociente de los coeficientes de actividad
[ ]	concentración molar en equilibrio; también numeración de ecuaciones o pilas
{ }	actividad en equilibrio
$\xi$	fracción de $\text{Na}^+$ reemplazada por $\text{H}^+$ en solución de concentración total constante
$\theta$	número medio de $\text{H}^+$ por mol de $\text{H}_2\text{Dm}$ , definido por la ecuación [25]

I. PARTE GENERAL

## 1.1 FORMACION DE COMPLEJOS EN SOLUCION

### 1.1.1.- Definiciones

Si dos especies A y B coexisten en solución, pueden reaccionar para formar uno o más complejos de fórmula general  $A_p B_q$ , donde  $q \geq 1$ , y  $p \geq 0$  (para mayor claridad y sencillez omitimos las cargas).

Aunque A, B y  $A_p B_q$  corrientemente están solvatadas, en las fórmulas no se incluye el número de moléculas de disolvente asociadas, ni se establece distinción entre las especies en las cuales el disolvente ocupa esferas de coordinación externas o internas (10). Por ejemplo, el símbolo AB puede representar o bien un complejo en el que la interacción ocurre en la esfera interna de B, o bien un par iónico en el que las esferas de coordinación internas de las dos especies A y B están completas con moléculas del disolvente y solamente se produce interacción entre las esferas más externas.

Si bien se conocen muchos sistemas en que coexisten especies mononucleares ( $q=1$  y  $p=n$ ) y polinucleares ( $q>1$ ,  $p \geq 0$ ), especialmente hidroxocomplejos y polianiones, se ha encontrado que en la mayor parte de los sistemas, sobre todo en soluciones diluidas, abundan complejos mononucleares.

En un sistema que contiene sólo especies mononucleares, se puede considerar al ión o molécula B como el grupo central del complejo  $A_n B$  y A se conoce generalmente como ligando. Se representa por N al número máximo de ligandos que se combina con un grupo central. La mayoría de los complejos mononucleares que se forman en solución acuosa corresponden a uno de los dos tipos principales siguientes:

1.- Ácidos de Brønsted en los que los iones hidrógeno actúan como ligandos, están asociados con un grupo central aniónico o neutro y se representan por  $BH_n$ .

2.- Complejos metálicos que incluyen pares de iones y corrientemente están formados por uno o más ligandos aniónicos o neutros coordinados a un ión metálico central.

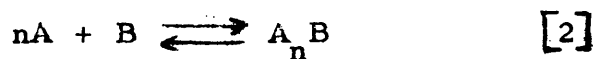
Los ligandos pueden ser monodentados, bidentados o polidentados, es decir, que en la coordinación pueden usar uno, dos o más átomos dadores.

Los ligandos bidentados, tales como la etilendiamina o el ión oxalato, se pueden combinar con un ión metálico para formar un complejo quelato que contiene un anillo.

La actividad de una especie formada en solución,  $A_n B$ , a una temperatura dada, se puede relacionar con las actividades de B y A por medio de la ley de acción de masas. Análogamente, en el caso corriente en que se forman complejos sucesivos como el  $A_{n-1} B$ , etc., la actividad de  $A_n B$  se puede expresar en función de las actividades  $A_{n-1} B$  y A. Así:

$$\{A_n B\} = {}^T\beta_n \{B\} \{A\}^n = {}^T K_n \{A_{n-1} B\} \{A\} \quad [1]$$

donde la constante de estabilidad o de equilibrio termodinámico total  ${}^T\beta_n$  es el cociente de las actividades para la reacción



y la constante de estabilidad termodinámica parcial  ${}^T K_n$  es el cociente de actividades para la reacción  $A_{n-1} B + A \rightleftharpoons A_n B$  [3]

donde  ${}^T\beta_0 = {}^T K_0 = 1$  y  ${}^T\beta_1 = {}^T K_1$

Además las constantes de estabilidad totales y parciales están relacionadas por la expresión:

$$\beta_n = T_{K_1} \cdot T_{K_2} \dots T_{K_n} = \prod_{i=1}^n T_{K_i} \quad [4]$$

Los valores numéricos de las constantes de estabilidad de un complejo dado, no sólo dependen de las condiciones experimentales sino también de las unidades en que se expresan las actividades.

Usando un medio iónico de concentración adecuada es posible mantener -- constante el coeficiente de actividad de cada una de las especies en una serie de experimentos. En tales casos, la concentración del complejo  $A_n B$  se puede expresar en función de las constantes de estabilidad estequiométricas definidas por:

$$K_n = \frac{[A_n B]}{[A_{n-1} B][A]} = T_{K_n} \frac{\gamma_{A_{n-1} B} \gamma_A}{\gamma_{A_n B}} \quad [5]$$

$$y \quad \beta_n = \frac{[A_n B]}{[B][A]^n} = T_{\beta_n} \frac{\gamma_B (\gamma_A)^n}{\gamma_{A_n B}} \quad [6]$$

donde los paréntesis cuadrados indican concentraciones en equilibrio.

Las constantes de estabilidad sucesivas están relacionadas con otras muchas constantes de equilibrio, que también se utilizan para describir la formación de complejos mononucleares en solución. Así por ejemplo, la constante de inestabilidad de un complejo metálico  $A_n B$  es la inversa de la constante de estabilidad total  $\beta_n$ . Los otros tipos de constantes de equilibrio comunmente usadas se refieren principalmente a complejos que contienen iones hidrógeno o hidroxilo. Las constantes de disociación ácidas,  $K^a$ , son constantes de equilibrio para reacciones del tipo



en donde seguimos omitiendo las cargas.

Para indicar la constante de disociación ácida de complejos completamente saturados de protones,  $BH_N$ , se utiliza el subíndice 1

$$K_1^a = \frac{[BH_{N-1}][H]}{[BH_N]} \quad [7]$$

$$\text{Análogamente, para el ácido, } BH_{N-1} \quad K_2^a = \frac{[BH_{N-2}][H]}{[BH_{N-1}]} \quad [8]$$

Si se pueden formar más de una serie de complejos, a veces es útil indicar la estabilidad de unas especies por su constante de estabilidad condicional (11), que sólo es válida para un conjunto determinado de condiciones. La constante de estabilidad total condicional del complejo  $A_n B$  viene dada por

$$\beta'_n = \frac{[A_n B]}{[B^*][A^*]^n} \quad [9]$$

donde  $[B^*]$  es la concentración total del grupo central no unido a A, y  $[A^*]$  la del ligando no unido a B. Si B es un ión metálico y A un ligando orgánico, existirían probablemente en solución acuosa además de las especies  $A_n B$ , las dos series de complejos  $B(OH)_n$  y  $AH_j$ . Si no se forman más complejos, tenemos

$$[B^*] = B - \sum_1^N [A_n B] = \sum_0^N [B(OH)_n]$$

$$\text{y} \quad [A^*] = A - \sum_0^N n [A_n B] = \sum_0^J [A H_j]$$

donde B y A son las concentraciones totales del grupo central y el ligando respectivamente. Por eso  $\beta'_n$  es función de la concentración de ión hidrógeno. Si se utiliza una solución reguladora,  $[B^*]$  debe también incluir cualquier complejo formado entre B y las especies reguladoras. Entonces las constantes de estabilidad condicional dependerán de la concentración del tampón y del pH.

En el caso de que: (a) el ligando sea base conjugada de un ácido monoprótico, AH, (b) se trabaje a un pH en que pueda despreciarse la hidrólisis de B, y (c) también se pueda razonablemente despreciar los posibles complejos del tampón con B, entonces tenemos:

$$[A^x] = \underline{A} - \sum_0^n n [A_n B] = [A] + [AH]$$

$$[A^x] = [A] + \frac{[H][A]}{K_1^a}$$

$$[A^x] = [A] \left( 1 + \frac{[H]}{K_1^a} \right) = [A] \cdot \nu$$

siendo  $\nu$ :

$$\nu = 1 + \frac{[H]}{K_1^a}$$

Por tanto, para compuestos tipo AB

$$\beta_1 = \beta_1' \nu \quad [10]$$

Y análogamente, para compuestos del tipo  $A_2B$

$$\beta_2 = \beta_2' \nu^2 \quad [11]$$

### 1.1.2.- Control de los coeficientes de actividad

Las constantes de equilibrio de la formación de complejos en solución a una dada temperatura se expresan como cocientes de actividades (constantes de estabilidad termodinámica), que son independientes del medio iónico, o como cocientes de concentraciones (constantes de estabilidad estequiométricas) que solamente son válidas en soluciones de una determinada composición.

Si los cocientes de concentración se determinan en presencia de un gran exceso de una sal de fondo, se puede suponer que los coeficientes de actividad son independientes de las concentraciones de las especies reaccionantes y sólo son función de la naturaleza y concentración de la masa de electrolito.

Las constantes de estabilidad estequiométricas obtenidas en estas condiciones también son cantidades termodinámicas, referidas a un estado normal en el cual todos los coeficientes de actividad son la unidad a concentraciones cero de A y B en el medio salino particular; aunque para evitar confusión seguiremos llamándolas estequiométricas.

En principio se prefieren los cocientes de actividades como base para discutir los factores que determinan las estabilidades de los complejos. Además, se relacionan más fácilmente con las entalpías y entropías normales de formación de los complejos en el disolvente puro (12).

Sin embargo, a veces resulta muy difícil obtener valores exactos de estas constantes termodinámicas, especialmente cuando existen varios complejos. Y en la mayoría de los casos aún cuando se forme uno solo, no se puede medir las actividades o las concentraciones de las tres especies en consideración (ecuaciones [5] y [6]).

Por eso en nuestro caso es preferible obtener valores seguros de las constantes estequiométricas (que describen la estabilidad de unas especies respecto a los correspondientes complejos con moléculas del disolvente e iones del medio), que los valores menos confiables de las constantes termodinámicas (que tampoco dan estabilidades absolutas, sino valores relativos a las especies solvatadas).

No es necesario conocer los coeficientes de actividad si se pueden mantener constantes a lo largo de la experiencia. El cálculo de las constantes termodinámicas a partir de medidas de  $\underline{A}$  y  $\underline{B}$ , exige corrientemente el conocimiento de los coeficientes de actividad de cada una de las  $N+2$  especies presentes en el sistema,  $B$ ,  $A$ ,  $AB$ ,  $\dots$ ,  $A_n B$  y la actividad o la concentración de  $A$  o  $A_n B$ . Por eso, las constantes termodinámicas se obtienen mejor por extrapolación a dilución infinita de los valores estequiométricos determinados usando soluciones de fuerza iónica conocida.

Biedermann y Sillén (1), han hecho un resumen histórico de los intentos que se han realizado para controlar los coeficientes de actividad en solución acuosa con medio iónico constante; las medidas se hacen en presencia de un gran exceso de electrolito que corrientemente se supone no forma complejos con  $A$  o  $B$ .

Lewis y Randall (13), establecieron que "en soluciones diluídas, el coeficiente de actividad de un electrolito fuerte dado, es el mismo en todas las soluciones de la misma fuerza iónica". En 1923 Debye y Hückel (14) obtuvieron una relación teórica entre el coeficiente de actividad y la fuerza iónica, y desde entonces muchos investigadores han tratado de mantener constantes los coeficientes de actividad usando soluciones de fuerza iónica constante. Si la for-

mación de complejo va acompañada de un cambio apreciable en la fuerza iónica,  $\mu$ , se pueden obtener valores preliminares de las constantes de estabilidad (15;16) usando soluciones de la misma fuerza iónica inicial; estos valores se utilizan para calcular la cantidad de electrolito adicional necesario para compensar la formación del complejo. Entonces se pueden obtener los valores finales de las constantes de estabilidad usando soluciones en las que  $\mu$  se mantiene constante.

Brönsted empleó una aproximación diferente para estudiar el coeficiente de actividad de un soluto presente en concentración pequeña, en una solución concentrada de otro electrolito. Y demostró que pequeños cambios en la concentración del soluto tenían un efecto despreciable sobre su coeficiente de actividad, siempre que su concentración no fuese comparable con la de la sal "de fondo" (17). J. Bjerrum en su estudio sobre amminas metálicas (3; 18) y Leden en su trabajo sobre complejos de cadmio (16) utilizaron soluciones muy concentradas de un electrolito neutro.

### 1.1.3.- Composición del medio iónico

Se han variado mucho los detalles de la composición del medio iónico -- constante. Numerosos estudios sobre la disociación de ácidos, usan soluciones de fuerza iónica formal constante. Otros autores emplean soluciones con concentración equivalente total constante para todos los iones o sólo para un anión o catión específico no acomplexante.

Como ya indicaron Lewis y Randall (13), los coeficientes de actividad son independientes de la naturaleza del medio, solamente cuando la fuerza iónica es muy baja; así, el coeficiente de actividad medio del ácido clorhídrico, en solu-

ciones de cloruros alcalinos de fuerza iónica total constante, es función de la concentración de ión hidrógeno y de la naturaleza del catión soporte (19), Figura 1.

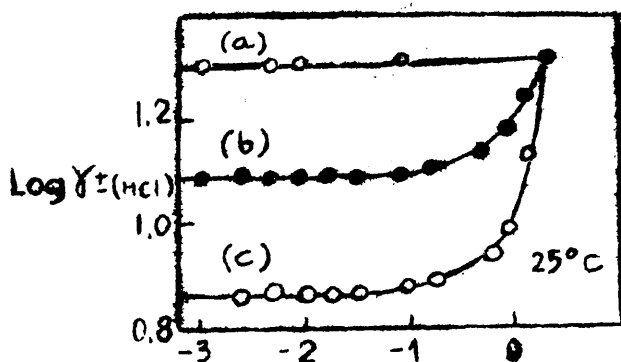
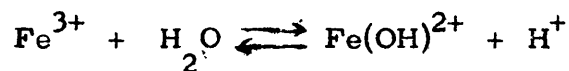


Figura 1.- Variación del logaritmo del coeficiente de actividad iónica media ( $\log \gamma_{\pm}(\text{HCl})$ ) de soluciones de ácido clorhídrico  $3 \text{ M}$  en  $\text{Cl}^-$  y  $(3-\text{H}^+)$  M en iones (a)  $\text{Li}^+$ , (b)  $\text{Na}^+$  y (c)  $\text{K}^+$ .

Olson y Simonson (20) estudiaron la reacción:



y encontraron que el espectro de absorción de las soluciones de Fe(III) hidrolizadas en presencia de concentraciones variables de percloratos de sodio, bario y lantano, era el mismo para las soluciones de igual concentración de iones de perclorato, pero no para las de la misma fuerza iónica. Sykes (21) interpretó estos resultados en base a la formación de complejos entre los iones Fe(III)

y perclorato, y demostró que los datos se podían explicar en base a que los coeficientes de actividad solamente son función de la fuerza iónica en el intervalo de concentraciones usado ( $\mu \leq 0,15$  M). McKay (22) postuló, que los coeficientes de actividad de las especies reaccionantes varían muy poco, si el catión de la sal neutra es parcialmente reemplazado por otro, manteniendo constante la fuerza iónica, con tal que los coeficientes de actividad de los dos electrolitos importantes sean muy semejantes.

Un método más satisfactorio es el de mantener la composición del medio iónico tan constante como sea posible, usando un gran exceso de algún electrolito. Por ejemplo, en el estudio de la hidrólisis de iones metálicos en medio ácido, se variarán las concentraciones de los iones hidrógeno y metálicos, pero sin producir cambios en los componentes aniónicos del soluto. Por eso, Sillén y sus colaboradores (23;24) usan una concentración constante elevada de un anión dado (corrientemente soluciones de iones perclorato 3M) y completan el balance con iones sodio. Si por el contrario, las especies reaccionantes -- son principalmente aniónicas, las soluciones pueden contener una concentración constante elevada de un catión particular. En sistemas en que en la reacción toman parte iones positivos y negativos, se puede mantener constante la concentración equivalente total de los iones de un signo dado, con tal que un catión y un anión estén siempre presentes en gran exceso. Se puede refinar este procedimiento usando concentraciones totales constantes de iones de cada tipo de carga; por ejemplo, Pedersen (25) estudió el sistema acetato de cobre(II) -- usando soluciones en las que los iones  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{CuA}^+$  eran reemplazados por  $\text{Ba}^{2+}$  y  $\text{Na}^+$  respectivamente, y supuso que la presencia del complejo de acetato de bario era despreciable. Si se usan técnicas de valoración hay que tener cuidado de no cambiar inadvertidamente la composición del medio; por eso, el

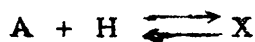
medio iónico de la solución "valoradora" debe ser sustancialmente el mismo que el de la inicial, y si hay que añadirla a una solución de disolventes mezclados, tendrá que tener también la cantidad adecuada de los disolventes orgánicos puros.

1.1.4.- Limitaciones del método del medio iónico constante

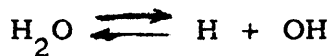
El principal inconveniente del uso de una concentración elevada de un electrolito de fondo, es que no se puede obtener información acerca de los complejos formados entre las especies reaccionantes y los iones del medio. Además, los estudios de equilibrio en soluciones diluidas, no permiten distinguir entre las especies que contienen distinto número de moléculas de disolvente; por eso, la llamada concentración "libre", S, de una especie en solución acuosa -- que contenga un electrolito de fondo XY, se puede componer de la concentración de especies que contengan diferente número de iones del medio y moléculas de agua. Así, el símbolo [S] representa realmente

$$\sum_x \sum_y \sum_w [S X_x Y_y (H_2O)_w]$$

Sillén ha señalado que pueden surgir complicaciones, si uno de los iones del medio se puede transformar en una de las especies reaccionantes A o B por -- adición o pérdida de un protón (24). Por ejemplo, si se emplea una sal de amonio como electrolito de fondo en el estudio de las aminas metálicas, tenemos



además, puesto que



las especies  $A_n B X_x Y_y (H_2O)_w$  pueden estar igualmente bien representadas como  $A_{n-1} B(OH) X_{x+1} Y_y (H_2O)_{w-1}$ , y en presencia de un gran exceso de X no es po-

sible distinguir entre las dos especies  $A_n B$  y  $A_{n-1} B(OH)$ . Análogamente, en estudios de hidrólisis en soluciones acuosas o parcialmente acuosas, no se puede distinguir entre las especies  $B(OH)_{2n} (H_2O)_w$  y  $BO_n (H_2O)_{n+w}$ . De estudios de equilibrios en presencia o en ausencia de una sal de fondo, no se puede obtener ninguna información sobre  $w$ .

El uso de un medio iónico constante, también tiene la limitación de que el efecto de la formación del complejo sobre ciertas propiedades físicas de la solución, está en gran parte interferido por la presencia del electrolito de fondo. Por consiguiente, la variación de la propiedad atribuible a la formación del complejo, es debida a la diferencia entre dos cantidades muy grandes; y para obtener una información adecuada hacen falta datos extremadamente precisos.

#### 1.1.5.- Elección de un medio iónico adecuado

A pesar de las limitaciones anteriormente mencionadas, el método del medio iónico constante es extremadamente útil para controlar los coeficientes de actividad y se puede utilizar con la mayoría de los métodos fisicoquímicos para estudiar equilibrios en solución. Son muchos los factores que hay que tener en cuenta al elegir el electrolito de fondo para una investigación dada. Debe influir poco en la propiedad física medida; por ejemplo, la sal usada como electrolito de fondo en trabajos espectrofotométricos, tendrá un coeficiente de extinción pequeño a la longitud de onda que se trabaja.

Puesto que en un medio iónico constante no se puede determinar el número medio de iones X e Y que se combinan con cualquiera de las especies, la constante de equilibrio obtenida para la formación del complejo  $A_n B$  da una -

medida de la estabilidad de las especies  $\sum_x \sum_y \sum_w \sum_n A_n B_x Y_y (H_2O)_w$  ---  
 $(x \geq 0, y \geq 0, w \geq 0)$  en relación a las estabilidades de  $\sum_x \sum_y \sum_w A_n X_x Y_y (H_2O)_w$   
y  $\sum_x \sum_y \sum_w B_n X_x Y_y (H_2O)_w$ . Por eso conviene elegir un electrolito de fondo -  
que forme solamente complejos débiles con las especies que se estudian, ha--  
biendo sido los más usados las sales de los metales alcalinos con aniones de -  
una sola carga (con frecuencia el ión perclorato).

Conviene evitar sustancias como los tampones que formen complejos con  
A, B o  $A_n B$ , e iones hidroxilo en concentración suficiente como para produ-  
cir una hidrólisis apreciable. No obstante, en principio se pueden hacer --  
correcciones debidas a la presencia de hidroxocomplejos o complejos forma-  
dos con el tampón o el electrolito de fondo, si se conocen las constantes de -  
estabilidad adecuadas. Como vimos anteriormente, los iones del medio no pue-  
den ser ácidos o bases conjugadas de las especies reaccionantes.

Desde luego, la sal de fondo debe ser lo bastante soluble en el disolvente  
utilizado como para dar un medio iónico de la concentración requerida; condi-  
ción ésta que elimina el empleo de los percloratos de potasio y amonio en solu-  
ción acuosa y restringe considerablemente la elección de un electrolito de fon-  
do para usarlo en disolventes orgánicos o en disolventes aquo-orgánicos mez-  
clados. No obstante, Sillén y colaboradores (26-29) en medidas potenciométri-  
cas en éter dietílico anhidro han usado perclorato de litio 1 M y 2 M como elec-  
trolito de fondo. Además, los iones del medio no deben formar complejos inso-  
lubles con B, A o  $A_n B$ . El ión perclorato no se puede utilizar con iones metá-  
licos como el vanadio(III) (30) que son agentes reductores enérgicos.

La naturaleza y concentración de la sal de fondo determina cuales son -  
los efectos que, sobre los coeficientes de actividad, serán producidos por -  
cambios que sufre el medio durante la investigación. Se han hecho pocos tra-

bajos sobre los coeficientes de actividad de especies presentes en pequeña concentración, en soluciones con dos o más electrolitos de fondo. Biedermann y Sillén (1) han estudiado el comportamiento de algunos electrodos en medios 3 M con respecto al ión perclorato, que contenían cantidades variables de iones de hidrógeno y sodio, y una pequeña concentración constante del catión a estudiar; midieron el efecto de la concentración del ión hidrógeno,  $\underline{h}$ , sobre la cantidad

$$E_j' = j\underline{h} + \frac{RT}{nF} \log \gamma$$

donde  $j\underline{h}$  es el potencial de unión líquida,  $n$  la variación de carga del ión debido a la reacción electródica y  $\gamma$  es el coeficiente de actividad apropiado o relación de coeficientes de actividad; y han encontrado, que en el intervalo  $0 < \underline{h} < 0,6M$   $|E_j'|$  era la misma función de  $\underline{h}$  para los electrodos reversibles a los iones hidrógeno, plata(I), cobre(II), mercurio(I) (1), indio(III) (31) y bismuto(III) (32), y para los electrodos redox hierro(II)/(III) (1). Los resultados indican que  $\gamma$  es independiente de  $\underline{h}$  en este intervalo de concentración o que es la misma función de  $\underline{h}$  para todas las reacciones de los electrodos estudiados. Puesto que los cationes eran muy distintos en tamaño, carga y estructura electrónica, Biedermann y Sillén (1;33), prefieren la primera interpretación. Se observó un valor más alto de  $d|E_j'|/d\underline{h}$  para reacciones que implicaban aniones, pero  $|E_j'|$  parecía ser la misma función de  $\underline{h}$  para los electrodos de cloro y bromo.

La interpretación que Biedermann y Sillén dieron a sus resultados, fué discutida por McKay (34) quien señaló que si se podía aplicar la regla de Harner (35) a sistemas de este tipo, al reemplazar la fracción de iones sodio  $\xi$  por iones hidrógeno en soluciones de concentración constante  $m$ , es de esperar que se produzca un cambio en el coeficiente de actividad del catión monovalen-

te M, cuya magnitud será:

$$\Delta \log \gamma_M = \xi (F \log \gamma_H^0 - F' \log \gamma_{Na}^0 + F'' \log \gamma_M^0) \quad [12]$$

donde  $\gamma_H^0$ ,  $\gamma_{Na}^0$  y  $\gamma_M^0$  son los coeficientes de actividad medios del  $HClO_4$ ,  $NaClO_4$  y  $MClO_4$  en soluciones puras de concentración  $m$  cada una. Corrientemente, los factores  $F$ ,  $F'$  y  $F''$  dependen de la naturaleza de los cationes  $Na$  y  $H$  en el electrolito de fondo. En el caso más sencillo desarrollado por Guggenheim (36),  $F$  y  $F'$  tienen valores constantes de 0,5 y  $F''$  es cero. Entonces la variación de  $\gamma_M$  con  $\underline{h}$  es independiente de la naturaleza de  $M$ . Se disponen de muy pocos datos para decidir si una relación de este tipo sirve también para explicar los resultados de Biedermann y Sillén para cationes -- polivalentes.

La ecuación [12], explique o no a total satisfacción el comportamiento de solutos en pequeña concentración en presencia de un electrolito de fondo mezclado, destaca las consideraciones teóricas más importantes que rigen la elección de un medio iónico. Puesto que

$$\Delta \log \gamma_M \propto \xi \text{ y } \xi = \underline{h} m^{-1}$$

la variación producida en  $\log \gamma_M$ , al reemplazar iones sodio por una concentración dada de iones hidrógeno  $\underline{h}$ , es inversamente proporcional a la concentración total de la sal de fondo  $m$ . Por eso, parece aconsejable utilizar una gran concentración de medio iónico, especialmente si se requiere elevadas concentraciones de iones hidrógeno o ligando. Por ejemplo, en el estudio de la hidrólisis de iones metálicos, se debe usar corrientemente una gran concentración de iones hidrógeno para obtener soluciones que contengan especies no hidrolizadas. Análogamente, los complejos de ligandos inorgánicos con iones metáli-

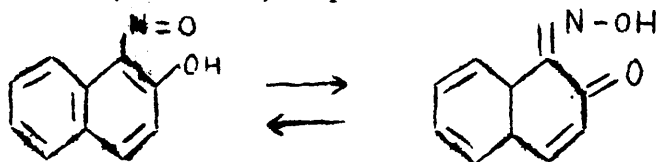
cos, se pueden estudiar en soluciones en que las concentraciones de iones sodio y metal se mantienen constantes y se varía la relación de iones perclorato a ligando. Como muchos ligandos inorgánicos forman complejos débiles, se necesitará una gran concentración de aquellos; para trabajos de este tipo se utilizan con frecuencia soluciones 3 M o 4 M con respecto a los iones sodio o perclorato. Sin embargo, no siempre es conveniente utilizar un medio salino muy concentrado; hay que tener en cuenta que es costoso y requiere mucho tiempo para preparar grandes cantidades de sustancia de elevado grado de pureza. Además, a veces es necesario extrapolar a dilución infinita los valores de las constantes de estabilidad estequiométricas medidos en diferentes medios iónicos, para obtener valores de las constantes termodinámicas; en estos casos se debe mantener la concentración de la sal de fondo tan baja como lo permita un adecuado control de los coeficientes de actividad.

La ecuación [12] indica también, que en sistemas donde los cationes X de la sal de fondo son reemplazados por iones hidrógeno, la función  $\Delta \log \gamma_M(\xi)$  depende del término  $\log \gamma_H^\circ - \log \gamma_X^\circ$ ; por eso, el electrolito de fondo se elegirá de tal forma que el término  $\log \gamma_H^\circ - \log \gamma_X^\circ$  sea lo más pequeño posible. En las soluciones de los haluros alcalinos de la misma normalidad, el valor del término  $\log \gamma_H^\circ - \log \gamma_X^\circ$  aumenta al aumentar el tamaño del catión (19) (véase Fig. 1). Así, como han indicado Tong y King (37) y McKay (34) para sistemas en que se varía la concentración de ión hidrógeno, es preferible como catión de fondo el litio que el sodio, pero las sales de litio son mucho más costosas que los correspondientes compuestos de sodio; además, Rabideau (38) ha encontrado que el potencial del par plutonio(III)/(IV) en el medio  $\underline{h} = 0,1 \text{ M}$ ,  $[\text{Li}^+] = 1,9 \text{ M}$  y  $[\text{ClO}_4^-] = 2 \text{ M}$  varía solamente un milivoltio si los iones litio son completamente reemplazados por los de sodio. Si una ecuación de este tipo es

válida para sistemas en que los ligandos aniónicos A reemplazan a los aniones Y del medio, el término  $\log \gamma_A^0 - \log \gamma_Y^0$  deberá ser lo más pequeño posible. Las mismas consideraciones rigen la elección de un electrolito de fondo para disolventes orgánicos o aquo-orgánicos mezclados.

## 1.2 COMPLEJOS DE COBALTO Y OTROS METALES CON NITROSONAFTOLES

El 1-nitroso-2-naftol (1-ni-2-na) se presenta en solución en dos formas - tautómeras:



predominando la forma enólica en medio ácido y la forma quinona-oxima en medio alcalino (39). Esta última es responsable de la formación de complejos internos ligeramente solubles con numerosos metales, particularmente con cobalto, hierro(II), cobre(II) y paladio(II) en solución ácida.

La precipitación del cobalto(II) con 1-ni-2-na ha sido uno de los primeros métodos empleados en la determinación de un metal con la ayuda de un reactivo orgánico selectivo. Esta sustancia y la dimetilglioxima aún se consideran entre los mejores y más sensibles reactivos disponibles para la determinación gravimétrica de cobalto y níquel, respectivamente.

Ilinski y Knorre (40) investigaron la reacción del cobalto(II) con el 1-ni-2-na, y estudiaron el comportamiento de los compuestos obtenidos. Con la sal sódica del reactivo y exceso de cobalto(II) prepararon un compuesto insoluble que después de secado tenía la composición  $[C_{10}H_6O(NO)]_2Co$ . El cobalto precipitado con solución alcohólica o acetónica de 1-ni-2-na dió un compuesto muy estable - en medio ácido o alcalino, y a la oxidación-reducción. Según estos autores, el

compuesto es soluble en  $\text{HNO}_3$  o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado, pero precipita de nuevo al añadir agua. También señalaron que el cobalto se encuentra en estado trivalente.

Mayer y Feigl (41) indican que el cobalto está presente en el precipitado en los estados di y trivalente, y obtuvieron un precipitado que después de secado a  $130^\circ\text{C}$  tiene la composición  $\text{CoL}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , siendo HL el 1-ni-2-na.

Kolthoff y Langer (42) en base a estudios amperométricos pusieron en duda la fórmula dada por Feigl, y a partir de soluciones de  $\text{NH}_4\text{Cl-NH}_3$  obtuvieron un precipitado marrón que dió una relación molar de 1-ni-2-na a cobalto de 2,8, pero los resultados no fueron muy reproducibles. Cuando la valoración se efectuó en  $\text{KCl } 0,1 \text{ N}$  se obtuvo para dicha relación molar el valor 2. Ellos efectuaron numerosas determinaciones gravimétricas de los precipitados obtenidos en diferentes condiciones de trabajo los cuales fueron secados a  $135^\circ\text{C}$ . Los precipitados de soluciones concentradas de ácido acético tenían una composición variable entre  $\text{CoL}_{3,5}$  y  $\text{CoL}_4$ ; en cambio los obtenidos a partir de soluciones amoniacales eran  $\text{CoL}_3$ . Estos últimos resultados fueron impugnados por Paulais y Marhuenda (43) al encontrar que el complejo precipitado en medio acético tiene por fórmula  $\text{CoL}_3$ .

Los estudios heterométricos (44) muestran que al valorar el cobalto(II) con 1-ni-2-na (en alcohol o ácido acético al 50%) se obtiene un primer punto de máxima densidad óptica cuando la relación molar cobalto/reactivo es de  $1/4$ , precipitando al alcanzar esa relación molar. En cambio con  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  la precipitación ocurre cuando la relación cobalto/reactivo es de  $1/3$ . Y es interesante destacar que en ambos casos una cantidad dada de cobalto al ser precipitada con el reactivo dió el mismo valor de densidad máxima, lo que hace

pensar que con Co(II) y Co(III) se obtiene el mismo compuesto, que al aislarlo tiene la composición  $\text{CoL}_3$ .

Finalmente se ha encontrado que el precipitado obtenido en tampón de acetatos es soluble en benceno y acetonitrilo; y de sus propiedades polarográficas en acetonitrilo, de la valoración amperométrica en agua y acetonitrilo y de estudios gravimétricos (45) se deduce que el complejo tiene la fórmula  $\text{Co(III)L}_3 \cdot \text{H}_2\text{L}'$ , siendo  $\text{H}_2\text{L}'$  la semiquinona obtenida al reducirse el HL por un electrón.

Los trabajos anteriores se han orientado principalmente hacia el estudio de la composición de los complejos aislados, acerca de lo cual los resultados son bastante contradictorios, debido a que en las condiciones de trabajo se -- producía una coprecipitación de algo de reactivo, de modo que no siempre se obtenía un compuesto puro. De ahí que en las determinaciones gravimétricas de cobalto con los nitrosonaftoles se incinere el precipitado y pese como --  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , o reducido a metal (46,47).

Respecto a los trabajos en solución, la Tabla I resume la bibliografía sobre la química del 2-ni-1-na (48).

Para el sistema Cobalto-2-ni-1-na está sin aclarar o no han sido determinadas la composición y constantes de estabilidad de las especies que existen en solución.

El 1-ni-2-na se conoce mejor como reactivo del cobalto por su agrupamien-

to

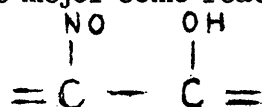


TABLA I.- Complejos formados en solución por el 2-nitroso-1-naftol y el 1-nitroso-2-naftol.

$C_{10}H_7O_2N$	<u>2-Nitroso-1-naftol</u>	HL	
Metal	Método	t°C	Medio
$H^+$	Vidrio	30	Dioxano 50%
	"	30	Dioxano 75%
	"	30	"
$Ag^+$	"	30	Dioxano 50%
	"	30	Dioxano 75%
$Cd^{2+}$	"	30	Dioxano 50%
	"	30	Dioxano 75%
$Cu^{2+}$	"	30	"
$Mg^{2+}$	"	30	"
	"	30	"
$Mn^{2+}$	"	30	"
	"	30	"
$Nd^{3+}$	"	30	"
$Ni^{2+}$	"	30	Dioxano 50%
	"	30	Dioxano 75%
	"	30	"
$Pb^{2+}$	"	30	"
	"	30	"
$Pr^{3+}$	"	30	"
$Th^{4+}$	Distribución	25	$NaClO_4$ 0,1 M
	"	25	$(ClO_4^-)$ 0,1
$Y^{3+}$	"	30	Dioxano 75%
$Zn^{2+}$	Vidrio	30	Dioxano 50%
	"	30	Dioxano 75%
	"	30	"
$Zr^{4+}$	Espectrofotometría	25	Etanol 50%
	"	28	Dioxano 50%
			<u>1-Nitroso-2-naftol</u>
$Co^{2+}$	Vidrio	30	Dioxano 75%

$K_1$  8,90  
 $K_1$  11,14  
 $K_1$  11,20  
 $K_1$  7,55  
 $K_1$  7,74  
 $K_1$  7,96; $K_2$  6,70  
 $K_1$  8,64; $K_2$  7,31  
 $K_1$  11,70; $K_2$  10,01  
 $K_1$  5,62; $K_2$  4,35  
 $K_1$  5,80; $K_2$  3,80  
 $K_1$  6,78; $K_2$  5,42  
 $K_1$  7,10; $K_2$  5,50  
 $K_1$  8,51; $K_2$  7,6; $K_3$  7,05  
 $K_1$  9,62; $K_2$  8,88; $K_3$  5,12  
 $K_1$  10,07; $K_2$  9,33  
 $K_1$  10,70; $K_2$  9,20; $K_3$  5,9  
 $K_1$  8,93; $K_2$  7,14  
 $K_1$  8,48; $K_2$  7,3; $K_3$  6,36  
 $K_3$  7,50; $K_4$  6,22  
 $K_1$  8,30; $\beta_2$  15,54  
 $K_1$  8,3; $K_2$  7,6; $K_3$  7,4  
 $K_1$  5,70; $K_2$  5,22  
 $K_1$  8,40; $K_2$  7,02  
 $K_1$  8,70; $K_2$  7,00  
 $K_1$  3,7  
 $\beta_4$  11,7  
 $K_1$  10,67; $K_2$  12,14

que es la base de los métodos colorimétricos más sensibles para su determinación, dando lugar a la formación de quelatos fuertemente coloreados de cobalto trivalente. Este complejo requiere para su formación cuantitativa que la solución sea débilmente ácida, siendo la reacción lenta (45), pero una vez formado es muy resistente a la disociación frente a ácidos fuertes.

Los complejos de Fe(II) y Pd(II) presentan un comportamiento parecido. Estos quelatos se pueden extraer con cloroformo y otros disolventes orgánicos. Los quelatos de Ni(II) y Cu(II) se descomponen cuando se trata su solución clorofórmica con un ácido mineral. El 1-ni-2-na también es soluble en cloroformo pero se puede separar agitando con solución acuosa alcalina. Su constante de ionización ácida es  $pK_1^a = 7,63 \pm 0,02$  (49).

El 2-ni-1-na en sus reacciones es muy análogo a su isómero. Con el cobalto y otros metales da una reacción de coloración más sensible. Es un ácido algo más fuerte que el 1-ni-2-na, siendo su constante de ionización  $pK_1^a = 7,24 \pm 0,02$  (39).

Aparentemente en solución débilmente ácida oxida al cobalto(II) con mayor facilidad que su isómero. Sus solubilidades en agua y en cloroformo son  $8,4 \cdot 10^{-4}$  y  $0,096$  M respectivamente, frente a  $1,06 \cdot 10^{-3}$  y  $1,35$  M para el 1-ni-2-na respectivamente (50).

Este comportamiento se ha aprovechado en la determinación de cobalto en presencia de níquel, cobre, hierro, etc., cuyos complejos con 2-ni-1-na están completamente disociados en medio fuertemente ácido.

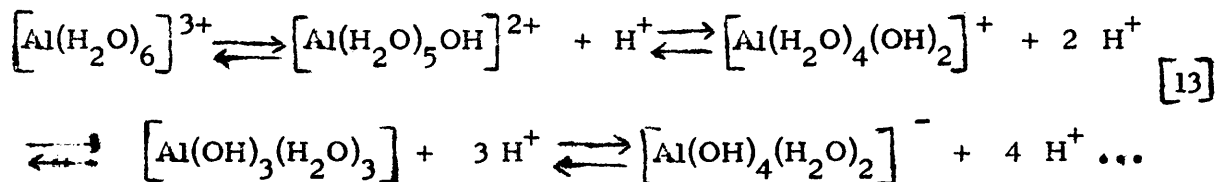
Asimismo ambos reactivos se han aplicado ampliamente a la determinación de cobalto previa separación del hierro extrayéndolo con éter (51), en aceros (52;53), y al análisis de trazas de cobalto en aleaciones ferrosas en presencia de níquel (54).

También se han aplicado en la separación del cobalto del níquel (40), método que ha sido muy empleado, y a la del hierro del galio (55).

La reacción del 2-ni-1-na con el Pd(II) igualmente ha sido estudiada desde el punto de vista analítico (56), dando lugar a un método espectrofotométrico -- útil para la determinación de pequeñas cantidades de paladio. La interferencia del hierro, cobalto, cobre, níquel, cromo y otros metales se elimina con EDTA.

### 1.3 HIDROXOCOMPLEJOS DE COBALTO Y OTROS METALES

Brönsted (57) estudió cuantitativamente los equilibrios ácido-base en solución acuosa y formuló la hipótesis de que los iones metálicos con número de oxidación relativamente elevado, participan en una serie de reacciones de hidrólisis consecutivas:



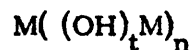
Hoy en día no hay la menor duda de que las soluciones fuertemente ácidas contienen iones monómeros hidratados tales como el  $\left[ \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6 \right]^{3+}$  y que en el caso de iones centrales anfóteros, en solución fuertemente alcalina, los aniones son monómeros tales como el  $\left[ \text{Sn}(\text{OH})_6 \right]^{2-}$ .

En los últimos años Sillén y sus colaboradores (58) han estudiado el comportamiento hidrolítico de un gran número de elementos, la mayoría de los cuales están fuera de los grupos de transición. En algunos casos, como el Hg(II) y el Tl(III) los productos principales son monómeros como los de la ecuación [13].

Sin embargo, en la mayoría de los casos es muy complicado el comportamiento de los hidróxidos, corrientemente poco solubles en las proximidades de la neutralidad (que hace que precipiten en medio alcalino aún a concentraciones bajas de los iones metálicos), dando lugar a la formación de especies polinucleares  $\left[ B_q (OH)_p \right]^{+qz-p}$  y resultando muy difícil detectar el primer producto monómero  $\left[ BOH \right]^{+z-1}$ . Esto, unido a la relativa inestabilidad de las especies intermedias, y que no se cumplan las aproximaciones utilizadas normalmente en la disociación sucesiva de los complejos, dificulta bastante el tratamiento matemático de la hidrólisis de los iones metálicos.

Las técnicas de Sillén implican el uso de un medio salino constante muy fuerte, aunque a veces han estudiado la hidrólisis en el "propio medio" como es el caso de los productos del Pb(II) en  $Pb(ClO_4)_2$  1 M, con lo que pueden obtener información sobre complejos con baja p y alta q (por ejemplo,  $La_5(OH)_9^{6+}$ ) que es difícil de conseguir de otra manera.

La opinión sobre los productos principales de la hidrólisis de ciertos metales, ha variado con el tiempo. La hipótesis "core + links" de Sillén (126) indica que las especies predominantes son miembros de una serie infinita pero discreta que no incluye todas las posibilidades. Al núcleo, M, se le añaden un número de ligandos  $(OH)_t M$  dando los productos



Ciertas sales básicas cristalinas parecen indicar de forma bastante convincente la existencia de grandes cationes (59), tales como  $\left[ Al_{13}(OH)_{32} \right]^{7+}$  que actualmente se acepta como el principal constituyente de las soluciones hidrolizadas de Al(III), y que es la razón por la que se puede añadir 2,5  $OH^-$  por cada  $\left[ Al(H_2O)_6 \right]^{3+}$  sin que se forme inmediatamente un precipitado. Un ejemplo más

notable lo constituye el "ión bismutilo  $\text{BiO}^+$ " que actualmente se ha demostrado es  $[\text{Bi}_6(\text{OH})_{12}]^{6+}$  (32) y por difracción de rayos X (60) ha dado una estructura muy regular, formada por seis átomos de Bi en los vértices de un octaédro regular con un puente  $\text{Bi}(\text{OH})\text{Bi}$  sobre cada uno de los doce lados del octaedro.

Los metales de número de oxidación +4 presentan un comportamiento aún más complicado frente a la hidrólisis. Las soluciones fuertemente ácidas de circonio(IV) contienen el ión circonilo cuya estructura ha sido determinada cristalográficamente (61) siendo  $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8]^{8+}$  con los 4 Zr en un cuadrado con -- puentes hidroxilo dobles. La hidrólisis de Ce(IV) produce lentamente sales de Wyruboff del tipo  $[\text{Ce}(\text{OH})_{3,85}^{0,15+}]_n$  con valores de n muy elevados, y los precipitados contienen aniones  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  para compensar la carga positiva residual. Después de la síntesis del Pu(62) se estudiaron las sales análogas de Pu(IV). No se conoce la constitución de la solución marrón de molibdeno(V) ni la de la verde oscura de rodio(V) (63).

Generalmente, los iones de los grupos de transición presentan una polimerización extremadamente lenta e irreversible en sus hidroxocomplejos. Son bastante conocidos los estudios de Bjerrum sobre el Cr(III) (64). A  $100^\circ\text{C}$  las soluciones acuosas diluidas de nitrato de Cr(III) depositan lentamente sales polímeras de Cr(III), dejando ácido nítrico libre en la solución sobrenadante. Esta reacción será probablemente reversible a  $25^\circ\text{C}$ , pero el equilibrio se alcanza muy lentamente. Werner y sus colaboradores prepararon un gran número de complejos con -- puentes hidroxilo entre los que se encuentran  $[(\text{NH}_3)_4\text{Co}(\text{OH})_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{4+}$  púrpura y el  $[\text{Co}(\text{OH})_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4)_3]^{6+}$  marrón. El último complejo, que contiene un  $\text{CoO}_6$  y tres  $\text{CoN}_4\text{O}_2$  cromóforos, fué el primer ión que sin tener carbono se desdobló en isómeros ópticamente activos, lo que es posible con un octaedro -- tris(bidentado).

Jorgensen y Shukla han tenido diferentes opiniones sobre la hidrólisis del rodio(III). Son bastante diferentes el espectro y el comportamiento electroforético de los cristales (que tienen la composición analítica  $\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{ClO}_4)_3$  (65)) en  $\text{HClO}_4$  diluido y el de la solución amarilla de hidróxido de rodio(III) en el mismo disolvente. Mientras Shukla(66) identifica en la última solución el  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , Jorgensen (67) cree que en la primera predomina este ión, mientras que en la última sospecha que hay complejos hidroxopolímeros que tienen una absorción fuerte en el ultravioleta (68). Berecki-Biedermann (69) determinó para estas soluciones una composición próxima a  $[\text{Rh}(\text{OH})_{2,5}]_n^{0,5+}$ . Esto demuestra claramente las dificultades que presenta el estudio de reacciones de hidrólisis lentas.

Como vemos en la Figura 2 (70), la característica más importante para la determinación de las especies presentes, es el número de oxidación del átomo central. En el intervalo de pH accesible a las soluciones acuosas, es decir, entre -1 y +15, los iones de número de oxidación  $z=+1$  están coordinados corriente-mente sólo con agua, excepto en el límite muy superior, aunque se presentan algunas excepciones; los de  $z=+2$  también tienen agua excepto en cierta región por encima de pH 6-12 en que aparece coordinado el  $\text{OH}^-$ ; los de  $z=+3$  solamente tienen agua en la región  $\text{pH} < 2$  (Fe(III)) a  $\text{pH} < 8$  (La(III)), y  $\text{OH}^-$  por encima. Veamos ahora la distribución con respecto a otro parámetro distinto de  $z$ , como es el radio iónico,  $r_{\text{ion}}$ . Cuanto más pequeño es el radio iónico, la zona de acidez relativamente mayor se desplaza hacia valores de pH más bajos. Para  $z=+4$  los iones acuosos se salen fuera del intervalo accesible, excepto el Th(IV) y ciertos elementos 5f con radio iónico grande (e incluso se puede explicar la acidez mucho mayor del U(IV) que la del Th(IV) en base a los radios iónicos); en la mayor parte de la región apropiada a las soluciones acuosas se coordina el  $\text{OH}^-$ ; el  $\text{O}^{2-}$  empieza a aparecer como ligando del Si(IV) e incluso del pequeño C(IV) a alcalinidades elevadas. Para  $z=+5$  los hidroxocomplejos se presentan en una región

más ácida y tenemos precipitados insolubles de grandes iones como Nb(V), Ta(V) y Pa(V); el P(V) presenta como ligandos una mezcla de  $\text{OH}^-$  y  $\text{O}^{2-}$ ; el N(V) solamente  $\text{O}^{2-}$  así como también el Br(V) y Cl(V) que solo tienen tres ligandos. Recientemente se ha señalado la existencia del Co(V) azul, de alto -- spin, en el  $\text{CoO}_4^{3-}$  (71). Cuando  $z=+6$  los hidroxocomplejos quedan reservados para la región muy ácida, así el  $\text{CrO}_3(\text{OH})^-$  tiene un  $\text{pK} \sim 4$ , (no consideramos excepciones como el  $\text{UO}_2^{2+}$ ); el Fe(VI) en el  $\text{FeO}_4^{2-}$  púrpura, es solo estable en solución fuertemente alcalina. Para  $z=+7$ , el ácido permangánico  $\text{MnO}_3(\text{OH})$  y el perrénico  $\text{ReO}_3(\text{OH})$  se pueden obtener a  $\text{pH} \sim 0$  y estudiar espectroscópicamente (72;73), pero el Cl(VII) queda fuera de control y solamente tiene el ligando  $\text{O}^{2-}$  en todo el intervalo accesible. Lo mismo ocurre en los dos casos conocidos de  $z=+8$ , el Ru(VIII) y Os(VIII); no obstante, el  $\text{OsO}_4$  tetraédrico en medio fuertemente alcalino puede adicionar  $\text{OH}^-$  formando  $\text{OsO}_4(\text{OH})_2^{2-}$ .

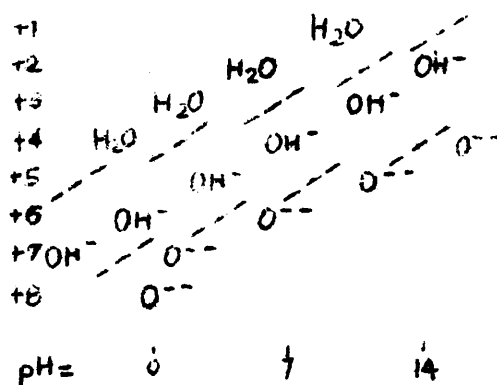


Figura 2.- Intervalos de pH en que el  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$  y  $\text{O}^{2-}$  son los ligandos comunes de iones centrales cuyo  $z$  varía desde +1 a +8.

Vemos que la diferencia entre el comportamiento "metálico" y "metaloide" (es decir, que el  $\text{M}(\text{OH})_p$  reaccione como álcali o como ácido), es solo cuestión

de grado y está determinado en gran parte por el intervalo de pH relativamente pequeño que se puede alcanzar en el agua; y de manera especial comprendemos por qué un elemento dado con número de oxidación alto (Cr(VI), Mn(VII)) es mucho más ácido que cuando lo tiene bajo (Cr(III), Mn(II)).

Se puede admitir la influencia de algo que en primera aproximación es el radio iónico. Los átomos muy pequeños del grupo 2s-2p son marcadamente ácidos; así el Be(II) y el Al(III), B(III) y Si(IV) (en los dos últimos casos estamos en el límite de observación del anfoterismo ácido), y C(IV) y P(V), que cumplen la regla de las relaciones diagonales en la tabla periódica.

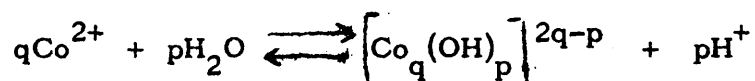
En sus estudios sobre equilibrios, Sillén se inclina frecuentemente en favor de puentes hidroxilo tales como el  $[\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+}$  que posiblemente es triangular. En otros casos, como el  $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$ , sospecha correctamente la existencia de puentes oxo en una estructura del tipo  $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{FeOFe}(\text{H}_2\text{O})_5]^{4+}$ ; se ha comprobado que este compuesto presenta un comportamiento magnético anormal (74) y Anderegg (75) ha demostrado que el supuesto complejo de fenantrolina de bajo spin  $[\text{fen}_2\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Fefen}_2]^{4+}$  es de la forma  $[(\text{H}_2\text{O})\text{fen}_2\text{FeOFe}(\text{H}_2\text{O})]^{4+}$ . Uno de los complejos mejor definidos con puentes hidroxilo es el ión ácido rojo  $[(\text{NH}_3)_5\text{Cr}(\text{OH})\text{Cr}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$  que pierde un protón en solución alcalina y forma el ión básico azul, inestable  $[(\text{NH}_3)_5\text{CrO}\text{Cr}(\text{NH}_3)_5]^{4+}$ . La formación de un puente oxo va acompañado por un espectacular cambio espectral (76-78) en el ultravioleta próximo, y a bajas temperaturas el ión es casi diamagnético (79).

Las constantes de formación de los hidroxocomplejos son muy grandes en comparación con las de la mayoría de los demás ligandos (10).

Los complejos con  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$  y  $\text{O}^{2-}$  presentan enlaces químicos de fuerza muy variada, comenzando por casos tales como el Na(I) y Ca(II) donde no hay pruebas evidentes de que haya un número definido de moléculas de agua coordinadas, al caso extremo de enlaces M-O de orden muy elevado. En la zona inter-

media es bastante sorprendente, y diferente de cualquier otro grupo estudiado hasta ahora (59;80), la multitud de hidroxocomplejos polinucleares, algunos - con fórmulas poco corrientes bien definidas, y otros miembros de series homólogas no muy selectivas.

En cuanto al Co(II), en solución acuosa se hidroliza debilmente según la reacción:



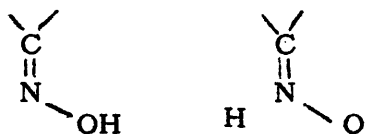
Los estudios efectuados hasta el momento indican la presencia del complejo  $\text{Co}(\text{OH})^+$ . Así, Denhan (81), de medidas de la concentración de  $\text{H}^+$  con electrodo de  $\text{H}_2$  en soluciones de Co(II), obtuvo  $-\log\beta_{11} = 9,3$  (25°C). Kullgren (82) por métodos cinéticos en soluciones diluidas,  $-\log\beta_{11} = 8,7$  (100°C). Más recientemente, Chaberek (83)  $-\log\beta_{11} = 8,9$  (30°C) en KCl 0,1 M; Gayer y colaboradores (84)  $-\log\beta_{11} = 12,20$  (25°C, I=0); Podestá (85)  $-\log\beta_{11} = 7,6$  (25°C) en  $\text{NaClO}_4$  0,25 M; Achenza (86)  $-\log\beta_{11} = 11,2$  (25°C, I=0); y finalmente Bolzan y Arvia (87)  $-\log\beta_{11} = 9,96$  (15°C),  $= 9,85$  (25°C),  $= 9,62$  (35°C) e  $= 9,50$  (40°C) en  $\text{NaClO}_4$  0,25-0,75 M.

Sin embargo, en el Ni(II) (88) se ha encontrado que el principal complejo es el (4,4), cuyo  $-\log\beta_{44} = 27,37$  (25°C) en  $\text{NaClO}_4$  3 M, y existe la posibilidad del (1,1) o (1,2).

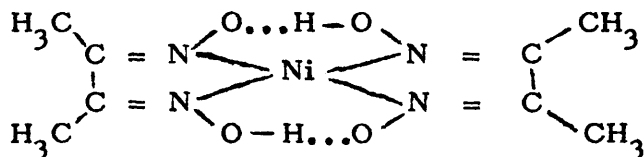
De ahí nuestro interés en estudiar con detenimiento la hidrólisis del Co(II) a fin de determinar la composición y constantes de estabilidad de otras especies presentes.

#### 1.4 COMPLEJOS DE COBRE Y OTROS METALES CON DIMETILGLIOXIMA (H<sub>2</sub>Dm)

La dimetilglioxima presenta dos formas tautómeras debido a la presencia - del grupo oxima (89)



Pfeiffer (90;91) propuso que la forma nitrona es la responsable de la formación del complejo de níquel y presenta enlaces níquel-nitrógeno en anillos de cinco miembros, siendo su composición planar (92;93)



El Cu(II) forma un compuesto cristalino de color marrón con dos moles de H<sub>2</sub>Dm (94;95) que en alguna de sus propiedades es análogo al originado por el níquel, y cuya composición se puede expresar por la fórmula Cu(HDm)<sub>2</sub>, siendo HDm<sup>-</sup> el anión de la dimetilglioxima.

Se han publicado varios trabajos sobre la estructura cristalina del dimetilglioximato de cobre. Así, Frasson y colaboradores (96-98) encuentran que la celda unidad es monoclinica y determinan el grupo espacial. La molécula es -- aproximadamente planar estando el cobre desplazado del plano formado por los cuatro nitrógenos hacia el oxígeno de la siguiente molécula, de modo que las moléculas están asociadas por pares, con enlaces Cu-N de longitud 1,94 Å y distancias Cu-O de 2,43 Å. Hay dos enlaces de hidrógeno entre pares de átomos de oxígeno y no se detectan enlaces Cu-Cu. BuA y Schiavinato (99) señalan la presencia de cuatro moléculas en la celda unidad.

La Tabla II resume la bibliografía sobre la química de la dimetilglioxima en solución (48).

TABLA II.- Complejos formados en solución por la dimetilglioxima

$C_4H_8O_2N$		Dimetilglioxima		HL
Metal	Método	t°C	Medio	log K <sub>pq</sub>
$H^+$	Vidrio	25	Dioxano 50%	$K_1$ 12,83
	Espect.	25		$K_1$ 12,6
	Vidrio	25	Dioxano 50%	$K_1$ 13,83
	Sol.	25;40	Variable	$K_1$ 10,60(25°),10,50(40°)
	"	25	u 0	$K_1$ 10,66
	Vidrio	25;39,6	Dioxano 50%	$K_1$ 12,84(25°); 12,45(39,6°)
	"	25	Dioxano 50%	$K_1$ 12,19
	Sol.	25	NaCl 0,05	$K_1$ 10,59
	Vidrio	30	Dioxano 75%	$K_1$ 15,5
$Cd^{2+}$	Espect.	23	NaCl 0,1-0,5	$K_1$ 11,9; $K_2$ 10,6(para el ligando $H_2L$ )
	Vidrio	25	Dioxano 50%	$K_1$ 5,7; $K_2$ 5,0
$Co^{2+}$	"	25	"	$K_1$ 9,80; $K_2$ 9,14
	"	25	"	$K_1$ 11,75; $K_2$ 9,50
$Cu^{2+}$	"	25	"	$K_1$ 11,94; $K_2$ 11,36
	"	30	Dioxano 75%	$K_1 \sim 15,1$ ; $K_2 \sim 14,1$
	"	25	Dioxano 50%	$K_1$ 11,90; $K_2$ 11,20
	"	25;39,6	Dioxano 50%	$K_1$ 12,00(25°);11,80(39,6°); $K_2$ 11,44(25°)
	Distr.	25	Cloroformo NaClO <sub>4</sub> 0,1	$\beta_2$ 19,24; $K_1/K_2 < -1,2$
$Fe^{2+}$		27	-	$\beta_2$ 7,25
$La^{3+}$	Vidrio	25	Dioxano 50%	$K_1$ 6,6; $K_2$ 5,9
$Ni^{2+}$	"	25	"	$K_1$ 11,16; $K_2$ 10,54
	"	39,6	"	$K_1$ 11,18; $K_2$ 10,59
	"	30	Dioxano 75%	$K_1$ 14,6; $K_2$ 13,8
	"	25	Dioxano 50%	$K_1$ 11,55; $K_2$ 10,33
	Espect.	20	"	$\beta_2$ 21,8
	Sol.	25	0	$\beta_2$ 17,72
	"	25	NaCl 0,05	$\beta_2$ 17,35
	"	25	Soluc. dil.	$\beta_2$ 17,98
Distr.	25	Cloroformo NaClO <sub>4</sub> 0,1	$\beta_2$ 17,24; $K_2$ 2,51; $K_1/K_2 < 1,2$	
$Pb^{2+}$	Vidrio	25	Dioxano 50%	$K_1$ 7,3
$Zn^{2+}$	"	25	"	$K_1$ 7,7; $K_2$ 6,2

No ha sido determinada la composición de las especies que existen en solución (etanol-agua) al reaccionar el Cu(II) y H<sub>2</sub>Dm, así como sus constantes de estabilidad, a pesar del interés teórico de estos compuestos y de su posible aplicación analítica.

Para nosotros el problema tiene interés, pues en nuestro laboratorio se observó que al extraer con cloroformo el dimetilglioximato de níquel, también se separaban el Cu(II) y el Co(II), lo que hizo pensar que en las condiciones de trabajo se formaban los correspondientes complejos de esos metales con el reactivo (100).

La dimetilglioxima también reacciona con las sales de Co(II) en medio neutro o alcalino dando compuestos solubles coloreados (94) los cuales, aunque se tardó bastante en aislarlos han dado lugar a diferentes trabajos acerca de su composición y propiedades (101-104).

La reacción con el níquel ha sido más estudiada, tanto por el interés analítico que tiene su separación de otros metales, precipitándolo con H<sub>2</sub>Dm (105), como por ser la base de su análisis colorimétrico (106). En la colorimetría, la H<sub>2</sub>Dm se añade a una solución básica de la sal de níquel que ha sido tratada con un oxidante, pero el curso de esta reacción no está claro, pues parece que se pueden formar en solución dos compuestos coloreados conteniendo níquel y H<sub>2</sub>Dm en las relaciones molares 1:2 y 1:4 (107). En trabajos posteriores la opinión de Hooreman no encuentra confirmación experimental al señalar Babko(108) que el Ni(II) se combina con un producto inestable de oxidación de la dimetilglioxima para dar compuestos (2,1) y (3,1), mientras que Andreev y Azrelyan (109) sostienen el punto de vista de que en la reacción el níquel es el oxidado pasando al estado trivalente. Finalmente, el trabajo de Yatsimirskii (110) se inter-

preta mejor en base a los complejos (3,1) y (1,1), este último incoloro.

Las dioximas también producen precipitados con las sales de paladio. El dimetilglioximato de paladio(II) es insoluble en ácidos minerales diluidos, mientras que el correspondiente compuesto de níquel precipita en medio amoniacal o tamponado con acetatos; de ahí que el grupo orto-dioxima se pueda considerar específico de los iones Pd(II) y Ni(II). El dimetilglioximato de paladio (II) a diferencia del de Ni(II) se disuelve sin descomposición en los hidróxidos alcalinos (111). La especificidad del grupo dioxima para el níquel y paladio desaparece cuando los grupos oxima están unidos a un anillo no saturado (112).

#### 1.5 DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN Y CONSTANTES DE ESTABILIDAD

Con este propósito se puede emplear cualquier propiedad física que sea - claramente debida a interacciones químicas específicas.

Así, la formación de muchos complejos va acompañada de un cambio evidente en el espectro de absorción, en cuyo caso se puede utilizar el hecho en el estudio de la composición y estabilidad de los complejos.

El potencial de un electrodo reversible, sumergido en una solución del ión al cual es reversible, varía con la concentración de ese ión. Si el potencial - del electrodo cambia al añadir a la solución un ligando, esta variación se puede emplear en la determinación del tipo y estabilidad de los complejos en solución.

Con el mismo fin se viene utilizando desde hace unos 60 años (113) la medida de la distribución del ligando, o más recientemente del metal, entre dos fases no miscibles.

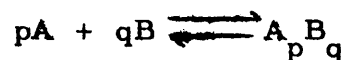
Otro procedimiento muy empleado es medir el efecto de los ligandos en la solubilidad de una sal poco soluble. El hecho de que una sal de este tipo se disuelva en un exceso de precipitante constituye una indicación cualitativa de la formación de un complejo, pero el que no suceda así, no prueba que no haya tal formación.

Antes de entrar en los detalles de la interpretación cuantitativa de tales datos, debemos señalar que solamente trataremos aquí en forma resumida los métodos que se han utilizado en el presente trabajo, los cuales los podemos clasificar en dos tipos: a) aquellos procedimientos que sirven principalmente cuando se forma un solo complejo, condición que se puede lograr en algunos casos trabajando en una zona limitada de pH, y b) los métodos que permiten estudiar la formación sucesiva de los complejos sin preocuparse si están o no presentes todas las especies posibles.

### 1.5.1.- Métodos útiles cuando se forma un solo complejo

#### 1.5.1.1] Método de la relación de pendientes

Este método (114;115) fué usado originalmente con medidas espectrofotométricas. Si se forma un solo complejo, la reacción



es la única que hay que tener en cuenta. Si la concentración de B(=B) es constante y en exceso suficiente para hacer despreciable la disociación, la concentración de  $A_p B_q (=C_{pq})$  en equilibrio será proporcional a la concentración analítica de A(=A) añadido:

$$C_{pq} = \underline{A}/p$$

Si no se superponen los espectros de absorción de las distintas especies, podemos escribir la densidad óptica para una longitud de onda adecuada, en la forma:

$$D = d l C_{pq}$$

donde  $d$  es el coeficiente de extinción de  $A_p B_q$  y  $l$  es el espesor de la cubeta. Se elige la longitud de onda de forma que la absorción sea debida únicamente al complejo y siga la ley de Beer. Sustituyendo  $C_{pq}$  por su valor, tenemos

$$D = \frac{d l A}{p}$$

Como  $d$ ,  $l$  y  $A$  son conocidos, si representamos  $D$  frente a  $A$ , tendremos una línea recta de pendiente  $dl/p$  que permite calcular  $p$ . De la misma manera podemos variar  $B$  manteniendo constante y muy grande  $A$ . Entonces:

$$D = d l C_{pq} \text{ y } C_{pq} = B/q; \quad D = d l B/q$$

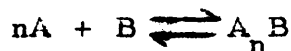
en estas condiciones, representando  $D$  frente a  $B$  tendremos una línea recta de pendiente  $d l / q$ . Determinando previamente el valor de  $d$ , podemos calcular  $p$  y  $q$  por este procedimiento, y también determinar su constante de equilibrio (si no es demasiado grande) haciendo medidas en soluciones en que las concentraciones de  $A$  y  $B$  sean aproximadamente iguales.

#### 1.5.1.2 Método de Job (también llamado de las variaciones continuas o de las soluciones isomolares).

Tiene la ventaja de que puede aplicarse a sistemas más complicados, pero en este caso su utilización correcta es extremadamente pesada. Ha sido y es muy empleado debido a su sencillez experimental. En general resulta más adecuado para sistemas en que predomina un complejo y se usa especialmente con medidas espectrofotométricas.

Probablemente la razón por la que ha sido llamado método de Job es que Vosburgh, quien lo popularizó, basó su trabajo sobre los estudios (teóricos y experimentales) de Paul Job (116). Por esa época el método alcanzó gran popularidad a pesar de las restricciones que presenta su uso general (117-120). En la literatura rusa se conoce como método de Ostromisslensky.

Vamos a aplicar este método a un caso sencillo. Si consideramos que se forma un solo complejo y que este proceso no está afectado por el pH (o lo estudiamos en un sistema tamponado), la reacción de formación del complejo se puede escribir:



Se estudia entonces este sistema usando soluciones en las que la suma del número de moles presentes de A y B sea constante e igual a M. Esto se hace -- preparando soluciones que contengan  $(1-x)M$  moles de B por litro y  $xM$  de A.

Si llamamos  $C_1$ ,  $C_2$  y  $C_3$  a las concentraciones de B, A y  $A_n B$  respectivamente, tenemos:

$$C_1 = M(1-x) - C_3$$

$$C_2 = Mx - nC_3$$

La constante de equilibrio estequiométrica de la reacción se puede escribir:

$$\beta_n = \frac{C_3}{C_1 C_2^n} \quad \text{o} \quad \beta_n C_1 C_2^n = C_3$$

Diferenciando esta ecuación con respecto a  $x$ , podemos determinar la relación entre el valor máximo de  $C_3$  y  $x$

$$\frac{dC_3}{dx} = \beta_n \left( \frac{dC_1}{dx} C_2^n + n C_2^{n-1} C_1 \frac{dC_2}{dx} \right)$$

Para el valor máximo de  $C_3$ ,  $dC_3/dx$  debe ser igual a cero, por tanto:

$$C_2^n \frac{dC_1}{dx} + nC_1 C_2^{n-1} \frac{dC_2}{dx} = 0$$

$$y \quad \frac{dC_1}{dx} = -M \quad y \quad \frac{dC_2}{dx} = M$$

sustituyendo en la anterior:

$$(-M)C_2^n + nC_1 C_2^{n-1} (M) = 0$$

$$n C_1 = C_2$$

$$\text{por tanto: } nM(1-x) - C_3 = Mx - nC_3$$

de donde

$$n = \frac{x}{1-x}$$

Así podemos establecer el valor de  $n$  determinando para qué valor de  $x$ ,  $C_3$  se hace máximo. La concentración del complejo se determina corrientemente por espectrofotometría. Si los coeficientes de extinción de B, A y  $A_n B$  son  $d_1, d_2$  y  $d_3$  respectivamente, la diferencia ( $Y$ ) entre la absorción medida y la calculada su poniendo que no hay reacción es:

$$Y = l(C_1 d_1 + C_2 d_2 + C_3 d_3 - M(1-x)d_1 - Mx d_2)$$

donde  $l$  es el espesor de la cubeta. Por diferenciación tenemos:

$$\frac{dY}{dx} = l(d_1 \frac{dC_1}{dx} + d_2 \frac{dC_2}{dx} + d_3 \frac{dC_3}{dx} + d_1 M - d_2 M)$$

puesto que  $dC_1/dx = -M$  y  $dC_2/dx = M$

y cuando  $C_3$  es máximo,  $dC_3/dx = 0$ , tenemos:

$$\frac{dY}{dx} = l(-Md_1 + Md_2 + d_3 \frac{dC_3}{dx} + d_1 M - d_2 M) = 0$$

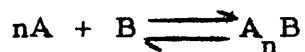
[14]

$\underline{Y}$ , necesariamente presentará un máximo o un mínimo cuando  $dC_3/dx$  sea igual a cero y  $C_3$  tenga un valor máximo; si  $d_3 > d_1 + d_2$ ,  $\underline{Y}$  presentará un máximo, mientras que si  $d_3 < d_1 + d_2$  tendrá un mínimo. Tales representaciones presentan un máximo muy agudo cuando la especie predominante es un solo complejo muy estable. Cuando el único complejo presente es de ligera o moderada estabilidad; el máximo se ensancha y corrientemente es de magnitud pequeña. Cuando hay otros complejos el máximo está desplazado del valor estequiométrico y  $\underline{x}$  no es la relación de dos números enteros pequeños.

Para equilibrios más complicados el punto de máxima desviación de  $\underline{Y}$  está relacionado con  $\underline{x}$ , pero no de una manera tan simple como hemos indicado. Vosburgh y Cooper (121) estudiaron el caso de formación de dos complejos y - Katzin y Gebert (122) trataron el más general de formación de tres.

### 1.5.1.3 Método de las relaciones molares

Fué introducido por Yoe y Jones (123) para deducir a partir de medidas - espectrofotométricas la composición de complejos en solución. Vamos a aplicar este método a un caso sencillo en que la formación del complejo se puede representar por



Si el producto de la reacción está poco disociado y mantenemos constante la -- concentración de B, al hacer una representación gráfica de la densidad óptica frente a la relación  $\underline{A/B}$  obtenemos en el caso teórico considerado una figura formada por dos tramos rectilíneos, uno de pendiente positiva y el otro paralelo al eje de relaciones molares, que se cortarán en un punto cuya abscisa nos dará el valor de  $\underline{A/B}$  en el complejo. Si el compuesto que se forma se disocia de un modo apreciable, la figura representativa se redondea en las proximida-

des del punto de equivalencia. Cuando el complejo es muy débil el vértice es - muy difícil de apreciar, pero a veces se puede agudizar trabajando con solucio- nes de fuerza iónica muy elevada (124).

Para sistemas que presentan una relación molar elevada (es decir  $B/A \gg 5$ ) el método presenta ventajas sobre el de variación continua (116;121).

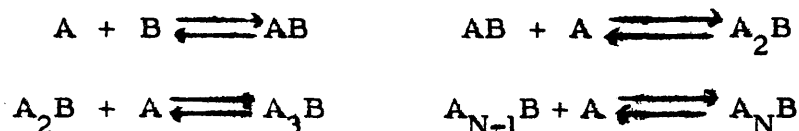
### 1.5.2.- Métodos generales

El primer tratamiento general de los equilibrios múltiples en solución fué pre- sentado por Jacques(125), y el desarrollo subsiguiente se debe en gran parte a Bjerrum, N. y J. (3), Leden (4), Fronaeus (5) y Sillén (126). En lo que sigue trataremos de poner de manifiesto la naturaleza general de alguno de esos mé- todos.

#### 1.5.2.1. Método de Bjerrum

Las relaciones teóricas de este método no están restringidas a la formación de complejos, sino que se puede aplicar a cualquier equilibrio independientemen- te de la naturaleza de las sustancias que reaccionan. Así, se ha empleado con éxito en los equilibrios ácido-base y redox.

Consideremos los equilibrios generales entre un ión metálico, B, y N ligan- dos A:



$K_1, K_2, \dots, K_N$  son las constantes de estabilidad parciales definidas anterior- mente (ecuación[5]), y N el número total de moles de ligando unidos a un ión-gramo del metal.

Bjerrum (3) introduce una función  $\bar{n}$  que representa el grado de formación del sistema, y se define como el número medio de ligandos unidos por mol de metal presente, cualquiera que sea la forma en que este último se encuentre:

$$\bar{n} = \frac{[AB] + 2[A_2B] + \dots + N[A_NB]}{[B] + [AB] + [A_2B] + \dots + [A_NB]}$$

que expresada en función de  $[A]$  y de las constantes de estabilidad parciales:

$$\bar{n} = \frac{K_1[A] + 2K_1K_2[A]^2 + \dots + NK_1K_2 \dots K_N[A]^N}{1 + K_1[A] + K_1K_2[A]^2 + \dots + K_1K_2 \dots K_N[A]^N}$$

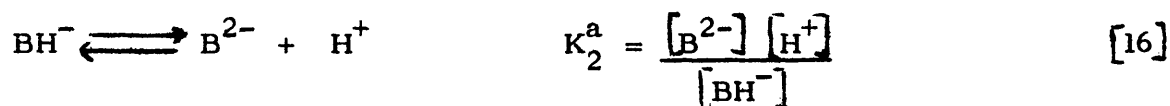
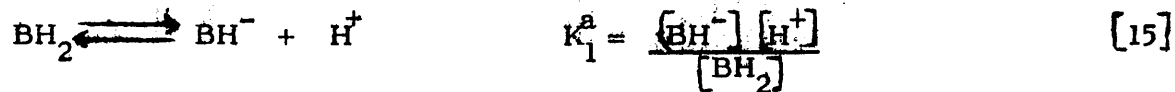
Ahora bien, experimentalmente se determina  $[A]$  de una forma directa o indirecta, y con ello se calcula  $\bar{n}$  de la relación:

$$\bar{n} = \frac{\underline{A} - [A]}{\underline{B}}$$

donde  $\underline{A}$  y  $\underline{B}$  son las concentraciones totales del ligando y metal respectivamente.

De la representación de  $\bar{n}$  frente a  $[A]$ , se pueden tomar no menos de  $N$  pares de valores de  $\bar{n}$ ,  $[A]$  y obtener así un conjunto de  $N$  ecuaciones lineales a partir de las cuales se pueden calcular los valores de  $K_1, K_2, \dots, K_N$ . También se utilizan métodos gráficos para resolver el problema; para ello se llevan a un sistema de coordenadas los valores de  $\bar{n}$  frente a  $pA (= -\log \underline{A})$ , con lo cual se obtiene la llamada "función de formación" de Bjerrum; esta curva de pendiente negativa, para valores de  $pA \longrightarrow 0$  tiende a cortar al eje de  $\bar{n}$  en un punto cuya coordenada representa el número de coordinación máximo,  $N$ , del grupo central. Las constantes  $K_1, K_2, \dots, K_N$  se obtienen a partir de la gráfica determinando los valores de  $pA$  que corresponden a  $\bar{n}=1/2, 3/2, 5/2, \text{ etc.}$

Si consideramos un sistema en que solamente son posibles dos complejos, como sucede en el caso de la dimetilglioxima, en cuyo estudio estamos interesados y que representamos por  $H_2Dm$  o mejor aún  $BH_2$ , tenemos:



donde  $K_1^a$  y  $K_2^a$  son las constantes de disociación ácida de la dimetilglioxima.

El valor de  $\bar{n}$  viene dado por

$$\bar{n} = \frac{2[BH_2] + [BH^-]}{B} \quad [17]$$

representando por  $B$  la concentración total de dimetilglioxima. Teniendo en cuenta que:

$$B = [BH_2] + [BH^-] + [B^{2-}] \quad [18]$$

$$\bar{n} = \frac{2[BH_2] + [BH^-]}{[BH_2] + [BH^-] + [B^{2-}]} \quad [19]$$

Combinando las ecuaciones [15], [16] y [19]:

$$\bar{n} = \frac{2[H^+]^2 + K_1^a [H^+]}{[H^+]^2 + K_1^a [H^+] + K_1^a K_2^a} \quad [20]$$

Cuando  $\bar{n} = 3/2$ , la ecuación [20] nos da:

$$K_1^a = [H^+] - 3 \frac{K_1^a K_2^a}{[H^+]} \quad [21]$$

y si  $K_1^a K_2^a \ll [H^+]$  se tiene  $pK_1^a = pH$  [21a]

Cuando  $\tilde{n}=1$ , la ecuación [20] da:

$$K_1^a K_2^a = [H^+]^2 \quad [22]$$

de donde  $pH = \frac{1}{2}(pK_1^a + pK_2^a)$ .

Finalmente, si  $\tilde{n} = \frac{1}{2}$  de la ecuación [20] tenemos:

$$K_2^a = [H^+] + 3 \frac{[H^+]^2}{K_1^a}$$

donde si  $[H^+] \ll K_1^a$  se tiene que  $pK_2^a = pH$

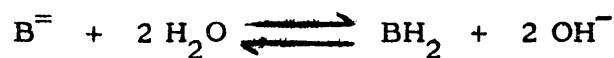
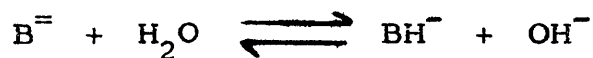
Si no se cumplieran las condiciones supuestas, el valor de  $K_1^a$  se podría calcular de [21] y [22] como sigue:

$$K_1^a = [H^+]_{\tilde{n}=3/2} - 3 \frac{[H^+]_{\tilde{n}=1}^2}{[H^+]_{\tilde{n}=3/2}} \quad [23]$$

$$K_2^a = \frac{[H^+]_{\tilde{n}=1}^2}{K_1^a} \quad [24]$$

El valor de  $\tilde{n}$  se calcula neutralizando la solución  $BH_2$  con  $NaOH$  o por coulombimetría.

Considerando los equilibrios:



tenemos:



y teniendo en cuenta la ecuación [17]:

$$\underline{B}\tilde{n} = \underline{a} - \underline{h} - \underline{A}$$

$$y \quad \tilde{n} = \frac{\underline{a} - \underline{h} - \underline{A}}{\underline{B}} = -\frac{\underline{A}}{\underline{B}} - \frac{\underline{h} - \underline{a}}{\underline{B}}$$

ahora bien:

$$\underline{H} = -(\underline{A} + 2 \underline{B})$$

siendo  $\underline{H}$  = concentración total de  $\text{H}^+$ , por tanto:

$$\tilde{n} = \frac{\underline{H} + 2 \underline{B}}{\underline{B}} - \frac{\underline{h} - \underline{a}}{\underline{B}} = 2 - \frac{\underline{h} - \underline{H} - \underline{a}}{\underline{B}} = 2 - \theta \quad [25]$$

En nuestro caso, la titulación la realizamos por coulombimetría y  $\theta$  se calculó a partir de la ecuación:

$$\theta = \frac{V_o \underline{h} - \mu F_o - \mu F - K_w V_o \underline{h}^{-1}}{V_o \underline{B}} \quad [26]$$

donde  $K_w$  es el producto iónico del agua,

Estas ecuaciones junto con las [23] y [24] las utilizaremos en la parte experimental para determinar la  $K_1^a$  de la dimetilglioxima.

### 1.5.2.2 Método "core + links" de Sillén

El problema general de dar un tratamiento cuantitativo a los equilibrios hidrolíticos es muy viejo y difícil. Sillén ha hecho recientemente uno de los estudios más interesantes en este campo. Parte de las mismas hipótesis utilizadas por Bjerrum y Leden en el tratamiento de equilibrios de complejos mononucleares, más algunas especiales necesarias para que el método resulte útil experimentalmente; es decir, que los datos se puedan tratar de la forma más sencilla y sistemática que permitan las circunstancias.

Sillén (126) considera la formación de complejos polinucleares de una forma muy general. Dos especies reaccionantes en solución, que se designan A y B forman complejos del tipo  $A_p B_q$ . Las concentraciones totales de A y B en solución vienen dadas por:

$$\underline{A} = \underline{a} + \sum_p \sum_q p [A_p B_q] \quad \underline{B} = \underline{b} + \sum_p \sum_q q [A_p B_q]$$

donde  $\underline{a}$  y  $\underline{b}$  son las concentraciones de A y B libres.

Se hacen las suposiciones corrientes sobre actividad, esto es, que las actividades pueden ser sustituidas por concentraciones en todas las expresiones de acción de masas. Así, para



donde  $\beta_{pq}$  es la constante de equilibrio de la reacción. Se introduce ahora otro término que se conoce como suma de complejidad, S:

$$S = \sum_p \sum_q [A_p B_q] = \sum_p \sum_q \beta_{pq} a^p b^q \quad [27]$$

A partir de esta ecuación se puede calcular  $\underline{A} - \underline{a}$ , que es la cantidad de A unido en el complejo:

$$\underline{A} - \underline{a} = \sum_p \sum_q p [A_p B_q] = \sum_p \sum_q p \beta_{pq} a^p b^q = \underline{a} \left( \frac{\partial S}{\partial \underline{a}} \right)_b = \left( \frac{\partial S}{\partial \ln \underline{a}} \right)_b \quad [28]$$

Igualmente la cantidad de B unida en el complejo es:

$$\underline{B} - \underline{b} = \sum_p \sum_q q \beta_{pq} a^p b^q = \underline{b} \left( \frac{\partial S}{\partial \underline{b}} \right)_a = \left( \frac{\partial S}{\partial \ln \underline{b}} \right)_a \quad [29]$$

El número medio de A unido por átomo de B se designa por  $\underline{Z}$

$$\underline{Z} = \frac{\underline{A} - \underline{a}}{\underline{B}} \quad [29 a]$$

y de las ecuaciones [28] y [29], tenemos:

$$\underline{Z} = \frac{\underline{a} \left( \frac{\partial S}{\partial \underline{a}} \right)_b}{\underline{b} \left( 1 + \left( \frac{\partial S}{\partial \underline{b}} \right)_a \right)} = \frac{\left( \frac{\partial (S+b)}{\partial \ln \underline{a}} \right)_b}{\left( \frac{\partial (S+b)}{\partial \ln \underline{b}} \right)_a}$$

Estas ecuaciones son demasiado generales para usarlas en su forma original; para que sean más manejables se hace una suposición más, que es la hipótesis "core + links". Esto se puede apreciar fácilmente en un diagrama p-q. Son posibles todos los valores positivos de las variables, por eso, como se muestra en la Figura 3(a), la intersección de todas las líneas de q entero constante con p entero constante dan los puntos representativos de todos los posibles complejos polinucleares.

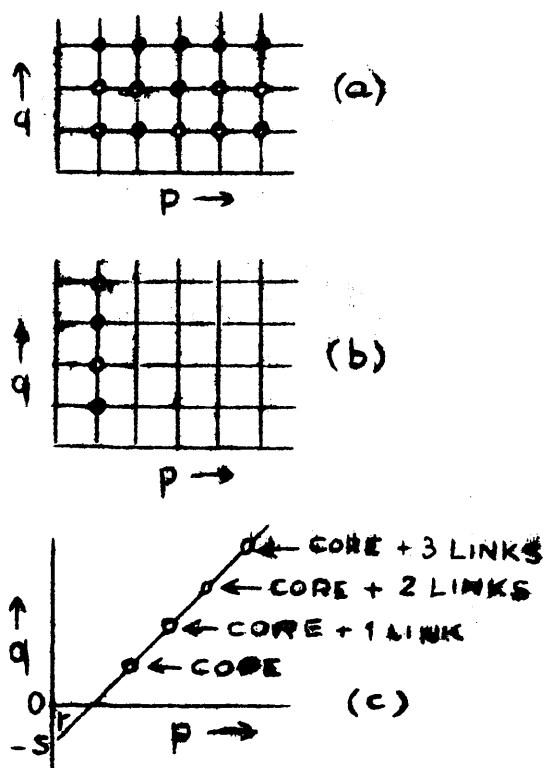
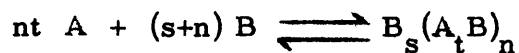


Figura 3.- Diagramas p-q para complejos polinucleares. (a) Cuando están presentes todos los complejos polinucleares posibles. (b) Solo complejos mononucleares. (c) Todos los complejos están formados de acuerdo con la hipótesis "core + links" (126).

Nuestro problema se simplifica considerablemente si conocemos los valores (p,q) de los distintos complejos. Así, el mismo diagrama tendrá la forma de la Figura 3(b) para un sistema en que sólo se forman complejos mononucleares  $A_n B$ , con valores de n de 1, 2, 3 y 4.

La introducción de la hipótesis "core + links" permite una considerable sistematización de estos complejos polinucleares que los podemos escribir en las formas  $A_r(A_t B)_n$  o  $B_s(A_t B)_n$ , donde r, s y t son constantes y n cualquier número entero que haga que p y q sean enteros; por consiguiente, todos los complejos polinucleares se pueden representar por puntos que estarán sobre unas pocas líneas (generalmente una) del diagrama p-q. En la figura 3(c) se muestra un complejo polinuclear formado por un núcleo tal como el  $A_2 B$  que en el curso

de la polimerización se le van añadiendo sucesivos ligandos AB. Esta hipótesis no requiere que estén presentes todos los posibles complejos polinucleares, sino solamente aquellos que hemos llamado del tipo "core + links". Es ahora cuando se puede relacionar la hipótesis con las ecuaciones anteriores más generales, para obtener fórmulas que sean útiles experimentalmente. En su aplicación solo tomaremos en cuenta los complejos polinucleares de la forma  $B_s(A_tB)_n$  y su constante de equilibrio la designaremos por  $\beta_n$



$$[B_s(A_tB)_n] = \beta_n \underline{a}^{nt} \underline{b}^{ns} = \beta_n \underline{b}^s (\underline{a}^t \underline{b})^n = \beta_n \underline{b}^s u^n ; \quad u = \frac{\underline{a}^t \underline{b}}{\underline{b}} \quad [30]$$

Usando estos valores en nuestras ecuaciones [27], [28] y [29], tenemos:

$$S = \underline{b}^s \sum \beta_n u^n = \underline{b}^s \phi(u)$$

$$\underline{A} - \underline{a} = \underline{a} \left( \frac{\partial S}{\partial \underline{a}} \right)_{\underline{b}} = \underline{b}^s u \phi'(u) = \underline{BZ} \quad [31]$$

$$\underline{B} - \underline{b} = \underline{b} \left( \frac{\partial S}{\partial \underline{b}} \right)_{\underline{a}} = \underline{b}^s [s \phi(u) + tu \phi'(u)] \quad [32]$$

Las ecuaciones [30], [31] y [32] constituyen la base de los métodos de cálculo de r y t a partir de los datos experimentales.

En esta teoría, las curvas  $\underline{Z}(\log \underline{a})_{\underline{B}}$ , son de importancia fundamental y los datos experimentales se resumen en una gráfica en que se representa  $\underline{Z} = \frac{\underline{A} - \underline{a}}{\underline{B}}$  como función de  $\log \underline{a}$  para distintos valores constantes de  $\underline{B}$ .

Para la mayoría de los sistemas estudiados, las curvas  $\underline{Z}(\log \underline{a})_{\underline{B}}$  son o paralelas, con un espaciado  $(\Delta \log \underline{a})$  proporcional a  $\Delta \log \underline{B}$ , o coincidentes. Ambos tipos de curvas son fáciles de interpretar en base al mecanismo de condensación "core + links". Para ver la mejor manera de utilizar los datos, es mejor tratar ambos tipos separadamente.

Curvas  $\underline{Z}(\log \underline{a})_{\underline{B}}$  paralelas. Para curvas paralelas tenemos:

$$\frac{\Delta \log \underline{B}}{\Delta \log \underline{a}} = R = \frac{\partial \log \underline{B}}{\partial \log \underline{a}} = \text{const.}; \quad \underline{Z}(\underline{a}^{-R} \underline{B})$$

Como  $\underline{Z}$  debe ser una función de  $\underline{a}^{-R} \underline{B}$ , tenemos:

$$\underline{Z} = \frac{\underline{A} - \underline{a}}{\underline{B}} = \frac{\sum_p \sum_q p \beta_{pq} \underline{a}^p \underline{b}^{q-1}}{1 + \sum_p \sum_q q \beta_{pq} \underline{a}^p \underline{b}^{q-1}}$$

$$\underline{a}^{-R} \underline{B} = \underline{a}^{-R} (\underline{b} + \sum_p \sum_q q \beta_{pq} \underline{a}^p \underline{b}^q) = \underline{a}^{-R} \underline{b} (1 + \sum_p \sum_q q \beta_{pq} \underline{a}^p \underline{b}^{q-1})$$

Si  $\underline{Z}$  es solamente función de  $\underline{a}^{-R} \underline{B}$ , las condiciones necesarias dependen entonces de si  $\underline{b}$  es o no despreciable.

Si  $\underline{b}$  no es despreciable, en la expresión anterior todos los términos  $\underline{a}^p \underline{b}^{q-1}$  deben ser potencias de  $\underline{a}^{-R} \underline{b}$ , lo que aparecerá como un término separado en la última ecuación. Entonces  $p = R(q-1)$  y los complejos "core + links" tienen  $R = r = -t$ ;  $s = 1$ ; es decir,  $B(A_t)_n$  o  $A_{-t}(A_t)_n$  y el espaciado de las curvas da  $r$  y  $t$ .

Si  $\underline{b}$  es despreciable, podemos poner:

$$\underline{Z} = \frac{\underline{A} - \underline{b}}{\underline{B}} = \frac{\sum_p \sum_q p \beta_{pq} \underline{a}^p \underline{b}^{q-1}}{\sum_p \sum_q q \beta_{pq} \underline{a}^p \underline{b}^{q-1}}$$

$$\underline{a}^{-R} \underline{B} \approx \underline{a}^{-R} \underline{b} \left( \sum_p \sum_q q \beta_{pq} \underline{a}^p \underline{b}^{q-1} \right)$$

Si multiplicamos las dos ecuaciones por  $\underline{a}^{-R} \underline{b}$  las sumatorias contendrán los mismos términos  $\underline{a}^{p-R} \underline{b}^q$  y entonces la condición para que  $\underline{Z}$  sea una función de  $\underline{a}^{-R} \underline{B}$  es que todos los términos sean potencias de la misma variable que podemos escribir como  $\underline{a}^{tb}$ , donde t es una constante indeterminada.

De las curvas paralelas se puede deducir que

$$p - R = tq$$

Los complejos "core + links" que hay ahora presentes son de fórmula general

$A_{r-t} (A, B)_n$  donde  $r=R$ . Haciendo uso de los valores límites de  $\underline{Z}$  se puede calcular t:

$$\underline{Z} = \frac{\underline{A} - \underline{a}}{\underline{B}} \begin{cases} \nearrow t + \frac{r}{n_{\max}} & \text{para } \log \underline{a} \text{ decreciente} & \text{si } r > \underline{a} \\ \searrow t + \frac{r}{n_{\min}} & \text{para } \log \underline{a} \text{ creciente} & \underline{b} \ll \underline{B} \end{cases}$$

y siempre que

Curvas  $\underline{Z}(\log \underline{a})_{\underline{B}}$  coincidentes. - Esto quiere decir que  $\underline{Z}$  es función solamente de  $\underline{a}$ , entonces:

$$\left( \frac{\partial \log \underline{B}}{\partial \log \underline{a}} \right)_{\underline{Z}} = \infty$$

que desarrollada en términos de R se hace indefinida. Volviendo a la ecuación

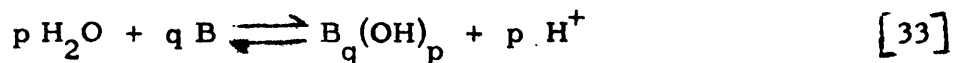
general:

$$\underline{Z} = \frac{\underline{A} - \underline{a}}{\underline{B}} = \frac{\sum_p \sum_q p \beta_{pq} \underline{a}^p \underline{b}^q}{\underline{b} + \sum_p \sum_q q \beta_{pq} \underline{a}^p \underline{b}^q}$$

las condiciones para que  $\underline{Z}$  sea función de  $\underline{a}$  solamente son:

- 1) Si  $\underline{b}$  no es despreciable, es necesario que la sumatoria sea de primer orden con respecto a  $\underline{b}$  para que pueda ser eliminada. En este caso  $q=1$  y los complejos son del tipo  $A_n B$ .
- 2) Si  $\underline{b}$  es despreciable, se puede eliminar en la ecuación anterior utilizando - un solo valor de  $q$ . Los complejos son por tanto homonucleares de la forma  $A_n B$  o  $A_n B_2$ , etc. (si  $p/q$  es constante también lo es  $\underline{Z}$ ).

Cuando se aplican estas ideas a casos específicos, se ve que son de gran utilidad para explicar muchos equilibrios hidrolíticos. En este caso,  $B$  representa el metal y  $A$  es el  $OH^-$ . La reacción de hidrólisis es:



$$[B_q(OH)_p] = \beta_{pq} [H^+]^{-p} [B]^q = \beta_{pq} h^{-p} \underline{b}^q$$

$$y \quad \underline{B} = [B] + \sum_p \sum_q q [B_q(OH)_p] = \underline{b} + \sum_p \sum_q q \beta_{pq} h^{-p} \underline{b}^q \quad [34]$$

$$\underline{BZ} = \sum_p \sum_q p [B_q(OH)_p] = \sum p \beta_{pq} h^{-p} \underline{b}^q \quad [35]$$

$$\eta = \log \left( \frac{\underline{B}}{\underline{b}} \right) = \log (1 + \sum q \beta_{pq} h^{-p} \underline{b}^{q-1})$$

Para obtener los valores numéricos de  $p$ ,  $q$  y  $\beta$ , se necesitan medidas de  $\underline{B}$ ,  $\underline{Z}$ ,  $\underline{b}$  y  $h$  en un intervalo de valores tan amplio como sea posible.  $\underline{B}$  se conoce

a partir de la cantidad de ión metálico total puesto en el sistema,  $\underline{h} = [H^+]$  se mide generalmente con un electrodo de vidrio.  $\underline{Z}$  se obtiene a partir de  $\underline{h}$  suponiendo que el número de protones de la solución es el mismo que se añadió originalmente. Se realizan valoraciones en un medio de fuerza iónica constante muy elevada. El tipo de productos de hidrólisis presentes es mucho más fácil de establecer que las constantes, las cuales se pueden obtener por métodos -- análogos a los utilizados para complejos mononucleares.

Se han propuesto series ilimitadas (31;127-129), para explicar aproximadamente sistemas polinucleares complicados en los que la exactitud de los datos -- experimentales no permiten obtener constantes individuales.

### 1.5.2.3 Método de integración general

La composición media del sistema,  $(\bar{p}, \bar{q})$ , se puede también determinar por el método de integración general (130-133). Consideraremos únicamente reacciones de hidrólisis de iones metálicos que se pueden escribir en la forma [33].

Teniendo en cuenta las funciones R y S,

$$S = \sum_p \sum_q \beta_{pq} b^q h^{-p}$$

$$\underline{BR} = \underline{b} + S$$

y las ecuaciones [34] y [35], Sillén (130) encontró las expresiones:

$$R^{-1} = \left( - \int D \, d\underline{Z} \right)_{\underline{B}} \quad D = \left( \frac{\partial \log \underline{h}}{\partial \log \underline{B}} \right)_{\underline{Z}}$$

$$\ln \underline{b} = \left( \ln \underline{B} - \int D \, d\underline{Z} + \int \underline{Z} \, d \ln \underline{h} \right)_{\underline{B}}$$

con las que se pueden obtener los valores de  $\bar{p}$  y  $\bar{q}$ :

$$\bar{p} = \frac{\sum_p \sum_q p \beta_{pq} b^q h^{-p}}{\sum_p \sum_q \beta_{pq} b^q h^{-p}} = \frac{\underline{B} \underline{Z}}{S}$$

$$\bar{q} = \frac{\sum_p \sum_q q \beta_{pq} b^q h^{-p}}{\sum_p \sum_q \beta_{pq} b^q h^{-p}} = \frac{\underline{B} - \underline{b}}{S}$$

por integración gráfica (131) o por medio del programa MESAK (130;132) solamente en base a las siguientes suposiciones: exactitud de los datos, cumplimiento de la ley de acción de masas y constancia de los coeficientes de actividad.

#### 1.5.2.4 Método de cálculo mediante mapas normalizados (134)

Cuando ya se tiene cierta información sobre los principales complejos predominantes en un sistema, un buen método gráfico para refinar los valores de las constantes de estabilidad y considerar otras especies que existan en pequeña proporción, es el llamado método de ajuste por medio de mapas normalizados.

Los datos en algunas de las formas:  $\log \underline{B} (\log \underline{a})_{\underline{Z}}$  (135),  $\log \underline{BZ} (\log \underline{Ba})_{\underline{Z}}$ ,  $\log \underline{BZ} (\log \underline{Ba}^t)_{\underline{Z}}$  (136), etc., pueden ser comparados por superposición con mapas normalizados contruídos en base a determinadas combinaciones

$(p, q, \beta_{pq})$  de complejos:  $\log \underline{B}^* (\log \underline{\alpha})_{\underline{Z}, K}$ ,  $\log \underline{B}^* \underline{Z} (\log \underline{B}^* \underline{\alpha})_{\underline{Z}, K}$ ,

$\log \underline{B}^* \underline{Z} (\log \underline{B}^* (\underline{\alpha})^t)_{\underline{Z}, K}$ , etc., donde  $(\log \underline{B}^* - \log \underline{B})$ ,  $(\log \underline{\alpha} - \log \underline{a})$ ,

etc., son constantes que se pueden obtener de la posición de mejor ajuste entre las curvas experimentales y los gráficos normalizados. A partir de éstas se puede calcular los valores de las constantes de estabilidad.

### 1.5.2.5 Método de computación digital

Hemos visto que en el estudio de equilibrios complicados, la escuela de Sillón y colaboradores (58) reducen siempre los datos primarios (fem., volúmenes y concentraciones analíticas de reactivos) a la forma  $\underline{Z}(\log \underline{a})_{\underline{B}}$ , que es la disposición más conveniente para deducir sin ninguna hipótesis previa, la fórmula de las especies más importantes existentes, utilizando métodos gráficos convencionales (137) y de ajuste (138).

Sin embargo, con este tipo de métodos el problema principal radica en que consumen demasiado tiempo de cálculo, especialmente cuando se sospecha que en el sistema existen especies en pequeña concentración (135). Además, para la construcción de gráficos normalizados (58; 135; 139), tablas de concentraciones (140), diagramas de distribución de complejos (141), etc., es frecuentemente necesario resolver varias ecuaciones de grado elevado dependiendo de  $p$  y  $q$ .

Ahora bien, con el advenimiento de las computadoras digitales, el cálculo de estos gráficos y la refinación de constantes de estabilidad puede hacerse en mucho menos tiempo debido a la velocidad de estas máquinas (142), lo que permite ensayar diferentes posibilidades para la fórmula de especies existentes en pequeñas cantidades, favoreciendo la exactitud del resultado (143).

En el cálculo de diagramas  $\underline{Z}(\log \underline{a})_{\underline{B}}$ , gráficos normalizados, tablas de concentraciones, etc. (143), la computadora se programa para que utilizando las ecuaciones [34] y [35], con los datos experimentales y los parámetros  $(p, q, \beta_{pq})$ , previamente obtenidos por métodos gráficos, realice el cálculo de forma análoga a cuando el cómputo se lleva a cabo manualmente en una calculadora de mesa (131).

A continuación se dan varios casos frecuentemente usados en el estudio de equilibrios en solución:

<u>Programa</u>	<u>Datos</u>	<u>Parámetros</u>	<u>Incógnitas</u>	<u>Resultado</u>
KUSKA (familia de curvas)	$\underline{B}, \underline{a}$	$p, q, \beta_{pq}, N$	$\underline{b}$	$\underline{Z}(\log \underline{a})_{\underline{B}, \underline{b}, A_p B_q}$
PROKA (mapas normalizados)	$\underline{Z}, \underline{a}$	"	$\underline{B}, \underline{b}$	$\log \underline{B}(\log \underline{a})_{\underline{Z}}$
HALTA (tabla de concentraciones)	$\underline{A}, \underline{B}$	"	$\underline{a}, \underline{b}$	$\underline{a}, \underline{b}, A_p B_q$

Por ejemplo, en el programa KUSKA se calcula  $\underline{Z}$  en función de  $\log \underline{a}$  para una serie de valores constantes de  $\underline{B}$ ; en un intervalo de  $\underline{a}$  experimental y de  $N$  tríos de valores  $(p, q, \beta_{pq})$ . La máquina computa por iteración para cada punto el valor de  $\underline{b}$  que satisface las ecuaciones [34] y [35] e imprime una tabla con  $\underline{B}, \underline{Z}, \log \underline{a}, \underline{b}$  y  $[A_p B_q]$  en el intervalo requerido.

Recientemente se ha impuesto el uso del método de mínimos cuadrados convencional (142; 144; 145), aplicable solamente al caso de complejos mononucleares y el de mínimos cuadrados generalizado (LETAGROP) (143), que es utilizado en sistemas polinucleares donde la cantidad medida experimentalmente no puede ser expresada como una función lineal ni explícita de los parámetros desconocidos (146-148).

Brevemente, los principios de este programa son los siguientes (132): Supongamos se tiene un conjunto de  $n$  datos experimentales  $\underline{Z}(\log \underline{a})_{\underline{B}}$  y de  $N$  constantes de estabilidad  $\beta_{pq}$  que satisfagan las ecuaciones [34] y [35].

Se suponen conocidos exactamente  $\underline{B}$  y  $\log \underline{a}$ . Si  $\underline{b}$  fuese eliminable entre [34] y [35],  $\underline{Z}$  sería una función explícita de  $\underline{B}$ ,  $\underline{a}$  y dichas constantes de equilibrio

$$\underline{Z} = Z(\underline{B}, \underline{a}, \beta_{pq}) \quad [36]$$

El método de mínimos cuadrados considera que la mejor aproximación o -- ajuste de los datos experimentales con el mecanismo propuesto, se logra para aquella combinación de constantes  $\beta_{pq}$  que haga mínima la suma de cuadrados de las diferencias entre cada par de valores de  $\underline{Z}$ , experimental y calculada,

$$U = \sum w(\underline{Z} - Z_{\text{calc}})^2 \quad [37]$$

en donde  $w$  es el peso.

Cuando la ecuación [36] es una función lineal, el mínimo de la ecuación se calcula fácilmente por el método de igualación. Si no es lineal, hay que reducir la a ésto mediante alguna transformación apropiada. Sin embargo, tal tratamiento es difícil de llevar a cabo, especialmente en sistemas de varios complejos, -- donde además  $\underline{Z}$  no puede ser despejada como una función explícita de las otras variables y de los parámetros  $\beta_{pq}$ .

Sillén (147) ha discutido el comportamiento de  $U$  como una función de dichos parámetros  $\beta_{pq}$ :

$$U = U(\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_N) \quad [38]$$

Mediante una computadora se puede calcular  $U$  para distintas combinaciones de  $\beta_N$  y utilizando el hecho de que la función [38] es aproximadamente una ecuación de segundo grado en las proximidades del mínimo  $U_0$ , calcula el valor de éste, sea o no lineal la ecuación [36].

Comienza calculando  $U$  con una combinación aproximada de constantes  $\beta'_{pq}$  obtenida previamente, por ejemplo por métodos gráficos. Variando -- apropiada y sistemáticamente dicha combinación, calcula valores de  $U$  en las cercanías del primero. Suponiendo que  $U$  sea un polinomio de segundo grado en  $(\beta_{pq} - \beta''_{pq})$  (donde  $\beta''_{pq}$  es la mejor de las constantes de equilibrio), calcula sus coeficientes y la posición del mínimo, así como el error medio de  $\underline{Z}$ ,  $\sigma(\underline{Z})$ , y el de las constantes,  $\sigma(\beta)$ .

Como el mejor valor de  $\sigma(\underline{Z})$  viene dado (147) por la expresión:

$$U_0 = \sigma^2(\underline{Z}) (n-N)$$

siendo  $n$  y  $N$  constantes, la bondad del ajuste puede ser alternativamente medida por  $U_0$  o por  $\sigma(\underline{Z})$ .

Con el uso de LETAGROP o cualquier otra versión del método de mínimos cuadrados, lo único que se consigue es ahorrar mucho tiempo de cálculo, ya que con buenos datos, las diferencias obtenidas por métodos gráficos y por -- computación digital son pequeñas en general (147). En todo caso, dada la rapidez con que las computadoras actuales trabajan, es posible en poco tiempo probar muchas combinaciones de más de tres o cuatro especies que es en general el mayor número de complejos que pueden ser detectados en un sistema en equilibrio usando refinamientos gráficos (149).

## II. MATERIAL Y METODOS

## 2.1 M A T E R I A L

### 2.1.1.- Preparación de reactivos

Agua.- Fué bidestilada ( la segunda vez en aparato de vidrio Pyrex con permanganato) y libre de impurezas como  $\text{CO}_2$ , silicatos y cloruros que influyen en las medidas, especialmente potenciométricas. El  $\text{CO}_2$  se eliminó por ebullición o burbujeando argón o nitrógeno exento de  $\text{CO}_2$ . El cloruro fué detectado con  $\text{Ag}^+$  y los silicatos por el ensayo del amarillo de molibdeno. Se guardó en frasco Pyrex.

Perclorato de bario.- A 4 moles de  $\text{HClO}_4$  Merck p.a. (  $d = 1,67$ ) diluidos a doble volumen con agua se le agregaron poco a poco y con agitación 2 moles de  $\text{BaCO}_3$  Merck p.a.; una vez disuelto el  $\text{BaCO}_3$  y en medio ácido hervimos 30 minutos para expulsar el  $\text{CO}_2$ . Luego de neutralizar con solución saturada y caliente de  $\text{Ba(OH)}_2$  Merck p.a. hasta pH 8-9 dejamos en reposo cuatro días para precipitar metales pesados. Se filtró por placa filtrante F y se acidificó con  $\text{HClO}_4$  3M hasta pH aproximadamente 3. La solución fué concentrada hirviendo y agitando hasta la aparición de cristales en las paredes del vaso, dejando entonces de calentar, pero sin interrumpir la agitación para favorecer la formación de cristales pequeños, los cuales se filtraron y lavaron con agua acidulada con  $\text{HClO}_4$ , en placa filtrante M. El producto fué recristalizado en agua acidulada con  $\text{HClO}_4$  a pH 3. De esta forma y en distintas oportunidades se preparó todo el  $\text{Ba(ClO}_4)_2$  necesario.

Perclorato de cobalto.- Un mol de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  Merck p.a. exento de níquel (máximo 0,001%) lo disolvimos en el menor volumen posible de agua y lo filtramos con placa filtrante M. A la solución puesta en una cápsula se le añadieron 2,5 moles de  $\text{HClO}_4$  Merck p.a. ( $d = 1,67$ ) diluidos a doble volumen con agua. A continuación evaporamos hasta casi sequedad calentando con lámpara de infrarrojo. De nuevo se añadió 0,5 moles de  $\text{HClO}_4$  diluido en la misma forma, evaporando a sequedad. Esta última operación fué repetida por lo menos una vez más, hasta comprobar la ausencia de  $\text{NO}_3^-$  con  $\text{FeSO}_4$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . El producto sólido lo pasamos a una placa filtrante M y escurrimos a la trompa; después de lavar con un poco de agua se recristalizó dos veces en agua ligeramente acidulada con  $\text{HClO}_4$ .

Perclorato de plata.- A 0,1 moles de  $\text{AgNO}_3$  Merck p.a. puestos en cápsula de platino se le añadieron 0,1 moles de  $\text{HClO}_4$  Merck p.a. ( $d = 1,67$ ), evaporando con lámpara de infrarrojo hasta casi sequedad. Esta operación se repitió dos veces con 0,05 moles de  $\text{HClO}_4$  y finalmente disolvimos el producto en un litro de agua hervida.

Cianuro de plata.- En un vaso de un litro pusimos 0,0384 moles de KCN Merck p.a. disueltos en 500 ml de agua y añadimos 69,1 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  Merck p.a. ( $d = 0,910$ ); con agitación se agregó también poco a poco la solución obtenida al disolver 0,0368 moles de  $\text{AgNO}_3$  en 250 ml de agua. La solución total se puso en un frasco lavador de un litro por el cual pasamos una corriente de aire previamente lavada con agua. El frasco lavador fué introducido en un baño de solución concentrada de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  para protegerlo de la luz. Calentamos al baño hasta 50-60°C unas 20 horas sin dejar de pasar corriente de aire; filtramos

con placa filtrante F y a continuación lavamos tres veces con agua fría y tres con etanol frío, escurriendo bien el producto, el cual se secó en estufa a 60°C. Se repitió el procedimiento anterior utilizando doble cantidad de todos los reactivos y lavando seis veces con agua y cuatro con etanol.

K [Ag(CN)<sub>2</sub>].- 0,082 moles de AgCN se disolvieron en 25 ml de solución de KCN al 20% (=0,072 moles de KCN) caliente y recién filtrada; se calentó con agitación durante una hora a 65°C; filtramos la solución en caliente con placa filtrante F y la dejamos cristalizar en la nevera; los cristales se separaron por filtración, los lavamos dos veces con poca cantidad de agua fría y los dejamos escurrir. Se purificaron disolviéndolos en agua caliente, filtrando y dejando cristalizar en la nevera (150):

Bis-Dimetilglioximato de cobre(II).- A 200 ml de una solución 1 M de dimetilglioxima y 2 M de NaOH, le añadimos poco a poco 250 ml de solución 0,4 M de CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, ambas en etanol-agua al 1% v/v. En medio alcalino no se separaron los cristales de Cu(HDm)<sub>x</sub> pero al neutralizar con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se obtuvo un precipitado cristalino de color marrón, que después de filtrado por placa filtrante, fué lavado tres veces con etanol-agua al 1% v/v y se secó al aire. Los cristales se guardaron en desecador de CaCl<sub>2</sub>.

El análisis de los cristales se realizó determinando su contenido en cobre y dimetilglioxima. Lo primero por electroanálisis, después de destruir la parte orgánica con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado y persulfato amónico (151) obteniendo una relación molar de dimetilglioxima (calculada por diferencia) a cobre de 1,98<sup>±</sup>0,03. La dimetilglioxima unida al cobre fué precipitada a pH 10-11 como Ni(HDm)<sub>2</sub> con un exceso de níquel(II).

Se procedió de la siguiente manera: Unos 0,5 g de dimetilglioximato de cobre(II) pesados exactamente, se disolvieron en caliente con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> diluído,

agregando  $\text{NH}_4\text{OH}$  4 N hasta pH 10-11 y llevando a un volumen de 200 ml; a continuación se añadió una cantidad equivalente de solución 0,05 M de  $\text{NiSO}_4$  (34 ml) y un ligero exceso; se calentó el precipitado a 60°C durante una hora, y ajustamos de nuevo el pH entre 10-11. El precipitado de  $\text{Ni}(\text{HDM})_2$  filtrado a través de un filtro tarado, fué lavado con agua caliente y secado en estufa a 110°C hasta peso constante; de esta forma la relación molar dimetilglioxima a cobre(II) -- (calculado este último por diferencia) es  $1,9 \pm 0,1$ .

### 2.1.2.- Purificación de reactivos

Mientras no se indique lo contrario, todos los reactivos utilizados fueron Merck p.a. y se sometieron a purificación los siguientes:

Nitrato sódico.- Siete moles de  $\text{NaNO}_3$  disueltos en un litro de agua se llevaron a pH 8 con solución de NaOH; después de dejar en reposo durante cuatro días se filtró por placa filtrante F. A continuación llevamos a pH 3 con  $\text{HNO}_3$ , concentramos a mitad de volumen y dejamos enfriar; tanto la concentración de la solución como el enfriamiento se hizo sin dejar de pasar corriente de nitrógeno. El producto se recristalizó dos veces.

Acido clorhídrico.- El HCl (d = 1,16) se purificó por destilación de la mezcla azeotrópica.

Acido nítrico.- El  $\text{HNO}_3$  (d = 1,40) se purificó por destilación de la mezcla azeotrópica.

Hidróxido bórico.- El producto fué recristalizado dos veces disolviéndolo en agua exenta de  $\text{CO}_2$ , filtrando en atmósfera inerte y dejando cristalizar, siempre en ausencia de  $\text{CO}_2$ . Los cristales formados se pusieron en un frasco de polietileno y se disolvieron en agua bidestilada y hervida a través de la cual pasamos una corriente de argón.

Bicarbonato potásico.- El producto sólido lo disolvimos en agua a 65-70°C en atmósfera de CO<sub>2</sub> y lo enfriamos a 15°C sin interrumpir la corriente de CO<sub>2</sub>; los cristales se lavaron dos veces con agua en la placa filtrante y fueron secados en un desecador que contenía H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y atmósfera de CO<sub>2</sub> (152).

Nitrato de cobalto.- El producto se recrystalizó dos veces en agua.

Sulfato cúprico.- El producto se recrystalizó dos veces en agua.

2-Nitroso-1-naftol.- El producto fué recrystalizado en cloroformo (39).

Los reactivos hidróxido sódico, etanol absoluto Merck p.a. y cromatografía, acetona Merck p.a. y cromatografía, entre otros, fueron utilizados sin ulterior purificación.

### 2.1.3.- Preparación y valoración de soluciones

Todas las soluciones ácidas se guardaron en frascos Pyrex, mientras que las alcalinas lo fueron en botellas de polietileno de paredes gruesas.

Solución concentrada de Ba(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.- A partir del producto purificado se preparó la solución en agua hervida; se pesaron tres alícuotas para determinar el ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> total con el Cambiador de iones I (cambiador de cationes fuertemente ácido) Merck p.a., valorando la acidez con solución de NaOH de concentración conocida, frente al indicador rojo de metilo-verde de bromocresol, el cual fué preparado mezclando tres volúmenes de una solución en etanol de verde de bromocresol al 0,1%, con un volumen de otra también en etanol, de rojo de metilo al 0,2%. La concentración de ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> fué 4.040 mM\*.

Solución concentrada de  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ .- Se preparó disolviendo el producto purificado en agua hervida; el  $\text{ClO}_4^-$  total se determinó de la misma manera que en el caso anterior, y el cobalto por electroanálisis (151) añadiendo en cada determinación 1 g de sulfato de hidracina como despolarizador. Las concentraciones fueron:  $\text{ClO}_4^- = 3.881 \text{ mM}^*$  y  $\text{Co}^{2+} = 1.934 \text{ mM}^*$ . La exactitud de la determinación de  $\text{ClO}_4^-$  es suficiente para ajustar el medio iónico pero no lo es para determinar H.

Solución de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ .- La solución concentrada del  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  purificado, fué valorada con solución de HCl de concentración conocida utilizando la mezcla de indicadores rojo de metilo-verde de bromocresol. A partir de ella y tomando las precauciones convenientes se prepararon las soluciones utilizadas en el --trabajo.

Solución de NaOH.- Se preparó aproximadamente 100 mM y se valoró con HCl de concentración conocida utilizando la mezcla de indicadores rojo de metilo-verde de bromocresol.

Solución de HCl.- Se preparó solución aproximadamente 100 mM y se valoró con  $\text{KHCO}_3$  (152) utilizando la mezcla de indicadores ya citada.

Solución de 2-nitroso-1-naftol.- Por pesada del producto purificado se preparó una solución 5,00 mM en etanol absoluto o en acetona, a partir de la cual y por dilución con agua y medio iónico obtuvimos las soluciones de la composición deseada.

Solución de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ .- Se preparó a partir del producto sólido purificado y se valoró por electroanálisis (151) el cobalto, siendo su concentración 84,0 mM.

Solución de  $\text{CuSO}_4$ . - A partir del producto purificado se preparó una solución cuyo contenido en cobre valorado por electroanálisis (151) fué 98,3 mM.

Solución de  $\text{NaNO}_3$ . - Con el producto sólido purificado se preparó una solución 100 mM en los disolventes etanol-agua y acetona-agua de composición en volumen del 10; 20; 50 y 90% de etanol y acetona en cada caso.

Solución de dimetilglioxima. - Fué preparada por pesada directa del reactivo en el momento de ser usada.

Soluciones reguladoras. - Se prepararon de ácido acético-acetato sódico y de fosfato monopotásico-fosfato disódico (153) ajustando sus concentraciones a la fuerza iónica deseada.

#### 2.1.4.- Calibrado del material de vidrio

Las buretas, balones aforados y pipetas fueron contrastados en una habitación termostatada a 25°C por pesada con agua hervida, a 25°C y siguiendo las indicaciones generales de Kolthoff y Steinger (152). En las buretas de 50 ml o 20 ml se pesó cada 3 ml, en las de 10 ml cada 2 ml; las pipetas se pesaron tres veces. Los errores encontrados fueron de varias décimas del porcentaje.

En la limpieza se empleó mezcla sulfocrómica ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ), aclarando con agua corriente filtrada, destilada y bidestilada. Las buretas se secaron con aire filtrado, el resto del material en la estufa con excepción del calibrado.

## 2.2 METODOS

### 2.2.1 Espectrofotometría

Para medir la absorción de la luz en las regiones visible y ultravioleta se ha utilizado un espectrofotómetro Beckman DU con prisma de cuarzo (154). Empleamos lámpara de hidrógeno hasta 320 m $\mu$  y de tungsteno por encima de esa longitud de onda, utilizando un filtro hasta 400 m $\mu$  y un fototubo sensible al azul hasta 625 m $\mu$  y otro sensible al rojo para longitudes de onda superiores a esta última. La escala de longitudes de onda fué calibrada con una lámpara de mercurio Beckman 2260, según el manual de instrucciones.

Las cubetas de cuarzo, de 1,00 cm de paso de luz, fueron contrastadas; estaban provistas de tapón esmerilado para evitar en lo posible la variación de la composición de las soluciones durante las medidas. El compartimiento de las cubetas fué mantenido a 25°C  $\pm$  0,3°C mediante termoespaciadores Beckman alimentados con agua bombeada a través de ellos procedente de un baño con temperatura controlada en  $\pm$  0,05°C. En general, los espectros y demás medidas de absorción se hicieron frente a un blanco formado por el disolvente con el medio iónico.

### 2.2.2 Electroforesis sobre papel

Se ha utilizado un aparato Reco E-800-2 que consiste de una fuente de poder regulable entre 0 y 750 voltios y una cubeta de 35 x 21 cm. Los experimentos se han realizado colocando unos 10  $\mu$ l de solución del compuesto sobre tiras de papel Whatman N $^{\circ}$  3MM de 8 cm de ancho, las cuales fueron lavadas previamente con el electrolito que fué una solución reguladora de ácido acético-acetato só-

dico de pH 5,0. La aplicación de la muestra se hizo a lo largo de una línea situada en el centro del papel (155). Se sometió a una diferencia de potencial de 500 voltios durante 5½ horas, siendo la intensidad de corriente de 45 mA. A continuación se sacó el papel del aparato y se dejó secar a temperatura ambiente. La posición de la mancha se detectó por su propio color.

### 2.2.3 Culombimetría

La valoración culombimétrica (156) emplea la electrolisis para producir un reactivo (en nuestro caso  $\text{OH}^-$ ), que reaccione estequiométricamente con la sustancia que se va a determinar ( $\text{H}^+$  y  $\text{Co}^{2+}$ , en los equilibrios hidrolíticos - que consideraremos más adelante). La cantidad de sustancias ( $\mu$  equivalentes) que ha reaccionado se calcula por medio de la ley de Faraday a partir del número de culombios que han pasado a través de la solución, los cuales se determinan midiendo el tiempo (segundos) que dura la electrolisis en la culombimetría a intensidad (Amperios) constante:

$$\mu F = \frac{it 10^6}{96493}$$

Los requerimientos fundamentales de una valoración culombimétrica son - que la reacción electródica que produce el reactivo tenga una eficiencia de corriente del 100%, y que el reactivo formado reaccione estequiométrica y preferentemente con rapidez con la sustancia que se está valorando.

Son excelentes la precisión y exactitud de la culombimetría, y el método se puede aplicar a cantidades que varían entre 100 mg y unas centésimas de  $\mu\text{g}$  en volúmenes del orden de 10 a 50 ml, con errores en las valoraciones de los  $\mu\text{g}$  de unas décimas por ciento.

La valoración de ácidos puede tener lugar por reducción directa del  $H^+$  en el cátodo de platino, o a través del  $OH^-$  producido por reducción del agua. Lo primero ocurre cuando la densidad de corriente es inferior a la densidad de corriente límite para la concentración de  $H^+$  existente, aunque desde el punto de vista estequiométrico no tiene importancia si la valoración procede directamente por reducción de  $H^+$  o indirectamente generándose  $OH^-$ . La eficiencia de la valoración se mantiene en 100% hasta densidades de corriente indefinidamente grandes.

Se ha utilizado un coulombímetro Metrohm que fué calibrado con resistencias Leeds Northrup 4020 B de  $1 \Omega$  y 4025 B de  $10 \Omega$  frente al potenciómetro Leeds Northrup K-3.

Hemos empleado un ánodo de plata en combinación con un cátodo de platino en la siguiente celda electrolítica (157;158) :

(ánodo)  $Ag/BaCl_2$  100 mM,  $Ba(ClO_4)_2$  1400 mM/ $Ba(ClO_4)_2$  1500 mM/solución en equilibrio/Pt (cátodo), que dispuesta en un puente Wilhelm (159) ha sido conectada al coulombímetro Metrohm. De esta forma se genera  $OH^-$  en el vaso de reacción a partir de las siguientes reacciones:



#### 2.2.4 Potenciometría

En las experiencias potenciométricas se usó el siguiente material:

Potenciómetros:

a) Leeds Northrup, tipo K-3, para las medidas con electrodos de  $Pt(H_2)$ , con precisión de  $\pm 0,01$  mV.

b) Radiometer PHM4 para medidas con electrodo de vidrio, con precisión de  $\pm 0,1$  mV, que fué calibrado frente al Leeds Northrup K-3.

O sea que hemos medido  $\underline{h}$  (= concentración de  $H^+$  en equilibrio), con electrodos de vidrio e hidrógeno; este último tiene el inconveniente de alcanzar el equilibrio más lentamente que el primero, sobre todo en regiones de pH no tamponadas, por lo cual se usó más convenientemente el de vidrio.

#### 2.2.4.1. Preparación de electrodos

Electrodo de hidrógeno (160).- Una lámina rectangular de platino de aproximadamente  $1 \text{ cm}^2$  se soldó a un alambre del mismo metal cuyo extremo estaba a su vez soldado a otro de cobre. Dicho alambre se introdujo en un tubo de vidrio - que se cerró por el extremo próximo al platino de forma que la soldadura Pt-Cu quedó uno o dos centímetros por encima del cierre. La lámina de platino fué lavada con  $\text{HNO}_3$  concentrado, agua y etanol y por último flameada en un mechero de alcohol, cubriéndola después con negro de platino por electrolisis.

La solución para platinar se preparó pesando 20 mg de acetato de plomo y 1 mg de ácido cloroplátnico que fueron disueltos en 30 ml de agua a la que se añadieron 0,1 ml de HCl 100 mM (160).

La electrolisis se realizó durante un minuto con una intensidad de corriente entre 100 y 200 mA; luego se saturó de hidrógeno electrolizando una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluido durante unos 15 minutos a intensidad de 200 mA.

Electrodo de vidrio.- Utilizamos electrodos de vidrio Beckman N° 40498 conservados en HCl 0,1 M.

Electrodo de plata-cloruro de plata.- Se preparó según el procedimiento de Brown (150). Una espiral de platino de aproximadamente 1 cm de longitud, sol-

dada al extremo de un tubo de vidrio, fué recubierta de plata por electrolisis de una solución de  $K [Ag(CN)_2]$  al 1% durante 14 horas a intensidad de 0,5 mA. La solución no debe contener HCN libre, reduciendo su presencia al mínimo mediante la adición de suficiente solución de  $AgNO_3$  diluida para producir un ligero precipitado de  $AgCN$  que es separado por decantación. El ánodo de platino - se separó del cátodo mediante un tabique poroso a fin de evitar la contaminación producida por los productos de la reacción anódica. Se lavó el electrodo cuidadosamente con agua y se dejó sumergido en ella hasta que fué clorado, lo que se hizo por electrolisis de una solución de  $HCl$  0,1 M con una intensidad de 0,1 mA durante una hora, esta vez como ánodo.

Se prepararon simultáneamente cuatro electrodos que fueron probados midiendo sus potenciales relativos frente a una solución de  $AgNO_3$  0,1 M colocada en un vaso de seis bocas, dos de las cuales no fueron utilizadas. Las medidas se hicieron con un potenciómetro Leeds-Northrup K-3, y se encontró que la diferencia de potencial entre los electrodos (1)-(3) y (2)-(4) era respectivamente 11  $\mu V$  y 18  $\mu V$ .

#### 2.2.4.2 Pilas de medida

La concentración de  $H^+$  en equilibrio ( $=h$ ) fué medida usando la pila :  
 $Pt, H_2/H^+ \text{ 0-100 mM, } Co^{2+} \text{ 0-1500 mM, } Ba^{2+} \text{ 1500-0 mM, } ClO_4^- \text{ 3000 mM//REF [39]}$   
 donde REF =  $Ba(ClO_4)_2 \text{ 1500 mM/Ba(ClO}_4)_2 \text{ 1490 mM, } AgClO_4 \text{ 20 mM/Ag, AgCl}$

En general, la mayor parte de las medidas se hicieron, sin embargo, mediante la pila

REF// $Co^{2+} \text{ } \underline{B} \text{ mM, } Ba^{2+} \text{ (1500-}\underline{B}\text{) mM, } H^+ \text{ } \underline{H} \text{ mM, } ClO_4^- \text{ 3000 mM/electrodo de vidrio [40]}$

con dos electrodos de vidrio. Ambas pilas fueron dispuestas en sendos puentes de Wilhelm (159)

### 2.2.4.3 Determinación de $\underline{H}$ y $\underline{h}$

Los análisis previos dieron una aproximación bastante buena del valor de  $\underline{H}$ , concentración total (analítica) de  $H^+$ , en cada solución utilizada en los experimentos de equilibrios. Para un análisis final se efectuó una valoración ácido-base basada en la medida de fem. Como el error fué pequeño, no tiene importancia la decisión de cuál de las soluciones se supone correcta, aunque los cálculos se simplifican algo si el error se atribuye a la solución original puesta en el vaso, y por tanto se consideró correcta la solución de la bureta.

Con un electrodo muy sensible a  $\underline{h}$ , concentración de  $H^+$  en equilibrio, tenemos

$$E = E_0 + j\underline{h} + 59,154 \log \underline{h} \quad (25^\circ C) \quad [41]$$

donde  $E_0$  (= potencial normal) y  $j$  (= potencial de unión líquida) son constantes.

Corrientemente  $j$  tiene el mismo valor para todos los electrodos en cada medio;  $E_0$  puede variar algo con el tiempo y por tanto se determinará en cada valoración. Si se realiza el experimento de valoración en ausencia de cualquier ión metálico (por tanto, solo el medio iónico, ácido y base), se obtiene el  $E_0$  para ese día,  $j$  y una comprobación de la concentración de las soluciones ácida o básica.

Los diagramas de Gran (161) se aplicaron a la valoración de un ácido fuerte de la siguiente manera: el potencial de las pilas [39] y [40] obedece a la ecuación

$$E = E'_0 + 59,15 \log \underline{h} \quad \text{donde } E'_0 = E_0 + j\underline{h} \quad [42]$$

que se puede escribir

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &= \mathcal{E}_o + \log \underline{h} & \text{donde } \mathcal{E} &= E/59,15 \\ 10^{\mathcal{E}} &= 10^{\mathcal{E}_o} \frac{V_o \alpha' + V H_o}{V_o + V} & \text{siendo } \underline{h} &= \frac{V_o \alpha' + V H_o}{V + V_o} \end{aligned} \quad [43]$$

y  $V_o$  (= volumen inicial del medio),  $V$  (= volumen de la solución valorante) y  $H_o$  (=acidez de la solución valorante) conocidos, y  $\alpha'$  (=acidez del medio) y  $\mathcal{E}_o$  las incógnitas. Finalmente, a partir de la ecuación

$$G = (V_o + V) 10^{\mathcal{E}} = 10^{\mathcal{E}_o} (V_o \alpha' + V H_o) \quad [44]$$

representando  $G$  frente a  $V$  se obtiene una recta de pendiente  $H_o \cdot 10^{\mathcal{E}_o}$  y abscisa en el origen  $V_e = -V_o \alpha' / H_o$ . De esta forma calculamos gráficamente  $\alpha'$  y  $\mathcal{E}_o$ .

También se valoró la acidez por culombimetría a intensidad constante (157;158) ( $i = 0,03; 0,1$  mA); en este caso  $\underline{h} = (\mu F_o - \mu F) / V_o$  siendo  $\mu F_o$  la acidez expresada en microfaradios en el volumen  $V_o$  del medio iónico y  $\mu F$  los correspondientes a la corriente pasada.

La ecuación [43] se puede escribir

$$10^{\mathcal{E}} = 10^{\mathcal{E}_o} \cdot V_o^{-1} (\mu F_o - \mu F) \quad [45]$$

y una representación de  $10^{\mathcal{E}}$  en función de  $\mu F$ , debe dar una recta de abscisa en el origen  $\mu F_e = \mu F_o$  y pendiente =  $10^{\mathcal{E}_o} \cdot V_o^{-1}$ , lo que permite calcular gráficamente  $\mu F_o$  y  $\mathcal{E}_o$ .

Una vez determinado el valor de  $V_e$  o  $\mu F_o$  mediante el diagrama de Gran, se calcularon los valores correctos para  $\underline{H} = \underline{h}$  en cada punto de la valoración.

Entonces representando  $E - 59,15 \cdot \log h$  frente a  $h$  obtuvimos una línea recta que nos dió  $j$  y  $E_0$  como pendiente y ordenada en el origen respectivamente.

Si conocemos  $E_0'$  (o  $E_0 + jh$ ), el valor de  $E$  medido para cualquier solución (incluso las que contienen iones metálicos) nos permite calcular el valor de  $h$  utilizando la ecuación [42] (o la [41]).

El valor de  $H$  en las soluciones de las sales metálicas se determinó de una manera similar mediante valoración ácido-base y diagrama de Gran.

A continuación resumimos en las Tablas III, IIIa y IV, y en las Figuras 4 y 5, los procedimientos que hemos empleado para determinar en cada experimento el valor de  $V_e$  o  $\mu F_0$  y el de  $E_0'$ .

TABLA III.- Diagrama de Gran: determinación de  $V_e$  (Figura 4)

$V_0 = 20,01$  ml de  $Ba(ClO_4)_2$  1.500 mM  $Ba(OH)_2$  32,0 mM  $Co(II)$  600 mM

$V_{cobalto}$	$V_{Ba(OH)_2}$	$V_{total}$	$-E_v$	$-\epsilon$	$10^{\epsilon+2}$	$V_{total} \cdot 10^{\epsilon+2}$
20,02	0,00	40,03	88,1	1,489	3,240	129,7
21,02	1,01	42,04	93,8	1,586	2,595	109,1
22,02	2,02	44,05	100,0	1,691	2,039	89,8
23,02	3,03	46,06	106,8	1,806	1,565	72,1
24,02	4,04	48,07	115,2	1,948	1,128	54,2
25,02	5,05	50,08	126,2	2,134	0,735	36,8
25,52	5,55	51,08	132,9	2,247	0,567	29,0
26,02	6,06	52,09	144,0	2,435	0,368	19,2
26,52	6,56	53,09	159,3	2,693	0,203	10,8
27,03	7,06	54,10	209,8	3,547	0,028	1,5

TABLA IIIa.- Determinación analítica de  $E_o'$

$V_o = 20,01$  ml       $\alpha' = 16,80$  mM       $Ba(OH)_2$  32,0 mM

$V_{cobalto}$	$V_{Ba(OH)_2}$	$V_{total}$	$\mu M$ de H añadidos	$\mu M$ de OH añadidos	$H$ (mM)	$-\log H$	$-59,15 \log H$	$-E_v$	$E_v = 59,15 \log H$	$E_o'$
20,02	0,00	40,03	336,3	0,0	8,40	2,076	122,8	88,1	34,7	34,3 ± 0,6
21,02	1,01	42,04	353,1	64,5	6,86	2,163	128,0	93,8	34,2	
22,02	2,02	44,05	369,9	129,1	5,47	2,262	133,8	100,0	33,8	
23,02	3,03	46,06	386,7	193,6	4,19	2,378	140,6	106,8	33,8	
24,02	4,04	48,07	403,5	258,1	3,03	2,519	149,0	115,2	33,8	
25,02	5,05	50,08	420,3	322,6	1,95	2,720	160,9	126,2	34,7	
25,52	5,55	51,08	428,8	354,8	1,45	2,839	167,9	132,9	35,0	
26,02	6,06	52,09	437,2	386,9	0,97	3,016	178,4	144,0	34,4	

TABLA IV.- Diagrama de Gran.- Determinación de  $\mu F_o$  (Fig. 5)

$V_o = 40,06$  ml      Cobalto 300 mM      Gas  $H_2$

$i$ (mA)	$t$ (minutos)	$\Sigma t$ (seg.)	$\Sigma \mu F$	$-E_{u_1}$	$-E_{u_2}$	$-E_{u_1}$	$\epsilon_{u_1}^{u_2}$	$-E_{u_2}$	$10^{\epsilon_{u_2}^{u_1}}$
0	0	0,0	0,0000	166,7	163,9	2,8181	15,20	2,7707	16,95
0,1	22'+0,05"	1.320,05	1,3680	168,3	165,5	2,8451	14,29	2,7978	15,93
0,1	18'+2"	2.402,05	2,4894	169,7	167,0	2,8688	13,53	2,8231	15,03
0,1	19'+57,90"	3.599,95	3,7308	171,2	168,7	2,8941	12,76	2,8519	14,06
0,1	20'	4.799,95	4,9744	172,9	170,2	2,9229	11,94	2,8772	13,27
0,1	21'	6.059,95	6,2802	174,8	172,1	2,9550	11,08	2,9094	12,32
0,1	20'	7.259,95	7,5238	176,7	173,9	2,9871	10,30	2,9398	11,49
0,1	19'+0,10"	8.400,05	8,7053	178,6	175,8	3,0192	9,57	2,9719	10,67

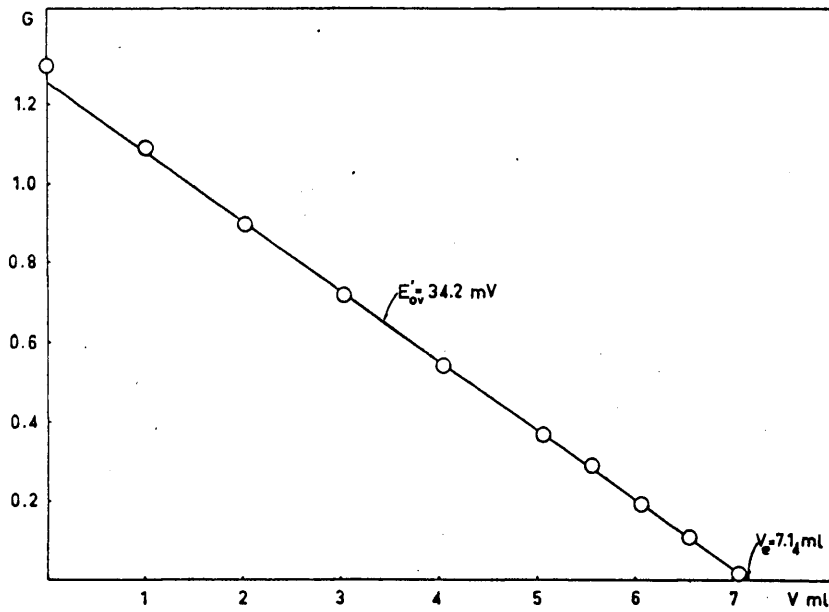


Figura 4.- Diagrama de Gran. Determinación de  $V_e$  y  $E'_0$ .

$$\alpha' = -V_e H_o V_o^{-1} \qquad \alpha' = - \frac{7,14 (-2 \times 32,0)}{20,01 + 7,14} = 16,80$$

$$\text{Pendiente} = 10^{\epsilon_o} (\alpha' + H_o) = - \frac{1,271}{7,14} = - 0,178$$

$$10 = \frac{0,178}{7,14 - 32,0 \times 2} = 3,779 \qquad \epsilon_o = 0,577 \qquad E'_0 = 34,2$$

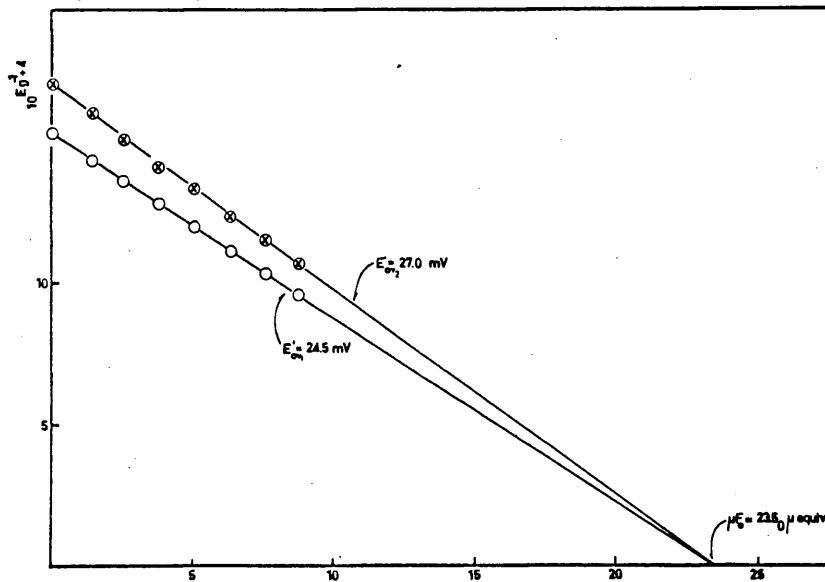


Figura 5.- Diagrama de Gran. Determinación de  $\mu F_o$  y  $E'_0$ . Cada serie de puntos corresponde a un electrodo de vidrio utilizado en el mismo experimento.

$$\text{Pendiente} = 10^{\xi_{ov}} \cdot V_o^{-1} \cdot 10^{-3}$$

$$\text{Pendiente}_1 = \frac{15,20}{23,50} \cdot 10^{-4}$$

$$\xi_{ov_1} = 0,414$$

$$E'_{ov_1} = 24,5$$

$$\text{Pendiente}_2 = \frac{16,78}{23,50} \cdot 10^{-4}$$

$$\xi_{ov_2} = 0,457$$

$$E'_{ov_2} = 27,0$$

Las valoraciones ácido-base con hidróxido bórico para determinar  $E'_o$  y las efectuadas para obtener datos  $Z(\log h)_B$  (ecuación [29a]) se realizaron en un vaso de seis bocas para las siguientes conexiones: puente salino tipo Wilhelm lleno de  $Ba(ClO_4)_2$  1500 mM, electrodo de hidrógeno, bureta con  $Ba(ClO_4)_2 + Ba(OH)_2$ , bureta con  $Co(ClO_4)_2 + Ba(ClO_4)_2$ , salida de gases y electrodo de vidrio.

En la valoración de la acidez por coulombimetría a intensidad constante, también se utilizó un vaso de seis bocas para las conexiones: puente salino de electrolysis, puente salino de electrodo de referencia, cátodo de platino, entrada y salida de hidrógeno, electrodo de vidrio<sub>1</sub> y electrodo de vidrio<sub>2</sub>. Véase Figura 6.

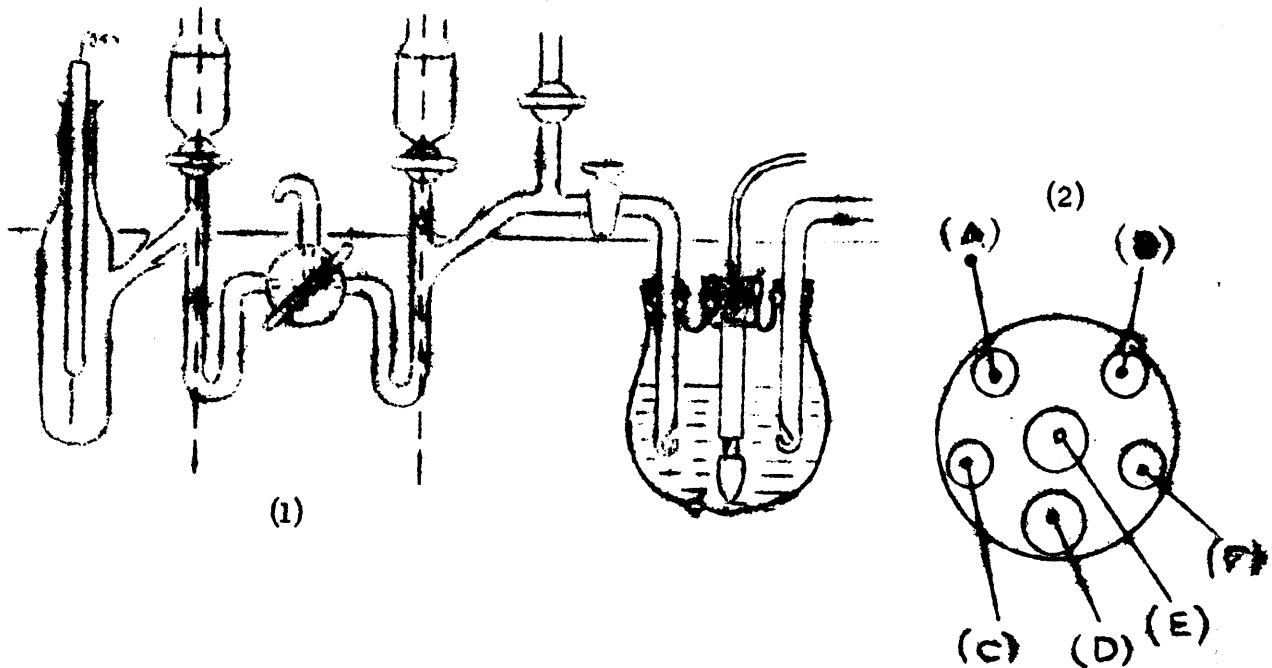


Figura 6.- (1) Puente "Wilhelm" (2). Los extremos limitados por las líneas de trazos se doblan perpendicularmente al plano del papel.  
 (2) Proyección del vaso de reacción, en las bocas (A) y B) se introduce el puente Wilhelm; en D) y E) los electrodos de vidrio; en F) el cátodo de platino para electrolysis, y en C) la entrada y salida -- de gas.

Durante los experimentos, todo el conjunto, puentes y vaso de reacción, montados en un esqueleto metálico, se mantuvo sumergido en un termostato de parafina, dentro de una habitación también termostatada, manteniendo todo a  $(25 \pm 0,1)^{\circ}\text{C}$ .

Todos los experimentos se hicieron en atmósfera de hidrógeno para mantener el  $\text{Co}^{2+}$  en ese estado de valencia. El gas se hizo pasar inicialmente por una columna de catalizador BASF, activado, para la eliminación de oxígeno y otras impurezas oxidantes, luego pasaba por una batería de frascos lavadores conteniendo:

- a) solución de  $\text{V}^{2+}$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 10%
- b) solución de  $\text{NaOH}$  al 10%
- c) medio iónico ( $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  1500 mM )
- d) igual al anterior

De esta forma se logra purificar el hidrógeno y al mismo tiempo se satura de vapor de agua antes de llegar al vaso de reacción.

### **III. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION**

## RESULTADOS Y DISCUSION

De acuerdo con los problemas planteados en la parte general (páginas 19, 28 y 31 ), esta parte experimental tiene por objeto determinar las especies que existen en solución y calcular las correspondientes constantes de estabilidad de los sistemas:

- A) Cobalto(II)-2-Nitroso-1-naftol en mezclas de etanol-agua y acetona-agua del 50 y 90% v/v,  $\text{NaNO}_3$  20 mM y 25°C
- B) Cobalto(II)- $\text{OH}^-$  en  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  1500 mM y 25°C
- C) Cobre(II)-Dimetilgloxima en etanol-agua al 1% v/v, tampón de acetatos 100 mM y 25°C.

### 3.A COMPLEJOS DE COBALTO(II) CON 2-NITROSO-1-NAFTOL (2-ni-1-na)

En esta parte estudiamos a través de los espectros de absorción del cobalto(II), del 2-ni-1-na y de la mezcla de ambos, si la reacción da lugar a la formación de uno o más complejos, la elección de las longitudes de onda más adecuadas para seguir su formación y en base a esos datos y a los métodos existentes determinamos su composición y constantes de estabilidad.

Para formar el compuesto complejo se mezclaron volúmenes conocidos de solución diluida de nitrato de cobalto en agua, de reactivo (2-ni-1-na) en etanol absoluto o en acetona y de nitrato potásico en el disolvente (etanol-agua o acetona-agua al 50 y 90% v/v), completando el volumen total con disolvente, - etanol absoluto o acetona según sea el caso; se ajustó el pH añadiendo con micropipeta  $\text{HNO}_3$  o  $\text{NaOH}$  de concentración aproximada a 1000 mM, 100 mM y 10 mM, de manera que la variación de volumen fuera prácticamente desprecia-

ble, y se dejó en reposo fuera de la luz unas 24 horas para que la reacción alcance el equilibrio antes de realizar las medidas en el espectrofotómetro,

Ensayos previos demostraron que los productos de la reacción presentaban un máximo de absorción a 365 m $\mu$ , el cual ha sido utilizado para fijar la composición del disolvente y el tiempo de equilibrio.

Se ensayaron mezclas de etanol-agua al 10, 20, 50 y 90% en volumen de etanol, y se midió frente al tiempo la densidad óptica de la solución que contenía cobalto(II) y 2-ni-1-na. Como quiera que a 365 m $\mu$  también presenta absorción el reactivo, ésta se corrigió utilizando un blanco que contenía igual concentración que la muestra, el mismo pH (=5,5) y fuerza iónica (=20 mM). Los resultados se muestran en las Figuras 7 y 8.

Se observa que en etanol al 90% la reacción alcanza su valor máximo unas tres horas después de la mezcla de los reactivos y la absorción se mantiene -- constante hasta por lo menos 6 días; en etanol al 50% prácticamente se alcanza el equilibrio después de unas 8 horas y no se altera durante los cinco días siguientes. En cambio, en etanol al 10 y 20% la estabilidad del compuesto respecto a la disociación en sus componentes es mucho menor como lo indica el que la absorción se tuviera que medir con cubetas de 5 cm de paso de luz, y además disminuye continuamente con el tiempo. Análogos resultados se obtienen al -- reemplazar el etanol por acetona y por eso fijamos en 50 y 90% en volumen la proporción de etanol o acetona en agua y en 24 y 3 horas los respectivos tiempos de equilibrio.

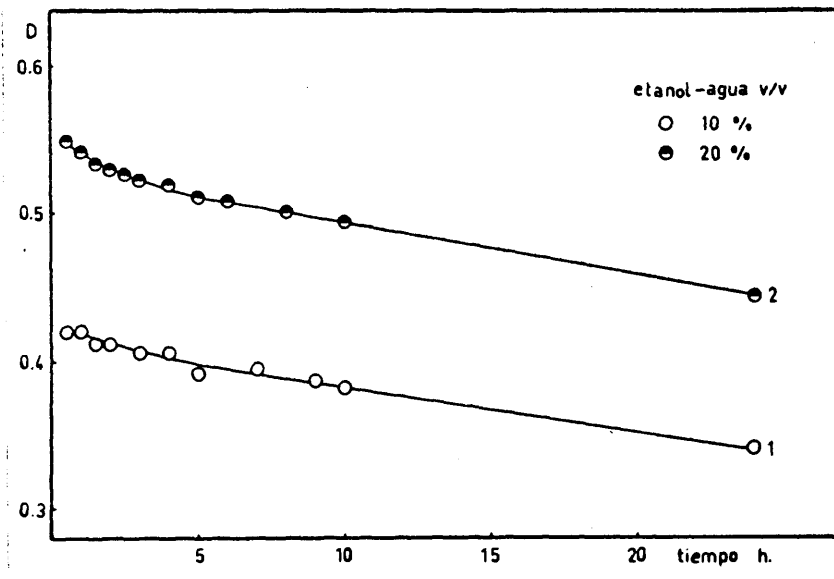


Figura 7.- Diagramas de D (medida a  $\lambda = 365 \text{ m}\mu$ ) frente al tiempo, de soluciones de  $\mu = 20 \text{ mM}$  y  $\text{pH} = 5,5$  que contiene:

- 1)  $\text{Co(II)} = 0,109 \text{ mM}$  y  $\text{LH(2-ni-1-na)} = 0,0109 \text{ mM}$  en etanol-agua al 10% v/v.
- 2)  $\text{Co(II)} = 0,125 \text{ mM}$  y  $\text{LH} = 0,0125 \text{ mM}$  en etanol-agua al 20% v/v.

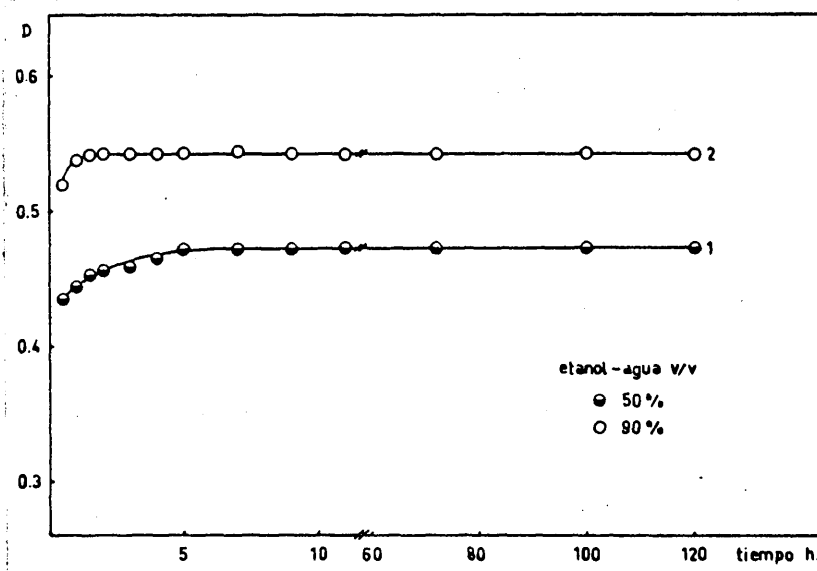


Figura 8.- Diagramas de D (medida a  $\lambda = 365 \text{ m}\mu$ ) frente al tiempo, de soluciones de  $\mu = 20 \text{ mM}$  y  $\text{pH} = 5,5$  que contiene:

$\text{Co(II)} = 1,00 \text{ mM}$  y  $\text{LH} = 0,050 \text{ mM}$  en etanol-agua al 50 y 90% v/v.

### 3.A.1 Espectros de absorción

Los espectros de absorción del cobalto(II), del 2-ni-1-na y el de los productos de la reacción medidos entre 220 y 700  $m\mu$  fueron bastante diferentes en etanol al 50%, pH 5,5 y  $\text{NaNO}_3$  20 mM. Se puede observar (Figura 9) que los complejos presentan bandas características de máxima absorción a 238; 306; 365 y 530  $m\mu$ . El reactivo tiene máximos de absorción a 261 y 340  $m\mu$ , -- mientras que el cobalto(II) solo uno y pequeño a 238  $m\mu$ . Por tanto se eligieron las longitudes de onda de 306; 365 y 530  $m\mu$  como las más convenientes para medir la formación de los complejos.

Es necesario determinar si en un intervalo dado de pH se forma uno o más compuestos complejos. En etanol al 50% los resultados que se obtuvieron al variar el pH entre 3,1 y 7,2 son análogos a los de la Figura 9, especialmente en lo que se refiere a los productos de la reacción. A pH 2,0 no tiene lugar la -- reacción y por encima de 7 son muy poco solubles los productos formados. En todos estos experimentos se ha empleado un exceso grande de cobalto(II) para disminuir la interferencia debida a la absorción del reactivo.

En etanol al 90% se observó el comienzo de la reacción a pH 1,9 y los productos de la misma presentaban bandas características de máxima absorción a iguales longitudes de onda que en etanol al 50%. Estos resultados y los obtenidos en otros disolventes se resumen en la Tabla V, que indica que en los casos estudiados siempre se forma un solo compuesto. En acetona los espectros se -- midieron desde 320 a 700  $m\mu$ ; por consiguiente solo se han observado las bandas de máxima absorción a 365 y 530  $m\mu$ .

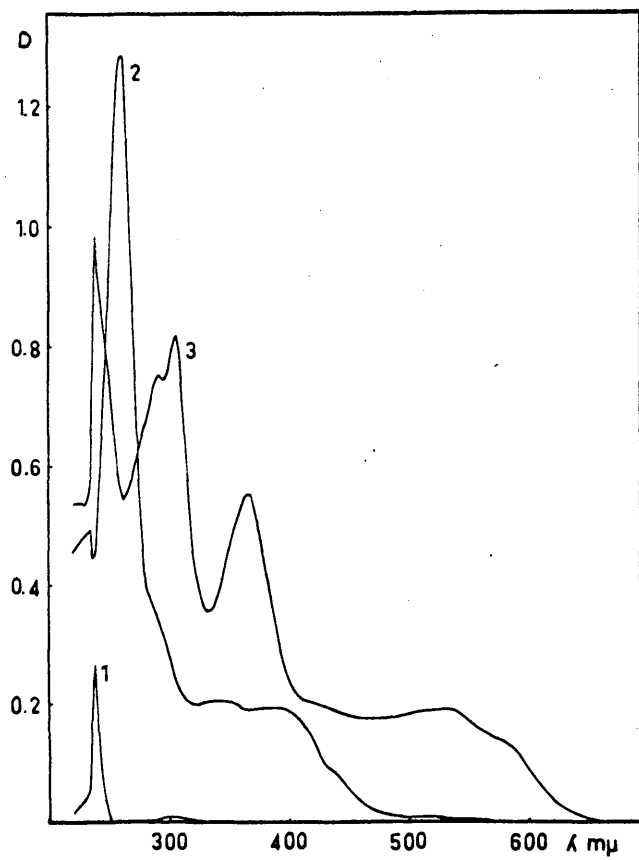


Figura 9.- Espectros de absorción en etanol-agua al 50% v/v, pH = 5,5 y  $\mu = 20$  mM de:

- 1)  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 = 1,00$  mM ;            2) 2-ni-1-na =  $5,0 \cdot 10^{-2}$  mM
- 3)  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 = 1,00$  mM + 2-ni-1-na =  $5,0 \cdot 10^{-2}$  mM

Una ulterior confirmación de que solo tiene lugar la formación de un compuesto la tuvimos al estudiar la influencia de la concentración del reactivo en los productos de la reacción. Esto se hizo en los distintos disolventes aunque solo daremos los resultados obtenidos en etanol al 90%. (Figura 10).

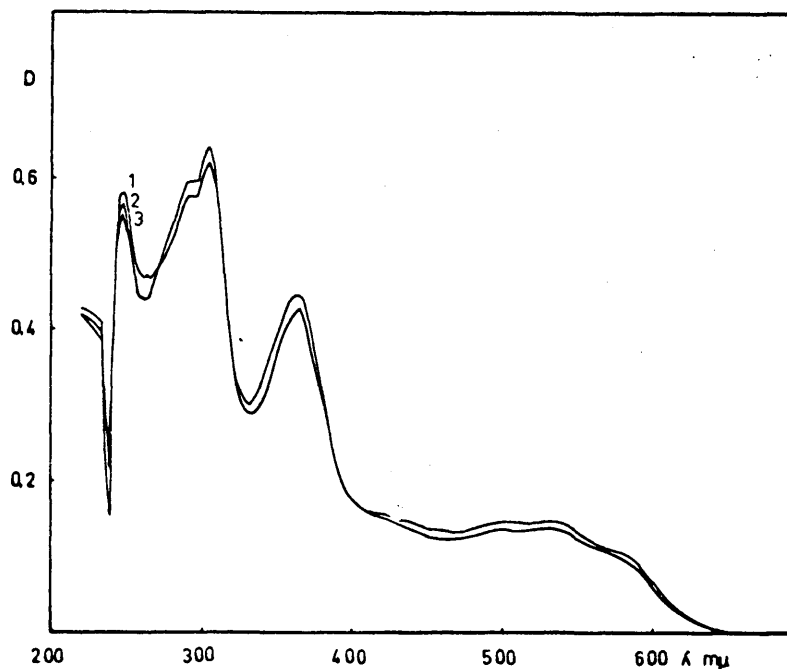


Figura 10.- Espectros de absorción en etanol-agua al 90% v/v, pH = 5,4 y  $\mu = 20$  mM de soluciones que contienen:  
 2-ni-1-na = 0,0420 mM (curvas 1-3) y  
 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 = 0,0105$  mM (curva 1); 0,0140 mM (curva 2); 0,0210 mM (curva 3).

Los espectros obtenidos para las relaciones molares de reactivo a metal de 4:1 (curva 1), 3:1 (curva 2) y 2:1 (curva 3) muestran una perfecta coincidencia de la posición de los máximos e indican que en los tres casos se forma el mismo compuesto.

Sin embargo, el primer máximo de absorción se encuentra a 248 mμ mientras que en los experimentos anteriores se presentaba a 238 mμ. Este desplazamiento se puede atribuir a la absorción del reactivo libre que permite la constante de estabilidad del complejo, que en este caso no debe ser despreciable teniendo en cuenta el menor exceso de cobalto presente.

Análogos resultados se obtuvieron en etanol al 50% y en acetona al 50 y 90%, es decir, en los cuatro disolventes se forma un solo compuesto complejo que debe tener la misma composición.

TABLA V.- Longitudes de onda de máxima absorción del complejo.

Disolvente	pH	LH/Co	Máximos (m $\mu$ )
Etanol-agua 50% v/v	3,6	0,05	238; 306; 365; 530
	4,5	0,05	" " " "
	5,5	0,05	" " " "
	7,2	0,05	" " " "
	5,5	2	248; 306; 365; 530
	5,5	3	" " " "
	5,5	4	" " " "
Etanol-agua 90% v/v	1,9	0,05	238; 306; 365; 530
	3,2	0,05	" " " "
	5,1	0,05	" " " "
	6,5	0,05	" " " "
	7,5	0,05	" " " "
	5,4	2	" " " "
	5,4	3	" " " "
5,4	4	" " " "	
Acetona-agua 50% v/v	2,1	0,05	365; 530
	3,3	0,05	" "
	5,0	0,05	" "
	6,6	0,05	" "
	7,7	0,05	" "
	5,5	2	" "
	5,5	3	" "
5,5	4	" "	
Acetona-agua 90% v/v	1,5	0,05	365; 530
	5,5	0,05	" "
	7,0	0,05	" "
	5,5	2	" "
	5,5	3	" "
5,5	4	" "	

### 3.A.2 Composición del complejo

Se ha determinado por los métodos de Job (116), de las relaciones molares (123;124) y de la relación de pendientes (114;115).

En el método de Job la densidad óptica se midió a las longitudes de onda de 306; 365 y 530  $m\mu$  y en acetona solo en las dos últimas. A 306 y 365  $m\mu$  fué necesario corregir la absorción del reactivo, lo que se hizo en base a los valores de su coeficiente de extinción molecular previamente determinado en cada disolvente en condiciones iguales a las del método de Job, o sea  $pH = 5,5$  y  $\mu = 20$  mM. Tanto el reactivo como el complejo cumplen la ley de Beer por lo menos entre  $6,25 \cdot 10^{-3}$  y  $6,25 \cdot 10^{-2}$  mM y  $0,2 - 1,3 \cdot 10^{-2}$  mM respectivamente, y sus coeficientes de extinción molar,  $d$ , se determinaron como la pendiente de la representación de la densidad óptica frente a la concentración molar del reactivo o el complejo. La Tabla VI da los valores de  $d$  del 2-ni-l-na y el complejo en los distintos disolventes.

TABLA VI.- Coeficientes de extinción molar del 2-ni-l-na y del complejo formado por el 2-ni-l-na y el cobalto.

Disolvente	$d \cdot 10^{-3}$				
	2-ni-l-na		2-ni-l-na + cobalto		
	$K (m\mu)$ 306	$K (m\mu)$ 365	$K (m\mu)$ 306	$K (m\mu)$ 365	$K (m\mu)$ 530
Etanol-agua 50% v/v	4,45	3,65	62,2	41,9	14,9
Etanol-agua 90% v/v	4,50	3,78	64,0	42,2	15,2
Acetona-agua 50% v/v		3,79		43,0	15,0
Acetona-agua 90% v/v		4,18		44,4	15,4

La abscisa del máximo o mínimo correspondiente a la representación de la función Y (diferencia de la densidad óptica que presenta la solución cuando se forma el complejo, y el valor que tendría si no sucediera la reacción), frente a la fracción molar del reactivo, nos dá la composición del complejo.

En nuestro caso el coeficiente de extinción molar del complejo es mayor -- que el del reactivo (Tabla VI), por tanto cuando la concentración del compuesto complejo sea un máximo, Y también lo será.

En los cuatro disolventes que hemos considerado, el máximo de la función Y, tanto a  $\lambda = 306 \text{ m}\mu$  (etanol) como a  $365 \text{ m}\mu$  y  $530 \text{ m}\mu$  (etanol y acetona), correspondió una fracción molar del reactivo igual a 0,8 que dá para el complejo una -- composición  $\text{CoL}_4$ , siendo LH el 2-ni-1-na.

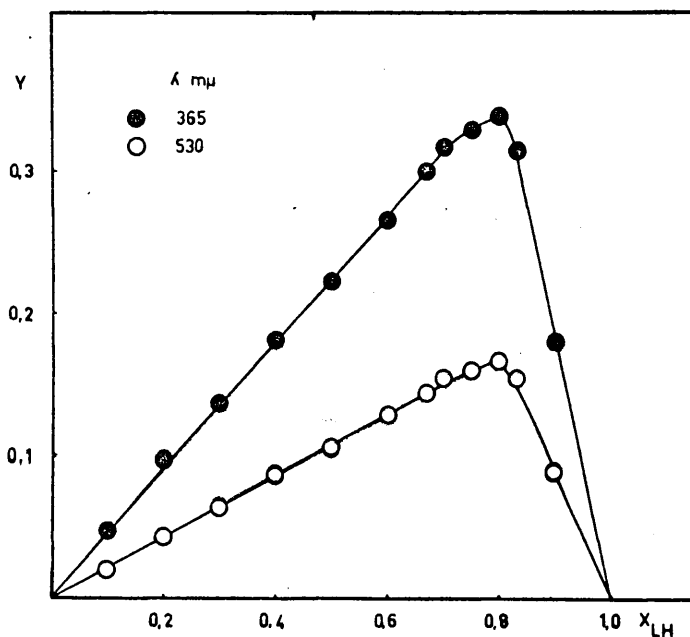


Figura 11.- Método de Job para el sistema  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  y 2-ni-1-na en acetona-agua al 50% v/v, pH = 5,5 y  $\mu = 20 \text{ mM}$ .

En la Figura 11 aparecen los resultados correspondientes a los experimentos en acetona-agua al 50% v/v.

Que el máximo de Y sea independiente de la longitud de onda  $\lambda$  de la luz, solamente es cierto si se forma en la solución un solo compuesto estable (ecuación [14], método de Job, pág. 36); por consiguiente, cuando se varía la longitud de onda  $\lambda$ , la constancia encontrada para la fracción molar, que correspon-

de al máximo de Y, constituye una prueba más de que solamente se forma un quelato metálico en la solución.

Para confirmar los resultados obtenidos por el método de Job se ha utilizado el de las relaciones molares en sus dos posibles modalidades, o sea la de fijar la concentración del cobalto(II) y variar la de reactivo hasta hacerla 9 o 10 veces mayor a la de cobalto; o mantener constante la concentración de reactivo y variar la de metal hasta que sea doble que la de aquel. En ambos casos obtuvimos en los cuatro disolventes la misma composición que es la  $\text{CoL}_4$ . En efecto, las Figuras 12 y 13 corresponden a esos experimentos en etanol al 50%, y la densidad óptica se ha medido a tres longitudes de onda: 306; 365 y 530  $\mu$ ; se observa que en todos los casos las curvas presentan un solo punto de inflexión a la relación molar de reactivo a cobalto de 4:1. Las lecturas efectuadas a 530  $\mu$  (Figura 12) muestran el comportamiento esperado para un complejo muy estable, de ahí que no aparezca curvatura entre las dos líneas, aunque esto último se debe especialmente a que la concentración de  $\text{CoL}_4$  es directamente proporcional a una elevada potencia de la del reactivo.

Por otra parte, los puntos de las lecturas hechas a 306 y 365  $\mu$  se encuentran igualmente sobre dos líneas rectas, estando en la de mayor pendiente los de relación molar reactivo/cobalto igual o menor que la estequiométrica. Es interesante señalar que corrigiendo la absorción debida al reactivo libre a esas dos longitudes de onda, supuesto el compuesto de composición  $\text{CoL}_4$ , los resultados coinciden con lo que se debe esperar cuando solamente absorbe el complejo; esto no ocurre si la corrección se hace en base a una composición distinta, como por ejemplo la  $\text{CoL}_3$ .

Como el cobalto(II) no absorbe a las longitudes de onda de 306, 365 y 530  $\mu$ ,

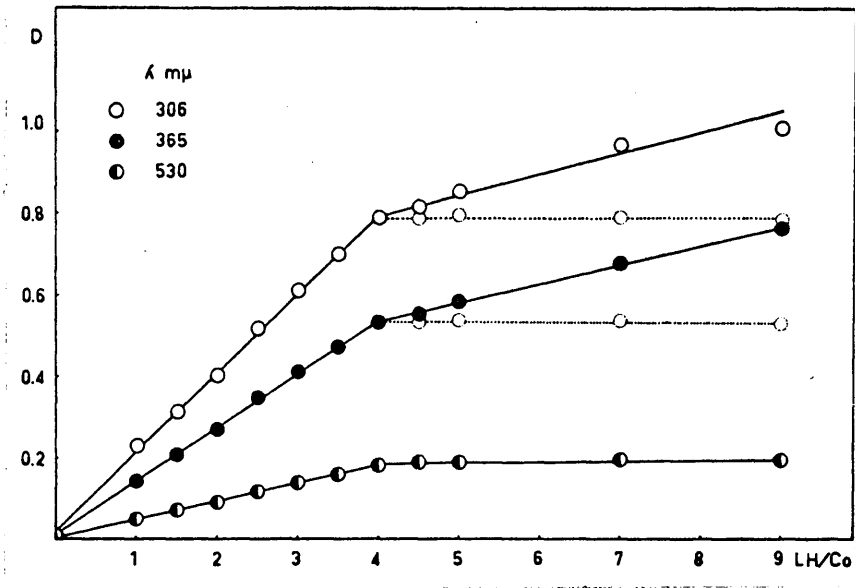


Figura 12.- Método de las relaciones molares para el sistema  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  y 2-ni-l-na en etanol-agua al 50% v/v, pH = 5,5 y  $\mu = 20$  mM.

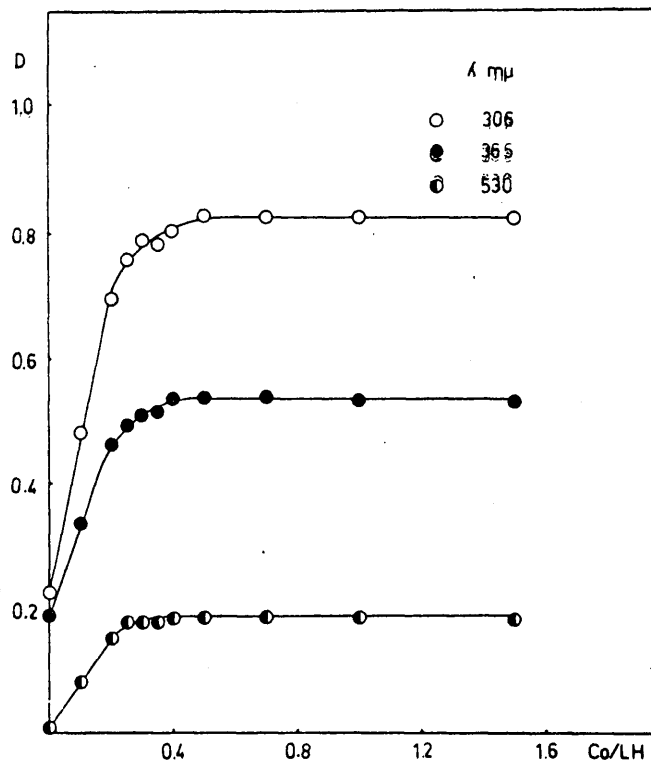


Figura 13.- Método de las relaciones molares para el sistema  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  y 2-ni-l-na en etanol-agua al 90% v/v, pH = 5,5 y  $\mu = 20$  mM.

se han hecho experimentos análogos manteniendo constante la concentración de reactivo ( $=5,00 \cdot 10^{-2}$  mM) y variando la de cobalto(II) desde 0 hasta  $7,50 \cdot 10^{-2}$  mM (Figura 13). En este caso en las tres longitudes de onda volvemos a observar el comportamiento esperado sin necesidad de efectuar correcciones; las curvas se redondean en las proximidades del punto de equivalencia, pero esto es debido a que un ligero exceso de cobalto(II) no reprime tanto la disociación del complejo como un exceso análogo de reactivo.

Finalmente, con el método de relación de pendientes también llegamos a la misma conclusión (Figura 14), teniendo además la ventaja de que conociendo el coeficiente de extinción molecular del complejo (Tabla VI) nos permitió obtener los valores de p y q en el compuesto  $Co_q L_p$ , que fueron:  $q = 1,0$  y  $p = 4,1$ .

También se aisló el compuesto complejo precipitándolo en frío a pH 5,5 para lo cual se añadió a una cantidad exactamente conocida de cobalto(II) un ligero exceso de reactivo ambos disueltos en etanol al 50% ( $n^\circ$  de moles de reactivo/ $n^\circ$  de moles de cobalto = 4,5). Después de dejarlo en reposo 24 horas y filtrar y lavar el precipitado con etanol al 90%, se secó a  $110^\circ C$  hasta peso constante, lo que logramos después de una hora. El peso del precipitado correspon

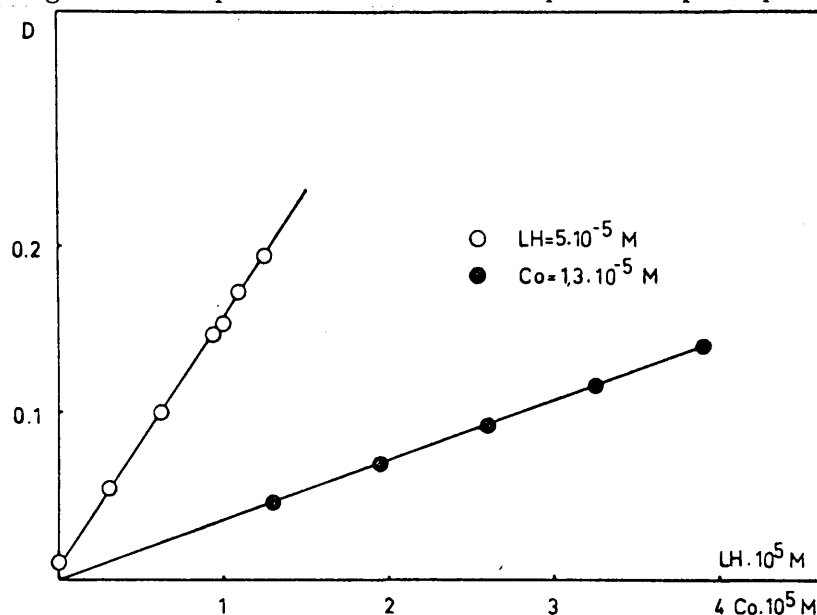


Figura 14.- Método de la relación de pendientes para el sistema  $Co(NO_3)_2$  y 2-ni-1-na en etanol-agua al 90% v/v,  $\lambda = 530$  m $\mu$ , pH = 5,5 y  $\mu = 20$  mM.

da al de un compuesto de composición  $\text{CoL}_3$  con un porcentaje de error de 2%. Este resultado está de acuerdo con el obtenido por Paulais y Marhuenda (43) y Bobtelsky y Jungreis (44).

En los procedimientos anteriores se hicieron las siguientes suposiciones:

1) Cada una de las sustancias reaccionantes tiene en solución una fórmula molecular bien determinada, es decir, no toma parte en otros equilibrios (asociación, -protólisis, etc.) distintos al considerado; 2) La ley de acción de masas es válida en términos de concentraciones; y 3) Solamente se forma un complejo.

La suposición 1) está justificada con bastante frecuencia. Si el ligando es una base que fija protones como ocurre con el 2-ni-l-na, el tratamiento será válido si, como se ha hecho, se toman precauciones especiales con respecto a las concentraciones, en este caso el mantener constante el pH e igual a 5,5; valor que elimina prácticamente la posibilidad de que el cobalto(II) tome parte en equilibrios protolíticos (véase en la parte B) de este trabajo el sistema  $\text{Co(II)-OH}^-$ ). El que no se produzcan polimerizaciones se justifica porque tanto el reactivo como el quelato siguen la ley de Beer.

Para cumplir con la condición 2) los experimentos se realizaron a fuerza iónica constante, o mejor aún en un medio salino constante de concentración relativamente alta, en nuestro caso  $\text{NaNO}_3$  20 mM.

La limitación más importante está introducida en la suposición 3), por ser raros los casos en que solo se forma un complejo. Para comprobarla se puede tomar como criterio la constancia de  $\beta_4^1$  al variar ampliamente las concentraciones de los reactivos, pero la validez de la suposición está reducida en nuestro sistema debido a la poca solubilidad del quelato. Esta dificultad en parte está compensada por los siguientes hechos:

- a) Se encontró igual composición para el quelato cuando medimos la densidad óptica a tres longitudes de onda, en dos de las cuales absorbía el reactivo (Figuras 11-13).
- b) En el método de las relaciones molares las desviaciones del comportamiento ideal cuando se medía a  $\lambda = 306$  y  $\lambda = 365$  m $\mu$ , se corrigieron perfectamente restando la absorción del reactivo no quelatado en base a la composición  $\text{CoL}_4$ .
- c) Y finalmente, el que coincidan los espectros de absorción de las soluciones que contienen reactivo y cobalto en las relaciones molares de 4:1, 3:1 y 2:1 (Figura 10), los cuales se pueden considerar en principio como los espectros de los complejos de las correspondientes composiciones.

### 3.A.3 Constantes de estabilidad

El compuesto  $\text{CoL}_4$  presenta una banda de máxima absorción a  $\lambda = 530$  m $\mu$ , y en esa región no absorbe ni el cobalto(II) ni el 2-ni-1-na a concentraciones del orden de  $10^{-1}$  mM. En este caso las medidas de densidad óptica a esa longitud de onda permiten calcular todas las especies en equilibrio si se conoce previamente el coeficiente de extinción molar del complejo.

El coeficiente de extinción molar del quelato se puede determinar a partir de la ley de Beer, midiendo la densidad óptica de soluciones que contengan un gran exceso de uno de los reactivos, preferiblemente el 2-ni-1-na, de modo que se pueda considerar completa la formación del complejo; así se ha hecho en los cuatro disolventes. Los datos del método de las relaciones molares, manteniendo constante la concentración de cobalto(II) y variando la de reactivo hasta hacerla unas nueve veces mayor, también proporciona un método bueno de calcular el coeficiente de extinción del  $\text{CoL}_4$ , como se ha comprobado en etanol-agua al

TABLA VII.- Constante de estabilidad del  $\text{CoL}_4$  en acetona-agua 50% v/v (método de Job).

$\lambda = 530 \text{ m}\mu$        $\Sigma = 14.600$        $[\text{CoL}_4] = Y/\epsilon$        $[\text{Co}] = \text{Co} - (Y/\epsilon)$        $\{\text{L}\} = \text{L} - (4 Y/\epsilon)$

Y	$\text{L} \cdot 10^5$ M	$[\text{Co}] \cdot 10^5$ M	$[\text{CoL}_4] \cdot 10^5$	$[\text{Co}] \cdot 10^5$ M	$[\text{L}] \cdot 10^5$ M	$\beta_4 \cdot 10^{-22}$	$\beta_4 \cdot 10^{-22}$
0,100	2,938	3,312	0,667	2,645	0,270	0,47	
0,104	3,047	3,203	0,693	2,510	0,275	0,48	
0,108	3,156	3,094	0,720	2,374	0,276	0,52	
0,112	3,266	2,984	0,747	2,237	0,278	0,56	
0,116	3,391	2,859	0,773	2,086	0,299	0,46	
0,120	3,500	2,750	0,800	1,950	0,300	0,51	
0,124	3,625	2,625	0,827	1,798	0,317	0,46	0,49 ± 0,06
0,128	3,734	2,516	0,853	1,663	0,322	0,48	
0,132	3,859	2,391	0,880	1,511	0,339	0,44	
0,136	3,969	2,281	0,907	1,374	0,341	0,49	
0,140	4,094	2,156	0,933	1,223	0,362	0,44	
0,144	4,219	2,031	0,960	1,071	0,379	0,43	
0,148	4,328	1,922	0,987	0,935	0,380	0,51	
0,152	4,453	1,797	1,013	0,784	0,401	0,50	
0,156	4,578	1,672	1,040	0,632	0,418	0,54	
0,160	4,719	1,531	1,067	0,464	0,451	0,56	

50 y 90% v/v (Tabla VI).

En el cálculo de las constantes de estabilidad se utilizaron los datos proporcionados por los métodos de Job y de relaciones molares a  $\lambda = 530 \text{ m}\mu$ , tomando para los primeros puntos de la curva anteriores al máximo, es decir, con exceso de cobalto, que reprime menos la disociación del quelato; mientras que en el método de las relaciones molares, por la misma razón, se eligieron de la recta de mayor pendiente anteriores al punto de inflexión. La Tabla VII resume los cálculos y da el valor de la constante en acetona-agua 50% v/v. De la misma manera se calcularon las constantes en los demás disolventes, cuyos valores aparecen en la Tabla VIII.

TABLA VIII.- Constantes de estabilidad del  $\text{CoL}_4$  en distintos disolventes.

Disolvente	$\beta_4 \cdot 10^{-22}$
Etanol-agua 90% v/v	$1,4 \pm 0,3$
Etanol-agua 50% v/v	$0,29 \pm 0,05$
Acetona-agua 90% v/v	$1,8 \pm 0,3$
Acetona-agua 50% v/v	$0,49 \pm 0,06$

Los valores de  $\beta_4'$  dependen del pH, además de la temperatura, por lo que se denominan constantes de estabilidad aparentes o condicionales.

No se presentan los cálculos de  $\beta_4'$  análogos a los de la Tabla VII a partir de medidas de densidad óptica a 306 y 365  $\text{m}\mu$  porque están afectados de gran error, debido a que la concentración de reactivo no quelatado es pequeña y resulta de la diferencia de dos cantidades relativamente grandes: la concen-

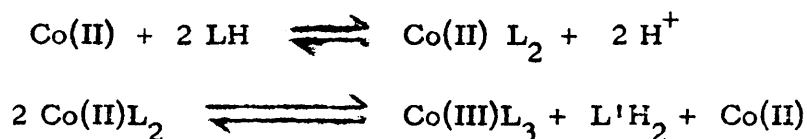
tración total de 2-ni-1-na menos la combinada en el  $\text{CoL}_4$ , que también es elevada a causa de la gran estabilidad del complejo y a su estequiometría; el error que se comete es luego elevado a la cuarta potencia en el cálculo de  $\beta_4'$ .

Nuestros resultados están de acuerdo con los de: a) Bobtelsky y Jungreis (44) en etanol al 50% para el cobalto y el 1-ni-2-na; ellos obtuvieron puntos críticos bien definidos en sus microanálisis heterométricos (que coinciden con el final de la reacción y la formación cuantitativa de precipitado), que correspondían a una relación molar de reactivo a cobalto de 4:1. b) Y con los de Kolthoff y Jacobsen (45) en acetonitrilo, quienes en base a estudios polarográficos encontraron que el potencial de semionda correspondiente a la reducción del ión metálico en el complejo era 0,25 voltios más negativo que el de reducción del  $\text{Co(II)}$  sin "acomplejar" en el mismo medio. Esta diferencia la atribuyen a la formación de complejos de cobalto con reactivo reducido. Si el complejo tuviera la composición  $\text{CoL}_2 \cdot 2\text{HL}$ , la relación  $i_{d_2}/i_{d_1}$  sería de 1:8; mientras que la relación sería 3:16 ó 1:5,33 si la fórmula fuese  $\text{CoL}_3 \cdot \text{LH}$ . Experimentalmente encontraron una relación de 1:5,00 que corresponde a la fórmula  $\text{Co(III)L}_3 \cdot \text{L}'\text{H}_2$  en donde  $\text{L}'\text{H}_2$  es la semiquinona de HL que requeriría tres electrones por molécula para su reducción a aminonaftol. Estos resultados los confirman los mismos autores con valoraciones amperométricas y determinaciones gravimétricas.

Y discrepan de los de Callahan, Fernelius y Block (162) obtenidos en dioxano al 75% y atmósfera inerte, quienes interpretaron sus datos potenciométricos en base a la formación de un compuesto 2:1 en medio ácido y en ausencia de calor y oxígeno, pero como al final de la valoración el pH sube de 3 a 9, esto determina que disminuya grandemente el potencial de oxidación del  $\text{Co(II)}$  y que la quinona sea un buen agente oxidante, de modo que el bis(1-nitroso-2-naftolato)

de cobalto(II) es oxidado fácilmente al estado trivalente dando un compuesto (3,1), mientras que el reactivo se reduce a aminonaftol. De esta forma explicaron la desaparición de 1,25 moléculas de ligando o iones hidrógeno, ya que un cuarto de molécula de ligando se reduce a aminonaftol en el proceso de oxidar Co(II) a Co(III) y un anión naftolato libre se combina con el catión complejo cobáltico dando el compuesto (3,1). El análisis del precipitado formado al finalizar la valoración les dió una relación de ligando a cobalto de (3,1) mientras que la del precipitado sintetizado en solución de dioxano-agua al 50% en volumen en medio ácido era de (2,1).

El estudio de los equilibrios que se originan entre el 2-ni-1-na y el cobalto en etanol-agua y en acetona-agua, prácticamente está limitado al empleo de procedimientos espectrofotométricos, debido a la pequeña solubilidad de los nitrosonaftolatos de cobalto que excluyen la utilización de técnicas potenciométricas; mientras que el elevado coeficiente de extinción de esos compuestos compensa la dificultad señalada y permite aplicar la espectrofotometría. Los datos que hemos obtenido por esta vía permiten sacar como conclusiones la relación molar de reactivo a cobalto, y el valor de la constante aparente de estabilidad, y señalar que nuestros resultados se ajustan al mecanismo propuesto por Kolthoff y Jacobsen (45) quienes postularon la siguiente secuencia para las reacciones:



en donde  $\text{L}^1\text{H}_2$  es un radical libre formado como producto intermediario estable de la reducción de LH:  $\text{LH} + \text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{L}^1\text{H}_2$

El complejo de cobalto(II) formado se transforma rápidamente en medio ácido. En etanol al 50% y 90% y en acetona al 50% y 90% el  $\text{L}^1\text{H}_2$  es soluble y

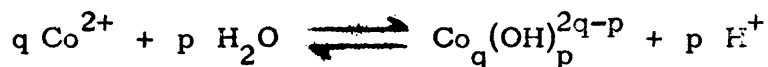
precipita únicamente el  $\text{CoL}_3$ , como hemos encontrado nosotros, mientras que en tampón de acetato diluido es insoluble y coprecipita con  $\text{CoL}_3$ . Este último precipitado al extraerlo con ácido acético al 40% queda con la composición --  $\text{Co(III)L}_3$ ; el reactivo extraído ( $\text{L}'\text{H}_2$ ) solamente necesita tres electrones por molécula en su reducción a aminonaftol, mientras que el LH requiere cuatro.

Nuestros datos dan un total de cuatro moléculas de 2-ni-l-na gastadas por molécula de complejo formado, pero no permiten distinguir en que forma lo han hecho, aunque en base a lo señalado con anterioridad por Kolthoff y Jacobsen las consideramos todas ellas como ligandos del complejo a los efectos de calcular su constante aparente de estabilidad.

### 3. B COMPLEJOS DE COBALTO(II) CON IONES $\text{OH}^-$

Estudiamos aquí la hidrólisis del cobalto(II) en el medio iónico  $(\text{Ba, Co}) (\text{ClO}_4)_2$  1500 mM y 25°C en el intervalo de concentraciones de cobalto totales 300 mM  $\ll B \ll$  1200 mM por medio de valoraciones de fem.

La reacción que tiene lugar es:



La constante de formación de un complejo  $\text{Co}_q(\text{OH})_p^{2q-p}$ , que designaremos brevemente  $B_q(\text{OH})_p$ ,  $C_{pq}$  o  $(p, q)$  se puede definir por la expresión:

$$\beta_{pq}^T = \phi C_{pq} b^{-q} h^p \quad [46]$$

donde  $\phi$ ,  $b$  y  $h$  representan respectivamente el cociente de coeficientes de actividad y las concentraciones de  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{H}^+$  en equilibrio.

Por su parte el balance de masas viene dado por la ecuación

$$\underline{B} = \underline{b} + \sum_p \sum_q q C_{pq} \quad ; \quad \underline{BZ} (= \underline{h} - \underline{H}) = \sum_p \sum_q p C_{pq} \quad [47]$$

donde  $\underline{H}$  y  $\underline{B}$  son las concentraciones totales (analíticas) del  $H^+$  y de  $Co^{2+}$  respectivamente, y  $\underline{Z}$  es el número medio de  $OH^-$  ligados, o de  $H^+$  disociados por átomo de cobalto en la reacción.

Biedermann y Sillén (1) encontraron que cuando las medidas se hacen en presencia de un gran exceso de electrolito inerte, los coeficientes de actividad de los cationes pueden considerarse constantes aunque una gran parte de los cationes del electrolito sean sustituidos por  $H^+$ , y que se pueden hacer iguales a la unidad escogiendo estados de referencia apropiados.

Esta es la razón por la cual trabajamos en medio iónico  $Ba(ClO_4)_2$  1500 mM en el cual el  $Ba^{2+}$  puede sustituirse por otro u otros hasta en un 20% manteniendo constante la concentración del ión de signo opuesto al que se estudia, sin que sea apreciable la variación del coeficiente de actividad de las especies presentes, que únicamente depende de la naturaleza y concentración del medio iónico usado; de esta forma podemos poner la constante de estabilidad solo en función de las concentraciones, englobando los coeficientes de actividad en una nueva constante que llamaremos  $\beta_{pq}$  y que también puede considerarse como constante termodinámica en dicho medio como disolvente (si se define  $\phi=1$ ), análogamente al agua como disolvente, para  $\sum [solutos] \rightarrow 0$ .

De acuerdo con esto, de [46] y [47] se tiene

$$\underline{B} = \underline{b} + \sum_p \sum_q q \beta_{pq} \underline{b}^q \underline{h}^{-p} \quad [48]$$

$$\underline{BZ} (= \underline{h} - \underline{H}) = \sum_p \sum_q p \beta_{pq} \underline{b}^q \underline{h}^{-p} \quad [49]$$

Por tanto, si se conoce  $\underline{B}$  y  $\underline{H}$  por análisis directo de soluciones madre y se mide  $\underline{h}$  con un electrodo reversible a  $H^+$  para una serie de valores de  $\underline{B}$ , que

para simplificar los cálculos pueden mantenerse constantes, se puede calcular

$$\underline{Z} = (\underline{h} - \underline{H}) \underline{B}^{-1}.$$

De esta forma podemos disponer de un conjunto de datos  $\underline{Z}(\log \underline{h})_{\underline{B}}$  basados únicamente en los siguientes criterios: a) cumplimiento de la ley de acción de masas, b) constancia de los coeficientes de actividad y c) balance de masas. Estos datos los emplearemos como base de los cálculos de las fórmulas de los compuestos y de sus constantes de formación.

El problema se reduce a encontrar ternas  $(p, q, \beta_{pq})$  que satisfagan las ecuaciones [48] y [49] con los datos  $\underline{Z}(-\log \underline{h}, \underline{B})$ .

### 3.B.1 Pilas de medida y valor de $E_o'$

La concentración de  $H^+$  en equilibrio ( $=\underline{h}$ ) fué medida usando la pila [39] (página 67) cuyo potencial se encontró que obedece a la ecuación

$$E_H = E_{oH} + k\underline{B} + j\underline{h} + 59,154 \log \underline{h} \quad [50]$$

a la presión de 1 atmósfera y 25°C, con los valores  $E_{oH} = (-673,12 \pm 0,05) \text{ mV}$ ,  $k = 8,9 \text{ mV.M}^{-1}$  y  $j = -22,1 \text{ mV.M}^{-1}$ .

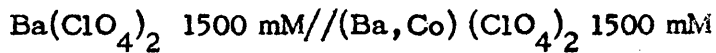
Las desviaciones de  $E_H$  debido a las fluctuaciones de la presión de hidrógeno, se corrigieron añadiendo al potencial medido la cantidad (160)

$$\Delta E = \frac{59,154}{2} \log \frac{760}{P_{H_2}}$$

donde  $P_{H_2} = P_{atm} - P_{Ba(ClO_4)_2} \text{ 1,5M}$

En la ecuación [50]  $(E_{oH} + k\underline{B})$  es constante al menos para cada  $\underline{B}$ ;  $k\underline{B}$  y  $j\underline{h}$  son de gran importancia, sobre todo  $j\underline{h}$  en la zona ácida, ya que incluyen

potenciales de difusión en la unión líquida:



que se produce como consecuencia del cambio de  $\text{Ba}^{2+}$  por  $\text{Co}^{2+}$ , y las variaciones de los coeficientes de actividad con  $\underline{h}$ , los cuales se consideran constantes e iguales a la unidad (por definición), en el medio iónico empleado. En nuestro caso,  $j\underline{h}$  es completamente despreciable a  $\text{pH} > 4$ .

Sin embargo, la mayor parte de las medidas se hicieron mediante la pila [40] con dos electrodos de vidrio cuyo potencial se encontró que obedece para uno de ellos a la expresión

$$E_v = 24,0 + 7,5 \underline{B} - 17,1 \underline{h} + 59,154 \log \underline{h} \quad [51]$$

Los valores de  $E'_{\text{ov}}$  o  $E'_{\text{OH}}$  fueron determinados antes de cada experimento a  $\underline{B}$  constante. La solución inicial fué ácida ( $V_0$  ml de solución de:  $\text{HClO}_4 \alpha' \text{ mM} + \text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \underline{B} \text{ mM} + \text{Ba}(\text{ClO}_4)_2 (1500 - \underline{B} - \alpha'/2 \text{ mM})$ ); la acidez se disminuyó alcalinizando con la solución:

$\text{OH}^- \text{ H}_0 \text{ mM}, \text{ClO}_4^- \text{ 3000 mM}, \text{Ba}^{2+} (1500 - 2\text{H}_0) \text{ mM}$  y solución de cobalto (II) de concentración  $2\underline{B}$ , añadiendo volúmenes iguales para que  $\underline{B}$  no varíe, o por coulombimetría a intensidad constante ( $i=0,03; 0,1 \text{ mA}$ ). El valor de  $E'_{\text{ov}}$  se obtuvo en el intervalo  $3 < -\log \underline{h} < 5$ ; del trazado de  $G$  ó  $10^E$  (ecuaciones [44] y [45]) frente a  $V$ , método de Gran (161), la abscisa en el origen comprobó  $\alpha'$  frente a  $\text{H}_0$ , y de la pendiente de la recta se calculó  $E'_{\text{ov}}$ . Los valores de  $E_{\text{ov}}$  y  $j$  fueron entonces refinados trazando  $(E_v - 59,154 \log \underline{h})$  frente a  $\underline{h}$ . En las Figuras 15 y 16 y Tablas IX y X aparecen algunos resultados experimentales típicos; se encontró que en esta región tanto la hidrólisis del cobalto(II) como el término  $j\underline{h}$  de las ecuaciones [50] y [51] son despreciables.

Una vez finalizada la operación anterior, la hidrólisis se llevó a cabo me-

TABLA IX.- Determinación de  $E_{oH}$  y  $j_H$

$V_o = 45,12$  ml       $H_o = 15,1 \mu M$  en el vaso       $HClO_4 = 201,2$  mM

V ml	$V_o + V$ ml	$\mu$ moles de H añadidos	$H \cdot 10^3$ M	$-\log \underline{H}$	$-g \log \underline{H}$	$-E_H$	$-(E_H - g \log \underline{H})$
0,00	45,12	0,0	0,33	3,4815	205,94	978,60	772,66
0,51	45,63	101,6	2,56	2,5918	153,32	827,25	673,93
1,01	46,13	203,2	4,73	2,3251	137,54	810,41	672,87
2,02	47,14	406,4	8,94	2,0487	121,19	794,31	673,12
3,03	48,15	609,6	12,97	1,8871	111,63	785,10	673,47
4,04	49,16	812,8	16,84	1,7737	104,92	778,43	673,51
5,05	50,17	1016,1	20,55	1,6872	99,80	773,32	673,52
6,06	51,18	1218,3	24,10	1,6180	95,71	769,39	673,68
7,06	52,18	1420,7	27,51	1,5605	92,31	765,95	673,67
8,07	53,19	1622,9	30,80	1,5115	89,41	763,15	673,74
10,08	55,20	2027,5	37,00	1,4318	84,70	758,56	673,86
12,08	57,20	2429,7	42,74	1,3692	80,99	755,01	674,02
14,11	59,23	2837,9	48,17	1,3172	77,92	752,19	674,27
16,07	61,19	3233,7	53,09	1,2750	75,42	749,79	674,37
19,10	64,22	3841,9	60,06	1,2214	72,25	746,76	674,51
22,07	67,19	4440,7	66,31	1,1784	69,71	744,36	674,65
26,09	71,21	5249,1	73,92	1,1312	66,92	741,72	674,80
30,12	75,24	6058,9	80,73	1,0930	64,66	739,61	674,95
35,11	80,23	7064,1	88,23	1,0544	62,37	737,41	675,04
40,10	85,22	8067,3	94,84	1,0230	60,51	735,66	675,15
45,13	90,25	9078,9	100,77	0,9965	58,95	734,24	675,29

(Figura 15)  $E_{oH} = -673,12$        $j_H = \frac{-673,12 + 675,00}{0,0851} = 22,1 \text{ mV} \cdot M^{-1}$

TABLA X.- Determinación de  $E_{ov}$  y  $j_v$

$V_o = 45,12$  ml       $K_o = 15,1 \mu M$  en el vaso       $HClO_4 = 201,2$  mM

V ml	$V_o + V$ ml	$\mu$ moles de H añadidos	$H \cdot 10^3 M$	$-\log H$	$-g \log H$	$-E_v$	$(E_v - g \log H)$
0,00	45,12	0,0	0,33	3,4815	205,94	280,9	75,0
0,51	45,63	101,6	2,56	2,5918	153,32	130,4	22,9
1,01	46,13	203,2	4,73	2,3251	137,54	113,4	24,1
2,02	47,14	406,4	8,94	2,0487	121,19	97,6	23,6
3,03	48,15	609,6	12,97	1,8871	111,63	88,0	23,6
4,04	49,16	812,8	16,84	1,7737	104,92	81,2	23,7
5,05	50,17	1016,1	20,55	1,6872	99,80	76,1	23,7
6,06	51,18	1218,2	24,10	1,6180	95,71	72,1	23,6
7,06	52,18	1420,7	27,51	1,5605	92,31	68,8	23,5
8,07	53,19	1622,9	30,80	1,5115	89,41	65,9	23,5
10,08	55,20	2027,5	37,00	1,4318	84,70	61,2	23,5
12,08	57,20	2429,7	42,74	1,3692	80,99	57,7	23,3
14,11	59,23	2837,9	48,17	1,3172	77,92	54,8	23,1
16,07	61,19	3233,7	53,09	1,2750	75,42	52,2	23,2
19,10	64,22	3841,9	60,06	1,2214	72,25	49,3	23,0
22,07	67,19	4440,7	66,31	1,1784	69,71	46,9	22,8
26,09	71,21	5249,1	73,92	1,1312	66,92	44,1	22,8
30,12	75,24	6058,9	80,73	1,0930	64,66	42,0	22,7
35,11	80,23	7064,1	88,23	1,0544	62,37	39,9	22,5
40,10	85,22	8067,3	94,84	1,0230	60,51	38,2	22,3
45,13	90,25	9078,9	100,77	0,9965	58,95	36,8	22,2

(Figura 16)  $E_{ov} = 24,0$        $j_v = \frac{23,98 - 22,27}{0,100} = 17,1 \text{ mV} \cdot M^{-1}$

dante una serie de valoraciones potenciométricas a  $B$  constante y haciendo variar  $h$  y  $Z$  por adiciones convenientes de  $OH^-$  bien sea en forma de  $Ba(OH)_2$ , o por coulombimetría destruyendo  $H^+$ .

En general,  $E_v$  alcanzó valores constantes después de 15-20 minutos antes del punto de equivalencia, desde ese punto hasta  $Z = 1.10^{-3}$  tardó más de 4 horas; en cambio para valores de  $Z$  superiores el proceso es de nuevo rápido y cada punto, especialmente los de  $Z$  elevados, tardaron en adquirir potenciales constantes unos 15-20 minutos.

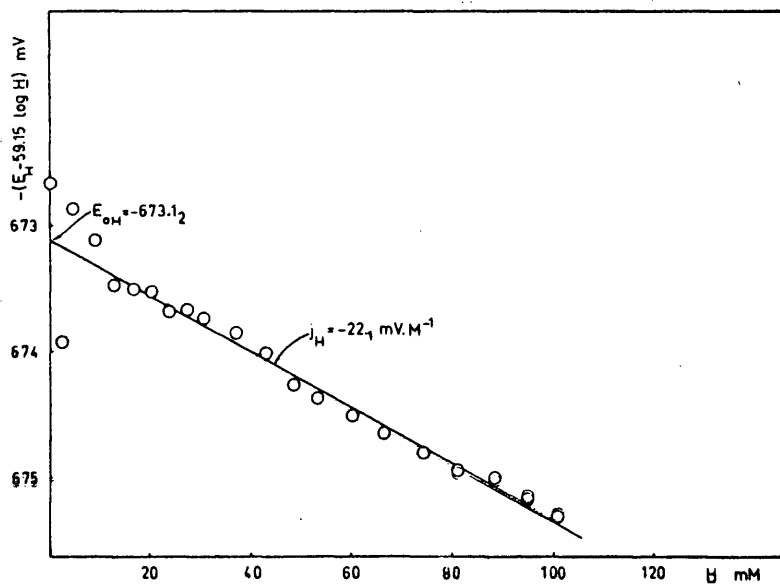


Figura 15.- Determinación de  $E_{OH}$  y  $j_H$ .

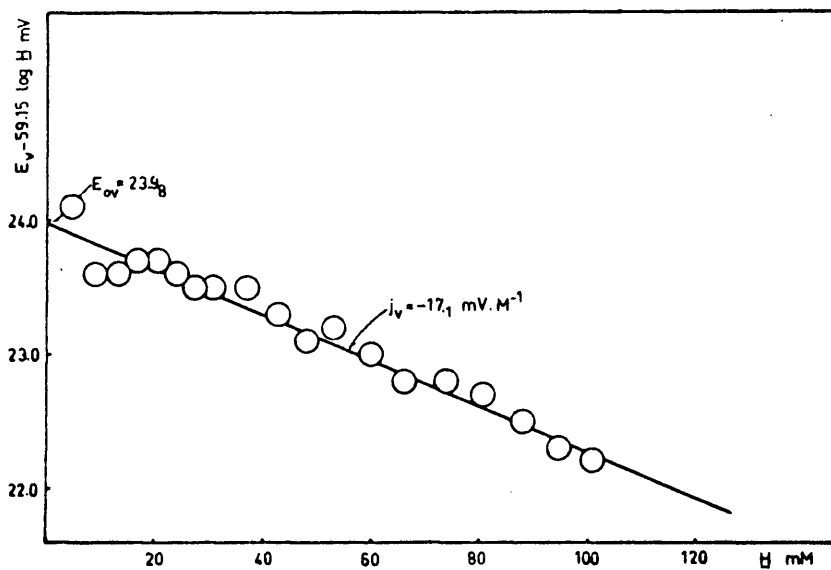


Figura 16.- Determinación de  $E_{OV}$  y  $j_v$ .

### 3.B.2 Disposición de los resultados experimentales

Mediante las ecuaciones [47] y [51] los datos  $E(E_{ov}, jh, \underline{B}, \underline{H})$  fueron calculados en la forma  $\underline{Z}(\log \underline{h})_{\underline{B}}$ , Tabla XI y Figura 17.

### 3.B.3 Identificación de los complejos

Los datos  $\underline{Z}(\log \underline{h})_{\underline{B}}$  fueron analizados utilizando: 1) Tratamiento "core + links" (126), 2) Método de integración (130;132), 3) Cálculo mediante "gráficos normalizados" (134;135) y 4) Tratamiento por LETAGROP (143).

#### 3.B.3.1 Tratamiento "core + links"

Los datos  $\underline{Z}(\log \underline{h})_{\underline{B}}$  que disponemos (Figura 17) parecen indicar la formación de por lo menos una especie polinuclear que designaremos (P,Q). Supuesto esto,

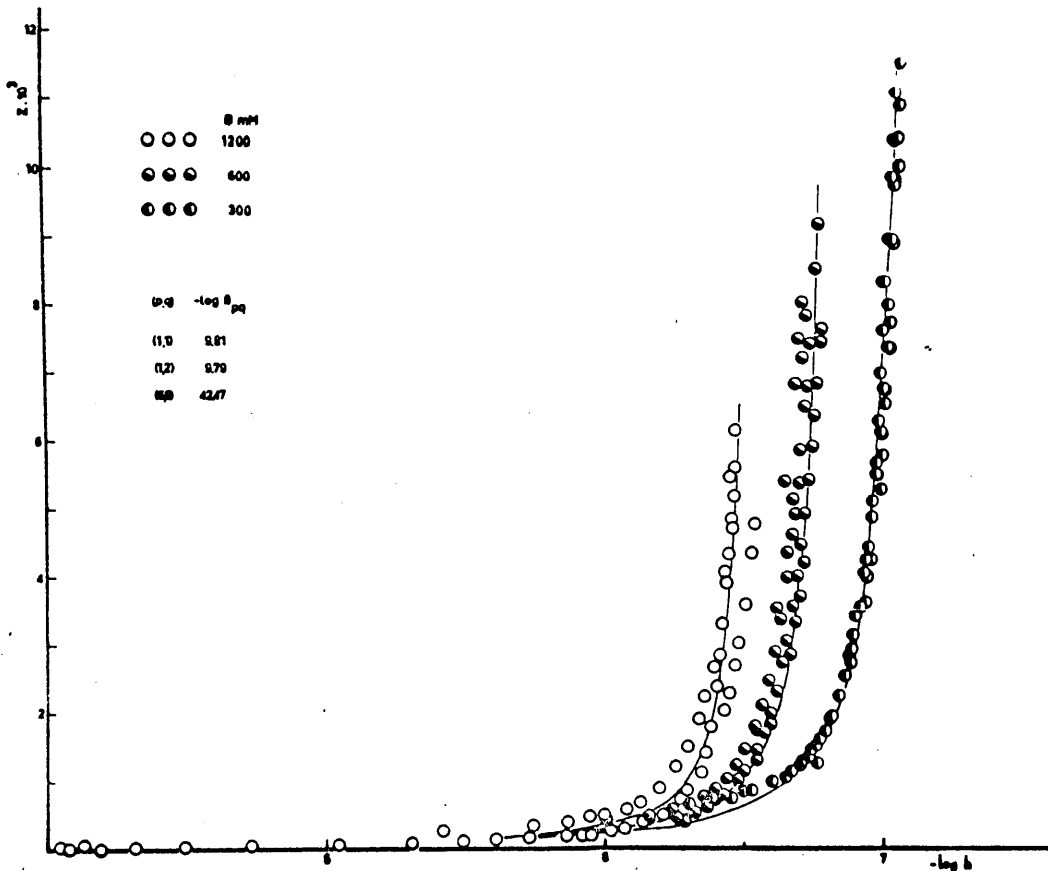


Figura 17.- Hidrólisis del Co(II). Datos  $\underline{Z}(\log \underline{h})_{\underline{B}}$ . Los círculos son los puntos experimentales para las distintas concentraciones totales de B que se indican. Las curvas fueron calculadas suponiendo las especies y constantes que se indican.

TABLA XI.- Datos obtenidos con electrodo de vidrio a 25°C y Ba(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 1,5 M

B = 0,300 M .- log h, Z.10 <sup>3</sup> :									
6,384	0,741;	6,501	0,840;	6,530	0,844;	6,608	0,995		
6,657	1,051;	6,704	1,206;	6,704	1,206;	6,716	1,305		
6,738	1,361;	6,748	1,460;	6,767	1,516;	6,777	1,621		
6,799	1,728;	6,816	1,926;	6,821	1,940;	6,846	2,244		
6,868	2,547;	6,881	2,834;	6,889	2,720;	6,894	2,935		
6,897	3,145;	6,907	3,413;	6,926	3,556;	6,936	4,060		
6,944	4,254;	6,950	3,984;	6,952	4,422;	6,965	4,875		
6,968	5,095;	6,982	5,496;	6,983	5,655;	6,990	6,276		
6,997	6,117;	6,996	6,975;	6,997	6,117;	6,999	5,270		
7,003	5,776;	7,007	6,738;	7,007	6,738;	7,007	7,596		
7,014	6,518;	7,018	8,320;	7,019	7,359;	7,025	8,941		
7,031	7,979;	7,036	7,726;	7,037	8,943;	7,037	9,846		
7,042	10,374;	7,049	9,730;	7,049	11,056;	7,053	8,880		
7,056	10,042;	7,063	10,000;	7,068	11,504;				
B = 0,600 M .- log h, Z.10 <sup>3</sup> :									
6,006	0,422;	6,163	0,497;	6,249	0,574;	6,265	0,447		
6,286	0,393;	6,306	0,652;	6,328	0,533;	6,330	0,580		
6,361	0,771;	6,372	0,623;	6,400	0,884;	6,404	0,701		
6,430	0,778;	6,439	1,039;	6,451	0,923;	6,453	0,744		
6,474	1,233;	6,485	1,011;	6,490	1,165;	6,502	1,027		
6,507	1,145;	6,508	1,466;	6,543	1,797;	6,550	1,307		
6,551	1,456;	6,554	1,720;	6,560	2,010;	6,569	2,107		
6,578	1,715;	6,596	2,477;	6,599	1,844;	6,604	1,986		
6,612	3,007;	6,616	2,902;	6,621	2,763;	6,624	2,312		
6,636	3,368;	6,637	2,362;	6,643	2,736;	6,656	4,351		
6,658	3,049;	6,663	3,988;	6,671	2,857;	6,680	5,152		
6,686	4,596;	6,692	4,920;	6,693	6,839;	6,697	5,898		
6,698	3,991;	6,700	6,481;	6,704	5,385;	6,705	3,772		
6,707	6,589;	6,712	8,085;	6,714	5,851;	6,717	7,232		

TABLA XI.- Datos obtenidos con electrodo de vidrio a 25°C y Ba(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 1,5 M (Continuación)

B = 0,600 M .- log h, Z.10 <sup>3</sup> :	6,719	8,657;	6,722	4,209;	6,726	6,483;	6,729	4,922
	6,73C	7,833;	6,734	6,782;	6,739	5,405;	6,746	7,403
	6,747	8,947;	6,752	5,897;	6,759	9,929;	6,761	6,362
	6,764	8,529;	6,770	6,828;	6,773	9,162;	6,786	7,433
B = 1,200 M .- log h, Z.10 <sup>3</sup> :	4,071	0,007;	4,186	0,016;	4,311	0,026;	4,491	0,035
	4,731	0,047;	5,045	0,062;	5,309	0,082;	5,420	0,267
	5,496	0,108;	5,608	0,127;	5,728	0,152;	5,741	0,335
	5,867	0,191;	5,870	0,386;	5,944	0,437;	6,005	0,489
	6,081	0,592;	6,116	0,812;	6,132	0,696;	6,162	0,916
	6,198	1,019;	6,255	1,213;	6,280	1,227;	6,299	1,524
	6,304	1,434;	6,323	1,639;	6,334	1,846;	6,341	1,938
	6,363	2,248;	6,372	2,156;	6,380	2,475;	6,390	2,662
	6,392	2,776;	6,394	3,271;	6,405	3,121;	6,406	3,685
	6,416	4,047;	6,417	3,232;	6,418	2,854;	6,424	3,320
	6,434	3,513;	6,436	4,232;	6,441	3,904;	6,444	3,899
	6,446	4,406;	6,451	4,318;	6,452	4,710;	6,455	4,389
	6,46C	4,836;	6,465	4,675;	6,466	4,793;	6,470	5,176
	6,47C	5,603;	6,472	6,146;	6,483	5,036;	6,490	5,450
	6,498	5,760;	6,519	6,208;	6,527	6,621;		

la ecuación [49] se reduce a

$$\underline{BZ} = P\beta_{PQ} \underline{b}^Q \underline{h}^{-P}$$

Puesto que en el intervalo de valores de  $\underline{B}$  considerados aquí  $\underline{Z} < 10^{-2}$ , prácticamente  $\underline{b} \approx \underline{B}$ , es decir:

$$\underline{Z} = P\beta_{PQ} \underline{B}^{Q-1} \underline{h}^{-P}$$

o bien

$$-\log \underline{B} = (Q-1)^{-1} (-\log \underline{Z} + \log P\beta_{PQ}) - P(Q-1)^{-1} \log \underline{h}$$

y representando  $\log \underline{B}$  frente a  $-\log \underline{h}$  para  $\underline{Z} = \text{constante}$  (datos obtenidos de la Figura 17) (Figura 18), tendremos una serie de rectas cuyas pendientes nos darán el valor de  $P(Q-1)^{-1} = t$ .

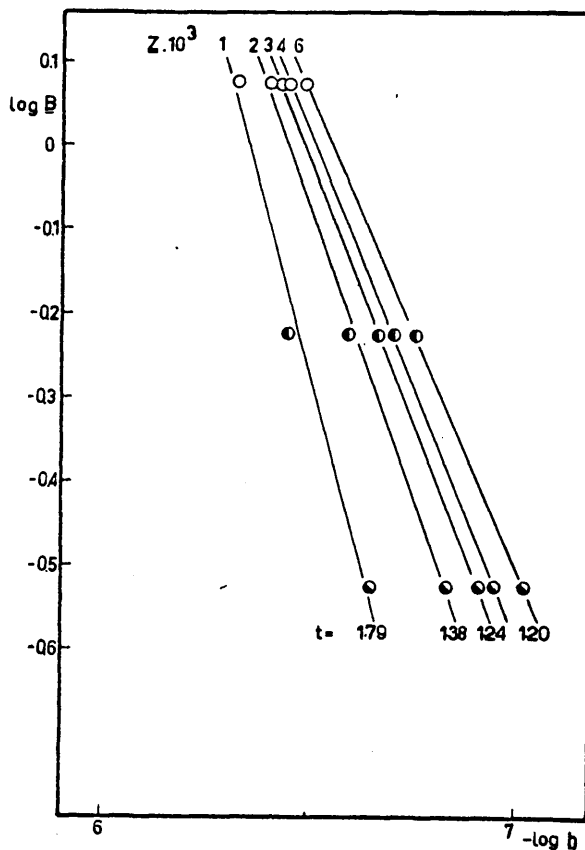
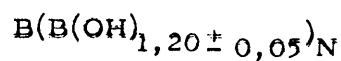


Figura 18.- Diagrama  $\log \underline{B}$  frente a  $(-\log \underline{h})_Z$ .

Para valores de  $\underline{Z} \cdot 10^3 > 3$ ,  $t = 1,20 \pm 0,05$  lo que hace pensar en la presencia de al menos un complejo



y dando valores a N se obtiene la siguiente Tabla XII de valores de P y Q.

TABLA XII. Valores de P, Q y  $\beta_{PQ}$

N	Q	P	$-\log \beta_{PQ}$
1	2	$1,2 \pm 0,1$	
2	3	$2,4 \pm 0,1$	
3	4	$3,6 \pm 0,2$	$29,16 \pm 0,07$
4	5	$4,8 \pm 0,2$	$35,83 \pm 0,13$
5	6	$6,0 \pm 0,3$	$42,47 \pm 0,05$

No consideramos valores de  $N > 5$  puesto que en el tratamiento de integración general, los valores de  $P \leq 6$  (Pág. 113)

En la columna 4 de la Tabla XII también se dan los valores medios de  $\log \beta_{PQ}$  ( $= \log \underline{Z} \underline{h}^P - \log P + (1-Q) \log \underline{B}$ ), calculados a partir de los datos experimentales  $\underline{Z} (\log \underline{h})_{\underline{B}}$  tomados al azar y redondeando los valores de P de la Tabla XII, es decir, suponiendo una de las especies (4,4), (5,5) o (6,6). Apparently cualquiera de estos tres complejos podría explicar los datos obtenidos para valores de  $\underline{Z} \cdot 10^3 > 2-3$ .

Si como hemos supuesto se cumple el mecanismo "core + links", podemos aplicar la ecuación [49] al compuesto (P,Q)

$$\underline{BZ} = P \beta_{PQ} \underline{b}^Q \underline{h}^{-P}$$

y haciendo  $Q = N + 1$  y  $P = Nt$

tenemos  $\underline{BZ} = Nt \beta_{PQ} \underline{b}(\underline{bh}^{-t})^N$

y haciendo  $x = \underline{b}h^{-t}$ , si  $t$  es constante, podemos escribir:

$$\underline{BZ} = tN \beta_{PQ} \underline{b}x^N$$

y como  $\underline{b} \approx \underline{B}$      $\underline{Z} = tN \beta_{PQ} x^N$

es decir, que  $\underline{Z}$  es solo función de  $x$ ; por tanto representando  $\underline{Z}/t$  frente a  $\log x$ , las tres curvas de la Figura 17 deberán reducirse a una sola. En la Figura 19 se observa que sucede así para valores de  $\underline{Z} \cdot 10^3 > 3$ , mientras que no ocurre esto para valores inferiores; o sea que solo se cumple el mecanismo "core + links" para  $\underline{Z} \cdot 10^3 > 3$ .

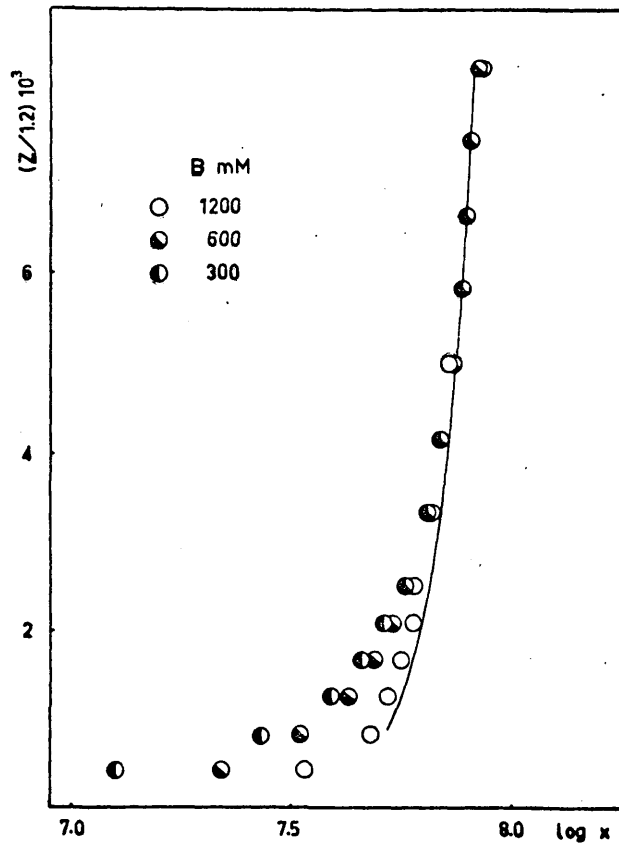


Figura 19.- Diagrama  $Z/t$  frente a  $\log x$

Vamos a considerar en los cálculos que siguen el complejo (6,6) puesto que es 5 el menor valor de  $N$  que hace entero el valor de  $P$ . Aplicando a este caso - las ecuaciones [48] y [49] que nos dan el balance de masas, tenemos:

$$\underline{B} = \underline{b} + 6 \beta_{66} \underline{b}^6 \underline{h}^{-6}$$

$$\underline{BZ} = 6 \beta_{66} \underline{b}^6 \underline{h}^{-6}$$

puesto que en nuestro caso  $\underline{b} \approx \underline{B}$

$$Z = 6 \beta_{66} \underline{b}^5 \underline{h}^{-6}$$

y haciendo  $\underline{ZB}^5 = 6 \beta_{66} \underline{h}^{-6} = u^{-6}$  [52]

tenemos que podemos calcular  $\log u (= \frac{5}{6} \log \underline{B} - \frac{1}{6} \log \underline{Z})$ ; y por otra parte representando  $\underline{Z}$  frente a  $\log u$  en la región de mejor superposición de este gráfico con el experimental  $\underline{Z} (-\log \underline{h})_{\underline{B}}$  (Figura 20) podemos obtener parejas de --

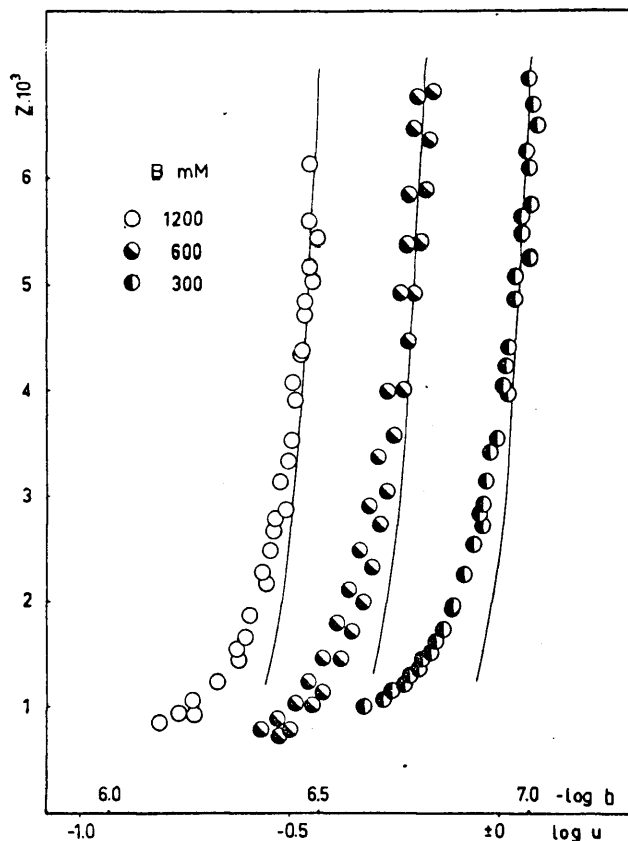


Figura 20.- Superposición del diagrama  $\underline{Z}(-\log u)_{\underline{B}}$  con los datos experimentales  $\underline{Z}(-\log \underline{h})_{\underline{B}}$

valores de  $\log u$  y  $-\log \underline{h}$  que nos permiten calcular  $\beta_{66}$  de la ecuación:

$$\log \beta_{66} = 6 \log \underline{h} - 6 \log u - \log 6 .$$

En la posición de mejor ajuste se tiene que para  $\log u = 0$ ,  $\log \underline{h} = -6,94$  o sea  $\log \beta_{66} = -42,47$ .

Para los complejos (5,5) y (4,4) el ajuste es similar, pero no lo aplicamos puesto que para afinar los valores de sus constantes dadas en la Tabla XII, así como las de todos los complejos, utilizaremos el método más rápido de computación digital.

Observamos que para los valores de  $\underline{Z} \cdot 10^3 < 3$  las curvas calculadas no coinciden con los datos experimentales (Figura 20); las curvas tienen mayor pendiente, lo que hace suponer que en esta última región existen especies mononucleares respecto a  $\text{OH}^-$ . Esto también se observa en los valores de  $t$  (Figura 18), y en la representación  $\underline{Z}/t$  frente a  $\log x$  (Figura 19).

Si suponemos las dos especies más sencillas  $\text{B(OH)}$  y  $\text{B}_2(\text{OH})$ , y la aproximación  $\underline{b} \approx \underline{B}$ , se tiene:

$$\underline{Zh} - D' = \beta_{11} + \beta_{12} \underline{B}$$

donde  $D' = 6 \beta_{66} (\underline{Bh}^{-1})^5$  [ 53 ]

Representando  $\underline{Zh} - D'$  frente a  $\underline{B}$  tendríamos una línea recta cuya ordenada en el origen sería  $\beta_{11}$  y la pendiente  $\beta_{12}$ . En efecto, en la Figura 21 los datos parecen situarse sobre rectas. Los valores de  $\beta_{11}$  y  $\beta_{12}$  obtenidos fueron

$$\beta_{11} = 10^{-9,81} \quad \text{y} \quad \beta_{12} = 10^{-9,79}$$

Así mismo si admitimos, como hemos dicho, que para  $\underline{Z} \cdot 10^3 < 3$  solo existen los complejos (1,1) y (1,2) y se sigue cumpliendo la aproximación razonable  $\underline{b} \approx \underline{B}$ , podemos: a) determinar el valor de  $N$  correspondiente al tratamiento "core + links" para la región de  $\underline{Z} \cdot 10^3 > 3$ , y b) los valores de las constantes  $\beta_{11}$  y  $\beta_{12}$ .

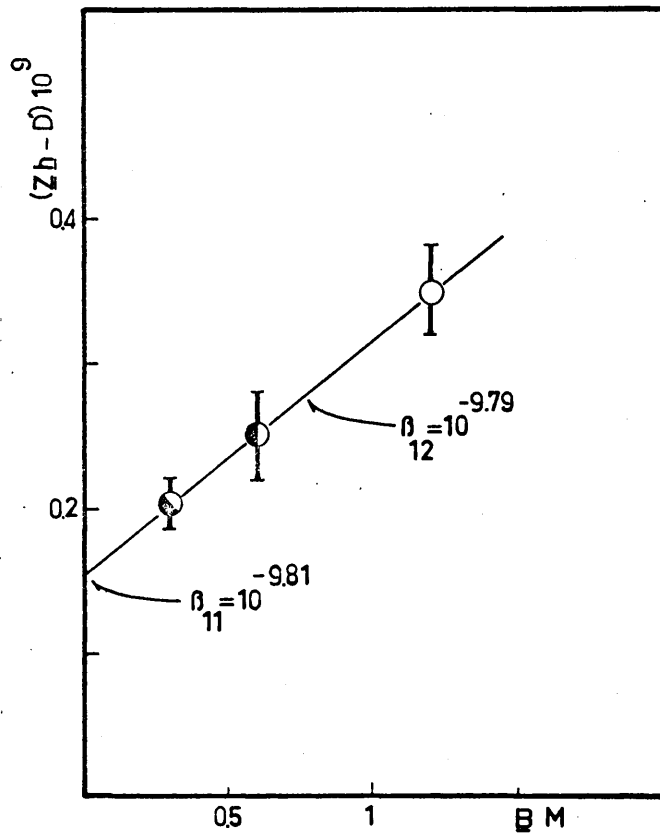


Figura 21.- Diagrama  $(\underline{Z}h - D')$  frente a  $\underline{B}$ , para  $\log \beta_{66} = -42,47$

a) En efecto, para todo el sistema tenemos que

$$\underline{Z} = \beta_{11} \underline{h}^{-1} + \beta_{12} \underline{B} \underline{h}^{-1} + P \beta_{PQ} \underline{B}^{Q-1} \underline{h}^{-P}$$

y teniendo en cuenta el valor obtenido de  $t = 1, 2$  y las relaciones  $Q = N + 1$  y  $P = Nt$ , podemos escribir:

$$d' = \underline{Z} - \beta_{11} \underline{h}^{-1} - \beta_{12} \underline{B} \underline{h}^{-1} = P \beta_{PQ} (\underline{B} \underline{h}^{-1,2})^N \quad [54]$$

y  $\log d' = \log (\underline{Z} - \beta_{11} \underline{h}^{-1} - \beta_{12} \underline{B} \underline{h}^{-1}) = \log (P \beta_{PQ}) + N \log x$  donde  $x = \underline{B} \underline{h}^{-1,2}$ ; y representando  $\log d'$  frente a  $\log x$  tendremos una línea recta de pendiente  $N$  (Figura 22). En nuestro caso vemos que el valor de  $N$  oscila entre 3 y 5, lo que quiere decir que en la región de  $\underline{Z} \cdot 10^3 > 3$  pueden existir los complejos polinúcleares (4,4), (5,5) y (6,6).

b) En la región de  $\underline{Z} \cdot 10^3 < 3$ , tenemos:

$$\underline{Z} = (\beta_{11} + \underline{B} \beta_{12}) \underline{h}^{-1} = u \quad [55]$$

es decir,  $\log u = \log (\beta_{11} + \underline{B} \beta_{12}) - \log \underline{h} = \log \underline{Z}$  con la que se calculó la familia de curvas  $\underline{Z}(\log u)_{\underline{B}}$  que superpuesta a la experimental  $\underline{Z}(\log \underline{h})_{\underline{B}}$  en la

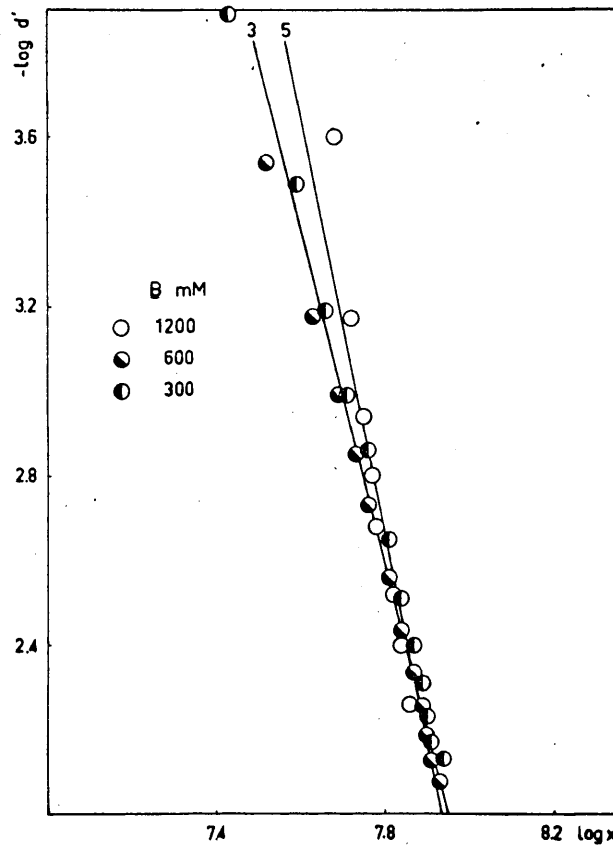


Figura 22.- Diagrama  $-\log d'$  frente a  $\log x$ , para  $\log \beta_{11} = -9,81$  y  $\log \beta_{12} = -9,79$

posición de mejor ajuste se obtuvo la siguiente Tabla XIII de valores de  $\log u$  correspondientes a  $-\log h$  para cada  $B$  constante.

TABLA XIII.- Valores  $\log u$ ,  $-\log h$  para cada  $B$  constante.

$B$	$\log u$	$-\log h$
0,3	- 4,50	5,11
0,6	- 4,50	5,00
1,2	- 4,50	4,78

Sustituyendo estos valores en la ecuación [54] obtenemos:

$\beta_{11} = 10^{-9,81}$  y  $\beta_{12} = 10^{-9,55}$  que concuerdan bastante bien con los calculados anteriormente ( $\beta_{11} = 10^{-9,81}$  y  $\beta_{12} = 10^{-9,79}$ ).

También se han calculado las curvas teóricas  $\underline{Z}(-\log \underline{h})_{\underline{B}}$  en base a los datos que se indican en la Figura 21 y el valor de  $\log \beta_{66} = -42,47$ , las cuales han sido representadas en la Figura 17 junto con los datos experimentales, resultando una coincidencia bastante buena, lo que indica que nuestros datos se pueden explicar suponiendo las especies (1,1), (1,2) y (6,6).

### 3.B.3.2 Tratamiento de los datos por el método de integración

Si admitimos que pueden existir cualquier número de complejos  $\underline{B}_q(\text{OH})_p$ , además de los de fórmula "core + links", tenemos que la concentración total de  $\text{OH}^-$  ligado en los complejos es:

$$\underline{BZ} = \sum_p \sum_q p \beta_{pq} \underline{b}^q \underline{a}^p$$

donde  $\underline{a} = \underline{h}^{-1}$  y la concentración total de  $\underline{B}$  es:

$$\underline{B} = \underline{b} + \sum_p \sum_q q \beta_{pq} \underline{b}^q \underline{a}^p$$

Llamamos  $\underline{BR}$  a la concentración total de especies que contienen a  $\underline{B}$ , es decir:

$$\underline{BR} = \underline{b} + \sum_p \sum_q \beta_{pq} \underline{b}^q \underline{a}^p \quad [55 a]$$

donde  $R^{-1}$  es el grado medio de condensación del sistema.

Sillén (163) ha demostrado que:

$$d\underline{BR} = \underline{B} d \ln \underline{b} + \underline{BZ} d \ln \underline{a} \quad [56]$$

de donde

$$\underline{BR} = \underline{b} + \int_{b_1}^b (\underline{B}-\underline{b}) d \ln \underline{b} + \int_{a_1}^a \underline{BZ} d \ln \underline{a} + \text{Cte.}$$

Podemos definir  $\bar{p}$  y  $\bar{q}$ , respectivamente como los números medios de  $\text{OH}^-$  y  $\underline{B}$  por complejo

$$\bar{p} = \frac{\underline{BZ}}{\underline{BR}-\underline{b}} \quad [57] \quad \bar{q} = \frac{\underline{B}-\underline{b}}{\underline{BR}-\underline{b}} \quad [58]$$

Además teniendo en cuenta que  $\underline{Z} = 0$  a  $\text{pH} \ll 5$  y que en esta región el cobalto se supone que está en la forma  $\text{Co}^{2+}$ , el grado medio de condensación a  $\text{pH} \ll 5$  es  $R^{-1} = R_0^{-1} = 1$ .

Vamos a aplicar las definiciones anteriores a los casos en que:

a)  $\underline{b} \approx \underline{B}$  en el intervalo  $0 \ll \underline{Z} \cdot 10^3 \ll 1,2$  que corresponde a

$$-\infty \ll -\log \underline{h} \ll -\log \underline{h}_1$$

De acuerdo con los resultados obtenidos se puede suponer que en esta región solo existen los complejos  $\text{Co}(\text{OH})^+$  y  $\text{Co}_2(\text{OH})^{3+}$ , es decir que:

$$\underline{Z} = \beta_{11}\underline{a} + \beta_{12}\underline{ba}$$

Por tanto, la integral [56] se puede escribir para cada curva  $\underline{Z}(\log \underline{h})_{\underline{B}}$  en la forma:

$$(\underline{B} - \underline{b})\underline{B}^{-1} = I_R + 2,303 \int_{\underline{a}_1}^{\underline{a}} \underline{Z} \, d \log \underline{a}$$

donde  $I_R = (\beta_{11} + \beta_{12}\underline{B})\underline{a}_1$  [59] es una integral residual correspondiente al triángulo curvilíneo comprendido entre la curva  $\underline{Z}(-\log \underline{h})_{\underline{B}}$ , el eje de abscisas y las ordenadas del intervalo  $0 \ll \underline{Z} \cdot 10^3 \ll 1,2$ ;  $I_R$  la hemos calculado -- analítica y gráficamente.

Para hacer la integración gráfica hemos tomado los datos  $\underline{Z}$  y  $\log \underline{a}$  experimentales de la Figura 17 y calculado  $\underline{p}$  según la ecuación [57]

Representando  $\bar{p}$  frente a  $\underline{Z}$  (Figura 23) observamos que en el sistema hay una mezcla de complejos con distinto valor de  $\bar{p}$  al variar  $\underline{Z}$ .

$$1 < \bar{p} < 2,5$$

$$0 < \underline{Z} \cdot 10^3 < 10$$

El límite inferior, que corresponde a  $\underline{Z} \cdot 10^3 < 2$ , parece indicar la presencia en

el sistema de especies que contienen un  $\text{OH}^-$ , v.gr.:  $\text{CoOH}^+$ ,  $\text{Co}_2(\text{OH})^{3+}$ . Por su parte, el límite superior podría indicar la presencia de especies que contienen más de dos  $\text{OH}^-$ .

En base a tratamientos anteriores, suponemos que para  $\underline{Z} \cdot 10^3 > 3$  hay un complejo (P,Q) grande y para  $\underline{Z} \cdot 10^3 < 3$  existen los complejos (1,1) y (1,2). Ahora vamos a tratar de obtener el valor de  $\bar{P}$ :

$$\bar{P} = \frac{\underline{BZ} - C_{11} - C_{12}}{\underline{BR} - C_{11} - C_{12} - \underline{b}}$$

donde  $C_{11} = \beta_{11} \underline{b} \underline{a}$       y       $C_{12} = \beta_{12} \underline{b}^2 \underline{a}$

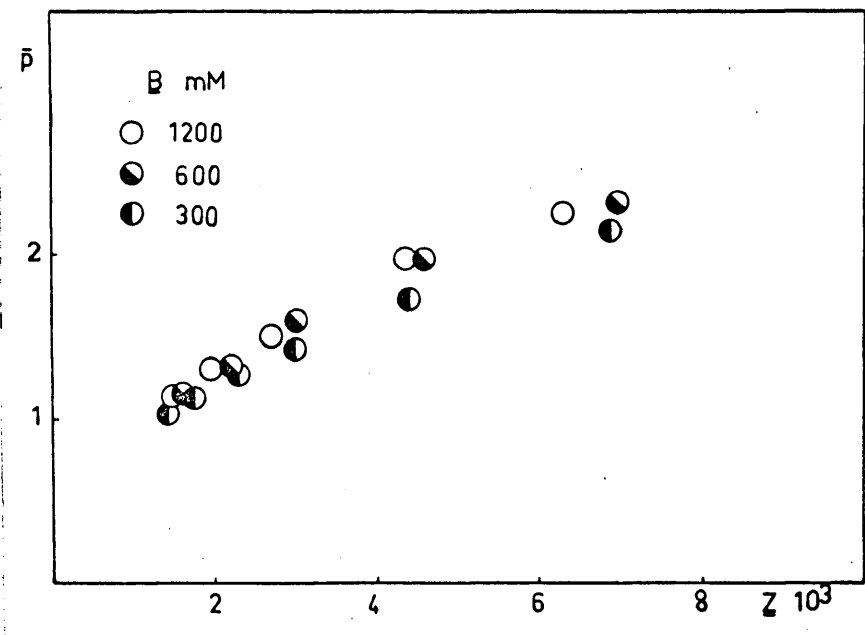


Figura 23.- Diagrama  $\bar{p}$  frente a  $\underline{Z}$ .

Para ello aplicaremos las ecuaciones:

$$\begin{aligned} \underline{B} &= \underline{b} + \beta_{11} \underline{b} \underline{a} + 2 \beta_{12} \underline{b}^2 \underline{a} + \sum_P \sum_Q \beta_{PQ} \underline{b}^Q \underline{a}^P \\ \underline{BZ} &= \beta_{11} \underline{b} \underline{a} + \beta_{12} \underline{b}^2 \underline{a} + \sum_P \sum_Q \beta_{PQ} \underline{b}^Q \underline{a}^P \\ \underline{BR} &= \underline{b} + \beta_{11} \underline{b} \underline{a} + \beta_{12} \underline{b}^2 \underline{a} + \sum_P \sum_Q \beta_{PQ} \underline{b}^Q \underline{a}^P \end{aligned} \quad [60]$$

Ordenando términos y diferenciando la [60] tenemos:

$$d(\underline{BR} - \underline{b} - C_{11} - C_{12}) = \sum_P \sum_Q \beta_{PQ} \underline{b}^Q \underline{a}^P d \ln \underline{a} + \sum_P \sum_Q \beta_{PQ} \underline{b}^Q \underline{a}^P d \ln \underline{a}$$

Como en el caso considerado  $\underline{b} \approx \underline{B}$

$$\underline{BR} - \underline{b} - C_{11} - C_{12} = 2,303 \int \frac{\underline{BZ}}{\underline{a}} d \log \underline{a} - \beta_{11} \underline{Ba} - \beta_{12} \underline{B}^2 \underline{a}$$

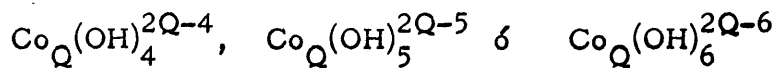
y teniendo en cuenta que  $I_R = (\beta_{11} + \beta_{12} \underline{B}) \underline{a}_1$ , tenemos:

$$(\underline{BR} - \underline{b} - C_{11} - C_{12}) \underline{B}^{-1} = 2,303 \int_{\underline{a}_1}^{\underline{a}} \underline{Z} d \log \underline{a} + (\beta_{11} + \beta_{12} \underline{B}) (\underline{a}_1 - \underline{a})$$

y finalmente

$$\bar{P} = \frac{\underline{Z} - (\beta_{11} + \beta_{12} \underline{B}) \underline{a}}{I_R - (\beta_{11} + \beta_{12} \underline{B}) \underline{a} + 2,303 \int_{\underline{a}_1}^{\underline{a}} \underline{Z} d \log \underline{a}}$$

Representando  $\bar{P}$  frente a  $\underline{Z}$  (Figura 24), podemos sacar la conclusión de que existen complejos que contienen de 4 a 7 grupos  $\text{OH}^-$ . Teniendo en cuenta que los errores que se cometen en la integración gráfica deben ser mayores para  $\underline{B} = 0,300 \text{ M}$ , que para las otras concentraciones totales de cobalto(II), probablemente las especies existentes, además de  $\text{CoOH}^+$  y  $\text{Co}_2(\text{OH})^{3+}$  podrían ser:



o una combinación de éstas.

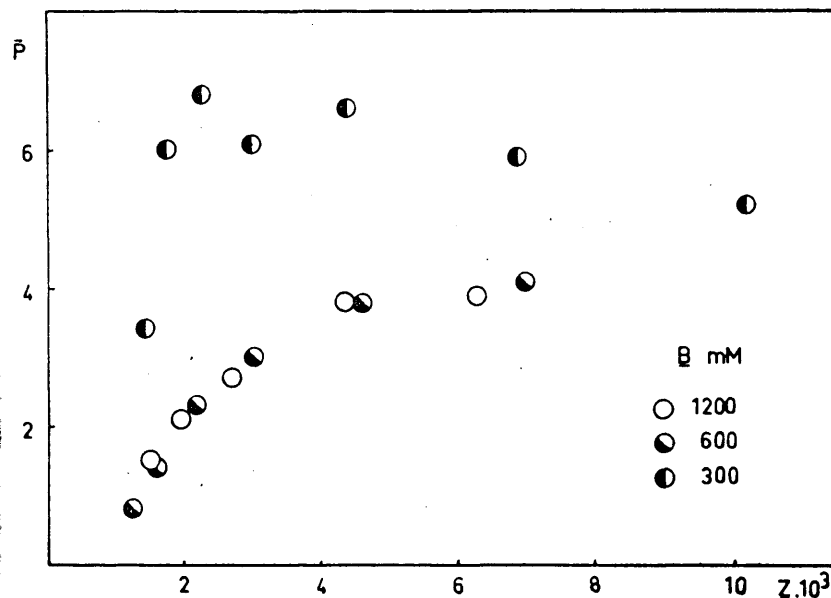


Figura 24.- Diagrama  $\bar{P}$  frente a  $\underline{Z}$ .

A partir de la ecuación [56] se tiene:

$$\underline{B} dR + R d\underline{B} = \underline{B} d \ln \underline{b} + \underline{BZ} d \ln \underline{a}$$

es decir  $d(\ln \underline{b} - R) = R d \ln \underline{B} - \underline{Z} d \ln \underline{a}$  [61]

Considerando que  $\underline{Z} d \ln \underline{a} = d(\underline{Z} \ln \underline{a}) - \ln \underline{a} d\underline{Z}$

y ordenando términos, tenemos:

$$d(\ln \underline{b} - R + \underline{Z} \ln \underline{a}) = R d \ln \underline{B} + \ln \underline{a} d\underline{Z}$$

y aplicando el criterio de integración de Euler para diferenciales totales exactas

$$\left( \frac{\partial R}{\partial \underline{Z}} \right)_{\underline{B}} = \left( \frac{\partial \ln \underline{a}}{\partial \ln \underline{B}} \right)_{\underline{Z}}$$

de donde  $R = R_0 + \int_0^{\underline{Z}} \left( \frac{\partial \log \underline{a}}{\partial \log \underline{B}} \right)_{\underline{Z}} d\underline{Z}$

En nuestro caso  $R_0 = 1$ , por tanto

$$R = 1 + \int_0^{\underline{Z}} \left( \frac{\partial \log \underline{a}}{\partial \log \underline{B}} \right)_{\underline{Z}} d\underline{Z}$$

Análogamente se puede calcular:

$$- \ln \underline{b} = \text{Cte} + \int_{-\infty}^{\underline{a}} \left( \frac{\partial \underline{BZ}}{\partial \underline{B}} \right)_{\underline{a}} d \ln \underline{a}$$

o bien  $\log \underline{b} = \log \underline{B} - \int \underline{Z} d \log \underline{a} - \int \left( \frac{\partial \underline{Z}}{\partial \ln \underline{B}} \right)_{\underline{a}} d \log \underline{a}$

Nosotros no conocemos  $\int \left( \frac{\partial \underline{Z}}{\partial \ln \underline{B}} \right)_{\underline{a}} d \log \underline{a}$ , pero la podemos expresar

en función de R aplicando el criterio de Euler a la ecuación [61] e integrando:

$$\log \underline{b} = \log \underline{B} - \int \underline{Z} \, d \log \underline{a} + 0.434 (R - 1)$$

con lo que podemos calcular  $\bar{p}$  y  $\bar{q}$ .

Una representación de estos valores (Figura 25) nos indica que para valores de  $\underline{Z} \cdot 10^3$  comprendidos entre 1,5 y 6,5 los complejos predominantes son el (1,1) y el (1,2), puesto que:

$$1 < \bar{q} < 2 \quad \text{y} \quad \bar{p} \approx 1$$

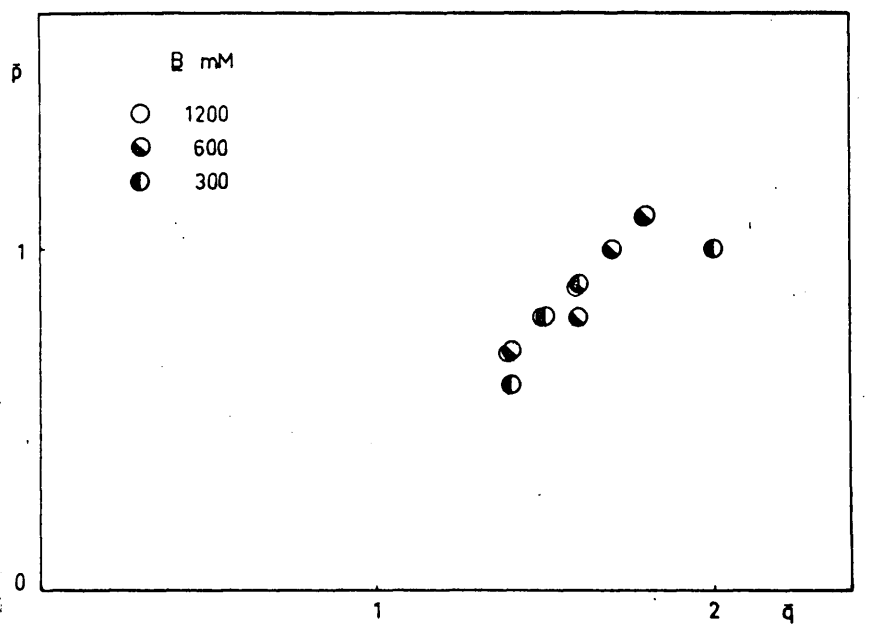


Figura 25.- Diagrama  $\bar{p}$  frente a  $\bar{q}$ .

### 3.B.3.3 Cálculo mediante gráficos normalizados

Puesto que conocemos los principales complejos predominantes en el sistema, podemos aplicar el método de gráficos normalizados para refinar los valores de las constantes de equilibrio.

En nuestro caso el cálculo de estos gráficos es el siguiente: Sean  $B(OH)^+$ ,  $B_2(OH)^{3+}$  y  $B_6(OH)_6^{6+}$  los complejos predominantes en el sistema. De las ecuaciones [48] y [49] se tiene:

$$\underline{B} = \underline{b} (1 + \beta_{11}\underline{a} + 2 \beta_{12}\underline{b}\underline{a} + 6 \beta_{66}\underline{b}^5\underline{a}^6) \quad [62]$$

donde  $\underline{a} = \underline{h}^{-1}$

$$\underline{BZ} = \underline{b} (\beta_{11}\underline{a} + \beta_{12}\underline{ba} + 6 \beta_{66}\underline{b}^5\underline{a}^6) \quad [62 \text{ a}]$$

que deseamos transformar en la forma normalizada siguiente:

$$B^* = v \alpha^{-1} (1 + K \alpha + 2 K v + 6 \alpha v^5) \quad [63]$$

$$B^* \underline{Z} = v \alpha^{-1} (K \alpha + K v + 6 \alpha v^5) \quad [63 \text{ a}]$$

donde  $B^*$ ,  $\alpha$  y  $v$  son variables normalizadas proporcionales a  $\underline{B}$ ,  $\underline{a}$  y  $(\underline{ab})$ , es decir:

$$\left. \begin{aligned} B^* &= C_1 \underline{B} \\ \alpha &= C_2 \underline{a} \\ v &= C_3 (\underline{ab}) \end{aligned} \right\} \quad [64]$$

Sustituyendo [64] en las [62] y comparando con las [63] se obtienen las constantes de normalización  $C_1$ ,  $C_2$  y  $C_3$  cuyos valores sustituidos en [64] nos dan los de las variables normalizadas y el del parámetro  $K$ :

$$B^* = \underline{B} \beta_{11}^{-1} \beta_{12} \quad [65]$$

$$\alpha = \underline{a} (\beta_{11}^5 \beta_{12}^{-5} \beta_{66})^{1/6} \quad [66]$$

$$v = (\underline{ab}) (\beta_{11} \beta_{12} \beta_{66})^{1/6} \quad [67]$$

$$K = (\beta_{11} \beta_{12}^5 \beta_{66}^{-1})^{1/6} \quad [68]$$

Las ecuaciones [63] las transformamos en las siguientes que resultan más sencillas para el cálculo:

$$B^* \alpha (1 - \underline{Z}) = v (1 + K v)$$

$$\alpha (1 - \underline{Z}) = \left[ \underline{Z} + K v (2 \underline{Z} - 1) \right] (K + 6 v^5)^{-1}$$

y con ellas obtenemos las variables normalizadas  $B^*$  y  $\alpha$  para distintos valores de la variable auxiliar  $v$ , a  $\underline{Z}$  constante y dando al parámetro  $K$  el valor calculado con la ecuación [68] y los valores de las constantes  $\beta_{11} = 10^{-9,81}$ ;  $\beta_{12} = 10^{-9,55}$  y  $\beta_{66} = 10^{-42,47}$  (Páginas 104 y 109 ).

Construimos el gráfico normalizado  $(\log B^*, \log \alpha)_{\underline{Z}, K}$  y se compara por superposición con el gráfico experimental  $(\log \underline{B}, \log \underline{a})_{\underline{Z}}$  (Figura 26 ); en la posición de mejor ajuste tenemos:

$$\log B^* - \log \underline{B} = 0,33$$

$$\log \alpha - \log \underline{a} = -7,35$$

y con  $K = 3,16 \cdot 10^{-3}$ , y las ecuaciones [65] , [66] y [67] calculamos:

$$\log \beta_{11} = -9,85$$

$$\log \beta_{12} = -9,52$$

$$\log \beta_{66} = -42,45$$

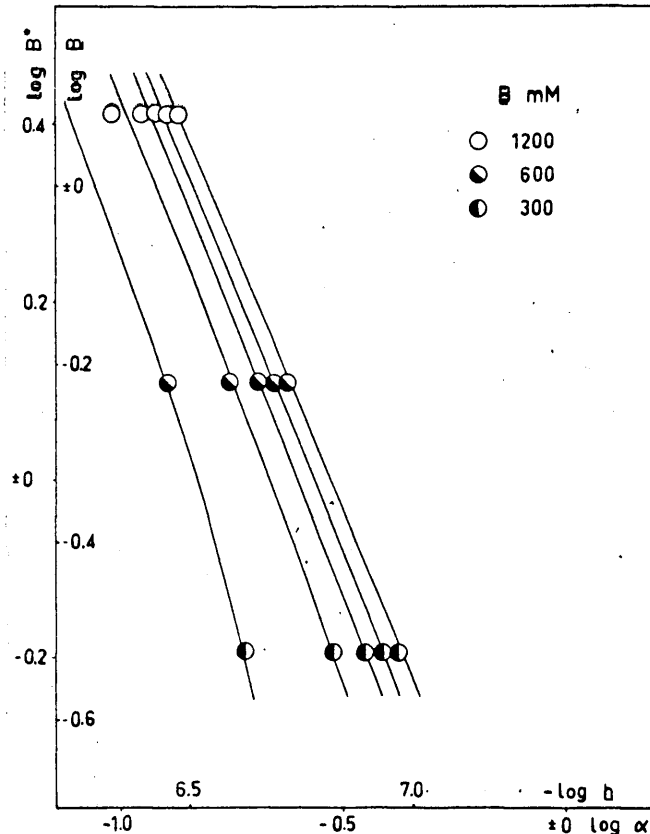
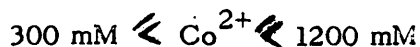
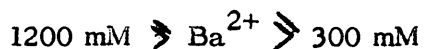


Figura 26.- Superposición del gráfico normalizado  $\log B^*$  frente a  $\log \alpha$  a  $\underline{Z}$  y  $K$  constante con los puntos experimentales  $\log \underline{B}$  frente a  $-\log \underline{h}$  a  $\underline{Z}$  constante.

### 3.B.3.4 Tratamiento de los datos por Letagrop y cálculo de los diagramas de distribución de especies

Utilizamos el programa LETAGROP dando a la máquina IBM 360, 30 tríos de datos, ( $\underline{Z}$ ,  $-\log \underline{h}$ ,  $\underline{B}$ ) y uno de los siguientes grupos de constantes ( $\beta_{11}, \beta_{12}, \beta_{66}$ ), ( $\beta_{11}, \beta_{12}, \beta_{55}$ ) y ( $\beta_{11}, \beta_{12}, \beta_{44}$ ) obtenidos gráficamente, pasando el programa hasta obtener el mínimo valor de  $U$  o de  $\sigma(\underline{Z})$ .

Puesto que en todo el estudio de los hidroxocomplejos hemos usado el criterio de que los coeficientes de actividad de las especies reaccionantes se mantienen constantes en el medio iónico (Ba, Co)  $(\text{ClO}_4)_2$  1500 mM, es decir  $\phi = \text{Cte.}$  (=1 por definición) al sustituir  $\text{Ba}^{2+}$  por  $\text{Co}^{2+}$  dentro de los límites:



tratamos de comprobar esta hipótesis aplicando el programa Letagrop con las mejores  $\beta_{pq}$  obtenidas para las especies (1,1), (1,2) y (5,5) a cada una de las series de datos  $\underline{Z}(\log \underline{h})_{\underline{B}}$  por separado, es decir, para  $\underline{B} = 300, 600$  y  $1200 \text{ mM}$  y se ha comprobado que las constantes para cada  $\underline{B}$  son prácticamente iguales, lo que permite concluir que en efecto  $\phi = \text{Cte.} = 1$ .

La Tabla XIV recoge las combinaciones de tres constantes que dieron valores mínimos de  $U$  y  $\sigma(\underline{Z})$ .

En las Figuras 27, 28 y 29 se representa la distribución de especies  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{CoOH}^+$ ,  $\text{Co}_2\text{OH}^{3+}$  y  $\text{Co}_5(\text{OH})_5^{5+}$ . Estas curvas fueron obtenidas utilizando las constantes de estabilidad dadas en la segunda columna de la Tabla XIV. El cálculo se hizo mediante el programa KUSKA (143) que elimina  $\underline{b}$  por iteración entre [34] y [35] y calcula  $\underline{Z}$  y las concentraciones de las especies indicadas, en

un intervalo de pH dado.

TABLA XIV.- Constantes de estabilidad refinadas por Letagrop.

(p,q)	$-\log \beta_{pq}$					
(1,1)	10,90	10,33	9,93	10,45	10,55	10,55
(1,2)	9,21	9,20	9,22	9,20	9,17	9,21
(4,4)	29,32					
(5,5)		35,95		35,95	35,93	35,95
(6,6)			42,59			
$\sigma \underline{Z}$	0,0006	0,0006	0,0006	0,0004	0,0007	0,0005
$\underline{B}$	0,3 < $\underline{B}$ < 1,2			0,3	0,6	1,2

Se puede observar que la concentración de hidroxocomplejos es muy baja, especialmente la del compuesto  $\text{CoOH}^+$ . Los complejos más abundantes son el  $\text{Co}^{2+}$  ( $\sim 97\%$ ; pH = 6,9) y el  $\text{Co}_5(\text{OH})_5^{5+}$  ( $\sim 3\%$ ; pH = 6,9).

Los trabajos publicados con anterioridad sobre la hidrólisis del cobalto, son incompletos y presentan una variación muy grande en los valores obtenidos para  $\beta_{11}$ . Limitaremos nuestro comentario a los más recientes.

Chaberek, Courtney y Martell (83) estudiaron potenciométricamente la hidrólisis del cobalto(II) de una forma indirecta, para ver la influencia del monohidroxocomplejo en los equilibrios del cobalto(II) con el ácido  $\beta$ -hidroxiethylimino diacético. Ellos trabajaron en las mismas condiciones que las empleadas en presencia del aminoácido, o sea, acidificando con HCl 100 mM soluciones 10 mM del

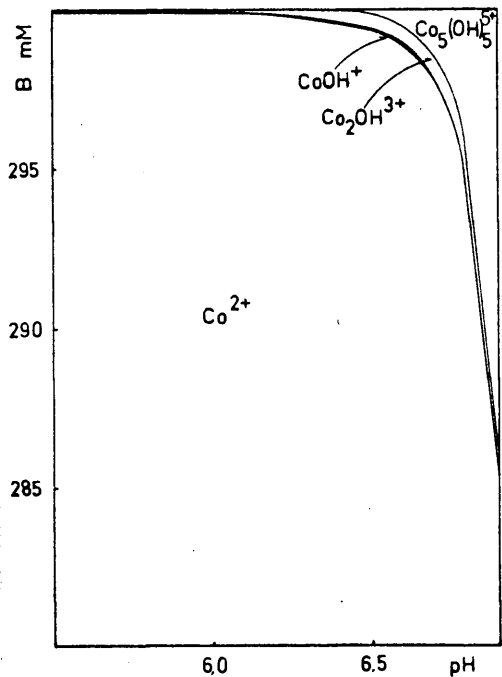


Figura 27

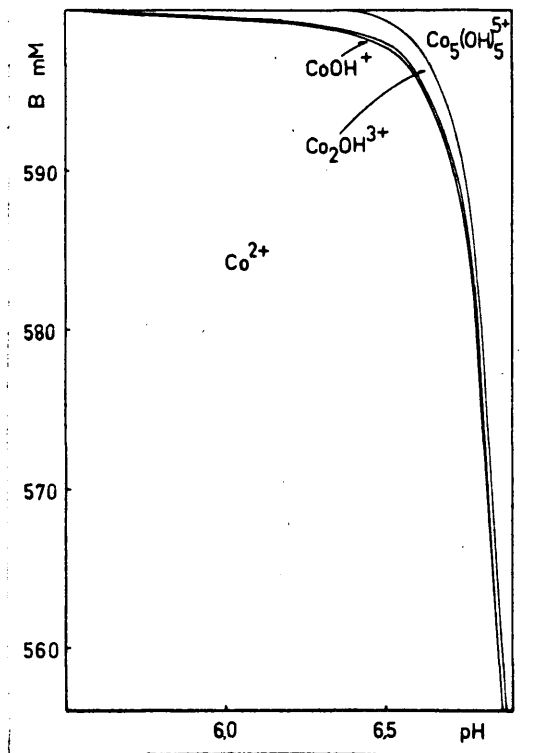


Figura 28

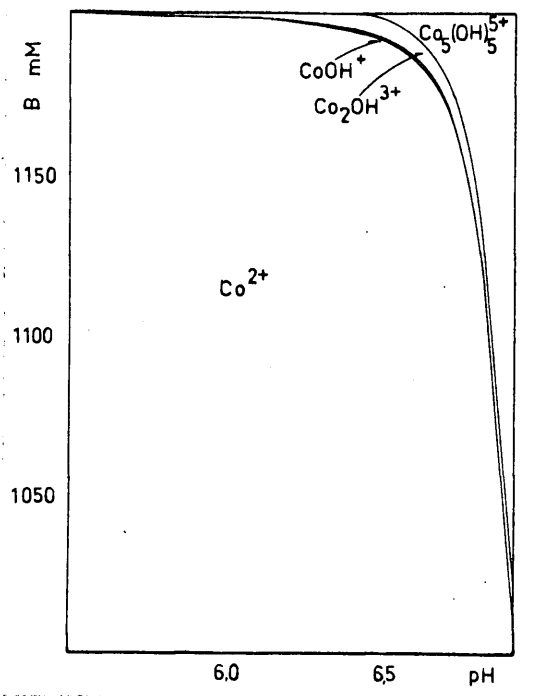
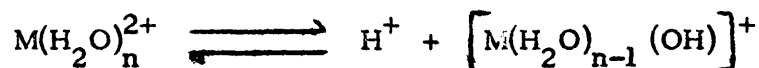


Figura 29

Diagramas de distribución de las especies  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{CoOH}^+$ ,  $\text{Co}_2\text{OH}^{3+}$  y  $\text{Co}_5(\text{OH})_5^{5+}$ .

ión metálico, y luego valorando con KOH 100 mM, manteniendo en este valor la fuerza iónica utilizando KCl como diluyente. De la comparación de las curvas pH-ml de KOH en ausencia y en presencia de la sal metálica y suponiendo que solo tiene lugar la reacción:



obtienen un valor aproximado de la primera constante de hidrólisis del  $Co^{2+}$  a 30°C y fuerza iónica 100 mM, que fué  $1 \cdot 10^{-9}$ .

Por otra parte, Gayer y Woontner (84) trabajando con concentraciones de  $CoCl_2$  comprendidas entre 10 y 100 mM, y midiendo el pH de soluciones purificadas de la sal, obtienen un valor de  $\beta_{11} = (6,3 \pm 1,1) \cdot 10^{-13}$ . Este procedimiento está sujeto a grandes errores, ya que no se corrige la pequeña pero significativa acidez que aporte la sal como impureza, la cual es difícil de eliminar completamente.

En los trabajos anteriores de hidrólisis del cobalto no se ha detectado la presencia en solución de hidroxocomplejos polinucleares como el (1,2) y el (5,5).

El valor que hemos encontrado para la constante  $\beta_{11}$  del cobalto(II) a 25°C ( $\log \beta_{11} = -10,3$ ), coincide bastante bien con el dado por Bolzan y Arvia (87) a la misma temperatura ( $= -9,85$ ), pero es bastante diferente de los citados anteriormente (83;84), lo cual es explicable debido al valor aproximado que tiene la  $\beta_{11}$  dada por Chaberek y colaboradores y la incertidumbre de la constante obtenida por Gayer y Woontner que se puede atribuir razonablemente a que desconocen el valor de  $H$  (acidez total) al suponerla igual a cero.

Finalmente, comparando nuestro valor de  $\beta_{11}$  para el cobalto(II) con los -

citados en la literatura (48) para el Cu(II), Ni(II), Zn(II), Mn(II) y Mg(II), encontramos que está de acuerdo con el orden de basicidad de estos iones metálicos y el orden selectivo de estabilidad de estos metales con otros ligandos (Tabla XV). También se observa que coinciden aproximadamente con las primeras constantes de hidrólisis dadas por Bjerrum (3).

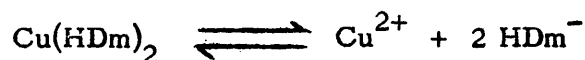
TABLA XV.- Primera constante de hidrólisis ( $\log \beta_{11}$ ) de varios metales (48) a 25°C.

Metal	Mg <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
$-\log \beta_{11}$	12,2	10,59	10,3 (.)	9,4	7,34	9,3

(.) Valor obtenido por nosotros.

### 3.C COMPLEJOS DE COBRE(II) CON DIMETILGLIOXIMA (H<sub>2</sub>Dm)

El sistema cobre(II)-dimetilglioxima en etanol-agua al 1% v/v lo estudiamos a través de medidas de solubilidad del compuesto Cu(HDm)<sub>2</sub> previamente aislado; esto que hemos hecho en ausencia y en presencia de cobre(II) nos permitió detectar el compuesto Cu(HDm)<sup>+</sup> cuya formación fué confirmada a través de su espectro de absorción, por electroforesis sobre papel y viendo el comportamiento del equilibrio :



cuando había cobre(II) o H<sub>2</sub>Dm en exceso.

Determinamos las constantes de estabilidad de los dos compuestos y comprobamos la del Cu(HDm)<sub>2</sub> mediante el estudio de la función D = f(pH) en soluciones de cobre(II) con exceso de H<sub>2</sub>Dm .

#### 3.C.1 Espectros de absorción

Los espectros de absorción de la dimetilglioxima, y del Cu(HDm)<sub>2</sub> medidos entre 220 y 320 mμ presentan una banda de máxima absorción a 225 mμ, siendo la del reactivo de mayor intensidad, mientras que el cobre(II) a la concentración de 0,100 mM tiene un máximo más ancho pero de menor intensidad entre 232 y 240 mμ (Figura 30); por consiguiente esta región del espectro no es apropiada para medir la formación del complejo Cu(HDm)<sub>2</sub>.

En cambio el compuesto presenta una absorción grande a 380 mμ (Figura 31) que decrece rápidamente hacia longitudes de onda mayores; la densidad óptica casi se estabiliza entre 440 y 470 mμ y finalmente va disminuyendo hasta llegar a 680 mμ. En esta región del espectro (visible y finales de u.v.) ni el cobre(II) ni la H<sub>2</sub>Dm presentan absorción a las concentraciones de 2,00 mM y 4,00 mM

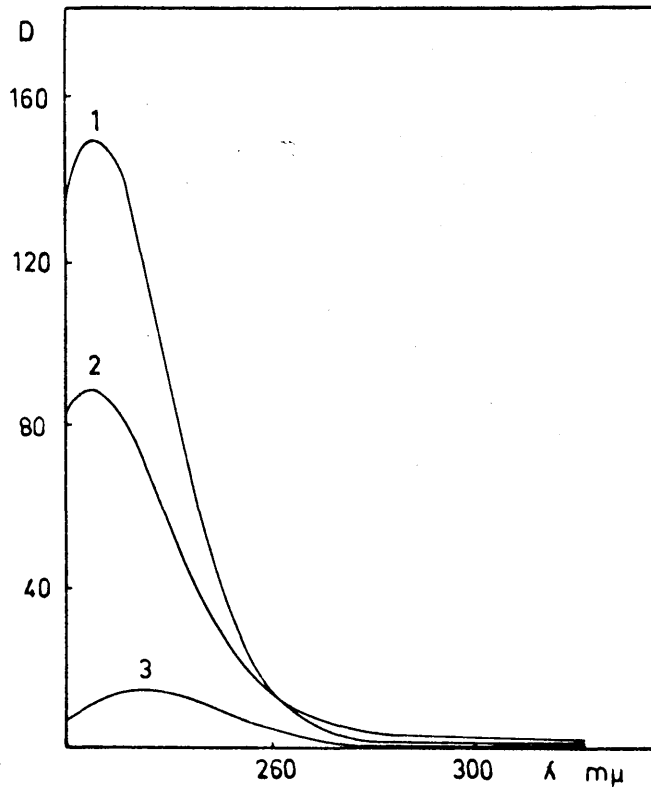


Figura 30.- Espectros de absorción en etanol-agua al 1% v/v de:  
1) H<sub>2</sub>Dm = 0,20 mM; 2) Cu(HDm)<sub>2</sub> = 0,10 mM; 3) CuSO<sub>4</sub> = 0,10 mM.

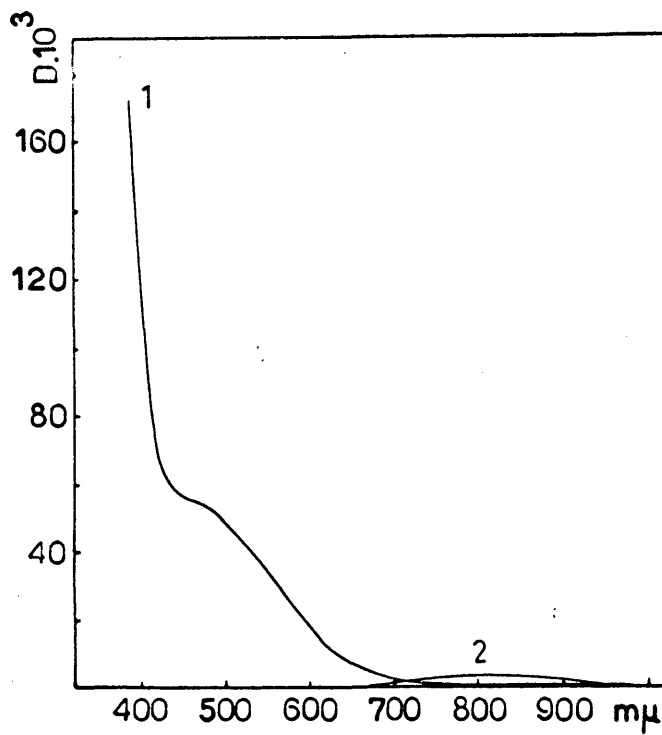


Figura 31.- Espectros de absorción en etanol-agua al 1% v/v de:  
1) Cu(HDm)<sub>2</sub> = 2,00 mM; 2) CuSO<sub>4</sub> = 2,00 mM.

respectivamente. Por consiguiente elegimos la longitud de onda de 460 m $\mu$  como la más conveniente para medir la formación del Cu(HDm)<sub>2</sub>.

### 3.C.2 Influencia de la concentración de cobre(II) en la solubilidad del Cu(HDm)<sub>2</sub>

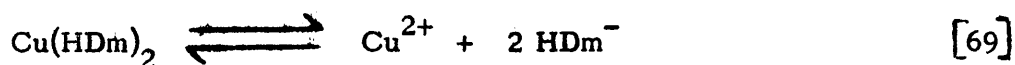
Hemos estudiado la solubilidad del Cu(HDm)<sub>2</sub> en ausencia de cobre(II) y en presencia de él, en concentraciones exactamente conocidas; comprendidas entre 22,9 y 229,2 mM.

Para ello se prepararon soluciones saturadas de Cu(HDm)<sub>2</sub> en etanol-agua al 1% v/v y pH 5,0 con las concentraciones de cobre(II) que se indican en la Tabla XVI; los experimentos se realizaron a 26°C y después de un tiempo de equilibrio de 6 horas, determinado previamente, se valoró colorimétricamente con ácido rubeánico (164) el cobre(II) del sobrenadante una vez filtrada la suspensión. Se eligió este método por ser rápido y exacto. Los valores de solubilidad que aparecen en la Tabla XVI fueron calculados por diferencia entre las concentraciones total e inicial de cobre, y se puede apreciar que la solubilidad aumenta con la concentración de cobre(II) en la solución.

TABLA XVI.- Influencia del Cu(II) en la solubilidad del Cu(HDm)<sub>2</sub>

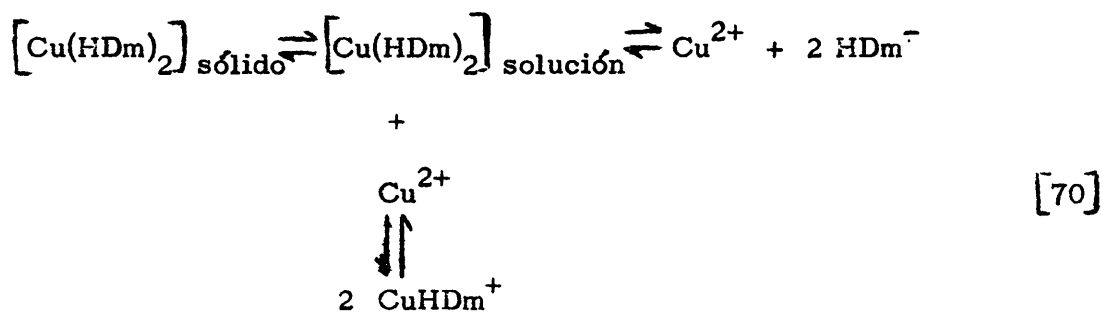
Concentración inicial de Cu(II) (mM)	Concentración total de Cu(II) encontrada (mM)	Solubilidad del Cu(HDm) <sub>2</sub> (mM)
0	6,3	6,3
22,9	32,7	9,8
57,3	69,2	11,9
114,6	129,0	14,4
229,2	249,0	19,8

Según el equilibrio:



la solubilidad del complejo debe disminuir al aumentar la concentración de cobre(II). El que esto no suceda hace pensar que tiene lugar la formación de otro compuesto.

El aumento de solubilidad del  $\text{Cu}(\text{HDm})_2$  en presencia del ión común  $\text{Cu}^{2+}$  se puede explicar en base al siguiente equilibrio:



que dá lugar a la formación del complejo  $\text{CuHDm}^+$  en exceso de  $\text{Cu}^{2+}$ .

### 3.C.3 Comprobación de la formación del $\text{CuHDm}^+$

#### 3.C.3.1 Influencia del cobre(II) y la $\text{H}_2\text{Dm}$ en la densidad óptica del $\text{Cu}(\text{HDm})_2$ .

De acuerdo con la ecuación [69] de disociación del complejo  $\text{Cu}(\text{HDm})_2$ , su concentración es directamente proporcional al cuadrado de la concentración de  $\text{HDm}^-$  y a la primera potencia de la de cobre(II). Por consiguiente, la adición de un exceso de dimetilglioxima debe influir en su formación muchísimo más que un exceso análogo de cobre(II), aunque experimentalmente hemos observado lo contrario. En efecto, en una serie de frascos hemos colocado 7,0 ml de solución saturada de  $\text{Cu}(\text{HDm})_2$ , les añadimos a todos 25 ml de solución reguladora  $\text{AcH-AcNa}$  de pH 5,0, y después cantidades crecientes de solución de  $\text{CuSO}_4$  100 mM a unos, mientras que a los otros se les añadió cantidades análogas de  $\text{H}_2\text{Dm}$  100 mM. Todas las soluciones se llevaron al mismo volumen final de 50 ml y medimos sus den-

sidades ópticas a 460 m $\mu$ . Los resultados (Figura 32) ponen de manifiesto que la concentración de H<sub>2</sub>Dm influye muy poco sobre la densidad óptica inicial de la solución de Cu(HDm)<sub>2</sub>; mientras que un exceso análogo de cobre(II) duplica la absorción inicial. Esto nos hace suponer que en presencia de un exceso de cobre(II) no se produce ningún cambio sustancial en el equilibrio de disociación, sino que tiene lugar una reacción química de formación de un nuevo compuesto, ecuación [70].

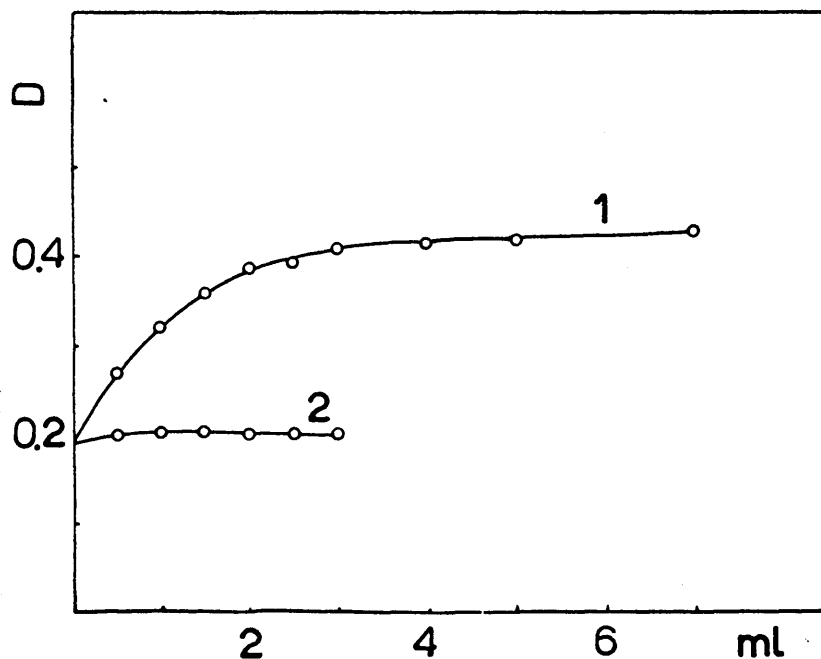


Figura 32.- Variación de la densidad óptica de la solución del compuesto Cu(HDm)<sub>2</sub> con la concentración de Cu(II) (curva 1) y H<sub>2</sub>Dm (curva 2).

### 3.C.3.2 Estudios de electroforesis sobre papel.

Hemos comprobado por este método la formación del Cu(HDm)<sup>+</sup> al observar su desplazamiento hacia el cátodo, cuando se colocan 10  $\mu$ l de solución del compuesto Cu(HDm)<sub>2</sub> en presencia de exceso de cobre(II) a pH 5,0. En experimentos análogos con solución de Cu(HDm)<sub>2</sub> a pH 3,5 en las mismas condiciones no apreciamos ningún desplazamiento. En el caso del Cu(HDm)<sup>+</sup> el ligando solamente ocupa dos posiciones de coordinación del cobre(II), y el hecho que tenga carga positiva nos hace pensar - que las otras posiciones libres estarán ocupadas por moléculas de agua.

## 3.C.3.3 Espectros de absorción.

Los espectros de absorción obtenidos para el  $\text{Cu}(\text{HDm})_2$  y el de este compuesto en presencia de exceso de cobre(II) son lo bastante diferentes como para indicar la formación de otro compuesto, que en base a lo indicado anteriormente suponemos el  $\text{Cu}(\text{HDm})^+$ . En efecto, entre 420 y 570  $\text{m}\mu$  (Figura 33) la absorción de una solución de  $\text{Cu}(\text{HDm})_2$  2,0 mM en presencia de  $\text{CuSO}_4$  10,0 mM es aproximadamente el doble que la de una de  $\text{Cu}(\text{HDm})_2$  solo, de igual molaridad, al mismo pH (=5,0 ajustado con solución reguladora AcH-AcNa), y ambos en etanol-agua al 1% v/v; en esta región del espectro el  $\text{CuSO}_4$  a la concentración indicada prácticamente no absorbe, aunque si lo hace entre 560 y 1000  $\text{m}\mu$ , lo que explica en gran parte la mayor diferencia entre los espectros de las dos primeras soluciones en la última región del espectro.

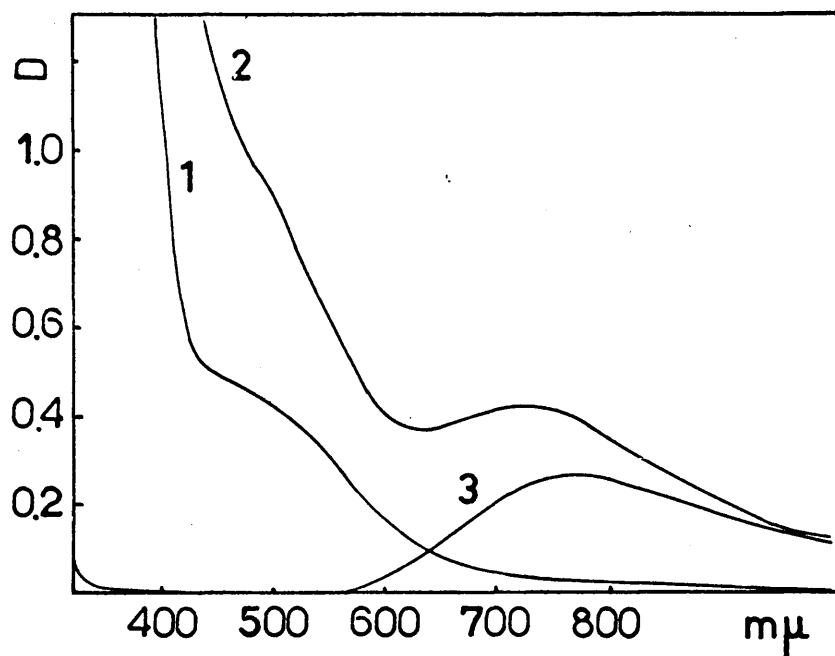


Figura 33.- Espectros de absorción en etanol-agua al 1% v/v de:

- 1) Solución de  $\text{Cu}(\text{HDm})_2 = 2,0 \text{ mM}$ ;
- 2) Solución de  $\text{Cu}(\text{HDm})_2 (2,0 \text{ mM}) + \text{CuSO}_4 (10,0 \text{ mM})$ ;
- 3) Solución de  $\text{CuSO}_4 = 10,0 \text{ mM}$ .

### 3.C.4 Influencia del pH en la composición del complejo.

Hemos estudiado las reacciones que ocurren en solución entre el cobre(II) y la  $H_2Dm$  para dar lugar a la formación de compuestos complejos, tomando la densidad óptica como propiedad característica, y viendo la influencia del pH en la composición de los compuestos formados. La fuerza iónica de la solución se ajustó al valor 100 mM con solución reguladora, ya que en experimentos previos se observó que no influía en la densidad óptica para valores comprendidos entre 10 y 200 mM. Las medidas se hicieron a las longitudes de onda de 420, 460, 520 y 570  $m\mu$  a las cuales ni la  $H_2Dm$  ni el cobre(II) absorben. El método empleado ha sido el de Job (116). Una parte de los resultados se resumen en la Figura 34, que relaciona la densidad óptica con la composición de la solución a diferentes valores de pH a  $\lambda = 520 m\mu$ .

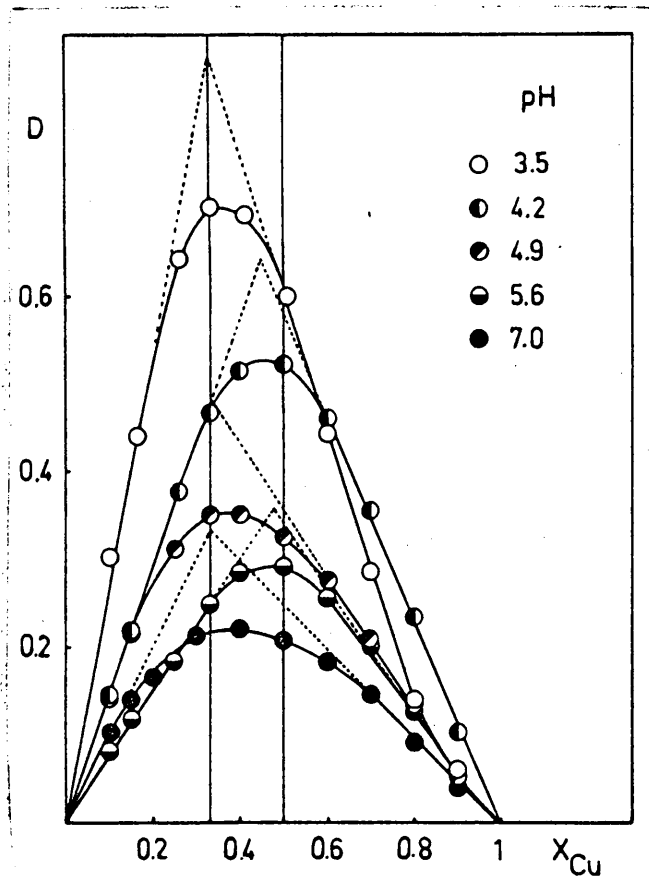


Figura 34.- Método de Job para el sistema  $CuSO_4 - H_2Dm$  en etanol-agua al 1% v/v a  $\lambda = 520 m\mu$ ,  $\mu = 100 mM$  y diferentes pH.

A pH 3,5 y 4,2 la composición del complejo es (2,1). A medida que la solución es menos ácida el máximo se desplaza hacia valores de menor contenido de  $H_2Dm$ ;

y así a pH 4,9 la composición corresponde a una mezcla de los compuestos (2,1) y (1,1) con predominio del último. A pH 5,6 existe el (1,1) y finalmente a pH 7,0 predomina el (2,1).

Podemos decir que en las condiciones anteriormente indicadas se forman los dos compuestos. El más sencillo, el  $\text{Cu}(\text{HDm})^+$  predomina a pH 5,6 y el  $\text{Cu}(\text{HDm})_2$  a pH 7,0 y 3,5.

Es sorprendente que también se forme el compuesto (2,1) al pH más ácido. Para comprobar este resultado, determinamos la composición del sistema por el método de las relaciones molares (123;124) (Figura 35), y aunque no resultó apropiado en nuestro caso, debido a que el compuesto presenta una apreciable disociación y por consiguiente da una curva continua que tiende a ser paralela al eje de abscisas en exceso del componente variable (de ahí que los resultados obtenidos por extrapolación de esta curva son inseguros); sin embargo el método indica que a pH 3,5 no hay formación del compuesto (1,1). Además, por el método de relación de pendientes (114;115) confirmamos que el  $\text{Cu}(\text{HDm})^+$  se forma a pH 5,6 (Figura 36).

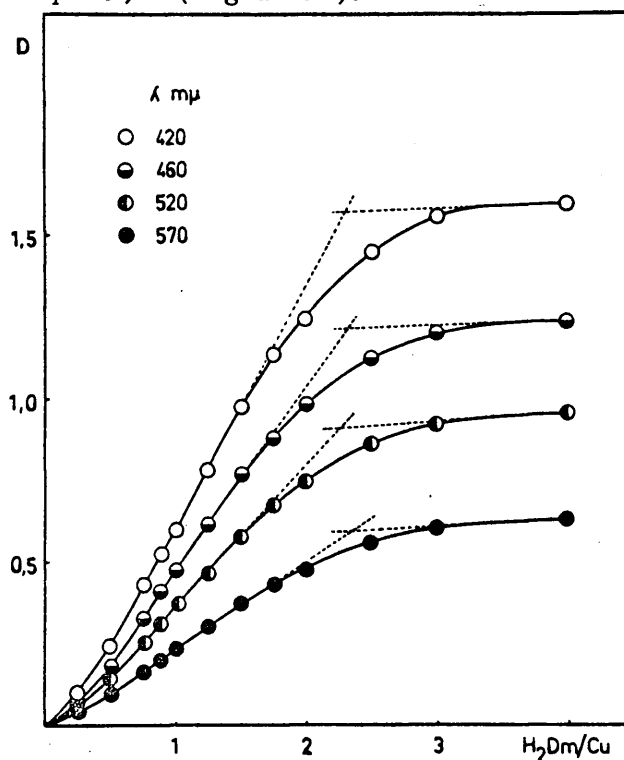


Figura 35.- Método de las relaciones molares para el sistema  $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{Dm}$ , en etanol-agua al 1% v/v a pH=3,5; concentración de  $\text{Cu}(\text{II}) = 4,9 \text{ mM} \approx \text{cte}$ .

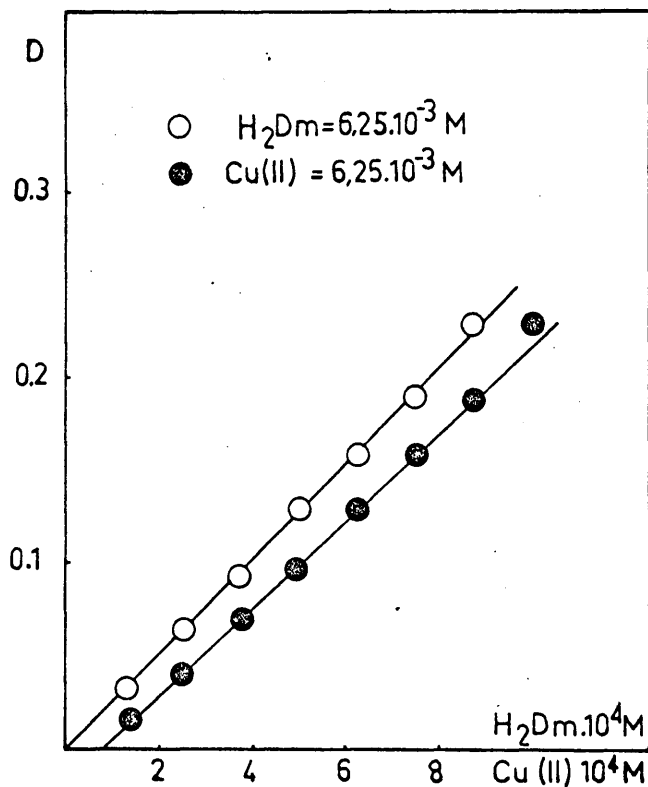


Figura 36.- Método de la relación de pendientes para el sistema  $CuSO_4 - H_2Dm$  en etanol-agua al 1% v/v pH = 5,6  $\mu = 100$  mM y  $\lambda = 460$  m $\mu$ .

### 3.C.5 Constantes de estabilidad.

Para determinar la constante de estabilidad del compuesto (1,1) hemos utilizado los datos experimentales proporcionados por el método de Job a pH 5,6 y  $\lambda = 460$  m $\mu$  el valor del coeficiente de extinción molar del complejo se calculó con los datos de la Figura 32, curva 1, siendo igual a  $500 M^{-1}$ . Los resultados se resumen en la Tabla XVII, obteniendo un valor para  $\beta_1'$  de  $(6,3 \pm 0,4) \cdot 10^2$ , es decir  $\log \beta_1' = 2,8 \pm 0,1$ .

La constante de estabilidad del complejo (2,1) la determinamos por el método de las soluciones correspondientes (165), empleando los datos del método de Job a -- pH 3,5 y  $\lambda = 460$  m $\mu$ . Los resultados obtenidos aparecen en la Tabla XVIII encontrando un valor de  $(1,7 \pm 0,4) \cdot 10^6$ , es decir,  $\log \beta_2' = 6,2 \pm 0,1$ .

Las constantes de estabilidad anteriores son constantes aparentes en el sentido de que solo son válidas para un conjunto determinado de condiciones. Así para el -

compuesto  $\text{Cu}(\text{HDm})_2$  la constante de estabilidad total aparente o condicional viene dada por:

$$\beta_2' = \frac{[\text{Cu}(\text{HDm})_2]}{[\text{Cu}^{2+*}][\text{HDm}^{-*}]^2}$$

donde  $[\text{Cu}^{2+*}]$  es la concentración total de cobre(II) no unido a  $\text{HDm}^-$  y  $[\text{HDm}^{-*}]$  la de ligando no unido al cobre(II). Pero como el  $\text{HDm}^-$  es una base fuerte, --

TABLA XVII.- Constante de estabilidad del complejo  $\text{Cu}(\text{HDm})^+$ .

$\text{Cu(II)}$ $10^3$	$\text{H}_2\text{Dm}$ $10^3$	D	$[\text{Cu}(\text{HDm})^+]$ $10^4$	$[\text{Cu}^{2+}]$ $10^4$	$[\text{HDm}^-]$ $10^4$	$\beta_1'$ $10^{-2}$
1,48	2,33	0,375	7,5	7,3	15,8	6,5
1,40	2,35	0,360	7,2	6,8	16,3	6,5
1,33	2,42	0,345	6,9	6,4	17,3	6,2
1,27	2,48	0,330	6,6	6,1	18,2	5,9

Valor medio de  $\log \beta_1' = 2,8 \pm 0,1$

TABLA XVIII.- Constante de estabilidad del complejo  $\text{Cu}(\text{HDm})_2$ .

$\text{Cu}_1$ $10^3$	$\text{H}_2\text{Dm}_1$ $10^3$	$\text{Cu}_2$ $10^3$	$\text{H}_2\text{Dm}_2$ $10^3$	$[\text{Cu}(\text{HDm})_2]$ $10^3$	$[\text{Cu}^{2+}]$ $10^3$	$[\text{HDm}^-]$ $10^3$	$\beta_2'$ $10^{-6}$
3,68	11,3	7,35	7,65	3,58	0,10	4,14	2,09
4,10	10,9	6,75	8,25	3,86	0,24	3,18	1,59
4,40	10,6	6,38	8,62	4,00	0,40	2,60	1,48
4,65	10,4	6,08	8,92	4,10	0,55	2,20	1,54

Valor medio de  $\log \beta_2' = 6,2 \pm 0,1$

existirá en solución acuosa además de la especie  $\text{Cu}(\text{HDm})_2$  la  $\text{H}_2\text{Dm}$ , de modo que:

$$\begin{aligned} [\text{HDm}^-] &= \text{H}_2\text{Dm} - 2 [\text{Cu}(\text{HDm})_2] = [\text{HDm}^-] + [\text{H}_2\text{Dm}] = [\text{HDm}^-] + \frac{[\text{H}^+][\text{HDm}^-]}{K_1^a} = \\ &= [\text{HDm}^-] \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_1^a} \right) = \nu [\text{HDm}^-] ; \text{ donde } \nu = 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_1^a} \end{aligned}$$

No consideramos la serie de complejos  $\text{Cu}(\text{OH})_n$  o mejor aún  $\text{Cu}_q(\text{OH})_p$  pues a  $\text{pH} < 5,5$  la hidrólisis del cobre(II) debe ser despreciable.

Por tanto, necesitamos calcular la constante de ionización de la dimetilglioxima en etanol-agua al 1% v/v, la cual fué determinada aplicando el método de -- Bjerrum (166), basándonos en que el equilibrio que se establece entre un ácido y sus iones es formalmente análogo a los que tienen lugar en la formación de iones complejos, sin más que suponer que el protón actúa como ligando y el anión del ácido como ión central.

Para ello titulamos potenciométricamente, por culombimetría a intensidad constante, 50,0 ml de  $\text{H}_2\text{Dm}$  1,00 mM y 50,00 mM de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en etanol-agua -- al 1% v/v a los que se ha añadido una pequeña cantidad de ácido fuerte ( $\sim 12 \mu\text{l}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 N) con el fin de poder determinar el  $E'_0$  del electrodo.

Utilizamos la pila de medida:

$\text{Ag}, \text{AgCl} / \text{AgNO}_3$  20 mM,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  50 mM etanol-agua 1% v/v / S / electrodo vidrio y la de electrolisis:

(+)  $\text{Ag} / \text{NaCl}$  40 mM,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  30 mM etanol-agua 1% v/v / S / Pt (-)

donde S =  $\underline{\text{H}} \sim 0,5$  mM,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  50 mM,  $\text{H}_2\text{Dm}$  1 mM etanol-agua 1% v/v.

La titulación en la región ácida nos permitió calcular  $E'_0$  y  $\mu F'_0$  (diagrama de Gran, Tabla XIX, Figura 37).

TABLA XIX.- Diagrama de Gran. Determinación  $\mu F_0$  y  $E'_0$  (Figura 37)

$V_0 = 50,095$   $H_2 Dm = 1,00$  mM  $H_2 SO_4 (2N)$   $12 \mu l$  Gas =  $N_2$

$i$ (mA)	$t''$ (seg.)	$\mu F$	$-E_{v_1}$	$-\xi_{v_1}$	$10^{\xi_{v_1}+3}$	$-E_{v_2}$	$-\xi_{v_2}$	$10^{\xi_{v_2}+3}$
0,0	0,00	0,0000	213,5	3,6092	24,59	215,2	3,6380	23,01
0,3	630,00	1,9587	215,4	3,6413	22,84	217,1	3,6701	21,37
0,3	1.200,10	3,7312	217,4	3,6752	21,13	219,1	3,7039	19,76
0,3	1.800,15	5,5967	219,7	3,7140	19,32	221,2	3,7394	18,22
0,3	2.430,10	7,5553	221,9	3,7512	17,73	223,6	3,7800	16,60
0,3	3.000,10	9,3274	224,4	3,7935	16,09	226,0	3,8205	15,12
0,3	3.900,10	12,1255	228,9	3,8696	13,50	230,5	3,8966	12,69
0,3	4.800,15	14,9238	234,2	3,9592	10,99	235,8	3,9862	10,32
0,3	6.000,20	18,6548	243,7	4,1198	7,59	245,5	4,1502	7,08
0,3	7.200,25	22,3858	260,3	4,4004	3,98	262,1	4,4308	3,71
0,3	8.400,25	26,1167	306,5	5,1814	0,66	308,2	5,2101	0,62

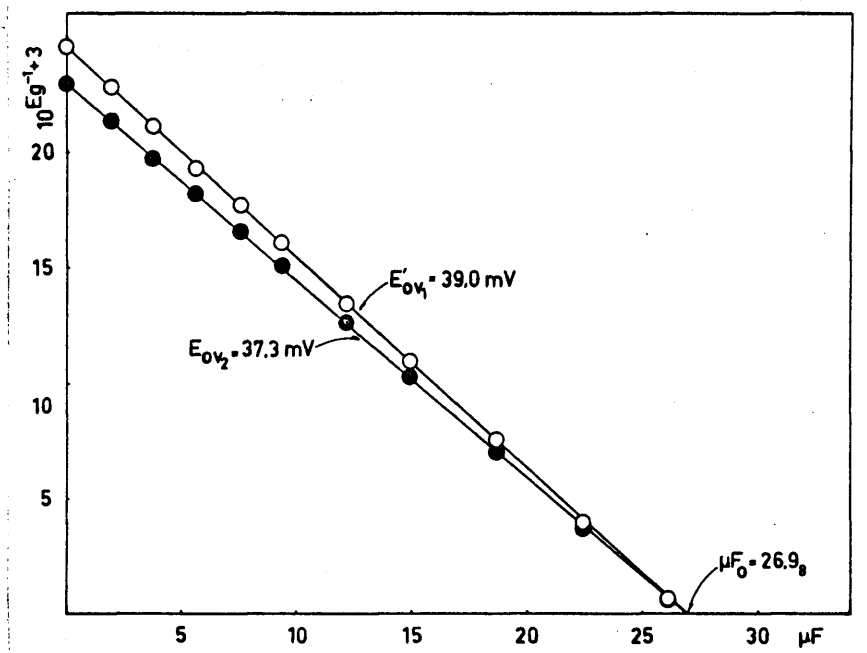


Figura 37.- Diagrama de Gran.- Determinación de  $\mu F_0$  y  $E_0'$ .  
Cada serie de puntos corresponde a un electrodo de vidrio utilizado en el mismo experimento.

Como después del punto de equivalencia los pH obtenidos son altos, la ecuación [26] puede escribirse en la forma:

$$\tilde{n} = 2 + \frac{\mu F_0 - \mu F + K_w V_0 \underline{h}^{-1}}{B V_0}$$

Para  $K_w$  utilizamos el valor 13,90 obtenido por interpolación de los datos de la literatura (48) para nuestra fuerza iónica ( $\mu = 0,15$ ).

Representando  $\tilde{n}$  obtenida con estos datos (Tabla XX) frente al pH, Figura 38, podemos calcular los valores de  $\underline{h}$  para  $\tilde{n} = 3/2$ , y como en nuestro caso  $K_1^a K_2^a \ll \text{pH}$ , aplicando las ecuaciones [21a] ó [23] nos da un valor de  $K_1^a = 1,91 \cdot 10^{-11}$  ( $\text{p}K_1^a = 10,72$ ) que coincide bastante bien con el dado por Christopher y Sandell (167) (= 10,59). No se hacen correcciones a la segunda ionización de la dimetilglioxima debido a que hasta por lo menos un pH = 11 no juega ningún papel significativo (167).

TABLA XX.- Cálculos para la determinación de  $\tilde{n}$ .

$B = 1,009 \text{ mM}$      $V_o = 50,095$      $\log K_w = -13,90 \mu F_o = 26,98$      $E_{o_1} = 39,0$      $E_{o_2} = 37,3$

$i$ (mA)	$t''$ (seg.)	$\Sigma \mu F$	$-E_{v_1}$	$-\log h_1$	$K_w V_o h_1^{-1}$	$\theta_1$	$\tilde{n}_1$	$-E_{v_2}$	$-\log h_2$	$K_w V_o h_2^{-1}$	$\theta_2$	$\tilde{n}_2$
0,3	9000,3	27,98	485,0	8,858	0,36	0,013	1,987	486,4	8,853	0,36	0,013	1,987
0,3	9300,3	28,92	508,0	9,247	0,88	0,021	1,979	509,5	9,244	0,88	0,021	1,979
0,3	9600,3	29,85	520,4	9,457	1,43	0,028	1,972	522,0	9,455	1,43	0,028	1,972
0,3	9900,3	30,78	529,1	9,604	2,01	0,035	1,965	530,7	9,602	2,00	0,036	1,964
0,1	10200,3	31,71	535,2	9,707	2,55	0,043	1,957	536,8	9,705	2,54	0,043	1,957
0,3	10800,3	33,58	543,5	9,847	3,52	0,061	1,939	545,1	9,845	3,51	0,061	1,939
0,3	11400,3	35,44	551,6	9,984	4,83	0,072	1,928	553,1	9,981	4,80	0,072	1,928
0,3	12300,3	38,24	561,0	10,143	6,96	0,085	1,915	562,4	10,138	6,89	0,086	1,914
0,3	13500,2	41,97	570,2	10,299	9,97	0,099	1,901	571,7	10,295	9,89	0,101	1,899
0,3	14700,3	45,70	577,4	10,420	13,17	0,110	1,890	578,9	10,417	13,09	0,111	1,889
1,0	479,9	50,68	580,7	10,476	14,99	0,172	1,828	582,1	10,471	14,83	0,175	1,825
1,0	1379,8	60,00	586,5	10,574	18,79	0,282	1,718	587,9	10,569	18,58	0,286	1,714
1,0	1979,7	66,22	589,7	10,628	21,27	0,355	1,645	591,0	10,621	20,94	0,362	1,638
1,0	2579,7	72,44	592,4	10,674	23,65	0,431	1,569	593,9	10,670	23,44	0,436	1,564
1,0	3179,8	78,66	595,1	10,719	26,29	0,502	1,498	596,6	10,716	26,06	0,507	1,493
1,0	3889,9	86,12	598,2	10,772	29,64	0,584	1,416	599,7	10,769	29,44	0,588	1,412
1,0	5099,9	98,56	603,1	10,855	35,87	0,706	1,294	604,4	10,848	35,32	0,717	1,283
1,0	6300,1	110,99	607,1	10,922	41,86	0,842	1,158	608,3	10,914	41,11	0,849	1,151
1,0	7560,1	124,05	610,9	10,987	48,62	0,958	1,042	612,1	10,978	47,64	0,978	1,022
1,0	8760,1	136,49	614,2	11,042	55,20	1,074	0,926	615,4	11,034	54,20	1,094	0,906
1,0	10560,1	155,14	618,8	11,120	66,03	1,229	0,771	619,9	11,110	64,57	1,258	0,742
1,0	12360,1	173,80	622,7	11,186	76,90	1,383	0,617	623,8	11,176	75,16	1,418	0,582
1,0	14160,1	192,45	625,9	11,240	87,06	1,551	0,449	627,1	11,232	85,51	1,582	0,418

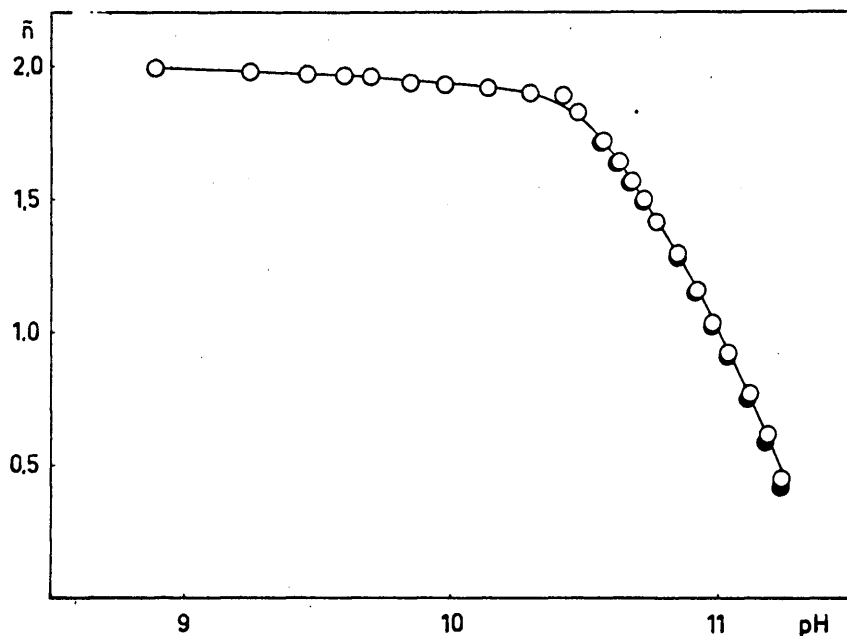


Figura 38.- Diagrama de ñ frente al pH.

para  $\tilde{n} = 3/2$        $\text{pH} = 10,72$        $-\log K_1^a = 10,72$        $K_1^a = 1,9 \cdot 10^{-11}$

Con este valor de la constante de disociación ácida de la dimetilglioxima, hicimos las correcciones para las constantes  $\beta_1'$  y  $\beta_2'$  (ecuaciones [10] y [11]) obteniendo los siguientes valores:

$$\log \beta_1 = 7,9 \pm 0,1 \qquad \log \beta_2 = 20,7 \pm 0,1$$

### 3.C.6 Estudio de la función $D=f(\text{pH})$ en exceso de $\text{H}_2\text{Dm}$

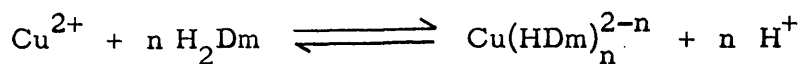
La formación de los complejos de cobre(II) con dimetilglioxima, y en general la de cualquier complejo metálico formado por aniones que sean bases conjugadas de ácidos débiles, depende fundamentalmente de la acidez del medio.

Al estudiar como varía la densidad óptica ( $a_{\lambda} = 460 \text{ m}\mu$ ) frente al pH de una solución que contiene cobre(II) ( $\text{CuSO}_4$  0,80 mM) y un exceso (ocho veces) de dimetilglioxima, observamos (Figura 39) que la absorción aumenta rápidamente entre los valores de pH 2,8 y 4,2 y luego permanece constante entre pH 4,2 y 9,0. Un aumento posterior del pH dá lugar a un nuevo aumento de la absorción. La forma de esta curva

es característica de una formación sucesiva de complejos.

El rápido crecimiento que presenta la curva de densidad óptica entre pH 2,8 y 4,2 se puede atribuir a la formación de uno de los complejos  $\text{Cu}(\text{HDm})^+$  ó  $\text{Cu}(\text{HDm})_2$ .

La siguiente ecuación muestra la reacción que tiene lugar en ese intervalo de pH:



$$K_e = \frac{[\text{Cu}(\text{HDm})_n^{2-n}] [\text{H}^+]^n}{[\text{Cu}^{2+}] [\text{H}_2\text{Dm}]^n}$$

$$-n \log [\text{H}^+] = -\log (K_e [\text{H}_2\text{Dm}]^n) + \log \frac{[\text{Cu}(\text{HDm})_n^{2-n}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

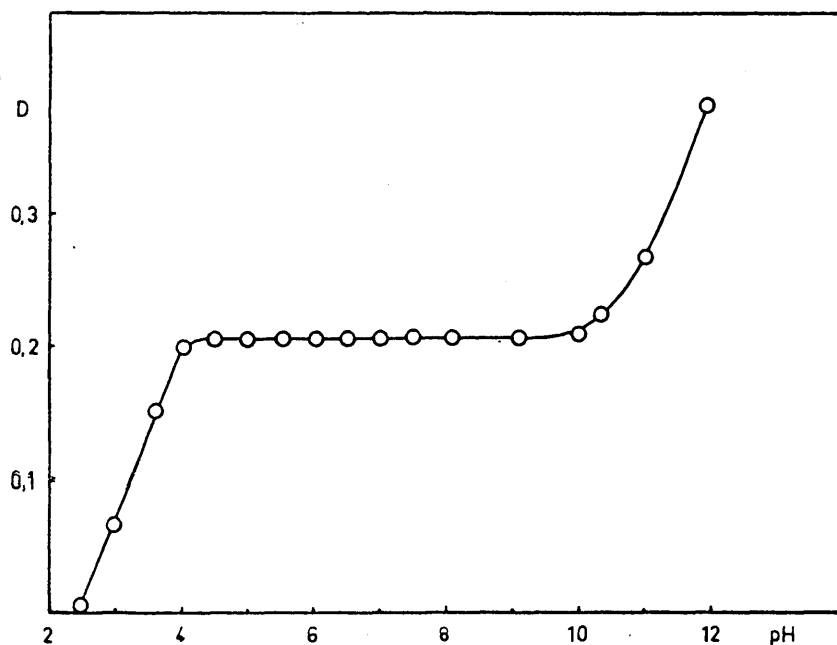


Figura 39.- Variación de la densidad óptica del  $\text{CuSO}_4$  0,80 mM en función del pH y en presencia de  $\text{H}_2\text{Dm}$  6,40 mM.

En presencia de un gran exceso de dimetilglioxima, la  $[\text{H}_2\text{Dm}]$  se puede considerar constante, por tanto:

$$n \text{ pH} = \text{Cte.} + \log \frac{[\text{Cu}(\text{HDm})_n^{2-n}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

Representando  $\log\left(\frac{[\text{Cu}(\text{HDm})_n^{2-n}]}{[\text{Cu}^{2+}]} + 1\right)$  frente al pH, la pendiente nos dará el valor de n, o sea el número de moles de  $\text{H}_2\text{Dm}$  coordinados por mol de cobre(II). Como se conoce el pH de la solución, el problema se reduce a determinar la concentración del complejo  $\text{Cu}(\text{HDm})_n^{2-n}$ .

La Tabla XXI nos da las densidades ópticas de las soluciones que contienen  $\text{CuSO}_4$  y  $\text{H}_2\text{Dm}$  en las concentraciones indicadas. En ellas se observa que los iones  $\text{Cu}^{2+}$  están casi completamente combinados en forma de  $\text{Cu}(\text{HDm})_n^{2-n}$  a partir de pH 4,5. La densidad óptica de tales soluciones es de 0,204; por consiguiente, se puede calcular la concentración del complejo  $\text{Cu}(\text{HDm})_n^{2-n}$  en otras soluciones, a partir de su densidad óptica. La concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  en equilibrio es igual a la diferencia entre el cobre inicial y el combinado en el complejo.

La Figura 40 fué trazada en base a los datos de la Tabla XXI y es una representación de  $\log\left(\frac{[\text{Cu}(\text{HDm})_n^{2-n}]}{[\text{Cu}^{2+}]} + 1\right)$  frente al pH. Se han trazado las rectas

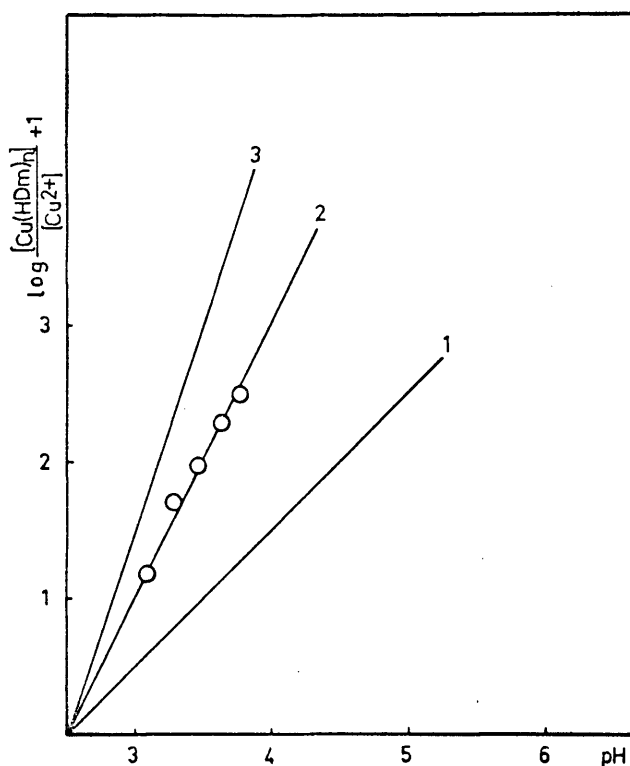
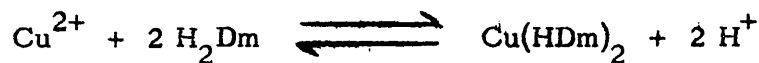


Figura 40.- Variación de  $\log\left(\frac{[\text{Cu}(\text{HDm})_n^{2-n}]}{[\text{Cu}^{2+}]} + 1\right)$  frente al pH.

correspondientes a  $n=1$ ,  $n=2$  y  $n=3$ ; los puntos corresponden a los resultados experimentales, los cuales se ajustan bastante bien a la recta  $n=2$ , lo que viene a confirmar los resultados obtenidos anteriormente.

En la Tabla XXI se da la constante de equilibrio de la siguiente reacción:



$$K_e = \frac{[\text{Cu}(\text{HDm})_2] [\text{H}^+]^2}{[\text{Cu}^{2+}] [\text{H}_2\text{Dm}]^2} = (K_1^a)^2 \cdot \beta_2 \quad [71]$$

$$\beta_2 = \frac{1,0 \cdot 10^{-2}}{(1,91 \cdot 10^{-11})^2} = 0,52 \cdot 10^{20}$$

en donde  $K_1^a$  es la constante de ionización de la dimetilglioxima determinada anteriormente.

De esta forma calculamos una constante de estabilidad para el  $\text{Cu}(\text{HDm})_2$   $\log \beta_2 = 19,7$  que es bastante comparable con el obtenido por el método de las soluciones correspondientes ( $\log \beta_2 = 20,7$ ).

En el caso del  $\text{Cu}(\text{HDm})_2$ , su formación tiene lugar a un pH (=3,5) por debajo de la región de hidrólisis del metal, de modo que no hay ninguna dificultad en el cálculo de las constantes de estabilidad de ese complejo. La duda cabría en el  $\text{Cu}(\text{HDm})^+$  que se forma a pH=5,6, pero su carga positiva detectada por electroforesis, indica que las otras coordinaciones del cobre deben estar ocupadas por moléculas de agua, las cuales no pueden ser determinadas en estudios de esta clase.

Para comparar nuestras constantes  $K_1$ ,  $K_2$  y  $\beta_2$  con los valores obtenidos por otros autores, es necesario hacerlo en base a las características electro-líticas de los disolventes, las cuales vienen medidas por la constante dieléctrica ( $\epsilon'$ ).

TABLA XXI.- Influencia del pH en la D de una solución de  $\text{CuSO}_4$  0,80 mM en presencia de un exceso (ocho veces) de  $\text{H}_2\text{Dm}$ .

$D_{460 \text{ m}\mu}$	pH	$[\text{H}^+] \cdot 10^4$	$[\text{Cu}(\text{HDm})_n^{2-n}] \cdot 10^4$	$[\text{Cu}^{2+}] \cdot 10^4$	$[\text{H}_2\text{Dm}] \cdot 10^4$	$K_e \cdot 10^2$
0,006	2,5	31,62	0,24	7,76	63,5	0,77
0,034	2,8	15,85	1,33	6,67	61,3	1,33
0,064	3,0	10,00	2,51	5,49	59,0	1,31
0,096	3,2	6,31	3,76	4,24	56,5	1,11
0,143	3,5	3,16	5,61	2,39	52,8	0,84
0,174	3,7	2,00	6,82	1,18	50,4	0,91
0,193	4,0	1,00	7,57	0,43	48,9	0,74
0,203	4,5	0,32	7,96	0,04	48,1	
0,204	5,0	0,10	8,00	0,00	48,0	
0,204	5,5	0,03	8,00	--		
0,206	6,0	0,01	8,00	--		
						Valor medio 1,0 ± 0,3

En la Tabla XXII se dan los valores aproximados de  $\epsilon'$  calculados por nosotros para los diferentes medios (168;169), junto con los logaritmos de las constantes de estabilidad. Como es de esperar, se observa en general una disminución de  $\log K$  al aumentar  $\epsilon'$ . Nuestro  $\log \beta_2$  (19,7) para el sistema Cu-dimetilglioxima en etanol al 1% coincide bastante bien con el de Dyrssen y Hennichs (19,24) en agua saturada de cloroformo (170), que es un medio de constante dieléctrica aproximadamente igual al etanol al 1%; pero es inferior a los encontrados en dioxano al 50% y 75% que tienen un  $\epsilon'$  menor.

No se han publicado valores de  $\log K_1$  y  $\log K_2$  del sistema Cu-dimetilglioxima en medios de  $\epsilon'$  comparable al del etanol al 1%. A primera vista puede sorprender el bajo valor de  $\log K_1$  dado por nosotros (=7,9), pero se puede comprobar que concuerda bastante bien con el extrapolado a partir de los citados en la literatura para  $\epsilon' = 64$ , que corresponde al medio que hemos empleado.

También es interesante comprobar si es independiente del ligando el orden de estabilidad de los compuestos formados por los iones metálicos con una serie de agentes quelatantes (171). Como se observa en la Tabla XXII, y lo confirman nuestros resultados para el cobre, la estabilidad de los dimetilglioximatos disminuye en el orden:



que coincide con el de los potenciales de la segunda ionización de los átomos metálicos gaseosos. La pregunta de si este orden general de estabilidad es característico de todos los reactivos, tiene una gran importancia en la determinación de los factores que les confieren selectividad y especificidad.

La secuencia anterior es semejante a la encontrada con otros reactivos, pero en el caso de la dimetilglioxima, el que el cobre forme complejos más es-

TABLA XXII.- Constantes de estabilidad de los complejos formados por la dimetilglioxima con diversos metales.

Metal	Medios y temperatura	$\xi'$ (.)	$-\log K_1$	$-\log K_2$	$-\log \beta_2$
Co <sup>2+</sup>	Diox. 50%, 25°C.	49,36	9,80	9,14	18,94
	Diox. 50%	49,36	11,75	9,50	21,25
Cu <sup>2+</sup>	Diox. 50%, 25°C	49,36	11,94	11,36	23,30
	Diox. 75%, 30°C	39,70	15,1	14,1	29,2
	Diox. 50%, 25°C	49,36	11,90	11,20	23,10
	Diox. 50%, 25°C	49,36	12,00	11,44	23,44
	H <sub>2</sub> O sat. de CHCl <sub>3</sub> , 25°C	64,25	K <sub>1</sub> /K <sub>2</sub>	-1,2	19,24
	Etanol 1%, 25°C (..)	78,11	7,9	12,8	20,7
Fe <sup>2+</sup>	27°C	62,29			7,25
Ni <sup>2+</sup>	Diox. 50%, 25°C	49,36	11,16	10,54	21,70
	Diox. 50%, 39,6°C	37,73	11,18	10,59	21,77
	Diox. 75%, 30°C	39,70	14,6	13,8	28,4
	Diox. 50%, 20°C	53,43			21,8
	I = 0 25°C	64,25			17,72
	NaCl 0,05, 25°C	69,5			17,35
CHCl <sub>3</sub> , NaClO <sub>4</sub>	0,1 M 25°C	64,25	K <sub>1</sub> /K <sub>2</sub>	1,2	17,98
		64,25			17,24
Zn <sup>2+</sup>	Diox. 50%, 25°C	49,36	7,7	6,2	13,9

(.) Los valores aproximados de  $\xi'$  se han calculado haciendo las correspondientes correcciones de temperatura y composición del medio (168;169) y suponiendo que en todos los casos se ha trabajado con la misma fuerza iónica.

(..) Valores obtenidos por nosotros.

tables que el níquel, parece indicar que su famosa especificidad hacia este último metal debe estar basada en alguna propiedad diferente de la estabilidad, - probablemente en la diferente solubilidad de los quelatos; o la especificidad de de be extenderse para incluir aquellos casos en que el efecto no es lo suficientemente grande como para desplazar un metal de su lugar normal en la secuencia establecida, aunque varíe su estabilidad lo suficiente que permita dar mejores separaciones con los otros metales.

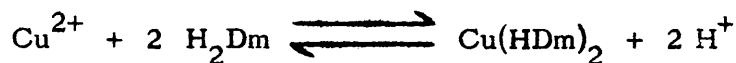
Si bien el orden de estabilidad es el mismo, una diferencia importante es que los tres elementos de transición Cu(II), Ni(II) y Co(II) aparecen formando un grupo con una separación bastante grande entre sus estabilidades y la del Zn(II), lo que indica que los metales con orbitales d disponibles para formar enlaces planares dsp<sup>2</sup> dan complejos mucho más estables.

La estabilidad comparable de los complejos de cobre y níquel hace pensar que el quelato de cobre tenga análoga estructura al del níquel y presente el -- mismo tipo de enlaces de hidrógeno internos; esto puede explicar el valor relativamente pequeño de la relación  $K_1/K_2$ . En la mayoría de los quelatos  $\log K_1$  es mayor que  $\log K_2$  en aproximadamente una unidad. Los valores obtenidos por otros autores (172) para el Cu(II), Ni(II) y Co(II) con dimetilglioxima indican que la diferencia es considerablemente más baja que lo normal, y en los nuestros del cobre en etanol al 1%  $\log K_2 \gg \log K_1$ , resultado que está de acuerdo con los de Dyrssen y Hennichs (170), quienes señalan que  $\log K_1 \ll \log K_2 - 1,2$ . Como esto no sucede para la etilendiamina (48), acetilacetona (48), o la  $\beta$  isopropiltropolona (173), parece indicar que hay un factor de estabilización que actúa en la formación del complejo  $\text{Cu}(\text{HDm})_2$  que no está presente en el  $\text{Cu}(\text{HDm})^+$ , y que este factor es debido a la presencia de dos puentes de hidrógeno en el primer -

compuesto.

De los experimentos realizados por nosotros no se pueden sacar conclusiones acerca del número de moléculas de agua que puedan solvatar al  $\text{Cu}(\text{HDm})_2$  ó al  $\text{Cu}(\text{HDm})^+$ . Dyrssen y Hennichs (170) señalan que la gran diferencia de las -- constantes de distribución del  $\text{Ni}(\text{HDm})_2$  y  $\text{Cu}(\text{HDm})_2$  entre cloroformo y soluciones de perclorato 0,1 M, solamente se puede explicar si el compuesto de cobre -- está solvatado en la fase acuosa; asimismo son muy distintas las solubilidades en agua de los dos compuestos, lo que también se explica por la solvatación del --  $\text{Cu}(\text{HDm})_2$  y es consecuencia de la mayor tendencia del  $\text{Cu}(\text{II})$  a presentar en ese compuesto coordinación 5. Además el aumento de solubilidad del  $\text{Cu}(\text{HDm})_2$  con el pH en  $\text{Na}(\text{OH}, \text{ClO}_4)$  0,1 M indica que se libera un protón, que se supone procede de una molécula de agua asociada en  $\text{Cu}(\text{HDm})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , y no de uno de los dos fuertes puentes de hidrógeno.

Finalmente, el valor de  $\log K_e$  para la reacción



que es  $-2,0 \pm 0,2$ , coincide bastante bien con  $-1,70 \pm 0,08$  calculado por Ekberg y Hansson (170) a partir de  $\beta_2$  y  $K_1^a$  determinadas en  $\text{NaClO}_4$  0,1 M.

#### IV. CONCLUSIONES

## CONCLUSIONES

Se ha hecho un estudio de las principales especies que existen en solución en los sistemas:

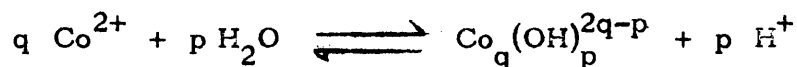
- A) Cobalto(II)-2-Nitroso-1-Naftol en mezclas de etanol-agua y acetona-agua del 50 y 90% v/v,  $\text{NaNO}_3$  20 mM y 25°C.
- B) Cobalto(II)- $\text{OH}^-$  en  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  1500 mM y 25°C.
- C) Cobre(II)-Dimetilglioxima en etanol-agua al 1% v/v, tampón de acetatos 100 mM y 25°C.

De dicho estudio se deduce:

- A.1 El cobalto(II) y el 2-nitroso-1-naftol a pH 5,5 y en los disolventes considerados forma un compuesto que presenta bandas características de máxima absorción a 306; 365 y 530  $\mu$ , lo que permite su estudio por vía espectrofotométrica.
- A.2 El tiempo que tarda la reacción en alcanzar el equilibrio es variable y depende de la proporción de etanol o acetona en el disolvente; así en etanol-agua al 90 y 50% v/v es de 3 y 8 horas respectivamente. El equilibrio no se altera por lo menos durante 5 días, manteniendo la solución fuera de la luz.
- A.3 Los espectros de absorción del sistema cobalto-2-nitroso-1-naftol medidos a pH comprendidos entre 2 y 7 en presencia de exceso de cobalto, y los obtenidos a pH 5,5 para relaciones molares de 2-nitroso-1-naftol a cobalto de 4; 3 y 2, indican que solamente se forma un complejo.

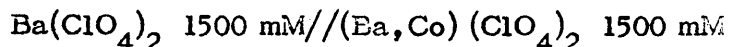
- A.4 Su composición fué determinada por los métodos de Job, de las relaciones molares y el de la relación de pendientes, y en todos los casos se encontró la misma composición,  $\text{CoL}_4$ , siendo LH el 2-nitroso-1-naftol.
- A.5 Se discuten las suposiciones introducidas en los procedimientos anteriores. Así, se han tomado precauciones especiales respecto a las concentraciones, como el mantener constante el pH (=5,5) por ser el anión del 2-nitroso-1-naftol una base fuerte; y a este valor de pH permite suponer que el cobalto no toma parte en equilibrios protolíticos; se asegura la validez de la ley de acción de masas en términos de concentraciones - manteniendo constante la fuerza iónica con  $\text{NaNO}_3$  20 mM; finalmente el que la solubilidad del  $\text{CoL}_4$  limite comprobar la formación de un solo - complejo a través de la constancia de  $\beta_4$  al variar ampliamente las con centraciones de los reactivos, se compensa midiendo la densidad óptica a tres longitudes de onda, en dos de las cuales absorbe el reactivo, y corrigiendo bien la absorción de éste en el método de relaciones molares en base a la composición  $\text{CoL}_4$  del complejo.
- A.6 Los resultados anteriores están de acuerdo con los obtenidos por Bobtelsky y Jungreis (44) para el 1-nitroso-2-naftol y cobalto en etanol al -- 50% mediante microvaloraciones heterométricas, y con los de Kolthoff y Jacobsen (45) a través de estudios polarográficos del mismo sistema en acetonitrilo.
- A.7 Se han determinado los coeficientes de extinción molecular del 2-nitroso-1-naftol y del  $\text{CoL}_4$  en los cuatro disolventes considerados obteniendo -- los valores que se indican en la Tabla VI (Pág. 82).

- A.8 Estos datos han permitido calcular las constantes de estabilidad aparentes, utilizando las medidas de densidad óptica a  $\lambda = 530 \text{ m}\mu$  a la cual no absorben los reactivos (Tabla VIII, Pág. 90).
- A.9 Se ha aislado el compuesto complejo precipitándolo en frío a pH 5,5, y el peso de precipitado corresponde al de un compuesto de composición  $\text{CoL}_3$ .
- B.1 En cambio, el sistema cobalto(II)- $\text{OH}^-$  da lugar a la formación de compuestos polinucleares, y lo hemos estudiado por medio de valoraciones de fem a  $\underline{B}$  constante y haciendo variar  $\underline{h}$  y  $\underline{Z}$  por adiciones convenientes de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , o por coulombimetría destruyendo  $\text{H}^+$ ; (hemos usado electrodos de vidrio e hidrógeno para medir  $[\text{H}^+] = \underline{h}$ , los cuales dieron resultados concordantes. Aplicando el tratamiento dado por la Escuela de Sillén a estos datos obtuvimos una interpretación cuantitativa de los equilibrios hidrolíticos:



basándonos únicamente en el cumplimiento de la ley de acción de masas, en la constancia de los coeficientes de actividad (para lo cual se trabaja en el medio iónico  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  1500 mM) y en el balance de masas.

- B.2 Se ha comprobado que las pilas [39] y [40] empleadas para medir la concentración de  $\text{H}^+$  en el equilibrio anterior, cumplen la ecuación de Nesnst  $E = E_0 + k\underline{B} + j\underline{h} + 59,154 \log \underline{h}$ . Para el electrodo de vidrio  $E_{\text{ov}} = 24,0 \text{ mV}$ ;  $k = 7,5 \text{ mV} \cdot \text{M}^{-1}$  y  $j = -17,1 \text{ mV} \cdot \text{M}^{-1}$ . El término  $j\underline{h} + k\underline{B}$  es de gran importancia (sobre todo  $j\underline{h}$  en la zona ácida), ya que incluye el potencial de difusión de la unión líquida



que se produce como consecuencia del cambio de  $Ba^{2+}$  por  $Co^{2+}$  y las variaciones de los coeficientes de actividad con  $h$ . Sin embargo,  $j_h$  es completamente despreciable en nuestro caso en la región de  $pH > 4$ .

- B.3. La hidrólisis se inicia débilmente a  $pH \approx 5,5$ , adquiere valores medibles a  $pH \approx 6,2$  y para  $B = 300$  mM alcanza el valor máximo,  $Z = 10^{-2}$  a  $pH \approx 7$ . A valores superiores de  $pH$  precipitan sales básicas de cobalto.
- B.4 En general  $E_v$  alcanzó valores constantes después de 15-20 minutos antes del punto de equivalencia, desde ese punto hasta  $Z = 0,8 \cdot 10^{-3}$  tardó más de 4 horas; en cambio para valores de  $Z$  superiores el proceso es de nuevo rápido y cada punto, especialmente los de  $Z$  elevados, tardaron en adquirir potenciales constantes unos 15-20 minutos.
- B.5 Los datos calculados en la forma  $Z(-\log h)_B$  fueron analizados por el tratamiento "core + links" para el caso en que  $b \approx B$ , puesto que  $Z \ll 10^{-2}$  en el intervalo de valores de  $B$  comprendidos entre 300 mM y 1200 mM. Apparently, cualquiera de las especies (4,4), (5,5) y (6,6) podría explicar los datos obtenidos para  $Z \cdot 10^3 > 2-3$ , calculando los valores medios de  $\log \beta_{PQ}$  para el caso en que se suponga una de las especies citadas. El mecanismo "core + links" solo se cumple para  $Z \cdot 10^3 > 3$ , puesto que en una representación de  $Z/t$  frente a  $\log x$ , las tres curvas de la gráfica --  $Z(-\log h)_B$  solo se reducen a una sola para esos valores de  $Z$ .
- B.6 Para valores de  $Z \cdot 10^3 < 3$ , las curvas calculadas suponiendo la especie (6,6) no coinciden con los datos experimentales, lo que hace suponer que en esta región existen especies mononucleares respecto a  $OH^-$ . Esto también se observa en los valores de  $t$  (Figura 18), y en la representación  $Z/t$

frente a  $\log x$  (Figura 19). Suponiendo las dos especies más sencillas  $B(OH)$  y  $B_2(OH)$ , calculamos gráficamente (Figura 21)  $\beta_{11}$  y  $\beta_{12}$ .

B.7 Se confirmó gráficamente el valor de  $N$  correspondiente al tratamiento "core + links" a partir de la ecuación  $Z(\beta_{11}, \beta_{12}, \beta_{PQ}, \underline{h})$ , teniendo en cuenta el valor de  $t = 1, 2$  y las relaciones de éste con  $P$  y la de  $Q = N + 1$ . El valor de  $N$  oscila entre 3 y 5.

B.8 Se calcularon los valores de las constantes  $\beta_{11}$  y  $\beta_{12}$  aplicando la ecuación anterior en la región  $\underline{Z} \cdot 10^3 < 3$  por métodos de ajuste.

B.9 También se han calculado las curvas teóricas  $\underline{Z}(-\log \underline{h})_{\underline{B}}$  en base a los valores de  $\beta_{11} = 10^{-9,81}$ ,  $\beta_{12} = 10^{-9,79}$  y  $\beta_{66} = 10^{-42,47}$  y al superponerlas a los datos experimentales (Figura 17) se obtuvo una coincidencia bastante buena, lo que indica que nuestros datos se pueden explicar suponiendo las especies (1,1), (1,2) y (6,6).

B.10 Al tratar los datos  $\underline{Z}(-\log \underline{h})_{\underline{B}}$  por el método de integración suponiendo  $\underline{b} \simeq \underline{B}$ , y representar  $\bar{p}$  frente a  $\underline{Z}$  (Figura 23), se confirmó que en nuestro sistema hay una mezcla de complejos con distintos valores de  $\bar{p}$  al variar  $\underline{Z}$ .

Por otra parte, suponiendo que hay un complejo (P,Q) grande para  $\underline{Z} \cdot 10^3 > 3$  y que para  $\underline{Z} \cdot 10^3 < 3$  existen los (1,1) y (1,2), de la representación de  $\bar{P}$  frente a  $\underline{Z}$  se demostró que  $4 < \bar{P} < 6$ .

En el caso general ( $\underline{b} \neq \underline{B}$ ), una representación de  $\bar{p}$  frente a  $\bar{q}$  confirmó que los complejos (1,1) y (1,2) predomina para valores de  $\underline{Z} \cdot 10^3$  comprendidos entre 1,5 y 6,5, mientras que en la región superior se forma un compuesto más grande.

B.11 Una vez conocidos los principales complejos que predominan en el sistema, aplicamos el método de ajuste por medio de mapas normalizados para refinar los valores de las constantes de equilibrio, obteniendo -- los siguientes valores:  $\log \beta_{11} = -9,85$ ;  $\log \beta_{12} = -9,52$  y ---  $\log \beta_{66} = -42,45$ .

B.12 Finalmente se refinaron las constantes mediante el tratamiento de los datos por Letagrop, programa para computador digital electrónico de alta velocidad basado en una forma generalizada del método de los mínimos cuadrados. Se dieron a la máquina IBM 360, 30 trios de datos ( $\underline{Z}$ ,  $-\log \underline{h}$ ,  $\underline{B}$ ) y uno de los siguientes grupos de constantes  $(\beta_{11}, \beta_{12}, \beta_{66})$ ,  $(\beta_{11}, \beta_{12}, \beta_{55})$  y  $(\beta_{11}, \beta_{12}, \beta_{44})$  obtenidos gráficamente. La Tabla XIV recoge las combinaciones de las tres -- constantes que dieron valores mínimos de la desviación típica  $\sigma(\underline{Z})$ , siendo  $(\beta_{11}, \beta_{12}, \beta_{55})$  la que mejor se ajusta a los datos experimentales.

B.13 Utilizando esta mejor combinación de constantes y mediante el programa Kuska, se calcularon los diagramas de distribución de especies en el intervalo de pH comprendido entre 5,5 y 7,2, observándose que la concentración de hidroxocomplejos es muy baja, especialmente la -- del (1,1), ya que a pH 6,9 el porcentaje de  $\text{Co}^{2+}$  es aproximadamente 97% y el de  $\text{Co}_5(\text{OH})_5^{5+}$  de 3%.

C.1 El cobre(II) y la dimetilglioxima prácticamente no absorben entre 380 m $\mu$  y 700 m $\mu$  a las concentraciones de 2,00 mM y 4,00 mM respectivamente, mientras que soluciones 2,00 mM del compuesto  $\text{Cu}(\text{HDm})_2$  (previamente

te aislado por nosotros) presentan un espectro de absorción característico en ese intervalo de longitudes de onda, que permite seguir su formación por espectrofotometría midiendo la densidad óptica de la solución a 460  $\mu$ .

- C.2 La solubilidad del  $\text{Cu}(\text{HDm})_2$  en etanol-agua al 1% v/v y 26°C que es de 6,3 mM/l, se observó que aumenta desde 9,8 mM a 19,8 mM en presencia de concentraciones de cobre(II) comprendidas entre 22,9 y 229,2 mM.
- C.3 El aumento de solubilidad del  $\text{Cu}(\text{HDm})_2$  en presencia del ión común  $\text{Cu}^{2+}$  se puede explicar en base al equilibrio 70 que supone la formación del  $\text{Cu}(\text{HDm})^+$ . Esto se confirmó:
- Midiendo la influencia del cobre(II) y la dimetilglioxima en la absorción del  $\text{Cu}(\text{HDm})_2$ ; la concentración de dimetilglioxima influye muy poco sobre la densidad óptica inicial del  $\text{Cu}(\text{HDm})_2$ , mientras que un exceso análogo de cobre(II) aproximadamente la duplica, lo que se explica suponiendo que tiene lugar la formación de otro compuesto.
  - Los estudios de electroforesis sobre papel permitieron comprobar el  $\text{Cu}(\text{HDm})^+$  al observar su desplazamiento hacia el cátodo.
  - Finalmente, los espectros de absorción del  $\text{Cu}(\text{HDm})_2$ , y el de este compuesto en presencia de exceso de cobre(II) son lo bastante diferentes como para indicar la presencia de otro compuesto que en base a lo indicado anteriormente suponemos el  $\text{Cu}(\text{HDm})^+$ .
- C.4 Se determinó la composición de los compuestos formados a valores de pH comprendidos entre 3,5 y 7,0 empleando el método de Job. Las me-

didadas de densidad óptica se hicieron a  $\kappa = 420; 460; 520$  y  $570 \text{ m}\mu$ , a las cuales no absorben los reactivos, y se encontró que se forman los dos compuestos: el más sencillo, el  $\text{Cu}(\text{HDm})^+$  predomina a  $\text{pH} = 5,6$ , y el  $\text{Cu}(\text{HDm})_2$  a  $\text{pH} = 7,0$  y  $3,5$ .

C.5 El valor del coeficiente de extinción molecular del  $\text{Cu}(\text{HDm})^+$  se calculó con los datos de la Figura 32, curva 1, siendo igual a  $500 \text{ M}^{-1}$ . Este dato ha permitido calcular su constante de estabilidad aparente, utilizando las medidas de densidad óptica a  $\kappa = 460 \text{ m}\mu$  proporcionadas por el método de Job a  $\text{pH} 5,6$ . El valor encontrado fue  $\beta_1' = (6,3 \pm 0,4) \cdot 10^2$ .

También se calculó la  $\beta_2'$  por el método de las soluciones correspondientes (165), empleando los datos del método de Job a  $\text{pH} 3,5$  y  $\kappa = 460 \text{ m}\mu$ . El valor obtenido para la constante de estabilidad aparente del  $\text{Cu}(\text{HDm})_2$  fue  $\beta_2' = (1,7 \pm 0,4) \cdot 10^6$ .

C.6 Hemos determinado la constante de ionización de la dimetilglioxima en etanol-agua al 1% v/v aplicando el método de Bjerrum (166) sin más que suponer que el protón actúa como ligando y el anión del ácido como ión central. El valor obtenido ( $K_1^a = 1,91 \cdot 10^{-11}$ ) coincide bastante bien con el dado por Christopherson y Sandell (167).

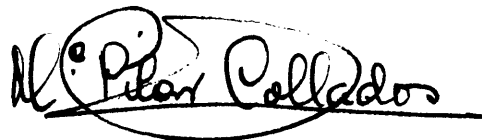
A partir de  $K_1^a$  de la dimetilglioxima hicimos las correcciones correspondientes a las constantes aparentes  $\beta_2'$  y  $\beta_1'$  obteniendo los siguientes valores para las constantes verdaderas de estabilidad:

$$\log \beta_1 = 7,9 \pm 0,1 \qquad \log \beta_2 = 20,7 \pm 0,1$$

C.7 Al estudiar como varía la densidad óptica (a  $\kappa = 460 \text{ m}\mu$ ) frente al pH de una solución que contiene  $\text{CuSO}_4$   $0,80 \text{ mM}$  y un exceso (ocho veces)

de dimetilglioxima, se obtuvieron las siguientes conclusiones:

- a) La estequiometría de la reacción:  $\text{Cu}^{2+} + n \text{H}_2\text{Dm} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{HDm})_n + n \text{H}^+$   
que resulta de la representación de  $\log \left( \frac{[\text{Cu}(\text{HDm})_n]^{2-n}}{[\text{Cu}^{2+}]} \right) + 1$   
frente al pH. En efecto, los datos experimentales se ajustaron bien a una  
recta de pendiente  $n = 2$ .
- b) La constante de equilibrio de la reacción de formación del complejo  
 $\text{Cu}(\text{HDm})_2$  a partir del  $\text{Cu}^{2+}$  y dimetilglioxima ( $K_e = (1,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$ ).
- c) A partir de la constante anterior y la de ionización de la dimetilglioxima, se calculó la constante de estabilidad del  $\text{Cu}(\text{HDm})_2$  ( $\log \beta_2 = 19,7$ )  
la cual es comparable con el valor obtenido anteriormente por nosotros -  
utilizando el método de las soluciones correspondientes ( $\log \beta_2 = 20,7$ ).

M. Pilar Collado

V. BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- ( 1 ) Biedermann, G. y Sillén, L.G., Arkiv. för Kemi 45, 425 (1953).
- ( 2 ) Rossotti, F.J.C. y Rossotti, H., "The Determination of Stability Constants", McGraw-Hill Book Company, New York (1960).
- ( 3 ) Bjerrum, J., "Metal Ammine Formation in Aqueous Solution", P. Haase and Son, Copenhagen (1941) (1957).
- ( 4 ) Leden, J., Z. phys. chem. A, 188, 160 (1941).
- ( 5 ) Fronaeus, S., Acta Chem. Scand., 4, 72 (1950).
- ( 6 ) Díaz Cadavieco, R. y Collados de Díaz, M.P., Rev.Soc. Venez. Quím., 32, 35 (1960).
- ( 7 ) Urdaneta Pérez, M. y Collados de Díaz, M.P., Acta Científica Venezolana (en prensa) (1966).
- ( 8 ) Urdaneta Pérez, M. y Collados de Díaz, M.P., Bol. Acad. Ciencias Fis., Mat. y Nat., 24, 5 (1964).
- ( 9 ) Collados de Díaz, M.P., Brito, F. y Díaz Cadavieco, R., Anal. Soc. Esp. Fís. Quím. (en prensa) (1967).
- ( 10 ) Taube, H., J. Phys. Chem., 58, 523 (1954).
- ( 11 ) Ringbom, A., J. Chem. Educ., 35, 282 (1958).
- ( 12 ) Rossotti, F.J.C., "Modern Coordination Chemistry", Interscience Publishers, Inc., New York (1960).
- ( 13 ) Lewis, G.N. y Randall, M., J. Am. Chem. Soc., 43, 1140 (1921).
- ( 14 ) Debye, P. y Hückel, E., Physik. Z., 24, 185 (1923).
- ( 15 ) Bale, W.D., Davies, E.W. y Monk, C.B., Trans. Faraday Soc., 52, 816 (1956).
- ( 16 ) Leden, I., "Potentiometrisk undersökning av några Kadmium-salters Komplexitet", Gleerupska Universitets - Bokhandeln, Lund (1943).
- ( 17 ) Brönsted, J.N., Trans. Faraday Soc., 23, 416 (1927)
- ( 18 ) Bjerrum, J., Kgl. Danske Videnskab Selskab Mat-fys. Medd., 11, N° 5 (1931)

- ( 19 ) Harned, H.S. y Owen, B.B., "The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions", 3d ed., Reinhold Publishing Corporation, New York (1958).
- ( 20 ) Olson, A.R. y Simonson, T.R., J. Chem. Phys. 17, 1322 (1949).
- ( 21 ) Sykes, K.W., J. Chem. Soc. 2473 (1959).
- ( 22 ) McKay, H.A.C., "The Kinetics and Mechanism of Inorganic Reactions in Solution", Chem. Soc., London Spec. Publ., N<sup>o</sup> 1, 72 (1954).
- ( 23 ) Sillén, L.G., Rec. trav. chim. 75, 705 (1956).
- ( 24 ) Sillén, L.G., J. Inorg. and Nuclear Chem. 8, 176 (1958).
- ( 25 ) Pedersen, K.J., Kgl. Danske Videnskab. Selskab Mat-fys. Medd, 22, N<sup>o</sup> 10 (1945).
- ( 26 ) Alin, B., Evers, L. y Sillén, L.G., Acta Chem. Scand. 6, 759 (1952).
- ( 27 ) Althin, B., Wahlin, E. y Sillén, L.G., Acta Chem. Scand. 3, 321 (1949).
- ( 28 ) Berglund, U. y Sillén, L.G., Acta Chem. Scand. 2, 116 (1948).
- ( 29 ) Mannerskantz, C. y Sillén, L.G., Acta Chem. Scand. 8, 1466 (1954).
- ( 30 ) King, W.R. y Garner, C.S., J. Phys. Chem. 58, 29 (1954).
- ( 31 ) Biedermann, G., Arkiv. Kemi 9, 277 (1956).
- ( 32 ) Olin, A., Acta Chem. Scand. 11, 1445 (1957).
- ( 33 ) Biedermann, G., Proc. Intern. Conf. Coordination Compounds, Amsterdam (1955).
- ( 34 ) McKay, H.A.C., Proc. Intern. Conf. Coordination Compounds, Amsterdam (1955).
- ( 35 ) Harned, H.S., J. Am. Chem. Soc. 87, 1865 (1935).
- ( 36 ) Guggenheim, E.A., Phil. Mag. 19, 588 (1935).
- ( 37 ) Tong, J.Y. y King, E.L., J. Am. Chem. Soc. 75, 6180 (1953).
- ( 38 ) Rabideau, S.W., J. Am. Chem. Soc. 79, 3675 (1957).
- ( 39 ) Dyrssen, D. y Johansson, E., Acta Chem. Scand. 9, 763 (1955).
- ( 40 ) Ilinski, M. y Knorre, G., Ber., 18, 699 (1885).
- ( 41 ) Mayer, C. y Feigl, F., Z. anal. Chem. 90, 15 (1932).

- ( 42 ) Kolthoff, I.M. y Langer, A., J. Am. Chem. Soc. 62, 3172 (1940).
- ( 43 ) Paulais, R. y Marhuenda, S., Bull.Soc.Chim.France 5 ,18,206(1951).
- ( 44 ) Bobtelsky, M. y Jungreis, E., Anal. Chim. Acta 12, 248 (1955).
- ( 45 ) Kolthoff, I.M. y Jacobsen, E., J. Am. Chem. Soc. 79, 3677 (1954).
- ( 46 ) Slawik, P., Chem. Z. 38, 514 (1914).
- ( 47 ) Willard, H. y Hall, D., J. Am. Chem. Soc. 44, 2219 (1922).
- ( 48 ) Sillén, L.G. y Martell, A.E., "Stability Constants of Metal-Ion Complexes", The Chemical Society, London (1964).
- ( 49 ) Wenger, P.E., Monnier, D. y Jaccard, F., Helv. Chim. Acta 33,550 (1950).
- ( 50 ) Dyrssen, D. y Johanson, E., Acta Chem. Scand. 9, 1567 (1955).
- ( 51 ) Lundquist, R., Markle, G.E. y Boltz, D.F., Anal. Chem. 27, 173 (1955).
- ( 52 ) Jungblut, F., Chim. Anal. 38, 49 (1956).
- ( 53 ) Boyland, E., Analyst. 71, 230 (1946).
- ( 54 ) Pontet, M., Chim. Anal. 37, 372 (1955).
- ( 55 ) Papish, J. y Hoag, L.E., J. Am. Chem. Soc. 50, 2118 (1928).
- ( 56 ) Cheng, K.L., Anal. Chem. 26, 1894 (1954).
- ( 57 ) Brönsted, J.N. y Volqvartz, K., Z. physik. Chem. 134,97 (1928).
- ( 58 ) Sillén, L.G., Quart. Rev. (London) 13, 146 (1959).
- ( 59 ) Johannesen, G., Acta Chem. Scand. 14, 771 (1960).
- ( 60 ) Levy, H.A., Danford, M.D. y Agron, P.A., J. Chem. Phys. 31,1458 (1959).
- ( 61 ) Muha, G.M. y Vaughan, P.A., J. Chem. Phys. 33, 194 (1960).
- ( 62 ) Katz, J.J. y Seaborg, G.T., "The Chemistry of the Actinide Elements", Methuen, London (1957).
- ( 63 ) Berecki-Biedermann, C., Arkiv Kemi 19, 35 (1962).
- ( 64 ) Bjerrum, N. y Faurholt, C., Z. physik. Chem. 130, 584 (1927).

- ( 65 ) Forrester, J.S. y Ayres, G.H., J. Phys. Chem. 63, 1979 (1959).
- ( 66 ) Shukla, S.K., Ann. chim. 13 6, 1383 (1961).
- ( 67 ) Jörgensen, C.K., Acta Chem.Scand. 10, 500 (1956).
- ( 68 ) Wolsey, W.C., Reynolds, C.A. y Kleinberg, J., Inorg.Chem. 2, 463 (1963).
- ( 69 ) Berecki-Biedermann, C., Proceed. 7 ICCS (Stockholm) 161 (1962).
- ( 70 ) Jörgensen, C.K., "Inorganic Complexes", Academic Press, London (1963).
- ( 71 ) Brendel, C. y Klemm, W., Z. anorg. Chem. 320, 59 (1963).
- ( 72 ) Bailey, N., Carrington, A., Lott, K.A.K. y Symons, M.C.R., J. Chem. Soc. 290 (1960).
- ( 73 ) Carrington, A. y Jörgensen, C.K., Mol. Phys. 4, 395 (1961).
- ( 74 ) Mulay, L.N. y Selwood, P.W., J. Am. Chem. Soc. 77, 2693 (1955).
- ( 75 ) Anderegg, G., Helv. Chim. Acta 45, 1643 (1962).
- ( 76 ) Poulsen, K.G. y Garner, C.S., J. Am. Chem. Soc. 81, 2615 (1959).
- ( 77 ) Schwarzenbach, G. y Magyar, B., Helv. Chim. Acta 45, 1425 (1962).
- ( 78 ) Schäffer, C.E., J. Inorg. Nucl. Chem. 8, 149 (1958).
- ( 79 ) Wilmarth, W.K., Graf, H. y Gustin, S.T., J. Am. Chem. Soc. 78, 2683 (1956).
- ( 80 ) Lundgren, G., Rec. trav. Chim. 75, 585 (1956).
- ( 81 ) Denhan, H.G., J. Chem. Soc. 93, 41 (1908).
- ( 82 ) Kullgren, O., Z. Phys. Chem. 85, 466 (1913).
- ( 83 ) Chaberek, S., Courtney, R.C. y Martell, A.E., J. Am. Chem. Soc. 74, 5057 (1952).
- ( 84 ) Gayer, K.H. y Woontner, L., J. Am. Chem. Soc. 74, 1436 (1952).
- ( 85 ) Podestá, J.J., Rev. Fac. Cienc. Quím. La Plata 30, 61 (1957).
- ( 86 ) Achenza, F., Rend. Seminar fac sci. Univ. Cagliari 29, 52 (1959).
- ( 87 ) Bolzan, J.A. y Arvia, A.J., Electrochim. Acta 7, 589 (1952).

- ( 88 ) Burkov, K.A., Lilic, L.S. y Sillén, L.G., Acta Chem. Scand. 19,14 (1965).
- ( 89 ) Brady, O.L. y Mehta, R.P., J. Chem. Soc. 125, 2297 (1924).
- ( 90 ) Pfeiffer, P., Ber. 63, 1811 (1930).
- ( 91 ) Pfeiffer, P. y Richarz, J., Ber. 61, 103 (1928).
- ( 92 ) Voter, R.C., Banks, C.V., Fassel, V.A. y Kebhres, P.W., Anal. Chem. 23, 1730 (1951).
- ( 93 ) Godycki, L.E., Rundle, R.E., Voter, R.C. y Banks, C.V., J. Chem. Phys. 19, 1205 (1951).
- ( 94 ) Tschugaev, L.A., "Investigation in the Field of Complex Compounds", Moscow (1906).
- ( 95 ) Peshkova, V.M., Scientific Reports of Moscow State University 78,2 (1945).
- ( 96 ) Frasson, E., Bardi, R., Zannetti, R. y Manni, M., Ann. Chim. (Rome) 48, 1007 (1958).
- ( 97 ) Frasson, E., Bardi, R. y Bezzi, S., Acta Cryst. 12, 201 (1959).
- ( 98 ) Frasson, E., Zannetti, R., Bardi, R., Bezzi, S. y Giacommetti, G., J. Inorg. & Nuclear Chem. 8, 452 (1958).
- ( 99 ) Bu A, E. y Schiavinato, G., Gazz. Chim. ital. 81, 847 (1951).
- ( 100 ) Goldwasser, A. y Díaz Cadavieco, R., Trabajo presentado en la XII Convención Anual de la A.S.O.V.A.C. (Caracas) 1962 (pendiente de publicación).
- ( 101 ) Feigl, F. y Rubinstein, H., Ann. 433, 183 (1923).
- ( 102 ) Hieber, W. y Leutert, F., Ber. 60, 2296 (1927).
- ( 103 ) Thiel, E. y Heilborn, H., Ber. 64, 1441 (1931).
- ( 104 ) Babko, A.K. y Korotum, M.V., J. Gen. Chem. 24, 597 (1954).
- ( 105 ) Passamaneck, E., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 17, 257 (1945).
- ( 106 ) Rollet, A., Compt. rend., 183, 212 (1926).
- ( 107 ) Hooreman, M., Anal. Chim. Acta 3, 635 (1949).
- ( 108 ) Babko, A.K., J. Appl. Chem. 3, 284 (1948).

- ( 109 ) Andreev, A.S. y Azrelyan, O.P., J. Anal. Chem. 6, 375 (1951).
- ( 110 ) Yatsimirskii, K.B. y Grafova, Z.M., J. Gen. Chem. 23, 935 (1953).
- ( 111 ) Feigl, F. y Suter, H.A., J. Chem. Soc. 378 (1948).
- ( 112 ) Feigl, F., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 8, 401 (1936).
- ( 113 ) Dawson, H.M. y Mc Crae, J., J. Chem. Soc. 79, 493, 1072 (1901).
- ( 114 ) Harvey, A.E. y Manning, D.L., J. Am. Chem. Soc. 72, 4488 (1950).
- ( 115 ) Meyer, A.S., Jr. y Ayres, G.H., J. Am. Chem. Soc. 79, 49 (1957).
- ( 116 ) Job, P., Compt. rend. 180, 928 (1925); Annales de Chimie ( 10 ), 9, 113 (1928); Annales de Chimie ( 11 ), 6, 97 (1936).
- ( 117 ) Woldbye, F., Acta Chem. Scand. 9, 299 (1955).
- ( 118 ) Jones, M.M. y Innes, K.K., J. Phys. Chem. 62, 1003 (1958).
- ( 119 ) Jones, M.M., J. Am. Chem. Soc. 81, 4495 (1959).
- ( 120 ) Watkins, K.O. y Jones, M.M., J. Inorg. Nuclear Chem. 24, 809 (1962).
- ( 121 ) Vosburgh, W.C. y Cooper, G.R., J. Am. Chem. Soc. 63, 437 (1941).
- ( 122 ) Katzin, L.I., y Gebert, E.L., J. Am. Chem. Soc. 72, 5455 (1950).
- ( 123 ) Yoe, J.H. y Jones, A.L., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 16, 11 (1944).
- ( 124 ) Harvey, A. y Manning, D.L., J. Am. Chem. Soc. 72, 4488 (1950).
- ( 125 ) Jacques, A., "Complex Ions in Aqueous Solutions", Longmans, Green & Company, Ltd., London (1914).
- ( 126 ) Sillén, L.G., Acta Chem. Scand. 8, 299, 318 (1954).
- ( 127 ) Hietanen, S. y Sillén, L.G., Acta Chem. Scand. 8, 1607 (1954).
- ( 128 ) Hietanen, S., Acta Chem. Scand. 8, 1626 (1954).
- ( 129 ) Biedermann, G., Kilpatrick, M., Pokras, L. y Sillén, L.G., Acta Chem. Scand. 10, 1327 (1956).
- ( 130 ) Sillén, L.G., Acta Chem. Scand. 15, 1981 (1961).
- ( 131 ) Brito, F. e Ingri, N., Anales de fis. y quím. (Madrid) 56 B, 165 (1960).
- ( 132 ) Brito, F. e Ingri, N., Anales de fis. y quím. (Madrid) 62 B, 123 (1966).

- ( 133 ) Sillén, L.G., Conferencia, Houston, Nov. (1962).
- ( 134 ) Sillén, L.G., Acta Chem. Scand. 10, 803 (1956).
- ( 135 ) Ingri, N. y Brito, F., Acta Chem. Scand. 13, 1971 (1959).
- ( 136 ) Brito, F. e Ingri, N., Anales de fis. y quí. (Madrid) 54 B, 165(1960).
- ( 137 ) Leden, I., Tesis doctoral, Lund (1943).
- ( 138 ) Sillén, L.G., Acta Chem. Scand. 10, 1011 (1956).
- ( 139 ) Ingri, N., Lagertröm, G., Frydman, M. y Sillén, L.G., Acta Chem. Scand. 11, 1034 (1957).
- ( 140 ) Schliter, K., Trans Roy. Inst. Technol. Stockholm N<sup>o</sup> 196 (1962).
- ( 141 ) Sillén, L.G., Acta Chem. Scand. 3, 539 (1949).
- ( 142 ) Sullivan, J.C., Rydberg, J. y Miller, W.F., Acta Chem. Scand. 13, 2023 (1959).
- ( 143 ) Ingri, N. y Sillén, L.G., Acta Chem. Scand. 16, 173 (1962).
- ( 144 ) McMasters, D.L. y Schaap, W.B., Proc. Indiana Acad. Sci. 67, 111 (1958).
- ( 145 ) Rydberg, J., Acta Chem. Scand. 15, 1723 (1961).
- ( 146 ) Dyrssen, D., Ingri, N. y Sillén, L.G., Acta Chem. Scand. 15, 694 (1961).
- ( 147 ) Sillén, L.G., Acta Chem. Scand. 16, 159 (1962).
- ( 148 ) Sillén, L.G., Acta Chem. Scand. 18, 1085 (1964).
- ( 149 ) Brito, F., Ingri, N. y Sillén, L.G., Acta Chem. Scand. 18, 1557(1964).
- ( 150 ) Brown, A.S., J. Am. Chem. Soc. 56, 646 (1934).
- ( 151 ) Treadwell, F.P., "Tratado de Química Analítica", tomo II, Editorial Marín, Barcelona (1945).
- ( 152 ) Kolthoff, I.M. y Steinger, V.A., "Volumetric Analysis", Vol. II, Interscience Publishers Inc., New York (1958).
- ( 153 ) Kolthoff, I.M., "Acid-Base Indicators", McMillan, New York (1953).
- ( 154 ) Cary, H.H. y Beckman, A.O., J. Opt. Soc. Am. 31, 682 (1941).
- ( 155 ) De Wael, J. y Díaz Cadavieco, R., Rec. trav. chim. Pays-Bas 73, 333 (1954).

- ( 156 ) Szebelledy, L. y Somogyi, Z., Z. Anal. Chem. 112, 313, 323, 332, 385, 391, 395, 400 (1938).
- ( 157 ) Biedermann, G. y Ciavatta, L., Arkiv för Kemi 22, 253 (1964).
- ( 158 ) Ciavatta, L., Arkiv för Kemi 21, 417 (1963).
- ( 159 ) Forsling, W., Hietanen, S. y Sillén, L.G., Acta Chem. Scand 6, 901 (1952).
- ( 160 ) Bates, R.G., "Electrometric pH Determinations", John Wiley and Sons, London (1954).
- ( 161 ) Gran, G., Analyst 77, 661 (1952).
- ( 162 ) Callahan, C.M., Fernelius, W.C. y Block, B.P., Anal. Chim. Acta 16, 101 (1957).
- ( 163 ) Sillén, L.G., Conferencias en el M.I.T. (EEUU) (1957).
- ( 164 ) Center, E.J. y MacIntosh, R.M., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 17, 239 (1945).
- ( 165 ) Bjerrum, J., Dte. Kgl. Danske Videnskab Selsbak 21,1 (1944).
- ( 166 ) Bjerrum, J., Chem. Revs. 46, 38 (1950).
- ( 167 ) Christopherson, H. y Sandell, E.B., Anal. Chim. Acta 10,1(1954).
- ( 168 ) Conway, B.E., "Electrochemical Data", Elsevier, London (1952).
- ( 169 ) Akerlöf, G., J. Am. Chem. Soc. 54, 4125 (1932).
- ( 170 ) Dyrssen, D. y Hennichs, M., Acta Chem. Scand. 15,47 (1961).
- ( 171 ) Irvin, H. y Williams, R.J.P., Nature 162, 746 (1948).
- ( 172 ) Charles, R.G. y Freiser, H., Anal. Chim. Acta 11, 101 (1954).
- ( 173 ) Dyrssen, D., Intern. Conf. on Coordination Chemistry, London (1959).