

UNIVERSIDAD DE VALENCIA

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

DEPARTAMENTO DE QUIMICA INORGANICA



REACCIONES DEL ACIDO 4-HIDROXI-3-NITRO-  
FENILARSONICO CON CATIONES INORGANICOS

FRANCISCO-RAMON ESTEVAN ESTEVAN

VALENCIA 1981

UMI Number: U603109

All rights reserved

INFORMATION TO ALL USERS

The quality of this reproduction is dependent upon the quality of the copy submitted.

In the unlikely event that the author did not send a complete manuscript and there are missing pages, these will be noted. Also, if material had to be removed, a note will indicate the deletion.



UMI U603109

Published by ProQuest LLC 2014. Copyright in the Dissertation held by the Author.  
Microform Edition © ProQuest LLC.

All rights reserved. This work is protected against  
unauthorized copying under Title 17, United States Code.



ProQuest LLC  
789 East Eisenhower Parkway  
P.O. Box 1346  
Ann Arbor, MI 48106-1346

REACCIONES DEL ACIDO 4-HIDROXI-3-NITRO-  
FENILARSONICO CON CATIONES INORGANICOS

Memoria presentada en la Facultad  
de Ciencias Químicas de la Universidad  
de Valencia para optar al  
Grado de Doctor en Ciencias Químicas  
por el Licenciado D.

Francisco-Ramon Estevan Estevan

PASCUAL LAHUERTA PEÑA, PROFESOR AGREGADO  
NUMERARIO DE QUIMICA INORGANICA DE LA FACULTAD DE  
CIENCIAS QUIMICAS DE LA UNIVERSIDAD DE VALENCIA

ACEPTO: La ponencia del trabajo "REACCIONES  
DEL ACIDO 4-HIDROXI-3-NITRO-FENILARSONICO CON CATION  
NES INORGANICOS", realizado por D. FRANCISCO-RAMON  
ESTEVAN ESTEVAN, en el Departamento de Química Inor-  
gánica de esta Facultad, bajo la dirección del Dr.  
D. JOAQUIN BORRAS TORTONDA y tengo el honor de pre-  
sentarlo como Tesis en la Facultad de Ciencias Quí-  
micas para optar al grado de Doctor.

Valencia, 23 de marzo de 1981.

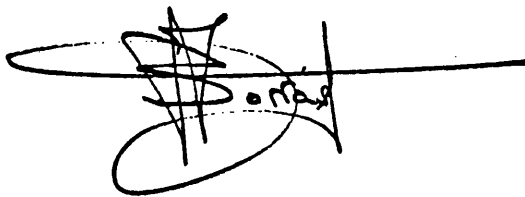




JOAQUIN BORRAS TORTONDA, PROFESOR ADJUNTO  
DEL DEPARTAMENTO DE QUIMICA INORGANICA DE LA FACULTAD  
DE FARMACIA DE LA UNIVERSIDAD DE VALENCIA

CERTIFICO: Que el Licenciado D.  
FRANCISCO-RAMON ESTEVAN ESTEVAN, ha realizado en los  
laboratorios del Departamento de Química Inorgánica  
de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad  
de Valencia y bajo mi dirección, el trabajo, que para  
optar al Grado de Doctor en Ciencias Químicas, presen  
ta con el título: "REACCIONES DEL ACIDO 4-HIDROXI-  
3-NITRO-FENILARSONICO CON CATIONES INORGANICOS".

Y, para que así conste, firmo la presen-  
te en Valencia a 23 de marzo de 1981.

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Borrás", with a long horizontal line extending to the right.

Deseo dejar buena constancia de mi especial gratitud y consideración al Dr. D. José Beltrán Martínez (†); bajo cuya dirección y la del Dr. Borrás se inició el presente trabajo; por su continua ayuda e inestimable colaboración prestada en la realización del mismo, y a quien su súbita desaparición le impide verlo concluido.

Quiero expresar mi agradecimiento al Dr. D. Joaquín Borrás Tortonda, Profesor Adjunto Numerario de Química Inorgánica de la Facultad de Farmacia de la Universidad de Valencia y Director de esta Tesis, por sus orientaciones en la planificación y desarrollo de este trabajo, así como por su inestimable apoyo y estímulo que en él encontré en todo momento.

Debo expresar mi sincera gratitud a todos los miembros del Departamento de Química Inorgánica de esta Facultad y en especial a aquellos que directa o indirectamente han colaborado en el desarrollo de este Trabajo.

Asimismo quiero expresar mi gratitud al Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Farmacia por la ayuda prestada en la realización de las valoraciones potenciométricas. Asimismo quiero agradecer a Manuel García Carrascosa de la Facultad de Farmacia la ayuda prestada en la realización de las fotografías.

En el orden económico quiero expresar mi agradecimiento al Ministerio de Educación y Ciencia - por la concesión de una Beca del Plan de Formación de Personal Investigador sin cuya ayuda no se habría iniciado el presente trabajo.

Valencia, marzo, 1981

- A mis padres

- A mi mujer

- A mi hijo

## I N D I C E

I. Introducción .....	1
II. Reactivos y aparatos .....	13
II.1 Reactivos .....	14
II.2 Aparatos .....	15
III. Métodos analíticos .....	19
III.1. Acido 4-hidroxi-3-nitro-fenilarsonico ..	20
III.1.1 Precipitación como tio-arsona .....	20
III.1.2 Colorimetría .....	21
III.1.3 Descomposición y determinación volumétrica .....	22
III.1.4 Valoración por neutralización .....	24
III.2. Estaño .....	24
III.2.1 Precipitación como SnO <sub>2</sub> .....	24
III.3. Bismuto .....	24
III.3.1 Precipitación con dimetilglioxima .	24
III.3.2 Valoración con EDTA .....	25
III.4. Hierro .....	26
III.4.1 Determinación del hierro por absor- ción atómica .....	26
III.5. Cromo .....	28
III.5.1 Colorimetría con difenilcarbocida .	28
IV. Estudio del ácido 4-hidroxi-3-nitro-fenilarso- nico (4H3NFA) .....	31
IV.1 Introducción .....	32
IV.2 Preparación .....	33
IV.3 Propiedades .....	35
IV.3.1 Estructura .....	35
IV.3.2 Solubilidad .....	36
IV.3.3 Comportamiento térmico .....	37

IV.3.4	Constantes de disociación .....	38
IV.3.4.1	Antecedentes bibliográficos ..	38
IV.3.4.2	Determinación de las constantes .....	44
IV.3.4.2.1	Procedimiento experimental .....	44
IV.3.4.2.2	Método de Bjerrum .....	45
IV.3.4.2.3	Resultados .....	49
IV.3.4.2.4	Diagramas de distribución .....	56
IV.3.5	Espectro IR .....	62
Iv.3.6	Espectros UV-VIS .....	67
V.	Formación de compuestos de Sn(IV) y ácido 4H3NFA	69
V.1.	Introducción .....	70
V.2.	Elección del disolvente .....	71
V.3.	Características del DMSO .....	73
V.4.	Resultados .....	76
V.5.	Conclusiones .....	80
VI.	Formación de compuestos de Bi(III) y ácido 4H3NFA .....	81
VI.1.	Introducción .....	82
VI.2.	Valoraciones potenciométricas .....	85
VI.2.1.	Método operativo .....	85
VI.2.2.	Resultados y observaciones .....	86
VI.2.3.	Interpretación .....	93
VI.2.4.	Síntesis y análisis .....	96
VI.3.	Precipitación y caracterización .....	97
VI.3.1.	Método preparativo y análisis .....	98
VI.3.2.	Resultados .....	100
VI.4.	Precipitación en caliente (a ebullición).	104
VI.4.1.	Método operativo .....	104
VI.4.2.	Resultados .....	105

VI.5. Influencia del anión presente en la composición del precipitado .....	106
VI.5.1. Método operativo .....	106
VI.5.2. Resultados .....	106
VI.6. Propiedades de los compuestos .....	108
VI.6.1. Compuesto $\text{Bi}_2(4\text{H3NFA})_3$ .....	108
VI.6.1.1. Espectro IR .....	110
VI.6.2. Propiedades del $(4\text{H3NFA})\text{Bi}(\text{OH})$ ....	113
VI.6.2.1. Espectro IR .....	115
VI.7. Determinación del bismuto con ácido 4H3NFA .....	117
VI.7.1. Descripción de los métodos .....	117
VI.7.2. Construcción de las rectas de calibrado .....	118
VI.7.2.1. Determinación a pH = 2,5 ....	118
VI.7.2.2. Determinación a pH = 5,5 ....	119
VI.8. Formación de compuestos en medio DMSO/H <sub>2</sub> O	122
VI.8.1. Introducción .....	122
VI.8.2. Método operativo .....	123
VI.8.3. Resultados .....	124
VI.9. Conclusiones .....	126
VII. Formación de compuestos de Fe(III) y ácido 4H3NFA .....	128
VII.1. Introducción .....	129
VII.2. Ensayos previos .....	132
VII.3. Valoraciones potenciométricas .....	132
VII.3.1. Resultados y observaciones .....	133
VII.3.2. Interpretación .....	140
VII.4. Valoraciones conductimétricas .....	143
VII.4.1. Introducción .....	143
VII.4.2. Método operativo .....	144
VII.4.3. Resultados .....	144
VII.4.4. Interpretación .....	147

VII.5. Síntesis y análisis .....	147
VII.6. Estudio de la precipitación con el pH ..	149
VII.6.1. Método preparativo y análisis ....	149
VII.6.2. Resultados .....	151
VII.7. Precipitación a temperatura elevada ....	155
VII.7.1. Método preparativo .....	156
VII.7.2. Resultados .....	156
VII.8. Propiedades de los compuestos .....	158
VII.8.1. Compuesto $\text{Fe}(\text{4H3NFA})_3$ .....	158
VII.8.1.1. Espectro IR .....	158
VII.8.1.2. Espectro de reflectancia difusa .....	161
VII.8.1.3. Propiedades magnéticas .....	165
VII.8.1.3.1. Introducción teórica .	165
VII.8.1.3.2. Resultados .....	170
VII.8.2. Compuesto $\text{Fe}_2(\text{4H3NFA})_3$ .....	175
VII.8.2.1. Espectro IR .....	175
VII.8.2.2. Espectro de reflectancia difusa .....	177
VII.8.2.3. Propiedades magnéticas .....	179
VII.9. Estructuras propuestas .....	184
VII.9.1. Compuesto $\text{Fe}(\text{4H3NFA})_3$ .....	184
VII.9.2. Compuesto $\text{Fe}_2(\text{4H3NFA})_3$ .....	185
VII.10. Determinación del $\text{Fe}^{3+}$ con ácido 4H3NFA	187
VII.10.1. Descripción de los métodos .....	187
VII.10.2. Construcción de las rectas de calibrado .....	188
VII.10.2.1. Determinación de $\text{Fe}^{3+}$ a pH = 0,7 .....	188
VII.10.2.2. Determinación a pH = 5 ....	189
VII.11. Formación de compuestos en medio DMSO/ $\text{H}_2\text{O}$ .....	192
VII.11.1. Método operativo .....	193
VII.11.2. Resultados .....	194
VII.12. Conclusiones .....	196



VIII. Formación de compuestos de Cr(III) y ácido	
4H3NFA .....	198
VIII.1. Introducción .....	199
VIII.2. Ensayos previos .....	201
VIII.3. Precipitación y caracterización .....	202
VIII.3.1. Método preparativo y análisis ...	202
VIII.3.2. Resultados .....	204
VIII.4. Precipitación en caliente .....	208
VIII.4.1. Método preparativo .....	208
VIII.4.2. Resultados .....	209
VIII.5. Propiedades de los compuestos .....	211
VIII.5.1. Compuesto Cr(4H3NFA) <sub>3</sub> .....	211
VIII.5.1.1. Espectro IR .....	211
VIII.5.1.2. Espectro de reflectancia	
difusa .....	214
VIII.5.1.3. Propiedades magnéticas ....	217
VIII.5.2. Compuesto (4H3NFA)Cr(OH) .....	223
VIII.5.2.1. Espectro IR .....	223
VIII.5.2.2. Espectro de reflectancia	
difusa .....	225
VIII.5.2.3. Propiedades magnéticas ....	228
VIII.6. Estructuras propuestas .....	232
VIII.6.1. Compuesto Cr(4H3NFA) <sub>3</sub> .....	232
VIII.6.2. Compuesto (4H3NFA)Cr(OH) .....	233
VIII.7. Formación de compuestos en medio	
DMSO/H <sub>2</sub> O .....	234
VIII.7.1. Introducción .....	234
VIII.7.2. Método operativo .....	235
VIII.7.3. Resultados .....	236
VIII.8. Conclusiones .....	238

IX. Resumen general del comportamiento de los iones Bi(III), Fe(III) y Cr(III) en la formación de compuestos con el ácido 4H3NFA .....	240
X. Conclusiones generales .....	242
XI. Bibliografía .....	247

## I. INTRODUCCION

## I. INTRODUCCION

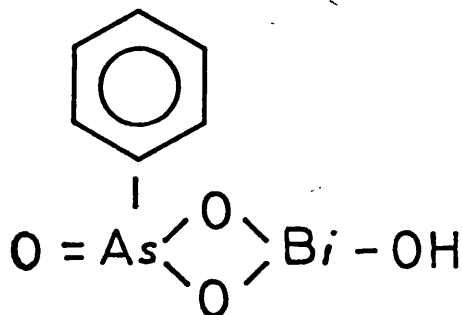
Los ácidos arsónicos son formalmente derivados del ácido arsénico (orto)  $\text{AsO}_4\text{H}_3$ , en el que un grupo OH ha sido sustituido por un radical alquilo o arilo, teniendo la fórmula general  $\text{RAs(O)(OH)}_2$ . Si se sustituyen dos grupos OH por dos radicales iguales o diferentes se obtienen los ácidos arsónicos  $\text{RR'As(O)(OH)}$  (1).

Los ácidos arsónicos y concretamente el ácido 4-hidroxi-3-nitro-fenilarsonico (4H3NFA) tienen una gran proyección comercial no solo desde el punto de vista analítico, sino también como agentes terapéuticos de gran aplicación en la prevención de ciertas enfermedades en los animales (2,3, 4,5)

Existen en la literatura abundantes trabajos en los que se estudia la interacción de ácidos arsónicos con diferentes iones metálicos, y debido a que los compuestos que se forman son generalmente poco solubles en las condiciones de reacción, el interés de los autores ha sido principalmente analítico, fijando fundamentalmente las condiciones más idóneas para que la precipitación sea cuantitativa. Sin embargo, pocos de estos trabajos han abordado un estudio detallado para conocer la composición y estructura de los compuestos obtenidos en la precipitación de iones metálicos con ácidos arsónicos. Con frecuencia el precipitado obtenido se somete a tratamientos diversos, calefacción, ataque ácido, etc.; por lo que no resulta necesario dentro del trabajo analítico el conocimiento exacto de la composición de los mismos, así los ácidos arsónicos pueden considerarse como simples agentes de extracción selectiva de iones metálicos.

Respecto a la bibliografía sobre precipitación de compuestos de ácidos arsónicos, ya Rice (6) determina Zr y Th mediante ácido fenilarsónico (FA). Knapper, Craig y Chandlee (7) utilizan el ácido FA para la determinación de Sn. Para ello filtran el precipitado amarillo pulverulento que se forma al añadir una disolución acuosa de ácido FA a una disolución clorhídrica de Sn(IV). Este precipitado se calienta a 1100°C y se pesa como SnO<sub>2</sub>. Por esto no es necesario determinar su composición como ellos mismos especifican.

Majumdar (8, 9, 10, 11, 12) utiliza el ácido FA para la determinación de Bi(III). Realiza determinaciones gravimétricas y volumétricas de Bi(III) basadas en la precipitación de fenilarsonato de bismuto en medio de pH tamponado con ácido acético-acetato. Para el precipitado propone la fórmula



Una vez obtenido, se seca a 110-120°C y se pesa en el método gravimétrico, mientras que en el proceso volumétrico el precipitado se disuelve en HCl, reduciendo el As(V) con I<sup>-</sup> y el I<sub>2</sub> resultante se determina mediante disolución de S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>=</sup>. En uno de sus trabajos (8) destaca que la presencia de cloruros en el proceso de precipitación conduce a resultados muy bajos, por lo que es preciso trabajar en medios acidulados con ácido nítrico o sulfúrico.

Majumdar y Sen Sarma (13) determinan asimismo el Pb por precipitación con ácido FA en medio neutro. El precipitado se seca a 110°C y se pesa. En estas condiciones de trabajo coprecipitan Na, K y Ca.

Pietsch ha realizado un estudio extraordinariamente exhaustivo de las condiciones de precipitación de diversos iones con ácidos arsónicos y también con ácidos arsínicos, tanto alifáticos como aromáticos. En la mayor parte de ellos estudia únicamente las condiciones de precipitación, el carácter (cuantitativo o no) de la misma y el color de los precipitados; observa el comportamiento de más de 40 iones divalentes, trivalentes y tetravalentes (14-23).

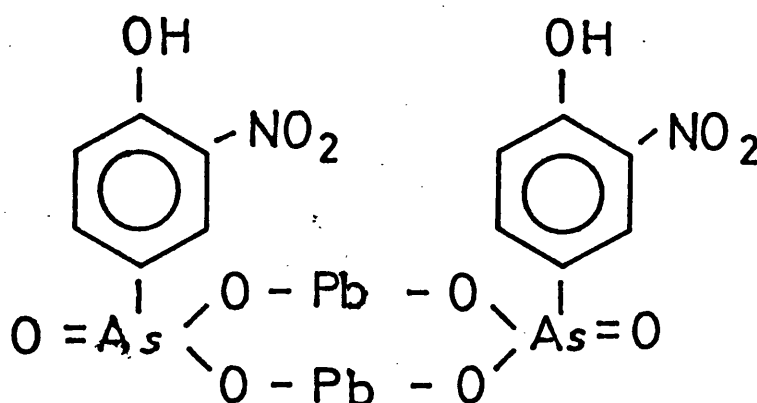
Por otro lado ha analizado la extracción de los compuestos de los ácidos arsónicos y arsínicos con disolventes orgánicos como benceno y cloroformo entre otros (24), determinando la relación entre la naturaleza de la cadena alifática de los ácidos arsónicos y la extraccionabilidad de los iones metálicos (25). Solo en uno de sus trabajos estudia la estequiometría de los compuestos aislados en función de la naturaleza del ácido arsónico y del ión metálico utilizados (26). Finalmente realiza un amplio estudio sobre la cristalinidad de los precipitados de iones metálicos y la estructura de los ácidos arsónicos aromáticos empleados, llegando a la conclusión de que la aptitud del reactivo para dar precipitados cristalinos está influenciada por la naturaleza número y posición de los sustituyentes introducidos en el grupo bencénico (27).

Debido a la influencia del pH en la composición de los productos formados resulta conveniente trabajar en condiciones de pH controlado. Así Sharma (28) analiza la formación de precipitados entre el ácido 2-nitrofenilarsónico y

diferentes cationes. La precipitación se realiza en un medio de pH tamponado. En todos los casos propone métodos gravimétricos para la determinación cuantitativa de los mismos. Para ello seca el precipitado obtenido a 120°C y lo pesa como  $RM^{2+}$ ,  $RM^{3+}-OH$  ó  $R_2M^{4+}$ , siendo  $M^{2+}$   $UO_2^{2+}$ ;  $M^{3+}$   $Bi^{3+}$ ;  $M^{4+}$   $Zr^{4+}$ ,  $Th^{4+}$ , y R el anión divalente del ácido. No todos los compuestos obtenidos son estables frente al tratamiento térmico y así en el caso del  $Ti^{4+}$  y del  $Sn^{4+}$ , aunque también precipitan cuantitativamente, no pueden pesarse como la sal correspondiente sino que hay que calcinarlos y pesarlos como óxido. En las condiciones estudiadas ni el Fe(III) ni el Cr(III) precipitan con dicho ácido.

Nakata, Kusaka y Kikkawa (29) realizan un estudio de las reacciones de precipitación de varios iones metálicos con el ácido FA y algunos de sus derivados, entre ellos el 4H3NFA. Se limitan a señalar el pH de comienzo de la precipitación y el pH al cual la precipitación es completa. En ningún caso determinan la composición del precipitado obtenido.

Szabadvary, Takacs y Erdey (30) estudian las posibilidades de utilización del ácido 4H3NFA para el análisis de diversos cationes. Los iones Pb(II), Zn(II), Cd(II), -- Hg(II) Mn(II) y Sn(II) precipitan cuantitativamente en medio ácido acético-acetato en forma de compuestos de estequiometría metal/ácido 2/2, que secan a 105°C y pesan para la determinación del catión. Proponen la siguiente fórmula a partir de los datos gravimétricos





Los iones Ni(II), Co(II), Ag(I) y Fe(III), también precipitan, pero los precipitados formados no son adecuados para su determinación gravimétrica, si bien indican que en otras condiciones puede ser posible la determinación cuantitativa de los mismos.

Karsten, Kies y Walraven (31) proponen un método turbidimétrico para el análisis de Sn(IV) con el ácido --- 4H3NFA, efectuando la precipitación en medio acidulado con ácido sulfúrico.

Una modificación del procedimiento propuesto por Karsten y al. ha sido llevado a cabo por Dozinell y Gill - (32). Es de señalar que en ambos casos la precipitación se efectúa a temperatura ambiente, ya que si la precipitación tiene lugar a temperaturas superiores se producen procesos de hidrólisis del Sn(IV).

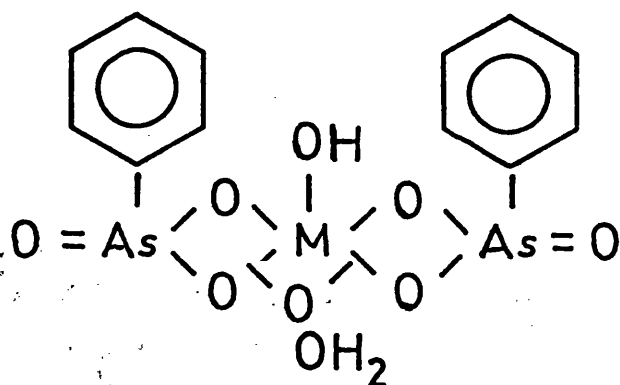
Challis y Jones (33) estudian la determinación de Sn(IV) en el cobre y sus aleaciones utilizando el ácido FA o el ácido 4H3NFA. Este ácido permite la determinación de -- cantidades menores que el ácido FA. Al igual que en los métodos propuestos por Karsten y Dozinell la precipitación se efectúa a temperatura ambiente.

Kuznecov (34) en su estudio de la precipitación del Sn(IV) con el ácido FA comprueba que si el Sn(IV) se encuentra en forma de cloruro estánnico, para que la precipitación sea cuantitativa es necesaria una gran concentración de reactivo, una baja acidez y la ausencia de sustancias orgánicas que formen complejos. Por el contrario el Sn presente en forma de ácido clorometastannico precipita cuantitativamente en medios muy ácidos con poca cantidad de reactivo y en presencia de agentes complejantes.



Portnov analiza la precipitación de diversos iones metálicos con el ácido FA y sus derivados (35). En otro estudio (36) se limita a señalar aquellos iones y ácidos con los cuales la precipitación es cuantitativa pero sin determinar la composición de los precipitados obtenidos. Observa que la presencia en el anillo bencénico de sustituyentes electrón-donantes disminuye la solubilidad y la presencia de sustituyentes electrón-atrayentes la aumenta. En base a ello propone el ácido nitrofenilarsonico como reactivo para la -- determinación cuantitativa de Be, Sn y Bi. En un estudio posterior (37) analiza la determinación de Sn(IV) con ácidos -- fenilarsonicos, por precipitación del mismo bien con 4-hidroxi-fenilarsonato de sodio o con 4-hidroxi-3-nitrofenilarsonato de sodio en disolución al 5%. El precipitado obtenido se disuelve en HCl y el ácido presente se valora por bromación, obteniéndose el derivado tribromado en el caso del ácido --- 4-hidroxi-fenilarsonico y el derivado dibromado en el caso del ácido 4H3NFA.

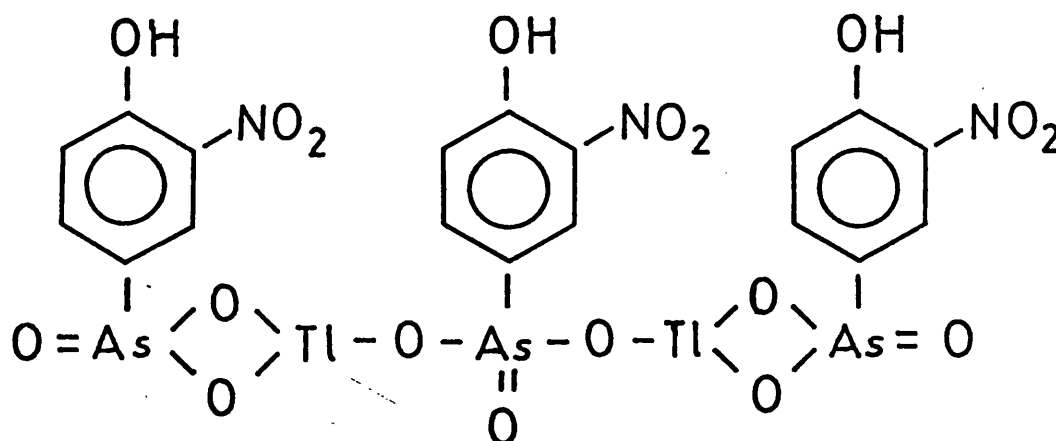
Tsykhanskii y Nazarenko (38) obtienen los fenilarsonatos de Nb(V) y de Ta(V). Bajo condiciones en las que los cationes no puedan sufrir hidrolisis obtienen productos que responden a la fórmula



siendo M Nb o Ta.

Si la precipitación se efectúa en caliente o en condiciones que favorezcan la hidrólisis, el precipitado obtenido se encuentra contaminado por productos de hidrólisis.

Kublanovskii y Posigun (39) estudian la reacción del Tl(III) con 4-hidroxi-3-nitrofenilarsonato sódico. El precipitado formado tiene una relación estequiométrica  $Tl/4H3NFA = 2/3$  y tiene la fórmula



Como la precipitación del Tl(III) es cuantitativa, proponen un método gravimétrico para la determinación del Tl(III) con la sal monosódica del ácido 4H3NFA.

Beltrán, Borrás y Oltra estudian la precipitación del Sn(IV) con ácido 4-hidroxifenilarsónico (40) y con el ácido 4H3NFA (41). Observan que la composición del precipitado depende de la temperatura a la que se efectúa la precipitación. Cuando ésta tiene lugar en frío (a temperatura ambiente) se obtiene un precipitado cuya composición es análoga a la del producto descrito por Portnov (37) con una relación estequiométrica metal/ácido = 1/2, mientras que si la precipitación se efectúa en caliente (o temperatura superior a 30°C) el producto precipitado tiene una relación estequiométrica metal/ácido = 1/1.

Eidhin y Cinneide (42) han realizado un estudio mas detallado de las propiedades complejantes de los ácidos arsónicos determinando las constantes de estabilidad de los complejos formados por el ión uranilo y ácidos arsónicos aromáticos. Los ácidos 2-hidroxi-fenilarsónico y 2,4-dihidroxi-fenilarsónico dan complejos con el ión uranilo lo bastante solubles para determinar su composición y constantes de estabilidad. Con el ácido 2-hidroxi-fenilarsónico obtienen a pH 4,2 un complejo de composición 1/1 y a pH 6,5 se forma un complejo 1/2. Con el ácido 2,4-dihidroxi-fenilarsónico tambien se forman dos complejos de la misma estequiometría que en el caso anterior. En todos los complejos formados es el ácido que ha perdido dos protones el que actúa como ligando.

Asimismo Nuallain (43) estudia los equilibrios de formación de complejos de Fe(III),  $UO_2(II)$  y Cu(II) con ácidos arilarsónicos que contienen uniones "azo". Se forman -- complejos de composición 1/1 en los cuales se ha formado el anión del ácido con dos cargas negativas.

Maslennikova y Shemyakin (44) estudian la formación de complejos entre el ácido 2-aminofenilarsónico con - los cationes Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) y Cd(II) formandose complejos de estequiometría 1/1.

Sandhu ha estudiado la formación de compuestos entre diversos iones metálicos y ácidos arilarsónicos. Todos los productos se obtienen calentando a reflujo en etanol absoluto la sal metálica y el ácido arsónico. Ha estudiado los ácidos fenilarsónico, 2-amino-fenilarsónico, 4-metil--fenilarsónico, 4-cloro-fenilarsónico, 4-bromo-fenilarsónico y 4-metoxi-fenilarsónico; y los cationes Co(II), Ni(II) y Zn(II) (45);  $UO_2(II)$  (46); Cu(II) (47); U(IV) (48); La(III) Nd(III) y Sm(III) (49); Ni(II) (50); Cr(III) y Co(II) (51); Mn(II), Fe(III) y Zn(II) (52) y VO(II) y Cu(II) (53).

Todos los productos obtenidos se estudian por espectroscopia IR, espectros de reflectancia difusa, momentos magnéticos, solubilidad en disolventes orgánicos etc., proponiendo estructuras para los mismos en base a las propiedades observadas. Es de señalar que todos los productos son de naturaleza polímera.

Manhas (54) en un estudio análogo a los anteriores analiza los compuestos de los ácidos arilarsónicos con elementos lantánidos y deduce que todos los productos formados son de naturaleza polímera.

Cunningham, Hennelly y Deeney (55) han obtenido una serie de fenilarsonatos de metales divalentes. Teniendo en cuenta las propiedades magnéticas, espectros IR y de reflectancia difusa y difracción de rayos X proponen estructuras para los mismos. Las propiedades observadas solo pueden explicarse con estructuras polímeras en dos e incluso en tres dimensiones, con los grupos arsonato sirviendo de puente en la estructura.

García, Beltrán y Borrás (56) estudian la formación de compuestos de Sb(III) y de Sb(V) con el ácido  $4H_3NFA$ . Obtienen productos cuya relación estequiométrica es 1/1 en medios suficientemente ácidos para evitar la hidrólisis del catión.

El presente trabajo consiste en un estudio de la formación de compuestos de Sn(IV), Bi(III), Fe(III) y Cr(III), que son cationes que se hidrolizan fácilmente y el ácido 4-hidroxi-3-nitro-fenilarsonico (4H3NFA), incluyendo condiciones idóneas de precipitación, composición y propiedades de los productos formados.

Este trabajo es la continuación de los estudios realizados en este Departamento sobre la caracterización de compuestos del ácido 4H3NFA con el Sn(IV). En este sentido nos hemos propuesto estudiar la influencia del disolvente en cuyo seno se produce la precipitación en la composición y propiedades del producto precipitado.

Creemos por otra parte que en función de las condiciones de precipitación se pueden obtener especies todavía no descritas en la bibliografía, tal como es el caso del Bi(III). De la misma forma se estudiarán las reacciones del Fe(III) y del Cr(III) con dicho ácido y se determinarán los factores que condicionan dichas reacciones. Nos proponemos sintetizar, aislar y estudiar las propiedades de los productos obtenidos y de acuerdo con estas propiedades se propondrán estructuras para los mismos.

Todo ello tiene interés no sólo desde el punto de vista inorgánico de preparación y conocimiento de nuevos compuestos, sino también desde el punto de vista analítico, ya que se estudiarán las condiciones en las cuales el ácido 4H3NFA puede utilizarse como reactivo analítico de los cationes estudiados, lo que suministrará nuevos métodos de determinación de los mismos, que si bien no son más importantes que los que existen en la actualidad, pueden utilizarse en circunstancias determinadas, que favorezcan estos métodos frente a los restantes. Asimismo resulta inte

resante el estudio de la posible influencia del disolvente en el que se efectúa la precipitación, en la composición y propiedades de los productos de reacción del ácido 4H3NFA y los cationes indicados.

## II. REACTIVOS Y APARATOS

## II. REACTIVOS Y APARATOS

### II. 1. Reactivos

El ácido 4H3NFA utilizado fue Merck p.a. y Eastman-Kodak. El aspecto de este segundo producto no era muy semejante al del producto Merck, e incluso al disolverlo en agua dejaba un residuo de color negro que solo se disuelve en una disolución concentrada de NaOH.

En la bibliografía encontramos que Knapper (7) utilizó ácido FA Eastman y ya cita que este producto presenta gran cantidad de impurezas.

Por todo ello fue necesario recrystalizar dos veces el producto Eastman-Kodak de acuerdo con la técnica expuesta por Szabadvary y al. (30) que consiste en disolver el producto en agua y concentrar después de haber acidificado con  $\text{HNO}_3$ . De este modo Szabadvary obtiene cristales de color blanco. La cristalización del producto Eastman-Kodak conduce a dos tipos de cristales claramente diferenciados por el color. Uno de color amarillo claro muy semejante al producto Merck y otro de aspecto rojizo. Las propiedades de estos dos tipos de cristales son semejantes e incluso el espectro UV-VIS de disoluciones acuosas obtenidas a partir de ambos tipos de cristales coincide y es idéntico al obtenido a partir del producto Merck. (Ver fig. II.1). La cristalización del ácido 4H3NFA en dos tipos de cristales ya ha sido descrita por Benda y Bertheim (65).

Hemos comprobado después de repetidas cristalizaciones que la única diferencia estriba en la velocidad de cris-



talización del producto. Cuando la disolución de 4H3NFA se concentra y se deja cristalizar mientras se enfría hasta la temperatura ambiente los cristales obtenidos son de color rojizo. Si el filtrado procedente de la disolución anterior se deja cristalizar lentamente por evaporación del disolvente a temperatura ambiente se obtienen cristales de color amarillo claro.

Todos los restantes productos y reactivos utilizados fueron siempre de pureza analítica y se utilizaron sin purificación previa.

## II. 2. Aparatos

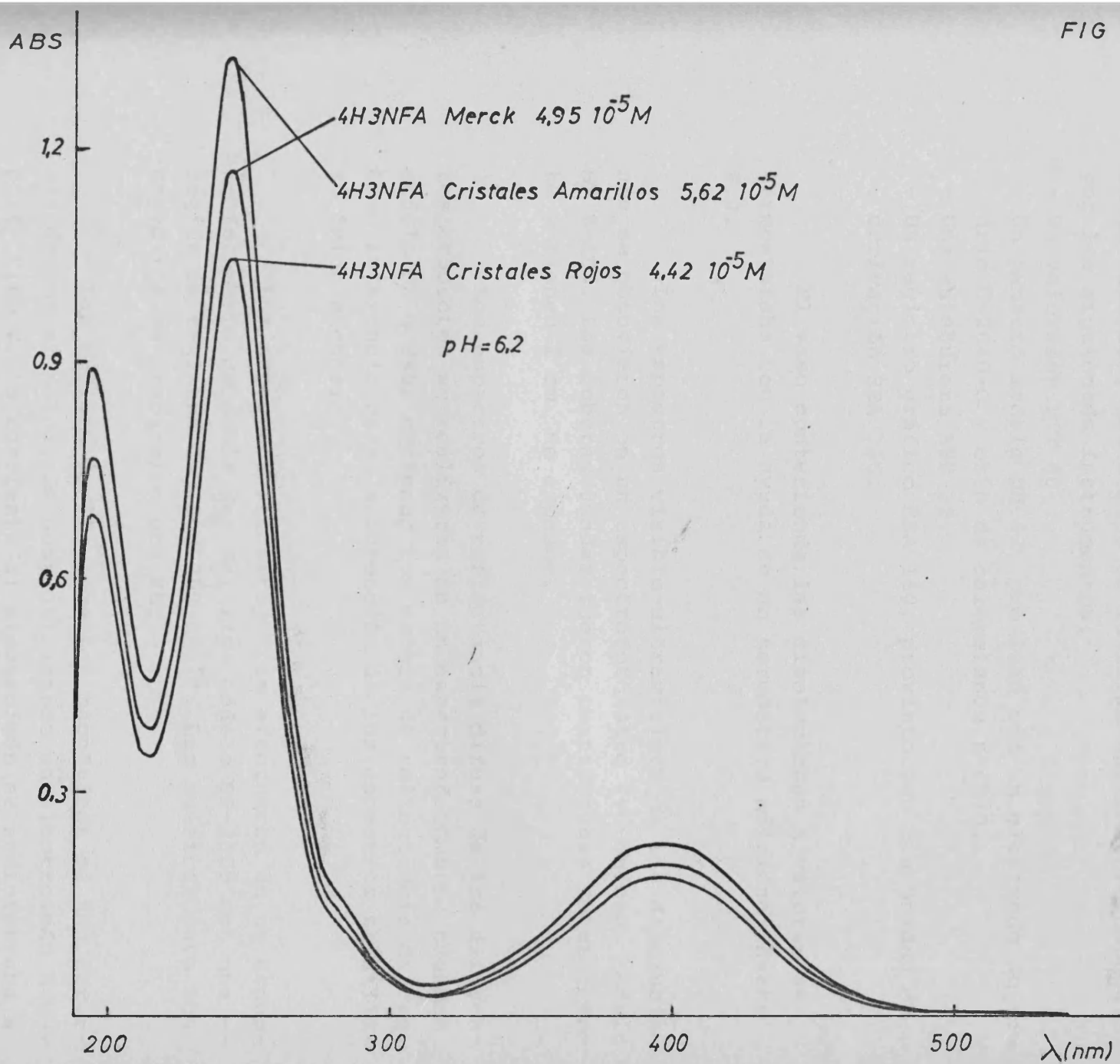
Las medidas del pH durante los procesos de precipitación se efectuaron en un pHmetro Radiometer modelo pH-51, equipado con un electrodo combinado de vidrio-calomelanos de la misma firma modelo GK-2401-C.

Las medidas de conductividad se obtuvieron en un conductímetro Radiometer modelo CDM-3, con un electrodo Radiometer CDC 304.

Para controlar la temperatura de las disoluciones en aquellos casos donde se necesitó se utilizó un termostato -- MGW-Lauda modelo K2RD que nos permite un control de la temperatura en las disoluciones de  $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ .

Para el análisis del hierro se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica de la casa Perkin-Elmer, modelo 300.

FIG II.1





Las valoraciones potenciométricas se han realizado en un valorador automático de la firma Radiometer compuesto por los siguientes instrumentos:

- Un valorador TTT 60
- Un pHmetro modelo pH-62, provisto con un electrodo de vidrio G-2040-C y otro de calomelanos K-4040.
- Una autobureta ABU 12.
- Un registro gráfico REA 160, provisto con una unidad de derivación REA 260.

El vaso conteniendo las disoluciones a valorar se termostataba con la ayuda de un termostato adicional Haake F.J.

Los espectros visible-ultravioleta de las disoluciones se obtuvieron en un espectrofotómetro Pye-Unicam, modelo SP 8-100. Las cubetas usadas fueron contrastadas anteriormente y tienen 1 cm. de espesor.

Los espectros de reflectancia difusa de los diferentes productos se realizaron en un espectrofotómetro Beckman modelo DU G 2400 equipado con esfera de reflectancia difusa. Como referencia para la obtención de los espectros se utilizó óxido magnésico.

Los espectros infrarrojos se efectuaron en un espectrofotómetro de doble haz Phillips modelo SP-2000 con una -- región de registro de  $4000-200 \text{ cm}^{-1}$ . Las muestras para los espectros se prepararon con KBr.

Las medidas de los momentos magnéticos se han determinado por el método de Gouy utilizando un electroimán Newport, tipo C. La corriente al electroimán se suministraba a través de un transformador Newport modelo VR 3, y se disponía de un amperímetro de precisión Ernest Turner 102 para

controlar la intensidad de corriente que circula por el elec  
troimán y con ello regular la intensidad del campo magnético  
creado por el mismo. El electroimán se encuentra acoplado a  
una balanza Mettler H51GD que aprecia 0,01 mgrs.

### III. METODOS ANALITICOS

### III. METODOS ANALITICOS

#### III.1. Acido 4-hidroxi-3nitro-fenilarsonico

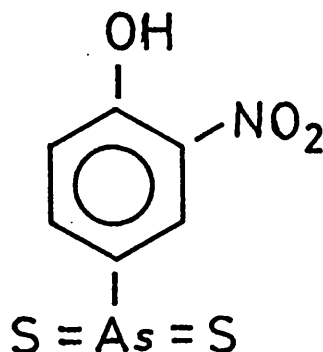
Para el análisis del contenido en ácido 4H3NFA (o de sus aniones) en los distintos productos preparados, se han seguido diversos procedimientos dependiendo del catión presente y de la cantidad de ácido.

##### III.1.1. Precipitación como tio-arsona.

Hemos utilizado el método gravimétrico para determinar el  $\text{Sn}^{4+}$  en los compuestos de este catión y el ácido 4H3NFA. Por consiguiente era necesario separar el catión del anión, lo que se realizó aplicando el método de García y al. (56) para la determinación del ácido 4H3NFA. Mediante este método se puede precipitar el derivado sulfurado del ácido 4H3NFA y no el  $\text{Sn}^{4+}$  (57). Este último se determinará de acuerdo con las indicaciones del apartado III.2.

El procedimiento para la determinación del ácido es:

Una cantidad pesada del producto se disuelve en HCl concentrado y posteriormente se diluye con agua hasta hacer el medio 6N en HCl. En estas condiciones y manteniendo la disolución en un baño de hielo se pasa una corriente de  $\text{SH}_2$  durante hora y media, apareciendo un precipitado de color amarillo claro que responde a la fórmula:



El precipitado se filtra y se lava con agua, secándolo en la estufa a 110°C, pesándolo posteriormente, determinando a partir de la fórmula anterior el contenido en ácido 4H3NFA del producto original.

### III.1.2. Colorimetría

Este método se basa en el procedimiento descrito por García y al. (56), que es una modificación de la determinación colorimétrica del estaño con ácido 4H3NFA (58). En la presente tesis ha sido el método mas utilizado ya que se ha empleado en el análisis del contenido en ácido de los compuestos de  $\text{Bi}^{3+}$  y de  $\text{Fe}^{3+}$ .

Como se ha comprobado en medio básico el anión del ácido 4H3NFA presenta un máximo de absorción a 415 nm. (como se comprueba en la fig. II.1.), máximo que ha sido utilizado para el análisis. El procedimiento seguido para el análisis es el siguiente:

Una muestra pesada del producto a analizar se disuelve en una disolución de tartrato sódico al 20% (normalmente se utilizan 100 c.c. de la misma). El proceso de disolución es lento y normalmente requiere 24 horas para una disolución completa, enrasando finalmente a 500 c.c. con agua destilada. De esta disolución se toman volúmenes diferentes que se transfieren a un matraz aforado de 50 c.c., que contiene 4 c.c. de una disolución de  $\text{NH}_3$  al 10% y la cantidad necesaria de tartrato sódico al 20% para que en total haya 4 c.c. de la misma y se enrasa con agua destilada. Se determina la densidad óptica de esta disolución a 415 nm. en un espectrofotómetro Beckman DU y a partir de una recta de calibrado obtenemos el contenido en ácido 4H3NFA.

Para la preparación de la recta de calibrado se pesan 0,13014 grs. de ácido 4H3NFA que se disuelven en agua y se enrasa a 1000 c.c. En un matraz aforado de 50 c.c. se ponen 4 c.c. de tartrato sódico al 20%, 4 c.c. de NH<sub>3</sub> al 10% y cantidades variables de la disolución de 4H3NFA, enrasando finalmente con agua. Las medidas de absorbancia tomadas y la concentración de ácido 4H3NFA son las siguientes:

<u>Concentración 4H3NFA</u>	<u>Absorbancia</u>
2,25·10 <sup>-5</sup> M	0,095
4,57·10 <sup>-5</sup> M	0,190
6,76·10 <sup>-5</sup> M	0,280
9,02·10 <sup>-5</sup> M	0,375
11,27·10 <sup>-5</sup> M	0,47

La recta de calibrado se encuentra representada en la figura III.1.

### III.1.3. Descomposición y determinación volumétrica

Para los productos precipitados con cromo y para los precipitados con bismuto a pH superiores a 10, el método colorimétrico de análisis del 4H3NFA es inadecuado, debido al color del catión en un caso (cromo) que interfiere en la determinación y en el otro a la dificultad de disolución del producto en tartrato sódico. Esto nos lleva a utilizar un método de descomposición de la parte orgánica del ácido dejando en libertad el As(V) y el catión correspondiente. El método para la descomposición consiste en tratar una cantidad pesada de producto con 5 c.c. de HNO<sub>3</sub> y 2,5 c.c. de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30% en un matraz Kjeldahl llevando a sequedad en un baño de arena a 250°C (59). El residuo sólido que queda (blanco en el caso de los productos de bismuto y verde en los de cromo) se disuelve en HCl. Una parte alícuota de esta disolución se hace 4N en HCl y en estas condiciones se determina el As(V) por valoración con I<sup>-</sup> (60).



ABS

FIG III.1

0.4

0.3

0.2

0.1

0

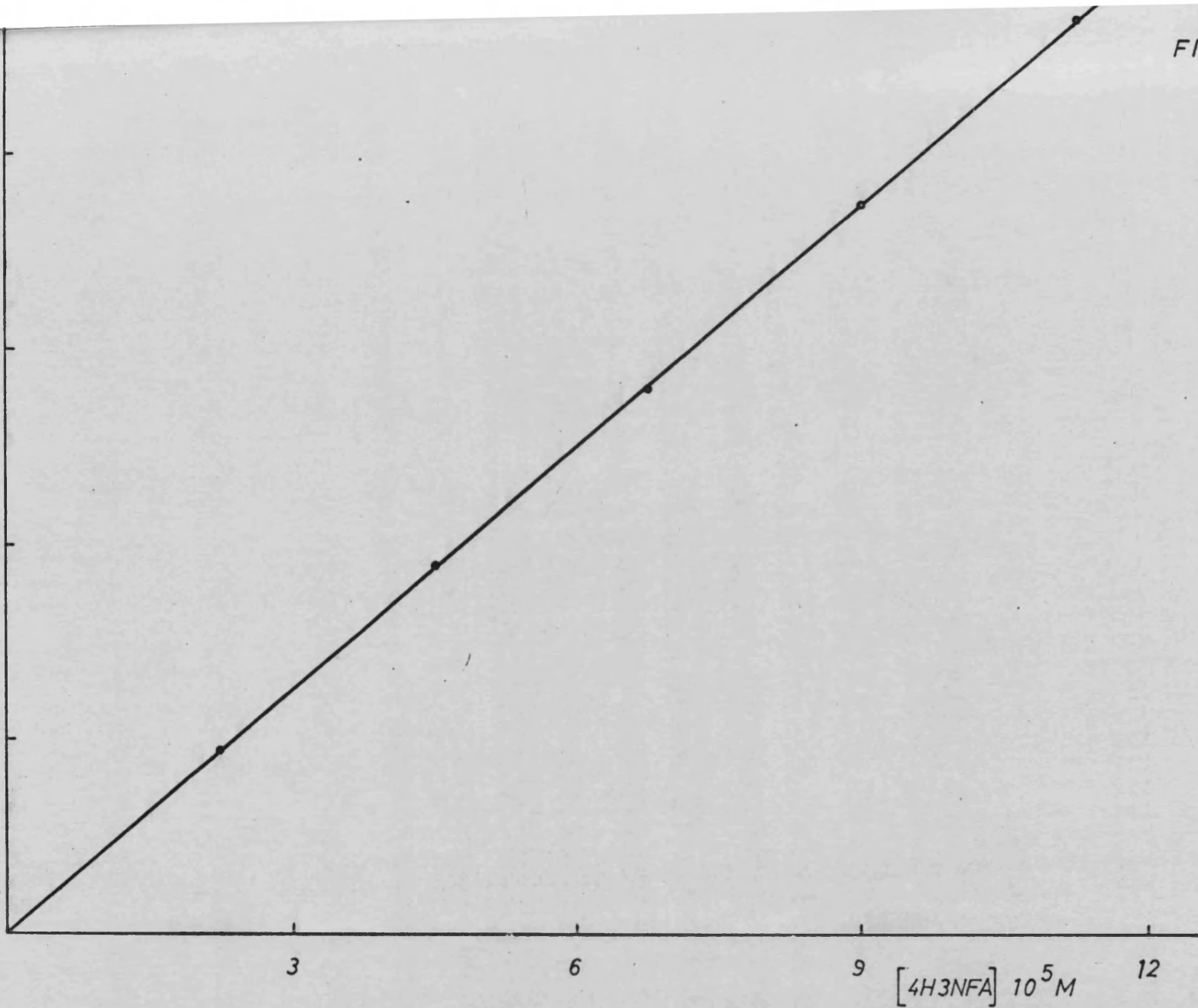
3

6

9

12

$[4H3NFA] 10^5 M$



#### III.1.4. Valoración por neutralización

Un método muy utilizado para determinar la concentración de ligandos ácidos es la valoración del ácido con una base determinada de concentración conocida. A través de los puntos de equivalencia, que en el caso del ácido 4H3NFA son tres, es posible determinar su concentración.

#### III.2. Estaño

##### III.2.1. Precipitación como SnO<sub>2</sub>

El análisis de estaño se ha realizado gravimétricamente como SnO<sub>2</sub>. Para ello, el filtrado procedente del análisis del 4H3NFA por precipitación como tio-arsona, que es una disolución clorhídrica, se hierve para eliminar el SH<sub>2</sub>. Se deja enfriar y se le añade NH<sub>3</sub> al 10% gota a gota hasta viraje del naranja de metilo. Se añaden 0,1 grs. de nitrato amónico y se calienta durante 10 minutos al baño maría en ebullición y se deja enfriar mientras se deposita el precipitado. Se filtra, lava con una disolución de nitrato amónico al 5% y se calcina a 850°C pesando como SnO<sub>2</sub> (61).

#### III.3. Bismuto

##### III.3.1. Precipitación con dimetilglioxima

Para la determinación de bismuto se encontró adecuado el método gravimétrico con dimetilglioxima descrito por Lott y Vitek (62), determinación en la cual se comprobó que el ácido 4H3NFA no interfiere.

El procedimiento seguido es el siguiente:

Una cantidad pesada de producto (normalmente 0,4 grs.) se disuelve en HCl 4N (50 c.c.) y se le añaden otros 50 c.c. de agua. Se agregan 20 c.c. de una disolución de EDTA 0,1 M y se neutraliza a pH 7 con  $\text{NH}_3$  conc. En estas condiciones se añaden 0,5 grs. de cianuro potásico y finalmente 15-20 c.c. de una disolución de dimetilglioxima 0,1M en acetona ajustando el pH a 11,5 con NaOH 5N. Se mantiene el precipitado a 60-70°C durante 45 minutos y se deja enfriar. Se filtra, lava con agua, secándolo a 105°C hasta peso constante. El factor gravimétrico para el  $\text{Bi}^{3+}$  en esta determinación es 0,7410.

### III.3.2. Valoración con EDTA.

Aún cuando en el método de análisis anterior los autores señalan que el As(V) no interfiere en la determinación encontramos que para los productos precipitados a pH superiores a 10, que para su análisis exigieron una descomposición según se señala en el apartado III.1.3. daban unos resultados analíticos anómalos, por lo que buscamos otro procedimiento que diera resultados mejores. El método elegido consiste en una determinación complexométrica en condiciones en las que el As(V) no interfiera.

El procedimiento es el propuesto por Kuang Lu Chen (63). Este método consiste en la valoración de una disolución de  $\text{Bi}^{3+}$  con EDTA 0,1 M a pH 1,5-2. Para ello se coloca la disolución a valorar en un erlenmeyer con 2 c.c. de KI al 0,5%. Antes de alcanzar el punto final se añaden 8 ó 9 c.c. más de la misma disolución de KI, determinándose el punto final por la desaparición del color amarillo debido al complejo de  $\text{Bi}^{3+}$  y  $\text{I}^-$ . Los cálculos se basan en la formación de un complejo de  $\text{Bi}^{3+}$ : EDTA en relación 1:1.

### III.4. Hierro

#### III.4.1. Determinación del hierro por absorción atómica.

El análisis del hierro en todos los productos obtenidos se realizó en un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin-Elmer 300.

Aunque se comprobó que ni el ácido 4H3NFA, ni el tartrato sódico interfieren en la determinación, en la preparación de la recta de calibrado se añadieron ácido 4H3NFA y tartrato sódico en la forma siguiente: Se disuelven ----- 0,24652 grs. de Fe en HCl y se le añaden 100 c.c. de tartrato sódico al 20% y 20 c.c. de ácido 4H3NFA 0,05 M y se enrasa a 500 c.c. con agua. La disolución tiene una concentración de 49,30 ppm. de Fe.

Por dilución de esta disolución se prepararon otras cuya concentración en hierro y las medidas tomadas en el espectrofotómetro son las siguientes:

<u>Fe (ppm)</u>	<u>Absorbancia</u>
0,986	0,100
1,972	0,205
2,958	0,310
3,944	0,410
4,930	0,520

La recta de calibrado obtenida con estos datos se encuentra representada en la figura III.2.

ABS

FIG III.2

0.5

0.4

0.3

0.2

0.1

0

1

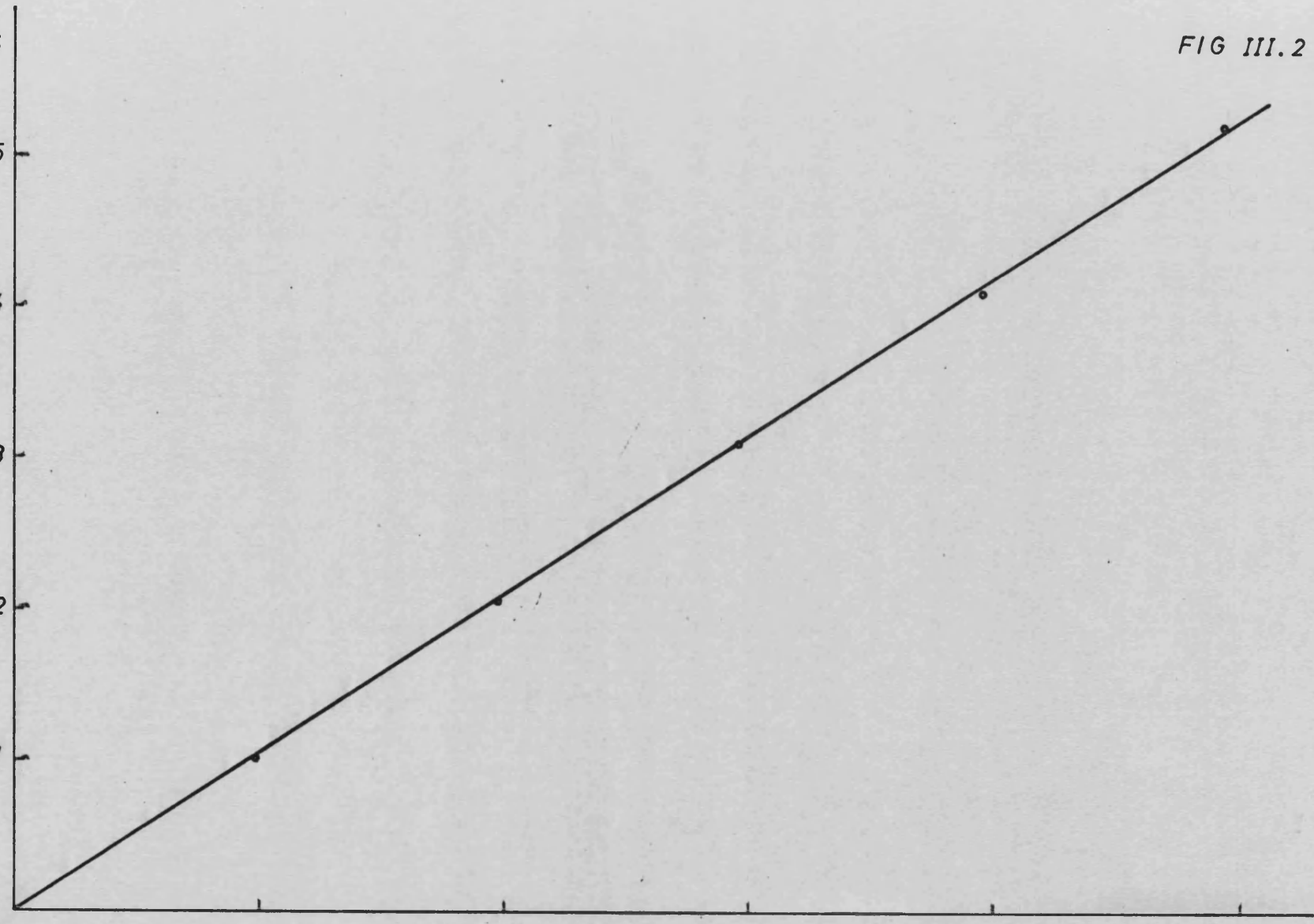
2

3

4

5

[Fe] ppm.



### III.5. Cromo

#### III.5.1. Colorimetría con difenilcarbácida.

Para el análisis del cromo se ha utilizado el método colorimétrico con difenilcarbácida (64) y el siguiente procedimiento:

A la disolución conteniendo el As(V) y el cromo procedente de la descomposición del producto según se ha indicado en el apartado III.1.3. se le agregan unos cristales de peroxodisulfato potásico para la oxidación del Cr(III) a -- Cr(VI) destruyendo el exceso de peroxodisulfato por ebullición. Una vez frío se toman volúmenes tales que su contenido en cromo sea inferior a  $20 \cdot 10^{-6}$  grs. y se colocan junto con 2 c.c. de  $H_2SO_4$  5N libre de sustancias reductoras en un aforado de 50 c.c.. Se agregan 2 c.c. de una disolución de difenilcarbácida al 0,25% en acetona r.a., midiendo la absorbancia a 540 nm. y determinando la cantidad de cromo mediante una recta de calibrado construida de la siguiente forma:

Se disuelven 0,13767 grs. de  $K_2Cr_2O_7$  r.a. en agua y se enrasa a 500 c.c. Se toman 5 c.c. y se diluyen con agua hasta 250 c.c. De esta disolución se toman volúmenes con un contenido en cromo inferior a  $20 \cdot 10^{-6}$  grs. (20  $\gamma$ ), que se ponen en un matraz de 50 c.c. con 2 c.c. de  $H_2SO_4$  5N y 2 c.c. de difenilcarbácida al 0,25% determinando la absorbancia a 540 nm. con los siguientes resultados:

<u>Cromo</u> ( $\gamma$ )	<u>Absorbancia</u>
1,946	0,026
3,892	0,053
7,784	0,104
9,730	0,130
11,676	0,158
15,568	0,210
19,460	0,266

La recta de calibrado se encuentra representada en la figura III.3.

Es importante señalar que la disolución de difenilcarbocida que se utiliza ha de ser incolora. Si la disolución que se utiliza tiene un ligero color rojo hay que desecharla y preparar una nueva. La disolución de difenilcarbocida no es estable y se descompone fácilmente (1 semana) (64).

$\lambda$  [cr(VI)] 20

16

12

8

4

0

0,1

0,2

ABS

0,3

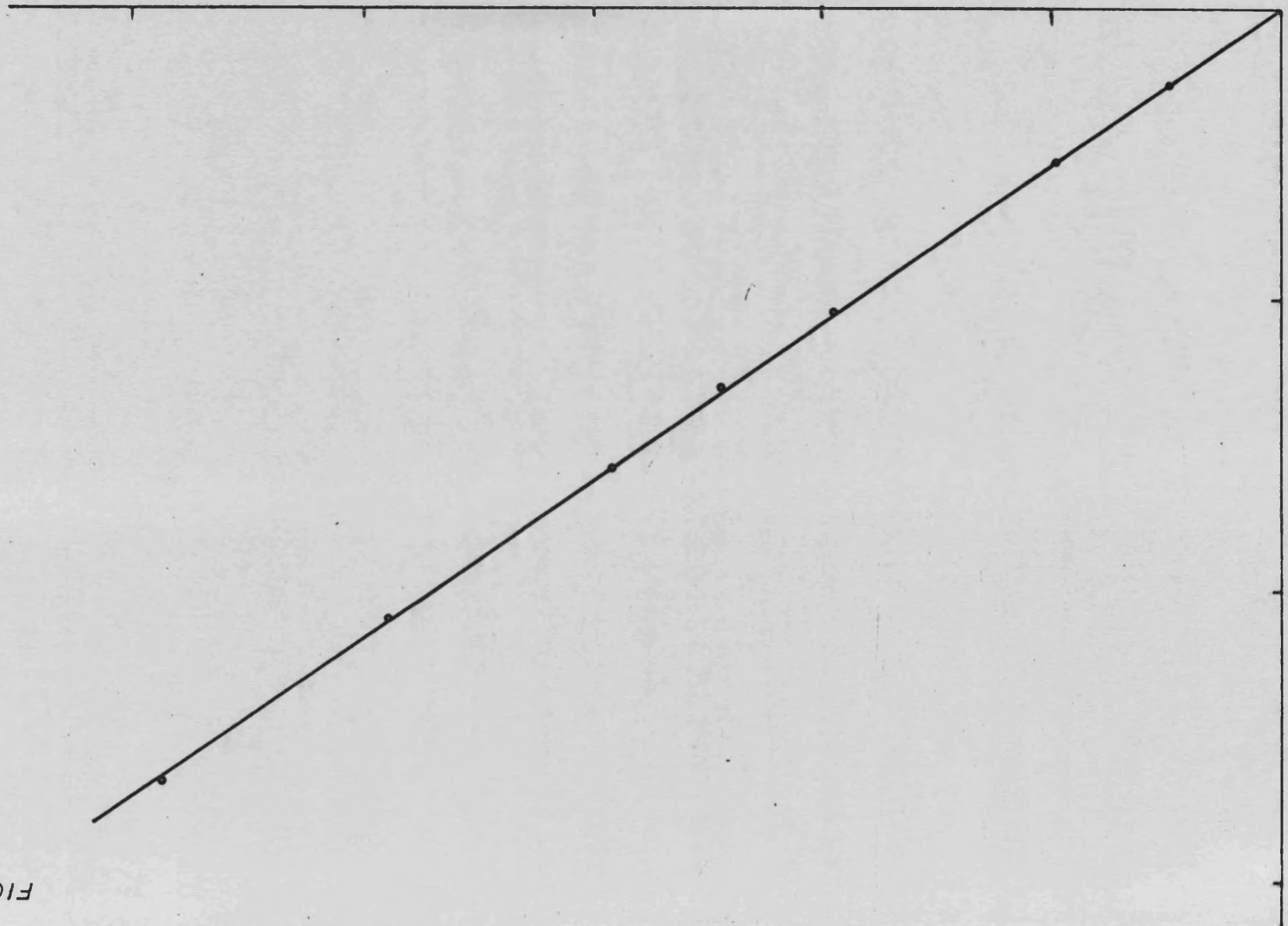


FIG III.3



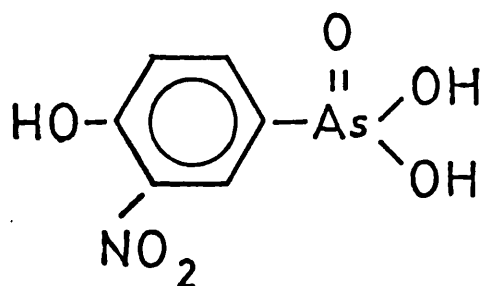
IV. ESTUDIO DEL ACIDO 4-HIDROXI-3-NITRO-FENILARSONICO

#### IV. ESTUDIO DEL ACIDO 4-HIDROXI-3-NITRO-FENILARSONICO

##### IV.1. Introducción

El ácido 4-hidroxi-3-nitro-fenilarsonico (4H3NFA) fue preparado por Benda y Bertheim (65).

La estructura del ácido 4H3NFA es la siguiente:

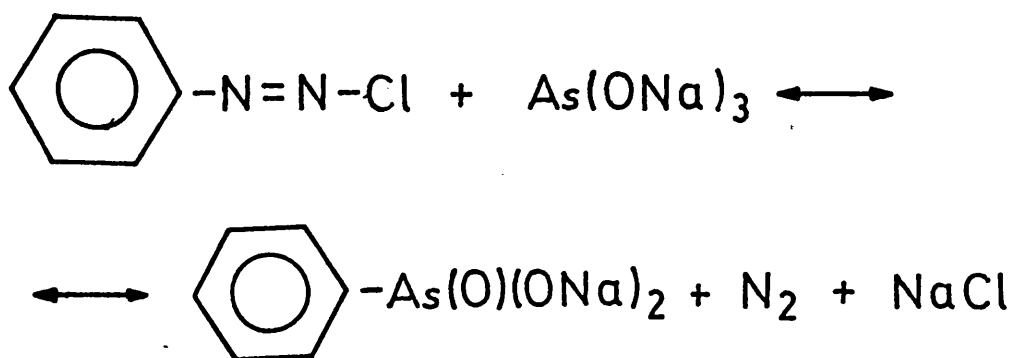


Como hemos citado en la Introducción, el ácido 4H3NFA se ha utilizado principalmente en la determinación cuantitativa de cationes por precipitación de los mismos. En la presente Tesis se estudia la formación de sales de dicho ácido con diversos cationes metálicos.

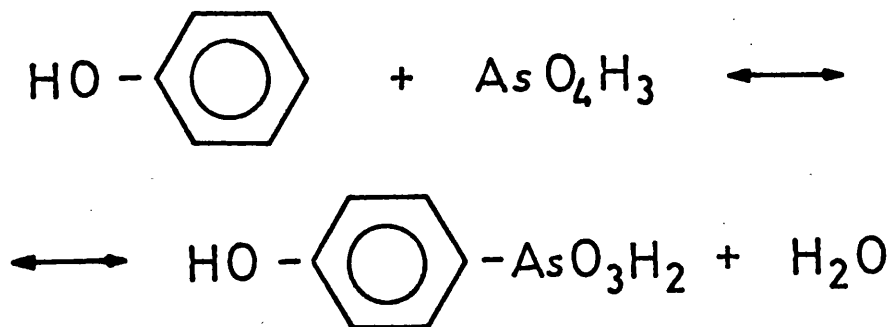
Para estudiar las propiedades de los compuestos obtenidos es interesante conocer las propiedades del ácido. Algunas propiedades del ácido 4H3NFA ya se encuentran estudiadas en la bibliografía, pero ha sido necesario efectuar un estudio de otras propiedades no descritas (tales como constantes de ionización, espectro IR y espectro UV-VIS).

#### IV.2. Preparación

Los ácidos arilarsónicos se obtienen tratando una sal de diazonio con arsenitos alcalinos en presencia de cobre o de sales cúpricas que actúan como catalizador (66). Bart (67) ha estudiado las condiciones para obtener un buen rendimiento.

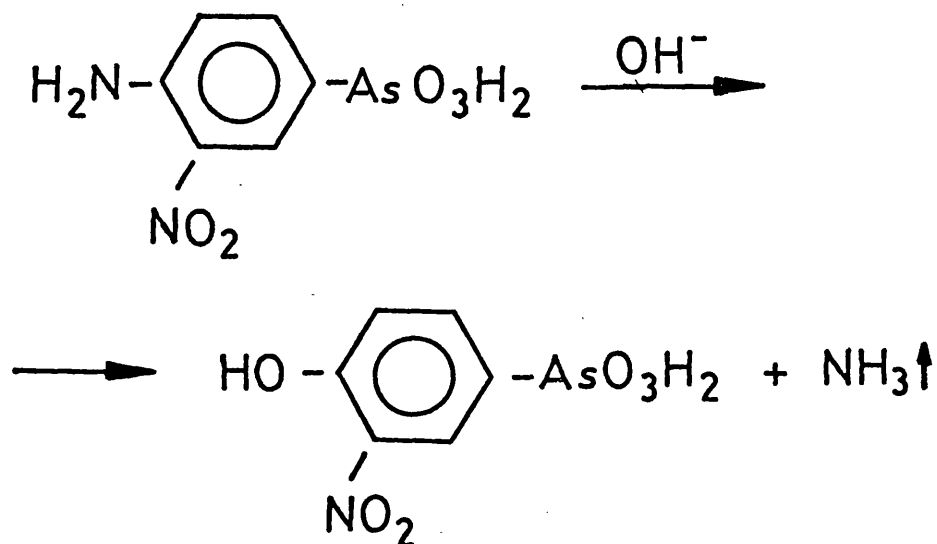


Cuando se condensa una amina aromática o un fenol con ácido arsénico, se obtienen los ácidos arilarsónicos correspondientes sustituidos en para (68, 69).



Por tratamiento del ácido 4-hidroxi-fenilarsonico con una mezcla de ácido nítrico y sulfurico a 0°C se obtiene el ácido 4H3NFA.

Erdos (70) prepara este ácido por reacción del ácido 4-amino-3-nitro-fenilarsónico con NaOH 12 N en caliente hasta que cesa el desprendimiento de amoníaco, siendo el rendimiento del proceso del 88%.



### IV.3. Propiedades.

#### IV.3.1. Estructura

En la bibliografía se han encontrado dos estudios cristalográficos del ácido 4H3NFA.

Goswani y Datta (71) obtienen los cristales para el estudio por evaporación lenta de una solución alcohólica del ácido. Los cristales son pequeñas placas de color amarillo. Las dimensiones de la celda unidad son:

$$\begin{array}{ll} a = 5,54 \text{ \AA} & \alpha = 95^{\circ}32' \\ b = 8,39 \text{ \AA} & \beta = 99^{\circ}15' \\ c = 11,81 \text{ \AA} & \gamma = 125^{\circ} 9' \end{array}$$

El grupo espacial queda indeterminado pudiendo ser el  $P1$  o el  $P\bar{1}$ .

Chatterjee y Sen Gupta (72) realizan un estudio mas completo de la estructura del ácido. Los cristales para el estudio los obtienen por evaporación lenta de una mezcla agua-alcohol. Las dimensiones de la celda unidad son:

$$\begin{array}{ll} a = 5,78 \text{ \AA} & \alpha = 81^{\circ}36' \\ b = 8,42 \text{ \AA} & \beta = 107^{\circ} 5' \\ c = 11,93 \text{ \AA} & \gamma = 127^{\circ}55' \end{array}$$

El grupo espacial es  $P\bar{1}$  del sistema triclinico.

Deducen en su estudio que el As se encuentra tetraedricamente enlazado a un átomo de carbono y tres átomos de oxígeno, con un ángulo medio de  $109,6^{\circ}$ . Las moléculas se encuentran enlazadas a lo largo del eje "a" por puentes de hidrógeno  $O-H \cdots O$  entre los átomos de oxígeno de 2 grupos ar--sónicos alrededor del centro de inversión. Tambien existe un

punto de hidrógeno intramolecular entre el OH fenólico y uno de los átomos de oxígeno del grupo nitro.

#### IV.3.2. Solubilidad

Aún cuando el único dato cuantitativo que se ha encontrado en la bibliografía sobre la solubilidad del ácido 4H3NFA en agua es el dado por Szabadvary y al. (30) de 6,66 grs./litro a 20°C, correspondiente a una concentración aproximada de 0,025 M, otros autores señalan que trabajan con concentraciones superiores a esta y no especifican que tuvieran problemas de solubilidad. Así Nakata y al. (29) trabajan con disoluciones 0,05 M (13,15 grs./litro) en HCl 0,1 N y no citan que hubiera problemas de solubilidad. En este estudio se ha trabajado con disoluciones de ácido 4H3NFA 0,05 M y siempre se ha disuelto el ácido sin dificultad. Aún mas, durante los procesos de cristalización para la purificación del ácido se ha encontrado que frecuentemente se formaban disoluciones sobresaturadas, de las que por agitación se forman rápidamente una gran cantidad de cristales.

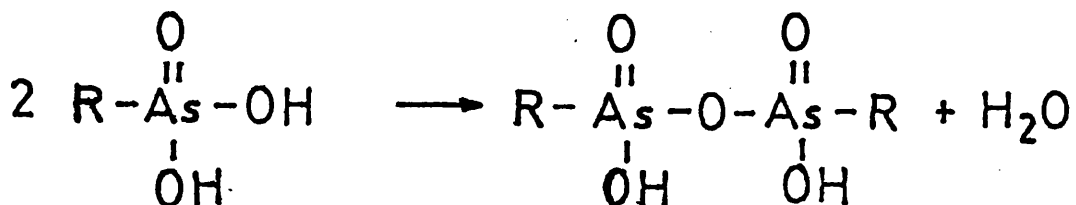
Asimismo, el ácido 4H3NFA se disuelve fácilmente en metanol, etanol, piridina, DMSO etc. La solubilidad en una mezcla metanol-agua al 30% en volumen de metanol es superior a 20 grs./litro y una disolución al 2% de ácido 4H3NFA en metanol-agua 30-70 en volumen es la utilizada normalmente para la determinación de estaño (31, 33).

Por otra parte, el ácido 4H3NFA es insoluble en acetona, benceno, ciclohexano, éter etílico y sulfuro de carbono.

### IV.3.3. Comportamiento térmico

En la bibliografía se han encontrado diversos estudios sobre el comportamiento térmico de los ácidos arsónicos.

Milton Irgolic y Zingaro (73) realizan un análisis térmico de los ácidos alquilararsónicos  $C_nH_{2n+1}As(O)(OH)_2$  con  $n=1-20$ . Observan que todos los ácidos cuando se calientan en atmósfera de nitrógeno a presión atmosférica sufren una deshidratación intermolecular para dar los ácidos piroarsónicos:



a una temperatura ligeramente variable de unos ácidos a otros pero comprendida entre 110 y 120°C. Por encima de esta temperatura estos ácidos piroarsónicos se descomponen para dar el alcohol correspondiente y trióxido de arsénico. La temperatura de comienzo de la descomposición es diferente para los distintos ácidos y esta comprendida entre 150 y 180°C. Cuando las experiencias se realizan a presión reducida (10 mmHg) los resultados son similares a los obtenidos a presión atmosférica.

Reed (74) en su análisis térmico diferencial del ácido FA observa la deshidratación endotérmica del mismo a 158°C y su descomposición exotérmica a temperatura inferior a 300°C.

Tooru y Nakae (75) estudian el comportamiento térmico de 9 ácidos arilarsónicos (entre los que no se encuentra el 4H3NFA). Para todos ellos se observa deshidratación a una temperatura comprendida entre 140 y 250°C, comenzando la descomposición de los mismos a 260-300°C.

Ante la ausencia de datos termogravimétricos del ácido 4H3NFA intentamos realizar un estudio termogravimétrico del mismo y comprobamos que cuando se calienta dicho ácido hay una pérdida paulatina de peso desde 140°C hasta que a 310°C tiene lugar una fuerte descomposición exotérmica, tanto en atmósfera normal como de nitrógeno, al igual que ocurre con los otros ácidos arsónicos citados.

Este hecho ha impedido el estudio termogravimétrico de los compuestos que posteriormente vamos a describir.

#### V.3.4. Constantes de disociación

Para el estudio e interpretación de las curvas de valoración potenciométrica de las disoluciones de ácido 4H3NFA y los diversos cationes es interesante conocer las constantes de acidez del mismo.

De la estructura del ácido 4H3NFA se deduce que presenta tres hidrógenos ionizables, como así señalan diversos autores, entre ellos Szabadvary y al. (30) y Chatterjee (72). Lorenz y Schmidt (76) prepararon las tres sales sódicas de este ácido. La sal monosódica es amarilla, la disódica naranja y la trisódica es de color rojo.

##### V.3.4.1. Antecedentes bibliográficos

Se ha realizado una revisión bibliográfica sobre la determinación de las constantes del ácido 4H3NFA.

La determinación de las constantes de ionización de ácidos arsónicos fue realizada primeramente por Pressman y Brown (77) quienes calculan las constantes de ionización de 19 ácidos arilarsónicos entre los cuales no figura el



ácido 4H3NFA. Para la determinación consideran que el pH en el punto medio de la neutralización de cada uno de los hidrógenos disociables es igual al valor del pK correspondiente.

Este método no es de mucha exactitud y como ellos mismos especifican el error es de  $\pm 15\%$ . De esta forma obtienen unos valores de  $pK_1$  y de  $pK_2$  que para los ácidos mas semejantes al 4H3NFA son:

Acido	$pK_1$	$pK_2$
Fenilarsónico	3,46	8,48
3-nitro-fenilarsónico	2,85	7,79
4-hidroxi-fenilarsónico	3,88	10,04

Por otro lado, proponen para la ionización del hidrógeno fenólico en el ácido 4-hidroxi-fenilarsónico el valor de pK 8,36, sin especificar el método empleado para la obtención de este dato.

Posteriormente hacen una discusión de los efectos de los sustituyentes del núcleo bencénico sobre los valores del pK del ácido correspondiente. Observan que en todos los ácidos fenilarsónicos que estudian los sustituyentes del núcleo bencénico tienen el mismo efecto en  $K_1$  y  $K_2$ . Asimismo observan que el grupo nitro aumenta la acidez del grupo arsónico tanto en  $K_1$  como en  $K_2$ , mientras que el grupo hidroxilo disminuye el valor de  $K_1$  y de  $K_2$ . En el caso del ácido 4-hidroxi-fenilarsónico

asignan los valores de  $K_1$  y  $K_3$  al grupo arsónico mientras que  $K_2$  corresponde al grupo fenólico. Esta suposición la hacen en base a que es más semejante la diferencia entre  $K_1$  y  $K_3$  (con respecto a  $K_1$  y  $K_2$  del ácido fenilarsónico) que la diferencia correspondiente entre  $K_1$  y  $K_2$ . Sin embargo de este modo el valor de  $K_2$  correspondiente al grupo fenólico es muy alto respecto de la misma disociación en el fenol (aproximadamente -- unas 40 veces). Por todo ello Pressman y Brown califican estas asignaciones de inciertas.

Juillard determina las constantes de ionización de diversos ácidos arsónicos en disolventes mixtos agua-metanol (78,79) a 25°C. El método para el cálculo de las constantes de ionización es similar al empleado por Pressman y Brown, si bien tiene en cuenta el coeficiente de actividad, calculando  $pK_1$  y  $pK_2$  de acuerdo con las expresiones:

$$pK_1 = pH_{1/2} - \log \gamma_{AH^-}$$

$$pK_2 = pH_{3/2} - \log \frac{\gamma_{A^{2-}}}{\gamma_{AH^-}}$$

calculando los coeficientes de actividad por la ley de Debye-Huckel; los valores de  $pK$  obtenidos son:

	$pK_1$	$pK_2$
Ac. FA	3,62	8,66
Ac. O-nitro FA	3,51	8,55
Ac. p-nitro FA	3,03	7,83
Ac. p-hidroxi FA	3,88	---
Ac. 4H3FNA	3,12	---

El error de estos valores según Juillard es sólo de 0,02 unidades de pK, si bien resulta sorprendente que en otro trabajo del mismo autor (80) los valores de pK obtenidos presenten mayor diferencia con los anteriores que el error señalado. Es de destacar el hecho de que determina la primera constante de ionización del ácido 4H3FNA.

-Eidhin y Cinneide (81) obtienen las constantes de ionización termodinámicas para los ácidos fenilarsónico, 2-hidroxifenilarsónico, 4-hidroxifenilarsónico y 2,4-dihidroxifenilarsónico por medidas potenciométricas y espectrofotométricas. No especifican si la constante de ionización dada, corresponde a la disociación de un hidrógeno del grupo arsónico o de los grupos hidroxílicos. Los valores que obtienen para los pK del ácido fenilarsónico y 4-hidroxifenilarsónico son:

	pK <sub>1</sub>	pK <sub>2</sub>	pK <sub>3</sub>
Ac. Fenilarsónico	3,65	8,72	
Ac. 4-hidroxi FA	3,85	8,63	10,13

En un estudio posterior, Nuallain y Cinneide (82) determinan las constantes de ionización de ciertos ácidos fenilarsónicos en disolución acuosa a 25°C, por medidas potenciométricas y espectrofotométricas. Citan que no pueden determinar la segunda y tercera constante del p-hidroxifenilarsónico por el método potenciométrico ya que la disociación del grupo OH empieza cuando todavía no se ha completado la disociación del segundo hidrógeno del grupo arsónico. Por tanto determinan estas 2 constantes únicamente mediante el método espectrofotométrico. Las constantes obtenidas son:

	pK <sub>1</sub>	pK <sub>2</sub>	pK <sub>3</sub>
Ac. FA	3,57 ± 0,02	8,74 ± 0,02	
Ac. 4-hidroxiFA	3,85 ± 0,02	8,68 ± 0,01	10,34
Ac. 2-hidroxiFA	4,00 ± 0,02	7,92 ± 0,02	13,27 ± 0,02
Ac. 2-4-diHFA	4,21 ± 0,02	8,14 ± 0,01	10,23

Szabadvary (30) en su estudio de las posibilidades analíticas del 4H3FNA describe la valoración potenciométrica de una disolución acuosa 0,025M del ácido con NaOH 0,1M. Los puntos de equivalencia en la valoración se presentan a pH 4,05; 7,0 y 10,1. A partir de la curva de valoración dada hemos calculado el pH correspondiente a la semineutralización de cada hidrógeno ionizable, y por tanto los valores de pK obtenidos son 2,8; 5,7 y 8,6.

Tsentovskii (83) determina las constantes de ionización de ácidos anilarsónicos en disolventes no acuosos -- (DMSO y DMF). Los valores de pK obtenidos los compara con los valores de pK en disolución acuosa para los diferentes ácidos, y aún cuando calcula los valores de pK para el ácido 4H3NFA en DMSO y en DMF, no proporciona los valores correspondientes en disolución acuosa. Los valores de pK<sub>1</sub> de algunos ácidos son:

Acido	Disolvente		
	Agua	DMSO	DMF
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> As(O)(OH) <sub>2</sub>	3,59	11,00	12,34
4H3FNA	---	7,63	9,84
2NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> As(O)(OH) <sub>2</sub>	3,52	9,82	11,63
4NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> As(O)(OH) <sub>2</sub>	3,00	9,67	10,99

Por otra parte, los ácidos arsónicos pueden protonarse en medios ácidos para dar las especies  $R-AsO_3H_3^+$ . Modro (84) se limita a señalar esta posibilidad a la vista de la diferencia en los espectros UV-VIS de los ácidos arsónicos en medios fuertemente ácidos, mientras que Vadasdy (85) en base a estos mismos determina las constantes de protonación de diversos ácidos arilarsónicos en disolución acuosa a 25°C.

Una vez realizada la revisión bibliográfica sobre las constantes de ionización del ácido 4H3FNA, encontramos los siguientes valores:

	$pK_1$	$pK_2$	$pK_3$
Juillard (78)	3,12	---	---
Szabadvary (30) (Implícito)	2,8	5,7	8,6
Tsentovskii (en DMSO) (83)	7,63	11,56	---
Tsentovskii (en DMF) (83)	9,84	---	---

Se desprende que los  $pK$  del ácido no han sido calculados en medio acuoso por el método potenciométrico, a través del tratamiento de datos de métodos usuales como el de Bjerrum o gráficos a través de  $\bar{J}$ . Todo ello nos ha inducido a realizar experiencias y cálculos para la determinación de las constantes.

Dada la naturaleza del grupo  $NO_2$  que como cita Pressman es un sustituyente que aumenta la acidez, creemos que en el ácido 4H3NFA las 2 primeras disociaciones corresponden al grupo arsónico y la tercera al fenólico, lo que está de acuerdo con los datos de Nuallain y Cinneide para los ácidos mono y dihidroxifenilarsónico.

#### IV.3.4.2. Determinación de las constantes

##### IV.3.4.2.1. Procedimiento experimental

La determinación de las constantes de ionización del ácido se ha efectuado mediante valoraciones potenciométricas de disoluciones acuosas del ácido frente a un alcali de concentración conocida utilizando el equipo de valoración descrito en el apartado II.2.

Las disoluciones del ácido 4H3NFA se prepararon disolviendo una cantidad pesada del mismo en agua exenta de  $\text{CO}_2$  para dar una concentración aproximada 0,05 M. La concentración exacta del ácido se determinó por los puntos de equivalencia en el registro de la primera derivada de la curva de valoración correspondiente a la adición de 1, 2 y 3 moles de base por mol de ácido, utilizando la sensibilidad media del módulo de derivación.

Como reactivo se utilizó una disolución de KOH exenta de  $\text{CO}_2$ , preparada disolviendo una ampolla de KOH Ucesol U. C. B. y añadiendo la cantidad necesaria de agua previamente hervida para obtener una concentración 1 M. La concentración de alcalí se obtuvo por valoración frente a hidrógenoftalato de potasio Merck r.a.

La valoración se efectuó tomando 25 c.c. de la disolución del ácido 4H3NFA y añadiendo volúmenes de KOH, mientras se pasa una corriente de  $\text{N}_2$  a través de la disolución. La velocidad de adición de la base fue de 0,25 c.c./minuto y en las proximidades de los puntos de equivalencia la velocidad de adición se retardó automáticamente al máximo. La temperatura durante el proceso se mantuvo constante a  $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ .

Previamente a la valoración se calibró el pHmetro, mediante un doble ajuste con dos disoluciones patrón: una de pH 4,01 preparado con hidrogenoftalato de potasio y otra de pH 6,86 preparada con dihidrógenofosfato de potasio e hidrógenofosfato disódico, preparadas ambas siguiendo el proceso de Bates (86) adoptado posteriormente por el National Bureau of Standards.

Dado el sistema de calibrado adoptado, los valores experimentales de pH corresponden a los de la escala internacional y su precisión es de  $\pm 0,01$  unidades pH.

#### IV.3.4.2.2. Método de Bjerrum

Se han descrito muchos métodos con el objeto de determinar constantes de ionización (87). Muchos de ellos operan con los datos obtenidos en la valoración potenciométrica de una disolución diluida del ácido frente a una base fuerte, manteniendo constante la temperatura del medio.

En el presente trabajo se calculan las constantes estequiométricas de ionización del ácido 4H3NFA siguiendo el método de Bjerrum que se desarrolla a continuación.

Cuando un ácido  $H_3A$ , disuelto en agua, se valora con una base fuerte, la disociación en etapas de sus protones le permite existir en las formas  $H_3A$ ,  $H_2A^-$ ,  $HA^-$  y  $A^{3-}$ .

Siendo  $C_s$  la concentración molar del ácido, en cualquier momento de la valoración se cumple que

$$C_s = |H_3A| + |H_2A^-| + |HA^-| + |A^{3-}| \quad (1)$$

La electroneutralidad de la disolución exige que:

$$|\text{H}^+| + |\text{K}^+| = |\text{H}_2\text{A}^-| + 2|\text{HA}^-| + 3|\text{A}^{3-}| + |\text{OH}^-| \quad (2)$$

Definiendo por  $\bar{j}$  el número medio de protones unidos al ácido, tenemos que:

$$\bar{j} = \frac{3|\text{H}_3\text{A}| + 2|\text{H}_2\text{A}^-| + |\text{HA}^-|}{|\text{H}_3\text{A}| + |\text{H}_2\text{A}^-| + |\text{HA}^-| + |\text{A}^{3-}|} = \frac{3|\text{H}_3\text{A}| + 2|\text{H}_2\text{A}^-| + |\text{HA}^-|}{C_s} \quad (3)$$

Si llamamos "a" al grado de neutralización, es decir, la razón entre el número de equivalentes de base y el número de moles del ácido, puede demostrarse que:

$$\bar{j} = (3 - a) - \frac{|\text{H}^+| + |\text{OH}^-|}{C_s}$$

como sigue:

Multipliquemos la ecuación (1) por el número de protones que tiene el ácido, es decir, por tres:

$$3C_s = 3|\text{H}_3\text{A}| + 3|\text{H}_2\text{A}^-| + 3|\text{HA}^-| + 3|\text{A}^{3-}|$$

de donde:

$$3C_s - 3|\text{A}^{3-}| - 2|\text{HA}^-| - |\text{H}_2\text{A}^-| = 3|\text{H}_3\text{A}| + 2|\text{H}_2\text{A}^-| + |\text{HA}^-| \quad \text{y}$$

$$3C_s - \{3|\text{A}^{3-}| + 2|\text{HA}^-| + |\text{H}_2\text{A}^-|\} = 3|\text{H}_3\text{A}| + 2|\text{H}_2\text{A}^-| + |\text{HA}^-|$$

Sustituyendo en esta igualdad el valor del corchete deducido de la ecuación (2) y el valor del segundo miembro obtenido en la ecuación (3):

$$3 C_s - \{|\text{H}^+| + |\text{K}^+| - |\text{OH}^-|\} = \bar{j} \cdot C_s$$



y puesto que  $|K^+| = a \cdot C_s$  nos queda:

$$3C_s + |OH^-| - |H^+| - aC_s = \bar{j}C_s$$

de donde es:

$$(3 - a)C_s + |OH^-| - |H^+| = \bar{j}C_s$$

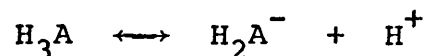
y finalmente

$$\bar{j} = (3 - a) - \frac{|H^+| + |OH^-|}{C_s} \quad (4)$$

Para un ácido concreto a cada valor del pH de su curva de valoración potenciométrica le corresponde un valor de  $\bar{j}$ , resultando  $\bar{j}$  función del pH de la disolución durante la valoración. La ecuación (4) expresa  $\bar{j}$  en función de magnitudes conocidas o calculables a partir de datos experimentales.

Este método se funda en que cuando  $\bar{j}$  toma los valores 2,5, 1,5 y 0,5, el valor del pH de la disolución corresponde a  $pK_1$ ,  $pK_2$ , y  $pK_3$ , es decir, los cologarismos de las constantes de ionización del ácido  $H_3A$ .

En efecto cuando  $H_3A$  ioniza su primer protón:



la constante de equilibrio es:

$$K_1 = \frac{|H_2A^-| |H^+|}{|H_3A|} \quad (5)$$

de donde

$$|H^+| = K_1 \frac{|H_3A|}{|H_2A^-|}$$

Tomando logaritmos en la expresión anterior es:

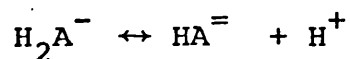
$$\log |H^+| = \log K_1 + \log \frac{|H_3A|}{|H_2A^-|}$$
$$pH = pK_1 - \log \frac{|H_3A|}{|H_2A^-|}$$

Para  $\bar{j} = 2,5$  el número medio de protones unidos al ácido es 2,5 lo cual implica que:

$$|H_3A| = |H_2A^-|$$

de donde se deduce que cuando  $\bar{j} = 2,5$  es  $pH = pK_1$ .

Analogamente cuando se ioniza el segundo protón es:



con la constante de equilibrio:

$$K_2 = \frac{|HA^-| |H^+|}{|H_2A^-|}$$

de donde:

$$|H^+| = K_2 \frac{|H_2A^-|}{|HA^-|}$$

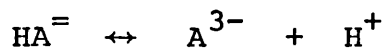
y finalmente:

$$pH = pK_2 - \log \frac{|H_2A^-|}{|HA^-|}$$

Para  $\bar{j} = 1,5$  es  $|HA^-| = |H_2A^-|$ , y el valor del pH es el correspondiente a  $pK_2$

$$pH = pK_2$$

De la misma forma para la ionización del tercer protón:



siendo la constante de equilibrio:

$$K_3 = \frac{|\text{A}^{3-}| |\text{H}^+|}{|\text{HA}^-|}$$

de donde

$$\text{pH} = \text{p}K_3 - \log \frac{|\text{AH}^-|}{|\text{A}^{3-}|}$$

Para  $\bar{j} = 0,5$  es  $|\text{A}^{3-}| = |\text{HA}^-|$  y por lo tanto

$$\text{pH} = \text{p}K_3$$

El método de Bjerrum es aplicable cuando la diferencia entre los sucesivos valores de las constantes de disociación es lo suficientemente grande como para considerar que -- la disociación de un protón no comienza hasta que no sea completa la disociación del protón anterior. Si la diferencia entre dos  $\text{p}K$  sucesivos es 2,7 o superior se cumple lo anterior y el método de Bjerrum es válido. Si la diferencia es inferior el método de Bjerrum no es aplicable (87).

#### IV.3.4.2.3. Resultados

En la figura IV.1. se representa la curva de valoración potenciométrica de 25 c.c. de ácido 4H3NFA  $5,77 \cdot 10^{-3} \text{M}$ , frente a KOH 1M exenta de carbonatos a 25°C. En la figura IV.2. se representa el registro de la primera derivada de la misma curva.

En la Tabla IV.1. se recogen los resultados experi-

mentales y los parámetros calculados, necesarios para obtener los valores de  $\bar{j}$ .

En la figura IV.3. se representan los valores de  $\bar{j}$  en función del pH y a partir de esta gráfica se obtienen los valores de los pK del ácido 4H3NFA.

Se han realizado tres valoraciones de las que se obtienen como valores medios:

$$pK_1 = 3,02 \pm 0,03$$

$$K_1 = 9,55 \cdot 10^{-4}$$

$$pK_2 = 5,75 \pm 0,03$$

$$K_2 = 1,78 \cdot 10^{-6}$$

$$pK_3 = 8,80 \pm 0,03$$

$$K_3 = 1,58 \cdot 10^{-9}$$

TABLA IV.1.

Resultados experimentales de la valoración de 25 c.c. de ácido 4H3NFA  $5,77 \cdot 10^{-2} M$  a  $25^{\circ}C$  frente a KOH 1M y parámetros calculados para la determinación de las constantes estequiométricas de disociación del ácido.

a = equivalentes de base/moles de ácido.

$\bar{j}$  = grado de protonación.

<u>V. c.c.</u>	<u>a</u>	<u>pH</u>	<u><math>\bar{j}</math></u>
0,0	0,000	2,31	2,91
0,1	0,069	2,41	2,86
0,2	0,139	2,50	2,81
0,3	0,208	2,62	2,75
0,4	0,277	2,72	2,69
0,5	0,346	2,83	2,63
0,6	0,416	2,95	2,56
0,7	0,485	3,05	2,49
0,8	0,554	3,18	2,43
0,9	0,624	3,29	2,37
1,0	0,693	3,41	2,30
1,1	0,762	3,56	2,23
1,2	0,832	3,72	2,16
1,3	0,901	3,92	2,10
1,4	0,970	4,18	2,03
1,5	1,039	4,48	1,96
1,6	1,109	4,77	1,89
1,7	1,178	5,00	1,82
1,8	1,247	5,18	1,75
1,9	1,317	5,32	1,68
2,0	1,386	5,45	1,61
2,1	1,455	5,56	1,54
2,2	1,525	5,69	1,47
2,3	1,594	5,80	1,41
2,4	1,663	5,92	1,34
2,5	1,732	6,05	1,27

TABLA IV.1. (Continuación)

<u>V. c.c.</u>	<u>a</u>	<u>pH</u>	<u><math>\bar{j}</math></u>
2,6	1,802	6,20	1,20
2,7	1,871	6,36	1,13
2,8	1,940	6,60	1,06
2,9	2,009	6,96	0,99
3,0	2,079	7,48	0,92
3,1	2,148	7,87	0,85
3,2	2,217	8,11	0,78
3,3	2,228	8,30	0,71
3,4	2,356	8,45	0,64
3,5	2,425	8,60	0,57
3,6	2,495	8,72	0,50
3,7	2,564	8,85	0,43
3,8	2,633	8,98	0,36
3,9	2,703	9,12	0,29
4,0	2,772	9,29	0,22
4,1	2,841	9,46	0,15
4,2	2,910	9,75	0,09
4,3	2,980	10,30	0,02
4,4	3,049	11,40	0,02
4,5	3,118	11,80	0,01
4,6	3,187	12,00	0,005

pH

12

10

8

6

4

2

1

2

3

$\frac{\text{moles OH}^-}{\text{moles Acido}}$

FIG IV.1

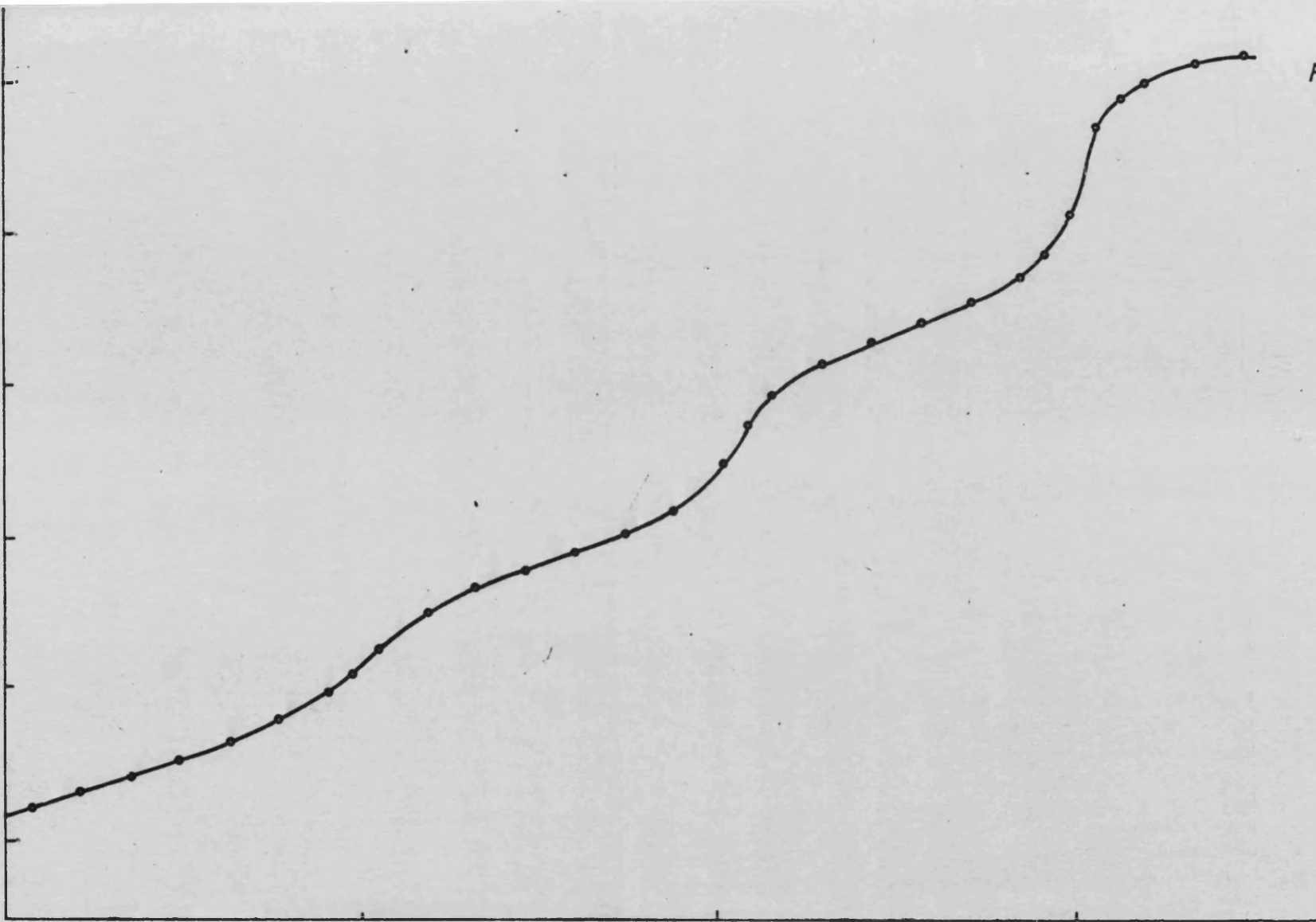


FIG IV.2

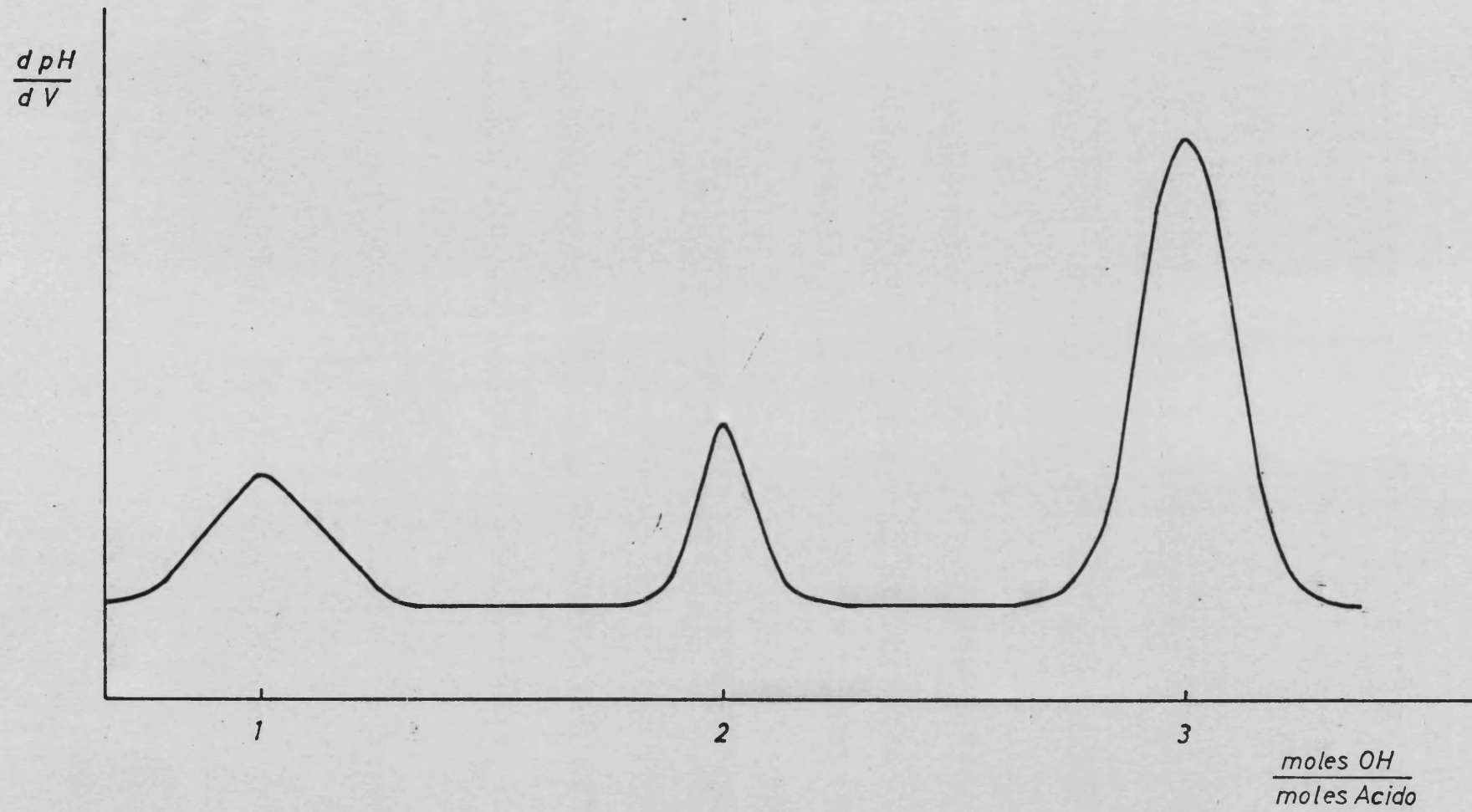
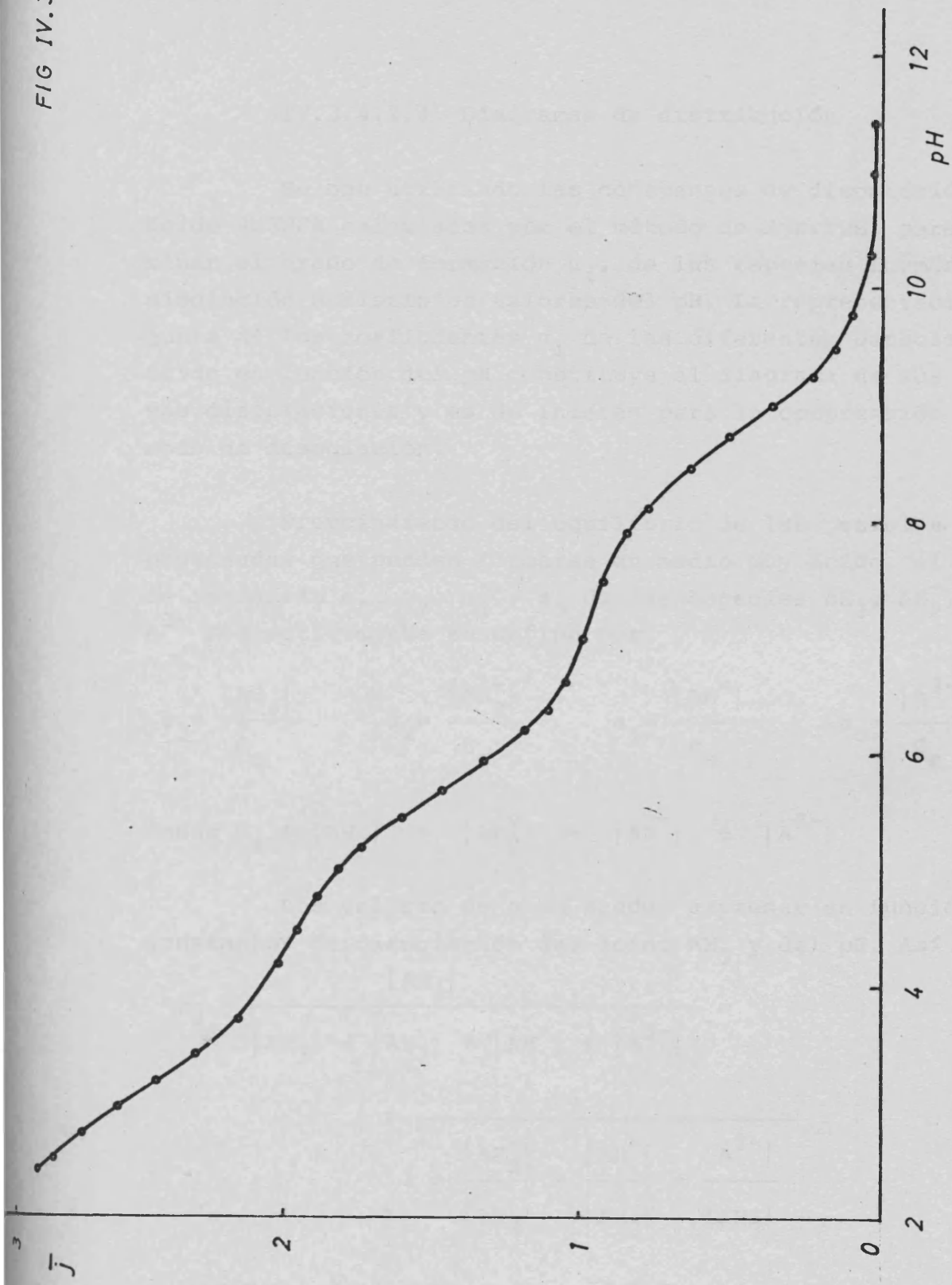




FIG IV.3



#### IV.3.4.2.4. Diagramas de distribución

Se han utilizado las constantes de disociación del ácido 4H3NFA calculadas por el método de Bjerrum, para determinar el grado de formación  $\alpha_i$ , de las especies formadas en disolución a distintos valores del pH. La representación conjunta de los coeficientes  $\alpha_i$  de las diferentes especies del ácido en función del pH constituye el diagrama de sus sucesivas disociaciones y es de interés para la comprensión de su modo de disociación.

Prescindiendo del equilibrio de las posibles especies protonadas que pueden formarse en medio muy ácido, el grado de formación  $\alpha_3$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_1$  y  $\alpha_0$  de las especies  $AH_3$ ,  $AH_2^-$ ,  $AH^-$ , y  $A^{3-}$  respectivamente se define por

$$\alpha_3 = \frac{|AH_3|}{C_s} \quad \alpha_2 = \frac{|AH_2^-|}{C_s} \quad \alpha_1 = \frac{|AH^-|}{C_s} \quad \alpha_0 = \frac{|A^{3-}|}{C_s}$$

donde  $C_s = |AH_3| + |AH_2^-| + |AH^-| + |A^{3-}|$  .

Los valores de  $\alpha$  se pueden expresar en función de las constantes de disociación del ácido  $AH_3$  y del pH. Así

$$\begin{aligned} \alpha_3 &= \frac{|AH_3|}{|AH_3| + |AH_2^-| + |AH^-| + |A^{3-}|} = \\ &= \frac{1}{1 + \frac{|AH_2^-|}{|AH_3|} + \frac{|AH^-|}{|AH_3|} + \frac{|A^{3-}|}{|AH_3|}} \end{aligned}$$

y sustituyendo las fracciones del denominador por su valor en función de  $[H^+]$  y las constantes de disociación se llega a

$$\alpha_3 = \frac{1}{1 + \frac{K_1}{|H^+|} + \frac{K_1 K_2}{|H^+|^2} + \frac{K_1 K_2 K_3}{|H^+|^3}}$$

Analogamente se puede comprobar que

$$\alpha_2 = \frac{1}{\frac{|H^+|}{K_1} + 1 + \frac{K_2}{|H^+|} + \frac{K_2 K_3}{|H^+|^2}}$$

$$\alpha_1 = \frac{1}{\frac{|H^+|^2}{K_1 K_2} + \frac{|H^+|}{K_1} + 1 + \frac{K_3}{|H^+|}}$$

$$\alpha_0 = \frac{1}{\frac{|H^+|^3}{K_1 K_2 K_3} + \frac{|H^+|^2}{K_2 K_3} + \frac{|H^+|}{K_3} + 1}$$

Además los valores de  $\alpha_2$ ,  $\alpha_1$  y  $\alpha_0$  pueden relacionarse fácilmente con el valor de  $\alpha_3$  de la forma siguiente

$$\alpha_2 = \frac{|AH_2^-|}{|AH_3| + |AH_2^-| + |AH^-| + |A^{3-}|} \frac{|AH_3|}{|AH_3|} = \alpha_3 \frac{|AH_2^-|}{|AH_3|} = \alpha_3 \frac{K_1}{|H^+|}$$

De la misma forma

$$\alpha_1 = \alpha_3 \frac{K_1 K_2}{|H^+|^2}$$

$$\alpha_0 = \alpha_3 \frac{K_1 K_2 K_3}{|H^+|^3}$$

Es evidente que para cualquier valor del pH

$$\alpha_3 + \alpha_2 + \alpha_1 + \alpha_0 = 1$$

La Tabla IV.2. muestra los valores así obtenidos y usados para componer el diagrama de las sucesivas disociaciones y de distribución para cada una de las especies que origina el ácido 4H3NFA. Su consideración apoya las deducciones hechas a partir de las curvas de valoración potenciométrica y de los valores de  $pK_i$ .

Puesto que se ha prescindido de los equilibrios que pueden existir entre el  $AH_3$  y especies más protonadas como  $AH_4^+$ , no se ha estimado útil extender estos diagramas a valores de  $pH \leq 0$ .

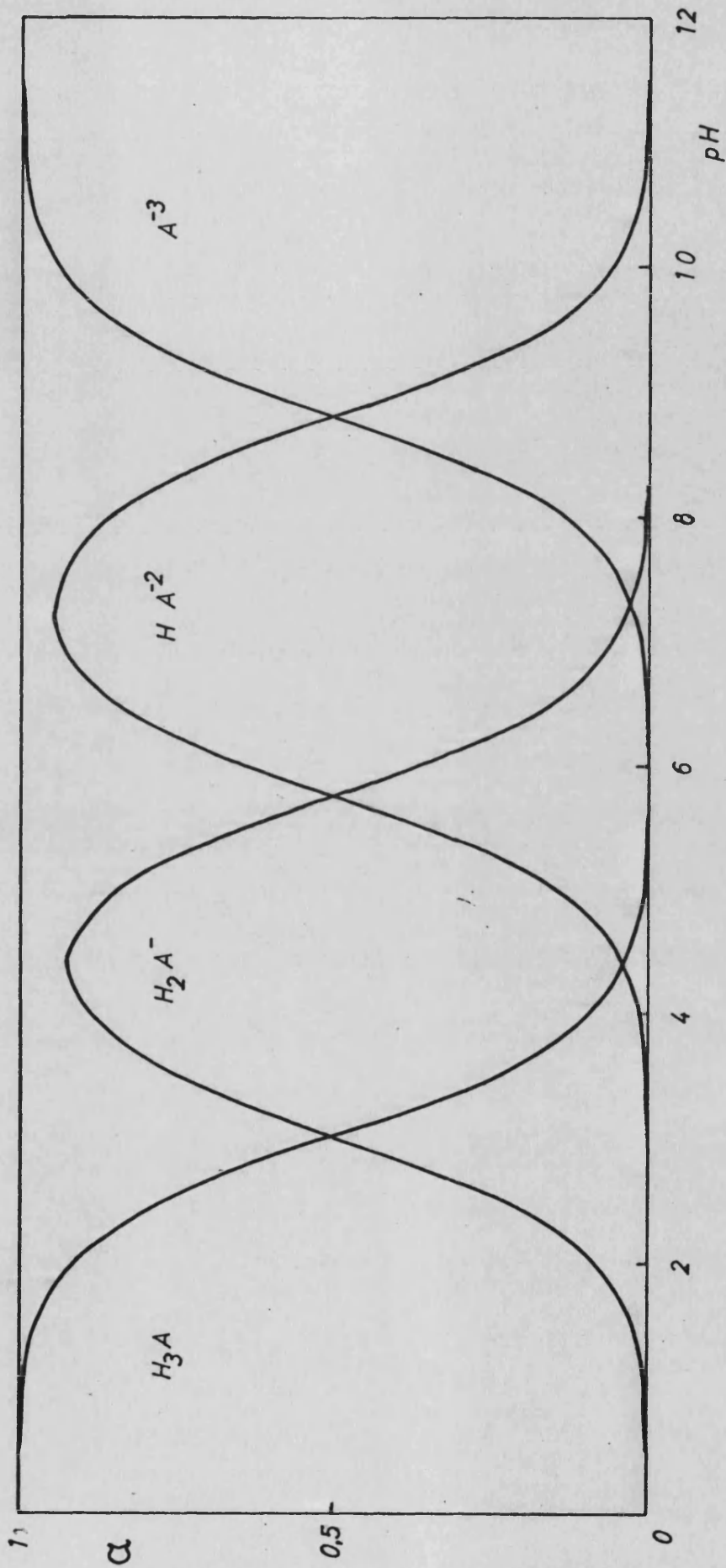
En la figura IV.4. se representan los valores de  $\alpha_3$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_1$  y  $\alpha_0$  así calculados en función del pH.

TABLA IV.2.

Diagramas de distribución

pH	$\alpha_3$	$\alpha_2$	$\alpha_1$	$\alpha_0$
0,0	0,999	$9,54 \cdot 10^{-4}$	$1,69 \cdot 10^{-9}$	$2,68 \cdot 10^{-18}$
0,5	0,997	$3,01 \cdot 10^{-3}$	$1,69 \cdot 10^{-8}$	$8,46 \cdot 10^{-17}$
1,0	0,990	$9,46 \cdot 10^{-3}$	$1,68 \cdot 10^{-7}$	$2,66 \cdot 10^{-15}$
1,5	0,970	0,0293	$1,65 \cdot 10^{-3}$	$8,24 \cdot 10^{-14}$
2,0	0,913	0,0872	$1,55 \cdot 10^{-5}$	$2,45 \cdot 10^{-12}$
2,5	0,768	0,232	$1,30 \cdot 10^{-4}$	$6,52 \cdot 10^{-11}$
3,0	0,511	0,488	$8,68 \cdot 10^{-3}$	$1,37 \cdot 10^{-9}$
3,5	0,248	0,748	$4,21 \cdot 10^{-3}$	$2,10 \cdot 10^{-8}$
4,0	0,093	0,890	0,0158	$2,50 \cdot 10^{-7}$
4,5	0,0304	0,918	0,0516	$2,58 \cdot 10^{-6}$
5,0	$8,81 \cdot 10^{-3}$	0,841	0,149	$2,36 \cdot 10^{-5}$
5,5	$2,11 \cdot 10^{-3}$	0,638	0,359	$1,79 \cdot 10^{-4}$
6,0	$3,76 \cdot 10^{-4}$	0,359	0,639	$1,01 \cdot 10^{-3}$
6,5	$4,97 \cdot 10^{-5}$	0,150	0,845	$4,22 \cdot 10^{-3}$
7,0	$5,48 \cdot 10^{-6}$	0,0524	0,933	0,0147
7,5	$5,50 \cdot 10^{-7}$	0,0166	0,936	0,0468
8,0	$5,05 \cdot 10^{-8}$	$4,83 \cdot 10^{-3}$	0,859	0,136
8,5	$3,92 \cdot 10^{-8}$	$1,18 \cdot 10^{-3}$	0,666	0,333
9,0	$2,28 \cdot 10^{-10}$	$2,18 \cdot 10^{-4}$	0,387	0,612
9,5	$9,81 \cdot 10^{-12}$	$2,96 \cdot 10^{-5}$	0,166	0,833
10,0	$3,50 \cdot 10^{-13}$	$3,34 \cdot 10^{-6}$	0,0595	0,940
10,5	$1,15 \cdot 10^{-14}$	$3,49 \cdot 10^{-7}$	0,0196	0,980
11,0	$3,70 \cdot 10^{-16}$	$3,53 \cdot 10^{-8}$	$6,29 \cdot 10^{-3}$	0,994
11,5	$1,17 \cdot 10^{-19}$	$3,55 \cdot 10^{-9}$	$2,00 \cdot 10^{-3}$	0,998
12,0	$3,72 \cdot 10^{-19}$	$3,55 \cdot 10^{-10}$	$6,32 \cdot 10^{-4}$	0,999
12,5	$1,18 \cdot 10^{-20}$	$3,56 \cdot 10^{-11}$	$2,00 \cdot 10^{-4}$	0,999

FIG IV.4



La figura IV.4. nos muestra las zonas de existencia de cada una de las especies que origina el ácido 4H3NFA en disolución acuosa.

El diagrama no se ha extendido para valores de pH inferiores a 0, debido a la posible existencia de especies protonadas como las que presentan otros ácidos arsónicos (84, 85).

Es de señalar que ni  $\alpha_2$  ni  $\alpha_1$  tienen una zona de pH en la que su valor sea próximo a 1, si bien hay zonas en las que su existencia es mayoritaria y su concentración es lo suficientemente grande como para considerarlas como las únicas especies en disolución.

Esta figura nos ha servido para conocer las zonas de existencia de cada uno de los aniones del ácido 4H3NFA y del propio ácido y poder determinar los espectros UV-VIS de las distintas especies.

#### IV.3.5. Espectro IR

Se ha registrado el espectro IR del ácido 4H3NFA, habiendo sido secado previamente en la estufa a 105-110°C durante 24 horas y mantenido sobre cloruro cálcico en desecador.

La pastilla para el espectro se preparó mezclando en un mortero de ágata, 2 mgrs. de ácido pulverizado con 100 mgrs. de KBr para espectroscopia IR (Uvasol) Merck, previamente pulverizado, bajo una lámpara de infrarrojos.

El espectro se obtuvo en un espectrofotómetro de doble haz Phillips modelo SP-2000, realizando el registro total 4000-400  $\text{cms}^{-1}$  en un tiempo de 12 minutos.

El espectro viene registrado en la figura IV.5.

Como puede apreciarse el espectro es complicado, por lo que vamos a asignar únicamente las bandas más significativas con respecto a nuestro estudio.

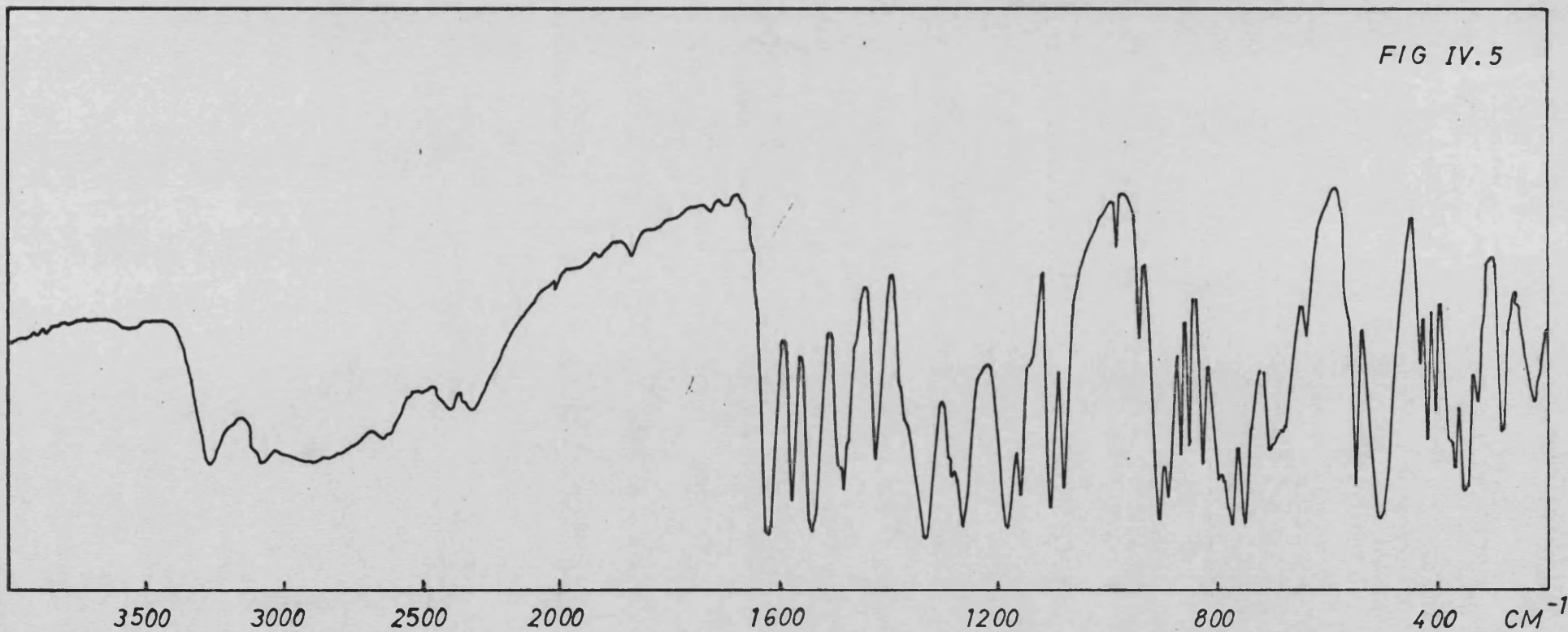
El ácido 4H3NFA presenta un máximo a 3260  $\text{cms}^{-1}$ , que corresponde a la vibración stretching del grupo OH fenólico, que según la bibliografía (88) debe corresponder a un grupo OH que forma puentes de hidrógeno intramoleculares. Esto está de acuerdo con la estructura cristalina del ácido que considera al grupo OH fenólico formando un puente de hidrógeno intramolecular con el grupo  $\text{NO}_2$ .

El máximo a 3080  $\text{cms}^{-1}$  lo asignamos a la vibración stretching H - C<sub>aromático</sub> que se presenta entre 3030 y 3080  $\text{cms}^{-1}$  (89).

Entre 3000 y 1600  $\text{cms}^{-1}$  aparecen una serie de ban--



FIG IV.5



das que deben atribuirse a las vibraciones OH del grupo arsónico. Nyquist (90) cita que la vibración OH del grupo  $\text{HAsO}_4^-$  exhibe una banda fuerte de varios picos entre 2000 y 3400  $\text{cm}^{-1}$ . Braumholtz (91) estudia el espectro IR de los compuestos con grupos  $\text{X}(:\text{O})(\text{OH})$ , siendo  $\text{X} = \text{P}, \text{As}, \text{S} \text{ ó } \text{Se}$ . Observa al presencia de tres bandas anchas que denomina A, B y C que se presentan a 2600, 2200 y 1700  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente, bandas que son características de esa agrupación y que asigna a las vibraciones OH del grupo  $\text{X}(:\text{O})(\text{OH})$  en presencia de fuertes enlaces por puentes de hidrógeno. La presencia de estas bandas es independiente del átomo X, y sólo se ven afectadas cuando hay otro -- grupo hidroxílico unido al átomo X en cuyo caso la banda C es muy débil o desaparece. En los ácidos fenilarsónicos, X es un átomo de As que está unido a 2 grupos hidroxílicos, por lo que la banda C será débil en aquellos casos en los que se presente.

Petit y Turner (92) estudian los espectros infrarrojos de compuestos organoarsenicales y observan la presencia de dos bandas anchas claras y características, correspondientes a las bandas A y B de Braumholtz. Estas bandas son muy anchas y por consiguiente existe dificultad en asignar el máximo. La -- banda C está presente en todos los casos que estudian pero es de intensidad variable y en algunos casos se presentan bandas superpuestas a ella.

Asimismo Dietze (93) en su estudio de los espectros IR de ácidos arsónicos observa la presencia de dos bandas fuertes a 2750-2800 y 2300-2335  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a las bandas A y B. La banda C no se presenta en todos los casos y en los -- casos que aparece es muy débil o se presenta en forma de hombro.

De acuerdo con los datos anteriores asignamos la --- banda ancha de 3000 a 2600  $\text{cm}^{-1}$  a la banda A de Braumholtz, mientras que el doblete a 2390 y 2310  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a la banda B.

Puesto que el ácido 4H3NFA presenta dos grupos OH unidos al As la banda C no aparece o es tan débil que no la podemos asignar.

Las bandas correspondientes a las vibraciones stretching del grupo C - NO<sub>2</sub> aparecen en el espectro a 1540 cms<sup>-1</sup> (la asimétrica) y a 1325 cms<sup>-1</sup> (la simétrica). En la bibliografía (88, 89) estas bandas están señaladas a 1560-1490 cms<sup>-1</sup> la vibración stretching asimétrica y a 1360-1310 cms<sup>-1</sup> la simétrica. Esta segunda banda se presenta frecuentemente en forma de doblete, pero posiblemente debido al enlace intramolecular ---- NO<sub>2</sub> - OH solo da lugar a una banda (89).

Las bandas correspondientes a la vibración bending del OH fenólico son de difícil asignación debido al elevado número de bandas que se presentan en esta zona y a las diversas asignaciones efectuadas en la bibliografía para esta vibración (88, 94). De acuerdo con los datos suministrados por Bellamy (94) asignamos la banda a 1180 cms<sup>-1</sup> a la vibración bending del OH fenólico. Además hemos comprobado que en el espectro de la sal trisódica del ácido 4H3NFA no aparece esta banda.

A 1260 cms<sup>-1</sup> aparece una banda muy definida que asignamos a la vibración stretching del grupo C - O, pues esta banda se presenta normalmente entre 1260 y 1180 cms<sup>-1</sup>, según indica la bibliografía (89).

Las vibraciones stretching C - As aparecen como una banda muy definida a 1080 cms<sup>-1</sup>. Petit y Turner (92) en su estudio sobre espectros IR de compuestos organoarsenicales y basándose en los estudios de Whiffen (95) sobre los halobencenos asignan la vibración C - As en la zona de 1050-1100 cms<sup>-1</sup>. Concretamente para el ácido fenilarsónico esta banda se presenta a 1092 cms<sup>-1</sup>.

La frecuencia de la vibración bending C - As la hemos asignado al máximo que aparece a  $545 \text{ cms}^{-1}$ , que segun Lambert y al. (96) aparece en la zona  $580-550 \text{ cms}^{-1}$ , aunque Pettit y Turner (92) la asignan en la zona  $450-515 \text{ cms}^{-1}$ .

El máximo muy pronunciado que aparece a  $900 \text{ cms}^{-1}$  puede atribuirse al grupo  $\text{As} = \text{O}$  que segun Sandhu (45, 50 51) debe aparecer entre  $935$  y  $845 \text{ cms}^{-1}$ , algunas veces en forma de doblete. Para el ácido 4H3NFA podemos asignarlo a  $905 \text{ cms}^{-1}$ , considerando que esta banda aparece en el espectro de todas las sales sódicas del ácido y en todos los compuestos preparados.

La vibración asimétrica del grupo  $\text{As} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix}$  que segun la bibliografía (50,51) se presenta entre  $860$  y  $765 \text{ cms}^{-1}$ , en el ácido 4H3NFA aparece a  $840 \text{ cms}^{-1}$ .

La vibración simétrica del mismo grupo en otros ácidos arilarsónicos aparece entre  $790$  y  $755 \text{ cms}^{-1}$ . El ácido 4H3NFA presenta dos bandas en esta zona: Una a  $790 \text{ cms}^{-1}$  y otra a  $770 \text{ cms}^{-1}$ . Como el 2-nitrofenol presenta una banda a  $790 \text{ cms}^{-1}$  y ninguna a  $770 \text{ cms}^{-1}$ , asignamos la banda a  $770 \text{ cms}^{-1}$  a la vibración simétrica del grupo  $\text{As} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ .

La vibración bending fuera del plano del grupo  $\text{Ar} - \text{OH}$  la hemos asignado a la banda a  $630 \text{ cms}^{-1}$  dada la desaparición de la misma en el espectro de la sal trisódica y a que en la bibliografía (88) se encuentra esta banda en torno a los  $650 \text{ cms}^{-1}$ .

Las restantes bandas que aparecen en el espectro del ácido 4H3NFA pertenecen a vibraciones del anillo aromático y no es necesaria su asignación en nuestro estudio.

#### IV.3.6. Espectro UV-VIS

Se han registrado los espectros de las disoluciones acuosas a diferentes pH del ácido 4H3NFA en un espectrofotómetro de doble haz Pye-Unicam en cubetas de 1 cms. frente a agua destilada. Los pH a los cuales se han registrado los espectros fueron aquellos en que según el diagrama de distribución visto anteriormente (apartado IV.3.4.2.4.) era mayoritaria la presencia del ácido o de alguno de sus iones por lo que podemos decir que hemos registrado el espectro del ácido y el de sus diversas especies aniónicas.

Los espectros vienen dados en la figura IV.6.

El análisis de estos espectros debe realizarse como una función del espectro del  $C_6H_6$ . Este presenta tres bandas en la región ultravioleta:  $E_1$  a 184nm.,  $E_2$  a 204 nm. y B a 256 nm. (97). La presencia de sustituyentes en el anillo bencénico modifica en gran medida la posición e intensidad de las bandas. Así la banda B presenta un desplazamiento batocrómico al pasar del benceno al fenol y de este al 2-nitro-fenol. Así el benceno presenta la banda B a 256 nm., el fenol a 270 y el 2-nitro-fenol a 351 nm.

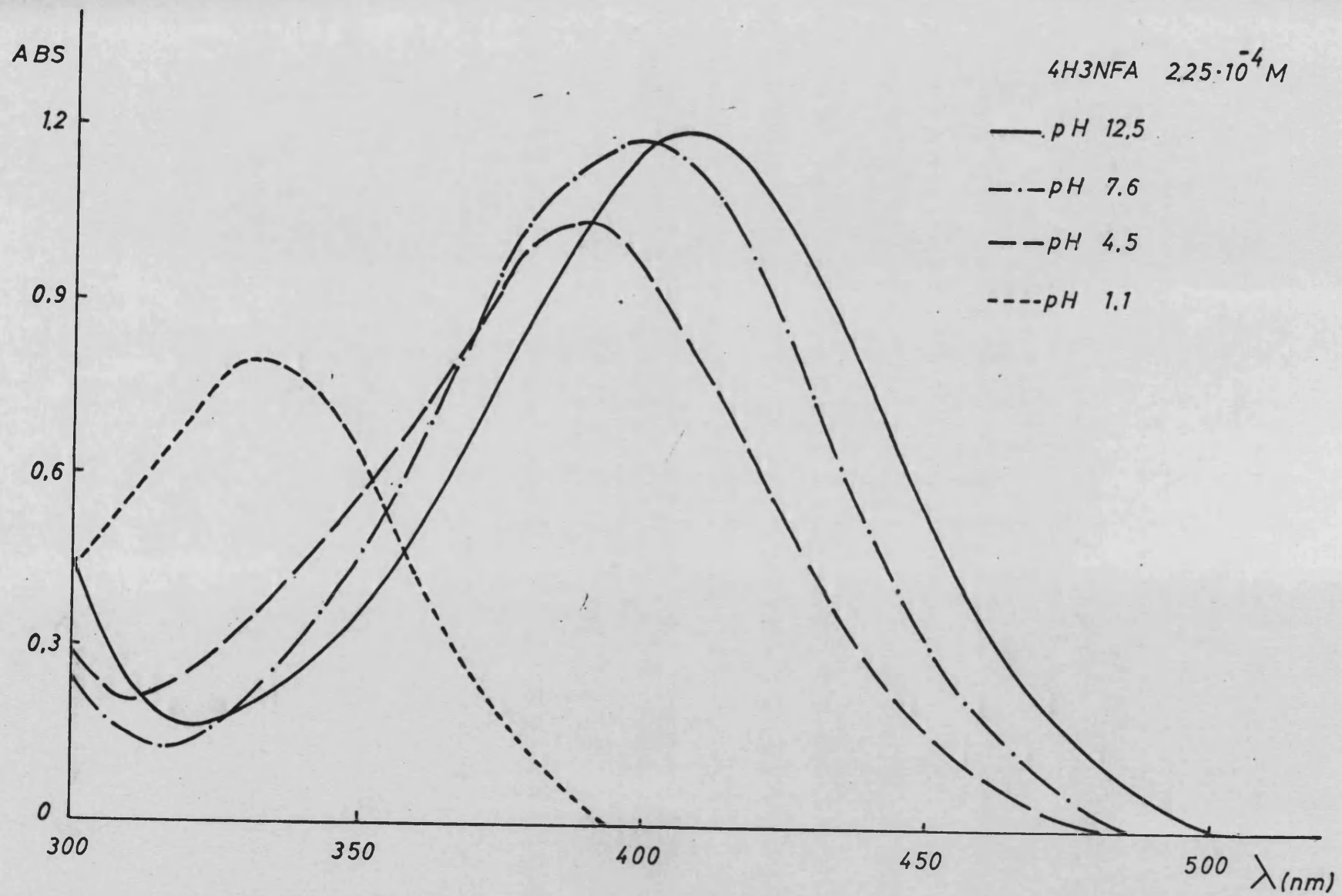
Por otro lado Jaffé (98) comprueba que cuando hay sustitución en el anillo bencénico de un grupo fosfono, hidroxifosfinil o arsonio se produce un desplazamiento batocrómico y un efecto hipercrómico en la banda B, aunque deja inalterada la apariencia general del espectro. Este cambio batocrómico y el efecto hipercrómico deben estar relacionado con una débil interacción de resonancia entre el anillo y el átomo central del grupo sustituyente.

En el caso del ácido 4H3NFA podemos suponer que la influencia de los grupos  $\text{NO}_2$ , OH y arsónico provoca un desplazamiento batocrómico apareciendo la banda B a 330 nm.

Esta banda sufre un desplazamiento batocrómico al aumentar el pH como puede observarse en la figura IV.6. Así a pH 4,5 donde según el diagrama de distribución existe la especie  $\text{H}_2\text{A}^-$ , el máximo que se presenta que será el correspondiente a este anión aparece a 395 nm. y a pH 7,5 para el que predomina la especie  $\text{HA}^-$  el máximo se encuentra a 400 nm. y a pH 12 donde la especie predominante es  $\text{A}^{3-}$  el máximo se encuentra a 415 nm. Todo ello está de acuerdo con la bibliografía que indica que la desprotonación de un grupo OH da lugar a un desplazamiento batocrómico (97).

Resumiendo, el máximo que aparece a 330, 390, 400, y 415 nm. y que es el máximo de absorción al que deben su color las disoluciones del ácido 4H3NFA y sus aniones, debe atribuirse a la banda B del anillo bencénico correspondiente a la transición  $\text{A}_{1g} \rightarrow \text{B}_{2u}$ , siendo el desplazamiento sufrido por esta banda debido a la desprotonación de los grupos OH.

FIG IV.6



V. FORMACION DE COMPUESTOS DE Sn(IV) Y ACIDO 4H3NFA

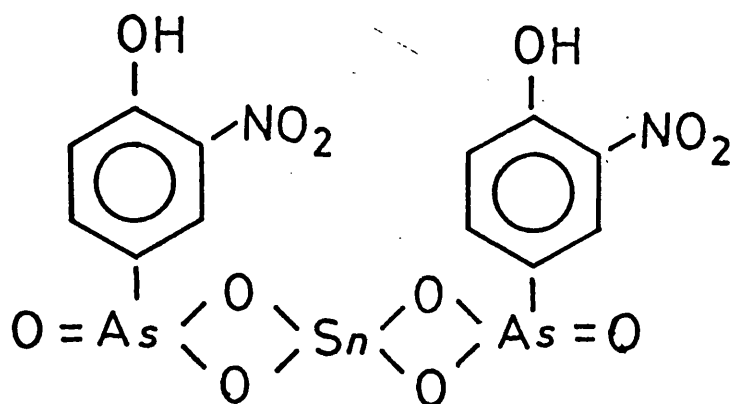


V. FORMACION DE COMPUESTOS DE Sn<sup>4+</sup> Y ACIDO 4H3NFA

V.1. Introducción

La formación de compuestos entre el Sn(IV) y el ácido 4H3NFA en disolución acuosa ya ha sido estudiada por Beltrán, Borrás y Oltra (41). Dicho estudio surgió como consecuencia de las diferencias observadas en la precipitación y posterior análisis de Sn(IV) con el ácido 4H3NFA. Se comprobó que el Sn(IV) y el ácido 4H3NFA forman 2 compuestos diferentes; dependiendo de las condiciones de precipitación el que se forme uno u otro de los productos.

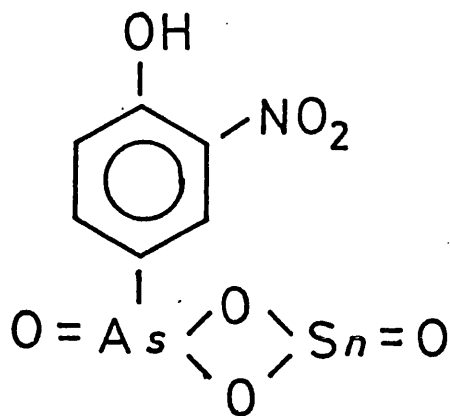
Si la precipitación se efectúa a temperatura inferior a 29°C el precipitado obtenido tiene la fórmula



con una relación estequiométrica Metal/Acido = 1/2.

Este es el producto descrito por Portnov (37) en su estudio de la determinación cuantitativa del estaño con ácido 4H3NFA.

Sin embargo si la precipitación se efectúa a temperatura superior a 29°C, el producto precipitado tiene una composición diferente y responde a la fórmula:



con una relación estequiométrica Metal/Acido = 1/1.

De acuerdo con estos datos en el análisis cuantitativo de Sn con ácido 4H3NFA, tendrá una importancia decisiva la temperatura a la cual se realiza la precipitación, ya que variará la composición del precipitado obtenido.

Podemos comprobar que la diferencia entre los dos productos obtenidos es debida al proceso de hidrólisis sufrido por el Sn(IV) a temperatura elevada.

Por todo ello pensamos que la utilización de un disolvente que evitara la hidrólisis del Sn(IV), nos podría llevar a la obtención del producto de composición Sn/4H3NFA = 1/2 cualquiera que fuera la temperatura de trabajo. De este modo los errores que pudieran aparecer en las determinaciones analíticas quedarían soslayados.

## V.2. Elección del disolvente

Para decidir qué disolvente deberíamos utilizar para evitar la hidrólisis del Sn(IV) se realizó un estudio de la solubilidad del Sn(IV) (como SnCl<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O) y del ácido 4H3NFA.

Los resultados obtenidos se resumen a continuación.

<u>Disolvente</u>	<u>Ac. 4H3NFA</u>	<u>ScCl<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O</u>
Acetilacetona	Soluble	Insoluble
Alcohol n-butílico	Soluble	Insoluble
Alcohol iso-butílico	Insoluble	-----
Alcohol propílico	Soluble	Insoluble
Alcohol etílico	Soluble	Insoluble
Alcohol metílico	Soluble	Soluble
Acetona	Insoluble	-----
Benceno	Insoluble	-----
Ciclohexano	Insoluble	-----
Cloroformo	Insoluble	-----
Dimentilsulfóxido	Soluble	Soluble
Dioxano	Insoluble	-----
Eter etílico	Insoluble	-----
Piridina	Soluble	Insoluble
Sulfuro de carbono	Insoluble	-----
Tetracloruro de carbono	Insoluble	-----
Tetrahidrofurano	Soluble	Insoluble
Tribütilfosfato	Soluble	Insoluble
Tricloroetileno	Insoluble	-----

Como podemos comprobar, de todos los disolventes ensayados sólo el metanol y el DMSO pueden utilizarse para el estudio de la reacción de Sn(IV) y del ácido 4H3NFA.

Se comenzó el estudio en medio metanol y se comprobó que si se mezclan disoluciones metanólicas de ácido 4H3NFA y de Sn(IV) no se produce ningún precipitado, pero por evaporación del disolvente se formaban una serie de productos de elevada viscosidad, por lo que no es posible la utilización del metanol para nuestros fines.

Al no ser posible el estudio en disoluciones metanólicas se utilizó el DMSO donde no existen los problemas que hemos descrito para las disoluciones de metanol y los precipitados formados no son de naturaleza viscosa.

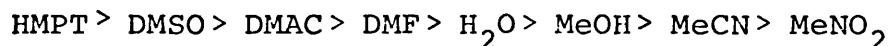
### V.3. Características del DMSO

El hecho de que el DMSO sea en la actualidad uno de los disolventes no acuosos más ampliamente utilizados (Reynolds, 99) en los distintos campos de investigación, se debe a una serie de propiedades características de este disolvente. Precisamente su baja toxicidad, amplio intervalo de temperatura en el que permanece en estado líquido ( $18,5^{\circ}$ - $18,9^{\circ}$ ) si bien se descompone antes del punto de ebullición, pequeña presión de vapor y fácil manejo, así como poseer un elevado número dador ( $DN_{SbCl_5} = 29,8$ ) y ser un líquido altamente polar ( $\epsilon = 48,9$  y  $\mu = 4,3$ ), hacen de este disolvente un medio adecuado para el estudio de muchas reacciones químicas.

Es un excelente disolvente incluso para sales inorgánicas la mayoría de las cuales se encuentran disociadas completamente en disoluciones diluidas como se ha demostrado a través de medidas conductimétricas. El hecho de que sea un disolvente más básico que el agua se manifiesta por la facilidad de disolución de los ácidos en él y el inconveniente de la baja solubilidad de los hidróxidos alcalinos.

En la clasificación propuesta por Parker (100), el DMSO se incluye en el grupo de los disolventes aprótico polares; a diferencia de los disolventes protónicos, estos disolventes se caracterizan por solvatar debilmente a los aniones aumentando el poder solvatante cuando lo hace el tamaño y polarizabilidad del anión (los aniones voluminosos y polarizables, "blandos" interaccionan fuertemente con los disolventes apróticos y polares, también "blandos").

No obstante los cationes se encuentran más fuerte - mente solvatados en estos disolventes que en los protónicos. Según las investigaciones de Zaugg (101), los disolventes - apróticos polares que presentan una densidad electrónica alta sobre un átomo de oxígeno poco apantallado (como DMSO, - DMF y DMAC) interaccionan fuertemente con los cationes mientras que los disolventes menos dadores como los nitrilos y - los que presentan deslocalización de cargas como los nitro - alcanos son dadores electrónicos más pobres a pesar de tener momentos dipolares; de acuerdo con esto, el poder de solvatación de los cationes disminuye a lo largo de la serie:



La solvatación específica de cationes conduce a la formación de solvatos y origina una disminución considerable en la atracción entre tales cationes y aniones poco o nada - solvatados, lo cual es también favorecido por las constantes dielectricas relativamente altas de los disolventes apróti - cos polares; esto es lo que nos indica la elevada reactivi - dad nucleofílica de los aniones en estos disolventes.

El elevado número dador del DMSO junto con unas pro - piedades estéricas favorables dan lugar a que reaccione prác - ticamente con todos los cationes inorgánicos para formar es - pecies solvatadas; la formación de complejos va acompañada - frecuentemente por una considerable evolución de calor, pu - diéndose obtener solvatos muy estables algunos de los cuales subliman sin descomposición.

El DMSO puede coordinarse con los iones metálicos - bien a través del átomo de azufre "blando" o a través del á - tomo de oxígeno "duro". Medidas de momento magnéticas y da - tos de infrarrojo sobre el desplazamiento de la frecuencia - stretching del enlace S-O indican que es el átomo de oxígeno el que se coordina predominantemente con el ión metálico -

(102, 103), mientras que en unos pocos iones como el Pd(II) es el átomo de azufre el que se coordina al ión metálico - (104).

Para el estudio de canje de ligandos en compuestos de coordinación, se usan frecuentemente disolventes de bajo o medio número dador; el agua se puede considerar como un disolvente con propiedades dadoras en la zona intermedia entre medias y altas, por lo que se usa muy a menudo en la química de la coordinación. Sin embargo los disolventes como el DMSO que poseen un elevado número dador pueden competir con las tendencias dadoras del agua u otros disolventes.

Se ha estudiado la formación de complejo DMSO con la mayoría de los iones metálicos y en general se encuentra que estos se coordinan, con seis moléculas de DMSO (entorno octaédrico).

El DMSO es muy usado en espectroscopía ya que es transparente en la zona de 350 a 2200 nm, y esto lo hace muy útil en la región del infrarrojo cercano. También es muy usado en espectroscopía de RMN y recientemente en RSE.

Se encuentran pocas referencias bibliográficas respecto a la determinación de coeficientes de actividad de electrólitos en DMSO. En algunos casos los valores experimentales son menores que los calculados por la ecuación de Debye-Huckel lo cual se podría atribuir a la formación de pares iónicos en DMSO (105).

La influencia del disolvente sobre las velocidades de reacción para procesos de sustitución y eliminación ha sido estudiada ampliamente por Hughes e Ingold (105) los cuales indican que en el caso de que el estado de transición implique destrucción o dispersión de carga, un aumento en la polaridad del medio dá lugar a una disminución en la velocidad de reacción.

#### V.4. Resultados

Cuando se mezclan disoluciones de  $\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  y de ácido 4H3NFA, ambas en DMSO no hay aparición de precipitado, debido a la formación de un aducto de elevada estabilidad entre el Sn(IV) y el DMSO como describen Cotton y Francis (107) y como se puede comprobar por espectroscopía infrarroja.

Por ello para el estudio de la influencia del disolvente en la formación de compuestos de Sn(IV) y ácido 4H3NFA se utilizaron mezclas DMSO- $\text{H}_2\text{O}$  de composición variable. Se comprobó que para disolventes con una relación molar DMSO/ $\text{H}_2\text{O}$ =25/75 o mayor no se produce la precipitación. Si las relaciones molares DMSO/ $\text{H}_2\text{O}$  son inferiores a 25/75 la aparición de precipitado entre Sn(IV) y 4H3NFA es inmediata.

Asímismo se comprobó que para relaciones molares DMSO/ $\text{H}_2\text{O}$  inferiores a 5/95 la precipitación del Sn(IV) es cuantitativa. Si la relación molar DMSO/ $\text{H}_2\text{O}$  se encuentra comprendida entre 5/95 y 25/75 la precipitación del Sn(IV) no es cuantitativa en las condiciones indicadas.

Ninguno de los precipitados obtenido es cristalino, sino que todos ellos tenían carácter pulverulento y semejantes a los obtenidos en medio acuoso. En ningún caso se formaron productos de elevada viscosidad como los que se obtienen cuando se utiliza como disolvente el metanol.

La precipitación y análisis posterior del precipitado se realizó del siguiente modo:

Las disoluciones de Sn(IV) se realizaron pesando la cantidad determinada de  $\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  para que la concentración de Sn (IV) sea aproximadamente  $2 \cdot 10^{-2} \text{M}$  y disolviéndola en mezclas DMSO/ $\text{H}_2\text{O}$  de composición variable desde una relación molar 0/100 hasta otra 100/0.

Por otra parte se preparan las disoluciones de ácido 4H3NFA aproximadamente  $2.10^{-2}$  M en medio acuoso.

Para la precipitación se toman 25 mls. de cada una de las disoluciones de Sn(IV) y se le añaden 100 mls. de la disolución de ácido 4H3NFA. De esta forma se obtiene un precipitado pulverulento de color amarillo claro, que junto con la disolución en la que se ha obtenido se calienta hasta ebullición y se deja reposar mientras se enfría. Una vez frío se filtra sobre placa porosa del n° 4 y se lava primeramente con una disolución de HCl al 0,5% y después con H<sub>2</sub>O hasta que las aguas de lavado no contengan cloruros. Finalmente se seca el precipitado en la estufa durante 24 horas a 105-110°C y se analiza.

Para el análisis se pesa una cantidad exacta de producto que se disuelve en HCl. A partir de esta disolución se valora el ácido 4H3NFA por precipitación con SH<sub>2</sub> como tiorarsona y en el filtrado de la precipitación anterior se determina gravimétricamente el Sn como SnO<sub>2</sub>. Ambos procedimientos se encuentran descritos en la parte III.

A continuación se resume la media de los análisis de los diferentes precipitados:

Relación molar DMSO/H<sub>2</sub>O en la disolución de Sn(IV) 0/100:

Composición del precipitado Sn: 29,9%  
4H3NFA: 66,0%

Relación estequiométrica Sn/4H3NFA = 1/1

Relación molar DMSO/H<sub>2</sub>O en la disolución de Sn(IV) 20/80:

Composición del precipitado Sn: 27,3%  
4H3NFA: 67,8%

Relación estequiométrica Sn/4H3NFA = 1/1,13



Relación molar DMSO/H<sub>2</sub>O en la disolución de Sn(IV) 40/60:

Composición del precipitado Sn: 22,8%

4H3NFA: 75,2%

Relación estequiométrica Sn/4H3NFA = 1/1,49

Relación molar DMSO/H<sub>2</sub>O en la disolución de Sn(IV) 60/40:

Composición del precipitado Sn: 22,2%

4H3NFA: 75,6%

Relación estequiométrica Sn/4H3NFA = 1/1,54

Relación molar DMSO/H<sub>2</sub>O en la disolución de Sn(IV) 80/20:

Composición del precipitado Sn: 18,1%

4H3NFA: 82,1%

Relación estequiométrica Sn/4H3NFA = 1/2,05

Relación molar DMSO/H<sub>2</sub>O en la disolución de Sn(IV) 100/0:

Composición del precipitado Sn: 18,3%

4H3NFA: 82,1%

Relación estequiométrica Sn/4H3NFA = 1/2,03

De acuerdo con los datos anteriores podemos construir la siguiente tabla en la que se resumen los resultados obtenidos en las distintas experiencias.

TABLA V.1

<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>	<u>e</u>
0/100	0/25	0/125	0/100	1/1
20/80	13/12	13/112	2,6/97,4	1/1,13
40/60	18,6/6,4	18,6/106,4	3,9/96,1	1/1,49
60/40	21,7/3,3	21,7/103,3	4,6/95,4	1/1,54
80/20	23,6/1,4	23,6/101,4	5,1/94,9	1/2,05
100/0	25/0	25/100	5,4/94,6	1/2,02
----	----	75/50	25/75	No precipita
----	----	125/0	100/0	No precipita

La columna "a" representa la relación molar DMSO/H<sub>2</sub>O en la disolución de Sn<sup>4+</sup>.

La columna "b" representa los pesos iniciales de DMSO y de H<sub>2</sub>O de la disolución de Sn<sup>4+</sup>.

La columna "c" representa los pesos de DMSO y de H<sub>2</sub>O cuando se ha añadido la disolución del ácido 4H3NFA.

La columna "d" representa la relación molar DMSO/H<sub>2</sub>O en la disolución final.

La columna "e" representa la relación estequiométrica Sn/4H3NFA del precipitado obtenido.

Los resultados obtenidos en las distintas experiencias nos indican claramente que el DMSO es capaz de impedir la hidrólisis del catión Sn<sup>4+</sup> e incluso si la concentración del mismo es relativamente elevada puede impedir la precipitación del catión Sn<sup>4+</sup> con el ácido 4H3NFA, a pesar de la gran insolubilidad de esta sal en disolución acuosa, debido a la formación de complejos de Sn<sup>4+</sup> con DMSO.

## V.5. Conclusiones

1.- Se analizan diversos disolventes no acuosos con el fin de estudiar la formación de compuesto entre el  $\text{Sn}^{4+}$  y el ácido 4H3NFA en medio no acuoso. Los únicos disolventes válidos son el metanol y el DMSO. En medio metanol los precipitados formados son de naturaleza viscosa, por lo que el estudio se realiza en medio DMSO.

2.- Se estudian en diferentes disolventes DMSO/ $\text{H}_2\text{O}$  las reacciones de precipitación del  $\text{Sn}^{4+}$  y ácido 4H3NFA. Se comprueba que en los disolventes con una relación molar DMSO/ $\text{H}_2\text{O}$  superior a 25/75 no hay formación de precipitado.

3.- Para disolventes con una relación molar DMSO/ $\text{H}_2\text{O}$  inferior a 5/25 se observa una precipitación cuantitativa del  $\text{Sn}^{4+}$  y una disminución del grado de hidrólisis del producto obtenido al aumentar la relación DMSO/ $\text{H}_2\text{O}$  del disolvente.

4.- Para disolventes con una relación molar DMSO/ $\text{H}_2\text{O}$  comprendida entre 5/95 y 25/75 se observa la precipitación de un producto sin hidrolizar, si bien la precipitación del  $\text{Sn}^{4+}$  no es cuantitativa.

VI. FORMACION DE COMPUESTOS DE Bi(III) Y ACIDO 4H3NFA

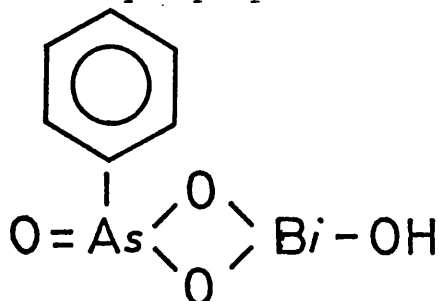
VI. FORMACION DE COMPUESTOS DE Bi(III) Y ACIDO 4H3NFA

VI.1. Introducción

El catión  $\text{Bi}^{3+}$  es un catión fuertemente ácido que en soluciones acuosas forma fácilmente oxo-aniones, y sólo en medios fuertemente ácidos existe como el catión  $\text{Bi}(\text{H}_6\text{O})_6^{3+}$  (108). Por dilución precipitan sales básicas que formalmente contienen el ión bismutilo  $\text{BiO}^+$ . Dada la facilidad de hidrólisis del catión  $\text{Bi}^{3+}$  se pensó que en la formación de compuestos con el ácido 4H3NFA podrían ocurrir procesos hidrolíticos análogos a los que presenta el  $\text{Sn}^{4+}$ .

Una revisión bibliográfica nos mostró que la formación de compuestos entre el  $\text{Bi}^{3+}$  y el ácido 4H3NFA no se encontraba estudiada, aunque sí que hay estudios de compuestos entre  $\text{Bi}^{3+}$  y otros ácidos arsónicos.

Majumdar observa la precipitación del  $\text{Bi}^{3+}$  con ácido FA. La precipitación la efectúa en medio de pH tamponado con acético-acetato. A partir de los datos analíticos sugiere la formación de un compuesto con una relación estequiométrica  $\text{Bi/FA} = 1/1$ , para el que propone la siguiente fórmula:



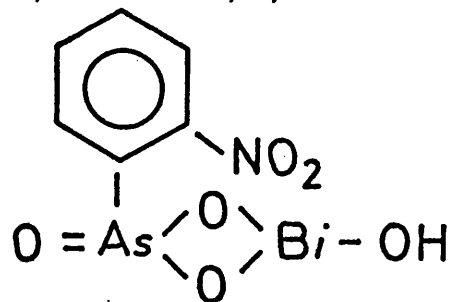
Dado que la precipitación del  $\text{Bi}^{3+}$  con ácido FA es cuantitativa en las condiciones indicadas, la utiliza para el análisis del mismo. Propone métodos gravimétricos (8, 11, 12); volumétricos (9) y microanalíticos (10). La determina--

ción gravimétrica la efectúa secando el precipitado obtenido a 110-120°C y pesándolo como la sal con un contenido en bismuto del 49,06%.

Para el análisis volumétrico, precipita el bismuto con ácido FA y el precipitado obtenido despues de filtrado y lavado lo disuelve en HCl 6N, y determina el As(V) del ácido con KI, valorando el I<sub>2</sub> liberado con S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>=</sup>, utilizando almidón como indicador.

Asimismo estudia la influencia de diversos iones en la precipitación. Es interesante señalar que la presencia de cloruros influye en la determinación dando resultados bajos (8).

Sharma (28) analiza la formación de compuestos del ácido 2-nitro-fenilarsonico con diversos cationes, entre ellos el Bi<sup>3+</sup>. La precipitación es cuantitativa y permite una determinación gravimétrica del catión si la precipitación se efectúa a un pH comprendido entre 2 y 5,6. Si la precipitación se efectúa fuera de estos límites de pH, los análisis dan resultados bajos. La fórmula que propone para el precipitado es análoga a la dada por Majumdar con una relación estequiométrica Bi/ácido = 1/1,



Pietsch (14, 16, 17) observa que la precipitación del Bi<sup>3+</sup> con diversos ácidos arilarsonicos y alquilarsonicos ocurre a pH muy ácidos y a pH = 1 ya es cuantitativa, pero en ningún caso determina la composición del producto precipitado.

Nakata y al. (29) estudian la precipitación del  $\text{Bi}^{3+}$  con diversos ácidos arilarsónicos, entre ellos el  $4\text{H}_3\text{NFA}$ . Se limita a señalar el pH de comienzo de precipitación y aquel para el que la precipitación es cuantitativa. Para el  $\text{Bi}^{3+}$  y el ácido  $4\text{H}_3\text{NFA}$  la precipitación comienza a una concentración de  $\text{HCl}$   $0,01 \text{ N}$  y es cuantitativa para una concentración  $0,004 \text{ N}$ .

En la industria farmacéutica se ha utilizado con fines terapéuticos el glicobiarsol que es una sal de  $\text{Bi}^{3+}$  y un ácido arilarsónico (109).

Dado que los únicos compuestos de  $\text{Bi}^{3+}$  con ácidos arilarsónicos que aparecen descritos en la bibliografía, contienen junto al anión del ácido grupos  $\text{OH}^-$ , se deduce que el pH del medio en que se verifica la precipitación deberá influir sobre la composición de los precipitados.

Para estudiar esta influencia del pH hemos realizado un estudio potenciométrico de las reacciones entre  $\text{BiCl}_3$  y el ácido  $4\text{H}_3\text{NFA}$ .

## VI.2. Valoraciones potenciométricas

### VI.2.1. Método operativo

El proceso de formación de compuestos entre un catión metálico y el ácido 4H3NFA representa el desplazamiento de -- los protones asociados al ácido. Este fenómeno irá acompañado de una variación en el pH de la disolución, cuya magnitud dependerá de la composición del compuesto formado. La comparación de las curvas de formación del ácido libre y del ácido en presencia de la sal metálica suministra abundante información sobre la estequiometría de los compuestos formados.

Para la realización de las valoraciones se ha utilizado el equipo valorador descrito en el apartado II.2.

Se han valorado en cada caso 25 c.c. de una disolución de ácido 4H3NFA aproximadamente 0,05 M en ausencia y en presencia de cantidades variables de  $\text{BiCl}_3$ .

El peso de  $\text{BiCl}_3$  fue calculado en cada caso para obtener disoluciones de concentración 0, 0,0166, 0,025, 0,033 y 0,05 M en  $\text{Bi}^{3+}$  de tal forma que las relaciones molares en las distintas valoraciones son:

$$\frac{\text{Bi}^{3+}}{\text{Ac. 4H3NFA}} = \frac{0}{1}; \frac{0,33}{1}; \frac{0,5}{1}; \frac{0,66}{1} \text{ y } \frac{1}{1}$$

Como reactivo valorante en todos los casos se ha utilizado KOH 1 M exenta de carbonatos, manteniendo la temperatura constante durante el proceso a  $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ .



### VI.2.2. Resultados y observaciones

Los datos experimentales de las distintas valoraciones se encuentran en la tabla VI.1. Como en todas las valoraciones se ha utilizado la misma cantidad de ácido, la tabla recoge el valor del pH frente a la relación moles  $\text{OH}^-$  a moles ácido 4H3NFA "a".

La figura VI.1. representa las curvas de valoración potenciométrica obtenidas en las que se representa el pH -- frente a "a" = moles  $\text{OH}^-$  / moles ácido 4H3NFA.

Dado que la concentración del ácido es aproximadamente 0,05 M, hemos utilizado la curva de valoración del ácido libre para determinar su concentración exacta. Si observamos la figura VI.1. vemos que la curva de valoración del ácido presenta tres puntos de inflexión que corresponden a la neutralización de los tres protones del ácido que nos permiten determinar la concentración del mismo.

Durante la realización de las potenciometrías se -- han anotado todas las variaciones que observábamos en las -- características de la disolución ( color, formación de precipitado, color del mismo, etc. ).

En la valoración del ácido se observan los cambios de color que ya se han indicado en el apartado IV.3.6.

En las valoraciones en presencia de  $\text{BiCl}_3$  se observa que cuando se añaden los primeros volúmenes de KOH se -- forma un precipitado de color amarillo claro que permanece a lo largo de toda la valoración. Los posibles cambios de -- color del mismo a pH mas altos no se pueden observar debido al color de la disolución del ácido 4H3NFA que a pH básicos

es roja.

Este precipitado es diferente del que se forma durante la adición de KOH a una disolución de  $\text{BiCl}_3$ , que es, de color blanco.

TABLA VI.1.

Datos experimentales de las valoraciones potenciométricas de 25 c.c. de ácido 4H3NFA 0,0498 M y cantidades variables de BiCl<sub>3</sub> con KOH 1M.

$a = \frac{\text{mol. OH}^-}{\text{mol. áci.}}$	$\frac{\text{Bi}}{4\text{H3NFA}} = \frac{0}{1}$	$\frac{\text{Bi}}{4\text{H3NFA}} = \frac{0,33}{1}$	$\frac{\text{Bi}}{4\text{H3NFA}} = \frac{0,5}{1}$
	pH	pH	pH
0,0	2,31	1,70	1,56
0,1	2,42	1,79	1,60
0,2	2,56	1,81	1,62
0,3	2,73	1,85	1,65
0,4	2,90	1,92	1,70
0,5	3,06	2,00	1,73
0,6	3,21	2,12	1,78
0,7	3,42	2,27	1,84
0,8	3,66	2,43	1,93
0,9	3,96	2,62	2,02
1,0	4,40	2,81	2,18
1,1	4,82	2,99	2,33
1,2	5,11	3,21	2,55
1,3	5,32	3,42	2,73
1,4	5,53	3,78	2,97
1,5	5,70	4,15	3,20
1,6	5,89	4,63	3,46
1,7	6,10	4,99	3,84
1,8	6,31	5,23	4,30
1,9	6,66	5,44	4,79
2,0	7,32	5,65	5,10
2,1	7,92	5,81	5,34
2,2	8,25	6,01	5,56
2,3	8,48	6,23	5,77
2,4	8,68	6,50	5,95
2,5	8,85	6,83	6,15

TABLA VI.1. (Continuación)

$a = \frac{\text{mol. OH}^-}{\text{mol. áci.}}$	$\frac{\text{Bi}}{4\text{H3NFA}} = \frac{0}{1}$	$\frac{\text{Bi}}{4\text{H3NFA}} = \frac{0,33}{1}$	$\frac{\text{Bi}}{4\text{H3NFA}} = \frac{0,5}{1}$
	pH	pH	pH
2,6	9,03	7,33	6,38
2,7	9,23	7,80	6,65
2,8	9,46	8,11	6,97
2,9	9,83	8,38	7,40
3,0	10,80	8,56	7,80
3,1	11,83	8,72	8,12
3,2	12,14	8,90	8,35
3,3	12,31	9,08	8,54
3,4	12,42	9,28	8,70
3,5	12,53	9,57	8,89
3,6	12,59	9,93	9,02
3,7	12,66	11,02	9,20
3,8	12,70	11,83	9,41
3,9	12,74	12,10	9,70
4,0	12,80	12,28	10,33
4,1	---	---	11,48
4,2	---	---	11,93
4,3	---	---	12,16
4,4	---	---	12,31
4,5	---	---	12,41
4,6	---	---	12,51
4,7	---	---	12,57
4,8	---	---	12,62
4,9	---	---	12,68
5,0	---	---	12,74

TABLA VI.1. (Continuación)

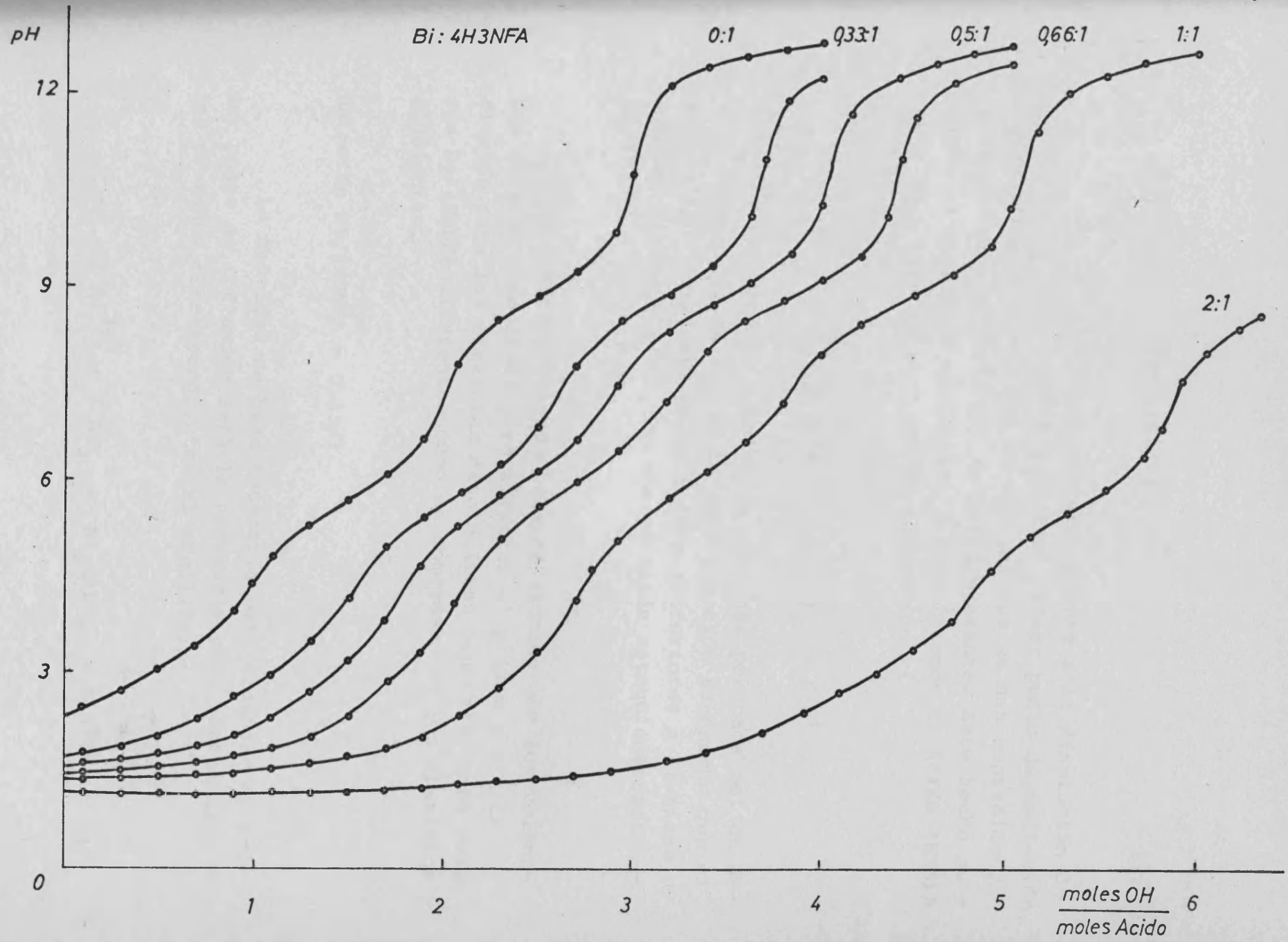
$a = \frac{\text{mol. OH}^-}{\text{mol. áci.}}$	$\frac{\text{Bi}}{4\text{H3NFA}} = \frac{0,66}{1}$	$\frac{\text{Bi}}{4\text{H3NFA}} = \frac{1}{1}$
	pH	pH
0,0	1,43	1,34
0,1	1,47	1,37
0,2	1,49	1,38
0,3	1,51	1,39
0,4	1,53	1,40
0,5	1,56	1,41
0,6	1,59	1,42
0,7	1,62	1,43
0,8	1,68	1,45
0,9	1,71	1,48
1,0	1,77	1,50
1,1	1,83	1,52
1,2	1,92	1,55
1,3	2,01	1,59
1,4	2,20	1,62
1,5	2,38	1,68
1,6	2,60	1,73
1,7	2,85	1,81
1,8	3,09	1,91
1,9	3,37	2,01
2,0	3,71	2,18
2,1	4,30	2,36
2,2	4,79	2,56
2,3	5,10	2,79
2,4	5,34	3,04
2,5	5,60	3,31
2,6	5,79	3,63
2,7	5,98	4,14
2,8	6,17	4,65
2,9	6,39	5,02

TABLA VI.1. (Continuación)

$a = \frac{\text{mol. OH}^-}{\text{mol. áci.}}$	$\frac{\text{Bi}}{4\text{H3NFA}} = \frac{0,66}{1}$	$\frac{\text{Bi}}{4\text{H3NFA}} = \frac{1}{1}$
3,0	6,63	5,31
3,1	6,93	5,55
3,2	7,30	5,75
3,3	7,69	5,94
3,4	8,02	6,16
3,5	8,30	6,41
3,6	8,48	6,62
3,7	8,62	6,88
3,8	8,78	7,22
3,9	8,93	7,67
4,0	9,11	7,98
4,1	9,25	8,20
4,2	9,48	8,42
4,3	9,83	8,57
4,4	10,70	8,73
4,5	11,67	8,88
4,6	12,03	9,05
4,7	12,20	9,21
4,8	12,31	9,39
4,9	12,41	9,65
5,0	12,49	10,21
5,1	---	11,30
5,2	---	11,71
5,3	---	12,07
5,4	---	12,22
5,5	---	12,35
5,6	---	12,43
5,7	---	12,51
5,8	---	12,58
5,9	---	12,62
6,0	---	12,69

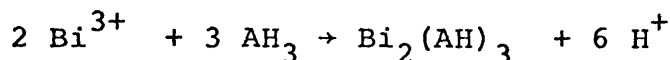


FIG VI.1



### VI.2.3. Interpretación

En la valoración correspondiente a la disolución de relación  $\text{Bi}^{3+}/\text{Ac. 4H3NFA}$  0,66/1 el primer punto de inflexión corresponde a un volumen de KOH tal que se han consumido 2 moles de  $\text{OH}^-$  por cada mol de ácido presente. Este hecho sugiere el siguiente equilibrio ( formularemos el ácido 4H3NFA como  $\text{AH}_3$ , para señalar que es triprótico ):

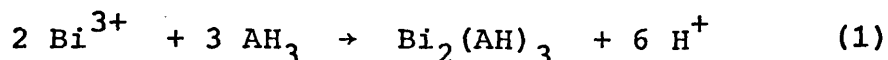


reacción que produce 2 moles de protones por cada mol de ácido consumido. En virtud de esta reacción suponemos que el precipitado existente en pH ácidos (inferiores a 4) tiene una composición  $\text{Bi}_2(\text{AH})_3$  con una relación estequiométrica  $\text{Bi}/4\text{H3NFA} = 2/3 = 0,66$ .

Esta interpretación esta de acuerdo con los volúmenes de base necesarios para alcanzar el primer punto de inflexión para las distintas disoluciones con relaciones molares  $\text{Bi}/4\text{H3NFA}$  diferentes como se comprueba en los apartados siguientes.

Relación  $\text{Bi}/4\text{H3NFA} = 0,33/1$

La cantidad de base necesaria para alcanzar el primer punto de inflexión será la necesaria para neutralizar los protones correspondientes al equilibrio:





y puesto que hay un exceso de ácido, además se necesitará neutralizar el primer protón del ácido correspondiente a:

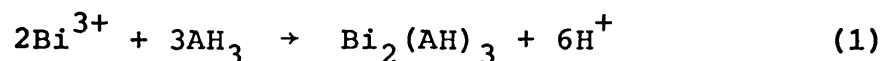


ya que el primer punto de inflexión siempre se presenta a un pH inferior al correspondiente a la segunda desprotonación del ácido.

El equilibrio (1) requiere 3 moles de  $\text{OH}^-$  por mol de  $\text{Bi}^{3+}$  y puesto que la relación  $\text{Bi}^{3+}/4\text{H}_3\text{NFA}$  es  $1/3$ , se necesitará 1 mol de  $\text{OH}^-$  por mol de ácido. El exceso de ácido lo podemos calcular a partir del equilibrio (1) y es de 0,5 moles y estas serán las moles de  $\text{OH}^-$  necesarias para el equilibrio (2). En total se requieren 1,5 moles  $\text{OH}^-/\text{mol}$  ácido. Experimentalmente se comprueba que el primer punto de inflexión ocurre a 1,55 moles/ $\text{OH}^-/\text{mol}$  ácido, cantidad que prácticamente coincide con la teórica.

Relación  $\text{Bi}/4\text{H}_3\text{NFA} = 0,5/1$

De la misma forma que en el caso anterior, el punto de inflexión corresponderá a los equilibrios



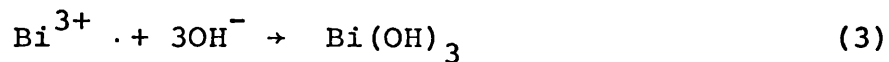
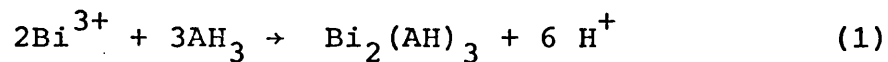
y al exceso de ácido



El equilibrio (1) requiere 1,5 moles  $\text{OH}^-$  y puesto que hay 0,25 moles de ácido en exceso, en total se necesitarán  $1,5+0,25 = 1,75$  moles  $\text{OH}^-/\text{mol}$  ácido para llegar al primer punto de inflexión. En la figura podemos observar - varque el primer punto de inflexión se alcanza cuándo se han consumido 1,80 moles  $\text{OH}^-$ . Valor muy próximo al teórico.

Cuando las disoluciones tienen una cantidad de  $\text{Bi}^{3+}$  superior a la relación 0,66/1, no se puede establecer el equilibrio correspondiente a la disociación del ácido, puesto que no hay ácido en exceso, sino que por el contrario hay exceso de ión metálico.

En este caso los equilibrios que conducen al primer punto de inflexión son los siguientes:



y habría que tener en cuenta además del equilibrio (3) los equilibrios de formación de productos de hidrólisis del  $\text{BiCl}_3$  (oxicloruro), ya que una vez eliminado el ácido  $4\text{H}_3\text{NFA}$  por precipitación el sistema queda formado por una disolución de  $\text{BiCl}_3$  que se alcaliniza y el equilibrio (3) sería el producto de la transformación final de los precipitados en presencia de suficientes  $\text{OH}^-$ .

Si sólo tenemos en cuenta los equilibrios (1) y (3) para alcanzar el primer punto de inflexión en la curva de valoración de la disolución  $\text{Bi}/4\text{H}_3\text{NFA} = 1/1$  el equilibrio (1) requiere 2 moles  $\text{OH}^-$  y el (3) necesita 1 mol  $\text{OH}^-$ , por lo que en total se necesitan 3 moles  $\text{OH}^-/\text{mol}$  ácido. Experimentalmente se alcanza el primer punto de inflexión cuando se han consumido solamente 2,8 moles  $\text{OH}^-/\text{mol}$  ácido. La diferencia entre ambos valores debe atribuirse a la precipitación de oxicloruros, comentada anteriormente.

A partir del segundo punto de inflexión correspondiente a la neutralización del segundo protón del ácido no es posible deducir equilibrios válidos para todas las curvas de valoración. El motivo de esto hay que buscarlo en la posible hidrólisis de los productos previamente precipitados o a la precipitación de nuevos productos de hidrólisis. Si los equilibrios de hidrólisis son procesos lentos,

durante el tiempo que tarda la valoración no se alcanza el equilibrio y por tanto el grado de hidrólisis queda indeterminado, impidiendo de esta forma el definir unas ecuaciones que nos determinen los equilibrios que tienen lugar en disolución.

Una confirmación de la existencia de procesos de hidrólisis se puede observar a través del tercer punto de inflexión. Podemos comprobar que las curvas de valoración, a partir de pH 8,5, presentan la misma forma lo que sugiere que independientemente de las relaciones Bi/4H3NFA utilizadas y de los distintos precipitados formados, para estos valores del pH, parece ser que los compuestos se rompen, formándose  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  y quedando el anión  $\text{AH}^-$  en disolución y este es el responsable del tercer punto de inflexión.

#### IV.2.4. Síntesis y análisis

En las valoraciones potenciométricas se ha observado la formación de un precipitado para valores de pH inferiores a 4, que de acuerdo con la interpretación dada, tiene la composición  $\text{Bi}_2(4\text{H3NFA})_3$ . Para confirmar esta estequiometría y estudiar las propiedades del citado compuesto, hemos procedido a su síntesis y análisis.

El método seguido para la preparación es:

Se toman 10 cc. de 4H3NFA 0,05 M y se le agregan 33 cc. de  $\text{BiCl}_3$  0,05M, añadiendo a la disolución total KOH 1M hasta que el pH alcance el valor de 2,5. El precipitado formado es de color amarillo claro, de caracter gelatinoso. Se filtra sobre placa del n° 4 y se lava con agua, secando finalmente en la estufa a 105-110°C hasta peso constante, y se analiza.

El análisis del contenido en bismuto se realizó gravimétricamente con dimetilglioxima (apartado III.3.1.) y el ácido 4H3NFA se analizó colimétricamente (apartado III.1.2.)

La media de los resultados de los análisis es:

Bismuto ..... 34,7%

4H3NFA ..... 65,5%

Relación molar Bi/4H3NFA ... 0.661

Vemos pues, que los resultados del análisis nos confirman las hipótesis formuladas en la interpretación de las curvas de valoración.

Este resultado no es coincidente con el dado por - Sharma (28), aún a pesar de que los ácidos arsónicos son distintos. Si bien ese mismo autor indica que a pH mas ácidos los resultados de los análisis son bajos.

### VI.3. Precipitación y caracterización

En la bibliografía encontramos que Majumdar (8) obtiene un compuesto de estequiometría 1/1 para la precipitación del bismuto con ácido FA a pH mas básicos. Asimismo - Sharma (28) para la precipitación del  $\text{Bi}^{3+}$  con ácido 2-nitro-fenilarsónico obtiene la misma estequiometría.

Como ya hemos visto en las valoraciones potenciométricas, cuando el pH es superior a 4 no se puede interpretar la naturaleza de los precipitados formados; por lo que es posible la formación de un compuesto de estequiometría 1/1, que las valoraciones potenciométricas no nos ponen de manifiesto.

De acuerdo con los datos de Majumdar y Sharma el compuesto 1/1 debe presentar un grupo  $\text{OH}^-$  unido al  $\text{Bi}^{3+}$ , lo que indica que el  $\text{Bi}^{3+}$  ha debido sufrir un proceso de hidrólisis. Como el compuesto 2/3 que ya hemos obtenido no presenta grupos  $\text{OH}^-$  unidos al  $\text{Bi}^{3+}$  y se obtiene a pH mas bajos, resulta razonable suponer que la composición del precipitado varía - en función del pH al que se realiza la precipitación.

### VI.3.1. Método preparativo y análisis

Hemos realizado un estudio de la composición de los precipitados segun el pH de preparación a temperatura ambiente. El método que hemos seguido para la precipitación es el descrito por Nakata y al. (29) que básicamente concuerda con el utilizado para la síntesis del compuesto 2/3 (apartado -- VI.2.4.) y que es el siguiente:

En un vaso donde hay 100 c.c. de la disolución de ácido 4H3NFA aproximadamente 0,05 M. se añade HCl concentrado hasta que el pH es 0,7-0,8 (concentración de HCl 0,1 N). Se agregan entonces 33 c.c. de una disolución de  $\text{BiCl}_3$  aproximadamente 0,05 M a la que se le ha añadido el HCl necesario para evitar la precipitación de sales básicas de  $\text{Bi}^{3+}$ . La relación inicial  $\text{Bi}^{3+}/4\text{H3NFA}$  es de 1/3. El pH de la disolución permanece prácticamente constante y así tenemos una disolución transparente con un ligero color amarillo (debido al 4H3NFA), en la que la concentración del catión metálico es aproximadamente 0,0125 M. En estas condiciones se va añadiendo gota a gota una disolución de  $\text{NH}_3$  2,7 N hasta alcanzar el pH de precipitación deseado.

En aquellos casos en los que se necesitaron pH de -- precipitación superiores a 9 se utilizó para alcalinizar el medio una disolución de KOH 4N.

Los precipitados formados presentan caracter gelatinoso y su color varía según el pH de precipitación al que se hayan obtenido, al igual que sucede con las disoluciones de ácido 4H3NFA, que pasan de color amarillo claro a rojo intenso al aumentar el pH. A pH muy ácidos (1 ó 2) presentan color amarillo claro que pasa a naranja para pH neutros o débilmente ácidos (6 ó 7) y finalmente para pH básicos (10 ó superiores) es de color rojo intenso.

Se agita el precipitado obtenido en sus aguas madres durante media hora y finalmente se filtra sobre placa porosa del número 4, lavando a continuación con agua hasta que las aguas de lavado no contengan cloruros. Los productos que precipitan contienen cloruros (son hidroxicloruros) que pierden el  $\text{Cl}^-$  lentamente y mucho después de haber eliminado el ácido 4H3NFA retenido por el precipitado y que es quien origina el color de las primeras aguas de lavado, por lo que el proceso de lavado debe continuarse hasta la ausencia de cloruros. El proceso de lavado es importante para poder obtener un producto de peso constante al secarlo. El producto así obtenido se seca en la estufa a 105-110°C hasta peso constante (24 horas son suficientes) y se analiza.

Para el análisis de los productos se utilizaron dos procedimientos diferentes.

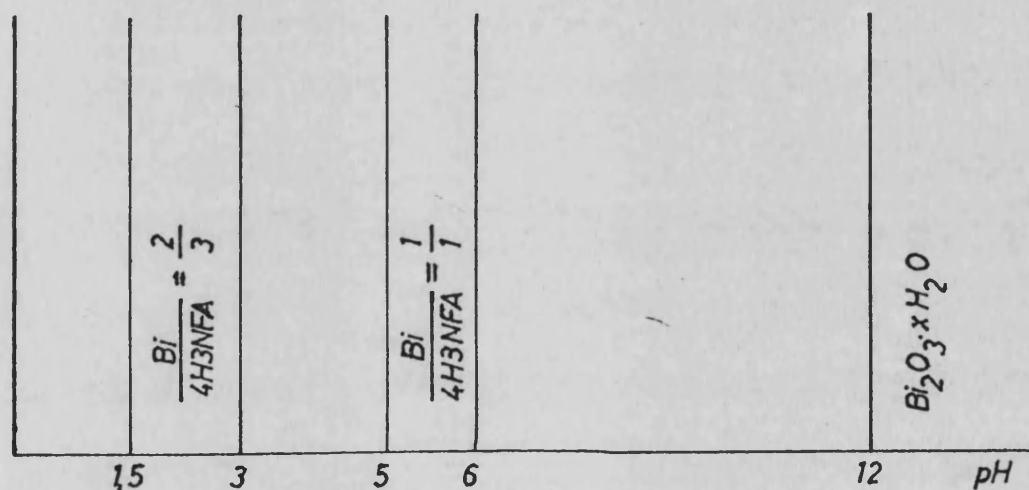
Para los productos precipitados a pH inferiores a 10, el análisis de  $\text{Bi}^{3+}$  se realizó gravimétricamente con dimetilglioxima y el análisis del 4H3NFA se realizó colorimétricamente a 415 nm. (apartado III).

Para el análisis de los precipitados obtenidos a pH superiores a 10, el método consiste en la descomposición del producto con  $\text{HNO}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  llevando el producto hasta sequedad. El residuo se disuelve en  $\text{HCl}$  y en esta disolución se valora el  $\text{Bi}^{3+}$  con EDTA y el As(V) por adición de KI y

posterior análisis del  $I_2$  liberado con  $S_2O_3^{=}$ . Los métodos de análisis se encuentran descritos en la parte III.

### VI.3.2. Resultados

De acuerdo con los análisis de los precipitados a distintos pH podemos construir una figura que nos da la relación estequiométrica metal/ácido en función del pH. En ella se pueden observar las zonas ideales de pH de precipitación de los compuestos puros de  $Bi^{3+}$  y ácido 4H3NFA.



A continuación se da la composición de los precipitados según los pH de precipitación.

#### i) pH de precipitación inferior a 1,5

En este rango de precipitado no hay formación de precipitado. Por evaporación del disolvente de estas disoluciones cristaliza un producto de color amarillo. El análisis de dichos cristales demostró que eran de ácido 4H3NFA.

ii) pH de precipitación entre 1,5 y 2,5

A pH 1,5 se inicia la precipitación del  $\text{Bi}^{3+}$  con el ácido 4H3NFA, pero la precipitación del  $\text{Bi}^{3+}$  no es cuantitativa hasta que no se alcanza un pH de 2,5. El precipitado es de color amarillo claro y los análisis de  $\text{Bi}^{3+}$  y de ácido 4H3NFA dan los siguientes resultados:

<u>pH</u>	<u>Bi%(peso)</u>	<u>4H3NFA%(peso)</u>	<u>Relac. molar Bi/4H3NFA</u>
1,5	32,5	66,1	0,620
2,5	34,4	64,2	0,668
2,5	33,3	67,2	0,659

A partir de estos datos se observa que la relación molar Bi/4H3NFA es 2/3.

Este resultado confirma la aparición de un compuesto de estequiometría 2/3 como ya se había interpretado en las valoraciones potenciométricas.

Este compuesto presenta una estequiometría análoga al obtenido por Kublanovskii y Posigun (39) en su estudio del  $\text{Tl}^{3+}$  y el ácido 4H3NFA.

iii) pH de precipitación entre 5 y 6

Hemos realizado la precipitación dentro de este intervalo de pH ya que Majumdar (8) y Sharma (28) indican que en estas condiciones de pH y usando un tampón acético-acetato obtienen el compuesto hidrolizado de composición estequiométrica 1/1.

El precipitado que se obtiene para estos valores de pH presenta color rojo naranja y la precipitación del  $\text{Bi}^{3+}$  al igual que para todas las precipitaciones a pH superior a



2,5 es cuantitativa. La media de los análisis efectuados nos da los siguientes resultados:

<u>pH</u>	<u>Bi%(peso)</u>	<u>4H3NFA%(peso)</u>	<u>Rel. molar Bi/4H3NFA</u>
5,5	43,2	56,1	0,972
6,0	43,6	56,3	0,995

Podemos comprobar que en estas condiciones precipita un producto que confirma la formación del compuesto de estequiometría 1/1.

iv) pH de precipitación entre 3 y 5

A la vista de los resultados obtenidos, se pensó si el cambio de estequiometría, tendría lugar a un pH determinado o si por el contrario la hidrólisis iba aumentando con el pH. Para comprobar esto se realizaron una serie de precipitaciones en esta zona de pH.

Los precipitados obtenidos pasan de color amarillo a color naranja al igual que ocurre con el ácido 4H3NFA al aumentar el pH. Los análisis efectuados nos dan los siguientes resultados:

<u>pH</u>	<u>Bi%(peso)</u>	<u>4H3NFA%(peso)</u>	<u>Rel. molar Bi/4H3NFA</u>
3,0	34,8	63,0	0,69
3,2	35,9	63,1	0,71
3,4	36,6	62,6	0,73
3,6	38,0	60,8	0,78
3,8	38,4	60,0	0,80
4,0	38,8	59,1	0,82
4,2	39,7	57,6	0,86
4,4	40,9	58,0	0,88
4,6	41,2	57,4	0,90
4,8	42,7	57,9	0,92
5,0	43,3	56,1	0,96

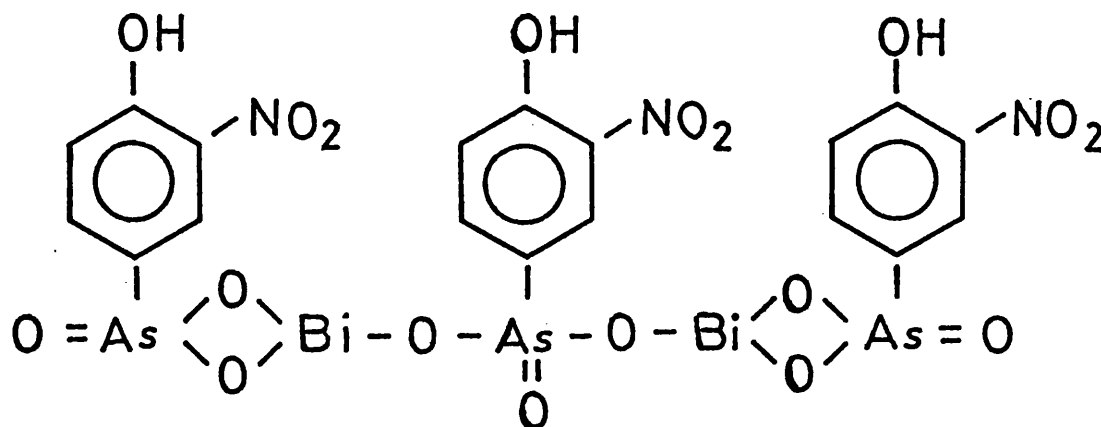
En esta tabla podemos ver que en el intervalo de pH entre 3 y 5 no precipita ningún producto de composición definida, sino que precipitan productos de composición intermedia. En todo el rango de pH la precipitación del  $\text{Bi}^{3+}$  es cuantitativa.

v) pH de precipitación superior a 6

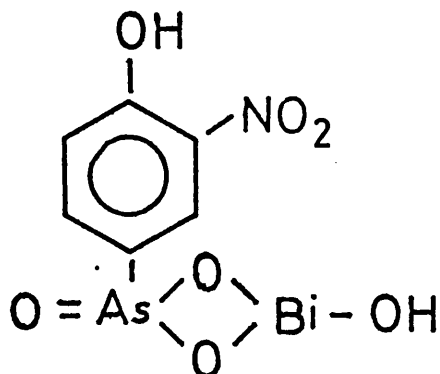
Para pH de precipitación superior a 6, el precipitado se va hidrolizando lenta y continuamente, aumentando su contenido en grupos  $\text{OH}^-$  y disminuyendo la cantidad de  $4\text{H3NFA}$ . Así para el precipitado obtenido a  $\text{pH} = 12$  el análisis dá un contenido del 75% en bismuto y del 10% en  $4\text{H3NFA}$  lo que representa una relación molar  $\text{Bi}/4\text{H3NFA} = 9/1$ .

Se puede observar en las curvas de valoración potenciométrica que la parte superior de la curva a  $\text{pH} = 9$ , cuando se produce el tercer punto de equivalencia del ácido, es muy semejante en todos los casos, como si en todas ellas todo el ácido  $4\text{H3NFA}$  estuviese en la disolución.

En resumen, hemos obtenido dos compuestos de  $\text{Bi}^{3+}$  y ácido  $4\text{H3NFA}$ , ninguno de los cuales ha sido descrito anteriormente. A  $\text{pH} = 2,5$  se tiene un compuesto cuya relación estequiométrica  $\text{Bi}/4\text{H3NFA} = 0,66 = 2/3$ . De acuerdo con la fórmula propuesta por Kublanowskii (39) para el producto de  $\text{Tl}^{3+}$  y ácido  $4\text{H3NFA}$ , para el obtenido por nosotros proponemos la fórmula:



Para valores superiores del pH (5,5-6) hemos obtenido otro compuesto con una relación estequiométrica -----  $\text{Bi}/4\text{H}_3\text{NFA} = 1/1$ , que es semejante a lo obtenido por Majumdar (8) en su estudio del  $\text{Bi}^{3+}$  y ácido FA, y al obtenido por --- Sharma: (28) entre el ácido 2-nitrofenilarsónico y el mismo catión. De acuerdo con estos dos autores la fórmula del compuesto que precipita a  $\text{pH} = 5,5-6$  es:



Puede observarse que este segundo producto, que precipita a pH más básicos que el primero es un hidroxocompuesto de  $\text{Bi}^{3+}$ .

#### VI.4. Precipitación en caliente (a ebullición)

Puesto que la transformación de una estequiometría a otra en los productos obtenidos a temperatura ambiente se debe a un aumento de la hidrólisis del  $\text{Bi}^{3+}$  al aumentar el pH, se pensó que un aumento de la temperatura nos conduciría a un aumento de la hidrólisis y por consiguiente se podría obtener el compuesto hidrolizado para pH más ácidos. Este comportamiento sería similar a lo observado en el caso del  $\text{Sn(IV)}$  y ácido  $4\text{H}_3\text{NFA}$ .

##### VI.4.1. Método operativo

Para realizar este estudio se trabaja del modo antes indicado salvo que una vez alcanzado el pH deseado se calienta el producto a ebullición durante un período de tiempo determinado y se deja reposar mientras se enfría, realizando

la filtración del precipitado cuando se encuentra a temperatura ambiente. El procedimiento de lavado y secado es el mismo que el realizado con la precipitación a temperatura ambiente.

#### VI.4.2. Resultados

##### i) pH de precipitación 2,5

La media de los resultados obtenidos en los análisis de los precipitados y el tiempo que ha estado a ebullición el producto son los siguientes:

<u>Tiempo de ebullición</u>	<u>Bi %</u>	<u>4H3NFA %</u>	<u>Rel.molar Bi/4H3NFA</u>
0 minutos	35,1	63,5	0,69
5 minutos	38,7	59,1	0,82
15 minutos	43,9	52,4	1,03

Por consiguiente vemos que cuando la precipitación se efectúa a pH = 2,5, y el período de ebullición es suficientemente largo (15 minutos) ya se obtiene el producto de composición 1/1. Para períodos de ebullición inferiores se obtiene el producto con diferentes grados de hidrólisis.

##### ii) pH de precipitación 5,5

Los resultados de los análisis cuando la precipitación se efectúa a pH = 5,5 para un tiempo de ebullición de 0 minutos nos dá un 44,4 % de Bi y 55,6 % de 4H3NFA, lo que nos dá una relación estequiométrica Bi/4H3NFA = 1/1. Puede observarse que a pH = 5,5 la ebullición no modifica la composición del precipitado.

### VI.5. Influencia del anión presente en la composición del precipitado

Hasta ahora el compuesto de bismuto que hemos empleado para las precipitaciones es el cloruro, y el ácido utilizado para acidificar era el HCl. En estas condiciones la precipitación del bismuto es cuantitativa a partir de pH = 2,5 tanto en los casos en que se opera a temperatura ambiente como en los casos en que se opera a ebullición. En estas condiciones resultaba un hecho sorprendente observar que Majumdar (8) señala que la presencia de cloruros interfiere en la precipitación del  $\text{Bi}^{3+}$  con ácido FA dando resultados bajos y -- siendo el pH de precipitación utilizado superior a 5.

#### VI.5.1. Método operativo

Para observar la influencia del anión en la composición del precipitado hemos utilizado el  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ , que es el compuesto que utiliza Majumdar. Para acidular empleamos  $\text{HNO}_3$  en lugar de HCl. Todos los demás factores en la precipitación, lavado y secado del precipitado fueron los mismos que en los casos anteriores.

#### VI.5.2. Resultados

Los resultados que se obtienen para la precipitación efectuada a temperatura ambiente son los siguientes:

pH	Bi %	4H3NFA %	Rel. molar Bi/4H3NFA
0,7	34,8	66,0	0,66
2,5	34,4	64,0	0,67
3,5	37,4	61,3	0,76
5,5	42,0	53,0	0,99

Los resultados obtenidos en este caso son del mismo orden que operando en presencia de cloruros en cuanto a la

composición del precipitado, si bien hay una diferencia en cuánto al pH al cuál la precipitación es cuantitativa. En presencia de nitratos la precipitación es cuantitativa a  $\text{pH} = 0,7$ , es decir a pH mucho más ácido que en presencia de cloruros, en cuyo caso se requiere un  $\text{pH} = 2,5$  para la precipitación cuantitativa.

Si las precipitaciones se efectúan en caliente (a ebullición) los resultados que se obtienen son los mismos que cuando se trabaja en presencia de cloruros.

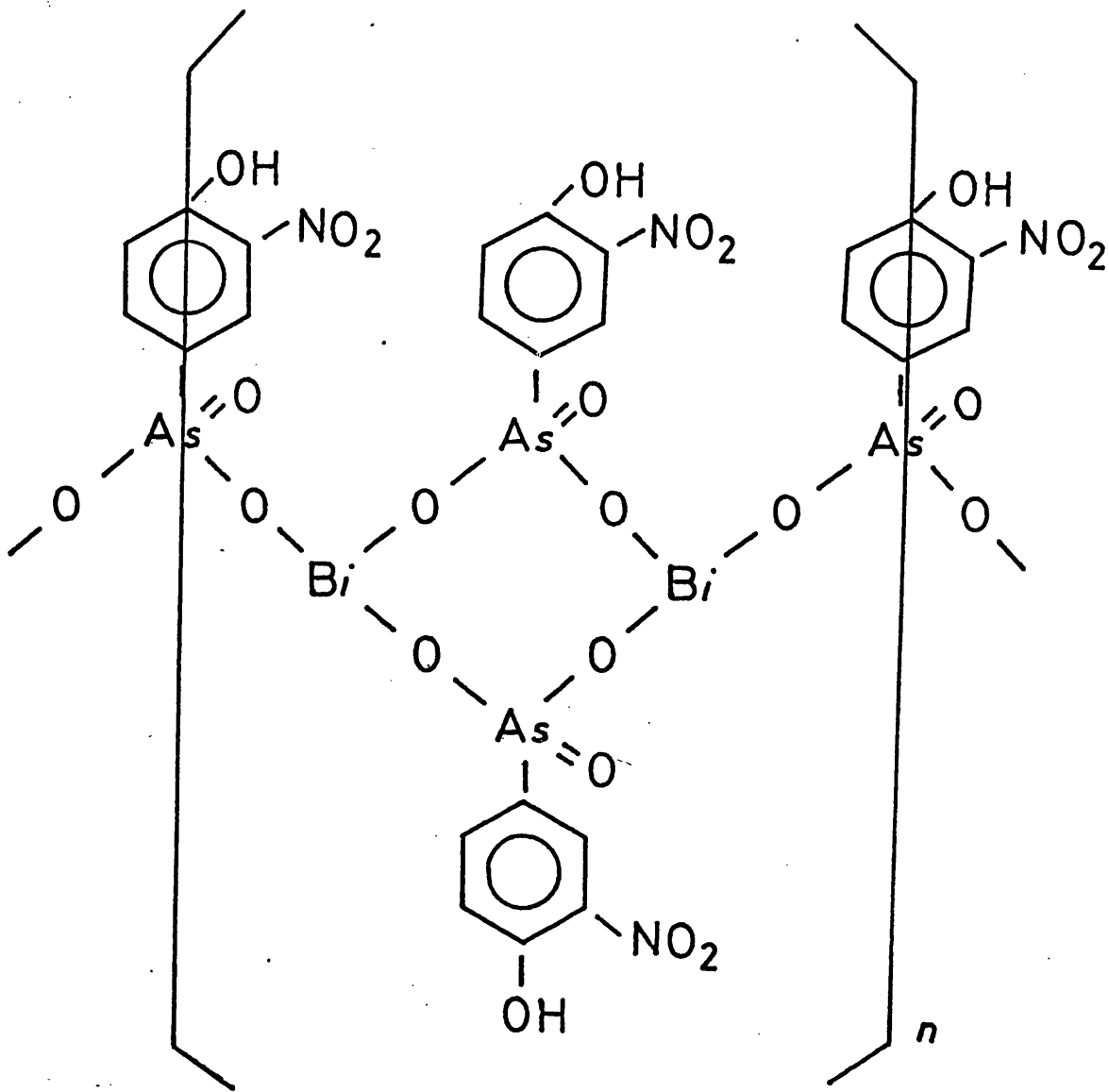
## VI.6. Propiedades de los compuestos

### VI.6.1. Compuesto $\text{Bi}_2(4\text{H3NFA})_3$

El compuesto obtenido presenta aspecto pulverulento y es de color amarillo claro. Cuando se observa al microscopio se comprueba la existencia de cristales como se aprecia en la fotografía.

El producto es insoluble en la mayor parte de los disolventes orgánicos más frecuentes, entre ellos, metanol, etanol, n-butanol, acetona, acetilacetona, benceno, diclorometano y fosfato de tributilo. El producto es ligeramente soluble en DMSO y dimetilformamida y se disuelve fácilmente en HCl 1N con ruptura del compuesto en sus iones como indica el espectro UV-VIS. También se disuelve en una disolución de tartrato sódico al 20%, aunque muy lentamente. En este caso la disolución supone la ruptura del compuesto con formación de tartrato-complejos de  $\text{Bi}^{3+}$  y dejando libre el anión del ácido 4H3NFA.

Todo ello sugiere que es producto de naturaleza polímera como los obtenidos por Sandhu (50-51), Manhas (54) y Cunningham (55) para las sales de otros ácidos arilarsónicos, con los grupos  $\text{AsO}_3^-$  actuando de puente en la estructura, tal como la que se indica en la figura.





#### VI.6.1.1. Espectro IR

Se ha registrado el espectro del producto que precipita a pH = 2,5 de composición  $\text{Bi}_2(4\text{H3NFA})_3$ , después de haber sido desecado en la estufa a 110°C durante 48 horas.

El espectro se obtuvo mediante un espectrofotómetro de doble haz Philips Modelo SP-2000, con el producto sólido en forma de pastilla con KBr.

El espectro se ha representado en la Figura VI.2.

Como podemos observar presenta numerosas bandas y para su interpretación tendremos en cuenta las asignaciones efectuadas para las vibraciones del ácido 4H3NFA que se encuentran en el apartado IV.3.5. Del espectro nos interesa únicamente las bandas que se han modificado por la coordinación del  $\text{Bi}^{3+}$ .

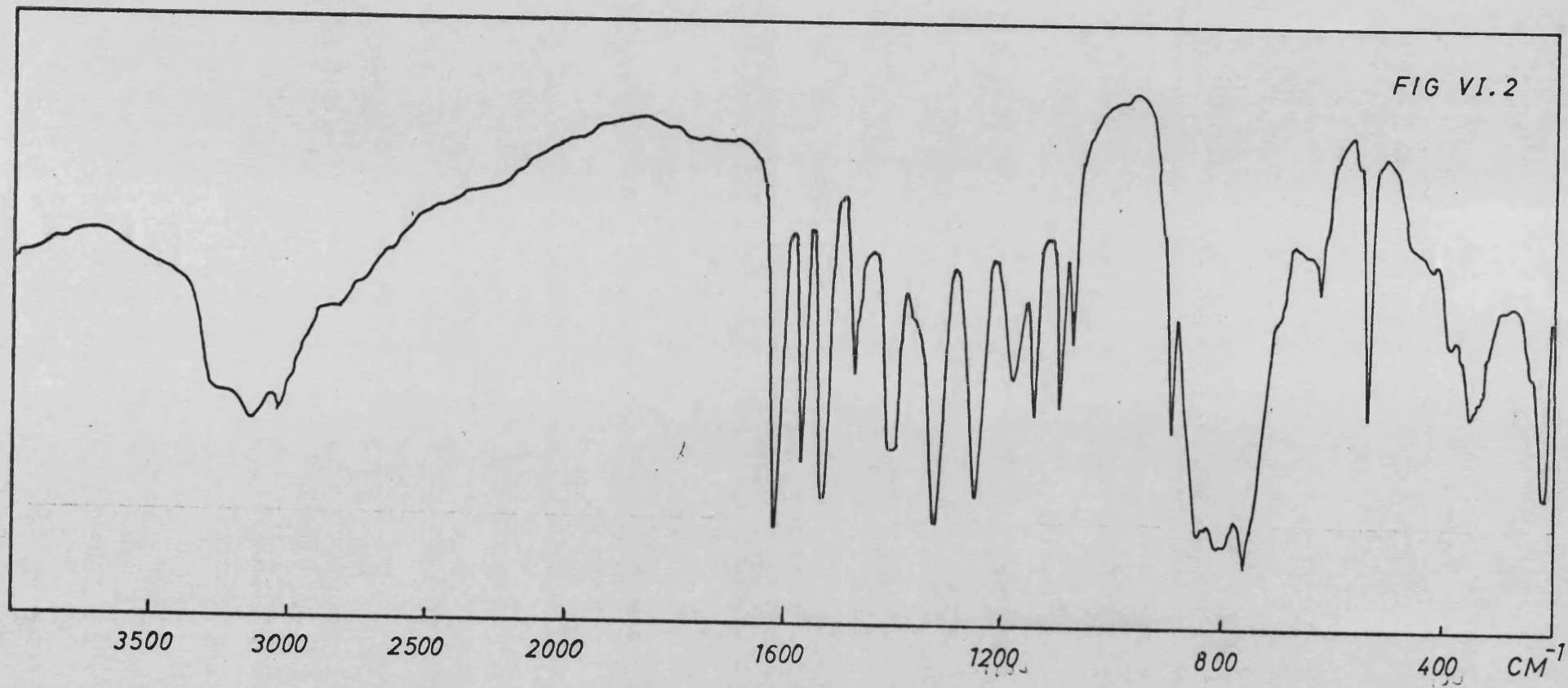
Es de esperar que la coordinación del  $\text{Bi}^{3+}$  tenga lugar a través de los oxígenos del grupo arsónico, como se puede observar en las estructuras propuestas para otros compuestos de ácidos arsónicos descritas en la bibliografía. Por ello vamos a concretarnos en las variaciones que afectan al grupo arsónico.

En el ácido aparecen las bandas denominadas A y B correspondientes a vibraciones stretching de los grupos  $\text{OH}^-$  del radical  $-\text{As}(\text{O})(\text{OH})_2$ . Estas bandas se presentan a 2800  $\text{cm}^{-1}$  la A y la banda B en forma de doblete a 2390-2310  $\text{cm}^{-1}$ . Si observamos el espectro IR del compuesto  $\text{Bi}_2(4\text{H3NFA})_3$  vemos que no aparecen lo que muestra que los OH no se encuentran en el compuesto; este hecho debe ser interpretado como que el  $\text{Bi}^{3+}$  se ha coordinado con los oxígenos y se han perdido los protones.

Queremos destacar que la vibración stretching del -OH fenólico que en el ácido libre aparece a  $3260 \text{ cms}^{-1}$ , en el espectro del compuesto sigue apareciendo aunque desplazada a  $3150 \text{ cms}^{-1}$ . Esto indica, en primer lugar que el grupo fenólico no se ha desprotonado y en segundo lugar que se ha modificado, bien por formación de nuevos enlaces por puente de hidrógeno o bien porque ese grupo se encuentra coordinado al  $\text{Bi}^{3+}$ .

En el ácido asignamos 2 bandas en la zona de  $800 \text{ -- cms}^{-1}$  a las vibraciones del grupo  $-\text{As} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ : una banda debida a la vibración simétrica a  $770 \text{ cms}^{-1}$  y otra debida a la vibración asimétrica a  $840 \text{ cms}^{-1}$ . En el espectro del compuesto la zona de  $750$  a  $900 \text{ cms}^{-1}$  está muy modificada con respecto a la del ácido. La banda que aparece a  $760 \text{ cms}^{-1}$  corresponde a la vibración simétrica del grupo  $-\text{As} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix}$  y la banda a  $810 \text{ cms}^{-1}$  debida a la vibración asimétrica del mismo grupo. La ancha banda que aparece a  $800\text{-}820 \text{ cms}^{-1}$  la asignamos a vibraciones del grupo  $\text{Bi} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ .

FIG VI.2

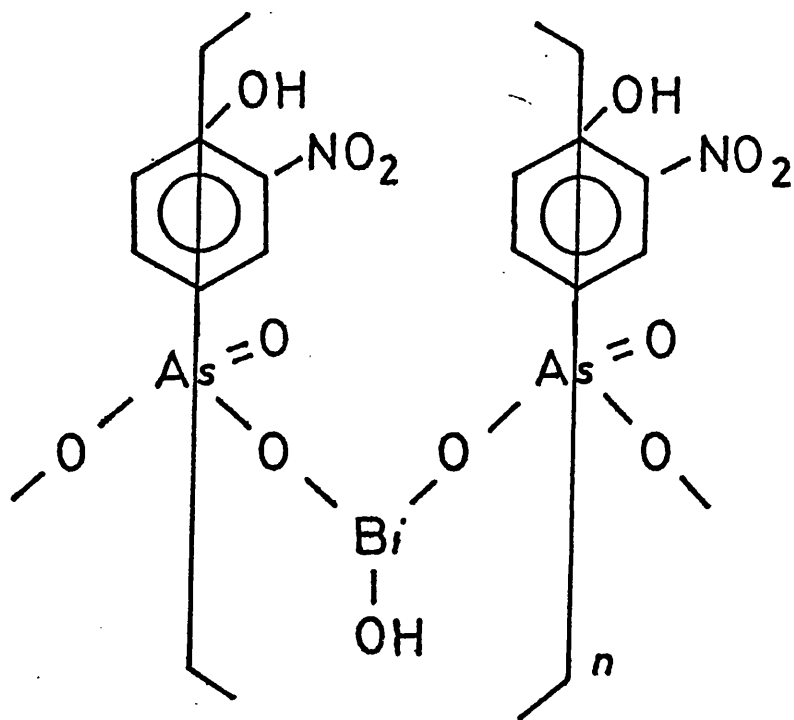


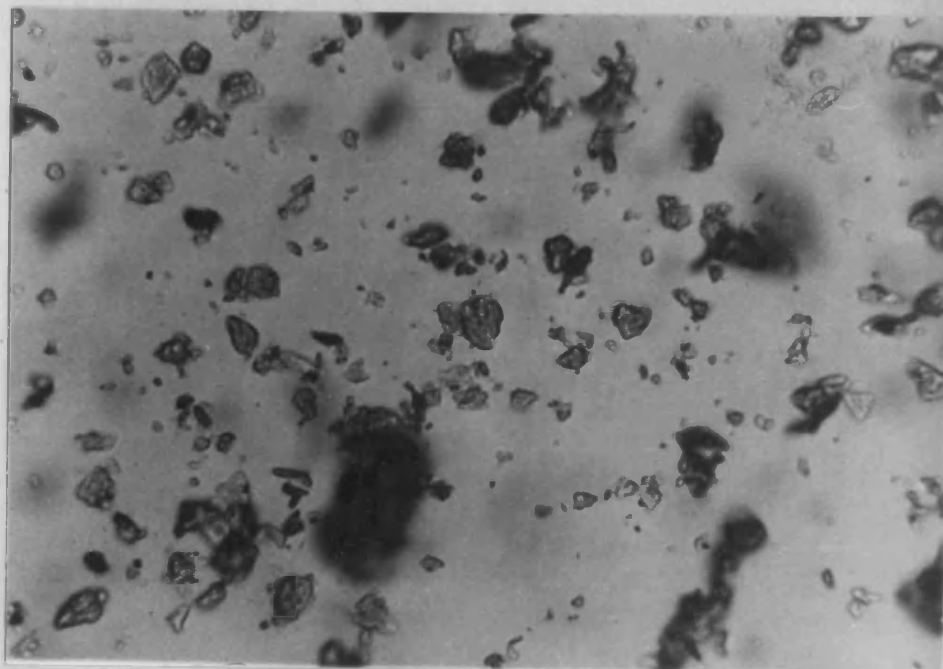
### VI.6.2. Propiedades del $\text{Bi}(4\text{H3NFA})(\text{OH})$

Al igual que el compuesto anterior el producto presenta aspecto pulverulento de color amarillo rojizo. Observado al microscopio es cristalino como se aprecia en la fotografía.

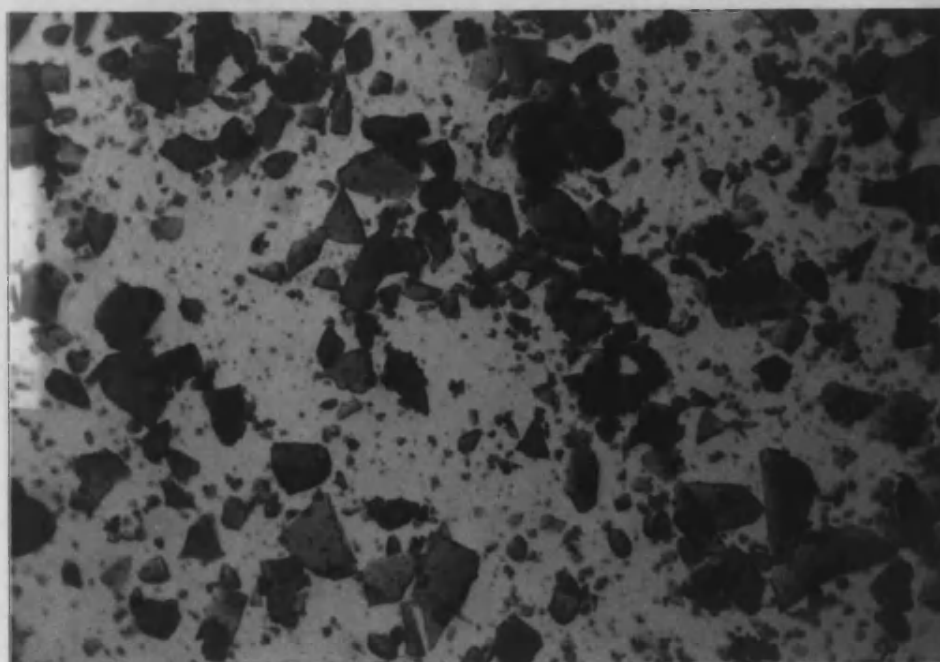
El compuesto es insoluble en los disolventes ensayados que son los mismos que en el caso anterior (apartado VI.6.1), incluido el DMSO. El producto se disuelve en clorhídrico 1N y en tartrato sódico al 20%, como el compuesto  $\text{Bi}_2(4\text{H3NFA})_3$ .

De acuerdo con estos datos el producto debe ser de naturaleza polímera al igual que el compuesto anterior con los grupos arsonato actuando de puente en la estructura.





Cristales de  $\text{Bi}_2(4\text{H}_3\text{NFA})_3$  al microscopio.



Cristales de  $(4\text{H}_3\text{NFA})\text{Bi}(\text{OH})$  al microscopio.

### VI.6.2.1. Espectro IR

Se ha obtenido el espectro IR de este producto después de haberlo secado durante 48 horas en la estufa a 110°C.

Se ha representado en la figura VI.3.

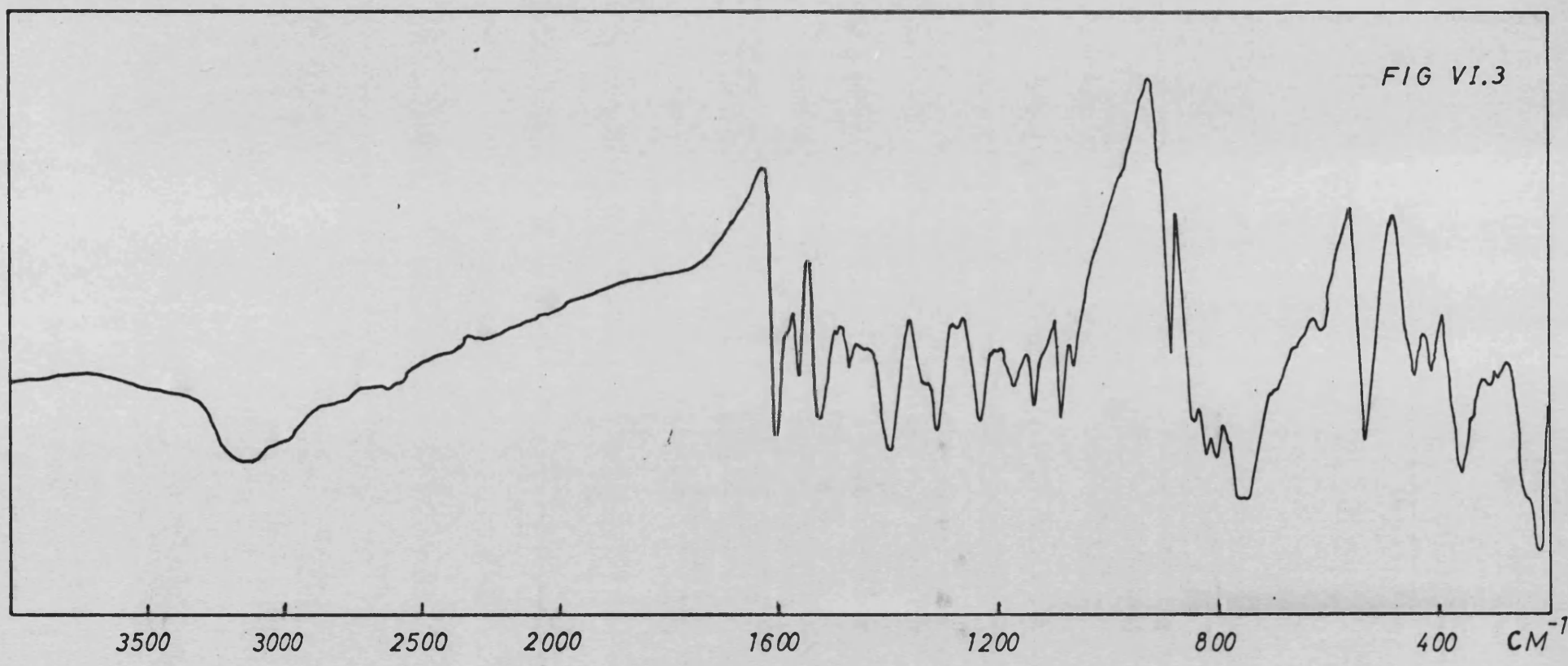
Para la interpretación de las bandas tendremos en cuenta las asignaciones efectuadas para las vibraciones del ácido 4H3NFA y las efectuadas para el compuesto  $\text{Bi}_2(4\text{H3NFA})_3$ .

Podemos comprobar que los 2 productos de  $\text{Bi}^{3+}$  presentan espectros similares con zonas coincidentes.

La diferencia principal radica en que el producto de composición 1/1 presenta un doblete bien definido a 450-420  $\text{cms}^{-1}$  que no presenta el producto de composición 2/3 ni el ácido. En la bibliografía encontramos que Adams (110) indica que son escasos los datos concernientes a las vibraciones M-OH, si bien estas vibraciones se presentan en el rango 563-420  $\text{cms}^{-1}$ .

Otra diferencia notable que presentan los espectros de los dos compuestos de bismuto está en la zona de 800  $\text{cm}^{-1}$ . Encontramos una banda ancha a 760  $\text{cms}^{-1}$  en el espectro del producto 1/1 mientras que en el producto 2/3 a 760  $\text{cms}^{-1}$  aparece una banda aguda que asignamos a la vibración simétrica del grupo  $-\text{As} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ . En la bibliografía se encuentra que la vibración de tensión asimétrica del grupo M-OH aparece en la zona de 700-750  $\text{cms}^{-1}$  (111) por lo que la banda ancha que se presenta en el producto 1/1 la asignamos a la presencia de dos vibraciones: la simétrica del grupo  $-\text{As} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix}$  y la asimétrica del grupo Bi-OH. Además es de señalar que la zona correspondiente al OH fenólico es distinta en ambos productos, observándose en el producto 1/1 una banda ancha debido probablemente a las vibraciones del OH fenólico y del OH unido al bismuto.

FIG VI.3



## VI.7. Determinación del bismuto con ácido 4H3NFA

La precipitación cuantitativa del  $\text{Bi}^{3+}$  con el ácido 4H3NFA nos permite el desarrollo de métodos colorimétricos para el análisis cuantitativo del bismuto, de forma semejante a los métodos propuestos para el estaño (41).

Dado el hecho de que en la precipitación del  $\text{Bi}^{3+}$  con ácido se obtienen dos productos diferentes, según las condiciones de precipitación, podemos desarrollar dos métodos diferentes de análisis colorimétrico del bismuto.

### VI.7.1. Descripción de los métodos

En ambos métodos se sigue el mismo proceso de precipitación diferenciándose únicamente en el pH al que tiene lugar el proceso. El procedimiento seguido es el siguiente:

La disolución problema que contiene el bismuto preferentemente en medio HCl, se añade sobre una disolución de ácido 4H3NFA 0,05M previamente acidificada con HCl hasta una concentración 0,1N en HCl (el pH es aproximadamente 0,7-0,8). La relación molar 4H3NFA/Bi en la disolución ha de ser como mínimo 3/1. A esta disolución se le añade  $\text{NH}_3$  2,7N hasta alcanzar el pH de precipitación deseado (pH = 2,5 en el primer procedimiento y pH = 5,5 en el segundo). El precipitado se filtra sobre placa nº 3 ó 4 y se lava con agua hasta que el filtrado no dé reacción positiva de cloruros. Una vez lavado el precipitado se disuelve en el mismo filtro con 20 cc de amoníaco al 10% y 20 cc de tartrato sódico al 20%. La disolución así obtenida se enrasa finalmente a 250 cc con agua destilada y se determina su absorbancia a 415 nm en un espectrofotómetro Beckman DU, tomando como referencia agua destilada.



VI.7.2. Construcción de las rectas de calibrado

VI.7.2.1. Determinación de bismuto a pH = 2,5

Se prepara una disolución de  $\text{BiCl}_3$  aproximadamente  $10^{-3}$  M. Para la determinación de la concentración exacta de  $\text{Bi}^{3+}$  se analizó el contenido de bismuto de dicha disolución por valoración del mismo con dimetilglioxima (62). Realizado el análisis la concentración de bismuto fué de  $9,33 \cdot 10^{-4}$  M. A partir de esta solución se tomaron varias muestras para el análisis colorimétrico del bismuto, siguiendo el método descrito anteriormente y ajustando el pH a 2,5.

Los resultados obtenidos se resumen en la tabla siguiente:

<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>
3	$2,80 \cdot 10^{-6}$	$1,12 \cdot 10^{-5}$ M	0,070
6	$5,60 \cdot 10^{-6}$	$2,24 \cdot 10^{-5}$ M	0,135
9	$8,40 \cdot 10^{-6}$	$3,36 \cdot 10^{-5}$ M	0,200
12	$11,12 \cdot 10^{-6}$	$4,48 \cdot 10^{-5}$ M	0,260
15	$13,99 \cdot 10^{-6}$	$5,60 \cdot 10^{-5}$ M	0,335
18	$16,79 \cdot 10^{-6}$	$6,72 \cdot 10^{-5}$ M	0.410

La columna "a" representa los c.c. de la disolución de  $\text{Bi}^{3+}$  tomados.

La columna "b" representa los atomos-gramo de  $\text{Bi}^{3+}$

La columna "c" representa la concentración de  $\text{Bi}^{3+}$  en los 250 c.c.

La columna "d" representa la absorbancia medida.

Estos datos se encuentran representados en la figura VI.4.

Vi.7.2.2. Determinación de bismuto a pH 5,5

Para la construcción de la recta de calibrado se parte de la misma disolución de  $\text{Bi}^{3+}$  que en el caso anterior.

El procedimiento seguido para la precipitación es el indicado anteriormente, y se añade amoníaco hasta que el pH es 5,5.

El precipitado se filtra, lava y disuelve de la misma forma que en el caso anterior.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>
4	$3,73 \cdot 10^{-6}$	$1,49 \cdot 10^{-5} \text{M}$	0,065
8	$7,46 \cdot 10^{-6}$	$2,99 \cdot 10^{-5} \text{M}$	0,120
12	$11,20 \cdot 10^{-6}$	$4,48 \cdot 10^{-5} \text{M}$	0,185
16	$14,93 \cdot 10^{-6}$	$5,97 \cdot 10^{-5} \text{M}$	0,245
20	$18,66 \cdot 10^{-6}$	$7,46 \cdot 10^{-5} \text{M}$	0,310
24	$22,40 \cdot 10^{-6}$	$8,96 \cdot 10^{-5} \text{M}$	0,380

La columna "a" representa los c.c. de la disolución de  $\text{Bi}^{3+}$  tomados.

La columna "b" representa los átomos-gramo de  $\text{Bi}^{3+}$ .

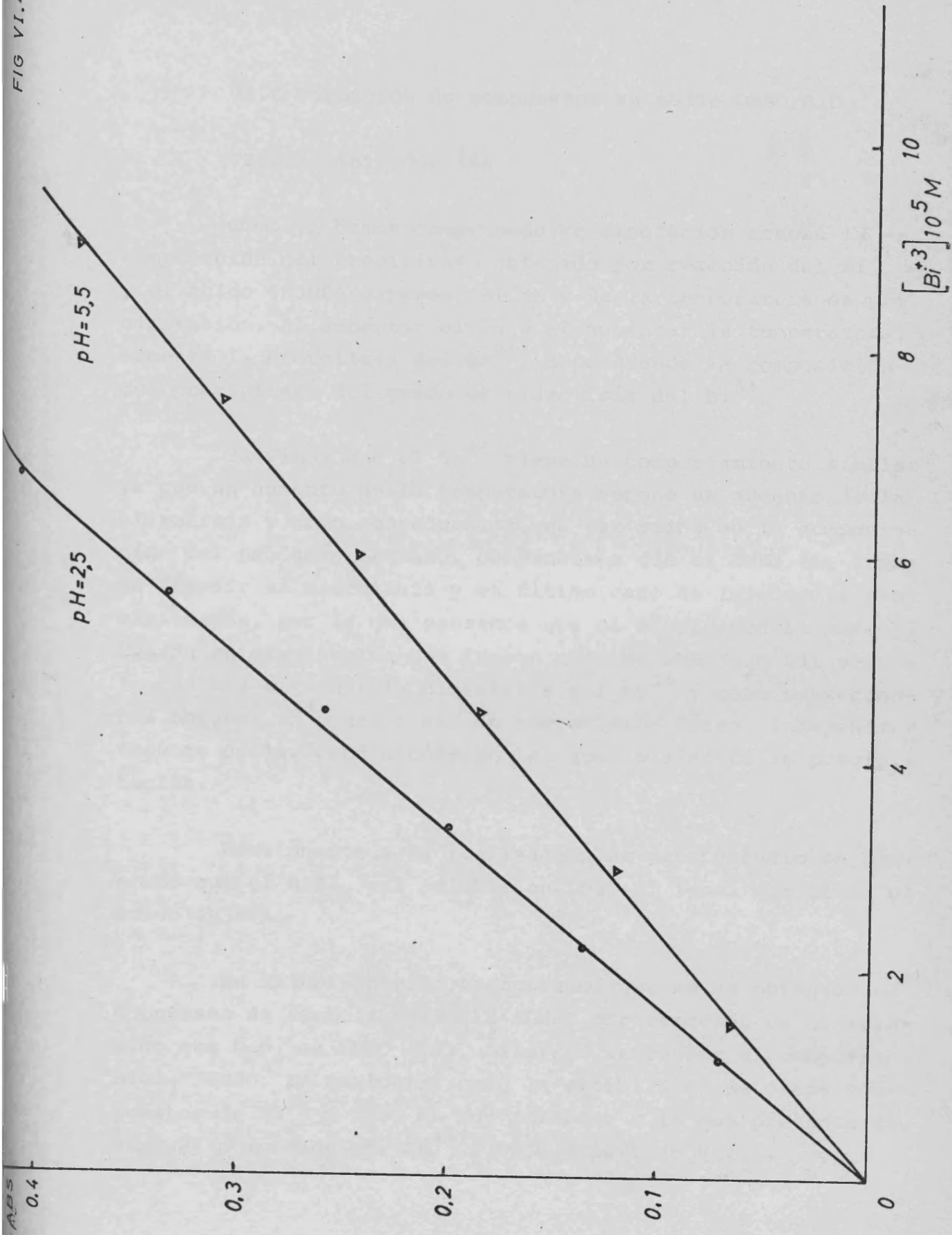
La columna "c" representa la concentración de  $\text{Bi}^{3+}$  en los 250 c.c.

La columna "d" representa la absorbancia medida.

Los datos de esta tabla se encuentran representados en la figura VI.4., junto con los procedentes del análisis anterior realizado a pH 2,5.

Podemos observar que se obtienen 2 rectas con pendientes diferentes, siendo la relación entre dichas pendientes de  $2/3$ . Esta diferencia de pendientes es debida al hecho de que el máximo utilizado para la determinación es el correspondiente al anión del ácido  $4H3NFA$ , como se ha comprobado anteriormente (41) y la cantidad de ácido  $4H3NFA$  depende de la composición de los precipitados para los que la relación de  $4H3NFA$  es  $2/3$ .

FIG VI.4



## VI.8 Formación de compuestos en medio DMSO/H<sub>2</sub>O

### VI.8.1. Introducción

Como ya hemos comprobado en disolución acuosa la -- composición del precipitado obtenido por reacción del Bi<sup>3+</sup> y el ácido 4H3NFA depende del pH y de la temperatura de precipitación. Al aumentar el pH o al aumentar la temperatura, aumenta la hidrólisis del Bi<sup>3+</sup>, dependiendo la composición del precipitado del grado de hidrólisis del Bi<sup>3+</sup>.

Ya vimos que el Sn<sup>4+</sup> tiene un comportamiento similar ya que un aumento de la temperatura supone un aumento de la hidrólisis y como consecuencia una variación en la composición del producto formado. Comprobamos que el DMSO era capaz de impedir la hidrólisis y en último caso de impedir la precipitación, por lo que pensamos que si efectuamos la precipitación en disolventes que fueran mezclas DMSO/H<sub>2</sub>O tal vez -- lográsemos eliminar la hidrólisis del Bi<sup>3+</sup> y como consecuencia obtener un precipitado de composición único, independientemente de las condiciones en las que se efectúe la precipitación.

Previamente a la realización de este estudio se comprobó que el BiCl<sub>3</sub> era soluble en DMSO al igual que lo es el ácido 4H3NFA.

En la bibliografía encontramos que se ha obtenido un compuesto de fórmula Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·3DMSO por reacción de Bi metálico con N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en DMSO (99). Asimismo se conoce el compuesto BiCl<sub>3</sub>·3DMSO. En cualquier caso la estabilidad de estos compuestos de Bi<sup>3+</sup> y DMSO es muy inferior a la que presenta el compuesto formado por Sn<sup>4+</sup> y DMSO (Apartado V.4.).

### VI.8.2. Método

El procedimiento seguido para la precipitación no es el mismo que el utilizado en el estudio del  $\text{Sn}^{4+}$ . En el caso del estaño y trabajando en disolución acuosa se consigue precipitar el producto hidrolizado cuando se realiza la precipitación en caliente, por lo que cuando se realizó el estudio de la formación de compuestos de estaño y ácido 4H3NFA en medios DMSO/ $\text{H}_2\text{O}$  se calentó a ebullición para alcanzar las condiciones de hidrolisis. En el estudio del  $\text{Bi}^{3+}$  hemos visto que precipita el producto hidrolizado cuando se trabaja a pH 5,5 y en este estudio se alcalinizará el medio con la misma cantidad de base.

El procedimiento seguido es el siguiente:

A 120 c.c. de una disolución de ácido 4H3NFA 0,05 M en un disolvente DMSO/ $\text{H}_2\text{O}$  de composición determinada se le añaden 40 c.c. de una disolución de  $\text{Bi}^{3+}$  0,05 M en un disolvente de la misma composición. Al conjunto se le añaden 2 c.c. de  $\text{NH}_3$  concentrado (en disolución acuosa), formandose un precipitado gelatinoso de color amarillo-naranja: el precipitado obtenido se filtra sobre placa del número 4 lavando a continuación con un disolvente DMSO/ $\text{H}_2\text{O}$  de la misma composición que el utilizado durante la precipitación. El precipitado se seca en la estufa a 105-110°C durante 24 horas y se analiza.

La cantidad de  $\text{NH}_3$  utilizada (2 c.c.) fue la necesaria para lograr un pH de 5,5 cuando se trabaja en disolución acuosa, pH al cual el producto que precipita tiene una relación estequiométrica  $\text{Bi}/4\text{H3NFA} = 1/1$ . Por consiguiente la única diferencia entre las precipitaciones es la composición del disolvente.

El análisis del producto precipitado se realizó descomponiendo el mismo con  $\text{HNO}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  (59) llevando a sequedad. El residuo se disuelve en  $\text{HCl}$  y en esta disolución se valora el  $\text{Bi}^{3+}$  con EDTA (63) y el  $\text{As(V)}$  con  $\text{I}^-$  y posterior valoración del  $\text{I}_2$  liberado con  $\text{S}_2\text{O}_3^{=}$  (60). Los métodos de análisis se encuentran descritos en la parte III.

### VI.8.3. Resultados

La media de los resultados de los análisis de los -- diferentes precipitados se resume a continuación:

Relación molar $\text{DMSO}/\text{H}_2\text{O}$	0/100
"pH" precipitación	5,5
Composición del precipitado:	
Bi	43,8%
4H3NFA	54,2%
Relación estequiométrica Bi/4H3NFA	1,009/1
Relación molar $\text{DMSO}/\text{H}_2\text{O}$	25/75
"pH" precipitación	6,7
Composición del precipitado:	
Bi	38,8%
4H3NFA	59,2
Relación estequiométrica Bi/4H3NFA	0,82/1
Relación molar $\text{DMSO}/\text{H}_2\text{O}$	50/50
"pH" precipitación	9,4
Composición del precipitado:	
Bi	39,0
4H3NFA	62,5
Relación estequiométrica Bi/4H3NFA	0,79/1
Relación molar $\text{DMSO}/\text{H}_2\text{O}$	75/25
"pH" precipitación	10,2
Composición del precipitado:	
Bi	36,6%
4H3NFA	63,0%
Relación estequiométrica Bi/4H3NFA	0,72/1

Relación molar DMSO/H<sub>2</sub>O 100/0

Composición del precipitado:	Bi	34,9%
	4H3NFA	64,1%
Relación estequiométrica	Bi/4H3NFA	0,68/1

Podemos comprobar que al aumentar la cantidad de -- DMSO presente en la mezcla de precipitación, la composición del precipitado varía desde el producto de composición 1/1, es decir, el producto hidrolizado hasta el de composición 2/3, el producto sin hidrolizar.

Una diferencia notable entre el Sn<sup>4+</sup> y el Bi<sup>3+</sup> reside en el hecho de que el DMSO en pequeña proporción impide la hidrolisis del estaño, mientras que para conseguir lo -- mismo trabajando con bismuto se necesita trabajar en DMSO puro. Cuando se trabaja en DMSO puro, el estaño no precipita.



### VI.9. Conclusiones

- 1.- Se estudia la formación de compuestos entre el  $\text{Bi}^{3+}$  y el ácido  $4\text{H3NFA}$ , demostrándose que el compuesto formado presenta una estequiometría que depende del pH y de la temperatura.
- 2.- Cuando el pH es inferior a 3 y se trabaja a temperatura ambiente se obtiene un compuesto de estequiometría ----  $\text{Bi}_2(4\text{H3NFA})_3$ , que no se encuentra descrito en la bibliografía.
- 3.- Si el pH de precipitación está comprendido entre 5 y 6 se obtiene el compuesto  $(4\text{H3NFA})\text{Bi}(\text{OH})$  que es un hidroxocompuesto de  $\text{Bi}^{3+}$  y es semejante a otros compuestos de bismuto con ácidos arsónicos ya descritos anteriormente.
- 4.- Si la precipitación se efectúa a pH 2,5 y posteriormente se calienta a ebullición durante 15 minutos se obtiene el compuesto  $(4\text{H3NFA})\text{Bi}(\text{OH})$ .
- 5.- En todos los casos la precipitación del  $\text{Bi}^{3+}$  es cuantitativa por lo que se estudian y proponen dos métodos colorimétricos de análisis de  $\text{Bi}^{3+}$  con ácido  $4\text{H3NFA}$ .
- 6.- Se ha aislado y analizado el compuesto  $\text{Bi}_2(4\text{H3NFA})_3$ . Se estudian algunas propiedades del mismo tales como solubilidad en disolventes orgánicos y su espectro IR. De la insolubilidad se deduce una naturaleza polímera para el mismo, y el espectro IR pone de manifiesto que el  $\text{Bi}^{3+}$  se encuentra enlazado a los oxígenos del grupo arsonato.

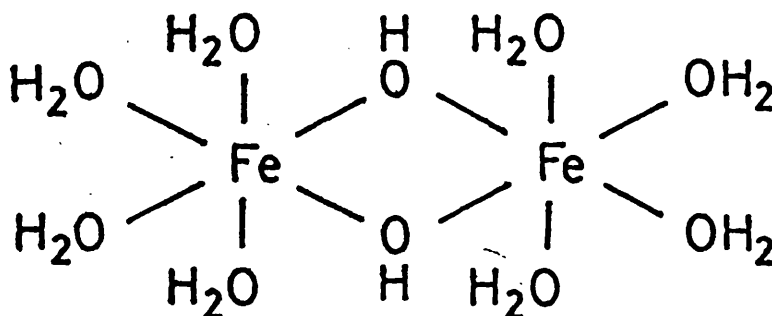
- 7.- Asimismo se ha aislado y analizado el compuesto -----  
(4H3NFA)Bi(OH), estudiándose algunas propiedades del --  
mismo. A partir de su insolubilidad en los disolventes  
orgánicos frecuentes se deduce una naturaleza polímera.  
El espectro IR pone de manifiesto que el Bi se encuentra  
enlazado a dos oxígenos del grupo  $-\text{AsO}_3^-$  y a un grupo OH.
- 8.- Se comprueba que cuando la precipitación se efectúa en  
medios DMSO/H<sub>2</sub>O disminuye el grado de hidrolisis del -  
producto. Si la precipitación se efectúa en DMSO única-  
mente se obtiene el compuesto Bi<sub>2</sub>(4H3NFA)<sub>3</sub>, con las --  
mismas adiciones de alcali que en medio acuoso conducen  
a la precipitación del compuesto (4H3NFA)Bi(OH).

VII. FORMACION DE COMPUESTOS DE Fe(III) Y ACIDO 4H3NFA

VII. FORMACION DE COMPUESTOS DE Fe(III) Y ACIDO 4H3NFA

VII.1. Introducción

El  $Fe^{3+}$  se encuentra en disoluciones acuosas ácidas en forma de  $Fe(H_2O)_6^{3+}$  cuando los aniones que forman la sal férrica presentan baja capacidad coordinadora. La química del  $Fe^{3+}$  está dominada por su gran acidez y su tendencia a la hidrólisis. Este ha sido el tema de numerosas investigaciones. Para tener soluciones en las cuáles el  $Fe^{3+}$  se encuentre fundamentalmente como el catión  $Fe(H_2O)_6^{3+}$  el pH ha de mantenerse alrededor de 0. Para valores de pH = 2 comienza la hidrólisis formando primeramente una especie binuclear de fórmula  $\{Fe_2(OH)_2(H_2O)_8\}^{4+}$  de estructura:



El proceso de hidrólisis no se detiene aquí y se forman agregados altamente condensados (especies polinucleares) de composición indeterminada y finalmente precipita una masa gelatinosa de color rojo marrón de óxido férrico hidratado (112).

Esta facilidad de hidrólisis del  $Fe^{3+}$ , semejante a la que presenta el  $Bi^{3+}$ , es la que nos indujo a pensar que el  $Fe^{3+}$  y el ácido 4H3NFA podrían tener un comportamiento como el ya descrito para el  $Bi^{3+}$  y dicho ácido en la parte VI.

Una revisión bibliográfica previa nos mostró que la formación de compuestos entre el  $\text{Fe}^{3+}$  y ácidos arsónicos ha sido estudiada entre otros por Pietsch (14,16, 17, 19), quien observa que el  $\text{Fe}^{3+}$  precipita con algunos ácidos arsónicos incluso en medio fuertemente ácido, si bien con otros no hay formación de precipitado (19). Solamente los precipitados formados con ácido propilarsónico y butilarsónico son analizados y dan compuestos de estequiometría 1/1 (19).

Nakata y al. (29) se limitan a señalar el pH de precipitación del  $\text{Fe}^{3+}$  con diferentes ácidos arsónicos. Señalan que la precipitación del  $\text{Fe}^{3+}$  y el ácido  $4\text{H}_3\text{NFA}$  comienza a una concentración de  $\text{HCl}$  0,2 N y es cuantitativa para una concentración de  $\text{HCl}$  0,07N.

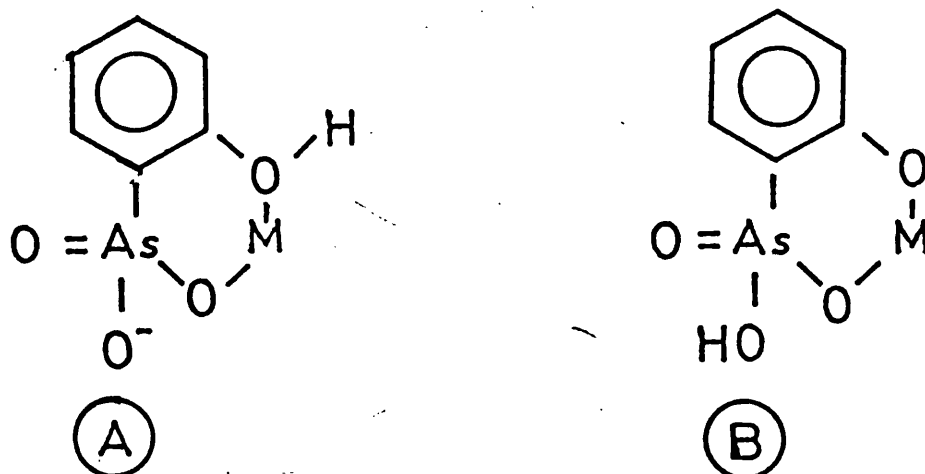
Szabadvary y al. (30) en su estudio de las posibilidades analíticas del ácido  $4\text{H}_3\text{NFA}$ , observan que da con el  $\text{Fe}^{3+}$  un precipitado en disolución fuertemente ácida, si bien especifican que el precipitado no presenta composición estequiométrica.

Sharma (28) comprueba que el  $\text{Fe}^{3+}$  no precipita con el ácido 2-nitrofenilarsónico, pero sin embargo señala que dicho catión interfiere en la determinación gravimétrica del Zr y Ti con el mismo.

Sandhu y Manhas (50) estudian la formación de compuestos entre diversos ácidos arilarsónicos y el  $\text{Fe}^{3+}$ . Los productos se preparan en disolución alcohólica por reacción del sulfato férrico amónico con ácido arsónico. Todos los productos precipitados presentan una relación estequiométrica  $\text{Fe}/\text{ácido} = 2/3$ , y el número de moléculas de agua de cristalización es 3 ó 4, dependiendo del ácido arsónico empleado. Los distintos productos fueron caracterizados por estudio de análisis elemental, momentos magnéticos, y

espectros de infrarrojo y de reflectancia difusa. Debido a los altos puntos de fusión y a la insolubilidad en disolventes orgánicos comunes, indicativos de naturaleza polimérica, no se pueden efectuar medidas de conductividad ni determinaciones del peso molecular.

Nuallain (43) estudia la formación de complejos de  $Fe^{3+}$  con ácidos arsónicos que contienen uniones "azo". Obtiene un complejo soluble en agua con el ácido 5-fenilazo-2-hidroxifenilarsónico de composición 1/1 con una constante de estabilidad de 11,43. Nuallain propone dos estructuras para la coordinación del  $Fe^{3+}$  con dicho ácido. Estas estructuras son:



Por comparación con los ácidos 5-fenilazo-2-amino-fenilarsónico y 5-fenilazo-2-metoxifenilarsónico considera que la estructura más probable es la B, en las que los dos protones perdidos por el ácido son 1 del grupo arsónico y el otro del grupo fenólico.

En ningún caso se ha hecho un estudio de la composición de los precipitados de  $Fe^{3+}$  con el ácido 4H3NFA, ni de la influencia que pueden tener las condiciones de precipitación (temperatura, pH) en la composición y propiedades del producto formado. Sólo Nakata cita a qué pH comienza la precipitación y a qué pH es cuantitativa. Hay que destacar que Szabadvary cita que el compuesto obtenido con --- 4H3NFA y  $Fe^{3+}$  no es estequiométrico.

### VII.2. Ensayos previos

Nakata y al. (28) señalan que la precipitación del  $\text{Fe}^{3+}$  y el ácido 4H3NFA comienza a una concentración de HCl 0,2 N y es cuantitativa para una concentración de HCl 0,07 N, cuando la concentración de metal es aproximadamente --- 0,01 M y la relación Fe/4H3NFA es 1/3. Por nuestra parte - hemos comprobado que para la misma concentración del ca -- tión y con una relación Fe/4H3NFA 1/5 ya hay precipitado - para una concentración de HCl 1N y cuando la concentración de HCl vale 0,1 (pH = 0,7 - 0,8) la precipitación es cuantitativa.

### VII.3. Valoraciones potenciométricas

Para comprobar la influencia que puede tener el pH en la composición del producto formado entre  $\text{Fe}^{3+}$  y ácido 4H3NFA hemos realizado un estudio potenciométrico de las - disoluciones de  $\text{Fe}^{3+}$  y ácido 4H3NFA.

Se ha utilizado el mismo procedimiento que el usa- do en el estudio de los compuestos de bismuto que se en -- cuentra descrito en el apartado VI.2.1.

Se han valorado en cada caso 25 cc. de una disolu- ción de ácido 4H3NFA aproximadamente 0,05 M en ausencia y en presencia de cantidades variables de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . El pe- so de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  fué calculado en cada caso para obtener - disoluciones cuya concentración en  $\text{Fe}^{3+}$  fuera 0; 0,01; --- 0,0125; 0,0166; 0,025; 0,033 y 0,05 M de tal forma que las relaciones molares Fe/4H3NFA fueran:

$$\frac{\text{Fe}}{4\text{H3NFA}} = \frac{0}{1} ; \frac{0,2}{1} ; \frac{0,25}{1} ; \frac{0,33}{1} ; \frac{0,5}{1} ; \frac{0,66}{1} \text{ y } \frac{1}{1}$$

En todos los casos como reactivo valorante se ha utilizado una disolución de KOH 1 M exenta de carbonatos y la temperatura se mantuvo constante durante todas las valoraciones a  $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ .

### VII.3.1. Resultados y observaciones

Los datos experimentales de las distintas valoraciones se encuentran en la tabla VII.1. Como en todas las valoraciones se ha utilizado la misma cantidad de ácido la tabla VII.1. señala el valor del pH frente a "a" que es la relación moles  $\text{OH}^-$  añadidas/moles ácido  $4\text{H3NFA}$ .

La figura VII.1. representa las curvas de valoración potenciométrica obtenidas. En ellas se representa el pH frente a "a".

Análogamente a lo realizado en el estudio potenciométrico del  $\text{Bi}^{3+}$ , también en estas experiencias hemos seguido el curso de las correspondientes neutralizaciones anotando todas las variaciones observadas en las características de las disoluciones de partida, especialmente en lo -- que se refiere a formación de precipitados, color del precipitado y de la disolución, etc.

Hemos de destacar que se ha preferido no adicionar HCl con el fin de que el salto correspondiente a este no - interfiera con los del ácido  $4\text{H3NFA}$  o de las mezclas, lo - que nos impediría poder obtener conclusiones de la comparación de las curvas potenciométricas. Por ello la cantidad pesada de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  se añade a la disolución de ácido ---  $4\text{H3NFA}$ . Inmediatamente aparece un precipitado que tiene -- aspecto pulverulento de color amarillo y que debido al bajo



pH de la disolución no puede ser de hidróxido férrico como asimismo demuestra su aspecto, sino un compuesto de  $\text{Fe}^{3+}$  y  $4\text{H}_3\text{NFA}$ .

El precipitado permanece hasta que se alcanza un  $\text{pH} = 6$  en las valoraciones de las disoluciones que contienen una concentración de  $\text{Fe}^{3+}$  inferior a la de la relación  $0,33/1$ , aumentando el  $\text{pH}$  de disolución del precipitado conforme aumenta la cantidad de  $\text{Fe}^{3+}$  presente y se observa que para la disolución del precipitado de la muestra con mayor contenido en  $\text{Fe}^{3+}$  (relación  $\text{Fe}/4\text{H}_3\text{NFA} = 1/1$ ) se necesita un  $\text{pH} = 7,5$ . En todos los casos la solubilización del precipitado origina disoluciones de color rojo cereza, --- siendo tanto más intenso el color cuánto mayor es el contenido en  $\text{Fe}^{3+}$ . Para valores de  $\text{pH}$  iguales o superiores a 10 aparece un precipitado rojizo en una disolución de color rojo. El precipitado no se disuelve a  $\text{pH}$  más elevados pero sí cuando el  $\text{pH}$  es inferior a 10.

TABLA VII.1.

Datos experimentales de las valoraciones potenciométricas de 25 c.c. de ácido 4H3NFA 0,0477 M y cantidades variables de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  con KOH 1 M.

"a"	$\frac{\text{Fe}}{4\text{H3NFA}} = \frac{0}{1}$	$\frac{\text{Fe}}{4\text{H3NFA}} = \frac{0,2}{1}$	$\frac{\text{Fe}}{4\text{H3NFA}} = \frac{0,25}{1}$	$\frac{\text{Fe}}{4\text{H3NFA}} = \frac{0,33}{1}$
	pH	pH	pH	pH
0,0	2,30	1,56	1,39	1,37
0,1	2,39	1,67	1,45	1,42
0,2	2,48	1,72	1,51	1,46
0,3	2,70	1,83	1,60	1,50
0,4	2,86	1,97	1,70	1,56
0,5	3,03	2,14	1,84	1,62
0,6	3,23	2,38	2,03	1,70
0,7	3,42	2,69	2,31	1,80
0,8	3,66	2,99	2,67	1,93
0,9	3,97	3,32	3,10	2,14
1,0	4,40	3,80	3,59	2,48
1,1	4,81	4,50	4,38	3,10
1,2	5,12	5,02	4,98	4,11
1,3	5,38	5,32	5,30	4,89
1,4	5,58	5,55	5,52	5,28
1,5	5,78	5,74	5,70	5,50
1,6	5,93	5,90	5,83	5,64
1,7	6,14	6,02	5,96	5,78
1,8	6,38	6,10	6,06	5,90
1,9	6,80	6,25	6,20	6,03
2,0	7,30	6,40	6,34	6,18
2,1	7,98	6,59	6,54	6,32
2,2	7,46	6,80	6,72	6,41
2,3	8,78	7,16	7,05	6,58
2,4	8,94	7,61	7,40	6,86
2,5	9,15	8,06	7,78	7,17

TABLA VII.1. (Continuación)

"a"	$\frac{\text{Fe}}{4\text{H3NFA}} = \frac{0}{1}$	$\frac{\text{Fe}}{4\text{H3NFA}} = \frac{0,2}{1}$	$\frac{\text{Fe}}{4\text{H3NFA}} = \frac{0,25}{1}$	$\frac{\text{Fe}}{4\text{H3NFA}} = \frac{0,33}{1}$
	pH	pH	pH	pH
2,6	9,34	8,41	8,15	7,47
2,7	9,54	8,64	8,41	7,70
2,8	9,75	8,91	8,72	8,06
2,9	10,08	9,12	8,85	8,34
3,0	10,62	9,31	9,15	8,60
3,1	12,01	9,50	9,34	8,82
3,2	12,50	9,70	9,55	9,03
3,3	12,69	9,94	9,78	9,23
3,4	12,78	10,23	10,02	9,45
3,5	12,81	10,68	10,29	9,66
3,6	---	11,40	10,74	9,88
3,7	---	12,10	11,38	10,12
3,8	---	12,50	12,01	10,40
3,9	---	12,70	12,42	10,81
4,0	---	12,80	12,65	11,30
4,1	---	---	---	11,86
4,2	---	---	---	12,30
4,3	---	---	---	12,55
4,4	---	---	---	12,64
4,5	---	---	---	12,70

TABLA VII.1. (Continuación)

"a"	$\frac{\text{Fe}}{4\text{H3NFA}} = \frac{0,5}{1}$	$\frac{\text{Fe}}{4\text{H3NFA}} = \frac{0,66}{1}$	$\frac{\text{Fe}}{4\text{H3NFA}} = \frac{1}{1}$
	pH	pH	pH
0,0	1,16	1,10	1,02
0,1	1,20	1,12	1,03
0,2	1,22	1,13	1,05
0,3	1,26	1,15	1,08
0,4	1,30	1,18	1,10
0,5	1,33	1,20	1,12
0,6	1,38	1,23	1,14
0,7	1,41	1,26	1,16
0,8	1,48	1,30	1,19
0,9	1,53	1,34	1,22
1,0	1,62	1,38	1,26
1,1	1,72	1,42	1,29
1,2	1,88	1,48	1,32
1,3	2,10	1,52	1,36
1,4	2,50	1,59	1,40
1,5	3,60	1,66	1,44
1,6	4,80	1,74	1,49
1,7	5,32	1,84	1,54
1,8	5,62	1,98	1,59
1,9	5,82	2,18	1,66
2,0	5,98	2,57	1,71
2,1	6,14	3,85	1,78
2,2	6,25	5,08	1,87
2,3	6,44	5,56	1,95
2,4	6,64	5,83	2,04
2,5	6,83	6,09	2,15
2,6	7,03	6,30	2,28
2,7	7,22	6,46	2,41
2,8	7,48	6,69	2,53
2,9	7,70	6,88	3,02
3,0	7,92	7,08	4,05

TABLA VII.1. (Continuación)

"a"	$\frac{\text{Fe}}{4\text{H3NFA}} = \frac{0,5}{1}$ pH	$\frac{\text{Fe}}{4\text{H3NFA}} = \frac{0,66}{1}$ pH	$\frac{\text{Fe}}{4\text{H3NFA}} = \frac{1}{1}$ pH
3,1	8,14	7,28	5,11
3,2	8,37	7,48	5,71
3,3	8,59	7,70	6,12
3,4	8,82	7,93	6,44
3,5	9,02	8,15	6,70
3,6	9,23	8,36	6,94
3,7	9,43	8,57	7,17
3,8	9,62	8,76	7,30
3,9	9,82	8,95	7,55
4,0	10,03	9,12	7,70
4,1	10,27	9,29	7,96
4,2	10,52	9,48	8,17
4,3	10,86	9,61	8,30
4,4	11,34	9,85	8,50
4,5	11,81	10,05	8,72
4,6	12,23	10,26	8,87
4,7	12,52	10,51	9,06
4,8	12,60	10,78	9,19
4,9	12,65	11,10	9,37
5,0	12,70	11,45	9,51
5,1	---	11,80	9,68
5,2	---	12,18	9,68
5,3	---	12,40	10,03
5,4	---	12,55	10,21
5,5	---	12,60	10,40
5,6	---	---	10,66
5,7	---	---	10,92
5,8	---	---	11,15
5,9	---	---	11,41
6,0	---	---	11,65



FIG VII.1

pH

12

9

6

3

0

1

2

3

4

5

6

Fe:4H3NFA

• 0:1

× 0.2:1

○ 0.25:1

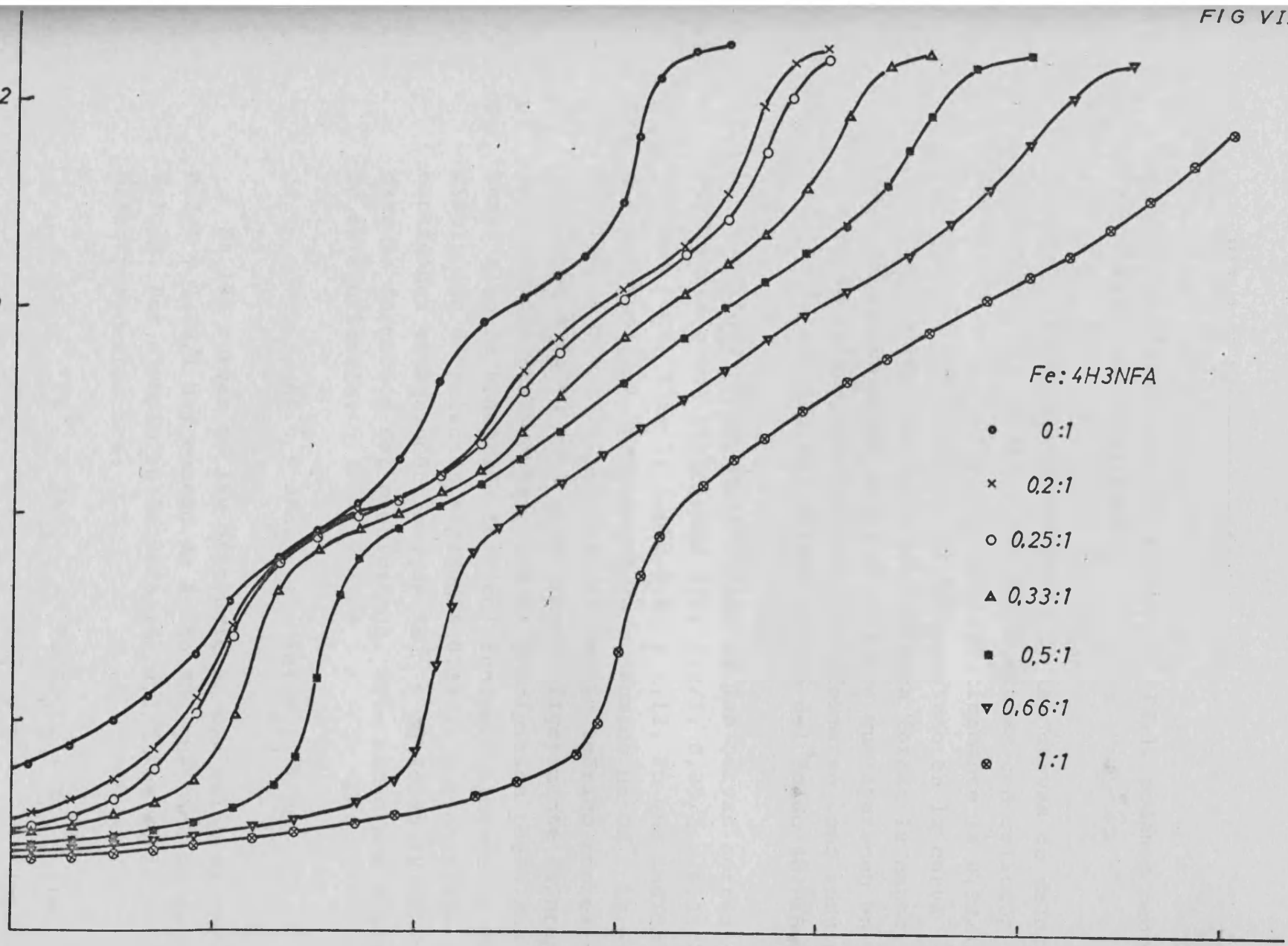
△ 0.33:1

■ 0.5:1

▽ 0.66:1

⊙ 1:1

$\frac{\text{moles OH}}{\text{moles Acido}}$

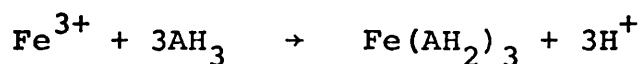


### VII.3.2. Interpretación

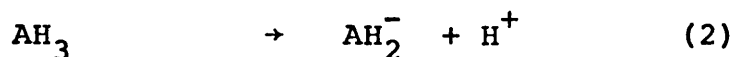
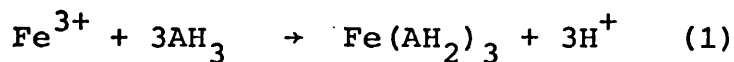
De la observación de la figura VII.1. podemos deducir los siguientes resultados:

- 1.- Cuando el pH es aproximadamente 5, las curvas de valoración correspondientes a las disoluciones con relación Fe/4H3NFA 0/1; 0,2/1; 0,25/1 y prácticamente la 0,33/1 coinciden. Este hecho se ha interpretado en la curva 0/1 como la pérdida de un protón para formar la especie  $AH_2^-$ . Es evidente que los precipitados que aparecen en las demás relaciones también deben formarse como resultado de la pérdida del primer protón del ácido 4H3NFA.

El primer punto de inflexión de las curvas correspondientes a las relaciones 0/1; 0,2/1; 0,25/1 y 0,33/1 aparece para "a" = 1; 1,05; 1,07 y 1,12, lo que indica que por cada mol de ácido se ha consumido un  $OH^-$ . La diferencia entre el punto de inflexión teórico correspondiente a "a"=1 y el experimental ligeramente diferente tiene que atribuirse a que el precipitado puede contener algo de hidróxido férrico; fundamentalmente en la disolución de relación Fe/4H3NFA 0,33/1, que contiene cantidades estequiométricas de  $Fe^{3+}$  y de ácido 4H3NFA para la formación del precipitado. Este hecho nos sugiere el equilibrio:

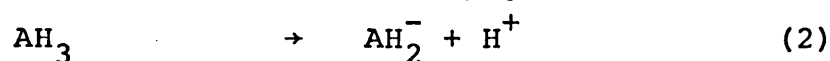
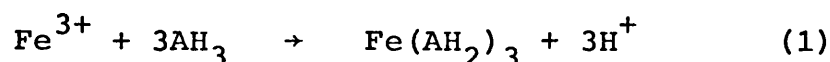


En las curvas de las disoluciones con relación 0,2/1 y 0,25/1 hay exceso de ácido  $AH_3$  que también se valora. Por ejemplo en la relación 0,2/1 los equilibrios propuestos son:



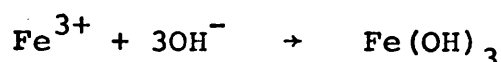
El equilibrio (1) requiere 0,6 moles de  $\text{OH}^-$  y el equilibrio (2) requiere 0,4 moles, por lo que el primer punto de inflexión debe aparecer cuando se han consumido 1 mol  $\text{OH}^-$ /mol ácido, como así ocurre experimentalmente.

Análogamente para la relación 0,25/1:



El equilibrio (1) requiere 0,75 moles  $\text{OH}^-$ /mol ácido y el (2) 0,25. En total se necesita 1 mol  $\text{OH}^-$ /mol ácido. En la figura podemos ver que el punto de inflexión se encuentra a 1,07 mol  $\text{OH}^-$ /mol ácido.

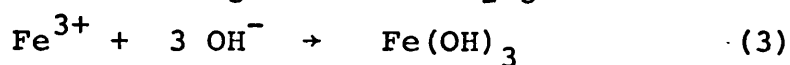
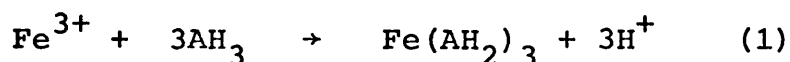
2.- Para relaciones con exceso de  $\text{Fe}^{3+}$  esta interpretación también es coherente con los resultados experimentales. En este caso no hay exceso de ácido por lo que el equilibrio (2) no se puede producir. Como hay exceso de  $\text{Fe}^{3+}$  el equilibrio que se producirá además del (1), será el de precipitación de hidróxido férrico:



Esto lo podemos comprobar en los siguientes cálculos:

-Relación 0,5/1.

Los equilibrios propuestos son:



El equilibrio (1) requiere 1 mol y el (3) requiere



0,5 moles; en total se requieren teóricamente 1,5 --- mol OH<sup>-</sup>/ mol ácido. El punto de inflexión experimental se encuentre a 1,5 mol OH<sup>-</sup>/mol ácido.

-Relación 0,66/1

Los equilibrios en este caso son los mismos que los del caso anterior.

El equilibrio (1) requiere 1 mol OH<sup>-</sup>/mol ácido y el (3) requiere también 1 mol OH<sup>-</sup>/mol ácido.

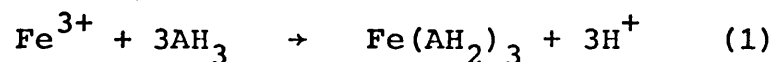
Total teórico ..... 2 moles OH<sup>-</sup>/mol ácido  
Experimental ..... 2 moles OH<sup>-</sup>/mol ácido.

-Relación 1/1

Los equilibrios son los mismos que en los casos anteriores.

El equilibrio (1) requiere 1 mol y el (3) requiere 2 moles. El total teórico es de 3 moles OH<sup>-</sup>/mol ácido y el consumo de OH<sup>-</sup> experimental para alcanzar el primer punto de inflexión es de 3 moles OH<sup>-</sup>/mol ácido.

Por tanto en el primer punto de inflexión de mezclas Fe<sup>3+</sup>/4H3NFA aparece un precipitado que corresponde al equilibrio



cuando no hay exceso de Fe<sup>3+</sup> presente. Cuando hay exceso de Fe<sup>3+</sup>, el precipitado es una mezcla del anterior y de Fe(OH)<sub>3</sub>.

3.- Para pH superiores al primer punto de inflexión, las curvas no pueden ser interpretadas, ya que por un lado las que presentan relación 0,2/1 y 0,25/1 tienen un punto de inflexión a pH = 7,5; pero en esta zona el  $\text{Fe}^{3+}$  presenta fenómenos de solubilización por formación de especies polinucleares con puentes hidroxilo de composición indeterminada (114).

En las valoraciones de las disoluciones con una mayor cantidad de  $\text{Fe}^{3+}$  no se presenta ningún punto de inflexión para estos valores de pH.

4.- Para pH tampoco podemos apreciar el punto de inflexión correspondiente a la tercera disociación del ácido, debido a que en esa zona se produce al mismo tiempo la precipitación del óxido férrico hidratado a partir de las especies polinucleares formadas anteriormente.

#### VII.4. Valoraciones conductimétricas

##### VII.4.1. Introducción

Las valoraciones potenciométricas nos ponen de manifiesto la existencia de un producto de composición  $\text{Fe}(\text{4H3NFA})_3$  en el que el ácido 4H3NFA tiene que encontrarse como ácido monoprótico.

La bibliografía existente sobre compuestos de ácidos arsónicos muestra que éstos actúan como dipróticos en sus compuestos y en todos los procedimientos de análisis de cationes metálicos con ácidos arsónicos estos actúan como dipróticos, por lo que el comportamiento observado del ácido 4H3NFA es sorprendente.

Para comprobar este hecho hemos realizado un estudio conductimétrico de las disoluciones de 4H3NFA valorando las con una disolución de  $\text{FeCl}_3$ .

Las valoraciones conductimétricas ya han sido aplicadas anteriormente para la determinación de la estequiometría de la reacción entre  $\text{Sn}^{4+}$  y ácido 4H3NFA a diferentes temperaturas (41) y la reacción del  $\text{Sn}^{4+}$  y ácido FA a distintas temperaturas (40).

#### VII.4.2. Método operativo

El procedimiento usado para la realización de las valoraciones conductimétricas es el siguiente:

En un baño termostatado a  $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$  se coloca un vaso con 200 c.c. de una disolución de ácido 4H3NFA 0,0553 M y se añaden 300 c.c. de agua destilada. Al conjunto se le añade HCl concentrado hasta que el pH es de 0,8, valorando a continuación con una disolución de  $\text{FeCl}_3$  0.973 M a la que se le ha añadido HCl hasta que el pH alcanza un valor de 0,8. La conductividad de la disolución se mide con un conductímetro Radiometer CDM 3, provisto de un electrodo Radiometer CDC 304.

#### VII.4.3. Resultados

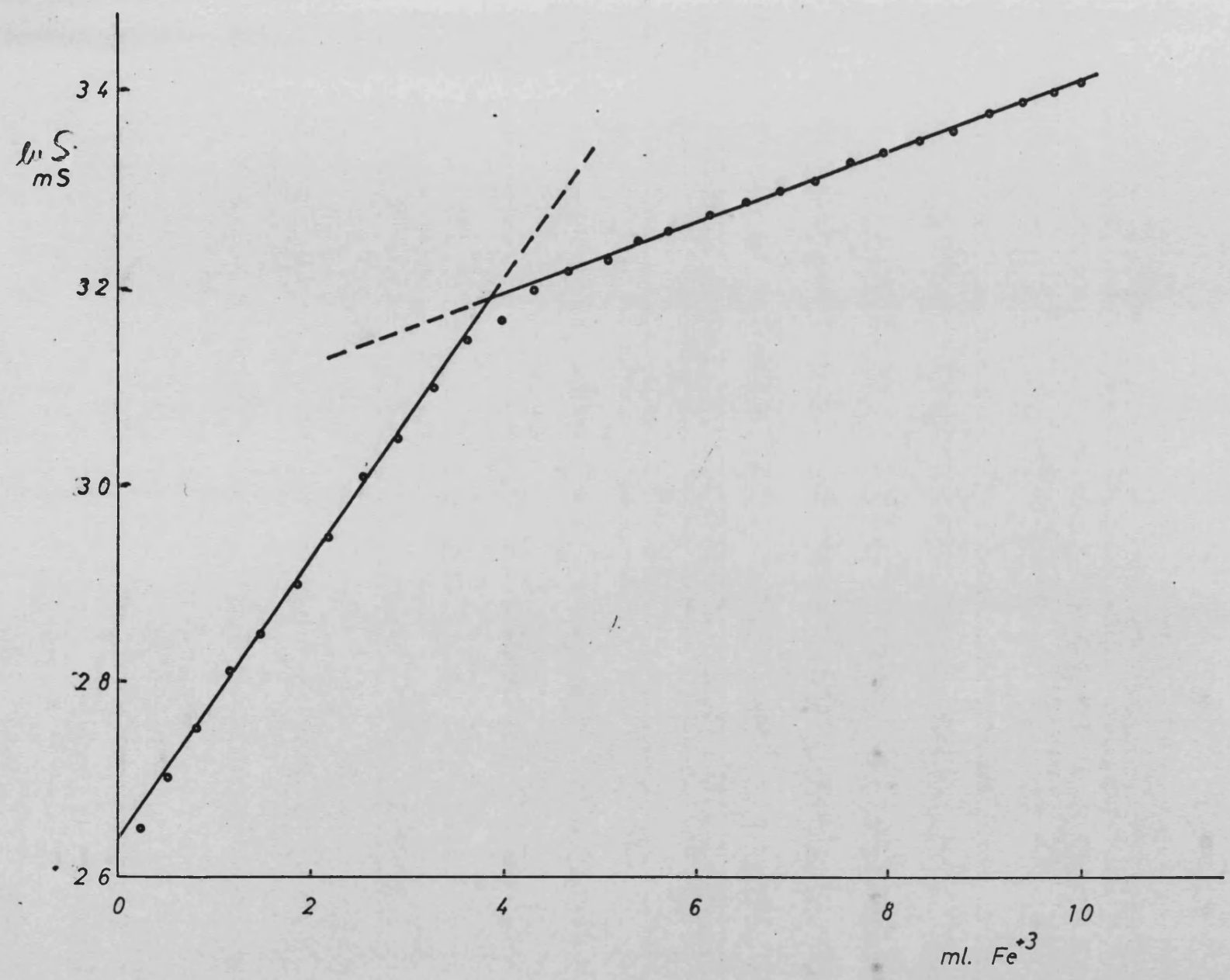
Los datos de la valoración aparecen en la tabla VII.2 y representados en la figura VII.2.

TABLA VII.2.

Valoración conductimétrica de 200 c.c. de ácido  
4H3NFA 0,0553 M con  $\text{FeCl}_3$  0,973 M a 25°C.

V c.c. ( $\text{FeCl}_3$ )	$\mu$ (mS)	V c.c. ( $\text{FeCl}_3$ )	$\mu$ (mS)
0,00	26,1	5,06	32,3
0,24	26,5	5,40	32,5
0,52	27,0	5,72	32,6
0,82	27,5	6,14	32,75
1,16	28,1	6,50	32,9
1,50	28,5	6,88	33,0
1,88	29,0	7,24	33,1
2,20	29,5	7,60	33,3
2,54	30,1	7,96	33,4
2,90	30,5	8,32	33,5
3,26	31,0	8,68	33,6
3,62	31,5	9,04	33,8
3,98	31,7	9,40	33,9
4,30	32,0	9,72	34,0
4,66	32,2	10,00	34,1

FIG VII.2



#### VII.4.4. Interpretación

Podemos observar en la gráfica VII.2. un punto anguloso cuando se han añadido 3,85 c.c. de  $\text{FeCl}_3$  para el que la relación  $\text{Fe}^{3+}/4\text{H3NFA}$  es:

$$\frac{\text{Fe}^{3+}}{4\text{H3NFA}} = \frac{0,973 \cdot 3,85}{0.0553 \cdot 200} = 0,338$$

lo que sugiere la formación de un producto de composición  $\text{Fe}(4\text{H3NFA})_3$ , el mismo que el predicho en las valoraciones potenciométricas.

Dado que la reacción en que se basan las conductimetrías (desaparición de un ión  $\text{Fe}^{3+}$  y aparición en su lugar de  $3\text{H}^+$ ), puede quedar enmascarada por la presencia de  $\text{HCl}$  en el valorante (que es una disolución de  $\text{FeCl}_3$  a la que se adiciona  $\text{HCl}$  para evitar la hidrólisis del  $\text{Fe}^{3+}$ ), las valoraciones se han de efectuar teniendo la disolución de  $4\text{H3NFA}$  y la de  $\text{FeCl}_3$  el mismo pH (concretamente 0,8). Las valoraciones efectuadas a otros pH no conducen a ningún resultado debido a la variación en la conductividad originada por el  $\text{HCl}$  presente en el valorante.

#### VII.5. Síntesis y análisis

A partir de los resultados obtenidos en las valoraciones potenciométricas y conductimétricas conocemos la existencia de un producto de  $\text{Fe}^{3+}$  y ácido  $4\text{H3NFA}$  con una relación estequiométrica  $\text{Fe}/4\text{H3NFA} = 1/3$ , para valores de pH inferiores a 4 y concretamente las valoraciones conductimétricas nos indican la existencia de este compuesto a pH 0,8.

Para confirmar esta estequiometría y estudiar las propiedades de este compuesto hemos procedido a su síntesis y análisis.

El procedimiento seguido para la preparación es:

A 150 c.c. de una disolución de 4H3NFA 0,05 M se le añade HCl hasta que el pH es 0,8 y a continuación se añaden 30 c.c. de FeCl<sub>3</sub> 0,05 M disueltos en HCl 0,1 M. El pH de la disolución es 0,7-0,8 y en estas condiciones aparece un precipitado de color amarillo-rojizo de carácter gelatinoso. Se filtra sobre placa del número 4, lavando con agua hasta que las aguas de lavado no contengan cloruros, secando finalmente en la estufa a 105-110°C durante 24 horas (tiempo suficiente para alcanzar peso constante).

El análisis de este compuesto se realizó disolviendo el mismo en tartrato sódico al 20% y analizando el hierro por absorción atómica (apartado III.4.1.) y el ácido 4H3NFA colorimétricamente (apartado III.1.2.).

Los resultados del análisis son:

% en peso de Fe <sup>3+</sup> .....	6,70%
% en peso de 4H3NFA .....	94,30%

Relación molar Fe/4H3NFA 0,33

Vemos pues, que los resultados del análisis confirman las hipótesis realizadas en la interpretación de las valoraciones potenciométricas y conductimétricas.

## VII.6. Estudio de la precipitación con el pH

Debemos tener en cuenta, que al igual que sucede en el caso del  $\text{Bi}^{3+}$  (apartado VI.4.) pueden existir otros compuestos de hierro y 4H3NFA a pH menos ácidos que no se observan en las valoraciones potenciométricas, ya que o bien el compuesto 1/3 formado es mas estable o bien se rompe para dar productos mezcla de compuesto e hidróxido. Por ello el único medio para poder aislar otras especies de  $\text{Fe}^{3+}$  4H3NFA será la precipitación de compuestos a diferentes pH.

Para comprobar todo esto hemos realizado un estudio de la composición del precipitado segun el pH de preparación a temperatura ambiente.

### VII.6.1. Método preparativo y análisis

El procedimiento seguido para la precipitación es análogo al utilizado en el caso del  $\text{Bi}^{3+}$  y consiste en:

En un vaso de 250 c.c. se ponen 150 c.c. de una disolución de ácido 4H3NFA aproximadamente 0,05 M y se le añade HCl concentrado hasta que el pH toma el valor de 0,7-0,8 (concentración de HCl 0,1 N). Se agregan entonces 30 c.c. de la disolución de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0,05 M, a la que se le ha añadido HCl para evitar la hidrolisis del  $\text{Fe}^{3+}$ . La relación inicial Fe/4H3NFA es 1/5. El pH de la disolución es aproximadamente 0,7-0,8: de este modo tenemos una disolución transparente con un ligero color amarillo debido al ácido 4H3NFA, en la que la concentración del ión metálico es aproximadamente  $8 \cdot 10^{-3}$  M. En estas condiciones se va añadiendo gota a gota una disolución de  $\text{NH}_3$  2,7 N hasta alcanzar el pH de precipitación deseado. En aquellos casos en los que se necesitaron pH de precipitación superiores a 9 se utilizó para alcalinizar una disolución de KOH 4 N.



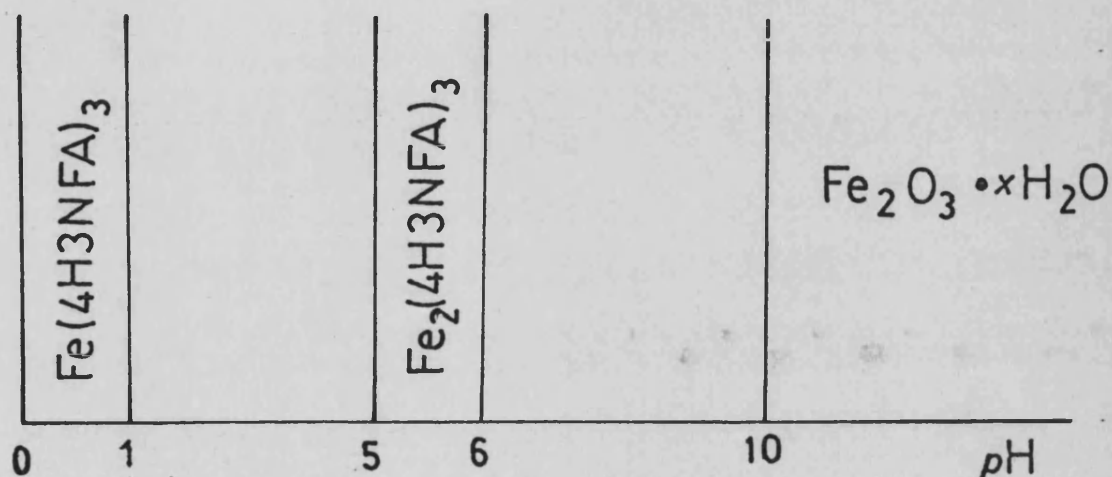
El precipitado formado presenta caracter gelatinoso y su color depende del pH de precipitación al que se ha obtenido, al igual que varia el color de las disoluciones de ácido 4H3NFA con el pH. A pH muy ácidos ( 1 ó 2) presenta color amarillo-rojizo y al aumentar el pH el color varia hacia el rojo. Si continua la adición de alcali y el pH alcanza valores iguales o superiores a 6, el precipitado se disuelve dando disoluciones de color rojo-cereza, y cuando el pH es 10 precipita un producto rojo de caracter gelatinoso que no se disuelve aunque el pH alcance valores muy altos, pero que se disuelve fácilmente si se acidifica el medio y el pH presenta valores comprendidos entre 6 y 10. Antes de filtrar el precipitado se somete a un proceso de agitación durante media hora y finalmente se realiza la filtración sobre placa porosa del número 4, lavando a continuación con agua hasta que las aguas de lavado no den reacción positiva de cloruros (al igual que en el caso del  $\text{Bi}^{3+}$  son necesarios unos 200 c.c. para un lavado completo). El producto así obtenido se seca en la estufa a 105-110°C hasta peso constante (24 horas) y se analiza.

Para el análisis del producto se utiliza el siguiente método:

Una cantidad pesada del producto se disuelve en tartrato sódico al 20% ( el proceso es lento y normalmente se requieren 24 horas). En la disolución se valora el  $\text{Fe}^{3+}$  por absorción atómica y el ácido 4H3NFA por colorimetría. Los métodos de análisis se encuentran descritos en la parte III.

VII.6.2. Resultados

De acuerdo con los datos de los análisis podemos construir la siguiente figura que nos da la composición del precipitado en función del pH.



Los resultados de los análisis de los precipitados obtenidos a diferentes pH se indica a continuación:

i) pH de precipitación inferior a 1

En esta zona de pH la precipitación del  $Fe^{3+}$  es -- cuantitativa. El precipitado es de color amarillo-rojizo y los análisis efectuados nos dan los siguientes resultados:

pH	Fe%(peso)	4H3NFA%(peso)	Rel. molar Fe/4H3NFA
0,7	7,3	92,3	0,35
0,7	7,1	93,0	0,34

Este resultado confirma los de las valoraciones potenciométricas y conductimétricas que ya nos indicaban la formación del compuesto de composición 1/3.

ii) pH de precipitación entre 1 y 5

Al igual que observábamos en el caso del  $\text{Bi}^{3+}$  que presenta una zona de pH en la que precipitan mezclas de -- productos, en el caso del  $\text{Fe}^{3+}$  ocurre un fenómeno similar y en la zona de pH entre 1 y 5 precipitan productos cuya -- composición varía lentamente como se deduce de los análisis efectuados a diferentes pH y que resumimos a continuación:

pH	Fe (%)	4H3NFA (%) (peso)	Rel. molar Fe/4H3NFA
1,5	9,0	90,1	0,47
3,5	10,7	90,0	0,56
4,5	11,3	88,6	0,60

En todos los casos la precipitación del Fe es -- cuantitativa.

iii) pH de precipitación entre 5 y 5,5

En esta zona de pH precipita un producto de color rojo. La precipitación del  $\text{Fe}^{3+}$  es cuantitativa y los análisis efectuados nos dan los siguientes resultados:

pH	Fe (%)	4H3NFA (%) (peso)	Rel. molar Fe/4H3NFA
5,0	12,3	87,7	0,66
5,5	12,6	87,2	0,67

Es decir, en esta zona precipita un producto cuya composición es  $\text{Fe}/4\text{H3NFA} = 7/3$ .

iv) pH entre 6 y 10

Como ya se ha observado en las valoraciones potenciométricas en esta zona de pH no existe precipitado, debido a que el  $\text{Fe}^{3+}$  se solubiliza por formación de especies polinucleares con puentes hidroxilo de composición indeterminada (114).

v) pH de precipitación superior a 10

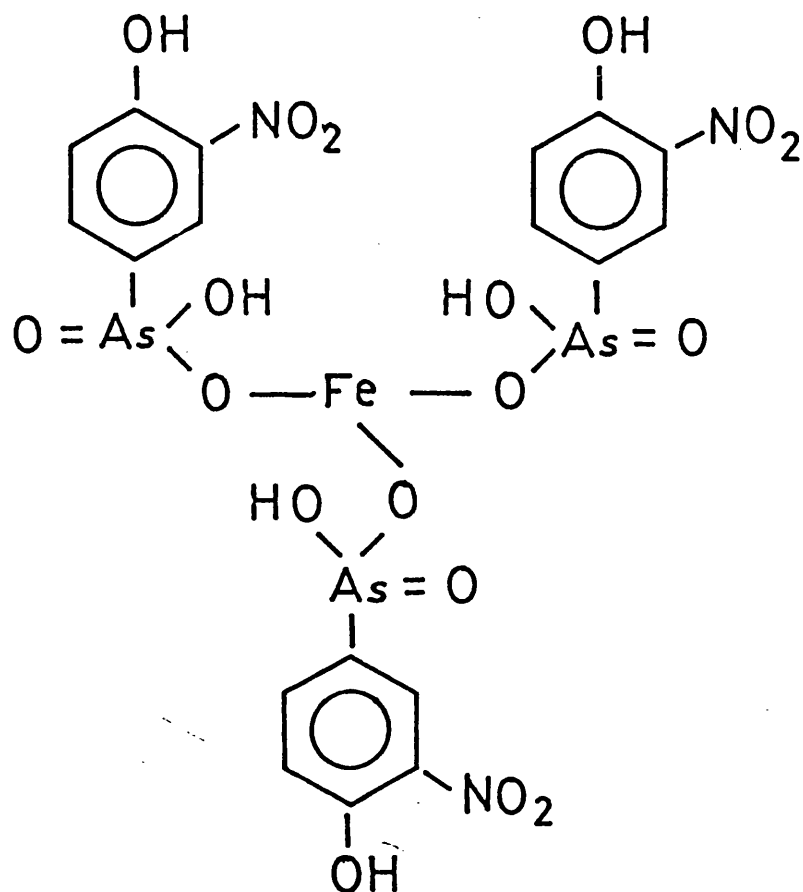
A partir de pH 10 comienza la precipitación de un producto rojizo de carácter coloidal con características similares a las del hidróxido férrico (14). Dado el comportamiento observado en el caso del  $\text{Bi}^{3+}$ , el producto se disolvió en HCl y se determinó el Fe por absorción atómica dando un contenido del 62%, y el precipitado contiene cantidades mínimas de  $4\text{H}_3\text{NFA}$ , que nos demuestra que el precipitado es fundamentalmente óxido férrico hidratado, como se comprueba por análisis.

La precipitación del  $\text{Fe}^{3+}$  es cuantitativa.

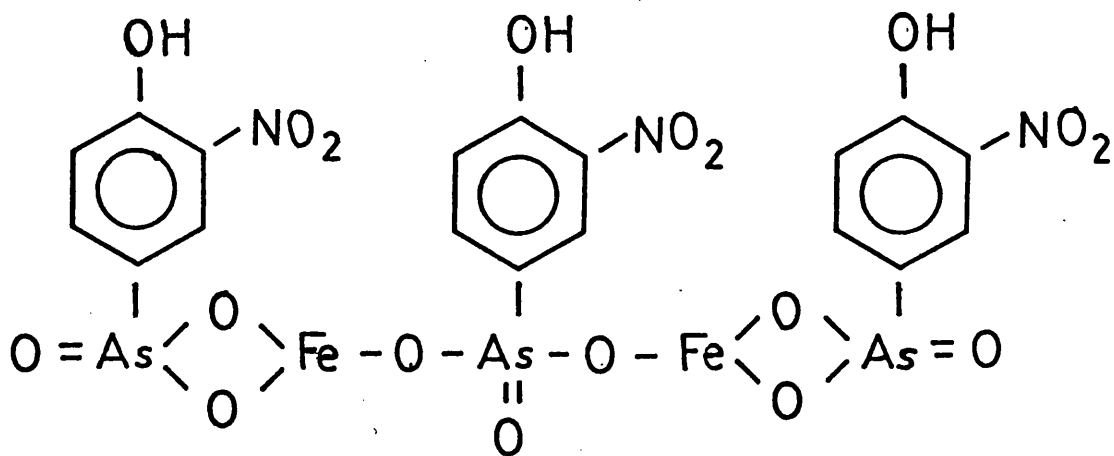
En definitiva vemos que cuando la precipitación se efectúa a temperatura ambiente se obtienen 2 productos diferentes ninguno de los cuales ha sido descrito en la bibliografía. En medio muy ácido (pH = 1) precipita un producto que presenta una relación estequiométrica  $\text{Fe}/4\text{H}_3\text{NFA} = 1/3$  en el que el ácido  $4\text{H}_3\text{NFA}$  actúa como ácido monoprótico, lo que representa un comportamiento poco frecuente de los ácidos arsónicos que actúan como dipróticos en prácticamente todos los compuestos descritos en la bibliografía, salvo cuando se refieren a las sales de los metales alcalinos. Sólo en el trabajo de Cunningham y al. (55) se menciona la formación de compuestos con una sola desprotonación.

El que aparezca una zona de pH comprendida entre 1 y 5 en la que la composición del precipitado no es constante parece confirmar los datos de Szabadvary y al. (30) que indicaban que los productos no eran estequiométricos.

De acuerdo con los datos analíticos se propone la fórmula:



Si el pH de precipitación es superior (pH = 5-5,5) se obtiene un compuesto con una relación estequiométrica -- Fe/4H3NFA = 0,66 = 2/3, análogo al obtenido en medio mas ácido para el Bi<sup>3+</sup>. De acuerdo con lo señalado en el estudio del Bi<sup>3+</sup>, para el compuesto obtenido con Fe<sup>3+</sup> proponemos la fórmula:



Debemos destacar que el comportamiento del  $\text{Fe}^{3+}$  es muy distinto al del  $\text{Bi}^{3+}$ . Mientras para este ión la variación en la composición de los productos formados se debe a la hidrólisis progresiva que ocurre por un aumento del pH, en el caso del  $\text{Fe}^{3+}$  el aumento del pH hace que el ácido -- $4\text{H}_3\text{NFA}$  pase de actuar como monoprótico a pH muy ácidos y -- como diprótico a pH casi neutro, lo que origina la obtención de productos diferentes a diferentes pH.

También hay que destacar que Pietsch obtiene el -- compuesto de estequiometría 1/1 para  $\text{pH} = 1$  en el caso de los ácidos propilarsónico y butilarsónico lo que demuestra un comportamiento distinto al del ácido  $4\text{H}_3\text{NFA}$ . Se ha intentado obtener el compuesto de relación 1/1, como en el -- caso del  $\text{Bi}^{3+}$ , sin embargo, las características distintas del  $\text{Fe}^{3+}$  (formación de productos polinucleares a un pH -- donde debiera precipitar dicho compuesto impide la formación de este).

#### VII.7. Precipitación a temperatura elevada

Hemos visto que el  $\text{Fe}^{3+}$  no presenta a temperatura ambiente fenómenos de hidrólisis semejantes a los que permiten obtener el compuesto de composición 1/1 en el caso -- del  $\text{Bi}^{3+}$ . Como los procesos hidrolíticos son mayores cuando aumenta la temperatura y dado que a temperatura ambiente no se presentan, vamos a realizar un estudio de la composición del precipitado a diferentes pH, manteniendo las -- disoluciones a ebullición durante diferentes períodos de -- tiempo con el fin de observar la influencia de los proce-- sos hidrolíticos.

### VII.7.1. Método preparativo

El procedimiento seguido para la precipitación es el mismo que el utilizado para el proceso a temperatura ambiente pero una vez se ha alcanzado el pH deseado se calienta a ebullición durante un período de tiempo determinado dejando enfriar posteriormente en reposo.

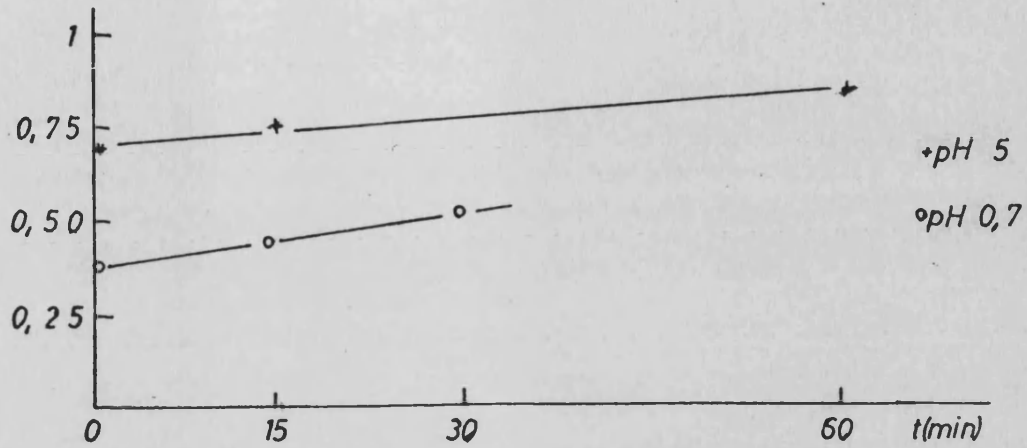
En los casos en que el producto se mantuvo a ebullición 15 o mas minutos se efectuaron adiciones de agua de forma regular con el fin de compensar las pérdidas por evaporación y mantener constante el volumen de la disolución. El filtrado, lavado y análisis del producto obtenido se efectúa de la misma forma que cuando se trabaja a temperatura ambiente.

### VII.7.2. Resultados

La media de los resultados obtenidos en las distintas experiencias quedan resumidas en la siguiente tabla:

pH	Tiempo ebullición	Fe%	4H3NFA%	Rel. molar Fe/4H3NFA
0,8	0 minutos	7,6	92,1	0,39
0,8	15 minutos	8,1	91,0	0,44
0,8	30 minutos	10,0	89,1	0,51
5,0	0 minutos	13,0	88,1	0,69
5,0	15 minutos	13,6	85,1	0,74
5,0	60 minutos	14,4	81,1	0,83

Podemos representar gráficamente la variación de la composición del precipitado con el tiempo de ebullición



De esta figura podemos deducir que tanto el compuesto de estequiometría 1/3 como el 2/3 al aumentar el tiempo que se mantiene una temperatura elevada, aumenta progresivamente la hidrólisis del  $\text{Fe}^{3+}$ . Podemos observar que cuando se mantiene un período prolongado la temperatura elevada, no se obtiene un producto de composición definida, mientras que como ya vimos en el estudio del  $\text{Bi}^{3+}$ , períodos de ebullición menos prolongados permiten la obtención de compuestos de composición definida.



## VII.8. Propiedades de los compuestos

### VII.8.1. Compuesto $\text{Fe}(\text{4H3NFA})_3$

El compuesto obtenido de color amarillo-rojizo es de caracter pulverulento. Observado al microscopio presenta aspecto cristalino como se deduce de la fotografía.

El producto es insoluble en diclorometano, dioxano, tributilfosfato y n-butanol. Es ligeramente soluble en etanol y metanol y se disuelve fácilmente en acetilacetona, -- dimetilformamida y dimetilsulfóxido. En todos los casos el compuesto se disuelve por formación de complejos del  $\text{Fe}^{3+}$  con el disolvente. También se disuelve fácilmente en HCl concentrado con ruptura del compuesto en sus iones. Asimismo el compuesto es soluble en una disolución de tartrato sódico al 20%, aunque el proceso de disolución es lento. En este caso la disolución ocurre por formación de tartrato-complejos de  $\text{Fe}^{3+}$ , dejando libre el anión del ácido 4H3NFA.

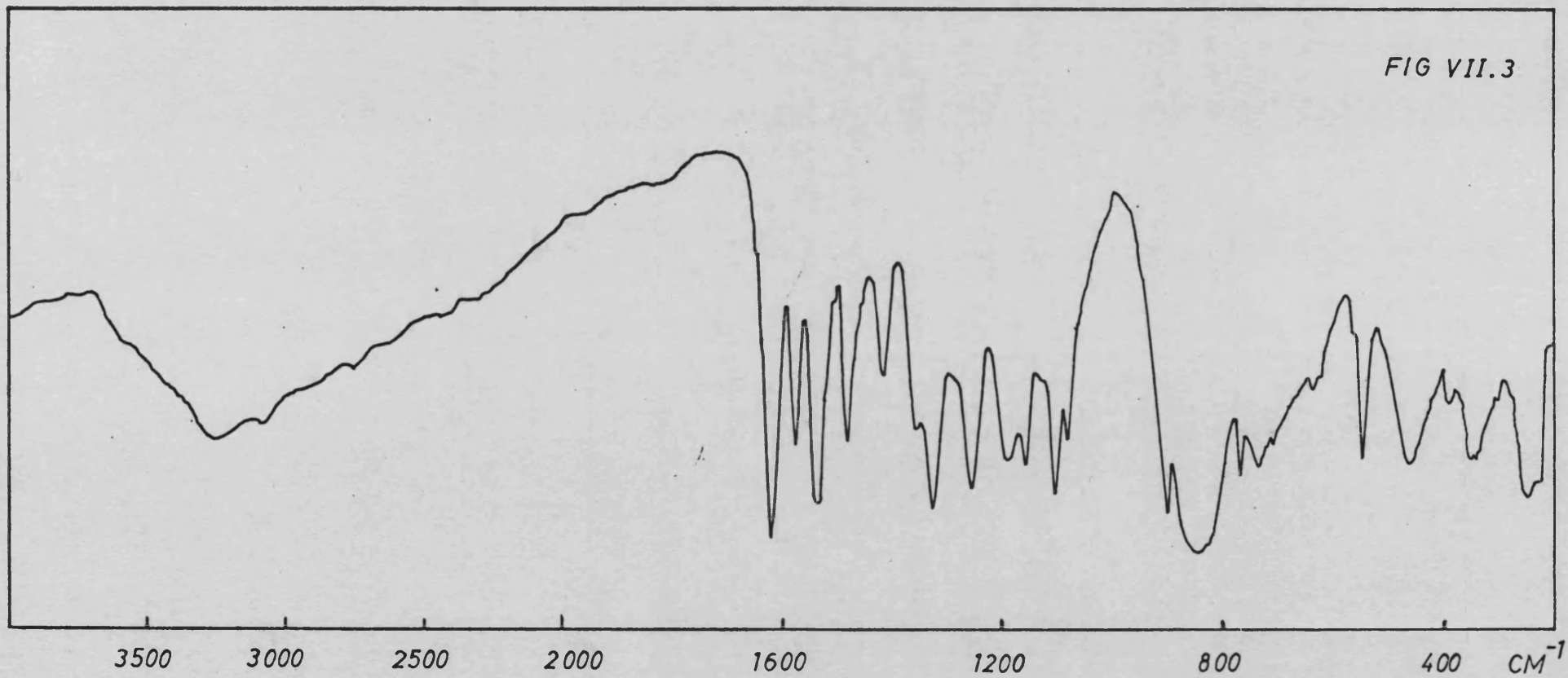
#### VII.8.1.1. Espectro IR

Se ha registrado el espectro IR del producto de composición  $\text{Fe}(\text{4H3NFA})_3$ , después de haber sido desecado en la estufa a 110°C durante 48 horas.

El espectro se obtuvo en un espectrofotómetro de doble haz Philips SP-2000 en estado sólido en forma de pastilla con KBr.

El espectro se encuentra en la figura VII.3.

FIG VII.3



Al igual que en el estudio de los compuestos de  $\text{Bi}^{3+}$ , para la interpretación del mismo se tienen en cuenta las asignaciones efectuadas para las vibraciones del ácido 4H3NFA que se encuentran en el apartado IV.3.5.

Del espectro nos interesan fundamentalmente las bandas que se han modificado con respecto al ácido o de las nuevas bandas que aparecen.

Podemos comprobar que la banda correspondiente al OH fenólico aparece a  $3260 \text{ cm}^{-1}$ , igual que en el ácido, por lo que es de esperar que este grupo no se haya modificado.

Es de señalar que no aparecen las bandas A y B correspondientes a las vibraciones del OH del grupo  $\text{R-As(O)(OH)}_2$ . Como en esta sal el ácido actúa como monoprótico, hay un grupo OH unido al As, y según la bibliografía (91, 92) deberían aparecer las bandas. El hecho de que no se presenten muestra que los puentes de hidrógeno responsables de estas bandas no se pueden formar.

La zona de  $1620-900 \text{ cm}^{-1}$  es prácticamente igual a la del ácido, siendo las bandas que aparecen en esta zona correspondientes a las vibraciones del ácido 4H3NFA.

La zona de  $900-700 \text{ cm}^{-1}$  está modificada si comparamos el espectro IR del ácido con el del compuesto. Esto parece lógico ya que es en esta zona donde aparecen las vibraciones  $-\text{As} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix}$  simétrica y asimétrica y que no pueden ser semejantes ya que de estar enlazados los oxígenos al hidrógeno ahora están coordinados al  $\text{Fe}^{3+}$ . De acuerdo con los espectros asignamos la banda a  $840 \text{ cm}^{-1}$  a la vibración stretching asimétrica del grupo  $-\text{As} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ , y la de  $770 \text{ cm}^{-1}$  a la vibración stretching simétrica del mismo grupo.

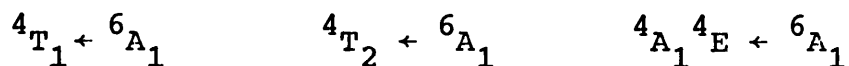
A  $740 \text{ cms}^{-1}$  se presenta una banda que no aparece en el ácido. Consultada la bibliografía encontramos que Ferraro (111) señala que la vibración Fe - OH se encuentra entre  $700-750 \text{ cms}^{-1}$ . Esto parece indicar que existe una interacción Fe - OH, responsable de esa banda, y que estaría de acuerdo con la desaparición de las bandas A y B correspondientes a la vibración OH del grupo arsónico. Las propiedades que se estudiaran posteriormente confirman la presencia de esta interacción Fe - OH.

Asimismo a  $460 \text{ cms}^{-1}$  aparece una banda no presente en el ácido que atribuimos a la vibración Fe - O que según la bibliografía (115) debe encontrarse entre  $600-300 \text{ cms}^{-1}$ . En el compuesto  $\text{FeL}_2\text{Br}_2$  con  $\text{L} = \text{Ph}_3\text{AsO}$  está a  $403 \text{ cms}^{-1}$  -- (110) y en los acetilacetatos aparece a  $433 \text{ cms}^{-1}$  (115).

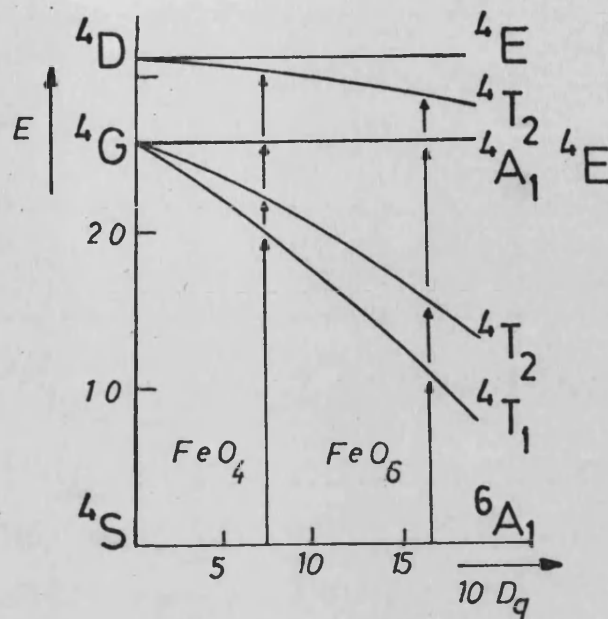
#### VII.8.1.2. Espectro de reflectancia difusa

El espectro de reflectancia difusa nos va a permitir determinar si el  $\text{Fe}^{3+}$  se encuentra coordinado tetraédricamente u octaédricamente.

Para un ión  $d^5$  los entornos octaédricos y tetraédricos originan el mismo esquema de niveles de energía. El estado fundamental  $^6S$  no se desdobla y origina el término  $^6A_1$ . El primer estado excitado  $^4G$  se desdobla en dos estados T,  $^4T_1$  y  $^4T_2$  y en un par degenerado  $^4A_1$ ,  $^4E$ . Las primeras tres transiciones para la configuración  $d^5$  son pues:



El comportamiento teórico de estas transiciones es el mostrado en la figura siguiente:



Variación de la energía de las transiciones d-d de un ión  $d^5$  en función de  $10D_q$ , para coordinación tetraédrica y octaédrica.

Todas las transiciones son de spin prohibido. Además en un campo octaédrico todos los términos son centrosimétricos y las transiciones son prohibidas por paridad.

Como el entorno tetraédrico origina desdoblamientos con  $D_q$  inferior al de los entornos octaédricos es de esperar que las transiciones en un entorno octaédrico ocurran a menores energías (mayores longitudes de onda) que en el tetraédrico.

Un punto importante de esta comparación espectral es que el  $Fe^{3+}$  octaédrico absorbe invariablemente en la región de 800-1000 nm, mientras que el  $Fe^{3+}$  tetraédrico no, permitiendo una determinación inequívoca de la presencia o ausencia de  $Fe^{3+}$  octaédrico (116).

Hemos obtenido el espectro del producto  $\text{Fe}(\text{4H3NFA})_3$  frente a óxido magnésico en un espectrofotómetro Beckman modelo DU provisto de una esfera de reflectancia difusa. La muestra para el espectro se obtuvo a partir del producto seco finamente pulverizado en un mortero de ágata. Se utilizó el producto puro sin diluir ya que como las posibles transiciones son de spín prohibido su intensidad no debe ser muy elevada.

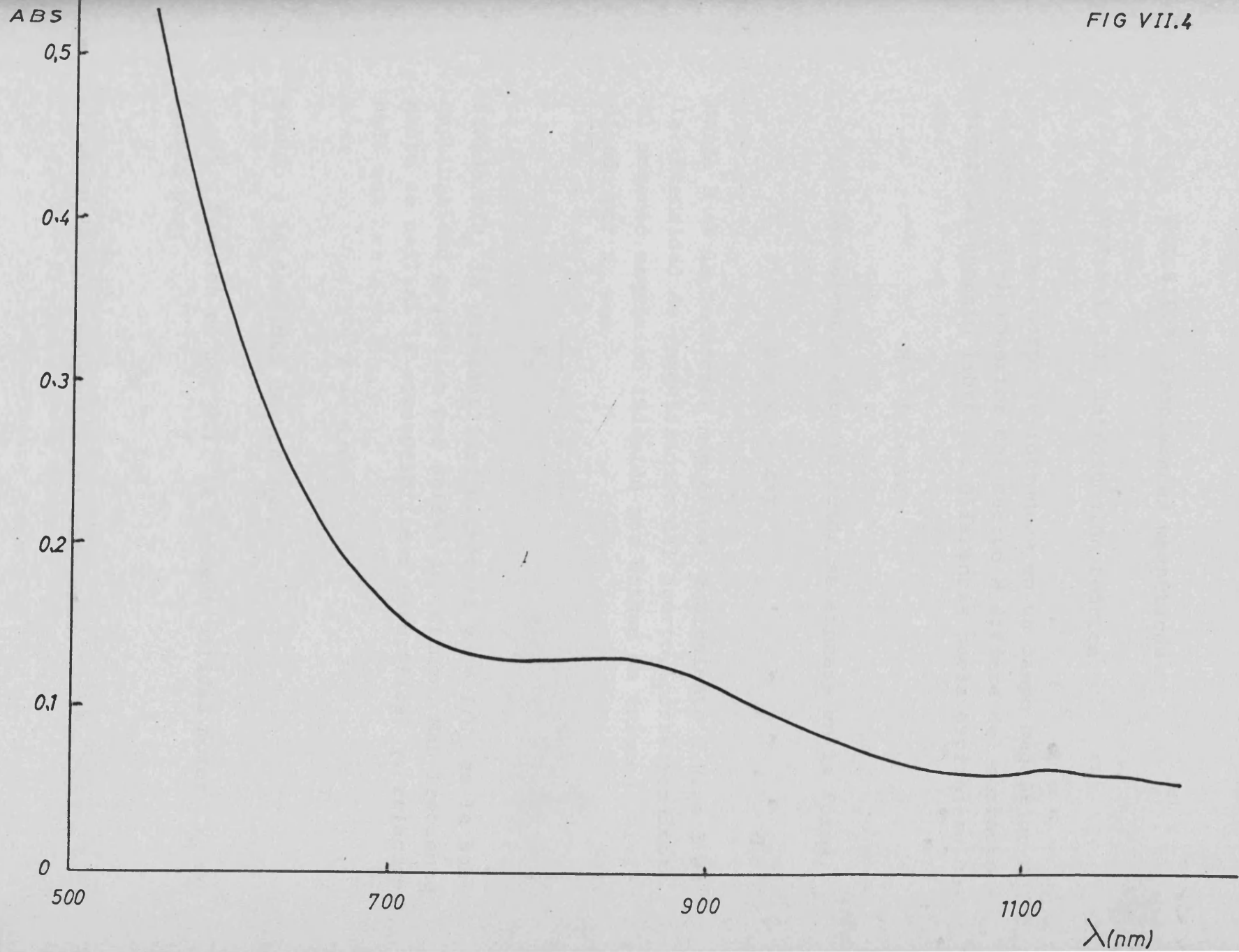
El espectro se encuentra representado en la figura VII.4.

Podemos observar en el mismo una banda ancha extendiéndose de 760 a 860 nm. debida al catión, pues en esta zona ni el ácido 4H3NFA ni sus aniones absorben (ver figura IV.6.). El máximo muy pronunciado a menores longitudes de onda pertenece al anión del ácido 4H3NFA o a posibles bandas de transferencia de carga.

La absorbancia que se presenta a 800 nm. demuestra que el  $\text{Fe}^{3+}$  se encuentra coordinado octaédricamente como ya se ha indicado.

La banda que presenta este compuesto desde 760 a 860 nm. corresponde a las transiciones  ${}^4\text{T}_{1g} \leftarrow {}^6\text{A}_{1g}$  y a la  ${}^4\text{T}_{2g} \leftarrow {}^6\text{A}_{1g}$ , de acuerdo con los datos de la bibliografía (50, 117). Las restantes bandas no se pueden observar ya que son muy poco intensas y se dan en la misma zona que las correspondientes al ligando.

FIG VII.4



### VII.8.1.3. Propiedades magnéticas

#### VII.8.1.3.1. Introducción teórica

Si un cuerpo se introduce en un campo magnético  $H_0$  el campo en el interior del cuerpo  $H$  difiere del correspondiente al espacio libre. La diferencia puede escribirse como:

$$H = H_0 + \Delta H$$

Normalmente esta relación se expresa en la forma:

$$B = H_0 + 4\pi I$$

donde  $B$  es la inducción magnética, equivalente a  $H$ , e  $I$  es la intensidad de magnetización del cuerpo, correspondiente al momento magnético inducido por unidad de volumen. Dividiendo por  $H_0$  es:

$$\frac{B}{H_0} = 1 + 4\pi\kappa$$

siendo  $B/H_0$  la permeabilidad magnética y  $\kappa = I/H_0$  es la susceptibilidad magnética por unidad de volumen. Mas frecuentemente se utiliza la susceptibilidad específica  $\chi$ , relacionada con  $\kappa$ :

$$\chi = \kappa/\rho$$

siendo  $\rho$  la densidad del cuerpo.

Tambien es muy útil la susceptibilidad molar  $\chi_M$  definida por:

$$\chi_M = \chi \cdot M$$

siendo  $M$  la masa molecular del compuesto.



Si la intensidad de magnetización es negativa, entonces se dice que el material es diamagnético. En términos clásicos, la densidad de las líneas de fuerza en el interior de la muestra es menor que la de los alrededores.

Todo material diamagnético cuando se coloca en un campo magnético no homogéneo tiende a moverse hacia las regiones de campo mas bajo. La susceptibilidad molar de un material diamagnético es del orden de  $-10^{-6}$  en el sistema cgs. La susceptibilidad diamagnética no depende del campo y normalmente es independiente de la temperatura.

El diamagnetismo es una propiedad de toda la materia y se debe a la interacción de los electrones apareados con el campo magnético.

Las susceptibilidades magnéticas de los átomos y grupos de átomos son aditivas dentro de ciertos límites pudiéndose calcular así la susceptibilidad diamagnética de los ligandos en los complejos de los metales de transición, utilizando para ello las constantes de Pascal (118) determinadas para átomos neutros, iones y determinadas agrupaciones atómicas.

La susceptibilidad diamagnética podemos escribirla como:

$$\chi_{\text{mol}} = \sum_i n_i \cdot \chi_i + \sum \epsilon$$

donde la molécula tiene  $n_i$  átomos de susceptibilidad atómica  $\chi_i$  y  $\epsilon$  tiene en cuenta las correcciones estructurales de determinados grupos de átomos.

Si la intensidad de magnetización es positiva, decimos que el material es paramagnético, por lo que en un campo no homogéneo tenderá a moverse hacia las regiones de campo máximo. Las susceptibilidades paramagnéticas son positivas y su valor varía de 0 a  $100 \cdot 10^{-6}$  en el sistema c.g.s. Las sus-

ceptibilidades paramagnéticas no dependen del campo aplicado, pero generalmente dependen marcadamente con la temperatura.

El paramagnetismo es una consecuencia de la interacción del momento angular orbital y/ó del momento de spín de un electrón desapareado con el campo aplicado. El primer factor puede ser utilizado como elemento diferenciador del entorno del átomo o ión paramagnético.

En una molécula todos los átomos tienen una susceptibilidad diamagnética, por lo que la medida de la susceptibilidad molar de un compuesto contiene ambos términos. Si se corrige la susceptibilidad molar de un compuesto paramagnético obtenemos la susceptibilidad por átomo-gramo  $\chi^{\text{corr.}}$ :

$$\chi^{\text{corr.}} = \chi_M + \chi_{\text{diamag.}}$$

En química es conveniente referirse al momento magnético efectivo  $\mu_{\text{ef}}$  definido como:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{ef}} &= \left( \frac{3k}{N\beta^2} \right)^{1/2} \cdot (\chi^{\text{corr.}} \cdot T)^{1/2} = \\ &= 2,828 (\chi^{\text{corr.}} \cdot T)^{1/2} \text{ m.B.} \end{aligned}$$

siendo: k la constante de Boltzmann  
N el número de Avogadro  
T la temperatura absoluta y  
 $\beta$  el magnetón de Bohr, que vale

$$\beta = \frac{eh}{4mc\pi} = 0,927 \cdot 10^{-20} \text{ erg} \cdot \text{gaus}^{-1}$$

Para la medida de la susceptibilidad magnética hemos seguido el método de Gouy. El procedimiento se basa en la medida de la fuerza ejercida sobre una muestra cilíndrica por un campo magnético no homogéneo producido por un e--

lectroimán. La intensidad del campo magnético se regula midiendo la intensidad de corriente que circula por el electroimán.

La fuerza ejercida se determina por pesada en una balanza analítica, efectuando las medidas en ausencia y en presencia del campo magnético.

Los valores de la susceptibilidad tienen que corregirse debido al diamagnetismo del tubo de vidrio y al de la propia muestra. La corrección debida al diamagnetismo del tubo de vidrio la obtendremos a partir de una experiencia previa con el tubo de vidrio vacío, y la corrección debida al diamagnetismo de la muestra la obtendremos a través de las constantes de Pascal.

La balanza de Gouy mide la fuerza con que un campo magnético no homogéneo atrae a una sustancia paramagnética. La relación entre la fuerza ejercida en un elemento de volumen  $dv$  por un campo  $H$  y un gradiente  $dH/dx$  es:

$$df = (\kappa - \kappa_0) dvH \frac{dH}{dx}$$

siendo  $\kappa$  y  $\kappa_0$  las susceptibilidades magnéticas por unidad de volumen del cuerpo y los alrededores.

Integrando la ecuación anterior a toda la muestra nos da:

$$F = (\kappa - \kappa_0) V \frac{H_1^2 - H_2^2}{1} \frac{1}{2}$$

siendo  $H_1$  y  $H_2$  el campo en los extremos de la muestra,  $V$  el volumen de la misma y  $l$  la longitud de la misma. Haciendo  $H_1^2 - H_2^2 = H^2$  nos queda:

$$F = \frac{1}{2} (\kappa - \kappa_0) \frac{VH^2}{l}$$

La fuerza ejercida es  $F = wg$  siendo  $w$  el aumento aparente de peso, por lo tanto tendremos:

$$\begin{aligned} wg &= \frac{1}{2} (\kappa - \kappa_0) \frac{VH^2}{1} \\ &= \kappa_0 + \frac{21gw}{VH^2} \end{aligned}$$

La susceptibilidad por unidad de masa es:

$$\chi_g = \kappa / \rho = \kappa \frac{V}{W}$$

siendo  $\rho$  la densidad de la muestra y  $W$  el peso de la misma.

$$\chi_g = \frac{V}{W} \cdot \kappa = \frac{V}{W} \left( \kappa_0 + \frac{21gw}{VH^2} \right) = \frac{\kappa_0 V + (21g/H^2)W}{W}$$

de donde:

$$\chi_g = \frac{A + Bw}{W}$$

siendo  $A$  y  $B$  dos constantes cuyo valor es:

$$A = \kappa_0 \cdot v \qquad B = \frac{21g}{H^2}$$

Como generalmente se trabaja en la atmósfera es --  $\kappa_0 = \kappa_{\text{aire}} = +0,029 \cdot 10^{-6}$  a  $20^\circ\text{C}$ , el valor de la constante  $A$  lo podemos conocer simplemente conociendo el volumen de la muestra y este lo calculamos a partir del peso del mismo volumen de agua medido en la misma balanza.

El valor de la constante  $B$  podríamos determinarlo a partir de la fórmula, pero es mas simple y exacto determinarlo a partir de los pesos  $w$  y  $W$  de una muestra patrón de  $\chi$  conocida.

$$B = \frac{\chi \cdot W - A}{W}$$

y esta es la forma de cálculo de momentos magnéticos que hemos empleado en nuestro estudio.

### VII.8.1.3.2. Resultados

Medidas para el tubo vacío:

Intensidad corriente (amperios)	Peso (gramos)	
(a) 0,0	4,64360	
(b) {	0,2	4,64357
	0,4	4,64349
	0,6	4,64333
	0,8	4,64312
	1,0	4,64290
	1,2	4,64265
	1,5	4,64223

El peso del tubo lleno de agua y sin campo aplicado es de 5,40454 grs. El volumen del tubo lo obtenemos a partir de este peso y es de 0,761 c.c. La constante A valdrá:

$$A = \kappa_{\text{aire}} \cdot v = 0,029 \cdot 10^{-6} \cdot 0,761 = 0,02207 \cdot 10^{-6}$$

Como patrón para el cálculo de la constante B utilizamos  $\text{Hg}\{\text{Co}(\text{SCN})_4\}$  con  $\chi = 16,44 \cdot 10^{-6}$  a 20°C y las medidas efectuadas son las siguientes:

Intensidad corriente (amperios)	Peso (gramos)	
(c) 0,0	5,90419	
(d) {	0,2	5,90528
	0,4	5,90804
	0,6	5,91252
	0,8	5,91846
	1,0	5,92556
	1,2	5,93370
	1,5	5,94980

El peso de la muestra es:

$$W = c - a = 5,90419 - 4,64360 = 1,26059 \text{ grs.}$$

y el aumento aparente de peso es:

$$w = (d - c) + (a - b)$$

siendo (a - b) la corrección debida al diamagnetismo del tubo de vidrio.

A partir de estos datos calculamos el valor de la constante B como:

$$B = \frac{\chi \cdot W - A}{w}$$

Inten. corriente (A)	w (grs.)	B
0,2	1,12 $10^{-3}$	1,848 $10^{-2}$
0,4	3,96 $10^{-3}$	5,227 $10^{-3}$
0,6	8,60 $10^{-3}$	2,407 $10^{-3}$
0,8	14,75 $10^{-3}$	1,403 $10^{-3}$
1,0	22,07 $10^{-3}$	9,380 $10^{-4}$
1,2	30,46 $10^{-3}$	6,796 $10^{-4}$
1,5	46,98 $10^{-3}$	4,406 $10^{-4}$

Conocidos los valores de las constantes A y B procedemos a llenar el tubo con producto  $\text{Fe}(\text{4H3NFA})_3$  y efectuamos las siguientes medidas:

Intensidad corriente (A)	Peso (gramos)	
(c') 0,0	5,79585	
(d')	0,2	5,79687
	0,4	5,79938
	0,6	5,80363
	0,8	5,80892
	1,0	5,81545
	1,2	5,82274
	1,5	5,83491

El peso de la muestra es:

$$W = c' - a' = 5,79585 - 4,64360 = 1,15225 \text{ grs.}$$

A partir del aumento aparente de peso:

$$w' = (d' - c') + (a - b)$$

y de las constantes A y B calculadas anteriormente, podemos determinar el valor de  $\chi$ :

$$\chi = \frac{A + Bw'}{W}$$

Intensidad corriente(A)	w' (grs)	$\chi$
0,2	$1,05 \cdot 10^{-3}$	$1,686 \cdot 10^{-5}$
0,4	$3,64 \cdot 10^{-3}$	$1,653 \cdot 10^{-5}$
0,6	$8,05 \cdot 10^{-3}$	$1,683 \cdot 10^{-5}$
0,8	$13,55 \cdot 10^{-3}$	$1,652 \cdot 10^{-5}$
1,0	$20,30 \cdot 10^{-3}$	$1,654 \cdot 10^{-5}$
1,2	$27,84 \cdot 10^{-3}$	$1,654 \cdot 10^{-5}$
1,5	$40,43 \cdot 10^{-3}$	$1,548 \cdot 10^{-5}$

Despreciando el valor correspondiente a 1,5 A, obtenemos como valor medio para  $\chi$ ,  $1,665 \cdot 10^{-5}$ . Multiplicando este valor por el peso molecular del producto tenemos  $\chi_M$

$$\chi_M = 1401,68 \cdot 10^{-5}$$

Las correcciones diamagnéticas a efectuar de acuerdo con las constantes de Pascal son de  $-376,32 \cdot 10^{-6}$ . El valor de  $\chi_M^{\text{corr}}$  será:

$$\begin{aligned} \chi_M^{\text{corr}} &= 1401,68 \cdot 10^{-5} - (-376,32 \cdot 10^{-6}) = \\ &= 1439,3 \cdot 10^{-5} \end{aligned}$$

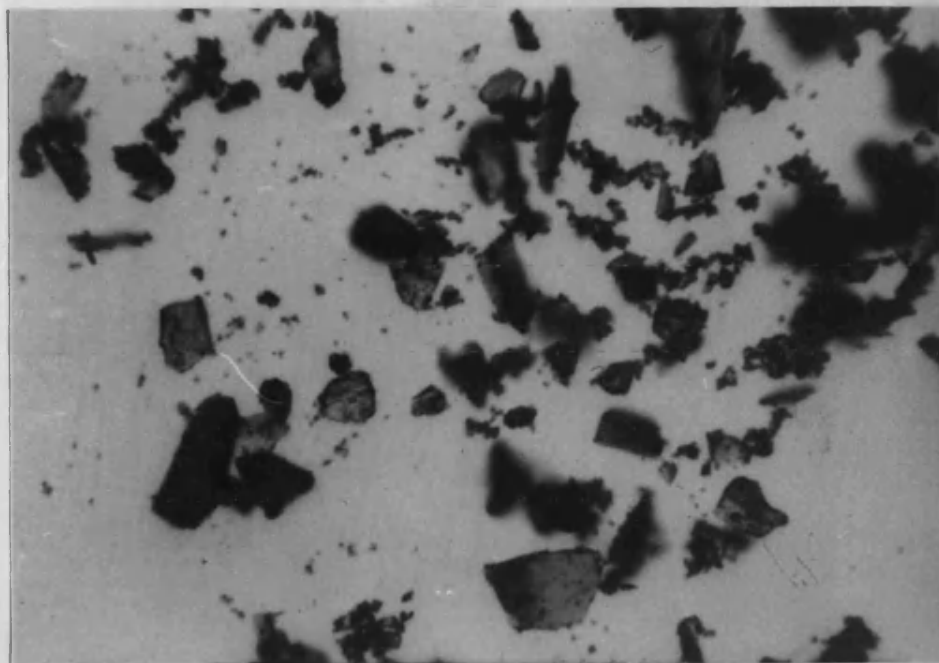
Habiendo realizado las medidas a 20°C (293°K) el valor del momento magnético será:

$$\begin{aligned}\mu_{ef} &= 2,828 \cdot (1439,3 \cdot 10^{-5} \cdot 293)^{1/2} = \\ &= 5,81 \text{ m.B.}\end{aligned}$$

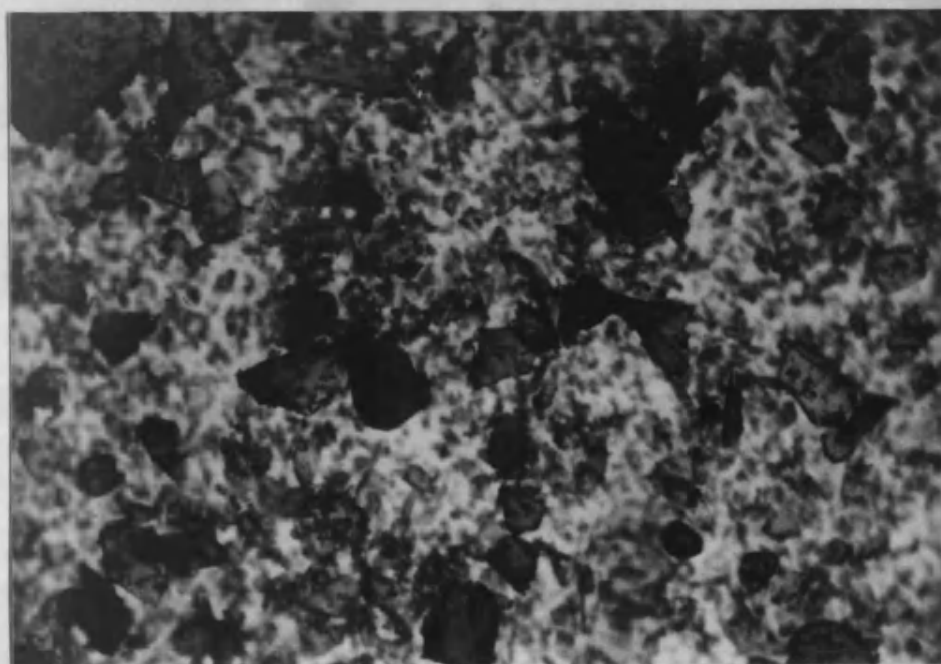
Este valor del momento magnético está de acuerdo -- con el valor esperado para un ión  $d^5$  ( $Fe^{3+}$ ) en un campo octaédrico, si el complejo formado es de spín alto ( 5 electrones desapareados con  $\mu_{ef}=5,7-6,0$  m.B.)

Puesto que para un ión  $d^5$  ( $Fe^{3+}$ ) el término fundamental es  ${}^6A_1$  tanto en entorno octaédrico como tetraédrico no podemos determinar a partir del valor del momento magnético si el  $Fe^{3+}$  se encuentra rodeado tetraédricamente u octaédricamente. El valor del momento magnético solo nos permite concluir que se trata de un compuesto de spín alto.





Cristales de  $\text{Fe}(4\text{H}_3\text{NFA})_3$  al microscopio.



Cristales de  $\text{Fe}_2(4\text{H}_3\text{NFA})_3$  al microscopio.

### VII.8.2. Compuesto $\text{Fe}_2(4\text{H}_3\text{NFA})_3$

El compuesto es de color rojo presentando carácter pulverulento. Observado al microscopio tiene aspecto cristalino como se aprecia en la fotografía.

El compuesto es insoluble en casi todos los disolventes orgánicos más frecuentes (metanol, etanol, n-butanol, dioxano, dimetilformamida, dimetilsulfóxido y diclorometano), siendo ligeramente soluble en acetilacetona.

El compuesto se disuelve fácilmente en HCl concentrado y en tartrato sódico al 20% si bien en este segundo caso la velocidad de disolución es lenta aún cuando el producto se pulverice antes de su disolución.

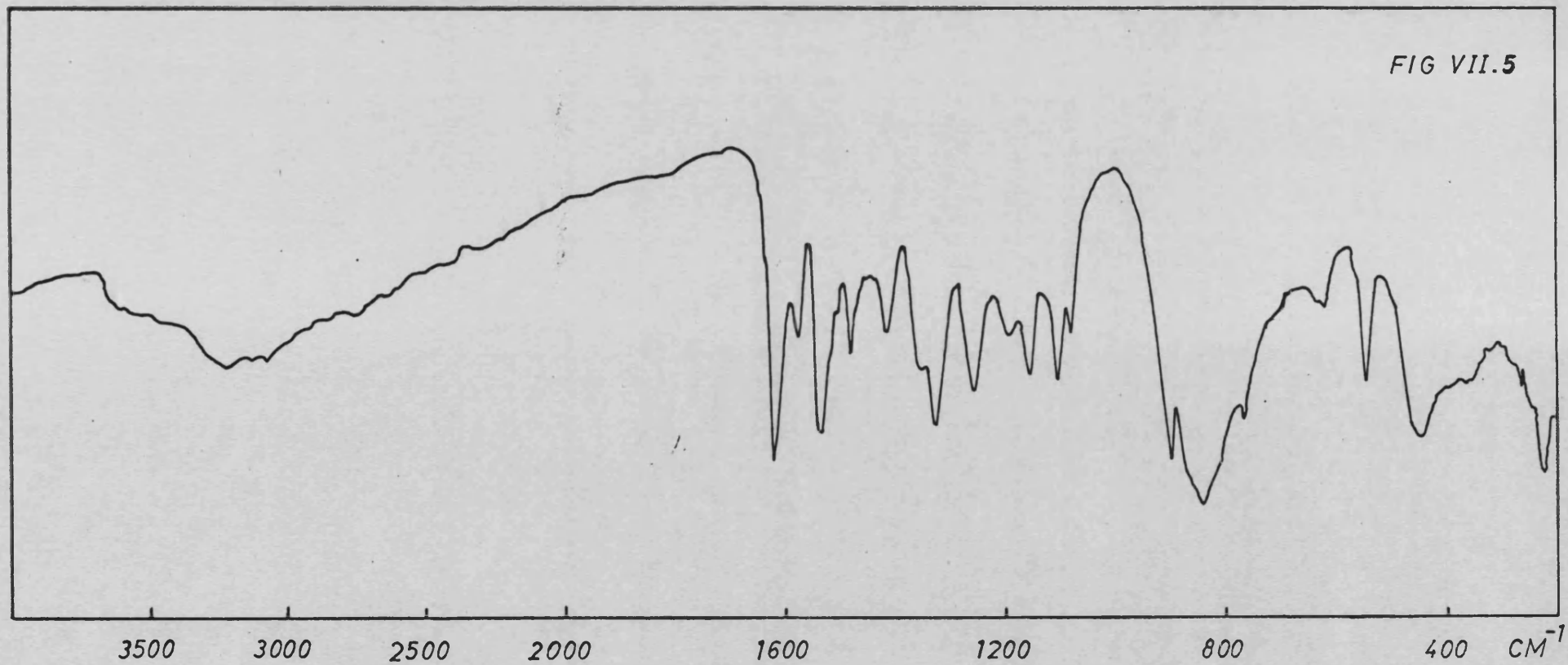
Todo ello nos sugiere que el producto es de naturaleza polímera como los obtenidos por Sandhu (53) para el  $\text{Fe}^{3+}$  y otros ácidos arilarsónicos y los de Cunningham (55) para diversos cationes divalentes y el ácido fenilarsónico

#### VII.8.2.1. Espectro I.R.

El espectro I.R. del compuesto que precipita a  $\text{pH} = 5-5,5$  de composición  $\text{Fe}_2(4\text{H}_3\text{NFA})_3$  se ha obtenido de forma similar a la del compuesto  $\text{Fe}(4\text{H}_3\text{NFA})_3$ . El espectro se encuentra representado en la Figura VII.5.

Para la asignación de las bandas únicamente vamos a hacer hincapié en aquellas que presenten diferencias significativas con las correspondientes al ácido así como las que se han descrito para los compuestos anteriores.

FIG VII.5



Observando el espectro vemos que a  $3.220 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración del OH fenólico hay una banda, lo que significa que el grupo fenólico no se ha desprotonado, aunque el grupo OH se encuentra ligeramente modificado con respecto al ácido.

El resto del espectro es similar al del producto  $\text{Fe}(\text{4H3NFA})_3$ , por lo que las asignaciones efectuadas en el caso anterior son válidas para este compuesto. La diferencia principal entre los dos compuestos está en que en este producto de composición  $\text{Fe}_2(\text{4H3NFA})_3$  no presentan enlaces Fe-OH y por lo tanto no debe poseer la banda a  $740 \text{ cm}^{-1}$  -- que sí que aparece en el producto  $\text{Fe}(\text{4H3NFA})_3$  y que asignamos a la vibración Fe-OH. Efectivamente, este producto no tiene ninguna banda a  $740 \text{ cm}^{-1}$ . La banda existente a  $770 \text{ cm}^{-1}$  es debida a la vibración simétrica del grupo  $\text{As} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ < \\ \text{O} \end{smallmatrix}$  como en el compuesto anterior.

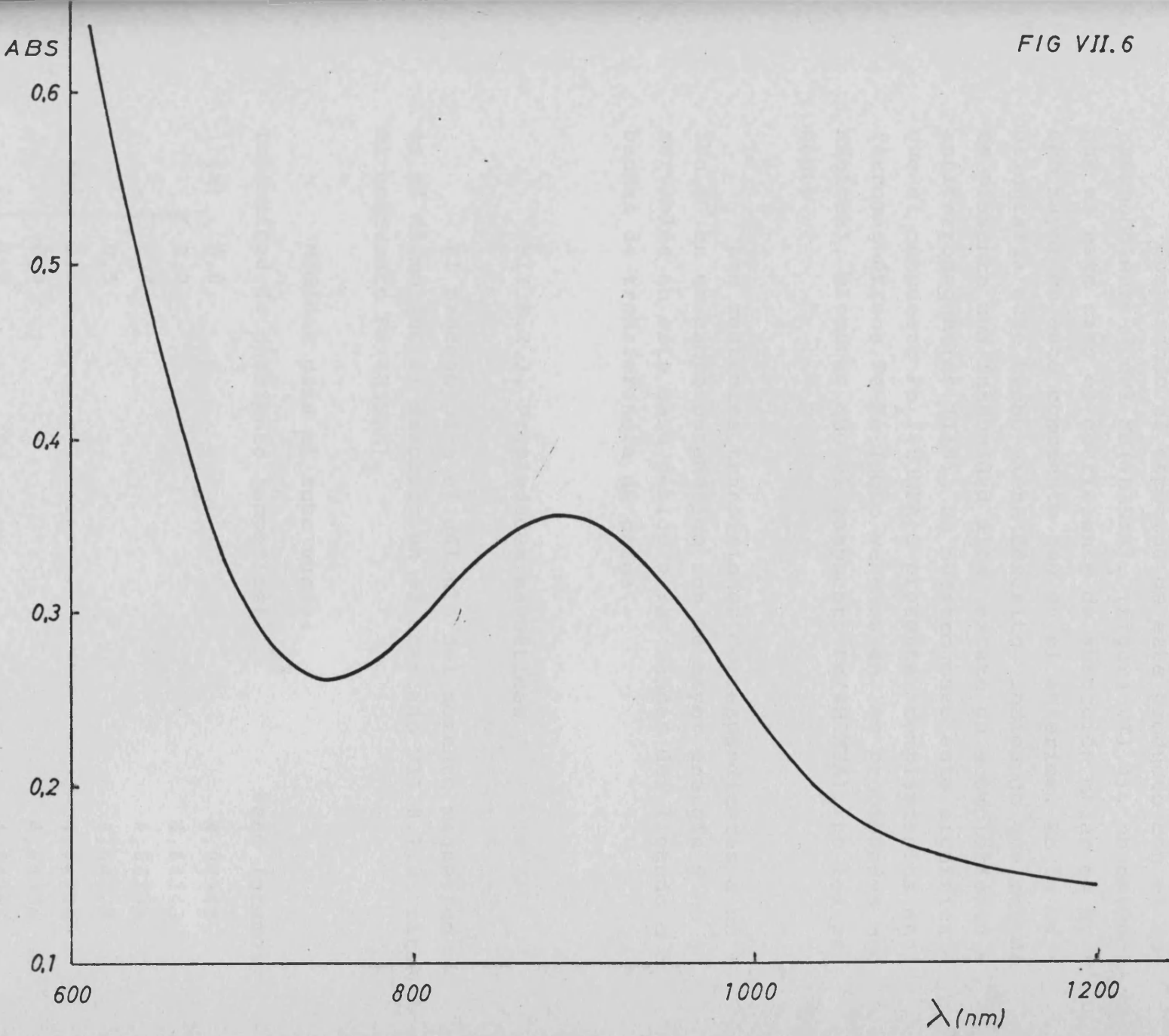
#### VII.8.2.2. Espectro de reflectancia difusa

El espectro de reflectancia difusa de este producto se obtuvo en un espectrofotómetro Beckman Mod. DU frente a óxido de magnesio, de forma similar a la descrita en el apartado VII.8.1.2. para el compuesto  $\text{Fe}(\text{4H3NFA})_3$ .

El espectro se encuentra en la figura VII.6.

Para este producto podemos observar un máximo a -- 890 nm. La aparición de este máximo señala la presencia de  $\text{Fe}^{3+}$  en coordinación octaédrica (116). Este máximo corresponde a la transición  ${}^4\text{T}_{1g} \leftarrow {}^6\text{A}_{1g}$  correspondiente a un ión  $d^5$  en campo débil, como ya se ha observado en el apartado VII.8.1.2.

FIG VII.6



Comparando el espectro de este producto con el correspondiente al del  $\text{Fe}(\text{4H3NFA})_3$  (figura VII.4), observamos que en este caso el coeficiente de absorción molar es mucho mayor en este compuesto que en el anterior. En la bibliografía este hecho viene descrito indicando que cuando se presenta una intensidad alta, existe un acomplamiento antiferromagnético (119). En nuestro caso esto significa que el compuesto  $\text{Fe}_2(\text{4H3NFA})_3$  presenta acomplamientos antiferromagnéticos Fe-Fe (como veremos en las propiedades magnéticas), mientras que el compuesto  $\text{Fe}(\text{4H3NFA})_3$  no los presenta.

Las restantes transiciones correspondientes a una  $d^5$  en un campo octaédrico son de mayor energía y no observables en este caso debido a las bandas del ligando o a bandas de transferencia de carga.

### VII.8.2.3. Propiedades magnéticas

El proceso para el cálculo del momento magnético es el mismo que el descrito en el apartado VII.8.1.3. para el compuesto  $\text{Fe}(\text{4H3NFA})_3$ .

Medidas para el tubo vacío:

Intensidad de corriente (amperios)	Peso (gramos)	
(a) 0,0	4,64346	
0,2	4,64343	
	0,4	4,64335
	0,5	4,64329
	(b) 0,6	4,64322
0,8	4,64306	
1,0	4,64284	
1,2	4,64262	
1,3	4,64248	

El peso del tubo lleno de agua y sin campo aplicado es de 5,42208 grs. por lo que el peso de agua es de ---  
 $5,42208 - 4,64346 = 0,77862$  grs. y el volumen de la muestra--  
tra será de 0,778 c.c. El valor de la constante A es:

$$A = \kappa_{\text{aire}} \cdot v = 0,029 \cdot 10^{-6} \cdot 0,778 = 0,02207 \cdot 10^{-6}$$

Para el cálculo de la constante B utilizamos como patrón  $\text{Hg}\{\text{Co}(\text{SCN})_4\}$  con  $\chi = 16,44 \cdot 10^{-6}$  a  $20^\circ\text{C}$ . Las medidas efectuadas son las siguientes:

Intensidad corriente (A)	Peso (gramos)	
(c) 0,0	6,01003	
(d) {	0,2	6,01116
	0,4	6,01383
	0,5	6,01595
	0,6	6,01878
	0,8	6,02421
	1,0	6,03140
	1,2	6,03909
	1,3	6,04340

El peso de la muestra es:

$$W = c - a = 6,01003 - 4,64346 = 1,36657 \text{ grs.}$$

y el aumento aparente de peso es:

$$w = (d - c) + (a - b)$$

siendo  $(a - b)$  la corrección debida al diamagnetismo del tubo de vidrio.

Con estos datos podemos calcular la constante B.

Intensidad corriente (A)	w(grs.)	B
0,2	$1,16 \cdot 10^{-3}$	$1,935 \cdot 10^{-2}$
0,4	$3,91 \cdot 10^{-3}$	$5,740 \cdot 10^{-3}$
0,5	$6,09 \cdot 10^{-3}$	$3,685 \cdot 10^{-3}$
0,6	$8,99 \cdot 10^{-3}$	$2,496 \cdot 10^{-3}$
0,8	$14,58 \cdot 10^{-3}$	$1,539 \cdot 10^{-3}$
1,0	$21,99 \cdot 10^{-3}$	$1,020 \cdot 10^{-3}$
1,2	$29,90 \cdot 10^{-3}$	$7,506 \cdot 10^{-4}$
1,3	$34,35 \cdot 10^{-3}$	$6,534 \cdot 10^{-4}$

Conocidos los valores de las constantes A y B - llenamos el tubo con el producto y efectuamos las mismas - medidas:

Intensidad corriente (A)	Peso (gramos)	
(c') 0,0	5,84003	
[	0,2	5,84089
	0,4	5,84297
	0,5	5,84462
	(d') 0,6	5,84641
	0,8	5,85076
	1,0	5,85632
	1,2	5,86235
	1,3	5,86569

El peso de la muestra es:

$$W' = c' - a = 5,84003 - 4,64346 = 1,19657 \text{ grs.}$$

A partir del aumento aparente de peso:

$$w' = (d' - c') + (a - b)$$

y con las constantes A y B podemos calcular el valor de  $\chi$



Intensidad corriente (A)	w' (grs.)	$\chi$
0,2	$0,89 \cdot 10^{-3}$	$1,441 \cdot 10^{-5}$
0,4	$3,05 \cdot 10^{-3}$	$1,469 \cdot 10^{-5}$
0,5	$4,76 \cdot 10^{-3}$	$1,467 \cdot 10^{-5}$
0,6	$6,62 \cdot 10^{-3}$	$1,383 \cdot 10^{-5}$
0,8	$11,13 \cdot 10^{-3}$	$1,434 \cdot 10^{-5}$
1,0	$16,91 \cdot 10^{-3}$	$1,444 \cdot 10^{-5}$
1,2	$23,16 \cdot 10^{-3}$	$1,454 \cdot 10^{-5}$
1,3	$26,54 \cdot 10^{-3}$	$1,456 \cdot 10^{-5}$

Despreciando el valor correspondiente a 0,6 A, - obtenemos para  $\chi$  el valor de  $1,452 \cdot 10^{-5}$ .

Como el producto tiene la composición  $\text{Fe}_2(4\text{H}_3\text{NFA})_3$  por cada átomo de Fe la composición es  $\text{Fe}(4\text{H}_3\text{NFA})_{1,5}$  y el valor de  $\chi_M$  es:

$$\chi_M = \chi \cdot \text{Peso molecular} = 649,55 \cdot 10^{-5}$$

Las correcciones diamagnéticas de acuerdo con las constantes de Pascal (118) nos dan un valor de  $-186,69 \cdot 10^{-6}$ .

El valor de  $\chi_M$  corregido será:

$$\chi_M = 649,55 \cdot 10^{-5} - (-186,69 \cdot 10^{-6}) = 668,21 \cdot 10^{-5}$$

Habiendo realizado las medidas a  $20^\circ\text{C}$  ( $293^\circ\text{K}$ ) el valor del momento magnético será:

$$\mu_{\text{ef}} = 2,828 \cdot (668,21 \cdot 10^{-5} \cdot 293)^{1/2} =$$

3,95 m.B.

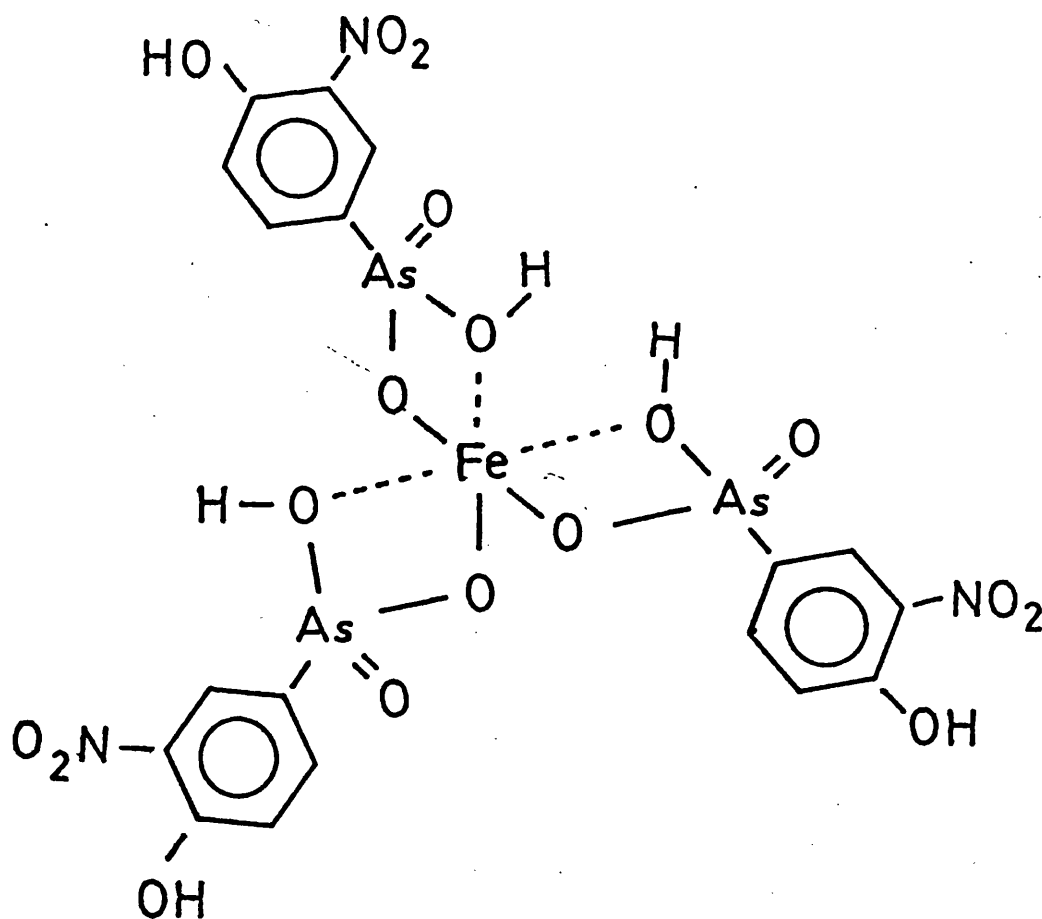
Este valor del momento magnético mas pequeño que el correspondiente a una configuración  $d^5$  de spín alto ocurre en aquellos compuestos de Fe con acoplamiento antiferromagnético. Dado el descenso en el valor del momento magnético a temperatura ambiente con respecto al valor teórico correspondiente a 5 electrones desapareados, se deduce que la interacción antiferromagnética ha de tener lugar a través de puentes oxo, y no a través de puentes hidroxilo que conducen a interacciones antiferromagnéticas mas débiles ( 128).

Esta interacción antiferromagnética está de acuerdo con la interpretación de los coeficientes de absorción molar para las bandas d-d del espectro de reflectancia difusa del compuesto (Apartado VII.8.2.2.).

### VII.9. Estructuras propuestas

#### VII.9.1. Compuesto $\text{Fe}(\text{4H3NFA})_3$

De acuerdo con los datos analíticos y los espectros IR y de reflectancia difusa así como el momento magnético, proponemos como posible estructura del compuesto  $\text{Fe}(\text{4H3NFA})_3$  la siguiente:



Cuando se forma este compuesto a partir del ácido 4H3NFA y de  $\text{Fe}^{3+}$  se desprenden 3 protones según el equilibrio que vimos en el apartado VII.3.2.

En el espectro IR no se observan las bandas A y B de Braumholtz atribuidas a las vibraciones OH del grupo arsónico en condiciones de formación de puentes de hidrógeno intensos y aparece una banda a  $740 \text{ cms}^{-1}$  que hemos atribuido a la vibración Fe-OH. Esto indica que el Fe se encuentra coordinado a grupos OH como en la estructura propuesta.

A partir del espectro de reflectancia difusa se ha puesto de manifiesto la existencia de un entorno octaédrico alrededor del Fe.

El momento magnético del compuesto es el correspondiente a un complejo de spín alto. La bibliografía proporciona numerosos ejemplos en los que el  $\text{Fe}^{3+}$  se encuentra coordinado a 6 oxígenos y el compuesto formado es de spín alto.

#### VII.9.2. Compuesto $\text{Fe}_2(4\text{H3NFA})_3$

De acuerdo con los datos analíticos y las propiedades estudiadas podemos proponer estructuras polímeras con interacciones antiferromagnéticas Fe - Fe a través de puentes oxo.

En el espectro IR no aparecen las bandas A y B de Braumholtz correspondientes a las vibraciones de los OH del grupo arsónico, lo que nos pone de manifiesto que la coordinación del Fe ha de ser a través de los átomos de oxígeno del grupo arsónico. Asimismo en el espectro no aparece la banda a  $740 \text{ cms}^{-1}$  debida al grupo Fe - OH por lo que esta coordinación no existe.

El espectro de reflectancia difusa indica que se trata de un compuesto en el que el Fe está coordinado octa

édricamente y dada la intensidad relativamente alta de la banda de absorción se deduce la posible existencia de interacciones Fe - Fe.

El momento magnético que es sólo de 3,95 m.B. por átomo de hierro confirma la existencia de interacciones - antiferromagnéticas Fe - Fe a través de puentes oxo -----  
Fe - O - Fe.

## VII.10. Determinación del $\text{Fe}^{3+}$ con ácido 4H3NFA

Como hemos visto el  $\text{Fe}^{3+}$  precipita cuantitativamente con ácido 4H3NFA, lo cual permite el estudio de métodos colorimétricos para el análisis cuantitativo del  $\text{Fe}^{3+}$  de forma semejante a los métodos ya propuestos para el  $\text{Sn}^{4+}$  (41) y para el  $\text{Bi}^{3+}$  que aparece en el apartado VI.7.

Debido a que se obtienen dos productos de composición diferente en la precipitación del  $\text{Fe}^{3+}$  con ácido 4H3NFA, podemos desarrollar dos métodos para el análisis del hierro.

### VII.10.1. Descripción de los métodos

En ambos métodos se sigue el mismo proceso para la precipitación, distinguiéndose entre sí únicamente en el pH al que tiene lugar la precipitación. El procedimiento seguido es el siguiente:

La disolución problema que contiene el  $\text{Fe}^{3+}$  se añade sobre una disolución de 4H3NFA 0,05M previamente acidificada con HCl hasta que el pH es de 0,7-0,8. La relación molar 4H3NFA/ $\text{Fe}$  en la disolución inicial ha de ser como mínimo de 5/1. Una vez efectuada la adición se añade  $\text{NH}_3$  2,7N hasta alcanzar el pH de precipitación deseado. El precipitado se filtra en placa del número 4, lavando a continuación con agua hasta que el filtrado no contenga iones cloruros. Se disuelve en la misma placa con 20 c.c. de  $\text{NH}_3$  al 10% y 20 c.c. de tartrato sódico al 20%, llevando a un volumen de 250 c.c. con agua destilada y midiendo la absorbancia de esta disolución a 415 nm. utilizando como blanco agua destilada en cubetas de 1 cm.

VII.10.2. Construcción de las rectas de calibrado

VII.10.2.1. Determinación de hierro a pH = 0,7

Se prepara una disolución de  $\text{Fe}^{3+}$  (como cloruro) aproximadamente  $10^{-3}$  M. Es esta disolución se analiza el contenido en Fe por absorción atómica, siendo la concentración de  $8,06 \cdot 10^{-4}$  M. A partir de esta disolución se tomaron varias muestras para el análisis colorimétrico del hierro siguiendo el método descrito anteriormente y ajustando el pH a un valor de 0,7.

Los resultados obtenidos se resumen en la tabla siguiente:

<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>
2	$1,61 \cdot 10^{-6}$	$6,44 \cdot 10^{-6}$ M	0,090
4	$3,22 \cdot 10^{-6}$	$1,29 \cdot 10^{-5}$ M	0,175
6	$4,83 \cdot 10^{-6}$	$1,93 \cdot 10^{-5}$ M	0,260
8	$6,44 \cdot 10^{-6}$	$2,58 \cdot 10^{-5}$ M	0,360
10	$8,06 \cdot 10^{-6}$	$3,22 \cdot 10^{-5}$ M	0,430

La columna "a" representa los c.c. de la disolución de  $\text{Fe}^{3+}$  tomados.

La columna "b" representa los átomo-gramo de  $\text{Fe}^{3+}$ .

La columna "c" representa la concentración de  $\text{Fe}^{3+}$  en los 250 c.c.

La columna "d" representa la absorbancia medida.

Los datos de esta tabla se encuentran representados en la figura VII.7.

VII.10.2.2. Determinación a pH 5

Para la construcción de la recta de calibrado se parte de la misma disolución de  $\text{Fe}^{3+}$  empleada en el caso anterior que tiene una concentración de  $\text{Fe}^{3+}$   $8,06 \cdot 10^{-4} \text{M}$ .

El procedimiento seguido para la precipitación es el indicado anteriormente, salvo que a la disolución de  $\text{Fe}^{3+}$  y ácido  $4\text{H}_3\text{NFA}$  se le añade  $\text{NH}_3$  2,7N hasta que el pH vale 5. - El precipitado se filtra, lava y disuelve de la misma forma que en el caso anterior.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>
4	$3,22 \cdot 10^{-6}$	$1,29 \cdot 10^{-5} \text{M}$	0,082
8	$6,44 \cdot 10^{-6}$	$2,58 \cdot 10^{-5} \text{M}$	0,170
12	$9,67 \cdot 10^{-6}$	$3,86 \cdot 10^{-5} \text{M}$	0,260
16	$12,89 \cdot 10^{-6}$	$5,15 \cdot 10^{-5} \text{M}$	0,350
20	$16,11 \cdot 10^{-6}$	$6,44 \cdot 10^{-5} \text{M}$	0,410

La columna "a" representa los c.c. de la disolución de  $\text{Fe}^{3+}$  tomados.

La columna "b" representa los átomo-gramo de  $\text{Fe}^{3+}$ .

La columna "c" representa la concentración de  $\text{Fe}^{3+}$  en los 250 c.c.

La columna "d" representa la absorbancia medida.

Los datos de esta tabla se encuentran representados en la figura VII.7., junto con los procedentes del análisis anterior realizado a pH 0,7.



Podemos observar que se obtienen dos rectas con --  
pendientes diferentes, siendo la relación entre dichas pen-  
dientes de:

$$\frac{\text{Pendiente recta a pH } 0,7}{\text{Pendiente recta a pH } 5} = \frac{2}{1}$$

Esta diferencia de pendientes es debida al hecho  
de que el máximo utilizado para la determinación es el -  
correspondiente al anión del ácido 4H3NFA, como se ha ---  
comprobado anteriormente (41) y la cantidad de ácido ----  
4H3NFA depende de la composición de los compuestos, para  
los que la relación de contenido de 4H3NFA es 2/1.

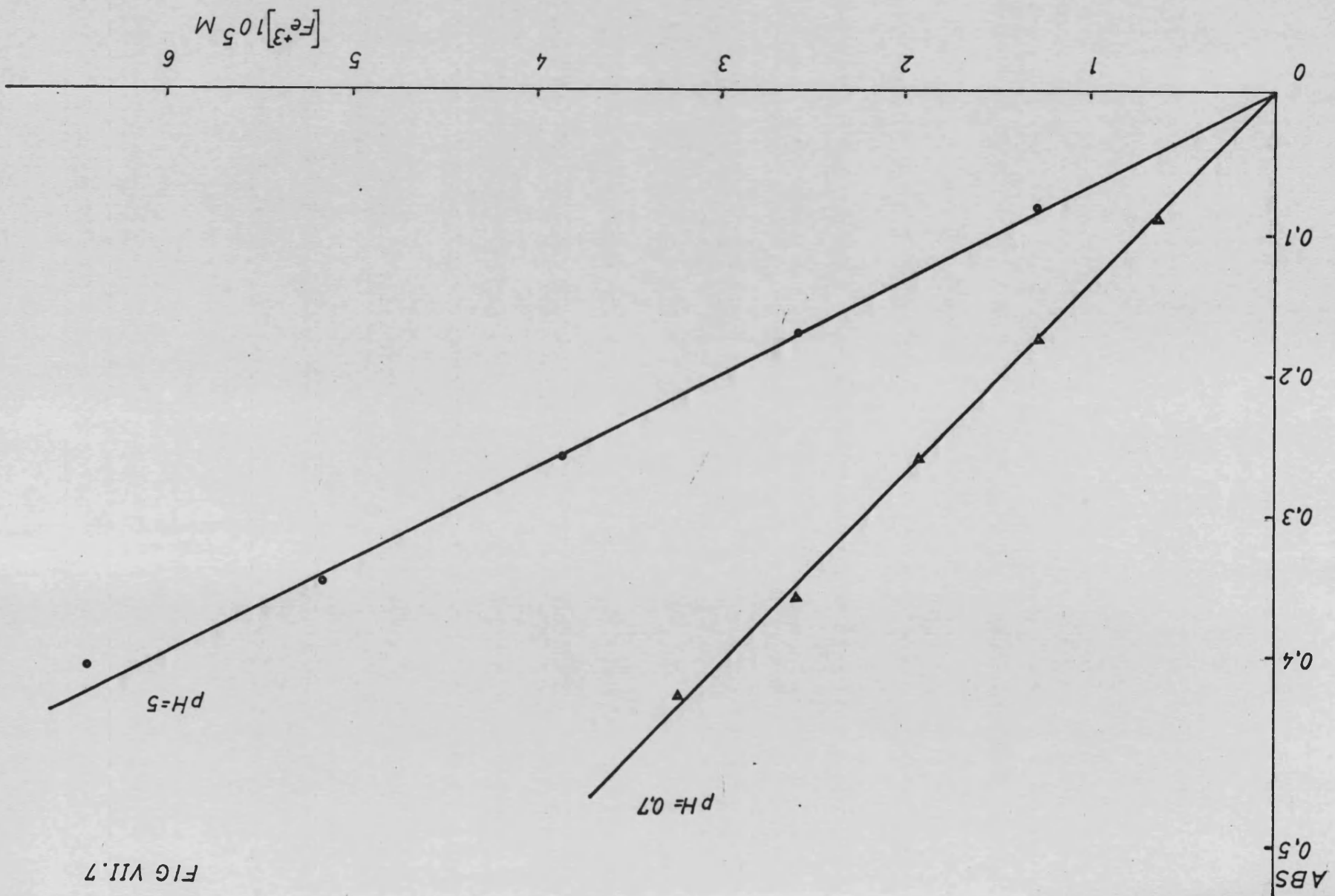


FIG VII.7

### VII.11. Formación de compuestos en medio DMSO/H<sub>2</sub>O

En disolución acuosa se obtienen dos compuestos diferentes por reacción del Fe<sup>3+</sup> con ácido 4H3NFA, dependiendo del pH la obtención de uno u otro compuesto. La diferencia entre los dos compuestos estriba en el distinto comportamiento del ácido 4H3NFA. A pH muy ácidos actúa como ácido monoprótico y a pH mas altos como diprótico. A pH neutro o ligeramente alcalino no hay precipitado, debido a la solubilización del Fe<sup>3+</sup> por formación de especies polinucleares de composición indeterminada (114).

En disolución acuosa no hemos podido obtener el compuesto de relación estequiométrica Fe/4H3NFA = 1/1, análogo al obtenido en el caso del bismuto.

Como ya vimos, en el caso del Bi<sup>3+</sup>, la presencia de DMSO en el disolvente en el que se efectuaba la precipitación modificaba la composición del precipitado por lo que pensamos que si en el caso del Fe<sup>3+</sup> ocurría una situación análoga, tal vez podríamos obtener un compuesto de composición única por reacción del Fe<sup>3+</sup> y el ácido 4H3NFA.

Previamente a la realización de este estudio se comprobó que el Fe<sup>3+</sup> (como FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O) era soluble en DMSO, al igual que lo es el ácido 4H3NFA.

Se ha comprobado asimismo que el Fe<sup>3+</sup> forma numerosos complejos con el DMSO, tales como Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·6DMSO --- Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6DMSO (124) así como FeCl<sub>3</sub>·2DMSO (107), compuesto que muestra una extraordinaria estabilidad térmica pudiéndose sublimar en vacío a 190°C sin descomposición.

### VII.11.1. Método operativo

El método seguido para la precipitación es análogo al utilizado en el caso del  $\text{Bi}^{3+}$  y que básicamente es el siguiente:

Se preparan disoluciones de ácido 4H3NFA 0,05M y de  $\text{Fe}^{3+}$  (como  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 0,05M, en varios disolventes DMSO/ $\text{H}_2\text{O}$  cuya composición es conocida y nos viene dada por:

$$\text{Relación molar } \frac{\text{DMSO}}{\text{H}_2\text{O}} = \frac{0}{100}; \frac{20}{80}; \frac{40}{60}; \frac{60}{40}; \frac{80}{20} \text{ y } \frac{100}{0}$$

A 125 c.c. de una disolución de ácido 4H3NFA en un disolvente de composición conocida, se le añaden 25 c.c. de la disolución de  $\text{Fe}^{3+}$  en un disolvente de la misma composición que la del anterior. Se dispone así de una solución de color amarillo, en la que sólo la disolución cuyo disolvente tiene una relación molar  $\text{DMSO}/\text{H}_2\text{O} = 0/100$  muestra la presencia de precipitado. Se añaden entonces 1,2 c.c. de  $\text{NH}_3$  - concentrado (en disolución acuosa), formandose precipitado sólo en la disolución cuyo disolvente es  $\text{DMSO}/\text{H}_2\text{O} = 20/80$ , además del ya existente. Estos precipitados de caracter gelatinoso se filtran sobre placa del número 4, lavando a -- continuación con un disolvente  $\text{DMSO}/\text{H}_2\text{O}$  de la misma composición que el utilizado durante la precipitación. El precipitado se seca en la estufa a 105-110°C durante 24 horas y se analiza.

La precipitación del  $\text{Fe}^{3+}$  es cuantitativa en los dos casos.

La cantidad de  $\text{NH}_3$  utilizada (1,2 c.c.) fue la necesaria para lograr un pH de 5,4 cuando se trabaja en disolu-

ción acuosa, condiciones en las que el producto que precipita tiene una composición  $Fe/4H3NFA = 2/3$ .

La única diferencia en la precipitación radica en la composición del disolvente empleado.

Para las disoluciones mas ricas en DMSO, no se obtiene precipitado, aun cuando se continúe la adición de  $NH_3$ . Si se añade  $NH_3$  en cantidad precipita un compuesto rojizo cuyo análisis cualitativo muestra la presencia de  $NH_3$  y de  $4H3NFA$  y la ausencia de  $Fe^{3+}$ .

Para el análisis de los productos precipitados se disolvió una muestra pesada del mismo en tartrato sódico al 20%, determinando el hierro por absorción atómica y el  $4H3NFA$  colorimétricamente (Ver parte III).

### VII.11.2. Resultados

La media de los resultados de los análisis de los distintos productos es:

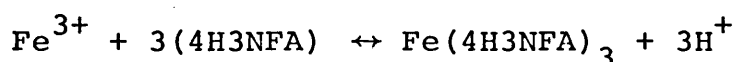
- Relación molar DMSO/ $H_2O$ en el disolvente:	0/100
pH precipitación .....	5,4
Composición del precipitado: Fe .....	12,2%
4H3NFA ...	86,6%
Relación estequiométrica Fe/4H3NFA .....	0,658/1
- Relación molar DMSO/ $H_2O$ en el disolvente:	20/80
"pH" precipitación .....	6,0
Composición del precipitado: Fe .....	12,5%
4H3NFA ...	86,9%
Relación estequiométrica Fe/4H3NFA .....	0,673/1

Estos resultados nos señalan que la presencia de DMSO en pequeña proporción (inferior a la relación 20/80) no modifica la composición del precipitado.

Si la cantidad de DMSO es superior, impide la precipitación de compuestos de  $\text{Fe}^{3+}$  y ácido 4H3NFA.

## VII.12. Conclusiones

- 1.- Se estudia la formación de compuestos entre el  $\text{Fe}^{3+}$  y el ácido 4H3NFA en medio acuoso.
- 2.- A partir de las valoraciones potenciométricas se deduce el equilibrio:



Por tanto se forma un compuesto de estequiometría ---  
 $\text{Fe}/4\text{H3NFA} = 1/3$  insoluble en agua a pH inferior a 4.

- 3.- Mediante precipitación de mezclas  $\text{Fe}^{3+}$ -ácido 4H3NFA con amoníaco, se obtiene un precipitado de composición ----  
 $\text{Fe}_2(4\text{H3NFA})_3$ . Al mismo tiempo se obtiene la zona de pH de existencia de los compuestos de relación estequiométrica  $\text{Fe}/4\text{H3NFA}$  1/3 y 2/3, junto con una zona de pH en la que se obtienen productos de composición intermedia.
- 4.- Se estudian algunas propiedades del compuesto -----  
 $\text{Fe}(4\text{H3NFA})_3$ , tales como solubilidad, espectro IR y de reflectancia difusa y el momento magnético a temperatura ambiente. La interpretación de estas propiedades permite proponer una estructura en la que el  $\text{Fe}^{3+}$  se encuentra enlazado a un oxígeno del grupo arsónico y coordinado al OH del mismo grupo, presentando un entorno octaédrico. El compuesto formado es de spín alto con un momento magnético efectivo de 5,9 m.B. a temperatura ambiente. La banda que aparece en el espectro de reflectancia difusa a 760-860 nm. se atribuye a las transiciones  ${}^4\text{T}_{1g} \leftarrow {}^6\text{A}_{1g}$  y  ${}^4\text{T}_{2g} \leftarrow {}^6\text{A}_{1g}$ .

- 5.- El ácido 4H3NFA actúa en la formación de este compuesto como ácido monoprótico, hecho poco habitual en los ácidos arsónicos, ya que estos ácidos actúan generalmente como dipróticos en la formación de sus compuestos. En todos los compuestos del ácido 4H3NFA descritos en la bibliografía éste actúa como diprótico.
  
- 6.- Se estudian algunas propiedades del compuesto -----  
 $\text{Fe}_2(4\text{H3NFA})_3$ , tales como solubilidad, espectros IR y de reflectancia difusa, así como el momento magnético a temperatura ambiente. A partir del espectro de reflectancia difusa y del momento magnético se deduce que este compuesto presenta una interacción antiferromagnética Fe-Fe debida a la presencia de puentes oxo Fe-O-Fe. La interpretación de todas las propiedades nos permite proponer un entorno octaédrico de 6 oxígenos alrededor del Fe.
  
- 7.- Se estudian y proponen dos métodos colorimétricos de análisis del  $\text{Fe}^{3+}$  con ácido 4H3NFA, basados en los dos compuestos obtenidos.
  
- 8.- Se comprueba que el DMSO impide la precipitación del  $\text{Fe}^{3+}$  cuando se encuentra en una relación molar -----  
DMSO/H<sub>2</sub>O superior al 20/80. Si esta en una concentración inferior no modifica la composición del producto precipitado.



VIII. FORMACION DE COMPUESTOS DE Cr(III) Y ACIDO 4H3NFA

## VIII. FORMACION DE COMPUESTOS DE Cr(III) y ACIDO 4H3NFA

### VIII.1. Introducción

El  $\text{Cr}^{3+}$  es un catión que se caracteriza por su tendencia a formar especies polinucleares, habiéndose aislado y caracterizado muchos compuestos de este tipo. El  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  se polimeriza como consecuencia de procesos hidrolíticos y reacciones asociadas con formación de especies polinucleares de composición indeterminada y cuya existencia está demostrada por evidencias indirectas. Los complejos de este tipo se extienden desde dímeros hasta polímeros de dimensiones coloidales que determinan la precipitación de hidróxido crómico. Estas reacciones se dan en disoluciones neutras e incluso en disoluciones no muy ácidas (121).

Estas características hidrolíticas del ión  $\text{Cr}^{3+}$  que se producen incluso en medios ácidos son semejantes a las que presentan los iones  $\text{Bi}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ , y han sido la causa que motivó al estudio del comportamiento del sistema  $\text{Cr}^{3+}$ -ácido 4H3NFA.

La bibliografía muestra que el sistema  $\text{Cr}^{3+}$ -ácidos arsónicos fué estudiado por primera vez por Pietsch, quien determinó los pH de precipitación de diversos ácidos arsónicos con el  $\text{Cr}^{3+}$  (14, 16 y 17). De ellos se deduce que la mayor parte de los ácidos alquilararsónicos estudiados y todos los arilararsónicos precipitan con  $\text{Cr}^{3+}$  en medios no fuertemente ácidos. Sin embargo con los ácidos metilarsonico, etilarsonico y propilarsonico no obtuvo ningún precipitado (19). De todos los productos obtenidos sólo es analizado el correspondiente al ácido butilarsonico para el que deduce una relación estequiométrica Cr/ácido arsónico 2/3. En un estudio posterior Pietsch y Ludwig (27) observan que todos los precipitados de  $\text{Cr}^{3+}$  y diferentes ácidos arilarsonicos son de carácter floculento o pulverulento.

Sharma (28) observa que el  $\text{Cr}^{3+}$  y el ácido 2-nitrofenilarsónico no dan lugar a ningún precipitado en medio de pH tamponado con ácido acético-acetato sódico, pero interfiere en la determinación gravimétrica del  $\text{Ti}^{4+}$ , cuando ésta se efectúa a  $\text{pH} = 5$  ó superior.

Asimismo, también interfiere en la determinación gravimétrica del  $\text{Zr}^{4+}$  en las mismas condiciones.

Nakata y al. (29) señalan el pH de comienzo de la precipitación y el pH al cual la precipitación es cuantitativa del ión  $\text{Cr}^{3+}$  con diversos ácidos arsónicos, entre ellos el 4H3NFA, si bien no indican el tiempo necesario para la obtención de tal precipitación cuantitativa. Según estos datos para el ácido 4H3NFA, el compuesto con  $\text{Cr}^{3+}$  comienza a precipitar cuando el pH es de 3,5 y la precipitación es cuantitativa a  $\text{pH} = 7,5$ .

Sandhu y al. (51) estudian la formación de compuestos de  $\text{Cr}^{3+}$  con diversos ácidos arilarsónicos. Todos los compuestos preparados se obtienen calentando a reflujo durante 30 minutos una solución acuosa de acetato de cromo y una disolución del ácido arsónico en etanol. Los compuestos presentan una relación estequiométrica metal/ácido =  $2/3$ , siendo el número de moléculas de agua de cristalización variable dependiendo del ácido empleado, pudiendo ser de 2; 2,5 ó 5. Los distintos compuestos son caracterizados a partir de los datos de análisis elemental, espectro IR y de reflectancia difusa así como de los momentos magnéticos. En base a los altos puntos de fusión y a la insolubilidad en los disolventes orgánicos comunes proponen estructuras polímeras con los grupos  $\text{R} - \text{AsO}_3^-$  como ligandos tridentados actuando de puente en la estructura. De todas estas propiedades se deduce que el ión  $\text{Cr}^{3+}$  se encuentra en un entorno octaédrico deformado.

## VIII.2. Ensayos previos

Puesto que Nakata y al. (29) estudian el comienzo de la precipitación del  $\text{Cr}^{3+}$  con ácido 4H3NFA y cuando aquella se hace cuantitativa, se han intentado reproducir dichos ensayos.

A una disolución de ácido 4H3NFA 0,05 M en HCl 0,1 N se le añade otra de  $\text{Cr}^{3+}$  0,05 M preparada a partir de  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a la que se han añadido unas gotas de HCl con el fin de que no precipitan sales básicas. La relación  $\text{Cr}/4\text{H3NFA}$  es 1/5 y la concentración del ión metálico es  $8,3 \cdot 10^{-3}$  M. Por adición de  $\text{NH}_3$  2,7 N de forma paulatina se observa que el comienzo de la precipitación tiene lugar a  $\text{pH} = 5$ . Sin embargo, si una disolución de  $\text{pH} = 2$  se deja agitando, a los 5-10 minutos hay formación de precipitado. De este modo podemos decir que la precipitación comienza a  $\text{pH} = 2$ .

Estos datos contrastan con los de Nakata y al. en los que sorprende que no señale si ha esperado un tiempo ó no lo ha hecho. Además sorprende que obtenga una precipitación cuantitativa cuando el  $\text{pH}$  es de 7,5, y en estas condiciones nuestros ensayos nos indican que el  $\text{Cr}^{3+}$  se encuentra disuelto.

La realización de estos ensayos puso de manifiesto las dificultades en el proceso de precipitación debido a la lentitud con que tiene lugar la reacción, lo que es una propiedad normal del  $\text{Cr}^{3+}$  (127). Esta propiedad de que las reacciones transcurran con gran inercia ha hecho imposible la aplicación de un estudio potenciométrico del sistema  $\text{Cr}^{3+}$ - 4H3NFA.

### VIII.3. Precipitación y caracterización

Para determinar la composición y propiedades de los productos formados hemos procedido a la preparación y análisis de los mismos. Como ya hemos visto en el caso del  $\text{Bi}^{3+}$  y el del  $\text{Fe}^{3+}$  la composición del producto formado depende de las condiciones de precipitación (fundamentalmente del pH y de la temperatura). Para estudiar la posible influencia del pH en la composición del precipitado hemos realizado una serie de precipitaciones a diferentes pH y a temperatura ambiente, analizando posteriormente los productos obtenidos.

#### VIII.3.1. Método preparativo y análisis

El procedimiento seguido para la precipitación es análogo al utilizado en el caso del  $\text{Fe}^{3+}$  y consiste en:

En un vaso de 250 c.c. se ponen 150 c.c. de la disolución de ácido  $4\text{H}_3\text{NFA}$  aproximadamente 0,05 M y se le añade  $\text{HCl}$  concentrado hasta que el pH es 0,7-0,8 (concentración de  $\text{HCl}$  0,1 N). Se agregan entonces 30 c.c. de la disolución de  $\text{Cr}^{3+}$  0,05 M (como  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) en  $\text{HCl}$  0,1 N. De este modo la relación inicial  $\text{Cr}^{3+}/4\text{H}_3\text{NFA}$  es 1/5. Cuando se mezclan el pH no varía, siendo la disolución transparente con un intenso color oscuro, en la que la concentración del ión metálico es  $8,3 \cdot 10^{-3}$  M. En estas condiciones se va añadiendo gota a gota una disolución de amoníaco 2,7 N hasta alcanzar el pH de precipitación deseado. En aquellos casos en los que se necesitaron pH de precipitación superiores a 9 se ha utilizado  $\text{KOH}$  4N para alcalinizar.

El precipitado formado presenta caracter gelatinoso y su color depende del pH de precipitación, ya que el ácido

4H3NFA, como ya sabemos cambia paulatinamente de amarillo a rojo al aumentar el pH.

Cuando el pH toma el valor de 7, el precipitado se disuelve dando disoluciones de color verde oscuro, y cuando el pH es 10,5-11 precipita un producto del mismo color que ya no se disuelve aunque el pH alcance valores altos, pero se disuelve rápidamente si se acidifica y el pH se encuentra entre 7 y 10.

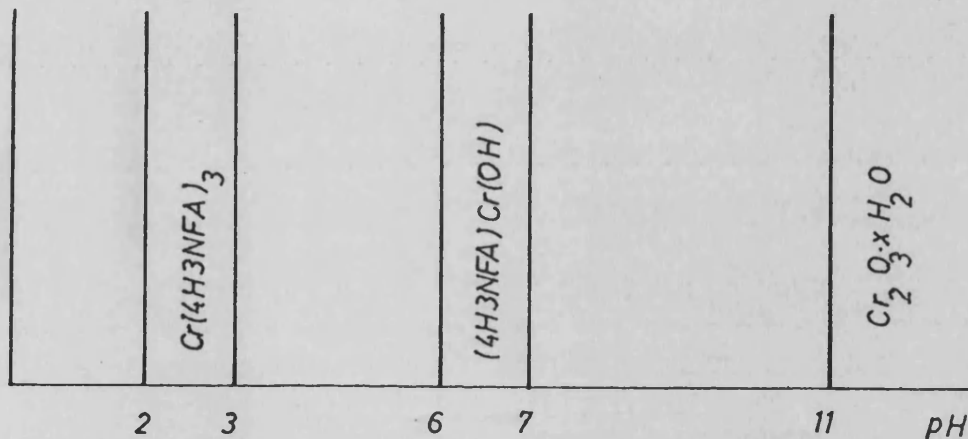
El precipitado formado se agita durante media hora en sus aguas madres y finalmente se filtra sobre placa porosa del número 4, lavando a continuación con agua hasta que las aguas de lavado no den reacción positiva de cloruros, (al igual que en el caso del  $\text{Fe}^{3+}$  y del  $\text{Bi}^{3+}$  son necesarios 200-250 c.c. para un lavado completo). El producto así obtenido se seca en la estufa a 105-110°C durante 24 horas y se analiza.

Para el análisis del contenido en 4H3NFA del producto no se puede utilizar el método colorimétrico debido al hecho de que el  $\text{Cr}^{3+}$  interfiere en dicha determinación, por lo que el análisis se realizó con el siguiente procedimiento:

Una cantidad pesada de producto se trata con  $\text{HNO}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  a 250°C en un baño de arena y se lleva hasta sequedad. El residuo de color verde se disuelve en 4 c.c. de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y se enrasa finalmente a 50 c.c. A partir de esta disolución se analiza el  $\text{Cr}^{3+}$  colorimétricamente con difenilcarbocida como se indicó en el apartado III.5.1. y el As(V) se determina con NaI y posterior valoración del  $\text{I}_2$  liberado con  $\text{S}_2\text{O}_3^{=}$  (Apartado III. 1.3.).

VIII.3.2. Resultados

Con los resultados de los análisis podemos construir la siguiente gráfica que nos da la composición del producto precipitado en función del pH.



Los resultados en cada zona son:

i) pH de precipitación inferior a 3

Para pH inferiores a 2 no hay formación de precipitado. Si el pH es 2 la formación de precipitado no es inmediata pero a los 5 ó 10 minutos de agitación aparece un precipitado de color verde claro.

Los análisis efectuados nos dan los siguientes resultados:

pH	Cr% (peso)	4H3NFA% (peso)	Rel. molar Cr/4H3NFA
2,0	5,8	93,2	0,32
2,5	6,4	91,9	0,35
2,5	6,3	91,3	0,34

Es de señalar que mientras las precipitaciones de  $\text{Bi}^{3+}$  y de  $\text{Fe}^{3+}$  con ácido 4H3NFA son cuantitativas en este rango de pH, la precipitación del  $\text{Cr}^{3+}$  no lo es. Un hecho destacable es que si se guarda el filtrado anterior, a las 24 horas ha aparecido de nuevo un precipitado cuya composición es la misma que la del anterior. Asimismo en el nuevo filtrado aparece un pequeño precipitado que no nos permite el análisis. Se ha comprobado que después de dos meses la precipitación del  $\text{Cr}^{3+}$  sigue sin ser cuantitativa. La filtración de este precipitado obtenido a los dos meses origina una disolución que contiene  $\text{Cr}^{3+}$  y en 15 días no se produce turbidez apreciable.

ii) pH de precipitación entre 3 y 5,5

Al igual que ocurre con el bismuto y con el hierro que presentan zonas de pH en las que no precipita un producto de composición definida, en esta zona de pH con el  $\text{Cr}^{3+}$  se obtiene un precipitado cuya composición corresponde a -- productos de composición intermedia.

La media de los análisis efectuados nos dan los siguientes resultados:

pH	Cr% (peso)	4H3NFA% (peso)	Rel. molar Cr/4H3NFA
3,5	7,7	91,8	0.42
4,0	8,0	88,5	0,45
5,0	10,6	87,4	0,60
5,5	12,5	86,7	0,72

iii) pH de precipitación 6-6,5

Para estos valores del pH precipita un producto de



color verde oscuro. La precipitación del  $\text{Cr}^{3+}$  no es cuantitativa.

Los análisis efectuados nos dan los siguientes resultados:

pH	Cr% (peso)	4H3NFA% (peso)	Rel. molar Cr/4H3NFA
6,0	15,0	80,0	0,95
6,5	15,6	78,7	0,99

A partir de estos datos vemos que a pH 6,5 precipita un producto de relación estequiométrica  $\text{Cr}/4\text{H3NFA} = 1/1$ .

iv) pH entre 7 y 10,5

A pH 7 el precipitado se disuelve originando disoluciones de color verde oscuro. En esta zona el  $\text{Cr}^{3+}$  se encuentra solubilizado por formación de especies polinucleares con puentes hidroxilo de composición indeterminada.

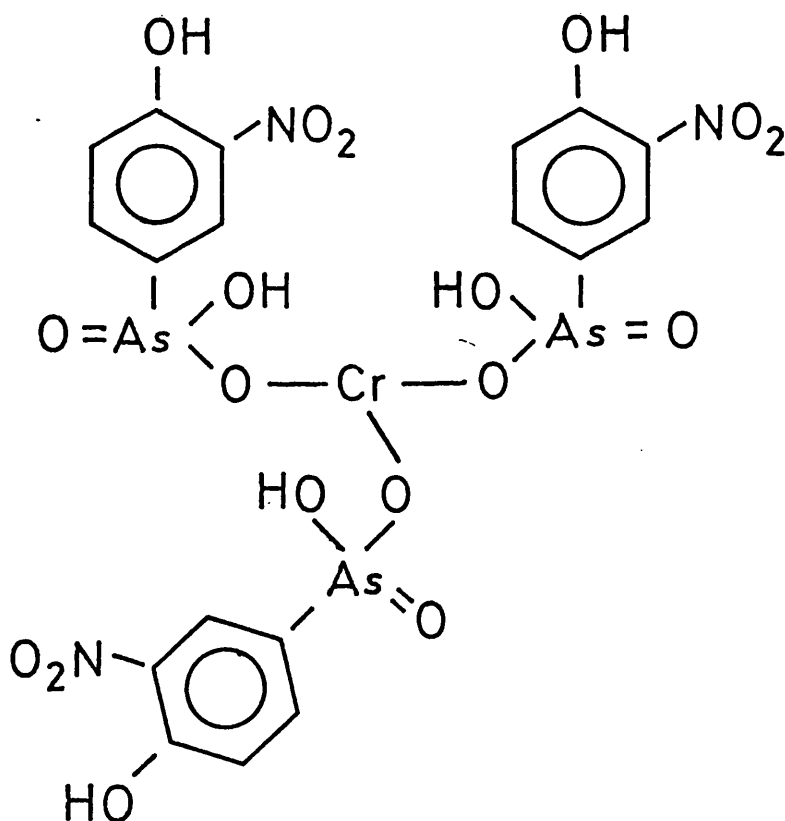
v) pH de precipitación superior a 11

Cuando el medio es muy básico aparece un precipitado de color verde. La precipitación del  $\text{Cr}^{3+}$  es cuantitativa en estas condiciones. El análisis cualitativo del producto nos mostró la ausencia de 4H3NFA. Para realizar el análisis del contenido en cromo del producto, se realizó la fusión del mismo con NaOH y  $\text{Na}_2\text{O}_2$  en un crisol de níquel, disolviendo el residuo en agua caliente y determinando el cromo en esta disolución colorimétricamente con difenilcarbocida. Los resultados del análisis nos indican que el precipitado es óxido de cromo hidratado.

Hemos obtenido dos compuestos de  $\text{Cr}^{3+}$  y ácido 4H3NFA ninguno de los cuales está descrito en la bibliografía.

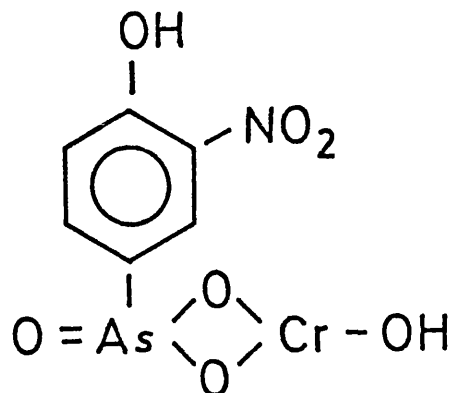
En medio ácido ( $\text{pH} = 2,5$ ) precipita un producto que presenta una relación estequiométrica  $\text{Cr}/4\text{H3NFA} = 1/3$ , en el que el ácido 4H3NFA actúa como monoprótico. El compuesto es análogo al que se obtiene con  $\text{Fe}^{3+}$  y ácido 4H3NFA en medios muy ácidos.

De acuerdo con los datos analíticos podemos proponer la fórmula:



Si la precipitación se efectúa a  $\text{pH}$  superior (6-6,5) se obtiene un compuesto de relación estequiométrica  $\text{Cr}/4\text{H3NFA} = 1/1$ , análogo al obtenido para el  $\text{Bi}^{3+}$  a  $\text{pH}$  5,5. De acuerdo con lo expuesto en el estudio del  $\text{Bi}^{3+}$  (aparta-

do VI.3.2.) para este compuesto podemos proponer la fórmula:



Este producto que precipita a pH mas básicos es un hidroxocompuesto de  $\text{Cr}^{3+}$ .

Queremos destacar que los únicos compuestos de  $\text{Cr}^{3+}$  y ácidos arsónicos descritos en la bibliografía presentan estequiometrías 2/3, estequiometría que no aparece en el caso del ácido 4H3NFA.

#### VIII.4. Precipitación en caliente

Hemos comprobado que el comportamiento del  $\text{Cr}^{3+}$  es semejante al de los iones  $\text{Bi}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ ; por tanto es interesante determinar la influencia que puede tener la temperatura en la hidrólisis del  $\text{Cr}^{3+}$ , por lo que se han llevado a cabo una serie de experiencias a distintos pH, y a la temperatura de ebullición con el fin de determinar esta influencia.

##### VIII.4.1. Método preparativo

Para realizar este estudio se ha trabajado de la --

misma forma que en la precipitación a temperatura ambiente, pero cuando se alcanza el pH de precipitación deseado, se calienta a ebullición durante un período de tiempo determinado y se deja reposar, realizando la filtración del precipitado cuando se encuentra a temperatura ambiente.

El procedimiento de filtrado, lavado, secado y análisis es el mismo que el señalado cuando se trabaja a temperatura ambiente.

#### VIII.4.2. Resultados

##### i) Precipitación a pH 2,5

La media de los resultados de los análisis efectuados es la siguiente:

Tiempo ebullición	Cr%	4H3NFA%	Rel. molar Cr/4H3NFA
0 minutos	6,10	94,2	0,35
10 minutos	6,86	93,4	0,37
15 minutos	7,15	92,3	0,39
30 minutos	8,30	91,4	0,46

##### ii) pH de precipitación 6,5

Los análisis efectuados nos dan los siguientes resultados:

Tiempo ebullición	Cr%	4H3NFA%	Rel. molar Cr/4H3NFA
0 minutos	16,0	78,8	1,02
15 minutos	15,5	79,4	0,98
30 minutos	15,6	79,3	0,99

A partir de estos análisis vemos que el tiempo de ebullición modifica la composición del precipitado cuando la precipitación se efectúa a  $\text{pH} = 2,5$ , si bien no nos permite la obtención de un compuesto puro como ocurre con el  $\text{Bi}^{3+}$ . En cambio cuando el  $\text{pH}$  es de  $6,5$  no existe modificación en la composición del precipitado en el intervalo de tiempo estudiado.

## VIII.5. Propiedades de los compuestos

### VIII.5.1. Compuesto $\text{Cr}(\text{4H3NFA})_3$

El compuesto obtenido es de color verde oscuro, presentando aspecto pulverulento. Observado al microscopio presenta aspecto cristalino tal como se aprecia en la fotografía.

El compuesto es insoluble en los disolventes orgánicos más frecuentes, como diclorometano, fosfato de tributilo, dioxano, metanol, etanol y n-butanol. El producto se disuelve en acetilacetona, DMSO, y dimetilformamida. Se disuelve fácilmente en HCl 1N con ruptura del compuesto en sus iones. Asimismo se disuelve en una disolución de tartrato sódico al 20%. En este caso la disolución supone la ruptura del compuesto con formación de tartrato-complejos de  $\text{Cr}^{3+}$  y dejando libre el anión del ácido 4H3NFA.

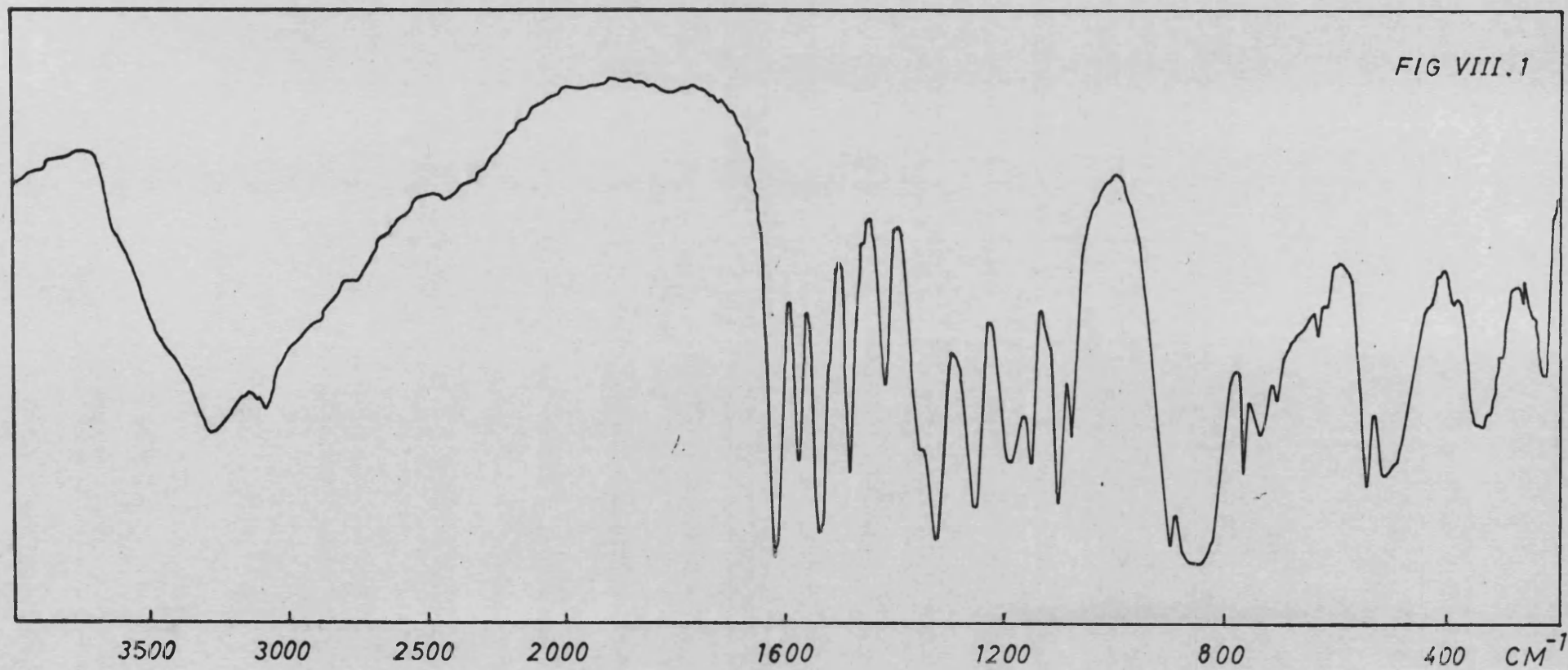
Esto nos sugiere que es un producto de naturaleza polimérica análogo a los obtenidos por Sandhu (51) para otros ácidos arilarsónicos.

#### VIII.5.1.1. Espectro IR

Se ha registrado el espectro del producto que precipita a pH 2,5 de composición  $\text{Cr}(\text{4H3NFA})_3$ , después de haber sido secado en la estufa a 110°C durante 48 horas. El espectro se obtuvo en forma de pastilla con KBr, en un espectrofotómetro de doble haz Philips SP-2000.

El espectro viene representado en la figura VIII.1.

FIG VIII.1



Al igual que hicimos en el estudio de los compuestos de  $\text{Bi}^{3+}$  y de  $\text{Fe}^{3+}$ , para la interpretación del mismo, tendremos en cuenta las asignaciones efectuadas para las vibraciones del ácido 4H3NFA que se encuentran en el apartado ----- IV.3.5.

El espectro es muy parecido al del compuesto -----  $\text{Fe}(\text{4H3NFA})_3$  que ya hemos estudiado en el apartado VII.8.1.1.

Podemos comprobar que la banda correspondiente al OH fenólico aparece a  $3260 \text{ cm}^{-1}$ , en la misma longitud de onda que en el ácido, por lo que es de esperar que este grupo no se haya modificado en la formación de la sal.

Al igual que ocurre en el compuesto  $\text{Fe}(\text{4H3NFA})_3$ , en el espectro de este compuesto no aparecen las bandas denominadas A y B por Braumholtz (91) correspondientes a las vibraciones stretching de los OH del grupo  $-\text{As}(\text{O})(\text{OH})_2$  en condiciones de formación de puentes de hidrógeno. Como en esta -- sal el ácido 4H3NFA actúa como monoprótico, hay un grupo OH unido al As y bajo condiciones de formación de puentes de -- hidrógeno estas bandas deberían presentarse. El hecho de que no se presenten tiene que atribuirse a que no hay posibilidad de formación de tales puentes de hidrógeno, lo cual es -- de esperar si tenemos en cuenta que el  $\text{Cr}^{3+}$  está coordinado a los grupos OH como nos indican otras bandas presentes en -- el espectro, y de forma análoga a la estructura que ya vimos en el caso del  $\text{Fe}(\text{4H3NFA})_3$ .

La zona de  $1620-900 \text{ cm}^{-1}$  es prácticamente igual a la del ácido. Todas las bandas que aparecen en esta zona se deben a vibraciones del ácido 4H3NFA y no son de importan-- cia en nuestro estudio.



La zona de 900-700  $\text{cms}^{-1}$  presenta un aspecto completamente diferente del espectro del ácido. El máximo a 900  $\text{cms}^{-1}$  corresponde a la vibración  $\text{As} = \text{O}$ .

La banda que aparece a 770  $\text{cms}^{-1}$  la asignamos a la vibración stretching simétrica del grupo  $-\text{As} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \diagup \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ , mientras que la banda que se presenta a 740  $\text{cms}^{-1}$ , que también se presenta en el espectro del  $\text{Fe}(\text{4H3NFA})_3$  la asignamos a la vibración asimétrica  $\text{Cr} - \text{OH}$  de acuerdo con los datos de la bibliografía (111).

La banda que se presenta a 510  $\text{cms}^{-1}$  la asignamos a la vibración stretching  $\text{Cr} - \text{O}$  que en el compuesto  $\text{Cr}(\text{OMe})_3$  la presenta en 505-510  $\text{cms}^{-1}$  (122).

#### VIII.5.1.2. Espectro de reflectancia difusa

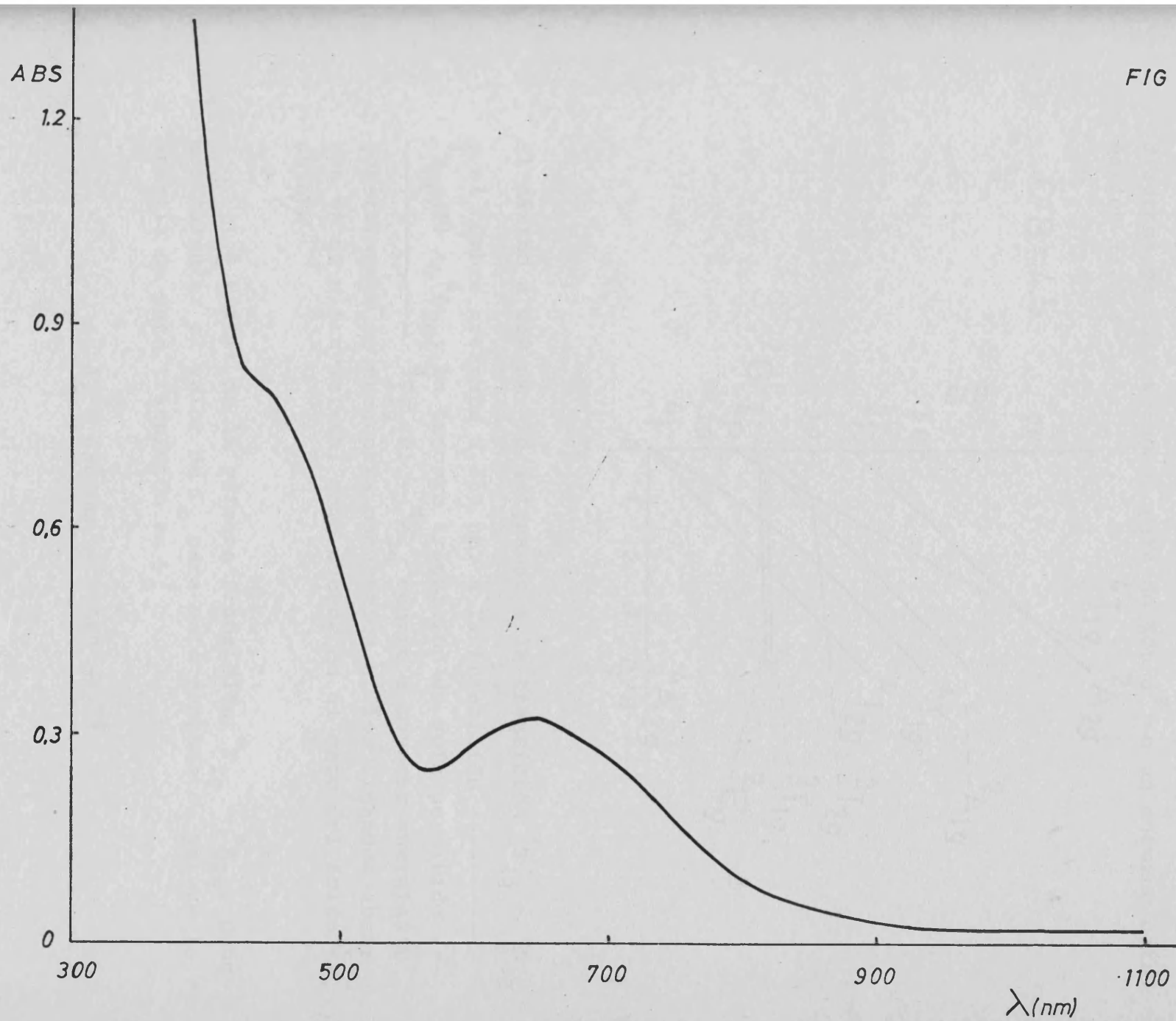
Hemos obtenido el espectro del compuesto  $\text{Cr}(\text{4H3NFA})_3$  en un espectrofotómetro Beckman modelo DU, utilizando como referencia óxido magnésico. La muestra para el espectro se obtuvo a partir del producto seco, finamente pulverizado en mortero de ágata y sin dilución.

El espectro viene representado en la figura VIII.2.

En el espectro se observa un máximo a 650 nm. y un hombro a 450 nm. características de los espectros d-d. El máximo muy pronunciado que se presenta a mayor energía corresponde a transiciones del ácido 4H3NFA (o de sus aniones).

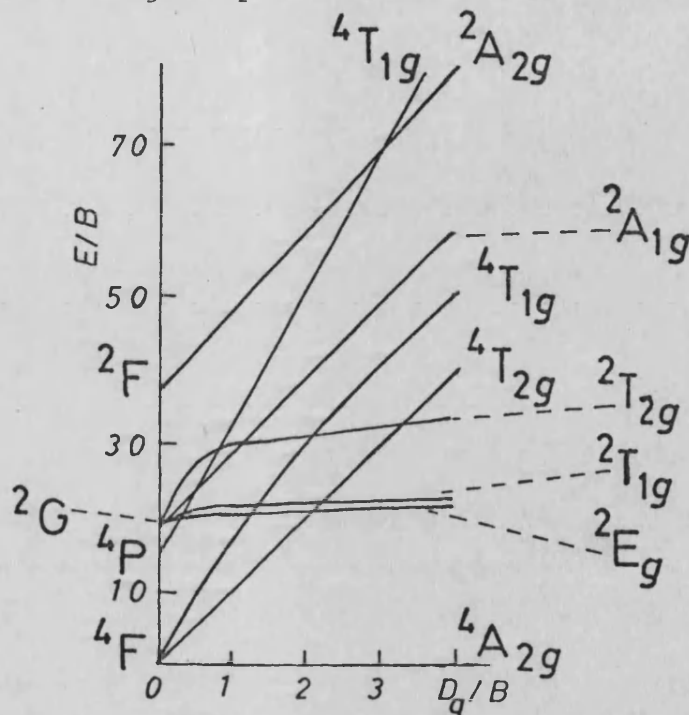
La interpretación de este espectro en la zona visible puede realizarse teniendo en cuenta que la mayoría de -

FIG VIII.2



los complejos de  $\text{Cr}^{3+}$  son octaédricos. De acuerdo con el diagrama de Tanabe-Sugano para un ión  $d^3$  en un entorno octaédrico (123):

$C/B = 4,5$



el máximo a 650 nm. lo asignamos a la transición  $4T_{2g} \leftarrow 4A_{2g}$  y el hombro presente a 450 nm. a la transición -----  $4T_{1g}(F) \leftarrow 4A_{2g}$ . La tercera transición de spin permitido --- -----  $4T_{1g}(P) \leftarrow 4A_{2g}$  ocurre a mayores energías y generalmente se encuentra oscurecida si los ligandos absorben en el ultravioleta, como sucede en el caso del ácido -- 4H3NFA.

A partir de la primera transición  $4T_{2g} \leftarrow 4A_{2g}$ , podemos calcular el valor de  $\Delta_o$  para este compuesto, ya que la energía de esta transición es  $\Delta_o$

$$\Delta_o = 650 \text{ nm.} = 15380 \text{ cms}^{-1}$$

A partir de estas asignaciones podemos calcular el valor del parámetro B, según indica Figgis (123)

$$B = 712 \text{ cms}^{-1}$$

Con este valor de B, podemos calcular la posición teórica de la tercera transición de un complejo  $d^3$  octaédrico  ${}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4A_{2g}(F)$  que se presentará a  $35800 \text{ cms}^{-1} = 290 \text{ nm}$ . Obviamente esta banda no se puede observar en este compuesto, debido a la presencia de bandas del ligando.

Sandhu (51) para los compuestos de  $\text{Cr}^{3+}$  y otros ácidos arilarsónicos obtiene un valor de  $10D_q = 16400 \text{ cms}^{-1}$  y  $B = 559,7 \text{ cms}^{-1}$ , no indicando a que ácido arilarsónico se refiere.

### VIII.5.1.3. Propiedades magnéticas

El cálculo del momento magnético de este compuesto se ha efectuado de la misma forma que en el caso de los compuestos de hierro (apartado VII.8.1.3.).

Medidas para el tubo vacío:

Intensidad	corriente (Amperios)	Peso tubo (gramos)
(a)	0,0	4,64239
(b)	1,0	4,64180
	1,2	4,64160
	1,4	4,64134
	1,6	4,64109
	1,8	4,64084
	2,0	4,64060
	2,2	4,64038

El peso del tubo lleno de agua y sin campo aplicado es de 5,41374 grs. El volumen del tubo lo obtenemos a partir de este peso y es de 0,771 c.c. La constante A valdrá:

$$A = \kappa_{\text{aire}} \cdot v = 0,029 \cdot 10^{-6} \cdot 0,771 = 0,02256 \cdot 10^{-6}$$

Para el cálculo de la constante B utilizamos como patrón  $\{\text{Ni(en)}_3\}\text{S}_2\text{O}_3$  con  $\chi = 11,03 \cdot 10^{-6}$  a 20°C. Las medidas efectuadas son las siguientes:

	Intensidad corriente (Amperios)	Peso (gramos)
(c)	0,0	5,25692
(d)	1,0	5,26265
	1,2	5,26471
	1,4	5,26716
	1,6	5,26968
	1,8	5,27214
	2,0	5,27448
	2,2	5,27647

El peso de la muestra es:

$$W = c - a = 5,25692 - 4,64239 = 0,61453 \text{ grs.}$$

y el aumento aparente de peso es:

$$w = (d - c) + (a - b)$$

siendo (a - b) la corrección debida al diamagnetismo del tubo de vidrio.

A partir de estos datos calculamos la constante B como:

$$B = \frac{\chi \cdot W - A}{w}$$

Intensidad corriente (A)	w (grs.)	B
1,0	$6,32 \cdot 10^{-3}$	$1,069 \cdot 10^{-2}$
1,2	$8,64 \cdot 10^{-3}$	$7,819 \cdot 10^{-3}$
1,4	$11,29 \cdot 10^{-3}$	$5,984 \cdot 10^{-3}$
1,6	$14,06 \cdot 10^{-3}$	$4,805 \cdot 10^{-3}$
1,8	$16,77 \cdot 10^{-3}$	$4,028 \cdot 10^{-3}$
2,0	$19,35 \cdot 10^{-3}$	$3,491 \cdot 10^{-3}$
2,2	$21,56 \cdot 10^{-3}$	$3,133 \cdot 10^{-3}$

Conocidos los valores de las constantes A y B pro  
cedemos a llenar el tubo con la muestra  $\text{Cr}(4\text{H}_3\text{NFA})_3$  y efec--  
tuamos las siguientes medidas:

Intensidad corriente (A)	Peso (gramos)	
(c') 0,0	5,32429	
(d')	1,0	5,32845
	1,2	5,33002
	1,4	5,33182
	1,6	5,33366
	1,8	5,33550
	2,0	5,33719
	2,2	5,33876

El peso de la muestra es:

$$W = c' - a = 5,32429 - 4,64329 = 0,68190 \text{ grs.}$$

y el aumento aparente de peso es :

$$w' = (d' - c') + (a - b)$$

A prtir del aumento aparente de peso y de las cons--  
tantes A y B calculamos el valor de  $\chi$  :

$$\chi = \frac{A + Bw'}{W'}$$

Intensidad corriente (A)	w' (grs.)	$\chi$
1,0	$4,75 \cdot 10^{-3}$	$7,479 \cdot 10^{-6}$
1,2	$6,52 \cdot 10^{-3}$	$7,509 \cdot 10^{-6}$
1,4	$8,58 \cdot 10^{-3}$	$7,562 \cdot 10^{-6}$
1,6	$10,67 \cdot 10^{-3}$	$7,551 \cdot 10^{-6}$
1,8	$12,76 \cdot 10^{-3}$	$7,571 \cdot 10^{-6}$
2,0	$14,69 \cdot 10^{-3}$	$7,554 \cdot 10^{-6}$
2,2	$16,48 \cdot 10^{-3}$	$7,605 \cdot 10^{-6}$

A partir de estos datos y despreciando el primero y el último obtenemos como valor medio para  $\chi = 7,56 \cdot 10^{-6}$ . -- Multiplicando este valor por el peso molecular del producto obtenemos:

$$\chi_M = 6,327 \cdot 10^{-3}$$

Las correcciones diamagnéticas a efectuar de acuerdo con las constantes de Pascal (118) valen  $-376,32 \cdot 10^{-6}$ . El valor de  $\chi_M^{\text{corr}}$  será:

$$\begin{aligned} \chi_M^{\text{corr}} &= \chi_M - \chi_{\text{día}} = 6,327 \cdot 10^{-3} - (-276,32 \cdot 10^{-6}) = \\ &= 6,703 \cdot 10^{-3} \end{aligned}$$

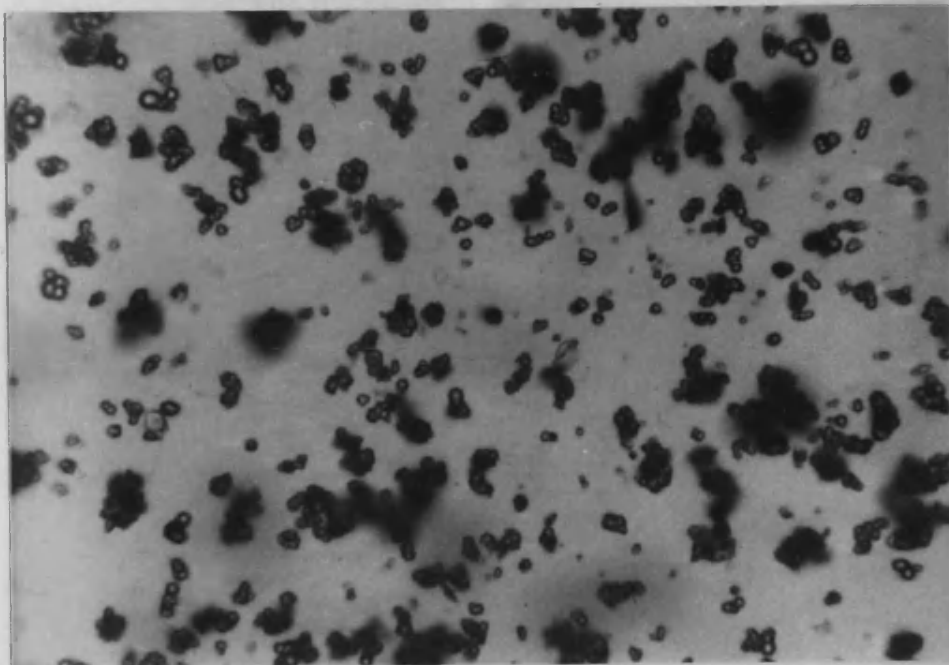
Las medidas se han efectuado a  $20^\circ\text{C}$  por lo que el momento magnético efectivo será:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{ef}} &= 2,828 \left( \chi_M^{\text{corr}} \cdot T \right)^{1/2} = 2,828 (6,703 \cdot 10^{-6} \cdot 293)^{1/2} = \\ &= 3,96 \text{ m.B.} \end{aligned}$$

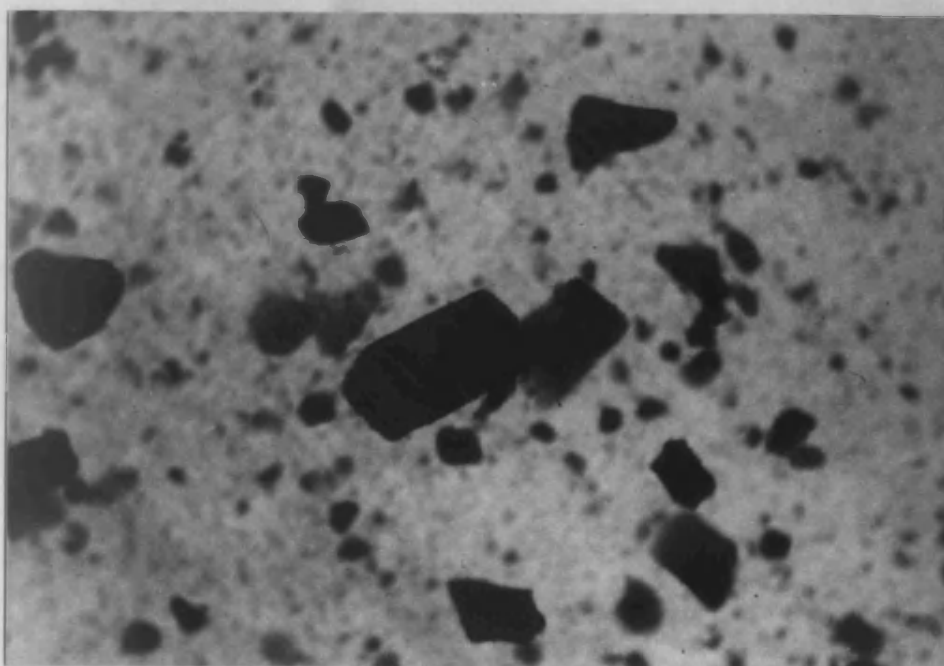
Este valor obtenido está de acuerdo con los datos de la bibliografía. Burger (120) indica que los complejos de --

$\text{Cr}^{3+}$  tienen unos valores del momento magnético efectivo  $\mu$  comprendidos entre 3,7 y 3,9 m.B. prácticamente correspondientes a la contribución de spín al momento magnético, ya que en estos compuestos no se espera que exista contribución orbital al momento magnético efectivo.





Cristales de  $\text{Cr}(\text{4H3NFA})_3$  al microscopio.



Cristales de  $(\text{4H3NFA})\text{Cr}(\text{OH})$  al microscopio.

### VIII.5.2. Compuesto $\text{Cr}(4\text{H3NFA})(\text{OH})$

El compuesto obtenido de color verde oscuro presenta aspecto pulverulento. Cuando se observa al microscopio presenta aspecto cristalino tal como se puede apreciar en la fotografía.

El compuesto es insoluble en diclorometano, fosfato de tributilo, metanol, etanol y n-butanol, siendo ligeramente soluble en acetilacetona, DMSO y dimetilformamida.

El compuesto se disuelve en HCl 1 N con ruptura del compuesto en sus iones. El compuesto también se disuelve en una disolución de tartrato sódico al 20%, aunque de forma lenta, rompiéndose el compuesto y formándose tartrato-complejos de  $\text{Cr}^{3+}$ .

La falta de solubilidad del producto en disolventes orgánicos nos sugiere que se trata de un compuesto de naturaleza polímera, de la misma forma que el compuesto  $\text{Cr}(4\text{H3NFA})_3$ .

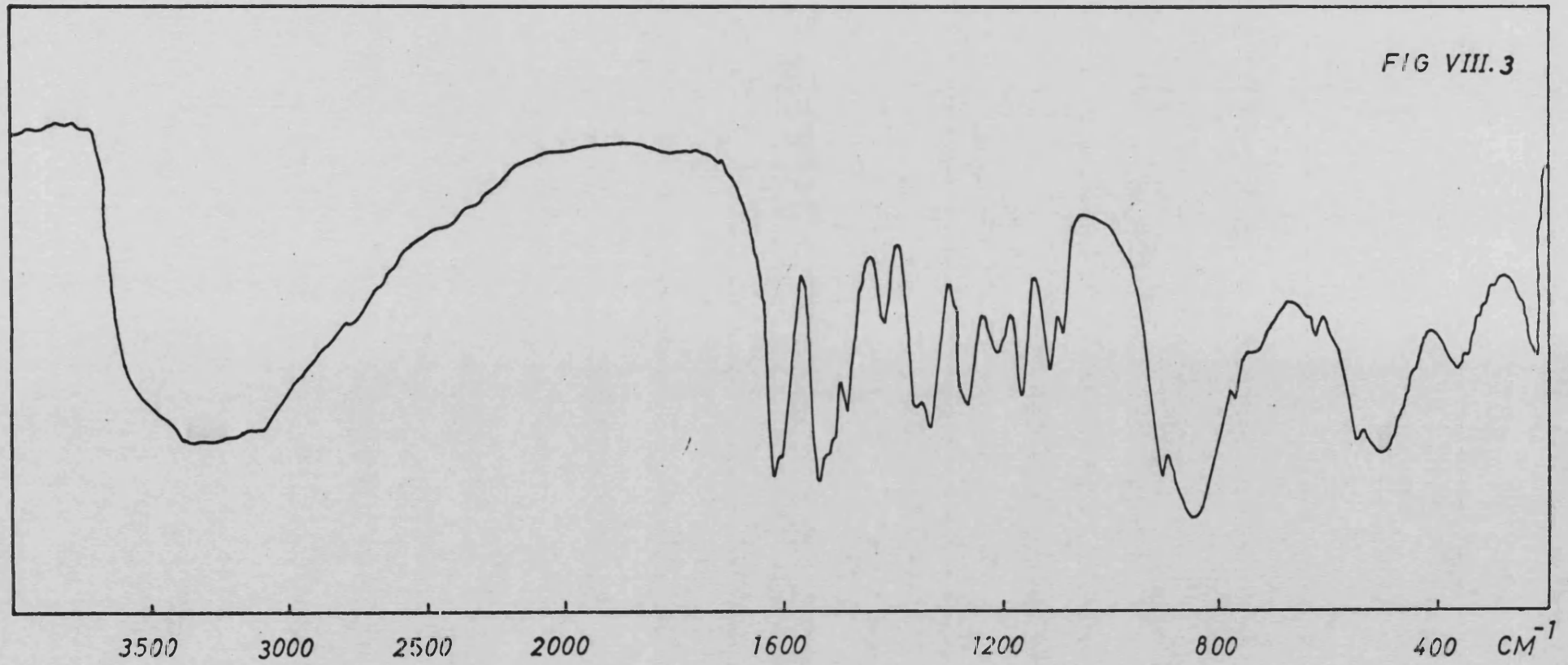
#### VIII.5.2.1. Espectro IR

Se ha registrado el espectro del producto que precipita a pH 6,3 de composición  $(4\text{H3NFA})\text{Cr}(\text{OH})$  después de haber sido secado en la estufa a  $110^\circ\text{C}$  durante 48 horas. El espectro se obtuvo en forma de pastilla con KBr.

El espectro viene representado en la figura VIII.3.

Al igual que hemos hecho en el estudio de los espectros IR de los otros compuestos, para la interpretación de éste tendremos en cuenta las asignaciones efectuadas para --

FIG VIII.3



las vibraciones del ácido 4H3NFA que se encuentran en el apartado IV.3.5.

Vemos que el espectro es bastante similar al del -- compuesto  $\text{Cr}(4\text{H3NFA})_3$  que se encuentra en el apartado ---- VIII.5.1.1.

Podemos comprobar la existencia de una banda ancha desde 3200 a 3400  $\text{cms}^{-1}$  asignable a la vibración del OH fenólico y al OH enlazado al cromo.

Asimismo podemos comprobar que no aparecen las bandas denominadas A y B por Braumholtz (91) correspondientes a las vibraciones stretching del grupo OH del radical arsónico  $-\text{As}(\text{O})(\text{OH})_2$ , lo que nos indica que el ácido 4H3NFA actúa como diprótico en este compuesto.

El resto del espectro es similar en ambos compuestos y el hombro que aparece a 730  $\text{cms}^{-1}$  lo asignamos a la vibración Cr-OH, que en el compuesto  $\text{Cr}(4\text{H3NFA})_3$  se presenta como una banda a 740  $\text{cms}^{-1}$ .

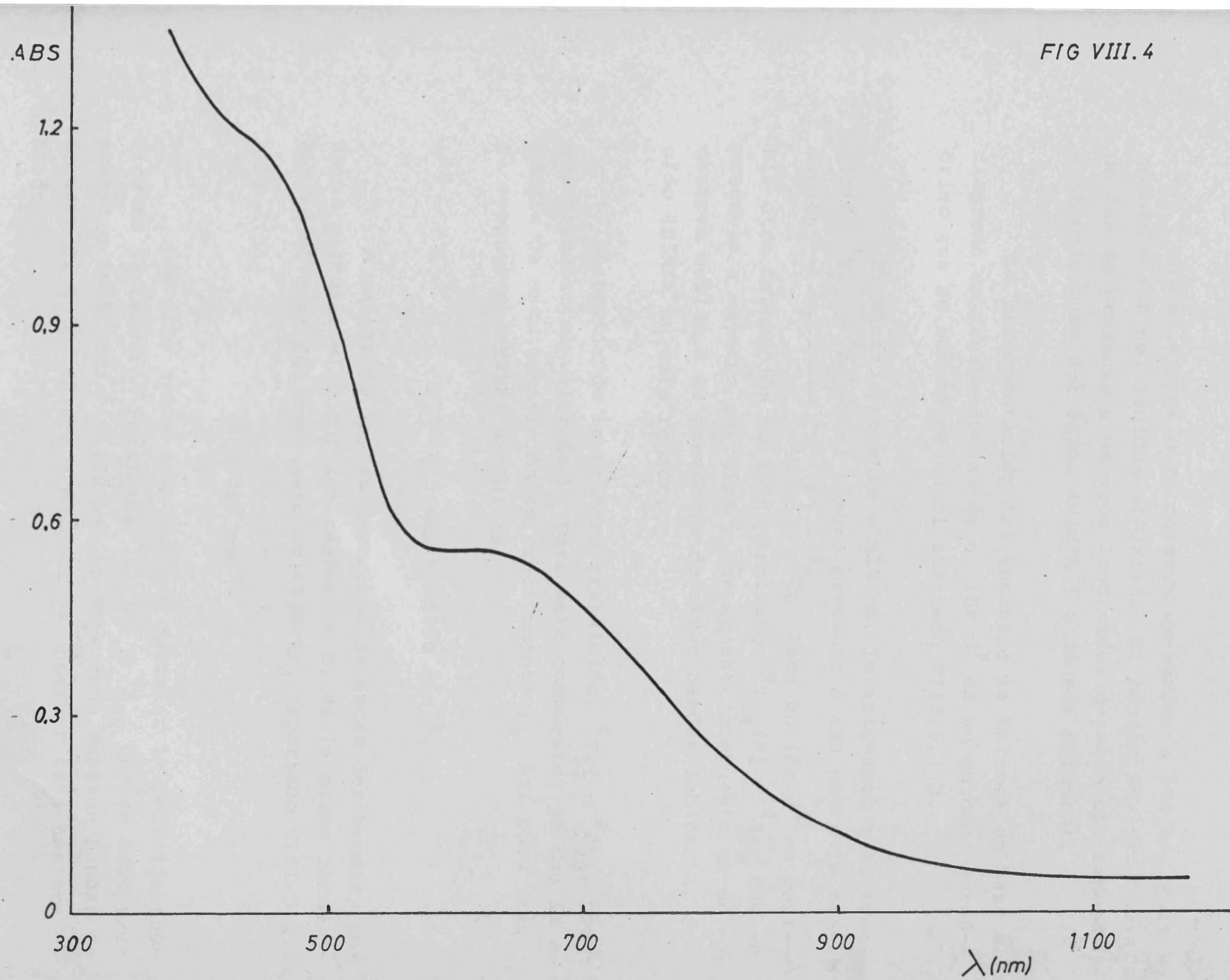
Asimismo a 500  $\text{cms}^{-1}$  existe una banda ancha que asignamos a la vibración Cr-O (122).

#### VIII.5.2.2. Espectro de reflectancia difusa

El espectro de reflectancia difusa de este compuesto se obtuvo en un espectrofotómetro Beckman DU frente a óxido de magnesio, de forma similar al del compuesto  $\text{Cr}(4\text{H3NFA})_3$ . La muestra para el espectro se obtuvo a partir del producto seco, pulverizado en un mortero de ágata y sin diluir.

El espectro viene dado en la figura VIII.4.

FIG VIII.4



En el espectro se observa un máximo a 625 nm. y un hombro a 430 nm. debidos al catión. El máximo muy pronunciado que se presenta a menores longitudes de onda corresponde a transiciones del ácido 4H3NFA ( o de sus aniones).

La interpretación del espectro la haremos en base al diagrama de Tanabe-Sugano de un ión  $d^3$  en un entorno octaédrico que se encuentra en el apartado VIII.5.1.2.

El máximo presente a 625 nm. lo asignamos a la transición  ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$  y el hombro presente a 430 nm. a la transición -----  ${}^4T_{1g}(F) \leftarrow {}^4A_{2g}$ . Para un ión  $d^3$  es posible otra transición de spín permitido,  ${}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4A_{2g}$  que se presenta a mayores energías y que en este compuesto no se observa debido a la presencia de otras bandas debidas al ácido 4H3NFA en esta región.

A partir de la primera transición,  ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ , podemos calcular el valor de  $\Delta_o$  para este compuesto, ya que la energía de esta transición es precisamente  $\Delta_o$ . Así pues para el compuesto (4H3NFA)Cr(OH) es:

$$\Delta_o = 625 \text{ nm.} = 16000 \text{ cms}^{-1}.$$

A partir de las asignaciones de estas dos bandas, podemos calcular el valor del parámetro B, de la misma forma -- que en el caso del compuesto  $\text{Cr}(\text{4H3NFA})_3$  (apartado VIII.5.1.1)

$$B = 790 \text{ cms}^{-1}$$

Con este valor de B podemos calcular la posición teórica de la tercera transición  ${}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4A_{2g}$  que se debe presentar a  $36950 \text{ cms}^{-1} = 270 \text{ nm.}$  En esta zona existen bandas -- debidas al ácido 4H3NFA y no podemos observar esta tercera -- banda.

VIII.5.2.3. Propiedades magnéticas

El proceso para el cálculo del momento magnético es el mismo que en el caso del producto  $\text{Cr}(\text{4H3NFA})_3$ .

Medidas para el tubo vacío:

Intensidad corriente (A)	Peso (gramos)
(a) 0,0	4,64239
0,6	4,64220
	4,64202
	4,64180
	4,64134
(b) 1,4	4,64109
1,6	4,64084
	4,64060
	4,64060

El peso del tubo lleno de agua y sin campo aplicado es de 5,41374 grs. A partir de este peso calculamos el volumen del tubo de vidrio que es de 0,771 c.c. El valor de la constante A será:

$$A = \kappa_{\text{aire}} \cdot v = 0,029 \cdot 10^{-6} \cdot 0,771 = 0,02256 \cdot 10^{-6}$$

Como patrón para el cálculo de la constante B utilizamos  $\{\text{Ni(en)}_3\}\text{S}_2\text{O}_3$  con  $\chi = 11,03 \cdot 10^{-6}$  a 20°C. Las medidas efectuadas son las siguientes:

Intensidad corriente (A)	Peso (gramos)
(c) 0,0	5,25692
0,6	5,25915
	5,26075
	5,26265
	5,26716
(d) 1,4	5,26968
1,6	5,27214
	5,27448
	5,27448

El peso de la muestra es:

$$W = c - a = 5,25692 - 4,64239 = 0,61453 \text{ grs.}$$

El aumento aparente de peso es:

$$w = (d - c) + (a - b)$$

Con estos datos podemos calcular el valor de la constante B.

Intensidad corriente (A)	w (grs.)	B
0,6	$2,45 \cdot 10^{-3}$	$2,757 \cdot 10^{-2}$
0,8	$4,20 \cdot 10^{-3}$	$1,608 \cdot 10^{-2}$
1,0	$6,32 \cdot 10^{-3}$	$1,069 \cdot 10^{-2}$
1,4	$11,29 \cdot 10^{-3}$	$5,984 \cdot 10^{-3}$
1,6	$14,06 \cdot 10^{-3}$	$4,805 \cdot 10^{-3}$
1,8	$16,77 \cdot 10^{-3}$	$4,028 \cdot 10^{-3}$
2,0	$19,35 \cdot 10^{-3}$	$3,491 \cdot 10^{-3}$

Conocidos los valores de las constantes A y B podemos calcular la susceptibilidad magnética de la muestra. Para ello llenamos el tubo con el compuesto y obtenemos las siguientes medidas:

Intensidad corriente (A)	Peso (gramos)	
(c') 0,0	5,23387	
(d')	0,6	5,23758
	0,8	5,24023
	1,0	5,24340
	1,4	5,25084
	1,6	5,25498
	1,8	5,25899
	2,0	5,26289



El peso de la muestra es:

$$W' = c' - a = 5,23387 - 4,64239 = 0,59148 \text{ grs.}$$

Con las constantes A y B calculadas anteriormente y con el aumento aparente de peso  $w'$

$$w' = (d' - c') + (a - b)$$

podemos calcular el valor de  $\chi$  segun:

$$\chi = \frac{A + bw'}{W'}$$

Intensidad corriente (A)	$w'$ (grs.)	$\chi$
0,6	$3,90 \cdot 10^{-3}$	$1,822 \cdot 10^{-5}$
0,8	$6,73 \cdot 10^{-3}$	$1,834 \cdot 10^{-5}$
1,0	$10,12 \cdot 10^{-3}$	$1,832 \cdot 10^{-5}$
1,4	$18,02 \cdot 10^{-3}$	$1,827 \cdot 10^{-5}$
1,6	$22,41 \cdot 10^{-3}$	$1,824 \cdot 10^{-5}$
1,8	$26,67 \cdot 10^{-3}$	$1,820 \cdot 10^{-5}$
2,0	$30,81 \cdot 10^{-3}$	$1,822 \cdot 10^{-5}$

A partir de estos datos obtenemos para  $\chi$  el valor medio de  $1,826 \cdot 10^{-5}$ .

Como el producto tiene un peso molecular de 330 el valor de  $\chi_M$  será:

$$\chi_M = \chi \cdot 330 = 1,826 \cdot 10^{-5} \cdot 330 = 6,026 \cdot 10^{-3}$$

Las correcciones diamagnéticas de acuerdo con las constantes de Pascal valen  $-134,51 \cdot 10^{-6}$ . El valor de  $\chi_M^{\text{corr}}$  será:

$$\chi_M^{\text{corr}} = 6,026 \cdot 10^{-3} - (-134,51 \cdot 10^{-6}) = 6,160 \cdot 10^{-3}$$

El valor del momento magnético efectivo será:

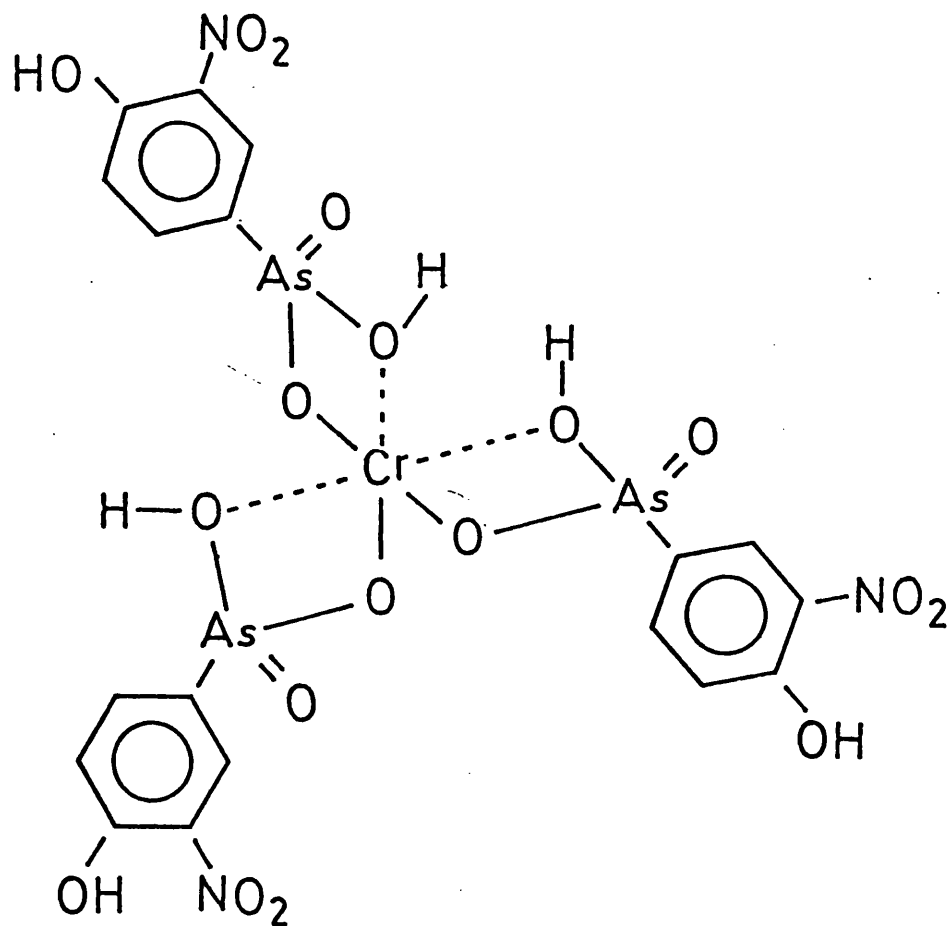
$$\begin{aligned} \mu &= 2,828 (\chi_M^{\text{corr}} \cdot T)^{1/2} = 2,828 (6,160 \cdot 10^{-3} \cdot 293)^{1/2} = \\ &= 3,80 \text{ m.B.} \end{aligned}$$

El valor del momento magnético está en el rango de los valores de la biliografía donde se demuestra que solo - interviene la contribución de spin al valor del momento magnético efectivo.

### VIII.6. Estructuras propuestas

#### VIII.6.1. Compuesto $\text{Cr}(\text{4H3NFA})_3$

De acuerdo con los datos analíticos y los espectros IR y de reflectancia difusa, así como del valor del momento magnético podemos proponer la siguiente estructura:



Esta estructura nos señala que cada ión  $\text{Cr}^{3+}$  se encuentra coordinado con tres moléculas de ácido 4H3NFA, tal como nos indican los análisis efectuados.

En el espectro IR se pone de manifiesto la existencia de enlaces Cr - OH, como en la estructura propuesta.

El  $\text{Cr}^{3+}$  presenta un entorno octaédrico en casi todos los complejos conocidos. El momento magnético obtenido para este compuesto está de acuerdo con el valor esperado para un ión  $d^3$  en un entorno octaédrico.

#### VIII.6.2. Compuesto $(4\text{H}_3\text{NFA})\text{Cr}(\text{OH})$

De acuerdo con los datos analíticos y los espectros IR y de reflectancia difusa, así como del valor del momento magnético, podemos proponer para este compuesto estructuras polímeras con entornos octaédricos alrededor del ión  $\text{Cr}^{3+}$ .

En el espectro IR no aparecen las bandas A y B de --- Braumholtz correspondientes a las vibraciones del grupo OH del radical arsónico  $-\text{As}(\text{O})(\text{OH})_2$ , lo que nos pone de manifiesto que la coordinación del  $\text{Cr}^{3+}$  ha de ser a través de los oxígenos del grupo arsónico. Asimismo en el espectro aparece un hombro que hemos asignado a la vibración Cr - OH.

El momento magnético es el correspondiente a un ión  $d^3$ , para el que la contribución orbital sea nula o despreciable, por lo que el entorno debe ser octaédrico.

### III.7. Formación de compuestos en medio DMSO/H<sub>2</sub>O

#### VIII.7.1. Introducción

Como hemos visto anteriormente, en disolución acuosa, la composición del precipitado obtenido por reacción del Cr<sup>3+</sup> y el ácido 4H3NFA depende del pH. Al aumentar el pH aumenta el grado de hidrólisis del Cr<sup>3+</sup>, y con ello varía la composición del producto formado.

El Bi<sup>3+</sup> presenta un comportamiento similar (si bien en este caso la temperatura tiene mayor influencia en la composición del precipitado obtenido que en el caso del Cr<sup>3+</sup>), ya que un aumento del pH originaba un aumento de la hidrólisis y una variación en la composición del producto formado. Comprobamos que el DMSO puede disminuir el grado de hidrólisis, por lo que pensamos que si efectuamos la precipitación en medio DMSO/H<sub>2</sub>O podríamos eliminar la hidrólisis del Cr<sup>3+</sup> y como consecuencia obtener un precipitado de composición única, independientemente de las condiciones en las cuales se efectúe la precipitación.

Antes de la realización de este estudio se comprobó que el Cr<sup>3+</sup> (como CrCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O) era soluble en DMSO. Asimismo se comprobó que se han obtenido diversos complejos de Cr<sup>3+</sup> y DMSO, tales como Cr(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·6DMSO (104), Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6DMSO y CrBr<sub>3</sub>·6DMSO (124). Ninguno de los tres compuestos pierde DMSO cuando se calienta a una temperatura ligeramente superior a 100°C.

### VIII.7.2. Método operativo

El procedimiento seguido para la precipitación es similar al utilizado en el caso del  $\text{Bi}^{3+}$  y que señalamos a continuación:

Se preparan disoluciones de ácido 4H3NFA 0,05M y de  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{DMSO}$  0,05M en varios disolventes DMSO/ $\text{H}_2\text{O}$  cuyas relaciones molares son 0/100; 5/95; 10/90; 20/80; 40/60; 80/20 y 100/0.

A 125 c.c. de una disolución de ácido 4H3NFA en un disolvente de composición conocida, se le añaden 25 c.c. de la disolución de  $\text{Cr}^{3+}$  preparada en el disolvente de la misma composición que la del anterior. Se dispone así de una disolución de color verde oscuro y se le añade 1,5 c.c. de amoníaco concentrado (en disolución acuosa), formandose un precipitado gelatinoso de color verde solamente en las disoluciones con relación molar DMSO/ $\text{H}_2\text{O}$  0/100; 5/95 y 10/90. Este precipitado se filtra sobre placa del número 4, lavando a continuación con un disolvente DMSO/ $\text{H}_2\text{O}$  de la misma -- composición que el utilizado en la precipitación. El precipitado se seca en la estufa a 105-110°C durante 24 horas y se analiza.

La precipitación del  $\text{Cr}^{3+}$  en ningún caso es cuantitativa.

La cantidad de  $\text{NH}_3$  utilizada (1,5 c.c.) fue la necesaria para lograr un pH de 6,2 cuando se trabaja en disolución acuosa, pH al cual el producto que precipita tiene una relación estequiométrica  $\text{Cr}/4\text{H3NFA} = 1/1$ . Por consiguiente la única diferencia en la precipitación es la composición del disolvente.

Para las disoluciones mas ricas en DMSO, no se obtiene precipitado, aún cuando se continúe la adición de  $\text{NH}_3$  y el "pH" aumente hasta un valor de 11.

El análisis de los productos precipitados se ha realizado de forma similar al utilizado cuando la precipitación tiene lugar en disolución acuosa, es decir, una cantidad pesada del producto se descompone con  $\text{HNO}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  a  $250^\circ\text{C}$  en un baño de arena llevando a sequedad. El residuo seco de color verde se disuelve en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y en esta disolución se analiza el cromo con difenilcarbocida y el As(V) con  $\text{I}^-$  y posterior valoración del  $\text{I}_2$  liberado con  $\text{S}_2\text{O}_3^{=}$  (Ver parte III).

#### VIII.7.3. Resultados

La media de los resultados de los análisis de los diferentes precipitados es la siguiente:

- Relación molar DMSO/ $\text{H}_2\text{O}$ en el disolvente:	0/100
"pH" precipitación .....	6,2
Composición del precipitado: Cr .....	15,8
4H3NFA ...	79,7
Relación estequiométrica Cr/4H3NFA .....	1,01/1
- Relación molar DMSO/ $\text{H}_2\text{O}$ en el disolvente:	5/95
"pH" precipitación .....	6,5
Composición del precipitado: Cr .....	15,1
4H3NFA ...	82,7
Relación estequiométrica Cr/4H3NFA .....	0,92/1
- Relación molar DMSO/H O en el disolvente:	10/90
"pH" precipitación .....	7,0
Composición del precipitado: Cr .....	14,6
4H3NFA ...	84,0
Relación estequiométrica Cr/4H3NFA .....	0,87/1

Estos resultados nos señalan que la presencia de --  
DMSO modifica ligeramente la composición del precipitado, -  
haciendo que el  $\text{Cr}^{3+}$  presente menor hidrólisis, si bien no  
es lo suficientemente grande esta disminución para obtener  
un producto de composición definida antes de que el DMSO -  
este en cantidad suficiente para evitar la precipitación -  
del  $\text{Cr}^{3+}$ .



### VIII.8. Conclusiones

- 1.- Se estudia la formación de compuestos entre el  $\text{Cr}^{3+}$  y el ácido 4H3NFA, comprobándose que la composición del precipitado formado depende del pH al cual se ha efectuado la precipitación. La temperatura modifica ligeramente la -- composición del mismo.
- 2.- Cuando el pH, al cual se efectúa la precipitación, es inferior a 3 y se trabaja a temperatura ambiente se obtiene un compuesto de estequiometría  $\text{Cr}(\text{4H3NFA})_3$ , que no se encuentra descrito en la bibliografía.
- 3.- Mediante precipitación de mezclas  $\text{Cr}^{3+}$ -ácido 4H3NFA con amoníaco se obtiene un precipitado de composición -----  $(\text{4H3NFA})\text{Cr}(\text{OH})$  no descrito en la bibliografía. Al mismo tiempo se obtienen las zonas de pH de existencia de los compuestos citados, junto con una zona de pH en la que se obtienen compuestos de composición intermedia.
- 4.- Cuando se opera con disoluciones  $\text{Cr}^{3+}$ -4H3NFA con una relación molar  $\text{Cr}/\text{4H3NFA} = 1/5$ , no se obtiene una precipitación cuantitativa del cromo en ninguna zona de pH inferior a 11. A pH superiores a 11 precipita óxido crómico, y en este caso la precipitación del cromo es cuantitativa.
- 5.- Se estudian algunas propiedades del compuesto  $\text{Cr}(\text{4H3NFA})_3$  tales como los espectros IR y de reflectancia difusa, así como el momento magnético. La interpretación de estas propiedades permite proponer una estructura en la que el  $\text{Cr}^{3+}$  se encuentra enlazado a un oxígeno del grupo arsónico y coordinado al OH de dicho grupo, presentando un entorno octaédrico. El compuesto formado tiene un momento magnético de 3,9 m.B. a 20°C, En el espectro de reflectan-

cia difusa aparece una banda a 650 nm. que asignamos a la transición  ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ . A partir de esta transición obtenemos el valor de  $\Delta_o$  para este compuesto siendo:

$$\Delta_o = 650 \text{ nm.} = 15380 \text{ cms}^{-1}$$

En este compuesto el ácido 4H3NFA actúa como monoprotico, de la misma forma que ya vimos para el compuesto de hierro  $\text{Fe}(4\text{H3NFA})_3$ .

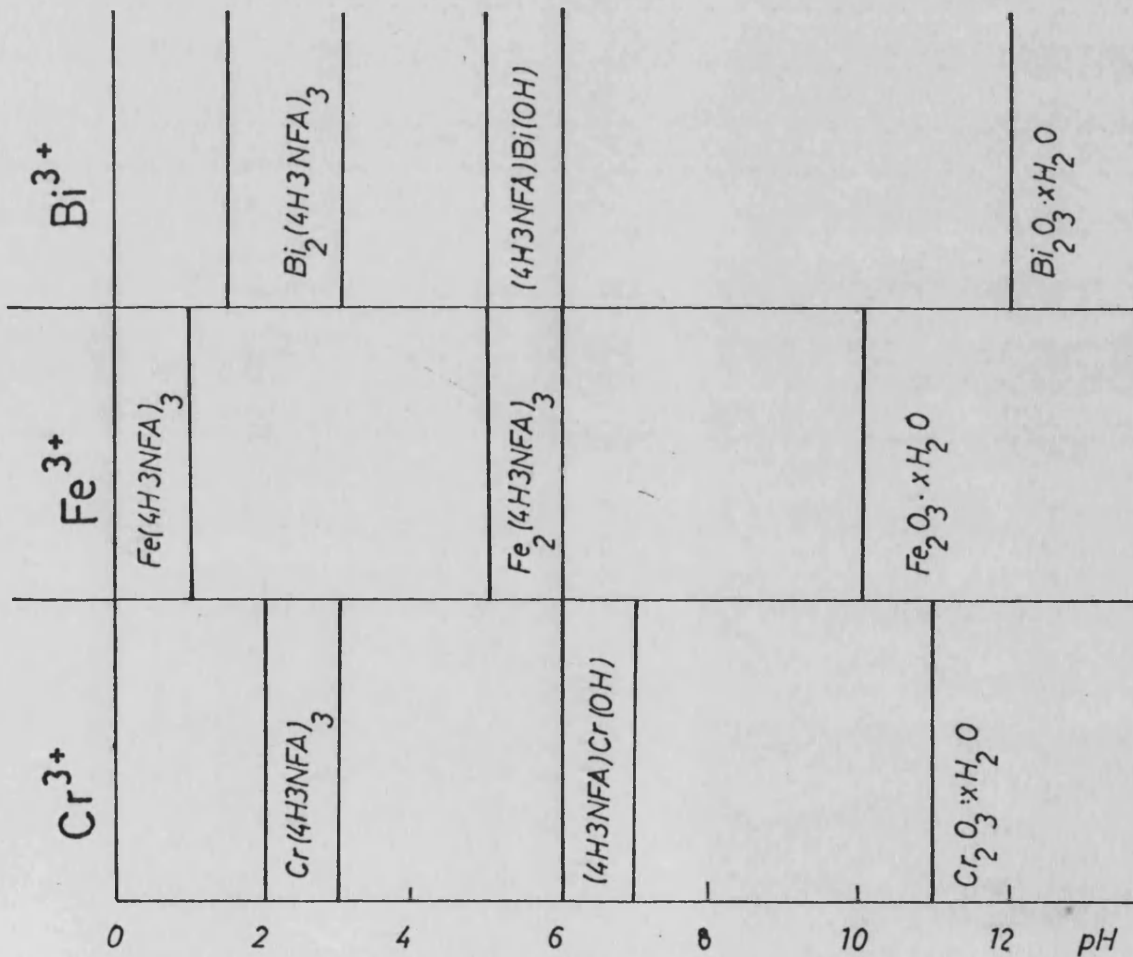
6.- Se estudian diversas propiedades del compuesto -----  
 $(4\text{H3NFA})\text{Cr}(\text{OH})$  tales como espectros IR y de reflectancia difusa, así como solubilidad en disolventes orgánicos y momento magnético. El momento magnético del compuesto es de 3,80 m.B. a 20°C y es el correspondiente a un ión  $d^3$  en un entorno octaédrico. A partir del espectro de reflectancia difusa asignamos la banda a 625 nm. a la transición  ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ , con lo que obtenemos un valor de  $\Delta_o$  para este compuesto de:

$$\Delta_o = 625 \text{ nm.} = 16000 \text{ cms}^{-1}$$

7.- Se comprueba que el DMSO impide la precipitación del  $\text{Cr}^{3+}$ , cuando se trabaja con disolventes DMSO/ $\text{H}_2\text{O}$  con una relación molar DMSO/ $\text{H}_2\text{O}$  igual o mayor que 20/80. Para concentraciones de DMSO inferiores disminuye ligeramente el grado de hidrólisis pero no se logra obtener un producto de composición definida.

IX. Resumen general del comportamiento de los iones  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Cr}^{3+}$  en la formación de compuestos con el ácido  $4\text{H3NFA}$ .

En el cuadro siguiente se resume la composición de los diferentes precipitados obtenidos en disolución acuosa, a temperatura ambiente en función del pH.



De su observación se deduce la existencia de compues-

tos de  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Cr}^{3+}$  en los que el ácido 4H3NFA actúa como monoprótico, comportamiento que no se observa en el caso del  $\text{Bi}^{3+}$ , catión con el que no se ha obtenido el compuesto  $\text{Bi}(\text{4H3NFA})_3$ . Hemos de pensar que la formación de los compuestos de  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Cr}^{3+}$  de relación metal/ácido = 1/3, es debido a la facilidad de los iones de los metales de transición para formar compuestos con entornos octaédricos en los que el catión se encuentra enlazado a los grupos OH del radical  $-\text{As}(\text{O}) < \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{O}^- \end{matrix}$ .

Respecto a la no obtención del compuesto de relación 1/1 con el  $\text{Fe}^{3+}$ , la razón puede estar en el hecho de que es necesario un pH elevado (próximo al neutro), para la formación de un compuesto de dicha composición (en realidad se trata de un hidroxocompuesto) y para estos valores del pH el  $\text{Fe}^{3+}$  presenta una gran tendencia a solubilizarse por formación de especies polinucleares, lo que impide la formación del citado compuesto.

Finalmente hay que destacar que en el estudio del  $\text{Cr}^{3+}$  no hemos podido aislar el compuesto de estequiometría 2/3. Esto en principio puede atribuirse a que la zona de pH de existencia de ese compuesto es muy próxima a la del 1/1 y la posible mayor estabilidad de éste impida la formación de aquel.

X. CONCLUSIONES GENERALES

## X. CONCLUSIONES GENERALES

- Se determinan las constantes de acidez estequiométrica del ácido 4-hidroxi-3-nitro-fenilarsónico (4H3NFA) a 25°C. Estas son:

$$K_1 = 9,55 \cdot 10^{-4} \qquad pK_1 = 3,02$$

$$K_2 = 1,78 \cdot 10^{-6} \qquad pK_2 = 5,75$$

$$K_3 = 1,58 \cdot 10^{-9} \qquad pK_3 = 8,80$$

- Se estudia la precipitación del  $\text{Sn}^{4+}$  con ácido 4H3NFA en disolventes DMSO/ $\text{H}_2\text{O}$ . Para disolventes con una relación molar DMSO/ $\text{H}_2\text{O}$  inferior a 5/95, la precipitación del  $\text{Sn}^{4+}$  es cuantitativa en las condiciones indicadas y la composición del precipitado depende de la cantidad de DMSO, disminuyendo el grado de hidrólisis del  $\text{Sn}^{4+}$  al aumentar el contenido en DMSO. Si la relación molar DMSO/ $\text{H}_2\text{O}$  está comprendida entre 5/95 y 25/75 el producto precipitado no presenta hidrólisis pero la precipitación del  $\text{Sn}^{4+}$  no es cuantitativa. Si la relación molar DMSO/ $\text{H}_2\text{O}$  es superior a 25/75 no hay formación de precipitado.
- Se estudia la formación de compuestos de  $\text{Bi}^{3+}$  y ácido 4H3NFA en medio acuoso. A pH ~~superior~~<sup>inferior</sup> a 3 se forma un compuesto de estequiometría  $\text{Bi}_2(4\text{H3NFA})_3$ , y a pH = 5-6 se forma otro de composición  $(4\text{H3NFA})\text{Bi}(\text{OH})$ . En medio muy básicos precipita óxido de bismuto. Para pH intermedios se obtienen compuestos de composición intermedia.

- Se estudian algunas propiedades del compuesto  $\text{Bi}_2(4\text{H3NFA})_3$  tales como solubilidad en disolventes orgánicos y su espectro IR. Este pone de manifiesto que el  $\text{Bi}^{3+}$  se encuentra enlazado a los oxígenos del grupo  $-\text{AsO}_3^-$ .
- Se aísla el compuesto  $(4\text{H3NFA})\text{Bi}(\text{OH})$  y se estudian algunas de sus propiedades. El espectro IR pone de manifiesto que el Bi se encuentra enlazado a dos oxígenos del grupo arsenato  $-\text{AsO}_3^-$  y a un grupo OH.
- Se proponen dos métodos de determinación colorimétrica del  $\text{Bi}^{3+}$  con ácido 4H3NFA.
- Se comprueba que cuando la precipitación se realiza en medios  $\text{DMSO}/\text{H}_2\text{O}$  disminuye el grado de hidrólisis del producto. Si la precipitación se efectúa con las adiciones de alcali que en medio acuoso conducen a la formación del compuesto  $(4\text{H3NFA})\text{Bi}(\text{OH})$ , en medio DMSO se obtiene el compuesto  $\text{Bi}_2(4\text{H3NFA})_3$ .
- Se estudia la formación de compuestos de  $\text{Fe}^{3+}$  y 4H3NFA. A  $\text{pH} = 0-1$  se forma un compuesto de estequiometría  $\text{Fe}(4\text{H3NFA})_3$  y a  $\text{pH}$  más básicos (5-5,5) se forma otro de estequiometría  $\text{Fe}_2(4\text{H3NFA})_3$ . En medios básicos ( $\text{pH} = 10$  ó superiores) precipita óxido férrico.
- Se estudian algunas propiedades del compuesto  $\text{Fe}(4\text{H3NFA})_3$ , tales como espectros IR y de reflectancia difusa, momento magnético y solubilidad en disolventes orgánicos. A partir

de estas propiedades se propone una estructura para este compuesto con el  $\text{Fe}^{3+}$  rodeado octaédricamente por 6 oxígenos procedentes de los grupos arsonato.

- Para el compuesto  $\text{Fe}_2(4\text{H3NFA})_3$  se propone una estructura basada en las propiedades observadas. Cada  $\text{Fe}^{3+}$  se encuentra rodeado octaédricamente por 6 oxígenos. El momento magnético de sólo 3,9 m.B. a temperatura ambiente pone en evidencia la existencia de interacciones antiferromagnéticas Fe-Fe a través de puentes oxo.
- Se proponen dos métodos colorimétricos de análisis del  $\text{Fe}^{3+}$  con ácido 4H3NFA.
- Se estudia la formación de compuestos de  $\text{Cr}^{3+}$  y ácido 4H3NFA en disolución acuosa comprobándose que la composición del producto formado depende del pH.
- Si la precipitación se efectúa a  $\text{pH} = 2-3$  se forma un compuesto de composición  $\text{Cr}(4\text{H3NFA})_3$ . A pH casi neutro (6-6,5) se forma otro compuesto de estequiometría  $(4\text{H3NFA})\text{Cr}(\text{OH})$ , A pH muy básicos (11 ó superiores) precipita óxido de cromo.
- Se estudian algunas propiedades del compuesto  $\text{Cr}(4\text{H3NFA})_3$ , tales como espectros IR y de reflectancia difusa, así como el momento magnético. Se propone una estructura en la que el  $\text{Cr}^{3+}$  se encuentra rodeado octaédricamente por 6 oxígenos procedentes de los grupos arsonato. Para este compuesto el valor de  $D_q$  es de  $1538 \text{ cm}^{-1}$ .



- Se estudian algunas propiedades del compuesto obtenido a pH 6,  $(4H3NFA)Cr(OH)$ , proponiendo una estructura para el mismo, En ésta el  $Cr^{3+}$  se encuentra en un entorno octaédrico de 6 oxígenos. El valor de  $D_q$  para este compuesto es de  $1600 \text{ cms}^{-1}$ .
- Se comprueba que el DMSO impide la precipitación del  $Cr^{3+}$  cuando se trabaja en disolventes DMSO/ $H_2O$  con una relación molar DMSO/ $H_2O$  igual o mayor que 20/80. Para concentraciones inferiores de DMSO disminuye ligeramente el grado de hidrólisis, pero no se logra obtener un compuesto de composición definida.

XI. BIBLIOGRAFIA

XI. BIBLIOGRAFIA

- (1) J. W. Mellor; "A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry"; Longmans, Green, London, 1922-1937; vol. IX, pag. 101.
- (2) J. W. Cavett, K. B. Kerr y O. L. Thompson; Toxicol. Appl. Pharmacol.; 5, 507, (1963).
- (3) L. M. Kowalsky y M. W. Reid; Poult. Sci.; 54, 1544, (1975).
- (4) D. N. Price y R. L. Wain; Ann. Appl. Biol.; 83, 115, (1976).
- (5) W. L. Marusich, E. F. Ogrinz, N. Camerlengo y M. Mitrovic; Poult. Sci.; 56, 1297, (1977).
- (6) Rice, Fogg, y James; J. Am. Chem. Soc.; 48, 495, (1926).
- (7) J. S. Knapper, K. A. Craig y G. C. Chandlee; J. Am. Chem. Soc.; 55, 3945, (1933).
- (8) A. K. Majumdar; J. Indian. Chem. Soc.; 21, 119, (1944).
- (9) A. K. Majumdar; J. Indian Chem. Soc.; 21, 187, (1944).
- (10) A. K. Majumdar; J. Indian Chem. Soc.; 21, 188, (1944).
- (11) A. K. Majumdar; J. Indian Chem. Soc.; 22, 313, (1945).
- (12) A. K. Majumdar y R. N. Sen Sarma; J. Indian Chem. Soc.; 26, 477, (1949).
- (13) A. K. Majumdar y R. N. Sen Sarma; J. Indian Chem. Soc.; 28, 654, (1951).

- (14) R. Pietsch; Mikrochim. Acta; 1019, (1955).
- (15) R. Pietsch; Mikrochim. Acta; 161, (1957).
- (16) R. Pietsch; Mikrochim. Acta; 699, (1957).
- (17) R. Pietsch; Mikrochim. Acta; 705, (1957).
- (18) R. Pietsch; Mikrochim. Acta; 854, (1959).
- (19) R. Pietsch; Mikrochim. Acta: 539, (1960).
- (20) R. Pietsch; Mikrochim. Acta; 37, (1962).
- (21) R. Pietsch y P. Ludwig; Mikrochim. Ichnoanal. Acta; 1007, (1963).
- (22) R. Pietsch y P. Ludwig; Mikrochim. Ichnoanal. Acta.; 1027, (1963).
- (23) R. Pietsch y P. Ludwig; Mikrochim. Ichnoanal. Acta.; 1115, (1964)
- (24) R. Pietsch y E. Pichler; Mikrochim. Acta; 582, (1961).
- (25) R. Pietsch y P. Ludwig; Mikrochim. Ichnoanal. Acta; 1082, (1964).
- (26) R. Pietsch; Mikrochim. Ichnoanal. Acta; 539, (1960).
- (27) R. Pietsch y P. Ludwig; Mikrochim. Ichnoanal. Acta; 60, (1964).
- (28) G. K. Sarma; Jour. Proc. Inst. Chem.; 36, 144, (1964).

- (29) H. Nakata, Y. Kusaka y S. Kikkawa; J. Chem. Soc. Japan; 35, 1611, (1962).
- (30) F. Szabadvary, J. Takacs y L. Erdey; Z. anal. Chem.; 182, 88, (1961).
- (31) P. Karsten, H. L. Kies y J. J. Walraven; Anal. Chim. Acta; 7, 355, (1952).
- (32) C. M. Dozinell y H. Gill; Chemist Analyst; 45, 105, (1956)
- (33) H. J. G. Challis y J. T. Jones; Anal. Chim. Acta; 21, 58, (1959).
- (34) V. I. Kuznecov; Zh. Prikl. Khim.; 10, 1512, (1940).
- (35) A. I. Portnov; Zh. Obschei Khim.; 18, 594, (1948).
- (36) A. I. Portnov y A. I. Vasyntinskii; Trudy Komissii Anal. Khim. Akad. Nauk. S.S.S.R., Inst. Geokhim. i Anal. Khim.; 11, 192, (1960).
- (37) A. I. Portnov; Zh. Anal. Khim.; 9, 175, (1954).
- (38) V. D. Tsykhanskii y V. A. Nazarenko; Zh. Anal. Khim.; 25, 97, (1970).
- (39) V. S. Kublanovskii y A. I. Pozigun; Nauchn. Ezhegodnik. Odessk. Gos. Univ., Khim. Fak.; 2, 54, (1961).
- (40) J. Beltrán, J. Borrás y J. Oltra; Rev. Acad. Cien. Exactas Fis-Quim. Nat. Zaragoza; 30, 151, (1975).
- (41) J. Beltrán, J. Borrás y J. Oltra; Rev. Acad. Cien. Exactas Fis-Quim. Nat. Zaragoza; 29, 353, (1974).

- (42) M. Ó. h-Eidhin y S. Ó. Cinnéide; J. Inorg. Nucl. Chem.; 31, 2845, (1969).
- (43) C. O. Nuallain; J. Inorg. Nucl. Chem.; 36, 2325, (1974).
- (44) I. S. Maslennikova y V. N. Shemyakin; Zh. Fiz. Khim.; 46, 1004, (1972).
- (45) S. S. Sandhu y G. K. Sandhu; J. Inorg. Nucl. Chem.; 34, 2249, (1972).
- (46) S. S. Sandhu y G. S. Aulakh; Indian J. Chem.; 11, 46, (1973).
- (47) S. S. Sandhu, H. S. Kohli y B. S. Manhas; Indian J. Chem.; 11, 197, (1973).
- (48) S. S. Sandhu y G. S. Aulakh; Indian J. Chem.; 13, 281, (1975).
- (49) S. S. Sandhu y G. S. Aulakh Indian J. Chem.; 13, 518, (1975).
- (50) S. S. Sandhu, B. S. Manhas y H. S. Kohli; J. Indian Chem. Soc.; 55, 328, (1978).
- (51) S. S. Sandhu, B. S. Manhas y H. S. Kohli; Indian J. Chem. Sect. A.; 14A, 991, (1976).
- (52) S. S. Sandhu, B. S. Manhas y H. S. Kohli; J. Indian Chem. Soc.; 53, 985, (1976).
- (53) S. S. Sandhu, B. S. Manhas. H. S. Kohli y G. K. Sandhu; Indian J. Chem. Sect. A; 14A, 988, (1976).

- (54) B. S. Manhas y V. Bathia; J. Inorg. Nucl. Chem.; 37, 2323, (1975).
- (55) D. Cunningham, P. J. D. Hennelly y T. Deeney; Inorg. Chim. Acta; 37, 95, (1979).
- (56) J. García, J. Beltrán y J. Borrás; Anales de Química; 76, 74, (1980).
- (57) F. P. Treadwell; "Tratado de química analítica"; 7ª Ed. Manuel Marín y Cía Editores, Barcelona, (1956).
- (58) Publicación de la firma E. Merck (1962).
- (59) S. S. M. Hassan y M. H. Eldesouky; Z. Anal. Chem.; 259, 346, (1972).
- (60) A. I. Vogel; "Quantitative Inorganic Analysis" Longmans, (1962).
- (61) C. Duval; "Traité de micro-analyse minérale"; Tomo IV, Presses Scientifiques Internationales, Paris, (1957).
- (62) P. F. Lott y R. K. Vitek; Anal. Chem.; 32, 391, (1960).
- (63) Kuang Lu Chen; Anal. Chem.; 26, 1977, (1954).
- (64) E. B. Sandell; "Colorimetric Determination of Traces of Metals"; 3ª Ed. Interscience Publishers, New York, (1965).
- (65) L. Benda t A. Bertheim; Ber.; 44, 3446, (1911).
- (66) Gutman; Ber. 45, 821, (1912).

- (67) Bart; Lieb. Ann.; 429, 55, (1922).
- (68) Béchamp; C. R, 56, 1172, (1863).
- (69) W. A. Jacobs y M. Heiderberger; J. Am. Chem. Soc.; 41, 1440, (1919).
- (70) J. Erdős; Anales escuela nac. cienc. biol. (Mex.); 4, 173, (1946).
- (71) K. N. Goswani y S. K. Datta; Indian J. Phys.; 37, 651, (1963).
- (72) A. Chatterjee y S. P. Sen Gupta; Acta Cryst.; B33, 3593, (1977).
- (73) S. Milton, K. J. Irgolic y R. A. Zingaro; Termochimica Acta; 4, 1, (1972).
- (74) K. Reed; J. Chem. Educ.; 41, 606, (1964).
- (75) Yoshida Tooru y Masao Nakae; Nippon Kagaku Kaishi; 9, 1800, (1973).
- (76) R. Lorenz y E. Schmidt; Z. All. Anorg. Chem.; 111, 179, (1920); 112, 215, (1920).
- (77) D. Pressman y D. H. Brown; J. Am. Chem. Soc.; 65, 540, (1943).
- (78) J. Juillard y N. Gueguen; C. R. Acad. Sci. Paris Sre. C; 263, 616 (1966).
- (79) J. Juillard y N. Simonet; Bull. Soc. Chim. France; 1883, (1968).



- (80) J. Juillard; Bull. Soc. Chim. France; 3069, (1964).
- (81) M. Ó. h-Eidhin y S. Ó. Cinnéide; J. Inorg. Nucl. Chem.; 30, 3209, (1968).
- (82) C. O. Nuallain y S. Ó. Cinnéide; J. Inorg. Nucl. Chem.; 35, 2871, (1973).
- (83) V. M. Tsentovskii, V. S. Gamayurova y al.; Zh. Obshch. Khim.; 42, 2702. (1972).
- (84) A. Modro, T. Jasinski y T. A. Modro; Chem. Ind.; 381, (1969).
- (85) K. Vadasdi y I. Gaál; J. Inorg. Nucl. chem.; 35, 658, (1973).
- (86) R. G. Bates; J. Res. Nat. Bureau Standards, 66A, 179, (1962).
- (87) A. Albert y E. P. Serjeant; "The determination of ionization constants"; 2<sup>o</sup>Ed. Chapman and Hall Ltd. London, (1972).
- (88) K. Nakanishi; "Infrared absorption spectroscopy"; Holden-Day, San Francisco, (1972).
- (89) E. Pretsch, T. Clerc. J. Seibl y W. Simon; "Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos"; Ed. Alhambra, Madrid (1980).
- (90) R. A. Nyquist y R. O. Kagel; "Infrared spectra of inorganic compounds"; Academic Press, New York, (1971), Pagina 3.

- (91) J. T. Braumholtz, G. E. Hall, F. G. Mann y N. Sheppard; J. Chem. Soc.; 868, (1959).
- (92) L. D. Petit y D. Turner; Spectrochim. Acta, Part A; 24, 999, (1968).
- (93) U. Dietze; J. Prakt. Chem.; 313, 889, (1971).
- (94) L. J. Bellamy; "The Infra-red Spectra of Complex Molecules"; Vol. I, Chapman and Hall, London, (1975).
- (95) D. H. Whiffen; J. Chem. Soc.; 1350, (1956).
- (96) J. Lambert, H. F. Shuwell, L. Verbit, R. G. Cooks y S. H. Sout; "Organic structural analysis"; MacMillan Publ. Co. Inc., New York (1976).
- (97) R. M. Silverstein, G. C. Bassler y T. C. Monill; "Spectrometric identification of organic compounds"; 3<sup>o</sup>Ed. John Wiley and Sons, Inc. New York (1974).
- (98) H. H. Jaffé; J. Chem. Phys.; 22, 1430, (1954).
- (99) W. L. Reynolds; Progress in Inorganic Chemistry; 12, 1, (1970).
- (100) A. J. Parker; Quart. Rev. Chem. Soc. London; 16, 1534, (1960).
- (101) H. E. Zaugg; J. Am. Chem. Soc.; 82, 2903, (1960).
- (102) J. Selbin, W. F. Bull y L. H. Homes Jr.; J. Inorg. Nucl. Chem.; 16, 219, (1961).

- (103) C. V. Berney y J. H. Weber; *Inorg. Chem.*; 7, 283, (1968).
- (104) F. A. Cotton, R. Francis y W. D. Horrocks Jr.; *J. Phys. Chem.*; 64, 1534, (1960).
- (105) D. Martin y H. G. Hauthal; "Dimethyl sulphoxide", Ed. Reinhold, Molly Millards Lane, Wokingham Berkshire, (1973).
- (106) C. K. Ingold; "Structure and Mechanism in Organic Chemistry"; Cornell University Press, Ithaca, N. Y. (1953).
- (107) F. A. Cotton y R. Francis; *J. Am. Chem. Soc.*; 82, 2986, (1960).
- (108) J. C. Bailar Jr. y al. Ed.; "Comprehensive Inorganic Chemistry"; Pergamon Press, Oxford. (1973), Tomo 2 pág. 580.
- (109) C. A. Discher; "Química Inorgánica Farmacéutica"; 1° Ed. Edit. Alhambra, Madrid (1966), pág. 479.
- (110) D. M. Adams; "Metal-ligand and related vibrations"; S.t. Martin's Press, New York (1968).
- (111) J. F. Ferraro; "Low-Frequency vibrations of Inorganic and Coordination Compounds"; Plenum Press, New York, (1971).
- (112) Ref. (108), Tomo 3, página 1043.
- (113) S. Chabereck y A. E. Martell; "Organic sequestering Agents"; John Wiley and Sons, Inc. New York (1959).

- (114) G. Spiro y P. Saltman; Structure and Bonding; 6, 116, (1969).
- (115) K. Nakamoto; "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds"; 3°Ed., John Wiley and Sons, Inc. New York (1978).
- (116) H. B. Gray; Advances in Chemistry Series; 100, 365, (1971).
- (117) A. B. P. Lever; "Inorganic Electronic Spectroscopy"; American Elsevier, New York (1968).
- (118) B. N. Figgis y J. Lewis; Technique of Inorganic Chemistry; IV, 142, (1965).
- (119) J. Webb; "Polinuclear Iron Proteins". en "Techniques and Topics in Bioinorganic Chemistry"; Ed. por C. A. McAuliffe, MacMillan Press, London (1971).
- (120) K. Burger; "Coordination Chemistry: Experimental Methods"; Butterworths, London (1973).
- (121) Ref. (108), Tomo 3, página 676.
- (122) Ref. (111), página 102.
- (123) B. N. Figgis; "Introduction to Ligand Fields"; John Wiley and Sons, New York (1966).
- (124) H. L. Schlafer y W. Schaffernicht; Angew. Chem.; 72, 618, (1960).
- (125) H. L. Schlaffer y H. P. Opitz; Z. Anorg. Allgem. Chem. 313, 178, (1961).

- (126) A. Musil y R. Pietsch; Mikrochim. Acta; 796, (1957).
- (127) R. V. Parrish; "The Metallic Elements"; Longmans, London, (1977).
- (128) R. S. Drago; "Physical Methods in Chemistry"; W. B. Saunders Company, Philadelphia, (1977).



Reunido el Tribunal que suscribe, en el día de la fecha,  
acordó otorgar, por unanimidad, a esta Tesis doctoral de  
D. Francisco R. Estevan Estevan  
la calificación de Sobresaliente cum laude

Valencia, a 28 de Abril de 1981

El Secretario,

El Presidente

