

UNIVERSIDAD LITERARIA DE VALENCIA

Facultad de Ciencias Químicas

ESTUDIO COMPARATIVO DE LOS COMPUESTOS DE W(VI) CON
POLIOLES Y ACIDOS α -HIDROXICARBOXILICOS DE CADENA
LINEAL (C₆): SISTEMAS W(VI)-MANITOL Y W(VI)-ACIDO
GLUCONICO.

Memoria que para optar al
título de Doctor en Químicas
presenta:

Elisa Llopis Jover

UMI Number: U603115

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 U603115

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

Ri. 18691262

ANTONIO CERVILLA AVALOS, Profesor Titular del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Químicas de la Universidad de Valencia

CERTIFICO:

Que la presente Tesis Doctoral ha sido realizada bajo mi dirección en los laboratorios del Departamento de Química Inorgánica de esta Facultad y que he revisado el presente ejemplar.

Burjasot, Enero de 1985



A mis padres.

A Salvador.

Quiero expresar aquí mi más profundo agradecimiento al Dr. D. Antonio Ceryilla Ayalos cuya inestimable dirección y apoyo, tanto material como moral, han sido decisivos en la realización del presente trabajo.

Asimismo, mis más sinceras gracias a todas las personas de una u otra forma vinculadas al Departamento de Química Inorgánica que de algún modo me han prestado su apoyo y colaboración.

Quiero agradecer también, de forma especial, a D. José Antonio Ramírez Belenguer el apoyo y aliento recibido en todo momento y, de igual modo, a D. Antonio Domenech por la colaboración prestada.

INDICE

| <u>CONSIDERACIONES GENERALES</u> | Página |
|---|--------|
| 1 - Introducción | 2 |
| 2 - Química de la coordinación del W(VI) con ligandos mono- y dicarboxílicos. | 6 |
| 3 - Objetivos | 16 |

PRIMERA PARTE: ESTUDIO DEL SISTEMA W(VI)-MANITOL

(I) - REVISION BIBLIOGRAFICA

| | |
|---|----|
| I.1- Revisión bibliográfica de los compuestos de W(VI) y Mo(VI) con polioles: | 19 |
| a) Formación de complejos de estequiometría 1/1 | |
| b) Formación de complejos de estequiometría 2/1 | |
| I.2- Revisión bibliográfica del sistema Mo(VI),W(VI)-Manitol. | 24 |

(II)- ESTUDIO DEL SISTEMA W(VI)-MANITOL EN DISOLUCION

| | |
|---|----|
| II.1-Introducción | 29 |
| II.2-Determinación de las especies complejas presentes en una disolución de W(VI)-Manitol y zonas de estabilidad de las mismas con el pH. | 29 |
| II.2.1-Estudio polarimétrico | |
| II.2.2-Estudio espectrofotométrico | |
| II.3-Estudio estequiométrico del sistema | 46 |
| II.3.1-Introducción | |
| II.3.2-Consideraciones teóricas sobre los métodos estequiométricos: | |
| a) Generalización al método de Asmus | |
| b) Generalización al método de Razones Molares | |



| | |
|--|----|
| II.3.3-Estequiometría de la especie (I) | |
| II.3.4-Estequiometría de la especie (II) | |
| II.3.5-Estequiometría de la especie (III) | |
| II.4-Equilibrios de formación e interconversión entre los distintos complejos. | 76 |
| II.4.1-Introducción | |
| II.4.2-Resultados polarimétricos | |
| II.4.3-Resultados espectrofotométricos | |
| II.5-Estabilidad de las especies complejas. | 97 |
| II.5.1-Introducción | |
| II.5.2-Determinación de las constantes de forma- ción por el método generalizado de Asmus. | |
| II.5.3-Determinación de las constantes de forma- ción por el método generalizado de Razones Molares. | |
| II.5.4-Determinación de las constantes de forma- ción por el método de Hagenmuller. | |

(III) - CONSIDERACIONES ESTRUCTURALES 118

| | |
|--|--|
| III.1-Introducción | |
| III.2-Estructura de la especie mononuclear | |
| III.3-Estructura de las especies dinucleares | |
| III.3.1-Especie de estequiometría 2/1 | |
| III.3.2-Especie de estequiometría 2/2 | |

SEGUNDA PARTE: ESTUDIO DEL SISTEMA W(VI)-ACIDO GLUCONICO 143

(IV) - REVISION BIBLIOGRAFICA 144

(V) - EVIDENCIA DE LAS ESPECIES COMPLEJAS PRESENTES EN EXCE-
SO DE METAL 150

| | |
|-------------------------------|--|
| V.1 - Introducción | |
| V.2 - Experimental | |
| V.3 - Resultados y discusión. | |

| | Página |
|---|--------|
| (VI) - <u>EVIDENCIA DE LAS ESPECIES COMPLEJAS PRESENTES EN EXCESO DE LIGANDO</u> | 158 |
| VI.1 - Introducción | |
| VI.2 - Estudio polarimétrico | |
| VI.2.1-Experimental | |
| VI.2.2-Resultados y discusión | |
| VI.3 - Estudio espectrofotométrico | |
| VI.3.1-Experimental | |
| VI.3.2-Resultados y discusión | |
| (VII) - <u>ESTUDIO ESTEQUIOMÉTRICO DEL SISTEMA EN EXCESO DE W(VI)</u> | 174 |
| VII.1- Introducción | |
| VII.2- Estequiometría de la especie (I) | |
| VII.3- Estequiometría de la especie (II) | |
| VII.4- Estequiometría de la especie (III) | |
| VII.5- Estequiometría de la especie (IV) | |
| (VIII) - <u>ESTUDIO ESTEQUIOMETRICO DEL SISTEMA EN EXCESO DE LIGANDO</u> | 206 |
| VIII.1-Introducción | |
| VIII.2-Estequiometría de la especie (V) | |
| VIII.3-Estequiometría de la especie (VI) | |
| VIII.4-Estequiometría de la especie (VII) | |
| VIII.5-Estequiometría de la especie (VIII) | |
| (IX) - <u>EQUILIBRIOS DE FORMACION E INTERCONVERSION DE LAS ESPECIES COMPLEJAS EN EXCESO DE W(VI)</u> | 243 |
| IX.1 - Introducción | |
| IX.2 - Paso de los iones WO_4^{2-} a la especie (I) | |
| IX.3 - Paso de la especie (I) a la especie (II) | |
| IX.4 - Paso de la especie (II) a la especie (III) | |
| IX.5 - Paso de la especie (III) a la especie (IV) | |
| IX.6 - Esquema general | |

| | Página |
|--|--------|
| (X) - <u>EQUILIBRIOS DE FORMACION E INTERCONVERSION DE LAS ESPECIES COMPLEJAS EN EXCESO DE GLUCONATO</u> | 259 |
| X.1 - Introducción | |
| X.2 - Paso de los iones gluconato a la especie (V) | |
| X.3 - Paso de la especie (V) a la especie (VI) | |
| X.4 - Paso de la especie (VI) a la especie (VII) | |
| X.5 - Paso de la especie (VII) a la especie (VIII) | |
| X.6 - Esquema general | |
| (XI) - <u>ESTABILIDAD DE LAS ESPECIES COMPLEJAS</u> | 272 |
| XI.1- Introducción | |
| XI.2- Resultados | |
| (XII) - <u>CONSIDERACIONES ESTRUCTURALES</u> | 280 |
| XII.1- Generalidades | |
| XII.2- Exceso de ligando | |
| XII.3- Exceso de W(VI) | |
| <u>CONCLUSIONES GENERALES</u> | 295 |
| <u>BIBLIOGRAFIA</u> | 311 |

CONSIDERACIONES GENERALES

1. INTRODUCCION

La química de coordinación de W(VI) y Mo(VI) con ligandos orgánicos polihidroxílicos, tanto cíclicos como acíclicos, ha recibido recientemente un gran impulso por el hecho de que puedan servir como modelos enzimáticos, que contribuyan al conocimiento de los enzimas naturales producidos por los sistemas vivos.

De hecho, el molibdeno es un micronutriente esencial para microorganismos, animales y plantas que lo absorben, probablemente como anión molibdato. MoO_4^{2-} , y lo incorporan en sus enzimas.

Dichos molibdoenzimas juegan un papel importantísimo en procesos tan vitales como el metabolismo animal (la xantina oxidasa y la xantina deshidrogenasa catalizan ambas la oxidación de la xantina en ácido úrico, en el primer paso del metabolismo de las purinas) y la fijación biológica del nitrógeno.

Las fuentes de nitrógeno útil para las plantas y los animales son dos: el dinitrógeno, N_2 y el anión nitrato, NO_3^- , y la fijación de ambos por los seres vivos está catalizada por enzimas que contienen dos átomos de Mo por molécula de enzima.

La nitrogenasa cataliza la reducción del dinitrógeno, N_2 , a amoníaco, NH_3 y se encuentra asociada a las algas verdes, algunos microorganismos y a las bacterias relacionadas simbióticamente con las legumbres, que proveen al hombre y a los animales de la mayor fuente de proteínas.

La mayor fuente de nitrógeno de las plantas no leguminosas es el anión nitrato, NO_3^- , para el que otra enzima, la nitrato reductasa, cataliza la reducción a nitrito, NO_2^- , en el primer paso del proceso de asimilación.

Estos pocos datos nos pueden llevar a comprender la importancia que el conocimiento en profundidad, de las características físicas y químicas de estos compuestos tiene, en una visión amplia de la Química aplicada a los procesos biológicos.

De hecho, la fijación del N_2 es un proceso intrigante ya que su inercia lo ha hecho comparable a un gas noble y su transformación en amoníaco por el proceso Haber requiere condiciones drásticas que no se dan en la Naturaleza.

Un paso importante en este estudio fue el descubrimiento de que ciertos complejos de molibdeno y wolframio, que contenían dinitrógeno, daban amoníaco en medio ácido y este hecho llevó al estudio de modelos enzimáticos más sencillos a partir de los cuales, por comparación y extrapolación, pudiesen hacerse suposiciones acerca de los entornos de coordinación del átomo metálico, los estados de oxidación implicados y los detalles de las reacciones catalíticas. Tales propósitos pueden lograrse por cuatro caminos:

- 1) Preparación, aislamiento y caracterización de compuestos de Mo o W que tengan un comportamiento químico y/o espectral semejante al de las molibdoenzimas.
- 2) Preparación, aislamiento y caracterización de compuestos de Mo o W que contengan rasgos estructurales semejantes a los de las molibdoenzimas.

- 3) Determinación de las propiedades químicas de un amplio número de compuestos de coordinación de Mo y W en orden a poseer puntos de referencia para evaluar los datos conocidos y los que se vayan conociendo acerca de las molibdoenzimas.
- 4) Haciendo nuevas hipótesis para los centros de Mo en las enzimas que sean consistentes con los datos químicos y bioquímicos existentes y que puedan ser comprobadas experimentalmente.

Ahora bien, hoy en día, no se conoce apenas nada acerca de la naturaleza o el número de los ligandos que rodean al Mo cuando es absorbido, transportado o almacenado por organismos vivos en la preparación de la síntesis de las molibdoenzimas.

Sin embargo, las estructuras de los compuestos de coordinación del Mo(VI) y W(VI) nos proveen de ciertas sugerencias acerca del entorno de coordinación "in vivo" y por ello, es muy elevado el número de trabajos que recoge la bibliografía con ligandos orgánicos sencillos, que presentan grupos funcionales semejantes a los existentes en las enzimas tales como ácidos hidroxicarboxílicos, polioles, politioles y aminas.

Dentro de esta línea de investigación, en el Departamento de Química Inorgánica de esta Facultad, se han estudiado ya los compuestos que forman el Mo(VI) y el W(VI) con diversos hidroxiaácidos, comprobándose que ambos cationes presentan, en sus complejos, estructuras y esquemas de formación semejantes.

A este respecto, resulta curioso el hecho de que bacterias cultivadas en presencia de WO_4^{2-} , en lugar de MoO_4^{2-} , incorporan el wolframio en la nitrogenasa, pero ésta resulta ser inactiva.

En muchos estudios realizados sobre complejos de Mo y W se ha comprobado que los complejos de Mo son generalmente más lábiles que los de W, siendo estas observaciones concordantes con la tendencia general sobre el aumento de la inercia en los metales de transición pesados de cualquier grupo.

De esta forma, aunque ha sido bien argumentado que la selección por la naturaleza del Mo en las enzimas, con la virtual exclusión del W, se debe a las diferencias en las propiedades redox de estos dos metales, las diferencias de labilidad de los complejos sencillos de Mo y W sugieren que puede existir también un factor cinético que haga más óptima la elección del Mo. Así, cualquier reorganización interna de los átomos dadores durante la catálisis tendrá lugar más rápidamente con Mo. La pobreza o ausencia de actividad catalítica asociada con la sustitución de Mo por W en las enzimas puede ser un reflejo de la inercia del W tanto como de su bajo poder oxidante.

Por todo lo anteriormente mencionado, se hace evidente la necesidad de recopilar el mayor número posible de datos acerca de los compuestos de coordinación de Mo y W que permitan un estudio comparativo lo suficientemente extenso como para clarificar algunos de los puntos en lo referente a los entornos de coordinación, la facilidad de sustitución del Mo por el W y las diferencias de estabilidad de dichos compuestos cuando se modifican variables tales como el pH o la temperatura.

Seguidamente expondremos algunas de las características más importantes de la química de coordinación del W(VI) y Mo(VI) con hidroxiacidos y polioles, resaltando aquellos aspectos que puedan ser de mayor interés para nuestro estudio.



2. QUIMICA DE LA COORDINACION DEL W (VI) CON LIGANDOS MONO Y DI-CARBOXILOS.

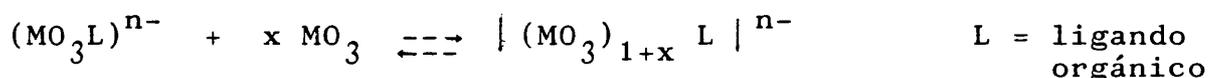
Los iones wolframato y molibdato, así como algunas otras especies isopolianiónicas derivadas de los mismos, son capaces de reemplazar algunos de sus átomos de oxígeno por ligandos, derivados de una gran variedad de compuestos polihidroxílicos (α -hidroxiácidos, fenoles, polialcoholes cíclicos y acíclicos).

Desde que Berzelius (1) señalase en 1826 que el ácido tartárico y el ácido molibdico forman un compuesto no cristallizable, han sido muchos los sistemas estudiados y las especies complejas caracterizadas, sobre todo en disolución. Los objetivos que se persiguen en el estudio de este tipo de compuestos se pueden resumir en los siguientes puntos:

- 1) Composición y número de especies complejas existentes en disolución acuosa.
- 2) Agente acomplejante y tipo de enlace que forman.
- 3) Estado en que se encuentra el W o el Mo en estas especies (diwolframato, hexawolframato ... etc.)
- 4) Reacción de formación e interconversión de las distintas especies.
- 5) Estabilidad y campos de existencia con el pH.
- 6) Estructura más probable.

Aunque resulta difícil resumir una bibliografía tan amplia, una de las observaciones de carácter más general que se deduce de la gran cantidad de trabajos aparecidos, es la ausencia de conclusiones generales en relación con cualquiera de estos seis apartados.

En principio, este hecho puede estar relacionado con la gran facilidad que el W (VI) y el Mo (VI) tienen, en medio ácido, para formar especies condensadas de hasta 12 átomos de metal enlazados a través de puentes oxo, lo que podría explicar la formación de una gran variedad de especies complejas conteniendo núcleos estructurales muy diversos: wolframatos normales, diwolframatos, tetrawolframatos, parawolframatos, etc. Así, por ejemplo, en los primeros trabajos que aparecen en la bibliografía es frecuente encontrar descritos equilibrios de formación de especies complejas en las que participan especies condensadas del metal, e incluso Britton (61), indica que, dependiendo de la concentración de metal presente en la disolución, se pueden formar especies complejas con un mayor o menor contenido en metal, de acuerdo con un equilibrio del tipo:



Número y composición de las especies complejas que se pueden formar.

Dada la gran variedad de ligandos mono- y dicarboxílicos, conteniendo además grupos alcohólicos en posición α o β , que existen, resulta evidente que una revisión bibliográfica de los sistemas estudiados es prácticamente imposible de realizar y, sobre todo, no sería de gran valor a la hora de obtener conclusiones generales, dadas las discrepancias existentes entre los distintos autores que, en gran parte se deben a las especiales características del sistema expuestas anteriormente.

No obstante, el trabajo desarrollado en el Departamento de Química Inorgánica a partir de 1972, ha permitido esclarecer muchas de las discrepancias existentes en la bibliografía, y, sobre todo, ha puesto en evidencia que requisitos es-

estructurales debe poseer el ligando para coordinarse al metal, así como el número y composición de las especies complejas que se pueden formar, dependiendo de dichos factores estructurales.

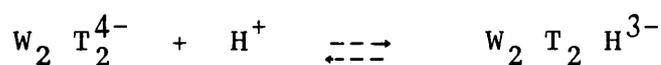
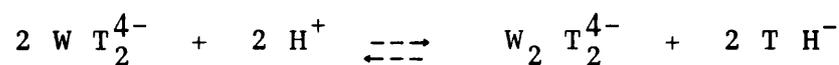
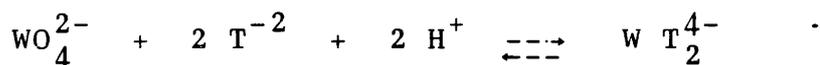
Seguidamente, trataremos de resumir los resultados obtenidos por nosotros, teniendo en cuenta que en los trabajos publicados está incluida y comentada la bibliografía precedente sobre el comportamiento de un determinado ligando.

Previamente, conviene también destacar que la técnica fundamental, pero no única que hemos utilizado para el estudio en disolución de las especies complejas es la Polarimetría, debido a que la propiedad física que mide, el poder rotatorio, posee la enorme ventaja de que sus variaciones sólo dependen de aquellos equilibrios en los que el ligando está directamente implicado y, por tanto, es independiente de las reacciones de condensación y descondensación del metal libre.

El primer sistema objeto de estudio polarimétrico, dentro de esta línea de investigación del Departamento de Química Inorgánica, se centró en deducir los compuestos de coordinación que forma el ácido L (+) Tartárico con el W (VI)(2). Las conclusiones obtenidas en el mismo ponen en evidencia la formación de tres especies complejas distintas, cuya concentración viene determinada únicamente por el pH del medio. La especie compleja estable a pH más alto es monómera de estequiometría 1:2 (metal/ligando), mientras que las dos restantes, estables a pHs más ácidos, son dímeras de estequiometría 2:2.

La variación de poder rotatorio con el pH, obtenida para una disolución conteniendo un exceso de ligando orgánico, ha permitido además deducir el número de equivalentes de ácido necesario para la formación e interconversión de estas especies, así como también el grado de condensación de las mis-

mas. Estos resultados, junto con los estequiométricos, conducen al siguiente esquema general de formación de complejos para el ácido tartárico:



en el que la formación de la especie monómera requiere dos equivalentes de protones por mol de W (VI) coordinado, mientras que las dos especies dinucleares restantes necesitan 4 y 5 equivalentes por mol de complejo formado, respectivamente.

Este esquema general de formación de especies complejas por parte del ácido tartárico ha sido contrastado con otros dos esquemas aparecidos en la bibliografía anterior (3), habiéndose demostrado como el mismo es más general y recoge, de una forma más coherente, los resultados experimentales en que se basan los otros dos, en los que la variación de poder rotatorio con el pH se interpreta en base a la formación de una especie monómera de estequiometría 1:1, capaz de comportarse como un ácido diprótico.

Así mismo, cabe resaltar que la validez del esquema general de formación de especies complejas, deducido para el ácido tartárico, queda fuera de toda duda al comprobarse que otros ligandos tales como el ácido oxálico (4) y el ácido láctico (5) se comportan de forma semejante.

Estos resultados, junto a los obtenidos al estudiar el comportamiento de los ácidos malónico (6), succínico (7) y málico (8)(9) permiten realizar un gran número de considera-

ciones estructurales sobre los compuestos de coordinación que forman los ácidos mono- y dicarboxílicos.

La capacidad acomplejante del ácido malónico es similar a la descrita para los ácidos tartárico, oxálico y láctico, si bien hay que resaltar dos hechos importantes: a) Incapacidad de este ácido para formar la especie monómera de estequiometría 1:2, metal: ligando; b) La menor estabilidad que poseen las dos especies dimeras de estequiometría 2:2.

La incapacidad de formar especies monómeras de estequiometría 1:2, por parte del ácido malónico, revela la necesidad de que en el ligando existan al menos dos grupos hidroxílicos sobre carbonos adyacentes para que se pueda formar este tipo de especies, lo cual está de acuerdo con otros resultados experimentales obtenidos por Buchwald y Richardson (10) para ligando o-difenólicos.

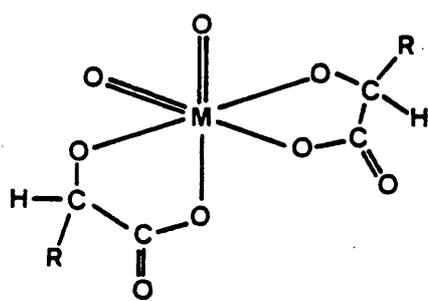
Por otra parte, este requisito no es aplicable a la formación de las otras dos especies dimeras que, aunque poseen una constante de estabilidad menor, sí que llegan a formarse. La menor estabilidad de estas especies complejas se puede explicar en base al carácter bidentado de los ligandos que formarán anillos de seis miembros, menos estables que los formados por los α -hidroxiácidos que serán de cinco miembros (11). Esta hipótesis está de acuerdo con los resultados obtenidos para el ácido succínico que, con dos grupos carboxílicos γ -posicionados, daría lugar al coordinarse a anillos de siete miembros, tan poco estables que la formación de especies complejas no se puede detectar (7).

Estructura de las especies complejas formadas.

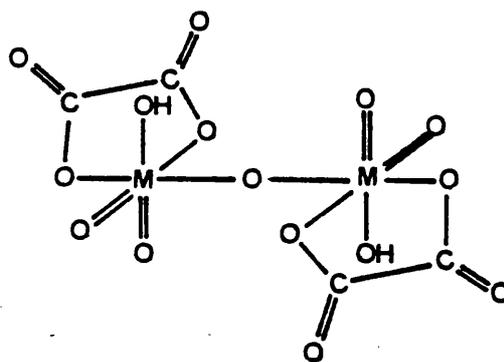
Si tenemos en cuenta, además de todo lo anterior, los siguientes hechos experimentales:

- a) Ligandos potencialmente monodentados tales como el etanol y ácido acético no forman especies complejas y, por tanto, el ligando necesita ocupar al menos dos posiciones en la esfera de coordinación de cada centro metálico.
- b) En todas las especies caracterizadas mediante rayos x, tanto las dimeras como las monómeras, se halla presente, al menos, un oxígeno terminal enlazado a cada centro metálico mediante un enlace múltiple.
- c) Cuando existen dos átomos de oxígeno terminales sobre un mismo centro metálico, cada uno de ellos ocupará una posición cis con respecto al otro.

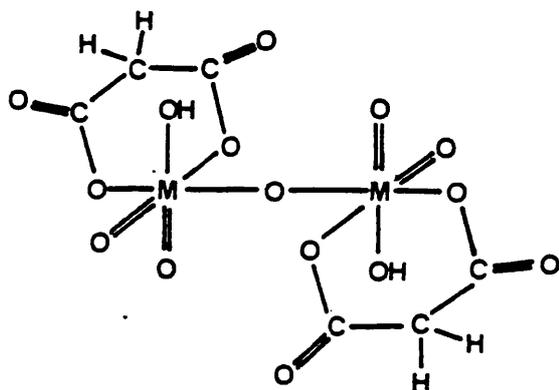
la estructura más probable para la especie monómera de estequiometría 1:2, y para la dímera estable a pH menos ácido será:



(I)



(II)

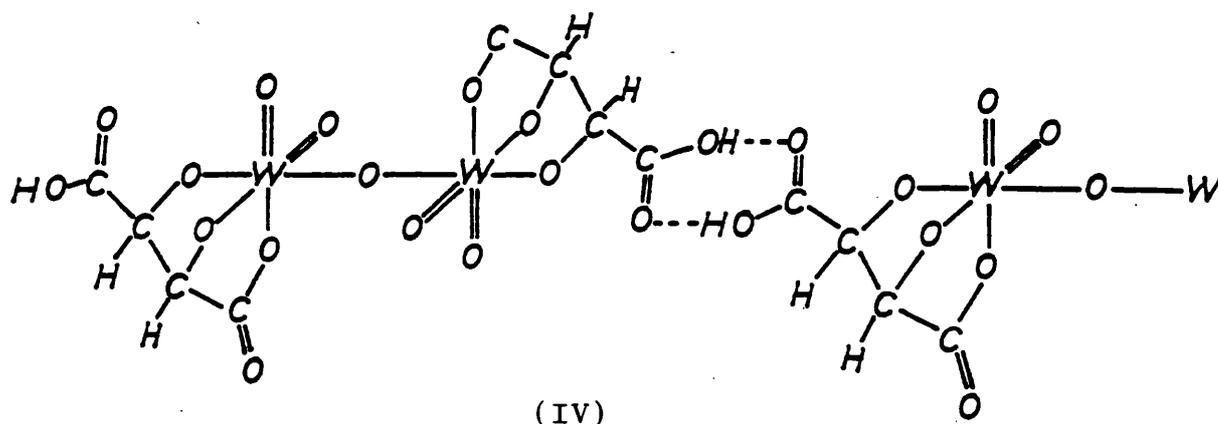


(III)



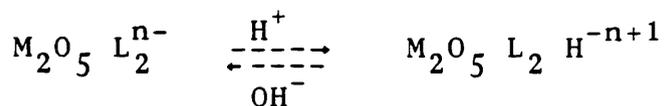
La estructura (II), propuesta para el caso de que el ligando sea el ácido oxálico, ha podido ser confirmada mediante difracción de rayos X por Cotton y Morehouse (12).

En el caso de que el ligando sea el ácido tartárico, es posible suponer una tricoordinación del ligando a cada centro metálico de la especie dimerá, quedando entonces un grupo carboxílico libre. La presencia de este grupo no coordinado, tanto en la especie monómera como en las especies dimeras, ha podido ponerse de manifiesto mediante espectroscopía IR (4), y está de acuerdo con otros resultados experimentales (13) que indican una asociación por puentes de hidrógeno intermolecular a través de estos grupos carboxílicos libres:



Esta hipótesis se ve confirmada al estudiar los descensos crioscópicos en sal de Glauber que produce esta especie cuando el ligando coordinado no puede presentar grupos carboxílicos libres (ácidos oxálico y láctico), observándose entonces un comportamiento crioscópico normal (especies dimeras).

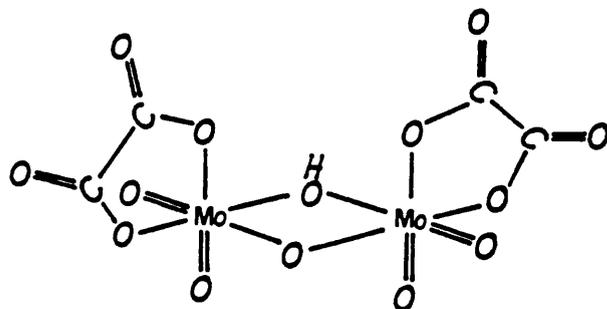
Para la especie binuclear de estequiometría 2:2, estable en medios más ácidos, el hecho de que posea la misma estequiometría y grado de condensación que la especie binuclear estable a pH más elevado podría interpretarse como si la reacción de interconversión de ambas:



sólo implicase una reacción de simple protonación, sin ningún cambio estructural apreciable, tal y como ha sido sugerido en algunos de los trabajos aparecidos en la bibliografía (27, 36).

Existen hechos experimentales, obtenidos para algunos de los sistemas estudiados en este Departamento que descartan esta posibilidad. Así, para ligandos tales como el ácido tartárico o el ácido málico, los descensos crioscópicos que origina esta especie dimerica son completamente normales y, por tanto, ya no se da ninguna asociación intermolecular semejante a la encontrada en la otra especie dinuclear. Este hecho es difícil de interpretar en base a una reacción de simple protonación.

Por otra parte, los espectros de IR de las sales obtenidas al precipitar estas dos especies binucleares utilizando el mismo contraión difieren mucho en la región del espectro comprendida entre 1100 y 600 cm^{-1} , región donde aparecen las vibraciones fundamentales de stretching de los enlaces metal-oxígeno terminal y metal-oxígeno puente. Para el sistema Mo (VI) - ácido oxálico (4), los espectros obtenidos sugieren la formación de un enlace adicional metal-oxígeno-metal que trae consigo un cambio en la posición relativa de los ligandos,



(V)

En esta estructura (V), tanto la distinta posición relativa de los ligandos como el carácter carboxilato de los dos grupos ácidos no coordinados, explican la ausencia de interacciones intermoleculares por puentes de hidrógeno.

Por último, antes de finalizar este apartado, merece la pena comentar más detalladamente la capacidad de coordinación observada para el ácido málico, único ligando diácido de toda la serie estudiada, que tiene la peculiaridad de poseer dos grupos carboxílicos no equivalentes.

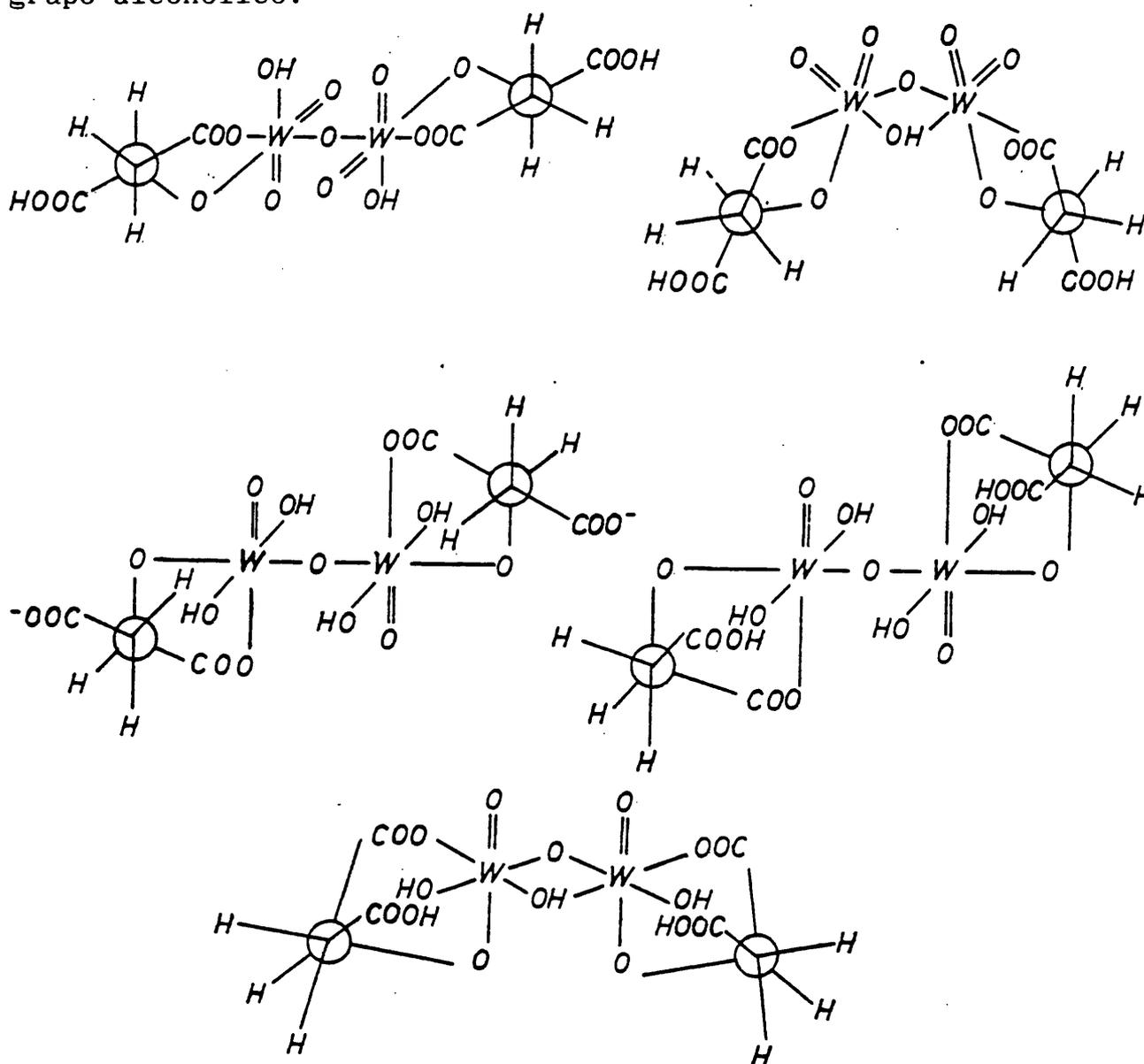
No deja de ser un hecho sorprendente el que cuando el ligando es el ácido tartárico, láctico, oxálico y malónico, la formación de las distintas especies complejas depende únicamente del pH del medio, mientras que el ácido málico forma complejos distintos dependiendo de la relación $\frac{M(VI)}{L}$ presente en la disolución.

En exceso de ligando, el ácido L (-) Málico forma tres especies complejas semejantes a las descritas para los ácidos anteriormente mencionados: una especie monómera de estequiometría 1:2 dextrógira y dos binucleares de estequiometría 2:2 levógiras a las cinco longitudes de onda utilizadas.

Por el contrario, en exceso de W (VI), se forman cuatro especies dextrógiras, siendo la estable a pH más alto monómera de estequiometría 1:1 y las tres restantes dinucleares de estequiometría 2:2 que se diferencian, en el signo de su coeficiente de rotación molar y en su estabilidad de las que se forman en exceso de ligando, siendo más estables las que se forman en exceso de W (VI).

Por otra parte, y dado que las constantes de acoplamiento de protón $^1J_{H-H}$ dependen, entre otros factores, del ángulo H-C-C-H, la espectroscopía RMN de 1H ha podido dar información acerca de la conformación del ácido málico en estas espe-

cies complejas (14). Los resultados obtenidos muestran que la coordinación del ligando, en las especies dimeras formadas en exceso de ácido málico, ocurre a través de un grupo carboxílico y otro alcohólico en posición β , mientras que en las tres especies dimeras, formadas en exceso de metal, el ácido málico se coordina a través del grupo carboxílico en posición α al grupo alcohólico.



Este resultado está de acuerdo con la mayor estabilidad de las especies formadas en exceso de W (VI), ya que cuando la coordinación se efectúa a través de dos grupos en posición α se forman anillos de cinco miembros, más estables que los anillos de seis miembros.

Para finalizar, diremos que el Mo (VI) se comporta de un modo diferente al W (VI). Así, en exceso de Mo (VI) se forman dos especies monómeras de estequiometría 1:1 y una especie tetrámera estable a pH más ácido de estequiometría 4:2. Esta última especie compleja ha podido ser cristalizada y caracterizada estructuralmente mediante difracción de rayos X (15). La estructura que posee presenta una coordinación en α del ácido málico a un mismo átomo de Mo, quedando un grupo carboxílico puente enlazando dos unidades dimeras.

3. OBJETIVOS.

Una vez expuestas las conclusiones más sobresalientes alcanzadas al estudiar la capacidad de coordinación de ligandos mono y dicarboxílicos con una longitud máxima de cadena de cuatro átomos de carbono, los objetivos que nos hemos planteado, y que constituyen la razón de esta Tesis Doctoral, se pueden resumir en los siguientes puntos:

a) En primer lugar consideramos de un gran interés el realizar un estudio detallado de la capacidad de coordinación que presentan los ligandos polihidroxílicos con una mayor longitud de la cadena carbonada y poseyendo un mayor número de grupos hidroxílicos (alcohólicos o carboxílicos).

Con este fin hemos escogido el ácido glucónico, ligando de cadena lineal, ópticamente activo, que posee un grupo carboxílico terminal y cinco átomos de carbono que soportan cada uno un grupo hidroxílico de carácter alcohólico.

b) En segundo lugar, nos hemos planteado la cuestión de deducir el efecto que causa la presencia de un grupo carboxílico en la capacidad de coordinación del ligando y en la estabilidad de las especies complejas formadas. Con este fin se estudiarán los compuestos que forma el manitol, un ligando semejante al ácido glucónico que se diferencia de éste en que

no posee ningún grupo carboxílico, siendo por tanto los seis grupos hidróxilo de carácter alcohólico.

c) Por último, y tal como exponemos en el apartado que sigue a éste, los trabajos que recoge la bibliografía sobre los compuestos que forman el manitol y el ácido glucónico, con W (VI) y Mo (VI), son muy restringidos en cuanto a sus objetivos y ofrecen resultados muy discrepantes. En este sentido, otro de los objetivos que se persigue será el estudiar comparativamente los resultados que se obtenga con los alcanzados por otros autores.

PRIMERA PARTE

ESTUDIO DEL SISTEMA W(VI) - MANITOL

I. REVISION BIBLIOGRAFICA.

I.1. REVISION BIBLIOGRAFICA DE LOS COMPUESTOS DE W (VI) Y Mo (VI) CON POLIOLES.

Una vez descritos, en el apartado anterior, los aspectos más importantes de la química de coordinación del W (VI) y Mo (VI) con ligandos hidroxicarboxílicos y diácidos orgánicos, vamos ahora a resumir la bibliografía existente cuando el ligando es un poliol de carácter cíclico o acíclico.

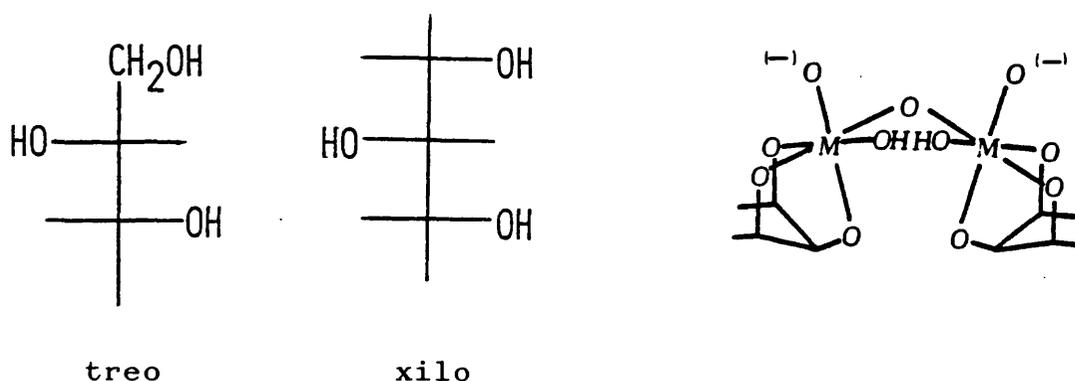
Basándonos principalmente en la estequiometría de las especies complejas descritas, podemos decir que los trabajos de los distintos autores ponen de manifiesto claramente dos tipos de complejos: a) compuestos de estequiometría 1/1 y b) compuestos de estequiometría 2/1 (metal/ligando). Para ambos tipos de compuestos se propone al anión $M_2O_7^{2-}$ (diwolfra^umato o dimolibdato) como especie capaz de coordinarse al poliol el cual, dependiendo del número de grupos alcohólicos que posea y disposición espacial de los mismos, sólo se podrá coordinar a un centro metálico dando especies de composición 2:2, o a ambos a la vez, actuando la molécula de ligando como puente, y formando compuestos de composición 2:1.

a) Formación de complejos de estequiometría 1/1.

Existen en la bibliografía discrepancias en torno al número mínimo de grupos alcohólicos que debe poseer el ligando para poder coordinarse con el anión $M_2O_7^{2-}$. De acuerdo con Richardson (29), las medidas de conductividad muestran que el glicerol (ligando que posee tres grupos alcohólicos sobre carbonos adyacentes) no presenta ninguna tendencia a formar complejos a pHs ácidos ni básicos, mientras que el eritritol que

posee cuatro grupos alcohólicos α -posicionados sí que forma una especie de composición 1:1. Según Richardson, este resultado indica que son necesarios, como mínimo, cuatro grupos hidróxilo sobre carbonos adyacentes de una cadena lineal para que se puedan formar especies complejas.

En un trabajo posterior, Angus y Weigel (16) utilizando una propiedad física, mucho más adecuada que la conductividad, como es el poder rotatorio, y estudiando un número mucho mayor de polioles concluyen que aquellos ligandos que poseen una cadena lineal con tres grupos OH en posición α y una distribución espacial de los mismos treo o xilo forman especies de estequiometría 1:1 con carácter dímero:



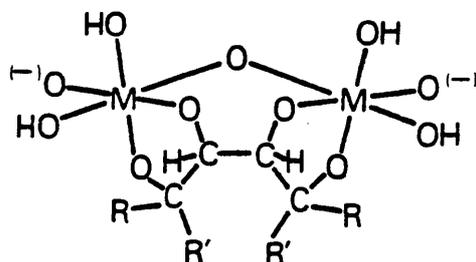
Los ligandos cíclicos, según Angus y Weigel, que poseen un sistema triol 1ax, 2eq, 3ax también forman una especie compleja totalmente semejante a la descrita para los trioles acíclicos por tricoordinación de una molécula de ligando a cada uno de los dos átomos de W o Mo.

Este último aspecto estructural, en relación con el tipo de coordinación que presentan los ligandos cíclicos, ha sido cuestionado en otros trabajos posteriores (17, 18), en los que se argumenta que una tricoordinación implicaría una gran

tensión en el anillo. Así, Bayer y Voelter (17) indican que, en la formación de complejos con ciclitoles de composición 1:1, sólo se encuentran implicados dos OH axiales en posiciones 1,3.

b) Formación de complejos de estequiometría 2/1
(metal/ligando).

La formación de complejos de esta composición está basada en la capacidad del ligando para coordinarse a ambos átomos metálicos del ión $M_2O_7^{2-}$ formando una especie compleja binuclear de carácter cíclico, con un grupo oxo puente y una molécula de ligando unida a los dos centros metálicos. Este requisito estructural implica que sólo aquellos ligandos con un número mayor de grupos OH serán capaces de formar este tipo de complejos. De acuerdo con Angus "et al" (19), la coordinación del ligando a cada átomo metálico implica que éste ocupe, al menos, dos posiciones de su esfera de coordinación, por lo que serán necesarios un mínimo de cuatro grupos alcohólicos, situados sobre carbonos adyacentes, para que un poliol acíclico pueda formar este tipo de compuestos.

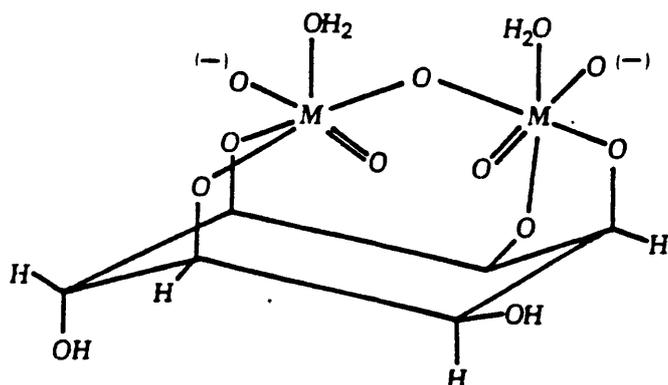


De entre los ligandos formadores de esta especie compleja cíclica destacan el D-manitol y el D-sorbitol, ambos con seis grupos OH adyacentes, para los que existe unanimidad so-

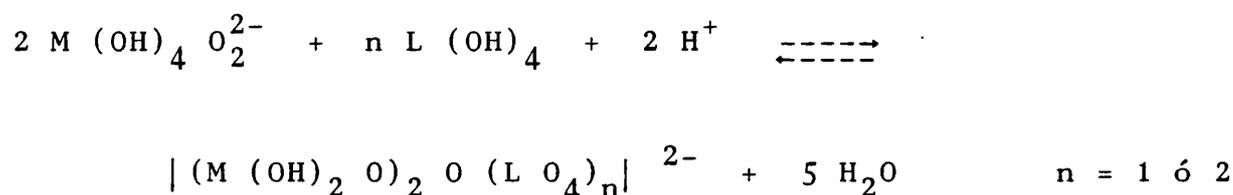
bre la composición de la especie compleja que forman ($\frac{M}{L} = 2$).

En contra de lo que acabamos de exponer, y tal como ya hemos comentado, las medidas de conductividad realizadas por Richardson utilizando eritritol (cuatro grupos OH) como agente acomplejante parecen indicar una composición 1:1 para la especie compleja formada. Es evidente, sin embargo, que la conductividad es una propiedad muy poco adecuada para el estudio de estos sistemas, y este resultado debe ser corroborado utilizando una propiedad física más adecuada. En este sentido, y como prueba de lo que acabamos de exponer, existe un trabajo espectrofotométrico posterior, realizado por Chalmers y Sinclair (30), que muestra que el comportamiento del D-Manitol y el eritritol es similar, formando a ambos una especie de estequiometría 2/1. Este resultado confirma de una forma más sólida la hipótesis estructural de Angus (19), que indica que sólo son necesarios cuatro grupos hidroxílicos α -posicionados para que la formación de especies, de estequiometría 2/1, tenga lugar.

Finalmente hay que mencionar que los polioles cíclicos con, al menos, cuatro grupos OH, también pueden formar especies complejas de estequiometría 2/1 (18). La estabilidad de los mismos depende de la configuración espacial de los grupos alcohólicos, siendo la disposición cis 1ax, 2eq, 3ax, 5ax la que origina especies más estables.



De la revisión bibliográfica que acabamos de realizar, se pueden extraer como conclusión de carácter general, que los polioles cíclicos o acíclicos sólo son capaces de formar complejos con los aniones diwolframato o dimolibdato ($M_2O_7^{2-}$), lo cual implica que la formación de estas especies binucleares, independientemente de que la estequiometría sea 1/1 ó 2/1, necesita dos equivalentes de ácido por mol de especies compleja formada, de acuerdo con la siguiente reacción de formación:



La formación de esta especie, por parte de los polioles, revela una capacidad de coordinación de los mismos semejante a la descrita para los hidroxiaácidos, y permite especular sobre la posibilidad de que el esquema general de formación de especies complejas, deducido para los hidroxiaácidos, pueda seguir siendo válido para los polioles. En este sentido cabe resaltar el hecho de que en la bibliografía existente de polioles, y en particular en los trabajos aparecidos más recientemente, no aparecen descritas especies mononucleares semejantes a las que forman los hidroxiaácidos en medios poco ácidos, ni tampoco se describe, de una forma general, la posibilidad de que puedan formarse varios tipos de especies dímeras, dependiendo del pH de la disolución.

Una posible explicación de esta falta de información bibliográfica sobre la formación de especies complejas a pHs altos (especies monómeras) y muy ácidos (especies dímeras) se podría encontrar en la menor estabilidad de las especies complejas formadas cuando el ligando es un poliol. De acuerdo con Fedorov (20) y Mäkinen (21), la sustitución de un grupo hidroxílico de carácter ácido por otro de carácter alcohólico origina una disminución en la estabilidad de las especies com

plejas. Esta menor estabilidad podría llegar a impedir la formación de especies monómeras, lógicamente menos estables que las especies dinucleares, así como también la de la especie dinuclear estable a pH más ácido debido a que, al aumentar la concentración de iones H_3O^+ , se favorecen los equilibrios de condensación del metal.

Teniendo presente lo anterior, y como ya hemos señalado, uno de los objetivos que se plantea en esta Tesis Doctoral radica en el estudio sistemático de los compuestos que forma el W (VI) con el D-Manitol con el fin de establecer las diferencias en la estabilidad y capacidad de coordinación de los polioles en relación con los hidroxiacidos estudiados.

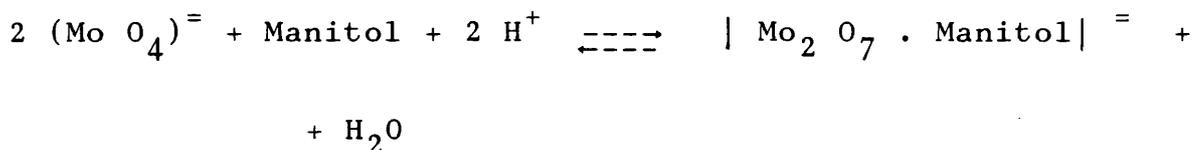
Seguidamente pasaremos a reseñar detalladamente los trabajos publicados referentes a los compuestos de coordinación del W (VI) y Mo (VI) con el manitol y su isómero el sorbitol.

I.2. REVISION BIBLIOGRAFICA DEL SISTEMA Mo (VI), W (VI) - MANITOL.

Ya en el año 1891, Gernez (22) establece que el manitol, ligeramente levogiro llega a ser fuertemente dextrogiro bajo la influencia de cantidades crecientes de un heptamolibdato alcalino.

A partir de esta fecha, la formación de una especie de estequiometría 2/1 (metal/ligando) parece ser un hecho experimental ampliamente confirmado por distintos autores, tanto con el molibdeno (23-33) como con el wolframio (34-36).

Así, Souchay (27) midiendo las variaciones del pH con la dilución en exceso de manitol propone el siguiente equilibrio de formación de complejo entre el Mo (VI) y el manitol.



En un trabajo posterior, Chalmers y Sinclair (30) proponen una reacción similar utilizando en su estudio la espectroscopía UV.

Esta especie compleja de estequiometría 2/1, que necesita un mol de H^{+} por mol de metal acomplejado, como se deduce del equilibrio anterior, fue estudiada también por Voelter y Bayer (31) mediante dicroísmo circular, observando un máximo de esta propiedad a $\text{pH} \approx 5$, tanto cuando el ligando estudiado es el manitol como cuando se trata del sorbitol, lo que indica una máxima concentración del complejo a este pH.

Posteriormente, Petterson (33) en un estudio más detallado de los manitomolibdatos por potenciometría, polarimetría y espectrofotometría confirma la formación de un complejo de estequiometría 2/1 (Mo/Man) que precisa 1 H^{+} /Mo para su formación.

Existen en la bibliografía algunas referencias en las que se alude al carácter básico de esta especie compleja la cual parece ser capaz de aceptar un protón adicional sin cambio aparente en la estequiometría (30, 33, 36).

La existencia de una segunda especie estable a pH ácido y que necesita 1,5 H^{+} /Mo para su formación a partir de WO_4^{-} y manitol podría, en principio, explicar las experiencias de varios investigadores que aislan un compuesto cristalino de relación estequiométrica 2/1 (Mo/Manitol) mezclando MoO_3 y manitol en cantidades estequiométricas y cuya disolución da un pH aproximado de 2 (31, 26) que coincide con el máximo de poder rotatorio encontrado por Barke (28), Kulev (35) y Mike-sova (36) y que correspondería a la máxima concentración de la especie compleja.

El cambio químico que experimenta la especie compleja 2/1, Mo/Manitol, cuando capta un H^+ adicional es un punto de discordancia entre los distintos autores que han estudiado el sistema. Algunos como Souchay (27) y Mikesova (36) afirman que se trata de una protonación y formulan un compuesto del tipo $(H Mo_2 O_7 \cdot Manitol)^-$. En cambio Chalmers y Sinclair (30) teniendo en cuenta las diferencias en la absorbancia, se inclinan por afirmar que no se trata de una simple reacción de protonación, sino que implica un cambio en el grado de condensación del metal que pasaría de ser un dimolibdato a un tetramolibdato o bien a un octamolibdato. Este intento de justificar las diferencias entre dos complejos de la misma estequiometría, en base a un cambio en el grado de condensación, ha sido discutido por Petterson (33) quien indica, tras un cuidadoso estudio de los coeficientes de absorción molar, que éstos no son tan diferentes como para suponer un cambio en el grado de condensación cuando se pasa de una a otra especie compleja.

Cuando, en lugar del Mo (VI), es el W (VI) el metal acomplejado, también se ha confirmado la existencia de una especie de estequiometría 2/1 a $pH \approx 5$ (35,36) similar a la encontrada en el caso del Mo (VI) que consume 1 H^+/W en su formación. Ahora bien, la captación, por parte de esta especie compleja, de un protón adicional para dar una segunda especie estable a pH muy ácido es objeto de controversia entre los distintos autores.

Así Kulev y Kuleva (35) afirman que el W (VI) no forma complejos con manitol y sorbitol a $pH = 1-3$. Igualmente Mikesova y Bartusek (36) indican que el complejo 2/1 (W/manitol) no es capaz de aceptar un protón adicional. En cambio Souchay, al realizar un estudio crioscópico con W (VI) y manitol encuentra dos puntos de equivalencia para 1 y 1,5 H^+/W , lo que indicaría la existencia de una especie compleja a pH muy ácido.

Por último, cabe resaltar en relación con la capacidad de los iones wolframato para coordinarse con el manitol y el

sorbitol dando lugar a especies mononucleares estables a pHs básicos, que en la bibliografía más reciente no se encuentran referencias orientativas a este respecto. Solo aparece un trabajo publicado en 1939 por Spaccu y Popper (37). Mezclando cantidades variables de molibdato sódico y manitol y midiendo los índices de refracción de la muestra logran una curva de variaciones continuas cuyo máximo parece indicar una estequiometría 1/2 (metal/ligando). No obstante, esta afirmación ha de ser cuestionada por dos razones, principalmente: la propiedad física escogida y la aplicabilidad del método estequiométrico.

En primer lugar la propiedad física medida no depende sólo de las especies complejas formadas sino de otras reacciones que puedan tener lugar en la disolución como son las de condensación del metal. En segundo lugar, la formación de complejos, en sistemas como el que nos ocupa, dependen del pH y si éste no se mantiene constante, la magnitud medida es el resultado de las contribuciones de las diversas especies existentes en la disolución. Considerando esta circunstancia, el máximo obtenido por Spacu y Popper no tiene por qué corresponderse con la máxima concentración de la especie compleja. Finalmente estos autores obtienen un máximo achatado lo que sería indicativo de una especie compleja débil siendo que el método de variaciones continuas sólo da resultados fiables en el caso de compuestos con una elevada constante de estabilidad.

Por último, la formación de especies mononucleares es posible entre el Mo (VI) y el W (VI) y los O-difenoles (38), sin adición de un ácido mineral. Aunque este tipo de ligandos son más ácidos que los hexitoles cabría, en principio, esperar para estos últimos un comportamiento semejante.

Este supuesto se contiene en el trabajo realizado por Mikesova y Bartusek (36), pero estos autores no encuentran que exista una capacidad de coordinación apreciable entre los iones MoO_4^- o WO_4^- y los hexitoles y, sin embargo, si que observan la formación de especies de estequiometría 2/1 (M/L).

Tal comportamiento, que es considerado "anómalo" por dichos investigadores, lo explican en base al gran número de grupos quelantes del ligando que daría lugar a una mayor estabilidad de los complejos con los iones dimolibdato o diwolframato por razones de tipo estérico.

II. ESTUDIO DEL SISTEMA W(VI)-MANITOL EN DISOLUCION

II.1. INTRODUCCION.

Ya hemos comentado, en el apartado 2 de las consideraciones generales, las ventajas que posee para el estudio de este tipo de sistemas, la utilización de la actividad óptica como propiedad física. En efecto, se puede demostrar fácilmente (39) que la diferencia de poder rotatorio, \hat{D} , a una longitud de onda determinada entre una disolución que contiene W(VI) y un ligando ópticamente activo y otra disolución de ligando a la misma concentración y pH, exenta de W(VI), es directamente proporcional a la concentración de especie compleja formada. El valor de \hat{D} resulta ser independiente de los equilibrios ácido-base (del ligando) y de condensación (del W(VI) libre) que son paralelos a la formación de complejos. Por tanto \hat{D} es una propiedad física idónea para deducir el número de especies complejas que se pueden formar así como también las estequiometrías de las mismas.

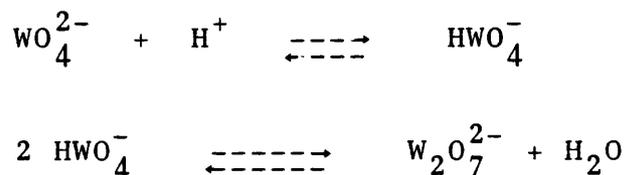
El siguiente apartado se dedica a poner en evidencia las distintas especies complejas que se pueden formar dependiendo del pH y, a continuación, después de obtener las zonas de estabilidad de las mismas con el pH, se pasará a la deducción de su estequiometría así como a calcular sus constantes de estabilidad condicionales.

II.2. DETERMINACION DE LAS ESPECIES COMPLEJAS PRESENTES EN UNA DISOLUCION DE W(VI)-MANITOL Y ZONAS DE ESTABILIDAD DE LAS MISMAS CON EL pH.

Como vamos a demostrar, dentro de este apartado, a un pH suficientemente básico, donde las únicas especies que pueden existir son los iones wolframato, WO_4^{2-} , el poder rotatorio de

la disolución coincide con el correspondiente al manitol añadido, indicando que dichos iones no poseen ninguna capacidad para originar especies complejas con las moléculas de manitol.

Al disminuir el pH, los iones WO_4^{2-} se protonan y condensan originando una gran variedad de especies isopolianiónicas (40) de entre las cuales, las únicas que parecen poseer capacidad de formar complejos son, según la bibliografía (16), los iones HWO_4^- y $W_2O_7^{2-}$.



De esta forma se puede entender por qué las reacciones de formación de especies complejas dependen del pH del medio, a pesar de que el ligando orgánico sea un poliol sin grupos hidroxílicos ionizables.

Por otra parte, el hecho de que el ligando no posea grupos carboxílicos, hace preveer que la formación de las especies complejas no dependerá del reactivo presente en exceso (ligando o metal). No obstante, en exceso de metal, y a pH suficientemente ácido podría ocurrir que los equilibrios de formación de las especies condensadas, tales como los de formación de parawolfratos y metawolfratos, que son incapaces de formar especies complejas, lleguen a estar tan favorecidos que impidan la formación de una determinada especie compleja.

Por este motivo, la variación del incremento de poder rotatorio \hat{D} de una disolución conteniendo exceso de ligando será mucho más significativa que la obtenida en exceso de metal, a la hora de evaluar las especies complejas que se pueden formar entre el W(VI) y el manitol.

II.2.1. ESTUDIO POLARIMETRICO DEL SISTEMA.

a) Evidencia de las especies complejas presentes en exceso de ligando.

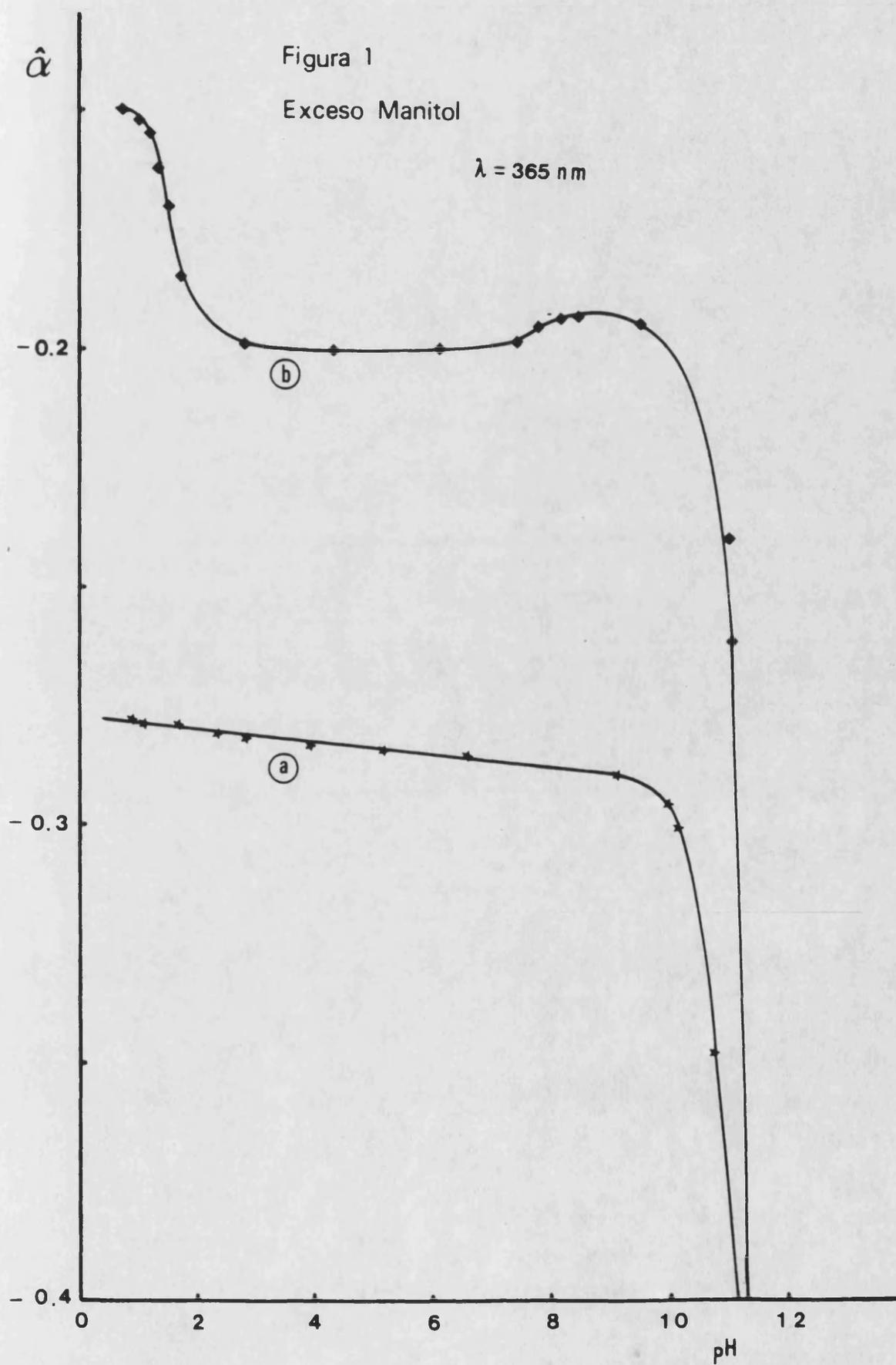
Teniendo en cuenta lo dicho anteriormente sobre la propiedad física elegida, nos planteamos una experiencia cuyo objetivo consistía en observar las diferencias existentes entre el comportamiento óptico de una disolución de D(-) manitol en ausencia de W(VI) y el de una disolución en las mismas condiciones a la que se hubiese añadido una pequeña cantidad de W(VI) en forma de Na_2WO_4 .

En la figura 1 se representa la variación de poder rotatorio de una disolución de D(-) manitol 0,384 M con el pH (curva A). La fuerza iónica se mantuvo constante e igual a 1M en NaClO_4 , ajustándose el pH con cantidades variables de HClO_4 y/o NaOH en todas las muestras.

Las medidas se realizaron a cuatro longitudes de onda distintas y, como cabría esperar, el poder rotatorio del D(-) manitol presenta muy poca variación con el pH, excepto a pHs muy alcalinos donde de acuerdo con la bibliografía, debe existir algún tipo de interacción con los iones Na^+ (41).

La adición de wolframato sódico, manteniendo las mismas condiciones de temperatura y fuerza iónica, altera notablemente la forma de la curva, como puede verse en la curva B de la figura 1 que representa la variación de poder rotatorio con el pH de una disolución 0,384 M en D(-) manitol y $1,92 \times 10^{-2}$ M en Na_2WO_4 .

La diferencia entre ambas curvas se ha representado en la figura 2 en función del pH. Como se recordará esta diferencia es proporcional a la concentración de complejo formado, por



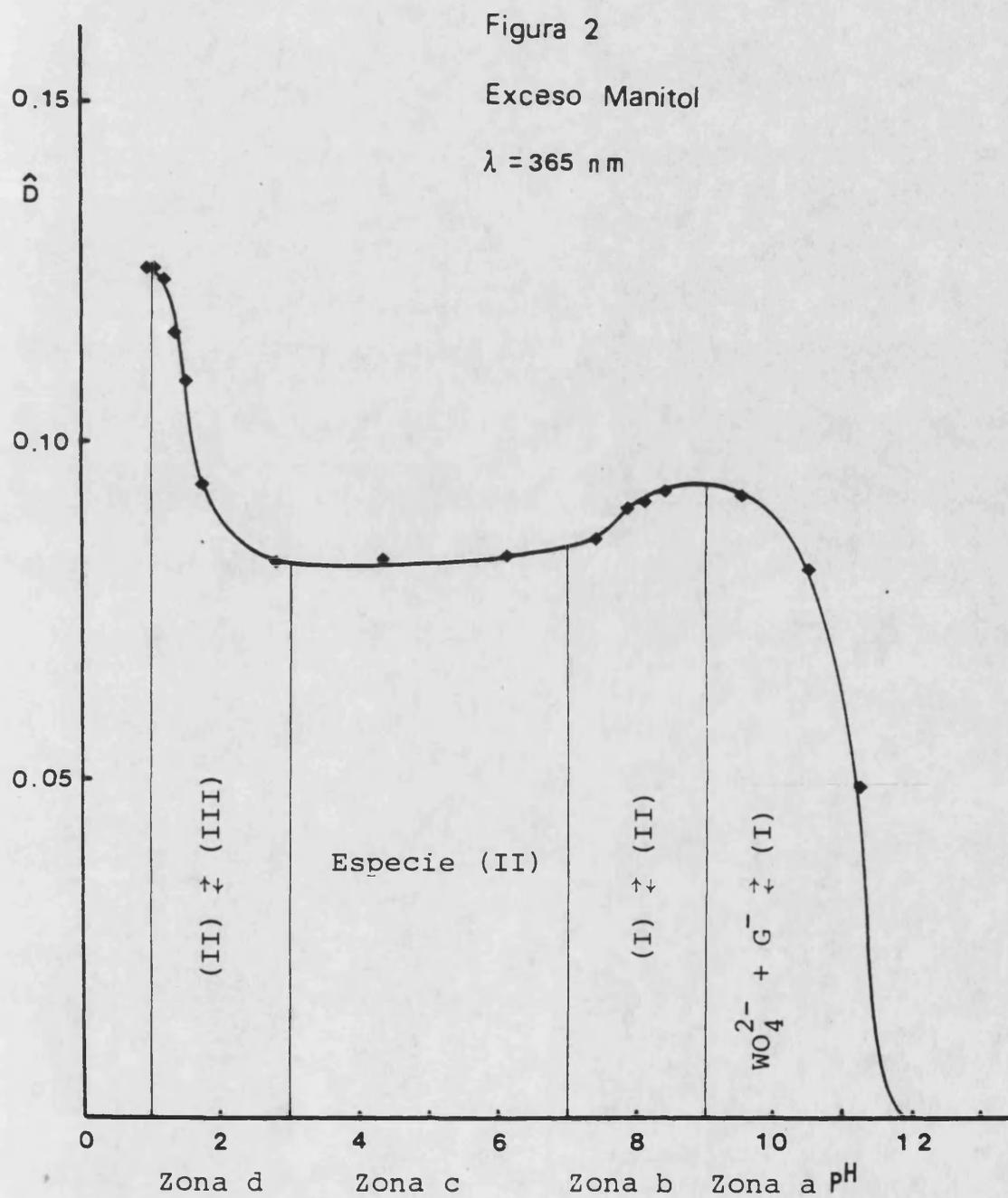


TABLA (1)

| pH | $\hat{\alpha}_M$ | pH | $\hat{\alpha}_M$ |
|------|------------------|-------|------------------|
| 0.89 | -0.277 | 5.14 | -0.285 |
| 1.13 | -0.278 | 6.54 | -0.284 |
| 1.69 | -0.279 | 9.10 | -0.290 |
| 2.36 | -0.281 | 10.12 | -0.301 |
| 2.82 | -0.283 | 10.72 | -0.347 |
| 3.92 | -0.284 | 11.14 | -0.479 |

Valores de poder rotatorio de una disolución 0.384 M de D(-) Manitol en función del pH.

Fuerza iónica 1M en NaClO_4 . $\lambda = 365 \text{ nm}$.

TABLA (2)

| pH | $\hat{\alpha}_M$ | pH | $\hat{\alpha}_M$ |
|------|------------------|------|------------------|
| 9.53 | -0.194 | 1.73 | -0.186 |
| 8.39 | -0.193 | 1.53 | -0.170 |
| 8.13 | -0.195 | 1.32 | -0.163 |
| 7.83 | -0.196 | 1.22 | -0.155 |
| 7.42 | -0.200 | 1.10 | -0.154 |
| 6.10 | -0.200 | 1.01 | -0.153 |
| 4.30 | -0.200 | 0.95 | -0.153 |
| 2.80 | -0.198 | | |

Valores de poder rotatorio de una disolución 0.384 M en D(-) Manitol y $1.92 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ en Na_2WO_4 en función del pH.

Fuerza iónica 1M en NaClO_4 . $\lambda = 365 \text{ nm}$

lo que las variaciones que experimente dicha magnitud se podrán relacionar con las variaciones en la concentración de los complejos. Consecuentemente, la forma de la curva nos proporciona información sobre las zonas de pH en que predomina una especie compleja determinada y que vienen marcadas por los puntos singulares (máximos, mínimos y puntos de inflexión), así como las zonas intermedias entre ellos en que se producen los equilibrios de interconversión.

Observando la curva de la figura 2 se ve que cuando el pH es mayor de 12, la variación de poder rotatorio cuando hay W(VI) presente coincide con la del ligando exento de metal. En consecuencia, la diferencia \hat{D} es nula, lo que nos prueba que no existe interacción del ligando con el metal, por lo que la desviación medida es la del ligando libre.

Este punto de intersección con el eje de abscisas y los tres puntos singulares que se observan (2 máximos y un mínimo relativos nos delimitan cuatro zonas de pH claramente diferenciados y que pasamos a comentar a continuación:

Zona a ($12 > \text{pH} > 9$)

Cuando a una disolución de Na_2WO_4 , que contiene un gran exceso de D(-) manitol a $\text{pH} = 12$, se le comienza a añadir un ácido de forma que el pH disminuya, tiene lugar un gran aumento en el valor del poder rotatorio. Esta magnitud alcanza su máximo valor a $\text{pH} = 9$ y la única explicación a este fenómeno es la existencia de una interacción entre el metal y el ligando. Por tanto, esta variación de poder rotatorio nos indica la formación de una especie compleja que llamamos (I) y que tiene la máxima concentración a $\text{pH} = 9$.



Zona b ($9 > \text{pH} > 7$)

Una mayor concentración de protones en el sistema produce la disminución del poder rotatorio, lo que indica que la especie (I) se inestabiliza, transformándose en otra nueva que llamaremos (II) y que se encuentra totalmente formada a $\text{pH} = 7$.

Podemos pues, considerar esta segunda zona como una zona intermedia en la que se produce la interconversión de (I) en (II) o viceversa, según se disminuya o se aumente el pH respectivamente.

Zona c ($7 > \text{pH} > 3$)

En este intervalo de pH se puede observar que, prácticamente, no hay variación en la propiedad medida. Este hecho nos demuestra que hay también poca variación en la concentración del complejo que hemos llamado (II) y que, por consiguiente, dicha especie es estable en todo este intervalo de pH.

Zona d ($3 > \text{pH} > 1$)

Nos encontramos nuevamente en una zona intermedia entre dos puntos singulares, como son un mínimo y un máximo relativos.

Al disminuir el pH por debajo de 3 puede observarse un aumento considerable de la actividad óptica. Esta variación se explica si consideramos que la especie (II) se está transformando en una nueva especie, que llamaremos (III) y que posee una rotación específica mayor. De esta forma, a medida que la concentración de (III) aumenta a expensas de (II), el poder rotatorio de la mezcla aumentará, alcanzándose el valor máximo de esta propiedad cuando la concentración de (III) sea máxima, hecho éste que tiene lugar a $\text{pH} = 1$.

b) Evidencia de las especies complejas presentes en exceso de metal.

Para conocer el comportamiento del sistema en exceso de W(VI) se llevó a cabo un estudio similar al anteriormente descrito para muestras cuyo contenido en W(VI) fuese veinte veces mayor que en D(-) manitol.

Los resultados obtenidos en este estudio son totalmente similares a los de exceso de ligando, por lo que no consideramos necesario incluirlos aquí.

La única diferencia la constituye el hecho de que, en la zona más ácida (que antes hemos llamado d) no tiene lugar un aumento en el poder rotatorio de la disolución, sino que el valor medido para esta propiedad tiende a cero al disminuir el pH. Esta circunstancia nos indica que en esta zona, no hay intervención entre el metal y el ligando; por tanto, la especie (III) no se formará en exceso de metal mientras que las otras dos tienen el mismo intervalo de existencia en exceso de metal que en exceso de ligando y, por consiguiente su formación no es afectada por el reactivo presente en exceso.

Hemos mencionado con anterioridad que en la disolución existen equilibrios paralelos que, según la importancia que adquieran, pueden afectar a la formación de las especies complejas. Puesto que nos encontramos en exceso de metal, sus reacciones de condensación pueden encontrarse, en determinadas circunstancias, favorecidas frente a las de formación de complejos y ésto puede constituir una explicación razonable de la no observación de la especie (III) en exceso de W(VI).

Una vez determinados los intervalos de existencia para las distintas especies complejas, el posterior objetivo lo constituye la determinación de las estequiometrías de las mismas y a éllo dedicaremos el siguiente capítulo.

II.2.2. ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DEL SISTEMA.

Con el objeto de poder confirmar los resultados polarimétricos anteriormente expuestos en relación al número de especies complejas que forman el W(VI) con el manitol, hemos realizado también un estudio espectrofotométrico de este sistema.

Como ya hemos comentado, la idoneidad de esta propiedad física viene condicionada por la existencia o no, en disolución de equilibrios de condensación del W(VI) libre, paralelos a la formación de especies complejas. Cuando estos equilibrios se dan, se puede producir, dependiendo de la longitud de onda, una variación de la absorbancia con el pH que no es directamente proporcional a la concentración de especies formadas únicamente. No obstante, en presencia de un gran exceso de ligando orgánico, la concentración de W(VI) libre será despreciable y la variación de absorbancia con el pH se puede relacionar directamente con las especies complejas formadas.

Si tenemos presentes los resultados polarimétricos que indican que en exceso de W(VI) no se forman especies complejas distintas de las formadas en exceso de ligando, el estudio de la curva de variación de la absorbancia con el pH, un exceso de ligando y a una longitud de onda donde el manitol libre no absorba, nos permitirá poner de manifiesto todas las especies complejas que forma el W(VI) con el manitol.

Experimental.

Todas las muestras se prepararon a partir de disoluciones stock de manitol 0,5 M y $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 10^{-2}\text{M}$, mezclando los volúmenes necesarios para que las concentraciones finales fuesen $2 \cdot 10^{-3}\text{ M}$ en Na_2WO_4 y 0,2 M en manitol. La fuerza iónica se mantuvo constante e igual a 1 M en NaClO_4 en todas las muestras,

cuyo volumen total era de 10 c.c.

Las medidas se efectuaron en un espectrofotómetro ultravioleta-visible Pye Unicam SP8-100, utilizando cubetas de 0,1 cm. de espesor y una disolución de NaClO_4 1 M como referencia.

Resultados y discusión.

La figura 3 muestra la absorbancia medida, a 212 nm, cuando se hace variar el pH en cada una de las siguientes disoluciones: 0,2 M en Manitol y 2×10^{-3} M en Na_2WO_4 (curva A); 2×10^{-3} en Na_2WO_4 (curva B); 0,2 M en Manitol (curva C).

La disolución del poliol exenta de W(VI) no absorbe apreciablemente a la longitud de onda escogida, excepto a pHs muy alcalinos, debido posiblemente a la misma razón que apuntábamos al comentar la curva polarimétrica del D(-) manitol.

Por otra parte, el efecto de la acidez en la absorbancia del Na_2WO_4 puede verse en la curva B. Esta absorbancia debe modificarse al añadir un ligando que forma complejos estables en disolución.

La curva A muestra el efecto producido por la adición de un exceso constante de manitol a las disoluciones de W(VI) ($|\text{Man}| / |\text{W}| = 100$).

Cuando a la curva A le restamos los valores de absorbancia debidos al manitol obtenemos la curva de la figura 4 que nos proporciona las variaciones de absorbancia, a 212 nm, debidos a las especies complejas formadas.

Puede verse que a pH muy alcalino, el incremento de absorbancia de las muestras coincide con la del Na_2WO_4 lo que nos indica que no hay formación de complejos.

Cuando se acidifica, la absorbancia aumenta indicando la formación de una especie compleja, cuya máxima concentración se obtiene a $\text{pH} = 9,5$, que se correspondería con la que hemos llamado antes (I). Al seguir aumentando la concentración de protones se produce un aumento en la absorbancia que se corresponde con la transformación de la especie (I) en otra que llamamos (II) y que se encuentra totalmente formada a $\text{pH} = 6.2$. A valores de pH menores que 6,2, la especie (II) se inestabiliza, en las condiciones de trabajo consideradas, transformándose en una tercera especie compleja (III) cuyo campo de existencia varía entre $\text{pH} 1$ y 4 . Para $\text{pH} < 1$, la absorbancia medida es la debida al W(VI) , indicando la descomposición de la especie (III) en WO_3 y manitol libre.

Como resumen de lo expuesto hasta ahora podemos decir que la absorción de la luz nos ratifica la formación de tres especies complejas distintas entre el W(VI) y el manitol, cuyas zonas de existencia se corresponden con las observadas polarimétricamente, teniendo en cuenta las diferentes condiciones de concentración en ambos casos.

Figura 3

Exceso Manitol

$\lambda = 212 \text{ nm}$

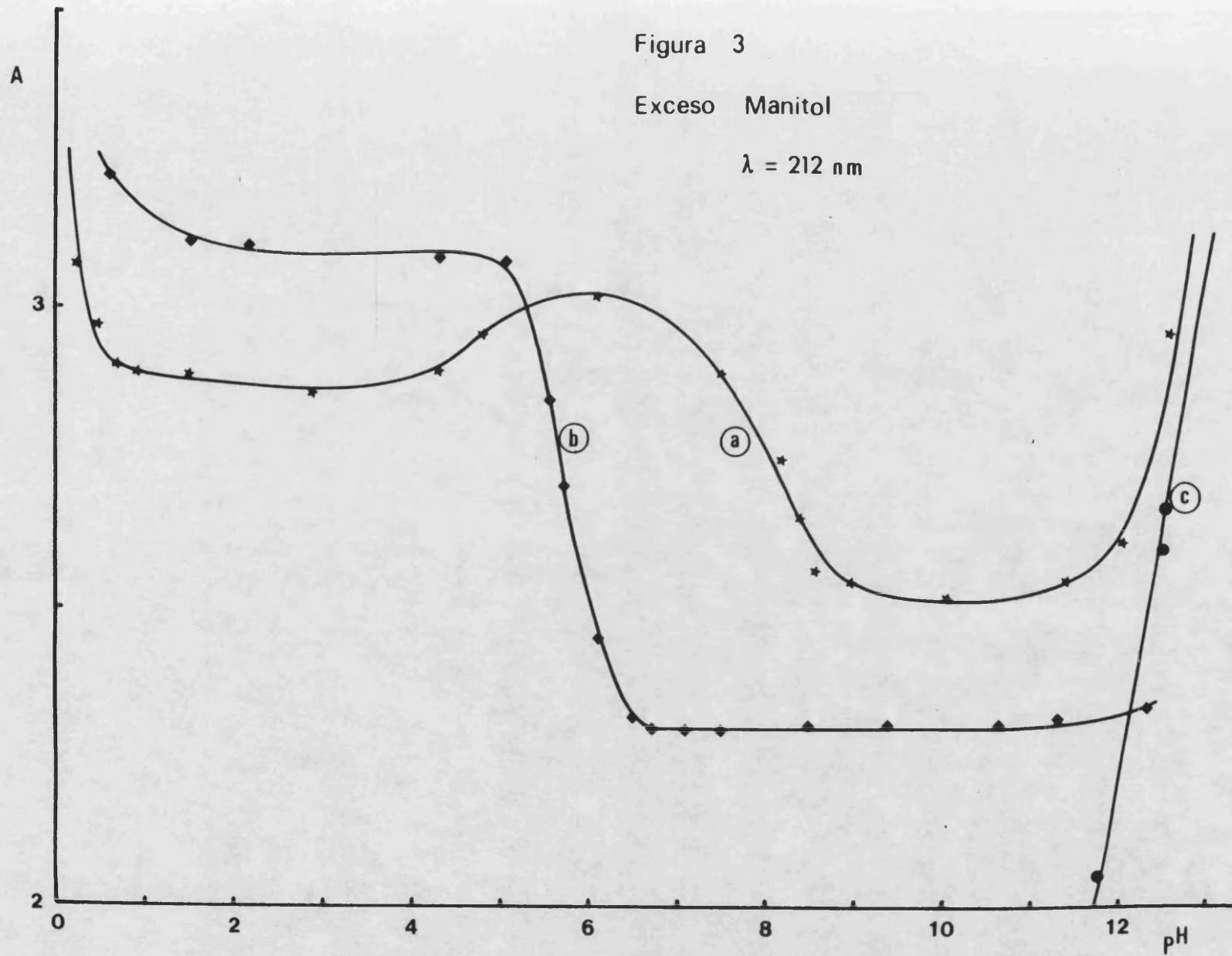


Figura 4

Exceso Manitol

$\lambda = 212 \text{ nm}$

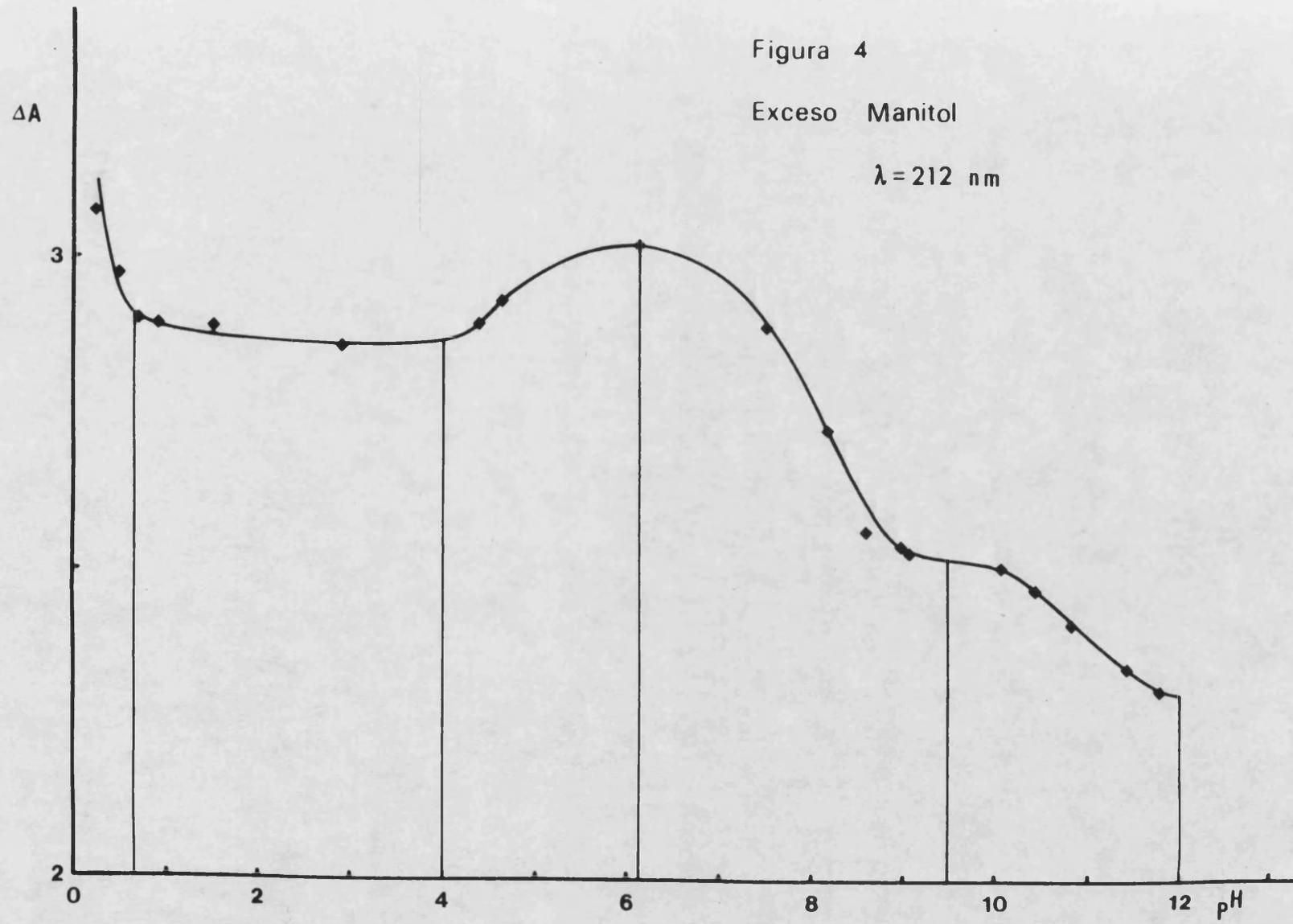


TABLA (3)

| <u>pH</u> | <u>A (212 nm)</u> | <u>A (230 nm)</u> |
|-----------|-------------------|-------------------|
| 0.60 | 3.22 | 3.22 |
| 1.52 | 3.11 | 3.11 |
| 2.16 | 3.11 | 3.11 |
| 4.36 | 3.07 | 3.07 |
| 5.04 | 3.08 | 3.08 |
| 6.11 | 2.45 | 0.65 |
| 6.55 | 2.32 | 0.28 |
| 6.75 | 2.30 | 0.28 |
| 7.12 | 2.30 | 0.28 |
| 7.71 | 2.30 | 0.32 |
| 8.47 | 2.31 | 0.29 |
| 9.42 | 2.31 | 0.31 |
| 10.65 | 2.31 | 0.32 |
| 11.33 | 2.32 | 0.30 |
| 12.35 | 2.34 | 0.34 |

Valores de absorbancia de una disolución $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ en Na_2WO_4 en función de pH.

TABLA (4)

| <u>pH</u> | <u>A(212 nm)</u> | <u>A(230 nm)</u> |
|-----------|------------------|------------------|
| 12.57 | 2.67 | 2.06 |
| 12.51 | 2.60 | 1.70 |
| 11.27 | 2.35 | 0.32 |
| 10.68 | 1.27 | 0.18 |
| 10.13 | 0.46 | 0.00 |
| 9.39 | 0.20 | 0.00 |
| 8.62 | 0.00 | 0.00 |

Valores de absorbancia de una disolución 0.2 M en D(-)-Manitol en función del pH.

TABLA (5)

| <u>pH</u> | <u>A(212 nm)</u> | <u>A(230 nm)</u> |
|-----------|------------------|------------------|
| 0.18 | 3.07 | 3.30 |
| 0.58 | 2.97 | 3.15 |
| 0.75 | 2.89 | 3.04 |
| 0.93 | 2.89 | 3.03 |
| 1.50 | 2.89 | 3.05 |
| 2.93 | 2.80 | 3.05 |
| 4.30 | 2.89 | 3.05 |
| 6.15 | 3.02 | 3.06 |
| 7.55 | 2.89 | 3.02 |
| 8.25 | 2.75 | 1.78 |
| 8.45 | 2.55 | 0.77 |
| 8.48 | 2.55 | 0.82 |
| 8.96 | 2.54 | 0.88 |
| 10.08 | 2.52 | 0.79 |
| 11.43 | 2.55 | 0.84 |
| 12.03 | 2.61 | 1.25 |
| 12.49 | 2.90 | 2.96 |

Valores de absorbancia de una disolución 0.2 M en D(-)Mannitol y $2 \cdot 10^{-3}$ M en Na_2WO_4 en función de pH.

II.3. ESTUDIO ESTEQUIOMETRICO DEL SISTEMA.

II.3.1. INTRODUCCION.

Una vez determinado el número de especies complejas que pueden existir en disolución, es necesario determinar la relación metal/ligando presente en las mismas, teniendo en cuenta los resultados anteriores que indican la dependencia del reactivo en exceso así como las zonas de estabilidad con el pH.

Para el cálculo de la estequiometría de estas especies se utilizan distintos métodos entre los que cabe destacar las generalizaciones al método de Asmus y al de razones molares realizados en este Departamento (42)(43). Ambas generalizaciones permiten el cálculo simultáneo de la estequiometría, grado de condensación y constante de estabilidad condicional (pH dependiente) si se cumple que la estabilidad de la especie compleja no es demasiado elevada.

Cuando no se da esta última circunstancia, el método que ofrece mayores ventajas es el método de variaciones continuas cuando se cumple, además, que la concentración de la especie compleja formada es independiente del reactivo en exceso.

Para las especies complejas que hemos visto que forma el W(VI) con el manitol, la especie que hemos denominado (II) es la única cuya estequiometría sólo se ha podido determinar mediante el método de variaciones, debido a las razones mencionadas. No obstante y con el objeto de poder comentar algunos resultados aparecidos en la bibliografía, también hemos aplicado el método de variaciones en la zona de pH donde la única especie estable es la especie (I).

Antes de exponer los resultados estequiométricos obtenidos, creemos conveniente realizar una breve descripción teórica de las generalizaciones al método de Asmus y al de razones molares.

II.3.2. CONSIDERACIONES TEORICAS SOBRE LOS METODOS ESTEQUIOMETRICOS.

a) Generalización al método de Asmus.

Supongamos el equilibrio general:



que describe la formación de un complejo débil en disolución. En esta ecuación δ y $n\delta$ son números enteros, mientras que n puede ser una fracción.

De acuerdo con el procedimiento práctico de Asmus y Klausen-Langmyr, las muestras se preparan añadiendo a un volumen v_0 constante de una solución standard de A (concentración a_0), un volumen variable v de una solución standard de B (concentración b_0), siendo V el volumen total de la muestra. Estas muestras deben prepararse manteniendo constante el pH y la actividad iónica de forma que, en estas condiciones, la variación de la propiedad física medida debe ser proporcional a la concentración de complejo.

Dados estos supuestos y siendo δ el grado de condensación del complejo con respecto al reactivo en defecto, A, podemos escribir la ley de acción de masas como:

$$K' = K^{1/\delta} = \frac{|A| |B|^n}{|A| |Bn|^{1/\delta}} \quad (2)$$

Las concentraciones de los reactivos pueden relacionarse con las iniciales de la forma siguiente:

$$\begin{aligned} |A| &= a - \delta |A B_n \delta| \quad \text{y} \quad |B| = b - n |A \delta B_n \delta| = \\ &= b - n (a - |A|) \end{aligned} \quad (3)$$

donde

$$a = \frac{a_o v_o}{V} \quad \text{y} \quad b = \frac{b_o v}{V}$$

Si se cumple la ley de Lambert-Beer:

$$|A \delta B_n \delta| = \frac{Y}{\epsilon} \quad (4)$$

(donde Y = variación de la propiedad física debida a la formación de complejos y ϵ = coeficiente molar de proporcionalidad). Y , suponiendo de acuerdo con Asmus que, para un complejo débil $a - |A| \approx 0$ (es decir $|A \delta B_n \delta| \ll b$), entonces las ecuaciones dadas en (3) se transforman en:

$$\begin{aligned} A &= a - \delta |A \delta B_n \delta| = a - \delta \frac{Y}{\epsilon} \quad \text{y} \\ |B| &\approx b \end{aligned} \quad (5)$$

Sustituyendo estas concentraciones de reactivos en la expresión para la constante de equilibrio, tendremos:

$$K' = \frac{(a - \delta Y/\epsilon) b^n}{(Y/\epsilon)^{1/\delta}} \quad (6)$$

Sustituyendo a y b por su valor y reagrupando términos nos queda:

$$\frac{Y^{1/\delta}}{v^n} = \frac{a_o b_o^n v_o}{V^{n+1}} \epsilon^{1/\delta} \frac{1}{K'} - \left(\frac{b_o}{V}\right)^n \cdot \delta \cdot \epsilon^{1/\delta - 1} \cdot \frac{1}{K'} \quad (7)$$

Esta ecuación, que se transforma en la de Asmus cuando $\delta = 1$, se corresponderá con la de una línea recta sólo si K' es una verdadera constante, es decir cuando δ y δn sean los coeficientes estequiométricos reales del complejo.

De esta forma, de las representaciones gráficas de $\frac{Y^{1/\delta}}{v^n}$ frente a Y se puede deducir:

1) Los valores correctos de δ y n son aquellos para los que la representación de

$$\frac{Y^{1/\delta}}{v^n}$$

frente a Y da una línea recta.

2) Para esta línea recta:

a) La abcisa en el origen nos da el valor de

$$A.O. = \frac{a_o v_o}{v} \frac{\epsilon}{\delta} \quad (8)$$

b) El valor de K' , y por tanto de K , puede calcularse a partir de:

$$i) \text{ pendiente} = - \left(\frac{b_o}{v} \right)^n \delta \epsilon^{1/\delta - 1} (1/K') \quad (9)$$

ó

$$ii) \text{ ordenada en el origen} = \left(\frac{a_o b_o^n v_o}{v^{n+1}} \right) \epsilon^{1/\delta} \left(\frac{1}{K'} \right) \quad (10)$$

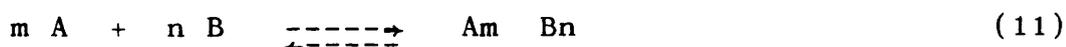
Por otra parte, ϵ y K' pueden determinarse simultáneamente resolviendo el sistema de las ecuaciones (9) y (10).

Este método, tal como ponen de manifiesto Klausen y Langmhyr, requiere una única experiencia para determinar todo

el conjunto de parámetros característicos del complejo. Al mismo tiempo, nos permite contrastar la fiabilidad de las medidas experimentales: si sólo se forma el complejo $A_\delta B_\delta n$ en disolución, el valor de la abcisa en el origen debe coincidir con el valor límite de la variación de la propiedad física medida y además en los casos en que este valor no pueda alcanzarse (debido a la precipitación,, formación de otro complejo, etc.) la ecuación (7) tiene la ventaja de no necesitar este valor para su aplicación.

b) Generalización del método de razones molares.

Supongamos el equilibrio de formación de la especie compleja $A_m B_n$ a partir de los reactivos A y B:



cuya constante de formación vendrá dada, si se cumple la ley de acción de masas en concentraciones, por la expresión:

$$K = \frac{|A_m B_n|}{|A|^m |B|^n} \quad (12)$$

Si la concentración de reactivo A se mantiene constante, en todas las muestras (C_A^0) y la concentración de B varía hasta alcanzar un exceso muy elevado respecto a C_A^0 , el límite de concentración de complejo formado será proporcional a la concentración inicial de A, es decir:

$$|A_m B_n| = x \frac{C_A^0}{m} \quad (0 < x < 1) \quad (13)$$

Entonces, las concentraciones de ambos reactivos en el equilibrio, vendrán determinadas por las ecuaciones:



$$|A| = C_A^0 - m \cdot |Am \ Bn| = C_A^0 (1 - x) \quad (14)$$

$$|B| = C_B^0 (x) - n \cdot |Am \ Bn| = C_B^0 (x) - \frac{n}{m} C_A^0 \cdot x \quad (15)$$

Sustituyendo las ecuaciones (13), (14) y (15) en (12) se obtiene:

$$K = \frac{x \frac{C_A^0}{m}}{C_A^0{}^m (1-x)^m (C_B^0(x) - \frac{n}{m} C_A^0 \cdot x)^n}$$

Reordenando términos:

$$K = \left(\frac{x}{m(1-x)^m} \right) \left(\frac{1}{C_A^0} \right)^{m-1} \left(\frac{1}{C_B^0(x) - \frac{n}{m} C_A^0 x} \right)^n \quad (16)$$

Si se define:

$$f_{m,n}(x) = \frac{(C_B^0(x) - \frac{n}{m} C_A^0 x)}{(x/m(1-x)^m)^{1/n}} \quad (17)$$

Entonces la ecuación (16) puede reescribirse en la forma

$$f_{m,n}(x) = K^* \quad (18)$$

donde:

$$K^* = \left(\left(\frac{1}{K} \right) \left(\frac{1}{C_A^0{}^{m-1}} \right) \right)^{1/n} \quad (19)$$

Lógicamente, sólo para los valores de m y n correspondientes a la estequiometría correcta, se cumplirá la ecuación (18) de forma que K^* sea constante, es decir, que la constante de estabilidad (K) sea constante para todo valor de x (19).

Para calcular los valores de K^* es necesario conocer las concentraciones de reactivo en exceso, $C_B^0(x)$, para cada valor de x . Estas concentraciones se obtendrán a partir de la curva de saturación, suponiendo que se cumple la ley de Lambert-Beer, ya que en este caso se cumplirá:

$$Y = |Am Bn| Y_{\text{molar}} = x |Am Bn| \text{límite} \cdot Y_{\text{molar}} = x \cdot (\Delta Y) \text{límite} \quad (20)$$

siendo ΔY la contribución a la propiedad física medida que se debe a la formación de la especie compleja.

Para complejos bastante estables, la curva de saturación ($Y = f(C_B)$) permite obtener directamente el valor de $(\Delta Y) \text{límite}$. Sin embargo, para complejos muy disociados, la extrapolación de la curva de saturación proporciona un valor incierto de incremento de $(\Delta Y) \text{límite}$. En tales casos, se puede obtener un valor más adecuado midiendo ΔY (si es posible) para una relación (C_B / C_A^0) muy elevada. Cuando existe alguna dificultad técnica o química (precipitación, formación de otra especie, etc.) se pueden obtener buenos resultados si se conoce $(\Delta Y)_{\text{lim}}$ calculado por otro método.

II.3.3. ESTEQUIOMETRIA DE LA ESPECIE I.

Dado que la formación de esta especie es independiente del reactivo que se encuentra en exceso, el cálculo de su estequiometría se puede efectuar, en principio, aplicando el método de Job o el de Asmus a un pH constante comprendido entre 9 y 10.5, donde la especie (I) estará en equilibrio con los iones WO_4^- y las moléculas de D(-) manitol libres.

La elección del método más adecuado, dependerá del valor de la constante de estabilidad para esa especie, y puesto que no existen referencias bibliográficas sobre ella, aplicaremos en primer lugar el método de Job.

El procedimiento experimental consiste en preparar distintas muestras de la misma concentración molar total de reactivos, pero en proporciones variables (fracción molar variable) y medir una propiedad física adecuada, en este caso el poder rotatorio.

Los resultados obtenidos no permiten determinar exactamente el valor de la fracción molar que hace máximo el poder rotatorio debido a que la curva es demasiado achatada (figura 5) aunque parece indicar una estequiometría más rica en ligando que en metal.

La forma achatada de la curva de Job nos indica que se trata de un complejo débil y para determinar su estequiometría aplicaremos la generalización del método de Asmus.

La aplicación experimental consiste en preparar disoluciones manteniendo constante la concentración de uno de los reactivos y adicionando cantidades crecientes del otro reactivo de forma que la relación molar entre ambos aumente progresivamente.

Figura 5

pH = 9.25

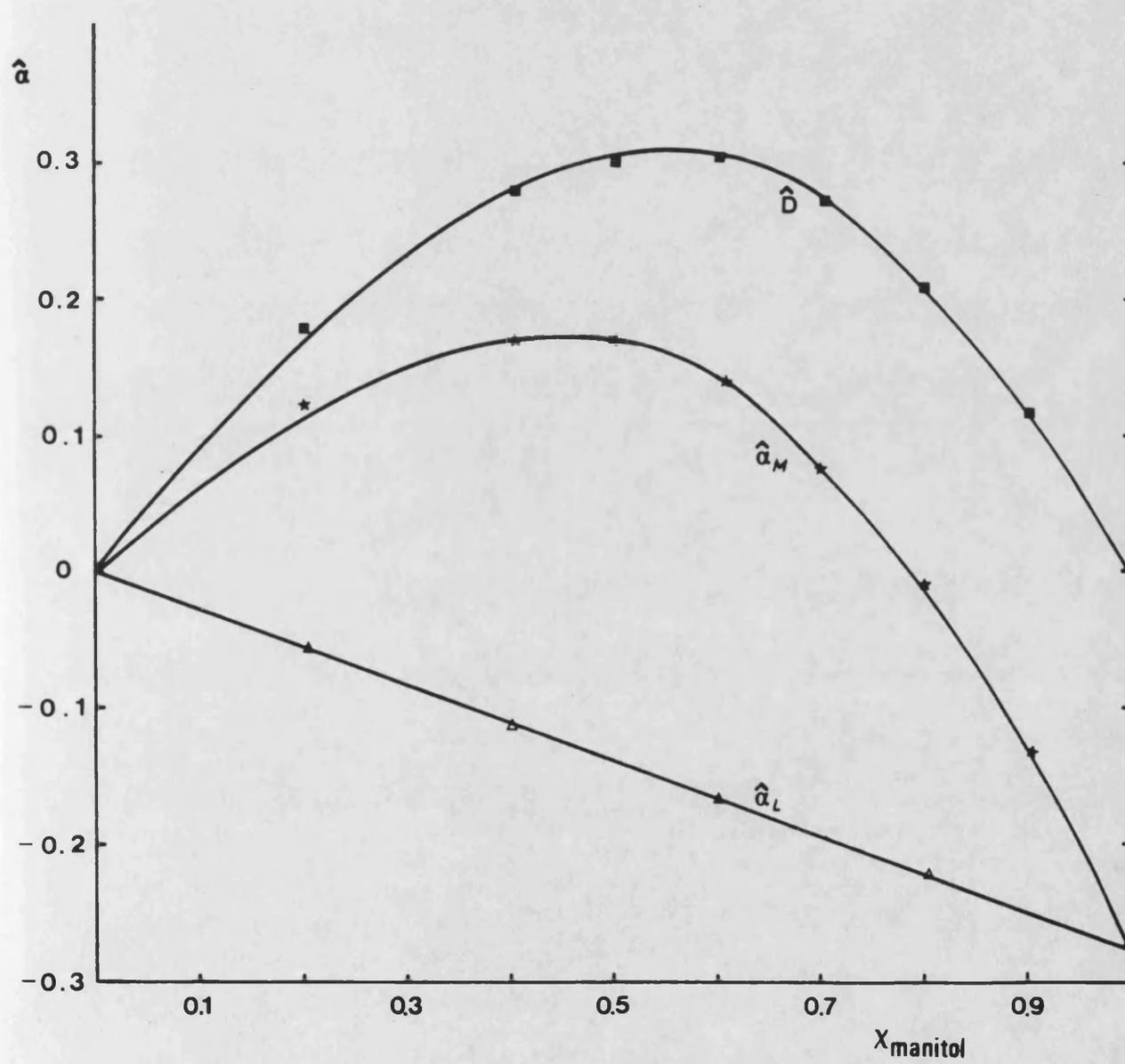
 $\lambda = 365 \text{ nm}$ 

TABLA (6)

| <u>x (cc)</u> | <u>y (cc)</u> | <u>XManitol</u> | <u>$\hat{\alpha}_M$</u> | <u>\hat{D}</u> |
|---------------|---------------|-----------------|------------------------------------|-----------------------------|
| 1.2 | 10.8 | 0.1 | 0.072 | 0.092 |
| 2.4 | 9.6 | 0.2 | 0.125 | 0.180 |
| 3.6 | 8.4 | 0.3 | 0.150 | 0.235 |
| 4.8 | 7.2 | 0.4 | 0.172 | 0.283 |
| 6.0 | 6.0 | 0.5 | 0.160 | 0.302 |
| 7.2 | 4.8 | 0.6 | 0.134 | 0.300 |
| 8.4 | 3.6 | 0.7 | 0.077 | 0.271 |
| 9.6 | 2.4 | 0.8 | -0.011 | 0.211 |
| 10.8 | 1.2 | 0.9 | -0.126 | 0.123 |
| 12.0 | 0.0 | 1.0 | -0.277 | 0.000 |

pH = 9.25

$V_{\text{Total}} = 25 \text{ cc}$

$\lambda = 365 \text{ nm}$

x cc de D(-)Manitol 0.8 M

y = (12-x) cc de Na_2WO_4 0.8 M

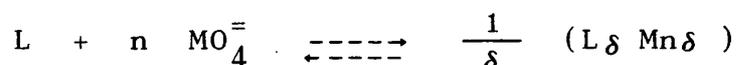
5 cc de NaClO_4 5 M

A medida que aumenta el exceso de uno de los reactivos, el equilibrio se desplaza hacia la formación de la especie compleja, alcanzando un valor máximo cuando todo el reactivo en defecto se encuentre acomplejado, hecho éste que se traducirá en una constancia de la magnitud de la propiedad física medida, independientemente de la adición de más reactivo.

De esta forma se preparó una serie de muestras a pH = 9,50 con una concentración constante de wolframato y un exceso creciente de D(-) manitol. En la figura 6, se representa el incremento de poder rotatorio frente a la razón molar de los reactivos.

No ha sido posible alcanzar el máximo de poder rotatorio que nos indica la total formación del complejo debido a la limitada solubilidad del D(-) manitol, sin embargo la modificación del método de Asmus, que vamos a aplicar para el cálculo de la estequiometría, no precisa de este dato siendo el mismo método el que nos suministra el valor límite teórico.

El cálculo de la estequiometría mediante este método se realiza suponiendo un equilibrio de formación del tipo:



En la figura 7 se representan los valores calculados de $\frac{\hat{D}^{1/\delta}}{V^n}$ para distintos pares de valores de δ y n frente a \hat{D} donde V representa el volumen de D(-) manitol añadido a cada muestra.

Como puede verse en la gráfica, sólo se obtiene una recta cuando $\delta = 2$ y $n = 1/2$ lo que indica que se trata de una especie monómera de estequiometría 1/2, metal/ligando, cuyo poder rotatorio específico viene dado por la abcisa en el origen y es de 22.4 grados/mol.l⁻¹.

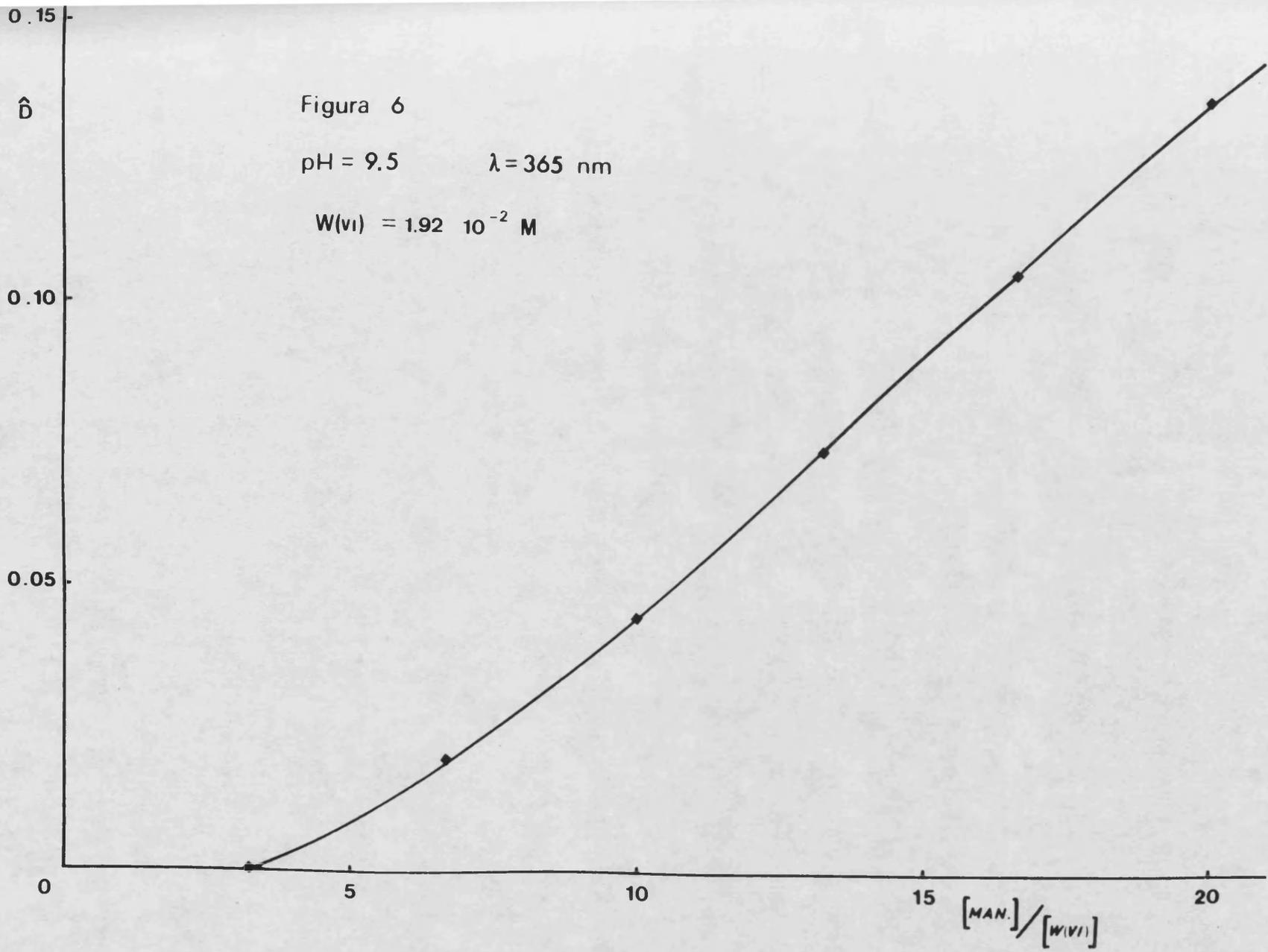


TABLA (7)

| x (cc) | $ Man / W(VI) $ | $\hat{\alpha}_M$ | $\hat{\alpha}_L$ | \hat{D} |
|----------|-----------------|------------------|------------------|-----------|
| 2 | 3.33 | -0.048 | -0.048 | 0.000 |
| 4 | 6.66 | -0.077 | -0.097 | 0.020 |
| 6 | 10 | -0.101 | -0.146 | 0.045 |
| 8 | 13.33 | -0.121 | -0.195 | 0.074 |
| 10 | 16.67 | -0.140 | -0.243 | 0.103 |
| 12 | 20 | -0.156 | -0.292 | 0.136 |

pH = 9.5

 $V_{Total} = 25$ cc $\lambda = 365$ nm1cc Na_2WO_4 0.48 M5cc $NaClO_4$ 5 M x cc D(-)Manitol 0.8 M

Figura 7

 $\lambda = 365 \text{ nm}$

pH=9.5

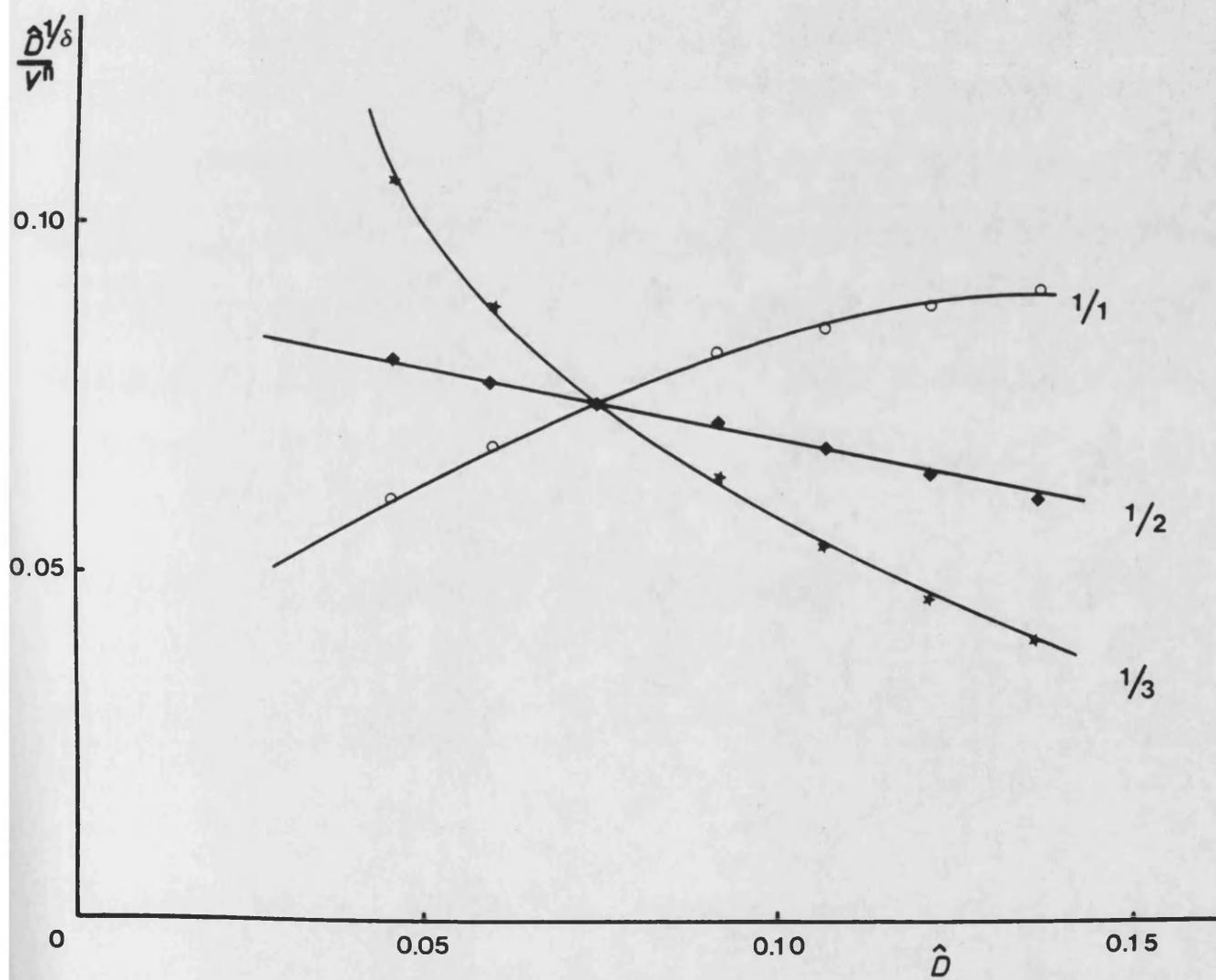


TABLA (8)

| V_{Man}° (cc) | V_{Man} (cc) | $ Man $ | \hat{D} | (\hat{D}/V_M) | (\hat{D}/V_M^2) | (\hat{D}/V_M^3) |
|------------------------|----------------|---------|-----------|-----------------|-------------------|-------------------|
| 6 | 0.750 | 0.192 | 0.045 | 0.060 | 0.080 | 0.107 |
| 7 | 0.875 | 0.224 | 0.059 | 0.067 | 0.077 | 0.088 |
| 8 | 1 | 0.256 | 0.074 | 0.074 | 0.074 | 0.074 |
| 9 | 1.125 | 0.288 | 0.091 | 0.081 | 0.072 | 0.064 |
| 10 | 1.250 | 0.320 | 0.106 | 0.085 | 0.068 | 0.054 |
| 11 | 1.375 | 0.352 | 0.121 | 0.088 | 0.064 | 0.046 |
| 12 | 1.5 | 0.384 | 0.136 | 0.091 | 0.060 | 0.040 |

pH = 9.5

$\lambda = 365 \text{ nm}$

$Na_2WO_4 = 1.92 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

Figura 8

 $\lambda = 365 \text{ nm}$

pH = 9.5

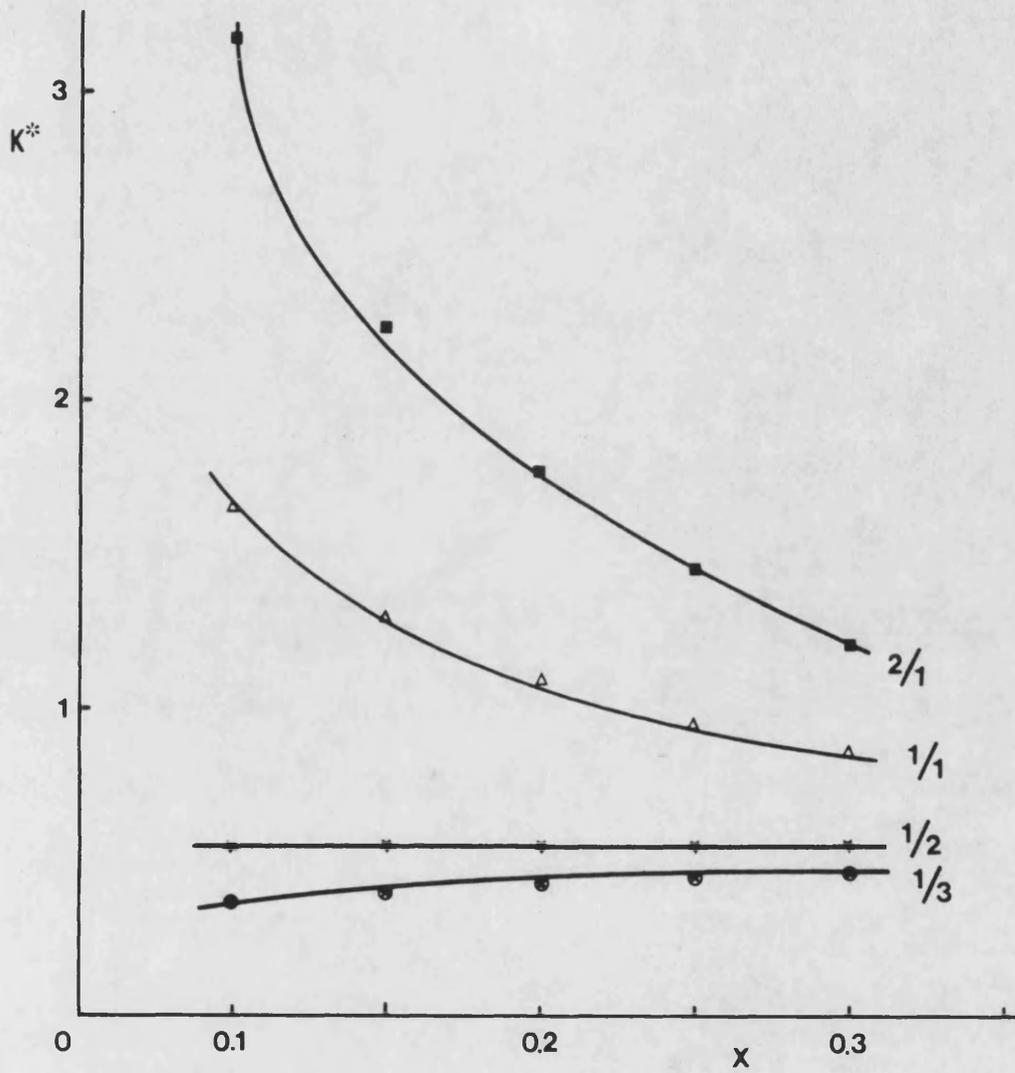


TABLA (9)

| <u>x</u> | <u>\hat{D}</u> | <u>C_B (mol/l)</u> | <u>$K^*(1/1)$</u> | <u>$K^*(1/2)$</u> | <u>$K^*(2/1)$</u> | <u>$K^*(1/3)$</u> |
|----------|-----------------------------|---------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 0.10 | 0.043 | 0.1872 | 1.6677 | 0.5501 | 3.0185 | 0.3771 |
| 0.15 | 0.065 | 0.2352 | 1.3165 | 0.5462 | 2.2520 | 0.4039 |
| 0.20 | 0.086 | 0.2784 | 1.0982 | 0.5414 | 1.7695 | 0.4236 |
| 0.25 | 0.108 | 0.3226 | 0.9535 | 0.5421 | 1.4410 | 0.4445 |
| 0.30 | 0.129 | 0.3710 | 0.8522 | 0.5492 | 1.2026 | 0.4691 |

pH = 9.5

$C_A^0 = 1.92 \cdot 10^{-2}$ M

$\lambda = 365$ nm

$\hat{D}_{Lim} = 0.430$ grados

Puesto que este método nos proporciona un valor teórico del máximo de poder rotatorio, nos da opción a la aplicación del método generalizado de razones molares.

Recordemos que este método se basaba en cálculos efectuados a partir de distintos valores de fracciones del máximo. Como, debido a la poca solubilidad del manitol, solo disponemos de una curva de saturación incompleta, no poseemos un valor experimental del máximo. Este hecho lo supliremos con el valor teórico deducido del Asmus. En la figura 8 se representan los valores calculados de K^* para distintos valores de m y n , frente a la fracción del máximo, x . Como se puede observar, solo se obtiene una recta de pendiente cero cuando $m = 1$ y $n = 2$, lo que corrobora el resultado obtenido anteriormente.

Hay que hacer notar que únicamente aparecen los valores inferiores de x debido al hecho, antes mencionado, de no disponer de una curva completa por los problemas de solubilidad que plantea el manitol.

II.3.4. ESTEQUIOMETRIA DE LA ESPECIE II.

La especie que hemos denominado II es la única especie que ha sido caracterizada por todos los autores que han efectuado estudios sobre el sistema W(VI)-Manitol. Esto se debe tanto al amplio intervalo de pH en que dicha especie es estable, $3 < \text{pH} < 7$, como al hecho de que su formación tenga lugar independientemente del reactivo en exceso y al alto valor de la constante de formación. Los resultados que muestra la bibliografía indican que esta especie posee una razón estequiométrica 2/1 (W/Man) y puesto que parece reunir todas las condiciones para que su estequiometría se puede determinar sin lugar a dudas, hemos aplicado el método de Job a la especie II.

Figura 9

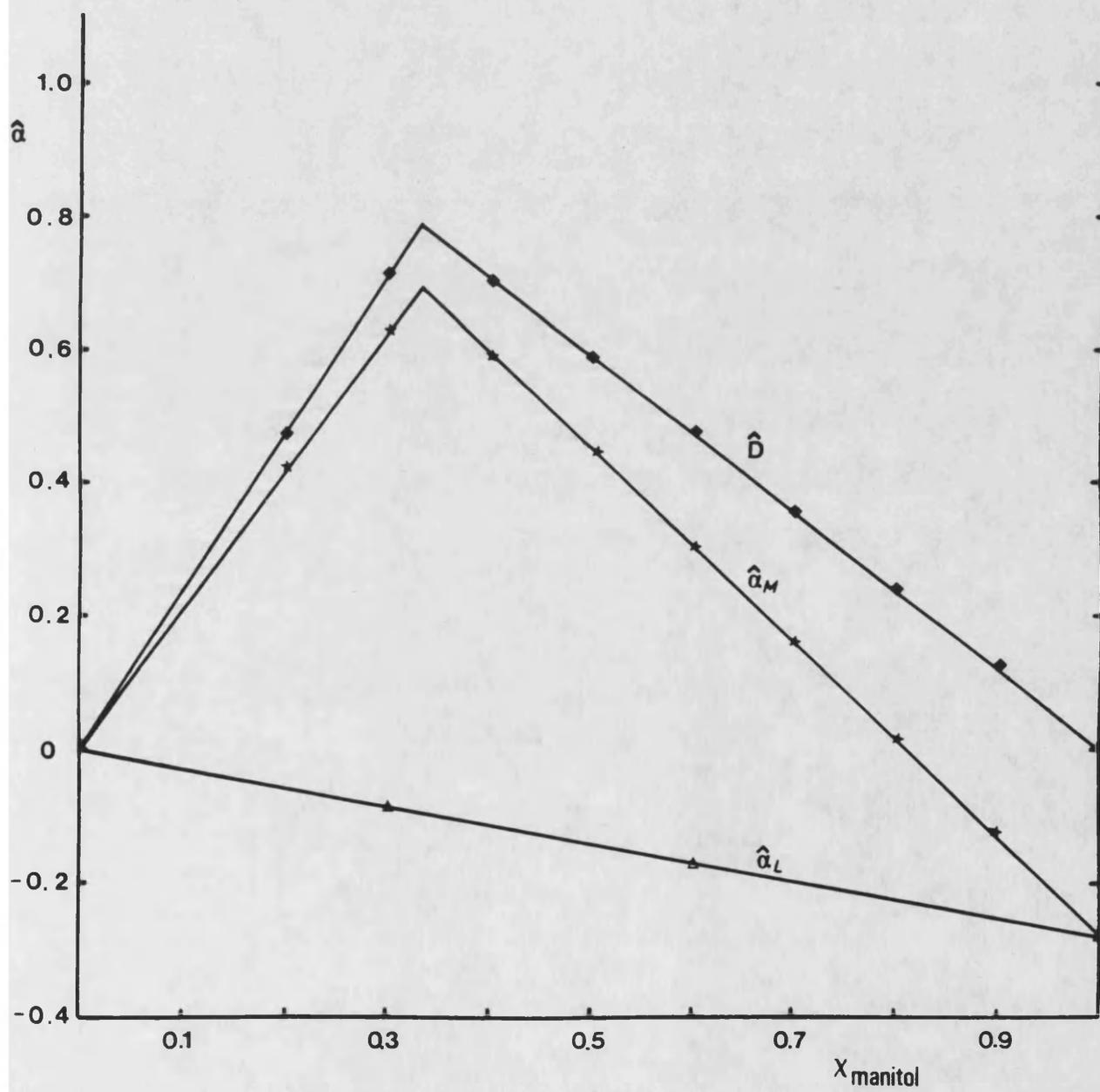
 $\lambda = 365 \text{ nm}$ $\text{pH} = 6.5$ 

TABLA (10)

| <u>x(cc)</u> | <u>y(cc)</u> | <u>X_{Manitol}</u> | <u>$\hat{\alpha}_M$</u> | <u>$\hat{\alpha}_L$</u> | <u>\hat{D}</u> |
|--------------|--------------|----------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------|
| 2.4 | 9.6 | 0.2 | 0.420 | -0.056 | 0.476 |
| 3.6 | 8.4 | 0.3 | 0.633 | -0.084 | 0.717 |
| 4.8 | 7.2 | 0.4 | 0.591 | -0.112 | 0.703 |
| 6.0 | 6.0 | 0.5 | 0.450 | -0.141 | 0.591 |
| 7.2 | 4.8 | 0.6 | 0.310 | -0.169 | 0.479 |
| 8.4 | 3.6 | 0.7 | 0.164 | -0.197 | 0.361 |
| 9.6 | 2.4 | 0.8 | 0.021 | -0.225 | 0.246 |
| 10.8 | 1.2 | 0.9 | -0.122 | -0.253 | 0.131 |
| 12.0 | 0.0 | 1.0 | -0.281 | -0.281 | 0.000 |

pH = 6.5

 $V_{\text{Total}} = 25 \text{ cc}$ $\lambda = 365 \text{ nm}$

x cc D(-)Manitol 0.8 M

y = (12-x) cc Na_2WO_4 0.8 M5 cc NaClO_4 5 M

Figura 10

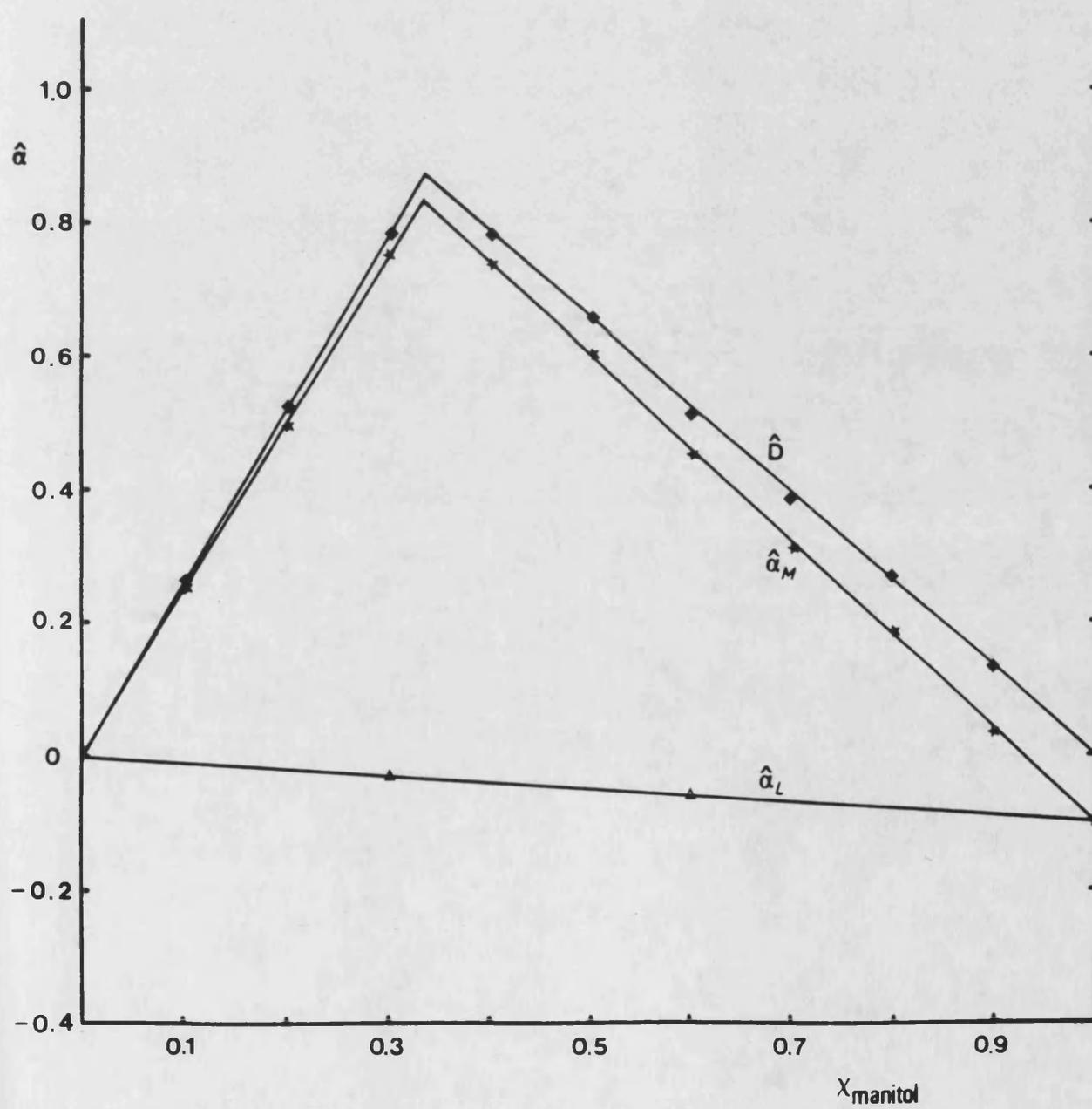
 $\lambda = 436 \text{ nm}$ $\text{pH} = 4.5$ 

TABLA (11)

| $x(\text{cc})$ | $y(\text{cc})$ | X_{Manitol} | $\hat{\alpha}_M$ | $\hat{\alpha}_L$ | \hat{D} |
|----------------|----------------|----------------------|------------------|------------------|-----------|
| 1.6 | 14.4 | 0.1 | 0.249 | -0.010 | 0.259 |
| 3.2 | 12.8 | 0.2 | 0.492 | -0.021 | 0.513 |
| 4.8 | 11.2 | 0.3 | 0.751 | -0.031 | 0.782 |
| 6.4 | 9.6 | 0.4 | 0.737 | -0.041 | 0.778 |
| 8.0 | 8.0 | 0.5 | 0.606 | -0.052 | 0.658 |
| 9.6 | 6.4 | 0.6 | 0.450 | -0.062 | 0.512 |
| 11.2 | 4.8 | 0.7 | 0.312 | -0.072 | 0.384 |
| 12.8 | 3.2 | 0.8 | 0.185 | -0.082 | 0.267 |
| 14.4 | 1.6 | 0.9 | 0.038 | -0.093 | 0.131 |
| 16.0 | 0.0 | 1.0 | -0.103 | -0.103 | 0.000 |

pH = 4.5

$V_{\text{Total}} = 25 \text{ cc}$

$\lambda = 365 \text{ nm}$

$x \text{ cc D(-)Manitol } 0.8 \text{ M}$

$y = (12-x) \text{ cc Na}_2\text{WO}_4 \text{ } 0.8 \text{ M}$

$5 \text{ cc NaClO}_4 \text{ } 5\text{M}$

A partir de disoluciones stock de D(-) manitol y wolframato sódico, ambas 0.8 M, se prepararon las muestras con una concentración total de reactivos constantes, añadiendo volúmenes diferentes de ambos reactivos (V_M y V_W) de forma que varíe la fracción molar de ambos reactivos.

Todas las muestras se prepararon de forma que presentasen una fuerza iónica elevada y constante, 1 M en NaClO_4 y el pH se ajustó al valor deseado por adición de HClO_4 y/o NaOH .

En la figura 9 se indican los resultados obtenidos a 365 nm a pH = 6.5 y en la figura 10 los resultados obtenidos para una segunda serie a pH = 4.5 y 436 nm.

Se observa claramente que el método de variaciones no ofrece ninguna duda en cuanto a la estequiometría, siendo 0,33 la fracción molar de ligando que hace máximo el poder rotatorio medido lo que nos indica una relación 2/1 (metal/ligando) tal y como era de esperar por los datos bibliográficos.

II.3.5. ESTEQUIOMETRIA DE LA ESPECIE III.

Como se ha comprobado anteriormente, al estudiar las curvas generales, la especie III sólo puede formarse cuando en la disolución esta presente un exceso de D(-) manitol, por lo que el método de variaciones continuas no puede aplicarse en este caso. Sólo el método de Asmus en exceso de ligando será adecuado para la determinación de la estequiometría de la especie III.

Su aplicación se realizó en forma similar a la indicada en el apartado II.3.3. En la figura 11 se representa la curva

de saturación obtenida a pH = 1.0 frente al volumen añadido de manitol a una longitud de onda de 436 nm, ya que a estos valores de pH los iones wolframato dan lugar a especies aniónicas más condensadas que absorben fuertemente en la región ultravioleta por lo que no es posible utilizar longitudes de onda menores.

En la figura 12, se representan los valores calculados de $\frac{\hat{D}^{1/\delta}}{v^n}$ frente a \hat{D} para distintos pares de valores de δ y n . Del estudio de esta gráfica puede observarse que sólo se obtiene una línea recta cuando $\delta = 2$ y $n = 1$ lo que corresponde a una estequiometría 2/2 para la especie compleja (III) estable a pHs muy ácidos.

Podemos verificar este resultado aplicando el método generalizado de razones molares tal como se ha descrito anteriormente.

En la figura 13, se han representado los valores calculados de K^* para distintos valores de m y n frente a la fracción del máximo x . Puede observarse que K^* es una verdadera constante únicamente cuando $m = 2$ y $n = 2$ lo que nos confirma la estequiometría y el grado de conclusión calculados anteriormente.

Figura 11

$\lambda = 436 \text{ nm}$ $\text{pH} = 1.0$

$[\text{W(VI)}] = 5 \times 10^{-2} \text{ M}$

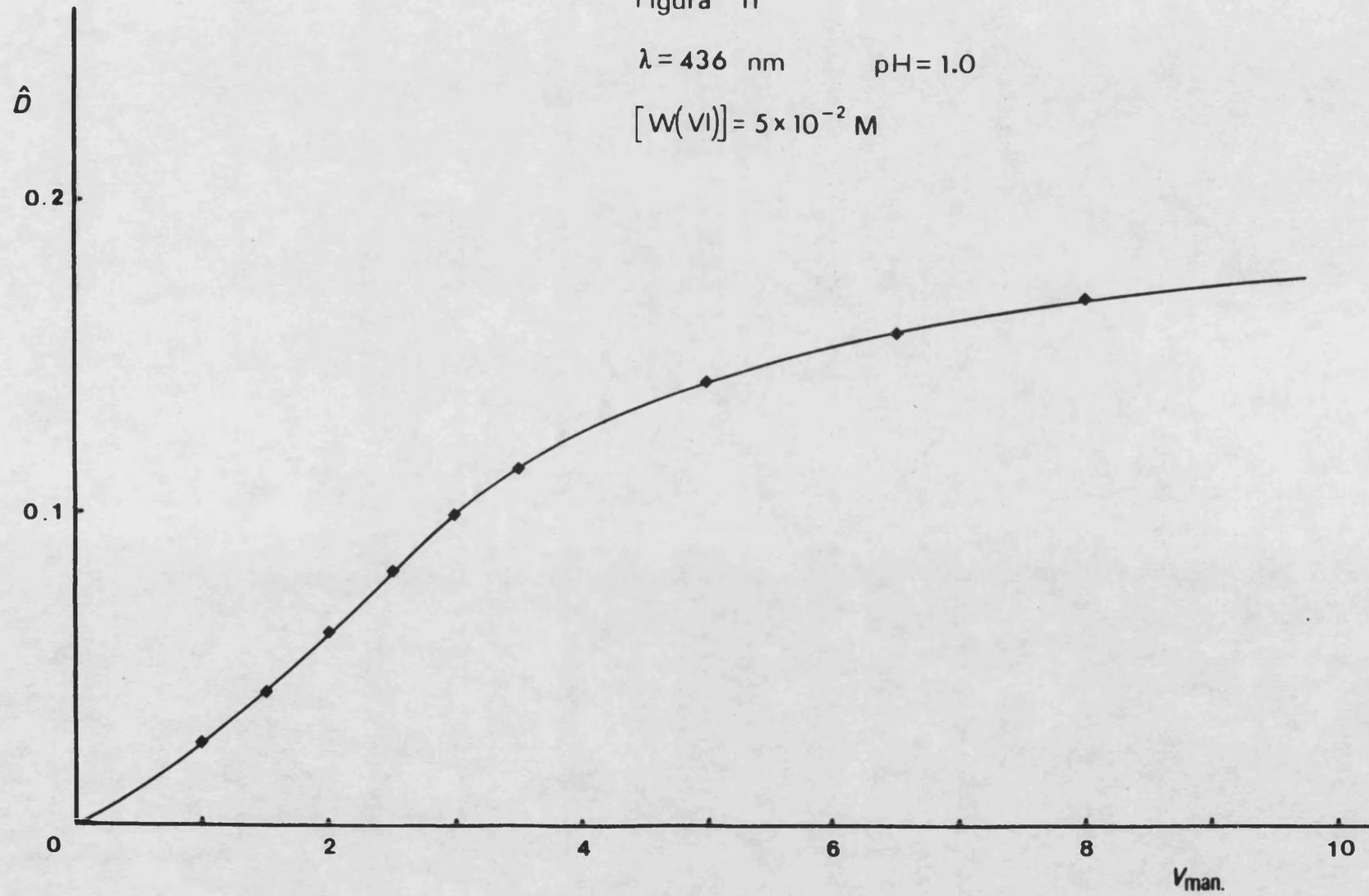


TABLA (12)

| $x(\text{cc})$ | $ \text{Manitol} $ | $\hat{\alpha}_M$ | $\hat{\alpha}_L$ | \hat{D} |
|----------------|--------------------|------------------|------------------|-----------|
| 1.0 | 0.034 | 0.014 | -0.012 | 0.026 |
| 1.5 | 0.051 | 0.024 | -0.018 | 0.042 |
| 2.0 | 0.068 | 0.037 | -0.024 | 0.061 |
| 2.5 | 0.085 | 0.052 | -0.031 | 0.083 |
| 3.0 | 0.102 | 0.063 | -0.037 | 0.100 |
| 3.5 | 0.119 | 0.071 | -0.043 | 0.114 |
| 5.0 | 0.170 | 0.082 | -0.061 | 0.143 |
| 6.5 | 0.221 | 0.078 | -0.080 | 0.158 |
| 8.0 | 0.272 | 0.071 | -0.098 | 0.169 |

pH = 1.0

 $V_{\text{Total}} = 25 \text{ cc}$ $\lambda = 436 \text{ nm}$ 2 cc Na_2WO_4 0.625 M4 cc NaClO_4 6.25 M

x cc D(-)Manitol 0.85 M

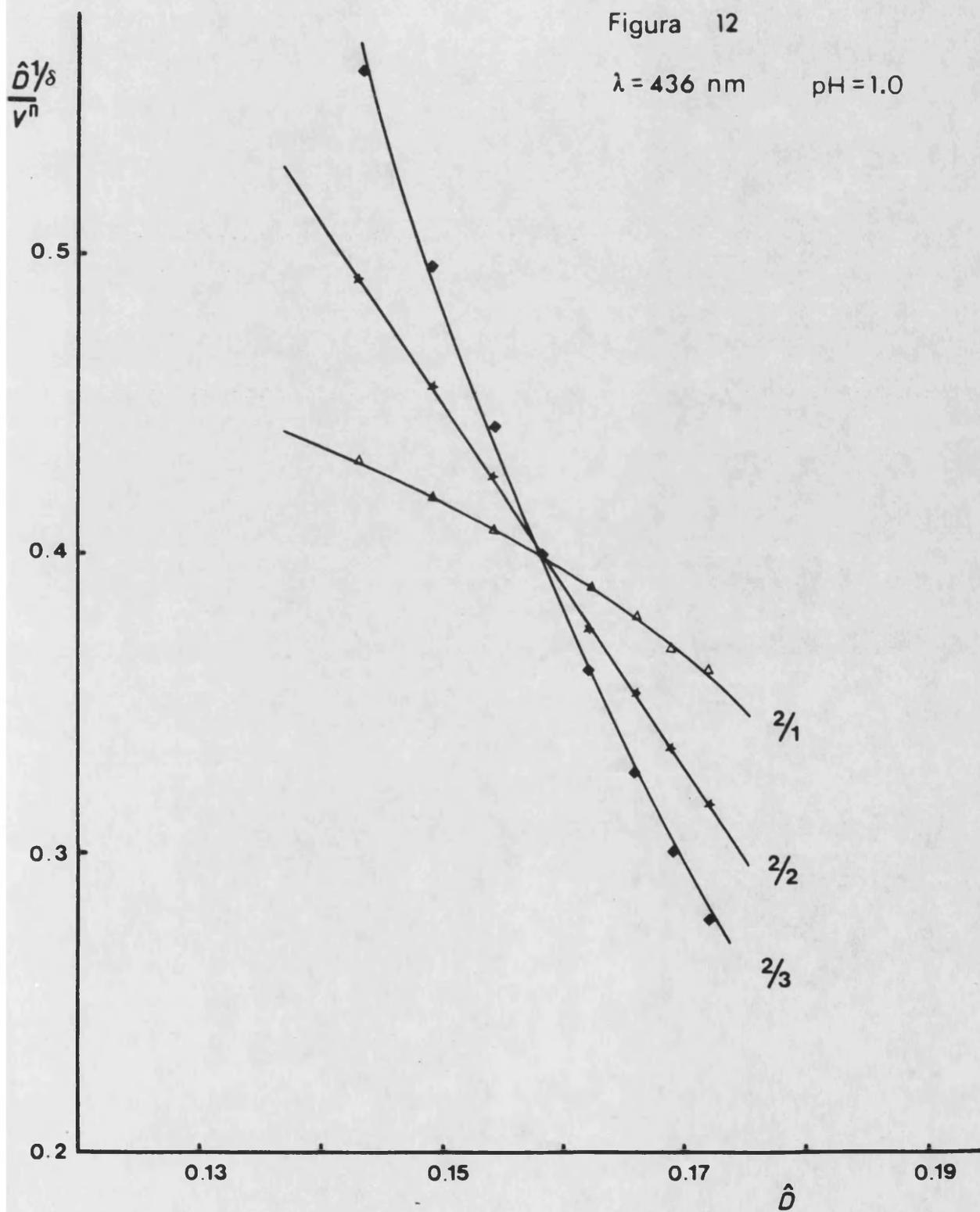


TABLA (13)

| V_{Man}° (cc) | V_{Man} (cc) | $ \text{Man} $ | \hat{D} | $(\hat{D}/V)^{1/2}$ | $(\hat{D}^{1/2}/V)$ | $(\hat{D}/V^3)^{1/2}$ |
|-------------------------------|-----------------------|----------------|-----------|---------------------|---------------------|-----------------------|
| 5.0 | 0.769 | 0.170 | 0.143 | 0.4312 | 0.4917 | 0.5607 |
| 5.5 | 0.846 | 0.187 | 0.149 | 0.4197 | 0.4563 | 0.4961 |
| 6.0 | 0.923 | 0.204 | 0.154 | 0.4085 | 0.4252 | 0.4425 |
| 6.5 | 1.000 | 0.221 | 0.158 | 0.3975 | 0.3975 | 0.3975 |
| 7.0 | 1.077 | 0.238 | 0.162 | 0.3878 | 0.3737 | 0.3601 |
| 7.5 | 1.154 | 0.255 | 0.166 | 0.3770 | 0.3509 | 0.3267 |
| 8.0 | 1.231 | 0.272 | 0.169 | 0.3705 | 0.3340 | 0.3010 |
| 8.5 | 1.308 | 0.289 | 0.172 | 0.3626 | 0.3171 | 0.2772 |

pH = 1.0

$\lambda = 436 \text{ nm}$

$|\text{W(VI)}| = 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

Figura 13

 $\lambda = 436 \text{ nm}$

pH = 1.0

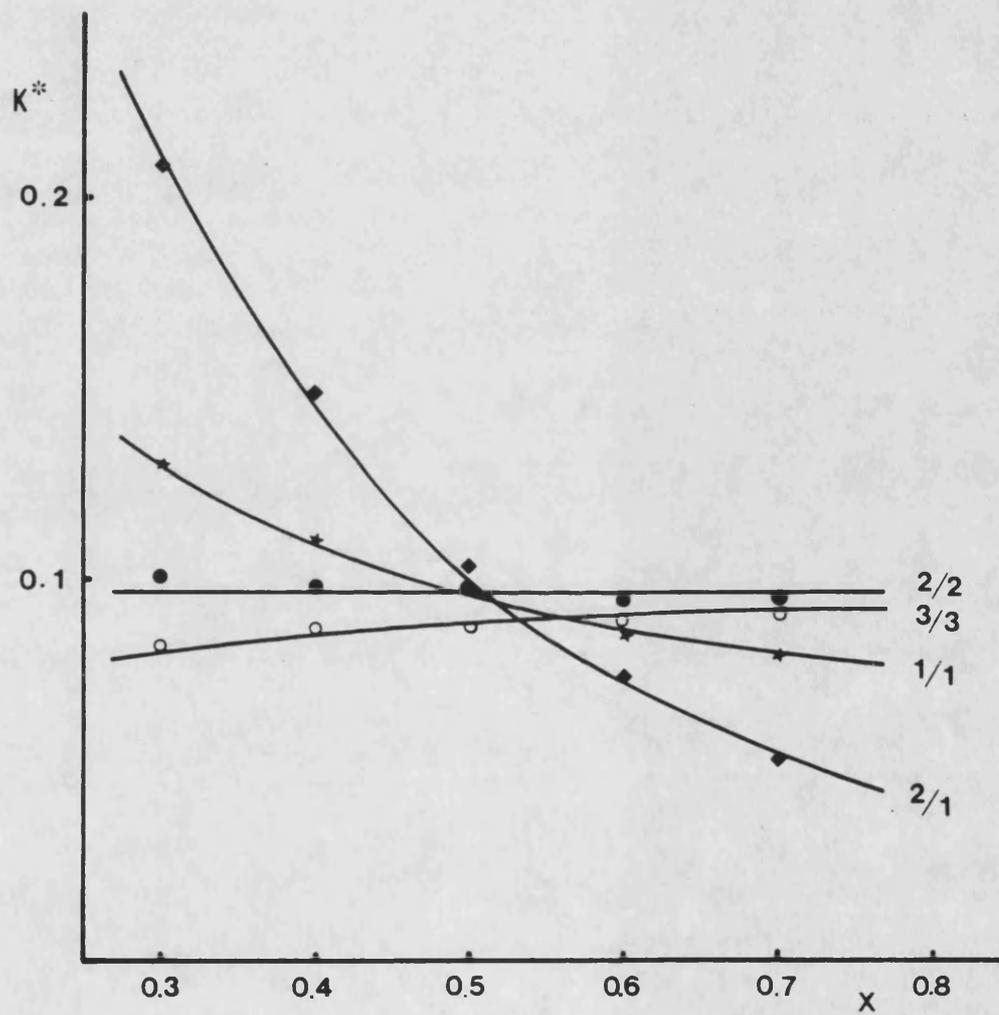


TABLA (14)

| x | \hat{D} | C_B° (mol/l) | $K^*(1/1)$ | $K^*(2/2)$ | $K^*(3/3)$ | $K^*(2/1)$ |
|-----|-----------|-----------------------|------------|------------|------------|------------|
| 0.3 | 0.067 | 0.0714 | 0.1316 | 0.1019 | 0.0850 | 0.2088 |
| 0.4 | 0.090 | 0.0935 | 0.1102 | 0.0986 | 0.0863 | 0.1503 |
| 0.5 | 0.112 | 0.1224 | 0.0974 | 0.0974 | 0.0885 | 0.1099 |
| 0.6 | 0.135 | 0.1571 | 0.0847 | 0.0928 | 0.0869 | 0.0758 |
| 0.7 | 0.157 | 0.2210 | 0.0797 | 0.0943 | 0.0906 | 0.0523 |

pH = 1.0

$\lambda = 436 \text{ nm}$

$|\text{Na}_2\text{WO}_4| = C_{\Lambda}^{\circ} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

$\hat{D}_{\text{lim}} = 0.224 \text{ (grados)}$

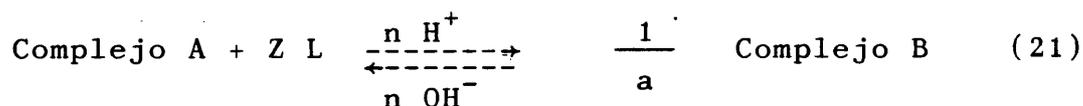
II.4. EQUILIBRIOS DE FORMACION E INTERCONVERSION DE LAS DISTINTAS ESPECIES COMPLEJAS.

II.4.1. INTRODUCCION.

En este capítulo nuestro interés se centra en el cálculo del número de protones necesarios para la formación de cada una de las especies complejas anteriormente descritas, así como también en confirmar el grado de condensación deducido para algunas de estas especies en las experiencias realizadas para calcular su estequiometría.

El método que vamos a utilizar, para cumplimentar este objetivo, ha sido utilizado y descrito en el estudio de otros sistemas análogos (4.8), por lo que únicamente nos vamos a limitar a exponer sus peculiaridades.

Se parte de la curva de variación de la propiedad física utilizada (ángulo de desviación o absorbancia) con el pH, debido a las especies complejas formadas cuando en la disolución existe un exceso de ligando (figuras 2 y 4). Como se ha descrito en anteriores apartados, estas curvas poseen una serie de máximos y mínimos que delimitan una serie de zonas de pH, donde se puede considerar que la variación de la propiedad física con el pH se debe a la existencia, en disolución, de equilibrios del tipo:



donde el valor del parámetro a se relaciona con el grado de condensación que poseen los complejos A y B.

Aplicando la ley de acción de masas a este equilibrio y tomando logaritmos, es posible obtener una ecuación del tipo:

$$\lg \frac{X_A^{1/a}}{1 - X_A} = \text{constante} - n \text{ pH} \quad (22)$$

donde X_A es la fracción molar de A que se transforma en B. A partir de las curvas de las figuras 2 y 4, se puede deducir el valor de X_A , para cada pH, teniendo en cuenta que se cumple:

$$P = X_A P_B + (1 - X_A) P_A \quad (23)$$

siendo P el valor de la propiedad física medida a cada pH y P_A y P_B los valores de dicha propiedad a un pH donde solo exista la especie compleja A (P_A) o B (P_B).

Al representar $\lg \frac{X_A^{1/a}}{1 - X_A}$ frente al pH, para diferentes valores de $1/a$, únicamente obtendremos una línea recta cuando el valor de a sea el correcto y la pendiente de dicha recta nos dará el valor de n .

Aunque, en nuestro caso, el grado de condensación se ha calculado simultáneamente a la estequiometría, este nuevo cálculo nos servirá para corroborar los resultados obtenidos. Aplicaremos el método tanto a la curva polarimétrica como a la espectrofotométrica.

II.4.2. RESULTADOS POLARIMETRICOS.

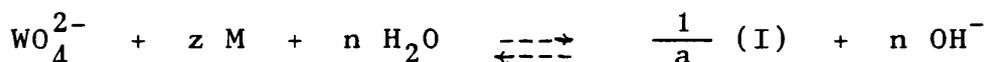
En la figura de la figura 2 se pueden apreciar una serie de máximos y mínimos que delimitan cuatro zonas de pH bien diferenciadas que se interpretan, como ya se ha dicho antes, en ba-

se a la formación de tres especies complejas distintas cuya estequiometría ha sido ya calculada.

Zona a : formación de la especie I ($12 > \text{pH} > 9$)

La adición de Na_2WO_4 a una disolución de D(-) Manitol, sin adición posterior de ácido o de base, origina un incremento de poder rotatorio, \hat{D} , positivo y proporciona a la disolución un pH alcalino ($\text{pH} \sim 9$).

Este hecho experimental solo se puede interpretar admitiendo la formación de una especie compleja, cuya reacción de formación puede expresarse mediante un equilibrio del tipo:



Por otra parte, los resultados obtenidos en las experiencias estequiométricas, realizadas en esta zona de pH, indican que esta especie compleja es bastante débil, requiriendo un exceso superior a trescientas veces de ligando para que todo el W(VI) presente en la disolución se encuentre formando parte de esta especie. En las condiciones experimentales en que se ha obtenido la curva de la figura 2, con sólo un exceso de 20 veces de ligando, no es posible que todo el W(VI) presente en la disolución puede llegar a formar esta especie compleja, lo cual está totalmente de acuerdo con el hecho de que en esta curva, al pH más favorable para su formación ($\text{pH} \simeq 9,0$), el incremento de poder rotatorio obtenido ($\hat{D} = 0,095$ grados) es mucho menor que el esperado, teniendo en cuenta el valor de su coeficiente de desviación molar ($\delta = 22,5$ grados/mol) deducido al aplicar los métodos estequiométricos a esta especie compleja.

No obstante, debido a que en esta zona de pH, sólo existe una especie compleja contribuyendo al valor del poder rota-

torio de la disolución, podemos deducir la concentración de la especie compleja formada a distintos pHs, a partir de la relación:

$$\hat{D} = 0,095 X_I$$

donde X_I representa la concentración de complejo formado, que será máxima ($X_I = 1$) a un pH de 9,00.

Aplicando la ley de acción de masas a la ecuación que representa el equilibrio de formación de esta especie y tomando logaritmos decimales se obtiene una ecuación del tipo:

$$\lg \frac{X_I^{1/a}}{1 - X_I} = \text{cte} - n \text{ pH}$$

En la tabla 15 se dan los valores obtenidos de X_I , a partir de la curva de la figura 2, para esta zona de pH y, en la figura 14 se representa

$$\lg \frac{X_I^{1/a}}{1 - X_I}$$

frente al pH para distintos valores del parámetro a. Como puede apreciarse en esta última representación, la única recta que se obtiene corresponde a un valor de $a = 1$, siendo su pendiente de $-0,969$.

Este resultado indica que la especie I es una especie monómera cuya formación libera una mol de OH^- por mol de especie compleja formada. El carácter monómero de esta especie se confirma y, si tenemos en cuenta la estequiometría deducida para la misma, que era 1:2 (metal/ligando), el equilibrio de formación de esta especie a partir de iones wolframato será:

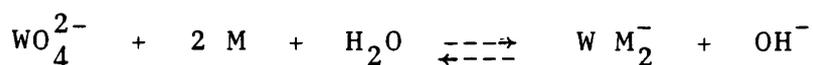
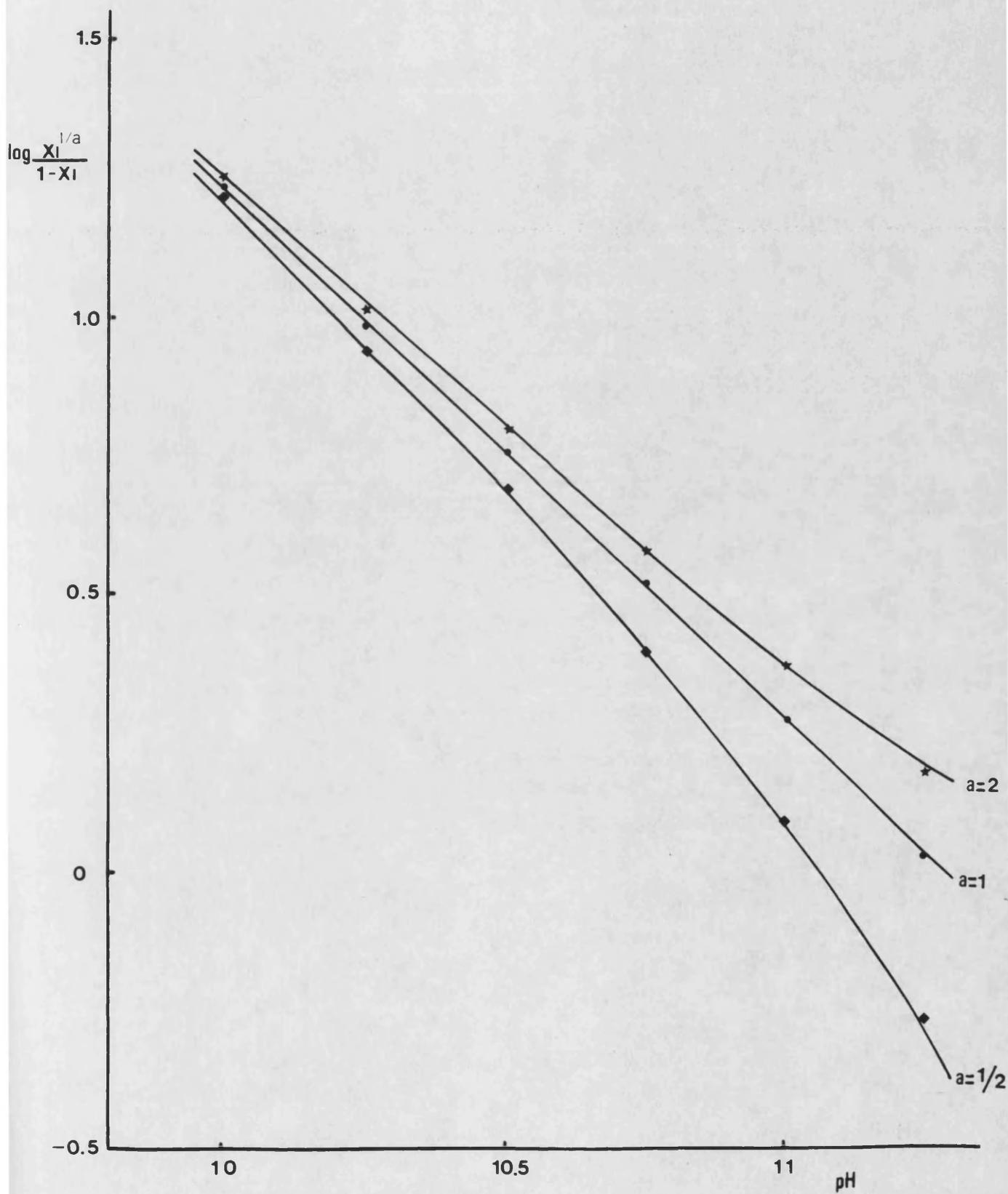


Figura 14



| pH | \hat{D} | X_I | $\lg \frac{X_I}{1-X_I}$ | $\lg \frac{X_I^2}{1-X_I}$ | $\lg \frac{X_I^{\frac{1}{2}}}{1-X_I}$ |
|-------|-----------|-------|-------------------------|---------------------------|---------------------------------------|
| 10,00 | 0,090 | 0,947 | 1,2522 | 1,2287 | 1,2640 |
| 10,25 | 0,086 | 0,905 | 0,9791 | 0,9359 | 1,0007 |
| 10,50 | 0,081 | 0,853 | 0,7635 | 0,6943 | 0,7981 |
| 10,75 | 0,073 | 0,768 | 0,5201 | 0,4057 | 0,5773 |
| 11,00 | 0,062 | 0,653 | 0,2744 | 0,0891 | 0,3670 |
| 11,25 | 0,049 | 0,516 | 0,0277 | -0,2598 | 0,1714 |

Exceso de ligando

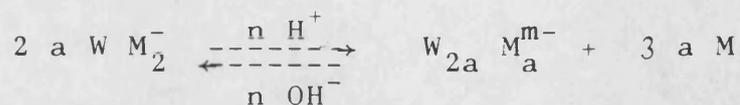
 $\lambda = 365 \text{ nm}$

TABLA 15

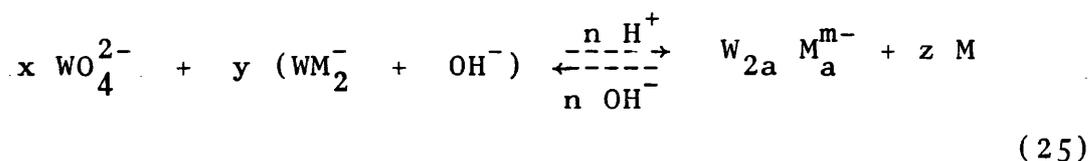
Zona b: formación de la especie II ($9 > \text{pH} > 7$)

En esta zona de pH, la curva de la figura 2, muestra una ligera disminución de poder rotatorio con el pH, debido a la transformación de la especie compleja WM_2^- , única estable a $\text{pH} = 9,0$, en otra de estequiometría 2/1 que denominamos $W_{2a}M_a$.

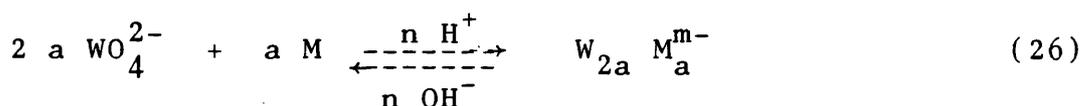
Teniendo presente que los métodos estequiométricos han demostrado que la especie $W_{2a}M_a$ es una especie con una constante de estabilidad alta, podemos admitir que a $\text{pH} = 7,0$ todo el W(VI), inicialmente presente, se encuentra formando parte de la misma dado el exceso de 20 veces de ligando presente. El equilibrio de interconversión entre ambas especies se puede representar mediante la ecuación:



pero teniendo en cuenta lo expuesto para la zona a que es que, en las condiciones experimentales en que se ha obtenido la curva de la figura 2, no todo el W(VI) puede formar la especie WM_2^- a un pH de 9,0, el equilibrio anterior habría que reescribirlo de la siguiente forma, para su aplicación a la curva experimental obtenida:



Esta ecuación se puede simplificar si tenemos en cuenta el resultado ya obtenido que indica que la formación de la especie WM_2^- no necesita la adición de protones a la disolución y, por tanto, cantidades equimoleculares de la especie WM_2^- y OH^- son equivalentes a partir de iones WO_4^{2-} y manitol libre a la hora de calcular los protones necesarios para la formación de la especie $W_{2a} M_a^{m-}$



Esta ecuación, escrita en función de la concentración de OH^- , posee una constante que vendrá dada por la expresión:

$$K = \frac{\{ (C_w^0 / 2a) X_{II} \}^{2a}}{|OH^-|^n (C_w^0 / 2a) (1 - X_{II})} \quad (27)$$

donde C_w^0 es la concentración total de W(VI) existente en la disolución, y en la que se ha tenido en cuenta que la concentración de manitol libre M, es constante debido al gran exceso de este reactivo existente en la disolución. Tomando logaritmos y reagrupando términos en la expresión de K se obtiene:

$$\lg \frac{X_{II}^{2a}}{1 - X_{II}} = \text{cte} + n \text{ pH}$$

siendo X_{II} la fracción molar de la especie $W_{2a} M_a^{m-}$ transformada en WO_4^{2-} o $(WM_2^- + OH^-)$ a un pH determinado.

El valor de X_{II} a un pH determinado se obtiene de la curva de la figura 2, en la zona correspondiente a estos pHs, teniendo en cuenta que debe cumplirse:

$$\hat{D} = 0,095 X_{II} + 0,082 (1 - X_{II}) \quad (29)$$

En la Tabla 16 se recogen los valores obtenidos de X_{II} a distintos pHs y en la figura 15 se representa

$$\lg \frac{X_{II}^{2a}}{1 - X_{II}}$$

frente al pH. Como puede observarse la única recta corresponde a un valor del parámetro a igual a 1 y ésta posee una pendiente de 1,905. Este resultado indica que la formación de la especie $W_{2a} M_a^{m-}$ requiere, para su formación a partir de iones WO_4^{2-} o de $(WM_2^- + OH^-)$, un equivalente de ácido por mol de metal y que se trata de una especie monómera, tal y como ya habíamos deducido anteriormente.

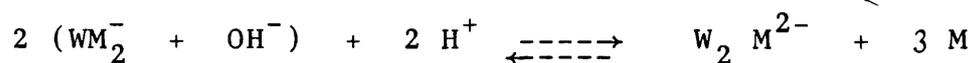
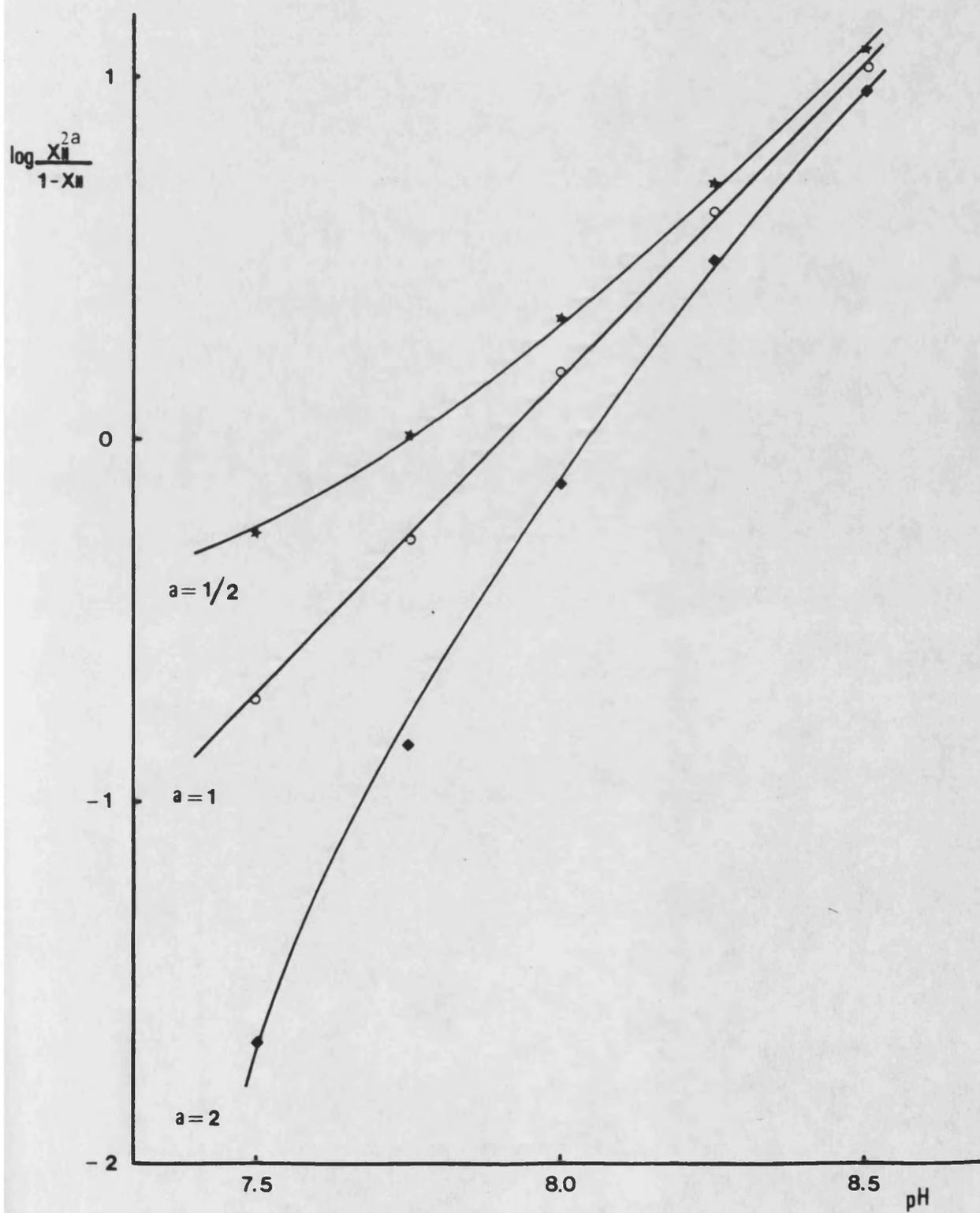


Figura 15



| pH | \hat{D} | X_{II} | $\lg \frac{X_{II}}{1 - X_{II}}$ | $\lg \frac{X_{II}^2}{1 - X_{II}}$ | $\lg \frac{X_{II}^4}{1 - X_{II}}$ |
|------|-----------|----------|---------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 7,50 | 0,087 | 0,346 | -0,2762 | -0,7370 | -1,6584 |
| 7,75 | 0,089 | 0,508 | 0,0134 | -0,2810 | -0,8698 |
| 8,00 | 0,091 | 0,692 | 0,3522 | 0,1925 | -0,1269 |
| 8,25 | 0,093 | 0,846 | 0,7403 | 0,6678 | 0,5227 |
| 8,50 | 0,094 | 0,923 | 1,0755 | 1,0444 | 0,9750 |

Exceso de ligando

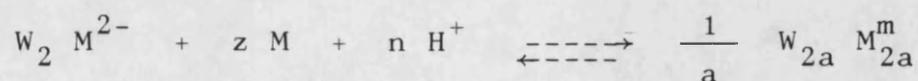
 $\lambda = 365 \text{ nm}$

TABLA 16

Zona d : Formación de la especie (III) ($3 > \text{pH} > 1$)

Cuando se hace disminuir el pH por debajo de 3, tiene lugar un incremento en el poder rotatorio que alcanza su máximo valor a $\text{pH} = 1.0$. Esta notable variación puede explicarse por la inestabilización de la especie $W_2 M^{2-}$ y su transformación en una nueva especie compleja, estable en un campo de pH muy ácido.

Podemos plantear el equilibrio para esta interconversión como:



Aplicando a este equilibrio la ley de acción de masas se obtiene la expresión:

$$\frac{\lg X_{\text{III}}^{1/a}}{1 - X_{\text{III}}} = \text{cte} - n \text{ pH}$$

donde X_{III} es la fracción molar de $W_2 M^{2-}$ transformada en $W_{2a} M_{2a}^m$, y que se puede calcular, a partir de la figura 2, teniendo en cuenta la siguiente relación:

$$\hat{D} = 0,123 X_{\text{III}} + 0,081 (1 - X_{\text{III}}) \quad (30)$$

En la figura 16 se representan los valores de $\lg \frac{X_{\text{III}}^{1/a}}{1 - X_{\text{III}}}$ para $a = 2, 1$ y $1/2$. Sólo para $a = 1$ se obtiene una línea recta de pendiente 1,181, lo que nos confirma que la especie compleja más ácida es dímera respecto a los iones wolframato, como se había deducido anteriormente del método estequiométrico, y que su formación, a partir de la especie $W_2 M^{2-}$, requiere un equivalente de protones por mol de complejo formado. El equilibrio planteado es:

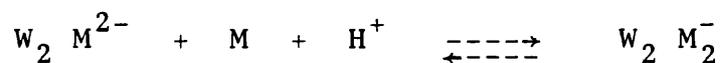
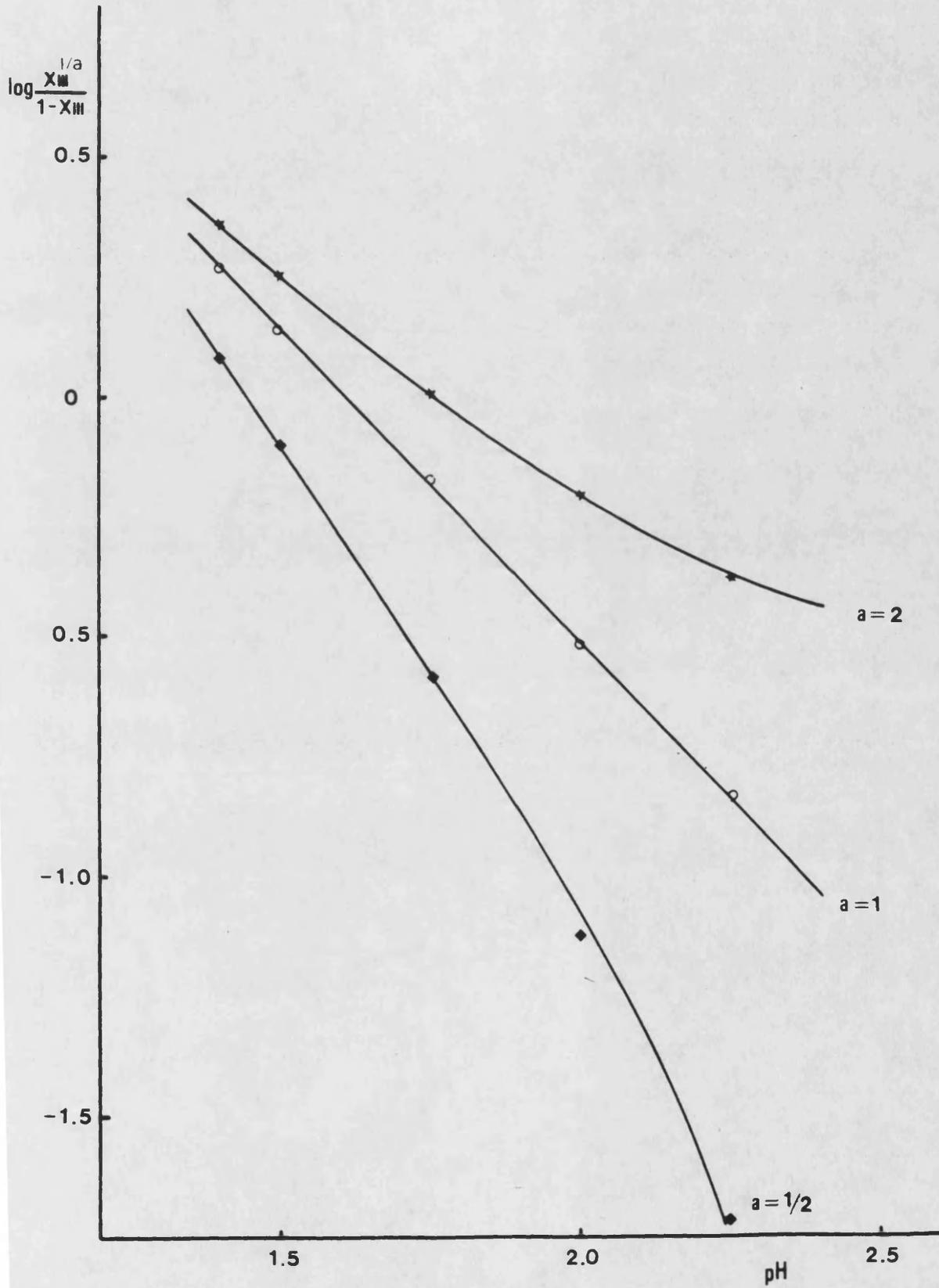


Figura 16



| pH | \hat{D} | X_{III} | $\lg \frac{X_{III}}{1-X_{III}}$ | $\lg \frac{X_{III}^2}{1-X_{III}}$ | $\lg \frac{X_{III}^{\frac{1}{2}}}{1-X_{III}}$ |
|------|-----------|-----------|---------------------------------|-----------------------------------|---|
| 1,40 | 0,108 | 0,651 | 0,2711 | 0,0848 | 0,3642 |
| 1,50 | 0,105 | 0,581 | 0,1427 | -0,0929 | 0,2604 |
| 1,75 | 0,097 | 0,395 | -0,1845 | -0,5875 | 0,0170 |
| 2,00 | 0,090 | 0,233 | -0,5185 | -1,1519 | -0,2017 |
| 2,25 | 0,085 | 0,128 | -0,8337 | -1,7268 | -0,3872 |

Exceso de ligando

 $\lambda = 365 \text{ nm}$

TABLA 17

II.4.3. RESULTADOS ESPECTROFOTOMETRICOS.

Del mismo modo que hemos aplicado el cálculo a los datos polarimétricos, podemos hacerlo con las curvas espectrofotométricas de las figuras 4 y 6, y confirmar así, mediante una técnica distinta, los resultados obtenidos en el apartado anterior.

Zona a : formación de la especie (I) ($12 > \text{pH} > 9,5$)

Al estudiar la curva de variación del poder rotatorio con el pH se puso de manifiesto que, a pHs muy alcalinos, tenía lugar un descenso muy brusco de esta magnitud. Este hecho conduce a que pequeñas variaciones del pH den lugar a grandes variaciones de poder rotatorio y a que, como consecuencia, el tramo a de la curva diferencia (figura 2) esté sujeto a considerable error. Por ello se consideró conveniente confirmar el resultado con ayuda de las medidas de absorbancia efectuadas en esta zona.

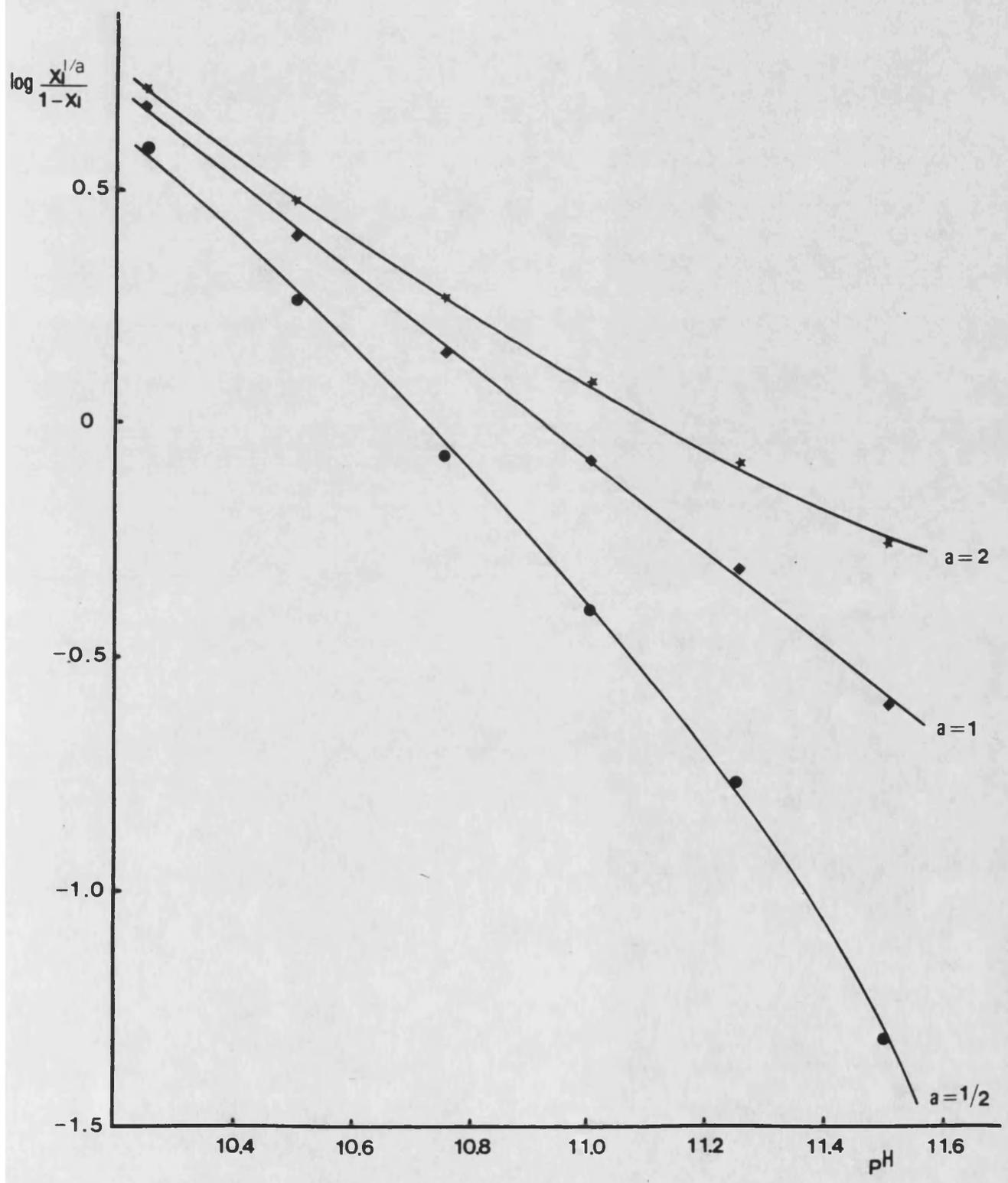
La Tabla 18 muestra los valores de absorbancia medidos a 230 nm y en la figura 17 se representan los valores calculados de

$$\lg \frac{X_I^{1/a}}{1 - X_I}$$

frente al pH. Al igual que señalamos para el caso de la polarimetría, X_I representa la fracción de la concentración máxima de (I) que se puede formar en las condiciones de trabajo que representa la curva general. Esta máxima concentración de (I) se produce a $\text{pH} = 9.5$ y, para pHs mayores, X_I se calcula según la ecuación (31)

$$\Delta A = 0,80 X_I + 0,34 (1 - X_I)$$

Figura 17



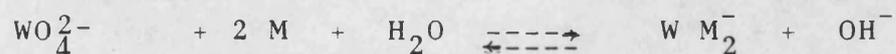
| pH | ΔA | X_I | $\lg \frac{X_I}{1-X_I}$ | $\lg \frac{X_I^2}{1-X_I}$ | $\lg \frac{X_I^{\frac{1}{2}}}{1-X_I}$ |
|-------|------------|--------|-------------------------|---------------------------|---------------------------------------|
| 11,50 | 0,43 | 0,1960 | -0,6139 | -1,3224 | -0,2597 |
| 11,25 | 0,49 | 0,3260 | -0,3153 | -0,8019 | -0,0719 |
| 11,00 | 0,55 | 0,4565 | -0,0757 | -0,4163 | 0,0945 |
| 10,75 | 0,61 | 0,5869 | 0,1526 | -0,0788 | 0,2683 |
| 10,50 | 0,67 | 0,7174 | 0,4046 | 0,2603 | 0,4767 |
| 10,25 | 0,72 | 0,8261 | 0,6767 | 0,5937 | 0,7182 |

Exceso de ligando

 $\lambda = 230 \text{ nm}$

TABLA 18

Como puede verse en la figura 17, sólo se obtiene una línea recta para $a = 1$, siendo su pendiente $-1,010$. Este resultado apoya el equilibrio propuesto anteriormente para la formación de la especie (I) a partir de wolframato y manitol:



Zona b : formación de la especie (II) ($9,5 > \text{pH} > 6,2$)

Por el mismo motivo que, en el cálculo de la zona a, hemos escogido la longitud de onda de 230 nm, nos hemos inclinado en esta segunda zona a efectuar el cálculo para $\lambda = 212 \text{ nm}$,

ya que a 230 nm la variación de absorbancia con el pH es muy brusca y los puntos están sometidos a mayor error.

Tanto el equilibrio de partida como los puntos a considerar son los expuestos para los resultados polarimétricos y no vamos, por tanto, a repetirlos.

El cálculo de X_{II} se efectúa a partir de la fig. 4, teniendo en cuenta la ecuación

$$\Delta A = 2,5 X_{II} + 3,02 (1 - X_{II}) \quad (32)$$

La figura 18 muestra los resultados calculados para

$$\lg \frac{X_{II}^{2a}}{1 - X_{II}}$$

frente al pH y, como puede verse, sólo se obtiene una línea recta para $a = 1$ cuya pendiente es aproximadamente 1,8. Este resultado es idéntico al obtenido por polarimetría y nos confirma el equilibrio:

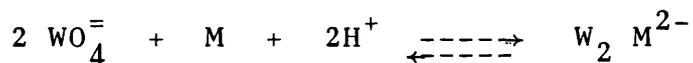


Figura 18

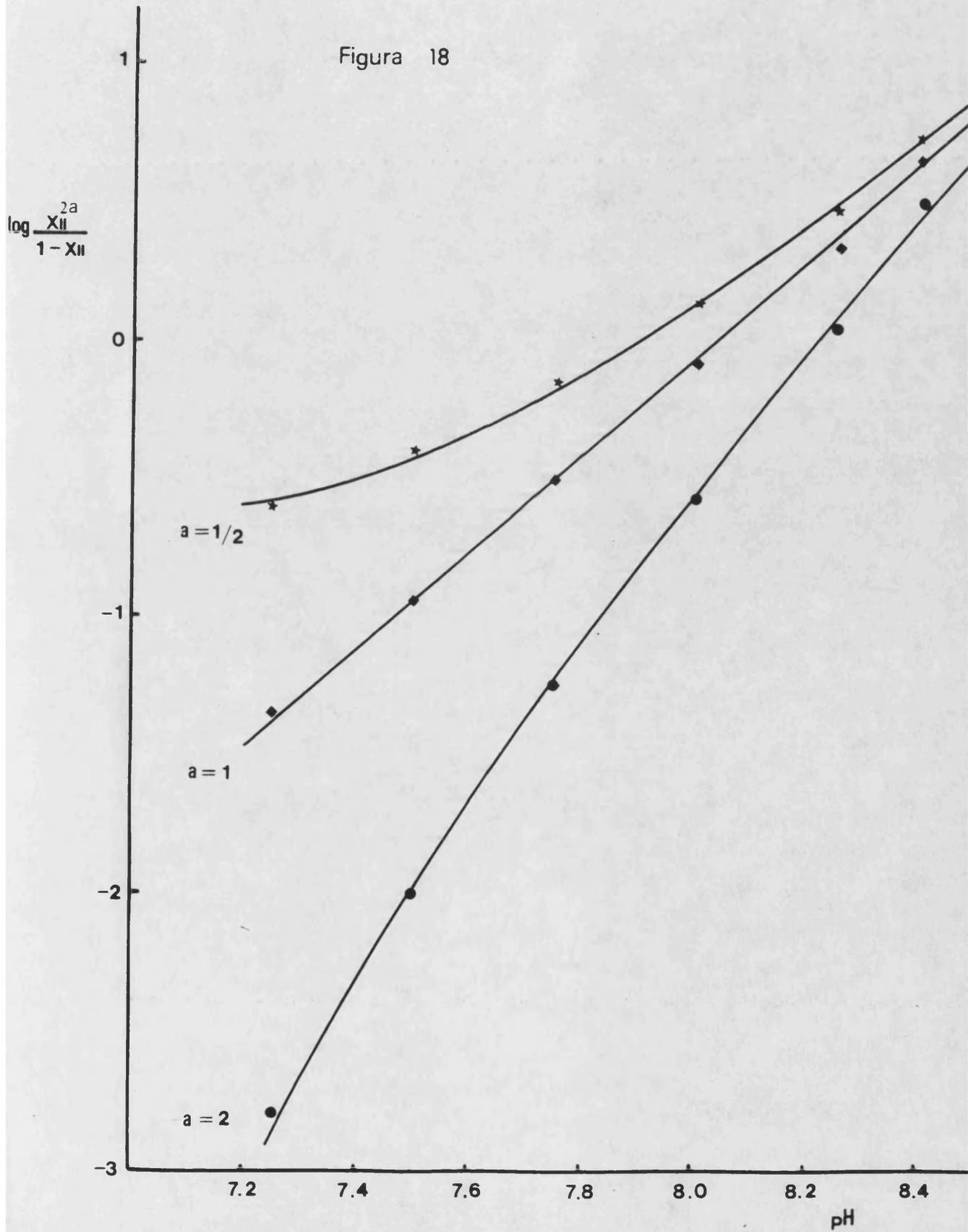


TABLA (19)

| pH | ΔA | X_{II} | $\lg \frac{X_{II}}{1-X_{II}}$ | $\lg \frac{X_{II}^2}{1-X_{II}}$ | $\lg \frac{X_{II}^4}{1-X_{II}}$ |
|------|------------|----------|-------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 8,50 | 2,58 | 0,846 | 0,7399 | 0,6674 | 0,5223 |
| 8,25 | 2,64 | 0,731 | 0,4340 | 0,2978 | 0,0253 |
| 8,00 | 2,72 | 0,577 | 0,1347 | -0,1042 | -0,5820 |
| 7,75 | 2,80 | 0,423 | -0,1347 | -0,5083 | -1,2554 |
| 7,50 | 2,87 | 0,288 | -0,3921 | -0,9320 | -2,0118 |
| 7,25 | 2,92 | 0,192 | -0,6332 | -1,3392 | -2,7712 |

Exceso de ligando

 $\lambda = 212 \text{ nm}$

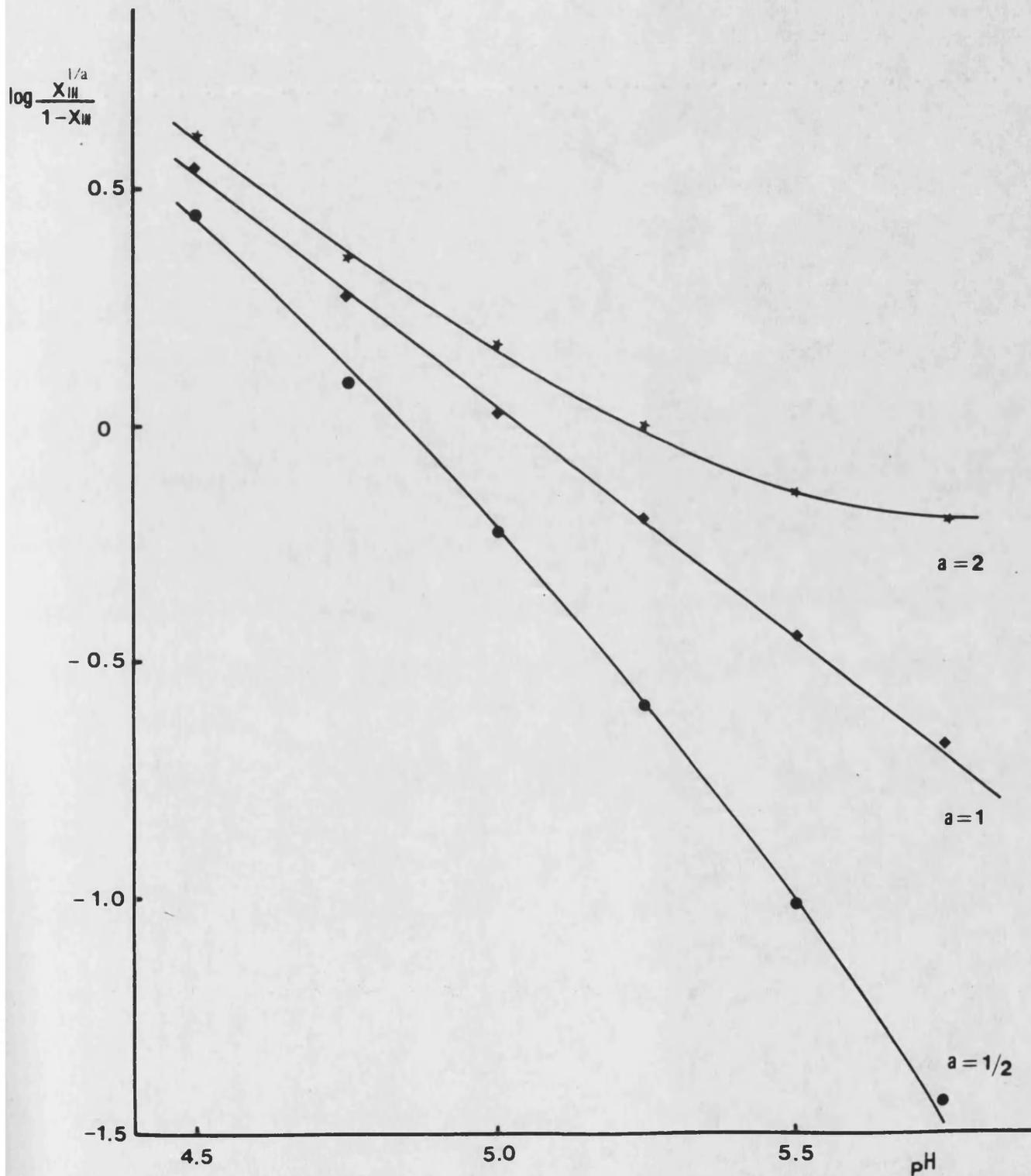
Zona c : formación de la especie (III) ($6,2 > \text{pH} > 4$)

Puesto que la transformación de la especie (II) en la especie (III) no es observable a $\lambda = 230 \text{ nm}$., hemos efectuado el cálculo en el tramo correspondiente de la curva de absorbancia a $\lambda = 212 \text{ nm}$ (fig. 4).

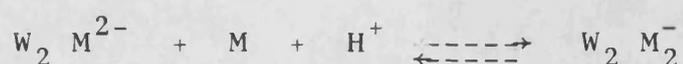
El equilibrio de interconversión considerado es el mismo del apartado polarimétrico y el cálculo de X_{III} , fracción molar de (II) transformada en (III), se efectúa a partir de la ecuación:

$$\Delta A = 2,79 X_{III} + 3,02 (1 - X_{III}) \quad (33)$$

Figura 19



Los resultados obtenidos para $\lg \frac{X_{\text{III}}^{1/a}}{1 - X_{\text{III}}}$ se representan en la figura 19 frente al pH. Se obtiene una línea recta para $a = 1$, de pendiente $-0,980$ lo que nos indica que la formación de (III) a partir de (II) requiere la adición de un protón por mol de complejo formado. Podemos pues plantear el equilibrio:



| pH | ΔA | X_{III} | $\lg \frac{X_{\text{III}}}{1 - X_{\text{III}}}$ | $\lg \frac{X_{\text{III}}^2}{1 - X_{\text{III}}}$ | $\lg \frac{X_{\text{III}}^{1/2}}{1 - X_{\text{III}}}$ |
|------|------------|------------------|---|---|---|
| 4,50 | 2,84 | 0,783 | 0,5563 | 0,4499 | 0,6096 |
| 4,75 | 2,87 | 0,652 | 0,2730 | 0,0873 | 0,3658 |
| 5,00 | 2,90 | 0,522 | 0,0378 | -0,2448 | 0,1790 |
| 5,25 | 2,93 | 0,391 | -0,1919 | -0,5994 | 0,0119 |
| 5,50 | 2,96 | 0,261 | -0,4523 | -1,0358 | -0,1605 |
| 5,75 | 2,98 | 0,174 | -0,6767 | -1,4363 | -0,2968 |

Exceso de ligando

 $\lambda = 212 \text{ nm}$

TABLA 20

II.5. ESTABILIDAD DE LAS ESPECIES COMPLEJAS.

II.5.1. INTRODUCCION.

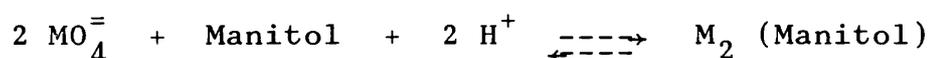
Los resultados, anteriormente expuestos, en relación con el número de especies complejas, su estequiometría y grado de condensación, así como también sobre sus equilibrios de formación e interconversión, indican que la capacidad de coordinación del manitol es muy semejante a la encontrada para otros ligandos α -hidroxicarboxílicos. Este hecho revela que el carácter más o menos ácido de los grupos hidroxílicos (alcohólicos o carboxílicos) del ligando no juega un papel decisivo en su capacidad de coordinación, si bien puede afectar a la estabilidad de las distintas especies complejas formadas.

Con el fin de conocer y cuantizar esta influencia, hemos determinado las constantes de estabilidad que poseen las tres especies complejas que forma el manitol con el W(VI).

Los valores de estas constantes han sido calculados a partir de los resultados obtenidos al aplicar los distintos métodos estequiométricos.

Para las especies de estequiometría 1/2 y 2/2 (metal/ligando), que son las especies más débiles, la generalización realizada de los métodos de Asmus y de razones molares resulta ser la más adecuada (42) (43), mientras que para la especie 2/1, debido a su carácter fuerte, estos métodos no son adecuados y el valor de la constante ha sido obtenido mediante el método de Hagenmuller (44) aplicado a la curva de variaciones continuas obtenida para esta especie.

Por otra parte, hay que resaltar en relación con los datos que aparecen en la bibliografía que para la especie 2/1, única descrita, sólo aparece una referencia debida a Mikesova y Bartusek (36) quienes, potenciométricamente, determinan las constantes de estabilidad para los sistemas Mo (VI) - manitol y W(VI) - manitol que son, respectivamente, $7,8 \times 10^{16}$ y $6,0 \times 10^{18}$ para el equilibrio:



Con el fin de recalcular el valor de la constante de estabilidad de esta especie y determinar el valor de las constantes para los otros dos complejos, para los que no existe ningún dato, hemos hecho uso de los resultados polarimétricos obtenidos anteriormente para el cálculo de las estequiometrías.

II.5.2. DETERMINACION DE LAS CONSTANTES DE FORMACION POR EL METODO GENERALIZADO DE ASMUS.

Generalidades.

El desarrollo realizado en el apartado (II.3.2), para deducir las ecuaciones generales que permiten obtener la estequiometría y calcular la constante, parte de un equilibrio general:



cuya constante de inestabilidad vendrá dada por:

$$K' = K^{1/\delta} = \frac{|A| |B|^n}{|A_{\delta} B_{\delta n}|^{1/\delta}} \quad (35)$$

Las concentraciones de los reactivos en equilibrio vendrán dadas por:

$$|A| = a - \delta |A_\delta B_\delta n| \quad (36)$$

$$|B| = b - \delta n |A_\delta B_\delta n| = b - n (a - |A|) \quad (37)$$

donde

$$a = \frac{a_o v_o}{V} \quad \text{y} \quad b = \frac{b_o v}{V}$$

siendo v_o el volumen añadido del reactivo A de concentración a_o , v el volumen añadido de reactivo B de concentración b_o y V el volumen total de la muestra.

Siendo la variación de poder rotatorio directamente proporcional a la concentración de complejo, se debe cumplir:

$$|A_\delta B_n \delta| = \frac{\hat{D}}{D_{AB}} \quad (38)$$

siendo D_{AB} el poder rotatorio específico de la especie completa y teniendo en cuenta la suposición hecha por Asmus de que en un complejo débil $|A_\delta B_n \delta| \ll b$ obtenemos para la cte de inestabilidad la siguiente expresión:

$$K' = \frac{(a - \delta \frac{\hat{D}}{D_{AB}}) b^n}{(\hat{D}/D_{AB})^{1/\delta}} \quad (39)$$

Desarrollando esta expresión, después de sustituir los valores de a y de b , se obtiene:

$$\frac{\hat{D}^{1/\delta}}{V^n} = \frac{a_o b_o^n v_o}{V^{n+1}} D_{AB}^{1/\delta} \frac{1}{K'} - \left(\frac{b_o}{V}\right)^n \cdot \delta \cdot D_{AB}^{1/\delta-1} \cdot \frac{1}{K'} \cdot \hat{D} \quad (40)$$

La representación de $\frac{\hat{D}^{1/\delta}}{v^n}$ frente a \hat{D} da una recta cuando los valores de δ y n son los correctos y ésto es lo que se ha hecho anteriormente para determinar la estequiometría y el grado de condensación.

Para dicha línea recta, la ordenada en el origen viene dada por la expresión:

$$0.0 = \frac{a_o b_o^n v_o}{v^{n+1}} D_{AB}^{1/\delta} \frac{1}{K'} \quad (41)$$

y la abcisa en el origen es: $A.0 = \frac{a_o v_o}{v} \frac{D_{AB}}{\delta}$ (42)

Combinando las dos ecuaciones se obtiene una expresión para la constante de inestabilidad:

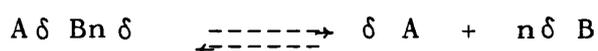
$$K' = \left(\frac{b_o}{v}\right)^n \left(\frac{C_A^o}{0.0}\right) \left(\frac{A.0}{C_A^o/\delta}\right)^{1/\delta} \quad (43)$$

donde C_A^o es la concentración inicial del reactivo A que se mantiene constante en todas las muestras.

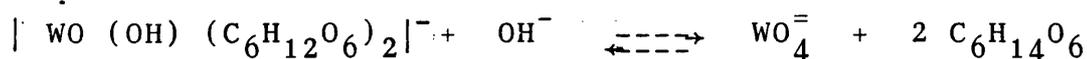
Aplicación a la especie $[\text{WO}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)_2]^-$

El cálculo de la constante de inestabilidad para esta especie, se realiza de forma directa por sustitución de los resultados obtenidos en la fig. 7, correspondiente a la aplicación del método generalizado de Asmus para esta especie a pH = 9,5.

Como ya se ha indicado al describir el método, su aplicación viene referida a un equilibrio del tipo:



Puesto que los valores de δ y n que satisfacen todas las condiciones son $\delta = 1$ y $n = 2$, el equilibrio para el cual se calcula la constante a $\text{pH} = 9,5$ es:



Los valores de la abcisa y la ordenada en el origen para la recta obtenida son:

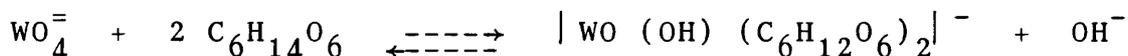
$$0.0 = 0,0895 \times 10^6 \quad \text{grados/l}^2$$

$$A.0 = 0,432 \text{ grados}$$

Sustituyendo estos valores en la ecuación (43) junto con los de las concentraciones de ligando, y de metal utilizados, se obtienen los siguientes valores de la constante condicional a $\text{pH} = 9.5$ y del poder rotatorio específico molar:

$$K_i = 0,3163 (\text{mol/l})^2 \quad D_I = 22,5 \text{ grados/mol l}^{-1}$$

Puesto que en la constante condicional calculada está incluida la concentración de OH^- , podremos relacionarla con la constante de formación para el equilibrio total:



Según este equilibrio, la constante de formación vendrá dada por:

$$K_I = \frac{|\text{WO}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)_2|^- |\text{OH}^-|}{|\text{WO}_4^{=}||\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6|^2} = \frac{|\text{OH}^-|}{K_i}$$

siendo K_i la constante calculada por el método generalizado de Asmus.

Sustituyendo el valor del pH y de K_i tendremos:

$$K_I = 9,99 \cdot 10^{-5} \quad (\text{mol/l})^{-1}$$

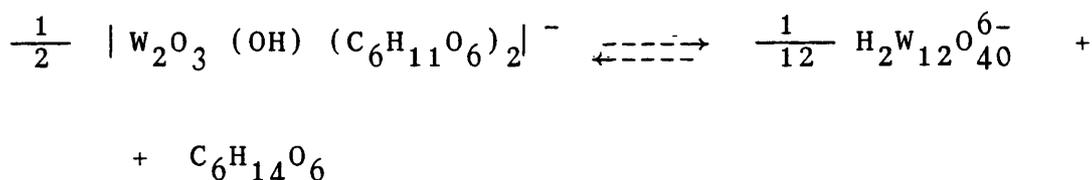
Aplicación a la especie $|W_2O_3(OH)(C_6H_{11}O_6)_2|^-$

El procedimiento es el mismo que en el caso anterior. Se opera con los resultados obtenidos en la figura 12 en la que los valores de abcisa y ordenada en el origen de la recta obtenida para $\delta = 2$, $n = 1$ son:

$$0.0 = 1,360 \times 10^3 \quad \text{grados}^{\frac{1}{2}}/\text{l}$$

$$A.0 = 0,2238 \quad (\text{grados})$$

El cálculo de la constante se basa en el equilibrio:



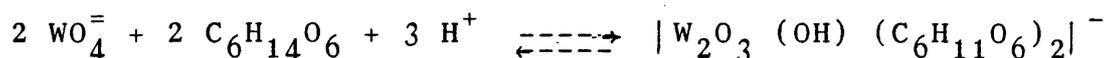
ya que la especie de W(VI) predominante a este pH es el metawolframato.

Sustituyendo los valores de la abcisa y la ordenada así como las concentraciones correspondientes de los reactivos en la ecuación (43) se obtiene:

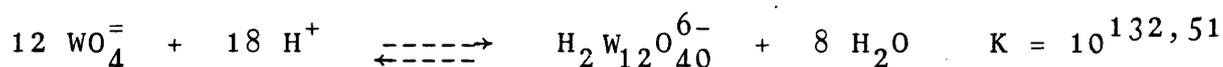
$$K_i = 2,29 \cdot 10^{-2} (\text{mol/l})^3 \quad \text{y} \quad D_{III} = 8,95 \text{ grados/mol l}^{-1}$$

para un valor de pH de 1,0.

Como la especie compleja considerada necesita tres equivalentes de protones para su formación a partir de iones wolfrato y manitol, el equilibrio de formación es:



Teniendo en cuenta el equilibrio:



la constante de formación del complejo nos queda en la forma:

$$K_{\text{III}} = \frac{| \text{W}_2\text{O}_3 (\text{OH}) (\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6)_2 |^-}{| \text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-} |^{1/6} | \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6 |^2} = \frac{(10^{132,51})^{1/6}}{(K_i)^2}$$

siendo K_i el valor calculado mediante el método generalizado de Asmus, y por tanto:

$$K_{\text{III}} = 2.30 \times 10^{25} \quad (\text{mol/l})^{-6}$$

II.5.3. DETERMINACION DE LAS CONSTANTES DE FORMACION POR EL METODO GENERALIZADO DE RAZONES MOLARES.

Como ya se vió en el capítulo correspondiente al cálculo de las estequiometrías, el desarrollo de este método se basa en un equilibrio de formación de la especie compleja AmBn a partir de los reactivos A y B :



La aplicación de la ley de acción de masas a este equilibrio, teniendo en cuenta que la concentración inicial de A se mantiene constante, nos proporciona una ecuación del tipo:

$$K^* = \left\{ \frac{1}{K} \frac{1}{(C_A^0)^{m-1}} \right\}^{1/n} \quad (45)$$

donde K es la constante de formación de $A_m B_n$ y K^* viene dada por la expresión:

$$K^* = \frac{C_B^0 (x) - \frac{n}{m} C_A^0 x}{\left(\frac{x}{m (1-x)^m} \right)^{1/n}} \quad (46)$$

Aquellos valores de m y n que hagan constante el valor de K^* nos indicarán los coeficientes estequiométricos. Al mismo tiempo, conocido el valor de K^* podremos calcular la constante de formación del complejo, K , mediante la ecuación (45).

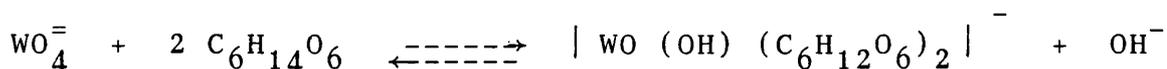
Aplicación a la especie $|WO(OH)(C_6H_{12}O_6)_2|^-$

El valor de K^* obtenido a $pH = 9,5$ es de 0,55 (figura 8) y, por tanto, el valor de la cte de formación para el equilibrio: $WO_4^{=4} + 2 C_6H_{14}O_6 \rightleftharpoons |WO(OH)(C_6H_{12}O_6)_2|^-$ vendrá dado por:

$$K^* = 0,55 = \left(\frac{1}{K} \frac{1}{0,0192} \right)^{1/2}; \quad K = 3,3058 \text{ (mol/l)}^{-2}$$

Puesto que el método generalizado de Asmus nos proporcionaba la constante de inestabilidad, para que sean comparables, calcularemos $\frac{1}{K}$ lo que nos da un valor de $K_i = 0,3025 \text{ (mol/l)}^2$ a $pH = 9,5$.

Teniendo en cuenta que el equilibrio de formación total a partir de wolframato y manitol es:



y que la constante de este equilibrio se puede relacionar con la constante condicional mediante la expresión:

$$K_I = \frac{|\text{OH}^-|}{K_i}$$

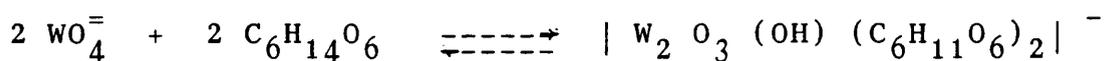
podemos calcular el valor de K_I sustituyendo los valores de OH^- y K_i , lo que nos da un resultado de:

$$K_I = 1,05 \times 10^{-4} \text{ (mol/l)}^{-1}$$

Aplicación a la especie $|\text{W}_2\text{O}_3 (\text{OH}) (\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6)_2|^-$

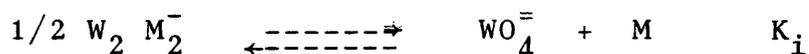
El valor de K^* obtenido al efectuar el cálculo de la estequiometría para esta especie a $\text{pH} = 1$ es de 9×10^{-2} (figura 13).

Podemos pues, efectuar el cálculo para la constante de equilibrio:



$$K^* = 9 \cdot 10^{-2} = \left(\frac{1}{K} \frac{1}{(0,05)^{2-1}} \right); \quad K = 2,47 \cdot 10^3 \text{ (mol/l)}$$

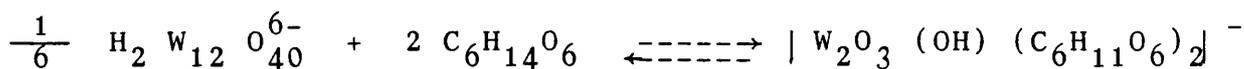
Puesto que la constante calculada por el método generalizado de Asmus se ha deducido para un equilibrio del tipo:



tendremos que calcular $\left(\frac{1}{K}\right)^{1/2}$ para hacerlas comparables. Esto nos da un valor:

$$K_i = 2,01 \cdot 10^{-2} \text{ (mol/l)}^{3/2} \quad \text{para} \quad \text{pH} = 1,0$$

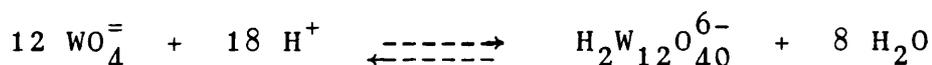
Para el equilibrio total de formación, a partir de iones metawolframato y manitol:



la constante de formación se puede relacionar con la calculada mediante la expresión

$$K_{\text{III}} = \frac{(10^{132,51})^{1/6}}{(K_i)^2}$$

donde $10^{132,51}$ es la constante de formación de los iones metawolframato a partir de wolframato según el equilibrio



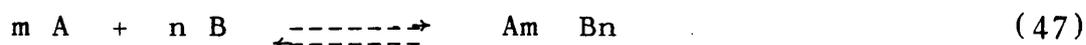
Sustituyendo el valor de K_i en la expresión anterior obtendremos el resultado de $K_{\text{III}} = 3,04 \times 10^{25} (\text{mol/l})^{-6}$.

II.5.4. CONSTANTES DE FORMACION POR EL METODO DE HAGENMULLER

Generalidades.

Este método permite calcular la cte de disociación de una especie compleja a partir de los resultados obtenidos en la aplicación del método de variaciones continuas.

El método fue establecido por P. Hagenmuller (44) basándose en el siguiente equilibrio:



Si llamamos C_A , C_B y C a las concentraciones de A, B y Am Bn respectivamente en un punto cualquiera de la curva de Job; se cumplirá:

$$K_i = \frac{C_A^m C_B^n}{C} \quad (48)$$

y al mismo tiempo:

$$\frac{V_A P}{V_B P} = \frac{X_A}{X_B} = \frac{C_A + m C}{C_B + n C} \quad (49)$$

donde P es la concentración de las disoluciones stock de los reactivos y V_A , V_B los volúmenes de A y B mezclados en el punto de la curva que se está estudiando.

De igual forma, en el punto máximo de la curva se cumplirá:

$$K_i = \frac{(C_A^m)_{\max} (C_B^n)_{\max}}{(C)_{\max}} \quad (50)$$

$$\frac{(C_A)_{\max} + m (C)_{\max}}{(C_B)_{\max} + n (C)_{\max}} = m/n \quad (51)$$

Por otra parte, la concentración total de reactivos se mantiene este en todos los puntos de la curva:

$$M = C_A + C_B + (m+n) C = (C_A)_{\max} + (C_B)_{\max} + (m+n) (C)_{\max} \quad (52)$$

Operando con las cinco ecuaciones de forma que se eliminen C_A y C_B se obtiene:

$$\left(\frac{\frac{M}{1 - X_A} - m C}{\frac{X_A}{1 - X_A} + 1} \right)^m \left(\frac{\frac{M}{X_A} - n C}{\frac{1}{1 - X_A} + 1} \right)^n = K_i C \quad (53)$$

$$\left(\frac{\frac{M}{\frac{n}{m} + 1} - m C_{\max}}{\frac{n}{m} + 1} \right)^m \left(\frac{\frac{M}{\frac{m}{n} + 1} - n C_{\max}}{\frac{m}{n} + 1} \right)^n = K_i C_{\max} \quad (54)$$

Por último, hay que tener en cuenta que C_{\max} está relacionado con C ya que:

$$\frac{\hat{D}}{(\hat{D})_{\max}} = a = \frac{C}{C_{\max}} \quad (55)$$

La resolución de este sistema de tres ecuaciones con tres variables (C , C_{\max} y K_i) es simple si la estequiometría del complejo es 1/1, pero es necesario recurrir a la resolución gráfica cuando la estequiometría es diferente.

Aplicación a la especie $W_2O_3(OH)_4(C_6H_{10}O_6)^{-}$

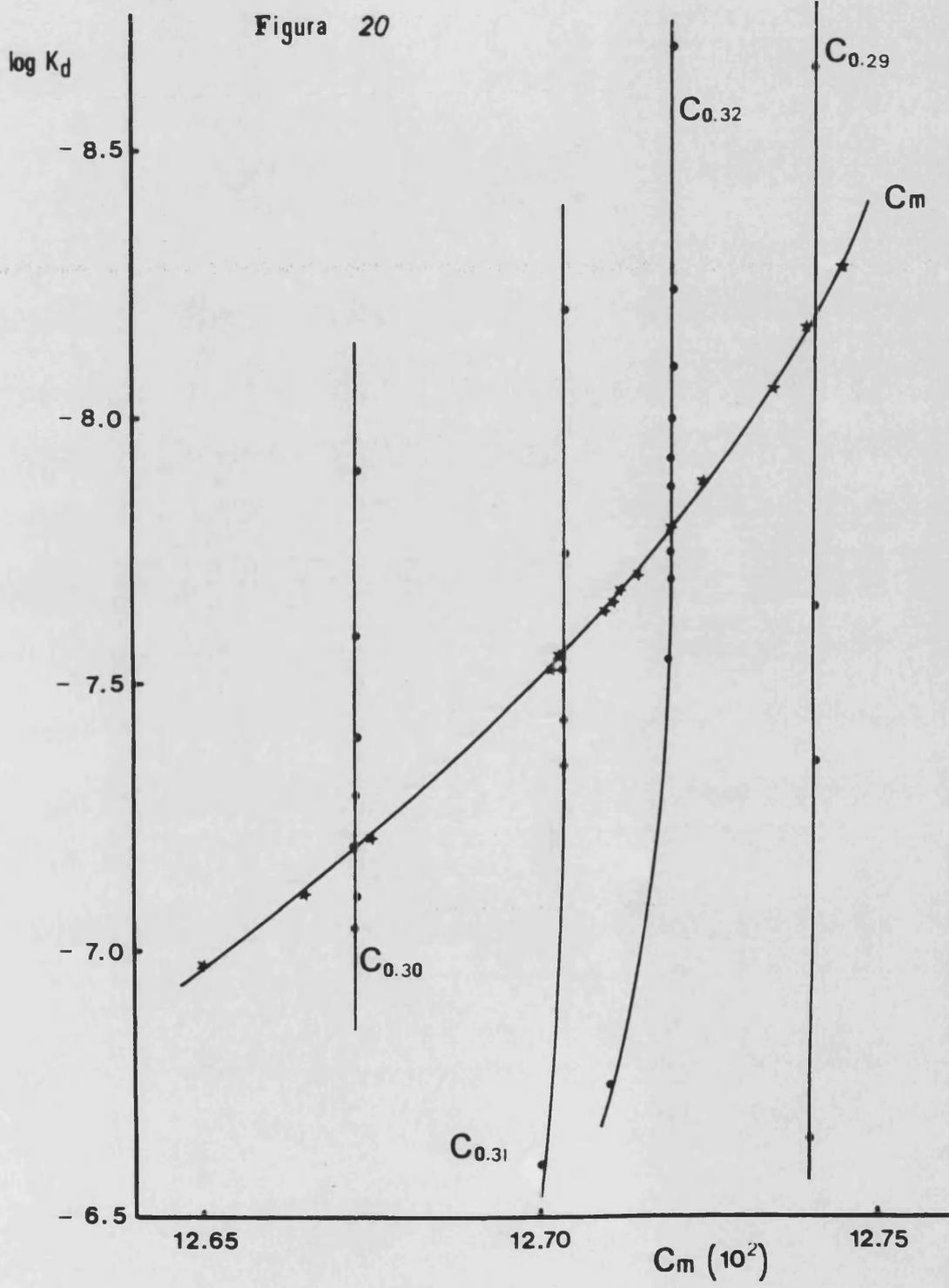
En nuestro caso, este método sólo es aplicable a la especie compleja de estequiometría 2/1 (M/L), dado que es la única con una constante de estabilidad lo suficientemente alta.

Las ecuaciones generales, después de sustituir $m = 1$ y $n = 2$, se convierten en:

$$(M X_A - 2 C)^2 (M (1 - X_A) - C) = K_i C \quad (56)$$

$$4 \left(\frac{M}{3} - C_{\max} \right)^3 = K_i \cdot C_{\max} \quad (57)$$

Figura 20



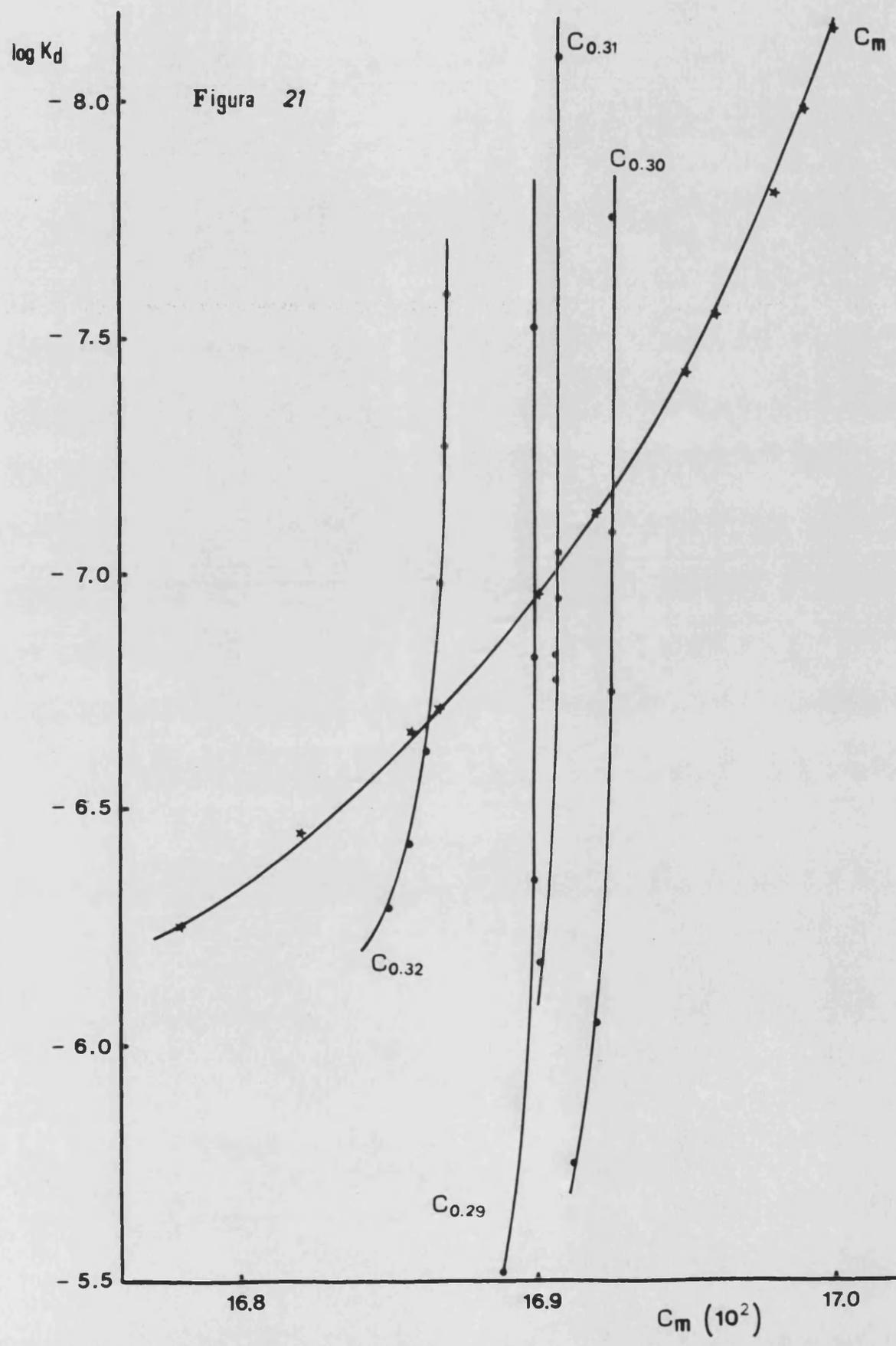


TABLA (21)

| X_{Manitol} | \hat{D} | a |
|----------------------|-----------|-------|
| 0.32 | 0.765 | 0.966 |
| 0.31 | 0.742 | 0.937 |
| 0.30 | 0.692 | 0.909 |
| 0.29 | 0.670 | 0.874 |

$$\hat{D}_{\text{max}} = 0.792 \text{ grados}$$

$$C_{\text{max}} = 0.128 \text{ mol/l}$$

Los puntos de intersección obtenidos en la figura 20

son:

| | $\log K_i$ |
|------------------------|------------|
| Corte $C_m - C_{0.29}$ | -8.19 |
| Corte $C_m - C_{0.30}$ | -7.19 |
| Corte $C_m - C_{0.31}$ | -7.51 |
| Corte $C_m - C_{0.32}$ | -7.77 |
| Promedio | -7.66 |

$$\bar{K}_i = 2.168 \cdot 10^{-8} \text{ (mol/l)}^2$$

TABLA (22)

| x_{Manitol} | \hat{D} | a |
|----------------------|-----------|--------|
| 0.32 | 0.840 | 0.9711 |
| 0.31 | 0.812 | 0.9387 |
| 0.30 | 0.785 | 0.9075 |
| 0.29 | 0.760 | 0.8786 |

$$\hat{D}_{\text{max}} = 0.865 \text{ grados}$$

$$C_{\text{max}} = 0.1706 \text{ mol/l}$$

Los puntos de intersección obtenidos en la figura 21 son:

| | $\log K_i$ |
|------------------------|------------|
| Corte $C_m - C_{0.32}$ | -6.70 |
| Corte $C_m - C_{0.31}$ | -7.03 |
| Corte $C_m - C_{0.30}$ | -7.18 |
| Corte $C_m - C_{0.29}$ | -6.97 |
| Promedio | -6.97 |

$$\bar{K}_i = 1.07 \cdot 10^{-7} \quad (\text{mol/l})^2$$



La resolución gráfica sencilla consiste en representar $\lg K_i$ frente a C_m según la ecuación (57) para valores arbitrarios de C_m que sean menores que el valor teórico máximo, $\frac{M}{3}$. Se obtiene así una curva general para cualquier valor de X_A , que designaremos como curva C_m .

Por otra parte, tomando valores arbitrarios de C podemos calcular los valores de K_i para cada fracción molar y representar estos valores frente a C_m ($C_m = a \cdot C$). Se obtendrán así distintas curvas para distintas fracciones molares que se cortarán con la curva C_m al representarlas en la misma gráfica.

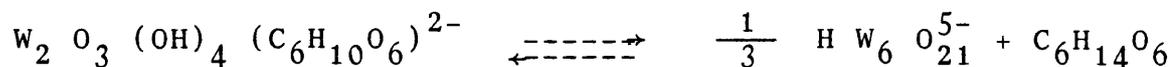
Los valores de K_i que satisfacen todas las ecuaciones serán los correspondientes a esos puntos de intersección entre las curvas C_{X_A} y C_m .

A partir de las curvas de variaciones continuas de las figuras 9 y 10 es posible obtener los valores de \hat{D} para cada fracción molar, así como \hat{D}_{\max} .

En las figuras 20 y 21 se representan las curvas $\lg K_i = f(C_m)$ y $\lg K_i = f(C_{X_A}^m)$ para $\text{pH} = 6,5$ y $\text{pH} = 4,5$ respectivamente. Los puntos de intersección obtenidos conducen a un valor medio de:

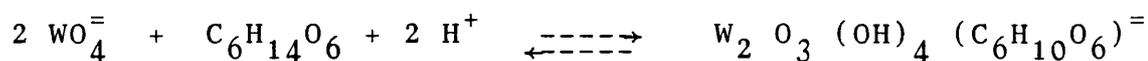
$$\begin{array}{ll} \text{pH} = 6,5 & \bar{K}_i = 2,17 \cdot 10^{-8} \text{ (mol/l)}^2 \\ \text{pH} = 4,5 & \bar{K}_i = 1,07 \cdot 10^{-7} \text{ (mol/l)}^2 \end{array}$$

Considerando que, en la zona de estabilidad de esta especie, la forma predominante del W(VI) es el parawolframato, la constante calculada por el método de Hagenmuller corresponde al equilibrio:



y tiene incluida la concentración de protones.

Si queremos calcular la constante de formación de la especie considerada, a partir de $\text{WO}_4^{=}$ y manitol, tendremos que considerar el equilibrio:



cuya constante viene dada por:

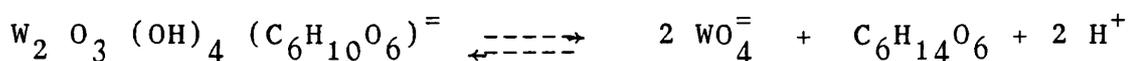
$$K_{\text{II}} = \frac{(10^9)^2 |\text{H}^+|^{0,34}}{K_i}$$

donde 10^9 es la cte de formación del parawolframato a partir del wolframato y K_i es la cte calculada por el método de Hagenmuller.

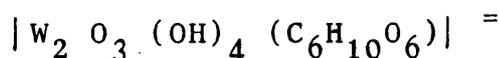
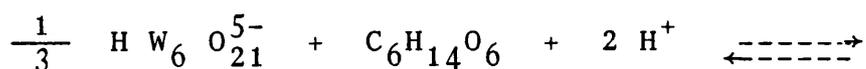
Sustituyendo los valores de pH y K_i hemos obtenido:

$$\begin{array}{l} \text{pH} = 4.5 \quad K_{\text{II}} = 2,76 \cdot 10^{23} \\ \text{pH} = 6.5 \quad K_{\text{II}} = 2,84 \cdot 10^{23} \end{array} \quad \bar{K} = 2,80 \cdot 10^{23} \quad (\text{mol/l})^{-4}$$

Este valor es más alto que el obtenido por Mikesova y Bartusek, pero éllo se debe a que estos autores consideran que la disociación del complejo da, directamente, iones wolframato en lugar de parawolframato, es decir:



Teniendo en cuenta que en sus condiciones de trabajo, la especie de W(VI) más estable es el parawolframato, el equilibrio real será:



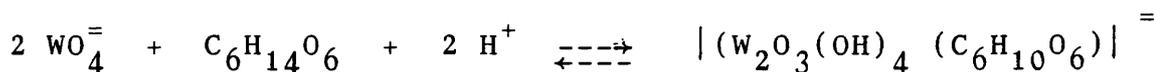
$$K'_{\text{II}} = \frac{|\text{W}_2 \text{O}_3 (\text{OH})_4 (\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6)|}{|\text{H W}_6 \text{O}_{21}^{5-}|^{1/3} |\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6| |\text{H}^+|^2} = \frac{1}{K_i |\text{H}^+|^2}$$

donde K'_{II} es la cte de formación calculada por estos autores y K_i sería la cte condicional de disociación a $\text{pH} = 7,62$ que es en el que trabajan. Así:

$$K'_{\text{II}} = 6,0 \cdot 10^{18} = \frac{1}{K_i (10^{-7,62})^2} ;$$

$$K_i = 2,9 \cdot 10^{-4} (\text{mol/l})^2$$

Teniendo ahora en cuenta la transformación de parawolframato en wolframato, la constante de formación del complejo a partir de iones wolframato y manitol según el equilibrio:



vendrá dada por:

$$K_{\text{II}} = \frac{(10^9)^2 |\text{H}^+|^{0,34}}{K_i} = \frac{(10^9)^2 (10^{-7,62})^{0,34}}{2,9 \cdot 10^{-4}} =$$

$$= 1,3 \times 10^{24} (\text{mol}^{-4}/\text{l})$$

siendo este valor más aproximado al obtenido por nosotros.

TABLA (23)

| Equilibrio | pH | Método | K_i | |
|---|-----|-------------|----------------------|--------------------|
| $[\text{WO}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)_2]^- \rightleftharpoons \text{WO}_4^{2-} + 2 \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$ | 9.5 | Asmus | 0.3166 | $(\text{mol/l})^2$ |
| | | R. Molaes | 0.3025 | " |
| $[\text{W}_2\text{O}_3(\text{OH})_4(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6)]^{2-} \rightleftharpoons 1/3 \text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-} + \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$ | 6.5 | Hagenmuller | $2.17 \cdot 10^{-8}$ | " |
| | 4.5 | " | $1.07 \cdot 10^{-8}$ | " |
| $[\text{W}_2\text{O}_3(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6)_2]^- \rightleftharpoons 1/6 \text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-} + 2 \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$ | 1.0 | Asmus | $5.3 \cdot 10^{-4}$ | $(\text{mol/l})^3$ |
| | | R. Molaes | $4.0 \cdot 10^{-4}$ | " |

TABLA (24)

| Equilibrio | Constante de formación | $\hat{D}(\lambda)$ |
|---|---|--------------------|
| $\text{WO}_4^{2-} + 2 \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6 \rightleftharpoons \text{WO}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)_2 ^- + \text{OH}^-$ | $K_{\text{I}} = 1.02 \cdot 10^{-4} \quad (\text{mol/l})^{-1}$ | 22.40 (365) |
| $2\text{WO}_4^{2-} + \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6 + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{W}_2\text{O}_3(\text{OH})_4(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6) ^{2-}$ | $K_{\text{II}} = 2.80 \cdot 10^{23} \quad (\text{mol/l})^{-4}$ | 6.94 (365) |
| $2\text{WO}_4^{2-} + 2 \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6 + 3 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{W}_2\text{O}_3(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6)_2 ^-$ | $K_{\text{III}} = 2.67 \cdot 10^{25} \quad (\text{mol/l})^{-6}$ | 8.96 (436) |

III. CONSIDERACIONES ESTRUCTURALES.

III.1. INTRODUCCION.

Es un hecho bien conocido que, a pHs muy básicos, los únicos aniones estables de W(VI) y Mo(VI) son los aniones MO_4^{2-} wolframato o molibdato, que poseen cuatro átomos de oxígeno en un entorno de coordinación de simetría Td, pero que al disminuir el pH se origina una expansión de la esfera de coordinación, siendo entonces el W(VI) hexacoordinado u octaédrico la forma más estable, $\text{WO}_6\text{H}_4^{2-}$.

En ausencia de ligando, este aumento en la concentración de iones H_3O^+ origina, además, la formación de una gran variedad de especies isopolianiónicas más condensadas, cuya concentración y grado de condensación viene determinado fundamentalmente por esta variable. En todas estas especies existen poliedros MO_6 que comparten vértices o aristas pero no caras.

Por otra parte, resulta ser un hecho también bien conocido que, en presencia de ligandos con capacidad coordinante, estas reacciones de condensación no se producen, debido a que el ligando solo muestra capacidad para estabilizar a las especies menos condensadas, mononucleares o binucleares, esta última conteniendo uno o varios enlaces metal-oxígeno-metal ($\text{M-O}_p\text{-M}$) y, lógicamente, estable a pHs más ácidos que las especies mononucleares.

Estas conclusiones están de acuerdo con los resultados obtenidos para el sistema W(VI)-manitol y permiten abordar el problema de proponer una estructura para cada una de las tres especies complejas que hemos visto que se pueden formar, dependiendo del pH, en base a los espectros de IR y RMN de ^1H y ^{13}C que originan.

Antes de pasar a detallar cada una de estas estructuras es necesario constatar que, en las mismas, hemos supuesto que se cumplen los siguientes requisitos, de carácter general, observados extensamente al caracterizar mediante rayos X una gran variedad de especies complejas de W(VI) y Mo(VI) (45):

1º .- Tanto en las especies complejas mononucleares como las binucleares, el metal presenta siempre un índice de coordinación de seis, adoptando un entorno octaédrico más o menos distorsionado.

2º .- Al menos una de las seis posiciones de coordinación del metal estará ocupada por un oxígeno terminal cuyo enlace con el metal presenta carácter múltiple debido al carácter de dador π del anión oxo y a la existencia de orbitales d vacíos en el metal.

3º .- En aquellos casos en que el metal se coordina a más de un oxígeno terminal, éstos se sitúan siempre en posición cis, uno respecto del otro, ya que ello minimiza las repulsiones electrónicas entre los enlaces π p-d.

4º .- En las especies binucleares, con un puente oxo entre los dos centros metálicos, este enlace ($M-O_b-M$) puede ser lineal o angular dependiendo, al parecer, del tipo de ligando al que se encuentre coordinado.

5º .- El número de posiciones por las que el ligando puede coordinarse dependerá, lógicamente, del número de grupos disponibles, de sus características y de sus posiciones relativas.



III.2. ESTRUCTURA DE LA ESPECIE MONONUCLEAR.

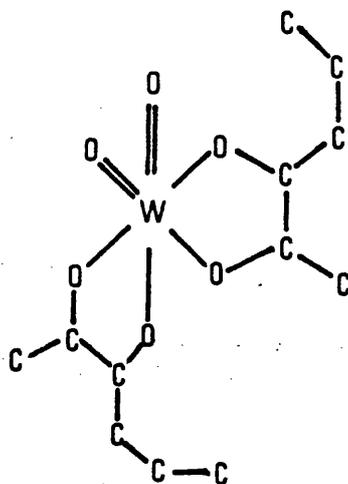
Dependiendo del número de posiciones que el ligando ocupa en la esfera de coordinación del metal, que siempre se presenta como hexacoordinado, las unidades estructurales que se observan con mayor frecuencia son MO^{4+} , MO_2^{2+} y MO_3 aunque, sin duda, es la MO_2^{2+} la más usual. En todas estas especies el metal se encuentra en un entorno de coordinación octaédrico y contiene enlaces $M = O_t$ que ejercen un fuerte efecto trans sobre los oxígenos unidos por un enlace sigma al metal y a un átomo de carbono del ligando. Este efecto trans, observado en muchos sistemas, es una propiedad general de los enlaces $M = O_t$ e implica un considerable debilitamiento sobre los enlaces $M-O$ en esta posición (46).

Por otra parte, la ausencia de complejos conteniendo ligandos hidroxílicos que solo puedan actuar como monodentados, tales como el etanol y el ácido acético, nos obliga a aceptar que son necesarios al menos dos de estos grupos sobre cada ligando para que éste pueda quedar coordinado al metal. Así, en la especie compleja que nos ocupa existirán dos moléculas bidentadas de manitol enlazadas al metal, que completará su esfera de coordinación con un grupo oxo y otro hidroxilo, dado que ésta necesita para su formación un equivalente de protones por mol de $W(VI)$ coordinado.

Una especie similar se forma cuando ambos grupos hidroxilo tienen carácter ácido, como es el caso de los difenoles (47), o cuando uno es ácido y el otro alcohólico, como sucede con los ácidos α -hidroxicarboxílicos tales como tartárico (2), málico (9) y láctico (5). No obstante, parece claro que ambos grupos hidroxilo coordinantes deben ser adyacentes ya que, mientras que el catecol (48) forma un complejo 1/2 análogo con $W(VI)$ en medio básico, esta reacción no tiene lu-

gar con los meta o para-difenoles (49, 50). De igual forma, los α -hidroxiácidos dan lugar a una especie mononuclear 1/2, pero no sucede así con los ácidos malónico (6) y succínico (7) ya que, en estos ligandos, los grupos coordinantes no son adyacentes,:

Queda por dilucidar el otro aspecto del problema que es cuales, de los seis grupos hidroxilo de que dispone el manitol, se coordinarán al W(VI). A este respecto, estudios realizados sobre un gran número de ligandos con distintas configuraciones (51) muestran que los grupos hidroxilo secundarios poseen mayor capacidad de coordinación que los primarios ya que el efecto inductivo de los grupos hidroximetilo terminales confieren un mayor grado de acidez a los hidroximetilo secundarios. Este nos lleva a proponer una estructura en la que cada una de las dos moléculas del ligando, estarán unidas al metal por dos oxígenos enlazados a los carbonos secundarios de la siguiente forma:



Para esta especie compleja no se posee ningún dato estructural que confirme la estructura propuesta, ya que no ha sido descrita en la bibliografía y los intentos que hemos realizado para obtenerla en estado sólido no han dado resultado debido a su baja constante de estabilidad. En efecto, como hemos descrito anteriormente, la formación en cantidades apreciables requiere la presencia de un exceso muy elevado de manitol que interfiere siempre cuando se intenta aislar la especie compleja.

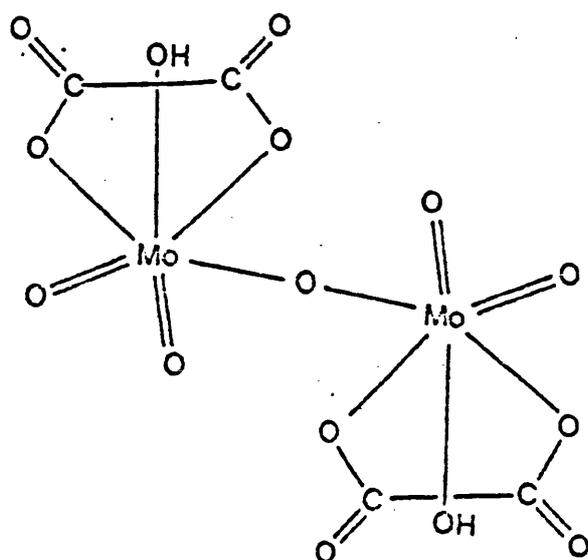
En disolución los espectros de RMN de ^{13}C y ^1H tampoco permiten determinar su estructura debido a que, a temperatura ambiente, las moléculas de ligando libre y coordinado se intercambian rápidamente y no es posible obtener señales separadas.

III.3. ESTRUCTURA DE LAS ESPECIES BINUCLEARES.

III.3.1. Especie de estequiometría 2/1.

De entre los complejos formados, tanto por el molibdeno como por el wolframio, se han caracterizado estructuralmente por rayos X un gran número de especies que presentan un puente M-O-M cuya disposición espacial puede ser lineal o angular.

La sal potásica del complejo $[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ presenta un puente Mo-O-Mo perfectamente lineal y los dos ligandos oxo terminales de cada centro metálico están mutuamente en cis, en relación al mismo.



En cambio para el complejo formado con dimetil-formamida, $[\text{MoO}_2\text{Cl}(\text{dmf})_2]_2\text{O}$, el puente Mo-O-Mo es angular, 171° , aunque la estructura es similar a la del oxalatocomplejo anterior.

Estas estructuras en las que se ha determinado la existencia de puentes oxo se podrían visualizar considerando que cada centro metálico presenta un entorno de coordinación octaédrico, más o menos deformado, y que dos de estos octaedros comparten un vértice, en el caso de un único puente, o una arista, en el caso de un doble puente.

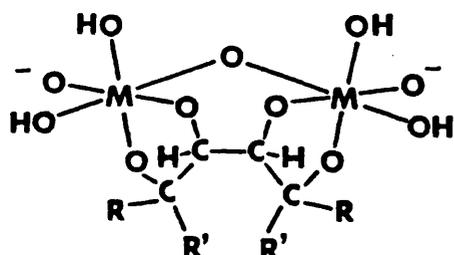
Como hemos visto anteriormente, el manitol puede formar dos especies complejas binucleares diferentes, dependiendo del número de equivalentes de ácido adicionado o del pH de la disolución.

La especie binuclear estable a pH más elevado, de estequiometría 2/1, requiere dos equivalentes de iones H_3O^+ por mol de W(VI), razón por la cual algunos autores han sugerido que el anión coordinante es el ión diwolframato:

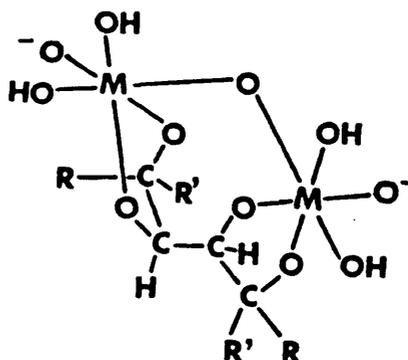


con un puente oxo entre los dos átomos metálicos.

La coordinación de una molécula de manitol a ambos centros metálicos a la vez originará, por tanto, especies complejas de carácter cíclico con un enlace W-O-W de carácter no lineal, tal y como ha sido expuesto por Angus y Weigel (19). Según estos autores el manitol se coordina a cada W mediante dos grupos alcohólicos adyacentes, dejando libres los grupos alcohólicos terminales o primarios, a la vez que la utilización de modelos moleculares indica que existen dos conformaciones diferentes del manitol capaces de cumplimentar este requisito estructural, lo que permitió postular la existencia en disolución de al menos dos isómeros para esta especie compleja (I) y (II).

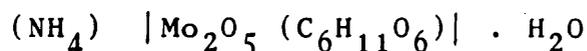


(I)

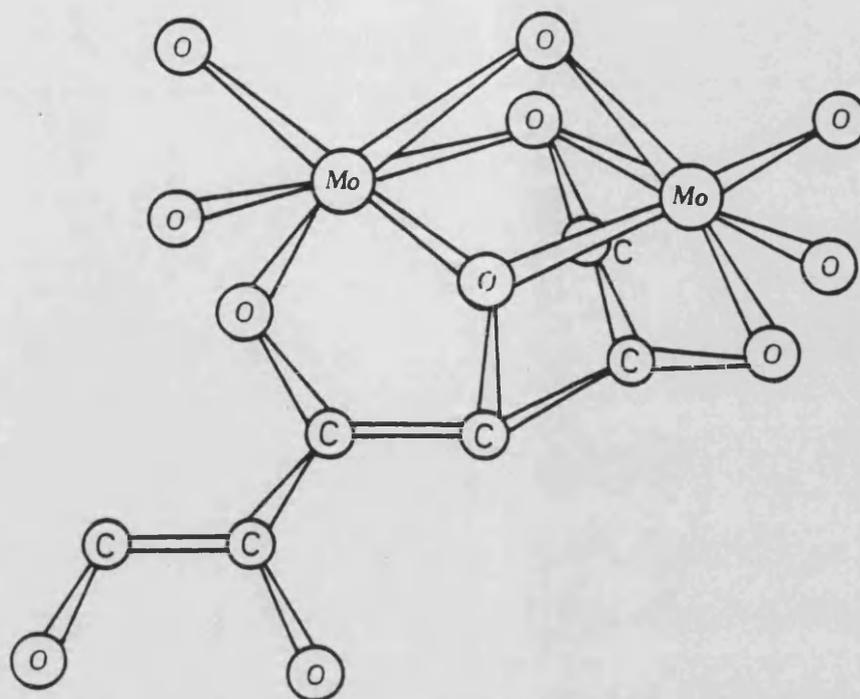


(II)

Por otra parte, existe descrita en la bibliografía la caracterización estructural por rayos X de una especie compleja de Mo-Manitol a la que se asigna una fórmula



Para este complejo se ha descrito una estructura con un triple puente (52) en la que el manitol se coordina a ambos átomos metálicos a través de cuatro grupos hidroxilo adyacentes, dos de los cuales actúan como puentes, haciendo que los entornos octédricos del metal compartan una cara en la forma:



Ahora bien, esta especie compleja precisa, para su formación, a partir de iones WO_4^{2-} , de cuatro equivalentes de protones por mol de complejo formado (52) y es, por tanto, diferente de la especie 2/1 (W/Man) estable a $3 < \text{pH} < 7$ que necesita únicamente dos equivalentes de protones para su formación.

Aislamiento y caracterización de la sal sódica, con el fin de obtener evidencia experimental que nos permitiese confirmar la estructura propuesta para esta especie por Angus y Weigel, hemos aislado, por vez primera, su sal sódica. Para ello se mezclaron cantidades estequiométricas de wolframato sódico, manitol y ácido perclórico (en relación 2/1/2 respectivamente).

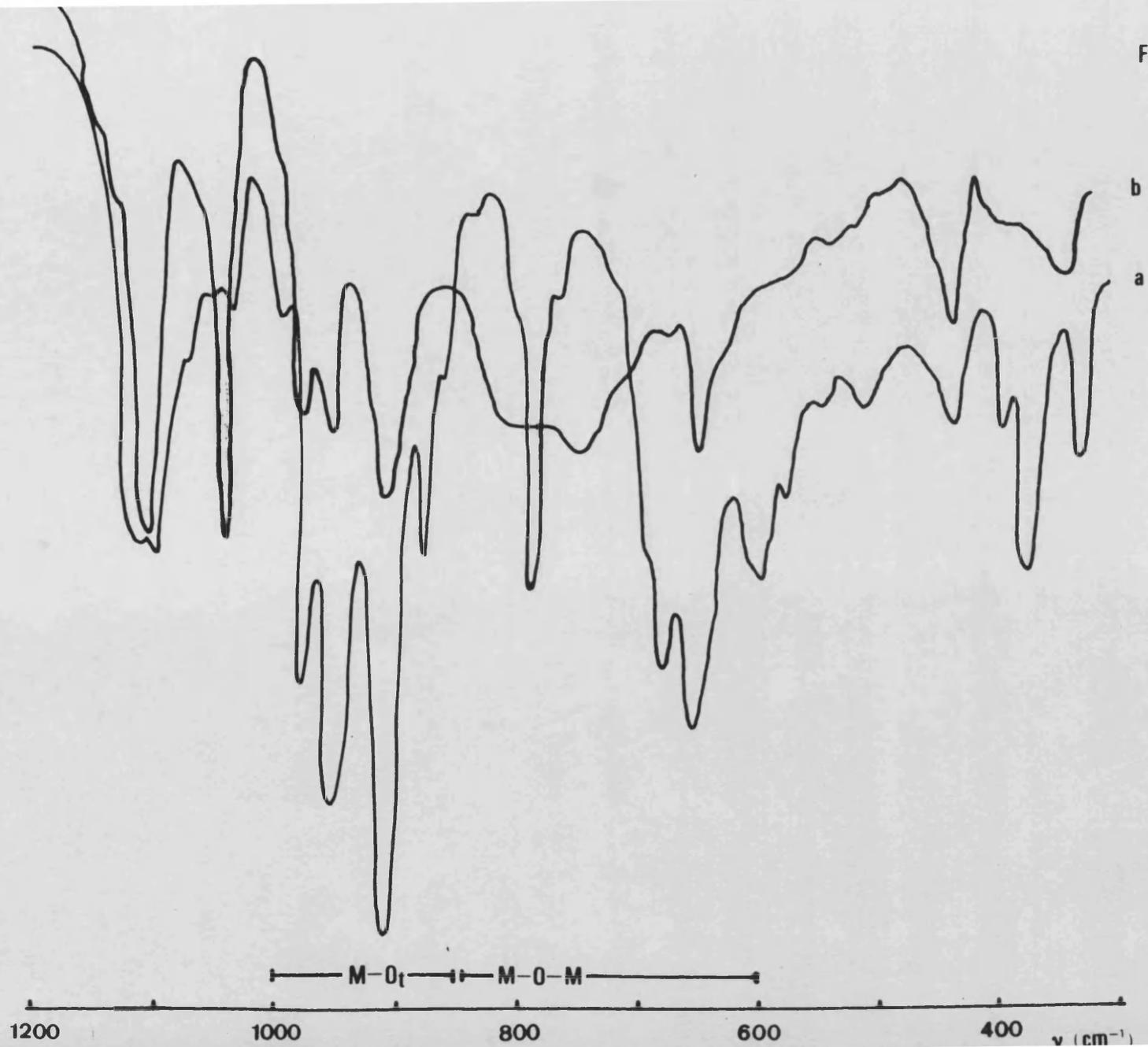
La adición de acetona a una disolución aproximadamente 1M en complejo origina la formación de una fase líquida, inmiscible, más densa que la disolución, la cual una vez decantada y tratada con alcohol absoluto repetidamente da lugar a un sólido blanco pulverulento, estable e higroscópico. Este sólido se lavó con etanol absoluto en caliente y, una vez filtrado se dejó secar en un desecador sobre sulfúrico concentrado.

El análisis elemental de carbono dió un porcentaje del 10,1% en la muestra frente a idéntico valor teórico y el análisis de wolframio por absorción atómica dió un resultado de 53,6% en la muestra frente al 51,9% teórico.

Espectroscopía infrarroja.

El espectro infrarrojo de la sal sódica del complejo obtenido en pastilla de KBr, se recoge en la figura 22(a). En este espectro aparecen tres bandas intensas de absorción en la región $900-1000\text{ cm}^{-1}$ que corresponden a las vibraciones del enlace metal-oxígeno terminal (53-58). La presencia de tres bandas en lugar de dos en esta zona indica según Buslaev (56) la presencia de un puente W-O-W y este aspecto se ve confirmado por la aparición de una banda ancha e intensa a frecuencias más bajas ($\sim 660\text{ cm}^{-1}$) debida a la vibración de los enlaces metal-oxígeno puente-metal, que se corresponde bien con las vibraciones similares en el complejo de Mo(VI) con el ácido oxálico (4). En el caso de que el puente M-O-M sea lineal, la vibración stretching simétrica no debe aparecer, como sucede en el complejo $[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{4-}$ que sólo muestra la vibración antisimétrica a 670 cm^{-1} (4) pero si el puente es angular, como es el caso del manitol, entonces sí aparecerá dicha vibración a frecuencias más bajas y su intensidad será tanto menor cuanto mayor sea el ángulo formado por el puente (53). En el espectro aparece una banda poco intensa a 400 cm^{-1} que podría asignarse a la frecuencia de vibración stretching simétrica del enlace W-O-W y que nos indicaría la no linealidad del enlace, lo que es consistente con la estructura propuesta por Weigel.

Figura 22



Espectroscopía de RMN de ^1H y ^{13}C

La sal sódica aislada del complejo $|\text{W}_2\text{O}_3(\text{OH})_4(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6)|^2$ se deuteroó disolviendola en D_2O (del 99,8% en D) y evaporando el disolvente hasta sequedad, repitiéndose dicha operación varias veces. El complejo deuteroado se disolvió nuevamente en D_2O y se registró su espectro de resonancia magnética nuclear en un aparato Bruker WM-200-S4 de 200 MHz.

El espectro de ^{13}C obtenido se muestra en la figura 23(a). Puesto que se trata de un ligando con seis carbonos, la presencia en dicho espectro de más de seis señales indica la existencia de más de una conformación para el ligando coordinado.

La aplicación del procedimiento DEPT (62), mediante el cual se consigue que los carbonos metinos y metilénicos originen señales de signo contrario, da lugar al espectro que se muestra en el apartado b) de la figura 23. En dicho espectro se observan tres señales de carbonos metilénicos ($-\text{CH}_2-$), de las cuales la que presenta un desplazamiento a 62.3 ppm, posee una intensidad mayor y puede considerarse que corresponde a dos carbonos equivalentes ya que el número de dichos grupos debe ser par y la existencia de cuatro CH_2 , sería consistente con la presencia de dos isómeros de coordinación.

Para efectuar una comprobación de este supuesto y poder establecer una comparación, se obtuvo también la sal sódica del complejo análogo formado por el sorbitol, siguiendo un procedimiento análogo al descrito para el manitol.

El D(-) Sorbitol es un isómero del manitol de cadena asimétrica y así, mientras este último da solo tres señales en su espectro de ^{13}C a 81.4, 79.8 y 73.7 ppm (que corresponden a C_2 y C_5 , C_3 y C_4 , C_1 y C_6 respectivamente) el sorbitol en cambio da lugar a seis señales ya que todos sus carbo-

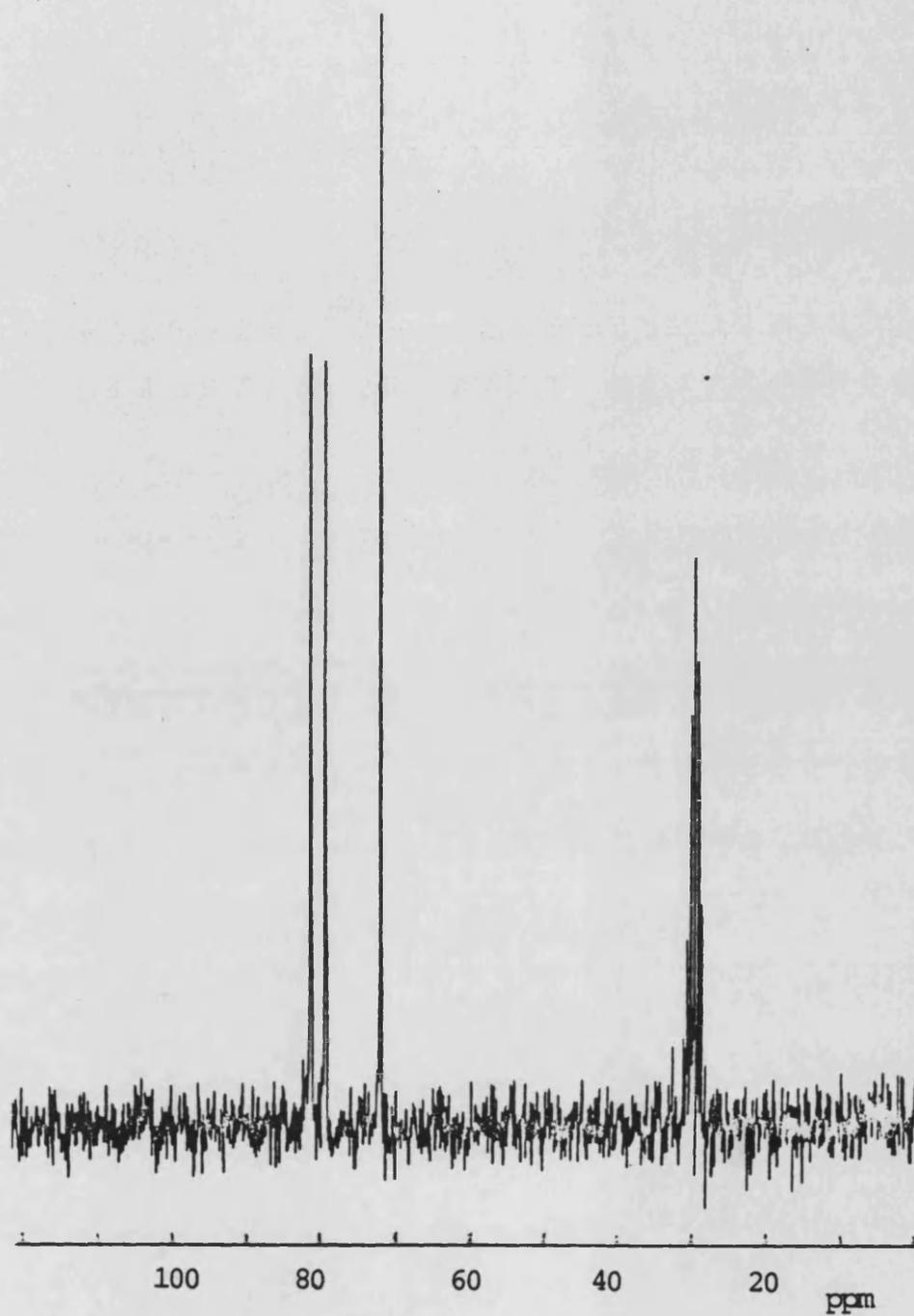


Figura 24

^{13}C -R.M.N. (200 MHz)

Manitol

nos son magnéticamente no equivalentes (78).

El espectro de ^{13}C para el complejo con sorbitol se muestra en la figura 23 (c) y en él puede observarse la presencia de cuatro señales correspondientes a CH_2 que son claramente diferenciables por el procedimiento DEPT (fig. 23 (d)). Este hecho es concordante con la mayor asimetría del ligando que confiere mayor asimetría a la especie compleja de forma que, tal como muestran los modelos moleculares, los CH_2OH terminales no son equivalentes en el caso del sorbitol, y confirma el supuesto de que en el manitol, el número de CH_2 debe ser también cuatro y que existen, por tanto, dos isómeros de la especie compleja.

El resto de las señales (Tabla 25) que aparecen en los espectros de ^{13}C pertenecen a grupos CH cuyo número deberá ser múltiplo de cuatro. No obstante, para ambos ligandos, el espectro obtenido muestra únicamente siete señales, una de las cuales presenta una intensidad muy superior por lo que es lógico pensar que corresponda a dos carbonos de igual desplazamiento químico. De esta forma, ambos grupos de señales (para CH_2 y CH) tanto para el complejo de manitol como para el de sorbitol se corresponden con la presencia de dos isómeros estructurales para cada una de las especies complejas tal como indica Weigel.

No es posible, sin embargo, la obtención de una mayor correlación de las señales con la estructura ya que, como es bien sabido, los desplazamientos químicos vienen afectados por la configuración estereoquímica, por lo que las asignaciones de las señales sólo pueden hacerse por comparación con gran número de compuestos semejantes. Por supuesto, la coordinación del ligando al metal provoca cambios en el entorno de los átomos y, por tanto en el desplazamiento químico pero además, en la resonancia de núcleos como el carbono, existe una especial

ESPECTROS N.M.R. ^{13}C

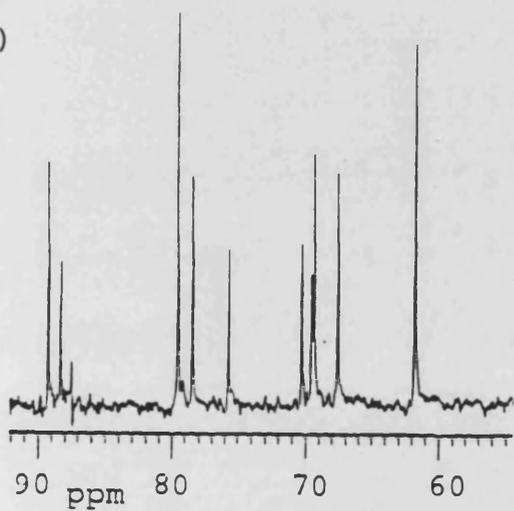
(200 MHz)

b) DEPT

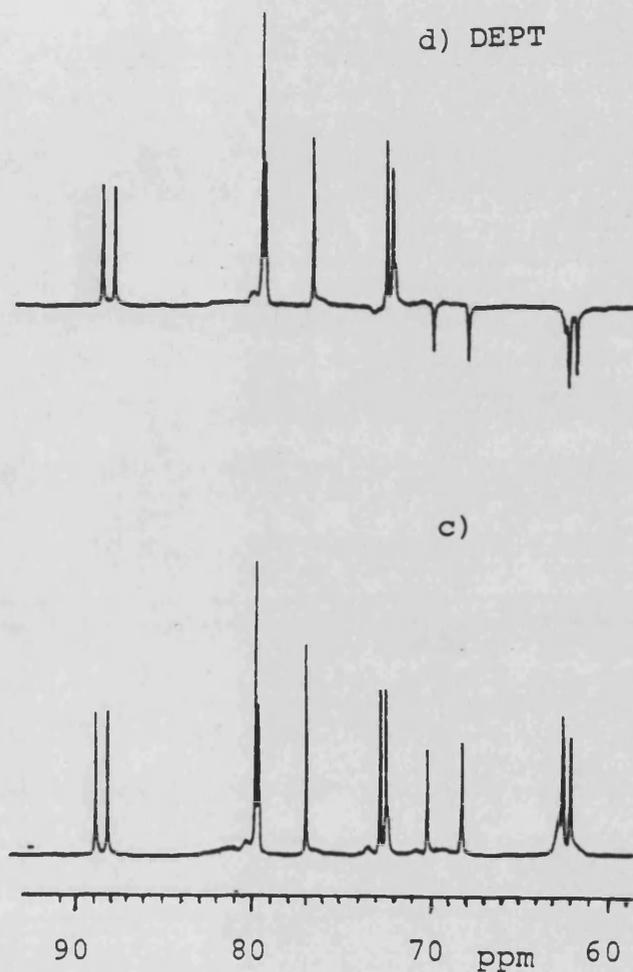
d) DEPT

a)

c)



W-MANITOL



W-SORBITOL

Figura 23

TABLA (25)

| | | | |
|-----------------------|------|-----------------------|------|
| a) -CH ₂ - | 70.1 | b) -CH ₂ - | 70.1 |
| | 68.2 | | 68.0 |
| | 62.3 | | 62.1 |
| | | | 61.6 |
| =CH- | 89.8 | =CH- | 89.8 |
| | 88.9 | | 89.1 |
| | 80.2 | | 80.3 |
| | 79.1 | | 80.0 |
| | 76.3 | | 77.2 |
| | 70.9 | | 72.9 |
| | 70.0 | | 72.5 |

Desplazamientos químicos (ppm relativas al TMS) para los complejos $[\text{W}_2\text{O}_3(\text{OH})_4(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6)]^{2-}$ de manitol (a) y sorbitol (b)

sensibilidad de sus desplazamientos químicos frente a los cambios en los ángulos de enlace (79).

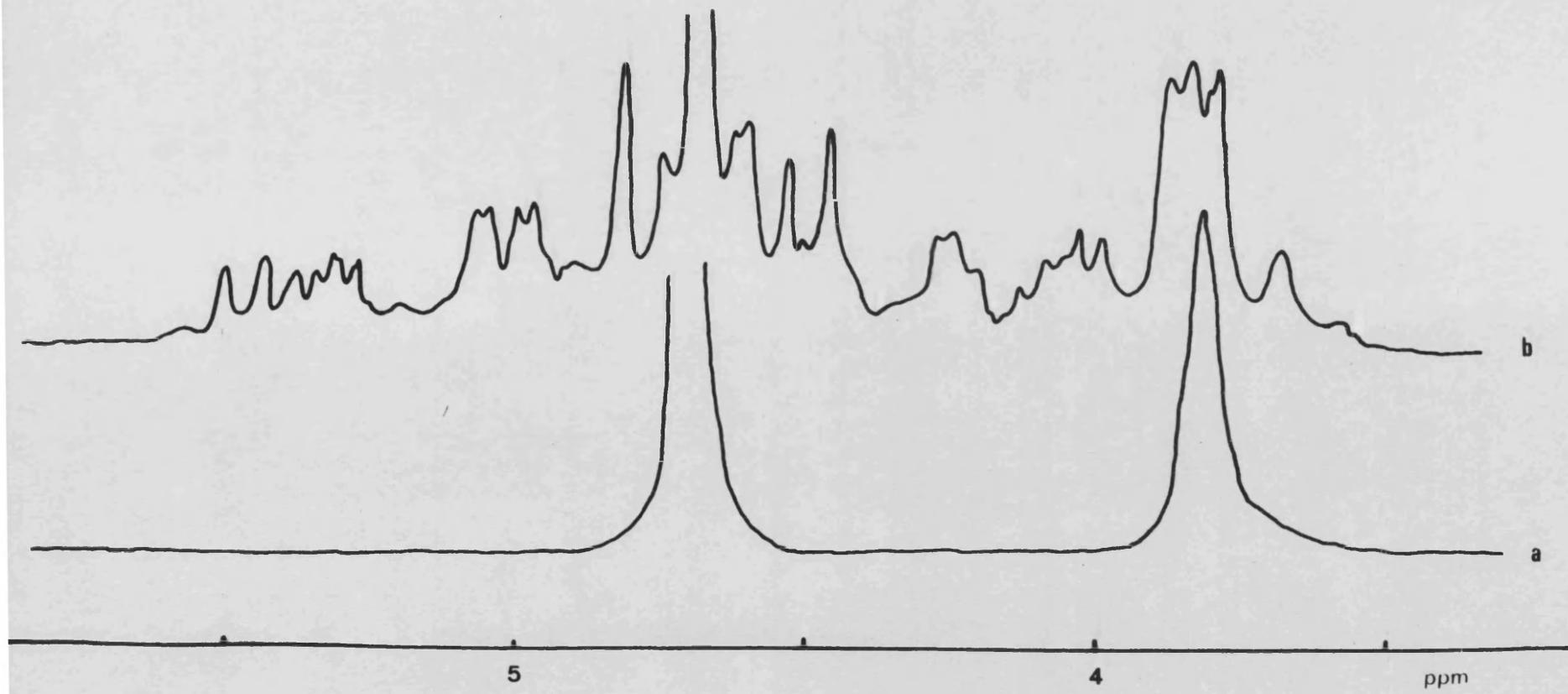
De esta forma, un aumento o disminución en el ángulo de enlace provoca desplazamientos a campo alto o a campo bajo, efecto éste que es más acusado en los átomos α y γ que en el β debido al efecto alternante (79). Pero tal como indica Schneider (80), cuando un ángulo aumenta otros disminuyen y por tanto las variaciones observadas pueden encontrarse desplazadas tanto a campos bajos como a campos altos. Por ello no debe extrañar que los CH_2 terminales del manitol, no coordinados, presenten desplazamientos distintos a los del ligando libre, ya que se encuentran en posición γ respecto al metal coordinado y por tanto su desplazamiento químico viene muy afectado por la coordinación de los grupos hidroxilo de los átomos vecinos así como por la variación en los ángulos de enlace $\text{M-O}\alpha\text{-C}\beta$.

En este sentido, y como es bien sabido, los desplazamientos químicos de protón son mucho menos sensibles a estos factores, dependiendo más estrechamente de si existe o no coordinación del grupo hidroxilo geminal.

No obstante hay que tener presente que, debido a los acoplamientos de spin, los espectros de ^1H -RMN pueden presentar un número de picos mucho mayor que los de ^{13}C y una notable mayor complejidad, sobre todo en nuestro caso donde son posibles dos isómeros conformacionales distintos para una molécula de ligando coordinado conteniendo ocho núcleos ^1H . En efecto, la estructura que posee el manitol o su isómero el sorbitol es tal que sería posible, considerando solo acoplamientos $^1\text{J}_{\text{H-H}}$ y $^2\text{J}_{\text{H-H}}$, la presencia de varios sistemas de spin de tipo A_2B_2 , $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_2\text{M}_2$ y $\text{A}_2\text{B}_2\text{XX}'\text{MM}'$ - muy difíciles de reconocer y asignar a cada isómero.



Figura 25



En la figura 25(a) se muestra el espectro ^1H -RMN a 60 MHz del manitol que, como puede verse, se reduce a una única señal promedio que es una banda ancha entre 3.6 y 4.0 ppm.

Una comparación de dicho espectro con el obtenido para el complejo (Fig. 25.b) pone en evidencia importantes diferencias entre ambos como es la aparición en el complejo de una serie de multipletes poco resueltos entre 4,0 y 5,5 ppm, que corresponderán a aquellos núcleos de protón enlazados a C que soportan grupos OH coordinados.

Por otro lado la presencia de una señal, en el mismo intervalo de desplazamientos en que resuenan los núcleos del ligando libre, indica que no todos los grupos alcohólicos del manitol se encuentran coordinados al metal. Puesto que la coordinación por los grupos hidróxilo primarios está menos favorecida que por los secundarios (51), puede suponerse que sean los CH_2OH terminales los que queden libres.

En efecto, analizando la relación de áreas entre los correspondientes a los protones unidos a carbonos coordinados y no coordinados, la relación es aproximadamente de 1:1, lo que resulta coherente con la hipótesis de que la coordinación tenga lugar por los cuatro hidróxilo secundarios, dejando libres los dos primarios y, de esta forma, los resultados expuestos concuerdan con la asignación al complejo 2/1 (W/Man) de unas estructuras semejantes a las propuestas por Weigel (19) para ligandos acíclicos con más de cuatro átomos de carbono.

III.3.2. Especie de estequiometría 2/2.

Los estudios realizados con el sistema Mo(VI)-Manitol por Chalmers y Sinclair (30) ponen de manifiesto que la protonación del complejo $|\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6|^{2-}$ da lugar a una dis-

minución del 60% en la actividad óptica, hecho éste que es atribuido por los autores a una variación en el grado de condensación del molibdato en el complejo que pasaría a ser un tetramolibdato o bien un octamolibdato.

Por su parte Petterson (33), en un trabajo posterior, estudia los coeficientes de absorción molar en función de la longitud de onda y encuentra que no hay grandes diferencias entre la especie compleja existente a pH intermedio y la que se produce por acidificación de ésta, lo que le lleva a concluir que no hay ninguna razón para suponer un cambio en el grado de condensación cuando disminuye el pH y que, por tanto, debe tratarse de una simple protonación.

Existen no obstante, por nuestra parte hechos experimentales que se oponen a esta hipótesis, tanto en otros sistemas, de los que ya se ha hablado en la revisión bibliográfica previa a este trabajo como en nuestro sistema en el que la disminución de pH produce un cambio en la estequiometría lo que supone un cambio estructural más profundo que la simple protonación.

La clarificación de este cambio estructural, aún por métodos indirectos, fue lo que nos llevó a aislar la sal sódica de esta especie compleja, estable en campo ácido y a su posterior caracterización.

Aislamiento y caracterización de la sal sódica.

El aislamiento de la especie compleja 2/2, estable a pH más ácido se realizó en forma semejante a la especie 2/1 pero, teniendo en cuenta que, por ser la primera más débil, es necesaria la presencia de ligando en exceso para estabili-

zar el complejo, se mezclaron wolframato sódico, manitol y ácido perclórico en relación 1/1.5/1.5 respectivamente.

La adición de acetona a la disolución acuosa concentrada del complejo da lugar a la formación, en el fondo del recipiente, de una fase inmiscible más densa que la disolución que, una vez decantada y deshidratada con etanol absoluto da lugar a un sólido blanco, pulverulento e higroscópico que se colorea de azul por exposición a la luz. El compuesto, después de lavado repetidamente con etanol absoluto en caliente, se dejó secar, protegido de la luz, en un desecador sobre sulfúrico concentrado.

El análisis elemental de carbono del sólido aislado dió un porcentaje del 17,4% frente al 17,7% teórico, mientras que el análisis por absorción atómica del wolframio dió un porcentaje del 42,5% frente al 45,3% teórico.

Espectroscopía infrarroja.

En la figura 22(b) se muestra el espectro infrarrojo obtenido en pastilla de KBr que, como puede observarse es muy semejante al de la especie 2/1 (a), apareciendo en ambos las vibraciones características de los enlaces $M-O_t$ entre 900 y 1000 cm^{-1} .

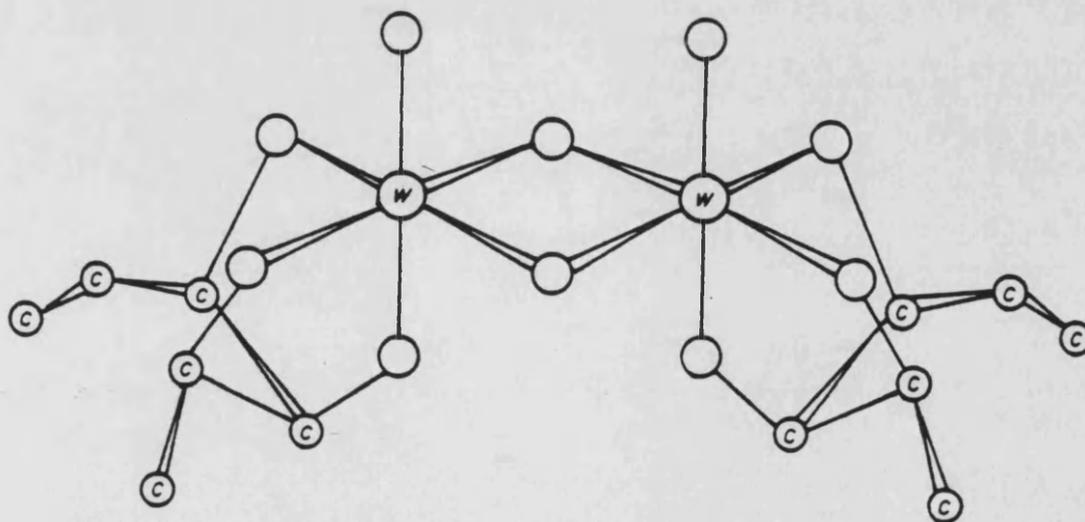
La diferencia entre ambas especies binucleares se hace manifiesta cuando consideramos las bandas correspondientes a las vibraciones de los enlaces $M-O-M$.

En efecto, el espectro muestra la aparición de un nuevo pico intenso y bien definido a 1040 cm^{-1} que corresponde a la vibración de un grupo hidroxilo puente, como indican los

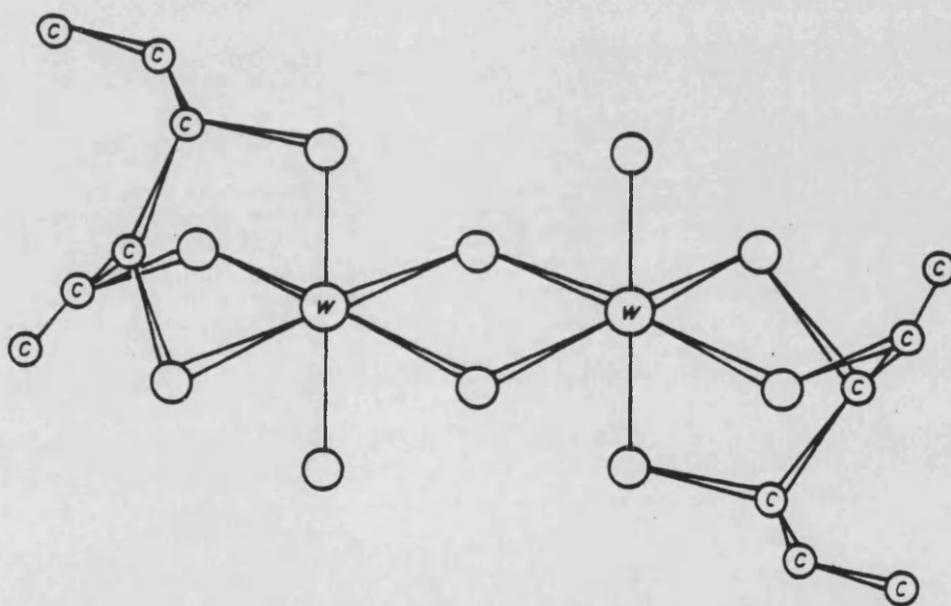
hechos observados por otros autores para transformaciones semejantes (4). Asimismo, el desplazamiento de las frecuencias correspondientes al enlace W-O-W hacia valores más altos (de 660 cm^{-1} a 790 cm^{-1}) y su ensanchamiento (englobaría la ν_s y la ν_a) es indicativo según afirma Wing (63) de que el ángulo W-O-W ha disminuido respecto de su valor en el caso del complejo 2/1 que presentaba un puente simple.

Los dos hechos que hemos comentado, así como el cambio que tiene lugar en la relación estequiométrica, fundamentan nuestra suposición sobre la formación de un doble puente en el complejo dinuclear estable a campo más ácido ya que la presencia de un ligando, asimismo puente, entre los dos centros metálicos sería estereoquímicamente incompatible con la existencia de un puente oxo y otro hidroxilo simultáneamente.

Dicho esto podemos proponer una estructura razonable en la que cada molécula de ligando se encuentra coordinada por tres posiciones a uno de los átomos metálicos los cuales, a su vez, se unen entre sí mediante un puente oxo y otro puente hidroxilo en la forma que se muestra a continuación.



Se han encontrado estructuras del mismo tipo, con los ligandos oxo terminales en posiciones cis respecto del plano formado por el doble puente, para diferentes complejos de Mo(V) con ligandos tales como: cisteína (58,59) e histidina (60) aunque, para este último ligando, se apunta también la posibilidad de una distribución en trans respecto del plano formado por el doble puente. Del mismo modo, en nuestro caso, podría haber la posibilidad de una estructura alternativa a la propuesta o coexistente con ella que sería de la forma:



No obstante, hay que señalar que, en todos los casos en que se ha podido determinar por rayos X la estructura del anión, los ligandos orgánicos ocupan siempre posiciones situadas a un mismo lado del plano $M \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix} M$, es decir "cis" con respecto al doble puente y, por ello, nos inclinamos a considerar que la estructura más probable para este complejo es la primera que se ha descrito y en la que los sustituyentes oxo terminales se sitúan en el mismo lado del plano formado por el doble puente.

Resonancia magnética nuclear.

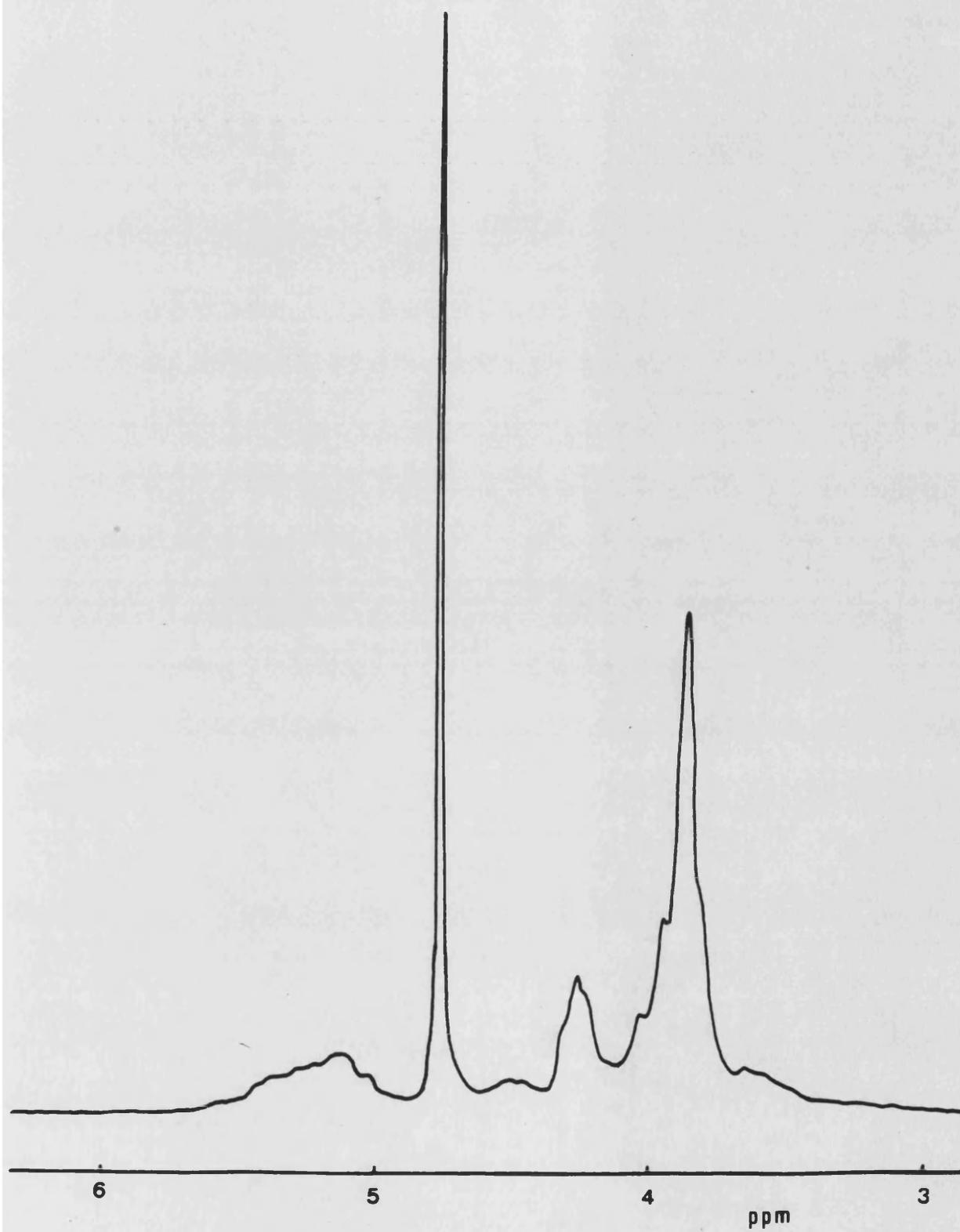
Como complemento de la espectroscopía IR se empleó también la resonancia magnética nuclear como técnica en la determinación estructural de esta especie compleja.

El complejo sólido obtenido se deuteroó, en forma similar a la descrita para la especie 2/1 que hemos descrito anteriormente, y su espectro ^1H -RMN se registró en un aparato de 60 MHz.

El espectro a temperatura ambiente, que se muestra en la figura 26, se caracteriza por la presencia de tres bandas anchas a diferente desplazamiento químico (3,7 , 4,2 y 5,2 ppm) y no presenta picos definidos donde se puedan medir constantes de acoplamiento. Se puede decir que este espectro es característico de un sistema en el que existe un proceso de intercambio de moléculas de ligando que origina bandas anchas a desplazamientos químicos intermedios entre los correspondientes a ligando libre y coordinado, lo que está de acuerdo con la mayor constante de disociación que posee esta especie en relación con la descrita a pH más alto, de estequiometría 2:1, para la que se obtienen picos bien definidos correspondientes a una molécula de ligando coordinado.

Desde un punto de vista estructural, la hipótesis de que en esta especie cada molécula de manitol se coordina a un solo átomo de W(VI) se ve reforzada ya que, lógicamente, de esta forma la facilidad de intercambio es mayor que cuando se encuentra unida a ambos centros metálicos.

No obstante, resulta difícil, con los espectros que se obtienen a temperatura ambiente, el poder llegar a deducir el número de posiciones de coordinación que mantiene unida a cada



molécula de manitol con uno de los centros metálicos de W(VI). En principio, el hecho de que aparezca una banda a 3,7 ppm, coincidente con la que origina el manitol libre, demuestra la presencia de grupos OH no coordinados, pero su número resulta difícil de establecer debido a la presencia de ligando libre en la disolución, en una concentración analítica difícil de determinar.

Por otra parte, la banda a 4,2 ppm, puede corresponder a H unidos a carbonos que soportan grupos OH coordinados o, simplemente, su desplazamiento a campos bajos puede deberse a una coordinación de los grupos OH del carbono en α , todo lo cual no permite diferenciar entre una bicoordinación y una tricoordinación.

SEGUNDA PARTE

ESTUDIO DEL SISTEMA W(VI) - ACIDO GLUCONICO

IV. REVISION BIBLIOGRAFICA DE LOS COMPUESTOS DE W(VI) Y Mo(VI) CON EL ACIDO GLUCONICO.

La mayor parte de los estudios realizados sobre los compuestos a que dan lugar el W(VI) o el Mo(VI) con el ácido glu-cónico, se refieren a la composición o estequiometría de las especies complejas que se forman cuando se hace reaccionar este ácido orgánico con wolframato o molibdato sódico, o bien con los ácidos wolfrámico o molibdico (MO_3). En estas condiciones el pH se situa entre 2 y 7, dependiendo de las cantidades relativas de reactivos presentes en la disolución. A estos pHs muchas de las propiedades físicas de la disolución, tales como la conduc-tividad, ángulo de desviación, absorbancia, etc., poseen valo-res que sólo se pueden interpretar admitiendo la formación de especies químicas diferentes a los reactivos de partida.

La variación de alguna de estas propiedades físicas con la fracción molar de metal o de ligando, permite obtener una curva con valores extremos en la propiedad física que, de acuer-do con P. Job (65), se puede correlacionar con la estequiometría que poseen las nuevas especies químicas formadas. No obstante, para esta correlación se pueda dar, es necesario que se cumplan una serie de requisitos puestos de manifiesto por Keith (66) y que, para el tipo de sistemas que estamos estudiando, son dos principalmente: a) que la propiedad física escogida dependa, únicamente y de forma lineal, de la concentración de la especie compleja formada y b) que sólo se forme una única especie com-pleja a lo largo de toda la experiencia. Esta última condición, para sistemas donde la formación de una determinada especie compleja requiere el consumo de iones H_3O^+ , obliga a mantener el pH constante e implica, además, el tener la seguridad de que la formación de esta especie no depende de la relación metal/ligando presente en la disolución (las especies formadas deben ser independientes del reactivo en exceso).

Por otra parte, y tal como señala M.M. Jones (67), aun que la reacción de formación de complejos no requiriese el consumo de iones H_3O^+ , el pH debe de mantenerse constante para que se puedan relacionar los máximos en la propiedad física medida con la estequiometría del complejo, ya que tanto los iones gluconato como los iones wolframato son bases fuertes y experimentan reacciones de protonación y condensación paralelos a los de formación de complejos.

Los primeros trabajos que ponen de manifiesto la formación de especies complejas entre el W(VI) o el Mo(VI) y el ácido glucónico se deben a E. Richardson, que utiliza la conductividad como propiedad física (68), (29), (69). De acuerdo con este autor, el ácido glucónico es capaz de formar una especie compleja de estequiometría 1:2 (metal:ligando) dado que, al representar el valor de la conductividad frente a la fracción molar de metal en la disolución, se obtiene un máximo cuando $X_w = 0,33$. Sin embargo, cuando el ligando es el eritritol o el manitol, la estequiometría pasa a ser 1:1 y 2:1, respectivamente.

Es evidente que en la experiencia realizada por Richardson, consistente en adicionar cantidades crecientes de MO_3 a una disolución del ácido orgánico, el pH no permanece constante y, por tanto, el valor de la conductividad medida no depende sólo de la reacción de formación de la especie compleja. En estas condiciones experimentales, no puede existir una correlación de los máximos en la conductividad con la estequiometría real de la especie compleja ya que ni siquiera se puede afirmar que sólo se forma una única especie compleja.

Lo anteriormente expuesto, ha sido comprobado por nosotros, experimentalmente, estudiando otros sistemas análogos, en los que el ligando es un α -hidroxiácido orgánico de menor longitud de cadena (ácido tartárico, málico y oxálico) (2), (8),

(4). Con el estudio de estos sistemas se ha podido confirmar que las estequiometrías deducidas por Richardson son erróneas debido a que:

- a) no se mantiene constante el pH;
- b) se forman mezclas de otras especies complejas, y;
- c) existen equilibrios paralelos al de coordinación que incluso llegan a producir una variación de la conductividad con el tiempo (reacciones de condensación y descondensación de W(VI) que, a pH relativamente bajo, pueden resultar de cinética lenta).

En el caso del ácido glucónico cabe esperar que lo que acabamos de indicar también sea válido, sobre todo teniendo en cuenta que, en trabajos posteriores a los de E. Richardson, la aplicación del método de variaciones, midiendo el ángulo de desviación de la disolución, conduce a curvas que presentan máximos para una fracción molar distinta de $X_w = 0,33$ dependiendo del pH (70), (71), (72) y (73).

Ante estos hechos experimentales tan contrapuestos, creemos necesario remarcar el comentario realizado por M.M. Jones (67) en relación con la utilidad del método de Job: "Since the method of continuous variations seems to be suitable for studying many types of reactions, it is necessary to inquire more carefully into the cause for its present ill-repute. When this is done it is found that this poor reputation is due chiefly to two factors. The first of these is the application of the method in its simple form to systems where two or more complexes are present. The second reason is that many stability constants determined by this method are in very poor agreement with stability constants determined by other methods, due to in the determination of the stability constants for

these systems all equilibrium must be taken into consideration".

Estas consideraciones nos llevan a la conclusión de que las estequiometrías deducidas por E. Richardson carecen de validez, extremo éste que quedará plenamente confirmado con los resultados que expondremos más adelante.

Una mención especial merece un trabajo posterior debido a J.T. Spence y G. Kallos (71), quienes también aplicarán el método de variaciones para deducir la estequiometría que poseen los complejos de Mo(VI) con el ácido glucónico. En este trabajo, la aplicación del método de variaciones es teóricamente correcta ya que se cumplen los dos requisitos fundamentales que hemos mencionado anteriormente, y que son:

- a) la propiedad física utilizada, diferencia de poder rotatorio existente entre una disolución de Mo(VI)-ácido glucónico y una disolución de ácido glucónico de la misma concentración y pH exenta de Mo(VI), depende únicamente de las concentraciones de especies complejas formadas;
- b) el pH de todas las muestras pertenecientes a una misma serie se mantiene constante.

En estas condiciones, las curvas obtenidas presentan máximos que dependen del pH escogido para preparar las muestras, lo cual indica claramente que el Mo(VI) y el ácido glucónico pueden formar más de una especie compleja. A pHs muy ácidos, por debajo de 4, el máximo coincide con una fracción molar de metal $X_w = 0,66$, indicando una estequiometría 2:1, pero por encima de 4 este máximo se desplaza hacia fracciones molares más pequeñas, debido a la formación de una especie compleja de estequiometría 1:1. No obstante, existen valores de pH donde las curvas obtenidas presentan una variación no lineal y formas achatadas que no permiten una asignación inambigua de la estequiometría. Por este motivo, los mismos autores

del trabajo señalan que estos resultados estequiométricos deben ser interpretados con precaución, debido a las limitaciones que posee el método de variaciones.

En efecto, más adelante demostraremos que las especies complejas que se forman en exceso de ligando son distintas de las que se forman en exceso de metal y ésto invalida todos los resultados obtenidos utilizando el método de variaciones.

Para finalizar, y en relación con la bibliografía existente, hay que comentar que Voelter y Bayer (73), debido a los resultados contradictorios obtenidos por Spence-Kallos ($\text{Mo/G} = 2/1$ y Richardson ($\text{Mo/G} = 1/2$), también han estudiado el sistema Mo(VI)-ácido glucónico efectuando medidas de dicroísmo circular para muestras que presentaban una relación Mo(VI)/ligando = 2/1 a distintos pHs. De esta forma se encontró que el sistema presentaba tres efectos Cotton de signos alternos cuyas máximas intensidades, referidas a las amplitudes de dicroísmo, se dan entre $\text{pH} = 2$ y $3,5$, disminuyendo a medida que aumenta el pH, de modo que a $\text{pH} = 6$ se encuentra un único y relativamente débil efecto Cottón.

De la dependencia de los efectos Cotton del pH, los autores deducen, como cabe esperar, que para diferentes $|\text{H}^+|$ existen distintos complejos formados por el molibdato. No obstante, cometen el mismo error que Spence-Kallos al utilizar el método de Job en la determinación de la estequiometría ya que, aunque mantienen constante el pH, la relación encontrada ($\text{Mo/G} = 2/1$ a $\text{pH} 5$) no puede ser concluyente debido a las limitaciones que hemos expuesto con anterioridad.

Como conclusión final se puede afirmar que, aunque el ácido glucónico se usa frecuentemente como agente complejante de iones metálicos, poseyendo una extensa bibliografía en es-

te sentido (74), el estudio de sus reacciones con Mo(VI) y W(VI) aparece escasamente descrito en la literatura. De hecho, además de los trabajos que ya hemos comentado en relación con la composición, y de algunas aplicaciones en el análisis cuantitativo del Mo (75), (76), (77), no existe ninguna información respecto al número de los complejos que se pueden formar ni mucho menos en cuanto al número de H⁺ necesarios para su formación, sus estabilidades y posibles estructuras.

V. EVIDENCIA DE LAS ESPECIES COMPLEJAS PRESENTES EN EXCESO DE METAL.

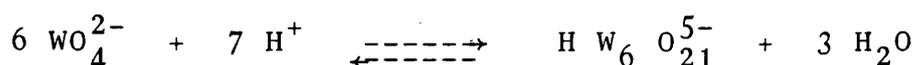
V.1. INTRODUCCION.

Como hemos mencionado anteriormente, dado que el ácido glucónico posee, al menos, dos entornos de coordinación diferentes, dependiendo de si el grupo carboxílico interviene o no en la coordinación del metal, las especies complejas que se pueden formar en exceso de ligando libre pueden ser distintas de las que se forman en exceso de metal. Por este motivo, las curvas de variación de poder rotatorio con el pH, estrechamente relacionadas con el número y naturaleza de los complejos presentes en disolución, se deben estudiar tanto en exceso de W(VI) como en exceso de ligando.

Como se demostrará más adelante, el comportamiento del ácido glucónico justifica plenamente ambos estudios ya que existen especies complejas que sólo se pueden formar en exceso de uno de los dos reactivos.

En el siguiente apartado, se describe la curva de variación de poder rotatorio con el pH, obtenida para disoluciones conteniendo una relación $|W(VI)| / |G^-| \gg 1$.

Previamente hay que hacer notar que cuando se intenta trabajar en presencia de un exceso de W(VI) se presentan varias limitaciones experimentales. En primer lugar, cuando se acidifica una solución de iones wolframato, WO_4^{2-} , estos iones se condensan dando, a pH aproximadamente neutro, iones para-wolframato, cuya sal sódica es relativamente poco soluble:



Esta baja solubilidad nos limitará considerablemente la relación $|W(VI)|/|G^-|$ que no podrá ser demasiado elevada.

En segundo lugar, cuando las disoluciones que contienen exceso de $W(VI)$ alcanzan valores de pH menores de 5,0, la especie predominante son los iones metawolframato, que se caracterizan por absorber fuertemente la luz ultravioleta impidiendo que puedan realizarse medidas de poder rotatorio a la longitud de onda más sensible de 365 nm, donde los complejos poseen un poder rotatorio específico mayor. Sin embargo esta dificultad se puede soslayar trabajando a una longitud de onda mayor, para la cual los complejos desvienen lo suficientemente y los iones metawolframato no absorban.

V.2. EXPERIMENTAL.

Las muestras se prepararon siempre a partir de disoluciones stock de ambos reactivos, tomando el volumen correspondiente a la concentración deseada para cada uno de ellos. A esta mezcla se le añadieron 5 cc. de $NaClO_4$ 5M y volúmenes variables de $HClO_4$ y/o $NaOH$ para llevar cada muestra al pH deseado. Una vez realizadas estas operaciones, se aforaron hasta un volumen total de 25 ml., y se dejaron reposar un mínimo de 6 hrs. Las medidas se efectuaron en un polarímetro Perkin-Elmer 141 de lectura digital con una celda de 1 dm., de longitud.

V.3. RESULTADOS Y DISCUSION.

En la figura 27 se recoge la variación de poder rotatorio con el pH observada al acidificar una disolución conteniendo una relación $|W(VI)|/|G^-| = 75,450$ y 2.500 (curvas a, b y c respectivamente). Hay que hacer notar que, aunque en la realización de cada una de estas experiencias se han utiliza-

Figura 27

Exceso de metal

$\lambda = 436 \text{ nm}$

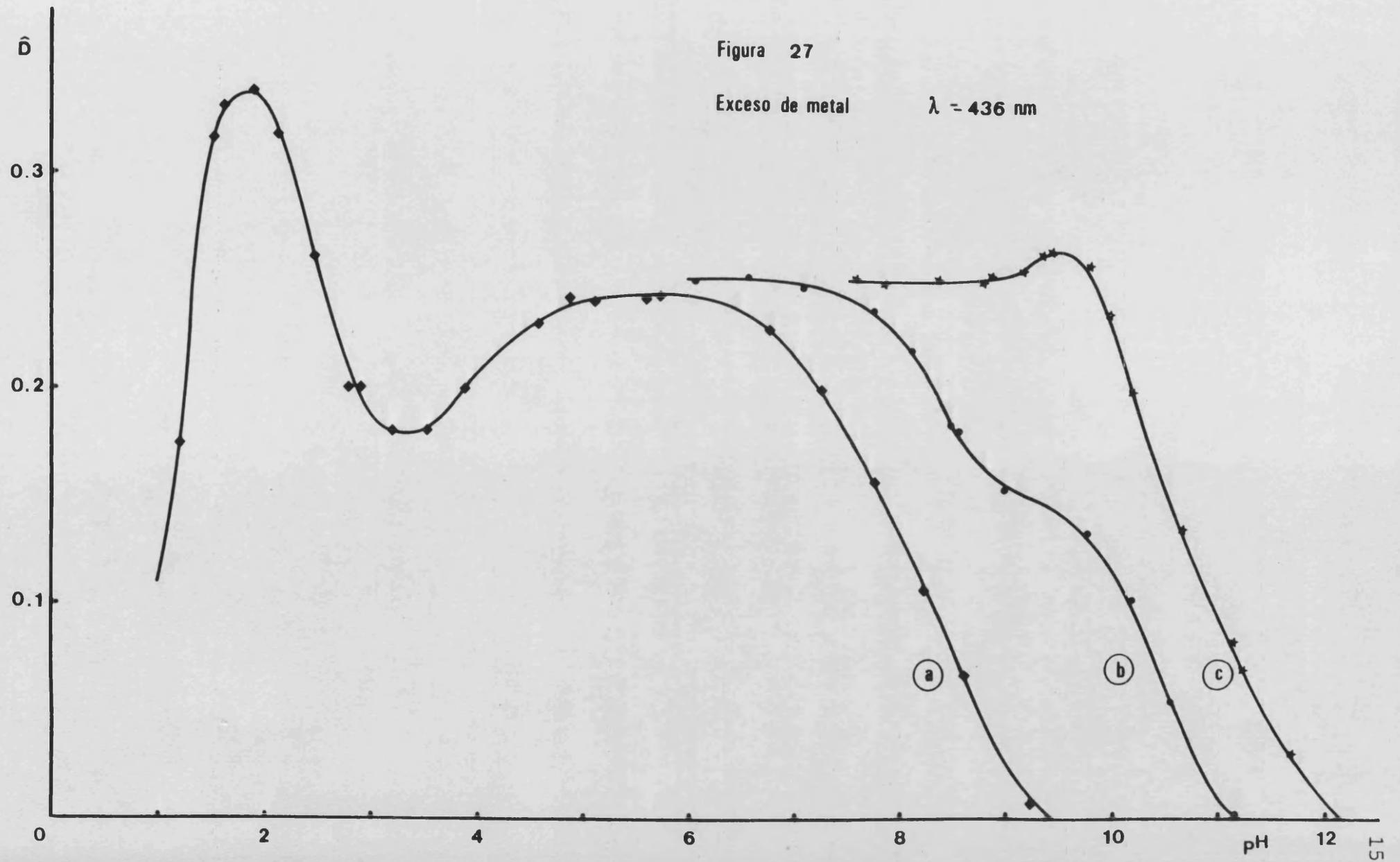


TABLA (26)

| <u>pH</u> | <u>$\hat{\alpha}_M$</u> | <u>$\hat{\alpha}_L$</u> | <u>\hat{D}</u> |
|-----------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------|
| 9.23 | 0.020 | 0.015 | 0.005 |
| 8.65 | 0.082 | 0.015 | 0.067 |
| 8.19 | 0.122 | 0.015 | 0.107 |
| 7.74 | 0.172 | 0.015 | 0.157 |
| 7.25 | 0.216 | 0.015 | 0.201 |
| 6.76 | 0.242 | 0.015 | 0.227 |
| 5.72 | 0.258 | 0.015 | 0.258 |
| 5.61 | 0.256 | 0.015 | 0.241 |
| 5.12 | 0.252 | 0.015 | 0.237 |
| 4.87 | 0.260 | 0.015 | 0.245 |
| 4.58 | 0.246 | 0.015 | 0.231 |
| 3.93 | 0.212 | 0.015 | 0.197 |
| 3.56 | 0.192 | 0.013 | 0.179 |
| 2.90 | 0.212 | 0.009 | 0.203 |
| 2.78 | 0.206 | 0.007 | 0.199 |
| 2.13 | 0.324 | 0.007 | 0.317 |
| 1.91 | 0.350 | 0.008 | 0.342 |
| 1.62 | 0.340 | 0.008 | 0.332 |
| 1.53 | 0.324 | 0.008 | 0.316 |
| 1.20 | 0.184 | 0.010 | 0.174 |

Valores de poder rotatorio de una disolución 0.294 M en Na_2WO_4 y $3.92 \cdot 10^{-3}$ M en D-Gluconato sódico.

Fuerza iónica 1M en NaClO_4 . $\lambda = 436$ nm.

TABLA (27)

| pH | $\hat{\alpha}_M^{436}$ | $\hat{D}(436)$ | $\hat{\alpha}_M^{365}$ | $\hat{D}(365)$ |
|-------|------------------------|----------------|------------------------|----------------|
| 11.15 | 0.008 | 0.001 | 0.026 | 0.028 |
| 10.53 | 0.034 | 0.053 | 0.078 | 0.132 |
| 10.14 | 0.059 | 0.102 | 0.121 | 0.218 |
| 9.74 | 0.074 | 0.183 | 0.145 | 0.266 |
| 8.94 | 0.084 | 0.152 | 0.173 | 0.322 |
| 8.56 | 0.098 | 0.180 | 0.195 | 0.366 |
| 8.11 | 0.116 | 0.217 | 0.229 | 0.434 |
| 7.75 | 0.127 | 0.238 | 0.246 | 0.468 |
| 7.06 | 0.130 | 0.245 | 0.265 | 0.506 |
| 6.58 | 0.134 | 0.252 | 0.275 | 0.526 |
| 6.05 | 0.133 | 0.250 | 0.273 | 0.522 |

Valores de poder rotatorio de una disolución $1.96 \cdot 10^{-3} M$ en D-Gluconato sódico y $0.882 M$ en Na_2WO_4 .

$$\hat{D} = 2\hat{\alpha}_M - \hat{\alpha}_L \quad ; \quad \hat{\alpha}_L = 0.015 \text{ (436 nm)}, 0.024 \text{ (365 nm)}.$$

Fuerza iónica $1M$ en $NaClO_4$.

TABLA (28)

| pH | $\hat{\alpha}_M^{436}$ | $\hat{D}(436)$ | $\hat{\alpha}_M^{365}$ | $\hat{D}(365)$ |
|-------|------------------------|----------------|------------------------|----------------|
| 11.71 | 0.007 | 0.031 | 0.014 | 0.069 |
| 11.21 | 0.013 | 0.070 | 0.025 | 0.146 |
| 11.12 | 0.015 | 0.083 | 0.027 | 0.156 |
| 10.67 | 0.023 | 0.135 | 0.044 | 0.269 |
| 10.18 | 0.032 | 0.198 | 0.055 | 0.343 |
| 9.93 | 0.038 | 0.235 | 0.069 | 0.436 |
| 9.79 | 0.041 | 0.257 | 0.074 | 0.473 |
| 9.39 | 0.042 | 0.263 | 0.083 | 0.528 |
| 9.33 | 0.041 | 0.261 | 0.079 | 0.507 |
| 9.14 | 0.040 | 0.253 | 0.079 | 0.507 |
| 8.85 | 0.040 | 0.252 | 0.077 | 0.490 |
| 8.79 | 0.039 | 0.249 | 0.076 | 0.482 |
| 8.36 | 0.040 | 0.251 | 0.077 | 0.490 |
| 7.82 | 0.039 | 0.248 | 0.078 | 0.495 |
| 7.56 | 0.040 | 0.250 | 0.079 | 0.502 |

Valores de poder rotatorio de una disolución 1.47 M en Na_2WO_4 y $5.88 \cdot 10^{-4}$ M en D-Gluconato sódico.

$$\hat{D} = 6.66\hat{\alpha}_M - \hat{\alpha}_L ; \quad \hat{\alpha}_L = 0.015(436 \text{ nm}), 0.024(365 \text{ nm}).$$

Fuerza iónica 1M en NaClO_4 .

do distintas concentraciones del reactivo en defecto, a fin de soslayar problemas de solubilidad, se han efectuado las oportunas correcciones para que resulten comparables. Estas correcciones se han podido efectuar en base al cumplimiento de la ley de Lambert-Beer y están referidas a la concentración de ligando utilizada en la experiencia correspondiente a una relación $|W(VI)| / |G^-| = 75$.

Como puede observarse en la curva c de la figura 27, el poder rotatorio es cero a un pH aproximado de 12, lo que nos indica que, para una relación de concentraciones $|W(VI)| / |G^-| = 2.500$, a este pH o superiores, las únicas especies estables en la disolución serán los iones gluconato y wolframato.

Cuando se acidifica esta disolución, se observa un aumento en el poder rotatorio que sólo se puede explicar admitiendo la formación de una especie compleja entre el W(VI) y el ligando orgánico. El máximo de poder rotatorio se alcanza a pH = 9,5 y, puesto que existe un exceso tan grande de iones WO_4^{2-} presentes en la disolución, podemos considerar que, para esta relación de concentraciones, todo el ligando orgánico se encuentra formando parte de esta especie compleja, que llamaremos (I), a un pH de 9,5.

Se puede afirmar además, de la comparación de las tres curvas (a), (b) y (c), que esta especie compleja, que hemos llamado (I), es relativamente débil ya que necesita grandes excesos de W(VI) para que su formación sea total.

Una vez formada esta especie (I), una mayor acidificación da lugar a una ligera disminución de poder rotatorio que nos indica su transformación en otra que llamaremos (II) y cuyo intervalo de estabilidad depende, como cabe esperar, de

la relación $|W(VI)| / |G^-|$ presente en la disolución. Para una relación $|W(VI)| / |G^-| = 75$ este intervalo está comprendido aproximadamente entre pH 5 y 7 mientras que, al aumentar la relación hasta 2.500, la estabilidad se amplía hasta pH cercano a 9.

Debido a los problemas de condensación que presenta el W(VI), aquellas series de muestras que presentan concentraciones grandes de metal no pueden llevarse a pHs inferiores a 6, ya que precipita el parawolframato sódico que es muy insoluble. Por ello sólo se ha podido estudiar, en todo el intervalo de pH, aquella serie en que $|W(VI)| / |G^-| = 75$ aunque, no obstante y como veremos más adelante, este exceso puede considerarse suficiente para la total formación de las especies complejas presentes a $pH < 7$.

Fijándonos en la curva (a) de la figura 27, observamos que una posterior acidificación de la disolución da lugar a la aparición de un mínimo a pH 3,5 y un nuevo máximo relativo a pH 1,75 que nos evidencian la existencia de dos nuevas especies complejas, a estos pHs, que nombraremos como (III) y (IV) respectivamente. La especie (IV) es la estable a pH más ácido y una disminución mayor del pH origina su descomposición en $WO_3 \cdot n H_2O$ y ácido glucónico libre, como lo demuestra la disminución acusada de poder rotatorio obtenida para pHs menores que 1,75.

Resumiendo, de la observación de las curvas de variación del poder rotatorio con el pH, podemos deducir la existencia, en exceso de W(VI), de cuatro especies complejas distintas cuya concentración relativa viene determinada por el pH del medio.

VI. EVIDENCIA DE LAS ESPECIES COMPLEJAS EN EXCESO DE LIGANDO.

VI.1. INTRODUCCION.

Como ya hemos expuesto anteriormente, los hidroxiacidos mono y dicarboxílicos que poseen una estructura que posibilita varias formas diferentes de coordinarse al metal, pueden formar complejos distintos, dependiendo de la relación metal/ligando presente en la disolución.

Puesto que el ácido glucónico, con cinco grupos alcohólicos y un grupo ácido, forma parte en principio de este grupo de ligandos, con distintas posibilidades de coordinación al metal, debemos tener en cuenta la probabilidad existente de que la variación del reactivo en exceso origine la formación de especies complejas distintas a las que se forman en exceso de W(VI). Por éello se hace necesario el realizar un estudio en exceso de ligando igual al que se hizo en exceso de metal, a fin de poder confirmar o no este extremo.

VI.2. ESTUDIO POLARIMETRICO.

VI.2.1. Experimental:

Las muestras se prepararon de forma que mantuviesen una relación $|\text{NaG}| / |\text{W(VI)}|$ constante e igual a 100. Simultáneamente, se preparó también una serie de blancos de gluconato sódico de la misma concentración pero exentos de W(VI).

Las concentraciones de reactivos en cada muestra son las que se indican en la Tabla 30 y, en todas las muestras, se mantuvo la fuerza iónica constante e igual a 1M en NaClO_4 , habiéndose ajustado el pH por adición de cantidades variables de HClO_4 y/o NaOH .

V.2.2. Resultados y discusión:

En la figura 28, la curva (a) muestra la variación de poder rotatorio obtenida al variar el pH de una disolución 0,392M de ligando libre exenta de Na_2WO_4 (Tabla 29). De esta curva se infiere que, por encima de pH 4,5 el poder rotatorio es prácticamente independiente del pH, excepto a valores muy básicos, mientras que por debajo de este pH se produce una disminución de poder rotatorio de pendiente muy acusada.

En la curva (b) de la figura 28 se representa la variación de poder rotatorio obtenida en presencia de un defecto de Na_2WO_4 ($\text{GNa} / \text{W(VI)} = 100$), Tabla 30. Como puede observarse, la adición de este reactivo a la disolución de gluconato sódico da lugar a una curva, de variación del poder rotatorio con el pH, distinta a la obtenida para el ligando libre para pHs inferiores a 12, lo que prueba la formación de especies complejas entre este ligando orgánico y los iones WO_4^{2-} , o alguna otra especie más condensada derivada de los mismos. A $\text{pH} > 12$, la presencia de Na_2WO_4 no altera el poder rotatorio de la disolución de gluconato sódico y, por tanto, se puede suponer que por encima de este pH los únicos iones estables son los iones WO_4^{2-} y gluconato libre.

Figura 28

Exceso de ligando

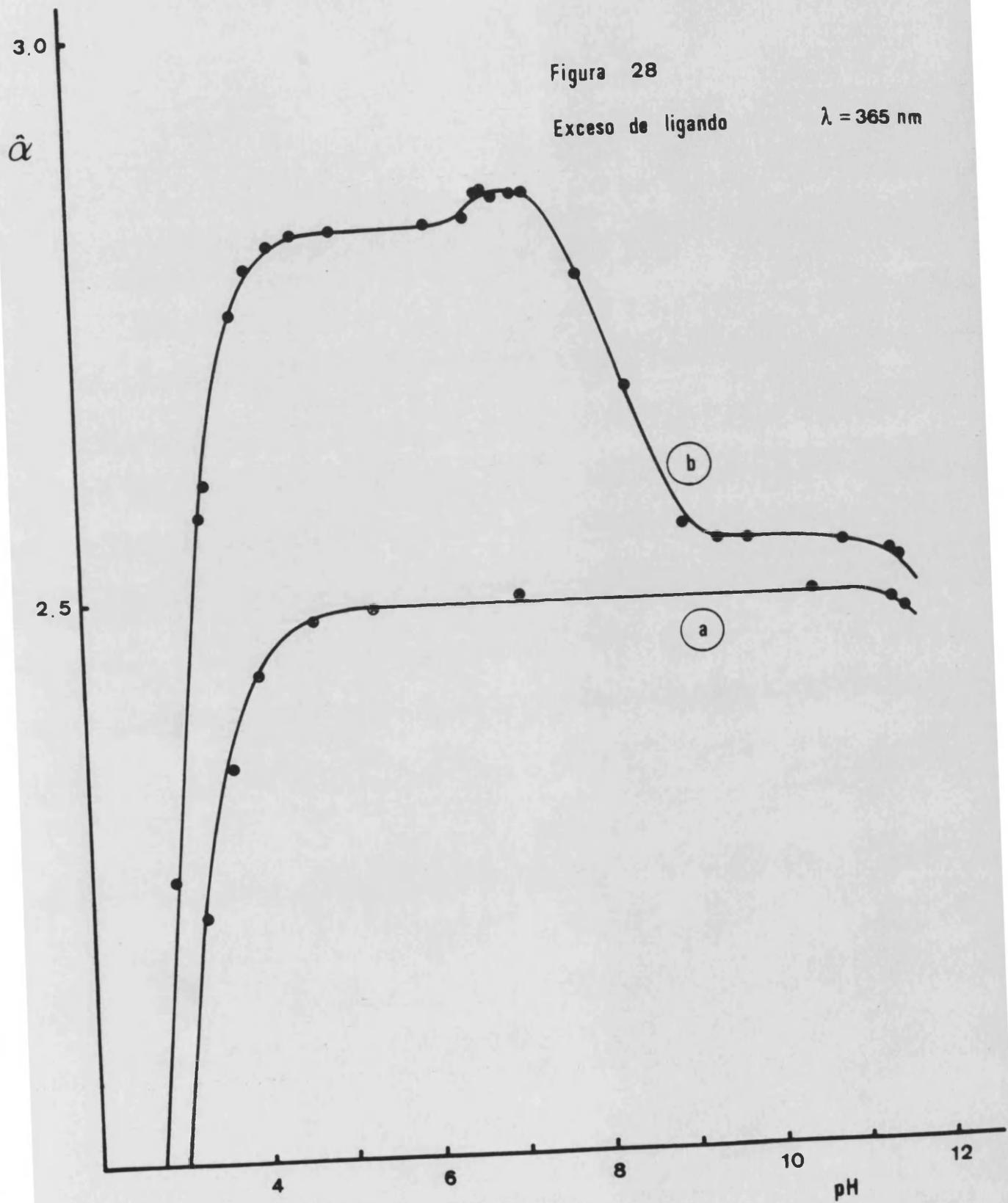
 $\lambda = 365 \text{ nm}$ 

TABLA (29)

| <u>pH</u> | <u>$\hat{\alpha}$</u> | <u>pH</u> | <u>$\hat{\alpha}$</u> |
|-----------|----------------------------------|-----------|----------------------------------|
| 0.55 | 2.641 | 4.05 | 2.433 |
| 1.70 | 1.626 | 4.69 | 2.480 |
| 1.87 | 1.061 | 5.41 | 2.480 |
| 2.14 | 1.246 | 7.09 | 2.500 |
| 2.96 | 1.914 | 10.48 | 2.492 |
| 3.35 | 2.218 | 11.40 | 2.482 |
| 3.73 | 2.351 | 11.57 | 2.472 |

Valores de poder rotatorio de una disolución 0.392 M en D-Gluconato sódico en función del pH.

Fuerza iónica 1 M en NaClO_4 . $\lambda = 365 \text{ nm}$.



TABLA (30)

| <u>pH</u> | <u>α</u> | <u>pH</u> | <u>α</u> |
|-----------|----------------------------|-----------|----------------------------|
| 1.18 | 2.530 | 6.63 | 2.830 |
| 1.75 | 2.011 | 6.78 | 2.855 |
| 1.98 | 1.516 | 6.82 | 2.858 |
| 2.13 | 1.592 | 6.90 | 2.848 |
| 2.59 | 1.914 | 7.17 | 2.850 |
| 2.96 | 2.256 | 7.37 | 2.850 |
| 3.39 | 2.579 | 7.90 | 2.779 |
| 3.48 | 2.605 | 8.40 | 2.681 |
| 3.85 | 2.755 | 8.95 | 2.545 |
| 4.06 | 2.794 | 9.74 | 2.545 |
| 4.27 | 2.818 | 10.85 | 2.540 |
| 4.61 | 2.819 | 11.42 | 2.530 |
| 5.02 | 2.825 | 11.50 | 2.519 |
| 6.15 | 2.830 | | |

Valores de poder rotatorio de una disolución 0,392 M en D-Gluconato sódico y $3.92 \cdot 10^{-2}$ M en Na_2WO_4 . $\lambda = 365$ nm.

A pHs inferiores a 12, la curva (b) muestra la variación de poder rotatorio debida a las especies complejas que se forman y al exceso de ligando presente. Debido a que el poder rotatorio específico de las especies complejas que se forman es muy superior al del ligando libre, y teniendo en cuenta que éste se encuentra en un exceso tan grande que se puede suponer constante, la diferencia entre las curvas (a) y (b) se puede atribuir exclusivamente a la variación de poder rotatorio con el pH de las especies complejas formadas.

En la figura 29 se representa esta curva diferencia y en ella se pueden apreciar cinco zonas bien definidas que indican la formación de tres especies complejas distintas, dependiendo del pH de la disolución. Por debajo de pH 12, el poder rotatorio comienza a incrementarse, alcanzando un máximo relativo entre pH 9,25 y 11, todo lo cual implica la formación de una especie compleja que denominaremos V, teniendo presente la nomenclatura utilizada para designar a las especies complejas encontradas en exceso de W(VI).

Cuando se incrementa la acidez del medio, por debajo de $\text{pH} = 9,25$, se observa que el poder rotatorio crece hasta alcanzar un máximo relativo a $\text{pH} = 7,25$ lo que nos indica la transformación de la especie V en otra VI estable a dicho pH. El valor alcanzado, en la variación de poder rotatorio para la especie VI, disminuye cuando se continua acidificando, hasta alcanzar un mínimo relativo a $\text{pH} = 6$ cuyo valor se mantiene hasta un pH aproximado de 5. Esta disminución de poder rotatorio se atribuye a la transformación de la especie VI en otra distinta que llamaremos VII.

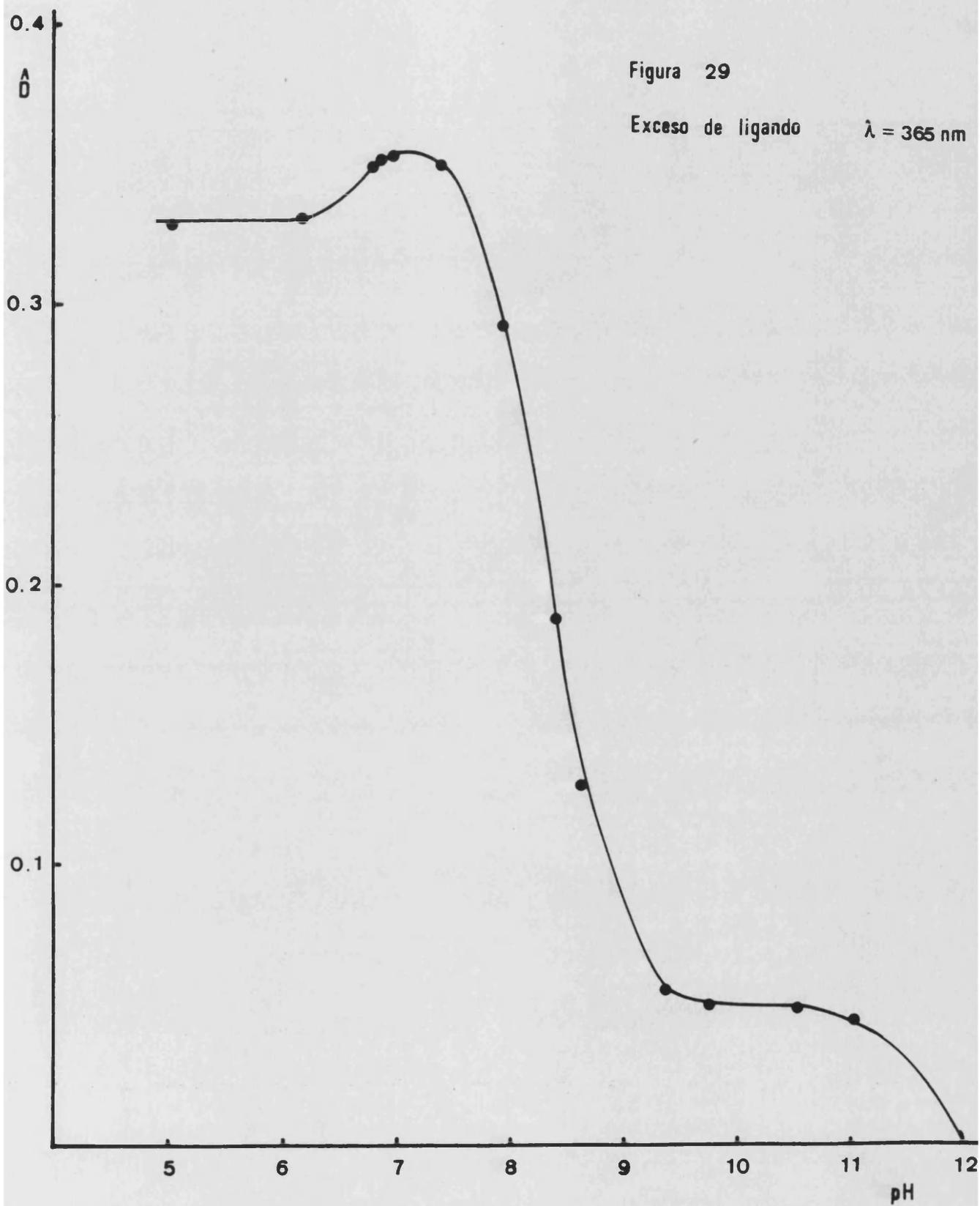


TABLA (31)

| pH | $\hat{\alpha}_M$ | $\hat{\alpha}_L$ | \hat{D} |
|-------------|------------------|------------------|-----------|
| 11.00 | 2.540 | 2.490 | 0.050 |
| 10.50 | 2.540 | 2.490 | 0.050 |
| 9.74 | 2.540 | 2.490 | 0.050 |
| 9.40 | 2.540 | 2.490 | 0.050 |
| 9.00 | 2.555 | 2.490 | 0.065 |
| 8.60 | 2.625 | 2.490 | 0.135 |
| 8.40 | 2.675 | 2.490 | 0.185 |
| 7.90 | 2.779 | 2.490 | 0.289 |
| 7.37 | 2.850 | 2.490 | 0.360 |
| 7.00 | 2.855 | 2.490 | 0.365 |
| 6.82 | 2.855 | 2.490 | 0.365 |
| 6.78 | 2.853 | 2.490 | 0.363 |
| 6.63 | 2.830 | 2.490 | 0.340 |
| 6.15 | 2.830 | 2.490 | 0.340 |
| 5.02 | 2.825 | 2.490 | 0.335 |

Incremento observado en el poder rotatorio de una disolución 0.392 M en D-Gluconato sódico cuando $|\text{NaG}|/|\text{W(VI)}| = 100$.
 Fuerza iónica 1 M en NaClO_4 . $\lambda = 365$ nm.

De lo dicho hasta ahora puede afirmarse la existencia de, al menos, tres especies complejas mientras que a pHs inferiores a 5 no se puede llegar a ninguna conclusión debido a que el gluconato sufre una variación muy brusca de poder rotatorio a pHs próximos al pK_a del ácido. Este hecho nos impide calcular, con la suficiente precisión, los incrementos debidos a las especies complejas ya que pequeñas variaciones en el pH producen grandes variaciones de poder rotatorio, lo que da lugar a un gran error en el cálculo de las diferencias.

Por este motivo se hace necesario completar el estudio con la medida de alguna otra propiedad física que nos proporcione información sobre el comportamiento del sistema a pHs ácidos. La segunda propiedad física escogida para este estudio es la absorbancia, en la región ultravioleta del espectro, ya que la posibilidad que presenta, en la variación de la longitud de onda, permite disminuir la pendiente a que da lugar la protonación del ión gluconato.

III.3. ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO.

III.3.1. Experimental:

Las muestras se prepararon de forma que la relación $|G^-|/|W(VI)|$ se mantuviese constante e igual a 50, siendo las concentraciones de reactivos en cada muestra las que se indican en la Tabla 34. Simultáneamente, se prepararon series de blancos de Na_2WO_4 y de gluconato sódico con las mismas concentraciones. El pH de las tres series se ajustó añadiendo cantidades variables de $HClO_4$ y/o $NaOH$ hasta el valor deseado. La fuerza iónica se mantuvo constante e igual a 0,6 M en $NaClO_4$. Todas las medidas se efectuaron en un espectrofotómetro ultravioleta-visible Pye -Unicam SP8-100, con cubetas de cuarzo de 0,1 cm. de espesor y utilizando como referencia una disolución de $NaClO_4$ 0,6M.

TABLA (32)

| pH | A | pH | A |
|------|-------|-------|-------|
| 0.24 | 0.840 | 3.60 | 0.264 |
| 0.66 | 0.832 | 4.12 | 0.180 |
| 0.81 | 0.855 | 4.64 | 0.137 |
| 0.82 | 0.813 | 5.23 | 0.119 |
| 1.15 | 0.801 | 5.77 | 0.135 |
| 1.49 | 0.745 | 6.76 | 0.127 |
| 1.66 | 0.734 | 8.57 | 0.121 |
| 2.08 | 0.682 | 10.24 | 0.112 |
| 2.09 | 0.670 | 11.39 | 0.169 |
| 2.55 | 0.594 | 11.94 | 0.409 |
| 3.11 | 0.405 | | |

Valores de absorbancia de una disolución 0.2 M en Glucosato sódico en función del pH. $\lambda = 230$ nm.

TABLA (33)

| pH | A | pH | A |
|------|-------|-------|-------|
| 0.52 | 1.489 | 4.81 | 1.068 |
| 1.07 | 1.375 | 4.96 | 1.057 |
| 1.54 | 1.379 | 5.32 | 0.892 |
| 2.16 | 1.368 | 7.41 | 0.036 |
| 3.15 | 1.356 | 8.86 | 0.037 |
| 4.52 | 1.212 | 10.49 | 0.032 |
| 4.72 | 1.131 | 11.37 | 0.035 |

Valores de absorbancia de una disolución $4 \cdot 10^{-3}$ M en Na_2WO_4 en función del pH. $\lambda = 230$ nm.

TABLA (34)

| pH | A | pH | A |
|------|-------|-------|-------|
| 0.25 | 2.102 | 6.08 | 1.508 |
| 0.48 | 2.113 | 6.62 | 1.550 |
| 1.03 | 2.122 | 6.79 | 1.575 |
| 1.57 | 2.031 | 6.99 | 1.592 |
| 2.05 | 1.968 | 7.54 | 1.570 |
| 2.53 | 1.943 | 8.03 | 1.331 |
| 3.10 | 1.775 | 8.81 | 0.719 |
| 3.60 | 1.632 | 9.24 | 0.530 |
| 4.12 | 1.576 | 10.65 | 0.432 |
| 4.63 | 1.487 | 11.64 | 0.579 |
| 5.15 | 1.506 | 12.05 | 1.829 |
| 5.59 | 1.524 | | |

Valores de absorbancia de una disolución 0.2 M en Glucinato sódico y $4 \cdot 10^{-3}$ M en Na_2WO_4 en función del pH.

$\lambda = 230$ nm.

III.3.2. Resultados y discusión.

Los valores medidos para la variación de absorbancia de una disolución 0,2 M en gluconato sódico (Tabla 32), se muestran en la figura 30 a 230 nm (curva b). La adición de Na_2WO_4 , de forma que la relación $|\text{G}^-|/|\text{W(VI)}|$ se mantuviese constante e igual a 50, modifica totalmente la forma de la curva de manera que la variación de absorbancia medida para las muestras (curva a) es completamente distinta a la de los reactivos en estado libre (curvas b y c) lo que proporciona evidencia indiscutible acerca de la formación de especies complejas.

Dado que el gran exceso de ligando utilizado permite suponer que todo el W(VI) se encuentra coordinado, la diferencia entre los valores de absorbancia de la muestra y la debida al gluconato libre nos muestra la variación de absorbancia causada por las especies complejas formadas que es la que se encuentra representada en la figura 31.

Si se observa detenidamente esta curva, y se compara con la variación del poder rotatorio, se pone de manifiesto la semejanza existente a $\text{pH} > 5$ entre las dos curvas en cuanto al número de especies complejas y sus intervalos de existencia.

Puede verse que a $\text{pH} > 12$ no hay interacción entre el metal y el ligando. Al disminuir el pH la absorbancia aumenta y dicho aumento presenta un punto de inflexión a un pH aproximado de 10 que correspondería a la formación de la especie compleja que hemos denominado V con anterioridad.

Al acidificar esta especie se produce un nuevo aumento en la absorbancia hasta alcanzar un máximo a un pH aproximado de 7 a lo que nos indica la máxima formación, a dicho pH, de la especie compleja que hemos denominado VI.

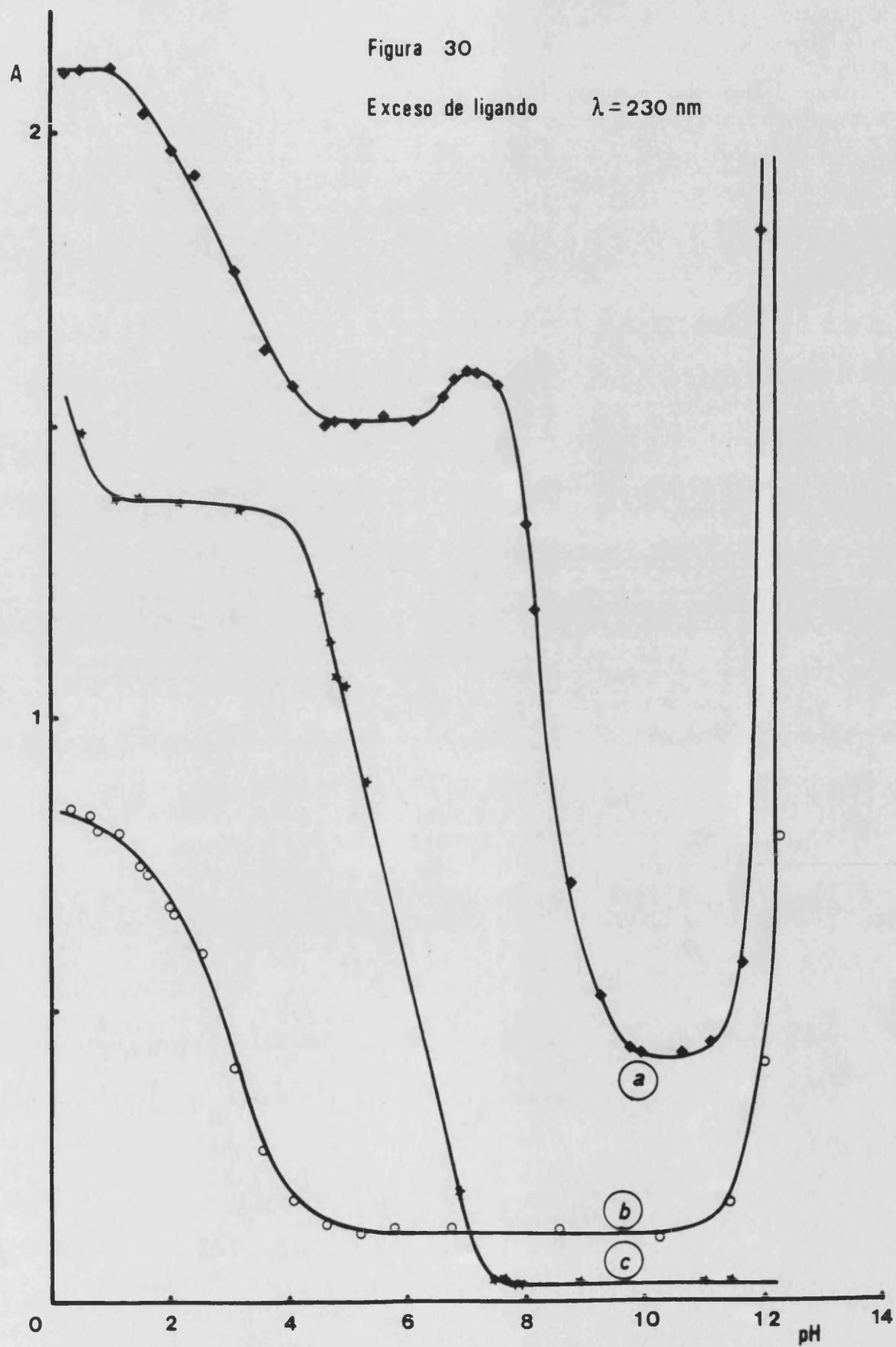
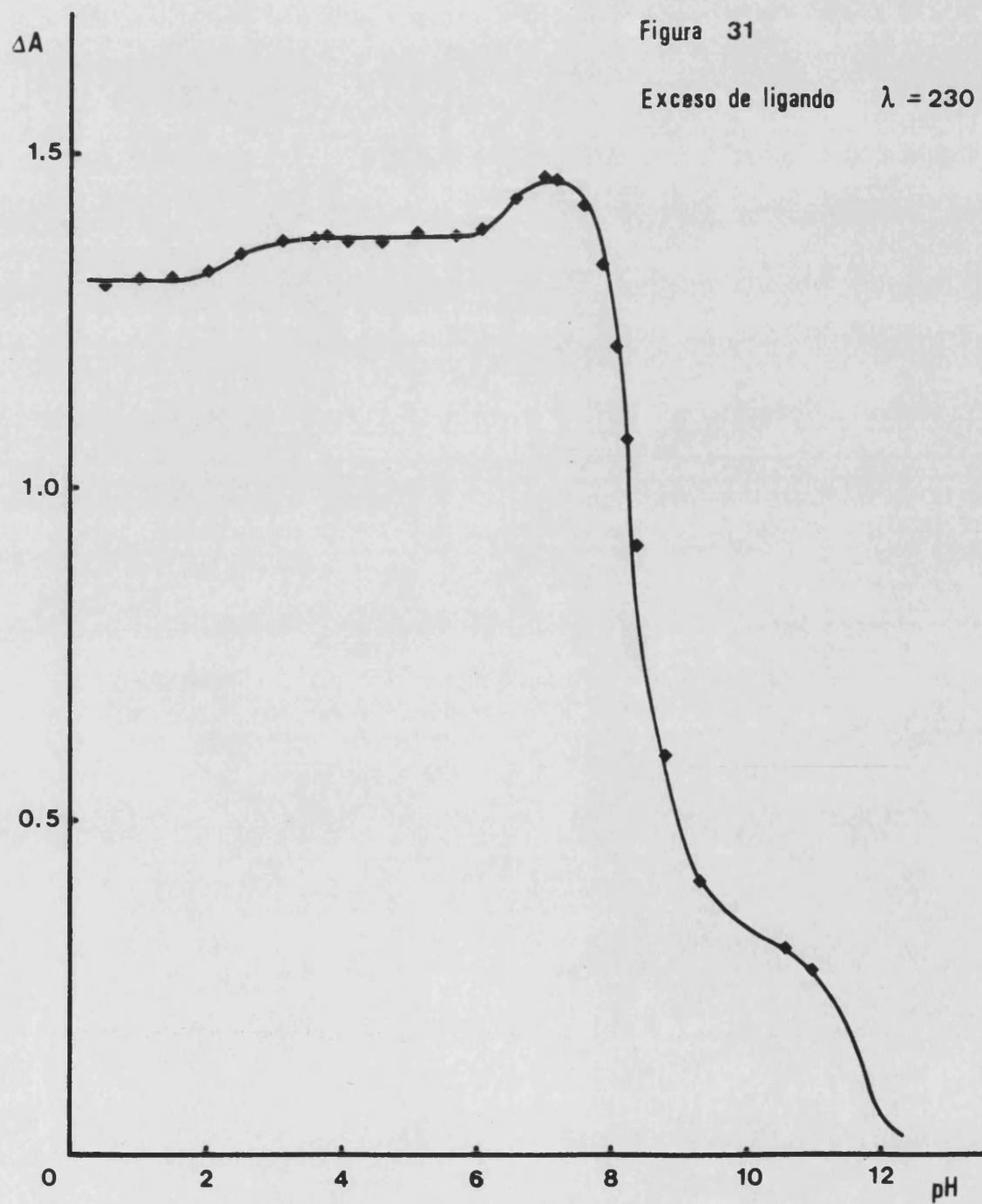


TABLA (35)

| pH | A_M | A_L | ΔA |
|-------|-------|-------|------------|
| 0.50 | 2.105 | 0.820 | 1.285 |
| 1.00 | 2.100 | 0.790 | 1.310 |
| 1.50 | 2.075 | 0.760 | 1.315 |
| 2.05 | 2.035 | 0.705 | 1.330 |
| 2.53 | 1.943 | 0.594 | 1.349 |
| 3.10 | 1.775 | 0.405 | 1.370 |
| 3.60 | 1.632 | 0.264 | 1.368 |
| 4.12 | 1.545 | 0.180 | 1.365 |
| 4.63 | 1.500 | 0.137 | 1.363 |
| 5.15 | 1.506 | 1.120 | 1.386 |
| 5.59 | 1.500 | 0.120 | 1.380 |
| 6.08 | 1.508 | 0.120 | 1.388 |
| 6.62 | 1.550 | 0.120 | 1.430 |
| 6.99 | 1.592 | 0.120 | 1.472 |
| 7.22 | 1.580 | 0.120 | 1.460 |
| 7.55 | 1.531 | 0.120 | 1.421 |
| 7.80 | 1.447 | 0.120 | 1.327 |
| 8.03 | 1.331 | 0.120 | 1.212 |
| 8.40 | 1.030 | 0.120 | 0.910 |
| 8.81 | 0.719 | 0.120 | 0.599 |
| 9.24 | 0.530 | 0.120 | 0.410 |
| 10.65 | 0.432 | 0.120 | 0.312 |
| 11.00 | 0.425 | 0.510 | 0.275 |

Incremento en la absorbancia observado para una disolución 0.2 M en Gluconato sódico cuando $|NaG|/|W(VI)| = 50$
 $\lambda = 230 \text{ nm.}$



A partir de este punto, un descenso en el pH produce un descenso en la absorbancia lo que nos indica la transformación de la especie VI en una nueva especie compleja VII estable entre pH 5,75 y 3,5 aproximadamente.

Estas tres especies complejas son comparables, en sus intervalos de existencia, con las que se evidenciaban a partir de la variación de poder rotatorio, pero la curva de absorbancia nos completa el conocimiento del sistema a pHs más ácidos ya que muestra la formación de una cuarta especie compleja a estos pHs que llamaremos VIII y que se traduce en un nuevo descenso de la absorbancia.

Esta especie más ácida no puede, en principio, compararse con la que se forma en exceso de W(VI), en el mismo intervalo de pH, debido a la gran absorbancia que presentan las especies condensadas del W(VI) a pHs ácidos y que no permite la obtención de una curva general, de variación de la absorbancia con el pH, en exceso de metal similar a las obtenidas polarimétricamente.

Como resumen podemos decir que las dos técnicas empleadas en el estudio del sistema, en exceso de ácido glucónico, muestran la formación de cuatro especies complejas cuyas características no son, en principio, coincidentes con las de las complejas observadas en exceso de metal, circunstancia ésta que no aparecía reseñada en ninguna de las referencias bibliográficas publicadas con anterioridad sobre el sistema objeto de nuestro estudio y que clarifica grandemente el origen de las contradicciones observadas entre los distintos autores.

VII. ESTEQUIOMETRIA DE LAS ESPECIES COMPLEJAS QUE SE FORMAN EN EXCESO DE METAL.

VII .1. INTRODUCCION.

Las curvas de variación del poder rotatorio con el pH de una disolución conteniendo un exceso elevado de Na_2WO_4 revela, como hemos expuesto anteriormente, la formación de cuatro especies complejas distintas, dependiendo su concentración relativa del pH de la disolución. De acuerdo con esta curva, al pH donde se obtienen los distintos puntos singulares, se puede admitir tal como se ha comentado con anterioridad que, dado el gran exceso de Na_2WO_4 presente en la disolución, todo el ligando orgánico se encuentra coordinado al metal y formando parte de una sola especie compleja.

Para deducir su estequiometría, grado de condensación y constante de estabilidad condicional (pH-dependiente), dado que los métodos que vamos a utilizar requieren que sólo se forma una especie compleja, será necesario que el pH permanezca constante e igual al pH donde, en la curva de valoración polarimétrica, se apreciaba una máxima concentración de la especie cuya estequiometría se desea calcular (punto singular).

Por otra parte y puesto que los resultados anteriormente reseñados indican que, en exceso de W(VI), se forman especies complejas diferentes de las que se forman en exceso de ligando orgánico es necesario, además de mantener constante el pH, que a lo largo de toda la experiencia exista una concentración de W(VI) libre lo suficientemente elevada como para asegurar que no pueden existir mezclas de especies complejas. Esta última consideración implica que, lógicamente, los métodos estequiométricos más tradicionales como son el método de Job o

el de razones molares no sean aplicables. Para este tipo de sistemas se hace imprescindible, por tanto, emplear nuevos métodos entre los que cabe destacar las generalizaciones al método de Asmus y al método de razones molares, cuyos fundamentos han sido expuestos con anterioridad en el apartado II.3.2.

VII.2. ESTEQUIOMETRIA DE LA ESPECIE (I).

El estudio de la curva general en exceso de metal nos ha indicado que la especie compleja, que hemos llamado (I), es una especie débil cuya formación requiere la presencia en disolución de grandes excesos de metal. Asimismo, las curvas b, y c, de la figura 27 nos sitúan en torno a 9,5 el pH óptimo de formación de esta especie y es este valor el que hemos escogido para la realización de la experiencia que nos determinará la estequiometría de la especie (I).

Experimental.

La experiencia básica, para la aplicación de los métodos estequiométricos anteriormente mencionados, es la obtención de una curva de saturación en la que se mantiene constante la concentración del reactivo en defecto, mientras que la del reactivo que se desea esté presente en exceso se hace variar en el intervalo más amplio posible.

Para ello se prepararon las muestras mezclando un volumen constante de una disolución stock del reactivo en defecto y volúmenes crecientes del reactivo en exceso. La fuerza iónica se mantuvo constante e igual a 1M en NaClO_4 y el pH se ajustó al valor deseado mediante la adición de cantidades variables de HClO_4 y/o NaOH.



Figura 32

pH = 9.5 $\lambda = 365 \text{ nm}$

$[\text{NaG}] = 1.96 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

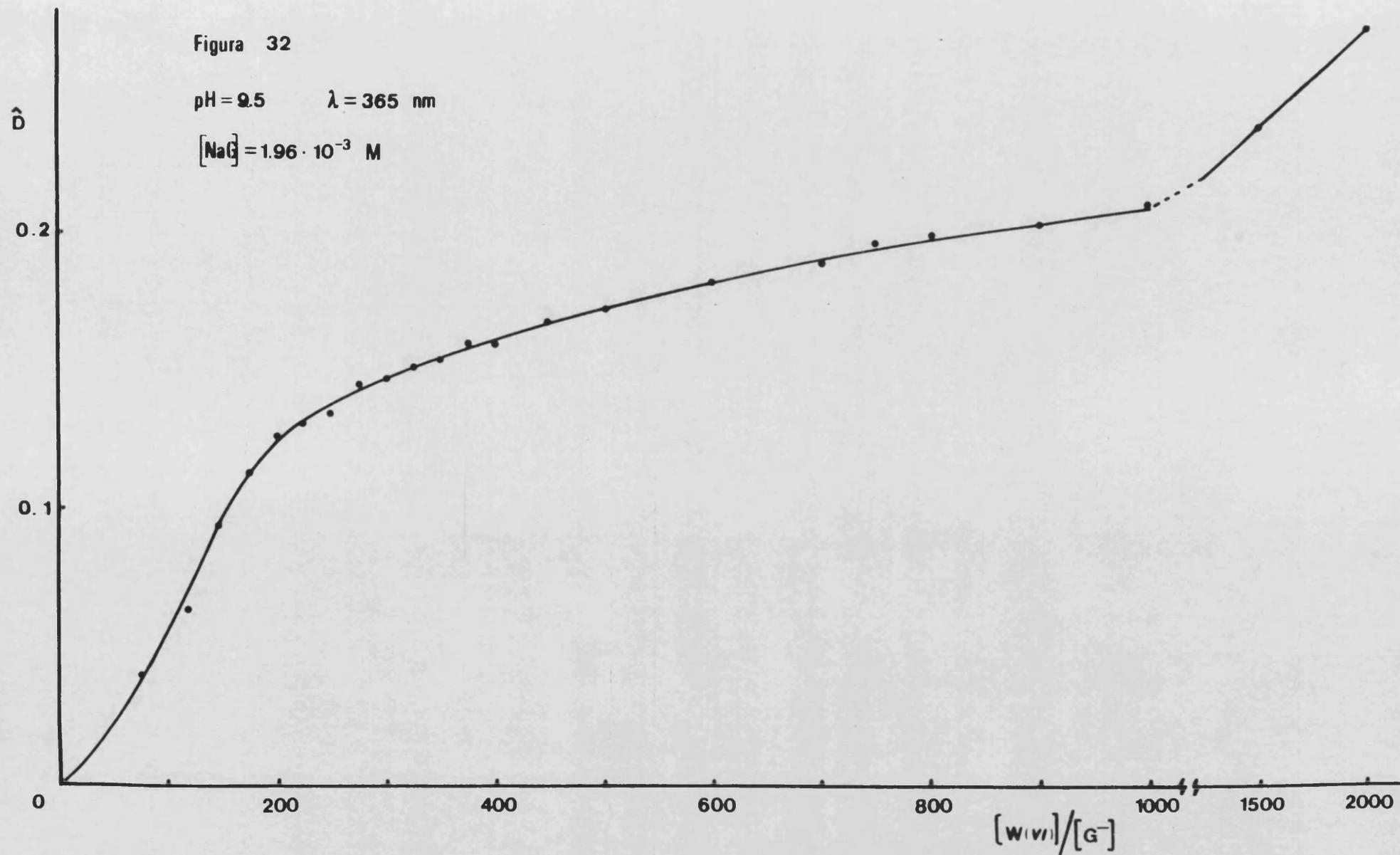


TABLA (36)

| $ W(VI) / G^- $ | $ W(VI) $ | $\hat{\alpha}_M$ | \hat{D} |
|-------------------|-----------|------------------|-----------|
| 25 | 0.049 | 0.017 | 0.009 |
| 50 | 0.098 | 0.044 | 0.036 |
| 75 | 0.147 | 0.048 | 0.040 |
| 100 | 0.196 | 0.091 | 0.083 |
| 125 | 0.245 | 0.072 | 0.064 |
| 150 | 0.294 | 0.102 | 0.094 |
| 175 | 0.343 | 0.121 | 0.113 |
| 200 | 0.392 | 0.135 | 0.127 |
| 225 | 0.441 | 0.138 | 0.130 |
| 250 | 0.490 | 0.141 | 0.133 |
| 275 | 0.539 | 0.155 | 0.147 |
| 300 | 0.588 | 0.155 | 0.147 |
| 325 | 0.637 | 0.159 | 0.151 |
| 350 | 0.686 | 0.161 | 0.153 |
| 375 | 0.735 | 0.169 | 0.161 |
| 400 | 0.784 | 0.167 | 0.159 |
| 450 | 0.882 | 0.176 | 0.168 |
| 500 | 0.980 | 0.178 | 0.170 |
| 600 | 1.176 | 0.190 | 0.182 |
| 700 | 1.372 | 0.196 | 0.188 |
| 750 | 1.470 | 0.206 | 0.198 |
| 800 | 0.627 | 0.082 | 0.199* |
| 900 | 0.706 | 0.084 | 0.202* |
| 1000 | 0.787 | 0.088 | 0.211* |
| 1500 | 1.176 | 0.098 | 0.237* |
| 2000 | 1.568 | 0.112 | 0.273* |

pH = 9.50 ; $\lambda = 365 \text{ nm}$; $|NaG| = 1.96 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $\hat{\alpha}_L = 0.008$

Las muestras (*) se prepararon con $|NaG| = 7.84 \cdot 10^{-4} \text{ M}$,
y los valores calculados $\hat{D}^* = 2.5\hat{\alpha}_M - \hat{\alpha}_L$. $V_T = 25 \text{ ml}$.

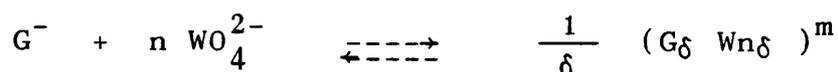
Resultados y discusión.

En la figura 32 se representa la curva de saturación obtenida a pH = 9,5 y a 365 nm.; para una concentración constante de gluconato sódico y una relación $|W(VI)|/|NaG|$ que varía entre 25 y 2.500.

Como puede verse, el aumento en la concentración de uno de los reactivos se traduce en un aumento de la propiedad física medida, que está directamente relacionada con la concentración de la especie compleja formada, alcanzándose un valor máximo cuando todo el reactivo en defecto se encuentre totalmente coordinado.

En nuestro caso no se ha podido llegar a dicho máximo que se traduce en una constancia de la propiedad física medida, a pesar de los grandes excesos de reactivo empleados lo cual nos proporciona una nueva indicación acerca de la baja estabilidad de esta especie compleja. No obstante, la modificación del método de Asmus que vamos a aplicar para el cálculo de la estequiometría no precisa de este dato sino que el mismo método estequiométrico nos proporciona el valor límite teórico.

El cálculo de la estequiometría mediante este método se realiza suponiendo un equilibrio de formación del tipo:



Aunque los fundamentos del método ya se han expuesto con anterioridad, recordemos que la representación de $\frac{\hat{D}^{1/\delta}}{V^n}$ frente a \hat{D} (donde δ es el grado de condensación del complejo respecto del reactivo en defecto, V es el volumen añadido del reactivo en exceso y \hat{D} es el incremento de poder rotatorio debido al complejo formado) dará una línea recta sólo

TABLA (37)

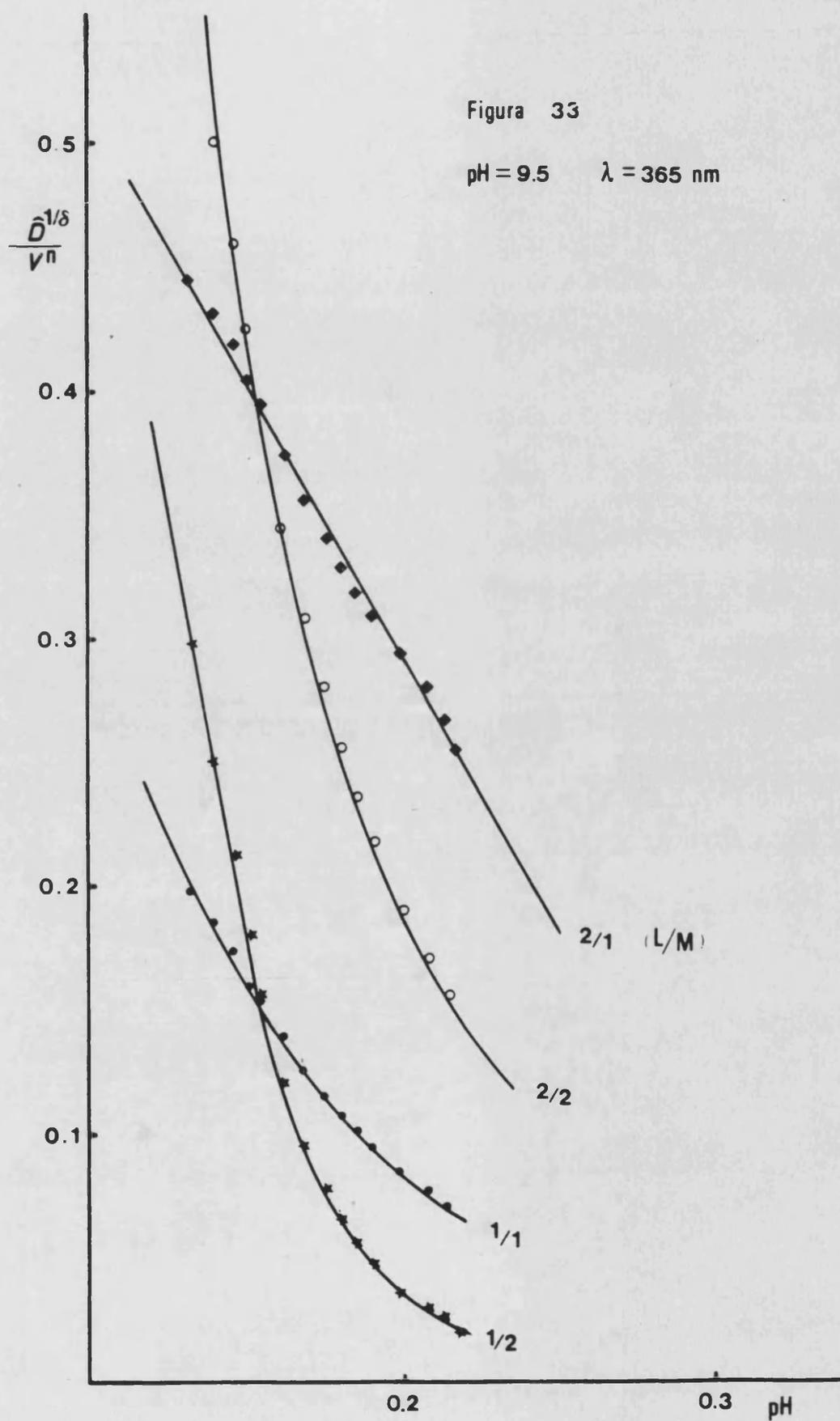
| $ W(VI) / G^- $ | V_G (cc) | \hat{D} | \hat{D}/V | $(\hat{D}/V)^{1/2}$ | $\hat{D}^{1/2}/V$ | \hat{D}/V^2 |
|-------------------|------------|-----------|-------------|---------------------|-------------------|---------------|
| 200 | 0.66 | 0.132 | 0.198 | 0.445 | 0.545 | 0.297 |
| 225 | 0.75 | 0.140 | 0.186 | 0.432 | 0.499 | 0.249 |
| 250 | 0.83 | 0.147 | 0.176 | 0.420 | 0.460 | 0.212 |
| 275 | 0.92 | 0.151 | 0.165 | 0.406 | 0.424 | 0.180 |
| 300 | 1.00 | 0.155 | 0.155 | 0.394 | 0.394 | 0.155 |
| 350 | 1.16 | 0.162 | 0.139 | 0.372 | 0.345 | 0.119 |
| 400 | 1.33 | 0.168 | 0.126 | 0.355 | 0.307 | 0.095 |
| 450 | 1.50 | 0.175 | 0.116 | 0.341 | 0.279 | 0.078 |
| 500 | 1.67 | 0.180 | 0.108 | 0.328 | 0.255 | 0.065 |
| 550 | 1.83 | 0.185 | 0.101 | 0.317 | 0.235 | 0.055 |
| 600 | 2.00 | 0.190 | 0.095 | 0.308 | 0.217 | 0.048 |
| 700 | 2.33 | 0.199 | 0.085 | 0.292 | 0.191 | 0.036 |
| 800 | 2.67 | 0.208 | 0.078 | 0.279 | 0.171 | 0.029 |
| 900 | 3.00 | 0.214 | 0.071 | 0.267 | 0.154 | 0.024 |
| 1000 | 3.33 | 0.217 | 0.065 | 0.255 | 0.140 | 0.019 |

pH = 9.50

$V_T = 25$ ml

$\lambda = 365$ nm

$|NaG| = 1.96 \cdot 10^{-3}$ M

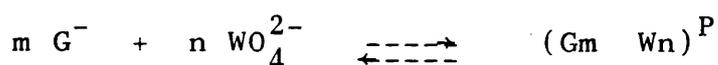


cuando δ y $n\delta$ sean los coeficientes estequiométricos reales del complejo.

En la Tabla 37 se encuentran recogidos los valores calculados de $\frac{\hat{D}^{1/\delta}}{v^n}$ para distintos valores de δ y n . La representación de dichos valores frente a D , figura 33, pone en evidencia que la única representación recta se obtiene cuando $\delta = 2$ y $n = 1/2$, lo que indica que se trata de una especie $(G_2 W_1)^m$ es decir, de estequiometría 1/2 (metal/ligando) y monómera. Su poder rotatorio específico, obtenido del valor de la abcisa en el origen, es de 355.8 grados/mol.l⁻¹.

Este valor del poder rotatorio específico puede utilizarse para comprobar el resultado anterior mediante el método generalizado de razones molares.

Recordemos que este método se basaba en un equilibrio del tipo:



donde m y n son los coeficientes estequiométricos.

Tal como se indicó al exponer los fundamentos del método, la función:

$$K^* = \frac{C_B^0 (x) - \frac{n}{m} C_A^0 x}{|x/m(1-x)^m|^{1/n}}$$

nos dará un valor constante, solo cuando los valores de m y n sean los de los coeficientes estequiométricos reales. En dicha función C_A^0 y C_B^0 son las concentraciones iniciales de los reactivos en defecto y en exceso presentes en cada punto de la curva de saturación y x un factor proporcional a la concentra

TABLA (38)

| x | \hat{D} | $ W(VI) / G^- $ | C_B | $K_{1/2}^*$ | $K_{2/1}^*$ | $K_{3/1}^*$ |
|------|-----------|-------------------|---------------|-------------|-------------|-------------|
| 0.25 | 0.087 | 135 | 0.265 (mol/l) | 0.4573 | 1.1914 | 1.3405 |
| 0.30 | 0.105 | 163 | 0.319 | 0.4855 | 1.0412 | 1.0940 |
| 0.40 | 0.139 | 265 | 0.519 | 0.6342 | 0.9342 | 0.8410 |
| 0.50 | 0.174 | 520 | 1.019 | 1.0182 | 1.0182 | 0.7640 |
| 0.60 | 0.209 | 950 | 1.862 | 1.5185 | 0.9927 | 0.5960 |
| 0.65 | 0.226 | 1400 | 2.744 | 2.0116 | 1.0340 | 0.5480 |

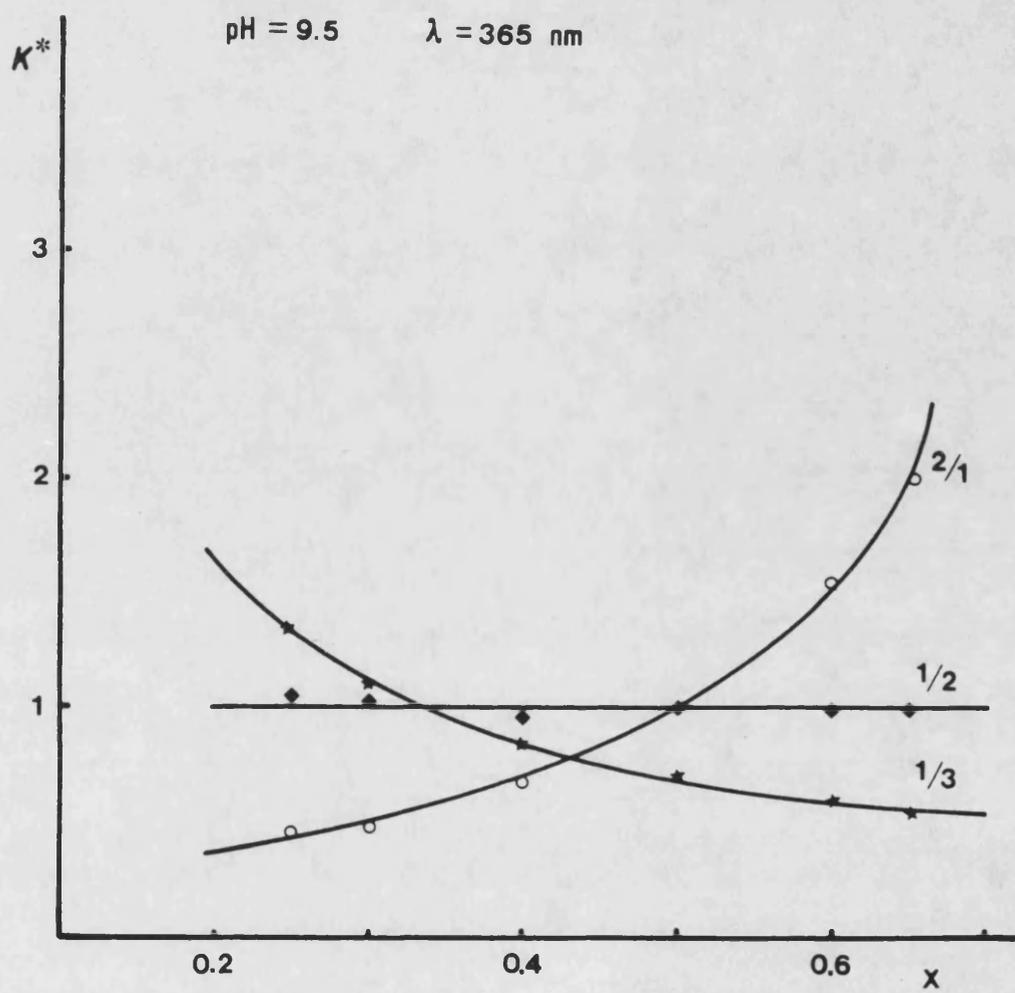
pH = 9.50

$\lambda = 365 \text{ nm}$

$\hat{D}_{Lim} = 0.349$

$C_A^0 = 1.96 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

Figura 34

pH = 9.5 $\lambda = 365 \text{ nm}$ 

ción de complejo formado, en cada punto de la curva de saturación, calculado a partir del valor máximo teórico de la propiedad física y del valor medido en cada punto ($x = \hat{D} / \hat{D}_{\max}$ de forma que $0 \leq x \leq 1$).

Los valores calculados de K^* , para distintos valores de la fracción del máximo x , se encuentran recogidos en la Tabla 38 para distintos valores supuestos de los coeficientes m y n .

La representación gráfica de K^* frente a x (figura 34) nos indica que únicamente cuando $m = 1$ y $n = 2$, K^* es una verdadera constante (recta de pendiente cero), confirmando-se pues que la especie (I) presenta estequiometría 2/1 (metal/ligando).

VII.3. ESTEQUIOMETRIA DE LA ESPECIE (II).

La especie compleja que hemos denominado (II) es, de acuerdo con la curva general, una especie dextrógira estable entre pH 5 y 6,5.

La obtención de la curva de saturación se realizó según el procedimiento experimental descrito en el apartado anterior y el resultado obtenido a pH = 6.0 se muestra en la figura 35.

Como puede verse en esta curva, la constancia en la magnitud física medida se alcanza rápidamente, siendo esto una prueba de que el complejo se forma casi totalmente para una relación $|W(VI)| / |G^-|$ cercana a la estequiométrica. Dado que los métodos estequiométricos utilizados requieren el aporte de datos, acerca de la variación de la propiedad física medida con la concentración de ligando en exceso y puesto que, como hemos

Figura 35

pH = 6 $\lambda = 365 \text{ nm}$

$[\text{NaG}] = 7.84 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

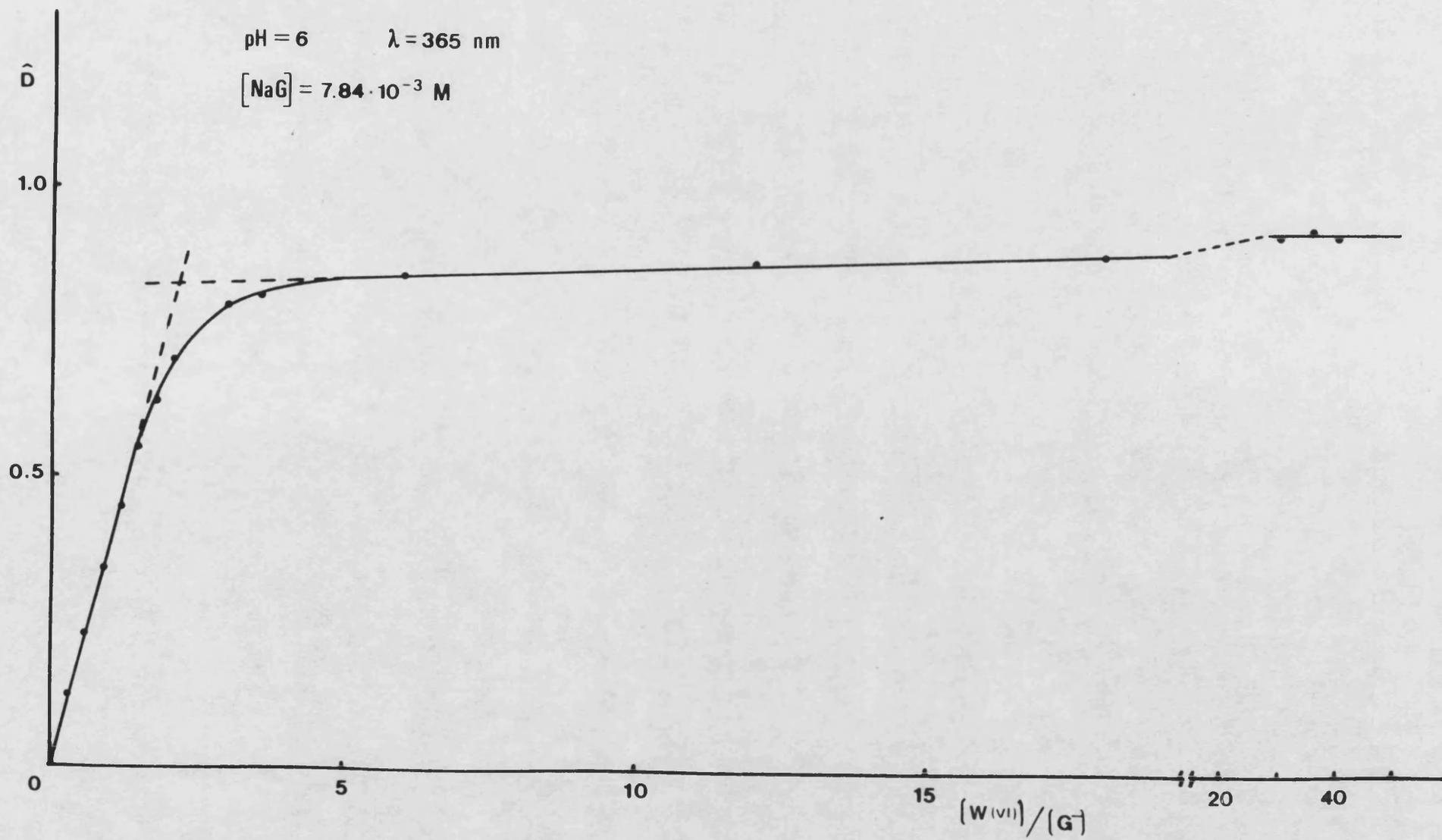


TABLA (39)

| x | W / G | pH=6.0 | | pH=7.5 | |
|----|-------|------------------|-----------|------------------|-----------|
| | | $\hat{\alpha}_M$ | \hat{D} | $\hat{\alpha}_M$ | \hat{D} |
| 0 | 0.0 | 0.045 | 0.000 | 0.049 | 0.000 |
| 1 | 0.3 | 0.170 | 0.125 | 0.052 | 0.003 |
| 2 | 0.6 | 0.272 | 0.227 | 0.058 | 0.009 |
| 3 | 0.9 | 0.385 | 0.340 | 0.066 | 0.017 |
| 4 | 1.2 | 0.491 | 0.446 | 0.077 | 0.028 |
| 5 | 1.5 | 0.593 | 0.548 | 0.086 | 0.037 |
| 6 | 1.8 | 0.676 | 0.631 | 0.108 | 0.059 |
| 7 | 2.1 | 0.747 | 0.702 | 0.113 | 0.064 |
| 10 | 3.0 | 0.846 | 0.801 | 0.165 | 0.116 |
| 12 | 3.6 | 0.853 | 0.808 | 0.203 | 0.154 |
| 14 | 4.2 | 0.884 | 0.839 | 0.233 | 0.184 |
| 2 | 6.0 | 0.894 | 0.849 | 0.352 | 0.303 |
| 4 | 12.0 | 0.926 | 0.881 | 0.635 | 0.586 |
| 6 | 18.0 | 0.938 | 0.893 | 0.744 | 0.695 |
| 8 | 24.0 | 0.962 | 0.917 | 0.836 | 0.787 |
| 10 | 30.0 | 0.977 | 0.932 | 0.886 | 0.837 |
| 12 | 36.0 | 0.993 | 0.948 | 0.917 | 0.868 |
| 13 | 39.0 | 0.962 | 0.917 | 0.884 | 0.835 |
| 15 | 45.0 | 0.974 | 0.929 | 0.877 | 0.828 |

$V_{\text{Total}} = 25 \text{ cc}$

$\lambda = 365 \text{ nm}$

5 cc NaG $3.92 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

5 cc NaClO₄ 5 M

x cc Na₂WO₄ 0.588 M ó 0.0588 M

dicho antes, esta variación es prácticamente inapreciable por tratarse de un complejo de elevada estabilidad, las generalizaciones del método de Asmus y del de razones molares no son aplicables en estas condiciones.

Para poder deducir la estequiometría y grado de condensación de la especie (II), mediante la utilización de estos métodos es, por tanto, necesario aumentar el pH y hacer que la estabilidad de esta especie compleja sea menor.

Como hemos expuesto en el apartado V.3., un aumento de pH no favorece la formación de ninguna otra especie compleja diferente, y por tanto de mezclas de especies, si el exceso de W(VI) presente en la disolución no es muy elevado. En efecto, entre pH 6 y 9,5 se puede formar una mezcla de las especies I y II, pero dado que la especie I es muy débil y requiere un gran exceso de W(VI) para que se forme en cantidades apreciables, si este exceso no es superior a 100 veces la concentración de gluconato, se puede considerar que en el intervalo de pH mencionado sólo existirá la especie II e iones WO_4^{2-} y G^- , dependiendo del pH.

Basándonos en estas consideraciones se obtuvo la curva de saturación a pH = 7,5 que se muestra en la figura 36.

En ella puede verse que, en estas condiciones, el complejo II no se forma hasta llegar a un exceso de, aproximadamente, 30 veces y por tanto disponemos de un intervalo en el que la propiedad física medida varía apreciablemente con la concentración de W(VI) y donde los métodos estequiométricos son aplicables.

Así pues, podemos considerar que la curva de saturación obtenida se debe a la formación del complejo (II) según un equilibrio del tipo:

Figura 36

pH = 7.5 $\lambda = 365 \text{ nm}$

$[\text{NaG}] = 7.84 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

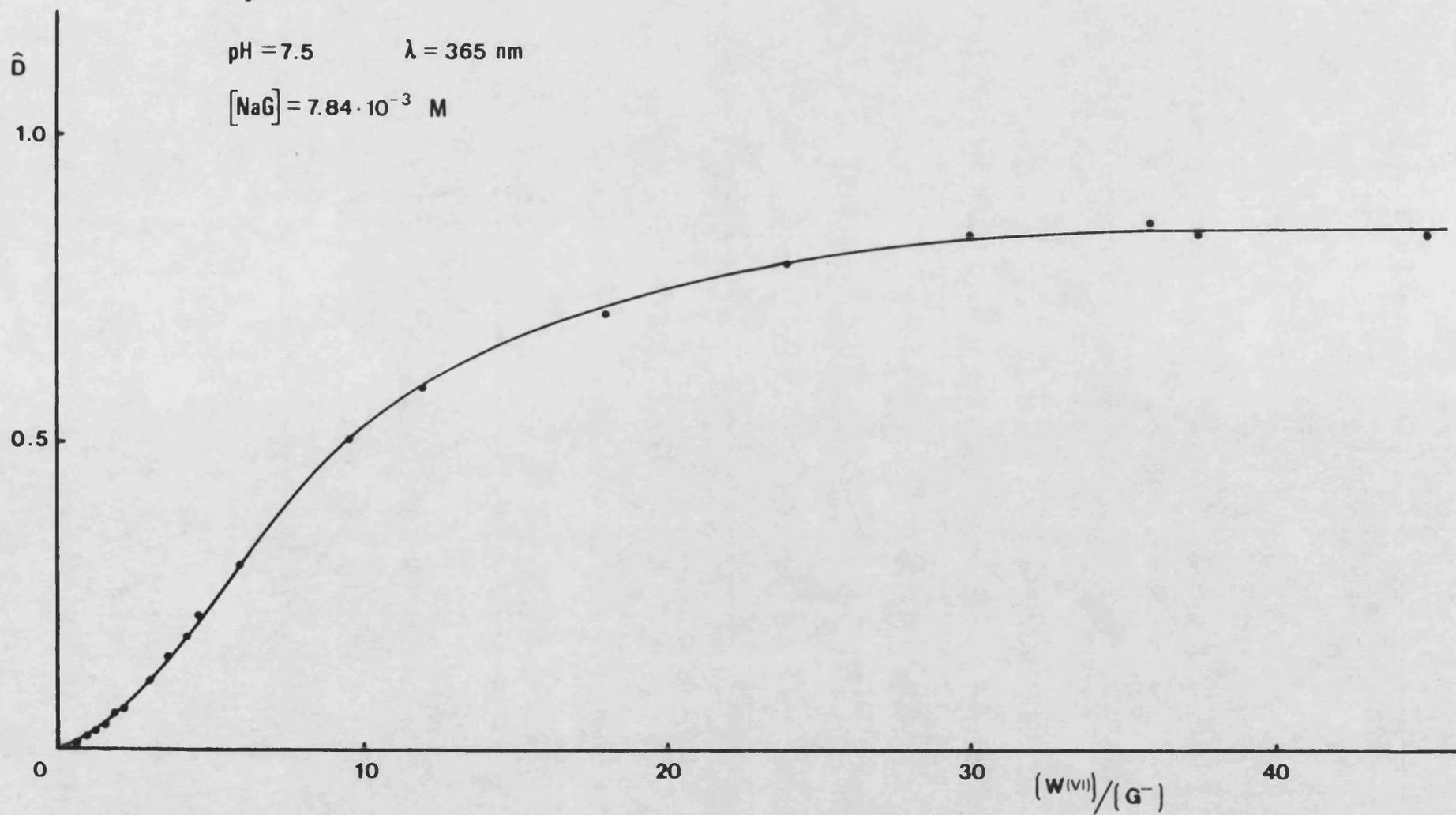


TABLA (40)

| V_W° (cc) | V_W (cc) | $ W(VI) $ | \hat{D} | \hat{D}/V | $(\hat{D}/V)^{1/2}$ | $\hat{D}^{1/2}/V$ | \hat{D}/V^2 |
|--------------------|------------|-----------|-----------|-------------|---------------------|-------------------|---------------|
| 4.0 | 0.6 | 0.094 | 0.580 | 0.9666 | 0.9832 | 1.2690 | 1.6111 |
| 4.6 | 0.7 | 0.110 | 0.640 | 0.9140 | 0.9562 | 1.1428 | 1.3061 |
| 5.3 | 0.8 | 0.125 | 0.687 | 0.8587 | 0.9267 | 1.0361 | 1.0734 |
| 6.0 | 0.9 | 0.141 | 0.727 | 0.8078 | 0.8987 | 0.9474 | 0.8975 |
| 6.6 | 1.0 | 0.157 | 0.757 | 0.7570 | 0.8700 | 0.8700 | 0.7570 |
| 7.3 | 1.1 | 0.172 | 0.780 | 0.7091 | 0.8421 | 0.8029 | 0.6446 |
| 8.0 | 1.2 | 0.188 | 0.798 | 0.6650 | 0.8155 | 0.7444 | 0.5542 |
| 8.6 | 1.3 | 0.204 | 0.813 | 0.6254 | 0.7908 | 0.6936 | 0.4811 |
| 9.3 | 1.4 | 0.220 | 0.822 | 0.5871 | 0.7662 | 0.6476 | 0.4194 |
| 10.0 | 1.5 | 0.235 | 0.830 | 0.5533 | 0.7438 | 0.6074 | 0.3689 |

pH = 7.50

$\lambda = 365 \text{ nm}$

$|\text{NaG}| = 7.84 \cdot 10^{-3} \text{ M}$



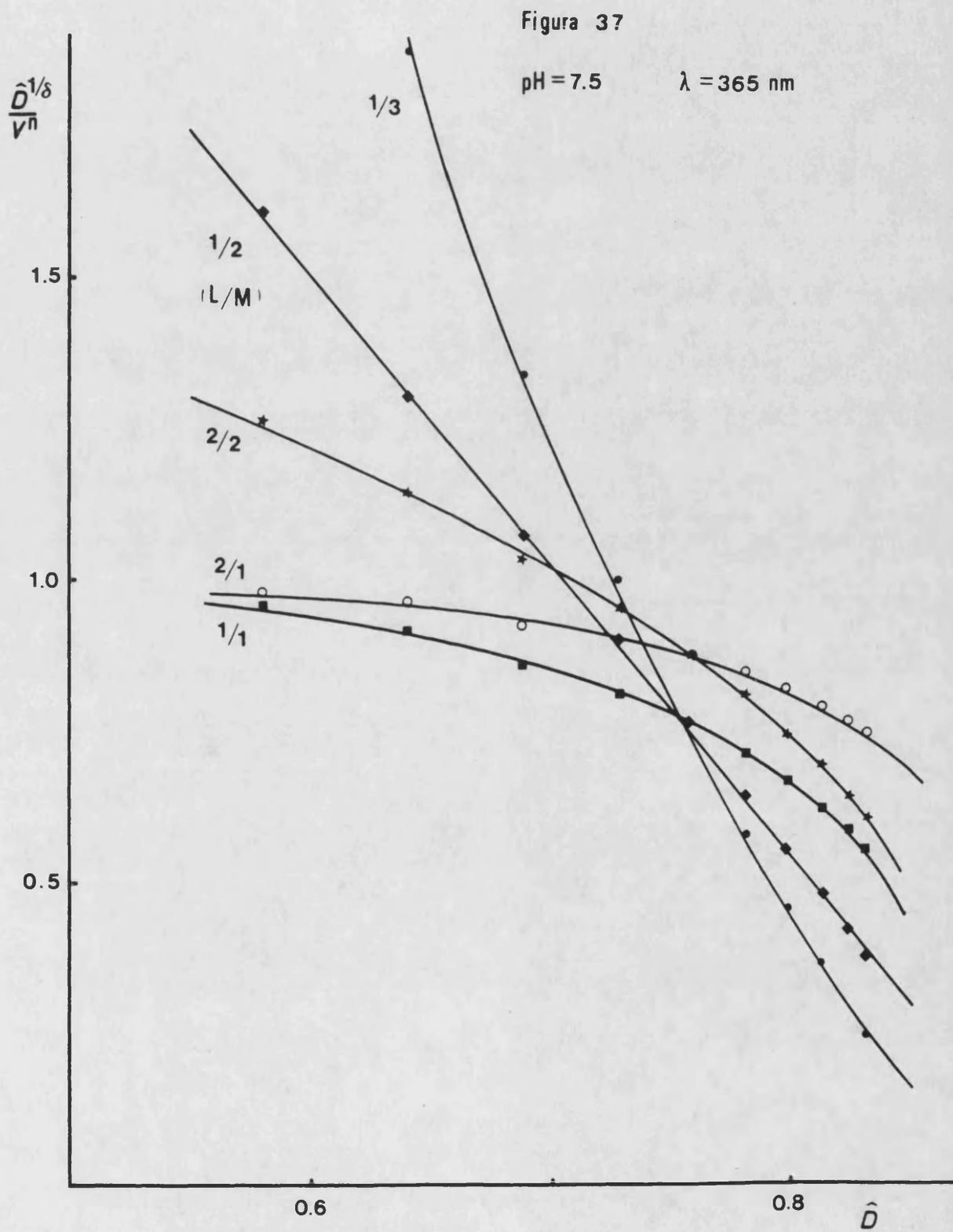


TABLA (41)

| x | \hat{D} | C_B (mol/l) | $K_{1/2}^*$ | $K_{2/1}^*$ | $K_{1/3}^*$ | $K_{2/4}^*$ |
|-----|-----------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-------------|
| 0.2 | 0.180 | $3.29 \cdot 10^{-2}$ | $5.95 \cdot 10^{-2}$ | 0.2055 | $4.48 \cdot 10^{-2}$ | 0.0473 |
| 0.3 | 0.270 | $4.39 \cdot 10^{-2}$ | $5.99 \cdot 10^{-2}$ | 0.1396 | $4.89 \cdot 10^{-2}$ | 0.0527 |
| 0.4 | 0.360 | $5.57 \cdot 10^{-2}$ | $6.05 \cdot 10^{-2}$ | $9.74 \cdot 10^{-2}$ | $5.30 \cdot 10^{-2}$ | 0.0573 |
| 0.5 | 0.450 | $6.90 \cdot 10^{-2}$ | $6.11 \cdot 10^{-2}$ | $6.70 \cdot 10^{-2}$ | $5.72 \cdot 10^{-2}$ | 0.0616 |
| 0.6 | 0.540 | $8.55 \cdot 10^{-2}$ | $6.21 \cdot 10^{-2}$ | $4.43 \cdot 10^{-2}$ | $6.23 \cdot 10^{-2}$ | 0.0650 |
| 0.7 | 0.630 | 0.1074 | $6.31 \cdot 10^{-2}$ | $2.69 \cdot 10^{-2}$ | $6.86 \cdot 10^{-2}$ | 0.0686 |
| 0.8 | 0.720 | 0.1380 | $6.27 \cdot 10^{-2}$ | $1.35 \cdot 10^{-2}$ | $7.51 \cdot 10^{-2}$ | 0.0766 |
| 0.9 | 0.810 | 0.1999 | $6.19 \cdot 10^{-2}$ | $4.36 \cdot 10^{-3}$ | $8.60 \cdot 10^{-2}$ | 0.0717 |

pH = 7.50

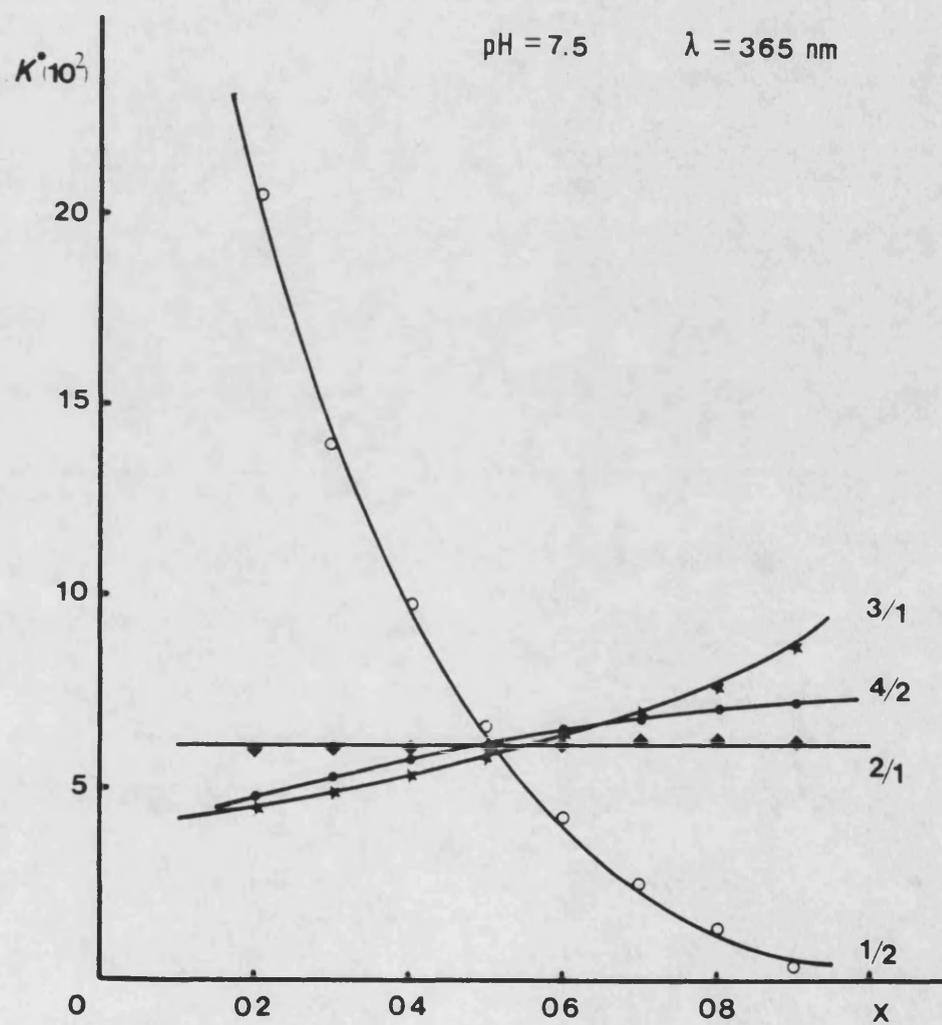
$\lambda = 365$ nm

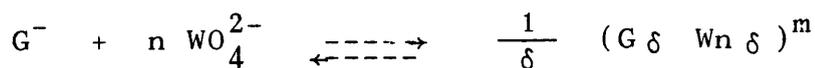
$\hat{D}_{Lim} = 0.90$

$C_A^0 = 7.84 \cdot 10^{-3}$ M

Figura 38

pH = 7.5

 $\lambda = 365 \text{ nm}$ 



La representación gráfica de los valores de $\left(\frac{\hat{D}^{1/\delta}}{V^n}\right)$ frente a \hat{D} para distintos valores de δ y n será una línea recta para los valores correctos de δ y n , según la generalización del método de Asmus. Como se puede observar en la figura 37, se obtiene una línea recta para $\delta = 1$ y $n = 2$, lo cual nos indica que la especie (II) posee una estequiometría 2/1 (metal/ligando) y es monómera.

El poder rotatorio específico de este complejo, calculado a partir de la abcisa en el origen, es de 116 grados/mol.l⁻¹ siendo este valor el utilizado en el cálculo de la estequiometría, mediante la generalización del método de razones molares, tal como se ha descrito en el apartado anterior.

En la figura 38 se representan los valores calculados de K^* para distintos valores de los coeficientes estequiométricos m y n . Como puede verse en la figura, el único conjunto de valores que mantiene constante el valor de K^* es $m = 1$ y $n = 2$, resultado éste que se corresponde con una estequiometría 2/1 (metal/ligando) y que corrobore el resultado anterior.

Podemos pues concluir que la especie compleja estable a pH aproximadamente neutro es muy estable, monómera y contiene dos moles de W(VI) por mol de ligando orgánico coordinado.

VII.4. ESTEQUIOMETRIA DE LA ESPECIE (III).

La formación de esta especie compleja estable en exceso de W(VI) a un pH aproximado de 3.5., se pone de manifiesto en la curva de saturación obtenida a pH = 3.6, que se muestra en la figura 39 y en la que la relación $|W(VI)| / |G^-|$ varía en-

TABLA (42)

| $ W(VI) $ | $ W(VI) / G $ | $\hat{\alpha}_M$ | \hat{D} |
|----------------------|---------------|------------------|-----------|
| 0 | 0.0 | 0.034 | 0.000 |
| $2.35 \cdot 10^{-3}$ | 0.3 | 0.146 | 0.112 |
| $4.70 \cdot 10^{-3}$ | 0.6 | 0.226 | 0.192 |
| $7.05 \cdot 10^{-3}$ | 0.9 | 0.259 | 0.225 |
| $9.40 \cdot 10^{-3}$ | 1.2 | 0.275 | 0.241 |
| $1.17 \cdot 10^{-2}$ | 1.5 | 0.290 | 0.256 |
| $1.41 \cdot 10^{-2}$ | 1.8 | 0.296 | 0.262 |
| $1.65 \cdot 10^{-2}$ | 2.1 | 0.308 | 0.274 |
| $1.88 \cdot 10^{-2}$ | 2.4 | 0.311 | 0.276 |
| $2.35 \cdot 10^{-2}$ | 3.0 | 0.325 | 0.291 |
| $2.82 \cdot 10^{-2}$ | 3.6 | 0.330 | 0.296 |
| $3.53 \cdot 10^{-2}$ | 4.5 | 0.348 | 0.314 |
| $4.70 \cdot 10^{-2}$ | 6.0 | 0.371 | 0.337 |
| $9.41 \cdot 10^{-2}$ | 12.0 | 0.432 | 0.398 |
| 0.141 | 18.0 | 0.426 | 0.392 |
| 0.188 | 24.0 | 0.436 | 0.432 |
| 0.235 | 30.0 | 0.451 | 0.417 |
| 0.282 | 36.0 | 0.477 | 0.443 |
| 0.470* | 60.0 | 0.450 | 0.416 |
| 0.784* | 100.0 | 0.466 | 0.432 |

$pH = 3.6$ $\lambda = 436 \text{ nm}$ $|NaG| = 7.84 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
 $V_T = 25 \text{ ml}$ $v \text{ ml de } Na_2WO_4 \text{ } 0.588M$
 (*) El Na_2WO_4 se añadió en sólido

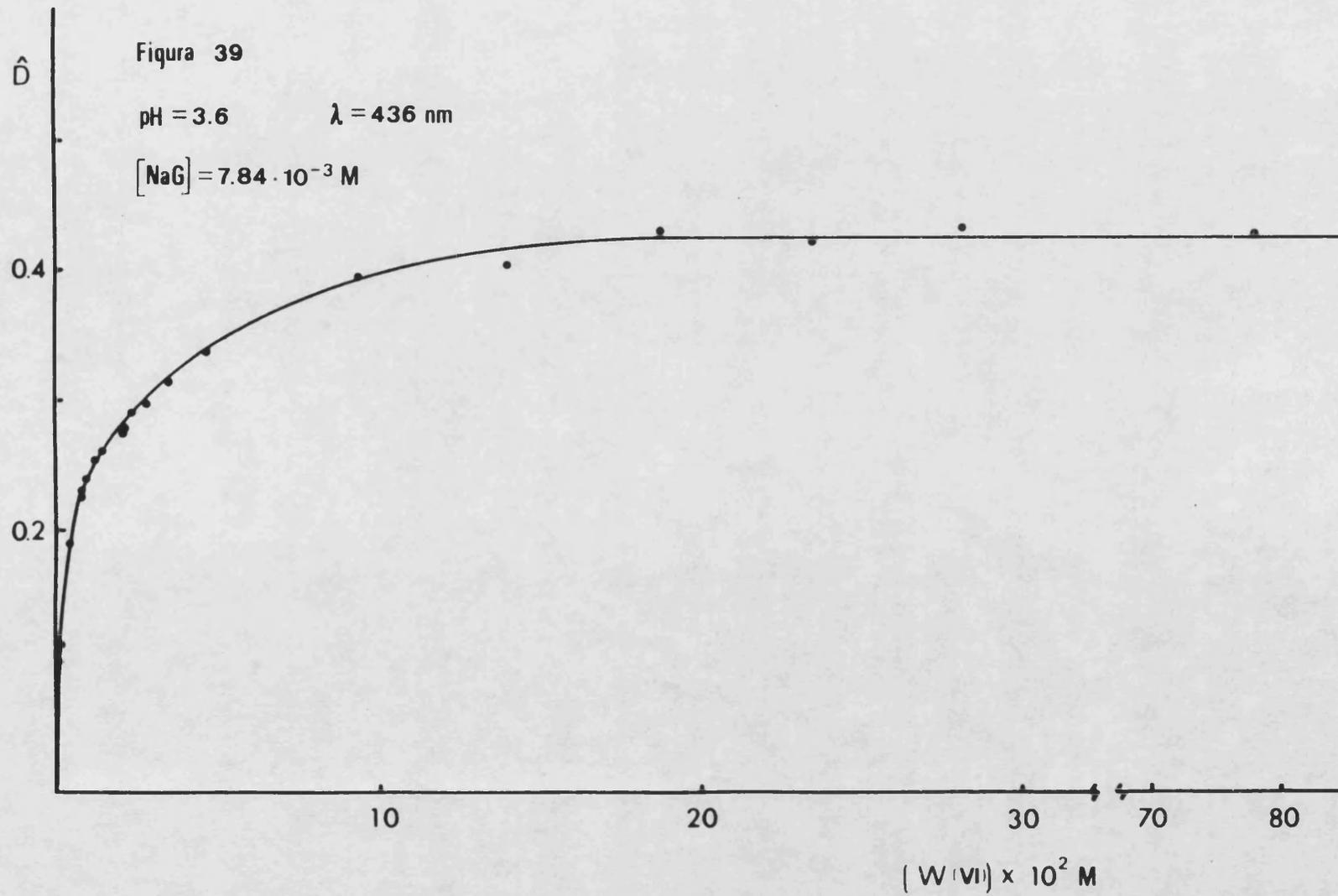


TABLA (43)

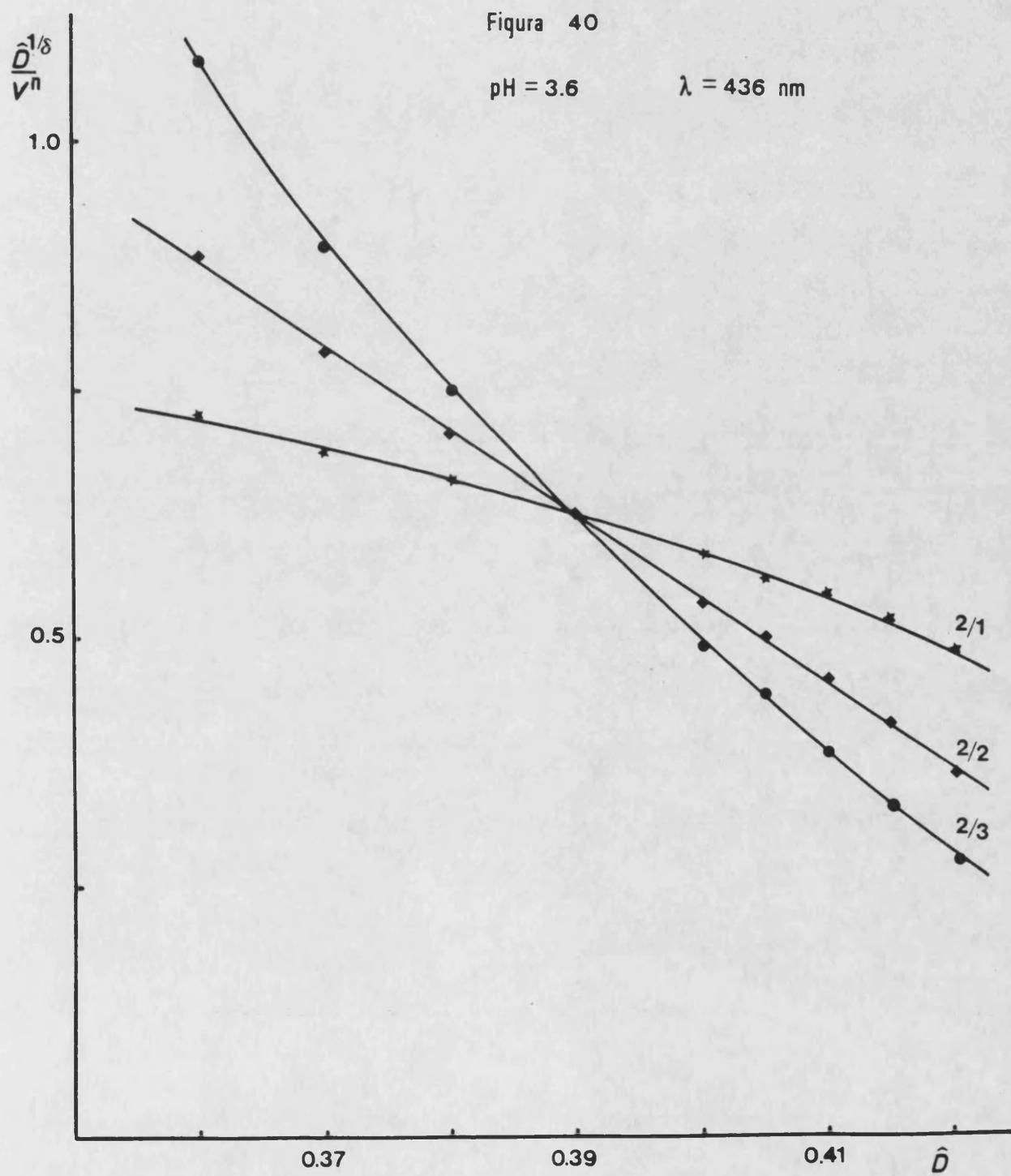
| V_W (cc) | $ W(VI) $ | \hat{D} | $(\hat{D}/V)^{1/2}$ | $\hat{D}^{1/2}/V$ | $(\hat{D}/V^3)^{1/2}$ |
|------------|---------------------|-----------|---------------------|-------------------|-----------------------|
| 0.676 | $7.1 \cdot 10^{-2}$ | 0.360 | 0.730 | 0.888 | 1.080 |
| 0.771 | $8.1 \cdot 10^{-2}$ | 0.370 | 0.693 | 0.789 | 0.899 |
| 0.881 | $9.3 \cdot 10^{-2}$ | 0.380 | 0.657 | 0.700 | 0.746 |
| 1.000 | 0.105 | 0.390 | 0.624 | 0.624 | 0.624 |
| 1.181 | 0.124 | 0.400 | 0.582 | 0.536 | 0.493 |
| 1.267 | 0.133 | 0.405 | 0.565 | 0.502 | 0.446 |
| 1.400 | 0.147 | 0.410 | 0.541 | 0.457 | 0.387 |
| 1.571 | 0.165 | 0.415 | 0.514 | 0.410 | 0.327 |
| 1.800 | 0.189 | 0.420 | 0.483 | 0.360 | 0.268 |

pH = 3.6 $\lambda = 436$ nm

$V_W = V_W^0(0.588M)/4.5$

$V_{Total} = 25$ cc

$|NaG| = 7.84 \cdot 10^{-3}$ M



tre 0 y 100.

Como puede verse en la figura, se trata de un complejo moderadamente fuerte, ya que se alcanza la constancia en la magnitud física medida con excesos de W(VI) no muy elevados.

La aplicación de la generalización del método de Asmus, en la zona de la curva donde la variación de \hat{D} es apreciable, da como resultado la representación de $\frac{\hat{D}^{1/\delta}}{v^n}$ frente a \hat{D} que se muestra en la figura 40, para distintos valores de δ y n . En ella puede verse que únicamente se obtiene una línea recta para el caso de una estequiometría 2/2 (metal/ligando), cuya abcisa en el origen proporciona un valor del poder rotatorio específico molar para la especie (III) de 177,9 grados/mol.l⁻¹.

Por tratarse de un complejo moderadamente fuerte, la aplicación del método generalizado de razones molares sólo puede hacerse parcialmente para aquellos valores de x que corresponden a puntos, de la curva de saturación, en los que se halle presente un exceso de W(VI). De esta forma resulta que, en la práctica, el método solo puede aplicarse para $x < 0,7$ y éllo da como resultado la obtención de una curva incompleta cuyo resultado no puede considerarse concluyente, si bien la forma obtenida para la familia de curvas coincide con la que sería de esperar para un complejo de estequiometría 2/2 (metal/ligando).

VII.5. ESTEQUIOMETRIA DE LA ESPECIE (IV).

Al efectuar el estudio de la variación de poder rotatorio con el pH del sistema W(VI)-ácido glucónico, denominamos (IV) a la especie compleja que se forma en el intervalo de pHs más ácidos en exceso de W(VI). En esta zona el incremento de poder rotatorio aumenta conforme aumenta la concentración de

TABLA (44)

| $ W(VI) \cdot (10^2 M)$ | $ W(VI) / G^- $ | $\hat{\alpha}_M$ | \hat{D} |
|--------------------------|-------------------|------------------|-----------|
| 0.11 | 0.15 | 0.077 | 0.060 |
| 0.23 | 0.30 | 0.136 | 0.119 |
| 0.35 | 0.45 | 0.175 | 0.158 |
| 0.47 | 0.60 | 0.197 | 0.180 |
| 0.59 | 0.75 | 0.198 | 0.181 |
| 0.70 | 0.90 | 0.200 | 0.183 |
| 0.94 | 1.20 | 0.208 | 0.191 |
| 1.17 | 1.50 | 0.211 | 0.194 |
| 1.65 | 2.10 | 0.216 | 0.199 |
| 2.35 | 3.00 | 0.228 | 0.211 |
| 2.82 | 3.60 | 0.235 | 0.218 |
| 3.53 | 4.50 | 0.238 | 0.221 |
| 4.70 | 6.00 | 0.256 | 0.239 |
| 9.41 | 12.00 | 0.307 | 0.290 |
| 14.11 | 18.00 | 0.350 | 0.333 |
| 18.82 | 24.00 | 0.385 | 0.368 |
| 23.52 | 30.00 | 0.417 | 0.400 |
| 47.04 | 60.00 | 0.602 | 0.585 |
| 70.56 | 90.00 | 0.643 | 0.626 |
| 78.40 | 100.00 | 0.672 | 0.655 |

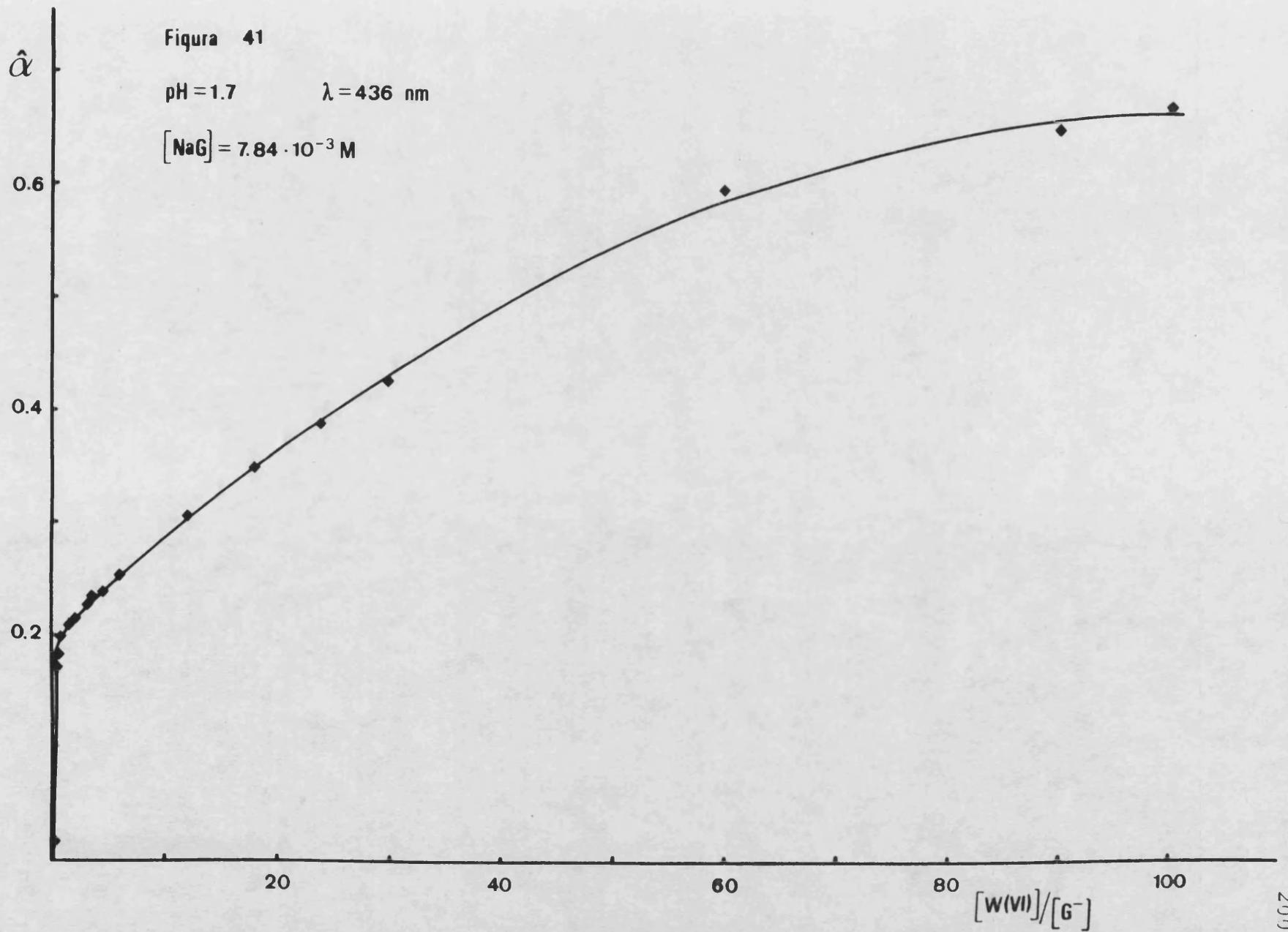
pH = 1.7

 $\lambda = 436 \text{ nm}$ $V_T = 25 \text{ ml}$ $|NaG| = 7.84 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ $\hat{\alpha}_M = 0.017 \text{ grados}$ $v \text{ ml Na}_2\text{WO}_4 \text{ 0.588 M}$

Figura 41

pH = 1.7 $\lambda = 436 \text{ nm}$

$[\text{NaG}] = 7.84 \cdot 10^{-3} \text{ M}$



protones en el medio, obteniéndose un valor máximo a un pH aproximado de 1,75.

Para una concentración constante de gluconato sódico y una relación $|W(VI)|/|G^-|$ variable entre 0 y 100, se obtuvo la curva de saturación, a pH = 1,7, representada en la figura 41.

A partir de los datos experimentales recogidos, la aplicación del método generalizado de Asmus se sintetiza en los valores calculados de $\frac{\hat{D}^{1/\delta}}{v^n}$, que se resumen en la tabla 45 y que se hallan representados frente a \hat{D} en la figura 42. Como puede verse en esta figura, para $\delta = 2$ y $n = 1$ se obtiene una línea recta cuyo corte con el eje de abcisas proporciona un valor del poder rotatorio específico molar de 205,9 grados/mol. l^{-1} para la especie (IV) de estequiometría 2/2 (metal/ligando).

Este resultado se ve corroborado con la aplicación del método generalizado de razones molares cuyos resultados se encuentran representados en la figura 43. En ella puede observarse que la única pareja de valores para los coeficientes estequiométricos que mantiene constante el valor de K^* es $m = 2$ y $n = 2$ que son los correspondientes a un complejo $(G_2W_2)^P$ y que por tanto confirman el resultado anterior.

Para resumir brevemente todos los datos reunidos a lo largo de este apartado, podemos decir que la presencia de un exceso apreciable de W(VI) en la disolución da lugar a la formación de cuatro especies complejas, de las cuales la que hemos llamado (I), estable a pHs alcalinos, es monómera de estequiometría 1/2 (metal/ligando). La especie II, es asimismo monómera pero dinuclear, con una relación metal/ligando igual a 2/1 y las especies III y IV, estables a pH más ácido son ambas dímeros de estequiometría 1/1.

TABLA (45)

| V_W (cc) | $ W(VI) / G^- $ | \hat{D} | $(\hat{D}/V)^{1/2}$ | \hat{D}/V^2 | $(\hat{D}/V^3)^{1/2}$ |
|------------|-----------------|-----------|---------------------|---------------|-----------------------|
| 0.5 | 30 | 0.413 | 0.909 | 1.285 | 1.818 |
| 0.6 | 36 | 0.450 | 0.866 | 1.118 | 1.443 |
| 0.7 | 42 | 0.485 | 0.832 | 0.995 | 1.189 |
| 0.8 | 48 | 0.517 | 0.804 | 0.899 | 1.005 |
| 0.9 | 54 | 0.544 | 0.777 | 0.819 | 0.864 |
| 1.0 | 60 | 0.568 | 0.754 | 0.754 | 0.754 |
| 1.1 | 66 | 0.586 | 0.730 | 0.696 | 0.663 |
| 1.2 | 72 | 0.603 | 0.709 | 0.647 | 0.591 |
| 1.3 | 78 | 0.616 | 0.688 | 0.604 | 0.529 |
| 1.4 | 84 | 0.628 | 0.670 | 0.566 | 0.478 |
| 1.5 | 90 | 0.638 | 0.652 | 0.532 | 0.435 |
| 1.7 | 100 | 0.658 | 0.628 | 0.487 | 0.378 |

pH = 1.7 ; $\lambda = 436 \text{ nm}$; $V_T = 25 \text{ cc}$; $|\text{NaG}| = 7.84 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

$$V_W = V_W^0 (0.588 \text{ M}) / 20$$

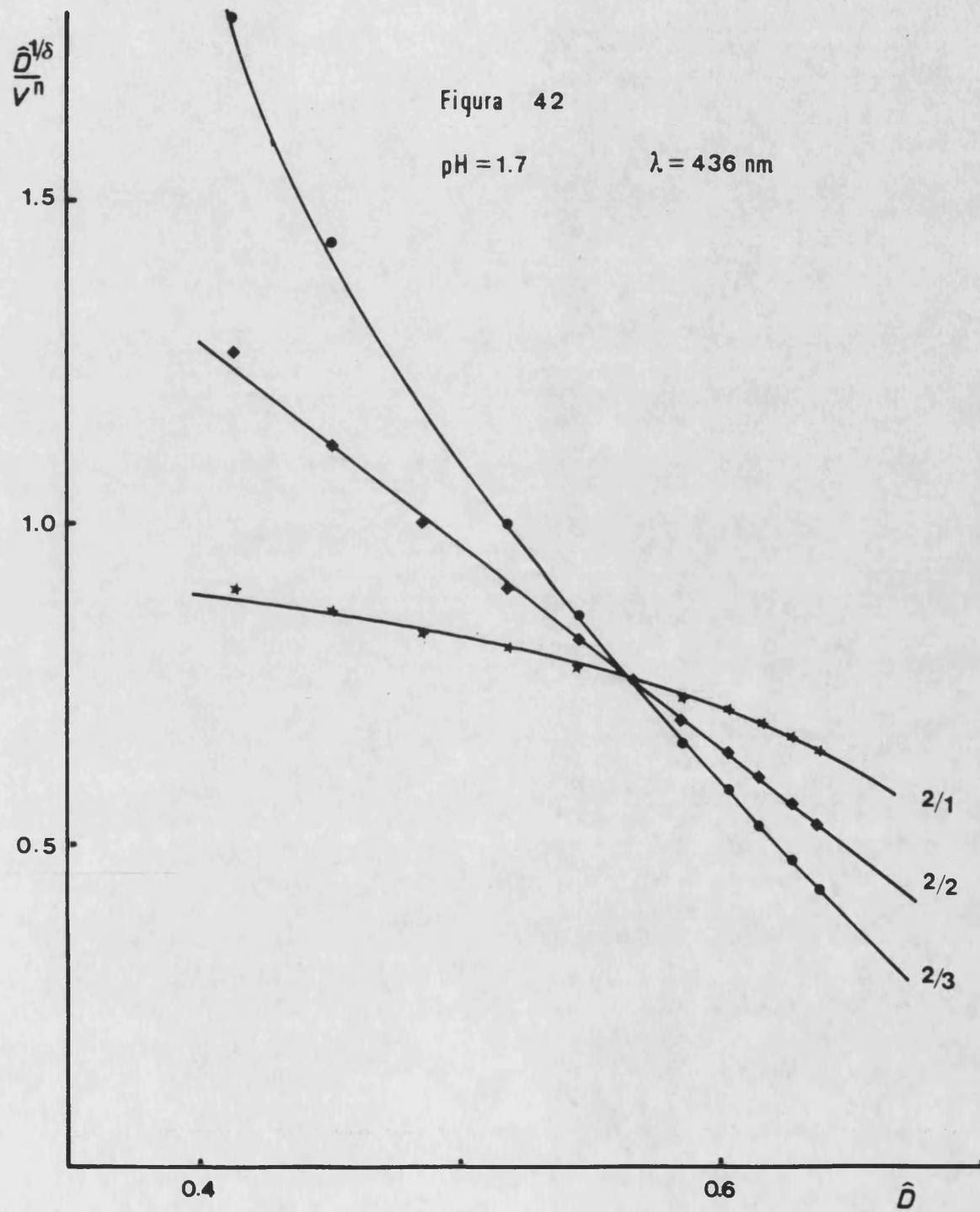


TABLA (46)

| x | \hat{D} | $\hat{\alpha}_M$ | C_B (mol/l) | $K_{2/2}^*$ | $K_{1/2}^*$ | $K_{2/1}^*$ |
|------|-----------|------------------|---------------|-------------|-------------|-------------|
| 0.45 | 0.360 | 0.377 | 0.1764 | 0.2005 | 0.1872 | 0.2348 |
| 0.50 | 0.400 | 0.417 | 0.2195 | 0.2156 | 0.2117 | 0.2176 |
| 0.60 | 0.480 | 0.497 | 0.3214 | 0.2313 | 0.2548 | 0.1702 |
| 0.65 | 0.520 | 0.537 | 0.3802 | 0.2303 | 0.2715 | 0.1423 |
| 0.70 | 0.560 | 0.577 | 0.4547 | 0.2278 | 0.2905 | 0.1162 |
| 0.75 | 0.600 | 0.616 | 0.5527 | 0.2332 | 0.3123 | 0.0916 |
| 0.80 | 0.640 | 0.657 | 0.7128 | 0.2226 | 0.3544 | 0.0718 |

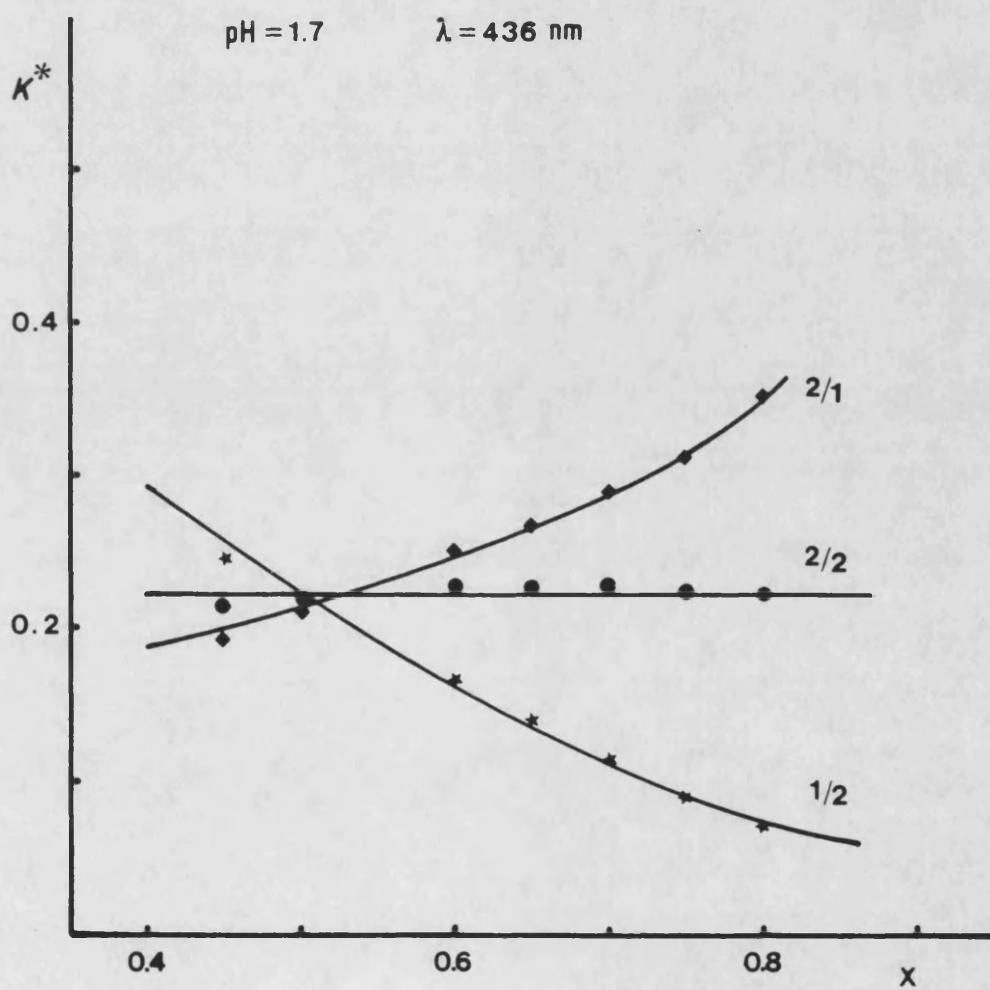
pH = 1.7

$\lambda = 436$ nm

$C_A = 7.84 \cdot 10^{-3}$ M

$\hat{D}_{\max} = 0.80$ grados

Figura 43



VIII. ESTEQUIOMETRIA DE LAS ESPECIES PRESENTES EN EXCESO DE LIGANDO.

VIII.1. INTRODUCCION.

El estudio realizado sobre el comportamiento del sistema W(VI)-ácido glucónico en presencia de un exceso considerable de ligando orgánico muestra la existencia, en función del pH de cuatro especies complejas distintas.

Los mismos condicionantes a que nos referíamos durante el estudio efectuado en exceso de metal afectarán también al estudio en exceso de ligando, es decir que, dado que los métodos utilizados para el cálculo de la estequiometría requieren la formación de una única especie compleja, será necesario mantener constante el pH, en un valor que sea óptimo para la formación de la especie compleja que se desea estudiar, y además mantener un exceso de reactivo suficiente para asegurar la no existencia de mezclas de especies complejas.

Puesto que, en exceso de ligando, se han efectuado tanto un estudio polarimétrico como uno espectrofotométrico siendo ambos coincidentes y complementarios a la vez, los métodos estequiométricos se han aplicado utilizando una, otra o ambas técnicas, cuando se ha considerado conveniente, y los resultados obtenidos son los que vamos a exponer a continuación.

VIII.2. ESTEQUIOMETRIA DE LA ESPECIE V.

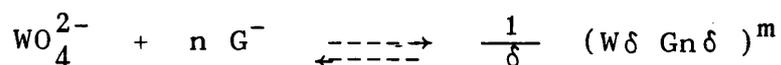
En un estudio en el que la propiedad física medida es producto de la contribución de las especies complejas y de los reactivos presentes en exceso conviene, cuando resulta posible, efectuar simplificaciones en el sentido de hacer que la contri-

bución debida a una o varias de las especies presentes sea nula. Esto puede lograrse de varias formas: escogiendo la técnica adecuada (por ejemplo en la polarimetría la contribución del W(VI) es nula ya que no desvía el plano de la luz polarizada), o seleccionando una longitud de onda adecuada en el caso de la absorbancia.

Para la especie compleja que estamos estudiando se observa que la frecuencia de absorción del complejo se desplaza hacia valores más altos que los que presentan los reactivos libres, lo que permite escoger una longitud de onda en la que los valores medidos se deban casi exclusivamente a la especie compleja formada.

En la figura 44, se representa la variación de absorbancia, a 260 nm y pH = 9,5, para una serie de muestras con una concentración constante de W(VI), cuando la relación $|G^-| / |W(VI)|$ varía entre 20 y 500. En todas las muestras se mantuvo la fuerza iónica constante e igual a 0,6 M en $NaClO_4$ y la medida se efectuó con cubetas de cuarzo de 0,1 cm de espesor, usando como referencia una disolución 0,6 M de $NaClO_4$.

La aplicación, a la curva de saturación obtenida, del método generalizado de Asmus se basa en suponer, para la formación del complejo, un equilibrio del tipo:



De esta forma, como ya se indicó al exponer los fundamentos del método en el apartado II.3.2., la representación gráfica de la función: $\frac{A^{1/\delta}}{v^n} = f(\Delta A)$ será una línea recta cuando los valores de δ y $n\delta$ coincidan con los coeficientes estequiométricos del complejo.

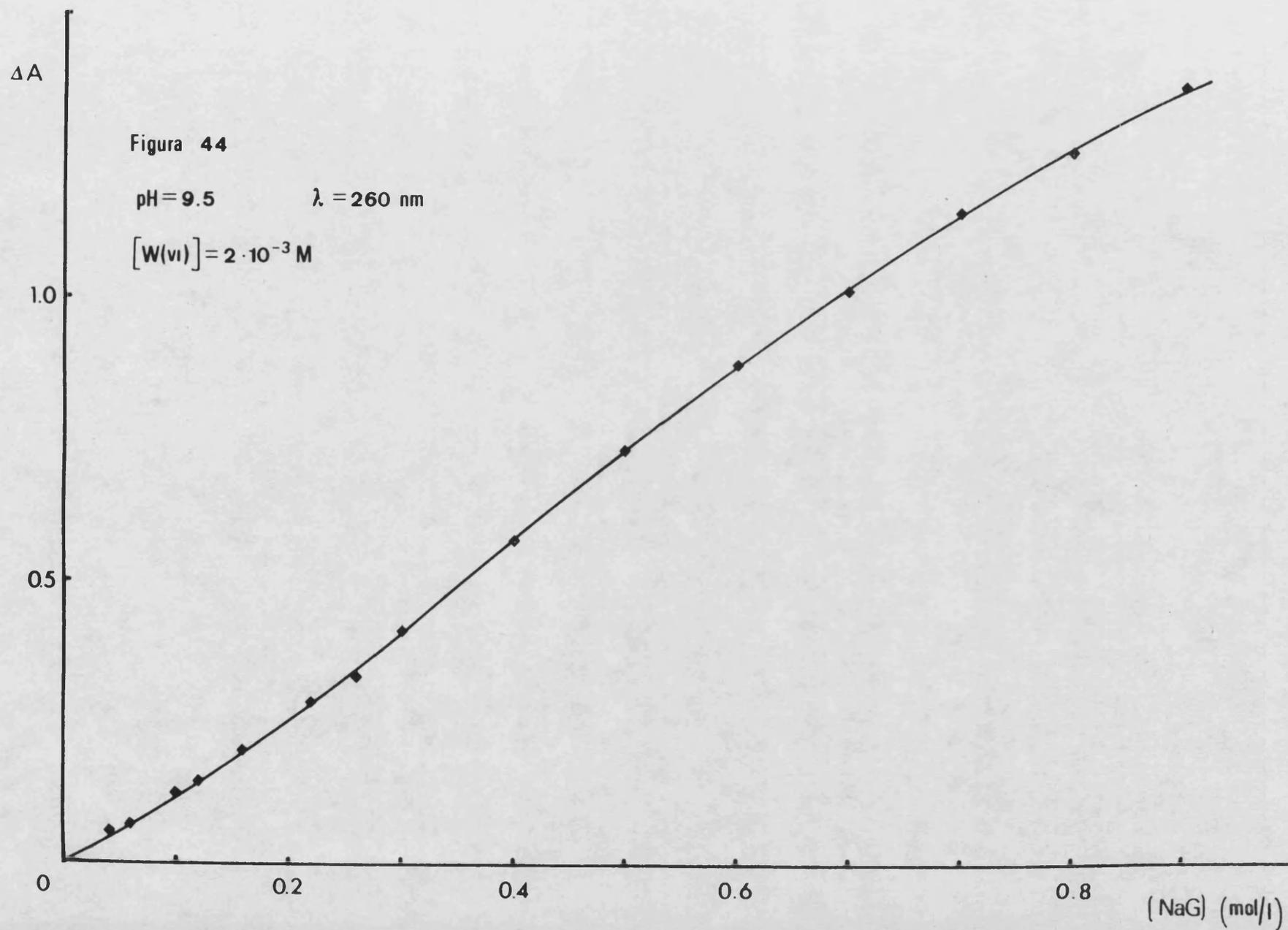
TABLA (47)

| x | $ G^- / W(VI) $ | A_M | A_L | ΔA |
|-------|-----------------|-------|-------|------------|
| 0.50 | 20 | 0.059 | 0.000 | 0.059 |
| 0.75 | 30 | 0.071 | 0.000 | 0.071 |
| 1.00 | 40 | 0.092 | 0.000 | 0.092 |
| 1.25 | 50 | 0.128 | 0.002 | 0.126 |
| 1.50 | 60 | 0.145 | 0.004 | 0.141 |
| 2.00 | 80 | 0.205 | 0.006 | 0.199 |
| 2.75 | 110 | 0.299 | 0.008 | 0.291 |
| 3.25 | 130 | 0.361 | 0.010 | 0.351 |
| 3.75 | 150 | 0.427 | 0.012 | 0.415 |
| 5.00 | 200 | 0.589 | 0.017 | 0.572 |
| 6.25 | 250 | 0.754 | 0.021 | 0.733 |
| 7.50 | 300 | 0.909 | 0.025 | 0.884 |
| 8.75 | 350 | 1.040 | 0.030 | 1.010 |
| 10.00 | 400 | 1.190 | 0.034 | 1.156 |
| 11.25 | 450 | 1.295 | 0.038 | 1.257 |
| 12.50 | 500 | 1.375 | 0.042 | 1.333 |

pH = 9.50

 $\lambda = 260 \text{ nm}$ $V_T = 25 \text{ cc}$ 5 cc $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ 3 cc $\text{NaClO}_4 \text{ 5M}$

x cc NaG 2M



En la Tabla 48 se recogen los valores calculados de $\frac{A^{1/\delta}}{v^n}$ para distintos valores de δ y n y en la figura 45 se representan frente a ΔA . En élla puede verse que únicamente se obtiene una línea recta cuando $\delta = 1$ y $n = 2$, lo que indica que se trata de un complejo que contiene un mol del reactivo en defecto; es decir W(VI), por cada dos moles de ligando coordinado. Tenemos, pues, que la especie (V) presenta una estequiometría 1/2 (metal/ligando).

Como ya se ha mencionado anteriormente, la generalización del método de Asmus proporciona el valor límite teórico de la propiedad medida, que viene dado por el corte de la recta obtenida con el eje de abscisas. Es este valor teórico del máximo ($\Delta A = 1,88$) el que se ha utilizado en el cálculo de la estequiometría mediante el método generalizado de razones molares, ya que no disponemos del valor teórico debido a problemas de solubilidad.

En la Tabla 49, se recogen los valores calculados de K^* (m,n), para distintos pares de valores m,n, a un valor dado de x (fracción molar de complejo formado). Los resultados se han representado frente a x en la figura 46 y éellos muestran claramente que únicamente la pareja de valores $m = 1$, $n = 2$ hace que el valor de K^* sea verdaderamente constante (recta de pendiente cero).

Estos resultados no han podido ser comprobados polarimétricamente ya que, en esta técnica, la medida efectuada está afectada en gran manera por la contribución del ligando en exceso y las grandes concentraciones de gluconato, necesarias en la experiencia, dan como resultado que la variación de poder rotatorio debida al complejo entre dentro del margen de error de la medida efectuada para el ligando libre, por lo que no puede definirse la curva de saturación, aunque sí es observable la aparición de un incremento en el poder rotatorio que crece, en

TABLA (48)

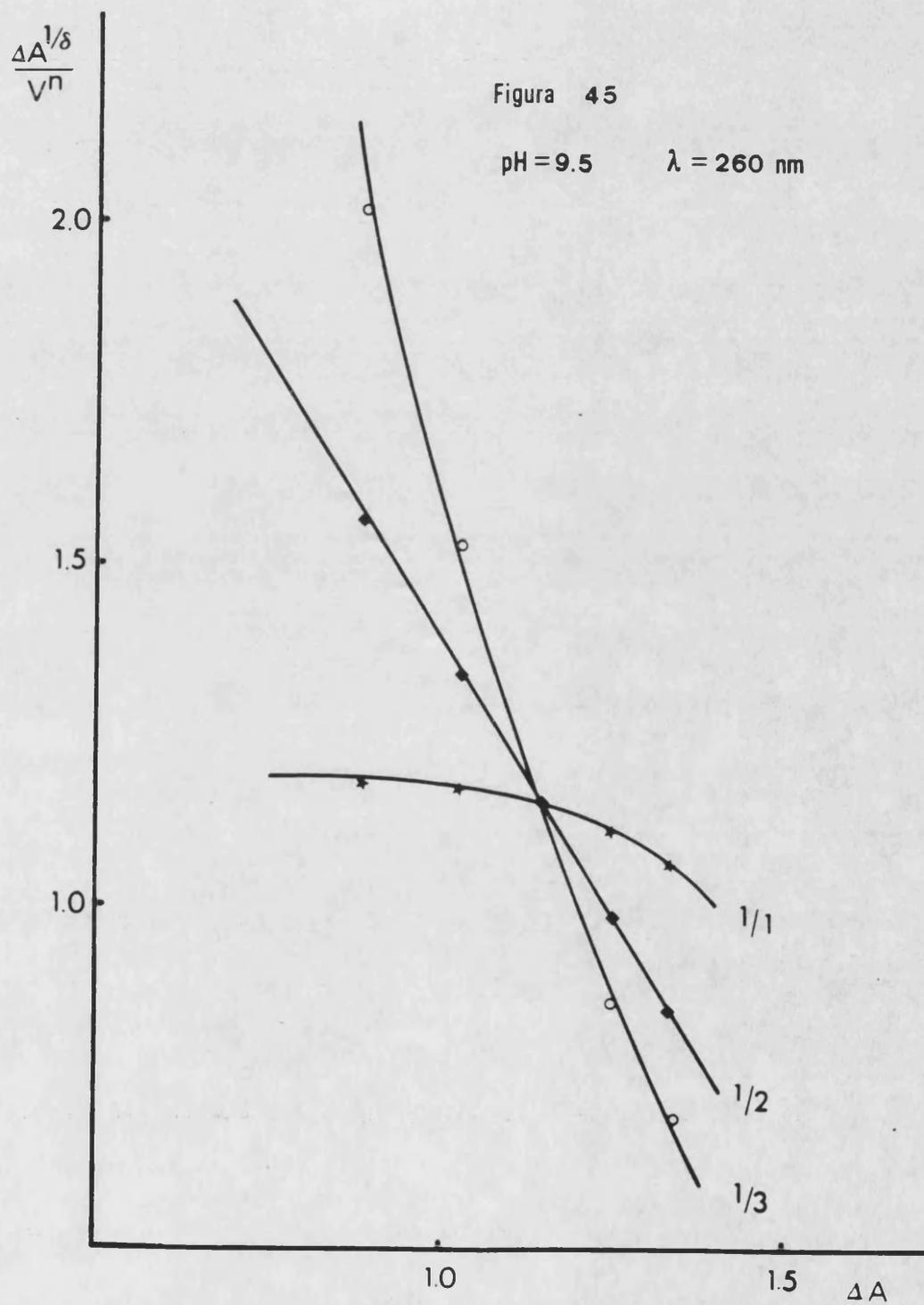
| V_G° (cc) | V_G (cc) | $ G^- $ | ΔA | $\Delta A/V$ | $\Delta A/V^2$ | $\Delta A/V^3$ |
|--------------------|------------|---------|------------|--------------|----------------|----------------|
| 7.50 | 0.750 | 0.6 | 0.880 | 1.173 | 1.564 | 2.026 |
| 8.75 | 0.875 | 0.7 | 1.025 | 1.171 | 1.339 | 1.530 |
| 10.00 | 1.000 | 0.8 | 1.150 | 1.150 | 1.150 | 1.150 |
| 11.25 | 1.125 | 0.9 | 1.250 | 1.111 | 0.987 | 0.866 |
| 12.50 | 1.250 | 1.0 | 1.333 | 1.066 | 0.853 | 0.685 |

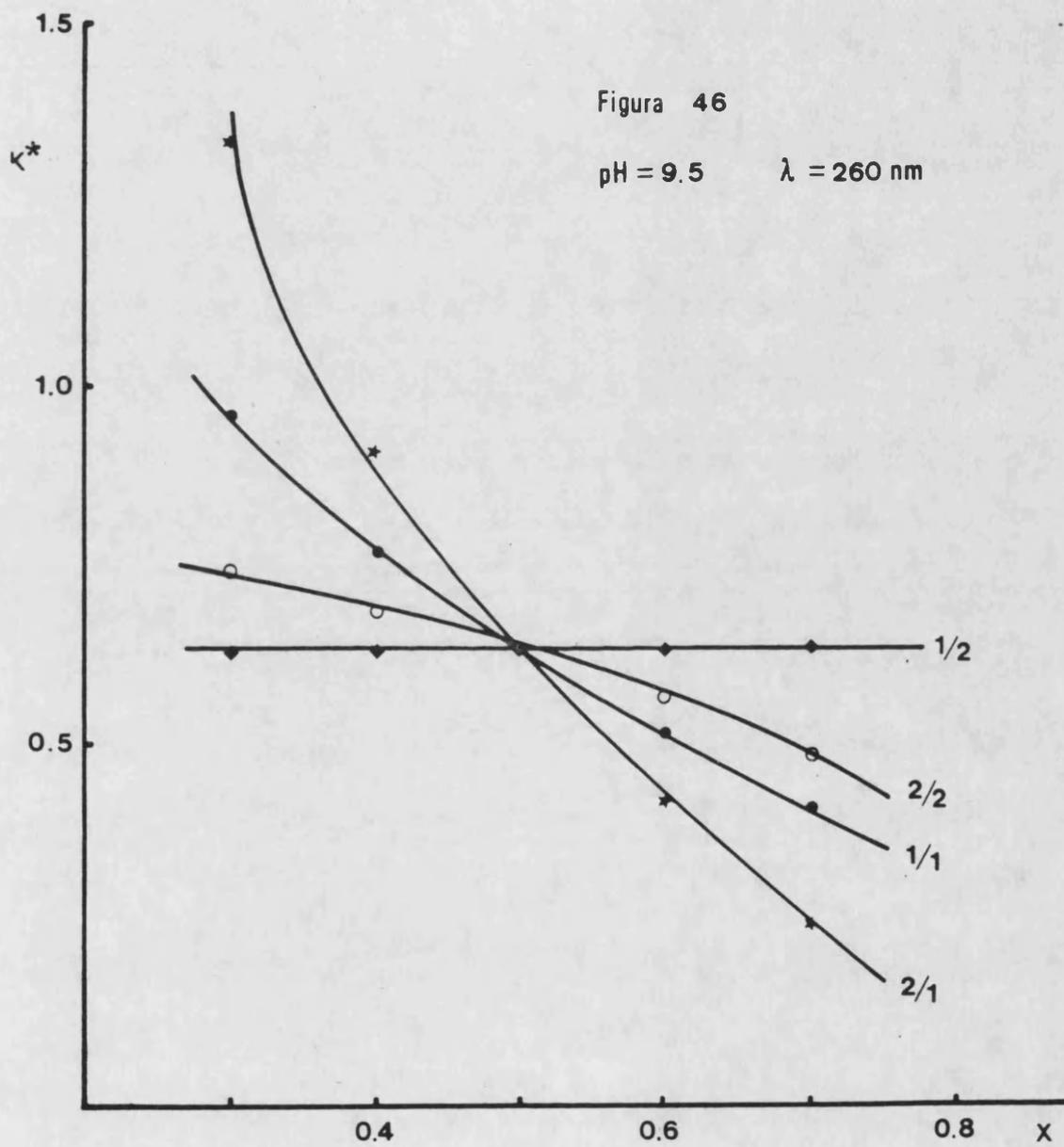
pH = 9.5 $\lambda = 260 \text{ nm}$ $|W(VI)| = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

TABLA (49)

| x | ΔA | C_B | $K_{1/1}^*$ | $K_{2/2}^*$ | $K_{1/2}^*$ | $K_{2/1}^*$ |
|-----|------------|-------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 0.3 | 0.564 | 0.413 | 0.9622 | 0.7453 | 0.6291 | 1.3482 |
| 0.4 | 0.752 | 0.516 | 0.7728 | 0.6912 | 0.6300 | 0.9282 |
| 0.5 | 0.940 | 0.635 | 0.6340 | 0.6340 | 0.6330 | 0.6345 |
| 0.6 | 1.128 | 0.780 | 0.5192 | 0.5688 | 0.6349 | 0.4157 |
| 0.7 | 1.316 | 0.975 | 0.4173 | 0.4937 | 0.6365 | 0.2505 |

pH = 9.5 ; $\lambda = 260 \text{ nm}$; $C_A^{\circ} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $\Delta A_{\text{Lim}} = 1.88$





aparición, linealmente al aumentar el exceso de ligando.

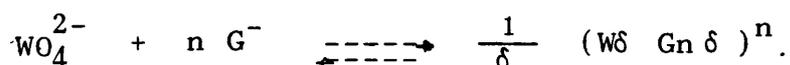
VIII.3. ESTEQUIOMETRIA DE LA ESPECIE VI.

La especie compleja que hemos denominado (VI) se forma al hacer reaccionar Na_2WO_4 con un exceso de gluconato sódico a pH aproximadamente neutro.

Teniendo en cuenta ésto se obtuvo la curva de saturación polarimétrica preparando una serie de muestras de concentración constante en W(VI) a las que se añadieron volúmenes crecientes de gluconato sódico de forma que la relación $|G^-| / |W(VI)|$ variase desde 0 hasta 60. La fuerza iónica se mantuvo constante e igual a 1 M en NaClO_4 y el pH se ajustó a 7,5 añadiendo cantidades variables de HClO_4 y/o NaOH . En forma análoga se preparó una serie de blancos de gluconato sódico exento de W(VI).

El incremento de poder rotatorio, entre las muestras y los blancos de igual concentración en ligando, nos hace patente la formación de la especie compleja que va aumentando su concentración a medida que aumenta la relación $|G^-| / |W(VI)|$. Esta variación en la propiedad física medida conforma la curva de saturación que se muestra en la figura 47.

Admitiendo que la formación de esta especie compleja puede representarse mediante un equilibrio del tipo:



podemos aplicar a los datos experimentales obtenidos el procedimiento de cálculo correspondiente al método generalizado de Asmus. Los valores obtenidos para $\hat{D}^{1/\delta} / v^n$, para distintos valores de δ y n y su representación frente a \hat{D} se muestra en la figura 48. Como puede observarse, se obtiene una línea

TABLA (50)

| $ G^- (10^2 M)$ | $ G^- / W(VI) $ | $\hat{\alpha}_M$ | $\hat{\alpha}_{T_{\text{max}}}$ | \hat{D} |
|------------------|-------------------|------------------|---------------------------------|-----------|
| 0.392 | 0.50 | 0.032 | 0.025 | 0.007 |
| 0.588 | 0.75 | 0.047 | 0.037 | 0.010 |
| 0.784 | 1.00 | 0.065 | 0.050 | 0.015 |
| 0.980 | 1.25 | 0.080 | 0.063 | 0.017 |
| 1.176 | 1.50 | 0.101 | 0.075 | 0.026 |
| 1.568 | 2.00 | 0.135 | 0.100 | 0.035 |
| 1.960 | 2.50 | 0.177 | 0.127 | 0.050 |
| 3.920 | 5.00 | 0.382 | 0.251 | 0.131 |
| 7.840 | 10.00 | 0.778 | 0.507 | 0.271 |
| 15.680 | 20.00 | 1.495 | 1.003 | 0.492 |
| 23.520 | 30.00 | 2.140 | 1.510 | 0.630 |
| 31.260 | 40.00 | 2.728 | 2.007 | 0.721 |
| 39.200 | 50.00 | 3.278 | 2.509 | 0.769 |
| 47.040 | 60.00 | 3.763 | 3.010 | 0.753 |

pH = 7.5

 $\lambda = 365 \text{ nm}$ $|Na_2WO_4| = 7.84 \cdot 10^{-3} M$

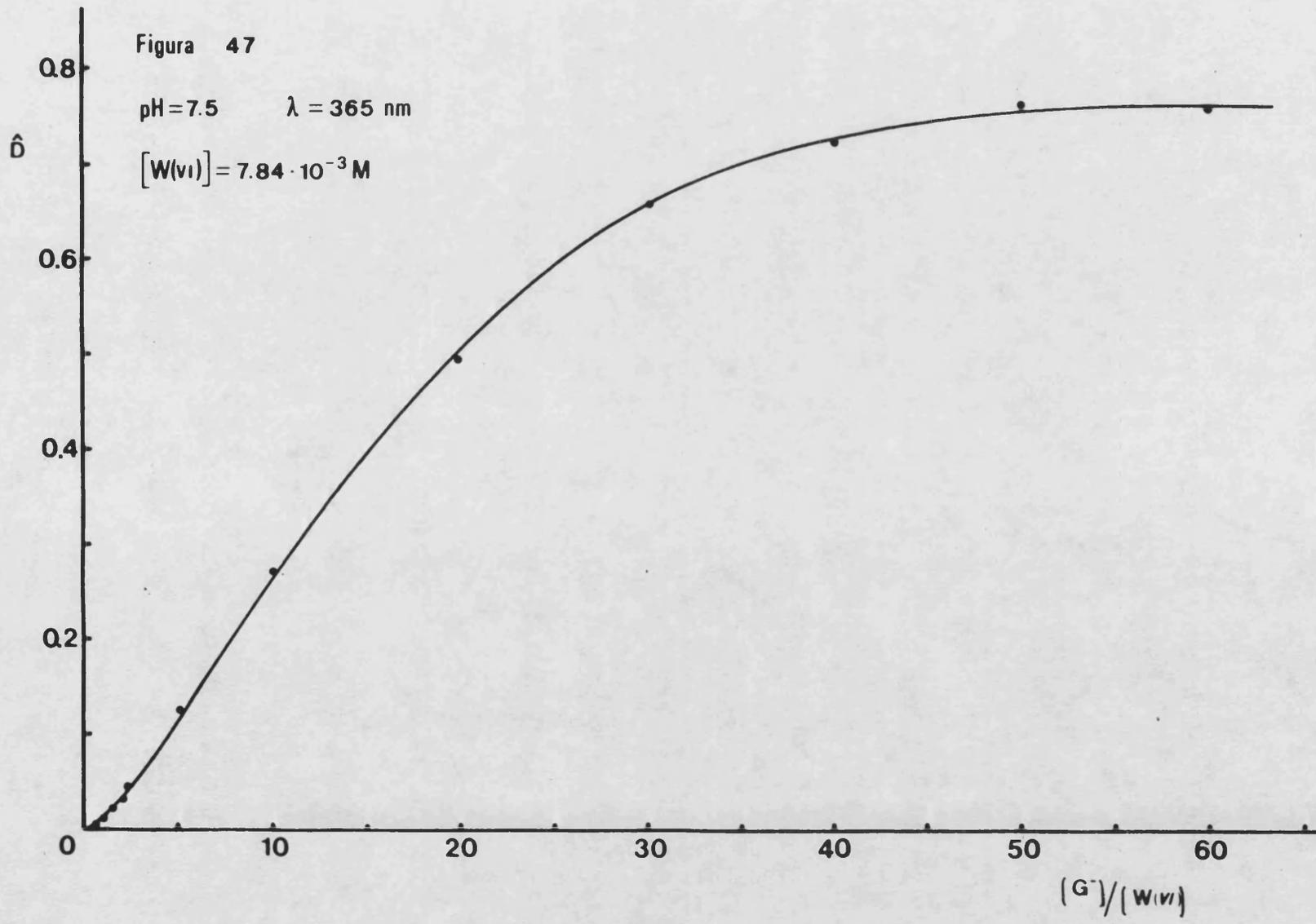


TABLA (51)

| V_G° (cc) | V_G (cc) | $ G^- / W(VI) $ | \hat{D} | \hat{D}/V | \hat{D}/V^2 | \hat{D}/V^3 |
|------------------|------------|-------------------|-----------|-------------|---------------|---------------|
| 3.0 | 0.750 | 15.0 | 0.370 | 0.493 | 0.658 | 0.877 |
| 3.5 | 0.875 | 17.5 | 0.432 | 0.494 | 0.564 | 0.645 |
| 4.0 | 1.000 | 20.0 | 0.485 | 0.485 | 0.485 | 0.485 |
| 4.5 | 1.125 | 22.5 | 0.533 | 0.474 | 0.421 | 0.374 |
| 5.0 | 1.250 | 25.0 | 0.575 | 0.460 | 0.368 | 0.294 |
| 6.0 | 1.500 | 30.0 | 0.645 | 0.430 | 0.286 | 0.191 |
| 6.5 | 1.625 | 32.5 | 0.670 | 0.412 | 0.254 | 0.156 |
| 7.0 | 1.750 | 35.0 | 0.692 | 0.395 | 0.226 | 0.129 |
| 7.5 | 1.875 | 37.5 | 0.710 | 0.379 | 0.202 | 0.108 |
| 8.0 | 2.000 | 40.0 | 0.725 | 0.363 | 0.181 | 0.091 |

pH = 7.5

$V_T = 25$ ml

$\lambda = 365$ nm

$V_G = V_G^\circ (0.98 \text{ M}) / 4$

$|\text{Na}_2\text{WO}_4| = 7.84 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

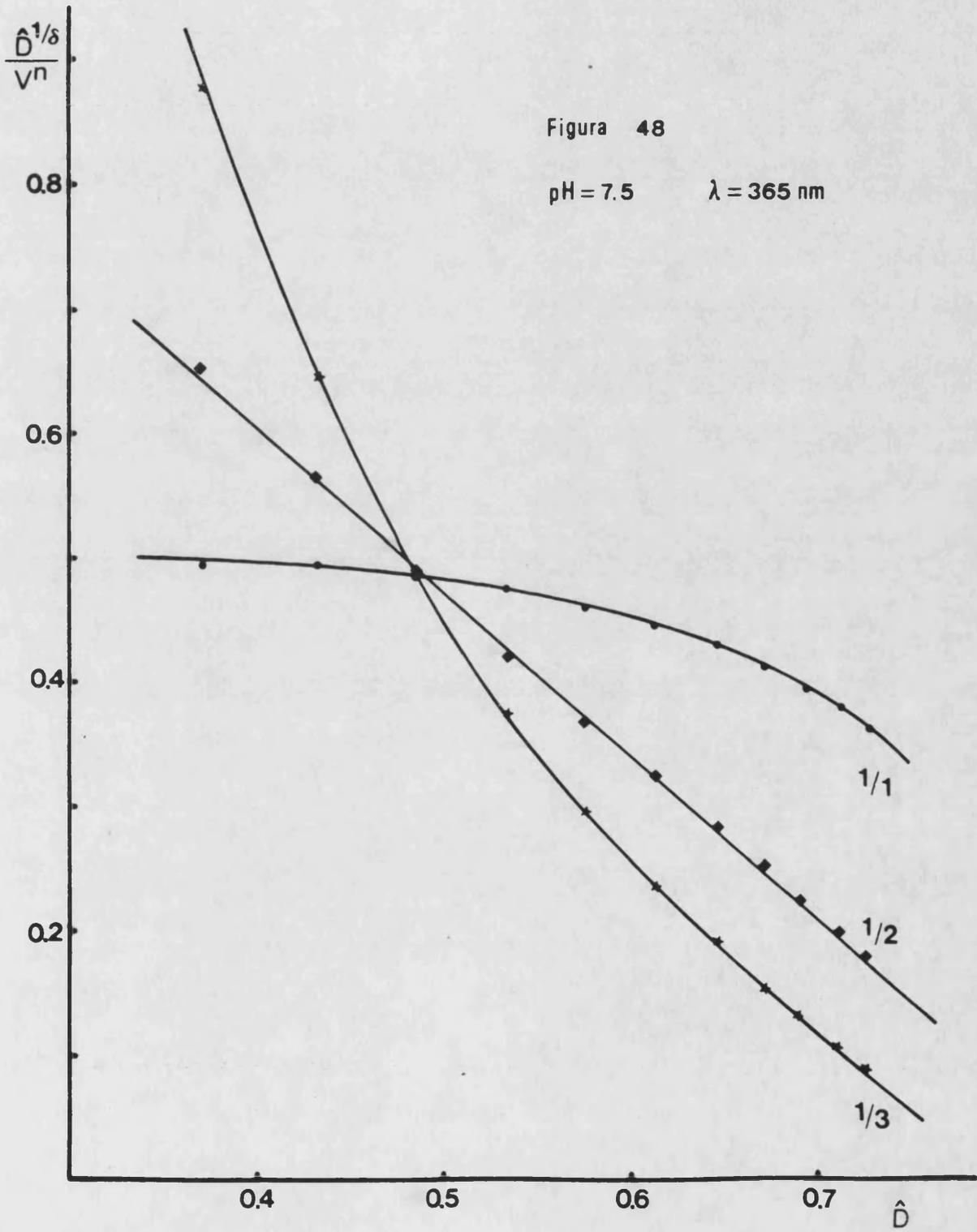


TABLA (52)

| x | \hat{D} | $ G^- / W(VI) $ | C_B | $K_{1/1}^* (10^2)$ | $K_{1/2}^* (10^2)$ | $K_{1/3}^* (10^2)$ | $K_{2/4}^* (10^2)$ |
|-----|-----------|-----------------|----------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 0.3 | 0.257 | 10.1 | $7.92 \cdot 10^{-2}$ | 17.93 | 11.38 | 9.57 | 10.02 |
| 0.4 | 0.342 | 13.6 | 0.1066 | 15.52 | 12.29 | 11.24 | 11.62 |
| 0.5 | 0.428 | 17.2 | 0.1356 | 13.17 | 12.77 | 12.38 | 12.77 |
| 0.6 | 0.513 | 21.3 | 0.1670 | 10.82 | 12.87 | 13.36 | 13.47 |
| 0.7 | 0.599 | 26.5 | 0.2077 | 8.67 | 12.88 | 14.42 | 14.01 |
| 0.8 | 0.684 | 34.1 | 0.2673 | 6.53 | 12.74 | 15.65 | 14.33 |

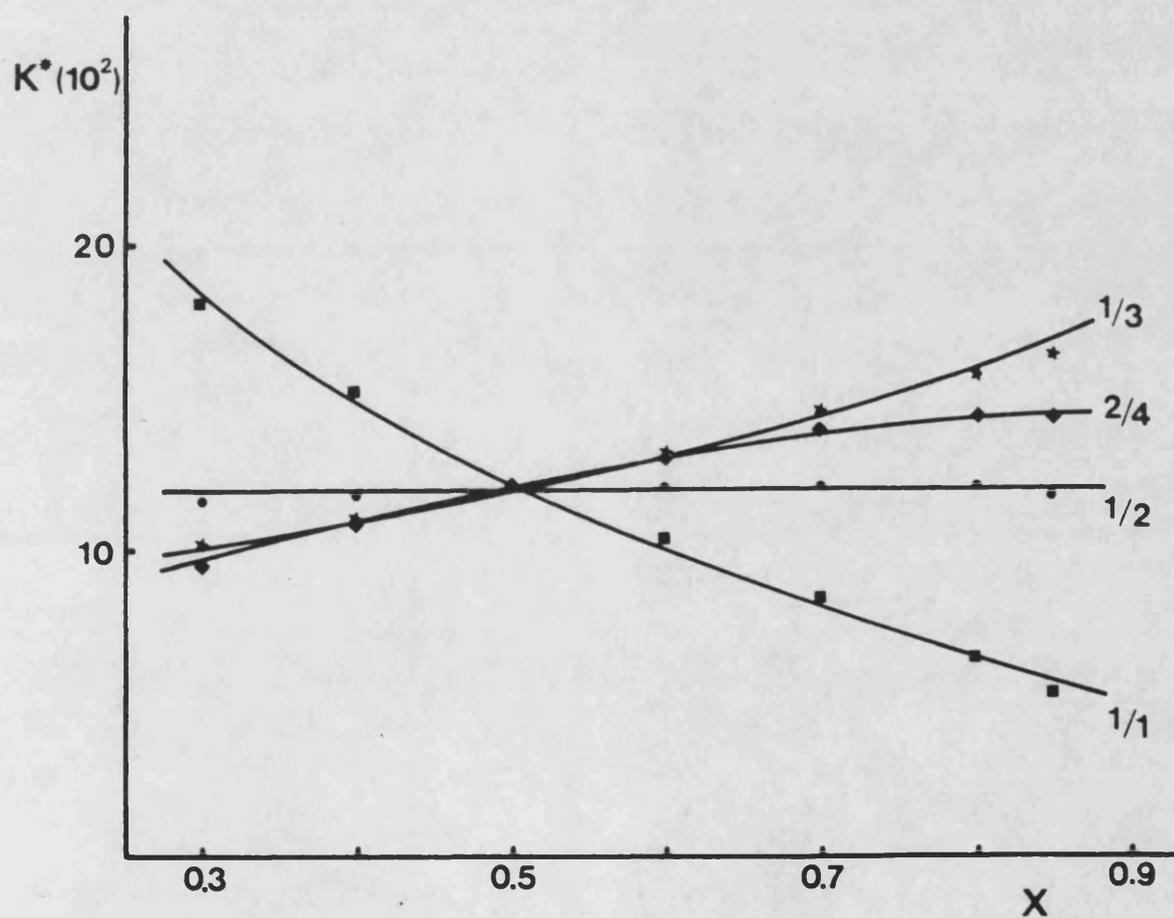
pH = 7.5

$\lambda = 365 \text{ nm}$

$C_A^\circ = 7.84 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

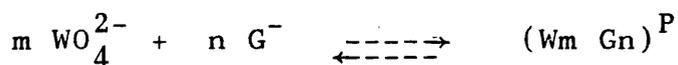
$\hat{D}_{\text{Max}} = 0.855 \text{ grados}$

Figura 49

pH = 7.5 $\lambda = 365 \text{ nm}$ 

recta para los valores $\delta = 1$ y $n = 2$, lo que indica que la especie compleja (VI) presenta un mol del reactivo en defecto por cada dos moles del reactivo en exceso, lo que se corresponde con una estequiometría 1/2 (metal/ligando), y un grado de condensación, unidad.

El cálculo de la estequiometría, utilizando los mismos valores experimentales al método generalizado de razones molares para un equilibrio de formación del tipo:



permite obtener los valores de $K^* = \left(\frac{1}{K} \frac{1}{C_A^{n-1}} \right)^{1/n}$ para distintos valores de m y n . La representación de estos valores frente a la fracción de complejo formado, x , nos dá una recta de pendiente cero para el caso de una estequiometría 1/2 (metal/ligando), como puede verse en la figura 49, lo que corrobora el resultado anterior.

VIII.4. ESTEQUIOMETRIA DE LA ESPECIE (VII).

Para el cálculo de los coeficientes estequiométricos de esta especie, estable entre pH 4 y 6, se obtuvo la curva de saturación, para una concentración de W(VI) constante e igual a $7,84 \times 10^{-3}$ M, a pH = 5,5. Como puede verse en la figura 50, el incremento de poder rotatorio medido crece, al aumentar la concentración del ligando presente en exceso, hasta alcanzar un valor constante que nos indica que la especie compleja se ha formado en su totalidad, ya que un aumento en la concentración de ligando no se traduce en un aumento en la concentración de complejo.

TABLA (53)

| $ G^- $ (10^2 M) | $ G^- / W(VI) $ | $\hat{\alpha}_M$ | $\hat{\alpha}_L$ | \hat{D} |
|---------------------|-----------------|------------------|------------------|-----------|
| 0.157 | 0.20 | 0.302 | 0.010 | 0.292 |
| 0.332 | 0.40 | 0.313 | 0.020 | 0.293 |
| 0.470 | 0.60 | 0.416 | 0.030 | 0.386 |
| 0.588 | 0.75 | 0.442 | 0.038 | 0.404 |
| 0.784 | 1.00 | 0.493 | 0.051 | 0.442 |
| 0.980 | 1.25 | 0.527 | 0.064 | 0.463 |
| 1.176 | 1.50 | 0.559 | 0.076 | 0.483 |
| 1.372 | 1.75 | 0.610 | 0.089 | 0.521 |
| 1.568 | 2.00 | 0.631 | 0.102 | 0.529 |
| 1.764 | 2.25 | 0.676 | 0.114 | 0.562 |
| 1.960 | 2.50 | 0.708 | 0.127 | 0.581 |
| 2.350 | 3.00 | 0.860 | 0.152 | 0.608 |
| 3.920 | 5.00 | 1.009 | 0.254 | 0.755 |
| 7.840 | 10.00 | 1.219 | 0.508 | 0.711 |
| 15.680 | 20.00 | 1.720 | 1.016 | 0.704 |
| 23.520 | 30.00 | 2.205 | 1.524 | 0.681 |
| 31.360 | 40.00 | 2.699 | 2.032 | 0.667 |
| 39.200 | 50.00 | 3.230 | 2.540 | 0.690 |
| 47.040 | 60.00 | 3.746 | 3.048 | 0.698 |

pH = 5.5 $\lambda = 365$ nm $|W(VI)| = 7.84 \cdot 10^{-3}$ M

$V_{Total} = 25$ cc v ml NaG 0.98 M

Fuerza iónica 1 M en $NaClO_4$

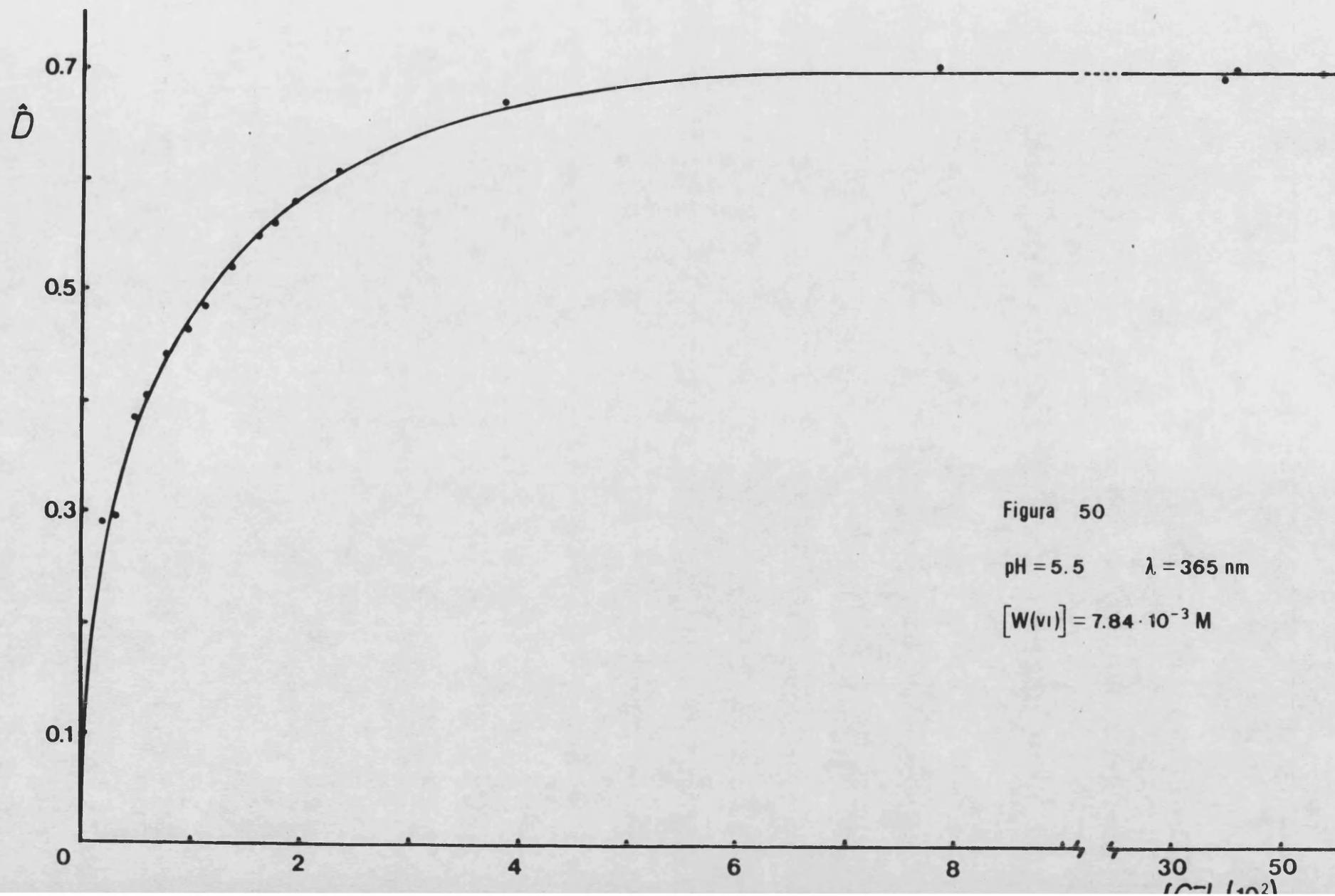


Figura 50

pH = 5.5 $\lambda = 365 \text{ nm}$

$[W(v_1)] = 7.84 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

TABLA (54)

| V_G° (cc) | V_G (cc) | \hat{D} | $(\hat{D}/V)^{1/2}$ | $\hat{D}^{1/2}/V$ | $(\hat{D}/V^3)^{1/2}$ |
|--------------------|------------|-----------|---------------------|-------------------|-----------------------|
| 3.0 | 0.750 | 0.495 | 0.812 | 0.938 | 1.083 |
| 3.5 | 0.875 | 0.517 | 0.769 | 0.822 | 0.879 |
| 4.0 | 1.000 | 0.545 | 0.738 | 0.738 | 0.738 |
| 4.5 | 1.125 | 0.560 | 0.706 | 0.655 | 0.627 |
| 5.0 | 1.250 | 0.578 | 0.680 | 0.608 | 0.544 |
| 6.0 | 1.500 | 0.605 | 0.635 | 0.519 | 0.423 |
| 10.0 | 2.500 | 0.665 | 0.516 | 0.326 | 0.206 |
| 15.0 | 3.750 | 0.693 | 0.430 | 0.222 | 0.115 |

$\text{pH} = 5.5$ $\lambda = 365 \text{ nm}$ $|W(\text{VI})| = 7.84 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
 $V_T = 25 \text{ ml}$ $V_G = V_G^{\circ} (0.098 \text{ M}) / 4$

Figura 51

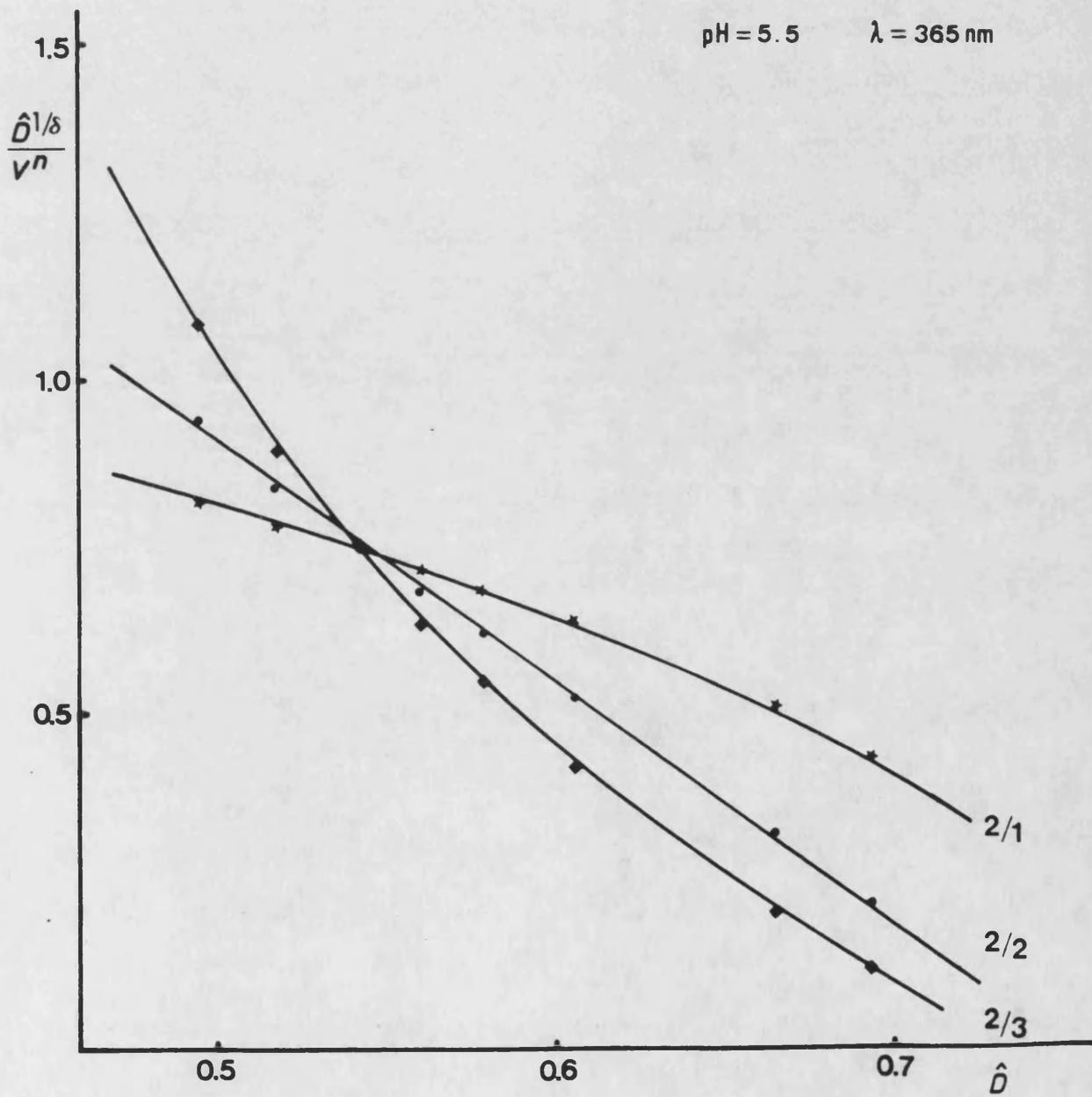
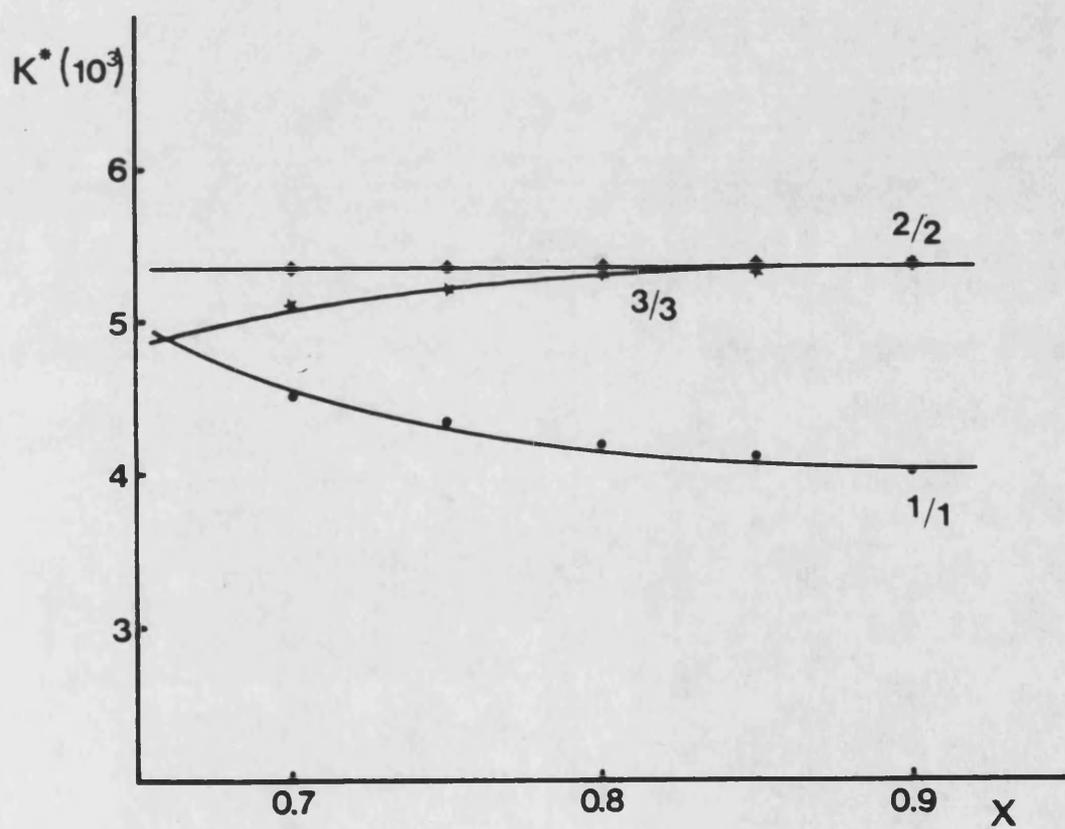
pH = 5.5 $\lambda = 365 \text{ nm}$ 

Figura 52

pH = 5.5 $\lambda = 365 \text{ nm}$ 

La aplicación del método generalizado de Asmus a los valores experimentales puede verse en la figura 51, en la que la única representación, de $\frac{\hat{D}^{1/\delta}}{v^n}$ frente a \hat{D} , que da una línea recta es la correspondiente a los valores $\delta = 2$ y $n = 1$ lo que es consistente con una estequiometría 1/1 (metal/ligando) y un grado de condensación 2. El punto de corte de esta recta con el eje de abscisas nos proporciona un valor de $192,5 \text{ grados/mol.l}^{-1}$ para el poder rotatorio específico molar de la especie compleja que hemos llamado (VII).

Usando este valor del poder rotatorio específico en la aplicación del método generalizado de razones molares obtenemos los valores de K^* , para distintos valores de x , que se representan en la figura 52. Por tratarse de un complejo moderadamente fuerte que se forma en presencia de excesos no muy grandes de ligando, no pueden calcularse los valores de K^* para $x < 0,7$ ya que en esta zona la concentración de ligando es del mismo orden que la concentración en metal. No obstante la forma de las curvas para $x > 0,7$ se corresponde bien con una estequiometría 2/2 para el complejo.

Para completar los resultados repetimos la experiencia utilizando otra propiedad física, en este caso la absorbancia. La curva de saturación se obtuvo a 205 nm para una concentración constante e igual a $3,92 \times 10^{-4} \text{ M}$ en W(VI).

La figura 54 muestra los resultados obtenidos a $\text{pH} = 5,6$ donde puede verse que, efectivamente, se trata de un complejo moderadamente fuerte que se forma con pequeños excesos de ligando libre.

La aplicación del método generalizado de Asmus a los valores experimentales nos da como resultado una estequiometría 1/1 y un grado de condensación de 2 ya que, como puede

TABLA (55)

| x | $ G^- (10^3 M)$ | $ G^- / W(VI) $ | A_M | A_L | ΔA |
|------|------------------|-------------------|-------|-------|------------|
| 0.4 | 0.31 | 0.8 | 0.255 | 0.007 | 0.033 |
| 0.8 | 0.63 | 1.6 | 0.296 | 0.013 | 0.068 |
| 1.0 | 0.78 | 2.0 | 0.314 | 0.016 | 0.083 |
| 1.2 | 0.94 | 2.4 | 0.328 | 0.019 | 0.094 |
| 1.6 | 1.25 | 3.2 | 0.359 | 0.026 | 0.118 |
| 2.0 | 1.57 | 4.0 | 0.383 | 0.031 | 0.137 |
| 2.8 | 2.20 | 5.6 | 0.423 | 0.044 | 0.164 |
| 3.6 | 2.82 | 7.2 | 0.460 | 0.057 | 0.178 |
| 5.0 | 3.92 | 10.0 | 0.469 | 0.078 | 0.183 |
| 8.0 | 6.27 | 16.0 | 0.534 | 0.126 | 0.193 |
| 10.0 | 7.84 | 20.0 | 0.562 | 0.155 | 0.192 |

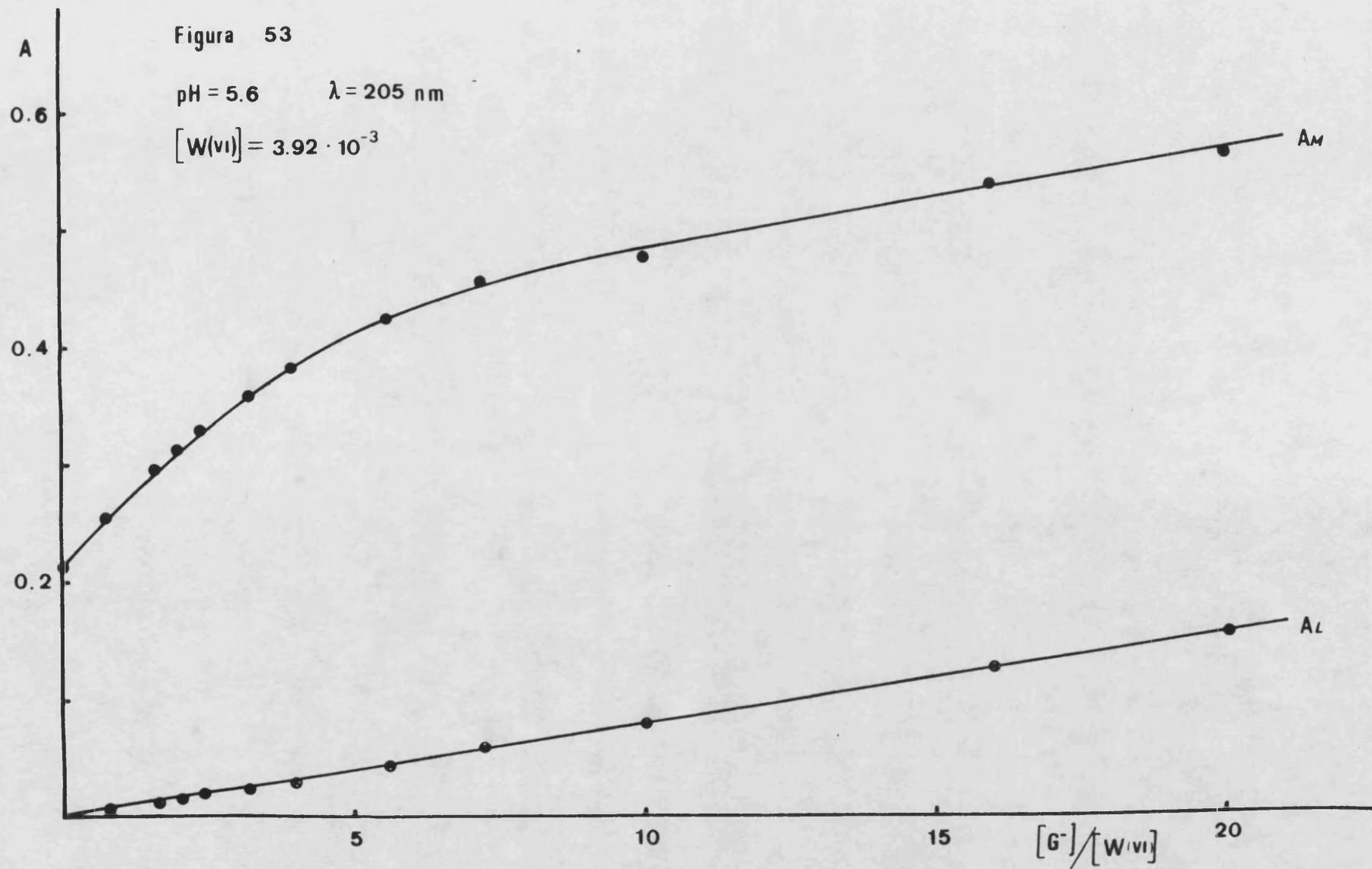
pH = 5.6

 $V_{Total} = 25 \text{ cc}$ $\lambda = 205 \text{ nm}$ $A_W = 0.215$ $x \text{ cc de D-Gluconato } 0.02 \text{ M}$ 2 cc Na_2WO_4 $4.9 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ 5 cc NaClO_4 5 M

Figura 53

pH = 5.6 $\lambda = 205 \text{ nm}$

$[W(vI)] = 3.92 \cdot 10^{-3}$



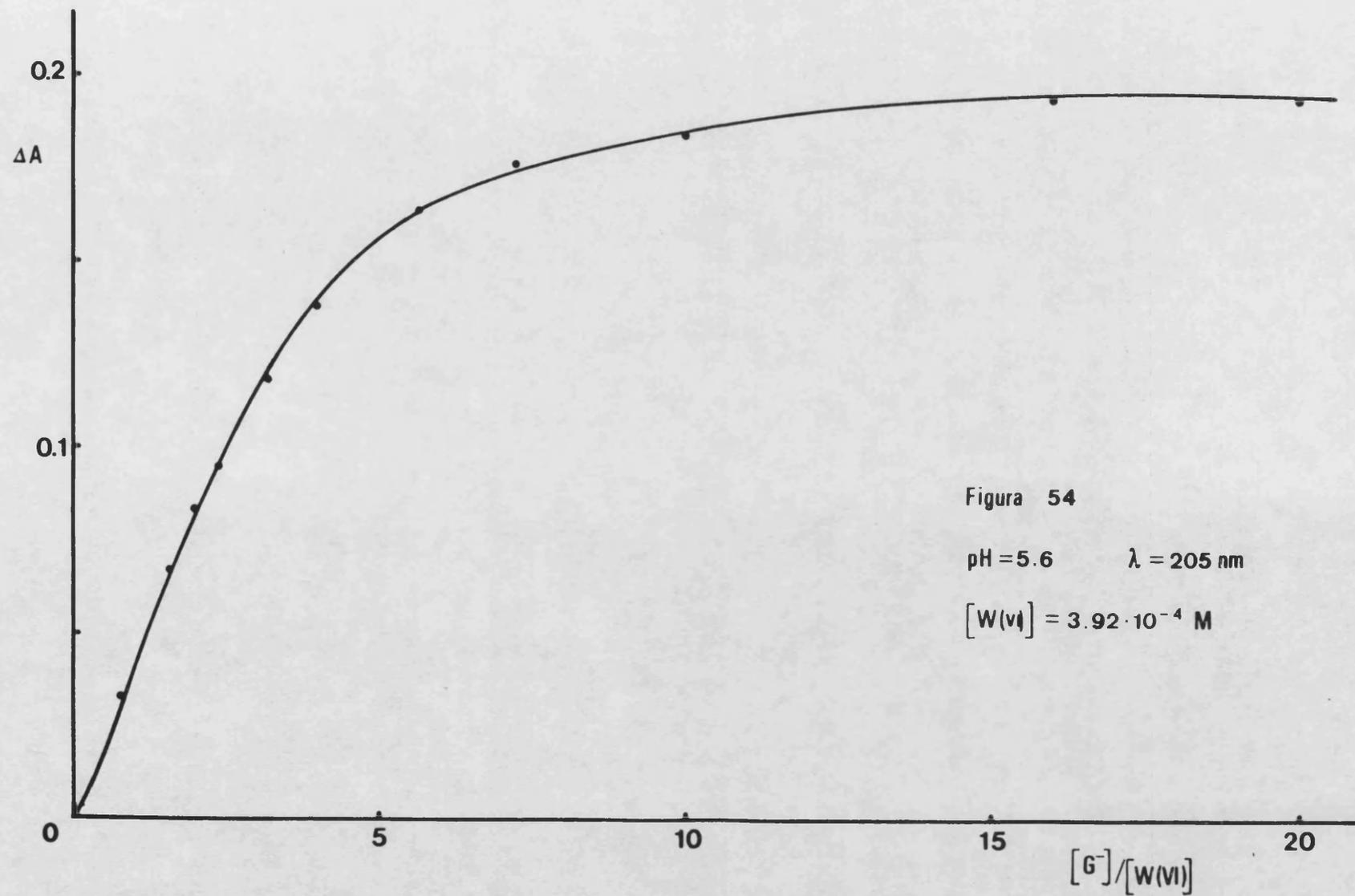


TABLA (56)

| V_G° (cc) | V_G (cc) | ΔA | $(\Delta A/V)^{1/2}$ | $\Delta A^{1/2}/V$ | $(\Delta A/V^3)^{1/2}$ |
|--------------------|------------|------------|----------------------|--------------------|------------------------|
| 0.75 | 0.50 | 0.062 | 0.352 | 0.498 | 0.704 |
| 1.00 | 0.66 | 0.083 | 0.353 | 0.433 | 0.529 |
| 1.25 | 0.83 | 0.100 | 0.346 | 0.379 | 0.416 |
| 1.50 | 1.00 | 0.115 | 0.339 | 0.339 | 0.339 |
| 1.75 | 1.16 | 0.129 | 0.332 | 0.308 | 0.285 |
| 2.00 | 1.33 | 0.140 | 0.324 | 0.280 | 0.243 |
| 2.25 | 1.50 | 0.148 | 0.314 | 0.256 | 0.209 |
| 2.50 | 1.66 | 0.155 | 0.305 | 0.236 | 0.183 |
| 2.75 | 1.83 | 0.161 | 0.296 | 0.219 | 0.162 |
| 3.00 | 2.00 | 0.165 | 0.287 | 0.203 | 0.144 |

pH = 5.6 $\lambda = 205 \text{ nm}$ $|\text{Na}_2\text{WO}_4| = 3.92 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
 Cubeta de cuarzo de 0.1 cm de espesor

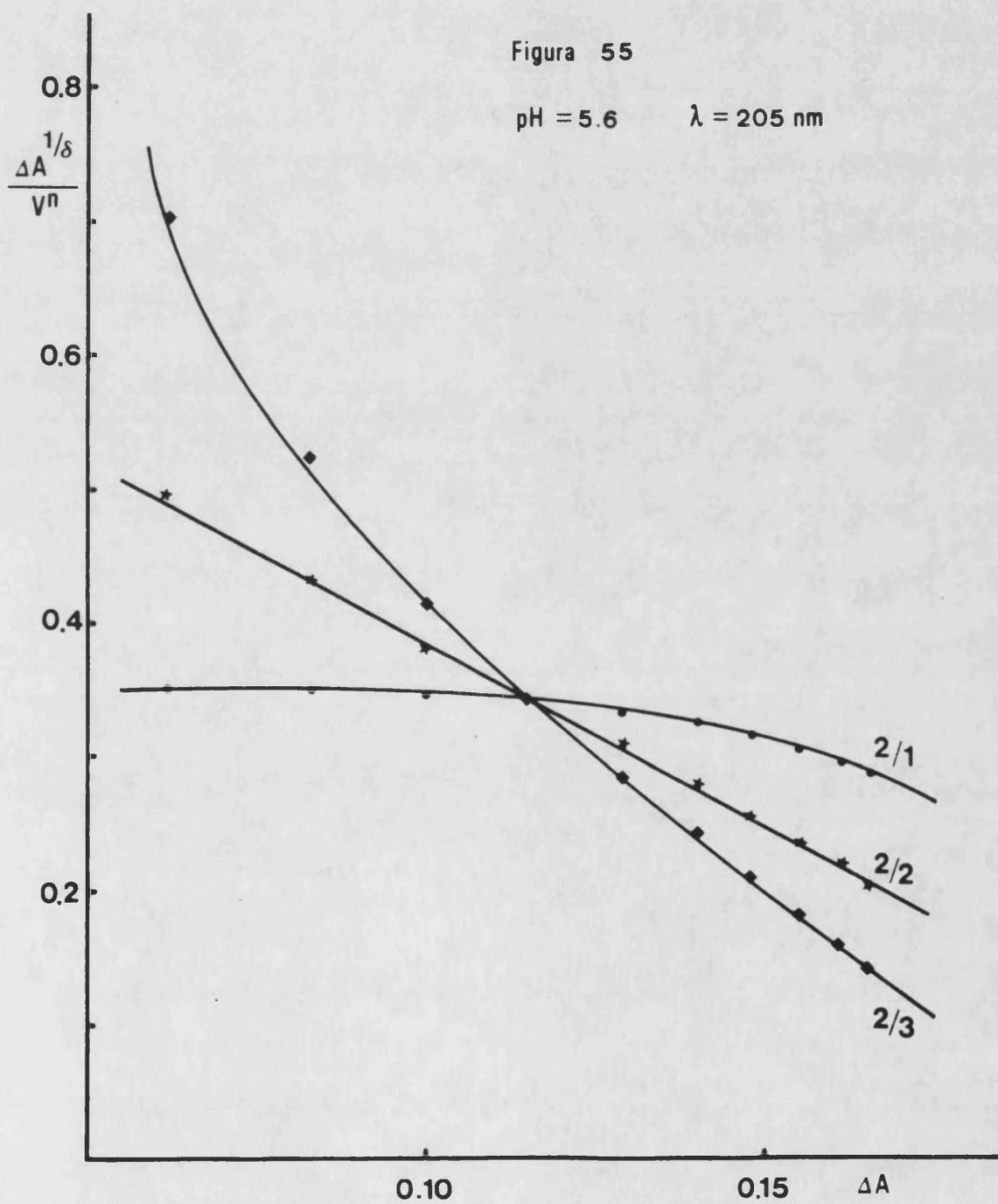
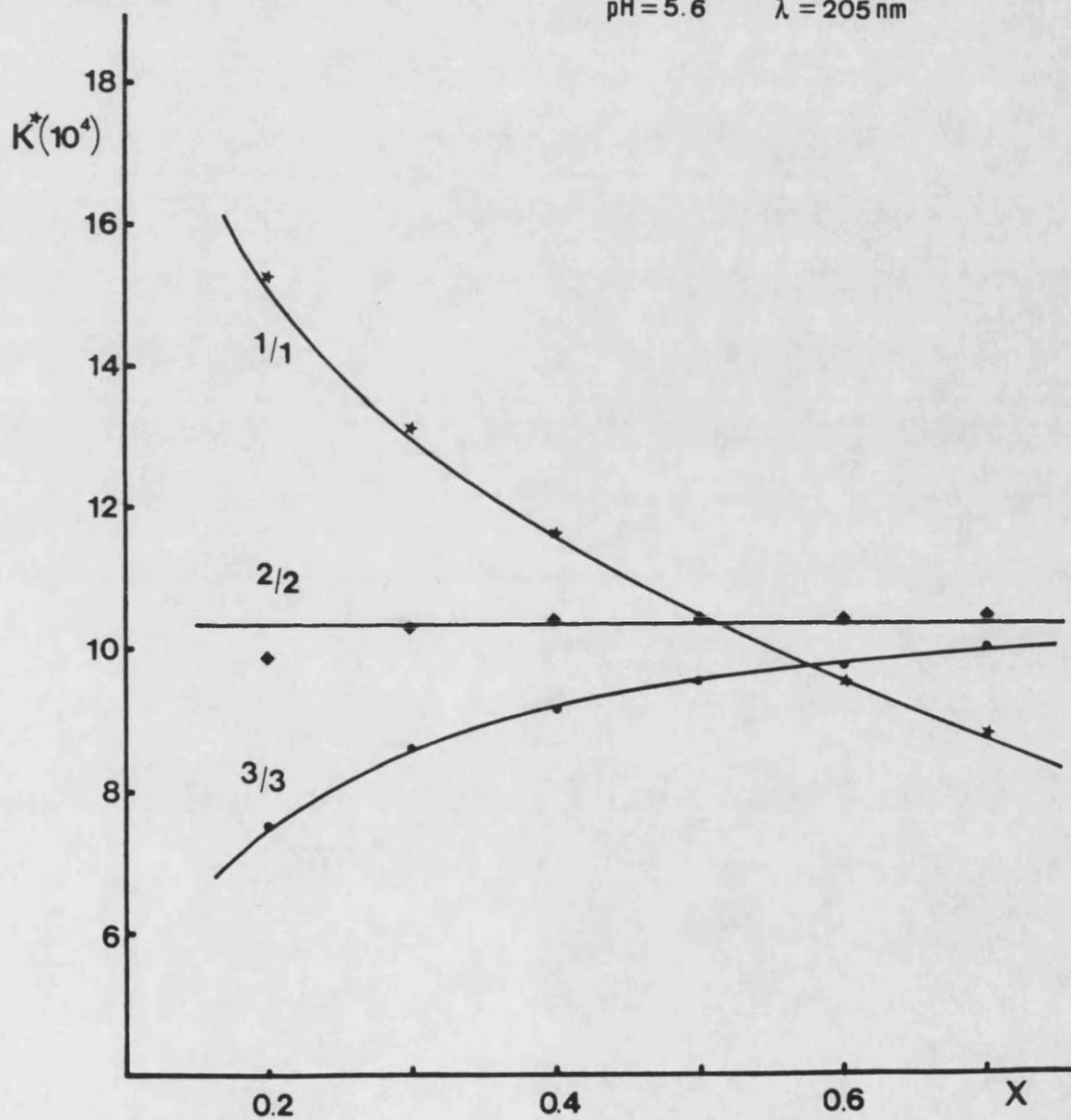


TABLA (57)

| x | ΔA | $C_B (10^3 \text{ M})$ | $K_{1/1}^* (10^4)$ | $K_{2/2}^* (10^4)$ | $K_{3/3}^* (10^4)$ |
|-----|------------|------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 0.3 | 0.072 | 0.68 | 13.20 | 10.30 | 8.57 |
| 0.4 | 0.096 | 0.93 | 11.60 | 10.36 | 9.07 |
| 0.5 | 0.120 | 1.24 | 10.39 | 10.39 | 9.44 |
| 0.6 | 0.144 | 1.65 | 9.46 | 10.36 | 9.71 |
| 0.7 | 0.168 | 2.33 | 8.80 | 10.40 | 10.00 |

pH = 5.6 $\lambda = 205 \text{ nm}$ $[\text{Na}_2\text{WO}_4] = 3.92 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ $\Delta A_{\text{max}} = 0.240$

Figura 56

pH = 5.6 $\lambda = 205 \text{ nm}$ 

verse en la figura 55, se obtiene una línea recta para $\delta = 2$ y $n = 1$, lo que supone una relación metal/ligando = 2/2.

Utilizando la abcisa en el origen, de la recta obtenida en el Asmus generalizado, como el valor límite teórico para ΔA , se aplicó el cálculo correspondiente a la generalización del método de razones molares. La representación de K^* frente a la fracción del máximo, x , (figura 56) nos da una recta de pendiente cero para una relación 2/2 (metal/ligando).

Los resultados obtenidos son coincidentes, para las dos propiedades físicas medidas, por lo que podemos concluir que la especie compleja VII es dímera de estequiometría 1/1 y moderadamente fuerte.

VIII.5. ESTEQUIOMETRIA DE LA ESPECIE VIII.

Como ya se vió anteriormente, al estudiar el comportamiento del sistema W(VI)-ácido glucónico en exceso de ácido glucónico, la especie compleja (VIII), estable a pHs muy ácidos, no puede ser estudiada polarimétricamente; por esta razón se ha efectuado únicamente un estudio espectrofotométrico.

La figura 57, muestra el incremento de la absorbancia cuando a una disolución 2×10^{-3} M en W(VI) se le añaden cantidades crecientes de ácido glucónico.

La aplicación del método generalizado de Asmus a los valores medidos de incrementos de absorbancia puede verse en la figura 58. En élla puede verse que únicamente los valores de $\delta = 2$ y $n = 1$ hacen que la función $\frac{A^{1/\delta}}{v^n} = f(\Delta A)$ sea una línea recta, lo que indica que se trata de un complejo 1/1 y grado de condensación 2.

La abcisa en el origen de dicha recta se ha utilizado como ΔA_{\max} en el cálculo de $K^* = \left(\frac{1}{K} \frac{1}{C_A^{m-1}} \right)^{1/n}$. Los valores calculados de K^* para distintos valores de m y n se muestran en la Tabla 60 y su representación frente a $x = \frac{\Delta A}{\Delta A_{\max}}$ (figura 59) da como resultado que, únicamente los valores para los coeficientes estequiométricos $m = 2$ y $n = 2$, hacen que K^* sea realmente constante (recta de pendiente cero), lo que nos hace concluir que la especie (VIII) presenta una relación 2/2 (metal/ligando).

TABLA (58)

| $ G^- (10^2 M)$ | $ G^- / W(VI) $ | A_M | A_L | ΔA |
|------------------|-------------------|-------|-------|------------|
| 0.90 | 4.5 | 0.565 | 0.032 | 0.598 |
| 1.00 | 5.0 | 0.636 | 0.036 | 0.600 |
| 1.25 | 6.3 | 0.650 | 0.046 | 0.604 |
| 1.50 | 7.5 | 0.663 | 0.053 | 0.610 |
| 2.00 | 10.0 | 0.687 | 0.071 | 0.616 |
| 2.50 | 12.5 | 0.707 | 0.090 | 0.617 |
| 3.50 | 17.5 | 0.748 | 0.125 | 0.623 |
| 5.00 | 25.0 | 0.803 | 0.177 | 0.626 |
| 7.50 | 37.5 | 0.898 | 0.267 | 0.627 |
| 10.00 | 50.0 | 0.982 | 0.357 | 0.625 |
| 15.00 | 75.0 | 1.168 | 0.532 | 0.636 |

pH = 1.0 $\lambda = 230 \text{ nm}$ $|Na_2WO_4| = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

$V_{Total} = 10 \text{ cc}$ Cubetas de cuarzo de 0.1 cm de espesor

v ml de NaG 0.5 M

Figura 57

pH = 1 $\lambda = 230 \text{ nm}$

$[W(\text{v})] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

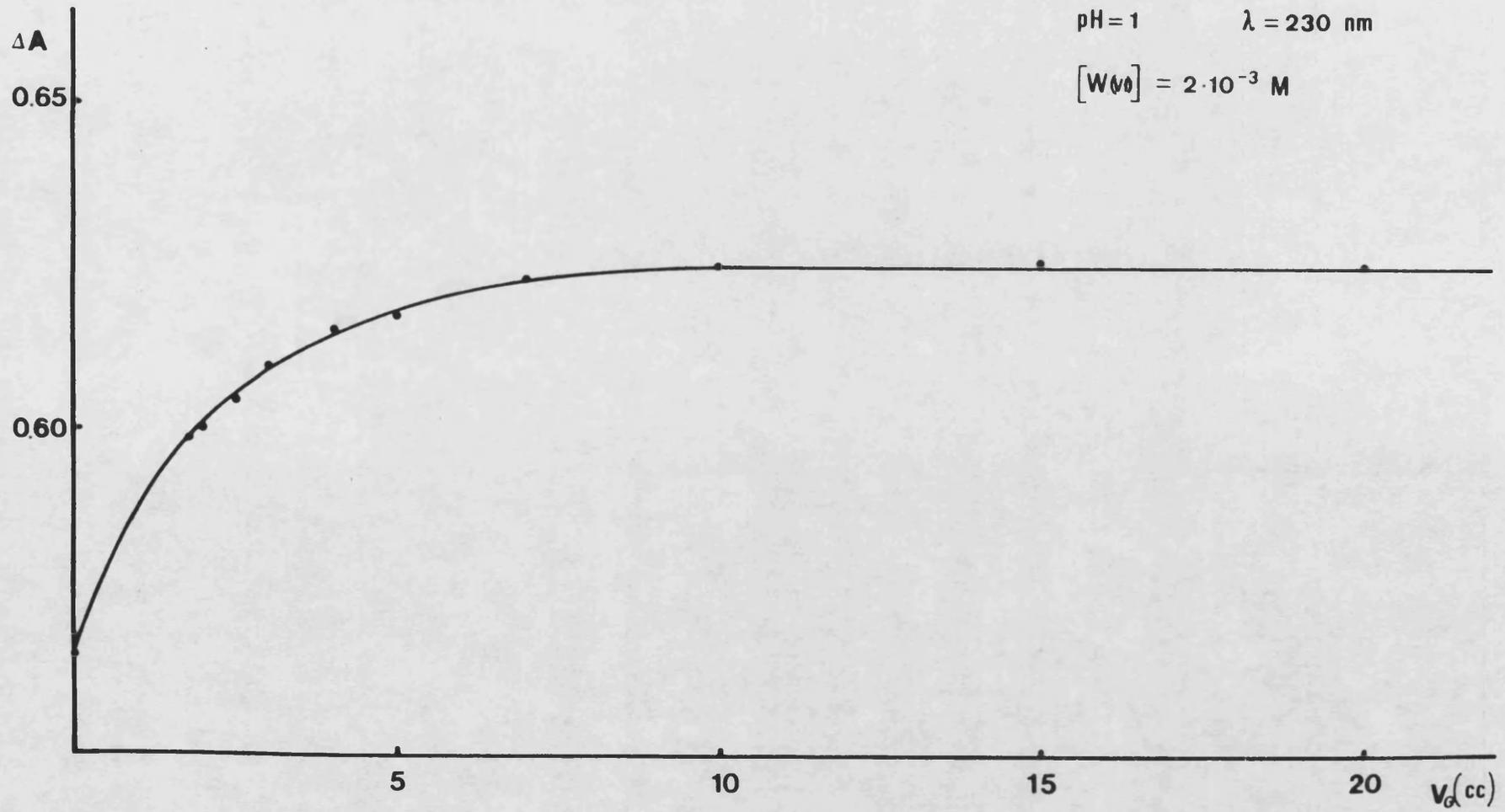


TABLA (59)

| V_G° (cc) | V_G (cc) | ΔA | $(\Delta A/V)^{1/2}$ | $\Delta A^{1/2}/V$ | $(\Delta A/V^3)^{1/2}$ |
|------------------|------------|------------|----------------------|--------------------|------------------------|
| 2.4 | 0.80 | 0.603 | 0.868 | 0.971 | 1.085 |
| 2.6 | 0.86 | 0.605 | 0.835 | 0.897 | 0.964 |
| 2.8 | 0.93 | 0.607 | 0.806 | 0.835 | 0.864 |
| 3.0 | 1.00 | 0.609 | 0.780 | 0.780 | 0.780 |
| 3.2 | 1.06 | 0.611 | 0.757 | 0.733 | 0.710 |
| 3.4 | 1.13 | 0.613 | 0.735 | 0.691 | 0.649 |
| 3.6 | 1.20 | 0.614 | 0.715 | 0.653 | 0.596 |
| 3.8 | 1.26 | 0.615 | 0.697 | 0.619 | 0.550 |
| 4.0 | 1.33 | 0.616 | 0.680 | 0.589 | 0.510 |
| 4.5 | 1.50 | 0.619 | 0.642 | 0.524 | 0.428 |
| 5.0 | 1.66 | 0.621 | 0.610 | 0.473 | 0.366 |
| 5.5 | 1.83 | 0.623 | 0.583 | 0.430 | 0.318 |
| 6.0 | 2.00 | 0.624 | 0.559 | 0.395 | 0.279 |

pH = 1.0

$V_T = 10$ ml

$\lambda = 230$ nm

$V_G = V_G^\circ (0.05 \text{ M})/3$

$|\text{Na}_2\text{WO}_4| = 2 \cdot 10^{-3}$ M

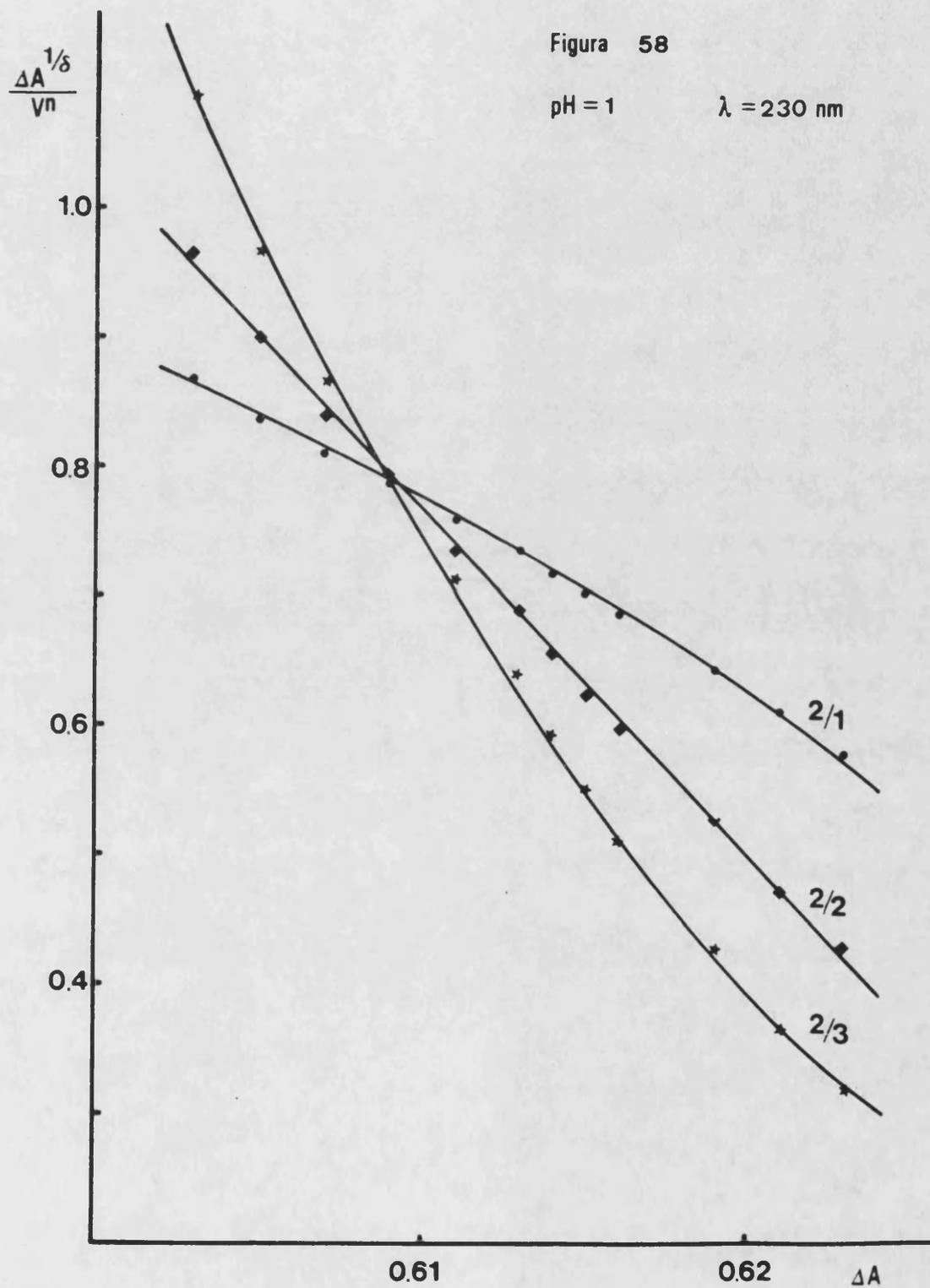


TABLA (60)

| <u>x</u> | <u>ΔA</u> | <u>C_B (10² M)</u> | <u>K₁[*]/1 (10²)</u> | <u>K₂[*]/2 (10³)</u> | <u>K₁[*]/2 (10²)</u> | <u>K₂[*]/1 (10²)</u> |
|----------|-----------|---|---|---|---|---|
| 0.3 | 0.587 | 0.58 | 1.20 | 9.31 | 0.70 | 1.78 |
| 0.4 | 0.594 | 0.78 | 1.04 | 9.32 | 0.75 | 1.32 |
| 0.5 | 0.602 | 1.05 | 0.95 | 9.50 | 0.85 | 1.01 |
| 0.6 | 0.609 | 1.43 | 0.87 | 9.53 | 0.97 | 0.73 |
| 0.7 | 0.616 | 1.95 | 0.78 | 9.18 | 1.09 | 0.48 |
| 0.8 | 0.623 | 2.85 | 0.67 | 8.50 | 1.26 | 0.28 |

pH = 1.0

C_B = 2 · 10⁻³ M

λ = 230 nm

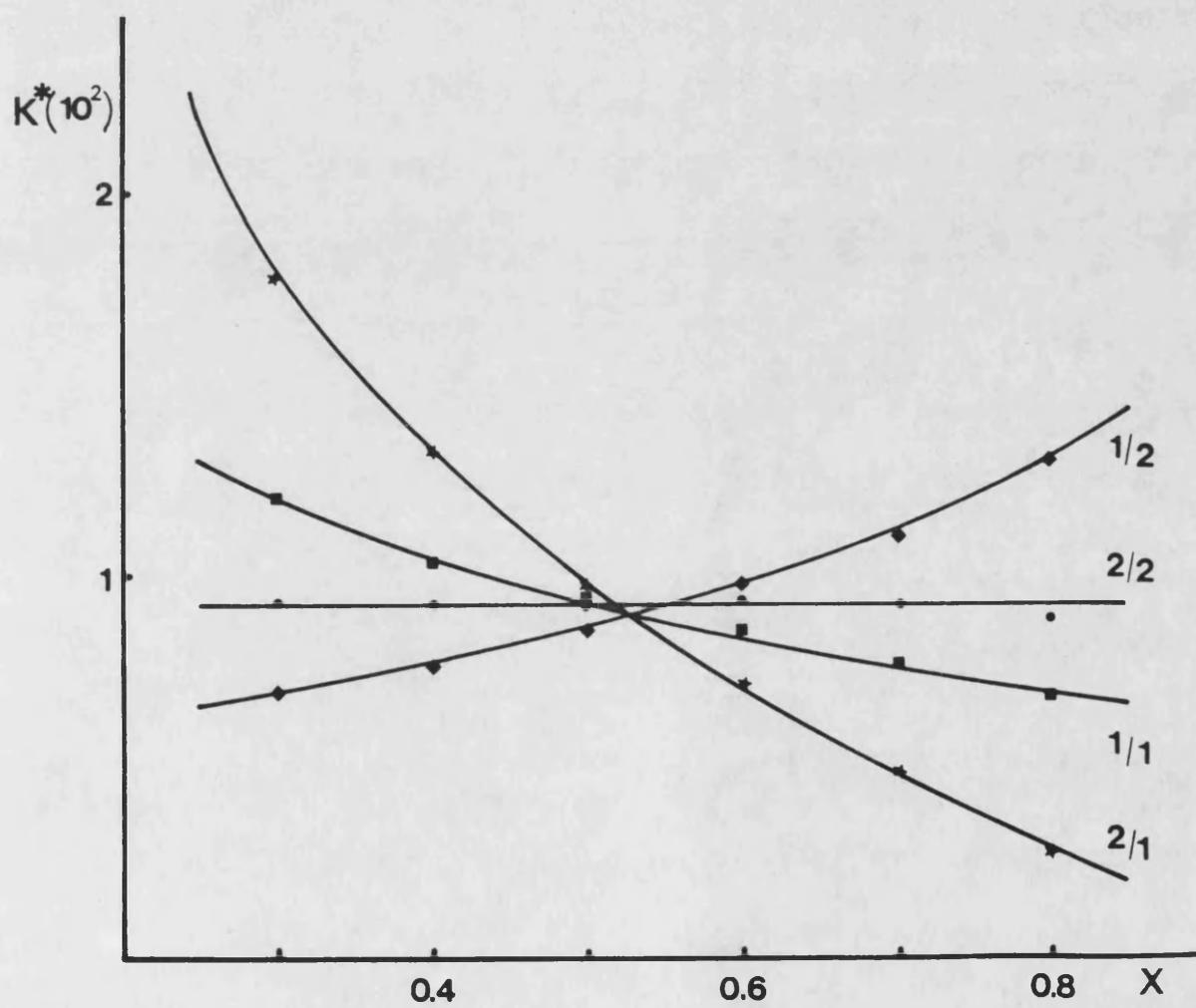
ΔA_{max} = 0.638

A_w = 0.565



Figura 59

pH = 1

 $\lambda = 230 \text{ nm}$ 

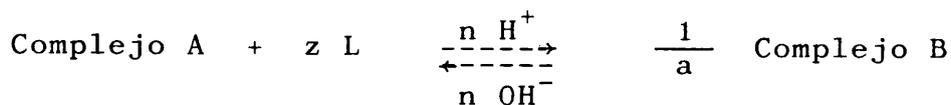
IX. EQUILIBRIOS DE FORMACION E INTERCONVERSION DE LAS ESPECIES COMPLEJAS EN EXCESO DE METAL.

IX.1. INTRODUCCION.

Una vez que, en los apartados procedentes, se ha efectuado el cálculo de las relaciones estequiométricas correspondientes a cada una de las especies complejas que pueden formarse, nuestro interés se centra ahora en el cálculo del número de protones necesarios para la formación de cada uno de los complejos anteriormente partiendo de iones WO_4^{2-} y G^- .

Para llevar a cabo dicho cálculo utilizaremos un método ya descrito en trabajos ya publicados de sistemas semejantes (4,8) y en el que, recordando un poco sus fundamentos se parte de la curva de variación de la propiedad física observada con el pH, debida a los complejos formados.

Como ya se ha dicho anteriormente, los puntos singulares que se observan en dicha curva delimitan zonas de pH en las que se puede considerar presente un equilibrio del tipo:



De esta forma, la variación de la propiedad física medida está relacionada con la fracción molar presente de complejo A y de complejo B. Aplicando la ley de acción de masas a este equilibrio se puede obtener:

$$\lg \frac{X_A^{1/a}}{1 - X_A} = \text{constante} - n \text{ pH}$$

donde X_A es la fracción molar de A que se transforma en B y

\underline{a} está relacionado con el grado de condensación que poseen los complejos A y B.

A partir de las curvas de la figura 27 se puede deducir el valor de X_A , para cada pH, teniendo en cuenta que el valor de la propiedad física medida a cada pH, P, viene dado por:

$$P = X_A P_A + (1 - X_A) P_B$$

donde P_A y P_B son los valores de dicha propiedad a un pH donde solo exista la especie A (P_A) o B (P_B).

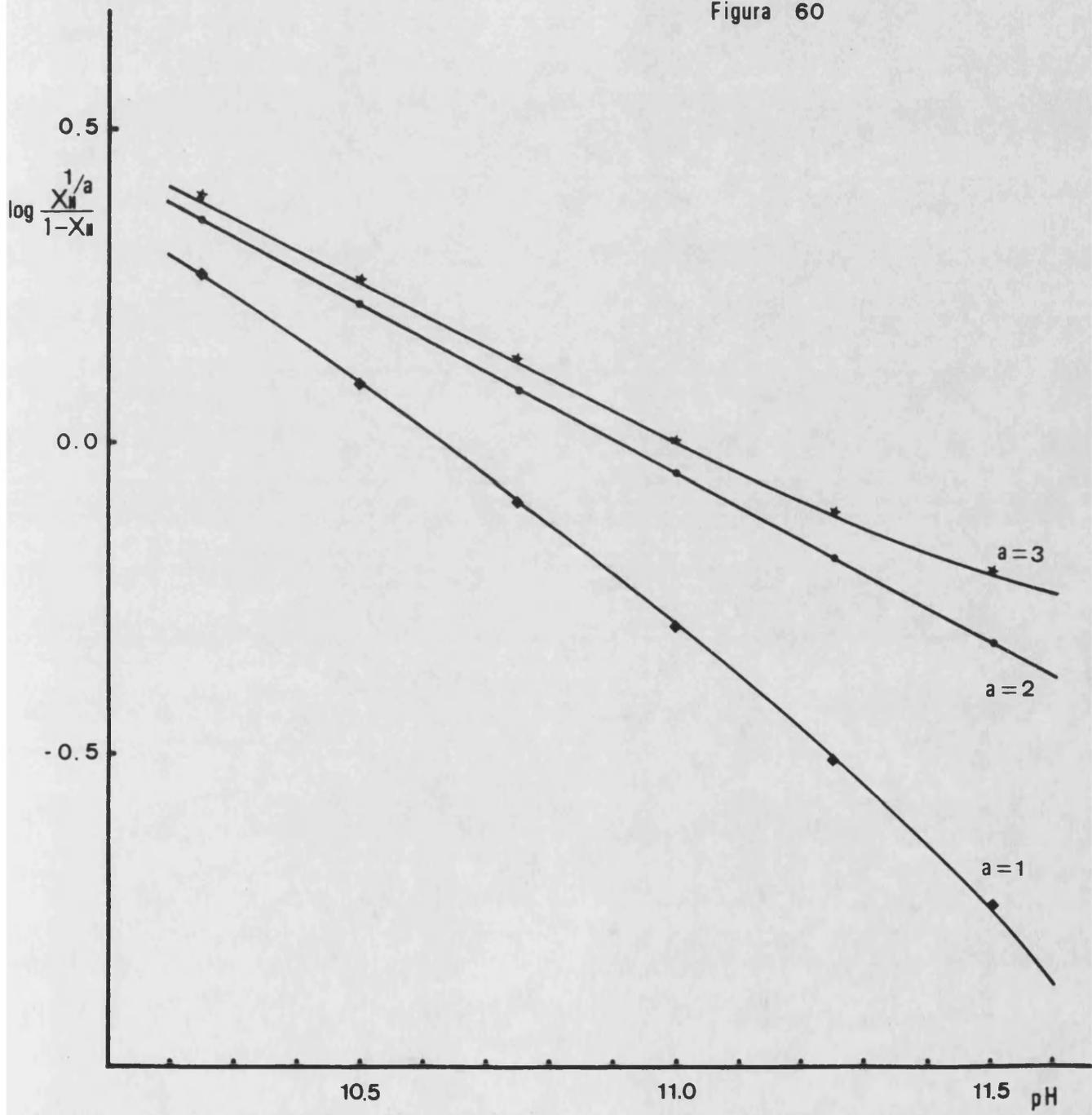
La representación gráfica de $\lg \frac{X_A^{1/a}}{1 - X_A}$, para distintos valores de \underline{a} frente al pH, dará una línea recta sólo cuando el valor de \underline{a} sea el correcto, dándonos la pendiente de dicha recta el valor de \underline{n} .

IX.2. PASO DE LOS IONES GLUCONATO A LA ESPECIE (I): $12 > \text{pH} > 9,5$

Como se ha comprobado anteriormente, en la determinación estequiométrica, la especie compleja que denominamos (I) es muy débil y requiere la presencia de grandes excesos de W(VI) para su formación.

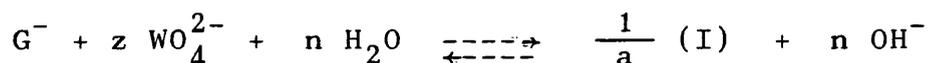
Así, el máximo obtenido a $\text{pH} = 9,5$ en la curva c de la figura 27 $|W(VI)| / |G^-| = 2.500$ no corresponde a la concentración máxima de la especie (I) que se puede formar y puede considerarse que, en ese punto, se ha formado aproximadamente un 80% del máximo teórico (teniendo en cuenta el valor de \hat{D}_{max} para el complejo obtenido en el método generalizado de Asmus).

Figura 60



No obstante, teniendo en cuenta que esta zona de pH corresponde a un equilibrio de formación y no de interconversión de especies complejas, podremos aplicar el método antes descrito a la formación de (I) a partir de iones gluconato.

Considerando, además, el hecho de que esta especie es estable únicamente a pH básico, podemos plantear el equilibrio de formación de (I) en la forma:



Aplicando la ley de acción de masas a este equilibrio se obtiene una ecuación del tipo:

$$\lg \frac{X_I^{1/a}}{1 - X_I} = \text{constante} - n \text{ pH}$$

Los valores de X_I (fracción molar de gluconato trans formada en I) se calculan a partir de la variación del poder rotatorio con el pH en esta zona a 365 nm mediante la ecuación:

$$\hat{D} = 0,525 X_I$$

En la figura 60 se representan los valores calculados de

$$\lg \frac{X_I^{1/a}}{1 - X_I}$$

frente al pH para distintos valores de a . El resultado es una familia de curvas de las cuales únicamente la obtenida para $a = 2$ es una recta cuya pendiente es $-0,54$ lo que nos da el valor de n .

De este resultado se deduce que la especie (I) presenta un grado de condensación doble que el de los iones glucona-

TABLA (61)

| pH | \tilde{D} | X_T | $\lg \frac{X_I}{1-X_I}$ | $\lg \frac{X_I^{1/2}}{1-X_I}$ | $\lg \frac{X_I^{1/3}}{1-X_I}$ |
|-------|-------------|-------|-------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 11.50 | 0.076 | 0.144 | -0.74 | -0.32 | -0.21 |
| 11.25 | 0.115 | 0.219 | -0.51 | -0.18 | -0.11 |
| 11.00 | 0.166 | 0.316 | -0.30 | -0.50 | 0.00 |
| 10.75 | 0.235 | 0.447 | -0.10 | 0.08 | 0.14 |
| 10.50 | 0.288 | 0.549 | 0.09 | 0.22 | 0.26 |
| 10.25 | 0.347 | 0.661 | 0.27 | 0.36 | 0.41 |

Método de Viossat

Exceso de metal

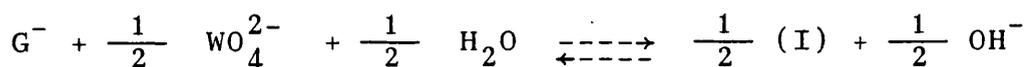
 $\lambda = 365 \text{ nm}$

TABLA (62)

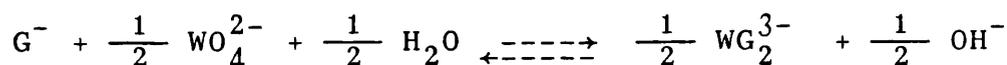
| $ H^+ / G^- $ | pH | $\hat{\alpha}$ | $ H^+ / G^- $ | pH | $\hat{\alpha}$ |
|---------------|-------|----------------|---------------|------|----------------|
| 0.00 | 10.19 | 0.425 | 1.75 | 7.44 | 4.871 |
| 0.25 | 9.37 | 1.015 | 2.00 | 7.08 | 5.112 |
| 0.50 | 8.93 | 1.675 | 2.25 | 6.55 | 5.075 |
| 0.75 | 8.60 | 2.335 | 2.50 | 5.72 | 4.674 |
| 1.00 | 8.35 | 2.925 | 3.00 | 4.44 | 3.319 |
| 1.25 | 8.08 | 3.604 | 3.50 | 2.53 | 2.578 |
| 1.50 | 7.79 | 4.270 | | | |

Valoración polarimétrica de una disolución $7.84 \cdot 10^{-2} \text{ M}$
 en Gluconato sódico y 0.157 M en Na_2WO_4 .

to, lo que indica que por cada mol de ión gluconato que reacciona se forma media mol de (I) y que su formación requiere 0,5 protones por mol de iones gluconato reaccionantes



Como la determinación de la estequiometría nos indicó que se trataba de un complejo 1/2 (metal/ligando), podemos plantear el equilibrio como:



IX.3. PASO DE LA ESPECIE (I) A LA ESPECIE (II): 9,5 > pH > 9,0

En esta zona de pH, tiene lugar el equilibrio de interconversión de la especie compleja (I) en (II), pero no es éste el único equilibrio que hay que considerar ya que por otra parte, por no estar formado en su totalidad el complejo (I) existen también iones wolframato y gluconato libres que reaccionan para formar la especie (II). Podemos pues plantear el siguiente equilibrio de alcalinización de la especie (II):



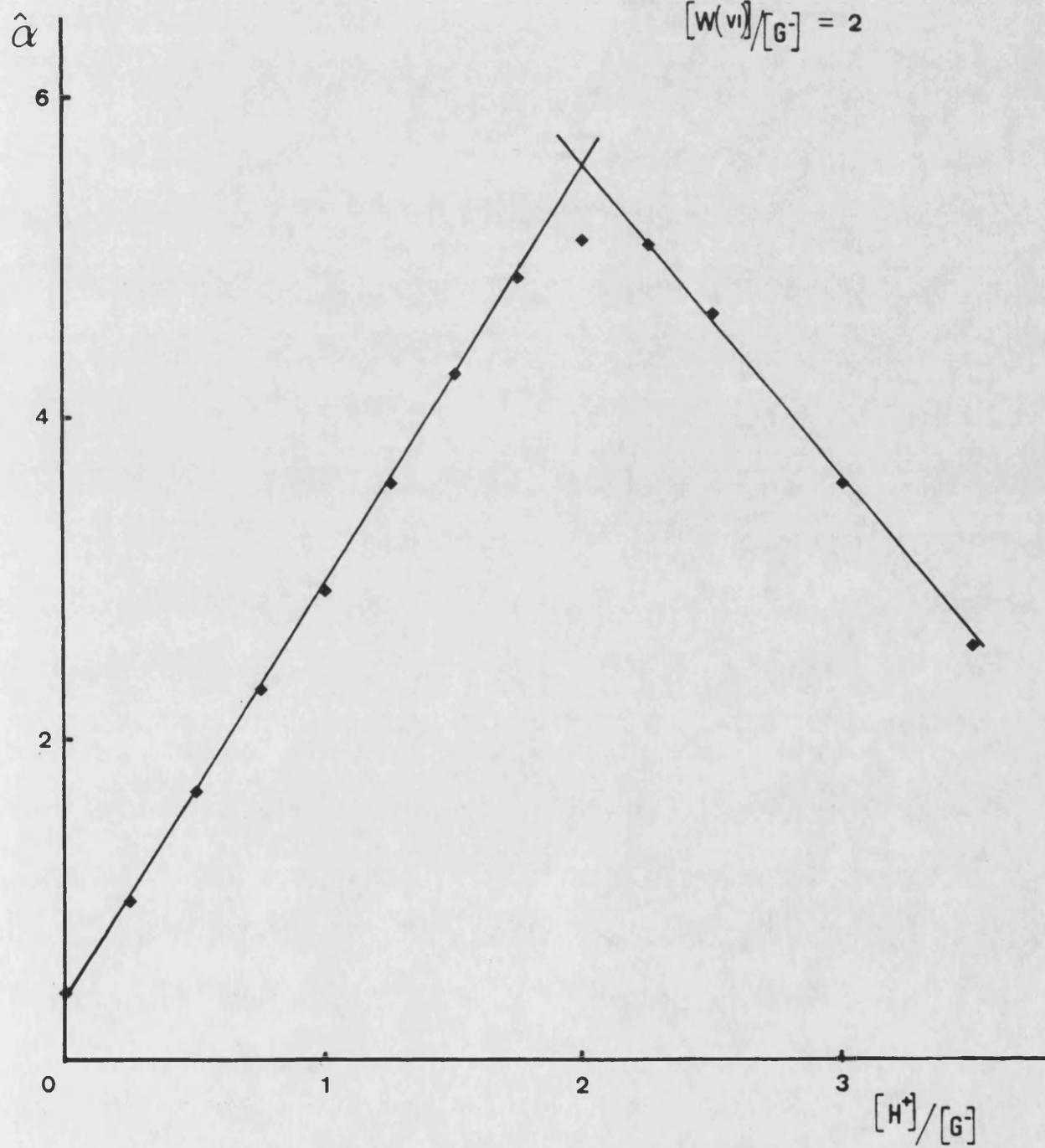
donde $x = (2a - y)$ y $z = (a - 2y)$.

Simultáneamente hay que tener también en cuenta que los iones wolframato, incluidos en esta ecuación, sufren un proceso de condensación que implica un consumo de protones.

Todas estas circunstancias nos llevan a que no se pueda obtener una ecuación simple, que relacione la fracción molar de complejo que se transforma con el grado de condensación y el número de protones consumidos.

Figura 61

$$[W(v)]/[G] = 2$$

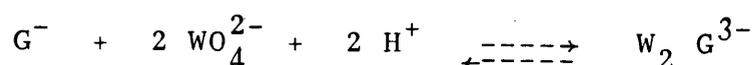


No obstante, podemos obtener información sobre el número de protones necesarios para la formación de la especie compleja (II), a partir de iones wolframato y gluconato, teniendo en cuenta que de acuerdo con la figura 35 la especie (II) se forma prácticamente en su totalidad en proporciones estequiométricas.

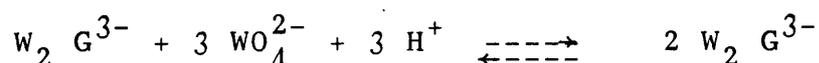
Teniendo este hecho presente se llevó a cabo una valoración polarimétrica de una disolución cuya relación estequiométrica fuese la correspondiente a la especie (II), es decir, $|W(VI)| / |G^-| = 2$.

Para éllo se preparó una serie de muestras $7,84 \times 10^{-3}$ M en gluconato sódico y 0,157 M en Na_2WO_4 a las que se añadieron cantidades variables de $HClO_4$ de forma que aumentase progresivamente la relación $|H^+| / |G^-|$. El volumen se mantuvo en todas las muestras constante e igual a 25 ml.

Los resultados obtenidos se muestran en la figura 61 en la que puede verse la aparición de una clara discontinuidad cuando se han añadido 2 equivalentes de H^+ por mol de gluconato. El poder rotatorio medido en el máximo de la curva coincide plenamente con el que se deduce de la curva general (figura 27) para la especie (II) y el pH de las muestras en éste máximo está comprendido entre 6,5 y 7,0 que es el óptimo para la formación de dicha especie. De estos datos se deduce que el wolframato y el gluconato iniciales han reaccionado con los dos equivalentes de ácido añadidos para formar, en su totalidad, la especie compleja. Podemos pues plantear el siguiente equilibrio de formación:



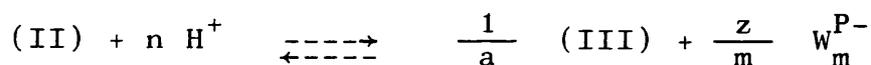
Combinando esta ecuación con la de formación de la especie (I), determinada en el apartado anterior, podemos escribir el equilibrio de interconversión de las dos especies como:



IX.4. PASO DE LA ESPECIE (II) A LA ESPECIE (III): 5,0 > pH > 3,5

En este intervalo de pH, las dos especies complejas involucradas poseen distinta estequiometría metal/ligando y, por tanto, su equilibrio de interconversión implica también una transformación del W(VI) coordinado en W(VI) libre, o viceversa, la cual dependiendo de la naturaleza de la especie isopolianiónica que forme el W(VI) libre consumirá un número determinado de equivalentes de ácido.

En estas condiciones, podemos plantear el siguiente equilibrio para la reacción de interconversión de complejos que se produce en esta zona de pH:



donde el coeficiente a está relacionado con el grado de condensación de la especie compleja (III) y el z/m con el grado de condensación del W(VI) que queda libre.

La aplicación de la ley de acción de masas a este equilibrio conduce a una ecuación simple del tipo:

$$\lg \frac{X_{III}^{1/a}}{1 - X_{III}} = \text{constante} - n \text{ pH}$$

en la que X_{III} representa la fracción molar de la especie com

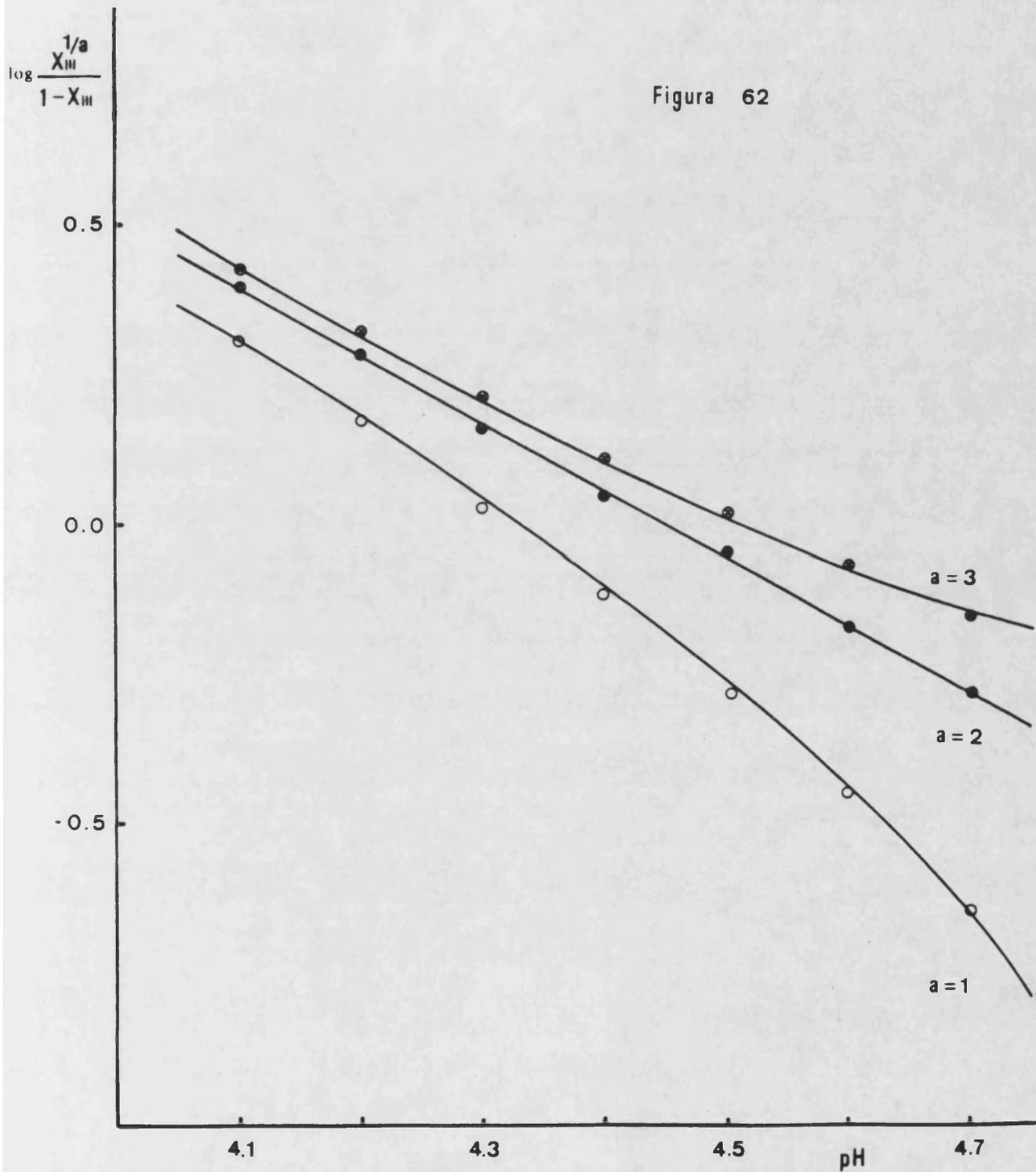


TABLA (63)

| pH | \hat{D} | X_{III} | $\lg \frac{X_{III}}{1-X_{III}}$ | $\lg \frac{X_{III}^{1/2}}{1-X_{III}}$ | $\lg \frac{X_{III}^{1/3}}{1-X_{III}}$ |
|-----|-----------|-----------|---------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| 4.1 | 0.208 | 0.672 | 0.3129 | 0.3990 | 0.4277 |
| 4.2 | 0.212 | 0.600 | 0.1761 | 0.2870 | 0.3240 |
| 4.3 | 0.217 | 0.509 | 0.0158 | 0.1624 | 0.2113 |
| 4.4 | 0.222 | 0.418 | -0.1435 | 0.0458 | 0.1089 |
| 4.5 | 0.226 | 0.345 | -0.2781 | -0.0467 | 0.0302 |
| 4.6 | 0.231 | 0.255 | -0.4666 | -0.1695 | -0.0705 |
| 4.7 | 0.235 | 0.189 | -0.6532 | -0.2830 | -0.1596 |

Método de Viossat

Exceso de metal

 $\lambda = 436 \text{ nm}$

TABLA (64)

| pH | \hat{D} | X_{IV} | $\lg \frac{X_{IV}}{1-X_{IV}}$ | $\lg \frac{X_{IV}^2}{1-X_{IV}}$ | $\lg \frac{X_{IV}^{1/2}}{1-X_{IV}}$ |
|-----|-----------|----------|-------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|
| 2.1 | 0.320 | 0.866 | 0.813 | 0.731 | 0.844 |
| 2.2 | 0.308 | 0.786 | 0.567 | 0.462 | 0.619 |
| 2.3 | 0.293 | 0.686 | 0.341 | 0.177 | 0.422 |
| 2.4 | 0.275 | 0.566 | 0.116 | -0.130 | 0.240 |
| 2.5 | 0.255 | 0.433 | -0.116 | -0.480 | 0.065 |
| 2.6 | 0.235 | 0.300 | -0.368 | -0.891 | -0.106 |

Método de Viossat

Exceso de metal

 $\lambda = 436 \text{ nm}$

pleja (II) que se ha transformado en (III) y que puede deducirse, para cada pH, a partir de los valores de poder rotatorio (figura 27) mediante la expresión:

$$\hat{D} = 0,190 X_{\text{III}} + 0,245 (1 - X_{\text{III}})$$

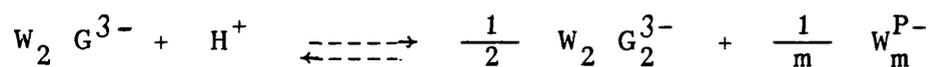
En la figura 62 se representan los valores calculados de

$$\lg \frac{X_{\text{III}}^{1/a}}{1 - X_{\text{III}}}$$

frente al pH y, como puede verse, se obtiene una línea recta cuando $a = 2$ cuya pendiente nos proporciona el valor de n que resulta ser $-1,1$.

El grado de condensación obtenido es congruente con las estequiometrías, calculadas anteriormente, para las especies (II) y (III) implicadas en el equilibrio que estamos considerando, y cuya interconversión supone el consumo de un equivalente de protones por mol de complejo (II) transformado.

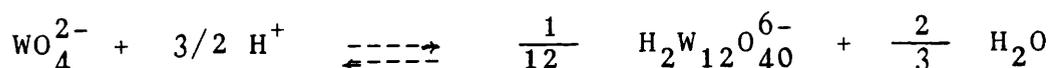
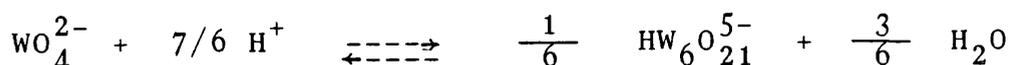
Con todos estos datos podemos plantear nuevamente el equilibrio como:



Un balance de cargas, aplicado a este equilibrio, nos permite deducir que la relación P/m , dependiente únicamente de la especie isopolianiónica de $W(VI)$ formada, tiene un valor de $0,5$.

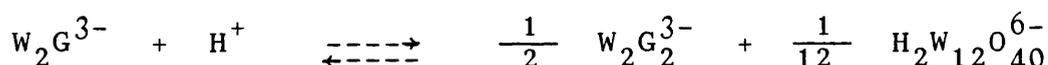
De acuerdo con la bibliografía (82, 83), en el intervalo de pH en que tiene lugar esta reacción, las especies isopolianiónicas de $W(VI)$ predominantes son los iones parawolframato ($HW_6O_{21}^{5-}$) y metawolframato ($H_2W_{12}O_{40}^{6-}$) cuyos equilibrios de

formación, a partir de iones wolframato simples, pueden expresarse de la siguiente forma:



De estas ecuaciones se deduce que los iones parawolframato poseen un valor de la relación (carga/grado de condensación) de 1.17, mientras que para los iones metawolframato este cociente vale 0,5.

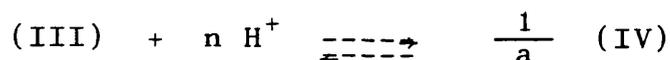
Los resultados que acabamos de exponer se ajustan por tanto a un equilibrio en el que el wolframio, inicialmente coordinado, queda libre en forma de iones metawolframato por lo que podemos escribir la reacción total como:



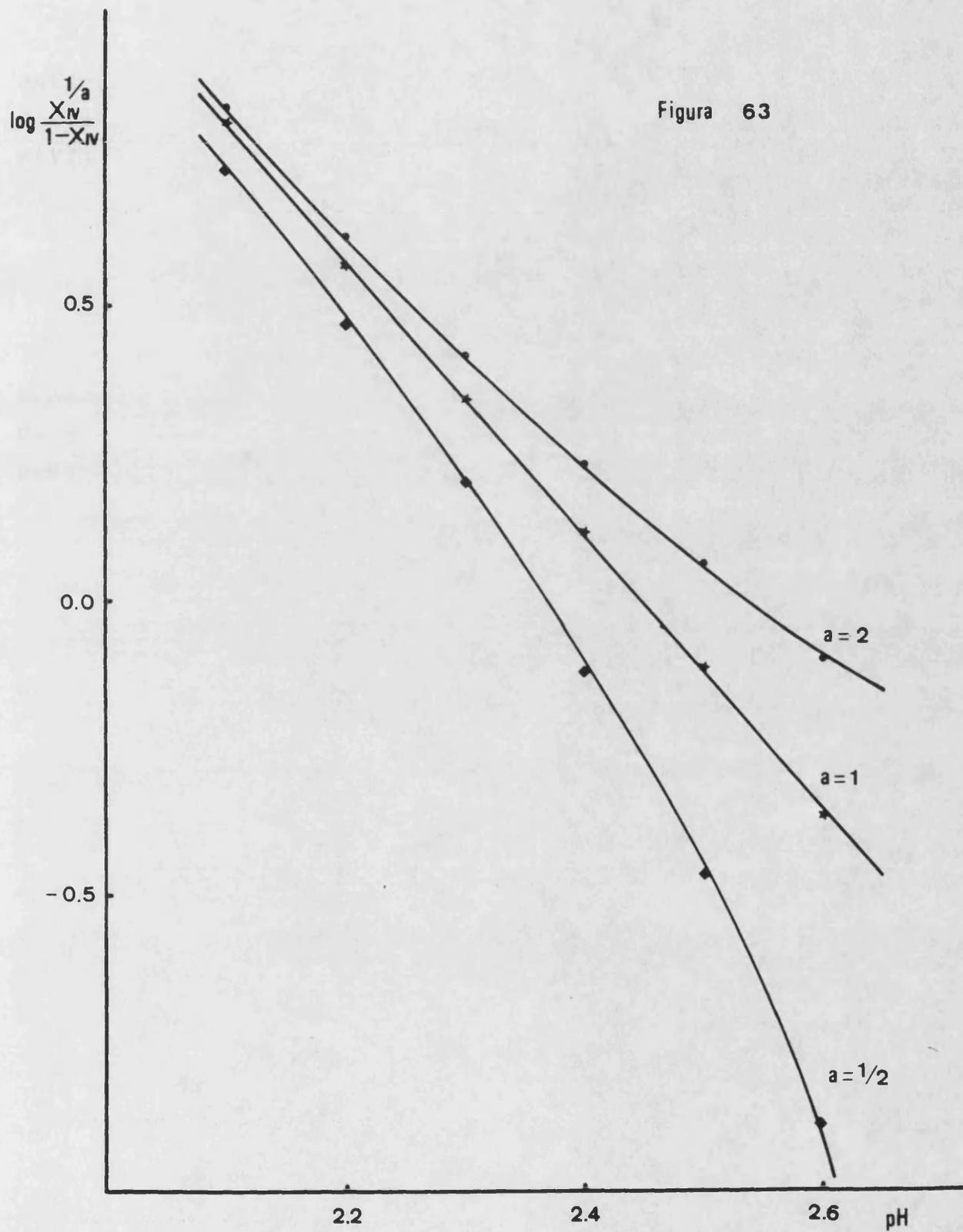
IX.5. PASO DE LA ESPECIE (III) A LA ESPECIE (IV): 3,5 > pH > 1,7

Cuando el pH disminuye por debajo de 3,5, la transformación de la especie compleja (III) en una nueva especie que hemos llamado (IV) da lugar a un incremento en el poder rotatorio que alcanza su máximo a un pH aproximado de 1,80.

En este intervalo de pH podemos plantear el equilibrio:



ya que, dado que ambos complejos presentan la misma estequiometría, la totalidad de equivalentes de ácido adicionados ($n \text{H}^+$)



estarán directamente relacionados con la naturaleza de estas dos especies complejas y será independiente de la especie de W(VI) libre predominante en este intervalo de pH.

En estas condiciones se cumple:

$$\lg \frac{X_{IV}^{1/a}}{1 - X_{IV}} = \text{constante} - n \text{ pH}$$

siendo X_{IV} la fracción molar de la especie (III) transformada en (IV). Su valor, a un pH determinado, se puede calcular a partir de la curva de la figura 27 mediante la ecuación:

$$\hat{D} = 0,34 X_{IV} + 0,19 (1 - X_{IV})$$

La representación de los valores calculados de

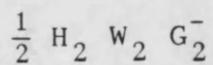
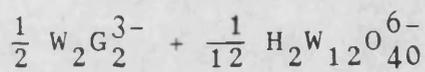
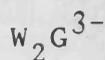
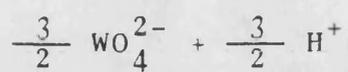
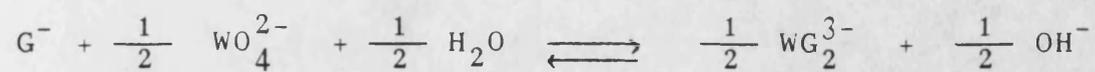
$$\lg \frac{X_{IV}^{1/a}}{1 - X_{IV}}$$

para distintos valores de a , frente al pH (figura 63) da como resultado el que únicamente se obtiene una línea recta para $a = 1$ cuya pendiente es $-2,2$. De estos datos se deduce que la especie (IV) presenta el mismo grado de condensación, respecto al gluconato, que la especie (III) y que su formación a partir de ésta requiere dos equivalentes de H^+ por mol de complejo. El equilibrio puede, pues, ser planteado como:



IX.6. ESQUEMA GENERAL.

Como resumen de lo dicho hasta ahora podemos plantear el siguiente esquema general de interconversión:



X. EQUILIBRIOS DE FORMACION E INTERCONVERSION DE LOS COMPLEJOS EN EXCESO DE GLUCONATO.

X.1. INTRODUCCION.

Del apartado VI, correspondiente al estudio de la curva general en exceso de gluconato, se ha podido deducir la existencia de cuatro especies complejas diferentes.

Las variaciones de absorbancia que tienen lugar en cada tramo de la curva (figura 31) se deben a los equilibrios de formación e interconversión de las especies complejas, como ya se ha comentado en apartados anteriores, y dicha variación servirá para la determinación del número de protones necesarios para la transformación, en base al mismo método aplicado en exceso de W(VI) y que no vamos a repetir para no ser reiterativos.

X.2. PASO DE LOS IONES WOLFRAMATO A LA ESPECIE (V):

$$12 > \text{pH} > 9,5$$

Se ha observado experimentalmente que la adición de pequeñas cantidades de Na_2WO_4 a una disolución de gluconato sódico sin la presencia adicional de ácido ni base, da lugar a un incremento tanto en la absorbancia como en el poder rotatorio de la disolución y proporciona a ésta un pH alcalino (pH ~ 10).

Este hecho experimental tiene su justificación si se admite la formación de una especie compleja mediante un equilibrio del tipo:

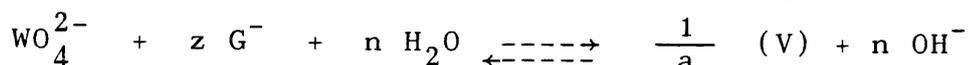
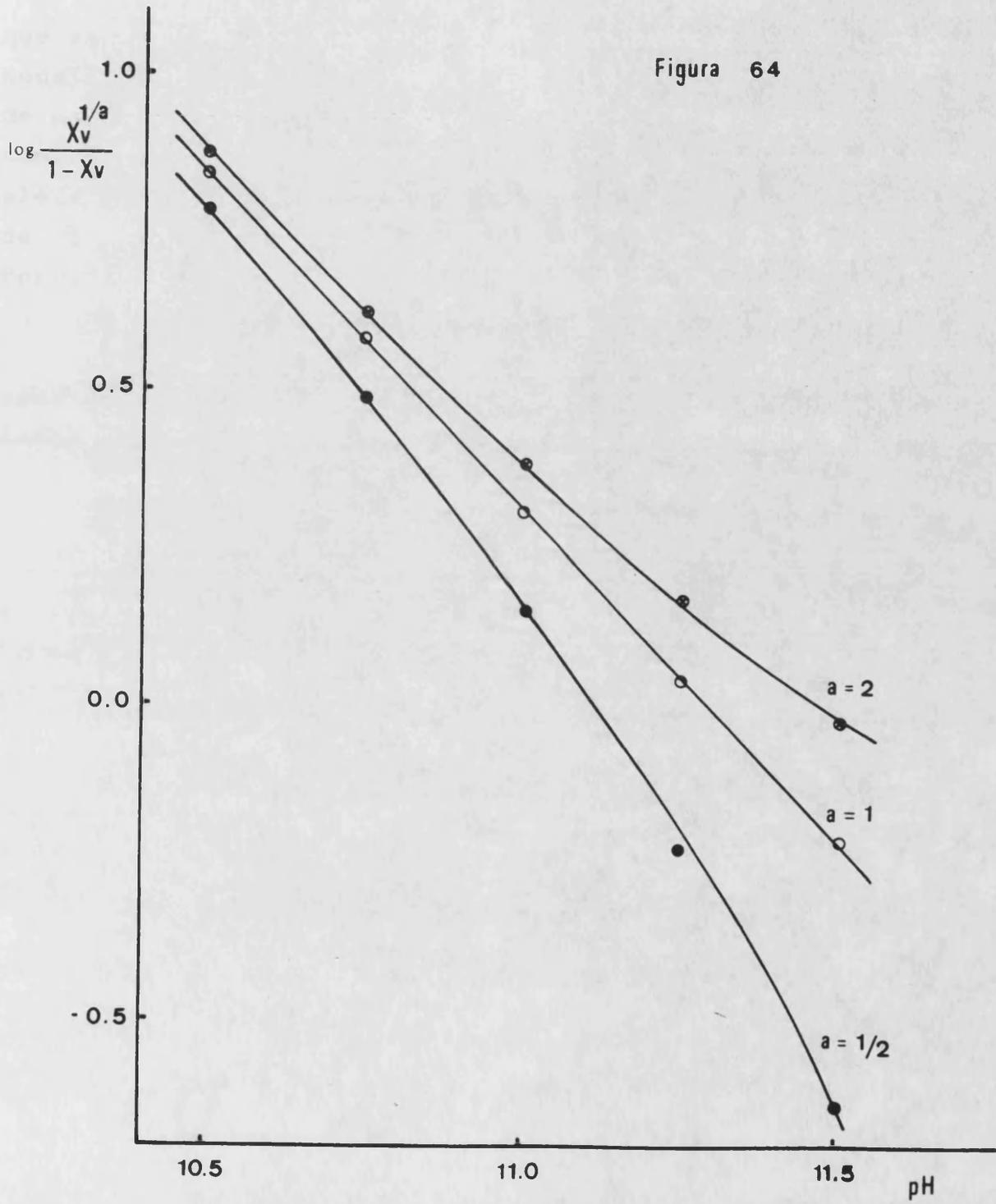


Figura 64



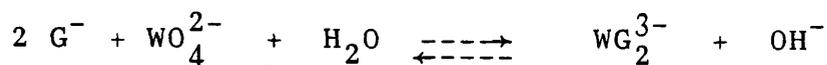
Por otra parte, los métodos estequiométricos indican que se trata de una especie muy débil y, por tanto, en las condiciones de la curva general (figura 31) con solo 50 veces de exceso, no se encontrará totalmente formada. No obstante teniendo en cuenta que en esta zona solo hay una especie compleja que contribuya a la propiedad medida podemos, a partir de dicha variación, calcular la concentración de la especie formada con el pH.

La Tabla 65 muestra los valores de absorbancia en esta zona de pH y en la figura 64 se representan los valores calculados de

$$\lg \frac{X_V^{1/a}}{1 - X_V}$$

a cada pH, siendo X_V la fracción molar de wolframato transformada en la especie (V), que puede calcularse a partir de la relación: $\Delta A = 0,315 X_V$.

Se obtiene una línea recta para $a = 1$ que presenta una pendiente 1,05, lo que indica que la especie V tiene igual grado de condensación que el WO_4^{2-} y necesita un protón para su formación. Podemos pues plantear el equilibrio:



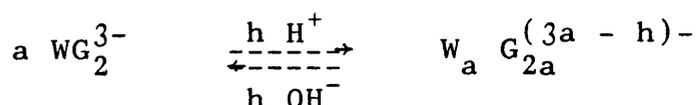
X.3. CONVERSION DE LA ESPECIE (V) EN LA ESPECIE (VI):

$$9,5 > \text{pH} > 7,1$$

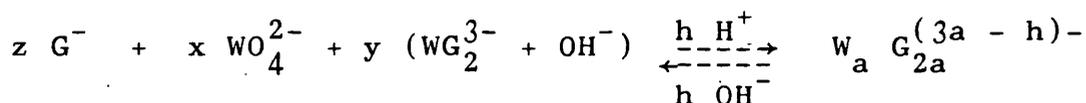
En esta zona de pH tiene lugar un aumento considerable de la absorbancia al disminuir el pH, alcanzándose un máximo relativo a $\text{pH} \approx 7,1$. Esta variación se explica mediante la transformación de la especie WG_2^{3-} en otra de la misma estequiome-

tría pero cuyo valor de absorbancia molar es completamente distinto, como puede observarse.

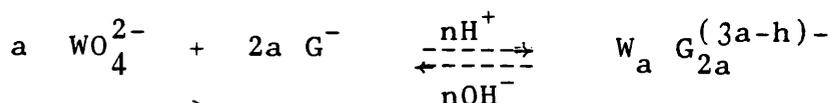
El equilibrio de interconversión entre ambas especies complejas se puede representar, en general, como:



Ahora bien, teniendo en cuenta que, en las condiciones experimentales, no todo el W(VI) presente se encuentra formando parte de la especie WG_2^{3-} a $\text{pH} = 9,5$, el equilibrio anterior quedaría descrito más exactamente en la forma:



En este punto hay que considerar que los resultados obtenidos para la formación de la especie WG_2^{3-} nos señalan que no es necesaria la adición de protones a la disolución, para que tenga lugar dicha formación y, por tanto, partir de cantidades equimolares de WG_2^{3-} y OH^- equivale a partir de iones WO_4^{2-} y gluconato libres a la hora de calcular los protones necesarios para la formación de la especie $\text{W}_a \text{ G}_{2a}^{(3a-n)-}$



Considerando la reacción de alcalinización, podemos escribir la constante de equilibrio como:

$$K = \frac{|(C_w^0 / a) X_{\text{VI}}|^a}{|\text{OH}^-|^n \left(\frac{C_w^0}{a}\right)(1 - X_{\text{VI}})}$$

donde C_w^0 es la concentración total de W(VI) existente en



TABLA (65)

| pH | ΔA | X_V | $\lg \frac{X_V}{1-X_V}$ | $\lg \frac{X_V^{1/2}}{1-X_V}$ | $\lg \frac{X_V^{1/3}}{1-X_V}$ |
|-------|------------|-------|-------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 10.50 | 0.275 | 0.873 | 0.8373 | 0.7782 | 0.8668 |
| 10.75 | 0.250 | 0.794 | 0.5850 | 0.4847 | 0.6352 |
| 11.00 | 0.210 | 0.667 | 0.3010 | 0.1249 | 0.3891 |
| 11.25 | 0.165 | 0.524 | 0.0414 | -0.2394 | 0.1818 |
| 11.50 | 0.120 | 0.381 | -0.2108 | -0.6300 | -0.0013 |

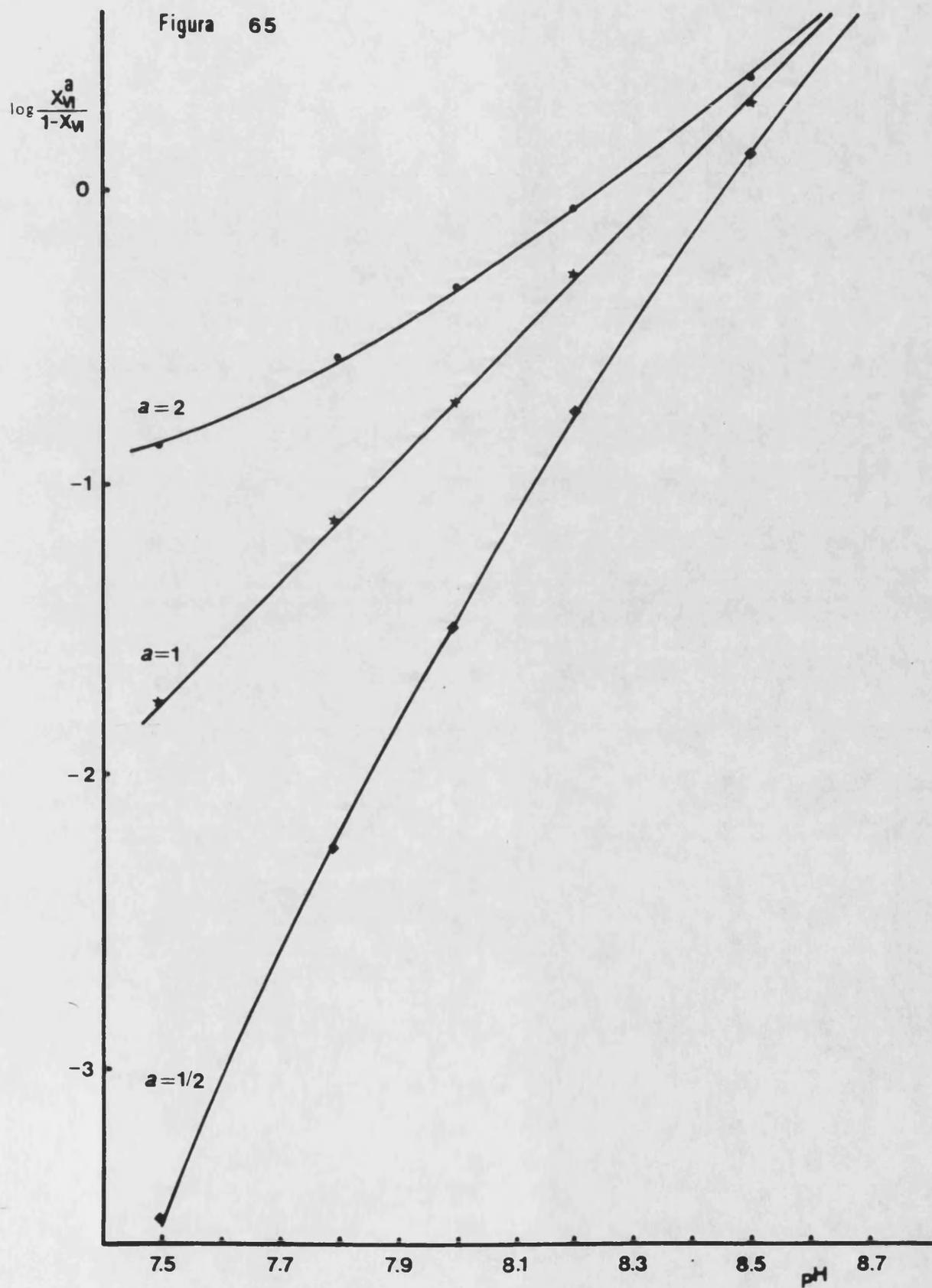
Método de Viossat Exceso de gluconato $\lambda = 230 \text{ nm}$

TABLA (66)

| pH | ΔA | X_{VI} | $\lg \frac{X_{VI}}{1-X_{VI}}$ | $\lg \frac{X_{VI}^2}{1-X_{VI}}$ | $\lg \frac{X_{VI}^{1/2}}{1-X_{VI}}$ |
|-----|------------|----------|-------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|
| 7.5 | 1.44 | 0.017 | -1.746 | -3.500 | -0.869 |
| 7.8 | 1.38 | 0.070 | -1.120 | -2.272 | -0.544 |
| 8.0 | 1.28 | 0.158 | -0.745 | -1.524 | -0.325 |
| 8.2 | 1.07 | 0.344 | -0.281 | -0.745 | -0.049 |
| 8.5 | 0.70 | 0.669 | 0.307 | 0.133 | 0.394 |

Método de Viossat Exceso de ligando $\lambda = 230 \text{ nm}$

Figura 65



la disolución y X_{VI} es la fracción molar de $W_a G_{2a}^{(3a-h)-}$ transformada en WO_4^{2-} (o $WG_2^{3-} + OH^-$) a un pH determinado.

Tomando logaritmos y reagrupando términos en la expresión de K , se obtiene:

$$\lg \frac{X_{VI}^a}{1 - X_{VI}} = \text{constante} + n \text{ pH}$$

El valor de X_{VI} a un pH dado, se deduce de la curva de la figura 31, en el tramo correspondiente a la transformación estudiada, teniendo en cuenta que debe cumplirse:

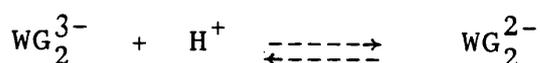
$$\Delta A = 0,325 X_{VI} + 1,460 (1 - X_{VI})$$

En la Tabla 66 se recogen los valores de X_{VI} calculados a distintos pHs y en la figura 65 se representan los valores de

$$\lg \frac{X_{VI}^a}{1 - X_{VI}}$$

frente al pH. Como puede verse, sólo para $a = 1$ se obtiene una línea recta cuya pendiente es 2,06.

Este resultado nos indica que el grado de condensación es el mismo en las dos especies y que la formación de WG_2^{2-} requiere dos equivalentes de H^+ por mol de complejo formado

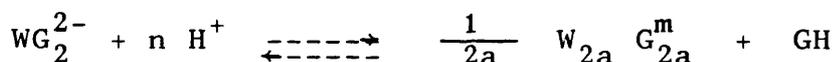


X.4. CONVERSION DE LA ESPECIE (VI) EN LA ESPECIE (VII):

$$7,1 > \text{pH} > 6,0$$

Al aumentar la acidez del medio se observa un descenso en la absorbancia para pHs inferiores a 7,1. Esta variación de la propiedad medida es indicativa de un proceso de transformación de la especie WG_2^{2-} en una nueva especie compleja, que hemos denominado anteriormente (VII), cuya estequiometría resulta ser 1:1 y su grado de condensación 2, según hemos determinado a partir de los métodos estequiométricos aplicados a la curva de formación de esta especie.

Podemos, en base a ésto, plantear el equilibrio para esta transformación como:



Aplicando a este equilibrio la ley de acción de masas se obtiene una expresión del tipo:

$$\lg \frac{X_{\text{VII}}^{1/2a}}{1 - X_{\text{VII}}} = \text{constante} - n \text{pH}$$

donde X_{VII} es la fracción molar de WG_2^{2-} transformada en $\text{W}_{2a} \text{G}_a^m$, cuyos valores se pueden calcular, para cada pH, a partir de la expresión:

$$\Delta A = 1,46 (1 - X_{\text{VII}}) + 1,38 X_{\text{VII}}$$

La representación de los valores calculados de

$$\lg \frac{X_{\text{VII}}^{1/2a}}{1 - X_{\text{VII}}}$$

frente al pH (figura 66) nos da una línea recta para $2a = 2$ cu-

Figura 66

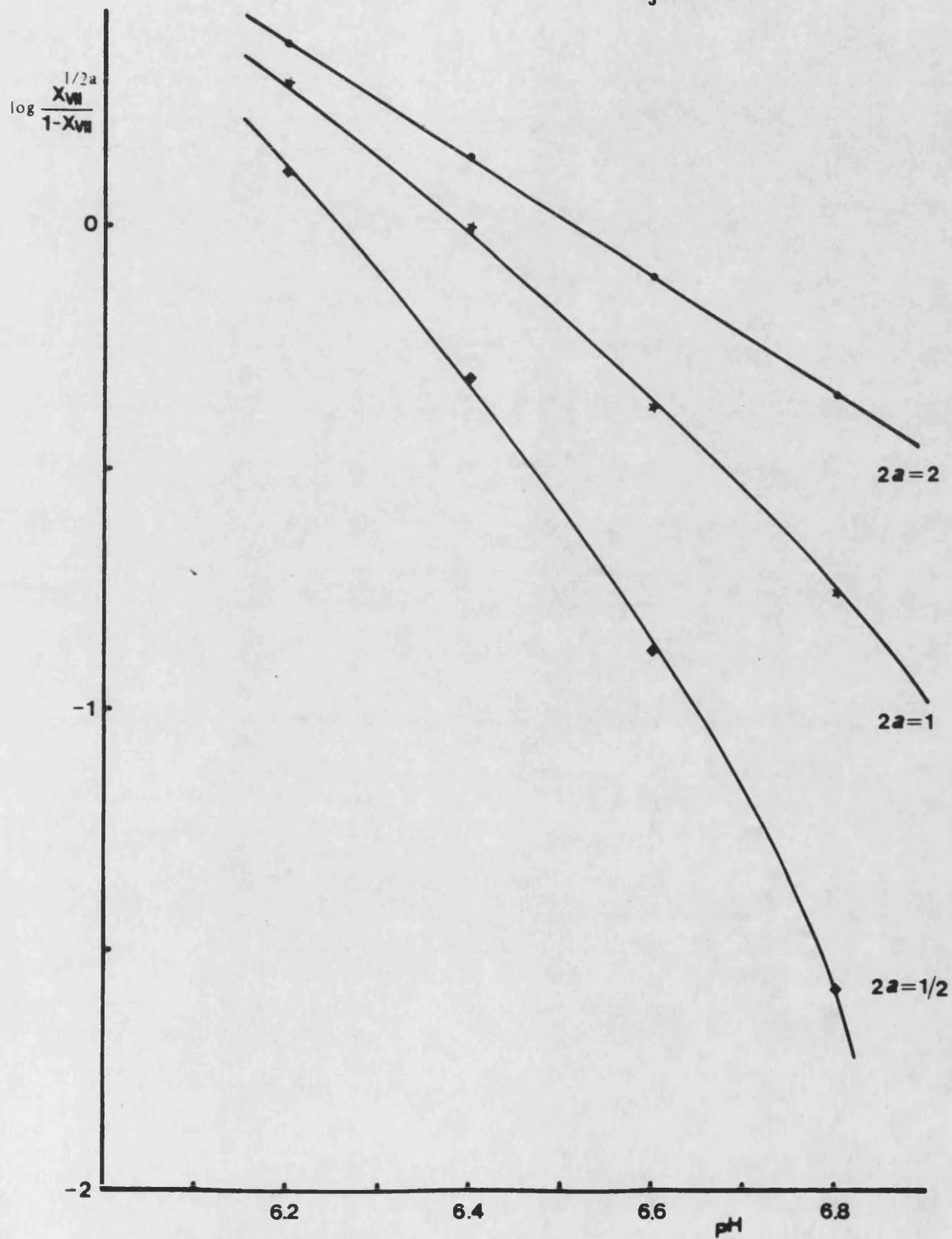


TABLA (67)

| pH | ΔA | XVII | $\lg \frac{XVII}{1-XVII}$ | $\lg \frac{XVII^2}{1-XVII^2}$ | $\lg \frac{XVII^{1/2}}{1-XVII^{1/2}}$ |
|-----|------------|-------|---------------------------|-------------------------------|---------------------------------------|
| 6.2 | 1.407 | 0.663 | -0.293 | -0.114 | 0.382 |
| 6.4 | 1.420 | 0.500 | 0.000 | -0.301 | 0.150 |
| 6.6 | 1.436 | 0.300 | -0.368 | -0.891 | -0.106 |
| 6.8 | 1.448 | 0.150 | -0.753 | -1.577 | -0.341 |

Método de Viossat

Exceso de ligando

 $\lambda = 230 \text{ nm}$

TABLA (68)

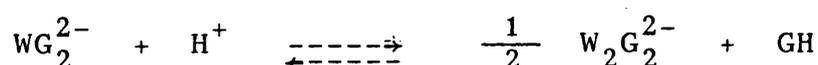
| pH | ΔA | XVIII | $\lg \frac{XVIII}{1-XVIII}$ | $\lg \frac{XVIII^2}{1-XVIII^2}$ | $\lg \frac{XVIII^{1/2}}{1-XVIII^{1/2}}$ |
|------|------------|-------|-----------------------------|---------------------------------|---|
| 2.00 | 1.324 | 0.862 | 0.794 | 0.729 | 0.826 |
| 2.25 | 1.332 | 0.738 | 0.451 | 0.319 | 0.517 |
| 2.50 | 1.343 | 0.569 | 0.121 | -0.124 | 0.243 |
| 2.75 | 1.353 | 0.415 | -0.148 | -0.530 | 0.042 |
| 3.00 | 1.363 | 0.262 | -0.451 | -1.033 | -0.159 |
| 3.25 | 1.370 | 0.154 | -0.740 | -1.553 | -0.334 |
| 3.50 | 1.375 | 0.077 | -1.079 | -2.193 | -0.522 |

Método de Viossat

Exceso de ligando

 $\lambda = 230 \text{ nm}$

ya pendiente es 1.1 lo que nos indica que es necesario un equivalente de protones por mol de complejo WG_2^{2-} transformado. Podemos pues plantear el equilibrio de la siguiente forma:



X.5. CONVERSION DE LA ESPECIE (VII) EN LA ESPECIE (VIII):

$$3,0 > \text{pH} > 1,8$$

La inestabilización de la especie $W_2G_2^{2-}$ se evidencia por la variación de absorbancia que tiene lugar cuando se acidifica hasta un pH por debajo de 3. La transformación de $W_2G_2^{2-}$ en una nueva especie (VIII), de la misma estequiometría y grado de condensación según hemos podido determinar con anterioridad, puede describirse por el equilibrio:



La ley de acción de masas, aplicada a este equilibrio nos conduce a una expresión del tipo:

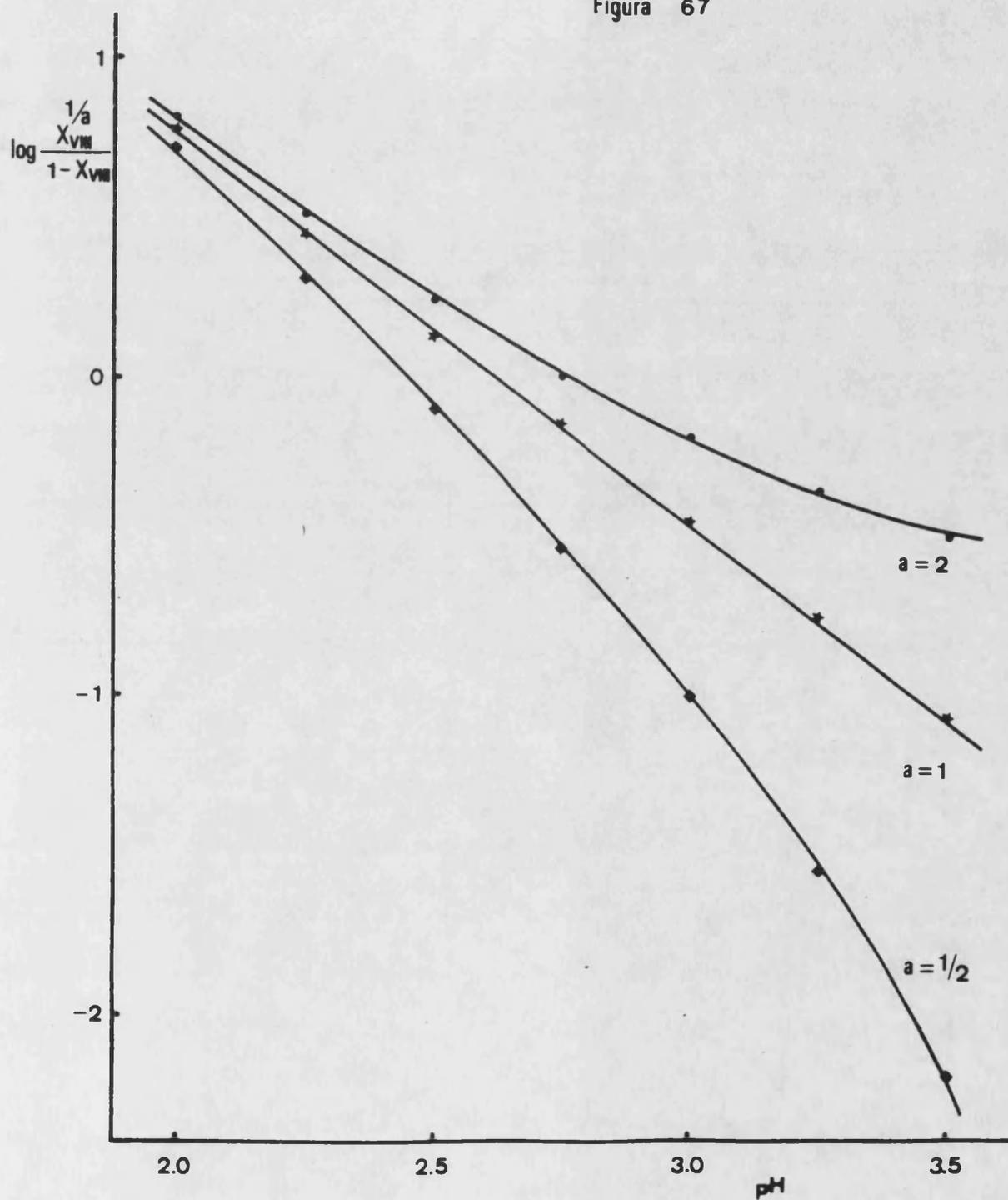
$$\lg \frac{X_{\text{VIII}}^{1/a}}{1 - X_{\text{VIII}}} = \text{constante} - n \text{ pH}$$

Los valores de la fracción molar de $W_2G_2^{2-}$ transformada en $W_{2a}G_{2a}^m$ (X_{VIII}) se calculan, para cada pH, mediante los valores del tramo correspondiente de la curva general (figura 31), a partir de la ecuación:

$$\Delta A = 1,315 X_{\text{VIII}} + 1,380 (1 - X_{\text{VIII}})$$

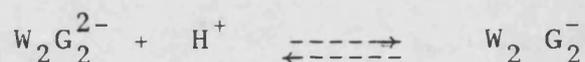
La representación gráfica de los valores calculados para

Figura 67



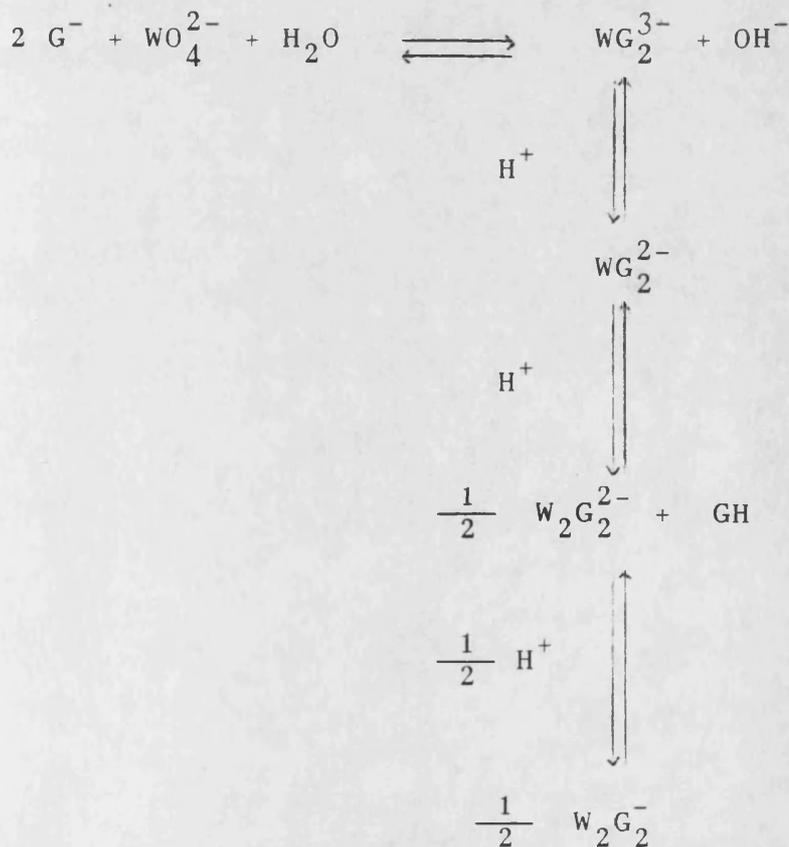
$$\lg \frac{X_{\text{VIII}}^{1/a}}{1 - X_{\text{VIII}}}$$

frente al pH (figura 67) nos da una línea recta para $a = 1$ cuya pendiente es 1.1. Este resultado indica que el grado de condensación de la especie compleja, producto de la transformación, es el mismo que el de la especie de partida y que dicha transformación requiere un mol de H^+ por mol de complejo formado, según la siguiente reacción:



X.6. ESQUEMA GENERAL.

Como resumen, podemos plantear el siguiente esquema para los procesos de interconversión entre las distintas especies:



XI. ESTABILIDAD DE LAS ESPECIES COMPLEJAS.

XI.1. INTRODUCCION.

A lo largo del desarrollo que hemos hecho hasta ahora sobre distintos aspectos en el comportamiento del sistema W(VI)-ácido glucónico, hemos obtenido evidencias que nos demuestran que el comportamiento de este ligando se encuadra, en sus puntos más importantes, en los esquemas generales de formación de complejos a que dan lugar tanto los α -hidroxiácidos como el manitol, si bien con las ligeras modificaciones a que dan lugar, en dicho esquema, las peculiaridades propias de cada ligando.

Así el ácido glucónico, por contener entornos de coordinación semejantes, tanto a los α -hidroxiácidos como a los polioles presenta, según haga uso de uno o de otro, unas características que lo relacionan con ambos.

La comparación y correlación de este ligando con los anteriormente estudiados estará más sólidamente basada si se comprueba que la estabilidad de los complejos formados es coherente con los conocimientos que poseemos sobre ligandos similares.

Con este fin se han calculado las constantes condicionales para cada una de las especies complejas a partir de los resultados obtenidos en la aplicación de los distintos métodos estequiométricos tal como se indica en los apartados II.5.2. y II.5.4.

Dichas constantes condicionales se calculan a un pH fijo y llevan implícito en su valor la concentración de ión hi-

drógeno, dato que hay que tener en cuenta a la hora de utilizarlas para el cálculo de las constantes de formación de cada especie compleja a partir de los iones WO_4^{2-} y G^- .

Recordando, aunque sin detallarlo demasiado, en que se basaban los métodos utilizados en el cálculo de las constantes condicionales, hay que indicar que para una ecuación general del tipo:



el método generalizado de Asmus nos da constante de disociación mediante la ecuación:

$$K_i = \left(\frac{b_0}{V}\right)^n \left(\frac{C_A^0}{0.0}\right) \left(\frac{A.O.}{C_A^0/\delta}\right)^{1/\delta} \quad (43)$$

donde C_A^0 es la concentración inicial de reactivo en defecto que se mantiene constante en todas las muestras y δ es el coeficiente estequiométrico de dicho reactivo. De esta forma sustituyendo estos valores, así como los de la ordenada en el origen de la recta obtenida por la aplicación del método al pH correspondiente a cada especie, obtenemos los valores de K_i .

El método generalizado de razones molares se aplica a un equilibrio similar, del tipo:



donde m y n son los coeficientes estequiométricos relacionados con los reactivos en defecto y exceso respectivamente. A partir del valor de K^* obtenido en la aplicación del método estequiométrico, a pH constante, que nos da los valores de

TABLA (69)

| Equilibrio | | Condiciones de estabilidad | pH | Ki | |
|--|----------------------|---|-----|-----------------------|---|
| | | | | Asmus | R. Molares |
| $ \text{WO}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_7)_2 ^{3-}$ | \rightleftharpoons | $2 \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7^- + \text{WO}_4^{2-}$ | 9.5 | 0.406 | $0.403 (\text{mol}/\text{l})^2$ |
| $ \text{W}_2\text{O}_3(\text{OH})_4(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7) ^{3-}$ | \rightleftharpoons | $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7^- + \frac{1}{3} \text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$ | 7.5 | 5.2×10^{-3} | 3.8×10^{-3} " |
| $ \text{W}_2\text{O}_3(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)_2 ^{3-}$ | \rightleftharpoons | $2 \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7^- + \frac{1}{6} \text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$ | 3.6 | 4.8×10^{-6} | $3.0 \times 10^{-6} (\text{mol}/\text{l})^3$ |
| $ \text{W}_2\text{O}_3(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_7)_2 ^-$ | \rightleftharpoons | $2 \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7 + \frac{1}{6} \text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$ | 1.7 | 4.4×10^{-4} | 3.8×10^{-4} " |
| $ \text{WO}_2(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_7)_2 ^{2-}$ | \rightleftharpoons | $2 \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7^- + \frac{1}{6} \text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$ | 7.5 | 2.4×10^{-2} | $1.6 \times 10^{-2} (\text{mol}/\text{l})^2$ |
| $ \text{W}_2\text{O}_3(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_7)_2 ^{2-}$ | \rightleftharpoons | $2 \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7^- + \frac{1}{3} \text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$ | 5.6 | 5.8×10^{-10} | $4.2 \times 10^{-10} (\text{mol}/\text{l})^3$ |
| $ \text{W}_2\text{O}_3(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_7)_2 ^-$ | \rightleftharpoons | $2 \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7 + \frac{2}{n} (\text{WO}_3)_n$ | 1.0 | 9.4×10^{-7} | 1.8×10^{-7} " |

m y n correctos, mediante la aplicación de la ecuación:

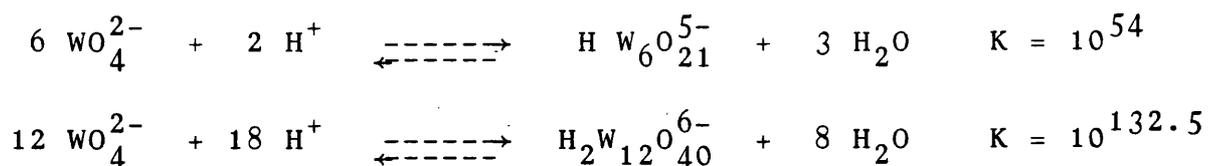
$$K^* = \frac{1}{K} \frac{1}{(C_A^0)^{m-1}} \quad 1/n \quad (45)$$

obtenemos los valores de la constante condicional de estabilidad K.

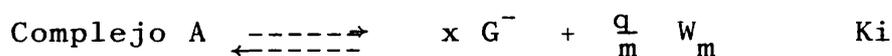
XI.2. RESULTADOS.

Teniendo en cuenta los conceptos anteriores, que ya se expusieron con más detalle en los apartados correspondientes, hemos calculados las constantes condicionales, al pH que se indica para la disociación de un mol de complejo, tal como se indica en la Tabla 69.

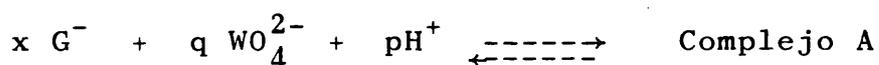
La conversión de estas constantes en las constantes de formación de cada uno de los complejos a partir de iones wolframato, gluconato y protones puede sernos de mayor interés a la hora de establecer comparaciones con otros sistemas análogos. Para efectuar esta conversión hay que considerar, no solo la concentración de H^+ al pH en que está calculada la constante condicional, sino también las reacciones de condensación de los iones WO_4^{2-} que vienen expresadas por las siguientes ecuaciones:



Así, para todas aquellas especies complejas en cuyos equilibrios de disociación, expuestos anteriormente, aparecen alguna de las formas condensadas del W(VI) de la forma:



la constante de formación de A a partir de iones wolframato y gluconato, es decir para el siguiente equilibrio:



viene expresada por:

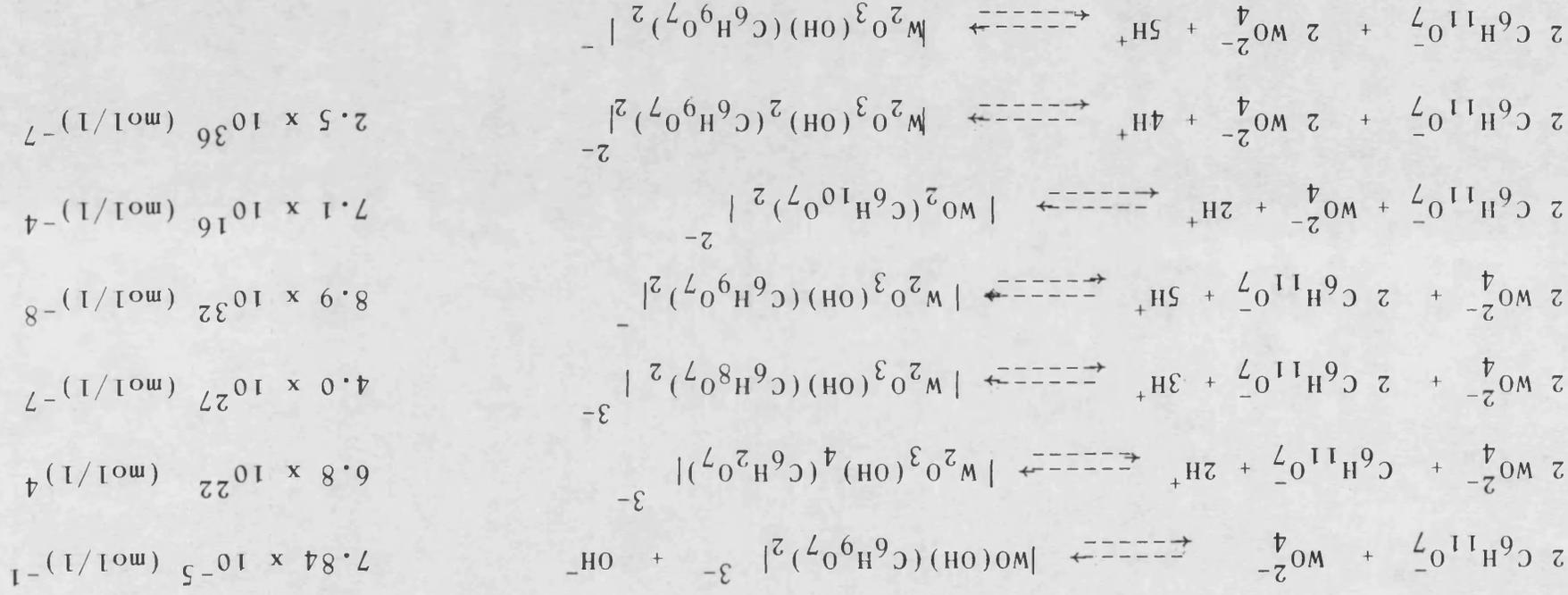
$$K_A = \frac{(K_{W_m} | \text{H}^+ |^n)^{q/m}}{\text{Ki} | \text{H}^+ |^p}$$

donde K_{W_m} es la constante para el equilibrio de condensación, \underline{m} es el grado de condensación del W(VI) y n el número de protones que intervienen en dicha condensación, así cuando la especie condensada implicada es el parawolframato, $m = 6$ y $n = 7$, mientras que si se trata del metawolframato, $m = 12$ y $n = 18$.

Sustituyendo en esta ecuación los valores de la concentración de protones y el de las constantes de disociación calculadas anteriormente obtenemos:

Equilibrio

K



$$7.84 \times 10^{-5} \text{ (mol/l)}^{-1}$$

$$6.8 \times 10^{22} \text{ (mol/l)}^4$$

$$4.0 \times 10^{27} \text{ (mol/l)}^{-7}$$

$$8.9 \times 10^{32} \text{ (mol/l)}^{-8}$$

$$7.1 \times 10^{16} \text{ (mol/l)}^{-4}$$

$$2.5 \times 10^{36} \text{ (mol/l)}^{-7}$$

Tenemos que hacer notar que para el último equilibrio no se puede efectuar el cálculo de la constante puesto que a $\text{pH} < 1$ que es donde se forma esta especie compleja, no se conoce con exactitud el grado de condensación del W(VI) , ya que lo expresamos como $(\text{WO}_3)_n$.

Asímismo en el cálculo de la constante condicional para el complejo $[\text{W}_2\text{O}_3(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_7)_2]^-$ que se ha efectuado a $\text{pH} = 1.7$, interviene la forma protonada del ión gluconato y, por tanto, en el cálculo de la constante de formación de esta especie compleja intervendrá también la constante de disociación del ácido glucónico que, según la bibliografía (84), es $K_a = 1.9 \times 10^{-4}$ mol/l.

Una vez hechas estas puntualizaciones, las primeras consecuencias que se pueden extraer de los datos obtenidos es que las especies complejas formadas en exceso de W(VI) , presentan unas estequiometrías y un esquema de formación similares a los encontrados para polioles como el manitol y el sorbitol, siendo además la estabilidad encontrada para dichos complejos similar a la encontrada para los polioles. Estos resultados ponen en evidencia el hecho de que, en las especies que se forman en exceso de W(VI) , la coordinación del ácido glucónico se produce únicamente a través de los grupos hidróxilos de carácter alcohólico quedando el grupo carboxílico libre o no coordinado.

| | Glucónico | Manitol | Sorbitol |
|------------------------|----------------------|----------------------|---|
| WL_2 | 7.8×10^{-5} | $1,0 \times 10^{-4}$ | $2,8 \times 10^{-5}$ (mol/l) ⁻ |
| W_2L | 6.8×10^{22} | $2,8 \times 10^{23}$ | $1,5 \times 10^{24}$ (mol/l) ⁻ |
| W_2L_2 | 4.0×10^{27} | $3,0 \times 10^{25}$ | $2,8 \times 10^{25}$ (mol/l) ⁻ |

De forma análoga se puede comprobar que, cuando el ácido glucónico se encuentra en exceso en la disolución, las constantes de estabilidad que poseen las especies complejas que se forman son muy similares a las encontradas para especies complejas semejantes que forman los ácidos α -hidroxicarboxílicos. Consecuentemente, en exceso de ligando, la conclusión es que el ácido glucónico se coordina al W(VI), utilizando también el grupo carboxílico que posee uno o dos grupos OH alcohólicos, en carbonos adyacentes.

Así por ejemplo, para la especie de estequiometría 1/2 (W/G) estable a pH 7.5 obtenemos una constante de formación de $7,1 \times 10^{16} \text{ (mol/l)}^{-4}$, mientras que para las especies similares en los sistemas W-Tartárico, Mo-Tartárico y Mo-Oxálico son respectivamente 2.3×10^{18} , 1.6×10^{16} y $2.0 \times 10^{16} \text{ (mol/l)}^{-4}$ aunque en estos sistemas el intervalo de estabilidad está desplazado hacia pHs más ácidos.

La ausencia de referencias bibliográficas para los complejos formados por el sistema W(VI)-ácido glucónico hace que no podamos comparar las constantes de estabilidad calculadas con las obtenidas por otros autores. No obstante, los resultados expuestos en este apartado nos llevan a afirmar que el comportamiento del ácido glucónico como ligando encaja perfectamente con los resultados obtenidos con anterioridad para un amplio número de ligandos, con la gran peculiaridad que supone el hecho de que este comportamiento puede ser análogo al de ligandos α -hidroxicarboxílicos o al de polioles conteniendo cuatro o más OH alcohólicos, dependiendo del reactivo en exceso.

XII. CONSIDERACIONES ESTRUCTURALES.

XII.1. GENERALIDADES.

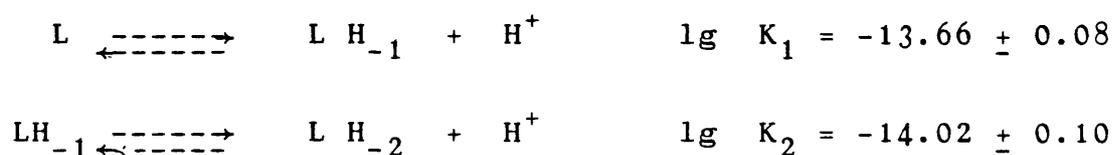
La obtención de evidencias estructurales, directas e indirectas para los complejos formados por el W(VI) con el ácido glucónico se ve complicada, por el hecho de que la mayoría de ellos requieren para su formación la presencia en exceso de uno de los reactivos, lo que conduce a la obtención de mezclas cuando se intentan aislar en estado sólido. Únicamente en el caso de la especie $[\text{W}_2\text{O}_3(\text{OH})_4(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7)]^{3-}$, que a un pH próximo a 6 se forma casi totalmente en cantidades estequiométricas, se han obtenido buenos resultados y por ello la consideraremos aparte, al final de este apartado.

No obstante, para las demás especies podemos efectuar una aproximación, a las características estructurales que deben presentar, basándonos en evidencias indirectas y en el conocimiento que poseemos de sistemas similares y de acuerdo con los requisitos que poníamos de manifiesto en el apartado III.1

Así, la especie mononuclear de estequiometría 1/2 (M/L), estable a un pH alcalino hasta ~ 12 no depende para su formación del reactivo en exceso.

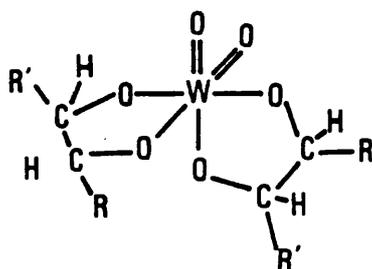
En esta especie es probable que el grupo carboxilato no sea usado por el ligando en la coordinación ya que a dicho pH se encuentra totalmente desprotonado y por tanto inhabilitado para ello, de lo que es prueba el que en ningún caso con los α -hidroxiácidos anteriormente estudiados se ha comprobado la no formación de complejos a pHs superiores a 10.5.

Por otra parte, merece la pena comentar que de acuerdo con Vicedomini y Coccioli (85), cuando la concentración de hidroxilo está por encima de 0.25 M, dos grupos alcohólicos del gluconato se desprotonan de acuerdo con los equilibrios:



El gluconato actúa entonces como un ácido diprótico extremadamente débil cuyas constantes de disociación son muy pequeñas y muy próximas. Esta disociación, siendo como es pequeña, adquiere considerable importancia en soluciones fuertemente alcalinas en donde la concentración de las especies desprotonadas no es despreciable. Así dichos autores describen la coordinación del gluconato al ión plumbito en medio alcalino a través de dos grupos alcohólicos adyacentes, quedando libre el grupo carboxilato.

Todas estas consideraciones, así como el hecho de que dicha especie presente la misma estequiometría, grado de condensación y campo de existencia que la única especie mononuclear formada por el manitol así como que el número de H^+ necesarios para su formación sea idéntico al de esta última, hace razonable suponer que la coordinación tiene lugar por los grupos alcohólicos, dando una estructura:



(i)

en la que cada molécula de gluconato se coordina al W(VI) por dos grupos alcohólicos secundarios situados en carbonos adyacentes, quedando el grupo carboxilato libre.

Debido a la estructura que posee esta especie es evidente que su formación, al no considerar al grupo carboxilato como grupo potencialmente coordinante, no depende del reactivo en exceso ya que, con independencia de cual sea éste, el ligando solo presentará un entorno de coordinación posible.

Para sistematizar los comentarios acerca de las demás especies las clasificaremos de acuerdo con el reactivo en exceso que cada una precisa para su formación.

XII.2. EXCESO DE GLUCONATO.

Cuando el reactivo presente un exceso es el ión gluconato, hemos visto ya al hacer un estudio general que el comportamiento del sistema es análogo al observado para otros α -hidroxiácidos.

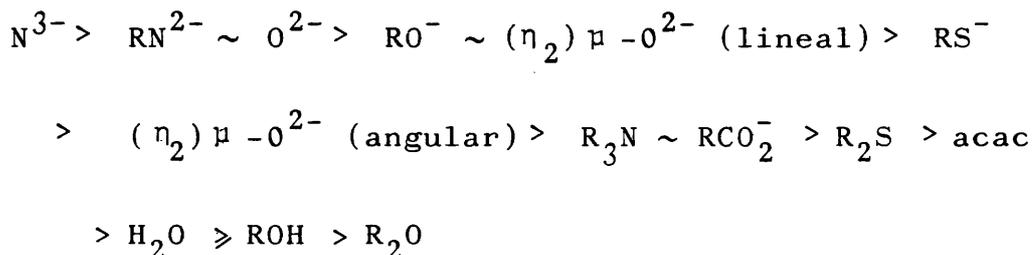
En efecto, en el estudio de los sistemas formados por iones MO_4^{2-} ($M = Mo$ o W) con los ácidos tartárico (2), málico (14), láctico (5), oxálico (4) se ha encontrado que todos ellos forman, dependiendo del pH del medio, tres especies complejas diferentes (una mononuclear de estequiometría 1/2 y dos dinucleares de estequiometría 2/2 con uno o dos puentes oxo). Son precisamente tres especies complejas de idénticas características las que forma el ácido glucónico cuando se encuentra en exceso con respecto al W(VI) y resulta por tanto razonable suponer que seguirán el mismo esquema estructural.



Para concretar sus estructuras hay que tener en cuenta ciertos requisitos, deducidos a partir de la observación experimental que exponemos brevemente y que son:

- a) La necesidad de que al menos dos posiciones de la esfera de coordinación del metal sean ocupadas por el ligando.
- b) Cada centro metálico presenta, al menos, un oxígeno terminal unido mediante un enlace múltiple.
- c) Cuando existen dos grupos oxo terminales sobre un mismo centro metálico, ocuparán posiciones cis uno respecto del otro.

En la ocupación del resto de las posiciones de coordinación al metal es de gran importancia, lógicamente, el efecto trans ejercido por los distintos grupos funcionales que posee el ligando. Así los ligandos que ejercen fuerte influencia trans se situarán en trans a los de débil influencia, siempre que las condiciones estéricas se lo permitan. Esta correlación ha sido comprobada por Freeman y col. (86), quienes han establecido un "ranking", experimental, de la capacidad de influencia trans para distintos grupos funcionales de los ligandos basándose en datos de estructuras cristalinas de complejos de Mo(VI). El orden encontrado es:

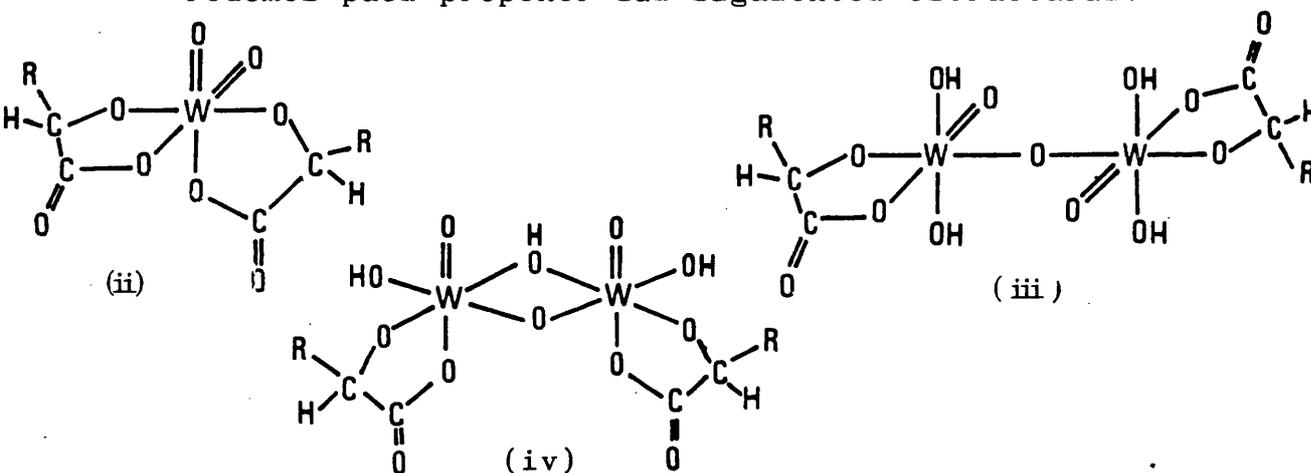


y Freeman lo considera totalmente aplicable (86) a los compuestos de W(VI).

Esto explica el mecanismo de formación de compuestos con un núcleo W_2O_5 o W_2O_3 , conversión de un hidroxilo en un fuerte enlace alcoxi y condensación de dos grupos W-OH. De esta forma los puentes se forman solo a través del grupo en trans al dentado alcoxi porque la mayor influencia trans del alcoxi debilita el enlace oxo mucho más que la influencia del carboxilato.

Teniendo presente la influencia del grupo en trans, según la norma dada por Freeman cuando un α -hidroxiácido, que utiliza el grupo carboxilato y uno o dos hidroxilos alcohólicos en la coordinación, se une al centro metálico W_2O_5 o W_2O_3 el grupo alcoxi se sitúa en trans al puente mientras que el grupo carboxi, de menor influencia trans, se sitúa en posición opuesta al grupo oxo terminal.

Podemos pues proponer las siguientes estructuras:



para las especies complejas que se forman en exceso de gluconato desde pH alcalino hasta pH ácido sucesivamente. En estas estructuras hemos supuesto que el ligando actúa como bidentado, si bien podría actuar como tridentado en las especies dinucleares (iii y iv) aunque no en la mononuclear (ii) debido al requisito b) mencionado previamente y que requiere que al menos una de las posiciones de coordinación esté ocupada por un grupo oxo.

XIII.3. EXCESO W(VI).

Cuando el ácido glucónico se situa en presencia de un gran exceso de W(VI), hemos visto ya en apartados anteriores que su comportamiento es análogo al del manitol lo que sería una prueba de la no participación del grupo carboxilato en la coordinación. En efecto, la predominancia de los grupos alcohólicos en la coordinación se ve apoyada por la formación de una especie de estequiometría 2/1 análoga a la del manitol. Esta especie compleja precisa según Weigel al menos cuatro OH en para que el ligando actúe como puente entre los dos centros metálicos y, de acuerdo con esto, un ligando como el ácido tartárico que posee cuatro grupos OH en carbonos adyacentes (dos alcohólicos y dos carboxílicos) estaría capacitado para formar un complejo de este tipo. No obstante el ácido tartárico no forma una especie de estequiometría 2/1 sino que prefiere coordinar una molécula de ligando a cada centro metálico dando una especie 2/2. Esta circunstancia se puede explicar teniendo en cuenta que, tal como afirma Freeman (87) la coordinación a través del hidroxilo está solo ligeramente menos favorecida que a través del carboxilato pero el enlace alcoxi resultante es mucho menos lábil que el carboxílico.

Es de esperar por tanto que la mayor labilidad de los enlaces metal-carboxilato no favorezca la coordinación a través de este grupo en la formación de especies cíclicas.

Esto nos llevaría a que, pese a la preferencia por la coordinación a través del carboxilato, en presencia de un exceso de W(VI) se vea favorecida la formación de una especie con mayor contenido en metal que sería de estequiometría 2/1 conteniendo una molécula de ligando unida a ambos centros metálicos por los cuatro OH⁻ alcohólicos secundarios. Esta estructura,

una vez formada resulta tan estable que es capaz de aumentar su intervalo de estabilidad hasta un pH cercano a 9 si el exceso de W(VI) aumenta lo suficiente. Ello impide incluso la formación de la especie 1/2 coordinada a través del carboxilato y del OH en α ya que la formación de este enlace alcoxi favorecería la inmediata dimerización del núcleo metálico y en ese momento, al aumentar la concentración de W(VI), la estructura cíclica con una molécula de ligando puente se ve favorecida.

Esta especie compleja 2/1, al incrementarse la acidez del medio se inestabiliza por la formación de un doble puente entre los dos centros metálicos. Dicha formación se ve sustentada precisamente por el cambio de estequiometría que tiene lugar ya que, como hemos visto para el manitol, la presencia de un ligando asimismo puente entre los dos centros metálicos sería estereoquímicamente incompatible con la existencia de un puente oxo y otro hidroxilo simultáneamente.

Podría pensarse que esta especie compleja en la que los dos centros metálicos están unidos por un doble puente es idéntica a la observada en exceso de ligando, pero esto queda descartado primeramente porque en el estudio general del sistema se ha comprobado que sus poderes rotatorios específicos no son coincidentes y en segundo lugar porque al aumentar la acidez tiene lugar la formación de una nueva especie compleja, que no aparecía en el manitol, y que implica un consumo de 2 H^+ por mol de complejo que se corresponderían con la protonación del grupo carboxilato no enlazado en las dos moléculas de ligando coordinadas.

Este comportamiento es similar al que se observa para el ácido málico cuando el W(VI) se encuentra en exceso. Aquí la coordinación tiene lugar por el carboxilato y el hidroxilo en α quedando libre el otro carboxilato y se observa que la protona-

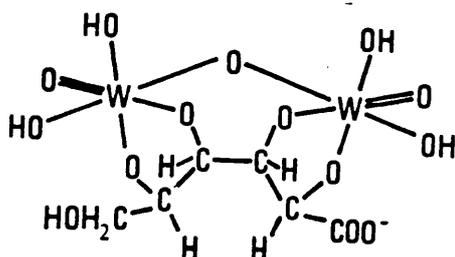
ción del carboxilato libre implica el consumo de 2 H^+ y da lugar a una variación bastante acusada del poder rotatorio ya que la transformación afecta directamente al ligando.

No conviene tampoco olvidar que estamos tratando con un ligando de cadena larga y con multitud de grupos funcionales que pueden dar lugar a reacciones intramoleculares. Una de estas reacciones es la deshidratación interna dando lugar a una lactona. De hecho el ión gluconato, cuando se protona da lugar a una mezcla en equilibrio del ácido lineal y las δ - y γ -lactonas (74) y así diversos autores (88) encuentran desviaciones respecto de los cálculos teóricos para la protonación del ión gluconato que atribuyen a la presencia de dichos ésteres internos.

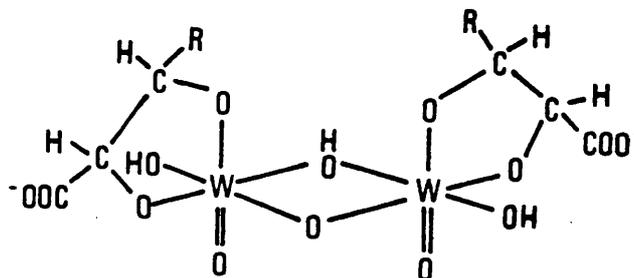
Considerando esta tendencia, Pecsok y Sandera (89) en su estudio de los complejos formados por el Fe^{3+} indican que éste se une al ión gluconato por los OH en α , β y δ pero que el protón del OH en δ puede ser eliminado fácilmente en la lactonización y que es esto lo que sucede probablemente cuando el complejo se forma a bajo pH.

Esta reacción intermolecular puede tener lugar también en el complejo más ácido formado en exceso de W(VI) ya que el grupo carboxílico no toma parte en la coordinación. De esta forma la presencia, en equilibrio, de la forma cíclica del ligando explicaría el aumento considerable de poder rotatorio respecto de la especie no protonada ya que mientras al ácido lineal se le asigna un poder rotatorio específico de $[\alpha]_D^{25} = +5.4^\circ$, para las lactonas es de $+66.0^\circ$ de forma que la presencia de una pequeña proporción de éstas aumenta considerablemente el poder rotatorio de la disolución.

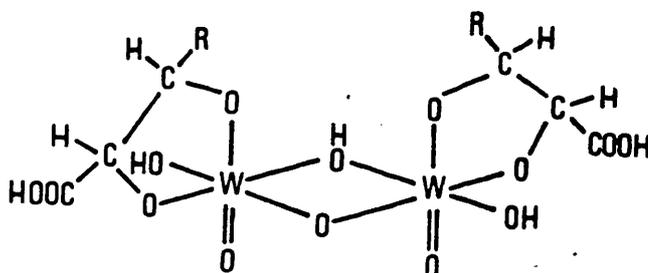
Teniendo en cuenta todo lo expuesto, las estructuras propuestas en exceso de W(VI) pueden plantearse de la siguiente forma:



(v)



(vi)

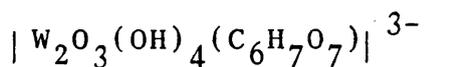


(vii)

Tales estructuras cumplen los requisitos estructurales que se han enumerado en apartados precedentes y explican razonablemente el comportamiento químico observado experimentalmente.

De todas ellas y como ya hemos comentado antes únicamente para la (v) se ha obtenido evidencia experimental y por ello pasamos a tratarla aparte

XII.4. CARACTERIZACION ESTRUCTURAL DE LA ESPECIE



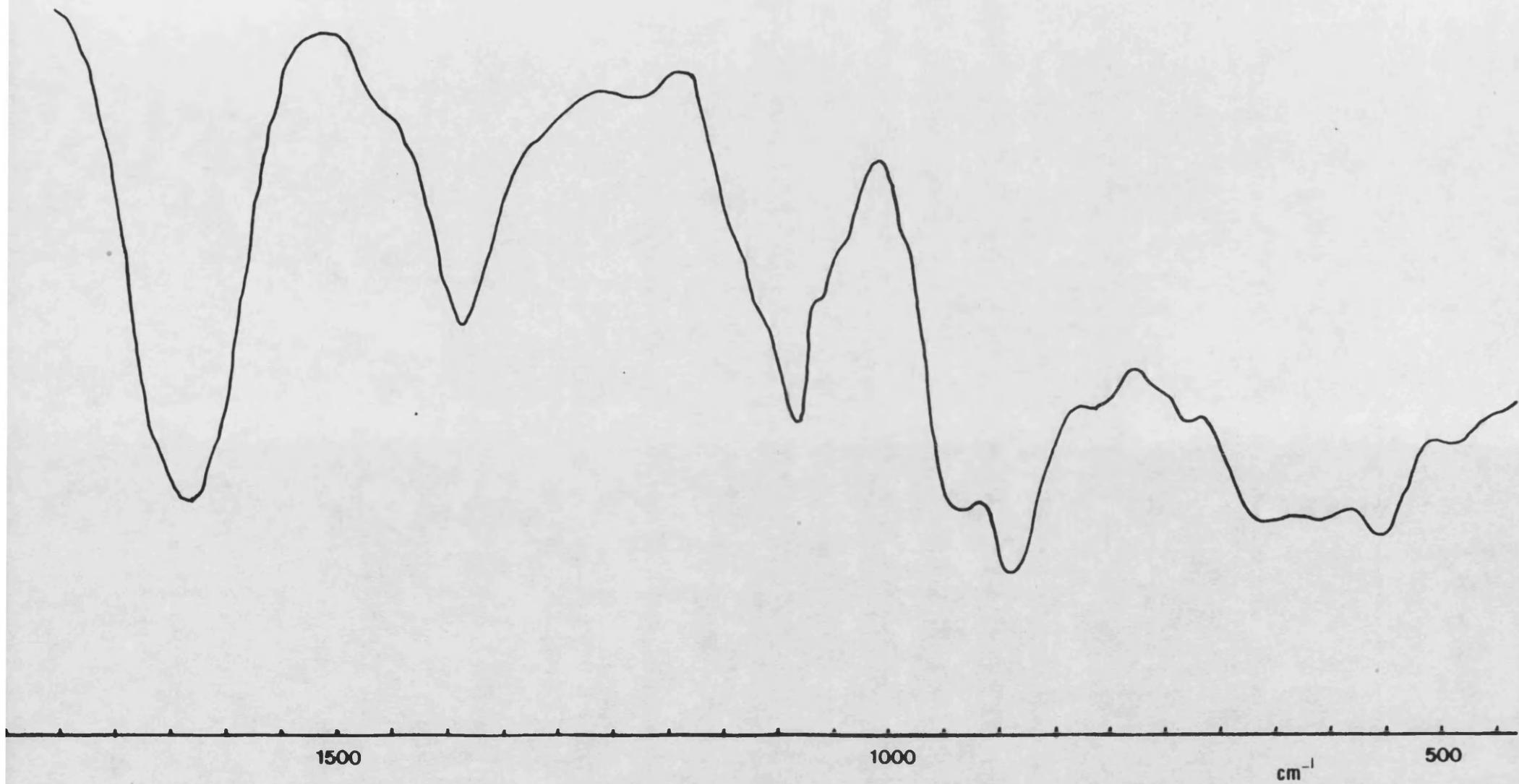
La sal sódica de esta especie compleja se aisló mezclando cantidades estequiométricas de Na_2WO_4 y gluconato sódico a $pH = 6$. La disolución concentrada se vertió sobre etanol absoluto, formándose una segunda fase densa y espesa en el fondo del vaso que, después de decantada, se deshidrató con etanol absoluto hasta obtener un sólido blanco, higroscópico que se acabó de secar en un desecador sobre H_2SO_4 concentrado.

Un análisis elemental de carbono dió un porcentaje del 15.8% frente al 16.2% teórico y el análisis de wolframio por espectrofotometría (90) dió un resultado del 40.3% frente al 41.5% teórico.

Su espectro infrarrojo, obtenido en pastilla de KBR, se recoge en la figura 68. En este espectro al igual que sucedía con la especie de manitol aparecen las vibraciones características del enlace metal-oxígeno terminal (53-58) entre $800-1000\text{ cm}^{-1}$ y una banda ancha a frecuencias más bajas ($500-750\text{ cm}^{-1}$) que se corresponde con las vibraciones de los enlaces M-O-M, pero además se observan también las bandas correspondientes a las vibraciones stretching del grupo carboxilato que aparecen a 1645 cm^{-1} (ν_{anti}) y 1395 cm^{-1} (ν_{sim}), siendo la separación entre ambas ($\sim 250\text{ cm}^{-1}$) idéntica a la que presenta el espectro del ligando libre lo que resulta coherente con la no coordinación del grupo carboxilato (91).

Este hecho apoya una estructura cíclica como la que se ha propuesto para esta especie y que es similar a la que formaban los polioles manitol y sorbitol. Como se vió en el apartado

FIGURA 68



III.3.1., tal estructura era compatible con la formación de isómeros de coordinación y ésto sucede exactamente igual con el ácido glucónico que, además de ser un ligando asimétrico como el sorbitol, posee grupos funcionales diferentes en ambos extremos por lo que el número de isómeros de coordinación se multiplica. Esto es lo que parece indicar el espectro de resonancia magnética nuclear de ^{13}C a 200 MHz que se muestra en la figura 69. Dicho espectro es de difícil interpretación debido al gran número de señales que presenta, no obstante sí que se puede confirmar la no coordinación del grupo carboxilato ya que las señales correspondientes a dicho grupo aparecen desplazadas menos de 5 ppm, con respecto al ligando libre.

El espectro de resonancia magnética nuclear de protón, por su parte, presenta señales entre 3.5 y 6.0 ppm, (fig. 70) de las cuales la que aparece a campo más alto (~ 3.75 ppm) presenta el mismo desplazamiento que en el ligando libre, para el que aparecían tres señales a 4.16, 3.98 y 3.76 ppm. correspondientes a núcleos de H unidos a carbonos en α , β y (γ , δ , ϵ) con respecto al grupo de ácido (92). Este hecho está de acuerdo con la no participación del grupo alcohólico terminal en la coordinación, el cual según la bibliografía (51) posee menor capacidad coordinante.

Todos los datos mencionados apoyan un tipo de estructura cíclica con un puente oxo angular entre los dos centros metálicos y en la que el ligando satura su capacidad de coordinación uniéndose a ambos centros metálicos a través de los cuatro OH alcohólicos secundarios.

FIGURA 69

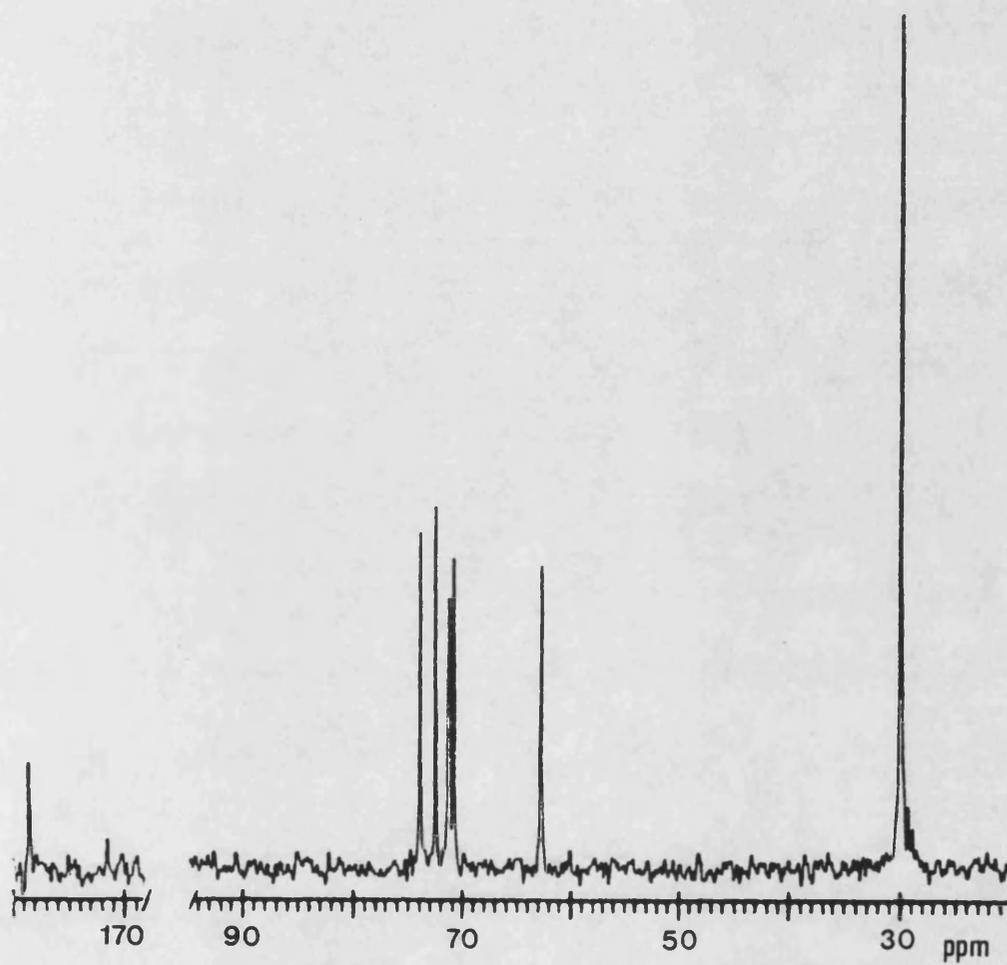
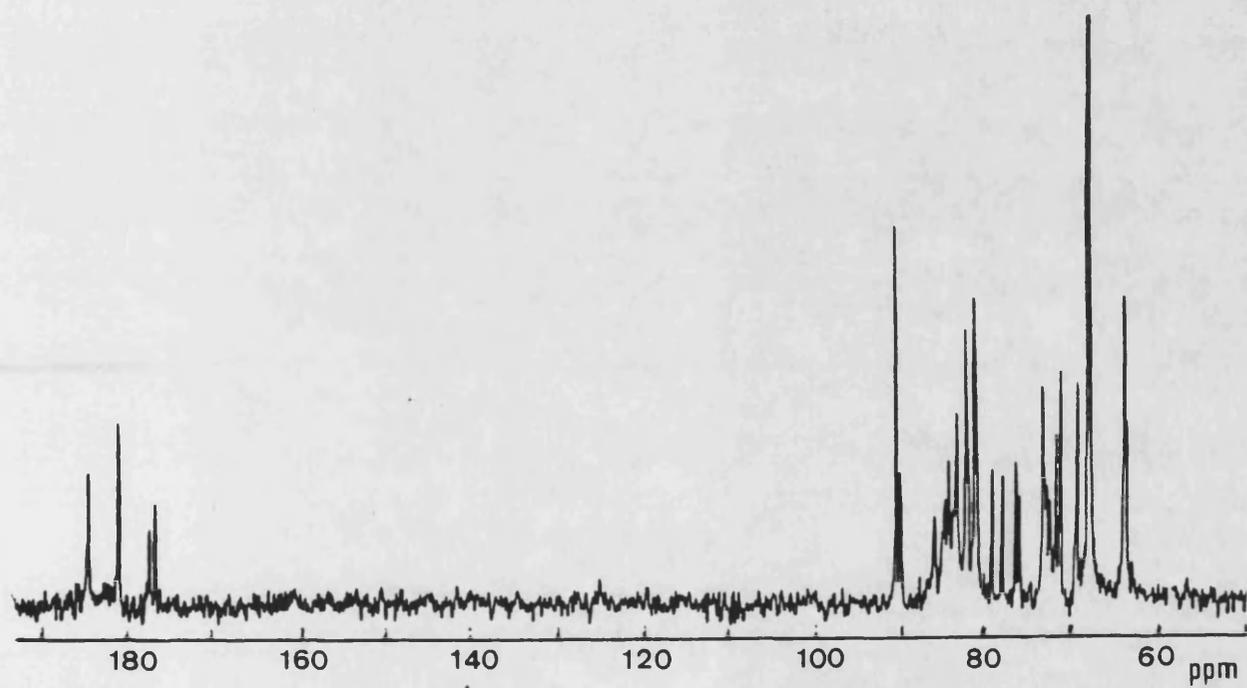
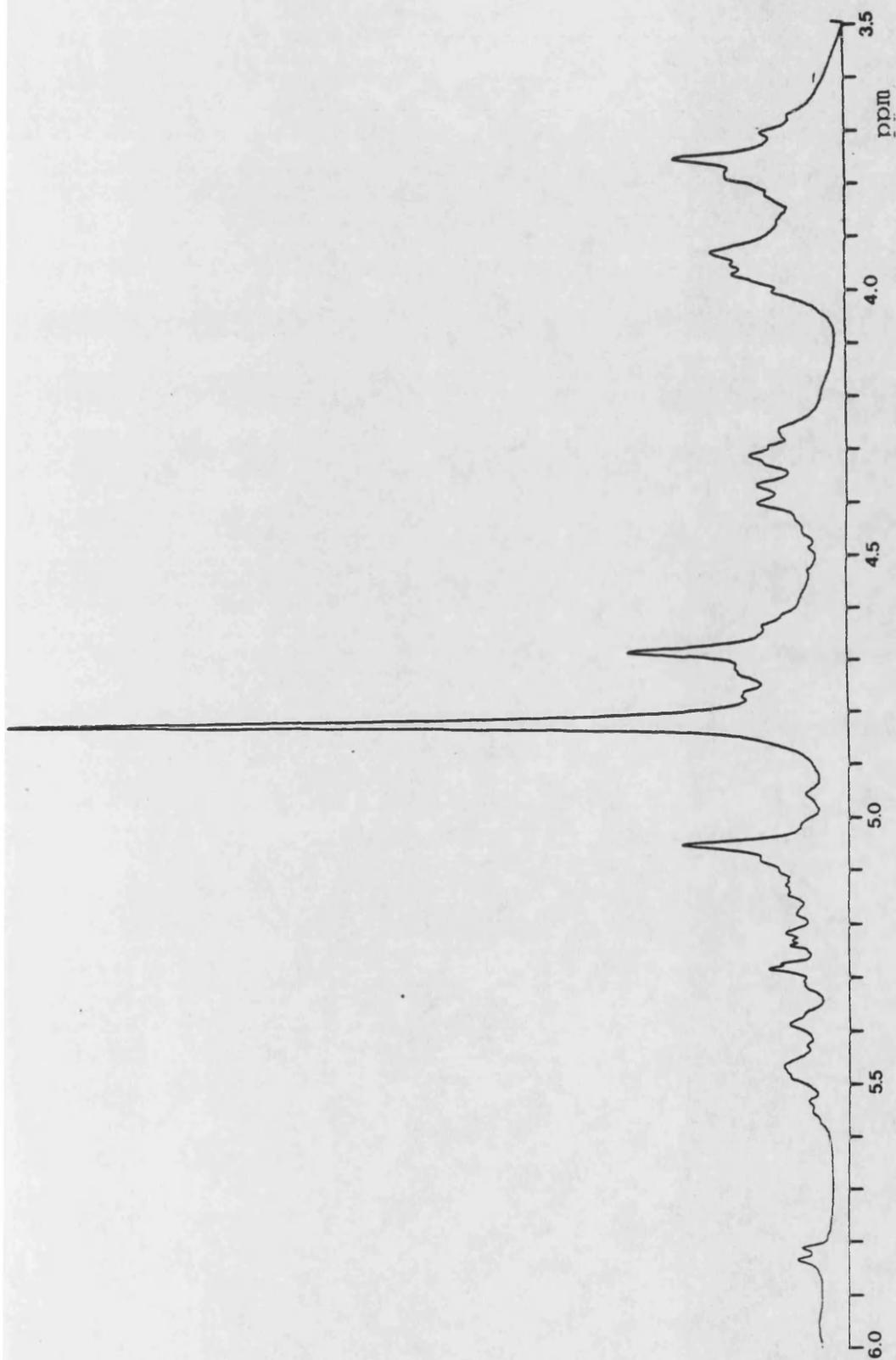
 ^{13}C -R.M.N. (200 MHz). Gluconato sódico

FIGURA 70

^{13}C -R.M.N. (200 MHz). Complejo W_2G^{3-}





CONCLUSIONES

CONCLUSIONES GENERALES

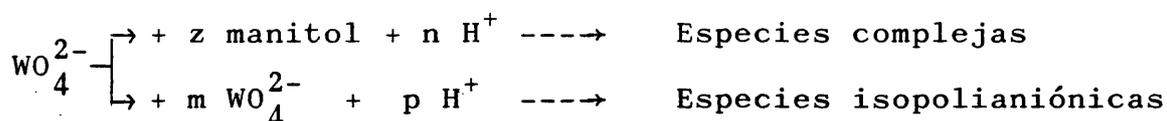
SISTEMA W (VI) - MANITOLA) Número y estequiometría de las especies presentes en disolución.

1) Las curvas de variación con el pH ($12 > \text{pH} > 1$), del poder rotatorio y de la absorbancia, de disoluciones conteniendo un exceso de D(-) Manitol ($L/W > 25$), revelan la formación de tres especies complejas diferentes, dependiendo la amplitud de sus zonas de estabilidad con el pH del exceso de D(-) Manitol presente en la disolución.

2) En exceso de W(VI), la variación de las mencionadas propiedades espectroscópicas muestran que la especie estable a pH más ácido no se forma, mientras que sí lo hacen las otras dos, estables a pHs más básicos, indicando que la formación de estas últimas es independiente del reactivo en exceso.

Considerando que el manitol es un ligando lineal con un plano de simetría que hace que únicamente posea tres carbonos químicamente no equivalentes, es de esperar que sólo presente un entorno con capacidad de coordinarse a los iones WO_4^{2-} u otros aniones polimerizados de dicho metal estables a pH más ácido. En estas condiciones es de esperar que este ligando forme las mismas especies complejas en exceso de cualquiera de los reactivos, manitol o W(VI), lo que es completamente cierto para dos de las tres especies que se observan en exceso de ligando, las cuales se forman también en exceso de metal.

De esta forma, la única explicación que cabría dar al hecho de que la especie compleja que se forma en exceso de ligando, a pH más ácido, no se forme en exceso de W(VI) es que, en estas condiciones, los equilibrios de condensación del W(VI) libre, dando especies isopolianiónicas más condensadas, se encuentran muy favorecidos frente a los de formación de complejos con el manitol



3) La especie estable a pH intermedio posee una estabilidad muy superior a las otras dos, lo que explica el por qué ha sido ésta la única descrita en la bibliografía anterior a nuestro trabajo. En efecto, su presencia en disolución se puede detectar fácilmente mediante medidas espectrofotométricas de absorción (30), polarimétricas (19), de conductividad (81), etc., y, debido a esta gran estabilidad, su composición se puede deducir sin ninguna dificultad utilizando los métodos tradicionales como son el de Job o el de razones molares, los cuales dan como resultado una composición 2/1, metal/ligando.

La composición de las otras dos especies complejas no se puede deducir utilizando estos métodos estequiométricos, debido a que poseen una estabilidad mucho menor lo que hace que se formen en cantidades apreciables solo cuando existe un exceso elevado de Manitol. La deducción, realizada en este Departamento, de dos nuevos métodos estequiométricos: una generalización al método de razones molares (43) y otra al de Asmus (42); ha hecho posible la determinación de la composición de ambas que resulta ser de 1:2 (W/L) para la especie más básica y 2:2 para la más ácida.

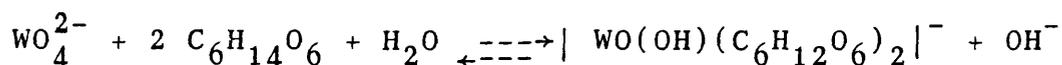
B) Grado de condensación de las especies complejas y equivalentes de ácido necesarios para su formación e interconversión.

4) La variación del poder rotatorio o de la absorban-
cia, con el pH, que está originada por la formación o transfor-
mación de una determinada especie compleja en otra, nos ha per-
mitido el cálculo del grado de condensación de las mismas, así
como el número de equivalentes de ácido necesarios para su for-
mación.

5) El grado de condensación calculado para la especie
estable a pH más básico es 1; se trata por tanto de una espe-
cie monómera de estequiometría 1/2 (W/L). Asimismo, también es
monómera la especie 2/1 (W/L), estable a pH intervalo, mientras
que la especie más ácida es dímera con una relación W/L = 2/2.

6) La formación de estas especies, a partir de iones
wolframato y manitol requieren, respectivamente, 1, 1 y 1.5
equivalentes de protones por mol de metal coordinado.

7) En este sentido, la formación de la especie mononu-
clear $|\text{WO}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)_2|^-$ estable a pH alcalino, explica el he-
cho experimental ampliamente recogido en la bibliografía, de
que la adición de Manitol a una disolución de wolframato, a
pH > 7, provoca un aumento en el pH de la disolución.



Este incremento del pH, para el caso del Mo(VI), se ha
interpretado como debido a la hidrólisis de la especie binuclear
de estequiometría 2/1 (M/L), lo cual no puede ser cierto ya que
nuestros resultados indican que dicha especie binuclear no es
estable en medio básico, transformándose en otra especie mononu-
clear.

C) Caracterización en disolución.

8) La rotación molar de una determinada especie compleja que posee un ligando ópticamente activo, es una propiedad tan característica de ésta como lo puede ser su coeficiente de absorción molar. Se han determinado en este estudio ambas magnitudes que caracterizan a las especies complejas en disolución:

| Especie | \hat{D} ($\frac{\text{grados}}{\text{mol}}$) $\{\lambda \text{ (nm)}\}$ | ϵ ($\frac{\text{mol}}{\text{l}}$) ⁻¹ |
|---|---|--|
| $ \text{WO}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)_2 ^-$ | 22,5 { 365 } | - |
| $ \text{W}_2\text{O}_3(\text{OH})_4(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6) ^{2-}$ | 6,9 { 365 } | 3020 {212} |
| $ \text{W}_2\text{O}_3(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6)_2 ^-$ | 8,9 { 436 } | 2870 {230} |

9) Se han determinado las constantes de estabilidad en disolución, por distintos métodos para todas las especies complejas, y de ellas se deduce que los complejos formados entre el W(VI) y el D(-) Manitol son más débiles que los análogos formados por los α -hidroxiácidos de menor longitud de cadena. La sustitución de un grupo carboxílico por uno alcohólico da lugar a una menor constante de estabilidad de los complejos formados, hecho éste que está de acuerdo con los resultados bibliográficos.

Una excepción la constituye la especie binuclear (W/L = 2/1), estable a pH intermedio, en la que las especiales características del ligando, que es capaz de actuar como puente entre los dos centros metálicos, le confieren una especial estabilidad.

D) Aislamiento y caracterización en estado sólido.

10) Por vez primera se han aislado en estado sólido, como sales sódicas, dos de las especies complejas: la estable

en medio neutro, $|\text{W}_2\text{O}_3(\text{OH})_4(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6)|^{2-}$, y la estable a pH más ácido, $|\text{W}_2\text{O}_3(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6)_2|^-$, correspondiéndose bien los análisis de W y C efectuados con los teóricos.

11) Los dos complejos aislados han sido caracterizados por espectroscopía IR. Los dos espectros son bastante similares, como cabría esperar para dos complejos dinucleares con el mismo ligando, y así ambos presentan una banda vibracional en la zona correspondiente a los enlaces puente M-O-M. La principal diferencia entre ambos reside en la aparición, para la especie 2/2, de una nueva banda característica de los puentes hidroxilo.

12) La espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protón y ^{13}C para el complejo $|\text{W}_2\text{O}_3(\text{OH})_4(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6)|^{2-}$ muestra claramente la aparición de señales cuyo desplazamiento es muy diferente del de las señales correspondientes al ligando libre.

Así, el espectro de ^{13}C -RMN para el manitol muestra únicamente tres señales a 81.4, 79.8 y 73.7 ppm. que corresponden a (C_2 , C_5), (C_3 , C_4) y (C_1 , C_6) respectivamente, ya que se trata de un ligando simétrico. En cambio, para la especie compleja, aparecen diez señales a 89.8, 88.9, 80.2, 79.1, 76.3, 70.9, 70.1, 70.0, 68.2 y 62.3 ppm., de las cuales el procedimiento DEPT distingue las correspondientes a 70.1, 68.2 y 62.3 ppm., como debidas a grupos CH_2 .

La variación en los desplazamientos químicos está influenciada por motivos diversos como la densidad electrónica, la estereoisomería o los ángulos de enlace y por consiguiente resulta evidente la existencia de una coordinación entre el ligando y el átomo metálico ya que este hecho provoca un cambio en todos y cada uno de los factores enumerados.



13) La especie compleja $[\text{W}_2\text{O}_3(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6)_2]^-$ presenta una menor estabilidad, lo que lleva a la aparición de bandas poco resueltas en su espectro de resonancia magnética nuclear debido al intercambio que tiene lugar entre las moléculas de ligando libres y coordinadas. No obstante, la presencia de señales muy desplazadas con respecto a las del ligando libre evidencia la presencia de posiciones coordinadas al metal.

E) Estructura.

14) Para la especie $[\text{WO}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)_2]^-$, estable a pH alcalino, la estructura propuesta está basada en datos comparativos de compuestos semejantes. En ella se encuentra presente un núcleo cis-dioxo-W(VI) al que las dos moléculas del ligando se unen cada una por dos oxígenos enlazados a los carbonos secundarios, ya que estudios realizados sobre gran número de ligando con distintas configuraciones muestran que los OH secundarios poseen mayor capacidad de coordinación que los primarios debido al efecto inductivo de los grupos hidroximetilo terminales.

15) La estructura propuesta para la especie $[\text{W}_2\text{O}_3(\text{OH})_4(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6)]^{2-}$, estable a pHs intermedios, puede compararse con la que presentan las especies binucleares, 2/2, estables a pHs semejantes, de los α -hidroxiácidos de menor longitud de cadena, ya que ambas presentan un núcleo en el que los dos centros metálicos están unidos por un puente oxo. Hay que tener en cuenta que, no obstante, cuando el ligando posee seis grupos hidroxilo, como es el caso del manitol, puede coordinarse a ambos centros metálicos a la vez dando una estructura cíclica de gran estabilidad.

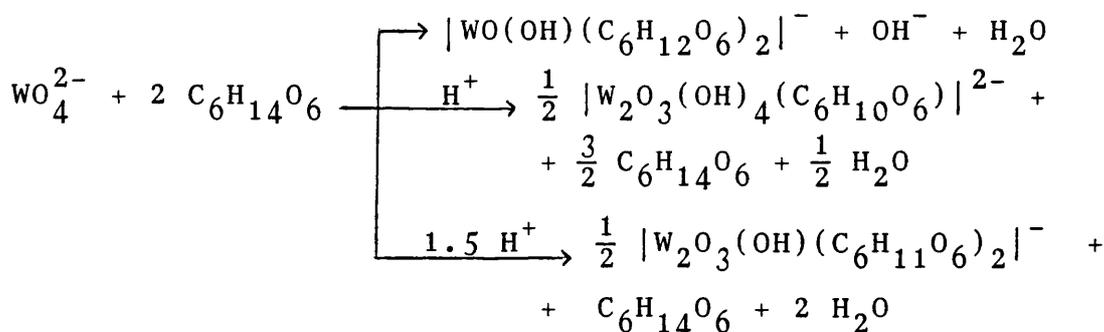
En dicha estructura el ligando se coordina por dos posiciones a cada metal, quedando los grupos CH_2OH terminales li-

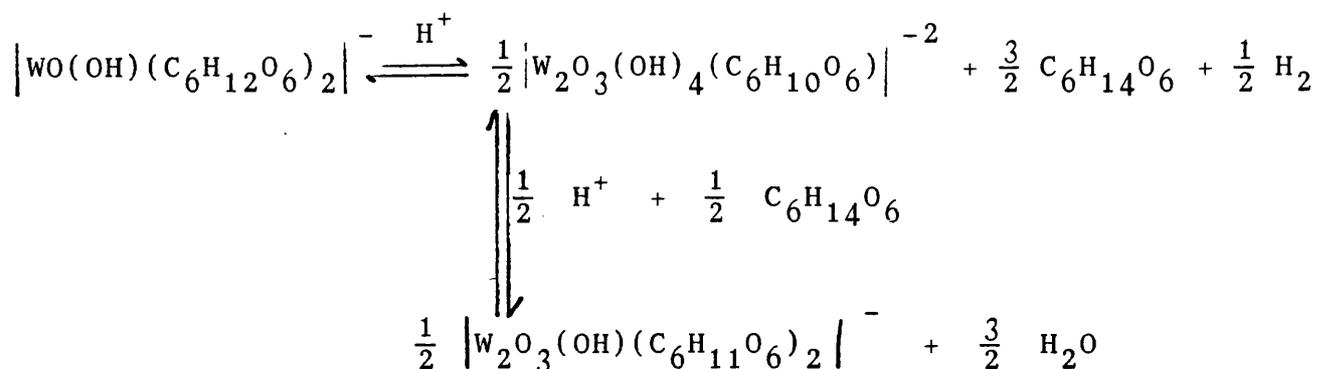
bres como indican las señales de ^1H -RMN cuyo desplazamiento en el complejo es idéntico al del ligando libre. Esta coordinación presenta dos posibilidades que se traducen en igual número de isómeros cuya presencia pone de manifiesto la resonancia magnética nuclear de ^{13}C .

16) Para la especie $|\text{W}_2\text{O}_3(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6)_2|^-$, estable a pH más ácido, la estructura que se propone es la misma que para las especies semejantes formadas por α -hidroxiácidos en la que los dos centros metálicos se encuentran unidos por un doble puente. Esta circunstancia apoya el cambio de estequiometría que tiene lugar al acidificar la especie 2/1 (mientras que con los α -hidroxiácidos no tenía lugar tal cambio de estequiometría) ya que la presencia del doble puente inestabilizaría la situación del ligando coordinado a ambos centros metálicos a la vez, con función asimismo de puente.

F) Esquema general de formación e interconversión.

17) A la vista de todas las conclusiones anteriores, es posible proponer un esquema general de formación e interconversión, en el que la formulación dada a las especies complejas lleva implícita su estructura, de la siguiente forma:





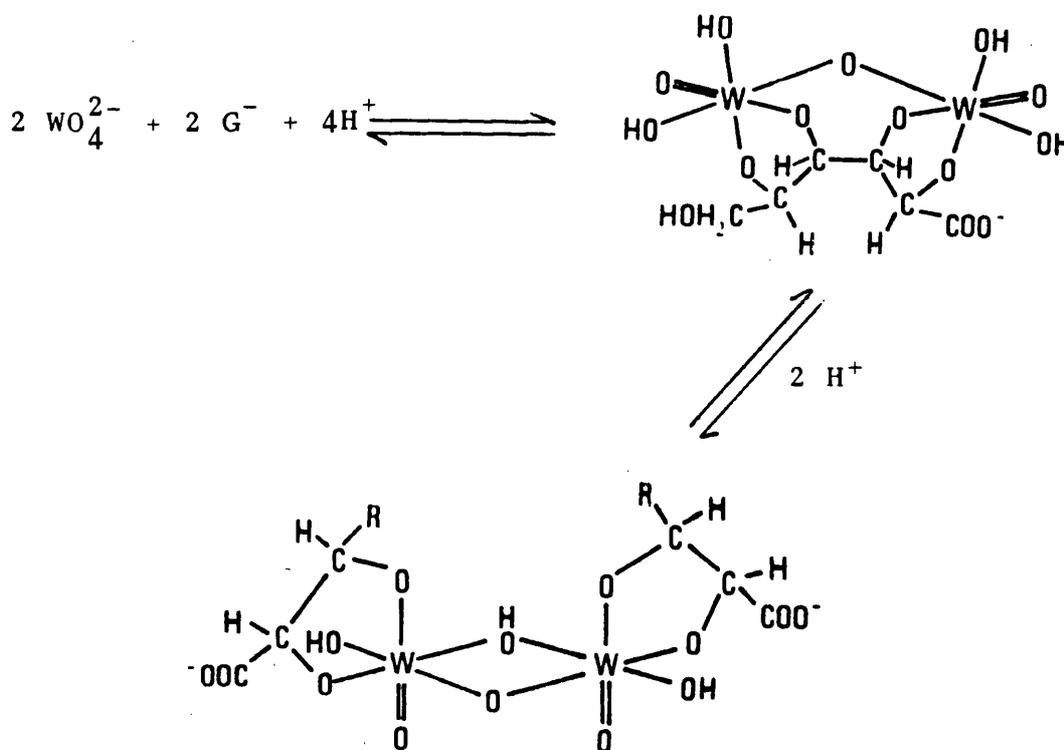
18) Los resultados experimentales obtenidos nos permiten afirmar que el D(-) Manitol, ligando acíclico con un grupo hidróxilo alcohólico sobre cada uno de los seis carbonos que forman su cadena, se comporta de modo similar a otros ligandos de cadena más corta con uno o dos grupos carboxilos terminales y que, por tanto, se le puede aplicar el mismo esquema de formación que a ligandos tales como los ácidos tartáricos, málico, oxálico, láctico, ... etc.

SISTEMA W(VI)-ACIDO GLUCONICO

- 1) La sustitución de un grupo CH_2OH por un COOH en la molécula de manitol, altera profundamente la capacidad de coordinación de este ligando, destacándose una mayor versatilidad para formar complejos con el W(VI) por debajo de $\text{pH} = 7$.
- 2) Esta mayor versatilidad se concreta en la formación de especies complejas diferentes en exceso de W(VI). Así, en lugar de formarse solo tres especies complejas como sucede cuando el ligando es el manitol, el ácido glucónico origina siete especies diferentes, dependiendo del pH y del reactivo presente en exceso (W(VI) o ligando orgánico).
- 3) La dependencia del reactivo presente en mayor cantidad en la disolución se pone en evidencia, de forma directa, mediante las curvas de variación con el pH del poder rotatorio o de la absorbancia de disoluciones conteniendo exceso de uno u otro reactivo. Ambas experiencias conducen a conclusiones totalmente coincidentes, a pesar de la diferente naturaleza de la propiedad física medida.
- 4) A pHs netamente básicos ($\text{pH} > 8.5$), la especie compleja que se forma es independiente del reactivo en exceso, lo que concuerda con el hecho de que, a pHs tan básicos, el grupo carboxilo no muestra ninguna tendencia a coordinarse y, por tanto, la especie compleja que se forma es comparable a la que forma el manitol: monómera, de estequiometría 1/2 (M/L), con dos grupos OH alcohólicos de cada ión gluconato coordinados al metal.

Exceso de W(VI).

- 5) En exceso de W(VI), el ácido glucónico muestra un comportamiento similar al manitol, lo que indica que, a pesar de que en el primero la coordinación del grupo carboxilo debería estar favorecida, las especies que se forman no deben poseer ningún grupo carboxilo coordinado.
- 6) De acuerdo con la conclusión anterior, las dos especies dimeras estables a pH más bajo necesitan para su formación 2 y 2.5 H⁺/W(VI) respectivamente, poseyendo la siguiente estequiometría y estructura.



- 7) Al igual que sucedía con el manitol, la formación del doble puente oxo, hidroxilo es incompatible, por motivos estéricos con una molécula de ligando puente y, por tanto, se produce un cambio de estequiometría que supone la coordinación de una sola molécula a cada centro metálico.

- 8) La presencia de dos grupos carboxilato no coordinados en esta especie supone otra diferencia estructural con el complejo análogo del manitol y es responsable de que una mayor acidificación origine un incremento muy apreciable de poder rotatorio que no se produce en el caso del manitol. Este brusco incremento de poder rotatorio parece fácilmente atribuible a la protonación de ambos grupos carboxílicos lo cual, además, está de acuerdo con la obtención de un máximo de poder rotatorio para $3.5 \text{ H}^+/\text{W(VI)}$.
- 9) Las constantes de estabilidad calculadas para cada una de estas especies son comparables a las del manitol, lo cual está lógicamente de acuerdo con las conclusiones anteriores.
- 10) No obstante, la mayor basicidad que posee la especie dímera de estequiometría 2:2, debido a la presencia de dos grupos carboxilato no coordinados, puede explicar el que su formación se produzca en exceso de W(VI), donde las reacciones de formación de especies isopolianiónicas están tan favorecidas que impiden la formación de esta especie cuando el ligando es el manitol.

Caracterización de las especies complejas.

- 11) Se ha efectuado la determinación del poder rotatorio molar para cada uno de los complejos presentes en exceso de W(VI), lo que proporciona una magnitud característica de cada uno de ellos de importancia para su identificación:

| Espece | \hat{D} ($\frac{\text{grados}}{\text{mol l}^{-1}}$) | λ (nm) |
|--|---|----------------|
| $ \text{WO}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_7)_2 ^{3-}$ | 356 | 365 |
| $ \text{W}_2\text{O}_3(\text{OH})_4(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7) ^{3-}$ | 116 | 365 |
| $ \text{W}_2\text{O}_3(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)_2 ^{3-}$ | 118 | 436 |
| $ \text{W}_2\text{O}_3(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_7)_2 ^{-}$ | 207 | 436 |

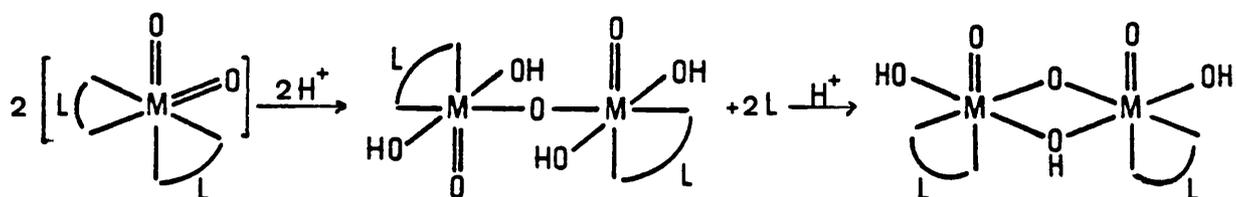
- 12) Se ha conseguido aislar en estado sólido por vez primera, la sal sódica de la especie dinuclear más estable, de estequiometría 2/1 (M/L) : $|\text{W}_2\text{O}_3(\text{OH})_4(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7)|^{3-}$.
- 13) La espectroscopía I.R. muestra para este compuesto bandas por debajo de 1000 cm^{-1} que se pueden adscribir fácilmente a las vibraciones stretching M-O_t y M-O-M, de forma totalmente análoga a como se describe para la especie análoga que forma el manitol.
- Para este compuesto con ácido glucónico se observan, además, las vibraciones correspondientes al grupo carboxilato cuyas frecuencias, similares a las del ligando libre, indican su no participación en la coordinación.
- 14) Esta última conclusión se puede corroborar plenamente mediante la resonancia magnética nuclear de ^{13}C que muestra unos desplazamientos químicos para el carbono carboxílico muy similares a los del ligando libre.
- 15) Al igual que ocurre con el compuesto análogo del manitol, el desdoblamiento de las señales de ^{13}C -RMN del grupo carboxilato presente en el ligando coordinado, así como el gran número de señales correspondientes a C-OH coordinados

y libres, indica sin ambigüedad la existencia de isómeros conformacionales de esta especie en disolución.

Exceso de ligando.

- 16) Cuando el reactivo en exceso es el ligando orgánico, a un pH próximo a 7 y a pHs ácidos, las especies complejas que se forman son totalmente similares a las que forman otros ácidos α -hidroxicarboxílicos ya estudiados de menor longitud de cadena y conteniendo un número inferior de grupos OH alcohólicos.
- 17) Estos resultados evidencian, por tanto, una coordinación del ácido glucónico en la que el grupo carboxílico se encuentra directamente involucrado.
- 18) Esta preferencia a la coordinación del grupo carboxilato frente al grupo OH alcohólico ha sido ya puesta en evidencia en la bibliografía, si bien hay que destacar la mayor labilidad que posee este enlace.
- 19) Esta última característica parece ser la responsable de que, aún existiendo cuatro grupos hidroxílicos en carbonos adyacentes en este ligando, no se forme la especie 2/1 (M/L) con una molécula de ligando puente debido a la mayor labilidad del grupo carboxilato. Este hecho de que la mayor labilidad de los enlaces metal carboxilato no favorezca el que los ligandos carboxílicos puedan actuar como ligando puente, se sustenta igualmente con los resultados obtenidos con anterioridad para el ácido tartárico, el cual forma especies complejas totalmente similares a las que forma el ácido glucónico en exceso de ligando.

- 20) No obstante, como ya hemos hecho constar, en exceso de W(VI) la coordinación se produce sin la intervención del grupo carboxilato debido a que, en estas condiciones, la formación de especies con un contenido mayor en W(VI), tal como la 2/1 cíclica con dos OH alcohólicos, coordinados a cada metal, se encuentra muy favorecida.
- 21) Todos estos resultados permiten generalizar el comportamiento del ácido glucónico, cuando éste está en exceso, relacionándolo con el de otros α -hidroxiácidos de menor longitud de cadena y un número más bajo de OH alcohólicos, de forma que se puede plantear el siguiente esquema general de formación de especies complejas que pone de manifiesto sus características estructurales:



- 22) Para cada uno de los complejos formados en exceso de gluconato se han determinado sus magnitudes características de ángulo de desviación y/o absorbancias molares

| Especie | \hat{D} ($\frac{\text{grados}}{\text{mol l}^{-1}})$ (λ) | ϵ ($\text{mol/l})^{-1}$ |
|--|--|-----------------------------------|
| $[\text{WO}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_7)_2]^{3-}$ | - | 940 (260) |
| $[\text{WO}_2(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_7)_2]^-$ | 109 (365) | - |
| $[\text{W}_2\text{O}_3(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_7)_2]^{2-}$ | 192 (365) | 1194 (205) |
| $[\text{W}_2\text{O}_3(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_7)_2]^-$ | - | 638 (230) |

- 23) Las constantes de formación calculadas muestran que la estabilidad de los complejos formados en exceso de gluconato es comparable a la de especies similares con otros α -hidroxiácidos lo que indica la participación del grupo carboxilato en la coordinación.
- 24) Los resultados obtenidos indican que el entorno de coordinación del metal no depende del número de grupos OH presentes en el ligando ni del carácter ácido del mismo (carboxílicos o alcohólicos), por lo que el ácido glucónico al igual que otros ligandos polihidroxílicos forma tres especies que poseen la estructura simbolizada en la conclusión 21.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- (1) J.J. Berzelius. Pagg. Ann. 6, 369 (1826)
- (2) A. Cervilla, A. Beltrán, J. Beltrán. An. Quim. 77B, 31 (1981).
- (3) A. Cervilla, A. Beltrán, J. Beltrán. Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.) 90, 297 (1981)
- (4) A. Beltrán, F. Caturla, A. Cervilla, J. Beltrán. J. Inorg. Nucl. Chem. 43 (12), 3277-82 (1981)
- (5) A. Beltrán, A. Cervilla, F. Caturla, M.J. Vila Transition Met. Chem. 8, 324-28 (1983)
- (6) A. Beltrán, A. Cervilla, F. Caturla, B. Segura. Transition Met. Chem. 8, 222 (1983)
- (7) A. Beltrán, F. Caturla, A. Cervilla, J. Beltrán. An. Quim. 77B, 405 (1981)
- (8) A. Beltrán, A. Cervilla, J. Beltrán. J. Inorg. Nucl. Chem. 43, 1337-41 (1981).
- (9) A. Cervilla, A. Beltrán, J. Beltrán. Can. J. Chem. 57, 773 (1979).
- (10) H. Buchwald, E. Richardson. J. Inorg. Nucl. Chem. 15, 139-9 (1960).
- (11) J.E. Huheey. "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and reactivity", p. 483, Harper-Row Publishers, Inc. 2^a ed. (1978).
- (12) F.A. Cotton, S.M. Morehouse, J.S. Wood. Inorg. Chem. 3, 1603 (1964).
- (13) A. Cervilla, A. Beltrán, J. Beltrán. An. Quim. 76, 77 (1980).



- (14) A. Cervilla; J.A. Ramirez; E. Llopis. Can. J. Chem. (en prensa).
- (15) Knobler, Wilson, Hider, Jensen, Penfold, Robinson, Wilkins. J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1299 (1983).
- (16) H.J.F. Angus, H. Weigel. J. Chem. Soc. 3994 (1964).
- (17) E. Bayer, W. Voelter. Liebig's Ann. Chem. 696, 194 (1966).
- (18) F.H. Posternak, D. Janjic, E.A.C. Lucken, A. Szenté. Helvetica Chimica Acta 50, 1027 (1967).
- (19) H.J.F. Angus, E.J. Bourne, H. Weigel. J. Chem. Soc. (1965), 21.
- (20) A.A. Fedorov; A.V. Pavlinova. Zh. Vses. Khim. Obshchest. 17, 352-53 (1972).
- (21) K.K. Mäkinen. Analytical Biochem. 301, 148-53 (1980).
- (22) D. Gernez. C.R. Acad. Sci. Paris, 112, 1361 (1891).
- (23) G. Tanret. C.R. Acad. Sci. Paris, 172, 1500 (1921).
- (24) A. Honnelaitre. Ann. Chim. (Paris) 3, 5 (1925).
- (25) H. Frey. Ann. Chim. (Paris) 18, 1 (1943).
- (26) Z. Soubarew - Châtelain. C.R. Acad. Sci. (Paris) 208, 1625 (1939).
- (27) P. Souchay. Mem. Soc. Chim. (1949), 122-123.
- (28) S.A. Barke, E.J. Bourne, A.B. Foster, R.B. Ward. Nature 179, 262 (1957).
- (29) E. Richardson. J. Inorg. Nucl. Chem. 9, 267-78 (1959).
- (30) R.A. Chalmers, A.G. Sinclair. Inorg. Nucl. Chem. 29, 2065-80 (1967).
- (31) W. Voelter, E. Bayer, R. Records, E. Bunnenberg, C. Djerassi. Chem. Ber. 102, 1005-1019 (1969).

- (32) A.A. Fedorov; A.V. Pavlinova. Zh. Anal. Khim. 27,
2409-13 (1972).
- (33) L. Petterson. Acta Chim. Scand. 26, 4067 (1972).
- (34) D.H. Brown, D. Newman. J. Inorg. Nucl. Chem. 37,
330 (1975).
- (35) I. Kulev, E. Kuleva. God. Vissh. Khim.-Tekhnol.
Inst., Burgas, Bulg. 9, 215 (1972) (publ. 1973).
- (36) M. Mikesova, M. Bartusek. Collect. Czech. Chem.
Commun. (1978) 43, 1867.
- (37) G. Spaccu, E. Popper. Z. Phys. Chem. (Leipzig) B41,
112 (1939).
- (38) M. Bartusek. Collect. Czech. Chem. Commun. 38, 2255
(1973).
- (39) A. Cervilla. Tesis Doctoral, Univ. Valencia, 1976.
- (40) D.L. Kepert. Progress in Inorg. Chem. 4, 199 (1962).
Ed. Cotton. Interscience. New York.
- (41) M. Kubota. J. Chem. Soc. Japan 61, 1176-1268, (1940).
62, 90-95 y 214-19 (1940).
- (42) A. Beltrán, J.A. Ramirez. Can. J. Chem. 61, 1100-2
(1983).
- (43) A. Beltrán, D. Beltrán, A. Cervilla, J.A. Ramirez.
Talanta 30, 124-26 (1983).
- (44) P. Hagenmuller: Ann. Chim. Phys. 6, 5 (1951).
C.R. Acad. Sci. Paris 280, 2190 (1950).
- (45) I. Stiefel. Progress in Inorg. Chem. 22, 26 (1977).
- (46) A. Freeman "et al". Inorg. Chem. 21, 567-76 (1982).
- (47) D.H. Brown, J.D. McCallum. J. Inorg. Nucl. Chem. 25,
1483 (1963).
- (48) D.H. Brown. J. Inorg. Nucl. Chem. 17, 146 (1961).

- (49) Sommer. Collect. Czecho. Chem. Commun. 22, 414, 1793 (1957).
- (50) Cassey; Maddock. J. Inorg. Nucl. Chem. 10, 58 (1959).
- (51) T. Spoormarker; Kieboom; Sinnema; Van der Toorn; Van Bekkum. Tetrahedron Letters N. 41, 3713 (1974).
- (52) J.E. Godfrey, J.M. Waters Cryst. Struct. Comm. 4, 5 (1975).
- (53) W.P. Griffith. J. Chem. Soc. 5345 (1963).
- (54) M. Cousins; M.L.H. Green. J. Chem. Soc. 1567 (1964).
- (55) F.A. Cotton; R.M. Wing. Inorg. Chem. 4, 867 (1965).
- (56) Y.A. Buslaev; R.L. Davidovich. Russian J. of Inorg. Chem. 13, 656 (1968).
- (57) C. Knobler; B.R. Penfold; W.T. Robinson; C.J. Wilkins; S.H. Yong. J. Chem. Soc. Dalton Trans. 248 (1980).
- (58) L.R. Melby. Inorg. Chem. 8, 349 (1969).
- (59) J.R. Knox; C.K. Prout. Acta Cryst. B25, 1857 (1969).
- (60) L.R. Melby. Inorg. Chem. 8, 1539 (1969).
- (61) Britton H.T.S.; Jackson P. J. Chem. Soc. 1055 (1934).
- (62) R. Benn; H. Günther. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 22 (1989), 358.
- (63) R.M. Wing; K.P. Callahan. Inorg. Chem. 8, 871 (1969).
- (64) K.B. Swedo; J.H. Enemark. J. Chem. Ed. 56, 70-6 (1979).
- (65) P. Job. Ann. Chim. 9, 113 (1928).
- (66) K. Keith; M.M. Jones. J. Am. Chem. Soc. 62, 1005 (1958).
- (67) M.M. Jones. J. Am. Chem. Soc. 81, 4485-7 (1959).
- (68) E. Richardson. Research 11, 163-4 (1958).

- (69) E. Richardson. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 13, 84-90 (1960).
- (70) E.R. Clark. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 24, 1381-6 (1962).
- (71) J.T. Spence; G. Kallos. *Inorg. Chem.* 2, 710-13 (1963).
- (72) K. Jacobsohn; M. Deodata Azevedo. *Rev. Fac. Cien., Univ. Lisboa, 2a Ser B*, 10, 71-82 (1963-64).
- (73) W. Voelter; E. Bayer; G. Barth; E. Bunnenberg; C. Djerassi. *Chem. Ber.* 102, 2003-19 (1969).
- (74) D.T. Sawyer. *Chem. Rev.* 64, 633-43 (1964).
- (75) K. Takiura; M. Yamamoto. *Yakugaku Zasshi* 86, 1068-72 (1972).
- (76) A.A. Fedorov; A.V. Pavlinova. *Zh. Anal. Khim.* 27, 708-12 (1972).
- (77) A.A. Fedorov; A.V. Pavlinova. *Zh. Vses. Khim. Obshchest.* 17, 352-3, (1972).
- (78) W. Voelter; E. Breitmaier; G. Jung; T. Keller; D. Hiss. *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 803 (1970).
- (79) D.G. Gorenstein. *J. Am. Chem. Soc.* 99, 2255 (1977).
- (80) H.J. Schneider; E.F. Weigand. *J. Am. Chem. Soc.* 99, 8362 (1977).
- (81) E. Richardson. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 12, 79-83 (1959).
- (82) D.L. Kepert. *Progress in Inorg. Chem.* 4, 199. Ed. Cotton. Interscience. New York (1962).
- (83) J. Aveston. *Inorg. Chem.* 3, 981 (1964).
- (84) D.T. Sawyer; J.B. Bagger. *J. Amer. Chem. Soc.* 81, 5302-6 (1959).
- (85) F. Coccioli; M. Vicedomini. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 40, 2106-10 (1978).

- (86) M.A. Freeman; F.A. Schultz; C.N. Reilley. *Inorg. Chem.* 21, 567-76, (1982).
- (87) M.A. Freeman; D.R. Van der Vaart; F.A. Schultz; C.N. Reilley. *J. Coord. Chem.* 11, 81-90 (1981).
- (88) F. Coccioli; M. Vicedomini. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 40, 2103-5 (1978).
- (89) R.L. Pecsok; J. Sandera. *J. Amer. Chem. Soc.* 77, 1494 (1955).
- (90) E.B. Sandell. "Colorimetric Metal Analysis". 3^a ed. pg. 886. Interscience, New York.
- (91) K. Nakamoto. "Infrared spectra of Inorganic and Coordination Compounds". Wiley, London, 1963, pg. 205.
- (92) D.T. Sawyer; J.R. Brannan. *Anal. Chem.* 38, 192-8 (1966).

Reunido el Tribunal que suscribe, en el día de la fecha,
acordó otorgar, por unanimidad, a esta Tesis doctoral de
D. ELISA LLOPIS FOVER

la calificación de APTO "CUM LAUDE"

Valencia, a 29 de Marzo de 1985

El Secretario,



Rafael Acosta

[Signature]

Cuamfous

[Signature]

