

R. 54.654

~~L-7/315(10)~~

F 3 96/4

COMPLEJOS DEL HIERRO CON LA PIROCATEQUINA Y
Y OTROS FENOLES

Tesis doctoral
(extracto)



por
Vicente Berenguer Navarro
Doctor en Ciencias, Sección Químicas
Universidad de Valencia



HU 30-F/1269

L848679
D102/216

Depósito Legal V. 908-1971

Imprenta VICENTE TARONCHER - Sagrario del Salvador, 8 - Tel. 31 92 33 - Valencia-3

Tesis doctoral leída y defendida públicamente en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Valencia, el día 16 de diciembre de 1970, y calificada, por unanimidad, con sobresaliente "cum laude".

El tribunal estuvo integrado por los ilustrísimos señores: don José Beltrán Martínez, catedrático de Química Inorgánica y decano de la Facultad de Ciencias de Valencia (presidente y director de la tesis); don Juan María Coronas Ribera, catedrático de Química Inorgánica de la Universidad de Barcelona; don Rafael Usón Lacal, catedrático de Química Inorgánica de la Universidad de Zaragoza; don Vicente Irazo Rubio, catedrático de Química Inorgánica de la Universidad de Murcia; y don Agustín Escardino Benloch, catedrático de Química Técnica de la Universidad de Valencia.

Esta publicación es un extracto de la tesis autorizada por la Facultad de Ciencias de Valencia, de acuerdo con lo prescrito en el artículo 9.º del decreto de 24 de junio de 1954.

V.º B.º
Dr. Beltrán Martínez

INDICE

1. INTRODUCCION
2. COMPUESTOS FERROSOS DE LA PIROCATEQUINA
 - Técnica preparativa
 - Técnica analítica
 - Resultados experimentales
3. COMPUESTOS FERROSOS DE LA VAINILLINA Y GUAYACOL
4. CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LOS COMPUESTOS FERRICOS DE LA PIROCATEQUINA
5. CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LOS COMPUESTOS FERRICOS DE LA VAINILLINA Y GUAYACOL
6. CONCLUSIONES
7. NOTA BIBLIOGRAFICA

1. INTRODUCCION

Dada la constitución de la pirocatequina, o-dihidroxibenceno, es de esperar que sea un buen agente de quelación. De hecho sabemos que forma numerosos complejos con muchos metales de transición, que fueron preparados y descritos ya hace tiempo por varios investigadores alemanes entre los años 1912 y 1930.

Entre éstos merece especial mención R. F. Weinland y su escuela, a quien debemos muchos trabajos sobre los complejos de la pirocatequina con el hierro (III).

Los primeros complejos férricos descritos fueron las llamadas "sales rojas", tripirocatequínferatos de metales alcalinos, complejos de gran estabilidad, superior incluso a la de los azules de Prusia. Weinland preparó la sal roja, en sus formas amónica, sódica y potásica, por dos métodos distintos: a partir de disoluciones de acetato básico de hierro (III) y a partir de sales ferrosas, y de composiciones de partida Fe: pirocatequina (py):base 1:3:10. Vemos, pues, que es tal la estabilidad de la sal roja, que aún el mismo hierro (II) origina el compuesto férrico, por oxidación a hierro (III), bastando para ello la acción del oxígeno del aire, e incluso del agua.

Pronto se indentificaron otros complejos de hierro (III) con la pirocatequina: los llamados complejos violetas, de los que se pudo aislar incluso el ácido libre, los complejos azules y los complejos verdes, estables a pH sucesivamente más bajos, y de fórmulas, respectivamente, Fepy_2^- , Fepy_3^{-3} ? y Fepy^+ .

La escuela de Weinland describió asimismo otros muchos complejos del Fe (III), más o menos emparentados con éstos. Complejos pirocatequínicos con bases orgánicas, como la guanidina y la piperidina, que preparó en Würzburg el español E. Sellés; complejos con otros fenoles, como el eugenol, la vainillina, el guayacol; después con la alizarina,

con el naftalendiol, con derivados sulfónicos de la pirocatequina, algunos de ellos con importantes aplicaciones analíticas (p. e. el "tirón", reactivo del hierro y del titanio), etc.

Llama la atención que todos los complejos preparados del hierro sean complejos férricos y que nunca se intentase la preparación de compuestos de hierro (II), siendo así que se conocían complejos de la pirocatequina con diversos cationes divalentes (Co^{++} , Ni^{++} , Cu^{++}). En cierto modo nos lo explicamos por la facilidad con que se oxida el Fe (II) en presencia de pirocatequina, como antes dijimos.

Weinland y Binder supusieron que debería existir el correspondiente compuesto ferroso, pero no intentaron su aislamiento. En efecto, en un trabajo que publicaron en 1913 describen una técnica muy sensible para detectar el oxígeno, cuyo fundamento es el color rojo que se desarrolla instantáneamente cuando se hacen llegar aún trazas de oxígeno a disoluciones alcalinas que contienen Fe (II) y pirocatequina. El color rojo no es más que el complejo rojo formado, el tripirocatequínferrato (III) alcalino. Los citados autores concluyen que debe existir un complejo ferroso en la disolución de partida, puesto que no precipita el hidróxido. Pero no pasaron de ahí.

Nuestra aportación, a este respecto, ha sido precisamente aislar y describir toda una familia de compuestos, productos de reacción de la pirocatequina con el Fe (II), que ha resultado ser el complejo apuntado por Weinland.

Asimismo, hemos preparado y estudiado los compuestos correspondientes de la vainillina y guayacol, de los que sólo se conocían hasta ahora los complejos férricos.

Las sales rojas y violetas de la pirocatequina son especies químicas bien descritas y estudiadas, de cuya constitución no se puede dudar. Sin embargo, eso no quita, por una parte, que se les pueda aplicar técnicas instrumentales modernas, confirmando de este modo datos ya conocidos. Por otra parte, al revisar los trabajos originales sobre estos compuestos sugieren frecuentemente interrogantes que se prestan a estudios de interés. Por ejemplo, las interacciones del hierro (III) con la pirocatequina y las posibles consecuencias en el estado de oxidación del hierro en sus compuestos con la pirocatequina. Otro interrogante es la constitución Fe:fenol:base 1:4:1 y 1:5:2 que dan Weinland y sus

colaboradores a los compuestos férricos del guayacol y vanillina. Estas y algunas otras cuestiones son las que abordamos, finalmente, en los dos últimos capítulos de la memoria.

2. COMPUESTOS FERROSOS DE LA PIROCATEQUINA

Se forman con facilidad al alcalinizar disoluciones que contienen Fe (II) y pirocatequina con la sola precaución de trabajar en atmósfera inerte. Los compuestos así precipitados tienen todas unas características muy semejantes. Son blancos en su mayoría. Unas veces cristalinos; otras coloidales, en cuyo caso son muy difíciles de filtrar y lavar. Sobre todo tienen de común —fuera de excepciones muy aisladas— el ser sumamente sensibles a la oxidación. Se alteran con mucha facilidad, bastando para ello el más pequeño acceso de aire a la instalación e incluso, en ausencia de oxígeno, la misma acción del agua. En efecto, pudimos comprobar que tubos de ensayo cerrados a la llama que contenían muestras del complejo blanco en el seno de las disoluciones donde se precipitaron, fueron reventando al cabo de unos días a consecuencia de la sobrepresión creada por el hidrógeno desprendido al oxidar el agua al complejo.

Técnica preparativa

La clave por tanto de la técnica preparativa tenía que ser trabajar en condiciones lo más inertes posible. Para conseguirlas diseñamos un aparato bastante simple, que nos ha dado resultados plenamente satisfactorios.

El aparato consiste fundamentalmente en un reactor de unos 80 cc. de capacidad, que a su vez consta de dos piezas esmeriladas, la inferior de las cuales tiene una placa de vidrio fritado de porosidad conveniente. De esta forma operamos en un volumen reducido y filtramos en el mismo sitio donde se produjo la reacción. Al reactor va acoplado un tubo de adición de reactivos, cuya única particularidad es que permite la eliminación del oxígeno tanto de los reactivos como de los líquidos de lavado, por arrastre con corriente de gas inerte, gracias a un tubo de borboteo que se sumerge hasta el fondo del mismo.

No es preciso añadir que se tuvieron en cuenta todas las precauciones normales que se suelen tener en este tipo de trabajos, como

el uso de agua destilada recién hervida y disoluciones asimismo recién preparadas.

Completamos la instalación con unos frascos lavadores conteniendo sal cromosa, por medio de cuales conseguimos una comunicación a la atmósfera sin el peligro de oxidación. Trabajamos siempre en atmósfera de hidrógeno, que generamos con un aparato Saint Claire Deville modificado, tal como lo proponen Burriel y Lucena.

El manejo del aparato es sencillo. Mediante un adecuado uso acoplado de las diferentes llaves de que consta es posible trasvasar primero los reactivos al reactor, y luego lavar y escurrir los precipitados formados siempre bajo presión de hidrógeno. La succión no es adecuada puesto que fácilmente provoca entrada de oxígeno en la instalación.

Técnica analítica

Debido a la extrema sensibilidad de los complejos blancos a la oxidación casi nunca pudimos sacarlos del reactor una vez formados. Nos vimos, pues, obligados la mayoría de las veces a disolverlos en el mismo reactor una vez lavados y escurridos, y a analizar después cada uno de sus constituyentes.

El disolvente utilizado fue una disolución de ácido sulfúrico al 25 por 100 en peso. De la disolución sulfúrica así obtenida separamos la pirocatequina liberada mediante una extracción continua con éter en un perforador, operación que prolongábamos de 10 a 12 horas. De ese modo obteníamos, por una parte, una disolución etérea de pirocatequina, y por otra, una disolución acuosa conteniendo el hierro y el catión de la base.

Para analizar estos últimos seguimos normalmente métodos convencionales, adaptados a las exigencias del caso. Comprobamos mediante análisis paralelos de muestras pasadas por columna de Jones que el Fe (II) no se oxida apenas durante todo el tiempo que dura el proceso analítico.

La determinación de la pirocatequina la hicimos gravimétricamente por pesada de pirocatequinato de plomo, secado a 105° C tal como propone Degener, método que nos resultó sencillo, rápido y suficientemente exacto.



Resultados experimentales

Nuestro trabajo fundamental, en esta parte de la investigación, consistió en repetir experiencias y más experiencias preparativas; analizar las muestras del modo dicho y establecer así las relaciones molares Fe:py:base de cada uno de los compuestos formados.

Tan pronto nos dimos cuenta que según fuesen las condiciones experimentales obteníamos compuestos distintos, iniciamos un estudio sistemático de los compuestos aislados para cada una de las distintas composiciones de partida, que íbamos variando sistemáticamente.

Comprobamos entonces dos hechos generales:

a) Según era de esperar, se daban intervalos más o menos amplios de composición de partida dentro de los cuales se reproducía siempre la misma estequiometría en el compuesto formado.

b) Había casos, en cambio, en que no se reproducían bien las estequiometrías, que a su vez, dejaban de ser aproximadamente enteras, como era lo ordinario.

La explicación que se puede dar a estos hechos es bastante obvia. Existen ante todo unas zonas de existencia de cada uno de los compuestos identificados. Los casos de estequiometrías no enteras y poco reproducibles se pueden explicar como correspondientes a límites, más o menos difusos, difíciles de precisar, entre esas zonas. Por tanto, o son mezclas de composición variable de dos o más compuestos coprecipitados conjuntamente, o son estados más o menos evolucionados hacia la forma más estable en esas condiciones.

Una cosa era clara. Que podíamos encuadrar zonas dentro de las cuales se reproducía con seguridad un único compuesto definido. Con los resultados experimentales pudimos, pues, elaborar unos diagramas de zonas sencillos, que permiten fijar las condiciones óptimas de preparación de cada uno de los compuestos ferrosos. En el gráfico adjunto reproducimos el correspondiente a los compuestos identificados usando amoníaco. Se trata de un diagrama simplificado, puesto que —como dijimos— los límites entre las distintas zonas más que líneas precisas deberían ser franjas de solapamiento mutuo, donde es de esperar fácilmente coprecipitaciones.

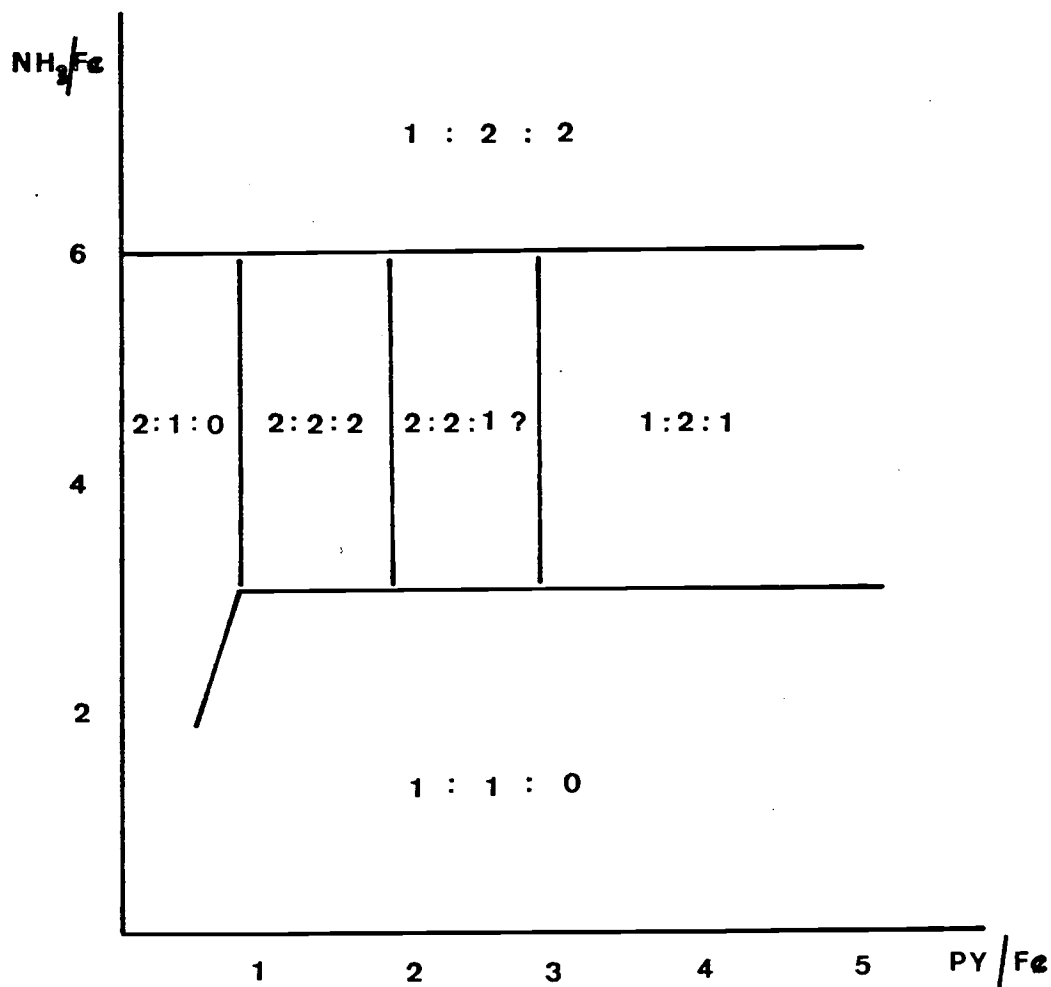
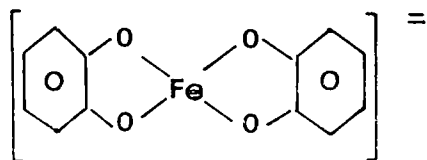


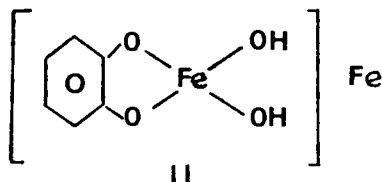
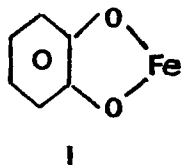
Diagrama de los compuestos ferrosos de la pirocatequina preparados con NH_4OH , en función de las concentraciones relativas de reactivos.

Distinguimos claramente en el diagrama varios compuestos. Por una parte dos compuestos de estequiometría Fe:py:base 1:2:2 y 1:2:1, que preparamos en forma cristalina. La estructura del primero no ofrece dificultad alguna, que se puede representar como

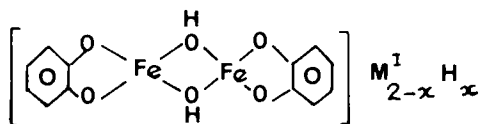
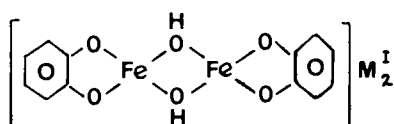


El compuesto 1:2:1 no es más que la sal ácida del mismo ácido hipotético complejo.

Además, vemos en el diagrama dos zonas a las que corresponden dos compuestos binarios, el 1:1:0 y el 2:1:0, que aislamos siempre en forma amorfa. El primero no es más que el pirocatequinato ferroso, es decir, la sal ferrosa de la pirocatequina (I). Para el segundo se puede proponer la siguiente fórmula (II).



La zona centro-izquierda del diagrama es la que nos ha resultado más difícil de delimitar, por la poca reproducibilidad de estequiometrías. Una cosa está fuera de dudas: la existencia de compuestos de composición Fe:py 1:1, relación que se repite insistentemente. Se puede dar con suficiente seguridad la existencia del compuesto 1:1:1 (ó 2:2:2). Algo menos seguro consideramos al compuesto 2:2:1. Para el primero proponemos la fórmula siguiente, que no es más que la forma límite, para $x=0$, de una fórmula general de la cual el pirocatequinato ferroso 1:1:0 sería la otra forma límite, es decir, de $x=2$.



Es fácil ver que para el compuesto 2:2:1 también se podría proponer una fórmula análoga, con puentes —ol.

Es muy probable la existencia de compuestos ferrosos con tres moléculas de pirocatequina coordinadas en torno al hierro. Pero no hemos podido definir las condiciones de reproducibilidad de estos compuestos de orden superior, que por otra parte son relativamente mucho más solubles.

Vemos pues, que son claramente distintos los compuestos que puede formar la pirocatequina con el hierro al alcalinizar las mezclas de sus disoluciones. Para todos ellos se pueden proponer estructuras coherentes. Cierto que no tenemos pruebas directas de estas estructuras. Pero son

las que parecen más de acuerdo con los conocimientos modernos sobre compuestos de coordinación, y además se prestan para explicar de un modo flexible otras estequiometrías encontradas al menos en el caso de pirocatequinos de otros metales de transición.

Con objeto de disponer de bases experimentales más amplias y poder confirmar los resultados obtenidos realizamos otras series de experiencias paralelas utilizando otras bases: hidróxido sódico e hidróxido potásico, y las bases orgánicas etanolamina, etilendiamina y piridina, de las que la bibliografía daba datos de complejos pirocatequínicos con otros cationes y que por tanto podían servir como puntos de referencia.

En todas estas experiencias procedimos de un modo análogo a como hemos descrito anteriormente. Algunas veces tuvimos que adaptar las técnicas preparativas o las analíticas. Con los datos experimentales pudimos asimismo levantar diagramas análogos en parte a los del amoníaco, y que reproducimos en la memoria.

De los complejos preparados con bases orgánicas merece especial mención el obtenido con la piridina, de estequiometría 1:2:2, y que creemos se debe formular como un dipirocatequínferrato (II), es decir, como complejo aniónico y no catiónico, como defiende algún investigador para el caso de un compuesto análogo con el cobalto. El compuesto 1:2:2 preparado con la piridina, de intenso color amarillo, es relativamente estable.

A continuación damos la composición de los compuestos identificados con cada una de las bases utilizadas.

NH ₃	1:1:0	2:1:0		2:2:2	2:2:1 (?)	—	1:2:1	1:2:2
KOH	1:1:0	2:1:0	—	2:2:2 (?)	2:2:1 (?)	—	1:2:1	—
NaOH	1:1:0	2:1:0	—	—	—	—	—	—
NaOH	1:1:0	2:1:0	—	—	—	—	—	—
etanolamina	1:1:0	—	3:2:1 (?)	—	—	—	1:2:1	—
etilendiamina	—	—	—	—	—	—	1:2:1	—
piridina	—	—	—	—	—	2:3:4 (?)	—	1:2:2

3. COMPUESTOS FERROSOS DE LA VAINILLINA Y GUAYACOL

Siguiendo técnicas análogas a las seguidas en la preparación de los compuestos de la pirocatequina es posible asimismo preparar productos de reacción del guayacol (o-metoxi fenol) y de la vainillina (4-hidroxi, 3-metoxi benzaldehído) con el Fe (II). La única variante, prácticamente,

en la preparación de estos últimos es que hay que trabajar en medio alcohólico o hidroalcohólico, dada la poca solubilidad en agua del guayacol y de la vainillina, y que hay que utilizar por tanto una sal ferrosa soluble en alcohol, como es p. e. el cloruro. En el caso de la vainillina se puede trabajar en medio acuoso, si se parte de disoluciones alcalinas del fenol.

La determinación tanto del guayacol como la de la vainillina la hicimos conductimétricamente. La de la vainillina, por conductimetría de neutralización de las soluciones alcalinas, con que la extraíamos de las soluciones etéreas de la misma. La determinación del guayacol la hicimos siguiendo el método que propone F. Gaslini para ácidos muy débiles, consistente en la valoración de la disolución amoniacal del guayacol con solución de LiOH.

Tanto en el caso de la vainillina como en el del guayacol hemos obtenido, con facilidad, un único compuesto, de composición Fe:fenol 1:2. Se trata por tanto de las correspondientes sales ferrosas de estos fenoles, compuestos por lo demás paralelos a los reseñados en la bibliografía para otros cationes divalentes (cinc, bario, plomo).

La sal de la vainillina se separa en forma de microcristales amarillos vistosos, estables al aire, y de los que damos en la memoria unas microfotografías a 100 y 400 aumentos. El análisis del hierro se puede hacer por gravimetría, pesando el óxido férrico formado en la calcinación del compuesto. La separación de la sal ferrosa de la vainillina es prácticamente cuantitativamente, y bien podría servir de base a un método de determinación gravimétrica de vainillina.

La sal ferrosa del guayacol, en cambio, es amorfa e inestable al aire, como la mayoría de los compuestos descritos en esta memoria.

Todos los intentos que hemos hecho para preparar compuestos de orden superior con la vainillina o guayacol, han sido infructuosos, hecho que atribuimos a efectos de impedimento estérico o a la gran insolubilidad de las sales sencillas.

4. CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LOS COMPUESTOS FERRICOS DE LA PIROCATEQUINA.

Entre los diversos estudios que recogemos en este capítulo de la memoria queremos hacer resaltar dos especialmente, uno de puesta

a punto de un método original de análisis de las sales rojas y otro de confirmación de los complejos descritos mediante técnicas potenciométricas y conductimétricas.

Weinland y colaboradores habían determinado siempre el hierro de los complejos pirocatequínicos gravimétricamente, por pesada de óxido férrico. La idea de extender al hierro técnicas volumétricas, como las que hemos seguido en los compuestos ferrosos debe tropezar con una dificultad de base. En efecto, sabemos que el hierro (III) interacciona con la pirocatequina en medio ácido, oxidándola y desencadenando procesos poco controlables de polimerización que conducen a la formación de productos negros, conocidos en la bibliografía como "productos melánicos".

Ahora bien, nosotros observamos que en presencia de sulfuroso no sólo no tiene lugar ese ennegrecimiento sino que se produce una decoloración instantánea de las disoluciones rojas de estas sales. con la particularidad que el sulfuroso consumido es equivalente a la cantidad de hierro o sal roja presente. Este hecho nos sirvió de punto de partida para desarrollar un método de análisis del complejo rojo, generalizando de esa forma el método que habíamos empleado en la determinación de los compuestos ferrosos.

El método se reduce, a grandes rasgos, a una determinación yodimétrica del exceso de sulfuroso no consumido en la reducción del hierro, arrastrado por corriente de carbónico. En lugar de disolución de ácido sulfúrico y sulfuroso, como utilizamos en las primeras experiencias, recomendamos la acidificación de mezclas de disoluciones del complejo y de metabisulfito.

La equivalencia entre la sal roja y el hierro presente, determinado por este procedimiento, dilucida indirectamente de un modo definitivo el estado de oxidación del hierro en los complejos rojos.

En el estudio potenciométrico de neutralización de las disoluciones alcalinas de las sales rojas adaptamos un método que había utilizado L. López Mateo en el estudio de complejos de la pirocatequina con el vanadilo.

El fundamento del método es sencillo. Lo podemos explicar con el caso del complejo de vanadilo de constitución VO^{++} : pirocatequina 1:2. La neutralización de las disoluciones de vanadilo requiere dos miliequi-

valentes de álcali por milimol de vanadilo, de acuerdo con la ecuación simplificada



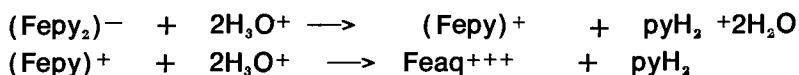
En cambio la formación del complejo, o lo que es lo mismo la neutralización del vanadilo en presencia de la cantidad estequiométrica de pirocatequina necesaria para formar el complejo, consume cuatro miliequivalentes de álcali por milimol de vanadilo, según la ecuación.



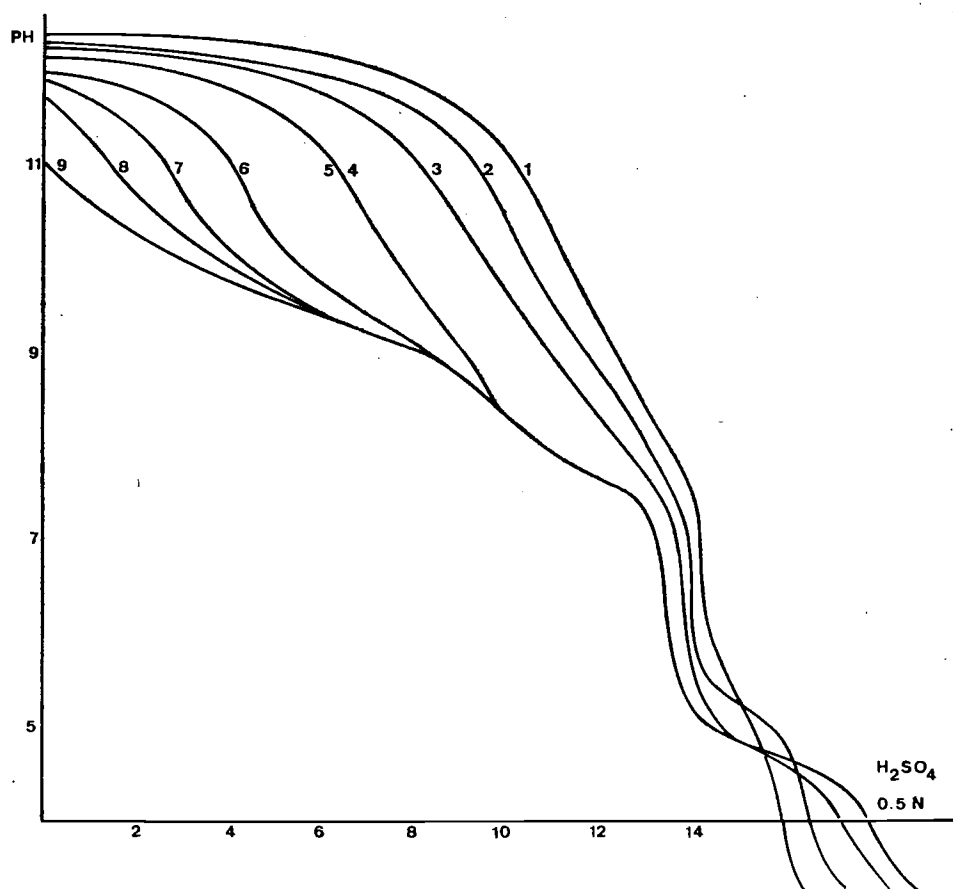
Por tanto, muestras conteniendo una misma cantidad de vanadilo y cantidades sucesivamente crecientes de pirocatequina hasta la cantidad estequiométrica del complejo consumirán cantidades también sucesivamente crecientes de álcali, entre dos y cuatro, por milimol de vanadilo. Dicho de otro modo, las curvas de neutralización se irán desplazando hacia la derecha hasta que se alcance la cantidad estequiométrica. A partir de este momento por más que se aumente la cantidad de pirocatequina, las curvas dejarán de desplazarse, coincidiendo totalmente en este primer tramo anterior a la neutralización del exceso de fenol. Viendo, pues, a partir de qué composición coinciden las curvas se puede deducir la composición del complejo.

Para aplicar el método a las sales rojas tuvimos que proceder a la inversa para soslayar la interacción del hierro (III) con la pirocatequina en medio ácido. Con esta modificación el método se mostró plenamente satisfactorio.

En el gráfico adjunto reproducimos el tipo de familia de curvas de neutralización potenciométricas, obtenidas al añadir ácido sulfúrico 0.5 N a disoluciones que contienen 1:1 milimoles de Fe (III) y cantidades crecientes de pirocatequina en la relación molar indicada en el gráfico. Observamos que al aumentar la cantidad de pirocatequina las curvas se van desplazando hacia la izquierda hasta coincidir plenamente a partir de la composición Fe: py 1:3, que es la composición del complejo rojo. Pero no sólo esto. Los intervalos entre el segundo y el tercer punto de inflexión, y entre el tercero y el cuarto, de dos miliequivalentes de álcali por milimol de hierro, corresponden a los equilibrios de formación y destrucción del complejo verde, conforme desciende el pH, según las ecuaciones



El intervalo correspondiente a la transformación del complejo rojo en violeta, que teóricamente debería ser también de dos miliequivalentes de álcali por milimol de hierro, no se puede precisar bien en las curvas halladas por la imprecisión del punto de inflexión de la neutralización del exceso de álcali y del ión pirocatequinato.

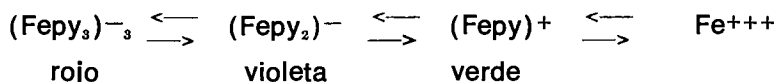


Curvas potenciométricas de neutralización de mezclas de Fe (III) y pirocatequina en disolución de NaOH.

Py/Fe: (1) 1.5 (2) 2.0 (3) 2.5
 (4) 3.0 (5) 3.0 (6) 4.3
 (7) 5.0 (8) 5.5 (9) 6.0

El estudio potenciométrico se ha hecho también a partir de disoluciones amoniacales del complejo rojo, tal como mostramos en la memoria, en cuyo caso sólo se detectan los dos últimos puntos de inflexión, obteniéndose por tanto una familia de curvas si cabe, más simple y clara.

Aplicando técnicas conductimétricas se obtienen asimismo interesantes curvas, integradas por tantos tramos rectos como equilibrios entre las distintas especies complejas que forma el hierro (III) con la pirocatequina a medida que desciende el pH, es decir,

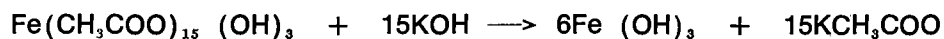


Vemos pues, que tanto el estudio potenciométrico como el conductimétrico confirman plenamente la existencia de los distintos complejos descritos del hierro (III) con la pirocatequina, así como su constitución, establecida hasta ahora o por métodos convencionales de análisis o por métodos espectrofotométricos.

5. CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS FERRICOS DE LA VAINILLINA DEL GUAYACOL.

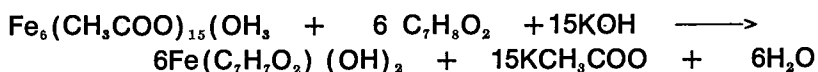
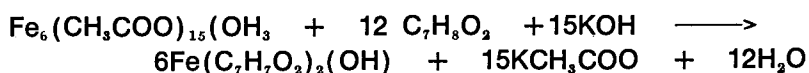
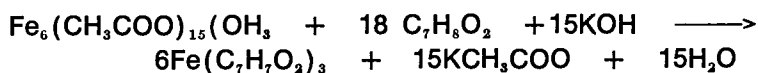
Este último capítulo de la memoria fue motivado por la extrañeza que causa la composición dada por Weinland y colaboradores a los complejos férricos que prepararon al alcalinizar mezclas de disoluciones alcohólicas de guayacol o vainillina y acetato básico de hierro (III). La composición atribuida a los microcristales así obtenidos, de color rojo negro, es 1:4:1 y 1:5:2, respectivamente, para el guayacol y la vainillina, y los prepararon a partir de composiciones relativas Fe: fenol:alcali 1:10:2 y hasta 1:14:2, relativamente concentradas. Estas estequiometrías, en el caso de tratarse de estrictos complejos —como propugnan los citados autores— exigirían números de coordinación manifiestamente anómalos.

Iniciamos el trabajo con un estudio potenciométrico de la neutralización de las mezclas de vainilla (o guayacol) y acetato básico de hierro (III) en soluciones de alcohol etílico absoluto. Observamos que el acetato de hierro consume 2.5 meq. de álcali por milimol de hierro, de acuerdo con la ecuación correspondiente.



Por otra parte, se siguen consumiendo asimismo 2.5 meq. de álcali por milimol de hierro, independientemente de que se añada vainillina o guayacol y de la mayor o menor cantidad añadida. Las curvas de neutralización, por tanto, no revelan de momento la existencia de las especies 1:4 ni 1:5, que consumirían respectivamente 3.5 y 4.5 meq. de álcali por

milimol de hierro, y en cambio estarían de acuerdo con especies más sencillas, 1:1, 1:2, ó 1:3, como se puede deducir fácilmente de las ecuaciones químicas correspondientes.



Iniciamos entonces un estudio espectrofotométrico de estos complejos en disolución con objeto de dilucidar la composición del complejo rojo que indudablemente debe formarse al alcalinizar las mezclas de disoluciones alcohólicas de fenol y acetato básico de hierro (III), a juzgar por el cambio de propiedades ópticas de la solución, que pasa a presentar un espectro típico de absorción con un máximo relativo, no muy acusado, entre 460 y 470 nm. El compuesto coloreado cumple la ley de Beer, al menos hasta concentraciones de 12 ppm. de hierro, y los valores de absorción quedan estabilizados relativamente pronto.

El método de Yaffe y Voigt no permitió llegar a una conclusión precisa sobre la constitución del complejo, pero nos aseguró que se trataba de un compuesto poco estable, como lo reveló el hecho que para alcanzar los valores límites de densidad óptica para una misma cantidad de hierro tuviéramos que llegar a utilizar concentraciones relativas de ligando hasta 10.000 veces mayores que las del hierro.

El método que se nos mostró plenamente satisfactorio fue el de H. Asmus, recomendado para complejos de estabilidad media. Para estos, al comparar soluciones preparadas con una cantidad constante de catión central y volúmenes sucesivamente crecientes de disolución de ligando, es posible deducir la ecuación

$$\frac{1}{v^n} = \frac{k_1 \cdot k_2}{K_i} \frac{1}{D} - \frac{k_2}{K_i}$$

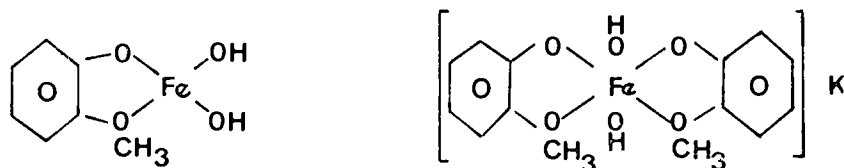
siendo v los volúmenes de la disolución de ligando, n el número de coordinación, K_i la constante de inestabilidad del complejo, D la densidad óptica de la disolución, y k_1 y k_2 constantes para una serie determinada de experiencias. El método prevé, pues, para complejos de estabilidad no muy alta, una relación lineal para el valor correcto de n , entre el inverso de la potencia n -ésima de v y el inverso de la densidad óptica.

Por tanto, dando valores sucesivos 1,2,3... a n y representando $1/v^n$ en función de $1/D$ se obtiene una recta sólo para el valor correcto de n , mientras que para los demás valores se obtienen curvas de una u otra concavidad.

Aplicando el método a las disoluciones de guayacol y hierro (III) observamos efectivamente que la ecuación lineal se verifica únicamente para $n=2$, que debe ser por consiguiente el número de coordinación del complejo existente en las soluciones rojas estudiadas de pH 9.7.

La ecuación deducida por Asmus permite calcular también, como es fácil de ver la constante de estabilidad del complejo. Calculada ésta en nuestro caso, a partir del valor de la ordenada en el origen, obtuvimos un valor de $K_{est.} = 5 \times 10^2$, valor que está de acuerdo con las condiciones óptimas de aplicabilidad del método, que como dijimos da buenos resultados con complejos de estabilidad media.

Quisimos entonces intentar cristalizar el complejo, para lo cual escogimos composiciones de partida con contenidos relativos de fenol no tan altos como los que había utilizado Weinland sino aproximadamente iguales a las del producto que esperábamos aislar. A partir de composiciones Fe:guayacol (o vainillina): KOH 1.3.2 y 1:2:2 obtuvimos polvos amorfos oscuros, que analizados por métodos convencionales, previa disolución con ácido sulfúrico saturado de sulfuroso, dieron, respectivamente una composición 1:2:1 y 1:1:0. Las fórmulas de estos compuestos están plenamente de acuerdo con las exigencias de valencia y pueden ser las siguientes:



A la luz de los resultados experimentales obtenidos queda establecida la existencia de compuestos entre el Fe (III) y el guayacol (y la vainillina) más sencillos que los identificados por Weinland. Estos últimos, que nosotros hemos reproducido siguiendo las indicaciones dadas por el investigador alemán, deberían formularse más bien como sales dobles, a partir de las más sencillas, aisladas por nosotros.

6. CONCLUSIONES

Las aportaciones originales, por tanto, del trabajo de investigación que hemos resumido en este extracto, agrupadas en relación a los complejos ferrosos y férricos, son las siguientes:

Compuestos ferrosos:

1. Hemos preparado y descrito por primera vez una serie de compuestos blancos o amarillos que forma el hierro (II) con la pirocatequina, guayacol y vainillina, al alcalinizar mezclas de sales ferrosas y el correspondiente fenol. La preparación de estos compuestos, que se muestran sumamente inestables al aire y aun al agua, exige condiciones estrictamente inertes. Describimos en cada caso las técnicas adecuadas de preparación.
2. Son varios los compuestos que hemos aislado e identificado. Con toda certeza, al menos, dos especies cristalinas, de constitución Fe (II):py:base monovalente 1:2:1 y 1:2:1 y dos especies amorfas 1:1:0 y 2:1:0.

De la vainillina y guayacol hemos identificado también con certeza los compuestos binarios Fe (II):fenol 1:2. El vainillato de hierro es estable al aire.

Además de éstos hemos identificado con suficiente seguridad una serie de compuestos de pirocatequina de estequiometrías escalonadas 2:2:1 y 2:2:2. Para estos compuestos, de características francamente coloidales y más difíciles de reproducir, proponemos fórmulas originales a base de puentes —ol, que explican de un modo coherente tanto la diversidad de las estequiometrías encontradas por nosotros como otras que refiere la bibliografía sobre otros cationes.

3. Hemos elaborado unos diagramas de existencia de los distintos compuestos identificados en función de las distintas composiciones de partida, diagramas que definen las condiciones óptimas de formación de los mismos.

Compuestos férricos:

1. Describimos una técnica original de preparación de las sales rojas de la pirocatequina, que permite obtener el complejo en muy buen estado de pureza.
2. Ponemos a punto una técnica asimismo original de análisis del complejo rojo tripirocatequínferrato (III), consistente en el uso de disoluciones de sulfuroso, y que evita las interacciones del hierro (III) con la pirocatequina en medio ácido. Esta técnica ha dado pie a un

buen método de determinación de las sales férricas y del complejo rojo. La técnica es también aplicable a los complejos férricos del guayacol y de la vainillina.

3. Estudiamos la reacción del hierro (III) con el sulfuroso en presencia de pirocatequina, base de la técnica a que acabamos de aludir. Es sabido que el SO_2 al oxidarse da lugar a ácido sulfúrico y a ácido ditiónico en proporciones relativas variables, que dependen de muchos factores. Pues bien, nosotros establecemos el influjo de la pirocatequina tanto en la velocidad, como en la proporción de ácido ditiónico y sulfúrico formados en la reacción.
4. Estudiamos potenciométrica y conductimétricamente el curso de la neutralización de mezclas alcalinas de sales férricas y pirocatequina, y confirmamos los datos de la bibliografía sobre el número y constitución de los complejos férricos de la pirocatequina.
5. Discutimos la constitución de los complejos férricos del guayacol y de la vainillina descritos en la bibliografía. Mediante estudios potenciométricos y espectrofotométricos de las disoluciones alcohólicas de hierro (III) y guayacol demostramos la existencia del complejo Fe (III): guayacol 1:2, hasta ahora desconocido en la bibliografía.

Hemos determinado la constante de estabilidad de este complejo mediante el método de H. Asmus.

Partiendo de composiciones iniciales de reactivos adecuadas hemos podido aislar el compuesto Fe (III):guayacol (vainillina): K 1:2:1, así como el 1:1:0.

Las especies descritas por Weinland que supondrían números de coordinación anómalos se pueden explicar mejor como sales dobles de éstas más sencillas preparadas por nosotros.

7. NOTA BIBLIOGRAFICA SOBRE COMPLEJOS FERRICOS DE LA PI-ROKATEQUINA Y FENOLES ANALOGOS.

- H. Hlasiwelz - L. Barth: Ann. 130 (1864) 353.
- W. Ebsteln - J. Müller: Zeit. anal. Chem. 15 (1876) 465.
- I. Traube: Ber. der Deut. chem. Gesell. 31 (1898) 1569.
- R. F. Weinland y col.: Ber. 45 (1912) 152, 1117, 2498.
- » » » Ber. 46 (1913) 255, 878.
- » » » Ber. 47 (1914) 977, 2755.
- » » » Archiv. Pharm. 252 (1914) 600.
- » » » Archiv. Pharm. 266 (1928) 455.
- H. Rethlen: Zeit. Anorg. Chem. 123 (1922) 173, 1831.
- E. Sellés: An. Real Soc. Esp. Fís. Quím. 27 (1929) 569.
- A. K. Babko: Jour. Gen. Chem. (URRS) 16 (1946) 33, 968.
- L. Varelle: Bull. Soc. Chim. France (1955) 1493-6.
- Llang Shu-Chuan - Chen Yung-Chao: Act. Chim. Sinica 24 (1958) 79-85.