

EQUILIBRIOS EN DISOLUCION ENTRE LOS
CATIONES Fe^{+2} Y Fe^{+3} Y LOS ACIDOS
CARBOXIMETIL-N-ASPARTICO Y DICARBOXI-
METIL-N,N-METIONINA

Por Eduardo Medina de la Rosa

La Laguna, Mayo de 1977



A Ma Teresa

A Roni y Eduardo

A mis padres

MEMORIA que, para aspirar al Grado de Doctor en Ciencias Químicas, presenta el Licenciado D. Eduardo Medina de la Rosa.

La parte experimental de este trabajo ha sido realizada en los Laboratorios del Departamento de Química Inorgánica, durante los años 1971 - 1976, bajo la dirección del Dr. D. Alfredo Mederos Pérez, a quien expreso mi agradecimiento por su estímulo y acertados consejos.

También expreso mi agradecimiento por los consejos que, en alguna fase del presente trabajo, he recibido de los Drs. Rodríguez Ríos, Fuentes Díaz y Ascanio.



La Laguna, Mayo de 1977

AGRADECIMIENTO

Deseo hacer constancia aquí, de mi agradecimiento a todos los compañeros del Laboratorio de Química Inorgánica y, en especial, al Licenciado D. Juan José Alvarez Colomer y al Doctor D. Pedro Martín Barroso, por el apoyo y colaboración --- prestados durante el desarrollo del presente trabajo.

A handwritten signature in cursive script, appearing to read 'Medina', with a long horizontal flourish extending to the right.

La Laguna, Mayo de 1.977.

D. Benito Rodríguez Ríos, Catedrático de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de La Laguna:

CERTIFICO: Que el presente trabajo ha sido realizado en los Laboratorios del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de La Laguna y que este ejemplar ha sido revisado por mí



B. Rodríguez

La Laguna, Mayo de 1977

INTRODUCCION GENERAL

INTRODUCCION GENERAL

El ácido carboximetil-N-aspartico (CMA), fué preparado por Korman y Clarke, (1). El estudio de su estructura y la determinación de sus constantes de disociación y de las constantes de estabilidad de sus complejos con los cationes divalentes Ba(II), Ca(II), Mg(II), Mn(II), Cd(II), Co(II), Zn(II), Ni(II) y Cu(II) a fuerza iónica 0.5 M en NaCl y 25°C fué realizado en este Departamento de Química Inorgánica por J.A. Padrón, (2). Posteriormente Nikol'skii y Gorelov, (3), a 25°C y fuerza iónica 0.1 M en KNO₃, determinaron las constantes de estabilidad de los complejos del mencionado ácido con los cationes trivalentes de las tierras raras, así como también las constantes de disociación del ácido. Más recientemente, J.J. Alvarez Colomer ha determinado las constantes de estabilidad de los complejos de este ácido con el Al⁺³ y Be⁺² a fuerza iónica 0.5 M en NaClO₄ y 25°C, tanto por métodos potenciométricos como espectrofotométricos.

El ácido dicarboximetil-N,N-metionina fué también preparado por primera vez por Korman y Clarke, (1). Pero el estudio detallado de la estructura del mismo, tanto en el estado sólido como en disolución, determinando las constantes de disociación del ácido y las constantes de estabi

lidad de los complejos que forma con los cationes divalentes Ba(II), Sr(II), Ca(II), Mg(II), Mn(II), Cd(II), Co(II), Zn(II), Ni(II) y Cu(II), fué realizado en este Departamento por P. Martin Barroso, (5). Más recientemente, J.J. Alvarez Colomer, (4), ha determinado las constantes de estabilidad de los complejos de este ácido con el Al^{+3} y Be^{+2} , a fuerza iónica 0.5 M en $NaClO_4$ y $25^{\circ}C$, utilizando métodos potenciométricos.

En la serie de cationes divalentes 3d, el Fe(II) es el catión cuyos equilibrios en disolución con aminas, aminoácidos y ácidos aminopolicarboxílicos ha sido menos estudiado, al compararlo con los restantes Mn, Co Ni, Cu y Zn. Mucho menos lo han sido aún los correspondientes estudios con el Fe(III), (6), (7), (8) y (9). Ello deriva posiblemente, de las dificultades experimentales que presenta el estudio en disolución acuosa de ambos cationes: el Fe(II), por su fácil capacidad de oxidación a pH ligeramente ácidos y alcalinos, y el Fe(III), fundamentalmente por su gran tendencia a la hidrólisis.

Por otra parte, el estudio de equilibrios en disolución de los complejos que forman el Fe(II) y el Fe(III) con aminoácidos y sus derivados carboximetilados, presenta un gran interés biológico por estar presentes ambos cationes en muchas metaloproteínas que actúan especialmente como

catalizadores redox, tales como la ferredoxina, transferrina y conalbúmina, citocromo c y rubredoxina, etc, así como transportadores de oxígeno como la hemoglobina, (10).

Por consiguiente, y para contribuir a un mejor conocimiento de la química en disolución del Fe(II) y del Fe(III), estudiamos en la presente Tesis Doctoral los equilibrios a que dan lugar estos cationes con los ligandos carboximetil-N-aspartico (CMA) y dicarboximetil-N,N-metionina (DCMM), en disolución acuosa, a fuerza iónica 0.1 M y 25°C de temperatura.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Korman, S.; Clarke, H.T.; J. Biol. Chem., 221, 113, (1956).
- (2) Padrón, J.A. Tesis Doctoral. La Laguna. 1964.
- (3) Nikol'skii, V.M.; Gorelov, I.P.; Zh. Neorg. Khim., 21, 1628, (1976).
- (4) J.J. Alvarez Colomer. Tesis Doctoral, en prep.
- (5) P. Martin Barroso. Tesis Doctoral. La Laguna. 1976.
- (6) Bjerrum, J.; Schwarzenbach, G.; Sillén, L.G.; "Stability Constants" Part I, Organic Ligands. The Chemical Society. Special Pub. nº6. London. 1957
- (7) Schwarzenbach, G.; Senn, H. "Stability Constants". The Chemical Society". Special Pub. nº 17. London, 1964.
- (8) Sillén, L.G.; Martell, A.E. "Stability Constants of metal-ion complexes" Supplement nº1, Special Pub. nº 25. The Chemical Society, London, 1971.
- (9) Martell, A.E.; Smith, R.M.; "Critical Stability Constants" Vol. I: Aminoacids; Vol. 2 : Amines; Plenum Press, New York, 1974.
- (10) Hughes, M.N.; "The Inorganic Chemistry of Biological Processes" John Wiley. London. 1972.

CAPITULO I

MÉTODOS EXPERIMENTALES POTENCIOMÉTRICOS. DETERMINACIÓN DE LAS CONSTANTES DE DISOCIACIÓN DE LOS ÁCIDOS CARBOXIMETIL-N-ASPARTICO Y DICARBOXIMETIL-N,N-METIONINA. HIDRÓLISIS DE LOS IONES Fe^{+2} Y Fe^{+3} .

Medida de la constante de la celda de pH.-Determinación del potencial standard formal del par Fe^{+2}/Fe^{+3} .- Constantes de disociación del ácido carboximetil-N-aspartico.- Distribución de las especies iónicas.-Constantes de disociación del ácido dicarboximetil-N,N-metionina.- Distribución de las especies iónicas.-Estudio de la hidrólisis del Fe^{+2} .- Estudio de la hidrólisis del Fe^{+3} .- Distribución de las especies iónicas libres e hidrolizadas de Fe(II) y Fe(III).-

MÉTODOS EXPERIMENTALES POTENCIOMETRICOS. DETERMINACION DE LAS CONSTANTES DE DISOCIACION DE LOS ACIDOS CARBOXIMETIL-N-ASPARTICO Y DICARBOXIMETIL-N,N-METIONINA. HIDROLISIS DE LOS IONES Fe^{+2} Y Fe^{+3} .

INTRODUCCION

En este capítulo se desarrolla en primer lugar la forma de calibrar los electrodos empleados en la medida de los potenciales a partir de los cuales es posible determinar las concentraciones de ion hidrógeno.

Seguidamente, se describe la determinación del valor del potencial standard del par Fe^{+3}/Fe^{+2} en un medio iónico constituido fundamentalmente por HCl 0.1 M, a partir de los datos obtenidos de una valoración redox.

A continuación se describe y desarrolla la determinación experimental de las constantes de disociación de los ácidos utilizados en los capítulos posteriores como complejantes de los iones del hierro.

Por último se presenta y desarrollan dos nuevos métodos experimentales para la determinación de las constantes de hidrólisis de los iones ferroso y férrico en un medio 0.1 M en KCl.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

A continuación se pasa a describir los procedimientos utilizados para la calibración de la celda de medida de pH y de la celda de medida de potenciales redox.

MEDIDA DE LA CONSTANTE O POTENCIAL APARENTE DE LA CELDA DE pH

En todas las experiencias, la celda de pH estuvo constituida por un electrodo de referencia de calomelanos saturado marca Radiometer tipo K-4011, el cual lleva incorporado un dispositivo que establece la union líquida con la solución a través de una punta porosa, y un electrodo de vidrio marca Radiometer tipo G 202-B .

La celda de reacción que se utilizó en todas las experiencias estaba constituida por una vasija de vidrio provista de doble camisa para termostatación. La tapa de la vasija, de polietileno prensado, poseía ocho orificios dispuestos para la entrada y salida de argón, previamente purificado y presaturado, para la colocacion de los electrodos y para la entrada de los diferentes reactivos procedentes de sus respectivas buretas.

Con un termómetro calibrado, se comprobó que la temperatura en el interior de la celda de reacción se mantenía a 25.0 ± 0.1 °C .

Para la determinación del potencial aparente se valoró una disolución de HCl con otra de KOH , ambas previamente valoradas frente a carbonato y ftalato ácido de potasio respectivamente. La solución de KOH se mantuvo preservada de la carbonatación conservándola en un recipiente de polietileno bajo atmósfera de argón.

Según Sillén (1), para la zona ácida y para la zona alcalina, si la temperatura es de 25°C, el potencial en mV del electrodo de vidrio vendrá dado por las siguientes ecuaciones:

$$E_A = E_A^{\circ} + 59.16 \log [H^+] + E_{JA} \quad (I-1)$$

$$E_B = E_B^{\circ} + 59.16 \log [OH^-] + E_{JB} \quad (I-2)$$

Si se supone que los potenciales de unión líquida, E_{JA} y E_{JB} son proporcionales a $[H^+]$ y $[OH^-]$ respectivamente:

$$E_{JA} = J_A [H^+] \quad (I-3)$$

$$E_{JB} = J_B [OH^-] \quad (I-4)$$

es posible, mediante una representación gráfica de la cantidad $E_A - 59.16 \log [H^+]$ frente a $[H^+]$ y de la cantidad $E_B + 59.16 \log [OH^-]$ frente a $[OH^-]$, determinar los valores de E_A° y J_A y de E_B° y J_B respectivamente.

En todos los casos en los que se determinaron estos valores se encontró que tanto $J_A [H^+]$ como $J_B [OH^-]$ eran despreciables, determinándose entonces los valores medios de las cantidades $E_A - 59.16 \log [H^+] = \bar{E}_A^{\circ}$ y $E_B + 59.16 \log [OH^-] = \bar{E}_B^{\circ}$.

Como ilustración, se exponen a continuación los resultados obtenidos en una de dichas determinaciones, las cuales se repetirían periódicamente para comprobar el buen funcionamiento de los electrodos, o cuando algún electrodo era sustituido por otro.

Condiciones experimentales

Volumen inicial = 150 ml

Molaridad del HCl = 2.443×10^{-3} M

Molaridad de KOH = 0.0996 M

Fuerza iónica = 0.1 M en KCl

Temperatura = 25.0 ± 0.1 °C

TABLA I-1

$V_{\text{KOH}}(\text{ml})$	$E_A(\text{mV})$	$[\text{H}^+] \times 10^3$	$E_A + E_{\text{JA}}$
0.00	227.3	2.443	381.8
0.20	226.0	2.317	382.0
0.40	224.4	2.172	381.9
0.60	222.8	2.037	382.0
0.80	220.8	1.902	381.8
1.00	218.7	1.767	381.5
1.20	216.3	1.633	381.2
1.40	214.1	1.500	381.2
1.60	211.8	1.366	381.3
1.80	209.2	1.233	381.3
2.00	206.2	1.101	381.2
2.20	203.1	0.968	381.4
2.40	199.5	0.836	381.6
2.60	194.7	0.705	381.2
2.80	189.7	0.573	381.5
3.00	183.5	0.442	381.9
3.20	174.7	0.312	382.1

.../...

TABLA I-2

$V_{\text{KOH}}(\text{ml})$	$E_{\text{B}}(\text{mV})$	$[\text{OH}^-] \times 10^3$	$E_{\text{B}} \pm E_{\text{JB}}$
5.80	-262.8	1.355	-432.6
6.00	-265.2	1.481	-432.6
6.20	-267.9	1.607	-433.2
6.40	-269.8	1.732	-433.2
6.60	-271.6	1.857	-433.2
6.80	-273.7	1.982	-433.6
7.00	-275.2	2.106	-433.5
7.20	-276.7	2.230	-433.6
7.40	-278.3	2.354	-434.0
7.60	-279.5	2.477	-433.7
7.80	-281.0	2.601	-433.9
8.00	-282.2	2.723	-433.9
8.20	-283.3	2.846	-433.9
8.40	-284.5	2.968	-434.0
8.60	-285.6	3.090	-434.1

De la tabla I-1 se puede obtener un valor medio para la suma

$$E_A + E_{JA} :$$

$$\overline{E}_A^{\circ} = \overline{E}_A + \overline{E}_{JA} = +381.6 \text{ mV}$$

Análogamente, de la tabla I-2 se puede obtener el valor medio de $E_B + E_{JB}$:

$$\overline{E}_B^{\circ} = \overline{E}_B + \overline{E}_{JB} = -433.5 \text{ mV}$$

Con estos dos valores es posible obtener el valor del $pK_w = -\log \{[H^+][OH^-]\}$ en las condiciones experimentales de este trabajo: 25°C y fuerza iónica 0.1 M en KCl

$$pK_w = \frac{\overline{E}_A^{\circ} - \overline{E}_B^{\circ}}{59.16} = 13.778$$

Este valor está en buena concordancia con el valor de N. Ingrid

(2) **13.798** obtenido en las mismas condiciones experimentales.

DETERMINACION DEL POTENCIAL STANDARD FORMAL DEL PAR Fe^{+3}/Fe^{+2}

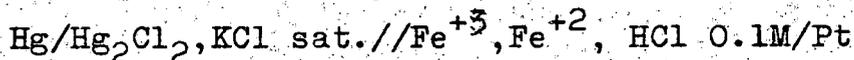
Con objeto de obtener un valor del potencial standard del par Fe^{+3}/Fe^{+2} en un medio iónico similar al utilizado en el resto de las medidas realizadas en este trabajo, para poderlo utilizar en el cálculo de las constantes de estabilidad, y, al mismo tiempo, comprobar el buen funcionamiento de la celda redox, constituida por un electrodo de calomelanos saturado marca Radiometer tipo K 401 con puente salino y un electrodo de platino marca Radiometer tipo Pl01, se determinó el valor de dicho potencial a 25°C y en un medio electrolítico de fondo 0.1 M en HCl.

Las medidas se realizaron utilizando un potenciómetro Radiometer PHM 4d. Se realizó una valoración redox de una disolución

de FeSO_4 , preparada a partir de sulfato ferroso de calidad reactivo para analisis de la casa Merck, con Br_2 0.1 M.

La solución ferrosa se mantuvo preservada del aire, almacenándola en un recipiente en atmósfera de H_2 . Mediante una corriente de este mismo gas y la utilización de carbono paladiado como catalizador, se eliminaron las posibles trazas de Fe(III) , lo cual se comprobaba por medio del ensayo con tiocianato. Una vez comprobado, se valoraba la sal ferrosa utilizando dicromato potásico y difenilamina como indicador. La solución ferrosa se transportaba del recipiente de almacenaje a la celda de reacción ya descrita anteriormente, por medio de la presión ejercida por el hidrógeno sobre la superficie del recipiente de almacenaje y se filtraba a través de una placa porosa, sumergida en la disolución, para eliminar el catalizador. Antes de transportar la solución ferrosa a la vasija de reacción, se había eliminado previamente el aire de ésta por medio de una corriente de argón.

La celda electroquímica utilizada puede esquematizarse así:



La concentración de la solución ferrosa resulto ser 0.0122 M frente a dicromato.

TEORIA

En las condiciones de la experiencia, es posible aplicar la siguiente fórmula :

$$E = E^{\circ} + S \log \frac{[\text{Fe}^{+3}]_t}{[\text{Fe}^{+2}]_t} \quad (\text{I-5})$$

donde E es el potencial medido, E° es el potencial formal standard, es decir el valor de E cuando $[\text{Fe}^{+3}]_t = [\text{Fe}^{+2}]_t$, siendo

$[Fe^{+3}]_t$ y $[Fe^{+2}]_t$ las concentraciones totales de Fe(III) y Fe(II) y $S = 59,16$ mV en las condiciones de la experiencia.

Si V es el volumen añadido de solución de Br_2 y V_0 es el volumen necesario para alcanzar el punto de equivalencia, se tendrá:

$$[Fe^{+3}]_t = \frac{N_{Br} V}{V_t}$$

$$[Fe^{+2}]_t = \frac{N_{Br} (V_0 - V)}{V_t}$$

que sustituidas en la ecuación (I-5) conducen a

$$E = E^0 + S \log \frac{V}{V_0 - V} \quad (I-6)$$

Por lo tanto, una representación gráfica de E frente al valor $S \log \{V/(V_0 - V)\}$ permitirá obtener E^0 como ordenada en el origen y se obtendrá una pendiente aproximadamente igual a S .

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Los potenciales medidos se han referido a la escala del electrodo normal de hidrógeno (ENH), tomando para el electrodo de calomelanos saturado el valor 0.2444 voltios para su potencial respecto al electrodo normal de hidrógeno (3).

Los resultados obtenidos se recogen en la tabla I-3 y se representan en la figura I-1.

La correlación por mínimos cuadrados de dichos resultados conduce a los siguientes valores:

$$\text{ordenada en el origen} = E^0 = +745.2 \text{ mV}$$

$$\text{pendiente} = S = 57.3 \text{ mV}$$

$$\text{coeficiente de correlación} = 0.989$$

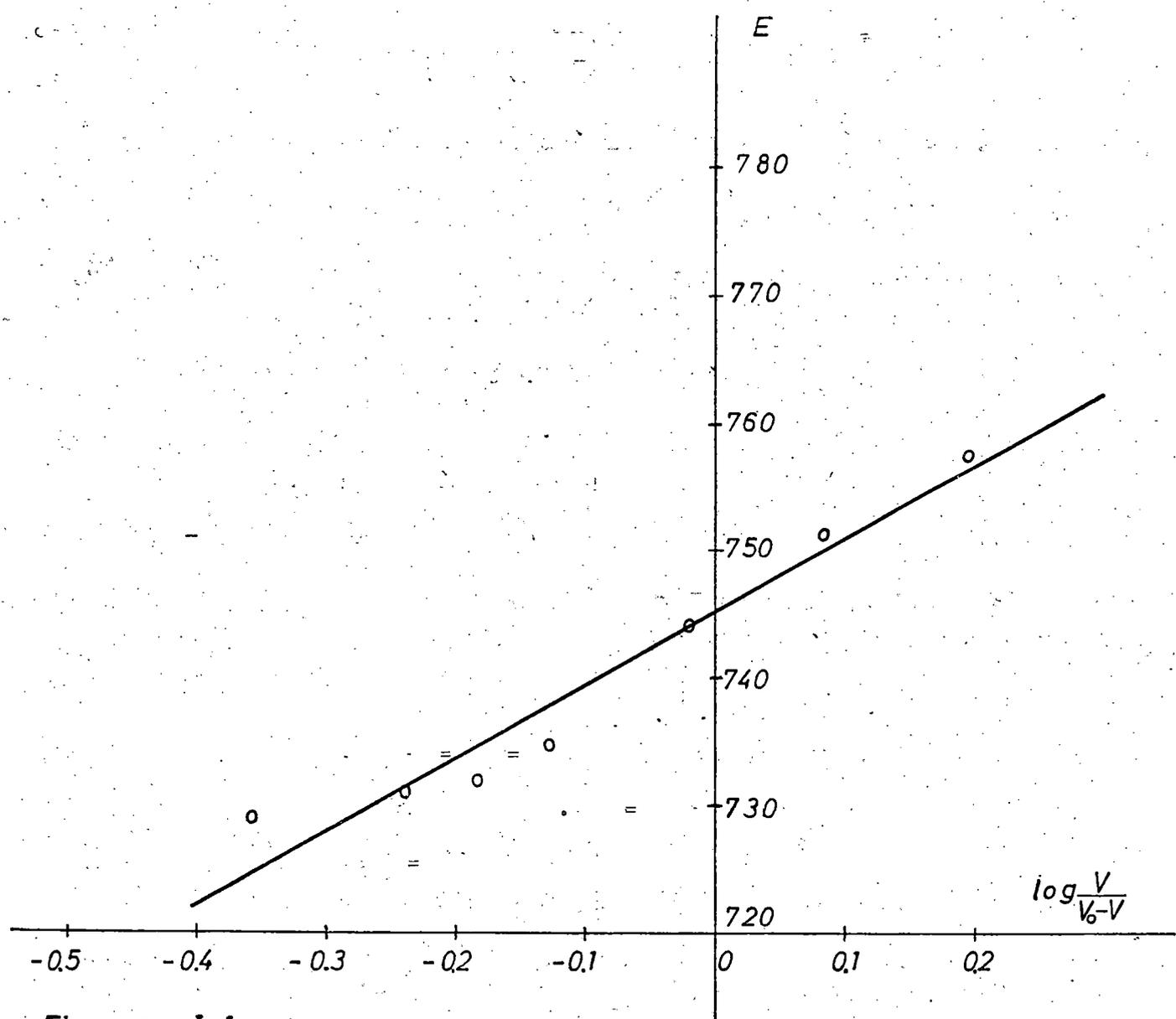


Figura I-1

TABLA I-3

$V_{Br}(ml)$	$E(mV)$	$E \text{ refENH}$	$\log \frac{V}{V_0 - V}$
0.20	484.6	729.0	-0.3570
0.24	486.6	731.0	-0.2378
0.26	487.3	731.7	-0.1816
0.28	490.4	734.8	-0.1269
0.32	499.8	744.2	-0.0199
0.36	507.0	751.4	0.0865
0.40	513.5	757.9	0.1955

El valor encontrado puede compararse con el determinado por Schumb y col. (4) de 749 mV en un medio iónico constituido por $HClO_4$ 0.1 M. La concordancia es bastante buena teniendo en cuenta la diferente capacidad complejante de los iones Cl^- frente a los iones ClO_4^- .

CALCULO DE LAS CONSTANTES DE DISOCIACION DEL ACIDO MONOCAR-
BOXIMETIL-N-ASPARTICO

La preparación de este ácido se realizó como se indica en (5), y su caracterización y comprobación de su pureza se llevó a cabo determinando su contenido en C , N y H , determinación de su peso equivalente y de su punto de fusión.

Este ácido es un ácido tribásico y la determinación de sus constantes de ionización ya fué efectuada (5) pero a fuerza iónica 0.5 M en NaCl y temperatura 24.8°C, por lo que ha sido preciso el proceder a la determinación de las mismas a fuerza iónica 0.1 M en KCl y temperatura 25.0°C . Además también se ha llevado a cabo la determinación de la constante de ionización de la especie protonada H_4Y^+ , por ser ya digna de consideración cuando se realizan medidas a pH bajo.

DETERMINACION DE K_1 , K_2 Y K_3

Las ecuaciones empleadas son las mismas que se exponen en (5). Para el cálculo de K_1 y K_2 se emplea el método de Schwarzenbach con:

$$\text{abscisa en el origen: } A = \frac{[H^+] + (a-1)C_Y}{(2-a)C_Y - [H^+]} [H^+] \quad (I-7)$$

$$\text{ordenada en el origen: } B = - \frac{[H^+] + (a-1)C_Y}{[H^+] (aC_Y - [H^+])} \quad (I-8)$$

siendo:

a = moles de base / moles de ácido

C_Y = concentración total de ácido

Para el cálculo de K_3 , se utiliza en método algebraico, que conduce a la expresión:

$$K_3 = \frac{(a-2)C_Y - [OH^-]}{(3-a)C_Y - [OH^-]} [H^+] \quad (I-9)$$

Por otro lado, también se ha aplicado el método de la función de formación de Bjerrum, obteniéndose los valores de pK_1 , pK_2 y pK_3 a partir de los valores de $pH = -\log[H^+]$ correspondientes a los valores de \bar{n} iguales a 2.5, 1.5, y 0.5, habiéndose obtenido el primero de ellos por extrapolación.

La ecuación aplicada para la obtención de los valores de la función de formación a partir de los datos experimentales se puede deducir fácilmente de la definición de la función de formación y del balance de materia y de cargas, siendo esta ecuación:

$$\bar{n} = (3-a) - \frac{[H^+] - [OH^-]}{C_Y} \quad (I-10)$$

Los datos experimentales necesarios se han obtenido a partir de los resultados de una titulación potenciométrica de una disolución de ácido de concentración conocida, y se recogen a continuación.

Condiciones experimentales

Concentración inicial de ácido = 3.74×10^{-3} M

Molaridad de KOH = 0.0987

Constantes del electrodo de vidrio:

$$\overline{E}_A^0 = 376.2 \text{ mV}$$

$$\overline{E}_B^0 = -424.8 \text{ mV}$$

Fuerza iónica: 0.1 M en KCl

Temperatura: 25.0 ± 0.1 °C

Volumen inicial: 150ml

Resultados obtenidos

En la tabla I-4 se recogen los valores obtenidos de A, B, \bar{n} y K_3 , y en la figura I-2 se representa el haz de rectas de cuya intersección se obtienen los valores de K_1 y K_2 . En la figura I-3, se representan los valores de \bar{n} frente a $-\log[H^+]$ de donde se obtienen los valores de pK_1 , pK_2 , y pK_3 .

TABLA I- 4

<u>a</u>	<u>E(mV)</u>	<u>-log[H⁺]</u>	<u>Ax10⁴</u>	<u>Bx10⁻²</u>	<u>\bar{n}</u>	<u>K₃</u>
0.000	219.1	2.656	-----	-----	2.376	-----
0.186	213.8	2.746	-----	-----	2.314	-----
0.372	207.5	2.852	-----	-----	2.225	-----
0.558	199.8	2.982	-1.290	1.588	2.141	-----
0.651	195.5	3.055	-0.755	1.179	2.094	-----
0.744	191.0	3.131	-0.292	0.580	2.041	-----
0.837	186.1	3.214	-----	-----	1.985	-----
0.930	180.2	3.394	0.376	-1.391	1.928	-----
1.024	174.7	3.407	0.630	-3.108	1.862	-----
1.117	168.7	3.508	0.814	-5.566	1.792	-----
1.210	162.8	3.608	0.971	-8.948	1.717	-----
1.303	156.1	3.721	1.064	-13.94	1.641	-----
1.396	148.3	3.853	-----	-----	1.563	-----
1.489	140.2	3.990	-----	-----	1.481	-----
1.675	119.0	4.348	-----	-----	1.312	-----
1.861	52.5	5.472	-----	-----	1.138	-----
2.047	-140.5	8.734	-----	-----	0.958	-----
2.233	-169.5	9.225	-----	-----	0.782	-----
2.491	-188.2	9.541	-----	-----	0.611	1.83x10 ⁻¹⁰
2.605	-204.3	9.813	-----	-----	0.453	1.86x10 ⁻¹⁰
2.792	-219.8	10.075	-----	-----	0.315	1.83x10 ⁻¹⁰
2.978	-236.1	10.350	-----	-----	0.225	-----
3.164	-251.6	10.612	-----	-----	0.208	-----

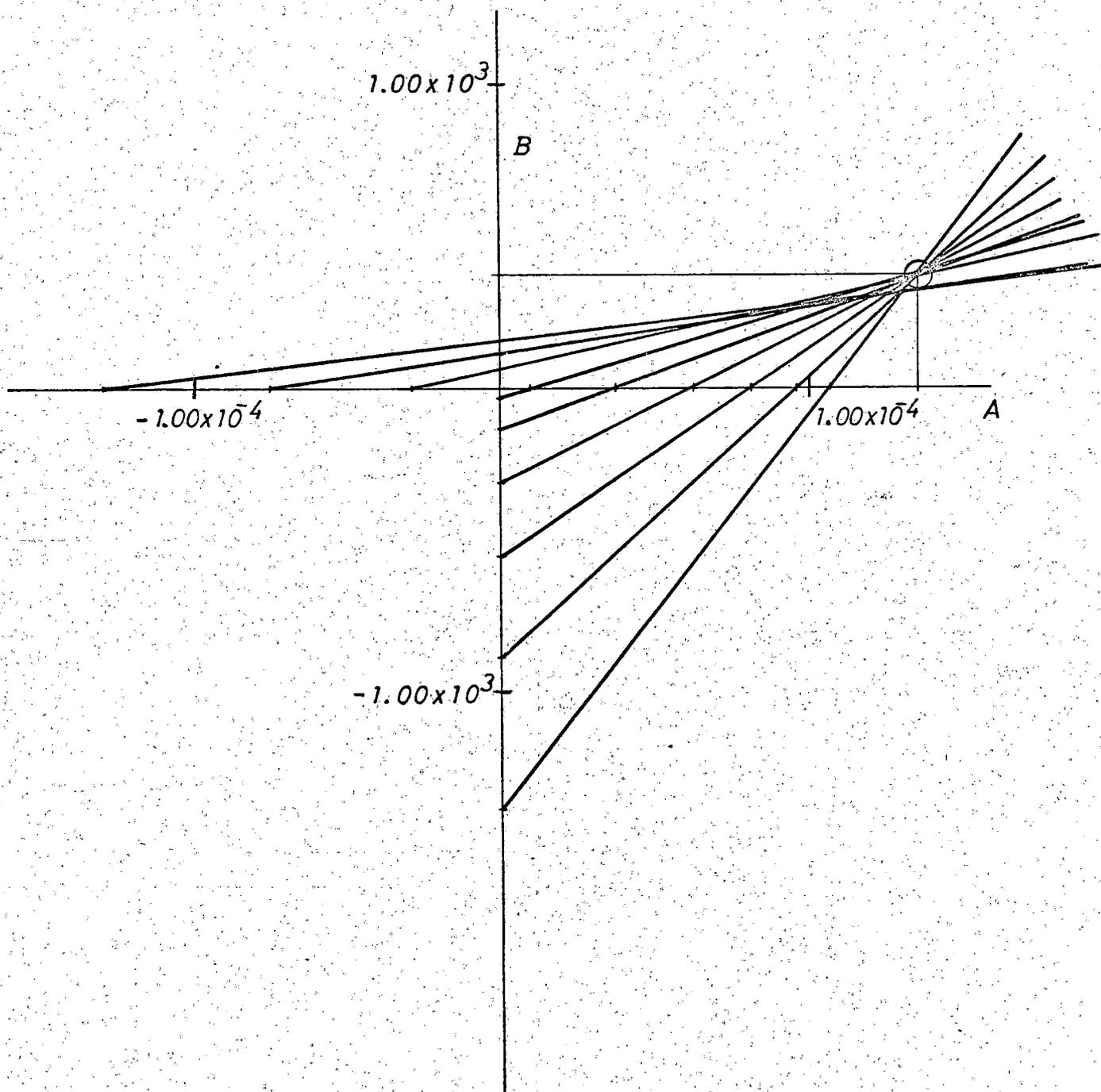


Figura I-2

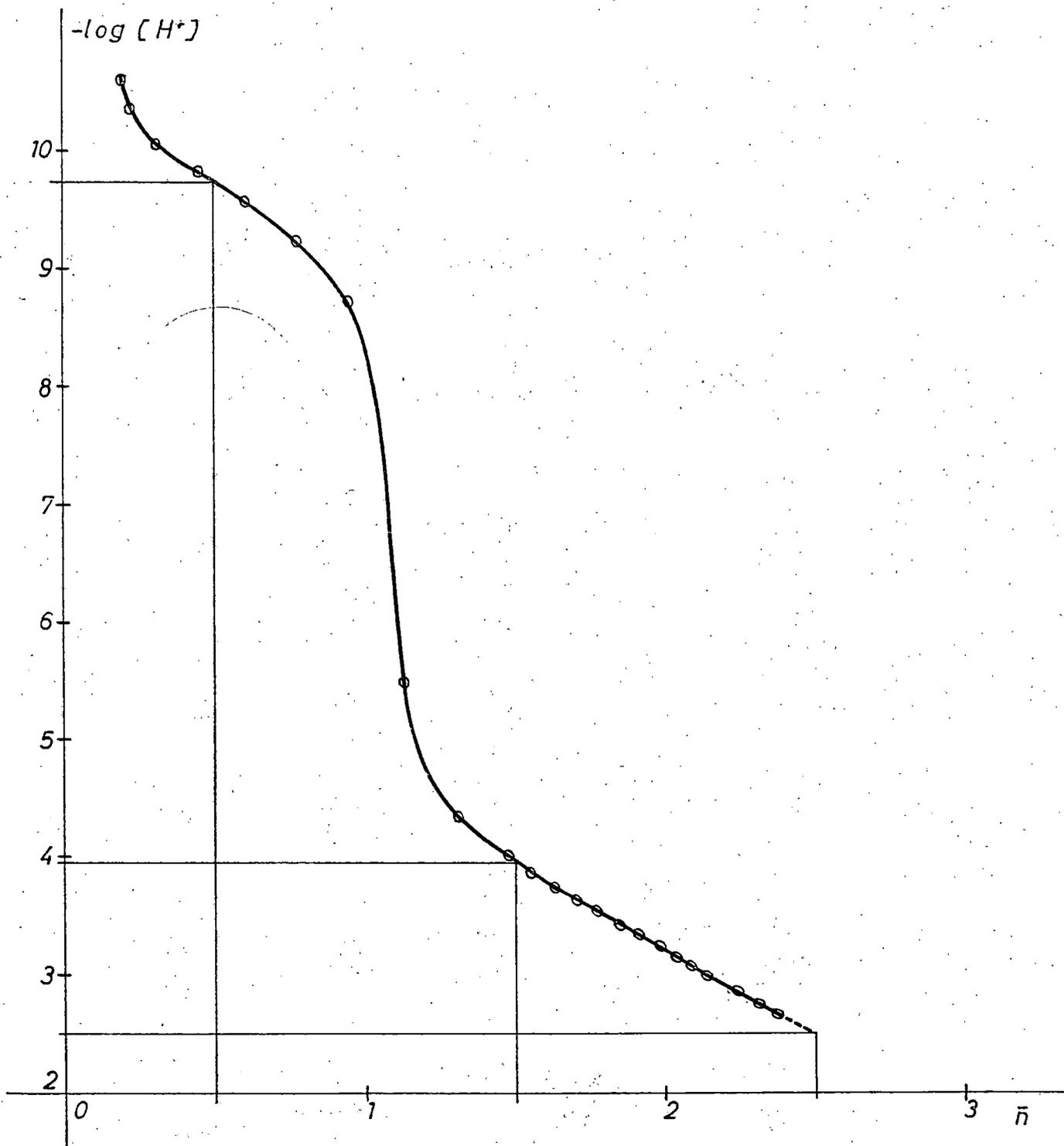


Figura 1-3

Los resultados que se obtienen se recogen en la tabla I-5, y en ella también se recogen, a efectos comparativos, los obtenidos por J.A. Padrón a fuerza iónica 0.5 M en NaCl y aproximadamente 25°C. De la inspección de los valores tabulados, puede concluirse que la concordancia entre los mismos es excelente teniendo en cuenta las diferentes condiciones experimentales en que se han determinado.

TABLA I. -5

	Método de Schwarzenbach		Método algebraico		Método de Bjerrum	
	Presente trabajo	Referencia(5)	Presente trabajo	Referencia(5)	Presente trabajo	Referencia(5)
K_1	3.23×10^{-3}	1.67×10^{-3}	---	---	3.39×10^{-3}	---
pK_1	2.49	2.78	---	---	2.47	---
K_2	1.32×10^{-4}	1.55×10^{-4}	---	---	1.15×10^{-4}	1.45×10^{-4}
pK_2	3.88	3.81	---	---	3.94	3.84
K_3	---	---	1.84×10^{-10}	4.48×10^{-10}	1.82×10^{-10}	4.47×10^{-10}
pK_3	---	---	9.74	9.35	9.74	9.36

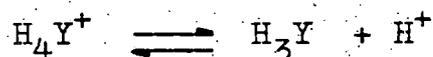
Los valores que se han tomado para ser utilizados en los cálculos posteriores son, para K_1 y K_2 , los obtenidos por el método de Schwarzenbach, y, para K_3 , el obtenido por el método algebraico.

CALCULO DE K_0

Para poder realizar cálculos a pH bajo, sobre todo en la aplicación de los métodos espectrofotométricos al estudio del sistema Fe(III) / carboximetil-aspartico, se determinó el valor de la constante de ionización K_0 de la especie H_4Y^+ .

Ello se llevó a cabo mediante valoración potenciométrica con HCl y se calculó aplicando el método algebraico y el método de la función de formación de Bjerrum.

Se considera para ello el siguiente equilibrio:



A concentraciones de H^+ lo suficientemente altas se pueden despreciar la contribución al balance de masa y de carga de las especies Y^{-3} , HY^{-2} y H_2Y^- , con lo que el balance de masa y la condición de electroneutralidad se podrán expresar de la siguiente manera:

$$C_Y = [H_4Y^+] + [H_3Y] \quad (I-11)$$

$$[Cl^-] = aC_Y = [H^+] + [H_4Y^+] \quad (I-12)$$

donde a es aquí igual a la relación entre los moles totales de ácido HCl y los moles totales de carboximetil-aspartico.

Despejando $[H_4Y^+]$ y $[H_3Y]$ de las ecuaciones (I-11) y (I-12) y sustituyendolas en la expresión de la constante de ionización K_0 , se obtiene:

$$K_0 = \frac{[H^+] + (1-a)C_Y}{aC_Y - [H^+]} [H^+] \quad (I-13)$$

expresión que permite el cálculo algebraico de K_0 .

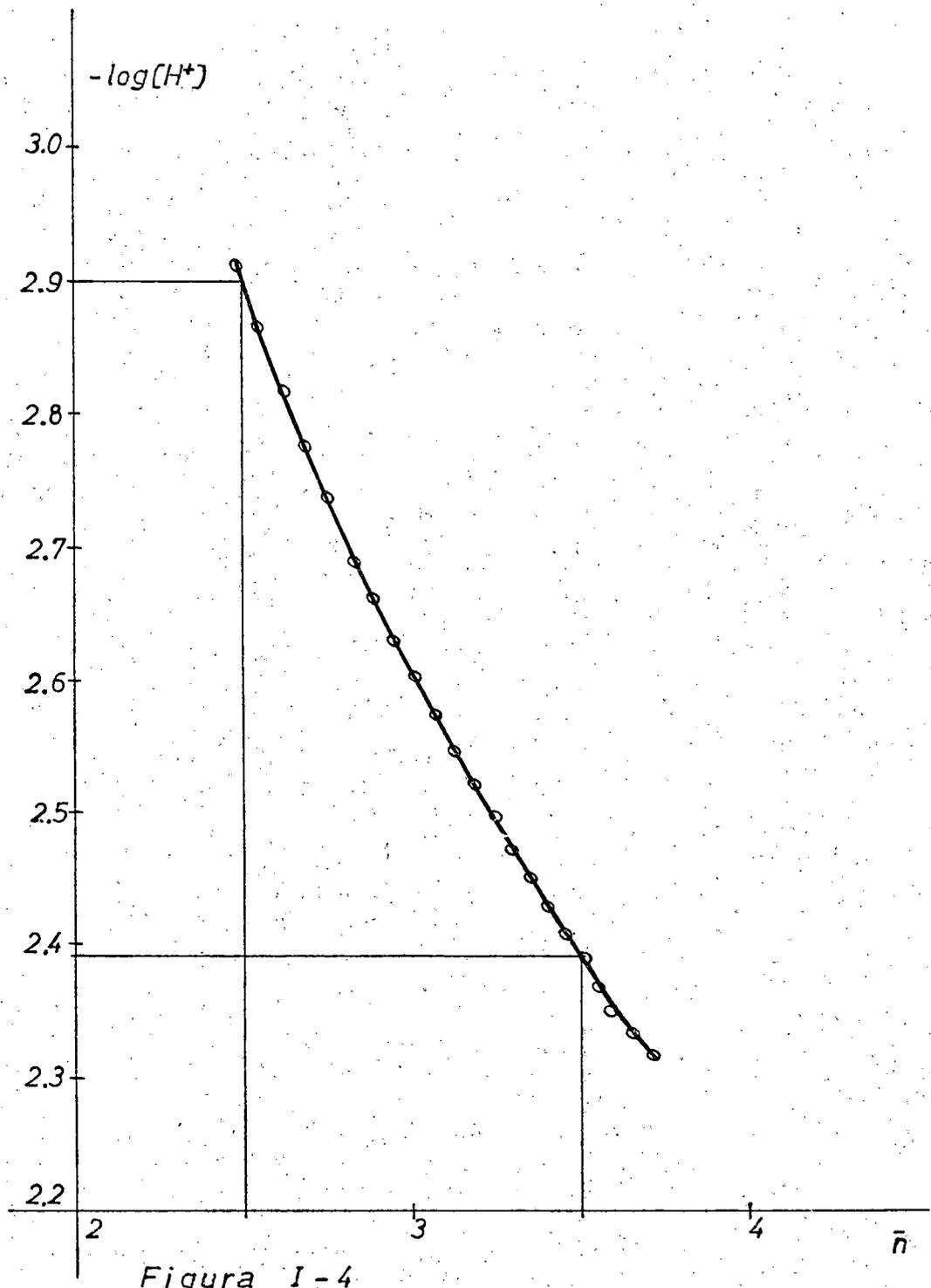


Figura I-4

Análogamente y a través de los balances de carga y de materia, y teniendo en cuenta la definición de la función de formación, es posible obtener una expresión que permite calcular los valores de la función de formación en función de los resultados de las medidas experimentales. La expresión que se obtiene es la siguiente:

$$\bar{n} = 3 + a - \frac{[H^+]}{C_Y} \quad (I-14)$$

Condiciones experimentales:

Concentración inicial de ácido: 2.36×10^{-3}

Molaridad de HCl : 0.0977

Constantes del electrodo de vidrio:

$$\bar{E}_A^0 = 381.6 \text{ mV} \quad \bar{E}_B^0 = -433.5 \text{ mV}$$

Fuerza iónica: 0.1 M en KCl

Temperatura: 25.0 ± 0.1 °C

Volumen inicial : 150 ml

Resultados obtenidos:

En la tabla I-6 se recogen los resultados experimentales obtenidos y los valores calculados de \bar{n} y de K_0 a partir de las ecuaciones (I-13) y (I-14) utilizando las medidas y los valores analíticos correspondientes. En la figura I-4 se representan los valores de \bar{n} frente a los $-\log [H^+]$.

TABLA I-6

<u>a</u>	<u>E(mV)</u>	<u>-log H⁺</u>	<u>\bar{n}</u>	<u>$K_o \times 10^3$</u>
0.000	209.5	2.909	2.477	--
0.138	212.2	2.863	2.556	--
0.275	215.0	2.816	2.626	--
0.413	217.5	2.774	2.695	--
0.551	219.8	2.735	2.762	--
0.716	222.5	2.689	2.836	--
0.826	224.1	2.662	2.888	--
0.964	226.1	2.628	2.946	--
1.102	227.7	2.601	3.015	--
1.239	229.4	2.573	3.074	--
1.377	231.1	2.544	3.128	--
1.515	232.6	2.519	3.187	--
1.652	234.0	2.495	3.246	--
1.803	235.4	2.471	3.300	7.42
1.945	236.7	2.449	3.355	5.98
2.070	238.1	2.426	3.400	5.52
2.209	239.2	2.407	3.459	4.50
2.348	240.2	2.390	3.521	3.64
2.486	241.6	2.366	3.551	3.40
2.621	242.7	2.348	3.598	2.96
2.763	243.6	2.333	3.658	2.32
2.892	244.5	2.317	3.714	1.93

De los valores de \bar{n} representados en la figura I-4, para el valor $\bar{n} = 3.5$ se obtiene :

$$pK_0 = 2.396$$

de donde

$$K_0 = 4.020 \times 10^{-3}$$

Por otro lado, de los valores tabulados en la tabla I-6, se puede obtener el valor medio :

$$K_0 = 4.10 \times 10^{-3}$$

$$pK_0 = 2.39$$

Por consiguiente, los resultados obtenidos a través de los dos métodos de cálculo concuerdan perfectamente, a pesar de las hipótesis simplificadoras asumidas en el método de cálculo algebraico.

Por último, los valores de \bar{n} determinados permiten obtener un valor para la constante de ionización K_1 en el valor de $\bar{n} = 2.5$:

$$pK_1 = 2.90$$

$$K_1 = 1.26 \times 10^{-3}$$

que es ligeramente más bajo que el obtenido en la potenciometría utilizando álcali como valorante y empleando el método de cálculo de Schwarzenbach.

RESUMEN

Para los cálculos posteriores, se han utilizado los valores de K_1 y K_2 obtenidos por el método de Schwarzenbach y los valores de K_0 y K_3 obtenidos por el método algebraico:

$$K_0 = 4.10 \times 10^{-3}$$

$$K_1 = 3.23 \times 10^{-3}$$

$$K_2 = 1.32 \times 10^{-4}$$

$$K_3 = 1.84 \times 10^{-10}$$

Con estos valores, las constantes de protonación globales tomarán los siguientes valores:

$$\beta_4^H = \frac{1}{K_0 K_1 K_2 K_3} = 3.12 \times 10^{18}$$

$$\beta_3^H = \frac{1}{K_1 K_2 K_3} = 1.28 \times 10^{16}$$

$$\beta_2^H = \frac{1}{K_2 K_3} = 4.12 \times 10^{13}$$

$$\beta_1^H = \frac{1}{K_3} = 5.44 \times 10^9$$

DISTRIBUCION DE LAS DISTINTAS ESPECIES IONICAS DEL ACIDO CARBOXIMETIL-N-ASPARTICO EN FUNCION DEL pH

Para el cálculo de las curvas de distribución se ha utilizado los valores de las constantes de ionización y las siguientes ecuaciones que se obtienen teniendo en cuenta las definiciones de las constantes de protonación globales:

$$\frac{[H_j Y]}{c_Y} = \frac{\beta_j^H [H^+]^j}{\sum_j \beta_j^H [H^+]^j} \quad (\text{I-15})$$

con $j=0,1,2,3,4$ para las distintas especies $H_4 Y^+$, $H_3 Y$, $H_2 Y^-$, $H Y^{-2}$ y Y^{-3} , teniendo en cuenta que ha de ser $\beta_0^H = 1$.

La fracción del total de ácido presente en cada una de las formas iónicas anteriores se encuentra representada frente al pH en la figura I-5. Estas curvas de distribución serán de utilidad en los capítulos posteriores a la hora de tener en cuenta las especies iónicas más importantes presentes en cada rango de pH.

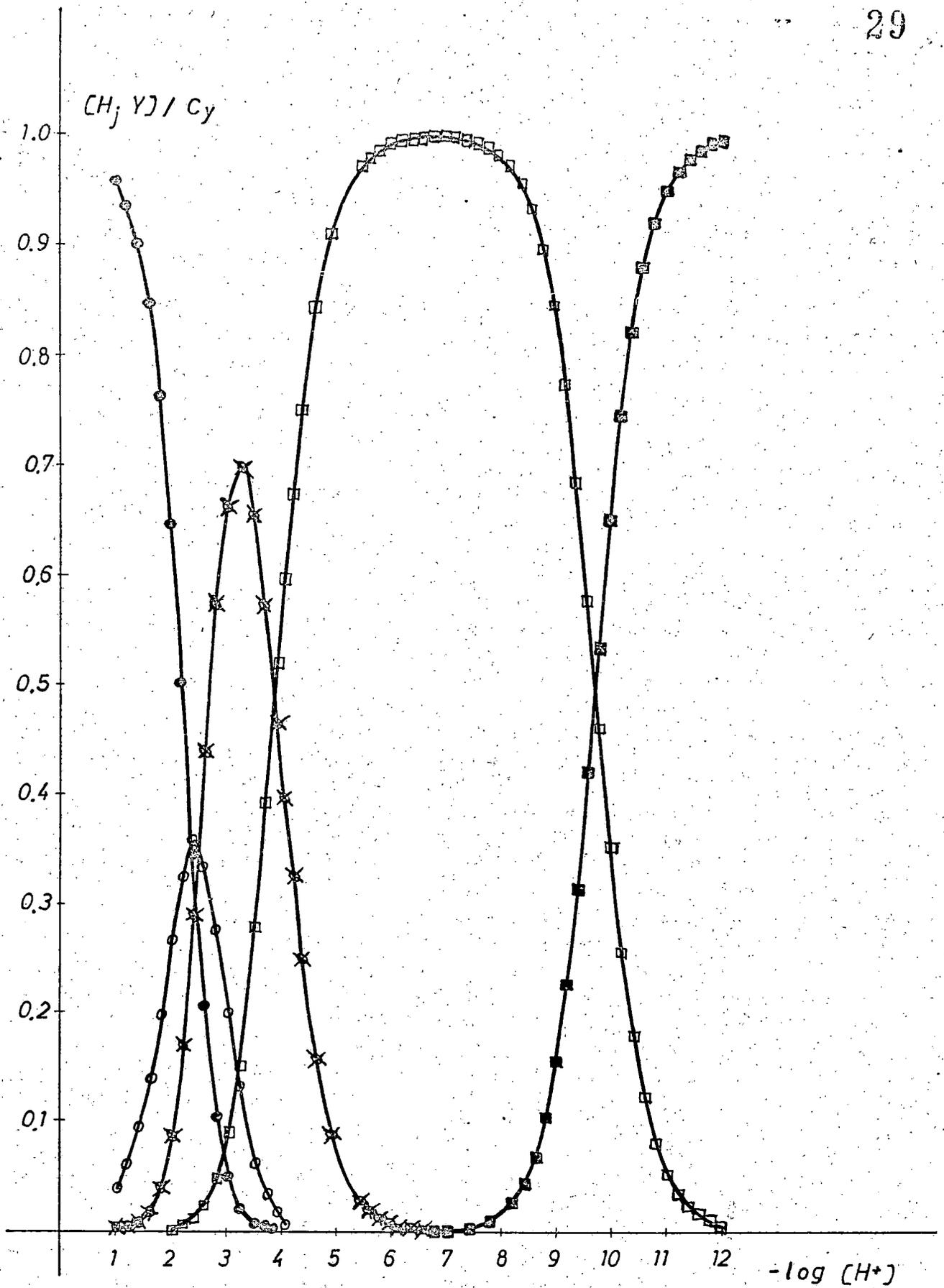


Figura 1-5 • $j=4$ ○ $j=3$ × $j=2$ □ $j=1$ ■ $j=0$

Acido carboximetil-aspártico

CONSTANTES DE IONIZACION DEL ACIDO DICARBOXIMETIL-N-METIONINA

Este ácido fue preparado como se indica en (6). Su pureza se comprobó mediante análisis elemental, punto de fusión y peso equivalente.

Como el ácido carboximetil-N-aspartico, este ácido es un ácido tri**á** básico, pero a diferencia de aquél, éste solo posee una acidez fuerte, siendo la segunda débil y la tercera muy débil.

CALCULO DE K_1 , K_2 , y K_3

Las ecuaciones empleadas se deducen de los correspondientes balances de masa y de cargas. Se aplica el método algebraico por zonas, puesto que es posible delimitar perfectamente las zonas de predominio de cada uno de los tres equilibrios. Al mismo tiempo, se calcula la función de formación para hallar los correspondientes pK a través del método de Bjerrum.

Las expresiones que se utilizan para el cálculo de las tres constantes son las mismas que se deducen en (6) por P. Martin Barroso y son las siguientes:

$$K_1 = \frac{[H^+] + aC_Y - [OH^-]}{(1-a)C_Y - [H^+] + [OH^-]} [H^+] \quad (I-16)$$

$$K_2 = \frac{(a-1)C_Y + [H^+] - [OH^-]}{C_Y - \{(a-1)C_Y + [H^+] - [OH^-]\}} [H^+] \quad (I-17)$$

$$K_3 = \frac{(a-2)C_Y - [OH^-]}{(3-a)C_Y + [OH^-]} [H^+] \quad (I-18)$$

mientras que para la función de formación se llega a la siguiente expresión:

$$\bar{n} = 3 - a - \frac{[H^+] - [OH^-]}{C_Y} \quad (I-19)$$

Para que el error cometido en el cálculo de K_1, K_2 y K_3 sea pequeño, se ha operado para valores de a próximos a $a=0.5$, $a=1.5$ y $a=2.5$ respectivamente, que corresponden a las zonas en que mejor se cumplen las hipótesis mediante las cuales se dedujeron las ecuaciones (I-16), (I-17) y (I-18).

Los pK por el método de Bjerrum se han obtenido de la representación gráfica de la función $\bar{n} = f(\text{pH})$, donde los valores de $\text{p}K_1$, $\text{p}K_2$ y $\text{p}K_3$ serían los valores del pH que corresponden a los valores de $\bar{n} = 2.5$, $\bar{n} = 1.5$ y $\bar{n} = 0.5$ respectivamente, siempre que la razón entre dos constantes sucesivas sea mayor que 10^4 ; caso contrario, los pK obtenidos y como consecuencia las constantes, son valores aproximados y habría que recurrir a métodos de aproximación sucesivos, como los que se explican en la obra "The chemistry of complex equilibria" de M.T. Beck.

Condiciones experimentales

Concentración inicial de ácido : 1.33×10^{-3} M

Molaridad de KOH : 0.0996

Constantes del electrodo de vidrio :

$$\bar{E}_A^0 = 376.9 \text{ mV} \quad \bar{E}_B^0 = -439.1 \text{ mV}$$

Fuerza iónica : 0.1 M en KCl

Temperatura : 25.0 ± 0.1 °C

Volumen inicial : 150 ml

Resultados experimentales

Los valores de K_1, K_2 y K_3 y los de \bar{n} , se recogen en la tabla I-7 y en la figura I-6 se representan los valores de \bar{n} frente a

los valores de $-\log[H^+]$.

TABLE I-7

<u>a</u>	<u>E(mV)</u>	<u>$-\log[H^+]$</u>	<u>\bar{n}</u>	<u>$K_1 \times 10^3$</u>	<u>$K_2 \times 10^8$</u>	<u>$K_3 \times 10^{11}$</u>
0.000	199.9	2.992	2.233	--	--	--
0.100	197.2	3.038	2.208	--	--	--
0.200	193.7	3.097	2.196	3.29	--	--
0.300	190.0	3.159	2.176	3.24	--	--
0.400	186.0	3.227	2.151	3.33	--	--
0.500	181.9	3.296	2.117	3.83	--	--
0.600	175.6	3.403	2.098	3.58	--	--
0.700	167.6	3.538	2.080	3.35	--	--
0.800	156.7	3.722	2.056	3.22	--	--
0.900	136.6	4.062	2.034	--	--	--
1.000	63.4	5.299	1.996	--	--	--
1.200	-32.5	6.920	1.800	--	--	--
1.300	-49.0	7.199	1.700	--	2.71	--
1.400	-61.1	7.404	1.600	--	2.63	--
1.500	-73.4	7.612	1.500	--	2.44	--
1.600	-84.4	7.798	1.401	--	2.38	--
1.700	-95.7	7.988	1.301	--	2.38	--
1.800	-108.9	8.212	1.202	--	2.43	--
1.900	-127.3	8.523	1.096	--	2.59	--
2.000	-151.2	8.927	1.011	--	--	--
2.100	-176.2	9.349	0.928	--	--	--
2.200	-195.1	9.669	0.858	--	--	--

...//...

a	E(mV)	$-\log[H^+]$	\bar{n}	$K_1 \times 10^3$	$K_2 \times 10^8$	$K_3 \times 10^{11}$
2.300	-210.8	9.934	0.807	--	--	2.78
2.400	-221.6	10.117	0.764	--	--	2.37
2.500	-230.3	10.259	0.727	--	--	2.07
2.600	-237.8	10.390	0.708	--	--	1.68
2.700	-243.0	10.478	0.678	--	--	1.58
2.800	-248.1	10.565	0.662	--	--	1.40
2.900	-252.2	10.634	0.642	--	--	1.30
3.000	-255.9	10.696	0.627	--	--	--
3.100	-259.1	10.750	0.611	--	--	--
3.200	-262.1	10.801	0.600	--	--	--

De los valores anteriores se obtienen los siguientes valores medios para K_1 , K_2 y K_3 :

$$K_1 = 3.41 \times 10^{-3}$$

$$pK_1 = 2.47$$

$$K_2 = 2.51 \times 10^{-8}$$

$$pK_2 = 7.60$$

$$K_3 = 2.09 \times 10^{-11}$$

$$pK_3 = 10.68$$

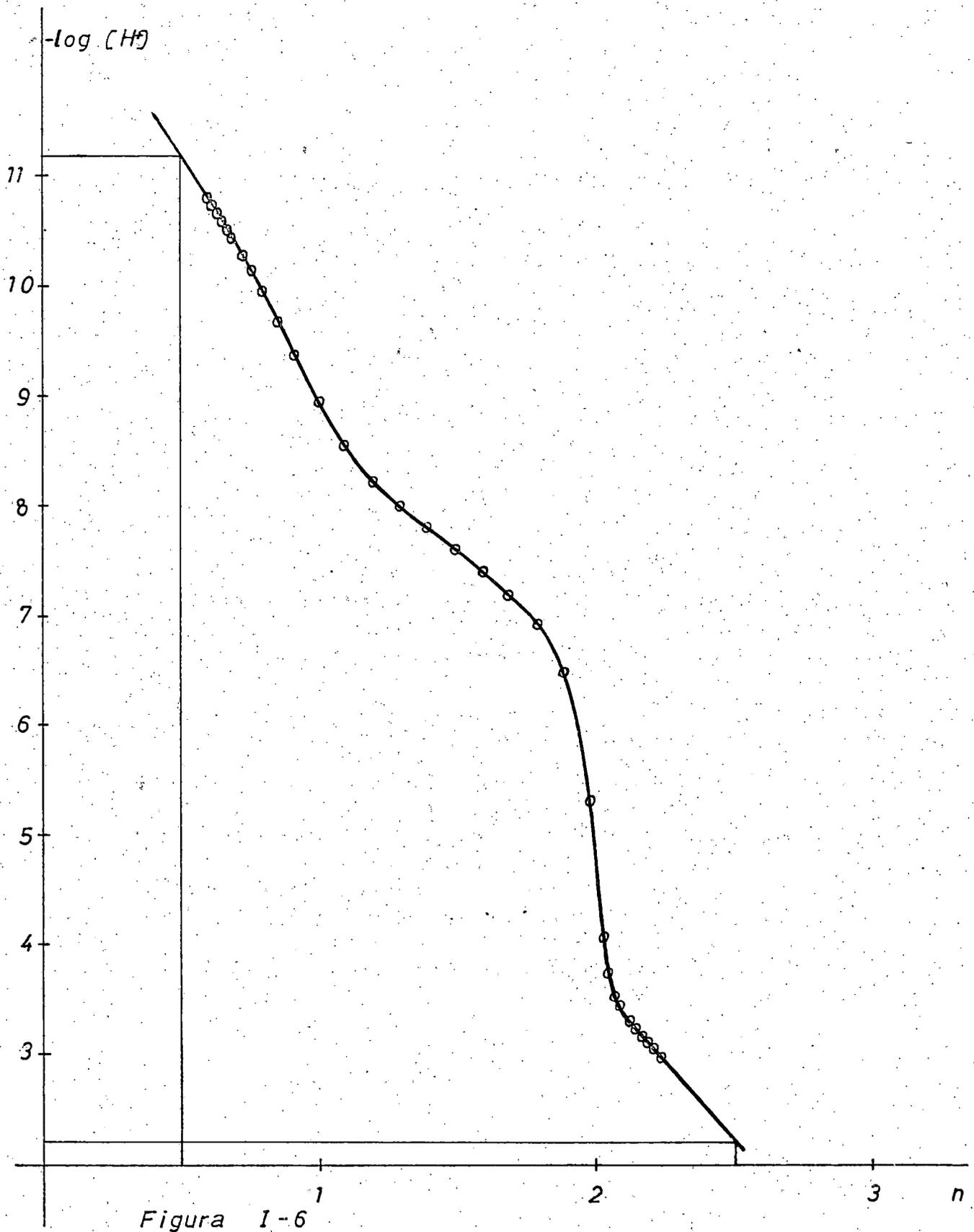
Aplicando el método de Bjerrum, sólo es posible obtener directamente el valor de pK_2 , obteniéndose pK_1 y pK_3 por extrapolación.

Los valores así obtenidos son los siguientes:

$$pK_1 = (pH)_{\bar{n}=2.5} = 2.22 \quad K_1 = 6.03 \times 10^{-3}$$

$$pK_2 = (pH)_{\bar{n}=1.5} = 7.63 \quad K_2 = 2.34 \times 10^{-8}$$

$$pK_3 = (pH)_{\bar{n}=0.5} = 11.19 \quad K_3 = 6.46 \times 10^{-12}$$



En la tabla I-8 se recogen estos valores junto con los obtenidos por P.M. Barroso (6) a fuerza iónica 0.5 M en NaCl y a la misma temperatura.

TABLA I-8

	Método algebraico		Método de Bjerrum	
	Presente trabajo	Referencia(6)	Presente trabajo	Referencia(6)
K_1	3.41×10^{-3}	3.23×10^{-3}	6.03×10^{-3}	3.16×10^{-3}
pK_1	2.47	2.49	2.22	2.50
K_2	2.51×10^{-8}	2.94×10^{-8}	2.34×10^{-8}	2.88×10^{-8}
pK_2	7.60	7.53	7.63	7.54
K_3	2.09×10^{-11}	$\sim 10^{-12}$	6.46×10^{-12}	--
pK_3	10.68	~ 12	11.19	--

Comparando los valores de la tabla I-8, se encuentra una buena concordancia entre los valores obtenidos algebraicamente para K_1 y K_2 , éste último confirmado por el método de Bjerrum. En cambio para K_3 , acidez muy débil, se encuentra más próximo al valor encontrado en (6), el obtenido por el método de Bjerrum.

CÁLCULO DE K_0

Para el cálculo de la constante de disociación de la especie H_4Y^+ , y la determinación experimental de los datos necesarios para ello, se procedió de manera análoga a como se hizo en el caso del carboximetil-aspartico. Las ecuaciones a aplicar son exactamente las mismas ya reseñadas en el caso anterior.

Condiciones experimentales

Concentración inicial de ácido DCMM: 1.31×10^{-3}

Molaridad de HCl: 0.100

Constantes del electrodo de vidrio :

$$\overline{E}_{A_1}^{\circ} = 369.1 \text{ mV} \quad \overline{E}_B^{\circ} = -441.5 \text{ mV}$$

Fuerza iónica : 0.1 M en KCl

Temperatura : 25.0 ± 0.1 °C

Volumen inicial : 150 ml.

Resultados experimentales

Los valores de K_o y \bar{n} , se recogen en la tabla I-9 y en la figura I-7, se representan los valores de \bar{n} frente a $-\log [H^+]$.

TABLA I-9

<u>a</u>	<u>E(mV)</u>	<u>$-\log [H^+]$</u>	<u>\bar{n}</u>	<u>$K_o \times 10^3$</u>
0.254	198.7	2.914	2.318	--
0.508	201.6	2.831	2.372	--
0.762	206.1	2.755	2.403	--
1.021	209.2	2.703	2.503	--
1.271	212.4	2.649	2.524	--
2.041	219.7	2.525	2.698	--
2.541	223.9	2.454	2.762	--
3.050	227.3	2.397	2.858	--
3.558	230.2	2.348	2.961	--
4.082	232.9	2.302	3.063	--
4.574	235.6	2.257	3.078	--
5.083	237.8	2.219	3.157	--
5.591	239.7	2.187	3.252	--

...//...

a	E(mV)	$-\log [H^+]$	\bar{n}	$K_0 \times 10^3$
6.124	241.6	2.155	3.342	--
6.634	243.2	2.128	3.440	9.47
6.889	244.0	2.115	3.483	8.23
7.144	244.8	2.101	3.513	7.52
7.399	245.6	2.089	3.536	7.07
7.655	246.2	2.077	3.612	6.79
7.910	246.9	2.066	3.648	--
8.165	247.7	2.052	3.654	--
8.420	248.4	2.040	3.676	--
8.675	249.0	2.030	3.720	--

Con los valores tabulados se obtiene el siguiente valor medio para K_0 :

$$K_0 = 7.82 \times 10^{-3}$$

$$pK_0 = 2.11$$

Los valores obtenidos por el método de Bjerrum para $\bar{n} = 3.5$ son:

$$pK_0 = 2.105$$

$$K_0 = 7.85 \times 10^{-3}$$

Los valores obtenidos en (6) :

$$\text{Algebraico: } K_0 = 0.90 \times 10^{-2} \quad pK_0 = 2.04$$

$$\text{Bjerrum : } K_0 = 0.93 \times 10^{-2} \quad pK_0 = 2.03$$

muestran una concordancia excelente con los aquí obtenidos.

De la figura I-7 puede también calcularse un valor para el pK_1 en $\bar{n} = 2.5$:

$$pK_1 = 2.685 \quad K_1 = 2.065 \times 10^{-3}$$

el cual es bastante próximo al obtenido en la potenciometría con álcali.

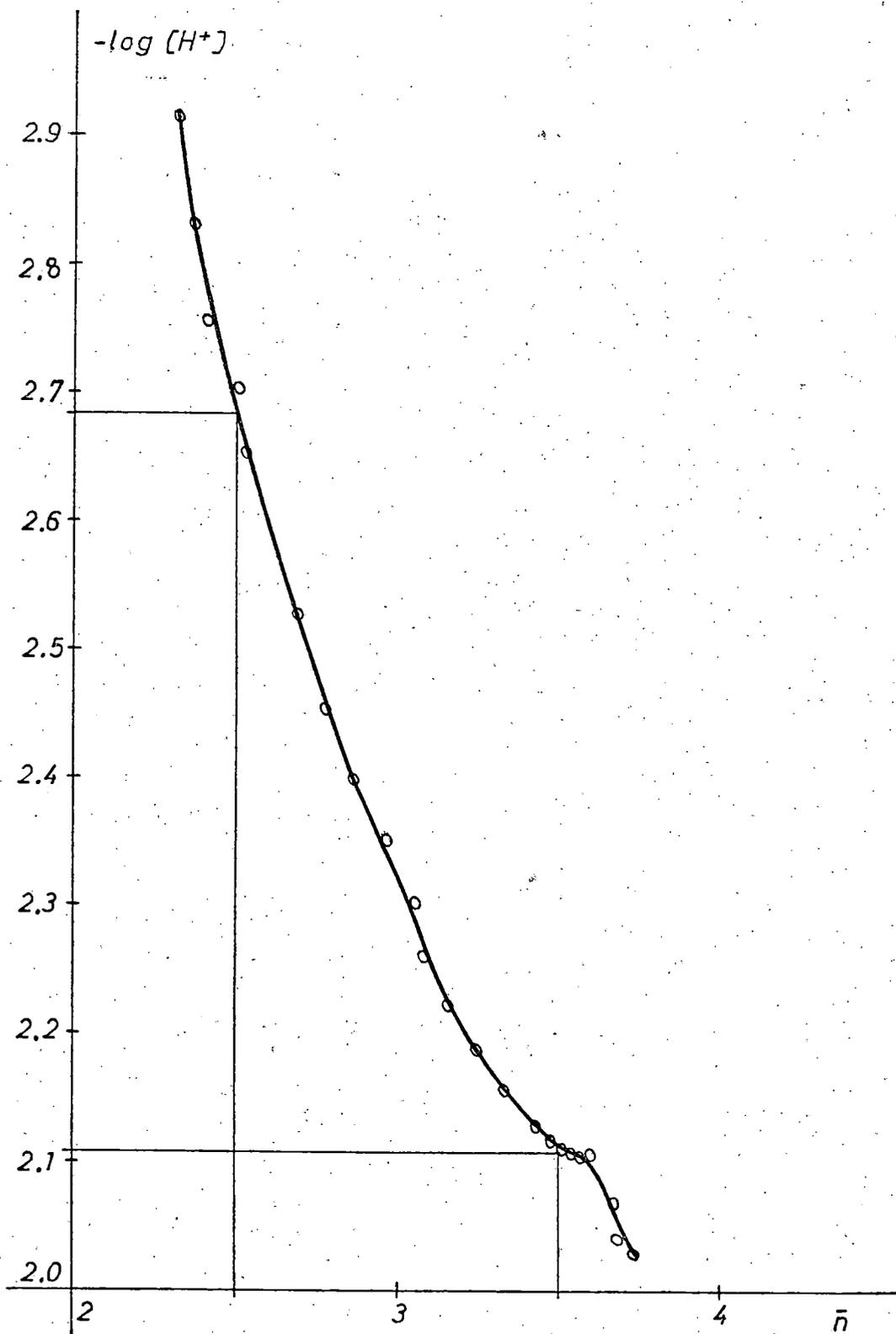


Figura 1-7

RESUMEN

Para los cálculos posteriores, se han adoptado los siguientes valores para las constantes de ionización de la dicarboximetilmetionina:

$$K_0 = 7.82 \times 10^{-3}$$

$$K_{11} = 3.41 \times 10^{-3}$$

$$K_2 = 2.51 \times 10^{-8}$$

$$K_3 = 2.095 \times 10^{-11}$$

De estos valores, se deducen los siguientes, para las constantes globales de protonación:

$$\beta_4^H = \frac{1}{K_0 K_1 K_2 K_3} = 7.14 \times 10^{22}$$

$$\beta_3^H = \frac{1}{K_1 K_2 K_3} = 5.58 \times 10^{20}$$

$$\beta_2^H = \frac{1}{K_2 K_3} = 1.90 \times 10^{18}$$

$$\beta_1^H = \frac{1}{K_3} = 4.77 \times 10^{10}$$

DISTRIBUCION DE LAS DISTINTAS ESPECIES IONICAS DEL ACIDO DICARBOXIMETIL-N-METIONINA EN FUNCION DEL pH

Aplicando la ecuación (I-5) con los valores obtenidos para las constantes globales a este ácido, se obtienen las distintas curvas de distribución que se representan en la figura I-8. Estas curvas serán de utilidad en los capítulos posteriores, a la hora de considerar qué especies predominan en las distintas zonas de pH.

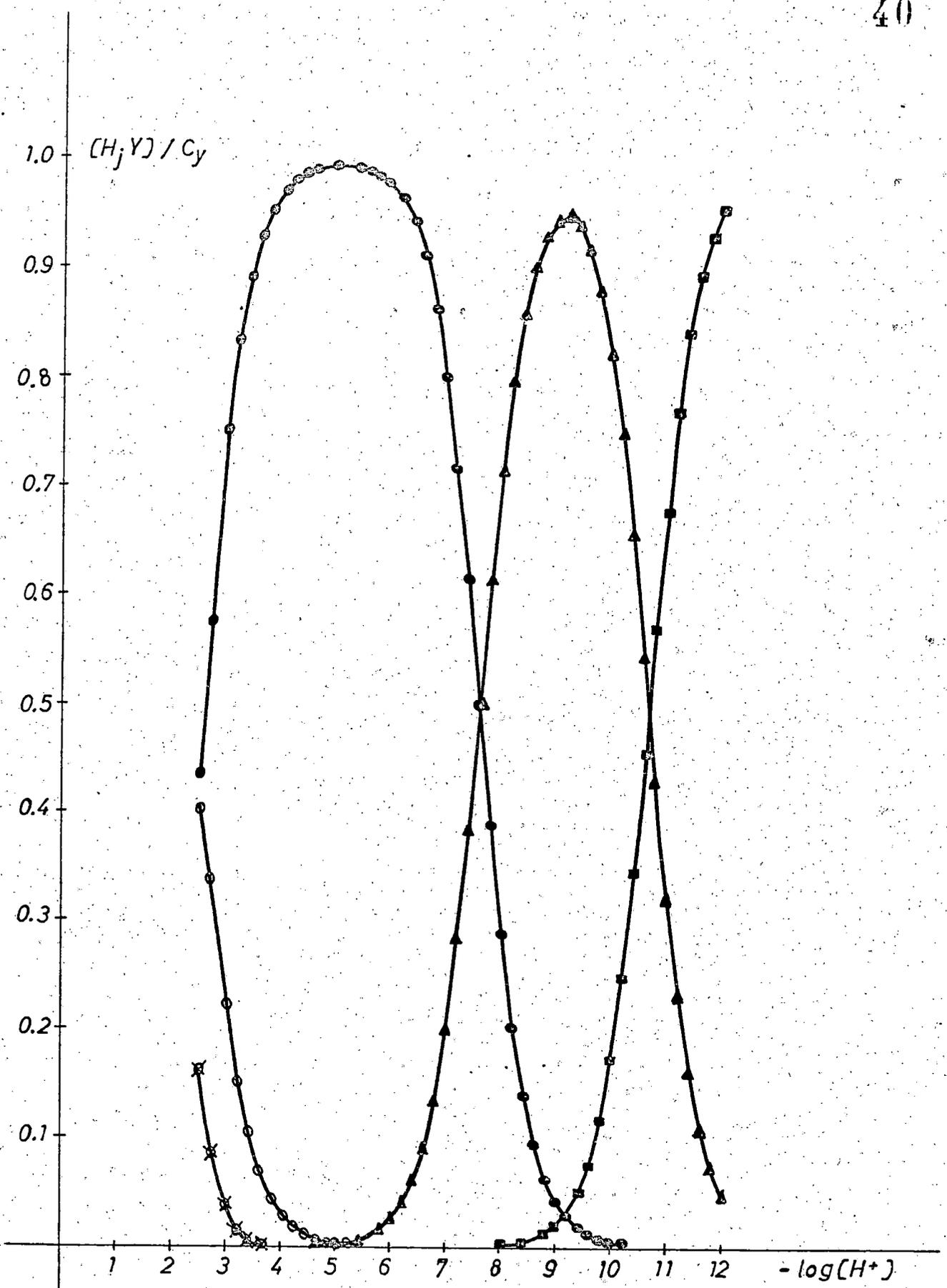


Figura I-8

⊗ $j=4$ o $j=3$ • $j=2$ ▲ $j=1$ ■ $j=0$

Acido dicarboximetil-metionina

Para poder realizar cálculos en las zonas de pH en las cuales la contribución de las especies hidrolizadas del Fe^{+2} sea importante, se procedió a la determinación de la constante de hidrólisis del Fe^{+2} , en las condiciones de fuerza iónica 0.1 M en KCl y 25 °C de temperatura.

Debido al escaso poder tamponante de las soluciones ferrosas, la forma utilizada aquí para variar el pH, no fué como en otros casos adicionando álcali, sino diluyendo la solución inicial con cantidades variables de KCl 0.1 M .

Considerando el equilibrio siguiente



la expresión de la constante de equilibrio correspondiente será:

$$K_{\text{H}}^{\text{II}} = \frac{[\text{H}^+][\text{FeOH}^+]}{[\text{Fe}^{+2}]} \quad (\text{I-20})$$

En las condiciones experimentales de este trabajo, los balances de materia y carga se pueden escribir:

$$[\text{H}^+] = [\text{FeOH}^+] + [\text{OH}^-] \quad (\text{I-21})$$

$$[\text{Fe}^{+2}]_{\text{t}} = [\text{Fe}^{+2}] + [\text{FeOH}^+] \quad (\text{I-22})$$

Sustituyendo (I-21) y (I-22) en (I-20), resulta la siguiente expresión:

$$K_{\text{H}}^{\text{II}} = \frac{[\text{H}^+] \{[\text{H}^+] - [\text{OH}^-]\}}{[\text{Fe}^{+2}]_{\text{t}} - \{[\text{H}^+] - [\text{OH}^-]\}} \quad (\text{I-23})$$

la cual permite obtener directamente el valor de la constante de equilibrio a partir de los datos experimentales.

Condiciones experimentales

Concentración inicial de Fe(II) total: 5.09×10^{-3}

Constantes del electrodo de vidrio:

$$\overline{E}_A^0 = 369.1 \text{ mV}$$

$$\overline{E}_B^0 = -441.5 \text{ mV}$$

Fuerza iónica: 0.1 M en KCl

Temperatura: $25^\circ\text{C} \pm 0.1$

Resultados experimentales

Los resultados obtenidos se recogen en la tabla I-10

TABLA I-10

<u>E(mV)</u>	<u>$[\text{Fe}^{+2}]_t \times 10^3$</u>	<u>$-\log[\text{H}^+]$</u>	<u>$\beta_{\text{H}}^{\text{II}} \times 10^{10}$</u>
16.5	3.32	5.960	3.56
12.8	3.06	6.023	2.88
10.2	2.83	6.067	2.53
8.5	2.63	6.095	2.37
6.7	2.46	6.126	2.19
4.8	2.32	6.158	2.00

El valor promedio de los obtenidos es :

$$\beta_{\text{H}}^{\text{II}} = 2.59 \times 10^{-10}$$

$$-\log \beta_{\text{H}}^{\text{II}} = 9.59$$

A continuación, y a efectos comparativos, se recogen algunos valores ~~re-tomados~~ de la bibliografía.

TABLA I-11

<u>Fuerza iónica</u>	<u>Temperatura</u>	<u>Referencia bibliografica</u>	<u>Valor de $+log \beta_H^{II}$</u>
Corr. a 0	20	(8)	-5.92
1M NaClO ₄	25	(9)	-9.5
FeCl ₂ dil.	25	(10)	-7.92
Corr. a 0	25	(11)	-8.3
0.5M KCl	25	(10)	-7.17
1M NaClO ₄	25	(12)	-6.8
1 M NaClO ₄			
I de 0.5 a 2.2	25	(13)	-6.74
1M NaClO ₄	25	(14)	-6.51
1M NaClO ₄	25	(15)	-3.32
0.01M NaClO ₄	25	(16)	-3.3
0.1M KCl	25	Presente trabajo	-9.59

Como se puede observar en los valores tabulados, existen bastantes discrepancias en la bibliografía respecto a la constante de hidrólisis del Fe⁺². Aún a fuerzas iónicas iguales e idénticas temperaturas, como en el caso de NaClO₄ 1M y 25°C, se obtienen valores tan dispares para el $log \beta_H^{II}$ como -9.5 y -3.32.

El valor obtenido aquí coincide prácticamente con el obtenido por Hedström (9) a fuerza iónica 1 M en NaClO₄ y 25°C mediante un procedimiento distinto. Esto parece confirmar el valor encontrado en este trabajo dada la reputada precisión experimental de la escuela sueca.

ESTUDIO DE LA HIDROLISIS DEL Fe^{+3}

La hidrólisis del Fe^{+3} hidratado ha sido ampliamente estudiada, llegándose a la conclusión de que en soluciones diluídas moderadamente (0.01 M hasta 1 M), las especies presentes en disolución son Fe^{+3} , FeOH^{+2} , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ y $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{+4}$. En disoluciones diluídas, que es el caso del presente trabajo, no es necesario considerar la contribución de la especie dímera. Como se verá más adelante los datos experimentales obtenidos en este trabajo, responden perfectamente al modelo que considera solamente las tres primeras especies mencionadas anteriormente.

En la revisión bibliográfica realizada, no se han encontrado determinaciones efectuadas en las condiciones de fuerza iónica y temperatura del presente trabajo, por lo que se ha procedido a su determinación.

El método empleado consiste en medir la variación del potencial de un electrodo de platino sumergido en una disolución equimolar de $\text{Fe}(\text{II})$ y $\text{Fe}(\text{III})$, 0.1 M en KCl y a 25°C , en función del pH.

Los aparatos de medida y electrodos utilizados fueron los mismos que ya se reseñaron anteriormente. Mediante la utilización de dos potenciómetros Radiometer PHM 4d, se midieron simultáneamente los potenciales del electrodo de Pt y del electrodo de vidrio respecto al mismo electrodo de calomelanos saturado.

La solución de Fe^{+3} empleada tanto en esta experiencia como en las que se describen en capítulos posteriores, se prepararon a partir de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ reactivo para análisis de la casa Merck, haciéndolas 0.1 M en HCl para evitar su hidrólisis posterior.

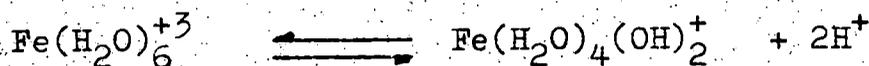
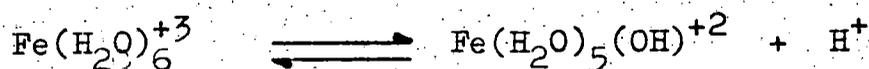
La concentración de la solución en Fe^{+3} se determinó dicromatómetricamente, y su acidez añadida en forma de HCl, valorando el ion Cl^- con AgNO_3 potenciométricamente. Este valor se comprobó a su vez, valorando la acidez añadida con KOH, potenciométricamente, determinandose su punto final por el método de Gran.

El pH se aumento gradualmente adicionando solución de KHCO_3 0.1 M y agitando durante las adiciones para evitar cualquier exeso local de álcali.

La solución de Fe^{+2} fué preparada y valorada como se indicó ya en el apartado anterior.

TEORIA

En las condiciones experimentales, se suponen predominantes los siguientes equilibrios:



cuyas correspondientes constantes de equilibrio, pueden definirse de la siguiente manera:

$$\beta_{\text{H1}}^{\text{III}} = \frac{[\text{Fe}(\text{OH})_2^{+2}][\text{H}^+]}{[\text{Fe}^{+3}]} \quad (\text{I-24})$$

$$\beta_{\text{H2}}^{\text{III}} = \frac{[\text{Fe}(\text{OH})_2^+][\text{H}^+]^2}{[\text{Fe}^{+3}]} \quad (\text{I-25})$$

Se ha despreciado la contribución de la especie binuclear, $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{+4}$ al tener en cuenta las condiciones de concentración en las que se han llevado a cabo las medidas.

En el rango de pH experimentales, el Fe^{+2} está prácticamente

todo en la forma de acuoion sin hidrolizar, por lo que se puede escribir:

$$[\text{Fe}^{+2}]_t = [\text{Fe}^{+2}] \quad (\text{I-26})$$

Por otro lado: para el Fe^{+3} , se tiene:

$$[\text{Fe}^{+3}]_t = [\text{Fe}^{+3}] + [\text{Fe}^{+3}] \frac{\beta_{\text{H1}}^{\text{III}}}{[\text{H}^+]} + [\text{Fe}^{+3}] \frac{\beta_{\text{H2}}^{\text{III}}}{[\text{H}^+]^2} \quad (\text{I-27})$$

Teniendo en cuenta que el potencial del electrodo de Pt viene dado por:

$$E = E^{\circ} + S \log \frac{[\text{Fe}^{+3}]}{[\text{Fe}^{+2}]} \quad (\text{I-28})$$

siendo E° el potencial formal standard, previamente determinado en las condiciones experimentales de este trabajo, (25°C y fuerza iónica 0.1 M en KCl), aun cuando como ya se explicó anteriormente, el medio iónico por necesidades experimentales en la determinación de E° fué 0.1 M en HCl, y S en estas condiciones es igual a 59.16 mV .

Sustituyendo en esta última ecuación, las ecuaciones (I-26) y (I-27), se obtiene:

$$E = E^{\circ} + S \log \frac{[\text{Fe}^{+3}]_t}{[\text{Fe}^{+2}]_t} + S \log \left\{ 1 + \frac{\beta_{\text{H1}}^{\text{III}}}{[\text{H}^+]} + \frac{\beta_{\text{H2}}^{\text{III}}}{[\text{H}^+]^2} \right\} \quad (\text{I-28})$$

y teniendo en cuenta que $[\text{Fe}^{+3}]_t = [\text{Fe}^{+2}]_t$ y haciendo operaciones, queda finalmente:

$$10^{-E/S} = 10^{-E^{\circ}/S} \left\{ 1 + \beta_{\text{H1}}^{\text{III}} \left(\frac{1}{[\text{H}^+]} \right) + \beta_{\text{H2}}^{\text{III}} \left(\frac{1}{[\text{H}^+]} \right)^2 \right\} \quad (\text{I-29})$$

La ecuación (I-29) es de la forma:

$$Y = c + bX + aX^2$$

Por consiguiente, realizando un cálculo de correlación por mínimos cuadrados de regresión polinomial hasta segundo grado, se obtendrán los coeficientes a, b y c y con ellos, los valores de $10^{-E^0/S}$, β_{H1}^{III} y β_{H2}^{III} .

Condiciones experimentales

Concentración inicial de Fe(III) = Concentración inicial de Fe(II) = 6.73×10^{-4} M

Constantes del electrodo de vidrio:

$$\overline{E}_A^0 = 373.9 \text{ mV}$$

$$\overline{E}_B^0 = -434.8 \text{ mV}$$

Temperatura: 25.0 ± 0.1 °C

Fuerza iónica : 0.1 M en KCl

Volumen inicial: 150 ml

Resultados obtenidos

En la tabla I-12 se recogen los resultados experimentales relativos a la determinación, mientras que en la tabla I-13 están los resultados de calcular $Y=10^{-E/S}$ y $X=1/[H^+]$, los valores de Y calculados a partir de la curva de correlación, $Y_{est.}$, y los residuos o diferencias entre la Y experimental y la Y estimada a partir de los resultados de la correlación polinomial.

Mediante la correlación, se obtienen los siguientes valores para los coeficientes a, b y c :

$$c = 10^{-E^0/S} = 6.28 \times 10^{-9}$$

$$b = 10^{-E^0/S} \beta_{H1}^{III} = 1.17 \times 10^{-11}$$

$$a = 10^{-E^0/S} \beta_{H2}^{III} = 1.77 \times 10^{-15}$$

de donde se deducen los valores de las constantes:

TABLA I-12

$V_{\text{HCO}_3^-}$	E_{vidrio}	E_{Pt}	$-\log[\text{H}^+]$
0.00	251.9	480.1	2.062
0.50	250.8	479.9	2.081
1.00	249.6	479.7	2.101
1.50	248.1	479.5	2.126
2.00	247.2	479.3	2.142
2.50	245.3	479.0	2.174
3.00	243.9	478.6	2.197
3.50	242.7	478.2	2.218
4.00	241.2	477.8	2.243
4.50	239.7	477.3	2.268
5.00	237.8	476.8	2.300
5.50	236.1	476.3	2.329
6.00	233.9	475.7	2.366
6.50	231.7	475.1	2.404
7.00	229.6	474.2	2.439
7.50	226.8	473.2	2.486
8.00	224.0	472.0	2.534
8.50	221.1	470.6	2.583
9.00	217.9	469.3	2.637
9.50	214.1	467.3	2.701
10.00	209.7	464.7	2.776
10.25	207.0	463.3	2.821
10.50	204.5	461.6	2.863
10.80	201.4	459.4	2.916
11.00	198.3	457.4	2.968
11.25	195.1	454.6	3.022

TABLA I-13

<u>X</u>	<u>Y x 10⁹</u>	<u>Y_{est.} x 10⁹</u>	<u>Residuo x 10⁹</u>
115.4	7.67	7.65	0.02
120.5	7.73	7.72	0.01
126.2	7.79	7.78	0.01
133.8	7.85	7.88	-0.03
138.6	7.91	7.94	-0.04
149.2	8.00	8.06	-0.06
157.6	8.13	8.17	-0.04
165.1	8.26	8.26	0.00
175.0	8.40	8.38	0.02
185.5	8.55	8.51	0.04
199.8	8.70	8.69	0.01
213.4	8.89	8.86	0.03
232.5	9.10	9.10	0.00
253.3	9.32	9.36	-0.04
274.9	9.65	9.63	0.02
306.6	10.03	10.04	-0.01
341.9	10.51	10.49	0.02
382.7	11.10	11.02	0.08
433.5	11.68	11.69	-0.01
502.5	12.62	12.61	0.01
596.3	13.96	13.90	0.06
662.3	14.75	14.82	-0.07
729.9	15.76	15.78	-0.02
823.7	17.16	17.13	0.03
929.4	18.55	18.70	-0.15
1053	20.69	20.58	0.11

$$\beta_{H1}^{III} = 1.87 \times 10^{-3} \quad \log \beta_{H1}^{III} = -2.728$$

$$\beta_{H2}^{III} = 2.82 \times 10^{-7} \quad \log \beta_{H2}^{III} = -6.550$$

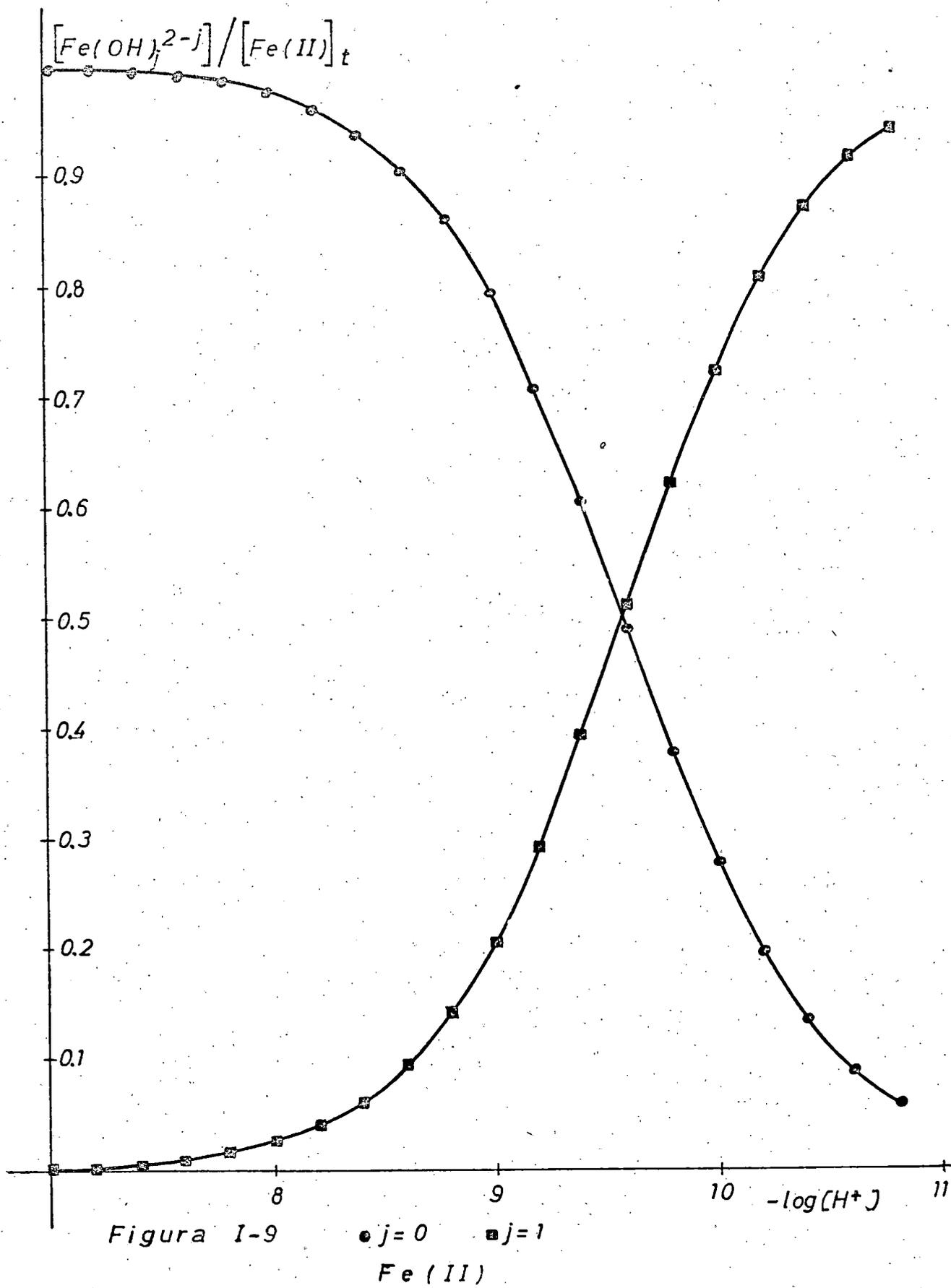
Aun cuando de los resultados de esta experiencia es posible obtener un valor para E^0 , que resulta ser 485.2 mV referido al electrodo de calomelanos saturado y 729.6 mV referido al ENH, puesto que éste es un valor que se correlaciona bien con los resultados a los pH en que se realizaron las medidas y en la hipótesis de que se cumpliera la ley parabólica anteriormente mencionada, se considera un mejor valor el obtenido a pH= 1 que resultó ser de 745.2 mV a partir de medidas directas a ése pH.

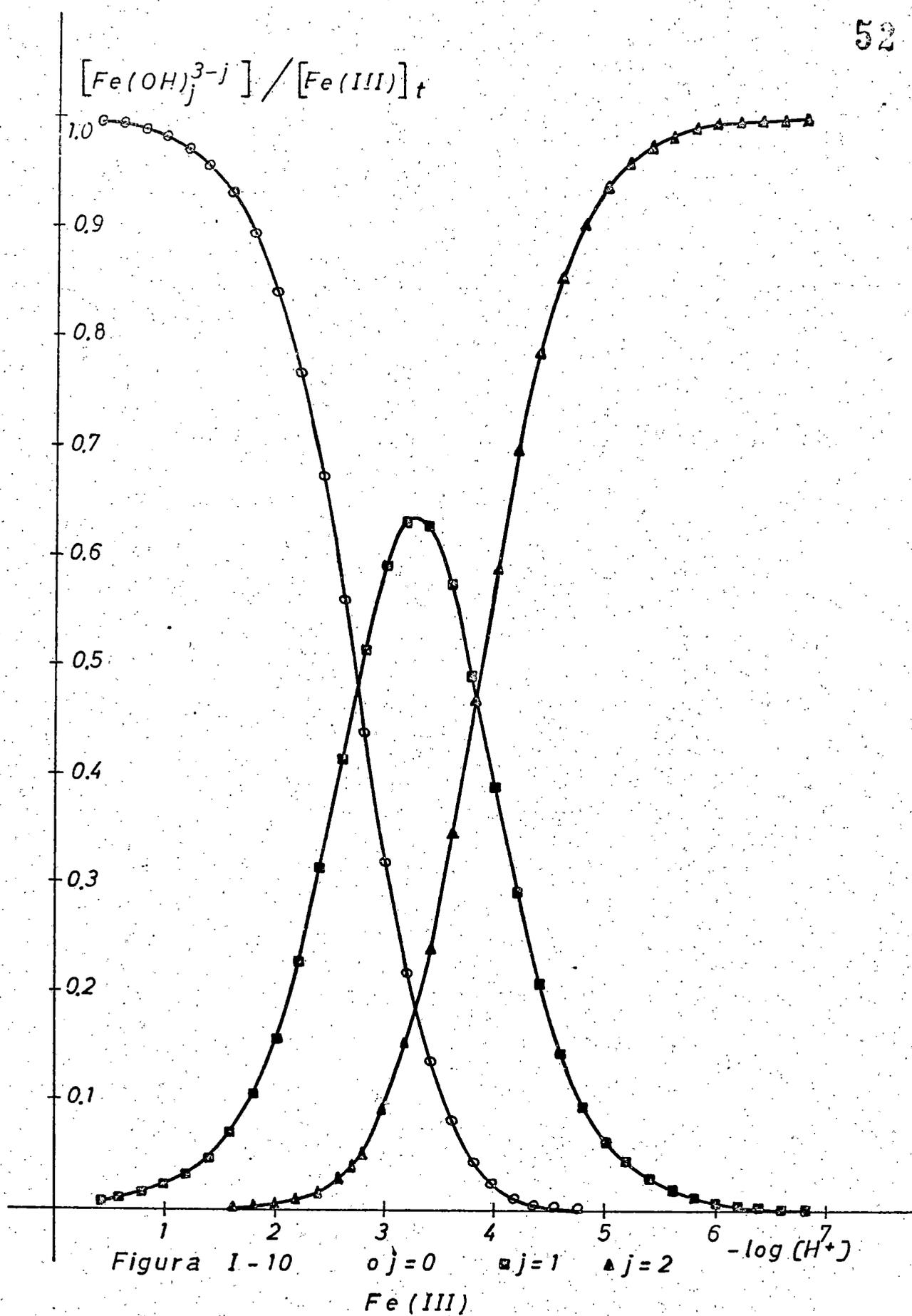
La revisión bibliográfica realizada sobre los valores obtenidos por otros autores para estas dos constantes de hidrólisis, muestra una excelente concordancia con las realizadas en el presente trabajo. Ello puede observarse en la tabla I-14.

DISTRIBUCION DE LAS ESPECIES IONICAS LIBRES E HIDROLIZADAS DE Fe(II) Y Fe(III)

En la figura I-9 se representan las curvas de distribución de las especies Fe^{+2} y $FeOH^+$ en función del pH. En ordenadas se representa la fracción de Fe(II) total, en disolución, que se encuentra en una u otra forma, mientras en abscisas figuran los pH.

Análogamente, se representa en la figura I-10 en ordenadas la fracción de Fe(III) total en disolución que se encuen





tra en forma de Fe^{+3} , FeOH^{+2} ó $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, y en abscisa los valores correspondientes de pH.

NOTA

Al no haberlo indicado en su lugar correspondiente, en esta nota se indica que en la preparación de los ácidos carboximetil-N-aspártico y dicarboximetil-N,N-metionina, se ha partido respectivamente del DL Aspártico y de la DL Metionina. Por lo tanto, los ácidos sintetizados serán también DL, puesto que en la síntesis no se afecta a la configuración del carbono asimétrico y los productos obtenidos no presentan actividad óptica.

<u>Fuerza iónica</u>	<u>Temperatura</u>	<u>Ref. bibliográfica</u>	<u>log $\frac{III}{HI}$</u>	<u>log $\frac{III}{H2}$</u>
FeCl ₃ var.	25	(16)	-2.60	----
corr. a 0	25	(17)	-1.74	---
0.4 a 1.0	25	(18)	-2.74	---
→ 0	25	(18)	-2.22	---
corr. a 0	25	(19)	-2.46	-7.16
corr. a 0	25	(20)	-1.96	---
0.53 KNO ₃	25	(21)	-2.76	---
0.046 ClO ₄ ⁻	25	(22)	-2.55	---
var. SO ₄ ⁻²	25	(23)	-2.90	-6.28
→ 0	25	(24)	-2.19	---
corr. a 0	25	(25)	-1.3	---
0.5 NaClO ₄	15	(26)	-2.93	---
0.5 NaClO ₄	25	(27)	-2.80	---
3 NaClO ₄	25	(28)	-3.05	-6.31
dil.	25	(29)	-2.83	-7.42
3 NaClO ₄	25	(30)	-2.89	---
D ₂ O	21	(31)	-2.92	---
0.5 NaClO ₄	15	(32)	-2.93	---
0.5 NaClO ₄	35	(32)	-2.49	---
1 NaClO ₄	25	(33)	-2.78	---
→ 0	25	(33)	-2.17	---
0.01 NaClO ₄	25	(34)	-2.47	---
1 NaClO ₄	20	(35)	-2.74	-6.05
corr. a 0	20	(36)	-2.30	---
3 NaClO ₄	25	(37)	-3.05	-6.31
0.1 KNO ₃	20-22	(38)	-2.63	---
3 NaClO ₄	25	(39)	-3.00	---
1 NaClO ₄	25	(40)	-2.54	---

<u>Fuerza ionica</u>	<u>Temperatura</u>	<u>Ref. bibliográfica</u>	<u>$\log \beta_{H1}^{III}$</u>	<u>$\log \beta_{H2}^{III}$</u>
3 ClO ⁻	25	(41)	-3.1	---
0.1 KCl	25	este trabajo	-2.73	-6.55

- (1) Biederman y G. Sillén; Arkiv Kemi , 425,5,(1953)
- (2) N. Ingri ; Acta Chem. Scand. , 758,13,(1959)
- (3) D.G. Ives y G.J. Janz ; "Reference Electrodes", Theory and Practice, Academic Press, N.Y. , (1961)
- (4) Schumb W.C., Sherrill M.S., Sweetsen S.B., J.Am.Chem.Soc., 2360,59,(1937).
- (5) J.A. Padrón, Tesis, Universidad de La Laguna, (1964)
- (6) P. Martín Barroso, Tesis, Universidad de La Laguna,(1976)
- (7) K. Jellinek "Lehrbuch der physikalischen Chemie", 2ª ed., Enke, Stuttgart, Vol. IV,(1933)
- (8) F. Lindstrand, Diss.,Lund, (1939)
- (9) B.O.A. Hedström, Arkiv Kemi, 457,5,(1953)
- (10) K.H. Gayer, L.Woontner; J.Amer.Chem.Soc.,2476,75,(1953)
- (11) D.L. Leussing, I.M. Kolthoff; J.Amer.Chem.Soc.,2476,75,(1953)
- (12) A. Bolzan, Rev.Fac.cienc.quim.Univ.nacl. La Plata 67,33(1961)
- (13) J.A. Bolzan, A.Arvia, Electrochim. Acta,375,8,(1963)
- (14) N.P. Komar; Uchemye Zapisko Khar'kov Univ.,133,(1963)
- (15) C.F. Wells, M.A. Salam, Nature, 690,205,(1965)
- (16) H.M. Goodwin, Z.phys.Chem.,21,1,(1869)
- (17) J.N. Brönsted, K. Volquartz, Z.phys.Chem., 97,134,(1928)
- (18) W.C. Bray; A.V. Hershey, J.Amer.Chem.Soc., 1889,54,(1934)
- (19) A.B. Lamb, A.G. Jacques, J.Amer.Chem.Soc., 1215,60,(1938)
- (20) F. Lindstrand, Diss.,Lund,(1939)
- (21) C. Brosset, Naturwiss.,455,29,(1941)
- (22) A.R. Olson, T.R. Simonson, J.Chem.Phys.,348,1322,17,(1949)
- (23) T.V. Arden, J.Chem.Soc.,350,(1951)
- (24) T.H. Siddall, W.C. Vosburgh, J.Amer.Chem.Soc.,4270,73,(1951)

- (25) J. Sutton, *Nature*, 71, 169, (1952)
- (26) R. E. Connick, M. S. Tsao, *J. Amer. Chem. Soc.*, 53II, 76, (1954)
- (27) A. S. Wilson, H. Tambe, *J. Amer. Chem. Soc.*, 3509, 74, (1952)
- (28) B. O. A. Hedström, *Arkiv Kemi*, I, 6, (1953)
- (29) T. Ito, N. Yui, *Sci. Reports, Tohoku Univ.*, 19, 37, (1953)
- (30) R. M. Milburn, W. C. Vosburgh, *J. Amer. Chem. Soc.* 1352, 77, (1955)
- (31) J. Hudis, R. W. Dobson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 9II, 78, (1956)
- (32) R. E. Connick, E. G. Hepler, Z. Z. Hugus, J. W. Kury, W. M. Latimer, M. S. Tsao
J. Amer. Chem. Soc. 1827, 78, (1956)
- (33) R. M. Milburn, *J. Amer. Chem. Soc.*, 537, 79, (1957)
- (34) R. C. Turner, K. E. Miles, *Canadian J. Chem.*, 1002, 35, (1957)
- (35) D. D. Perrin, *J. Chem. Soc.*, 1710, (1959)
- (36) D. H. Richards, K. W. Sykes, *J. Chem. Soc.*, 3626, (1960)
- (37) G. Biedermann, com. priv. citada en K. Schlyter, *Trasm. Roy. Inst. Technol. Stockholm*, nr195, (1962)
- (38) G. Popa, G. Luca, E. Iosif, *Z. phys. Chem. (Leipzig)*, 49, 222, (1963)
- (39) O. E. Zvyagintsev, S. B. Lyakhmanw, *Zhur. neorg. Khim.*, 1230, 13,
(1968)
- (40) R. J. Knight, R. N. Sylva, *J. inorg. nucl. Chem.*, 779, 37, (1975)
- (41) L. Ciavatta, M. Griwaldi, *J. inorg. nucl. Chem.*, 163, 37, (1975)

CAPITULO II

COMPLEJOS DEL Fe(II) CON EL ACIDO CARBOXIMETIL-N-ASPARTICO. CONSTANTES DE ESTABILIDAD.

Introducción.- Estudio conductimétrico.- Discusión.- Estudio potenciométrico.- Potenciometrias 1/1, 1/2, 1/4.- Conclusiones cualitativas.- Calculo de las constantes de estabilidad.- Método de Bjerrum.- Cálculo algebraico por zonas.- Cálculos en la potenciometría 15/1.- Discusión.-

CAPITULO II

COMPLEJOS DEL Fe(II) CON EL ACIDO CARBOXIMETIL-N-ASPARTICO. CONSTANTES DE ESTABILIDAD.

INTRODUCCION

Con objeto de tener una base para el cálculo de los protones asociados a los complejos de Fe(III) con el ácido carboximetil-N-aspartico (CMA ó CmAsp), así como también para el cálculo de las respectivas constantes de estabilidad por medio de la variación que experimentan los potenciales redox con el pH, se realiza el estudio tanto cualitativo como cuantitativo del sistema Fe(II)/CMA mediante los correspondientes estudios conductimétrico y potenciométrico.

Por otra parte, el estudio de este sistema no se encuentra descrito en la bibliografía, y mediante la realización del mismo se pretende contribuir a un mejor conocimiento de la influencia que, en la estabilidad de los complejos ferrosos, tiene la introducción de nuevos centros de coordinación y quelación constituidos por radicales carboximetil en moléculas del tipo ácido amino-carboxílico.

En este capítulo, y mediante la aplicación del método de la función de formación de Bjerrum, se calcula la constante de estabilidad del complejo neutro FeY^- en las potenciometrías en las que la relación molar ácido/metal toma los valores 1/1, 2/1 y 4/1. En la potenciometría 1/1 además se

calculan, en zonas restringidas, las constantes de estabilidad aproximadas de los complejos FeH_2Y^+ , FeHY , FeYOH^{-2} y FeY(OH)_2^{-2} , cuya formación se detecta en el estudio conductimétrico.

ESTUDIO CONDUCTIMETRICO

Parte experimental.-

La valoración conductimétrica de una mezcla en la relación molar 1/1 de Fe(II)/CMA con NaOH 0.1 M, manteniendo una atmósfera inerte de argon, no solo para prevenir la oxidación del Fe(II), sino también para evitar la posible carbonatación de las disoluciones cuando se alcanza el medio alcalino.

Las medidas de conductividad se realizaron mediante un conductímetro PYE nº 11700, provisto de oscilógrafo de rayos catódicos para equilibrar el puente en cada medida, con una célula constituida por dos placas de platino.

Simultáneamente, se midieron los pH aproximados mediante un pHmetro Radiometer, modelo 51, equipado con un electrodo combinado.

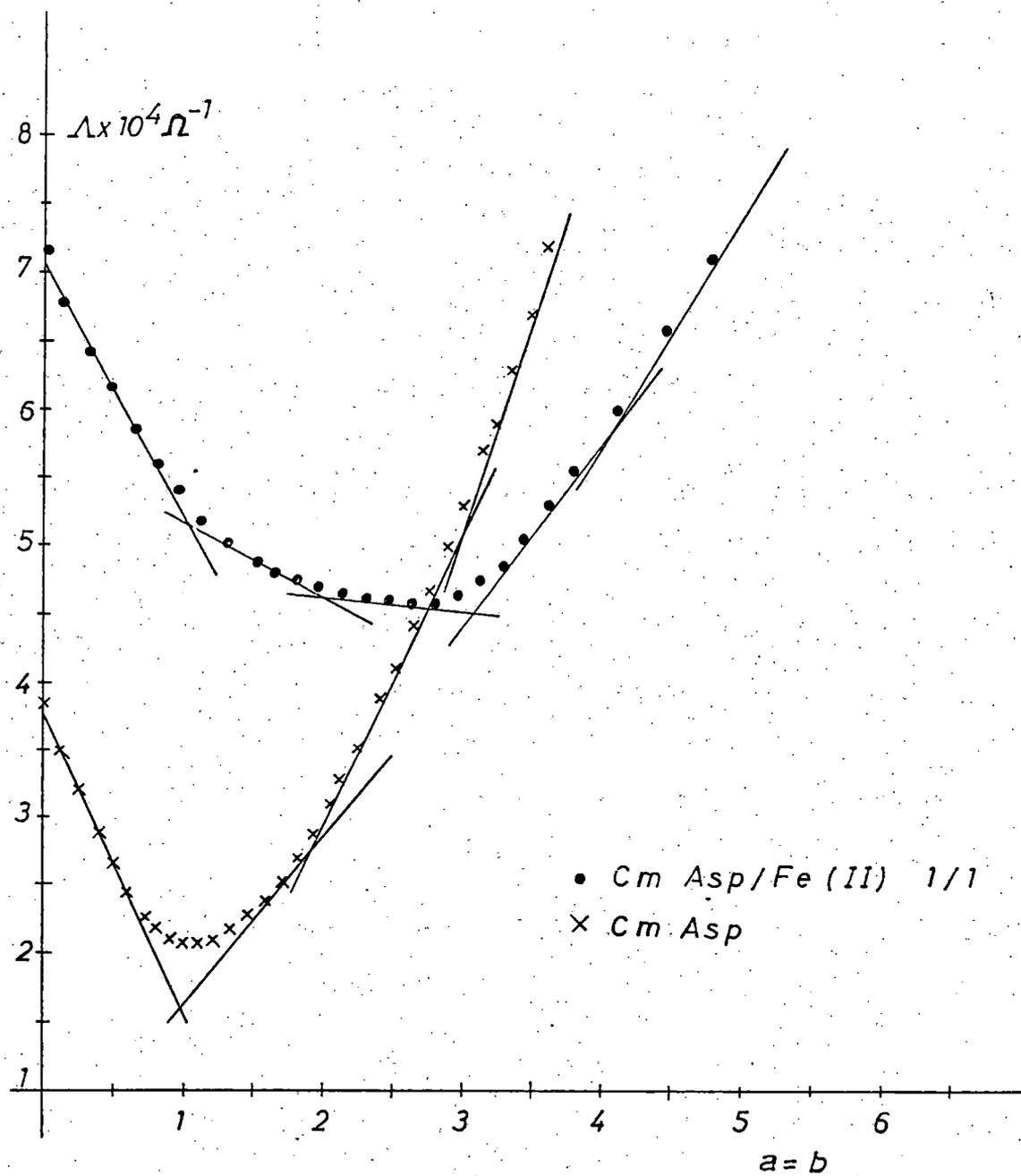
Resultados experimentales.-

Se mezclan 10.03 ml. de FeSO_4 0.0120 M con 10 ml. de CmAsp -- 0.0120 y se diluyen a 200 ml. con agua desionizada.

Los resultados se recogen en la Tabla II-1. y se representan en la figura II-1 conjuntamente con los de una conductimetría del CmAsp solo.

TABLA II-1

NaOH en ml.	$A \cdot 10^4 (\Omega^{-1})$	a=b	pH
0,00	7,15	0,000	3.09
0,20	6,79	0,166	
0,40	6,40	0,332	3,21
0,60	6,15	0,498	
0,80	5,85	0,664	3,33
1,00	5,60	0,830	
1,20	5,40	0,996	3,51
1,40	5,18	1,163	
1,60	5,00	1,329	3,77
1,85	4,86	1,537	
2,00	4,77	1,661	4,03
2,20	4,75	1,827	
2,40	4,70	1,993	4,42
2,60	4,65	2,159	
2,80	4,61	2,325	4,90
3,00	4,60	2,491	
3,20	4,56	2,657	5,61
3,40	4,57	2,823	
3,60	4,64	2,989	6,60
3,80	4,76	3,156	
4,00	4,85	3,322	7,51
4,20	5,06	3,488	
4,40	5,31	3,654	8,22
4,60	5,55	3,821	
5,00	6,00	4,153	9,29
5,40	6,60	4,485	
5,80	7,10	4,817	9,72



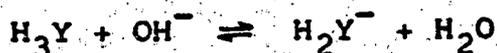
DISCUSION.-

De los resultados representados en la figura II-1, en la que se muestra la variación de la conductividad de una mezcla 1/1 de Fe (II) y CMA_{sp} frente a $a = \text{moles de NaOH/moles de CMA}_{sp}$ (o en este caso $b = a = \text{moles de NaOH/moles de Fe (II)}$) y la variación de la conductividad de una solución de CMA_{sp} frente a $a = \text{moles de NaOH/moles de CMA}_{sp}$ (estos últimos resultados tomados de (1) (Padrón, Tesis, La Laguna)) podemos hacer resaltar los siguientes hechos:

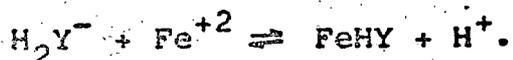
- 1.- La conductividad de la mezcla Fe (II)/ CMA_{sp} , a diferencia de la del CMA_{sp} sólo, desciende al aumentar el valor de a desde cero hasta 3, mostrando tres inflexiones, una en $a = 1, \text{pH} = 3.5$, otra en $a = 2, \text{pH} = 4.4$ y otra en $a = 3, \text{pH} = 6.60$. El ácido en esta zona muestra un descenso hasta $a = 1, \text{pH} = 3.5$, con inflexión, un aumento entre $a = 1$ y $a = 2$, con inflexión en $a = 2, \text{pH} = 7.9$ y un aumento más pronunciado entre $a = 2$ y $a = 3$, con inflexión en $a = 3, \text{pH} = 10.1$.
- 2.- Entre $a = 3$ y $a = 4$, la conductividad de la disolución de la mezcla Fe(II)/ CMA_{sp} aumenta, mostrando una nueva inflexión en $a = 4, \text{pH} = 9$. En esta zona el aumento de la conductividad de la curva del ácido corresponde a los iones OH^- en exceso.
- 3.- Entre $a = 4$ y $a = 5$, el aumento de la conductividad para la mezcla Fe(II)/ CMA_{sp} es menos pronunciado que el que corresponde a la simple adición de iones OH^- en exceso.
- 4.- El descenso en la conductividad así como el pH en la inflexión es similar para ambas curvas entre $a = 0$ y $a = 1$.

De estas observaciones se puede concluir lo siguiente:

- a) Entre $a = 0$ y $a = 1$ las curvas conductimétricas parecen indicar la débil o nula complejación del Fe(II). La reacción que se verificaría durante este intervalo sería fundamentalmente:

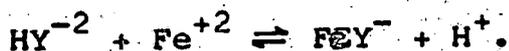


- b) Entre $a=1$ y $a=2$ se muestra claramente el desplazamiento de la segunda acidez del ácido

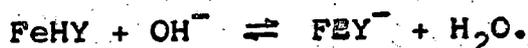


en conjunción con la valoración de ésta acidez por los OH^- añadidos.

- c) El comportamiento entre $a=2$ y $a=3$ se puede explicar mediante el desplazamiento de la tercera acidez:

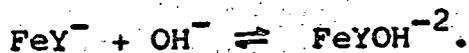


y también la valoración del complejo ácido:

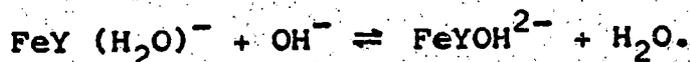


juntamente con la valoración de la acidez correspondiente al ácido no complejado.

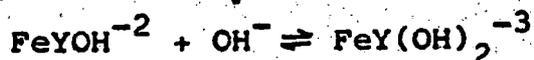
- d) Entre $a=3$ y $a=4$ comienza la hidrólisis del complejo neutro con formación del monohidróxido-complejo



o también:



- e) De la misma forma, entre $a=4$ y $a=5$ se formará el dihidróxido-complejo:



ESTUDIO POTENCIOMETRICO

Parte experimental.-

Las potenciometrias se realizaron en una celda con camisa de termostatación a la temperatura de $25 \pm 0.1^\circ C$, midiéndose los potenciales con una pareja de electrodos formada así:

Hg/Hg₂Cl₂, KCl sat// Fe⁺², CMAsp, KCl 0.1 M/Elec. vidrio.

Los electrodos eran de los modelos siguientes:

Calomel. : Radiometer K 401.

Vidrio: Radiometer G 202 B.

Las medidas se realizaron con un potenciómetro Radiometer PHM 4 d y las constantes de la celda se determinaron según (2) (Biedermann y Sillen: Arkiv. Kem. 5, 425 (1.953)), encontrándose que los potenciales de unión líquida, en el margen estudiado, eran despreciables.

Las valoraciones se llevaron a cabo con KOH Titrisol de la casa Merck cuyo título se comprobó previamente frente a ftalato ácido de potasio. Este reactivo se almacenó en una botella de polietileno en la que se formó una atmósfera de argón sobre la disolución para prevenir su carbonatación.

Cuando era necesario, se sacaba, mediante la admisión de argón en la parte superior, la cantidad necesaria para una valoración que se hacía pasar a una bureta con depósito.

Las disoluciones de sal ferrosa se prepararon mediante $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, pureza analítica, de la casa Merck, y se almacenaron en un recipiente con carbono paladiado. En este recipiente se instaló una placa filtrante sumergida en la disolución, la cual estaba conectada a una botella de hidrógeno.

Mediante una corriente de éste gas, se reducía el Fe(III) a Fe(II) con el auxilio del catalizador carbono paladiado. La concentración de Fe(II) se determinaba mediante titulación dicromométrica.

Una vez realizada la hidrogenación, se cambiaba la entrada del gas a la parte alta del recipiente impulsando la disolución ferrosa a través de la placa-filtrante hasta una bureta colocada sobre la celda de reacción.

Antes de añadir la disolución ferrosa a la celda, se había desalojado de ésta el aire, haciendo burbujear argón a través de la disolución del ligando. Así mismo, se tomaba una muestra de solución ferrosa en la que se comprobaba la ausencia de Fe(III) mediante KSCN.

Tanto el argón como el hidrógeno, aún tratándose de gases --- de 99.99% de pureza, eran pasados a través de soluciones alcalinas de pirogalol, con objeto de eliminar trazas de oxígeno, y presaturadores constituidos por soluciones 0.1 M en KCl.

El ácido CMAsp se caracterizó por su equivalente y su punto de fusión, previa obtención siguiendo el método de J.A.P.(1). Sus disoluciones, preparadas por pesada, eran valoradas potenciométricamente con KOH.

Durante todas las valoraciones se mantuvo una atmósfera inerte dentro de la celda de reacción burbujeando argón. Al mismo tiempo, mediante un agitador magnético se homogeneizaba la mezcla después de cada adición de álcali.

La fuerza iónica se reguló para que fuera 0.1 M empleando en KCl como electrolito de fondo.

POTENCIOMETRIA 1/1.

Condiciones experimentales.-

Constantes de los electrodos:

$$\bar{E}_A^0 = 381.6 \text{ mV} \quad \bar{E}_B^0 = -433.5 \text{ mV.}$$

Producto iónico del agua:

$$pK_w = -\log K_w = 13.778.$$

Fuerza iónica: 0.1 M en KCl

Volumen inicial: 143,26 ml.

Molaridad de KOH: 0.0996

Milimoles de metal: 0.148

Milimoles de CMAsp: 0.135

Temperatura: $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C.}$

Resultados experimentales.-

Se recogen en la tabla II-2, y se representan en la figura II-2 $-\log [H^+]$ frente a $a = \text{moles de base/moles de CmAsp}$, y en la figura II-3 los mismos $-\log [H^+]$ frente a $b = \text{moles de base/moles de metal}$. Conjuntamente se representa la potenciometria del CmAsp, con fines comparativos.

TABLA II-2

V_{KOH} en ml.	E en mV	$-\log [H^+]$	a	b
0,00	194,0	3,171	0.000	0.000
0,10	192,8	3,191	0.074	0.067
0,20	191,0	3,222	0,147	0,134
0,30	189,9	3,240	0,221	0,201
0,40	188,0	3,272	0,294	0,268
0,50	186,1	3,304	0,368	0,335
0,60	184,6	3,330	0,442	0,402
0,70	182,6	3,364	0,515	0,469
0,80	180,6	3,398	0,589	0,536
0,90	179,0	3,425	0,663	0,603
1,00	176,6	3,465	0,736	0,670
1,10	173,9	3,511	0,810	0,737
1,20	172,2	3,540	0,883	0,804
1,30	169,4	3,587	0,957	0,871
1,40	166,4	3,638	1,030	0,938
1,50	163,4	3,688	1,104	1,005
1,60	161,0	3,729	1,178	1,072
1,70	157,7	3,785	1,251	1,139
1,80	154,4	3,840	1,325	1,206
1,90	151,7	3,886	1,399	1,273
2,00	147,6	3,955	1,472	1,340
2,10	143,2	4,030	1,546	1,407
2,20	139,0	4,101	1,620	1,474
2,30	135,3	4,163	1,693	1,542
2,40	129,9	4,254	1,767	1,609
2,50	125,9	4,322	1,840	1,676
2,60	120,1	4,420	1,914	1,743
2,70	113,9	4,525	1,988	1,807

V_{KOH} en ml.	E en mV.	$-\log [H^+]$	a	b
2,80	109,0	4,608	2,061	1,877
2,90	101,1	4,741	2,135	1,944
3,00	93,8	4,865	2,208	2,011
3,10	88,0	4,963	2,282	2,078
3,20	78,9	5,117	2,356	2,145
3,30	70,7	5,255	2,429	2,212
3,40	61,0	5,419	2,503	2,279
3,50	54,0	5,538	2,576	2,346
3,60	41,6	5,747	2,650	2,413
3,70	28,7	5,965	2,724	2,480
3,80	18,0	6,146	2,797	2,547
3,90	-0,8	6,464	2,871	2,614
4,00	-18,8	6,768	2,944	2,681
4,10	-47,2	7,248	3,018	2,748
4,20	-88,9	7,953	3,092	2,815
4,40	-165,2	9,243	3,239	2,949
4,50	-184,1	9,562	3,313	3,016
4,60	-193,8	9,726	3,386	3,083
4,70	-204,3	9,904	3,460	3,150
4,80	-210,7	10,011	3,533	3,217
4,90	-216,0	10,101	3,607	3,284
5,00	-219,8	10,166	3,689	3,365

POTENCIOMETRIA 1/2.

Condiciones experimentales.-

Constantes de los electrodos:

$$\bar{E}_A^0 = 381.6 \text{ mV} \quad \bar{E}_B^0 = -433,5$$

Producto iónico del agua:

$$pK_w = -\log K_w = 13.778.$$

Fuerza iónica: 0.1 M en KCl.

Volumen inicial: 153,66 ml.

Molaridad de KOH: 0.0996

Milimoles de metal: 0,0750

Milimoles de $\text{C}_2\text{H}_3\text{As}$: 0,153

Temperatura: $25,0 \pm 0,12$ C.

Resultados experimentales.-

Se recogen en la tabla II-3 y se representan en los figuras - II-2 y II-3.

TABLA II-3

V_{KOH} en ml.	E en mV	a	b	$-\log [\text{H}^+]$
0,00	196,3	0,000	0,000	3,132
0,20	194,2	0,130	0,266	3,168
0,40	191,3	0,261	0,531	3,217
0,60	188,6	0,391	0,796	3,262
0,80	185,7	0,521	1,062	3,311
1,00	183,3	0,651	1,327	3,352
1,20	178,4	0,782	1,593	3,435
1,40	174,0	0,912	1,858	3,509
1,60	168,2	1,042	2,124	3,607
1,80	162,7	1,172	2,389	3,700
2,00	156,8	1,303	2,655	3,800
2,20	150,0	1,433	2,920	3,915
2,40	142,2	1,563	3,186	4,047
2,60	133,4	1,694	3,451	4,195
2,80	123,3	1,824	3,717	4,366
3,00	108,3	1,954	3,982	4,620
3,20	93,1	2,084	4,248	4,877
3,40	73,9	2,215	4,513	5,201
3,60	50,1	2,345	4,779	5,603
3,80	2,2	2,475	5,044	6,413
4,00	-90,3	2,606	5,310	7,977
4,20	-136,8	2,736	5,575	8,763
4,40	-161,1	2,866	5,841	9,173
4,60	-177,4	2,996	6,106	9,449
4,80	-192,7	3,127	6,372	9,708
5,00	-203,0	3,257	6,637	9,882

V_{KOH} en ml.	E en mV	a	b	$-\log [H^+]$
5,20	-212,5	3,387	6,903	10,042
5,40	-220,0	3,518	7,168	10,169
5,60	-225,8	3,648	7,434	10,267

POTENCIOMETRIA 1/4

Condiciones experimentales.-

Constantes de los electrodos:

$$\overline{E}_A^0 = 381,6 \text{ mV} \quad \overline{E}_B^0 = -433,5 \text{ mV.}$$

Producto iónico del agua:

$$pK_w = -\log K_w = 13,778$$

Fuerza iónica: 0,1 M en KCl.

Volumen inicial: 150,86

Molaridad de KOH: 0,0996

Milimoles de metal: 0,0382

Milimoles de CM Asp: 0,152

Temperatura: 25,0 \pm 0,10 C.

Resultados experimentales.-

Se recogen en la tabla II-4 y se representan en las figuras - II-2 y II-3.

.../..

TABLA II-4

V_{KOH} en ml.	E en mV	a	b	$-\log [\text{H}^+]$
0,00	191,5	0,000	0,000	3,213
0,20	189,5	0,131	0,522	3,247
0,40	186,6	0,261	1,044	3,296
0,60	183,3	0,392	1,566	3,352
0,80	180,2	0,523	2,088	3,404
1,00	175,9	0,653	2,611	3,477
1,20	171,6	0,784	3,133	3,550
1,40	167,2	0,915	3,655	3,624
1,60	161,2	1,045	4,177	3,725
1,80	155,8	1,176	4,699	3,817
2,00	148,6	1,307	5,221	3,938
2,20	141,3	1,437	5,744	4,062
2,40	133,5	1,568	6,266	4,194
2,60	122,7	1,699	6,788	4,376
2,80	109,1	1,829	7,310	4,606
3,00	91,3	1,960	7,832	4,907
3,20	61,3	2,091	8,354	5,414
3,40	3,5	2,221	8,876	6,391
3,60	-122,0	2,352	9,399	8,512
3,80	-150,7	2,483	9,921	8,998
4,00	-169,8	2,613	10,442	9,320
4,20	-184,2	2,744	10,965	9,564
4,40	-194,7	2,875	11,487	9,741
4,60	-205,2	3,005	12,009	9,919
4,80	-214,6	3,136	12,531	10,077
5,00	-222,9	3,267	13,053	10,218
5,20	-230,3	3,397	13,575	10,343
5,40	-236,9	3,528	14,098	10,454
5,60	-242,0	3,659	14,620	10,541
5,80	-247,1	3,789	15,142	10,627

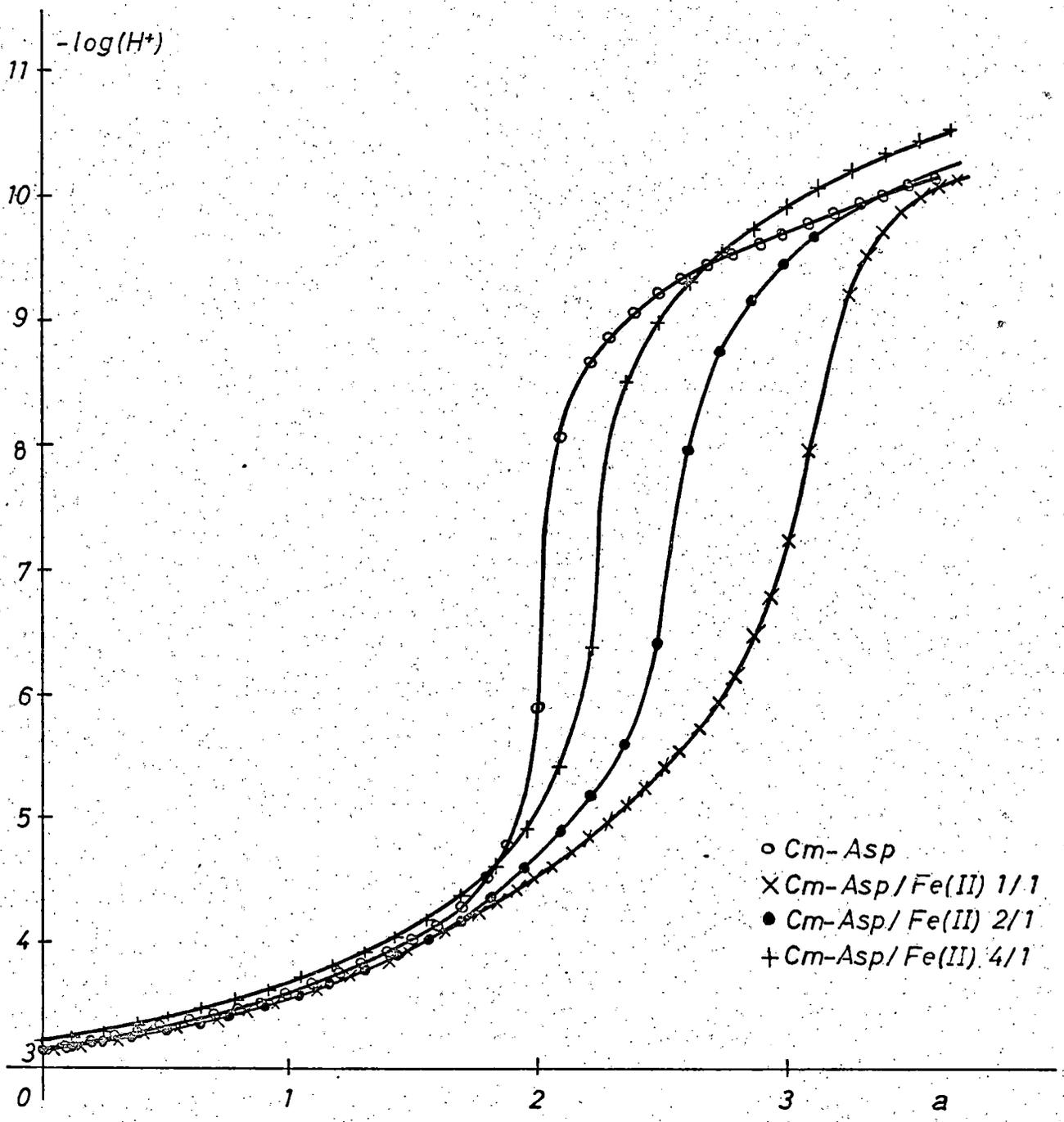


FIGURA II-2

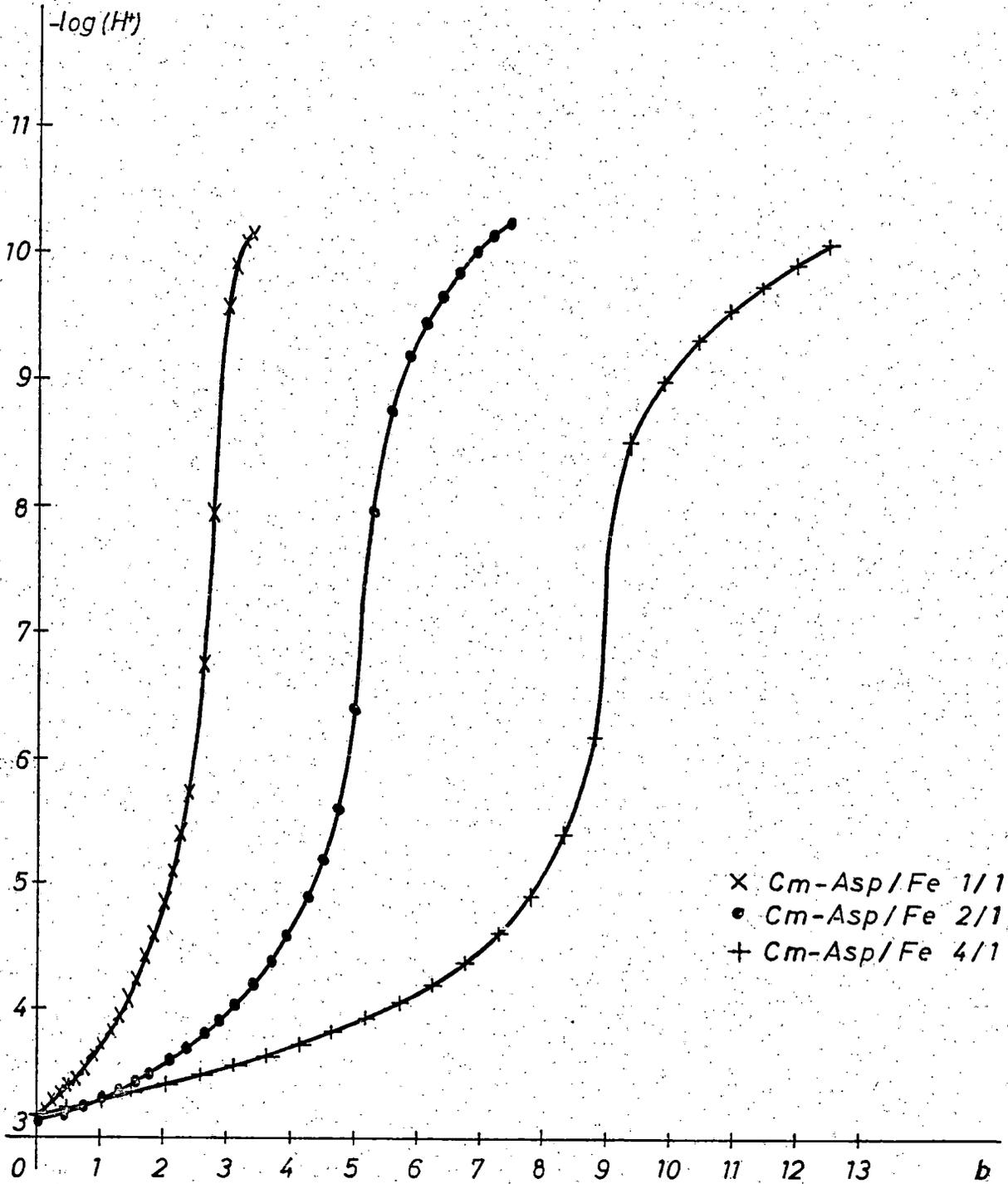


FIGURA II-3

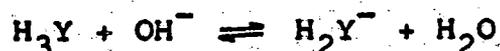
CONCLUSIONES CUALITATIVAS

Como se ha indicado el ácido carboximetil-N-aspartico es un ácido tribásico que posee dos acideces fuertes y una débil. - Esta última estará localizada sobre el átomo de nitrógeno y - por consiguiente habrá de ser desplazada por el catión metálico si éste ha de ligarse con el nitrógeno del ácido. Ello ha de ponerse de manifiesto en la posición del salto potenciométrico en la curva 1/1 y en las curvas con exceso de ácido.

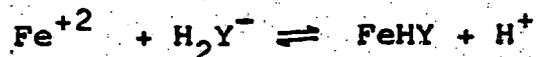
Además, la comparación de las curvas en presencia de metal -- con la curva del ácido permite dilucidar la existencia de complejación en las diversas zonas de pH así como la posible --- existencia de hidroxocomplejos.

De acuerdo con estas premisas se puede afirmar, refiriéndose a la Figura II-2.

- 1.- Entre $a = 0$ y $a = 1$, $\text{pH} \approx 3.1$ hasta $\text{pH} \approx 3.6$, no parece haber complejación o bien si la hay es muy débil, puesto que las curvas en presencia de metal, prácticamente coinciden con las del ácido. La reacción que transcurre es:

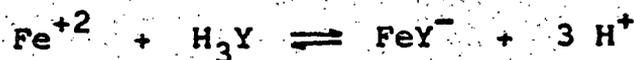


- 2.- Entre $a = 1$ y $a = 2$, $\text{pH} \approx 3.6$ hasta $\text{pH} \approx 4.75$, se observa un desplazamiento en las tres curvas 1/1, 2/1 y 4/1 respecto a la curva del ácido. Esto significará que la segunda acidez del ácido es exaltada por la presencia del Fe^{+2}

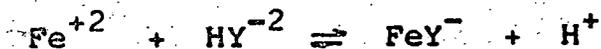


- 3.- Entre $a = 2$ y $a = 3$, $\text{pH} \approx 4.5$ hasta $\text{pH} \approx 7.25$, para la curva 1/1, $\text{pH} \approx 4.7$ hasta $\text{pH} \approx 9.5$ para la curva 2/1 y $\text{pH} \approx 5.0$ hasta $\text{pH} \approx 10.0$ para la curva 4/1, comienza y tienen lugar respectivamente los saltos potenciométricos cuya posición cabe interpretar de la siguiente forma:

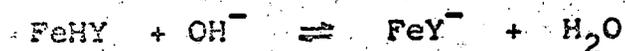
- 3.1. Curva 1/1: El salto se manifiesta en $a = 3$; esto se interpreta mediante el siguiente equilibrio global:



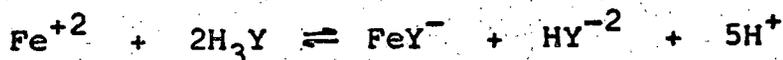
El desplazamiento de la curva respecto a la del ácido en este intervalo queda explicado como una exaltación de la tercera acidez del ácido.



y también como una valoración del complejo ácido:



3.2. Curva 2/1: El salto tiene lugar para $a = 2,5$ lo que significa que ha de tenerse en cuenta el siguiente equilibrio global:



que descarta la formación de un complejo en la relación 2/1, de ácido a metal, con intervención de los dos nitrógenos pues de ser así



debería haber ocurrido el salto en $a = 3$.

El desplazamiento respecto al ácido puede también explicarse como en la curva 1/1

3.3. Curva 4/1: El salto tiene lugar para $a = 2,25$ lo que está de acuerdo con el siguiente equilibrio global:

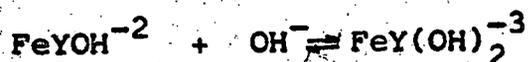
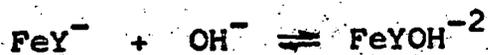


y descarta también la posible formación de un complejo 2/1 ya que en ese caso se tendría:



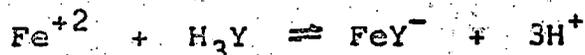
correspondiéndole un salto en $a = 2,5$

4.- Para valores de $a > 3$ y valores de $\text{pH} > 9$ la no precipitación del $\text{Fe}(\text{OH})_2$ y los desplazamientos observados respecto a la curva del ácido, y a una curva normal de neutralización de ácido fuerte con base fuerte muestra la formación de hidroxocomplejos:



Pasando a comentar ahora la Figura II-3 en la que las curvas han sido representadas frente a $b = \text{moles de álcali/moles de metal}$ se puede afirmar:

- 1.- Curva 1/1: Salto en $b \approx 3$. El ligero adelantamiento de este salto se debe a que $r = \text{moles de metal/moles de ácido}$ es ligeramente superior a 1. Equilibrio global hasta $b = 3$:



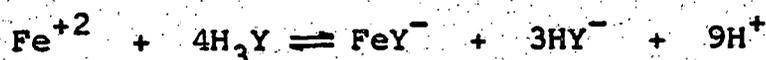
La no existencia de ningún salto posterior a $b = 3$ en esta curva indica que las acideces de las moléculas de agua coordinadas, que darían lugar a los hidroxocomplejos, son muy débiles.

- 2.- Curva 2/1: Salto en $b = 5$. Esto puede interpretarse en función del siguiente equilibrio global:



descartándose la formación de un complejo 2/1 ya que entonces el salto ocurriría en $b = 6$.

- 3.- Curva 4/1: Salto en $b = 9$. Esto significa que se verifica el equilibrio global:



indicando que no se forman complejos en la relación 2/1, ya que entonces el salto ocurriría en $b = 10$.

En resumen, se puede afirmar de acuerdo con todo lo anterior, y con el estudio conductimétrico, lo siguiente:

- No hay formación apreciable de complejos en relaciones superiores a la 1/1.
- En la zona de pH bajo predominan dos partículas la FeHY , poco importante y la FeY^- , complejo principal.
- En la región alcalina, la conductometría muestra más claramente que las potenciometrías la presencia de los hidroxocomplejos FeYOH^{-2} y FeY(OH)_2^{-3} . La ausencia de inflexiones en las potenciometrías indicarían que estas constantes de disociación de las moléculas de agua coordinadas que originarían estos complejos, son muy débiles.

CALCULO DE LAS CONSTANTES DE ESTABILIDAD

Se ha aplicado el método de Bjerrum en las potenciometría 1/1, 2/1, y 4/1 para calcular la constante de estabilidad del complejo neutro FeY^- a partir de los valores de la función de formación.

En la potenciometría 1/1 también se han calculado, en zonas restringidas, las constantes de estabilidad aproximadas de las especies FeH_2Y^+ , FeHY , FeY^- , FeYOH^{-2} y FeY(OH)_2^{-2} en la hipótesis de que en dichas zonas únicamente existe una de las especies. Como se verá en el capítulo III, estos valores son consistentes, y en algún caso se confirman, en los cálculos realizados cuando se traten las medidas redox en el capítulo siguiente.

Por otro lado, se realizó una potenciometría en exceso de metal, relación metal/ácido = 15/1, con objeto de poder introducir alguna simplificación en las ecuaciones, y de esta forma poder obtener valores de las constantes de estabilidad de especies ácidas o neutras que pudieran compararse con los obtenidos en la potenciometría 1/1. Este método condujo a la determinación simultánea de las constantes de los complejos FeHY y FeY^- .

En aquellas zonas de pH en las que la contribución a las ecuaciones de balance de las especies hidrolíticas del Fe^{+2} era apreciable, se tuvo en cuenta el valor determinado en las mismas condiciones experimentales ya reseñado en el capítulo I.

CALCULO POR EL METODO DE BJERRUM

TEORIA

Despreciando la contribución de la hidrólisis del Fe^{+2} y teniendo en cuenta que los cálculos se realizan en la zona ácida, los correspondientes balances de metal, ácido e iones hidrógeno se expresaran de la siguiente forma:

$$T_M = [\text{Fe}^{+2}] + \sum_i [\text{FeY}_i] \quad (\text{II-1})$$

$$T_Y = \sum_j [\text{H}_j\text{Y}] + \sum_i i [\text{FeY}_i] \quad (\text{II-2})$$

$$T_H = (3-a)T_Y = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] + \sum_j j [\text{H}_j\text{Y}] \quad (\text{II-3})$$

La función de formación viene definida por la expresión:

$$\bar{n} = \frac{\sum_i i [\text{FeY}_i]}{T_M} \quad (\text{II-4})$$

Teniendo en cuenta las ecuaciones (II-2), (II-3) y (II-4):

$$\bar{n} = (T_Y - \sum_j [\text{H}_j\text{Y}]) / T_M$$

$$Y^{-3} = \frac{(3-a)T_Y + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]}{4\beta_4^H [\text{H}^+]^4 + 3\beta_3^H [\text{H}^+]^3 + 2\beta_2^H [\text{H}^+]^2 + \beta_1^H [\text{H}^+]}$$

$$\bar{n} = \frac{T_Y}{T_M} - \rho_H \frac{(3-a)T_Y + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]}{T_M} \quad (\text{II-5})$$

viniendo dada ρ_H por la siguiente expresión:

$$\alpha_H = \frac{\beta_4^H [H^+]^4 + \beta_3^H [H^+]^3 + \beta_2^H [H^+]^2 + \beta_1^H [H^+] + 1}{4\beta_4^H [H^+]^4 + 3\beta_3^H [H^+]^3 + 2\beta_2^H [H^+]^2 + \beta_1^H [H^+]}$$

Si sólo existe el complejo 1/1, es válida la siguiente expresión:

$$\beta_0^{II} = \frac{\bar{n}}{1-\bar{n}} \cdot \frac{1}{[Y^{-3}]}$$

siendo

$$\beta_0^{II} = \frac{[FeY^-]}{[Fe^{+2}][Y^{-3}]}$$

o bien tomando logaritmos:

$$\log \frac{\bar{n}}{1-\bar{n}} = -\log \frac{1}{[Y^{-3}]} + \log \beta_0^{II} \quad (II-6)$$

Mediante esta ecuación, representando $\log(\bar{n}/(1-\bar{n}))$ frente a $-\log[Y^{-3}]$, se podrá obtener un valor medio de $\log \beta_0^{II}$ a partir de la abscisa en el origen. La mayor proximidad de la pendiente al valor -1, indicará la mejor correlación de los datos experimentales con este modelo.

RESULTADOS

POTENCIOMETRIA 1/1

Se recogen los resultados obtenidos para esta potenciometría, en la Tabla II-5. La función de formación no alcanza

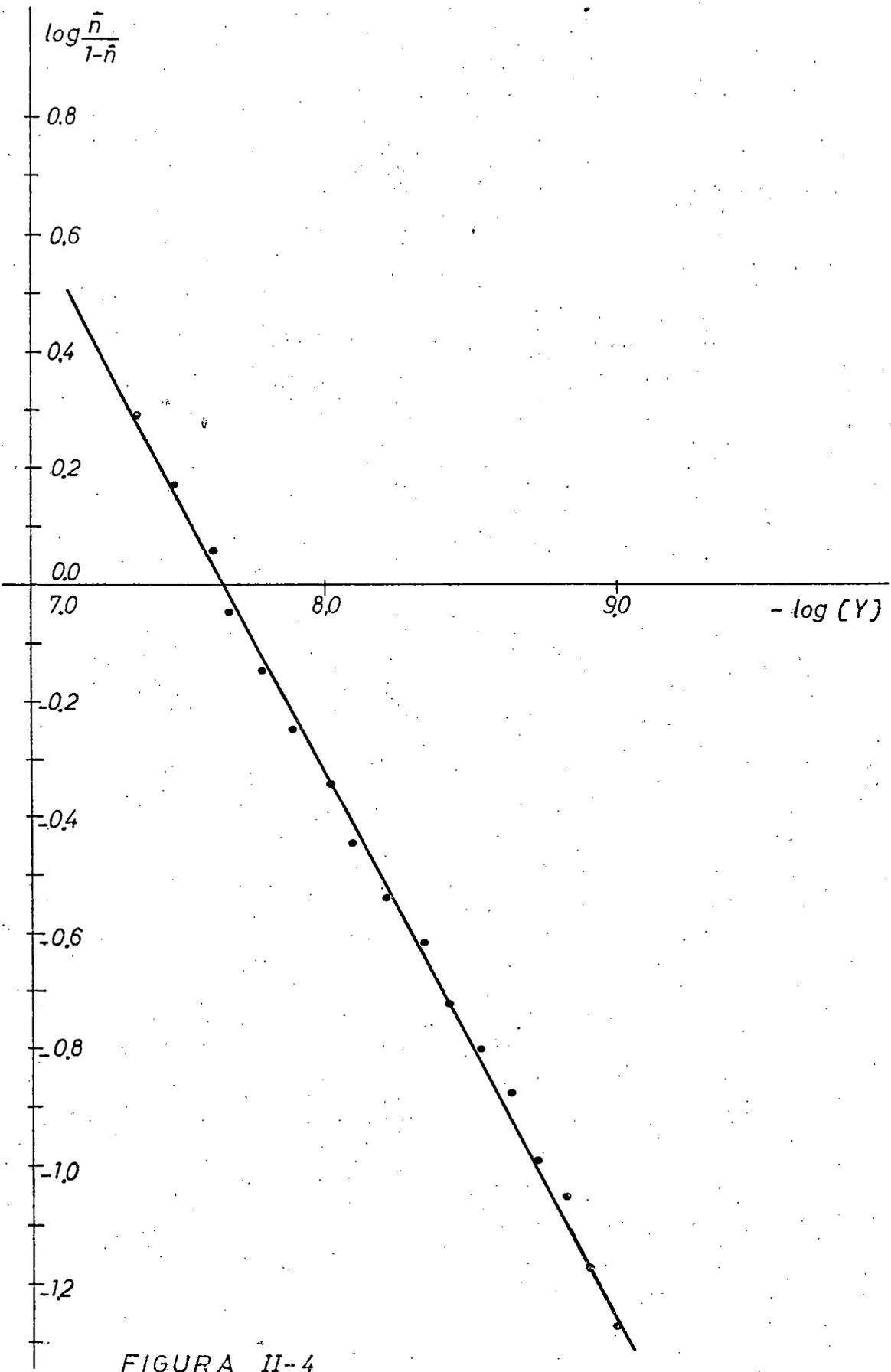


FIGURA II-4

valores superiores a 1 en la zona ácida, como era de prever. En los primeros valores experimentales, los valores de \bar{n} son negativos, lo que indica que en aquellas zonas de pH no existe el complejo neutro.

TABLA II-5

<u>v_{KOH}</u>	<u>-log [H⁺]</u>	<u>-log [Y⁻³]</u>	<u>\bar{n}</u>	<u>log($\bar{n}/(1-\bar{n})$)</u>
2.10	4.030	8.997	0.0507	-1.272
2.20	4.101	8.903	0.0623	-1.177
2.30	4.163	8.827	0.0815	-1.052
2.40	4.254	8.712	0.0920	-0.9941
2.50	4.322	8.638	0.1170	-0.8774
2.60	4.420	8.526	0.1357	-0.8039
2.70	4.525	8.413	0.1589	-0.7236
2.80	4.608	8.337	0.1943	-0.6177
2.90	4.741	8.204	0.2243	-0.5388
3.00	4.865	8.094	0.2642	-0.4447
3.10	4.963	8.022	0.3133	-0.3407
3.20	5.117	7.895	0.3625	-0.2470
3.30	5.255	7.796	0.4163	-0.1467
3.40	5.419	7.680	0.4740	-0.0454
3.50	5.538	7.628	0.5358	0.0023
3.60	5.747	7.491	0.5978	0.1921
3.70	5.965	7.371	0.6620	0.2919
3.80	6.146	7.322	0.7276	0.4266

V_{KOH}	$-\log [H^+]$	$-\log [Y^{-3}]$	\bar{n}	$\log (\bar{n}/(1-\bar{n}))$
3.90	6.464	7.198	0.7935	0.5846
4.00	6.768	7.259	0.8601	0.7886

Los resultados se representan en la figura II-4. En abscisas se representa $-\log [Y^{-3}]$ y en ordenadas $\log (\bar{n}/(1-\bar{n}))$. Se obtiene, por medio de una correlación por mínimos cuadrados, una abscisa en el origen de $\log \beta_0^{\text{II}} = 7.655$ y una pendiente de -0.936 .

POTENCIOMETRIA 2/1

Los resultados se recogen en la tabla II-6. La función de formación tampoco alcanza valores superiores a 1 en la zona ácida, confirmándose la no formación de complejo en la relación 2/1 de ácido/metal. Así mismo, los primeros valores son negativos, al igual que ocurre en la potenciometria 1/1, aunque éstos, al igual que en el caso anterior, no han sido recogidos en la tabla. En este caso, se dispone de un número inferior de valores para el cálculo de la constante de estabilidad.

En la figura II-5, se representa $-\log [Y^{-3}]$ frente a los valores de $\log (\bar{n}/(1-\bar{n}))$. Se obtiene una abscisa en el origen de $\log \beta_0^{\text{II}} = 7.764$ y una pendiente de -1.064 , por correlación de mínimos cuadrados.

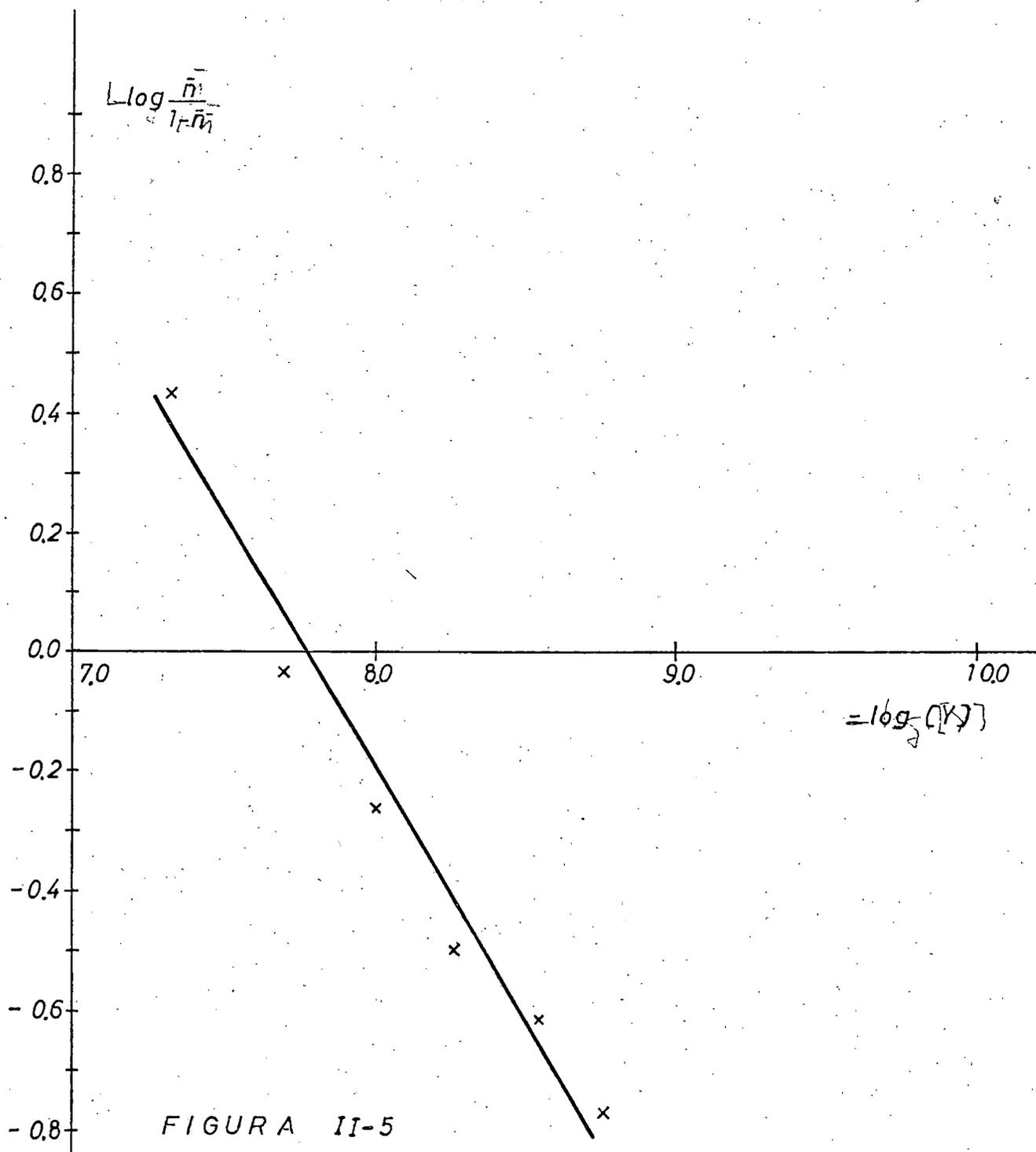


FIGURA II-5

TABLA II-6

v_{KOH}	$-\log [\text{H}^+]$	$-\log [\text{Y}^{-3}]$	\bar{n}	$\log (\bar{n}/(1-\bar{n}))$
2.60	4.195	8.753	0.1454	-0.7691
2.80	4.366	8.544	0.1946	-0.6166
3.00	4.620	8.251	0.2375	-0.5065
3.20	4.877	7.992	0.3549	-0.2594
3.40	5.201	7.692	0.5201	0.0349
3.60	5.603	7.343	0.7325	0.4374

POTENCIOMETRIA 4/1

Para esta potenciometría, las ecuaciones anteriormente planteadas conducen a los resultados expresados en la tabla II-7

TABLA II-7

v_{KOH}	$-\log [\text{H}^+]$	$-\log [\text{Y}^{-3}]$	\bar{n}	$\log (\bar{n}/(1-\bar{n}))$
2.80	4.606	8.211	0.0496	-1.282
3.00	4.907	7.893	0.2164	-0.5587
3.20	5.414	7.391	0.4776	-0.0390
3.40	6.391	6.458	0.8940	0.9258

Los resultados se representan en la figura II-6.

También ha de notarse que en este caso se obtienen valores negativos de la función de formación, a bajos valores

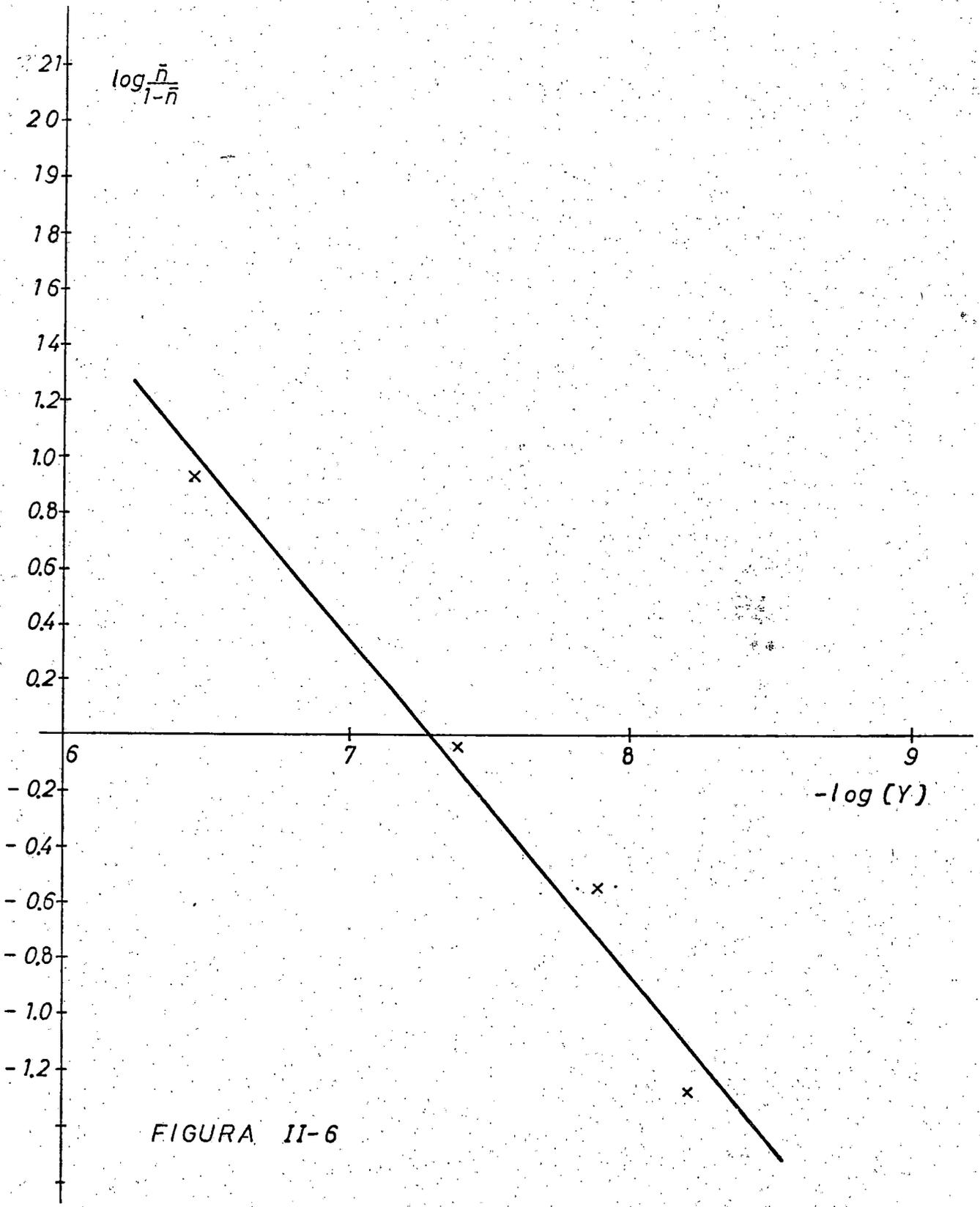


FIGURA II-6

de pH y que en la región ácida \bar{n} no toma valores superiores a 1 .

La abscisa en el origen toma en este caso el valor de $\log \beta_0^{\text{II}} = 7.289$ y la pendiente -1.197 .

RESUMEN

<u>Potenciometria</u>	<u>$\log \beta_0^{\text{II}}$</u>	<u>pendiente</u>
1/1	7.655	-0.936
2/1	7.764	-1.064
4/1	7.289	-1.197

Se puede observar perfectamente la concordancia de valores obtenidos para $\log \beta_0^{\text{II}}$, así como también la proximidad al valor teórico -1 de las pendientes. Como valor más seguro, se ha elegido el que corresponde a la potenciometría 1/1, por disponer en ese caso de un mayor número de valores experimentales para correlacionarlos, como puede constatarse en la figura II-4 .

CALCULO ALGEBRAICO POR ZONAS

TEORIA

Teniendo en cuenta las conclusiones cualitativas obtenidas de la interpretación de los estudios conductimétrico y potenciométrico, se pueden realizar cálculos simplificados si se restringe la zona de pH a la que se le aplica el modelo más simple de suponer en ella la existencia de un sólo tipo de complejo.

Las ecuaciones a considerar son:

$$T_M = [Fe^{+2}] + \beta_H^{II} [Fe^{+2}][H^+]^{-1} + \sum_i \beta_{lii}^{II} [Fe^{+2}][H^+]^i [Y^{-3}] \quad (II-7)$$

$$T_Y = [Y^{-3}] + \sum_j \beta_j^H [Y^{-3}][H^+]^j + \sum_i \beta_{lii}^{II} [Fe^{+2}][H^+]^i [Y^{-3}] \quad (II-8)$$

$$T_H = [H^+] - [OH^-] - \beta_H^{II} [Fe^{+2}][H^+]^{-1} + \sum_j j \beta_j^H [Y^{-3}][H^+]^j + \sum_i i \beta_{lii}^{II} [Fe^{+2}][H^+]^i [Y^{-3}] \quad (II-9)$$

donde

$$\beta_{lii}^{II} = \frac{[FeH_i Y^{i-1}]}{[Fe^{+2}][H^+]^i [Y^{-3}]} \quad (II-10)$$

$$T_H = 3 T_Y - [K^+] = (3 - a) T_Y \quad (II-11)$$

$$K_w = [H^+] [OH^-] \quad (II-12)$$

$$\beta_H^{II} = \frac{[FeOH^+][H^+]}{[Fe^{+2}]} \quad (II-13)$$

$$\beta_j^H = \frac{[H_i Y^{j-3}]}{[H^+]^j [Y^{-3}]} \quad (\text{II-14})$$

entendiendo que $[FeH_i Y^{i-1}] \equiv [Fe(OH)_{-i} Y^{i-1}]$ cuando $i < 0$.

Estos valores que se calculan mediante las simplificaciones mencionadas, han de ser sólo aproximados, y sería deseable someterlos a un refinamiento mediante un programa de cálculo con computador. No obstante, como se verá en el capítulo siguiente, algunos de ellos son consistentes con los resultados y cálculos realizados a partir de las medidas redox.

COMPLEJO DIACIDO $FeH_2 Y^+$

Las ecuaciones de balance toman la forma:

$$T_M = [Fe^{+2}] + \beta_{121}^{II} [Fe^{+2}] [H^+]^2 [Y^{-3}] \quad (\text{II-15})$$

$$T_Y = [Y^{-3}] + \sum_j \beta_j^H [H^+]^j [Y^{-3}] + \beta_{121}^{II} [Fe^{+2}] [H^+]^2 [Y^{-3}] \quad (\text{II-16})$$

$$T_H = [H^+] + \sum_j j \beta_j^H [H^+]^j [Y^{-3}] + 2 \beta_{121}^{II} [Fe^{+2}] [H^+]^2 [Y^{-3}] \quad (\text{II-17})$$

habiéndose despreciado la contribución de la hidrólisis del Fe^{+2} y la concentración de OH^- . Estas ecuaciones se aplican en la potenciometría 1/1, para valores de pH comprendidos entre 3.39 y 3.69, lo que corresponde a valores de α comprendidos entre 0.59 y 1.10.

TABLA II-8

<u>a.</u>	<u>$-\log [H^+]$</u>	<u>$[Y^{-3}] \times 10^{11}$</u>	<u>$[Fe^{+2}] \times 10^4$</u>	<u>$\beta_{121}^{II} \times 10^{16}$</u>
0.589	3.398	1.26	2.14	190
0.662	3.425	4.40	4.71	19.0
0.736	3.466	7.60	6.43	6.70
0.810	3.511	10.5	7.20	<u>4.28</u>
0.883	3.540	14.7	9.26	<u>1.31</u>
0.957	3.587	18.8	9.22	<u>0.884</u>
1.030	3.638	21.0	8.48	<u>1.87</u>
1.104	3.688	30.4	9.93	0.248

Como puede observarse en la tabla II-8, los valores de β_{121}^{II} varían como consecuencia de que el modelo no se ajusta perfectamente a los valores experimentales. No obstante, permite obtener un valor medio, utilizando los valores subrayados para ello:

$$\beta_{121}^{II} = 2.09 \times 10^{16}$$

Relacionando el valor de esta constante con la de estabilidad del complejo FeH_2Y^+ :

$$K_{FeH_2Y}^{II} = \frac{[FeH_2Y^+]}{[Fe^{+2}][H_2Y^-]} = \frac{[FeH_2Y^+]}{[Fe^{+2}][H^+]^2[Y^{-3}]\beta_2^H} = \frac{\beta_{121}^{II}}{\beta_2^H}$$

con lo que se obtiene:

$$K_{\text{FeH}_2\text{Y}}^{\text{II}} = 5.06 \times 10^2 \quad \log K_{\text{FeH}_2\text{Y}}^{\text{II}} = 2.704$$

COMPLEJO MONOACIDO FeHY

Despreciando la hidrólisis del Fe^{+2} y la concentración de OH^- , las ecuaciones de balance tomarán la forma:

$$T_{\text{M}} = [\text{Fe}^{+2}] + \beta_{111}^{\text{II}} [\text{Fe}^{+2}][\text{H}^+][\text{Y}^{-3}] \quad (\text{II-18})$$

$$T_{\text{Y}} = [\text{Y}^{-3}] + \sum_j \beta_j^{\text{H}} [\text{H}^+]^j [\text{Y}^{-3}] + \beta_{111}^{\text{II}} [\text{Fe}^{+2}][\text{H}^+][\text{Y}^{-3}] \quad (\text{II-19})$$

$$T_{\text{H}} = [\text{H}^+] + \sum_j j \beta_j^{\text{H}} [\text{H}^+]^j [\text{Y}^{-3}] + \beta_{111}^{\text{II}} [\text{Fe}^{+2}][\text{H}^+][\text{Y}^{-3}] \quad (\text{II-20})$$

El cálculo se ha realizado para valores de pH comprendidos entre 3.73 y 4.32, que corresponden a valores de α comprendidos entre 1.28 y 1.84.

TABLA II-9

<u>a.</u>	<u>$-\log [\text{H}^+]$</u>	<u>$[\text{Y}^{-3}] \times 10^{10}$</u>	<u>$[\text{Fe}^{+2}] \times 10^4$</u>	<u>$\beta_{111}^{\text{II}} \times 10^{-12}$</u>
1.118	3.729	3.59	10.0	0.310
1.251	3.785	4.32	9.48	0.558
1.325	3.840	5.15	9.59	<u>0.884</u>
1.399	3.886	5.68	9.04	<u>1.75</u>
1.472	3.955	7.01	8.82	<u>2.04</u>
1.546	4.030	8.62	8.48	<u>2.53</u>
1.620	4.101	10.0	7.91	<u>3.62</u>
1.693	4.163	10.6	7.00	<u>6.23</u>

a	$-\log [H^+]$	$[Y^{-3}] \times 10^{10}$	$[Fe^{+2}] \times 10^4$	$\beta_{111}^{II} \times 10^{-12}$
1.767	4.255	12.2	6.17	9.63
1.840	4.322	10.5	4.61	24.3

De los valores tabulados, se eligen los centrales subrayados para hallar un valor medio:

$$\beta_{111}^{II} = 2.84 \times 10^{12}$$

Relacionando este valor con la constante de estabilidad del complejo FeHY, se obtiene:

$$K_{FeHY}^{II} = \frac{[FeHY]}{[Fe^{+2}][HY^{-2}]} = \frac{[FeHY]}{[Fe^{+2}][H^+][Y^{-3}]\beta_1^H} = \frac{\beta_{111}^{II}}{\beta_1^H}$$

$$K_{FeHY}^{II} = 5.23 \times 10^2 \quad \log K_{FeHY}^{II} = 2.719$$

COMPLEJO NEUTRO FeY⁻

También en este caso, pueden despreciarse tanto la contribución de la hidrólisis del Fe⁺² como la concentración de OH⁻, como lo demuestran los cálculos. Las ecuaciones de balance, tomaran la siguiente forma:

$$T_M = [Fe^{+2}] + \beta_{101}^{II} [Fe^{+2}][Y^{-3}] \quad (II-21)$$

$$T_Y = [Y^{-3}] + \sum_j \beta_j^H [H^+]^j [Y^{-3}] + \beta_{101}^{II} [Fe^{+2}][Y^{-3}] \quad (II-22)$$

$$T_H = [H^+] + \sum_j j \beta_j^H [H^+]^j [Y^{-3}] \quad (II-23)$$

El cálculo se ha realizado para valores de pH comprendidos entre 4.61 y 6.15, que corresponden a valores de a comprendidos entre 2.06 y 2.80 .

TABLA II-10

<u>a</u>	<u>$-\log [H^+]$</u>	<u>$[Y^{-3}] \times 10^8$</u>	<u>$[Fe^{+2}] \times 10^4$</u>	<u>$\beta_{101}^{II} \times 10^{-7}$</u>
2.061	4.608	0.457	8.19	5.28
2.135	4.741	0.622	7.89	<u>4.66</u>
2.208	4.865	0.802	7.48	<u>4.66</u>
2.282	4.963	0.945	6.97	<u>4.83</u>
2.356	5.117	1.26	6.46	<u>4.48</u>
2.429	5.255	1.59	5.91	<u>4.59</u>
2.503	5.419	2.07	5.31	<u>4.35</u>
2.576	5.538	2.35	4.69	<u>4.92</u>
2.650	5.747	3.25	4.11	<u>4.48</u>
2.724	5.965	4.22	3.41	<u>4.64</u>
2.797	6.146	4.74	2.75	5.63

Como se puede observar, los valores de β_{101}^{II} mantienen una constancia, lo que indica que en este caso el modelo propuesto no es sólo aproximado, sino bastante preciso.

Hallando el valor medio de los valores subrayados, se obtiene:

$$\beta_{101}^{II} = \beta_o^{II} = K_{FeY}^{II} = 4.62 \times 10^7 \quad \log K_{FeY}^{II} = 7.665$$

en buena concordancia con el obtenido anteriormente aplicando el método de Bjerrum.

COMPLEJO MONOHIDROXO $FeYOH^{-2}$

Los resultados de la conductimetría parecen indicar que este complejo comenzaría a formarse alrededor de $pH = 7$. Como se verá en el capítulo III, los valores del potencial redox parecen indicar, que, en exceso de CMA, este complejo es el que existe en la región de pH comprendida entre 6 y 9. Puesto que en este intervalo los valores experimentales que se obtienen en la potenciometría 1/1 son pocos y muy separados entre sí, (región del salto potenciométrico), el valor calculado aquí para la constante de estabilidad a partir de sólo dos valores experimentales, queda justificado el capítulo III.

Las ecuaciones (II-7), (II-8) y (II-9), se transforman en:

$$T_M = [Fe^{+2}] + \beta_H^{II} [Fe^{+2}][H^+]^{-1} + \beta_{1-11}^{II} [Fe^{+2}][H^+]^{-1}[Y^{-3}] \quad (II-24)$$

$$T_Y = [Y^{-3}] + \sum_j \beta_j^H [H^+]^j [Y^{-3}] + \beta_{1-11}^{II} [Fe^{+2}][H^+]^{-1}[Y^{-3}] \quad (II-25)$$

$$\begin{aligned} T_H &= [H^+] - [OH^-] - \beta_H^{II} [Fe^{+2}][H^+]^{-1} + \sum_j j \beta_j^H [H^+]^j [Y^{-3}] - \\ &= \beta_{1-11}^{II} [Fe^{+2}][H^+]^{-1}[Y^{-3}] \quad (II-26) \end{aligned}$$

En el cálculo, como puede probarse, son despreciables tan

to la concentración de H^+ como la de OH^- , cuando se encuentran como sumandos. El cálculo se ha realizado entre pH 6.15 y 7.95, lo que corresponde a valores de a comprendidos entre 2.80 y 3.10 .

TABLA II-11

<u>a</u>	<u>$-\log [H^+]$</u>	<u>$[Y^{-3}] \times 10^7$</u>	<u>$[Fe^{+2}] \times 10^4$</u>	<u>β_{1-11}^{II}</u>
2.797	6.146	0.935	4.56	<u>9.29</u>
2.871	6.464	2.13	4.91	<u>1.71</u>
2.945	6.768	4.68	5.25	<u>1.61</u>
3.018	7.248	15.2	5.59	0.0298
3.092	7.953	69.1	5.04	0.00157

De los valores subrayados, se obtiene:

$$\beta_{1-11}^{II} = 4.20$$

En el capítulo III, se obtiene :

$$\log \beta_{1-11}^{II} = 0.599 \quad \beta_{1-11}^{II} = 3.97$$

que se aproxima bastante al obtenido aquí, por lo que utilizando este último para el cálculo de la constante de formación del complejo $FeYOH^{-2}$, se obtiene:

$$\beta_{1-11}^{II} = \frac{[FeYOH^{-2}]}{[Fe^{+2}][H^+]^{-1}[Y^{-3}]} \frac{[FeYOH^{-2}][OH^-][H^+]}{[Fe^{+2}][OH^-][Y^{-3}]} = K_w : K_{FeYOH}^{II}$$

de donde

$$K_{FeYOH}^{II} = \frac{\beta_{1-11}^{II}}{K_w} = 2.47 \times 10^{14} \quad \log K_{FeYOH}^{II} = 14.393$$

COMPLEJO DIHIDROXO $FeY(OH)_2^{-3}$

En este caso, las ecuaciones de balance se convierten en:

$$T_M = [Fe^{+2}] + \beta_H^{II} [Fe^{+2}][H^+]^{-1} + \beta_{1-21}^{II} [Fe^{+2}][H^+]^{-2}[Y^{-3}] \quad (II-27)$$

$$T_Y = [Y^{-3}] + \sum_j \beta_j^H [H^+]^j [Y^{-3}] + \beta_{1-21}^{II} [Fe^{+2}][H^+]^{-2}[Y^{-3}] \quad (II-28)$$

$$T_H = [H^+] - \beta_H^{II} [Fe^{+2}][H^+]^{-1} + \sum_j j\beta_j^H [H^+]^j [Y^{-3}] - [OH^-] - 2\beta_{1-21}^{II} [Fe^{+2}][H^+]^{-2}[Y^{-3}] \quad (II-29)$$

El cálculo se ha realizado entre los valores de pH de 9.243 y 10.166 que corresponden a valores de a comprendidos entre 3.239 y 3.689. Los resultados se recogen en la tabla II-12.

TABLA II-12

<u>a</u>	<u>$-\log[H^+]$</u>	<u>$[Y^{-3}] \times 10^4$</u>	<u>$[Fe^{+2}] \times 10^4$</u>	<u>$\beta_{1-21}^{II} \times 10^{17}$</u>
3.293	9.243	1.132	4.35	211
3.313	9.562	2.14	3.20	41.6
3.386	9.726	2.59	2.58	20.6
3.460	9.904	3.09	1.98	<u>9.99</u>
3.533	10.012	3.35	1.64	<u>6.89</u>

<u>a</u>	<u>$-\log [H^+]$</u>	<u>$[Y^{-3}] \times 10^4$</u>	<u>$[Fe^{+2}] \times 10^4$</u>	<u>$\beta_{1-21}^{II} \times 10^{17}$</u>
3.607	10.104	3.53	1.39	<u>5.18</u>
3.689	10.166	3.61	1.22	<u>4.40</u>

Hallando el valor medio de los subrayados, se obtiene:

$$\beta_{1-21}^{II} = 6.62 \times 10^{-17}$$

Este valor puede relacionarse con la constante de formación del complejo $FeY(OH)_2^{-3}$:

$$K_{FeY(OH)_2}^{II} = \frac{[FeY(OH)_2^{-3}]}{[Fe^{+2}][Y^{-3}][OH^-]^2} = \frac{\beta_{1-21}^{II}}{(K_w)^2}$$

$$K_{FeY(OH)_2}^{II} = 2.38 \times 10^{11}$$

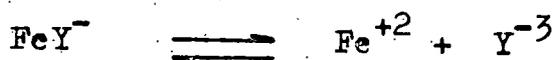
$$\log K_{FeY(OH)_2}^{II} = 11.376$$

CALCULOS EN LA POTENCIOMETRIA, 15/1

Con objeto de introducir algunas simplificaciones en las ecuaciones de balance, y poder plantear así una resolución gráfica simultánea al problema del cálculo de las constantes de estabilidad de dos especies coexistentes en la zona ácida, en este caso FeHY y FeY^- , se ha realizado una potenciometría con exceso de metal, relación metal/ácido=15/1.

TEORIA

Si se supone que coexisten los equilibrios:



se podrá escribir:

$$T_M = 15 T_Y = [\text{Fe}^{+2}] \quad (\text{II-30})$$

$$T_Y = [\text{H}_4\text{Y}^+] + [\text{H}_3\text{Y}] + [\text{H}_2\text{Y}^-] + [\text{HY}^{-2}] + [\text{Y}^{-3}] + [\text{FeHY}] + [\text{FeY}^-] \quad (\text{II-31})$$

$$T_H = (3-a)T_Y = [\text{H}^+] + 4[\text{H}_4\text{Y}^+] + 3[\text{H}_3\text{Y}] + 2[\text{H}_2\text{Y}^-] + [\text{HY}^{-2}] + [\text{FeHY}] \quad (\text{II-32})$$

en donde se ha despreciado tanto la contribución de la hidrólisis del Fe^{+2} como la concentración de OH^- . Introduciendo las siguientes variables:

$$\alpha = \beta_4^H [H^+]^4 + \beta_3^H [H^+]^3 + \beta_2^H [H^+]^2 + \beta_1^H [H^+] + 1 \quad (\text{II-33})$$

$$\beta = 4\beta_4^H [H^+]^4 + 3\beta_3^H [H^+]^3 + 2\beta_2^H [H^+]^2 + \beta_1^H [H^+] \quad (\text{II-34})$$

$$\gamma = (3-a)T_Y - [H^+] \quad (\text{II-35})$$

Las ecuaciones (II-31) y (II-32) se convierten en :

$$T_Y = \alpha [Y^{-3}] + [FeHY] + [FeY^-] \quad (\text{II-36})$$

$$\gamma = \beta [Y^{-3}] + [FeHY] \quad (\text{II-37})$$

Las constantes de los equilibrios supuestos, vienen dadas por las siguientes expresiones:

$$K = \frac{[FeHY]}{[Fe^{+2}][HY^{-2}]} = \frac{[FeHY]}{[Fe^{+2}][H^+][Y^{-3}]\beta_3^H} \quad (\text{II-38})$$

$$K_c = \frac{[FeY^-]}{[Fe^{+2}][Y^{-3}]} \quad (\text{II-39})$$

y definiendo dos nuevas variables:

$$\chi = K [Fe^{+2}] \quad (\text{II-40})$$

$$\chi_c = K_c [Fe^{+2}] \quad (\text{II-41})$$

las cuales se pueden introducir en la ecuación (II-36), con lo que resultará:

$$T_Y = [Y^{-3}] + \beta_3^H [H^+] [Y^{-3}] \chi + [Y^{-3}] \chi_c \quad (\text{II-42})$$

de donde

$$[Y^{-3}] = \frac{T_Y}{\alpha + \beta_3^H [H^+] \chi + \chi_c} \quad (\text{II-43})$$

y que si también se introducen en la ecuación (II-37), teniendo en cuenta (II-34), se tendrá:

$$\gamma = \frac{\beta^{T_Y}}{\alpha + \beta_3^H [H^+] \chi + \chi_c} + \frac{\beta_3^H [H^+] \chi T_Y}{\alpha + \beta_3^H [H^+] \chi + \chi_c} \quad (\text{II-44})$$

de donde

$$\chi \beta_3^H [H^+] (\gamma - T_Y) + \gamma \chi_c = T_Y - \gamma \quad (\text{II-45})$$

y sustituyendo χ y χ_c por sus valores de (II-40) y (II-41), teniendo en cuenta (II-30), se obtiene:

$$\frac{K}{15\beta_3^H [H^+] T_Y (\gamma - T_Y)} + \frac{K_c}{15T_Y \gamma} = 1 \quad (\text{II-46})$$

La ecuación (II-46) permite el cálculo de K y K_c , llevando para cada valor experimental en abscisas:

$$x_0 = \frac{\beta^{T_Y} - \gamma}{15\beta_3^H [H^+] T_Y (\gamma - T_Y)}$$

y en ordenadas:

$$Y_0 = \frac{\beta T_Y - \alpha Y}{15 T_Y Y}$$

y uniendo ambos puntos que serán abscisas y ordenada en el origen, respectivamente, de una recta. Se obtendrá así un haz de rectas que se han de cortar en el punto ($X = K$, $Y = K_C$).

RESULTADOS

Los resultados experimentales y los valores calculados de X_0 , Y_0 , se recogen en la TABLA II-13 y la representación gráfica se da en la figura II.

Condiciones experimentales

Concentración inicial de C_m -Asp	=	6.79×10^{-4}
Concentración inicial de Fe^{+2}	=	1.02×10^{-2}
Volumen inicial:		150 ml.
Molaridad de KOH	=	0.0996 M.
Constantes de los electrodos	=	$\overline{E}_A^0 = 369,1$ $\overline{E}_B^0 = -441,7$
Producto iónico del agua	=	$pK_w = 13.705$
Fuerza iónica	=	0.1 M en KCl.
Temperatura	=	25.0 ± 0.10 C.

TABLA II-13

V_{KOH}	E	a	pH	X_0	Y_0
2,00	121,9	1.955	4,178	-1.12×10^3	229×10^7
2,10	115,8	2.053	4,282	-4.52×10^2	1.93×10^7
2,20	110,8	2.150	4,366	-2.88×10^2	1.84×10^7
2,30	103,9	2.248	4,483	-2.10×10^2	1.59×10^7
2,40	97,9	2.346	4,584	$-1,72 \times 10^2$	1.52×10^7

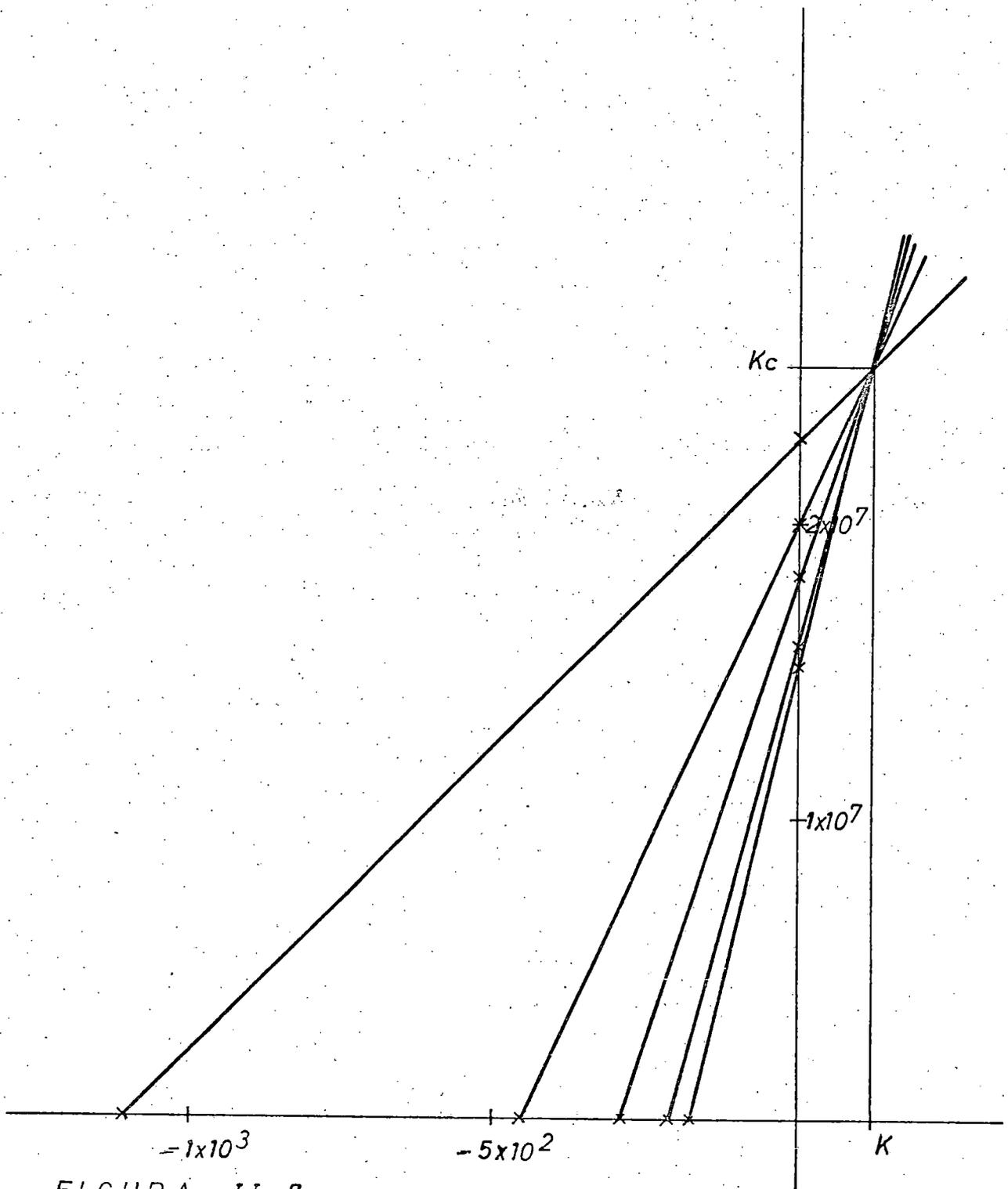


FIGURA II-7

Los valores que se obtienen son :

$$K = K_{\text{FeHY}}^{\text{II}} = 1.20 \times 10^2 \quad \log K_{\text{FeHY}}^{\text{II}} = 2.079$$
$$K_c = K_{\text{FeY}}^{\text{II}} = 2.52 \times 10^7 \quad \log K_{\text{FeY}}^{\text{II}} = 7.401$$

valores que, esencialmente, concuerdan con los obtenidos por el cálculo por zonas en la potenciometría 1/1 y por los encontrados aplicando el método de Bjerrum en las potenciometrías 1/1, 2/1 y 4/1 .

DISCUSION

En la tabla II-14 se expone el resumen de los cálculos.

TABLA II-14

<u>Equilibrio</u>	<u>log K</u>	<u>Método de cálculo</u>
$\text{Fe}^{+2} + \text{Y}^{-3} \rightleftharpoons \text{FeY}^{-}$	7.66	Bjerrum, pot. 1/1 y cálculo por zonas, pot. 1/1
	7.76	Bjerrum, pot. 2/1
	7.29	Bjerrum, pot. 4/1
	7.40	Mét. gráfico, pot. 15/1
$\text{Fe}^{+2} + \text{H}_2\text{Y}^{-} \rightleftharpoons \text{FeH}_2\text{Y}$	2.70	Cálculo por zonas, pot. 1/1
$\text{Fe}^{+2} + \text{HY}^{-2} \rightleftharpoons \text{FeHY}$	2.72	" " " " "
	2.08	Mét. gráfico, pot. 15/1
$\text{Fe}^{+2} + \text{Y}^{-3} + \text{OH}^{-} \rightleftharpoons \text{FeYOH}^{-2}$	14.39	Cálculo pot. redox
$\text{Fe}^{+2} + \text{Y}^{-3} + 2\text{OH}^{-} \rightleftharpoons \text{FeY(OH)}_2^{-3}$	11.38	Cálculos por zonas, pot. 1/1

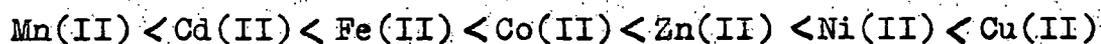
Se pueden hacer comparaciones de los valores obtenidos con algunos encontrados en la bibliografía.

Refiriéndose al ácido carboximetil-N-aspártico, para el complejo monoácido y para el complejo neutro, J.A. Padrón (1), obtiene los valores que se recogen a continuación en la tabla II-15:

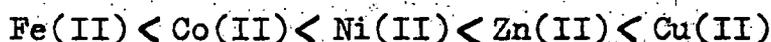
TABLA II-15

<u>Cación</u>	<u>log K_{MY}</u>	<u>log K_{MHY}</u>
Mn ⁺²	5.10	--
Co ⁺²	8.30	2.74
Zn ⁺²	8.78	3.30
Ni ⁺²	9.28	2.93
Cu ⁺²	10.01	3.81
Cd ⁺²	5.23	--

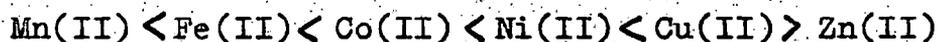
Los valores obtenidos aquí para el Fe⁺² permiten establecer la siguiente secuencia: para el complejo neutro:



y la siguiente para el complejo monoácido:



secuencias que están de acuerdo con la escala de Irving y Williams, (3):



A continuación, se pasa a comparar los valores obtenidos para complejos de diferentes ácidos aminocarboxílicos con el Fe⁺² con los obtenidos aquí.

Estos ácidos se han elegido, no sólo por la semejanza estructural que poseen y que se pone de manifiesto en la figura II-8, sino por su semejanza con el CMA.

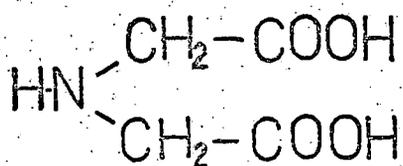
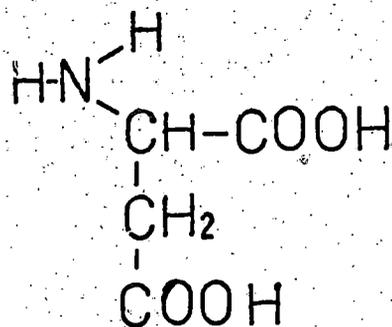
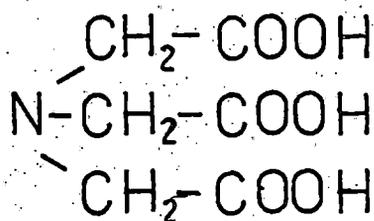
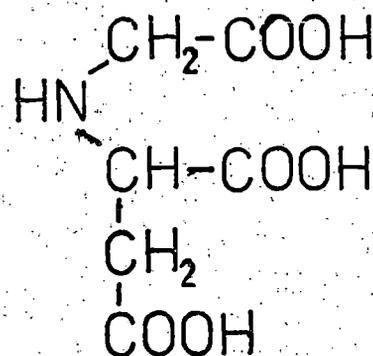
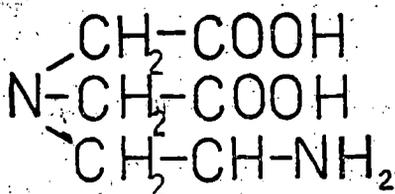
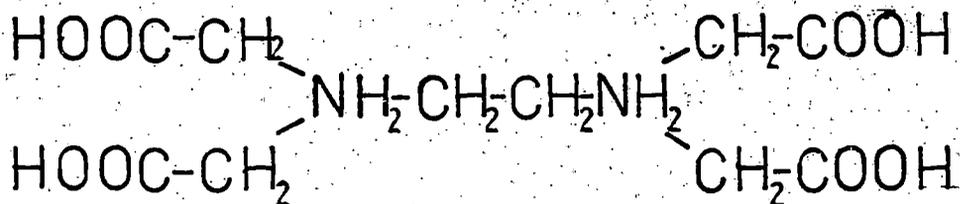
A. iminodiácéticoA. aspárticoA. nitrilotriacéticoA. carboximetil-aspárticoA. etilendiamino-N,N-diacéticoEDTA

Figura II-8

TABLA II-16

<u>Ligando</u>	<u>Cita bibliogr.</u>	<u>Equilibrio</u>	<u>log K</u>
Iminodiacético	(4)	$Fe^{+2} + Y^{-2} \rightleftharpoons FeY$	5.8
	(5)		5.54
Aspártico	(6)		4.34
Nitrilotriacético	(7)	$Fe^{+2} + Y^{-3} \rightleftharpoons FeY^{-}$	8.84
	(8)		8.82
	(8)	$FeYOH^{-2} + H^{+} \rightleftharpoons FeY^{-}$	10.6
Etilendiamino-N,N-diacético	(9)	$Fe^{+2} + HY^{-} \rightleftharpoons FeHY^{+}$	3.84
	(9)	$Fe^{+2} + Y^{-2} \rightleftharpoons FeY$	9.81
EDTA	(10), (11) (12)	$Fe^{+2} + HY^{-3} \rightleftharpoons FeHY^{-}$	6.86
	(10), (11) (12)	$Fe^{+2} + Y^{-4} \rightleftharpoons FeY^{-2}$	14.33
	(13)		13.9

En la tabla II-17, se recogen los valores de log K para el complejo neutro junto con los valores del pK de la última acidez del ligando.

TABLA II-17

<u>Ligando</u>	<u>log K</u>	<u>pK</u>	<u>Cita bibliográf.</u>
Iminodiacético	5.8	9.38	(15)
Aspartico	4.34	9.62	(14)
CMA	7.66	9.74	Presente trab.
NTA	8.84	9.73	(7)
EDDA	9.81	11.05	(9)
EDTA	14.33	10.26	(16)

De estos valores, y a la vista de las estructuras semidesarrolladas de la figura II-8, se pueden sacar las siguientes conclusiones:

- 1.- La introducción de un nuevo grupo $-\text{CH}_2-\text{COOH}$ en el ácido aspártico, hace aumentar el logaritmo de la constante de estabilidad del complejo neutro en 3.32 unidades. Para sus homólogos iminodiacético y nitrilotriacético, el aumento es de 3.04 unidades.
- 2.- La mayor estabilidad del complejo del iminodiacético respecto del aspártico, así como la del nitrilotriacético respecto del carboximetil-aspártico, puede ser explicada en función de la menor simetría de los segundos respecto de los primeros, lo cual produciría algunas tensiones en los enlaces con mayores dificultades para formar los quelatos, al mismo tiempo que en los segundos se tiene un anillo de seis eslabones en sustitución de uno de cinco.
- 3.- Los pK de las últimas constantes de ionización de los cuatro primeros ligandos de la tabla II-17, tienen un valor muy similar, (átomo de Nitrógeno protonado), lo que evidencia que la influencia en el valor de las constantes de estabilidad es función del efecto quelato y de las peculiaridades estructurales anteriormente mencionadas.

4.- La introducción de un nuevo átomo de nitrógeno, produce un aumento considerable de la estabilidad, como se refleja al comparar los valores de las constantes de estabilidad de los dos primeros ligandos de la tabla II-16 con las del etilendiamine-N,N-diacético, en el que, además de la introducción de un nuevo átomo de nitrógeno, se forma un nuevo anillo quelato, que incluye los dos átomos de nitrógeno. Si se comparan los valores de las constantes de estabilidad de los complejos de este último con las del nitriláctico y carboximetil-aspartico, se deduce que la sustitución de un átomo de oxígeno en un anillo quelato como átomo dador por un nitrógeno, produce un aumento de aproximadamente una unidad logarítmica en el valor de $\log K$ en el primero y dos en el segundo, lo que muestra la preferencia del catión por el átomo de nitrógeno.

El aumento de la capacidad de quelación se hace evidente, con mayor intensidad, si se comparan los valores de todos los ácidos con los correspondientes al etilendiaminotetracético, el cual ya dispone de 6 átomos para ligar y que forma cinco anillos, frente a tres átomos y dos anillos en el iminodiacético y áspartico y cuatro átomos y tres anillos en los restantes.

Como consecuencia, deducimos que el CMA es por consiguien

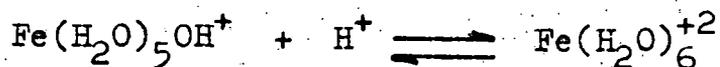
te, un agente quelante de características bastante similares al nitrilotriacético, excepto en lo que se refiere a la formación de complejos con exceso de ácido, donde parece que en el caso del CMA debe existir algún impedimento estérico o una mayor tendencia a la hidrólisis del complejo neutro del CMA, que le impide la formación del complejo 2/1.

Finalmente, de los valores calculados en el presente trabajo para los complejos FeYOH^{-2} y FeY^{-} , se puede deducir el valor de la constante de protonación del FeYOH^{-2} :

$$K_{\text{FeY}^{-}}^{\text{H}} = \frac{[\text{FeY}^{-}]}{[\text{FeYOH}^{-2}][\text{H}^{+}]} = \frac{K_{\text{FeY}}^{\text{II}} [\text{Fe}^{+2}][\text{Y}^{-3}]}{K_{\text{FeYOH}}^{\text{II}} [\text{Fe}^{+2}][\text{OH}^{-}][\text{H}^{+}]} = \frac{K_{\text{FeY}}^{\text{II}}}{K_{\text{FeYOH}}^{\text{II}} K_{\text{w}}}$$

$$K_{\text{FeY}^{-}}^{\text{H}} = 1.16 \times 10^7 \quad \log K_{\text{FeY}^{-}}^{\text{H}} = 7.064$$

Este valor se puede comparar con el correspondiente al nitrilotriacético, 10.6 (tabla II-15). Ambas constantes corresponden a la protonación de una molécula de agua previamente coordinada e hidrolizada. Los valores indican, por consiguiente, la menor facilidad de protonación del complejo del CMA frente al complejo de NTA. Por otro lado, en el capítulo I se obtuvo para el equilibrio



el valor de $\log K_{\text{Fe}^{+2}}^{\text{H}} = 9.59$. De acuerdo con ello, el catión

hidrolizado resulta más fácilmente protonable que el complejo hidrolizado. Por tanto, la presencia y correspondiente complejación del CMA no sólo no reprime la hidrólisis, sino que parece favorecerla.

BIBLIOGRAFIACAPITULO II

- (1) J.A.Padrón. Tesis Universidad de La Laguna. 1.963.
- (2) Biederman y Sillén, G. Arkiv Kemi 425,5, (1.953).
- (3) Irving y Williams. Nature, 162, 746 (1948); J. Chem. Soc. 3192 (1953)
- (4) Anderegg, G. Helv. Chim. Acta, 1801,47, (1.964).
- (5) Napoli, A.; J. Inorg. nucl. Chem, 1.347,34 (1.972).
- (6) Perrin, D.D., J. Chem. Soc., 3125, (1.958).
- (7) Schwarzenbach, G., Freitag, E.; Helv. Chim. Acta. 1.492, 34 (1.951).
- (8) Schwarzenbach, G., Heller, J.; Helv. Chim. Acta. 1.889,34 (1.951).
- (9) Schwarzenbach, G., et al., Helv. Chim. Acta 1147,38 (1.955)
- (10) Schwarzenbach, G., Freitag, E.; Helv. Chim. Acta, 1503,34 (1.951).
- (11) Schwarzenbach, G.; Gut. R. Anderegg, G.; Helv. Chim. Acta, 937,37 (1.954).
- (12) Schwarzenbach, G.; Heller. J; Helv. Chim. Acta, 576,34 (1.951)
- (13) Jones, S.S., Long. F.A. J. Phys. Chem. 25,56 (1.952).
- (14) Lamb. R.F. Martell, A.E. Y. Phys. Chem. 690,57 (1.953).
- (15) Schwarzenbach, G.; Anderegg, G. Schneider, W. Senn. H. Helv. Chim. Acta 1147,38 (1.955).
- (16) Schwarzenbach, G; Ackermann, H. Helv. Chim. Acta, 1798,30 (1.947).

CAPITULO III

COMPLEJOS DEL Fe(III) CON EL ACIDO CARBOXIMETIL-N-ASPARTICO. MEDIDAS DEL POTENCIAL REDOX. CONSTANTES DE ESTABILIDAD.

Introducción.- Estudio conductimétrico.- Discusión.- Estudio potenciométrico.- Potenciometrías 1/1, 1/2, 1/4 .- Discusión .- Medidas del potencial redox en función del pH.- Series números 1,2,3,4,5 y 6.- Medidas redox a varios pH, variando la relación $\frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]}$.- Puntos números 1,2,3,4,5,6,y7 .- Discusión y conclusiones.- Cálculo de las constantes de estabilidad.- Discusión y comentarios.-

CAPITULO III

COMPLEJOS DEL Fe(III) CON EL ACIDO CARBOXIMETIL-N-ASPARTICO.
MEDIDAS DEL POTENCIAL REDOX. CONSTANTES DE ESTABILIDAD.

INTRODUCCION

En este capítulo se describe el estudio cualitativo del sistema Fe(III)/Carboximetil-aspartico(CMA), utilizando las técnicas potenciométrica y conductimétrica.

Por otro lado, mediante la medida de los potenciales redox, como función del pH, se obtienen, conocido el comportamiento del sistema Fe(II)/CMA, no solo conclusiones de índole cualitativa referentes al número de moléculas de CMA y de protones que constituyen cada especie compleja, sino también, como se verá, es posible a partir de dichas medidas el cálculo de las constantes de estabilidad de las especies FeY y $FeYOH^-$, así como también la del complejo de Fe(II), $FeYOH^{-2}$.

ESTUDIO CONDUCTIMETRICO

PARTE EXPERIMENTAL

Se parte de una solución de $Fe(NO_3)_3$ preparada con reactivo para análisis de la casa Merck, acidificada con HCl hasta 0.1 M aproximadamente con objeto de mantenerla estabilizada, previniendo su hidrólisis. Este mismo tipo de disolución fué utilizado en todas las experiencias realizadas. La acidez añadida, es decir, aquella que no proviene de la hidrólisis del Fe^{+3} , se determinó por el método de Gran, y se comprobó su valor, valo-

rando el ion Cl^- potenciométricamente con AgNO_3 0.1 M. Su valor se tiene en cuenta a la hora de calcular las cantidades $a' =$ moles de base/moles de CMA, las cuales son útiles a la hora de determinar la estequiometría y el número de protones desplazados por el metal a partir de la molécula de ácido, en unión de las $b' =$ moles de base/moles de metal.

Las demás condiciones experimentales son del todo análogas a las ya descritas en el capítulo anterior, midiéndose simultáneamente la conductividad y el pH.

Resultados experimentales

Conductimetría Fe(III)/CMA, relación molar 1/1.-

Condiciones experimentales:

Concentración inicial de Fe(III): 7.68×10^{-4} M

Concentración inicial de CMA = 8.03×10^{-4} M

Molaridad de KOH : 0.1000 M

Volumen inicial : 150 ml

Resultados

Los resultados se recogen en la tabla III-1 y se representan en la figura III-1 .

TABLA III-1

<u>v_{KOH} (ml)</u>	<u>$\Lambda \times 10^2 \Omega^{-1}$</u>	<u>$a' \approx b'$</u>	<u>pH</u>
12.2	0.263	0.040	2.65
12.4	0.260	0.207	--
12.6	0.254	0.374	2.70
12.8	0.248	0.540	--
13.0	0.241	0.706	2.78
13.2	0.237	0.872	--

$v_{\text{KOH}}(\text{ml})$	$\Lambda \times 10^2 \Omega^{-1}$	$a' \approx b'$	pH
13.4	0.231	1.038	2.87
13.6	0.224	1.204	--
13.8	0.220	1.370	2.97
14.0	0.215	1.536	--
14.2	0.210	1.702	3.09
14.4	0.204	1.868	--
14.6	0.200	2.034	3.27
14.8	0.196	2.200	--
15.0	0.190	2.366	3.53
15.2	0.186	2.533	--
15.4	0.184	2.699	3.93
15.6	0.184	2.865	--
15.8	0.184	3.031	4.42
16.0	0.186	3.197	--
16.2	0.187	3.363	5.06
16.4	0.188	3.529	--
16.65	0.190	3.737	6.65
16.9	0.192	3.944	7.42
17.2	0.193	4.194	8.00
17.4	0.194	4.360	--
17.6	0.195	4.526	8.79
17.8	0.196	4.692	--
18.0	0.199	4.858	9.41
18.2	0.204	5.024	--
18.4	0.206	5.190	9.70
18.6	0.210	5.356	--
18.8	0.212	5.522	9.93

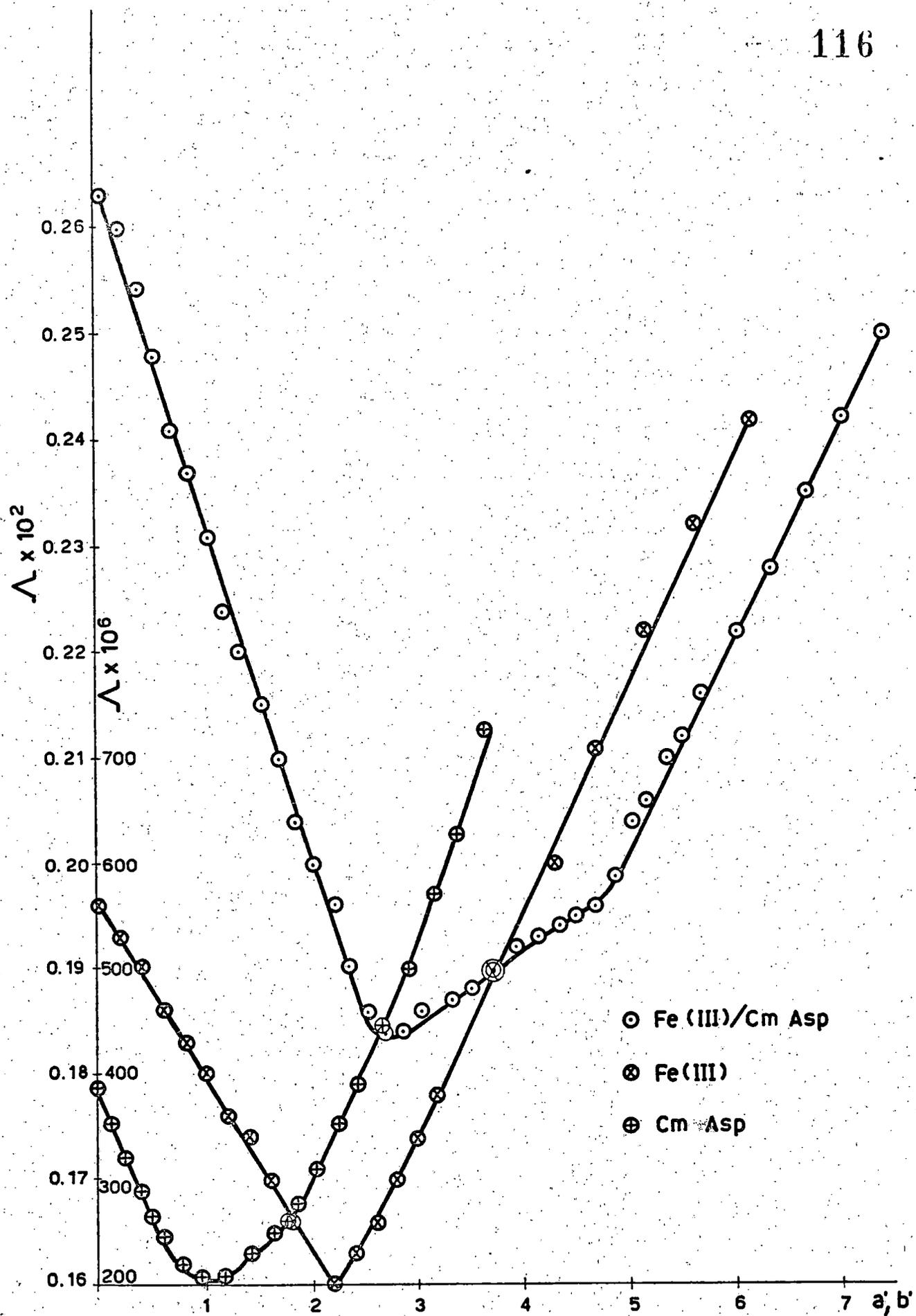


Figura III-1

$v_{\text{KOH}}(\text{ml})$	$\Lambda \times 10^2 \Omega^{-1}$	$a' = b'$	pH
19.0	0.216	5.688	10.06
19.4	0.222	6.020	--
19.8	0.228	6.353	10.47
20.2	0.235	6.685	--
20.6	0.242	7.017	10.54
21.0	0.250	7.399	--

Conductimetría de la solución de Fe(III).-

Condiciones experimentales:

Concentración inicial de Fe(III): $(.73 \times 10^{-4} \text{ M})$

Molaridad de KOH : 0.1000 M

Volumen inicial : 150 ml

Resultados:

Los resultados se recogen en la tabla III-2 y se representan gráficamente en la figura III-1 .

TABLA III-2

$v_{\text{KOH}}(\text{ml})$	$\Lambda \times 10^2 \Omega^{-1}$	$a' = b'$	pH
10.8	0.196	0.020	
11.0	0.193	0.218	
11.2	0.190	0.416	
11.4	0.186	0.614	
11.6	0.183	0.812	
11.8	0.180	1.010	
12.0	0.176	1.208	
12.2	0.174	1.406	

$v_{\text{KOH}} \text{ (ml)}$	$\Delta \times 10^2 \Omega^{-1}$	$a' = b'$
12.4	0.170	1.604
12.6	0.166	1.802
13.0	0.160	2.198
13.2	0.163	2.396
13.4	0.166	2.594
13.6	0.170	2.792
13.8	0.174	2.999
14.0	0.178	3.188
14.55	0.190	3.733
15.1	0.202	4.277
15.5	0.211	4.673
16.0	0.222	5.168
16.5	0.232	5.663
17.0	0.242	6.158
18.0	0.264	7.149

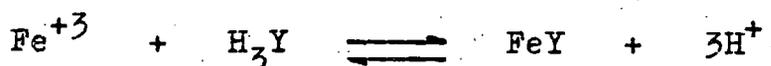
Conductimetría del ácido carboximetil-N-aspartico.-

Los datos referentes a la representación gráfica de esta conductimetría incluida en la figura III-1, se han tomado de (1). Los puntos representados en dicha figura, no corresponden a la escala de conductividades expresada en el margen izquierdo del eje Y sino a los expresados en el margen derecho, por ser los valores del ácido mucho menores que los del sistema Fe(III)/CMA y del Fe(III) sólo, habiéndose procedido así, para poder reunir en una sola gráfica, los datos necesarios para la interpretación de los resultados.

DISCUSION

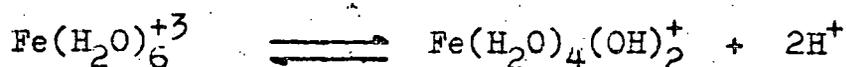
Del análisis de los resultados obtenidos y representados en la figura III-1, puede concluirse lo siguiente:

1.- Desde $a'=0$ hasta $a'=3$, $\text{pH} \approx 2.6$ hasta $\text{pH} \approx 4.4$, se valoran simultáneamente tres acideces fuertes, las cuales provienen del desplazamiento de los tres protones del ácido CMA por parte del catión Fe^{+3}



con la consiguiente formación del complejo neutro.

En esta zona también puede observarse cómo el catión Fe^{+3} hidratado, entre $b'=0$ y $b'=2$, reacciona como un ácido, produciéndose la hidrólisis:



A partir de $b'=2$ comienza la precipitación, con formación del óxido hidratado $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

El ácido CMA, en cambio, presenta únicamente una acidez fuerte, (tramo descendente entre $a=0$ y $a=1$, otra menos fuerte, zona de poca pendiente entre $a=1$ y $a=2$, y otra muy débil, zona entre $a=2$ y $a=3$).

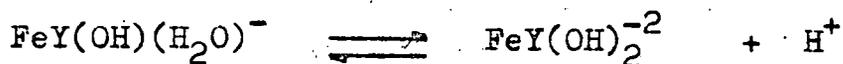
Por todo lo expuesto, podría pensarse que el complejo formado fuese en realidad de la forma $\text{FeHY}(\text{OH})$, o bien de la forma $\text{FeH}_2\text{Y}(\text{OH})_2$. Pero tanto si se tratara del primero como del segundo, como si se tratara del $\text{FeY}(\text{H}_2\text{O})_2$, abreviadamente FeY , el comportamiento conductimétrico y

potenciométrico sería similar, siendo por tanto indistinguibles. No obstante nos inclinamos por la forma neutra, pues las formas hidroxó serían altamente improbables, ya que por auto neutralización interna darían lugar al complejo neutro.

- 2.- Entre $a' = 3$ y $a' = 5$, $\text{pH} \approx 4.4$ hasta $\text{pH} \approx 9.4$, parece haber un solo tramo de recta, lo que parece corresponder a la formación sucesiva del mono y dihidroxocomplejos, con predominio del primero:



entre $a' = 3$ y $a' = 4$ y



entre $a' = 4$ y $a' = 5$.

- 3.- Por último, por encima de $a' = 5$, pH mayor que 9.7, la curva conductimétrica es la que corresponde a un simple exceso de álcali.

ESTUDIO POTENCIOMETRICO

PARTE EXPERIMENTAL

Los dispositivos experimentales y condiciones en que se desarrolló este estudio fueron totalmente análogas a las descritas en el capítulo II, estando la celda electroquímica constituida de la siguiente forma esquemática:



Como ya se indicó, y siguiendo el procedimiento de Sillán y col., las constantes del electrodo de vidrio se comprobaban periódicamente mediante valoración de HCl con KOH.

La solución de reserva de Fe^{+3} , se preparó, como ya se indicó anteriormente, a partir de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ reactivo pureza analítica de la casa Merck, y se hizo 0.1 M en HCl mediante ampolla Titrisol de Merck, para prevenir la hidrólisis. La acidez de esta forma añadida se determinó por valoración potenciométrica del ion Cl^- con AgNO_3 , comprobándose también su valor mediante titulación potenciométrica con KOH, determinándose el punto final por el método de Gran (2).

La concentración de Fe(III) total era determinada por reducción de éste a Fe(II), seguida de valoración con dicromato, previa eliminación del NO_3^- mediante evaporación a sequedad con H_2SO_4 , puesto que se demostró que éste ion interfería en la reducción al pasar a NO_2^- , consumiendo luego pequeñas cantidades de dicromato. Los valores obtenidos se comprobaron al determinar también gravimétricamente la concentra-

ción de Fe(III).

Durante todas las potenciometrias, se mantuvo en la celda una atmósfera inerte haciendo pasar argón purificado y presaturado, como ya se mencionó en el capítulo anterior.

POTENCIOMETRIA 1/1

Condiciones experimentales:

Constantes del electrodo de vidrio:

$$\overline{E}_A^0 = 381.6 \text{ mV} \quad \overline{E}_B^0 = -433.5 \text{ mV}$$

Fuerza iónica: 0.1 M en KCl

Volumen inicial : 156.8 ml

Molaridad de KOH : 0.0996 M

Milimoles de Fe(III) : 0.1235

Milimoles de CMA : 0.1236

Temperatura : 25.0 \pm 0.1 $^{\circ}$ C

Milimoles de acidez añadida : 1.180

Resultados experimentales:

Una vez corregida de la cantidad de base añadida, la necesaria para valorar la acidez añadida junto con la solución de Fe(III) previamente acidificada como se indicó antes, se calculan los valores de $a' = \text{moles de base} / \text{moles de CMA}$. En este caso $a' = b' = \text{moles de base} / \text{moles de Fe(III)}$.

En la tabla III-3 se recogen los valores del potencial, volumen de KOH y los valores calculados de $-\log[H^+]$ y de $a' = b'$.

En la figura III-2 se representan los valores de $-\log[H^+]$ frente a a' y en la figura III-3 los mismos valores frente a los de b' .

TABLA III-3

$v_{\text{KOH}}(\text{ml})$	$E(\text{mV})$	$-\log [\text{H}^+]$	$a' = b'$
12.0	210.2	2.897	0.123
12.2	208.6	2.924	0.284
12.4	207.0	2.951	0.445
12.6	205.2	2.982	0.606
12.8	203.1	3.017	0.768
13.0	201.2	3.049	0.929
13.2	198.7	3.092	1.090
13.4	196.3	3.132	1.251
13.6	193.6	3.178	1.412
13.8	190.7	3.227	1.573
14.0	187.2	3.286	1.735
14.2	183.5	3.348	1.896
14.4	178.8	3.428	2.057
14.6	173.8	3.512	2.218
14.8	168.2	3.607	2.379
15.0	160.3	3.741	2.540
15.2	151.8	3.884	2.702
15.4	141.6	4.057	2.863
15.6	129.8	4.256	3.024
15.8	116.7	4.478	3.185
16.0	103.2	4.706	3.346
16.2	89.4	4.939	3.507
16.4	73.1	5.215	3.669
16.6	49.6	5.612	3.830
16.8	16.2	6.176	3.991

$V_{\text{KOH}}(\text{ml})$	$E(\text{mV})$	$-\log[\text{H}^+]$	$a^{\circ}=b^{\circ}$
17.0	-19.3	6.776	4.152
17.2	-46.3	7.234	4.313
17.4	-63.0	7.515	4.474
17.6	-86.0	7.904	4.636
17.8	-100.8	8.154	4.797
18.0	-122.8	8.526	4.958
18.2	-144.1	8.886	5.119
18.4	-157.6	9.114	5.280
18.6	-171.6	9.351	5.441
18.8	-178.7	9.471	5.603
19.0	-187.4	9.618	5.764
19.2	-194.7	9.741	5.925
19.4	-202.3	9.870	6.086
19.6	-209.2	9.986	6.247
19.8	-215.8	10.098	6.408
20.0	-221.1	10.188	6.569
20.4	-233.0	10.389	6.891
20.8	-242.9	10.556	7.214

POTENCIOMETRIA 1/2

Condiciones experimentales:

Constantes del electrodo de vidrio:

$$\overline{E}_A^{\circ} = 381.6 \text{ mV} \quad \overline{E}_B^{\circ} = -433.5 \text{ mV}$$

Fuerza iónica: 0.1 m en KCl

Volumen inicial: 150.08 ml

Molaridad de KOH : 0.0996 M

Milimoles de Fe(III): 0.1579

Milimoles de CMA :0.3149

Milimoles de acidez añadida : 1.508

Temperatura : 25.0 \pm 0.1 $^{\circ}$ C

Resultados experimentales:

En la tabla III-4 se recogen los valores calculados de $-\log H^+$, a' y b' , representandose en las figuras III-2 y III-3 .

TABLA III-4

<u>V_{KOH} (ml)</u>	<u>E (mV)</u>	<u>$-\log [H^+]$</u>	<u>a'</u>	<u>b'</u>
15.5	224.4	2.657	0.114	0.227
16.0	222.0	2.698	0.272	0.542
16.5	219.4	2.742	0.430	0.858
17.0	216.6	2.789	0.588	1.173
17.5	213.4	2.843	0.746	1.488
18.0	210.1	2.899	0.904	1.803
18.5	206.2	2.965	1.063	2.120
19.0	201.9	3.038	1.221	2.435
19.5	197.0	3.120	1.379	2.750
20.0	191.2	3.218	1.537	3.065
20.5	184.5	3.332	1.695	3.380
21.0	176.4	3.469	1.853	3.695
21.5	168.0	3.610	2.011	4.011
22.0	157.8	3.783	2.170	4.328
22.5	145.7	3.988	2.328	4.643

$V_{\text{KOH}}(\text{ml})$	$E(\text{mV})$	$-\log [\text{H}^+]$	a'	b''
23.0	132.8	4.206	2.486	4.958
23.5	117.9	4.457	2.644	5.273
24.0	97.6	4.800	2.802	5.588
25.0	7.5	6.324	3.118	6.218
25.5	-71.6	7.661	3.277	6.535
26.0	-114.0	8.377	3.435	6.850
26.5	-152.1	9.021	3.593	7.165
27.0	-175.2	9.412	3.751	7.481
27.5	-190.4	9.669	3.909	7.796
28.0	-201.0	9.488	4.067	8.111
28.5	-212.1	10.036	4.225	8.427
29.0	-223.4	10.226	4.384	8.742
29.5	-234.5	10.414	4.542	9.058
30.0	-244.0	10.575	4.700	9.373
30.5	-253.1	10.728	4.858	9.688
31.0	-261.3	10.867	5.016	10.004
32.0	-273.3	11.070	5.332	10.635

POTENCIOMETRIA 1/4

Condiciones experimentales:

Constantes del electrodo de vidrio:

$$\overline{E}_A^0 = 381.6 \text{ mV} \quad \overline{E}_B^0 = -433.5 \text{ mV}$$

Fuerza iónica: 0.1 M en KCl

Volumen inicial: 152.17 ml

Molaridad de KOH : 0.0996 M

Milimoles de Fe(III) : 0.04366

Milimoles de CMA : 0.1779

Milimoles de acidez añadida : 0.417

Temperatura : 25.0 ± 0.1 °C

Resultados experimentales:

Se recogen en la tabla III-5 y se representan en las figuras III-2 y III-3 .

TABLA III-5

<u>$V_{\text{KOH}}(\text{ml})$</u>	<u>$E(\text{mV})$</u>	<u>$-\log[\text{H}^+]$</u>	<u>a'</u>	<u>b'</u>
4.5	203.4	3.012	0.175	0.715
5.0	198.2	3.100	0.455	1.855
5.5	191.3	3.217	0.735	2.996
6.0	183.2	3.354	1.015	4.137
6.5	173.9	3.511	1.295	5.277
7.0	161.7	3.717	1.575	6.418
7.4	149.1	3.930	1.799	7.330
7.6	141.2	4.064	1.911	7.787
7.8	132.9	4.204	2.023	8.243
8.0	123.2	4.368	2.135	8.700
8.2	108.5	4.616	2.247	9.151
8.4	91.7	4.900	2.359	9.612
8.6	59.2	5.450	2.471	10.068
8.8	-28.7	6.935	2.583	10.524
9.0	-80.6	7.813	2.695	10.980
9.2	-112.7	8.355	2.807	11.437

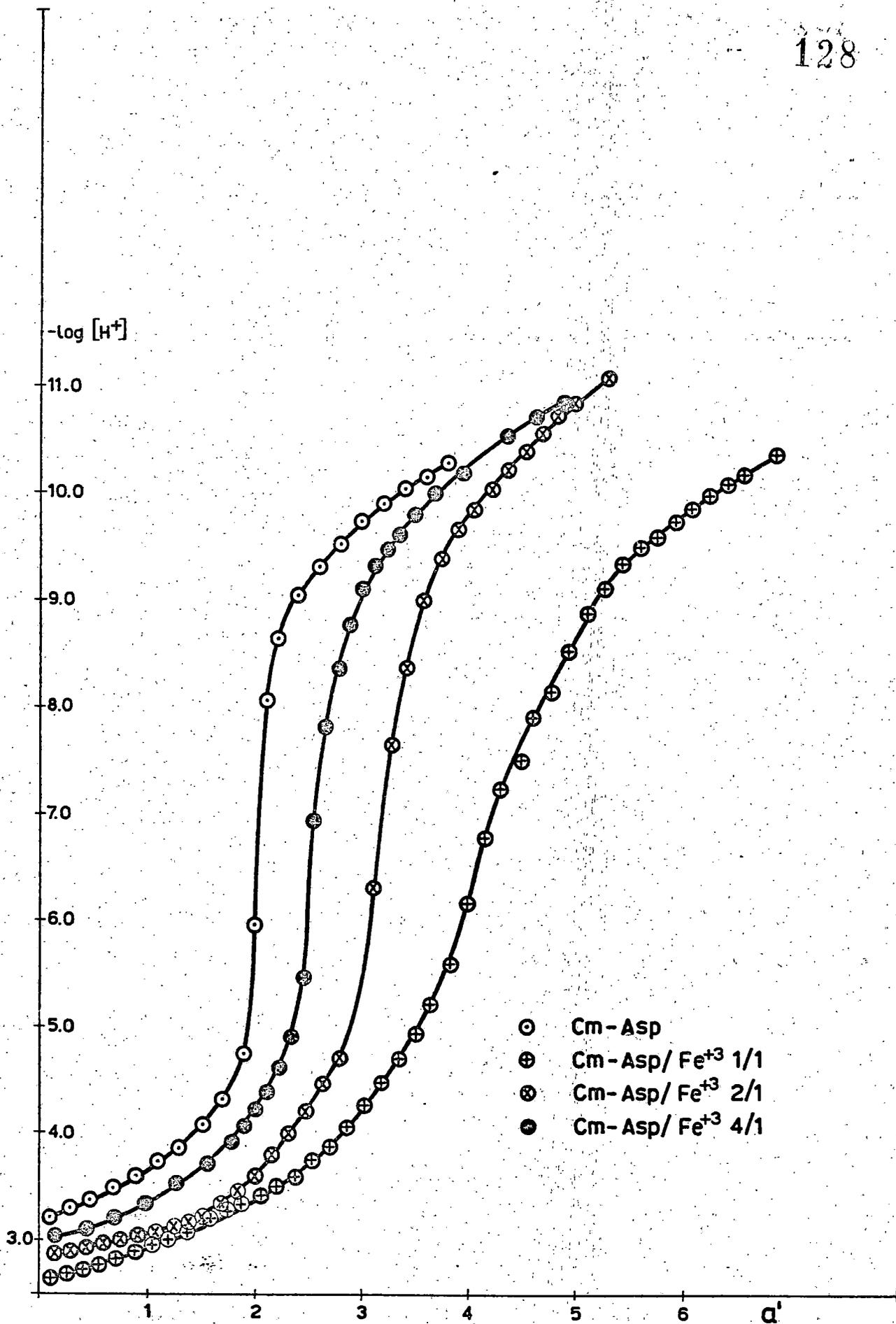


Figura III-2

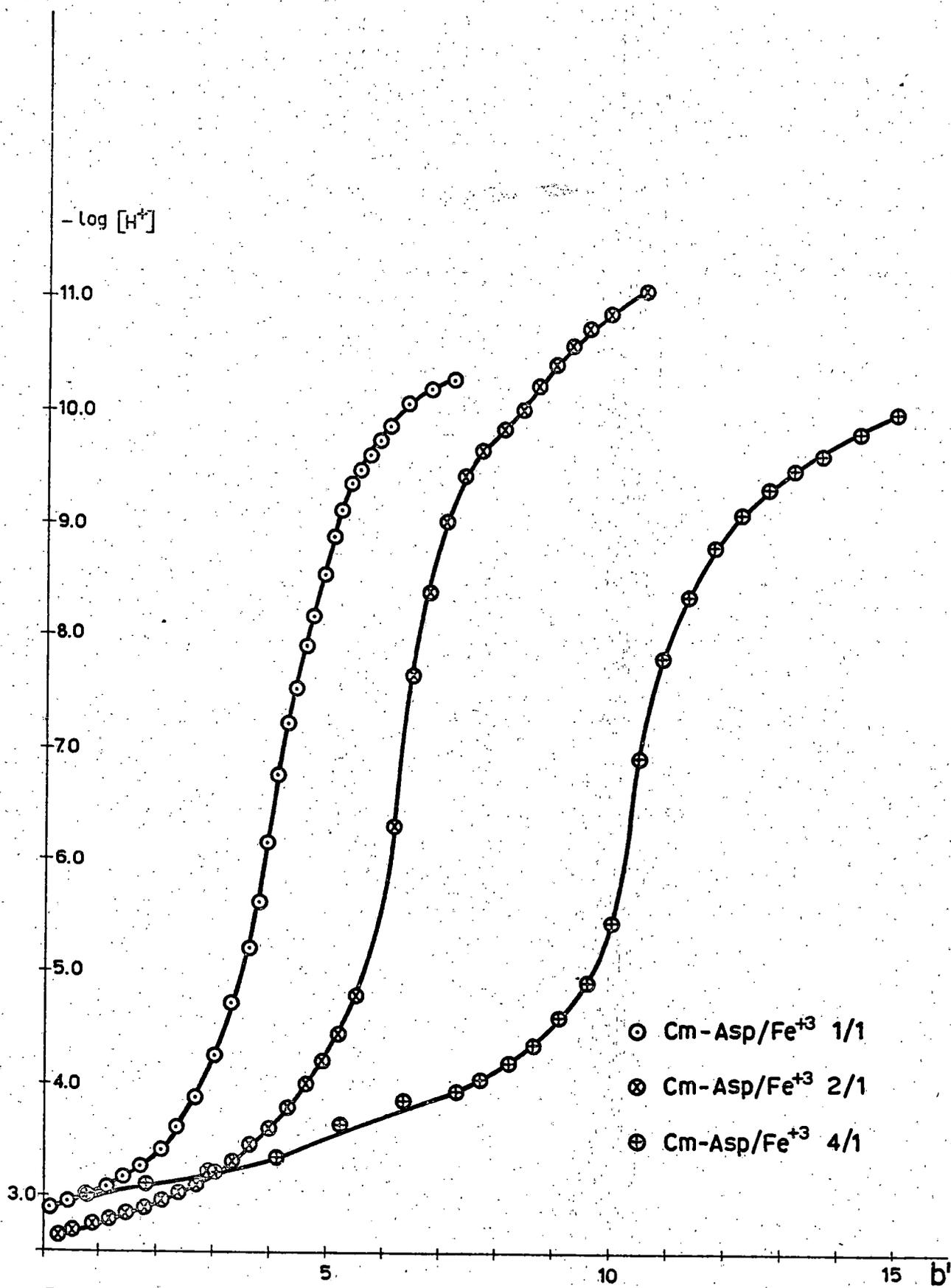


Figura III - 3

$v_{\text{KOH}}(\text{ml})$	$E(\text{mV})$	$-\log[\text{H}^+]$	a'	b'
9.4	-137.3	8.771	2.919	11.893
9.6	-157.1	9.106	3.031	12.349
9.8	-168.9	9.305	3.143	12.805
10.0	-178.4	9.466	3.255	13.263
10.2	-186.5	9.603	3.367	13.718
10.5	-198.3	9.802	3.535	14.402
10.8	-209.2	9.986	3.703	15.087
11.3	-220.1	10.171	3.982	16.227
12.0	-241.1	10.526	4.374	17.824
12.5	-251.1	10.695	4.654	18.965
13.0	-258.9	10.827	4.934	20.106

DISCUSION

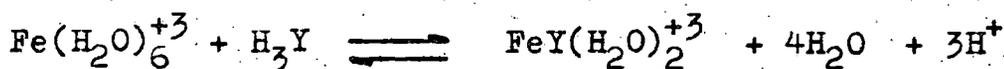
El catión hidratado $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$, como se sabe, es fuertemente ácido. El efecto que el ligando quelante carboximetil-N-aspartico debe ejercer sobre la hidrólisis del referido catión, es el de reprimir ésta. No obstante, y teniendo en cuenta que el referido CMA tiene cuatro centros posibles de coordinación, deben continuar ligadas al catión al menos dos moléculas de agua, las cuales serán susceptibles de dar lugar a acideces suplementarias, que se han de tener muy en cuenta a la hora de analizar las curvas potenciométricas obtenidas. Se ha de tener en cuenta que el pK de la primera hidrólisis del Fe(III), tiene un valor muy semejante a los dos primeros pK del ácido CMA.

Del análisis de la figura III-2, es posible sacar las siguientes conclusiones:

1.- Ya desde pH muy bajos hay evidencia de complejación, puesto que las curvas del sistema Fe(III)/CMA se encuentran desplazadas hacia pH más bajos respecto a la correspondiente al ácido CMA sólo.

2.1.- Curva 1/1: Se presenta el salto potenciométrico para $a' = 4$, apreciándose también una inflexión para $a' = 5$. Esto demuestra que no sólo la tercera acidez del CMA (acidez del protón situado sobre el nitrógeno), es desplazada, sino que se forma en primer lugar el monohidroxocomplejo entre $a' = 3$ y $a' = 4$, $\text{pH} \approx 4.25$ hasta $\text{pH} \approx 6.0$, y luego el dihidroxocomplejo, entre $a' = 4$ y $a' = 5$, $\text{pH} \approx 6.0$ hasta $\text{pH} \approx 9.0$.

Por tanto, hasta $\text{pH} \approx 4.25$ se puede suponer que ha tenido lugar la siguiente reacción global:



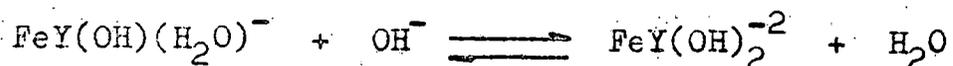
valorándose los tres protonos por medio de la KOH adicionada.

Desde $\text{pH} = 4.25$ hasta $\text{pH} \approx 6.0$, la KOH adicionada se consume en la reacción con una de las moléculas de agua coordinadas según el esquema:

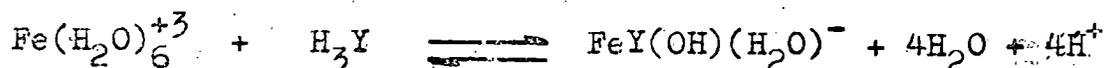


A partir de $\text{pH} \approx 6.0$ hasta $\text{pH} \approx 9.5$, los OH^- adiciona-

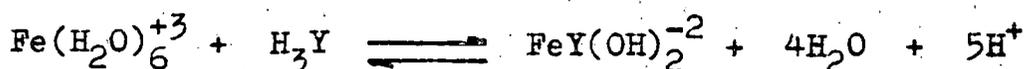
dos desplazan hacia la derecha el siguiente equilibrio:



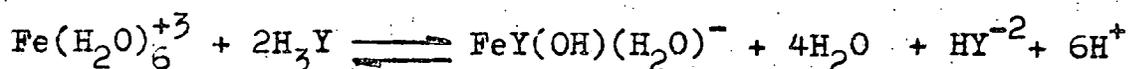
En resumen, el salto para $a' = 4$, implica la siguiente reacción global:



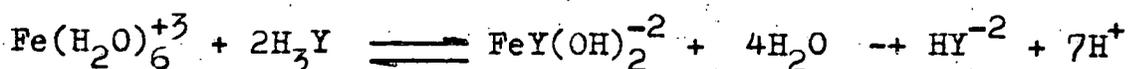
y análogamente, para $a' = 5$ sería:



2.2.- Curva 1/2: El salto potenciométrico se presenta para $a' = 3$. Ello implicaría la siguiente reacción global:

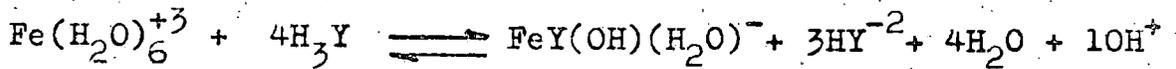


El ligero desplazamiento de dicho salto hacia la derecha hacia pH ligeramente superior a 5.5, se puede atribuir a la hidrólisis de la segunda molécula de agua, tal como ocurre en la curva 1/1:

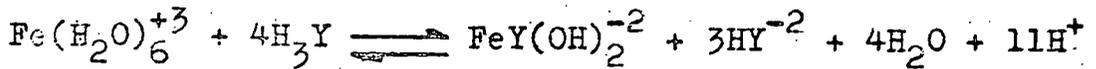


En tal caso, el punto de equivalencia estaría próximo a $a' \approx 3.5$.

2.3.- Curva 1/4: El salto potenciométrico se presenta para el valor de $a' \approx 2.5$, lo que puede explicarse mediante la siguiente reacción global:



También en este caso se muestra un ligero desplazamiento a pH superiores a 6.5, debido, como en los otros casos, a la formación del dihidroxocomplejo:

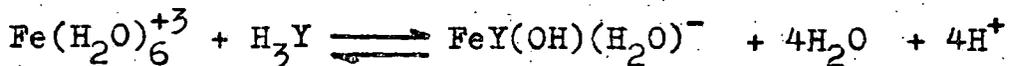


lo que haría que el punto de equivalencia se produjese próximo a $a' \approx 2.75$.

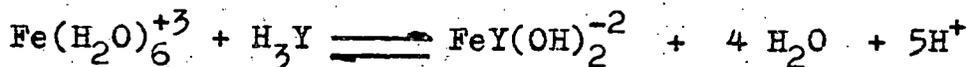
Pasando ahora a analizar los resultados representado en la figura III-3, se tiene:

1.- Curva 1/1: Salto neto para $b' = 4$, seguido de un salto menor para $b' = 5$. Esto confirma lo ya dicho anteriormente:

Salto en $b' = 4$, a $\text{pH} \approx 6.0$:

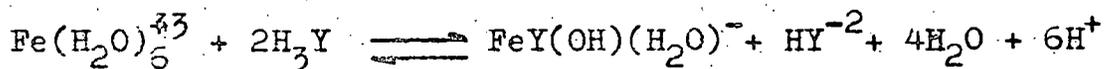


Salto en $b' = 5$, a $\text{pH} \approx 8.5$:

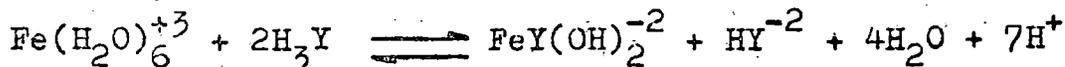


2.- Curva 1/2: Se presenta un salto potenciométrico en $b' = 6$, a $\text{pH} \approx 6$, manteniéndose la diferencia de dos acideces con respecto a la curva 1/1, desde $\text{pH} \approx 4.5$ hasta $\text{pH} \approx 9.5$. Estas dos acideces corresponden a la molécula de ácido en exceso, que no está complejada:

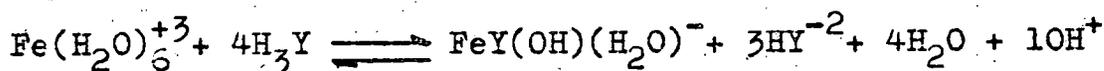
Las reacciones serían, por lo tanto, para el salto en $b' = 6$:



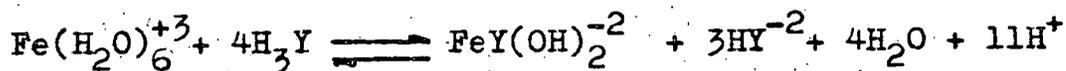
y para el salto en $b' = 6$ y $\text{pH} = 8.5$:



3.- Curva 1/4: Esta curva también está de acuerdo con la formación de los mismos complejos ya mencionados en el comentario a la curva 1/1, es decir, no hay formación de complejos con exceso de ácido. En efecto, el salto potenciométrico en $b' = 10$ y $\text{pH} \approx 5.5$, equivale a la valoración de las seis acideces suplementarias que corresponden a las tres moléculas de ácido en exceso:



La diferencia de seis acideces se mantiene hasta $\text{pH} = 8$. Así, a $\text{pH} \approx 8$, corresponde un punto de equivalencia en $b' = 11$, de acuerdo con la formación del dihidroxocomplejo:



Se ha de hacer notar, que la aparición del segundo salto, correspondiente a la formación del dihidroxocomplejo, ocurre, a medida que aumenta la relación molar CMA/Fe(III), a pH más altos, indicando con ello el efecto reprimidor de la hidrólisis que ejerce el exceso de CMA.

De todo lo anterior, se concluye por consiguiente, al estudiar las curvas potenciométricas con exceso de ácido, que no se forman complejos con exceso de ligando del tipo

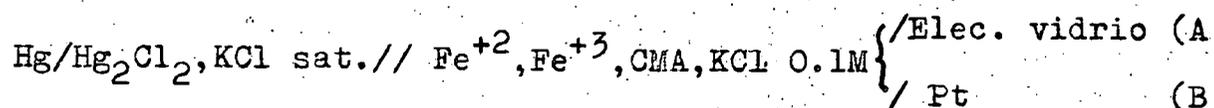
MY_n ; sólo complejos en la relación 1/1.

La formación de los complejos FeY , $FeYOH^-$ y $FeY(OH)_2$, está en total acuerdo con el estudio conductimétrico.

Como se verá a continuación, el estudio de la variación de los potenciales redox en función del pH, permitirá, no solo confirmar la existencia de las especies FeY y $FeYOH^-$, sino también calcular sus constantes de estabilidad.

MEDIDAS DEL POTENCIAL REDOX EN FUNCION DEL $-\text{LOG} [\text{H}^+]$ PORTE EXPERIMENTAL

Estas medidas se han llevado a cabo utilizando dos potenciómetros Radiometer PHM 4d. Uno de ellos se utilizó para medir la fuerza electromotriz de la celda A constituida por el electrodo de vidrio del modelo anteriormente mencionado y el electrodo de calomelanos saturado, mientras que el otro potenciómetro medía la fuerza electromotriz de la celda B, constituida por el mismo electrodo de calomelanos saturado y un electrodo de platino marca Radiometer Type P 101, según el siguiente esquema:



La celda de reacción fué ya descrita en capítulos anteriores y no se va a insistir en ello aquí. La concentración de ión hidrógeno del sistema fué variada por adición desde una bureta, de solución valorada de KOH exenta de CO_3^{-2} , como ya se indicó anteriormente. Después de cada adición de este reactivo, se medían las fuerzas electromotrices de ambas celdas A y B, anotándose los valores cuando ambos se mantenían constantes.

En las series de medidas que se recogen a continuación, cabe distinguir dos grupos: un grupo en las cuales la concentración de Fe total, suma de Fe(III) y Fe(II), se mantiene prácticamente constante, y otro grupo en las cuales la concentración total de ácido carboximetil-N-aspartico se mantiene tam

bién prácticamente constante, variando en cada serie la concentración de Fe total.

En todas las series de medidas las concentraciones totales de Fe(II) y de Fe(III) se mantienen iguales. El contacto entre las disoluciones durante las medidas y el aire, se evitó burbujeando a través de las mismas argon purificado y pre-saturado. La relación CMA/Fe_t = concentración de CMA/concentración de Fe total, se varió a lo largo de todas las series de medidas desde el valor 4/1 hasta 12/1, realizándose en total seis series de medidas.

Se encontró que a pH netros y alcalinos, los valores determinados de los potenciales de la celda B, dependían en gran parte de la velocidad de adición de álcali, no siendo fiable la dependencia registrada en esta zona para algunas series de medidas. Ello debe ser consecuencia de que los excesos locales de álcali, provocan procesos de hidrólisis irreversibles que conducen a valores de "equilibrio" diferentes, impidiendo la reproductibilidad de los resultados en aquellos casos alcanzándose equilibrios de diferente naturaleza, respecto al número de H^+ u OH^- ligados a las especies complejas.

RESULTADOS OBTENIDOS

A continuación se recogen en tablas los valores obtenidos en cada serie de medidas. Los potenciales redox se dan, no sólo con referencia al electrodo de calomelanos saturado, sino también con referencia al electrodo normal de hidrógeno, (ENH), teniendo en cuenta el potencial asignado al electro-

do de calómelamos saturado, (ECS), respecto al mencionado E
NH (3).

SERIE No 1

Concentración inicial de Fe(II) = concentración inicial de
Fe(III) = 1.56×10^{-4}

Concentración inicial de CMA = 2.13×10^{-3}

Molaridad de KOH = 0.0996 M

Volumen inicial = 127 ml

Temperatura = 25.0 ± 0.1 °C

Relación CMA/Fe_t = 6.44

Constantes del electrodo de vidrio :

$$\overline{E}_A^O = 381.6 \text{ mV} \quad \overline{E}_B^O = -433.5 \text{ mV}$$

Milimoles de acidez añadida = 0.200

Fuerza iónica = 0.1 m en KCl

TABLA III-6

<u>v_{KOH}(ml)</u>	<u>E_{vidrio}(mV)</u>	<u>E_{Pt}(mV)</u>	<u>E_{Pt}ref.ENH</u>	<u>-log[H⁺]</u>
0.0	225.4	227.0	471.4	2.640
0.5	221.8	225.7	470.1	2.713
1.0	217.4	223.9	468.3	2.776
1.5	212.5	223.0	467.4	2.858
2.0	210.0	218.7	463.1	2.901
2.5	206.3	212.1	456.5	2.963
3.0	201.9	205.4	449.8	3.038
3.5	196.6	162.2	441.0	3.127

<u>v_{KOH}</u> (ml)	<u>E_{vidrio}</u> (mV)	<u>E_{Pt}</u> (mV)	<u>E_{Pt}^{r. ENH}</u> (mV)	<u>-log [H⁺]</u>
4.0	190.3	185.9	430.3	3.234
4.56	183.5	158.6	403.0	3.348
5.0	175.5	152.1	396.5	3.484
5.5	162.3	145.7	390.1	3.707
5.8	156.4	138.8	383.2	3.807
6.2	145.8	123.6	368.0	3.986
6.5	137.1	110.0	354.4	4.133
6.8	127.8	100.2	344.6	4.290
7.0	117.7	87.2	331.6	4.461
7.3	104.3	72.2	316.6	4.687
7.5	91.9	58.8	303.2	4.897
7.7	71.8	38.8	283.2	5.237
7.8	60.7	25.7	270.1	5.424
7.9	29.9	-2.0	242.4	5.945

SERIE No 2

Concentración inicial de Fe(II) = concentración inicial de Fe(III) = 2.48×10^{-4} M

Concentración inicial de CMA = 2.16×10^{-3} M

Molaridad de KOH = 0.0996 M

Volumen inicial = 127 ml

Temperatura = 250 ± 0.1 °C

Relación CMA/Fe_t = 4.35

Milimoles de acidez añadida = 0.300

Constantes del electrodo de vidrio:

$$\overline{E}_A^{\circ} = 381.6 \text{ mV} \quad \overline{E}_B^{\circ} = -433.5 \text{ mV}$$

Fuerza iónica = 0.1 m en KCl

TABLA III-7

<u>v_{KOH} (ml)</u>	<u>E_{vidrio} (mV)</u>	<u>E_{Pt} (mV)</u>	<u>E_{Pt}^{ref.} ENH (mV)</u>	<u>-log [H⁺]</u>
2.0	224.7	246.1	490.5	2.652
3.0	217.3	233.3	477.7	2.777
4.0	206.9	221.0	465.4	2.953
4.5	200.7	212.1	456.5	3.058
5.0	194.1	202.2	446.6	3.169
5.5	186.9	192.2	436.6	3.291
6.0	177.8	174.8	419.2	3.445
6.5	168.7	159.2	403.6	3.599
7.0	157.1	141.3	385.7	3.795
7.5	144.5	123.2	357.7	4.008
7.75	136.9	106.8	351.2	4.136
8.0	131.6	97.2	341.6	4.226
8.25	123.2	88.2	332.6	4.368
8.5	111.6	75.2	319.6	4.564
8.75	97.1	60.7	305.1	4.809
9.0	80.6	42.1	286.5	5.088
9.2	64.0	25.9	270.3	5.368
9.4	17.1	-21.0	223.4	6.161

...//...

SERIE N° 3

Concentración inicial de Fe(II) = concentración inicial de Fe(III) = 8.27×10^{-5} M

Concentración inicial de CMA = 1.94×10^{-3}

Molaridad de KOH = 0,0996 M

Volumen inicial = 127 ml

Temperatura = 25.0 ± 0.1 °C

Relación molar CMA/Fe_t = 11.72

Constantes del electrodo de vidrio :

$$\overline{E}_A^O = 381.6 \text{ mV} \quad \overline{E}_B^O = -433.5 \text{ mV}$$

Milimoles de acidez añadida = 0.100

Fuerza iónica = 0.1 M en KCl

TABLA III-8

<u>v_{KOH}</u> (ml)	<u>E_{vidrio}</u> (mV)	<u>E_{Pt}</u> (mV)	<u>E_{Pt}^{ref}_{ENH}</u> (mV)	<u>-log[H⁺]</u>
0.0	218.4	229.2	473.6	2.759
1.0	210.3	221.1	465.5	2.866
2.0	199.5	208.4	452.8	3.078
2.5	193.1	197.6	442.0	3.186
3.0	183.5	182.4	426.8	3.348
3.5	175.2	167.6	412.0	3.489
4.0	164.3	152.0	396.4	3.673
4.5	152.2	133.7	378.1	3.878
4.75	143.9	116.1	360.3	4.028
5.0	137.1	107.9	352.3	4.133
5.25	127.8	96.2	340.6	4.250

$V_{\text{KOH}}(\text{ml})$	$E_{\text{vidrio}}(\text{mV})$	$E_{\text{Pt}}(\text{mV})$	$E_{\text{Pt}}^{\text{ref.}}(\text{mV})$ ENH(mV)	$-\log[\text{H}^+]$
5.5	116.1	83.3	327.7	4.488
5.75	102.2	69.2	313.6	4.723
6.0	81.1	48.8	293.3	5.079
6.2	50.4	20.6	265.0	5.528
6.4	-65.0	-92.8	151.6	7.549
6.6	-111.9	-137.6	106.8	8.342
6.8	-133.2	-155.6	88.8	8.702

SERIE No 4

Concentración inicial de Fe(II) = concentración inicial de Fe(III) = 1.66×10^{-4} M

Concentración inicial de CMA = 1.33×10^{-3} M

Molaridad de KOH = 0.0996 M

Volumen inicial = 127 ml

Temperatura = 25.0 ± 0.1 °C

Relación molar CMA/Fe_t = 4.01

Constantes del electrodo de vidrio:

$$\overline{E_A^0} = 376.9 \text{ mV}$$

$$\overline{E_B^0} = -439.1 \text{ mV}$$

Milimoles de acidez añadida = 0.208

Fuerza iónica = 0.1 M en KCl

...//...

TABLA III-9

$v_{\text{KOH}}(\text{ml})$	$E_{\text{vidrio}}(\text{mV})$	$E_{\text{Pt}}(\text{mV})$	$E_{\text{Pt}}^{\text{ref.}} / E_{\text{NH}}(\text{mV})$	$-\log [\text{H}^+]$
0.0	228.2	256.2	500.6	2.514
1.0	220.8	244.9	489.3	2.639
1.5	216.3	235.2	479.6	2.715
2.0	211.6	226.5	470.9	2.794
2.5	205.7	215.4	459.8	2.894
3.0	198.8	202.5	446.9	3.010
3.5	190.2	186.7	431.1	3.156
4.0	179.1	166.9	411.3	3.345
4.25	171.8	154.7	399.1	3.467
4.5	164.2	142.7	387.1	3.595
4.75	155.6	128.8	373.2	3.741
5.0	145.2	113.4	357.8	3.916
5.25	133.2	97.2	341.6	4.119
5.5	117.3	76.1	320.5	4.388
5.75	95.3	48.2	292.6	4.760
6.0	58.5	3.8	248.2	5.382
6.25	-52.7	-99.5	144.9	7.262
6.5	-114.6	-164.3	80.1	8.308
6.75	-147.7	-215.4	29.0	8.868
7.0	-168.1	-248.8	-4.4	9.212
7.25	-182.6	-271.2	-26.8	9.457
7.5	-194.7	-287.7	-43.3	9.662
7.75	-205.2	-302.2	-57.8	9.839
8.0	-214.9	-314.1	-69.7	10.003

...//...

SERIE No 5

Concentración inicial de Fe(II) = concentración inicial de Fe(III) = 1.66×10^{-4} M

Concentración inicial de CMA = 1.66×10^{-3} M

Molaridad de KOH = 0.0996 M

Volumen inicial = 127 ml

Temperatura = 25.0 ± 0.1 °C

Relación molar CMA/Fe_t = 5.00

Constantes del electrodo de vidrio :

$$\overline{E}_A^0 = 379.6 \text{ mV} \quad \overline{E}_B^0 = -439.1 \text{ mV}$$

Milimoles de acidez añadida = 0.208

Fuerza iónica = 0.1 M en KCl

TABLA III- 10

<u>v_{KOH}(ml)</u>	<u>E_{vidrio}(mV)</u>	<u>E_{Pt}(mV)</u>	<u>E_{Pt}^{ref.} ENH(mV)</u>	<u>-log [H⁺]</u>
0.0	229.3	261.2	505.6	2.495
1.0	222.6	248.4	492.8	2.608
1.5	218.9	240.8	485.2	22.671
2.0	214.3	231.2	475.6	2.748
2.5	209.6	221.8	466.2	2.828
3.0	203.8	209.3	453.7	2.926
3.5	196.9	196.8	441.2	3.043
4.0	188.7	181.2	425.6	3.181
4.25	183.8	172.3	416.7	3.264
4.5	178.3	162.8	407.2	3.357

$v_{\text{KOH}}(\text{ml})$	$E_{\text{vidrio}}(\text{mV})$	$E_{\text{Pt}}(\text{mV})$	$E_{\text{Pt ref. ENH}}(\text{mV})$	$-\log [\text{H}^+]$
4.75	172.4	152.8	397.2	3.457
5.0	166.3	143.2	387.6	3.560
5.25	159.4	132.3	376.7	3.676
5.5	151.1	119.6	364.0	3.817
5.75	142.8	108.0	352.4	3.957
6.0	132.2	94.6	339.0	4.136
6.25	119.7	79.6	324.0	4.348
6.5	102.1	59.1	303.5	4.645
6.75	76.6	31.4	275.8	5.076
7.0	25.4	-15.9	228.5	5.942
7.25	-65.9	-65.2	179.2	7.485
7.5	-114.0	-88.1	156.3	8.298
7.75	-141.2	-100.7	143.7	8.758
8.0	-160.9	-103.4	141.0	9.091
8.25	-176.4	-110.7	133.7	9.353
8.75	-195.8	-120.2	124.2	9.680
9.25	-212.4	-125.9	118.5	9.961

SERIE Nº 6

Concentración inicial de Fe(II) = concentración inicial de Fe(III) = 1.66×10^{-4} M

Concentración inicial de CMA = 3.31×10^{-3} M

Molaridad de KOH = 0.0996 M

Volumen inicial = 127 ml

Temperatura = 25.0 ± 0.1 °C

Relación molar CMA/Fe_t = 9.97

Constantes del electrodo de vidrio:

$$\overline{E}_A^0 = 376.9 \text{ mV} \quad \overline{E}_B^0 = -439.1 \text{ mV}$$

Milimoles de acidez añadida = 0.208

Fuerza iónica = 0.1 M en KCl

TABLA III- 11

<u>v_{KOH}(ml)</u>	<u>E_{vidrio}(mV)</u>	<u>E_{Pt}(mV)</u>	<u>E_{Pt}^{ref.} ENH(mV)</u>	<u>-log [H⁺]</u>
0.0	234.3	258.2	502.6	2.456
1.0	230.1	247.5	491.9	2.484
1.5	227.3	240.7	485.1	2.529
2.0	225.0	235.2	479.6	2.568
2.5	222.2	228.4	472.8	2.615
3.0	219.2	222.7	467.1	2.666
3.5	215.8	215.9	460.3	2.723
4.0	212.1	209.3	453.7	2.786
4.5	208.2	201.9	446.3	2.852
5.0	203.8	192.3	436.7	2.926
5.25	201.3	187.5	431.9	2.968
5.5	199.0	183.0	427.4	3.007
5.75	196.3	177.8	422.2	3.053
6.0	193.7	172.2	416.6	3.097
6.5	187.8	161.7	406.1	3.196
6.75	184.2	155.1	399.5	3.257

<u>v_{KOH}(ml)</u>	<u>E_{vidrio}(mV)</u>	<u>E_{Pt}(mV)</u>	<u>E_{Pt}^{ref.} ENH(mV)</u>	<u>-log[H⁺]</u>
7.25	178.1	144.3	388.7	3.360
7.5	174.2	137.9	382.3	3.426
7.75	170.7	131.8	376.2	3.485
8.0	166.9	126.1	370.5	3.550
8.25	162.8	119.9	364.3	3.619
8.5	158.8	113.8	358.2	3.687
8.75	154.6	107.1	351.5	3.758
9.0	149.4	99.6	344.0	3.846
9.25	144.8	93.3	337.7	3.923
9.5	139.9	86.9	331.3	4.006
9.75	133.6	79.2	323.6	4.113
10.0	127.8	72.2	316.6	4.211
10.25	120.8	64.2	308.6	4.329
10.5	112.1	55.1	299.5	4.476
10.75	99.8	42.3	286.7	4.684
11.0	84.6	27.8	272.2	4.941
11.25	56.2	2.2	246.6	5.421
11.5	-47.8	-73.3	173.3	7.179
12.0	-129.1	-94.0	150.4	8.553
12.25	-141.2	-94.0	150.4	8.758
12.5	-152.8	-93.3	151.1	8.954
12.75	-161.7	-92.3	152.1	9.104
13.0	-168.9	-91.2	153.2	9.226
13.25	-176.9	-90.9	153.5	9.361

<u>v_{KOH}(ml)</u>	<u>E_{vidrio}(mV)</u>	<u>E_{Pt}(mV)</u>	<u>E_{Pt} ref. ENH(mV)</u>	<u>-log[H⁺]</u>
13.5	-182.9	-89.9	154.5	9.426
14.0	-193.4	-89.4	155.0	9.640
14.5	-203.2	-90.2	154.2	9.806
15.0	-213.3	-92.3	152.1	9.976
15.5	-222.6	-96.2	148.2	10.134
16.5	-241.3	ines.	ines.	10.450

Las series números 1 , 2 y 3 , se representan en la figura III-4 , y las series 4 , 5 y 6 , en la figura III-5.

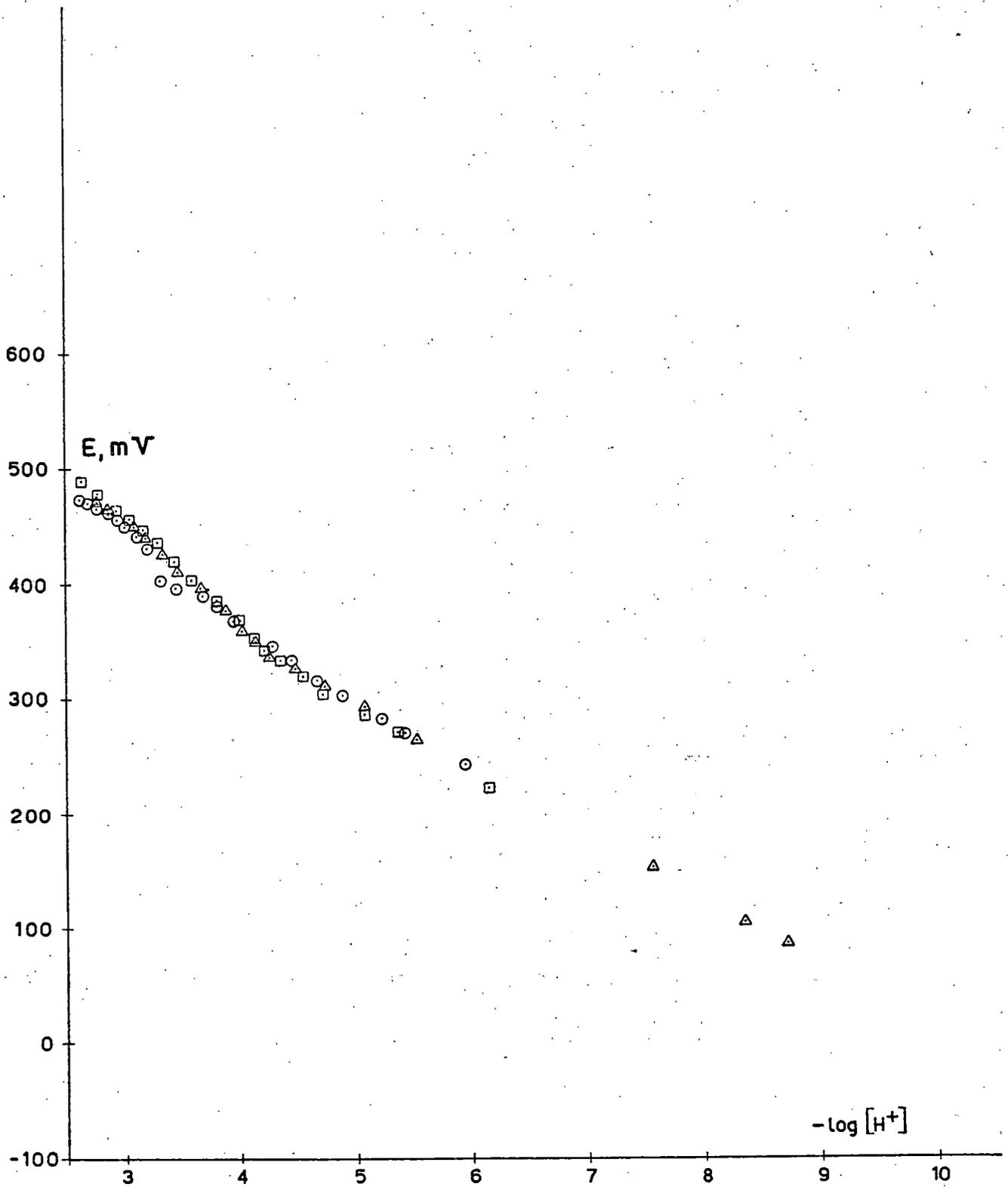


Figura III-4

○ Serie n° 1 □ Serie n° 2 △ Serie n° 3

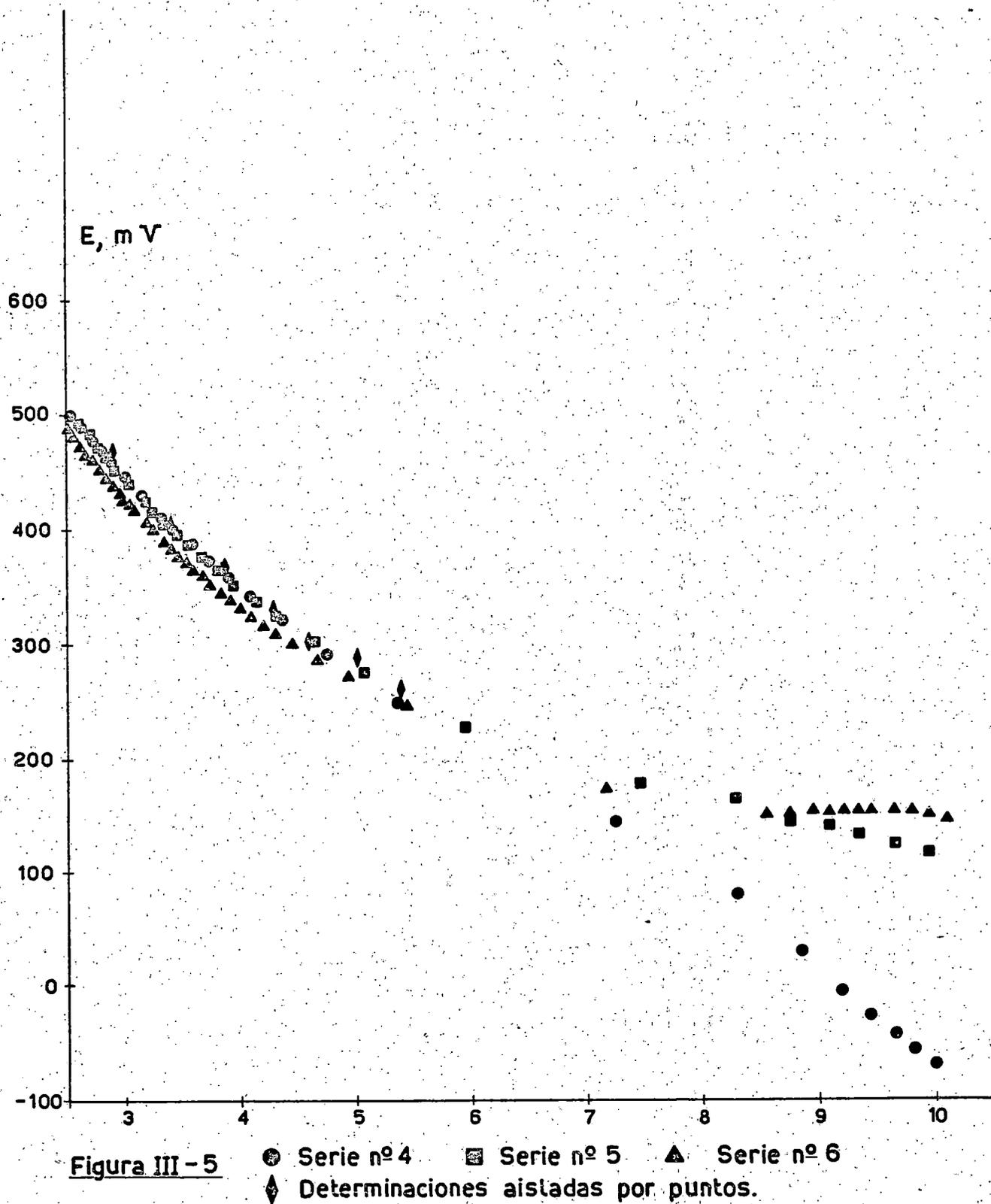
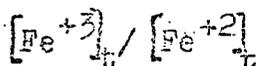


Figura III - 5

MEDIDAS REDOX A VARIOS $-\log [H^+]$ VARIANDO LA RELACION



Como comprobación de los resultados obtenidos en las series de medidas obtenidas por el procedimiento descrito en el apartado anterior, se realizaron las determinaciones de los potenciales redox a varios $-\log [H^+]$ fijos, variando la relación entre las concentraciones totales de Fe(III) y Fe(II).

El dispositivo experimental utilizado fué el mismo que en las medidas anteriores, obteniéndose los valores de los potenciales redox cuando las concentraciones de Fe(III) y Fe(II) totales eran iguales a través de una correlación de una serie de datos experimentales a cada valor de $-\log [H^+]$, y no a través de una única medida experimental directa como ocurría en el apartado anterior.

Para mantener el pH fijo en cada determinación, se utilizaron cantidades apropiadas de disoluciones de acetato potásico 0.1 M, comprobándose mediante medidas con el electrodo de vidrio, que aquél no varió a lo largo de cada determinación.

Para variar la relación $[Fe^{+3}]_t / [Fe^{+2}]_t$ no se pudo seguir el método preconizado por Schwarzenbach y col. seguido en la determinación de los potenciales para las mezclas de EDTA con los referidos cationes, pues se comprobó que la adición de Br_2 afectaba a la estabilidad del CMA, mientras que el I_2 se mostró incapaz de oxidar al Fe^{+2} a Fe^{+3} en presencia del referido CMA. Por consiguiente se acudió a la adición mediante una bureta, de volúmenes apropiados de solución de Fe^{+2} preparada

valorada según se indicó anteriormente, a la mezcla de Fe^{+3} CMA, y acetato potásico en un medio de fuerza iónica 0.1 M en Cl^- , Ac^- y K^+ .

TEORIA

En las condiciones de las experiencias, es válida la fórmula de Peter (4):

$$E = E_M + S \log \frac{[\text{Fe}^{+3}]_t}{[\text{Fe}^{+2}]_t} \quad (\text{III-1})$$

donde E = potencial redox medido

E_M = potencial formal cuando $[\text{Fe}^{+3}]_t = [\text{Fe}^{+2}]_t$

$S = \frac{2.303 R T}{n F} = 59.16 \text{ mV}$ en las condiciones de la

experiencial.

$[\text{Fe}^{+3}]_t$ = concentración de hierro férrico total

$[\text{Fe}^{+2}]_t$ = concentración de hierro ferroso total

Ahora bien, si $v_{\text{Fe}^{+3}}$ es el volumen inicial de Fe^{+3} añadido de molaridad $M_{\text{Fe}^{+3}}$, V_0 es el volumen inicial de disolución y $v_{\text{Fe}^{+2}}$ es el volumen de disolución de Fe^{+2} de molaridad $M_{\text{Fe}^{+2}}$ añadido, se tendrá:

$$[\text{Fe}^{+3}]_t = \frac{v_{\text{Fe}^{+3}} \cdot M_{\text{Fe}^{+3}}}{V_0 + v_{\text{Fe}^{+2}}}$$

$$[\text{Fe}^{+2}]_t = \frac{v_{\text{Fe}^{+2}} \cdot M_{\text{Fe}^{+2}}}{V_0 + v_{\text{Fe}^{+2}}}$$

y sustituyendo estas dos últimas expresiones en la ecuación (III-1), se obtiene :

$$E = E_M + S \log \frac{v_{Fe^{+3}} \cdot M_{Fe^{+3}}}{v_{Fe^{+2}} \cdot M_{Fe^{+2}}}$$

$$E = E'_M - S \log v_{Fe^{+2}} \quad (III-2)$$

$$\text{donde } E'_M = E_M + S \log \frac{v_{Fe^{+3}} \cdot M_{Fe^{+3}}}{M_{Fe^{+2}}} \quad (III-3)$$

Rearreglando la ecuación (III-2), se obtiene:

$$\frac{1}{v_{Fe^{+2}}} = 10^{-E'_M/S} \cdot 10^{E/S} \quad (III-4)$$

En consecuencia, representando gráficamente $1/v_{Fe^{+2}}$ frente a $10^{E/S}$, se obtendrá una recta que pasa por el origen y de cuya pendiente se podrá calcular E'_M y, por consiguiente, E_M .

RESULTADOS OBTENIDOSPUNTO No. 1

Molaridad de la solución de Fe(II) = 0.0205 M

Milimoles de CMA = 0.270

Milimoles de Fe(III) = 0.0209

Volumen inicial = 127 ml

Volumen de disolución de KAc 0.1 M = 25 ml

Volumen de disolución de KCl 0.1 M = 100 ml

Temperatura = 25.0 ± 0.1 °C

Milimoles de acidez añadida = 0.200

- log [H⁺] = 5.020TABLA III-12

<u>v_{Fe²⁺}(ml)</u>	<u>E_{Pt ref.} ENH(mV)</u>	<u>1/v_{Fe²⁺}</u>	<u>10^{E/S} x 10⁻⁴</u>
2.4	269.6	0.417	3.61
2.8	264.7	0.357	2.98
3.2	261.0	0.312	2.58
3.4	258.0	0.294	2.30
4.0	255.6	0.250	2.09
4.5	253.7	0.222	1.94
5.0	252.0	0.200	1.82
6.0	248.6	0.167	1.59

Los resultados se representan en la figura III-6 y de ellos se obtiene, realizando una correlación de mínimos cuadrados:

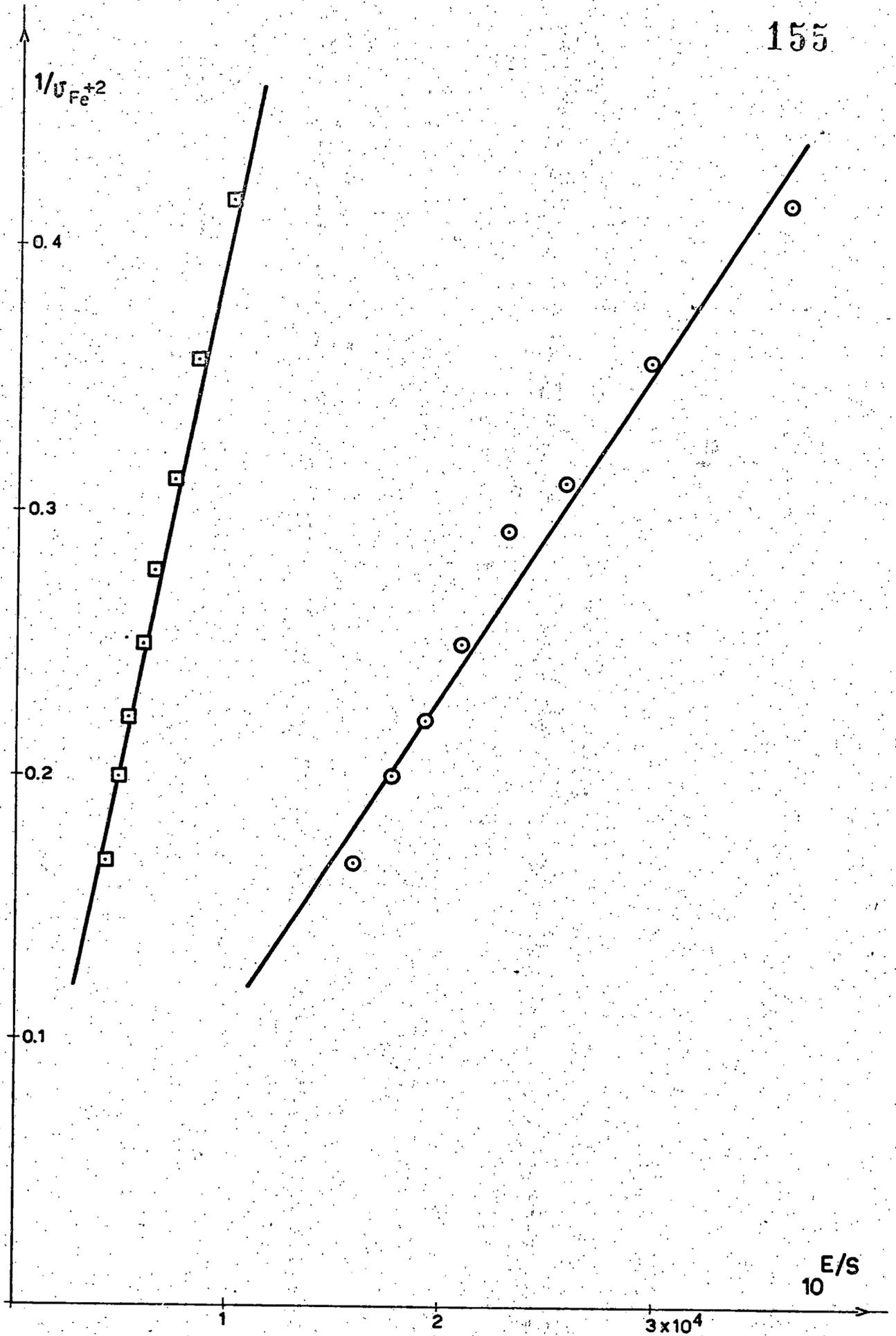


Figura III-6

○ Punto nº 1 □ Punto nº 2

$$\text{Pendiente} = 1.24 \times 10^{-5}$$

$$\text{Ordenada origen} = -0.015$$

$$\text{Coeficiente correlación} = 0.987$$

$$10^{-E_M^0/S} = 1.24 \times 10^{-5}$$

y teniendo en cuenta (III-3) :

$$E_M = 290 \text{ mV}$$

PUNTO No 2

Molaridad de la solución de Fe(II) = 0.0205 M

Milimoles de CMA = 0.259

Milimoles de Fe(III) = 0.0209

Volumen inicial = 127 ml

Volumen de disolución de KAC 0.1 M = 50 ml

Volumen de disolución de KCl 0.1 M = 75 ml

Temperatura = 25.0 ± 0.1 °C

Milimoles de acidez añadida = 0.200

$$-\log [H^+] = 5.413$$

De los resultados de la Tabla III-13, y por correlación de mínimos cuadrados, se obtiene:

$$\text{Pendiente} \cdot 10^{-E_M^0/S} = 3.93 \times 10^{-5}$$

$$\text{Ordenada origen} = -0.013$$

$$\text{Coeficiente correlación} = 0.996$$

y teniendo en cuenta (III-3) :

$$E_M = 260 \text{ mV}$$

TABLA III-13

$v_{Fe^{+2}}$ (ml)	$E_{Pt}^{ref.}$ $E_{NH}(mV)$	$1/v_{Fe^{+2}}$	$10^{E/S} \times 10^{-4}$
2.0	242.9	0.500	1.28
2.4	236.8	0.417	1.01
2.8	232.4	0.357	0.848
3.2	228.9	0.312	0.740
3.6	225.7	0.278	0.653
4.0	223.6	0.250	0.602
4.5	220.6	0.222	0.536
5.0	218.2	0.200	0.488
6.0	215.1	0.167	0.432

PUNTO No 3

Molaridad de la solución de Fe(II) = 0.0205 M

Milimoles de CMA = 0.268

Milimoles de Fe(III) = 0.0209

Volumen inicial = 127 ml

Volumen de disolución de KAc 0.1 M = 15 ml

Volumen de disolución de KCl 0.1 M = 110 ml

Temperatura = 25.0 ± 0.1 °C

Milimoles de acidez añadida = 0.200

$-\log [H^+] = 4.603$

TABLA III-14

$V_{Fe^{+2}}$ (ml)	$E_{Pt}^{ref.}$ ENH(mV)	$1/V_{Fe^{+2}}$	$10 \cdot E/S \cdot 10^{-4}$
1.1	300.3	0.905	11.9
1.2	298.5	0.833	11.1
1.4	294.2	0.714	9.40
1.6	290.7	0.625	8.20
1.8	288.0	0.556	7.38
2.0	285.1	0.500	6.59
2.2	282.6	0.454	5.98
2.4	280.4	0.417	5.49
2.6	278.3	0.384	5.06
3.0	274.8	0.333	4.42
3.5	271.1	0.286	3.82
4.0	267.8	0.250	3.36
4.5	265.3	0.222	3.05
5.0	263.4	0.200	2.83
5.5	260.6	0.182	2.54

Estos resultados se representan en la figura III-7, y de ellos se calcula:

$$\text{Pendiente} = 10^{-E'_M/S} = 7.67 \times 10^{-6}$$

$$\text{Ordenada origen} = -0.009$$

$$\text{Coeficiente correlación} = 1.00$$

aplicando el método de mínimos cuadrados. Teniendo en cuenta (III-3):

$$E_M = 302 \text{ mV}$$

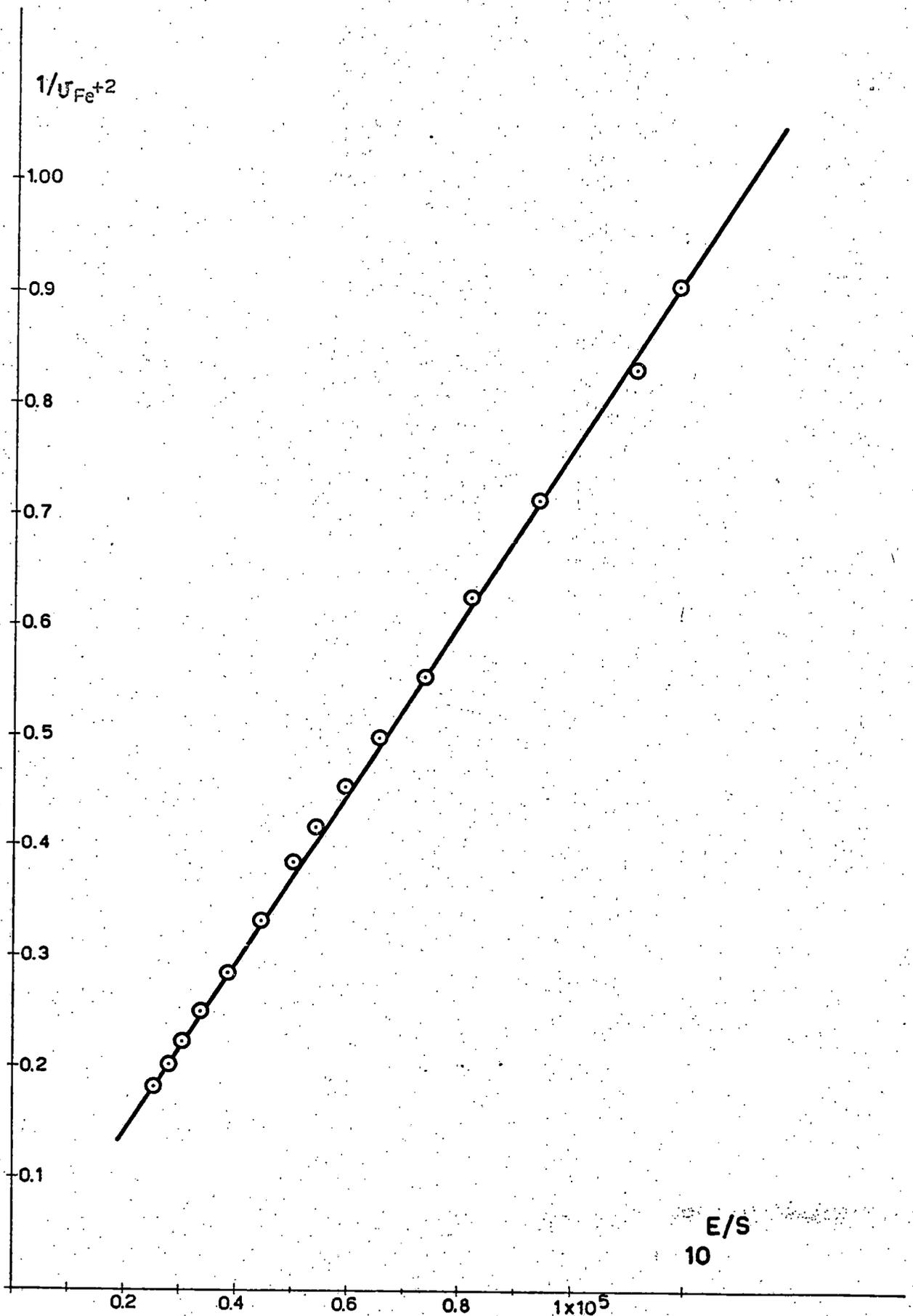


Figura III -7

Punto nº 3

PUNTO No 4

Molaridad de la solución de Fe(II) = 0.0205 M

Milimoles de CMA = 0.270

Milimoles de Fe(III) = 0.0209

Volumen inicial = 127 ml

Volumen de disolución de KAc 0.1 M = 10 ml

Volumen de disolución de KCl 0.1 M = 115 ml

Temperatura = 25.0 \pm 0.1 $^{\circ}$ C

Milimoles de acidez añadida = 0.200

 $-\log[H^+] = 4.290$ TABLA III-15

<u>$v_{Fe^{+2}}$ (ml)</u>	<u>$E_{Pt}^{ref.}$ ENH(mV)</u>	<u>$1/v_{Fe^{+2}}$</u>	<u>$10^{E/S} \times 10^{-5}$</u>
1.8	318.2	0.556	2.39
2.0	315.6	0.500	2.16
2.4	310.5	0.417	1.77
2.8	307.6	0.357	1.58
3.2	303.5	0.312	1.135
3.6	301.9	0.278	1.27
4.0	299.6	0.250	1.16
4.5	295.5	0.222	0.988
5.0	293.5	0.200	0.914
6.0	289.2	0.167	0.774

Los resultados de la Tabla III-15, se representan en la figura III-8. y de ellos se obtiene:

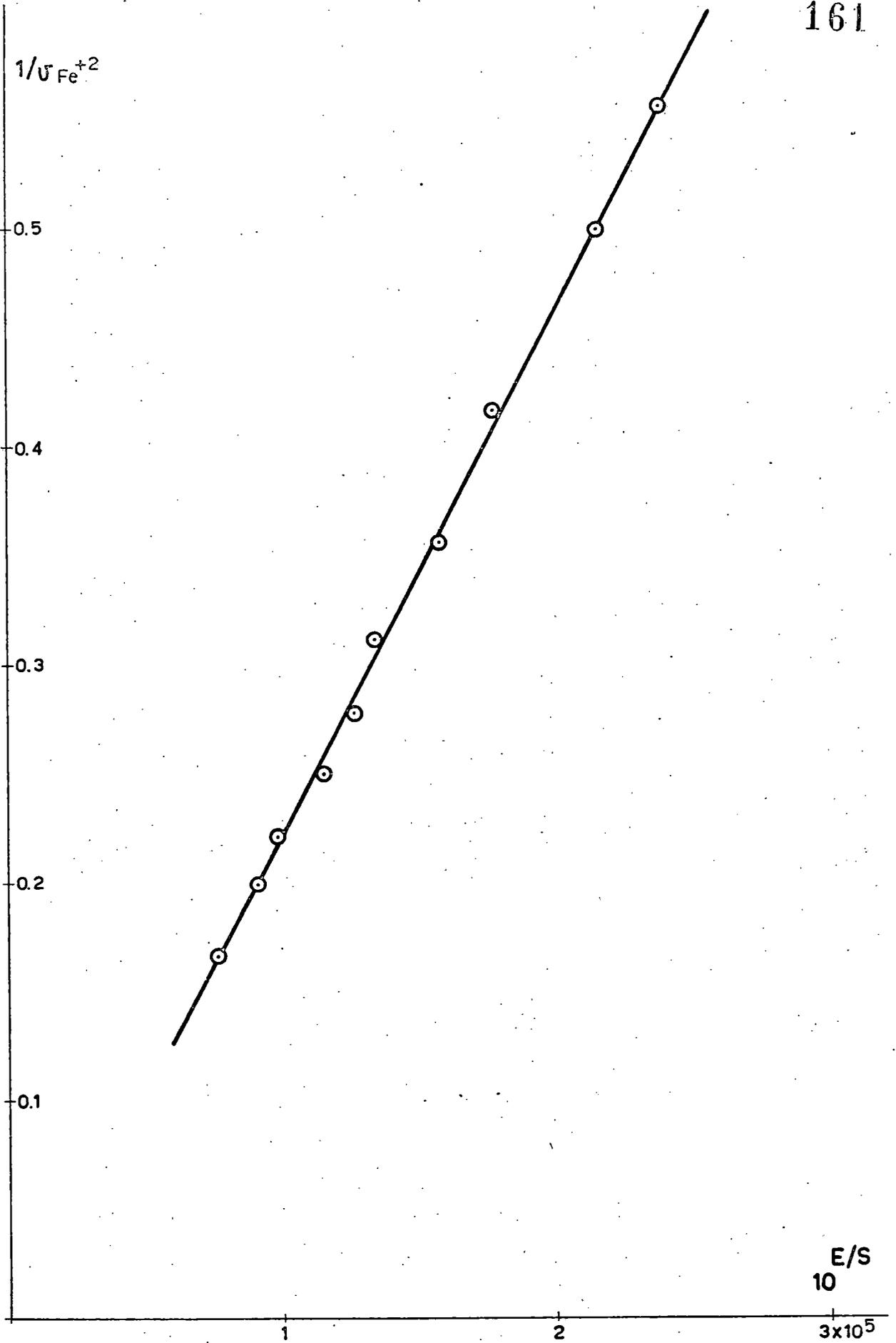


Figura III-8

Punto nº 4

$$\text{Pendiente} = 10^{-E_M^{\circ}/S} = 2.43 \times 10^{-6}$$

$$\text{Ordenada origen} = -0.022$$

$$\text{Coeficiente correlación} = 0.999$$

por el método de mínimos cuadrados. Teniendo en cuenta la ecuación (III-3):

$$E_M = 332 \text{ mV}$$

PUNTO No5

Molaridad de la solución de Fe(II) = 0.0205 M

Milimoles de CMA = 0.272

Milimoles de Fe(III) = 0.0209

Volumen inicial = 127 ml

Volumen de disolución de KAc 0.1 M = 5 ml

Volumen de disolución de KCl 0.1 M = 120 ml

Temperatura = 25.0 ± 0.1 °C

Milimoles de acidez añadida = 0.200

$$-\log[H^+] = 3.392$$

TABLA III-16

$v_{Fe^{+2}} \text{ (ml)}$	$E_{Pt \text{ ref.}}^{\circ}$ $E_{NH} \text{ (mV)}$	$1/v_{Fe^{+2}}$	$10^{E/S} \times 10^{-6}$
1.4	394.5	0.714	4.66
1.6	391.9	0.625	4.21
1.8	388.4	0.556	3.68
2.0	386.6	0.500	3.43
2.5	382.1	0.400	2.88
3.02	377.6	0.331	2.41
3.5	374.1	0.286	2.11

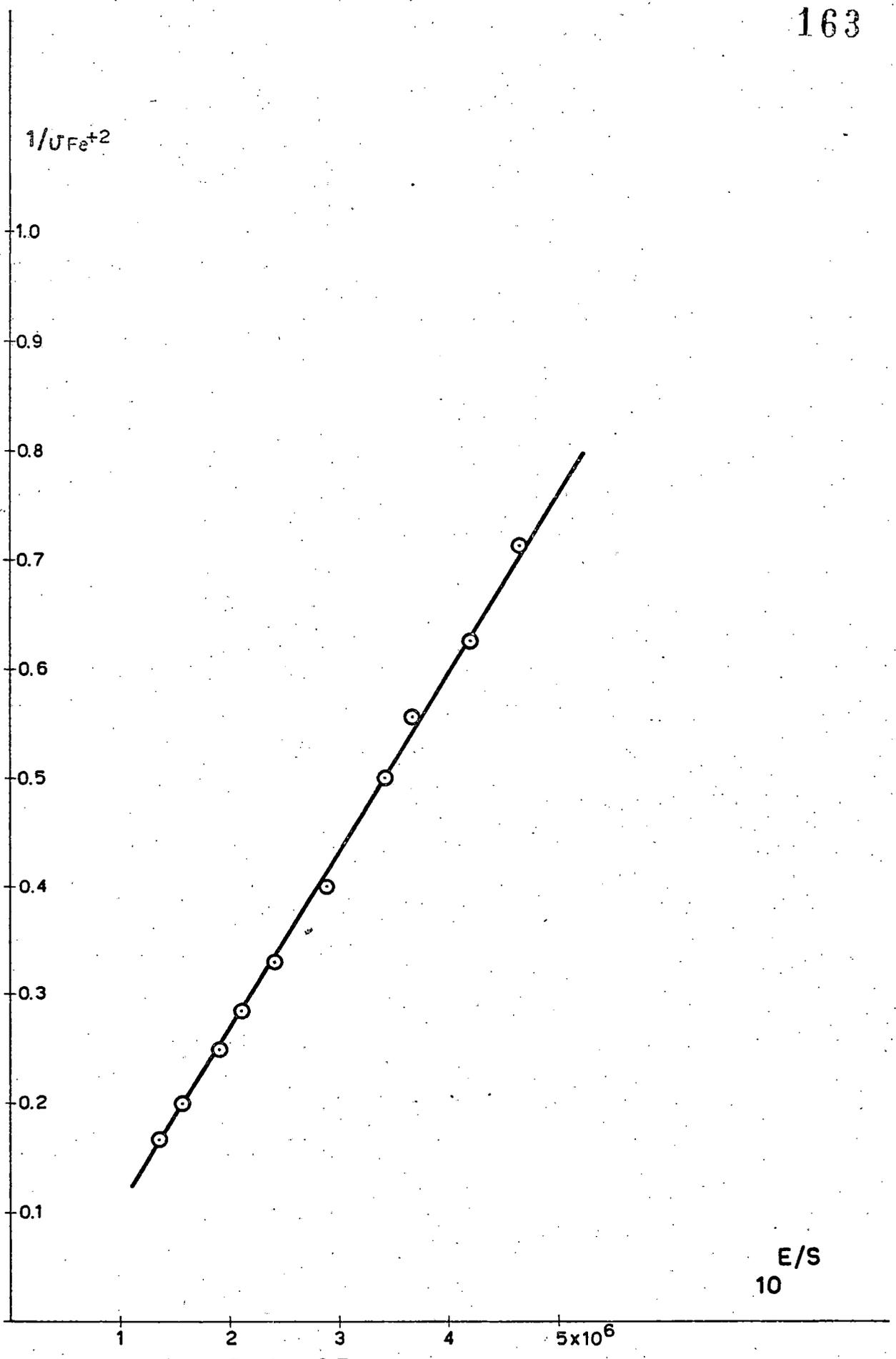


Figura III-9

Punto nº 5

E/S
10

$V_{Fe^{2+}} (ml)$	$E_{Pt \text{ ref.}} / E_{NH} (mV)$	$1/V_{Fe^{2+}}$	$10^{E/S} \times 10^{-6}$
4.0	371.6	0.250	1.91
5.0	366.6	0.200	1.57
6.0	362.8	0.167	1.36

Los resultados se representan en la figura III-9, y de ellos se deduce:

$$\text{Pendiente} = 10^{-E_M^2/S} = 1.65 \times 10^{-7}$$

$$\text{Ordenada origen} = -0.063$$

$$\text{Coeficiente correlación} = 0.999$$

aplicando el método de los mínimos cuadrados. Aplicando la ecuación (III-3), se obtiene:

$$E_M = 401 \text{ mV}$$

PUNTO No 6

Molaridad de la solución de Fe(II) = 0.0205 M

Milimoles de CMA = 0.274

Milimoles de Fe(III) = 0.0209

Volumen inicial = 127 ml

Volumen de solución de KAc 0.1 M = 8 ml

Volumen de solución de KCl 0.1 M = 118 ml

Temperatura = 25.0 ± 0.1 °C

Milimoles de acidez añadida = 0.200

$$-\log [H^+] = 3.845$$

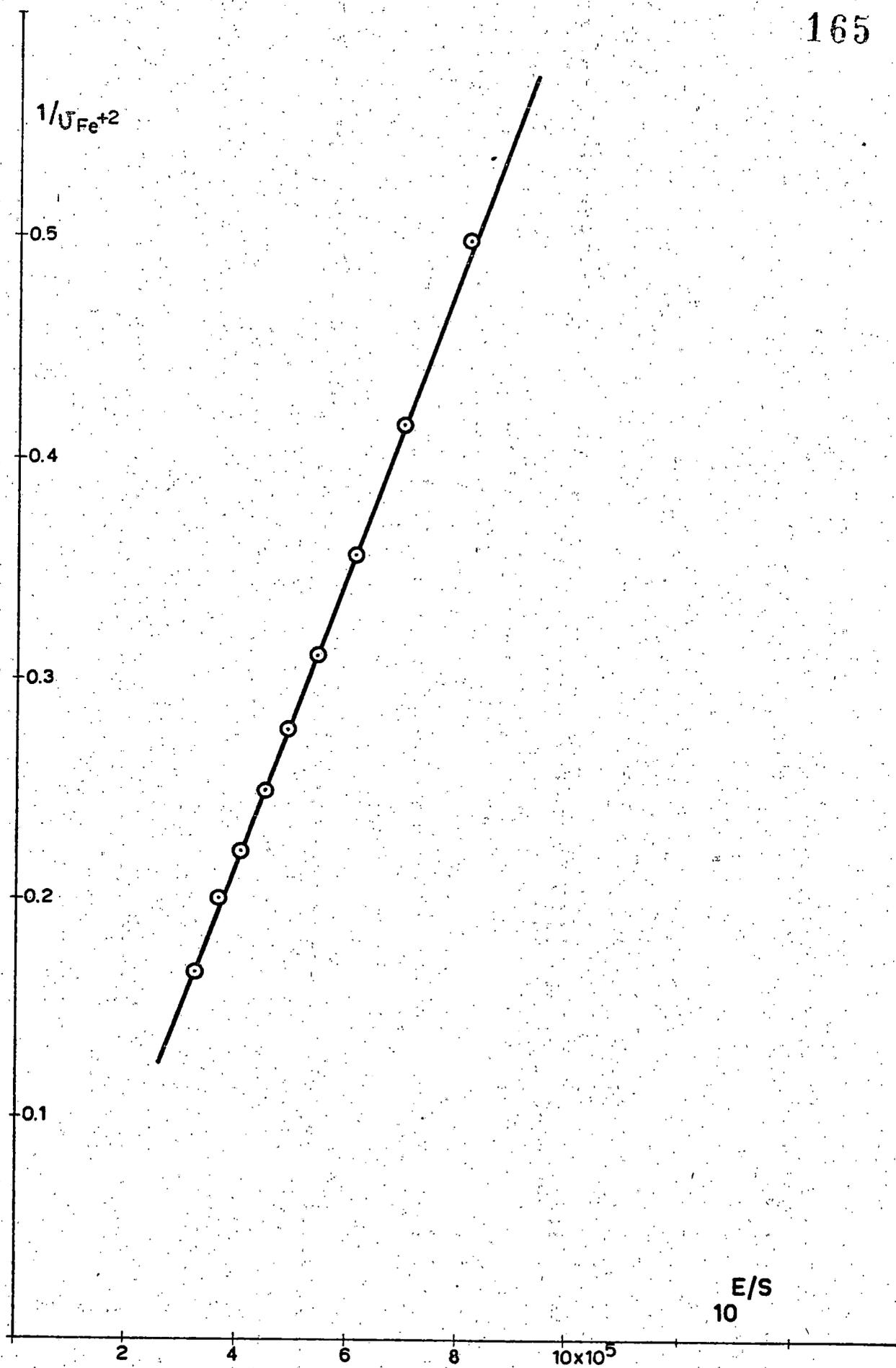


Figura III-10

Punto n° 6

 E/S
10

TABLA III-17

$v_{Fe^{+2}}$ (ml)	$E_{Pt\ ref.}^{ENH}$ (mV)	$1/v_{Fe^{+2}}$	$10^{E/S} \times 10^{-5}$
2.0	349.7	0.500	8.15
2.4	345.6	0.417	6.95
2.8	342.3	0.357	6.11
3.2	339.2	0.312	5.42
3.6	336.5	0.278	4.88
4.0	334.4	0.250	4.49
4.5	331.7	0.222	4.04
5.0	329.3	0.200	3.68
6.0	326.0	0.167	3.24

Estos resultados se representan en la figura III-10 y de ellos se deduce que:

$$\text{Pendiente} = 10^{-E'_M/S} = 6.72 \times 10^{-7}$$

$$\text{Ordenada origen} = -0.051$$

$$\text{Coeficiente correlación} = 1.00$$

mediante el método de mínimos cuadrados. De nuevo, aplicando la ecuación (III-3) :

$$E_M = 365 \text{ mV}$$

PUNTO No 7

Molaridad de la solución de Fe(II) = 0.0205 M

Milimoles de CMA = 0.265

Milimoles de Fe(III) = 0.0209

Volumen inicial = 127 ml

Volumen de disolución de KAc 0.1 M = 2 ml

Volumen de disolución de KCl 0.1 M = 123 ml

Temperatura = 25.0 ± 0.1 °C

Milimoles de acidez añadida = 0.200

$-\log[H^+] = 2.833$

TABLA III-18

$v_{Fe^{+2}}(ml)$	$E_{Pt}^{ref.}$ $ENH(mV)$	$1/v_{Fe^{+2}}$	$10^{E/S} \times 10^{-7}$
3.0	442.6	0.333	3.03
3.5	440.1	0.286	2.75
4.0	434.5	0.250	2.21
4.5	433.3	0.222	2.11
5.0	431.2	0.200	1.94
5.5	429.1	0.182	1.79
6.0	426.2	0.167	1.60
7.0	424.0	0.143	1.47
8.0	420.5	0.125	1.28

Los resultados de la tabla anterior, se representan en la figura III-12 y mediante ellos se calcula:

$$\text{Pendiente} = 10^{-E'/S} = 1.17 \times 10^{-8}$$

$$\text{Ordenada origen} = -0.024$$

$$\text{Coeficiente correlación} = 0.994$$

por el método de mínimos cuadrados. Teniendo en cuenta la ecuación (III-3), se obtiene :

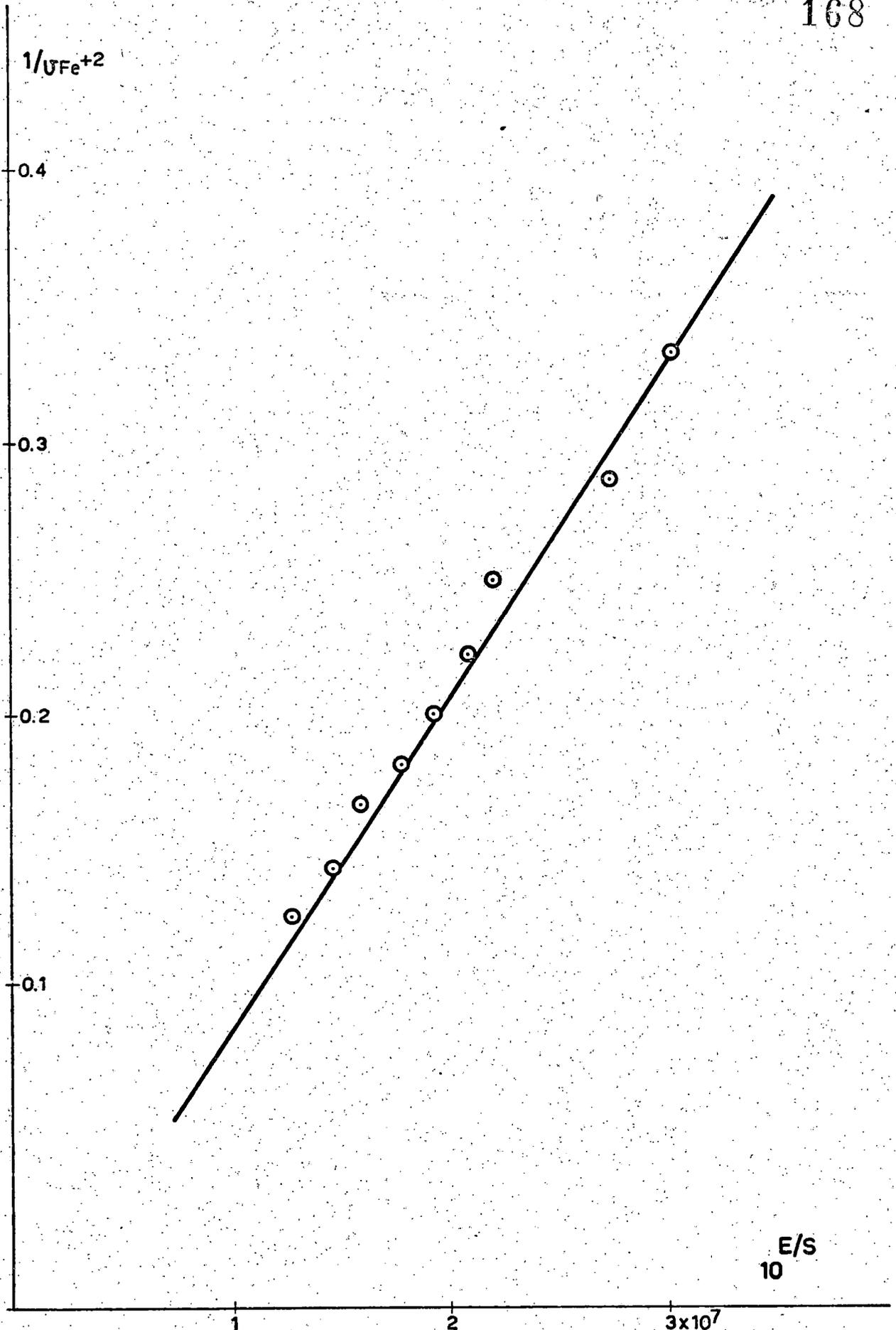


Figura III - 11

Punto nº 7

E/S
10

$$E_M = 469 \text{ mV}$$

A continuación se recogen los resultados obtenidos a cada uno de los $-\log[H^+]$ estudiados, los cuales se representan en la figura III-5, mostrando una excelente concordancia con los obtenidos por el método anterior.

TABLA III-20

<u>Punto nº</u>	<u>$-\log H^+$</u>	<u>E_M</u>
2	5.413	260
1	5.020	290
3	4.603	302
4	4.290	332
6	3.845	365
5	3.392	401
7	2.833	469

DISCUSION Y CONCLUSIONES.

De los resultados de las medidas redox recogidas en los párrafos anteriores, destacaremos lo siguiente:

En primer lugar, las curvas experimentales utilizando cantidades equimolares de Fe(II) y Fe(III) y cantidades variables de ácido carboximetil-N-aspartico, siguiendo un procedimiento análogo al seguido por Tomkinson y Williams (5), siguen una dependencia prácticamente análoga respecto al pH, hasta valores de éste próximos a 6 ó 7, observándose únicamente desplazamientos apreciables para la serie nº 6, relación CMA/Fe_t = 10/1. La no dependencia de las concentraciones de Fe(II) y de Fe(III) ni de la relación CMA/Fe_t en este rango de pH de los valores del potencial redox, nos lleva a afirmar que los complejos de éstos iones con el CMA son mononucleares y además del tipo 1/1, confirmándose los resultados de este capítulo y del anterior.

Por otro lado, el método de determinación de los potenciales redox formales mediante la variación de la relación de concentraciones $[Fe^{+3}]_t / [Fe^{+2}]_t$ en presencia de CMA a un pH fijo, siguiendo una variante del método seguido por Schwarzenbach y Heller (4), dá lugar a resultados concordantes con los obtenidos por el método anterior, en el intervalo de pH de 2.5 hasta 6. Con esto se confirman las conclusiones anteriores y se demuestra que la introducción del ión acetato en el medio, no altera la constitución de las especies complejas en disolución, en el rango de concentraciones empleado.

A pH mayor que 6, las curvas obtenidas a diferentes relaciones

nes de CMA a Fe total, presentan desviaciones importantes de unas respecto a otras. Estas desviaciones podrían atribuirse a procesos irreversibles de hidrólisis de alguno de los dos cationes, como consecuencia de algún exceso local de álcali, o bien por la intervención de algún proceso cinético, aun cuando nos inclinamos más hacia la primera hipótesis.

No obstante, en esta zona se observa una concordancia bastante satisfactoria entre las series 5 y 6, relaciones CMA/Fe_t 5/1 y 10/1 respectivamente, en las cuales, entre pH = 8 y pH = 9.5, el potencial redox se hace independiente del pH, lo que indica, según se verá, que ambos iones se encuentran formando complejos del mismo tipo, es decir, con el mismo grado de protonación.

De acuerdo con esto, parece, pues, acertado el suponer que en el resto de las series se consiguieron puntos de equilibrio diferentes debidos a procesos irreversibles de hidrólisis sufridos por alguno o ambos iones.

A continuación, se procede al cálculo de las constantes de estabilidad de los complejos férricos, apoyándonos para ello en las relaciones que existen entre los potenciales medios, las constantes de estabilidad de los complejos ferrosos y férricos, el potencial standard formal de la pareja y la concentración de ión hidrógeno, o lo que es igual, el pH

CALCULO DE LAS CONSTANTES DE ESTABILIDAD

TEORIA

Como consecuencia de la discusión anterior, se ha elegido la curva 10/1, serie nº 6, para la realización de los cálculos. Estos se basan en lo siguiente(6),(7) :

En principio, los equilibrios redox que se establecen a lo largo de las zonas de pH estudiadas pueden expresarse de la forma general:



cuyo potencial redox podrá expresarse de la siguiente forma:

$$E = E_c^0 + S \log \frac{[\text{FeYH}_m^{+m}]}{[\text{FeYH}_n^{n-1}]} + (m-n) S \text{ pH} \quad (\text{III-5})$$

donde E es el potencial medido, E_c^0 es el potencial standard formal de las formas complejas y $S = 2.303RT/nF = 59.16 \text{ mV}$ en las condiciones experimentales.

Puesto que se han mezclado cantidades equimolares de Fe(II) y Fe(III) con un exceso muy grande de CMA, se puede considerar que el segundo término de la ecuación (III-5) es cero o esencialmente cero, siempre y cuando la complejación de ambas especies iónicas ocurra en casi su totalidad.

De esta forma, la pendiente de la curva de E frente a pH será igual a la diferencia entre el número de protones aso-

ciados a ambas especies complejas.

Por otro lado, de las mencionadas curvas también pueden sacarse conclusiones de índole cuantitativa, como se verá a continuación:

El potencial del sistema medido también se podrá expresar como:

$$E = E^{\circ} + S \log \frac{[\text{Fe}^{+3}]}{[\text{Fe}^{+2}]} \quad (\text{III-6})$$

en función de las especies iónicas hidratadas Fe^{+3} y Fe^{+2} .

Por otro lado, y con fines operativos, es conveniente definir las siguientes constantes:

$$\beta_m^{\text{III}} = \frac{[\text{FeYH}_m^{+m}]}{[\text{H}^{+m}][\text{Y}^{-3}][\text{Fe}^{+3}]} \quad (\text{III-7})$$

$$\beta_n^{\text{II}} = \frac{[\text{FeYH}_n^{n-1}]}{[\text{H}^{+n}][\text{Y}^{-3}][\text{Fe}^{+2}]} \quad (\text{III-8})$$

Sustituyendo las ecuaciones (III-7) y (III-8) en la (III-6) se obtendrá:

$$E = E^{\circ} + S \log \frac{\beta_n^{\text{II}}}{\beta_m^{\text{III}}} + S \log \frac{[\text{FeYH}_m^{+m}]}{[\text{FeYH}_n^{n-1}]} + (m-n) S \text{ pH} \quad (\text{III-9})$$

Si se compara la expresión anterior (III-9) con la ecuación (III-5) y se identifica, se obtiene:

$$E_c^0 = E^0 + S \log \frac{A_{II}}{A_{III}} \quad (\text{III-10})$$

Esta ecuación permite el cálculo del logaritmo de la constante del complejo férrico, conocido el valor correspondiente para el complejo ferroso o viceversa.

RESULTADOS

Como se ha indicado anteriormente, se ha elegido la curva 10/1 (serie nº 6), como la más idónea para la realización de los cálculos. En dicha curva, cabe distinguir los siguientes tramos o zonas en las que la curva presenta determinados valores de la pendiente:

1.- Zona en que $-\log [H^+] < 3.5$

En dicha zona la curva se puede perfectamente asimilar a una recta. Correlacionando por mínimos cuadrados los puntos situados en dicha zona, se obtiene:

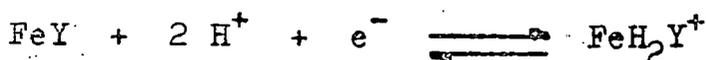
$$\text{Pendiente} = -1.98 S \approx -2 S$$

$$\text{Ordenada en el origen} = 781.7 \text{ mV}$$

$$\text{Coeficiente de correlación} = -0.998$$

De acuerdo con esto, y teniendo en cuenta la ecuación (III-5), $m=n=-2$. Por otro lado, como se dedujo al comentar los resultados del estudio potenciométrico al comienzo de éste capítulo, el Fe(III) se encuentra en esta zona en forma de complejo neutro. En consecuencia

el Fe(II) lo habrá de estar en forma de complejo diácido, FeH_2Y^+ , estableciéndose como consecuencia el semi-proceso redox siguiente:



Utilizando el valor de $\beta_2^{\text{II}} = 2.09 \times 10^{16}$, obtenido en el capítulo II y el valor de E^0 para la pareja $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ obtenido en el capítulo I, en conjunción con el valor de $E_c^0 = 781.7$ obtenido aquí, y teniendo en cuenta la ecuación (III-10), se obtiene:

$$\log \beta_0^{\text{III}} = \log K_{\text{FeY}}^{\text{III}} = \log \frac{[\text{FeY}]}{[\text{Fe}^{+3}][\text{Y}^{-3}]} = 15.703$$

con lo que $K_{\text{FeY}} = 5.05 \times 10^{15}$

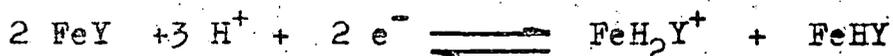
2.- Zona $3.5 < -\log [\text{H}^+] < 4.0$

La correlación de mínimos cuadrados de los puntos situados en esta zona, nos conduce a :

Pendiente	= -11495 S \approx -1.5 S
Ordenada en el origen	= 684.2 mV
Coefficiente de correlación	= -1.00

Por lo tanto, $m-n = -1.5$. Esto nos llevaría a la consideración del siguiente equilibrio o semiproceso redox ,

en la hipótesis de que el Fe(III) está en la forma de complejo neutro FeY :



El potencial redox medido vendría dado entonces por la expresión :

$$E = E_c^0 + \frac{S}{2} \log \frac{[\text{FeY}][\text{H}^+]^3}{[\text{FeH}_2\text{Y}^+][\text{FeHY}]} \quad (\text{III-11})$$

$$E = E_c^0 + S \log \frac{[\text{FeY}]}{\{[\text{FeH}_2\text{Y}^+][\text{FeHY}]\}^{\frac{1}{2}}} - \frac{3}{2} S \text{ pH} \quad (\text{III-12})$$

Si se supone que $[\text{FeH}_2\text{Y}^+] = [\text{FeHY}] = \frac{1}{2} [\text{Fe}^{+2}]_t$, entonces esta última ecuación se convierte en :

$$E = E_c^0 + S \log 2 - \frac{3}{2} S \text{ pH} \quad (\text{III-12 bis})$$

E

Esta suposición parece correcta, no sólo por ser la más probable, sino también porque el valor de $\log K_{\text{FeY}}^{\text{III}}$, calculado en base a la misma, está en muy buen acuerdo con el calculado en la anterior zona de pH.

Por otro lado, teniendo en cuenta la ecuación (III-6) y las siguientes definiciones :

$$\beta_o^{\text{III}} = \frac{[\text{FeY}]}{[\text{Fe}^{+3}][\text{Y}^{-3}]} \quad (\text{III-13})$$

$$\beta_2^{\text{III}} = \frac{[\text{FeH}_2\text{Y}^+]}{[\text{Fe}^{+2}][\text{H}^+]^2[\text{Y}^{-3}]} \quad (\text{III-14})$$

$$\beta_1^{\text{II}} = \frac{[\text{FeHY}]}{[\text{Fe}^{+2}][\text{H}^+][\text{Y}^{-3}]} \quad (\text{III-15})$$

se obtiene por sustitución :

$$E = E^{\circ} + S \log \frac{(\beta_2^{\text{II}} \beta_1^{\text{II}})^{\frac{1}{2}}}{\beta_0^{\text{III}}} + S \log \frac{[\text{FeY}]}{\{[\text{FeH}_2\text{Y}^+][\text{FeHY}]\}^{\frac{1}{2}}} - \frac{3}{2} S \text{ pH} \quad (\text{III-16})$$

Haciendo las mismas consideraciones que nos condujeron a la ecuación (III-12 bis), la ecuación (III-16) se convierte en :

$$E = E^{\circ} + S \log 2 + S \log \frac{(\beta_2^{\text{II}} \beta_1^{\text{II}})^{\frac{1}{2}}}{\beta_0^{\text{III}}} \quad (\text{III-16 bis})$$

Comparando (III-16 bis) con (III-12 bis) se deduce:

$$E_c^{\circ} = E^{\circ} + S \log \frac{(\beta_2^{\text{II}} \beta_1^{\text{II}})^{\frac{1}{2}}}{\beta_0^{\text{III}}} \quad (\text{III-17})$$

De acuerdo con los valores obtenidos en el capítulo II , $\beta_2^{\text{II}} = 2.09 \times 10^{16}$ y $\beta_1^{\text{II}} = 2.84 \times 10^{12}$, con el valor obteni-

nido en el capítulo I, $E^{\circ} = 745.2 \text{ mV}$, y aplicando las ecuaciones (III-12 bis) y (III-17), se obtiene:

$$E_c^{\circ} = 666.4 \text{ mV}$$

$$\log \beta_0^{\text{III}} = \log K_{\text{FeY}}^{\text{III}} = \log \frac{[\text{FeY}]}{[\text{Fe}^{+3}][\text{Y}^{-3}]} = 15.719$$

con lo que

$$K_{\text{FeY}}^{\text{III}} = 5.24 \times 10^{15}$$

valor que está en muy buena concordancia con el obtenido para la misma constante en la zona de $-\log H^+ 3.5$. Hallando el valor medio:

$$\log K_{\text{FeY}}^{\text{III}} = 15.711$$

$$K_{\text{FeY}}^{\text{III}} = 5.14 \times 10^{15}$$

3.- Zona $4.0 < -\log [H^+] < 6.0$

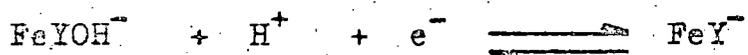
Por correlación de mínimos cuadrados de los puntos situados en esta zona, se obtiene :

$$\text{Pendiente} = -1.010 \text{ S} = - \text{S}$$

$$\text{Ordenada en el origen} = 568.4 \text{ mV}$$

$$\text{Coeficiente de correlación} = -0.998$$

Por lo tanto $m-n = -1$, y puesto que en esta zona, como se demostró en el capítulo II, el Fe(II) se encuentra en forma de complejo neutro FeY^- , el Fe(III) habrá de encontrarse en forma de monohidroxocomplejo FeYOH^- , con lo cual el potencial redox medido corresponderá al del equilibrio:



Con los valores obtenidos en el capítulo I y II $B_{\text{O}}^{\text{II}} = 4.62 \times 10^7$ y $E^{\circ} = 745.2 \text{ mV}$, y teniendo en cuenta la ecuación (III-10), se tiene:

$$\log \beta_{-1}^{\text{III}} = \log \frac{[\text{FeYOH}^-]}{[\text{Fe}^{+3}][\text{H}^+]^{-1}[\text{Y}^{-3}]} = 10.653$$

$$\beta_{-1}^{\text{III}} = 4.50 \times 10^{10}$$

Ahora bien, teniendo en cuenta que

$$K_{\text{FeYOH}}^{\text{III}} = \frac{[\text{FeYOH}^-]}{[\text{Fe}^{+3}][\text{Y}^{-3}][\text{OH}^-]} = \frac{\beta_{-1}^{\text{III}}}{K_{\text{w}}}$$

se podrá calcular el valor de la constante de formación del monohidroxocomplejo:

$$K_{\text{FeYOH}}^{\text{III}} = 2.79 \times 10^{24}$$

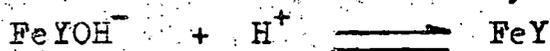
$$\log K_{\text{FeYOH}}^{\text{III}} = 24.445$$

Estos valores permiten, a su vez, el cálculo de la constante de protonación del monohidroxocomplejo, puesto que:

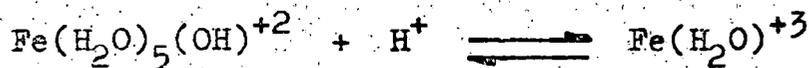
$$K_{\text{FeY}}^{\text{H}} = \frac{[\text{FeY}]}{[\text{FeYOH}^-][\text{H}^+]} = \frac{K_{\text{FeY}}^{\text{III}}}{K_{\text{FeYOH}}^{\text{III}} \cdot K_{\text{w}}} = 1.14 \times 10^5$$

$$\log K_{\text{FeY}}^{\text{H}} = 5.058$$

que corresponde al equilibrio :



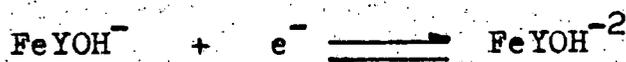
Puesto que para el equilibrio



se obtuvo en el capítulo I $\log K_{\text{Fe}}^{\text{H}} = 2.73$, se infiere que la complejación del Fe(III) con el CMA reprime la tendencia a la hidrólisis del catión, como cabía esperar.

4.- Zona $6.0 < -\log[\text{H}^+] < 9.5$

En esta zona ambas especies complejas poseen el mismo número de protones ligados : $m-n = 0$, y el valor medio de E_{C}^{O} es 150.4 mV. Si suponemos que el Fe(III) está fundamentalmente en forma de monohidroxocomplejo, el Fe(II) habrá de estar en la misma forma. Por consiguiente, se podrá justificar aquí el valor de la constante de estabilidad del monohidroxocomplejo ferroso, la cual no podía calcularse con la precisión necesaria en las potenciometrías del capítulo II, debido a que los valores experimentales utilizables para ello se encontraban en la zona del salto potenciométrico. Por consiguiente, si el semiproceso redox que se establece es:



aplicando la ecuación (III-10), se obtendrá:

$$\log \frac{\beta_{-1}^{\text{II}}}{\beta_{-1}^{\text{III}}} = -10.054$$

con lo que :

$$\log \beta_{-1}^{\text{II}} = \log \frac{[\text{FeYOH}^{-2}]}{[\text{Fe}^{+2}][\text{H}^+]^{-1}[\text{Y}^{-3}]} = 0.599$$

$$\beta_{-1}^{\text{II}} = 3.97$$

Por otra parte:

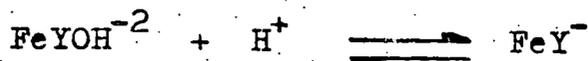
$$K_{\text{FeYOH}}^{\text{II}} = \frac{[\text{FeYOH}^{-2}]}{[\text{Fe}^{+2}][\text{Y}^{-3}][\text{OH}^-]} = \frac{\beta_{-1}^{\text{II}}}{K_w}$$

con lo que :

$$K_{\text{FeYOH}}^{\text{II}} = 2.47 \times 10^{14}$$

$$\log K_{\text{FeYOH}}^{\text{II}} = 14.393$$

Esto permite obtener la constante de protonación del monohidroxocomplejo ferroso. En efecto, el equilibrio correspondiente es :

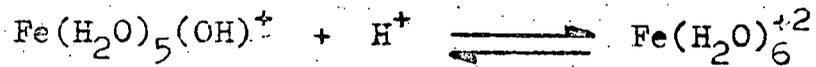


Por lo tanto, la constante de equilibrio correspondiente será:

$$K_{\text{FeY}^-}^{\text{H}} = \frac{[\text{FeY}^-]}{[\text{FeYOH}^{-2}][\text{H}^+]} = \frac{K_{\text{FeY}}^{\text{II}}}{K_{\text{FeYOH}}^{\text{II}} \cdot K_w} = 1.16 \times 10^7$$

$$\log K_{\text{FeY}^-}^{\text{H}} = 7.065$$

En el capítulo I se obtuvo para el equilibrio :



el valor $\log K_{\text{Fe}}^{\text{H}} = 9.59$. De estos valores se desprende que existe una mayor tendencia o facilidad a la protonación en la especie hidratada que en la especie compleja, con lo que la presencia de CMA, no reprime la hidrólisis de la forma ferrosa en la extensión en que ocurre con la forma férrica. Antes bien, parecen favorecerse la formación de hidroxocomplejos ferrosos.

DISCUSION Y COMENTARIOS

En la tabla III-21 se comparan la constante de estabilidad del complejo neutro de Fe(III) con el carboximetil-N-aspartico y la constante de protonación del monohidroxocomplejo con los valores encontrados para otros ligandos estructuralmente relacionados con el CMA. Las estructuras semidesarrolladas de estos ligandos ya han sido dadas en el capítulo II.

TABLA III-21

Ligando	Equilibrio	Valor del log K_e	Referencia bibliográfica
Iminodiacético	$Fe^{+3} + Y^{-2} \rightleftharpoons FeY^+$	10.72	9 (25º,0.5)
Nitrilotriacético	$Fe^{+3} + Y^{-3} \rightleftharpoons FeY$	15.87	10(20º,0.1)
	$Fe^{+3} + 2Y^{-3} \rightleftharpoons FeY_2^{-3}$	24.32	" " "
	$FeYOH^- + H^+ \rightleftharpoons FeY$	4.08	" " "
	$FeY(OH)_2^{-2} + H^+ \rightleftharpoons FeYOH^-$	7.77	" " "
Aspartico	$Fe^{+3} + Y^{-2} \rightleftharpoons FeY^+$	11.4	11(20º,1.0)
Carboximetil-aspartico	$Fe^{+3} + Y^{-3} \rightleftharpoons FeY$	15.71	Presente trabajo(25º,0.1)
	$FeYOH^- + H^+ \rightleftharpoons FeY$	5.06	" " "
Etilendiamino-NN-diacético	$Fe^{+3} + Y^{-2} \rightleftharpoons FeY^+$	16.92	12(20º,0.1)
	$Fe^{+3} + 2Y^{-2} \rightleftharpoons FeY_2^-$	26.54	" " "
	$FeYOH + H^+ \rightleftharpoons FeY^+$	3.88	" " "
	$FeY(OH)_2^- + H^+ \rightleftharpoons FeYOH$	7.61	" " "

Ligando	Equilibrio	Valor del log K_e	Referencia bibliográfica
Etilendia mino-te- tracético	$Fe^{+3} + HY^{-3} \rightleftharpoons FeHY$	16.2	4(20º, 0.1)
	$Fe^{+3} + Y^{-4} \rightleftharpoons FeY^{-}$	25.1	" " "
	$FeYOH^{-2} + H^{+} \rightleftharpoons FeY^{-}$	7.49	" " "

En la tabla anterior se puede observar que la constante del complejo neutro para el nitrilotriacético (NTA), supera en más de cinco unidades logarítmicas a la correspondiente con el iminodiacético (IDA), como cabía esperar por la presencia en el NTA de otro grupo carboximetílico para la quelación.

El NTA es isómero con respecto al CMA y posee una estructura más simétrica para la quelación, pues dispone de tres grupos carboximetílicos, cada uno de los cuales al quelarse con el Fe^{+3} forma anillos de cinco miembros. En cambio, el CMA sólo dispone de un grupo carboximetílico para la quelación, pues el otro presenta una ramificación en el carbono alfa de otro grupo carboximetílico, el cual cierra al complejarse, un anillo de seis miembros. Esta menor simetría del CMA se refleja en el ligeramente menor valor del logaritmo de la constante de estabilidad para el complejo neutro: 15.71 frente a 15.87 (20°C y 0.1 M en KCl). Con estas consideraciones, estimamos que la concordancia de valores es excelente. También existe buena concordancia entre ambos pa

ra las constantes de protonación de los monohidroxocomplejos: 5.06 para el CMA frente a 4.08 del NTA (20°C y 0.1 M en KCl).

Una diferencia notoria entre el NTA y el CMA es que el primero forma complejos 2 a 1 con exceso de ligando, mientras el CMA parece no formarlos. Este resultado es análogo al encontrado al estudiar la capacidad complejante con otros cationes como Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} y Zn^{+2} . El NTA forma complejos en la relación 2 a 1, (13), mientras que el CMA sólo forma los complejos 1 a 1, (1). La menor simetría del CMA debe ser la responsable de este diferente comportamiento respecto al NTA .

Con respecto al ácido aspártico, la introducción de un grupo carboximetílico para la quelación, conduce a aumentar la constante del complejo neutro desde $\log K = 11.4$ (20°C y fuerza iónica 1.0 M) hasta 15.71, es decir, unas cuatro unidades logarítmicas.

La comparación del $\log K$ para los ácidos NTA y CMA con respecto al etilendiamino, -N,N- diacético (EDDA), que cambia un átomo de oxígeno por uno de nitrógeno como átomo dador, conduce a un aumento de $\log K$ de aproximadamente una unidad logarítmica (16.92), como cabe esperar, dado el mayor carácter polarizable de los electrones coordinantes de los átomos de nitrógeno de aminas alifáticas con respecto al átomo de oxígeno de un grupo carboxilato.

Finalmente, en el caso del EDTA, con la introducción de los dos grupos carboximéticos nuevos para la quelación con respecto al EDDA, la constante se eleva hasta 25.1 .

BIBLIOGRAFIA CAPITULO III

- (1) J.A. Padrón, Tesis, Universidad de la Laguna. (1963).
- (2) Gran, G. , *Analyst*, 661,77,(1952)
- (3) Ives y Janz, "Reference Electrodes" Theory and Practice. Academic Press, N. York, (1961).
- (4) G. Schwarzenbach, J. Heller, *Helv. Chim. Acta*, 576,34 (1951).
- (5) Tomkinson, J.C. , Williams, R.P.J.; *J. Chem. Soc.* 2110 (1958).
- (6) Bond, J., Jones; *Trans. Faraday Soc.*, 1310,55,(1959).
- (7) Vandegaer , J., Chaberek, S., Frost, A.E., *J. Inorg. nucl. Chem.*, 210,2,(1959).
- (8) Irvig, H.M.N.H., Sharpe, K., *J. Inorg. nucl. Chem.*, 233, 33,(1971).
- (9) A. Nápoli, *J. Inorg. nucl. Chem.*, 987,34,(1972).
- (10) G. Schwarzenbach, J. Heller, *Helv. Chim. Acta*, 331.31, (1945).
- (11) Perrin, D.D., *J. Chem. Soc.* , 3125,(1958).
- (12) G. Anderegg, G. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta*, 1955, 38,(1940).
- (13) A.E. Martell, R.M. Smith, "Critical Stability Constants" Vol. I, Amino-Acids, Plenum Press, N.York, London,(1974).

CAPITULO IV

ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DEL SISTEMA Fe(III)/CARBOXIMETIL-N-ASPARTICO.

Introducción.- Parte experimental.- Cumplimiento de la ley de Lambert-Beer.- Invariancia del máximo espectral con el pH.- Comprobación de la no existencia de especies polinucleares.- Determinación de la estequiometría y de la constante de estabilidad aparente: Método de Asmus . Método de Vosburgh-Cooper.- Determinación del número de hidrógenos desplazados en la complejación.-Cálculo de la constante de estabilidad.-

CAPITULO IVESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DEL SISTEMA FE(III)/CARBOXI-
METIL-N-ASPARTICO

INTRODUCCION

En este capitulo se estudia el comportamiento del Fe(III) a pH bajo, en presencia del carboximetil-aspartico (CMA). Mediante el estudio realizado, se determina, por dos métodos distintos, la estequiometria del complejo y su constante aparente de estabilidad. Por un tercer método, se determinan el número de protones desplazados en la complejación por el Fe(III) de la especie iónica más abundante, en el intervalo de pH estudiado, del ácido CMA.

El intervalo de pH estudiado va desde 1.0 hasta 2.5, pues a pH superiores, la fuerte tendencia a la hidrólisis del ion hidratado de Fe(III) impide la realización de las medidas espectrofotométricas.

PARTE EXPERIMENTAL

Las medidas se realizaron en un espectrofotómetro Beckmann modelo DU2, utilizando celdas de cuarzo de 1cm. de paso.

Las soluciones se prepararon a fuerza iónica 0.1 M en KCl. Se utilizaron soluciones valoradas de Fe⁺³ y de CMA...

Las primeras se valoraron dicromatómetricamente y fueron preparadas como se indica en capitulos anteriores; las de ácido se valoraron potenciométricamente.

Para regular el pH al valor deseado, se utilizaron disolucio-

nes de HCl o de KOH. El PH se midió en un potenciómetro Radiometer modelo PHM de 4d utilizando una celda compuesta de electrodo de vidrio y Radiometer G202B y calomelanos Radiometer K 401 que se calibraron como se indica en el capítulo I, teniendo en cuenta en este caso que al ser los PH alcanzados muy bajos se hubo de aplicar la fórmula, cuyos términos se han definido en el primer capítulo:

$$E = E^{\circ} + J_A [H^+] + S \log [H^+]$$

siendo J_A despreciables en las condiciones de trabajo.

La temperatura de trabajo fue la de la habitación, la cual se comprobó que durante las experiencias, se mantuvo próxima a los 25°C. La fuerza iónica se reguló en todas las experiencias a 0,1 M en KCl.

Se ha de reseñar aquí que el sistema Fe(III)/CMA a estos PH bajos sufre una descomposición en presencia de la luz visible, transformándose el Fe^{+3} en Fe^{+2} como se ha comprobado por las reacciones cualitativas de identificación de ambos iones. Por ello el lugar de trabajo se acondicionó de tal forma que no penetrara la luz; la iluminación se efectuó con lámpara infrarroja, cuya luz no afectó al sistema.

CUMPLIMIENTO DE LA LEY DE LAMBERT-BEER

Para poder obtener resultados cuantitativos y al mismo tiempo determinar los coeficientes de extracción del complejo y del catión hidratado, se midieron las absorbancias de una serie de disoluciones de Fe^{+3} y Fe^{+3}/CMA a varias concentraciones, fijando la longitud de onda en 280nm y $-\log[H^+] = 1,71$

La fuerza iónica se mantuvo a 0,1 M en KCl. En el caso de Fe^{+3}/CMA se añadió un exceso suficiente de éste para conseguir la

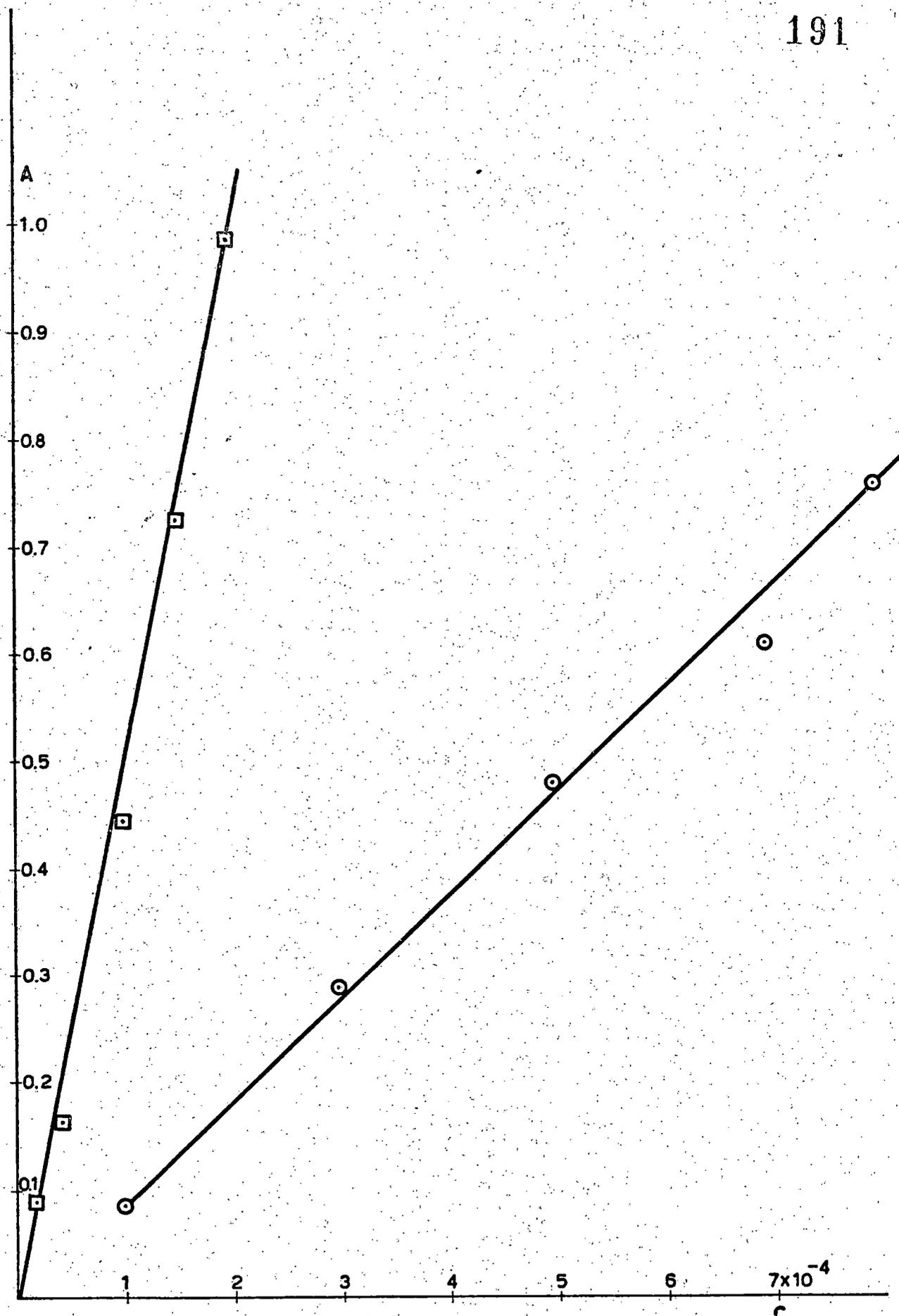


Figura IV-1

○ Fe⁺³ □ Fe⁺³ / Cm Asp

mayor complejación del catión.

Los resultados obtenidos se recogen en las tablas IV-1 y en IV-2 y se representan en la figura IV-1, donde las líneas rectas nos muestran el cumplimiento de la ley de Beer- para ambas series de disoluciones.

TABLA IV- 1

Fe^{+3}	A
8.91×10^{-4}	0.861
7.92×10^{-4}	0.758
6.93×10^{-4}	0.660
4.95×10^{-4}	0.478
2.97×10^{-4}	0.289
0.99×10^{-4}	0.085

TABLA IV- 2

Complejo	A
1.98×10^{-4}	0.985
1.50×10^{-4}	0.725
0.99×10^{-4}	0.445
0.396×10^{-4}	0.164
0.198×10^{-4}	0.091

La correlación de estos datos por mínimos cuadrados da como resultado:

$$\epsilon_{\text{complejo}} = 50.6 \cdot 10^2$$

$$\epsilon_{\text{Fe}^{+3}} = 9.63 \cdot 10^2$$

INVARIANCIA DEL MÁXIMO ESPECTRAL CON EL $-\log [H^+]$

Si se toma como blanco una solución de Fe^{+3} de la misma concentración, las soluciones de Fe^{+3} y CMA presentan un máximo de

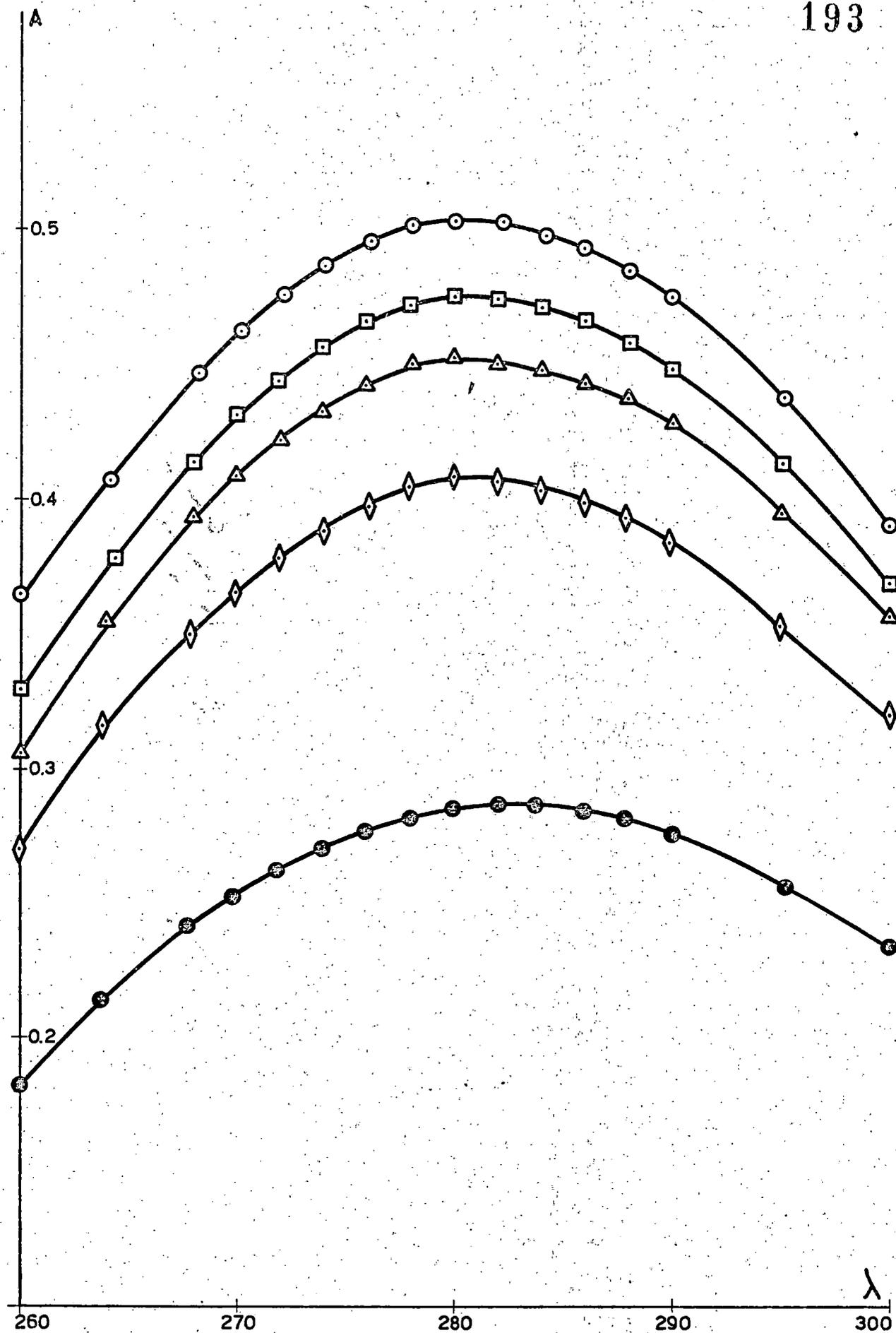


Figura IV-2

○ pH = 2.542 ◻ pH = 2.299 ◻ pH = 1.763 ◊ pH = 1.528
* pH = 1.310

absorción a $\lambda=280\text{nm}$. Este máximo se comprobó que no variaba al variar $-\log [H^+]$, para otras relaciones diferentes Ligando/Metal, que se indican mas adelante.

Esto nos muestra que en el intervalo de $-\log [H^+]$ estudiado (desde 1.00 hasta 2.50), solo existe una especie compleja.

-Relación Ligando/Metal = 20/1

Las concentraciones finales de las soluciones resultantes fueron:

$$[Fe^{+3}] = 1.00 \times 10^{-4}$$

$$[CMA] = 2.00 \times 10^{-3}$$

Los resultados obtenidos se recogen en la tabla IV- 3 y se representan en la figura IV- 2

TABLA IV- 3

$-\log[H^+]$	A				
	1.310	1.528	1.763	2.299	2.542
$\lambda(\text{nm})$					
260	0.080	0.171	0.204	0.230	0.264
264	0.115	0.217	0.254	0.278	0.307
268	0.142	0.251	0.292	0.316	0.346
270	0.152	0.265	0.307	0.332	0.361
272	0.163	0.278	0.321	0.345	0.374
274	0.171	0.289	0.330	0.356	0.384
276	0.176	0.297	0.340	0.365	0.394
278	0.180	0.303	0.349	0.371	0.400
280	0.186	0.306	0.350	0.373	0.401
282	0.185	0.305	0.349	0.372	0.400
284	0.184	0.304	0.347	0.369	0.396
286	0.183	0.299	0.344	0.363	0.392
288	0.180	0.294	0.336	0.356	0.383
290	0.175	0.284	0.327	0.349	0.374
295	0.155	0.254	0.294	0.305	0.336
300	0.132	0.220	0.252	0.266	0.288

Relación Ligando/Metal = 40/1

Las concentraciones finales de las disoluciones resultantes fueron:

$$[\text{Fe}^{+3}] = 1.00 \times 10^{-4}$$

$$[\text{CMA}] = 4.00 \times 10^{-3}$$

Los resultados obtenidos se recogen en la tabla IV- 4 y se representan en la figura IV- 3

TABLA IV- 4 A

$-\log[\text{H}^+]$	1.285	1.479	1.712	1.893	2.108	2.187
$\lambda(\text{nm})$						
260	0.144	0.196	0.218	0.263	0.295	0.317
265	0.174	0.240	0.265	0.311	0.344	0.361
270	0.199	0.275	0.302	0.350	0.381	0.394
272	0.207	0.288	0.313	0.361	0.392	0.408
274	0.213	0.296	0.321	0.371	0.398	0.415
276	0.219	0.304	0.333	0.378	0.408	0.421
278	0.223	0.308	0.337	0.381	0.410	0.422
280	0.224	0.312	0.341	0.384	0.411	0.423
282	0.223	0.311	0.340	0.381	0.410	0.421
284	0.222	0.310	0.339	0.379	0.406	0.414
286	0.219	0.305	0.334	0.371	0.398	0.407
288	0.215	0.298	0.325	0.362	0.386	0.394
290	0.209	0.291	0.314	0.352	0.376	0.384
295	0.189	0.261	0.283	0.315	0.337	0.344
300	0.162	0.224	0.241	0.271	0.289	0.296

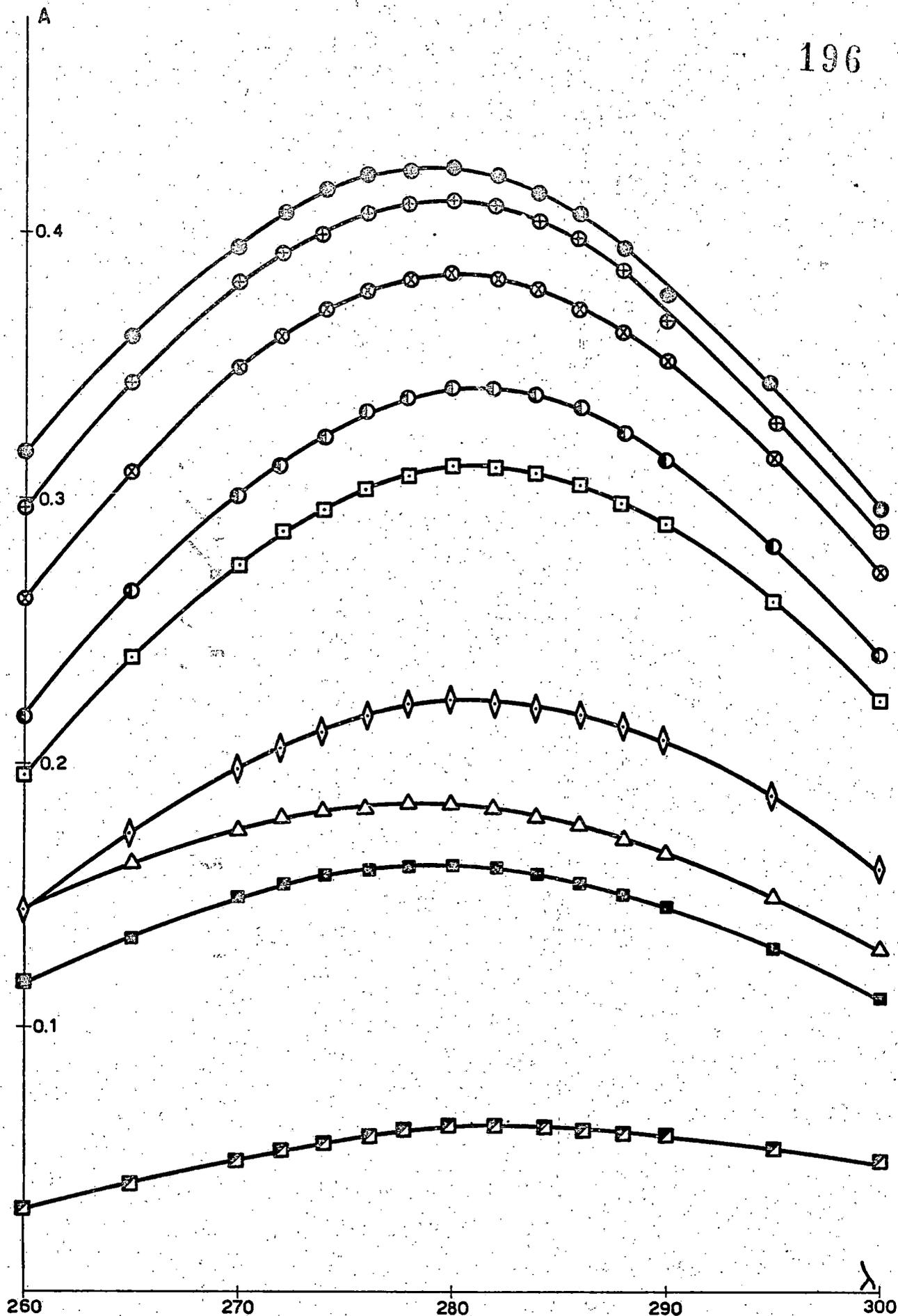


Figura IV-3

Relación 40/1: \odot pH= 2.187 \oplus pH= 2.108 \otimes pH=1.893
 \bullet pH= 1.712 \square pH= 1.479 \diamond pH=1.285
 Relación 100/1: \triangle pH= 2.529 \blacksquare pH= 1.680 \boxtimes pH=1.055

Relación Ligando/Metal = 100/1

Las concentraciones finales de las disoluciones resultantes fueron :

$$[Fe^{+3}] = 4.00 \times 10^{-5}$$

$$[CMA] = 4.00 \times 10^{-3}$$

Los resultados obtenidos se recogen en la tabla IV- 5 y se representan en la figura IV- 3.

TABLA IV- 5.

A

$-\log [H^+]$	1.055	1.680	2.529
λ (nm)			
260	0.032	0.119	0.147
265	0.042	0.135	0.163
270	0.051	0.150	0.175
272	0.054	0.155	0.180
274	0.056	0.158	0.182
276	0.058	0.160	0.184
278	0.062	0.161	0.185
280	0.064	0.161	0.185
282	0.063	0.159	0.184
2284	0.062	0.157	0.180
286	0.062	0.155	0.177
288	0.061	0.150	0.172
2290	0.060	0.146	0.167
295	0.056	0.130	0.150
300	0.051	0.111	0.130

COMPROBACION DE LA NO EXISTENCIA DE ESPECIES POLINUCLEARES

Una vez comprobado en el apartado anterior la existencia de un solo complejo, se midieron las absorbancias a 280nm de tres series de disoluciones en las cuales se mantuvo constante la concentración de ligando, variando la concentración de metal. Dentro de cada serie se varió el $-\log[H^+]$ en el intervalo 1.0-2.5

La representación gráfica del cociente entre la absorbancia y la concentración de metal frente a $-\log[H^+]$ debe conducir a una sola curva si no existen especies polinucleares (4).

RESULTADOS EXPERIMENTALES.

SERIE Nº 1 : Las concentraciones finales fueron=

$$[Fe^{+3}] = 3.96 \times 10^{-4}$$

$$[CMA] = 4.02 \times 10^{-3}$$

Los resultados se dan en la tabla IV- 5 y se representan en la figura IV- 4

TABLA IV- 5

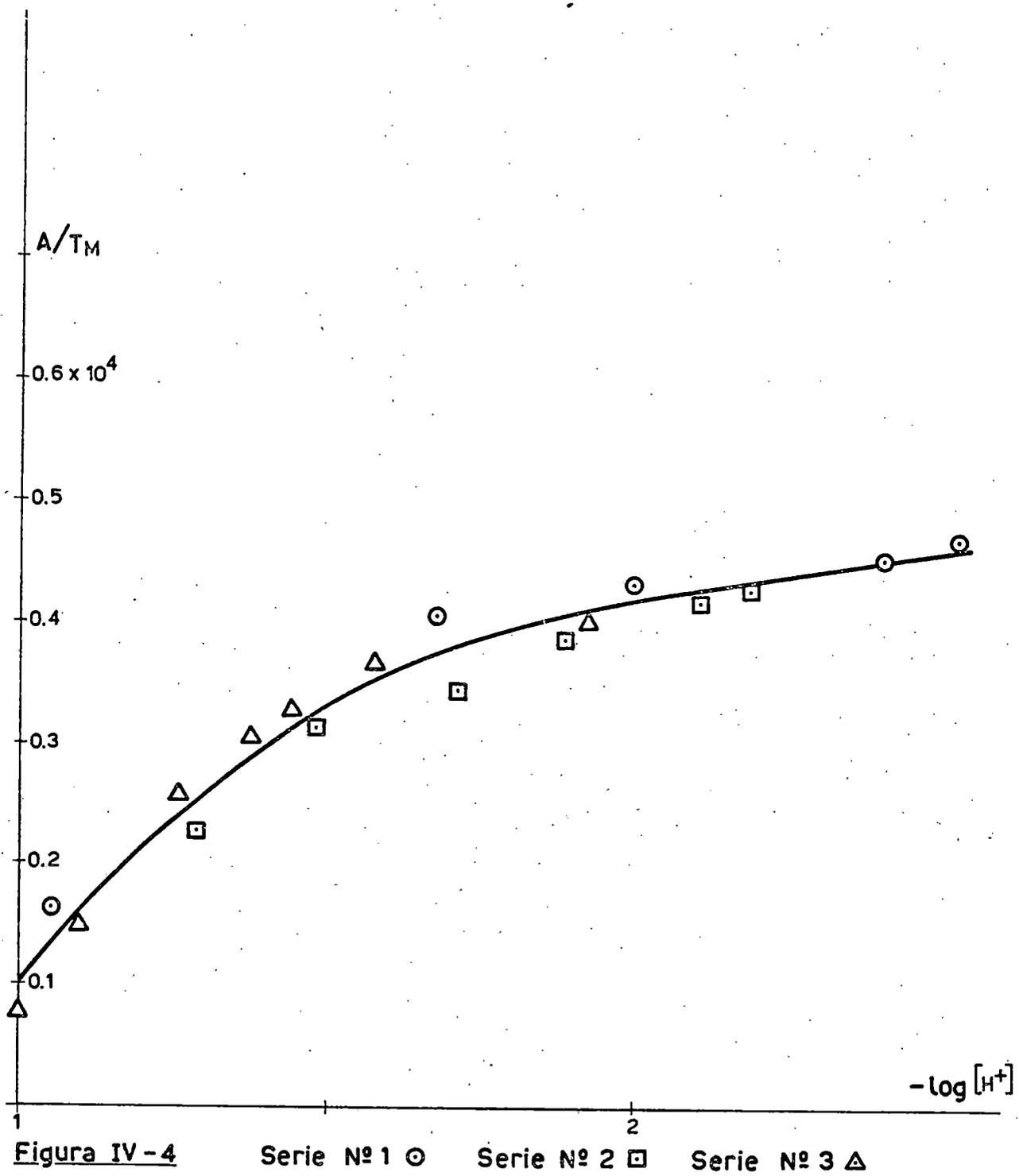
$-\log[H^+]$	A	A/ $[Fe^{+3}]$
1.055	0.064	0.161×10^4
1.680	0.160	0.406×10^4
2.003	0.171	0.432×10^4
2.408	0.179	0.452×10^4
2.529	0.185	0.467×10^4

SERIE Nº 2 : Las concentraciones finales de las disoluciones fueron:

$$[Fe^{+3}] = 0.990 \times 10^{-4}$$

$$[CMA] = 4.02 \times 10^{-3}$$

Los resultados se dan en la tabla IV- 6 y se representan en la figura IV- 4



$-\log[H^+]$	A	$A/[Fe^{+3}]$
1.285	0.224	0.226×10^4
1.479	0.312	0.315×10^4
1.712	0.339	0.342×10^4
1.893	0.384	0.388×10^4
2.108	0.411	0.415×10^4
2.187	0.423	0.427×10^4

SERIE N^o 3: Las concentraciones finales de las disoluciones fueron:

$$[Fe^{+3}] = 1.98 \times 10^{-4}$$

$$[CMA] = 4.02 \times 10^{-3}$$

Los resultados se dan en la tabla IV- 7 y se representan en la figura IV- 4

TABLA IV- 7

$-\log[H^+]$	A	$A/[Fe^{+3}]$
1.007	0.154	0.078×10^4
1.100	0.293	0.148×10^4
1.259	0.516	0.261×10^4
1.376	0.608	0.307×10^4

De la inspección de la figura IV-4 puede deducirse que, salvo algunas pequeñas desviaciones, todos los puntos caen sobre una misma curva. Por lo tanto, cabe afirmar que no existen especies polinucleares en el rango de concentraciones y $-\log[H^+]$ estudiados (4).

DETERMINACION DE LA ESTEQUIOMETRIA Y DE LA CONSTANTE DE ESTABILIDAD APARENTE

Una vez demostrada experimentalmente la existencia, en las condiciones indicadas, de un solo complejo, se plantea el problema de la determinación de su estequiometria. Para ello, se han aplicado dos métodos distintos: el de Asmus y el de Vosburgh-Cooper, los cuales también permiten la determinación del valor de la constante de estabilidad aparente.

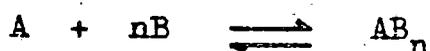
En un apartado posterior, se describirá la determinación del número de protones desplazados por el Fe(III) del CMA, así como la determinación de la constante de estabilidad.

METODO DE ASMUS

TEORIA

Este método se basa en las siguientes consideraciones(1):

Considérense los reactivos A y B y supóngase que entre ellos ocurre la siguiente reacción:



Supongase que se tienen una serie de matraces de volumen V. Se añaden a cada uno de ellos un volumen constante v_0 de una disolución de A de concentración a_0 y volúmenes v variables de solución de B de concentración b_0 . Se ajusta el pH al mismo valor y se diluye a V. Entonces se miden, a la longitud de onda apropiada, las absorbancias de las distintas disoluciones.

Las concentraciones de A y B serán:

$$a = \frac{a_0 \cdot v_0}{V} \quad b = \frac{b_0 \cdot v}{V} \quad (\text{IV-1})$$

y la constante de equilibrio será:

$$k = \frac{[A] \cdot [B]^n}{[AB_n]} \quad (\text{IV-2})$$

Las concentraciones en el equilibrio serán :

$$A = a - [AB_n] \quad (\text{IV-3})$$

$$B = b - n[AB_n] \quad (\text{IV-4})$$

y sustituyendo (IV-3) en (IV-4)

$$B = b - n\{a - [A]\} \quad (\text{IV-5})$$

Si el compuesto AB_n cumple con la ley de Lambert-Beer, se puede escribir:

$$[AB_n] = \frac{A}{\epsilon \cdot d} \quad (\text{IV-6})$$

siendo A la absorción, ϵ el coeficiente de extinción y d el camino óptico.

Combinando (IV-2), (IV-3) y (IV-6), se tiene:

$$\begin{aligned} \left(a - \frac{A}{\epsilon \cdot d}\right) [B]^n &= k \frac{A}{\epsilon \cdot d} \\ \frac{1}{[B]^n} &= \frac{\epsilon \cdot d \cdot a}{k} \frac{1}{A} - \frac{1}{k} \end{aligned} \quad (\text{IV-7})$$

Introduciendo las ecuaciones (IV-1) en la ecuación (IV-7), suponiendo que $[AB_n] \ll b$, se obtendrá:

$$\frac{1}{v^n} = \frac{a \cdot b_0^n \cdot v_0 \cdot \epsilon \cdot d}{v^{n+1} k} \frac{1}{A} = \frac{b_0^n}{k \cdot v^n} \quad (\text{IV-8})$$

Cuando A es constante y B crece, AB_n tiende a a y, por lo tanto se puede escribir:

$$a = \frac{A_0}{\epsilon \cdot d} \quad (\text{IV-9})$$

siendo A_0 la absorbancia límite, es decir, la absorbancia del complejo, con lo que (IV-7) se convierte en:

$$\frac{1}{[B]^n} = \frac{A_0}{k} \frac{1}{A} - \frac{1}{k}$$

o bien, en las mismas hipótesis anteriores:

$$\frac{1}{v^n} = \frac{b_0^n A_0}{V^n k} \frac{1}{A} - \frac{b_0^n}{k V^n} \quad (\text{IV-10})$$

Tanto la ecuación (IV-8) como la (IV-10) permiten la determinación de n y de k , como se va a ver:

En primer lugar, n puede determinarse representando $1/v^n$ frente a $1/A$, para varios valores de n . La mejor línea recta, se obtendrá para el verdadero valor de n .

Una vez conocido el valor de n , la determinación de k se hará simplemente a través de la determinación de la ordenada en el origen de dicha mejor línea recta.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

El método de Asmus se aplicó al sistema Fe(III)/CMA a dos concentraciones de H^+ diferentes:

a) $-\log[H^+] = 1.504$

La concentración de la solución de Fe(III) fue $a_0 = 0.0100$ M. El volumen empleado de la misma fue $v_0 = 0.50$ ml. La concentración de CMA fue $b_0 = 0.0629$ M. El volumen final de las distintas disoluciones fue de $V = 50$ ml y la fuerza iónica, 0.1 M en KCl. La longitud de onda se fijó en 280 nm.

Los datos mostraron la mejor correlación a una línea recta, si se hacia $n=1$, como se verá a continuación, en la tabla IV-8 y en la figura IV-5:

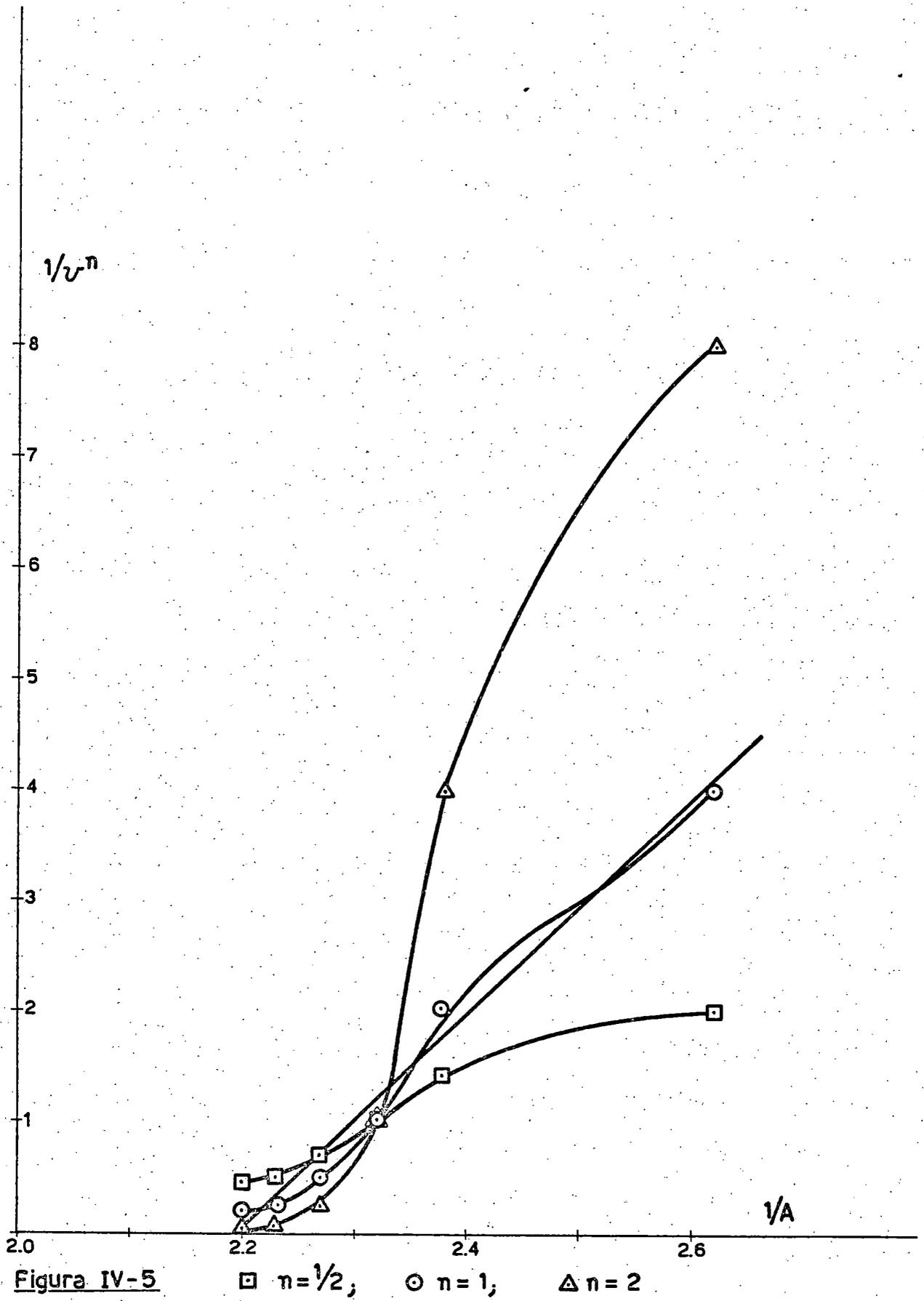


Figura IV-5

TABLA IV-8

<u>v</u>	<u>A</u>	<u>1/A</u>	<u>1/v</u>	<u>1/v^{1/2}</u>	<u>1/v²</u>
0.25	0.381	2.62	4.00	2.00	16.00
0.50	0.420	2.38	2.00	1.41	4.00
1.00	0.431	2.32	1.00	1.00	1.00
2.00	0.441	2.27	0.500	0.707	0.250
4.00	0.449	2.23	0.250	0.500	0.063
5.00	0.455	2.20	0.200	0.447	0.040

<u>1/v frente 1/A</u>	<u>1/v^{1/2} frente 1/A</u>	<u>1/v² frente 1/A</u>
-----------------------	-------------------------------------	-----------------------------------

Coefficiente de correlación	0.994	0.978	0.972
Pendiente	9.40	3.79	39.2
Ordenada en el origen	-20.6	-7.84	-88.1

De acuerdo con la ecuación (IV-8), la ordenada en el origen será igual a $-b_0^n/kV^n$. Por lo tanto:

$$-\frac{b_0}{kV} = -20.6 ; \text{ de donde } k = 6.11 \times 10^{-5}$$

a 25 C y fuerza iónica 0.1 M en KCl. La constante aparente de estabilidad, en idénticas condiciones de temperatura y fuerza iónica será:

$$\beta' = 1.64 \times 10^4$$

Apartir de la pendiente también es posible obtener el coeficiente de extinción del complejo:

$$\epsilon_c = 45.6 \times 10^2 \text{ litroxcm/mol}$$

lo que está en buena concordancia con el obtenido, al comprobar el

el cumplimiento de la ley de Beer a $-\log[H^+] = 1.71$.

b) $-\log[H^+] = 1.71$

A este pH los datos experimentales son los siguientes:

Longitud de onda, 280 nm . Concentración de la solución de Fe^{+3} , $a_0 = 0.990 \times 10^{-2}$ M . Volumen de la misma, $v_0 = 0.50$ ml . Concentración de la disolución de CMA , $b_0 = 0.0202$ M . Volumen final de las disoluciones, $V = 50$ ml . Fuerza iónica, 0.1 M en KCl. La temperatura, como en el caso anterior, fué aproximadamente de 25 ° C .

También en este caso se encuentra la mejor línea recta para el caso en que el valor de n es la unidad. Los resultados se recogen en la Tabla IV-9 y se representan en la figura IV-6 .

TABLA IV-9

<u>v</u>	<u>A</u>	<u>1/A</u>	<u>1/v^{1/2}</u>	<u>1/v</u>	<u>1/v²</u>
1.00	0.388	2.58	1.00	1.00	1.00
1.50	0.398	2.51	0.667	0.817	0.446
3.00	0.441	2.27	0.333	0.577	0.111
5.00	0.443	2.26	0.200	0.447	0.040
10.0	0.446	2.24	0.100	0.316	0.010
14.2	0.458	2.18	0.070	0.262	0.0049

	<u>1/v frente 1/A</u>	<u>1/v^{1/2} frente 1/A</u>	<u>1/v² frente 1/A</u>
Coefficiente de correlación ..	0.974	0.964	0.940
Pendiente	2.25	1.76	2.31
Ordenada en el origen	-4.88	-3.55	-5.15

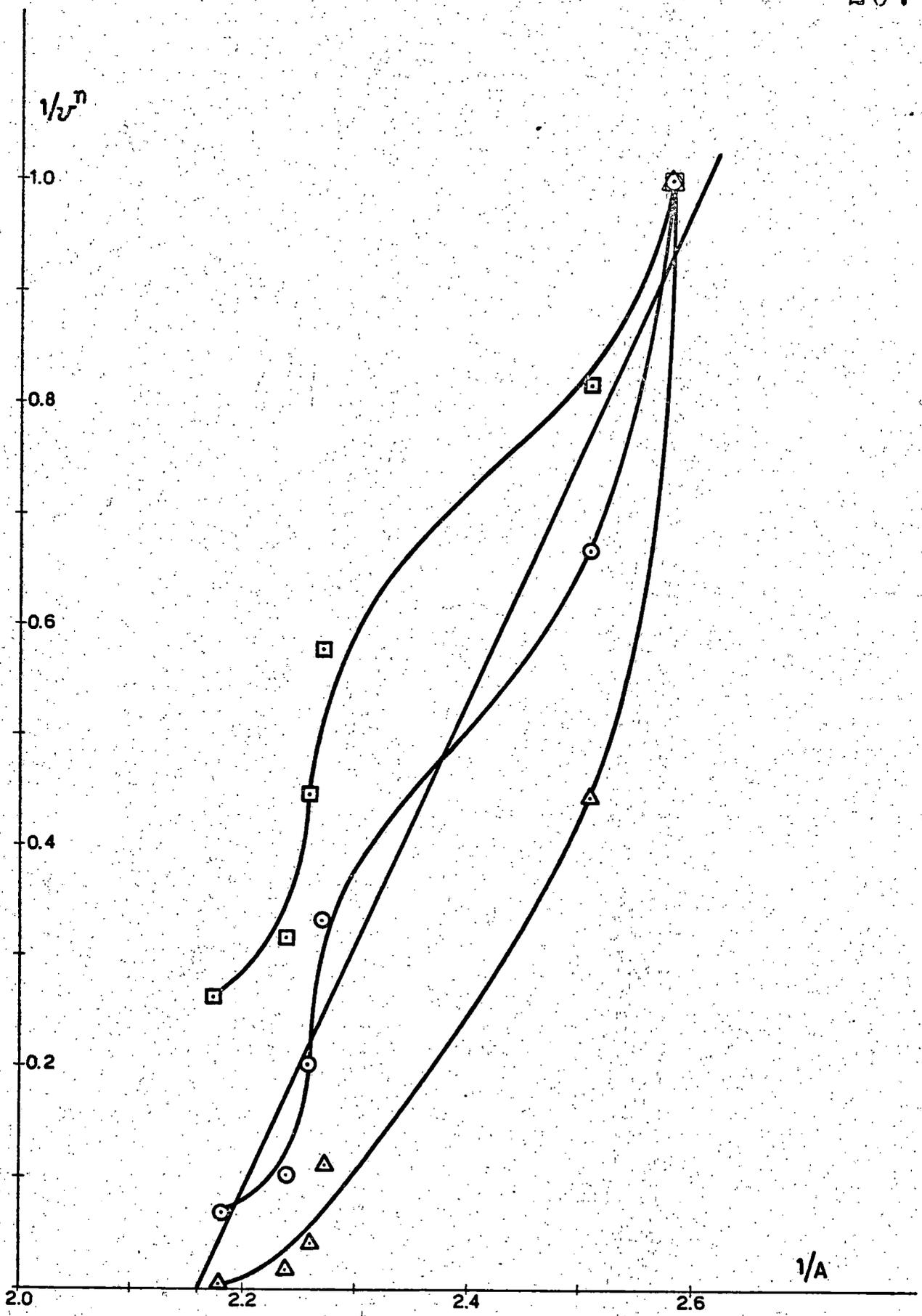


Figura IV-6 $\square n=1/2$, $\circ n=1$, $\triangle n=2$

Teniendo en cuenta la ecuación (IV-8) y el valor obtenido para la ordenada en el origen, a partir de los datos experimentales se obtiene :

$$k = 8.28 \times 10^{-5}$$

y para la constante aparente de estabilidad :

$$\beta' = 1.21 \times 10^4$$

en las indicadas condiciones de temperatura y fuerza iónica.

A partir de la pendiente, también es posible obtener el valor del coeficiente de extinción :

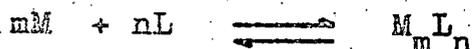
$$\epsilon_c = 46.6 \times 10^2 \text{ litroxcm/mol}$$

en buena concordancia con los obtenidos en determinaciones anteriores.

TEORIA

Este método, también conocido con el nombre de método de las variaciones continuas, tiene el siguiente fundamento teórico(2):

Considérese el siguiente equilibrio:



Si en una serie de experiencias se mantiene constante la suma de concentraciones de metal y ligando:

$$T_M + T_L = C \quad (\text{IV-11})$$

siendo :

T_M = Concentración total de metal

T_L = Concentración total de ligando

C = Constante

y si se denomina

$$x = \frac{T_L}{T_M + T_L} \quad (\text{IV-12})$$

y definiendo la constante aparente de equilibrio como :

$$\beta_{mn} = \frac{[M_m L_n]}{[M]^m [L]^n} \quad (\text{IV-13})$$

Teniendo en cuenta las ecuaciones (IV-11), (IV-12) y (IV-13), se puede escribir:

$$[M] = T_M - m[M_m L_n] \quad (\text{IV-14})$$

$$[L] = Cx - n[M_m L_n] \quad (\text{IV-15})$$

$$[M_m L_n] = \beta_{mn} [M]^m [L]^n \quad (\text{IV-16})$$

Derivando estas tres ultimas ecuaciones respecto a x , se obtendrá:

$$\frac{d[M]}{dx} = -C - \frac{d[M_m L_n]}{dx} \quad (\text{IV-17})$$

$$\frac{d[L]}{dx} = C - \frac{d[M_m L_n]}{dx} \quad (\text{IV-18})$$

$$\frac{d[M_m L_n]}{dx} = \beta_{mn} [M]^{m-1} [L]^{n-1} \left\{ m[L] \frac{d[M]}{dx} + n[M] \frac{d[L]}{dx} \right\} \quad (\text{IV-19})$$

Si se puede disponer de una propiedad física, como por ejemplo la absorción óptica, que sea proporcional a la concentración, la determinación experimental de la curva o función $A = A(x)$ puede proporcionar la información que se precisa acerca de la estequiometría del compuesto $M_m L_n$. En efecto, si se iguala a cero la ecuación (IV-19) y se tienen en cuenta las ecuaciones (IV-14), (IV-15), (IV-16), (IV-17) y (IV-18), se obtendrá :

$$-C_m \{ Cx - n[M_m L_n] \} + C_n \{ C(1-x) - m[M_m L_n] \} = 0$$

$$m \{ Cx - n[M_m L_n] \} = n \{ C(1-x) - m[M_m L_n] \}$$

O sea ,

$$\frac{m}{n} = \frac{1 - x_{\max}}{x_{\max}} \quad (\text{IV-20})$$

La ecuación (IV-20) permite, una vez conocidos los extremos relativos (máximos y mínimos o puntos de inflexión) de $A = A(x)$, determinar la relación estequiométrica m/n del o los complejos formados.

Por otra parte, este método permite al mismo tiempo el cálculo de la constante aparente de estabilidad, como se va ver a conti-

nuación :

Si se supone, para simplificar, que el complejo formado posee estequiometría 1/1, se tendrá :

$$[ML] = \beta_{11} [M][L] \quad (IV-21)$$

Si en la longitud de onda considerada sólo absorben radiación el complejo y el metal, como sucede en el caso presente, y no absorbe el ligando :

$$A = \epsilon_c [ML] + \epsilon_M [M] \quad (IV-22)$$

suponiendo que se cumple la ley de Lambert-Beer y que se trabaja con celdillas de 1 cm de paso.

Sustituyendo la ecuación (IV-14), en la que se hace $m=n=1$, en la ecuación (IV-22), y despejando $[ML]$:

$$A = \epsilon_c [ML] + \epsilon_M T_M - \epsilon_M [ML]$$

$$[ML] = \frac{A - \epsilon_M T_M}{\epsilon_c - \epsilon_M}$$

Si, como es usual, al mismo tiempo que se realizan las medidas para el complejo, se realizan las medidas de soluciones de metal a la misma concentración y pH, entonces $\epsilon_M T_M = A_M$, con lo que:

$$[ML] = \frac{A - A_M}{\epsilon_c - \epsilon_M} \quad (IV-23)$$

Con esta ecuación y las ecuaciones (IV-14) y (IV-15) en unión de la (IV-21), es posible calcular el valor de la constante aparente de estabilidad, β_{11} .

RESULTADOS OBTENIDOS

Se utilizaron soluciones de las siguientes concentraciones: Solución de CMA : 2.00×10^{-2} M ; solución de Fe^{+3} : 1.00×10^{-2} M. En todas las soluciones, se reguló el pH a 1.72, y la fuerza iónica a 0.1 M en KCl .

Los resultados se recogen en la tabla IV-10 y se representan en la figura IV-7 .

TABLA IV- 10

<u>x</u>	<u>cm³ de CMA</u>	<u>cm³ de Fe⁺³</u>	<u>A_{total}</u>	<u>A_M</u>	<u>A - A_M</u>
0.1	0.25	4.50	1.163	0.861	0.302
0.2	0.50	4.00	1.350	0.758	0.592
0.3	0.75	3.50	1.522	0.660	0.862
0.4	1.00	3.00	1.591	0.581	1.010
0.5	1.25	2.50	1.642	0.478	1.164
0.6	1.50	2.00	1.478	0.372	1.106
0.7	1.75	1.50	1.213	0.289	0.924
0.8	2.00	1.00	0.844	0.202	0.642
0.9	2.25	0.50	0.442	0.085	0.357

De la figura IV-7 se desprende que la estequiometría del complejo es $m/n = 1/1$, puesto que aparece un máximo para $x=1$.

Con los resultados experimentales del método de las variaciones continuas, y el conocimiento de los coeficientes de extinción del complejo y del metal es posible, como ya se apuntó anteriormente, el cálculo de la constante aparente de estabilidad. Los resultados de esta determinación se recogen en la tabla IV-11 .

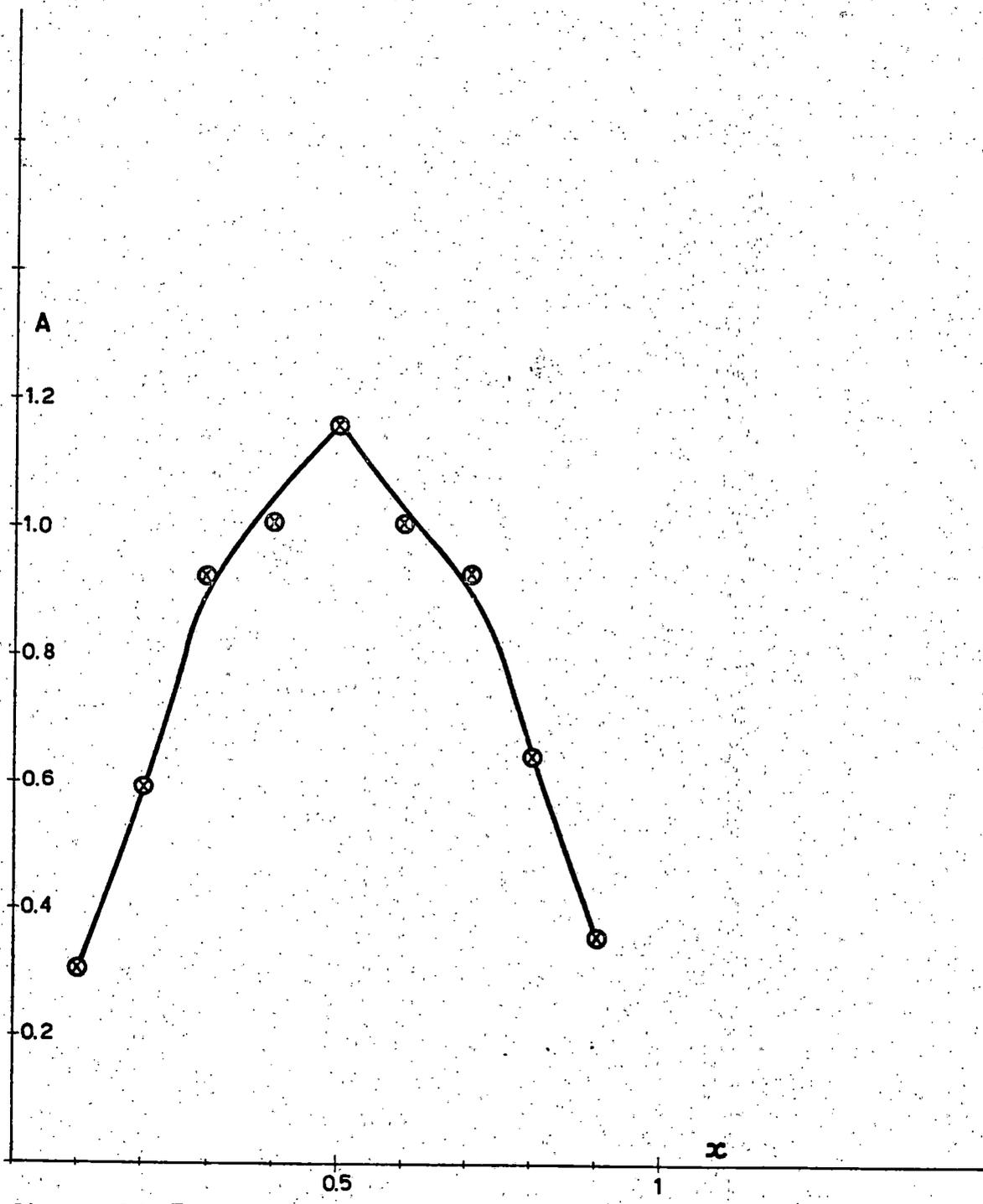


Figura IV-7

En dicha tabla se dan los resultados obtenidos para $[L]$, $[M]$ y $[ML]$ junto con el obtenido para β_{11} , después del número de iteraciones que se indican en la mencionada tabla. Estas iteraciones se realizaron con objeto de eliminar la aproximación inicial $T_M = [M]$. En las dos últimas determinaciones, las sucesivas iteraciones conducen a valores negativos de las concentraciones. Cuando esto ocurre, se toma el valor correspondiente a la iteración anterior a la primera negativa. En los demás casos, las iteraciones se continuaron hasta que resultaban valores idénticos de las concentraciones y de la constante en dos iteraciones sucesivas.

TABLA IV - 11

<u>x</u>	<u>n°iter.</u>	<u>$[L] \times 10^5$</u>	<u>$[M] \times 10^5$</u>	<u>$[ML] \times 10^4$</u>	<u>$\beta_{11} \times 10^{-4}$</u>
0.1	3	0.558	80.6	0.994	2.10
0.2	5	1.50	61.5	1.85	2.00
0.3	3	3.03	43.0	2.70	2.07
0.4	4	7.70	27.7	3.23	1.51
0.5	4	13.0	13.0	3.70	2.19
0.6	7	25.1	5.13	3.49	2.71
0.7	4	40.5	0.534	2.95	13.6
0.8	1 ⁺	60.4	0.370	1.96	8.77
0.9	0 ⁺	81.3	1.19	0.871	0.901

⁺ Las siguientes iteraciones conducen a valores negativos para las concentraciones de M.

Despreciando los tres últimos valores tabulados, se obtiene

el siguiente valor medio:

$$\beta_{11} = 1.80 \times 10^4$$

valor éste que está en excelente acuerdo con el determinado a pH 1.71 mediante el método de Asmus (1.21×10^4).

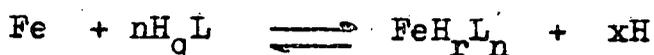
Esto viene a confirmar lo ya expuesto anteriormente, es decir, la existencia de un único complejo, en la relación molar 1/1, puesto que en el método de Asmus se trabaja en exceso de ligando, y en el de las variaciones continuas se trabaja tanto en exceso de metal como de ligando, obteniéndose en ambos casos el mismo resultado.

DETERMINACION DEL NUMERO DE HIDROGENOS DESPLAZADOS EN LA COM-
PLEJACION

Una vez conocida la estequiometria del complejo, puede deter-
minarse experimentalmente el número de hidrógenos ácidos despla-
zados en la complejación a partir de la molécula de CMA, es de-
cir, se podrá precisar cuál es la especie iónica del ácido que
forma complejo con el metal.

TEORIA

De acuerdo con A. Nápoli (4), si se considera el siguiente
equilibrio, en el que se han omitido las cargas para mayor cla-
ridad :



su constante de equilibrio se expresará:

$$K_e = \frac{[\text{FeH}_r\text{L}_n][\text{H}]^x}{[\text{Fe}][\text{H}_q\text{L}]^n} \quad (\text{IV-23})$$

Si se define

$$\gamma = \frac{T_L}{[\text{H}_q\text{L}]} = \frac{\sum_{i=0}^q \beta_i^H [\text{H}]^i [\text{L}]}{[\text{H}_q\text{L}]} \quad (\text{IV-24})$$

y se sustituye en la ecuación (IV-23), se tiene:

$$K_e = \frac{[\text{FeH}_r\text{L}_n]}{[\text{Fe}]} \cdot \frac{\gamma^n}{(T_L)^n} \cdot [\text{H}]^x \quad (\text{IV-25})$$

Tomando logaritmos en esta última expresión :

$$\log K_e = \log \frac{[\text{FeH}_r\text{L}_n]}{[\text{Fe}]} + n \log \gamma - n \log T_L + x \log [\text{H}]$$

o bien trasponiendo términos:

$$\log \frac{[\text{FeH}_r\text{L}_n]}{[\text{Fe}]} + n \log \gamma = -x \log [\text{H}] + \log K_e + n \log T_L \quad (\text{IV-26})$$

Si se denomina A_0 a la absorción que tendría la solución si todo el metal estuviera en forma de complejo y es A la absorción real, entonces suponiendo que se cumple la ley de Lambert-Beer y que se trabaja con celdillas de 1 cm de paso, se tendrá:

$$[\text{FeH}_r\text{L}_n] = \frac{A}{\epsilon_c} \quad (\text{IV-27})$$

$$[\text{Fe}] = \frac{A_0 - A}{\epsilon_c} \quad (\text{IV-28})$$

Sustituyendo las ecuaciones (IV-27) y (IV-28) en la (IV-26), se obtendrá:

$$Y = -\log \frac{A_0 - A}{A} + n \log \gamma = -x \log [\text{H}] + \log K_e + n \log T_L \quad (\text{IV-29})$$

La ecuación (IV-29) permite, conocido n , determinar el valor de x y de $\log K_e$, a partir de una representación gráfica de $Y = -\log \{(A_0 - A)/A\} + n \log \gamma$ frente a $\text{pH} = -\log [\text{H}]$.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Para la determinación de x y de $\log K_e$, se emplearon soluciones preparadas con 10 cm³ de solución de CMA 2.02×10^{-2} M, 1 cm³ de solución de Fe⁺³ 0.990×10^{-2} M, diluidos a 50 cm³, ajustando la fuerza iónica a 0.1 M en KCl y a varios pH con soluciones de HCl o de KOH.

Los valores de γ se calcularon teniendo en cuenta los valores de β_1^H calculados en el capítulo I y haciendo $q=4$.

En la tabla IV-11 se recogen los valores obtenidos, los cuales se representan en la figura IV-8. El valor de A_0 se ha calculado a partir del coeficiente de extinción obtenido anteriormente para el complejo, al comprobar el cumplimiento de la ley de Lambert-Beer, obteniéndose $A_0 = 0.958$

TABLA IV -11

$-\log [H^+]$	A	γ	$Y = \log \{ \gamma A / (A_0 - A) \}$
1.320	0.745	0.0844	-0.530
1.399	0.810	0.115	-0.202
1.506	0.870	0.145	0.156
1.641	0.884	0.194	0.364
1.837	0.909	0.313	0.763
2.167	0.925	0.699	1.292

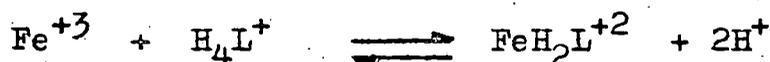
La correlación por mínimos cuadrados de estos valores arrojó los siguientes resultados:

Coefficiente de correlación = 0.986

Ordenada en el origen = -3.085

Pendiente = 2.06

Por lo tanto el valor de x será 2, y el equilibrio resultante será por consiguiente:



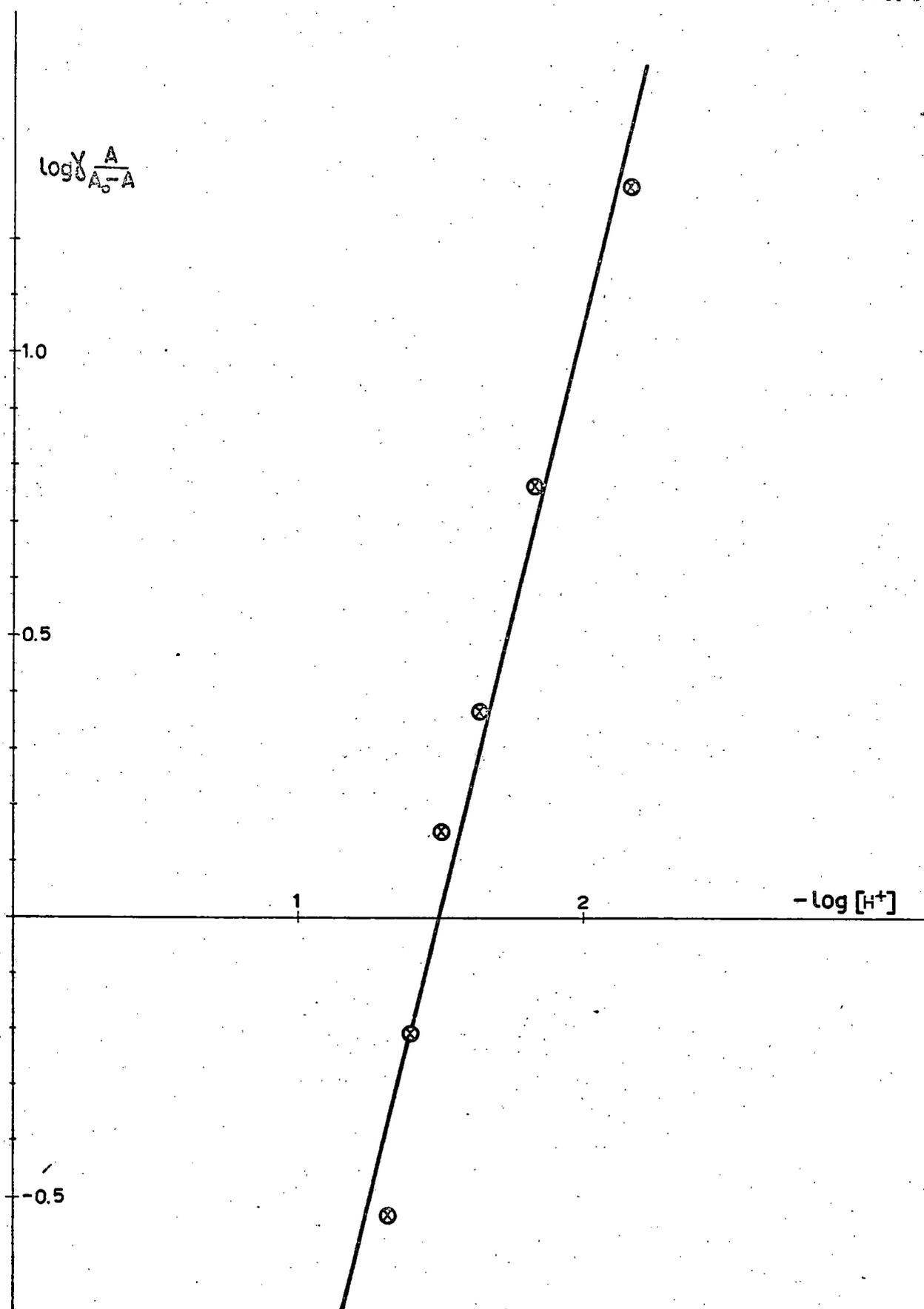


Figura IV-8

con formación del complejo diácido FeH_2L , siendo

$$K_e = \frac{[\text{FeH}_2\text{L}^{+2}][\text{H}^+]}{[\text{Fe}^{+3}][\text{H}_4\text{L}^+]} = 0.2035 \quad \text{y} \quad \log K_e = -0.691$$

obtenido a partir del valor de la ordenada en el origen.

CALCULO DE LA CONSTANTE DE ESTABILIDAD

Apartir de los resultados obtenidos en el apartado anterior, es posible calcular el valor de la constante de estabilidad del complejo diácido FeH_2L , una vez que se conocen las constantes de ionización del ácido CMA. En efecto, teniendo en cuenta que:

$$K_e = \frac{[\text{FeH}_2\text{L}^{+2}][\text{H}^+]}{[\text{Fe}^{+3}][\text{H}_4\text{L}^+]} \quad \beta_2^{\text{III}} = \frac{[\text{FeH}_2\text{L}^{+2}]}{[\text{Fe}^{+3}][\text{H}_2\text{L}^-]}$$

$$\beta_4^{\text{H}} = \frac{[\text{H}_4\text{L}^+]}{[\text{H}^{+4}][\text{L}^{-3}]} \quad \beta_2^{\text{H}} = \frac{[\text{H}_2\text{L}^-]}{[\text{H}^+]^2[\text{L}^{-3}]}$$

se tendrá

$$K_e = \frac{[\text{FeH}_2\text{L}^{+2}]}{[\text{Fe}^{+3}]} \cdot \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^4[\text{L}^{-3}]\beta_4^{\text{H}}} = \beta_2^{\text{III}} \cdot \frac{\beta_4^{\text{H}}}{\beta_2^{\text{H}}}$$

Es decir,

$$\beta_2^{\text{III}} = K_{\text{FeH}_2\text{L}} = \frac{K_e \beta_4^{\text{H}}}{\beta_2^{\text{H}}}$$

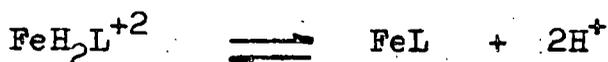
Sustituyendo el valor de K_e encontrado en este capítulo y los valores de β_2^{H} y de β_4^{H} determinados en el capítulo I, se ten-

drá:

$$K_{\text{FeH}_2\text{L}} = 1.54 \times 10^4 ; \log K_{\text{FeH}_2\text{L}} = 4.19$$

No existen datos en la bibliografía sobre complejos diácidos de Fe(III) con ligandos análogos para poder hacer comparaciones (A. E. Martell y R. M. Smith "Critical Stability Constants", Vol. I : Aminoacids, Plenum Press, New York and London, 1974), pero el valor nos parece razonable, tanto comparando con los valores de la constante aparente calculados en los apartados anteriores, como comparando con el valor de la constante del complejo neutro determinada potenciométricamente en el capítulo III para la que se obtiene $\log K_{\text{FeL}} = 15.72$, en buen acuerdo con los datos que para ácidos estructuralmente análogos, se encuentran en la bibliografía.

Conocida $K_{\text{FeH}_2\text{L}}$ y K_{FeL} y las constantes de ionización del ácido K_2 y K_3 , es posible calcular fácilmente la constante de ionización del complejo diácido, (la inversa será la constante de protonación del complejo neutro), correspondiente al siguiente equilibrio:



$$\frac{1}{K_{\text{FeH}_2\text{L}}^{\text{H}_2}} = K_2 K_3 \frac{K_{\text{FeL}}}{K_{\text{FeH}_2\text{L}}} = 8.22 \times 10^{-3}$$

Este resultado indica que se trata de dos acideces fuertes, lo que indica que los dos protones del complejo FeH_2L se encuentran sobre dos grupos carboxílicos $-\text{COOH}$. La ionización de ambos pro-

tones, permite la quelación de ambos grupos carboxílicos y produce el consiguiente aumento de la constante de estabilidad del complejo neutro, como era de esperar.

BIBLIOGRAFIA.- CAPITULO IV

- (1) E. Asmus, Z.Anal.Chem. , 178, 104, (1960).
- (2) M.T.Beck "Chemistry of Complex Equilibria". Van Nostrand P.Co. , London , 1970 .
- (3) Vosburgh, W.C. ; Cooper, G.R. ; J.Am.Chem.Soc., 63,437,(1941)
- (4) A. Nápoli, J. inorg. nucl. Chem. , 987,34,(1972).

CAPITULO V

COMPLEJOS DEL Fe(II) CON EL ACIDO DICARBOXIMETIL-N,
N-METIONINA. CONSTANTES DE ESTABILIDAD.

Introducción.- Estudio conductimétrico.- Discusión.-
Estudio potenciométrico.- Potenciometrías 1/1, 1/2,
1/4 .- Discusión.- Cálculo de las constantes de es-
tabilidad : Cálculos en la potenciometría 1/4 . Mo-
delo $\text{Fe}(\text{HY})_n^{2-2n}$. Modelo $\text{Fe}(\text{Y})_n^{2-3n}$.- Cálculos en la
potenciometría 15/1.- Discusión y comentarios.-

CAPITULO V

COMPLEJOS DEL Fe(II) CON EL ACIDO DICARBOXIMETIL-N,N-METIONINA. ESTUDIO CONDUCTIMETRICO Y POTENCIOMETRICO. CONSTANTES DE ESTABILIDAD.

INTRODUCCION

En este capítulo se aplican los métodos conductimétrico y potenciométrico al estudio en disolución del sistema Fe(II) / Dicarboximetil-N,N-Metionina. De la conductimetría en la relación molar 1/1 y de las potencimetrías en las relaciones Fe(II)/DCMM 1/1, 1/2 y 1/4 se infieren las especies complejas existentes en disolución y los márgenes de pH en los que predominan.

Por otro lado, mediante la utilización del método de Bjerrum, las fórmulas de Schröder y la ecuación de Rossotti, se calculan en la potencimetría Fe(II)/DCMM 1/4, las constantes de estabilidad de las especies FeHY , $\text{Fe}(\text{HY})_2^{-2}$, FeY^- y FeY_2^{-4} .

Finalmente, en una potencimetría en la relación Fe(II)/DCMM 15/1, y aplicando el método gráfico de Schwarzenbach, se determina también la constante de estabilidad de la especie FeHY . El valor obtenido en esta potencimetría, confirma el obtenido en la potencimetría 1/4.

ESTUDIO CONDUCTIMETRICO

Parte experimental.-

La solución de Fe(II) utilizada se preparó como se indica en el capítulo II, valorándose con KMnO_4 y preservándose de la oxidación y eliminando toda presencia de Fe(III) por medio de una atmosfera y una corriente de H_2 , en presencia de catalizador carbono paladiado.

Durante todo el proceso de valoración, se mantuvo una atmósfera inerte de argon sobre la disolución.

La valoración conductimétrica se realizó con NaOH 0.1 M, que se añadía a una mezcla en la relación molar 1/1 de Fe(II) y ácido dicarboximetil-N,N-metionina (DCMM). Dicho ácido, se caracterizó mediante la determinación de su peso equivalente por valoración potenciométrica, y determinación de su punto de fusión, sintetizándose como se indica en (1).

Al mismo tiempo que se realizaban las medidas de conductividad, se midieron los pH aproximados de la disolución en varios puntos de la valoración.

Los aparatos, célula y electrodos utilizados en las medidas son los mismos que se indicaron en el capítulo II.

Resultados experimentales.-

Se utilizaron las siguientes condiciones:

Milimoles de Fe(II) : 0.115

Milimoles de DCMM : 0.123

Molaridad de NaOH : 0.100 M

Volumen inicial : 150 ml

Como se ha indicado anteriormente, los pH aproximados se midieron en varios puntos a lo largo de la valoración. Los resultados se recogen en la tabla V-1 y se representan en la figura V-1, conjuntamente con los resultados de la valoración conductimétrica del ácido DCMM, los cuales se han tomado de (1).

TABLA V-1

<u>V_{NaOH}</u>	<u>$\Lambda \times 10^4$</u>	<u>a</u>	<u>pH</u>
0.00	9.60	0.000	3.00
0.24	8.93	0.195	--
0.41	8.40	0.333	--
0.61	7.81	0.495	--
0.81	7.22	0.657	--
1.03	6.71	0.834	--
1.30	6.22	1.055	3.99
1.96	5.94	1.590	--
2.16	5.95	1.753	--
2.36	5.95	1.915	--
2.55	5.97	2.069	6.40
2.79	6.10	2.264	--
3.03	6.30	2.459	--
3.31	6.59	2.686	--
3.56	6.82	2.889	--
3.82	7.20	3.100	9.05
4.10	7.59	3.327	--

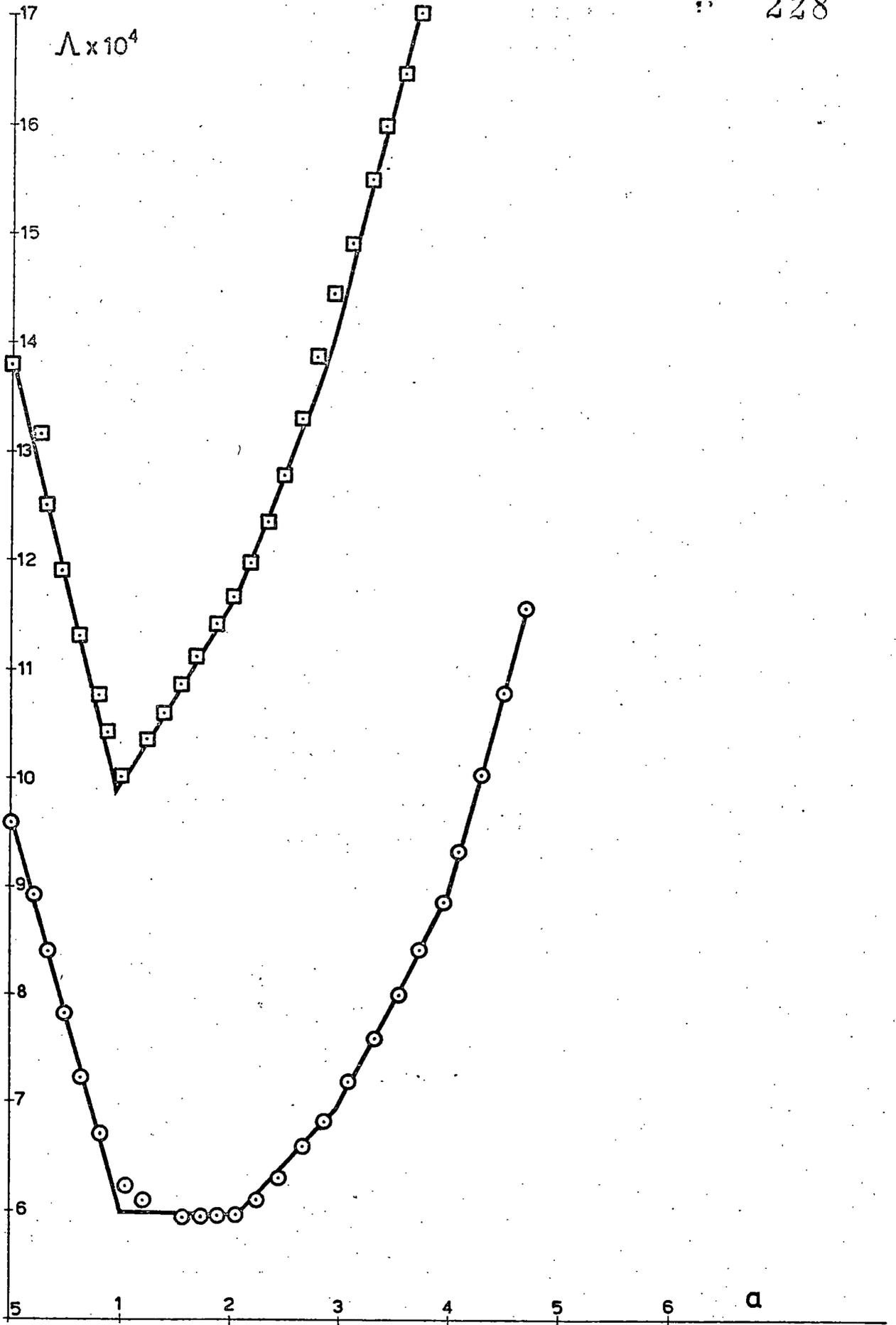


Figura Y-1. $\circ \text{Fe}^{+2}/\text{DCMM}$ $\square \text{DCMM}$

V_{NaOH}	$\Lambda_x 10^4$	α_1	pH
4.39	8.00	3.562	--
4.61	8.42	3.741	--
4.81	8.86	3.903	10.22
5.05	9.35	4.098	--
5.31	10.05	4.309	--
5.55	10.80	4.504	--
5.81	11.58	4.715	--

Para $\alpha = 2$, pH = 6.4 comienza a aparecer un color amarillo verdoso, que se torna en precipitado hacia $\alpha = 3$, pH = 9.1 de color violeta oscuro, el cual se adhiere a la barrita imantada de agitación.

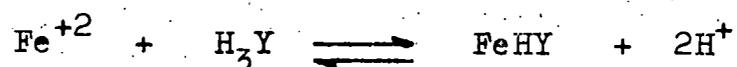
DISCUSION

Del estudio conductimétrico precedente, puede deducirse lo siguiente:

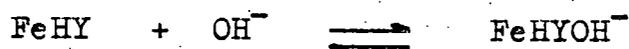
- 1.- Desde $\alpha = 0$ hasta $\alpha = 1$, pH = 3.0 hasta pH = 4.0, la complejación es muy débil, no habiendo desplazamiento notable del protón situado sobre el átomo de nitrógeno del ácido DCMM, que como se ha dicho y puede observarse en la figura V-1, posee tres acídicos: una fuerte de un grupo carboxílico ionizado, una segunda débil, perteneciente a la autoneutralización interna y situada sobre el átomo de nitrógeno y una tercera muy débil, situada sobre el átomo de azufre, formando un

puente de hidrógeno intramolecular con uno de los grupos carboximéticos.

- 2.- Entre $a = 1$ y $a = 2$, $\text{pH} = 4.0$ hasta $\text{pH} = 6.4$, se hace notar la formación del complejo FeHY , no variando prácticamente durante este intervalo la conductividad de la disolución como consecuencia de la formación de una partícula sin carga, resultando el Fe(II) un caso intermedio entre el Mn(II) y el Co(II) en cuanto a fuerza de desplazamiento del protón del nitrógeno por el catión. El equilibrio global será:

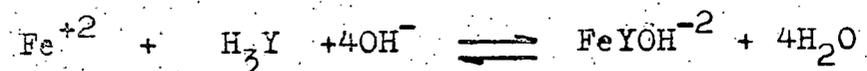


- 3.- Entre $a = 2$ y $a = 3$, $\text{pH} = 6.4$ hasta $\text{pH} = 9.0$, comienza a aparecer el color amarillo verdoso, y, hacia valores de a próximos a 3, aparece ya un precipitado, que será probablemente un hidroxocomplejo:



- 4.- Entre $a = 3$ y $a = 4$, $\text{pH} = 9.0$ hasta $\text{pH} = 10.2$, se valo una nueva acidez, que si en el caso anterior se trataba de un hidroxocomplejo, en este caso se tratará de la acidez del azufre. Más bien creemos que en el caso anterior es posible la autoneutralización interna, dando lugar a la formación del complejo neutro y en este caso se trate de la formación del monohidroxocomplejo, tienen

lugar el siguiente equilibrio global:



Resumiendo, el estudio conductimétrico realizado parece indicar que, en la relación molar Fe(II)/DCMM 1/1, las especies complejas que se forman en disolución son:



ESTUDIO POTENCIOMETRICO

Parte experimental.-

El dispositivo experimental y los aparatos de medida y electrodos utilizados, así como también la calibración de éstos, han sido los mismos que ya se han descrito en capítulos anteriores.

Lo mismo hay que decir respecto a la caracterización y preparación de disoluciones de ácido dicarboximetil-N,N-metionina (DCMM), de Fe(II) y de KOH.

POTENCIOMETRIA 1/1

Condiciones experimentales :

Constantes del electrodo de vidrio:

$$\overline{E}_A^0 = 381.6 \text{ mV} \quad \overline{E}_B^0 = -433.5 \text{ mV}$$

Fuerza iónica: 0.1 M en KCl

Volumen inicial = 150 ml

Molaridad de KOH = 0.0996 M

Milimoles de Fe(II) = 0.165

Milimoles de DCMM = 0.165

Temperatura = 25.0 ± 0.1°C

Resultados experimentales:

Los resultados obtenidos se recogen en la tabla V-2 y en la figura V-2 se representan los $-\log [H^+]$ frente a los valo

res de $a =$ moles de base/moles de ácido, mientras que en la figura V-3 se representan los mismos $-\log H^+$ frente a los valores de $b =$ moles de base/moles de metal. También en la figura V-2, se representan los $-\log [H^+]$ frente a a , para el caso de la potenciometría del ácido DCMM sólo, con efectos comparativos; los datos necesarios para ello se han recogido del capítulo I, Tabla I-7.

TABLA V-2

<u>v_{KOH} (ml)</u>	<u>E (mV)</u>	<u>$-\log [H^+]$</u>	<u>$a=b$</u>
0.00	200.0	3.070	0.000
0.25	195.7	3.142	0.151
0.50	191.8	3.208	0.302
0.75	186.9	3.291	0.454
1.00	180.3	3.403	0.605
1.20	173.9	3.511	0.726
1.30	169.8	3.580	0.786
1.40	165.6	3.611	0.847
1.50	159.2	3.759	0.907
1.60	154.2	3.844	0.968
1.70	145.7	3.988	1.028
1.80	131.7	4.224	1.089
1.90	118.5	4.447	1.149
2.00	101.9	4.728	1.210
2.10	85.1	5.012	1.270
2.20	72.2	5.230	1.331

<u>V_{KOH} (ml)</u>	<u>E (mV)</u>	<u>$-\log [\text{H}^+]$</u>	<u>a=b</u>
2.30	62.1	5.401	1.391
2.40	56.2	5.500	1.452
2.50	51.2	5.585	1.512
2.60	44.4	5.700	1.573
2.70	39.1	5.789	1.633
2.80	33.2	5.889	1.694
2.90	26.0	6.011	1.754
3.00	22.1	6.077	1.815
3.10	15.3	6.192	1.875
3.20	9.7	6.286	1.936
3.30	2.7	6.405	1.996
3.50	-10.4	6.626	2.117
3.60	-22.2	6.826	2.178
3.70	-30.4	6.964	2.238
3.80	-41.0	7.143	2.299
4.00	-60.6	7.475	2.420
4.20	-93.1	8.024	2.541
4.40	-131.6	8.675	2.662
4.60	-143.3	8.873	2.783
4.80	-152.6	9.030	2.904
5.00	-157.3	9.109	3.025
5.20	-164.9	9.238	3.146
5.40	-178.8	9.473	3.267
6.00	-205.0	9.915	3.630

V_{KOH} (ml)	E (mV)	$-\log [\text{H}^+]$	a=b
6.50	-223.4	10.226	3.932
7.50	-251.2	10.696	4.527
8.50	-266.9	10.962	5.131

Para $a=2$, $-\log [\text{H}^+] \approx 6.4$, comienza a aparecer un color amarillo verdoso, mientras que hacia $a=3$, $-\log [\text{H}^+] \approx 9.1$, se puede apreciar claramente un precipitado que persiste hasta el final de la potenciometría, tornándose su color cada vez más verde.

POTENCIOMETRIA 1/2

Condiciones experimentales:

Constantes del electrodo de vidrio:

$$\overline{E}_{\text{A}}^{\circ} = 381.6 \text{ mV} \quad \overline{E}_{\text{B}}^{\circ} = -433.5 \text{ mV}$$

Fuerza iónica: 0.1 M en KCl

Volumen inicial = 150 ml

Molaridad de KOH = 0.0996 M

Milimoles de Fe(II) = 0.0907

Milimoles de DCMM = 0.1813

Temperatura = $25.0 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$

Resultados experimentales:

Los resultados obtenidos se recogen en la tabla V-3. En

la figura V-2 se representan los $-\log[H^+]$ frente a las $a =$ moles de base/moles de ácido, y en la figura V-3, los mismos valores de $-\log[H^+]$ frente a las $b =$ moles de base/ moles de metal.

TABLA V-3

$V_{KOH}(ml)$	E (mV)	$-\log[H^+]$	a	b
0.00	199.0	3.086	0.000	0.000
0.20	195.9	3.139	0.110	0.220
0.40	192.9	3.190	0.220	0.439
0.60	189.1	3.254	0.330	0.659
0.80	184.7	3.328	0.440	0.878
1.00	179.6	3.414	0.549	1.098
1.20	174.9	3.494	0.659	1.317
1.40	165.7	3.649	0.769	1.537
1.50	159.9	3.748	0.824	1.646
1.60	154.2	3.844	0.879	1.756
1.70	146.2	3.979	0.934	1.866
1.80	132.9	4.204	0.989	1.976
1.90	119.9	4.424	1.044	2.086
2.00	95.7	4.833	1.099	2.195
2.10	74.1	5.198	1.154	2.305
2.20	56.2	5.500	1.209	2.415
2.30	43.3	5.718	1.264	2.525
2.40	32.6	5.899	1.319	2.634
2.50	20.2	6.109	1.374	2.744

V_{KOH} (ml)	E (mV)	$-\log [\text{H}^+]$	a	b
2.60	11.9	6.249	1.428	2.854
2.70	1.9	6.418	1.483	2.964
2.80	-8.9	6.599	1.538	3.074
2.90	-16.1	6.721	1.593	3.183
3.00	-24.6	6.864	1.648	3.293
3.10	-31.1	6.974	1.703	3.403
3.20	-39.8	7.121	1.758	3.512
3.30	-48.2	7.263	1.813	3.622
3.40	-55.1	7.380	1.868	3.732
3.60	-64.4	7.537	1.978	3.952
3.70	-79.8	7.798	2.033	4.061
3.80	-84.2	7.872	2.088	4.171
4.00	-103.9	8.205	2.198	4.391
4.20	-132.3	8.685	2.307	4.610
4.40	-153.1	9.036	2.417	4.830
4.60	-158.8	9.133	2.527	5.049
4.80	-163.1	9.206	2.637	5.269
5.00	-161.2	9.173	2.747	5.488
5.20	-169.5	9.314	2.857	5.708
5.40	-190.6	9.670	2.967	5.927
5.60	-204.4	9.904	3.076	6.147
5.80	-221.5	10.193	3.187	6.367
6.00	-229.9	10.335	3.296	6.586
6.50	-248.3	10.647	3.571	7.135

Para $a \approx 1.8$, $-\log [H^+] \approx 7.3$, comienza a aparecer el color amarillo verdoso. Para $a \approx 2.0$, $-\log [H^+] \approx 7.8$, se nota marcadamente la presencia de precipitado.

POTENCIOMETRIA 1/4

Condiciones experimentales:

Constantes del electrodo de vidrio:

$$\overline{E}_A^{\circ} = 381.6 \text{ mV} \quad \overline{E}_B^{\circ} = -433.5 \text{ mV}$$

Fuerza iónica = 0.1 M en KCl

Volumen inicial = 150 ml

Molaridad de KOH = 0.0996 M

Milimoles de Fe(II) = 0.0430

Milimoles de DCMM = 0.1718

Temperatura = 25.0 ± 0.1 °C

Resultados experimentales:

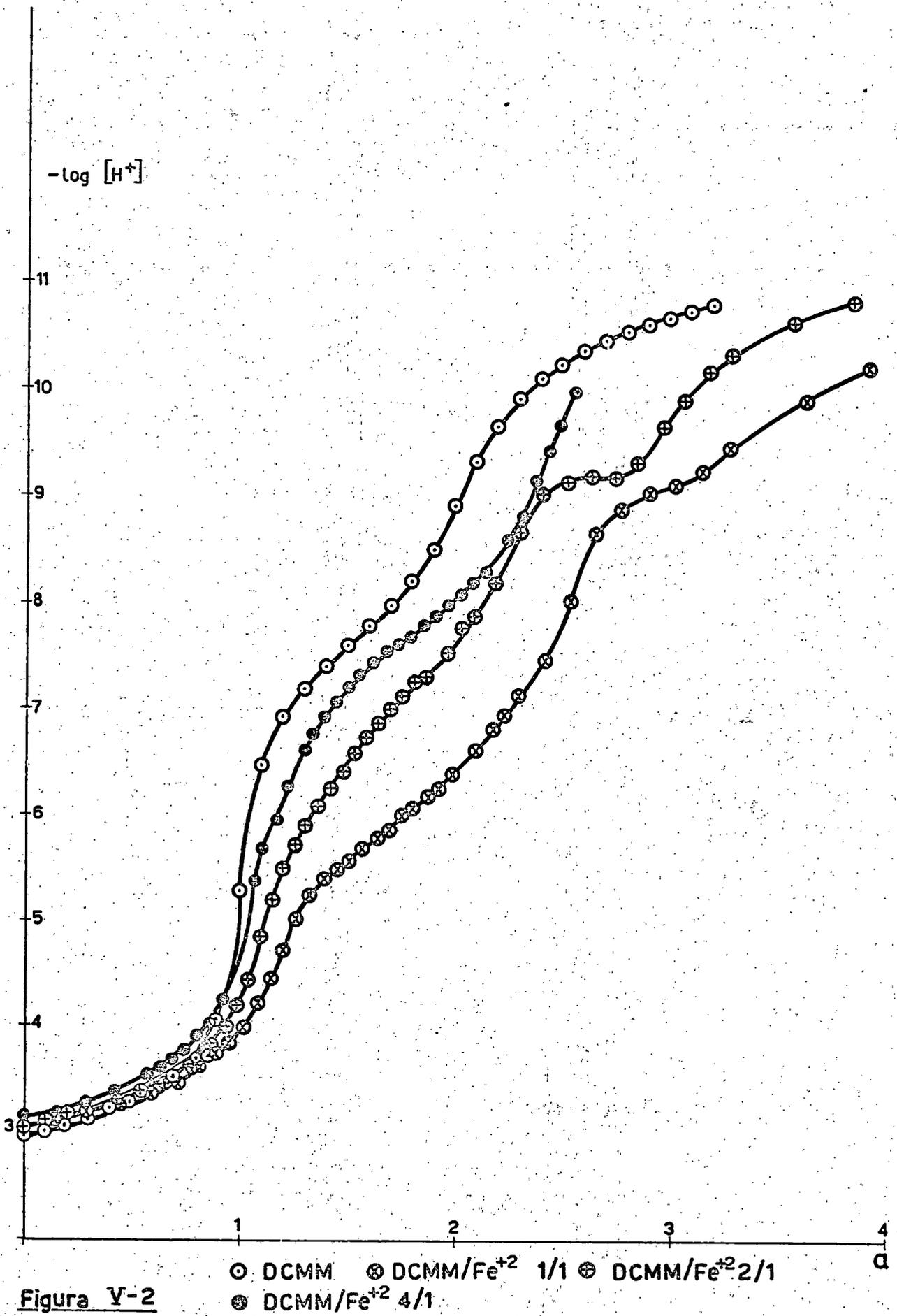
Se recogen en la tabla V-4. En la figura V-2, se representan los $-\log [H^+]$ calculados a partir de las medidas de potenciales frente a los valores de a =moles de base/moles de ácido, mientras que en la figura V-3 se representan los mencionados $-\log [H^+]$ frente a los valores de b =moles de base/moles de metal.

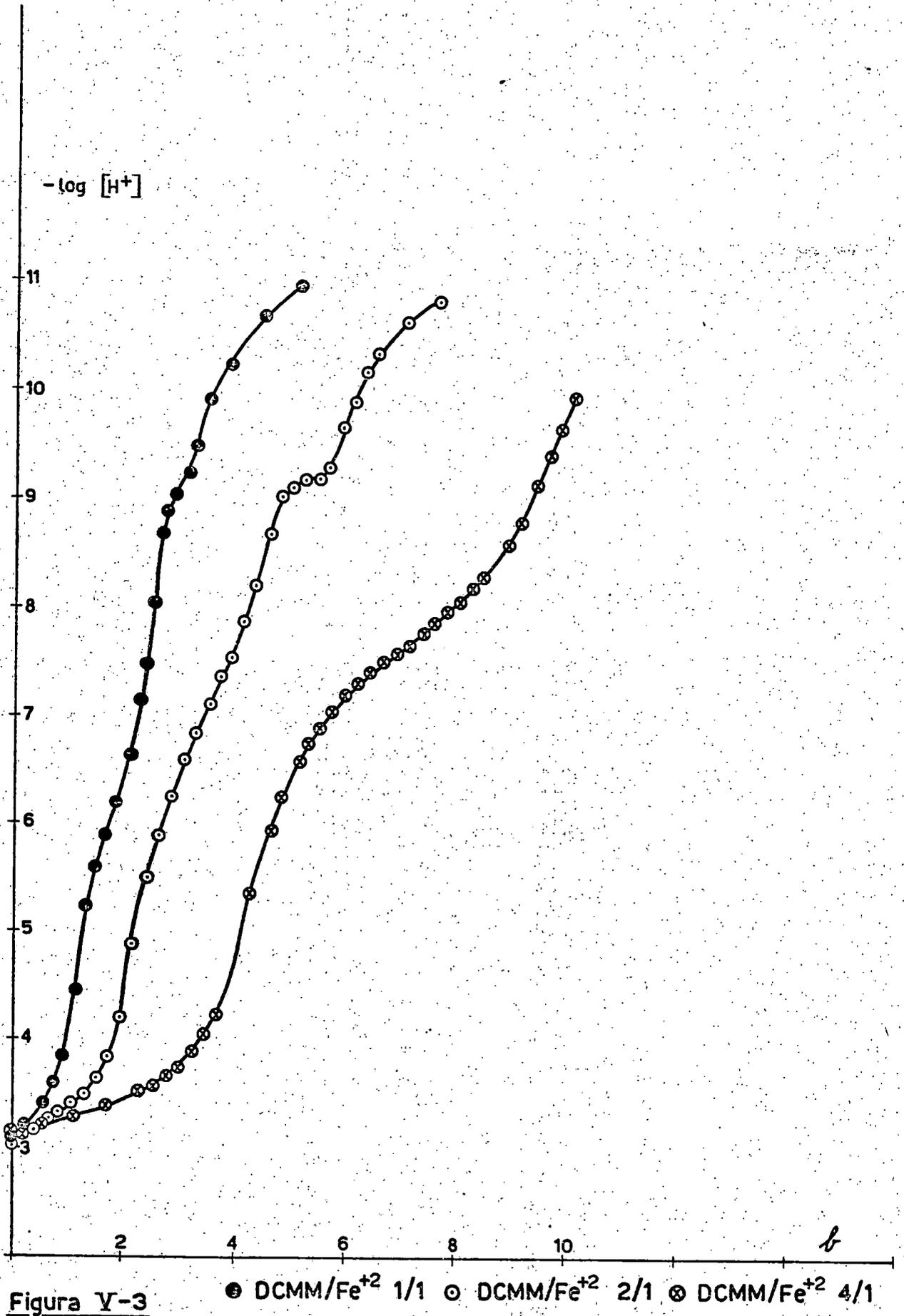
TABLA V-4

V_{KOH} (ml)	E (mV)	$-\log[\text{H}^+]$	a	b
0.00	194.3	3.166	0.000	0.000
0.25	191.9	3.207	0.144	0.579
0.50	186.8	3.293	0.290	1.157
0.75	180.8	3.394	0.435	1.736
1.00	172.9	3.528	0.580	2.310
1.10	169.7	3.582	0.638	2.546
1.20	163.6	3.685	0.696	2.778
1.30	158.9	3.764	0.754	3.009
1.40	150.3	3.910	0.812	3.241
1.50	142.2	4.047	0.870	3.472
1.60	130.6	4.243	0.928	3.704
1.85	64.2	5.365	1.073	4.282
1.90	45.9	5.674	1.102	4.398
2.00	29.4	5.953	1.177	4.700
2.10	9.6	6.288	1.218	4.861
2.25	-9.2	6.604	1.305	5.208
2.30	-18.6	6.763	1.334	5.324
2.40	-27.8	6.918	1.392	5.556
2.50	-35.7	7.052	1.450	5.787
2.60	-45.4	7.216	1.508	6.019
2.70	-51.6	7.321	1.566	6.250
2.80	-60.1	7.464	1.623	6.482

$v_{\text{KOH}} \text{ (ml)}$	$E \text{ (mV)}$	$-\log [\text{H}^+]$	a	b
2.90	-64.0	7.530	1.681	6.713
3.00	-68.4	7.605	1.739	6.945
3.10	-73.1	7.684	1.797	7.176
3.20	-80.6	7.811	1.855	7.408
3.30	-85.2	7.889	1.913	7.639
3.40	-90.9	7.985	1.971	7.871
3.50	-95.9	8.070	2.029	8.102
3.60	-103.7	8.202	2.087	8.334
3.70	-109.2	8.294	2.145	8.565
3.90	-128.1	8.614	2.261	9.028
4.00	-139.2	8.802	2.319	9.260
4.10	-160.1	9.155	2.377	9.491
4.20	-176.8	9.437	2.435	9.722
4.30	-191.0	9.677	2.493	9.954
4.40	-208.3	9.970	2.551	10.186

Aproximadamente hacia $a \approx 1.9$, $-\log [\text{H}^+] \approx 7.9$, aparece un color amarillo verdoso, ya detectado en potenciometrías anteriores, pero no se forma precipitado ni aún al final de la potenciometría, a diferencia de las anteriores.

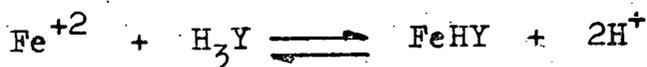




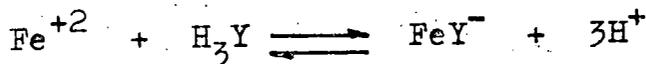
DISCUSION

Del examen de los gráficos representados en las figuras V-2 y V-3, puede deducirse lo siguiente:

- 1.- Potenciometría 1/1: El primer salto aparece ligeramente desplazado de $a=1$, lo que implica un ligero desplazamiento de la acidez situada sobre el átomo de nitrógeno:



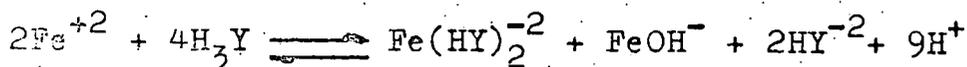
estando el equilibrio muy desplazado a la izquierda. El salto siguiente aparece en $a=2.5$. Si se formara el complejo neutro:



el salto ocurriría en $a=3$, mientras que si se formara el complejo monoácido completamente el salto ocurriría en $a=2$. En realidad, deben ser ambas reacciones las que tienen lugar, en una extensión aproximada cada una del 50%.

- 2.- Potenciometría 1/2: Aparece aquí también el primer salto en $a=1$ y para $b=2$, lo que indica la débil complejación que tiene lugar a $-\log[\text{H}^+]$ menores que 4. El segundo salto aparece para $a=2.25$, $b=4.5$. Al $-\log \text{H}^+$, 8.5, en que se produce este salto, las moléculas de ácido estarán en la forma HY^{-2} . De esto y

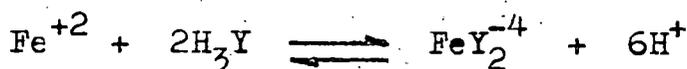
del comienzo de la aparición del color verde se puede inferir que la reacción global sea:



aunque también podría ocurrir que:



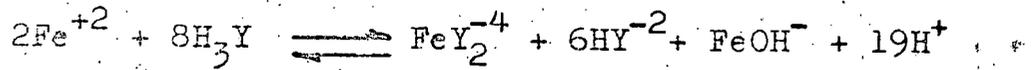
El salto a alto $-\log[\text{H}^+]$ que en la potenciometría 1/1 ocurría en $a=b=4$ y que se atribuye a simple valoración de la acidez del azufre si antes no se había formado el complejo neutro FeY^- o bien a la formación del hidroxocomplejo FeYOH^{-2} , en esta potenciometría aparece en $a=3$, $b=6$; $-\log[\text{H}^+] = 9.5$. Este valor coincide con el número de acideces del ácido DCMM, incluyendo la del azufre. Como consecuencia, la reacción global será:



puesto que de no desplazarse la acidez localizada en el átomo de azufre, no tendría que haberse presentado el salto en $a=3$, como se puede ver en la figura V-2.

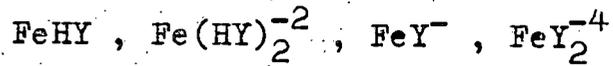
- 3.- Potenciometría 1/4: El primer salto sigue presentándose en $a=1$, $b=4$, lo que lleva al mismo comentario que en el apartado anterior. El segundo salto aparece en $a=2.4$, $b=9.5$. Esto se podría interpretar en

función del siguiente equilibrio global:



debiendo formarse entre uno y otro saltos los correspondientes complejos FeHY y $\text{Fe}(\text{HY})_2^{-2}$.

En resumen, por medio del estudio potenciométrico, se han podido detectar las siguientes especies complejas:



CALCULO DE LAS CONSTANTES DE ESTABILIDAD

Para el cálculo de las constantes de estabilidad se ha aplicado el método de la función de formación de Bjerrum, en la potenciometría 1/4 con exceso de ligando. Además, se han tenido en cuenta las fórmulas de Schröder y la ecuación de Rossotti.

En la potenciometría con exceso de metal 15/1, se ha aplicado el método gráfico de Schwarzenbach, calculándose así la constante de estabilidad del complejo FeHY.

CALCULOS EN LA POTENCIOMETRIA 1/4: MODELO $\text{Fe}(\text{HY})_n^{2-2n}$

El cálculo se realiza en la zona de $-\log[\text{H}^+]$ comprendida entre 5.67 y 7.47, valores de α comprendidos entre 1.10 y 1.62 ; en esta zona se considera que el Fe^{+2} está complejado en la forma general $\text{Fe}(\text{HY})_n^{2-2n}$.

Se consideran las siguientes ecuaciones:

$$T_M = [\text{Fe}^{+2}] + \beta_H^{\text{II}} [\text{Fe}^{+2}][\text{H}^+]^{-1} + \sum_n [\text{Fe}(\text{HY})_n^{2-2n}] \quad (\text{V-1})$$

$$T_Y = [\text{H}_3\text{Y}] + [\text{H}_2\text{Y}^-] + [\text{HY}^{-2}] + \sum_n n [\text{Fe}(\text{HY})_n^{2-2n}] \quad (\text{V-2})$$

$$(2-a) T_Y = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] - \beta_H^{\text{II}} [\text{Fe}^{+2}][\text{H}^+]^{-1} + 2[\text{H}_3\text{Y}] + [\text{H}_2\text{Y}^-] \quad (\text{V-3})$$

Como puede demostrarse por cálculo, el término $\beta_H^{\text{II}} [\text{Fe}^{+2}][\text{H}^+]^{-1}$ es despreciable tanto en la ecuación (V-1) como en la (V-3). Si se tiene en cuenta que:

$$K_1 = \frac{[H^+][H_2Y^-]}{[H_3Y]} \quad K_2 = \frac{[H^+][HY^{-2}]}{[H_2Y^-]}$$

la ecuación (V-3) se convierte en:

$$(2-a)T_Y = [H^+] - [OH^-] + \left\{ \frac{2[H^+]^2}{K_1 K_2} + \frac{[H^+]}{K_2} \right\} [HY^{-2}]$$

de donde

$$[HY^{-2}] = \frac{(2-a)T_Y - [H^+] + [OH^-]}{\frac{2[H^+]^2}{K_1 K_2} + \frac{[H^+]}{K_2}} \quad (V-4)$$

La definición de la función de formación \bar{n} es:

$$\bar{n} = \frac{\sum_n n [Fe(HY)_n^{2-2n}]}{T_M} \quad (V-5)$$

Combinando (V-2) con (V-5) y teniendo en cuenta las expresiones dadas para las constantes de disociación del ácido, se tiene:

$$\bar{n} = \frac{T_Y - \left\{ \frac{[H^+]^2}{K_1 K_2} + \frac{[H^+]}{K_2} + 1 \right\} [HY^{-2}]}{T_M} \quad (V-6)$$

Aparte de la contribución de la hidrólisis del Fe^{+2} , en esta deducción se han despreciado las concentraciones de Y^{-3} y H_4Y^+ , al ser prácticamente inexistentes en la zona de $-\log[H^+]$ en la que se han efectuado los cálculos.

Mediante la ecuación (V-6) es posible el cálculo de la función de formación en función de los datos experimentales, teniendo también en cuenta la ecuación (V-4).

Cálculo basado en los valores medios.- Considerando la función $\bar{n} = f(p[HY^{-2}])$, es posible el cálculo de los valores de las constantes de formación sucesivas o escalonadas siempre y cuando la relación entre dos constantes sucesivas sea superior a 10^4 , (2). De lo contrario solo se obtendrían valores aproximados. Así se tendrá que si:

$$K_1' = \frac{[FeHY]}{[Fe^{+2}][HY^{-2}]} \quad (V-7)$$

para $\bar{n} = 0.5$ será $[FeHY] = [Fe^{+2}]$, y por consiguiente

$$K_1' = \left(\frac{1}{[HY^{-2}]} \right)_{\bar{n}=0.5} \quad (V-8)$$

$$\log K_1' = (p[HY^{-2}])_{\bar{n}=0.5}$$

Análogamente, si

$$K_2' = \frac{[Fe(HY)_2^{-2}]}{[FeHY][HY^{-2}]} \quad (V-9)$$

se tendrá

$$K_2' = \left(\frac{1}{[HY^{-2}]} \right)_{\bar{n}=1.5} \quad (V-10)$$

$$\log K_2' = (p[HY^{-2}])_{\bar{n}=1.5}$$

y así, análogamente para $n=3$, se obtendría el valor de K_3' para $\bar{n}=2.5$.

Si la razón entre dos constantes sucesivas es menor que 10^4 , se tratará entonces de formación simultánea de ambos complejos, (2). En este caso, los valores obtenidos mediante las ecuaciones anteriores podrían utilizarse como valores de partida para un cálculo iterativo.

No obstante, Schröder, (3), ha demostrado que en el caso de la existencia de sólo dos complejos, las constantes sucesivas se pueden obtener directamente, sin aproximaciones sucesivas, mediante las siguientes ecuaciones:

$$K_1' = \frac{([\text{HY}^{-2}])_{\bar{n}=1.5} - 3([\text{HY}^{-2}])_{\bar{n}=0.5}}{([\text{HY}^{-2}])_{\bar{n}=1.5} ([\text{HY}^{-2}])_{\bar{n}=0.5}} \quad (\text{V-11})$$

$$K_2' = \frac{1}{([\text{HY}^{-2}])_{\bar{n}=1.5} - 3([\text{HY}^{-2}])_{\bar{n}=0.5}} \quad (\text{V-12})$$

que son las que se han aplicado en este caso particular.

Método de Rossotti y Rossotti.— Basándose en la definición de la función de formación, ecuación (V-5), y en las expresiones de las constantes de formación globales:

$$\beta_1^{\text{II}} = \frac{[\text{FeHY}]}{[\text{Fe}^{+2}] [\text{HY}^{-2}]} \quad (\text{V-13})$$

$$\beta_2^{\text{II}} = \frac{[\text{Fe}(\text{HY})_2^{-2}]}{[\text{Fe}^{+2}][\text{HY}^{-2}]^2} \quad (\text{V-14})$$

en la hipótesis de que sólo existan los complejos en las relaciones DCMM/Fe(II) 1/1 y 2/1, es posible deducir la siguiente expresión, (4):

$$\frac{\bar{n}}{(1-\bar{n})[\text{HY}^{-2}]} = \beta_1^{\text{II}} + \frac{2-\bar{n}}{1-\bar{n}} [\text{HY}^{-2}] \beta_2^{\text{II}} \quad (\text{V-15})$$

En efecto, combinando (V-5) con (V-13), (V-14) y (V-1), se tiene:

$$\bar{n} = \frac{[\text{Fe}^{+2}][\text{HY}^{-2}]\beta_1^{\text{II}} + 2[\text{Fe}^{+2}][\text{HY}^{-2}]\beta_2^{\text{II}}}{[\text{Fe}^{+2}] + [\text{Fe}^{+2}][\text{HY}^{-2}]\beta_1^{\text{II}} + [\text{Fe}^{+2}][\text{HY}^{-2}]^2\beta_2^{\text{II}}}$$

que simplificando y reordenando, se convierte en:

$$\bar{n} + (\bar{n} - 1)[\text{HY}^{-2}]\beta_1^{\text{II}} + (\bar{n} - 2)[\text{HY}^{-2}]^2\beta_2^{\text{II}} = 0$$

De la ecuación anterior, y mediante sencillas operaciones, puede deducirse la ecuación (V-15). Esta ecuación permite obtener las constantes β_1^{II} y β_2^{II} de la ordenada en el origen y la pendiente respectivamente, en una representación gráfica de $\bar{n}/((1-\bar{n})[\text{HY}^{-2}])$ frente a $(2-\bar{n})[\text{HY}^{-2}]/(1-\bar{n})$.

RESULTADOS OBTENIDOS

Se encuentran recogidos en la tabla V-5. En la figura V-4 se representa la función de formación \bar{n} frente a $p[\text{HY}^{-2}]$ y

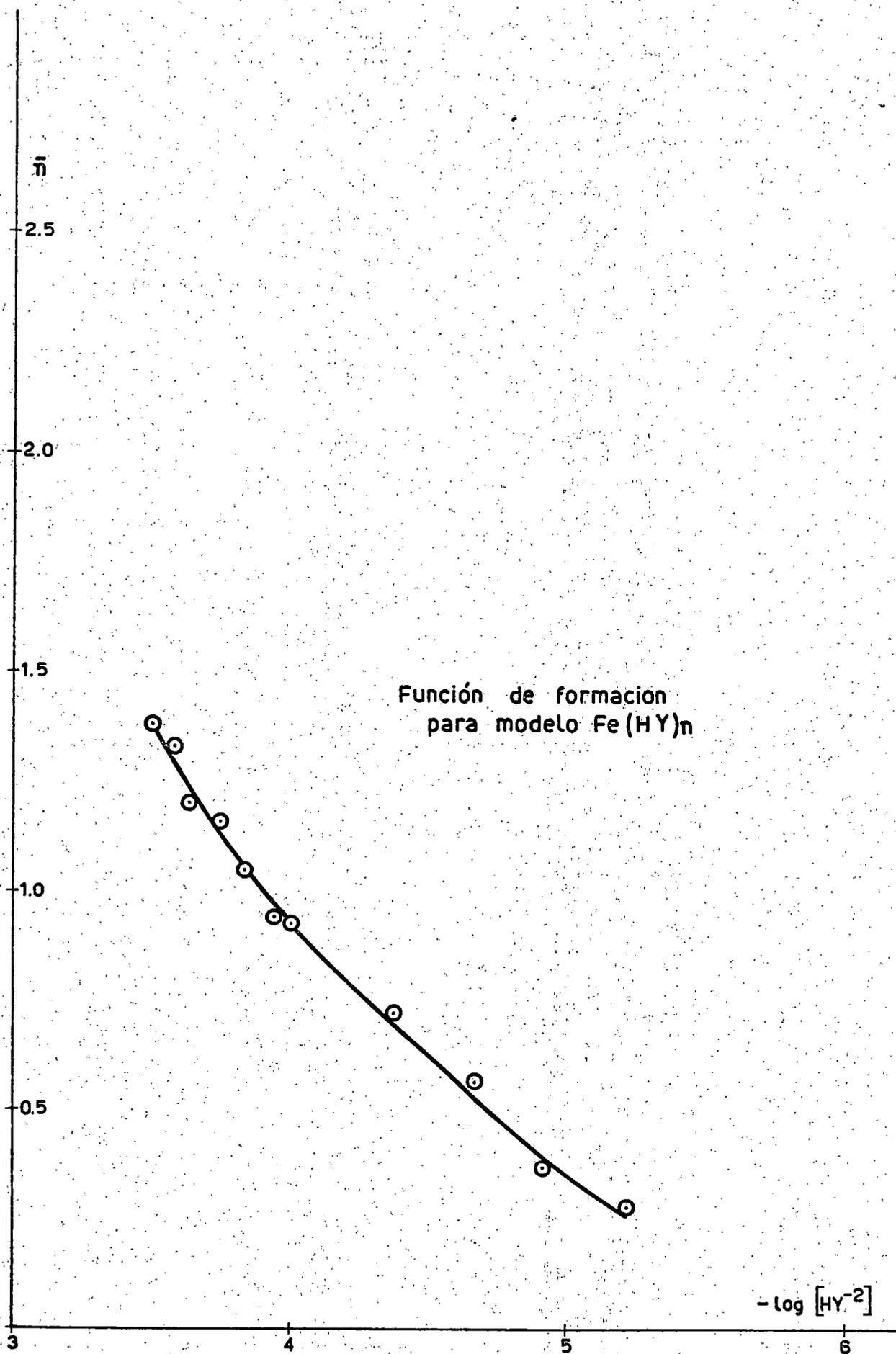


Figura V-4

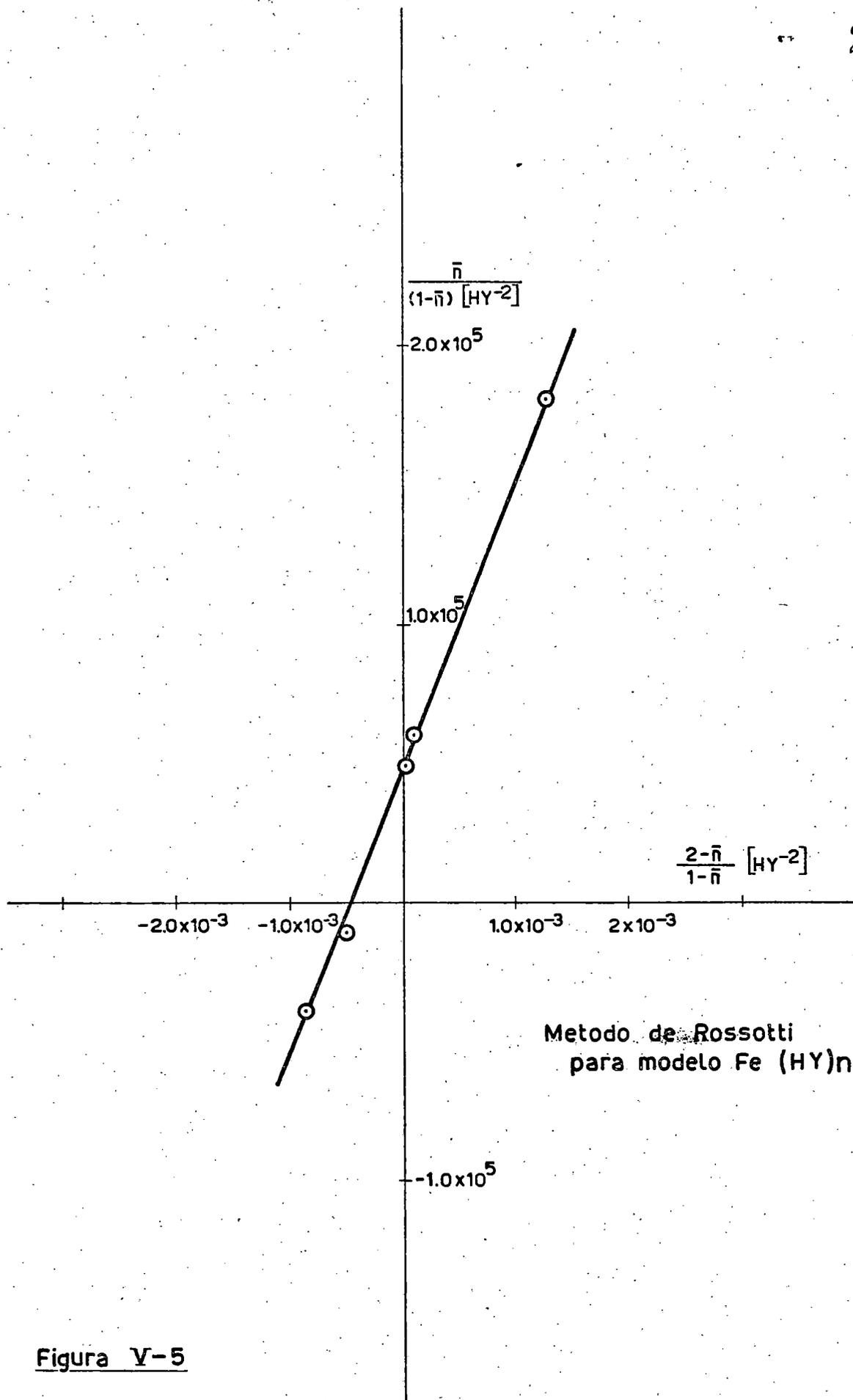


Figura V-5

en la figura V-5 se representa $\bar{n}/((1-\bar{n})[HY^{-2}])$ frente a $(2-\bar{n})[HY^{-2}]/(1-\bar{n})$.

TABLA V-5

<u>$-\log [H^+]$</u>	<u>\bar{n}</u>	<u>$p [HY^{-2}]$</u>	<u>$\frac{\bar{n}}{(1-\bar{n}) [HY^{-2}]}$</u>	<u>$\frac{2-\bar{n}}{1-\bar{n}} [HY^{-2}]$</u>
5.365	0.288	5.22	---	---
5.674	0.373	4.92	4.94×10^4	3.12×10^{-5}
5.953	0.566	4.67	6.11×10^4	7.08×10^{-5}
6.288	0.719	4.36	---	---
6.606	0.935	4.10	1.82×10^5	1.31×10^{-3}
6.765	0.943	3.96	---	---
6.920	1.055	3.84	---	---
7.054	1.169	3.75	-3.91×10^4	-8.66×10^{-4}
7.218	1.209	3.64	---	---
7.322	1.340	3.59	---	---
7.466	1.381	3.51	-1.16×10^4	-5.06×10^{-4}

El modelo hipótesis $Fe(HY)_n^{2-2n}$ comienza a fallar justamente en el punto experimental siguiente al último reseñado.

De acuerdo con la figura V-4, los valores de la función de formación superan la unidad, lo que demuestra la existencia del complejo 2:1. Al no alcanzar el valor $\bar{n}=1.5$, el valor de su constante sólo es posible estimarlo por extrapolación de la curva $\bar{n} = f(p [HY^{-2}])$. De acuerdo con la ecua

ción (V-8), se tiene:

$$\beta_1^{\text{II}} = K_1' = 4.17 \times 10^4$$

$$\log K_1' = 4.620$$

y por extrapolación, aplicando (V-10),

$$K_2' = 2.63 \times 10^3$$

$$\log K_2' = 3.420$$

con lo que, de acuerdo con la definición de β_2^{II} , se obtiene:

$$\log \beta_2^{\text{II}} = 8.040$$

$$\beta_2^{\text{II}} = 1.10 \times 10^8$$

De acuerdo con estos resultados, $K_1'/K_2' < 10^4$, por lo que, según lo dicho anteriormente, se pueden obtener valores más exactos teniendo en cuenta las ecuaciones de Schröder (V-11) y (V-12). Aplicando dichas ecuaciones, se obtiene:

$$K_1' = 4.46 \times 10^4 \quad \log K_1' = 4.649$$

$$K_2' = 3.10 \times 10^3 \quad \log K_2' = 3.491$$

$$\beta_2^{\text{II}} = 1.38 \times 10^8 \quad \log \beta_2^{\text{II}} = 8.140$$

La aplicación del método de Rossotti, ecuación (V-15), conduce a los siguientes resultados, haciendo una correlación de mínimos cuadrados:

Coeficiente correlación	= 0.998
Pendiente	= 1.03×10^8
Ordenada en el origen	= 4.75×10^4

Identificando con la ecuación de Rossotti, resulta:

$$\beta_1^{\text{II}} = 4.75 \times 10^4 \quad \log \beta_1^{\text{II}} = 4.677$$

$$\beta_2^{\text{II}} = 1.03 \times 10^8 \quad \log \beta_2^{\text{II}} = 8.013$$

MODELO $\text{Fe}(\text{Y})_n^{2-3n}$

El cálculo se realiza en la zona de $-\log \text{H}^+$ comprendida entre 7.53 y 9.44, donde a toma valores comprendidos entre 1.68 y 2.43. En esta zona, el modelo considerado anteriormente $\text{Fe}(\text{HY})_n^{2-2n}$ conduce a resultados absurdos, es decir ya no se cumplen las hipótesis correspondientes al mismo.

Las ecuaciones de balance en este caso serán:

$$T_M = [\text{Fe}^{+2}] + \beta_H^{\text{II}} [\text{Fe}^{+2}][\text{H}^+]^{-1} + \sum_n [\text{Fe}(\text{Y})_n^{2-3n}] \quad (\text{V-16})$$

$$T_Y = [\text{H}_3\text{Y}] + [\text{H}_2\text{Y}^-] + [\text{HY}^{-2}] + [\text{Y}^{-3}] + \sum_n n [\text{Fe}(\text{Y})_n^{2-3n}] \quad (\text{V-17})$$

$$(3-a)T_Y = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] + 3[\text{H}_3\text{Y}] + 2[\text{H}_2\text{Y}^-] + [\text{HY}^{-2}] - \beta_H^{\text{II}} [\text{Fe}^{+2}][\text{H}^+]^{-1} \quad (\text{V-18})$$

Procediendo como anteriormente, se llega a las siguientes expresiones:

$$[Y^{-3}] = \frac{(3-a)T_Y - [H^+] + [OH^-]}{2[H^+]^2 + \frac{[H^+]}{K_3}} \quad (V-19)$$

$$\bar{n} = \frac{T_Y - \left\{ \frac{[H^+]^3}{K_3 K_2 K_1} + \frac{[H^+]^2}{K_3 K_2} + \frac{[H^+]}{K_3} + 1 \right\} [Y^{-3}]}{T_M} \quad (V-20)$$

También en este caso se ha despreciado la contribución en los balances de la especie hidrolizada de Fe^{+2} , pues de acuerdo con las curvas de distribución obtenidas en el capítulo I, en el margen de pH en que se han realizado los cálculos, la proporción de Fe^{+2} no complejado hidrolizado nunca supera el 20%, del $Fe(II)$ no complejado.

Las expresiones (V-19) y (V-20) permiten, como en el caso anterior, calcular las constantes de estabilidad a partir de los datos experimentales, aplicando tanto el método de los valores medios y fórmulas de Schröder como el método de Rosotti, cuya ecuación se escribiría ahora:

$$\frac{\bar{n}}{(1-\bar{n}) [Y^{-3}]} = \gamma_1^{II} + \frac{2-\bar{n}}{1-\bar{n}} Y^{-3} \gamma_2^{II}$$

RESULTADOS OBTENIDOS

En la tabla V-6 se recogen los resultados obtenidos, los cuales se representan gráficamente en las figuras V-6 y V-7.

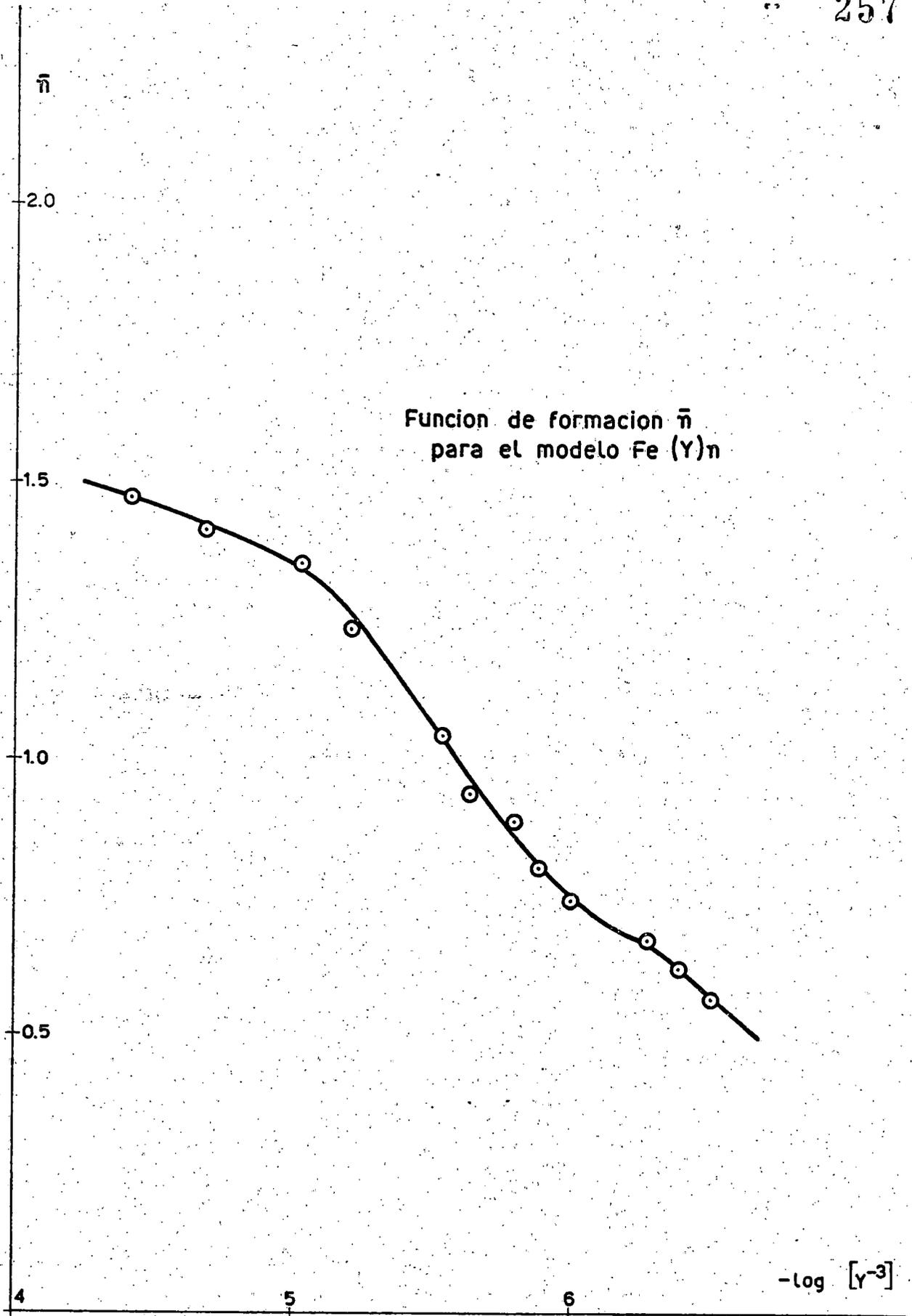


Figura V-6

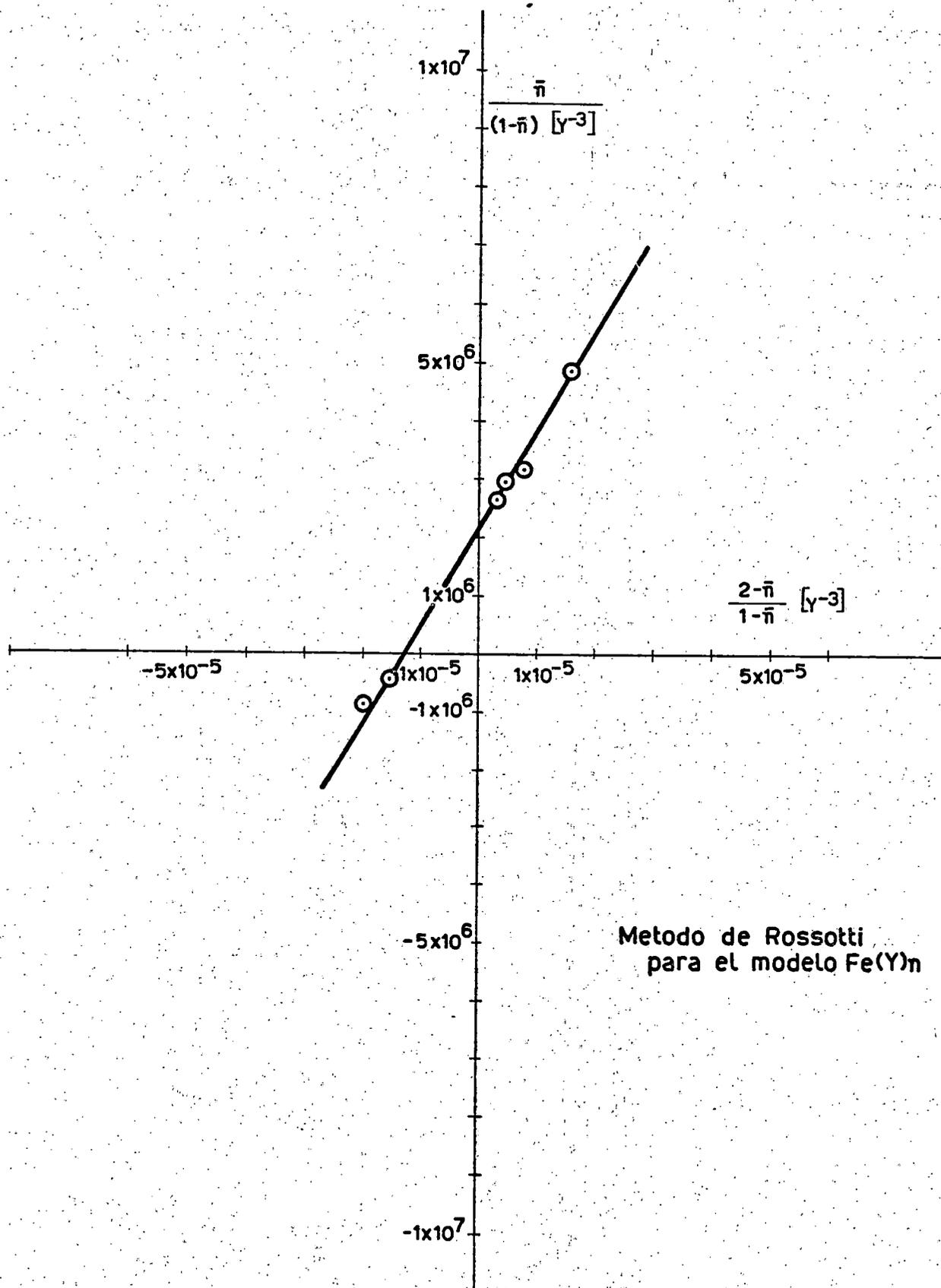


Figura V-7

TABLA V-6

$-\log[H^+]$	\bar{n}	$p [Y^{-3}]$	$\frac{\bar{n}}{(1-\bar{n}) [Y^{-3}]}$	$\frac{2-\bar{n}}{1-\bar{n}} [Y^{-3}]$
7.532	0.570	6.50	---	---
7.606	0.626	6.39	---	---
7.686	0.679	6.28	---	---
7.813	0.675	6.10	2.65×10^6	3.21×10^{-6}
7.890	0.745	6.01	2.98×10^6	4.83×10^{-6}
7.987	0.802	5.89	3.15×10^6	7.81×10^{-6}
8.071	0.887	5.79	4.90×10^6	1.58×10^{-5}
8.203	0.939	5.64	---	---
8.296	1.050	5.55	---	---
8.616	1.237	5.22	-8.64×10^5	-1.94×10^{-5}
8.803	1.357	5.04	-4.16×10^5	-1.64×10^{-5}
9.156	1.415	4.69	---	---
9.434	1.472	4.42	---	---

El método de los valores medios sólo permite en este caso la obtención de valores muy aproximados, puesto que tanto K_1 como K_2 se obtienen por extrapolación de la curva $\bar{n} = f(p [Y^{-3}])$.

$$K_1 = \frac{[Fe(Y)^-]}{[Fe^{+2}][Y^{-3}]} = 4.68 \times 10^6$$

$$\log K_1 = 6.670$$

$$K_2 = \frac{\text{Fe}(\text{Y})_2^{-4}}{\text{Fe}(\text{Y})^- \text{Y}^{-3}} = 1.82 \times 10^4$$

$$\log K_2 = 4.260$$

Con estos valores, se obtiene para y_2^{II} :

$$y_2^{\text{II}} = \frac{[\text{Fe}(\text{Y})_2^{-4}]}{[\text{Fe}^{+2}][\text{Y}^{-3}]^2} = 8.51 \times 10^{10}$$

$$\log y_2^{\text{II}} = 10.930$$

Aplicando las ecuaciones de Schröder, se obtienen los valores siguientes:

$$K_1 = 4.62 \times 10^6 \quad \log K_1 = 6.665$$

$$K_2 = 7.84 \times 10^4 \quad \log K_2 = 4.894$$

$$y_2^{\text{II}} = 3.55 \times 10^{11} \quad \log y_2^{\text{II}} = 11.550$$

Por otro lado, aplicando a los valores representados en la figura V-7, método de Rossotti, una correlación de mínimos cuadrados:

$$\text{Coeficiente correlación} = 0.998$$

$$\text{Pendiente} = 1.59 \times 10^{11}$$

$$\text{Ordenada en el origen} = 2.18 \times 10^6$$

que identificados con los términos correspondientes de la ecuación de Rossotti, se tendrá:

$$y_1^{\text{II}} = K_1 = 2.18 \times 10^6 \quad \log y_1^{\text{II}} = 6.338$$

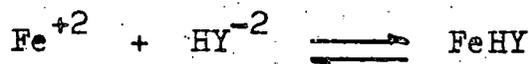
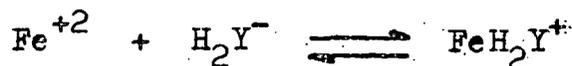
$$y_2^{\text{II}} = 1.59 \times 10^{11} \quad \log y_2^{\text{II}} = 11.201$$

CALCULOS EN LA POTENCIOMETRIA 15/1

Para confirmar alguno de los valores obtenidos en los cálculos efectuados en la potenciometría 1/4, se realizó una potenciometría en la relación metal/ligando 15/1.

En estas condiciones, como se ha visto en el capítulo II, es posible introducir algunas simplificaciones en las ecuaciones de balance de materia, obteniéndose finalmente una ecuación que corresponde a un haz de rectas, cuya resolución gráfica permite obtener las constantes de estabilidad de las dos especies complejas que se ha supuesto que coexisten, a partir de las coordenadas del vértice del haz.

Considerando los siguientes equilibrios como preponderantes en lo que a especies complejas se refiere:



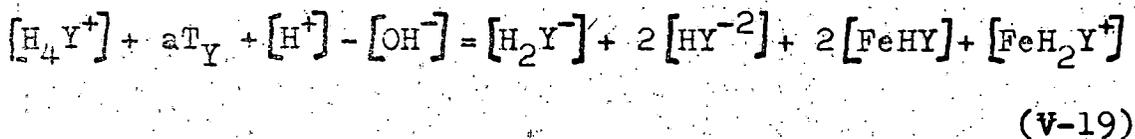
sus correspondientes constantes de equilibrio, se escribirán:

$$K_1' = \frac{[\text{FeH}_2\text{Y}^{+2}]}{[\text{Fe}^{+2}][\text{H}_2\text{Y}^-]} \quad (\text{V-16})$$

$$K_1' = \frac{[\text{FeHY}]}{[\text{Fe}^{+2}][\text{HY}^{-2}]} \quad (\text{V-17})$$

Las ecuaciones de balance tomarán la siguiente forma:

$$T_Y = [\text{H}_4\text{Y}^{+4}] + [\text{H}_3\text{Y}^{+3}] + [\text{H}_2\text{Y}^{+2}] + [\text{HY}^{-2}] + [\text{FeHY}] + [\text{FeH}_2\text{Y}^{+2}] \quad (\text{V-18})$$



Procediendo de manera análoga al capítulo II, se obtendrán las siguientes ecuaciones:

$$\text{T}_Y = \alpha[\text{HY}^{-2}] + [\text{FeHY}] + [\text{FeH}_2\text{Y}^+] \quad (\text{V-20})$$

$$\gamma = \beta[\text{HY}^{-2}] + [\text{FeH}_2\text{Y}^+] \quad (\text{V-21})$$

donde

$$\alpha = \frac{[\text{H}^+]^3}{K_0 K_1 K_2} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 K_2} + \frac{[\text{H}^+]}{K_2} + 1$$

$$\beta = \frac{3[\text{H}^+]^3}{K_0 K_1 K_2} + \frac{2[\text{H}^+]^2}{K_1 K_2} + \frac{[\text{H}^+]}{K_2}$$

$$\gamma = (3-a) \text{T}_Y - [\text{H}^+]$$

Introduciendo las expresiones siguientes, (V-22) y (V-23), en (V-20) :

$$\chi_1' = K_1' [\text{Fe}^{+2}] = \frac{[\text{FeH}_2\text{Y}^+] K_2}{[\text{HY}^{-2}] [\text{H}^+]} \quad (\text{V-22})$$

$$\chi_1 = K_1 [\text{Fe}^{+2}] = \frac{[\text{FeHY}]}{[\text{HY}^{-2}]} \quad (\text{V-23})$$

$$\text{T}_Y = \alpha[\text{HY}^{-2}] + \frac{[\text{HY}^{-2}] [\text{H}^+]}{K_2} \chi_1' + [\text{HY}^{-2}] \chi_1$$

de donde:

$$[HY^{-2}] = \frac{T_Y}{\alpha + \frac{[H^+]}{K_2} X_1'' + X_1'} \quad (V-24)$$

Sustituyendo (V-24) en (V-21), teniendo en cuenta (V-22), se tiene:

$$Y = \frac{\beta T_Y}{\alpha + \frac{[H^+]}{K_2} X_1'' + X_1'} + \frac{X_1'' T_Y [H^+]}{K_2 (\alpha + \frac{[H^+]}{K_2} X_1'' + X_1')}$$

y teniendo en cuenta (V-22) y (V-23), así como también la aproximación $[Fe^{+2}] = 15T_Y$, se tiene:

$$\frac{K_1'}{\frac{\beta T_Y - \gamma \alpha}{15T_Y Y}} + \frac{K_1''}{\frac{\beta T_Y - \alpha \gamma}{15T_Y [H^+]} K_2} = 1 \quad (V-25)$$

que define un haz de rectas cuya intersección o vértice de coordenadas X_0, Y_0 permite obtener los valores de K_1' y K_1'' .

RESULTADOS OBTENIDOS

Condiciones experimentales:

Milimoles de DCMM = 0.151

Milimoles de Fe(II) = 2.261

Volumen inicial = 150 ml

Molaridad de KOH = 0.0998 M

Constantes del electrodo de vidrio:

$$\overline{E}_A^0 = 369.1 \text{ mV} \quad \overline{E}_B^0 = -441.7 \text{ mV}$$

Fuerza iónica = 0.1 M en KCl

Temperatura = 25.0 ± 0.1 °C

Resultados experimentales:

Se recogen en la Tabla V-7 y se representan en la figura V-8 . El cálculo se ha extendido entre los valores de 3.78 y 4.23 de $-\log[H^+]$.

En la tabla también se recogen los valores de K_1' obtenidos suponiendo despreciable K_1'' , es decir, en la hipótesis de que sólo exista el complejo FeHY .

TABLA V-7

<u>v_{KOH}</u>	<u>E</u>	<u>a</u>	<u>$-\log[H^+]$</u>	<u>$X_0 \times 10^2$</u>	<u>$Y_0 \times 10^4$</u>	<u>$K_1' \times 10^4$</u>
1.30	145.6	0.859	3.778	-3.32	8.11	8.16
1.40	140.8	0.925	3.859	-1.61	8.21	8.29
1.50	135.6	0.991	3.947	-1.16	8.24	8.32
1.60	130.3	1.053	4.036	-0.961	8.35	8.46
1.70	124.9	1.124	4.128	-0.856	8.47	8.60
1.75	121.8	1.157	4.180	-0.820	8.33	8.48
1.80	118.9	1.190	4.229	-0.793	8.31	8.47
1.85	116.2	1.222	4.275	--	--	8.56
1.90	112.8	1.256	4.332	--	--	8.33
1.95	110.7	1.289	4.368	--	--	8.68

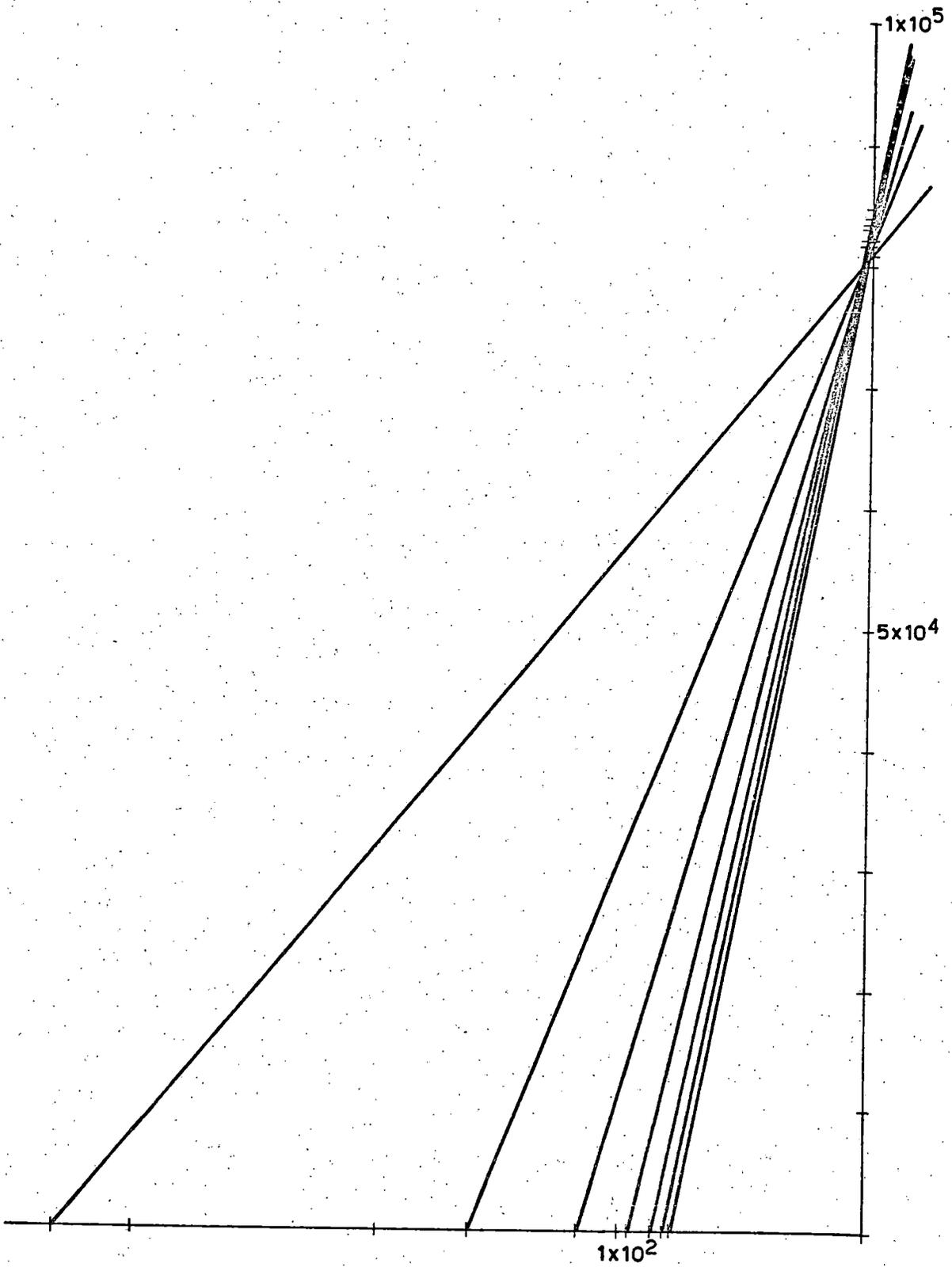


Figura V-8

V_{KOH}	E	a	$-\log H^+$	$X_o \times 10^2$	$Y_o \times 10^4$	$K'_1 \times 10^4$
2.00	108.0	1.322	4.413	--	--	8.76
2.05	104.8	1.355	4.468	--	--	8.63
2.10	101.8	1.388	4.518	--	--	8.60

De los resultados de la tabla V-7 y de la inspección de la figura V-8, se desprende que la especie FeH_2Y^+ es prácticamente inexistente frente a la especie $FeHY$. Por lo tanto, se calcula la constante de estabilidad por el método algebraico. Desechando los tres primeros valores de la última columna de la tabla V-7, se obtiene el siguiente valor medio:

$$K'_1 = 8.56 \times 10^4 \quad \log K'_1 = 4.932$$

Este valor es concordante con el calculado en la potenciom_{et}ria 1/4 por los métodos de Bjerrum y Rossotti.

DISCUSION Y COMENTARIOS

En primer lugar, se recogen en la tabla V-8 los resultados obtenidos en los cálculos realizados en este capítulo, con objeto de facilitar su discusión.

TABLA V-8

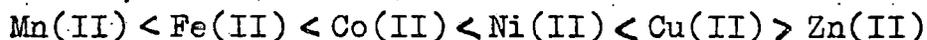
Equilibrio	log K	Valor medio(1)	Método
$\text{Fe}^{+2} + \text{HY}^{-2} \rightleftharpoons \text{FeHY}$	4.65	4.66	\bar{n} , método de Schröder
	4.68		\bar{n} , método de Rossotti
	4.93		método Schwarzenbach
$\text{FeHY} + \text{HY}^{-2} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{HY})_2^{-2}$	3.49	3.41	\bar{n} , método de Schröder
	3.33		\bar{n} , método de Rossotti
$\text{Fe}^{+2} + \text{Y}^{-3} \rightleftharpoons \text{FeY}^{-}$	6.66	6.50	\bar{n} , método de Schröder
	6.34		\bar{n} , método de Rossotti
$\text{FeY}^{-} + \text{Y}^{-3} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{Y})_2^{-4}$	4.89	4.88	\bar{n} , método de Schröder
	4.86		\bar{n} , método de Rossotti

(1) Valor medio de los métodos de Schröder y Rossotti.

De la tabla anterior se desprende que la concordancia entre los valores obtenidos por los métodos de Schröder y Rossotti es bastante buena, a pesar de que algunos de los valores utilizados en las fórmulas de Schröder fueron obtenidos por extrapolación. Para el caso del complejo FeHY, la concordancia entre el valor obtenido por el método de Schwarzenbach y los obtenidos por los métodos basados en los valores de la función de formación, también es aceptable.

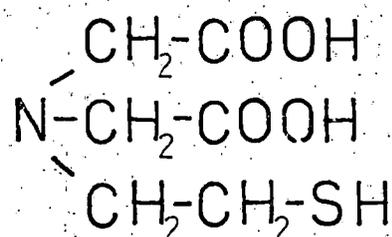
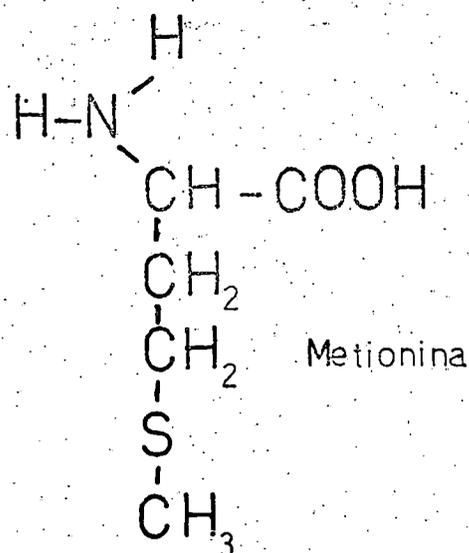
Este resultado confirma los obtenidos en la potenciometría 1/4 con exceso de ácido, para los complejos FeHY y $\text{Fe}(\text{HY})_2^{-2}$. Como valores definitivos para las distintas constantes de estabilidad, se han tomado los valores medios de los obtenidos en la potenciometría 1/4 por los métodos de Schröder y Rossotti.

El valor encontrado para la constante de estabilidad del complejo FeHY , comparado con los valores para el mismo tipo de complejo de los diferentes iones divalentes 3d determinados por P. Martín Barroso, (1), encaja perfectamente en la escala de Irving y Williams, (5) :

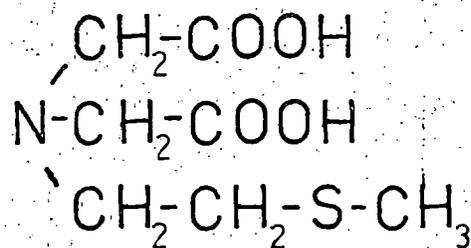
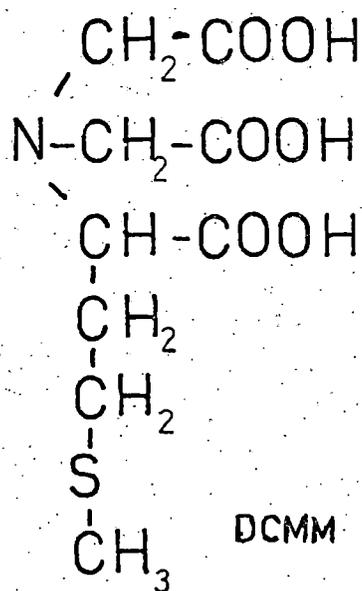


En la tabla V-9 , se recogen los valores encontrados en la bibliografía para algunas constantes de equilibrio de complejos ferrosos de algunos ácidos que están estructuralmente relacionados con el ácido dicarboximetil-N,N-metionina, conteniendo en su estructura algún grupo tiol o tioéter.

En la figura V-9 , se representan las estructuras semidesarrolladas de los ligandos relacionados en la tabla V-9. De la inspección de dicha figura, se pueden hacer patentes las semejanzas y diferencias estructurales entre ellos, y su posible influencia en los valores de las constantes de equilibrio de los diversos complejos.



N(2-mercaptoetil)IDA



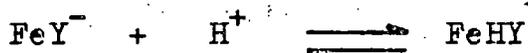
N-[2(metiltio)etil]IDA

Figura V-8

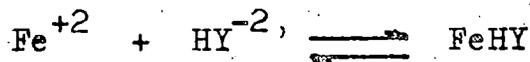
TABLA V-9

Ligando	Equilibrio	log K	pK _n	Refer. Temper. bibl. y f. ióni.
Metionina	$Fe^{+2} + Y^{-} \rightleftharpoons FeY^{+}$	3.24	9.13	(6) 20°, 1.0
N(2-Mer- captoetil) iminodia- cético	$Fe^{+2} + Y^{-3} \rightleftharpoons FeY^{-}$	11.72	10.79	(7) 20°, 0.1
	$FeY^{-} + H^{+} \rightleftharpoons FeHY$	4.94		(7) 20°, 0.1
	$Fe^{+2} + HY^{-2} \rightleftharpoons FeHY$	5.87		(7) 20°, 0.1
N(2-(me- til-tio) etil)imi- nodiacéti- co	$Fe^{+2} + Y^{-2} \rightleftharpoons FeY$	7.12	8.91	(7) 20°, 0.1
	$Fe^{+2} + 2Y^{-2} \rightleftharpoons Fe(Y)_2^{-2}$	10.72		(7) 20°, 0.1
Dicarboxi metil-N,N- metionina	$Fe^{+2} + HY^{-2} \rightleftharpoons FeHY$	4.66	10.67	P.Trab. 25°, 0.1
	$Fe^{+2} + 2HY^{-2} \rightleftharpoons Fe(HY)_2^{-2}$	8.08		" " " "
	$Fe^{+2} + Y^{-3} \rightleftharpoons FeY^{-}$	6.50		" " " "
	$Fe^{+2} + 2Y^{-3} \rightleftharpoons Fe(Y)_2^{-4}$	11.38		" " " "
	$FeY^{-} + H^{+} \rightleftharpoons FeHY$	8.84		" " " "

La constante de equilibrio de la reacción



se ha calculado partiendo de las constantes de los equilibrios



En efecto. La constante de protonación se puede transformar de la siguiente manera:

$$K_{FeHY}^H = \frac{[FeHY]}{[FeY^-][H^+]} = \frac{K_1' [Fe^{+2}][HY^{-2}]}{K_1 [Fe^{+2}][Y^{-3}][H^+]} = \frac{K_1'}{K_1 K_3^H}$$

Sustituyendo valores, siendo K_3^H la tercera constante de disociación del ácido, se tiene:

$$K_{FeHY}^H = 6.90 \times 10^8 \quad \log K_{FeHY}^H = 8.839$$

Este valor es prácticamente el doble del logaritmo de la constante de protonación del complejo neutro del N(2-mercaptoetil)iminodiacético. La mayor facilidad de protonación del complejo neutro del DCMM se explica en función de la formación, a través de la protonación, de un puente de hidrógeno intramolecular entre uno de los grupos carboximéticos y el átomo de azufre del grupo metiltio, (1).

Si se compara el valor del log K del complejo 1/1 monoácido del DCMM con el Fe^{+2} , (4.66), con el del complejo 1/1 neutro de la metionina, (3.24), con el complejo neutro del N(2-mercaptoetil)iminodiacético, (5.87), y con el complejo neutro del N(2-(metiltio)etil)-iminodiacético, (7.12), se encuentra el siguiente orden de estabilidad:

Metionina < DCMM < N(2-mercaptoetil)IDA < N(2-(metiltio)etil)IDA

Esto parece indicar que, puesto que en el complejo ácido

del N(2-mercaptoetil)iminodiacético se forman dos anillos quelatos con los dos grupos carboxílicos y el nitrógeno, quedando el azufre sin ligar, y en la metionina parece ligarse el grupo carboxílico y el nitrógeno, dando lugar a un solo anillo, en la dicarboximetil-N,N-metionina, de acuerdo con la secuencia de estabilidades establecida, se ligarían dos grupos carboxílicos y el nitrógeno, quedando el tercer grupo carboxílico protonado y formando un puente de hidrógeno intramolecular con el átomo de azufre. La mayor estabilidad del complejo neutro del N(2-(metiltio)etil)iminodiacético, parece indicar que en este caso, el número de anillos quelatos que se forman es tres, interviniendo entonces el átomo de azufre en la complejación. Que esto es así, parece confirmarlo el valor del $\log K$ del complejo neutro del iminodiacético con el Fe(II), (5.54), en el que se formarían dos anillos de cinco eslabones entre el átomo de nitrógeno y los dos grupos carboxílicos.

Por otro lado, el DCMM forma complejo en la relación 2/1, a diferencia de lo que ocurre con el CMA, debido como se ha dicho, a que solo se saturan en el complejo FeHY tres de las seis posiciones de coordinación del Fe^{+2} por parte de los átomos dadores del DCMM, cuando podrían saturarse cuatro o cinco posiciones. Esto último no está en contradicción con la formación de los complejos FeY^- y $\text{Fe}(\text{Y})_2^{-4}$, pues éstos po-

siblemente se forman a partir de los complejos ácidos sin cambiar el número de átomos y anillos formados, sino sustituyéndose uno de los grupos carboxílicos por el átomo de azufre, al quedarse éste disponible para la coordinación, cuando el aumento de la concentración de OH^- destruye el puente de hidrógeno intramolecular existente entre el azufre y uno de los grupos carboxílicos.

El valor del $\log \beta$ para el complejo $\text{Fe}(\text{HY})_2^{-2}$ del DCMM, (8.08), comparado con el del correspondiente al complejo $\text{Fe}(\text{Y})_2^{-2}$ del Fe(II) con el N(2-(metiltio)etil)iminodiacético, (10.72), parece indicar que en este último, la mayor simetría y menor voluminosidad del ligando, unido a la posible coordinación de dos átomos de azufre en sustitución de dos oxígenos de dos grupos carboxílicos, son las causas de su mayor estabilidad. Esto último queda confirmado si se compara con los valores anteriores el valor del $\log B$ para el complejo $\text{Fe}(\text{Y})_2^{-4}$ del DCMM, (11.38), donde éste último supera en estabilidad al ya citado N(2-metiltio)etil)iminodiacético. Esta sustitución de grupos carboxílicos por azufres en los complejos 2/1, parece confirmarse por el valor del $\log \beta$ para el complejo 2/1 del iminodiacético con el Fe(II), (9.81), en el que por cada molécula de ligando se unen un nitrógeno y dos carboxilatos. El valor del $\log K_1$ para el complejo 1/1 del Fe(II) con el DCMM, (6.50), especie FeY^- ,

BIBLIOGRAFIA.- CAPITULO V

- (1) P.Martin Barroso. Tesis Doctoral . Universidad de La Laguna. 1976.
- (2) Beck, M.T., "Chemistry of Complex Equilibria", Van Nostrand, London, 1970.
- (3) Schröder, K.H. , Acta Chem. Scand.,1401,20,(1956).
- (4) Rossotti, F.J.C.;Rossotti,H.S.; Acta Chem. Scand.;1166, 9, (1956).
- (5) Irving, H.M.N.H.;Williams,R.J.P.; Nature, 162,746,(1948) J.Chem.Soc., 3192,(1952).
- (6) Perrin, D.D.; J.Chem. Soc. 290,(1959).
- (7) Schwarzenbach,G.; Anderegg,G.; Schneider,W.; Senn,H.; Helv. Chim. Acta, 1147,38,(1955).

CAPITULO VI

COMPLEJOS DEL Fe(III) CON EL ACIDO DICARBOXIMETIL-N,
N-METIONINA. MEDIDAS DEL POTENCIAL REDOX. CONSTANTES
DE ESTABILIDAD.

Introducción.- Estudio conductimétrico.- Discusión.-
Estudio potenciométrico.- Potenciometrías 1/1, 1/2,
1/4 .- Discusión.- Estudio del precipitado obtenido
en la relación 1/1 : Análisis y espectro I.R. .- Me-
didas del potencial redox en función del pH.- Series
números 1, 2, 3, 4, 5, 6 y 7 .- Discusión .- Cálculo de las
constantes de estabilidad.- Discusión y comentarios.

CAPITULO VI

COMPLEJOS DEL Fe(III) CON EL ACIDO DICARBOXIMETIL-N,N-METIONINA. MEDIDAS DEL POTENCIAL REDOX. CONSTANTES DE ESTABILIDAD.

INTRODUCCION

En este capítulo, y en primer lugar, se recogen y discuten los resultados obtenidos en el estudio conductimétrico del sistema Fe(III)/DCMM, relación 1/1. Estos resultados están de acuerdo con los encontrados en las potenciometrías 1/1, 2/1 y 4/1 DCMM/Fe(III), comprobándose la no formación de especies complejas con exceso de ácido DCMM.

A continuación, se hace un breve estudio del precipitado que se obtiene a pH próximo a 4.2 a partir de la mezcla 1/1 de Fe(III) y DCMM.

Seguidamente, se exponen los resultados de las medidas de los potenciales redox del par Fe^{+3}/Fe^{+2} en función del pH, en presencia de un exceso de DCMM. Las conclusiones cualitativas de este estudio, encajan con las de los estudios conductimétrico y potenciométrico.

Teniendo en cuenta los resultados del capítulo V y las medidas redox, se calculan las constantes de estabilidad de las especies complejas de Fe(III) y DCMM $FeHY^+$, FeY , $FeYOH^-$ y $FeY(OH)_2^{-2}$.

Por último, se hace una discusión final de los resultados obtenidos en el cálculo de las constantes de estabilidad de las referidas especies, los cuales se comparan con los encontrados en la bibliografía para otros ligandos amino-carboxílicos.

ESTUDIO CONDUCTIMETRICO

Parte experimental.-

Los aparatos de medida, electrodos y celda de conductividad empleados fueron los mismos que ya se han descrito en capítulos anteriores. Las soluciones de Fe(III) se prepararon partiendo de nitrato férrico de calidad reactivo para análisis de la casa Merck. Se valoraron, previa eliminación del ión NO_3^- por evaporación a sequedad con H_2SO_4 , con solución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.1 N, previa reducción del Fe(III) a Fe(II), y utilizando como indicador difenilamina. La normalidad de la NaOH empleada, se determinó por valoración frente a ftalato ácido de potasio. Para evitar la hidrólisis de las soluciones "stock" de Fe(III) con el tiempo, fueron acidificadas con HCl, haciéndolas 0.1 N en dicho ácido. La concentración exacta del mismo se determinó por valoración del ión Cl^- con AgNO_3 utilizando electrodos de vidrio y de plata, el primero como electrodo de referencia y el segundo como indicador.

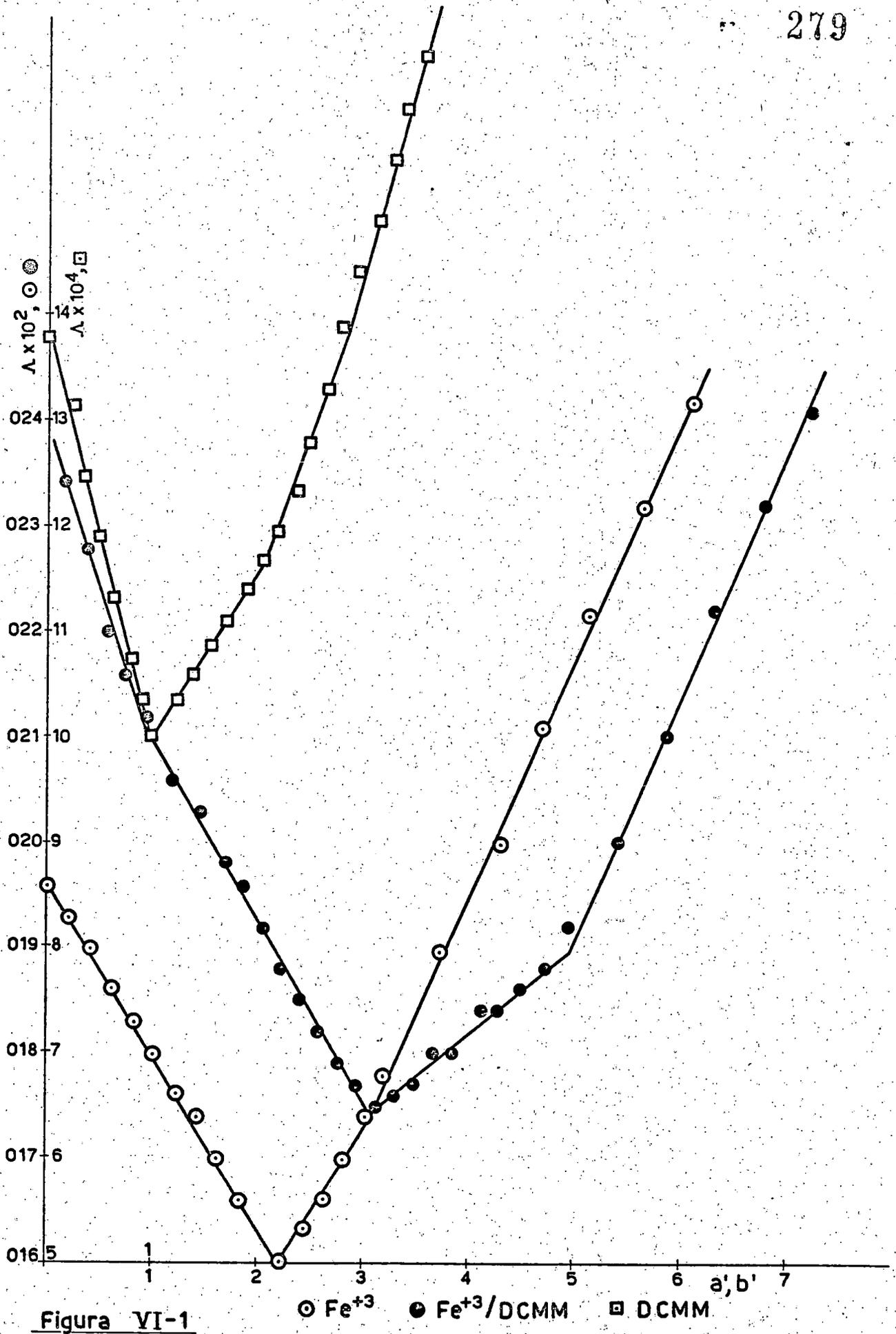


Figura VI-1

○ Fe³⁺ ● Fe³⁺/DCMM □ DCMM

Resultados experimentales.-

Se utilizaron las siguientes condiciones experimentales:

Milimoles de Fe(III) = 0.109

Milimoles de DCMM = 0.109

Molaridad de NaOH = 0.0996

Volumen inicial = 150 ml

Milimoles de acidez añadida = 1.151

En la tabla VI-1 se recogen los valores de las conductividades, los valores de a' = moles de base/moles de DCMM y los valores aproximados de los pH en algunos puntos de la valoración.

En este caso, $a' = b'$ = moles de base/moles de metal. Ya se ha indicado que a' y b' son los valores que corresponden a a y b , una vez que se ha corregido la cantidad de NaOH consumida en neutralizar la acidez añadida con la solución de Fe(III).

Los valores de la tabla se representan en la figura VI-1 en unión de los valores correspondientes a la conductimetría del ácido, y a los de la conductimetría del Fe^{+3} (Tabla III-2). Aunque las tres curvas se han representado en la misma gráfica, los valores de las conductividades son muy diferentes, por lo que en el eje OY se encuentran superpuestas dos escalas diferentes.

TABLA VI-1

V_{NaOH} (ml)	$a' = b'$	$\Lambda \times 10^2$ (mhos)	pH
11.75	0.174	0.234	2.69
12.00	0.403	0.228	--
12.20	0.585	0.220	2.75
12.40	0.768	0.216	--
12.60	0.950	0.212	2.88
13.00	1.316	0.206	2.90
13.20	1.498	0.203	--
13.40	1.681	0.198	3.03
13.60	1.864	0.196	--
13.80	2.046	0.192	3.18
14.00	2.229	0.188	--
14.20	2.411	0.185	3.33
14.40	2.594	0.182	--
14.60	2.777	0.179	3.69
14.80	2.959	0.177	--
15.00	3.142	0.175	4.65
15.20	3.324	0.176	--
15.40	3.507	0.177	6.25
15.60	3.690	0.180	--
15.80	3.872	0.180	7.12
16.10	4.146	0.184	--
16.25	4.283	0.184	7.87

$V_{\text{NaOH}}(\text{ml})$	$a'=b'$	$\Lambda \times 10^2 (\text{mhos})$	pH
16.50	4.511	0.186	--
16.75	4.740	0.188	8.91
17.00	4.968	0.192	--
17.25	5.196	0.200	9.71
17.50	5.424	0.200	--
18.00	5.881	0.210	9.99
18.50	6.338	0.222	--
19.00	6.794	0.232	10.29
19.50	7.250	0.241	--

Desde los pH más bajos, $a' \approx 0$, $\text{pH} \approx 2.70$, el color de la disolución es amarillo. A valores de $a' \approx 3$, $\text{pH} \approx 4.65$, se hace notar la presencia de un precipitado que, sobre $a' \approx 4$, $\text{pH} \approx 7.10$, se redisuelve.

DISCUSION

En la figura VI-1 se encuentran representadas las conductimetrías del ácido DCMM, la del Fe^{+3} y la de la mezcla 1/1 de Fe(III)/DCMM . Del examen de las mismas se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- 1.- Entre $a'=0$ y $a'=1$, $\text{pH}=2.7$ hasta $\text{pH}=2.9$, se valora una acidez fuerte en la mezcla Fe(III)/DCMM . Esta acidez podría corresponder a la primera acidez del ácido, puesto que la pendiente de la curva es muy similar a la de la conductimetría del ácido solo, siendo por tanto, a estos pH , muy débil la complejación. No obstante, aún siendo muy similares las pendientes, parece claro que la pendiente de la mezcla es algo menor que la del ácido y algo mayor que la correspondiente a la primera hidrólisis del Fe(III) , lo que quiere decir que entre $a'=0$ y $a'=1$, se mezclan fundamentalmente el proceso de complejación, con desplazamiento de la acidez del nitrógeno, y el proceso de hidrólisis del ión Fe^{+2} no complejo, así como también la valoración de la acidez fuerte del ácido.
- 2.- Entre $a'=1$ y $a'=2$, $\text{pH}=2.9$ hasta $\text{pH}=3.18$, la curva del ácido que correspondía a una acidez débil con pendiente ascendente, se transforma en la mezcla en una acidez fuerte con pendiente descendente, lo que prueba

la fuerte complejación del Fe^{+3} al átomo de nitrógeno mediante la reacción

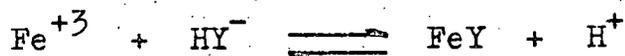


mientras el Fe^{+3} no complejoado completa su segunda acidez de hidrólisis, que corresponde también a una acidez fuerte. El valor obtenido posteriormente para la constante de estabilidad del complejo FeHY^+ , indica que es poco el Fe^{+3} sin complejar.

3.- Entre $a'=2$ y $a'=3$, $\text{pH}=3.18$ hasta $\text{pH}=4.65$, la tercera acidez del ácido, muy débil, se transforma también en una acidez fuerte que debe corresponder al desplazamiento del protón situado fundamentalmente sobre el átomo de azufre:



y para el Fe^{+3} no complejoado



4.- Para valores de a' entre 3 y 5, pH desde 4.65 hasta 9.7, se produce en primer lugar un precipitado, el cual se redisuelve sobre $a'=4$, $\text{pH} = 7.1$. Esto podría explicarse como la valoración de las dos acideces de hidrólisis del Fe^{+3} complejoado, según los siguientes equilibrios:



El precipitado que se produce entre $a'=3$ y $a'=4$ se analizó, como se indica más adelante, dando como resultado una composición correspondiente a una sal básica compleja con una relación molar DCMM/Fe(III) de 1/4. Puesto que no todo el Fe(III) presente precipita, pues la solución permanece de color amarillo, el Fe(III) no complejo es el principal responsable de la aparición de este precipitado. Este precipitado se redisuelve por encima de $a'=4$, lo que prueba la inestabilidad de la sal básica frente a los hidroxocomplejos solubles. Es evidente que en esta zona, y en la relación DCMM/Fe(III) 1/1, ocurrirán equilibrios más complejos que los indicados por las reacciones anteriores, las cuales sí explican el comportamiento global entre $a'=3$ y $a'=5$.

5.- A partir de $a'=5$, la pendiente de la curva conductimétrica parece indicar un incremento en la conductividad debido simplemente a la adición en exceso de iones OH^- .

En resumen, el estudio conductimétrico pone de manifiesto la formación en disolución de las especies



ESTUDIO POTENCIOMETRICO

Parte experimental.-

Se utilizó en este estudio el mismo dispositivo experimental descrito en capítulos anteriores. Las disoluciones de Fe(III) se valoraron con dicromato, como ya se indicó en el apartado anterior, y su acidez añadida se determinó valorando el ión Cl^- con AgNO_3 . El ácido DCMM se caracterizó por su punto de fusión y su peso equivalente y sus disoluciones se valoraron potenciométricamente.

POTENCIOMETRIA 1/1

Condiciones experimentales:

Constantes del electrodo de vidrio:

$$\overline{E}_A^0 = 381.6 \text{ mV} \quad \overline{E}_B^0 = -433.5 \text{ mV}$$

Temperatura = 25.0 ± 0.1 °C

Fuerza iónica = 0.1 M en KCl

Volumen inicial = 150 ml

Molaridad de KOH = 0.0996 M

Milimoles de Fe(III) = 0.109

Milimoles de DCMM = 0.109

Milimoles de acidez añadida = 0.946

Resultados experimentales:

Los resultados se recogen en la tabla VI-2 y en la figura VI-2 se representan los $-\log [\text{H}^+]$ frente a a' , y en la figura

VI-3 los mismos $-\log [H^+]$ frente a los valores de b' :

TABLA VI-2

<u>V_{KOH} (ml)</u>	<u>E. (mV)</u>	<u>$-\log [H^+]$</u>	<u>$a'_2 = b'$</u>
9.50	209.2	2.914	0.001
9.75	206.9	2.953	0.280
10.00	200.5	3.061	0.459
10.20	198.3	3.098	0.640
10.40	195.4	3.147	0.826
10.60	193.3	3.183	1.009
10.80	190.6	3.228	1.192
11.00	187.2	3.286	1.375
11.20	183.8	3.344	1.558
11.40	179.9	3.409	1.741
11.60	175.1	3.490	1.924
11.80	169.8	3.580	2.107
12.00	164.4	3.671	2.290
12.20	156.2	3.810	2.473
12.40	147.4	3.959	2.656
12.60	133.5	4.194	2.840
12.80	108.2	4.621	3.023
13.00	62.2	5.399	3.206
13.20	2.9	6.401	3.389
13.40	-23.8	6.853	3.572
13.60	-51.6	7.322	3.755

$V_{\text{KOH}} \text{ (ml)}$	$E \text{ (mV)}$	$-\log [\text{H}^+]$	$a' = b'$
13.80	-66.9	7.581	3.938
14.00	-82.0	7.836	4.121
14.20	-98.1	8.108	4.304
14.40	-122.1	8.514	4.488
14.80	-172.7	9.370	4.854
15.00	-196.8	9.777	5.037
15.50	-231.6	10.363	5.495
16.00	-248.1	10.642	5.952
16.50	-258.9	10.825	6.410
17.00	-266.8	10.958	6.868

Desde valores de a' iniciales, $a' \approx 0$, $-\log [\text{H}^+] \approx 2.9$, el color de la disolución es amarillo. A $a' \approx 2.8$, $-\log [\text{H}^+] \approx 4.2$, aparece un precipitado coloidal amarillo opalino. Este precipitado será objeto de un estudio posterior. Hacia $a' \approx 3.75$, $-\log [\text{H}^+] \approx 7.3$, se redisuelve y para $a' \approx 4.8$, $-\log [\text{H}^+] \approx 9.4$ aparece un nuevo precipitado del mismo color.

POTENCIOMETRIA 1/2

Condiciones experimentales:

Constantes del electrodo de vidrio:

$$\overline{E}_A^{\circ} = 381.6 \text{ mV} \quad \overline{E}_B^{\circ} = -433.5 \text{ mV}$$

Temperatura = 25.0 ± 0.1 °C

Fuerza iónica = 0.1 M en KCl

Volumen inicial = 150 ml

Molaridad de KOH = 0.0996 M

Milimoles de Fe(III) = 0.1205

Milimoles de DCMM = 0.2410

Milimoles de acidez añadida = 1.048

Resultados experimentales:

Se recogen en la tabla VI-3 y se representan en las figuras VI-2 y VI-3 .

TABLA VI-3

<u>V_{KOH} (ml)</u>	<u>E (mV)</u>	<u>$-\log[\text{H}^+]$</u>	<u>a'</u>	<u>b'</u>
11.20	212.8	2.853	0.280	0.560
11.40	211.2	2.880	0.362	0.725
11.60	209.6	2.907	0.446	0.892
11.80	207.8	2.938	0.528	1.056
12.00	206.2	2.965	0.610	1.221
12.25	203.9	3.004	0.714	1.428
12.50	201.5	3.044	0.817	1.634
12.75	198.8	3.090	0.920	1.841
13.00	195.3	3.149	1.024	2.048
13.25	192.1	3.203	1.127	2.254
13.50	187.3	3.284	1.230	2.461
13.75	183.8	3.344	1.334	2.667
14.00	178.3	3.436	1.437	2.874

<u>V_{KOH}</u> (ml)	<u>E</u> (mV)	<u>-log [H⁺]</u>	<u>a'</u>	<u>b'</u>
14.25	172.1	3.541	1.540	3.081
14.50	162.7	3.700	1.644	3.287
14.75	153.7	3.852	1.747	3.494
15.00	137.6	4.124	1.850	3.700
15.25	101.0	4.743	1.954	3.907
15.50	25.5	6.019	2.057	4.114
15.75	-8.3	6.591	2.160	4.320
16.00	-28.7	6.842	2.264	4.527
16.25	-45.2	7.214	2.366	4.733
16.50	-57.2	7.417	2.470	4.940
16.80	-68.2	7.603	2.594	5.188
17.00	-77.1	7.754	2.676	5.353
17.25	-85.8	7.901	2.780	5.560
17.50	-93.7	8.034	2.883	5.766
17.75	-105.7	8.237	2.986	5.973
18.00	-107.7	8.271	3.090	6.180
18.25	-131.8	8.678	3.193	6.386
18.50	-150.9	9.001	3.292	6.593
18.75	-175.6	9.418	3.400	6.799
19.00	-198.7	9.809	3.503	7.006
19.50	-230.6	10.348	3.710	7.419
20.00	-247.9	10.641	3.916	7.832
20.50	-258.7	10.823	4.123	8.246
21.00	-265.9	10.945	4.330	8.659

Desde el comienzo de la potenciometría, la solución muestra color amarillo. Este color se vuelve muy intenso a $-\log [H^+] \approx 6.0$, $b' \approx 4.1$, $a' \approx 2.0$. Sobre $-\log [H^+] \approx 9.8$, $b' \approx 7$, $a' \approx 3.5$, aparece un precipitado que ya se mantiene hasta el final.

POTENCIOMETRIA 1/4

Condiciones experimentales:

Constantes del electrodo de vidrio

$$\overline{E}_A^O = 381.6 \text{ mV} \quad \overline{E}_B^O = -433.5 \text{ mV}$$

Temperatura = $25.0 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$

Fuerza iónica = 0.1 M en KCl

Volumen inicial = 150 ml

Molaridad de KOH = 0.0996 M

Milimoles de Fe(III) = 0.06314

Milimoles de DCMM = 0.252

Milimoles de acidez añadida = 0.549

Resultados experimentales:

En la tabla VI-4 se recogen los resultados experimentales obtenidos. Estos se representan en las figuras VI-2 y VI-3.

El color amarillo se hace notar en esta potenciometría, a $-\log [H^+] \approx 4.5$, $a' \approx 1.45$, $b' \approx 5.8$. El precipitado aparece a $-\log [H^+] \approx 10.35$, $a' \approx 3.0$, $b' \approx 12.2$.

TABLA VI-4

$V_{\text{KOH}}(\text{ml})$	E (mV)	$-\log[\text{H}^+]$	a'	b'
5.75	210.8	2.887	0.094	0.376
6.00	208.6	2.924	0.193	0.770
6.25	206.5	2.960	0.291	1.164
6.50	203.7	3.007	0.390	1.559
6.75	201.2	3.049	0.489	1.953
7.00	197.8	3.1070	0.587	2.348
7.25	194.0	3.171	0.686	2.742
7.50	189.7	3.244	0.785	3.136
7.75	184.6	3.330	0.883	3.531
8.00	178.6	3.431	0.982	3.925
8.25	171.8	3.546	1.081	4.320
8.50	163.1	3.693	1.179	4.714
8.75	149.0	3.932	1.278	5.108
9.00	115.6	4.496	1.377	5.403
9.20	48.6	5.629	1.456	5.818
9.40	-0.3	6.455	1.535	6.134
9.60	-18.7	6.766	1.614	6.449
9.80	-35.2	7.045	1.693	6.765
10.00	-44.3	7.199	1.772	7.080
10.25	-56.9	7.412	1.870	7.475
10.50	-66.1	7.568	1.969	7.869
10.75	-72.2	7.671	2.068	8.264
11.00	-82.2	7.840	2.166	8.658
11.25	-91.0	7.988	2.265	9.052

<u>V_{KOH} (ml)</u>	<u>E (mV)</u>	<u>-log [H⁺]</u>	<u>a°</u>	<u>b°</u>
11.50	-102.1	8.176	2.364	9.447
11.75	-114.2	8.381	2.462	9.841
12.00	-131.4	8.671	2.561	10.236
12.20	-147.8	8.949	2.640	10.551
12.40	-164.3	9.228	2.719	10.867
12.60	-184.1	9.562	2.798	11.182
12.80	-203.2	9.885	2.877	11.498
13.00	-217.2	10.122	2.956	11.813
13.25	-231.0	10.355	3.054	12.208
13.50	-241.5	10.532	3.153	12.602
13.75	-248.7	10.654	3.252	12.996
14.00	-253.9	10.742	3.350	13.391
14.50	-263.2	10.899	3.548	14.180
15.00	-269.7	11.009	3.745	14.968

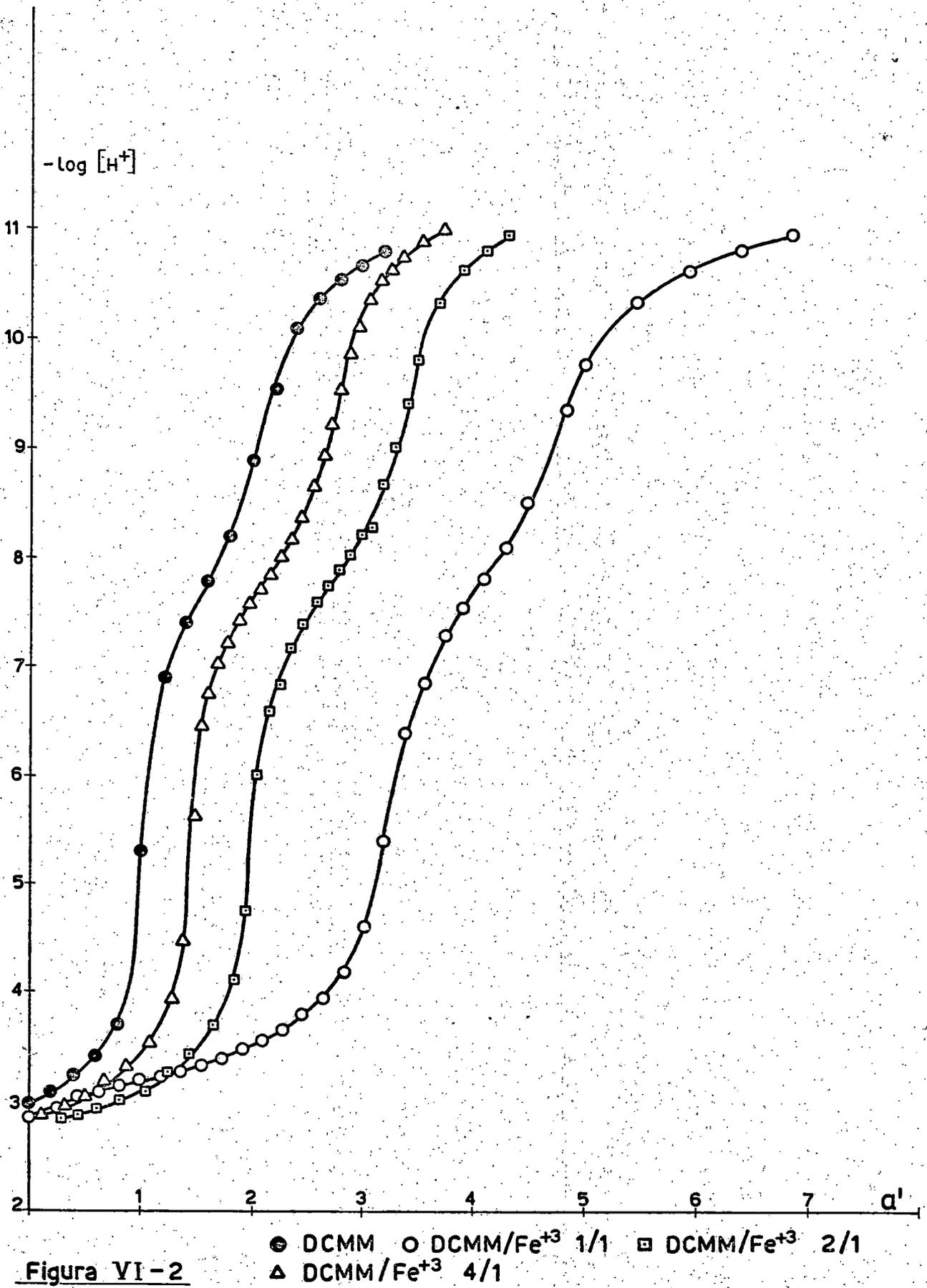


Figura VI-2

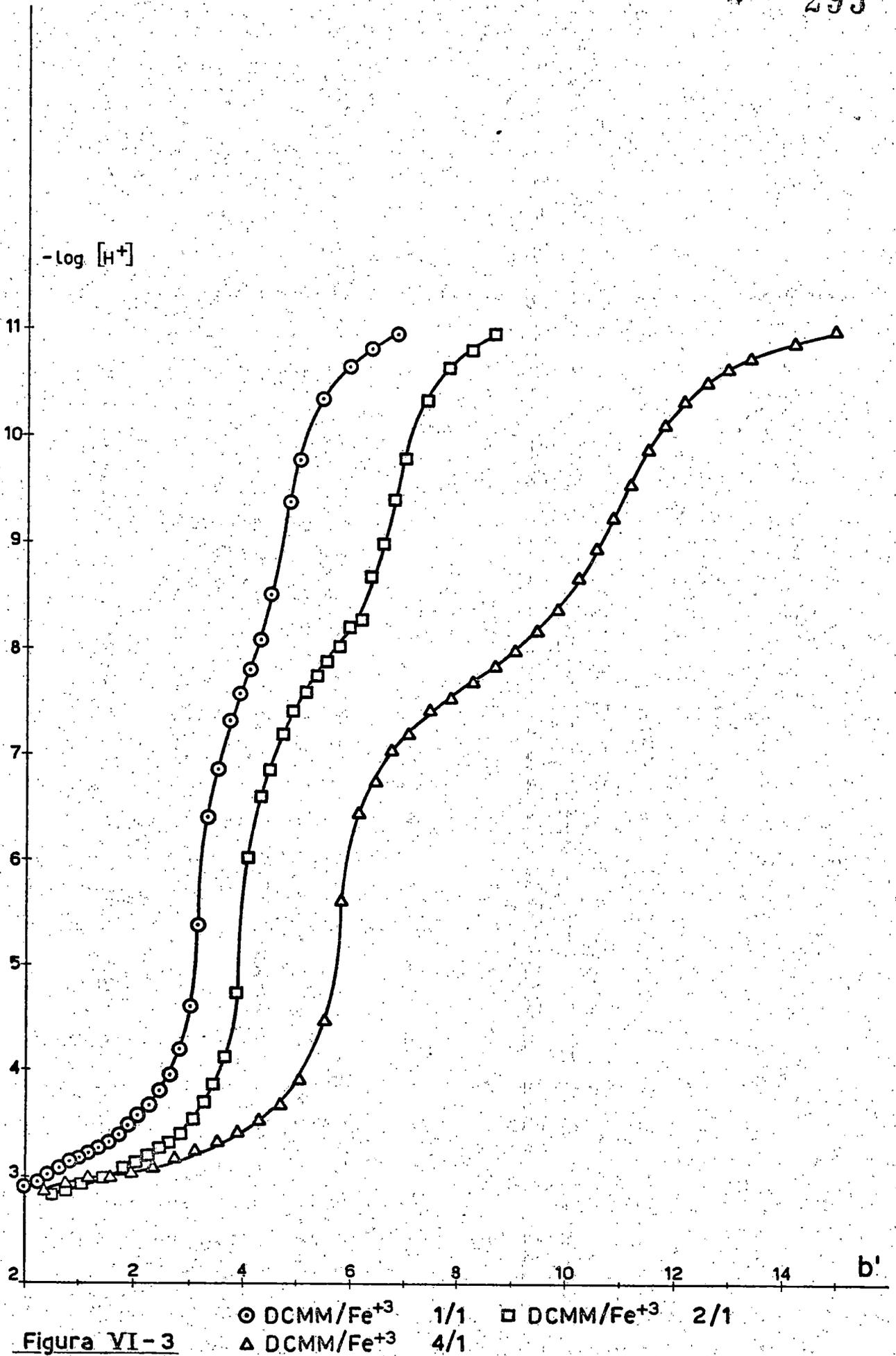


Figura VI-3

DISCUSION

La siguiente discusión se hace en base a los resultados representados en las figuras VI-2 y VI-3 . Antes de pasar a los comentarios particulares de cada potenciometría, se ha de señalar que el color amarillo aparece en cada potenciometría a $-\log [H^+]$ mayores a medida que aumenta la relación DCMM/Fe(III) , lo cual parece indicar que se trata del típico color amarillo de las especies hidrolíticas del ión Fe^{+3} , cuya aparición es retrasada a medida que aumenta la cantidad de DCMM, debido a su efecto complejante. Lo mismo ocurre con los precipitados, apareciendo, por ejemplo, en la potenciometría 1/4 a $-\log [H^+]$ tan elevados como 10.4 . En ese sentido también parece apuntar la naturaleza del precipitado analizado.

Todo lo anterior parece indicar una débil complejación del Fe(III) a $-\log [H^+]$ bajos y a bajas relaciones DCMM/Fe, de acuerdo con el estudio conductimétrico.

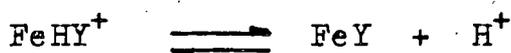
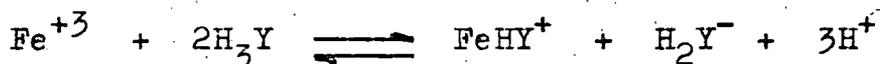
Potenciometría 1/1.-La discusión es básicamente la misma que en la conductimetría 1/1, puesto que aquí también se presentan los saltos en $a'=b'=3$ y $a'=b'=5$. La presencia de los complejos ácido $FeHY^+$ y neutro FeY , ya se puso de manifiesto en la conductimetría.

Potenciometría 1/2.-Se presentan dos saltos. El primero de ellos aparece en $a'=2$, $b'=4$ y $-\log [H^+]$ comprendido entre

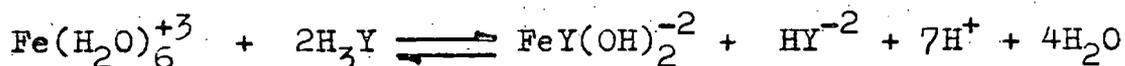
4 y 7 . Esto se podría explicar en función del siguiente equilibrio global:



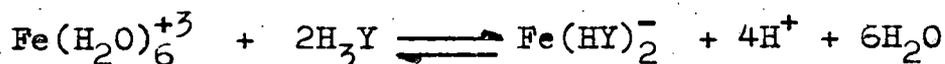
que estaría formado por los siguientes equilibrios parciales:



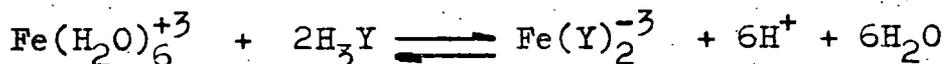
El segundo salto se presenta para $a' = 3.5$, $b' = 7$, y $-\log [\text{H}^+]$ comprendidos entre 7.5 y 10.5 . El equilibrio global en este caso sería :



descartándose la formación del complejo 2/1 con la especie HY^{-2} , ya que entonces

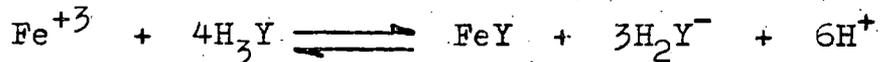


presentándose entonces el salto en $a' = 2$, $b' = 4$. También puede descartarse la formación del complejo 2/1 con la especie Y^{-3} , ya que entonces

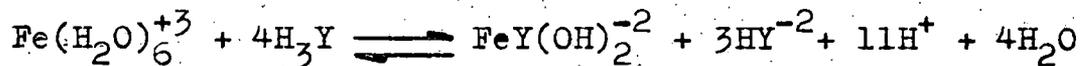


presentándose el salto en $a' = 3$, $b' = 6$.

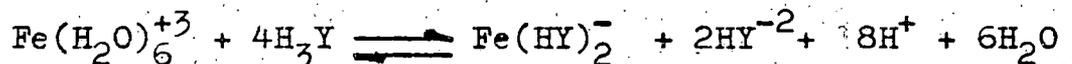
Potenciometría 1/4.—El primer salto aparece para $a' = 1.5$, $b' = 6$, y $-\log[H^+]$ comprendidos entre 3.5 y 7.5 . Esto puede explicarse en función del siguiente equilibrio global:



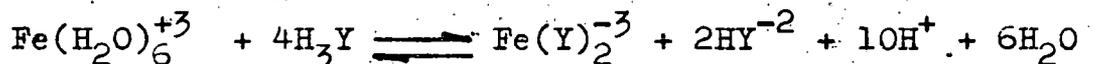
El segundo salto aparece para $a' = 2.75$, $b' = 11$, $-\log H^+$ comprendidos entre 7.5 y 10.75 . Esto puede explicarse mediante el siguiente equilibrio global :



con formación intermedia de las especies FeHY , FeY y FeYOH^- . Quedan descartadas también en este caso, la formación de complejos 2/1 tanto con la especie HY^{-2} , que daría lugar al siguiente equilibrio global :



como con la especie Y^{-3} , que daría lugar a:



En resumen, el estudio potenciométrico concuerda con el conductimétrico y pone de manifiesto la existencia de las especies FeY , FeYOH^- y $\text{FeY}(\text{OH})_2^{-2}$. La especie FeHY^+ solo se detecta en el estudio conductimétrico.

ANALISIS Y ESPECTRO I.R. DEL PRECIPITADO OBTENIDO DE LA MEZCLA 1/1 A PH PROXIMO A 4

OBTENCION.- Se mezclan cantidades equimolares de Fe(III) y DCMM, partiendo de soluciones aproximadamente 0.05 M. Se eleva el pH mediante adición lenta de KOH 0.1 M hasta pH=4.2 . Se filtra y se lava el precipitado obtenido, suspendiéndolo en agua y sometiéndolo a agitación. Las aguas madres de las que se obtuvo el precipitado, presentan color amarillo. El precipitado se filtra nuevamente y se seca en pistola de secado al vacío sobre P_2O_5 , a $60^{\circ}C$.

ANALISIS.- Debido a la pequeña cantidad de producto obtenido, para el análisis de Fe se empleó el método colorimétrico del SCN^- .

Los análisis de C,H y N, se realizaron mediante un analizador elemental Perkin Elmer.

A continuación se dan los resultados obtenidos, junto con los calculados para la fórmula empírica $Fe_4Y(OH)_9$, donde Y^{-3} sería el ácido DCMM triplemente ionizado.

	% Fe	% C	% H	% N
Experimental	35.0	15.4	3.1	1.8
Calculado para $Fe_4Y(OH)_9$	34.9	16.8	3.3	2.2

ESPECTRO I.R. .- Se realizó en pastilla de KBr en un aparato Beckman Infrared Spectrofotometer , cubriendo la zona espectral comprendida entre 4000 cm^{-1} y 300 cm^{-1} .

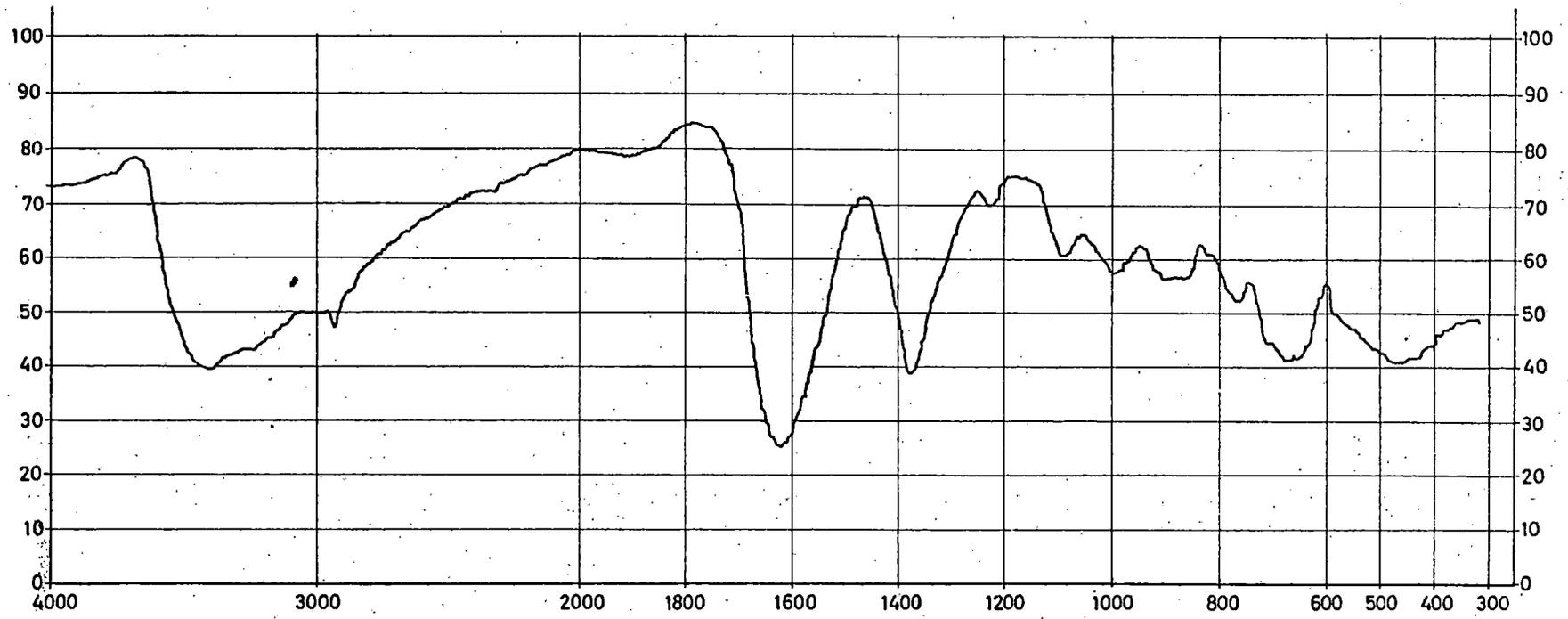
Del registro del espectro mostrado en la página siguiente, cabe destacar las siguientes bandas:

- Banda ancha a 3420 cm^{-1} : Atribuible a la vibración de tensión del grupo OH, (6).
- Pico en 2940 cm^{-1} : Tensión del enlace C-H en los grupos $-\text{CH}_2-$, (2).
- Pico en 2850 cm^{-1} , más débil: Tensión del enlace C-H en los grupos $-\text{CH}_2-$ y $-\text{CH}_3$, (2).
- Banda ancha y fuerte en 1625 cm^{-1} : Vibración de tensión antisimétrica del grupo $-\text{COO}^-$. En esta zona pueden estar enmascaradas las vibraciones de deformación de posibles moléculas de agua.
- Banda media en 1380 cm^{-1} : Vibración de tensión simétrica del grupo $-\text{COO}^-$.

En el DCMM, la vibración de tensión antisimétrica en el grupo $-\text{COO}^-$ ionizado aparece a 1590 cm^{-1} , mientras que la vibración de tensión simétrica aparece a 1415 cm^{-1} , (4).

En el compuesto estudiado dichas vibraciones aparecen en 1625 y 1380 cm^{-1} , respectivamente. Este corrimiento de ambas bandas es una prueba de la coordinación de los grupos $-\text{COO}^-$ al átomo metálico. El corrimiento de la frecuencia de tensión antisimétrica ν_{as} a mayores energías y el de la simétrica ν_s a menores energías, parece indicar que los grupos $-\text{COO}^-$ se comportan como monodentados, (5).

- Banda débil a 1240 cm^{-1} : Probablemente debida a la vibra



ción de valencia C-O , (3).

- Bandas débiles en 1090 y 1000 cm^{-1} : Tensión del enlace C-N en aminas alifáticas. La banda alrededor de 1000 cm^{-1} asignada como vibración de tensión del C-N, se ha encontrado en numerosos compuestos de coordinación de metales de transición y aminoácidos o sus derivados poliaminocarboxilados, como por ejemplo con el ácido nitrilotriacético, (8). No obstante, la banda de 1000 cm^{-1} podría atribuirse a vibraciones de deformación del agrupamiento M-O-H , (9); esta banda suele presentarse asociada a otra que aparece sobre 500 cm^{-1} , (12).
- Banda ancha débil a 870-900 cm^{-1} : Esta banda podría atribuirse al agrupamiento $\text{Fe}_2(\text{OH})_2$, (11), descartándose la posibilidad de puentes tipo Fe-O-Fe , al no existir una banda entre 800 y 850 cm^{-1} .
- Banda ancha a 680-690 cm^{-1} : La banda a 690 cm^{-1} , aparece en el DCMM y en la metionina y se atribuye a la vibración de tensión del enlace C-S en cadenas abiertas, (13).
- Banda muy ancha centrada en 480 cm^{-1} : Se ha asociado la aparición de una banda en 500-550 cm^{-1} asociada con otra alrededor de 1000 cm^{-1} , con el agrupamiento Fe-OH-Fe, en sales básicas e hidroxocomplejos de Fe, (12).

Parece, pues, deducirse del espectro I.R., que en la sal básica los grupos carboxilato del ácido DCMM están coordina

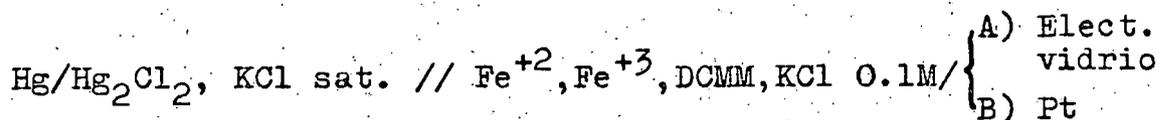
dos al Fe y que son monodentados. Probablemente existen enlaces Fe-N y/o Fe-S, que no se pueden probar de manera concluyente por el espectro infrarrojo.

De dicho espectro también parece deducirse la existencia de agrupamientos $\text{Fe}_2(\text{OH})_2$, así como también grupos terminales -Fe-OH.

MEDIDAS DEL POTENCIAL REDOX EN FUNCION DEL $-\log [H^+]$

Parte experimental.-

Las celdas A y B, utilizadas respectivamente para la medida de los $-\log H^+$ y de los potenciales redox, se pueden esquematizar de la siguiente forma:



Los potenciales redox medidos, se han referido en cada caso al potencial normal del hidrógeno, (ENH), teniendo en cuenta el potencial del electrodo de calomelanos saturado respecto al electrodo normal de hidrógeno.

Para la realización de las medidas, se utilizaron los mismos aparatos y electrodos que se reseñaron en el capítulo III .

En todas las series de medidas se mantuvo $[\text{Fe}^{+2}]_t = [\text{Fe}^{+3}]_t$. Dentro de dichas series de medidas cabe distinguir dos clases: una primera, en la que en todas las series, la concentración inicial $[\text{Fe}]_{\text{total}} = [\text{Fe}^{+2}]_t + [\text{Fe}^{+3}]_t = \text{Constante}$; y otra clase, en la que la concentración inicial $\text{DCMM}_{\text{total}} = \text{Constante}$. Dentro de ambas clases la relación de concentraciones $[\text{DCMM}]_{\text{total}} / [\text{Fe}]_{\text{total}}$ fué variada; en la primera clase, de acuerdo con los valores 4/1, 5/1, 6/1 y 9.7/1; en la segunda clase, de acuerdo con los valores 4/1, 5/1, 6/1, (común a ambas series), y 12/1.

En este caso, y a la vista de los resultados obtenidos aquí y en el capítulo III, no se ha considerado necesario realizar medidas del potencial redox, empleando el método de Schwarzenbach modificado, a varios $-\log [H^+]$ fijos.

De esta forma, se han realizado un total de siete series de medidas, cuyos resultados se recogen a continuación.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

SERIE Nº 1

Milimoles de Fe(III) = Milimoles de Fe(II) = 0.0505

Milimoles de DCMM = 0.418

Milimoles de acidez añadida = 0.535

Molaridad de KOH = 0.0996 M

Volumen inicial = 150 ml

Temperatura = $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$

Fuerza iónica = 0.1 M en KCl

Relación DCMM/Fe total = 4.14/1

Constantes del electrodo de vidrio :

$$\overline{E}_A^0 = 376.9 \text{ mV} \quad \overline{E}_B^0 = -439.1 \text{ mV}$$

A $-\log H^+ = 4$ aparece color amarillo, que va intensificándose a medida que se adiciona más KOH.

TABLA VI-5

$V_{\text{KOH}}(\text{ml})$	$E_{\text{vidrio}}(\text{mV})$	$E_{\text{Pt}}(\text{mV})$	$E_{\text{Pt ref. ENH}}(\text{mV})$	$-\log [\text{H}^+]$
0.00	233.9	377.2	621.6	2.417
1.50	232.1	371.7	616.1	2.448
2.00	228.8	366.2	610.6	2.503
3.00	224.9	359.2	603.6	2.569
4.00	220.7	353.6	598.0	2.640
5.00	215.6	344.7	589.1	2.726
5.50	212.9	341.6	586.0	2.772
6.00	209.4	336.2	580.6	2.831
6.50	205.7	330.7	575.1	2.894
7.00	201.6	324.3	569.7	2.963
7.50	197.1	316.3	560.7	3.039
8.00	191.6	306.9	551.3	3.132
8.50	184.3	294.9	539.3	3.256
9.00	175.6	278.8	523.2	3.403
9.25	169.8	267.9	512.3	3.501
9.50	162.7	254.8	499.2	3.621
9.75	153.1	236.6	481.0	3.783
10.00	138.7	210.1	454.5	4.026
10.25	116.3	166.1	410.5	4.405
10.50	75.6	94.2	338.6	5.093
10.75	42.7	46.1	290.5	5.649
11.00	16.2	13.7	258.1	6.097
11.25	-3.9	-12.2	232.2	6.437

$V_{\text{KOH}}(\text{ml})$	$E_{\text{vidrio}}(\text{mV})$	$E_{\text{Pt}}(\text{mV})$	$E_{\text{Pt}}^{\text{ref.}} / E_{\text{NH}}(\text{mV})$	$-\log[\text{H}^+]$
11.50	-20.1	-29.0	215.4	6.711
11.75	-32.7	-43.4	201.0	6.924
12.00	-43.7	-54.1	190.3	7.109
12.25	-53.5	-64.1	180.3	7.275
12.50	-60.6	-72.6	171.8	7.395
12.75	-68.9	-82.1	162.3	7.536
13.00	-75.6	-91.7	152.7	7.649
13.50	-89.8	-108.9	135.5	7.889
14.00	-103.5	-133.1	111.3	8.120
14.25	-111.8	-153.4	91.0	8.261
14.50	-118.2	-178.0	66.4	8.369
14.75	-129.7	-217.8	26.6	8.563
15.00	-138.1	-253.8	-9.4	8.705

SERIE No 2

Milimoles de Fe(III) = Milimoles de Fe(II) = 0.0505

Milimoles de DCMM = 0.516

Milimoles de acidez añadida = 0.504

Molaridad de KOH = 0.0996 M

Volumen inicial = 150 ml

Temperatura = 25.0 ± 0.1°C

Fuerza iónica = 0.1 M en KCl

Relación molar DCMM/Fe total = 5.00/1

Constantes del electrodo de vidrio:

$$\overline{E}_A^{\circ} = 376.9 \text{ mV} \quad \overline{E}_B^{\circ} = -439.1 \text{ mV}$$

TABLA VI-6

$V_{\text{KOH}}(\text{ml})$	$E_{\text{vidrio}}(\text{mV})$	$E_{\text{Pt}}(\text{mV})$	$E_{\text{Pt ref.}}^{\circ}$ $E_{\text{NH}}(\text{mV})$	$-\log [\text{H}^+]$
0.00	236.1	363.0	607.4	2.380
1.00	233.2	358.9	603.3	2.429
2.00	230.2	354.0	598.4	2.480
3.00	227.9	349.6	594.0	2.519
4.00	222.8	343.6	588.0	2.605
5.00	218.4	337.8	582.2	2.679
5.50	215.8	334.0	578.4	2.723
6.00	213.1	330.1	574.5	2.769
7.00	207.2	320.9	565.3	2.868
7.50	203.7	316.0	560.4	2.928
8.50	184.7	301.9	546.3	3.080
9.00	188.9	292.4	536.8	3.181
9.50	182.2	281.1	525.5	3.291
10.00	172.9	264.6	509.0	3.448
10.25	166.2	253.8	498.2	3.562
10.50	159.5	241.0	485.4	3.675
10.75	149.4	223.2	467.6	3.846
11.00	136.6	196.2	440.6	4.062
11.25	104.2	139.1	383.5	4.610
11.50	68.2	79.4	323.8	5.218
11.75	32.9	39.5	283.9	5.815

$V_{\text{KOH}} \text{ (ml)}$	$E_{\text{vidrio}} \text{ (mV)}$	$E_{\text{Pt}} \text{ (mV)}$	$E_{\text{Pt ref. ENH}} \text{ (mV)}$	$-\log [\text{H}^+]$
12.00	8.5	15.1	259.5	6.227
12.40	-13.1	-18.5	235.9	6.592
12.80	-32.1	-28.2	216.2	6.914
13.85	-65.9	-57.2	187.2	7.485
14.50	-81.4	-71.6	172.8	7.740
15.50	-100.3	-101.4	143.0	8.066
16.00	-112.6	-131.0	113.4	8.274
16.50	-123.9	-162.7	81.7	8.465
17.00	-141.8	-220.8	23.6	8.768
17.50	-158.4	-280.3	-35.9	9.048

El color amarillo aparece en esta serie a $-\log [\text{H}^+] = 4.6$, no alcanzándose la precipitación durante la ejecución de todas las medidas.

SERIE No 3

Milimoles de Fe(III) = Milimoles de Fe(II) = 0.0505

Milimoles de DCMM = 0.606

Milimoles de acidez añadida = 0.535

Molaridad de KOH = 0.0996 M

Volumen inicial = 150 ml

Temperatura = 25.0 ± 0.1 °C

Fuerza iónica = 0.1 M en KCl

Relación molar DCMM/Fe total = 6.00/1

Constantes del electrodo de vidrio:

$$\overline{E}_A^{\circ} = 376.9 \text{ mV} \quad \overline{E}_B^{\circ} = -439.1 \text{ mV}$$

TABLA VI-7

<u>V_{KOH}(ml)</u>	<u>E_{Vidrio}(mV)</u>	<u>E_{Pt}(mV)</u>	<u>E_{Pt}^{ref.} ENH(mV)</u>	<u>-log [H⁺]</u>
0.00	237.9	352.5	596.9	2.350
2.00	232.2	344.0	588.4	2.446
4.00	225.8	336.3	580.7	2.554
5.00	221.8	330.7	575.1	2.622
6.00	217.6	324.9	569.3	2.693
7.00	212.1	317.1	561.5	2.766
8.00	206.5	308.1	552.5	2.880
9.00	198.8	296.1	540.5	3.010
9.50	194.6	289.8	534.2	3.081
10.00	189.2	281.0	525.4	3.173
10.50	182.5	269.7	514.1	3.286
10.75	178.3	262.7	507.1	3.357
11.00	174.0	254.8	499.2	3.430
11.25	168.7	244.7	489.1	3.519
11.50	162.2	232.8	477.2	3.629
11.75	153.4	217.1	461.5	3.778
12.00	142.2	195.3	439.7	3.967
12.25	111.6	138.3	382.7	4.484
12.50	88.6	98.7	343.1	4.873

$V_{\text{KOH}}(\text{ml})$	$E_{\text{vidrio}}(\text{mV})$	$E_{\text{Pt}}(\text{mV})$	$E_{\text{Pt}}^{\text{ref.}}(\text{mV})$	$-\log[\text{H}^+]$
12.75	55.1	57.1	301.5	5.440
13.00	27.3	31.8	276.2	5.909
13.25	5.2	15.4	259.8	6.283
13.50	-10.6	5.6	250.0	6.550
14.00	-31.2	-7.8	236.6	6.895
14.50	-46.2	-19.5	224.9	7.152
15.00	-57.5	-32.7	211.7	7.343
15.50	-67.7	-45.6	198.8	7.515
16.00	-77.9	-54.6	189.8	7.688
17.00	-95.7	-73.9	170.5	7.988
18.00	-116.9	-103.4	141.0	8.347
18.50	-128.8	-132.2	112.2	8.548
19.00	-145.3	-213.7	30.7	8.827
20.00	-189.8	-389.3	-144.9	9.579
21.00	-224.4	-513.2	-268.8	10.164

El color amarillo aparece a $-\log[\text{H}^+] \approx 5.9$. Al final de la serie, $-\log[\text{H}^+] \approx 10.2$, aparece un precipitado.

SERIE No 4

Milimoles de Fe(III) = Milimoles de Fe(II) = 0.0505

Milimoles de DCMM = 0.978

Milimoles de acidez añadida = 0.535

Molaridad de KOH = 0.0996 M

Volumen inicial = 150 ml

Temperatura = 25.0 ± 0.1 °C

Relación molar DCMM/Fe total = 9.68/1

Constantes del electrodo de vidrio:

$$\overline{E}_A^{\circ} = 375.9 \text{ mV} \quad \overline{E}_B^{\circ} = -439.1 \text{ mV}$$

TABLA VI-9

<u>V_{KOH} (ml)</u>	<u>E_{vidrio} (mV)</u>	<u>E_{Pt} (mV)</u>	<u>E_{Pt} ref. ENH (mV)</u>	<u>-log [H⁺]</u>
0.00	240.2	326.7	571.1	2.311
2.00	236.0	323.4	567.8	2.382
4.00	231.2	317.1	561.5	2.463
5.00	228.6	312.9	557.3	2.507
6.00	225.4	309.8	554.2	2.561
7.00	221.9	304.9	549.3	2.620
8.00	218.6	300.2	544.6	2.676
8.50	216.2	297.1	541.5	2.716
9.00	214.3	294.1	538.5	2.748
9.50	212.1	290.5	534.9	2.786
10.00	210.0	286.6	531.0	2.821
10.50	207.0	282.0	526.4	2.872
11.00	204.6	278.0	522.4	2.912
11.50	201.3	273.2	517.6	2.968
12.00	197.8	266.7	511.1	3.027
12.50	194.0	260.5	504.9	3.092
13.00	189.3	252.9	497.3	3.171
13.50	184.8	243.8	488.2	3.247

$V_{\text{KOH}}(\text{ml})$	$E_{\text{vidrio}}(\text{mV})$	$E_{\text{Pt}}(\text{mV})$	$E_{\text{Pt}}^{\text{ref.}}_{\text{ENH}}(\text{mV})$	$-\log[\text{H}^+]$
14.00	178.7	230.1	474.5	3.350
14.50	171.2	219.8	464.2	3.477
15.00	161.2	201.2	445.6	3.646
15.25	154.2	188.7	433.1	3.764
15.50	146.5	173.8	418.2	3.894
15.75	134.5	152.6	397.0	4.097
16.00	119.1	123.7	368.1	4.358
16.25	91.4	82.7	327.1	4.826
16.50	64.3	54.3	298.7	5.284
16.75	40.6	36.1	280.5	5.685
17.00	21.8	21.2	265.6	6.002
17.50	-5.6	6.2	250.6	6.466
18.00	-23.0	-2.5	241.9	6.760
19.00	-45.2	-18.7	225.7	7.135
20.00	-60.0	-31.5	212.9	7.385
21.00	-72.4	-40.4	204.0	7.595
22.00	-83.2	-49.5	194.9	7.777
23.00	-94.2	-58.0	186.4	7.963
24.00	-106.8	-69.1	175.3	8.176
25.00	-121.2	-83.2	161.2	8.420

El color amarillo comienza a hacerse patente en la disolución a $-\log[\text{H}^+] = 5.75$, no apareciendo precipitado a los valores de $-\log[\text{H}^+]$ alcanzados en esta serie.

SERIE Nº 5

Milimoles de Fe(III) = Milimoles de Fe(II) = 0.0758

Milimoles de DCMM = 0.606

Milimoles de acidez añadida = 0.535

Molaridad de KOH = 0.0996 M

Volumen inicial = 150 ml

Temperatura = 25.0 ± 0.1 ° C

Relación molar DCMM/Fe total = 4.00/1

Constantes del electrodo de vidrio :

$$\overline{E}_A^O = 376.9 \text{ mV}$$

$$\overline{E}_B^O = -439.1 \text{ mV}$$

TABLA VI-10

<u>V_{KOH} (ml)</u>	<u>E_{vidrio} (mV)</u>	<u>E_{Pt} (mV)</u>	<u>E_{Pt}^{ref.} ENH (mV)</u>	<u>-log [H⁺]</u>
0.00	239.4	371.9	616.3	2.324
2.00	234.5	360.6	605.0	2.407
4.00	228.2	349.2	593.6	2.514
5.00	224.2	346.3	590.7	2.581
6.00	220.1	340.7	585.1	2.650
7.00	215.4	334.2	578.6	2.730
8.00	210.0	326.0	570.4	2.821
9.00	203.4	316.1	560.5	2.933
9.50	199.6	310.2	554.6	2.997
10.00	194.8	301.7	546.1	3.078
10.50	189.4	292.1	536.5	3.199
11.00	183.0	280.2	524.6	3.278

$V_{\text{KOH}} \text{ (ml)}$	$E_{\text{vidrio}} \text{ (mV)}$	$E_{\text{Pt}} \text{ (mV)}$	$E_{\text{Pt ref.}} \text{ ENH (mV)}$	$-\log [\text{H}^+]$
11.50	174.4	265.2	509.6	3.423
11.75	169.8	256.8	501.2	3.501
12.00	161.8	243.4	487.8	3.636
12.25	154.2	228.8	473.2	3.764
12.50	142.8	205.8	450.2	3.957
12.75	127.7	176.2	420.6	4.212
13.00	101.7	126.8	371.2	4.652
13.25	72.7	79.7	324.1	5.142
13.50	48.2	49.2	293.6	5.556
13.75	29.2	29.2	273.6	5.877
14.00	10.9	12.2	256.6	6.187
14.50	-15.3	-19.9	224.5	6.630
15.00	-32.2	-34.1	210.3	6.915
15.50	-47.2	-48.2	196.2	7.169
16.00	-58.8	-59.9	184.5	7.365
17.00	-79.3	-82.2	162.2	7.711
17.50	-88.9	-93.9	150.5	7.958
18.00	-98.2	-108.2	136.2	8.200
19.00	-124.8	-170.3	74.1	8.480

El color amarillo aparece en esta serie a $-\log \text{H}^+ = 3.0$, no detectándose presencia de precipitado en el rango de $-\log \text{H}^+$ estudiado.

SERIE No 6

Milimoles de Fe(III) = Milimoles de Fe(II) = 0.0606

Milimoles de DCMM = 0.506

Milimoles de acidez añadida = 0.535

Molaridad de KOH = 0.0996 M

Volumen inicial = 150 ml

Temperatura = 25.0 ± 0.1 °C

Relación molar DCMM/Fe total = 5.00/1

Constantes del electrodo de vidrio :

$$\overline{E}_A^{\circ} = 376.9 \text{ mV}$$

$$\overline{E}_B^{\circ} = -439.1 \text{ mV}$$

TABLA VI-11

<u>V_{KOH} (ml)</u>	<u>E_{vidrio} (mV)</u>	<u>E_{Pt} (mV)</u>	<u>E_{Pt}^{ref.} ENH (mV)</u>	<u>-log [H⁺]</u>
0.00	244.7	357.2	601.6	2.235
2.00	239.4	348.7	593.1	2.324
4.00	233.2	336.8	581.2	2.429
5.00	229.8	330.8	575.2	2.486
6.00	225.3	323.6	568.0	2.562
7.00	220.8	315.2	559.6	2.639
8.00	215.5	306.7	551.1	2.728
9.00	207.9	298.4	542.8	2.857
9.50	203.5	290.6	535.0	2.931
10.00	198.9	282.3	526.7	3.009
10.50	193.1	272.2	516.6	3.105
11.00	186.2	259.3	503.7	3.224

$V_{\text{KOH}}(\text{ml})$	$E_{\text{vidrio}}(\text{mV})$	$E_{\text{Pt}}(\text{mV})$	$E_{\text{Pt}}^{\text{ref.}}_{\text{ENH}}(\text{mV})$	$-\log[\text{H}^+]$
11.50	177.0	241.7	486.1	3.379
12.00	163.9	216.8	461.2	3.600
12.25	154.5	198.8	443.2	3.759
12.50	141.1	172.7	417.1	3.986
12.75	119.4	131.7	376.1	4.353
13.00	84.8	75.8	320.2	4.938
13.25	56.3	42.7	287.1	5.419
13.50	33.4	14.8	259.2	5.806
13.75	12.8	-8.8	235.6	6.154
14.00	-11.1	-21.9	222.5	6.558
14.50	-32.3	-38.1	206.3	6.917
15.00	-46.0	-49.5	194.9	7.148
15.50	-59.6	-60.0	184.4	7.378
16.00	-69.6	-68.6	175.8	7.547
16.50	-79.9	-79.3	165.1	7.721
17.00	-89.8	-95.2	149.2	7.889
17.50	-98.4	-110.1	134.3	8.034
18.00	-109.8	-135.3	109.1	8.227
18.50	-122.6	-179.8	64.6	8.443

El color amarillo aparece en este caso a $-\log[\text{H}^+] \approx 2.8$, no detectándose precipitado en los valores determinados en esta serie.

SERIE No 7.

Milimoles de Fe(III) = Milimoles de Fe(II) = 0.02525

Milimoles de DCMM = 0.606

Milimoles de acidez añadida = 0.535

Molaridad de KOH = 0.0996 M

Volumen inicial = 150 ml

Temperatura = 25.0 ± 0.1 °C

Relación molar DCMM/Fe total = 12.00/1

Constantes del electrodo de vidrio:

$$\overline{E}_A^{\circ} = 376.9 \text{ mV}$$

$$\overline{E}_B^{\circ} = -439.1 \text{ mV}$$

TABLA VI-12

<u>V_{KOH} (ml)</u>	<u>E_{vidrio} (mV)</u>	<u>E_{Pt} (mV)</u>	<u>E_{Pt}^{ref.} E_{NH} (mV)</u>	<u>-log [H⁺]</u>
0.00	243.0	325.3	569.7	2.263
2.00	237.3	317.0	561.4	2.360
4.00	230.8	307.6	552.0	2.470
5.00	226.8	303.0	547.4	2.537
6.00	222.2	298.0	542.4	2.615
7.00	217.1	291.2	535.6	2.701
8.00	210.7	282.6	527.0	2.809
9.00	202.1	276.6	521.0	2.955
10.00	191.0	258.2	502.6	3.142
10.50	183.8	245.7	490.1	3.264
11.00	173.8	227.8	472.2	3.433
11.50	157.4	198.3	442.7	3.710

$V_{\text{KOH}}(\text{ml})$	$E_{\text{vidrio}}(\text{mV})$	$E_{\text{Pt}}(\text{mV})$	$E_{\text{Pt}}^{\text{ref.}}$ $E_{\text{NH}}(\text{mV})$	$-\log[\text{H}^+]$
11.75	145.2	176.0	420.4	3.916
12.00	120.2	131.2	375.6	4.339
12.25	76.0	70.1	314.5	5.086
12.50	35.2	33.8	278.2	5.776
12.75	6.8	10.3	254.7	6.256
13.00	-18.4	-0.5	243.9	6.620
13.25	-30.0	-14.8	229.6	6.888
13.50	-40.7	-28.6	215.8	7.059
14.00	-55.2	-42.8	201.6	7.306
14.50	-66.0	-50.5	193.9	7.486
15.00	-75.3	-57.0	187.4	7.644
15.50	-83.9	-63.4	181.0	7.789
16.00	-93.1	-70.9	173.5	7.945
16.50	-102.3	-80.0	164.4	8.100
17.00	-113.7	-93.6	150.8	8.293
17.50	-127.1	-112.0	132.4	8.519

El color amarillo aparece aquí a $-\log \text{H}^+ = 7.5$, no detectándose precipitado en los valores de $-\log \text{H}^+$ determinados en esta serie.

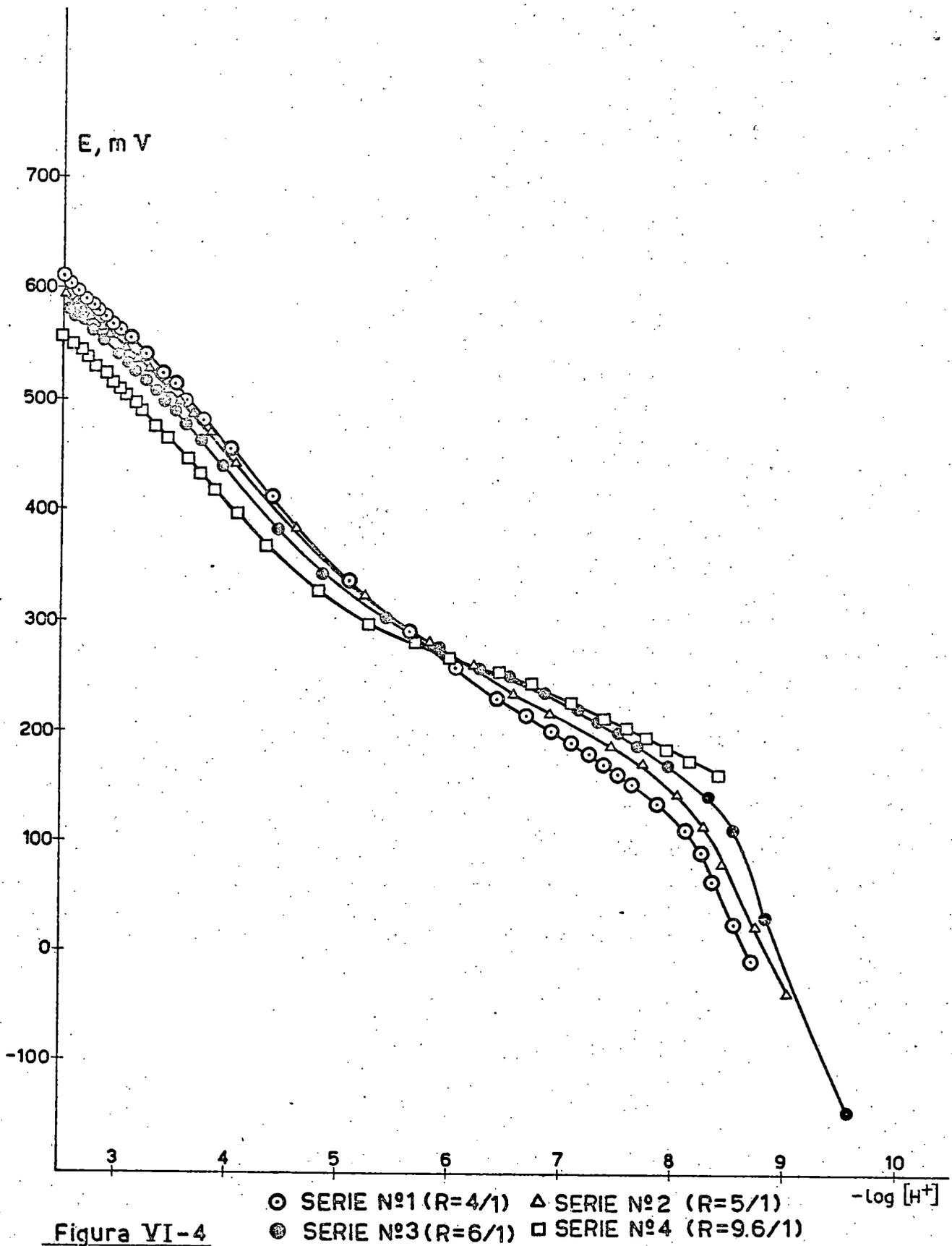


Figura VI-4

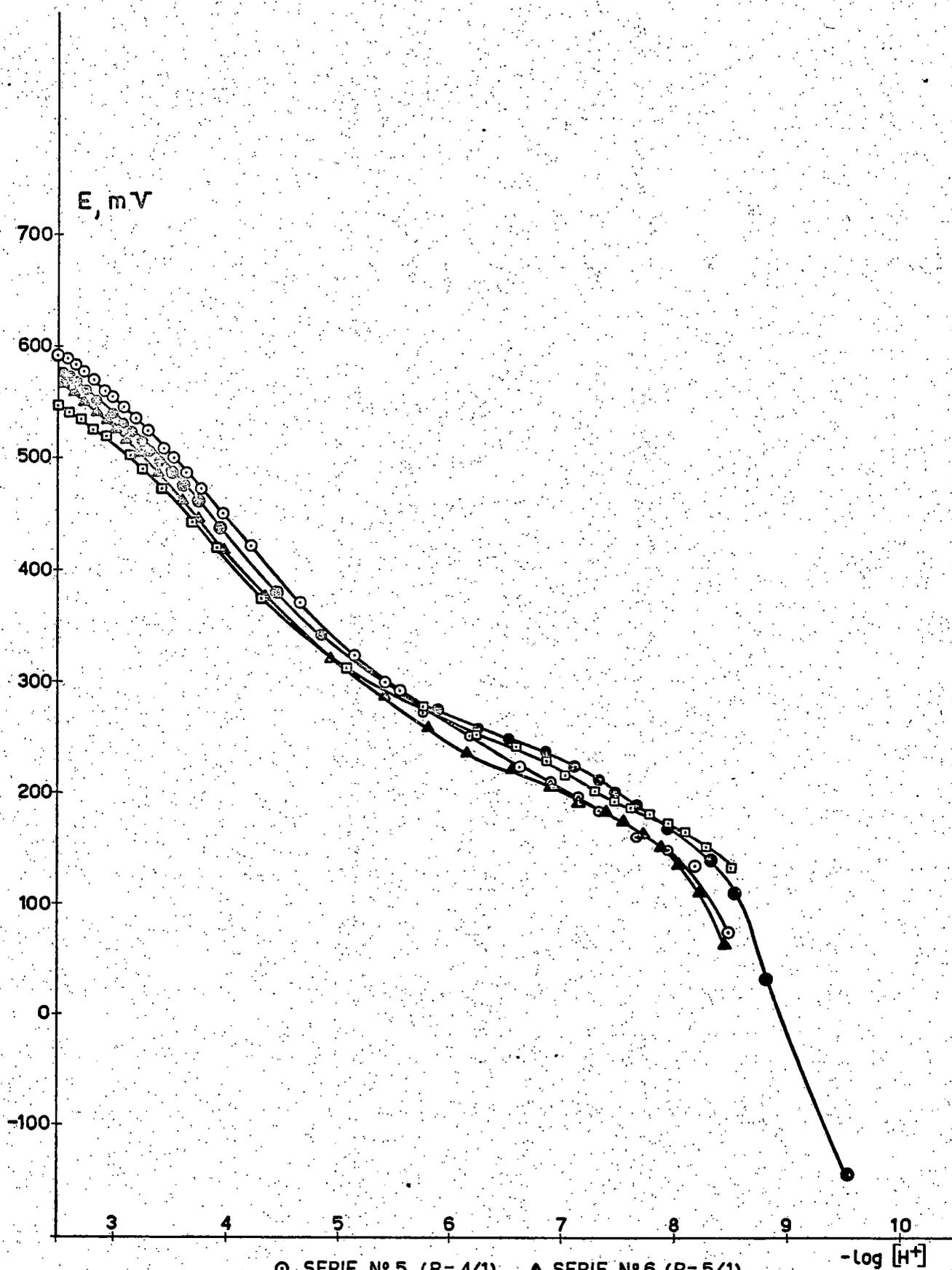


Figura VI-5

○ SERIE Nº 5 (R= 4/1) ▲ SERIE Nº 6 (R= 5/1)
 ● SERIE Nº 3 (R= 6/1) □ SERIE Nº 7 (R=12/1)

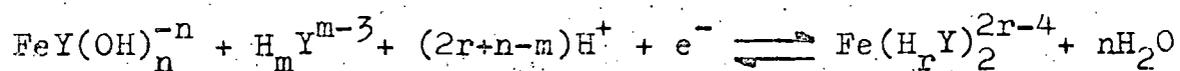
DISCUSION

De la inspección de la figura VI-4, puede deducirse que los potenciales redox de la mezcla $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}/\text{DCMM}$ no sólo son dependientes del $-\log[\text{H}^+]$ sino también de la concentración de DCMM, o más bien de la relación DCMM/Fe total, lo que significa que alguno de los dos iones, o ambos, forman complejos con el ácido DCMM en relaciones superiores a la 1/1. Como ya quedó demostrado en el capítulo V, ello es así en el caso del Fe(II), donde en el rango de $-\log[\text{H}^+]$ comprendido entre 6 y 10, se detecta la formación de las especies $\text{Fe}(\text{HY})_2^{-2}$ y $\text{Fe}(\text{Y})_2^{-4}$.

A $-\log[\text{H}^+]$ inferiores a 6, la dependencia de la concentración de DCMM es tal que, cuando ésta aumenta, los potenciales redox disminuyen. Ello puede explicarse como consecuencia del establecimiento de equilibrios del tipo



En cambio, a $-\log[\text{H}^+] > 6$, al aumentar la concentración de DCMM, los potenciales redox aumentan. Ello confirma lo deducido en el capítulo V, es decir, la formación de especies 2/1 de DCMM con Fe(II), aumentando la estabilidad de las especies ferrosas complejas y haciéndose el sistema, en términos relativos, menos reductor. Los equilibrios que se establecerán entonces serán del tipo



Con respecto a la figura VI-5, en cuyas curvas se ha mantenido constante la concentración de DCMM, variándose la de Fe total, hay que hacer resaltar que no existe una dependencia tan clara respecto a la relación molar DCMM/Fe total como en la serie de curvas anteriores. Así, puede observarse como en la zona de $-\log[\text{H}^+] > 6$, la relación 5/1 cae por debajo de la 6/1.

En función de la concentración de Fe total y para cada $-\log[\text{H}^+]$, los potenciales varían dentro de un intervalo relativamente estrecho, por lo que la concentración total de Fe no influye de una manera regular en los valores de los potenciales redox, lo que puede significar la ausencia de especies polinucleares.

Por otro lado, no existe dependencia clara respecto a la relación DCMM/Fe total cuando únicamente varía la concentración total de Fe, sino que la dependencia regular se presenta respecto a la concentración de DCMM, de acuerdo con lo que cabía esperar de los equilibrios expresados anteriormente.

CALCULO DE LAS CONSTANTES DE ESTABILIDAD

Los cálculos se han realizado teniendo en cuenta las discusiones anteriores de los estudios conductimétrico, potenciométrico y de potenciales redox, así como también las conclusiones del capítulo V. Para ello se han utilizado los resultados experimentales de las series nº4 y nº7.

1.- Zona $-\log H^+ < 3.0$

En el capítulo V se ha visto que en esta zona, el Fe(II) no se compleja prácticamente con el DCMM. En este capítulo, se ha interpretado la curva conductimétrica en base a la formación de un posible complejo férrico monoácido del tipo $FeHY^+$.

De acuerdo con ello, se pueden establecer las siguientes ecuaciones, válidas para la zona indicada:

$$[Fe^{+2}]_t = [Fe^{+2}] \quad (VI-1)$$

$$[Fe^{+3}]_t = [FeHY^+] + [Fe^{+3}] \left\{ 1 + \frac{\beta_{HI}^{III}}{[H^+]} + \frac{\beta_{H2}^{III}}{[H^+]^2} \right\} \quad (VI-2)$$

$$[Y]_t = \left\{ \frac{[H^+]^3}{K_0 K_1 K_2} + \frac{[H^+]^2}{K_1 K_2} + \frac{[H^+]}{K_2} + \frac{K_3}{[H^+]} + 1 \right\} [HY^{-2}] + [FeHY^+] \quad (VI-3)$$

$$[Fe^{+3}] = [Fe^{+2}]_{10}^{(E-E^0)/S} \quad (VI-4)$$

donde

$$\beta_{HI}^{III} = \frac{[FeOH^{+2}][H^+]}{[Fe^{+3}]}$$

$$\beta_{H2}^{III} = \frac{[Fe(OH)_2^+][H^+]^2}{[Fe^{+3}]}$$

$$K_i = \frac{[H_{(3-i)}Y^{-i}][H^+]}{[H_{(4-i)}Y^{1-i}]}$$

Estas ecuaciones permiten el cálculo de las concentraciones $[Fe^{+3}]$, $[HY^{-2}]$ y $[FeHY^+]$, con las cuales es posible en cada punto calcular un valor de la constante de estabilidad

$$\beta_{1111}^{III} = \beta_1^{III} = \frac{[FeHY^+]}{[Fe^{+3}][HY^{-2}]}$$

Los resultados obtenidos en la serie nº 4 se recogen en la tabla VI-13 y para la serie nº 7 en la tabla VI-14.

TABLA VI-13

<u>$-\log [H^+]$</u>	<u>$[Fe^{+3}] \times 10^7$</u>	<u>$[HY^{-2}] \times 10^8$</u>	<u>$[FeHY^+] \times 10^4$</u>	<u>$\beta_1^{III} \times 10^{10}$</u>
2.311	3.84	0.954	3.37	9.20
2.382	3.73	1.29	3.32	7.73
2.463	2.57	1.79	3.28	<u>7.14</u>
2.507	2.17	2.12	3.26	<u>7.08</u>
2.561	1.91	2.60	3.24	<u>6.52</u>
2.620	1.57	3.23	3.22	<u>6.35</u>
2.676	1.30	3.91	3.20	<u>6.29</u>
2.716	1.15	4.50	3.19	<u>6.16</u>
2.748	1.02	4.98	3.18	<u>6.25</u>

$-\log [H^+]$	$[Fe^{+3}] \times 10^8$	$[HY^{-2}] \times 10^8$	$[FeHY^+] \times 10^4$	$\beta_1^{III} \times 10^{10}$
2.786	8.84	5.65	3.17	<u>6.35</u>
2.821	7.57	6.31	3.16	<u>6.62</u>
2.872	6.31	7.40	3.15	<u>6.75</u>
2.917	5.38	8.47	3.14	<u>6.89</u>
2.968	4.45	9.85	3.13	<u>7.14</u>

TABLA VI-14

$-\log [H^+]$	$[Fe^{+3}] \times 10^8$	$[HY^{-2}] \times 10^8$	$[FeHY^+] \times 10^4$	$\beta_1^{III} \times 10^{11}$
2.263	18.2	0.478	1.68	1.93
2.360	13.0	0.732	1.66	1.74
2.470	8.89	1.15	1.64	<u>1.60</u>
2.537	7.39	1.49	1.63	<u>1.48</u>
2.615	6.05	1.99	1.62	<u>1.34</u>
2.701	4.61	2.70	1.61	<u>1.29</u>
2.809	3.28	3.84	1.60	<u>1.27</u>
2.955	2.58	6.03	1.59	1.02

De los resultados de ambas tablas, se desprende que el Fe(III) está prácticamente en su totalidad complejado. Hallando el valor medio de los valores subrayados para una y otra serie, se obtiene lo siguiente:

$$\text{Serie n}^\circ 4 : \beta_1^{III} = 6.63 \times 10^{10}$$

$$\log \beta_1^{III} = 10.822$$

$$\text{Serie n}^\circ 7 : \beta_1^{\text{III}} = 1.40 \times 10^{11}$$

$$\log \beta_1^{\text{III}} = 11.147$$

2.- Zona $3 < -\log [H^+] < 4$

En esta zona, según se discutió en el capítulo V, el Fe(II) se puede considerar como prácticamente no complejoado, mientras que el Fe(III), según se vió anteriormente, debe estar en forma de complejo neutro FeY.

Las ecuaciones de balance serán:

$$[Fe^{+2}]_t = [Fe^{+2}] \quad (\text{VI-6})$$

$$[Fe^{+3}]_t = [Fe^{+3}] \left\{ 1 + \frac{\beta_{H1}^{\text{III}}}{[H^+]} + \frac{\beta_{H2}^{\text{III}}}{[H^+]^2} \right\} + [FeY] \quad (\text{VI-7})$$

$$[Y]_t = \left\{ \frac{[H^+]^4}{K_0 K_1 K_2 K_3} + \frac{[H^+]^3}{K_1 K_2 K_3} + \frac{[H^+]^2}{K_2 K_3} + \frac{[H^+]}{K_3} + 1 \right\} [Y^{-3}] + [FeY] \quad (\text{VI-7})$$

$$[Fe^{+3}] = [Fe^{+2}] 10^{(E-E^0)/S} \quad (\text{VI-8})$$

Estas ecuaciones permiten calcular las concentraciones $[Fe^{+3}]$, $[Y^{-3}]$ y $[FeY]$, y con ellas, el valor de la constante de estabilidad:

$$\beta_{101}^{\text{III}} = \beta_0^{\text{III}} = \frac{[FeY]}{[Fe^{+3}][Y^{-3}]}$$

Los valores calculados en la serie n^o 4, se recogen en la tabla VI-15 y los de la serie n^o 7 en la tabla VI-16.

También en este caso se considera que $[\text{FeY}] \ll [\text{Fe(III)}]$ li-

bre, es decir, $[\text{FeY}] \approx [\text{Fe}^{+3}]_t$.

TABLA VI-15

$-\log [\text{H}^+]$	$[\text{Fe}^{+3}] \times 10^9$	$[\text{Y}^{-3}] \times 10^{14}$	$[\text{FeY}] \times 10^4$	$\beta_o^{\text{III}} \times 10^{18}$
3.027	34.3	0.259	3.12	3.51
3.092	27.0	0.364	3.11	3.17
3.171	20.0	0.542	3.10	<u>2.86</u>
3.247	14.0	0.790	3.09	<u>2.79</u>
3.350	8.18	1.31	3.08	<u>2.88</u>
3.477	5.46	2.42	3.07	<u>2.32</u>
3.646	2.64	5.40	3.06	2.14
3.764	1.62	9.48	3.06	1.99
3.894	0.906	17.5	3.05	1.93

TABLA VI-16

$-\log [\text{H}^+]$	$[\text{Fe}^{+3}] \times 10^9$	$[\text{Y}^{-3}] \times 10^{14}$	$[\text{FeY}] \times 10^4$	$\beta_o^{\text{III}} \times 10^{18}$
3.142	12.5	0.297	1.58	4.25
3.264	7.67	0.452	1.57	<u>4.53</u>
3.433	3.81	1.25	1.57	<u>3.29</u>
3.710	1.20	4.70	1.56	<u>2.77</u>
3.916	0.505	12.4	1.56	2.50

De los valores subrayados en ambas tablas, pueden obtenerse los siguientes valores medios para cada serie:

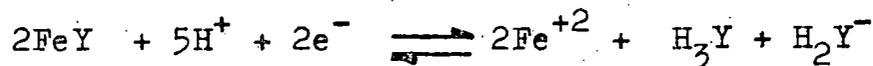
$$\text{Serie n}^\circ 4 : \beta_0^{\text{III}} = 2.71 \times 10^{18}$$

$$\log \beta_0^{\text{III}} = 18.433$$

$$\text{Serie n}^\circ 7 : \beta_0^{\text{III}} = 3.53 \times 10^{18}$$

$$\log \beta_0^{\text{III}} = 18.548$$

También puede obtenerse el valor de esta constante de estabilidad, haciendo las siguientes consideraciones. Supongamos que en la zona $3 < -\log[\text{H}^+] < 4$ señalada, predomina el siguiente equilibrio:



El potencial redox se puede expresar

$$E_c = E_c^0 + \frac{S}{2} \log \frac{[\text{FeY}]^2 [\text{H}^+]^5}{[\text{Fe}^{+2}]^2 [\text{H}_3\text{Y}] [\text{H}_2\text{Y}^-]} \quad (\text{VI-9})$$

Teniendo en cuenta que, en las condiciones de la experiencia $[\text{FeY}] = [\text{Fe}^{+3}]_t = [\text{Fe}^{+2}]_t = [\text{Fe}^{+2}]$, se tiene:

$$E_c = E_c^0 + \frac{S}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^5}{[\text{H}_3\text{Y}] [\text{H}_2\text{Y}^-]} \quad (\text{VI-10})$$

Pero

$$[\text{H}_3\text{Y}] [\text{H}_2\text{Y}^-] = \frac{[\text{H}^+]^3}{K_1 K_2 K_3} \cdot \frac{[\text{H}^+]^2}{K_2 K_3} \cdot [\text{Y}^{-3}]^2 = \frac{[\text{H}^+]^5 [\text{Y}^{-3}]^2}{K_1 (K_2)^2 K_3}$$

que sustituida en (VI-10) da:

$$E_c = E_c^0 + \frac{S}{2} \log K_1 (K_2)^2 K_3 - S \log [Y^{-3}] \quad (\text{VI-11})$$

De esta ecuación se deduce que el valor de $E_c + S \log [Y^{-3}]$ debe ser aproximadamente constante.

Pero, por otro lado, los potenciales redox medidos también deben cumplir la ecuación:

$$E_c = E^0 + S \log \frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]} \quad (\text{VI-12})$$

Sustituyendo en esta ecuación el valor de $[Fe^{+3}]$ obtenido de la definición de β_o^{III} , se tiene:

$$E_c = E^0 + S \log \frac{[FeY]}{\beta_o^{III} [Y^{-3}]} \frac{[Fe^{+2}]}{[Fe^{+2}]}$$

Pero como $[FeY] = [Fe^{+3}]_t = [Fe^{+2}]_t = [Fe^{+2}]$, se llega finalmente a :

$$E_c = E^0 - S \log \beta_o^{III} - S \log [Y^{-3}] \quad (\text{VI-13})$$

Comparando (VI-13) con (VI-11) :

$$E_c^0 + \frac{S}{2} \log K_1 (K_2)^2 K_3 = E^0 - S \log \beta_o^{III} \quad (\text{VI-14})$$

Los resultados obtenidos, se recogen en la tabla VI-17, tanto para la serie nº 4 como para la serie nº 7.

TABLA VI-17

$$E_c^0 + \frac{S}{2} \cdot \log K_1 (K_2)^2 K_3$$

<u>-log H⁺</u>	<u>SERIE No 4</u>	<u>SERIE No 7</u>
3.027	-351.8	--
3.092	- <u>349.3</u>	--
3.142	--	- <u>356.8</u>
3.171	- <u>346.7</u>	--
3.247	- <u>346.1</u>	--
3.264	--	- <u>358.5</u>
3.350	- <u>346.8</u>	--
3.433	--	- <u>350.3</u>
3.477	- <u>341.3</u>	--
3.646	-339.3	--
3.710	--	- <u>345.6</u>
3.764	-337.4	--
3.894	-336.5	--
3.916	--	- <u>343.2</u>

Para la serie nº 4, se obtienen los siguientes valores:

$$\text{Valor medio de } E_c + S \log [Y^{-3}] = -346.0$$

$$E_c^0 = 492.5 \text{ mV}$$

$$\log \beta_o^{\text{III}} = 18.444$$

$$\beta_o^{\text{III}} = 2.78 \times 10^{18}$$

que coincide esencialmente con el valor de la constante obtenido anteriormente.

Para la serie nº 7, se obtienen:

$$\text{Valor medio de } E_c + S \log [Y^{-3}] = -350.9$$

$$E_c^0 = 487.6 \text{ mV}$$

$$\log \beta_0^{\text{III}} = 18.528$$

$$\beta_0^{\text{III}} = 3.37 \times 10^{18}$$

que también coincide con el ya obtenido.

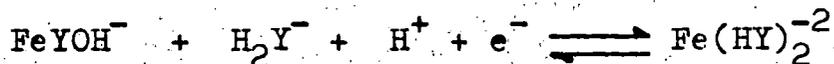
3.- Zona 5 $\left\langle -\log [H^+] \right\rangle < 7$

En esta zona, el Fe(II) debe encontrarse en forma de $\text{Fe}(\text{HY})_2^{-2}$, como se ha visto en el capítulo anterior.

Puede afirmarse que, sobre todo en la serie nº 7 donde la relación molar DCMM/Fe total es 12/1, el Fe(II) está prácticamente todo en la forma de complejo 2/1.

En cuanto al Fe(III), de acuerdo con lo discutido anteriormente, debe encontrarse en la forma de monohidroxocomplejo FeYOH^- .

De acuerdo con todo lo anterior, si se supone que el equilibrio redox que se establece es



su potencial redox vendrá dado por la expresión

$$E_c = E_c^0 + S \log \frac{[\text{FeYOH}^-][\text{H}_2\text{Y}^-][\text{H}^+]}{[\text{Fe}(\text{HY})_2^{-2}]} \quad (\text{VI-15})$$

que, si se tiene en cuenta que $[\text{FeYOH}^-] \approx [\text{Fe}^{+3}]_t = [\text{Fe}^{+2}]_t \approx [\text{Fe}(\text{HY})_2^{-2}]$, se convierte en

$$E_c = E_c^0 + S \log [\text{H}_2\text{Y}^-] [\text{H}^+] \quad (\text{VI-16})$$

Pero puesto que

$$[\text{H}_2\text{Y}^-] = \frac{[\text{HY}^{-2}] [\text{H}^+]}{K_2}$$

la ecuación (VI-16) se transforma en

$$E_c = E_c^0 + S \log [\text{HY}^{-2}] + S \log \frac{1}{K_2} - 2\text{SpH} \quad (\text{VI-17})$$

Representando gráficamente $E_c - S \log [\text{HY}^{-2}]$ frente a $-\log [\text{H}^+]$, se obtendrá una recta cuya ordenada en el origen será $E_c^0 - S \log K_2$.

Por otro lado, el potencial redox del sistema también ha de satisfacer la siguiente ecuación:

$$E_c = E_c^0 + S \log \frac{[\text{Fe}^{+3}]}{[\text{Fe}^{+2}]} \quad (\text{VI-18})$$

Ahora bien, si se definen las siguientes constantes de estabilidad

$$K_{\text{FeYOH}}^{\text{III}} = \frac{[\text{FeYOH}^-]}{[\text{Fe}^{+3}] [\text{Y}^{-3}] [\text{OH}^-]} \quad (\text{VI-19})$$

$$\beta_2^{\text{II}} = \frac{[\text{Fe}(\text{HY})_2^{-2}]}{[\text{Fe}^{+2}] [\text{HY}^{-2}]^2} \quad (\text{VI-20})$$

y se sustituyen en (VI-18), se obtendrá, teniendo en cuenta $[FeYOH^-] = [Fe^{+3}]_t = [Fe^{+2}]_t = [Fe(HY)_2^{-2}]$

$$E_c = E^{\circ} + S \log(\beta_2^{II} / K_{FeYOH}^{III}) + S \log \frac{[HY^{-2}]^2}{[Y^{-3}][OH^-]} \quad (VI-21)$$

Ahora bien

$$\frac{[HY^{-2}]}{[Y^{-3}]} = \frac{[H^+]}{K_3} \quad (VI-22)$$

$$K_w = [H^+][OH^-] \quad (VI-23)$$

Sustituyendo estas dos expresiones en (VI-21):

$$E = E^{\circ} + S \log(\beta_2^{II} / K_{FeYOH}^{III}) + S \log [HY^{-2}] - S \log K_3 K_w - 2 S \text{ pH} \quad (VI-24)$$

Comparando (VI-24) con (VI-17), se deduce que

$$E_c^{\circ} - S \log K_2 = E^{\circ} + S \log K_3 K_w + S \log(\beta_0^{II} / K_{FeYOH}^{III}) \quad (VI-25)$$

La ecuación (VI-25) permite el cálculo de K_{FeYOH}^{III} , puesto que todas las demás cantidades pueden conocerse. Los cálculos se han realizado para la serie nº 7 y se recogen en la tabla VI-18, representándose en la figura VI-6.

TABLA VI-18

<u>$-\log [H^+]$</u>	<u>$S \log [HY^{-2}]$</u>	<u>$E_c - S \log [HY^{-2}]$</u>
5.086	-295.9	610.4
5.776	-255.4	533.6
6.256	-227.8	482.5
6.620	-207.6	451.5
6.888	-193.9	423.5
7.059	-185.7	401.5

Los resultados obtenidos son:

Ordenada en el origen = 1148

Pendiente = -1.79 S

Aun cuando la pendiente esperada era 2 S , el que no se obtenga justamente ese valor debe ser consecuencia de que no sólo es la especie H_2Y^- la que puede intervenir en el equilibrio, sino también, como puede verse en las curvas de distribución del capítulo I, un cierto porcentaje de DCMM que está en la forma de HY^{-2} .

De acuerdo con la ecuación (VI-25), se puede obtener el valor de la constante de estabilidad

$$\log K_{FeYOH}^{III} = 25.800$$

$$K_{FeYOH}^{III} = 6.31 \times 10^{25}$$

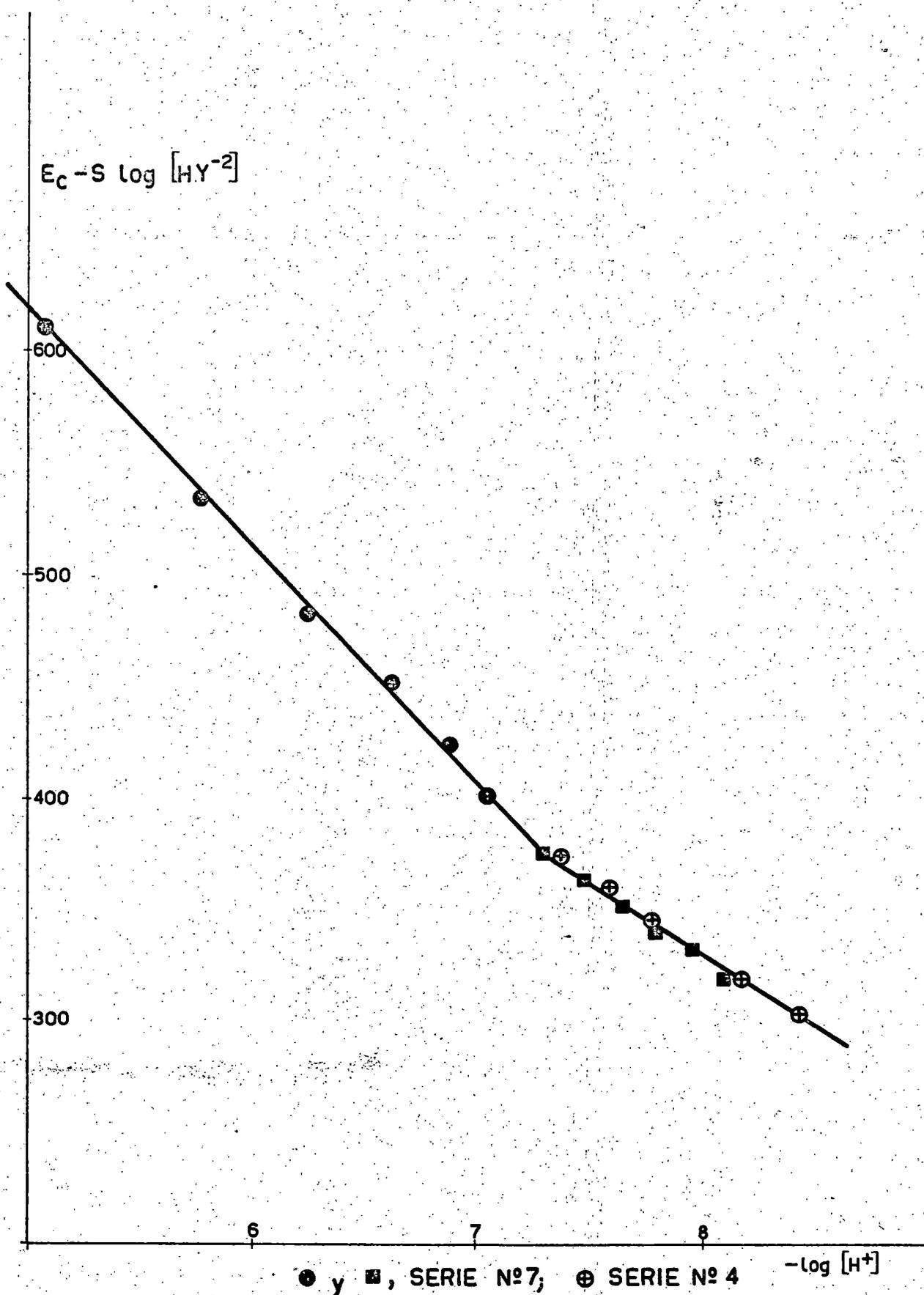


Figura VI-6

4.- Zona 7 $\leq -\log[H^+] \leq 8.5$

En esta zona se han realizado cálculos tanto en la serie nº 4 como en la nº 7, correlacionándose conjuntamente los resultados de ambas series.

Como se concluyó en el capítulo V, en esta zona el Fe (II) se encuentra en forma de complejo $Fe(Y)_2^{-4}$, ya que existe el suficiente exceso de DCMM para ello, tanto en una como en otra serie.

Por otro lado, el Fe(III) debe estar en su mayor parte, en forma de dihidroxocomplejo $FeY(OH)_2^{-2}$, como se dedujo en apartados anteriores de este mismo capítulo.

De acuerdo con todo lo anterior, se puede suponer que, para esta región, se establecerá el equilibrio redox siguiente:



expresándose su potencial redox de la siguiente manera:

$$E_c = E_c^0 + S \log \frac{[FeY(OH)_2^{-2}][HY^{-2}][H^+]}{[Fe(Y)_2^{-4}]} \quad (VI-26)$$

Por consideraciones análogas a las ya señaladas en apartados anteriores, se puede conseguir la transformación de la ecuación (VI-26) en

$$E_c = E_c^{\circ} + S \log [HY^{-2}] - S \text{ pH} \quad (\text{VI-26}^{\circ})$$

Una representación gráfica de $E_c - S \log [HY^{-2}]$ frente a $-\log [H^+]$, debe dar lugar a una recta, cuya ordenada en el origen será E_c° y cuya pendiente será $-S$.

Por otro lado, el potencial redox también podrá expresarse en función de las concentraciones de Fe^{+2} y de Fe^{+3} :

$$E_c = E^{\circ} + S \log \frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]} \quad (\text{VI-27})$$

Teniendo en cuenta que

$$K_{FeY(OH)_2}^{III} = \frac{[FeY(OH)_2^{-2}]}{[Fe^{+3}][Y^{-3}][OH^-]^2} \quad (\text{VI-28})$$

$$y_2^{II} = \frac{[Fe(Y)_2^{-4}]}{[Fe^{+3}][Y^{-3}]^2} \quad (\text{VI-29})$$

la ecuación (VI-27) tomará la forma

$$E_c = E^{\circ} + S \log \left(y_2^{II} / K_{FeY(OH)_2}^{III} \right) + S \log \frac{[Y^{-3}]}{[OH^-]^2} \quad (\text{VI-30})$$

pero como

$$[Y^{-3}] = \frac{[HY^{-2}] K_3}{[H^+]} \quad (\text{VI-31})$$

$$K_w = [H^+][OH^-] \quad (\text{VI-32})$$

la ecuación (VI-30) se transformará en

$$E_c = E^0 + S \log \left(\gamma_2^{II} / K_{FeY(OH)_2}^{III} \right) + S \log \left(K_3 / (K_w)^2 \right) + \\ + S \log [HY^{-2}] - S \text{ pH} \quad (\text{VI-33})$$

Comparando las ecuaciones (VI-33) y (VI-26'), se deduce :

$$E_c^0 = E^0 + S \log \left(K_3 / (K_w)^2 \right) + S \log \left(\gamma_2^{II} / K_{FeY(OH)_2}^{III} \right) \quad (\text{VI-34})$$

La ecuación (VI-34) permite el cálculo de la constante $K_{FeY(OH)_2}^{III}$, determinando el valor de E_c^0 .

Los resultados obtenidos se tabulan en la tabla VI-19, y se representan en la figura VI-6, y como ya se ha dicho, corresponden tanto a los datos de la serie nº 4 como de la serie nº 7.

Con ellos se obtiene:

$$E_c^0 = \text{ordenada en el origen} = 850 \text{ mV}$$

$$\text{Pendiente} = -1.10 \text{ S}$$

Como se vé, el valor de la pendiente indica que las hipótesis de partida concuerdan muy bien con los resultados experimentales. Aplicando la ecuación (VI-34) :

$$\log K_{FeY(OH)_2}^{III} = 26.061$$

$$K_{FeY(OH)_2}^{III} = 1.15 \times 10^{26}$$

TABLA VI-19

<u>$-\log [H^+]$</u>	<u>$S \log [HY^{-2}]$</u>		<u>$E_c - S \log [HY^{-2}]$</u>	
	<u>SERIE N°4</u>	<u>SERIE N°7</u>	<u>SERIE N°4</u>	<u>SERIE N°7</u>
7.306	--	-175.3	--	376.9
7.385	-161.8	--	374.7	--
7.486	--	-168.8	--	362.7
7.595	-155.0	--	359.0	--
7.644	--	-164.0	--	351.4
7.777	-150.3	--	345.2	--
7.789	--	-160.4	--	341.4
7.945	--	-157.2	--	330.7
7.963	-146.6	--	333.0	--
8.100	--	-154.8	--	319.2
8.176	-143.6	--	318.9	--
8.420	-141.3	--	302.5	--

DISCUSION Y COMENTARIOS

En la tabla VI-20 se recogen los resultados definitivos de las constantes de equilibrio calculadas en este capítulo a partir de las medidas redox.

TABLA VI-20

<u>Equilibrio</u>	<u>log K</u>	<u>Método</u>
$\text{Fe}^{+3} + \text{HY}^{-2} \rightleftharpoons \text{FeHY}^{+}$	10.98	Método algebraico
$\text{Fe}^{+3} + \text{Y}^{-3} \rightleftharpoons \text{FeY}$	18.49	" "
	18.48	Correlación
$\text{Fe}^{+3} + \text{Y}^{-3} + \text{OH}^{-} \rightleftharpoons \text{FeYOH}^{-}$	25.80	"
$\text{Fe}^{+3} + \text{Y}^{-3} + 2\text{OH}^{-} \rightleftharpoons \text{FeY(OH)}_2^{-2}$	26.06	"
$\text{FeY} + \text{H}^{+} \rightleftharpoons \text{FeHY}^{+}$	3.17	Cálculo indirecto
$\text{FeYOH}^{-} + \text{H}^{+} \rightleftharpoons \text{FeY}$	6.48	" "
$\text{FeY(OH)}_2^{-2} + \text{H}^{+} \rightleftharpoons \text{FeYOH}^{-}$	13.53	" "

Las constantes de los tres últimos equilibrios se calcularon teniendo en cuenta las relaciones existentes entre ellos y los equilibrios que les preceden en la tabla. Así para el equilibrio



cuya constante se puede expresar como

$$K_{\text{FeHY}}^{\text{H}} = \frac{[\text{FeHY}^+]}{[\text{FeY}][\text{H}^+]}$$

si se tienen en cuenta las constantes de estabilidad de las especies FeHY^+ y FeY , que vienen dadas por las ecuaciones siguientes, y las expresiones de las constantes de disociación del ácido, se llega a la siguiente expresión:

$$K_{\text{FeHY}}^{\text{III}} = \beta_1^{\text{III}} = \frac{[\text{FeHY}^+]}{[\text{Fe}^{+3}][\text{HY}^{-2}]}$$

$$K_{\text{FeY}}^{\text{III}} = \beta_0^{\text{III}} = \frac{[\text{FeY}]}{[\text{Fe}^{+3}][\text{Y}^{-3}]}$$

$$K_{\text{FeHY}^-}^{\text{H}} = \frac{K_{\text{FeHY}}^{\text{III}}}{K_{\text{FeY}}^{\text{III}} K_3}$$

con lo que sustituyendo valores

$$\log K_{\text{FeHY}^-}^{\text{H}} = 3.17$$

Análogamente, para el equilibrio



se tendrá

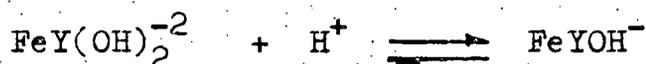
$$K_{\text{FeY}^-}^{\text{H}} = \frac{[\text{FeY}]}{[\text{FeYOH}^-][\text{H}^+]} = \frac{K_{\text{FeY}}^{\text{III}} [\text{Fe}^{+3}][\text{Y}^{-3}]}{K_{\text{FeYOH}^-}^{\text{III}} [\text{Fe}^{+3}][\text{Y}^{-3}][\text{OH}^-][\text{H}^+]} =$$

$$= \frac{K_{\text{FeY}}^{\text{III}}}{K_{\text{FeYOH}^-}^{\text{III}} K_w}$$

y, sustituyendo valores, se tendrá

$$\log K_{FeY}^H = 6.48$$

Por último, para el equilibrio



se tendrá

$$K_{FeY(OH)_2}^{III} = \frac{[FeYOH^-]}{[FeY(OH)_2^{-2}][H^+]} = \frac{K_{FeYOH}^{III} [Fe^{+3}] [Y^{-3}] [OH^-]}{[K_{FeY(OH)_2}^{III}] [Fe^{+3}] [Y^{-3}] [OH^-]^2 [H^+]}$$

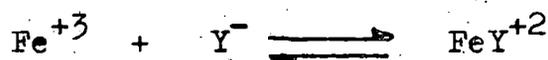
$$= \frac{K_{FeYOH}^{III}}{K_{FeY(OH)_2}^{III} K_w}$$

Sustituyendo valores

$$\log K_{FeY(OH)_2}^{III} = 13.53$$

Revisada la bibliografía, se ha encontrado que sólo se ha estudiado el comportamiento del Fe(III) frente a la metionina en disolución, (1), en cuanto a los diferentes aminoácidos y ácidos poliaminocarboxílicos que además posean en su estructura átomos de azufre en forma de grupo tiol o tioéter.

Para el equilibrio



Perrin obtiene a 20°C y fuerza iónica 1.0 , el valor de $\log K = 9.1$. Para el complejo neutro del Fe(III) con el iminodiacético, (14), el valor de $\log K$ es 10.72 , y para el complejo monoácido del DCMM se ha obtenido aquí el valor $\log K = 10.98$, es decir, el orden de estabilidad es el siguiente:



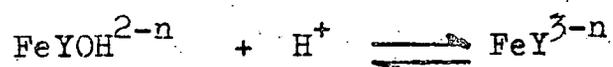
Por lo tanto, se infiere que en el caso de la metionina, el Fe^{+3} se ligará al Fe^{+3} el átomo de nitrógeno y uno de los oxígenos del carboxilato, mientras que tanto en el iminodiacético como en el DCMM se ligarán el nitrógeno y dos oxígenos uno de cada grupo carboxílico, estando el restante grupo carboxílico del DCMM protonado y formando un puente de hidrógeno intramolecular con el azufre, como se indicó en el capítulo V , y se ha comprobado con otros cationes, (4).

Se pueden comparar a continuación el $\log K$ del complejo neutro de DCMM con el Fe^{+3} , (18.49), con el correspondiente del nitrilotriacético, (15.87), (15), con el del CMA determinado en el capítulo III, (15.71), con el del etilendiamino-N,N-diacético, (16.92), (15), y con el del EDTA, (25.1). Se puede establecer entonces la siguiente secuencia de estabilidad:



De acuerdo con ello, y justificadas en el capítulo III las causas para que ocurra la secuencia hasta el etilendiamino-N,N-diacético:(formación en los tres casos de tres anillos quelatos, siendo en el CMA dos de cinco eslabones y uno de seis, en el nitrilotriacético tres de cinco eslabones y en el etilendiamino-N,N-diacético también tres de cinco eslabones pero en los que uno de los oxígenos de un carboxilato, en cuanto átomo dador, es sustituido por un nitrógeno, con mayor capacidad dadora de electrones), queda entonces por justificar la posición del ácido DCMM en esta serie. De acuerdo con dicha serie, parece evidente que han tenido que formarse, a partir del complejo monoácido, dos nuevos anillos. Efectivamente, al destruirse el mencionado puente de hidrógeno intramolecular anteriormente mencionado, quedan en disposición de coordinarse el átomo de azufre y otro grupo carboxilato, de forma que al coordinarse éstos, el complejo neutro del DCMM poseerá tres anillos de cinco eslabones constituidos por el nitrógeno y los tres oxígenos de cada uno de los tres carboxilatos, y un cuarto anillo de seis eslabones en el que participaría el azufre del grupo tioéter, actuando entonces el ácido DCMM como un ligando pentadentado. Por consiguiente, su posición en la serie debe encontrarse lógicamente entre el EDDA y el EDTA .

Si se comparan ahora los siguientes valores para las constantes de los equilibrios de protonación del tipo



<u>Ligando</u>	<u>n</u>	<u>log K</u>	<u>Refer.</u>
EDDA	2	3.88	(15)
NTA	3	4.08	(15)
CMA	3	5.06	Cap.III
DCMM	3	6.48	Este Cap.
EDTA	4	7.49	(16)

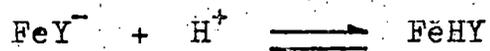
se encuentra la secuencia que se puede observar en la tabla: de arriba hacia abajo, tendencia a la protonación se incrementa.

Respecto a la secuencia anterior, se observa una inversión del EDDA y NTA respecto a ellos mismos y al CMA. Ello se debe a que, como lo indica la formación de complejos 2/1 en los dos primeros y no formación en el CMA, neutralizan menos intensamente la carga del ión Fe^{+3} , aumentando con respecto al CMA la acidez de las moléculas de agua coordinadas. Ello es evidente en el caso del EDDA, cuyo anión sólo posee dos cargas negativas, pero menos evidente en el caso del NTA frente al CMA, siendo probablemente en este caso la causa, los efectos de simetría de ambos ligandos.

En el DCMM, la formación de cuatro anillos mediante la coordinación de cinco átomos, hace disminuir en tal forma la polarización del enlace Fe-O en el OH coordinada, que provoca el aumento consecuente de la atracción que el grupo OH ejerce hacia el protón. Algo similar ocurre en el EDTA, aunque como es lógico con mayor intensidad, ya que la carga del anión es en este caso de cuatro unidades negativas, siendo posiblemente en este caso el OH el séptimo grupo coordinado al Fe^{+3} , como en casos análogos se ha comprobado mediante estudios en estado sólido, (17).

Abundando en este último extremo, la detección y determinación en disolución de la constante de estabilidad de la especie $FeY(OH)_2^{-2}$, parece apuntar hacia la existencia de un complejo con índice de coordinación siete (dos grupos OH, tres grupos $-COO^-$, un nitrógeno y un azufre. Su constante global de formación, $\log K=26.06$, es ligeramente superior a la del $FeYOH^-$, $\log K=25.80$, y la de éste es superior a la de su homólogo con el CMA, $\log K=24.45$. Su tendencia a la protonación, $\log K=13.53$, como cabía esperar, es mucho más alta que la del $FeYOH^-$, $\log K=6.48$, mientras que la débil tendencia a la protonación del FeY es consecuencia de que a través de ella se pasa de un complejo pentadentado con el DCMM de cuatro anillos, a otro tridentado y de dos anillos. No obstante, no llega a ser tan ba-

ja como en el caso análogo del EDTA



con $\log K=1.3$, (4), a pesar de que en este caso, sólo desaparecería un anillo. Nuevamente se ha de considerar la influencia que, en el desplazamiento a la derecha del equilibrio, tiene la formación del puente de hidrógeno intramolecular.

Como se ha visto el ácido dicarboximetil-N,N-metionina presenta con el ión Fe^{+3} , como también ocurrió con el Fe^{+2} , un comportamiento químico de coordinación muy peculiar e interesante.

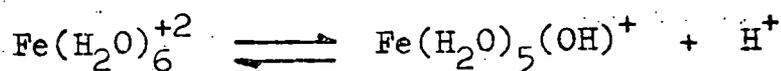
BIBLIOGRAFIA.- CAPITULO VI

- (1) D.D. Perrin ; J.Chem. Soc. , 290,(1959).
- (2) Silverstein,R.M.; Bassler, G.C. ;"Identification spectrophotometrique des composes organiques", Massonet Cie, Gauthier-Villars, Paris, 1968, pg 75 .
- (3) Bellamy, L.J. ; "The Infrared Spectra of Complex Molecules", Vol.1; 3ª Edición, pg 196; John Wiley and Sons, New York, 1975.
- (4) Martin Barroso,P.; Tesis Doctoral. La Laguna,1976.
- (5) Nakamoto,K.;"Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds",2ª Edición, Wiley-Intersciencie, New York, 1970; pg 222 .
- (6) Nakamote,K.; ibíd. pg.81.
- (7) Silverstein,R.M.;ibíd. pg.86.
- (8) Rajabalee,F.J.M.;J.inorg.nucl.Chem.;557,36,(1974).
- (9) Nakamoto,K.;ibíd.,pg. 169 .
- (10) Ferraro,J.R.;Driver,R.F.;Walker,W.R.;Wozniak,W.; Inor. Chem.,1586,6,(1967).
- (11) Schugar,H.J.;Rossman,G.R.;Gray,H.B.;J.Amer.Chem.Soc.; 4564,91,(1969).
- (12) Shokarev,M.M.;Margulis,E.V.;Vershinina,F.I.;Beisekeeva,L.A.;Savchenko,L.A.;Russ.J.Inorg.Chem.,1923,17,(1972).
- (13) Silverstein,R.M.; ibíd.,pg.93.

- (14) Nápoli, A.; *J. inorg. nucl. Chem.*; 987, 34, (1972).
- (15) Anderegg, G.; Schwarzenbach, G.; *Helv. Chim. Acta*, 1955, 38, (1940).
- (16) Schwarzenbach, G.; Heller, J.; *Helv. Chim. Acta*, 576, 34, (1951).
- (17) Krishnamurthy, M.; Morris, K. B.; Hambright, P.; *J. Inorg. nucl. Chem.*, 565, 32, (1970).

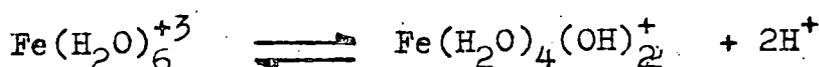
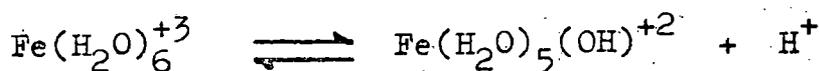
CONCLUSIONES GENERALES

- 1.- Se ha determinado el potencial standard formal del par $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ en un medio 0.1 M en HCl y a la temperatura de 25°C. El valor obtenido está en buen acuerdo con los datos de la bibliografía. ($E_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}}^0 = 745.2 \text{ mV}$).
- 2.- Se han determinado las tres constantes de disociación del ácido carboximetil-N-aspártico, encontrándose que sus valores concuerdan razonablemente con los encontrados por J.A. Padrón, (1), a fuerza iónica 0.5 M en NaCl y 25°C. También a fuerza iónica 0.1 M y temperatura 25°C, se determinó la constante de disociación de la especie H_4Y^+ , por primera vez, obteniéndose un valor de pK de 2.39.
- 3.- También se han determinado las constantes de disociación del ácido dicarboximetil-N,N-metionina a 25°C y 0.1 M en KCl. Tanto la constante de disociación de la especie H_4Y^+ como las restantes tres constantes de disociación, están en buen acuerdo con los obtenidos por P. Martín Barroso a fuerza iónica 0.5 M en NaCl y 25°C, (2),
- 4.- Se ha estudiado la hidrólisis del Fe^{+2} a fuerza iónica 0.1 M en KCl y 25°C, determinándose la constante del equilibrio



obteniéndose el valor de $\log \beta_{\text{H}}^{\text{II}} = -9.59$, en buen acuerdo con el valor encontrado por Hedström a 25°C y 1 M en NaClO_4 , (3).

- 5.- Se ha estudiado la hidrólisis del Fe^{+3} a la concentración de 10^{-3} M y las ya mencionadas condiciones de fuerza iónica y temperatura, obteniéndose para los siguientes equilibrios



los valores $\log \beta_{\text{H1}}^{\text{III}} = -2.73$

$\log \beta_{\text{H2}}^{\text{III}} = -6.55$

en buen acuerdo con los encontrados en la bibliografía.

- 6.- El estudio conductimétrico y potenciométrico del sistema $\text{Fe}^{+2}/\text{CMA}$ demuestra que en cualquier relación ligando/metal, sólo se forman especies complejas en la relación 1/1.

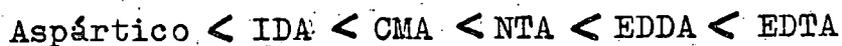
- 7.- Se han determinado las constantes de estabilidad de las distintas especies complejas que forman el Fe^{+2} y el CMA, a fuerza iónica 0.1 M en KCl y 25°C.

La constante de estabilidad del complejo neutro FeY^- , se ha determinado tanto en la curva potenciométrica 1/1 como en las curvas con exceso de ligando por el método

de Bjerrum y en la potenciometría 15/1, por el método gráfico de Schwarzenbach, obteniéndose valores concordantes. El valor encontrado encaja dentro de la escala de Irving y Williams, al compararlo con los valores de los otros cationes 3d, (1).

También se han calculado las constantes de estabilidad de las especies FeH_2Y^+ , FeHY , FeYOH^{-2} y FeY(OH)_2^{-3} en la potenciometría 1/1. La de FeHY también se determinó en la potenciometría 15/1.

Además, se han comparado los valores obtenidos para las constantes de estabilidad de los complejos estudiados con los similares formados por el Fe^{+2} con otros ligandos aminocarboxílicos, encontrándose para el complejo neutro, la siguiente secuencia de estabilidad, que se explica en función de las peculiaridades estructurales de cada ligando:



8.- El estudio conductimétrico y potenciométrico del sistema $\text{Fe}^{+3}/\text{CMA}$, así como también las curvas de potenciales redox en función del pH del sistema $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ en presencia de CMA, indican que sólo se forman especies complejas en la relación molar 1/1.

9.- A partir de las medidas de potenciales redox en función del pH, se han calculado las constantes de estabilidad

de las especies FeY y FeYOH^- para el sistema $\text{Fe}^{+3}/\text{CMA}$. Estos valores se han comparado con los resultados de la bibliografía para el Fe^{+3} y los ligandos citados en el apartado 7, obteniéndose la misma secuencia de estabilidad que en el caso del Fe^{+2} . Esto lleva a la conclusión de que el CMA es un ligando, por lo que respecta a su comportamiento con el Fe, de características similares al NTA, diferenciándose de él en que no forma complejos ligando/metal 2/1.

10.-Se ha estudiado espectrofotométricamente el sistema $\text{Fe}^{+3}/\text{CMA}$ entre $\text{pH}=1$ y $\text{pH}=2.5$ y en un rango de concentración de Fe^{+3} de 10^{-4} a 10^{-3} M, a fuerza iónica y temperatura ya indicadas.

La aplicación de los métodos de Asmus y Vosburgh, indica la presencia de un complejo en la relación 1/1.

Mediante el estudio de la variación de la absorbancia con el pH, se calcula el número de protones desplazados por el Fe^{+3} del CMA en la complejación y la constante de estabilidad de la correspondiente especie compleja $\text{FeH}_2\text{Y}^{+2}$.

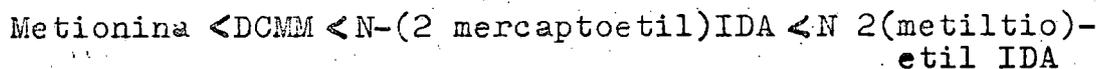
11.-El estudio conductimétrico y potenciométrico del sistema $\text{Fe}^{+2}/\text{DCMM}$, demuestra la formación de las especies complejas FeHY y $\text{Fe}(\text{HY})_2^{-2}$.

El cálculo en la potenciometría 1/4, confirma la existencia de éstas dos especies y demuestra la existencia a pH mayor que 7.5 de las especies neutras FeY^- y $\text{Fe}(\text{Y})_2^{-4}$,

12.-Se han calculado las constantes de estabilidad de las especies complejas mencionadas en el apartado anterior en la potenciometría 1/4, aplicando los métodos de Bjerrum y Rossotti, confirmando el valor obtenido para la especie FeHY en los cálculos efectuados en la curva potenciométrica 15/1. El valor encontrado para ésta, encaja en la escala de Irving y Williams, al comparar con los valores obtenidos para los otros cationes 3d divalentes, por P. Martin Barroso, (2). Como quiera que en estos complejos el DCMM utiliza para la complejación el átomo de nitrógeno y dos grupos carboxilato, se infiere que también en el caso del FeHY el DCMM también conserva un grupo carboximetílico con puente de hidrógeno al átomo de azufre.

La comparación de los valores encontrados para el sistema $\text{Fe}^{+2}/\text{DCMM}$ del complejo 1/1 monoácido con los valores de las constantes de estabilidad de los complejos que forma el Fe^{+2} con otros ligandos aminocarboxílicos que además poseen grupos mercapto o tioéter, conduce a la si

guiente secuencia:



lo que confirma la nocomplejación del azufre en este tipo de complejo.

13.-El estudio conductimétrico y potenciométrico del sistema $\text{Fe}^{+3}/\text{DCMM}$ y el estudio de las curvas de potenciales redox en función del pH del par $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ en presencia de DCMM, indican que solo se forman especies complejas en la relación 1/1, detectándose la presencia de las especies FeHY^+ , FeY , FeYOH^- y FeY(OH)_2^{-2} .

14.-Se ha aislado y analizado el precipitado que se forma en la relación 1/1 $\text{Fe(III)}/\text{DCMM}$ a pH próximo a 4.2, encontrándose que corresponde a la fórmula empírica $\text{Fe}_4\text{Y(OH)}_9$. El espectro I.R. de dicho compuesto indica la presencia de grupos $-\text{COO}^-$ monodentados y coordinados a algún átomo de Fe, así como la presencia de grupos OH puentes entre dos átomos de Fe y grupos terminales Fe-OH.

15.-A partir de las medidas de potenciales redox del par $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$, en presencia de DCMM, en función del pH, se han calculado las constantes de estabilidad de las especies FeHY^+ , FeY , FeYOH^- y FeY(OH)_2^{-2} .

Se ha comparado la constante de estabilidad del comple-

jo FeHY^+ del Fe(III) con el DCMM, con las de los complejos neutros con los ligandos metionina e iminodiacético, encontrándose la siguiente secuencia de estabilidad:



lo que prueba que el ácido DCMM conserva en el complejo FeHY^+ el puente de hidrógeno intramolecular entre un grupo carboximetílico y el átomo de azufre, análogamente a lo que sucede con el Fe(II) , en la especie FeHY . Comparando con otros ligandos aminocarboxílicos, se puede establecer la siguiente secuencia de estabilidad para el complejo neutro FeY :



que prueba la complejación del átomo de azufre y del grupo carboxilato, ambos no complejados en el complejo monoácido.

Las constantes de protonación de la especie FeYOH para los ligandos anteriores, sigue la secuencia:



como era de esperar dada la carga de los aniones de los ligandos y su diferente capacidad de neutralizar por polarización la carga del Fe^{+3} , haciendo en consecuencia variar la fuerza ácida de las moléculas de agua coordinadas.

El valor de la constante de formación del complejo FeY(OH)_2^{-2} , parece indicar el carácter heptacoordinado de dicha especie.

- 16.-Para los dos ligandos estudiados en el presente trabajo, puede verse en la tabla resumen que se dá a continuación, una comparación de los valores de las distintas constantes de equilibrio determinadas con los dos iones Fe^{+2} y Fe^{+3} , donde se pone de manifiesto que la mayor relación carga/radio para el Fe^{+3} , y por consiguiente, su mayor capacidad polarizante, hace aumentar considerablemente los valores de las constantes de estabilidad. Las constantes de protonación son, en cambio, mayores para el Fe^{+2} que para el Fe^{+3} , como cabía esperar.

Comparando los incrementos de $\log K$ entre los complejos de Fe^{+2} y Fe^{+3} con los ligandos CMA, DCMM, NTA y EDTA, se encuentra el mismo orden de incremento en los complejos ácidos del DCMM, (tres átomos para ligar, uno de N y dos de O), que en el NTA y CMA, (cuatro átomos para ligar, uno de N y tres de O). En cambio se observa un incremento de casi el doble para los complejos neutros del DCMM, (que ya liga cinco átomos, tres de O, uno de N y otro de S). Este incremento es máximo en los complejos neutros con EDTA, (dos átomos de N y cuatro de O pa-

- TABLA RESUMEN -

Ligando	Equilibrio	$\log K^{\text{III}}$	$\log K^{\text{II}}$	$\Delta \log K$
CMA	$\text{Fe}^{+n} + \text{H}_2\text{Y}^- \rightleftharpoons \text{FeH}_2\text{Y}^{n-1}$	4.19	2.70	1.49
	$\text{Fe}^{+n} + \text{HY}^{-2} \rightleftharpoons \text{FeHY}^{n-2}$	--	2.72	--
	$\text{Fe}^{+n} + \text{Y}^{-3} \rightleftharpoons \text{FeY}^{n-3}$	15.71	7.66	8.05
	$\text{FeYOH}^{n-4} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{FeY}^{n-3}$	5.04	7.06	-2.02
	$\text{FeY}^{n-3} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{FeH}_2\text{Y}^{n-1}$	2.08	7.66	-5.58
DCMM	$\text{Fe}^{+n} + \text{HY}^{-2} \rightleftharpoons \text{FeHY}^{n-2}$	10.98	4.66	6.32
	$\text{Fe}^{+n} + \text{Y}^{-3} \rightleftharpoons \text{FeY}^{n-3}$	18.49	6.50	11.99
	$\text{FeY}^{n-3} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{FeHY}^{n-2}$	3.17	8.84	-5.67
NTA	$\text{Fe}^{+n} + \text{Y}^{-3} \rightleftharpoons \text{FeY}^{n-3}$	15.9	8.33	6.57
	$\text{FeYOH}^{n-4} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{FeY}^{n-3}$	4.1	10.6	-6.5
EDTA	$\text{Fe}^{+n} + \text{Y}^{-4} \rightleftharpoons \text{FeY}^{n-4}$	25.0	14.27	10.73
	$\text{FeYOH}^{n-5} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{FeY}^{n-4}$	7.49	9.07	-1.58

ra ligar). Se concluye la gran importancia que tiene el azufre en la molécula de DCMM como centro de coordinación, cuyas parejas de electrones no enlazantes son muy polarizables, (se trata de un átomo blando en la terminología de Pearson), al ligarse al hierro, sobre todo

al Fe^{+3} , cuya capacidad polarizante es mucho mayor. Esta facultad del hierro de ligarse a átomos de azufre es de particular importancia en algunas proteínas naturales como las ferredoxinas, que contienen ligados al átomo de Fe, átomos de S cisteínicos y átomos de S "inorgánicos", pues están ligados sólo al Fe. Estas ferredoxinas tienen especiales propiedades redox, y de ahí su especial importancia bioquímica. También tienen interés la rubredoxina, una proteína natural que se liga tetraédricamente al átomo de Fe mediante cuatro átomos de azufre cisteínicos, (4).

BIBLIOGRAFIA

- (1) J.A. Padrón. Tesis Doctoral. La Laguna. 1964.
- (2) P. Martín Barroso. Tesis Doctoral. La Laguna. 1976.
- (3) Hedström, B.O.A.; Arkiv Kemi, 457,5, (1953).
- (4) Cotton F.A.; Wilkinson, G.; "Advanced Inorganic Chemistry", 3^a Ed. Interscience, New York, 1972.

INDICE

	<u>Página</u>
INTRODUCCION GENERAL	2
Bibliografía	5
CAPITULO I	
METODOS EXPERIMENTALES POTENCIOMETRICOS. CONSTANTES DE DISOCIACION DE LOS ACIDOS CARBOXIMETIL-N-ASPARTICO Y DICARBOXIMETIL-N,N-METIONINA. HIDROLISIS DE LOS IONES Fe^{+2} Y Fe^{+3} .	15-11
Introducción	7
Medida de la constante de la celda de pH	8
Determinación del potencial standard formal del par Fe^{+3}/Fe^{+2}	12
Constantes de disociación del ácido carboximetil-N-aspartico	17
Distribución de las especies iónicas	39
Constantes de disociación del ácido dicarboximetil-N,N-metionina	30
Distribución de las especies iónicas	39
Estudio de la hidrólisis del Fe^{+2}	41
Estudio de la hidrólisis del Fe^{+3}	44
Distribución de las especies iónicas libres e hidrolizadas de $Fe(II)$ y $Fe(III)$	50
Bibliografía	56

CAPITULO II

COMPLEJOS DEL Fe(II) CON EL ACIDO CARBOXIME-
TIL-N-ASPARTICO. CONSTANTES DE ESTABILIDAD.

Introducción	59
Estudio conductimétrico	60
Discusión	63
Estudio potenciométrico	64
Conclusiones cualitativas	74
Cálculo de las constantes de estabilidad	77
Cálculo por el método de Bjerrum	78
Cálculo algebraico por zonas	87
Cálculos en la potenciometría 15/1	97
Discusión	103
Bibliografía	111

CAPITULO III

COMPLEJOS DEL Fe(III) CON EL ACIDO CARBOXIME-
TIL-N-ASPARTICO. MEDIDAS DEL POTENCIAL REDOX.
CONSTANTES DE ESTABILIDAD.

Introducción	113
Estudio conductimétrico	113
Discusión	119
Estudio potenciométrico	121
Discusión	130

	<u>Página</u>
Medidas del potencial redox en función del pH	136
Medidas del potencial redox a varios pH , variando la relación $[Fe^{+3}]_t / [Fe^{+2}]_t$	151
Discusión y conclusiones	170
Cálculo de las constantes de estabilidad	172
Discusión y comentarios	183
Bibliografía	187
 CAPITULO IV	
ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DEL SISTEMA Fe(III) /CARBOXIMETIL-N-ASPARTICO	
Introducción	189
Cumplimiento de la ley de Lambert-Beer	190
Invariancia del máximo espectral con el pH	192
Comprobación de la no existencia de especies po linucleares	198
Determinación de la estequiometría y de la cons tante de estabilidad aparente	201
Método de Asmus	201
Método de Vosburg-Cooper	209
Determinación del número de hidrógenos despla dos en la complejación	216
Cálculo de la constante de estabilidad	220
Bibliografía	223

CAPITULO V

COMPLEJOS DEL Fe(II) CON EL ACIDO DICARBOXI-
METIL-N,N-METIONINA. CONSTANTES DE ESTABI-
LIDAD.

Introducción	225
Estudio conductimétrico	226
Discusión	229
Estudio potenciométrico	232
Discusión	243
Cálculo de las constantes de estabilidad. Cál- culos en la potenciometría 1/4: Modelo $Fe(HY)_n^{2-2n}$	246
Modelo $Fe(Y)_n^{2-3n}$	255
Calculos en la potenciometría 15/1	261
Discusión y comentarios	267
Bibliografía	275

CAPITULO VI

COMPLEJOS DEL Fe(III) CON EL ACIDO DICARBOXI-
METIL-N,N-METIONINA. MEDIDAS DEL POTENCIAL RE-
DOX. CONSTANTES DE ESTABILIDAD.

Introducción	277
Estudio conductimétrico	278
Discusión	283
Estudio potenciométrico	286

	<u>Página</u>
Discusión	296
Análisis y espectro I.R. del precipitado obtenido en la relación 1/1	299
Medidas del potencial redox en función del pH	304
Discusión	322
Cálculo de las constantes de estabilidad	324
Discusión y comentarios	341
Bibliografía	349
CONCLUSIONES GENERALES	351
Bibliografía	362

La presente Tesis fué leída en La Laguna ante el Tribunal formado por José Beltrán Martínez (Presidente), Benito Rodríguez Ríos, José Ramón Masquer Martínez, Enrique Fernández Caldas (Vocales) y Francisco García Montenegro (Secretario)

mereciendo la calificación de Presbente cum Laude

La Laguna, 23 de Julio de 1977

