



UNIVERSITAT DE  
BARCELONA

## Estudio fisicoquímico y estructural de algunos compuestos metálicos derivados del ácido etilendiamintetraacético

M<sup>a</sup> Montserrat Aróztegui Trenchs



Aquesta tesi doctoral està subjecta a la llicència **Reconeixement- NoComercial – SenseObraDerivada 4.0. Espanya de Creative Commons.**

Esta tesis doctoral está sujeta a la licencia **Reconocimiento - NoComercial – SinObraDerivada 4.0. España de Creative Commons.**

This doctoral thesis is licensed under the **Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivs 4.0. Spain License.**

R. 740. 315

ESTUDIO FISICOQUIMICO Y ESTRUCTURAL DE  
ALGUNOS COMPUESTOS METALICOS DERIVADOS  
DEL ACIDO ETILENDIAMINTETRAACETICO

Memoria presentada para optar  
al Grado de Doctora en Farmacia por  
Doña M<sup>a</sup> MONTSERRAT AROZTEGUI TRENCHS

Barcelona, 1.986

BIBLIOTECA DE LA UNIVERSITAT DE BARCELONA



0700082923

JOSE IGNACIO OLIVA GIMENO, PROFESOR TITULAR DE FARMACIA Y TECNOLOGIA FARMACEUTICA, DE LA DIVISION DE CIENCIAS DE LA SALUD DE LA UNIVERSIDAD DE BARCELONA,

CERTIFICA: Que el trabajo "ESTUDIO FISICOQUIMICO Y ESTRUCTURAL DE ALGUNOS COMPUESTOS METALICOS DERIVADOS DEL ACIDO ETILENDIAMINTETRAACETICO", que presenta Dña. M<sup>a</sup> Montserrat Aróztegui Trenchs, para aspirar al grado de doctora en Farmacia, ha sido realizado, bajo mi inmediata dirección, en los laboratorios de la Facultad de Farmacia de la División de Ciencias de la Salud de la Universidad de Barcelona.

Barcelona, 3 de diciembre de 1986

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Jose Ignacio Oliva Gimeno". The signature is highly stylized and cursive, with a large, sweeping flourish at the end.

Antes de exponer el contenido de mi trabajo, considero no una cortesía, sino un deber moral, que cumplo gustosa, expresar mi agradecimiento al Dr. Oliva Gimeno que ha tenido la gentileza de dirigirlo y de quien constantemente he recibido estímulos y consejos de extraordinaria eficacia, así como a la Dra. Herrera Corominas por su ayuda a lo largo del transcurso de esta tarea.

Al profesor, Dr. D. Vicente Iranzo Rubio, por las orientaciones al inicio de la Tesis y los consejos que siempre me ha dispensado.

A los Dres. Font Altaba y Solans Huguet, por su inapreciable ayuda en los problemas relacionados con los estudios cristalográficos y estructurales.

También al Profesor Gregorio López, por sus opiniones, muy valiosas, en la interpretación de los espectros IR y UV-VIS.

A Roser Sánchez, estudiante de último curso en esta Facultad, que ha compartido conmigo, cariñosamente, muchas de las dificultades que he tenido que vencer.

Por último, a todos los componentes del Departamento, con quienes he convivido y colaborado durante este tiempo.



A mis padres.

I N D I C E

1.-	INTRODUCCION	7
2.-	ESTUDIO BIBLIOGRAFICO	42
	2.1 Referencias Bibliográficas	43
3.-	SINTESIS Y ANALISIS	75
	3.1 Síntesis de las especies	76
	3.1.1 Síntesis de los complejos de cinc	80
	3.1.2 Síntesis de los complejos de manganeso	82
	3.1.3 Síntesis de los complejos de níquel	84
	3.1.4 Síntesis de los complejos de cadmio	88
	3.1.5 Síntesis de los complejos de cobalto	94
	3.1.6 Síntesis de los complejos de cobre	99
	3.1.7 Síntesis de los complejos de magnesio	104
	3.1.8 Síntesis de los complejos de calcio	111
	3.1.9 Síntesis de los complejos de estroncio	117
	3.1.10 Síntesis de los complejos de bario	122
	3.2 Análisis de las especies	127
	3.2.1 Análisis de los complejos de cinc	129
	3.2.2 Análisis de los complejos de manganeso	130
	3.2.3 Análisis de los complejos de níquel	132
	3.2.4 Análisis de los complejos de cadmio	134
	3.2.5 Análisis de los complejos de cobalto	136
	3.2.6 Análisis de los complejos de cobre	138
	3.2.7 Análisis de los complejos de magnesio	140
	3.2.8 Análisis de los complejos de calcio	142
	3.2.9 Análisis de los complejos de estroncio	144
	3.2.10 Análisis de los complejos de bario	145

4.-	ESPECTROSCOPIA INFRARROJA	149
4.1	Introducción	150
4.2	Referencias Bibliográficas	151
4.3	Estudio de los espectros IR de los compuestos aislados	159
5.-	ESPECTROSCOPIA ELECTRONICA	193
5.1	Introducción	194
5.2	Referencias Bibliográficas	197
5.3	Estudio de los espectros electrónicos	203
5.3.1	Estudio del espectro electrónico del complejo $\text{Co}_3(\text{H edta})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	206
5.3.2	Estudio del espectro electrónico del complejo $\text{Co H}_2\text{edta} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	212
5.3.3	Estudio del espectro electrónico del complejo $\text{Ni}_3(\text{H edta})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	216
5.3.4	Estudio del espectro electrónico de los complejos $\text{Cu H}_2\text{edta} \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $\text{Cu}_3(\text{H edta})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	222
6.-	ESTUDIO TERMICO	231
6.1	Introducción	232
6.2	Referencias Bibliográficas	233
6.3	Termogravimetría	238
6.3.1	Estudio termogravimétrico del compuesto $\text{Mn}_3(\text{H edta})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	240
6.3.2	Estudio termogravimétrico del compuesto $\text{Zn}_3(\text{H edta})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	242
6.3.3	Estudio termogravimétrico del compuesto $\text{Ni}_3(\text{H edta})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	244
6.3.4	Estudio termogravimétrico del compuesto $\text{Co}_3(\text{H edta})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	247

6.3.5	Estudio termogravimétrico del compuesto $\text{Cd}_3(\text{H edta})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	250
6.3.6	Estudio termogravimétrico del compuesto $\text{Cu}_3(\text{H edta})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	252
6.3.7	Estudio termogravimétrico del compuesto $\text{Ba}_3(\text{H edta})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	254
6.3.8	Estudio termogravimétrico del compuesto $\text{Mg}_3(\text{H edta})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	256
6.4	Análisis térmico diferencial	261
6.4.1	Determinación de $\Delta H$	263
7.-	ESTUDIO ESTRUCTURAL	276
7.1	Introducción	277
7.2	Referencias bibliográficas	277
7.3	Estudio por difracción de rayos X del polvo cristalino	286
7.4	Estructura cristalina de las especies monoprotonadas decahidratadas.	310
7.4.1	Compuesto $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{H edta})]_2^{-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	312
7.4.2	Compuesto $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} [\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})(\text{H edta})]_2^{-} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	318
8.-	CONCLUSIONES	330

1.- INTRODUCCION

"Este libro está dedicado a la memoria de Alfred Werner, cuya teoría de la coordinación proporcionó la base de la estereoquímica moderna". Con esas palabras inicia Kauffman la presentación de la teoría de la coordinación de Werner (1866-1919) (1.1).

Para poco más adelante afirmar: "A veces un hombre desempeña un papel central y monopolístico en un campo particular de la ciencia, tal que su nombre se hace virtualmente sinónimo de ese campo. Alfred Werner el indiscutido fundador de la química coordinativa, es precisamente uno de esos hombres. Incluso hoy, después de más de un siglo de su muerte, los compuestos de coordinación se conocen todavía como complejos de Werner, y la teoría de la coordinación se llama ordinariamente teoría de Werner".

Evidentemente, no es este momento ni lugar para hacer un estudio pormenorizado de esa teoría, pero quizá sí resulta procedente dejar sentado que es precisamente a partir del enunciado de la teoría de Werner cuando se produce el hecho trascendental de sacar a la Química del plano, de la pizarra y situarla en el espacio de tres dimensiones (los poliedros de coordinación).

Werner estableció su teoría sobre postulados. Es decir, proposiciones sin pruebas (en este caso, ni experimentales ni teóricas). En los años posteriores, esos postulados fueron justificados en su mayor parte, científica y experimentalmente y sirvieron como base de uno de los capítulos más interesantes y fecundos de la Química, en su más amplio sentido: los compuestos de coordinación o complejos.

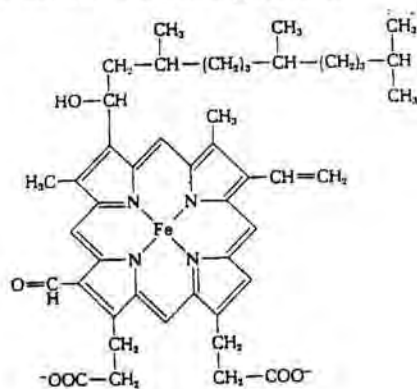
El desarrollo adquirido por aquellos trabajos, verdaderamente geniales, de Werner y lo que, quizá, es más importante, su verdadero conocimiento y explicación ha conducido a la actual situación, en la que el número de especies complejas es extraordinariamente grande, en constante creci-

miento y ha motivado su agrupación en tipos más o menos diferenciados entre sí, así como a una sistematización de la isomería inorgánica en:

- 1) Isomería de polimerización
- 2) Isomería de coordinación
- 3) Isomería de hidratación
- 4) Isomería de ionización
- 5) Isomería estructural
- 6) Isomería de posición coordinativa
- 7) Isomería de valencia
- 8) Isomería de conformación
- 9) Estereoisomería
- 10) Isomería óptica

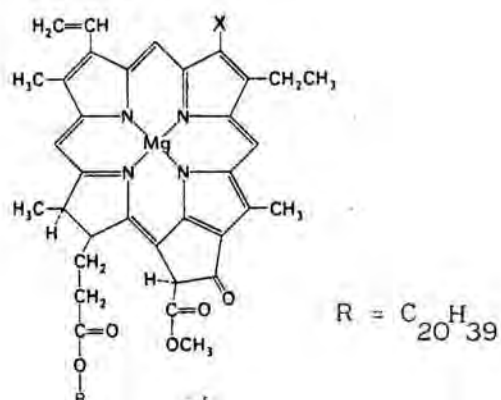
Paralelamente, los complejos se han ido clasificando en tipos diferentes: quelatos (o quelados), complejos de orbital interno, de orbital externo, de alto y bajo spin, inertes y lábiles, estables o inestables, complejos éter corona, criptatos (o criptandos), etc.

Sin lugar a duda, los citados en primer lugar, los quelatos, son los más numerosos, los de un campo de aplicación más amplio y de una diversidad extraordinaria. Desde la hemoglobina



Hemoglobina A

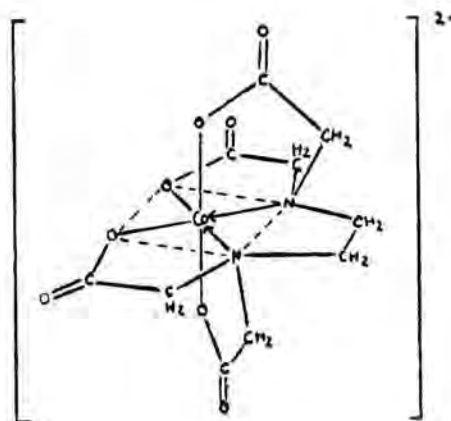
y la clorofila



Clorofila a, X =  $-CH_3$

Clorofila b, X =  $-CHO$

hasta los formados por los ácidos poliaminopolicarboxílicos, entre los que ocupa un lugar destacado los derivados del ácido etilendiamintetraacético (EDTA), por ejemplo:



Etilendiamintetraacetatocobaltato (II)

(Sobre este compuesto volveremos a hablar más adelante)

como describiremos con más detalle a continuación.



La presencia prácticamente universal, en cualquier medio, de iones metálicos de todo tipo, ha provocado la necesidad de solucionar muchos problemas tecnológicos producidos por ellos, y a la vez la forma de manejarlos y controlarlos. Lo que ha desarrollado el estudio de sustancias químicas quelantes, capaces de formar complejos con los iones metálicos. Estos complejos presentan propiedades marcadamente distintas de las del catión metálico e incluso de las propias del agente quelatante.

En muchos compuestos el dador y el aceptor inicialmente forman parte de dos moléculas separadas. Sin embargo, también es posible que la coordinación se produzca entre dos átomos que formen parte inicialmente de una misma molécula. En este caso, la sustancia producida contiene un anillo, a estas sustancias las llamó Morgan "quelatos", del griego, pata de cangrejo (1.2).

Constituyen un grupo de compuestos notablemente estables (efecto quelatante). Las fuerzas de enlace que provocan la formación de los anillos quelato son siempre de naturaleza covalente, bien covalentes normales bien coordinados.

Como hemos señalado anteriormente, un importante tipo de agentes quelatantes lo constituyen los ácidos aminopolicarboxílicos y entre ellos podemos citar los siguientes: Acido dietilentriaminopentaacético (DTPA), ácido diaminciclohexanotetraacético (DCTA), ácido etilendiamintetraacético (EDTA), ácido hidroxietilendiamentriacético (HEDTA), etilenbis (hidroxifenilglicina) (EHPG), ácido nitrilotriacético (NTA), N=hidroxietilglicina (2HxG).

La fabricación de los ácidos aminopolicarboxílicos se realiza por distintos métodos, utilizando cada uno de ellos diferentes materias primas, tales como, formaldehído, ácido cianhídrico, cianuros de los elementos alcalinotérreos, etilendiamina, ácido etilendiaminacético. Del formaldehído des-

tinado a la producción de agentes quelatantes, el 75% se emplea en la síntesis de EDTA y el 25% restante a la de NTA. El 10% del ácido cianhídrico obtenido por la industria química se consume en la preparación de EDTA, NTA y otros quelantes.

En el año 1975, solamente en USA, se fabricaron 22700 Tm de uno de estos agentes quelatantes, el EDTA, lo que supone ocupar el tercer lugar en el ranking de producción de este tipo de productos. Únicamente lo superan el ácido cítrico (aunque sólo un 20% de su producción, 77500 Tm, se consumen en procesos de quelación) y el tripolifosfato de sodio, que ocupa el primer lugar, con una cifra de producción de 662000 Tm, si bien la gran mayoría de esa producción se consume en la industria de detergentes, aunque progresivamente, va siendo desplazado por ácidos aminocarboxílicos. Las cifras señaladas son una expresión de la extraordinaria importancia (tanto científica como práctica, como veremos a continuación) de estos compuestos (1.3).

Las distintas aplicaciones, en tecnología, de los agentes quelatantes y en particular del EDTA se deben a su poder secuestrante, abarcando un amplio campo de la industria y de la ciencia.

De la prestigiosa enciclopedia Kirk-Othmer (1.4) (Encyclopedia of Chemical Technology), hemos recogido un gran número de sus usos, como queda reflejado a continuación.

Dentro de la industria alimentaria, el ácido etilendiaminotetraacético y sus sales derivadas, disódica y cálcicadisódica, se usan para inhibir el efecto catalítico de los metales, generalmente hierro y cobre, en los procesos de autooxidación de los alimentos, actuando como conservantes (1.5). Retiene el color en las frutas secas, legumbres, conservas de mariscos, patatas congeladas; evita la pérdida de sabor de las bebidas carbónicas, condimentos, mayonesas, margarinas y salsas. Retarda la formación de precipi-

tados de fosfatos y la aparición de turbidez en las conservas de mariscos y evita el enranciamiento de los condimentos, de mayonesas, salsas y bocadillos rellenos, así como la pérdida de ácido ascórbico. Se usa en concentraciones de 33-800 ppm. Los posibles problemas que pudieran causar la ingesta de quelatante, se evita si se administra en forma de sus sales derivadas, ya que hay intercambio de iones metálicos, o bien intercambio de ligando, como ocurre con el ácido ascórbico que es desplazado por el ácido etilendiaminotetraacético, de su complejo con el cobre, estabilizando esta vitamina.

Su poder secuestrante encuentra aplicación en el tratamiento de desionización del agua, para evitar la dureza producida por los iones calcio y magnesio, aunque debe tenerse en cuenta que no se puede controlar con precisión el quelatante residual libre, que puede provocar una corrosión subsiguiente, e incluso interferir en la separación de los metales pesados contenidos en el agua, ya que la presencia de complejante los enmascara, modificando su solubilidad. Lo que obliga a controlar la concentración residual de metales pesados después de haber efectuado su precipitación bien como sulfuros, bien como hidróxidos, o como carbonatos. La capacidad de absorción del carbón activo, para eliminar EDTA del agua, es de 0.86 mg/g.

Este poder que presenta el EDTA de evitar la dureza del agua, hace que se use en una gran variedad de medios acuosos, como es la preparación de disoluciones de jabones y detergentes: en la fabricación de cosméticos y preparados farmacéuticos; en las calderas alimentadas con agua, evitando la formación de incrustaciones y depósitos de fangos de efectos muy perturbadores; obteniendo así una buena transferencia de calor y eficiencia de la caldera.

Su uso está extendido a otras industrias como son, la industria

del papel (1.6); en la obtención de disoluciones para revelado fotográfico (1.7), concretamente en el tratamiento de fotografías en color, se usan complejos de hierro (III) con EDTA (1.8), que actúan oxidando la plata a plata (I); en los abonos minerales, destacan los complejos de EDTA utilizados como fertilizante de los cultivos agrícolas (1.9), y como protectores de las heladas (1.10); en la industria de la madera forma parte de los preparados que se utilizan como conservantes y protectores de la madera (1.11), con el fin de evitar la pérdida de color (1.12) y de eliminar el moho (1.13).

También tiene aplicación en la fabricación de semiconductores; en la manufacturación de elastómeros, como catalizador de la polimerización; en la preparación de látex (vinil polímero); en los procesos electroquímicos de dimerización de acrilonitrilo a adiponitrilo, para mantener la corriente eficiente del cátodo.

En el tratamiento de superficies, se usa el ácido etilendiamintetraacético como decapante de barnices y pinturas (1.14); y también en la lixiviación de los minerales; en el decapado básico de los metales, para eliminar la capa de óxido.

En la industria textil, y en particular en el proceso de estampado, para disolver el gel de cloruro de aluminio y acetato de cinc empleado para bloquear el flujo de tinte, y como lubricante antiestático de las fibras sintéticas (1.15).

En el curtido de pieles se evita, con solución de secuestrante, la formación de complejos metálicos con los taninos.

La influencia del pH en la quelación se aprovecha para obtener películas de pulimento para el suelo, combinando ceras y un edrato de cinc en presencia de amoníaco. En solución amoniacal, el cinc está quelatado, y al disminuir el pH, por la evaporación del amoníaco, el cinc se combina con los

grupos carboxilícos de las ceras, dando resistencia e insolubilidad al abrillantador.

Después, en medicina, las sales del ácido etilendiaminotetraacético han venido utilizándose en el tratamiento de intoxicación por plomo (1.16), (1.17), (1.18), mercurio (1.19), cadmio (1.20), y otros metales; la propiedad que presentan los quelatos de intercambiar iones, hace que el edtato de calcio sea idóneo para tratar el saturnismo, ya que así no disminuye la concentración de calcio en los líquidos orgánicos. Como el ión tóxico es capaz de formar un quelato más estable, desplaza pequeñas cantidades, equivalentes, de calcio, que son tolerables por el organismo y no es peligroso administrar exceso de edtato cálcico, ya que no queda secuestrante libre, ni afecta los niveles de calcio en los fluidos corporales y se asegura el tratamiento de la intoxicación.

Las formas farmacéuticas que describe la farmacopea U.S. XVIII (1.21), para estos antídotos de metales, son: inyección de edtato disódico, por infusión intravenosa, a una dosis de 50 mg por kilo de peso corporal, durante un periodo de tres a cuatro horas, una vez al día; e inyección de edtato cálcico-disódico, por vía intravenosa, a una dosis de 1 g en 250-500 ml de solución isotónica, durante un periodo de una hora dos veces al día. En la última edición de la farmacopea americana U.S. XXI (1.21), solamente consta la solución inyectable de edtato cálcico disódico, sin especificar la dosis.

Está presente en varias formas farmacéuticas como tensioactivo y secuestrante, sobre todo en preparados de uso tópico, como son, por ejemplo: colirios (1.22), disoluciones diluidas de agua oxigenada (1.23); distintos preparados para limpiar la dentadura, en forma de tabletas tanto efervescentes (1.24), como no (1.25), y en preparados de limpieza mecánica del sarro



dental de uso odontológico (1.26). Pero también está presente en preparados de uso interno, como son varias formas farmacéuticas tanto orales, rectales, como vaginales de azul de metileno para el tratamiento o prevención de las molestias premenstruales (1.27); para el tratamiento de la gastritis, gastroduodenitis y úlcera gastroduodenal, están descritas en la bibliografía cápsulas entéricas de sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético en proporción del 16.66-21.05%, con algún fitato bien de sodio, de magnesio o de aluminio, en proporción 78.95-83.34%. Reducen la secreción gástrica sin tener que administrar neutralizadores (1.28).

En la bibliografía consta la capacidad del edta de disolver piedras de bilirrubinato de calcio en el hombre (1.29).

El edtato de calcio y piperazina se utiliza como antihelmíntico (1.30).

El uso en medicina de los derivados del edta tiene bastantes años, como lo pone de manifiesto la existencia en el "Catálogo de especialidades farmacéuticas" Publicación de Consejo General de Colegios Oficiales de Farmacéuticos, años 1978, en el que figura el párrafo siguiente:

Calcium Hausmann (M. Servet) CR A1 2A1

Composición: calcio edetato sódico

Acción e indicaciones: Profilaxis y tratamiento de estados deficientes de calcio. Estados de raquitismo, retrasos del desarrollo óseo, anorexia, astenias, embarazo, lactancia.

Posología: Según prescripción facultativa

Contraindicaciones e incompatibilidades: Insuficiencia cardiaca y renal. Arteriosclerosis. No dar tratamientos con tetraciclinas.

Efectos secundarios: Estreñimiento. Dosis elevadas en tratamientos prolongados:hipercalcemia.

Presentación y P.V.P.: Ampollas envase de 5, de 5 cc 35.20 pts.

Otras aplicaciones farmacéuticas son la preparación de PPSB (complejo de protombina) y la conservación del factor XII de la sangre. En ambos casos el EDTA actúa de anticoagulante y es por lo que se utiliza como anticoagulante in vitro, en las técnicas de análisis clínico.

También se usa como conservante, tanto en preparados farmacéuticos como en alimentación, por su poder bactericida. Impide la multiplicación de esporas de *Aspergillus niger* y *Penicillium citrinum*, evitando la aparición de mohos (1.31), también actúa sobre la *Pseudomona aeruginosa* (1.32). Potencia la sensibilidad del *Staphylococcus aureus* frente a la penicilina (1.33): aumenta el poder bactericida de las disoluciones de etanol de baja concentración frente a *Pseudomona aeruginosa*, *Escherichia coli* y *Staphylococcus aureus* (1.34). Se utiliza también en la preparación de diversos medios de cultivo microbiológico (1.35).

Su capacidad desinfectante se usa en veterinaria para la conservación de semen de animales de granja, se han ensayado distintos derivados de edta como son  $\text{Na}_2\text{Ca edta}$ ,  $\text{Na}_2\text{Mg edta}$ ,  $\text{Ca}_2\text{ edta}$ ,  $\text{Zn}_2\text{ edta}$ ,  $\text{Cu}_2\text{ edta}$  y  $\text{Pb}_2\text{ edta}$ , y se ha comprobado que no afecta la calidad ni la fertilidad del semen (1.36).

Otro uso veterinario es la aplicación, a las hembras mamíferas, de infusiones uterinas que contienen edtatos bien de calcio o de magnesio, con la finalidad de preparar las condiciones fisiológicas para efectuar la inseminación artificial (1.37). Incluso se ha verificado, in vitro, la capacidad estimuladora que poseen los derivados de calcio con edta, en la motilidad del semen humano (1.38).

Pero es quizás en análisis químico donde el EDTA, encuentra una de sus mayores aplicaciones, tal como lo refleja la gran obra de Schwarzenbach (1.39), y la de Flaschka (1.40), base de una rama de la química, la comple-

xometría y en la que destaca como complexona más usada el EDTA.

Existen métodos de valoración cuantitativa, descritos para la mayoría de los elementos del sistema periódico, hemos contabilizado en el libro "Complexometric Titrations" de G. Schwarzenbach y H. Flaschka, algún método de valoración para cuarenta y siete metales y trece no metales, con distinta dificultad en la técnica a seguir, incluyendo distintos indicadores y disoluciones tampón, e incluso apoyándose en métodos potenciométricos, como los electrodos selectivos, para determinar el punto final de la valoración.

x  
x            x

El ácido etilendiamintetraacético, es un sólido blanco, anhidro, cristalino, que funde a temperatura de 240° C, con descomposición. Es prácticamente insoluble en agua, siendo su solubilidad mínima, de  $3.05 \times 10^{-4}$  M, a pH = 1.6. No se disuelve en disolventes orgánicos tales como, etanol, acetona, éter y benceno, pero en disolución caliente de formamida se disuelve y al enfriar cristaliza. Es realmente soluble en disoluciones alcalinas (1.41).

Como el ácido etilendiaminotetraacético es tetrabásico, se usa la abreviación  $H_4$  edta. Esta abreviatura corresponde al estado sólido, mientras que  $(H_3 \text{ edta})^{-}$ ,  $(H_2 \text{ edta})^{2-}$ ,  $(H \text{ edta})^{3-}$ , se usan cuando se requiere una aclaración previa acerca de las especies involucradas, como es en el caso de los quelatos metálicos, en los que uno o más grupos carboxílicos no están coordinados al ión metálico.

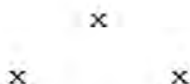
Es un ácido débil, cuyos equilibrios de ionización están caracterizados por las siguientes constantes, expresadas en valores de pK (calculados por Schwarzenbach y Ackermann en 1947) (1.42):  $pK_1 = 1.996$ ;  $pK_2 = 2.672$ ;



$$pK_3 = 6.161; pK_4 = 10.262$$

La información en química orgánica sobre el  $H_4$  edta, es relativamente escasa ; debido, en parte, a que se han estudiado más los aspectos inorgánicos del ácido, como son la formación de complejos metálicos y las aplicaciones analíticas e industriales que de él se derivan. No obstante la naturaleza química del propio ácido es tal que para reaccionar con los reactivos ordinarios, generalmente requiere unas condiciones tan drásticas que se destruye. No puede ser esterificado por los métodos usuales, no se conoce la forma de obtener un anhídrido. El ácido se destruye por oxidantes fuertes, pero no se han aislado los productos resultantes, como tampoco se conocen los productos de su reducción.

Su carácter anfótero es la causa de que se disuelva en ácidos minerales fuertes, obteniéndose compuestos cristalinos del tipo  $H_4$  edta.  $H_2SO_4$  (conseguidos por Aiken, 1956; Beck y Gorog, 1959), siendo este tipo de compuestos el material de partida para sintetizar ésteres (U.S. Patent, 1947). Con aminas orgánicas como la trietanolamina o cilohexamina,  $H_4$  edta forma sales cristalinas, solubles en disolventes orgánicos (Aiken, 1956).



El ácido etilendiaminotetraacético, edta,  $C_{10}H_{16}O_8N_2$ , cristaliza en el sistema monoclinico, grupo especial C 2/c, con dimensiones de celda unidad  $a = 13.286 \pm 0.002 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.578 \pm 0.005 \text{ \AA}$ ,  $c = 16.120 \pm 0.003 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 96.30 \pm 0.005^\circ$ ,  $V = 1188 \text{ \AA}^3$ ,  $d = 1.65 \pm 0.02 \text{ g/cm}^3$ , con cuatro moléculas por unidad de célula tal, como indica el estudio realizado por Michel Cotrait (1.43). La estructura fue determinada dentro de un estudio general de lugares

de protonación y enlaces de hidrógeno en los ácidos  $\alpha$ -aminopolicarboxílicos. A partir de un estudio profundo por espectroscopía infrarroja de alguno de estos ácidos y de sus sales y particularmente del edta, se ha demostrado que todos estos compuestos existen en el estado cristalino en forma de iones bipolares o "zwitterions", (Fig. 1.1).

La molécula de edta en el cristal está como:

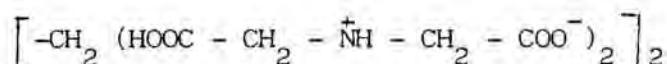


Figura 1.1

El estudio cristalográfico, respecto a los lugares de protonación destaca los caracteres siguientes:

- 1- El átomo de nitrógeno está protonado, con una distancia N - H de 0.97 Å y los tres ángulos C - H - N son próximos a 110°, (Fig. 1.5). Las tres distancias C - N muy cercanas a 150 Å, están de acuerdo con el valor medio de 1.51 Å encontrado para el enlace C - N<sup>+</sup> en un gran número de estructuras (Birnbbaum 1967) en lugar de 1.47 Å para las distancias C - N normales.
- 2- Uno de los grupos carboxílicos es un grupo ácido  $\text{C} \begin{matrix} \text{=O} \\ \text{/} \\ \text{OH} \end{matrix}$  con unas distancias C(8) - O(9) y C(8) - O(10) iguales a 1.288 Å y 1.212 Å respectivamente, (Fig. 1.2 y 1.5); la distancia O(9) - H(18) es igual a 1.19 Å, (Fig. 1.4).

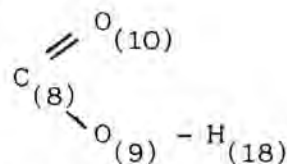


Figura 1.2

El otro es un carboxilato  $\text{COO}^-$ , con las distancias carbono oxígeno ligeramente distintas:

C(4) - O(6) 1.235 Å y C(4) - O(5) 1.273 Å. (Fig. 1.5)

Estos resultados muestran que la molécula de edta, es el ión bipolar, (Fig. 1.3):

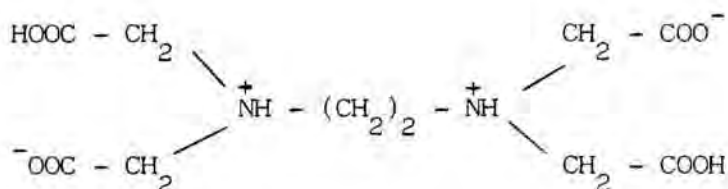


Figura 1.3

Respecto a los enlaces de hidrógeno, podemos señalar:

1- Hay tres enlaces de hidrógeno intramoleculares, no lineales, entre el grupo aminado protonado  $\text{NH}^+$ , y el grupo ácido  $\text{COOH}$  vecino y los dos grupos  $\text{COO}^-$ , tal como lo atestiguan las distancias  $\text{N}(1) - \text{O}(6)$ ,  $\text{N}(1) - \text{O}(6')$ ,  $\text{N}(1) - \text{O}(10)$  que son respectivamente iguales a 2.748, 2.787 y 2.682 Å. El átomo  $\text{H}(17)$  del edta está involucrado en un enlace de hidrógeno trifurcado, tal como puede verse en la figura (1.4), con unas distancias  $\text{H} \cdots \text{O}$  bastante desiguales.

Una de ellas  $\text{O}(6') \cdots \text{H}(17)$  de 2.15 Å más corta que las otras dos, próximas a 2.35 Å, corresponde a un enlace de hidrógeno fuerte entre el grupo  $\text{NH}^+$  y un grupo  $\text{COO}^-$ . Debido a la naturaleza de este enlace, los grupos quelato  $\text{NH}^+ - \text{CH}_2 - \text{COO}^-$  y  $\text{NH}^+ - \text{CH}_2 - \text{COOH}$  no son exactamente planos, con unos enlaces  $\text{NH}^+ \cdots \text{O}$  no lineales. Este fenómeno se observa generalmente en los aminoácidos (Birnbbaum 1967).

2- Existe un enlace de hidrógeno intermolecular, muy fuerte entre un grupo  $\text{COO}^-$  de dos moléculas vecinas; la distancia  $\text{O}(9) \cdots \text{O}(5')$  igual a 2.46 Å, está muy próxima a los valores observados para los enlaces de hidrógeno de tipo simétrico  $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$  que se dan en las sales ácidas, siendo la distancia  $\text{O} \cdots \text{O}$  de 2.44 Å. En el caso del edta, las distancias  $\text{O}(9) \cdots \text{H}(18)$  y  $\text{O}(5') \cdots \text{H}(18)$  son, respectivamente, 1.19 y 1.29 Å, siendo el enlace  $\text{O} - \text{H} - \text{O}$  prác-

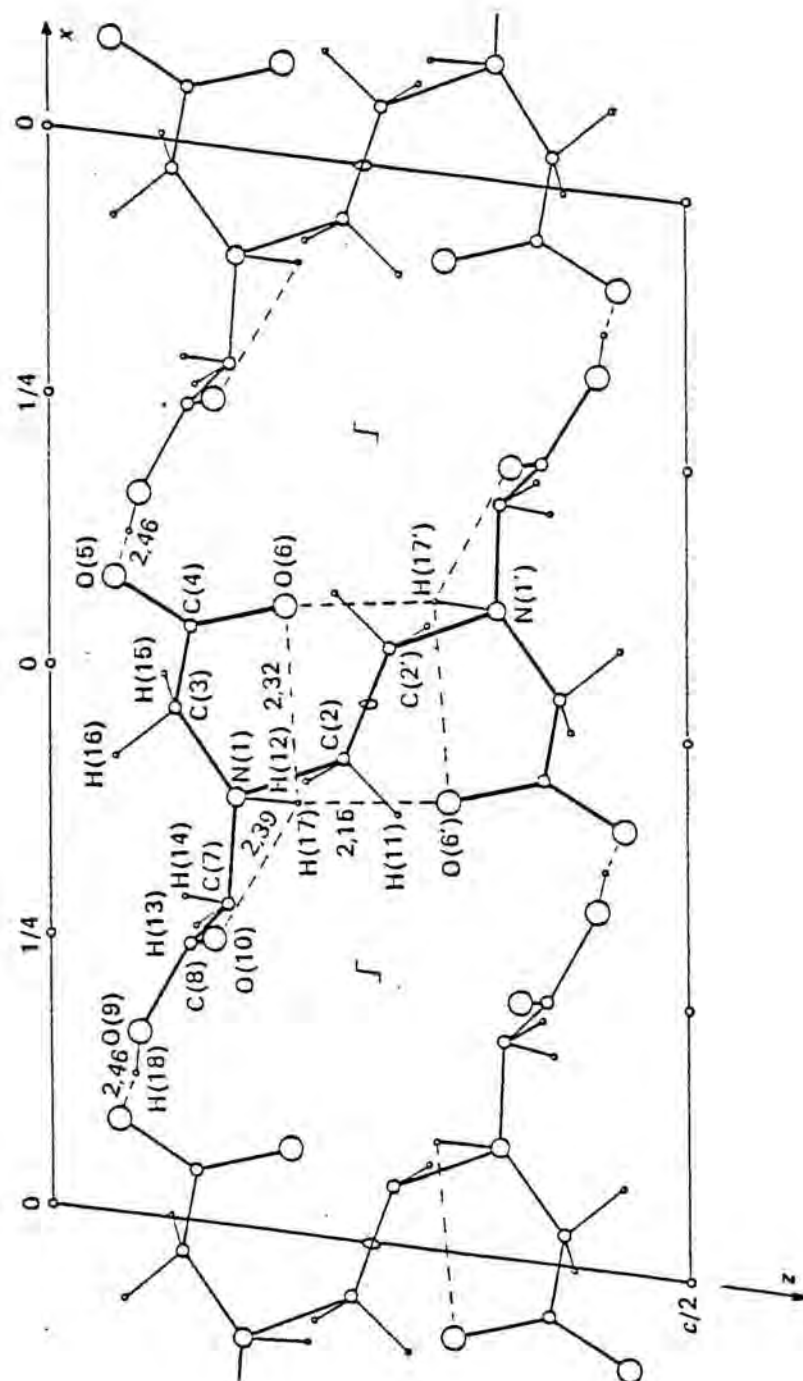


Figura 1.4 : Estructura del ácido edta

ticamente lineal. Por otra parte, aunque el efecto del enlace de hidrógeno sobre el grupo  $\text{COO}^-$  es importante, las distancias  $\text{C}(4) - \text{O}(6)$  y  $\text{C}(4) - \text{O}(5)$  son 1.235 y 1.273 Å en lugar de 1.25 Å, valor normal de la distancia C-O y los enlaces  $\text{C}(4)-\text{O}(5)$  y  $\text{C}(8)-\text{O}(9)$  son bastante próximas 1.273 y 1.288 Å, respectivamente, los dos grupos  $\text{COOH}$  y  $\text{COO}^-$  están netamente diferenciados.

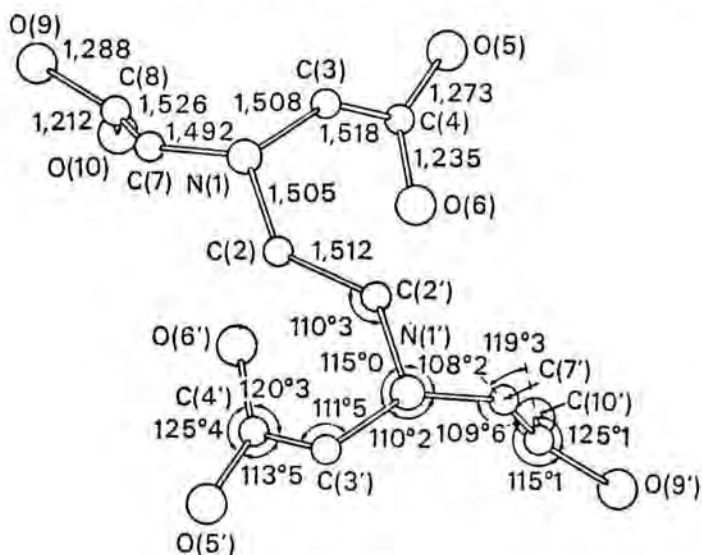


Figura 1.5: Distancias y ángulos interatómicos en la molécula del ácido edta.

Las moléculas vecinas de edta están unidas por dos enlaces de hidrógeno de tipo prácticamente simétrico y con el átomo de hidrógeno localizado aproximadamente a 1.19 Å del átomo de oxígeno, explicando así la elevada densidad y la tan baja solubilidad de los cristales de edta.

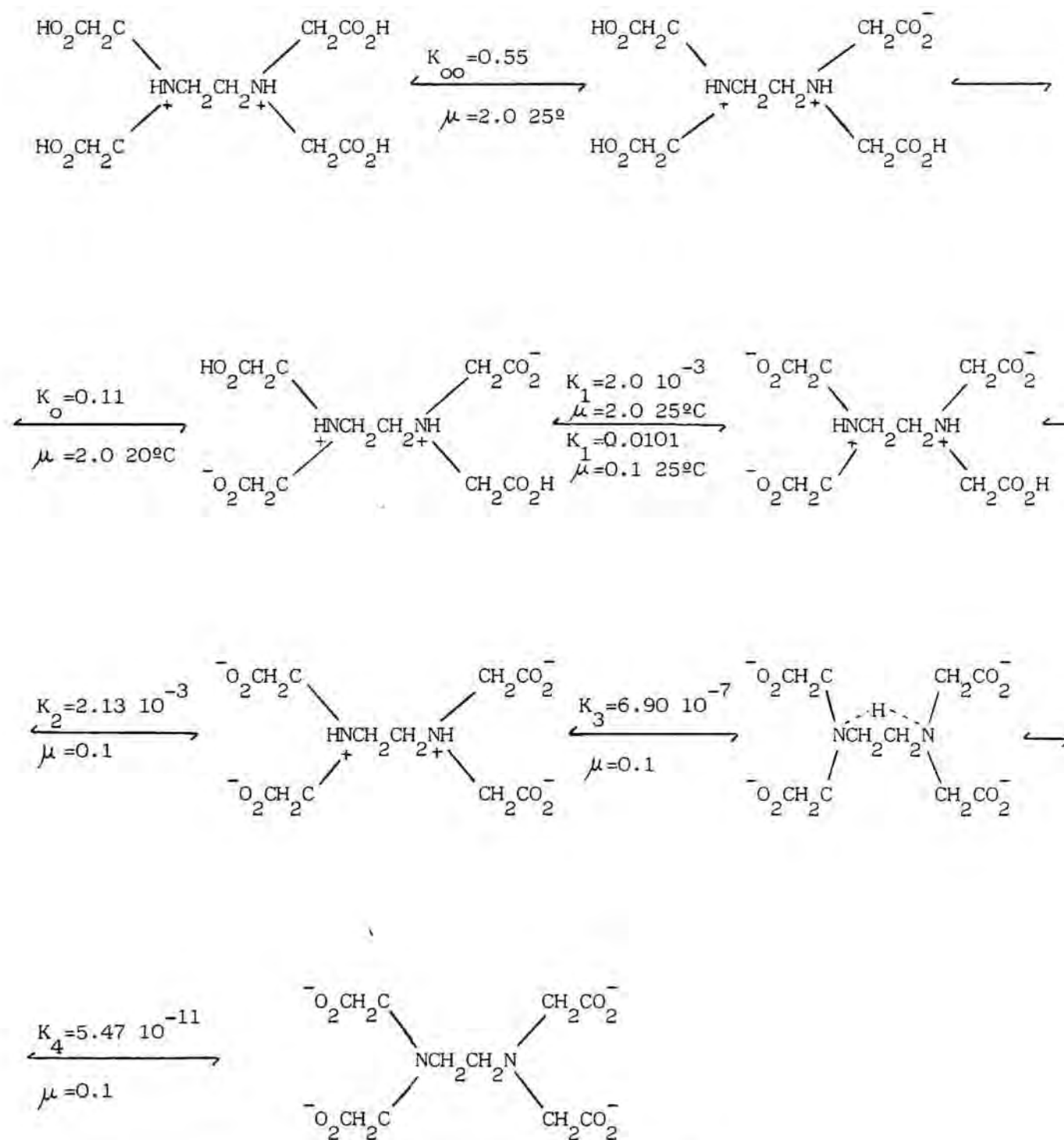
Comparada la estructura del ácido con la de sus sales de dirubidio y dipotasio del edta (1.44), se aprecia una gran habilidad de las moléculas del edta y sus aniones para adoptar conformaciones distintas, ya que en la sal rubídica diprotonada,  $\text{H}_2 \text{edta}^{2-}$  presenta enlaces de hidrógeno bifurca-

dos, y la sal potásica igualmente diprotonada posee enlaces de hidrógeno trifurcados, pero distintos del ácido, ya que en este no están todos los grupos carboxílicos ionizados. Esta gran libertad de conformación explica la tendencia de los iones del edta a formar complejos muy estables de conformación variable, con un gran número de iones metálicos.

Las cuatro constantes de ionización aparente del ácido edta están bien establecidas. Pero la molécula de edta posee dos lugares capaces de protonarse. A pH menor que uno, el ácido edta aumenta su solubilidad y sufre cambios en su espectro. Olson y Margerum (1.45) aislaron la sal  $H_6YCl_2$  a partir de una solución 6M de HCl, lo cual pone en evidencia, que en medio fuertemente ácido existen las especies  $H_5Y^+$  y  $H_6Y^{2+}$ . Estudiaron las constantes de ionización aparente para estas especies, que son importantes en el estudio de quelatos estables en soluciones fuertemente ácidas.

La determinación de estas constantes de ionización, que las representamos por  $K_o$  y  $K_{oo}$ , la efectuaron por métodos potenciométricos, a 25.0°C y con una fuerza iónica  $\mu=2.0$ , ajustada con KCl. Como los valores de las constantes de ionización  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  y  $K_4$  corresponden a  $\mu=0.1$ , determinaron, también,  $K_1$  en las mismas condiciones que  $K_o$  y  $K_{oo}$ , 25°C y  $\mu=2.0$ , para así poder compararlas.

Conocidas las seis constantes, comparándolas entre ellas y con las de otros ácidos cuyos estados de ionización son conocidos, y teniendo en cuenta también los valores teóricos estadísticos, puede comprenderse el mecanismo de estas reacciones de disociación ácida, (esquema 1.1):



Esquema 1.1: Equilibrios de ionización del ácido edta.



La relación  $K_1/K_4 = 1.58 \cdot 10^8$ , indica que el grupo que se ioniza en  $HY^{3-}$  es mucho menos ácido que el que se ioniza en  $H_4Y$ . Como los sistemas que tienen un grupo ácido y un grupo amonio poseen una relación de constantes también del orden de  $10^8$ , y en ellos, obviamente, la primera ionización del protón proviene de un grupo carboxílico y la segunda de un grupo amonio, por consiguiente, en el ácido edta,  $K_1$  corresponderá a la ionización de un grupo carboxílico y  $K_4$  a un grupo amonio, estando esto de acuerdo con lo propuesto por Schwarzenbach.

La relación experimental  $K_1/K_2$  es de 4.74, lo que indica que el protón que se ioniza a partir de  $H_3Y^-$  es prácticamente equivalente al ionizado de  $H_4Y$ . Ambas ionizaciones implican dos grupos ácidos carboxílico, en lugares opuestos de la molécula. Schwarzenbach había calculado estadísticamente un valor de 2.67 para cuatro grupos carboxilato equivalentes para la protonación y dos ácidos carboxílicos equivalentes para la ionización. Otra aproximación estadística, mejor, da un valor de 4.0, suponiendo que haya interacción entre el grupo carboxílico ácido y el grupo carboxilato del mismo lado de la molécula. La relación  $K_1/K_2$  da soporte a la proposición de que ambos nitrógenos están cargados positivamente, para que así el efecto sobre la ionización de cada grupo carboxílico sea el mismo.

La relación  $K_3/K_4$  de  $1.26 \cdot 10^3$ , equivale a la de otros sistemas que incluyen la ionización de dos grupos amonio, separados por dos átomos de carbono.

La relación  $K_{\infty}/K_0 = 5.0$ , es similar a la relación  $K'_1/K_2 = 4.74$ , en ambos casos la ionización corresponde a grupos carboxílicos situados en lugares opuestos de la molécula.

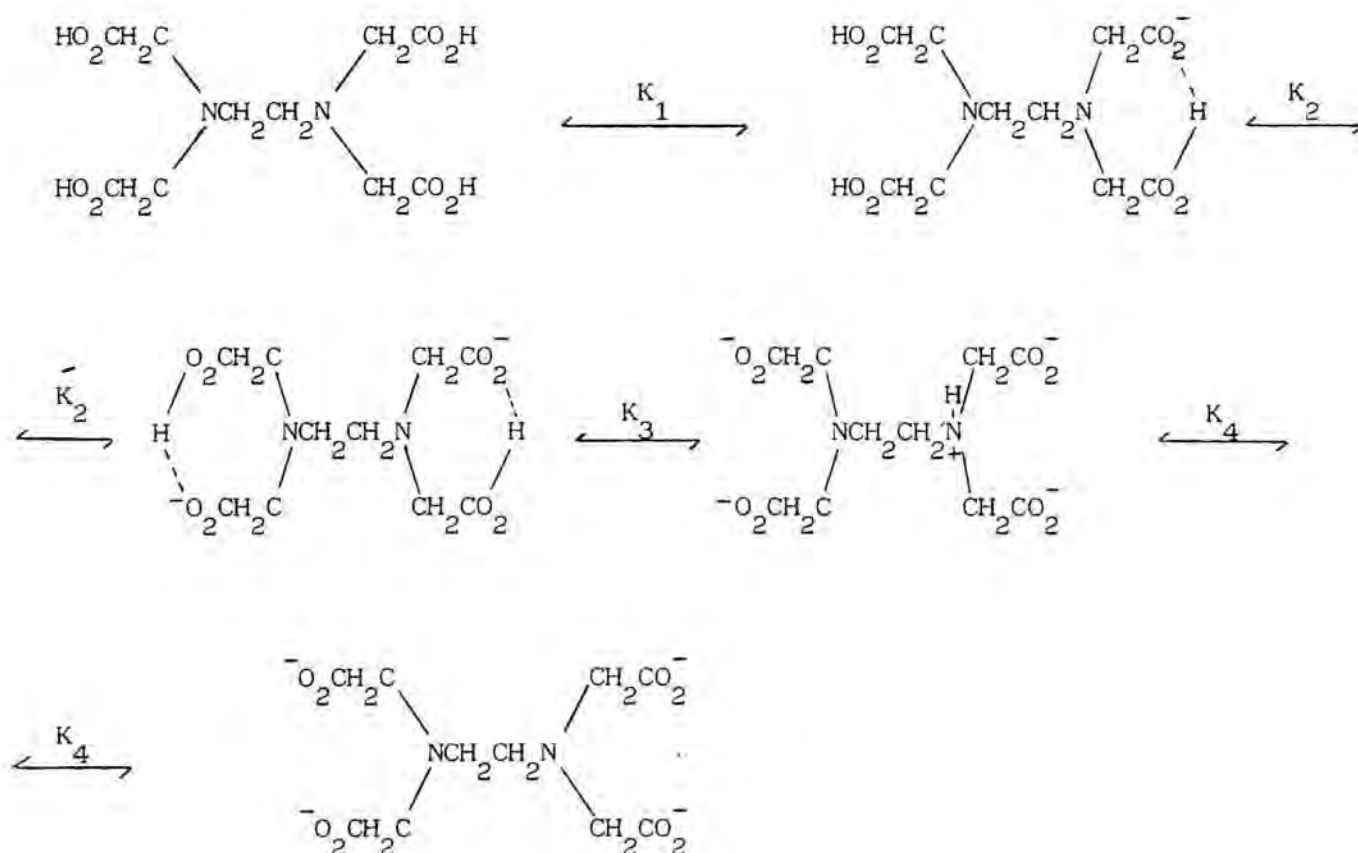
La relación experimental  $K_0/K_1$  tiene un valor de 55, y por estadística se había predicho un valor de 2.25. Esto puede explicarse por un efecto



electrostático o bien por un posible enlace de hidrógeno.

Chapman (1.46) ha propuesto otro mecanismo de ionización para el ácido edta, basándose en el espectro infrarrojo del edta que según él, no presenta grupos carboxílicos ionizados y en el espectro de la sal de disodio que presenta grupos carboxílicos no ionizados.

Chapman argumenta en contra de la estructura de betaína en el edta, diciendo que los nitrógenos están demasiado juntos para estar ambos cargados positivamente, pero admite que en el anión  $\text{HY}^{3-}$ , un protón emigre al nitrógeno, pero no explica porque no puede haber al menos un nitrógeno cargado en  $\text{H}_4\text{Y}$ , (esquema 1.2):



Esquema 1.2: Equilibrios de ionización del ácido edta, según Chapman.

De acuerdo con el mecanismo propuesto por Chapman, los protones ionizados en  $H_6Y^{2+}$  y  $H_5Y^+$  provendrían de los dos nitrógenos. La diferencia entre  $pK_{oo}$  y  $pK_o$  es 0.69, mientras que la diferencia de  $pK$  de dos grupos amino separados por dos átomos de carbono es de alrededor de 3 unidades de  $pK$ .

En conclusión, parece ser que la localización de los protones en las distintas especies del edta propuesta por Chapman, no es válida en solución.

Anteriormente Tillotson y Staveley (1.47) habían calculado los calores de ionización del ácido etilendiaminotetraacético.

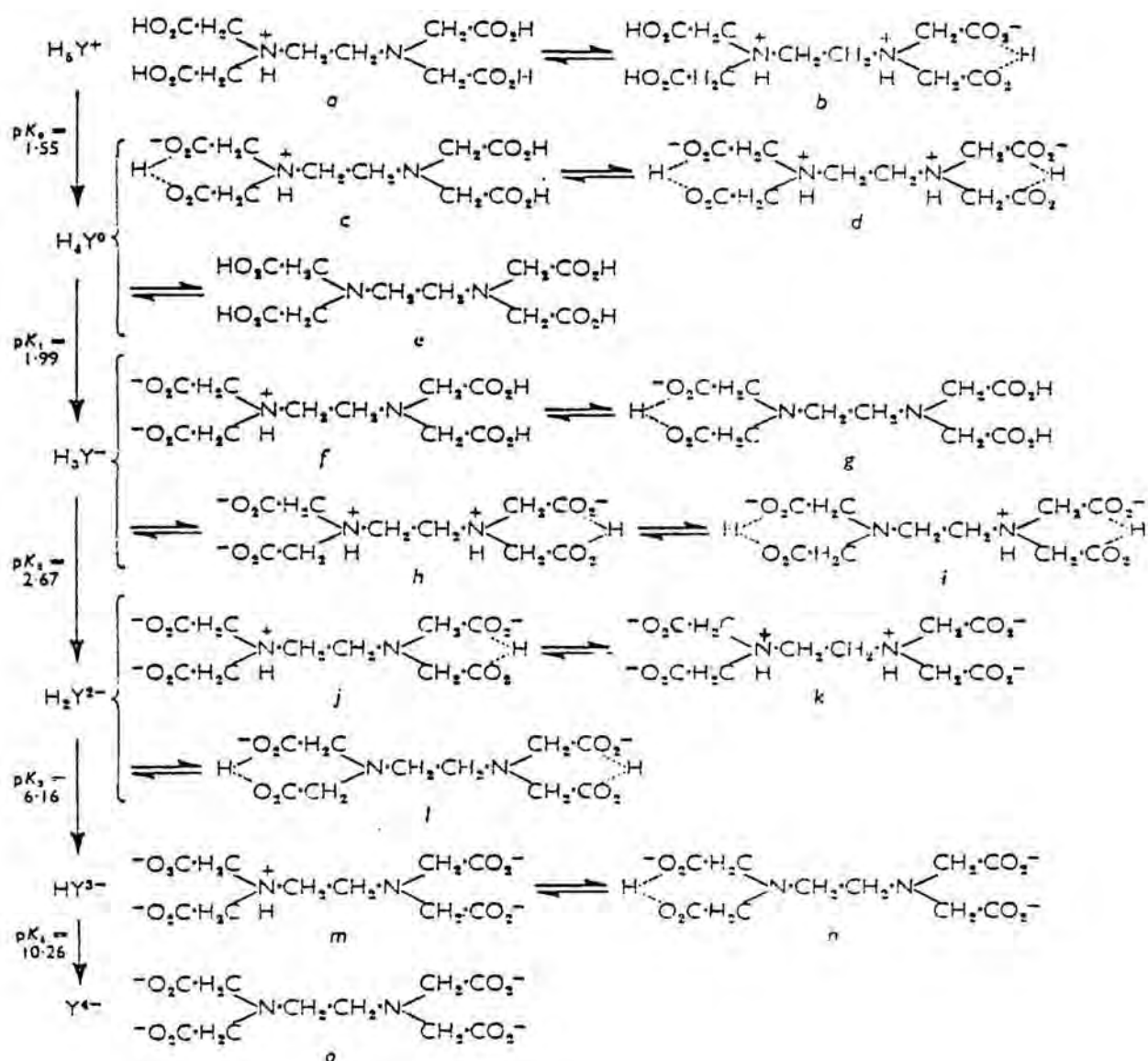
	<u>Reacción</u>	<u>pK</u>	<u><math>\Delta G</math></u>	<u><math>\Delta H</math></u>	<u><math>\Delta S</math></u>
$H_5Y^+ \longrightarrow$	$H_4Y^0 + H^+$ .....	1.55	2.080	-490	-8.8
$H_4Y^0 \longrightarrow$	$H_3Y^- + H^+$ .....	1.99	2.680	-180	-9.8
$H_3Y^- \longrightarrow$	$H_2Y^{2-} + H^+$ .....	2.67	3.580	-1.430	-17.1
$H_2Y^{2-} \longrightarrow$	$H Y^{3-} + H^+$ .....	6.16	8.260	+4.390	-13.2
$H Y^{3-} \longrightarrow$	$Y^{4-} + H^+$ .....	10.26	13.760	+5.690	-27.5

Tabla 1.1

Parámetros termodinámicos para los distintos estados de ionización del edta a 20°.  $\Delta G$  y  $\Delta H$  en cal/mol,  $\Delta S$  en cal/mol grado.

A partir de los parámetros termodinámicos, para los cinco procesos de ionización del edta, estos autores intentan aclarar, que estructuras son las más probables, de entre las varias posibles para los distintos iones formados por el edta, teniendo en cuenta que, (esquema 1.3):

a) Es altamente probable que, al menos, para algunos iones haya equilibrio entre dos o más estructuras tautómeras, y que el valor de la cons-



Esquema 1.3

Posibles estructuras para los distintos iones del edta.

tante de ionización aparente, tendrá un valor intermedio entre los de las estructuras por separado.

b) Basándose en el estudio infrarrojo realizado por Chapman, a las estructuras que poseen la conformación de doble zwitterion les dan menos importancia. Pero, al igual que Chapman, consideran que las estructuras de betaína simple han de tenerse en cuenta en los esquemas de ionización. Y que las estructuras que contienen el grupo  $-N \begin{array}{l} \diagup CH_2 CO_2^- \\ \diagdown CH_2 CO_2 H \end{array}$ , pueden ser estabilizadas, de algún modo, por formación de enlace de hidrógeno entre los grupos OH y  $CO_2^-$ . Esta estabilidad resulta de los factores favorables de la entropía.

Consideran, pues, más probables las formas que contienen la estructura de betaína simple y con enlaces de hidrógeno entre los grupos carboxílicos.

Para  $H_5Y^+$  y  $H_4Y$  serían "a" y "c" las más probables. Y partiendo de la deducción de Schwarzenbach y Ackermann (1.48), de que  $pK_2$  permanece invariable al aumentar el número de metilos entre los dos átomos de nitrógeno, consideran para  $H_3Y^-$  la estructura "i" como la más probable, y ésta procede de la pérdida de un protón de un grupo carboxílico de "c". Ello conduce a "j" como la estructura favorecida para  $H_2Y^{2-}$ , y como  $pK_3$ , varía al aumentar el número de grupos metilenos que separan los nitrógenos, la importancia de la estructura del tipo "k", para el ión  $H_2Y^{2-}$ , está incrementada, por eso la tercera y cuarta ionización son prácticamente idénticas.

Pero considerando los valores de  $\Delta H$  para la segunda ionización de un ácido monoamino-monocarboxílico, que normalmente tiene un valor entre 10000 y 11000 cal, y el valor  $\Delta H$  para el ión trimetilamonio, que tiene un valor de 85000 cal, vemos que  $\Delta H_4$  para el edta, tiene un valor menor y además el valor  $\Delta S_4$  es muy distinto del valor  $\Delta S$  asociado a la segunda ioni-

zación de la glicina, que es de  $-8$  u.e., hace suponer, pues, que la cuarta ionización no está representada simplemente por el paso de "m" a "o" sino que hay que considerar que una proporción significativa de iones  $HY^{3-}$  posee una estructura del tipo "n". Si "m" y "n" compiten en términos comparables, la participación de estructuras como "l" y "g" deben ser consideradas.

Los estudios infrarrojos realizados por Nakamoto, Morimoto y Matell (1.49), están de acuerdo con la estructura del ácido edta como un ácido normal que contiene cuatro grupos carboxílicos, propuesto ya por Chapman, y también basada en los estudios de infrarrojos y de resonancia magnética nuclear (1.50), en los que acepta que en disolución el ácido edta y los ácidos  $\alpha$ -aminopolicarboxílico presentan la estructura de zwitterion y con enlaces de hidrógeno internos y bifurcados, y que al cristalizar hay un cambio de estructura.

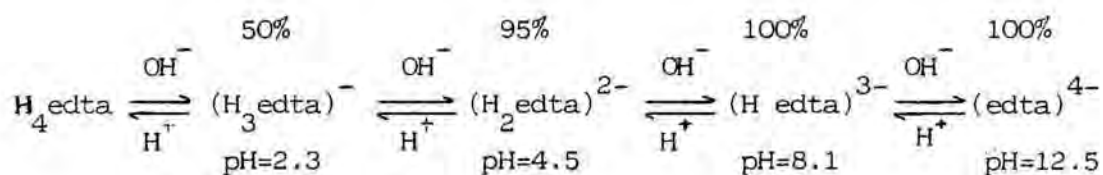
Cotrait, previamente a la publicación de la estructura del ácido edta, había realizado estudios de espectroscopía del infrarrojo (1.51), (1.52), en los que se afirma sobre la estructura de doble ión bipolar, comparando el espectrograma del ácido, con el de la sal disódica  $Na_2H_2Y$ , el de la sal de plata  $Ag_2H_2Y$  y también con el del clorhidrato  $H_4Y \cdot 2HCl$ , en estos trabajos Cotrait explica que la asignación de bandas a los grupos carboxílicos y carboxilatos es difícil, debido a la presencia de enlaces de hidrógeno simétricos, muy fuertes, del tipo  $(COOHCOO)^-$ .

Tal como se ha expuesto hay dos teorías propuestas para explicar la protonación del edta, en una los protones están unidos a los dos nitrógenos y a dos grupos carboxilatos, y en la otra los hidrógenos solo se unen a los grupos carboxilatos. El estudio estructural realizado está de acuerdo con la primera proposición.

Además de las distintas conformaciones que pueden presentar los

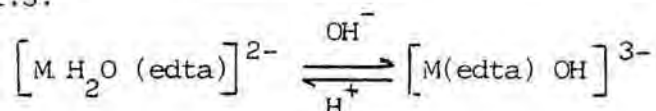
diversos aniones procedentes del edta, también es importante conocer la proporción en que se encuentran estos aniones a distintos valores de pH.

El pH es importante en la formación de complejos con edta, ya que las especies del ácido presentes en disolución son altamente pH-dependientes (1.53), figura 1.6 y esquema 1.4:



Martell (1.54) demostró a partir de valoraciones de conductividad del ácido con hidróxido de calcio,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , que la quelación es mínima a pH bajo. De todas formas la formación de complejo puede tener lugar a pH bajo dependiendo de la estabilidad del complejo. El pH de la disolución puede también afectar las especies formadas.

Muchos complejos de edta tienen una molécula de agua coordinada al ión metálico central y el equilibrio siguiente es pH-dependiente, esquema 1.5:



También es posible que a pH alto el  $\text{OH}^-$  pueda realmente desplazar un grupo carboxílico coordinado al ión central, de ese modo cambia la función multidentada del edta, mientras que a valores intermedios de pH, ciertos complejos aquopentadentados cambian a complejos hexadentados.

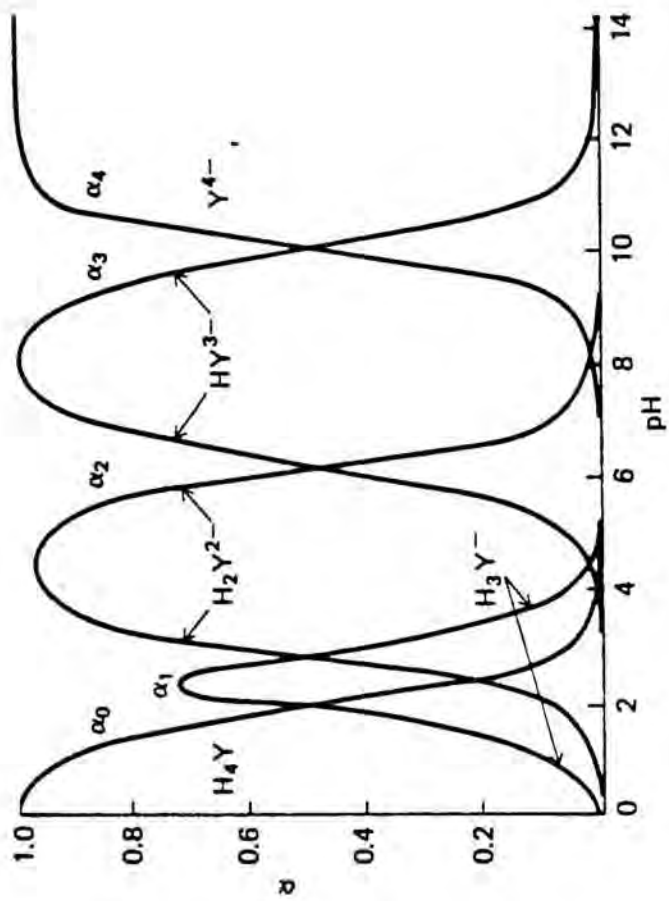


Figura 1.6: Composición de las disoluciones de edta en función del pH



Con lo expuesto en las páginas anteriores creemos haber alcanzado dos conclusiones. A saber:

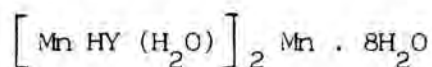
1ª) Que los quelatos son compuestos complejos de gran importancia, tanto técnica como científica.

2ª) Que el edta y los iones derivados de él tienen una gran capacidad de formación de compuestos, en los que pueden intervenir iones comprendidos entre  $H_6Y^{2+}$  y  $Y(OH)^{5-}$ .

Por otra parte, dada la estructura que hemos expuesto en la fig. 1.3, vemos la posibilidad y gran probabilidad de que actúe con índice de coordinación seis (compuesto de cobalto de la pág. 10), pero evidentemente puede formar también compuestos con un índice de coordinación menor.

Además no es obligatoria, para la formación de compuestos, la sustitución de la totalidad de los protones carboxílicos, lo que explica la formación de derivados de los aniones  $Y^{4-}$ ,  $HY^{3-}$ ,  $H_2Y^{2-}$ ,  $H_3Y^-$ . Y en todos los casos es necesario considerar la posible acción dadora de los dos nitrógenos amínicos. Lo que explica el extraordinario número de compuestos que se han obtenido derivados de esos iones.

Pero la geometría y las propiedades químicas -especialmente las derivadas de los fenómenos de ionización (esq. 1.1)- han motivado no solamente la preparación de los compuestos mencionados de número de coordinación seis, sino incluso de especies químicas con número de coordinación superior a ese valor y, además, impar: siete.



Por otra parte, resulta evidente que el elemento o elementos que formen esos compuestos puedan ser muy distintos, y su acción muy diferente, en lo que hace referencia a las fuerzas de enlace, según la composición de la especie y las propiedades específicas del elemento.



Lo que explica que un mismo elemento, dentro de un mismo compuesto, pueda presentar dos situaciones diferentes, desde un punto de vista estructural. Así el mencionado  $\left[ \text{Mn HY (H}_2\text{O)} \right]_2 \text{Mn} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  presenta un manganeso en forma fundamentalmente iónica y el otro fundamentalmente covalente (unido a los cuatro grupos carboxílico y a los dos nitrógenos amínicos).

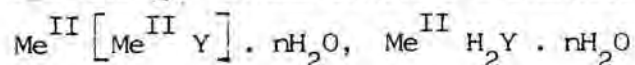
Pero la capacidad del edta para formar compuestos no queda limitada a sus numerosas combinaciones con los iones metálicos, a que con reiteración hemos aludido en las páginas anteriores, sino que también reacciona con bastantes compuestos orgánicos. Así, por ejemplo, con piperazina forma el compuesto etilendiamintetraacetato de monocalcio-monopiperazina (1.54) (sobre este compuesto y otros semejantes se trabaja, desde hace algún tiempo, en nuestro departamento).

Estas consideraciones quedan agrupadas en el extraordinario número de trabajos publicados sobre estos compuestos, como informan, por ejemplo, las referencias obtenidas a través de terminal de teledocumentación "on line" al Chemical Abstracts.

Después de esa información previa pudimos apreciar que pese a lo mucho investigado y publicado sobre este tipo de compuestos quedaba todavía una zona interesante por abordar y dentro de ella los derivados del ión  $\text{HY}^{3-}$ .

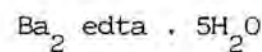
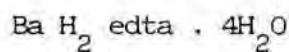
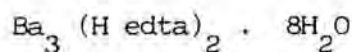
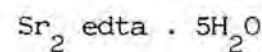
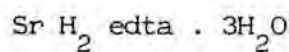
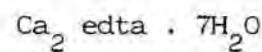
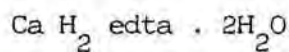
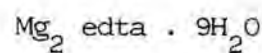
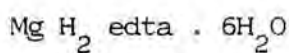
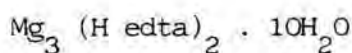
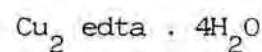
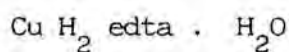
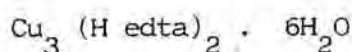
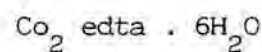
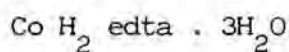
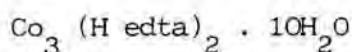
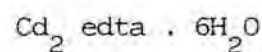
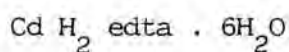
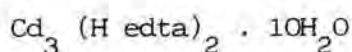
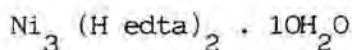
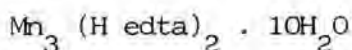
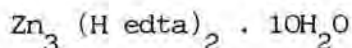
Como en nuestro Departamento existía ya una experimentación sólida sobre el tema -aunque no sobre derivados de  $\text{HY}^{3-}$  - el trabajar sobre esta cuestión no suponía arrancar en el vacío ni sobre un tema banal.

Sin embargo, no sólo hemos estudiado compuestos derivados de dicho anión, sino que también hemos insistido -porque nos servía de apoyo en nuestro trabajo- en las síntesis e identificación de compuestos del tipo



En cada una de las series de compuestos la mayoría cristalizan con un número relativamente grande de moléculas de agua y presentan muy buena cristalinidad.

En resumen hemos sintetizado las siguientes especies:



En realidad, el contenido fundamental de esta Memoria refleja los resultados obtenidos en la síntesis, identificación y estudio de esas especies. Llegando en el estudio de algunas de ellas incluso a la resolución de su estructura cristalina, para lo que ha sido preciso, previamente, la obtención de los correspondientes microcristales.

Ha sido en el trabajo de síntesis y cristalización cuyo volumen podemos calificar de muy elevado, donde hemos invertido muchísimo tiempo y trabajo. Como es lógico, sólo reflejamos los resultados de los ensayos positivos. Pero para alcanzar alguno de ellos se han realizado

muchos intentos antes de llegar a conseguir la especie que se describe. Téngase en cuenta que algunas cristalizaciones han requerido hasta cuatro semanas.

Como técnicas fundamentales de nuestro trabajo, además de las convencionales de análisis cuantitativo y cualitativo, hemos empleado la absorción atómica para la determinación cuantitativa de los elementos Mn, Mg, Ca, Sr, Ba, Cd, Zn, Ni, Cu, Co. Espectroscopía infrarroja y ultravioleta-visible, análisis térmico diferencial, termogravimetría, difracción de rayos X sobre polvo cristalino, difracción de rayos X por monocristal en difractómetro de cuatro círculos.

El recorrido de esta trayectoria nos ha obligado, también, a una aplicación sistemática y reiterada de los métodos convencionales, especialmente de análisis cuantitativo, que creemos nos ha hecho adquirir una formación sólida y eficaz en este campo fundamental de la investigación química.

## B I B L I O G R A F I A

- 1.1 Kauffman "Classics in Coordination Chemistry" Dover Books on Chemistry and Physical Chemistry (1968)
- 1.2 Morgan J. Chem. Soc. 117, 1457 (1920)
- 1.3 Kirk-Othmer "Encyclopedie of Chemical Technology" Ed. 3<sup>a</sup> 5 366
- 1.4 Kirk-Othmer "Encyclopedie of Chemical Technology" A. Wiley - Interscience publication John Wiley and Sons Ed. Board Ed. 3<sup>a</sup>
- 1.5 Nakamoto, N.: Shokuhin Eisei Kenkyn 33 (9) 861-7 (1983)
- 1.6 Kapančhan A.T.; Chekunina L.I.; Lapin, V.V. Otkrytiya, Izobret 8, 111 (1985)
- 1.7 Wuelfing, Peter Jr. Eur. Pat. Appl. EP 71, 3444 (Cl. G03C5/30). 09 Feb 1983. US Appl. 286,331 23 Jul 1981 18pp
- 1.8 Kanada, Eiji; Kobayashi, Sosuke; Ikeda, Iroshi Japan Kokai 76 56, 228 (Cl G03C5/38) 17 May 1976. Appl 74/130,138 .. 12 Nov 1974 6pp
- 1.9 Jurkowska, Halino; Wojciechowicz, Teresa; Rogoz, Antoni Acta Agrar. Silvestria Ser. Agrar. 16 (2), 39-51 (1976)
- 1.10 Wilson, D.; Griffin, F. US. 4,332,361 (Cl. 260-429 J; C07F13,00) 30 Mar 1982, Appl. 126,792, 03 Mar 1980 3pp
- 1.11 Soreau, M; Siegel, D. PCT Int. Appl. WO 83 03,570 (Cl. B27K3.50), 27 Oct 1983, FR Appl. 82/5,945, 06 Apr 1982; 25pp
- 1.12 Otsuka Furniture Industry Co. Ltd Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 60 08,004 (85 08,004) (Cl. B27K5/00) 16 Jan 1985, Appl. 83/115,636, 27 Jun 1983 5pp

- 1.13 Oshika Shinko, K.K. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 59,207,204 (84, 207,204) (Cl. B27K5/00) 24 Nov 1984, Appl. 83/80,958, 11 May 1983, 4pp
- 1.14 Kirk-Othmer "Encyclopedie of Chemical Technology" 16, 763 Ed. 3<sup>a</sup>
- 1.15 Yamamoto, H.; Kogiso O. PCT Int. Appl. WO 82 03,880 (Cl. D06M13/40), 11 Nov 1982, JP Appl. 81/65,439 30 Apr 1981; 30pp
- 1.16 Brownie, C.F.; Aronson, A.L. Toxicol. Appl. Pharmacol 75 (2), 167-72 (1984)
- 1.17 Senft, V.; Mainerova, J. Prakt. Lek. 62 (23), 851-3 (1982)
- 1.18 Henroteaux, M. Ann. Med. Vet. 121 (3), 169-74 (1977)
- 1.19 Brusset, H. "Complements au Nouveau Traité de Chimie Minérale" P. Pascal Ed. Masson 9, 110
- 1.20 Jones, S.G.; Basinger, M.A.; Jones, M.N.; Gibbs, S.J. Res. Commun. Chem. Pathol. Pharmacol 38 (2), 271-8 (1982)
- 1.21 The united states Pharmacopeia Ed. XVIII (1970); The united states Pharmacopeia National Formulary Ed. XXI (1985)
- 1.22 Bozzo Costa, E.; Schiano, I. Belg. BE 899,587 (Cl. A61K), 31 Aug 1984, IT Appl. 83/21,223, 23 May 1983; 12pp
- 1.23 Brun, N. Patentschrift (Switz) CH 646,70 (Cl. C01B15,037), 14 Dec 1984, Appl. 80/6,671, 5 Sep 1980; 2pp
- 1.24 Foga, A.B.J. Brit. UK Pat. Appl. GB 2,096,162 (Cl. C11D7/18) 13 Oct 1982, US Appl. 251,030, 3 Apr 1981; 11pp
- 1.25 Eoga, A.B.J. Eur. Pat. Appl. EP 123,525 (Cl. C11D7/38) 31 Oct 1984, US Appl. 487,489, 22 Apr 1983; 31pp

- 1.26 Jodaikin, A; Austin, J.C.; Vieira, E. Tydskr. Tandheelkd Ver. S. -Afr. 36 (9), 615-17 (1981)
- 1.27 Naylor, G.J. US. US 4,414,212 (Cl. 424-427; A61K31/54) 8 Nov 1983, Appl. 354,065, 02 Mar 1982, 3pp
- 1.28 Puscas, I.; Voicu, L.; Breauzu, D.; Pop, I.; Ciupe, I.; Terec, L.; Butan, M.R.; Orban, I. Rom. RO 65,968 (Cl. A61K31/18), 30 Sep 1980, Appl. 90,346, 14 May 1977, 22pp
- 1.29 Takasama, Y.; Suzuki, N.; Takashashi, W.; Sato, T.; Tokohu, J. Exp. Med. 138 (4), 383-95 (1982)
- 1.30 The Merck Index Ed. 9<sup>a</sup> 7256
- 1.31 Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd. Jpn. Tokkyo Koho JP 81 52,881 (Cl. A01N43/16), 15 Dec 1981, Appl. 72/42,861, 28 Apr 1972, 2pp
- 1.32 Palanichamy, S.; Ramakrishnan, P.N.; Balosubromanian, S.; Santhakrishnam, S.; Muruges, N. Indian Drugs 19 (4), 153-5 (1982)
- 1.33 Nowakowska, M.; Rogala, D.; Winiarska, B.; Andrzejowska, H. Med. Dosw. Mikrobiol. 34 (1-2), 1-6 (1982)
- 1.34 Chiori, C.O.; Ghobashy, A.A. Int. J. Pharm. 17 (2-3), 121-8 (1983)
- 1.35 Yamanouchi Pharmaceutical Co., Ltd. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 81, 121,488 (Cl. C12P7/24), 24 Sep 1981, Appl. 80/22,437 25 Feb 1980, 6pp
- 1.36 Milovanov, V.K.; Zhiltsova, L.S. Vestn. S-kh Nauki (Moscow) 2, 58-66 (1982)
- 1.37 Horvath, E.; Haraszti, J.; Vegh, A.; Bodai, J. Austrian AT 365,455 (Cl. A61K35/48) 25 Jan 1982, Appl. 80/2,441, 07 May 1980, 7pp

- 1.38 Hong, C.Y.; Chiang, B.N.; Ku, J.; Wei, Y.H. *Lancet* 1 (8374), 460-1 (1984)
- 1.39 Schwarzenbach, G. "Las complexonas en el análisis químico" Ed. Atlas Madrid (1959)
- 1.40 Schwarzenbach, G.; Flaschka, H. "Complexometric Titrations" Methuen, London (1969)
- 1.41 Dwyer, F.P.; Mellor, D.P. "Chelating agents and metal chelates" AP (1964)
- 1.42 Schwarzenbach, G.; Ackermann, H. *Helv. Chim. Acta* 30, 1748 (1947)
- 1.43 Cotrait, M. *Acta Cryst.* 28B, 781 (1972)
- 1.44 Cotrait, M. *Acta Cryst.* 26B, 1152 (1970)
- 1.45 Olson, D.C.; Margerum, D.W. *J. Am. Chem. Soc.* 82, 5602 (1960)
- 1.46 Chapman, D. *J. Chem. Soc.* 1766 (1955)
- 1.47 Tillotson, J.L.; Staveley, L.A.K. *J. Chem. Soc.* 3613 (1958)
- 1.48 Schwarzenbach, G.; Ackermann, H. *Helv. Chim. Acta* 31, 1029 (1948)
- 1.49 Nakamoto, K.; Morimoto, Y.; Martell, A.E. *J. Am. Chem. Soc.* 85, 309 (1963)
- 1.50 Chapman, D.; Lloyd, D.R.; Prince, R.H. *J. Chem. Soc.* 3645 (1963)
- 1.51 Novak, A.; Cotrait, M.; Jousot-Dubien, J.; Lascombe, J. *Bull. Soc. Chim. FR.* 1440 (1965)
- 1.52 Novak, A.; Cotrait, M.; Jousot-Dubien, J.; Lascombe, J. *Inorg. Chem.* 4 (5), 767 (1965)
- 1.53 Pesok, R.L. *J. Chem. Educ.* 29, 597 (1952)
- 1.54 Martell, A.E. *J. Chem. Educ.* 29, 270 (1952)



2.- ESTUDIO BIBLIOGRAFICO

---

El ácido etilendiamintetraacético fué sintetizado, por primera vez, por el químico alemán F. Muntz (2.1), en 1936, y su sal tetrasódica fue comercializada como Trilon B. Al ser reactivos de gran capacidad complejante, provocó el interés científico, y así lo demuestra la existencia de 8000 publicaciones sobre el edta, en el año 1974 (2.2), lo que obliga a referirnos sólo a aquellas de mayor interés.

En 1942, Pfeiffer y Offerman (2.3) describen la síntesis y análisis de compuestos derivados del edta, indican la obtención de - - - - -  
 $(\text{Cu edta}) \text{K}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{Cu edta}) \text{Cu} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{Ca edta}) \text{K}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  
 $(\text{Mg edta}) \text{K}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Obtienen también derivados del ácido nitrilotriacético y del ácido iminodiacético de esos mismos cationes metálicos.

En el mismo año, Brintzinger y colaboradores, describen diversos compuestos sintetizados a partir de edta. En una primera publicación (2.4) se refieren a los complejos internos, según su denominación,  $\text{CuH}_2 \text{edta}$ ,  $\text{NiH}_2 \text{edta}$  y a la sal binaria  $\text{UO}_2\text{H}_2 \text{edta} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Más tarde publican (2.5) la síntesis y propiedades de derivados del edta con los iones plomo(II), cobalto(III), cromo(III), hierro(III), lantano(III), neodimio(III), torio(IV) y uranio(IV) y proponen una fórmula estructural para estos compuestos. Consideran los iones  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  unidos al ácido formando lo que llaman un complejo interno, con la formación de cinco anillos de "valencias secundarias", de los cuales, tres son de primera especie y dos de segunda, los otros derivados mencionados son simples sales terciarias o cuaternarias.

Posteriormente (2.6) sintetizan otros derivados del edta a distintos pH. A pH entre 7 y 8,  $\text{Li edta} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; entre 6 y 7,  $\text{Be}_2 \text{edta} \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Y}_4 (\text{edta})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ; a pH neutro,  $\text{Cd}_2 \text{edta} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn} (\text{Zn edta})$ ,  $\text{Mn} (\text{Mn edta}) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ba} (\text{Ba edta}) \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Sr} (\text{Sr edta}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; pH 3-4,  $\text{Be H}_2 \text{edta} \cdot 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ; a pH 3,  $\text{H}_2 (\text{Hg edta}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; a pH entre 2 y 3,  $\text{H} (\text{Bi edta})$  y

a pH ácido, sin indicar el valor,  $H_2$  (Ba edta)  $\cdot 4H_2O$  y  $H_2$  (Sr edta)  $\cdot 3.5H_2O$ . Todas estas sustancias las obtienen en forma de sólidos cristalinos y dan una fórmula desarrollada para cada una de ellas, pero sus interpretaciones no son reales, como lo demuestran los estudios estructurales realizados, posteriormente, por otros autores. El ión cadmio, como se une muy débilmente al edta, consideran que se forma una sal dicádmica, en cambio el ión cinc(II) presenta una unión más fuerte, al igual que el ión manganeso(II) y por eso formulan los complejos como  $Zn$  (Zn edta),  $Mn$  (Mn edta)  $\cdot 9H_2O$ .

En estas publicaciones, Brintzinger y sus colaboradores, resaltan la gran capacidad de formar complejos que posee el ácido etilendiaminotetraacético, debido a sus cuatro grupos carboxílicos y sus dos átomos de nitrógeno, que con su situación favorable, pueden formar anillos de "valencia secundaria" de primer y segundo orden. Estos autores usan una nomenclatura semejante a la de Werner, hoy ya en desuso.

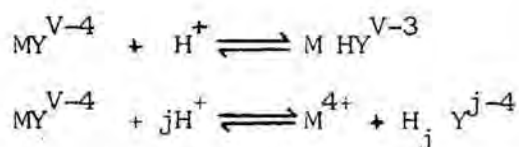
También resaltan Pfeiffer y Simmons la gran tendencia del ácido edta para formar compuestos, (2.7), describen complejos, que al igual que Brintzinger denominan complejos internos, para calcio, estroncio y bario, y les resulta sorprendente, que una serie de iones metálicos como el plomo(II), torio(IV), uranio(IV), uranilo, lantano(III), neodimio(III) e incluso cadmio formen sales sencillas con el edta.

Schwarzenbach y colaboradores, a partir de 1947, inician un estudio exhaustivo de las propiedades físicas y químicas del edta y de sus complejos metálicos. Tras el estudio mediante las curvas de neutralización, del carácter ácido de los protones de los ácidos polimetilendiamintetraacéticos (2.8) entre ellos el ácido edta, calculan las constantes de formación de complejos con los metales alcalinos, alcalinotérreos (2.9) y diversos metales de transición (2.10) (2.11). Estudian individualmente los compuestos quela-

tos de cobalto (2.12) y llegan a la conclusión que el átomo central presenta una posición de coordinación sin ocupar, debido a que no todos los cuatro grupos carboxilatos del edta se unen con él, y en el edta complejo de cobalto(II) este hueco de coordinación está ocupado por agua, pero es distinto en el complejo de edta y cobalto(III). Indican que los derivados del cobalto(III) se pueden obtener por oxidación con bromo, peróxido de hidrógeno o dióxido de nitrógeno, a partir de los complejos de cobalto(II).

Estos derivados de Co(III) son estudiados posteriormente por Busch y Bailar (2.13).

Schwarzenbach y col., en otro trabajo posterior (2.14), realizan un estudio polarográfico de equilibrios de intercambio, aportando nuevos datos de las constantes de formación de complejos metálicos del ácido edta. Simplificadamente consideran los complejos, formados por el ácido edta, como  $MY^{V-4}$ , en esta fórmula  $M^{V+}$  es el catión metálico y  $Y^{4-}$  el anión. En solución muy ácida, estos iones comienzan a acumular protones formándose complejos hidrogenados de composición  $MHY^{V-3}$ , como fase previa a la descomposición del complejo, que se produce a valores de pH aún más bajos, lo representan del siguiente modo:



Por otra parte, en solución básica el ión metálico del complejo puede acumular iones hidroxilos, lo que conduce a la formación de partículas de composición general  $MY(OH)_j^{V-(4-i)}$ . Llegan a la conclusión que en los metales divalentes y trivalentes no aparecen complejos de orden más elevado, tipo  $MY_2^{V-8}$  incluso ni en presencia de un exceso de formador de complejos. En los cationes tetravalentes, comentan haber observado complejos que contienen, por cada ión metálico más de un anión  $Y^{4-}$ .

En publicaciones anteriores (2.15); (2.16), consideran el complejo hidrogenado  $(Me HY)^-$  como un producto intermedio, al igual que la semiquinona en los procesos reversibles de los procesos redox. Como en la curva de neutralización del ácido edta, incluso en el máximo aparece un cierto porcentaje, aunque pequeño, de la forma hidrogenada  $H_4Y$ , la presencia del ión  $(MeHY)^-$  será mayor cuanto mayor sea su estabilidad en relación con  $(Me Y)^{2-}$ , y aparece a valores de pH tanto más bajos cuanto más estable es el complejo normal.

Schmid y Reilley (2.17) también calculan constantes de estabilidad de diversos complejos del edta con iones divalentes, empleando métodos potenciométricos.

Mitrofanova, Martynenko y Eremin (2.18), sintetizan por distintos métodos complejos ácidos del etilendiamintetraacético con diversos elementos de las tierras raras, lantano, neodimio, samario, praseodimio, gadolinio, erbio, disprosio y también el ytrio, obteniendo los complejos hexahidratados,  $H(La\ edta) \cdot 6H_2O$ ,  $H(Nd\ edta) \cdot 6H_2O$ ,  $H(Sm\ edta) \cdot 6H_2O$ ,  $H(Pr\ edta)$ , y los consideran como un grupo, denominándolo grupo del cerio, y obtienen los hidratos  $H(Gd\ edta) \cdot 6H_2O$ ,  $H(Y\ edta) \cdot 4H_2O$ ,  $H(Dy\ edta) \cdot 3H_2O$ ,  $H(Er\ edta) \cdot 5.2H_2O$  y a estos los denominan grupo del ytrio. Hacen un estudio de la solubilidad de los hidratos y de derivados deshidratados y anhidros obtenidos bien por otros medios de síntesis, o por deshidratación de los hidratos, llegan a la conclusión que los cristales ricos en agua son de mayor solubilidad que los menos hidratados.

En el grupo del cerio, los complejos hexahidratados son cristalinos, pero son amorfos los obtenidos por deshidratación, en cambio en el grupo del ytrio, los deshidratados no son amorfos. La solubilidad de los hidratos disminuye al envejecer éstos. Estos autores dan una gran importancia al

agua de cristalización, la consideran esencial para la formación de complejos de la serie del cerio, ya que la pérdida de la última molécula de agua, en este grupo, provoca el desmoronamiento de la estructura cristalina. En la discusión de los resultados consideran, para el grupo del cerio, que sólo coordinan, con los iones trivalentes, tres de los cuatro grupos carboxílicos de la molécula del edta y que el cuarto permanece libre, estableciendo la sexta unión de coordinación una molécula de agua. El carboxílico libre origina un proceso de polimerización, al coordinar con las moléculas vecinas; la formación de esta red cristalina, provoca el descenso de solubilidad. En la serie del ytrio, coordinan los cuatro grupos carboxílicos.

La posibilidad de determinar, mediante espectroscopía infrarroja, el número de coordinación de los iones metálicos en los complejos, es abordada por Sawyer y Paulsen (2.19). Hacen un estudio de los espectros de IR de varios edtatos de metales alcalinotérreos sintetizados, por ellos mismos, en forma de sal disódica,  $\text{Na}_2 (\text{Mg edta}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Na}_2 (\text{CaY}) \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Na}_2 (\text{BaY}) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2 (\text{SrY}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , y también  $\text{Na}_4\text{Y}$ ,  $\text{Na}_3\text{HY} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_4 \text{edta}$  que los utilizan como referencia. De estos espectros deducen, confirmándolo con estudios posteriores, que en los complejos metálicos el enlace es esencialmente iónico, decreciendo el carácter covalente en relación inversa al radio iónico  $\text{Mg} > \text{Ca} > \text{Sr} > \text{Ba}$ . A esta conclusión también llegan Morris, Busch y Bailar (2.20), (2.21), en sus estudio de espectroscopía infrarroja de edtatos de metales divalentes. Esta ordenación está de acuerdo con la estabilidad relativa de los complejos en solución acuosa,  $\text{Ca} > \text{Mg} > \text{Sr} > \text{Ba}$ , exceptuando la inversión del magnesio-calcio debido a la gran afinidad del magnesio para el agua, y sugieren que el tamaño del calcio es ideal para la formación de anillos quelatos. Apuntan la posibilidad de que los alcalinotérreos tengan un número de coordinación seis, pero dejan constancia de las limitaciones de la espectroscopía infrarroja para determinar el número de



coordinación.

Sawyer y Paulsen (2.22), posteriormente, investigan quelatos del edta, en estado sólido, con manganeso(II), cobalto(II), níquel(II), cobre(II), cinc(II), cadmio(II), mercurio(II) y plomo(II), en forma de sal sódica. Al igual que con los metales alcalinotérreos la disminución de la frecuencia de vibración stretching del carboxilo confirma que el enlace es prácticamente iónico. También han estudiado los espectros IR de los complejos de edta con cationes de valencia alta (2.23), también en forma de sal sódica, estos estudios así mismo, los efectúan con complejos, en solución acuosa, (2.24) de edtatos de valencia alta y del ligando, en función de la acidez de la solución. Establecen las posiciones de protonación del ácido edta en disolución, confirmando la estructura de betaína doble. Si neutralizan la disolución, los primeros protones neutralizados son los carboxílicos.

Skramosky y Podlahova (2.25) señalan que entre los complejos más estables del ácido edta se encuentran los compuestos de los elementos de los subgrupos del sexto al octavo, y anotan en esta publicación que quieren centrarse en las cuestiones de la obtención, aislamiento y estudio de los complejos en estado sólido, ya que en solución acuosa dicen que han sido relativamente bien estudiados, debido a sus aplicaciones analíticas. Preparan derivados del manganeso(II) con edta, obtienen el ácido dihidrogenoetilendiamintetraacetatomanganato(II), mediante la semineutralización del edta, bien con carbonato de manganeso(II), o bien disolviendo manganeso metálico. Si a la disolución de  $H_2Mn$  edta se le añade carbonatos de metales alcalinos, o carbonato amónico, o igualmente carbonato u óxido de manganeso(II), se obtienen, respectivamente, por neutralización total, sales alcalinas, amónicas y la homosol de manganeso, no descritas aún en la bibliografía. Por estudios de infrarrojos diferencian  $Mn_2$  edta y  $H_2Mn$  edta, ya que éste presenta bandas tanto para los grupos carboxílicos libres como para los enlazados y en el



$Mn_2$  edta, los cuatro grupos carboxílicos están saturados. Los intentos que realizan para obtener el complejo de Mn(III) con edta fracasan siempre, este complejo sólo es estable en medios no acuosos.

Un complejo de Mn(III) es preparado, tras haber ensayado diversos métodos de síntesis, por Yoshino, Duchi, Tsunoda y Kojima (2.26), el sólido cristalino obtenido, de fórmula  $K Mn edta \cdot 2.5H_2O$ , es de intenso color rojo. Realizan medidas de magnetismo, del equivalente redox a través de una yodometría, espectroscopía infrarroja, y llevan a cabo un estudio del espectro UV-visible en función del pH de la disolución.

Sievers y Bailar (2.27) llevan a cabo un estudio de las propiedades estructurales de diversos quelatos de metales de valencia alta, con varios ácidos poliaminocarboxílicos. Con el ácido edta estudian los complejos de Al(III), Ga(III), In(III) y Tl(III), en todos estos compuestos confirman, por espectroscopía IR, la presencia de un grupo carboxílico no complejado y en los tres primeros el edta se comporta como un ligando pentadentado, al igual que en el complejo  $H_2NiY \cdot H_2O$ , al que nos referiremos posteriormente.

También basándose en la espectroscopía IR, Nakamoto, Morimoto y Martell (2.28) llevan a cabo un estudio de la estructura en solución acuosa de diversos ácidos poliaminocarboxílicos.

Los estudios de difracción de rayos X realizados por la escuela de J.L. Hoard, en el Departamento de Química de la Universidad de Cornell (Ithaca, New York), son los que más han contribuido al conocimiento físico, químico y estructural del edta y sus derivados. En el año 1958, publican la estructura (2.29) para el compuesto  $H_2NiY \cdot H_2O$  y su isomorfo  $H_2CuY \cdot H_2O$ , que cristalizan en el sistema monoclinico grupo  $P2_{1/c}$ . La celda fundamental contiene cuatro moléculas. El níquel presenta coordinación pentadentada octaédrica y está unido a una molécula de agua. Por lo tanto queda un grupo

$\text{CH}_2\text{COOH}$  no complejoado, que constituye un brazo libre y origina un empaquetamiento en cadenas por enlaces puente de hidrógeno muy fuertes. El otro protón lo soporta uno de los átomos de oxígeno no complejoado de un grupo carboxilo, saturado, de un anillo glicínico.

Posteriormente publican la estructura del compuesto - - - - -  
 $\text{Mn}_3(\text{H edta})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (2.30), cristaliza en el sistema monoclinico grupo espacial  $P2_{1/n}$ . La celda elemental contiene dos veces la fórmula química, todos los átomos ocupan posiciones generales, excepto dos manganesos que ocupan centros de inversión. En la distribución atómica cabe destacar: a) iones hexadentados heptacoordinados  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})\text{Y}^{2-}$ , distribuidos en posiciones generales, y formando cadenas infinitas de iones  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})\text{YH}]_n^{n-}$  por la adición de protones entre oxígenos de grupos carboxílicos extremos, que forman enlaces puente de hidrógeno fuertes. Estas cadenas son paralelas a  $0011$ . b) Los átomos de Mn, que ocupan centros, poseen coordinación octaédrica con dos átomos de oxígeno de grupos carboxílicos y cuatro moléculas de agua que actúan de enlace con las cadenas anteriores. La existencia de estos enlaces de hidrógeno extraordinariamente cortos, explica que en el infrarrojo no aparezcan bandas correspondientes a grupos COOH libres.

Paralelamente publican (2.31), la estructura de edatos de hierro(III), concretamente  $\text{Rb}[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{Y}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Li}[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{Y}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , el primero es monoclinico ( $P_{2/a}$ ) y el segundo ortorrómbico (Pbca).

Al igual que en el caso anterior, del Mn(II), el complejo aniónico  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{edta}]^-$  es un aquocomplejo hexadentado heptacoordinado y además posee una disposición interna casi pentagonal bipyramidal.

También cabe destacar (2.32) el estudio, que realizaron Hoard, Kennard y Smith, sobre la configuración del complejo ácido monohidratado de los metales Ga, Cr y Fe. Son isoestructurales, cristalizan en el sistema monocli-

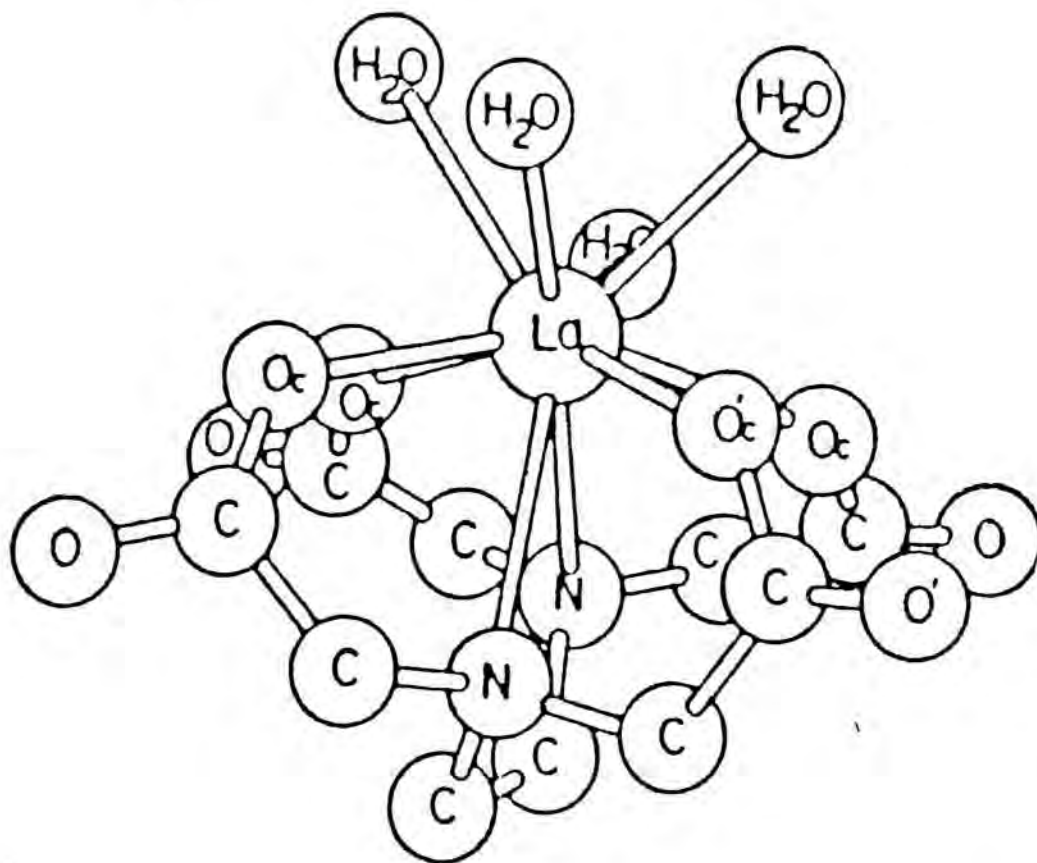


Figura 2.1

nico, grupo  $Pc_{1/c}$ . Los complejos ácidos del galio(III) y cromo(III) son pentadentados hexacoordinados, o sea poseen configuración octaédrica, con un grupo carboxílico libre, comparables a la estructura del dihidrogenoetilen-diamintetraacetatoaquoníquel(II) (2.29): en cambio el hierro(III) es hexadentado heptacoordinado, con un protón acoplado a él.

Para el lantano(III) (2.33) describen una configuración decacoordinada, en la que intervienen cuatro moléculas de agua. Cristaliza en el sistema monoclinico, grupo espacial  $P2_{1/a}$ ; la celda fundamental contiene  $4LaY \cdot 7H_2O$ . Los átomos de oxígeno carboxílicos que están coordinados con  $La^{3+}$ , forman un plano trapezoidal. El ión lantano queda por encima de este plano que divide a la molécula en dos hemisferios, en uno queda confinado el agente quelatante completo, mientras queda un amplio espacio, en el otro, para las cuatro moléculas de agua. Las posiciones del catión metálico y los átomos de nitrógeno definen un plano, que es prácticamente un espejo, para los grupos de coordinación. (fig. 2.1).

En un trabajo posterior (2.34) estudian la estructura y comportamiento en solución acuosa de complejos de las tierras raras,  $Ln^{3+}$ , representados por  $M LnA \cdot 8H_2O$ , siendo M = potasio, sodio o amonio y Ln : neodimio, terbio, erbio, gadolinio. Todos ellos son isoestructurales, cristalizando en el sistema ortorrómbico, grupo espacial Fdd2.

Realizan un estudio estereoquímico comparativo (2.35) de los quelatos heptacoordinados de Mn(II), Mg(II) y Fe(III), llegando a la conclusión que los poliedros de coordinación en los quelatos de edta de Mg(II), Mn(II) y Fe(III) son híbridos  $C_2$  entre una bipirámide pentagonal  $C_{2v}$  y un prisma trigonal monocapo. La diferencia de tamaño entre los cationes  $Mg^{2+}$  y  $Mn^{2+}$  es la causa que más contribuye a la diferencia entre las constantes de estabilidad de los quelatos de magnesio y manganeso; este ión al ser mayor es

más adecuado para cumplir los requisitos geométricos impuestos por un sistema con múltiples anillos puente.

Es conveniente citar la publicación realizada por Julian, Day y Hoard (2.36), sobre la estructura del  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6\text{H}_2\text{edta}$  y la estereoquímica del ión  $\text{H}_2\text{edta}^{2-}$ , ya que el magnesio no está complejado sino que forma una especie centrosimétrica  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  de coordinación octaédrica, enlazada dentro de una red tridimensional por puentes de hidrógeno con la unidad  $\text{H}_2\text{edta}^{2-}$ .

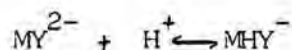
La química de los complejos del Sn(II) ha sido estudiada por Langer, tanto en estado sólido (2.37), como en solución (2.38). Llega a la conclusión que los métodos de polarografía y potenciometría en solución no permiten determinar la estructura de los quelatos de Sn(II), aunque con los datos potenciométricos se puede establecer una estequiometría ácido-base y deducir el tipo de compuesto.

Este mismo autor prepara (2.39) complejos de edta con metales tetravalentes, Ge, Sn, Ti, Zr, Hf y Th.

Con los estudios de IR y rayos X que realiza, establece la estructura de estos quelatos:  $\text{H}_2[\text{Ge}(\text{OH})_2\text{Y}]$ ;  $\text{H}[\text{Sn}(\text{OH})\text{Y}]$ ;  $\text{H}[\text{Ti}(\text{OH})\text{Y}]$ ;  $[\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Y}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $[\text{Hf}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Y}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $[\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Y}]$  ó  $\text{ThY} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

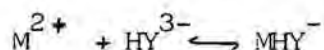
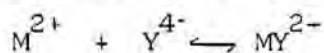
La estructura cristalina y molecular para el  $\text{Sn}_2\text{edta} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y para el  $\text{Snedta} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (2.40), han sido determinadas por Van Remoortere, Flynn y Boer.

Por mediciones potenciométricas y calorimétricas, Brunetti, Nancollas y Smith (2.41) determinan la energía libre y los cambios entálpicos que acompañan las reacciones de protonación de los edta complejos de metales divalentes,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Hg}^{2+}$ , en la reacción general:





Comparando estos datos, con los valores termodinámicos de las reacciones de asociación iónica, establecidos por otros autores:



dan información acerca de las estructuras de estas especies en solución.

La preparación controlada de los complejos ácidos diprotonados del edta con Cu(II) y Ni(II), concretamente controlando la velocidad de cristalización, permiten a Foxx y Lambert (2.42), establecer dos formas cristalinas para ambos cationes, la monohidratada y la anhidra. Con los estudios IR, UV-VIS y DTA que realizan llegan a la conclusión que los monohidratos poseen una estructura octaédrica, mientras que los anhidros poseen una plana cuadrada, con un edta tetradentado; las restricciones estéricas impuestas por el ligando controlan indirectamente la formación de las dos especies distintas.

Entre los estudios estructurales de los ácidos aminocarboxílicos y sus sales alcalinas realizados por Cotrait (2.43), cabe destacar la determinación de la estructura de la sal dirubídica dihidratada del ácido edta. Cristaliza en el sistema monoclinico, grupo espacial  $P2_1$ . En este trabajo se establece que se trata de una simple sal, ya que el rubidio no forma complejo alguno con el edta, se trata de una estructura de tipo iónica, donde la cohesión del cristal queda asegurada por las interacciones entre los iones  $Rb^+$ , las moléculas de agua y los iones  $H_2Y^{2-}$ . Un rubidio es pentacoordinado hidratado y el otro es hexacoordinado no hidratado, diferenciándose por lo tanto las dos moléculas de agua. Para el ión  $H_2Y^{2-}$  queda establecida la estructura de zwitterion con los átomos de nitrógeno protonados involucrados en enlaces de hidrógeno trifurcados, los átomos de hidrógeno están unidos, por puentes, con tres oxígenos carboxílicos, dos de la misma molécula y el otro, de la molécula vecina. Finalmente compara estos resultados con los

obtenidos con la sal dipotásica dihidratada, en la que la configuración del ión  $H_2Y^{2-}$  es distinta. En la sal dirubídica posee una simetría  $2/m$  y en la dipotásica la simetría es 2, lo que podría explicarse por el mayor efecto polarizante del catión  $K^+$  respecto a  $Rb^+$ . En la sal dipotásica el ión  $H_2Y^{2-}$  también posee estructura bipolar con los átomos de nitrógeno protonados e igualmente los grupos  $NH^+$  intervienen en enlaces de hidrógeno trifurcados, pero en este caso los tres son intermoleculares, mientras que en el caso de la sal dirubídica, tal como hemos indicado anteriormente, sólo uno de los enlaces es intermolecular.

Cotrait también ha establecido la estructura del ácido edta (2.44) ya comentada en el capítulo anterior.

Es necesario citar los trabajos realizados en el laboratorio de Cristalografía de la Facultad de Química de la Universidad estatal de Moscú "M.V. Romonov", que a partir de los años setenta adquieren categoría internacional, en los que diversos autores resuelven las estructuras de varios derivados del edta, como son:  $Li_2Mn\ edta \cdot 5H_2O$  (2.45);  $Na[Fe(H_2O)\ edta] \cdot 2H_2O$  (2.46);  $Li\ Fe\ edta \cdot 3H_2O, [Fe(H_2O)\ edta]^- H$  (2.47); la serie  $X_2\ edta \cdot nH_2O$  y  $Mg\ X\ edta \cdot nH_2O$  donde X es: Mg, Mn, Zn, Co, Cd (2.48);  $Ca(Co\ edta\ H_2O) \cdot 4H_2O$  (2.49);  $Ca(Cu\ edta) \cdot 4H_2O$  (2.50),  $Ca(Ni\ edta) \cdot 4H_2O$  (2.51), - - - -  $K_2\ Cu\ edta \cdot 3H_2O$  (2.52);  $Cu_2\ edta \cdot 4H_2O$  (2.53);  $Li[ Ni(H\ edta)(H_2O) ] \cdot H_2O$  (2.54);  $[Co(H_2\ edta)(H_2O)]^- \cdot 2H_2O$  (2.55).

Con iones metálicos de valencia alta han estudiado complejos con aluminio y cromo(III) (2.56), el complejo  $Zr\ edta \cdot 4H_2O$  y con los lantánidos la serie representada por  $HLn\ edta \cdot nH_2O$ , donde  $Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Yb, Sc$  (2.57). En la mayoría de los casos el complejo tiene una configuración de bipirámide pentagonal, presentando heptacoordinación, interviniendo una molécula de agua.



Hacemos mención separadamente de la estructura cristalina del complejo  $\text{Ni}_3 (\text{H edta})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  por ser uno de los compuestos que estudiaremos. En ella se establece la existencia de complejos aniónicos  $[\text{Ni}_I (\text{H}_2\text{O}) \text{H edta}]^-$  y cationes  $[\text{Ni}_{II} (\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , junto al agua de cristalización. Ambos átomos de níquel poseen coordinación octaédrica. (2.58).

Entre otras publicaciones realizadas por la misma escuela, cabe destacar (2.59) el estudio termogravimétrico y de espectroscopía infrarroja de diversos compuestos de edta con Mn(II) y los metales alcalinos: - -  $\text{H}_2 \text{Mn edta} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}_3 (\text{H edta})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Mn}_2 \text{ edta} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Li}_2 \text{Mn edta} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Na}_2 \text{Mn edta} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{K}_2 \text{Mn edta} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Rb}_2 \text{Mn edta} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; - - - - -  $\text{Cs}_2 \text{Mn edta} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y un derivado de Mn(III)  $\text{K Mn edta} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ .

Con el estudio termogravimétrico, indican que los compuestos de Rb y Cs retienen fuertemente dos moléculas de agua, por lo que apuntan la posibilidad de que el Mn(II) posea coordinación ocho, acercándose a la constitución de los iones en solución.

Dentro de los estudios realizados con complejos de edta con iones metálicos de valencia alta, pueden señalarse: a) la publicación de Kolat y Powell (2.60), que debido a la conocida habilidad del edta por dar quelatos estables con los iones trivalentes de las tierras raras, estudian los aspectos teóricos de quelación, ya que en esta serie de iones disminuye el radio iónico. Determinan constantes de ionización y realizan estudios de infrarrojo y rayos X; b) el trabajo realizado por Kennard y Brisbane (2.61) sobre la estructura de los complejos isomorfos hidrogenoetilendiamintetraacetato aquoferrato(III) y galato(III); c) y el realizado por Lin, Leggett y Wing, sobre la estructura del complejo  $(\text{Rh edta H}) \text{H}_2\text{O}$  (2.62), aunque no aportan datos nuevos sobre la configuración de los complejos.

Recientemente Passer (2.63) ha estudiado de nuevo la estructura del

$Mg_2 \text{ edta} \cdot 9H_2O$ , resuelta ya por Pozhidaev (2.48), situando todos los átomos de hidrógeno.

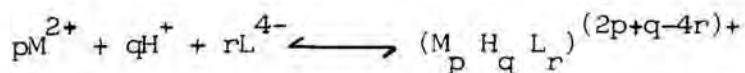
También cabe destacar los estudios sobre el isomorfismo que pueden presentar los complejos de edta, realizado por D. Beltrán Porter y J. Beltrán Martínez (2.64).

En el Departamento de Cristalografía y Mineralogía de la Facultad de Geología de la Universidad de Barcelona, recientemente han determinado la estructura cristalina y molecular de los complejos de edta sintetizados en nuestro Departamento, y así poder explicar la influencia que, en la configuración del complejo, tiene el metal externo.

Se han publicado una serie de seis trabajos: Una primera en el que se hace un estudio comparado de estructuras que contienen iones metálicos hexacoordinados y que responden a la fórmula general:  $\left( (H_2O)_4 X_n \text{ edtaY} \right)_n \cdot 2nH_2O$  (2.65); la estructura del complejo  $MnCd \text{ edta} \cdot 9H_2O$  (2.66), la del complejo  $MgCd \text{ edta} \cdot 9H_2O$  (2.67) y la estructura cristalina del anión  $\left[ \text{edta} (H_2O) Mn \right]^{2-}$ , correspondientes a la serie de complejos que tienen Mn(II), con fórmula general  $\left( (H_2O)_4 Mn \text{ edta} M \right)_n \cdot 2nH_2O$ , donde  $M = Cu, Ni, Co, Zn$ , (2.68). Asimismo, se han publicado las estructuras de la serie de complejos metálicos que contienen el anión  $\left[ Fe \text{ edta} (H_2O) \right]^-$  (2.69) y separadamente la estructura de  $Ba \left( Fe \text{ edta} (H_2O) \right)_2 \cdot 4H_2O$  (2.70).

Oyama, Matsuda y Ohtaki (2.71), calculan, por métodos potenciométricos, las constantes de formación de complejo de los iones Cd(II) y Pb(II) con el ácido edta.

Representan la constante de equilibrio de formación como  $\beta_{pqr}$ , que corresponde a la reacción general:



Previamente calculan las constantes de protonación del edta protonado:  $\log \beta_{011} = 8.63 \pm 0.02$ ;  $\log \beta_{021} = 14.99 \pm 0.02$ ;  $\log \beta_{031} = 17.63 \pm 0.02$ ;  $\log \beta_{041} = 19.87 \pm 0.02$ ;  $\log \beta_{051} = 21.54 \pm 0.02$  y  $\log \beta_{061} = 22.70 \pm 0.02$ . Estos valores están de acuerdo con los hallados por Anderegg (2.72).

Consideran que no se forman complejos polinucleares o con varios ligandos y calculan las constantes  $\beta_{1q1}$ , para  $q=0, 1, 2, 3$ . Para la formación de  $MH_q L^{(q-2)+}$ , en el rango de  $pH=1.2-3$ , obtienen los valores reseñados en la tabla 2.1.

Complejo	$ML^{2-}$	$MHL^-$	$MH_2L^0$	$MH_3L^+$
Cd(II)	14.25 $\pm$ 0.02	17.41 $\pm$ 0.02	19.71 $\pm$ 0.02	21.35 $\pm$ 0.02
Pb(II)	16.50 $\pm$ 0.05	19.78 $\pm$ 0.02	21.35 $\pm$ 0.02	22.50 $\pm$ 0.02

Tabla 2.1

Valores de las constantes de estabilidad de los complejos Cd(II) y Pb(II)-edta ( $\log \beta_{pqr}$ )

Representan gráficamente la distribución de los complejos Cadmio(II)-edta y Plomo(II)-edta respecto al pH (figura 2.2), en estas gráficas puede apreciarse que la formación de complejo tiene lugar incluso a valores de pH muy ácidos.

Comparan los valores de las constantes correspondientes a la protonación escalonada de las especies  $MH_q L$  y  $H_n L$ . Como en las constantes del complejo obtienen valores próximos a los de las constantes correspondientes a  $H_n L$ , para  $n=3, 4$  y  $5$ , y es en las formas  $HL$  y  $H_2L$  en las que los protones se localizan sobre los átomos de nitrógeno, deducen que la protonación en los complejos de Cd(II) y Pb(II) ocurre en los grupos acetato, con la consiguiente ruptura de los enlaces metal-oxígeno, en cambio los enlaces metal-

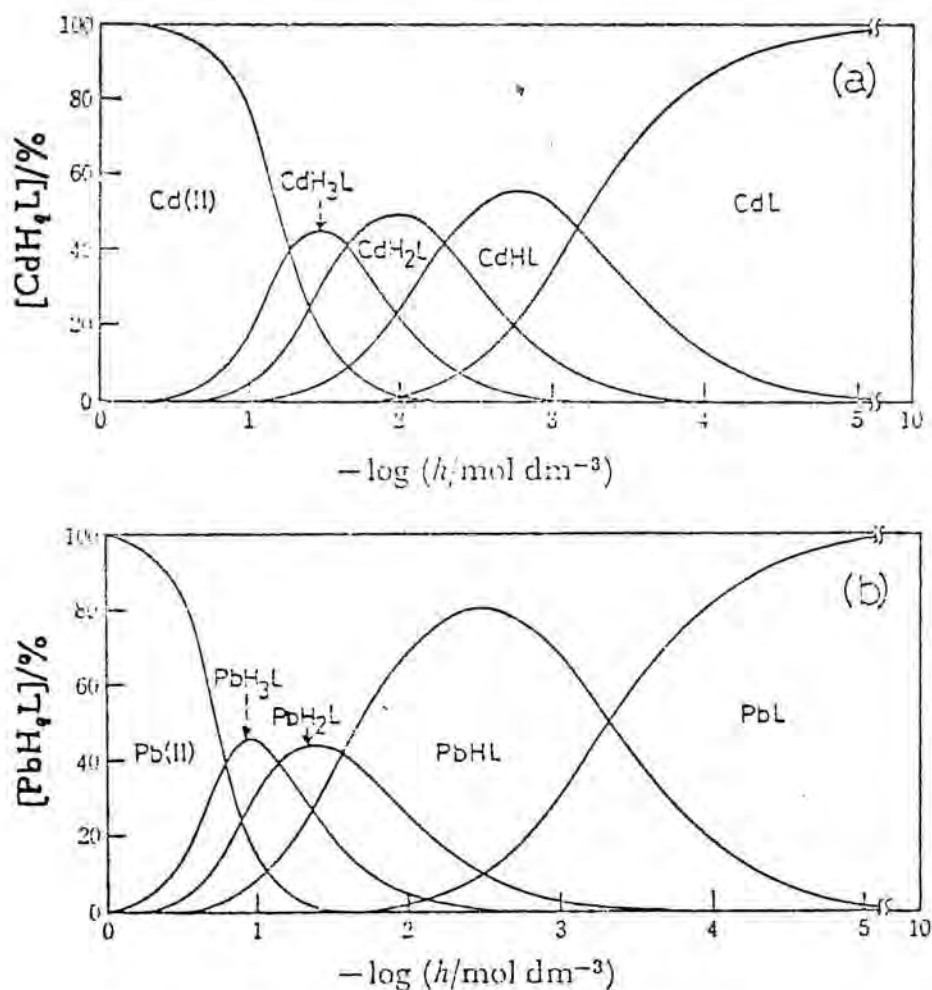


Figura 2.2

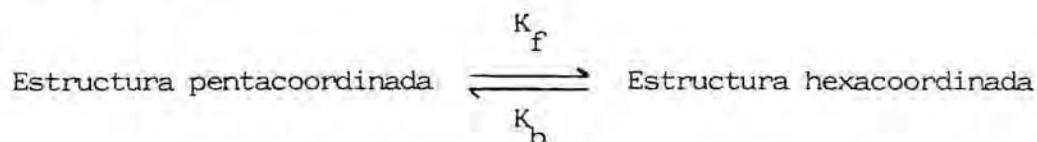
nitrógeno, no se modifican por la concentración de iones hidrógeno, incluso ni en el rango de pH tan ácido estudiado. Esta conclusión la confirman en un estudio posterior realizado con  $\text{Cu(II)}$  en las mismas condiciones de trabajo (2.73).

La formación de complejos del edta con  $\text{Cd(II)}$ , ha sido estudiada posteriormente por Jawaid (2.74). En su trabajo, realizado en el margen de pH 1.8 - 6.5, demuestra que la proporción de iones cadmio(II) por cada ión edta es mayor que la unidad. Indica, por lo tanto, que se forman especies

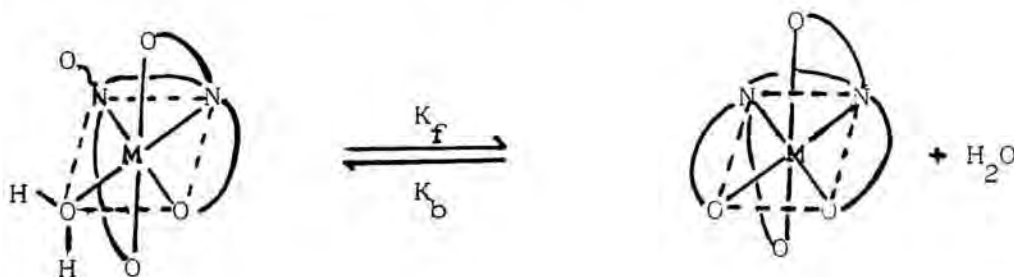
polinucleares a concentraciones altas de Cd(II), y apunta el riesgo de que al trabajar en estas condiciones, aparezca, a pH bajo, la formación de una fase sólida y a pH alto, precipitado de hidróxido de cadmio(II).

Dentro de los estudios realizados en disolución acuosa, puede citarse el de  $^{113}\text{Cd}$  - RMN (2.75) por Jensen y col., que estudian la variación del desplazamiento químico del  $^{113}\text{Cd}$  en el caso del Cd - edta, en función del pH, comprendido entre 3 y 14; lo interpretan como un equilibrio ácido-base con un  $\text{pK}_a$ , asociado, de aproximadamente, 12.5. En el rango de pH 4 - 11 encuentran formas hidratadas del complejo  $\text{Cd}(\text{edta})^{2-}$ ; a valores de pH superiores a 11 los equilibrios incluyen diferentes complejos hidroxílicos, del tipo  $\text{Cd}(\text{edta})(\text{OH})_n^{(2+n)-}$ .

Harada, Funaki, Yasunaga (2.76), realizan un estudio de absorción de ultrasonidos en solución acuosa de complejos (1:1) del edta con Ca, Sr, Ba y Co(II). La absorción la atribuyen a la reacción de cambio de configuración del complejo, intentan obtener los parámetros cinéticos correspondientes al equilibrio:



La relación de constantes la discuten en función de la relación de constantes de sustitución del agua coordinada, en estos iones metálicos.



La coexistencia de complejos de edta pentacoordinados y hexacoordinados ya ha sido propuesta por otros autores, como Brunetti y Nancollas (2.41), en sus estudios termodinámicos.

En el Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, Alvarez, Olmos y Sánchez (2.77) han calculado por potenciometría indirecta las constantes de estabilidad de los sistemas complejos que, diversos cationes alcalinotérreos Mg(II), Ca(II), Sr(II) y Ba(II), forman con el ácido edta. Han determinado constantes aparentes de complejos ML y de los complejos mixtos  $MLH_i$  y  $ML(OH)_i$ .

Realizan el cálculo de constantes basándose en el método desarrollado por Ringbom y Harju, en 1972, (2.78), este método prevé una corrección en el caso de las constantes ácidas obtenidas gráficamente, pero cuando se trata de complejos poco ácidos, estos autores opinan que esta corrección da resultados distintos a los que cabría esperar desde el punto de vista químico, ya que se invierte la relación de estabilidades entre los complejos mono y diprotonados (Tabla 2.2), pasando a ser estos más estables que los primeros, hecho químicamente inadmisibile, según estos autores.

En la tabla 2.2 se aprecia que a medida que aumentan los valores de las constantes aparentes  $K_{HL}$  disminuyen las constantes ácidas mixtas  $K_{MLH}$ ,  $K_{MLH_2}$  según estos autores cuanto menos estables sean los complejos del tipo ML más afinidad tendrá el ligando L, ligado al catión M, para coordinar protones. No han observado complejos de tres componentes del tipo  $ML(OH)_i$  ya que según ellos los cationes alcalinotérreos son poco ácidos y toda su afinidad de formación de complejos está satisfecha al formarlos con el ligando L, altamente coordinante.

También han sido estudiados (2.79) los equilibrios en solución acuosa ácida que presentan los cationes, Ni(II), Co(II), Pb(II), Hg(II), Cu(II)



Zn(II) y Cd(II) con el ácido edta. Estos cationes presentan, además de los complejos monoprotónados, algunos poliprotónados, realizan el estudio a un rango de pH entre 3.6 y 1.1, a pH más bajos se les descomponen los complejos en iones metálicos.

edta			
M(II)	$\log K_{ML}$	$\log K_{MLH}$	$\log K_{MLH_2}$
Mg	9.3	4.8 (a)	4.6 (a)
		4.5 (b)	4.9 (b)
Ca	11.6	4.1 (a)	3.4 (a)
		3.8 (b)	3.7 (b)
Sr	9.2	5.2 (a)	4.5 (a)
		4.9 (b)	4.7 (b)
Ba	8.2	5.7 (a)	5.1 (a)
		5.4 (a)	5.4 (b)

edta = L

Tabla 2.2: Valores de las constantes de estabilidad de los complejos que forma el edta.

(a) Valores experimentales con los cationes Mg, Ca, Sr, Ba

(b) Valores corregidos de los cationes Mg, Ca, Sr, Ba.

Dentro de los estudios termodinámicos realizados en los últimos años, cabe destacar el efectuado por Murakami y Takashi (2.80) en el que calculan las funciones termodinámicas de la formación de los complejos de metales divalentes con edta, anión tetravalente, en solución acuosa. Las funciones termodinámicas las desdoblan en componentes electrostáticos y no



electrostáticos.

<u>M(II)</u>	<u><math>\Delta H</math></u>	<u><math>\Delta S</math></u>	<u><math>\Delta G_{\text{non}}</math></u>	<u><math>\Delta G_{\text{el}}</math></u>	<u><math>\Delta H_{\text{non}}</math></u>	<u><math>\Delta H_{\text{el}}</math></u>	<u><math>\Delta S_{\text{el}}</math></u>
Mg	-3.2	51	0.5	-12.5	-1.9	5.1	59
Ca	6.3	29	-7.1	-7.8	-9.5	3.2	37
Sr	4.1	26	-4.7	-7.2	-7.0	2.9	34
Ba	5.0	19	-5.0	-5.7	-7.3	2.3	27
Mn	4.9	45	-7.1	-11.2	-9.5	4.6	53
Fe	4.0	51	-6.7	-12.5	-9.1	5.1	59
Co	4.2	59	-7.6	-14.2	-10.0	5.8	67
Ni	8.0	57	-11.2	-13.8	-13.6	5.6	65
Cu	8.5	56	-11.6	-13.6	-14.0	5.5	64
Zn	5.2	57	-8.4	-13.8	-10.8	5.6	65
Cd	9.6	41	-11.4	-10.4	-13.8	4.2	49
Pb	13.5	36	-14.9	-9.3	-17.3	3.8	44
Hg	19.1	37	-20.6	-9.5	-23.0	3.9	45

Tabla 2.3: Componentes no electrostáticos (non) y electrostáticos (el) de las funciones termodinámicas asociadas a la reacción de los iones metálicos divalentes con el edta, en solución acuosa a 25°C.

$\Delta G$  y  $\Delta H$ : Kcal.mol<sup>-1</sup>,  $\Delta S$ : cal.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>.

Comentan que de la gran estabilidad de estos complejos cabría esperar que su reacción de formación fuera muy exotérmica, y explican el que no sea así, a través de la compensación del valor exotérmico del componente no electrostático de la variación de entalpía,  $\Delta H_{\text{non}}$ , con el valor endotérmico del componente electrostático,  $\Delta H_{\text{el}}$ . Esta compensación, es particularmente alta, en el caso del magnesio, siendo la única reacción endotérmica.

Los valores del componente no electrostático,  $\Delta H_{\text{non}}$ , reflejan la covalencia del enlace y los cambios estructurales ocurridos en la formación del complejo. Los valores de  $\Delta H_{\text{non}}$ , están en el orden:  $\text{Mn(II)} < \text{Fe(II)} < \text{Co(II)} < \text{Ni(II)} < \text{Cu(II)} > \text{Zn(II)}$ , debido a la energía de estabilización del campo de ligando.  $\Delta H_{\text{non}}$  aumenta al aumentar el carácter "blando" del ión metálico. En el caso del Mg, ión metálico duro, debido a su pequeño tamaño, posee un enlace muy fuerte con el anillo quelato, lo que provoca una  $\Delta H$  de formación endotérmica. Los valores del componente electrostático de la variación de entalpía,  $\Delta H_{\text{el}}$  permanecen prácticamente constantes, debido a que el radio iónico, en estos metales permanece casi constante.

Estos autores establecen la existencia de una relación lineal entre los calores electrostáticos de formación de complejos de edta, con los calores de hidratación de los iones metálicos correspondientes, y sugieren es debido a que la mayoría de los complejos de edta poseen esfera de coordinación muy parecida, en dimensión y geometría, a la del correspondiente aquión.

Con la interpretación de los datos termodinámicos que obtienen, intentan descubrir la estructura, en solución acuosa, de los complejos, calculando las distancias interiónicas entre el metal y los dadores cargados del edta.

Según Ogura, Takatu y Takashi (2.81), la variación de entropía,  $\Delta S$ , asociada a la formación de complejo de edta, es función del pH.

Los equilibrios de formación de complejos han sido estudiados por varios autores. En la obra de Kolthoff, en el capítulo de "Reacciones de Complejación" (2.82), están ampliamente tratadas las constantes de estos equilibrios. Kolthoff las define como constantes condicionales, ya que relaciona la concentración del producto formado, la concentración del catión metálico sin reaccionar y la concentración del ligando sin reaccionar en el equilibrio principal; el valor de esta constante depende de las condiciones experimentales y de aquí el adjetivo "condicional".

Están tabuladas las constantes condicionales de estabilidad para distintos ácidos aminopolicarboxílicos. Para el ácido edta le corresponden los valores indicados en la tabla 2.4.

La importancia del ácido edta como complexona y su uso generalizado como agente de valoración de la mayoría de cationes metálicos, es la causa de que se hayan estudiado con gran detalle los equilibrios de formación de sus complejos, incluso a distintos pH, para conocer las condiciones óptimas de las valoraciones edtamétricas. Los valores hallados están en la tabla 2.5 y representados gráficamente en la figura 2.3.

Amsheeva y Yakimeto (2.83) realizan unos estudios, sobre el efecto del pH en la estabilidad de los complejos de Mn(II), Cr(II), Ni(II) y Co(II) con el anión edta y calculan los valores de las constantes de estabilidad expresándolas como:  $pK_{MY}$ ,  $pK_{MHY}$ ,  $pK_{MOHY}$ , en el rango de pH 2 - 10, los valores hallados por estos autores están completamente de acuerdo con los encontrados por otros autores ya citados en este texto.

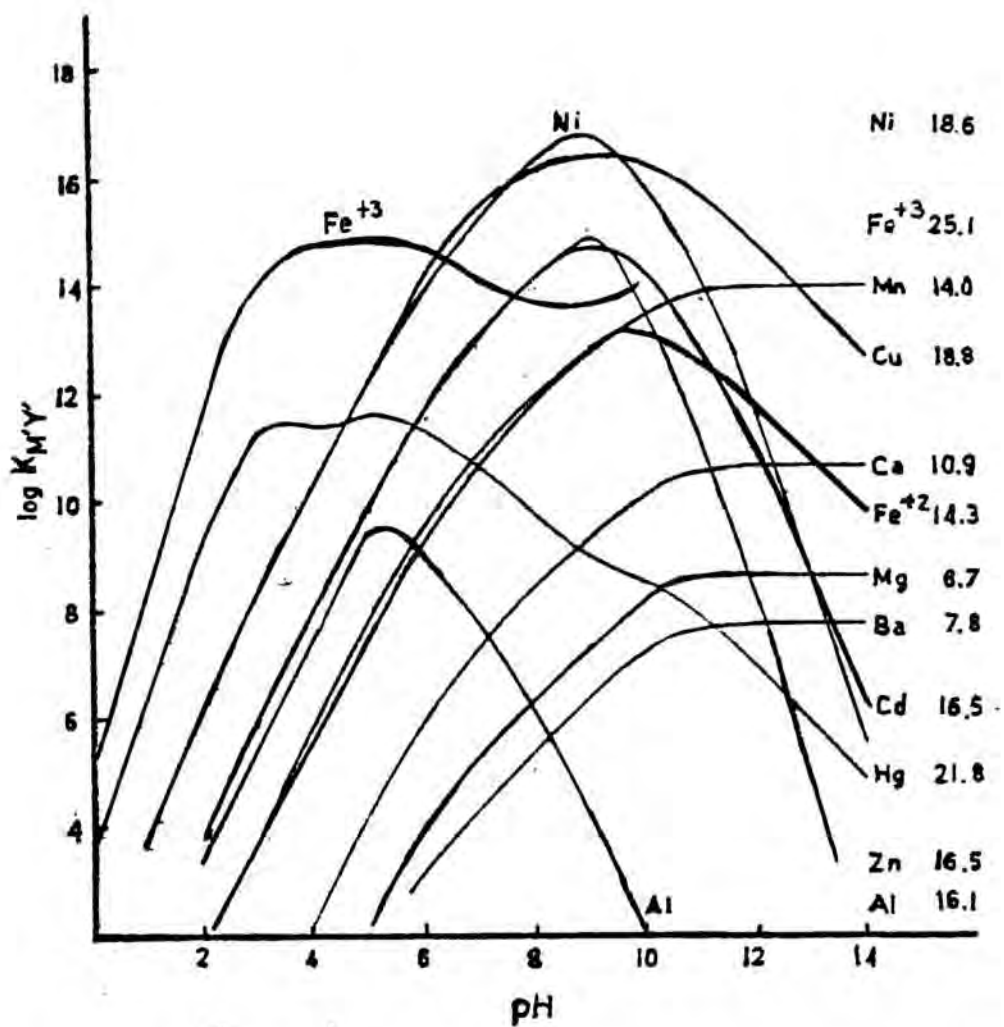


Figura 2.3: Constantes condicionales de estabilidad  $K_{M'Y'}$  de complejos del edta con varios metales en función del pH.

<u>M</u>	<u>MHL</u>	<u>ML</u>
Ba	4.57	7.76
Ca	3.07	10.70
Cd	2.90	16.46
Co(II)	3.10	16.31
Cu	3.00	18.80
Fe(II)	2.79	14.33
Hg(II)	3.06	21.80
Mg	3.85	8.69
Mn	3.12	14.04
Ni	3.20	18.62
Pb	2.83	18.04
Sr	3.93	8.63
Zn	3.00	16.5

L = edta

Tabla 2.4: Log de las constantes condicionales de estabilidad de los complejos del edta.

M	pH 0	pH 1	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5	pH 6	pH 7	pH 8	pH 9	pH10	pH11	pH12	pH13	pH14
Ba					3.1	4.4	5.5	6.4	7.3	7.7	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8
Ca					2.2	4.2	6.0	7.3	8.4	9.4	10.2	10.6	10.7	10.7	10.7
Cd			3.9	6.0	8.0	9.9	11.8	13.1	14.1	14.8	14.4	12.9	11.0	8.8	6.1
Co(II)			3.9	5.9	7.8	9.8	11.6	12.9	14.0	14.9	14.6	13.0	11.0	8.6	5.8
Cu		3.6	6.3	8.4	10.3	12.3	14.1	15.4	16.2	16.4	16.3	15.7	14.8	13.8	12.8
Fe(II)				3.8	5.8	7.8	9.6	11.0	12.0	12.9	13.2	12.7	11.8	10.8	9.8
Hg(II)	3.8	6.6	9.4	11.4	11.5	11.6	11.4	10.7	9.8	9.0	8.6	7.9	7.0	6.0	5.0
Mg						2.2	4.0	5.3	6.4	7.4	8.2	8.6	8.7	8.7	8.7
Mn			2.0	3.7	5.6	7.5	9.3	10.7	11.7	12.7	13.6	13.9	14.0	14.0	14.0
Ni		3.6	6.3	8.3	10.2	12.1	13.9	15.3	16.3	16.9	15.9	14.1	11.6	8.6	5.6
Pb		2.6	5.4	7.6	9.6	11.5	13.1	13.8	13.9	13.9	13.7	12.9	10.7	7.8	4.8
Sr						2.1	3.9	5.3	6.3	7.3	8.2	8.6	8.6	8.6	8.6
Zn			4.0	6.1	8.0	10.0	11.8	13.1	14.1	15.0	13.6	11.0	8.0	4.8	

Tabla 2.5: Logaritmo de las constantes condicionales de estabilidad de los complejos del edta, en función del pH.

## B I B L I O G R A F I A

- 2.1 Schubert, J. "Chelation in medicine" Scientific American p. 40 (1966)
- 2.2 Nuttall, R.H.; Stalker, D.M. Talanta 24, 355 (1977)
- 2.3 Pfeiffer, P.; Offermann, W. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 75, 1 (1942)
- 2.4 Brintzinger, H.; Hesse, G. Z. Anorg. Allg. Chem. 249, 113 (1942)
- 2.5 Brintzinger, H.; Müller, V.Z. Z. Anorg. Allg. Chem. 251, 285 (1943)
- 2.6 Brintzinger, H.; Munkelt, S. Z. Anorg. Allg. Chem. 256, 65 (1948)
- 2.7 Pfeiffer, P.; Simmons, H. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 76, 847 (1943)
- 2.8 Schwarzenbach, G.; Ackermann, H. Helv. Chim. Acta 31, 1029 (1948)
- 2.9 Schwarzenbach, G.; Ackermann, H. Helv. Chim. Acta 30, 1798 (1947)
- 2.10 Schwarzenbach, G.; Freitag, E. Helv. Chim. Acta 34, 1503 (1951)
- 2.11 Schwarzenbach, G.; Freitag, E. Helv. Chim. Acta 34, 1492 (1951)
- 2.12 Schwarzenbach, G. Helv. Chim. Acta 32, 839 (1949)
- 2.13 Busch, D.H.; Bailar, Jr., J.C. J. Am. Chem. Soc. 75, 4574 (1953)
- 2.14 Schwarzenbach, G.; Gut, R.; Andereg, G. Helv. Chem. Acta 37, 937 (1954)
- 2.15 Schwarzenbach, G. Helv. Chim. Acta 26, 448 (1943)
- 2.16 Schwarzenbach, G.; Sulzberger, B. Helv. Chim. Acta 26, 453 (1943)
- 2.17 Schmid, R.W.; Reilley, Ch.N. J. Am. Chem. Soc. 78, 5513 (1956)
- 2.18 Mitrofanova, N.D.; Martynenko, L.I.; Eremin, G.E. Zh. Neorg. Khim. 3, 2496 (1958)



- 2.19 Sawyer, D.T.; Paulsen, P.J. *J. Am. Chem. Soc.* 80, 1597 (1958)
- 2.20 Busch, D.H.; Bailar, J.C. *J. Am. Chem. Soc.* 75, 4574 (1953)
- 2.21 Morris, M.L.; Busch, D.H. *J. Am. Chem. Soc.* 78, 5178 (1956)
- 2.22 Sawyer, D.T.; Paulsen, P.J. *J. Am. Chem. Soc.* 81, 816 (1959)
- 2.23 Sawyer, D.T.; Mckinnie, J.M. *J. Am. Chem. Soc.* 82, 4191 (1960)
- 2.24 Sawyer, D.T.; Tackett, J.E. *J. Am. Chem. Soc.* 85, 2390 (1963)
- 2.25 Skramovsky, S.; Podlahová, J. *Coll. Czech. Chem. Commun.* 27, 1374 (1962)
- 2.26 Yoshino, Y.; Ouchi, A.; Tsunoda, Y.; Kojima, M. *Canad. J. Chem.* 40, 773 (1963)
- 2.27 Sievers, R.; Bailar, J. *Inorg. Chem.* 1 (1), 174 (1962)
- 2.28 Nakamoto, K.; Morimoto, Y.; Martell, A.E. *J. Am. Chem. Soc.* 85, 309 (1963)
- 2.29 Smith, G.S.; Hoard, J.L. *J. Am. Chem. Soc.* 81, 556 (1959)
- 2.30 Richards, E.; Pedersen, B.; Silverton, J.V.; Hoard, J. *Inorg. Chem.* 3, 27 (1964)
- 2.31 Lind, M.D.; Hamor, M.J.; Hamor, T.A.; Hoard, J.L. *Inorg. Chem.* 3, 34 (1964)
- 2.32 Hoard, J.L.; Kennard, C.H.L.; Smith, G.S. *Inorg. Chem.* 2 (6), 1316 (1963)
- 2.33 Lind, M.D.; Lee, B.; Hoard, J.L. *J. Am. Chem. Soc.* 87, 7 (1965)
- 2.34 Hoard, J.L.; Lee, B.; Lind, M.D. *J. Am. Chem. Soc.* 87 (7), 1612 (1965)

- 2.35 Stezowski, J.J.; Countryman, R.; Hoard, J.L. *Inorg. Chem.* 12 (8), 1749 (1973)
- 2.36 Julian, M.D.; Hoard, J.L.; Day, D.W. *Inorg. Chem.* 12 (8), 1754 (1973)
- 2.37 Langer, H.G. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 26, 767 (1964)
- 2.38 Langer, H.G.; Bogucki, R.F. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 29, 495 (1967)
- 2.39 Langer, H.G. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 26, 59 (1964)
- 2.40 Van Remoortere, F.P.; Flynn, J.J.; Boer, F.P. *Inorg. Chem.* 10 (10), 2313 (1971)
- 2.41 Brunetti, A.P.; Nancollas, G.H.; Smith, P.N. *J. Am. Chem. Soc.* 91, 4680 (1969)
- 2.42 Foxx, Ch.L.; Lamberte, J.L. *Inorg. Chem.* 8 (10), 2220 (1969)
- 2.43 Cotrait, M. *Acta Cryst.* 26B, 1152 (1970)
- 2.44 Cotrait, M. *Acta Cryst.* 28B, 781 (1972)
- 2.45 Polynova, T.N.; Ananeva, N.N.; Porai-Kosits, M.A. *J. Struct. Chem.* 15, 239 (1974)
- 2.46 Novozhilova, N.V.; Polynova, T.N.; Porai-Kosits, M.A. *Zh. Strukt. Khim* 16 (5), 865 (1975)
- 2.47 Novozhilova, N.V.; Polynova, T.N.; Porai-Kosits, M.A.; Pechurova, N.I.; Martynenko, L.I. *Zh. Strukt. Khim* 14 (4), 745 (1973)
- 2.48 Pozhidaev, A.H.; Polynova, T.N.; Porai-Kosits, M.A.; Logvinenko, B.A. *Zh. Strukt. Khim.* 13 (2), 344 (1972) y 14 (4), 746 (1973)
- 2.49 Pozhidaev, A.H.; Polynova, T.N.; Porai-Kosits, M.A.; Logvinenko, B.A. *Zh. Strukt. Khim* 18 (2), 408 (1977)

- 2.50 Nesterova, Y.; Porai-Kosits, M.A.; Logvinenko, V.A. Zh. Neorg. Khim 24 (8), 2273 (1979)
- 2.51 Nesterova, Y.; Porai-Kosits, M.A.; Logvinenko, V.A. Zh. Strukt. Khim. 21 (1), 171 (1980)
- 2.52 Porai-Kosits, M.A.; Novozhilova, N.H.; Polynova, T.N.; Filippova, T.V. Martynenko, L.I. Krist. 18 (1), 89 (1973)
- 2.53 Polynova, T.N.; Filippova, T.V.; Porai-Kosits, M.A.; Martynenko, L.I. Zh. Strukt. Khim. 11 (3), 558 (1970)
- 2.54 Porai-Kosits, M.A.; Martynenko, L.I. Zh. Neorg. Khim. 26, 1140 (1981)
- 2.55 Porai-Kosits, M.A. Zh. Neorg. Khim. 26 (4), 1141 (1981)
- 2.56 Martynenko, L.I.; Pechurova, N.I.; Polynova, T.N. Zh. Neorg. Khim. 14 (11), 3005 (1969)
- 2.57 Martynenko, L.I.; Potapova, N.P.; Spitsyn, V.I. Russ. J. Inorg. Chem. 17 (1), 51 (1972)
- 2.58 Porai-Kosits, M.A.; Nesterova, Y.M.; Polynova, T.N. Koord. Khim. 1 (5), 682 (1975)
- 2.59 Pechurova, N.I.; Martynenko, L.I.; Snezhko, N.I. Vestn. Mosk. Univ. Ser. 2: Khim 19, 65 (1978)
- 2.60 Kolat, R.S.; Powell, J.E. Inorg. Chem. 1(3), 485 (1962)
- 2.61 Kennard; Brisbane Inorg. Chim. Acta 1 (2), 374 (1967)
- 2.62 Lin, G.; Leggett, J.; Wing, R. Acta Cryst. 29B (5), 1023 (1973)
- 2.63 Passer, E.; White, J.G.; Cheng, K.L. Inorg. Chim. Acta 24 (1), 13 (1977)

- 2.64 Beltrán Porter, D.; Beltrán Martínez, J. Rev. Acad. Ciencias Exactas, Físicas, Químicas y Naturales de Zaragoza 31, 229 (1976)
- 2.65 Solans, X.; Font-Altaba, M.; Oliva, J.; Herrera, J. Acta Cryst. 39C, 435 (1983)
- 2.66 Solans, X. Font-Altaba, M.; Oliva, J. Herrera, J. Acta Cryst. 41C, 1020 (1985)
- 2.67 Solans, X.; Font-Altaba, M.; Oliva, J.; Herrera, J. Acta Cryst. 39C, 438 (1983)
- 2.68 Solans, X.; Font-Altaba, M.; Oliva, J.; Herrera, J. Acta Cryst. 40C, 322 (1984)
- 2.69 Solans, X.; Font-Altaba, M.; García Oricain, J. Acta Cryst. 40C, 635 (1984)
- 2.70 Solans, X.; Font-Altaba, M.; García Oriacain, J. Afinidad 41, 572 (1984)
- 2.71 Oyama, N; Matsuda, H; Ohtaki, H. Bull-Chem. Soc. Jpn. 50 (2), 406 (1977)
- 2.72 Anderegg, G. Helv. Chem. Acta 50, 2333 (1967)
- 2.73 Yamaguchi, S; Oyama, N; Ikeda, K; Matsuda, H. Bull-Chem. Soc. Jpn. 54, 3753 (1981)
- 2.74 Jawaid, M. Talanta 27, 95 (1980)
- 2.75 Jensen, C.F.; Deshmukh, S.; Jakobseb, J.H.; Inners, R.R., Ellis, P.D. J. Am. Chem. Soc. 103, 3659 (1981)
- 2.76 Harada, S.; Funaki, Y.; Yasunaga, T. J. Am. Chem. Soc. 102 (1), 136 (1980)

- 2.77 Alvarez, M.D., Olmos, J.M.; Sánchez, P. *Afinidad* 37, 519 (1980)
- 2.78 Ringbom, A.; Harju, L. *Anal. Chim. Acta* 59, 33 (1972), 59, 49 (1972)
- 2.79 Janjić, T.J.; Pfenndt, L.B., Popov, V. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 41, 63 (1979)
- 2.80 Murakami, S.; Yoshino, T. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 43, 2065 (1981)
- 2.81 Ogura, K.; Takatu, K.; Yoshino, T. *Talanta* 23, 872 (1976)
- 2.82 Kolthoff, I.M.; Elving, P.J. "Treatise on Analytical Chemistry"  
Part I Vol 1. Interscience Publishers John Wiley-Sons
- 2.83 Amasheeva, A.A.; Yakimets, E.M. *Vestn. Khar'k Politekh Inst.* 92, 14 (1974)

### 3.- S I N T E S I S   Y   A N A L I S I S

### 3.1 SINTESIS DE LAS ESPECIES

La síntesis de las especies que se van a estudiar en el presente trabajo supone la sustitución de tres de los cuatro hidrógenos de la molécula del edta, aunque también se han obtenido complejos en los cuales se han substituido dos hidrógenos o cuatro hidrógenos, por un ión metálico divalente, para formar, aprovechando las propiedades quelatantes del mismo, los correspondientes compuestos de coordinación.

El grado de sustitución de los hidrógenos del edta está en función del pH de la disolución, así como de la naturaleza del catión sustituyente, tal como se ha expuesto previamente.

En nuestro trabajo, los iones metálicos usados son los alcalinotérreos, magnesio, calcio, estroncio y bario; cobre, cinc y cadmio; los de transición, manganeso, cobalto y níquel.

El ión metálico puede ser incorporado a la reacción en forma de sal o también como óxido. Entre los distintos tipos de aniones, nosotros hemos elegido el carbonato, ya que si se trata el ácido edta con la cantidad estequiométrica del carbonato del metal cuyo derivado se desea obtener, se consigue, a la par de aportar el catión deseado al  $H_4$ edta, neutralizar su acidez (3.1). Además eliminamos la presencia del anión que hemos usado como vehículo para el catión, el anión carbonato, que es eliminado en forma de dióxido de carbono, que se desprende, hecho que se constata con la efervescencia producida. Si en lugar de carbonato, hubiésemos partido de cualquier otro anión, como cloruro, acetato, nitrato, hubiesen permanecido en la disolución.

La insolubilidad de los carbonatos no alcalinos, también nos favorece, ya que así no hay peligro de aumentar excesivamente el pH, si adicionamos más cantidad que la estequiométrica a la hora de regular el pH de síntesis.

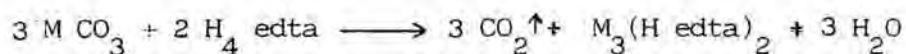


sis, y así se evita la precipitación de los hidróxidos metálicos y también la formación de complejos hidroxilados del tipo  $M(edta(OH)_2)^{(n+2)-}$ .

Tal como hemos mencionado, también hubiesemos podido utilizar óxidos metálicos, en lugar de carbonatos, pero la gran insolubilidad que presentan los óxidos, hace que los carbonatos sean siempre productos de primera elección.

La ya citada insolubilidad de los carbonatos no alcalinos, nos ha obligado a incorporarlos de forma lenta, dando tiempo a que el carbonato se ataque, y esto será más difícil a medida que se reprime la protonación, obligándonos a espaciar aún más las adiciones de carbonato, hacia el final de la síntesis, y así se evita que el complejo, al cristalizar, englobe carbonato sin atacar. La presencia de carbonato en el producto cristalino obtenido, se pone en evidencia si al añadir unas gotas de ácido sobre una pequeña muestra de la sustancia obtenida, se produce efervescencia.

Las cantidades pesadas se han calculado teniendo presente la reacción:



Nos hemos basado siempre en la estequiometría 2:3, dos moles de ácido edta por tres moles de catión metálico. Como la mayoría de los carbonatos utilizados son básicos y contienen más de un mol de catión por mol de sal, en cada caso realizamos los cálculos pertinentes para ajustarnos a dicha estequiometría.

En la práctica, el proceso de síntesis consiste en:

I. Se prepara una suspensión de ácido edta en agua. La cantidad de agua está determinada por la solubilidad de la sustancia a obtener. Cuanto mayor sea la insolubilidad, mayor será el volumen de agua de partida.

Utilizamos  $H_4$ edta desecado, en estufa, a  $50^{\circ}C$  y pasado por un tamiz inoxidable de luz "0.200 mm".

II. Se calienta la suspensión, hasta  $85-90^{\circ}C$ , con agitación intensa y constante; para ello hemos utilizado un agitador "Agimatic-230". Se añade lentamente, la cantidad pesada del carbonato, previa pulverización y tamización al igual que el ácido  $H_4$ edta.

Al empezar la incorporación del carbonato, se controlan constantemente la temperatura y el pH. Para ello hemos utilizado un pH-ímetro digital, marca CRISON, modelo 501, con electrodo combinado INGOLD 455.

III. Terminada la adición del carbonato, que hacia el final ha sido muy lenta, se prolonga la calefacción unos dos minutos más, para completar así el ataque del carbonato. Cuando el desprendimiento de  $CO_2$  cesa, regulamos el pH, bien con exceso de carbonato o con NaOH 0.1N, o bien con HCl 0.1N, según sea el pH final de síntesis y el pH deseado.

En el primer ensayo de síntesis de cada catión, hemos ajustado el pH a valores cercanos a 3.0, pH que habíamos concluido, como más adecuado para aislar las especies monoprotonadas, a partir de otros ensayos efectuados anteriormente en nuestro Departamento.

Según la especie conseguida en cada síntesis, cuya fórmula se establece por análisis cuantitativo del catión metálico y de C, H y N, modificamos el valor del pH.

IV, La solución obtenida, una vez finalizado el ataque del carbonato, siempre ha sido totalmente transparente, pero así y todo, hemos procedido a filtrarla, en caliente, a través de un embudo y filtro previamente calentado, recogiendo el filtrado en un cristizador sumergido en un baño a  $50^{\circ}C$ . La solución se ha dejado enfriar lentamente sobre el baño desconectado, evitando así que cristalice por enfriamiento súbito. Y finalmente se ha dejado

evaporar a temperatura ambiente, hasta que aparecen cristales, controlando el pH regularmente.

En algunos casos, para forzar la velocidad de concentración se ha colocado el cristizador, ya enfriado, en una cámara desecadora con lecho de  $H_2SO_4$  concentrado, sometiendo la solución al vacío producido por la trompa de agua; o también se ha colocado el cristizador en una estufa a temperatura no superior a  $37^{\circ}C$ . Se debe evitar el aumento de temperatura, ya que se podría provocar un fenómeno de hidrólisis, proceso muy favorecido por la poca solubilidad del edta.

En ningún caso se ha extremado el proceso de cristalización y una vez aparecida una pequeña cantidad de cristales, se han separado por filtración, bien por crisol de placa filtrante del número dos o bien a través de filtro de papel Whatman "Grade GP/2", proceso que se ha seguido en las últimas síntesis realizadas, y que al no forzar la filtración, ya que se filtra por gravedad y no por succión al vacío, no destruye el aspecto externo de los cristales, ni los apelmaza. Incluso en algunos casos y sobre todo en las cristalizaciones efectuadas en la estufa, o sea a temperatura constante, los primeros cristales aparecidos los hemos separado, recogidos con un pincel y los hemos secado y limpiado por arrastre con el mismo pincel, sobre un papel de filtro Whatman "Grade GP/2", con movimiento en zig-zag.

Hemos descrito en líneas generales el procedimiento de síntesis seguido por nosotros. Pero en algunos casos en que nos ha interesado forzar la concentración del catión en la solución de síntesis, hemos añadido exceso de catión en forma de sal soluble, como cloruro o nitrato, prefiriendo el primero al segundo, ya que es de más fácil reconocimiento, pero la elección, también ha estado en función de la mayor solubilidad de la sal a escoger.

En todas las síntesis se han utilizado productos Probus QP.

### 3.1.1 SINTESIS DE LOS COMPLEJOS DE CINC

Se ha preparado una suspensión de 19.4 g de  $H_4$  edta (0.06 moles), en 700 ml de agua, se ha calentado a unos 90°C y, poco a poco, se han añadido 12.5 g de carbonato de cinc anhidro (0.1 moles) con agitación constante y control de pH. El valor final, terminada la adición de  $Zn CO_3$ , fué de 2.8.

Finalizada dicha adición, se ha prolongado el calentamiento y la agitación de la disolución, completamente transparente e incolora, durante unos dos minutos más, para asegurar el ataque total del carbonato. Rápidamente efectuamos la filtración, sobre un embudo y filtro, previamente calentados a 50°C. Las aguas madres las recogemos en un cristizador sumergido en un baño maría, a 50°C. Después desconectamos el baño maría, así conseguimos un enfriamiento lento de la disolución.

Dejamos cristalizar a temperatura ambiente. A los cuatro días aparece un sólido con aspecto de algodón, de color blanco que visto al microscopio, está integrado por agujas finas muy limpias y bien formadas. Filtramos en crisol de placa filtrante nº 2 y lavamos con agua helada, secamos a vacío en la misma placa.

Ese aspecto nos hizo dudar de si el cinc no se había coordinado y para comprobar su existencia procedimos a un ensayo cualitativo con ditizona disuelta en tetracloruro de carbono y en medio amoniacal, el color verde del reactivo pasa a rojo púrpura siendo el ensayo claramente positivo.

La determinación cuantitativa, previa mineralización, del compuesto obtenido la realizamos por edtametría y espectroscopía de absorción atómica, los resultados que obtenemos son: 19.7% por edtametría y 20.3% por absorción atómica, valores que corresponden a la forma aniónica monoprotonada, decahidratada,  $H edta^{3-}$ . Resultado que se confirma con los datos siguientes:

Valores teóricos (%) para $Zn_3(HY)_2 \cdot 10H_2O$				Valores hallados (%)			
<u>Metal</u>	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>Metal</u>	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
20.54	25.14	4.82	5.86	20.0	25.3	4.3	6.1

Para tratar de conseguir mejores cristales repetimos la síntesis del complejo de cinc, según técnica preparatoria descrita anteriormente, con 9.7 g de  $H_4$ edta, 6.3 g de carbonato de cinc anhidro en un volumen de agua de 800 ml, es decir, más diluida. La cristalización es más lenta y los cristales obtenidos son mejores, de color blanco, brillante y forma paralelepípedica.

Los análisis cuantitativos, previa mineralización, del sólido obtenido realizados por edtametría y espectroscopía de absorción atómica para el cinc y la determinación cuantitativa de C, H y N confirman que se trata del mismo complejo monoprotonado decahidratado de cinc que el descrito anteriormente.

En este caso el derivado monoprotonado del ácido edta, - - - - -  $Zn_3(H\ edta)_2 \cdot 10H_2O$ , lo hemos logrado a pH 2.8, en el primer ensayo efectuado. La estequiometría de este compuesto la hemos establecido basándonos en los análisis cuantitativos realizados y confirmándola por el estudio estructural posterior, por difracción de rayos X.



### 3.1.2 SINTESIS DE LOS COMPLEJOS DE MANGANESO

La síntesis del compuesto derivado del manganeso se hizo partiendo de la estequiometría 2:3, es decir, dos moles de ácido etilendiamintetraacético por tres moles de carbonato de manganeso anhidro.

En un vaso de precipitado, de 1000 ml, ponemos 700 ml de agua destilada, a 85°C, y con agitación magnética. Partimos de la veinteava parte de los pesos moleculares de los reactivos, 17.2 g de carbonato de manganeso anhidro y 29.2 g de edta.

Una vez formada la suspensión de edta con agua, a 85°C, añadimos, paulatinamente, 17.2 g de carbonato de manganeso anhidro, evitando una excesiva efervescencia producida por el desprendimiento de dióxido de carbono. Durante el ataque del carbonato por el edta, la disolución toma color rosa muy intenso, y finalizado el desprendimiento de dióxido de carbono, la disolución tiene color rosa pardo, y pH 3.2, tras añadir tres gotas de clorhídrico 0.1M, el pH queda a 2.3, quedando la disolución de color rosa tenue.

Filtramos con embudo y papel de filtro Whatman "Grade GP, 2", calentados previamente a 50°C, recogemos la disolución en un cristizador sumergido en un baño maría, a 50°C, para evitar el brusco enfriamiento. A pesar de estas precauciones, una vez filtrada la solución, empieza la cristalización del complejo, incluso en caliente, en este momento el pH es 2.68. Los cristales, antes de separarlos de las aguas madres, presentan color rosa muy pálido.

Separamos los cristales con embudo de placa filtrante del número tres y lavamos con agua fría. Después de secarlos sobre placa de porcelana porosa y con el calor suave de la bombilla de una lámpara eléctrica, los cristales continúan de color rosa.

Una vez completamente secos los cristales, procedemos a la determinación cuantitativa, por edtametría y espectroscopía de absorción atómica de manganeso, previa mineralización. Los dos métodos dan resultados concordantes 17.9% de manganeso por edtametría y 18.2% por absorción atómica. El contenido de manganeso hallado, junto con el resultado obtenido por análisis elemental, son valores compatibles con los siguientes valores teóricos:

	<u>Valores teóricos (%)</u>				<u>Valores hallados (%)</u>			
	<u>Metal</u>	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>Metal</u>	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
$Mn_3(HY)_2 \cdot 10H_2O$	17.85	26.01	4.98	6.07	18.0	26.2	5.1	6.1
$Mn_3(HY)_2 \cdot 9H_2O$	18.20	26.51	4.86	6.18				

Los valores obtenidos experimentalmente, son comparables tanto con el derivado nonahidratado, como con el decahidratado. Las determinaciones analíticas efectuadas no poseen mayor poder de discernimiento, pero la existencia, en la bibliografía, de la estructura del compuesto  $Mn_3(HY)_2 \cdot 10H_2O$ , nos hace decantar hacia este derivado, que al poseer mayor grado de hidratación, en principio, nos parecía menos probable.

En este caso la obtención del derivado monoprotonado se ha conseguido en el primer intento de síntesis, al igual que en el caso del cinc, las primeras síntesis efectuadas, en ambos casos, a pH 2.8, ya han dado el derivado deseado. Lo que sin duda se debe, en gran parte a la experiencia adquirida en las síntesis de los diferentes derivados del edta ya realizados en nuestro Departamento.



### 3.1.3 SINTESIS DE LOS COMPLEJOS DE NIQUEL

Se preparó una suspensión de 29.2 g de ácido etilendiamintetraacético (0.1 moles), se le añadieron 18.8 g de carbonato básico de níquel  $\text{Co}_3\text{Ni} \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0.05 moles). Todo ello en un volumen de 500 ml de agua, a 80°C y agitación magnética constante. El pH inicial de la suspensión de edta era 2.27, al ir añadiendo el carbonato básico de níquel, de color verde claro, la suspensión toma, inicialmente, color azul pastel, se intensificó hasta color azul ultramar, con pH final de 2.7.

Se filtra en caliente sobre un cristalizador colocado en un baño maría a 70°C, esta temperatura la mantenemos para forzar la evaporación, y cuando aparece una película de microcristales en la superficie de las aguas madres, hecho que se produce a las seis horas, desconectamos el baño, dejando enfriar en el mismo la disolución, hasta 40°C. Al día siguiente encontramos en el fondo del cristalizador, un sólido con eflorescencias, sin aspecto cristalino, de color azul y blanco (que hace sospechar la existencia de una mezcla de compuestos de edta y níquel). Todo ello puede ser debido a la pérdida de moléculas de agua y descomposición de los cristales por exceso de temperatura. Intentamos disolver la parte sólida, añadiendo 100 ml de agua, a los 350 ml que quedan de síntesis, con agitación, pero sin calentamiento. El pH se mantiene a 2.7, filtramos la pequeña fracción no disuelta y mantenemos la temperatura a 40°C, durante una hora y se deja enfriar lentamente.

Transcurridos cuatro días aparece un sólido de color azul claro sin aspecto cristalino, a simple vista, que observado al microscopio ofrece una nueva imagen: un gran número de agujas pequeñas, aunque sin aspecto uniforme.

Filtramos a través de un crisol filtrante del número dos, y la disolución libre de los cristales la dejamos concentrar a temperatura ambiente. En la segunda cristalización obtenemos un sólido con el mismo aspecto que el

anterior, en la tercera cristalización aparecen unos cristales romboédricos pero en muy poca cantidad, de color azul ultramar, entre la gran masa de sólido semejante a la de otras cristalizaciones.

Procedemos al análisis cuantitativo del producto obtenido en la primera cristalización. La determinación cuantitativa, por edtametría previa mineralización concuerda con la hallada por espectrometría de absorción atómica, y es 20.1% y 20.2% de níquel respectivamente, valor que indica se trata en principio de la forma aniónica monoprotonada hexahidratada, cuyo valor teórico es 20.42% de níquel, datos que justifican la fórmula - - - - -  

$$\text{Ni}_3(\text{HY})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}.$$

<u>Valores teóricos (%) para <math>\text{Ni}_3(\text{HY})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}</math></u>				<u>Valores hallados (%)</u>			
<u>Metal</u>	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>Metal</u>	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
20.42	27.82	4.40	6.49	20.2	27.7	4.3	6.4

Para conseguir mejores cristales, procedemos a una nueva síntesis con las diferencias siguientes:

- a) Aumentamos el volumen de agua a 700 ml
- b) La cristalización la realizamos a temperatura constante, 35°C, en estufa.

Añadimos las cantidades estequiométricas del ácido etilendiamintetraacético y el carbonato básico de níquel, ya mencionados en la síntesis anterior, y una vez finalizado el desprendimiento de dióxido de carbono, el pH es 2.4.

Transcurridos quince días, obtenemos cristales con el mismo aspecto y color que los aparecidos en pequeña cantidad en la tercera cristalización de la síntesis anterior. Pero el producto, ahora, es homogéneo.

Tras la filtración a través de papel Whatman "Grade GP, 2", secamos los cristales sobre placa porosa, con el calor suave de la bombilla de una lámpara eléctrica.

Para comprobar si se trata de la misma sustancia que la obtenida en la síntesis anterior, realizamos los análisis cuantitativos de níquel, carbono, hidrógeno y nitrógeno.

La determinación cuantitativa por edtametría y espectroscopía de absorción atómica, previa mineralización en ambos casos, del metal, da un porcentaje de níquel de 19.0% y 18.8% respectivamente, valor que corresponde a la forma aniónica monoprotonada decahidratada, cuyo porcentaje de níquel teórico es 18.85%.

<u>Valores teóricos (%) para <math>\text{Ni}_3(\text{HY})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}</math></u>				<u>Valores hallados (%)</u>			
<u>Metal</u>	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>Metal</u>	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
18.84	25.68	4.92	5.99	19.0	25.9	5.0	5.9

Datos que justifican la fórmula  $\text{Ni}_3(\text{HY})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

La diferencia que presentan ambos compuestos de coordinación en su hidratación puede explicarse por las distintas condiciones de cristalización, en concreto, distinta temperatura. Además el producto obtenido en la primera síntesis presenta aspecto menos cristalino que el obtenido en la segunda.

Al igual que en el caso del manganeso, la obtención de un derivado monoprotonado decahidratado, está confirmado por la existencia en la bibliografía de la estructura de este compuesto, ya que aquí también se podrían ajustar los porcentajes experimentales, a la fórmula monoprotonada nonahidratada:

<u>Valores teóricos (%) para Ni<sub>3</sub>(HY)<sub>2</sub>.9H<sub>2</sub>O</u>				<u>Valores hallados (%)</u>			
<u>Metal</u>	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>Metal</u>	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
19.21	26.18	4.80	6.10	19.0	25.9	5.0	5.9

El derivado monoprotonado tanto para el cinc, como para el manganeso y el níquel, se ha obtenido a pH menor que tres, en el primer pH ensayado, valor que habíamos deducido, como más probable, de los tanteos efectuados en la síntesis de otras especies, para conseguir que el anión edta<sup>4-</sup> fije un protón. El hecho de haber aislado el compuesto monoprotonado en la primera síntesis realizada, para estos cationes metálicos, tiene como consecuencia el no haber obtenido los derivados diprotonado y aprotonado, que sí se han obtenido en los otros cationes estudiados.

### 3.1.4 SINTESIS DE LOS COMPLEJOS DE CADMIO

Al igual que con los compuestos derivados de otros cationes, que ya hemos descrito, los pesos de las sustancias reaccionantes las calculamos referidas a la estequiometría 2:3, dos moles de edta por tres moles de carbonato de cadmio anhidro y se toma la veinteava parte del peso molecular correspondiente; el pH deseado entre 2.5 y 3.

En un vaso de precipitados, de 1000 ml, se pusieron 700 ml de agua destilada, 29.2 g (0.1 moles) de edta, se calentó con agitación magnética a 85°C, y paulatinamente se añadieron 25.8 g (0.15 moles) de carbonato de cadmio anhidro.

Inicialmente el pH era 2.01, al ir añadiendo el carbonato de cadmio anhidro, el pH disminuye hasta 1.4. Como es lógico, durante la adición del carbonato se apreció un fuerte desprendimiento de  $\text{CO}_2$ . Añadida la cantidad estequiométrica, el pH de la solución, completamente transparente, es 1.8 y la temperatura, alrededor de 90°C.

Se agitó unos dos minutos más para que se atacase completamente el carbonato de cadmio y estabilizase el pH; como éste se mantiene fijo, añadimos 2.5 g más de carbonato de cadmio, el pH alcanza valor 2 y el ataque del carbonato es bueno, pero súbitamente aparece una gran masa sólida que trava el agitador.

Una fracción de la masa pastosa, 50 ml, la disolvemos con mucha agua, 400 ml, y la filtramos, el pH final fue 2.4.

Vista la insolubilidad del complejo de cadmio, repetimos la síntesis con menor cantidad de reaccionantes y mayor cantidad de agua.

Pesamos 9.7 g (0.033 moles) de edta y 8.6 g (0.049 moles) de carbonato de cadmio anhidro y el volumen de agua 800 ml. En este caso, el ataque

de carbonato, efectuado también a 85-90°C, es más rápido. El pH se mantiene inicialmente a 1.8 y al final es 2, quedando la solución transparente. Filtramos y en una fracción de 60 ml hacemos un tanteo de cuanto carbonato de cadmio debe añadirse para aumentar el valor de pH al deseado. Los 60 ml requirieron 0.2 g de carbonato de cadmio. Una vez añadidos aparece un precipitado de aspecto gelatinoso, y su observación al microscopio pone de manifiesto que se trata de un sólido formado por fibras y que al irse enfriando, cada vez es más compacto.

La velocidad de reacción entre el edta y el carbonato de cadmio es muy lenta, y el aumento de temperatura la favorece, pero es perjudicial, por provocar, este aumento de temperatura, la formación del precipitado gelatinoso.

Para mejorar el ataque de los reactivos, decidimos operar con las sustancias tamizadas antes de pesar, norma que emplearemos en todas las síntesis referentes a todos los cationes, y en el caso del cadmio, en particular, la temperatura la controlaremos para que no exceda de los 70°C.

Hacemos un tercer intento, pesando 2.6 g (0.015 moles) de carbonato de cadmio anhidro y 2.9 g (0.01 moles) de edta, efectuando el ataque en un volumen de 700 ml de agua destilada. El pH de la disolución de síntesis, una vez incorporado todo el carbonato de cadmio es 1.8, para aumentar el pH se van añadiendo pequeñas fracciones de carbonato de cadmio anhidro, hasta 0.25 g, que una vez atacados completamente producen un pH de 2.9. Como los reactivos habían sido tamizados, el ataque ha sido muy bueno y homogéneo, y en ningún momento ha habido formación de precipitados.

La filtración la efectuamos en caliente, sobre un embudo y filtro previamente calentados a 50°C y el cristalizador donde recogemos la disolución se halla sumergido en un baño de agua, a 50°C. Así evitamos la posible cristalización por enfriamiento brusco, sobre el papel de filtro o sobre la



pared del embudo.

Debido a la gran dilución de la síntesis, tarda en cristalizar 15 días, y aparecen hilos o filamentos blancos que vistos al microscopio tienen apariencia cristalina. Los filtramos a través de embudo de placa filtrante del número 3, durante la filtración la masa se apelmazó. Una vez bien escurridos y secados procedemos a su análisis.

La determinación cuantitativa de cadmio la realizamos por edtametría, habiendo destruido previamente la materia orgánica, para así evitar la interferencia del edta, el resultado obtenido es 23.0% de cadmio, valor corroborado por espectroscopía de absorción atómica, 22.7%. Este resultado indica que el complejo sintetizado corresponde, en principio, a la forma aniónica diprotonada " $H_2 \text{ edta}^{2-}$ " hexahidratada, tal como lo justifican los datos siguientes, y también indica que el pH de trabajo es bajo.

<u>Valores teóricos (%) para <math>CdH_2 \text{ edta} \cdot 6H_2O</math></u>				<u>Valores hallados (%)</u>			
<u>Metal</u>	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>Metal</u>	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
22.01	23.49	5.09	5.48	22.8	22.0	4.9	5.4

Se repiten los ensayos de preparación con la misma técnica de síntesis descrita, es decir 2.6 g de carbonato de cadmio anhidro, 2.9 g de edta en un volumen de 700 ml de agua destilada, a 70°C, y para reprimir la protonación de los aniones derivados del edta operamos a pH 4.8, para ello añadimos NaOH 0.1M. Tarda en cristalizar tres semanas. Tanto en la primera como en la segunda cristalización obtenemos cristales prismáticos y su análisis edtamétrico da 36.4% de cadmio en la primera cristalización y 36.7% en la segunda, valores correspondientes, en principio, a la forma aniónica ap protonada, " $\text{edta}^{4-}$ ", hexahidratada y los datos siguientes así lo confirman.



<u>Valores teóricos (%) para Cd<sub>2</sub>Y.6H<sub>2</sub>O</u>				<u>Valores hallados (%)</u>			
<u>Metal</u>	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>Metal</u>	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
36.19	19.32	3.86	4.50	36.4	19.6	3.6	5.1

Como el pH ha resultado demasiado alto, procedemos a realizar una nueva síntesis, que fraccionamos en dos partes, una la ajustamos a pH 4.2 y la otra fracción a pH 3.2. Al cabo de quince días, en las aguas madres de pH 4.2 aparecen unos filamentos limpios, que vistos al microscopio tienen aspecto de melena, para separarlos filtramos a través de papel de filtro Whatman "Grade GP/2". Las aguas tienen pH 4.02. Una semana después aparecen unos cristales muy bien formados, con formas prismáticas rectangulares y color blanco. Este mismo tipo de cristales, también aparecen en la disolución de pH 3.2.

Realizada la determinación cuantitativa de cadmio por edtametría, con mineralización previa, de estos productos, obtenemos los siguientes resultados: muestra aislada a pH 4.02, 36.4% de cadmio; muestra aislada a pH 3.2, 36.5% de cadmio. Con estos datos apreciamos que corresponden a la forma aprotonada "edta<sup>4-</sup>" y que por lo tanto debemos disminuir el pH de la síntesis. Realizamos un nuevo intento, regulando el pH a 3.1 con adiciones de pequeñas cantidades de NaOH 0.1N. Los análisis cuantitativos del sólido cristalino, obtenido por evaporación, a temperatura ambiente, de esta última síntesis, coinciden con el derivado aprotonado "edta<sup>4-</sup>".

En consecuencia realizamos una nueva síntesis, disminuyendo un poco más el pH de la disolución final, lo regulamos a 3.05. Como las condiciones de síntesis no las podemos modificar, ya que si operamos con soluciones concentradas se forman sólidos gelatinosos y no podemos calentar, o sea no se puede forzar la evaporación porque sino aparecen masas amorfas de aspecto filamentosas, en consecuencia las cristalizaciones siguen siendo muy lentas, pero conseguimos buenos cristales blancos y prismáticos.

La determinación cuantitativa de cadmio, por edtametría con mineralización previa, da un porcentaje de cadmio de 28.0, este valor corresponde a la forma diprotonada " $H_2edta^{2-}$ " tal como hemos visto anteriormente.

A la vista de esos resultados negativos, se repite la preparativa con las diferencias siguientes:

a) Se opera a pH 3.01

b) Se aumenta la concentración del catión cadmio en un 10%, en forma de cloruro de cadmio,  $CdCl_2 \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$ .

El pH se controla diariamente ajustándolo al valor indicado por adición de clorhídrico o hidróxido de sodio 0.1M según proceda. A los 30 días aparecen unos cristales blancos brillantes de forma prismática, que se separan de las aguas madres por filtración, sobre papel de filtro Whatman "Grade GP/2", al igual que se ha realizado en los casos anteriores.

El análisis cuantitativo de cadmio, lo realizamos, primero, por edtametría, con previa mineralización y posteriormente confirmamos el resultado por espectroscopía de absorción atómica. El resultado obtenido es 31.2% y 30.9% de cadmio, respectivamente, y junto con los datos hallados por análisis elemental, confirman la obtención del derivado monoprotonado del cadmio. Los valores experimentales son comparables con los siguientes valores teóricos:

	<u>Valores teóricos (%)</u>				<u>Valores hallados (%)</u>			
	<u>Metal</u>	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>Metal</u>	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
$Cd_3(HY)_2 \cdot 10H_2O$	30.77	21.90	4.19	5.11	31.1	22.2	4.1	5.2
$Cd_3(HY)_2 \cdot 9H_2O$	31.29	22.27	4.08	5.19				

El haber realizado posteriormente el estudio estructural, nos ha permitido ajustar el número de moléculas de agua de cristalización; el derivado monoprotonado de cadmio corresponde a la fórmula  $Cd_3(HY)_2 \cdot 10H_2O$ .

A pH menor o igual a tres, en el caso del cadmio, el edta capta dos protones, a diferencia de los cationes vistos hasta ahora, en los que sólo captaba un protón. Una vez conocido el rango de pH en el que el ácido edta está como el anión edta<sup>4-</sup>,  $\text{pH} \geq 3.1$ , hemos aumentado la concentración del catión cadmio, en forma de una sal soluble, para forzar la formación del derivado monoprotonado que incluye dos moles de edta por tres moles de catión, frente al diprotonado en el que la relación edta-catión es 1:1, lo que explica que hayamos conseguido el derivado monoprotonado a un valor de pH, 3.01, inferior a otro, 3.05, en el que habíamos obtenido el derivado diprotonado.

### 3.1.5 SINTESIS DE LOS COMPLEJOS DE COBALTO

El método operatorio de la síntesis del complejo de cobalto, es totalmente semejante a los descritos con anterioridad. Las cantidades de sustancias reaccionantes fueron las siguientes:

$H_4$ edta	2.92 g (0.01 moles)
$2CoCO_3 \cdot 3 Co(OH)_2$	1.55 g (0.003 moles)
Agua	200 ml Temperatura 85°C.

Una vez añadido todo el carbonato básico de cobalto, el pH se estabiliza en 2.2. Filtramos la disolución, de color violeta, a través de embudo y papel de filtro previamente calentados a 50°C, sobre un cristizador sumergido en un baño maría a la misma temperatura. En el papel de filtro queda un pequeño residuo pardo negruzco.

Dejamos el cristizador en el baño maría desconectado, para que se enfríe lentamente, alcanzada la temperatura ambiente, una fracción la dejamos cristalizar en la cámara de cristalización. Después de veinte días aparece un sólido amorfo de color rosa fuerte. Procedemos a la recristalización de este sólido para mejorar la cristalización. Otra fracción la sometemos a una evaporación forzada, a 40°C, en una estufa termostataada, a los dos días de estar en estas condiciones el volumen de la disolución se ha reducido en una tercera parte de su volumen inicial, y toma consistencia oleosa. Añadimos agua hasta conseguir su redisolución y dejamos evaporar a temperatura ambiente.

A los quince días de mantener los cristizadores en la cámara de cristalización, aparecen agujas bien formadas, de aspecto cristalino. Las separamos por filtración y las lavamos con agua helada y las secamos sobre una placa de porcelana porosa a temperatura ambiente. Una vez secas, procedemos a la determinación cuantitativa del metal, por edtametría, previa mineralización,

y espectroscopía de absorción atómica. Estos métodos dan como resultado, 14.0% y 14.3% de cobalto, respectivamente, valores que corresponden a la forma aniónica diprotonada  $\text{Co}(\text{H}_2\text{Y}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , cuyo porcentaje teórico del catión es 14.61%.

<u>Valores teóricos (%) para <math>\text{Co}(\text{H}_2\text{Y}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}</math></u>				<u>Valores hallados (%)</u>			
<u>Metal</u>	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>Metal</u>	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
14.61	29.47	4.96	6.94	14.0	28.3	4.8	6.3

Para reprimir la protonación repetimos la síntesis a pH 2.8, con las mismas cantidades estequiométricas de reactivos, ya descritas. Añadidas todas las sustancias reaccionantes y estabilizada la disolución a pH 2, añadimos, en pequeñas fracciones, carbonato básico de cobalto hasta lograr aumentar el pH a 2.8. Se mantiene la agitación diez minutos, para completar el ataque del carbonato básico añadido en exceso. Filtramos en caliente, y el líquido filtrado lo recogemos en un cristizador previamente calentado. Lo dejamos cristalizar a temperatura ambiente. Al cabo de un mes obtenemos cristales microscópicos de color granate, que vistos al microscopio muestran forma prismática. Determinamos cuantitativamente el contenido de cobalto de estos cristales, por edtametría efectuando previamente una mineralización. El valor hallado es 14.0% de cobalto, valor que coincide con el del producto obtenido en la síntesis anterior, y que corresponde a la forma aniónica diprotonada,  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$ .

Realizamos una nueva síntesis, siguiendo la misma técnica preparatoria, pero aumentando el pH de la disolución, para reprimir la protonación del anión derivado del ácido edta. Una vez añadida la cantidad estequiométrica de carbonato básico de cobalto, fraccionamos en dos la disolución. Una parte la ajustamos a pH 3.5 con hidróxido de sodio 0.1M; la otra la llevamos a pH 3.8 por el mismo procedimiento.

La fracción de pH 3.5 cristaliza, después de veinte días, dando cristales prismáticos de color granate, con aristas bien formadas, en la primera cristalización. En la segunda y tercera cristalización obtenemos mezclas de cristales y masas amorfas de color rosa, que redisolvemos e intentamos re-cristalizar, aunque al haber diluido en exceso retarda la cristalización y acabamos desechándola.

En la otra fracción, de pH 3.8, en su primera cristalización aparece una masa sólida rosada, amorfa con eflorescencias, junto a unas formaciones cristalinas de color rosa granate, y lo mismo ocurre en la segunda cristalización. Los cristales son agujas prismáticas de color granate. Procedemos a recrystalizar, consiguiendo cristales prismáticos.

El análisis cuantitativo, de la muestra de ambos pH, por edtametría y espectroscopía de absorción atómica, con mineralización previa en los dos métodos da los siguientes porcentajes de cobalto:

	<u>Edtametría</u>	<u>AA</u>
pH 3.8	22.2%	22.4%
pH 3.5	22.4%	22.5%

valores que corresponden a la forma aniónica aprotonada hexahidratada, como lo demuestran los datos siguientes:

<u>Valores teóricos (%) para <math>\text{Co}_2\text{Y}\cdot 6\text{H}_2\text{O}</math></u>				<u>Valores hallados (%)</u>			
<u>Metal</u>	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>Metal</u>	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
22.9	23.34	4.66	5.44	22.4	23.9	4.5	5.3

A la vista de los valores hallados, se repite la preparativa a pH 3.2. Las cantidades de reactivos tomadas son:

$\text{H}_4$ edta	11.68 g (0.04 moles)
$2\text{CoCO}_3 \cdot 3\text{Co}(\text{OH})_2$	6.2 g (0.012 moles)



Agua

400 ml Temperatura 85°C.

Realizamos control diario del pH, ajustándolo a 3.2 con hidróxido de sodio o ácido clorhídrico, según proceda.

Al haber realizado la síntesis más concentrada, el tiempo de cristalización disminuye. La cristalización la efectuamos a temperatura ambiente y procurando mantener los cristalizadores a temperatura constante, para ello los colocamos en una habitación en la que no haya fluctuaciones térmicas, para conseguir buenas cristalizaciones, y evitar la deshidratación del sólido ya cristalizado.

En la primera cristalización aparecen microcristales de color rosa, que vistos al microscopio se observa tienen forma prismática y color granate. Separamos los cristales por filtración a través de papel Whatman "Grade GP/2", los secamos al calor suave de la bombilla de una lámpara eléctrica.

En la segunda cristalización aparecen cristales mayores, de color granate y también cristales más pequeños.

El análisis cuantitativo, previa mineralización, del producto obtenido en ambas cristalizaciones, da 17.9% de cobalto, determinado por edimetría y 18.2% de cobalto por absorción atómica, valores que corresponden a la forma aniónica monoprotonada decahidratada como lo demuestran los siguientes datos:

<u>Valores teóricos (%) para <math>\text{Co}_3(\text{HY})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}</math></u>				<u>Valores hallados (%)</u>			
<u>Metal</u>	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>Metal</u>	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
18.54	25.19	5.03	5.87	18.0	26.1	4.95	6.01

Los resultados obtenidos de metal C, H y N confirman la obtención del derivado monoprotonado.



En este caso la consecución de este derivado se ha logrado después de cuatro síntesis efectuadas a distintos pH, que nos han permitido conocer el rango de pH en el cual se obtienen los complejos que contienen los aniones  $\text{H}_2\text{edta}^{2-}$  y  $\text{edta}^{4-}$ , y en el intervalo de pH determinado por estos aniones, hemos conseguido el anión  $\text{Hedta}^{3-}$  complejado con el cobalto, formando el compuesto de fórmula  $\text{Co}_3(\text{HY})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Además de confirmar por análisis cuantitativo convencional e instrumental la estequiometría de este complejo, lo hemos hecho también a través del estudio por difracción de Rayos X sobre polvo cristalino y monocristal.

### 3.1.6 SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS DE COBRE

En una primera síntesis se hicieron reaccionar las siguientes cantidades de sustancias:

$H_4$ edta	29.2 g (0.1 moles)
$Cu CO_3 \cdot Cu(OH)_2 \cdot H_2O$	18.0 g (0.15 moles)
Agua	700 ml Temperatura 85°C.

En un vaso de 1000 ml, preparamos una suspensión de edta en el agua, con agitación magnética y calentando. Alcanzada la temperatura de 85°C empezamos a añadir el carbonato básico de cobre. Su ataque es rápido y finalizado el desprendimiento de  $CO_2$ , el pH de la disolución es 1.7, el color de la misma es azul turquesa. Como nos interesan, al igual que en otros cationes, valores de pH mayores, alrededor de 3.0, decidimos aumentar el pH de la síntesis, añadiendo carbonato de cobre en fracciones de 2g. Añadimos 10 g de carbonato en exceso, el pH sólo alcanza valor 2.0, en este momento precipita una gran masa cristalina.

Separado el sólido, se tomó una fracción de las aguas madres, y con NaOH 0.1M ajustamos el pH a 2.17, apareciendo turbidez, cesamos la adición de NaOH para evitar la formación de precipitado.

Otra fracción la ajustamos a pH 4.3 añadiéndole pequeñas cantidades de amoníaco concentrado para evitar la formación del complejo amoniacal que se produciría con exceso del amoníaco. De esta fracción, pasados cuatro días, aparecen cristales y el pH de la disolución es 3.6. Transcurridos dos días aparecen cristales en la fracción de pH 2.17, y el pH ha pasado a 2.0.

Como el producto aislado a pH 3.6 procede de la disolución de síntesis a la cual se le añadió amoníaco para regular el pH, creemos oportuno comprobar la presencia de amoníaco en el sólido obtenido.

Para determinar cualitativamente el amoníaco, ponemos una pequeña fracción del producto en un tubo de ensayo en el que añadimos NaOH 1M, calentamos suavemente y acercamos a la boca del tubo una tira de papel indicador universal humedecido, la aparición de color azul indica la presencia de amoníaco en el complejo obtenido y por lo tanto no proseguimos el estudio de este compuesto por no ser objeto de este trabajo.

La determinación cuantitativa por edtametría y absorción atómica, previa mineralización, de la muestra obtenida a pH 2.0 da los resultados siguientes:

	<u>Edtametría</u>	<u>Absorción atómica</u>
Muestra pH 2.0	25.4%	25.5%

Valores que junto a los hallados por análisis elemental, se pueden comparar a la forma aniónica aprotonada pentahidratada y tetrahidratada, cuyos porcentajes teóricos de cobre son 25.14% y 26.07%.

	<u>Valores teóricos (%)</u>				<u>Valores hallados (%)</u>			
	<u>Metal</u>	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>Metal</u>	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
$\text{Cu}_2\text{Y} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	25.14	23.74	4.35	5.54	25.4	23.9	4.1	5.6
$\text{Cu}_2\text{Y} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	26.07	24.62	4.10	5.74				

La existencia en la bibliografía de la estructura del derivado tetrahidratado, nos hace decantar hacia esta fórmula y pone de nuevo en evidencia, que estas determinaciones analíticas, solas, no son suficientes para determinar la composición exacta del producto aislado.

Antes de que las síntesis descritas anteriormente cristalizaran, realizamos dos nuevas síntesis con las mismas cantidades estequiométricas de los reactivos y ajustando los pH, con hidróxido sódico 0.1M, a valores próximos a los anteriores, para evitar la precipitación que se producía al

añadir carbonato básico de cobre en exceso. Los pH una vez finalizada la síntesis son 2.6 y 3.5 respectivamente.

Al igual que en los casos anteriores, los valores de pH disminuyen durante el periodo de cristalización. Transcurridos dos días, la disolución ajustada primitivamente a pH 2.6, tiene un valor de pH 1.7 y la disolución de pH 3.5 ha pasado a 2.7 y en ella aparecen cristales en forma de tabla de color azul ultramar. Desechamos la otra síntesis de pH menor, por que en ella han aparecido mohos.

La determinación cuantitativa, previa mineralización, por edtametría, de la muestra obtenida a pH 2.7, dió de porcentaje de metal 25.4% valor que corresponde, en principio, a la forma aniónica aprotonada pentahidratada, cuyo porcentaje teórico de cobre es 25.14%, y que concuerda con el producto obtenido en la síntesis a pH 2.0.

Debido a que en todas las anteriores síntesis, los pH han disminuido durante el proceso de cristalización, decidimos, en las nuevas síntesis, añadir solución reguladora ftalato - clorhídrico, para así conseguir la estabilidad del pH.

Preparamos una solución tampón de pH 2.3, próximo al deseado como pH final de síntesis, antes de añadirlo, ajustamos el pH de la síntesis a 3.2 con NaOH 0.1M. A 250 ml de la misma añadimos 100 ml del tampón de pH 2.3, quedando la solución a pH 2.8. Una vez terminada la síntesis, la ponemos en una estufa a temperatura constante de 37°C, no consiguiendo obtener, transcurridos cuatro meses, ningún cristal.

Como todos los productos obtenidos en las síntesis anteriores corresponden a complejos de cobre aprotonados, decidimos realizar dos nuevas síntesis a pH 1.8 y 1.3 para forzar la protonación y con la misma técnica preparatoria, pero sin añadir solución reguladora, ya que el efecto regulador

no compensa la dilución provocada.

Las cantidades estequiométricas tomadas, son las siguientes:

$H_4$ edta	9.7 g (0.03 moles)
$Cu CO_3 \cdot Cu(OH)_2 \cdot H_2O$	6.0 g (0.05 moles)
Agua	800 ml Temperatura 85°C.

Una vez realizada la síntesis y filtrada en caliente, la ponemos en una cámara de cristalización para preservarla de la contaminación y mantener la temperatura constante a 25°C. El pH ahora lo controlamos diariamente, ajustándolo, según proceda, con HCl 0.1M o con NaOH 0.1M.

En la disolución de pH 1.3 aparecen, al cabo de seis semanas, cristales prismáticos de color azul intenso, que recuerda al del sulfato de cobre pentahidratado, de muy buena cristalinidad. Después de filtrados y secados, según las técnicas ya descritas, procedemos a la determinación cuantitativa del metal por edtametría y espectroscopía de absorción atómica, previa mineralización, obteniendo en ambas técnicas 17.2% de cobre, valor que corresponde a la forma aniónica diprotonada monohidratada, cuyo porcentaje teórico es 17.09%.

Valores que se justifican con los datos siguientes:

<u>Valores teóricos (%) para <math>CuH_2Y \cdot H_2O</math></u>				<u>Valores hallados (%)</u>			
<u>Metal</u>	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>Metal</u>	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
17.09	32.27	4.30	7.53	17.2	32.1	4.3	7.3

De la disolución a pH 1.8 obtenemos cristales prismáticos de color azul más claro que el anterior aunque no tan buenos. La determinación cuantitativa del metal por edtametría y espectroscopía de absorción atómica, previa mineralización de las muestras da 21.3% y 21.7% respectivamente de cobre, va-

lor que corresponde en principio a la forma aniónica monoprotonada hexahidratada, cuyo porcentaje teórico es 21.7%.

Valor que se justifica por los datos siguientes:

<u>Valores teóricos (%) para <math>\text{Cu}_3(\text{HY})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}</math></u>				<u>Valores hallados (%)</u>			
<u>Metal</u>	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>Metal</u>	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
21.73	27.36	4.33	6.38	21.7	28.3	4.2	6.3

Afirmación que queda confirmada con las determinaciones cuantitativas de C, H y N.

Debido a la amplia zona de pH en la que es estable el derivado aprotonado del cobre, que incluso se ha aislado a pH 2.0 y puesto que a pH 1.3 aislamos el derivado diprotonado, en consecuencia, para conseguir la especie monoprotonada, el margen de pH es muy limitado; lo cual nos obliga a controlar, estrictamente, el pH de la disolución de síntesis.

La especie monoprotonada se aisló a pH 1.8, valor sorprendentemente bajo si se compara con los valores de pH a los que hemos obtenido los otros derivados monoprotonados y es un pH, más propio de un derivado diprotonado o hasta del ácido completamente protonado.



### 3.1.7 SINTESIS DE LOS COMPLEJOS DE MAGNESIO

En una primera síntesis, pesamos las cantidades de ácido etilendiamintetraacético y carbonato básico de magnesio según la estequiometría 2:3, dos moles de ácido por tres moles de catión magnesio. Cantidades pesadas:

$H_4$ edta	29.2 g (0.1 moles)
$(Mg CO_3)_3 Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O$	14.5 g (0.03 moles)
Agua	600 ml Temperatura 80°C.

Añadido todo el carbonato básico de magnesio y después de haber cesado el desprendimiento de dióxido de carbono, el pH de la disolución es 4.2.

La primitiva suspensión acuosa caliente de edta, se hace transparente al ir añadiendo el carbonato básico de magnesio. Incorporados todos los reactivos y cesada la reacción de desprendimiento de  $CO_2$ , queda un sólido en suspensión, que da un aspecto grisáceo a la disolución, este sólido visto al microscopio ofrece aspecto cristalino. Debido al pH de la disolución, no se puede tratar de hidróxido de magnesio, ya que éste precipita a pH 11, por lo tanto, sospechamos que se trata de ácido etilendiamintetraacético no coordinado. Esta síntesis la desechamos.

Como nos interesa trabajar a pH cercano a 3, añadiremos una parte del magnesio en forma de carbonato, y el resto lo incorporaremos en forma de cloruro,  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ , para así evitar el aumento excesivo de pH, y para favorecer la solubilización, pesaremos menor cantidad de reactivos y aumentaremos el volumen de agua.

En la nueva síntesis partimos de las siguientes cantidades de sustancias:



$H_4$ edta	8.3 g (0.0280 moles)
$(Mg CO_3)_4 Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O$	4.1 g (0.0084 moles)
Agua	800 ml Temperatura 90°C

La suspensión del ácido etilendiamintetraacético con agua la realizamos en un vaso de precipitados de 1000 ml, con agitación magnética fuerte y 85°C. Lentamente añadimos el carbonato básico de magnesio, hasta alcanzar en el pHímetro el valor 3. En este momento interrumpimos la adición del carbonato básico de magnesio y pesamos la cantidad aún no añadida. Para completar la cantidad de catión magnesio estequiométrica, añadimos 0.9 g de cloruro de magnesio hexahidratado que compensa el carbonato no añadido. El pH disminuye a 2.8 y la disolución queda transparente.

Filtramos, en caliente, sobre embudo y papel de filtro Whatman "Grade GP/2", previamente calentados a 50°C, y recogemos la disolución en un cristalizador sumergido, con antelación, en un baño maría a la misma temperatura. Dejamos enfriar lentamente sobre el baño desconectado, transcurridas dos horas, aparecen cristales de color blanco y forma prismática. Separamos los cristales mediante un crisol de placa filtrante, del número tres, y lavamos con agua destilada helada. Escurrimos a vacío y dejamos secar el producto obtenido sobre placa de porcelana porosa, a temperatura ambiente.

Las aguas madres las colocamos en un cristalizador para proceder a la segunda cristalización; previamente medimos el pH de la disolución que es 3.15, para disminuirlo añadimos HCl 0.1M, para ajustar de nuevo a pH 2.8.

En el sólido obtenido en la primera cristalización comprobamos la ausencia de iones cloruros, añadiendo unas gotas de disolución 0.1M de nitrato de plata a una disolución del producto acidificada con ácido nítrico concentrado.

La determinación cuantitativa de magnesio en el producto obtenido en la primera cristalización la realizamos, previa mineralización, por edta- metría y por espectroscopía de absorción atómica, los dos métodos dan resultados parecidos, 5.9% y 5.8% respectivamente, valores que corresponden a la forma aniónica diprotonada hexahidratada, cuyo porcentaje teórico es 5.75% de magnesio, datos que justifican la fórmula  $MgH_2Y \cdot 6H_2O$ , si además se tiene en cuenta los valores obtenidos en la determinación cuantitativa de hidrógeno, carbono y nitrógeno.

Valores teóricos (%) para $MgH_2Y \cdot 6H_2O$				Valores hallados (%)			
<u>Metal</u>	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>Metal</u>	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
5.75	28.39	6.15	6.62	5.8	28.1	6.3	6.5

Para reprimir la protonación, repetimos la síntesis a valores de pH menos ácidos. Tomamos 8.3 g de  $H_4$ edta, 4.1 g de carbonato básico de magnesio y 800 ml de agua, a 85°C y con agitación magnética constante. Después de haber añadido los reactivos y cesado el desprendimiento de dióxido de carbono, fraccionamos la disolución, de pH 4, en dos partes. Ajustamos una fracción a pH 5 con hidróxido de sodio 0.1M y la otra a pH 3.2 con clorhídrico 0.1M. Filtramos en caliente, a 50°C, y dejamos enfriar lentamente sobre el baño maría desconectado.

Las cristalizaciones de ambas disoluciones son rápidas y buenas, obteniendo productos cristalinos de color blanco, a temperatura ambiente.

Filtramos con papel Whatman "Grade GP/2", dejamos escurrir y secamos sobre placa de procelana porosa al calor suave de una lámpara eléctrica.

El análisis cuantitativo del producto obtenido a pH 3.2, por edta- metría, con mineralización previa, da un valor de 5.7% de magnesio, resultado que es idéntico al obtenido por espectroscopía de absorción atómica. Este

porcentaje corresponde de nuevo a la forma aniónica diprotonada hexahidratada, que tal como hemos visto anteriormente posee 5.75% de magnesio teórico.

En el producto obtenido a pH 5 determinamos cuantitativamente el contenido de magnesio por los mismos métodos y con mineralización previa, obteniendo por edtametría 9.3% de magnesio y por espectroscopía de absorción atómica 9.6% de magnesio. Valores que corresponden a la forma aniónica aprotonada nonahidratada, cuyo porcentaje teórico es 9.7 de magnesio: datos que justifican la fórmula  $Mg_2Y \cdot 9H_2O$ . Los valores detallados a continuación así lo confirman:

<u>Valores teóricos (%) para <math>Mg_2Y \cdot 9H_2O</math></u>				<u>Valores hallados (%)</u>			
<u>Metal</u>	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>Metal</u>	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
9.74	24.05	6.01	5.61	9.5	24.3	6.3	5.5

Vistos los resultados obtenidos a los valores de pH de trabajo, decidimos realizar dos nuevas síntesis a pH entre 4 y 4.5. La técnica empleada para las siguientes síntesis es la descrita en el caso anterior. Añadidas las cantidades estequiométricas, fraccionamos la disolución de síntesis en dos partes, en una de las fracciones ajustamos el pH con hidróxido de sodio 0.1M a 4.4, y en la otra con clorhídrico 0.1M a 3.8. Debido a que el pH de estas disoluciones es poco estable y que tiene tendencia a alcanzar valor 6, como estamos trabajando con unos márgenes de pH tan estrechos, éste lo debemos regular con clorhídrico 0.1M cada hora.

La cristalización es rápida, en pocas horas obtenemos cristales pequeños, prismáticos de color blanco y brillantes. Filtramos ambos productos en respectivos embudos con papel de filtro Whatman "Grade GP/2" y dejamos secar sobre placa de procelana porosa al calor suave de la bombilla de una lámpara eléctrica.

La determinación cuantitativa de magnesio del producto sintetizado a pH 3.8 y 4.4, realizada por edtametría con mineralización previa, da valores de 5.6% y 5.7%, respectivamente, resultados que concuerdan con el porcentaje teórico de magnesio de la forma aniónica diprotonada hexahidratada, cuyo contenido teórico de magnesio es 5.75%. Estos datos justifican la fórmula  $Mg_2H_2Y \cdot 6H_2O$ , tal como hemos descrito anteriormente.

El margen de pH en que hemos obtenido las formas diprotonada y aprotonada es entre 5 y 4.4. A la vista de estos datos realizamos una síntesis a pH 4.7 con la misma técnica preparativa ya descrita y con las diferencias siguientes:

- a) Aumento de la concentración del catión magnesio en un 12%.
- b) Tamponamos la disolución a pH 4.7.

Después de añadir la cantidad estequiométrica de carbonato básico de magnesio, incorporamos a la solución 1.5 g de cloruro de magnesio hexahidratado equivalente al 12% de catión magnesio en exceso.

Finalizada la síntesis y ajustado el pH a 4.7 con hidróxido de sodio 0.1M, añadimos 250 ml de solución reguladora de ftalato ácido de potasio 0.1M - hidróxido de sodio 0.1M al volumen de 800 ml de la disolución de síntesis.

Con esta modificación en el proceso de síntesis aumenta la estabilidad del pH, ya que a estos valores tiene gran tendencia a alcanzar valores cercanos a seis.

A los dos días recogemos los cristales prismáticos, de color blanco brillante, que tras lavarlos y secarlos según la técnica ya descrita, procedemos a comprobar que no están impurificados por iones sodio, potasio y cloruro. El control de los cationes sodio y potasio lo realizamos por ensayo de coloración a la llama, la poca intensidad de la coloración amarilla, la

ausencia de color violeta de la llama vista a través de un vidrio azul de cobalto y la no aparición de precipitado al añadir solución de nitrato de plata a una disolución del producto obtenido, acidificada con ácido nítrico concentrado, confirman que el sólido recogido solo contiene magnesio y edta.

La determinación del contenido de magnesio en el producto aislado, la realizamos por edtametría, previa mineralización, el resultado obtenido es 5.6% de magnesio, valor que concuerda con los hallados anteriormente y correspondiente a la forma aniónica diprotonada hexahidratada.

Se repite la síntesis en las mismas condiciones descritas en el caso anterior, es decir, aumentando la concentración de ión magnesio y tamponando la disolución. Los cristales obtenidos en esta nueva síntesis, realizada a pH 4.8, ofrecen el mismo aspecto que los obtenidos anteriormente, con forma prismática y color blanco.

Una vez separados los cristales de las aguas madres, lavados y secados, realizamos los ensayos cualitativos de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{Cl}^-$  y confirmados los resultados negativos procedemos a la determinación cuantitativa de catión magnesio por edtametría mineralizando previamente, obtenemos un contenido de magnesio de 5.7%, valor que corresponde a la forma aniónica diprotonada hexahidratada, cuyo porcentaje teórico es 5.75%, datos que justifican la fórmula  $\text{MgH}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Tal como se ha podido apreciar a lo largo de la exposición de las preparaciones de síntesis de los complejos de magnesio con el ácido etilendiamintetraacético, ha sido barrido un margen de pH comprendido entre 2.8 y 4.8 donde se obtiene la forma aniónica diprotonada, y a valor de pH 5 obtenemos la forma aniónica apotonada. Solo resta trabajar a pH 4.9. Repetimos la última técnica preparatoria de síntesis descrita, y ajustamos el pH de la disolución con hidróxido de sodio 0.1M y tamponamos con solución reguladora de



ftalato ácido de potasio 0.1M - hidróxido de sodio 0.1M a pH 4.9.

A los tres días se obtiene un sólido cristalino de color blanco. Lo separamos por filtración, lavamos con agua fría y secamos según la técnica ya descrita. Realizamos los ensayos cualitativos de sodio, potasio y cloruros, que son negativos. Para establecer la estequiometría del producto obtenido realizamos la determinación cuantitativa de magnesio, carbono, hidrógeno y nitrógeno.

Procedemos al análisis cuantitativo de magnesio, por edtametría, dando 8.6% de magnesio, porcentaje que corresponde a la forma monoprotionada decahidratada, cuyo valor teórico es 8.76%. Para verificar este resultado realizamos la determinación cuantitativa de magnesio por espectroscopía de absorción atómica; el resultado es 8.7% de magnesio. Una vez confirmado el contenido de magnesio procedemos al análisis elemental, cuyos resultados detallamos a continuación, comparándolos con los valores teóricos de  $Mg_3(HY)_2 \cdot 10H_2O$ :

<u>Valores teóricos (%) para <math>Mg_3(HY)_2 \cdot 10H_2O</math></u>				<u>Valores hallados (%)</u>			
<u>Metal</u>	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>Metal</u>	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
8.76	28.86	5.53	6.73	8.7	28.0	5.5	6.3

Datos que confirman que estamos ante la presencia de la especie monoprotionada del complejo de magnesio, y también corroborada por el estudio estructural realizado posteriormente.

Después de haber realizado síntesis en un margen de pH entre 2.8 y 5, a intervalos de 0.1 unidades de pH, lo cual ha sido un trabajo arduo y costoso, hemos conseguido aislar la especie nombrada anteriormente.

### 3.1.8 SINTESIS DE LOS COMPLEJOS DE CALCIO

Analogamente a las síntesis de los complejos anteriores, partimos de la estequiometría 2:3, dos moles de edta por tres moles de carbonato de calcio anhidro, en lo que se refiere a las pesadas para la síntesis de los derivados del calcio.

La primera síntesis fue realizada con las siguientes cantidades de reactivos:

H <sub>4</sub> edta	29.2 g (0.10 moles)
Ca CO <sub>3</sub> anhidro	15.0 g (0.15 moles)
Agua	600 ml Temperatura 85°C.

Con los pesos y volumen de agua indicados resulta una disolución excesivamente concentrada y antes de añadir la totalidad del carbonato de calcio anhidro aparecen cristales en abundancia, el pH es 3.2. Para evitar este problema procedemos a realizar una nueva síntesis con menor concentración de reactivos:

H <sub>4</sub> edta	2.9 g (0.010 moles)
Ca CO <sub>3</sub> anhidro	1.5 g (0.015 moles)
Agua	250 ml Temperatura 85°C.

Con esta nueva preparación, el ataque del carbonato de calcio es rápido, y finalizado éste, el pH queda a valor 3. La disolución es completamente transparente, y además el pH no lo variamos, por ser el adecuado.

Procedemos a filtrar en caliente en embudo y papel de filtro Whatman "Grade GP/2", dejando enfriar lentamente. Una vez la disolución alcanza la temperatura ambiente, la ponemos en una cámara de cristalización a temperatura constante de 25°C.



Transcurridos dos días hay una cristalización masiva, constituida por pequeños cristales de color blanco, de forma prismática. Filtramos los cristales a través de crisol de placa filtrante del número tres, los lavamos con agua destilada helada, secamos sobre placa de porcelana porosa, al calor suave de la bombilla de una lámpara eléctrica.

Una vez tenemos el producto seco, previa mineralización, procedemos a la determinación cuantitativa del metal por edtametría, que da un porcentaje de 11.1% de calcio, valor que corresponde, en principio, a la forma aniónica diprotonada dihidratada, cuyo porcentaje teórico es 10.92% . Como se justifica con los datos siguientes:

<u>Valores teóricos (%) para <math>\text{CaH}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}</math></u>				<u>Valores hallados (%)</u>			
<u>Metal</u>	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>Metal</u>	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
10.92	32.78	4.92	7.65	11.1	32.6	4.9	7.4

De acuerdo con estos resultados, procedemos a realizar una nueva síntesis a pH más alto, para así forzar la desprotonación del ácido etilendiamintetraacético. Siguiendo la técnica de síntesis ya descrita, hacemos reaccionar las siguientes cantidades de reactivos:

$\text{H}_4$ edta	14.6 g (0.050 moles)
$\text{Ca CO}_3$ anhidro	7.5 g (0.075 moles)
Agua	600 ml Temperatura 85°C.

Una vez finalizado el ataque del carbonato de calcio anhidro, fraccionamos en dos partes la disolución cuyo pH es 2.5, ajustando cada una de las partes a distinto pH. Añadimos solución de hidróxido de sodio 0.1M para obtener pH 3.2 y pH 3.4 respectivamente.

Ajustado el pH procedemos a la filtración, en caliente, y cristalización a temperatura ambiente. Después de veinte días, en ambas disoluciones

aparecen formaciones microcristalinas de color blanco, que vistas al microscopio observamos tienen forma prismática.

La determinación cuantitativa de estas dos muestras, previa filtración, lavado, secado y mineralización, como en los otros casos, da un valor de 11.1% de calcio, obtenido tanto por edtametría como por espectroscopía de absorción atómica, y corresponde a la forma aniónica diprotonada,  $H_2\text{edta}^{2-}$ , que tal como hemos visto anteriormente posee 10.92% de calcio, en la especie  $\text{Ca H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , dato que concuerda con los obtenidos experimentalmente.

Para forzar aún más la ionización del ácido etilendiamintetraacético, realizamos una nueva síntesis ajustando el pH a 3.9 con NaOH 0.1M, operando con las mismas cantidades de reactivos e igual método que en la síntesis anterior.

El análisis cuantitativo por edtametría, previa mineralización, del producto obtenido, coincide con el de las muestras anteriores, 11.1% de calcio y tal como se ha detallado anteriormente corresponde a la forma diprotonada dihidratada del complejo de calcio.

De acuerdo con estos resultados resolvemos hacer una síntesis a pH 5 y otra a pH 4.4 para intentar atenuar la protonación.

En estas síntesis, la técnica operatoria, las cantidades de reactivos, así como las condiciones de trabajo no las modificamos. Durante los días que tardan en aparecer cristales, hemos regulado el pH para mantenerlo constante.

La cristalización tiene lugar al cabo de veinte días; los productos obtenidos son microcristales, de forma prismática y color blanco.

Filtramos con papel Whatman "Grade GP/2" y secamos sobre placa de porcelana porosa, al calor suave de una lámpara eléctrica.

La determinación cuantitativa de calcio, por edtametría y espectroscopía de absorción atómica, previa mineralización del producto obtenido a pH 5, es 16.1% y 16.3% respectivamente; y para la muestra aislada a pH 4.4 es 16.7 y 16.4 respectivamente. Estos porcentajes corresponden a la forma aniónica aprotonada del ácido etilendiamintetraacético, tal como se puede apreciar en la tabla siguiente:

<u>Valores teóricos (%) para <math>\text{Ca}_2\text{edta} \cdot 7\text{H}_2\text{O}</math></u>				<u>Valores hallados (%) pH 5</u>			
<u>Metal</u>	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>Metal</u>	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
16.19	24.30	5.26	5.55	16.2	24.5	5.1	5.6
				<u>Valores hallados (%) pH 4.4</u>			
				<u>Metal</u>	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
				16.5	24.5	4.8	5.6

Lo que justifica la afirmación hecha anteriormente de que la sustancia obtenida es  $\text{Ca}_2\text{edta} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Vistos los valores de pH a los que hemos trabajado y los productos obtenidos, intentamos una última síntesis a pH 4.0, forzando la concentración de catión calcio en la disolución, añadiendo 8% de exceso de catión calcio en forma de nitrato de calcio monohidratado. Hemos seguido el mismo procedimiento de trabajo, siendo las cantidades de reactivos las siguientes:

$\text{H}_4\text{edta}$	14.6 g (0.050 moles)
$\text{Ca CO}_3$	7.5 g (0.075 moles)
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	3.3 g
Agua	600 ml Temperatura 85°C.

Añadida la cantidad estequiométrica de carbonato de calcio a la suspensión de ácido etilendiamintetraacético en agua, y finalizado el desprendi-

miento de  $\text{CO}_2$ , el pH de la disolución, ya completamente transparente e incolora, es 2.5. Seguidamente añadimos la cantidad de nitrato de calcio monohidratado pesada. Se disuelve perfectamente y no hay variación apreciable del valor del pH. Este lo ajustamos a valor 4 añadiendo gota a gota NaOH 0.1M. Finalmente filtramos en caliente según la técnica general.

Durante el tiempo de cristalización, efectuada a temperatura ambiente, el pH se ha mantenido constante. Al cabo de veinte días aparecen cristales pequeños, prismáticos, de color blanco. Los separamos por filtración sobre papel Whatman "Grade GP/2" y los secamos sobre placa de porcelana porosa, al calor suave de una lámpara eléctrica.

Al producto obtenido le realizamos un ensayo cualitativo de nitratos, con sulfato ferroso y ácido sulfúrico, el resultado negativo confirma la ausencia de este anión.

La determinación cuantitativa de calcio, en el producto obtenido, por edtametría y por espectrometría de absorción atómica, previa mineralización, da un resultado coincidente de 16.5%, valor que corresponde de nuevo a la forma aniónica aprotonada del edtato de calcio heptahidratado.

Valores teóricos (%) para $\text{Ca}_2\text{edta}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$				Valores hallados (%) CHN			
<u>Metal</u>	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>Metal</u>	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
16.21	24.27	5.26	5.66	16.5	24.5	4.8	5.6

De los resultados expresados se deduce que la especie obtenida es  $\text{Ca}_2\text{edta}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , es decir la forma aprotonada heptahidratada.

A la vista de los resultados expuestos correspondientes a los análisis cuantitativos de los compuestos obtenidos, en las diversas síntesis realizadas en el intervalo de pH de 5 a 2.8, sólo se han obtenido los derivados de calcio aprotonada y diprotonada del ácido etilendiamintetraacético.

Incluso aumentando la concentración de ión calcio en la zona de pH donde está acentuada la protonación, no se consigue obtener el derivado monoprotonado de calcio del ácido etilendiamintetraacético, contrariamente a lo que ocurría con el derivado de cadmio.

### 3.1.9- SINTESIS DE LOS COMPLEJOS DE ESTRONCIO

En un vaso de precipitado se pusieron 9.7 g de edta, 700 ml de agua, se calentó a 85°C, y poco a poco se fueron añadiendo 7.4 g de carbonato de estroncio anhidro, con constante agitación magnética. Al ir añadiendo el carbonato de estroncio anhidro, se observó el previsto desprendimiento de dióxido de carbono, terminado éste, el pH de la disolución es 4.12. Ajustamos el pH a valor 2.8 con adición de unas gotas de ácido clorhídrico 0.1M. Seguidamente procedemos a filtrar la disolución que ya es transparente con embudo y papel de filtro, Whatman "Grade GP/2", calentados previamente a 50°C. La disolución la recogemos sobre un cristizador calentado a la misma temperatura en un baño maría, dejamos la disolución en una cámara donde tenemos como desecador ácido sulfúrico puro concentrado, de esta manera la protegemos de la contaminación, además de facilitar la evaporación.

A las cuatro semanas, tras una cristalización lenta y fraccionada aparecen cristales blancos con forma prismática y alargados.

La determinación cuantitativa de catión por espectroscopía de absorción atómica, en los cristales obtenidos, da un valor de 20.6% de estroncio, resultado que corresponde a la forma aniónica diprotonada y trihidratada, cuyo porcentaje teórico de catión es 20.28%, que junto a los valores obtenidos por análisis elemental, justifican que el complejo sintetizado corresponde a la fórmula  $\text{SrH}_2\text{Y} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  y que debemos trabajar a pH menos ácidos para disminuir la concentración de protones.

<u>Valores teóricos (%) para <math>\text{SrH}_2\text{Y} \cdot 3\text{H}_2\text{O}</math></u>				<u>Valores hallados (%)</u>			
<u>Metal</u>	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>Metal</u>	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
20.28	27.78	4.63	6.48	20.6	27.8	4.5	6.4



La siguiente síntesis la realizamos según la técnica descrita y una vez finalizado el desprendimiento de dióxido de carbono, fraccionamos la disolución, cuyo pH es 4.10, en dos partes; a una fracción añadimos NaOH 0.1M hasta pH 5 y en la otra, también con NaOH 0.1M, hasta 4.3.

Los cristales tardan en aparecer unas tres semanas y ofrecen el mismo aspecto, es decir, son prismáticos con forma alargada y de color blanco, en ambos casos.

La determinación cuantitativa del catión en los productos obtenidos, la realizamos por espectroscopía de absorción atómica y da para la muestra a pH 5, 32.0% de estroncio, y para la obtenida a pH 4.3, 32.3% de estroncio, ambos resultados corresponden a la fórmula aniónica aprotonada pentahidratada del edrato de estroncio, cuyo porcentaje teórico de catión es 31.66% datos que justifican que los complejos obtenidos se ajustan, en principio, a la fórmula  $Sr_2Y \cdot 5H_2O$  y en consecuencia debemos trabajar a pH inferior.

<u>Valores teóricos (%) para <math>Sr_2Y \cdot 5H_2O</math></u>				<u>Valores hallados (%)</u>			
<u>Metal</u>	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>Metal</u>	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
31.66	21.68	3.97	5.06	32.0	21.9	3.9	5.1

Realizamos una nueva síntesis a pH 3.2, valor intermedio, con la misma técnica preparatoria, ajustando el pH con unas gotas de ácido clorhídrico 0.1M.

La cristalización empieza a las tres semanas, obteniendo unos cristales prismáticos de color blanco y con forma alargada, semejantes a los obtenidos anteriormente.

La determinación cuantitativa de catión por absorción atómica de la muestra obtenida da un valor de 20.6% de estroncio, resultado que ya ha-

bíamos obtenido anteriormente en el sólido aislado del primer ensayo realizado, y tal como hemos expuesto, corresponde a la forma aniónica diprotonada trihidratada, cuyo porcentaje teórico de catión es 20.28%, y por lo tanto debemos trabajar a pH menos ácido, para así reducir la concentración de protones.

Como a pH 5 y a pH 4.3 aislamos el derivado aprotonado y a pH 3.2 el diprotonado, decidimos probar a valores de pH intermedio y cercanos a cuatro, por eso procedemos a realizar otras dos síntesis, a pH 3.8 y 4 con la misma técnica preparatoria y sin introducir ningún cambio. En ambas disoluciones los cristales aparecen al cabo de tres semanas, aproximadamente, y son prismáticos de color blanco.

Con los productos obtenidos a pH 3.8 y 4 procedemos a la determinación cuantitativa del catión por absorción atómica, de ambas muestras, obteniendo 20.6% de estroncio y 22.0% de estroncio respectivamente, resultados que corresponden a la forma aniónica diprotonada. Estos datos al compararlos con los porcentajes teóricos siguientes:

<u>Fórmula</u>	<u>(%)Sr teórico</u>
$\text{Sr H}_2\text{Y} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	20.28
$\text{Sr H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	21.17
$\text{Sr}_2 \text{Y} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	25.79
$\text{Sr}_3 (\text{HY})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	24.86

vemos que son más próximos a los valores correspondientes a las especies diprotonadas di y trihidratadas.

A la vista de los resultados obtenidos realizamos dos síntesis a valores de pH superiores a 4, teniendo presente que a pH 4.3 se obtiene la fórmula aprotonada, una la ajustamos a pH 4.1 y la otra a pH 4.2, según técnica ya descrita e introduciendo una modificación; a las cantidades estequio-

métricas añadimos un exceso del 13.5% de catión estroncio en forma de  $\text{Cl}_2\text{Sr} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , los pesos de las sustancias reaccionantes son:

$\text{H}_4\text{edta}$	9.7 g (0.033 moles)
$\text{Sr CO}_3$	7.4 g (0.050 moles)
$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2.5 g
Agua	600 ml Temperatura 85°C.

Elegimos cloruro de estroncio hexahidratado, para añadir el exceso de catión, ya que su solubilidad en agua es 205.8 g/100ml a 40°C y por permitir fácilmente identificar la presencia de cloruros en el producto obtenido.

En la síntesis realizada a pH 4.1 no es necesario modificar el pH puesto que este es el valor final de la disolución. En la realizada a pH 4.2 ajustamos el pH con unas gotas de NaOH 0.1M.

Los cristales aparecen después de cinco semanas de haber realizado la síntesis, son prismáticos, alargados y de color blanco.

La determinación cuantitativa del catión por espectroscopía de absorción atómica de las muestras obtenidas a pH 4.1 y pH 4.2 dió un resultado de:

- 20.8% de estroncio en la síntesis realizada a pH 4.1, valor que corresponde a la forma aniónica diprotonada dihidratada cuyo porcentaje teórico de catión es 20.28%, datos que justifican que el complejo sintetizado corresponde a la fórmula  $\text{SrH}_2\text{Y} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  y que el pH de trabajo ha sido bajo.
- 20.6% de estroncio en la síntesis realizada a pH 4.2, valor que corresponde a la forma aniónica diprotonada trihidratada cuyo porcentaje teórico de catión es 20.28%; datos que justifican que el complejo sintetizado coincide con todos los productos aislados anteriormente a pH 2.8, 3.2, 3.8 y 4.0.

Cabe destacar, que en el caso del estroncio, el pH de la síntesis se mantiene constante en todo el periodo de cristalización, por lo que no ha sido necesaria la adición de solución reguladora.

Tal como hemos visto a lo largo de la exposición de la síntesis de los derivados de estroncio, no hemos conseguido aislar la especie monoprotonada, a pesar de haber trabajado a intervalos de pH, de 0.1 unidades de pH, y de haber aumentado la concentración de catión estroncio en un 13.5%, a pH 4.1 y 4.2, valores de pH comprendidos entre los valores a los que se habían aislado la forma aprotonada, pH 4.3, y la diprotonada, pH 4.0.

### 3.1.10 SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS DE BARIO

Iniciamos la síntesis del compuesto de Bario con la estequiometría 2:3, 2 moles de edta por 3 moles de carbonato de bario anhidro. Teniendo en cuenta la insolubilidad de los compuestos de bario, tomamos la doscientaava parte del peso molecular de los reactivos correspondientes y ajustamos el pH final de síntesis a 2.8.

En un vaso de precipitados de 500 ml ponemos 250 ml de agua destilada, calentando a 85°C y con agitación magnética. Incorporamos 2.9 g de edta y los 3 g de carbonato de bario anhidro los vamos añadiendo lentamente, para facilitar la reacción, después de haber añadido 2 g, en la disolución ya casi transparente, aparece un sólido cristalino, que por adición de 100 ml de agua destilada caliente y con agitación fuerte, no se disuelve. Decidimos desechar la síntesis ya que el sólido formado podría ser una mezcla de edta sin reaccionar y de algún derivado de este con el bario, muy insoluble.

Repetimos la síntesis con las mismas cantidades estequiométricas:

H <sub>4</sub> edta	2.9 g (0.01 mol)
Ba CO <sub>3</sub>	3.0 g (0.015 mol)
Agua	250 ml Temperatura 85°C.

Para evitar que haya cristalización antes del total ataque del carbonato de bario por el edta, lo añadimos rápidamente. Una vez finalizado el desprendimiento de CO<sub>2</sub>, el pH es 4.2, y con HCl 0.1M lo disminuimos a 2.8.

Filtramos en caliente, con embudo y papel de filtro, calentados previamente a 50°C, el cristizador donde recogemos las aguas madres está sumergido en un baño de agua, a 50°C. Evitamos de esta forma un rápido enfriamiento. Ponemos el cristizador que contiene la disolución en una estufa a 37°C. El producto tarda en cristalizar 21 días, tras los cuales obtenemos unos cristales transparentes, de forma alargada y dispuestos en placas. Los cris-

tales se separan de las aguas madres por filtración en embudo y papel de filtro Whatman "Grade GP/2", lavamos con agua fría, y colocamos los cristales, bien escurridos, sobre una placa de porcelana porosa, sobre la que hacemos incidir el calor suave procedente de la bombilla de una lámpara eléctrica. Una vez completamente seco el producto, procedemos, previa mineralización, a la determinación cuantitativa de bario por gravimetría, que da 27.1% de bario.

Valor que indica que el complejo obtenido corresponde, en principio, a la forma aniónica diprotonada " $H_2edta^{2-}$ ", tetrahidratada, tal como lo justifican los datos siguientes:

<u>Valores teóricos (%) para <math>Ba H_2edta \cdot 4H_2O</math></u>				<u>Valores hallados (%)</u>			
<u>Metal</u>	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>Metal</u>	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
27.50	24.03	4.40	5.60	27.1	24.5	4.4	5.6

Estos datos confirman que el pH a que se ha trabajado es bajo.

Repetimos la preparativa con la misma técnica operativa descrita. La única diferencia consiste en aumentar el pH a 4.8, con hidróxido de sodio 0.1M, para atenuar la protonación. Después de 10 días, recogemos microcristales blancos, en embudo y papel de filtro Whatman "Grade GP/2", lavamos con agua destilada fría y procedemos, según la técnica ya descrita, al secado de los cristales.

El resultado del análisis gravimétrico, previa mineralización, de estos cristales da 41.8% de bario, que corresponde al complejo de forma aniónica aprotonada " $edta^{4-}$ ", pentahidratada, valor que junto con los datos obtenidos por análisis elemental, justifican la fórmula propuesta, tal como se aprecia seguidamente:



Valores teóricos (%) para $Ba_2Y_2 \cdot 5H_2O$				Valores hallados (%)			
<u>Metal</u>	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>Metal</u>	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
42.07	18.38	3.37	4.3	41.8	18.1	3.1	4.1

Tal como se deduce de estos datos, el pH de trabajo es alto.

A la vista de los resultados obtenidos, hasta el momento, a pH 2.8 el derivado diprotonado y a pH 4.8 el apotonado, decidimos repetir la síntesis a pH 3.2, para acentuar la protonación, con la misma técnica preparatoria y ajustando el pH con HCl 0.1M. El producto obtenido de esta nueva síntesis cristaliza a los 23 días, tiene el mismo aspecto cristalino que el sintetizado a pH 2.8. El contenido de bario determinado por análisis gravimétrico y por espectroscopía de absorción atómica es, 27.2% de bario, obtenido por gravimetría y 27.3% por absorción atómica, valor correspondiente a la forma aniónica diprotonada tetrahidratada, cuyos valores teóricos hemos expuesto anteriormente.

Lo que indica que de nuevo estamos a pH bajo. Repetimos la síntesis a pH 3.7 y 4.1, ajustando estos siempre con HCl 0.1M. Ambas cristalizaciones obtenidas a los 20 y 15 días, respectivamente, las sometemos al mismo proceso de filtración, lavado y secado.

El resultado de los análisis cuantitativos por gravimetría, previa mineralización, en los casos de pH 3.7 y pH 4.1 es de nuevo 27.0% y 27.2% de bario, respectivamente, que corresponde a la forma aniónica diprotonada " $H_2edta^{2-}$ " tetrahidratada. Otra vez estamos ante compuestos sintetizados a pH bajos.

Finalmente iniciamos una síntesis con la intención de ajustar el pH final a un valor comprendido entre 4.1 y 4.8.

En un vaso de precipitado de 1000 ml, ponemos 500 ml de agua desti-

lada, a 85-90°C y con agitación magnética. Añadimos 4.1 g de edta ácido, a los que incorporamos rápidamente los 4.2 g de carbonato de bario, evitando siempre una excesiva efervescencia de la descomposición del carbonato. Una vez ha cesado el desprendimiento de  $\text{CO}_2$ , el pH es 4.8 lo disminuimos a 4.7, con unas gotas de clorhídrico 0.1M. Continuamos la agitación hasta que cesa el desprendimiento de  $\text{CO}_2$ . Procedemos a la filtración de la disolución, completamente transparente e incolora, en embudo y papel de filtro previamente calentado a 50°C, recogiénola en un cristalizador sumergido en un baño de agua a la misma temperatura. Dejamos las aguas madres en el cristalizador dentro de una estufa, a 37°C, durante 30 días, al cabo de los cuales se inicia la cristalización.

Los cristales que obtenemos son grandes, alargados, en forma de placas transparentes; los separamos de las aguas madres, por filtración en embudo y papel de filtro Whatman "Grade GP/2", se lavan con agua fría. Secamos los cristales sobre placa porosa con el calor suave de la bombilla de una lámpara eléctrica.

Cuando los cristales están completamente secos, realizamos, previa mineralización, los análisis cuantitativos del compuesto por gravimetría y absorción atómica, cuyo resultado es coincidente: 36.6% de bario, que corresponde, en principio, a la forma aniónica monoprotonada octahidratada. Tal como queda confirmado con los datos siguientes:

Valores teóricos (%) para $\text{Ba}_3(\text{HY})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$				Valores hallados (%)			
<u>Metal</u>	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>Metal</u>	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
36.32	21.16	3.70	4.93	36.3	22.3	3.8	5.1

En este caso la consecución del derivado monoprotonado ha sido a pH muy próximo a cinco, como en el caso del magnesio, y muy distinto al pH

al cual se ha obtenido el derivado monoprotonado correspondiente a los otros cationes, incluso el gran margen de pH a que es estable el anión diprotonado, tanto para el bario como para el magnesio, nos hacía temer no conseguir el derivado monoprotonado.

### 3.2 ANALISIS DE LAS ESPECIES

Para establecer la estequiometría de los compuestos sintetizados, se han realizado las oportunas determinaciones cuantitativas, tanto de los elementos metálicos, como de carbono, nitrógeno e hidrógeno.

El análisis cuantitativo de los cationes metálicos se ha realizado, en general, por métodos convencionales (3.2) (3.3) y por espectroscopía de absorción atómica (3.4), tal como se precisará a continuación.

El análisis cuantitativo de carbono, nitrógeno e hidrógeno, se ha efectuado mediante un Analizador Elemental de C, H y N (3.5) (3.6). Aproximadamente 1 mg de muestra pesado en cápsula de estaño, sufre combustión en la que se desprenden  $N_2$ ,  $CO_2$  y  $H_2O$ , en estado de vapor, en la cápsula queda un residuo constituido por el óxido del metal de que se trata. Los gases de combustión atraviesan una columna cromatográfica que los separa. El vapor de agua posee el tiempo de retención mayor y el nitrógeno es el que lo tiene menor. La señal producida se registra gráficamente y se envía a un integrador. La integración de las áreas correspondientes, en función del peso de la muestra y de las condiciones del aparato, proporciona unos valores numéricos, que comparados con los valores obtenidos de los patrones de composición conocida y calidad standard, que son intercalados con las muestras, permiten conocer los valores porcentuales de los elementos, carbono, hidrógeno y nitrógeno de la muestra analizada.

En la determinación cuantitativa de los elementos metálicos, la presencia de edta y de sus derivados, en la muestra, impiden, como es lógico, la aplicación directa de los métodos edtamétricos de valoración.

Para evitar la interferencia del edta, se ha procedido a su destrucción por vía húmeda (3.7). La mezcla oxidante utilizada ha sido la nítrico-perclórica. Este método de mineralización, o sea destrucción completa de la

materia orgánica, se basa en la acción del ácido nítrico concentrado y del ácido perclórico del 60%, en caliente, efectuando dicho proceso en campana extractora, ya que se desprenden muchos vapores nitrosos, pardos.

En una primera etapa, a la sustancia pesada en un vaso de pyrex de 50 ml, se le añaden 10 ml de ácido nítrico, se tapa el recipiente con un vidrio de reloj y se coloca sobre el mechero, calentándose hasta ebullición suave. Una vez disuelta la sustancia se apaga el mechero, se deja enfriar y se añaden 5 ml de ácido perclórico, a partir de aquí, el ataque se puede efectuar al baño maría, siendo muy lento, o directamente al fuego, hasta que los vapores desprendidos ya no sean pardos, y se aprecie la eliminación de vapores nitrosos de la disolución.

Una vez mineralizada la muestra, procedemos a trasvasar la solución a un matraz aforado, de volumen adecuado, con la ayuda de un embudo y una varilla de vidrio.

Debido a la poca solubilidad de los compuestos obtenidos, hemos efectuado mineralizaciones incluso en las determinaciones por espectroscopía de absorción atómica, para garantizar la solubilización total de la muestra pesada.

Todas las determinaciones se han efectuado por duplicado, como mínimo.

La disolución de edtato disódico usada para valorar, posee concentración 0,01M, y se ha factorizado frente a patrón de cobre. Esta disolución patrón se ha preparado disolviendo cobre metálico purísimo, pesado con exactitud, con ácido nítrico y aforando, con precisión, a mil mililitros.

### 3.2.1 ANALISIS DE LOS COMPLEJOS DE CINC

La determinación cuantitativa del contenido de cinc en la especie obtenida, se realizó primeramente por valoración edtamétrica. Para ello se pesaron, por duplicado, muestras del orden de 0.6000 g, se mineralizó y, una vez frío, se aforó a 250 ml. La valoración se realizó a pH 10, con indicador Erio T, neutralizando las fracciones alicuotas tomadas, de 5 ml, con NaOH 1M. El punto final de la valoración se alcanza cuando la disolución pasa de color rojo a azul.

Posteriormente, también se determinó el catión cinc por espectroscopía de absorción atómica. La zona óptima de calibrado para el cinc está comprendida entre 0.2 y 2 ppm. Se pesó, por duplicado, del orden de 0.3000 g aforando a 100 ml, destruyendo, previamente, la materia orgánica por mineralización. Las diluciones efectuadas han sido: 0.2 ml a 250 ml; 0.5 ml a 500 ml; 0.5 ml a 250 ml; 0.6 ml a 250 ml y 0.8 ml a 250 ml.

El contenido en carbono, nitrógeno e hidrógeno se determinó por análisis elemental cuantitativo.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

	<u>Experimental (%)</u>	<u>Teóricos (%) <math>Zn_3(HY)_2 \cdot 10H_2O</math></u>
Zn	19.7 $\pm$ 0.3(Edt) 20.3 $\pm$ 0.2(AAS)	20.54
C	25.3 $\pm$ 0.2	25.14
H	4.3 $\pm$ 0.4	4.82
N	6.1 $\pm$ 0.2	5.86

Como puede apreciarse por los datos expuestos, los valores obtenidos experimentalmente concuerdan con los valores correspondientes a la fórmula estequiométrica atribuida.



### 3.2.2 ANALISIS DE LOS COMPLEJOS DE MANGANESO

Para realizar la edtametría del catión manganeso se pesaron dos muestras de, aproximadamente 1.500 g y, una vez mineralizadas, se aforó con precisión a 250 ml. Se tomaron fracciones alicuotas de 2 ml y se procedió a la valoración del manganeso. Estas muestras que son ácidas (acidez procedente de su mineralización), las tratamos con diez mililitros de disolución, al 20%, de clorhidrato de trietanolamina y una punta de espátula de ácido ascórbico; después, neutralizamos con solución de hidróxido de sodio y ajustamos el pH a diez, con pocos mililitros de tampón. Finalmente se añade el indicador, Erio T, el viraje es de color rojo a color azul.

También se determinó el manganeso cuantitativamente por absorción atómica, para ello se pesaron en balanza de precisión, por duplicado, muestras del orden de 0.5000 g y se aforaron a 100 ml, mineralizando previamente. Se realizaron diversas diluciones, basándonos en los valores hallados por complexometría, para conseguir disoluciones de concentración en catión manganeso comprendida entre 0.5 y 5 ppm, 0.5 ml se llevaron a 250 ml; 0.8 ml a 250 ml; 1 ml a 250 ml y 0.5 ml a 100 ml.

Los valores porcentuales hallados son:

	<u>Experimentales (%)</u>	<u>Teóricos (%) <math>Mn_3(HY)_2 \cdot 10H_2O</math></u>
Edtametría:	17.9 $\pm$ 0.3	17.85
AAS :	18.2 $\pm$ 0.2	

Los valores porcentuales cuantitativos de carbono, nitrógeno e hidrógeno, se obtuvieron por análisis elemental, de la forma antes mencionada. Los resultados obtenidos son los siguientes:

	<u>Experimentales(%)</u>	<u>Teóricos(%) <math>Mn_3(HY)_2 \cdot 10H_2O</math></u>
C	26.2 $\pm$ 0.2	26.01
H	5.1 $\pm$ 0.4	4.98
N	6.1 $\pm$ 0.2	6.07

Como puede apreciarse, los valores experimentales hallados concuerdan con los correspondientes a la fórmula propuesta, que además queda confirmada con los trabajos realizados por la escuela de J.L. Hoard (3.8).

### 3.2.3 ANALISIS DE LOS COMPLEJOS DE NIQUEL

Para realizar la determinación cuantitativa de níquel, se procedió a pesar, por duplicado, muestras del orden de 0.4000 g, que una vez mineralizadas y enfriadas, las aforamos a 250 ml y realizamos la edtametría con fracciones alicuotas de 5 ml. La valoración se realiza en medio amoniacal y como indicador se usa murexida; en el punto final la disolución vira de color amarillo a púrpura.

Una vez conocido el contenido de níquel en el compuesto sintetizado, confirmamos el resultado por espectroscopía de absorción atómica, la zona óptima de calibrado para el níquel es de 0.8 ppm a 8 ppm. Para conseguir disoluciones que estén entre estos márgenes de concentración, realizamos, por duplicado, pesadas del orden de 0.3000 g y las llevamos, una vez mineralizadas, a un volumen de 100 ml, aforando cuidadosamente. Las diluciones efectuadas posteriormente son: 0.5 ml, 1 ml, 2 ml y 2.5 ml llevados cada uno de ellos a 250 ml.

La determinación del contenido de carbono, hidrógeno y nitrógeno en el compuesto se ha realizado por análisis elemental.

Resultados obtenidos para los productos aislados a distintas condiciones de temperatura:

	<u>Experimental (%) (T=40°C)</u>	<u>Teórico (%) <math>\text{Ni}_3(\text{HY})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}</math></u>
Ni	20.1 $\pm$ 0.3(Edt) 20.2 $\pm$ 0.2(AAS)	20.42
C	27.7 $\pm$ 0.2	27.82
H	4.3 $\pm$ 0.4	4.40
N	6.4 $\pm$ 0.2	6.49

	Experimental (%) (T:-35°C)	Teóricos (%) $\text{Ni}_3(\text{HY})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Ni	19.0 $\pm$ 0.3(Edt) 18.8 $\pm$ 0.2(AAS)	18.84
C	25.9 $\pm$ 0.2	25.68
H	5.0 $\pm$ 0.4	4.92
N	5.9 $\pm$ 0.2	5.99

Ya que en la bibliografía (3.9) consta la especie monoprotonada decahidratada, los estudios posteriores los realizamos con este producto.

Tal como hemos comentado en la síntesis de estos compuestos, la diferencia en su hidratación es consecuencia de la distinta temperatura de trabajo.

### 3.2.4 ANALISIS DE LOS COMPLEJOS DE CADMIO

La determinación complexométrica de cadmio, se realiza con el mismo método que para el cinc. Las pesadas efectuadas fueron del orden de 0.5000 g, se destruyó la materia orgánica por mineralización, y las muestras, ya disueltas, se aforaron a 250 ml, operación realizada en cada uno de los compuestos obtenidos.

Para confirmar los datos obtenidos por el método anterior, se ha efectuado espectroscopía de absorción atómica. Como la zona de calibrado, para el cadmio, es de 0.2 ppm a 2 ppm, se han realizado diversas diluciones, a partir de 0.1500 g de muestra disueltos por mineralización y llevados a 100 ml en matraz aforado, para cada uno de los productos aislados. Las diluciones efectuadas son: 1 ml a 500 ml; 1.5 ml a 500 ml; 1 ml a 250 ml y 1.5 ml a 250 ml.

Los resultados obtenidos, en las diferentes determinaciones cuantitativas realizadas, quedan reflejados en las tablas siguientes:

	<u>Experimental (%)</u>	<u>Teórico (%) Cd H<sub>2</sub>Y.6H<sub>2</sub>O</u>
Cd	23.0 ± 0.3(Edt) 22.7 ± 0.2(AAS)	22.01
C	22.0 ± 0.2	23.49
H	4.9 ± 0.4	5.09
N	5.4 ± 0.2	5.48

	<u>Experimental (%)</u>	<u>Teórico (%) <math>\text{Cd}_2\text{Y} \cdot 6\text{H}_2\text{O}</math></u>
Cd	$36.4 \pm 0.3(\text{Edt})$	36.19
C	$19.6 \pm 0.2$	19.32
H	$3.6 \pm 0.4$	3.86
N	$5.1 \pm 0.2$	4.50

	<u>Experimental (%)</u>	<u>Teórico (%) <math>\text{Cd}_3(\text{HY})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}</math></u>
Cd	$31.2 \pm 0.3(\text{Edt})$ $30.9 \pm 0.2(\text{AAS})$	30.77
C	$22.2 \pm 0.2$	21.90
H	$4.1 \pm 0.4$	4.19
N	$5.2 \pm 0.2$	5.11

Como puede apreciarse, los resultados experimentales están de acuerdo con los valores teóricos correspondientes a la fórmula propuesta para cada especie.



### 3.2.5 ANALISIS DE LOS COMPLEJOS DE COBALTO

Para realizar la edtametría de cobalto de los distintos productos obtenidos, se pesaron muestras del orden de 0.2000 g, y una vez mineralizados los aforamos a cien mililitros.

El método seguido se realiza en medio básico, para ello se utiliza amoniaco aproximadamente 1M y murexida como indicador. En el punto final la disolución amarilla vira a color violeta, y este color debe permanecer al añadirle unas gotas más de amoniaco.

Para determinar el catión cobalto por espectroscopía de absorción atómica, se efectuaron diversas diluciones de las disoluciones obtenidas con 0.5000 g de los compuestos sintetizados, mineralizados y llevados a 100 ml, enrasando con precisión. Se efectuaron las siguientes diluciones: 1 ml a 1000 ml; 1 ml a 500 ml; 1 ml a 250 ml y 2 ml a 250 ml, teniendo en cuenta el valor hallado por complexometría y que el margen del cobalto se halla entre 0.7 y 7 ppm.

Los resultados hallados para el contenido de catión en los distintos compuestos sintetizados y para el contenido de carbono, hidrógeno y nitrógeno por análisis elemental son:

	<u>Experimental (%)</u>	<u>Teórico (%) <math>\text{CoH}_2\text{Y}\cdot 3\text{H}_2\text{O}</math></u>
Co	$14.0 \pm 0.3(\text{Edt})$ $14.3 \pm 0.2(\text{AAS})$	14.61
C	$28.3 \pm 0.2$	29.47
H	$4.8 \pm 0.4$	4.96
N	$6.3 \pm 0.2$	6.94

	<u>Experimental (%)</u>	<u>Teórico (%) <math>\text{Co}_2\text{Y}\cdot 6\text{H}_2\text{O}</math></u>
Co	22.3 $\pm$ 0.3(Edt) 22.5 $\pm$ 0.2(AAS)	22.92
C	23.9 $\pm$ 0.2	23.34
H	4.5 $\pm$ 0.4	4.66
N	5.3 $\pm$ 0.2	5.44

	<u>Experimental (%)</u>	<u>Teórico (%) <math>\text{Co}_3(\text{HY})_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}</math></u>
Co	17.9 $\pm$ 0.3(Edt) 18.2 $\pm$ 0.2(AAS)	18.54
C	26.1 $\pm$ 0.2	25.19
H	4.9 $\pm$ 0.4	5.03
N	6.0 $\pm$ 0.2	5.87

En el caso de la especie diprotonada, los valores obtenidos experimentalmente, (Co: 14.0%; C: 28.3%; H: 4.8%; N: 6.3%), también son compatibles con el derivado tetrahidratado (Co: 13.98%, C: 28.49%; H: 5.22% N: 6.65%); pero en la información bibliográfica (3.10) aparece la especie  $\text{CoH}_2\text{Y}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , estudiada por Porai-Kosits.

La especie aprotonada hexahidratada también ha sido aislada por Porai-Kosits y colaboradores (3.11).

El derivado monoprotonado decahidratado aislado por primera vez por nosotros, ha sido confirmado por el estudio cristalográfico (3.12).

### 3.2.6 ANALISIS DE LOS COMPLEJOS DE COBRE

El análisis cuantitativo de cobre en las tres especies aisladas, lo hemos realizado, primeramente, por valoración edtamétrica, pesando, por duplicado, muestras del orden de 0.3000 g y una vez efectuada la mineralización, enrasamos a 100 ml. La valoración se efectúa usando como indicador solución alcohólica al 1% de PAN, tampón acético-acetato de pH 5 y llevando a ebullición la disolución de color rojo violeta. En el punto final el indicador vira a amarillo canario.

Los resultados obtenidos los verificamos por espectrometría de absorción atómica, preparando, por duplicado, las muestras, del orden de 0.3000 g, disolviéndolas por mineralización, enrasándolas a 100 ml, y efectuando las disoluciones necesarias para que las disoluciones finales tengan una concentración, de cobre, comprendida entre 0.5 y 5 ppm, zona óptima de calibrado para el catión cobre. En general se han realizado las siguientes diluciones 1 ml a 250 ml; 0.5 ml a 100 ml; 1.5 ml a 250 ml y 2 ml a 250 ml.

Como puede observarse en los datos que figuran a continuación, los resultados obtenidos experimentalmente en el análisis del catión junto con las determinaciones de los elementos C, H y N por análisis elemental, concuerdan con las fórmulas teóricas que les hemos atribuido.

	<u>Experimental (%)</u>	<u>Teórico (%) Cu H<sub>2</sub>Y.H<sub>2</sub>O</u>
Cu	17.2 ± 0.3(Edt) 17.2 ± 0.2(AAS)	17.09
C	32.1 ± 0.2	32.27
H	4.3 ± 0.4	4.30
N	7.3 ± 0.2	7.53

El estudio realizado por Smith y Hoard (3.13) sobre la estructura de la especie  $\text{Cu}_2\text{Y}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , confirma la fórmula propuesta.

	<u>Experimental (%)</u>	<u>Teórico (%) <math>\text{Cu}_2\text{Y}\cdot 4\text{H}_2\text{O}</math></u>
Cu	25.4 $\pm$ 0.3(Edt) 25.5 $\pm$ 0.2(AAS)	26.07
C	23.9 $\pm$ 0.2	24.62
H	4.1 $\pm$ 0.4	4.10
N	5.6 $\pm$ 0.2	5.74

La presencia en la bibliografía (3.14) de la especie tetrahidratada confirma estos resultados obtenidos.

	<u>Experimental (%)</u>	<u>Teórico (%) <math>\text{Cu}_3(\text{HY})_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}</math></u>
Cu	21.3 $\pm$ 0.3(Edt) 21.7 $\pm$ 0.2(AAS)	21.73
C	28.3 $\pm$ 0.2	27.36
H	4.2 $\pm$ 0.4	4.33
N	6.3 $\pm$ 0.2	6.38

### 3.2.7 ANALISIS DE LOS COMPLEJOS DE MAGNESIO

Para proceder a la identificación analítica, se mineralizan las muestras pesadas en balanza de precisión, cuyos pesos son del orden de 0.3000 g. El líquido procedente de la mineralización, una vez frío, lo llevamos a 250 ml en matraz aforado y se toman partes alicuotas, de 5 ml, de las que se valora edtamétricamente el magnesio, usando como indicador Erio T, y manteniendo la muestra a pH 10.0 con solución tampón de amoniaco concentrado-cloruro de amonio.

Asimismo, el elemento metálico lo determinamos por espectroscopía de absorción atómica. Como el margen de calibrado, para el magnesio, está comprendido entre 0.1 y 1 ppm, de las disoluciones de las muestras, 0.3000 g en 100 ml, realizamos las siguientes diluciones: 1 ml a 1000 ml; 1.5 ml a 1000 ml; 1 ml a 500 ml y 1.5 ml a 500 ml.

El carbono, hidrógeno y nitrógeno, se determinan cuantitativamente, mediante análisis elemental.

A continuación tabulamos los resultados obtenidos, junto con los teóricos correspondientes a la fórmula propuesta para cada una de las especies aisladas y son coincidentes con los datos de la bibliografía (3.15) (3.16).

	<u>Experimental (%)</u>	<u>Teórico (%) <math>Mg H_2 Y \cdot 6H_2 O</math></u>
Mg	5.9 $\pm$ 0.3(Edt) 5.8 $\pm$ 0.2(AAS)	5.75
C	28.1 $\pm$ 0.2	28.39
H	6.3 $\pm$ 0.4	6.15
N	6.5 $\pm$ 0.2	6.62

	<u>Experimental (%)</u>	<u>Teórico (%) <math>Mg_2Y \cdot 9H_2O</math></u>
Mg	9.3 $\pm$ 0.3(Edt) 9.6 $\pm$ 0.2(AAS)	9.74
C	24.3 $\pm$ 0.2	24.05
H	6.3 $\pm$ 0.4	6.01
N	5.5 $\pm$ 0.2	5.61

	<u>Experimental (%)</u>	<u>Teórico (%) <math>Mg_3(HY)_2 \cdot 10H_2O</math></u>
Mg	8.6 $\pm$ 0.3(Edt) 8.7 $\pm$ 0.2(AAS)	8.76
C	28.0 $\pm$ 0.2	28.86
H	5.5 $\pm$ 0.4	5.53
N	6.3 $\pm$ 0.2	6.73

### 3.2.8 ANALISIS DE LOS COMPLEJOS DE CALCIO

Analogamente a la determinación de los otros cationes ya expuestos, hemos determinado analíticamente el contenido de calcio, de los productos obtenidos, por edtametría. Las muestras pesadas han sido del orden de 0.4000 g, y una vez mineralizadas, las hemos enrasado a 250 ml; la valoración la hemos efectuado con fracciones alicuotas de 5 ml, usando como indicador murexida; en el punto final el indicador vira de rojo a violeta.

También se ha establecido el contenido de calcio por espectroscopía de absorción atómica. Para conseguir disoluciones de concentración en calcio comprendidas entre 1 y 10 ppm, basándonos en los valores obtenidos por complejometría, hemos realizado las siguientes diluciones de las disoluciones que contienen, alrededor de 0.3000 g de muestra: 1 ml a 250 ml; 2 ml a 250 ml; 1 ml a 100 ml y 5 ml a 250 ml.

Los resultados obtenidos por edtametría y absorción atómica, junto con los de análisis elemental, nos han permitido, por comparación con los valores teóricos, asignar una fórmula estequiométrica a las especies aisladas, tal como está reflejado en las tablas siguientes.

	<u>Experimental (%)</u>		<u>Teóricos (%) Ca H<sub>2</sub>Y.2H<sub>2</sub>O</u>
Ca	11.1 ± 0.3(Edt)	11.1 ± 0.2(AAS)	10.92
C	32.6 ± 0.2		32.78
H	4.9 ± 0.4		4.92
N	7.4 ± 0.2		7.65



	<u>Experimental (%) (pH 5)</u>	<u>Teóricos (%) <math>\text{Ca}_2\text{Y}\cdot 7\text{H}_2\text{O}</math></u>
Ca	16.2 $\pm$ 0.3 (Edt) 16.3 $\pm$ 0.2 (AAS)	16.19
C	24.5 $\pm$ 0.2	24.30
H	5.1 $\pm$ 0.4	5.26
N	5.6 $\pm$ 0.2	5.66

	<u>Experimental (%) (pH 4.4)</u>	<u>Teóricos (%) <math>\text{Ca}_2\text{Y}\cdot 7\text{H}_2\text{O}</math></u>
Ca	16.7 $\pm$ 0.3 (Edt) 16.4 $\pm$ 0.2 (AAS)	16.19
C	24.5 $\pm$ 0.2	24.30
H	4.8 $\pm$ 0.4	5.26
N	5.6 $\pm$ 0.2	5.66

La especie aprotonada heptahidratada ya ha sido estudiada por Barnett y Uchtman (3.17).

### 3.2.9 ANALISIS DE LOS COMPLEJOS DE ESTRONCIO

La determinación del contenido de estroncio en las especies aisladas la hemos realizado por espectroscopía de absorción atómica, la zona óptima de calibrado para este catión, está comprendida entre 4 y 40 ppm. De las disoluciones obtenidas al mineralizar 0.3000 g de muestra y llevarlos a un matraz de 100 ml, realizamos las siguientes diluciones: 2 ml a 250 ml; 1 ml a 100 ml; 3 ml a 250 ml y 5 ml a 250 ml.

Los valores obtenidos por absorción atómica, junto con los obtenidos por análisis elemental cuantitativo, al compararlos con los porcentajes teóricos, nos han permitido asignar una fórmula a los productos obtenidos, tal como puede apreciarse en las tablas siguientes, y que coincide con los datos de la bibliografía (3.18) (3.19).

	<u>Experimental (%)</u>	<u>Teórico (%) Sr H<sub>2</sub>Y.3H<sub>2</sub>O</u>
Sr	20.6 ± 0.2	20.28
C	27.8 ± 0.2	27.78
H	4.5 ± 0.4	4.63
N	6.4 ± 0.2	6.48

	<u>Experimental (%)</u>	<u>Teórico (%) Sr<sub>2</sub>Y.5H<sub>2</sub>O</u>
Sr	32.0 ± 0.2	31.66
C	21.9 ± 0.2	21.68
H	3.9 ± 0.4	3.97
N	5.1 ± 0.2	5.06

### 3.2.10 ANALISIS DE LOS COMPLEJOS DE BARIO

El contenido de bario en los distintos productos obtenidos, se ha determinado por gravimetría (3.20), pesando como sulfato de bario. Previamente a la precipitación hemos realizado mineralización para destruir la materia orgánica y así conseguir la precipitación exclusiva del catión bario. Hemos partido de muestras del orden de 0.6000 g, para que la disolución problema no contenga más de 0.15 g de bario por cien mililitros.

Los resultados obtenidos se han comparado con los obtenidos por espectrometría de absorción atómica. Para conseguir disoluciones con un contenido de bario entre 10 y 50 ppm, zona óptima de calibrado del catión bario, hemos realizado de la disolución de la muestra que contiene 0.2000 g de producto en 100 ml, las siguientes diluciones: 1 ml a 100 ml; 2 ml a 100 ml; 5 ml a 100 ml y 10 ml a 250 ml.

Posteriormente se ha determinado, por análisis elemental, el contenido de carbono, hidrógeno y nitrógeno de las muestras analizadas.

En las tablas siguientes, constan los valores hallados experimentalmente y los teóricos correspondientes a la fórmula propuesta para cada una de las especies aisladas.

	<u>Experimental (%)</u>	<u>Teórico (%) Ba H<sub>2</sub>Y.4H<sub>2</sub>O</u>
Ba	27.17 $\pm$ 0.01(G) 27.3 $\pm$ 0.2(AAS)	27.50
C	24.5 $\pm$ 0.2	24.03
H	4.4 $\pm$ 0.4	4.40
N	5.6 $\pm$ 0.2	5.60

	<u>Experimental (%)</u>	<u>Teórico (%) <math>Ba_2Y \cdot 5H_2O</math></u>
Ba	41.82 $\pm$ 0.01 (G)	42.07
C	18.1 $\pm$ 0.2	18.38
H	3.1 $\pm$ 0.4	3.37
N	4.1 $\pm$ 0.2	4.30

	<u>Experimental (%)</u>	<u>Teórico (%) <math>Ba_3(HY)_2 \cdot 8H_2O</math></u>
Ba	36.60 $\pm$ 0.01(G) 36.6 $\pm$ 0.2(AAS)	36.62
C	22.3 $\pm$ 0.2	21.16
H	3.8 $\pm$ 0.4	3.70
N	5.1 $\pm$ 0.2	4.93

## B I B L I O G R A F I A

- 3.1 Brintzinger, H.; Munkelt, S. Z. Anorg. Chem. 256, 65 (1948)
- 3.2 Schwarzenbach, G. "Las complexonas en el Análisis Químico"  
Ed. Atlas Madrid (1959)
- 3.3 Schwarzenbach, G.; Flaschka, H. "Complexometric Titrations" Methuen  
London (1969)
- 3.4 Kirkbright, S. "Atomic Absorption and Fluorescence Spectroscopy"  
Ed. Academic Press.
- 3.5 Iranzo, V.; Mtz. Sarrión, M.L.; Oliva, J.I.; Herrera, J. "Cronache  
da Chimica" 56, 20 (1978)
- 3.6 Iranzo, V.; Mtz. Sarrión, M.L.; Oliva, J.I.; Herrera, J. Circ. Farm.  
256, 407 (1977)
- 3.7 Buscarons, F. "Análisis Inorgánico Cualitativo Sistemático" Ed.  
Grijalbo (1964)
- 3.8 Richards, E.; Pedersen, B.; Silvertson, J.V.; Hoard, J.L. Inorg.  
Chem. 3, 27 (1964)
- 3.9 Porai-Kosits, M.A.; Nesterova, Y.M.; Polynova, T.N. Koord. Khim.  
1 (5), 682 (1975)
- 3.10 Porai-Kosits, M.A. Zh. Neorg. Khim. 26 (4), 1141 (1981)
- 3.11 Polynova, T.N.; Porai-Kosits, M.A.; Logvinenko, B.A. Zh. Strukt.  
Khim. 13 (2), 344 (1972)
- 3.12 Solans, X.; Font, M. Aguiló, M.; Oliva, J.I., Aróztegui, M. Acta  
Cryst. (en prensa)

- 3.13 Smith, G.S.; Hoard, J.L. J. Am. Chem. Soc. 81, 556 (1959)
- 3.14 Polynova, T.N.; Filippova, T.V.; Porai-Kosits, M.A.; Martynenko, L.I. Zh. Strukt. Khim. 11 (3), 558 (1970)
- 3.15 Hoard, J.L. Inorg. Chem. 12, 1754 (1973)
- 3.16 Pozhidaev, A.H.; Polynova, T.H.; Porai-Kosits, M.A. Logvinenko, B.A. Zh. Strukt. Khim. 14 (4), 746 (1973)
- 3.17 Barnett, B.L.; Uchtman, V.A. Inorg. Chem. 18, 2674 (1979)
- 3.18 Brintzinger, H.; Munkelt, S. Z. Anorg. Allg. Chem. 256, 65 (1948)
- 3.19 Myachina, L.I.; Logvinenko, V.A.; Kryazeva, N.N. Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim. Nauk. 6, 77 (1974)
- 3.20 Treadwell, F.P.; Treadwell, W.D. "Tratado de Química Analítica" Tomo II Análisis Cuantitativo (Pág. 65). Ed. Marín 5ª Ed. (1944)

#### 4.- ESPECTROSCOPIA INFRARROJA



#### 4.1 Introducción

La complejidad estructural del ácido etilendiamintetraacético hace difícil el estudio directo de su espectro infrarrojo y el de sus derivados. Por ello, la asignación de bandas se efectúa a través de los resultados obtenidos en el estudio de los espectros vibracionales de compuestos de estructura conocida y sencilla, como son ácidos carboxílicos y aminoácidos de cadena corta, ya que aún cuando el espectro infrarrojo es característico y función de toda la molécula, resulta que ciertos grupos de átomos originan bandas a la misma frecuencia o aproximadamente a la misma frecuencia, en forma independiente de la estructura del resto de la molécula, y es la persistencia de estas bandas características la que permite obtener información estructural útil.

Para efectuar el registro en la región infrarroja de muestras sólidas, básicamente se usan dos técnicas de preparación:

- 1.- Formación de una suspensión de la muestra, finamente pulverizada, en un líquido viscoso, generalmente nujol o fluorolube, y
- 2.- Preparación de una pastilla con un haluro alcalino, generalmente bromuro de potasio.

El nujol al ser una mezcla de hidrocarburos saturados de cadena larga, es un líquido adecuado para la dispersión de muestras sólidas. Sólo presenta cuatro regiones de absorción en su espectro correspondientes a: la vibración de tensión del enlace C - H, en la región de  $3000$  a  $2850\text{ cm}^{-1}$ , la vibración de flexión del mismo enlace, C - H, a  $1468$  y a  $1379\text{ cm}^{-1}$ ; y a  $720\text{ cm}^{-1}$  la vibración de oscilación del grupo metileno,  $\text{CH}_2$ .

La sustancia se pulveriza en un mortero de ágata, para obtener un polvo finamente dividido, sobre él se depositan dos o tres gotas de nujol y se sigue moliendo cuidadosamente hasta conseguir una suspensión, lo más homogénea posible. Unas gotas de esta suspensión se intercalan entre dos placas de cloruro de sodio. Para obtener una película fina de suspensión, se comprime

men ligeramente las dos placas, se colocan, seguidamente, en una célula desmontable apropiada y se efectúa el registro en el espectrofotómetro.

La otra técnica que también puede utilizarse, consiste en pulverizar la sustancia junto a bromuro de potasio, igualmente en un mortero de ágata, y someter el polvo a compresión y a vacío simultáneamente, para así obtener una pastilla prácticamente transparente. Esta técnica, como puede provocar pérdidas de agua de cristalización, debido al calentamiento por presión y al vacío, en los compuestos hidratados obtenidos, no la hemos utilizado y hemos efectuado el registro con suspensión en nujol.

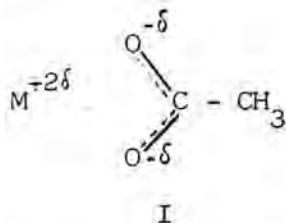
#### 4.2 Referencias bibliográficas

Varios autores han efectuado la asignación de bandas, en los espectros de infrarrojos de los ácidos carboxílicos y sus complejos metálicos, a sus modos de vibración. Para los iones formiato y acetato la realizaron Itoh y Bernstein, en 1956 (4.1) y posteriormente Nakamura (4.2).

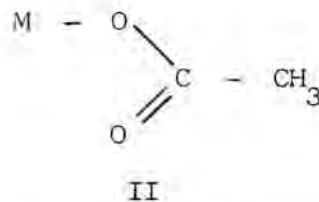
Nakamoto (4.3) en su obra clásica "Infrared Spectra of Inorganic and coordination compounds", resalta que las frecuencias de vibración del grupo carboxílico, en sus derivados metálicos, están afectadas, respecto a los iones libres, por el tipo de enlace con el metal. La frecuencia de alargamiento antisimétrico del grupo COO es la más sensible a los cambios de las propiedades físicas del metal. Según Theimer y Theimer (4.4), el factor más importante es el radio iónico y según Kagarise (4.5), lo es la electronegatividad. Ellis y Pyszora (4.6) en el estudio realizado con estearatos de metales mono y divalentes, llegan a la conclusión de que la variación de la frecuencia tanto simétrica como antisimétrica del grupo COO<sup>-</sup>, es una función compleja de la electronegatividad, del radio iónico y de la masa de los cationes metálicos. Nakamoto explica estas variaciones de frecuencia teniendo en

cuenta las distintas formas de coordinar el ión acetato con un metal.

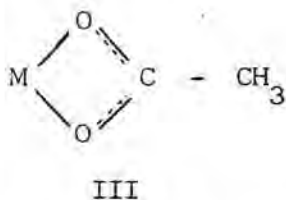
Considera los siguientes esquemas de coordinación, confirmados por difracción por rayos X:



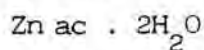
Ej.: formiato de sodio



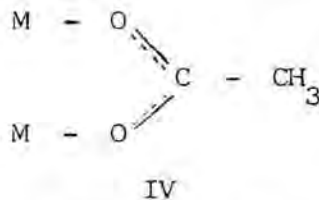
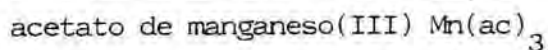
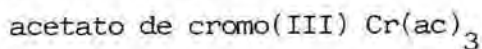
Ej.: acetato (ac) de litio dihidratado  $\text{Li ac} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



Ej.: acetato de cinc dihidratado



Sales anhidras como:



Ej.: tetraacetato de dicobre dihidratado  $\text{Cu}_2(\text{ac})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Cuanto más fuerte sea el enlace M - O, en una estructura del tipo II, la frecuencia de alargamiento antisimétrico del grupo COO crecerá y la frecuencia de alargamiento simétrico decrecerá.

Sin embargo, en los compuestos de estructura tipo IV, ambas frecuencias se desplazan hacia valores más altos, al pasar de  $\text{Cr}_2(\text{ac})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{Cu}_2(\text{ac})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Nakamoto y colaboradores (4.7) asignan la frecuencia de  $1578 \text{ cm}^{-1}$  a la vibración de alargamiento del ión acetato libre y la frecuencia de  $1425 \text{ cm}^{-1}$  a la vibración simétrica del mismo grupo.

Por otra parte, las vibraciones de alargamiento del grupo COO pueden estar modificadas por la presencia de enlaces de hidrógeno, además de por los efectos producidos por la coordinación con el metal. Nakamoto, junto con otros investigadores (4.8), ha realizado diversas medidas de frecuencia de vibración del grupo COO en distintos complejos metálicos de aminoácidos en agua pesada. Sin tener en cuenta la naturaleza del ligando, llegan a la conclusión que la frecuencia antisimétrica aumenta y la simétrica disminuye, aumentando la separación entre las dos frecuencias en el orden de metales siguiente:



El factor más determinante del orden de la frecuencia, es el efecto de la coordinación. El carácter covalente del enlace M - O aumenta a lo largo de la serie, y como un aumento del carácter covalente conduce a un grupo carboxílico asimétrico, resulta un aumento en la frecuencia de separación de las dos bandas de alargamiento del COO.

Diversos autores han estudiado la influencia de la formación de enlaces puente de hidrógeno sobre la frecuencia correspondiente a la vibración de tensión OH, hacia valores más bajos.

Rundle y Parasol (4.9) y también Lord y Merrifield (4.10) indican que la frecuencia correspondiente a un enlace de hidrógeno tipo O - H ... O, es una función prácticamente lineal de la distancia O - H ... O.

Nakamoto y sus colaboradores (4.11), representan gráficamente la relación de la vibración de tensión del enlace de hidrógeno respecto a las distancias de varios tipos de enlaces de hidrógeno expresadas en Å (Fig. 4.1), y también respecto a estas mismas distancias, la variación de frecuencia de la

correspondiente al OH no involucrado en un enlace de hidrógeno,  $3700\text{ cm}^{-1}$ , (Fig. 4.2)

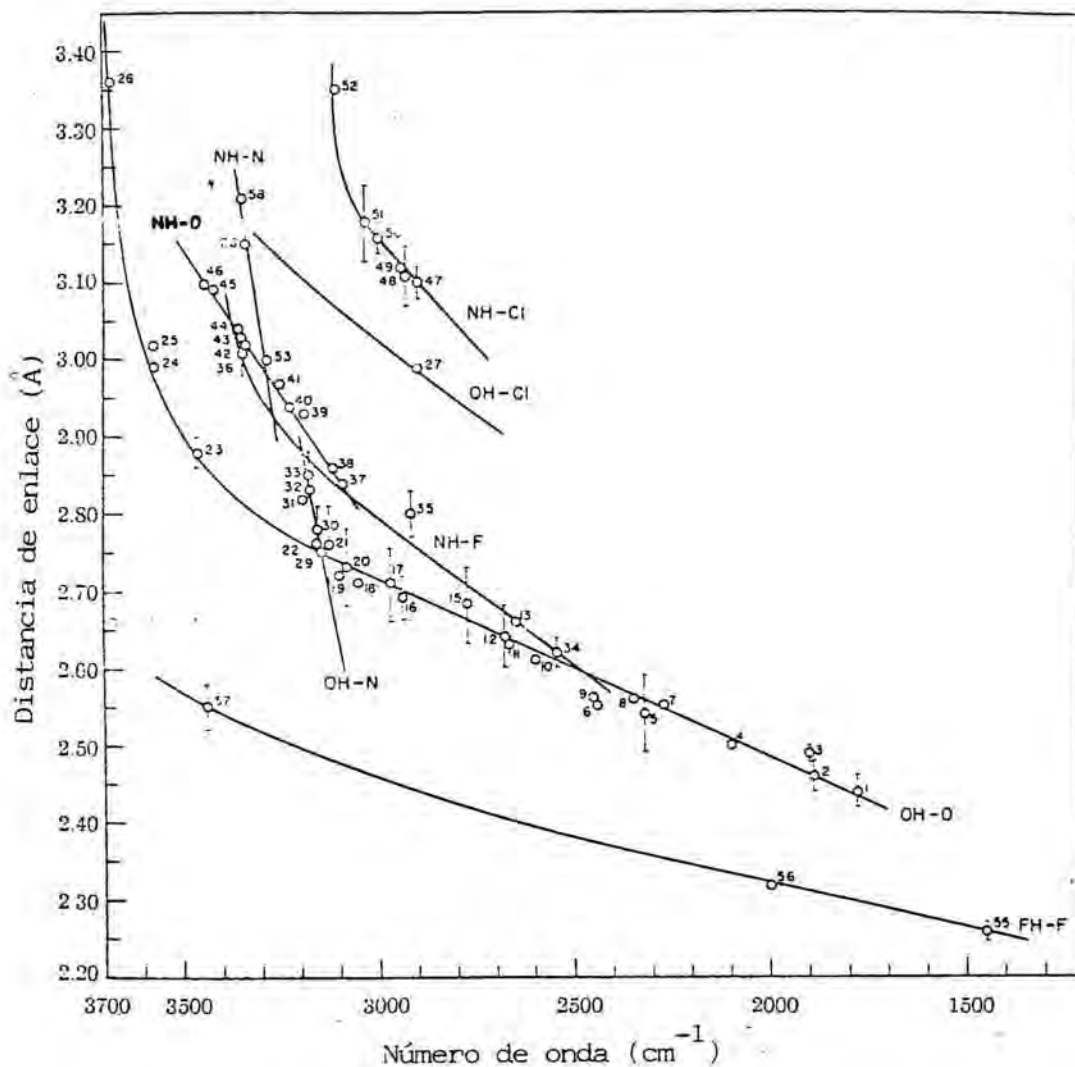
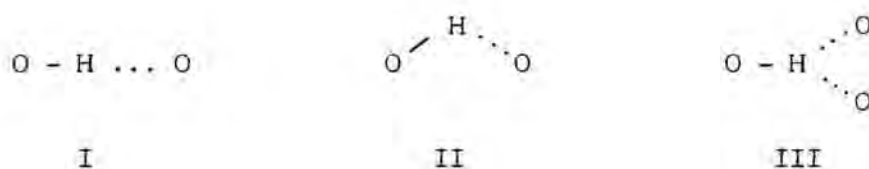


Figura 4.1: Representación de las frecuencias de vibración del enlace de hidrógeno respecto a la distancia de enlace de varios tipos de enlace de hidrógeno.

Para el enlace  $O - H \dots O$ , consideran tres tipos de enlace, lineal(I), no lineal(II) y bifurcado(III).



Sólo representan las desviaciones para enlaces lineales, señalando que los no lineales presentan desviaciones de frecuencias mayores y los bifurcados menores.

La correlación representada (Figura 4.2) puede utilizarse en la predicción de distancias de enlace.

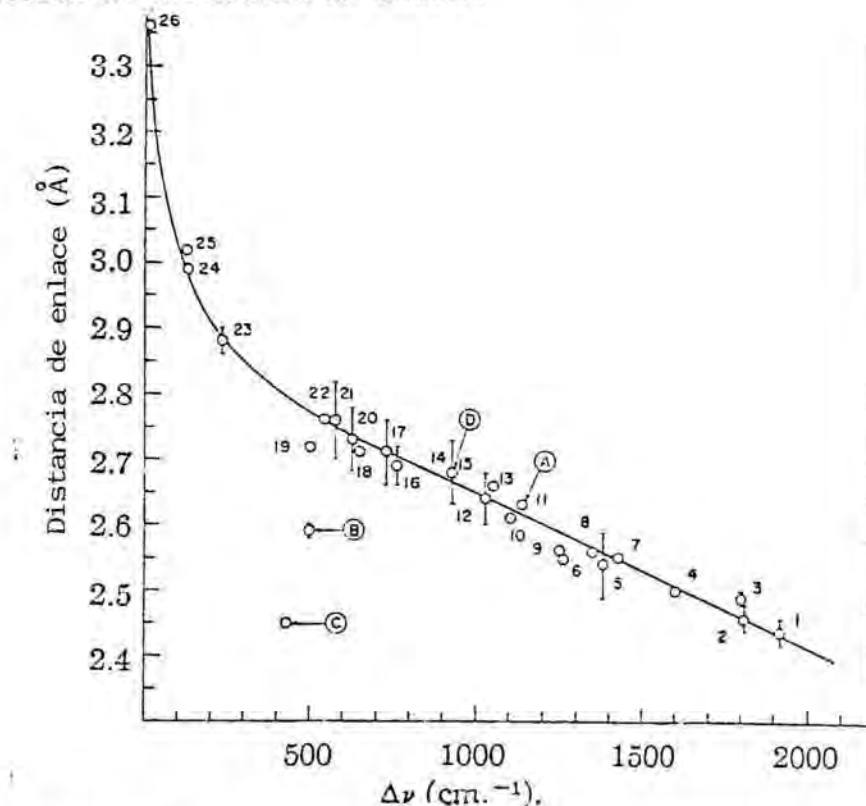


Figura 4.2: Desplazamiento de las frecuencias respecto a la distancia para  $O - H \dots O$



El espectro infrarrojo del ácido edta, ha sido estudiado por varios autores, tanto en disolución acuosa como en estado sólido, con la finalidad de elucidar sus puntos de protonación.

Cabe destacar el estudio realizado por Nakamoto, Morimoto y Martell (4.12), en el que comparan el registro obtenido, en solución acuosa a distintos pH y en estado sólido, para el edta y su sal disódica, en los que asignan las bandas correspondientes al grupo COOH, basándose en la asignación siguiente, en la que distinguen tres tipos de vibraciones de tensión para el grupo carboxilo:

Tipo A: COOH	1730 - 1700 cm <sup>-1</sup>
Tipo B: R <sub>2</sub> N <sup>+</sup> H - CH <sub>2</sub> - COO <sup>-</sup>	1630 - 1620 cm <sup>-1</sup>
Tipo C: R <sub>2</sub> N - CH <sub>2</sub> - COO <sup>-</sup>	1585 - 1575 cm <sup>-1</sup>

Para el ácido, la vibración a 1704 cm<sup>-1</sup> la asignan al grupo COOH (Tipo A), al igual que Chapman (4.13), (4.14) y que Busch y Bailar (4.15); y la banda menor aparecida a 1635 cm<sup>-1</sup> no la asignan al tipo B, ya que se afecta por la deuterización y la asignan al grupo OH del agua. En la sal disódica aceptan la estructura de "zwitterion" asignando la banda observada a 1668 cm<sup>-1</sup> a carboxilos tipo B.

Chapman (4.13) asigna la banda aparecida a 1698 cm<sup>-1</sup>, en el espectro del ácido, a grupos COOH presumiblemente asociados por puentes de hidrógeno; para la sal disódica distingue grupos COOH a la frecuencia de 1668 cm<sup>-1</sup> y grupos COO<sup>-</sup> a 1600 - 1560 cm<sup>-1</sup>; para la sal tetrasódica sólo detecta grupos COO<sup>-</sup> a 1590 cm<sup>-1</sup>.

Novak, Cotrait, Jousot-Dubien y Lascombe (4.16) en su estudio espectroscópico del ácido edta, destacan que la presencia de enlaces de hidrógeno simétricos, tipo (RCOOHOCR)<sup>-</sup> hace imposible distinguir los grupos carboxílicos y los carboxilatos; la banda que aparece cerca de 1700 cm<sup>-1</sup>, con-



cretamente a  $1690\text{ cm}^{-1}$  la atribuyen a la vibración  $C = O$  de la agrupación  $-COOHOC-$  simétrica.

Sawyer y Tackett (4.17), coinciden en la asignación del grupo  $COOH$ , presente en la molécula del edta, a la frecuencia de  $1700\text{ cm}^{-1}$ , en su estudio realizado en solución acuosa.

Busch y Bailar (4.15), en el estudio realizado del espectro infrarrojo de nitro y bromo complejos del  $Co(III)$  con edta, asignan la banda más intensa de  $1635\text{ cm}^{-1}$  y  $1628\text{ cm}^{-1}$  a los grupos carboxilo coordinados de los complejos  $Na (Co (edta H) NO_2) \cdot H_2O$ ,  $Ba (Co (edta H) Br)_2 \cdot 2H_2O$  respectivamente. La banda más débil a  $1740\text{ cm}^{-1}$  y  $1723\text{ cm}^{-1}$ , la asignan al grupo carboxilo libre y consideran el edta pentadentado, por diferenciarse dos grupos carboxilo no equivalentes. En los espectros infrarrojos de compuestos hexadentados sólo aparece un tipo de carboxilo por ser equivalentes los cuatro grupos carboxilato, que vibran a  $1638\text{ cm}^{-1}$ . Por comparación con la banda presentada por el ácido edta a  $1697\text{ cm}^{-1}$ , deducen que los grupos carboxilo, al complejarse, vibran a frecuencias menores, mientras que la banda correspondiente al  $COOH$ , se desplaza a frecuencias mayores y está de acuerdo con la suposición de que los grupos carboxilos del ácido edta, están normalmente asociados mediante enlaces de hidrógeno. La formación del complejo da como resultado una mayor localización de electrones en el grupo carbonilo, comunicándole un carácter de enlace sencillo al grupo, variando la longitud de onda de absorción, a valores superiores. Hecho que era de esperar debido al carácter parcialmente iónico del enlace coordinado.

Sawyer y Paulsen (4.18) destacan, en el estudio de espectroscopía de IR en complejos del edta con metales alcalinotérreos, que no es posible establecer el número de coordinación del ión metálico a partir del tipo de interacción del catión con el ligando que se pueden prever de la interpretación del espectro.

La asignación de bandas que efectúan para el grupo carboxilo está completamente de acuerdo con los otros autores,  $1690 - 1675 \text{ cm}^{-1}$ . La banda  $2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$  la asignan a la vibración de tensión C - H y la de  $1100 \text{ cm}^{-1}$  la asignan a la vibración de enlace C - N.

En la región entre  $1610 - 1550 \text{ cm}^{-1}$  aparece una banda que asignan a la vibración de tensión C = O del grupo carboxilato y consideran que indica una fuerte participación iónica; si el enlace es fundamentalmente covalente, la banda se desplaza a valores de frecuencia comprendidos entre  $1650$  y  $1625 \text{ cm}^{-1}$  según Morris y Busch (4.19). Comparando las longitudes de onda del grupo carboxilato, en la serie de los quelatos estudiados por Sawyer y Paulsen, establecen una correlación entre el descenso de frecuencia y el aumento del radio iónico y deducen que el carácter covalente disminuye según  $\text{Mg} > \text{Ca} > \text{Sr} > \text{Ba}$ .

Los mismos autores Sawyer y Paulsen (4.20) amplian su estudio sobre quelatos de iones divalentes, tales como Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, Pb en estado sólido. Asignan la banda de la región entre  $3000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$  a la vibración de tensión del C - H del metileno. Si esta banda aparece en la región de  $2950 - 2900 \text{ cm}^{-1}$  es una fuerte evidencia de la formación del quelato, y como la frecuencia a que aparece esta vibración decrece al aumentar el radio del catión, indica que hay relación entre esta frecuencia y la naturaleza del ión metálico.

En la asignación de la vibración del grupo carboxilo coordinado al metal, en la región de  $1700$  a  $1600 \text{ cm}^{-1}$ , resaltan de nuevo que si la banda aparece a  $1650 \text{ cm}^{-1}$  el enlace COOM tiene carácter covalente y si es alrededor de  $1600 \text{ cm}^{-1}$  es esencialmente iónico.

También destacan la presencia de una banda característica del C = O, que aparece en la región de  $1445 - 1390 \text{ cm}^{-1}$ , relacionándola con la constante

de estabilidad del quelato formado. Al aumentar la constante, la frecuencia disminuye, atribuyendo este descenso al llenado del subnivel  $d$ .

Al grupo  $\text{COO}^-$  también le asignan la banda que aparece en el región de  $1345 - 1310 \text{ cm}^{-1}$ , relacionada con la constante de estabilidad.

La banda a  $1130 - 1185 \text{ cm}^{-1}$  la asignan al enlace C - N de los quelatos de edta. Existe correlación entre la frecuencia a que aparece esta banda y el radio de los iones metálicos; al disminuir el radio aumenta la frecuencia. La razón podría estar en la formación del anillo quelato, que modificaría las características del enlace C - N.

Sawyer y McKinnie (4.21), inciden de nuevo en la variación de la frecuencia de vibración del grupo  $\text{COO}^-$  según el tipo de enlace. La vibración simétrica la asignan a  $1450 - 1350 \text{ cm}^{-1}$  y la antisimétrica a  $1660 - 1570 \text{ cm}^{-1}$ , para enlaces de carácter covalente. Cuanto mayor es la diferencia el enlace es más covalente. Para valores de esta diferencia de  $225 \text{ cm}^{-1}$  o mayores, el enlace es covalente y para valores menores a  $225 \text{ cm}^{-1}$  el enlace es iónico.

El estudio de las asignaciones de bandas que los distintos autores hacen en la bibliografía que antecede, nos ha permitido la asignación de bandas.

### 4.3 Estudio de los espectros IR de los compuestos aislados

En esta sección estudiamos las bandas originadas por las vibraciones internas del ligando orgánico, relacionando los desplazamientos que sufren dichas bandas con la interacción con los iones metálicos, basándonos en las asignaciones de bandas realizadas por los distintos autores y que hemos recogido en la bibliografía que antecede, (tabla 4.1).

La similitud en el aspecto que presentan varios espectros, en cuanto al número de bandas y posición de las mismas, nos ha permitido realizar un estudio comparativo entre algunos compuestos, diferenciándolos de otros, que al presentar otras características comunes, forman un grupo aparte.

La descripción e interpretación de los espectros la realizamos, de forma conjunta y por zonas espectrales.

En las figuras 4.3 a 4.17 se muestran los espectros registrados para las especies monoprotonadas aisladas, así como los espectros de los compuestos diprotonados, cuya síntesis también se ha descrito en el capítulo 3, de la presente Memoria. El aparato utilizado es un espectrofotómetro NICOLET MX-1.

#### Región de 4000 a 2000 $\text{cm}^{-1}$

En esta región encontramos las absorciones debido a la vibración de tensión del OH, así como las debidas a las vibraciones de tensión de los grupos  $\text{CH}_2$ , pero estas en nuestros espectros quedan solapadas por las absorciones correspondientes al nujol.

Al tratarse de compuestos que contienen como ligando el ácido edta con distinto grado de protonación, las bandas que aparecen en la zona alta del espectro corresponderán a la vibración de tensión del grupo

Tabla 4.1

	<u>cm<sup>-1</sup></u>
Tensión OH (del COOH)	3700 - 3500
Tensión OH (del H <sub>2</sub> O)	3550 - 3200
Tensión C=O (del COOH)	1760
Deformación de tijera H <sub>2</sub> O	1690
Tensión antisimétrica COO <sup>-</sup>	1650 - 1570
Tensión antisimétrica COO <sup>-</sup> coordinado	1690 - 1670
Tensión antisimétrica COO <sup>-</sup> covalente	1660 - 1620
Tensión antisimétrica COO <sup>-</sup> iónico	1620 - 1580
Tensión antisimétrica COO <sup>-</sup> puente bidentado	1590 - 1560
Tensión simétrica COO <sup>-</sup>	1450 - 1350
Deformación en el plano OC-OH (doblete)	1250 - 1200
Tensión C-N	1145 - 1055
Deformación COOM	990 - 915
Deformación fuera del plano OC-OH	925
Deformación OCO <sup>-</sup>	880 - 820

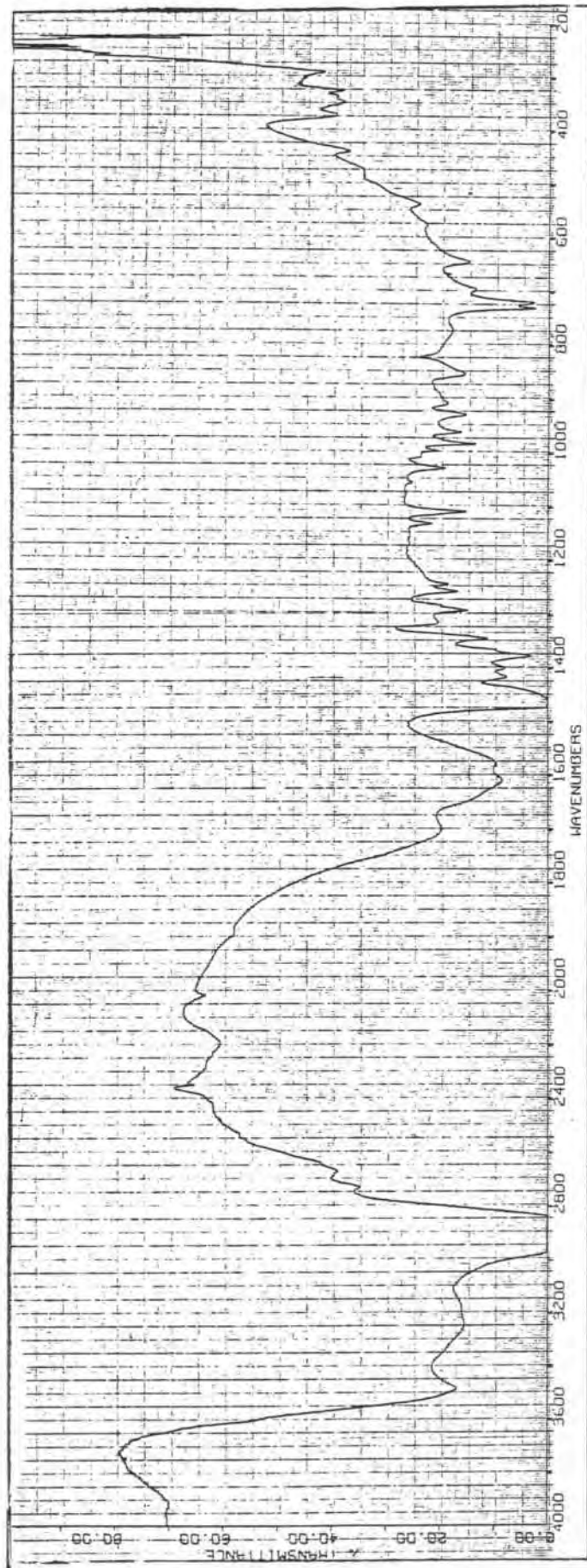


Figura 4.3 Espectro infrarrojo de la especie  $Mn_3(H_2O)_2$



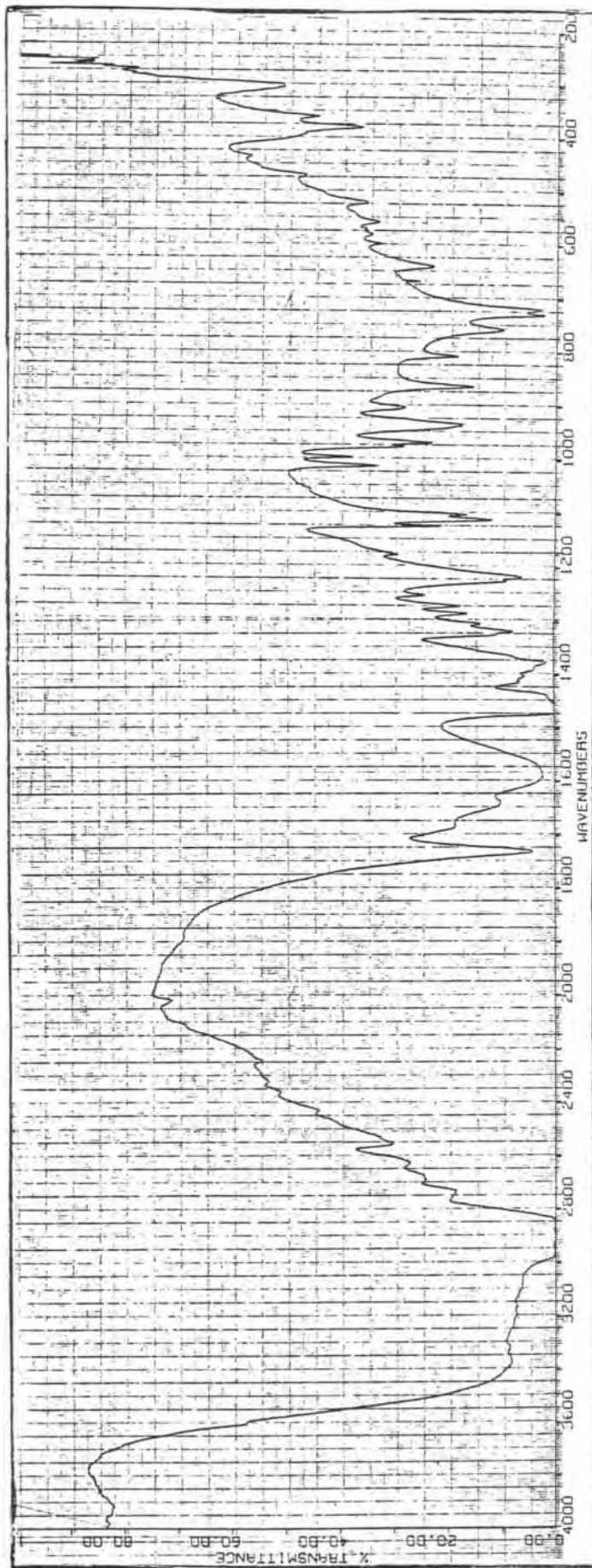


Figura 4.4 Espectro infrarrojo de la especie  $Zn_3(Hedta)_2 \cdot 10H_2O$



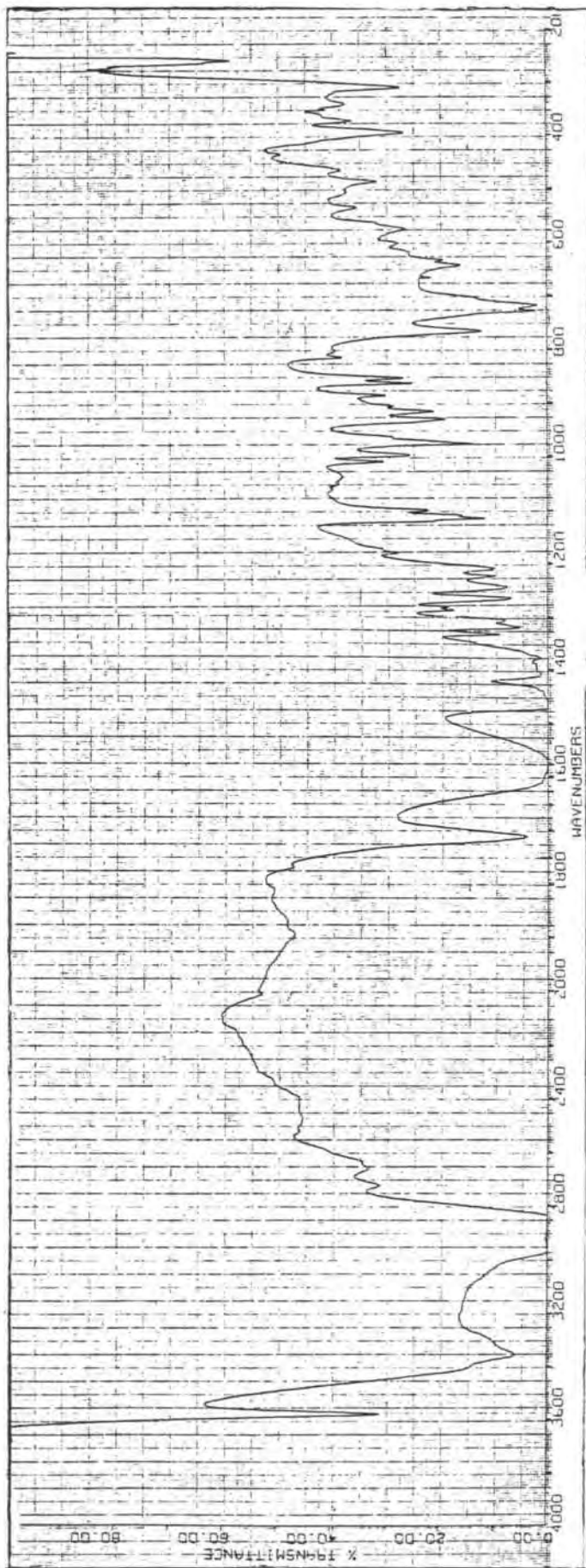


Figura 4.5 Espectro infrarrojo de la especie  $\text{Ni}_3(\text{H edta})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

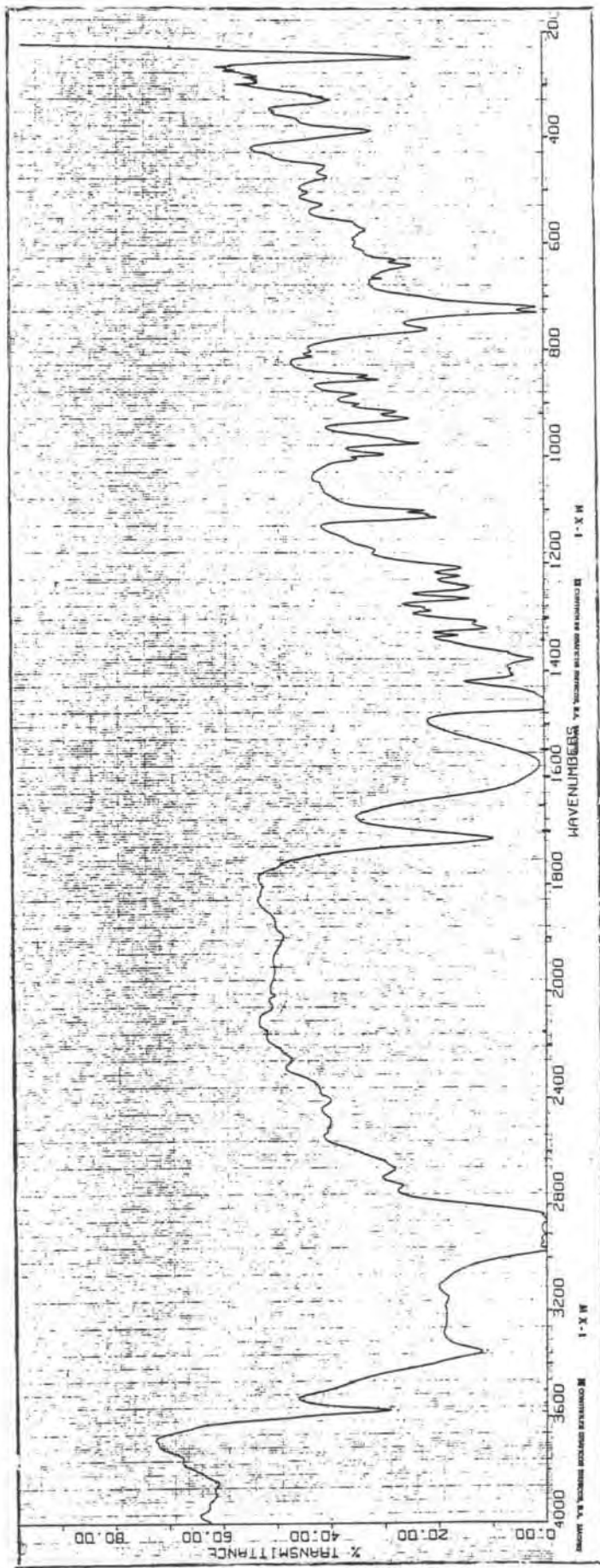


Figura 4.6 Espectro infrarrojo de la especie  $\text{Co}_3(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

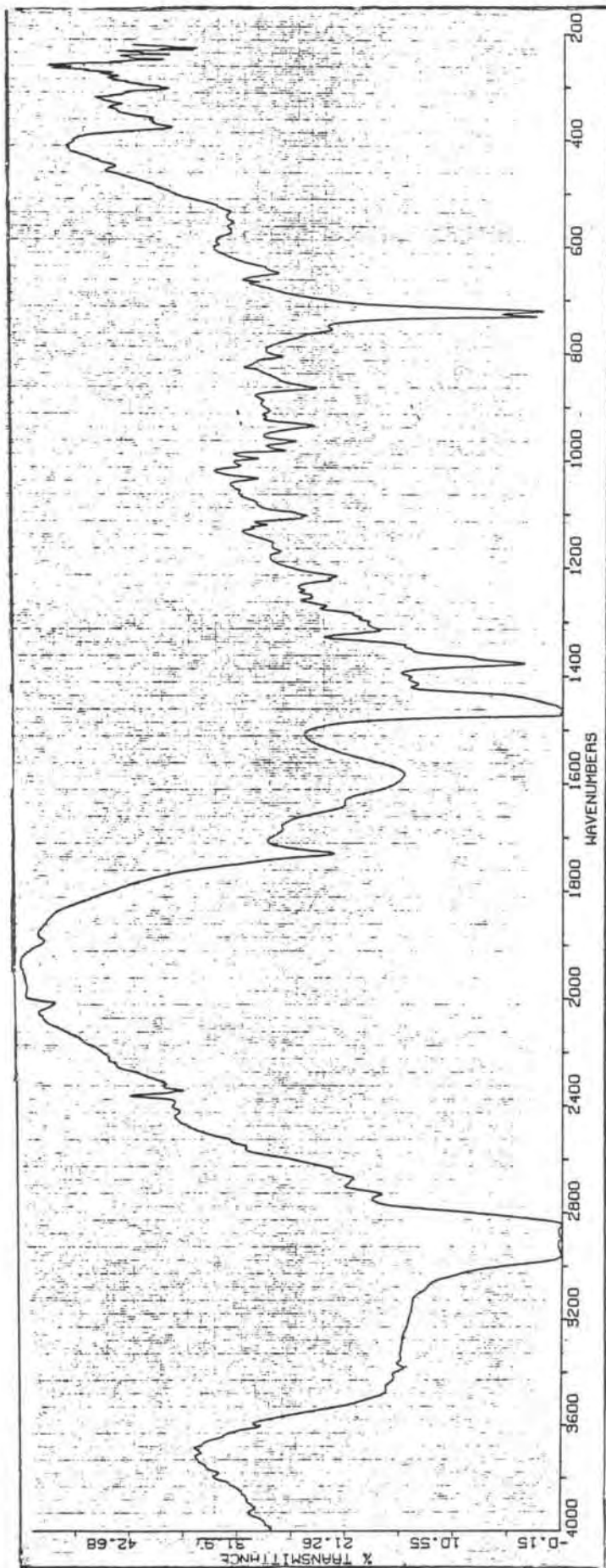


Figura 4.7 Espectro infrarrojo de la especie  $\text{CoH}_2 \text{ edta} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

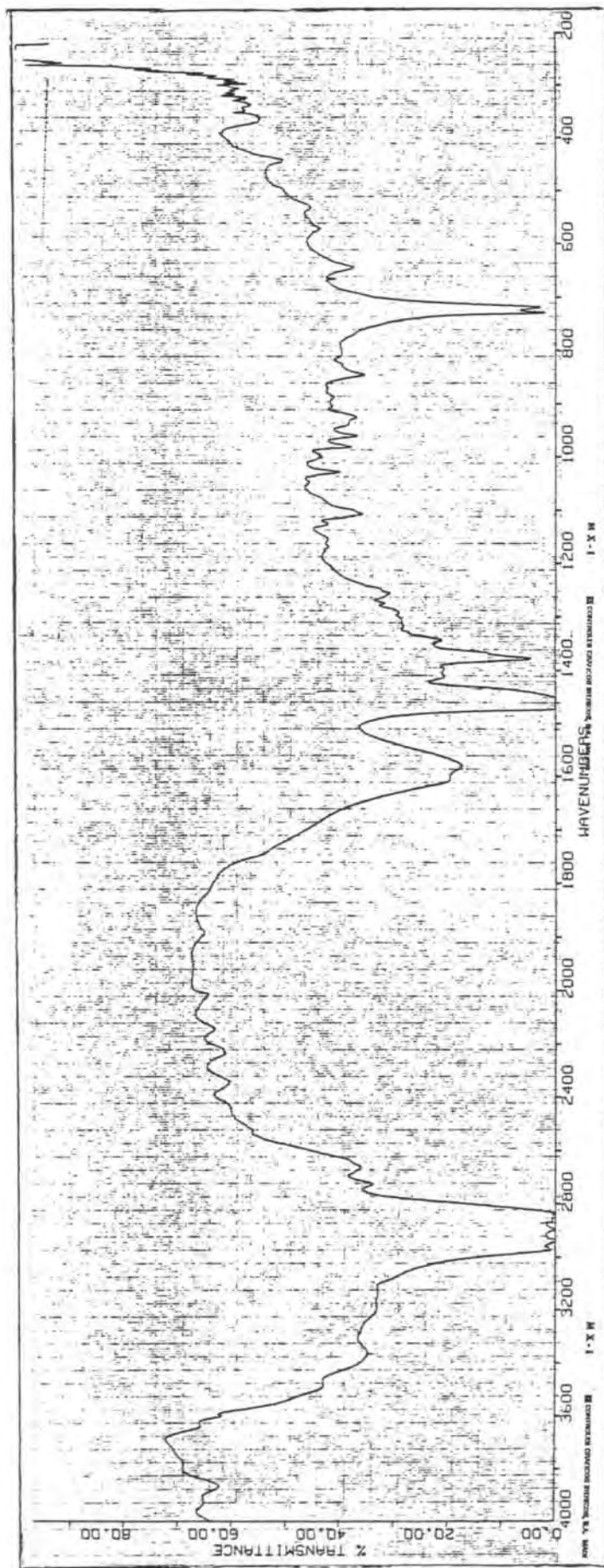


Figura 4.8 Espectro infrarrojo de la especie  $\text{Cd}_3(\text{H edta})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

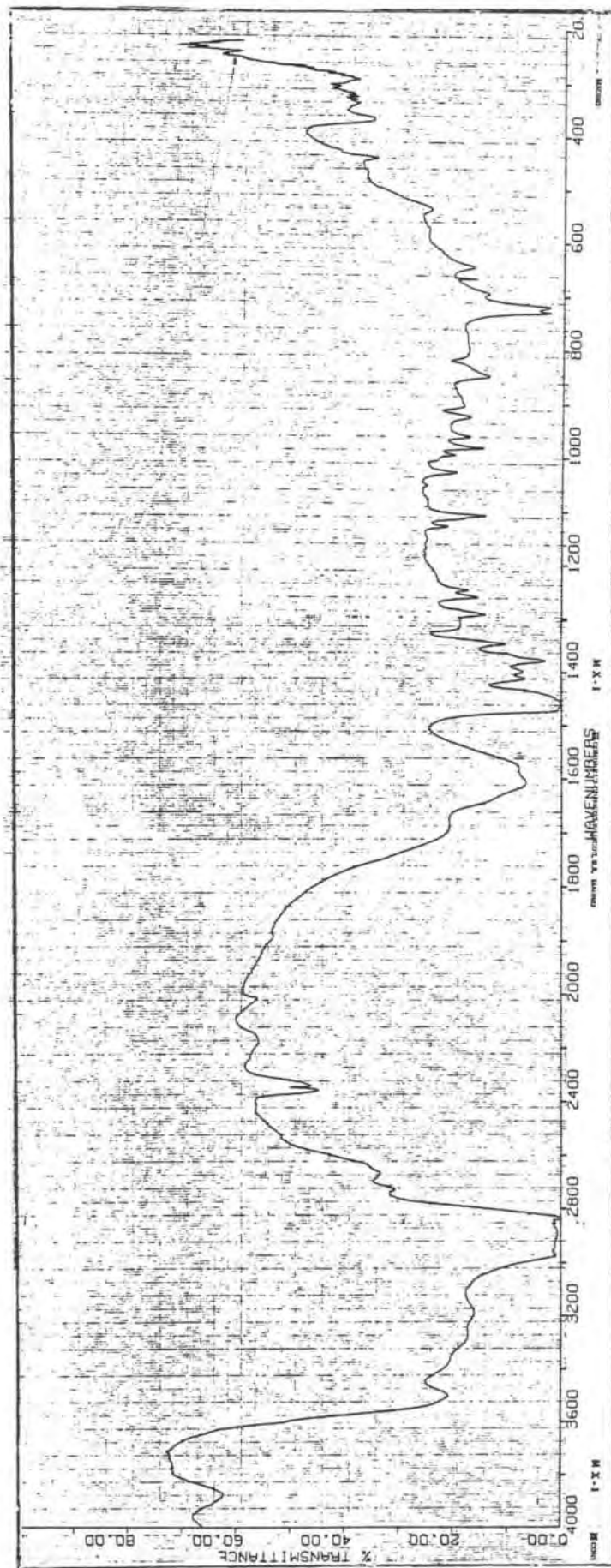


Figura 4.9 Espectro infrarrojo de la especie  $\text{CdH}_2 \text{ edta} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



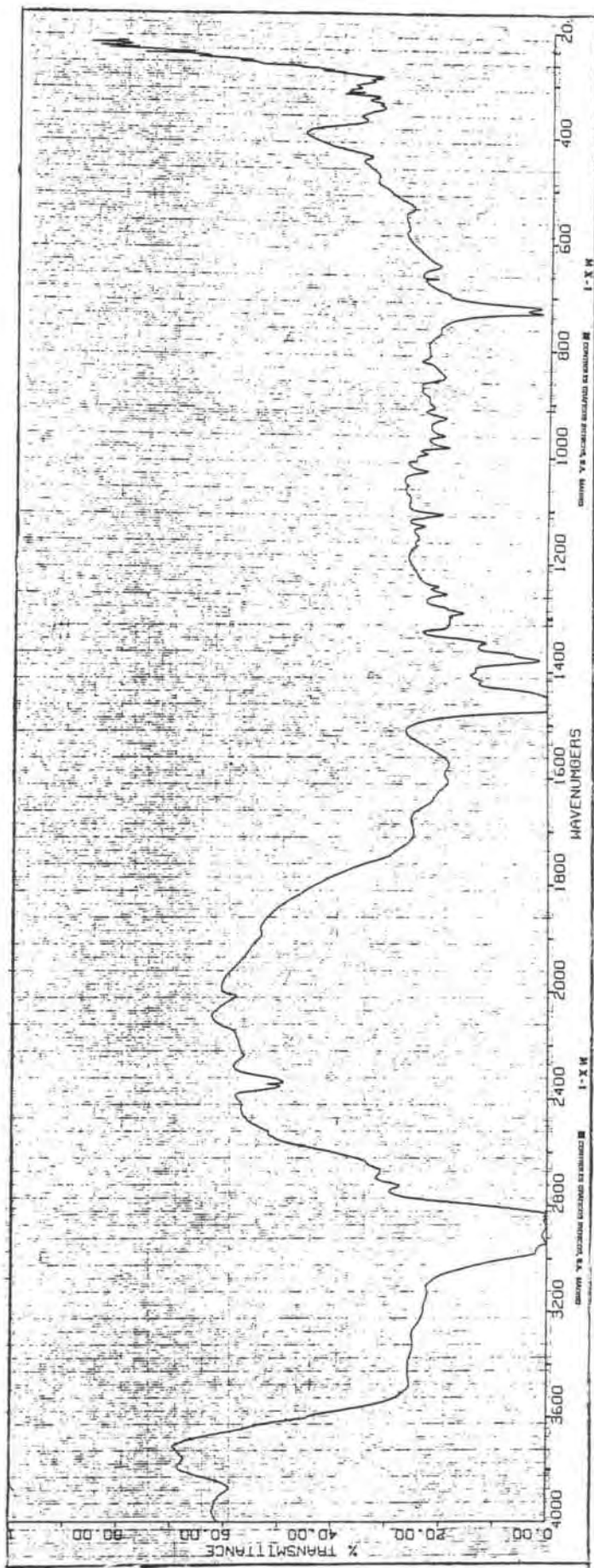


Figura 4.10 Espectro infrarrojo de la especie  $\text{Cu}_3(\text{Hedta})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

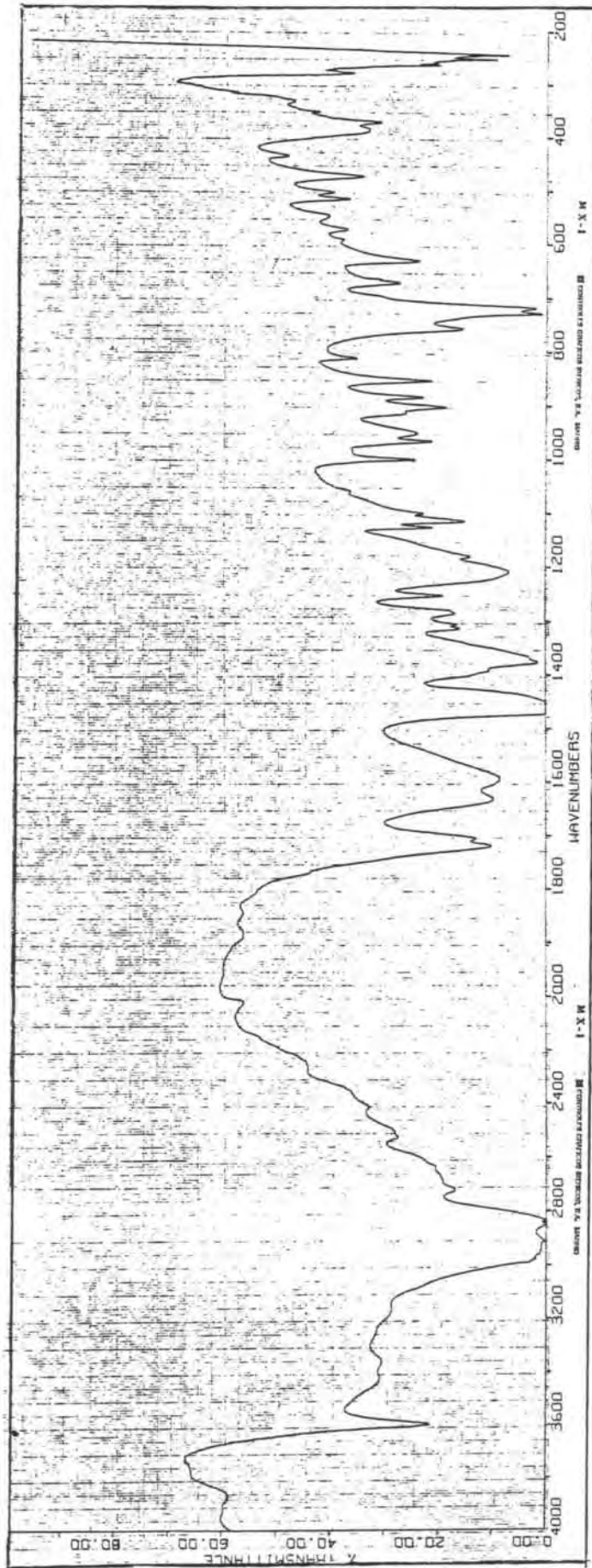


Figura 4.11 Espectro infrarrojo de la especie  $\text{CuH}_2\text{edta} \cdot \text{H}_2\text{O}$



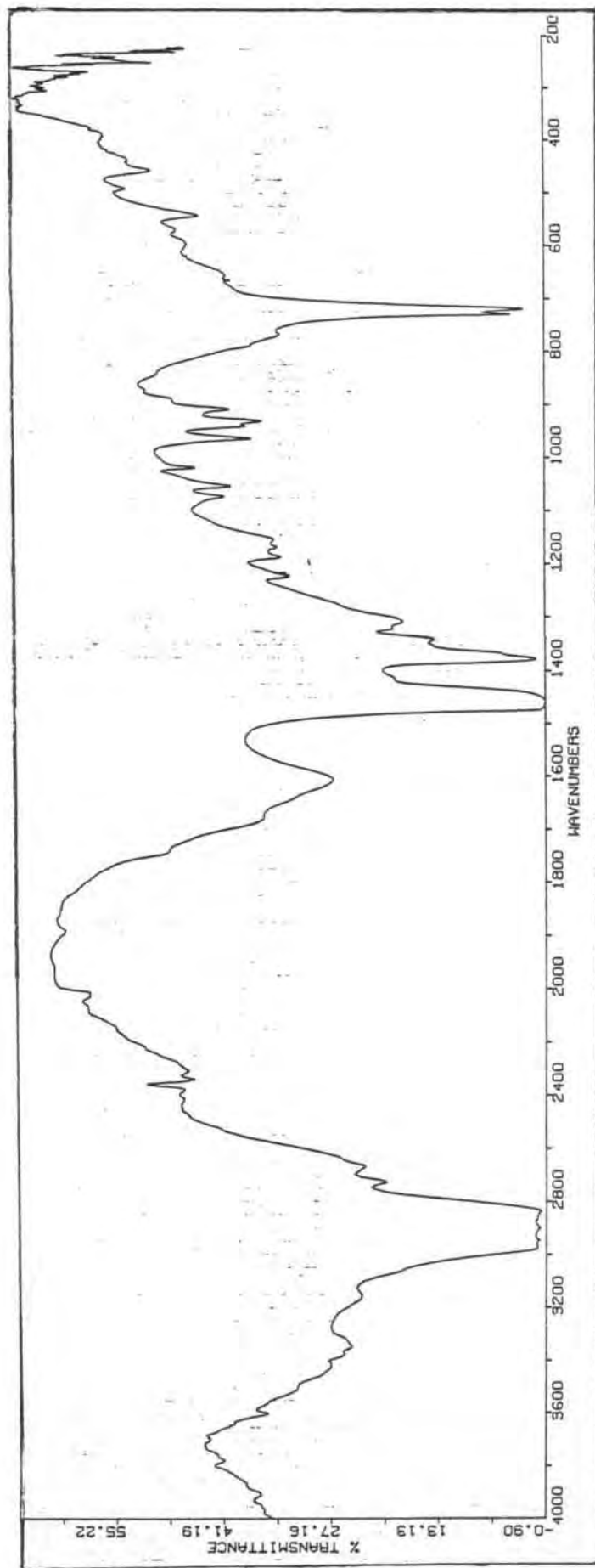


Figura 4.12 Espectro infrarrojo de la especie  $\text{Mg}_3(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

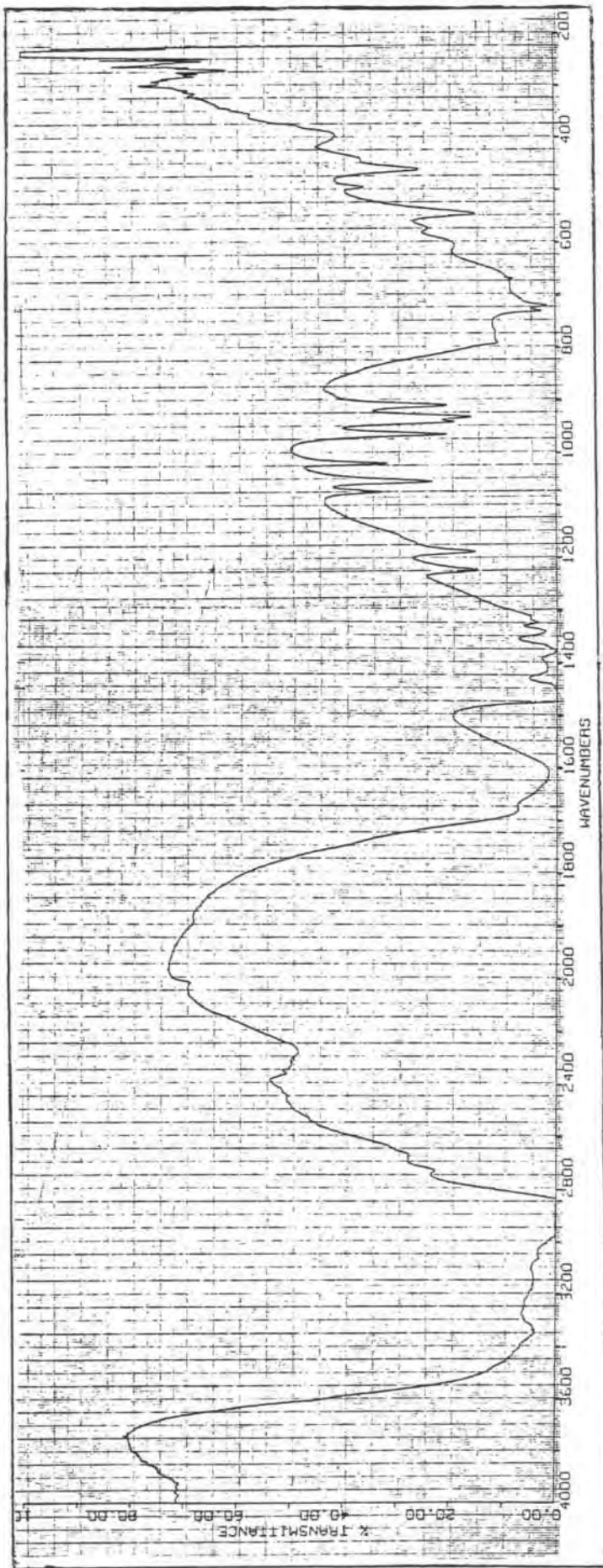


Figura 4.13 Espectro infrarrojo de la especie  $\text{MgH}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

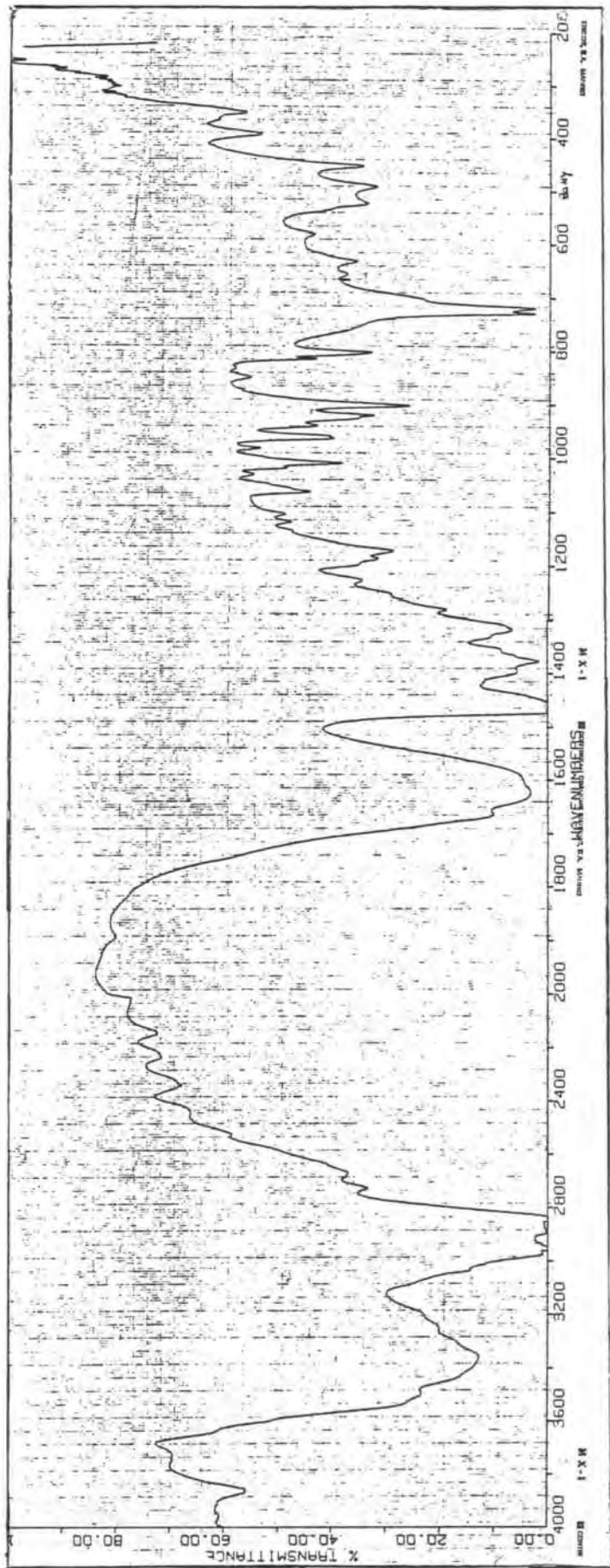


Figura 4.14 Espectro infrarrojo de la especie  $\text{Ba}_3(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

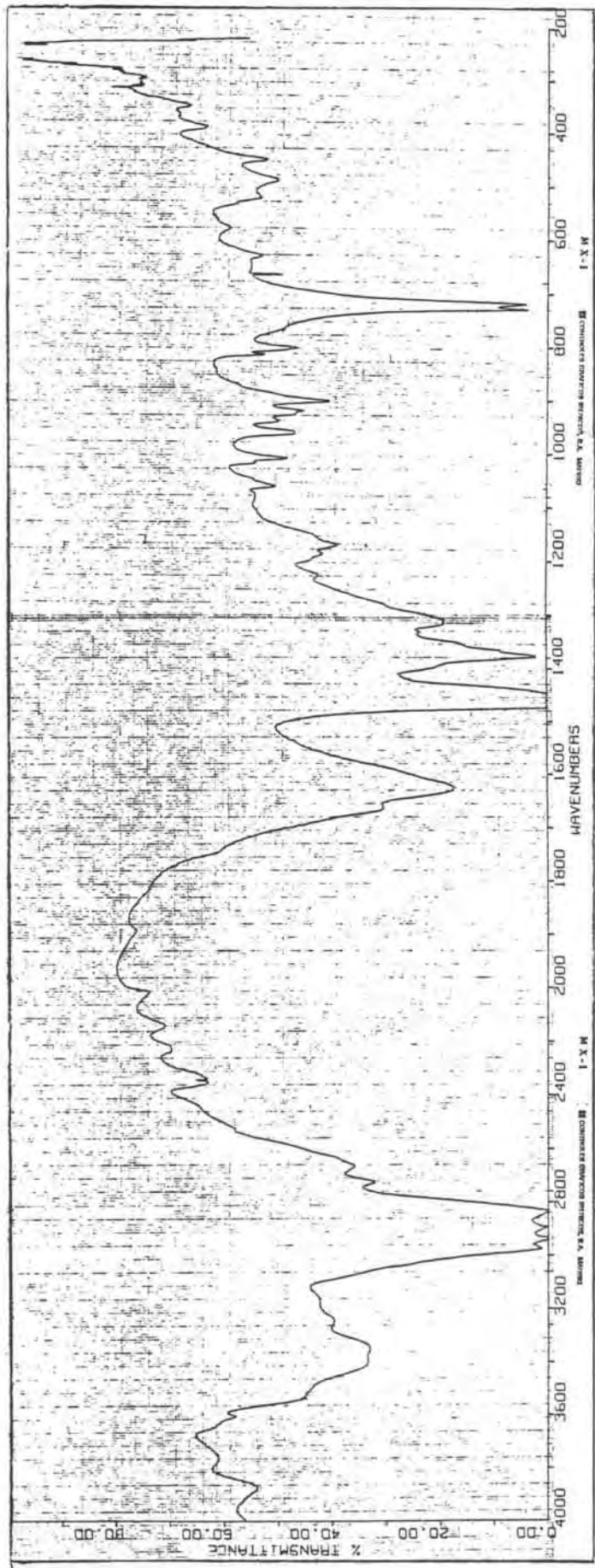


Figura 4.15 Espectro infrarrojo de la especie BaH<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O

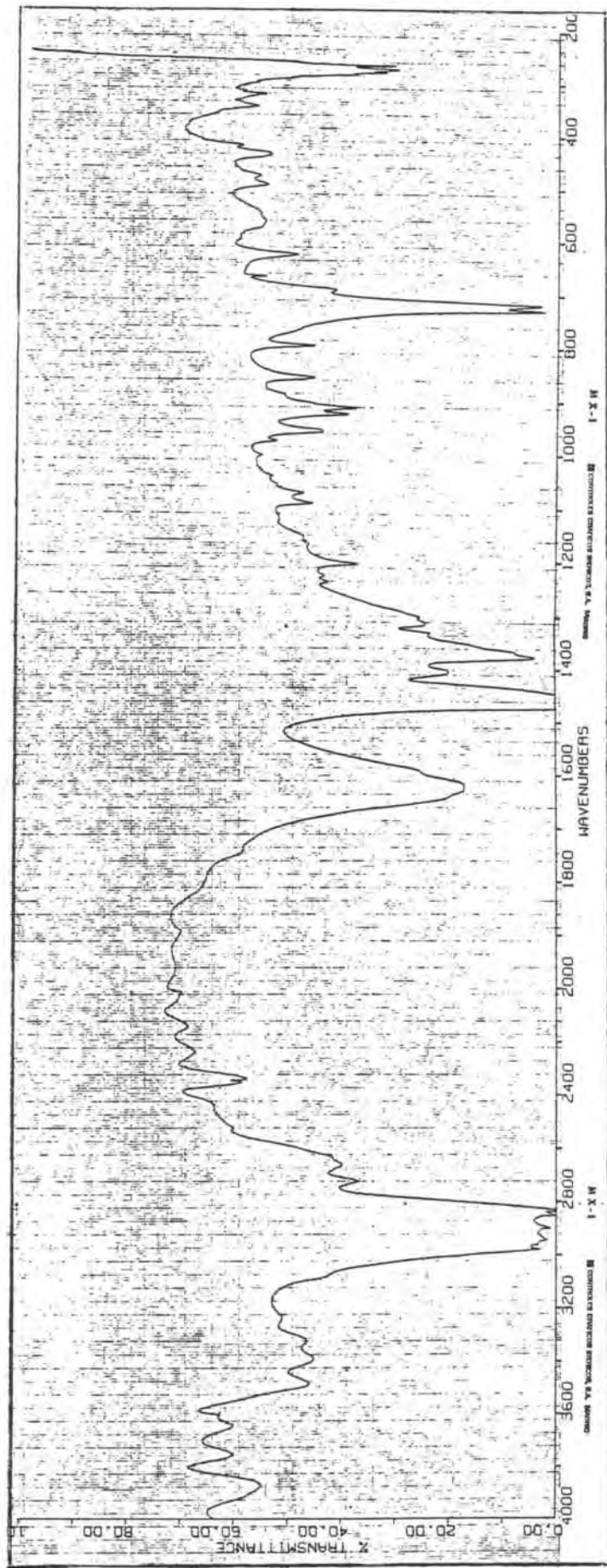


Figura 4.16 Espectro infrarrojo de la especie  $\text{CaH}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

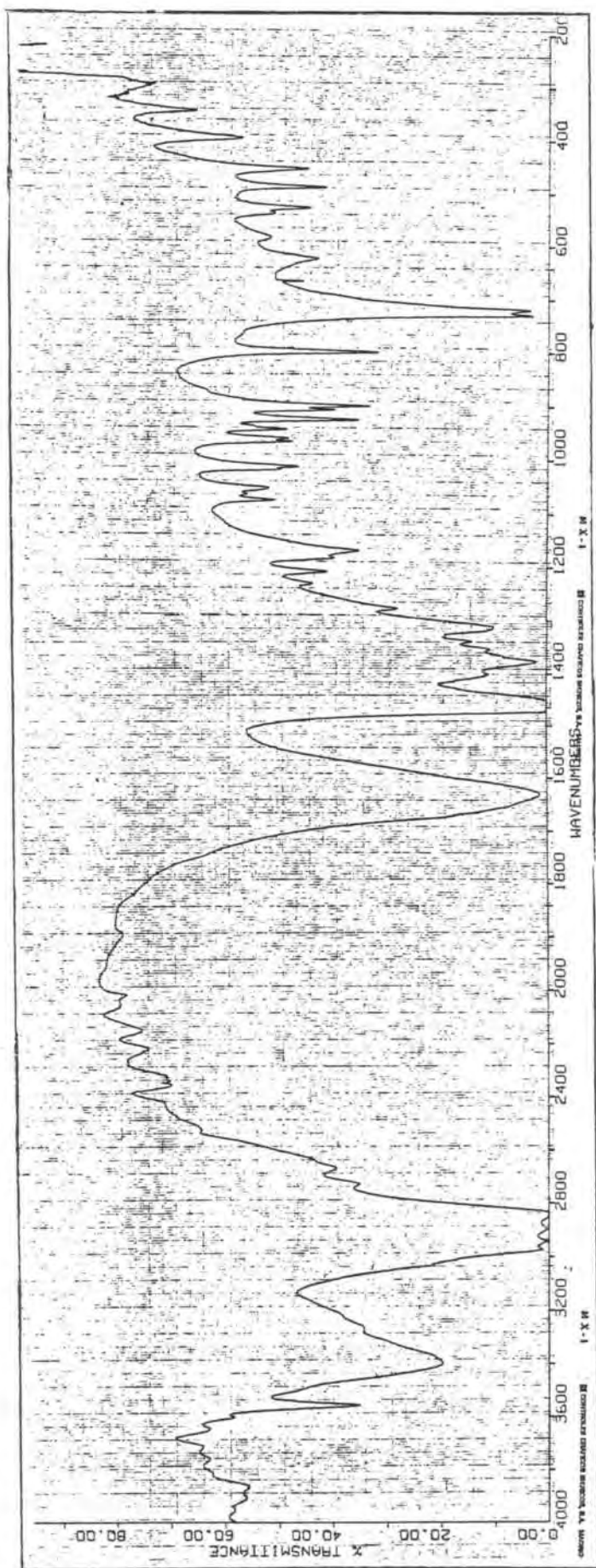


Figura 4.17 Espectro infrarrojo de la especie  $\text{SrH}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$



COOH libre y a las moléculas de agua de cristalización. De este modo se pueden asignar:

a) En el margen de longitud de onda de  $3600$  a  $3550\text{ cm}^{-1}$  a la vibración de tensión del grupo OH correspondiente al grupo COOH libre, ya que según Conley (4.22), la vibración stretching del grupo OH perteneciente a grupos monómeros se presenta a  $3550\text{ cm}^{-1}$ , aproximadamente.

En los derivados monoprotonados de los cationes divalentes cinc, níquel, cobalto y magnesio, se distingue perfectamente una banda de absorción a  $3560\text{ cm}^{-1}$ , en el primer caso, y a  $3580\text{ cm}^{-1}$  en los otros, que asignamos al grupo COOH libre.

Asimismo en los espectros correspondientes a los derivados de bario, tanto monoprotonado como diprotonado, y también en el del derivado diprotonado de estroncio, leemos una banda a  $3550\text{ cm}^{-1}$ , que asignamos, de igual modo, al grupo COOH libre, no ionizado.

En otros casos, en cambio, aparece una banda a  $3600\text{ cm}^{-1}$ , como es en los espectros del derivado monoprotonado del manganeso, del cadmio y del cobre y en los derivados diprotonados del cadmio, cobalto y cobre en los que la banda correspondiente al grupo COOH, se presenta a longitudes de onda mayores debido a la coordinación de este grupo, con el metal formador del complejo. Es decir, en la molécula de estos compuestos hay un grupo carboxilo protonado, o dos en los derivados diprotonados, que, a su vez, está coordinado al metal y, por consiguiente, no se comporta como un grupo COOH libre.

En los derivados diprotonados del calcio y del magnesio, en esta zona no aparece ninguna absorción correspondiente al grupo COOH, ni libre ni ionizado, lo que hace suponer que los protones están unidos a los nitrógenos, y que el ligando está en forma de "zwiterion", la molé-



cula contiene el grupo  $\overset{+}{\text{N}}\text{H}$ , y la absorción para este grupo aparece a longitudes de onda menores  $2700 - 2250 \text{ cm}^{-1}$ , (4.23).

b) En cuanto al agua de cristalización, que está presente en todas las especies obtenidas, cabe indicar que el agua, en estado de vapor, presenta absorción a  $3756 \text{ cm}^{-1}$ , vibración de tensión antisimétrica y  $3657 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración de tensión simétrica, ambas del grupo OH (4.24).

Por lo tanto, el agua débilmente ligada puede absorber entre estas dos longitudes de onda.

Cuando en un compuesto hidratado las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión de OH del agua se presentan a valores inferiores a  $3500 \text{ cm}^{-1}$  (4.25) puede asegurarse que las moléculas de agua en la estructura cristalina están coordinadas al metal y aparecen junto al agua de cristalización, que debido a la existencia de puentes de hidrógeno, absorbe a longitudes de onda menores (4.26). La mayor intensidad, el ensanchamiento considerable y el desplazamiento a frecuencias inferiores que presenta la banda correspondiente al agua en esta región, indican la existencia de numerosos enlaces por puentes de hidrógeno.

En el conjunto de nuestros espectros, el agua de coordinación absorbe en un margen de longitud de onda comprendido entre  $3480$  y  $3420 \text{ cm}^{-1}$ . En los espectros correspondientes a los derivados monoprotonados se diferencia, en la zona de absorción del agua y a frecuencia superior a la de la banda ancha, producido por la participación de las moléculas de agua en la formación de puentes de hidrógeno, una banda que podemos asignar al agua coordinada, este hecho destaca muy bien en los espectros de las especies:  $\text{Ni}_3 (\text{HY})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $3350 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\text{Mn}_3 (\text{HY})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $3480 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\text{Co}_3 (\text{HY})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $3350 \text{ cm}^{-1}$ ; e incluso en el espectro del derivado

Tabla 4.2

	$\nu(\text{OH})$ <u>COOH (cm<sup>-1</sup>)</u>	$\nu(\text{OH})$ <u>H<sub>2</sub>O (cm<sup>-1</sup>)</u>
Mn <sub>3</sub> (H edta) <sub>2</sub> · 10H <sub>2</sub> O	3600	3480
Zn <sub>3</sub> (H edta) <sub>2</sub> · 10H <sub>2</sub> O	3560	3450(h)
Ni <sub>3</sub> (H edta) <sub>2</sub> · 10H <sub>2</sub> O	3580	3450
Co <sub>3</sub> (H edta) <sub>2</sub> · 10H <sub>2</sub> O	3580	3450(h)
Co H <sub>2</sub> edta · 3H <sub>2</sub> O	3600	3450(h)
Cd <sub>3</sub> (H edta) <sub>2</sub> · 10H <sub>2</sub> O	3600(h)	3480
Cd H <sub>2</sub> edta · 6H <sub>2</sub> O	3600(h)	3500
Cu <sub>3</sub> (H edta) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	3600	3450
Cu H <sub>2</sub> edta · H <sub>2</sub> O	3600	3430
Mg <sub>3</sub> (H edta) <sub>2</sub> · 10H <sub>2</sub> O	3580	3450
Mg H <sub>2</sub> edta · 6H <sub>2</sub> O	----	3450
Ba <sub>3</sub> (H edta) <sub>2</sub> · 8H <sub>2</sub> O	3550	3480
Ba H <sub>2</sub> edta · 4H <sub>2</sub> O	3550	3460
Ca H <sub>2</sub> edta · 2H <sub>2</sub> O	----	3480
Sr H <sub>2</sub> edta · 3H <sub>2</sub> O	3550	3480(h)

h = hombro

$\text{Mg H}_2\text{Y} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $3340 \text{ cm}^{-1}$ , y pone en evidencia la existencia del catión hidratado  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , o bien  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ , aunque en ambos casos con número de coordinación seis, ya que las posiciones de coordinación no ocupadas por moléculas de agua, pueden ser satisfechas por oxígeno de los grupos carboxilatos del edta, y, por consiguiente, confirma la estructura, fundamentalmente, iónica para estos compuestos, en las que hay un catión hidratado y un anión del tipo  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})(\text{H edta})]^-$ , y en el caso del derivado diprotonado del magnesio la fórmula  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{H}_2\text{edta}]$  (4.27).

En la tabla 4.2 constan las asignaciones efectuadas en esta región del espectro para los compuestos estudiados.

c) En la región de  $2750$  a  $2650 \text{ cm}^{-1}$ , aparecen, en todos los espectros, dos bandas anchas, no muy bien definidas, que podemos asignar a vibraciones stretching de OH asociado intramolecularmente en el compuesto (O-H...O=C) (4.28). Esta vibración, característica de los quelatos que contienen OH asociados intramolecularmente, se produce a números de onda comprendidos entre  $3200$  y  $2500 \text{ cm}^{-1}$ , y las desviaciones a los valores bajos indican enlaces de hidrógeno bifurcados.

d) En la región de  $2300$  a  $2100 \text{ cm}^{-1}$  puede observarse, con mayor o menor intensidad, una absorción, no muy intensa, que puede asignarse a vibraciones stretching OH del agua, que absorbe a frecuencias bajas, debido a la formación de los enlaces de hidrógeno a los que han dado lugar, ya que la  $\nu$  OH está en relación inversa a la fuerza del enlace por puente de hidrógeno. Si llevamos el valor de la frecuencia a las gráficas 4.1 y 4.2 podemos obtener la distancia oxígeno-oxígeno y esta corresponde a un valor medio de  $2,55 \text{ \AA}$ , pero este valor tan bajo no es un valor fidedigno, ya que estas gráficas las dedujo Nakamoto sólo para enlaces de tipo recto, y en nuestros casos, el gran número de oxígenos que posee

la molécula, con hidrógenos próximos, provoca, seguramente, la formación de enlaces de hidrógeno bifurcados, que originan la absorción a frecuencias tan bajas.

Pero conocida esta distancia empírica, vemos que está de acuerdo con el criterio cristalográfico para el establecimiento de enlaces de hidrógeno, ya que una distancia 0...0 superior a  $3,38 \text{ \AA}$  implica la no formación de enlaces por puente de hidrógeno.

### Región 2000 a 1200 $\text{cm}^{-1}$

En esta zona del espectro encontramos las bandas de absorción correspondientes al grupo C=O, tanto si pertenece a un grupo carboxílico como a un grupo carboxilato, y en este último caso, la absorción se presenta a longitudes de onda inferiores debido a la coordinación con el metal, que provoca una mayor localización de los electrones en el grupo carbonilo, comunicando carácter de enlace sencillo al grupo, lo que provoca la resonancia entre los dos enlaces C-O del grupo carboxilo y se observan dos bandas que se asignan a las vibraciones antisimétrica y simétrica de los enlaces CO, que se presentan a  $1610 - 1550 \text{ cm}^{-1}$  la primera, y,  $1400 - 1300 \text{ cm}^{-1}$  la segunda (4.22).

En cuanto al grupo carboxílico, COOH, la asignación en esta zona apoya la ya efectuada para este mismo grupo a  $3600 - 3550 \text{ cm}^{-1}$ . La banda correspondiente a la vibración de tensión del grupo carbonilo, en el grupo COOH, se presenta a  $1760 \text{ cm}^{-1}$  (4.22), y cuando el carbonilo está involucrado en puentes de hidrógeno, dicha vibración suele observarse a frecuencia inferior, alrededor de  $1700 \text{ cm}^{-1}$ , e incluso cuando el grupo carboxílico también forma parte del entorno de coordinación del metal, la absorción aparece a valores de longitud de onda menores,  $1690 - 1660 \text{ cm}^{-1}$  (4.29).

El grupo carboxílico libre presenta en la zona de 1350 - 1200  $\text{cm}^{-1}$  la absorción correspondiente a las vibraciones de deformación en el plano del grupo OC-OH, absorción que se presenta en forma de doblete.

Por lo tanto la asignación realizada en la zona de 3500  $\text{cm}^{-1}$  al grupo COOH queda corroborada con la asignación efectuada a 1700  $\text{cm}^{-1}$ , pero en la zona de 3500  $\text{cm}^{-1}$  diferenciábamos si el grupo COOH estaba libre o coordinado, y esta distinción queda confirmada con la existencia o no, en el espectro, del doblete a 1220  $\text{cm}^{-1}$  característico del grupo COOH libre.

Teniendo presente estas asignaciones y la tabla 4.3, podemos ver que en varios compuestos se observan dos picos en la región de 1700  $\text{cm}^{-1}$ , sin embargo uno de ellos está claramente por encima de 1700  $\text{cm}^{-1}$ , como son:  $\text{Zn}_3(\text{HY})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Ni}_3(\text{HY})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Co}_3(\text{HY})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Mg}_3(\text{HY})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Cu H}_2\text{Y} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Co H}_2\text{Y} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , y es claramente asignable a la vibración de tensión C=O del grupo COOH. Lo que queda confirmado por el doblete característico, a 1220  $\text{cm}^{-1}$ , del grupo COOH, (C-C(=O)-OH) (4.22) que presentan estos compuestos.

En los espectros correspondientes a los compuestos  $\text{Mn}_3(\text{HY})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Cd}_3(\text{HY})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Cu}_3(\text{HY})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Cd H}_2\text{Y} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  que presentan absorción correspondiente al grupo carboxílico a 3600  $\text{cm}^{-1}$ , también presentan absorción a 1700  $\text{cm}^{-1}$ , que al igual que en los anteriores compuestos podemos asignar al grupo COOH, pero la no presencia del doblete a 1220  $\text{cm}^{-1}$  apoya la deducción efectuada anteriormente de que en estos compuestos el grupo COOH, o en los casos de compuestos diprotonados los dos grupos COOH, están coordinados al metal y no se encuentran libres.

Sin embargo, el pico que aparece entre 1705 y 1670  $\text{cm}^{-1}$  no tiene una asignación inequívoca puesto que se podría considerar como debida a

COOH que interacciona por enlaces puente de hidrógeno, lo que origina un descenso de la frecuencia  $\nu(C=O)$ , o, alternativamente, se puede asignar a la vibración de deformación H-O-H de algunas moléculas de agua que por interacción por puentes de hidrógeno hubiesen dificultado dicha vibración y en consecuencia absorben a frecuencia mayor.

Esta segunda asignación parece más creíble, dado que tiene cierto apoyo bibliográfico. Así Chapman (4.13) observó en el estudio infrarrojo de la sal disódica hidratada del ácido edta, que presenta una absorción a  $1686\text{ cm}^{-1}$  que al eliminar el agua la banda desaparecía. Hemos registrado el espectro de algunos compuestos después de haberlos tratado térmicamente, lo que produce una deshidratación parcial, a fin de confirmar la asignación de este pico, y hemos observado su desaparición, registrando una única banda a  $1600\text{ cm}^{-1}$ , aunque asimétrica y que corrobora la segunda asignación.

Además, hay otro hecho significativo que apoya la asignación anterior. En la región espectral de  $\nu(O-H)$  se observa que además de la banda ancha centrada a  $\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ , aparecen absorciones a frecuencias mayores, en unos casos más visibles que en otros, y son indicativas de agua ligada más débilmente.

Respecto a la banda de absorción, del grupo carboxilato ligado al metal, que aparece en la región espectral de  $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ , concretamente la correspondiente a la vibración de tensión antisimétrica de los grupos carboxilatos, debido a su amplitud puede englobar las vibraciones de deformación del agua coordinada,  $H_2O \rightarrow M$ , ya que esta se presenta desde  $1640\text{ cm}^{-1}$  hasta  $1620\text{ cm}^{-1}$  e incluso a  $1610\text{ cm}^{-1}$ , en todos nuestros espectros se aprecia un hombro a  $\sim 1640\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente al agua coordinada.



En la mayoría de nuestros espectros, la banda en la región de los  $1600 \text{ cm}^{-1}$  presenta desdoblamiento en dos picos que aparecen entre los márgenes  $1610 - 1605 \text{ cm}^{-1}$  el primero, y  $1590 - 1575 \text{ cm}^{-1}$  el segundo.

La banda correspondiente a la vibración antisimétrica  $\text{COO}^-$ , bien presenta un hombro o se presenta desdoblada, y ello es debido a que engloba vibraciones correspondientes al agua, y estas moléculas de agua son distintas de las que vibran a  $1640 \text{ cm}^{-1}$ , ya que en cada estructura hay moléculas de agua que poseen posición estructural distinta. Las frecuencias altas las asignamos al agua, y las bajas al carboxilato, aunque se podría esperar que el desdoblamiento fuese debido a diferencias entre los grupos carboxilato dentro de una misma molécula.

Tal como puede apreciarse en la tabla 4.3, hemos asignado la banda correspondiente a  $\nu_{\text{asim}}(\text{C=O})$  de  $\text{COOM}$ , entre  $1610$  y  $1575 \text{ cm}^{-1}$ .

La frecuencia a que se presenta esta banda se utiliza como una indicación sobre el carácter covalente del enlace  $\text{COO-Metal}$ . Tal como hemos visto (4.18)(4.19)(4.20), si la  $\nu_{\text{asim}}$  aparece entre  $1650$  y  $1600 \text{ cm}^{-1}$ , el enlace coordinado tiene carácter marcadamente covalente, y la  $\nu_{\text{asim}}$  se presenta entre  $1600$  y  $1550 \text{ cm}^{-1}$ , se considera una evidencia de la existencia de una fuerte participación iónica del enlace.

En los compuestos que nos ocupan, se aprecia que la banda de absorción correspondiente a la vibración antisimétrica del carboxilato se encuentra, en todos los casos, en el límite inferior donde se puede predecir, lo cual debemos interpretar como existencia, en cada uno de ellos, de algún o algunos enlaces  $\text{COO-Metal}$  de naturaleza fundamentalmente iónica, y es en los derivados de los metales alcalinotérreos donde las bandas, en esta zona, son más altas y son, por lo tanto, los compuestos que presentan mayor interacción iónica, aunque estas bandas están parcial-



mente solapadas por agua.

Por otra parte, en todos los espectros, la absorción correspondiente a la vibración de alargamiento antisimétrica del grupo C=O, es una banda irregular debido a las distintas posiciones estructurales que tienen los grupos  $\text{COO}^-$ , tal como hemos apuntado anteriormente, y esta asimetría en la banda puede indicar que se producen diversas absorciones a frecuencias más altas, por lo que se puede esperar, que en nuestros compuestos se pueden presentar enlaces COO-Metal con distinto grado de covalencia.

Cerca de  $1400 \text{ cm}^{-1}$ , debe aparecer la banda de vibración de tensión simétrica del grupo  $\text{COO}^-$ . La posición de esta banda está menos afectada por el enlace metal-oxígeno. Aparece, casi siempre, desdoblada y la frecuencia del pico mayor disminuye, disminución que implica un aumento de la constante de estabilidad del complejo (4.20). En nuestros espectros esta banda está parcialmente enmascarada por la absorción del nujol.

Según Sawyer y Mckinnie (4.21), la diferencia entre las frecuencias de las vibraciones de tensión antisimétrica y simétrica del grupo  $\text{COO}^-$ , es una indicación del mayor o menor carácter covalente de los enlaces; si la diferencia de frecuencias es igual o superior a  $225 \text{ cm}^{-1}$ , el enlace COOM es marcadamente covalente, si es menor, el enlace será iónico.

Si comparamos las frecuencias que hemos asignado a la vibración de tensión simétrica y antisimétrica del grupo  $\text{COO}^-$ , vemos que en la mayoría de compuestos se puede obtener un doble valor para la separación entre las frecuencias, lo que correspondería a distintos grados de covalencia para el enlace COOM. En los casos que sólo calculamos una diferencia de frecuencias, se puede observar que las bandas correspondientes a las vibraciones antisimétrica y simétrica son anchas y esta amplitud

Tabla 4.3

	$\nu_{\text{C=O}}$ COOH ( $\text{cm}^{-1}$ )	Def. $\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_{\text{asimC=O}}$ $\text{COO}^-$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_{\text{simC=O}}$ $\text{COO}^-$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_{\text{OC-OH}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\text{Mn}_3(\text{H edta})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	1700	----	1575	1395 1415	----
$\text{Zn}_3(\text{H edta})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	1731	1685	1590	1410 1400	1220(d)
$\text{Ni}_3(\text{H edta})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	1730	1685	1577	1405 1390	1220(d)
$\text{Co}_3(\text{H edta})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	1720	----	1580	1415 1405	1220(d)
$\text{Co H}_2\text{ edta} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1730	----	1585	1410 1395	1220(d)
$\text{Cd}_3(\text{H edta})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	1690	----	1578	1410 1395	----
$\text{Cd H}_2\text{ edta} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1700	----	1580	1410 1395	----
$\text{Cu}_3(\text{H edta})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1710	----	1575	1410 1390	----
$\text{Cu H}_2\text{ edta} \cdot \text{H}_2\text{O}$	1720	1705	1595	1385	1220(ancha)
$\text{Mg}_3(\text{H edta})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	1690	1670	1610	1400	1220(ancha)
$\text{Mg H}_2\text{ edta} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	----	1680	1610	1410	----
$\text{Ba}_3(\text{H edta})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	----	1670	1600(h)	1400	----
$\text{Ba H}_2\text{ edta} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	----	1670	1600(h)	1400	----
$\text{Ca H}_2\text{ edta} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	----	----	1590(h)	1400	----
$\text{Sr H}_2\text{ edta} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	----	1670	1630	1400	----

d = doblete ; h = hombro

Tabla 4.4

$$\Delta \nu (\text{cm}^{-1}) = \nu_{\text{asim COO}^-} - \nu_{\text{sim COO}^-}$$

$\text{Mn}_3(\text{H edta})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	160	180
$\text{Zn}_3(\text{H edta})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	180	190
$\text{Ni}_3(\text{H edta})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	172	187
$\text{Co}_3(\text{H edta})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	165	175
$\text{Co H}_2 \text{ edta} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	170	180
$\text{Cd}_3(\text{H edta})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	165	180
$\text{Cd H}_2 \text{ edta} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	170	185
$\text{Cu}_3(\text{H edta})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	165	185
$\text{Cu H}_2 \text{ edta} \cdot \text{H}_2\text{O}$		210
$\text{Mg}_3(\text{H edta})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$		210
$\text{Mg H}_2 \text{ edta} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		200
$\text{Ba}_3(\text{H edta})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$		200
$\text{Ba H}_2 \text{ edta} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		200
$\text{Ca H}_2 \text{ edta} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		190
$\text{Sr H}_2 \text{ edta} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		210

puede ser causada por la presencia de absorciones a frecuencias diferentes, pero no lo suficiente como para ser resueltas en dos picos.

Todos los valores obtenidos de separación entre frecuencias, son inferiores a  $225 \text{ cm}^{-1}$  (tabla 4.4) y es en el compuesto diprotonado de cobre donde alcanza un valor más alto, por lo tanto, es donde se aprecia mayor grado de covalencia, y está de acuerdo con la gran afinidad del cobre con los ligandos dadores (4.30). Para los compuestos que contienen magnesio, calcio, bario y estroncio, también se obtiene un valor de la diferencia alto, pero debe tenerse en cuenta que la asignación realizada para la vibración de tensión antisimétrica está parcialmente solapada con la vibración de deformación del agua coordinada, y el valor de la diferencia no es real.

Las vibraciones correspondientes al enlace C-N pueden observarse en la zona del espectro de  $1360$  a  $1030 \text{ cm}^{-1}$ , según Sawyer, Paulsen y Kirschner (4.18)(4.20)(4.31) las vibraciones de absorción registradas a  $1285-1160 \text{ cm}^{-1}$  y  $1145-1065 \text{ cm}^{-1}$  pueden asignarse al enlace C-N del edta. De todas formas, como en las aminas estas bandas no tienen valor práctico para su identificación y quedan en una zona donde aparecen vibraciones de los grupos carboxílicos, asignamos las bandas a estos grupos por tener mayor importancia, y tal como hemos mencionado anteriormente, el doblete que se observa, a  $1220 \text{ cm}^{-1}$ , en los espectros correspondientes a los derivados monoprotonados de níquel, cinc, cobalto y magnesio y los diprotonados de cobalto y cobre, lo asignamos al grupo COOH, siendo característico del grupo carboxílico libre, y que concuerda con la asignación realizada a  $\approx 1700 \text{ cm}^{-1}$  y a  $\approx 3550 \text{ cm}^{-1}$  para estos compuestos.

Región de 1200 a 600  $\text{cm}^{-1}$

En esta zona del espectro se deben observar las absorciones correspondientes a las vibraciones de tensión del enlace C-N, que según Conley (4.22), para las aminas terciarias se presenta en forma de doblete, entre 1230 y 1030  $\text{cm}^{-1}$ , esta asignación también se apoya en el hecho que los espectros de los acetatos metálicos no muestran ningún máximo en esta región (4.18)(4.20)(4.21).

Según Sawyer y Paulsen (4.20), en esta banda se da una correlación entre la frecuencia y el radio iónico del metal formador del complejo: a menor radio iónico, mayor frecuencia  $\nu(\text{CN})$ , ya que el radio iónico menor favorece la formación de este enlace y, en consecuencia, la vibración se presenta a frecuencias mayores.

En los espectros de los compuestos que contienen metales de transición, esta vibración puede asignarse a la banda que aparece a aproximadamente 1110  $\text{cm}^{-1}$ , y en el derivado diprotonado de calcio se observa a frecuencia menor, 1090  $\text{cm}^{-1}$ , al igual que para los compuestos de estroncio, magnesio y bario se aprecia, también, un ligero descenso en la frecuencia  $\nu(\text{CN})$ , 1075 - 1060  $\text{cm}^{-1}$ , por lo tanto en los compuestos de magnesio no se cumple la relación entre el radio iónico y la frecuencia de vibración.

En general, no se aprecian grandes cambios en los valores de la frecuencia  $\nu(\text{CN})$  (tabla 4.5), pero en cambio, en la forma de la banda si que pueden destacarse algunas diferencias, ya que para unos compuestos se distingue un multiplete, centrado en 1110  $\text{cm}^{-1}$ , como son:

$\text{Ni}_3(\text{H edta})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Zn}_3(\text{H edta})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Co}_3(\text{H edta})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ;  
 $\text{Co H}_2\text{Y} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Cu H}_2\text{Y} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; en otros se observa una banda con un hombro,  
 $\text{Mn}_3(\text{HY})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}_3(\text{HY})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , en otros pueden verse dos bandas,

Tabla 4.5

	$\nu_{C-N}(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{COO^-}(\text{cm}^{-1})$			$\nu_{OC-OH}(\text{cm}^{-1})$
$Mn_3(H\ edta)_2 \cdot 10H_2O$	1110	1050	980 960	850	925
$Zn_3(H\ edta)_2 \cdot 10H_2O$	1110(t)	1010	960	850	930
$Ni_3(H\ edta)_2 \cdot 10H_2O$	1110(m)	1000	975 915	860 850	930
$Co_3(H\ edta)_2 \cdot 10H_2O$	1110(t)	1010	975	840	935
$Co\ H_2\ edta \cdot 3H_2O$	1110(m)	1035	980 965	860	935
$Cd_3(H\ edta)_2 \cdot 10H_2O$	1110(m)	1025	980	845	925
$Cd\ H_2\ edta \cdot 6H_2O$	1110	1030	980 960	850	925
$Cu_3(H\ edta)_2 \cdot 6H_2O$	1130 1105	1050	980 960	850	925
$Cu\ H_2\ edta \cdot H_2O$	1115(t)	1000	965 950	855	925
$Mg_3(H\ edta)_2 \cdot 10H_2O$	1075 1050	1015	965 910	850(h)	930
$Mg\ H_2\ edta \cdot 6H_2O$	1070 1060	1020	960 940 910	840(h)	930
$Ba_3(H\ edta)_2 \cdot 8H_2O$	1060	1010	960 940	850	920
$Ba\ H_2\ edta \cdot 4H_2O$	1065	1010	960 940	815	920
$Ca\ H_2\ edta \cdot 2H_2O$	1090 1070	1000	955 910	855	925
$Sr\ H_2\ edta \cdot 3H_2O$	1075 1055(d)	1020	960 945	850(h)	925

t = triplete; m = multiplete, h = hombro

$\text{Mg}_3(\text{H edta})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Mg H}_2\text{Y} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Ca H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Sr H}_2\text{Y} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , y en otros sólo una banda  $\text{Ba}_3(\text{HY})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Ba H}_2\text{Y} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Estas formas distintas de las bandas junto con las variaciones en los valores de las frecuencias, indican diferencias en la fuerza del enlace coordinado nitrógeno-metal, ya que un fortalecimiento del enlace M-N implica el debilitamiento del enlace C-N, provocando un desplazamiento de  $\nu(\text{CN})$  hacia valores más bajos.

Las bandas de absorción que aparecen a  $1050 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $990 - 900 \text{ cm}^{-1}$  y  $860 - 810 \text{ cm}^{-1}$  se pueden atribuir al grupo  $\text{COO}^-$  y se usan comúnmente como criterio de identificación, no sufren modificaciones apreciables, y es en los compuestos  $\text{Mn}_3(\text{H edta})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Cu}_3(\text{H edta})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , donde la banda de  $1000 \text{ cm}^{-1}$  se presenta a frecuencia más alta,  $1050 \text{ cm}^{-1}$ .

En los registros obtenidos de los compuestos que han sido tratados térmicamente, el número de bandas en esta región se reduce y las que aparecen son menos definidas que las de los compuestos hidratados, lo cual puede indicar que se han producido cambios sustanciales en la estructura.

Alrededor del número de onda  $925 \text{ cm}^{-1}$  aparece una banda de absorción correspondiente a la vibración de deformación, fuera del plano, del enlace O-H de los ácidos carboxílicos (4.28), que se presenta en todos los espectros, tabla 4.5, incluso en los de los compuestos que hemos tratado térmicamente.

#### Región $650 - 200 \text{ cm}^{-1}$

En esta región correspondiente al infrarrojo lejano, aparece una amplia gama de modos vibracionales, tanto de los distintos enlaces Metal-edta y Metal- $\text{OH}_2$ , como los propios del ligando, que junto con la escasa información bibliográfica relativa a complejos de edta en esta región espectral, no permiten realizar en esta zona de los espectros un estudio que pueda considerarse fidedigno.



## B I B L I O G R A F I A

- 4.1 Itoh, K.; Bernstein, H.J. *Can. J. Chem.* 34, 170 (1956)
- 4.2 Nakamura, K. *J. Chem. Soc. Japan* 79, 1411, 1420 (1958)
- 4.3 Nakamoto, K. "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds" John Wiley and Sons, Inc. (1970)
- 4.4 Theimer, R.; Theimer, O. *Monatsh. Chem.* 81, 313 (1950)
- 4.5 Kagarise, R.E. *J. Phys. Chem.* 59, 271 (1955)
- 4.6 Ellis, B.; Pyszora, H. *Nature* 181, 181 (1958)
- 4.7 Nakamoto, K.; Fujita, J.; Tanaka, S.; Kobayashi, M. *J. Am. Chem. Soc.* 79, 4904 (1957)
- 4.8 Nakamoto, K.; Morimoto, Y.; Martell, A.E. *J. Am. Chem. Soc.* 83, 4528 (1961)
- 4.9 Rundle, R.E.; Parasol, M. *J. Chem. Phys.* 20, 1487 (1952)
- 4.10 Lord, R.C.; Merrifield, R.R. *J. Chem. Phys.* 22, 166 (1953)
- 4.11 Nakamoto, K.; Margoshes, M.; Rundle, R.E. *J. Am. Chem. Soc.* 77, 6480 (1955)
- 4.12 Nakamoto, K.; Morimoto, Y.; Martell, A.E. *J. Am. Chem. Soc.* 84, 2081 (1962)
- 4.13 Chapman, D. *J. Chem. Soc.* 1766 (1955)
- 4.14 Chapman, D.; Lloyd, D.R.; Prince, R.H. *J. Chem. Soc.* 3645 (1963)
- 4.15 Busch, D.H.; Bailar, Jr J.C. *J. Am. Chem. Soc.* 75, 4574 (1953)

- 4.16 Novak, A.; Cotrait, M.; Jousset-Dubien, J.; Lascombe, J. Bull. Soc. Chim. Fr. 1440 (1965)
- 4.17 Sawyer, D.T.; Tackett, J.E. J. Am. Chem. Soc. 85, 314 (1963)
- 4.18 Sawyer, D.T.; Paulsen, P.J. J. Am. Chem. Soc. 80, 1597 (1958)
- 4.19 Morris, M.L.; Busch, D.H. J. Am. Chem. Soc. 78, 5178 (1956)
- 4.20 Sawyer, D.T.; Paulsen, P.J. J. Am. Chem. Soc. 81, 816 (1959)
- 4.21 Sawyer, D.T.; Mckinnie, J.M. J. Am. Chem. Soc. 82, 4191 (1960)
- 4.22 Conley, R.T. "Infrared Spectroscopy" Ed. Allyn and Bacon Boston (1966)
- 4.23 Silverstein, R.M.; Bassler, G.C.; Morrill, T.C. "Spectrometric Identification of Organic Compounds" Ed. John Wiley (1974)
- 4.24 Nakamoto, K. "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds" 3<sup>a</sup> Ed. John Wiley and Sons (1978)
- 4.25 Sartoni, G.; Firlani, C.; Damiani, A. J. Inorg. Nucl. Chem. 8, 119 (1959)
- 4.26 Warriar, A.V.R.; Krishnan, H.J. Spect. Acta 27A, 1243 (1971)
- 4.27 Hoard, J.L. y col. Inorg. Chem. 12, 1754 (1973)
- 4.28 Simon, W.; Clerc, T. "Elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos" Tomo I Ed. Alhambra.
- 4.29 Mc Connell, A.A.; Nuttall, R.H.; Stalker, D.M. Talanta 25, 425 (1978)
- 4.30 Cotton and Wilkinson "Advanced Inorganic Chemistry" 4<sup>a</sup> Ed. John Wiley and Sons.
- 4.31 Kirschner, S. J. Am. Chem. Soc. 78, 2372 (1956)

5.- ESPECTROSCOPIA ELECTRONICA

## 5.1 Introducción

La mayoría de los complejos de metales de transición, con electrones desapareados, son coloreados y, por consiguiente, poseen la propiedad de absorber determinadas longitudes de onda de la región visible e infrarroja próxima ( $25000 - 8000 \text{ cm}^{-1}$ ) del espectro. Estos espectros presentan bandas de absorción que se originan a partir de una gran variedad de mecanismos, teniendo todos ellos, en común, la excitación de un electrón de un nivel energético a un segundo nivel, el cual tiene una energía superior al primero. Estos procesos de excitación se diferencian por la forma de descubrir y clasificar sus niveles energéticos iniciales y finales.

En cuanto a los complejos de metales de transición, la absorción, en el espectro visible, presenta bandas que se clasifican en dos categorías distintas. Las relativamente débiles, que se encuentran en la región visible, se atribuyen a transiciones d-d, es decir, absorción que se origina cuando un electrón es excitado entre dos niveles energéticos, que son, ambos, orbitales d del átomo metálico. Las bandas más intensas, que aparecen en la zona de longitud de onda más cortas, UV, se atribuyen a la transferencia de un electrón del ligando al átomo central o viceversa, y se conocen como bandas de transferencia de carga.

Nosotros nos hemos centrado en el estudio de las transiciones denominadas d-d, que dependen directamente de la energía de los orbitales d, de su degeneración y del número de electrones distribuidos en ellos, y todo ello condicionado por el estado de oxidación del metal, el número y tipo de ligandos y la geometría del complejo, siendo el espectro d-d. una propiedad del complejo como un todo y no sólo del átomo metálico.

El registro del espectro de absorción en el visible, puede realizarse tanto en solución, generalmente acuosa, o directamente en estado sólido.

do, evitando así la competencia que pueden presentar los disolventes como ligandos del ión metálico.

De las técnicas usadas en estado sólido, se distinguen:

a) La realizada con un monocristal y se observa el espectro de absorción a distintas orientaciones del cristal, con luz polarizada en distintas direcciones.

b) Otra técnica es la que emplea la reflexión difusa de la luz por la superficie del sólido, finamente pulverizado. En los casos de las sustancias insolubles es el único método viable.

c) También es posible observar el espectro visible a partir de una suspensión del producto con nujol, al igual que en el caso del infrarrojo. Esta técnica puede utilizarse con sustancias insolubles en nujol, obteniendo resultados semejantes a los conseguidos por espectroscopía de reflectancia difusa.

En todas ellas el espectro registra absorbancias relativas frente a energía, pero son los espectros en solución acuosa los que dan más información, ya que permiten calcular los coeficientes de extinción, pero la insolubilidad de nuestros compuestos nos ha obligado a realizar los registros de los espectros de absorción con la técnica de la reflectancia difusa.

A diferencia de la espectroscopía de transmitancia, la espectroscopía de reflectancia es relativamente desconocida. En lugar de medir la energía radiante que se transmite a través de un medio, como porcentaje de transmitancia, mide la cantidad de energía radiante reflejada por la superficie de la muestra, expresándola como porcentaje de reflectancia

$$\% R = \frac{I}{I_0} \cdot 100$$

siendo  $I$  = intensidad de la energía radiante reflejada por la muestra.

$I_0$  = intensidad de la energía radiante reflejada por la superficie reflectante de una sustancia standard

Al hablar de espectroscopía de reflectancia cabe destacar dos tipos de reflexión: la especular y la difusa.

La reflectancia especular, a veces llamada reflectancia regular, corresponde a la reflectancia de un espejo de una superficie brillante. La reflectancia difusa se refiere a la energía radiante reflectada por una superficie sin ángulo de reflexión definido, por lo tanto corresponde a la reflectancia de una superficie mate.

Probablemente, el primer instrumento diseñado para realizar estudios de reflectancia difusa fue descrito por Nutting (5.1) en 1912. Más tarde se han descrito varios aparatos (5.2) y hoy en día la sofisticación de los espectrometros de reflectancia difusa, permite cubrir la zona del infrarrojo próximo al ultravioleta y que sea una técnica al alcance de cualquier laboratorio.

Se han desarrollado varias aproximaciones a la teoría de la reflectancia difusa, que permiten calcular los valores de la reflectancia; pero ha sido el avance en el conocimiento de la química de los metales de transición lo que ha permitido el desarrollo de las teorías que interpretan el comportamiento de los complejos de estos metales frente a la luz visible, como es la teoría del campo del ligando, desarrollada por Bethe (5.3) y aplicada a los problemas generales de la química de los complejos por Orgel (5.4)(5.5). Esta teoría es realmente eficaz en la interpretación cualitativa de las transiciones d-d (5.6). Para estudiar electrostáticamente el enlace metal-ligando debe tenerse en cuenta que la degeneración inicial de los orbitales d se modifica al formarse el complejo, originándose unos microestados energéticos, cuya energía es una combinación de la



energía de repulsión interelectrónica, representada por  $B$  y la energía de estabilización del campo del ligando, representada por  $\Delta$ . Y fueron Tanabe y Sugano (5.7) quienes realizaron, en 1954, los cálculos de las energías de estos niveles energéticos para todas las configuraciones  $d^n$ , teniendo presente las repulsiones interelectrónicas y la fuerza del campo del ligando, para complejos con configuración octaédrica; expresando los resultados, en cada caso, en un diagrama en función de la fuerza del campo del ligando. Estos diagramas reciben el nombre de diagramas de Tanabe-Sugano y permiten obtener resultados cuantitativos, a partir de los espectros de los complejos de los metales de transición que presentan coordinación octaédrica.

## 5.2 Referencias bibliográficas

Jorgensen realiza un estudio comparativo de los espectros electrónicos que presentan diversos complejos de los elementos de la primera serie de transición, con los espectros de los cationes hidratados (5.8). Entre los complejos estudiados se encuentran los que contienen como ligando el ácido etilendiamintetraacético. A través de la comparación del espectro de absorción de un complejo de níquel(II) dado, con el de los complejos del mismo ligando con los otros cationes estudiados, consigue predecir la posición del ligando en la serie espectroquímica. Teniendo presente que el grupo carboxílico está situado antes que el agua en la serie espectroquímica y el grupo amino después que el agua, predice para el anión  $\text{edta}^{4-}$  una posición ligeramente después del agua, siempre considerando campo octaédrico. Si los complejos presentan desviaciones del campo octaédrico, en los espectros las bandas aparecerán desdobladas.

Según el autor, relacionando el número de onda del máximo de la primera banda de absorción, para una serie de complejos de níquel(II) y



cobre(II), se tiene una medida de la tetragonalidad del complejo de cobre(II), ya que los complejos de níquel(II) no presentan simetría tetragonal.

El cociente  $\nu_{\text{Cu}}/\nu_{\text{Ni}}$  es prácticamente uno para los complejos de cobre(II) con simetría octaédrica y aumenta hasta valor 1.8 en el caso de máxima tetragonalidad, como es el complejo de la bisetilendiamina.

Posteriormente, prosigue su estudio comparativo de los complejos de cobre y níquel con ligandos polidentados, estudiando los lugares residuales para la coordinación (5.9). Jorgensen acepta, empíricamente, que el espectro de absorción de los complejos mixtos conduce a la idea del entorno medio. Exceptuando los pequeños efectos del disolvente, los seis átomos situados en la 'primera esfera de coordinación' de un complejo octaédrico, determinan el espectro de absorción. La posición de las bandas de absorción se puede predecir, prácticamente, a partir de un parámetro: el promedio de las posiciones de los ligandos en la serie espectroquímica. En este trabajo estudia los complejos de níquel(II) y cobre(II) con distintos entornos, procedentes de ligandos polidentados, sustituidos parcialmente por otros ligandos. Por ejemplo: a una solución de  $\text{Ni edta}^{2-}$ , le añade compuestos que contienen amoníaco, etilendiamina y cianuros. Estudia como van variando las posiciones de las bandas y sus intensidades, y hace una estimación del valor de la constante de formación de los complejos mixtos.

El mismo autor, también lleva a cabo un estudio amplio del campo del ligando en complejos de manganeso(II) (5.10).

Heidt, Koster y Johnson (5.11) realizan el cálculo de los parámetros de Racah, B y C y del parámetro del campo cristalino,  $Dq$ , a partir del espectro de absorción, en el rango 2000 a 8000 Å, del perclorato de manganeso en solución acuosa de ácido perclórico, escogiendo este anión,

por su poca tendencia a formar complejos en solución acuosa. Para esta determinación se basan en los cálculos de matrices realizados por Tanabe y Sugano (5.7).

Manch y Fernelius (5.12), publican un estudio detallado de la relación entre el espectro de absorción de un complejo y su estructura, basándose en la teoría del campo cristalino, concretándose a los complejos de níquel(II) y cobre(II). Llegan a la conclusión que el espectro de un complejo es característico del estado fundamental del ión metálico. Así, para el níquel(II), si el nivel de menor energía es un triplete, el espectro tendrá tres bandas y muy a menudo cuatro. Las bandas presentarán baja intensidad y la relación de frecuencias  $\nu_3/\nu_1$  estará comprendida entre 1.6 y 1.8. Los máximos de absorción están en los rangos 8000 - 11000; 12000 - 13000; 15000 - 19000; 25000 - 29000  $\text{cm}^{-1}$  y este espectro corresponde a un complejo octaédrico. Entre los ejemplos citados consta  $\text{Ni edta}^{2-}$ .

Si el estado fundamental para níquel(II) es un singulete, en el espectro se observarán tres bandas, aunque a veces solo dos o una, dependiendo de la absorción en el ultravioleta de los ligandos. Las bandas poseen mayor intensidad y aparecen en el rango de 14000 a 18000  $\text{cm}^{-1}$ , y corresponde a un complejo de níquel plano cuadrado.

En los complejos de cobre, que según Orgel (5.4) son básicamente planos cuadrados, con el electrón impar ocupando el orbital  $d_{x^2-y^2}$ , estos autores consideran que si son posibles más ligandos, la quinta y sexta posición de coordinación no podrán ocupar el plano, debido al par de electrones situado en  $d_z^2$ , y en consecuencia la estructura será tetragonal. A partir del espectro, se conoce la existencia de cobre hexacoordinado. Y en el caso de los complejos de cobre, la asignación de las bandas de absorción del espectro, puede realizarse en términos de orbitales atómicos

Estos autores apuntan otras aplicaciones de la teoría del campo cristalino, ya que también permite distinguir entre isómeros cis y trans. Teniendo también aplicación en el campo del mecanismo de reacción y en las propiedades magnéticas de los complejos.

De la bibliografía consultada sobre espectros electrónicos, de complejos que contengan ácido etilendiamintetraacético como ligando, destacan varios trabajos realizados por diversos autores rusos, pertenecientes al Instituto Físico-Químico de Odessa, sobre complejos de metales de transición interna. Con el uranio(IV) (5.13), registran los espectros en solución acuosa y a distintos pH, consiguiendo establecer las constantes de formación de los distintos complejos obtenidos, con estequiometría distinta, 1:1, 2:1 y 3:2. Y a través de la aplicación de la segunda derivada, consiguen diferenciar las bandas de absorción de las distintas especies. Establecen una relación lineal entre las energías de las transiciones  $5f - 6d$  del uranio(IV), con la polarizabilidad del ligando y del agua coordinados al metal (5.14).

También realizan estudios de reflectancia difusa, con una serie de complejos con erbio y europio(5.15).

Cabe nombrar, también, el estudio, en solución, del espectro electrónico de complejos mixtos del etilendiamintetraacetato de rodio(III), con ligandos monodentados (5.16).

En la Universidad Lajos Kossuth, de Debrecen, Hungría, se han realizado diversos estudios de las bandas de absorción de los complejos de los iones cerio(III) y terbio(III), con ácidos aminopolicarboxílicos, comparando con los espectros de los aquoiones (5.17)(5.18).

Hay, Nolan y Shuaib, han realizado un estudio espectroscópico general de complejos derivados del tetrametiletildiamintetraacetato de

diversos metales de transición (5.19). El espectro de reflectancia y las propiedades magnéticas corresponden a complejos de spin alto, con esteoquímica aproximadamente octaédrica. Para los cromóforos  $[Mn_2O_3Cl]$ , encuentran las siguientes bandas de absorción, en los números de onda:

$$CoN_2O_3Cl : 7000, 14500 d, 17500 h, 20000 d, 25000 a \text{ cm}^{-1}$$

$$NiN_2O_3Cl : 8600, 14500, 24000 \text{ cm}^{-1}$$

$$CuN_2O_3Cl : 6500 d, 13000 h \text{ cm}^{-1}$$

d: débil      h: hombro      a: ancha

Karadakov y colaboradores (5.20), estudian la formación de complejo entre el cobre(II) y el ácido etilendiamintetraacético, en presencia de  $NaClO_4$ , a pH 0.6 - 4.3. Observan en el espectro UV, correspondiente a las disoluciones de pH 1.4 y 2.6, un máximo a 242 nm y en el registro correspondiente a pH 4.3, el máximo está situado a 268 nm. En el espectro correspondiente a pH 2.6 observan, también, un hombro a esta longitud de onda, 268 nm. Estas bandas las atribuyen a distintos complejos protonados del cobre con edta, para los que calculan las constantes de equilibrio, obteniendo los valores siguientes:  $\log K_{CuH_2edta} = 7.53$ ;  $\log K_{CuHedta} = 11.25$  y  $\log K_{Cu(edta)^{2-}} = 16.40$ . A partir de estos datos, realizan la distribución gráfica de los complejos en función del pH.

Escrivá, Fuertes y Beltrán (5.21), en un estudio de cadenas homo y heterometálicas, en los complejos de edta  $(M(H_2O)_4 O I O II) [M'(EDTA)] \cdot 6H_2O$  para los metales, Mg, Mn, Co, Zn, Ni y Cu, aplican la espectroscopía electrónica, con las técnicas sucesivas de sustracción y deconvolución de espectros, para conocer la posición de los cationes metálicos en el complejo. Los datos obtenidos a partir de los espectros, los comparan con los valores recogidos en la bibliografía, correspondientes a los cationes hi-

dratados y a los complejos aniónicos del edta y llegan a la conclusión, que en los complejos del edta, los cationes  $Mn^{2+}$  y  $Mg^{2+}$ , ocupan siempre la posición hidratada, el catión  $Cu^{2+}$  siempre la posición quelada, los cationes  $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  y  $Ni^{2+}$  pueden estar tanto en la posición quelada como en la hidratada.

### 5.3 Estudio de los espectros electrónicos

Los espectros electrónicos se han obtenido con un espectrofotómetro Hitachi mod. U-2300 y un Perkin-Elmer modelo 124, para así conseguir cubrir el intervalo de longitud de onda de 2000 a 400 nm, que engloba la zona del infrarrojo cercano y la del visible.

Las muestras, una vez pulverizadas, se han dispersado en nujol y en ambos aparatos se ha realizado el registro por la técnica de la reflectancia difusa.

Debe tenerse presente que para la configuración  $d^1$ , sólo aparecerá una banda, cuya posición da, directamente, la energía del campo del ligando. Para la configuración  $d^7$  y  $d^8$ , cabe esperar la aparición de tres bandas, cuya posición depende de dos parámetros,  $\Delta$  y B, que pueden ser calculados sin ambigüedad (5.22).

Así pues, efectuadas las lecturas de las longitudes de onda, a las que se han registrado las bandas de absorción de los espectros d-d, se procede, con la ayuda de los diagramas de Orgel, a la asignación de las transiciones. Una vez transformadas las longitudes de onda en número de onda, se puede calcular, donde proceda, a partir de los diagramas de Tanabe-Sugano:

- El parámetro de desdoblamiento del campo del ligando, o energía de estabilización del campo del ligando, representada por  $\Delta_o = 10 Dq$  y su valor refleja los desdoblamientos efectivos de los niveles de energía resultantes de los efectos electrostáticos y del enlace covalente.
- El parámetro de Racah de repulsión interelectrónica, B, que comparado con el valor correspondiente al ión libre,  $B_o$  (5.23), permite conocer el valor de la constante nefelauxética,  $\beta$ , que da idea de la expansión de los orbitales  $d$  del ion meta.



lico, debido a la interpenetración de los orbitales del metal y de los ligandos, que tiene como consecuencia la disminución de las repulsiones mutuas entre los propios electrones  $d$ , y por lo tanto se interpreta como la medida del grado de covalencia del enlace metal-ligando.

Generalmente, en los complejos, las energías de apareamiento son del 10 al 30% menores que en los iones libres, debido a la deslocalización de los electrones  $d$ . A esto Jorgensen lo denomina efecto nefelauxético "expansión de la nube" (5.24).

Los valores obtenidos, a partir del análisis de los espectros, para los parámetros  $10 Dq$  y  $B$ , los comparamos con los valores calculados de forma empírica (5.26), a partir de los datos tabulados, deducidos de los espectros de varias combinaciones de iones metálicos y grupos ligando, siempre suponiendo válida, para un complejo de ligandos mixtos, la regla del entorno medio. Los datos para  $10 Dq$  proceden de la serie espectroquímica y para  $B$  de la serie nefelauxética (5.25).

La fórmula empírica que da los valores de  $B$ , para un complejo octaédrico, en función del valor  $B_0$  del ión libre, es:

$$B = B_0 (1 - h k)$$

donde el factor  $k$  describe el efecto nefelauxético del ion metálico y  $h$  el del ligando.

Para el cálculo empírico de  $10 Dq$ , para complejos octaédricos, la ecuación es:

$$10 Dq = 10^3 f g$$

donde  $f$  es el parámetro espectroquímico empírico del ligando y  $g$  el correspondiente al ión metálico libre. Los valores de  $\Delta_0 = 10 Dq$ , para complejos



con ligandos mixtos, pueden estimarse mediante la regla del campo medio, que establece que el valor  $\Delta$  debe calcularse mediante la media aritmética ponderada de los valores de  $\Delta$  para cada ligando. Regla que también debe tenerse en cuenta, para el cálculo de B, en complejos con ligandos mixtos.

También, hemos comparado los valores hallados a partir del espectro, con los valores existentes en la bibliografía para complejos derivados del anión edta<sup>4-</sup>.

A continuación comentamos los espectros registrados para los compuestos de cobalto(II), cobre(II) y níquel(II) aislados. No hemos procedido al estudio del espectro electrónico del compuesto de manganeso(II), ya que de los dos cationes manganeso que contiene, uno posee configuración octaédrica y el otro, con índice de coordinación siete, posee configuración de bipirámide pentagonal (5.27), por lo que no se pueden aplicar los cálculos de campo octaédrico a este compuesto.

### 5.3.1 Estudio del espectro electrónico del complejo $\text{Co}_3(\text{H edta})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Los compuestos de  $\text{Co(II)}$  hexacoordinados octaédricos, presentan tres transiciones, fig. 5.1, siendo el nivel más bajo el término cuartete  $^4\text{F}$ :

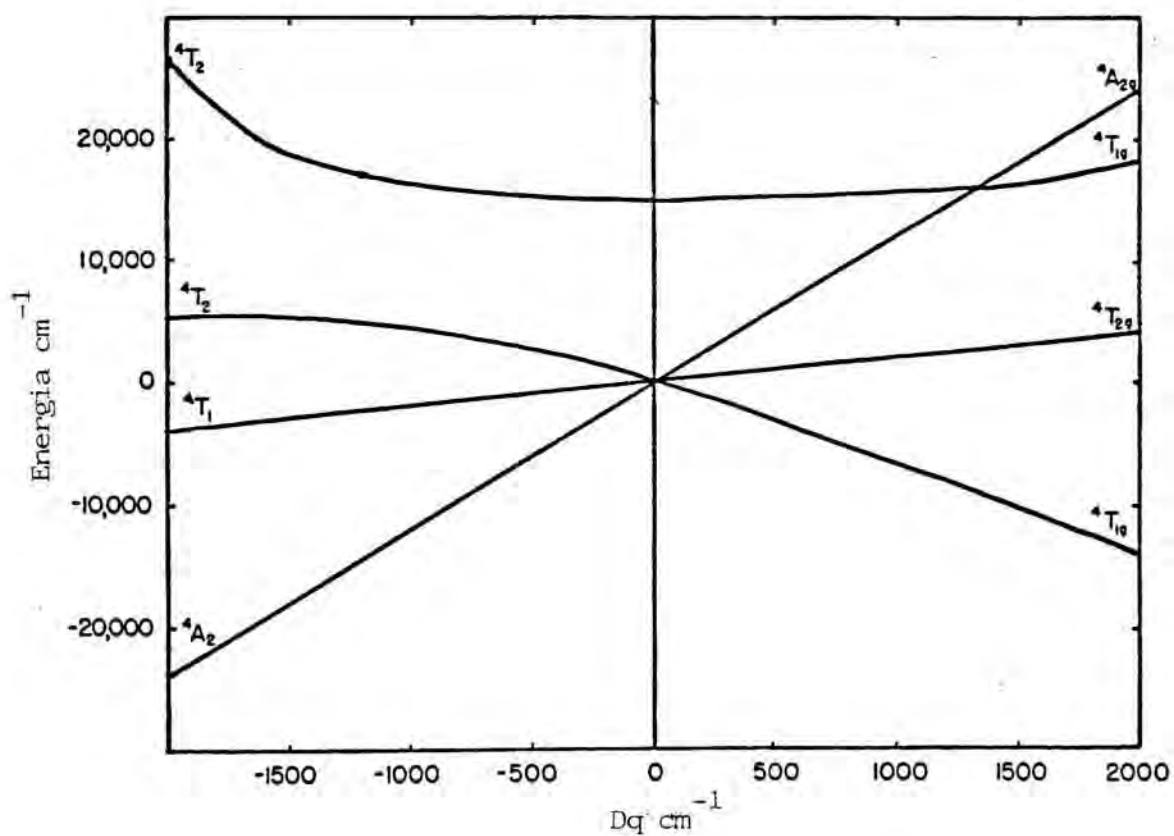
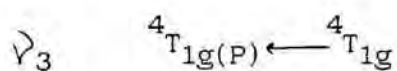
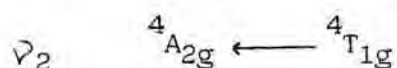
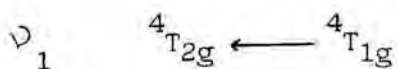


Figura 5.1 Diagrama de Orgel para  $\text{Co}^{2+}$

La transición  ${}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)$ , aparece habitualmente solapada con transiciones prohibidas, correspondientes a estados dobletes derivados, fundamentalmente, de los términos  ${}^2G$  y  ${}^2H$  (5.28). La asignación de la transición  ${}^4A_{2g} \leftarrow {}^4T_{1g}$ , es a menudo incierta, dado que la banda situada entre 15000 y 25000  $\text{cm}^{-1}$ , a temperatura ambiente, puede tener diversos orígenes, tales como fenómenos vibracionales, acoplamiento spin-órbita, transiciones a estados dobletes, etc., lo que complica su interpretación. En nuestro caso nos inclinamos por asignar dicha transición a la banda localizada a 19800  $\text{cm}^{-1}$ , obteniendo una relación  $\lambda_2/\lambda_1$  experimental de 2.18, como cabe esperar en los complejos octaédricos de cobalto(II) (5.29); y además están de acuerdo con los datos encontrados en la bibliografía para  $\text{Co edta}^{2-}$ .

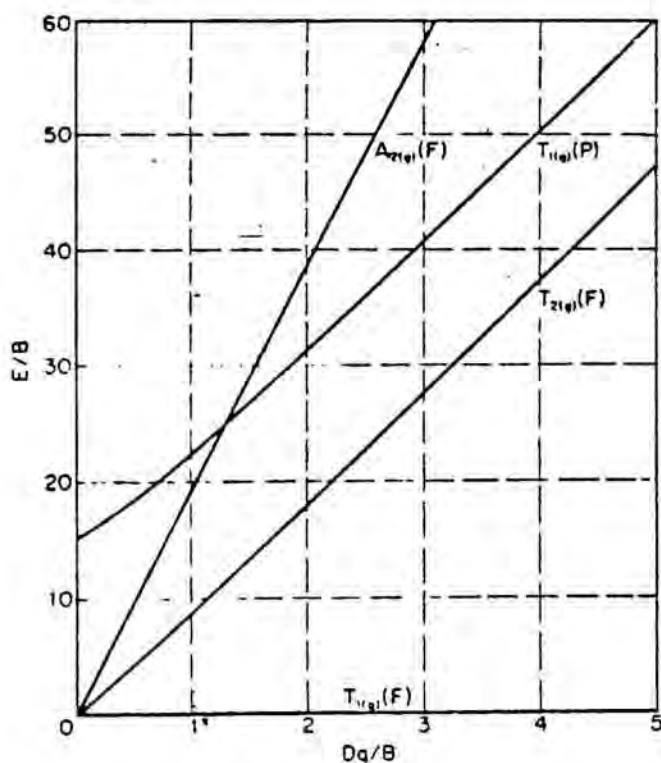


Figura 5.2 Diagrama de Tanabe-Sugano para  $\text{Co}^{2+}$

En las figuras 5.3 y 5.4, se reproducen los espectros y en la tabla 5.1 se recogen los valores de las energías asignadas a las diferentes transiciones y los valores calculados a través del diagrama de Tanabe-Sugano, fig. 5.2, junto con las aproximaciones empíricas.

Los valores obtenidos a través de los datos observados, están de acuerdo con los empíricos calculados, considerando la presencia de los cromóforos  $[\text{CoO}_6]$  y  $[\text{CoN}_2\text{O}_4]$ , en la proporción 1:2, lo que da consistencia a las asignaciones efectuadas.

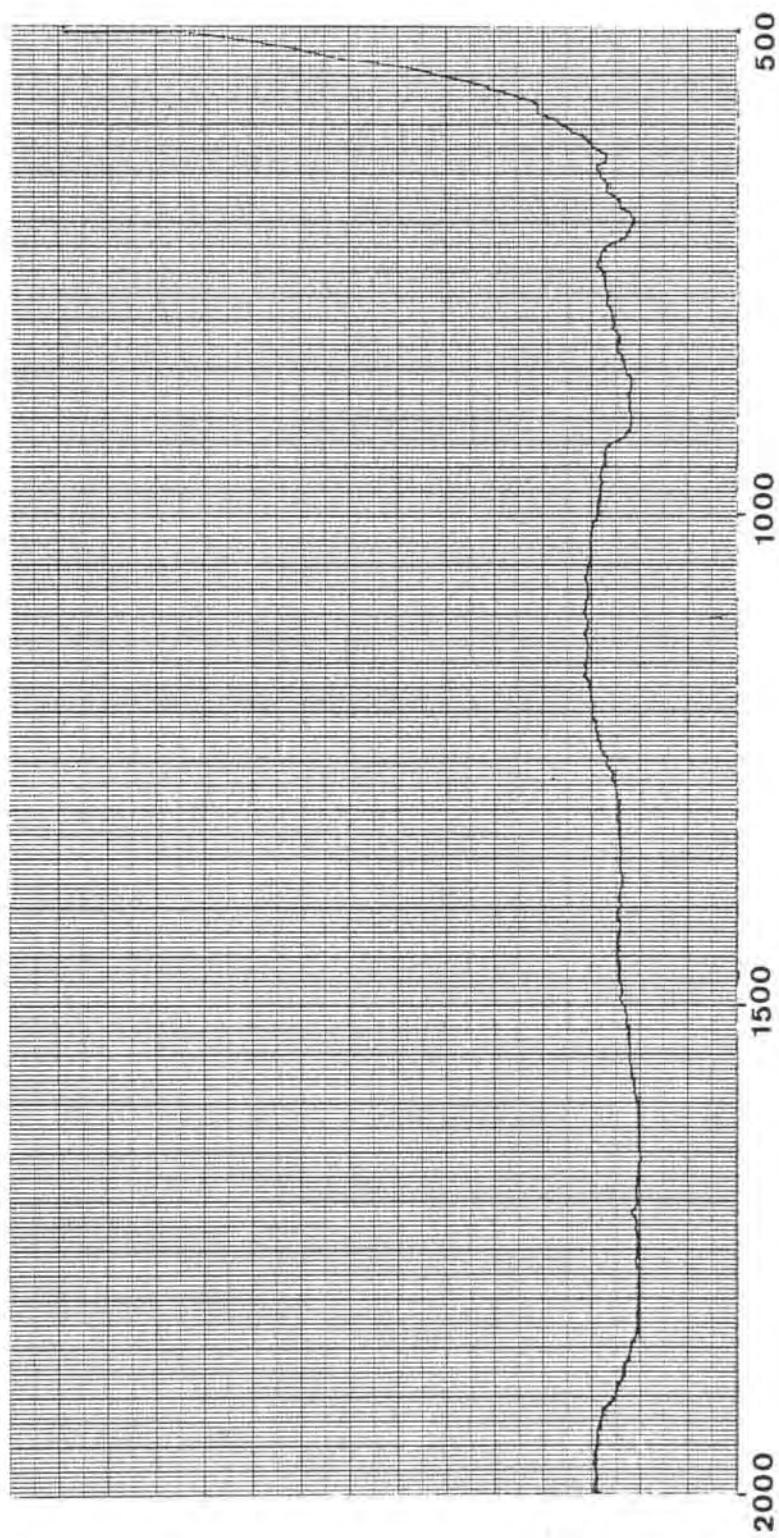


Figura 5.3 Espectro IR cercano del complejo  $\text{Co}_3(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

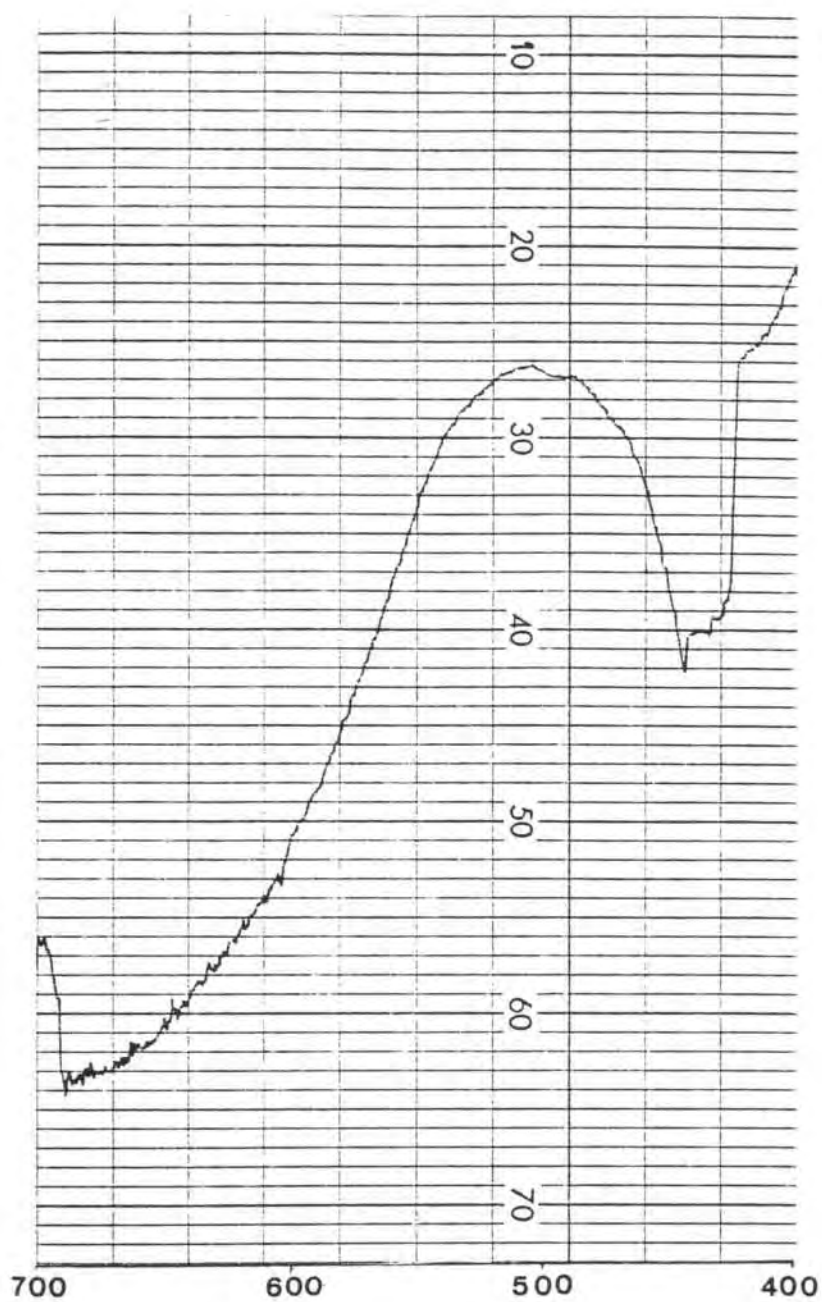


Figura 5.4 Espectro VIS del complejo  $\text{Co}_3(\text{Hedta})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Tabla 5.1

Longitud de onda nm	Número de onda cm <sup>-1</sup>		Asignación	E/B		
	observada	calculada			calculada	calculada
1100	---	9090	9100	8100	${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4T_{1g} \} \rho_1$ ${}^4A_{2g} \leftarrow {}^4T_{1g} \} \rho_2$ ${}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4T_{1g} \} \rho_3$	10
505	---	19800	16300, 19900	16000		22
---	458	21816	20600, 21500	19400		24

(\*) Referencia (5.8)

(\*\*) Referencia (5.30)

Parámetros del campo cristalino	calculado	empírico
B (cm <sup>-1</sup> )	909	828
$\Delta_o$ (cm <sup>-1</sup> )	10540	10591
Dq/B	1.16	---
$\beta$ (Bo = 1120 cm <sup>-1</sup> )	0.81	---



### 5.3.2 Estudio del espectro electrónico del complejo $\text{Co H}_2\text{edta} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

En la asignación de las bandas en el espectro de este compuesto, nos hemos regido por el mismo criterio que para el compuesto monoprotonado de cobalto.

En las figuras 5.5 y 5.6, se reproducen los espectros obtenidos; y en la tabla 5.2, se recogen los valores de las energías asignadas a las diferentes transiciones posibles para un ión  $d^7$ , en un campo octaédrico débil. La asignación de la banda próxima a  $20000 \text{ cm}^{-1}$  a la transición  ${}^4\text{A}_{2g} \leftarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$ , se ve apoyada por el valor de la razón  $\lambda_2/\lambda_1 = 2.25$ , valor propio de los complejos octaédricos de Co(II) (5.29).

Los valores empíricos los hemos calculado teniendo presente dos posibilidades, la presencia del cromóforo  $[\text{CoN}_2\text{O}_6]$  o la del  $\text{CoO}_6$ , ya que a partir de los datos bibliográficos, sabemos que en los complejos diprotonados, el ácido etilendiamintetraacético se comporta como un ligando pentadentado (5.31), como ocurre en el caso de los complejos de cobre y níquel diprotonados, o bien está como "zwitterion" (5.32) unido al catión metálico hidratado, por un complicado modelo de enlaces de hidrógeno, como ocurre en el compuesto de magnesio hexahidratado diprotonado (5.32). De todas formas, la poca diferencia en el poder de desdoblamiento de ambos ligandos, N y O, incluso la proximidad, en la serie espectroquímica, del agua y del edta, no permite discernir de una disposición estructural a la otra. Pero si comparamos el valor de la constante nefelauxética,  $\beta$ , encontrado, con el del complejo monoprotonado de cobalto, vemos que en el complejo diprotonado hay una mayor deslocalización electrónica, que corresponde a una mayor expansión de la nube de carga por interacciones covalentes. Esto nos hace suponer que, en este compuesto, el cobalto posee un entorno distinto al que posee en el compuesto mono-

protonado y que posea una configuración estructural similar a la del compuesto de magnesio diprotonado (5.32), o sea, la actividad óptica se debe al cromóforo  $[\text{CoO}_6]$  y, por lo tanto, se debe tratar de un compuesto distinto al aislado y estudiado por Nesterova (5.33), ya que según este autor, este compuesto de cobalto posee estructura de prisma trigonal monocofiado, y el catión cobalto posee índice de coordinación siete, pero los datos que hemos obtenido a partir del espectro son valores propios de complejos de cobalto octaédricos.

Tabla 5.2

Longitud de onda nm	nº de onda $\text{cm}^{-1}$	E/B	Asignación
1125	8890	12	${}^4\text{T}_{2g} \longleftarrow {}^4\text{T}_{1g} \begin{matrix} \gamma_1 \\ \end{matrix}$
500	20000	25.8	${}^4\text{A}_{2g} \longleftarrow {}^4\text{T}_{1g} \begin{matrix} \gamma_2 \\ \end{matrix}$

Parámetros del campo cristalino	calculado	empírico	
		$[\text{CoO}_6]$	$[\text{CoN}_2\text{O}_4]$
B ( $\text{cm}^{-1}$ )	740	816,2	851,2
$\Delta_o$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	10000	10000	10075
Dq/B	1.35		
$\beta$ ( $B_o = 1120 \text{ cm}^{-1}$ )	0.66		

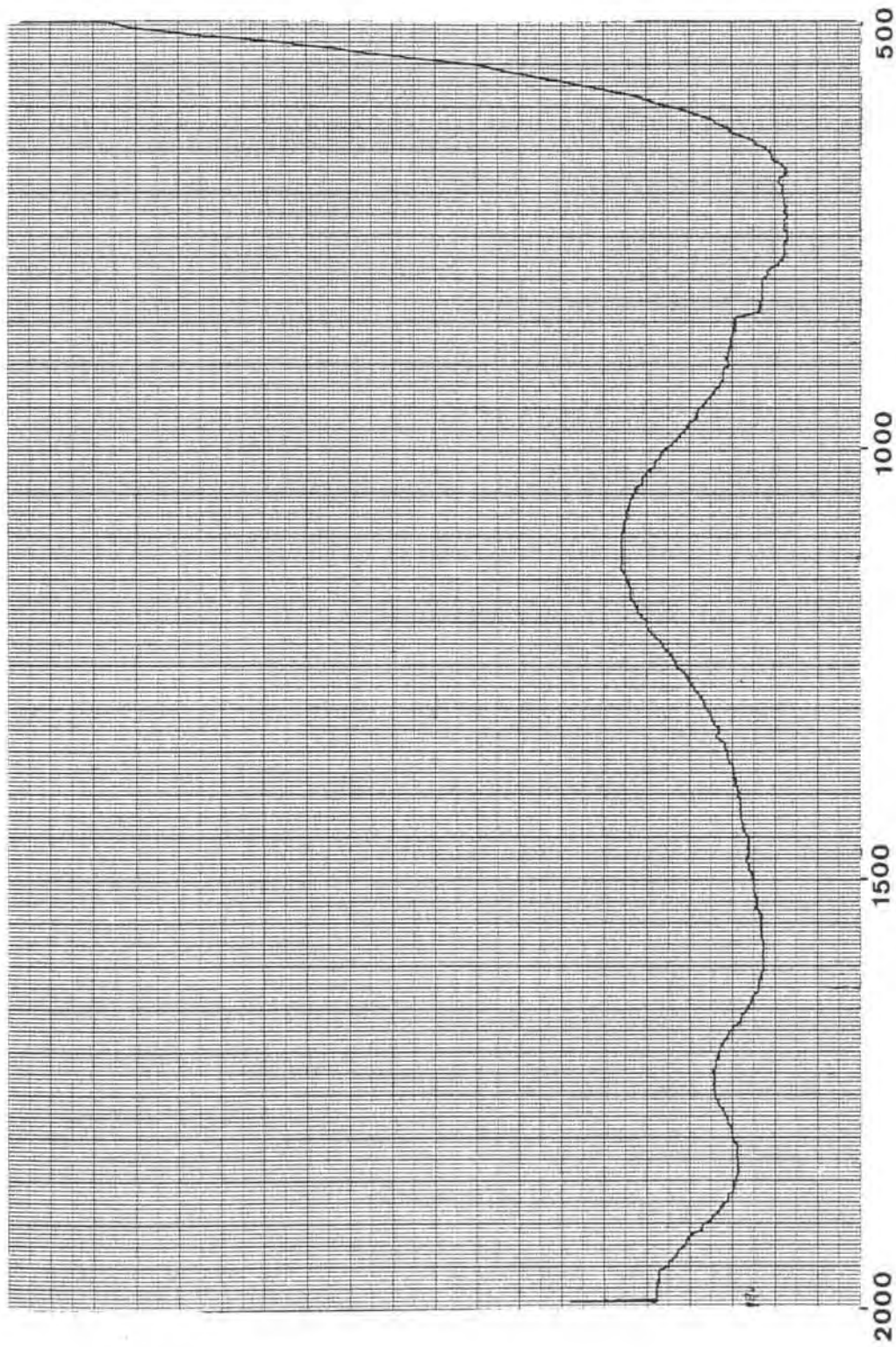


Figura 5.5 Espectro IR cercano del complejo  $\text{CoH}_2\text{edta} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

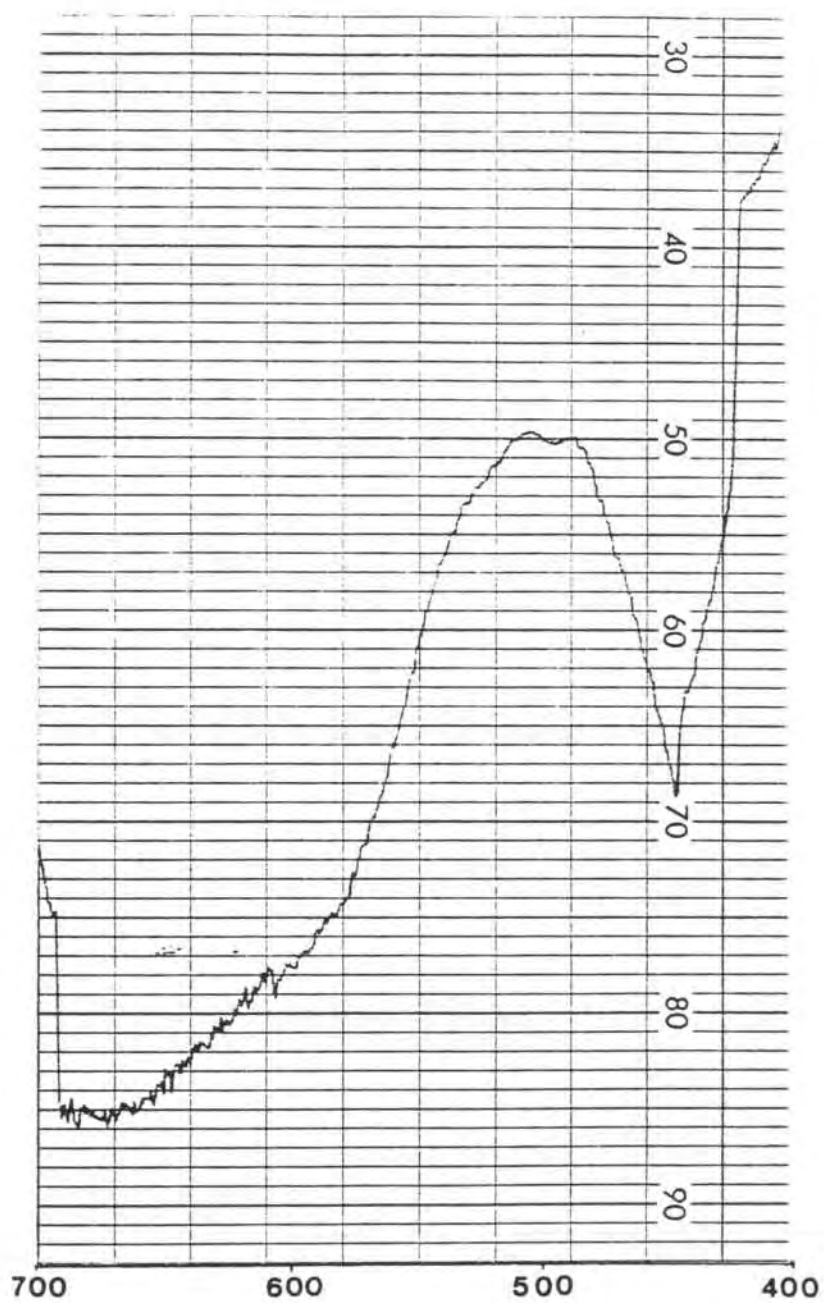


Figura 5.6 Espectro VIS del complejo  $\text{Co H}_2 \text{ edta} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

### 5.3.3 Estudio del espectro electrónico del complejo $\text{Ni}_3(\text{H edta})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Los compuestos de níquel hexacoordinados octaédricos, presentan tres transiciones de spin permitidas a partir del nivel  ${}^3A_{2g}(\text{F})$  a  ${}^3T_{2g}(\text{F})$ ,  ${}^3T_{1g}(\text{F})$  y  ${}^3T_{1g}(\text{P})$  fig. 5.7, centradas en el rango de  $7000$  a  $13000 \text{ cm}^{-1}$ ;  $11000 - 20000 \text{ cm}^{-1}$  y  $19000 - 27000 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

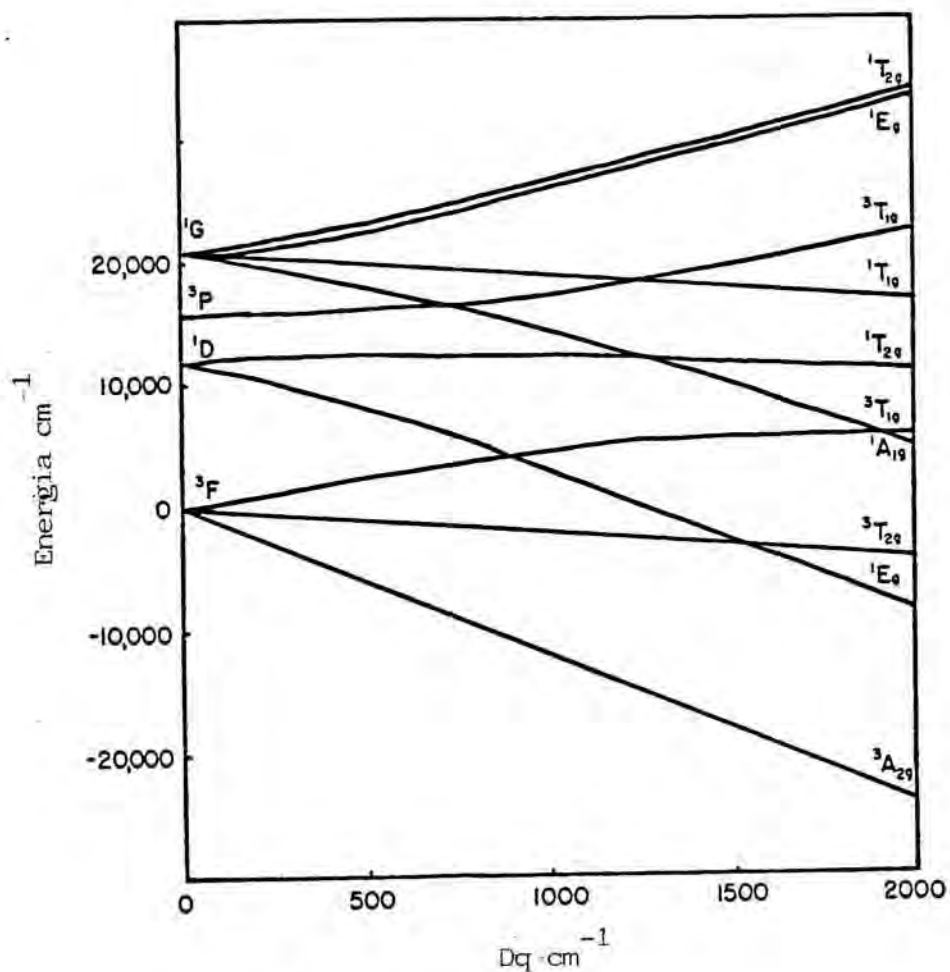


Figura 5.7 Diagrama de Orgel para  $\text{Ni}^{2+}$

El valor de la intensidad del campo del ligando,  $\Delta_o$ , para una configuración  $d^8$ , coincide con la energía de la primera transición, su-

poniendo simetría octaédrica ideal.

En las figuras 5.9 y 5.10, se presentan los espectros IR cercano y visible, respectivamente, del compuesto  $\text{Ni}_3(\text{H edta})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

En la tabla 5.3, se recogen los valores de las energías asignadas a las diferentes transiciones y los valores calculados a través del diagrama de Tanabe-Sugano, fig. 5.8, usando los datos observados, junto con los valores empíricos.

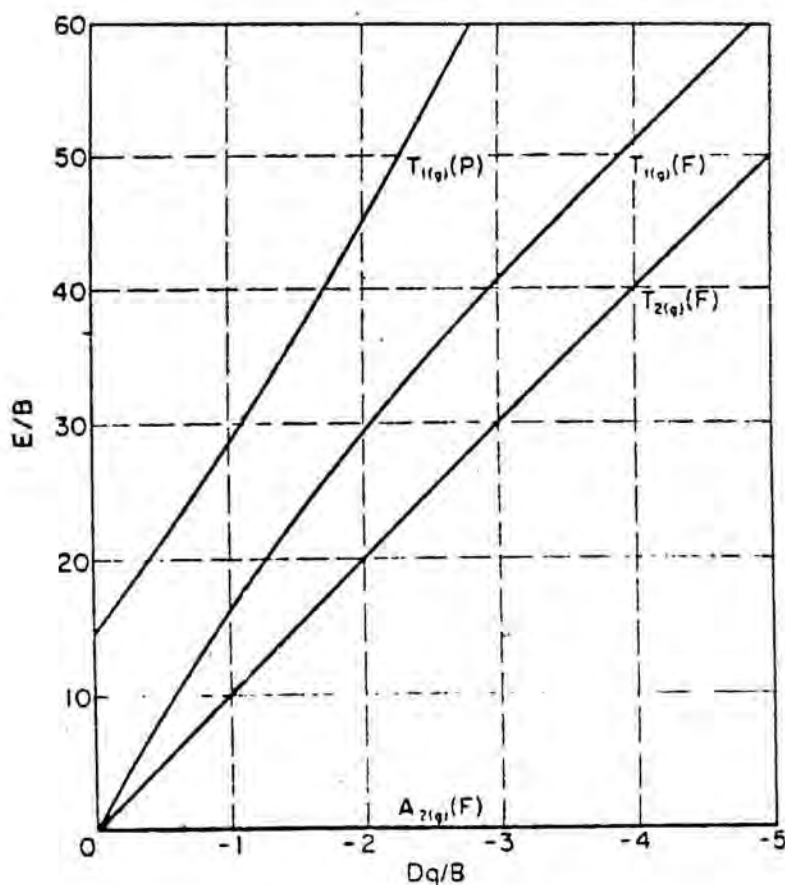


Figura 5.8 Diagrama de Tanabe-Sugano para  $\text{Ni}^{2+}$

La relación  $\nu_2/\nu_1$  experimental, de valor 1.68, concuerda con los valores existentes en la bibliografía para los complejos de níquel(II) octaédricos (5.12), (5.8).

Tal como puede apreciarse en la tabla 5.3, la banda para la transición  ${}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}$ , que se ha calculado, debe estar situada alrededor de  $28230 \text{ cm}^{-1}$ , y queda fuera del rango espectral estudiado.



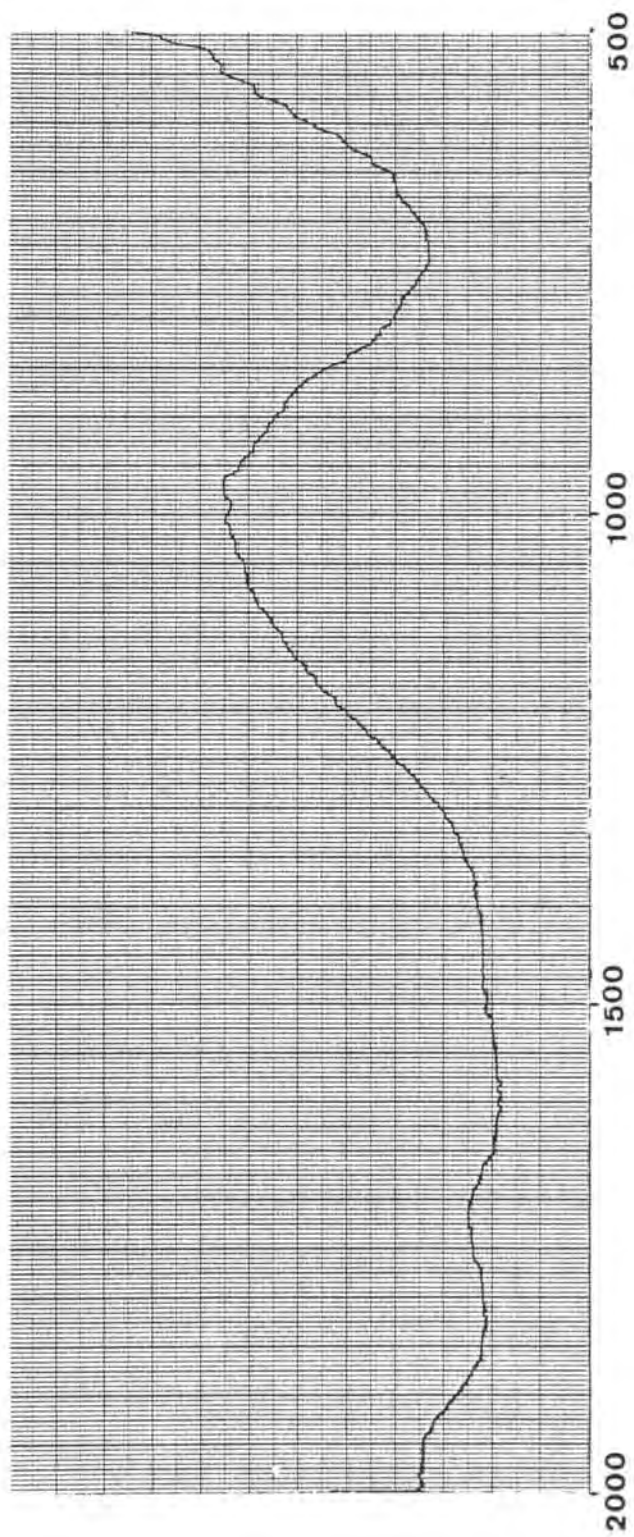


Figura 5.9 Espectro IR cercano del complejo del  $\text{Ni}_3(\text{H edta})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

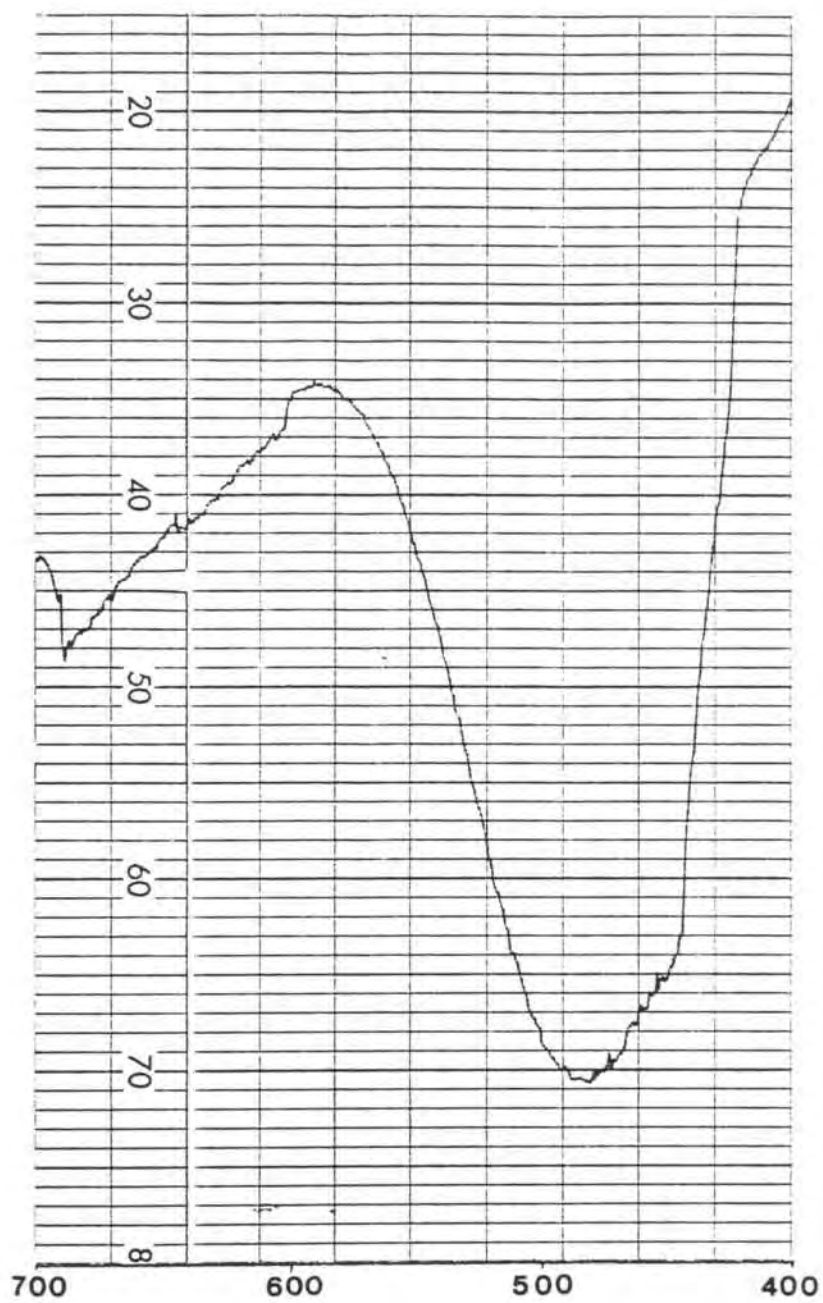


Figura 5.10 Espectro VIS del complejo  $\text{Ni}_3(\text{H edta})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

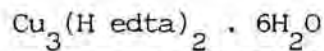
Tabla 5.3

Longitud de onda nm	Longitud de onda calculada	Número de onda cm <sup>-1</sup>			Asignación	E/B
		Ni <sub>3</sub> (Hedta) <sub>2</sub> ·10H <sub>2</sub> O	[Ni edta] <sup>2-</sup> (*)	[Ni(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup> (**)		
1000	---	10000	10100	8500	<sup>3</sup> T <sub>2g</sub> ← <sup>3</sup> A <sub>2g</sub> ν <sub>1</sub>	10.3
595	---	16810	17000	13800	<sup>3</sup> T <sub>1g</sub> (F) ← <sup>3</sup> A <sub>2g</sub> ν <sub>2</sub>	16.3
---	354	28230	26200	25300	<sup>3</sup> T <sub>1g</sub> (P) ← <sup>3</sup> A <sub>2g</sub> ν <sub>3</sub>	29.1

Parámetros del campo cristalino	calculado	empírico
B (cm <sup>-1</sup> )	970	942
Δ <sub>o</sub> (cm <sup>-1</sup> )	10000	9444
Dq/B	1.05	
β (Bo = 1080 cm <sup>-1</sup> )	0.89	

(\*) Referencia (5.12)

(\*\*) Referencia (5.30)

5.3.4 Estudio del espectro electrónico de los complejos  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{edta}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y

Para el catión cobre(II), que corresponde a la configuración  $d^9$ , sólo hay un término, y es el doblete  $^2D$ , fig. 5.11 y, en consecuencia, el espectro de absorción óptica es simple. La banda es ancha y evidentemente contiene varios componentes, ya que los niveles vibracionales están demasiado cerca y no se pueden resolver en bandas individuales. Esta banda sólo depende directamente de la energía del campo del ligando.

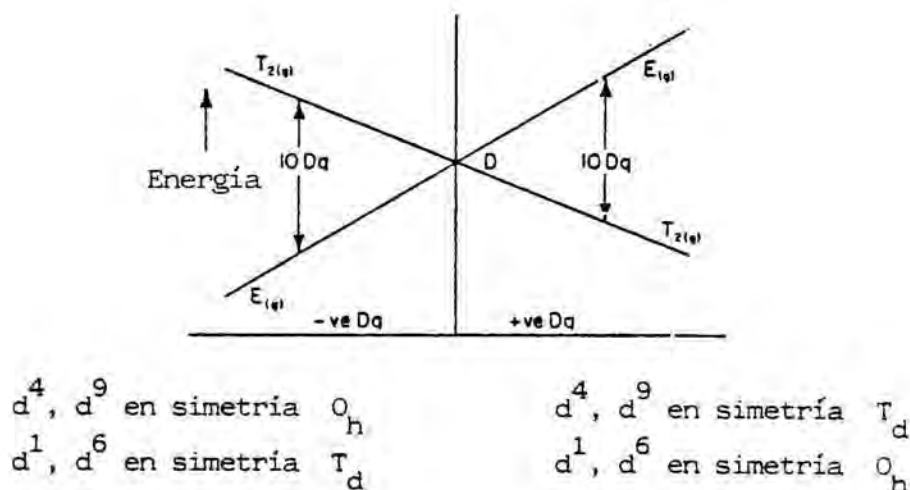


Figura 5.11 Diagrama de Orgel

En las figuras 5.12, 5.13, 5.14 y 5.15, se muestran los espectros correspondientes a los compuestos de cobre mono y diprotonados, en el rango espectral del IR cercano y del visible. En ambos se observa una banda ancha centrada, aproximadamente, a  $13.700 \text{ cm}^{-1}$ , atribuible a la transición  $^2T_{2g} \leftarrow ^2E_g$  del ión cobre(II) en un entorno octaédrico.

En la tabla 5.4 se recogen los datos deducidos de los espectros, junto con los datos existentes en la bibliografía para  $\text{Cu}(\text{edta})^{2-}$  (5.9) y

para el catión  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  (5.25).

Tabla 5.4

Longitud de onda nm	nº de onda $\text{cm}^{-1}$	nº de onda $[\text{Cu edta}]^{2-}$	nº de onda $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$\Delta_o$ $\text{cm}^{-1}$	Asignación
730	13700	13600	13000	13700	${}^3\text{T}_{2g} \leftarrow {}^2\text{E}_g$

Jorgensen, en el estudio realizado con varios complejos de níquel(II) y cobre(II) (5.8)(5.9), considera que del valor del cociente entre los números de onda observados para la primera banda del espectro electrónico de los compuestos de níquel, y la banda del espectro correspondiente al complejo de cobre(II), se puede deducir la simetría del complejo de cobre. Si el valor  $\nu_{\text{Cu}}/\nu_{\text{Ni}}$  es prácticamente 1, el complejo de cobre posee simetría octaédrica. Si el valor del cociente es superior, hasta un máximo de 1.8, el complejo de cobre posee simetría tetragonal.

En nuestro caso, para ambos complejos la razón  $\nu_{\text{Cu}}/\nu_{\text{Ni}}$  es 1.37, valor hallado por este mismo autor, para los complejos de cobre(II) derivados del edta (5.8). Este valor corresponde a compuestos con simetría octaédrica. De los espectros se puede deducir que ambos complejos poseen cromóforos similares.

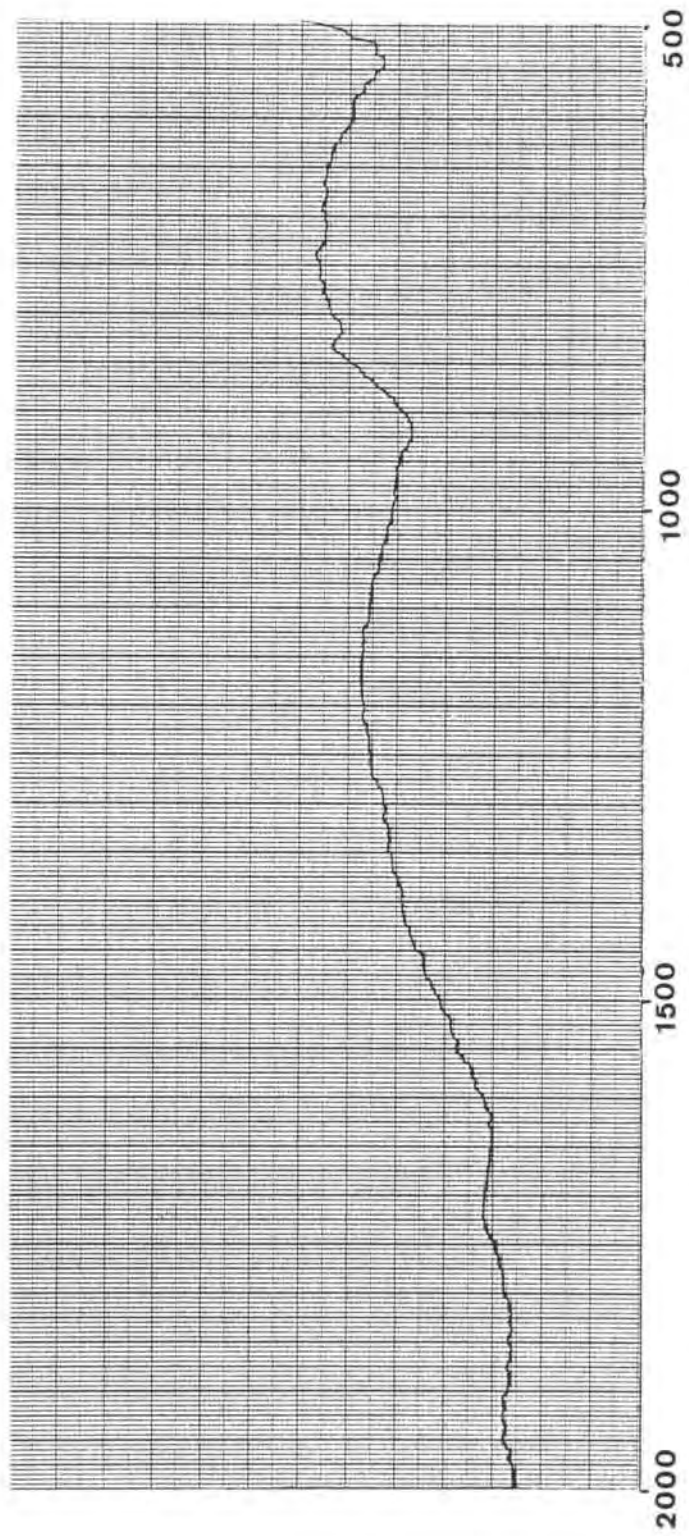


Figura 5.14 Espectro IR cercano del complejo  $\text{CuH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

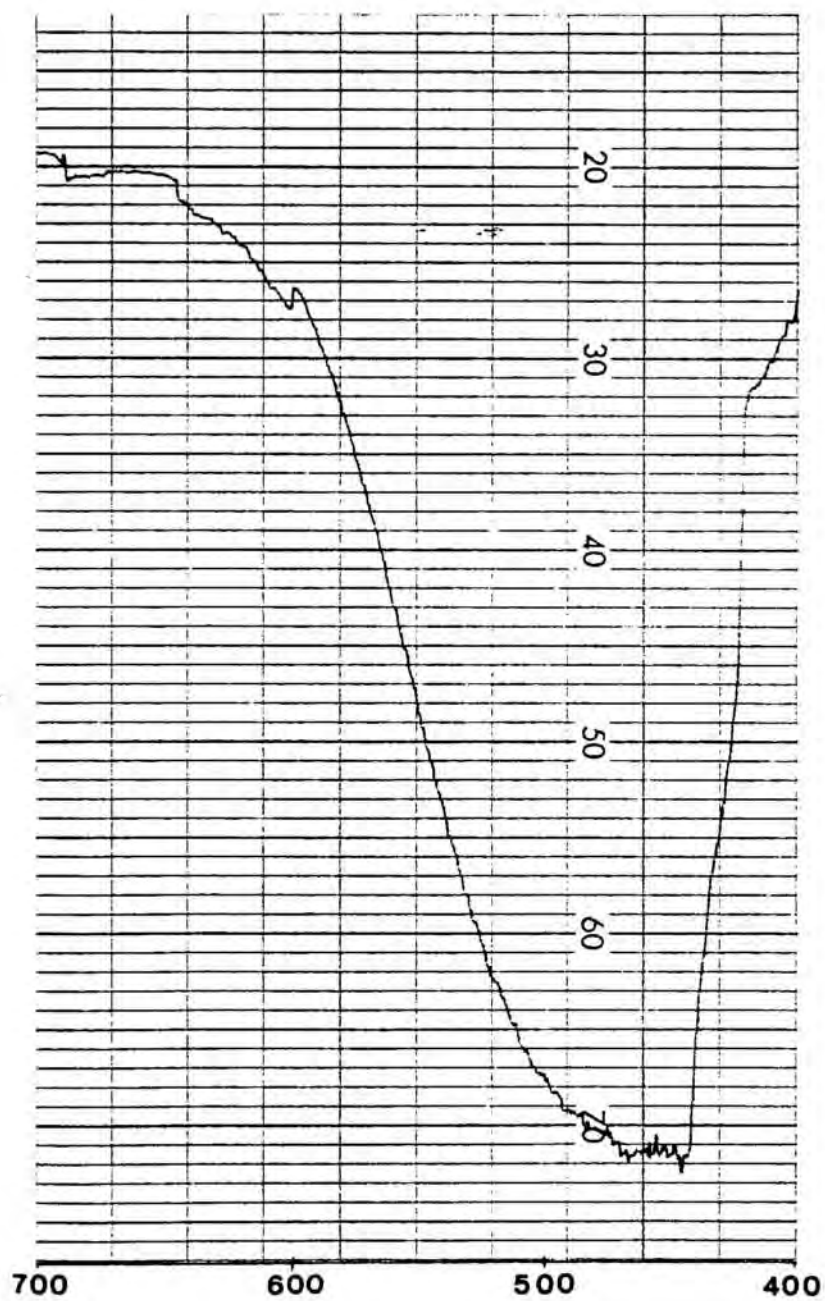


Figura 5.15 Espectro VIS del complejo  $\text{Cu H}_2 \text{ edta} \cdot \text{H}_2\text{O}$



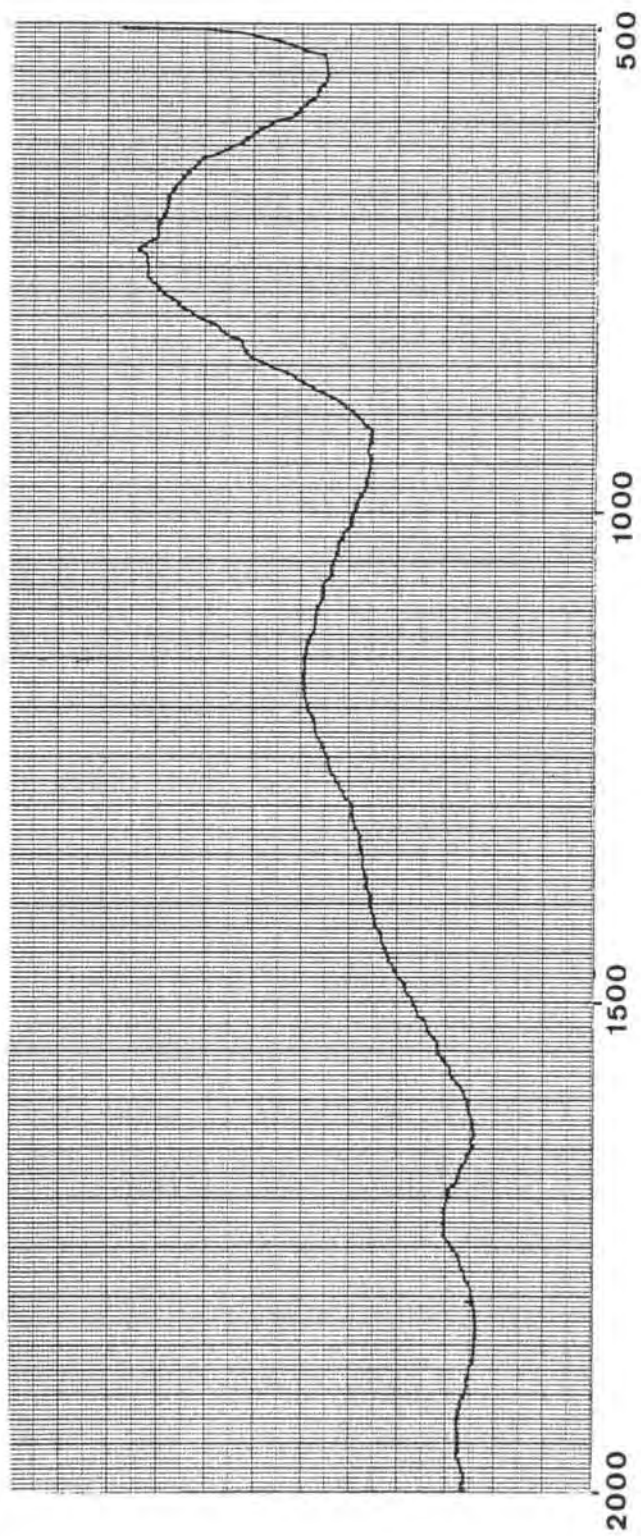


Figura 5.12 Espectro IR cercano del complejo  $\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

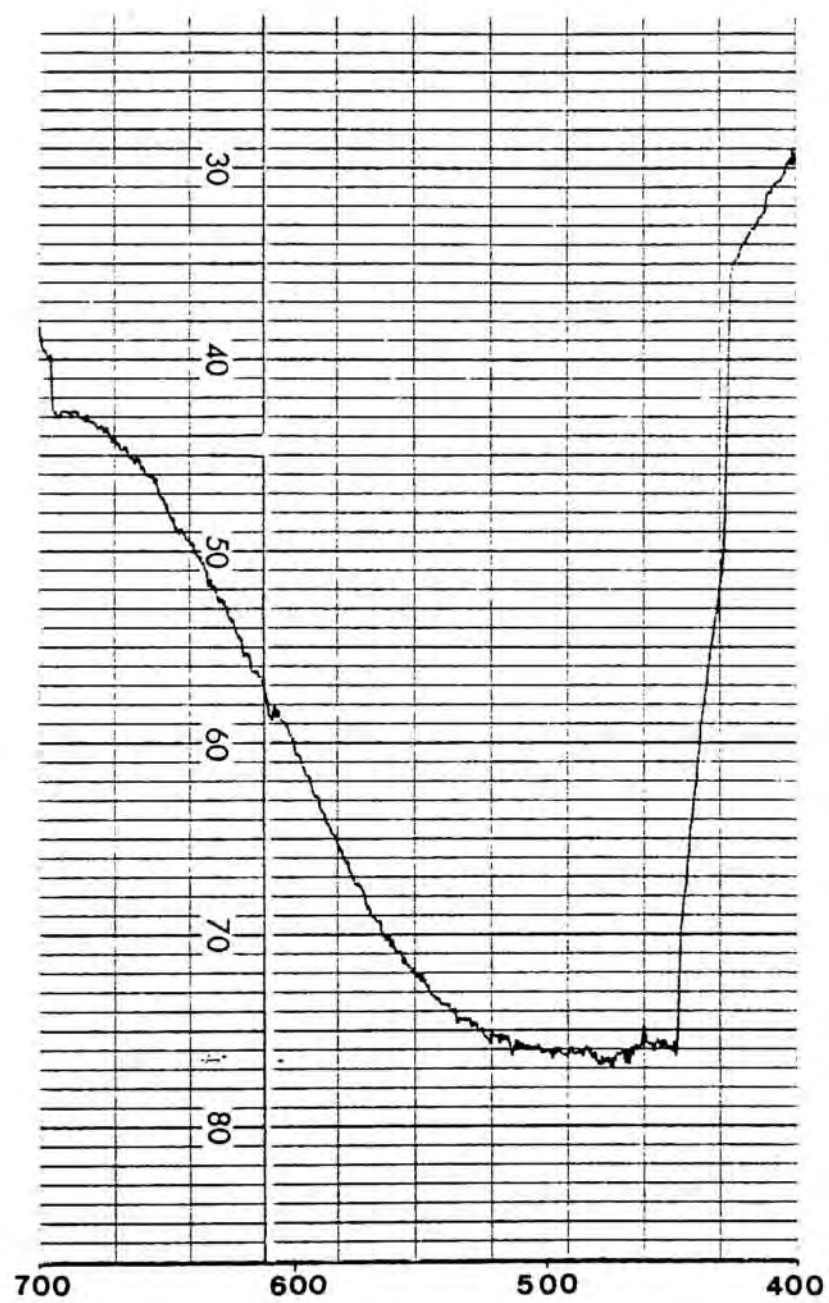


Figura 5.13 Espectro VIS del complejo  $\text{Cu}_3(\text{Hedta})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

## B I B L I O G R A F I A

- 5.1 Nutting, P.G. *Trans. Rum. Engl. Soc.* 7, 412 (1912)
- 5.2 Wendlandt, H.G. "Reflectance Spectroscopy" Interscience New York (1966)
- 5.3 Bethe, H. *Ann. Physick* 3(5), 133 (1929)
- 5.4 Orgel, L.E. *J. Chem. Soc.* 4756 (1952)
- 5.5 Orgel, L.E. *J. Chem. Phys.* 23, 1004 (1955)
- 5.6 Hartman, H.; Ilse, F.E.Z. *Z. Physik. Chem.* 197, 239 (1951)
- 5.7 Tanabe, Y.; Sugano, S. *J. Phys. Japan* 9, 753 (1954)
- 5.8 Jorgensen, K. *Acta Chem. Scand.* 9(3), 1362 (1955)
- 5.9 Jorgensen, K. *Acta Chem. Scand.* 10(6), 887 (1956)
- 5.10 Jorgensen, K. *Acta Chem. Scand.* 11(1), 53 (1957)
- 5.11 Heidt, L.J.; Koster, G.F.; Johnson, A.M. *J. Amer. Chem. Soc.* 80, 6471 (1959)
- 5.12 Manch, W.; Fernelius, W.C. *J. Chem. Educ.* 38(4), 192 (1961)
- 5.13 Perfil'ev, V.A.; Mishchenko, V.T. y col. *Dokl. Akad. Nauk. SSR* 271(6), 1436 (1983)
- 5.14 Perfil'ev, V.A.; Mishchenko, V.T. *Koord. Khim.* 9(10), 1390 (1983)
- 5.15 Bl'tyukova, S.V.; Nazarenko, N.A. y col. *Zh. Fiz. Khim.* 55(1), 219 (1981)
- 5.16 Shemyakina, E.V.; Dyatlova, N.M.; Popov, O.V. *Koord. Khim.* 7(4), 619 (1981)
- 5.17 Brücher, E.; Zekany, L. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 43(2), 351 (1981)

- 5.18 Brücher, E.; Zekany, L. *Magy. Kem. Foly* 85(9), 389 (1979)
- 5.19 Hay, R.W.; Nolan, K.B.; Shuaib, M. *Transition Met. Chem.* 5, 230 (1980)
- 5.20 Karadakov, B.; Nenova, P.; Ivanova, K. *God. Wissh. Khim-Tekhnol. Inst. Sofia* 25(4), 115 (1979)
- 5.21 Escrivá, E.; Fuertes, A.; Beltrán, D. *Transition Met. Chem.* 9, 184 (1984)
- 5.22 Mackay, K.M.; Mackay, R.A. "Introduction to Modern Inorganic Chemistry" International Textbook Company 3<sup>a</sup> Ed.
- 5.23 Figgis, B.N. "Introduction to Ligand Fields" Interscience Publisher New York pág. 52 (1967)
- 5.24 Douglas, B.; Mc Daniel, D.H.; Alexander, J.J. "Concepts and Models of Inorganic Chemistry" John Wiley and Sons New York pág. 271 (1983)
- 5.25 Figgis, B.N. "Introduction to Ligand Fields" Interscience Publisher New York págs. 242, 243, 245 (1967)
- 5.26 Sutton, P. "Espectros electrónicos de los complejos de los metales de transición" Reverté. págs. 145, 154, 156 (1975)
- 5.27 Richard, S.; Pedersen, B.; Silverton, J.V.; Hoard, J. L. *Inorg. Chem.* 3(27) (1964)
- 5.28 Fergusson, J. "Progress in Inorganic Chemistry" vol. 12 pág. 252
- 5.29 Lever, A.B.P. "Inorganic Electronic Spectroscopy" Elsevier Publishing Co. pág. 481 (1968)
- 5.30 Sutton, P. "Espectros electrónicos de los complejos de los metales de transición" Reverté. pág. 139, 140 (1975)

- 5.31 Smith, G.S.; Hoard, J.L. J. Am. Chem. Soc. 81, 556 (1959)
- 5.32 O'Donell Julian, M.; Day, V.W.; Hoard, J.L. Inorg. Chem. 12, 1754 (1973)
- 5.33 Nesterova, Y.M.; Porai-Kosits, M.A.; Logvinenko, V.A. Zh. Neorg. Khim. 26, 1141 (1981)

6.- ESTUDIO TERMICO

## 6.1 Introducción

El estudio del comportamiento de una sustancia frente al calor se utiliza ampliamente en la investigación química y aporta una información útil al conocimiento de algunas propiedades de esta sustancia.

Las técnicas que nosotros utilizaremos son, el análisis térmico diferencial y la termogravimetría. En el primero, DTA, el parámetro físico considerado es la temperatura, y en el segundo, TG, se registran las variaciones de masa en función de la temperatura.

El análisis térmico diferencial es una técnica física en la que la temperatura de una muestra se compara con la temperatura de un material térmicamente inerte. Estas variaciones de temperatura, en la muestra, son debidas a transiciones entálpicas endotérmicas o exotérmicas, que, de forma general, pueden considerarse originadas por deshidratación, reducción o algunas reacciones de descomposición, las primeras, y por cristalización, oxidación y algunas reacciones de descomposición, las segundas. Se registran las diferencias de temperatura, entre muestra problema y referencia, respecto a la temperatura del horno. La gráfica obtenida consiste en una serie de picos con dirección hacia arriba o hacia abajo, en el eje de diferencia de temperatura (ordenadas). Las posiciones, sobre el eje de temperatura (abscisas), la agudeza y el número de picos, pueden usarse para identificar cualitativamente una sustancia, mientras que el área de los picos, al estar relacionados con la entalpia de la reacción, puede usarse para determinaciones cuantitativas de la sustancia analizada.

El método termogravimétrico es básicamente cuantitativo, ya que las variaciones de masa se pueden determinar con precisión. De todas formas, los rangos de temperatura a los que se produce la variación de masa son cualitativos, ya que dependen de las características del instrumento y de la muestra.



Es posible la aplicación de la termogravimetría, a un problema particular, siempre que haya variación de masa al aplicar calor. La termogravimetría es un método usual para estudiar la capacidad de una sustancia para mantener constante su masa frente al aumento de la temperatura.

Las medidas cuantitativas de las variaciones de masa son posibles por la determinación de la distancia, sobre el eje de variación de masa, entre dos puntos de interés, o entre dos tramos horizontales de la gráfica.

## 6.2 Referencias bibliográficas

Uno de los aspectos menos estudiados en la química de coordinación, es el comportamiento frente al calor de los complejos metálicos con agentes quelatantes orgánicos. Aunque se conoce la estabilidad térmica de algunos complejos, según Wendlandt (6.1) para los quelatos del ácido edta con los metales de transición, hay muy poca información correspondiente a su descomposición térmica.

Los primeros trabajos se limitaron a determinar la temperatura óptima para secar el ácido y las sales de él derivadas, utilizadas como reactivos analíticos. Duval (6.2) estableció, utilizando una termobalanza, que el ácido edta es estable hasta 230°C y, por encima de esta temperatura sublima descomponiéndose, cerca de 650°C, el crisol queda vacío, en cambio, para la sal disódica, conocida comercialmente como Versene, Trilon B y Complexon, estableció que se deshidrata a 100-120°C. A 135°C empieza a perder peso y cerca de 750°C, se obtiene el carbonato de sodio.

Wendlandt (6.3) estudió, primero, las propiedades térmicas, del ácido edta y de sus sales, disódica y cálcica-disódica, por análisis térmico diferencial y por termogravimetría. Indica que tanto el ácido libre como sus derivados se descomponen a temperaturas relativamente altas. Para la especie  $\text{Na}_2\text{Ca edta} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , indica que se deshidrata completamente a

85°C y que la sal anhidra posee excelente estabilidad térmica, no disminuye de peso hasta sobrepasar 337°C; para la sal disódica anhidra registra su descomposición a partir de 230°C, dato que indica es más estable que lo previsto por Duval (6.2), aunque, ya apunta, puede ser debido a la distinta velocidad de calentamiento y diferentes características de la termobalanza.

El distinto comportamiento del ácido y de sus sales, pone de manifiesto que la estabilidad térmica del edta se modifica por la presencia de iones metálicos que están complejados con el ácido, como ocurre con los oxoácidos y sus oxisales metálicas. Este hecho fue comprobado, posteriormente, por Wendlandt (6.1), al realizar el estudio de complejos del ácido edta con metales de transición de fórmula:  $\text{Na}_2\text{M edta} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{M} = \text{Cu, Zn, Co, Mn}$ . Estos derivados metálicos producen máximos endotérmicos, cerca de 200°C, debidos a la absorción de la energía necesaria para la deshidratación. Estas variaciones endotérmicas van seguidas de una serie de picos exotérmicos, debidos a la pirólisis del complejo anhidro. La descomposición produce, si se efectúa en atmósfera de aire, dióxido de carbono, nitrógeno, agua y amoníaco, y el residuo consiste en una mezcla de carbonato de sodio y óxido del metal.

Wenlandt, ha modificado los aparatos, tanto para análisis térmico diferencial (6.4), como termobalanzas (6.5), de forma que permiten desarrollar los análisis con gran fiabilidad y reproducibilidad, y son menos costosos que muchos otros modelos.

El aumento de estabilidad frente al calor, de los complejos de edta, respecto al ácido libre, fue corroborado posteriormente por Bhat e Iyer (6.6), mediante el estudio que realizaron con complejos del tipo  $\text{H}_2\text{M edta} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , donde  $\text{M} = \text{Cu, Co, Ni, Ba y Ca}$ , y  $\text{H M edta} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , donde  $\text{M}' = \text{Sb, Bi, Dy}$ . En este trabajo indican que la pirólisis del complejo

anhidro se produce en distintas etapas; los grupos carboxílico descomponen antes que el grupo etilendiamina de la molécula del complejo, y observan dos modos de descomposición para los carboxílicos, bien degradación escalonada o bien en una sola etapa, según si hay diferencias entre los grupos carboxílicos, si están o no coordinados al metal.

F. Paulik y J. Paulik (6.7)(6.8), han desarrollado técnicas de análisis termogravimétrico, en condiciones "cuasi-isotérmicas". Este método es un método dinámico, que mientras la muestra no pierde peso, la velocidad de calentamiento es constante, pero tan pronto empiece a variar el peso de la muestra, el aumento de temperatura cesa automáticamente, y cuando, debido al pequeño descenso de temperatura, la pérdida de peso disminuye por debajo de un valor ya seleccionado, el sistema regulador conecta de nuevo la corriente de calentamiento. Este proceso alternante, que sólo requiere unos segundos, se repite continuamente hasta el final de la descomposición térmica. Con esta técnica, estos autores, obtienen mejores resultados que por el método estático.

Posteriormente, dicho autores, junto con Logvinenko, (6.9)(6.10) (6.11)(6.12), han investigado el proceso de deshidratación de algunos quelatos bimetálicos del edta,  $MgM \text{ edta} \cdot 6H_2O$ ,  $MnM \text{ edta} \cdot 6H_2O$ ,  $M = Co, Ni, Cu, Zn$ , mediante la puesta en práctica del procedimiento de análisis termogravimétrico en condiciones "cuasi-isotérmicas" y "cuasi-isobáricas". Señalan que, en las gráficas de termogravimetría, los puntos de inflexión que aparecen, se deben, probablemente, a la formación de compuestos intermedios, parcialmente deshidratados. Ensayan distintos tipos de crisoles, con el crisol de laberinto consiguen mantener la presión prácticamente constante.

Logvinenko, también, ha realizado estudios de cinética de deshidratación, en condiciones no isotérmicas, de derivados del edta, con los complejos citados anteriormente (6.13) y la serie  $CaM \text{ edta} \cdot nH_2O$ ,

$M = \text{Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Ca, } n = 2 \dots 5$  (6.14), en estos trabajos consideran los cambios químicos de los compuestos de coordinación, en fase sólida, debidos al calentamiento, como reacciones intramoleculares, con reorganización en las esferas de coordinación, también, en fase sólida. El proceso de deshidratación consiste en una redistribución de los ligandos, por desplazamiento del agua y reorganización de los átomos dadores del edta.

Nuttal y Stalker (6.15), en el estudio que realizan con complejos metálicos de edta, demuestran que ni la temperatura de deshidratación ni el modelo de descomposición térmica, proporcionan una indicación fiable de la estructura o del enlace. Comentan que la clasificación, realizada por otros autores, de las moléculas de agua de cristalización, como aguas reticulares y como aguas de coordinación, según la temperatura de deshidratación, es muy arriesgada.

Cabe citar, también, el estudio termogravimétrico realizado por Pechurova, Martynenko y Snezhko (6.16), con la serie de compuestos - - - -  $M_2\text{Mn edta} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , para  $M = \text{H, Li, Na, K, Rb, Cs, Mn}$  y  $\text{Mn}_3(\text{H edta})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Por debajo de  $200^\circ\text{C}$ , todos los compuestos desprenden agua, pero, entre ellos, se diferencian los que desprenden agua en una sola etapa y los que la ceden en dos, éstos son los complejos de Mn-K, Mn-Rb y Mn-Cs.

Escrivá, en su tesis doctoral (6.17), realiza un estudio del comportamiento térmico de los complejos bimetálicos  $\text{MM}' \text{ edta} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , tanto en atmósfera de nitrógeno como en aire, encontrando que las temperaturas de deshidratación y de pirólisis, son más bajas en el caso de atmósfera de aire.

En la deshidratación, proceso semejante en ambas atmósferas, se aprecian dos etapas, el paso a pentahidrato y el paso a anhidro.

La degradación de la parte orgánica, en atmósfera de  $\text{N}_2$ , ocurre en una única etapa de carácter endotérmico, y la disminución de peso asociada a dicho proceso, corresponde, en la mayoría de los casos, a la for-

mación de carbonatos.

En atmósfera de aire, la disminución global de peso, proceso en conjunto exotérmico, la ajusta a la formación de monóxidos como producto final, exceptuando el caso del Co(II) y Mn(II), en los que se forman,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , respectivamente.

Vidal (6.18) realiza, con derivados de edta, análisis térmico diferencial y calorimetría diferencial de barrido, mediante los que determina las variaciones de entalpía en los procesos de deshidratación, que estudia previamente por DTA.

Font (6.19), en su estudio térmico de los derivados del edta, complementado con el análisis de difracción de rayos X, sobre los productos resultantes del calentamiento de los compuestos a temperaturas fijas, a 200°C, 300°C y 500°C, ya detecta, a 300°C, la formación de óxidos dobles de estructura tipo espinela ( $\text{MM}'_2\text{O}_4$ ) y observa que no existen productos intermedios cristalizados al desprender, el complejo, sus aguas de cristalización.



### 6.3 Termogravimetría

#### Resultados Obtenidos

Los parámetros estudiados son: a) Temperatura de inicio de cada uno de los procesos; b) Temperatura final de los mismos; c) Intervalo de reacción y d) Pérdida de peso.

Una vez obtenida la gráfica, se observa donde empieza y termina cada uno de los procesos y se determinan las pérdidas de peso en cada intervalo de reacción.

En general, en el comportamiento térmico de los derivados metálicos del ácido etilendiamintetraacético pueden distinguirse las siguientes etapas: deshidratación, degradación de la parte orgánica y formación de productos.

Respecto al proceso de deshidratación, el rango de temperatura en que se produce puede proporcionar información sobre la naturaleza de las moléculas de agua. Algunos autores, tal como hemos mencionado anteriormente, sugieren la relación siguiente: Si la temperatura de deshidratación es inferior a 130°C, se trata de moléculas de agua de red, si es a temperaturas superiores a 200°C, correspondería al desprendimiento de moléculas de agua de coordinación, temperaturas intermedias pueden corresponder, en principio, a moléculas de agua de ambos tipos. Sin embargo Nuttal y Stalker (6.15) han indicado lo arriesgado que resulta extraer conclusiones estructurales basándose en estudios exclusivamente termogravimétricos y, por lo tanto, correlaciones como las indicadas deben esgrimirse con suma precaución.

Respecto a la etapa de degradación del ligando, lógicamente, la descarboxilación y la rotura de la estructura de etilendiamina, lo que constituye un proceso complejo de descomposición, combustión y formación de nuevas estructuras cristalinas.

Los registros se han efectuado en una termobalanza Perkin-Elmer modelo CAHN y las condiciones experimentales utilizadas son las siguientes:

Muestra: Peso: 3.5-8 mg

Atmósfera: aire

Crisol: de platino

Temperatura inicial: 30°C

Temperatura final: 700°C

Velocidad de calefacción: 10°C/min

Velocidad de papel: 10mm/min

Rango 2 (una unidad de la escala del papel equivale a 0.2 mg de pérdida):

En los registros correspondientes a  $Zn_3(H\ edta)_2 \cdot 10H_2O$ ;

$Co_3(H\ edta)_2 \cdot 10H_2O$ ;  $Ni_3(H\ edta)_2 \cdot 10H_2O$ ;  $Cd_3(H\ edta)_2 \cdot 10H_2O$

$Mg_3(H\ edta)_2 \cdot 10H_2O$ ;  $Ba_3(H\ edta)_2 \cdot 8H_2O$ .

Rango 4 (una unidad de la escala del papel equivale a 0.4 mg de pérdida):

En los registros correspondientes a:  $Mn_3(H\ edta)_2 \cdot 10H_2O$

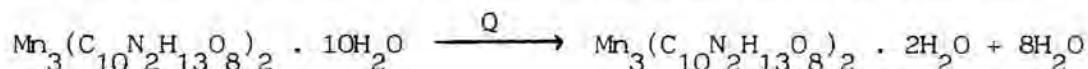
$Cu_3(H\ edta)_2 \cdot 6H_2O$ .



### 6.3.1. Estudio termogravimétrico del compuesto $\text{Mn}_3(\text{H edta})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Peso muestra 7.968 mg.

En la gráfica se observa la primera pérdida de peso, en el intervalo de temperatura comprendido entre 100°C y 200°C, con un  $\Delta m$ , expresado en porcentaje, igual a 15.2, valor que equivale al desprendimiento de ocho moléculas de agua, según refleja la siguiente ecuación:



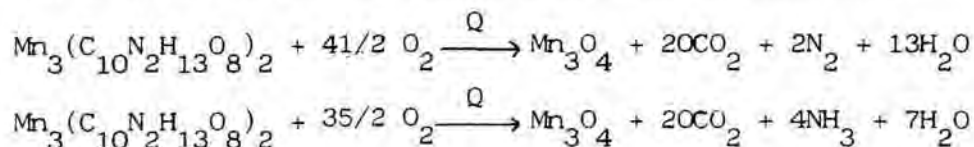
con una pérdida teórica de peso de 15.6%.

El segundo intervalo de temperatura de reacción, comprendido entre 200°C y 263°C, corresponde a una disminución global del 20.1% en peso, valor que equivale a la eliminación de las dos moléculas de agua restantes, proceso que queda reflejado en la siguiente ecuación:



cuya pérdida de peso teórica, referida al compuesto inicial, es 19.5%.

A 370°C, se inicia la descomposición final del compuesto, con formación de la espinela  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , proceso en el que se produce una pérdida teórica de 75.2%, según las probables siguientes reacciones:



El resultado experimental obtenido es 76%, tal como puede apreciarse en la figura 7.1, y está completamente de acuerdo con el valor teórico.

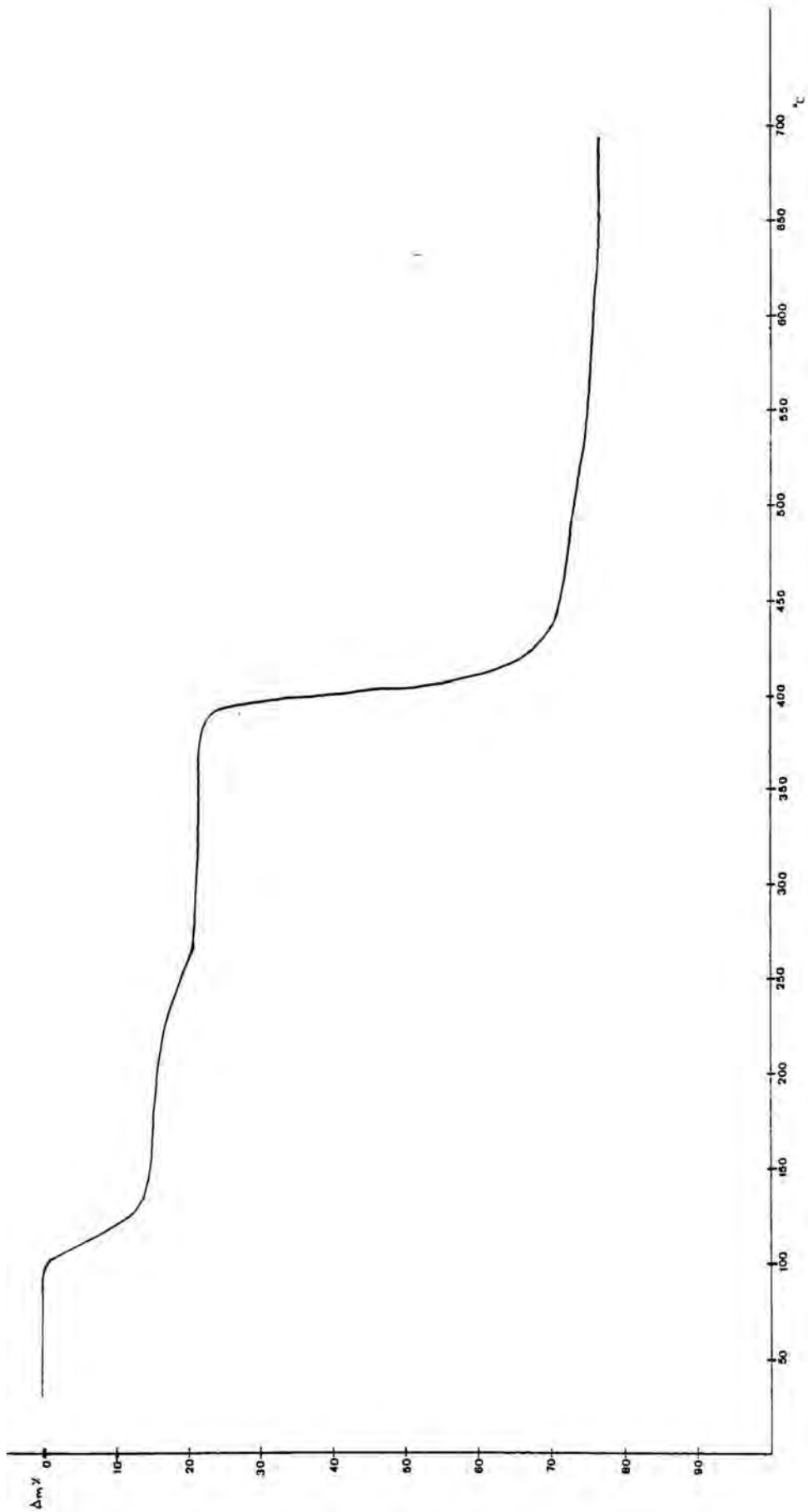


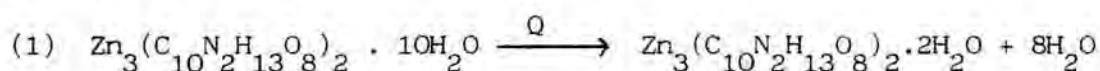
Figura 6.1 TG  $\text{Mn}_3(\text{H edta})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

### 6.3.2 Estudio termogravimétrico del compuesto $Zn_3(H\ edta)_2 \cdot 10H_2O$

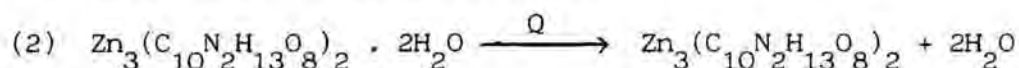
Peso muestra 4.258 mg.

En esta gráfica se observan tres pérdidas de peso. La primera entre 100°C y 200°C, con 15.1% de disminución de peso y que corresponde al desprendimiento de ocho moléculas de agua, según la ecuación (1). La segunda, comprendida entre 220°C y 235°C, de 19.0%, que equivale al desprendimiento de las dos moléculas de agua restantes en el compuesto, de acuerdo con la ecuación (2).

Estos dos procesos de deshidratación quedan reflejados en las siguientes ecuaciones:

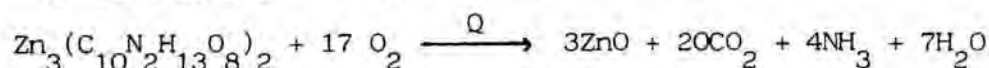
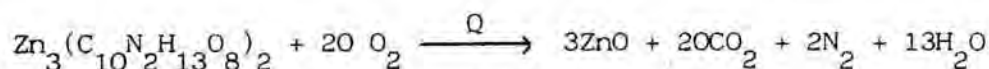


con una pérdida de peso teórica de 15.1%, que coincide con la experimental al igual que el proceso siguiente:



cuya pérdida de peso teórica, referida al compuesto inicial, es 18.8%.

La tercera pérdida de peso se inicia a 380°C y corresponde a la descomposición final del complejo, con formación de óxido de zinc, con una pérdida teórica global de 74.4%, según las siguientes ecuaciones:



Experimentalmente hemos obtenido una pérdida global de 75%, tal como puede apreciarse en la figura 7.2, valor que, prácticamente coincide con el teórico (74.4%).

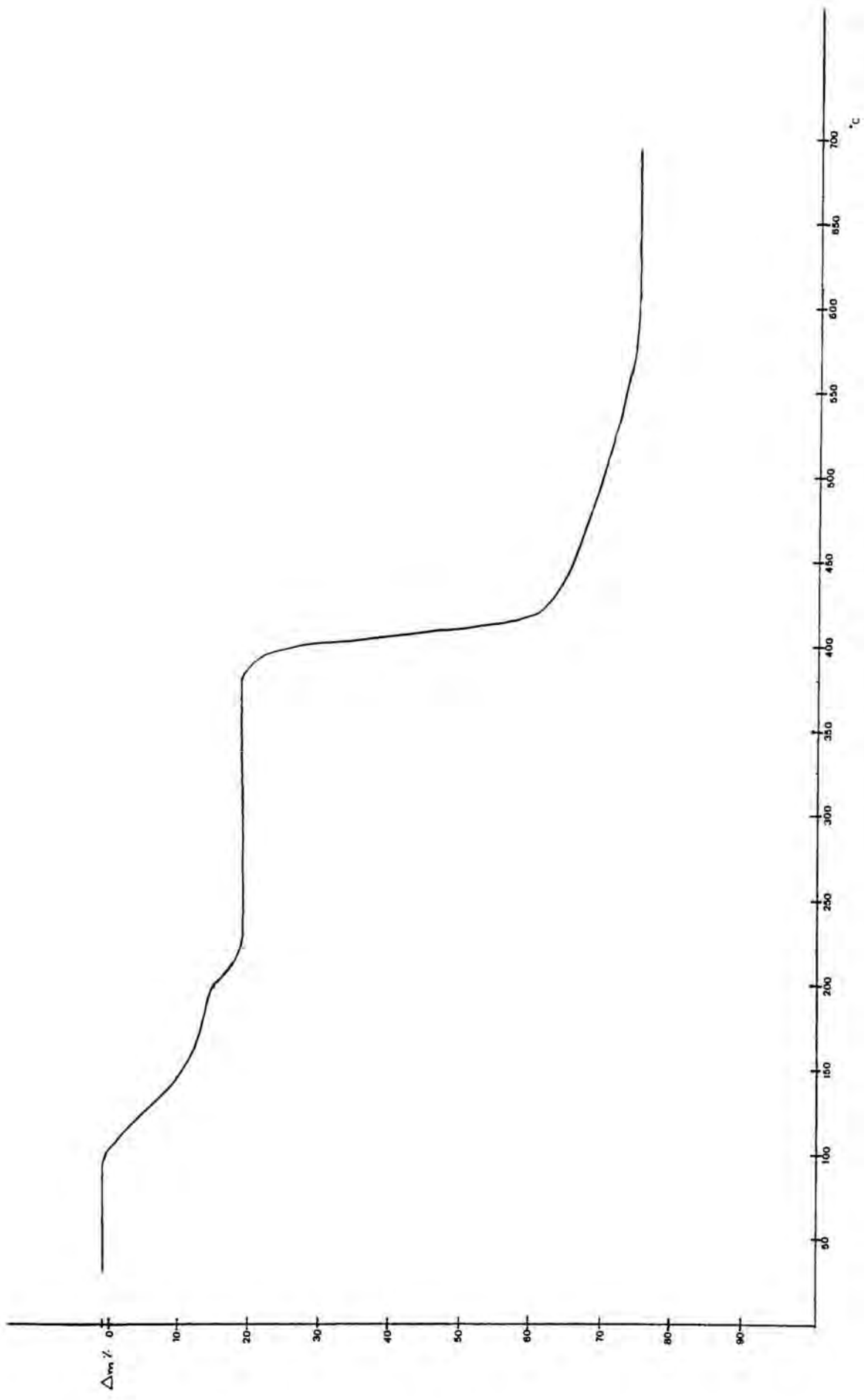
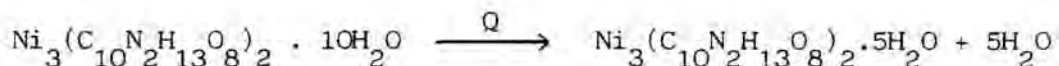


Figura 6.2 TG  $\text{Zn}_3(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

### 6.3.3 Estudio termogravimétrico del compuesto $\text{Ni}_3(\text{H edta})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

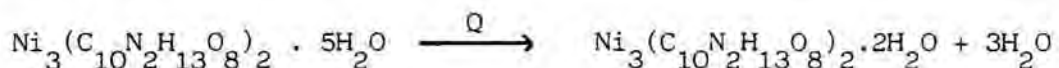
Peso muestra 3.327 mg.

En esta gráfica, la primera disminución de peso se inicia a 100°C y termina a 167°C, cuyo porcentaje 9.6%, equivale al desprendimiento de cinco moléculas de agua, tal como lo refleja la siguiente ecuación:



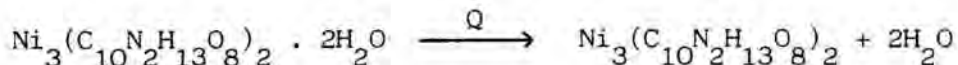
cuyo porcentaje teórico de pérdida de 9.6%, coincide con el hallado experimentalmente.

La segunda pérdida se produce en el intervalo comprendido entre 167°C y 238°C, con un porcentaje de pérdida de peso de 15.3%, equivalente al desprendimiento de tres moléculas de agua, según la ecuación:



cuya pérdida de peso teórica es 15.4%.

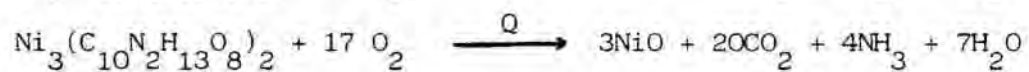
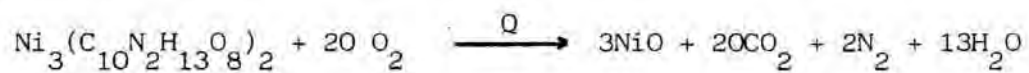
La tercera pérdida de peso es pequeña, aunque comprendida en un intervalo amplio de temperatura, que abarca desde 238°C hasta 322°C, con un porcentaje de 18.9% de pérdida, correspondiente a la cesión de las dos últimas moléculas de agua, según queda reflejado en la siguiente ecuación:



con una pérdida teórica de peso, referida al compuesto inicial, de 19,2%. Valor acorde con el experimental.

A partir de 322°C, se inicia la descomposición total del compuesto hasta formación de óxido de níquel. A temperatura de 550°C, la descom-

posición y formación de óxido de níquel es total. En este punto la pérdida global observada es 74.4%. Proceso que se refleja en las probables siguientes ecuaciones:



con una pérdida teórica de 76.0%, valor compatible con el hallado experimentalmente.

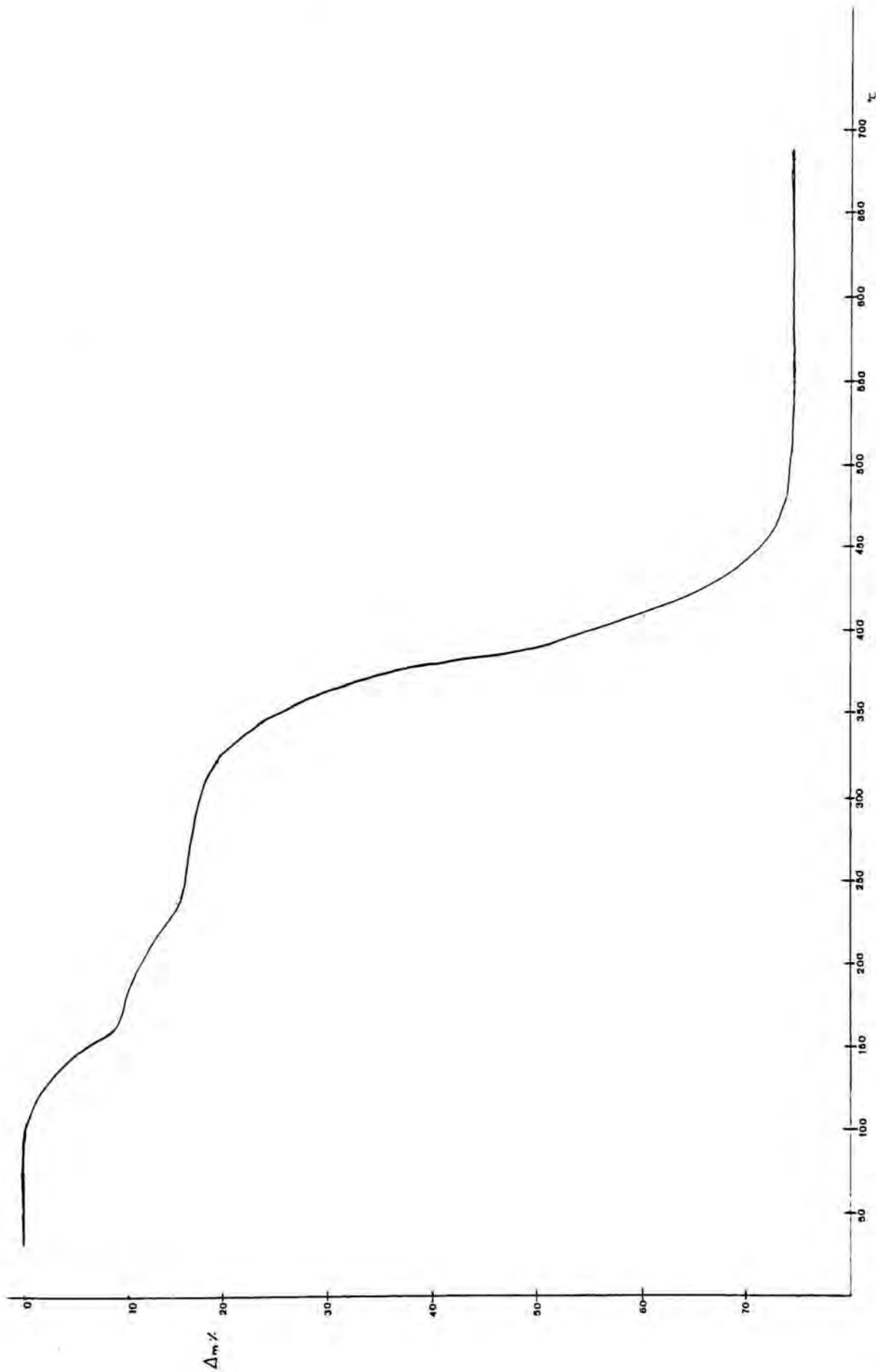


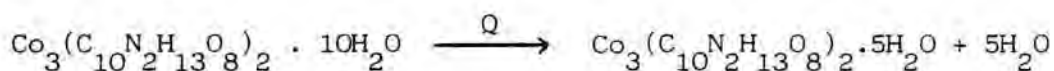
Figura 6.3 TG  $\text{Ni}_3(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$



### 6.3.4 Estudio termogravimétrico del compuesto $\text{Co}_3(\text{H edta})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Peso muestra 4.295 mg.

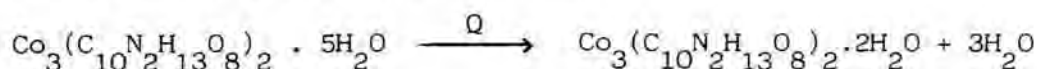
En esta gráfica se pueden observar cuatro variaciones de peso bien definidas. La primera tiene lugar en el intervalo de temperatura comprendido entre 100°C y 185°C, con una disminución de peso de 10%, que corresponde al desprendimiento de cinco moléculas de agua, proceso reflejado en la siguiente ecuación:



cuya pérdida teórica de peso es 9.6%, compatible con el hallado experimentalmente.

Inmediatamente aparece una segunda disminución de peso, en el intervalo comprendido entre 185°C y 220°C. La pérdida global es 15.6%, y equivale a la eliminación de tres moléculas más de agua, es decir, a la temperatura de 220°C se han desprendido ocho moléculas de agua.

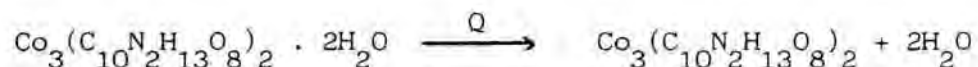
El proceso de eliminación de estas tres moléculas de agua, queda reflejado en la siguiente ecuación:



con una pérdida teórica de peso de 15.6%, coincidente con el hallado experimentalmente.

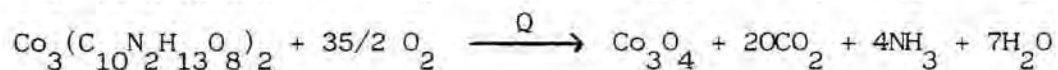
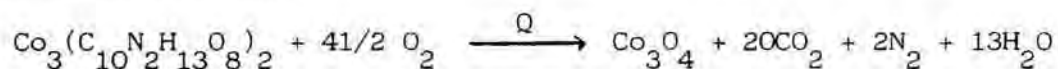
La última variación de peso se produce en el intervalo de temperatura que va desde 220°C a 356°C, con una pérdida de peso, referida al compuesto inicial de 19.2% y equivale a la deshidratación total del compuesto.

Esta última pérdida de moléculas de agua queda representada por la ecuación:



con un porcentaje teórico global de 19.2% coincidente con el experimental.

La descomposición del compuesto se inicia a la temperatura de 356°C, con formación de la espinela  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Proceso en el que se origina una pérdida teórica de peso de 73.0% y el valor experimental hallado es 72.6%. Las ecuaciones probablemente correspondientes a este proceso de descomposición son:



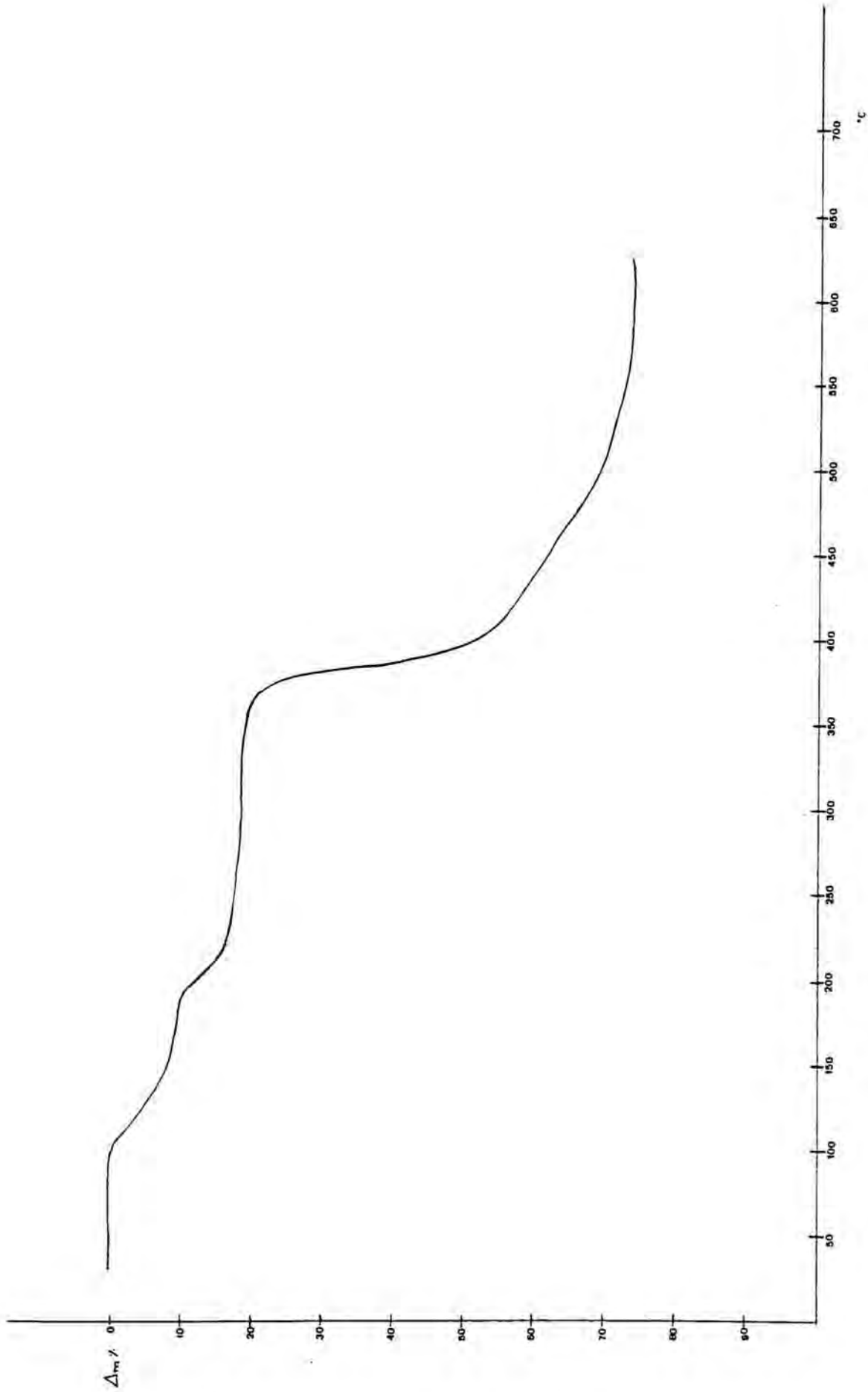


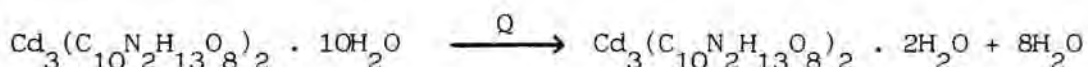
Figura 6.4 TG  $\text{Co}_3(\text{H edta})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

### 6.3.5 Estudio termogravimétrico del compuesto $\text{Cd}_3(\text{H edta})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Peso muestra 5.865 mg.

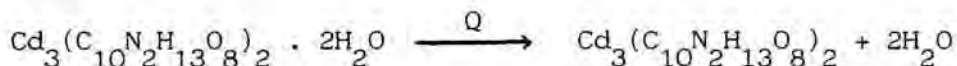
En el compuesto de cadmio se observan tres pérdidas sucesivas de peso, al aumentar la temperatura, según se deduce de la interpretación de la gráfica termogravimétrica, figura 6.5.

La primera pérdida de peso se inicia a 58°C y es de 14.1%, en peso, correspondiendo al desprendimiento de ocho moléculas de agua, según la ecuación:



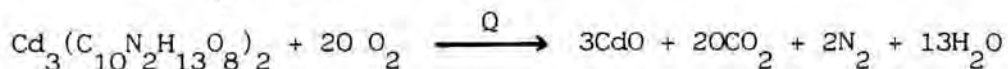
cuyo valor teórico de pérdida de peso es 13.8%, es decir, coincidente con el valor hallado.

La segunda pérdida de peso se aprecia a partir de 170°C y es 16.5%, que equivale a dos moléculas de agua, tal como está reflejado en la siguiente ecuación:



con un porcentaje teórico de pérdida de 16.4%, también, como en el caso anterior, coincidente con el hallado.

La última disminución se inicia a 316°C y corresponde al proceso de descomposición, con formación de óxido de cadmio, con una pérdida teórica de 64.8%, según las probables siguientes ecuaciones:



Tal como puede apreciarse en la gráfica termogravimétrica, figura 6.5, a 500°C la descomposición y formación de óxido de cadmio es total y corresponde a un porcentaje experimental de pérdida de 65%, coincidiendo el valor teórico y el experimental.

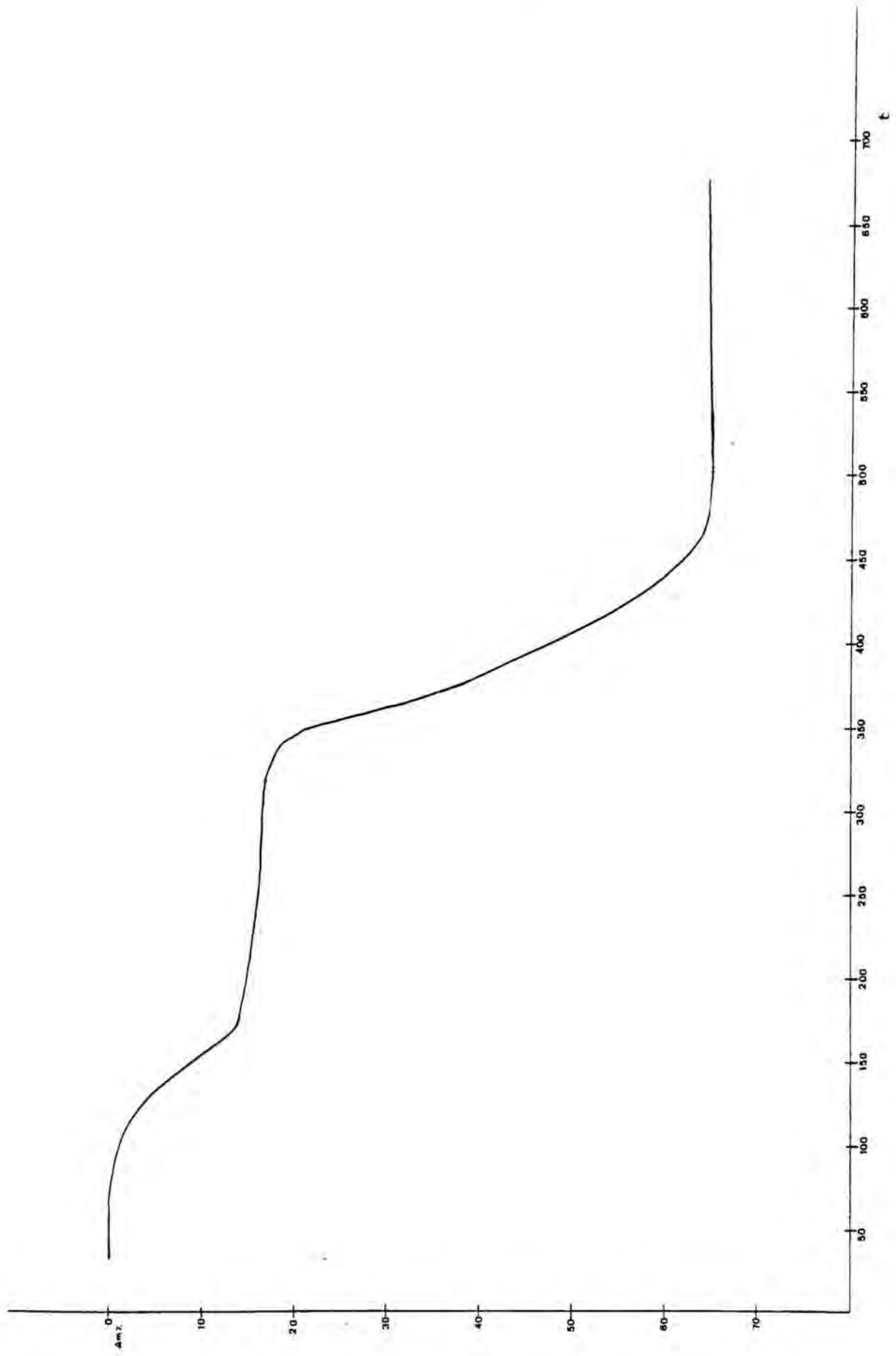
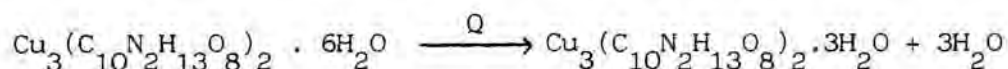


Figura 6.5 TG  $\text{Cd}_3(\text{Hedta})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

### 6.3.6 Estudio termogravimétrico del compuesto $\text{Cu}_3(\text{H edta})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Peso muestra 6.468 mg.

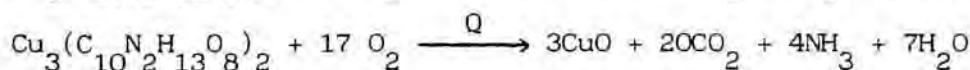
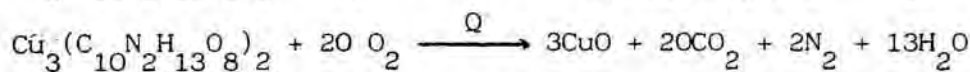
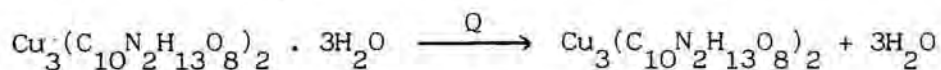
La gráfica correspondiente a la termogravimetría del complejo de cobre permite apreciar dos disminuciones de peso, bien diferenciadas. La primera se inicia a 175°C y termina a 220°C, con 5.8% de pérdida de peso, que corresponde al desprendimiento de tres moléculas de agua, según la siguiente ecuación:



cuyo valor teórico de pérdida es 6.1%, análogo al valor experimental.

El segundo proceso se inicia a 268°C y termina, aproximadamente, a 620°C y es de suponer engloba el desprendimiento de las tres moléculas de agua restantes y la descomposición total del compuesto, con formación de óxido de cobre(II). La pérdida de peso teórica que origina este conjunto de reacciones es 72.2% y el valor experimental hallado, es 71.0%. valores prácticamente coincidentes, dentro de la precisión del método.

Las ecuaciones probables del proceso son:



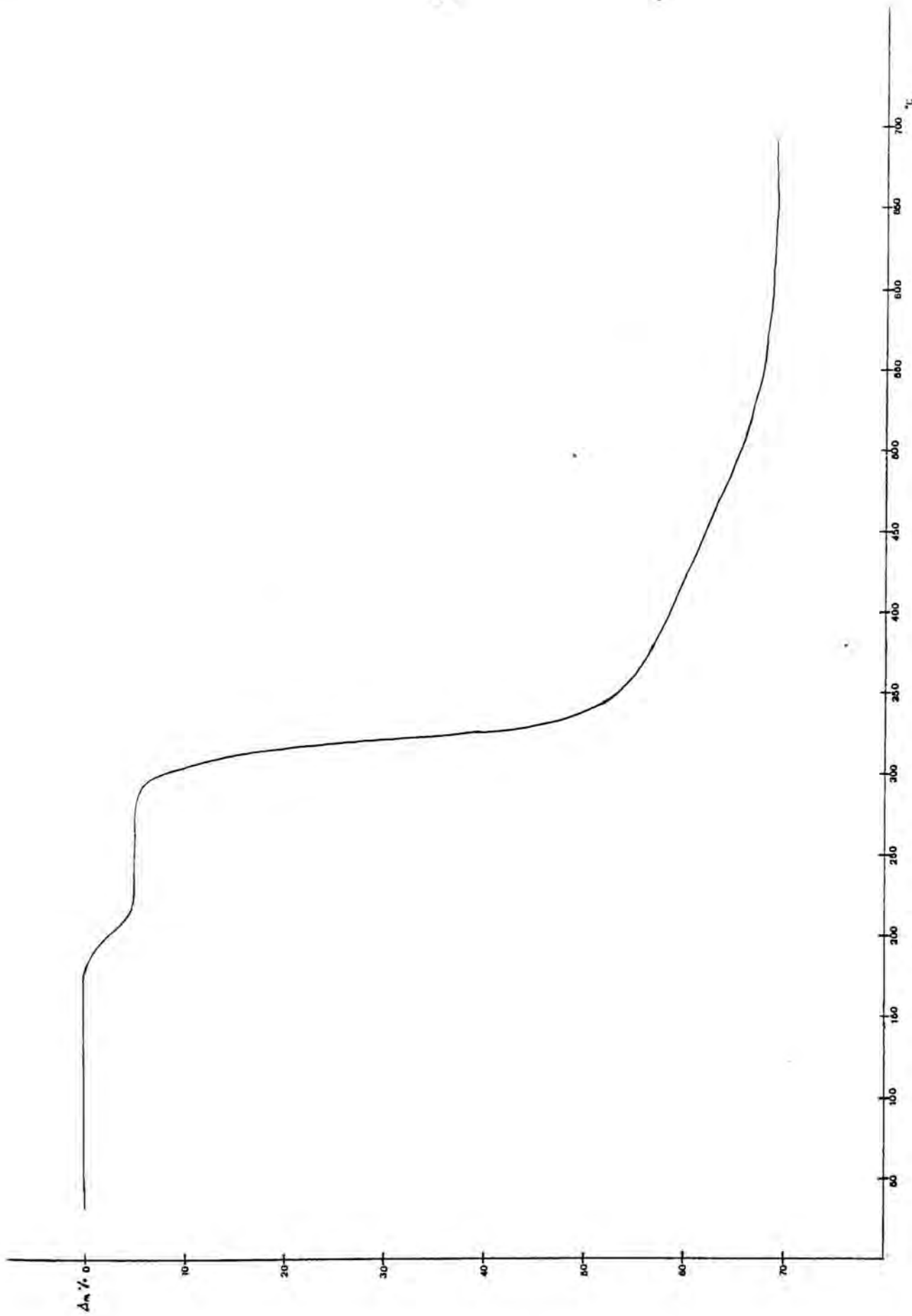


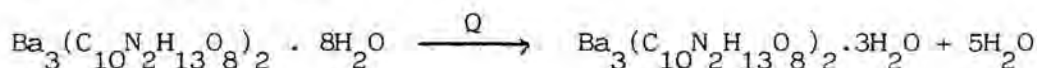
Figura 6.6 TG  $\text{Cu}_3(\text{Hedta})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



### 6.3.7 Estudio termogravimétrico del compuesto $\text{Ba}_3(\text{H edta})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

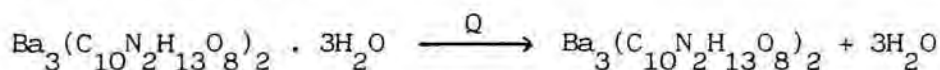
Peso muestra 3.468 mg.

En la gráfica correspondiente a la termogravimetría del complejo de bario, la primera pérdida se inicia a 66°C y finaliza a 106°C, con una disminución de peso de 8.4% que equivale al desprendimiento de cinco moléculas de agua, según la ecuación:

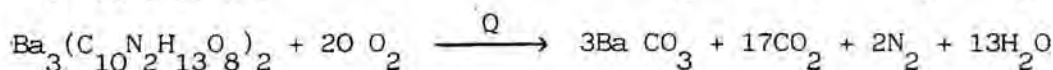
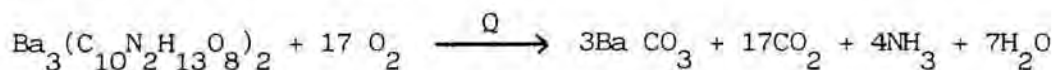


cuyo valor teórico de pérdida de peso es 7.9%, acorde con el experimental.

El segundo proceso está comprendido en el corto intervalo de temperatura que va de 106°C a 128°C, desprendiéndose las tres moléculas de agua restantes, con una disminución de peso de 13.3%, según la ecuación siguiente, cuya pérdida teórica de peso, referida al compuesto octahidratado, es 12.7%.



A partir de 386°C se inicia la descomposición final del compuesto, con una pérdida global experimental de 49.0%, que corresponde al proceso de descomposición y formación de carbonato de bario, con un porcentaje teórico de pérdida de 47.8% que se puede representar por las probables siguientes ecuaciones:



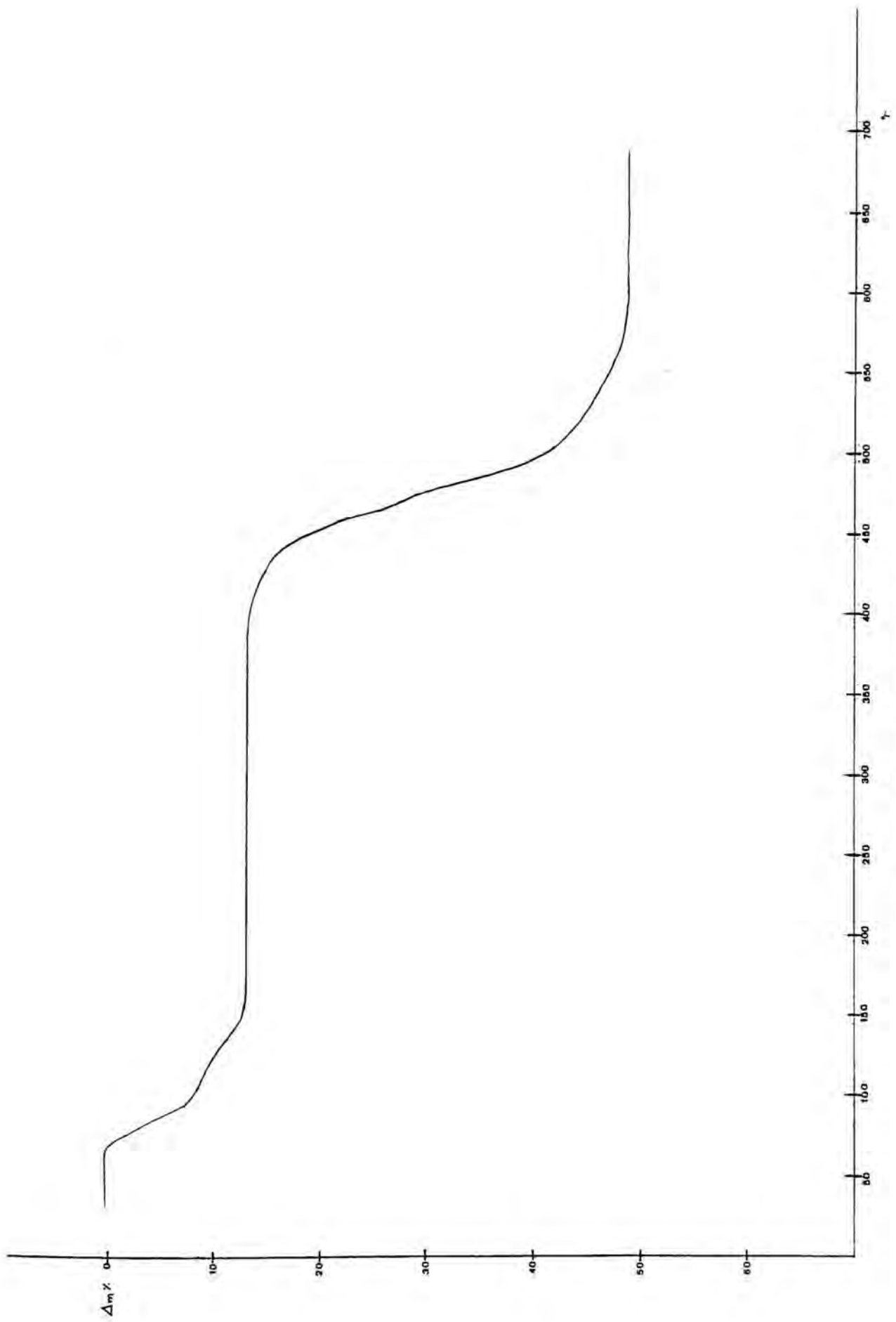


Figura 6.7 TG  $Ba_3(H_2O)_2 \cdot 8H_2O$

### 6.3.8 Estudio termogravimétrico del compuesto $\text{Mg}_3(\text{H edta})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

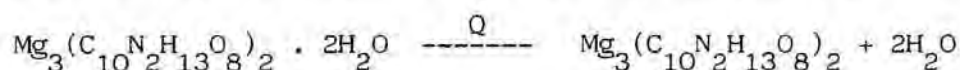
Peso muestra 3.588 mg.

En la gráfica se observa la primera pérdida de peso en el intervalo de temperatura comprendido entre 110°C y 188°C, con una variación de peso de 16.8%, valor que equivale al desprendimiento de ocho moléculas de agua, tal como lo refleja la siguiente ecuación:



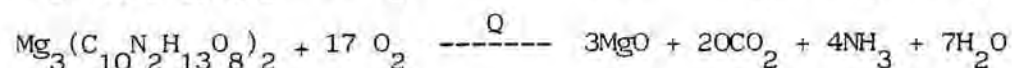
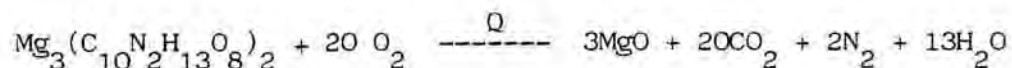
cuyo valor teórico de pérdida de peso es 17.3%, prácticamente, coincidente con el experimental.

La segunda reacción, producida en el intervalo comprendido entre 188°C y 203°C, corresponde a una disminución de 20.9% en peso, coincidente con el valor teórico de la eliminación de las dos moléculas de agua restantes, según se muestra en la siguiente ecuación:



cuya pérdida de peso teórica es 21.6%.

A 330°C se inicia la descomposición final del compuesto, con una pérdida global de peso de 85.0%, que corresponde a la descomposición y formación de óxido de magnesio, en cuyo proceso se produce una pérdida teórica de 85.4%, tal como queda reflejado en las probables siguientes ecuaciones:



es decir, los dos valores, el teórico y el experimental son, prácticamente, coincidentes.

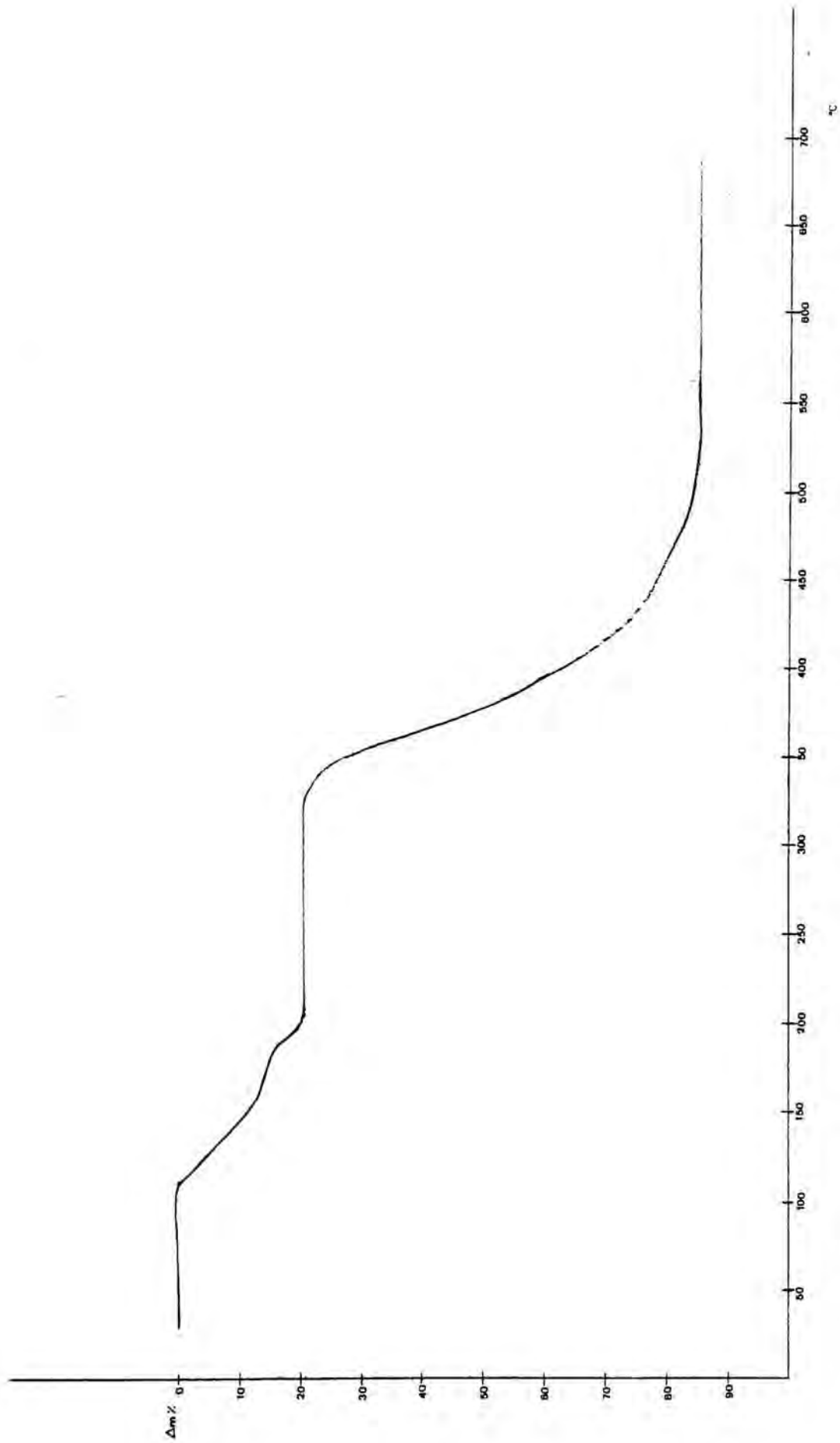


Figura 6.8 TG  $\text{Mg}_3(\text{H edta})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Tabla 6.1

<u>Compuesto</u>	<u>m(mg)</u>	<u>T<sub>i</sub> (°C)</u>	<u>T<sub>f</sub> (°C)</u>	<u>Intervalo de reacción(°C)</u>	<u>Δ m(%)</u>
Mn <sub>3</sub> (Hedta) <sub>2</sub> · 10H <sub>2</sub> O	7.968	100	200	100	15.2
		200	263	63	20.1
		370	680	280	76.0
Zn <sub>3</sub> (Hedta) <sub>2</sub> · 10H <sub>2</sub> O	4.258	100	200	100	15.1
		200	235	35	19.0
		380	630	250	75.0
Ni <sub>3</sub> (Hedta) <sub>2</sub> · 10H <sub>2</sub> O	3.327	100	167	67	9.6
		167	238	71	15.3
		238	322	84	18.9
		322	550	228	74.4
Co <sub>3</sub> (Hedta) <sub>2</sub> · 10H <sub>2</sub> O	4.295	100	185	85	10.0
		185	220	35	15.6
		220	356	136	19.2
		356	620	264	72.6
Cd <sub>3</sub> (Hedta) <sub>2</sub> · 10H <sub>2</sub> O	5.865	58	170	112	14.1
		170	316	146	16.5
		316	500	184	65.0
Cu <sub>3</sub> (Hedta) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	6.468	175	220	45	5.8
		268	620	352	71.0
Ba <sub>3</sub> (Hedta) <sub>2</sub> · 8H <sub>2</sub> O	3.468	66	106	40	8.4
		106	128	22	13.3
		386	595	209	49.0
Mg <sub>3</sub> (Hedta) <sub>2</sub> · 10H <sub>2</sub> O	3.588	110	188	78	16.8
		188	203	15	20.9
		330	550	220	85.0

T<sub>i</sub> = Temperatura inicial del proceso

m = pesada

T<sub>f</sub> = Temperatura final del proceso

Δm = pérdida de peso

En la tabla 6.1 se recogen los datos más significativos del comportamiento térmico de los complejos.

Un estudio detallado de los datos recogidos en dicha tabla permite establecer las siguientes relaciones:

La etapa de deshidratación se inicia a temperaturas próximas a los 100°C. Destacan el compuesto del cadmio y de bario, que inician este proceso a temperaturas menores, 58°C y 66°C, respectivamente y, el compuesto de cobre que lo inicia a 175°C.

El proceso de degradación del ligando se inicia, generalmente, entre 320°C - 380°C.

La deshidratación es escalonada. En general, ocurre en dos etapas, pero cabe destacar que en los compuestos de níquel y cobalto, tiene lugar en tres etapas.

La primera de las etapas que se aprecia en la deshidratación, corresponde a la formación de compuestos menos hidratados. En el caso de los complejos  $Mn_3(H\ edta)_2 \cdot 10H_2O$ ;  $Zn_3(H\ edta)_2 \cdot 10H_2O$ ; - - - - -  $Cd_3(H\ edta)_2 \cdot 10H_2O$  y  $Mg_3(H\ edta)_2 \cdot 10H_2O$ , se forman los respectivos dihidratos. Para los complejos  $Ni_3(H\ edta)_2 \cdot 10H_2O$  y  $Co_3(H\ edta)_2 \cdot 10H_2O$ , la pérdida de las primeras ocho moléculas de agua es fraccionada, primero se forma el derivado pentahidratado y en la segunda etapa el derivado dihidratado.

La formación, en general, de los respectivos compuestos anhidros ocurre alrededor de los 200°C y, podemos suponer corresponde a la pérdida de las moléculas de agua contenidas por el anión.

La primera pérdida de agua, correspondería, pues, a las moléculas de agua de red, junto con las moléculas de hidratación pertenecientes al complejo catiónico.

Los compuestos  $\text{Cu}_3(\text{H edta})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Ba}_3(\text{H edta})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , tienen comportamiento distinto. En ambos en el primer proceso de deshidratación se forma el derivado trihidratado. La deshidratación total ocurre, en el derivado de bario, a temperatura inferior a la de los compuestos decahidratados y en el complejo de cobre, a temperatura superior quedando, en este caso, solapada por la degradación del ligando.



#### 6.4 Análisis térmico diferencial

Tal como hemos visto en las termogravimetrías, la descomposición térmica de los edatos metálicos hidratados ocurre en tres etapas fundamentales, que son: deshidratación, pirólisis del ligando y formación de óxidos o carbonatos metálicos. Estas etapas son sucesivas, y en orden de temperaturas crecientes.

La deshidratación se puede producir en una o varias etapas sucesivas, ver tabla 6.1, dependiendo de las distintas situaciones estructurales de las moléculas de agua, siendo un proceso endotérmico.

La descomposición del ligando es, también, un proceso endotérmico, pero se superpone, en menor o mayor proporción, con la etapa final, exotérmica, de formación de compuestos, lo que origina uno o más picos exotérmicos, más o menos accidentados, y no permite cuantificar la variación de energía en estos dos procesos. Por el contrario, sí es posible evaluar la cantidad de calor absorbida en la fase de deshidratación, aunque en aquellos compuestos en que este proceso queda parcialmente superpuesto con el proceso de descarboxilación, el valor obtenido para el calor de deshidratación, no corresponde a la deshidratación total, como es en el caso del complejo de cobre.

A continuación presentamos las curvas DTA de los complejos monoprotonados que se han registrado en un Analizador Térmico Rax.

Es un aparato de concepción modular, mediante el cual obtenemos el registro de las diferencias de temperatura, entre la muestra y un material inerte, frente al tiempo.

Se ha operado tomando cantidades de muestra comprendidas entre los 15 y 30 mg, manteniendo la cantidad de material de referencia constante e igual a 25 mg.

La velocidad de calefacción ha sido en todos los casos de 5°C/min.

La muestra ha sido finamente pulverizada y tamizada entre mallas de 0.2 mm y 0.1 mm, con el fin de obtener una granulometría uniforme. La muestra así preparada, se deposita en una cápsula de aluminio, previamente tarada, que se pesa y se cierra por presión.

Las condiciones experimentales que se utilizan en todos los análisis son las siguientes:

Muestra:	Peso: 15-30 mg
Material de referencia: $\text{Al}_2\text{O}_3$	Peso: 25.0 mg
Atmósfera: aire	
Cápsula: de aluminio	
Temperatura de estabilización: 20°C	
Velocidad de calefacción: 5°C/min	
Temperatura final: 500°C	
Velocidad de papel: 60 mm/h	
Tensión fondo escala T : 2 V	
Tensión fondo escala AT : 10 V	
Sensibilidad: 0.1	

En el registro gráfico que aparece en las siguientes figuras el desarrollo final de la temperatura es de 500°C.

La gráfica de temperatura aparece en los registros con un avance, respecto a la de DTA, de media división, tal como se aprecia al inicio de las gráficas. Para la lectura de temperaturas puede considerarse que, cada división, de las diez señaladas numéricamente, corresponde a 50°C. El registro de temperaturas corresponde a la temperatura real y no a la temperatura programada como es usual, por lo que la lectura de

la temperatura es fiable si se observa el desfase de las gráficas.

En las gráficas obtenidas se representan, en ordenadas, la diferencia de temperaturas  $\Delta T$ , presentándose los procesos endotérmicos dirigidos hacia arriba y los exotérmicos hacia abajo.

En la tabla 6.2 se recogen los valores de las temperaturas a las que se presentan los máximos endotérmicos. Estos valores están de acuerdo con los hallados en el estudio termogravimétrico.

#### 6.4.1 Determinación de $\Delta H$

La gráfica de DTA es una representación de las diferencias de temperatura entre el material de referencia y la muestra frente al tiempo, es decir, es una representación de  $\Delta T$  en función del tiempo.

Si consideramos la línea de base de una gráfica DTA como origen de ordenadas, la superficie que engloba cada uno de los picos de la gráfica, está relacionado con la variación de entalpía del proceso correspondiente y, a su vez, es proporcional a la masa de producto puesta en la cápsula.

$$m \Delta H = K \cdot S$$

El cálculo de esta constante de proporcionalidad,  $K$ , puede efectuarse mediante compuestos cuyo calor de transición sea conocido.

Para nuestras experiencias hemos utilizado  $\Delta H$  del desprendimiento de las cuatro primeras moléculas de agua de cristalización de  $\text{Cu SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , que es  $\Delta H = 228.5 \text{ cal/g}$  (6.20), y a través del valor del área de los picos endotérmicos correspondientes a dicha deshidratación, hemos calculado el valor de la constante de proporcionalidad.

$$K = m \frac{\Delta H}{S} = 0.0175 \text{ g} \frac{228.5 \text{ cal/g}}{1.86 \text{ cm}^2} = 2.15 \text{ cal/cm}^2$$

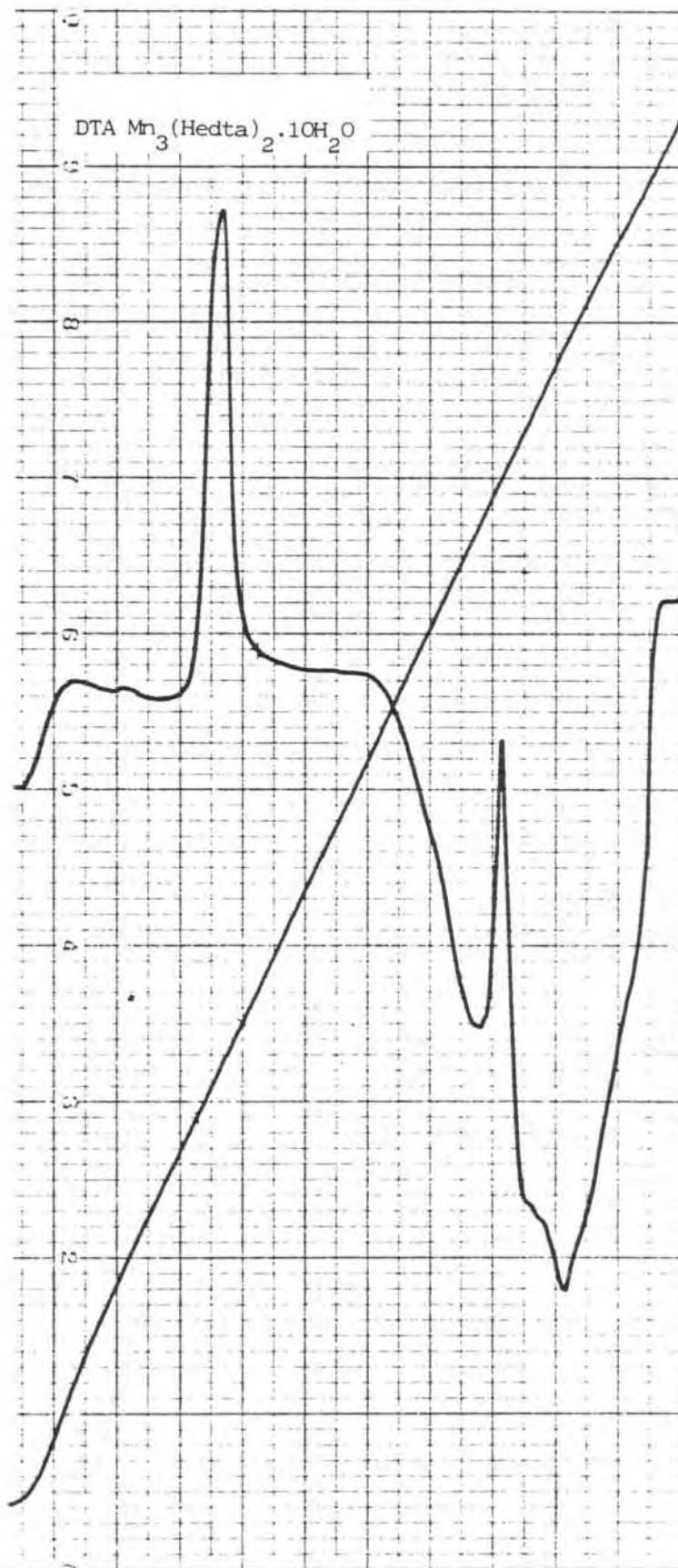


Figura 6.9



Figura 6.10

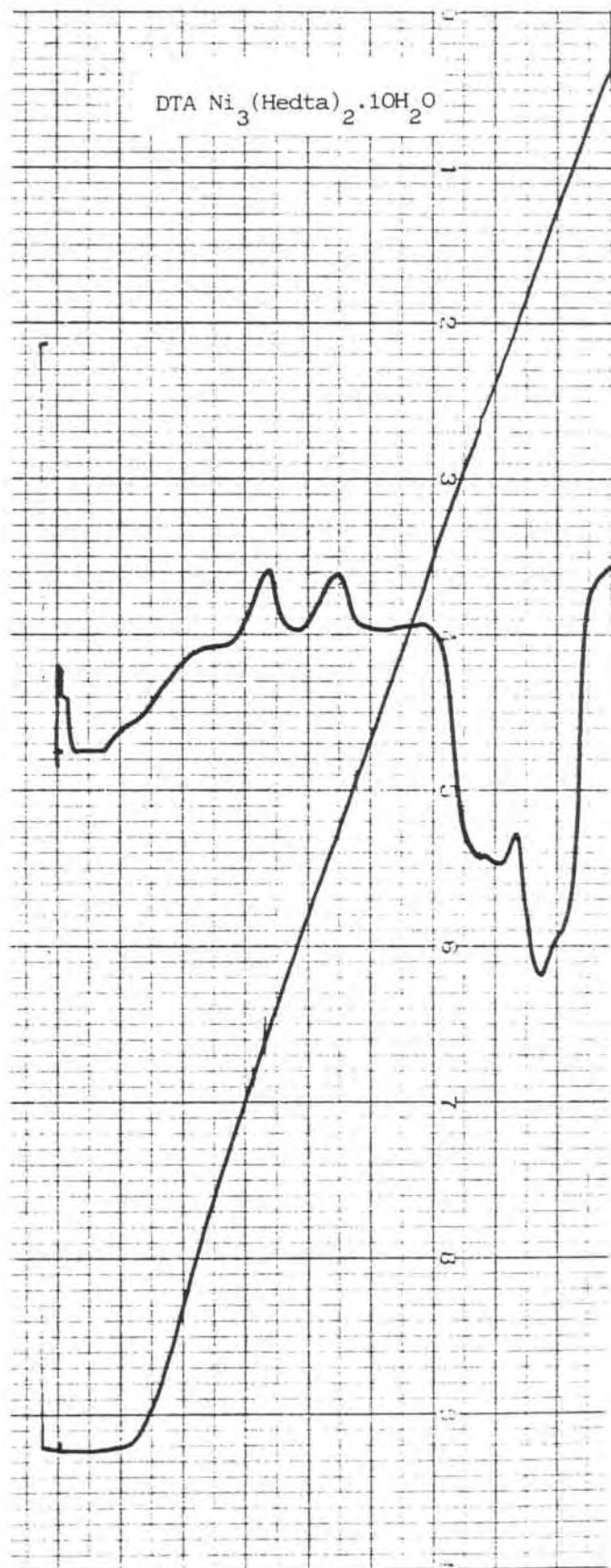


Figura 6.11



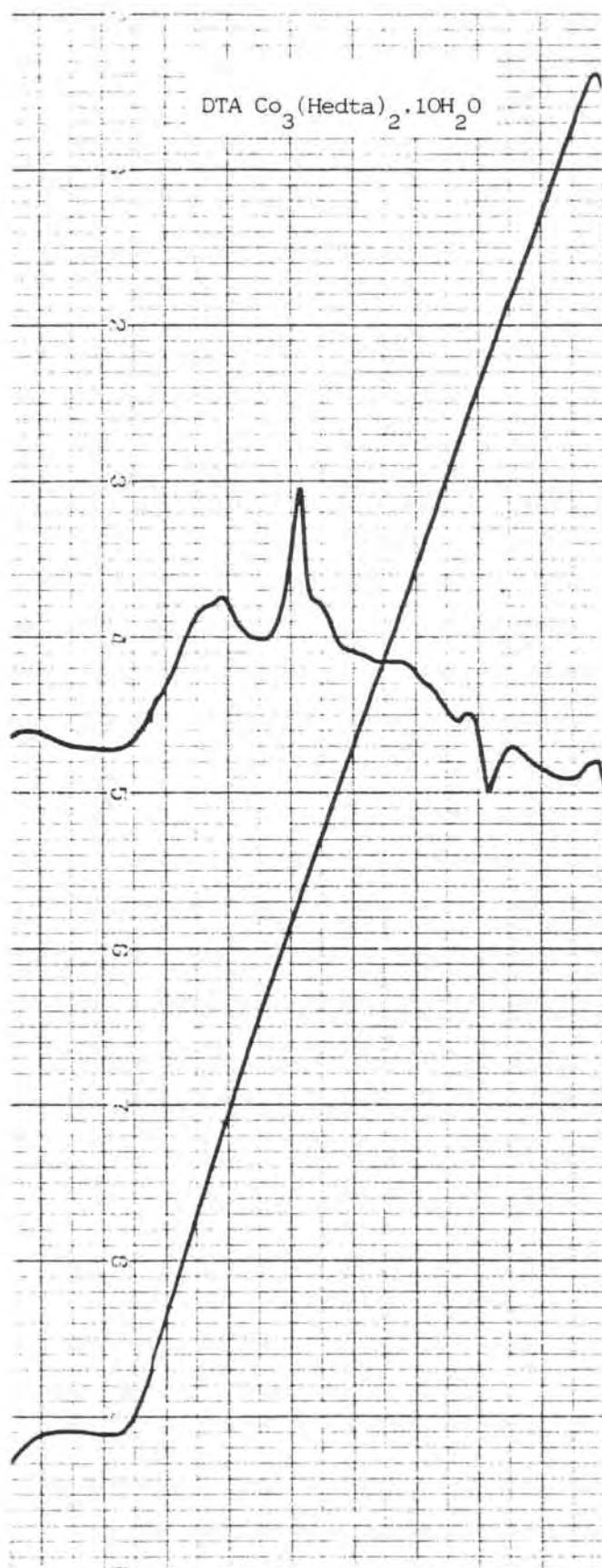


Figura 6.12



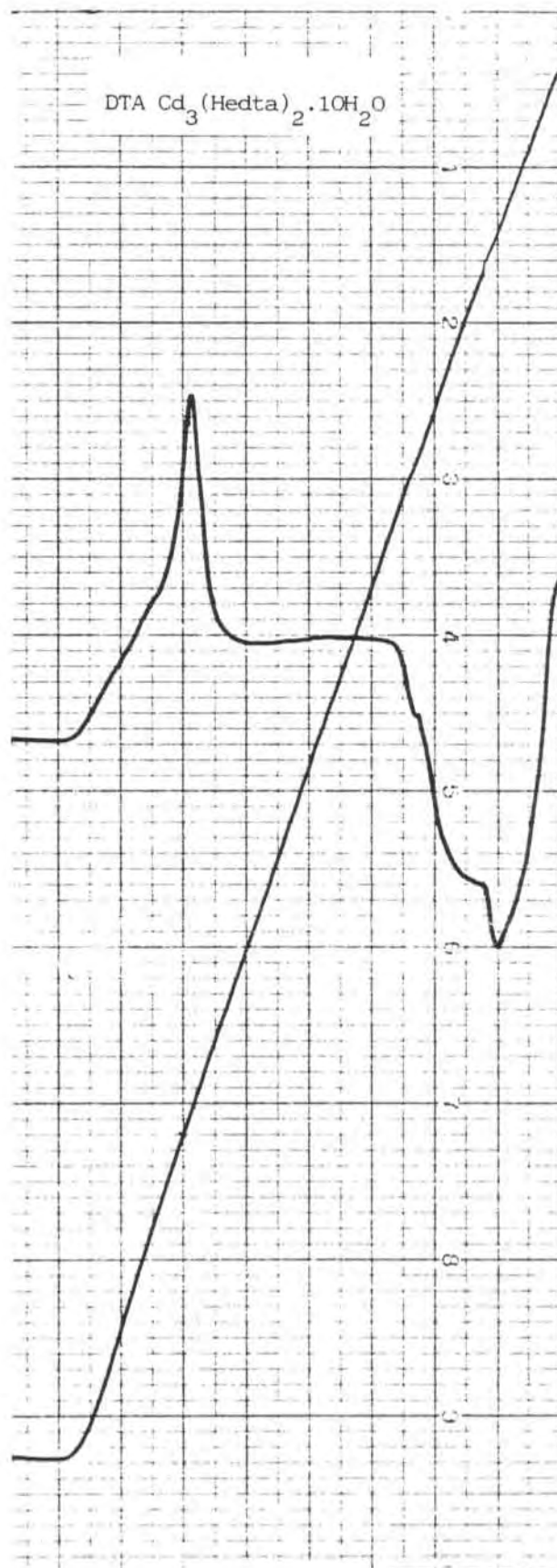


Figura 6.13

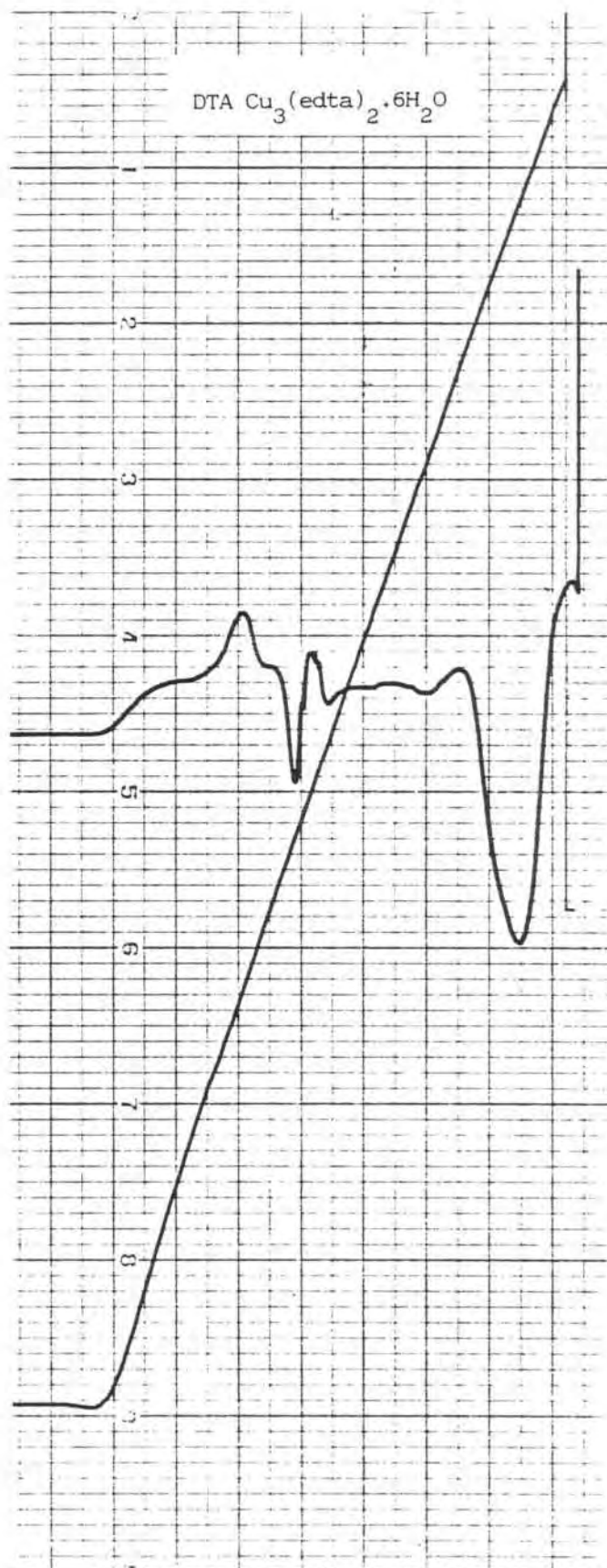


Figura 6.14

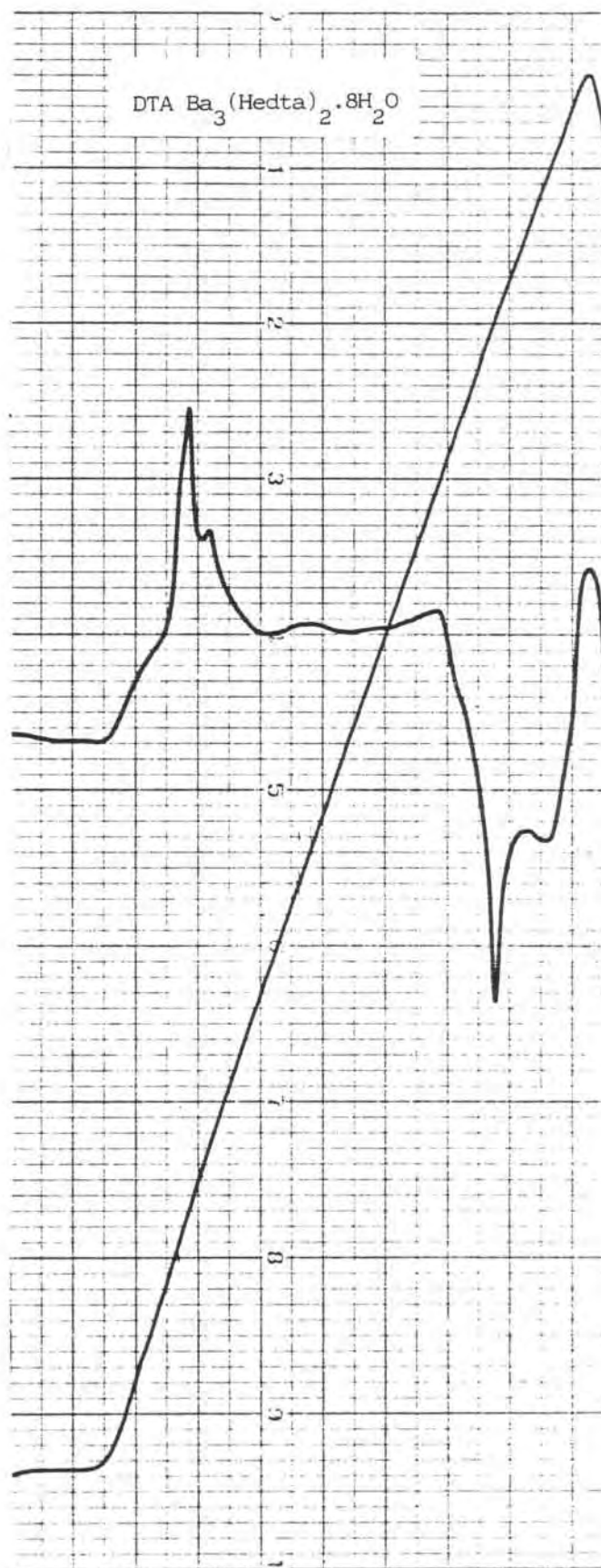


Figura 6.15

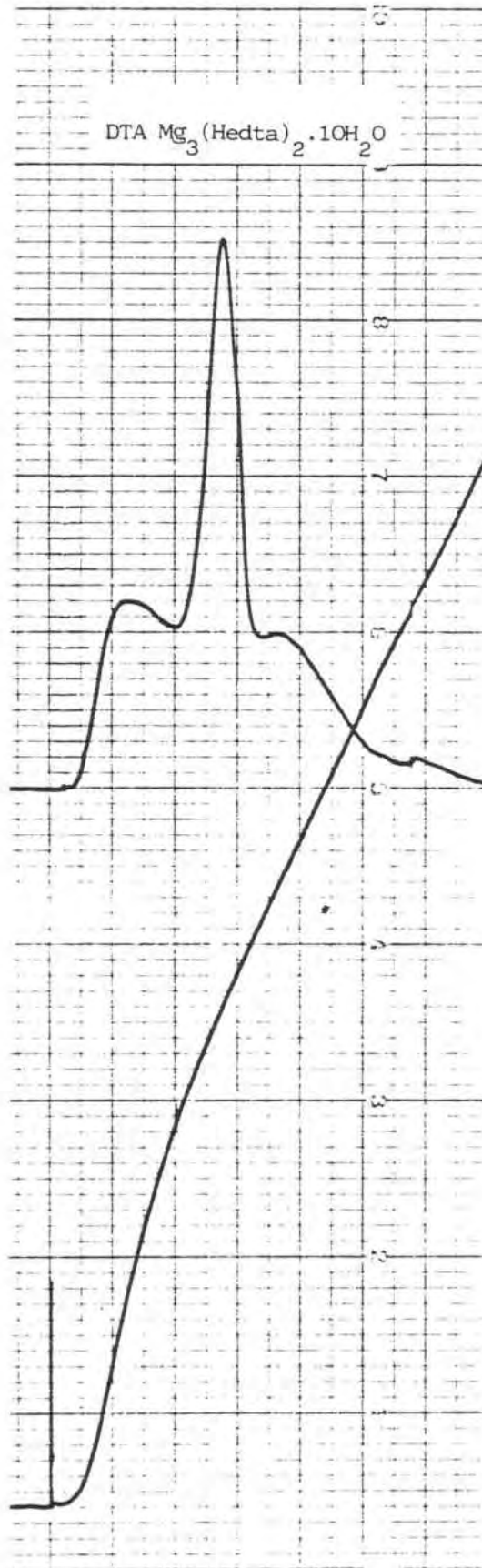


Figura 6.16

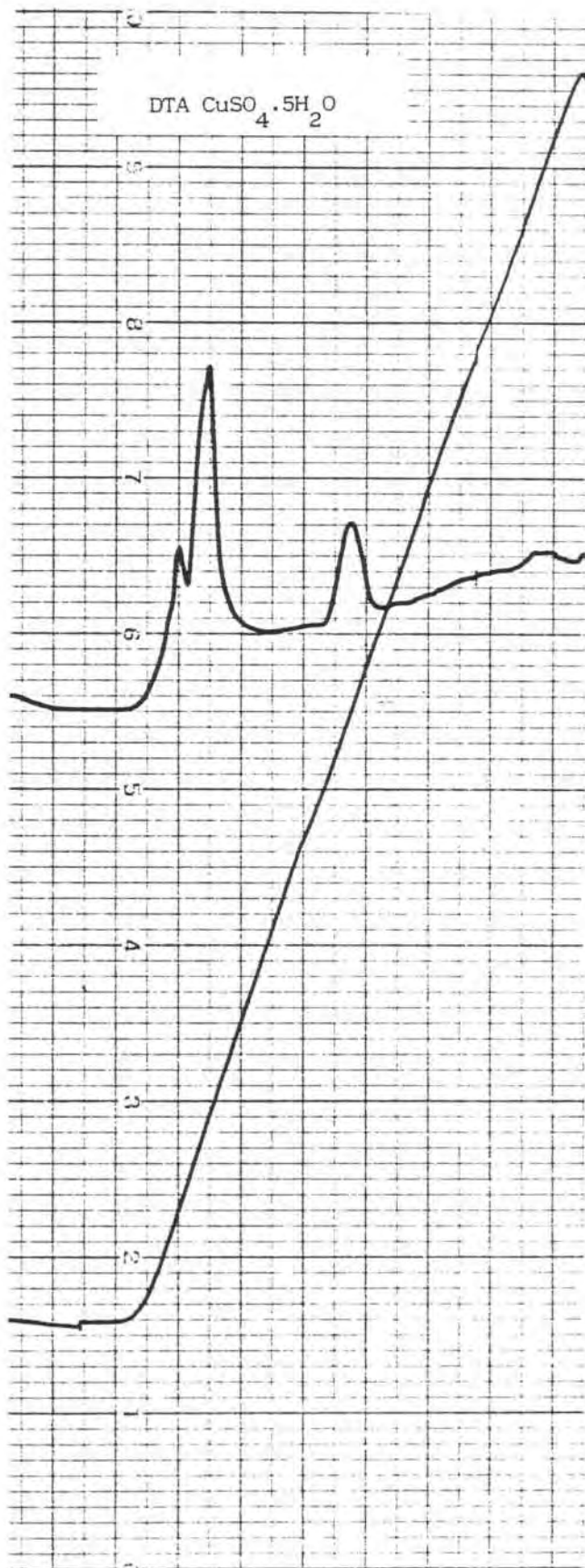


Figura 6.17

Tabla 6.2

<u>Compuesto (*)</u>	<u>m(g)</u>	<u>Tmáx(°C)</u>	<u>Area(cm<sup>2</sup>)</u>	<u>ΔH(cal/g)</u>	<u>ΔH(Kcal/mol)</u>
Mn <sub>3</sub> (HY) <sub>2</sub> · 10H <sub>2</sub> O	0.0248	155	4.15	359.8	332.1
Zn <sub>3</sub> (HY) <sub>2</sub> · 10H <sub>2</sub> O	0.0134	180	1.71	274.3	261.7
Ni <sub>3</sub> (HY) <sub>2</sub> · 10H <sub>2</sub> O	0.0227	158 225	3.21	304.3	282.4
Co <sub>3</sub> (HY) <sub>2</sub> · 10H <sub>2</sub> O	0.0223	130 210	2.51	335.2	313.4
Cd <sub>3</sub> (HY) <sub>2</sub> · 10H <sub>2</sub> O	0.0206	140	2.68	280.5	307.2
Cu <sub>3</sub> (HY) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	0.0214	175	0.97	97.4	85.4
Ba <sub>3</sub> (HY) <sub>2</sub> · 8H <sub>2</sub> O	0.0201	101 115	2.18	233.2	264.4
Mg <sub>3</sub> (HY) <sub>2</sub> · 10H <sub>2</sub> O	0.0187	170	3.66	420.8	349.7

En esta tabla se recogen los valores de las variaciones de entalpía para la etapa de deshidratación de los compuestos monoprotonados. Si comparamos entre sí los valores de  $\Delta H$  expresados en Kcal/mol, se observa que la energía media necesaria para el desprendimiento de un mol de agua es 30 Kcal/mol, y destaca el complejo de magnesio, con el valor mayor, hecho que se puede explicar por el menor radio iónico que posee el catión magnesio, lo que supone un enlace más fuerte con las moléculas de agua.

(\*) Y = edta

## B I B L I O G R A F I A

- 6.1 Wendlandt, W.W.; Horton, G.R. *Nature* 187, 769 (1960)
- 6.2 Duval, C. *Anal. Chim. Acta* 16, 545 (1957)
- 6.3 Wendlandt, W.W. *Anal. Chem.* 32 (7), 848 (1960)
- 6.4 Wendlandt, W.W. *J. Chem. Ed.* 37 (2), 94 (1960)
- 6.5 Wendlandt, W.W. *Anal. Chem.* 30 (11), 56 (1956)
- 6.6 Bhat, T.R.; Iyer, R.K. *J. Inorg. Chem.* 29, 179 (1967)
- 6.7 Paulik, F.; Paulik, J. *Anal. Chim. Acta* 56, 328 (1971)
- 6.8 Paulik, F.; Paulik, J. *Anal. Chim. Acta* 60, 127 (1972)
- 6.9 Paulik, F.; Paulik, J.; Logvinenko, V. *J. Thermal Anal.* 10, 123 (1976)
- 6.10 Paulik, J.; Paulik, F.; Logvinenko, V. *J. Thermal Anal.* 10, 265 (1976)
- 6.11 Paulik, J.; Paulik, F.; Logvinenko, V. *J. Thermal Anal.* 10, 271 (1976)
- 6.12 Logvinenko, V.; Paulik, F.; Paulik, J. *Dokl. Akad. Nauk. SSR* 233 (11), 129 (1977)
- 6.13 Nikolaew, A.B.; Logvinenko, V.; Shestak, Y.; Shkavaa, F. *Dokl. Akad. Nauk. SSR* 231, 146 (1976)
- 6.14 Logvinenko, V.; Myachino, L. *J. Thermal Anal.* 19, 45 (1980)
- 6.15 Nuttal, R.; Stalker, D. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 40, 39 (1978)
- 6.16 Pechurova, N.I.; Martynenko, L.I.; Snezhko, N.I. *Vestn. Mosk. Univ. Ser. Z. Khim.* 19 (1), 65 (1978)
- 6.17 Escrivá, E. *Tesis Doctoral. Universidad de Valencia* (1982)
- 6.18 Vidal, P. *Tesis Doctoral. Universidad de Barcelona* (1981)



- 6.19 Font, M. Tesina. Universidad de Barcelona (1984)
- 6.20 Wendlandt, W.W. "Chemical Analysis" vol. 19. "Thermal Methods of Analysis". John Wiley and Sons 2<sup>a</sup> Ed. pág. 184.

7.- ESTUDIO ESTRUCTURAL

## 7.1 Introducción

A través, fundamentalmente, de la adecuada interpretación de los espectros de IR y de los análisis térmicos, hemos conseguido tener un conocimiento aproximado de la estructura, pero es el estudio estructural el que nos permite establecer, de forma inequívoca y precisa, la organización cristalina.

Primeramente se han obtenido los difractogramas de rayos X sobre polvo cristalino, a fin de conocer los espaciados y poder clasificar la estructura de los compuestos. Posteriormente, una vez seleccionado un cristal pequeño y bueno, se ha procedido a la medición de las intensidades de las reflexiones producidas por el monocristal y establecer la estructura.

## 7.2 Referencias bibliográficas

Tal como hemos comentado en el capítulo 2, las estructuras de los complejos metálicos derivados del edta, y en concreto la de los cationes estudiados por nosotros, han sido estudiados, básicamente, por Hoard, por la escuela de la Universidad de Moscú, "M.V. Lomosov", y en el Departamento de Cristalografía y Mineralogía de la Universidad de Barcelona.

Hoard y colaboradores empezaron publicando la estructura de los complejos isomorfos, de níquel y cobre, (7.1),  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2\text{H}_2\text{edta}$  y - - - -  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{H}_2\text{edta}$ . Cristalizan en el sistema monoclinico, grupo espacial  $\text{P2}_{1/c}$ , los iones metálicos poseen coordinación octaédrica, el edta actúa como ligando pentadentado, con un grupo  $-\text{CH}_2-\text{COOH}$  no complejado y el otro protón unido a algún oxígeno carboxílico, pero no lo concretan. La sexta posición de coordinación la ocupa una molécula de agua. En la celda unidad hay cuatro moléculas. Estos complejos han sido estudiados posteriormente por Stephens (7.2), quien considera que aún siendo muy semejantes las configuraciones y estructuras de ambos derivados diprotonados, no son isoestructu-

rales. El octaedro de coordinación del catión cobre presenta mayor distorsión que el del catión níquel.

En el año 1964, publican la estructura cristalina del complejo  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot [\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(\text{H edta})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (7.3), en la que los iones manganeso coordinados al ligando poseen número de coordinación siete y el catión manganeso que ocupa la posición hidratada posee coordinación octaédrica, incluyendo en las posiciones de coordinación dos átomos de oxígeno carboxílicos. La estructura pertenece al sistema monoclinico, grupo espacial  $P2_{1/c}$ , y la celda fundamental incluye dos veces la fórmula química.

El índice de coordinación siete, supone la no existencia de un brazo libre del ácido edta, lo que implica un comportamiento distinto, en el infrarrojo, respecto a las sales ácidas del ácido edta, y fue lo que llamó la atención a estos autores y les sugirió el estudio de su estructura.

En el año 1973, estudian la estructura del etilendiamintetraacetatoaquomagnesato de sodio pentahidratado (7.4) en la que el catión magnesio, ión metálico formador del complejo aniónico, también posee índice de coordinación siete. Esta sal  $\text{Na}_2[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})\text{edta}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  cristaliza en el sistema monoclinico, grupo espacial  $C_2$  y  $Z = 2$ . También publican la estructura del complejo etilendiamintetraacetatohexaaquomagnesio (7.5),  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6 \text{H}_2\text{edta}$ , que cristaliza en el sistema monoclinico, grupo  $P2_{1/c}$  y la celda unidad contiene dos moléculas. En ella establecen la configuración del ión  $\text{H}_2\text{edta}^{2-}$ , que posee los dos protones ácidos unidos a los átomos de nitrógeno. El catión magnesio no está complejado, sino que forma una unidad hexacoordinada ocupando centros de simetría, y ambas especies  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  y  $\text{H}_2\text{edta}^{2-}$  están unidas, en la red cristalina, por un elaborado modelo de puentes de hidrógeno.

De los autores rusos, podemos destacar, el estudio acerca de la serie de compuestos hexa y nonahidratados (7.6) que cristalizan en el sistema

ortorrómbico: grupo Pbcn e isoestructurales  $Mg_2$  edta  $\cdot 9H_2O$  y - - - - -  
 $Mg Mn$  edta  $\cdot 9H_2O$ ; grupo  $Pna2_1$   $Mg Zn$  edta  $\cdot 6H_2O$ ,  $Zn_2$  edta  $\cdot 6H_2O$  y  
 $Co_2$  edta  $\cdot 6H_2O$  los tres isoestructurales; del mismo grupo  $Mn_2$  edta  $\cdot 9H_2O$ ;  
 en el sistema triclinico,  $P\bar{1}$   $Mg Cd$  edta  $\cdot 9H_2O$ .

La estructura (7.7) del complejo  $Cu_2$  edta  $\cdot 4H_2O$ , del sistema monoclinico  $B2/b$ , en la que los dos átomos de cobre son idénticos, el entorno de coordinación del cobre es cuadrado y está formado por dos oxígenos de grupos acetatos, un nitrógeno del grupo etilendiamina y una molécula de agua. La coordinación del cobre se completa a la forma de pirámide cuadrada a través del oxígeno de un grupo acetato de un ligando vecino, la fórmula estructural es  $[(H_2O) Cu edta Cu (H_2O)] \cdot 2H_2O$ . La celda unidad contiene cuatro veces la fórmula química.

En el año 1974, publican (7.8) la estructura de la sal de litio del ión etilendiamintetraacetatomanganato (II) pentahidratado - - - - -  
 $[Li (H_2O)_2] [(Mn (H_2O) edta)] \cdot 2H_2O$ . Cristaliza en el sistema ortorrómbico, grupo Pbcn,  $Z = 4$ . El manganeso forma el ión  $[Mn (H_2O) edta]^{2-}$ , y está coordinado a una molécula de agua y al edta hexadentado; el ión litio posee coordinación tetraédrica que incluye dos moléculas de agua y dos oxígenos pertenecientes a grupos acetatos.

Posteriormente estudian la estructura del complejo  $Ca Co$  edta  $\cdot 5H_2O$  (7.9), que cristaliza en el sistema monoclinico grupo espacial  $P2_{1/b}$ . Esta estructura incluye el anión  $[Co (H_2O) edta]^{2-}$  y el catión calcio coordinado a dos átomos de oxígeno pertenecientes a dos grupos acetato y a dos moléculas de agua.

En la misma línea de complejos bimetálicos han publicado la estructura del complejo  $Ca Ni$  edta  $\cdot 4H_2O$  (7.10). Cristaliza en el sistema monoclinico, grupo espacial  $P2_{1/b}$ . Tanto el catión níquel como el catión calcio po-

seen coordinación octaédrica, en ambos casos el octaedro está distorsionado.

También han estudiado la estructura del complejo  $\text{Ca Cu edta} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (7.11), que cristaliza en el sistema monoclinico, grupo  $\text{P2}_{1,b}$ . Esta estructura contiene el anión  $[\text{Cu edta}]^{2-}$  y el catión calcio coordinado a cuatro átomos de oxígeno de grupos carboxilato y dos moléculas de agua; las otras dos moléculas de agua no están coordinadas.

Polynova junto con Filipova, publica la estructura cristalina del complejo  $\text{Li Ni (H edta)} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (7.12), el catión níquel posee hexacoordinación, está coordinado a dos átomos de nitrógeno, tres átomos de oxígeno pertenecientes a otros tantos grupos acetato y una molécula de agua formando el anión  $[\text{Ni (H}_2\text{O)(H edta)}]^-$ . La celda fundamental incluye ocho veces la fórmula química.

En el mismo año, Nesterova y Porai-Kosits publican la estructura poco frecuente del complejo  $[\text{Co (H}_2\text{O) H}_2\text{ edta}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (7.13), en la que el catión cobalto posee índice de coordinación siete y configuración de prisma trigonal monocofiado. La estructura pertenece al sistema triclinico  $\text{P}\bar{1}$ , y  $Z = 2$ .

Estos mismos autores han estudiado también la estructura del compuesto etilendiamintetraacetatocuprato de potasio trihidratado, - - - - -  $\text{K}_2 (\text{Cu edta}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (7.14). Este complejo cristaliza en el sistema ortorrómbico, grupo espacial  $\text{Pbca}$  y  $Z = 8$ , el entorno de coordinación del cobre, en el ión  $[\text{Cu edta}]^{2-}$  forma un octaedro distorsionado, colocado en el cristal en dos planos paralelos  $|010|$ , un catión potasio y dos moléculas de agua están entre estos planos y el otro catión potasio y la tercera molécula de agua distribuidos dentro de los planos del anión complejo.

Porai-Kosits, Nesterova y Polynova estudian la estructura del complejo monoprotonado  $\text{Ni}_3 (\text{HY})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (7.15). Este compuesto cristaliza en



el sistema monoclinico, grupo espacial Bb o B2/b. La fórmula estructural responde a:  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})(\text{H edta})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . El ligando, H edta en este compuesto se comporta como pentadentado, y el catión níquel posee coordinación seis. El complejo aniónico  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})(\text{H edta})]^-$  posee dos anillos R (anillos glicínicos planos perpendiculares entre sí y al plano formado por los dos nitrógenos y el metal NNM, también se llaman anillos E) y un anillo G (anillo glicínico, con el enlace MO prácticamente en el plano NNM), ya que el grupo acetato protonado no está coordinado al catión. El catión níquel que ocupa la posición hidratada, posee coordinación octaédrica al igual que el catión coordinado al ligando.

En el Departamento de Cristalografía y Mineralogía de la Universidad de Barcelona, en colaboración con nuestro Departamento, se han determinado las estructuras de varios complejos bimetalicos de edta, haciendo un estudio comparativo de las estructuras que contienen iones metálicos hexacoordinados, que responden a la fórmula  $[(\text{H}_2\text{O})_4 \text{X}(\text{edta}) \text{Y}]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$  (7.16), siendo X = Mn, Y = Cu, Co y X = Mg, Y = Zn, cristalizan en el sistema ortorrómbico, grupo  $\text{Pn}2_1\text{a}$ , y los tres son isoestructurales, incluyendo la celda unidad cuatro veces la fórmula química. Las diferencias esenciales en estas estructuras se deben al radio iónico de los cationes metálicos X e Y. También establecen los parámetros de celda de los compuestos isoestructurales Mn-Zn y Mn-Ni. Las distancias metal oxígeno de grupo glicínico  $\text{Y-O}_G$ , y metal Y y nitrógeno  $\text{Y-N}$ , aumenta, mientras que la distancia  $\text{Y-O}_R$  disminuye, al aumentar el radio iónico del metal, produciendo un alargamiento, en la dirección del eje del octaedro de coordinación, y es máxima para  $\text{Cu}^{\text{II}}$  tal como indica la relación  $\text{Y-O}_R/\text{Y-O}_G$ , que disminuye al aumentar  $r_Y$ . Incluso el ángulo  $\text{O}_G-\text{Y}-\text{O}_G$  también varía al variar el radio iónico, aumentando al aumentar éste. Este comportamiento lo relacionan con la disminución de la habilidad del ligando edta para rodear completamente el ión metálico, lo que permite alcanzar un número



de coordinación superior, como es el caso del complejo - - - - -  
 $\left[ \left( \text{H}_2\text{O} \right)_4 \text{Mn} \right]_2 \left[ \left( \text{edta} \right) \text{Cd} \right]_2 \cdot n \cdot 4n\text{H}_2\text{O}$ , (7.17) donde el catión cadmio es heptacoordinado.

En el poliedro de coordinación de los iones hidratados, las diferencias en las distancias son debidas, también, al radio iónico, mientras que las diferencias entre las distancias X-O para el mismo metal las consideran debidas a los enlaces de hidrógeno, en los que están involucrados los átomos de oxígeno coordinados; de este modo los valores más cortos corresponden a las distancias X-O (acetato) y a las distancias X-O (agua), cuando el agua coordinada al metal está unida por enlaces de hidrógeno débiles a agua no coordinada, pero si el agua coordinada está unida por dos enlaces de hidrógeno fuertes a los átomos de oxígeno de grupos acetato la distancia es mayor.

Las diferencias del radio catiónico produce variaciones en las distancias intracadenas, superiores a 3.5 Å, pero no produce diferencias en las distancias intercadenas o en los enlaces de hidrógeno intracadenas.

También han determinado la estructura del compuesto - - - - -  
 $\left[ \left( \text{H}_2\text{O} \right)_6 \text{Mg} \left( \text{edta} \right) \left( \text{H}_2\text{O} \right) \text{Cd} \right]_n \cdot 3n\text{H}_2\text{O}$  (7.18) que cristaliza en el sistema triclinico, grupo  $\overline{\text{P1}}$ , siendo  $Z = 2$ . En ella ponen de manifiesto que la distribución relativa de los aniones y cationes en la estructura está determinada por una compleja red tridimensional de enlaces de hidrógeno. Cada átomo de oxígeno, del ligando edta, coordinado al catión cadmio está unido, por enlaces de hidrógeno a una molécula de agua enlazada al magnesio, destacando un oxígeno enlazado a una molécula de hidratación. Los restantes átomos de oxígeno están involucrados en dos enlaces de hidrógeno, pero destacan dos átomos de oxígeno del edta que aceptan un tercer enlace de hidrógeno de una molécula de agua de hidratación.

El catión  $\left[ \left( \text{H}_2\text{O} \right)_6 \text{Mg} \right]^{2+}$  posee geometría octaédrica, prácticamente

regular.

La geometría del anión complejo es más complicada. El catión cadmio posee heptacoordinación, está coordinado a cuatro átomos de oxígeno y dos átomos de nitrógeno del edta, la coordinación se completa con una molécula de agua. Estos átomos de coordinación están dispuestos en los vértices de una bipirámide pentagonal, coordinación semejante a la de los otros complejos de edta que poseen número de coordinación siete, cuya geometría cambia de un prisma trigonal monocofiado a una bipirámide pentagonal.

Estos mismos investigadores han estudiado, también, la estructura del complejo  $[(Mn(H_2O)_4(Cd\ edta))]_n \cdot 2nH_2O$  (7.17). Cristaliza en el sistema triclinico,  $P\bar{1}$ , y la estructura consiste en infinitas cadenas de poliedros de coordinación del manganeso y del cadmio, paralelas al eje X. La celda fundamental incluye dos veces la fórmula química. El catión manganeso forma un octaedro de coordinación, unido a cuatro moléculas de agua y a dos átomos de oxígeno del edta, mientras que el catión cadmio es heptacoordinado, y está unido a cuatro oxígenos, dos nitrógenos de una molécula de ligando y un oxígeno de otro ligando. Este segundo ligando actúa de puente entre los iones metálicos manganeso...cadmio y cadmio...cadmio. Cada poliedro de coordinación del cadmio está puentado a un poliedro de coordinación de cadmio y a dos poliedros de manganeso; mientras que los dos átomos de manganeso actúan de puente entre dos poliedros de coordinación del cadmio. Las distintas cadenas están unidas por puentes de hidrógeno.

A parte de estas escuelas nombradas, cabe citar el trabajo de Passer, White y Cheng, sobre el complejo  $Mg_2\ edta \cdot 9H_2O$ , ya estudiado por Pozhidaev. Estos autores establecen la estructura, de este compuesto con mayor precisión, situando todos los protones.

Barnett y Uchtman han estudiado la estructura del complejo - - -

$\text{Ca}_2 \text{ edta} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (7.20), en la que los cationes calcio poseen un número de coordinación elevado, siete y ocho. La estructura cristalina, perteneciente al sistema triclinico, grupo  $\bar{P}1$ ,  $Z = 2$ , consiste en una complicada red de complejos de coordinación de ligandos-puente y enlaces de hidrógeno. Al igual que en otras estructuras de complejos bimetálicos con edta, existe el complejo aniónico  $[\text{Ca}_{\text{II}}\text{edta}]^{2-}$ , en el que el ligando, edta, actúa respecto al catión calcio,  $\text{Ca}_{\text{II}}$ , como un ligando hexadentado. Cuatro iones  $\text{Ca}_{\text{I}}$ , simétricamente semejantes, están enlazados al ligando edta, tres de estos iones,  $\text{Ca}_{\text{I}}$ , están unidos al ligando de forma monodentada, y uno está unido de forma bidentada. De esta forma los cationes calcio,  $\text{Ca}_{\text{I}}$ , junto con las moléculas de hidratación unen todos los iones  $\text{Ca}_{\text{II}}\text{edta}^{2-}$ .

Para  $\text{Ca}_{\text{I}}$  la coordinación es siete, y el poliedro de coordinación es aproximadamente una bipirámide pentagonal, en la que el plano pentagonal tiene los vértices ocupados por átomos de oxígeno procedentes de cuatro moléculas distintas de ligando; dos de las posiciones ecuatoriales están ocupadas por un carboxilato bidentado. Las posiciones axiales las ocupan moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ .

El catión  $\text{Ca}_{\text{II}}$ , posee número de coordinación ocho, y el poliedro de coordinación es aproximadamente un antiprisma cuadrado. Seis posiciones de coordinación están ocupadas por el ligando edta y las dos adicionales, una por una molécula de agua y la otra por un oxígeno de otra molécula simétrica de ligando.

Meicheng, Zengren y Tongchang, han estudiado la estructura del complejo  $\text{Ba}_2 \text{ edta} \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , cristaliza en el sistema tetragonal, grupo espacial  $C_{4v}^6$ . En ella se diferencian dos átomos de bario, uno de ellos,  $\text{Ba}_{\text{I}}$ , está rodeado por diez átomos y el otro,  $\text{Ba}_{\text{II}}$ , posee número de coordinación ocho, siete átomos de coordinación proceden de cuatro moléculas de edta, y el oc-

tavo corresponde a una molécula de agua.

El átomo de  $Ba_I$  está coordinado por dos moléculas de edta, una de las cuales se comporta como hexadentada.

Estos autores resaltan, la forma de quelación que tiene este compuesto, que es distinta a la de otros derivados del edta, donde el ligando forma complejos discretos con los cationes metálicos, estando éstos quelados pero, además, encerrados por las moléculas de edta. En la sal dibárica el átomo  $Ba_{II}$  está quelado por edta, pero no forma complejos iónicos definidos, y el ligando edta se comporta en el cristal como quelante pero no envolvente, siendo el compuesto  $Ba_2 edta \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$  una forma intermedia entre los quelatos fuertes y las sales no queladas.

### 7.3 Estudio por difracción de rayos X del polvo cristalino

La propiedad que presentan los cristales de actuar como redes de difracción para los rayos X, permite conocer la distribución atómica de la materia y poder aplicar la espectrometría de rayos X al análisis del cristal y en algunos casos permite conocer la ordenación estructural, y al ser el diagrama de polvo de una sustancia, característico de ella, como si fuera su huella digital, permite la identificación de especies cristalinas.

Las muestras de los complejos estudiados han sido colocadas en un difractómetro automático Siemens, D500-DACOMP, con filtro de níquel y radiación  $\text{CuK}\alpha$ , con una velocidad de barrido de 0.05 grados por minuto y un rango de  $\theta$  de 5 a 30°. Para los compuestos monoprotonados de cobalto(II), cadmio(II) y cinc(II), y el diprotonado de cobre(II), se partió de monocristal y el registro fue realizado con un difractómetro automático Philips PW-1300, monocromatizado y radiación  $\text{CuK}\alpha$ .

La interpretación de los resultados se llevó a cabo a partir de los parámetros hallados en la bibliografía o de compuestos, posiblemente, isoestructurales.

En las tablas que a continuación presentamos quedan reflejados los valores de los índices, los ángulos  $\theta$ , hallados y calculados por afinamiento y los espaciados calculados. Además adjuntamos los diagramas de polvo correspondientes.



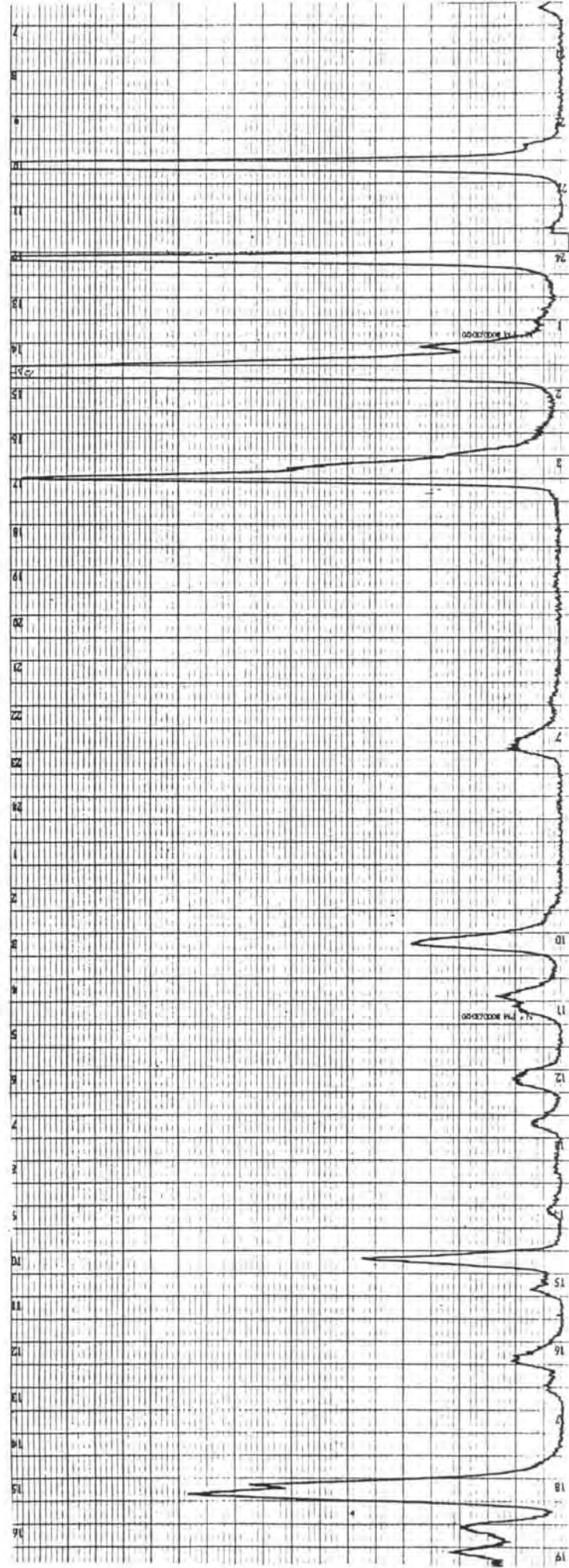


Figura 7.1 Diagrama correspondiente a  $Mn_3(H_2O)_2 \cdot 10H_2O$

Tabla 7.1 Diagrama correspondiente a  $Mn_3(H\ edta)_2 \cdot 10H_2O$ 

Indices			$\theta$	$\vartheta$		$d_{hkl}$
<u>h</u>	<u>k</u>	<u>l</u>	<u>Observados</u>	<u>Calculados</u>	<u>Diferencias</u>	
0	1	1	4.64995	4.62012	0.02984	9.5625
0	2	0	5.40997	5.47548	-0.06551	8.0722
1	1	0	5.52499	5.53238	-0.00739	7.9895
1	0	-1	6.02997	6.06353	-0.03356	7.2919
1	0	1	6.15498	6.10285	0.05213	7.2451
1	1	1	6.74997	6.69177	0.05820	6.6100
1	2	-1	8.17497	8.18372	-0.00874	5.4110
0	3	0	8.22497	8.22898	-0.00402	5.3815
1	1	2	9.31198	9.33067	-0.01869	4.7508
1	3	0	9.59998	9.54630	0.05369	4.6444
2	0	0	9.64998	9.64546	0.00452	4.5971
2	1	0	10.04997	10.03276	0.01721	4.4214
1	3	1	10.29999	10.27039	0.02960	4.3201
2	0	-1	10.31497	10.32771	-0.01273	4.2964
2	1	1	10.77498	10.73669	0.03830	4.1346
0	4	0	11.03998	11.00178	0.03820	4.0361
0	3	2	11.12498	11.14072	-0.01574	3.9864
0	0	3	11.20999	11.22706	-0.01707	3.9561
0	1	3	11.57498	11.56374	0.01124	3.8425
0	4	1	11.62498	11.62895	-0.00397	3.8212
2	2	1	11.73698	11.75931	-0.02233	3.7794
2	0	2	12.28698	12.27635	0.01063	3.6225
0	2	3	12.51999	12.52248	-0.00250	3.5524
1	4	1	12.64998	12.61824	0.03174	3.5259
2	3	0	12.72499	12.73030	-0.00530	3.4954
2	3	1	13.28699	13.29910	-0.01212	3.3484
0	4	2	13.32998	13.34400	-0.01402	3.3373
1	2	3	13.43498	13.46849	-0.03352	3.3071
2	2	2	13.50499	13.47706	0.02793	3.3050
1	4	2	14.22497	14.23062	-0.00565	3.1333
0	5	1	14.27498	14.31305	-0.03807	3.1156
2	3	2	14.88498	14.85139	0.03359	3.0051
3	0	1	15.06198	15.06936	-0.00738	2.9626
2	1	-3	15.08698	15.09547	-0.00848	2.9576
1	5	-1	15.11198	15.12288	-0.01090	2.9524
1	0	4	15.87499	15.86130	0.01369	2.8182



Tabla 7.1 continuación

Indices			$\vartheta$	$\vartheta$		$d_{hkl}$
<u>h</u>	<u>k</u>	<u>l</u>	<u>Observados</u>	<u>Calculados</u>	<u>Diferencias</u>	
3	2	1	16.07497	16.07797	-0.00301	2.7812
1	4	-3	16.56198	16.54869	0.01329	2.7042
1	4	3	16.57497	16.59415	-0.01918	2.6970
3	1	-2	16.60997	16.62477	-0.01480	2.6922
0	6	0	16.63498	16.63412	0.00085	2.6907
3	3	0	16.78497	16.81155	-0.02658	2.6632
0	6	1	17.05997	17.06903	-0.00906	2.6241
2	3	3	17.10997	17.14487	-0.03490	2.6129
3	3	1	17.27496	17.26443	0.01053	2.5953
1	6	-1	17.74997	17.76576	-0.01579	2.5244
1	6	1	17.82497	17.78001	0.04495	2.5224
2	0	4	18.03697	18.05363	-0.01666	2.4854
2	1	-4	18.08698	18.16216	-0.07518	2.4711
3	4	0	18.37497	18.39525	-0.02028	2.4408
3	3	-2	18.44997	18.44112	0.00885	2.4350
3	1	-3	18.87497	18.69101	0.18396	2.4035
3	4	-1	18.74998	18.77409	-0.02411	2.3933
2	2	-4	18.81197	18.81268	-0.00072	2.3886
1	6	2	19.02496	18.99629	0.02867	2.3663
2	6	0	19.35999	19.37132	-0.01134	2.3222
1	4	4	19.47498	19.47182	0.00316	2.3107
0	7	0	19.51196	19.50984	0.00212	2.3064
0	2	5	19.77496	19.76935	0.00562	2.2773
1	1	5	19.82497	19.81891	0.00606	2.2718
0	7	1	19.87498	19.89005	-0.01506	2.2640
2	3	4	19.94997	19.95992	-0.00995	2.2564
3	4	2	20.00996	19.99004	0.01993	2.2531
4	1	-1	20.04999	20.13460	-0.08461	2.2376
3	5	0	20.27496	20.27414	0.00082	2.2229

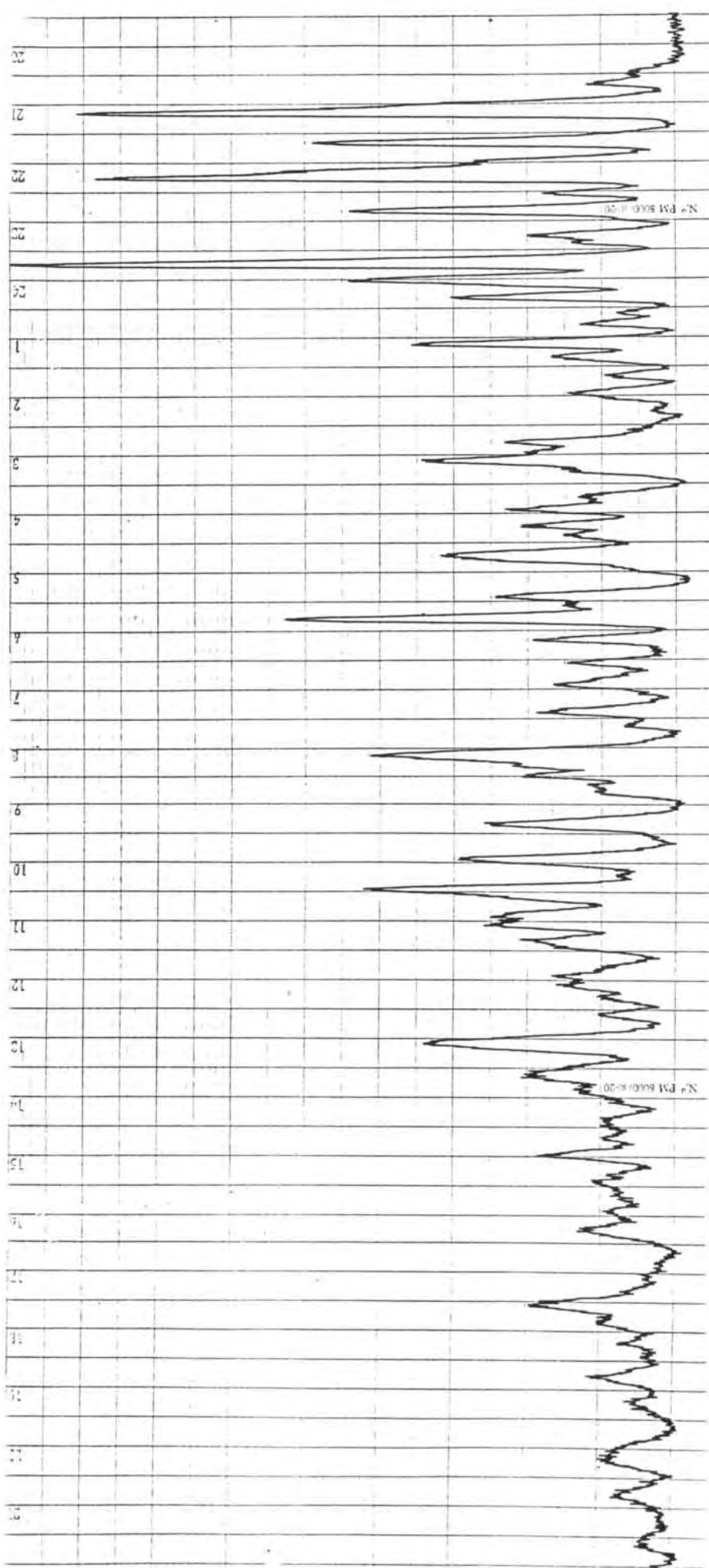


Figura 7.2 Diagrama corrispondente a  $\text{Ni}_3(\text{H edta})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Tabla 7.2 Diagrama correspondiente a  $\text{Ni}_3(\text{H edta})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Indices			$\theta$	$\theta$		$d_{hkl}$
<u>h</u>	<u>k</u>	<u>l</u>	<u>Observados</u>	<u>Calculados</u>	<u>Diferencias</u>	
1	1	0	5.90021	5.92593	0.08572	7.4831
1	0	-1	6.65098	6.68311	0.03213	6.6392
2	2	2	11.95187	11.93953	-0.01234	3.6992
-1	1	7	12.45999	12.41643	-0.04356	3.5489
2	0	-2	13.17521	13.20738	0.02317	3.3570
2	5	0	14.35478	14.35999	0.00521	3.0824
2	1	1	14.95899	14.99577	0.03678	2.9586
1	1	9	15.50697	15.52832	0.02135	2.8546
1	0	-1	16.00588	16.00042	-0.00546	2.7662
-3	2	6	16.62539	16.66364	0.03825	2.6638
2	0	11	18.95398	18.95666	0.00268	2.3390
2	2	2	19.60587	19.60431	-0.00156	2.2619
-1	4	4	20.50309	20.50885	0.00576	2.1640
0	7	3	21.15554	21.19226	0.03672	2.0979
2	8	-3	21.76245	21.77057	0.00812	2.0401
1	13	-1	22.36849	22.37763	0.00914	1.9855
2	3	10	22.80047	22.85368	0.05321	1.9484
3	8	1	24.67682	24.74464	0.06782	1.8023



Tabla 7.3 Diagrama correspondiente a  $Zn_3(H\ edta)_2 \cdot 10H_2O$ 

Indices			$\theta$	$\theta$		$d_{hkl}$
<u>h</u>	<u>k</u>	<u>l</u>	<u>Observados</u>	<u>Calculados</u>	<u>Diferencias</u>	
1	1	0	5.95985	5.98664	0.02679	7.4083
1	0	-1	6.50099	6.53831	0.03732	6.7922
1	2	-1	7.20981	7.15841	-0.05140	6.1252
0	3	1	7.45129	7.45438	0.00309	5.9269
0	4	1	8.55439	8.57786	0.02347	5.1638
1	0	1	9.55892	9.51971	-0.03921	4.6222
0	5	1	9.85213	9.82682	-0.02531	4.4950
1	2	1	10.02505	10.02718	0.00213	4.4078
1	3	1	10.75352	10.77880	0.02528	4.1100
1	6	0	11.13258	11.20504	0.07246	3.9704
2	0	0	11.56823	11.58501	0.01678	3.8214
1	5	1	12.39829	12.40044	0.00215	3.5665
1	7	0	12.78542	12.79773	0.01231	3.4589
1	6	-2	14.65129	14.70050	0.04921	3.0204
2	1	1	14.97999	14.99070	0.01071	2.9544
1	3	-2	15.57872	15.63641	0.05769	2.8416
1	9	-1	16.05253	16.06504	0.01251	2.7582
1	8	-2	17.05345	17.00024	-0.05321	2.5974
0	10	1	17.25358	17.29676	0.04318	2.5675
3	0	0	17.62821	17.65001	0.02180	2.5134
3	4	-2	18.55328	18.57315	0.01987	2.3891
3	6	0	20.25259	20.27362	0.02103	2.2904
1	12	1	21.90058	21.95309	0.05251	2.0274
1	6	3	22.77513	22.76251	-0.01262	1.9505
0	0	4	23.63251	24.65381	0.02130	1.8807
0	10	3	24.25321	24.28442	0.03121	1.8333
3	8	1	24.67589	24.70156	0.02567	1.8023

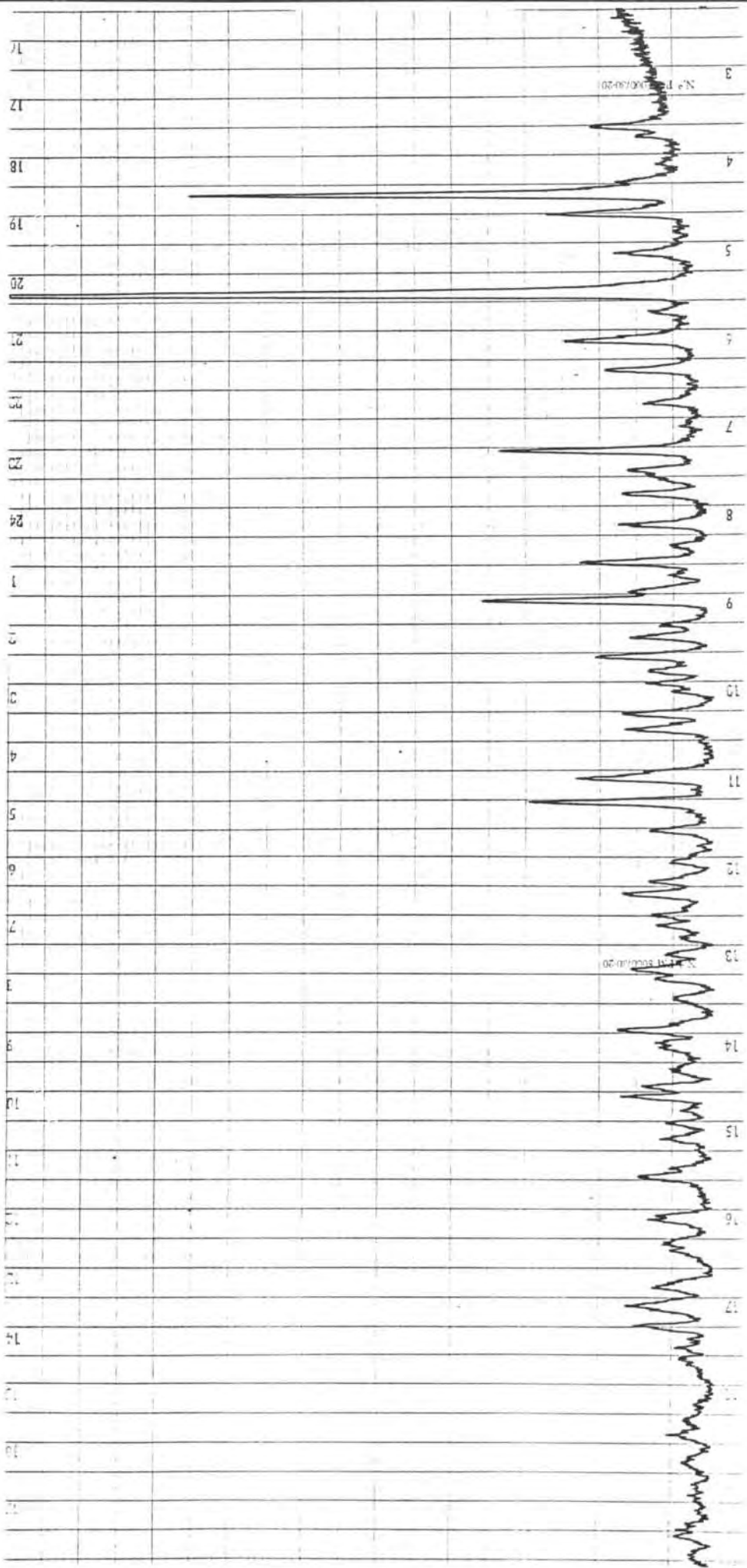


Figura 7.4 Diagrama correspondiente a  $\text{Co}_3(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Tabla 7.4 Diagrama correspondiente a  $\text{Co}_3(\text{H edta})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 

Indices			$\theta$	$\theta$		$d_{hkl}$
<u>h</u>	<u>k</u>	<u>l</u>	<u>Observados</u>	<u>Calculados</u>	<u>Diferencias</u>	
1	1	0	6.09999	6.05026	0.04973	7.3078
1	0	-1	6.61999	6.58478	0.03521	6.7169
1	2	-1	7.32998	7.33823	-0.00826	6.0305
0	3	1	7.54998	7.53699	0.01298	5.8723
0	4	1	8.69998	8.67351	0.02647	5.1076
1	0	1	9.56998	9.57307	-0.00309	4.6315
2	1	-1	11.27497	11.18723	0.08774	3.9700
0	1	2	11.72498	11.70143	0.02355	3.7979
0	3	2	12.56998	12.58308	-0.01310	3.5356
2	0	-2	13.27499	13.25860	0.01639	3.3585
1	6	-2	14.75999	14.72754	0.03245	3.0298
1	2	2	15.14998	15.15331	-0.00333	2.9466
1	3	2	15.66999	15.59653	0.07346	2.8649
1	4	2	16.19995	16.19867	0.00128	2.7611
3	2	-1	16.84996	16.88403	-0.03407	2.6521
1	8	-2	17.17496	17.13240	0.04256	2.6147
2	1	-3	17.37495	17.38844	-0.01349	2.5774
1	2	-2	17.74997	17.74068	0.00929	2.5278
3	2	0	18.06996	18.05229	0.01767	2.4856
2	4	-3	18.59996	18.54692	0.05304	2.4215
1	11	-1	19.29996	19.26544	0.03452	2.3345
0	12	0	19.70996	19.72473	-0.01477	2.2822
2	6	-3	19.96996	20.00163	-0.03168	2.2519
1	12	0	20.64996	20.63765	0.01231	2.1854
1	9	2	21.01997	21.06949	-0.04951	2.1426
0	13	0	21.44998	21.44617	0.00381	2.1067
1	12	1	22.04996	22.10164	-0.05168	2.0472
3	6	-3	22.51996	22.53075	-0.01079	2.0102
2	7	2	22.74995	22.73749	0.01247	1.9928
4	3	-1	23.01996	23.04865	-0.02869	1.9674
3	2	-4	24.31996	24.37675	-0.05679	1.8662
2	1	3	24.79996	24.83121	-0.03125	1.8342





Tabla 7.5 Diagrama correspondiente a  $Mg_3(H\ edta)_2 \cdot 10H_2O$ 

Indices			$\theta$	$\vartheta$		$d_{hkl}$
<u>h</u>	<u>k</u>	<u>l</u>	<u>Observados</u>	<u>Calculados</u>	<u>Diferencias</u>	
0	0	4	6.30996	6.33673	-0.02677	6.9787
0	1	3	6.71997	6.69086	0.02912	6.6109
0	1	4	7.84997	7.90288	-0.05290	5.6020
0	0	6	9.51997	9.52961	-0.00964	4.6525
3	0	0	9.61999	9.62266	-0.00267	4.6079
2	0	5	10.29999	10.28776	0.01223	4.3129
2	1	5	11.32998	11.33320	-0.00322	3.9196
2	2	2	11.94999	11.90170	0.04828	3.7348
0	2	5	12.37999	12.37458	0.00540	3.5942
-1	1	7	12.51999	12.49711	0.02287	3.5595
3	0	5	12.64998	12.60715	0.04284	3.5290
1	0	8	13.22998	13.20539	0.02459	3.3717
-4	0	2	13.26998	13.22861	0.04137	3.3659
3	2	0	13.57999	13.54240	0.03759	3.2893
1	1	8	14.04998	14.04661	0.00336	3.1735
0	3	0	14.25999	14.23964	0.02034	3.1314
-4	0	4	14.31999	14.31681	0.00319	3.1148
1	3	1	14.69998	14.70261	-0.00263	3.0348
-4	1	4	15.09999	15.10104	-0.00105	2.9566
1	1	9	15.51999	15.55330	-0.03331	2.8726
0	3	4	15.60999	15.64078	-0.03079	2.8570
2	0	9	15.86998	15.88170	-0.01172	2.8147
4	2	2	16.41997	16.42624	-0.00627	2.7238
-3	2	6	16.57997	16.58205	-0.00208	2.6990
1	1	10	17.09998	17.09456	0.00542	2.6203
2	3	5	17.67998	17.69644	-0.01646	2.5339
-2	1	10	17.87999	17.89270	-0.01271	2.5070
2	3	6	18.51997	18.51726	0.00272	2.4253
4	2	6	18.94997	18.91064	0.03932	2.3766
2	0	11	18.96997	18.95651	0.01447	2.3712
0	4	1	19.21997	19.21594	0.00403	2.3403
-6	0	1	19.56998	19.57608	-0.00610	2.2989
0	4	3	19.76997	19.77065	-0.00067	2.2771
-5	1	7	20.27997	20.27650	0.00337	2.2226
-1	4	4	20.49998	20.50255	-0.00256	2.1991
2	4	2	20.56998	10.54890	0.02107	2.1944

Tabla 7.5 continuación

Indices			$\theta$	$\theta$		$d_{hkl}$
<u>h</u>	<u>k</u>	<u>l</u>	<u>Observados</u>	<u>Calculados</u>	<u>Diferencias</u>	
-2	1	12	20.94998	20.93907	-0.02162	2.1222
-2	4	4	21.27997	21.28815	-0.00818	2.1216
-6	2	1	21.89998	21.90294	-0.00296	2.0648
5	0	9	22.06999	22.07805	-0.00806	2.0492
-5	1	9	22.29997	22.30270	-0.00273	2.0296
5	3	3	22.39996	22.43436	-0.03439	2.0183
1	4	7	22.64996	22.64855	0.00131	2.0002
0	0	14	22.71997	22.72449	-0.00452	1.9939
2	3	10	22.77998	22.78207	-0.00209	1.9591
5	2	8	23.16997	23.18529	-0.01532	1.9564
-7	1	1	23.51997	23.52370	-0.00372	1.9298
4	4	2	23.61996	23.62804	-0.00807	1.9218
-4	4	3	23.84999	23.65521	-0.00522	1.9045
6	3	1	24.59998	24.60077	-0.00079	1.8503
1	0	15	24.73997	24.73489	0.00508	1.8409
-7	2	1	25.05998	25.06468	-0.00470	1.8182
4	3	10	25.69998	25.70186	-0.00186	1.7760

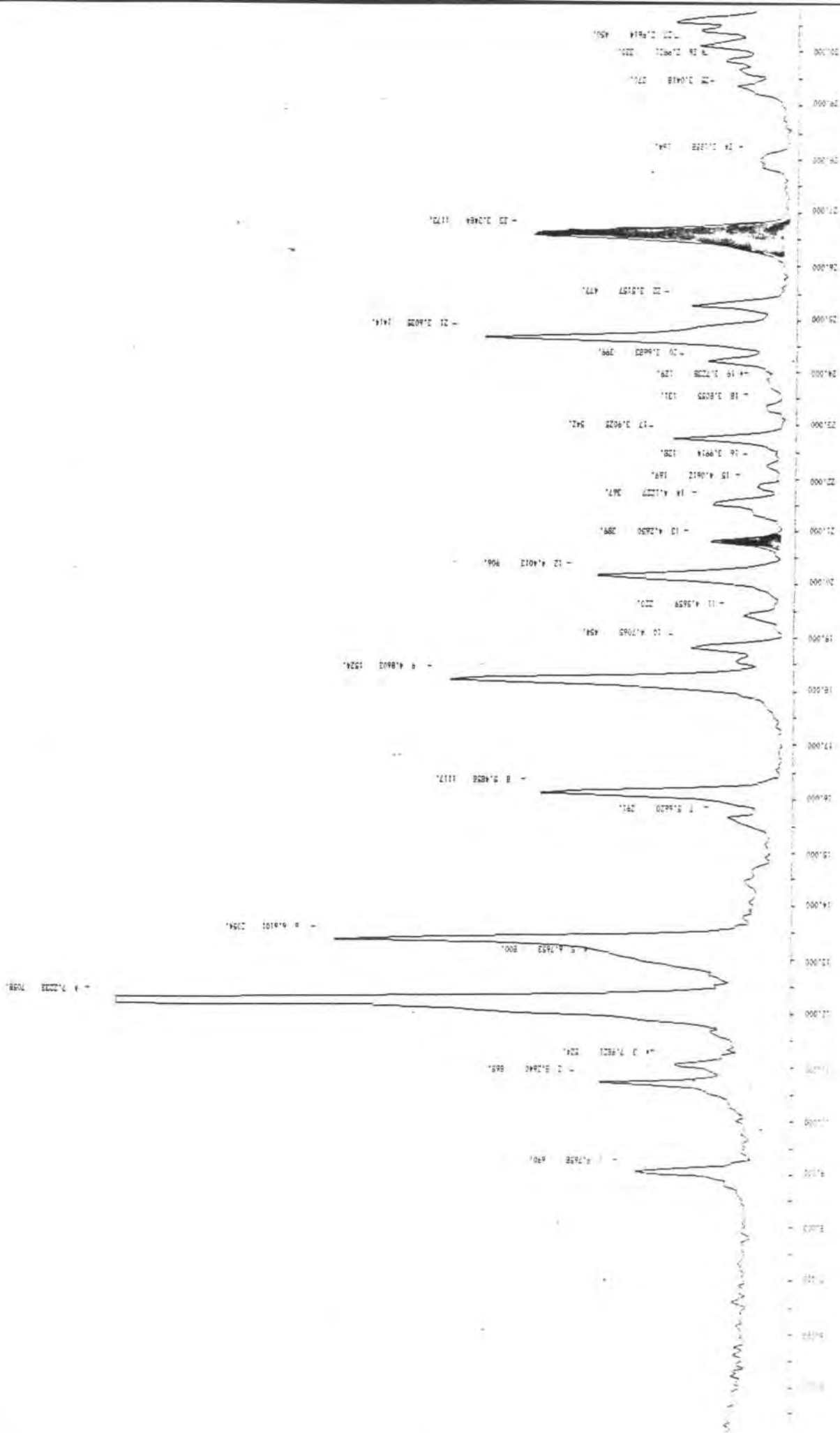


Figura 7.6 Diagrama correspondiente a Cd (H edta)<sub>2</sub> · 10H<sub>2</sub>O

Tabla 7.6 Diagrama correspondiente a  $\text{Cd}_3(\text{H edta})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 

Indices			9	9		$d_{hkl}$
<u>h</u>	<u>k</u>	<u>l</u>	<u>Observados</u>	<u>Calculados</u>	<u>Diferencias</u>	
1	1	0	4.61999	4.55481	0.06517	9.6993
0	2	0	5.44995	5.39553	0.05442	8.1915
1	0	1	6.20996	6.14563	0.06433	7.1948
1	1	1	6.77997	6.71466	0.06532	6.5876
1	2	1	8.19999	8.19183	0.00816	5.4057
2	1	-1	9.19998	9.15812	0.04186	4.8395
0	3	1	9.49999	9.46636	0.03363	4.6833
0	0	2	9.80998	9.74041	0.06957	4.5527
1	3	1	10.16999	10.19934	-0.02935	4.3499
1	1	2	10.87498	10.83674	0.03825	4.0968
3	0	0	11.02498	11.06946	-0.04449	4.0117
3	1	0	11.49998	11.40083	0.09916	3.8966
3	0	1	12.19997	12.19844	0.00153	3.6453
3	1	1	12.53998	12.50152	0.03845	3.5583
0	3	2	12.74997	12.72470	0.02528	3.4969
3	2	1	13.44998	13.37221	0.07777	3.3304
2	4	1	14.11998	14.09718	0.02280	3.1624
4	0	0	14.79998	14.83277	-0.03279	3.0088
1	1	-3	15.33999	15.35087	-0.01088	2.9096
4	0	-1	15.56999	15.54867	0.02132	2.8735
3	2	2	15.89998	15.95754	-0.05756	2.8017
3	4	1	16.38997	16.43141	-0.04144	2.7230
2	1	-3	16.59998	16.61298	-0.01300	2.6941
4	3	0	16.96999	16.99466	-0.02467	2.6353
2	2	3	17.49998	17.54582	-0.04584	2.5550
4	0	2	18.07997	18.03317	0.04680	2.4881
4	4	0	18.44997	18.52094	-0.07097	2.4248
5	0	0	18.64996	18.66281	-0.01285	2.4070
3	1	3	18.94997	18.94078	0.00919	2.3730
4	4	1	19.28996	19.26830	0.02167	2.3341
5	1	1	19.61998	19.62566	-0.00568	2.2933
2	4	3	19.99997	20.03836	-0.03839	2.2479
1	1	-4	20.24997	20.26468	-0.01471	2.2239

Tabla 7.6 continuación

Indices			$\vartheta$	$\theta$		
<u>h</u>	<u>k</u>	<u>l</u>	<u>Observados</u>	<u>Calculados</u>	<u>Diferencias</u>	<u><math>d_{hkl}</math></u>
3	3	3	20.52997	20.53468	-0.00471	2.1959
2	1	-4	21.24997	21.25452	-0.00455	2.1248
3	4	3	21.81998	21.84995	-0.02997	2.0696
5	2	2	22.11996	22.13374	-0.01378	2.0443
5	4	1	22.41997	22.46115	-0.04118	2.0161
6	1	1	23.44997	23.42743	0.02254	1.9373
1	8	2	24.71999	24.69948	0.02051	1.8433

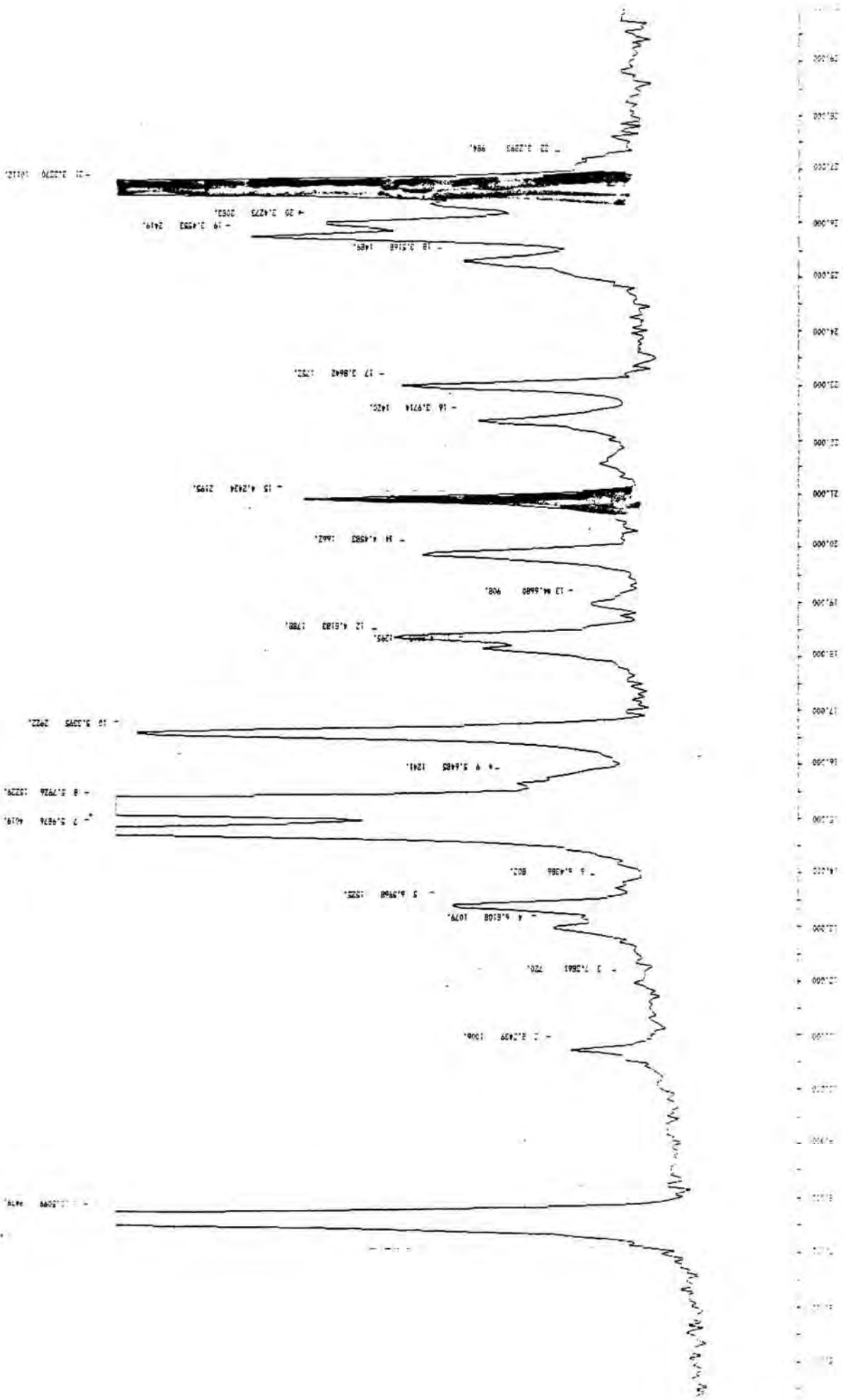


Figura 7.7 Diagrama correspondiente a Cu H<sub>2</sub>edta . H<sub>2</sub>O



Tabla 7.7 Diagrama correspondiente a  $\text{Cu H}_2\text{edta} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 

Indices			$\theta$	$\theta$		$d_{hkl}$
<u>h</u>	<u>k</u>	<u>l</u>	<u>Observados</u>	<u>Calculados</u>	<u>Diferencias</u>	
2	0	0	5.39996	5.34583	0.05414	8 2674
2	1	0	6.53998	6.56679	-0.02681	6.7352
1	0	1	6.74997	6.77875	-0.02878	6.5256
0	2	0	7.66997	7.62226	0.04770	5.8070
1	1	1	7.94998	7.92586	0.02413	5.5859
2	1	1	9.24998	9.25498	-0.00501	4.7893
2	2	0	9.36997	9.32835	0.04162	4.7519
0	2	1	9.91998	9.92334	-0.00336	4.4696
3	0	1	10.40998	10.41160	-0.00162	4.2622
4	0	0	10.74999	10.73892	0.01107	4.1337
1	3	0	11.74998	11.79103	-0.04105	3.7694
4	0	1	12.21998	12.31044	-0.09046	3.6127
0	0	2	12.69997	12.71118	-0.01120	3.5006
4	2	0	13.19997	13.22189	-0.02192	3.3676
1	1	2	13.61997	13.64705	-0.02707	3.2646
2	3	1	14.16998	14.14098	0.02899	3.1528
1	2	2	15.03998	15.05826	-0.01828	2.9648
3	1	2	15.36999	15.37479	-0.00480	2.9052
3	3	1	15.60999	15.59193	0.01806	2.8657
2	2	2	15.76998	15.71087	0.05912	2.8445
2	2	2	15.99998	16.00870	-0.00871	2.7930
6	0	0	16.21997	16.23042	-0.01045	2.7558
2	4	0	16.36996	16.32990	0.04007	2.7395
5	2	1	16.67496	16.66499	0.00996	2.6859
1	4	1	16.87997	16.87935	0.00063	2.6528
3	4	0	17.46997	17.44812	0.02185	2.5689
5	3	0	17.84999	17.83803	0.01196	2.5145
5	0	2	18.39998	18.36324	0.03674	2.4449
4	4	0	18.89998	18.91617	-0.01619	2.3760
0	5	0	19.36996	19.36615	0.00381	2.3228
1	1	3	19.74997	19.77628	-0.02631	2.2765
2	5	0	20.14998	20.14781	0.00217	2.2362
7	0	1	20.34999	20.34065	0.00934	2.2159
3	5	0	21.09998	21.09091	0.00906	2.1405

Tabla 7.7 continuación

Indices			$\theta$	$\theta$		
<u>h</u>	<u>k</u>	<u>l</u>	<u>Observados</u>	<u>Calculados</u>	<u>Diferencias</u>	<u><math>d_{hkl}</math></u>
7	2	1	21.44998	21.44232	0.00766	2.1070
5	4	1	21.84998	21.84346	0.00652	2.0702
3	5	1	22.11996	22.18823	-0.06827	2.0396
4	5	0	22.31998	22.35661	-0.03664	2.0250
4	0	3	22.61998	22.60590	0.01408	2.0038
1	3	3	22.94997	22.92392	0.02605	1.9775
2	3	3	23.19998	23.19701	0.00298	1.9555
4	2	3	23.35997	23.35471	0.00526	1.9430

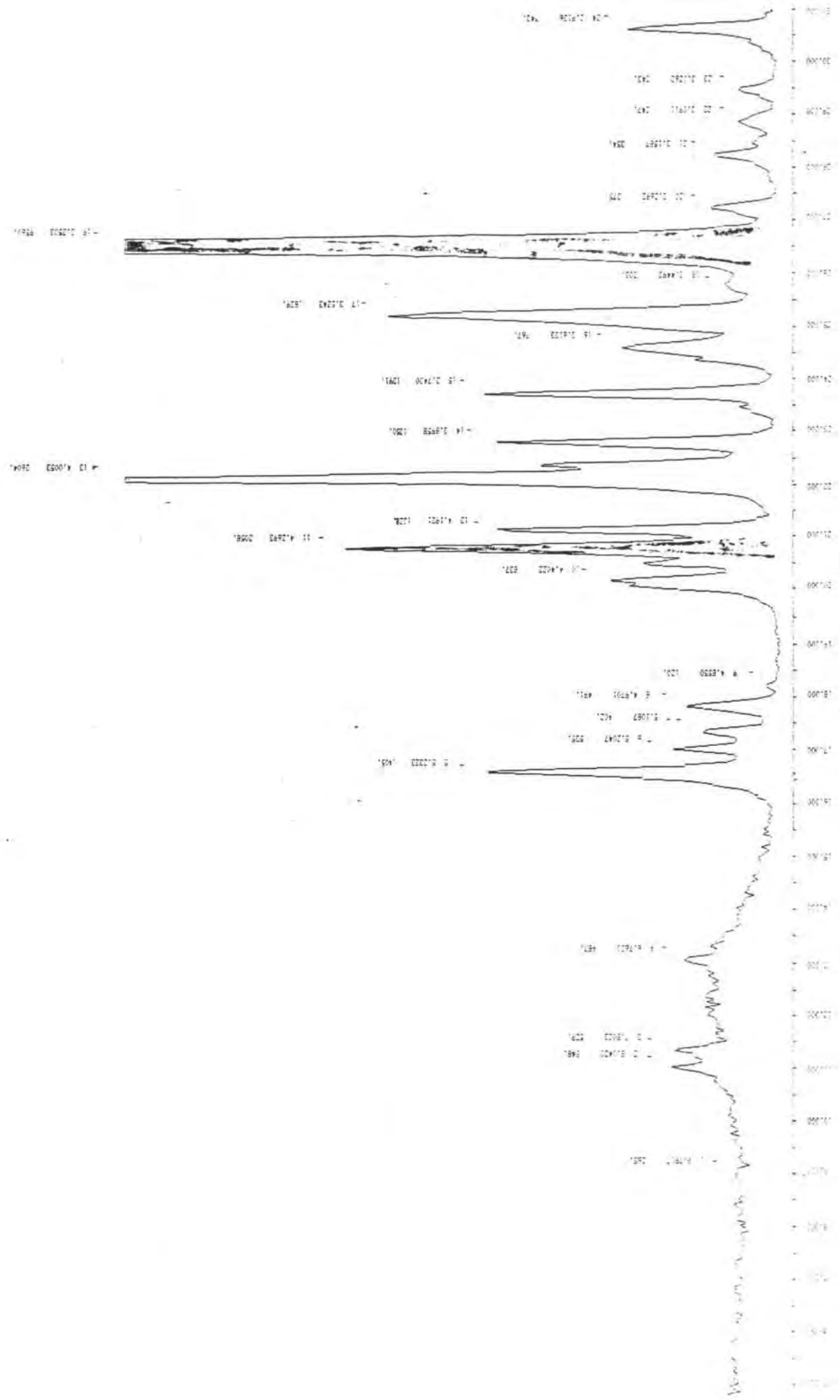


Figura 7.8 Diagrama correspondiente a  $Mg H_2$  edita .  $6H_2O$

Tabla 7.8 Diagrama correspondiente a  $Mg H_2 edta \cdot 6H_2O$ 

Indices			$\theta$	$\theta$		$d_{hkl}$
<u>h</u>	<u>k</u>	<u>l</u>	<u>Observados</u>	<u>Calculados</u>	<u>Diferencias</u>	
1	0	0	5.66548	5.67667	-0.01119	7.7870
0	2	0	6.53998	6.56458	-0.02460	6.7375
1	1	-1	8.30548	8.32727	-0.02179	5.3184
1	1	1	8.51047	8.53550	-0.02282	5.1909
1	2	0	8.67199	8.69502	-0.02303	5.0951
1	2	-1	10.07198	10.10394	-0.03196	4.3905
0	0	2	10.58749	10.59069	-0.00320	4.1909
0	1	2	11.08748	11.09728	-0.00980	4.0018
2	0	0	11.40347	11.41811	-0.01464	3.8908
2	1	0	11.87548	11.88346	-0.00797	3.7405
1	1	-2	12.30848	12.35576	-0.04728	3.5996
1	1	2	12.62448	12.63861	-0.01414	3.5203
2	1	-1	12.90397	12.89539	0.00859	3.4514
1	2	-2	13.62749	13.63736	-0.00988	3.2669
2	2	-1	14.11398	14.13145	-0.01747	3.1549
1	4	0	14.42949	14.42572	0.00377	3.0918
0	3	2	14.74049	14.55853	0.18196	3.0642
1	4	-1	15.32899	15.34019	-0.01120	2.9116
2	1	-2	15.85099	15.79570	0.05529	2.8296
2	3	1	16.21149	16.22083	-0.00934	2.7574
2	2	-2	16.76248	16.83723	-0.07475	2.6592
2	2	2	17.26646	17.26358	0.00288	2.5955
1	1	3	17.52397	17.51952	0.00446	2.5587
3	2	0	18.55347	18.54225	0.01122	2.4221
2	3	2	18.81247	18.85190	-0.03943	2.3838
3	3	0	20.06247	20.04327	0.01920	2.2474
2	1	3	20.39397	20.40294	-0.00897	2.2094
3	0	2	20.72498	20.70178	0.02319	2.1789
0	0	4	21.56847	21.56665	0.00182	2.0954
0	1	4	21.87396	21.83908	0.03488	2.0706
1	1	-4	22.45450	22.47052	-0.01602	2.0153
0	2	4	22.61748	22.64069	-0.02321	2.0009
2	5	2	23.31847	23.31822	0.00024	1.9459
3	0	-3	23.55048	23.52867	0.02180	1.9294
2	6	1	24.05898	24.06294	-0.00397	1.8891
3	4	-2	24.44499	24.42520	0.01979	1.8627
0	4	4	25.62897	25.65131	-0.02234	1.7793

Tabla 7.9 Diagrama correspondiente a  $\text{Co H}_2\text{edta} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 

Indices			$\vartheta$	$\vartheta$		$d_{hkl}^d$
<u>h</u>	<u>k</u>	<u>l</u>	<u>Observados</u>	<u>Calculados</u>	<u>Diferencias</u>	
0	2	0	6.51147	6.56626	-0.05479	6.7358
1	0	-1	7.73048	7.65978	0.07070	5.7787
1	1	1	8.55198	8.53002	0.02196	5.1929
0	3	0	9.95597	9.87668	0.07929	4.4905
0	0	2	10.73649	10.59264	0.14385	4.1901
0	1	2	11.11098	11.09940	0.01159	4.0011
2	0	0	11.53747	11.42019	0.11728	3.8901
2	1	0	11.88748	11.89346	-0.00598	3.7374
1	1	-2	12.36647	12.37061	-0.00414	3.5954
1	3	-1	12.58548	12.54630	0.03918	3.5458
2	0	1	12.78348	12.73818	0.04530	3.4933
2	1	1	13.08749	13.16691	-0.07942	3.3814
2	2	-1	14.05199	14.15028	-0.09829	3.1507
0	3	2	14.63048	14.56174	0.06875	3.0636
2	3	0	15.02899	15.18683	-0.15785	2.9403
1	3	-2	15.54399	15.57025	-0.02626	2.8696
2	3	-1	16.04297	16.01439	0.02858	2.7920
0	5	0	16.70045	16.61147	0.08899	2.6943
0	4	2	17.01797	17.06300	-0.04503	2.6250
1	1	-3	17.23097	17.22127	0.00970	2.6016
0	2	3	17.36247	17.36806	-0.00558	2.5803
2	4	0	17.61247	17.60825	0.00423	2.5462
1	4	-2	17.92097	17.94547	-0.02449	2.4999
1	2	3	18.39049	18.46904	-0.07855	2.4314
2	5	0	20.34897	20.34996	-0.00099	2.2149
2	4	-2	20.52847	20.56329	-0.03482	2.1929
3	0	2	20.70447	20.69614	0.00833	2.1795
3	3	1	20.92247	20.92299	-0.00052	2.1569
0	1	4	21.85248	21.84329	0.00919	2.0702
1	4	3	21.96248	21.93858	0.02390	2.0616
1	1	-4	22.42747	22.48857	-0.06110	2.0137
2	6	0	23.32397	23.33440	-0.01042	1.9446
4	1	0	23.61148	23.58516	0.02632	1.9251
1	6	2	23.75346	23.75319	0.00027	1.9122
4	1	-1	24.10399	24.09016	0.01382	1.8871
1	5	3	24.26247	24.27434	-0.01187	1.8736
2	1	-4	24.66049	24.63695	0.02354	1.8477

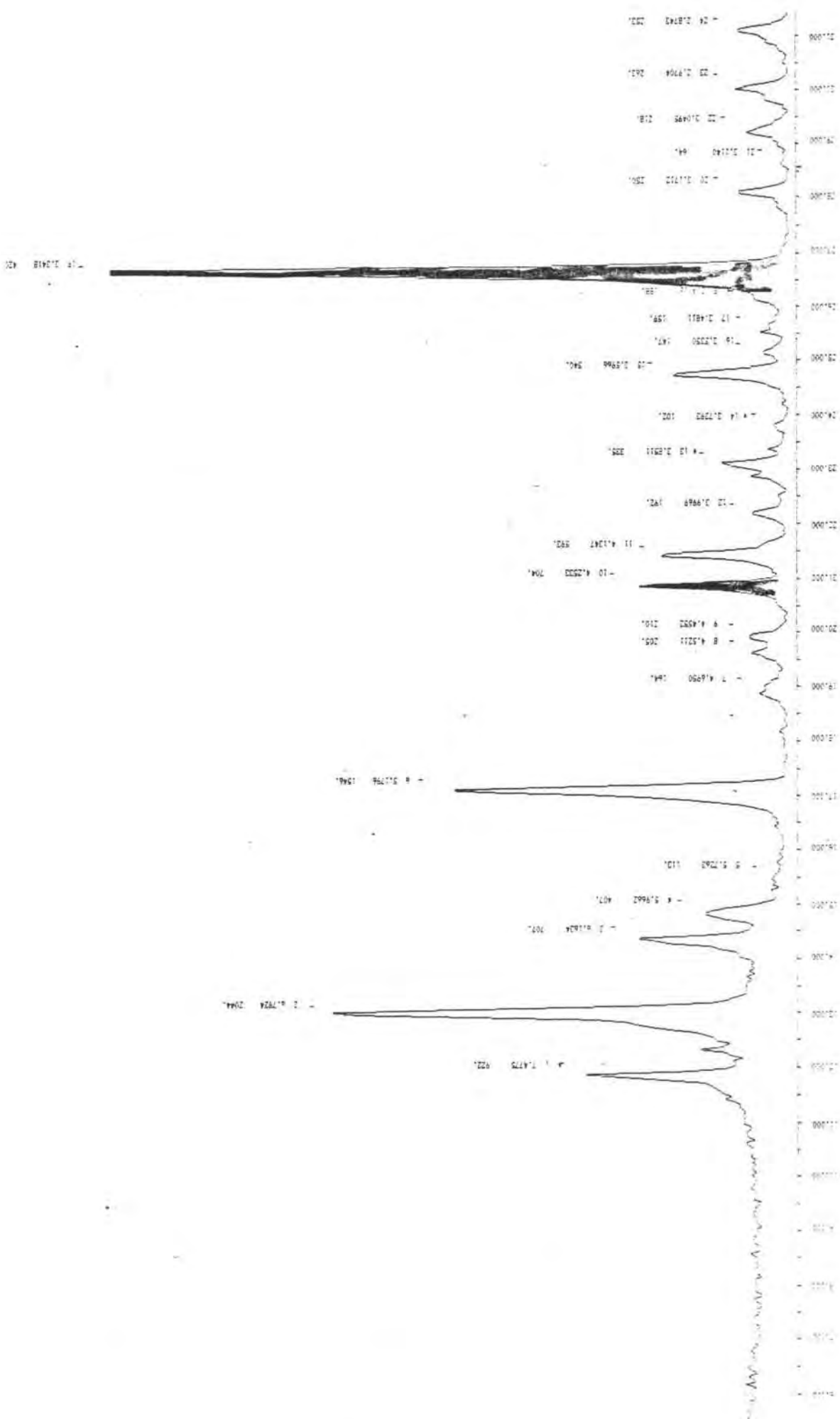


Figura 7.9 Diagrama correspondiente a  $\text{Co H}_2\text{edta} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Muestra	a	b	c	$\beta$	Sistema cristalino
$Mn_3(H\ edta)_2 \cdot 10H_2O$	9.194(7)	16.144(10)	11.869(9)	90.38(7)	Monoclínico
$Ni_3(H\ edta)_2 \cdot 10H_2O$	13.79 (2)	9.26 (2)	27.74 (3)	92	Monoclínico
$Zn_3(H\ edta)_2 \cdot 10H_2O$	13.825(4)	9.394(3)	27.918(9)	90.811(4)	Monoclínico
$Co_3(H\ edta)_2 \cdot 10H_2O$	13.842(3)	9.402(2)	27.936(4)	90.80	Monoclínico
$Co\ H_2\ edta \cdot 6H_2O$	7.78 (1)	13.47 (2)	8.38 (1)	91.5 (1)	Monoclínico
$Cd_3(H\ edta)_2 \cdot 10H_2O$	12.054(2)	16.457(2)	9.118(1)	91.11 (2)	Monoclínico
$Cu\ H_2\ edta \cdot H_2O$	11.626(7)	7.007(3)	16.585(9)	91.45 (5)	Monoclínico
$Mg_3(H\ edta)_2 \cdot 10H_2O$	13.825(4)	9.394(3)	27.918(9)	90.82 (4)	Monoclínico

De los datos contenidos en la tabla 7.10, se deduce que los compuestos  $Mn_3(H\ edta)_2 \cdot 10H_2O$  y  $Cd_3(H\ edta)_2 \cdot 10H_2O$  son isoestructurales. También poseen igual estructura los derivados monoprotonados de cobalto(II), magnesio, níquel(II) y cinc. Otra familia de compuestos isoestructurales la forman los derivados diprotonados de cobalto y magnesio, que corresponden a la fórmula  $M(H_2O)_6\ H_2\ edta$  (7.5), siendo el compuesto de cobalto aislado por nosotros, distinto al estudiado por Nesterova (7.13) y tal como habíamos establecido por espectroscopía electrónica, el cobalto posee coordinación octaédrica. El compuesto diprotonado de cobre presenta características estructurales distintas a la de los demás compuestos diprotonados, al igual que el compuesto  $Cu_2\ edta \cdot 4H_2O$ , que no es isoestructural con ningún otro complejo de edta (7.7).

El compuesto obtenido para el cobre a  $pH = 1.8$ , y para el bario a  $pH = 4.7$ , que por los análisis cuantitativos de metal, carbono, nitrógeno e hidrógeno se ajustaban a la fórmula  $Cu_3(HY)_2 \cdot 6H_2O$  y  $Ba_3(H\ edta)_2 \cdot 8H_2O$ ,

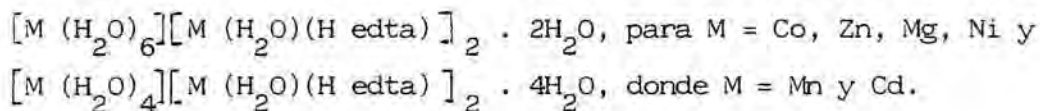


respectivamente, el difractograma de polvo registrado muestra que son mezclas que contienen compuestos diprotonados y otro compuesto, posiblemente monoprotonado, pero el solapamiento entre picos no permite hallar los parámetros de la celda fundamental de estos otros componentes de las mezclas. Incluso en el caso del compuesto de cobre, al efectuar medidas con monocristal, los cristales elegidos siempre han correspondido al derivado diprotonado, lo que nos hace suponer que el derivado monoprotonado cristalice de forma pulverulenta y no es posible diferenciarlo como tal.

En el caso del derivado de bario obtenido a pH = 4.7, los cristales son agregados lo que dificulta el estudio a partir de monocristal.

#### 7.4 Estructura cristalina de las especies monoprotonadas decahidratadas

Según se deduce del estudio estructural que hemos realizado, la fórmula de los compuestos monoprotonados, debe representarse por



Se ha seleccionado un cristal pequeño de las especies

$[Co(H_2O)_6][Co(H_2O)(H\ edta)]_2 \cdot 2H_2O$  y  $[Cd(H_2O)_4][Cd(H_2O)(H\ edta)]_2 \cdot 4H_2O$  y con ellos se ha procedido a la determinación de la celda unidad y a medir las intensidades de las reflexiones, montando los cristales en un difractor automático de cuatro círculos, Philips PW-1100.

Para el compuesto de cobalto se ha elegido un cristal de color rojo-granate, prismático, cuyas dimensiones son 0.1x0.1x0.15 mm, y para el derivado de cadmio, el cristal era tabular, incoloro y sus dimensiones de 0.1x0.1x0.08 mm.

Para el cálculo de los parámetros de celdas se han centrado veinticinco reflexiones independientes, en el intervalo  $4^\circ \leq \theta \leq 12^\circ$ , y afinando la matriz de orientación y los parámetros de las celdas unidad

mediante mínimos cuadrados. Las intensidades se han obtenido mediante la radiación  $K\alpha$  del molibdeno, monocromatizada por reflexión sobre un cristal de grafito, la técnica utilizada para las medidas, ha sido: amplitud de medida,  $1^\circ$  en el compuesto de cobalto y  $0.8^\circ$  en el del cadmio, y una velocidad, para ambos, de  $0.03^\circ/\text{s}$ . Se han medido 2554 reflexiones independientes en el complejo de cobalto y 3124 para el compuesto de cadmio, en ambos casos en la zona  $\theta \leq 25^\circ$ , de estas reflexiones se ha tomado en consideración 2431 y 2901 respectivamente, aplicando la condición  $I \geq 25\sigma$ . Se han medido tres reflexiones cada dos horas, con control de la orientación, sin apreciar cambios significativos en las intensidades.

La estructura del compuesto de cobalto se ha resuelto por el método de los átomos pesados y la del cadmio por métodos directos.

Los átomos de cobalto se han localizado por el método de Patterson. En el compuesto de cadmio, las posiciones de los átomos de oxígeno, nitrógeno y cadmio coordinados, se han determinado utilizando el programa MULTAN80 (7.22). Los átomos restantes que no son hidrógenos, carbono, oxígeno y nitrógeno, en ambas estructuras, se ha identificado por el método de Fourier. Las dos estructuras se han afinado isotrópicamente y anisotrópicamente por el método de los mínimos cuadrados, usando el programa SHELX76 (7.23). La función minimizada fue  $\sum W(|F_o| - |F_c|)^2$  en donde -----  
 $W = (\sigma^2 (F_o) + K |F_o|^2)^{-1}$ , siendo el valor de K igual a 0.0066 en el compuesto de cobalto y para el compuesto de cadmio tiene valor 0; los factores de dispersión atómica  $f$ ,  $f'$  y  $f''$  se han sacado de las Tablas Internacionales Cristalográficas de rayos X (7.24). El afinado se ha completado a  $R = 0.054$  en el derivado de cobalto y  $0.022$  en el del cadmio, para todas las reflexiones observadas.

### Descripción de las estructuras

#### 7.4.1 Compuesto: $\left[ \text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6 \right] \left[ \text{Co}(\text{H}_2\text{O}) (\text{H edta}) \right]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

A partir del centrado automático de veinticinco reflexiones independientes y posterior afinado, se han obtenido los siguientes parámetros de celda unidad:  $a = 13.825(4)$ ;  $b = 9.394(3)$ ;  $c = 27.918(9)$  Å - - - - -  
 $\beta = 90.82(4)^\circ$ ;  $V = 3635(2)$  Å<sup>3</sup>.  $Z = 4$ ,  $D_x = 1.709$  Mg m<sup>-3</sup>, pertenece al sistema monoclinico, grupo espacial C 2/c.

Esta celda unidad contiene cuatro veces la fórmula química y consiste en iones individuales de  $\left[ \text{Co}(2) (\text{H}_2\text{O})_6 \right]^{2+}$  y el anión - - - - -  
 $\left[ \text{Co}(1) (\text{H}_2\text{O}) (\text{H edta}) \right]^-$ . Ambos iones de cobalto componen un octaedro de coordinación, que presenta distorsión. El entorno de coordinación para el ión Co(1) está representado en la figura 7.10, este ión cobalto está unido a dos átomos de nitrógeno y tres átomos de oxígeno del ligando H edta<sup>3-</sup> y una molécula de agua. Los dos átomos de nitrógeno, un oxígeno del grupo acetato, O (11), y la molécula de agua, OW1, están en el plano ecuatorial. La longitud promedio de los enlaces Co-O (acetato), en posiciones apicales, es 2.075(7) Å, tabla 7.11, y es menor que las distancias Co-O (acetato) ecuatoriales (2.114(4) Å), distancia que también se ha observado en el complejo de manganeso y cobalto con edta (7.16). Los ángulos pequeños, N-Co-N de 83.1° y N(1)-Co(1)-O(11) de 78.3°, tabla 7.12, producen los ángulos amplios, correspondientes a O(W1)-Co(1)-O(11) de 99.2° y O(W1)-Co(1)-N(2) de 101.1°.

La protonación del O(41), figura 7.12, perteneciente al grupo carboxílico no coordinado al metal, produce una localización electrónica en esta parte del grupo acetato, en el que las distancias entre el carbono y el oxígeno son: C(41)-O(42), 1.194(7)Å y C(41)-O(41), 1.317(8)Å, mientras que las distancias de los restantes enlaces C-O presentan un valor

intermedio de 1.26(1) Å (Tabla 7.11).

El catión Co(2) está unido a seis oxígenos pertenecientes a otras tantas moléculas de agua con unas distancias Co-O(W) comprendidas entre 1.970(9)-2.123(5)Å, (Tabla 7.11). La variación de las distancias de los enlaces Co-O(W), se debe a la distinta función de las moléculas de agua, en la estructura cristalina, siendo, la distancia Co-O(W) mayor, cuanto mayor es el número de O(acetato) que están enlazados por puentes de hidrógeno a dicha molécula de agua.

La estructura del complejo monoprotonado de cobalto se diferencia de la del complejo de edta-cobalto aprotonado, (7.25), en la forma de unirse los cationes complejos con los aniones complejos. En la estructura del complejo aprotonado, la unión entre  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  y  $[\text{Co edta}]^{2-}$ , es a través de ligandos,  $\text{edta}^{4-}$ , puente. En cambio en el caso que nos ocupa, la unión entre los cationes hidratados y los aniones complejos es por fuerzas de Van der Waals y por puentes de hidrógeno.

El protón perteneciente al grupo carboxílico libre, está involucrado en un puente de hidrógeno que enlaza dos aniones complejos de cadenas distintas,  $\text{O}_{41} - \text{H} - \text{O}_{31}$ .

N(1)	----	Co(1)	2.146	(5)
N(2)	----	Co(1)	2.215	(5)
O(11)	----	Co(1)	2.114	(4)
O(21)	----	Co(1)	2.088	(4)
O(31)	----	Co(1)	2.062	(4)
OW(1)	----	Co(1)	2.055	(4)
C(1)	----	N(1)	1.479	(8)
C(12)	----	N(1)	1.479	(7)
C(22)	----	N(1)	1.459	(9)
C(2)	----	C(1)	1.513	(9)
N(2)	----	C(2)	1.491	(7)
C(32)	----	N(2)	1.490	(8)
C(42)	----	N(2)	1.483	(7)
C(11)	----	O(11)	1.271	(7)
C(12)	----	O(11)	1.500	(8)
O(12)	----	C(11)	1.259	(7)
C(21)	----	O(21)	1.252	(7)
C(22)	----	C(21)	1.519	(9)
O(22)	----	C(21)	1.256	(8)
C(31)	----	O(31)	1.272	(7)
C(32)	----	C(31)	1.508	(8)
O(32)	----	C(31)	1.238	(7)
C(41)	----	O(41)	1.317	(8)
C(42)	----	C(41)	1.517	(8)
O(42)	----	C(41)	1.194	(7)
OW(3)	----	Co(2)	2.123	(5)
OW(4)	----	Co(2)	2.070	(5)
OW(5)	----	Co(2)	1.970	(9)

Distancias de enlace en Å correspondientes a  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{Hedta})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

N(2)	---	Co(1)	---	N(1)	83.1	(2)
O(11)	---	Co(1)	---	N(1)	78.3	(2)
O(11)	---	Co(1)	---	N(2)	156.9	(2)
O(21)	---	Co(1)	---	N(1)	81.2	(2)
O(21)	---	Co(1)	---	N(2)	96.6	(2)
O(21)	---	Co(1)	---	O(11)	93.9	(2)
O(31)	---	Co(1)	---	N(1)	97.6	(2)
O(31)	---	Co(1)	---	N(2)	79.1	(2)
O(31)	---	Co(1)	---	O(11)	89.9	(2)
O(31)	---	Co(1)	---	O(21)	175.6	(2)
OW(1)	---	Co(1)	---	N(1)	171.3	(2)
OW(1)	---	Co(1)	---	N(2)	101.1	(2)
OW(1)	---	Co(1)	---	O(11)	99.2	(2)
OW(1)	---	Co(1)	---	O(21)	90.8	(2)
OW(1)	---	Co(1)	---	O(31)	90.7	(2)
C(1)	---	N(1)	---	Co(1)	106.3	(3)
C(12)	---	N(1)	---	Co(1)	104.1	(3)
C(12)	---	N(1)	---	C(1)	113.5	(5)
C(22)	---	N(1)	---	Co(1)	108.3	(4)
C(22)	---	N(1)	---	C(1)	113.4	(5)
C(22)	---	N(1)	---	C(12)	110.7	(5)
C(2)	---	C(1)	---	N(1)	110.1	(5)
N(2)	---	C(2)	---	C(1)	109.8	(5)
C(2)	---	N(2)	---	Co(1)	103.4	(4)
C(32)	---	N(2)	---	Co(1)	108.7	(3)
C(32)	---	N(2)	---	C(2)	111.7	(5)
C(42)	---	N(2)	---	Co(1)	108.2	(3)
C(42)	---	N(2)	---	C(2)	112.1	(4)

C(42)	----	N(2)	----	C(32)	112.2	(5)
C(11)	----	O(11)	----	Co(1)	113.4	(3)
C(12)	----	C(11)	----	O(11)	118.2	(3)
O(12)	----	C(11)	----	O(11)	123.0	(5)
O(12)	----	C(11)	----	C(12)	118.8	(5)
C(11)	----	C(12)	----	N(1)	110.4	(5)
C(21)	----	O(21)	----	Co(1)	114.9	(4)
C(22)	----	C(21)	----	O(21)	120.0	(5)
O(22)	----	C(21)	----	O(21)	123.5	(5)
O(22)	----	C(21)	----	C(22)	116.6	(5)
C(21)	----	C(22)	----	N(1)	114,2	(5)
C(31)	----	O(31)	----	Co(1)	119.7	(3)
C(32)	----	C(31)	----	O(31)	118.0	(5)
O(32)	----	C(31)	----	O(31)	123.7	(5)
O(32)	----	C(31)	----	C(32)	118.3	(5)
C(31)	----	C(32)	----	N(2)	114.2	(5)
C(42)	----	C(41)	----	O(41)	110.9	(5)
O(42)	----	C(41)	----	O(41)	124.0	(5)
O(42)	----	C(41)	----	C(42)	124.8	(5)
C(41)	----	C(42)	----	N(2)	115.4	(5)
OW(4)	----	Co(2)	----	OW(3)	176.5	(4)
OW(5)	----	Co(2)	----	OW(3)	89.5	(2)
OW(5)	----	Co(2)	----	OW(4)	93.9	(4)

Angulos de enlace correspondientes a  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{H edta})]^{-2} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



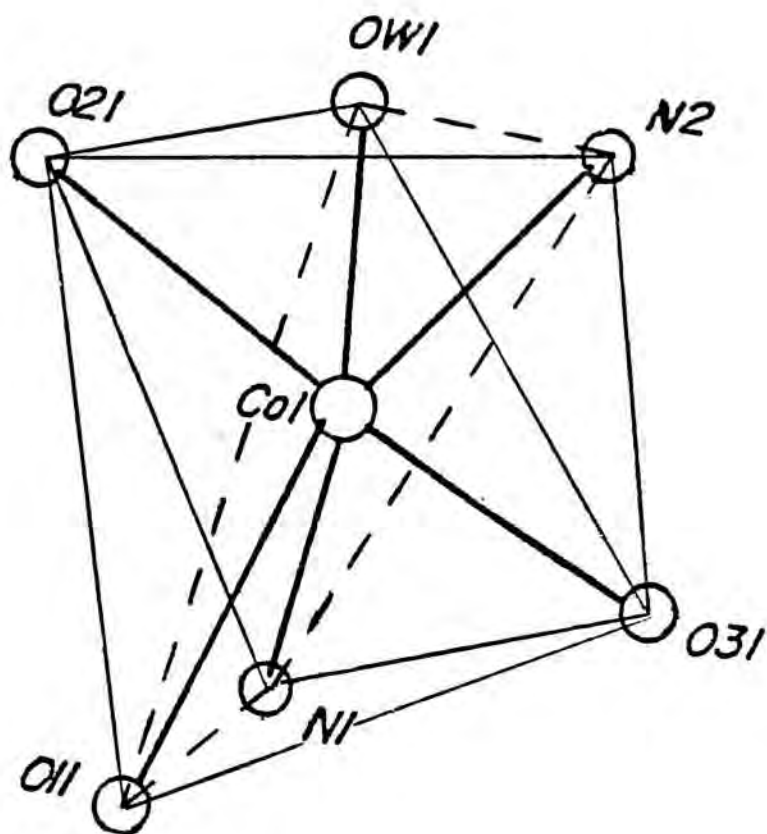


Figura 7.10

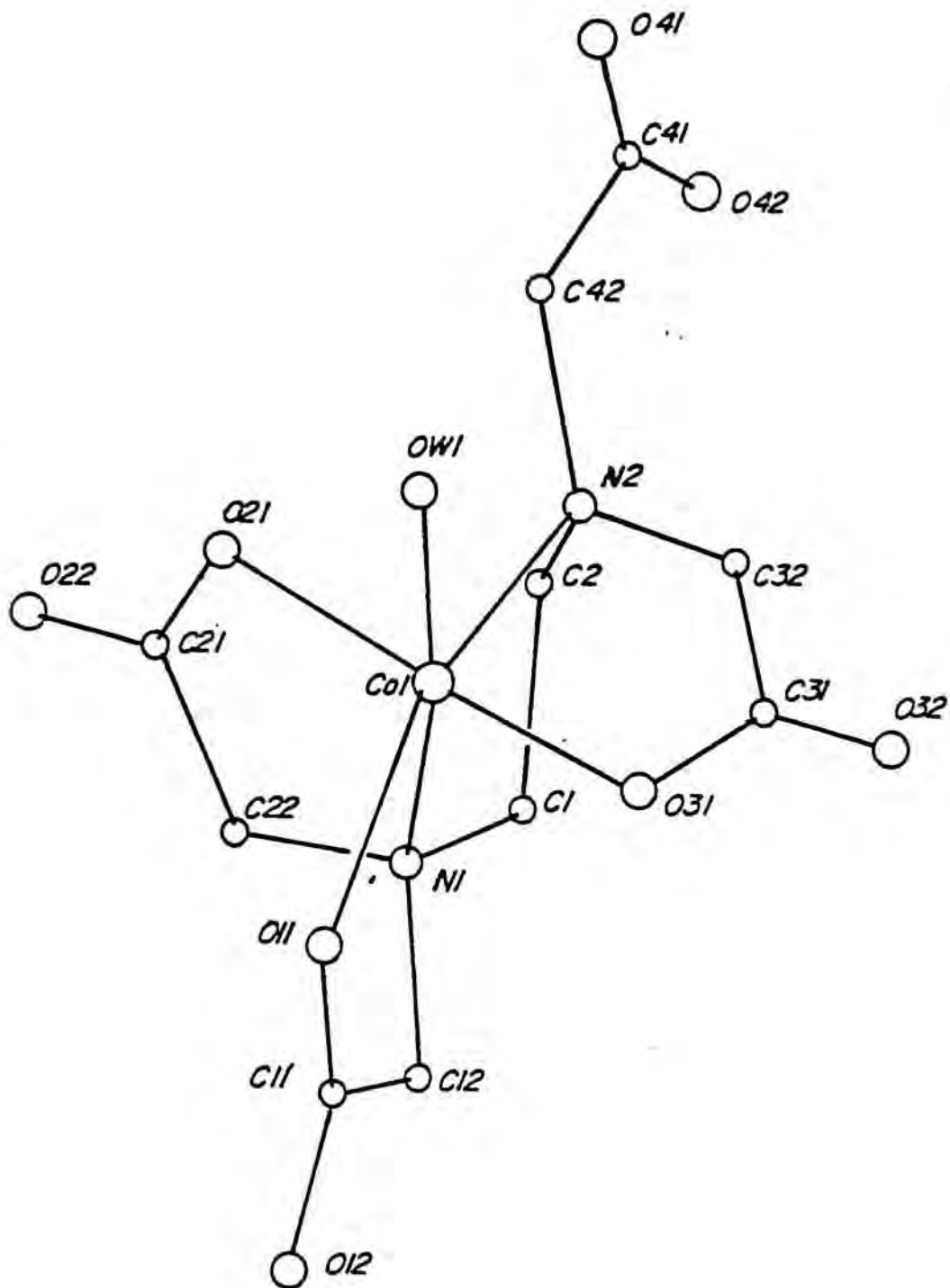


Figura 7.11

7.4.2 Compuesto:  $\underline{[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})(\text{H edta})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}}$

Con el mismo procedimiento de centrado automático de veinticinco reflexiones independientes y con posterior afinado, se han calculado los parámetros de la celda fundamental:  $\underline{a} = 12.054(2)$ ,  $\underline{b} = 16.457(2)$ ,  $\underline{c} = 9.118(1)$ ;  $\beta = 91.11(2)$ ;  $V = 1808.4(7) \text{ \AA}^3$ ;  $Z = 2$   $D_x = 2.102 \text{ Mg m}^{-3}$ , pertenece al sistema monoclinico, grupo espacial  $P2_1/n$ .

Esta estructura consiste en moléculas trímeras, donde el complejo  $[\text{Cd}(2)(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ , actúa de puente entre dos unidades  $[\text{Cd}(1)(\text{H}_2\text{O})(\text{H edta})]^-$ , figura 7.14. En esta estructura los iones cadmio configuran dos poliedros de coordinación distintos, el catión cadmio que ocupa la posición hidratada, Cd(2), está situado en un centro de inversión y rodeado por cuatro oxígenos pertenecientes a cuatro moléculas de agua, equivalentes dos a dos, y que nombramos O(W2), O(W3) y para completar el entorno de coordinación está unido a dos oxígenos, ambos O(31), figura 7.14, pertenecientes al grupo acetato, situado en el C(31) de dos ligandos H edta<sup>3-</sup> distintos. Los seis oxígenos ligandos forman un octaedro, distorsionado, de coordinación. Al igual que en la estructura del complejo monoprotonado de cobalto, las distancias de enlace Cd-O(W) son distintas, tabla 7.13 y es mayor la distancia que corresponde al oxígeno que está involucrado en un número mayor de enlaces de hidrógeno.

El eje  $\text{O}_{31}-\text{Cd}-\text{O}_{31}$  es prácticamente paralelo al eje  $\underline{b}$  del cristal, y las aristas del octaedro definidas por los pares de moléculas de agua W2 y W3, son casi paralelas a cualquiera de los ejes  $\underline{a}$  y  $\underline{c}$ .

El catión cadmio formador del anión complejo, Cd(1), posee número de coordinación siete, configurando una bipirámide pentagonal distorsionada, figura 7.12. Las posiciones de coordinación están ocupadas por dos

nitrógenos y cuatro oxígenos pertenecientes a otros tantos grupos acetato del ligando  $\text{H edta}^{3-}$ , y en la séptima posición de coordinación se encuentra una molécula de agua (OW1). Las posiciones apicales las ocupan dos oxígenos de grupos acetato, O(11) y O(32) (figura 7.12). La posición del hidrógeno del grupo carboxílico, que en este caso también está coordinado al metal, no se ha podido determinar por el método de diferencia, pero se puede asignar al oxígeno(acetato) O(22), de acuerdo con la distancia del enlace carbono-oxígeno(acetato), y a los enlaces de hidrógeno,  $\text{O}_{22}-\text{H}-\text{O}_{42}$ , pertenecientes a ligandos distintos, y que proporcionan cohesión a las infinitas filas de aniones  $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O}) \text{H edta}]_n^{n-}$ , que están dispuestos a lo largo del eje  $b$ .

Al igual que en la estructura anterior, la distancia C-O correspondiente al oxígeno unido al protón es menor que la distancia media de los restantes C-O. En la estructura del compuesto de cadmio, la distancia C(21)-O(21), es igual a  $1.178(5)\text{Å}$ , mientras que C(21)-O(22) es  $1.304(4)\text{Å}$  y la distancia C-O de los restantes enlaces carbono-oxígeno, alcanza un valor medio de  $1.26(2)\text{Å}$  (Tabla 7.13).

Cada grupo carboxilato tiene función de agente puente, ya que interviene en la coordinación y en la formación de puentes de hidrógeno con las moléculas de agua.

Todas las moléculas de agua, incluidas las no coordinadas directamente a ninguno de los dos tipos estructurales de cationes cadmio, es decir, también las moléculas de agua W4 y W5, contribuyen a la formación de enlaces de hidrógeno que unen tridimensionalmente las cadenas de los aniones complejos y añaden estabilidad a la disposición cristalina.

O(31)	---	Cd(2)	2.316	(3)
O(W2)	---	Cd(2)	2.278	(2)
O(W3)	---	Cd(2)	2.312	(3)
OW(1)	---	Cd(1)	2.252	(3)
O(11)	---	Cd(1)	3.337	(2)
N(1)	---	Cd(1)	2.421	(3)
O(21)	---	Cd(1)	2.345	(2)
N(2)	---	Cd(1)	2.381	(3)
O(32)	---	Cd(1)	2.387	(2)
O(41)	---	Cd(1)	2.349	(3)
C(11)	---	O(11)	1.292	(4)
O(12)	---	C(11)	1.239	(4)
C(12)	---	C(11)	1.490	(5)
N(1)	---	C(12)	1.510	(4)
C(22)	---	N(1)	1.506	(4)
C(1)	---	N(1)	1.483	(5)
C(21)	---	C(22)	1.576	(5)
O(21)	---	C(21)	1.178	(5)
O(22)	---	C(21)	1.304	(4)
C(2)	---	C(1)	1.543	(5)
N(2)	---	C(2)	1.446	(5)
C(32)	---	N(2)	1.519	(4)
C(42)	---	N(2)	1.483	(4)
C(31)	---	C(32)	1.540	(4)
O(31)	---	C(31)	1.241	(4)
O(32)	---	C(31)	1.278	(4)
C(41)	---	O(41)	1.252	(5)
C(41)	---	O(42)	1.290	(4)
C(42)	---	C(41)	1.493	(7)

Distancias de enlace en Å correspondientes a  $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ,  $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})(\text{Hedta})]^{-}$ ,  $2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

N(1)	---	C(12)	---	C(11)	112.2	(3)
C(12)	---	N(1)	---	Cd(1)	107.1	(2)
C(22)	---	N(1)	---	Cd(1)	106.0	(2)
C(22)	---	N(1)	---	C(12)	110.5	(3)
C(1)	---	N(1)	---	Cd(1)	110.2	(2)
C(1)	---	N(1)	---	C(12)	108.1	(3)
C(1)	---	N(1)	---	C(22)	114.7	(3)
C(21)	---	C(22)	---	N(1)	108.3	(3)
O(21)	---	C(21)	---	C(22)	122.2	(3)
O(22)	---	C(21)	---	C(22)	112.1	(3)
O(22)	---	C(21)	---	O(21)	125.4	(4)
C(21)	---	O(21)	---	Cd(1)	112.9	(2)
C(2)	---	C(1)	---	N(1)	108.3	(3)
O(21)	---	C(21)	---	C(22)	122.2	(3)
O(22)	---	C(21)	---	C(22)	112.1	(3)
O(22)	---	C(21)	---	O(21)	125.4	(4)
C(21)	---	O(21)	---	Cd(1)	112.9	(2)
C(2)	---	C(1)	---	N(1)	108.3	(3)
N(2)	---	C(2)	---	C(1)	113.6	(3)
C(2)	---	N(2)	---	Cd(1)	110.2	(2)
C(32)	---	N(2)	---	Cd(1)	107.8	(2)
C(32)	---	N(2)	---	C(2)	109.6	(3)
C(42)	---	N(2)	---	Cd(1)	105.5	(2)
C(42)	---	N(2)	---	C(2)	116.4	(3)
C(42)	---	N(2)	---	C(32)	106.9	(3)
C(31)	---	C(32)	---	N(2)	110.5	(2)
O(31)	---	C(31)	---	C(32)	114.9	(3)
O(32)	---	C(31)	---	C(32)	119.1	(3)
O(32)	---	C(31)	---	O(31)	125.9	(3)

O(31)	---	Cd(2)	---	OW(2)	90.7	(1)
O(31)	---	Cd(2)	---	OW(3)	89.2	(1)
OW(2)	---	Cd(2)	---	OW(3)	91.2	(1)
O(11)	---	Cd(1)	---	OW(1)	88.5	(1)
N(1)	---	Cd(1)	---	OW(1)	135.3	(1)
N(1)	---	Cd(1)	---	O(11)	69.9	(1)
O(21)	---	Cd(1)	---	OW(1)	78.8	(1)
O(21)	---	Cd(1)	---	O(11)	103.1	(1)
O(21)	---	Cd(1)	---	N(1)	69.4	(1)
N(2)	---	Cd(1)	---	OW(1)	148.8	(1)
N(2)	---	Cd(1)	---	O(11)	95.3	(1)
N(2)	---	Cd(1)	---	N(1)	74.1	(1)
N(2)	---	Cd(1)	---	O(21)	129.7	(1)
O(32)	---	Cd(1)	---	OW(1)	107.2	(1)
O(32)	---	Cd(1)	---	O(11)	164.3	(1)
O(32)	---	Cd(1)	---	N(1)	97.2	(1)
O(32)	---	Cd(1)	---	O(21)	79.7	(1)
O(32)	---	Cd(1)	---	N(2)	71.9	(1)
O(41)	---	Cd(1)	---	OW(1)	79.4	(1)
O(41)	---	Cd(1)	---	O(11)	84.8	(1)
O(41)	---	Cd(1)	---	N(1)	133.6	(1)
O(41)	---	Cd(1)	---	O(21)	156.5	(1)
O(41)	---	Cd(1)	---	N(2)	70.2	(1)
O(41)	---	Cd(1)	---	O(32)	98.8	(1)
C(11)	---	O(11)	---	Cd(1)	116.6	(2)
O(12)	---	C(11)	---	O(11)	123.8	(3)
C(12)	---	C(11)	---	O(11)	119.4	(3)
C(12)	---	C(11)	---	O(12)	116.6	(3)



Tabla 7.14 cont.

C(31)	---	O(32)	---	Cd(1)	116.4	(2)
C(41)	---	O(41)	---	Cd(1)	111.9	(3)
O(42)	---	C(41)	---	O(41)	121.5	(5)
C(42)	---	C(41)	---	O(41)	121.8	(3)
C(42)	---	C(41)	---	O(42)	116.7	(4)
C(41)	---	C(42)	---	N(2)	111.3	(4)

Angulos de enlace correspondientes a  $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})(\text{Hedta})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

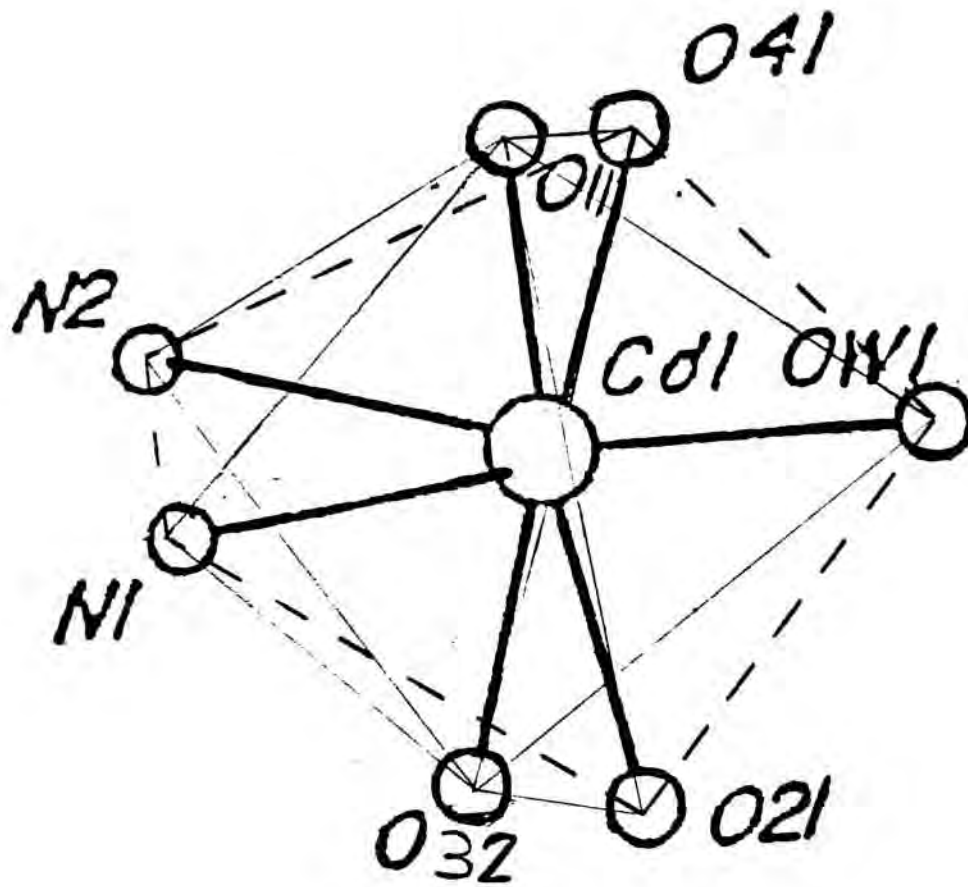


Figura 7.12

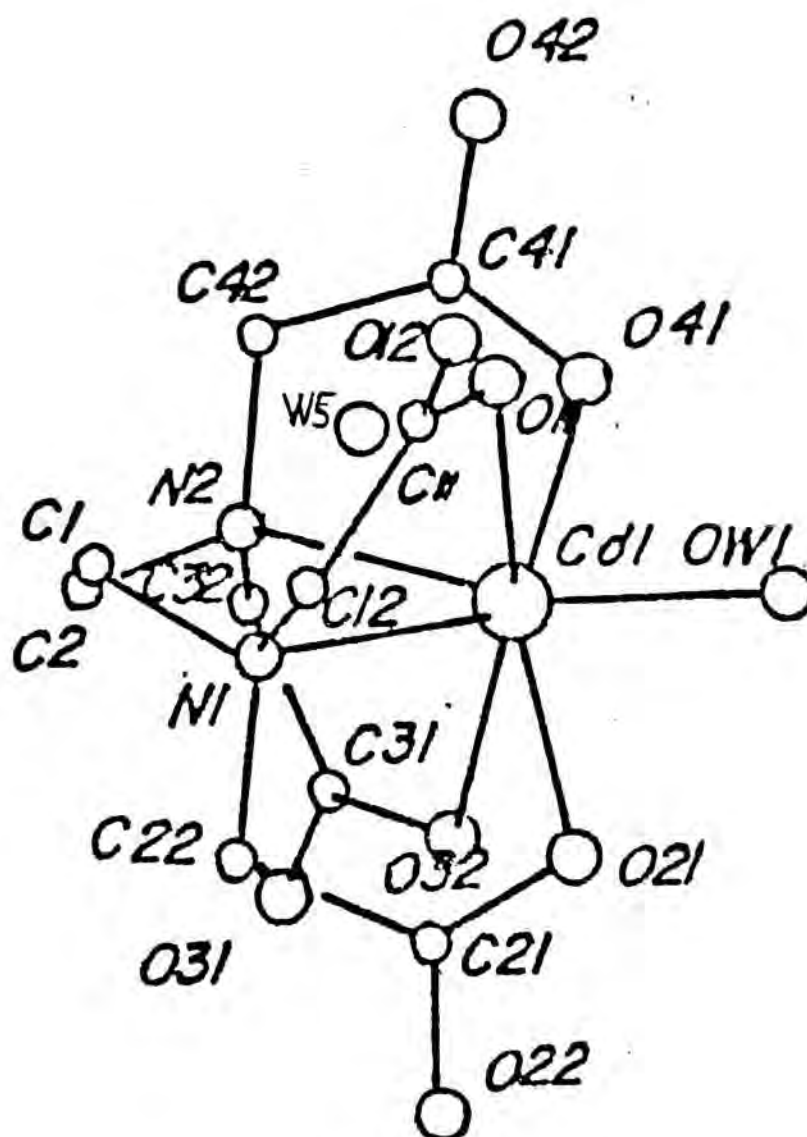


Figura 7.13



## B I B L I O G R A F I A

- 7.1 Smith, G.S.; Hoard, J.L. J. Am. Chem. Soc. 81, 556 (1959)
- 7.2 Stephens, F.S. J. Chem. Soc. (A), 1723 (1969)
- 7.3 Richards, S.; Pedersen, B.; Silverton, J.V.; Hoard, J.L. Inorg. Chem. 3, 27 (1964)
- 7.4 Stezowski, J.J.; Countryman, R.; Hoard, J.L. Inorg. Chem. 12, 1749 (1973)
- 7.5 O'Donell Julian, M.; Day, V.W.; Hoard, J.L. Inorg. Chem. 12, 1754 (1973)
- 7.6 Pozhidaev, A.I.; Polynova, T.N.; Porai-Kosits, M.A.; Logvinenko, V.A. Zh. Strukt. Khim. 13, 344 (1972); 13, 738 (1972); 14, 746, 570 (1973)
- 7.7 Polynova, T.N.; Filippova, T.V.; Porai-Kosits, M.A.; Martynenko, L.I. Zh. Strukt. Khim. 11, 558 (1970), 14, 280 (1973)
- 7.8 Anan'eva, N.N.; Polynova, T.N. J. Struct. Chem. 15, 239 (1974)
- 7.9 Pozhidaev, A.I.; Nesterova, Ya.M.; Polynova, T.N. Zh. Strukt. Khim. 18, 408 (1977)
- 7.10 Nesterova, Ya.M.; Logvinenko, V.A.; Porai-Kosits, M.A. Zh. Strukt. Khim. 21, 171 (1980)
- 7.11 Nesterova, Ya.M.; Logvinenko, V.A.; Porai-Kosits, M.A. Zh. Neorg. Khim. 24, 2273 (1979)
- 7.12 Filipova, T.V.; Polynova, T.N. Zh. Neorg. Khim. 26, 1140 (1981)
- 7.13 Nesterova, Ya.M.; Porai-Kosits, M.A.; Logvinenko, V.A. Zh. Neorg. Khim. 26, 1141 (1981)

- 7.14 Porai-Kosits, M.A.; Polynova, T.N.; Martynenko, L.I.; Filipova, T.V. *Kristallografiya* 18, 89 (1973)
- 7.15 Porai-Kosits, M.A.; Nesterova, Ya.M.; Polynova, T.N.; Turk de García Banus, D. *Koord. Khim.* 1, 682 (1975)
- 7.16 Solans, X.; Font-Altaba, M.; Oliva, J.I.; Herrera, J. *Acta Cryst.* 39C, 435 (1983)
- 7.17 Solans, X.; Font-Altaba, M.; Oliva, J.I.; Herrera, J. *Acta Cryst.* 39C, 438 (1983)
- 7.18 Solans, X.; Font-Altaba, M.; Oliva, J.I.; Herrera, J. *Acta Cryst.* 41C, 1020 (1985)
- 7.19 Passer, E.; White, J.G.; Cheng, K.L. *Inorg. Chim. Acta* 24, 13 (1977)
- 7.20 Barnett, B.L.; Uchtman, V.A. *Inorg. Chem.* 18 (10), 2674 (1979)
- 7.21 Meicheng, S.; Zengren, T.; Tongchang, L.; Shiyang, S.; Youqi, T. *Scientia Sinica* 12 (8), 912 (1979)
- 7.22 Main, P.; Fiske, S.E.; Hull, S.L.; Lesinger, L.; Germain, G.; Declercq, J.P.; Woolfson, M.M. MULTAN An automatic system of computerprograms for crystal structure determination from X-ray Diffraction data. Univ. of York, England and Univ. of Louvain, Belgium (1980).
- 7.23 Sheldrick, G.M. SHELX. A computer program for crystal structure determination. Univ. de Cambridge (1976)
- 7.24 International Tables of X-ray Crystallography (1974) Kynoch press Birmingham, England Vol. IV, pág. 99-100 y 149.

- 7.25 Candlish, E.F.K.; Michael, T.K.; Neal, J.A.; Lurgafelter, E.C.;  
Rose, N.J. *Inorg. Chem.* 17, 1383 (1978)



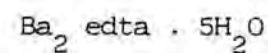
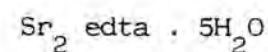
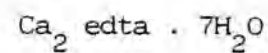
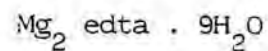
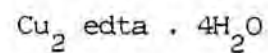
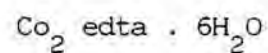
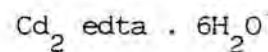
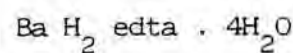
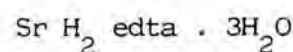
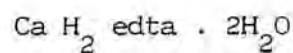
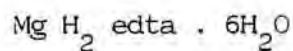
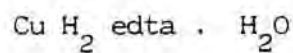
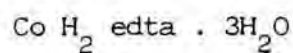
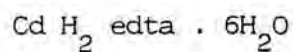
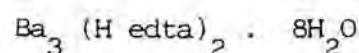
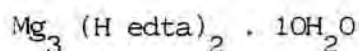
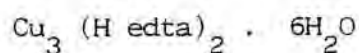
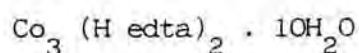
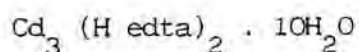
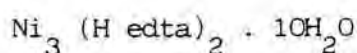
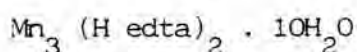
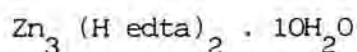
## 8.- CONCLUSIONES

1.- Se expone la importancia técnica y científica del edta y la gran capacidad que posee para formar compuestos, en los que pueden intervenir iones comprendidos entre  $H_6\text{edta}^{2+}$  y  $\text{edta}(\text{OH})^{5-}$ .

2.- A partir del estudio de las propiedades fisicoquímicas del ácido edta, se deduce que las especies aniónicas derivadas del ácido:  $\text{edta}^{4-}$ ,  $\text{Hedta}^{3-}$ ,  $\text{H}_2\text{edta}^{2-}$ ,  $\text{H}_3\text{edta}^{3-}$  dependen fundamentalmente del pH, así como del catión formador del complejo.

3.- Se ha logrado aislar nuevos derivados monoprotonados  $M^{II} [M^{II} \text{Hedta}]_2 \cdot nH_2O$ , para lo que han servido de apoyo los derivados aprotonados  $M^{II} [M^{II} \text{edta}] \cdot nH_2O$  y los diprotonados  $M^{II} H_2\text{edta} \cdot nH_2O$ .

Los compuestos preparados son:



Los valores de pH a los que han sido aislados son los siguientes:

	edta <sup>4-</sup>	Hedta <sup>3-</sup>	H <sub>2</sub> edta <sup>2-</sup>
Zn		2.8	
Mn		2.8	
Ni		2.8	
Cd	4.8; 4.0; 3.2	3.01	2.9; 3.05
Co	3.8; 3.5	3.2	2.2; 2.8
Cu	2.7; 2.0	1.8	1.3
Mg	5.0	4.9	4.8; 4.7; 4.4; 3.8; 3.2; 2.8
Ca	5.0; 4.4; 4.0		3.9; 3.4; 3.2; 3.0; 2.8
Sr	5.0; 4.3		4.2; 4.1; 4.0; 3.8; 3.2; 2.8
Ba	4.8	4.7	4.1; 3.7; 3.2; 2.8

4.- Con la adecuada interpretación de los espectros infrarrojos se consigue distinguir dos tipos de compuestos:

a) Los que poseen grupo COOH coordinado, como son:

$Mn_3(Hedta)_2 \cdot 10H_2O$ ,  $Cd_3(Hedta)_2 \cdot 10H_2O$ ,  $Cu_3(Hedta)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Ba_3(Hedta)_2 \cdot 8H_2O$ ,  $CdH_2edta \cdot 6H_2O$ ,  $BaH_2edta \cdot 4H_2O$ , que presentan una banda, aproximadamente, a  $3600\text{ cm}^{-1}$  y a  $1700\text{ cm}^{-1}$ .

b) Los que tienen grupo COOH libre, como son:  $Zn_3(Hedta)_2 \cdot 10H_2O$ ,  $Mg_3(Hedta)_2 \cdot 10H_2O$ ,  $Co_3(Hedta)_2 \cdot 10H_2O$ ,  $Ni_3(Hedta)_2 \cdot 10H_2O$ ,  $CoH_2edta \cdot 6H_2O$  y  $CuH_2edta \cdot H_2O$ , que presentan, además de las bandas a  $3600$  y  $1700\text{ cm}^{-1}$ , un doblete a  $1220\text{ cm}^{-1}$ , característico del grupo COOH libre.

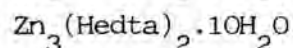
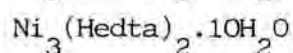
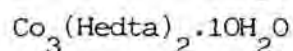
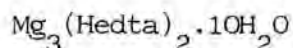
5.- Mediante la interpretación de los espectros IR se prueba la existencia de moléculas de agua coordinadas al metal y la participación de las moléculas de agua de cristalización en la formación de enlaces de hidrógeno.

6.- Por espectroscopía electrónica se demuestra que los cationes Ni en  $\text{Ni}_3(\text{Hedta})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ; los cationes Co en  $\text{Co}_3(\text{Hedta})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CoH}_2\text{edta} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; y los cationes Cu en  $\text{Cu}_3(\text{Hedta})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CuH}_2\text{edta} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , poseen coordinación seis y configuran a su alrededor un octaedro distorsionado.

7.- Mediante análisis termogravimétrico se pone de manifiesto que en la última etapa de deshidratación, de los compuestos monoprotonados decahidratados, se desprenden, siempre, dos moléculas de agua, lo que significa ocupan posiciones estructuralmente equivalentes en todos los compuestos.

8.- Se determinan, mediante el análisis térmico diferencial, los valores para las variaciones entálpicas asociadas al proceso de deshidratación térmica, de los compuestos monoprotonados. Al comparar, los valores de  $\Delta H$  hallados, entre sí (exceptuando el compuesto de cobre), se observa que la energía media necesaria para el desprendimiento de un mol de agua es 30 Kcal/mol.

9.- Se demuestra que los compuestos  $\text{Mn}_3(\text{Hedta})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Cd}_3(\text{Hedta})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  son isoestructurales y que su fórmula es:  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{M}(\text{H}_2\text{O})(\text{Hedta})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y que los compuestos:



son isoestructurales, con fórmula  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{M}(\text{H}_2\text{O})(\text{Hedta})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

10.- Otra familia de compuestos isoestructurales la forman los complejos diprotonados de magnesio y cobalto, con fórmula:



11.- Se determinan, por primera vez, los parámetros de celda unidad y grupo espacial de las especies:  $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})(\text{Hedta})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{Hedta})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

12.- Los átomos de cobalto, en el compuesto monoprotonado, presentan coordinación octaédrica distorsionada, con el edta como ligando penta-dentado, quedando un grupo acetato no coordinado, que soporta el hidrógeno.

13.- Los átomos de cadmio, en el compuesto monoprotonado, poseen distintos entornos de coordinación. El átomo de cadmio que ocupa la posición hidratada, posee coordinación octaédrica distorsionada, está enlazado a cuatro moléculas de agua, equivalentes dos a dos y a dos oxígenos de dos grupos acetato, también equivalentes, situados en dos ligandos distintos. Este catión hidratado actúa de puente entre ambos ligandos.

El catión cadmio formador del anión complejo posee coordinación siete, configurando una bipirámide pentagonal distorsionada, con el edta como ligando hexadentado.

14.- En ambas estructuras, el hidrógeno correspondiente al grupo carboxílico, en un caso libre y en el otro coordinado, está involucrado en un enlace puente entre dos aniones complejos de cadenas distintas. Todas las moléculas de agua contribuyen a la formación de enlaces de hidrógeno que unen tridimensionalmente las cadenas de los iones complejos y añaden estabilidad a la disposición cristalina.