

REVISTA  
DE LA  
**ACADEMIA DE CIENCIAS**  
EXACTAS, FISICO-QUIMICAS Y NATURALES  
DE  
ZARAGOZA

SERIE 2.<sup>a</sup>

TOMO XXVIII

Núm. 2



1973

## INDICE DE MATERIAS

- J. BELTRÁN MARTÍNEZ y J. FAUS PAYÁ. — *Interacciones iónicas en cromatografía inorgánica sobre papel* (I. Eluyentes simples). 127
- A. SANZ-MEDEL. — *Estudio de la 8-hidroxiquinoleína y sus derivados como reactivos analíticos de niobio* (I. El uso de cítrico y tartárico en la determinación espectrofotométrica de niobio con «oxina») ... .. 137
- A. SANZ-MEDEL. — *Estudio de la 8-hidroxiquinoleína y sus derivados como reactivos analíticos de niobio* (II. Los derivados dihalogenados de la oxina en la determinación espectrofotométrica de niobio) ... .. 185
- V. GÓMEZ ARANDA, J. BARLUENGA y G. ASENSIO. — *Reacciones de mercuriación-desmercuriación de ciclohexadieno-1,4 y 9-oxabicyclo [3,1,3] nonadieno-2,6 en medios dipróticos* ... .. 215
- V. GÓMEZ-ARANDA, J. BARLUENGA y M. YUS. — *Síntesis de sistemas mono y bifuncionales vía mercuriación-desmercuriación del hexadieno-1,5* ... .. 225
- R. ALCALÁ y J. FERNÁNDEZ GARCÍA. — *Estudio cristalográfico preliminar de los acetatos anhídridos de Mn, Co y Fe* ... .. 245

# INTERACCIONES IONICAS EN CROMATOGRAFIA INORGANICA SOBRE PAPEL

## I.—Eluyentes simples

P O R

J. BELTRÁN MARTÍNEZ y J. FAUS PAYÁ

Departamento de Química Inorgánica.  
Facultad de Ciencias de la Universidad de Valencia

### Abstract

Ionic compounds emigrate in paper chromatography as pair of ions, anion-cation, formed by those which are present in the saline mixture subjected to elution. The elution of a mixture of two salts AB and CD gives origin to the migration of the four pairs  $A^- B^+ + C^- D^+ \rightleftharpoons A^- D^+ + C^- B^+$ , depending the position of the equilibrium upon the relative migration velocity of the different pairs and the relative amounts of chromatographed salts. A simple empiric rule, which allows to foretell the behavior of similar systems is developed.

### Introducción

En la inmensa mayoría de trabajos publicados sobre cromatografía de sales inorgánicas sobre papel se dedica preferentemente la atención a la separación de cationes o de aniones, y en general se ha prestado poca atención a las relaciones que puedan existir entre la emigración de los cationes y de los aniones presentes en el sistema. Se han publicado un número relativamente reducido de trabajos relacionados con este problema (1)-(9) pero las conclusiones de los mismos resultan a veces contradictorias. Algunos autores encuentran que la emigración del catión y del anión de una sal se realiza por separado e independientemente, mientras otros observan la migración conjunta del catión y el anión de la sal eluída. Se ha indicado (3), (6) que este comportamiento diferente depende de la naturaleza del eluyente, pero no se ha estudiado esta dependencia con detalle. Solamente en un trabajo de F. H. Pollard y col. (3) se indica que cuando se somete una sal  $A^- B^+$  a elución con un eluyente que contenga un anión  $C^-$  capaz de desplazar a  $B^-$  se produce durante la elución la reacción de desplazamiento  $A^+ B^- + C^- \rightleftharpoons A^+ C^- + B^-$ ; pero no se aclara de qué depende dicha capacidad de desplazamiento.

Estas interacciones suelen conducir a la formación de manchas múltiples, que en general son indeseables desde el punto de vista de los análisis cuantitativos, lo que conduce a recomendaciones tales como las de B. Kakáç (10) en el sentido de que el ácido que se usa en la preparación del eluyente debe coincidir con el del anión de las sales eluídas, o como las de Seiler (11) que recomienda como método universal reemplazar todos los aniones por el ión acetato pasando las disoluciones que se hayan de someter a cromatografía a través de una columna rellena con una resina de canje aniónico en forma de acetato.

A pesar de todas las simplificaciones que se puedan lograr mediante estas técnicas (anión único en la elución de cationes o catión único en la de aniones) no cabe duda que para el conocimiento de los procesos cromatográficos es del más alto interés el estudio de las reacciones de desplazamiento.

Por una parte cuando tengamos un solo anión y varios cationes en las eluciones en que intervenga el agua se presentarán siempre los iones propios de la misma, que aún cuando se encuentran en muy bajas concentraciones dan origen a reacciones de desplazamiento que provocan la aparición de «colas» o «cometas» y de «lenguas» y por otra parte cuando se trata de contrarrestar esta acción mediante la adición de un ácido al aluyente, los iones  $H_3O^+$  participan en las reacciones de desplazamiento.

Cuando se utiliza el ácido violúrico como reactivo de identificación de los cationes de los metales alcalinos (12), para que se produzca la reacción coloreada es necesario que estos cationes estén en forma de sales de ácido débil. De no utilizar el método de Erlenmeyer se han de utilizar eluyentes que sean capaces de desplazar los aniones originalmente asociados a los cationes alcalinos por otros adecuados que permitan que se formen las aniones violurato. Los resultados que hemos conseguido en este caso concreto serán objeto de un próximo artículo; pero nos pusieron en contacto con el estudio de las reacciones de desplazamiento de que trataremos fundamentalmente en esta comunicación.

Ya hemos indicado que en la bibliografía se encuentran datos contradictorios acerca de la emigración del catión y el anión de una sal, que unas veces tiene lugar sin que se produzca ningún desplazamiento emigrando el par de iones de la sal. Otras veces se produce un desplazamiento y el catión después de la elución aparece asociado parcial o totalmente a un anión diferente del inicial, con producción de manchas múltiples o presentando el catión un  $R_f$  que depende del anión que contiene el eluyente respectivamente.

En nuestro estudio, que para mayor simplificación hemos limitado a las sales de los metales alcalinos y alcalinotérreos, hemos investigado una serie de sistemas cromatográficos con el fin de establecer algunas regularidades simples que permitan predecir el comportamiento de otros sistemas.

## Método experimental

La técnica utilizada ha sido la ascendente, sobre tiras de papel Schleicher-Schüll 2040 b gew. de 3 cm. de ancho. Los eluyentes se han preparado mezclando volúmenes de los correspondientes componentes en las proporciones que se indican en cada caso. La identificación se realiza pulverizando sobre el papel una disolución del reactivo adecuado. Los reactivos utilizados son:

- $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ :  $NO_3Ag$  en disolución acuosa. Se lava y seca. Sulfuro sódico en metanol.
- $I^-$ : Disolución acuosa de acetato de plomo.
- $F^-$ : Disolución de  $Cl_3Fe$  y  $SCNK$  en metanol, estando húmeda la tira de papel.
- $CH_3COO^-$ : Disolución de púrpura de bromocresol en acetona.
- $NO_3^-$ : Disolución de nitrón en acético diluido. Ver a la luz U. V.
- $SO_4^{2-}$ :  $Cl_2Ba$  acuoso, diluido. Se seca. Rodizonato sódico acuoso.
- $K^+$ : Disolución acuosa de cobaltinitrito sódico. Se lava y seca.
- $Na^+$ ,  $Li^+$ : Disolución acuosa de acetato de uranilo y cinc.
- $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ : Disolución acuosa de rodizonato sódico.
- $Mg^{+2}$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $Sr^{+2}$ ,  $Ba^{+2}$ : Disolución amoniacal de oxina. Ver a la luz U. V.

Los valores de  $R_f$  que se indican no pretenden ser valores standard; las condiciones de reproducibilidad tomadas han sido las indispensables con el objeto de que la técnica de trabajo sea simple; tienen un valor comparativo pues se ha procurado que todas las experiencias se verifiquen en las mismas condiciones.

### Resultados. Discusión

#### A) Eluyentes simples: agua y disolvente orgánico sin adición de ningún ácido. Elución de una sola sal

Es el caso más simple que se puede presentar para estudiar el comportamiento del catión y el anión de una sal durante el proceso cromatográfico. Aún en este caso se ha de tener en cuenta los procesos de interacción de la sal con los iones del agua de modo que se producen las reacciones  $C^+ A^- + H_2O \rightleftharpoons C^+ (OH^-) + A^- (H^+)$ , en general poco desplazadas hacia la derecha en el caso de sales de ácido fuerte de los metales alcalinos. El proceso cromatográfico implica que la emigración de un catión se verifique siempre simultáneamente con la de un anión que mantenga la electroneutralidad. Siendo muy pequeña, en general, la concentración de iones  $OH^-$  y  $H^+$  y el que durante la cromatografía emigren con diferentes velocidades los pares  $C^+ A^-$ ,  $C^+ (OH^-)$  y  $A^- (H^+)$  provoca desplazamientos del equilibrio que dan origen a la formación de manchas que en general presentan la siguiente estructura: La mayor parte de la sal es eluida como  $C^+ A^-$ . Detrás de la mancha principal queda una cola o cometa (que puede ser muy tenue) del par  $C^+ (OH^-)$  y delante la correspondiente al par  $A^- (H^+)$ . Se suele así observar que el anión  $OH^-$  emigra más despacio que los demás aniones y el  $H^+$  más rápidamente que los cationes.

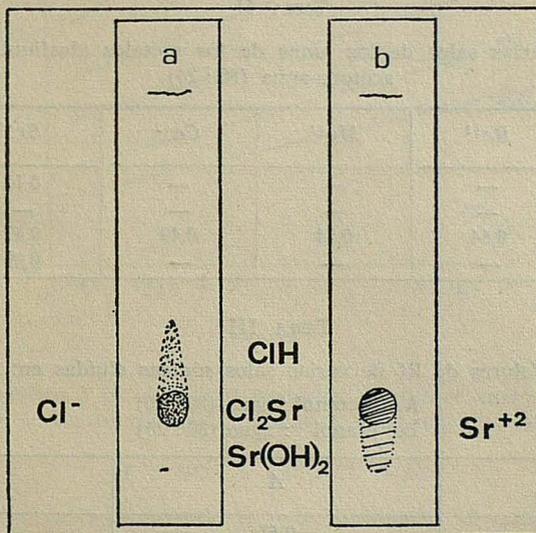


FIG. 1

En la figura 1 se observan los resultados obtenidos al eluir 0,5 micromoles de  $Cl_2Sr$  en acetona-agua (80:20). El desdoblamiento ácido-base producido puede quedar más

claramente en evidencia mediante el uso de indicadores de pH como reveladores. En este caso hemos obtenido buenos resultados utilizando una disolución muy diluida de azul de bromofenol en acetona.

Cuando esta hidrólisis modificada por las condiciones dinámicas del proceso es muy poco acentuada, podemos afirmar que el catión y el anión de la sal emigrarán juntos durante la elución. Así se observa en los resultados consignados en las tablas I, II y III, correspondientes a la elución de diversas sales de los metales alcalinos y alcalinotérreos con los eluyentes etanol agua (80 : 20), metanol-agua (80 : 20) y acetona-agua (80 : 20). El catión y el anión de una sal presentan el mismo valor de Rf. El Rf de un catión varía con el anión que le acompaña y viceversa, de modo que no puede asignarse un Rf a un ión aislado sino que el valor de Rf es característico de un determinado *par anión-cación*. Se observa que las diferencias de Rf entre pares iónicos con el mismo catión aumentan en la serie etanol-agua < metanol-agua < acetona-agua.

TABLA I

Valores de Rf de diversas sales de los iones alcalinos eluidas con acetona-agua (80 : 20)

	$Li^+$	$Na^+$	$K^+$
F <sup>-</sup> ... ..	0,00	0,00	0,06
Cl <sup>-</sup> ... ..	0,45	0,26	0,22
Br <sup>-</sup> ... ..	0,58	0,37	0,32
I <sup>-</sup> ... ..	0,78	0,64	0,54
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ... ..	0,73	0,48	0,41
SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> ... ..	0,04	0,00	0,00
Ac <sup>-</sup> ... ..	0,35	0,19	0,16

TABLA II

Valores de Rf de varias sales de los iones de los metales alcalinotérreos eluidas con acetona-agua (80 : 20)

	$Be^{+2}$	$Mg^{+2}$	$Ca^{+2}$	$Sr^{+2}$	$Ba^{+2}$
Cl <sup>-</sup> ... ..	—	—	—	0,16	0,12
Br <sup>-</sup> ... ..	—	—	—	—	0,24
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ... ..	0,64	0,54	0,49	0,45	0,30
Ac <sup>-</sup> ... ..	—	—	—	0,09	0,07

TABLA III

Valores de Rf de varias sales sódicas eluidas en:

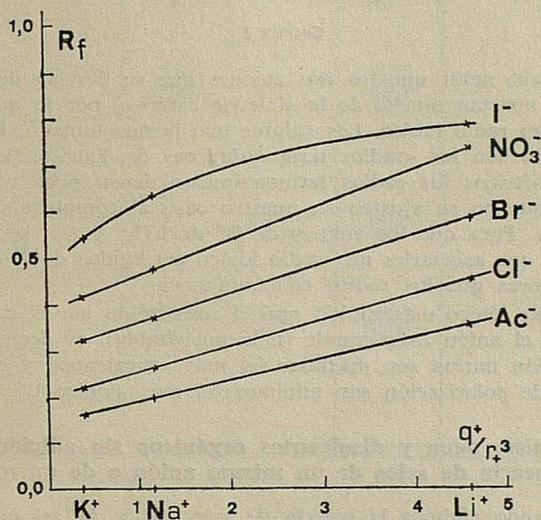
A. metanol : agua (80 : 20)

B. etanol : agua (80 : 20)

	A	B
F <sup>-</sup> ... ..	0,63	0,00
Cl <sup>-</sup> ... ..	0,54	0,39
Br <sup>-</sup> ... ..	0,65	0,43
I <sup>-</sup> ... ..	0,64	0,46
SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> ... ..	0,00	0,00
Ac <sup>-</sup> ... ..	0,65	0,43

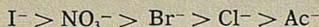
Actualmente, debido a que no se conocen con detalle las bases teóricas del proceso de elución en cromatografía sobre papel, no es posible interpretar cuantitativamente los valores de  $R_f$  que se encuentran experimentalmente; sin embargo en algunos casos es posible establecer correlaciones entre los valores de  $R_f$  y algún parámetro característico del eluyente o de la sustancia cromatografiada.

En nuestro caso, y limitándonos al eluyente acetona-agua (80 : 20), si comparamos los  $R_f$  de las sales con el mismo anión se observa siempre que la sal de litio se mueve más que la de sodio y ésta más que la de potasio. Podemos establecer que la tendencia a migrar de estos iones varía en el sentido  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ . En este mismo orden va disminuyendo el poder polarizante del catión. La dependencia del  $R_f$  con el poder polarizante del catión se observa mejor en la gráfica 1 donde se representan los valores de  $R_f$  en función de  $q^+/r_+^3$  donde  $q_+ = 1$  es la carga del catión y  $r_+$  el radio iónico (valores de Pauling). La variación es lineal en todos los casos excepto para los ioduros. La desviación de estas sales de la linealidad se puede comprender si tenemos en cuenta que el anión  $\text{I}^-$  forma pares iónicos bastante rápidos aún con cationes poco polarizantes ( $\text{I}^- \text{K}^+$  por ejemplo), y que los valores de  $R_f$  necesariamente están acotados entre 0 y 1.

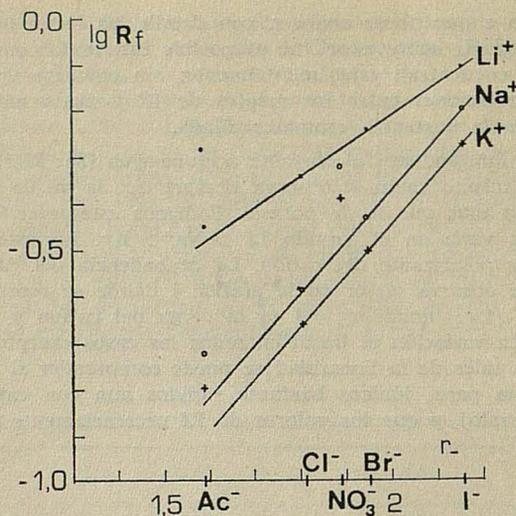


GRÁFICA 1

A partir de la gráfica 1 es obvio que podemos establecer análogamente una ordenación de los aniones según su tendencia a migrar, tendencia que disminuye en la serie:



en este mismo orden va disminuyendo la polarizabilidad y el tamaño de los iones; la única excepción la presenta el  $\text{NO}_3^-$  ( $r_- = 1,89 \text{ \AA}$ ) que siendo algo más pequeño que el  $\text{Br}^-$  ( $1,95 \text{ \AA}$ ) tiene una mayor tendencia a migrar. En la gráfica 2 se representan los valores de  $\lg R_f$  frente al radio del anión para sales con el mismo catión. En todos los casos los puntos correspondientes a los iones haluro ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  y  $\text{I}^-$ ) están perfectamente alineados, mientras que los otros dos aniones estudiados  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  se desvían de esta relación lineal, dando valores más altos de lo esperado, sobre todo el  $\text{NO}_3^-$ .



GRÁFICA 2

Es interesante hacer notar que los dos aniones que se desvían de la relación lineal entre  $\lg R_f$  y  $r^-$  se apartan mucho de la simetría esférica, por lo que es problemático el poder asignarles un radio iónico. Los valores que hemos tomado, 1,89 Å para el  $\text{NO}_3^-$  y 1,59 para el acetato son los «radios termoquímicos» de Yatsimirskii (13). Para iones marcadamente no esféricos los radios termoquímicos tienen poca utilidad (14) por lo que no es extraño que no se ajusten en nuestro caso al comportamiento de los iones con simetría esférica. Para que los valores de  $R_f$  de  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{Ac}^-$  se ajustasen a la variación lineal habría que asignarles un «radio iónico corregido» de 2,07 Å y 1,66 Å respectivamente, algo mayores que los radios termoquímicos.

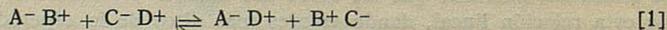
En resumen, el par iónico más rápido será el constituido por el catión más pequeño (más polarizante) y el anión más grande (más polarizable), es decir aquel en que los efectos de polarización mutua son máximos (el más «covalente») y el más lento aquel en que los efectos de polarización son mínimos (el más «iónico»).

**B) Eluyentes simples: agua y disolventes orgánicos sin adición de ácidos: elución de una mezcla de sales de un mismo anión o de un mismo catión**

En este caso, cuando eluimos la mezcla de sales AB y AC, si prescindimos de las débiles interacciones con el agua, sólo pueden emigrar los dos pares  $\text{A}^- \text{B}^+$  y  $\text{A}^- \text{C}^+$ , produciéndose entre ellos diferencias de velocidad que permiten la separación cromatográfica en muchos casos. Es el caso típico de separación de los cationes alcalinos en forma de cloruros con mezclas alcohol-agua, o de la separación de haluros en forma de sales potásicas con mezclas acetona-agua. Cuando los cationes son muy semejantes, por ejemplo  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  y  $\text{Cs}^+$ , hay eluyentes que no logran su separación.

**C) Eluyente simple: disolvente orgánico-agua. Elución de una mezcla de dos sales con diferentes cationes y aniones**

Si se eluye una mezcla de dos sales de diferentes anión y catión AB y CD, tenemos un sistema constituido por cuatro iones  $\text{A}^-$ ,  $\text{B}^+$ ,  $\text{C}^-$  y  $\text{D}^+$ . Se podrán formar entonces cuatro pares iónicos diferentes relacionados entre sí a través de la ecuación:



si se cromatografía una mezcla equimolar de AB y CD cabría esperar, estadísticamente, que se formasen cuatro manchas de la misma intensidad, correspondientes a los cuatro pares iónicos posibles; pero generalmente no sucede así, sino que el sistema se desplaza hacia uno de los dos miembros de la ecuación [1]. Esto se debe a las características dinámicas del proceso; al estar el sistema en movimiento el par más rápido se aleja de los demás determinando también la formación del más lento y no de los otros dos.

Si una de las dos sales eluidas constituye el par más rápido del sistema, al final de la elución encontramos que el equilibrio [1] está desplazado hacia la izquierda, esto es, esencialmente lo que se ha producido es una separación de las dos sales eluidas. Pero si ninguna de las dos sales eluidas forman el par más rápido (de mayor Rf) el equilibrio [1] estará desplazado hacia la derecha, es decir al final de la elución las dos sales que se encuentran son distintas de las iniciales; se produce una reacción cromatográfica de sustitución o desplazamiento (doble sustitución iónica).

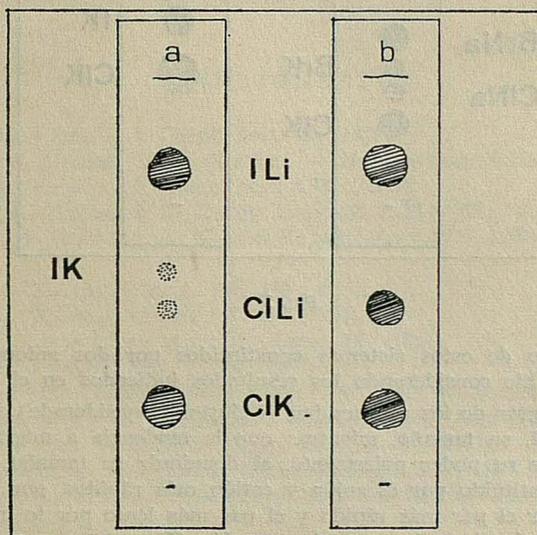


FIG. 2

En la figura 2a se observan los resultados obtenidos al eluir 1 micromol de CILi y 1 micromol de IK en acetona-agua (80:20). Al revelar el cromatograma se observan cuatro manchas de haluros; dos muy tenues que por su valor de Rf corresponden al IK y CILi y dos muy intensas, la de menor Rf de CIK y la de mayor Rf de ILi. Se ha producido pues una reacción de doble sustitución según la ecuación  $CILi + IK \rightleftharpoons ILi + CIK$ , estando el sistema muy desplazado hacia la derecha. No obstante aún se observan dos manchas tenues de los otros dos pares iónicos posibles. Para desplazar por completo el equilibrio hacia la derecha no tendremos más que añadir un exceso de uno de los pares iónicos iniciales. Así si se cromatografían 1 micromol de IK y 2 micromoles de CILi se observan sólo tres manchas ILi, CILi y CIK habiendo desaparecido la mancha tenue de IK. En este caso el desplazamiento es completo pues todo el  $K^+$  (inicialmente en forma de  $I^-$ ) emigra en forma de CIK y todos los ioduros en forma de ILi; la tercera mancha es el exceso de CILi añadido. (ver figura 2b).

Si las diferencias de velocidad ( $R_f$ ) entre los distintos pares iónicos del sistema son más pequeñas el desplazamiento sólo se produce parcialmente. En la figura 3a se observan los resultados de cromatografiar 1 micromol de ClNa y 1 micromol de BrK en el mismo eluyente.

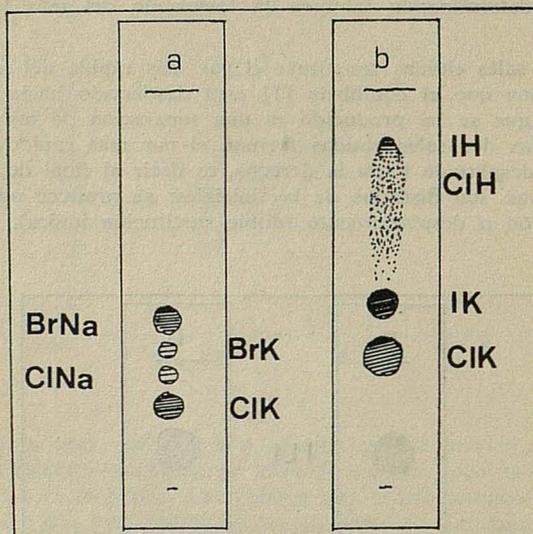


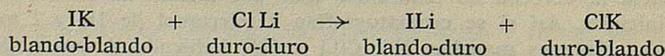
FIG. 3

El comportamiento de estos sistemas constituidos por dos aniones y dos cationes es fácilmente predecible considerando los resultados indicados en el apartado anterior.

La tendencia a migrar de los aniones (en el eluyente considerado) aumenta al aumentar su polarizabilidad, su tamaño, mientras que la tendencia a migrar de los cationes aumenta al aumentar su poder polarizante, al disminuir su tamaño. El par iónico de  $R_f$  mayor estará constituido por el anión y catión más rápidos, por lo tanto fácilmente se puede reconocer el par más rápido y el par más lento por lo que podremos establecer el sentido del desplazamiento en la ecuación [1].

En el ejemplo indicado anteriormente si tenemos un sistema constituido por los iones  $I^-$ ,  $Cl^-$ ,  $K^+$ ,  $Li^+$  como la tendencia a migrar del ión ioduro es mucho más grande que la del cloruro ( $r_I > r_{Cl^-}$ ) y la tendencia a migrar del ión litio es mucho más grande que la del potasio ( $r_{Li^+} < r_{K^+}$ ) el par más rápido será el  $I-Li^+$  y el más lento el  $Cl-K^+$  por lo que predecimos que el equilibrio  $IK + ClLi \rightleftharpoons ILi + ClK$  estará muy desplazado hacia la derecha, como efectivamente se observa experimentalmente.

Es interesante hacer notar cómo estas reacciones de sustitución iónica no cumplen el principio de Pearson (15), (16) pues el anión más grande, más polarizable, el  $I^-$  (más «blando» en la terminología de Pearson) prefiere unirse al catión más polarizante, más pequeño, el  $Li^+$  (más «duro»). Así el proceso tiene lugar espontáneamente en el sentido



contrariamente a lo que predice el principio de los ácidos y bases duros y blandos (Principio de Pearson).

Si en vez de eluir dos sales se eluye una sal y un ácido se producen desplazamientos del tipo ácido<sub>1</sub> + sal<sub>2</sub> ⇌ sal<sub>1</sub> + ácido<sub>2</sub>, es decir se produce una sustitución del anión que originalmente acompaña al catión por el anión del ácido. Al cromatografiar 1 micromol de ClH y 1 micromol de IK en etanol-agua (80:20) se produce un desplazamiento parcial según  $IK + ClH \rightleftharpoons ClK + IH$  (Ver figura 3b). Este tipo de sistemas es particularmente interesante porque la mayor parte de sistemas eluyentes utilizados en cromatografía inorgánica sobre papel contienen un ácido mineral u orgánico. En un próximo trabajo publicaremos los resultados obtenidos del estudio del comportamiento cromatográfico de sales en eluyentes con ácidos.

### Agradecimientos

Este trabajo es parte de la Tesis Doctoral de Juan Faus que expresa su gratitud al Ministerio de Educación y Ciencia por la ayuda económica recibida durante la realización del mismo.

### BIBLIOGRAFIA

- (1) F. H. POLLARD y col. — J. Chem. Soc. 466 (1951).
- (2) A. R. VASUDEVA MURTHY, V. A. NARAYAN. — *Naturwissenschaften* 42, 439 (1955).
- (3) F. H. POLLARD y col. — J. Chem. Soc. 4.332 (1955).
- (4) I. VAVRUCH, M. HEJTMANEK. — Chem. Listy 49, 1.782 (1955); C. A. 51, 11.810 a (1957).
- (5) S. HARASAWA, T. SAKAMOTO. — Nippon Kagaku Zasshi 76, 1.184 (1955) C. A. 51, 12.733 e (1957).
- (6) G. SOMMER. — Z. Anal. Chem. 147, 241 (1955).
- (7) G. SOMMER. — Z. Anal. Chem. 151, 336 (1956).
- (8) M. T. BECK. — Acta Chim. Acad. Sci hung. 187 (1953).
- (9) R. A. WELLS. — Quart. Rev. 7, 307 (1953).
- (10) B. KAKÁČ. — *Paper Chromatography* ed. T. M. Hais, K. Macek. Praga 1963; pág. 748.
- (11) SEILER H., SORKIN E., H. ERLIENMEYER. — Helv. Chim. Acta 35, 120 (1952).
- (12) J. BELTRÁN, J. FAUS. — Inform. Quim. Anal 26, 63 (1972).
- (13) T. C. WADDINGTON. — Adv. Inorg. Chem. Radiochem 1, 180 (1959).
- (14) J. E. HUHEEY. — *Inorganic Chemistry*. pág. 76. Harper and Row publishers. New York (1972).
- (15) R. G. PEARSON. — J. Chem. Educ. 45, 581, 643 (1968).
- (16) J. E. HUHEEY, R. S. EVANS. — J. Inorg. Nucl. Chem. 32, 383 (1970).

# ESTUDIO DE LA 8-HIDROXIQUINOLEINA Y SUS DERIVADOS COMO REACTIVOS ANALITICOS DE NIOBIO

I. — EL USO DE CITRICO Y TARTARICO EN LA DETERMINACION  
ESPECTROFOTOMETRICA DE NIOBIO CON «OXINA»\*

POR

A. SANZ-MEDEL

Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencias  
de la Universidad de Zaragoza

## Abstract

The extraction of Niobium 8-hydroxiquinolate, with chloroform from tartaric and citric acids has been studied by a spectrophotometric procedure.

The kinetic character of the minimum found by several authors in the extraction curve of Niobium as a function of the pH is experimentally proved, and the effect of the reagent's «isoelectric point» on the presence of such minimum is also shown.

In a comparative study using citric or tartaric acids as solubilizing agents for Niobium, the tartaric acid proved to be the most suitable in the spectrophotometric determination of this element with 8-hidroxiquinoline. At a level of concentration suitable for a spectrophotometric determination, Niobium is partially polimerized at pH 3-6 in citrate solutions. Tartaric acid seems to prevent such polimeration and offers the possibility of a new method of spectrophotometric determination.

A general method is presented for the spectrophotometric determination of Niobium at trace levels. It involves the extraction of the yellow niobium-hidroxiquinolate with chloroform from tartaric acid at pH 4,5.

The study of interferences showed the superior selectivity of the new method proposed.

## Introducción

En los últimos años ha aparecido un gran número de trabajos sobre la Química Analítica del Niobio en busca de nuevos métodos para su determinación cuantitativa en minerales, aceros y aleaciones.

Los métodos estudiados comprenden técnicas muy diversas: gravimetría y volumetría, espectrofotometría, espectroscopia de emisión y de Rayos X, luminiscencia, polarografía y amperometría, y por último métodos radioquímicos. Sin embargo, los más ampliamente utilizados son los métodos gravimétricos y sobre todo los espectrofotométricos.

\* Este trabajo constituye parte de la Tesis Doctoral de A. Sanz Medel, presentada en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza, el día 9 de junio de 1973.

### A) Métodos gravimétricos

El Nb (y Ta) se precipita con ayuda de reactivos inorgánicos y orgánicos. Muchos de los reactivos utilizados en la precipitación cuantitativa del Nb y Ta se emplean también para su separación de otros elementos que les acompañan, y a veces en la separación de uno del otro:

#### *Reactivos inorgánicos:*

Ambos metales se determinan por descomposición hidrolítica, mediante precipitación como hidróxidos desde sol. de tartratos o por descomposición de nibatatos y tantalatos con ácidos minerales.

Una modificación interesante es la precipitación con ácido selenioso que precipita cuantitativamente al Nb y Ta desde una solución de ácido tartárico acidificada con HCL (1).

#### *Reactivos orgánicos:*

La mayoría forman con Nb y Ta compuestos amorfos poco solubles y de composición no definida de modo que en la mayoría de los casos, deben ser calcinados a sus óxidos ( $Nb_2O_5$ ) a altas temperaturas ( $1.000^\circ C$ ). Así ocurre con agentes precipitantes como: tanino, cupferrón y derivados, ácido fenilarsónico, morina, etc.

Sólo algunos reactivos forman compuestos de fórmula definida con el Nb, lo que permite su determinación por secado a  $110^\circ C$  del precipitado: los derivados del ácido hidroxámico y la 8-hidroxiquinoleína.

### B) Métodos espectrofotométricos

Se basan en la formación de complejos coloreados solubles del Nb y Ta con muchos reactivos orgánicos y algunos inorgánicos.

#### *Reactivos inorgánicos:*

En general el Ta sólo forma complejos coloreados con reactivos orgánicos.

Por el contrario el SCNK y el  $H_2O_2$  se han venido utilizando con éxito para la determinación espectrofotométrica del Nb.

#### *Reactivos orgánicos:*

Ambos elementos, Nb y Ta, se pueden determinar con un gran número de reactivos orgánicos:

Con polifenoles y sus derivados: pirogalol, pirocatequina, tirón, ácido cromotrópico, etcétera.

Con los «azo» compuestos: Asenazo I, 1-2 piridilazoresorcinol (P. A. R.) y derivados, Naranja de Xilenol, etc.

Con flavonas: quercetina, morín y ácido quercetin-sulfónico.

Con floras: fenilfluorona, dimetilfluorona, etc.

Los reactivos más específicos para el Ta son los colorantes derivados del difenil y trifenilmetano tales como Rodamina B, C, y 6G y Butilrodamina.

El Nb puede determinarse en la región ultravioleta con el ácido salicílico o bien con el ácido ascórbico. En la práctica es muy utilizada la determinación del Nb en aceros (8) y aleaciones (9) mediante extracción de su complejo con la 8-hidroxiquinoleína.

El estudio de la 8-hidroxiquinoleína y sus derivados, como reactivos analíticos, ha sido línea general de trabajo de este Departamento. Por otra parte, la utilización de este reactivo en la determinación del Nb(V) por espectrofotometría muestra ciertas anomalías sin explicación hasta el momento (2); además, no existe bibliografía acerca de a utilización de los derivados de la oxina, en la determinación del Niobio.

Por todo ello enfocamos nuestros trabajos hacia el estudio de la 8-hidroxiquinoleína y sus derivados como reactivos en la espectrofotometría del Niobio.

Dada la facilidad de formación del complejo Nb(V)-8-hidroxiquinoleína, se han desarrollado diferentes técnicas para la determinación del Nb con la oxina:

Métodos gravimétricos directos (3), (4), (5) y gravimétricos indirectos (6), (7) (éstos últimos basados en la valoración volumétrica de la oxina consumida en la precipitación del Nb).

Métodos absorciométricos: no sólo en la región del visible-ultravioleta (8), (9) sino también en el infrarrojo utilizando la banda correspondiente al enlace Nb = O proporcional a la cantidad de Nb (3).

Recientemente, por medida de la fosforescencia del oxinato de Nb (extraído en Cl<sub>3</sub>CH) a la temperatura del N<sub>2</sub> líquido (10).

Métodos radiométricos (11): utilizando Nb 95 radiactivo para el estudio de la extracción del oxinato de Nb en disolventes orgánicos desde diferentes medios.

El análisis de este material bibliográfico muestra ciertas divergencias en los resultados obtenidos por los diferentes investigadores sobre la extracción del Nb(V) con oxina en Cl<sub>3</sub>CH.

Kassner y col. (8) estudiaron la extracción desde soluciones de ácido cítrico. La curva de extracción función del pH (obtenido por adición de NH<sub>4</sub>OH) mostraba un mínimo hacia pH neutro y dos máximos, uno en zona ácida y otro en la zona alcalina.

Análogamente Dular y Kosta (12) extrayendo desde cítrico 0,1 M encontraron dos máximos en la curva de extracción con el pH: uno a pH 2,5-4,5 y otro a pH 8,5-9, y el mínimo a pH  $\sim$  8.

Alimarin y Bilimovic (11), extrayendo el Nb tanto desde cítrico como desde tartárico, obtuvieron una curva de extracción similar: con dos máximos a pH = 4,5 y 9,5 respectivamente y un mínimo a pH  $\sim$  7.

Sin embargo otros investigadores no encontraron tal mínimo en la curva de extracción función del pH:

Motojima y Hashitani (9) señalan en su trabajo curvas de extracción normales sin mínimo alguno, en la extracción del Nb desde solución de cítrico o de tartárico. Las curvas obtenidas por Alimarin y Gibalo (13) en la extracción desde tartárico concuerdan con los anteriores y no presentan mínimo. Tampoco en la curva consignada por Kassner (8) en la extracción del Nb desde cítrico, fijando el pH con NaOH, aparece mínimo.

A la vista de estas discrepancias iniciamos el estudio de la extracción del Nb(V) con la oxina en Cl<sub>3</sub>CH desde solución de ácido cítrico, repitiendo algunas experiencias de los trabajos citados y realizando otras adicionales que permitieran esclarecer las causas de las mismas (Sección A).

Por otra parte, la observación detenida de las curvas consignadas en la Bibliografía no demuestran que exista una clara ventaja en el uso del ácido cítrico sobre el ácido tartárico como agente mantenedor del Nb en solución para la posterior extracción. Por el contrario, parece ser que el ácido tartárico inhibe menos la extracción del Nb(V) con oxina en Cl<sub>3</sub>CH.

En esta idea estudiamos las posibilidades de la determinación espectrofotométrica del metal extrayéndolo desde un medio de ácido tartárico. (Sección B).

**A. — Estudio del ácido cítrico en su función de  $\alpha$ -hidroxiácido complejante del niobio (V) para la determinación espectrofotométrica del metal con 8-hidroxiquinoleína**

Algunos investigadores recomiendan el uso de este medio de ácido cítrico en la extracción del Nb(V) con la oxina en  $\text{Cl}_3\text{CH}$  (8), (10), (11).

Sin embargo, en la Introducción hemos señalado las discrepancias en los resultados obtenidos. Para intentar esclarecer la causa de tales divergencias, realizamos las curvas de extracción del Nb(V) en función del pH en las mismas condiciones experimentales de los dos trabajos que, utilizando la técnica de espectrofotometría extractiva, encontraron curvas de extracción diferentes (8), (9).

*Aparatos utilizados*

Espectrofotómetro HITACHI-PERKIN-ELMER Mod. 124 con registrador, para la medida de la Absorbancia. (Abs).

pHmetro BECKMAN, Mod. RESEARCH, con electrodo indicador de vidrio y referencial de calomelanos, para las medidas del pH.

Agitador mecánico KÖTERMANN.

Embudos de separación de 100 mls. con llave de Teflón.

*Reactivos*

*Disolución valorada de Nb(V).* — Preparada por fusión cuidadosa de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  R. A., desecado, con un exceso de  $\approx 40$  veces en peso de  $\text{S}_2\text{O}_8\text{K}_2$  en crisol de platino. Se deja enfriar y se añaden dos gotas de  $\text{SO}_3\text{H}_2$  concentrado repitiendo la fusión para asegurar la total disolución del óxido. El fundido frío se extrae con solución hirviente de ácido cítrico (40,00 grs. en 150 mls., aproximadamente). Se deja enfriar el extracto claro y por último se diluye a un litro con agua redestilada.

Las disoluciones de trabajo se obtienen por dilución de la disolución «patrón» anterior con cítrico al 4%.

— Solución de oxina al 1% en  $\text{Cl}_3\text{CH}$ .

— Solución de oxina al 1% en ácido acético: disolviendo 2 grs. de oxina en 5 mls. de ácido acético glacial calentando; finalmente se diluye a 200 mls. con agua redestilada.

— Solución de ácido cítrico al 4% en agua redestilada.

**Experimental**

**I. — Extracción por el método de Kassner<sup>(8)</sup>**

La representación gráfica de los resultados encontrados (Fig. 1), concuerda bastante bien con los resultados obtenidos por Kassner.

Sin embargo, en las primeras medidas encontramos una serie de dificultades para conseguir reproductibilidad en las Abs., especialmente en la extracción desde medio alcalino (pH 9-10) de los «blancos». Las pruebas realizadas en este sentido demostraron que las causas de las desviaciones en los resultados eran debidas a impurezas en los reactivos. Sobre todo el  $\text{SO}_3\text{Na}_2$  anhidro utilizado para secar la fase clorofórmica (calidad Merck R. A.) producía Abs. anormalmente altas en la zona alcalina. Además, la cantidad de  $\text{SO}_3\text{Na}_2$  (aprox. 1 gr.) no se controla con precisión y por ello los resultados no eran reproducibles. En resumen, el elevado pH de extracción (precisamente al que se hace la determinación = 9,4), junto con la poca selectividad de la oxina, favorecen

## ESTUDIO DE LA 8-HIDROXIQUINOLEINA Y SUS DERIVADOS

la extracción de las impurezas metálicas que puedan llevar los reactivos, e interfieren en la determinación del Nb. En consecuencia, para todas nuestras experiencias posteriores purificamos el  $\text{SO}_3\text{Na}_2$  Merck (mediante extracción de sus impurezas con oxina en  $\text{Cl}_2\text{CH}$ ) y utilizamos siempre agua redestilada.

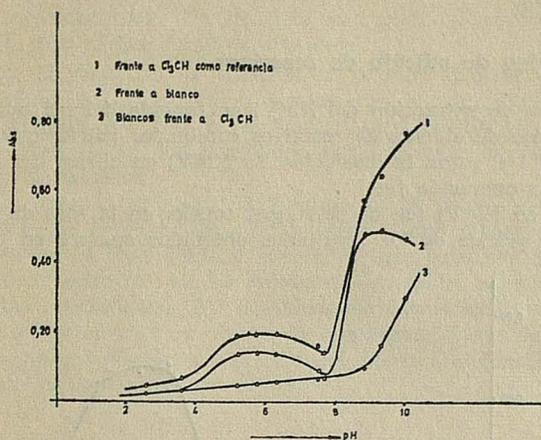


FIG. 1

### II. — Extracción según Motojima <sup>(9)</sup>

Los resultados obtenidos mediante este procedimiento aparecen en la gráfica de la Fig. 2.

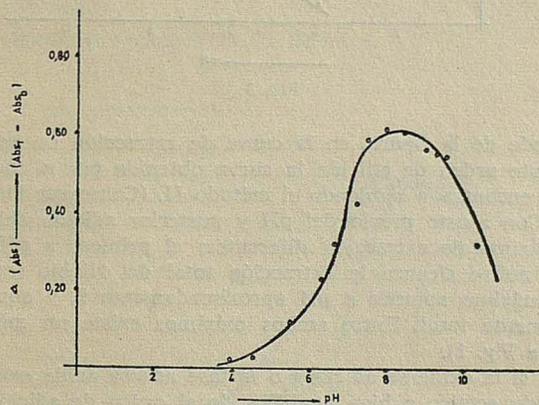


FIG. 2

Ahora la gráfica de resultados no muestra mínimo y la forma de la curva es similar a la de las curvas obtenidas por Motojima y Col.

#### Discusión

En lo que se refiere a especies químicas presentes, la única diferencia en la utilización de ambos métodos (I) y (II) estriba en la presencia de ácido acético en (II). Sin embargo, las pruebas llevadas a cabo en este sentido demostraron que la adición de  $\text{AcNH}_4$  no modifica en absoluto la extracción por el método (I).

En consecuencia, parece que el único detalle de manipulación en que difieren los dos métodos debe ser el «orden de adición de reactivos»: en I) se adiciona la oxina disuelta en  $\text{Cl}_3\text{CH}$  una vez ajustado el pH y se obtiene mínimo de extracción; en II) la oxina se añade a la fase acuosa, disuelta en  $\text{AcH}$ , antes de ajustar el pH y se observa una curva sin mínimo.

### III.—Efecto del orden de adición de reactivos

Repetimos la curva de extracción del Nb(V) en función del pH por método (I), pero operando con un orden de adición de reactivos cambiado: adicionando siempre la oxina disuelta en  $\text{Cl}_3\text{CH}$ , al 1%, sobre la disolución de Nb(V) en cítrico del 4% y el ajuste del pH con  $\text{NH}_4\text{OH}$  como operación final.

La concentración en Nb(V) fue de 58,6  $\mu\text{grs.}$  totales en la fase de  $\text{Cl}_3\text{CH}$ .

La representación gráfica de los resultados obtenidos aparece en la Fig. 3.

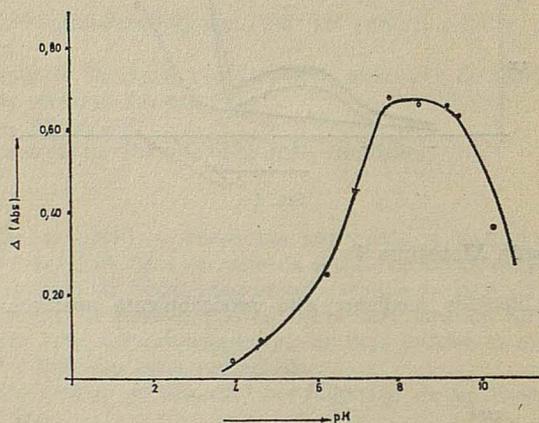


FIG. 3

Como se desprende de la figura, en la curva de extracción no aparecen mínimos.

Es decir, para este orden de adición la curva obtenida por el método I es prácticamente idéntica a la encontrada siguiendo el método II. (Comparar Figuras 3 y 2).

En conclusión: Con ajuste previo del pH y posterior adición del reactivo en  $\text{Cl}_3\text{CH}$  se obtienen dos máximos de extracción diferentes: el primero a pH 5-6; en este intervalo, sin embargo, no se alcanza la extracción total del Niobio (aproximadamente un 30%). El segundo máximo aparece a pH aproximadamente 9, y aquí la extracción del Niobio es prácticamente total. Entre ambos máximos existe un mínimo de extracción a pH neutro. (Véase Fig. 1).

Por el contrario, si la oxina se adiciona a la fase acuosa ácida antes de ajustar el pH (sea disuelta en ácido acético o bien modificando el orden de adición cuando se disuelve en  $\text{Cl}_3\text{CH}$ ) el % de extracción aumenta gradualmente con el pH; el máximo de extracción aparece a  $\text{pH} \approx 8$ , y no existe mínimo. (Figs. 2 y 3).

Comparando detenidamente las figuras se observa que a pH alcalino (superiores a 8,5) la extracción es prácticamente total y no depende del método seguido o del orden de adición de reactivos, ni siquiera del tiempo de agitación mecánica (superado cierto tiempo mínimo). Solamente a pH ácido o neutro difieren los resultados: en ciertas condiciones experimentales aparece el mínimo de extracción en las curvas, pero si se modifican algunos detalles de manipulación en la técnica extractiva (mayor tiempo de agitación o cambio del orden de adición de reactivos) el mínimo se debilita e incluso desaparece.

Estos resultados parecen indicar que la presencia del mínimo es de naturaleza cinética: Posiblemente la velocidad de reacción es lenta en esta zona de pH ácido, de modo que en las condiciones experimentales utilizadas no se alcanza el equilibrio de extracción; en este supuesto, el % de Nb(V) extraído, para unas concentraciones fijas y para un pH dado, variará con factores externos al sistema: tiempo de agitación, orden de adición, temperatura etc. De ahí que las curvas de extracción con el pH sean diferentes según lo sean dichos factores externos.

Por el contrario, la velocidad de reacción en la zona alcalina (pH  $\approx$  8,5) parece ser elevada, y el equilibrio de extracción se alcanza con rapidez. Es decir, cualquiera que sea el método de trabajo utilizado se consigue el establecimiento del equilibrio en esta zona del pH. En consecuencia, los resultados experimentales obtenidos por los diferentes procedimientos concuerdan.

A nuestro juicio, pues, la presencia de mínimo en las curvas de extracción en  $\text{Cl}_3\text{CH}$  del complejo Nb(V) con la oxina (8), (11) se debe a que dichas curvas no reflejan el estado de equilibrio en la zona ácida o neutra. Si este supuesto es cierto, un aumento gradual del tiempo de agitación en los embudos —es decir, un mayor acercamiento experimental hacia las proximidades del equilibrio de extracción— traería consigo la desaparición gradual del mínimo. Con objeto de comprobarlo, estudiamos la variación de la curva de extracción del Niobio, a distintos pH, como una función del tiempo de agitación mecánica en los embudos separadores.

#### IV.—Efecto del tiempo de agitación mecánica

Las experiencias se realizaron según el procedimiento I, anterior.

La concentración total en Nb(V) fue de 58,6  $\mu\text{grs.}$  totales para las curvas 2, 3 y 4. Sólo en la curva 1 la concentración en Nb(V) fue algo inferior (46,0  $\mu\text{grs.}$ ).

En todos los casos las Absorbancias se midieron frente a «blancos» llevados a cabo análogamente, pero sin Nb(V). Por ello, en la gráfica representamos  $\Delta(\text{Abs})$  frente a pH ( $\Delta(\text{Abs}) = \text{Abs}_t - \text{Abs}_b$ ).

Los resultados obtenidos aparecen en la figura 4.

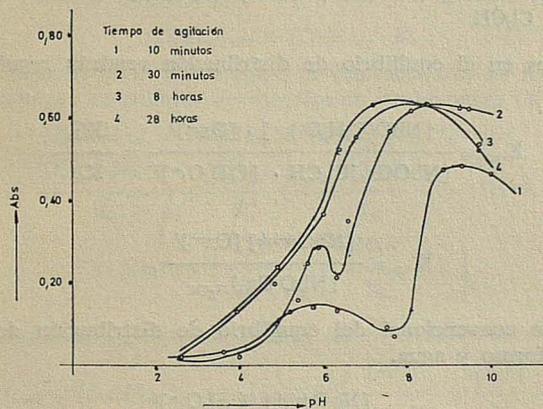


FIG. 4

En la figura 4 se puede ver que a medida que aumenta el tiempo de agitación el mínimo de extracción se hace menos notable y la extracción en zona ácida aumenta gradualmente. Para un tiempo de agitación de 28 horas la curva no muestra mínimo y su forma es similar a la obtenida por el procedimiento II o por el procedimiento I.

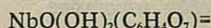
con orden de adición. Esto indica que la aproximación al equilibrio es más rápida utilizando los dos últimos métodos de trabajo (en ellos la agitación fue de 30 minutos).

De este modo queda aclarada la naturaleza cinética del proceso de extracción, como causante de las divergencias en los resultados obtenidos por los diferentes investigadores.

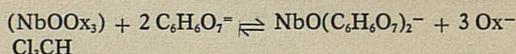
### V.—Curva de extracción teórica

Una comprobación interesante del carácter cinético del mínimo de extracción nos la ofrece el trabajo de Pyatnitskii y Sereda (14) sobre la naturaleza de los complejos en solución del Niobio con el ácido cítrico. Estos autores determinan la fórmula y las constantes de inestabilidad de los complejos, así como las constantes convencionales de la distribución del oxiquinoinato de Niobio entre agua y cloroformo. Conociendo estos valores de las constantes de inestabilidad y las constantes de disociación del ácido cítrico y de la oxina, es posible trazar la curva teórica de la extracción del nb(V) en función del pH (fijando la concentración en oxina y ácido cítrico en cada caso).

Según los autores citados, en la zona ácida (pH 2-4) el catión  $\text{NbO}^{+++}$  forma con el ácido cítrico un complejo de fórmula  $\text{NbO}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2^-$ . En la zona alcalina, hay que tener en cuenta la hidrólisis del catión  $\text{NbO}^{+++}$  para formar grupos  $\text{NbO}(\text{OH})^{++}$  primero, y luego el grupo  $\text{NbO}(\text{OH})_2^+$  (o bien  $\text{NbO}_2^+$ ), de modo que a pH 6-9,5 la fórmula que establecen para el complejo es:



El método utilizado por ellos en la determinación de las constantes de inestabilidad de los complejos Nb-cítrico consistió en el estudio de la distribución del Niobio entre una solución de ácido cítrico a diferentes pH y una solución clorofórmica de oxinato de Niobio  $\text{NbOOx}_3$ , en presencia de oxina en exceso. Así pues, la sustancia de partida fue el  $\text{NbOOx}_3$  ya formado, disuelto en  $\text{Cl}_3\text{CH}$ . De acuerdo con lo expuesto sobre la composición del complejo de Nb-cítrico, la reacción que tendrá lugar en el reparto del Nb(V) al pH 2.4 será:



Las concentraciones en el equilibrio de distribución vendrán reguladas por la constante de extracción:

$$K_{\text{ext}} = \frac{[\text{NbO}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2^-] \cdot [\text{Ox}^-]^3}{[\text{NbOOx}_3]_{\text{Cl}_3\text{CH}} \cdot [\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7^-]^2} = \frac{K'_{\text{eq}}}{K_{\text{in}}} \quad (1)$$

Siendo:

$$K'_{\text{eq}} = \frac{[\text{NbO}^{+++}] [\text{Ox}^-]^3}{[\text{NbO Ox}_3]_{\text{Cl}_3\text{CH}}}$$

es decir, la constante convencional del equilibrio de distribución del oxinato de Nb,  $\text{NbO Ox}_3$ , entre cloroformo y agua.

$$K_{\text{in}} = \frac{[\text{NbO}^{+++}] [\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7^-]^2}{[\text{NbO}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2^-]^2}, \text{ constante de inestabilidad}$$

del complejo Nb-cítrico a pH 2.4.

Determinando experimentalmente el reparto (D) del  $\text{NbOOx}_3$  entre ácido oxálico y  $\text{Cl}_3\text{CH}$ , a diferentes  $[\text{OxH}]_1$  y  $c_1$ , y aplicando una fórmula similar a (1) (para el ácido oxálico se conocen no sólo la fórmula de sus complejos con Nb(V), sino también el

valor de las constantes de inestabilidad Kin (14) Pyatnitskii y Sereda encontraron para  $K'_{eq}$  el valor:

$$K'_{eq} = \frac{[\text{NbO}^{+++}] [\text{Ox}^-]^3}{[\text{NbOOx}_3]_{\text{Cl}_3\text{CH}}} = 1,1 \times 10^{-62}$$

De un modo análogo y a partir del valor conocido de  $K'_{eq}$  los autores calcularon  $K_{in}$  por medida de la distribución del  $\text{NbOOx}_3$  entre  $\text{Cl}_3\text{CH}$  y ácido cítrico. El valor hallado para esta constante fue:

$$K_{in} = \frac{[\text{NbO}^{+++}] [\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7^-]^2}{[\text{NbO}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2^-]} = 2,4 \times 10^{-34}$$

A partir de la ecuación (1) se deduce que, con  $K'_{eq}$  y  $K_{in}$  conocidas, la distribución del Nb(V) entre una solución acuosa de citratos y una solución clorofórmica de 8-hidroxiquinoleína, a los pH 2-4, se puede calcular de la siguiente ecuación:

$$D \left( \frac{\text{aq}}{\text{Cl}_3\text{CH}} \right) = \frac{[\text{NbO}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2^-]_{\text{aq}}}{[\text{NbOOx}_3]_{\text{Cl}_3\text{CH}}} = \frac{K'_{eq}}{K_{in}} \cdot \frac{[\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7^-]^2}{[\text{Ox}^-]^3} \quad (2)$$

Realizamos este cálculo para las concentraciones utilizadas en nuestras experiencias:  
 —  $C_t$  — Concentración total en ácido cítrico = 0,0951 M.

La concentración en citrato será función de las constantes sucesivas  $k_1$  y  $k_2$  de disociación del ácido cítrico (16) y del pH a través de la ecuación:

$$[\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7^-] = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot C_t}{[\text{H}^+]^2 + K_1 \cdot [\text{H}^+] + K_1 \cdot K_2} \quad (3)$$

—  $[\text{OxH}]_{\text{total}}$  = Concentración total en oxina = 0,0689 M

— Volumen de fase acuosa = 2 × Volumen de fase orgánica.

La  $[\text{Ox}^-]$  en función de la  $[\text{OxH}]_{\text{total}}$  se calcula del siguiente modo:

$$[\text{OxH}]_{\text{total}} = [\text{OxH}]_{\text{Cl}_3\text{CH}} + 2 \cdot [\Sigma \text{OxH}]_{\text{aq}} \quad (6)$$

siendo:

$$[\text{OxH}]_{\text{Cl}_3\text{CH}} = [\text{OxH}]_{\text{aq}} \cdot K_s \quad (7)$$

en el equilibrio de reparto de la oxina entre la fase acuosa y el cloroformo.

Teniendo en cuenta las constantes de disociación de la oxina (27):

$$\begin{aligned} [\Sigma \text{OxH}]_{\text{aq}} &= [\text{OxH}]_{\text{aq}} + [\text{OxH}_2^+] + [\text{Ox}^-] = \\ &= \frac{[\text{Ox}^-] [\text{H}^+]}{K_b} + \frac{[\text{H}^+]}{K_a} \cdot \frac{[\text{Ox}^-] [\text{H}^+]}{K_b} + [\text{Ox}^-] = \\ &= [\text{Ox}^-] \cdot \left( \frac{[\text{H}^+]^2}{K_a \cdot K_b} + \frac{[\text{H}^+]}{K_b} + 1 \right) \end{aligned} \quad (8)$$

sustituyendo en la ecuación (6) con los valores de (7) y (8)

$$\begin{aligned} [\text{OxH}]_{\text{total}} &= [\text{OxH}]_{\text{aq}} \cdot K_s + 2 \cdot [\text{Ox}^-] \cdot \left( \frac{[\text{H}^+]^2}{K_a \cdot K_b} + \frac{[\text{H}^+]}{K_b} + 1 \right) \\ [\text{OxH}]_{\text{total}} &= \frac{[\text{Ox}^-] [\text{H}^+]}{K_b} \cdot K_s + 2 \cdot [\text{Ox}^-] \cdot \left( \frac{[\text{H}^+]^2}{K_a \cdot K_b} + \frac{[\text{H}^+]}{K_b} + 1 \right) \\ &= [\text{Ox}^-] \cdot \left( \frac{K_a K_s [\text{H}^+] + 2 \cdot \{ [\text{H}^+]^2 + K_a [\text{H}^+] + K_a K_b \}}{K_a \cdot K_b} \right) \end{aligned}$$

y queda:

$$[\text{Ox}^-] = \frac{[\text{OxH}]_{\text{total}} \cdot K_a \cdot K_b}{K_a K_b [\text{H}^+] + 2 \cdot ([\text{H}^+]^2 + K_a [\text{H}^+] + K_a K_b)} \quad (4)$$

Sustituyendo la  $[\text{Ox}^-]$  y  $[\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7^{-2}]$  en la ecuación (2) por sus valores de las ecuaciones (4) y (3), designando por  $A_1$  y  $N_1$  los denominadores respectivos de estas fórmulas), queda:

$$D \left( \frac{\text{aq}}{\text{Cl}_3\text{CH}} \right) = \frac{1,1 \times 10^{-62}}{2,4 \times 10^{-34}} \cdot \frac{K_1^2 K_2^2}{K_a^3 K_b^3} \cdot \frac{C_1^2}{[\text{OxH}]_1^3} \cdot \frac{A_1^3}{N_1^2}$$

y dando valores a las constantes conocidas:

$$D \left( \frac{\text{aq}}{\text{Cl}_3\text{CH}} \right) = 17,95 \times 10^2 \times \frac{A_1^3}{N_1^2}$$

donde:

$$A_1 = (8 \times 10^{-6}) \cdot (7,2 \times 10^2) \cdot [\text{H}^+] + 2 \cdot ([\text{H}^+]^2 + 8 \cdot 10^{-6} [\text{H}^+] + (8 \cdot 10^{-6}) \cdot (1,4 \times 10^{-10}))$$

$$N_1 = [\text{H}^+]^2 + 1,1 \times 10^{-3} \cdot [\text{H}^+] + (1,1 \times 10^{-3}) \cdot (4,05 \times 10^{-5})$$

En consecuencia, para cada valor de  $[\text{H}^+]$  podremos determinar D (en el pH 2-4). Dicho cálculo se resume en la Tabla adjunta:

TABLA I

pH	$[\text{H}^+]$	$A_1$	$N_1$	D
2,0	$10^{-2}$	$2,57 \cdot 10^{-4}$	$1,11 \cdot 10^{-4}$	2,475
2,5	$3,16 \cdot 10^{-3}$	$3,81 \cdot 20^{-5}$	$1,35 \cdot 10^{-5}$	0,545
3,0	$10^{-3}$	$7,77 \cdot 10^{-6}$	$2,14 \cdot 16^{-6}$	0,184
3,5	$3,16 \cdot 10^{-4}$	$2,02 \cdot 10^{-6}$	$4,91 \cdot 10^{-7}$	0,061
4,0	$10^{-4}$	$5,97 \cdot 10^{-7}$	$1,64 \cdot 10^{-7}$	0,014

$$[\text{OxH}]_{\text{total}} = 0,0698 \text{ M}; \quad [\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7\text{H}_2]_{\text{total}} = 0,0951 \text{ M}$$

Calculados los coeficientes de reparto D, es fácil determinar las correspondientes Absorbancias teóricas, para una determinada concentración total en Nb(V), a cada pH.

En efecto, en el intervalo de concentración de Nb(V) empleado en nuestras experiencias se cumple la Ley de Beer-Lambert, y en consecuencia:

$$\text{Abs} = \varepsilon \cdot l \cdot [\text{NbOOx}_3]_{\text{Cl}_3\text{CH}}$$

donde:  $l = 1$  cm. espesor de la cubeta, y  $\varepsilon =$  coeficiente de extinción molar del oxinato de Niobio,  $\text{NbOOx}_3$ , disuelto en  $\text{Cl}_3\text{CH}$ . Determinamos experimentalmente el valor de  $\varepsilon$ , suponiendo que la extracción del Nb(V) al pH de máxima extracción (pH = 8) es total después de 28 horas de agitación mecánica (Fig. 4, curva 4). La variación de la Absorbancia, a  $385 \mu\mu$ , para  $58,60 \mu\text{grs.}$  de Nb(V) en 10 mls. totales de  $\text{Cl}_3\text{CH}$  fue:

$\Delta(\text{Abs}) = 0,640$  (utilizando cubetas de 1 cm. de espesor). El valor del coeficiente será:

$$\varepsilon = \frac{\Delta(\text{Abs})}{1 \cdot [\text{NbOOx}_3]_{\text{Cl}_3\text{CH}}} = \frac{0,640}{1 \times 6,307 \times 10^{-5}} = 1,014 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$$

sustituyendo este valor en la ecuación anterior queda:

$$\text{Abs} = 1,014 \cdot 10^4 \cdot [\text{NbOOx}_3]_{\text{Cl}_3\text{CH}} \quad (9)$$

ESTUDIO DE LA 8-HIDROXIQUINOLEINA Y SUS DERIVADOS

Expresando  $[\text{NbOOx}_3]_{\text{Cl}_3\text{CH}}$  en función de D (cuya dependencia con el pH conocemos) y de la concentración total en Nb(V) utilizada (dato experimental), hallaremos la función  $\text{Abs} = f(\text{pH})$ :

$$D = \frac{[\text{NbO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2^-]_{\text{aq}}}{[\text{NbOOx}_3]_{\text{Cl}_3\text{CH}}}$$

$$\begin{aligned} [\text{Nb(V)}]_{\text{total}} &= [\text{NbOOx}_3]_{\text{Cl}_3\text{CH}} + 2 \cdot [\text{NbO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2^-]_{\text{aq}} = \\ &= [\text{NbOOx}_3]_{\text{Cl}_3\text{CH}} + 2 \cdot D \cdot [\text{NbOOx}_3]_{\text{Cl}_3\text{CH}} \\ [\text{Nb(V)}]_{\text{total}} &= (2D + 1) [\text{NbOOx}_3]_{\text{Cl}_3\text{CH}} \end{aligned}$$

es decir:

$$[\text{NbOOx}_3]_{\text{Cl}_3\text{CH}} = \frac{[\text{Nb(V)}]_{\text{total}}}{2D + 1} \quad (10)$$

y substituyendo  $[\text{NbOOx}_3]_{\text{Cl}_3\text{CH}}$  en (9) por su valor de (10) quedará:

$$\text{Abs} = 1,014 \cdot 10^4 \cdot \frac{1}{2D + 1} \cdot [\text{Nb(V)}]_{\text{total}} \quad (11)$$

A partir de esta ecuación (11) determinamos las Absorbancias teóricas para los distintos pH (entre 2-4) en las condiciones experimentales.

El resultado de los cálculos (aparecen en la Tabla siguiente) nos permitirán trazar la curva teórica de la Absorbancia con el pH, entre pH 2-4

TABLA II

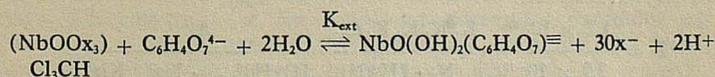
D	pH	Abs
2,475	2,0	0,107
0,545	2,5	0,306
0,184	3,0	0,467
0,061	3,5	0,570
0,014	4,0	0,622

$$[\text{citrato}]_{\text{total}} = 0,0951; [\text{Nb(V)}]_{\text{total}} = 6,307 \cdot 10^{-5} \text{ M}; [\text{OxH}]_{\text{total}} = 0,0689$$

Para el cálculo de los coeficientes de distribución (y de las Absorbancias) a pH alcalino, hay que considerar la naturaleza diferente del complejo Nb-citrato. En esta zona del pH el catión está hidrolizado (en forma de  $\text{NbO}(\text{OH})_2^+$ ) y coordina una única molécula de citrato por átomo de Niobio. Además, en el intervalo de pH en cuestión, el ligando es el anión  $(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)^{-4}$ , es decir, la formación de complejos se produce ahora por el grupo hidróxilo del ácido cítrico. La fórmula del complejo, entre pH 6-9,5, es:  $\text{NbO}(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)^{-3}$ .

El método experimental utilizado para la determinación de su constante de inestabilidad es análogo al expuesto anteriormente (para pH 2-4), considerando las citadas particularidades a pH alcalino (14).

En este caso, la reacción que tiene lugar en la distribución del oxinato de Niobio ( $\text{NbOOx}_3$  disuelto en  $\text{Cl}_3\text{CH}$ , como sustancia de partida, y oxina en exceso entre el  $\text{Cl}_3\text{CH}$  y la solución de citrato se formula del siguiente modo:



En el equilibrio de distribución:

$$K_{\text{ext}} = \frac{[\text{NbO}(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)^{\equiv}] \cdot [\text{Ox}^-]^3 \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{NbOOx}_3]_{\text{Cl}_3\text{CH}} \cdot [\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7^{4-}]} = \frac{K''_{\text{eq}}}{K'_{\text{in}}} \quad (12)$$

Donde:

$$K''_{\text{eq}} = \frac{[\text{NbO}(\text{OH})_2] [\text{Ox}^-]^3 [\text{H}^+]^2}{[\text{NbOx}_3]_{\text{Cl}_3\text{CH}}}$$

constante convencional de distribución del oxinato de Niobio entre  $\text{Cl}_3\text{CH}$  y agua, a pH alcalino;

$$\text{y } K'_{\text{in}} = \frac{[\text{NbO}(\text{OH})_2] [\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7^{4-}]}{[\text{NbO}(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)^{\equiv}]}$$

constante de inestabilidad del complejo Nb-cítrico, a pH alcalino.

Pyatnitskii y Sereda dan en su trabajo los valores siguientes:

$$K''_{\text{eq}} = 1,2 \cdot 10^{-47}; \quad K'_{\text{in}} = 2,9 \cdot 10^{-15}$$

Tomando como base estos valores de las dos constantes podremos realizar el cálculo de la distribución del Nb(V) entre cualquier solución acuosa de citrato y una solución clorofórmica de oxina, en el intervalo de pH 6-9,5.

El coeficiente de distribución viene dado por la ecuación:

$$\frac{[\text{NbO}(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)^{\equiv}]_{\text{aq}}}{[\text{NbOOx}_3]_{\text{Cl}_3\text{CH}}} = \frac{K''_{\text{eq}} \cdot [\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7^{4-}]}{K'_{\text{in}} \cdot [\text{Ox}^-]^3 \cdot [\text{H}^+]^2} \quad (13)$$

La concentración en aniones citrato tetravalente,  $\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_4^{4-}$ , será función de la concentración total en cítrico utilizada,  $C_{\text{total}}$ , y de la  $[\text{H}^+]$ , a través de las constantes de disociación del ácido cítrico y del balance de masas total.

$$C_{\text{total}} = [\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_8] + [\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_7^-] + [\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_6^{\equiv}] + [\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_5^{3-}] + [\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_4^{4-}]$$

Teniendo en cuenta las constantes de disociación sucesivas del ácido cítrico (16):

$$K_1 = \frac{[\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_7^-] [\text{H}^+]}{[\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_8]} = 1,1 \times 10^{-3}; \quad K_2 = \frac{[\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_6^{\equiv}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_7^-]} = 4,05 \times 10^{-5}$$

$$K_3 = \frac{[\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_5^{3-}] [\text{H}^+]}{[\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_6^{\equiv}]} = 2,1 \times 10^{-6}; \quad K_4 = \frac{[\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_4^{4-}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_5^{3-}]} = 1,1 \times 10^{-10}$$

la concentración en citrato será:

$$[\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_4^{4-}] = \frac{C_{\text{total}} \cdot K_1 K_2 K_3 K_4}{[\text{H}^+]^4 + K_1 [\text{H}^+]^3 + K_1 K_2 [\text{H}^+]^2 + K_1 K_2 K_3 [\text{H}^+] + K_1 K_2 K_3 K_4} \quad (14)$$

De otro lado, la  $[\text{Ox}^-]$  depende de la concentración total en oxina utilizada y de la  $[\text{H}^+]$  según la ecuación ya establecida (4).

Sustituyendo  $[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7^{4-}]$  y  $[\text{Ox}^-]$  en la ecuación (13) por sus valores correspondientes de las ecuaciones (14) y (4):

$$D = \frac{1,2 \times 10^{-47}}{2,9 \times 10^{-15}} \cdot \frac{K_1 K_2 K_3 K_4 C_1}{N_2 \cdot [\text{H}^+]^2} \cdot \frac{A_1^3}{[\text{OxH}]^3_{\text{total}} \cdot K_a^3 K_b^3}$$

ESTUDIO DE LA 8-HIDROXIQUINOLEINA Y SUS DERIVADOS

en nuestro caso:  $[\text{OxH}]_1 = 0,0689$ ;  $C_1 = 0,0951$  y queda:

$$D = 8,79 \times 10^{-10} \times \frac{A_1^3}{N_2 \cdot [\text{H}^+]^2} \quad (15)$$

donde, para abreviar, designamos por  $A_1$  y  $N_2$ :

$$A_1 = K_a K_b [\text{H}^+]^4 + 2 \cdot ([\text{H}^+]^2 + K_a [\text{H}^+] + K_a K_b)$$

$$N_2 = [\text{H}^+]^4 + K_1 [\text{H}^+]^3 + K_1 K_2 [\text{H}^+]^2 + K_1 K_2 K_3 [\text{H}^+] + K_1 K_2 K_3 K_4$$

La fórmula (15) permite el cálculo de los valores de  $D$  para cada valor del pH (en el intervalo de pH 6-9,5). En la Tabla III aparecen los resultados de dichos cálculos:

TABLA III

pH	$[\text{H}^+]$	$A_1$	$N_2$	$D$
6	$10^{-6}$	$5,78 \cdot 10^{-9}$	$1,39 \cdot 10^{-19}$	$1,22 \cdot 10^{-3}$
7	$10^{-7}$	$5,77 \cdot 10^{-10}$	$9,78 \cdot 10^{-21}$	$1,72 \cdot 10^{-3}$
8	$10^{-8}$	$5,77 \cdot 10^{-11}$	$9,38 \cdot 10^{-22}$	$1,79 \cdot 10^{-3}$
9	$10^{-9}$	$5,77 \cdot 10^{-12}$	$9,44 \cdot 10^{-23}$	$1,78 \cdot 10^{-3}$
9,5	$3,16 \cdot 10^{-10}$	$1,83 \cdot 10^{-12}$	$3,05 \cdot 10^{-23}$	$1,76 \cdot 10^{-3}$

$$[\text{OxH}]_{\text{total}} = 0,0689 \text{ M}; \quad [\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7\text{H}_2]_{\text{total}} = 0,0951 \text{ M}$$

Conocidos estos valores del coeficiente de reparto,  $D$ , para cada pH y la concentración de Nb(V) total utilizada, determinamos las Absorbancias teóricas a partir de la ecuación (11):

$$\text{Abs} = 1,014 \cdot 10^4 \cdot \frac{1}{2D + 1} \cdot [\text{Nb(V)}]_{\text{total}}$$

De este modo, los puntos de la curva teórica de la Absorbancia en función de pH, en el intervalo de pH 6-9,5 serán los que se expresan en la Tabla IV.

TABLA IV

$D$	pH	Abs
$1,22 \cdot 10^{-3}$	6	0,637
$1,72 \cdot 10^{-3}$	7	0,637
$1,79 \cdot 10^{-3}$	8	0,637
$1,78 \cdot 10^{-3}$	9	0,637
$1,76 \cdot 10^{-3}$	9,5	0,637

$$[\text{Cítrico}]_{\text{total}} = 0,0951 \text{ M}; \quad [\text{OxH}]_{\text{total}} = 0,0689 \text{ M}; \quad [\text{Nb(V)}]_{\text{total}} = 6,307 \times 10^{-5} \text{ M.}$$

Representando en una gráfica Abs-pH los resultados del cálculo, entre pH 2-9,5, se obtiene la *curva de extracción teórica* (Fig. 5, *curva 1*), en la cual no se presenta ningún mínimo de extracción. (Entre los pH 4-6 no existebibliografía sobre las constantes de inestabilidad de los complejos Nb-cítrico, de modo que no se puede realizar el cálculo preciso. Sin embargo, los resultados experimentales obtenidos en la distribución del  $\text{NbOx}_3$ , ya formado, entre  $\text{Cl}_3\text{CH}$  y cítrico a estos pH, nos hacen suponer un curso creciente de la extracción en este intervalo del pH: línea de trazos).

En la misma Fig. 5 hemos representado también la curva de extracción experimental correspondiente (curva 2), obtenida en las condiciones más próximas al equilibrio (28 horas de agitación mecánica). El examen comparativo demuestra que a pH alcalinos la curva teórica y la experimental coinciden prácticamente; sin embargo, a pH ácido (entre 3-6) el grado de extracción alcanzado en la práctica es notablemente más bajo que el teórico. Teniendo en cuenta el carácter cinético de la extracción práctica del Nb(V) desde una solución de ácido cítrico con oxina en  $\text{Cl}_3\text{CH}$ , parece ser que las reacciones que tienen lugar a pH ácido son tan extraordinariamente lentas que el estado de equilibrio no se alcanza ni siquiera después de 28 horas de agitación mecánica.

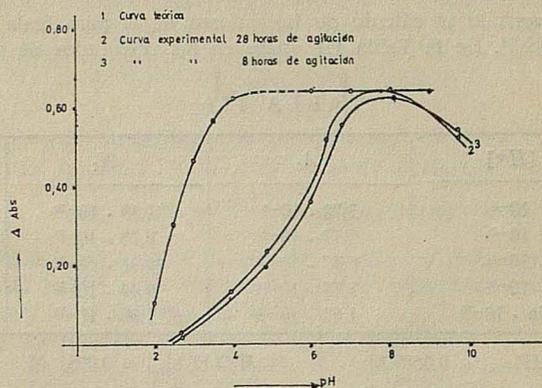


FIG. 5

El esquema de los procesos que conduce al cálculo de la curva 1 (teóricamente estado de equilibrio (14) se basa en los datos obtenidos de experiencias en las cuales el oxinato de Niobio en  $\text{Cl}_3\text{CH}$ , preparado previamente, se agita con soluciones de citrato.

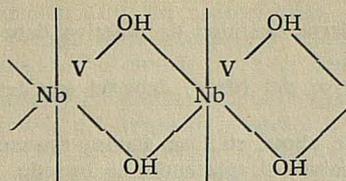
En la realización de la curva experimental (curvas 2 y 3) se sigue el orden obligado para llevar a cabo un análisis de Nb(V) en la práctica: el Nb(V), disuelto en ácido cítrico, se agita con la solución clorofórmica de la 8-hidroxi-quinoleína.

En consecuencia, parece ser que la velocidad con que se establece el equilibrio en la extracción del Nb(V) desde cítrico, con oxina en  $\text{Cl}_3\text{CH}$ , es mucho más lenta que si se parte de una solución de  $\text{NbOOx}_3$  en  $\text{Cl}_3\text{CH}$ , extrayendo el Nb(V) con soluciones de citrato.

Sin embargo, esta interpretación no aclara las posibles causas que pueden originar la extraordinaria lentitud con que se establece el equilibrio (sobre todo a pH ácido) en el orden de extracción necesario para el análisis usual del Niobio. Además, un aumento de horas en el tiempo de agitación mecánica (respecto a la curva correspondiente a 8 horas de agitación) debería producir una mayor aproximación hacia la curva de equilibrio, es decir, un incremento más notable del % de extracción que el que se observa experimentalmente. (Ver curvas 2 y 3, Fig. 5).

Probablemente esto se debe a que el esquema de los procesos químicos que permite explicar el reparto del  $\text{NbOOx}_3$ , ya formado, entre  $\text{Cl}_3\text{CH}$  y ácido cítrico (curva 1) es insuficiente en el caso de la extracción contraria (curvas 2 y 3). Este hecho no es sorprendente si se consideran las características especiales de la química de los elementos de alta valencia (Nb, Ta, etc. ...): en la determinación analítica del Niobio, el  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  se funde con  $\text{S}_2\text{O}_7\text{K}_2$  y el fundido frío se disuelve en agua, que contiene ácido cítrico para evitar la precipitación del hidróxido metálico. En los últimos años se ha establecido que los  $\alpha$ -hidroxiácidos ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , y otros agentes comúnmente utilizados en la disolución de los hidróxidos de Niobio) juegan el papel de «activadores cinéticos» en las reacciones de formación de complejos de Niobio (17). Tales «activadores» son normalmente

agentes «complejantes» débiles, de modo que resultan cinéticamente beneficiosos pues destruyen con rapidez los enlaces en las cadenas polímeras del tipo:



La oxina (al igual que los indicadores metalcrómicos de gran tamaño) contiene grupos «quelantes», pero a causa del tamaño de su molécula, la velocidad de la reacción directa con las especies polímeras de Niobio (o Tántalo) es muy lenta. El calentamiento acelera esta reacción, pero la hidrólisis se acelera en mayor medida, de modo que tiene lugar el proceso casi irreversible de la deshidratación de las especies polinucleares.

Este comportamiento especial del Niobio es, sin duda, el responsable de que la bibliografía existente sobre la naturaleza de los complejos cítrico-Niobio, en solución, sea escasa y contradictoria:

Fairbrother y Taylor (18) estudiaron estos complejos por un método preparativo y aislaron un complejo en el que la relación cítrico: Nb era 1:1. Las medidas crioscópicas del peso molecular indican ausencia de polimerización.

Alimarin y Bilimovich (11), por el contrario, mediante extracción del Nb(V) controlada por el método del intercambio isotópico, pusieron de relieve que el metal en solución cítrica (0,1 M) existe parcialmente en forma polimérica a pH ligeramente ácido (pH 4,5). Cuanto mayor es la concentración en Niobio más importante es el % en metal polimerizado.

Por último, Pyatnitskii y Sereda (14), como se ha dicho anteriormente, establecen que el Nb(V) en solución de ácido cítrico (0,05-0,8 M) se halla exclusivamente en forma de complejos mononucleares del tipo  $NbO(OH)_r(C_6O_7H_{8-n})_s^{-(r+ns-3)}$ .

En este caso, el esquema del reparto del  $NbOOx_3$  ya formado, entre  $Cl_3CH$  y ácido (que lleva al cálculo de la curva 1) sería el siguiente:

Fase orgánica	$(NbOOx_3)_{Cl_3CH}$	$(OxH)_{Cl_3CH}$
Fase acuosa	$NbOOx_3 + (3-r)H^+ + rH_2O \rightleftharpoons 3OxH + NbO(OH)_r^{+(3-r)}$ $NbO(OH)_r^{+(3-r)} + S(C_6O_7H_{8-n})^{-n} \rightleftharpoons NbO(OH)_r(C_6O_7H_{8-n})_s^{-(r+ns-3)}$	

Quando se trata de la extracción contraria (extraer el Nb(V) desde una solución acuosa de ácido cítrico con oxina en  $Cl_3CH$ ) los resultados experimentales obtenidos en nuestros trabajos (curvas 2 y 3) no son los que cabría esperar si todas las etapas de la extracción fueran las expresadas en el esquema anterior, en orden inverso. Los resultados de nuestras experiencias parecen guardar una estrecha relación con los fenómenos de hidrólisis y polimerización del Nb(V), los cuales reducen drásticamente la reactividad del elemento al originar complejos polinucleares. En efecto: la lentitud con que se produce la extracción del Nb(V) desde cítrico a pH ácido puede explicarse si se supone la existencia de otros procesos que no aparecen en el esquema anterior: la hidrólisis y polimerización parcial del ión  $NbO(OH)_r^{+(3-r)}$  en la solución cítrica originando hidroxocomplejos polímeros de difícil extracción.

Con el fin de comprobar este supuesto, analizaremos las etapas necesarias para que pueda llevarse a cabo la extracción global del Nb(V), ya que el mecanismo de ésta representa el conjunto de varios procesos que deberán ir sucediéndose uno tras otro. La

lentitud con que se establece el equilibrio de la extracción dependerá de que una (o varias) de las etapas transcurra a poca velocidad.

Caso de existir polimerización estas etapas serían las siguientes:

*Etapa 1.*— En primer lugar, cierta cantidad de reactivo debe pasar de la fase orgánica a la acuosa.

*Etapa 2.*— Los posibles polímeros del Nb(V) deberán ser destruidos por el «activador» ácido cítrico.

*Etapa 3.*— El reactivo existente ahora en fase acuosa reaccionará con el complejo mononuclear cítrico-Niobio, desplazando al ligando de citrato y formando el oxinato de Niobio.

*Etapa 4.*— El oxinato de Niobio, pasará a la fase clorofórmica desde la fase acuosa donde se ha formado.

Hagamos un estudio detenido de cada etapa con objeto de conocer cuál de ellas pudiera ser la etapa lenta:

*Etapa 1.*— El equilibrio de reparto de la oxina entre  $\text{Cl}_3\text{CH}$  y agua no parece ser el proceso responsable de la lentitud con que se realiza la extracción del Nb(V). En efecto: en la extracción de otros metales (Cu, Co, Ni, etc.) con oxina en  $\text{Cl}_3\text{CH}$  el equilibrio de extracción se alcanza en pocos minutos (19); esto demuestra que el reparto de la oxina entre el  $\text{Cl}_3\text{CH}$  y agua se realiza con rapidez.

*Etapa 2.*— La etapa siguiente sería la destrucción de las formas polímeras del Nb(V) por la acción del cítrico para formar complejos Nb-cítrico mononucleares (y fácilmente atacables por el reactivo oxina). Si fuera ésta la etapa lenta, la velocidad del establecimiento del equilibrio sería una función de la concentración en ácido cítrico en solución acuosa, para una determinada concentración en oxina total. Es decir, el % de extracción en un determinado tiempo de agitación (25-30 minutos) disminuirá a medida que se haga menor la concentración en ácido cítrico (puesto que entonces aumentará la polimerización).

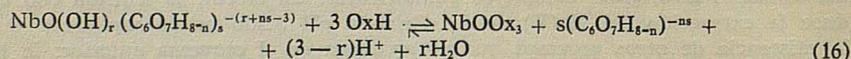
Si, por el contrario, no existiera polimerización alguna del metal en la solución cítrica, la aplicación de la fórmula (2) anteriormente calculada (en ausencia de polímeros):

$$D = \frac{[\text{Nb(V)}]_{\text{acuosa}}}{[\text{NbOOx}_3]_{\text{Cl}_3\text{CH}}} = \frac{1,1 \times 10^{-62} [\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7]^2}{2,4 \times 10^{-34} [\text{Ox}^-]^3}$$

demuestra que la disminución en la concentración de ácido cítrico en fase acuosa debe producir un aumento en el % de extracción, para las mismas condiciones experimentales: tiempo de agitación, y concentración total en oxina y metal.

Se hace necesaria pues, la realización experimental de las curvas de extracción del Nb(V) desde cítrico diluido y su comparación con las ya obtenidas desde cítrico al 2%. De este modo podemos determinar la ausencia o existencia del Nb(V) parcialmente polimerizado, y, en consecuencia, eliminar o considerar la destrucción de las especies polinucleares como la etapa lenta.

*Etapa 3.*— La etapa siguiente —desplazamiento del citrato y  $\text{OH}^-$  por la 8-hidroxi-quinoleína— podríamos formularla del siguiente modo:



Si esta forma fuese lenta, la velocidad con que se alcanza el equilibrio dependería de la concentración en oxina existente en fase acuosa. En principio, pues, el grado de extracción alcanzado, para un determinado tiempo de agitación, crecería con el aumento en la concentración total de oxina en la fase clorofórmica.

Hay que notar, sin embargo, que un resultado experimental afirmativo no sería concluyente respecto a la velocidad de reacción, ya que el % de Niobio extraído *en el equilibrio* también aumentará con el incremento en la concentración total del reactivo (de acuerdo con la ecuación (2)). En consecuencia, podría observarse un mayor grado de extracción en un tiempo dado, aunque la velocidad de reacción no hubiera sido modificada prácticamente por el aumento de la concentración en oxina.

*Etapa 4.*—Por último, también es posible que el transporte del oxinato de Niobio, formado en fase acuosa, a través del límite de separación de las fases sea lento. Experimentalmente se demuestra que la naturaleza de la especie química extraída en la fase orgánica es siempre idéntica, cualquiera que sea el pH de extracción: el  $\text{NbOOx}_3$ , cuyo espectro frente al «blanco» análogo muestra siempre un máximo en la Absorbancia a 385  $\text{m}\mu$ . Si este complejo único se formara con rapidez a cualquier pH, siendo su paso a la fase orgánica de etapa lenta, la velocidad de extracción debería ser lenta en todo el rango del pH. Sin embargo, como se ha establecido con anterioridad, la velocidad de extracción es función del pH; por consiguiente, no parece lógico que sea el paso del  $\text{NbOOx}_3$  a través de la interfase el responsable del lento establecimiento del equilibrio.

De todo lo expuesto se deduce la gran importancia de llevar a cabo el estudio experimental de la extracción del Nb(V) desde cítrico diluido con oxina en  $\text{Cl}_3\text{CH}$  y obtener las curvas correspondientes del % de extracción en función del pH. La comparación de dichas curvas con las de la extracción desde cítrico al 2% nos dará idea de la posible existencia de especies polímeras del Nb(V) y su acción en la lentitud del proceso extractivo.

## VI.—Extracción del niobio desde cítrico diluido

Las «soluciones de trabajo» se prepararon por dilución con agua redistilada de la solución «PATRON» de Nb(V) (en cítrico al 4%, obtenida por el procedimiento usual).

La concentración del ácido cítrico en las «soluciones de trabajo» fue  $6,66 \cdot 10^{-3}$  M (0,14 %).

Para conseguir resultados diariamente reproducibles se operó en todo momento con soluciones de trabajo recientemente diluidas de la solución «patrón». Dicha operación es necesaria dada la influencia del tiempo en la estabilidad de la «solución de trabajo».

La determinación del % de Niobio extraído desde 5 mls. de «solución de trabajo» (por el método de Kassner) en función de la edad de dicha solución, llevó a los siguientes resultados:

<i>Edad de la «sol. de trabajo»</i>	<i>Abs</i>	<i>% de Nb extraído</i>
0 horas	0,636	100 %
3 horas	0,634	99,84 %
6 horas	0,632	99,52 %
12 horas	0,630	99,21 %
24 horas	0,615	96,85 %

Por consiguiente la solución es estable al menos durante 12 horas (con error inferior al 1%). Si la solución se deja estar un día completo la extracción del Niobio disminuye de un modo apreciable. (Este resultado es un índice de la existencia de fenómenos casi irreversibles, hidrólisis y polimerización, a la citada concentración en ácido cítrico).

*Procedimiento general*

Un volumen adecuado de la «solución de trabajo» (5 mls.) se mezcla con  $\text{NH}_4\text{OH}$  diluido (1:200) hasta alcanzar los pH requeridos, llevando el volumen final de fase acuosa a 20 mls. Se agita mecánicamente 30 minutos con 10 mls. de reactivo en  $\text{Cl}_3\text{CH}$ . Separadas las fases, se seca la capa clorofórmica sobre  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  anhidro y se mide su Absorbancia a  $385 \text{ m}\mu$  frente a «blancos» llevados a cabo simultáneamente.

El pH de la capa acuosa se mide después de la extracción.

EFEECTO DE LA CANTIDAD DE REACTIVO

En las condiciones apuntadas se fue incrementando la concentración de la oxina en  $\text{Cl}_3\text{CH}$ , extrayendo al pH constante  $9,3 \pm 0,1$ .

Como se desprende de la gráfica de resultados (Fig. 6) basta una concentración en reactivo de 0,3 % para conseguir una Absorbancia constante (en los 30 minutos de agitación).

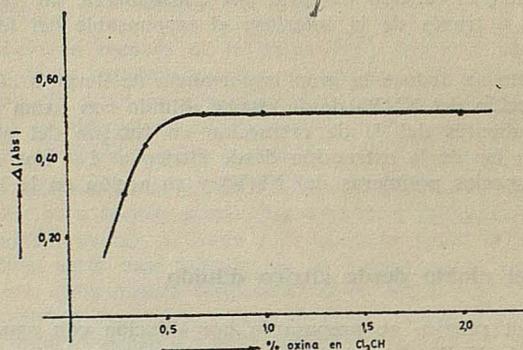


FIG. 6

CURVAS DE EXTRACCIÓN

A) *Orden de extracción I (Kassner)*: En primer lugar se ajusta el pH y por último se adiciona la oxina disuelta en  $\text{Cl}_3\text{CH}$  (al 0,3 %).

En la figura 7 aparece la gráfica de los resultados encontrados.

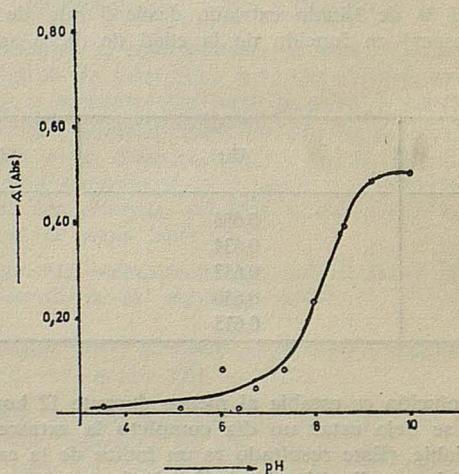


FIG. 7

## ESTUDIO DE LA 8-HIDROXIQUINOLEINA Y SUS DERIVADOS

B) *Orden de extracción II:* En primer lugar se adiciona la oxina (al 0,3 % en  $\text{Cl}_3\text{CH}$ ) que pasa a la fase acuosa ácida, y por último se ajusta el pH.

C) *Extracción desde cítrico diluido con oxina al 1 %:* Las condiciones experimentales utilizadas son las de la experiencia anterior elevando al 1 % la concentración de la oxina en el  $\text{Cl}_3\text{CH}$  (semejantes a las utilizadas en la extracción desde cítrico al 2 %, cuyos resultados se representan en la Fig. 3).

En las figuras 8 y 9 se muestran gráficamente los datos encontrados en las experiencias B) y C) respectivamente.

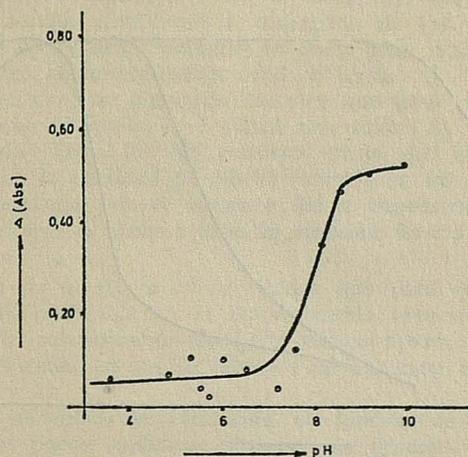


FIG. 8

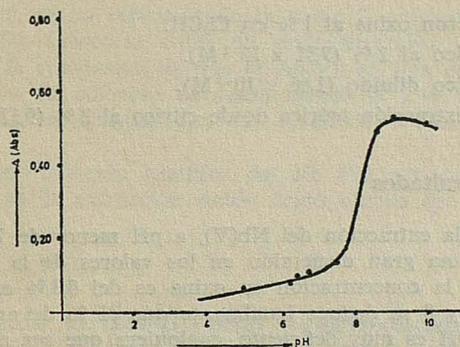


FIG. 9

D) *Variación del grado de extracción con la concentración en ácido cítrico*  
( $[\text{OxH}]_{\text{total}} = 1\%$ )

Para estudiar comparativamente las extracciones desde cítrico concentrado ( $9,51 \cdot 10^{-2}$  M., figura 3) y diluido ( $1,66 \cdot 10^{-3}$  M., Fig. 9) es conveniente transformar los datos, obtenidos como Absorbancias, en porcentajes de extracción. Para ello, supondremos que la extracción del Nb(V) es prácticamente total en el máximo de las curvas: la rapidez con que se alcanza el equilibrio al pH del máximo de extracción (bastan 10-15 minutos para conseguir Absorbancia constante) autoriza a suponer un 100 % de extracción a este pH en los 30 minutos de agitación mecánica utilizados en las experiencias.

En estas condiciones el % de extracción a cualquier pH vendrá dado por la fórmula:

$$\% \text{ Ext.} = \frac{\text{Abs}}{\text{Abs}_{\text{max}}} \times 100$$

El cálculo de los porcentajes de extracción a cada pH, lleva a las curvas de extracción 1 y 2 de la Fig. 10, correspondientes a las dos concentraciones límites estudiadas.

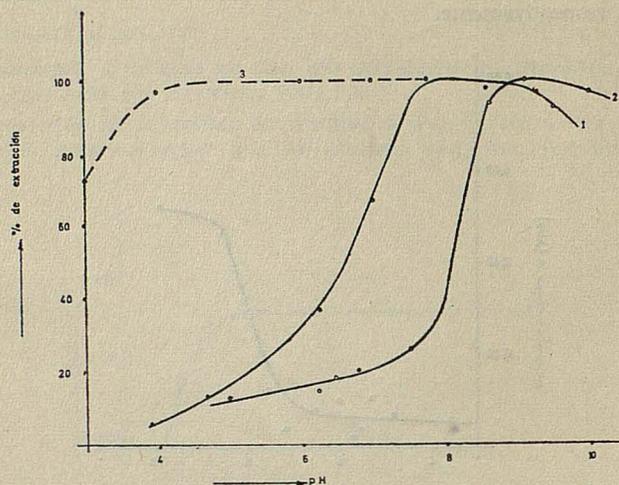


FIG. 10

Extracción de Nb(V) con oxina al 1% en  $\text{Cl}_3\text{CH}$ .

Curva 1.— Desde cítrico al 2% ( $9,51 \times 10^{-2} \text{ M}$ ).

Curva 2.— Desde cítrico diluido ( $1,66 \times 10^{-3} \text{ M}$ ).

Curva 3.— Curva de extracción teórica desde cítrico al 2% ( $9,51 \times 10^{-2} \text{ M}$ ).

## VII.— Disusión de resultados

1. En primer lugar, la extracción del Nb(V), a pH menor de 7,5, desde cítrico diluido, se caracteriza por una gran dispersión en los valores de la Absorbancia, poca reproductibilidad) cuando la concentración en oxina es del 0,3% en  $\text{Cl}_3\text{CH}$ . De la observación de las figuras 7 y 8 se deduce igualmente que el % de extracción medio conseguido en esta zona de pH es muy deficiente, cualquiera que sea el orden de adición de reactivos utilizado.

La baja extracción del metal y las fluctuaciones de los valores de la Absorbancia entre pH 4-7,5, demuestra que el establecimiento del equilibrio a estos pH es muy lento: la cantidad de Nb(V) extraída en los 30 minutos de agitación se modifica por cualquier causa externa, no controlable, de modo que no se consigue reproducibilidad.

A pH alcalino (mayor de 8,5) la extracción es prácticamente total, para cualquier orden de adición de reactivos: aquí el equilibrio parece alcanzarse con rapidez.

La dificultad con que se alcanza al equilibrio a pH ácido o neutro puede tener su origen en dos causas distintas:

a) La formación del complejo  $\text{NbOOx}_3$ , está desfavorecida por un defecto de oxina en fase acuosa (el reactivo debe estar en exceso para desplazar al otro ligando, ácido cítrico, con rapidez). En tal caso, extrayendo en condiciones análogas, el grado de ex-

rtacción del Nb(V) aumentará sensiblemente si incrementamos la concentración total de la oxina en  $\text{Cl}_3\text{CH}$ .

b) Es posible que parte del Nb(V) se halla en forma polímera, en ácido cítrico diluido a pH 4,75; entonces, el ataque directo por la oxina sería lento y, por consiguiente, un incremento de la concentración total de la oxina en  $\text{Cl}_3\text{CH}$  no producirá un aumento demasiado notable en el % de metal extraído en los 25-30 minutos de agitación utilizados.

El estudio comparado de las figuras 8 y 9 da idea del efecto que produce el aumento de la concentración en reactivo sobre la extracción del Nb(V) desde cítrico diluido ( $1,66 \times 10^{-3}$  M); aunque disminuye la dispersión de los valores de la Absorbancia en zona ácida, al % de metal extraído en dicha zona prácticamente no se modifica al aumentar 3 veces la concentración total en oxina.

Según las ideas expuestas, este resultado muestra que gran parte del Nb(V) debe hallarse en forma de especies químicas d difícil extracción. Es decir, la solución de Nb(V) en cítrico diluido ( $1,66 \times 10^{-3}$  M) contiene parte del metal polimerizado a pH 4,75; esto explica que la cantidad de Nb(V) extraída en los 25-30 minutos de agitación apenas se ve efectuada por el aumento de la concentración del reactivo (a causa de la lentitud con que se lleva a cabo la reacción directa de la oxina con los hidrocomplejos polímeros).

2. De la observación de la figura 10 se deduce que para una  $[\text{OxH}]_{\text{total}} = 1\%$  y  $[\text{Nb(V)}]_{\text{total}} = 5,86 \mu\text{gs/ml}$ . (utilizable en la determinación espectrofotométrica del metal) la disminución en la concentración de ácido cítrico produce una disminución en la cantidad de Nb(V) extraída en los 30 minutos de agitación utilizados, a pH neutro o ácido. (Curvas 1 y 2).

En consecuencia la velocidad de extracción es función de la concentración de ácido cítrico; este hecho puede explicarse si existe un proceso de polimerización del Nb(V), de modo que el porcentaje de metal que se polimeriza aumenta al disminuir la concentración en ácido cítrico.

En la misma figura 10, se ha representado la curva 3, correspondiente al equilibrio de extracción, según (14) (ausencia total de polimerización). Su comparación con las curvas 1 y 2 lleva a la conclusión de que el Nb(V), en una concentración adecuada para espectrofotometría y en solución de ácido cítrico al 2%, se halla parcialmente polimerizado a pH ácido de acuerdo con los resultados obtenidos por Alimarán y Bilimovich (11).

Por esta razón la determinación analítica del Nb (V) por espectrofotometría debe hacerse a pH alcalino, en la extracción desde ácido cítrico con oxina.

## B. — Estudio del ácido tartárico como $\alpha$ -hidroxiácido complejante del Nb(V) en la determinación analítica del metal con la 8-hidroxi-quinoleina

Hasta la fecha, no existe ningún método establecido para la determinación espectrofotométrica del metal Nb(V) por extracción desde un medio de ácido tartárico con la 8-hidroxiquinolina, a pesar de que se han descrito no sólo algunas experiencias sobre la extracción del metal con la oxina en  $\text{Cl}_3\text{CH}$  desde dicho medio (9, 11, 13), sino también un procedimiento de determinación por gravimetría en placa filtrante desde este  $\alpha$ -hidroxiácido (5).

Los métodos propuestos para la espectrofotometría extractiva del Nb(V) con oxina en  $\text{Cl}_3\text{CH}$  desde  $\alpha$ -hidroxiácidos recomiendan el uso del ácido cítrico a pH = 9,4 como medio para la extracción (8, 10) (Sección A).

Consultada la Bigliografía y a la vista de nuestras experiencias, se pensó que aunque en el equilibrio termodinámico posiblemente no pueda esperarse una diferencia notable entre el uso del cítrico o del tartárico, a la hora de una determinación de rutina del Nb(V) por espectrofotometría extractiva con la oxina, existen varios hechos que hacen sospechar, en la práctica, notables ventajas si se emplea ácido tartárico, en lugar de cítrico, como medio de extracción. Estos hechos son los siguientes:

1. Existe un método gravimétrico, directo, para la determinación del Nb(V) mediante precipitación con 8-hidroxiquinoleína desde ácido tartárico (5). Este método fue comprobado por nosotros y mostró ser utilizable puesto que la precipitación del oxinato de Niobio es cuantitativa entre los pH 4,5-7,5. Igualmente realizamos algunas pruebas de precipitación del Nb(V) desde ácido cítrico al 2%; a pH inferiores a 6 el metal no precipita con la oxina; es necesario elevar sensiblemente el pH y el exceso de reactivo (respecto a la precipitación desde tartárico) para conseguir la precipitación total en este medio.

Considerando la estrecha relación entre el proceso de precipitación del oxinato de Nb y la extracción de este complejo neutro en  $Cl_3CH$ , cabe esperar que su extracción desde ácido tartárico esté más favorecida que desde cítrico.

2. El estudio de la literatura sobre la extracción del Nb(V) con oxina en  $Cl_3CH$  desde soluciones de  $\alpha$ -hidroxiácidos, demuestra que el uso del ácido tartárico podría ofrecer claras ventajas respecto al ácido cítrico en la determinación espectrofotométrica del Nb(V).

Las posibilidades de interferencias de otros metales son mucho menores a pH ácido (4,5) que a pH alcalino (9,4). Es bien sabido que cuando un complejo ligando-metal es suficientemente estable, el alto valor de su constante de estabilidad puede aprovecharse del mejor modo en un medio tan ácido como sea posible, ya que entonces la ionización del reactivo se suprime y la tendencia a formarse complejos metálicos más débiles se minimiza. Si el reactivo se utiliza en solución alcalina, la inmediata disponibilidad del ligando libre,  $Ox^-$ , produce una reacción menos selectiva; es decir otros muchos iones tenderán también a reaccionar (20).

La poca selectividad de la oxina como reactivo analítico para la extracción de los metales en  $Cl_3CH$  (19) agrava el problema (ya indicamos con anterioridad cómo en la extracción desde cítrico a pH = 9,4 nos vimos obligados a purificar  $SO_4Na$ , Merck R. A. antes de utilizarlo para desecar el extracto orgánico; dicha operación es innecesaria cuando realizamos la extracción a pH ácido).

Las razones expuestas dan una idea clara de las ventajas de utilizar un pH ácido en la extracción del Nb(V) con oxina en  $Cl_3CH$ . A pesar de ello, sólo Motojima y colab. (9) utilizaron pH ácido (aprox. 5,1) en su método de determinación de Niobio en presencia de uranio por extracción con la oxina en  $Cl_3CH$ . Sin embargo, dichos autores realizan la extracción desde un medio de fluoruros, donde la concentración en ión  $F^-$  es casi despreciable y en ausencia de cualquier otro agente complejante (v. g.: cítrico o tartárico). En estas condiciones los riesgos de hidrólisis y polimerización y sobre todo la poca selectividad de la oxina determinan la necesidad de utilizar un proceso complicado de extracciones y reextracciones con soluciones de lavado (E. D. T. A.,  $CN^-$  y  $CO_3^{2-}$ ) que hacen el método laborioso y poco preciso.

Conviene, pues, encontrar unas condiciones que aprovechen ambos factores:

- 1.º Efectuar la extracción a un pH tan ácido como sea posible.
- 2.º Utilizar un agente complejante adecuado y en una concentración tal que permita la extracción del Niobio a ese pH y simultáneamente ejerza su acción enmascarante sobre otros cationes que puedan interferir.

En este sentido, el ácido cítrico no puede emplearse, ya que no permite la extracción total del Nb(V) en la espectrofotometría a pH ácido. Por el contrario, el ácido tartárico de concentración similar (0,1 M) parece permitir a pH ácido la extracción completa del metal en concentración adecuada para su determinación espectrofotométrica (9).

Igualmente la curva de extracción, según Gibalo (13), indica extracción prácticamente total del Nb(V) a pH ácido, cuando se extrae desde ácido tartárico con oxina en  $\text{Cl}_3\text{CH}$ , para una concentración elevada del Nb(V) a extraer (0,5 mgrs/ml).

En esta idea de que el ácido tartárico pudiera sustituir ventajosamente al ácido cítrico en la determinación espectrofotométrica del Nb(V), iniciamos el estudio experimental de la determinación analítica del metal, disuelto en soluciones de ácido tartárico, con la 8-hidroxiquinoleina. Las experiencias se llevaron a cabo según dos técnicas diferentes:

B-I. Estudio gravimétrico.

B-II. Espectrofotometría extractiva.

### B-I.— Estudio gravimétrico del comportamiento del niobio en solución de ácido tartárico, frente a la 8-hidroxiquinoleina

La oxina se ha utilizado para la precipitación del Nb(V) desde diferentes medios.

G. Duval (21) describe el precipitado de oxina-Niobio como un producto de adsorción y de composición no estequiométrica. Según Sue (22) y Berg (23) el precipitado tiene la fórmula  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 5,6 \text{ C}_9\text{H}_6\text{ON}$ . Publicaciones más recientes (4, 5, 3) señalan que el precipitado oxina-Nb posee una composición definida y se trata de un complejo de fórmula  $\text{NbO}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; el agua de cristalización del compuesto se pierde por calentamiento (24).

La presencia del grupo atómico  $\text{Nb} = \text{O}$  en este complejo se demostró por métodos espectroscópicos (3, 25, 26).

A la vista de estos datos, iniciamos nuestras experiencias ensayando las características de la precipitación del Nb(V) en tartárico del 2%, con la oxina, verificando la estequiometría y fórmula del precipitado.

#### 1. COMPROBACIÓN DE LA FÓRMULA DEL OXINATO DE NIOBIO

Siguiendo el método de precipitación del Nb(V) desde tartárico con oxina (5) se preparó el oxinato de Niobio.

La comprobación de la estequiometría del oxinato de Niobio se llevó a cabo mediante el análisis del contenido en metal y ligando existentes en unas cantidad conocida del precipitado, obtenido.

##### *Contenido en metal*

Uno de los métodos gravimétricos de determinación del Nb(V) consiste en precipitarlo con la oxina, calcinando el precipitado a 700-800°C, y pesar el product de la calcinación como  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Este método sencillo fue utilizado para determinar el contenido en Niobio del precipitado:

% de Nb encontrado.

Media de tres determinaciones: 17,24 %.

Supuesta la fórmula  $\text{NbO}(\text{Ox})_3$  para el precipitado seco, el contenido teórico en Nb(V) sería:

$$\% \text{ de Nb teórico} = \frac{92,91}{541,39} \times 100 = 17,16 \%$$

$$\text{Error} = + 0,46 \%$$

##### *Contenido en oxina*

Existen métodos indirectos de valoración del Niobio por titulación volumétrica de la oxina consumida en la precipitación del metal (3, 4). Siguiendo este procedimiento, valoramos la oxina resultante de la redisolución de su complejo con Nb(V), utilizando el método de la bromación cuantitativa de este reactivo originando 5-7 dibrono-oxina (27).

% de oxinato.

Media de las tres determinaciones = 79,39 %.

Supuesta la fórmula  $\text{NbO}(\text{Ox})_3$ , para el precipitado seco, el % de oxinato existente ( $\text{Ox}^-$ ) será:

$$\% \text{ oxinato teórico} = \frac{144,16}{541,39} \times 3 \times 100 = 79,88 \%$$

$$\text{Error} = -0,60 \%$$

Todo lo anterior demuestra que el precipitado desecado de oxina-Niobio posee una composición definida que corresponde a la fórmula  $\text{NbO}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$ . En consecuencia, en condiciones experimentales que aseguren la precipitación cuantitativa del Nb(V) se podrá determinar el metal precipitándolo con oxina y pesando el precipitado como oxinato de Niobio anhidro.

El factor gravimétrico es muy adecuado ya que permite la determinación de pequeñas cantidades del elemento:

$$\frac{\text{Nb}}{\text{NbO}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3} = \text{Factor gravimétrico} = 0,1716$$

## 2. ESPECTRO INFRARROJO

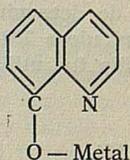
El espectro de absorción del precipitado oxina-Nb en la región del infrarrojo demuestra el carácter de «quelato» de este complejo y comprueba la estructura del mismo.

A fines comparativos se obtuvieron los espectros correspondientes al reactivo puro y al complejo desecado, ambos en fase líquida, utilizando «nujol» como disolvente. La observación de los espectros obtenidos conduce a dos conclusiones fundamentales:

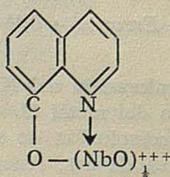
a) En el espectro del precipitado oxina-Niobio aparece una banda de absorción nueva a  $10,88 \mu$  característica de los enlaces Metal = O (3, 26).

b) Igualmente se observa una intensa banda de absorción muy acusada a  $9,05 \mu$  que tampoco aparece en el espectro del reactivo puro.

Esta banda es característica de todos los complejos «quelatos» de la oxina con los metales y es atribuible (28) a la vibración de los enlaces del tipo:



Parece indudable, pues, la presencia del grupo atómico  $\text{Nb} = \text{O}$  y la naturaleza de complejo «quelato» del precipitado Oxina-Nb, de modo que podremos asignarle la fórmula desarrollada:



ESTUDIO DE LA 8-HIDROXIQUINOLEINA Y SUS DERIVADOS

3. ESPECTRO VISIBLE-ULTRAVIOLETA

El espectro visible del complejo disuelto en  $\text{Cl}_3\text{CH}$  muestra su máxima Absorbancia a 370-372  $\text{m}\mu$ , en tanto que la oxina disuelta prácticamente no absorbe en todo el visible (380-700  $\text{m}\mu$ ).

El coeficiente de extinción molar del oxinato de Niobio puro disuelto en  $\text{Cl}_3\text{CH}$  a la longitud de onda de su máximo (372  $\text{m}\mu$ ) fue:

$$\text{Valor medio: } \epsilon_{372 \text{ m}\mu} = 7,06 \times 10^2 \text{ mm}^{-1} \text{ M}^{-1}$$

En la región ultravioleta se comprobó el escaso interés que ofrece esta zona del espectro desde el punto de vista de la determinación analítica del Nb con la oxina: las bandas de absorción de la oxina (280 y 313  $\text{m}\mu$ ) en el ultravioleta se atribuyen a transiciones electrónicas en el núcleo de la oxiquinoleina, el cual permanece inalterado en el oxinato de niobio; por ello los espectros correspondientes al reactivo y al complejo son muy similares en dicha región.

4. CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS

M. Doan y C. Duval (21) obtuvieron las curvas de Termolisis de los precipitados del Nb(V) con los 6 reactivos orgánicos más utilizados en la precipitación de este metal. Dichos autores señalan en su trabajo que no es posible conseguir pesada constante secando a 115° el precipitado Niobio-oxina (método propuesto por otros investigadores (4, 5), ya que dicho compuesto pierde peso lentamente entre 70 y 205°C.

Así pues, parece evidente la necesidad de comprobar las curvas termogravimétricas del precipitado Nb-oxina, antes de ensayar la gravimetría del Nb(V) con la oxina en crisol de placa filtrante.

Una muestra de oxinato de niobio purificada y desecada se analizó térmicamente en el Departamento de Cristalografía y Mineralogía de la Facultad de Ciencias de Madrid, obteniéndose las curvas de pirólisis tanto en atmósfera inerte (de  $\text{N}_2$ ) como en atmósfera de aire. Dichas curvas demuestran que entre 100-150°C la pérdida de peso es despreciable (tramo prácticamente recto). Así pues, la temperatura de 100-115°C es perfectamente utilizable para el secado del oxinato de Niobio en la determinación gravimétrica.

5. DETERMINACIÓN GRAVIMÉTRICA

A la vista de los resultados obtenidos en cuanto a la estequiometría del precipitado oxina-Nb y la posibilidad de secarlo a 110-120°C, ensayamos la determinación gravimétrica del Nb(V) (5) comprobando el intervalo de pH en el cual la precipitación es cuantitativa.

TABLA V

<i>pH</i>	<i>mgrs. de Nb(V) teóricos</i>	<i>mgrs. obtenidos de Nb(Ox)<sub>3</sub></i>	<i>mgrs. de Nb(V) encontrados</i>	<i>Diferencias</i>	<i>% error</i>
4,45	18,87	0,0983	16,86	- 2,01	- 10,65
4,80	18,87	0,1085	18,62	- 0,25	- 1,32
4,95	18,87	0,1090	18,70	- 0,17	- 0,90
5,15	18,87	0,1094	18,77	- 0,10	- 0,52
5,65	18,87	0,1096	18,80	- 0,07	- 0,37
6,10	18,87	0,1100	18,87	± 0,00	± 0,00
7,65	18,87	0,1103	18,92	+ 0,05	+ 0,26

A través de la inspección de los resultados obtenidos (Tabla V), se comprueba que la oxina precipita cuantitativamente al Nb(V) desde ácido tartárico en el intervalo de pH 5-7,5 con un error medio en la determinación de  $\pm 0,3\%$  para las condiciones experimentales ensayadas.

A pH próximo a 7 la impurificación del precipitado con oxina libre es considerable (punto isoeléctrico de la oxina a pH = 7,4), de modo que la eliminación del reactivo por lavado es más laboriosa; por ello en las determinaciones posteriores utilizaremos un pH 5-6 para la precipitación del Nb(V).

#### 6. DESVIACIONES EN LAS FUSIONES DE Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

En los cálculos de la Tabla anterior se tomó el Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (utilizado de calidad R. A., pureza garantizada 99,9 %) como «patrón primario», suponiendo que la fusión con S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>K<sub>2</sub> y posterior extracción con ácido tartárico hirviendo en cuantitativa. Sin embargo es difícil conseguir una reproducibilidad perfecta en todos los detalles de manipulación que se realizan en el proceso de la fusión y extracción con tartárico; se observó en fusiones diferentes que una temperatura del crisol de platino demasiado alta o un tiempo de fusión excesivamente corto influyen ligeramente en la cantidad de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> solubilizada por la solución de ácido tartárico. Por esta causa, consideramos de interés conocer los límites del error que se comete en el proceso de la preparación de la solución de Nb(V) en ácido tartárico al 2 %. Con este objeto, realizamos 6 fusiones distintas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y sus correspondientes disoluciones en ácido tartárico al 2 %.

El contenido en Nb(V) de estas soluciones se determinó gravimétricamente, precipitando el metal con oxina a pH 5-6, según el «procedimiento experimental» (5). Se realizaron tres determinaciones simultáneas para cada una de las disoluciones, de modo que los mgrs. de precipitado, NbO(Ox)<sub>3</sub>, obtenidos que figuran en la Tabla siguiente son la media aritmética de estas tres determinaciones.

Los resultados están referidos a 100 mls. de disolución de Nb(V) (éste fue el volumen de la misma utilizado para la precipitación con oxina) y aparecen en la Tabla VI.

TABLA VI

Fusión	mgrs. de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> tomados	(Media de 3 deter.) mgrs. obtenidos de NbO(Ox) <sub>3</sub>	mgrs. de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> encontrados	Diferencia	% error
I	30,24	0,1227	30,11	-0,13	-0,43
II	31,28	0,1260	30,93	-0,35	-1,10
III	31,92	0,1293	31,74	-0,18	-0,56
IV	27,00	0,1094	26,86	-0,14	-0,51
V	28,20	0,1145	28,10	-0,10	-0,35
VI	30,30	0,1224	30,05	-0,25	-0,82

La observación de esta Tabla muestra que, en las condiciones experimentales utilizadas, la cantidad de Nb(V) solubilizada depende de condiciones no controlables en la fusión (v. g.: t.º del mechero, etc. ...). La desviación máxima es de 1,10 %. Esto implica que podríamos utilizar el Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> desecado como patrón primario en la obtención de la solución de Nb(V) con un error aproximado del 1 %. No obstante, teniendo en cuenta la posibilidad de una solubilización defectuosa en función de factores no controlables del proceso de fusión, todas las disoluciones posteriores utilizadas de Nb(V) en tartárico se valoran por el método gravimétrico con la oxina. (Error de la determinación  $\pm 0,3\%$ ).

## B-II.—Espectrofotometría del niobio con oxina por extracción desde ácido tartárico

Los datos bibliográficos sobre la extracción del Nb(V) desde ácido tartárico con oxina muestran las mismas divergencias señaladas en la extracción desde ácido cítrico: algunos autores encontraron un mínimo en la curva de extracción (11), en tanto que otros investigadores no señalan tal mínimo (9, 13).

A la vista de los resultados obtenidos en la Sección A iniciamos las experiencias estudiando los factores que pueden afectar a la velocidad de reacción: tiempo de agitación, orden de adición..., con objeto de verificar si es el carácter cinético de la extracción el responsable del mínimo en las curvas, como lo es en la extracción desde ácido cítrico.

### 1. EFECTO DEL ORDEN DE ADICIÓN DE REACTIVOS

#### Experimental.

Una solución de Nb(V) en tartárico al 2% de concentración 191,81  $\mu$ grs./ml., comprobada gravimétricamente con oxina, se diluyó con agua redestilada y solución concentrada de ácido tartárico para obtener la «solución de trabajo». Las concentraciones finales en esta solución diluida fueron 9,59  $\mu$ grs./ml. en Nb(V) y 4% en ácido tartárico.

A partir de esta disolución se llevó a cabo la extracción de una cantidad fijada en Nb(V) modificando el orden de adición de reactivos.

*Orden de adición I.* — Se mezclan en los embudos de separación 5 mls. de «solución de trabajo» con 5 mls. de ácido tartárico al 4% y  $x$  mls. de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (1:5) hasta los pH buscados, completando hasta 20 mls el volumen final de la fase acuosa (concentración en ácido tartárico = 2%) con agua redestilada. Se agita suavemente al embudo para establecer al pH y se añaden 10 mls. de oxina al 1% en  $\text{Cl}_2\text{CH}$ . Se tapan los embudos con tapón de Teflón y se agita mecánicamente durante 20-25 minutos. Separadas las fases, se mide la Absorbancia del extracto orgánico (desechado sobre  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  purificado y anhidro) frente a un «blanco» sin Niobio, realizado simultáneamente a 385  $m\mu$ .

El pH de la fase acuosa se mide, después de la separación de fases, con el pHmetro.

Los valores de  $\Delta(\text{Abs}) = \text{Abs}_{\text{total}} - \text{Abs}_{\text{blanco}}$ , obtenidos en función del pH, se representan en la Fig. 11.

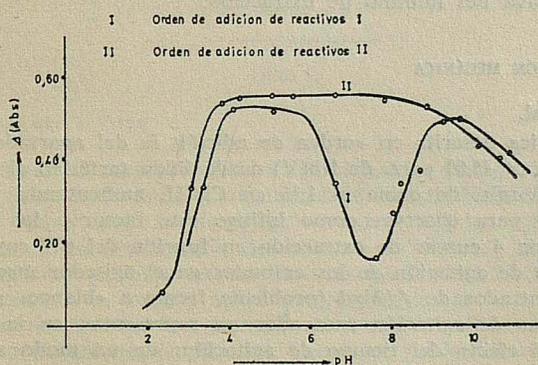


FIG. 11

El procedimiento experimental utilizado para ensayar el «orden de adición inverso» fue:

*Orden de adición II.* — Se mezclan 5 mls. de la «solución de trabajo» de Niobio y 5 mls. de ácido tartárico al 4% y se agitan manualmente con 10 mls. de oxina al 1% en  $\text{Cl}_2\text{CH}$  para favorecer el paso de oxina a la fase acuosa (con suavidad y evitando proyecciones). Finalmente se ajusta el pH con x mls. de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (1:5) y se completa el volumen total de la fase acuosa a 20 mls. con (10-x) mls. de agua redistilada. La agitación mecánica y las medidas se llevan a cabo en las mismas condiciones expuestas anteriormente en el Orden I.

La inspección de la Fig. 11, gráfica de los datos obtenidos, pone de manifiesto que el orden de adición de reactivos influye notablemente sobre la extracción del Nb(V) desde ácido tartárico para el tiempo de agitación mecánica utilizado.

### Discusión

Con ajuste previo del pH y posterior adición de la oxina disuelta en  $\text{Cl}_2\text{CH}$  (Orden I) se obtienen dos máximos de extracción: el primero de ellos a pH 4-5,5, es más extenso y se alcanza un % de extracción ligeramente más elevado que en el segundo, situado a pH 9-9,5. Entre los dos máximos aparece un mínimo de extracción entre pH 6,5-8.

Por el contrario, si la oxina en  $\text{Cl}_2\text{CH}$  se adiciona sobre la fase acuosa en medio ácido y (favoreciendo su paso a esta capa) y finalmente se ajusta el pH, la curva de extracción no muestra mínimo: la absorbancia es prácticamente constante entre pH 4-8,5.

En consecuencia, a pH 4-6 o superior a 9, la extracción desde tartárico se realiza sin que apenas influya el orden de adición para los 20-25 minutos de agitación mecánica utilizados. Sin embargo, entre pH 6-8,5 las curvas I y II demuestran que para un cierto orden de adición el porcentaje de Nb extraído muestra un mínimo, el cual desaparece al cambiar ese orden de adición.

En otras palabras, la extracción desde ácido tartárico es de naturaleza cinética como en el caso de la extracción desde cítrico; la velocidad de aproximación al equilibrio de extracción depende del orden de adición de reactivos. La presencia de mínimo en la curva I se debe probablemente a que no se ha alcanzado el equilibrio de extracción, en la zona de pH 6-8,5 en los 20 minutos de agitación. La rapidez con que se llega al equilibrio de extracción debe ser mayor utilizando el orden II que asegura una *concentración inicial* de oxina en fase acuosa bastante elevada.

Con objeto de verificar estos supuestos realizamos la variación de la curva de extracción a diferentes pH en función del tiempo de agitación mecánica en los embudos separares, utilizando el orden de adición I. Un aumento gradual del tiempo de agitación, que supone una mayor aproximación experimental al equilibrio de extracción, provocaría la desaparición progresiva del mínimo de extracción.

## 2. TIEMPO DE AGITACIÓN MECÁNICA

### Parte experimental.

Siguiendo la técnica descrita en «orden de adición I» del apartado anterior, se llevó a cabo la extracción de 46,60  $\mu\text{grs.}$  de Nb(V) desde ácido tartárico al 2% (en 20 mls. de fase acuosa) con 10 mls. de oxina al 1% en  $\text{Cl}_2\text{CH}$ , aumentando progresivamente el tiempo de agitación para observar como influye este factor a los distintos pH. Con este fin se obtuvieron 4 curvas de extracción en función del pH cuya única diferencia estriba en el tiempo de agitación de los embudos en el agitador mecánico Köttermann.

Los valores encontrados de  $\Delta(\text{Abs})$  (problema frente a «blanco» sin Niobio) a cada pH, para los tiempos de agitación ensayados, se representan en la figura 12, que da una visión clara del efecto del tiempo de agitación: de un modo similar a lo observado en la extracción desde cítrico, el mínimo se hace menos notable a medida que aumenta la agitación mecánica. Cuando la agitación mecánica se prolonga durante 28 horas (curva 4) ya no se observa mínimo entre pH 6-8,5. El reciente trabajo aparecido en Anal. Abst. con fecha de febrero de 1972 (29) sobre la separación de Niobio y Tántalo por extracción, confirma los hallazgos obtenidos en esta experiencia: el mí-

ESTUDIO DE LA 8-HIDROXIQUINOLEINA Y SUS DERIVADOS

nimo de la extracción del Nb(V) desde ácido tartárico con oxina en  $\text{Cl}_2\text{CH}$  va desapareciendo a medida que aumenta el tiempo de agitación.

La curva 4 de la figura 12 (28 horas de agitación mecánica) debe corresponder a unas condiciones muy próximas al equilibrio de extracción; la forma de esta curva es muy similar a la de la curva 2 de la figura 11 que representa la extracción durante 20-25 minutos de agitación por el orden de adición II.

Es decir, el «orden de adición de reactivos» II asegura una aproximación al equilibrio de extracción mucho más rápida que la que se consigue operando en el orden de adición I.

Los hechos apuntados demuestran que el mínimo obtenido en la extracción del Nb(V) desde ácido tartárico con oxina (11) no tiene su origen en la relación de estabilidades de los complejos tartárico-Nb y oxina-Nb, sino en la naturaleza cinética de dicha extracción. En la figura 12 se observa que la velocidad con que se establece el equilibrio de extracción depende del pH: relativamente elevada a pH 4-5,5 y 9-9,5, pero muy lenta a pH intermedios 6,5-8,5; por esta causa, en esta zona del pH aparece un mínimo de extracción al agitar durante el tiempo normalmente utilizado en una determinación de rutina (la cual se realiza lógicamente en un tiempo relativamente corto, al pH de máxima velocidad).

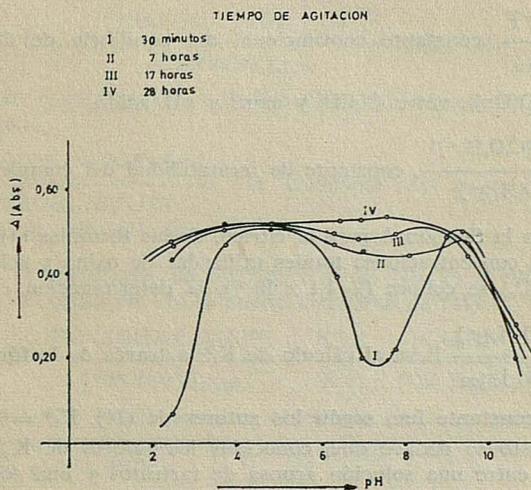


FIG. 12

### 3. CURVA DE EXTRACCIÓN TEÓRICA

De un modo similar al caso estudiado en la extracción desde ácido cítrico, Pyatnitskii y Sereda determinaron la fórmula y constantes de inestabilidad de los complejos en solución del Niobio con el ácido tartárico (14). A partir de estos valores y de las constantes convencionales de la distribución del oxinato de Niobio,  $\text{NbO}(\text{Ox})_3$ , entre agua y  $\text{Cl}_2\text{CH}$  se puede calcular la curva teórica de la extracción del Nb(V) en función del pH, para cada concentración en oxina y ácido tartárico utilizada.

Los citados autores señalan la existencia de complejos Nb-tartárico de distinta naturaleza a medida que aumenta el pH; los complejos predominantes en las disoluciones de Nb(V) en tartárico son los siguientes:

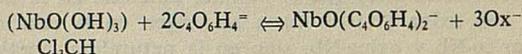
En la zona del pH 1-4 el catión  $\text{NbO}^{+++}$  forma con el tartárico el complejo  $\text{NbO}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2^-$ . Al aumentar el pH se produce la sustitución gradual de los hidrógenos del grupo hidróxilo del tartárico por el catión  $\text{NbO}^{+++}$  y la subsiguiente hidrólisis de este último (38) para formar  $\text{NbO}(\text{OH})^{++}$  y finalmente  $\text{NbO}(\text{OH})_2^+$  (o bien  $\text{NbO}_2^+$ ),

de modo que a pH 4.6 la especie predominante es  $\text{NbO}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6)_2^{\equiv}$  y en el intervalo de pH 7.9,5 el complejo  $\text{NbO}(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)^{\equiv}$  (o bien  $\text{NbO}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)^{\equiv}$ ).

La determinación de las constantes de inestabilidad de estos complejos se llevó a cabo (14) estudiando el reparto del Nb(V) entre una solución de ácido tartárico a diferentes pH y una solución clorofórmica de  $\text{NbO}(\text{Ox})_3$ , como sustancia de partida, con oxina en exceso.

Las reacciones que tendrán lugar en el proceso de distribución del Niobio entre ambas fases dependerán del pH, es decir, del tipo de complejo Nb-tartárico formado:

1. A pH 1.4 el reparto del oxinato de Niobio podrá formularse:



y en el equilibrio de distribución:

$$K_{\text{ext}} = \frac{[\text{NbO}(\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4)_2^-] [\text{Ox}^-]^3}{[\text{NbO}(\text{Ox})_3]_{\text{Cl}_3\text{CH}} [\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4^-]^2} = \frac{K'_{\text{eq}}}{K_1^{\text{in}}} \quad (17)$$

donde:

$$K'_{\text{eq}} = \frac{[\text{NbO}^{+++}] [\text{Ox}^-]^3}{[\text{NbO}(\text{Ox})_3]_{\text{Cl}_3\text{CH}}}, \text{ constante convencional del equilibrio de distribución del oxinato de Niobio, } \text{NbO}(\text{Ox})_3, \text{ entre } \text{Cl}_3\text{CH} \text{ y agua a pH ácido,}$$

$$\text{y } K_1^{\text{in}} = \frac{[\text{NbO}^{+++}] [\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4^-]^2}{[\text{NbO}(\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4)_2^-]}, \text{ constante de inestabilidad del complejo } \text{NbO}(\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4)_2^-.$$

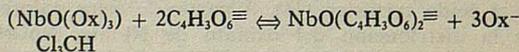
Como se indicó en la Sección A para el cítrico, de las fórmulas (4) y (3) sale la  $[\text{Ox}^-]$  y  $[\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4^-]$ , para las concentraciones totales utilizadas de oxina y ácido tartárico a cada pH; y puesto que  $K'_{\text{eq}}$  se conoce ( $= 1,1 \times 10^{-62}$ ), la determinación experimental del reparto,  $D = \frac{[\text{NbO}(\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4)_2^-]}{[\text{NbO}(\text{Ox})_3]_{\text{Cl}_3\text{CH}}}$  lleva al cálculo de  $K_1^{\text{in}}$  a través de la fórmula (17). El valor

hallado para dicha constante fue, según los autores de (14),  $K_1^{\text{in}} = 0,9 \times 10^{-33}$ .

De todo lo expuesto se deduce que, conocidos los valores de  $K'_{\text{eq}}$  y  $K_1^{\text{in}}$ , el reparto del Nb(V) a pH 1.4 entre una solución acuosa de tartratos y una solución clorofórmica de 8-hidroxiquinoleína se puede calcular por la fórmula siguiente:

$$D = \frac{[\text{NbO}(\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4)_2^-]}{[\text{NbO}(\text{Ox})_3]_{\text{Cl}_3\text{CH}}} = \frac{K'_{\text{eq}} \cdot [\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^-]^2}{K_1^{\text{in}} \cdot [\text{Ox}^-]^3} \quad (18)$$

2. Entre pH 4.6 la ecuación representativa del reparto del  $\text{NbO}(\text{Ox})_3$  será:



y por consiguiente:

$$K_{\text{ext}} = \frac{[\text{NbO}(\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_3)_2^{\equiv}] [\text{Ox}^-]^3}{[\text{NbO}(\text{Ox})_3]_{\text{Cl}_3\text{CH}} [\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_3^{\equiv}]^2} = \frac{K'_{\text{eq}}}{K_2^{\text{in}}} \quad (19)$$

donde  $K'_{\text{eq}}$  tiene el valor dado anteriormente y

$$K_2^{\text{in}} = \frac{[\text{NbO}^{+++}(\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_3)_2^{\equiv}]^2}{[\text{NbO}(\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_3)_2^{\equiv}]}, \text{ constante de inestabilidad del complejo } \text{NbO}(\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_3)_2^{\equiv}.$$

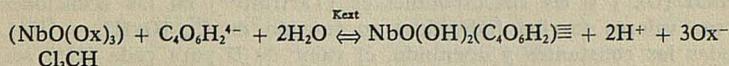
ESTUDIO DE LA 8-HIDROXIQUINOLEINA Y SUS DERIVADOS

Experimentalmente Pyatnitskii y Sereda encontraron para  $K_2^{in}$  el valor  $0,7 \times 10^{-52}$  por el procedimiento explicado anteriormente.

El coeficiente de distribución del Nb(V) a pH 4-6 entre cualquier solución de tartrato y una disolución clorofórmica de 8-hidroxiquinoleina, conocidos  $K'_{eq}$  y  $K_2^{in}$ , se deduce de (19) y será:

$$D = \frac{[NbO(C_4O_6H_3)_2^{\equiv}]}{[NbO(Ox)_3]_{Cl_3CH}} = \frac{K'_{eq}}{K_2^{in}} \times \frac{[C_4O_6H_3^{\equiv}]^2}{[Ox^-]^3} \quad (20)$$

3. La formulación de la distribución del  $NbO(Ox)_3$  entre  $Cl_3CH$  y tartrato a pH 7-9,5 será la siguiente:



y en el equilibrio de reparto:

$$K_{ext} = \frac{[NbO(OH)_2(C_4O_6H_2)^{\equiv}] [H^+]^2 [Ox^-]^3}{[NbO(Ox)_3]_{Cl_3CH} [C_4O_6H_2^{4-}]} = \frac{K''_{eq}}{K_3^{in}} \quad (21)$$

Siendo:

$$K''_{eq} = \frac{[NbO(OH)_2^+] [Ox^-]^3 [H^+]^2}{[NbO(Ox)_3]_{Cl_3CH}} = 1,2 \times 10^{-47}$$

esto es, la constante convencional de distribución del oxinato de Niobio entre  $Cl_3CH$  y agua a pH alcalino.

y,  $K_3^{in} = \frac{[NbO(OH)_2^+] [C_4O_6H_2^{4-}]}{[NbO(OH)_2(C_4O_6H_2)^{\equiv}]}$ , la constante de inestabilidad del complejo  $NbO(OH)_2(C_4O_6H_2)^{\equiv}$  cuyo valor (14) fue  $1,0 \times 10^{-25}$ .

En consecuencia, el coeficiente de distribución del Nb(V) a pH 7-9,5 entre los tartratos y la solución de oxina en  $Cl_3CH$  puede deducirse de (21):

$$D = \frac{[NbO(OH)_2(C_4O_6H_2)^{\equiv}]}{[NbO(Ox)_3]_{Cl_3CH}} = \frac{K''_{eq}}{K_3^{in}} \cdot \frac{[C_4O_6H_2^{4-}]}{[Ox^-]^3 [H^+]^2} \quad (22)$$

Las ecuaciones (18), (20) y (22) permiten el cálculo de D en todo el intervalo del pH entre 1-9,5, para las condiciones experimentales utilizadas en nuestras experiencias (tartrático al 2% y oxina al 1%, W/V):

- $C_t$  = concentración total en ácido tartárico = 0,1332 M.
- $OxH_t$  = concentración total en oxina = 0,0689 M.
- Volumen de fase acuosa = 2 x Volumen de fase orgánica.

En efecto: de un lado la concentración en los aniones de tartrato dependerá de  $C_t$  y de  $[H^+]$  según las ecuaciones siguientes:

$$(pH 1-4) [C_4O_6H_4^{\equiv}] = \frac{C_t K_1 K_2}{[H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_2} = \frac{C_t K_1 K_2}{N_{1,2}}$$

$$(pH 4-6) [C_4O_6H_3^{\equiv}] = \frac{C_t K_1 K_2 K_3}{[H^+]^3 + K_1 [H^+]^2 + K_1 K_2 [H^+] + K_1 K_2 K_3} = \frac{C_t K_1 K_2 K_3}{N_{1,3}}$$

$$(pH 7-9,5) [C_4O_6H_2^{4-}] = \frac{C_t K_1 K_2 K_3 K_4}{[H^+]^4 + K_1 [H^+]^3 + K_1 K_2 [H^+]^2 + K_1 K_2 K_3 [H^+] + K_1 K_2 K_3 K_4} = \frac{C_t K_1 K_2 K_3 K_4}{N_{1,4}}$$

obtenidas mediante un cálculo similar al realizado en la obtención de la fórmula (14). En estas ecuaciones  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  y  $K_4$  son las constantes sucesivas de la disociación del ácido tartárico por sus grupos carboxílicos ( $K_1$  y  $K_2$ ) y por sus grupos hidróxilo ( $K_3$  y  $K_4$ ), cuyos valores son<sup>30)</sup>:

$$\begin{aligned} K_1 &= 1,0 \times 10^{-3} & K_2 &= 4,55 \times 10^{-5} \\ K_3 &= 1,45 \times 10^{-14} & K_4 &= 3,25 \times 10^{-16} \end{aligned}$$

Por otra parte la concentración en iones oxinato  $[\text{Ox}]^-$ , depende de la  $[\text{OxH}]_{\text{total}}$  utilizada y de la  $[\text{H}^+]$  en la forma que expresa la ecuación (4).

Sustituyendo  $[\text{Ox}^-]$  y las correspondientes  $[\text{Tartrato}^{n-}]$  en las ecuaciones (18), (20) y (22) por sus valores (arriba indicados) en función de  $C_t$ ,  $[\text{OxH}]$ , y  $[\text{H}^+]$ , y, dando valores a todas las constantes y operando, el valor de  $D$  para cada  $[\text{H}^+]$  sería:

$$\text{pH 1-4: } D = 9,75 \times 10^2 \times \frac{A_1^3}{N_{1,2}^2}$$

$$\text{pH 4-6: } D = 2,63 \times 10^{-6} \times \frac{A_1^3}{N_{1,3}^2}$$

$$\text{pH 7-9,5: } D = 7,44 \times 10^{-12} \times \frac{A_1^2}{N_{1,4} \cdot [\text{H}^+]^2}$$

Siendo:

$$\begin{aligned} A_1 &= 57,6 \times 10^{-4} \cdot [\text{H}^+] + 2 \cdot ([\text{H}^+]^2 + 8 \cdot 10^{-6} \cdot [\text{H}^+] + 11,2 \times 10^{-16}) \\ N_{1,2} &= [\text{H}^+]^2 + 10^{-3} [\text{H}^+] + 4,55 \times 10^{-8} \\ N_{1,3} &= [\text{H}^+]^3 + 10^{-3} [\text{H}^+]^2 + 4,55 \times 10^{-8} [\text{H}^+] + 6,59 \times 10^{-22} \\ N_{1,4} &= [\text{H}^+]^4 + 10^{-3} [\text{H}^+]^3 + 4,55 \times 10^{-8} [\text{H}^+]^2 + 6,59 \times 10^{-22} [\text{H}^+] + 2,14 \times 10^{-37} \end{aligned}$$

En consecuencia, verificando las operaciones indicadas para diferentes pH obtendremos el cálculo del coeficiente de reparto,  $D$ , a cada pH. Dicho cálculo se resume en la Tabla VII.

El cálculo teórico de los puntos de la curva de variación de la Absorbancia con el pH se lleva a cabo por la fórmula (11) aplicada a las nuevas condiciones:

$$\text{Abs} = \epsilon \cdot l \cdot \frac{1}{2D + 1} \cdot [\text{Nb(V)}]_{\text{total}}$$

En nuestras condiciones experimentales:

$$-\epsilon = 1,059 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$$

$\Delta$  (Abs) que se obtuvo en la extracción del 46,60  $\mu\text{grs.}$  de Nb(V) totales en 10 mls. de  $\text{Cl}_3\text{CH}$  durante 28 horas de agitación (en esas condiciones la extracción puede suponerse prácticamente total: curva 4, Fig. 12).

ESTUDIO DE LA 8-HIDROXIQUINOLEINA Y SUS DERIVADOS

TABLA VII

pH	[H <sup>+</sup> ]	A <sub>t</sub>	N	D
1,0	10 <sup>-1</sup>	2,06 × 10 <sup>-2</sup>	1,01 × 10 <sup>-2</sup>	83,53
2,0	10 <sup>-2</sup>	2,57 × 10 <sup>-4</sup>	1,10 × 10 <sup>-4</sup>	1,37
3,0	10 <sup>-3</sup>	7,77 × 10 <sup>-6</sup>	2,04 × 10 <sup>-6</sup>	1,10 × 10 <sup>-1</sup>
4,0	10 <sup>-4</sup>	5,97 × 10 <sup>-7</sup>	1,55 × 10 <sup>-7</sup>	8,64 × 10 <sup>-3</sup>
4,5	3,16 × 10 <sup>-5</sup>	1,84 × 10 <sup>-7</sup>	2,47 × 10 <sup>-12</sup>	2,67 × 10 <sup>-3</sup>
5	10 <sup>-5</sup>	5,78 × 10 <sup>-8</sup>	5,56 × 10 <sup>-13</sup>	1,65 × 10 <sup>-3</sup>
5	10 <sup>-6</sup>	5,78 × 10 <sup>-9</sup>	4,65 × 10 <sup>-14</sup>	0,23 × 10 <sup>-3</sup>
7	10 <sup>-7</sup>	5,77 × 10 <sup>-10</sup>	4,56 × 10 <sup>-22</sup>	0,31 × 10 <sup>-3</sup>
8	10 <sup>-8</sup>	5,77 × 10 <sup>-11</sup>	4,55 × 10 <sup>-24</sup>	3,14 × 10 <sup>-3</sup>
9	10 <sup>-9</sup>	5,77 × 10 <sup>-12</sup>	4,55 × 10 <sup>-26</sup>	3,14 × 10 <sup>-2</sup>
9,5	3,16 × 10 <sup>-10</sup>	1,83 × 10 <sup>-12</sup>	4,54 × 10 <sup>-27</sup>	10,05 × 10 <sup>-2</sup>

— l = 1 cm., espesor de la cubeta.

— D = coeficiente de reparto, cuyos valores con el pH se toman de la Tabla XXI.

— [Nb(V)]<sub>total</sub> = 5,015 × 10<sup>-5</sup> M.

El resultado de la aplicación de la ecuación (11) a los distintos pH, en estas condiciones, aparece, junto con la curva de extracción práctica (curva 2) obtenida para 28 horas de agitación mecánica, en la Fig. 13.

De la inspección de la Fig. 13 se desprende que, en la extracción desde ácido tartárico, la curva teórica de extracción del Nb(V) está en muy buen acuerdo con la encontrada experimentalmente.

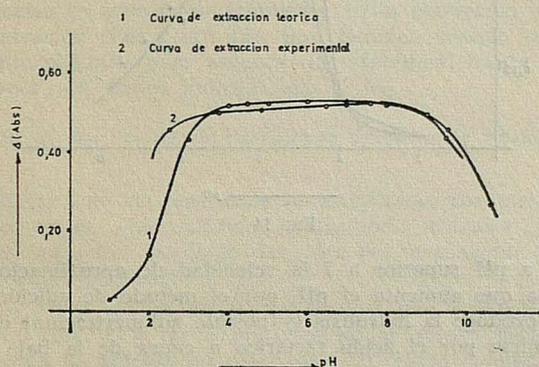


FIG. 13

4. EXTRACCIÓN DESDE TARTÁRICO DILUIDO

A la vista de los datos obtenidos en la Sección A sobre la cinética de la reacción, en la extracción desde ácido crórico diluido (1,66 × 10<sup>-3</sup> M), se realizó, a fines comparativos, un estudio paralelo sobre las características de las curvas de extracción con el pH, desde ácido tartárico de idéntica concentración.

## Curvas de extracción

Para la baja concentración de oxina utilizada (al 0,3 % en  $\text{Cl}_3\text{CH}$ ) la variación de las Absorbancias de los «blancos» con el pH es muy pequeña ( $\text{Abs}_b = 0,045$  a  $\text{pH} = 4,0$  y  $\text{Abs}_b = 0,075$  a  $\text{pH} = 8,5$ ) y no influye prácticamente en la forma de la curva de extracción. Por esta causa la Absorbancia del extracto orgánico «problema» se midió frente a  $\text{Cl}_3\text{CH}$  puro como solución de referencia.

A) Orden de adición II. — Se adicionaron 10 mls. de oxina al 0,3 % sobre 5 mls. de «solución de trabajo» de Nb(V), favoreciendo el paso de la oxina a la fase acuosa; por último se ajusta el pH y se lleva hasta 20 mls. el volumen de fase acuosa. Antes de la agitación se observa ya la formación de una turbidez amarilla en la capa acuosa (probablemente constituida por algo de  $\text{NbO}(\text{Ox})$ , precipitado).

B) Orden de adición I. — Como primera operación se ajusta el pH de la solución de Nb(V), se lleva el volumen a 20 mls. con agua redestilada y se dejan estar 5 minutos. Por último se añaden los 10 mls de oxina al 0,3 % en  $\text{Cl}_3\text{CH}$

La representación gráfica de los valores obtenidos, Fig. 14, demuestra la influencia notable que ejerce el orden de adición en el % de Nb extraído en los 25 minutos de agitación utilizados, a pH superiores a 7. Es decir, la velocidad de extracción depende del orden de adición y muestra ser una función del pH.

A pH 4,7-6,5 el equilibrio de extracción se alcanza en los 25 minutos de agitación sin que influya notablemente el orden de adición.

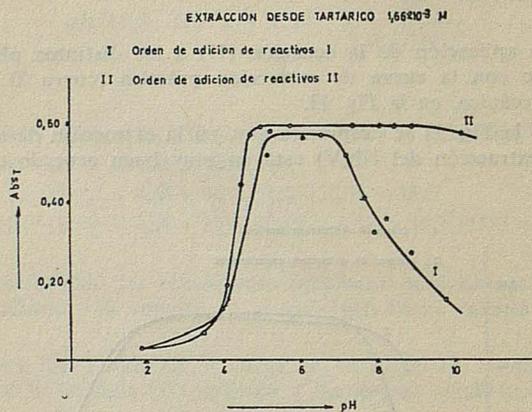


FIG. 14

Por el contrario, a pH superior a 7 la velocidad de aproximación al equilibrio va decreciendo a medida que aumenta el pH, por el método de adición I. Probablemente la elevación del pH produce la hidrólisis (y posible polimerización) del Nb(V), reacción que no puede prevenirse por el ácido tartárico a causa de la baja concentración utilizada.

Este supuesto se comprobó observando el efecto que produce un incremento en la concentración de la oxina sobre la curva de extracción: aumentando hasta el 1 % la concentración de la oxina en  $\text{Cl}_3\text{CH}$  y extrayendo en las mismas condiciones del orden de adición I se obtuvieron los resultados espectrofotométricos que se dan en la figura 15, exhibe una forma idéntica a la de la curva I de la Fig. 14; ésto demuestra que a pH superior a 7 la velocidad de extracción desde tartárico  $1,66 \times 10^{-3}$  M decrece con el pH, sin que influya la concentración en oxina. Como se explicó en el caso del ácido cítrico, este resultado es un índice de la existencia, a la citada concentración en ácido tartárico, de polímeros hidroxilados cuya reacción directa con la oxina será muy lenta.

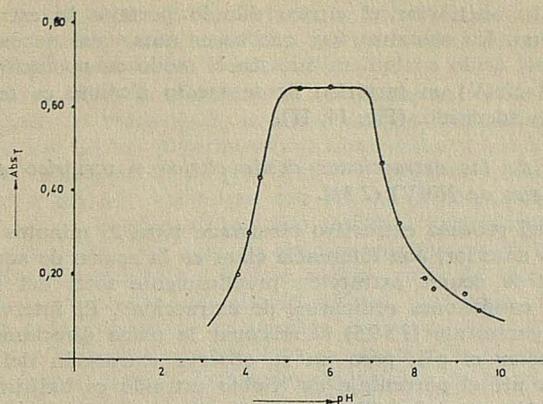


FIG. 15

5. ESTUDIO COMPARADO SOBRE EL USO DEL ÁCIDO TARTÁRICO O CÍTRICO EN LA DETERMINACIÓN ESPECTROFOTOMÉTRICA DEL NIOBIO CON OXINA EN  $\text{Cl}_3\text{CH}$ .

La experiencia demuestra que en la determinación espectrofotométrica del Nb(V), por extracción con la oxina en  $\text{Cl}_3\text{CH}$ , la velocidad de reacción (y por consiguiente el modo de operar) tienen mayor significación que los propios equilibrios iónicos correspondientes a los complejos del Niobio implicados en el proceso extractivo.

Considerando este aspecto cinético, el Nb(V) se comporta de un modo distinto si se extrae desde soluciones de ácido tartárico que si la extracción se realiza desde ácido cítrico. Las diferencias se acusan no solamente en la extracción desde los  $\alpha$ -hidroxiácidos a baja concentración ( $1,66 \times 10^{-3}$  M), sino también cuando se hallan a la concentración normalmente utilizada para asegurar la estabilidad frente a la hidrólisis de las disoluciones del Nb(V) en dichos hidroxiácidos (2 %).

I.—Comparación de las curvas de extracción desde ácido cítrico y tartárico diluidos ( $1,66 \times 10^{-3}$  M).

La naturaleza cinética de las reacciones se manifiestan con mayor claridad para esta baja concentración en el  $\alpha$ -hidroxiácido, «activador», utilizada. Las curvas obtenidas para 25 minutos de agitación mecánica dan idea del mecanismo de extracción, diferente según el hidroxiácido empleado:

En la extracción desde cítrico diluido se observa que el Nb(V) sólo se extrae prácticamente a pH 9-10 (Fig. 7) y dicho intervalo no se amplía hacia la zona ácida utilizando el mejor orden de adición de reactivos (Fig. 8), ni siquiera aumentando la concentración de oxina en  $\text{Cl}_3\text{CH}$  para este orden de adición (Fig. 9).

Cuando el ácido cítrico se sustituye por el ácido tartárico, la extracción ocurre de diferente modo: en las mismas condiciones experimentales de la Fig. 7, el uso del tartárico desplaza el intervalo de máxima extracción hacia el pH 5-6,5, sensiblemente ácido; en cambio, apenas hay extracción a pH superior a 8 (Fig. 14, I). Sin embargo, en este caso, basta modificar el orden de adición de reactivos para alcanzar la extracción total desde pH 4,75 hasta pH 10, en los 25 minutos de agitación mecánica (Fig. 14, II).

Si la lentitud de la reacción de extracción se atribuye, como hemos venido considerando hasta aquí, a la formación de polímeros difícilmente extraíbles, parece ser que el ácido tartárico es un «activador» más eficaz que el ácido cítrico a pH ácido. O dicho

de otro modo: el tartárico previene la formación de especies no extraíbles y el cítrico no. A pH alcalino (9-10) y operando en las mismas condiciones (orden de adición menos favorable I) ocurre lo contrario: el cítrico diluido permite la extracción rápida del Nb(V) y el tartárico no. No obstante, hay que hacer notar que no es posible la extracción desde cítrico a pH ácido cualquiera que sea el modo de operación, en tanto que la extracción rápida del Nb(V) en tartárico desde medio alcalino es realizable utilizando un «orden de adición» adecuado. (Fig. 14, II).

II. — *Comparación de las extracciones desde cítrico y tartárico a la concentración usual en las disoluciones de Nb(V) (2 %).*

En la naturaleza del proceso extractivo observado para 25 minutos de agitación, aparece, como en el caso anterior, una diferencia clara en la acción de ambos hidroxiacidos:

Desde cítrico al 2 % ocurre extracción prácticamente total del Niobio sólo a pH 8,5-9,5 (Fig. 1) en las condiciones ordinarias de extracción<sup>8)</sup>. El intervalo del pH de extracción se mejora ligeramente (7,5-9,5) al adiconar la oxina directamente sobre la fase acuosa, antes de ajustar el pH, pero no se observa extracción del Niobio a pH 4-6 (Figs. 2 y 3). A estos pH el porcentaje de Niobio extraído es bajísimo incluso después de 28 horas de agitación mecánica (Fig. 4).

Por el contrario, el estudio realizado sobre el tartárico al 2 %, como medio de extracción, pone de manifiesto que es posible conseguir extracción total del Nb(V) en todo el rango de pH entre 4-9, en los 25 minutos de agitación, si se adopta el orden de adición de reactivos adecuado (Fig. 11, II). Incluso para el orden de adición menos favorable (Fig. 12, I) se obtiene extracción prácticamente total a los pH 4-6 y 9-10 en los 25 minutos.

En la introducción a esta sección B nos referimos a las ventajas que ofrece el pH ácido (4-5) sobre el medio alcalino (9,4), especialmente en lo que se refiere a la selectividad de la extracción. La posibilidad de extraer el Nb(V) a pH 4-6 es factible utilizando ácido tartárico como medio de extracción: una concentración  $1,66 \times 10^{-3}$  M en este ácido previene ya la formación de especies no extraíbles a esos pH; por el contrario, el ácido cítrico ni siquiera en una concentración 100 veces mayor es eficaz en estas condiciones.

De todo lo expuesto se deducen dos conclusiones fundamentales:

a) Considerados los resultados encontrados en todo el intervalo de pH (3-9), el ácido tartárico es un agente «activador» de las reacciones del Nb(V) con la oxina sensiblemente superior al ácido cítrico.

b) El ácido tartárico permite extraer el Nb(V) en la zona del pH 4-6 y a una concentración del ácido del 2 % (0,1 M) suficiente para prevenir la interferencia de un gran número de metales (ver curvas de extracción en  $Cl_3CH$  de otros oxinatos metálicos desde ácido tartárico<sup>19)</sup>).

Por esta causa se eligió el ácido tartárico como medio de disolución y extracción del Nb(V) en nuestras experiencias posteriores.

III. — *Conclusiones acerca del origen de la aparición del mínimo en las curvas de extracción desde cítrico y tartárico al 2 %.*

En las experiencias realizadas sobre el efecto del tiempo de agitación quedó demostrado claramente que la aparición del mínimo, en la extracción del oxinato de Niobio en  $Cl_3CH$  desde cítrico o tartárico, se debe al lento establecimiento del equilibrio de extracción en determinadas zonas del pH. Estos resultados concuerdan con los obtenidos para tartárico por PYATNITSKII y SEREDA<sup>20)</sup>.

Por otro lado, resulta interesante conocer las causas que motivan el lento establecimiento del equilibrio. Los autores del trabajo anteriormente citado apuntan a la reacción que tiene lugar entre la oxina y los tartratos de Niobio como la etapa lenta responsable.

ESTUDIO DE LA 8-HIDROXIQUINOLEINA Y SUS DERIVADOS

Los datos experimentales encontrados en nuestros ensayos sobre el efecto de la concentración en  $\alpha$ -hidroxiácido indican fenómenos de polimerización e hidrólisis: por consiguiente, a nuestro juicio no puede descartarse la formación y rotura de los polímeros complejos (en las condiciones que favorezcan su formación) como etapa determinante de la lentitud del proceso global de la extracción.

De cualquier modo y hasta el momento no se conoce con exactitud la causa de los mínimos: sea cual fuere la etapa lenta, lo cierto es que la lentitud depende específicamente del pH. Ante los hechos experimentales observados y los datos de Bibliografía nos formulamos dos interrogantes: a) ¿Por qué el mínimo de extracción del oxinato de Nb aparece siempre a pH 6-8, cualquiera que sea el  $\alpha$ -hidroxiácido (tartárico, cítrico, trioxiglutarico, etc...) y el disolvente orgánico utilizado (cloroformo, alcohol, isoamílicos, diclorohexano, etc...)? b) ¿Por qué no aparece mínimo en 25 minutos de agitación si se adiciona la oxina directamente a la fase acuosa, antes de ajustar el pH? Es decir, la etapa lenta sólo se manifiesta con claridad a pH 6-8 y siempre que se ajuste el pH neutro, previamente a la adición de la solución de oxina en  $\text{Cl}_3\text{CH}$ . Cuando la oxina se añade directamente a la fase acuosa, esto es, cuando la concentración instantánea del reactivo en esta fase es alta, la formación del oxinato de Niobio se verifica con rapidez aunque más tarde se lleve el pH al valor 6-8.

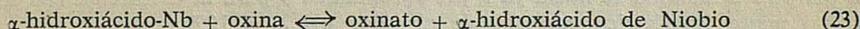
Creemos que estos hechos pueden explicarse teniendo en cuenta la influencia de otro factor que no ha sido considerado por otros investigadores: el «punto insoelétrico» de la oxina. En efecto, conocidas las constantes de disociación de la 8-hidroxiquinoleína:  $\text{pk}_1 = 5,1$  y  $\text{pk}_2 = 9,8$ , el punto isoelectrico de este reactivo corresponde al pH:

$$\text{pH}_{\text{isoelect.}} = 1/2 (\text{pk}_1 + \text{pk}_2) = 7,45$$

A este pH la concentración efectiva de la oxina en la fase acuosa (en equilibrio con la fase orgánica) debe ser mínima, ya que la proporción de oxina molecular neutra y el coeficiente de reparto:

$$P = \frac{[\text{OxH}]_{\text{Cl}_3\text{CH}}}{[\text{OxH}]_{\text{agua}}} \quad \text{es máximo.}$$

Por otra parte, la reacción general:



se realiza en la fase acuosa; su velocidad será función de la concentración efectiva en oxina existente en cada momento en dicha fase.

Si el proceso (23) ocurre con cierta dificultad reaccional, a pH 7,4 y sus proximidades la extracción rápida se halla desfavorable y deberá observarse un mínimo en la velocidad de extracción al agitar la oxina disuelta en el  $\text{Cl}_3\text{CH}$  con una fase acuosa neutra (curvas experimentales, Figs. 1 y 11, I). Sin embargo, cuando la oxina se adiciona directamente a la fase acuosa, su concentración instantánea es alta, la reacción (23) ocurre con rapidez antes de que juegue papel el reparto de la oxina entre ambas fases, y no se presenta mínimo (Figs. 2, 3 y 11, II).

Esta explicación aclararía igualmente el hecho de que la posición del mínimo ocurra invariablemente a pH 6-8, sin que influya el hidroxiácido o el disolvente orgánico empleado (la naturaleza del  $\alpha$ -hidroxiácido «activador» se manifiesta en la forma diferente de las curvas a pH ácido, para la misma concentración en oxina, pero no en la posición del mínimo).

A fin de comprobar estos nuevos supuestos se pensó en utilizar un reactivo derivado de la oxina, cuyas constantes de disociación fueran más ácidas:

Supuesto real el efecto del punto isoelectrico, deberá observarse una ampliación del mínimo de extracción hacia pH más ácidos, incluso extrayendo desde tartárico al 2 %

cuya eficacia como «activador» a pH 4-6,5 ha quedado demostrada en las secciones anteriores.

Con este objeto se ensayó el derivado 5-7 dicloro-8-hidroxiquinoleina cuyas constantes de disociación tienen los valores:  $pK_1 = 2,89$ ;  $pK_2 = 7,62^{(1)}$ . En condiciones comparables a las utilizadas con la oxina (Fig. 11, I) se llevó a cabo la extracción del Nb(V) en función del pH con el nuevo reactivo.

Los resultados obtenidos para los diferentes pH se resumen en la gráfica que aparece en la Fig. 16.

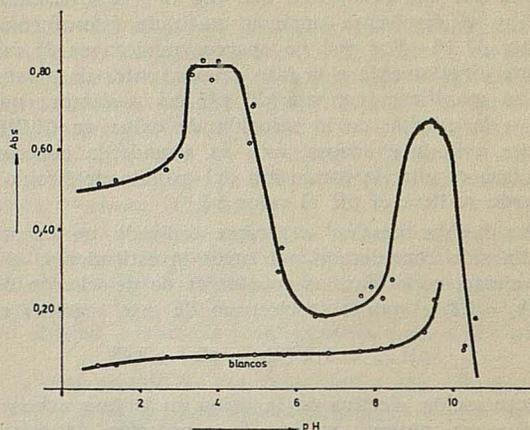


FIG. 16

En la figura 16, se observa que el mínimo de la curva de extracción con dicloro-oxina se amplía hacia la zona de pH ácido respecto a la curva análoga con la oxina; como habíamos supuesto, a pesar de la capacidad como «activador» del ácido tartárico al 2 % a pH 4-6,5 el mínimo se inicia ya a pH aproximado 5 para la extracción con diclorooxina (cuyo punto isoelectrico corresponde al valor  $pH_{isoelect.} = 5,25$ ).

### Conclusión

A nuestro juicio, la aparición del mínimo en las curvas de extracción se debe a la lentitud de la reacción de la oxina con el Nb(V) en solución de hidroxiacidos (bien sea por fenómenos de polimerización o por la resistencia que opone el  $\alpha$ -hidroxiacido a ser desplazado por la oxina). Es obvio que esta baja velocidad de reacción es más acusada cuando la concentración de equilibrio (efectiva) del reactivo en fase acuosa es menor; esto determina que en las proximidades del punto isoelectrico del reactivo (pH 6,5-8 para la oxina) aparezca un mínimo de extracción, cuando se utiliza un tiempo limitado de agitación mecánica.

### B-III. — Aplicación analítica

#### 1. ESTABLECIMIENTO DE LAS CONDICIONES ÓPTIMAS

A la vista de las conclusiones favorables respecto al uso del ácido tartárico en lugar del cítrico, se procedió a establecer las condiciones óptimas para la determinación espectrofotométrica del Nb(V), por extracción desde ácido tartárico al 2 %, con oxina en  $Cl_2CH$ .

*Longitud de onda*

Se confirma el máximo del espectro del oxinato de Niobio extraído en exceso de oxina, frente al reactivo extraído en las mismas condiciones («blanco» análogo, en ausencia de Nb(V)). Dicho máximo ocurre a 385 m $\mu$ <sup>8,9)</sup> que se elige como longitud de onda de trabajo.

Es de notar que el NbO(Ox)<sub>3</sub>, puro, disuelto en Cl<sub>3</sub>CH exhibe su máxima absorción a 370-372 m $\mu$ . Parece ser que el desplazamiento hasta 385 m $\mu$  de la longitud de onda del máximo en la determinación espectrofotométrica, radica en el gran exceso de oxina utilizado en la extracción. En efecto, el espectro del «blanco» (oxina al 1 % en Cl<sub>3</sub>CH equilibrada con tartárico al 2 %) muestra una fuerte absorción de luz a 370 m $\mu$ , en tanto que a 385 m $\mu$  la absorción es baja; por ello la diferencia Abs<sub>T</sub> - Abs<sub>blanco</sub> es máxima a esta última longitud de onda.

*pH de extracción*

Las curvas obtenidas de la extracción del Nb(V) en función del pH, Figs. 11 y 12, aconsejan la utilización del intervalo de pH 4,5-5,0, ya que la influencia de los factores cinéticos estudiados (tiempo de agitación y orden de adición) es mínima en el citado intervalo. Además en este pH se consigue extracción total del Nb(V) en un tiempo de agitación corto (30 minutos), con una concentración en ácido tartárico relativamente alta y a un pH ácido capaces de evitar eficazmente la extracción simultánea de otros metales (extraíbles a pH superiores a 5 o bien a más bajas concentraciones en ácido tartárico), por ejemplo: Be, Ca, Sr, Ba, Sc, La, Mn, Al, etc. (Consultar curvas de la cita 19). Estos elementos interferirían en la espectrofotometría del Niobio, caso de ser extraídos, puesto que sus oxinatos disueltos en Cl<sub>3</sub>CH absorben luz entre 380-400 m $\mu$ .

*Disolución reguladora del pH*

A fin de facilitar el elevado número de medidas necesarias para realizar nuestras experiencias posteriores se consideró conveniente utilizar una solución reguladora del pH que no causara interferencia en la extracción del metal en estudio y asegurarse un pH aproximadamente 4,5.

Según el trabajo de MOTOJIMA<sup>9)</sup> el AcNH<sub>3</sub> no inhibe la extracción del Nb(V). Se comprobó que en la extracción a pH 4,5-5 la adición de 5 mls. de AcNH<sub>3</sub> 0,5 M a la fase acuosa de Nb(V) en tartárico no modifica la Absorbancia, y por otro lado asegura el mantenimiento del pH adecuado. Por consiguiente, se utilizaron 5 mls. de AcNH<sub>3</sub> 0,5 M para regular el pH de extracción.

*Tiempo de agitación mecánica*

TABLA VIII

<i>Ensayo</i>	<i>Tiempo de agitación</i>	<i>Abs<sub>T</sub></i>
1	3 minutos	0,565
2	6 »	0,585
3	10 »	0,605
4	15 »	0,610
5	20 »	0,618
6	30 »	0,619
7	60 »	0,617

Los resultados expuestos en la Tabla VIII anterior indican que bastan 20 minutos de agitación mecánica para conseguir Absorbancia constante. Por ello, en adelante utilizaremos un tiempo de agitación mecánica de unos 25 minutos.

## Influencia de la concentración en oxina

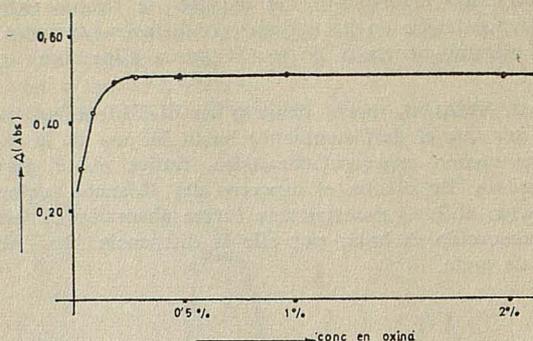


FIG. 17

Los resultados encontrados se representan en la Fig. 17.

Como puede observarse, una concentración del 1 % de reactivo en  $\text{Cl}_3\text{CH}$  es la más adecuada ya que asegura una Absorbancia prácticamente constante y su «blanco» correspondiente muestra una absorción de luz relativamente baja a 385  $\text{m}\mu$ .

*Orden de adición de reactivos*

La influencia ejercida por este factor en la extracción a  $\text{pH} = 4,5$  desde tartárico al 2 % es muy pequeña para 20 minutos de agitación mecánica (véase Fig. 11). Por otra parte, el porcentaje extraído en ese tiempo de otros elementos, cuya posible extracción con oxina fuese lenta (v. g.: Tántalo, cuya tendencia a polimerizaciones e hidrólisis es mayor que el Niobio), será inferior si se ajusta el  $\text{pH}$  a 4,5 antes de la adición de la oxina disuelta en  $\text{Cl}_3\text{CH}$  (Orden de adición I). En efecto: la concentración de equilibrio (y por tanto efectiva) de la oxina en fase acuosa será muy inferior a dicho  $\text{pH}$  que si se adiciona la oxina en  $\text{Cl}_3\text{CH}$  a  $\text{pH}$  2, agitando suavemente, antes del ajuste del  $\text{pH}$  (Orden de adición de reactivos II). Por esta razón se eligió el orden de adición de reactivos I en la elaboración del «procedimiento general» de la determinación espectrofotométrica.

## 2. CUMPLIMIENTO DE LA LEY DE BEER-LAMBERT

Con el fin de verificar la ley de BEER se procedió a extraer cantidades conocidas, crecientes, de  $\text{Nb(V)}$  en las condiciones experimentales que se especifican en el «procedimiento general» de la determinación espectrofotométrica.

Se consideró conveniente llevar a cabo las experiencias con dos fusiones de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , independientes para comprobar la reproducibilidad de resultados. Las soluciones de Niobio en tartárico al 2 % obtenidas de cada una de ellas, previamente valoradas por gravimetría con oxina, se utilizaron como disoluciones patrón de  $\text{Nb(V)}$  de concentración conocida.

Siguiendo la técnica que se expone a continuación en el «procedimiento general», se midieron las Absorbancias correspondientes a distintas concentraciones controladas de  $\text{Nb(V)}$  en la fase acuosa.

*Procedimiento general*

Se pasan partes alícuotas variables de las «soluciones de trabajo» de  $\text{Nb(V)}$ , en tartárico al 4 %, a los embudos de separación (x mls). A continuación se añaden 10-x mls. de ácido tartárico al 4 %, 5 mls. de  $\text{AcNH}_4$  0,5 M y  $3,1 \pm 0,1$  mls. de  $\text{NH}_4\text{OH}$  1 N,

ESTUDIO DE LA 8-HIDROXIQUINOLEINA Y SUS DERIVADOS

llevando el volumen total de fase acuosa a 20 mls. con agua redestilada (2 mls.). Finalmente se adicionan 10 mls. de oxina al 1 % en  $\text{Cl}_3\text{CH}$  y se agita mecánicamente durante 25 minutos. Se separan las capas, desecando la fase orgánica amarilla sobre aproximadamente 1 gr. de  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  anhidro, y se mide su extinción frente a  $\text{Cl}_3\text{CH}$  puro como «blanco».

«Blancos»: procediendo de un modo similar al anterior, pero utilizando  $x$  mls. de solución «blanco» (sin Niobio), se observó que su Absorbancia frente a  $\text{Cl}_3\text{CH}$  no dependía de los mls. de disolución de trabajo «blanco» añadidos: la Absorbancia resultante empleando 10 mls. de solución «blanco» es prácticamente igual a la que se obtiene utilizando 10 mls. de ácido tartárico como solución de referencia (ver Tabla IX c).

Los resultados espectrofotométricos encontrados para los distintos ensayos se detallan en las Tablas IX a, b y c.

Fusión I

TABLA IX a

$Abs_T$	$x$ mls. Nb(V)	$\mu\text{grs. Nb/10 mls.}$ $\text{Cl}_3\text{CH}$	$\Delta$ (Abs)	Coefficiente de Ext. Molar ( $\text{mm}^{-1}\text{M}^{-1}$ )
0,105	0	0,00	0,000	
0,305	2	18,88	0,200	$9,85 \times 10^2$
0,412	3	28,32	0,307	$10,10 \times 10^2$
0,520	4	37,76	0,415	$10,22 \times 10^2$
0,615	5	47,20	0,510	$10,03 \times 10^2$
0,825	7	66,08	0,720	$10,12 \times 10^2$
0,920	8	75,52	0,815	$10,03 \times 10^2$
1,120	10	94,40	1,015	$10,00 \times 10^2$

Fusión II

TABLA IX b

$Abs_T$	$x$ mls. Nb(V)	$\mu\text{grs. Nb/10 mls.}$ $\text{Cl}_3\text{CH}$	$\Delta$ (Abs)	Coefficiente de Ext. Molar ( $\text{mm}^{-1}\text{M}^{-1}$ )
0,240	1	10,52	0,135	$11,92 \times 10^2$
0,333	2	21,04	0,228	$10,08 \times 10^2$
0,446	3	31,56	0,341	$10,06 \times 10^2$
0,562	4	42,08	0,457	$10,11 \times 10^2$
0,673	5	52,60	0,568	$10,03 \times 10^2$
0,782	6	63,12	0,677	$10,00 \times 10^2$

Solución «blancos»

TABLA IX c

pH	mls. «blanco»	mls. tart. 4 %	$Abs_T$
4,46	0	10	0,102
4,48	2	8	0,105
4,46	5	5	0,103
4,60	7	3	0,105
4,46	10	0	0,106

Los valores de los coeficientes de extinción molar para cada punto, expresados en  $\text{mms}^{-1} \text{M}^{-1}$  (según la tendencia actual), demuestran que todos los puntos se hallan sobre una recta:  $\epsilon_M = 10,07 \times 10^2 \text{ mm}^{-1} \text{M}^{-1}$ , y por consiguiente se cumple la ley de BEER LAMBERT.

*Recta de calibrado*

La recta de calibrado para la determinación espectrofotométrica del Nb(V) por el método que se propone en el «procedimiento general» aparece en la Fig. 18 que constituye la representación gráfica de los puntos detallados anteriormente en las Tablas.

Con objeto de realizar con rapidez las posteriores determinaciones de Niobio por este método, calculamos la ecuación de la recta de calibrado, por el método de los mínimos cuadrados con la ayuda de un ordenador I. B. M. - 1620.

a) Cuando las Absorbancias se miden frente a  $\text{Cl}_3\text{CH}$  puro como blanco, la ecuación de la recta es:

$$\text{Abs}_T = 0,010776 \times \frac{\mu\text{grs. Nb(V)}}{10 \text{ mls. Cl}_3\text{CH}} + 0,106391$$

Despejando la concentración en Nb(V) en la fórmula anterior obtenemos la ecuación (24), más útil a efectos prácticos ya que permite determinar directamente la cantidad de metal en una solución problema a partir de la medida de su Absorbancia:

$$\frac{\mu\text{grs. Nb(V)}}{10 \text{ mls. Cl}_3\text{CH}} = 92,78 (0254) \times \text{Abs}_T - 9,86 (1471) \quad (24)$$

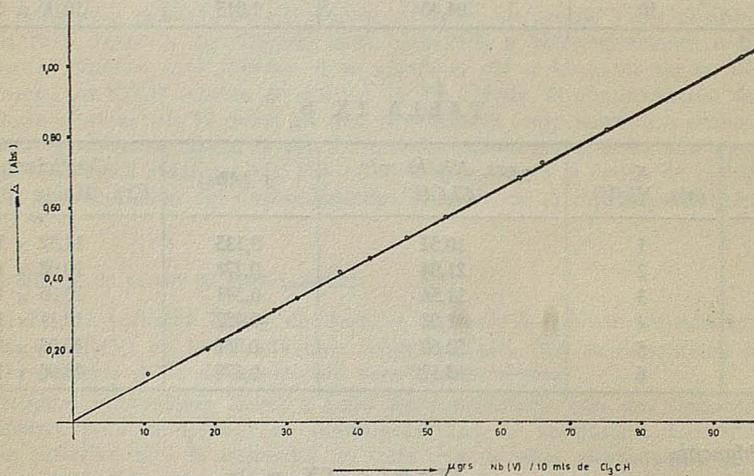


FIG. 18

b) Si las Absorbancias de la solución problema se miden frente a un «blanco» similar, sin Niobio, la ecuación a utilizar será (24) pero sin término independiente:

$$\text{Concentración en Nb(V)} = 92,78 (0254) \cdot \Delta (\text{Abs}) \left( \frac{\mu\text{grs. Nb}}{10 \text{ mls. Cl}_3\text{CH}} \right)$$

## 3. CÁLCULO DE ERROR E INTERVALO DE CONCENTRACIÓN EN LA DETERMINACIÓN ESPECTROFOTOMÉTRICA.

RINGBOM<sup>32)</sup>, introdujo un nuevo método de tratamiento y representación de los datos espectrofotométricos. Dicho método consiste en representar la *Absorbancia* (= 100 — % transmitancia) gráficamente frente al logaritmo de la concentración.

Los ensayos realizados en nuestro espectrofotómetro HITACHI-PERKIN ELMER Mod. 124 (precisión de la lectura de las Absorbancias  $\pm 0,005$ ) muestran una desviación media en la medida de la transmitancia del 1 % para la misma cantidad de Nb(V) extraído con oxina en  $\text{Cl}_3\text{CH}$ . La aplicación de la representación de RINGBOM a nuestros datos espectrofotométricos permitirá determinar el intervalo de concentración de máxima precisión así como el error relativo del método<sup>33)</sup>.

Una vez realizada la conversión de los datos obtenidos (Tablas IX) en «Absorbancias» se procedió a su representación gráfica, resultando la «sigmoide» que aparece en la Fig. 19.

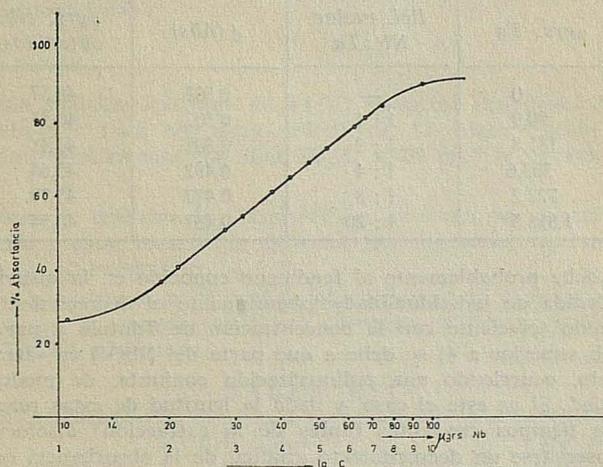


FIG. 19

De la observación de esta gráfica se desprende:

a) El intervalo de concentración de máxima precisión (tramo lineal de la curva de RINGBOM) está entre 20-80  $\mu\text{grs. de Nb(V)}$  en los 10 mls. de  $\text{Cl}_3\text{CH}$ .

$$\text{b) Error \% de la determinación} = \frac{230}{80,8} = 2,84 \%$$

## 4. INTERFERENCIAS

Se estudió el efecto de los elementos más comúnmente asociados al Niobio en sus minerales (tántalo y titanio) en la detreminación espectrofotométrica del Nb(V) por el método que se propone.

Los ensayos preliminares en ausencia de Niobio demuestran que no se produce extracción de tántalo o titanio en las condiciones experimentales del método: el espectro del extracto orgánico correspondiente a la presencia de 500-1000  $\mu\text{grs. de ambos elementos}$  es prácticamente idéntico al de los «blancos» correspondiente, sin los metales.

El paso siguiente fue extraer una determinada cantidad de Nb(V) en presencia de cantidades variables de los elementos extraños objeto de estudio. Se considera que un ión interfiere a una determinada concentración cuando el error que produce en la evaluación del contenido en Nb(V) presente sea superior al 3 % (es decir, superior al error espectrofotométrico).

## Interferencia de Tántalo

Se obtuvo una disolución de tántalo en ácido tartárico al 4 %, mediante fusión cuidadosa de 0,2221 grs. de  $Ta_2O_5$ , R. A., como «patrón primario», con  $S_2O_8K_2$  en crisol de platino y posterior extracción del fundido en ácido tartárico hirviendo y dilución a 500 mls., según el procedimiento usual en la disolución del  $Nb_2O_5$ . Las concentraciones finales en la disolución «patrón» de tántalo fueron: 363,3  $\mu$ grs. T/aml. y ácido tartárico al 4 %.

En la Tabla X se observa que hasta 400  $\mu$ grs. de Ta no interfieren en la determinación de 46,5  $\mu$ grs. de Niobio. Sin embargo, cantidades superiores de tántalo inhiben seriamente la extracción del Niobio: se producen errores negativos tanto más acusados cuanto mayor es la cantidad de tántalo adicionada.

TABLA X

$\mu$ grs. Nb existentes	$\mu$ grs. Ta	Rel. molar Nb : Ta	$\Delta$ (Abs)	$\mu$ grs. Nb obtenidos	Error %
46,57	0	—	0,502	46,57	$\pm$ 0,00
46,57	90,9	1 : 1	0,502	46,57	$\pm$ 0,00
46,57	181,8	1 : 2	0,501	46,48	— 0,21
46,57	363,6	1 : 4	0,492	45,64	— 1,99
46,57	727,2	1 : 8	0,472	43,79	— 5,96
46,57	1.816,5	1 : 20	0,437	40,54	— 12,94

Este efecto se debe probablemente al fenómeno conocido en la química del Nb bajo el nombre de «pérdida de individualidad»: seguramente el decrecimiento observado en el % de Nb extraído (creciente con la concentración de Tántalo a partir de una relación molar Ta: Nb superior a 4) se debe a que parte del Nb(V) es «atrapado» en la hidrólisis del Tántalo, ocurriendo una polimerización conjunta, de modo que el Nb(V) pierde su reactividad. Si es este el caso, y dada la lentitud de estas reacciones, al dejar mezcladas durante tiempos crecientes (antes de la extracción) disoluciones de Nb(V) y Ta(V) deberá observarse un decrecimiento gradual de la absorbancia con la «edad» de la mezcla para relaciones Nb:Ta idénticas.

TABLA XI

Edad de mezcla	$\mu$ grs. Nb	Rel. molar Nb : Ta	$\Delta$ (Abs)	$\mu$ grs. Nb hallados	Error %
15 minutos	46,57	1 : 1	0,502	46,57	$\pm$ 0,00
15 minutos	46,57	1 : 2	0,501	46,48	— 0,19
15 minutos	46,57	1 : 4	0,496	46,01	— 1,20
15 minutos	46,57	1 : 8	0,472	43,79	— 5,96
15 minutos	46,57	1 : 20	0,472	43,79	— 5,96
1 día	46,57	1 : 1	0,504	46,76	+ 0,40
1 día	46,57	1 : 4	0,493	45,74	— 1,78
1 día	46,57	1 : 8	0,475	44,07	— 5,36
1 día	46,57	1 : 15	0,435	40,35	— 13,35
1 día	46,57	1 : 20	0,413	38,31	— 17,73
4 días	46,57	1 : 1	0,503	46,66	+ 0,19
4 días	46,57	1 : 4	0,494	45,83	— 1,58
4 días	46,57	1 : 8	0,410	38,03	— 18,33
4 días	46,57	1 : 15	0,338	31,36	— 32,66

ESTUDIO DE LA 8-HIDROXIQUINOLEINA Y SUS DERIVADOS

Con objeto de verificar estos supuestos se prepararon en matraces de 100 mls. mezclas de Nb(V) y Ta(V) en concentraciones relativas variables, manteniendo la concentración en el ácido tartárico constante e igual al 4 %; estas disoluciones se dejaron estar durante 4 días, tomando 10 mls. de las mismas, 46,57  $\mu$ grs. Nb(V), en los tiempos de mezcla especificados en la Tabla XI y extrayendo en las condiciones del «método general» inmediatamente después de la toma de la muestra.

De la observación y comparación de los datos encontrados, Tabla XI, se desprenden las dos consecuencias siguientes:

a) Cualquiera que sea el tiempo de mezcla de las disoluciones de Tántalo y Niobio, el tántalo no interfiere en la determinación del Niobio, cuando se halla en concentraciones de hasta 4 veces molar en exceso respecto al Niobio.

b) Para concentraciones relativas Ta/Nb más altas, el Tántalo inhibe la extracción del Niobio, en una medida tanto mayor cuanto más elevada es la concentración relativa del tántalo o el tiempo de mezcla de las disoluciones de Ta(V) y Nb(V) (fenómeno de «pérdida de individualidad»).

*Interferencia del titanio*

Se preparó una solución «patrón» de Ti(IV) mediante disolución de  $Cl_4Ti$  en  $SO_2H_4$  concentrado y diluición final con agua redestilada. La concentración de esta solución se determinó colorimétricamente con  $H_2O_2-SO_4H_2$  a 420  $m\mu^{34}$  y resultó ser  $1,475 \times 10^{-2}$  M en titanio.

Las «disoluciones de trabajo» de Titanio(IV) se obtienen por diluición de la «patrón» con ácido tartárico y agua redestilada de modo que las concentraciones finales fueron: 353,3  $\mu$ grs. Ti/ml. y ácido tartárico al 4 %.

Los resultados encontrados para cantidades crecientes de Titanio se reconocen en la Tabla XII, en la que se observa un ligero descenso paulatino de la Absorbancia con la cantidad de Titanio adicionada.

TABLA XII

$\mu$ grs. Nb existentes	$\mu$ grs. Ti	Rel. molar Nb : Ti	$\Delta$ (Abs)	$\mu$ grs. Nb hallados	Error %
46,57	0	—	0,502	46,57	$\pm$ 0,00
46,57	353,3	1 : 15	0,500	46,39	— 0,38
46,57	706,6	1 : 30	0,497	46,11	— 0,98
46,57	1.059,9	1 : 45	0,489	45,37	— 2,57
46,57	1.413,2	1 : 60	0,487	45,18	— 2,98

Aunque los resultados anteriores muestran la no interferencia del Titanio en el nivel de concentración utilizado (error < 3 %) se consideró de interés modificar el ensayo en el mismo sentido que se hizo con el Tántalo: observar el efecto de concentraciones superiores de Titanio y especialmente de la «edad» de dichas soluciones mezcladas con la de Nb(V), previamente a la extracción.

Para ello se mezclaron en matraces de 100 mls. cantidades variables de las soluciones «patrón» de Nb y Ti, manteniendo la concentración de ácido tartárico igual al 4 % y ajustando el pH a 2,7-2,9 (pH correspondiente a la solución «patrón» de Nb(V) en tartárico al 4 %) con  $NH_4OH$  1N para neutralizar la acidez sulfúrica de la solución «patrón» de Titanio. Se completó el volumen hasta el enrase con agua redestilada, se taparon los matraces y se dejaron estar durante la noche. Al día siguiente se procedió a la extracción y medida de la Absorbancia de un volumen de «solución mezcla» que contenía 46,57  $\mu$ grs. de Nb(V) (10 mls.), por el método usual.

Los resultados encontrados, resumidos en la Tabla XIII indican que, a niveles de

concentración diferentes, el efecto del Ti(IV) sobre la extracción del Nb(V) es bastante similar al observado en el caso del Tántalo:

a) El Titanio no interfiere en la determinación del Nb(V), por el método que se propone, para relaciones molares Ti/Nb menores de 50:1.

b) Si la relación molar Ti/Nb es superior a 50, la presencia de Ti afecta a la extracción del Nb(V) y el % de Nb extraído decrece con el aumento en la concentración del Titanio presente.

No se consideró necesario realizar un estudio extensivo de la interferencia de otros cationes a casua de los extensos trabajos sobre este punto de Sandell y especialmente el trabajo de STARY<sup>19</sup>: *Estudio sistemático de la extracción por disolventes de los oxinatos metálicos*, al cual nos referimos con anterioridad.

TABLA XIII

$\mu\text{grs. de Nb}$ <i>existentes</i>	$\mu\text{grs. Ti}$	<i>Rel. molar</i> <i>Nb : Ti</i>	$\Delta$ (Abs)	$\mu\text{grs. Nb}$ <i>hallados</i>	<i>Error %</i>
46,57	24,7	1 : 1	0,506	46,94	+ 0,79
46,57	105,9	1 : 4,5	0,504	46,76	+ 0,40
46,57	211,9	1 : 9	0,500	46,39	- 0,38
46,57	706,5	1 : 30	0,499	46,30	- 0,57
46,57	1.059,7	1 : 45	0,501	46,48	- 0,19
46,57	1.177,5	1 : 50	0,495	45,92	- 1,39
46,57	1.766,3	1 : 75	0,442	41,01	-11,93
46,57	2.355,0	1 : 100	0,380	35,25	-24,30
46,57	3.532,6	1 : 150	0,310	28,76	-38,24
46,57	5.888,0	1 : 250	0,280	25,97	-44,23

## Conclusiones

1.<sup>a</sup> Hemos estudiado la extracción del Nb(V) en solución cítrica con la oxina en  $\text{Cl}_3\text{CH}$ , intentando esclarecer la causa de las divergencias existentes en la Bibliografía sobre la presencia o ausencia de mínimo en las curvas de extracción en función del pH.

Se demuestra que la aparición de dicho mínimo se debe al carácter cinético de la extracción y no a la relación de estabildades de los complejos cítrico-Nb y oxina-Nb implicados en el proceso.

2.<sup>a</sup> Se estudian teóricamente los equilibrios más probables que tienen lugar a cada pH en el proceso global de la extracción desde cítrico.

En la zona ácida del pH la curva de extracción teórica, calculada para nuestras condiciones experimentales, no está en buen acuerdo con los resultados encontrados experimentalmente.

3.<sup>a</sup> Se discute y demuestra que el Nb(V) en solución de ácido cítrico (2 %), a una concentración del metal adecuada para espectrofotometría, se halla parcialmente polimerizado a pH ácido (3-6,5).

Por esta razón, los métodos existentes para la determinación espectrofotométrica de Nb con oxina, establecidos empíricamente, utilizan un pH de extracción de 9,4, a pesar de la baja selectividad de la oxina que deriva de tan alto valor del pH.

4.<sup>a</sup> Se prepara el oxinato de Niobio puro. A través del análisis y de los espectros (infrarrojos y visible-ultravioleta) se comprueba su fórmula estequiométrica,  $\text{NbO}(\text{Ox})_2$ , así como la posibilidad de determinar Niobio por gravimetría con la oxina.

5.<sup>a</sup> Hemos estudiado experimentalmente la extracción del Nb(V) desde ácido tartá-

rico, con oxina en  $\text{Cl}_3\text{CH}$ . Se demuestra nuevamente el carácter cinético de los mínimos observados en las curvas de extracción función del pH. Las curvas correspondientes al equilibrio de la extracción no muestran mínimo.

6.<sup>a</sup> Se estudian teóricamente, a cada pH, los equilibrios que tienen lugar en el proceso global de la extracción de Nb(V), con oxina en  $\text{Cl}_3\text{CH}$ , desde una solución de ácido tartárico.

En este caso, la aplicación de las constantes de equilibrio<sup>21)</sup> a las condiciones experimentales utilizadas por nosotros, conduce a un buen acuerdo entre teoría y experiencia.

7.<sup>a</sup> Se demuestra el efecto del punto isoelectrico del reactivo utilizado como un factor determinante de la aparición de los mínimos de extracción.

8.<sup>a</sup> Se realiza un estudio comparativo sobre el uso de los ácidos tartárico y cítrico en la determinación espectrofotométrica de Niobio con oxina: a pH ácido (4-6,5) el tartárico muestra ser un «activador» de las reacciones del Niobio notablemente superior al ácido cítrico.

9.<sup>a</sup> Como consecuencia de lo anteriormente expuesto se establecen las condiciones experimentales de un nuevo método para la espectrofotometría de Nb(V) con oxina, mediante extracción desde ácido tartárico a pH 4,5.

10.<sup>a</sup> Se comprueba el cumplimiento de la ley de Beer-Lambert ( $\epsilon = 10,07 \times 10^2 \text{ mm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ ) y se da la «recta de calibrado» y su ecuación para la determinación espectrofotométrica.

Igualmente se calcula el intervalo de la concentración del metal donde el error es mínimo (20-80  $\mu\text{grs. Nb}/10 \text{ mls. Cl}_3\text{CH}$ ) y la cuantía del error espectrofotométrico en dicho intervalo (2,8 %).

11.<sup>a</sup> La extracción a pH ácido y la presencia de tartárico al 2 % determina una mayor selectividad del método que se propone respecto al método establecido (extracción a pH 9,4, desde ácido cítrico).

## BIBLIOGRAFIA

- (1) FAIRBROTHER, F. — *The Chemistry of Niobium and Tantalum*. F. R. I. C. London, 1967.
- (2) GIBALO, I. M. — *Analytical Chemistry of the Elements: Niobium Tantalum*, London, 1970. Moscú, 1967.
- (3) MAGEE, R. J. and MARTIN, I. — *Anal. Chim. Acta.* 28 (4) 366 (1963).
- (4) KOSTA, L. and DULAR, M. — *Talanta*, 8, 265 (1961).
- (5) MAMBETOV, A. A. and PZAEVA, N. A. — *Azerbaijdzh Sel-Khoz. Inst.* (22) (1960), Referat. Zhur. Khim., (22) (1960) Abst, No. 88, 229.
- (6) KAJIYAMA et al. — *Japan Analyst*, 16, 1.156 (1967).
- (7) KOZYREVA, L. S. et al. — *Zh. Analyt. Khim.* 19 (12), 1.515 (1964).
- (8) KASSNER, J., GARCÍA PORRATA, A. — *Anal. Chem.*, 27, 492 (1955).
- (9) MOTOJIMA, K. and HASHITANI, H. — *Anal. Chem.*, 33, 48 (1961).
- (10) KIRKBRIGHT, G. F., THOMPSON, J. V. and WEST, T. S. — *Anal. Chem.*, Vol. 42, núm. 7, (1970).
- (11) ALIMARÍN, I. P., BILIMOVICH, G. N. and KSIEN-HANG TSUI. — *Zhur. Neorg. Khim.*, 7 (12), 2.725 (1962).
- (12) DULAR, M. and KOSTA, L. — *Vestn. Slov. Kem. drustva* (6), 59 (1959).
- (13) ALIMARÍN, I. P. y GIBALO, I. M. — *Vestnik, MGU, math.*, núm. 2, 185 (1956).
- (14) PYATNITSKII, I. V., SEREDA, E. S. — *Ukr. Khim. Zh.*, 11, 1162 (1968).
- (15) BABKO, A. R., NABIVANETS, B. I. — *Zh. Neorg. Kh.* 13, 718 (1968).
- (16) OKAC, A., KOLARIK, Z. — *Chem. Listy*, 51, 2247 (1957).
- (17) BABKO, A. K. — *Academy of Sciences of Ukrainian S. S. R. Kiev* (1968).
- (18) FAIRBROTHER, F., TAYLOR, J. B. — *J. Chem. Soc.* 4946 (1956).
- (19) STARY, J. — *Anal. Chim. Acta*, 28, 132 (1963).

- (20) WEST, T. S. — *The Analyst*, 87, 630 (1962).
- (21) DOAN, V. M., DUVAL, C. — *Anal. Chim. Acta*, 6, 81 (1952).
- (22) SUE, P. — *Compt. rend.* 196, 1022 (1933).
- (23) BERG, R. — *Das o-oxychinolin*, «Oxin». Stuttgart F. Enke (1935).
- (24) ALIMARÍN, I. P. — Ph. D. Dissertation. Moscow. VIMS (1950).
- (25) CHARLES, R. G., FRIESSER, H. — *Spectrochim. Acta*, 8,1 (1956).
- (26) PHILLIPS, J. P., DEYE, J. F. — *Anal. Chim. Acta*, 17, 233 (1957).
- (27) HOLLINGSHEAD, R. G. W. — *Oxine and its derivatives*: Vol. 1. Part 1. London (1954).
- (28) F. GÓMEZ BELTRÁN. — *Comunicación particular*. Facultad de Ciencias. Zaragoza (1973).
- (29) PYATNITSKII, I. V., SEREDA, E. S. — *Zh. Anal. Khim.* 25, 1552 (1970). Referat: *Anal. Abstr.* febrero (1972).
- (30) BECK, M. T., CRISZAR, B. — *Nature*, 188, 846 (1960).
- (31) HOLLINGSHEAD, R. G. W. — *Oxine and its derivatives*, Vol. III. Part I. London (1956).
- (32) RINGBOM, A. — *Z. Anal. Chem.* 115, 332 (1939).
- (33) AYRES, G. H. — *Anal. Chem.*, 21, 652 (1949).
- (34) CHARLOT, G., GANGUIN, R. — *Dosages colorimétriques*. Mason Edt. París. 225, (1952).

# ESTUDIO DE LA 8-HIDROXIQUINOLEINA Y SUS DERIVADOS COMO REACTIVOS ANALITICOS DE NIOBIO

## II. — Los derivados dihalogenados de la Oxina en la determinación espectrofotométrica de Niobio\*

P O R

A. SANZ - MEDEL

Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencias  
de la Universidad de Zaragoza

### Abstract

The extraction and precipitation of Niobium from tartrate solutions with «dihalogenoxines» as organic reagents has been studied.

All the Nb(V) complexes of the dihalogen derivatives of the «oxine» showed the formula  $NbO(Hal_2Ox)_3$ . However, the gravimetric determination of Niobium with these reagents proved to be unsatisfactory.

On the other hand, it is possible to do a spectrophotometric determination by direct extraction of Nb-dihalogen-oxine complexes in  $Cl_3CH$ .

Spectrophotometric measurements carried out on the extraction of Nb(V) with solutions of different dihalogenoxines in  $Cl_3CH$  allow to choose the 5-7 dicloroxine as the most suitable reagent.

Oddly enough, the 5-7 «dicloroxine» in  $Cl_3CH$  extracts completely the Nb(V) contained in solutions of  $HClO_4$ ,  $H_2SO_4$ , or  $HCl$  acids of appropriate concentrations.

A general method is established for the spectrophotometric determination of microamounts of Niobium. It involves the extraction of the yellow Nb-dicloroxinate in  $Cl_3CH$  from tartaric-HCl acids. This method improves greatly the selectivity of the determination of Niobium when compared with «oxine» procedures:<sup>2,12,13</sup> Sb, Bi, B, Pb, Cu, Mg, Al, Fe, Mn, Co, Ni, U, Ta, Ti, do not interfere. Mo, Zr, V, W, must be previously separated.

### C-I. — Estudio gravimétrico del comportamiento del niobio frente a los 5-7 dialogenderivados de la 8-hidroxiquinoleina

En primer lugar, el estudio de las características de la precipitación y de la naturaleza de los precipitados complejos del tipo  $Hal_2Oxina-Nb$  (Hal = halógeno) puede apor-

\* Este trabajo constituye parte de la Tesis Doctoral de A. SANZ MEDEL, presentada en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza.

tar datos útiles sobre la extracción de estos complejos en  $\text{Cl}_3\text{CH}$  y por consiguiente sobre nuestro objetivo fundamental: la posible determinación espectrofotométrica de trazas de Nb(V).

Por otra parte, los métodos de precipitación de cationes con reactivos orgánicos tienen gran importancia en Análisis Gravimétrico por la elevada sensibilidad que se produce como consecuencia de la unión de grandes moléculas orgánicas con el catión a determinar. Puesto que el peso molecular de los derivados dihalogenados es considerablemente más alto que el de la oxina, caso de conseguir precipitación cuantitativa, podríamos determinar cantidades menores de Nb(V).

Así mismo cabe esperar que la mayor acidez de los derivados dihalogenados produzca una precipitación del Nb(V) más selectiva.

En consecuencia, consideramos adecuado iniciar el trabajo con estos reactivos estudiando su comportamiento gravimétrico con el Niobio.

### 1. Obtención y análisis de los complejos de Nb(V) con las dihalogen-oxinas

Con objeto de su examen posterior se prepararon los complejos con el Nb(V) de los cinco dihalogenderivados de la oxina en estudio.

#### *Método preparativo*

Se tomaron 100 mls. de solución  $2,06 \times 10^{-3}$  M de Nb(V) en tartárico al 2 % (preparada y valorada con oxina por el procedimiento habitual)<sup>2)</sup> llevando a 5 el pH con  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Se calentó a 80-90° C. y se añadieron lentamente y con agitación 100 mls. de disolución del reactivo en acetona (con exceso de reactivo del 5 % respecto a la cantidad estequiométrica).

En estas condiciones (mezcla acetona-agua al 50 % y en caliente) apenas ocurre precipitación. Al diluir a 400-500 mls. con agua caliente se produce la precipitación de lo que suponíamos serían los correspondientes  $\text{Hal}_2\text{Oxinatos}$  de Nb(V) amarillos.

Se hirvió suavemente durante 30 minutos para eliminar la acetona y se dejó estar una hora a baño de vapor para conseguir precipitados fácilmente filtrables.

La filtración se realizó sobre placa filtrante Jena G-4.

El precipitado se lavó repetidas veces con acetona caliente al 30 %. Para asegurar la eliminación completa del reactivo libre, que pudiera impurificar el precipitado, se utilizó alcohol caliente de 96° en los últimos lavados.

Finalmente los precipitados se secaron en la estufa a 100° C durante 2-3 horas.

Teniendo en cuenta que la estructura química de los distintos ligandos en estudio es análoga a la de la oxina, la fórmula general más probable de los precipitados obtenidos debe ser  $(\text{Hal}_2\text{Ox})_3\text{NbO}$ , similar a la del oxinato de Niobio  $(\text{Ox})_3\text{NbO}$ .

La comprobación de este supuesto se llevó a cabo mediante el análisis del contenido en metal y en C, N y H de los complejos obtenidos.

#### Análisis de los complejos

Se intentó la determinación del Nb en los complejos obtenidos mediante calcinación de los mismos y pesada del residuo como  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , como en el caso del oxinato de Niobio.

## Introducción

En la búsqueda de nuevos reactivos para Niobio más selectivos que la oxina<sup>2)</sup> hemos estudiado las posibilidades de sus derivados dihalogenados en la posición 5-7. Según los trabajos de BERG<sup>1)</sup> dichos reactivos muestran una mayor selectividad en sus reacciones, debido a la exaltación del carácter ácido de la molécula orgánica por la introducción de radicales negativos en el núcleo de la oxina. Es decir, los derivados dihalogenados de la oxina podrían formar complejos estables con Niobio en soluciones más ácidas, mejorando de este modo la baja selectividad de la oxina como reactivo analítico<sup>3)</sup>.

Por otro lado, el estudio de los complejos formados por las dihalogenoxinas con los elementos de transición, tales como Cu<sup>4)</sup>, Co y Ni<sup>5)</sup> mostró que tales complejos eran siempre más robustos que los correspondientes con oxina.

Igualmente en la bibliografía del Vanadio(V) aparece la detreminación espectrofotométrica de este elemento del grupo del Nb(V) con derivados halogenados de la oxina tales como 5-7 dibromoxina<sup>6)</sup>, 7I-5SO<sub>3</sub>H oxina (ferrón)<sup>7)</sup>, o con la 5-7 diyodoxina<sup>8)</sup>. Sin embargo, no hemos encontrado literatura sobre el comportamiento de estos derivados dihalogenados con el Niobio.

Por todo ello se consideró de especial interés el estudio analítico comparativo de las reacciones del Nb(V) con la oxina<sup>2)</sup> y cinco de sus derivados dihalogenados en posición 5-7: 5-7 dicloro, 5-7 dibromo, 5-7 diyodo, 5Cl-7Br y 5Cl-7I «oxinas» fueron los reactivos ensayados.

## Parte experimental

Tras los ensayos previos de reaccionabilidad se concluyó que todos los reactivos citados reaccionan con el Nb(V) precipitando al metal desde soluciones de tartárico.

Para la investigación de sus características y posibilidades en la determinación de Nb(V) se utilizaron las técnicas previamente empleadas en nuestros trabajos con la oxina. Es decir, se llevó a cabo un estudio gravimétrico previo (C-I), antes de ensayar la determinación de trazas de Niobio con estos reactivos por espectrofotometría extractiva (C-II)<sup>2)</sup>.

La Tabla I recoge los resultados obtenidos para el contenido en Niobio (dos determinaciones para cada complejo) junto con los valores teóricos correspondientes a los distintos compuestos.

El estudio de los resultados muestra que, aunque los % teóricos y prácticos confirman las fórmulas propuestas, los derivados clorados proporcionan un rendimiento en Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sistemáticamente bajo. Este error por defecto no es atribuible a falta de pureza de los precipitados complejos: los valores encontrados en el análisis de C, N, y H de los mismos Tabla II y sus espectros infrarrojos permiten juzgar sobre su composición y pureza. Probablemente la calcinación de estos compuestos se verifica según un mecanismo de descomposición distinto que en el oxinato de Niobio. La pérdida de Niobio observada puede explicarse por la formación de algo de Cl<sub>3</sub>ONb volátil en el proceso de calcinación.

TABLA I

Reactivo	Fórmula del complejo	mgrs. tomados de com.	mgrs. obtenidos de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	% Nb existente	Nb % teórico
5-7 dicloro oxina	NbO(C <sub>9</sub> H <sub>4</sub> ONCl <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	299,00	51,70	12,08	12,45
		245,90	42,70	12,13	
5-7 dibromo oxina	NbO(C <sub>9</sub> H <sub>4</sub> ONBr <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	120,70	15,85	9,18	9,15
		216,07	27,88	9,02	
5-7 diyodo oxina	NbO(C <sub>9</sub> H <sub>4</sub> ONI <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	113,05	11,60	7,17	7,16
		231,17	23,60	7,14	
5 Cloro-7 Bromo oxina	NbO(C <sub>9</sub> H <sub>4</sub> ONClBr) <sub>3</sub>	246,25	35,39	10,04	10,53
		178,18	25,84	10,13	
5 Cloro-7 Yodo oxina	NbO(C <sub>9</sub> H <sub>4</sub> ONClI) <sub>3</sub>	239,60	30,10	8,78	9,08
		387,54	48,97	8,83	

TABLA II

Fórmula complejo	% C		% N		% C	
	Teór.	Hall.	Teór.	Hall.	Teór.	Hall.
NbO(C <sub>9</sub> H <sub>4</sub> ONCl <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ... ..	43,30	43,23	5,61	5,53	1,61	1,62
NbO(C <sub>9</sub> H <sub>4</sub> ONBr <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ... ..	31,92	32,28	4,14	4,10	1,19	1,17
NbO(C <sub>9</sub> H <sub>4</sub> ONI <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ... ..	24,98	24,76	3,24	3,17	0,93	0,94
NbO(C <sub>9</sub> H <sub>4</sub> ONClBr) <sub>3</sub>	36,75	35,97	4,76	4,67	1,37	1,27
NbO(C <sub>9</sub> H <sub>4</sub> ONClI) <sub>3</sub> ... ..	31,68	31,54	4,11	3,99	1,18	1,20

## 2. Espectros infrarrojos

Se obtuvieron los espectros de absorción de los distintos complejos Hal<sub>2</sub>Oxina-Nb en la región del infrarrojo. Dichos espectros comprueban la analogía química existente entre el oxinato de Niobio, NbO(Ox)<sub>3</sub>, y los complejos en estudio.

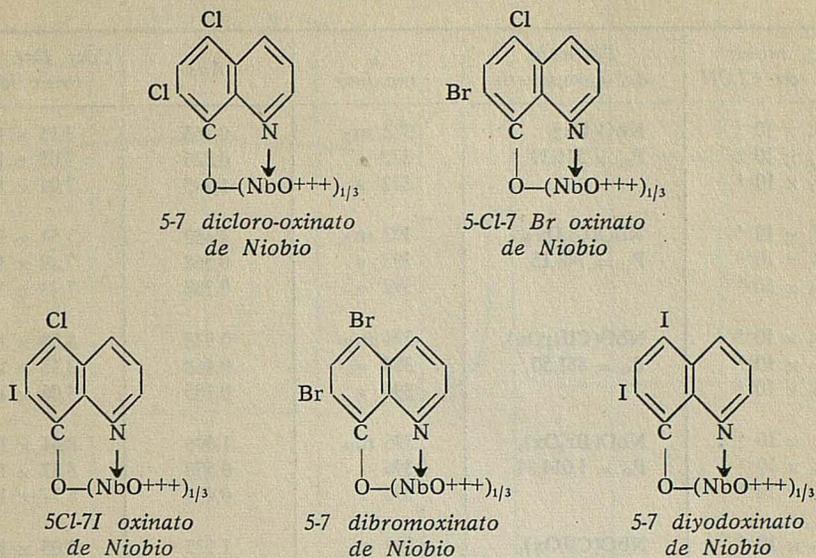
Los espectros infrarrojos se llevaron a cabo en un espectrofotómetro PERKIN-ELMER INFRACORD con pastillas de ClNa, utilizando «nujol», como disolvente.

El estudio comparado de dichos espectros demuestra estructuras químicas similares no sólo para los complejos dihalogenados entre sí, sino respecto al oxinato de Niobio<sup>2)</sup>. En efecto, todos los espectros aparecen básicamente idénticos y muestran las dos bandas de absorción características comentadas en el oxinato:

a) La banda correspondiente al enlace Nb = O se observa en todos los casos en las proximidades de 11 μ. A pesar de la baja resolución del aparato utilizado, puede apreciarse un ligero desplazamiento gradual del máximo de esta banda hacia frecuencias menores desde el oxinato (10,88 μ) hasta el diyodoxinato (11 μ).

b) Del mismo modo, se observa en los espectros la banda característica de todos los «quelatos» de la oxina con los metales<sup>3)</sup>, en las proximidades de 9,05 μ.

Así pues, podremos asignar a los complejos de Niobio obtenidos las fórmulas desarrolladas que aparecen a continuación<sup>2)</sup>:



### 3. Espectros visibles en $\text{Cl}_3\text{CH}$

Es importante conocer los espectros visible-ultravioleta de los complejos Hal,oxinato de Niobio puros disueltos en  $\text{Cl}_3\text{CH}$ . Tales espectros pueden aportar datos de interés sobre la posible determinación espectrofotométrica de trazas de Nb(V) por extracción en  $\text{Cl}_3\text{CH}$  de dichos complejos.

La posición relativa de los máximos de la absorbancia ( $\lambda_{\text{maxima}}$ ) para cada complejo aparece en la Tabla III. En dicha tabla se observa con claridad el desplazamiento del máximo del espectro hacia longitudes de onda más largas en el orden: oxinato < dicloroxinato < clorobromoxinato < dibromoxinato < cloroyodoxinato < diyodoxinato.

Este desplazamiento es muy interesante ya que la espectrofotometría del Nb(V) con la oxina se realiza a 380-385  $\text{m}\mu$ , en el límite entre el visible y el ultravioleta próximo. La longitud de onda de máxima absorbancia (la cual se elige normalmente como longitud de onda de trabajo en espectrofotometría) utilizando los hihalogenderivados se traslada hacia la zona del visible. El trabajo en esta zona permitiría una mejor respuesta del aparato de medida (lejos del límite de la lámpara) y sobre todo posibilitaría el empleo de un colorímetro, mucho menos costoso que un espectrofotómetro, para la fotometría del niobio con estos reactivos.

Así mismo en la Tabla III se pone de manifiesto que los coeficientes de extinción molar de los complejos disueltos en  $\text{Cl}_3\text{CH}$  crecen con el peso molecular del reactivo utilizado y por tanto en el mismo orden anteriormente citado, respecto al desplazamiento de la  $\lambda_{\text{maxima}}$ . Este resultado indica que, caso de conseguir la extracción cuantitativa, el uso de los dihalogenderivados aumentaría la sensibilidad de la determinación fotométrica del Nb(V) con la oxina.

Se comprobó que los *espectros ultravioletas* de estos complejos no difieren básicamente de los correspondientes a los reactivos puros disueltos en  $\text{Cl}_3\text{CH}$  y por consiguiente carecen de interés analítico.

TABLA III

Conc. molar de Nb en Cl <sub>3</sub> CH	Fórmula del compuesto	λ máxima	Abs	Coef. Ext. Molar (mm <sup>-1</sup> M <sup>-1</sup> )
3,68 <sub>8</sub> × 10 <sup>-5</sup>	NbO(Ox) <sub>3</sub> P <sub>M</sub> = 541,39	372 mμ	0,263	7,13 × 10 <sup>2</sup>
7,37 <sub>2</sub> × 10 <sup>-5</sup>		372 »	0,520	7,05 × 10 <sup>2</sup>
1,84 <sub>3</sub> × 10 <sup>-4</sup>		372 »	1,298	7,04 × 10 <sup>2</sup>
1,92 <sub>2</sub> × 10 <sup>-4</sup>	NbO(Cl <sub>2</sub> Ox) <sub>3</sub> P <sub>M</sub> = 748,15	392 mμ	1,450	7,54 × 10 <sup>2</sup>
7,68 <sub>8</sub> × 10 <sup>-5</sup>		392 »	0,568	7,39 × 10 <sup>2</sup>
3,84 <sub>4</sub> × 10 <sup>-5</sup>		392 »	0,288	7,49 × 10 <sup>2</sup>
1,14 <sub>8</sub> × 10 <sup>-4</sup>	NbO(ClBrOx) <sub>3</sub> P <sub>M</sub> = 881,50	394 mμ	0,928	8,08 × 10 <sup>2</sup>
5,74 <sub>6</sub> × 10 <sup>-5</sup>		394 »	0,468	8,15 × 10 <sup>2</sup>
2,29 <sub>6</sub> × 10 <sup>-5</sup>		394 »	0,185	8,06 × 10 <sup>2</sup>
1,23 <sub>5</sub> × 10 <sup>-4</sup>	NbO(Br <sub>2</sub> Ox) <sub>3</sub> P <sub>M</sub> = 1.014,84	396 mμ	1,096	8,84 × 10 <sup>2</sup>
6,19 <sub>8</sub> × 10 <sup>-5</sup>		396 »	0,550	8,87 × 10 <sup>2</sup>
4,95 <sub>8</sub> × 10 <sup>-5</sup>		396 »	0,435	8,77 × 10 <sup>2</sup>
1,35 <sub>3</sub> × 10 <sup>-4</sup>	NbO(ClIOx) <sub>3</sub> P <sub>M</sub> = 1.022,44	399 mμ	1,125	9,05 × 10 <sup>2</sup>
6,76 <sub>8</sub> × 10 <sup>-5</sup>		399 »	0,607	8,97 × 10 <sup>2</sup>
3,38 <sub>4</sub> × 10 <sup>-5</sup>		399 »	0,310	9,16 × 10 <sup>2</sup>
7,22 <sub>5</sub> × 10 <sup>-5</sup>	NbO(I <sub>2</sub> Ox) <sub>3</sub> P <sub>M</sub> = 1.296,85	403 mμ	0,725	10,03 × 10 <sup>2</sup>
3,61 <sub>2</sub> × 10 <sup>-5</sup>		403 »	0,365	10,10 × 10 <sup>2</sup>
1,44 <sub>3</sub> × 10 <sup>-5</sup>		403 »	0,143	9,89 × 10 <sup>2</sup>

#### 4. Análisis térmico diferencial y termogravimetrías de los complejos

Es interesante conocer el efecto de la temperatura sobre los distintos oxinatos de Niobio estudiados, antes de ensayar la gravimetría en placa filtrante del metal con los derivados dihalogenados de la oxina.

Con este objeto se obtuvieron las curvas correspondientes al análisis térmico diferencial y termogravimétrico. En las Figs. 1, 2, 3, 4 se dan las más representativas.

De su observación se desprende lo que sigue:

##### a) Análisis Térmico Diferencial (A. T. D.)

Todos los compuestos presentan características similares entre sí y análogas a las del oxinato de Niobio: un máximo correspondiente a una reacción endotérmica y a continuación otro característico de una reacción exotérmica. Dada la situación, altura y signo de los picos, el segundo puede ser identificado como la combustión del compuesto, y el primero, de menor intensidad y endotérmico, como rotura de enlaces.

Todos los compuestos halogenados tienen el máximo endotérmico a una temperatura superior a la correspondiente al oxinato de Niobio, lo que parece indicar una mayor resistencia a la rotura de enlaces (mayor estabilidad). Como era de esperar, el máximo exotérmico de los dihalogenderivados complejos también es superior al del oxinato: si el pico endotérmico ocurre a mayor temperatura, el exotérmico se produce también a temperatura más elevada.

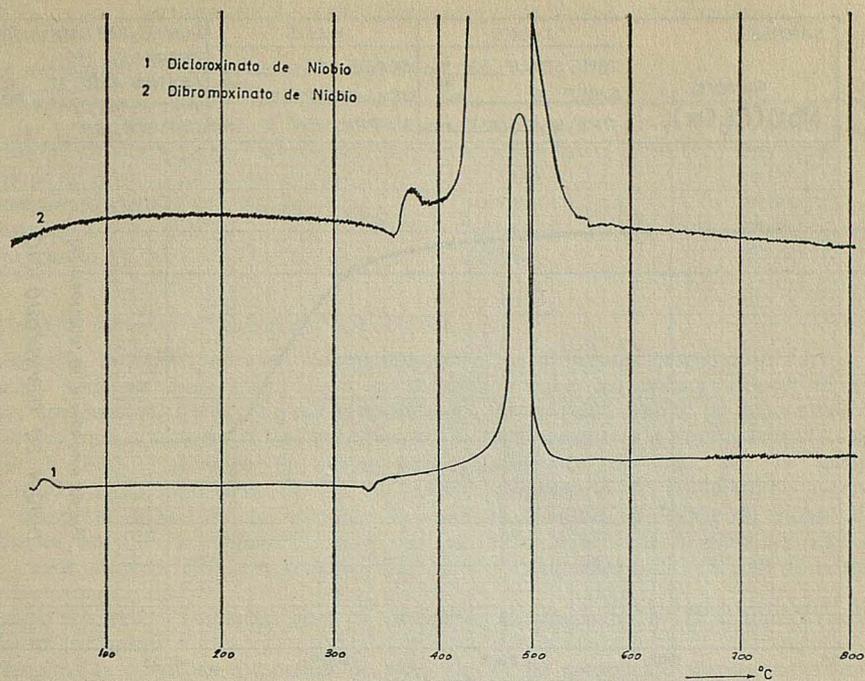


FIG. 1

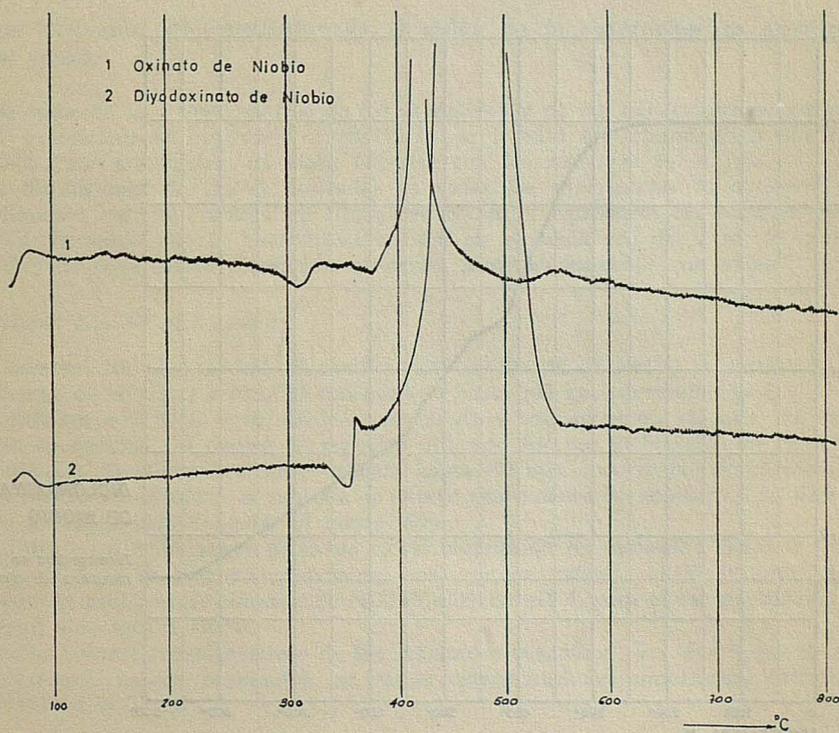


FIG. 2

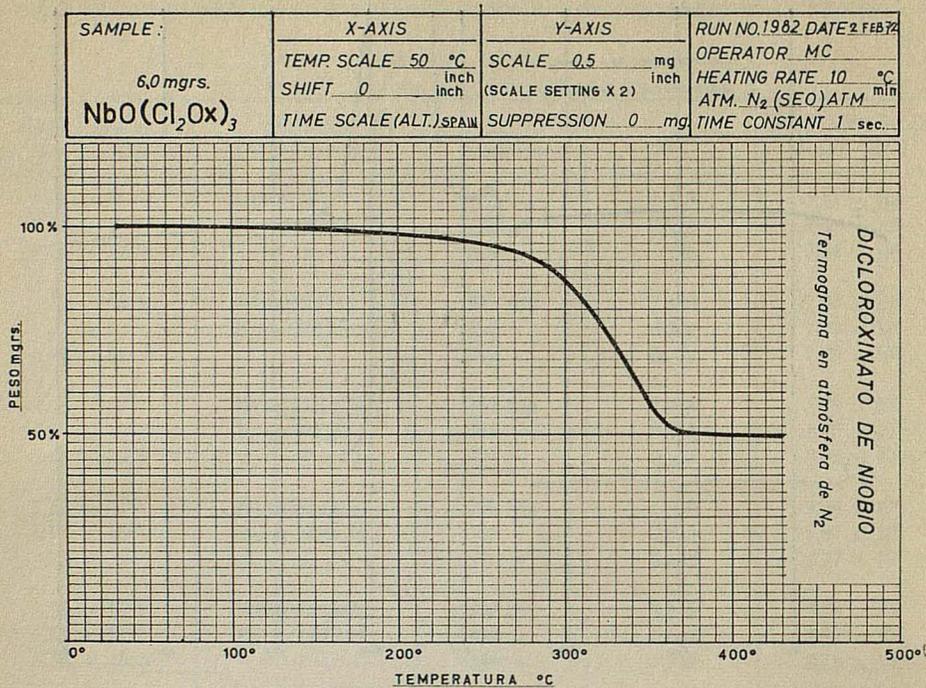


FIG. 3

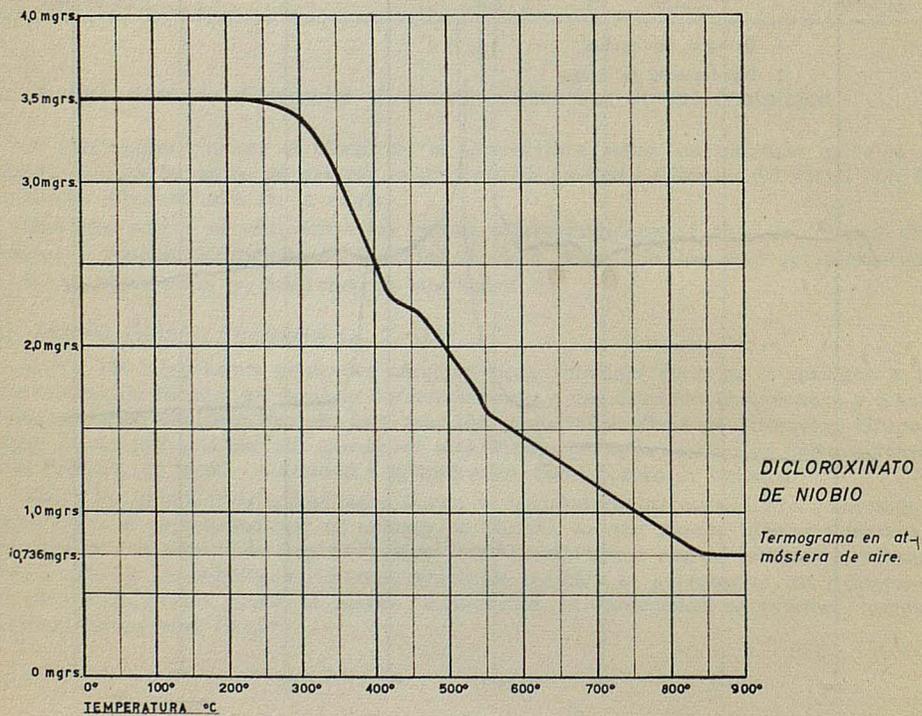


FIG. 4

ESTUDIO DE LA 8-HIDROXIQUINOLEINA Y SUS DERIVADOS

La colocación de los picos es la siguiente:

<i>Compuesto</i>	<i>Pico endotérmico</i>	<i>Pico exotérmico</i>
Oxinato de Nb ... ..	312° C	420° C
Dicloroxinato de Nb ... ..	345° C	460-470 °C
Dibromoxinato de Nb ... ..	355° C	460-470 °C
Diyodoxinato de Nb ... ..	360° C	460-470 °C

b) *Análisis Térmico Gravimétrico (A. T. G.)*

Teniendo ya delimitadas las semejanzas entre los diferentes oxinatos en cuanto a los procesos térmicos que tienen lugar, se llevaron a cabo las curvas termogravimétricas de los compuestos. Dichas curvas proporcionan información acerca de las temperaturas utilizables para el secado de los precipitados en la determinación gravimétrica.

En la Fig. 3 aparece la curva termogravimétrica de uno de los complejos ( $NbO(Cl_2Ox)_3$ ), en atmósfera de  $N_2$ . El examen comparado de las distintas curvas de cada complejo demuestra nuevamente su analogía térmica: la forma de todas ellas es semejante, aunque la temperatura a la cual se inicia la pérdida en peso crece en el orden: dicloroxinato (175°C) < oxinato (200°C) < dibromoxinato (225°C) < diyodoxinato (275°C).

Estos resultados muestran que, en principio, el secado a 110-115°C parece utilizable en todos los casos.

Tampoco la curva en atmósfera de aire, Fig. 4, del compuesto menos resistente a la temperatura (el  $Cl_2$ oxinato) muestra pérdida en peso apreciable entre 100-150°C.

5. Los derivados dihalogenados de la oxina en la determinación gravimétrica del niobio

A la vista de la estequiometría de los complejos y de las curvas termogravimétricas (palier prácticamente horizontal a 100-150°C) se intentó la determinación cuantitativa del Nb(V) por gravimetría en placa filtrante con los reactivos en estudio.

Las disoluciones de Nb(V) utilizadas en todas las experiencias se obtienen por el procedimiento habitual: fusión de  $Nb_2O_5$  con  $S_2O_8K_2$  y extracción del fundido en ácido tartárico de modo que la concentración final en el ácido sea del 2 %. El contenido en Nb(V) de cada nueva disolución se valora gravimétricamente con oxina<sup>2)</sup>.

*Experiencia con 5-7 dicloroxina*

Se mezclan 100 mls. de una disolución  $2,065 \times 10^{-3}$  M de Nb(V) en tartárico al 2 % con 10 mls. de HCl(1:1) y  $NH_4OH$  concentrado hasta pH aproximadamente 4.

Se calienta a 80-90°C y se añaden lentamente y con agitación 100 mls. del reactivo disuelto en acetona. El exceso de reactivo utilizado fue del 50 % sobre la cantidad estequiométrica. Se diluye con agua caliente hasta 400 mls. (ocurre la precipitación).

Con objeto de eliminar la acetona se hierve suavemente 30 minutos y se deja estar a baño de vapor para coagular el precipitado.

Se filtra en caliente sobre placa de vidrio sintetizado de porosidad G-4.

El precipitado se lava reiteradamente con acetona caliente al 35 % (que contiene una pequeña cantidad de solución de  $NO_3NH_4$ -ClH de pH 4, para evitar peptización en el complejo) y se seca a 110°C.

Algunos valores representativos de los resultados obtenidos para dos horas de secado (sin alcanzarse pesada constante), en varias determinaciones simultáneas idénticas, se sumarizan en la Tabla IV.

TABLA IV

	<i>pH después de pptición.</i>	<i>grs. de NbO(Cl<sub>2</sub>Ox)<sub>3</sub> teor.</i>	<i>grs. obtenidos</i>	<i>Diferencias</i>
1. <sup>a</sup> Determinación	3,64	0,1544	0,1671	+ 12,7 mgrs.
2. <sup>a</sup> »	3,52	0,1544	0,1580	+ 3,6 »
3. <sup>a</sup> »	3,48	0,1544	0,1678	+ 13,4 »

En estos primeros ensayos se advierte ya las dificultades básicas que encontraremos en el trabajo con este reactivo como precipitante del Niobio:

a) Todos los valores obtenidos presentan errores positivos; es decir, se produce una coprecipitación notable del reactivo en exceso.

b) No se consigue pesada constante, seguramente a causa de la sublimación del reactivo libre que impurifica el precipitado complejo.

c) La acetona caliente al 35 %<sup>1)</sup> no es un líquido de lavado eficaz en la eliminación del reactivo coprecipitado.

Sin duda, la raíz de todos estos inconvenientes es la baja solubilidad en agua de la dicloroxina.

En tales condiciones, se pueden ensayar dos caminos para conseguir un método de determinación gravimétrica del Nb(V) con dicloroxina:

A) Encontrar un procedimiento para eliminar el exceso de reactivo, una vez coprecipitado con el complejo.

B) Utilizar unas condiciones críticas de exceso de reactivo añadido: suficiente para precipitar cuantitativamente al Niobio y a la vez lo bastante pequeño como para conseguir su fácil eliminación por lavado.

#### A) ELIMINACIÓN DEL EXCESO DE REACTIVO

La separación del reactivo libre coprecipitado con el dicloroxinato de Niobio se intentó por dos procedimientos distintos:

##### 1.º Sublimación del reactivo:

En sus experiencias con dibromoxina HAASE<sup>10)</sup> señala la posibilidad de eliminar el exceso de reactivo —coprecipitado con el dibromoxinato de cobre— por sublimación, calentando el precipitado a 150°C, después de secarlo 2 horas a 110°C; en estas condiciones el complejo es estable mientras que el reactivo libre sublima.

En esta idea se calentaron los precipitados obtenidos en la experiencia anterior a 150-160°C durante 2 horas. Los resultados aparecen en la Tabla V.

TABLA V

<i>grs. NbO(Cl<sub>2</sub>Ox)<sub>3</sub> teóricos</i>	<i>grs. obtenidos (2h. a 110°C)</i>	<i>mgrs. Diferencias</i>	<i>grs. finales (2h. más 160°C)</i>	<i>mgrs. Diferencias</i>
0,1544	0,1671	+ 12,7	0,1330	— 21,4
0,1544	0,1580	+ 3,6	0,1402	— 14,2
0,1544	0,1678	+ 13,4	0,1350	— 19,4

ESTUDIO DE LA 8-HIDROXIQUINOLEINA Y SUS DERIVADOS

Estos resultados demuestran que calentando a 160°C no sólo ocurre sublimación del reactivo, sino también la descomposición del dicloroxinato de niobio (probablemente por una hidrólisis previa del mismo y posterior sublimación de la dicloroxina).

Si el complejo fuera estable a 110°C, incluso para un tiempo prolongado de secado, sería posible eliminar todo el reactivo libre a esa temperatura sin pérdida de dicloroxinato de Niobio. En este supuesto, al cabo de un tiempo grande de calentamiento a 110°C alcanzaríamos pesada contante.

Los resultados obtenidos sobre la variación del peso del precipitado para tiempos crecientes de estancia en la estufa a 110°C se resumen en la Tabla VI.

TABLA VI

Tiempo de secado a 110°C	grs. de NbO(Cl <sub>2</sub> Ox) <sub>3</sub> obtenidos	grs. de NbO(Cl <sub>2</sub> Ox) <sub>3</sub> teóricos	Diferencias
2 horas	0,1682	0,1544	+ 13,8 mgrs.
3 »	0,1648	0,1544	+ 10,4 »
4 »	0,1579	0,1544	+ 3,5 »
6 »	0,1508	0,1544	- 3,6 »
7 »	0,1494	0,1544	- 5,0 »
10 »	0,1473	0,1544	- 7,1 »

De la observación de los datos obtenidos se deduce que existe una pérdida gradual en peso, incluso después de sobrepasar el valor correspondiente al peso teórico de complejo. Así pues, parece ocurrir una lenta descomposición del complejo precipitado si se somete a un secado a 110°C prolongado. Por esta causa en las experiencias posteriores los precipitados se desecan a 70°C.

2.º Líquido de lavado

Se ensayaron mezclas de alcohol-agua y acetona-agua en diferentes proporciones con objeto de comprobar su eficacia para separar el reactivo coprecipitado con el dicloroxinato de Niobio.

Las pruebas realizadas se llevaron a cabo utilizando un exceso de reactivo del 25 % que se adicionó a la solución de Nb(V) disuelto en alcohol (en lugar de acetona) y sin dilución posterior de la disolución. Dichas pruebas nos llevaron a las conclusiones siguientes:

Cuando la proporción en agua del alcohol o la acetona es baja (v. g.: inferior al 30-35 %) la eliminación del reactivo es muy lenta y se obtienen grandes errores por exceso.

Si se utiliza acetona R. A. se observa disolución del complejo, incluso en frío. Igualmente el alcohol de 96º disuelve de modo apreciable el dicloroxinato de Niobio, sobre todo en caliente. Es decir, el empleo de ambos disolventes como líquidos de lavado produce resultados por defectos.

El menor error se consiguió utilizando alcohol del 50 % y en caliente. Sin embargo, los resultados no son plenamente satisfactorios: si el lavado se prolonga, también se disuelve algo del Cl<sub>2</sub>oxinato de Nb precipitado (error negativo).

B) EL EXCESO DE REACTIVO

Con objeto de encontrar una situación de compromiso óptima entre el exceso de reactivo y la precipitación total del Nb(V) se llevaron a efecto diversas experiencias. La Tabla VII recoge algunos de los resultados significativos encontrados.

La inspección de los datos obtenidos muestra que si el exceso de reactivo se reduce al 5 % no se alcanza la precipitación total del Nb(V) al pH de la experiencia ( $\text{pH} = 3,6 \pm 0,1$ ).

Para la misma cantidad de reactivo adiconada, la concentración en ligando,  $\text{Cl}_2\text{Ox}^-$ , es mayor si se eleva el pH. Por esta causa ensayamos el efecto del pH sobre la precipitación en las «condiciones de trabajo» 5 (exceso de reactivo 5 %), especificadas en la Tabla VII.

TABLA VII

Condiciones	Exceso de reactivo alcohol	Secado	Líquido de lavado	mgs. $\text{NbO}(\text{Cl}_2\text{Ox})_3$ teóricos	Difer. obtenidas
1	25 %	70° C	alcohol frío al 50 %	0,1497	+ 28,3 mgrs.
2	25 %	70° C	alcohol cal. al 50 %	0,1497	+ 6,3 »
3	10 %	70° C	alcohol cal. al 50 %	0,1990	— 4,8 »
4	10 %	70° C	alcohol frío al 50 %	0,1990	+ 5,2 »
5	5 %	70° C	agua cal. y alcohol frío, 50 % (dos lavados)	0,1990	— 6,3 »

En los resultados se observa claramente un error sistemático por defecto para los distintos pH ensayados (Tabla VIII). Es decir, un exceso del 5 % del reactivo sobre la cantidad estequiométrica muestra ser insuficiente para conseguir precipitación cuantitativa.

TABLA VIII

pH	grs. $(\text{Cl}_2\text{Ox})_3\text{NbO}$ teóricos	grs. $(\text{Cl}_2\text{Ox})_3\text{NbO}$ obtenidos	Diferencias
3,40	0,1772	0,1692	— 8,0 mgrs.
3,70	0,1772	0,1644	— 12,8 »
4,30	0,1772	0,1732	— 4,0 »
4,70	0,1772	0,1745	— 2,7 »
5,50	0,1772	0,1734	— 3,8 »
6,50	0,1772	0,1705	— 6,7 »

#### Experiencias con otros dihalogenderivados

Se llevó a cabo un estudio —similar al descrito anteriormente para la dicloroxina— empleando la 5-7 dibromoxina como reactivo para la gravimetría del Nb(V). El análisis

de resultados de las diversas experiencias efectuadas demuestran que el comportamiento de este reactivo es básicamente idéntico al de la 5-7 dicloroxina en la precipitación del Nb(V).

Igualmente las experiencias aisladas que se realizan con los restantes derivados en estudio conducen a las mismas conclusiones.

### Conclusiones

1.<sup>a</sup> La baja solubilidad de los dihalogenderivados de la oxina en agua origina una notable coprecipitación del reactivo libre, añadido en exceso, que impurifica los complejos precipitados.

2.<sup>a</sup> El empleo de un exceso de reactivo pequeño (menor del 5 %) determina que la precipitación sea incompleta.

3.<sup>a</sup> Si el secado a 110°C se prolonga, no sólo ocurre sublimación de los reactivos libres sino también una lenta descomposición de los complejos de Niobio.

4.<sup>a</sup> No existe una diferencia suficientemente notable entre las solubilidades de los complejos ( $\text{Hal}_2$ -oxinato de Niobio) y del reactivo libre correspondiente. Por esta razón no se alcanza una buena separación analítica del exceso de reactivo que impurifica los complejos precipitados.

De todo lo expuesto se desprende que los derivados dihalogenados de la 8-hidroxiquinoleína no son reactivos adecuados para la determinación gravimétrica del Niobio.

### C-II. — Estudio de la determinación del niobio por espectrofotometría extractiva con los derivados dihalogenados de la 8-hidroxiquinoleína

El estudio gravimétrico demuestra que la utilización de los dihalogenderivados de la oxina en la determinación gravimétrica del Nb(V) tropieza con serios inconvenientes, como son la baja solubilidad de estos reactivos en agua y especialmente la dificultad para encontrar un líquido de lavado apropiado, capaz de liberar al complejo del reactivo libre coprecipitado.

Sin embargo, dichos reactivos reaccionan fácilmente con el Niobio y el empleo de la técnica extractiva-espectrofotométrica, que alude los inconvenientes antes citados, puede conducir a un método adecuado de terminación del Niobio con estos reactivos.

En el estudio de las posibilidades de los dihalogenderivados como reactivos espectrofotométricos del metal, según la técnica extractiva, se utilizó el ácido tartárico como medio de extracción: como se desprende del estudio comparativo realizado con la oxina sobre la extracción del Nb(V) desde ácido cítrico y tartárico<sup>3</sup>, la extracción total desde cítrico sólo ocurre a pH alcalino. Prácticamente no se produce extracción a pH ácidos. Por otra parte, todos los derivados dihalogenados en estudio son más ácidos que la oxina misma, de modo que la reacción con el Niobio de dichos reactivos tiene lugar a pH más bajo.

Puesto que el ácido tartárico muestra ser un buen «activador» de las reacciones del Nb(V) a pH ácido, se eligió dicho  $\alpha$ -hidroxiácido en los ensayos posteriores.

## 1. Elección del reactivo: espectros

Con objeto de determinar el dihalogenderivado más adecuado para la determinación del Nb(V), se obtuvieron los espectros del extracto orgánico correspondiente a la extracción de una determinada cantidad de Niobio con cada uno de los reactivos en estudio disueltos en  $\text{Cl}_3\text{CH}$  y a cuatro pH de referencia. Los resultados se comparan con «blancos» análogos sin Niobio y se resumen en la Tabla IX.

TABLA IX

## 5-7 dicloro-oxina

pH	Máximo en espectro «blanco»	Máximo de «problemas»	400 $m\mu$ $Abs_b$	400 $m\mu$ $Abs_T$	$\Delta$ (Abs)
4,50	no hay	398-400 $m\mu$	0,050	0,525	0,475
5,62	» »	» » »	0,060	0,265	0,205
9,50	» »	» » »	0,120	0,710	0,590
10,50	» »	» » »	0,320	0,850	0,530

## 5-7 Dibromo-oxina

4,00	no hay	400-403 $m\mu$	0,025	0,545	0,520
5,62	» »	» » »	0,042	0,113	0,071
9,45	» »	» » »	0,095	0,347	0,252
10,50	—	—	0,585	0,382	—

## 5 Cloro-7 Bromo-oxina

4,00	no hay	402-405 $m\mu$	0,072	0,430	0,358
5,60	» »	» » »	0,085	0,172	0,087
9,45	» »	» » »	0,285	0,535	0,250
10,50	—	—	1,300	0,810	—

## 5 Cloro-7 Yodo-oxina

4,20	no hay	402-405 $m\mu$	0,100	0,380	0,280
5,70	» »	» » »	0,105	0,108	0,003
9,45	» »	» » »	0,345	0,395	0,050
10,50	—	—	1,200	0,850	—

## 5-7 Diyodo-oxina

En el espectro de los extractos orgánicos en presencia de Nb(V) no aparece máximo en la zona de 400-410  $m\mu$ , característica de la extracción del Niobio, para ninguno de los cuatro pH ensayados. Dicho espectro es prácticamente idéntico al de los «blancos» correspondientes, lo que indica la no extracción del metal por este reactivo en las condiciones ensayadas.

## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los datos encontrados disolviendo en  $\text{Cl}_3\text{CH}$  los complejos del Nb con la oxina y sus derivados dihalogenados —previamente precipitados y purificados— indican que los coeficientes de extinción molar crecen en el orden: oxinato < dicloro-oxinato < dibromo-oxinato < diyodo-oxinato.

Sin embargo, las experiencias anteriormente expuestas con los diferentes derivados demuestran que las Absorbancias no crecen en el orden citado. Es decir, a pesar de que su coeficiente de extinción molar no es el más alto, el derivado 5-7 dicloro-oxina es el que consigue mayor Absorbancia; en otras palabras, con dicho reactivo se alcanza la relación de distribución más favorable del Nb(V) entre la solución acuosa de tartratos y el  $\text{Cl}_3\text{CH}$ , en las condiciones experimentales.

Por otro lado, la solubilidad en  $\text{Cl}_3\text{CH}$  de la 5-7 dicloro-oxina es superior a la de los restantes derivados.

Por todo ello la dicloro-oxina se muestra como el derivado dihalogenado más apto para una determinación espectrofotométrica del Niobio.

Hay que notar la presencia de mínimo de extracción entre los  $\text{pH} = 4,0$  y  $\text{pH} = 9,5$ , como en el caso de la oxina, con los distintos dihalogenderivados; cabe esperar, pues, una naturaleza cinética en la extracción. Por esta causa será preciso estudiar las distintas condiciones experimentales y establecer concretamente las más adecuadas para la determinación espectrofotométrica del Nb(V) con la 5-7 dicloro-oxina.

## 2. Extracción con 5-7 dicloroxina: efecto del pH y tiempo de agitación

La curva de extracción del Nb(V) con dicloroxina (en condiciones experimentales similares a las utilizadas en la extracción con la oxina: ácido tartárico al 2 %; 25 minutos de agitación mecánica) muestra un máximo de extracción a  $\text{pH} 3,5,4,5$  y otro a  $\text{pH} = 9,5$ . Entre ambos máximos se extiende un amplio mínimo de extracción<sup>2)</sup>.

Se consideró de interés demostrar nuevamente el carácter cinético de este mínimo en la curva de extracción, ensayando el efecto del tiempo de agitación mecánica en los embudos separadores.

En la figura 5 se representan los resultados obtenidos.

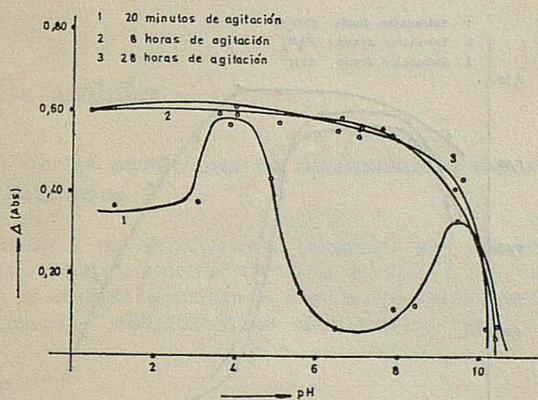


FIG. 5

De la observación de la Fig. 5 se desprende que la forma de las curvas se modifica con el tiempo de agitación, de tal modo que para 8 horas agitando no existe ya mínimo de extracción. Es decir, el proceso de extracción del Nb(V) con 5-7 dicloro-oxina muestra diferente velocidad de reacción según la zona de pH considerada.

Como se estableció para la oxina<sup>2)</sup>, la aparición del mínimo está condicionada por la inercia reaccional entre el ligando y la especie química en que se halla el Nb(V) en la solución de ácido tartárico (cuya fórmula depende del pH).

La inercia reaccional especialmente notable cerca del punto isoelectrico del reactivo, puesto que la concentración *efectiva* del a dicloroxina en fase acuosa (en equilibrio con el  $\text{Cl}_2\text{CH}$ , donde el reactivo se disuelve inicialmente) es mínima en esta zona del pH. Por esta causa la velocidad de extracción del Nb(V) observada en dicha zona es mínima. Sólo empleando un tiempo de agitación suficiente para aproximarse al estado de equilibrio (v. g.: 8 horas) el mínimo de extracción desaparece.

### 3. Extracción del niobio con dicloro-oxina desde un medio ácido mineral

Es interesante observar en las curvas de la Fig. 5 que la dicloro-oxina consigue la extracción del Nb(V) a pH próximo a cero sin que aparezca rama descendente del % de Niobio extraído al aumentar la acidez de la fase acuosa. Por esta causa se ensayó el límite máximo de acidez que permite extraer al metal con este reactivo. En el estudio de este punto se emplearon dos ácidos minrales formadores de complejos con el Niobio:  $\text{SO}_3\text{H}_2$  y  $\text{ClH}$  y un tercero,  $\text{ClO}_3\text{H}$ , cuya capacidad complejante es casi nula.

#### TÉCNICA EXPERIMENTAL

10 mls. de solución diluida de Nb(V) (de concentración 5,60  $\mu\text{grs. Nb/ml.}$ ) en tartárico al 4 % se mezclan en los embudos separadores con cantidades crecientes de  $\text{SO}_3\text{H}_2$ ,  $\text{ClH}$  o  $\text{ClO}_3\text{H}$ . Con agua redestilada se lleva el volumen final de la fase acuosa hasta 20 mls.

Se agita mecánicamente durante 20 minutos con 10 mls. de dicloroxina al 1 % en  $\text{Cl}_2\text{CH}$ .

Una vez desecado el extracto orgánico se obtienen los espectros frente a  $\text{Cl}_2\text{CH}$  midiendo simultáneamente su Absorbancia a 400  $m\mu$ .

Los «blancos» se realizan siguiendo un procedimiento análogo, en ausencia de Niobio.

Los resultados se representan gráficamente en la Fig. 6.

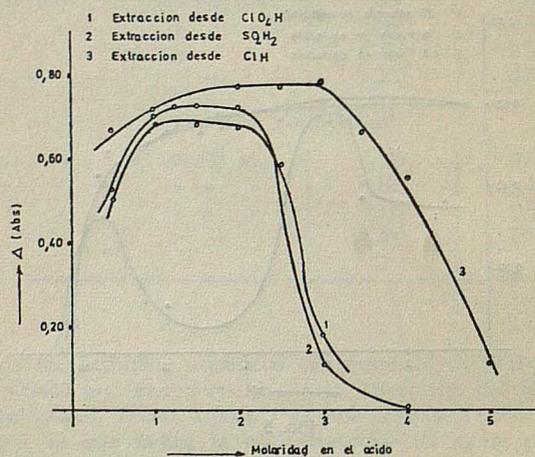


FIG. 6

Los espectros visibles correspondientes a los extractos orgánicos, obtenidos para los tres ácidos, exhiben su máxima Absorbancia a 398-400  $m\mu$ . Este valor de la longitud de onda del máximo indica que la especie química extraída debe ser probablemente en  $\text{NbO}(\text{Cl}_2\text{Ox})_3$ , de modo que el  $\Delta(\text{Abs})$  a 400  $m\mu$  será proporcional a la cantidad de Niobio adicionada a la fase acuosa.

La comprobación de que, en efecto, el máximo a 400  $m\mu$  es debido a la extracción del Nb se llevó a cabo extrayendo cantidades diferentes del metal según la técnica experimental expuesta anteriormente, y se obtuvo una dependencia lineal entre la Absorbancia y la cantidad de Niobio adicionada a la fase acuosa, para los tres ácidos.

#### DISCUSIÓN DE RESULTADOS

1. A partir de las experiencias expuestas se puede establecer que el Nb(V) se extrae con  $Cl_2$ -oxina en  $Cl_3CH$  desde soluciones ácidas de  $ClO_4H$ ,  $SO_4H_2$  y  $ClH$ , de modo que la Absorbancia del extracto orgánico es una medida de la concentración en Niobio existente en la fase acuosa.

De esta sorprendente facultad de la dicloroxina de extraer al metal desde un medio tan fuertemente ácido, cabe sospechar que la selectividad del derivado dihalogenado frente al Niobio sea notablemente superior a la de la oxina.

2. El  $ClH$  en concentración 2-3 Molar se muestra con el medio más apropiado para la determinación espectrofotométrica de Niobio. En efecto: el grado de extracción del metal alcanzado desde  $ClH$  es el mayor.

Por otra parte, los espectros del dicloroxinato de Niobio en  $Cl_3CH$  (extraído desde los 3 ácidos en estudio) frente a «blancos» análogos, demuestran que el máximo más amplio corresponde a la extracción desde  $ClH$ .

En consecuencia, se eligió el  $ClH$  2-3 Molar como medio de extracción en nuestras experiencias posteriores en orden a establecer las mejores condiciones para la determinación espectrofotométrica del Nb(V).

3. Como hemos indicado, los espectros del extracto orgánico presentan su máxima Absorbancia a 398-400  $m\mu$ .

La forma del espectro de los «blancos» aconseja realizar las medidas de la Absorbancia a 400  $m\mu$  en lugar del valor 398  $m\mu$ . Por ello, *fijamos la longitud de onda de trabajo en 400  $m\mu$ .*

### C-III. — Aplicación analítica

#### 1. Establecimiento de las condiciones de determinación espectrofotométrica del niobio con 5-7 dicloroxina

Las condiciones óptimas de las diferentes variables que determinan la posibilidad de llevar a cabo una espectrofotometría adecuada del Nb(V), por extracción desde  $ClH$  con 5-7 dicloro-oxina, se ensayan siguiendo la técnica operatoria reseñada a continuación en «procedimiento general», modificando en cada caso la variable en estudio.

##### PROCEDIMIENTO GENERAL

Se mezclan en los ambudos de separación  $\times$  mls. de Nb(V) (10-60  $\mu$ grs. totales de Nb) diluido en tartárico al 4% con (10-x) mls. de ácido tartárico al 4%. El volumen total de la fase acuosa se completa con 10 mls. de  $ClH$  5,2 M.

La extracción se realiza con 10 mls. exactos de solución al 1% de dicloro-oxina en  $Cl_3CH$ .

Se mantiene una agitación mecánica constante durante 30 minutos y se separan las fases recogiendo la capa clorofórmica sobre un pequeño erlenmeyer que contenga aproximadamente 1 gr. de  $SO_4Na_2$  anhidro para desecar las gotículas de agua dispersas en el  $Cl_3CH$ .

Finalmente se mide la Absorbancia de dicho extracto orgánico a 400  $m\mu$  frente a  $Cl_3CH$  puro como referencia.

Simultáneamente se llevan a cabo los «blancos» análogos sin Niobio.

#### Efecto de la agitación mecánica

Los resultados espectrofotométricos encontrados para diferentes tiempos de agitación de los embudos separadores se dan en la Tabla X.

Los datos de la Tabla X demuestran que la velocidad de reacción es relativamente alta. Para las condiciones de acidez ensayadas la extracción del Nb(V) por la 5-7 dicloroxina en  $Cl_3CH$  es rápida y por consiguiente adecuada para una determinación analítica del Niobio: bastan 25-30 minutos de agitación para conseguir Absorbancia prácticamente constante.

TABLA X

Ensayo	Tiempo	Abs <sub>r</sub>	Abs <sub>b</sub>	$\Delta$ (Abs)
1	3 min.	0,712	0,078	0,634
2	6 »	0,735	0,080	0,655
3	10 »	0,808	0,085	0,723
4	15 »	0,835	0,085	0,750
5	20 »	0,845	0,085	0,760
6	25 »	0,850	0,085	0,765
7	35 »	0,848	0,085	0,763
8	8 horas	0,877	0,103	0,774

#### Efecto del exceso de reactivo

Variando la concentración de la solución de dicloroxina en  $Cl_3CH$  se obtuvieron los resultados que se resumen en la Tabla XI al extraer 56,0  $\mu$ grs. totales de Niobio.

TABLA XI

Ensayo	% de $Cl_2$ -oxina $Cl_3CH$	Abs <sub>r</sub>	Abs <sub>b</sub>	$\Delta$ (Abs)
1	0,25 %	0,649	0,015	0,634
2	0,50 %	0,797	0,053	0,744
3	0,75 %	0,810	0,050	0,760
4	1 %	0,850	0,083	0,767
5	Solución saturada (21° C)	0,871	0,108	0,763

Es decir, basta una concentración del 0,75 % de dicloroxina en  $Cl_3CH$  para conseguir una Absorbancia prácticamente constante. Sin embargo, es aconsejable utilizar un ligero exceso sobre este valor para asegurar en todo momento la extracción total (v. g.: 1%).

#### Estabilidad del extracto orgánico con el tiempo

En las pruebas iniciales se observó poca reproducibilidad: en los primeros minutos las Absorbancias del extracto clorofórmico correspondiente a un mismo ensayo disminuían con el tiempo de estancia en el erlenmeyer de secado.

ESTUDIO DE LA 8-HIDROXIQUINOLEINA Y SUS DERIVADOS

Se comprobó que el secado deficiente o incompleto de la fase orgánica con  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  anhidro (debido a poca cantidad de  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  o bien al poco tiempo de contacto con él en la capa orgánica), originaba dicho descenso inicial de la Absorbancia con el tiempo. Cuando el tiempo de estancia del extremo clorofórmico en el erlenmeyer, bien cerrado (que contenga aproximadamente 1 gr. de  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  anhidro), se prolonga 10-15 minutos, los resultados son perfectamente reproducibles. La Absorbancia del extracto puede considerarse prácticamente constante incluso después de dos días (fuera de la luz del sol), como se desprende de los resultados hallados que se resumen en la Tabla XII.

TABLA XII

Ensayo	Tiempo de secado en erlenmeyer	$Abs_T$	$Abs_B$	$\Delta$ (Abs)
1	0 minutos	0,860	0,125	0,735
2	5 »	0,840	0,095	0,745
3	10 »	0,817	0,067	0,750
4	15 »	0,815	0,052	0,763
5	20 »	0,813	0,050	0,763
6	30 »	0,818	0,050	0,768
7	60 »	0,813	0,046	0,767
8	1 día	0,817	0,045	0,772
9	2 días	0,810	0,040	0,770

Orden de Adición de Reactivos

Para comprobar la posibilidad de hidrólisis del Nb(V) en el medio de extracción utilizado (tartárico al 2 %-HCl 2,6 M) medimos la influencia del cambio en el orden de adición de reactivos para concentraciones crecientes del metal.

Consideramos importante la investigación de este punto, y aque es un hecho bien conocido a precipitación del  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  hidratado (ácido nióbico) por ebullición de una solución de Nb(V) en tartárico, acidulada con ClH (precipitación hidrolítica del Niobio y Tántalo).

Parte experimental

ORDEN I. — Seguimos el «procedimiento general», es decir, con ajuste previo de la acidez (2,6 M en HCl) y posterior adición del reactivo en  $\text{Cl}_3\text{CH}$ .

ORDEN II. — Se añade la dicloroxina disuelta en  $\text{Cl}_3\text{CH}$  inmediatamente antes de la adición del ClH agitando suavemente el embudo para favorecer el paso del reactivo a la fase acuosa, evitando salpicaduras: la presencia del reactivo en dicha fase, antes de añadir el ClH, prevendría la posible hidrólisis del Niobio y las Absorbancias resultarían más altas para este ORDEN II.

Los datos que se muestran en la Tabla XIII corresponden a los resultados obtenidos.

TABLA XIII

$\mu\text{grs. de Nb(V)}$	ORDEN I		ORDEN II	
	$Abs_T$	$\Delta$ (Abs)	$Abs_T$	$\Delta$ (Abs)
0,0	0,048	0,000	0,044	0,000
22,5	0,358	0,310	0,360	0,316
33,6	0,510	0,462	0,505	0,461
56,0	0,810	0,762	0,805	0,761

De ellos sededuca que el «orden de adición» de reactivos no influye en la extracción del Nb(V) en el rango de concentración ensayado (dominio de la ley de Beer-Lambert).

Por otro lado, se obtienen resultados perfectamente reproducibles realizando una extracción única con 10 mls. del reactivo al 1 % en  $\text{Cl}_3\text{CH}$  desde el medio acuoso de trabajo.

Estos hechos descartan la posibilidad de una hidrólisis apreciable del Nb(V) en las condiciones experimentales establecidas en el «procedimiento general».

## 2. Cumplimiento de la ley de Beer-Lambert

Con el fin de asegurar la reproducibilidad de resultados, se realizaron tres fusiones de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  diferentes. La concentración en Nb de las disoluciones de los fundidos, en tartárico al 2 %, se comprobó gravimétricamente con oxina.

Según el «procedimiento general», expuesto anteriormente, se obtuvieron las Absorbancias en función de cantidades crecientes de Nb(V), independientemente para cada una de las tres disoluciones de trabajo.

Los resultados espectrofotométricos hallados para cantidades crecientes del Nb(V) fueron:

TABLA XIV  
Fusión I

$Abs_T$	Coefficiente de ext. molar ( $\text{mm}^{-1}\text{M}^{-1}$ )	$x$ mls. Nb(V)	$\mu\text{grs. Nb}/10$ mls. $\text{Cl}_3\text{CH}$	$\Delta$ (Abs)
0,160	$1,24 \times 10^3$	1	7,85	0,105
0,270	$1,27 \times 10^3$	2	15,70	0,215
0,374	$1,26 \times 10^3$	3	23,55	0,319
0,585	$1,25 \times 10^3$	5	39,25	0,530
1,097	$1,23 \times 10^3$	10	78,50	0,042

TABLA XV  
Fusión II

$Abs_T$	Coefficiente de ext. molar	$x$ mls. Nb(V)	$\mu\text{grs. Nb}/10$ mls. $\text{Cl}_3\text{CH}$	$\Delta$ (Abs)
0,199	$1,29 \times 10^3$	1	10,33	0,144
0,340	$1,28 \times 10^3$	2	20,66	0,285
0,370	$1,24 \times 10^3$	3	30,99	0,415
0,751	$1,25 \times 10^3$	5	51,65	0,696
1,392	$1,24 \times 10^3$	10	103,30	1,337

TABLA XVI  
Fusión III

$Abs_T$	Coefficiente ext molar	mls. Nb(V)	$\mu\text{grs. Nb}/10$ mls. $\text{Cl}_3\text{CH}$	$\Delta$ (Abs)
0,358	$1,26 \times 10^3$	2	22,38	0,303
0,510	$1,26 \times 10^3$	3	33,57	0,455
0,660	$1,26 \times 10^3$	4	44,76	0,605
0,810	$1,25 \times 10^3$	5	55,95	0,755

ESTUDIO DE LA 8-HIDROXIQUINOLEINA Y SUS DERIVADOS

Los valores de los coeficientes de extinción molar para cada punto, expresados en  $\text{mms}^{-1}\text{M}^{-1}$ , demuestran que todos ellos se hallan sobre una línea recta, es decir que se cumple la ley de Beer.

La pendiente de la recta viene dada por el coeficiente de extinción molar medio de la extracción:

$$\epsilon_M = 1,26 (\pm 0,02) \times 10^3 \text{ mm}^{-1} \text{ M}^{-1}$$

RECTA DE CALIBRADO

La gráfica de los puntos consignados en las Tablas anteriores constituye la «recta de calibrado» para la determinación espectrofotométrica del Nb, por el método que se propone, con la 5-7 dicloroxina. Dicha gráfica aparece en la Fig. 7.

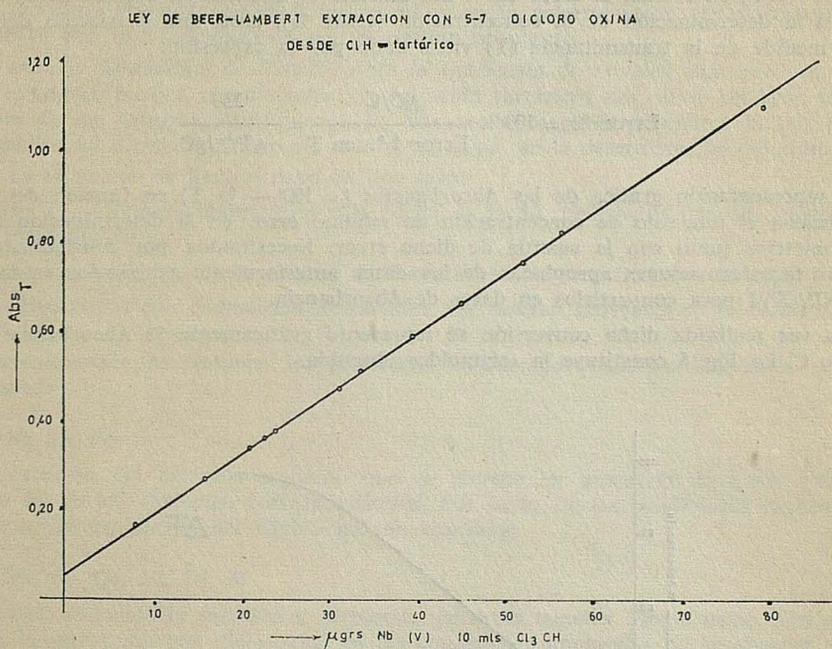


FIG. 7

Ecuación de la recta

Con ayuda de ordenador IBM-1620 calculamos la ecuación de la recta «patrón» por el método de mínimos cuadrados. A efectos prácticos es útil conocer la fórmula de la dependencia entre la concentración del Nb(V) y la Absorbancia. La ecuación de la recta fue:

$$\text{Abs}_T = 0,01299776 \times \frac{\mu\text{grs. Nb(V)}}{10 \text{ mls. Cl}_3\text{CH}} + 0,06983136$$

o bien, despejando la concentración en Nb(V):

$$\frac{\mu\text{grs. Nb(V)}}{10 \text{ mls. Cl}_3\text{CH}} = 76,887(735) \times \text{Abs}_T - 5,344(010)$$

Si las Absorbancias del problema se miden frente a un «Blanco similar, como referencia, la ecuación anterior se transforma en:

$$\frac{\mu\text{grs. Nb V}}{10 \text{ mls. Cl}_3\text{CH}} = 76,887(735) \times \Delta (\text{Abs})$$

### 3. Cálculo de error e intervalo de concentración en la determinación espectrofotométrica

Utilizando el método de RINGBOM<sup>11)</sup> para la representación de datos espectrofotométricos, evaluaremos la precisión del análisis y deduciremos el intervalo de la concentración en Nb(V) en el cual el error en % del análisis es mínimo. El coeficiente de variación en la determinación de la concentración (error %), para una desviación del 1 % en la medida de la transmitancia (T) viene dado por la expresión:

$$\text{Error \%} = 100 \times \frac{\Delta C/C}{\text{Error 1 \% en T}} = \frac{230}{\Delta T/\Delta \lg C}$$

La representación gráfica de las Absorbancias (= 100 - % T) en función del lg C, proporciona el intervalo de concentración de mínimo error en la determinación espectrofotométrica junto con la cuantía de dicho error. Necesitamos, por consiguiente, hacer, las transformaciones apropiadas de los datos anteriormente expresados en las Tablas XIV-XVI para convertirlos en datos de Absorbancia.

Una vez realizada dicha conversión se representó gráficamente % Absorbancia frente a lg C. La Fig. 8 constituye la «sigmoide» obtenida.

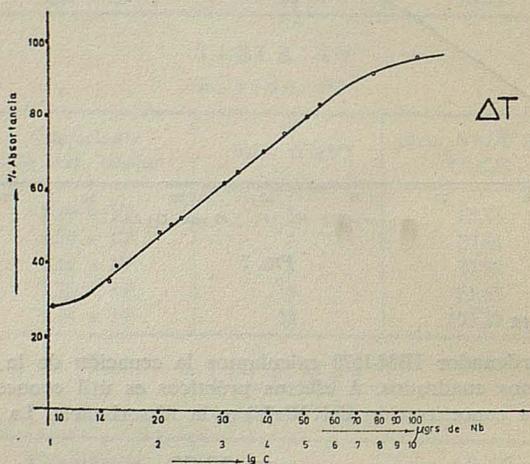


FIG. 8

De la observación de dicha figura se deducen dos interesantes conclusiones:

- El intervalo de la concentración de máxima precisión, tramo lineal de la «sigmoide», está comprendido entre 12-60 μgrs. de Nb/10 mls. de Cl<sub>3</sub>CH.

b) Coeficiente de variación en la determinación de la concentración = Error % = 2,86 %.

Puesto que:  $\text{Error \%} = \frac{230}{\Delta T / \Delta \lg C}$  y sobre la Fig. 8:  $\Delta T = 127,0 - 46,7 = 80,3$  para un  $\Delta \lg C = 1$  (abcisas 2 y 20), luego

$$\text{Error \%} = \frac{230}{80,3} = 2,86 \%$$

#### 4. Estudio de las interferencias

Se investigó el efecto de 20 iones extraños en la determinación espectrofotométrica del Nb(V) con la 5-7 dicloroxina por el método propuesto.

El estudio sistemático de STARY<sup>12)</sup> sobre la extracción de metales con oxina en  $\text{Cl}_3\text{CH}$  desde distintos medios complejantes (v. g.: ácido tartárico) nos sirvió de base para la elección de los cationes interferentes. De este modo se puede comparar la selectividad del reactivo 5-7 dicloroxina respecto a la de la oxina, en la determinación del Niobio.

La investigación se llevó a cabo en dos fases:

*Etapa I.* — Reaccionabilidad en  $\text{ClH}$  2-3 M de la 5-7 dicloroxina con los metales posible interferencia.

*Etapa II.* — Efecto de la adición de los mismos en la extracción del Nb(V).

I. — *Extracción con dicloroxina de metales que pueden interferir en la determinación del Nb(V).*

A continuación se resumen los resultados encontrados para los diferentes cationes ensayados:

*P, B, Bi, Sb, Pb*

El espectro del extracto orgánico que se obtiene en presencia de estos iones no difiere del de los «blancos» correspondientes. Por tanto, en las condiciones experimentales de la determinación del Niobio no son extraídos.

*Mg\*, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Al*

Es bien conocida la reacción y extracción de estos metales con la oxina. Sin embargo, en la extracción con dicloroxina en las condiciones apuntadas no se observa extracción: los espectros de «problema» y «blanco» son idénticos.

*Uranio (VI)*

Tampoco aparece diferencia apreciable entre los espectros en presencia y en ausencia y en ausencia de 400  $\mu\text{grs.}$  de uranio. No hay extracción.

*Ta(V) y Ti(IV)*

Con estos metales los espectros «problema» muestran una ligera modificación respecto a los «blancos» correspondientes. Sin embargo, el efecto de 500  $\mu\text{grs.}$  de los metales sobre la Absorbancia a 400  $m\mu$  es muy poco notable. Existe, pues, algo de extracción.

\* La extracción del sistema Mg-oxina se refiere a una agitación de 1 minuto<sup>12)</sup>; el oxinato de Mg se destruye al agitar (posiblemente por formación de  $\text{MgOx}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  insoluble en  $\text{Cl}_3\text{CH}$ ).

Zr(IV), Sn(IV), V(V), W(VI), Mo(VI)

Estos metales reaccionan con la dicloroxina y se extraen en mayor o menor medida en las condiciones del método. Los extractos orgánicos correspondientes (probablemente dicloroxinatos de los distintos metales, disueltos en  $\text{Cl}_2\text{CH}$ ) muestran una fuerte absorción de luz a  $400 \text{ m}\mu$  y, por consiguiente, estos metales interferirían en la determinación del Nb(V) produciendo errores positivos.

Es interesante conocer en qué medida interfiere cada uno de los 5 elementos citados:

La determinación de la longitud de onda del máximo de absorción de luz (cuanto más próxima a  $400 \text{ m}\mu$  más notable será la interferencia) y de la relación entre la Absorbancia obtenida a  $400 \text{ m}\mu$  y la concentración molar del metal empleado en cada caso ( $\bar{\epsilon}_{400}$ ) será una medida del efecto perturbador relativo de cada catión en la determinación del Nb.

En la Tabla XVII se resumen los resultados encontrados.

TABLA XVII

Metal	Sustancia de partida	$\mu\text{grs Metal}/10\text{mls Cl}_2\text{CH}$	Longitud onda del máximo.	$\lambda(\text{Abs})$ 400 $\text{m}\mu$	$\bar{\epsilon}_{400 \text{ m}\mu}$
Mo(VI)	$\text{Mo}_2\text{O}_7(\text{NH}_4)_6$	66	388 $\text{m}\mu$	0,875	$1,2 \times 10^4$
Sn(IV)	$\text{Cl}_4\text{Sn}$	200	403 $\text{m}\mu$	0,920	$5,4 \times 10^3$
Zr(IV)	$\text{ZrCl}_2 \cdot 0,8\text{H}_2\text{O}$	200	407 $\text{m}\mu$	0,800	$3,6 \times 10^3$
W(VI)	$\text{WO}_3$	200	383 $\text{m}\mu$	0,540	$4,9 \times 10^3$
V(VI)	$\text{VO}_2\text{NH}_4$	300	404 $\text{m}\mu$	0,630	$1,0 \times 10^3$

La observación de los datos de la Tabla XVII, indica que el Molibdeno es el que produce mayor interferencia en la determinación del Niobio puesto que presenta un elevado porcentaje de extracción (el coeficiente de extinción molar,  $\epsilon$ , de su extracción, es del mismo orden que el del Niobio). El color del extracto colorofórmico es amarillo, com en el caso del Zr, Sn y W; sin embargo, los coeficientes de extracción de estos iones son más bajos.

El extracto colorofórmico de  $\text{Cl}_2$ -oxina-Vanadio es de color marrón y su espectro visible crece lentamente desde  $650 \text{ m}\mu$  hasta alcanzar su valor máximo a  $404 \text{ m}\mu$ . A  $480 \text{ m}\mu$  se presenta un «hombro» en el espectro cuya altura es aproximadamente 2/3 de la del máximo a  $404 \text{ m}\mu$ .

Comparativamente, el grado de extracción del Vanadio en las condiciones experimentales es pequeño.

## II.—Extracción de Nb(V) con dicloroxina en presencia de otros iones.

Como se desprende de los resultados del apartado anterior, 15 de los 20 iones investigados no se extraen en las condiciones de determinación del Nb(V). Sin embargo, es preciso ensayar si su presencia en la solución acuosa que contiene el Niobio no afecta a la extracción de éste.

El efecto de la adición de cantidades crecientes de los distintos iones extraños sobre la extracción de una determinada cantidad de Niobio se controla mediante medida simultánea, para cada caso, de la Absorbancia de referencia ( $\text{Abs}_{\text{ref}}$ ) que se obtiene extrayendo la misma cantidad de Nb(V) solo, es decir, en ausencia de cualquier otro metal.

El contenido en Niobio se evalúa, a partir de los datos de Absorbancia obtenidos, mediante aplicación de la fórmula:

$$\frac{\mu\text{grs. Nb(V)}}{10 \text{ mls. Cl}_2\text{CH}} = 76,887 \times \text{Abs}_T - 5,344$$

anteriormente establecida.

ESTUDIO DE LA 8-HIDROXIQUINOLEINA Y SUS DERIVADOS

Consideramos que un ión interfiere a una determinada concentración cuando su presencia (a ese nivel de concentración) produce un adesiación en la evaluación del contenido en Niobio superior al error espectrofotométrico (mayor del 3 %).

TABLA XVIII

FÓSFORO

$Abs_{ref}$ (Nb solo)	$Abs_T$ (Nb + P)	P $\mu$ grs.	Nb( $\mu$ grs.)	Nb( $\mu$ grs.) encontrado	Error %
0,670	0,668	50	46,17	46,02	- 0,32
0,670	0,663	100	46,17	45,63	- 1,16
0,670	0,673	300	46,17	46,40	+ 0,49
0,670	0,662	500	46,17	45,55	- 1,34

B O R O

$Abs_{ref}$	$Abs_T$	B $\mu$ grs.	Nb( $\mu$ grs.) presente	Nb( $\mu$ grs.) encontrado	Error %
0,670	0,670	50	46,17	46,17	0,00
0,670	0,663	100	46,17	45,63	- 1,16
0,670	0,668	300	46,17	46,02	- 0,32
0,670	0,672	500	46,17	46,32	+ 0,32

ANTIMONIO

$Abs_{ref}$	$Abs_T$	Sb $\mu$ grs.	Nb( $\mu$ grs.) presente	Nb( $\mu$ grs.) encontrado	Error %
0,685	0,685	50	47,32	47,32	0,00
0,685	0,684	200	47,32	47,24	- 0,16
0,685	0,690	500	47,32	47,70	+ 0,80

BISMUTO

$Abs_{ref}$	$Abs_T$	Bi $\mu$ grs.	Nb( $\mu$ grs.) presente	Nb( $\mu$ grs.) encontrado	Error %
0,685	0,683	50	47,32	47,17	- 0,31
0,685	0,685	200	47,32	47,32	0,00
0,685	0,685	500	47,32	47,32	0,00

P L O M O

$Abs_{ref}$ (Nb solo)	$Abs_T$ (Nb + Pb)	Pb $\mu$ grs.	Nb( $\mu$ grs.) presente	Nb( $\mu$ grs.) encontrado	Error %
0,672	0,668	100	46,32	46,02	- 0,64
0,672	0,667	200	46,32	45,94	- 0,82
0,672	0,665	500	46,32	45,78	- 1,16

TABLA XVIII (Continuación)

## C O B R E

<i>Abs<sub>ref</sub></i>	<i>Abs<sub>T</sub></i>	<i>Cu</i> <i>μgrs.</i>	<i>Nb(μgrs.)</i> <i>presente</i>	<i>Nb(μgrs.)</i> <i>encontrado</i>	<i>Error %</i>
0,672	0,670	100	46,32	46,17	- 0,32
0,672	0,672	200	46,32	46,32	0,00
0,672	0,675	500	46,32	46,55	+ 0,49

## M A G N E S I O

<i>Abs<sub>ref</sub></i>	<i>Abs<sub>T</sub></i>	<i>Mg</i> <i>μgrs.</i>	<i>Nb(μgrs.)</i> <i>presente</i>	<i>Nb(μgrs.)</i> <i>encontrado</i>	<i>Error %</i>
0,672	0,670	100	46,32	46,17	- 0,32
0,672	0,667	200	46,32	45,94	- 0,82
0,672	0,675	500	46,32	46,55	+ 0,49

## A L U M I N I O

<i>Abs<sub>ref</sub></i>	<i>Abs<sub>T</sub></i>	<i>Al</i> <i>μgrs.</i>	<i>Nb(μgrs.)</i> <i>presente</i>	<i>Nb(μgrs.)</i> <i>encontrado</i>	<i>Error %</i>
0,672	0,665	100	46,32	45,78	- 1,16
0,672	0,676	200	46,32	46,63	+ 0,66
0,672	0,668	500	46,32	46,02	- 0,64

## H I E R R O

<i>Abs<sub>ref</sub></i> <i>(Nb solo)</i>	<i>Abs<sub>T</sub></i> <i>(Nb + Fe)</i>	<i>Fe</i> <i>μgrs.</i>	<i>Nb(μgrs.)</i> <i>presente</i>	<i>Nb(μgrs.)</i> <i>encontrado</i>	<i>Error %</i>
0,676	0,678	100	46,63	46,78	+ 0,32
0,676	0,680	300	46,63	46,94	+ 0,66
0,676	0,680	500	46,63	46,94	+ 0,66
0,676	0,683	1400	46,63	47,17	+ 1,15

## M A N G A N E S O

<i>Abs<sub>ref</sub></i>	<i>Abs<sub>T</sub></i>	<i>μgrs.</i> <i>Mn</i>	<i>Nb(μgrs.)</i> <i>presente</i>	<i>Nb(μgrs.)</i> <i>encontrado</i>	<i>Error %</i>
0,670	0,667	100	46,17	45,94	- 0,49
0,670	0,660	200	46,17	45,40	- 1,66
0,670	0,668	500	46,17	46,02	- 0,32

ESTUDIO DE LA 8-HIDROXIQUINOLEINA Y SUS DERIVADOS

TABLA XVIII (Continuación)

COBALTO

<i>Abs<sub>ref</sub></i>	<i>Abs<sub>T</sub></i>	Co μgrs.	Nb(μgrs.) presente	Nb(μgrs.) encontrado	Error %
0,672	0,665	100	46,32	45,78	- 1,16
0,672	0,668	200	46,32	46,02	- 0,64
0,672	0,668	500	46,32	46,02	- 0,64

NÍQUEL

<i>Abs<sub>ref</sub></i>	<i>Abs<sub>T</sub></i>	Ni μgrs.	Nb(μgrs.) presente	Nb(μgrs.) encontrado	Error %
0,672	0,668	100	46,32	46,02	- 0,64
0,672	0,668	200	46,32	46,02	- 0,64
0,672	0,670	500	46,32	46,17	- 0,32

URANIO

<i>Abs<sub>ref</sub></i> (Nb solo)	<i>Abs<sub>T</sub></i>	U μgrs.	Nb(μgrs.) presente	Nb(μgrs.) encontrado	Error %
0,676	0,675	200	46,63	46,55	- 0,17
0,676	0,668	400	46,63	46,02	- 1,30
0,676	0,659	600	46,63	45,32	- 2,80
0,676	0,620	1000	46,63	42,32	- 9,24

TÁNTALO

<i>Abs<sub>ref</sub></i>	<i>Abs<sub>T</sub></i>	Ta μgrs.	Nb(μgrs.) presente	Nb(μgrs.) encontrado	Error %
0,680	0,676	55	46,94	46,63	- 0,66
0,680	0,672	110	46,94	46,32	- 1,32
0,680	0,630	220	46,94	43,09	- 8,20
0,680	0,548	550	46,94	36,79	- 21,62

TITANIO

<i>Abs<sub>ref</sub></i>	<i>Abs<sub>T</sub></i>	Ti μgrs.	Nb(μgrs.) presente	Nb(μgrs.) encontrado	Error %
0,690	0,705	50	47,70	48,86	+ 1,16
0,690	0,690	100	47,70	47,70	0,00
0,690	0,700	300	47,70	48,47	+ 1,61
0,690	0,698	550	47,70	48,32	+ 1,29

## Discusión de resultados

A partir de los datos y curvas de extracción consignadas en el trabajo de STARY<sup>12)</sup> elaboramos la Tabla XIX referente a la extracción, con oxina disuelta en  $\text{Cl}_3\text{CH}$ , de 16 metales en presencia de ácido tartárico.

TABLA XIX

Metal	Concentración de la oxina	Concentración de tartárico	Máximo de la absorbancia	pH de extracción
$\text{Bi}^{+3}$	0,10 M	0,01 M	390 $\text{m}\mu$	4-11
$\text{Pb}^{+2}$	0,10 M	0,01 M	400 »	6-11
$\text{Mg}^{+2}$	0,50 M	0,01 M	380 »	8-12
$\text{Al}^{+3}$	0,01 M	0,01 M	390 »	6-11
$\text{Cu}^{++}$	0,01 M	0,01 M	400 »	3-12
$\text{Mn}^{++}$	0,10 M	0,01 M	395 »	6-11
$\text{Fe}^{+++}$	0,01 M	0,01 M	470 »	3-11
$\text{Co}^{++}$	0,10 M	0,01 M	400 »	4-11
$\text{Ni}^{++}$	0,01 M	0,01 M	390 »	5-11
$\text{U}^{+6}$	0,01 M	0,01 M	390 »	6-10
$\text{Ti}^{+4}$	0,10 M	0,01 M	380 »	4-10
$\text{V}^{+6}$	0,10 M	—	550 »	2-6
$\text{W}^{+6}$	—	0,01 M	380 »	—
$\text{Mo}^{+6}$	0,01 M	0,01 M	380 »	2-7
$\text{Zr}^{+4}$	0,10 M	0,01 M	386 »	4-10
* $\text{Nb}^{+5}$	0,07 M	0,13 M	385 »	4-10

Aunque en la Tabla anterior los valores para el intervalo de extracción total son aproximados (se tomaron directamente de las figuras de la cita (12)), se puede concluir fácilmente que si la extracción de un determinado catión se lleva a cabo en la misma zona de pH en que se extrae el Nb(V), dicho catión producirá interferencia en la determinación espectrofotométrica de Niobio, con la oxina (prácticamente todos los oxinatos muestran su máxima absorbancia a una longitud de onda próxima a la del oxinato de Niobio).

Comparando los resultados obtenidos en nuestras experiencias, sobre el efecto de estos mismos metales en la determinación del Niobio con la 5-7 dicloroxina (Tabla XVIII) con los datos de la Tabla XIX, se llega a las siguientes conclusiones:

a) Todos los elementos relativamente alejados del Nb(V) en la Tabla Periódica (cuyas propiedades químicas difieren claramente respecto a las del Niobio), v. g.: Bi, Pb, Mg, Al, Cu, Mn, Fe, Co, Ni y que interfieren en la determinación del Nb(V) con la oxina (especialmente si se extrae al  $\text{pH} = 9,4$  de los métodos establecidos<sup>13)</sup>, no producen interferencia alguna en la determinación del Nb(V) con la 5-7 dicloroxina. Así, el  $\text{Fe}^{+3}$  interfiere fuertemente en la determinación con oxina; sin embargo, utilizando la 5-7 dicloroxina es posible determinar Nb(V) en presencia de grandes cantidades de  $\text{Fe}^{+3}$ .

Los resultados obtenidos sugieren igualmente que es posible separar cuantitativamente el Nb(V) desde una solución que contenga los elementos citados. Así pues, la 5-7 dicloroxina se muestra como un reactivo notablemente superior a la oxina en cuanto a la selectividad de su reacción con el Niobio.

b) Los elementos ensayados, cuya posición en el Sistema Periódico es próxima al

\* Dato tomado de nuestras experiencias<sup>2)</sup>.

Nb(V) (de propiedades químicas bastante parecidas al as de este metal): Zr, Mo, V, W, reaccionan tanto con la oxina, como con la 5-7 dicloroxina en las condiciones de determinación del Nb desde ácido tartárico. Por esta razón, estos metales deben estar ausentes en la determinación espectrofotométrica del Nb(V) con la dicloroxina por el método que se propone.

c) El Tántalo produce en la determinación del Nb(V) con dicloroxina un efecto semejante al que se observó con la oxina; un contenido en Ta(V) superior a 100-150  $\mu$ grs. inhibe la extracción del Nb(V) y produce errores negativos tanto más notables cuanto mayor es la concentración en Tántalo.

De un modo similar, un contenido superior a 600  $\mu$ grs. de Uranio determina que la extracción del Nb(V) con dicloroxina llegue a ser incompleta. En la extracción del Nb con la oxina, en aleaciones a base de Uranio, МОТОИМА y col.<sup>14)</sup> señalan el mismo fenómeno.

Previamente<sup>2)</sup>, se estableció que el Ti(IV) a elevadas concentraciones inhibe igualmente la extracción del Nb(V) con la oxina. En la extracción con dicloroxina este elemento no interfiere la determinación del Nb(V) incluso para una relación de concentración Nb:Ti de 1:20 molar (máxima ensayada).

d) Al menos hasta 500  $\mu$ grs. de fósforo (adicionado como  $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$ ) o de Boro ( $\text{B}_2\text{O}_3\text{Na}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) no molestan en la determinación con dicloroxina.

#### C-IV. — Conclusiones finales

1.<sup>a</sup> Se prepararon los complejos siguientes: 5-7 Dicloro, 5-7 Dibromo, 5-7 Diyodo, 5 Cloro-7 Bromo y 5 Cloro-7 Yodo oxinatos de Niobio, no descritos en la Bibliografía.

El análisis de los mismos pone de manifiesto que su fórmula es similar a la del oxinato de Niobio; es decir  $\text{NbO}(\text{Hal}_2\text{Ox})_3$ .

2.<sup>a</sup> Los espectros infrarrojos y visibles de los compuestos comprueban la analogía estructural existente entre los diferentes complejos entre sí y con el oxinato de Niobio.

3.<sup>a</sup> Se dan las curvas del comportamiento de los complejos obtenidos frente a la temperatura (curvas A.T.D. y A.T.G.).

4.<sup>a</sup> Se ensayan técnicas gravimétricas para la detreminación de Niobio con los derivados dihalogenados de la oxina.

Los resultados obtenidos demuestran que dichos derivados no son reactivos analíticos adecuados para la gravimetría del Niobio.

5.<sup>a</sup> La técnica extractiva-espectrofotométrica, que elude los inconvenientes encontrados en la gravimétrica, muestra ser un procedimiento perfectamente utilizado para la determinación del Nb(V) con los dihalogenderivados de la oxina en estudio.

La 5-7 Dicloroxina se muestra como el reactivo más apropiado.

6.<sup>a</sup> Es posible extraer el Nb(V), en soluciones ácidas de  $\text{ClO}_4\text{H}$ ,  $\text{SO}_4\text{H}_2$  y  $\text{ClH}$ , con 5-7 Dicloroxina en  $\text{Cl}_3\text{CH}$ .

Se observa que la Absorbancia del extracto orgánico a 400  $\text{m}\mu$  es función lineal de la cantidad de Niobio existente en fase acuosa.

7.<sup>a</sup> Haciendo uso de esta sorprendente facultad de la dicloroxina, se establece un nuevo método de determinación espectrofotométrica de Niobio, por extracción en un medio de ácido tartárico al 2 %-ClH 2,5 M.

8.<sup>a</sup> Se comprueba el cumplimiento de la ley de Beer-Lambert ( $\epsilon = 12,6 \times 10^3 \text{ mm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ ) y se da la «recta de calibrado» y su ecuación para la determinación espectrofotométrica.

Igualmente se calcula el intervalo de la concentración de Nb donde el error del análisis es mínimo (12-60  $\mu$ grs. de Nb/10 mls.  $\text{Cl}_3\text{CH}$ ) así como el error espectrofotométrico (2,8 %) en este intervalo.

Comparando los coeficientes de extinción molar, se observa que este método es más sensible que el de la oxina para la determinación de trazas de Niobio.

9.º Se lleva a cabo un estudio extensivo de las interferencias en la determinación de Nb(V) con dicloroxina, y su efecto se compara con el que producen en la determinación con oxina.

De los 20 inoes investigados sólo 5 producen interferencia: Mo, Zr, W, V (próximos al Nb en la Tabla Periódica) y Sn.

Los restantes metales investigados: U, Ti, Bi, Pb, Al, Cu, Mn, Fe, Co, Ni, etc... no molestan en la determinación de Niobio con dicloroxina, en tanto que interfieren seriamente si se utiliza la oxina como reactivo.

Se aprecia, por tanto, una mayor selectividad de la 5-7 Dicloroxina, sobre la Oxina, en la determinación espectrofotométrica de trazas de Niobio.

#### BIBLIOGRAFIA

- 1) BERG, R. — *Z. Anorg. Chem.*, 204, 208 (1932).
- 2) SANZ-MEDEL, A. — *Revista de la Academia de Ciencias de Zaragoza*. Serie 2. Tomo XXVI, núm. 2 (1973).
- 3) WEST, T. S. — *The Analyst*, 87, 630 (1962).
- 4) PALACIO, F. — Tesina de Licenciatura. Zaragoza (1971).
- 5) GÓMEZ BELTRÁN, F. — *Rev. Acad. Ciencias. Zaragoza*. Serie 2. Tomo XXVI, núm. 2 (1971).
- 6) GUTZEIT, G., MONNIER, R. — *Helv. Chim. Acta*, 4, 239 (1933).
- 7) KURMAJAH, N., SATYANARAYANA, D. — *Anal. Chim. Acta*, 35, 484 (1966).
- 8) HEITNER-WIRGUIN, C., CANCZ, M. — *Talanta*, 14 (16), 671 (1967).
- 9) PHILLIPS, J. P., DEYE, J. F. — *Anal. Chim. Acta*, 17, 233 (1957).
- 10) HAASE, L. W. — *Z. Anal. Chem.*, 78, 113 (1929).
- 11) RINGBOM, A. — *Z. Anal. Chem.*, 115, 332 (1939).
- 12) STARY, J. — *Anal. Chim. Acta*, 28, 132 (1963).
- 13) KASSNER, J., GARCÍA PORRATA, A. — *Anal. Chem.*, 27, 492 (1955).
- 14) MOTOJIMA, K., HASHITANI, H. — *Anal. Chem.*, 33, 48 (1961).

# REACCIONES DE MERCURIACION - DESMERCURIACION DE CICLOHEXADIENO-1,4 y 9-OXABICICLO [3,3,1] NONADIENO-2,6 EN MEDIOS DIPROTICOS

P O R

V. GÓMEZ ARANDA, J. BARLUENGA y G. ASENSIO

Departamento de Química Orgánica. Facultad de Ciencias.  
Universidad de Zaragoza (España)

## Abstract

The mercuration of 1,4-cyclohexadiene and 9-oxabicyclo [3,3,1] nonadiene-2,6 in aqueous and primary aromatic amine media lead to mercurated diaddition products (alcohols, secondary aromatic amines), but not to the corresponding heterocyclic compounds.

It has been mentioned by us in former papers the mercuriation reaction of 1,5-hexadiene and cis-cis 1,5-cyclooctadiene. Our aim in this work is to discuss the differences between the obtained results in this paper and those described in the mentioned publications.

## Introducción

La mercuriación de olefinas en presencia de agua, alcoholes y ácidos carboxílicos seguida de reducción con  $BH_4Na$  (11) constituye un método adecuado de preparación de alcoholes, éteres y ésteres (1-3). Estos pueden ser de cadena insaturada cuando se parte de sistemas diénicos (4,5).

Así mismo la mercuriación de olefinas se ha realizado en presencia de aminas como sustrato donador de protones, dando lugar a la síntesis de aminas terciarias (6,7) y, según describimos en anteriores publicaciones, a aminas secundarias (8), heterociclos (9,10) y compuestos polifuncionales (5).

La preparación de sistemas heterocíclicos tiene lugar en la oxi y aminomercuriación de dienos-1,5 (dialilo y cis-cis 1,5-ciclooctadieno) originándose derivados de pirrolidina (9), THF, 9-oxa y 9-azabicyclo [3,3,1] nonanos N-fenil sustituidos (10).

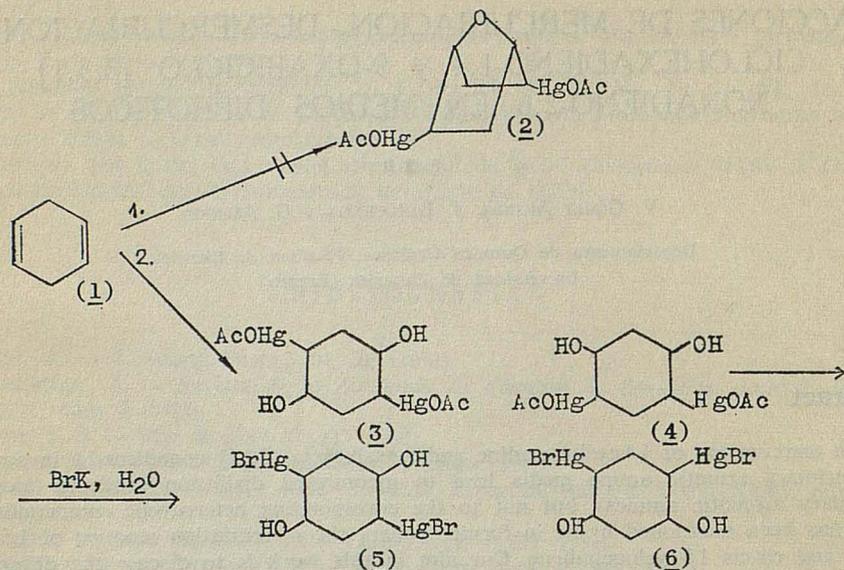
## Discusión de resultados

Con objeto de establecer la amplitud y limitaciones de este nuevo proceso de heterociclación, se estudió la mercuriación de ciclohexadieno-1,4 (1) y de 9-oxabicyclo [3,3,1] nonadieno-2,6 (24).

La mercuriación de (1) en medios acuoso y amina primaria aromática parecía apropiada para generalizar a dienos cíclicos la síntesis de anillos de cinco eslabones, en heterociclos tipo 7-oxa o 7-azabicyclo [2,2,1] heptano.

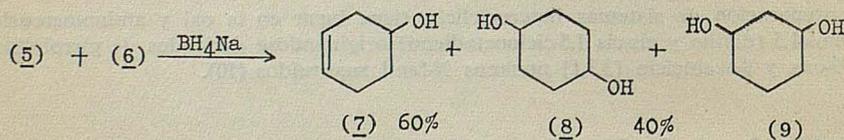
Cuando se trata una disolución de acetato mercúrico en agua-THF con ciclohexa-

dieno-1,4 (1), se observa al cabo de unos segundos que la adición ha tenido lugar\*. Por eliminación del disolvente y adición de disolución acuosa de bromuro potásico se aísla una mezcla de compuestos oximercurícos (5) y (6) precipitados como bromomercuriderivados.



El espectro IR del producto de reacción y su reducción, como veremos más adelante, indican que la mercuriación no transcurre en el sentido de heterociclación (*vía 1*) sino que conduce (*vía 2*) a la mezcla de alcoholes (5) y (6) antes indicada. No fue posible separar esta mezcla para su evaluación debido a razones de insolubilidad en los disolventes orgánicos. Únicamente es soluble en piridina, posiblemente a causa de la fuerte interacción que tiene lugar entre el mercurio y el nitrógeno del disolvente, sin que sea posible la recristalización fraccionada a partir de éste.

La reducción no transcurre de manera satisfactoria en medio alcalino con  $\text{BH}_4\text{Na}$ , en las condiciones de Brown (2) ya que en lugar de mercurio metálico precipitan masas grises de reducción parcial. Se ensayaron por esto diferentes medios —variando la alcalinidad, neutro y en presencia de aminas— sin mejores resultados. Pese a esto, se aislaron con rendimientos globales superiores al 50 % los productos de reducción que se indican seguidamente:

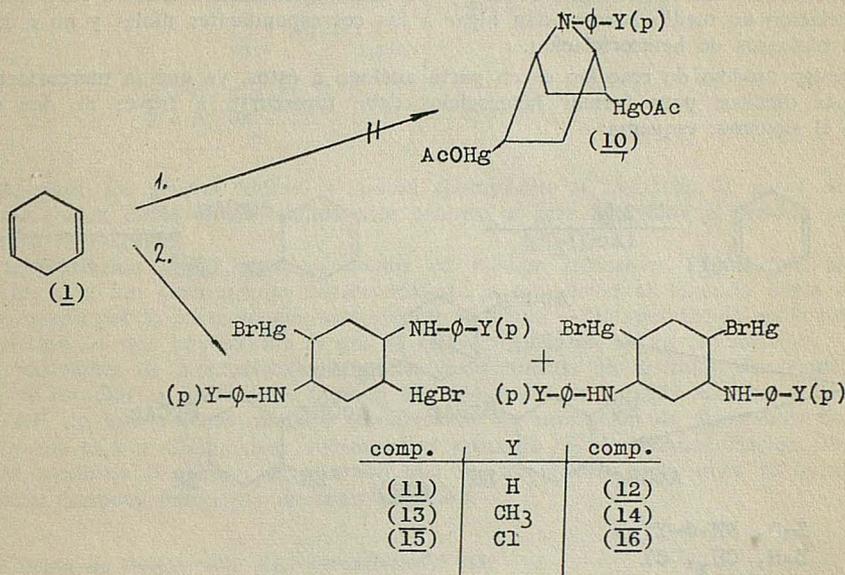


#### Mercuriación en medio amina

Se efectuó la mercuriación de ciclohexadieno-1,4 (1) con acetato mercuríco en presencia de anilina en distintos disolventes orgánicos. La reacción transcurre con gran facilidad, a temperatura ambiente, en unos minutos. La mercuriación en presencia de

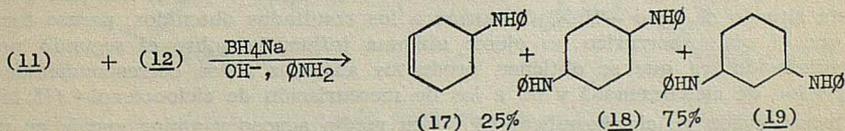
\* El tiempo de reacción se controló por la desaparición del color amarillo que presenta la disolución de la sal mercuriosa en agua-THF, debido a una suspensión de óxidos de Hg II.

aminas primarias aromáticas p-sustituidas se produce con tiempos de reacción análogos, excepto cuando se trata de p-nitroanilina que requiere unos 15 días para ser total. Este tiempo de reacción anormalmente largo, se debe, no al propio proceso de mercuriación, sino a la que la p-nitroanilina forma con la sal mercúrica un complejo, de color rojo, insoluble en el medio de reacción, que da lugar a una reacción en fase heterogénea. La escasa influencia de la basicidad de la amina sobre la velocidad de reacción, nos indica que el paso lento de la adición es el de formación del ión «mercurinio», común a todos los casos, y que sobre éste reaccionan las aminas con velocidades del mismo orden.



Análogamente al caso comentado de la mercuriación en medio acuoso, se observa que la reacción no transcurre en el sentido de heterociclación (*via 1*) sino que tiene lugar la formación de diaminas (11 a 16). Los aminomercúricos se aislaron en forma de bromuros. La relación de amina a sal mercúrica utilizada fue de 5:1 para evitar reacciones de competencia frente a la mercuriación de los dos nucleófilos presentes en el medio, la amina y el resto -OAc procedente de la disociación parcial de la sal mercúrica.

Por reducción de los derivados de la anilina, se aislaron las correspondientes diaminas sin mercurio (18) y (19) junto a la amina insaturada (17) procedente de una reacción de monodesaminomercuriación.



Las condiciones óptimas de reducción se han descrito en una publicación anterior (12). El rendimiento en mercurio metálico precipitado fue superior al 80 %.

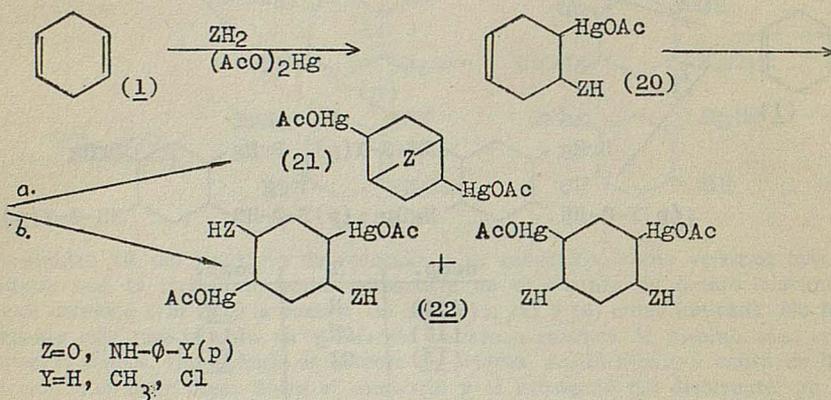
Cabe destacar que la formación de la amina insaturada (17) transcurre con rendimientos del 25 % para el derivado de la anilina, y superiores para derivados de las aminas p-sustituidas ensayadas.

La estructura de estos compuestos se determinó por espectroscopia IR y RMN.

Encontramos pues que el ciclohexadieno-1,4 (1) no es apto, en las condiciones experimentales ensayadas, para originar, vía mercuriación, sistemas heterocíclicos pentagonales, pese a ser el método apto para preparar heterociclos de cinco eslabones a partir de sistemas diénicos lineales (9,10).

Resultados análogos a estos se encuentran en la bibliografía referidos al estudio de la mercuriación de ciclohexenol-3 (13) y de hidroximetilenciclohexeno-3 (14), que por mercuriación en medio acuoso, dan lugar a los correspondientes dioles y no a los sistemas bicíclicos de heterociclación.

Nuestro modelo de reacción es en parte análogo a éstos, ya que la mercuriación de sistemas diénicos para formar heterociclos debe transcurrir a través de dos etapas según el siguiente esquema:

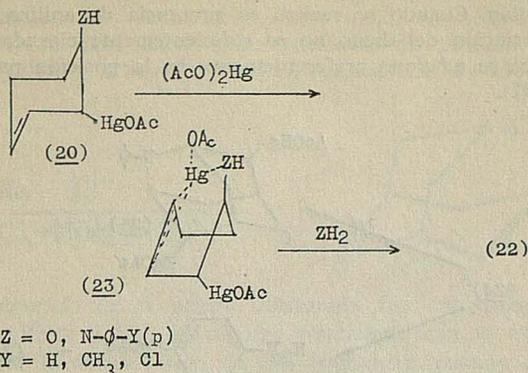


Esto es, tiene lugar una primera etapa en la que se produce la adición a un doble enlace originando un organomercurio intermedio insaturado (20) que, en presencia de sal mercuríca, puede evolucionar en el sentido de heterociclación (21) o de formación del compuesto de diadición (22) del sustrato  $ZH_2$ .

Entre el intermedio mercuriado olefínico (20) y los alcoholes insaturados a que nos hemos referido, existe la diferencia del resto mercuríco que contiene el primero cuya influencia, tanto desde el punto de vista estérico como de la interacción Hg-doble enlace (15), podría ser importante sobre el transcurso de la segunda etapa de la mercuriación.

En la mercuriación del intermedio (20) el ataque electrófilo de la sal mercuríca debe suceder bien por el lado en que se encuentra el resto  $-ZH$  o por el lado del plano en que está situado el resto  $-HgX$ . Conforme a los resultados obtenidos, parece fuera de duda que el resto mercuríco no ejerce ninguna influencia sobre el segundo proceso de mercuriación, ya que se obtienen productos análogos a los correspondientes a la mercuriación de ciclohexenol-3 y no a los de mercuriación de ciclooctenol-4 (15,16).

La mercuriación de ciclohexadieno-1,4 (1) en medio acuoso y amina encaja en un esquema análogo al propuesto por Factor y col. (14) para la mercuriación de hidroximetilenciclohexeno-3.



Según éste, los grupos hidroxilo y amino acomplejan al mercurio II antes de que reaccione con el doble enlace, siendo este proceso el que determina el sentido en que transcurre la reacción.

La mercuriación tiene lugar, al menos en medios ionizantes, según una adición trans (18) y el ión «mercurinio» correspondiente a la adición al segundo doble enlace debe formarse por la parte en que está situado el grupo —ZH introducido en la primera mercuriación, lo que imposibilita el que se originen procesos de heterociclación.

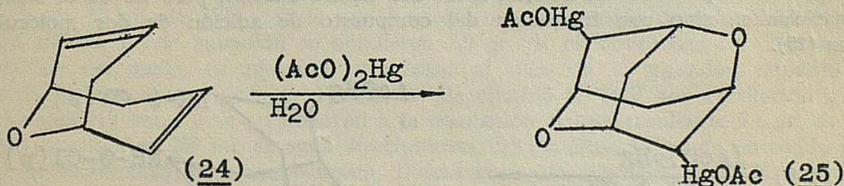
Las reacciones de mercuriación descritas se efectuaron en distintos disolventes con objeto de estudiar su influencia. Cuando son ionizantes en medida análoga a como lo es el THF, no introdujeron ninguna modificación. La utilización de disolventes no ionizantes como  $\text{CCl}_4$  y  $\text{CHCl}_3$ , que favorecen los procesos cis de oximercuriación (19) únicamente modificó el tiempo de reacción que se incrementó hasta unas 12 horas, sin observarse tampoco reacciones de heterociclación.

#### Mercuriación de 9-oxabicyclo 3,3,1 nonadieno-2,6 (24)

Se efectuó la mercuriación de (24) a fin de establecer la generalidad del método de mercuriación para la preparación de heterociclos de seis eslabones, que en este caso, de tener lugar, estarían integrados en un sistema tricíclico.

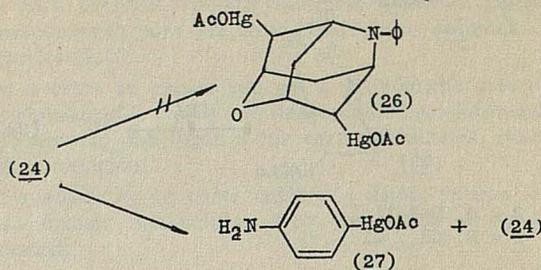
La preparación de (24) se realizó según Stetter y col. (20) por mercuriación de cis-cis ciclooctadieno-1,5.

Según este autor, la mercuriación en medio acuoso de (24) conduce al correspondiente sistema tricíclico con estructura de adamantano (25).



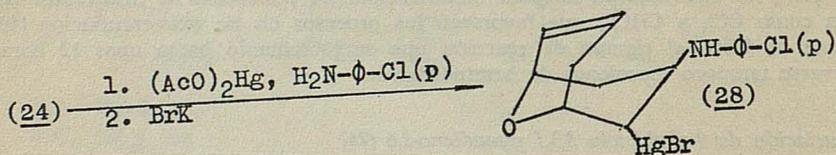
Este proceso es extraordinariamente lento ya que requiere, según nuestras propias experiencias, un tiempo de reacción de unas 15 horas para la mercuriación del primer doble enlace y de 216 horas (20) para ser total. Debe tenerse en cuenta que los procesos de mercuriación tanto en medios oxigenados (21) como nitrogenados (12) transcurren en general en unos minutos.

La mercuriación de (24) en medio amina primaria aromática no transcurre en el sentido de heterociclación. Cuando se realizó en presencia de anilina, se encontró que la velocidad de mercuriación del dieno no es suficientemente elevada como para impedir que la sal mercúrica se adicione preferentemente en la posición para del anillo aromático de la anilina (27).



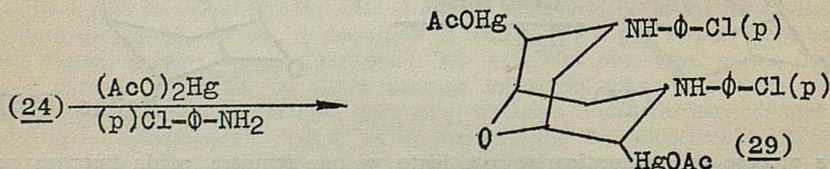
Al reaccionar la sal mercúrica con la amina ya no es posible, independientemente del tiempo de reacción, la adición al dieno. Para evitar este problema se mercurió en presencia de aminas primarias aromáticas p-sustituidas, en las que no tiene lugar la mercuriación del núcleo.

La mercuriación de (24) con acetato mercúrico en presencia de p-cloroanilina condujo a compuestos de adición de la amina al dieno, que varían en función del tiempo de reacción. Cuando se aisló el mercurial al cabo de 72 horas se encontró que únicamente se había producido la adición al primer doble enlace:



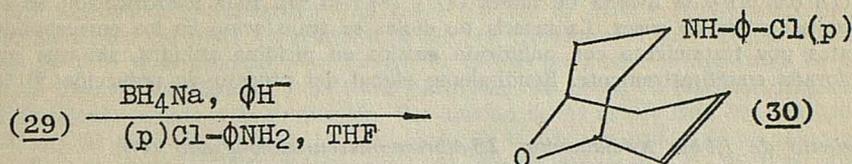
En los casos de mercuriación de sistemas diénicos con heterociclación que hemos descrito (9,10) una vez producida la mercuriación del primer doble enlace, el segundo proceso de mercuriación sucedía de manera prácticamente simultánea, incluso en presencia de fuerte exceso de dieno, haciendo imposible el aislamiento de los productos de monoación.

Cuando el tiempo de reacción fue de 15 días, el mercurial aislado (como acetato) correspondió al producto de adición a los dos dobles enlaces, pero no en el sentido de heterociclación, sino con formación del compuesto de adición de dos moléculas de amina (29).



Junto a (28) y (29) pueden coexistir, en principio, sus isómeros de posición, que no pudieron ser detectados con los medios de que se dispuso.

Se redujo el compuesto de mercuriación con  $\text{BH}_4\text{Na}$  en medio alcalino y en presencia de amina, esto es, en las condiciones en que mejor transcurre generalmente esta reacción, observando que tiene lugar preferentemente un proceso de monodesamino-mercuriación. No se observó prácticamente ninguna ruptura por el oxígeno.



El rendimiento obtenido en la amina insaturada fue aproximadamente del 50 %.

Los espectros IR, RMN y EM concuerdan totalmente con la estructura propuesta.

Cabe establecer que la mercuriación de (24) transcurre, cuando se realiza en medio amina, según el mismo mecanismo propuesto para la mercuriación de ciclohexadieno-1,4, esto es, tiene lugar una interacción N-Hg (II) antes de producirse la mercuriación del segundo doble enlace.

Por la geometría de la molécula, no es posible una interacción Hg-doble enlace en el producto intermedio de monoación, análoga a la que se observa para la mercuriación de cis-cis ciclooctadieno-1,5 (15).

La mercuriación de (24) no debe transcurrir, cuando se realiza en medio acuoso, según el mecanismo antes indicado, ya que conforme a lo descrito por Stetter (20) se forma el derivado heterocíclico con estructura de adamantano. Este distinto comportamiento cabe explicarlo a través de un proceso de equilibrio en el transcurso de la oximercuriación, por el que se alcanzaría la estructura cíclica de seis eslabones, estéricamente favorecida, con tiempos de reacción largos. Por otra parte la interacción Hg-O para formar un complejo será mucho más débil que la correspondiente Hg-N dada la mayor basicidad del nitrógeno amínico. La mercuriación de olefinas en medios oxigenados da lugar a procesos reversibles de equilibrio (17) con mucha mayor facilidad que cuando se realiza en medios nitrogenados, descomponiéndose los oximercurios rápidamente por acción de los hidrácidos diluidos y de los ácidos de Lewis (22).

## Parte experimental

### Aislamiento de 2,5-dibromomercuriciclohexanodiol-1,4 (5) y 2,4-dibromomercuriciclohexanodiol-1,5 (6)

Se disolvieron 15,8 gr. de acetato mercuríco (50 mM) en 50 ml. de agua adicionándose seguidamente 50 ml. de THF con lo que apareció una suspensión de color amarillo. Sobre esta mezcla y con agitación se añadieron 2,0 gr. de ciclohexadieno-1,4 (25 mM). La decoloración del medio de reacción tuvo lugar al cabo de 30 segundos, dándose por terminada la reacción después de 5 minutos. Se eliminó el THF por destilación a presión reducida (15 mm.) y se adicionaron a la disolución acuosa resultante 7,1 gr. de  $\text{BrK}$  (60 mM) disueltos en 100 ml. de agua. Precipitaron 16,5 gr. (Rto. 98 %) de un sólido blanco que se recrystalizó en etanol-benceno. Descompone sin fundir sobre  $147^\circ\text{C}$ . Análisis elemental del mercurio encontrado 59,1 %, calculado para  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Br}_2\text{Hg}_2$  (5) y (6) 59,3 %. Espectro IR (en nujol);  $\nu_{\text{max}}$ . 3450 y  $1065\text{ cm}^{-1}$ .

### Aislamiento de ciclohexanodiol-1,4 (8), ciclohexanodiol-1,3 (2) y ciclohexenol-3 (7)

Se repitió la reacción de mercuriación como ha sido descrita anteriormente adicionando en el medio de reacción al cabo de 5 minutos, 50 ml. de  $\text{NaOH}$  3 N y 1,9 gr. de

$\text{BH}_3\text{Na}$  (50 mM) disueltos en 50 ml. de NaOH 3 N. No precipitó mercurio metálico sino una masa gris de reducción parcial. Se extrajo con éter en un Soxhlet de extracción continua líquido-líquido después de haber saturado con  $\text{ClNa}$ . Por eliminación de los disolventes a presión reducida (15 mm.) se obtuvo un residuo constituido por ciclohexenol-3 (7), (60 %) y la mezcla de dioles (8) y (9), (40 %). Esta identificación se realizó por cromatografía de gases. La mezcla de dioles se transformó en los correspondientes diacetatos por tratamiento con anhídrido acético en piridina anhidra, sin que pudiese ser valorada cuantitativamente. Rendimiento global del proceso de reducción 50 %.

*Aislamiento de 1,4-bis N-fenilamino, 2,5-dibromomercuriciclohexano (11)  
y 1,5-bis N-fenilamino, 2,4-dibromomercuriciclohexano (12)*

En un matraz provisto de agitación se adicionaron 2,0 gr. de ciclohexadieno-1,4, (25 mM), 150 ml. de anilina y finalmente 15,8 gr. de acetato mercúrico (50 mM). Cuando la disolución de la sal mercúrica en el medio de reacción fue total, unos 10 minutos, se eliminó la anilina por destilación a presión reducida (0,1 mm.) hasta la obtención de un residuo con consistencia de goma. Se trató éste con metanol hasta su disolución total precipitando, después de haber filtrado, por adición de 7,1 gr. de  $\text{BrK}$  (60 mM) disueltos en 100 ml. de agua, 20,2 gr. (Rto. 98 %) de un sólido que se recrystalizó en metanol-THF. Descompone sin fundir sobre  $120^\circ \text{C}$ . Análisis elemental de nitrógeno encontrado 3,1 %, calculado para  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Br}_2\text{Hg}_2$  (11) y (12) 3,3 %. Espectro IR (en nujol);  $\nu_{\text{max}}$ . 3.360, 1.600, 750 y  $690 \text{ cm}^{-1}$ .

*Reducción*

20,6 gr. del mercurial anteriormente aislado (11) y (12) (25 mM) se adicionaron manteniéndolos en agitación durante unos minutos, sobre una mezcla de 12 ml. de anilina, 40 ml. de dioxano y 165 ml. de NaOH 0,5 N. Seguidamente se adicionaron 1,8 gr. de  $\text{BH}_3\text{Na}$  (50 mM) disueltos en 17 ml. de NaOH 2,5 N. El mercurio metálico comenzó a precipitar al cabo de unos diez min. dándose por finalizada la reducción a las cinco horas. Se extrajo con éter y se secó con  $\text{SO}_3\text{Na}_2$  anhidro. Se eliminaron los disolventes a la trompa y la anilina a rotatoria. El residuo se destiló a alto vacío separando dos fracciones.

*Aislamiento de 3-N-fenilamino-ciclohexeno (17)*

1.ª fracción: Se destilaron 0,9 gr. (Rto. 25 %) de un líquido rojizo de P. E.  $95^\circ$  a alto vacío. Análisis elemental encontrado: C 82,9 %; H 8,7 %; N 8,1 %; calculado para  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}$  (17); C 83,2 %; H 8,6 %; N 8,0 %. Espectro IR (líquido)  $\nu_{\text{max}}$ . 3395, 3020, 2900, 1600, 745 y  $690 \text{ cm}^{-1}$ . Espectro RMN (en  $\text{CCl}_3\text{D}$ ) (deuterado):  $\delta$  5,65 (s), 2,0 (m) y 6,8 (m) ppm.

*Aislamiento de 1,4-bis N-fenilaminociclohexano (18) y 1,3-bis N-fenilaminociclohexano (19)*

2.ª fracción: Se destilaron 3,9 gr. (Rto. 75 %) de un producto rojizo de P. E.  $180^\circ \text{C}$  a alto vacío. Análisis elemental encontrado: C 81,0 %; H 8,2 %; N 10,6 %. Calculado para  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_2$  (18) y (19); C 81,2 %; H 8,2 %; N 10,5 %. Espectro IR (líquido);  $\nu_{\text{max}}$ . 3395, 3020, 2900, 1600, 745 y  $690 \text{ cm}^{-1}$ . Espectro RMN (en  $\text{CCl}_3\text{D}$ ):  $\delta$  1,65 (m), 3,6 (m) y 6,8 (m) ppm.

Todos los rendimientos se han referido a mercurio precipitado en la reducción. Rendimiento global en mercurio 80 %.

*Aislamiento de 1,4-bis N-p-clorofenilamino, 2,5-dibromomercuriciclohexano (15)  
y 2,4-bis N-p-clorofenilamino, 1,5-dibromomercuriciclohexano (16)*

En un matraz provisto de agitación se adicionaron 2,0 gr. de ciclohexadieno-1,4 (25 mM), 31,9 gr. de p-cloroanilina (250 mM), 150 ml. de THF y finalmente, 15,9 gr. de acetato mercúrico (50 mM). La reacción se dio por finalizada al cabo de cinco horas. Se eliminó el THF a la trompa y se destiló el exceso de amina a rotatoria. El residuo sólido se disolvió en metanol y se filtró para eliminar la sal mercuriosa originada por el calentamiento debido a la destilación. Por adición de 7,1 gr. de BrK (60 mM) disueltos en 100 ml. de agua se aislaron 19,9 gr. (Rto. 90 %) de un sólido blanquecino que se recrystalizó en metanol-THF. Descompone sin fundir sobre 90° C. Análisis elemental de nitrógeno encontrado 3,0 %; calculado para  $C_{18}H_{18}N_2Cl_2Br_2Hg_2$  (15) y (16); 3,1 %. Espectro IR (en nujol);  $\nu_{max}$ . 3360, 1600, y 800  $cm^{-1}$ .

*Aislamiento de 1,4-bis N-p-tolilamino, 2,5-dibromomercuriciclohexano (13)  
y 2,4-bis N-p-tolilamino, 1,5-dibromomercuriciclohexano (14)*

La mercuriación se realizó como anteriormente aislándose 17,4 gr. (Rto. 85 %) de un sólido blanco que se recrystalizó en metanol-THF. Descompone sin fundir sobre 150° C. Análisis elemental de nitrógeno encontrado 3,2 %; calculado para  $C_{20}H_{24}N_2Br_2Hg_2$  3,4 %. Espectro IR (en nujol);  $\nu_{max}$ . 3360, 1600 y 795  $cm^{-1}$ .

*Aislamiento de 2-bromomercuri, 3-N-p-clorofenilamino,  $\Delta^6$ , 9-oxabicyclo [3,3,1] noneno (28)*

1. Se adicionaron con agitación 11,5 gr. de acetato mercúrico (36 mM) sobre una disolución de 2,2 gr. de dieno (18 mM) y 22,8 gr. de p-cloroanilina (180 mM) en 75 ml. de THF. Al cabo de 72 horas se eliminó por destilación a presión reducida el disolvente tratando el sólido obtenido en acetona-agua al 50 % hasta su disolución. Después de haber filtrado se adicionaron 5,9 gr. de BrK (50 mM) disueltos en 100 ml. de agua, precipitando 3,3 gr. (Rto. 35 %) de un sólido blanco que descompone sin fundir a 147° C aproximadamente. Análisis elemental de nitrógeno encontrado 2,3 %; calculado para  $C_{14}H_{16}NOClBrHg$  (28) 2,6 %. Espectro IR (en nujol);  $\nu_{max}$ . 3300, 1600 y 810  $cm^{-1}$ .

*Aislamiento de 2,6-diacetoximercuri, 3,7-bis-N-p-nitrofenilamino,  
9-oxabicyclo [3,3,1] nonano (29)*

2. Se repitió la reacción descrita en (1) en idénticas condiciones aumentando el tiempo de mercuriación a 15 días. Se aislaron 10,5 gr. de un sólido blanquecino que descompone sin fundir sobre 140° C. Rto. 71 %. Análisis elemental de nitrógeno encontrado 3,4 %; calculado para  $C_{24}H_{24}N_2O_4Cl_2Hg_2$  (29) 3,3 %. Espectro IR (en nujol);  $\nu_{max}$ . 3390, 1600, 1100 y 810  $cm^{-1}$ .

*Aislamiento de 3-N-p-clorofenilamino,  $\Delta^6$ , 9-oxabicyclo [3,3,1] noneno (30)*

Se adicionaron con agitación 20,6 gr. de (29) (25 mM), preparado según (2), sobre 40 ml. de dioxano, 31,7 gr. de p-cloroanilina (250 mM) y 165 ml. de NaOH 0,5 N. A continuación se adicionaron 1,8 gr. de  $BH_3Na$  (50 mM) disueltos en 17 ml. de NaOH 2,5 N. Transcurridas 24 horas se extrajo con éter secando la fase orgánica con  $SO_2Na_2$  anhidro. Se eliminó el éter y el dioxano a la trompa, destilando el residuo obtenido a alto vacío. Se aislaron 3,2 gr. (Rto. 52 %) de un sólido (P. E. a alto vacío 128°). Análisis elemental encontrado C 67,4 %; H 6,4 %; N 5,5 %; O 6,4 %; calculado para  $C_{14}H_{16}NOCl$  C 67,0 %; H 6,4 %; N 5,6 %; O 6,4 %. Espectro IR (en nujol);  $\nu_{max}$ . 3360; 1600, 1100 y 820  $cm^{-1}$ . Espectro RMN (en  $CCl_4D$ );  $\delta$  1,85 (m), 3,2 (m), 4,2 (m), 5,85 (m) y 6,8 (m) ppm.

BIBLIOGRAFIA

- (1) H. C. BROWN, P. J. GEOGHEGAN Jr., T. J. KUREK y G. J. LYNCH, *Organometallics in Chemical Synthesis*, 1, 7 (1970).
- (2) H. C. BROWN y P. J. GEOGHEGAN J., *J. Org. Chem.*, 35, 1844 (1970).
- (3) J. CHATT, *Chem. Rev.*, 48, 7 (1951).
- (4) H. C. BROWN, P. J. GEOGHEGAN Jr., G. J. LINCH y J. K. KUREK, *J. Org. Chem.*, 37, 1941 (1972).
- (5) V. GÓMEZ ARANDA, J. BARLUENGA y M. YUS, *Rev. Acad. Cienc. Zaragoza*, en prensa.
- (6) R. FREIDLINA y N. S. KOCHETKOVA, *Bull. Acad. Sci. URSS Classe Sci. Chim.*, 2, 128 (1945).
- (7) J. J. PERIE y A. LATTES, *Bull. Soc. Chim. France*, 1378 (1971) y bibliografía allí indicada.
- (8) V. GÓMEZ ARANDA, J. BARLUENGA, A. ARA y G. ASENSIO, *Synthesis*, en prensa.
- (9) V. GÓMEZ ARANDA, J. BARLUENGA y M. YUS, *Anales Real Soc. español. de Fís. y Quím. (Madrid)*, 68, 221 (1972).
- (10) V. GÓMEZ ARANDA, J. BARLUENGA, G. ASENSIO y M. YUS, *Tetrahedron Letters*, 3621 (1972).
- (11) F. G. BORDWELL y M. L. DOUGLAS, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 993 (1966).
- (12) V. GÓMEZ ARANDA, J. BARLUENGA, M. YUS y G. ASENSIO, en preparación.
- (13) H. B. HENBEST y B. NICHOLLS, *J. Chem. Soc.*, 227 (1959).
- (14) A. FACTOR, T. G. TRAYLOR, *J. Org. Chem.*, 33, 2607 (1968).
- (15) V. GÓMEZ ARANDA, J. BARLUENGA, G. ASENSIO y M. YUS, en preparación.
- (16) S. MOON, J. M. TAKAKIS y B. H. WAXMAN, *J. Org. Chem.*, 34, 2951 (1969).
- (17) R. D. BACH, R. N. BRUMMEL y R. F. RICHTER, *Tetrahedron Letters*, 2879 (1971).
- (18) N. S. ZEFIROV, *Russ. Chem. Rev.*, 34, 527 (1965).
- (19) M. R. JHONSON y B. RICKBORN, *J. Org. Chem.*, 34, 2781 (1969).
- (20) H. STETTER, H. J. MEISSNER y W. D. LAST, *Cem. Ber.*, 101, 2889 (1968).
- (21) H. C. BROWN y P. J. GEOGHEGAN Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 1522 (1967).
- (22) V. GOTOR, Tesina de Licenciatura, Zaragoza, 1971.

# SINTESIS DE SISTEMAS MONO Y BIFUNCIONALES VIA MERCURIACION-DESMERCURIACION DEL HEXADIENO-1,5\*

P O R

V. GÓMEZ-ARANDA, J. BARLUENGA y M. YUS

Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias.  
Zaragoza (España)

## Summary

The solvomercuration of 1,5-hexadien with different protide substrates ( $H_2O$ , ROH, AcOH and  $ArNH_2$ ) is exhaustively studied in this work. According to the conditions in which the process is taking place, one obtains organomercuric compounds with two functional groups or mercurial systems with one function and one double bond. The further mercuration of the latter systems with other substrates leads to organomercurial compounds with two different functional groups. All the prepared mercurials has been reduced by  $BH_3Na$ , and so are obtained the corresponding systems resulting by hydrogenolysis of the C-Hg bonds. This simple mercuration-demercuration reaction makes easily accesible a great number of organic compounds.

## Introducción

La reacción de solvomercuriación de olefinas sencillas es conocida cuando se emplean distintos sustratos protónicos como  $H_2O$  (1-7), ROH (8), AcOH (9) y recientemente aminas secundarias alifáticas (10).

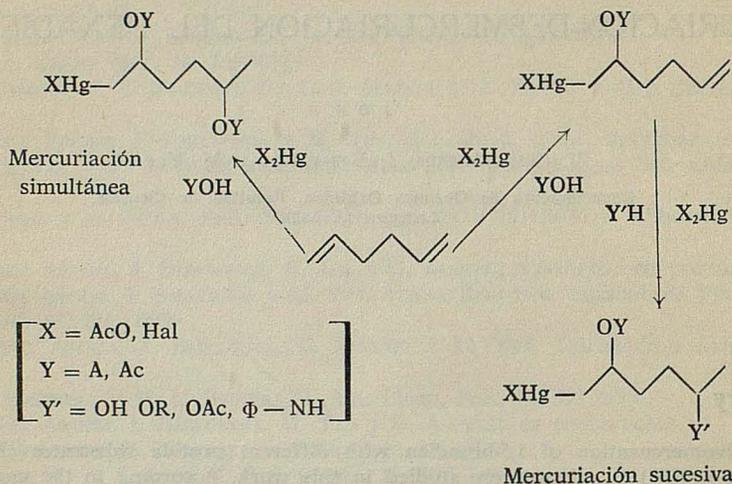
En anteriores publicaciones (11, 12) nosotros hemos puesto a punto una nueva reacción de aminomercuriación en la que, por primera vez, actúan como sustratos aminas primarias aromáticas.

Hasta la fecha, y en general, la reacción de solvomercuriación de sistemas insaturados se había aplicado exclusivamente a olefinas sencillas y dienos conjugados. Por ello, en el presente trabajo, se aborda el estudio exhaustivo del proceso de mercuriación de un dieno que posee dos dobles enlaces aislados, escogiéndose como más representativo el hexadieno-1,5.

En el caso del dialilo sólo se conoce la mercuriación en medio acuoso, no encontrándose ningún dato sobre la misma reacción empleando otro tipo de sustratos. Además, dada la posición de los dos dobles enlaces en este dieno, se presenta la posibilidad de que, vía mercuriación, se produzca la adición simultánea a los dos dobles enlaces o, en otras condiciones, se mercurie uno de ellos quedando el otro inalterado. Así, en el primer caso, se han preparado compuestos organomercurícos con dos funciones iguales

\* Este trabajo es una parte de la Tesis Doctoral del Dr. M. Yus Astiz, que se leyó el 22 de junio de 1973 en la Facultad de Ciencias de Zaragoza.

en la molécula (éter, ester o alcohol) mientras que cuando se mercuria un solo doble enlace se obtienen productos con una función y una insaturación; éstos pueden ser mercuriados, de nuevo, con otro sustrato distinto, lo que origina sistemas con dos funciones distintas en la cadena carbonada. Las reacciones efectuadas en este sentido se esquematizan en el siguiente cuadro:



Todos los organomercurícos preparados han sido reducidos obteniéndose los correspondientes sistemas procedentes del intercambio de mercurio por hidrógeno.

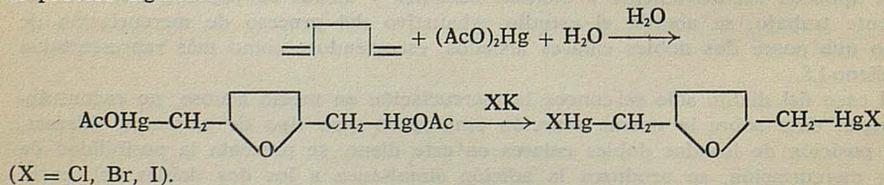
## Discusión de resultados

### I. — PREPARACIÓN DE COMPUESTOS BIFUNCIONALES CON DOS FUNCIONES IGUALES EN LA MOLÉCULA, VÍA MERCURIACIÓN-DESMERCURIACIÓN DEL DIALILO

La mercuriación del dialilo\* en medio acuoso, alcohólico o de ácido carboxílico conduce a compuestos organomercurícos que, en las posiciones 2 y 5 de la cadena poseen funciones iguales, mientras que en 1,6 se produce un anclaje de los mercurios con los aniones correspondientes.

#### I, 1. — Mercuriación-desmercuriación del dialilo en medio acuoso

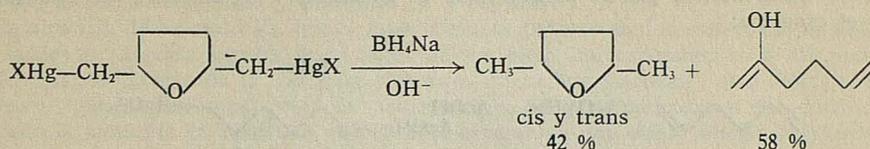
Por reacción entre dialilo y acetato mercuríco en medio acuoso se aísla, después de precipitar con halogenuro potásico, el 2,5-dihalogenmercurimetiltetrahidrofurano, según el proceso siguiente:



El mercurial preparado se redujo con  $\text{BH}_3\text{Na}$  en medio alcalino obteniéndose además del cis y trans 2,5-dimetil, tetrahidrofurano, 1-hexen, 5-ol, procedente de una reac-

\* El dialilo se preparó según (14).

ción de desoximercuriación con ruptura de ciclo. Estos compuestos se identificaron por cromatografía en fase gaseosa y se separó el alcohol de la mezcla de isómeros por destilación fraccionada:

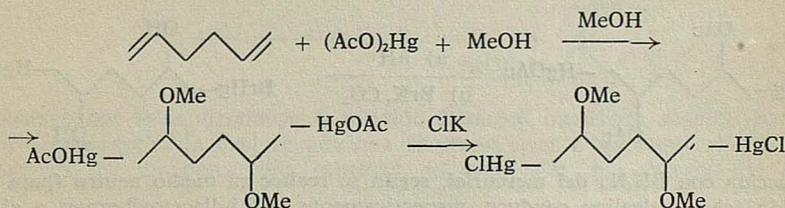


Estos resultados difieren de los obtenidos por Bordell y Douglas (15), quienes en una reducción del mismo compuesto obtienen solamente la mezcla de los dos estereoisómeros y no detectan alcohol insaturado. Sin embargo la discrepancia puede ser debida al hecho de que las condiciones que se emplearon en la reacción de reducción no son idénticas a las utilizadas por los autores antes citados.

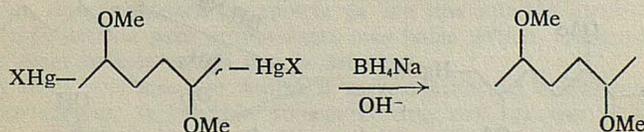
De los productos preparados en esta reacción de desmercuriación cabe destacar el interés que, desde el punto de vista sintético, posee la obtención del alcohol insaturado antes indicado, cuya preparación por otros caminos es un proceso laborioso. No obstante, veremos más adelante otro procedimiento para su obtención que, además de transcurrir con altos rendimientos conduce al 1-hexen, 5-ol como único producto de reacción (Apartado II,2).

#### I, 2. — Mercuriación-desmercuriación del dialilo en medio de alcohol metílico

En la reacción entre hexadieno-1,5 y acetato mercúrico en medio metanólico se aísla el 2,5-dimetoxi, 1,6-diacetoximercurihexano, a partir del cual y por doble descomposición con cloruro potásico se obtiene el correspondiente dihalogenuro según la reacción:



La reducción de cualquiera de ambos mercuriales con borohidruro sódico en medio alcalino conduce al 2,5-dimetoxihexano, como único producto:

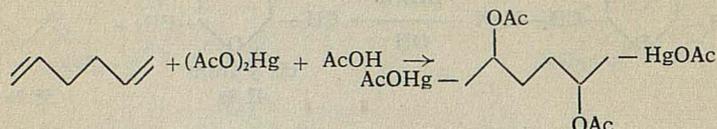


La reacción transcurre, pues, según una doble adición Markownikov, ya que no se detectó el compuesto con los grupos metoxi anclados en 1,5, correspondiente a la inversión en un doble enlace o en 1,6, para una doble inversión\*.

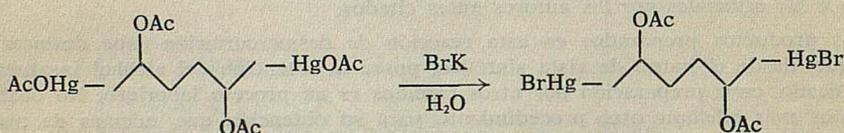
\* Como se demuestra por cromatografía en fase gaseosa así como en su espectro de RMN.

I, 3. — Mercuriación-desmercuriación del dialilo en medio de ácido acético. Hidrólisis del mercurial

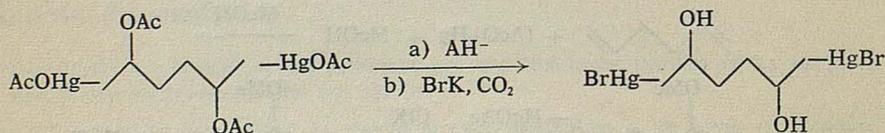
El hexadieno-1,5 y ácido acético reaccionan en presencia de acetato mercuríco y en medio de ácido acético glacial para formar el 2,5-diacetoxi, 1,6-diacetoximercurihexano, según el esquema:



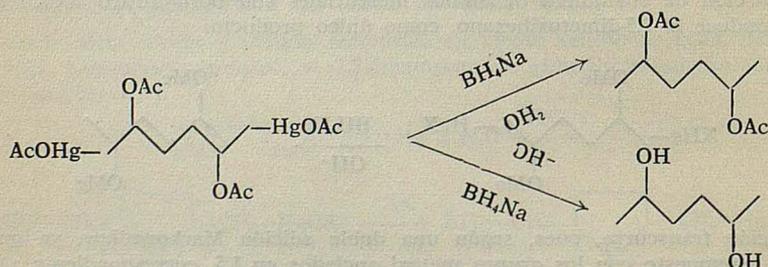
Este compuesto organomercuríco se disuelve en agua y, mediante la adición de bromuro potásico se consigue aislar el correspondiente dibromuro del mercurial:



Si este tratamiento se efectúa en medio alcalino de potasa 1N —el mercurial es soluble— se observa, previa adición de bromuro potásico y paso de corriente de  $\text{CO}_2$  hasta neutralidad\*, la aparición de un sólido cuya caracterización indica que se trata del 2,5-dioxi, 1,6-dibromomercurihexano. En otras palabras, este proceso, que transcurre en 5-10 minutos, no es más que la hidrólisis sorprendente y extraordinariamente fácil (16) de un ester para originar el alcohol correspondiente, que en nuestro caso se refleja en la ecuación siguiente:



La reducción con  $\text{BH}_3\text{Na}$  del mercurial, según se realice en medio neutro (para evitar la fácil hidrólisis) o alcalino conduce, respectivamente al 2,5-diacetoxihexano o al hexanodiol-2,5:



Conviene resaltar el interés de esta hidrólisis, merced a la cual es posible obtener, vía mercuriación-desmercuriación y de una forma especialmente sencilla, el diol descrito,

\* Este es un tratamiento usual en el aislamiento de los compuestos oximercurícos como halogenuros.

que es inaccesible por mercuriación directa del dialilo en medio acuoso debido a la heterociclación favorecida por la creación de una estructura pentagonal, especialmente estable termodinámicamente.

Todos los compuestos descritos en este apartado (I) fueron identificados plenamente por sus análisis elementales y espectros IR y de RMN.

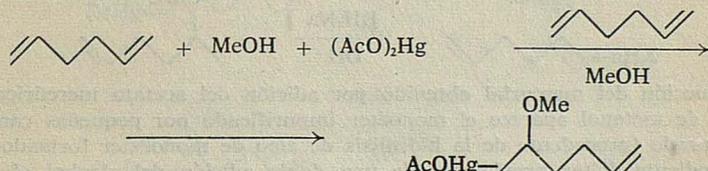
La simetría de la molécula queda especialmente patente en los espectros de RMN en los cuales se aprecia superposición total de los picos correspondientes a los protones de los grupos iguales de la molécula colocados en ambos extremos; esto indica, evidentemente, que los entornos químicos y magnéticos de estos hidrógenos son idénticos y por ello la molécula es simétrica, como cabía esperar de una doble adición Markownikov a los enlaces olefínicos del hexadieno-1,5.

II. — PREPARACIÓN DE COMPUESTOS MONOFUNCIONALES INSATURADOS VÍA MERCURIACIÓN DEL DIALILO. DESMERCURIACIÓN DE LOS MISMOS

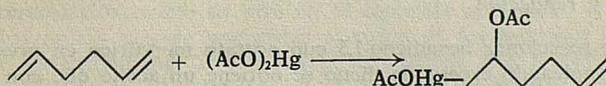
La mercuriación del dialilo con sustratos monopróticos, en presencia de acetato mercúrico, cuando el dieno se encuentra en gran exceso conduce a compuestos organomercurícos en los cuales solamente se encuentra mercuriado un doble enlace olefínico, quedándose el otro inalterado.

II, 1. — Obtención del compuesto «monoéter» mercuriado del dialilo y desmercuriación

Cuando se hace reaccionar dialilo con metanol y acetato mercúrico empleando un exceso del dieno respecto a la sal mercúrica del orden de 10/1 se obtiene un aceite, que después de purificado se caracteriza como el 1-acetoximercuri, 2-metoxihexeno-5, según se indica en la ecuación:

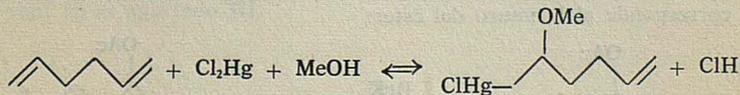


Se observó que si se disminuye la relación dieno/sal mercúrica aparece una reacción de competencia, según la cual se adiciona el grupo éster a un doble enlace, obteniéndose, además del monoéter, una cantidad de monoéster que depende de dicha relación:



Esta reacción de competencia se aprecia ya con una relación dieno/sal mercúrica de 5/1 y se hace más patente para proporciones más bajas debido, fundamentalmente a que la adición del éster es más rápida que la del éter\*.

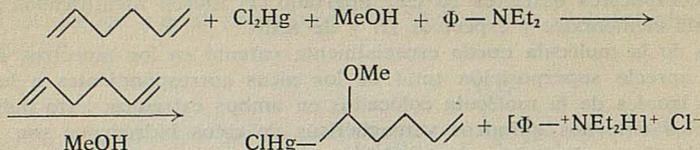
Para evitar estos problemas se realizó la mercuriación del dialilo con cloruro mercúrico en vez de acetato; la reacción transcurre muy mal, ya que al liberarse ClH en la reacción éste mismo ácido descompone al mercurial retornando el equilibrio a la formación de los reactivos iniciales\*\*.



\* Este hecho se refleja claramente en las velocidades de reacción del dialilo al mercuriarlo en medio acético y metanólico (ver parte experimental).

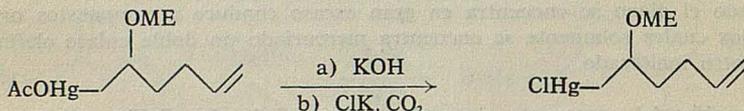
\*\* Descomposición de los oximercuriales, ya conocida, por los ácidos minerales.

Por ello se introdujo una amina terciaria en el medio de reacción (dietilanilina) que capta el ClHg formando la sal de amonio con lo que el proceso transcurre por los cauces esperados:

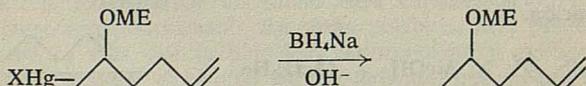


En cualquier caso el exceso de dieno se recuperó íntegramente.

En el tratamiento del mercurial con el anión acetato unido al mercurio con KOH, ClK y corriente de CO<sub>2</sub> hasta neutralidad, sucesivamente, se obtiene un aceite que coincide con el preparado por adición directa de Cl<sub>2</sub>Hg y metanol al dialilo, según se ha expuesto con anterioridad:



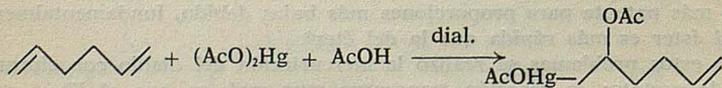
La reducción de los mercuriales preparados con BH<sub>4</sub>Na en medio alcalino conduce al correspondiente éter no saturado que se identificó por cromatografía en fase gaseosa y se separó por destilación fraccionada:



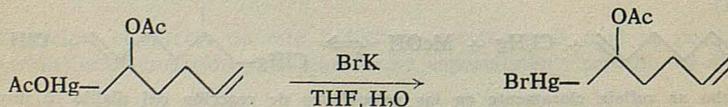
En la reducción del mercurial obtenido por adición del acetato mercurico al dialilo en presencia de metanol aparece el monoéter impurificado por pequeñas cantidades de alcohol insaturado (procedente de la hidrólisis de algo de monoéster formado) así como del correspondiente diéter proveniente de una doble adición del alcohol al dieno\*. La separación del monoéter reducido, aunque presenta algunos problemas debido a su volatilidad, se realizó por destilación fraccionada.

## II, 2. — Obtención del compuesto monoéster mercuriado del dialilo y desmercuriación. Hidrólisis y reducción

Cuando se hace reaccionar hexadieno-1,5 con acetato mercurico en presencia de ácido acético glacial, y empleando exceso de dieno se obtiene un aceite que con el tiempo solidifica y cuya caracterización indica que se trata del 2-acetoxi, 1-acetoximercurihexeno-5 como se indica en la reacción:



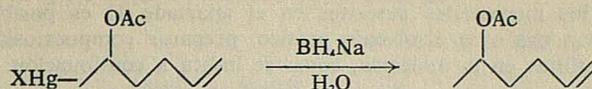
Si se disuelve este mercurial en THF y H<sub>2</sub>O y se añade BrK a la solución se obtiene un aceite muy denso que con el tiempo solidifica descomponiéndose (se torna gris oscuro) y que corresponde al bromuro del éster:



\* Análisis por cromatografía en fase gaseosa del producto de reacción.

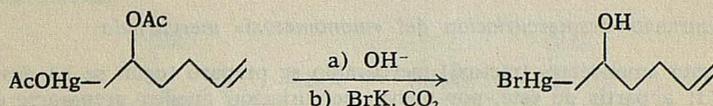
SINTESIS DE SISTEMAS MONO Y BIFUNCIONALES DEL HEXADIENO-1,5

La reducción con  $BH_3Na$  en medio neutro (para evitar la fácil hidrólisis) de cualquiera de estos mercuriales conduce al 5-acetoxihexeno-1:

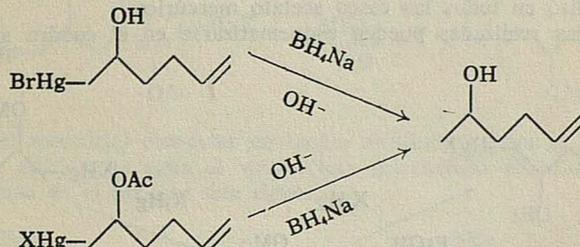


El análisis cromatográfico del producto obtenido en la reducción indica la presencia de pequeñas cantidades de diéster reducido procedente de una reacción de doble adición al dieno, como proceso secundario.

En la hidrólisis alcalina, con KOH IN durante 15 minutos del monoéster como acetato, y después de la adición de BrK y paso de corriente de  $CO_2$  hasta neutralidad, precipita un sólido blanco cuya caracterización conduce al 1-bromomercuro, 2-oxi hexeno-5, como se refleja en el proceso siguiente:



De la reducción de este compuesto con  $BH_3Na$  en medio alcalino, o bien de la hidrogenólisis directa del monoéster mercuriado en medio alcalino, se obtiene el 1-hexeno-5, según se indica en la ecuación que sigue:



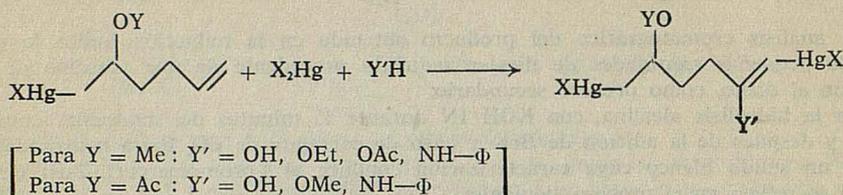
Los compuestos descritos en este apartado II presentan un interés especial debido a que además de poseer una función (éter, éster o alcohol) mantienen en la molécula, todavía, un doble enlace olefínico susceptible de entrar de nuevo en reacción, según una segunda mercuriación, como se verá en el siguiente apartado.

De todos ellos quizás merece particular atención el monoalcohol por poseer la función OH mayor reactividad que las OR u OAc en orden a una posterior síntesis o transformación. Ya se indicó en el apartado I, su preparación indirecta por desoximercuriación del derivado del tetrahydrofurano en su reducción, si bien se obtenía mezclado con los tetrahydrofuranos reducidos cis y trans. Aquí, en la hidrólisis del monoéster se obtiene como única especie y los rendimientos son elevados, por lo que resulta un método sencillo y muy asequible para preparar alcoholes insaturados con amplia aplicación sintética.

Todos estos compuestos fueron caracterizados por sus análisis y espectros, quedando su estructura plenamente identificada, además por sus posteriores mercuriaciones, según se verá en el apartado III.

## III. — PREPARACIÓN DE COMPUESTOS MERCURIADOS CON DOS FUNCIONES DISTINTAS POR DOS MERCURIACIONES SUCESIVAS DEL DIALILO. DESMERCURIACIÓN DE ESTOS SISTEMAS

Partiendo de los mercuriales descritos en el apartado II es posible, mediante una nueva mercuriación con otro disolvente prótico, preparar compuestos bifuncionales con dos funciones distintas en la molécula, como se indica a continuación:

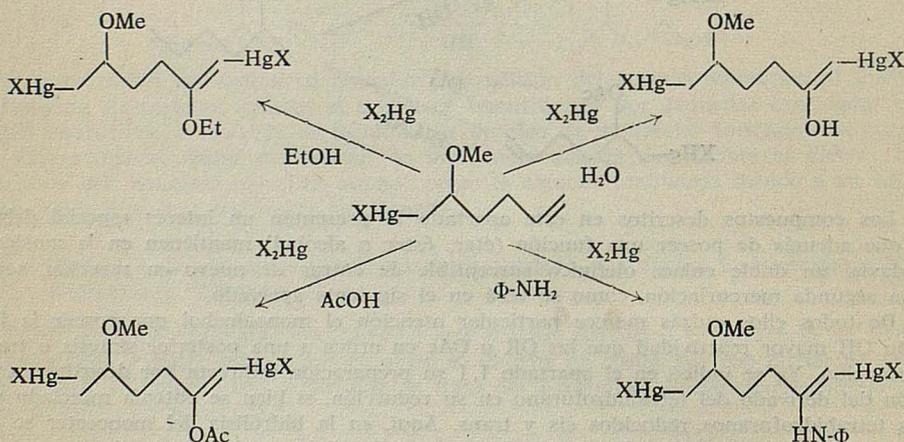


## III, 1. — Mercuriación-desmercuriación del «monometoxi» mercuriado

El compuesto «monoéter» (metoxi) mercuriado se preparó según se ha descrito en el apartado II, 1; a partir de éste, por nueva mercuriación pueden prepararse organomercurícos que en la posición 2 de la cadena hidrocarbonada poseen la función OMe y en la 5 otra distinta, como EtO, AcO o NH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

La reacción, en general, se realiza en un disolvente inerte, normalmente THF o dioxano, y exceso del reactivo prótico empleado en esta segunda mercuriación. Como sal mercuríca se utilizó en todos los casos acetato mercúrico.

Las experiencias realizadas pueden esquematizarse en el cuadro siguiente:

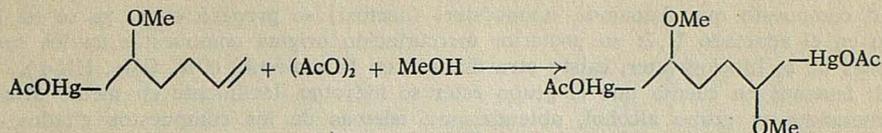


En el caso de la mercuriación en medio acético no fue posible aislar el mercurial por su rápida descomposición al estado de compuesto mercurioso\* y en la misma reacción con anilina tampoco se consiguió obtener el compuesto organomercuríco correspondiente debido a la fácil formación de productos gomosos intratables, que aparecen al intentar precipitarlo a la forma de halogenuro, previa adición de sal potásica. Se incluyen, no obstante, en el cuadro anterior, ya que su obtención queda inequívocamente probada por el estudio de los productos aislados en la reducción de los citados compuestos en el propio medio de reacción, sin su previa separación.

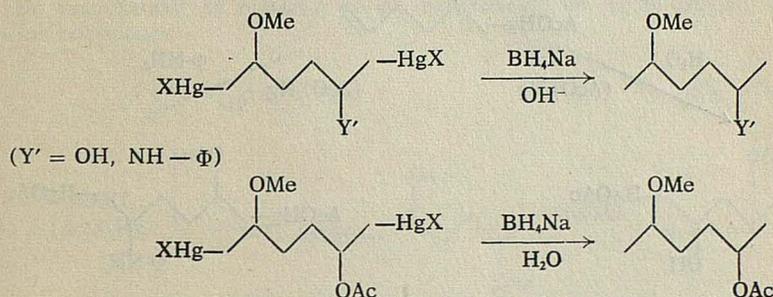
\* Como se demuestra por adición de KOH IN, con lo que aparece un precipitado negro de óxido mercurioso.

SINTESIS DE SISTEMAS MONO Y BIFUNCIONALES DEL HEXADIENO-1,5

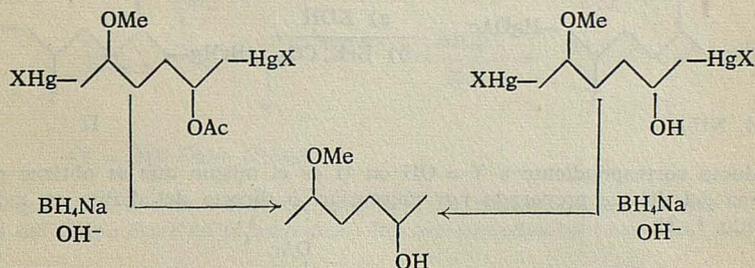
La mercuriación del compuesto monometoxi, de nuevo, con metanol y acetato mercúrico conduce al mismo producto que se obtuvo por mercuriación en medio metanólico del dialilo (apartado I, 2), según se expresa en la ecuación:



La hidrogenolisis de los sistemas expuestos en el cuadro anterior con  $\text{BH}_4\text{Na}$  en medio alcalino (o neutro en el caso del compuesto éter-éster, para evitar su hidrólisis) conduce a las correspondientes especies sin mercurio, fruto del intercambio mercurio-hidrógeno producido. Estas reacciones se encuentran resumidas en el esquema que se indica a continuación:



Por reducción del mercurial éter-éster en medio alcalino se llega al mismo producto que se obtiene por adición de agua al «monoéter» mercuriado y reducido a continuación, según se expresa en el proceso que sigue:



Los mercuriales descritos en este apartado III, 1 fueron purificados por recristalización y los productos reducidos por destilación a alto vacío; su identificación se realizó por sus análisis elementales y técnicas espectroscópicas de IR y RMN, siendo determinada su pureza, en el caso de los compuestos reducidos por cromatografía en fase gaseosa.

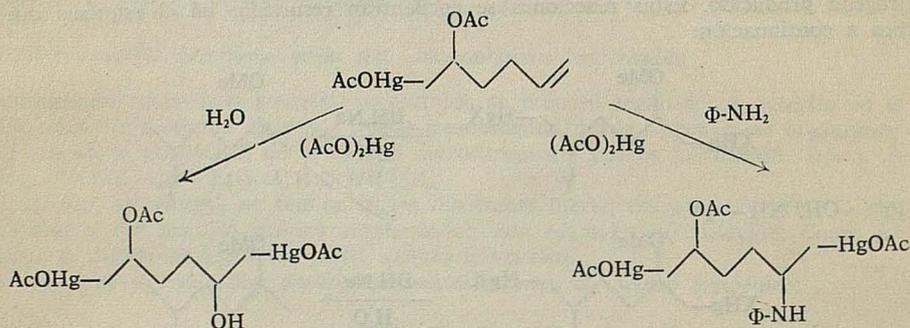
La RMN brinda un magnífico servicio para demostrar la asimetría que, respecto a los protones de los carbonos que soportan las funciones distintas y colindantes, posee la molécula. Así, de los dobletes superpuestos que se obtenían para moléculas simétricas (apartado I) correspondientes a los metilos situados en el extremo de la cadena, pasamos en los casos que anteceden en esta sección a comprobar la existencia de dos dobletes separados como consecuencia del distinto entorno químico y magnético que poseen estos grupos en el caso que ahora nos concierne.

III, 2. — Mercuriación-desmercuriación del compuesto «monoacetoxi» mercuriado.  
Hidrólisis y reducción

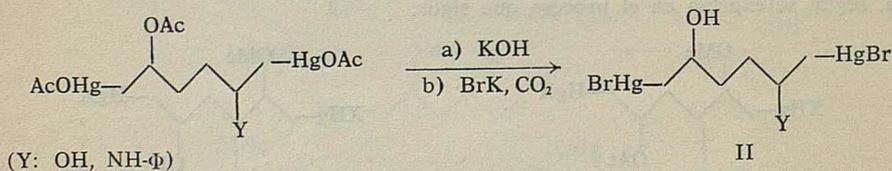
El compuesto que llamamos «monoéster» (acetoxi) se preparó como ya se ha indicado en el apartado II, 2: su posterior mercuriación origina compuestos en los cuales, además de la función éster, existe otra distinta en la molécula (OH, OMe, HN-φ).

Si tenemos en cuenta que el grupo éster se hidroliza fácilmente en medio alcalino, regenerando un grupo alcohol, obtendremos, además de los compuestos citados, una nueva serie en la que en vez del grupo éster nos aparece un hidróxilo.

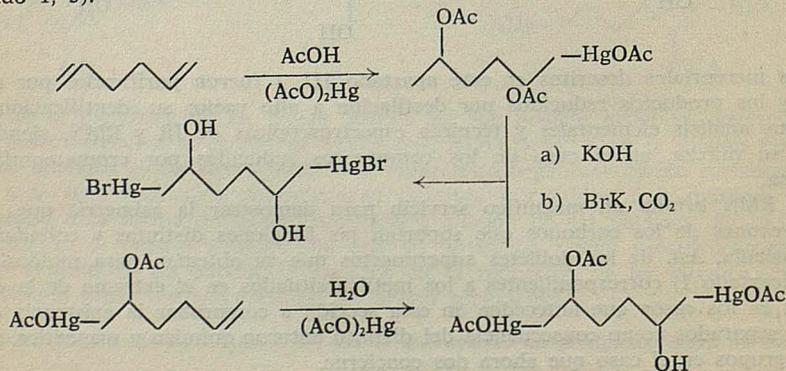
Así, por mercuriación del «monoéster mercuriado» con agua o anilina (y THF o dioxano como disolvente inerte) se obtienen los correspondientes organomercúricos bifuncionales según se esquematiza en el proceso:



Estos compuestos en medio alcalino y precipitados como bromuros —por adición de bromuro potásico y paso de anhídrido carbónico hasta neutralidad— originan los sistemas siguientes:

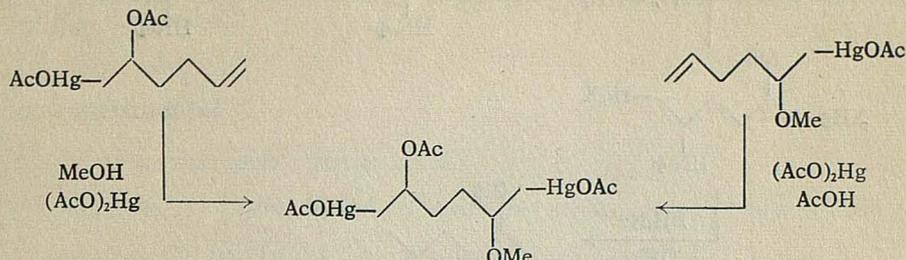


El producto correspondiente a Y = OH en II es el mismo que se obtiene por hidrólisis alcalina del diéster preparado por mercuriación directa del dialilo en medio acético (apartado I, 3):

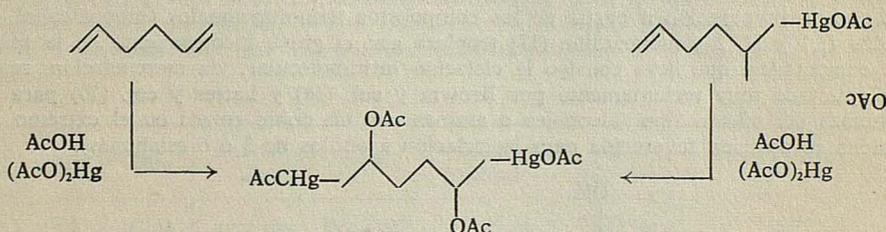


SINTESIS DE SISTEMAS MONO Y BIFUNCIONALES DEL HEXADIENO-1,5

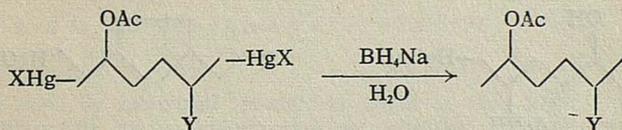
En la mercuriación del «monoéster» en medio metanólico se obtiene el mismo compuesto que se preparó mercuriando el «monoéter» con acético, como era previsible esperar:



Un caso similar se presenta en su mercuriación en medio acético, como se resume en las ecuaciones:

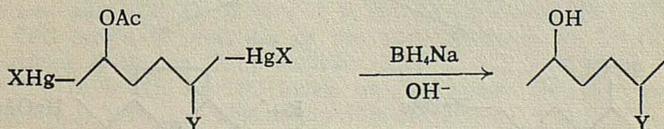


En la reducción con  $BH_4Na$  en medio neutro de estos mercuriales, se preparan los sistemas reducidos en los que prevalece la función éster:



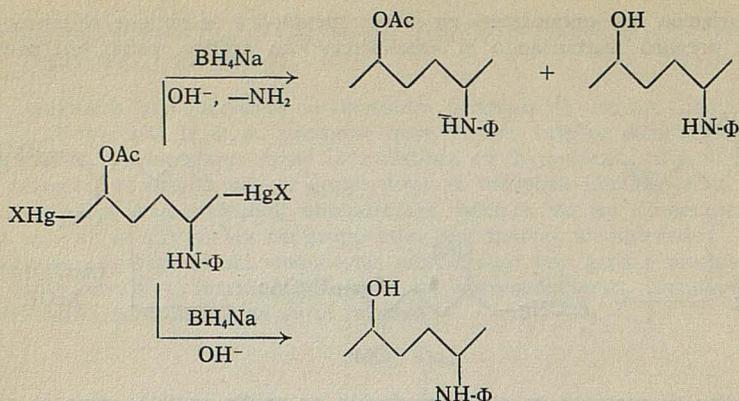
(Y = OH, OMe, HN- $\Phi$ )

mientras que esta misma reducción efectuada en medio alcalino origina (por la fácil hidrólisis del grupo éster en el mercurial) los correspondientes alcoholes funcionalizados:

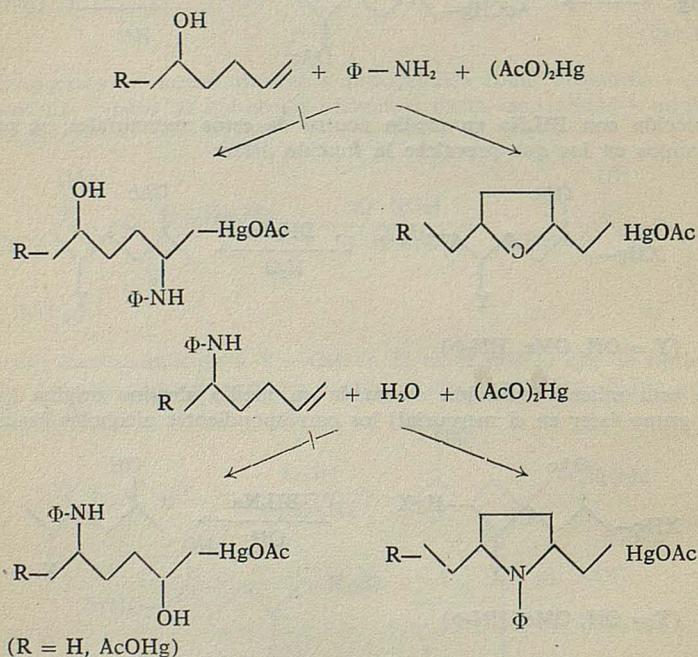


(Y = OH, OMe, HN- $\Phi$ )

En el caso del compuesto Y = HN- $\Phi$  la reducción alcalina en presencia de anilina (reducción en el propio medio de reacción) conduce a una mezcla del éster hidrolizado y sin hidrolizar, mientras que si se realiza a partir del mercurial asilado y en medio alcalino, se produce únicamente la hidrólisis total del éster:



Este último compuesto con las funciones alcohol y amina tiene un interés especial ya que su preparación a partir de los compuestos monofuncionales (monoalcohol, apartados I, 1 y II, 2 y monoamina (17) tropieza con el grave inconveniente de la reacción de competencia que lleva consigo la ciclación intramolecular, vía mercuriación, reacción ya apuntada muy recientemente por Brown y col. (18) y Lattes y col. (10) para otros sistemas del mismo tipo (alcoholes o aminas con un doble enlace en el extremo de la cadena en posición favorecida para la ciclación a anillos de 5 ó 6 eslabones):



Los resultados obtenidos indican que la reacción que prevalece es la de ciclación, como cabía esperar debido a lo especialmente favorecido estéricamente que se encuentra el anillo pentagonal.

Los compuestos preparados en este apartado III, 2 fueron identificados por sus aná-

lisis elementales así como por sus características espectroscópicas de IR y RMN. Mediante esta última técnica experimental se comprueba, como sucedía en el caso de los compuestos bifuncionales obtenidos a partir del «monoéter», la asimetría que se introduce en la cadena carbonada del dialilo al anclarse dos funciones distintas (ver datos en la parte experimental).

## Parte experimental

### PREPARACIÓN DE SISTEMAS MONO Y BIFUNCIONALES

#### *Experiencias núm. 1. — Mercuriación del dialilo en medio acuoso. Desmercuriación*

##### a) Aislamiento de los 2,5-dialogenmercurimetil tetrahidrofuranos

Sobre 6 cc. (50 mM) de dialilo en 125 cc. de H<sub>2</sub>O se adicionaron instantáneamente y con agitación 31,8 g. (100 mM) de (AcO)<sub>2</sub>Hg. Al cabo de 12 h. la reacción ha concluido. Se dividió el líquido de reacción en tres fracciones; se añadió a cada una de ellas 20 mM de HaK aislándose los tres compuestos correspondientes al intercambio de AcO por Hal:

Comp.	grs.	Rto.	Recrist. de	PF	Análisis hallado	Hg teórico	IR (nujol) ν <sub>c-o</sub> cm <sup>-1</sup>
Cl	9,4	100 %	acetona	des. 180°	70,01 %	70,35 %	1080
Br	10,9	100 %	acetona	144-6°	60,52 %	60,84 %	1075
I	12,5	100 %	THF	128-9°	52,98 %	53,25 %	1070

##### b) Reducción del 2,5-dibromomercurimetil tetrahidrofurano

A 19,2 g. (30 mM) de mercurial (preparado según la exp. núm. 1, a) en 30 cc. de NaOH 0,5 N y 75 cc. de éter se adicionaron con agitación 3 g. (80 mM) de BH<sub>3</sub>Na en 50 cc. de NaOH 2,5 N. A los 15 min. ya precipitó Hg<sup>0</sup> (11,6 g; Rto. 97 %). Se extrajo con éter, el extracto etéreo se secó con SO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub> anhidro y se destiló el éter a presión ordinaria. Una CFG del líquido que quedó indica la presencia de 3 picos. Los dos primeros, en proporciones casi iguales, suponen el 42 % y el 58 %. Se destilaron a presión ordinaria obteniendo: 1.ª fracción de PE: 55-7° (1 g.). Análisis: 71,5 % C y 11,91 % H (teóricos para C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O: 72 % y 12 % H); IR (líq.): ν<sub>CH</sub>: 2950, 1430, y 1360; ν<sub>CO</sub>: 1110 cm<sup>-1</sup>. Su CFG indica la presencia de dos picos cercanos. 2.ª fracción (1,4 g.) de PE: 85-90°; decolora el Br<sub>2</sub> en CCl<sub>4</sub>; análisis: 72,24 % C y 11,71 % H (teóricos para C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O: 72 % C y 12 % H); su CFG indica un pico único; IR (líq.): ν<sub>OH</sub>: 3450; ν<sub>c-o</sub>: 1120; ν<sub>c-H</sub>: 3020; ν<sub>c=C</sub>: 1625; ν<sub>CH</sub>: 2950, 1450 y 1370 cm<sup>-1</sup>.

#### *Experiencias núm. 2. — Mercuriación del dialilo en medio metanólico. Desmercuriación*

##### a) Aislamiento de los 1,6-diacetoxi y 1,6-dicloro-mercúri, 2,5-dimetoxi-hexano

Se adicionaron 15,9 g. (50 mM) de (AcO)<sub>2</sub>Hg sobre una mezcla de 3 cc. (25 mM) de dialilo y 60 cc. (1,46 M) de MeOH, con agitación. Después de 12 h. se eliminó el exceso de MeOH a 15 torr, quedando 16,5 g. (Rto.: 100 %) de sólido blanco. Se recristalizó

de acetona obteniendo 5 g. (7,5 mM) de cristales blancos: PF: 124-6°; análisis: 60,22 % Hg (teóricos para  $C_{12}H_{22}O_4Hg_2$ : 60,57 % Hg); IR (en nujol):  $\nu_{COO}$ : 1625;  $\nu_{C-O}$ : 1080  $cm^{-1}$ .

A la solución acetónica se añadieron 2 g. (26,6 mM) de ClK en 50 cc. de  $H_2O$ . Se eliminó la acetona a 15 torr apareciendo un precipitado blanco. Se recristalizó de EtOH del 96 % obteniendo 9,2 g. de escamas blancas (15 mM): PF: 90°; análisis: 64,82 % Hg (teóricos para  $C_8H_{16}O_2Cl_2Hg_2$ : 65,09 % Hg). IR (en nujol):  $\nu_{C-O}$ : 1075  $cm^{-1}$ .

b) Aislamiento del 2,5-dimetoxihexano

Se realizó la experiencia en las condiciones indicadas en la exp. núm. 2, a) (25 mM de dialilo). Después del tiempo de reacción (12 h.) se eliminó el MeOH a 15 torr, se añadieron al sólido blanco que quedó 40 cc. de THF y 150 cc. de NaOH 1N y 3,7 g. (100 mM) de  $BH_4Na$  disueltos en 50 cc. de NaOH 2,5 N. A las 12 h. precipitó Hg° (9,1 g.: Rto. 91 %). Se extrajo con éter, se secó el extracto etéreo con  $SO_4Na_2$  anhidro y se destilaron el éter y el THF a presión ordinaria; se destiló luego a 15 torr obteniendo 3,1 g. (Rto.: 84 %) de un líquido que en CFG muestra un único pico; PE (15 torr): 70-2°. Análisis: 65,16 % C, 12,45 % H y 22,68 % (teóricos para  $C_8H_{18}O_2$ : 65,75 % C, 12,32 % H, y 21,91 % O). IR (líq.):  $\nu_{CH}$ : 2900, 1455 y 1370;  $\nu_{C-O}$ : 1085  $cm^{-1}$ . RMN (en  $CDCl_3$ ):  $\delta_{OH_2}$ : 1,14 (dobl.);  $\delta_{OH_2}$ : 1,5 (tripl.);  $\delta_{OH}$ : 3,3 (mult.);  $\delta_{OH_3}$ : 3,3 (sing.) ppm.

*Experiencias núm. 3. — Mercuriación del dialilo en medio de ácido acético. Hidrólisis y desmercuriaciones*

a) Aislamiento de los 1,6-diacetoxi y 1,6-dibromomercuri, 2,5-diacetoxi-hexanos

A 4,8 cc. (40 mM) de dialilo en 100 cc. de AcOH glacial y 10 cc. de  $(AcO)_2O$  se adicionaron, con agitación e instantáneamente 25,45 g. (80 mM) de  $(AcO)_2Hg$ . Al cabo de una hora la reacción ha concluido. Se eliminó el AcOH en exceso a  $10^{-1}$  torr, quedando 28,8 g. (Rto.: 100 %) de sólido blanco. Se recristalizó de dioxano, obteniendo cristales blancos; PF: 110-3° (desc.). Análisis: 55,96 % Hg. (teóricos para  $C_{14}H_{22}O_8Hg_2$ : 55,77 % Hg). IR (en nujol):  $\nu_{C=O}$ : 1720;  $\nu_{COO}$ : 1600;  $\nu_{C-O}$ : 1260  $cm^{-1}$ .

Se disolvieron 3 g. (4,2 mM) del mercurial, recristalizado, en 25 cc. de  $H_2O$ ; se añadieron 1,5 g. (12,5 mM) de BrK y precipitó un sólido blanco que se secó a vacío y con  $P_2O_5$  (3,2 g.: Rto. 100 %). PF: 128-30° (desc.). Análisis: 52,73 % Hg (teórico para  $C_{10}H_{16}O_4Br_2Hg_2$ : 52,69 % Hg.). IR (en nujol):  $\nu_{C-O}$ : 1715;  $\nu_{C-O}$ : 1250  $cm^{-1}$ .

b) Aislamiento del 1,6-dibromomercuri, hexanodiol-2,5

Se disolvieron 8 g. (11,1 mM) de 1,6-diacetoximercuri, 2,5-diacetoxi-hexano (preparado en el apartado a) en 100 cc. de KOH 1,5 N; después de 15 min. filtró la pequeña cantidad de precipitado negro formado (sales mercuriosas); se añadieron 2,5 g. (20,8 mM) de BrK; se pasó corriente de  $CO_2$  hasta neutralidad y apareció un precipitado blanco (7,5 g.: Rto. 100 %). Se recristalizó de dioxano obteniendo un sólido blanco; PF: 159-61° (desc.). Análisis: 59,01 % Hg (teórico para  $C_{10}H_{12}O_2Br_2Hg_2$ : 59,23 % Hg). IR (en nujol):  $\nu_{OH}$ : 3350;  $\nu_{C-O}$ : 1000  $cm^{-1}$ .

c) Aislamiento del 2,5-diacetoxihexano

A 20 g. (28 mM) de 1,6-diacetoximercuri, 2,5-diacetoxihexano (preparado según el apartado a) en 150 cc. de THF y 20 cc. de  $H_2O$  se añadieron con agitación 1,5 g. (40 mM) de  $BH_4Na$ . Al cabo de 1 h. precipitó Hg° (11 g.: Rto. 100 %). Se extrajo con éter y  $CH_2Cl_2$ , el extracto orgánico se secó con  $SO_4Na_2$  anhidro y se eliminaron el éter,  $CH_2Cl_2$  y THF a 15 torr; quedaron 5,4 g. (Rto. 96 %) de un líquido viscoso que se destiló a  $10^{-1}$  torr (PE: 68-70°) obteniendo 4,6 g. de líquido. Su CFG indica la presencia de un único

pico. Análisis: 59,47 % C y 8,57 % H (teóricos para  $C_{10}H_{18}O_4$ : 59,40 C y 8,91 % H). IR (líq.):  $\nu_{C=O}$ : 1740 (armónico a 3480);  $\nu_{C-O}$ : 1250;  $\nu_{CH}$ : 2950, 1450 y 1370  $cm^{-1}$ . RMN (en  $CDCl_3$ ):  $\delta_{CH_3}$ : 1,15 (dobl.);  $\delta_{CH_2}$ : 1,55 (tripl.);  $\delta_{CH_3-CO}$ : 1,98 (sing.);  $\delta_{CH}$ : 4,82 (mult.) ppm.

d) Aislamiento del hexanodiol-2,5

A 20 g. (28 mM) de 1,6-diacetoximercuri, 2,5-diacetoxihexano preparado según el apartado a) en 100 cc. de THF y 200 cc. de NaOH 2,5 N se adicionaron con agitación 1,5 g. (40 mM) de  $BH_4Na$  en 50 cc. de NaOH 2,5 N. A los 45 min. precipitó  $Hg^0$  (11 g.: Rto. 100 %). Se extrajo con éter el extracto etéreo se secó con  $SO_4Na_2$  anhidro y se eliminaron el éter y el THF a 15 torr, quedando 3 g. (Rto. 94 %) de un aceite muy denso. En CFG presenta un único pico. Análisis: 61,14 % C y 11,74 % H (teóricos para  $C_6H_{14}O_2$ : 61,01 % C y 11,86 % H). IR (líq.):  $\nu_{OH}$ : 3350;  $\nu_{C-O}$ : 1060;  $\nu_{CH}$ : 2950, 1460 y 1370  $cm^{-1}$ . RMN (en  $CDCl_3$ ):  $\delta_{CH_3}$ : 1,15 (dobl.);  $\delta_{CH_2}$ : 1,5 (tripl.);  $\delta_{CH}$ : 3,75 (mult.);  $\delta_{CH}$ : 3,84 (sing.) ppm.

Experiencias núm. 4. — Preparación del compuesto «mono-éter». Reducción

a) Aislamiento de los 6-acetoxi y 6-halogenmercuri, 5-Metoxi-hexeno-1

A 60 cc. (500 mM) de dialilo y 40 cc. (1000 mM) de MeOH se adicionaron durante 2 h. 15,9 g. (50 mM) de  $(AcO)_2Hg$ . A las 12 h. la reacción ha concluido. Se recuperó el exceso de dieno y MeOH por destilación a presión ordinaria. Se destiló luego el AcOH formado en la reacción a  $10^{-1}$  torr, quedando 18,6 g. (Rto. 100 %) de un aceite viscoso que decolora el agua de bromo. Análisis: 53,58 % Hg (teórico para  $C_6H_{10}O_3Hg$ : 53,82 % de Hg). IR (líq.):  $\nu_{C-H}$ : 3075;  $\nu_{COO}$ : 1600;  $\nu_{CO}$ : 1090;  $\nu_{CH}$ : 2930, 1430 y 1370  $cm^{-1}$ .

Se disolvieron 5 g. (13,4 mM) de este aceite en 50 cc. de KOH 1 N; se añadieron 1,5 g. (20 mM) de ClK y se pasó corriente de  $CO_2$  hasta neutralidad; se formó un aceite que se lavó y se secó a alto vacío (4,6 g.: Rto. 100 %). Decolora el agua de  $Br_2$ . Análisis: 57,20 % Hg (teórico para  $C_7H_{12}OClHg$ : 57,44 % Hg). IR (líq.):  $\nu_{C-H}$ : 3050;  $\nu_{C-C}$ : 1640;  $\nu_{C-O}$ : 1080;  $\nu_{CH}$ : 2910, 1450 y 1370  $cm^{-1}$ .

Se realizó el mismo tratamiento anterior, pero añadiendo en este caso, 2,4 g. (20 mM) de BrK, en lugar de ClK. Se aisló un aceite (5,2 g.: Rto. 100 %) que decolora el agua de  $Br_2$ . Análisis: 50,65 % Hg (teórico para  $C_7H_{12}OBrHg$ : 50,95 % Hg). IR (líq.):  $\nu_{C-H}$ : 3060;  $\nu_{C-C}$ : 1645;  $\nu_{C-O}$ : 1085;  $\nu_{CH}$ : 2940, 1450 y 1360  $cm^{-1}$ .

b) Aislamiento del 5-metoxi, hexeno-1

12 g. (32 mM) de 6-acetoximercuri, 5-metoxihexeno-1 —preparado según el apartado a)— en 100 cc. de THF se añadieron sobre 1,5 g. (40 mM) de  $BH_4Na$  en 150 cc. de NaOH 2,5 N. A las 12 h. precipitó  $Hg^0$  (6,4 g., Rto.: 100 %). Se extrajo con éter y se secó con  $SO_4Na_2$  anhidro. Se realizó una destilación fraccionada a presión ordinaria recogiendo la fracción de líquido de PE: 70-5° (2,4 g.: Rto. 67 %). Su CFG indica la presencia de un pico del 97 %. Decolora el  $Br_2$  en  $CCl_4$ . IR (líq.):  $\nu_{C-H}$ : 3080;  $\nu_{C-C}$ : 1640;  $\nu_{C-O}$ : 1070;  $\nu_{CH}$ : 2950, 1460 y 1370  $cm^{-1}$ .

c) Aislamiento del 5-metoxihexeno-1 por mercuriación del dialilo con  $Cl_2Hg$  en presencia de dietilanilina y demercuriación

Se realizó la mercuriación en las condiciones indicadas en la parte a), pero utilizando 13,5 g. (50 mM) de  $Cl_2Hg$  en vez de  $(AcO)_2Hg$  y añadiendo al medio de reacción 7,5 cc. (50 mM) de dietilanilina. A los 6 d. se realizó la reducción en el mismo medio de reacción, después de destilar el MeOH y dialilo en exceso. Se añadieron 75 cc. de THF y 1,5 g. (40 mM) de  $BH_4Na$  en 100 cc. de NaOH 2,5 N. A las 12 h. precipitaron 9,2 g.

de Hg° (Rto. 92 %). Se extrajo con éter, el extracto etéreo se secó con SO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub> anhidro y se destiló fraccionadamente a presión ordinaria. Se recogió la fracción de PE: 72-5° (3,5 g.: Rto. 62 %) y su CFG indica un pico del 95 % superponible al obtenido según la exp. núm. 4, b). Su IR es asimismo superponible al obtenido allí.

*Experiencias núm. 5. — Preparación del compuesto «monoéster». Hidrólisis y reducción*

a) Aislamiento de los 6-acetoxi y 6-bromomercuri, 5-acetoxi, hexeno-1

A 50 cc. (420 mM) de dialilo, 5 cc. (83 mM) de AcOH glacial y 1 cc. de (AcO)<sub>2</sub>O en 200 cc. de dioxano se adicionaron, con agitación e instantáneamente 25,4 g. (80 mM) de (AcO)<sub>2</sub>Hg. A las 20 h. la reacción ha concluido. Se destilaron el dialilo y el dioxano a 15 torr y luego el AcOH a 10<sup>-1</sup> torr. Quedaron 32 g. (Rto.: 100 %) de un aceite denso. Análisis: 49,58 % Hg (teórico para C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>Hg: 50,06 %). IR (líq.): ν<sub>CH=</sub>: 3080; ν<sub>C=O</sub>: 1250; ν<sub>CH</sub>: 2940; 1430 y 1375 cm<sup>-1</sup>.

Se disolvieron 3,3 g. (8,2 mM) del aceite anterior en 50 cc. de THF; se añadieron 2 g. (17 mM) de BrK disuelto en 50 cc. de H<sub>2</sub>O con lo que se formó un aceite que se lavó varias veces con H<sub>2</sub>O; se secó quedando 3 g. (Rto.: 87 %) de aceite muy denso. Análisis: 47,60 % Hg (teórico para C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>BrHg: 47,56 % Hg). IR (líq.): ν<sub>CH=</sub>: 3075; ν<sub>C=C</sub>: 1640; ν<sub>C=O</sub>: 1720; ν<sub>C-O</sub>: 1240; ν<sub>CH</sub>: 2930, 1430 y 1370 cm<sup>-1</sup>.

b) Aislamiento del 6-bromomercuri-hexeno-1, ol-5

4 g. (11,1 mM) de 6-acetoximercuri, 5-acetoxi hexeno-1 —apartado a)— se trataron durante 15 min. con 30 cc. de KOH 1N; se añadieron 2,4 g. (20 mM) de BrK y se pasó corriente de CO<sub>2</sub> hasta neutralidad. Se produjo un precipitado blanco-grisáceo (3,8 g.: Rto.: 90 %) que se recristalizó de MeOH. PF: 126-8° (desc.). Análisis: 51,98 % Hg (teórico para H<sub>5</sub>C<sub>11</sub>OBrHg: 52,83 % Hg). IR (en nujol): ν<sub>OH</sub>: 3300; ν<sub>CH=</sub>: 3090 (muy débil); ν<sub>C=C</sub>: 1640 (muy débil); ν<sub>C-O</sub>: 1060 cm<sup>-1</sup>.

c) Aislamiento del 5-acetoxi hexeno-1, y de su derivado dibromado

Se adicionó con agitación 1 g. (27 mM) de BH<sub>3</sub>Na sobre 10 g. (25 mM) de 6-acetoximercuri, 5-acetoxi, hexeno-1 —apartado a)— en 100 cc. de H<sub>2</sub>O. A los 30 min. precipitó Hg° (5 g.: Rto.: 100 %). Se extrajo con éter, se secó con SO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub> anhidro y se eliminó el éter a 15 torr. Quedaron 3,4 g. (Rto.: 96 %) de líquido. Su IR (líq.): ν<sub>CH=</sub>: 3050; ν<sub>C=C</sub>: 1615; ν<sub>C=O</sub>: 1715; ν<sub>C-O</sub>: 1240; ν<sub>CH</sub>: 2950, 1440 y 1360 cm<sup>-1</sup>; presenta banda de OH: ν<sub>OH</sub>: 3450 debida a un 10 % de impureza de «monoalcohol» (análisis por CFG) producido en la hidrólisis parcial en la reducción. Se purificó tratando la mezcla en CHCl<sub>3</sub> con Br<sub>2</sub> en CCl<sub>4</sub> al 2 % hasta que persistió la coloración. Se evaporó el disolvente a 15 torr y se destiló a alto vacío recogiendo la fracción de PE: 87-90° (5,4 g.: Rto.: 68 %). Análisis: 31,56 % C y 4,65 % H (teóricos para C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>: 31,78 % C y 4,63 % H). IR (líq.): ν<sub>C=O</sub>: 1735 (armónico: 3470); ν<sub>C-O</sub>: 1240; ν<sub>CH</sub>: 2960, 1440 y 1370 cm<sup>-1</sup>.

d) Aislamiento del hexeno-1, ol-5

A 20 g. (50 mM) de 6-acetoximercuri, 5-acetoxihexeno-1 —preparado según el apartado a)— en 20 cc. de NaOH 2,5 N y 100 cc. de THF se adicionó, con agitación, 2 g. (54 mM) de BH<sub>3</sub>Na. A los 15 min. ya precipitó Hg° (10 g.: Rto.: 100 %). Se extrajo con éter, se secó el extracto etéreo con SO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub> anhidro y se eliminaron a la trompa el éter y el THF. Quedaron 4 g. (Rto.: 80 %) de un líquido que en CFG muestra un pico del 96 %. Análisis: 72,13 % C y 11,69 % H (teóricos para C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O: 72 % C, 12 % H), IR (líq.): ν<sub>OH</sub>: 3350; ν<sub>C=C</sub>: 1640; ν<sub>CH</sub>: 2940, 1450 y 1370 cm<sup>-1</sup>; ν<sub>CH=</sub>: 3070 cm<sup>-1</sup>. RMN (en CDCl<sub>3</sub>):

SINTESIS DE SISTEMAS MONO Y BIFUNCIONALES DEL HEXADIENO-1,5

$\delta_{\text{CH}_3}$ : 1,15 (dobl.);  $\delta_{\text{CH}_2}$ : 1,9 (mult.);  $\delta_{\text{CH}}$ : 3,75 (cuatripl.);  $\delta_{\text{CH}_2}$ : 4,95 (trip.);  $\delta_{\text{CH}}$ : 5,70 (mult.) ppm.

Experiencias núm. 6. — Mercuriación del compuesto «mono-éter» (6-acetoxi o 6-halogen-mercuri, 5-metoxi hexeno-1). Desmercuriación

a) Aislamiento de los 1,6-diacetoxi y 1,6-dibromomercuri, 2-metoxi, 5-etoxi-hexano

A 6 g. (16 mM) de 6-acetoximercuri, 5-metoxi-hexeno-1, preparado según la exp. 4, a), en 50 cc. de EtOH se adicionaron con agitación 5 g. (16 mM) de  $(\text{AcO})_2\text{Hg}$ . A los 5 d. la reacción ha concluido. Se eliminó el EtOH a 15 torr. y el AcOH formado en la reacción a  $10^{-1}$  torr. Quedaron 10,5 g. (Rto.: 97 %) de un sólido blanco que se recrystalizó de EtOH obteniendo unos cristales blancos: PF:  $134,5^\circ$  (desc.). Análisis: 59,02 % Hg (teórico para  $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{Hg}_2$ : 59,23 %). IR (en nujol):  $\nu_{\text{C=O}}$ : 1625;  $\nu_{\text{C-O}}$ : 1085 y 1105  $\text{cm}^{-1}$ .

Se trataron 4 g. (5,9 mM) del sólido anterior con 50 cc. de KOH 3 N; se filtró el pequeño precipitado negro formado; al líquido se añadieron 1,8 g. (15 mM) de BrK y se pasó corriente de  $\text{CO}_2$  hasta neutralidad. Se formó un sólido blanco (3,8 g.: Rto.: 90 %) que se recrystalizó de MeOH obteniendo cristales blancos: PF:  $95,7^\circ$ . Análisis: 55,41 % Hg (teórico para  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Br}_2\text{Hg}_2$ : 55,77 % Hg). IR (en nujol):  $\nu_{\text{C-O}}$ : 1070 y 1090  $\text{cm}^{-1}$ .

b) Aislamiento del 1,6-dibromomercuri, 2-oxi, 5-metoxi-hexano

A 5,5 g. (15 mM) de 6-acetoximercuri, 5-metoxi-hexano-1 (exp. 4, a) en 100 cc. de  $\text{H}_2\text{O}$  y 50 cc. de THF se adicionaron, con agitación, 4,8 g. (15 mM) de  $(\text{AcO})_2\text{Hg}$ . A las 24 h. la reacción ha concluido. Se eliminó el THF a 15 torr; se alcalinizó con KOH 3 N; se filtró el pequeño precipitado negro formado; al líquido se añadieron 4,8 g. (40 mM) de BrK y se pasó corriente de  $\text{CO}_2$  hasta neutralidad. Precipitó un sólido blanco (9 g.: Rto.: 87 %) que se recrystalizó de MeOH. PF:  $65,6^\circ$  (desc. a partir de  $140^\circ$ ). Análisis: 57,97 % Hg (teórico para  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Br}_2\text{Hg}_2$ : 58,03 % Hg). IR (en pastilla de BrK)  $\nu_{\text{OH}}$ : 3400;  $\nu_{\text{C-O}}$ : 1080;  $\nu_{\text{CH}}$ : 2920, 1450 y 1325  $\text{cm}^{-1}$ .

c) Aislamiento del 5-metoxi, hexanol-2

A 16,6 g. (24 mM) de 1,6-dibromomercuri, 2-oxi, 5-metoxi, hexano (apartado b) de estas experiencias) en 100 cc. de NaOH 0,5 N y 50 cc. de THF se adicionaron con agitación 1 g. (27 mM) de  $\text{BH}_3\text{Na}$  en 50 cc. de NaOH 2,5 N. A las 24 h. precipitó  $\text{Hg}^\circ$  (8,6 g.: Rto.: 91 %). Se extrajo con éter se secó con  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  anhidro y se eliminaron el éter y el THF a 15 torr, quedando 2,4 g. de líquido que se destiló a  $10^{-1}$  recogiendo la fracción de PE:  $95-100^\circ$  (2,1 g.). En CFG muestra un pico único. Análisis: 63,71 % C y 12,10 % H (teóricos para  $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_2$ : 63,63 % C y 12,12 % H). IR (líq.):  $\nu_{\text{OH}}$ : 3410;  $\nu_{\text{C-O}}$ : 1075;  $\nu_{\text{CH}}$ : 2920, 1450 y 1370  $\text{cm}^{-1}$ . RMN (en  $\text{CCl}_4$ ):  $\delta_{\text{CH}_3}$ : 1,15 y 1,2 (2 dobl.);  $\delta_{\text{CH}_2}$ : 1,55 (tripl.);  $\delta_{\text{CH}}$ : 3,3 (sing.);  $\delta_{\text{CH}}$ : 3,8 y 3,35 (2 mult.);  $\delta_{\text{OH}}$ : 3,25 (sing.) ppm.

d) Aislamiento del 5-metoxi, 2-(fenilamino)-hexano

A 9 g. (23 mM) de 6-bromomercuri, 5-metoxi, hexeno-1, —exp. 4 a)— en 30 cc. de THF y 10 cc. (100 mM) de anilina se adicionaron con agitación 7,3 g. (23 mM) de  $(\text{AcO})_2\text{Hg}$ . A las 10 h. la reacción ha concluido. Se añadieron al mismo medio de reacción 100 cc. de NaOH 0,5 N y 1,1 g. (80 mM) de  $\text{BH}_3\text{Na}$  en 50 cc. de NaOH 2,5 N. A las 12 h. precipitó  $\text{Hg}^\circ$  (8,5 g.: Rto. 92 %). Se extrajo con éter, se secó con  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  anhidro y se eliminó el éter y el THF a 15 torr. Se destiló la anilina en exceso a  $10^{-1}$  torr y a continuación a alto vacío recogiendo la fracción de PE:  $115-20^\circ$  (4,2 g.: Rto. 89 %). En CFG muestra un único pico. Análisis: 75,61 % C, 10,06 % H y 6,52 N (teóricos para  $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{ON}$ : 75,36 %

10,14 % H y 6,76 % N). PM: 214 (teórico: 207). IR (líq.):  $\nu_{\text{NH}}$ : 3370;  $\nu_{\Phi}$ : 3100, 1605, 1505, 750 y 695;  $\nu_{\text{CO}}$ : 1090;  $\nu_{\text{CH}}$ : 2950, 1460, y 1375  $\text{cm}^{-1}$ . RMN (en  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{CH}_3}$  1,1 y 1,15 (2 dobl.);  $\delta_{\text{CH}_2}$ : 1,55 (tripl.);  $\delta_{\text{OCH}_3}$ : 3,28 (sing.);  $\delta_{\text{NH}}$ : 3,28 (sing.);  $\delta_{\text{CH}}$ : 3,3 aprox. (mult.);  $\delta_{\Phi}$ : 6,85 (mult.) ppm.

*Experiencias núm. 7. — Mercuriación del compuesto «mono éster» (6-acetoximercuri, 5-acetoxi-hexeno-1). Desmercuriación*

a) Aislamiento del 5-acetoxi-hexanol-2

Sobre 10 g. (25 mM) de 6-acetoximercuri, 5-acetoxi-hexeno-1, —preparado según la experiencia núm 5, a)— en 40 cc. de THF y 100 cc. de  $\text{H}_2\text{O}$  se adicionaron instantáneamente y con agitación 8,3 g. (25 mM) de  $(\text{AcO})_2\text{Hg}$ . A los 3 d. la reacción ha concluido. Se añadieron al mismo medio de reacción 3 g. (81 mM) de  $\text{BH}_4\text{Na}$ . A los 15 d. no precipitó todavía  $\text{Hg}^\circ$  sino que se quedó en el estado de masa gris. Se extrajo con éter, se secó el extracto etéreo con  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  anhidro, se eliminó el éter y el THF a 15 torr. Quedaron 3,5 g. (Rto. 88 %). Su IR (líq.):  $\nu_{\text{OH}}$ : 3425;  $\nu_{\text{C=O}}$ : 1730;  $\nu_{\text{C-O}}$ : 1250;  $\nu_{\text{C-O}}$ : 1065;  $\nu_{\text{CH}}$ : 29,50, 1450 y 1370  $\text{cm}^{-1}$ ; muestra bandas de  $\text{CH=}$ :  $\nu_{\text{CH=C}}$ : 1050 y 1610 por impureza del 15 % (CFG) de «mono éster» sin reaccionar. Se destiló a 15 torr recogiendo la fracción de PE 65-8° (2,9 g.); en CFG muestra un único pico. Análisis: 60,21 % C y 9,87 % H (teóricos para  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$ : 60 % C y 10 % H).

b) Aislamiento del 5-acetoxi, 2-metoxi-hexano

A 8 g. (20 mM) de 6-acetoximercuri, 5-acetoxi, hexeno-1, —exp. núm. 5, a)— en 100 cc. de MeOH se adicionaron con agitación 6,3 g. (20 mM) de  $(\text{AcO})_2\text{Hg}$ , instantáneamente. Al cabo de 24 h. se eliminó el MeOH a 15 torr. y luego a  $10^{-1}$  torr, el AcOH formado en el transcurso de la reacción. Se adicionaron, al sólido que quedó, 50 cc. de  $\text{H}_2\text{O}$ , 10 cc. de THF y sobre la mezcla 1,5 g. (40 mM) de  $\text{BH}_4\text{Na}$ . A los 5 d. no precipitó  $\text{Hg}^\circ$  sino que se quedó en el estado de masa gris. Se extrajo con éter, se secó con  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  anhidro y se eliminaron el éter y THF a 15 torr. Quedó un residuo líquido (2,8 g.: Rto. 82 %) cuya CFG indica que se trata de un producto del 97 %. Análisis 62,15 % C y 10,01 % H (teóricos para  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_3$ : 62,06 % C y 10,34 % H).

c) Aislamiento del 1,6-dibromomercuri, 5-acetoxi, 2(fenilamino)-hexano

A 12,6 g. (31,5 mM) de 6-acetoximercuri, 5-acetoxi, hexeno-1, exp. núm. 5, a)— en 50 cc. de THF y 15 cc. (150 mM) de anilina se adicionaron instantáneamente y con agitación 10 g. (31,7 mM) de  $(\text{AcO})_2\text{Hg}$ . A los 5 min. la reacción ha terminado. Se eliminó el THF y la  $\Phi\text{-NH}_2$  por destilación a  $10^{-1}$  torr. Se añadieron 100 cc. de MeOH, 10 g. (83 mM) de  $\text{BrK}$  y 50 cc. de  $\text{H}_2\text{O}$  con lo que se formó un sólido blanco-amarillento (18,5 g.: Rto. 74 %). Se lavó repetidas veces con  $\text{H}_2\text{O}$  y MeOH para purificarlo por no ser posible su recristalización en los disolventes habituales. PF: 78-80° (desc.). Análisis: 1,68 % N (teóricos para  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{NBr}_2\text{Hg}_2$ : 1,76 % N). IR (en nujol):  $\nu_{\text{NH}}$ : 3380 (débil);  $\nu_{\text{C=O}}$ : 1720;  $\nu_{\Phi}$ : 1605; 1505, 750 y 690;  $\nu_{\text{C-O}}$ : 1250  $\text{cm}^{-1}$ .

d) Aislamiento del 1,6-dibromo-mercúri, 5-oxi, 2-(fenilamino)-hexano

Se disolvieron 2 g. (2,5 mM) del mercurial preparado en el apartado c) en 50 cc. de NaOH 3N. Se pasó corriente de  $\text{CO}_2$  hasta neutralidad con lo que precipitó un sólido blanco-amarillento que se lavó y secó (1,8.: Rto.: 100 % aproximadamente). No se consiguió recristalizar. PF: 60-2° (desc.). Análisis: 1,83 % N (teórico para  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{ONBr}_2\text{Hg}_2$ : 1,86 % N). IR (en nujol):  $\nu_{\text{OH}}$ : 3350;  $\nu_{\Phi}$ : 1605, 1505, 750 y 600;  $\nu_{\text{C-O}}$ : 1040 (débil)  $\text{cm}^{-1}$ .

## e) Aislamiento del 5-acetoxi, 2-(fenilamino)-hexano

Se realizó la experiencia en las condiciones indicadas en la exp. núm. 1, c) y se redujo en el mismo medio de reacción; se adicionaron 100 cc. de NaOH 1 N y 3 g. (81 mM) de  $BH_3Ba$  en 50 cc. de NaOH 2,5 N. A las 7 h. precipitó  $Hg^0$  (12,5 g.: Rto.: 100 %). Se extrajo con éter el extracto etéreo, se secó con  $SO_4Na_2$  anhidro y se eliminaron el éter y THF a 15 torr. Se destiló luego la anilina en exceso a  $10^{-1}$  torr quedando 7 g. (Rto. 95 %) de líquido denso. Su CFG indica un pico (95 %) mayoritario. Análisis: 71,70 % C, 8,78 H y 6,03 % N (teóricos para  $C_{14}H_{21}O_2N$ : 71,84 % C, 8,93 % H y 5,95 % N). IR (líq.):  $\nu_{NH}$ : 3370;  $\nu_{C-O}$ : 1720;  $\nu_{\phi}$ : 3040, 1600, 1495, 740 y 685;  $\nu_{C-O}$ : 1250;  $\nu_{CH}$ : 2950, 1450 y 1370  $cm^{-1}$ . RMN (en  $CDCl_3$ ):  $\delta_{CH_3}$ : 1,1 y 1,15 (2 dobl.);  $\delta_{CH_2}$ : 1,55 (mult.);  $\delta_{CH_3CO}$ : 1,95 (sing.);  $\delta_{OH-N}$ : 3,1 (mult.);  $\delta_{NH}$ : 3,4 (sing.);  $\delta_{CH-O}$ : aprox. 5 (mult.);  $\delta_{\phi}$ : 6,9 (mult.) ppm.

## f) Aislamiento del 5-(fenilamino)-hexanol-2

A 10 g. (13,3 mM) de 1,6-dibromomercuro, 5-acetoxi, 2-(fenilamino)-hexano —preparado según la exp. núm. 7, c)— en 50 cc. de NaOH 1 N y 50 cc. de dioxano se adicionaron, con agitación, 1,5 g. (40 mM) de  $BH_3Na$  en 50 cc. de NaOH 2,5 N. A las 24 h. precipitó  $Hg^0$  (5,3 g.: Rto. 100 %). Se extrajo con éter, el extracto etéreo se secó con  $SO_4Na_2$  anhidro y se eliminaron el éter y el dioxano a 15 torr. Quedaron 2,2 g. (Rto.: 87 %) de un líquido muy denso que en CFC muestra un pico único (98 %). Análisis: 73,98 % C, 9,90 % H y 7,18 % N (teóricos para  $C_{12}H_{19}ON$ : 74,61 % C, 9,84 % H y 7,25 % N). IR (líq.):  $\nu_{OH-NH}$ : 3380;  $\nu_{\phi}$ : 3040, 1600, 1595, 745 y 590;  $\nu_{CH}$ : 2950; 1450 y 1370  $cm^{-1}$  RMN (en  $CDCl_3$ ):  $\delta_{CH_3}$ : 1,05 y 1,1 (2 dobl.);  $\delta_{CH_2}$ : 1,8 (mult.);  $\delta_{OH}$ : 3,65 (sing.);  $\delta_{NH}$ : 3,6 (sing.);  $\delta_{CH-O}$ : 3,9 (mult.);  $\delta_{CH-N}$ : aprox. 3,6 (mult.);  $\delta_{\phi}$ : 6,9 (mult.) ppm.

## BIBLIOGRAFIA

1. V. GÓMEZ ARANDA y O. SANZ PASTOR, *Combustibles*, **10**, 183 (1950).
2. V. GÓMEZ ARANDA y J. L. MARTÍNEZ CORDÓN, *Combustibles*, **87/8**, 290 (1956).
3. V. GÓMEZ ARANDA, F. GÓMEZ BELTRÁN y J. BARLUENGA MUR, *Combustibles*, **137/40**, 3 (1965).
4. V. GÓMEZ ARANDA, F. GÓMEZ BELTRÁN y J. MIRANDA IBÁÑEZ, *Combustibles*, **141/2**, 81 (1965).
5. V. GÓMEZ ARANDA y M. L. RUIZ ARBEOLA, en preparación.
6. M. YUS ASTIZ, Tesina de Licenciatura, Zaragoza, octubre de 1970.
7. G. ASENSIO AGUILAR, Tesina de Licenciatura, Zaragoza, octubre de 1971.
8. SCHOELLER, SCHRAUTH y ESSERS, *Ber.*, **46**, 2864 (1913).
9. G. HUGEL y J. HIBOU, *Chénie and Industrie*, Special Number, febrero, 296 (1929).
10. P. FREIDLINA, R. KOTCHEKOVA, *Bull. Acad. Sci. URSS, Div. chem. Sci.*, **2**, 128 (1945).
11. V. GÓMEZ ARANDA, J. BARLUENGA MUR y M. YUS ASTIZ, *Anales Real Sociedad Española Física y Química* (Madrid), **68**, 221 (1972).
12. V. GÓMEZ ARANDA, J. BARLUENGA MUR, G. ASENSIO AGUILAR y M. YUS ASTIZ, *Tetrahedron Letters*, **35**, 3621 (1972).
13. A. N. NESMEYANO y I. F. LUTSENKO, *Bull. Acad. Sci., URSS, Div. Sci. Chem.*, 296 (1943).
14. LESPIEAU, *A. Ch.* (8), **27**, 49.
15. F. G. BORRELL y M. L. DOUGLAS, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 993 (1966).
16. V. GÓMEZ ARANDA, J. BARLUENGA, G. ASENSIO y M. YUS, en preparación.
17. M. YUS ASTIZ, Tesis Doctoral, Zaragoza, junio de 1973.
18. H. C. BROWN y P. GEOGHEGAN, *Organometal. in Chem. Synthesis*, **1**, 7 (1970).

# ESTUDIO CRISTALOGRAFICO PRELIMINAR DE LOS ACETATOS ANHIDROS DE Mn, Co y Fe.

P O R

R. ALCALÁ y J. FERNÁNDEZ GARCÍA

Departamento de Física Fundamental. Cátedra de Óptica.  
Universidad de Zaragoza (España)

## Abstract

Lattice parameters and space groups of anhydrous acetates of Mn(II), Fe(II) and Co(II) are recorded. Crystal of Fe(II) acetate are isostructural with Co(II) acetate.

## Introducción

El estudio cristalográfico de los acetatos anhidros de diferentes elementos de transición se está realizando con el fin de aportar datos para el tratamiento de las propiedades magnéticas de los compuestos.

Estudios espectroscópicos, magnéticos y de calores específicos de dichos acetatos han sido realizados previamente<sup>1</sup>.

En dichos estudios se concluye que en estos compuestos el anión actúa como ligando bidentado y que el metal se encuentra en un entorno octaédrico.

En la presente nota se da cuenta de los estudios cristalográficos previos llevados a cabo en los citados acetatos y se confirman las conclusiones anteriores aunque modificando las hipótesis sobre la distribución de los oxígenos que forman el entorno octaédrico de los metales.

## Experimental

Cristales de los acetatos anhidros de Mn, Co y Fe se han obtenido siguiendo el método descrito por M. A. Navarro y otros<sup>1</sup> consistente en hacer reaccionar en atm. inerte y en caliente, ácido acético con el metal en presencia de anhídrido acético para evitar la formación del acetato hidratado.

Los análisis de C,H y la valoración del metal así como los análisis espectroscópicos nos han llevado a la conclusión de que las sustancias obtenidas son los ya citados acetatos anhidros.

Los cristales precipitan a lo largo de la reacción, pero a pesar de no ser estas condiciones de formación las más indicadas para la obtención de monocristales, éstos aparecen para el Co y el Fe, en el caso del acetato de Mn no ha sido posible, hasta el momento, obtener monocristales sino maclas más o menos simples.

Con los citados monocristales, y en el caso del acetato de Mn utilizando las maclas mejor resueltas, se han llevado las siguientes determinaciones.

### Acetato de Mn

Sistema cristalino: Tetragonal.

Grupo espacial:  $P4_2, 2$

Constantes de celdilla:  $a = b = 11.31 \text{ \AA}$ ;  $c = 15.26 \text{ \AA}$ .

Densidad:  $\rho = 1.76 \text{ gr./cm.}^3$

N.º de moléculas/celdilla:  $N = 12$ .

El grupo espacial y las constantes de celdilla se han determinado a partir de los diagramas de difracción obtenidos por los métodos de cristal oscilatorio y de Weissenberg equi-inclinación<sup>2</sup>.

La densidad se ha obtenido por el método picnométrico, utilizando como líquido el orto-dicloro-benceno.

La ausencia de monocristales en las cristalizaciones realizadas hasta el presente no ha permitido llevar a cabo la medida de intensidades de difracción.

Actualmente se está trabajando en la obtención, por diferentes métodos, de los citados monocristales con objeto de proseguir la determinación de la estructura cristalina de este compuesto.

### Acetato de Co

Sistema cristalino: Ortorrómbico.

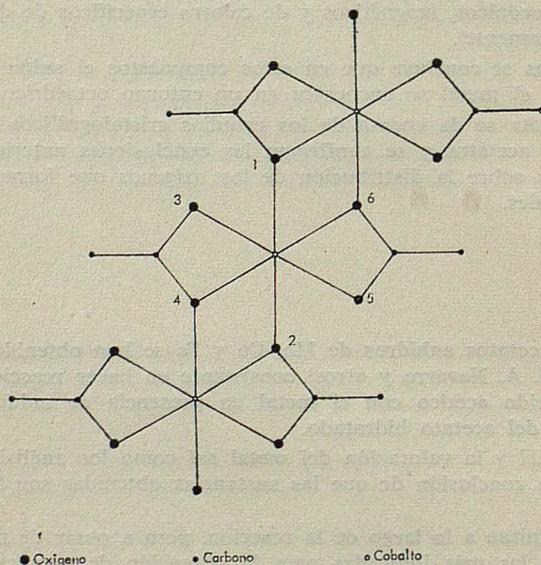
Grupo espacial: Pbcn.

Constantes de celdilla:  $A = 17.67 \text{ \AA}$ ;  $b = 22.22 \text{ \AA}$ ;  $c = 8.26 \text{ \AA}$ .

Densidad:  $\rho = 1.88 \text{ gr./cm.}^3$

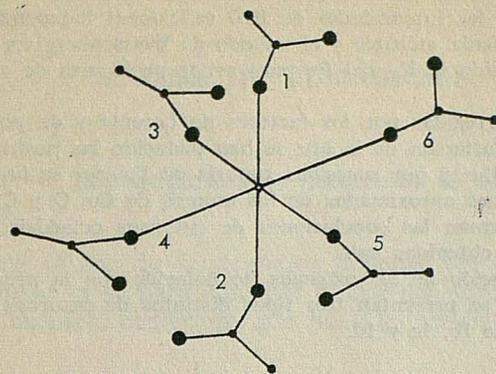
N.º de moléculas/celdilla:  $N = 20$ .

FIG 1a



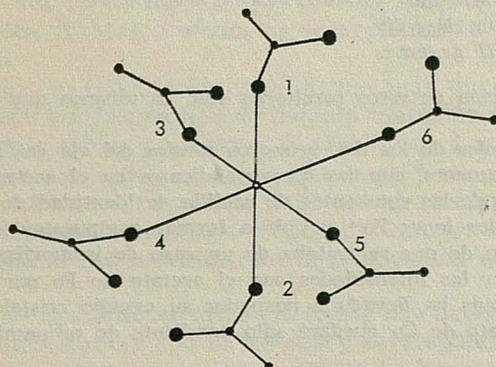
Están compartidos con otro Co los átomos de O 1, 2, 4 y 6

FIG 1b



Estan compartidos los oxigenos 1,2,5,6

FIG 1c

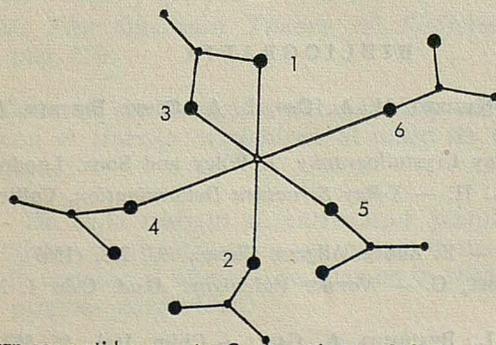


• carbón

○ cobalto

Estan compartidos con otro Co los oxigenos 1,2,3,4,6

FIG 1d



● oxígeno

Estan compartidos con otro Co los oxigenos 1,2,5

Los métodos seguidos son los mismos que en el acetato de Mn.

Se han medido también las intensidades de 1050 reflexiones independientes recogidas siguiendo la técnica de película múltiple y el método de Weissenberg en equi-inclinación. La radiación utilizada ha sido la  $K_{\alpha}$  del Fe para evitar problemas de absorción y fluorescencia.

Una vez escaladas y corregidas por los factores de Lorentz y de polarización se ha realizado una síntesis de Patterson de la que se han deducido las posiciones de los átomos de Co<sup>3</sup>. A partir de ellas y por sucesivas síntesis de Fourier se ha obtenido la determinación de las posiciones aproximadas de los átomos de Co, O y C.

Dichas posiciones confirman las conclusiones de entornos octaédricos y de aniones como ligandos bidentados obtenidas en<sup>1</sup>.

No obstante, la distribución de los oxígenos no coincide con la propuesta en dicho trabajo (Fig. 1a) sino que se presentan tres tipos distintos de entornos octaédricos, esquematizados en las figuras 1b, 1c y 1d.

### Acetato de Fe

Sistema cristalino: Ortorrómbico.

Grupo espacial: Pbcn.

Constantes de celdilla: a = 18.27 Å; b = 22.24 Å; c = 8.26 Å.

N.º de moléculas/celdilla: N = 20

Densidad calculada: 1.72 gr./cm.<sup>3</sup>.

Los métodos de obtención de estos resultados son los mismos que en los dos casos anteriores.

Obtenidas las intensidades de los dos primeros niveles del eje «a» se ha encontrado que coinciden, casi exactamente, con las correspondientes en el acetato de cobalto, lo cual, unido a la similitud de las constantes de celdilla, la identidad de los grupos espaciales y la tendencia de los iones Fe<sup>2+</sup> y Co<sup>2+</sup> a formar compuestos isomórfos<sup>4, 5, 6</sup> nos ha llevado a la conclusión de que se trataba de un caso de isomorfismo lo cual unido a la dificultad de obtener las intensidades con el acetato de Fe por la facilidad con que el Fe<sup>2+</sup> pasa a Fe<sup>3+</sup> nos ha llevado a posponer su estudio cristalográfico que una vez finalizado el del acetato de Co quedará sólo pendiente de refinamiento.

### Agradecimientos:

Los autores agradecen la ayuda de medios materiales prestada por el Instituto de Estudios Nucleares y el C. S. I. C.

### BIBLIOGRAFIA

1. GONZÁLEZ ALVAREZ, D., NAVARRO, M. A., ORO, L. A., GÓMEZ BELTRÁN, F. — *Rev. Acad. Ciencias*, 27, 3, (1972).
2. BUERGER, M. J. — *X-Ray Crystallography*, J. Wiley and Sons. London (1942).
3. STOUT, G. H., JENSEN, L. H. — *X-Ray Structure Determination*. Collier-MacMillan Ltd. London (1968).
4. GATTOW, G., ZEMANN, J. — *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 193, 233, (1968).
5. BODIKER-NAESS, G., HASSEL, O. — *Norske Videnkaps Akad. Oslo I. Mat. Naturv. K1*, núm. 4, (1933).
6. NARDELLI, M., CAVALCA, L., BRAIBAUTI, A., *Gazz.* — *Chim. Ital.*, 86, 867 (1956).