

UCH-FC  
MAG- Q  
T172  
C.1

ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO Y ELECTROQUIMICO  
DE COMPLEJOS DE LIGANTES MIXTOS DE HIERRO

Tesis

Entregada a la

Universidad de Chile

en cumplimiento parcial de los requisitos

para optar al grado de

Magister en Ciencias Químicas

Facultad de Ciencias

por

ANA EUGENIA TAPIA MEJIA

-1992-

Director de Tesis: Dr Alfonso Morales Barañao

UNIVERSIDAD DE CHILE  
FACULTAD DE CIENCIAS

INFORME DE APROBACION  
TESIS DE MAGISTER

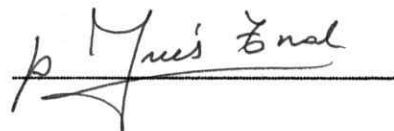
Se informa a la Escuela de Postgrado de la  
Facultad de Ciencias que la Tesis de  
Magister presentada por la Candidata:

**ANA EUGENIA TAPIA MEJIA**

ha sido aprobada por la Comisión Informante  
de Tesis como requisito para optar al Grado  
de Magister en Ciencias con mención en  
Química Analítica.

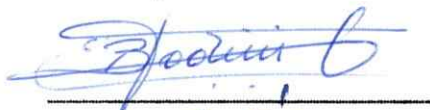
Director de Tesis:

Prof. Dr. Alfonso Morales B.



Comisión Informante de Tesis:

Prof. Dr. Mario Bodini



Prof. Dr. César González



Prof. Dr. Ramón Latorre



Prof. Dr. Hernán Ríos

A mis hijas Constanza y Montserrat

A mis padres y hermanas

## INDICE

	Pág.
Abreviaturas empleadas.....	VIII
Indice de figuras.....	X
Indice de tablas.....	XIII
Resumen.....	XVII
Abstract.....	XIX

## INDICE DE MATERIAS

1.- Introducción.....	1
2.- Materiales y métodos.....	7
2.1.- Reactivos.....	7
2.2.- Instrumentos.....	9
2.2.1.- Mediciones espectrofotométricas.....	9
2.2.2.- Mediciones de pH.....	9
2.2.3.- Mediciones Voltamétricas.....	9
2.2.4.- Mediciones de pesada.....	9
2.3.- Procedimiento general para la determinación espectrofotométrica de Fe(II) mediante la formación de los complejos Fe(nitroferroína) <sub>3</sub> pic <sub>2</sub> y Fe(fenilferroína) <sub>3</sub> pic <sub>2</sub> .....	10
2.3.1.- Procedimiento para el efecto del pH.....	10
2.3.2.- Procedimiento para determinar Fe(II) en reactivos de grado analítico por los métodos propuestos.....	11

	Pág.
2.3.3.- Procedimiento para determinar Fe(II) en muestras de agua de río por los métodos propuestos.....	11
2.4.- Síntesis de los complejos de ligantes mixtos..	12
2.4.1.- Fe-bipy-perclorato.....	12
2.4.2.- Fe-batofenantrolina-perclorato.....	12
2.4.3.- Fe-TPTZ-perclorato.....	12
2.4.4.- Fe-TPTZ-picrato.....	13
2.4.5.- Fe-TPTZ-oxalato.....	13
2.4.6.- Fe-TPTZ-tiocianato.....	13
2.5.- Estudio electroquímico de los complejos de ligantes mixtos.....	14
2.5.1.- Celda electroquímica.....	14
2.5.2.- Mediciones de los Voltamogramas Cíclicos de los complejos mixtos en diferentes solventes..	14
2.5.3.- Purificación del PTEA.....	15
2.6.- Estudio espectrofotométrico de los complejos mixtos en diferentes solventes.....	16
3.- Resultados y discusión.....	17
3.1.- Caracterización de los complejos de ligantes mixtos Fe(nitroferroína) <sub>3</sub> pic <sub>2</sub> y Fe(fenilferroína) <sub>3</sub> pic <sub>2</sub> .....	17
3.2.- Características espectrales de los complejos mixtos Fe-nitroferroína-pic y Fe-fenilferroína-pic.....	20

	Pág.
3.3.- Condiciones óptimas para la determinación espectrofotométrica de Fe(II) al estado de complejo mixto.....	25
3.3.1.- Efecto de la concentración de Fe(II) en las bandas de absorción 515-520 nm de los complejos Fe(nitroferroína) <sub>3</sub> pic <sub>2</sub> y Fe(fenilferroína) <sub>3</sub> pic <sub>2</sub> .....	25
3.3.2.- Efecto de la concentración de nitroferroína y fenilferroína en la formación y extracción de los complejos mixtos Fe(nitroferroína) <sub>3</sub> pic <sub>2</sub> y Fe(fenilferroína) <sub>3</sub> pic <sub>2</sub> .....	28
3.3.3.- Efecto de la concentración de ácido pícrico en la formación y extracción de los complejos mixtos Fe(nitroferroína) <sub>3</sub> pic <sub>2</sub> y Fe(fenilferroína) <sub>3</sub> pic <sub>2</sub> .....	33
3.3.4.- Efecto del pH en la formación y extracción de los complejos mixtos Fe(nitroferroína) <sub>3</sub> pic <sub>2</sub> y Fe(fenilferroína) <sub>3</sub> pic <sub>2</sub> .....	38
3.3.5.- Efecto de la relación solvente acuoso/solvente orgánico en la formación y extracción de los complejos mixtos Fe(nitroferroína) <sub>3</sub> pic <sub>2</sub> y Fe(fenilferroína) <sub>3</sub> pic <sub>2</sub> .....	43
3.3.6.- Estabilidad en el tiempo de los complejos mixtos Fe(nitroferroína) <sub>3</sub> pic <sub>2</sub> y Fe(fenilferroína) <sub>3</sub> pic <sub>2</sub> .....	48
3.4.- Ley de Beer, sensibilidad y precisión.....	53

	Pág.
3.4.1.- Parámetros analíticos.....	58
3.5.- - Estudio de la recuperación de Fe(II) por los métodos propuestos.....	60
3.6.- Efecto de iones interferentes.....	63
3.6.1.- Interferentes catiónicos.....	63
3.6.2.- Interferentes aniónicos.....	67
3.7.- Aplicaciones analíticas.....	70
3.8.- Estudio electroquímico de los complejos de ligantes mixtos.....	73
3.8.1.- Estudio del efecto del medio en los complejos mixtos de Fe(II).....	75
3.8.2.- Criterios de reversibilidad.....	91
3.8.3.- Sistema de referencia interna.....	92
3.8.4.- Estudio electroquímico de los complejos mixtos empleando una referencia interna.....	93
3.8.5.- Correlación de los potenciales formales de reducción de los complejos mixtos con el número donador (DN).....	100
3.9.- Estudio espectrofotométrico de los complejos de ligantes mixtos en diferentes solventes...	105
3.9.1.- Estudio espectrofotométrico del complejo Fe-TPTZ-perclorato en diferentes solventes...	105
3.9.2.- Efecto del contra-ion en la determinación de Fe(II) al estado de complejo mixto.....	109
4.- Conclusiones.....	112
5.- Bibliografía.....	116

## ABREVIATURAS EMPLEADAS

## Solventes

Acetona	Ac
Acetonitrilo	AN
Anhídrido Acético	AA
Benzonitrilo	BN
1,2 Dicloroetano	DCE
1,1 Diclorometano	DCM
N,N-Dietilacetamida	DEA
Dietilformamida	DEF
N,N-Dimetilacetamida	DMA
N,N-Dimetilformamida	DMF
Dimetisulfóxido	DMSO
Formamida	FA
Hexametilfosforamida	HMPA
N-Metilformamida	NMF
Nitrometano	NM
Piridina	Py
1,2-Propanodiolcarbonato	PDC
Trimetilfosfato	TMP

## Electrodos

Electrodo de carbono vítreo	ECV
Electrodo saturado de calomel	ESC



**Compuestos**

2,2-bipiridilo	bipy
4,7-difenil-1,10 fenantrolina	bato ó batofenantrolina
2,4,6-tri(2 piridil)-1,3,5 triazina	TPTZ
5-fenil-1,10-fenantrolina	fenilferroína
5-nitro-1,10-fenantrolina	nitroferroína
Perclorato de tetraetilamonio	PTEA
Picrato	pic
Perclorato	per

**Otros.**

red	reducción
ox	oxidación
aq	acuosa
org	orgánica
pc	pico catódico
pa	pico anódico
$E_p$	potencial de pico

## INDICE DE FIGURAS.

	Pág.
1.- Celda Electroquímica.....	15
2.- Estructura molecular del complejo binario Fe(nitroferroína) <sub>3</sub> <sup>2+</sup> .....	18
3.- Estructura molecular del complejo binario Fe(fenilferroína) <sub>3</sub> <sup>2+</sup> .....	19
4.- Espectros de absorción del complejo Fe(II)- nitroferroína-pic y las combinaciones binarias de los reactantes, extraídos en DCE y medidos contra DCE.....	23
5.- Espectros de absorción del complejo Fe(II)- fenilferroína-pic y las combinaciones binarias de los reactantes, extraídos en DCE y medidos contra DCE.....	24
6.- Efecto de la concentración de Fe(II) en la banda de absorción a 515 nm del complejo mixto Fe(nitroferroína) <sub>3</sub> pic <sub>2</sub> .....	26
7.- Efecto de la concentración de Fe(II) en la banda de absorción a 520 nm del complejo mixto Fe(fenilferroína) <sub>3</sub> pic <sub>2</sub> .....	27
8.- Efecto de la concentración de nitroferroína en la formación y extracción del complejo Fe(nitroferroína) <sub>3</sub> pic <sub>2</sub> .....	30

	Pág.
9.- Efecto de la concentración de fenilferroína en la formación y extracción del complejo Fe(fenilferroína) <sub>3</sub> pic <sub>2</sub> .....	32
10.- Efecto de la concentración de ácido pícrico en la formación y extracción del complejo Fe(nitroferroína) <sub>3</sub> pic <sub>2</sub> .....	35
11.- Efecto de la concentración de ácido pícrico en la formación y extracción del complejo Fe(fenilferroína) <sub>3</sub> pic <sub>2</sub> .....	37
12.- Efecto del pH en la formación y extracción del complejo Fe(nitroferroína) <sub>3</sub> pic <sub>2</sub> .....	40
13.- Efecto del pH en la formación y extracción del complejo Fe(fenilferroína) <sub>3</sub> pic <sub>2</sub> .....	42
14.- Efecto de la relación solvente acuoso/solvente orgánico en la formación y extracción del complejo Fe(nitroferroína) <sub>3</sub> pic <sub>2</sub> .....	45
15.- Efecto de la relación solvente acuoso/solvente orgánico en la formación y extracción del complejo Fe(fenilferroína) <sub>3</sub> pic <sub>2</sub> .....	47
16.- Estabilidad en el tiempo del complejo Fe(nitroferroína) <sub>3</sub> pic <sub>2</sub> .....	50
17.- Estabilidad en el tiempo del complejo Fe(fenilferroína) <sub>3</sub> pic <sub>2</sub> .....	52
18.- Curva de calibración del complejo Fe(nitroferroína) <sub>3</sub> pic <sub>2</sub> medida a 515 nm.....	55

	Pág.
19.- Curva de calibración del complejo Fe(fenilferroína) <sub>3</sub> pic <sub>2</sub> medida a 520 nm.....	57
20.- Voltamograma cíclico de ácido pícrico en DMF y PTEA como electrolito soporte.....	77
21.- Voltamograma cíclico del complejo mixto Fe-TPTZ-pic en DMF y PTEA como electrolito soporte.....	78
22.- Voltamograma cíclico del complejo mixto Fe-TPTZ-per en DMF y PTEA como electrolito soporte.....	81
23.- Voltamograma cíclico del complejo mixto Fe-bato-per en DMF y PTEA como electrolito soporte.....	82
24.- Voltamograma cíclico del complejo mixto Fe-bipy-per en DMF y PTEA como electrolito soporte.....	83
25.- Correlaciones entre el número donador del solvente y el primer potencial formal de reducción de los complejos A) Fe-bipy-per, B) Fe-bato-per y C) Fe-TPTZ-per.....	104

## INDICE DE TABLAS.

	Pág.
1.- Efecto de la concentración de nitroferroína en la formación y extracción del complejo Fe(nitroferroína) <sub>3</sub> pic <sub>2</sub> .....	29
2.- Efecto de la concentración de fenilferroína en la formación y extracción del complejo Fe(fenilferroína) <sub>3</sub> pic <sub>2</sub> .....	31
3.- Efecto de la concentración de ácido pícrico en la formación y extracción del complejo Fe(nitroferroína) <sub>3</sub> pic <sub>2</sub> .....	34
4.- Efecto de la concentración de ácido pícrico en la formación y extracción del complejo Fe(fenilferroína) <sub>3</sub> pic <sub>2</sub> .....	36
5.- Efecto del pH en la formación y extracción del complejo Fe(nitroferroína) <sub>3</sub> pic <sub>2</sub> .....	39
6.- Efecto del pH en la formación y extracción del complejo Fe(fenilferroína) <sub>3</sub> pic <sub>2</sub> .....	41
7.- Efecto de la relación solvente acuoso/solvente orgánico en la formación y extracción del complejo Fe(nitroferroína) <sub>3</sub> pic <sub>2</sub> .....	44
8.- Efecto de la relación solvente acuoso/solvente orgánico en la formación y extracción del complejo Fe(fenilferroína) <sub>3</sub> pic <sub>2</sub> .....	46
9.- Estabilidad en el tiempo del complejo Fe(nitroferroína) <sub>3</sub> pic <sub>2</sub> .....	49

	Pág.
10.- Estabilidad en el tiempo del complejo Fe(fenilferroína) <sub>3</sub> pic <sub>2</sub> .....	51
11.- Curva de calibración para el complejo Fe(nitroferroína) <sub>3</sub> pic <sub>2</sub> extraído en 10 ml de DCE y leído a 515 nm contra blanco de reactivos.....	54
12.- Curva de calibración para el complejo Fe(fenilferroína) <sub>3</sub> pic <sub>2</sub> extraído en 10 ml de DCE y leído a 520 nm contra blanco de reactivos.....	56
13.- Determinación del porcentaje de recuperación de 10 µg de hierro por el método propuesto, para el complejo Fe(nitroferroína) <sub>3</sub> pic <sub>2</sub> .....	61
14.- Determinación del porcentaje de recuperación de 10 µg de hierro por el método propuesto, para el complejo Fe(fenilferroína) <sub>3</sub> pic <sub>2</sub> .....	62
15.- Efecto de interferentes catiónicos en la determinación del complejo Fe(nitroferroína) <sub>3</sub> pic <sub>2</sub> para 10 µg de Fe.....	64
16.- Efecto de interferentes catiónicos en la determinación del complejo Fe(fenilferroína) <sub>3</sub> pic <sub>2</sub> para 10 µg de Fe.....	65
17.- Efecto de interferentes aniónicos en la determinación del complejo Fe(nitroferroína) <sub>3</sub> pic <sub>2</sub> para 10 µg de Fe.....	68
18.- Efecto de interferentes aniónicos en la determinación del complejo Fe(fenilferroína) <sub>3</sub> pic <sub>2</sub> para 10 µg de Fe.....	69

	Pág.
19.- Determinación de Fe(II) en reactivos de grado analítico.....	71
20.- Determinación de Fe(II) en muestras de aguas por los métodos propuestos.....	72
21.- Comparación de reactivos espectrofotométricos para Fe(II) y los valores de $\epsilon$ .....	76
22.- Características de los solventes orgánicos elegidos para realizar el estudio electroquímico..	80
23.- Determinación de los potenciales de los picos anódicos y catódicos para el complejo Fe-TPTZ-per en diferentes solventes.....	84
24.- Determinación de los potenciales de los picos anódicos y catódicos para el complejo Fe-bato-per en diferentes solventes.....	86
25.- Determinación de los potenciales de los picos anódicos y catódicos para el complejo Fe-bipy-per en diferentes solventes.....	88
26.- Potenciales redox del par ferroceno/ion ferrocinium en diferentes solventes.....	94
27.- Determinación de los potenciales formales de oxidación y reducción del complejo Fe-TPTZ-per en diferentes solventes.....	95
28.- Determinación de los potenciales formales de oxidación y reducción del complejo Fe-bato-per en diferentes solventes.....	97

	Pág.
29.- Determinación de los potenciales formales de oxidación y reducción del complejo Fe-bipy-per en diferentes solventes.....	99
30.- Variaciones del primer potencial formal de reducción del complejo Fe-TPTZ-per en diferentes solventes con el número donador del solvente.....	101
31.- Variaciones del primer potencial formal de reducción del complejo Fe-bato-per en diferentes solventes con el número donador del solvente.....	102
32.- Variaciones del primer potencial formal de reducción del complejo Fe-bipy-per en diferentes solventes con el número donador del solvente.....	103
33.- Longitudes de onda y absortividades molares del complejo Fe-TPTZ-per en diferentes solventes....	106
34.- Comparación de los potenciales formales de reducción y las absortividades molares del complejo Fe-TPTZ-per en diferentes solventes...	107
35.- Efecto de los contra-iones en la determinación espectrofotométrica de Fe-TPTZ al estado de complejo mixto en diferentes solventes.....	110



## RESUMEN

Numerosos ligantes bi o tridentados de tipos ferroínicos se distinguen por poseer el grupo  $N=C-C=N$ . La capacidad de estos compuestos para formar quelatos intensamente coloreados con  $Fe(II)$ , ha permitido el desarrollo de métodos espectrofotométricos sensibles para la determinación de este catión.

Los complejos binarios son solubles en agua y las absortividades molares varían entre  $1-3 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

La introducción de un tercer componente al complejo binario conduce a la formación de un sistema ternario con propiedades analíticas ventajosas. La formación de este tipo de sistemas generalmente provoca cambios en propiedades tales como solubilidad, tasa de extracción y variaciones en la posición y altura de los máximos de absorción, esto trae como consecuencia un aumento en las absortividades molares.

Las técnicas de extracción por solventes frecuentemente son usadas como un medio de preconcentración previo a la medición espectrofotométrica, además el uso de los sistemas ternarios provoca la eliminación de la interferencia de algunas sustancias mejorando así la sensibilidad.

En este trabajo se informa las condiciones de formación y extracción de los complejos  $Fe(II)$ -5-nitro-1,10-fenantrolina y  $Fe(II)$ -5-fenil-1,10-fenantrolina en solventes orgánicos. Los extractos fueron evaluados por técnicas espectrofotométricas.

Debido a las altas absorptividades molares por la formación de complejos ternarios fue necesario estudiar los efectos del medio. Este estudio fue hecho por técnicas voltamétricas.

## ABSTRACT

Chromogens of ferriin type are distinguished by the presence of bidentate or terdentate chelate functional group  $N=C-C=N$ . The ability of these compounds to form intensely coloured iron (II) chelates has permitted the development of sensitive spectrophotometric methods for the determination of these cation.

The binary complexes are solubility in water and the molar absorptivities varied between  $1-3 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

The introduction of a third component into a binary complex lead to the formation of a ternary systems with advantageous properties. Generally the formation of these ternary systems causes a change in properties such as solubility, extraction rate and variation in the position and height of absorption maxima, for this reasons the molar absorptivities increased.

Solvent extraction techniques have often been used for sample treatment prior to measurements by spectrophometry of ternary systems in order to remove interferent substances, to preconcentrate the analyte and to enhance the sensitivity.

In this work the condition of the formation an extraction of the Fe(II)-5-nitro-1,10-phenanthroline-picrate and Fe(II)-5-phenyl-1,10-phenanthroline-picrate into organic solvents was examined. The extracts were evaluated by spectrophometric technique.

In order to higher molar absorptivities by the formation of the ternary complex was necessary to study the effects of the media. This estudy was made by voltammetric techniques.

## INTRODUCCION

Numerosos reactivos orgánicos han sido usados como cromóforos para la formación de quelatos metálicos los que, por ser intensamente coloreados, permiten realizar determinaciones de iones metálicos mediante métodos espectrofotométricos. Entre tales reactivos están los azoheterocíclicos. Estos compuestos se distinguen estructuralmente por la presencia del grupo funcional  $-N=C-C=N-$  conocido comunmente como grupo ferroínico, debido a las reacciones características que generan con hierro(II). Estos azoheterocíclicos - entre los cuales se pueden mencionar: 1,10-fenantrolina(1), 2,2-bipiridilo (bipy)(2), 4,7-difenil-1,10-fenantrolina (batofenantrolina)(3) y algunos derivados de la triazina como 2,4,6-tri(2 piridil)-1,3,5 triazina (TPTZ)(4) -forman complejos con los iones Fe(II), Co (II) y Cu(I) (5-7). Generalmente, estos complejos binarios son solubles en agua y sus sensibilidades no son muy elevadas; ello se refleja en la magnitud de los valores de absorptividad molar que, para el caso de hierro (II), oscilan entre  $1-3 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (8). Para expresar cuantitativamente la sensibilidad de una reacción espectrofotométrica se ha propuesto entre otros la absorptividad molar ( $\epsilon$ ). Si  $\epsilon < 2 \cdot 10^4$  la reacción es de baja sensibilidad; si  $\epsilon = 2 - 6 \cdot 10^4$  la reacción es de sensibilidad mediana y si  $\epsilon > 6 \cdot 10^4$  la reacción es altamente sensible.

Hay una incesante búsqueda de reactivos altamente sensitivos, pero se ha comprobado que los reactivos más sensitivos frente a iones metálicos carecen de la adecuada selectividad, esto es, reaccionan con otros iones presentes en la matriz. Sensibilidad y selectividad o sensibilidad y especificidad son dos grandes desafíos para los químicos experimentales.

Un análisis espectrofotométrico destinado a la determinación de un elemento a niveles de ppm, implica emplear "métodos híbridos" o sea procesos físicos y químicos combinados que incluyen tres etapas : separación del elemento que se va a determinar, de los otros componentes de la matriz; concentración del analito y luego proceder a su determinación. Uno de los métodos preferidos para extraer y concentrar consiste en utilizar solventes no miscibles. Pero esto implica, desde un punto de vista de la química inorgánica, conocer las reacciones y la formación de complejos tanto en agua, como en solventes no acuosos en los cuales los reactivos sean solubles o lo sea el complejo mismo. Si el complejo es soluble en solventes de baja polaridad, se puede efectuar su extracción desde la fase acuosa.

Una forma de incrementar la sensibilidad espectrofotométrica es agregar a los complejos binarios un tercer componente con la finalidad de obtener complejos de ligandos mixtos o un complejo ternario. Puesto que estos complejos son a menudo insolubles, se les extrae con

determinados solventes orgánicos no miscibles con agua. Dicha extracción es ventajosa desde el punto de vista analítico ya que, a la vez que incrementa los valores de la absorptividad molar, por formación de complejos ternarios, permite una concentración previa del analito, por extracción. Ambos efectos hacen posible determinaciones del catión en estudio a niveles más bajos. La formación de complejos de ligantes mixtos producen también cambios en la posición y altura de los máximos de absorción incrementando así la selectividad y sensibilidad (9-11). En algunos casos se obtienen absorptividades molares mayores en a lo menos un orden de magnitud con respecto al de los complejos binarios.

Se distinguen dos clases de sistemas ternarios. En el primer caso los complejos se forman mediante coordinación de dos o más ligandos diferentes con un ion metálico central ocupando todos sus posibles centros de coordinación. En el segundo caso, el complejo ternario se forma por asociación de un complejo saturadamente coordinado con otro ligando o tercer componente que actúa como contra-ion. Esta condición se cumple siempre que el complejo binario primitivo exhiba la misma carga del ion central, la cual será neutralizada por un contra-ion ya sea de naturaleza orgánica o inorgánica.

En el laboratorio de Química Analítica de la Facultad de Ciencias se han estado optimizando métodos para la determinación de Fe (II) empleando complejos de ligantes

mixtos(12-20). Estos se forman acomplejando el hierro (II) con ligandos azoheterocíclicos y ion picrato como contraión. Tras una extracción con solventes adecuados se hacen determinaciones espectrofotométricas. Estos métodos de espectrofotometría extractiva han resultado tener gran importancia analítica, ya que permiten determinaciones de hierro a niveles de concentración muy bajos, alcanzándose un alto grado de confiabilidad en las determinaciones sin requerir instrumentos de alto costo. Esta técnica permite así, desarrollar métodos analíticos alternativos para hierro -altamente sensibles, selectivos, y rápidos- que deberían ser aplicables a determinaciones en matrices reales tales como orina, vino, plasma y otros.

El incremento de la absorptividad molar que se observa en los complejos de Fe (II) - azoheterocíclicos en presencia de ion picrato es probablemente un efecto de esfera externa; ésto es, un efecto debido a la formación de par iónico o a interacciones específicas ácido-base de Lewis del ion picrato con el complejo binario. Una alteración o competencia frente a esa interacción podría variar la efectividad de estos complejos ternarios en su utilización analítica. Ese podría ser un efecto proveniente de los extractantes o bien de otras especies químicas presentes en la solución.

Si bien no es posible probar el efecto del sin número de especies presentes (especialmente en el caso de matrices reales) que pudiesen interactuar con los complejos Fe(II)-



azoheterocíclicos, es posible modelar diversos medios utilizando solventes con diferentes propiedades como dieléctrico (cte. dieléctrica), como ácidos (acceptividad) y como bases de Lewis (donicidad). Una forma conveniente de investigar las interacciones complejo-solvente en este caso es observar el efecto del medio sobre el par  $\text{Fe(II)/Fe(III)}$  utilizando técnicas electroquímicas como la voltametría cíclica(21). De resultar valedera la hipótesis anterior se obtendría un criterio para la elección del medio más adecuado para determinaciones analíticas de hierro(II) por espectrofotometría extractiva con ligantes azoheterocíclicos. De no comprobarse el tipo de interacciones postuladas quedaría abierto el camino para buscar la optimización analítica en función de propiedades específicas de los contraiones.

Así, con el fin de: (i) Complementar los estudios de métodos para la determinación de  $\text{Fe(II)}$  empleando complejos ternarios con ligandos azoheterocíclicos, (ii) Investigar las causas que motivan el notorio aumento de las absorptividades molares en algunos de estos complejos ternarios y (iii). Probar la aplicabilidad de estos métodos en la determinación de hierro(II) en algunas matrices reales, se propone en el marco de este trabajo de tesis abordar los siguientes estudios específicos:

1.- Optimizar las determinaciones de Fe (II) con 5-nitro-1,10-fenantrolina y 5 fenil-1,10-fenantrolina empleando complejos de ligantes mixtos y utilizando como contraión picrato.

2.- Determinar hierro (II) en matrices reales haciendo uso de los complejos ternarios estudiados mediante espectrofotometría extractiva.

3.- Estudiar el efecto del medio en los complejos ternarios de hierro(II) utilizando solventes con diferentes propiedades dieléctricas y diversas capacidades ácido-base de Lewis.

## 2.- MATERIALES Y METODOS.

## 2.1 .- REACTIVOS

Acetona.	p.a.	$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	Merck
		PM= 58.08	d= 0.79
Acetonitrilo.	p.a.	$\text{CH}_3\text{CN}$	Merck
		PM= 41.05	d= 0.78
Anhídrido acético.	p.a.	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	Merck
		PM = 102.09	d= 1.08
Benzonitrilo.	Puriss	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	Fluka
		PM = 103.12	d= 1.004
Dietilacetamida.	p.a.	$\text{CH}_3\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	Merck
		PM = 115.18	d= 0.925
Dietilformamida.	p.a.	$\text{HCON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	Merck
		PM= 101.15	d= 0.908
N,N-Dimetilacetamida.	s.g.	Gold Label.	Aldrich Chemical Co.
		$\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$	PM=87.12 d= 0.937
N,N-Dimetilformamida.	s.g.	Gold Label.	Aldrich Chemical Co.
		$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	PM= 73.1 d= 0.944
Dimetilsulfóxido.	z.a.	$\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$	Merck
		PM= 78.13	d= 1.10
Formamida.	s.g.	Gold Label.	Aldrich Chemical Co.
		$\text{HCONH}_2$	PM= 45.04 d= 1.134
Hexametilfosforamida.		$(\text{CH}_3)_2\text{N}_3\text{P}(\text{O})$	Aldrich Chemical Co.
		PM= 179.2	d= 1.03
N-Metilformamida.	s.g.	Gold Label.	Aldrich Chemical Co.
		$\text{HCONHCH}_3$	PM= 59.07 d= 1.011

Piridina. s.g. Gold Label, Aldrich Chemical Co.

$C_5H_5N$  PM= 79.10 d= 0.978

Propilen carbonato. Aldrich Chemical Co.

PM= 102.09 d= 1.189

Trimetilfosfato.  $(CH_3O)_3P(O)$  Aldrich Chemical Co.

PM= 140.08 d= 1.197

Sulfato de Hierro(II) y amonio. p.a. Merck PM= 392.14

$(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$

2,4,6-tripiridil-s-triazina(TPTZ). Sigma PM= 312.3

$C_{18}H_{12}N_6$

4,7-difenil-1,10-fenantrolina (Batofenantrolina). Sigma

PM= 332.4  $C_{24}H_{16}N_2$

5-nitro-1,10-fenantrolina (Nitroferroína). Sigma

PM= 225.2  $C_{12}H_7N_3O_2$

5-fenil-1,10-fenantrolina. Sigma

PM= 256.3  $C_{18}H_{12}N_2$

2,2-bipiridilo (bipy). Sigma PM= 156.19  $C_{10}H_8N_2$

Perclorato de tetraetilamonio. Frederick Smith Chemical Co.

PM= 229.71  $(C_2H_5)_4NClO_4$

Acido pícrico p.a. Merck PM= 229.12  $C_6H_3N_3O_7$

Oxalato de Sodio. p.a. Merck PM= 97.18  $Na_2C_2O_4$

Perclorato de Sodio. Sigma PM= 122.4  $NaClO_4$

Tiocianato de Potasio. p.a. Merck PM= 97.18 KSCN

Acido clorhídrico. p.a. Merck PM= 36.46 d= 1.19

%37 HCl

Acido nítrico. p.a. Merck PM= 63.01 d= 1.40

%65  $HNO_3$

Acido sulfúrico. p.a. Merck PM= 98.08 d= 1.84  
%95-97 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

## 2.2.- INSTRUMENTOS

### 2.2.1.- Mediciones espectrofotométricas.

Fueron realizadas en un espectrofotómetro "Shimadzu UV-Visible Recording Spectrophotometer UV-160" y en un "Spectronic-21 Bauch-Lomb".

### 2.2.2.- Mediciones de pH

Fueron realizadas en un "pHM-61 Radiometer".

### 2.2.3.- Mediciones Voltamétricas

Fueron realizadas en un equipo electroquímico "Princeton Applied Research (PAR), que comprende un Potenciostato Galvanostato Modelo 173 y Programador Universal Modelo 175".

### 2.2.4.- Mediciones de pesada

Fueron realizadas en una balanza analítica "Sartorius" y en una balanza analítica digital "Mettler".

**2.3. Procedimiento General para la determinación espectrofotométrica de Fe(II) mediante la formación de los complejos Fe(nitroferroína)<sub>3</sub>pic<sub>2</sub> y Fe(fenilferroína)<sub>3</sub>pic<sub>2</sub>.**

En un embudo de separación de 250 ml agregar la solución que contenga una cantidad menor a 25 µg de hierro, 1 ml de acetato de sodio al 20%, 1 ml sulfato de hidroxilamina al 10% y 10 ml de nitroferroína  $5 \cdot 10^{-3}$  M ó 10 ml de fenilferroína  $1 \cdot 10^{-3}$  M. Agregar 30-50 ml de agua desionizada y 3 ml de ácido pícrico  $1 \cdot 10^{-2}$  M. Completar un volumen de 100 ml con agua desionizada. Agitar vigorosamente y dejar reposar 5 min. para asegurar la formación cuantitativa del complejo ternario. Adicionar 10 ml de DCE y agitar por 1-2 min. Separar la fase orgánica y medir la absorbancia del extracto de color anaranjado a una longitud de onda de 515 nm para el complejo Fe(nitroferroína)<sub>3</sub>pic<sub>2</sub> y a 520 nm para el complejo Fe(fenilferroína)<sub>3</sub>pic<sub>2</sub>. Utilizar un blanco preparado en las mismas condiciones anteriores sin adicionar el ion metálico.

#### **2.3.1.- Procedimiento para el efecto del pH.**

A un vaso de precipitado adicionar 1 ml de hierro (II) de 10 ppm, 1 ml de acetato de sodio al 20%, 1 ml de sulfato de hidroxilamina al 10%. Ajustar el pH a 1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 9, y 11, con solución de ácido sulfúrico 6 M, 1 M y 0.1 M, para los pH ácidos y con hidróxido de sodio 1 M y 0.1 M para los pH básicos.

Trasvasar cuantitativamente a un embudo de separación, agregar 10 ml de nitroferroína  $5 \cdot 10^{-3}$  M ó 10 ml de fenilferroína  $1 \cdot 10^{-3}$  M y 3 ml de ácido pícrico  $1 \cdot 10^{-2}$  M y completar el volumen a 100 ml con agua al mismo pH de la solución en estudio (ajustar, con ácido sulfúrico si el pH es ácido ó con hidróxido de sodio si el pH es básico). Adicionar 10 ml de DCE, agitar por 2 min. y extraer la fase orgánica.

**2.3.2.- Procedimiento para determinar Fe(II) en reactivos de grado analítico por los métodos propuestos.**

Se pesan cantidades determinadas del reactivo a analizar y se disuelve en agua desionizada de modo que la concentración de hierro en la solución sea de 60 ppm. Se miden 0.3 ml de esta solución y luego se continúa con el procedimiento general.

**2.3.3.- Procedimiento para determinar Fe(II) disuelto en muestras de agua de río por los métodos propuestos.**

Inmediatamente después de tomar la muestra, se hace pasar a través de un papel filtro de  $0.45 \mu\text{m}$ . Al filtrado se le agrega  $\text{HNO}_3$  hasta alcanzar un pH 2. Para realizar el análisis se mide una alícuota adecuada y se sigue con el procedimiento general.

## 2.4-SINTESIS DE LOS COMPLEJOS DE LIGANTES MIXTOS.

### 2.4.1.- Fe-bipy-perclorato.

A un vaso de precipitado, adicionar 2 ml de Fe(II)  $1 \cdot 10^{-1}$  M, 6 ml de bipy  $1 \cdot 10^{-1}$  M y 1 g de perclorato de sodio aproximadamente. Agitar la solución para disolver el sólido. Se obtiene un precipitado de color rojo ladrillo, el que se deja sedimentar por 1 hr. Filtrar al vacío y lavar con pequeñas porciones de agua desionizada. Secar el pp en una estufa a  $105^{\circ}\text{C}$  por 1 hr.

### 2.4.2.- Fe-batofenantrolina-perclorato.

A un vaso de precipitado adicionar 2 ml de Fe(II)  $1 \cdot 10^{-1}$  M, 6 ml de batofenantrolina  $1 \cdot 10^{-1}$  M y 1 g de perclorato de sodio aproximadamente. Agitar la solución para disolver el sólido. Se obtiene un precipitado de color rojo sangre, el que se deja sedimentar por 1 hr. Filtrar al vacío y lavar con pequeñas porciones de agua desionizada. Secar el pp en una estufa a  $105^{\circ}\text{C}$  por 1 hr.

### 2.4.3.- Fe-TPTZ-perclorato.

A un vaso de precipitado, adicionar 2 ml de Fe(II)  $1 \cdot 10^{-1}$  M, 4 ml de TPTZ  $1 \cdot 10^{-1}$  M y 1 g de perclorato de sodio aproximadamente. Se obtiene un precipitado de color azul oscuro, el que se deja sedimentar por 1 hr. Filtrar al vacío y lavar con pequeñas porciones



de agua desionizada. Secar el pp en una estufa a 105 °C por 1 hr.

#### 2.4.4.- Fe-TPTZ-picrato.

Se prepara idem a 2.4.3, cambiando el perclorato de sodio por 4 ml de picrato de sodio  $1 \cdot 10^{-1}$  M. Se obtiene un pp de color verde oscuro.

#### 2.4.5.- Fe-TPTZ-oxalato.

Se prepara idem a 2.4.3, cambiando el perclorato de sodio por 1 g de oxalato de sodio. Se obtiene un pp de color celeste verdoso, a las 4 hr después de haber realizado la mezcla.

#### 2.4.6.- Fe-TPTZ-tiocianato.

Se prepara idem a 2.4.3, cambiando el perclorato de sodio por 1 g de tiocianato de sodio. Se obtiene un pp de color negro.



## 2.5.- ESTUDIO ELECTROQUIMICO DE LOS COMPLEJOS DE LIGANTES MIXTOS

### 2.5.1.- Celda electroquímica

Para realizar el estudio electroquímico se empleó una celda diseñada a tres electrodos, para trabajar con solventes no acuosos y en atmósfera inerte. La celda diseñada se muestra en la figura 19.

Los electrodos empleados son :

Electrodo de Trabajo : Carbono Vítreo (ECV)

Electrodo Auxiliar o Contra-electrodo : Malla de Pt

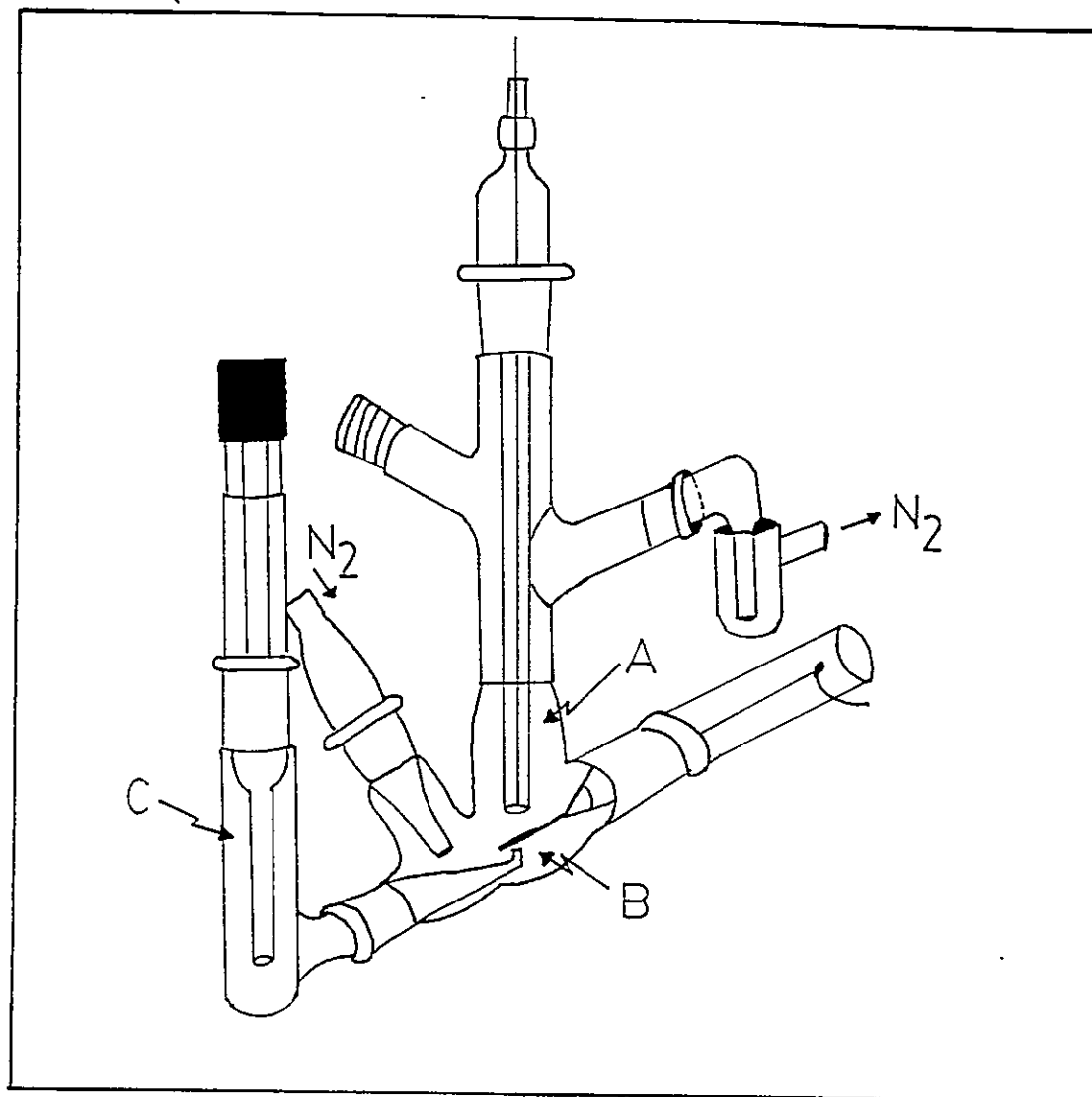
Electrodo de Referencia : Saturado de Calomel (ESC) Radiometer K-401, Que se acerca al electrodo de trabajo mediante un capilar de Luggin-Haber.

### 2.5.2.- Mediciones de los Voltamogramas Cíclicos de los complejos mixtos en diferentes solventes.

Los voltamogramas cíclicos se realizaron en soluciones 1 mM del complejo mixto en los diferentes solventes, en los cuales el complejo se solubiliza completamente. Como electrolito soporte se empleó PTEA 0.1 M y como referencia interna 0.001g de ferroceno.

### 2.5.3.- Purificación del PTEA

Fue purificado mediante recristalizaciones sucesivas con agua tridestilada y luego secado a 60 °C por 48 hrs.



A: Electrodo de trabajo  
B: Electrodo auxiliar  
C: Electrodo de referencia

Fig. 1. - Celda electroquímica. A) Electrodo de carbono vítreo; B) Electrodo malla de Pt; C) Electrodo saturado de calomel.

## 2.6.-ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DE LOS COMPLEJOS MIXTOS EN DIFERENTES SOLVENTES.

Los espectros de absorción y curvas de calibración, se realizan empleando soluciones  $1 \cdot 10^{-3}$  M del complejo mixto en los diferentes solventes.

### 3.- RESULTADOS Y DISCUSION

#### 3.1 .- CARACTERIZACION DE LOS COMPLEJOS DE LIGANTES MIXTOS FE(NITROFERROINA)<sub>3</sub>PIC<sub>2</sub> Y FE(FENILFERROINA)<sub>3</sub>PIC<sub>2</sub>.

Hierro(II) forma complejos binarios con nitroferroína y fenilferroína, en presencia de hidroxilamina y acetato de sodio, de fórmula  $Fe(nitroferroína)_3^{2+}$  y  $Fe(fenilferroína)_3^{2+}$  de color anaranjado y solubles en agua. Si a estos complejos binarios se les adiciona un contraion como ion picrato, se obtienen complejos ternarios o complejos de ligantes mixtos de fórmula  $Fe(nitroferroína)_3pic_2$  y  $Fe(fenilferroína)_3pic_2$  de color anaranjado, cuyas estructuras moleculares se muestran en las fig 2 y 3.

Estos complejos ternarios son prácticamente insolubles en agua, solubles en solventes orgánicos polares y muy poco solubles en solventes orgánicos no polares. Son fácilmente extraídos en DCE, DCM y cloroformo desde la fase acuosa.

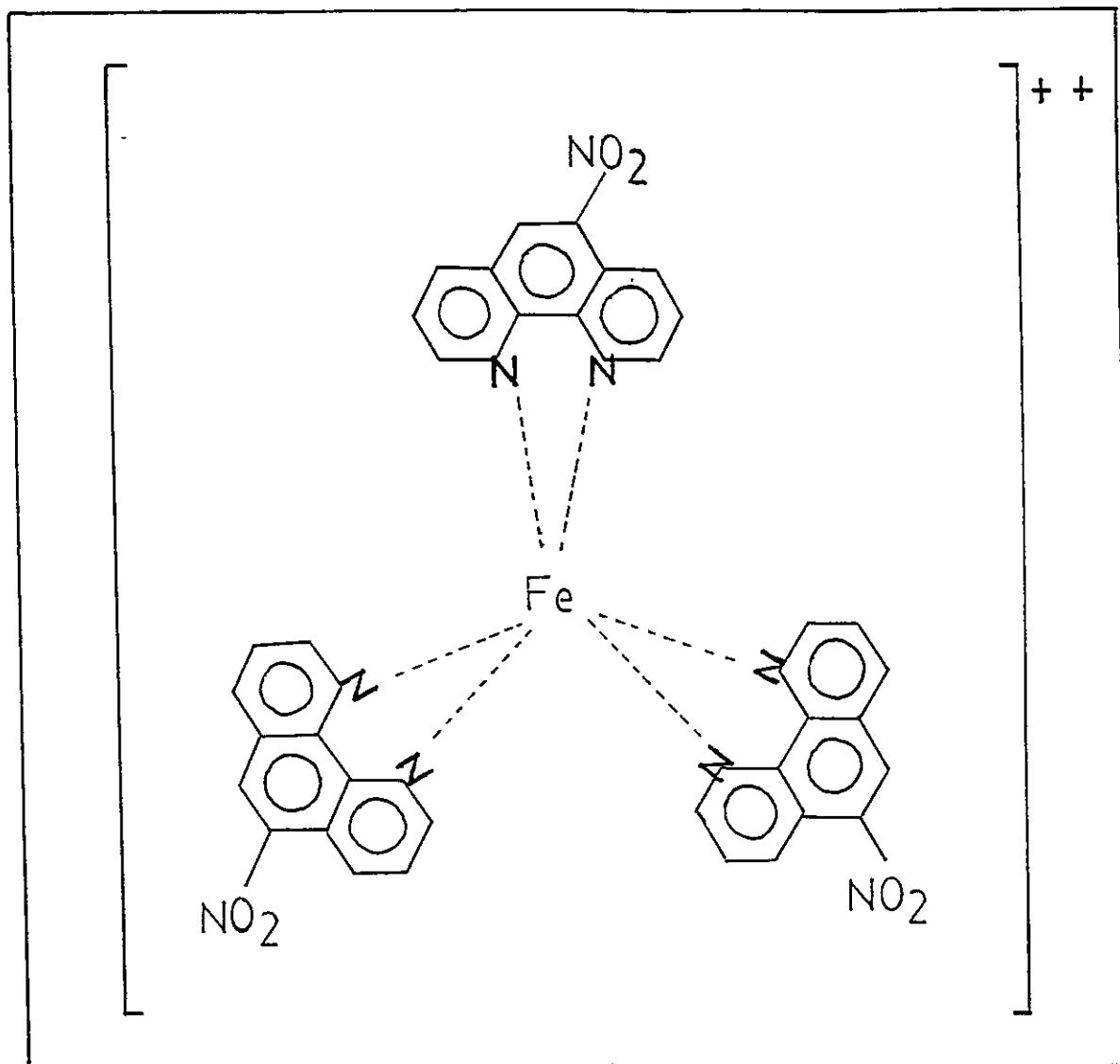


Fig. 2.- Estructura molecular del complejo binario  $\text{Fe}(\text{nitroferroína})_3^{2+}$ .

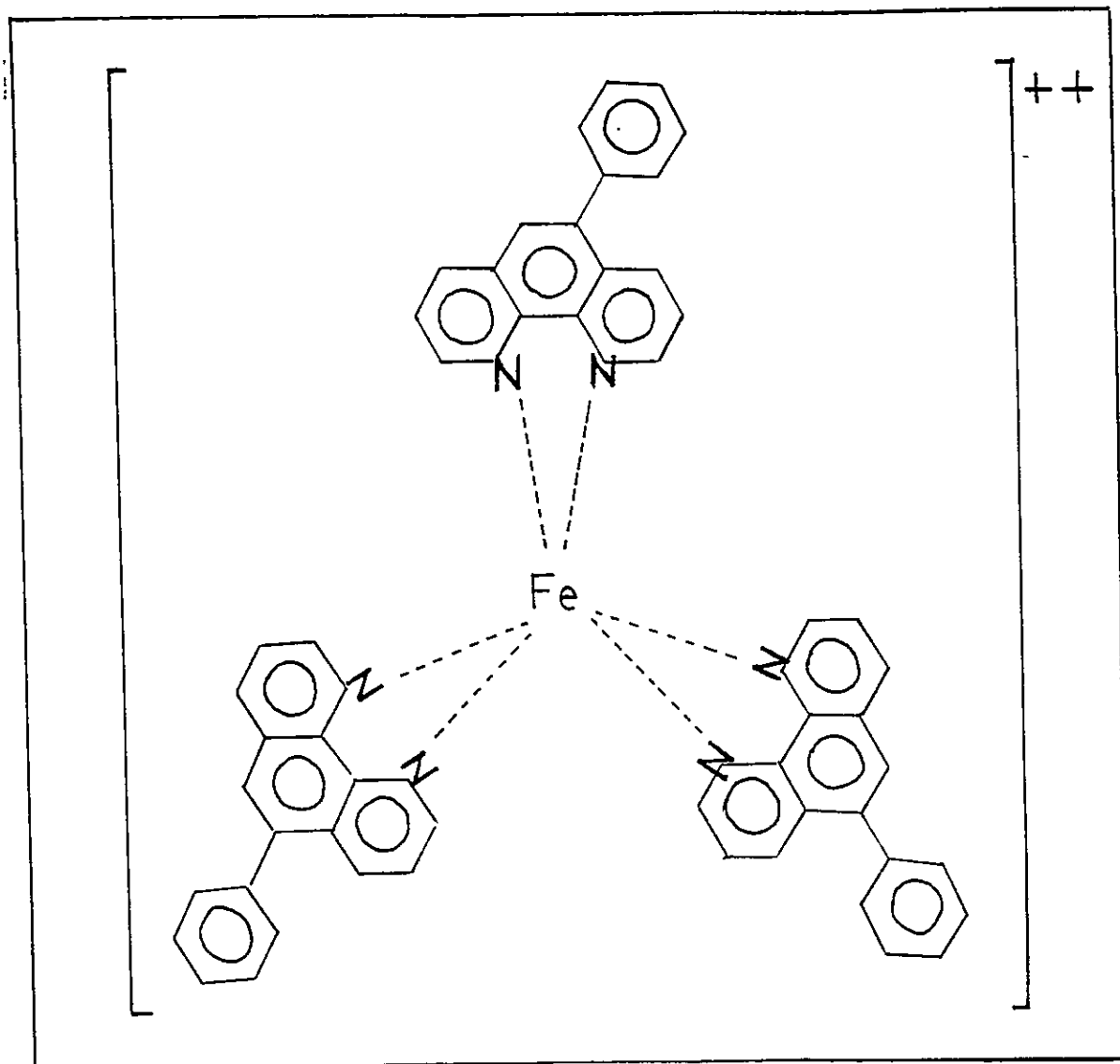


Fig.3.- Estructura molecular del complejo binario  $\text{Fe}(\text{fenilferroína})_3^{2+}$ .

### 3.2.- CARACTERISTICAS ESPECTRALES DE LOS COMPLEJOS MIXTOS FE-NITROFERROINA-PIC Y FE-FENILFERROINA-PIC.

Se realizaron los espectros de absorción de todas las combinaciones binarias y de los complejos mixtos extraídos en DCE.

Condiciones:

A.- 5 ml Fe(II) de 10 ppm, 1 ml de hidroxilamina al 10%, 1 ml de NaAc al 20%, 10 ml de nitroferroína  $5 \cdot 10^{-3}$  M ó 10 ml de fenilferroína  $1 \cdot 10^{-3}$  M y 3 ml de ácido picrico  $1 \cdot 10^{-2}$  M. Volumen final de fase acuosa, 100 ml. Volumen de extractante, 10 ml.

B.- Idem a A, sin agregar Fe(II)

C.- Idem a A, sin agregar pic.

D.- Idem a A, sin agregar nitroferroína ó fenilferroína.

En la figura 4 se observa que el complejo ion-asociado Fe-nitroferroína-pic (A), presenta dos bandas de absorción a 400 nm y 510-520 nm. La primera banda correspondiente a los grupos nitro, queda indeterminada, tendiendo al infinito, esto puede atribuirse a que a la banda del grupo nitro proveniente del ion picrato, se le adiciona la banda del grupo nitro correspondiente al ligando principal nitroferroína. Este hecho, hace descartar esta banda para fines analíticos. La segunda banda correspondiente al cromóforo Fe-nitroferroína esta bien definida entre 510-520



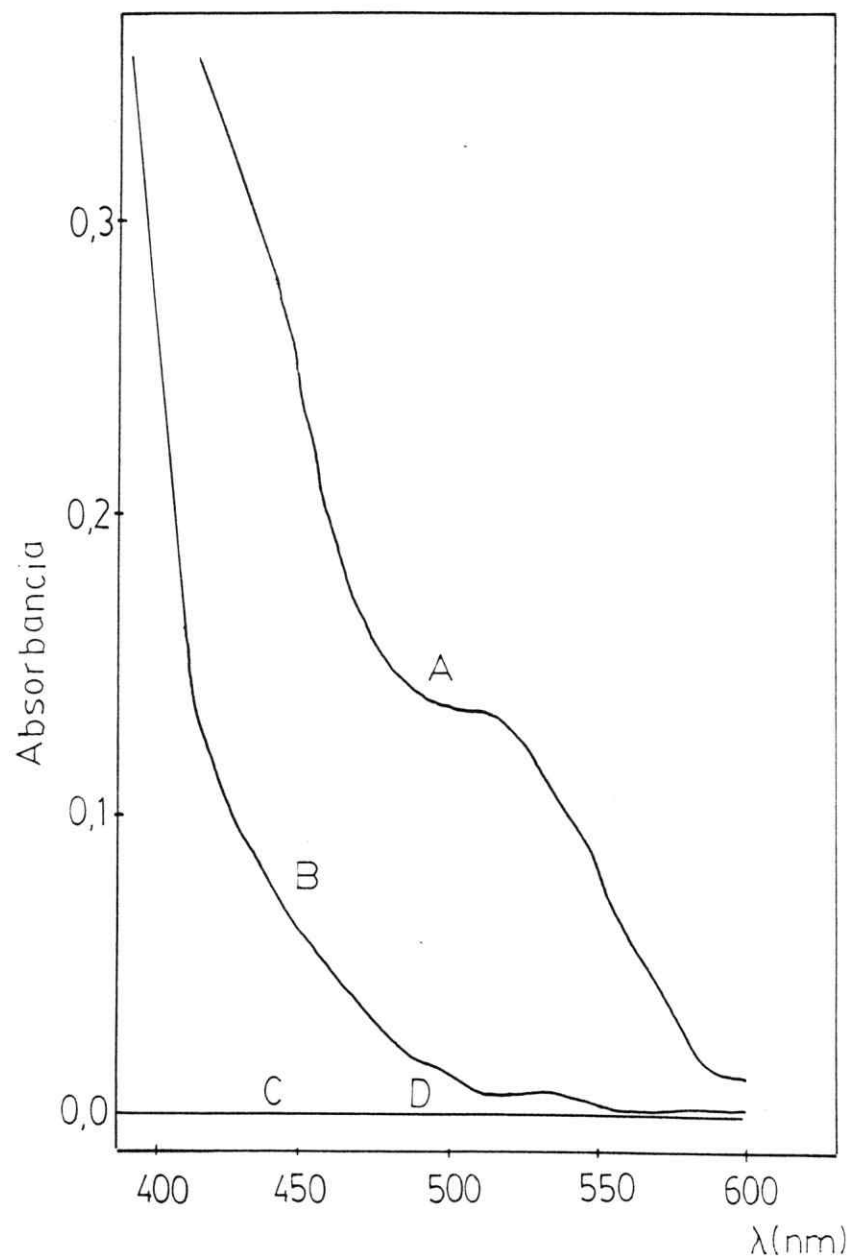
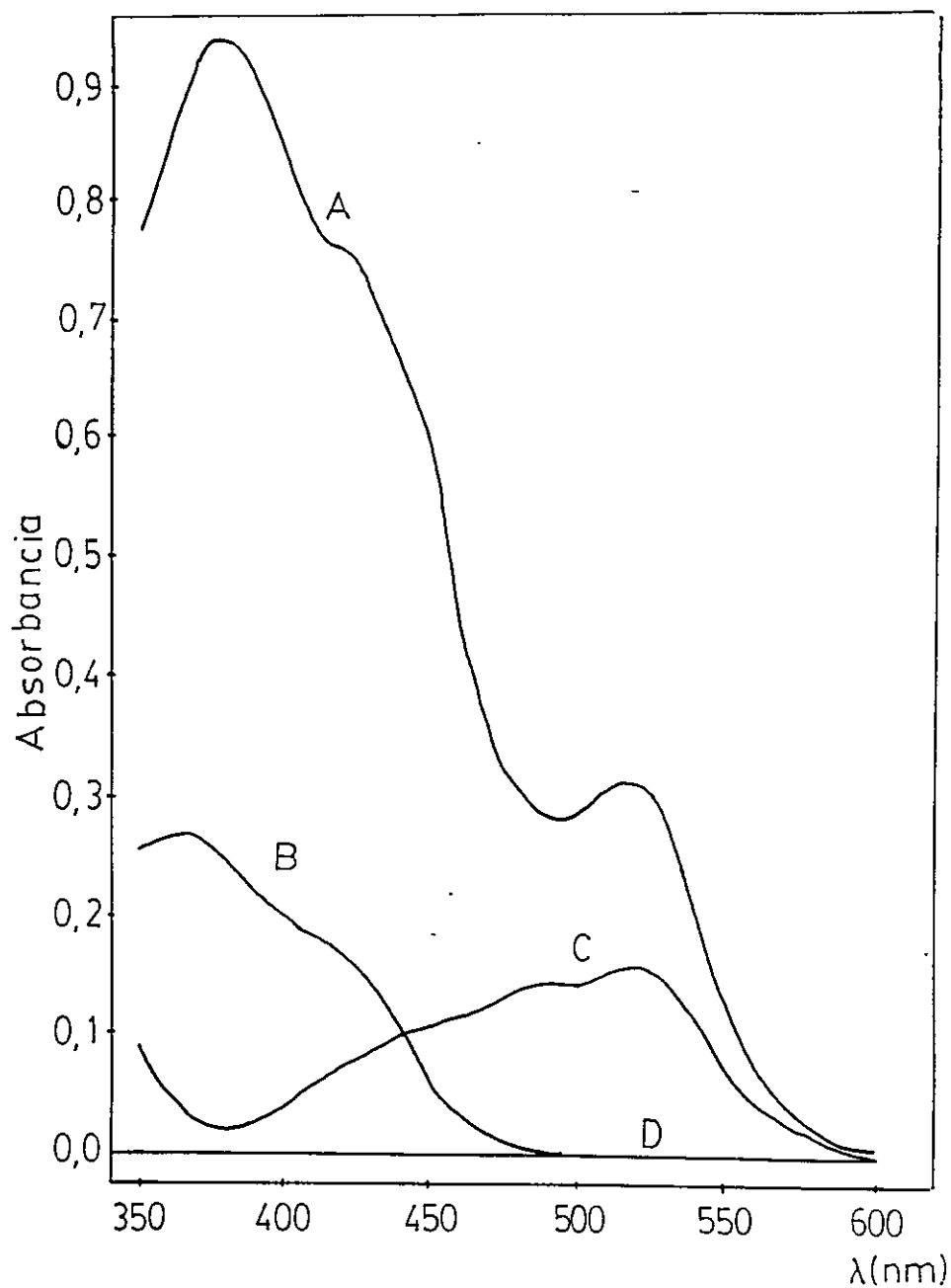


Fig. 4.- Espectros de absorción del complejo Fe(II)-nitroferroína-pic y las combinaciones binarias de los reactantes, extraídos en DCE y medidos contra DCE. A) Fe(II)-nitroferroína-pic, B) nitroferroína-pic. C) Fe(II)-nitroferroína, D) Fe-pic.



**Fig. 5.** - Espectro de absorción del complejo Fe(II)-fenilferroína-pic y las combinaciones binarias de los reactantes, extraídos en DCE y medidos contra DCE.

A) Fe(II)-fenilferroína-pic, B) fenilferroína-pic  
 C) Fe(II)-fenilferroína, D) Fe(II)-pic.

nm y sólo depende de la concentración de Fe(II) por lo que se utilizará dicha banda para fines analíticos.

Se puede observar además, que los complejos binarios Fe-nitroferroína (C) y Fe-pic (D), no son extraídos en DCE y el par nitroferroína-pic (B), es extraído pero a la longitud de onda de absorción del cromóforo Fe-nitroferroína (515 nm), este no absorbe.

La figura 4 muestra que el complejo binario  $\text{Fe}(\text{nitroferroína})_3^{2+}$  (C), no es extraído en DCE pero la presencia de ion picrato permite dicha extracción, lo que estaría indicando la formación del complejo mixto  $\text{Fe}(\text{nitroferroína})_3\text{pic}_2$ .

En la figura 5 se puede observar que el complejo ion-asociado Fe(II)-fenilferroína-pic (A), presenta dos bandas de absorción bien definidas a 370-380 nm y 510-520 nm. La primera banda corresponde a la absorción del grupo nitro proveniente del ion picrato y la segunda banda corresponde a la absorción del cromóforo Fe-fenilferroína.

Se puede observar que el complejo binario  $\text{Fe}(\text{fenilferroína})_3^{2+}$  (C), es extraído en DCE pero la intensidad de la banda es mucho mas baja que la del complejo mixto.

Por otra parte, el gráfico muestra que el par fenilferroína-pic (B), se extrae en DCE pero no absorbe a la longitud de onda del complejo mixto, es decir a 510-520 nm.

La longitud de onda elegida para fines analíticos, es la del cromóforo Fe-fenilferroína, ya que, la intensidad de dicha banda solo depende de la concentración de Fe(II).

### 3.3.- CONDICIONES OPTIMAS PARA LA DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE FE(II) AL ESTADO DE COMPLEJO MIXTO.

3.3.1.- Efecto de la concentración de Fe(II) en las bandas de absorción 515 - 520 nm de los complejos Fe(nitroferroína)<sub>3</sub>pic<sub>2</sub> y Fe(fenilferroína)<sub>3</sub>pic<sub>2</sub>.

Se estudió el efecto de la concentración de hierro(II) sobre los centros cromóforos Fe(nitroferroína)<sub>3</sub><sup>2+</sup> y Fe(fenilferroína)<sub>3</sub><sup>2+</sup>.

Condiciones : Concentración de Fe(II)

- A) 0.20 ppm
- B) 0.15 ppm
- C) 0.10 ppm
- D) 0.05 ppm

Adicionar 1 ml de hidroxilamina al 10%, 1 ml de NaAc 20%, 10 ml de nitroferroína  $5 \cdot 10^{-3}$  M ó 10 ml de fenilferroína  $1 \cdot 10^{-3}$  M y 3 ml de ácido pícrico  $1 \cdot 10^{-2}$  M. Completar a un volumen final de 100 ml con agua desionizada. Volumen de extractante = 10 ml.

Las figuras 6 y 7 muestran que las bandas de absorción de los complejos mixtos, correspondientes a los cromóforos Fe(nitroferroína)<sub>3</sub><sup>2+</sup> y Fe(fenilferroína)<sub>3</sub><sup>2+</sup> se ven incrementadas al aumentar la concentración de Fe(II), lo que indicaría que la absorción de esta banda solo depende de la concentración de Fe(II), lo que hace recomendable utilizar esta banda para fines analíticos.

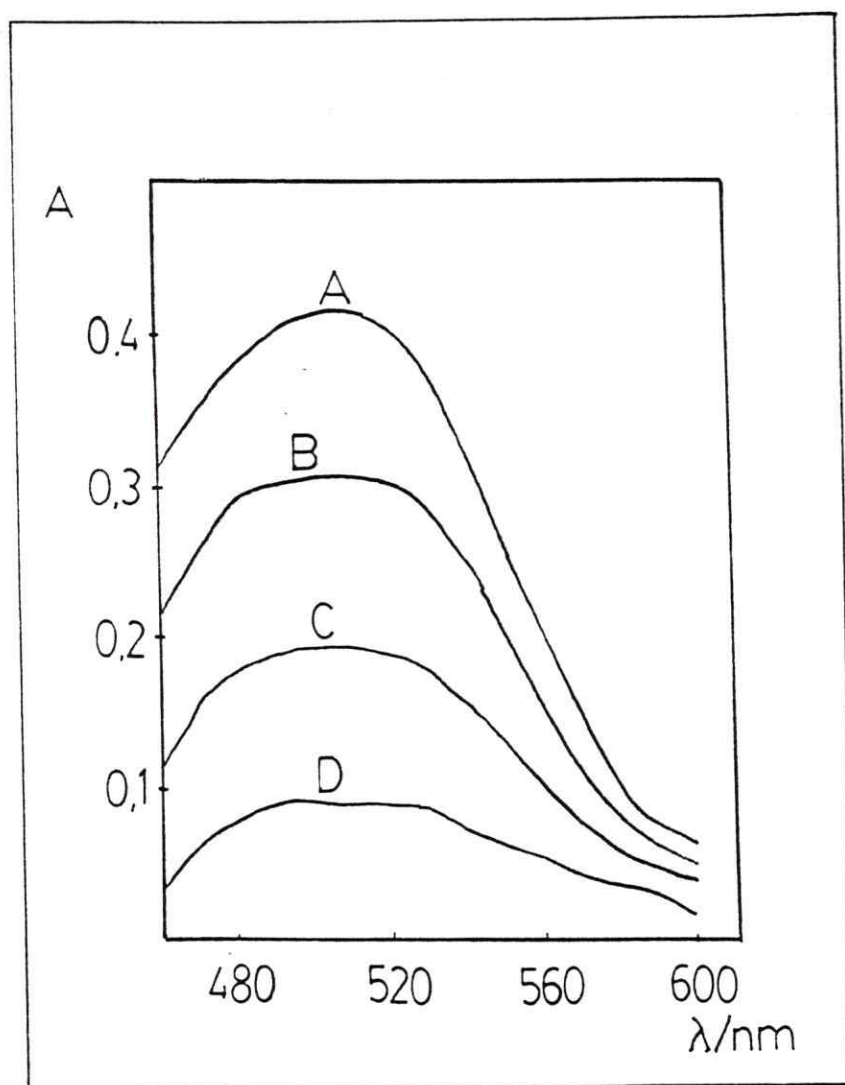


Fig. 6.- Efecto de la concentración de Fe(II) en la banda de absorción a 515 nm del complejo Fe(nitroferroína)<sub>3</sub>pic<sub>2</sub>. (A) 0.20 ppm, (B) 0.15 ppm (C) 0.10 ppm (D) 0.05 ppm.

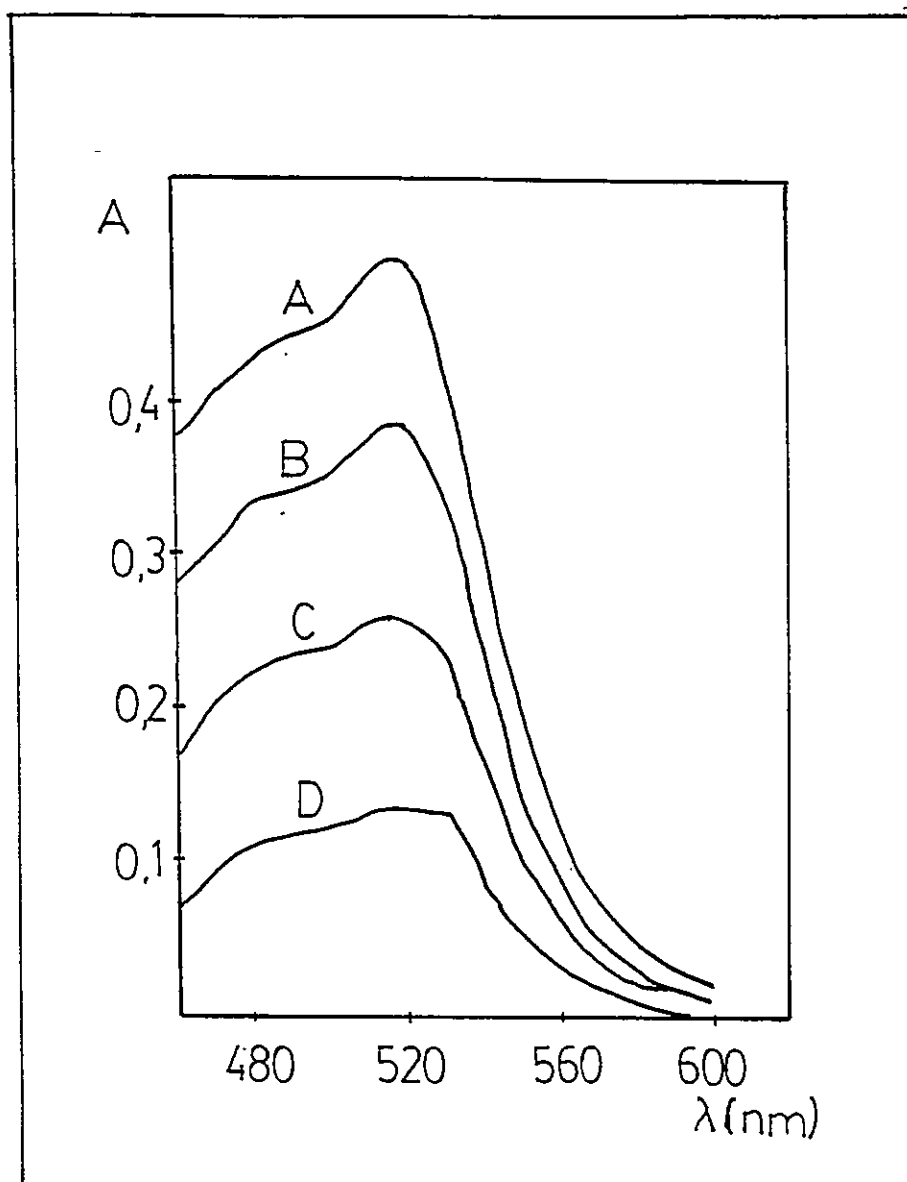


Fig. 7.- Efecto de la concentración de Fe(II) en la banda de absorción a 520 nm del complejo Fe(fenilferroína)<sub>3</sub>pic<sub>2</sub>. (A) 0.20 ppm (B) 0.15 ppm (C) 0.10 ppm (D) 0.05 ppm.

3.3.2.- Efecto de la concentración de nitroferroína y fenilferroína en la formación y extracción de los complejos mixtos  $\text{Fe}(\text{nitroferroína})_3\text{pic}_2$  y  $\text{Fe}(\text{fenilferroína})_3\text{pic}_2$ .

Siguiendo el procedimiento general, se varían las concentraciones de nitroferroína y fenilferroína. Las absorbancias obtenidas se muestran en las tablas 1 y 2 y las representaciones gráficas de estos valores en las fig. 8 y 9.

En las fig. 8 y 9 se observa que, las absorbancias se mantienen constantes a partir de una concentración de nitroferroína de  $3 \cdot 10^{-4}$  M equivalente a 6 ml de ligante  $5 \cdot 10^{-3}$  M y para fenilferroína a partir de una concentración de  $7 \cdot 10^{-5}$  M correspondiente a 7 ml de ligante  $1 \cdot 10^{-3}$  M. Lo que equivale a un exceso molar de 168 veces para nitroferroína y 39 veces para fenilferroína con respecto a Fe(II). Bajo estas condiciones la formación y extracción de los complejos  $\text{Fe}(\text{nitroferroína})_3\text{pic}_2$  y  $\text{Fe}(\text{fenilferroína})_3\text{pic}_2$  son cuantitativas.

Para posteriores estudios se emplearán 10 ml de nitroferroína  $5 \cdot 10^{-3}$  M y 10 ml de fenilferroína  $1 \cdot 10^{-3}$  M, ya que el exceso de ligante no afecta la formación y extracción de los complejos mixtos.



Tabla 1. - Efecto de la concentración de nitroferroína en la formación y extracción del complejo  $\text{Fe}(\text{nitroferroína})_3\text{pic}_2$ .

Volumen de nitroferroína $5 \cdot 10^{-3}$ M	Absorbancia
1.0 ml	0.0222
2.0 ml	0.0132
3.0 ml	0.0915
4.0 ml	0.1611
5.0 ml	0.1871
6.0 ml	0.1972
7.0 ml	0.1938
8.0 ml	0.1938
9.0 ml	0.1972
10.0 ml	0.1972

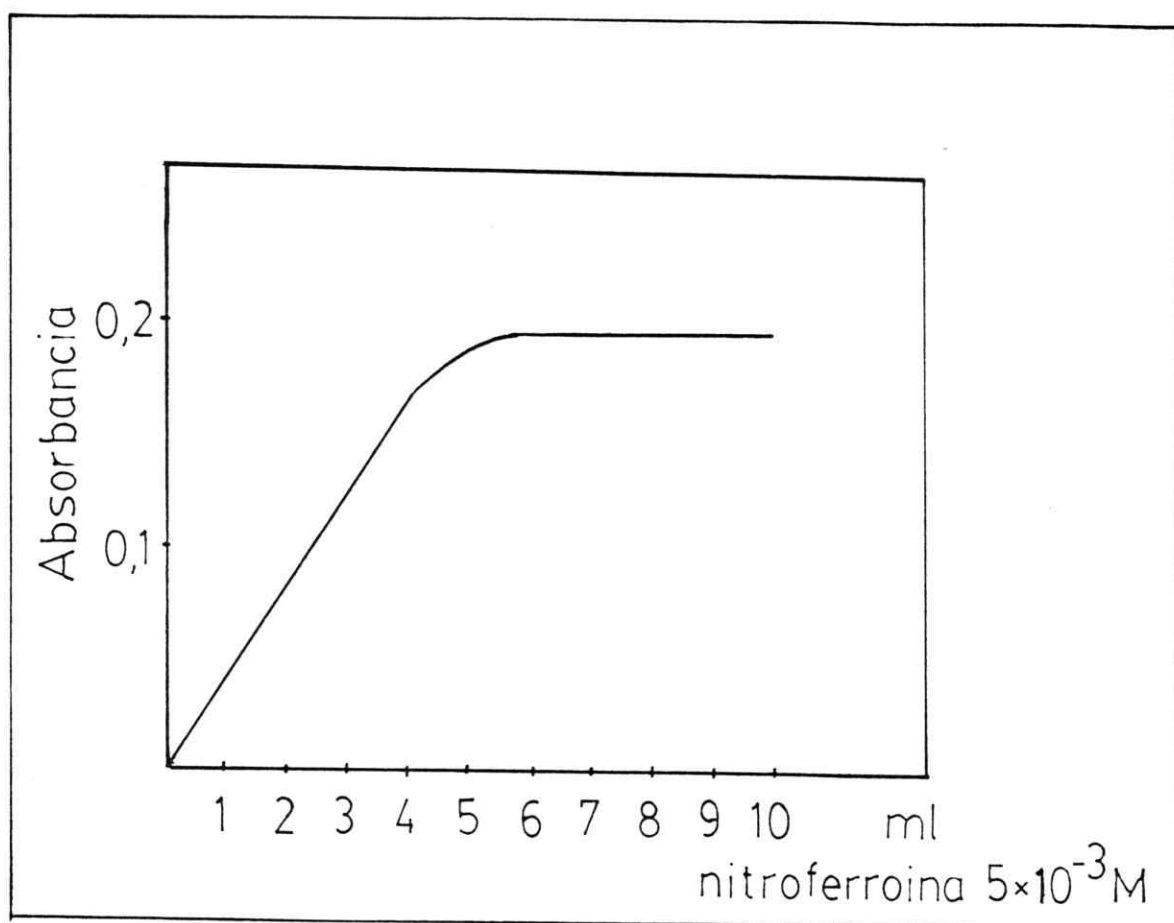


Fig. 8.- Efecto de la concentración de nitroferroína en la formación y extracción del complejo  $\text{Fe}(\text{nitroferroína})_3\text{pic}_2$ .

Tabla 2.- Efecto de la concentración de fenilferroína en la formación y extracción del complejo  $\text{Fe}(\text{fenilferroína})_3\text{pic}_2$ .

Volumen de fenilferroína $1 \cdot 10^{-3}$ M	Absorbancia
1.0 ml	0.0605
2.0 ml	0.1023
3.0 ml	0.1706
4.0 ml	0.2006
5.0 ml	0.2218
6.0 ml	0.2365
7.0 ml	0.2596
8.0 ml	0.2596
9.0 ml	0.2557
10.0 ml	0.2596

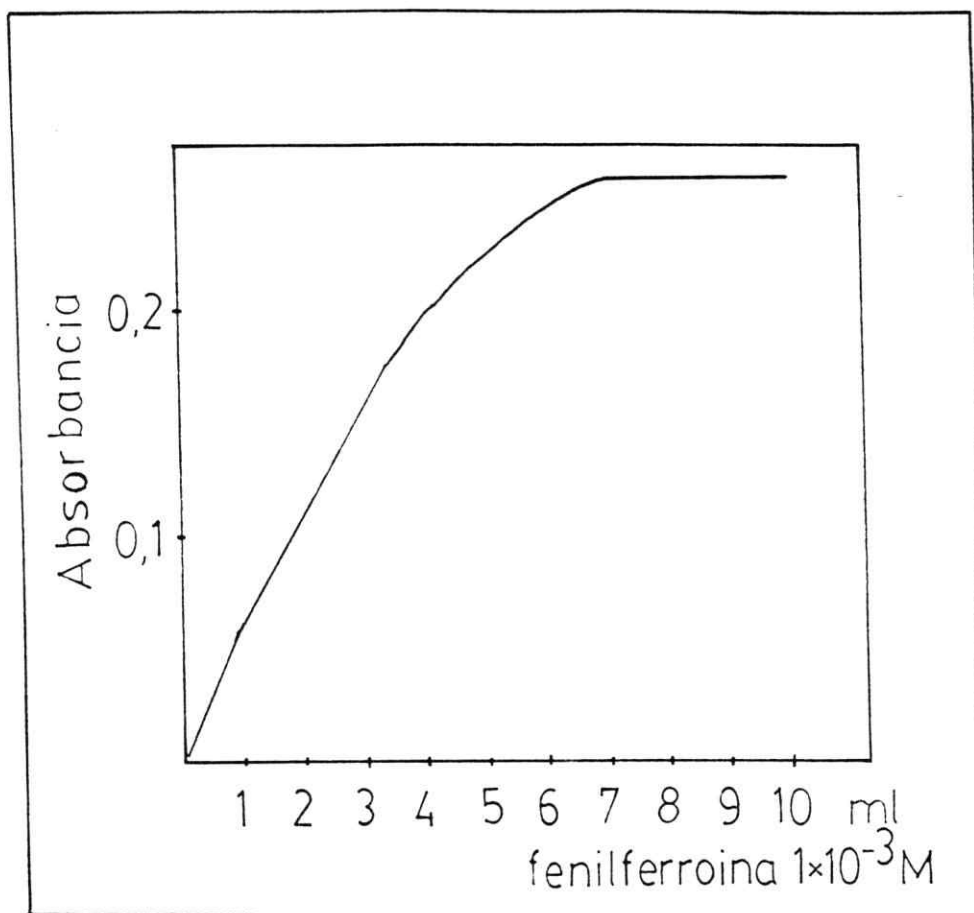


Fig. 9.- Efecto de la concentración de fenilferroína en la formación y extracción del complejo  $\text{Fe}(\text{fenilferroína})_3\text{pic}_2$ .

### 3.3.3.- Efecto de la concentración de ácido picrico en la formación y extracción de los complejos mixtos $\text{Fe}(\text{nitroferroína})_3\text{pic}_2$ y $\text{Fe}(\text{fenilferroína})_3\text{pic}_2$ .

Para estudiar el efecto del contraión picrato, se sigue el procedimiento general, variando las concentraciones de ácido picrico  $1 \cdot 10^{-2}$  M.

En las tablas 3 y 4 se observa el efecto de las concentraciones de ácido picrico sobre los valores de absorbancia en la formación y extracción de los complejos Fe-nitroferroína-picrato y Fe-fenilferroína-picrato y en las fig. 10 y 11 se ven las representaciones gráficas de dichos valores.

En las figuras 10, 11 y las tablas 3 y 4 se observa que a volúmenes de 0.8 - 4.0 ml las absorbancias permanecen constantes, lo que está indicando que las formaciones y extracciones de los complejos Fe-nitroferroína-picrato y Fe-fenilferroína-picrato son cuantitativos.

La absorbancia para ambos complejos mixtos permanece constante a partir de una concentración de ácido picrico de  $8 \cdot 10^{-5}$  M. lo que equivale a un exceso molar de 44.7 veces con respecto a Fe(II).

Para posteriores estudios se utilizará un volumen de 3.0 ml de ácido picrico  $1 \cdot 10^{-2}$  M en la extracción de los complejos mixtos de Fe. Este exceso de ácido picrico no afecta las absorbancias en la extracción de los complejos mixtos como se puede observar en las tablas 3 y 4.

Tabla 3.- Efecto de la concentración de ácido pícrico en la formación y extracción del complejo  $\text{Fe}(\text{nitroferroína})_3\text{pic}_2$ .

Volumen de ácido pícrico $1 \cdot 10^{-2}$ M	Absorbancia
0.4 ml	0.1487
0.6 ml	0.1739
0.8 ml	0.1938
1.0 ml	0.1972
1.2 ml	0.1938
1.5 ml	0.1938
2.0 ml	0.1972
3.0 ml	0.1938
4.0 ml	0.1972

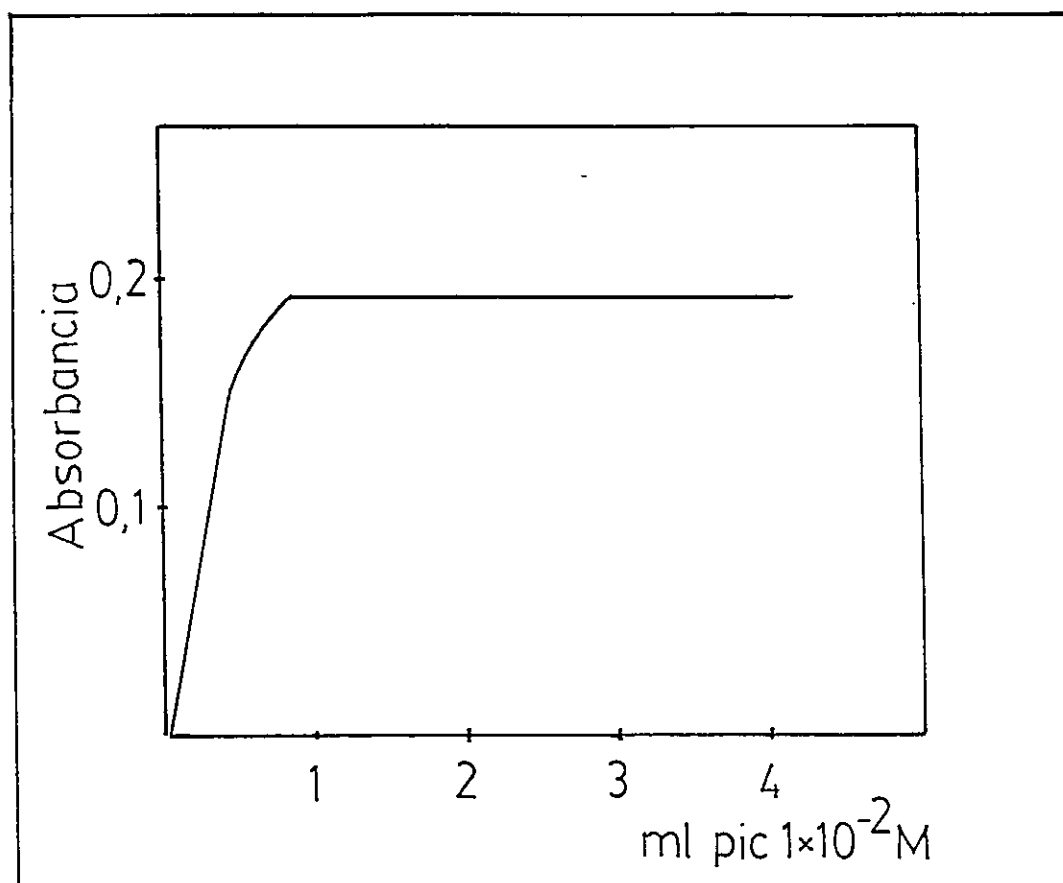


Fig. 10. - Efecto de la concentración de ácido pícrico en la formación y extracción del complejo  $Fe(\text{nitroferroína})_3\text{pic}_2$ .

Tabla 4.- Efecto de la concentración de ácido pícrico en la formación y extracción del complejo Fe(fenilferroína)<sub>3</sub>pic<sub>2</sub>.

Volumen de ácido pícrico $1 \cdot 10^{-2}$ M	Absorbancia
0.4 ml	0.2147
0.6 ml	0.2365
0.8 ml	0.2596
1.0 ml	0.2636
1.2 ml	0.2596
1.5 ml	0.2636
2.0 ml	0.2596
3.0 ml	0.2596
4.0 ml	0.2557



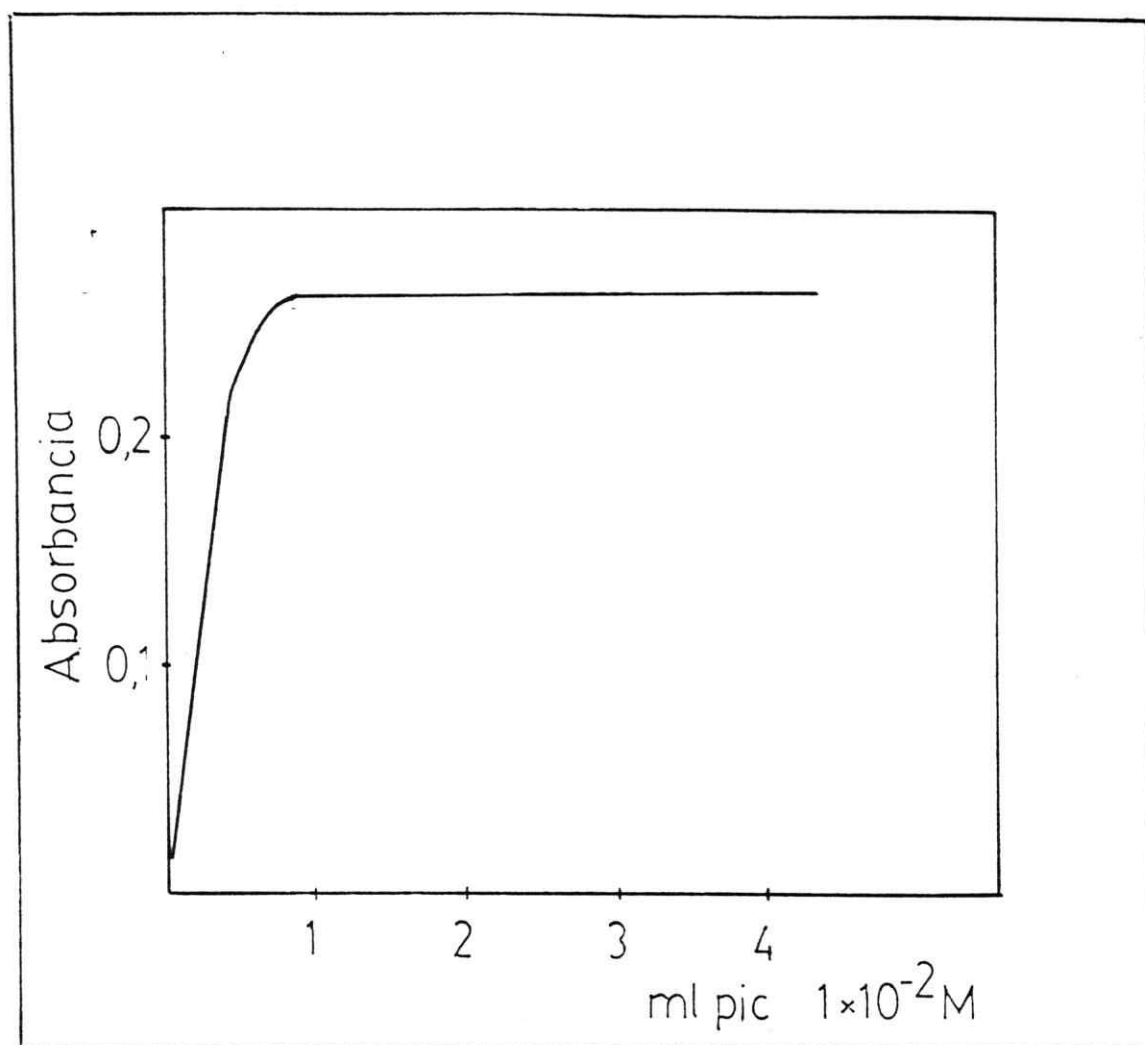


Fig. 11.- Efecto de la concentración de ácido pícrico en la formación y extracción del complejo  $Fe(\text{fenilferroína})_3\text{pic}_2$ .

3.3.4.- Efecto del pH en la formación y extracción de los complejos mixtos  $\text{Fe}(\text{nitroferroína})_3\text{pic}_2$  y  $\text{Fe}(\text{fenilferroína})_3\text{pic}_2$ .

El efecto del pH en la formación y extracción de los complejos mixtos  $\text{Fe}$ -nitroferroína-picrato y  $\text{Fe}$ -fenilferroína-picrato se realizó siguiendo el procedimiento general para pH, donde la muestra y el blanco se ajustan al pH en estudio.

Los valores de absorbancia obtenidos para los diferentes complejos mixtos se muestran en las tablas 5 y 6 y las representaciones gráficas de dichos valores en las figuras 12 y 13.

De las tablas 5 y 6 y las figuras 12, 13 se observa que en ambos complejos la absorbancia se mantiene constante en los rangos de pH 3-7. A pH menor que 3, la formación del complejo mixto se ve desfavorecida, ya que disminuye la concentración de picrato en solución, por protonación, obteniéndose incluso a pH muy bajos un sólido blanco, correspondiente a ácido pícrico. A pH mayores que 7 la formación del complejo mixto se ve desfavorecida por las posibles especies hidroxiladas de hierro que se formen.

En todas las determinaciones posteriores se usará un pH = 5.5 .

Tabla 5.- Efecto del pH en la formación y extracción del complejo  $\text{Fe}(\text{nitroferroína})_3\text{pic}_2$ .

pH	Absorbancia
1.0	0.0757
2.0	0.1457
3.0	0.1938
5.0	0.2006
6.0	0.1972
7.0	0.1904
8.0	0.0555
9.0	0.0223
11.0	0.0000

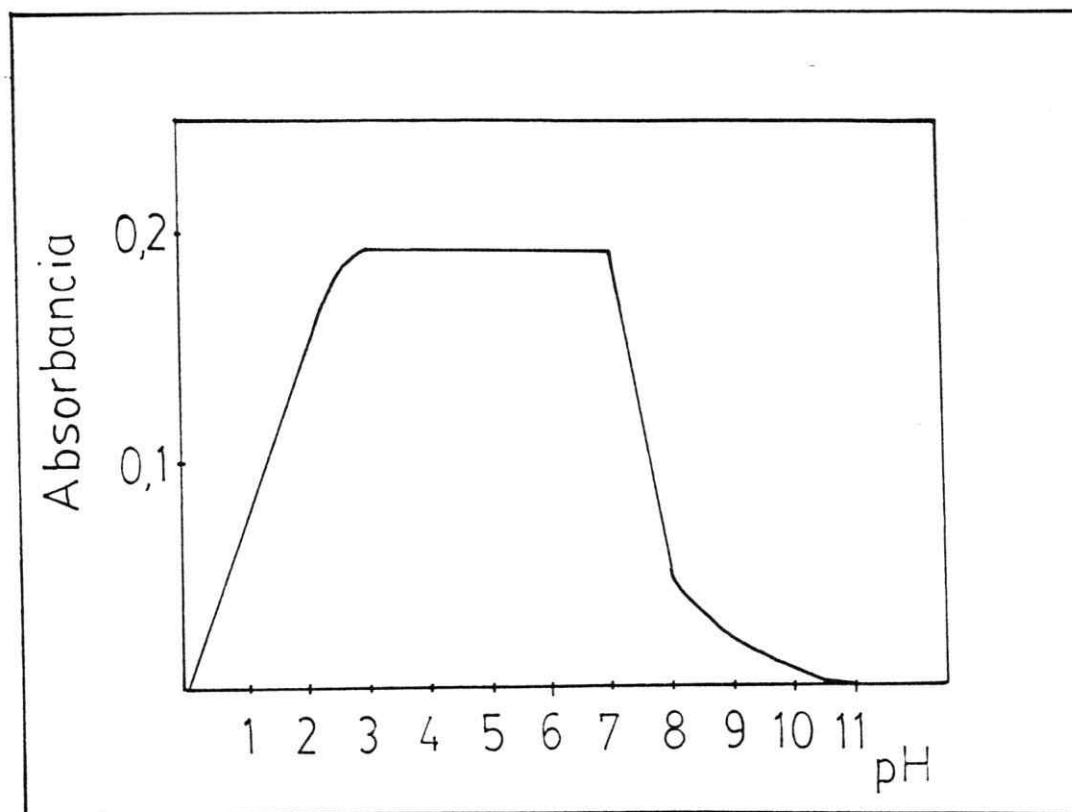


Fig. 12.- Efecto del pH en la formación y extracción del complejo  $\text{Fe}(\text{nitroferroína})_3\text{pic}_2$ .

Tabla 6.- Efecto del pH en la formación y extracción del complejo Fe(fenilferroína)<sub>3</sub>pic<sub>2</sub>.

pH	Absorbancia
1.0	—
2.0	0.0125
3.0	0.2557
5.0	0.2518
6.0	0.2596
7.0	0.2596
8.0	0.0880
9.0	0.0650
11.0	0.0506

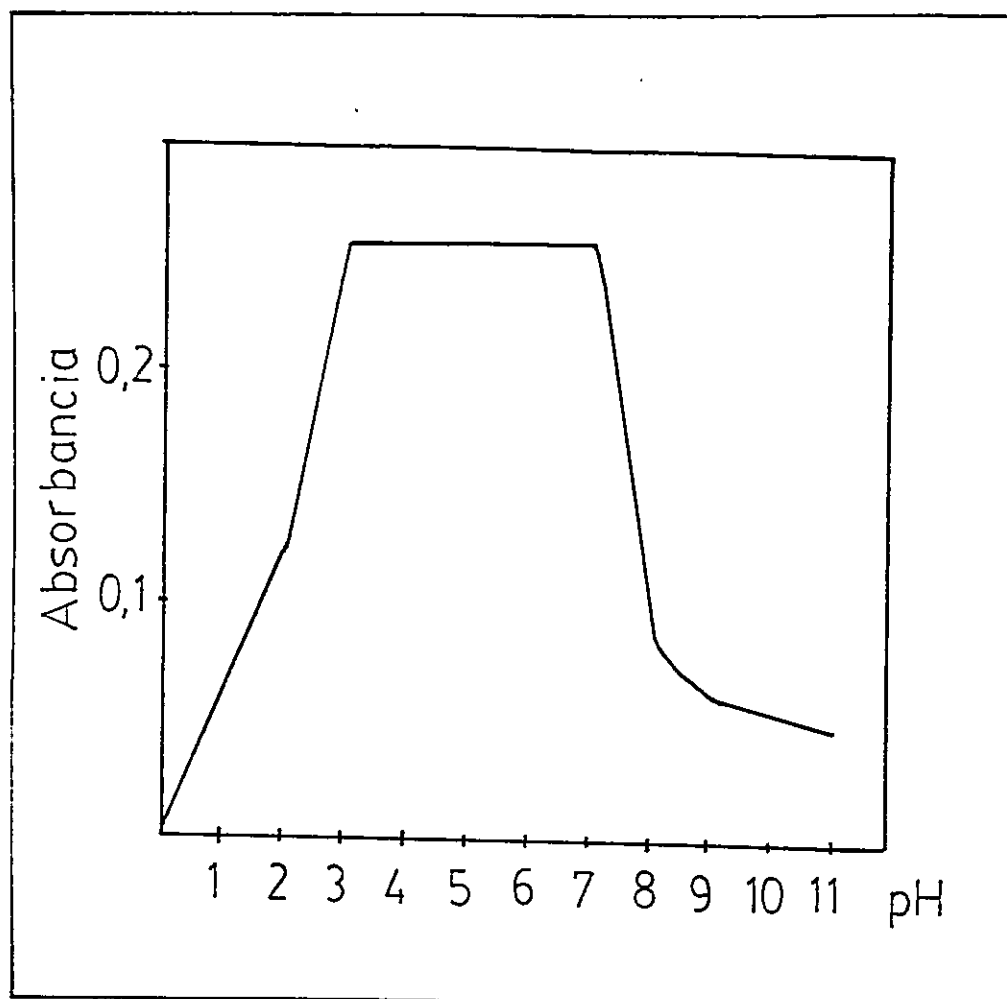


Fig. 13.- Efecto del pH en la formación y extracción del complejo  $\text{Fe}(\text{fenilferroína})_3\text{pic}_2$ .

3.3.5.-Efecto de la relación solvente acuoso/ solvente orgánico en la formación y extracción de los complejos mixtos  $\text{Fe}(\text{nitroferroína})_3\text{pic}_2$  y  $\text{Fe}(\text{fenilferroína})_3\text{pic}_2$ .

Se hace necesario estudiar el efecto de la fase acuosa sobre la extracción, debido a que el volumen de la fase orgánica, donde se mide la absorbancia es muy pequeña comparada el volumen de la fase acuosa.

Utilizando el procedimiento general, se trabajó con volúmenes acuosos de 20-200 ml. Los valores de absorbancia obtenidos para los distintos complejos mixtos se muestran en las tablas 7 y 8 y las representaciones gráficas de dichos valores en las figuras 14 y 15.

De las figuras 14, 15 se observa que las absorbancias se mantienen constantes en todo el rango de los volúmenes estudiados.

Las posteriores mediciones se harán empleando un volumen de 100 ml.

Tabla 7.- Efecto de la relación solvente acuoso/solvente orgánico en la formación y extracción del complejo Fe(nitroferroína)<sub>3</sub>pic<sub>2</sub>.

Volumen de fase acuosa	V <sub>aq</sub> /V <sub>org</sub>	Absorbancia
20 ml	2	0.1938
40 ml	4	0.1938
60 ml	6	0.1904
80 ml	8	0.1972
100 ml	10	0.1904
120 ml	12	0.1938
140 ml	14	0.1972
160 ml	16	0.1938
180 ml	18	0.1972
200 ml	20	0.1972



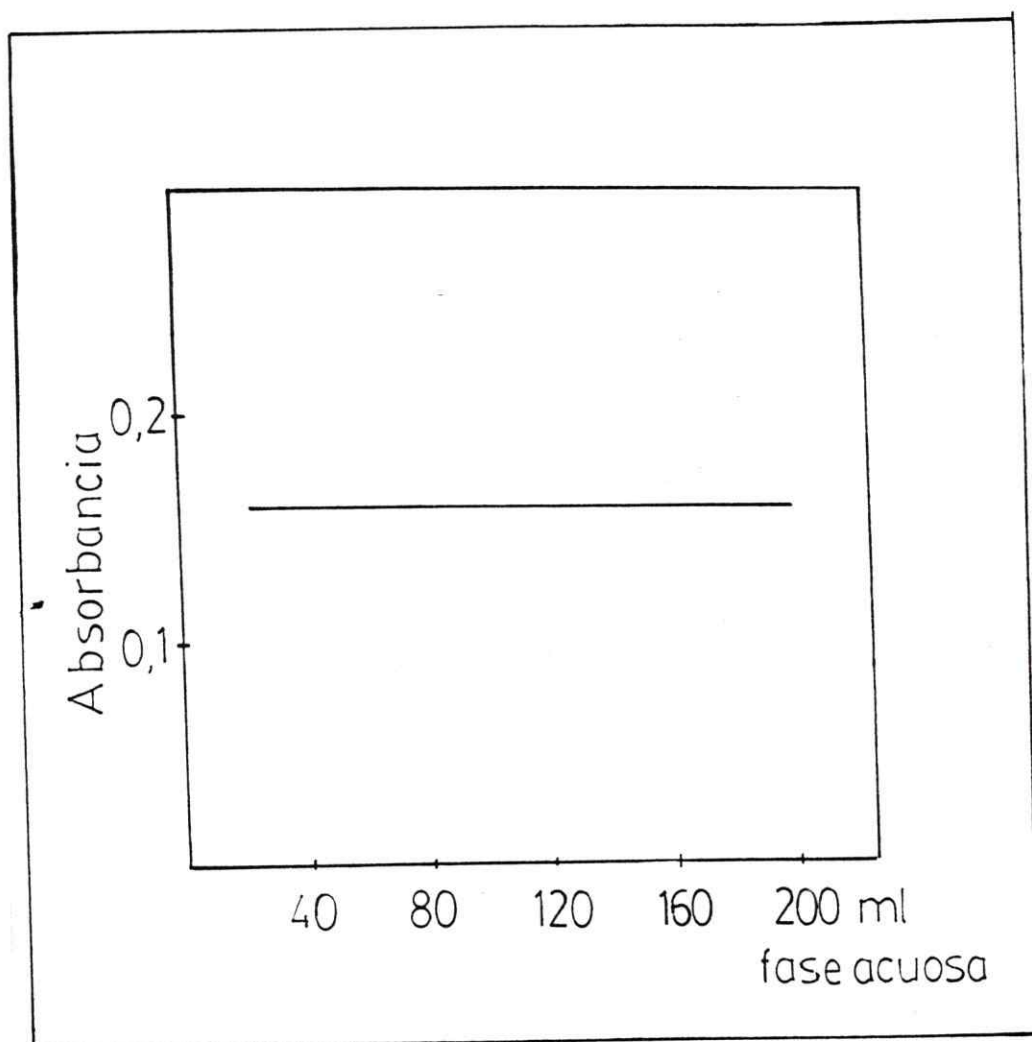


Fig. 14.- Efecto de la relación solvente acuoso/solvente orgánico en la formación y extracción del complejo  $\text{Fe}(\text{nitroferroína})_3\text{pic}_2$ .

Tabla 8. - Efecto de la relación solvente acuoso/solvente orgánico en la formación y extracción del complejo Fe(fenilferroína)<sub>3</sub>pic<sub>2</sub>.

Volumen de fase acuosa	$V_{aq}/V_{org}$	Absorbancia
20 ml	2	0.2636
40 ml	4	0.2596
60 ml	6	0.2557
80 ml	8	0.2557
100 ml	10	0.2596
120 ml	12	0.2596
140 ml	14	0.2636
160 ml	16	0.2636
180 ml	18	0.2596
200 ml	20	0.2596

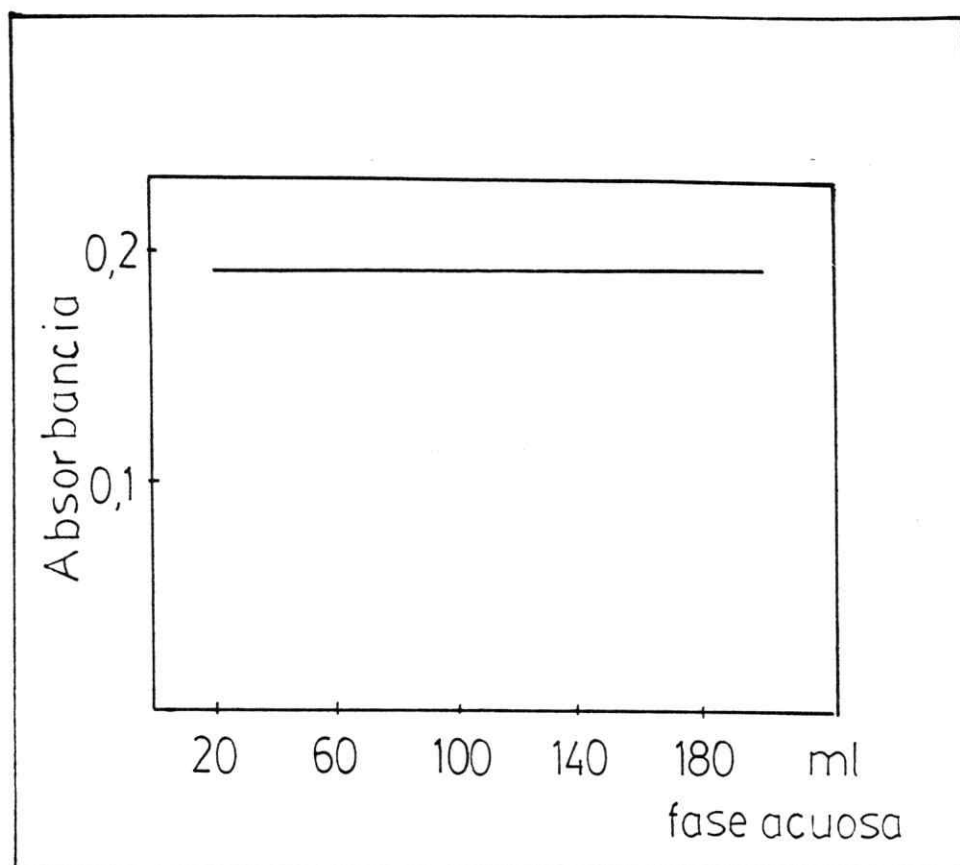


Fig. 15.- Efecto de la relación solvente acuoso/solvente orgánico en la formación y extracción del complejo  $\text{Fe}(\text{fenilferroína})_3\text{pic}_2$ .

### 3.3.6.-Estabilidad en el tiempo de los complejos mixtos Fe(nitroferroína)<sub>3</sub>pic<sub>2</sub> y Fe(fenilferroína)<sub>3</sub>pic<sub>2</sub>.

Para realizar el estudio de la estabilidad de los complejos mixtos en el tiempo. Se midió 1 ml de Fe(II) de 10 ppm y se siguió el procedimiento general. Las mediciones de los extractos de DCE se realizaron cada 3 minutos por 1 hr y se continuó midiendo cada hora por 4 hrs. La última medición se hizo a las 24 hrs.

En las tablas 9 y 10 se muestran las variaciones de absorbancia para ambos complejos mixtos Fe(nitroferroína)<sub>3</sub>pic<sub>2</sub> y Fe(fenilferroína)<sub>3</sub>pic<sub>2</sub>. Las representaciones de dichos valores se muestran en las figuras 16 y 17.

De las tablas 9 y 10 y las figuras 16 y 17 se puede observar que, los complejos mixtos permanecen prácticamente estables durante las 4 hrs, en que se realizaron las mediciones.

De las mediciones hechas a las 24 hrs se observó, un leve aumento de la absorbancia en ambos complejos, debido probablemente a la evaporación del solvente.

El color de los extractos de DCE, permanece invariable en ambos complejos hasta las 24 hrs, después de haber realizado la extracción.

Tabla 9.- Estabilidad en el tiempo del complejo  
 $\text{Fe}(\text{nitroferroína})_3\text{pic}_2$ .

Minutos	Absorbancia
0	0.187
30	0.188
60	0.189
120	0.189
180	0.190
240	0.191

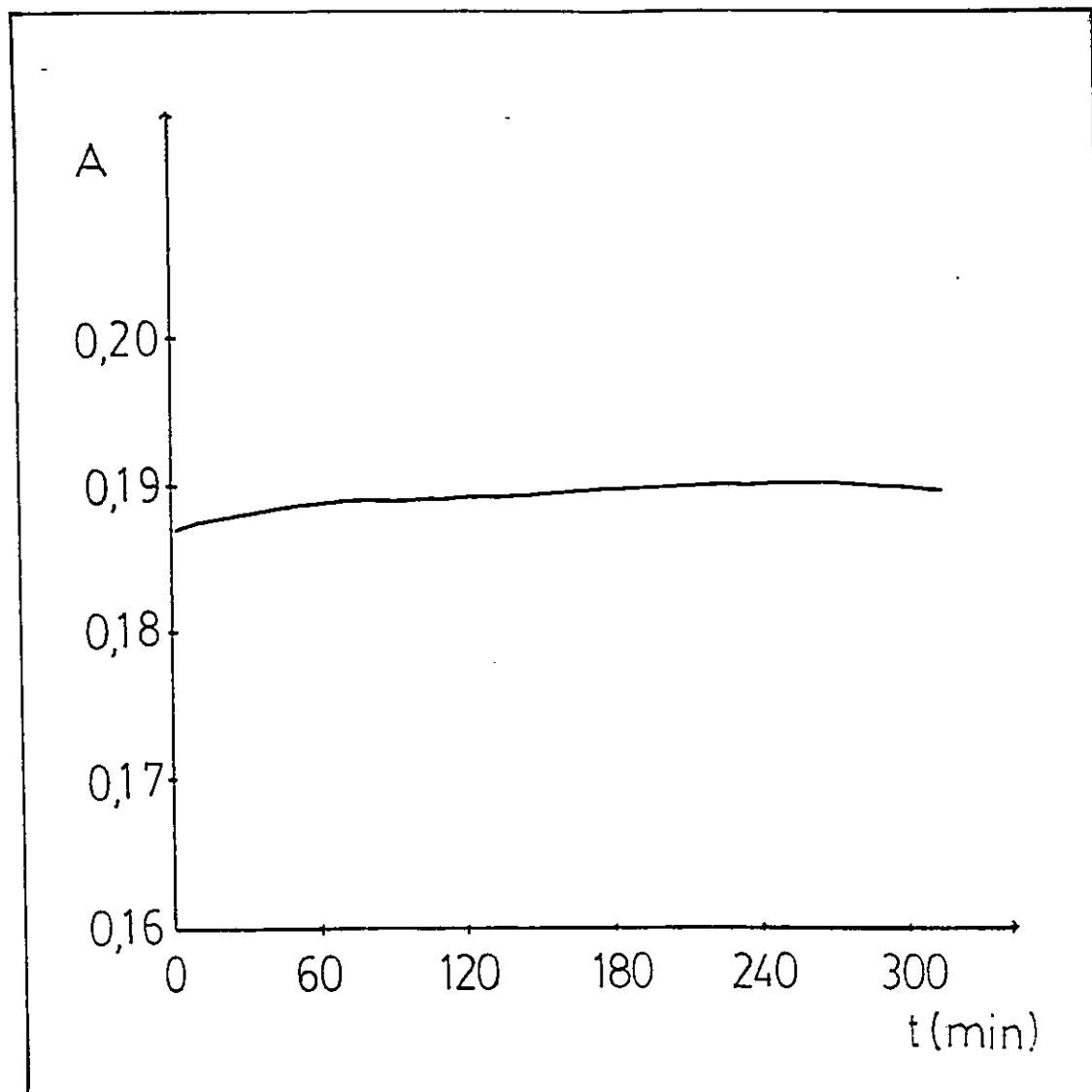


Fig. 16.- Estabilidad en el tiempo del complejo  $\text{Fe}(\text{nitroferroína})_3\text{pic}_2$ .

Tabla 10. - Estabilidad en el tiempo del complejo  
Fe(fenilferroína)<sub>3</sub>pic<sub>2</sub>.

Minutos	Absorbancia
0	0.285
60	0.286
120	0.286
180	0.287
240	0.288

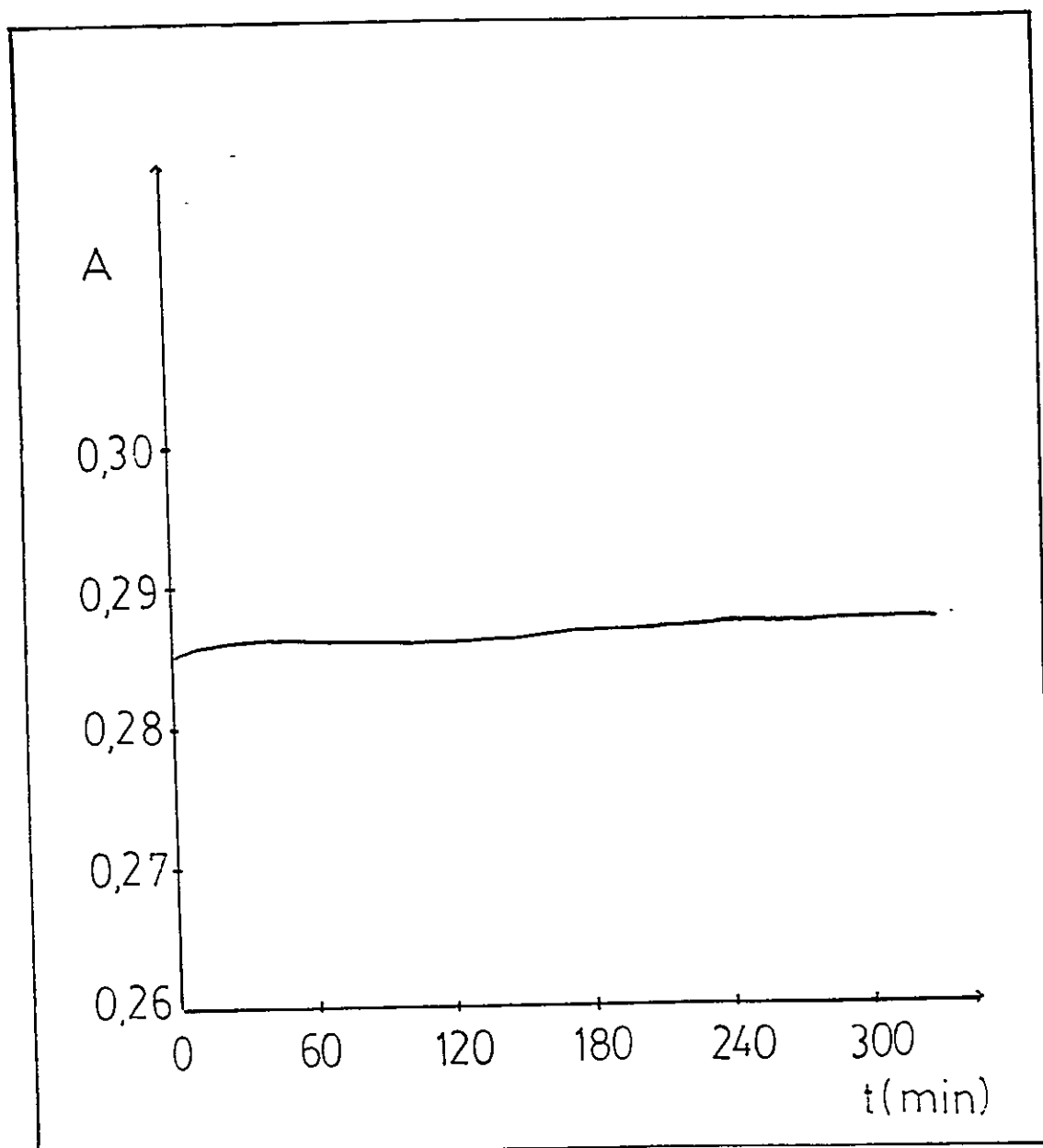


Fig. 17.- Estabilidad en el tiempo del complejo  $\text{Fe}(\text{fenilferroína})_3\text{pic}_2$ .



### 3.4.- LEY DE BEER, SENSIBILIDAD Y PRECISION.

Empleando las condiciones óptimas descritas anteriormente, se construye una curva de calibración para los complejos  $\text{Fe}(\text{nitroferroína})_3\text{pic}_2$  y  $\text{Fe}(\text{fenilferroína})_3\text{pic}_2$ , leyendo los extractos de DCE a 515 y 520 nm respectivamente.

Los valores de absorbancia obtenidos para las concentraciones de 0.05-0.20 ppm en ambos complejos se muestran en las tablas 11 y 12. En las figuras 18 y 19 se muestran las rectas obtenidas para cada complejo mixto.

En la figura 18 se observa que la recta obtenida para el complejo  $\text{Fe}(\text{nitroferroína})_3\text{pic}_2$ , presenta una pendiente de  $1.21 \cdot 10^5$ , un intercepto de  $-0.01893$  y una correlación de 0.9996.

La ecuación correspondiente a la ley de Beer para el complejo  $\text{Fe}(\text{nitroferroína})_3\text{pic}_2$  es :

$$A = 1.21 \cdot 10^5 \cdot C - 1.89 \cdot 10^{-2}$$

En la figura 19 se observa que la recta obtenida para el complejo  $\text{Fe}(\text{fenilferroína})_3\text{pic}_2$ , presenta una pendiente de  $1.38 \cdot 10^5$ , un intercepto de  $-0.00976$  y una correlación de 0.9996.

La ecuación correspondiente a la ley de Beer para el complejo  $\text{Fe}(\text{fenilferroína})_3\text{pic}_2$  es:

$$A = 1.38 \cdot 10^5 \cdot C - 9.76 \cdot 10^{-3}$$

Tabla 11.- Curva de calibración para el complejo  $\text{Fe}(\text{nitroferroína})_3\text{pic}_2$  extraído en 10 ml de DCE y leído a 515 nm contra blanco de reactivos.

C ppm	C moles/ $1 \cdot 10^6$	Absorbancia
0.05	0.985	0.0915
0.10	1.79	0.1938
0.15	2.68	0.3098
0.20	3.58	0.4145

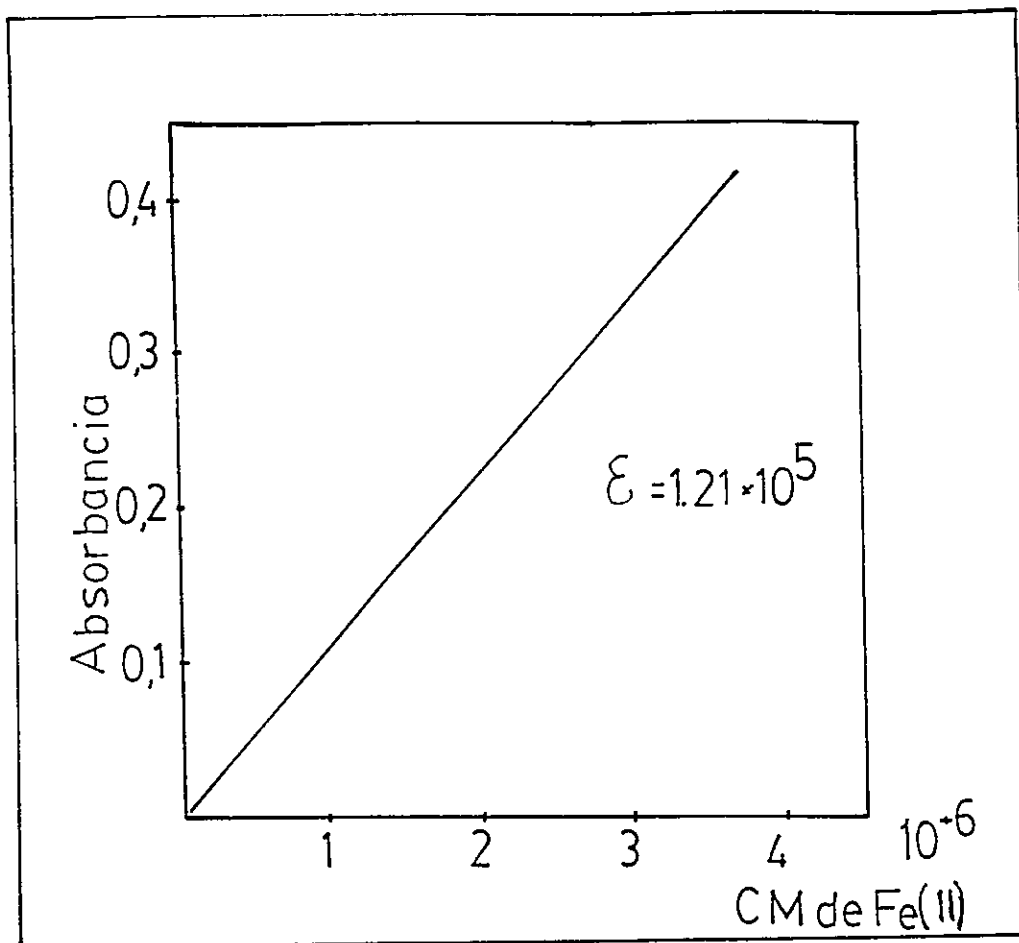


Fig. 18.- Curva de calibración del complejo Fe(nitroferroina)<sub>3</sub>pic<sub>2</sub> medida a 515 nm.

Tabla 12.- Curva de calibración para el complejo Fe(fenilferroína)<sub>3</sub>pic<sub>2</sub> extraído en 10 ml de DCE y leído a 520 nm contra blanco de reactivos.

C ppm	C moles/l $\cdot 10^6$	Absorbancia
0.05	0.895	0.1808
0.10	1.79	0.2596
0.15	2.68	0.3872
0.20	3.58	0.5017

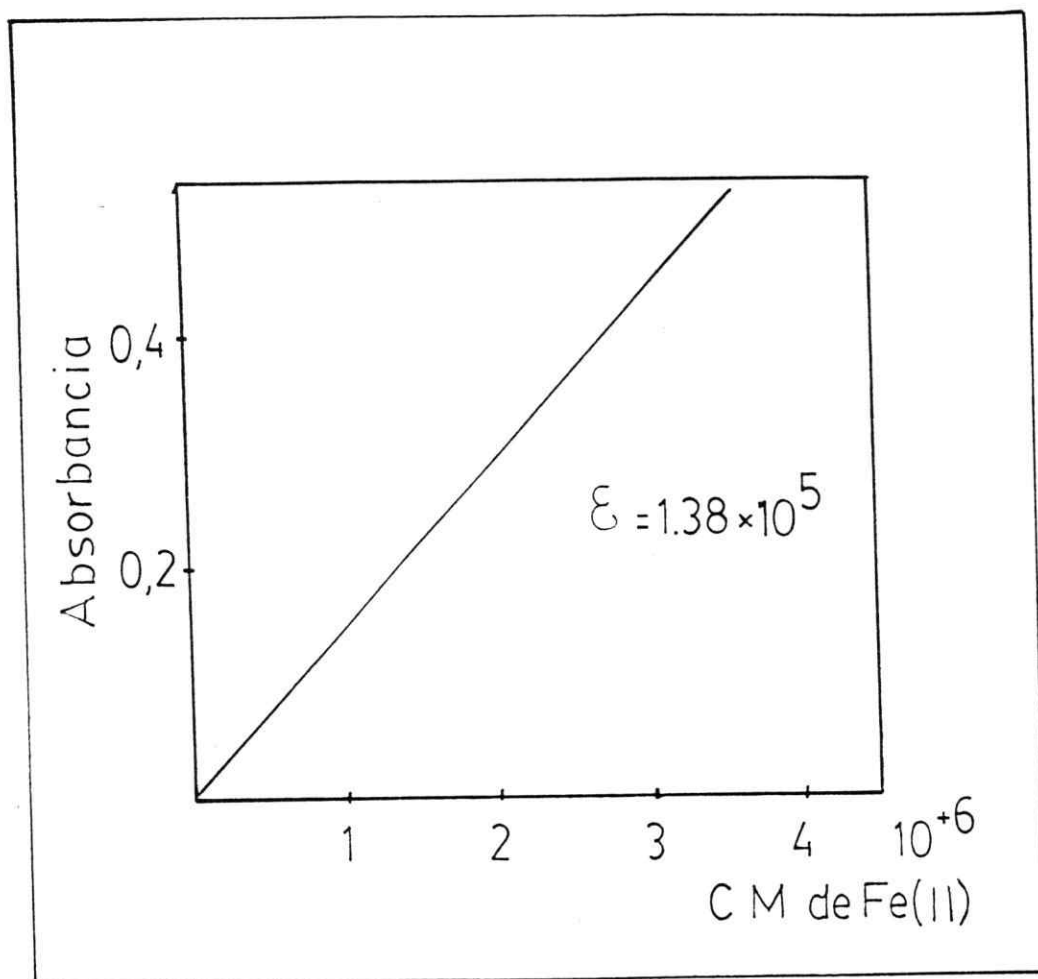


Fig. 19.- Curva de calibración para el complejo Fe(fenilferroína) $_3$ pic $_2$  medida a 520 nm.

Las absorptividades molares aparentes para cada uno de los complejos mixtos son :  $1.21 \cdot 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  para  $\text{Fe}(\text{nitroferroína})_3\text{pic}_2$  y  $1.38 \cdot 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  para  $\text{Fe}(\text{fenilferroína})_3\text{pic}_2$  respectivamente.

#### 3.4.1.- Parámetros analíticos.

La pendiente de la curva de calibración (S) para el complejo  $\text{Fe}(\text{nitroferroína})_3\text{pic}_2$  es de 2.17 ml/μg y para el complejo  $\text{Fe}(\text{fenilferroína})_3\text{pic}_2$  es de 2.47 ml/μg.

La desviación estandar del blanco de reactivos ( $s_b$ ), para 10 determinaciones, es de 0.00516 para el complejo  $\text{Fe}(\text{nitroferroína})_3\text{pic}_2$  y de 0.00259 para el complejo  $\text{Fe}(\text{fenilferroína})_3\text{pic}_2$ .

Los límites teóricos de detección y cuantificación ( $C = K \cdot s_b / S$ ) con  $K = 3$  y  $K = 10$  respectivamente (22,23) son : 7.13 y 23.8 ng/ml para el complejo  $\text{Fe}(\text{nitroferroína})_3\text{pic}_2$  y 3.14 y 10.5 ng/ml para el complejo  $\text{Fe}(\text{fenilferroína})_3\text{pic}_2$ .

De acuerdo a este criterio la región de no detección es  $< 7.13 \text{ ng/ml}$ ; región de detección 7.13 - 23.8 ng/ml; región de cuantificación  $> 23.8 \text{ ng/ml}$  para el complejo  $\text{Fe}(\text{nitroferroína})_3\text{pic}_2$  y para el complejo  $\text{Fe}(\text{fenilferroína})_3\text{pic}_2$ , la región de no detección es  $< 3.14 \text{ ng/ml}$ ; región de detección 3.14 - 10.5 ng/ml; región de cuantificación  $> 10.5 \text{ ng/ml}$ .

La desviación estandar relativa para 6 determinaciones, conteniendo cada una de ellas, 0.1 µg/ml de hierro fue de; 2.2 % para el complejo Fe(nitroferroína)<sub>3</sub>pic<sub>2</sub> y de 1.9 % para el complejo Fe(fenilferroína)<sub>3</sub>pic<sub>2</sub>.

La sensibilidad de Sandell para el complejo Fe(nitroferroína)<sub>3</sub>pic<sub>2</sub> es de 0.46 ng·cm<sup>-2</sup> y para el complejo Fe(fenilferroína)<sub>3</sub>pic<sub>2</sub> es de 0.40 ng·cm<sup>-2</sup>. Esta se calcula como la concentración del analito cuando la absorbancia es de 0.01 y se expresa en ng/cm<sup>2</sup>.

### 3.5.- Estudio de la recuperación de Fe(II) por los métodos propuestos.

Se estudió la recuperación de hierro por los métodos propuestos, utilizando 6 muestras que contienen 1 ml de Fe(II) de 10 ppm, correspondientes a 10 µg de hierro. Se aplicó el procedimiento general para cada uno de los complejos mixtos en estudio.

En las tablas 13 y 14 se muestran los valores obtenidos para los complejos Fe(nitroferroína)<sub>3</sub>pic<sub>2</sub> y Fe(fenilferroína)<sub>3</sub>pic<sub>2</sub> respectivamente.

De la tabla 13 podemos decir que se obtuvo como promedio **101.4 ± 2.2 % de recuperación**, para el complejo Fe(nitroferroína)<sub>3</sub>pic<sub>2</sub>.

De la tabla 14 podemos decir que se obtuvo como promedio **104.7 ± 1.9 % de recuperación**, para el complejo Fe(fenilferroína)<sub>3</sub>pic<sub>2</sub>.

Dado que no se tenían muestras certificadas para conocer el error del método, se trabajó con el método de recuperación. Para el complejo Fe(nitroferroína)<sub>3</sub>pic<sub>2</sub> se obtuvo un porcentaje de recuperación de 101.4, y para el complejo Fe(fenilferroína)<sub>3</sub>pic<sub>2</sub> un porcentaje de recuperación de 104.7, lo que implica un error 1.4 y 4.7 % respectivamente. A los niveles que se está trabajando, el error es un poco alto en el complejo Fe(fenilferroína)<sub>3</sub>pic<sub>2</sub>, lo cual puede ser atribuido a las condiciones de trabajo.



Tabla 13.- Determinación del porcentaje de recuperación de 10  $\mu\text{g}$  de hierro por el método propuesto para el complejo  $\text{Fe}(\text{nitroferroína})_3\text{pic}_2$ .

Nº muestra	Fe agregado $\mu\text{g}$	Fe encontrado $\mu\text{g}$	Recuperación %
1	10.00	10.24	102.4
2	10.00	10.46	104.6
3	10.00	10.24	102.4
4	10.00	9.91	99.1
5	10.00	10.24	102.4
6	10.00	9.74	97.4

$$X = 101.4\%$$

Tabla 14.— Determinación del porcentaje de recuperación de 10  $\mu\text{g}$  de hierro por el método propuesto para el complejo  $\text{Fe}(\text{fenilferroína})_3\text{pic}_2$ .

Nº muestra	Fe agregado $\mu\text{g}$	Fe encontrado $\mu\text{g}$	Recuperación %
1	10.00	10.66	106.6
2	10.00	10.50	105.0
3	10.00	10.50	105.0
4	10.00	10.66	106.6
5	10.00	10.16	101.6
6	10.00	10.33	103.3

$\bar{X} = 104.7 \%$

### 3.6.- EFECTO DE IONES INTERFERENTES.

#### 3.6.1.- Interferentes catiónicos.

El estudio de interferentes catiónicos para los complejos  $\text{Fe}(\text{nitroferroína})_3\text{pic}_2$  y  $\text{Fe}(\text{fenilferroína})_3\text{pic}_2$ , se realizó utilizando  $10 \mu\text{g}$  de  $\text{Fe}(\text{II})$  por  $100 \text{ ml}$  de fase acuosa, bajo las mismas condiciones generales, variando la cantidad de ion interferente de 1:1 hasta 1:20. La absorbancia esperada para  $10 \mu\text{g}$  de hierro en el complejo  $\text{Fe}(\text{nitroferroína})_3\text{pic}_2$  es de 0.1938 y para el complejo  $\text{Fe}(\text{fenilferroína})_3\text{pic}_2$  es de 0.2596.

Los resultados obtenidos se muestran en las tablas 15 y 16 para los respectivos complejos mixtos.

En las tablas 15 y 16 se observa que los cationes que no interfieren en la determinación del complejo  $\text{Fe}(\text{nitroferroína})_3\text{pic}_2$  y  $\text{Fe}(\text{fenilferroína})_3\text{pic}_2$  desde una relación de 1:1 a 1:20 ( $\text{Fe}(\text{II})$  :interferente) son :  $\text{Ni}(\text{II})$ ,  $\text{Cd}(\text{II})$ ,  $\text{Co}(\text{II})$ ,  $\text{Mn}(\text{II})$ ,  $\text{Ca}(\text{II})$ ,  $\text{Sr}(\text{II})$ ,  $\text{Mg}(\text{II})$  y  $\text{Ag}(\text{I})$ .

Los cationes que interfieren desde una relación 1:10 en la extracción ambos complejos son;  $\text{Cr}(\text{III})$  y  $\text{Zn}(\text{II})$ . Esto puede deberse a que,  $\text{Cr}(\text{III})$  y  $\text{Zn}(\text{II})$  también forma complejos mixtos con los ligantes, produciéndose una disminución en la concentración de ellos, lo que hace que la absorbancia disminuya al extraer el complejo mixto de  $\text{Fe}(\text{II})$ .

Tabla 15.- Efecto de la adición de cationes en la absorbancia del complejo Fe(nitroferroína)<sub>3</sub>pic<sub>2</sub> para 10 µg de hierro.

Interferente	Relación Fe(II) : catión				
	1:1	1:2.5	1:5	1:10	1:20
Cr(III)	0.1972	0.1938	0.1972	0.1675	0.1643
Ni(II)	0.1938	0.1904	0.1938	0.1972	0.1938
Cd(II)	0.1904	0.1904	0.1904	0.1904	0.2006
Zn(II)	0.1938	0.1972	0.1904	0.1739	0.1739
Co(II)	0.1904	0.1972	0.1938	0.1938	0.1972
Mn(II)	0.1904	0.1938	0.1972	0.2006	0.1904
Cu(I)	0.2518	0.2676	0.3565	0.4560	0.8861
Ca(II)	0.1938	0.1904	0.2006	0.2006	0.1938
Sr(II)	0.1904	0.1904	0.1938	0.1972	0.1904
Mg(II)	0.1938	0.1938	0.1938	0.1938	0.1904
Ag(I)	0.1938	0.2006	0.1904	0.1904	0.1972

Tabla 16.- Efecto de la adición de cationes en la absorbancia del complejo Fe(fenilferroína)<sub>3</sub>pic<sub>2</sub> para 10 µg de hierro.

Interferente	Relación Fe(II) : catión				
	1:1	1:2.5	1:5	1:10	1:20
Cr (III)	0.2596	0.2557	0.2596	0.2441	0.2365
Ni (II)	0.2557	0.2596	0.2636	0.2557	0.2596
Cd (II)	0.2596	0.2596	0.2636	0.2596	0.2557
Zn (II)	0.2596	0.2557	0.2557	0.2291	0.2147
Co (II)	0.2557	0.2636	0.2596	0.2557	0.2636
Mn (II)	0.2557	0.2596	0.2636	0.2636	0.2596
Cu (I)	0.2757	0.3767	0.4559	0.5528	0.7212
Ca (II)	0.2696	0.2636	0.2557	0.2636	0.2596
Sr (II)	0.2636	0.2636	0.2596	0.2557	0.2557
Mg (II)	0.2636	0.2596	0.2557	0.2596	0.2596
Ag (I)	0.2596	0.2596	0.2596	0.2557	0.2636

El catión que interfiere en la extracción de ambos complejos desde una relación 1:1 a 1:20, es Cu(I). En ambos complejos mixtos se observa que la absorbancia aumenta. Esto se debe a que, Cu(I) también forma complejos mixtos con los ligantes, por lo que debería esperarse una disminución de la absorbancia, pero esta aumenta, por que a la absorbancia del extracto del complejo de Fe(II), se suma la absorbancia del complejo de Cu(I); lo que no ocurre en el caso de Zn(II) y Cr(III) ya que, estos absorben a longitudes de onda diferentes a las de Fe(II).

De las tablas 15 y 16 podemos decir que el interferente más serio en la determinación de Fe(II) al estado de complejos mixtos  $\text{Fe}(\text{nitroferroína})_3\text{pic}_2$  y  $\text{Fe}(\text{fenilferroína})_3\text{pic}_2$ , es Cu(I). Esta interferencia se puede eliminar acomplejando solo el ion Cu(I).

### 3.6.2.- Interferentes aniónicos.

El estudio de los interferentes aniónicos para los complejos  $\text{Fe}(\text{nitroferroína})_3\text{pic}_2$  y  $\text{Fe}(\text{fenilferroína})_3\text{pic}_2$  se realizó empleando  $10 \mu\text{g}$  de  $\text{Fe}(\text{II})$  y las sales de sodio de los aniones. Siguiendo el procedimiento general, se variaron las cantidades de iones interferentes de 1:10 a 1:100. Las absorbancias esperadas para los  $10 \mu\text{g}$  de hierro son para el complejo  $\text{Fe}(\text{nitroferroína})_3\text{pic}_2$  de 0.1938 y para el complejo  $\text{Fe}(\text{fenilferroína})_3\text{pic}_2$  de 0.2596.

Los resultados obtenidos se muestran en las tablas 17 y 18 para cada complejo mixto respectivamente.

Se puede observar en las tablas 17 y 18 que de los aniones estudiados; cloruro, nitrato, sulfato, perclorato y bromuro, ninguno de ellos interfiere en la determinación de  $\text{Fe}(\text{II})$  al estado de complejos mixtos  $\text{Fe}(\text{nitroferroína})_3\text{pic}_2$  y  $\text{Fe}(\text{fenilferroína})_3\text{pic}_2$ .

Tabla 17. - Efecto de la adición de aniones en la absorbancia del complejo  $\text{Fe}(\text{nitroferroína})_3\text{pic}_2$  para 10  $\mu\text{g}$  de hierro.

Interferente	Relación Fe(II) : anión		
	1:10	1:50	1:100
Cloruro	0.1938	0.1904	0.1972
Nitrato	0.1972	0.2006	0.1938
Sulfato	0.2006	0.1972	0.1938
Perclorato	0.1938	0.1904	0.1904
Bromuro	0.1904	0.1972	0.1938



Tabla 18. - Efecto de la adición de aniones en la absorbancia del complejo Fe(fenilferroína)<sub>3</sub>pic<sub>2</sub> para 10 µg de hierro.

Interferente	Relación Fe(II) : anión		
	1:10	1:50	1:100
Cloruro	0.2596	0.2636	0.2596
Nitrato	0.2557	0.2596	0.2557
Sulfato	0.2557	0.2636	0.2596
Perclorato	0.2596	0.2557	0.2596
Bromuro	0.2636	0.2596	0.2636

### 3.7.- APLICACIONES ANALITICAS.

Los métodos propuestos para la determinación espectrofotométrica de Fe(II) al estado de complejos mixtos fueron aplicados a muestras de reactivos de grado analítico, muestras de agua de río y agua potable.

Las muestras de agua de río fueron tomadas del río Maipo ubicado en la región metropolitana, Santiago, Chile y las muestras de agua potable fueron tomadas del laboratorio de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile, en diferentes períodos.

Los resultados obtenidos para la determinación de Fe(II) en reactivos de grado analítico, por los métodos propuestos se muestran en la tabla 19. En esta tabla el método 1 corresponde a la determinación de hierro al estado de complejo Fe(nitroferroína) $3\text{pic}_2$ ; el método 2 corresponde a la determinación de hierro al estado de complejo Fe(fenilferroína) $3\text{pic}_2$  y el método 3 a la determinación de hierro al estado de complejo Fe(fenantrolina) $3\text{pic}_2$ .

En la tabla 20 se muestran los resultados obtenidos para la determinación de Fe(II) disuelto en muestras de agua de río y potable, por los métodos propuestos. En dicha tabla el método 1 corresponde a la determinación de hierro al estado de complejo Fe(nitroferroína) $3\text{pic}_2$ ; el método 2 a la determinación de hierro al estado de complejo Fe(fenilferroína) $3\text{pic}_2$  y el método 3 a la determinación de hierro al estado de complejo Fe(TPTZ) $2\text{pic}_2$ .

Tabla 19. - Determinación de Fe(II) en reactivos de grado analítico.

Muestra	N° muestra	% Máx. de Fe informado	% de Fe(II) encontrado		
			Método 1	Método 2	Método 3
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1	0.002	0.0018	0.0018	0.0019
	2	0.002	0.0011	0.0013	0.0011
	3	0.002	0.0022	0.0023	0.0023
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	0.0005	0.0003	0.0003	0.0003

Los resultados informados corresponden al promedio de tres determinaciones.

Tabla 20.- Determinación de Fe(II) en muestras de aguas por los métodos propuestos.

Muestra	Nº muestra	Contenido de hierro en ppb		
		Método 1	Método 2	Método 3
Agua de río	1	50	51	51
	2	50	49	50
	3	45	46	45
	4	40	40	40
Agua potable	1	18	18	18
	2	19	20	20
	3	20	20	20
	4	25	25	25

### 3.8.-ESTUDIO ELECTROQUIMICO DE LOS COMPLEJOS DE LIGANTES MIXTOS.

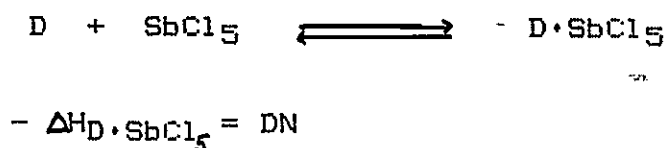
Para un sistema redox en diferentes solventes el potencial redox estandar está determinado, por la interacción del solvente con ambas formas oxidada y reducida de una cupla redox. Por lo que cambios en el potencial estandar será una consecuencia de la interacción del medio con la especie en solución. Así, interacciones del solvente solo con la forma oxidada produce cambios de  $E^{\circ}$  a valores más negativos e interacciones del solvente solo con la especie reducida produce cambios de  $E^{\circ}$  a valores más positivos. En caso de que ambas formas de la cupla redox interactúen con el solvente, la dirección del cambio podrá ser determinado por las fuerzas relativas de las interacciones.

La voltametría cíclica puede ser empleada para obtener información a cerca del efecto de los solventes en las propiedades redox de especies electroactivas, ya que el potencial derivado de los picos anódicos y catódicos de los voltamogramas cíclicos es aproximadamente igual al  $E^{\circ}$  para reacciones del electrodo que son reversibles y ambas formas de la cupla redox esten en solución (21).

Una forma de estudiar las interacciones ion -solvente es a través del número donar. Interacciones del solvente con cationes son generalmente fuertes para la forma oxidada, ya que las propiedades  $\sigma$ -acceptor de los cationes se incrementa con el estado de oxidación, un cambio de  $E^{\circ}$  a valores mas

negativos generalmente se observan con el incremento de las propiedades donoras del solvente.

Un estudio de las interacciones ion-solvente es a través de las propiedades básicas de este, expresadas por su número donador (DN). El número donador corresponde al valor de la entalpía para la reacción de formación del aducto 1:1 entre el pentacloruro de antimonio ( $\text{SbCl}_5$ ) y el solvente, en soluciones diluidas de 1,2 dicloroetano (24)



Se ha encontrado que cuando los cationes son reducidos a metal o metal amalgamado, la interacción con el solvente ocurre solo con la forma oxidada.



El potencial redox de este sistema puede ser una función de las propiedades donoras del solvente. Al aumentar el número donador del solvente, el potencial redox estandar se hace mas negativo. Por lo que se pueden obtener correlaciones entre los valores de  $E^0$  del sistema, con el número donador del solvente. Tales correlaciones entre las propiedades donoras de los solventes y cationes son también aplicables a complejos catiónicos (21).

### 3.8.1.- Estudio del efecto del medio en los complejos mixtos de Fe(II).

Para realizar el estudio del efecto del medio en los complejos de ligantes mixtos se eligieron los complejos: Fe -bipy -picrato, Fe -bato -picrato y Fe -TPTZ -picrato, ya que el estudio espectrofotométrico muestra, que estos complejos presentan absortividades molares bastante altas al ser extraídos con solventes no miscibles, comparados con los de los correspondientes complejos binarios (Tabla 21).

Con el objeto de conocer el comportamiento electroquímico del ácido pícrico y del complejo Fe-TPTZ-pic, se realizaron los voltamogramas cíclicos de cada uno de ellos, empleando DMF como solvente y PTEA 0.1 M como electrolito soporte. Los voltamogramas obtenidos se muestran en las figuras 20 y 21.

En la figura 20 se observa que, el ácido pícrico presenta cuatro picos catódicos no reversibles a los :- 0.48 V, -0.97 V, -1.25 V y -1.44 V; teniendo una gran caída de potencial a los -1.57 V.

En la figura 21 se observa que, el complejo Fe-TPTZ-pic presenta picos catódicos no reversibles a los -0.44 V, -0.68 V, -0.78 V, -1.27 V y a los -1.40 V se ve una gran caída de potencial.

Estos hechos sugieren que no es recomendable realizar el estudio del efecto del medio, empleando complejos mixtos en los cuales el contraión sea picrato; ya que este impide

Tabla 21. Comparación de reactivos espectrofotométricos para Hierro (II) y los valores de  $\epsilon$ .

Ligantes	$\lambda$	$\epsilon$	Extractante	Ref.
Bipy	522	8650	--	2
Bipy-perclorato	520	10000	DCE	*
Bipy-picrato	520	36660	DCM	18
Bato	533	22143	--	3
Bato-perclorato	530	23000	Naf.-Acet.	24
Bato-picrato	530	240000	DCE	19
TPTZ	593	22600	--	4
TPTZ-perclorato	595	24100	Nitrobenceno	4
TPTZ-picrato	600	220000	DCE	13

\* Determinado por la tesista.



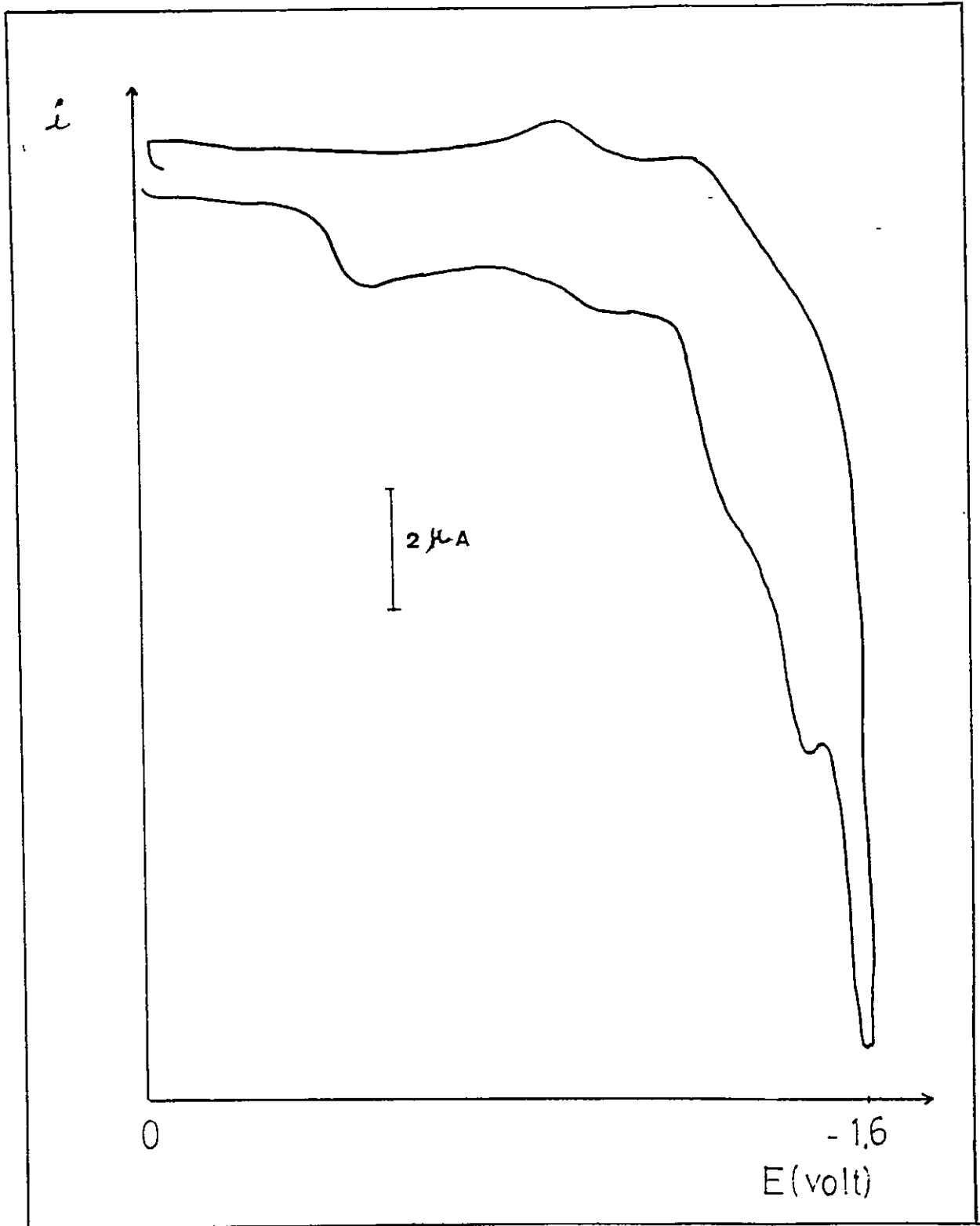
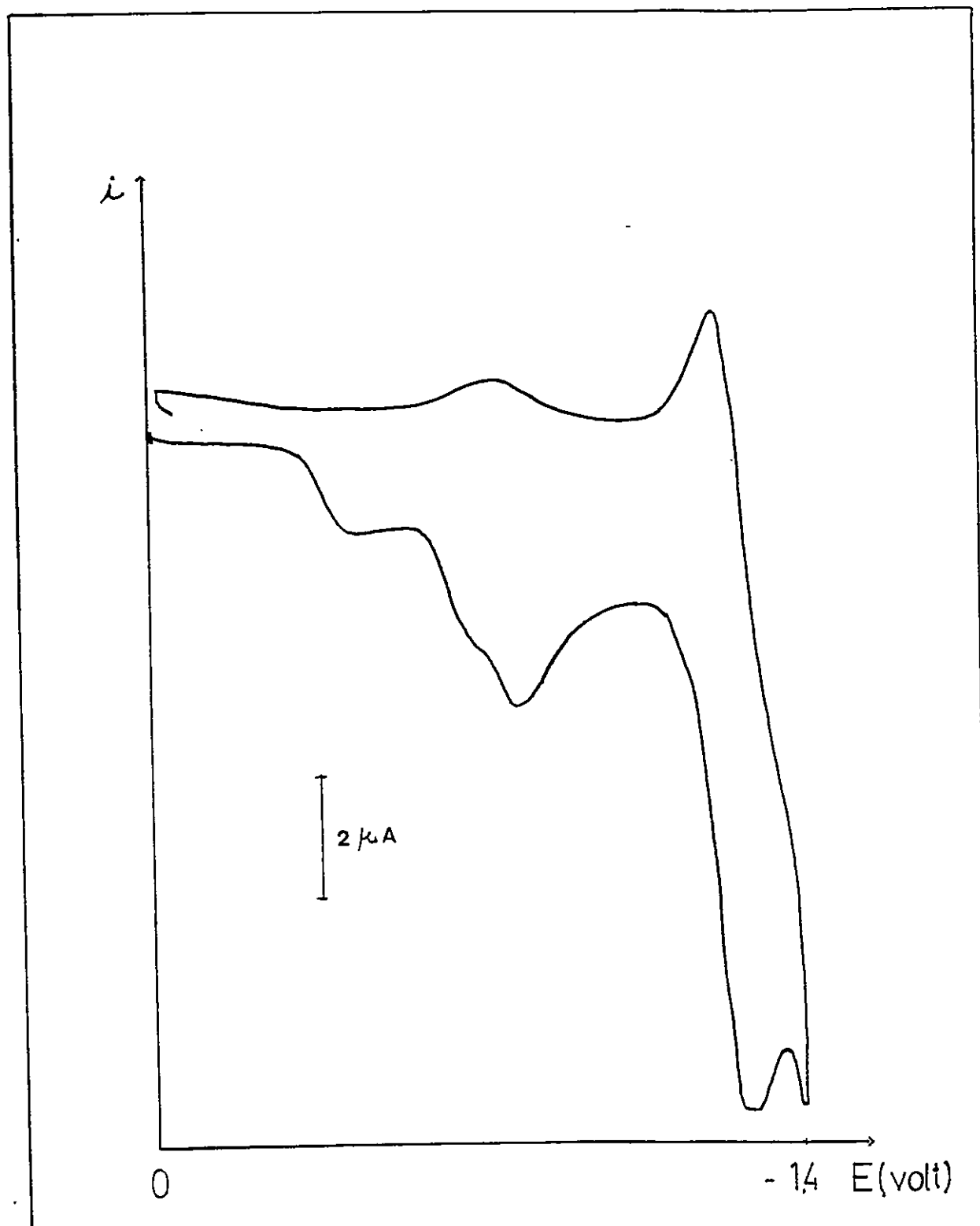


Fig. 20.- Voltamograma cíclico del ácido pícrico en DMF y PTEA como electrolito soporte. Barrido de potencial de 0- - 1.6 V.



**Fig. 21.** - Voltamograma cíclico del complejo mixto Fe-TPTZ-pic en DMF y PTEA como electrolito soporte. Barrido de potencial 0 - -1.4 V.

determinar el potencial del par redox Fe(II)/Fe(III).

Sin embargo, los estudios electroquímicos se pueden realizar utilizando como contraión el anión perchlorato, el que también forma los complejos de ligantes mixtos  $\text{Fe}(\text{TPTZ})_2(\text{ClO}_4)_2$  (26),  $\text{Fe}(\text{bato})_3(\text{ClO}_4)_2$  (27) y  $\text{Fe}(\text{bipy})_3(\text{ClO}_4)_2$  (28) y no presenta ondas de reducción en los rangos de potenciales de los solventes elegidos.

Por esta razón se sintetizaron los complejos Fe - TPTZ -perclorato, Fe -bato -perclorato y Fe -bipy -perclorato y con ellos se realizó el estudio del efecto del medio.

Los solventes elegidos para realizar dicho estudio, presentan diferentes constantes dieléctricas, propiedades donoras yceptoras. Estos se muestran en la tabla 22.

Se realizaron los voltamogramas cíclicos de los complejos de ligantes mixtos en los diferentes solventes, siempre y cuando la solubilidad de los complejos en el solvente dado, permita preparar soluciones 1 mM. En las figuras 22, 23 y 24 se muestran los voltamogramas cíclicos obtenidos en DMF para los complejos mixtos, Fe-TPTZ-per, Fe-bato-per y Fe-bipy-per, respectivamente.

En las tablas 23, 24 y 25 se resumen los potenciales de los picos anódicos y catódicos obtenidos para cada complejo mixto en los diferentes solventes. Además se señalan las diferencias de potencial que existen entre los picos anódicos y catódicos, expresados en mV, para determinar la reversibilidad.

Tabla 22.- Características de los solventes orgánicos elegidos para realizar el estudio electroquímico.

Solvente	Descarga del solv. con PTEA	DN	AN	$\epsilon_{25^{\circ}\text{C}}$
NM	-1.0	2.7	20.5	35.87 (30°)
AA	---	10.5	-	20.7 (19°)
BN	más de -1.8	11.9	15.5	25.2
AN	-2.8	14.1	18.9	37.5 (20°)
PDC	-1.9 - -2.0	15.1	18.3	-
Ac	-2.0 - -2.5	17.0	12.5	20.70
TMP	-2.2	23.0	16.3	-
FA	-	24.0	39.8	111.0 (20°)
DMF	-2.1 - -2.3	26.6	16.0	37.0
NMF	-1.5 - -1.55	27.0	32.1	182.4
DMA	-2.2	27.8	13.6	37.78
DMSO	-1.85 - -2.0	29.8	19.3	46.68
DEA	-1.3	32.2	-	-
Py	-1.9	33.1	14.2	12.4 (21°)
HMPA	-1.1 - -1.5	38.8	10.6	29.6

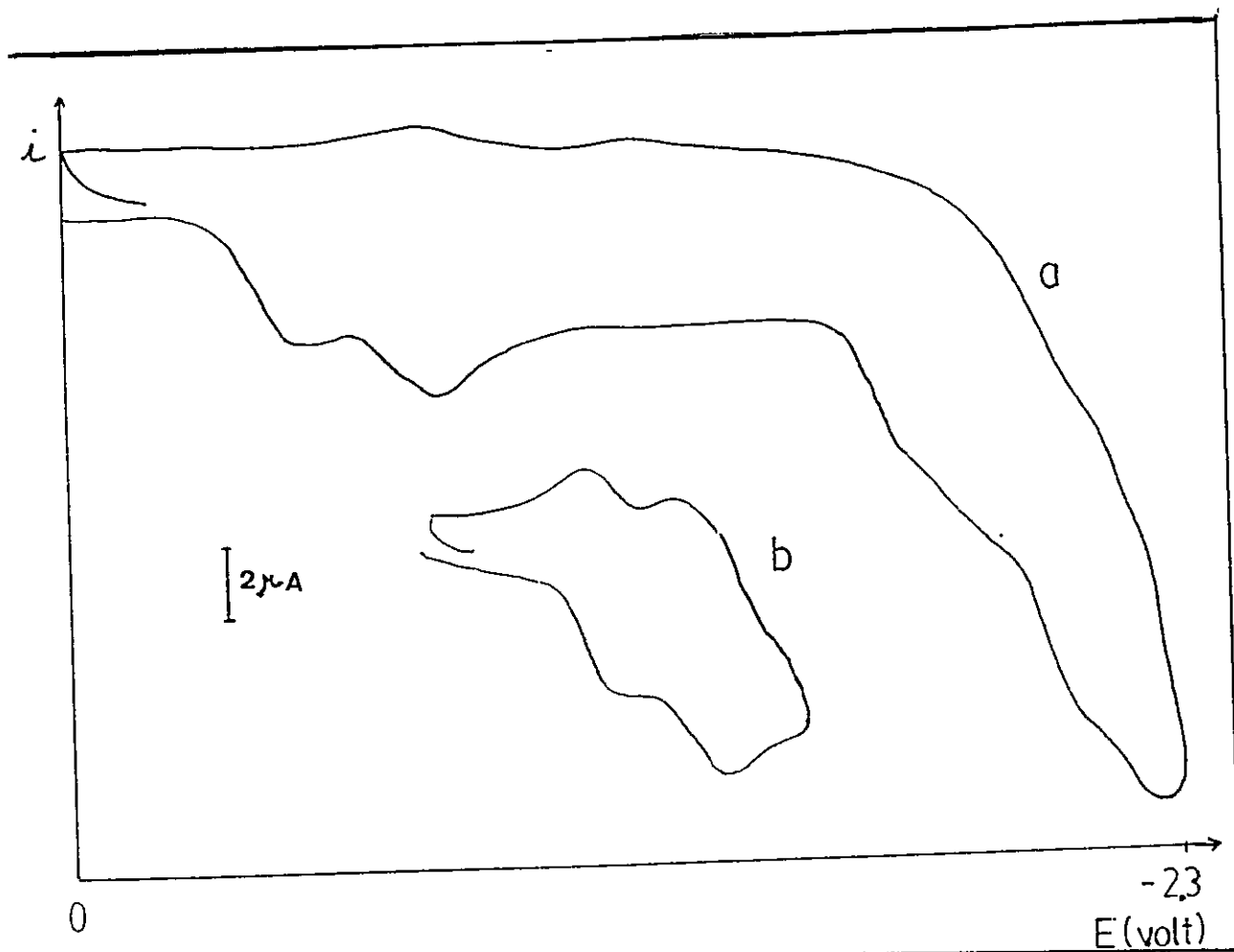
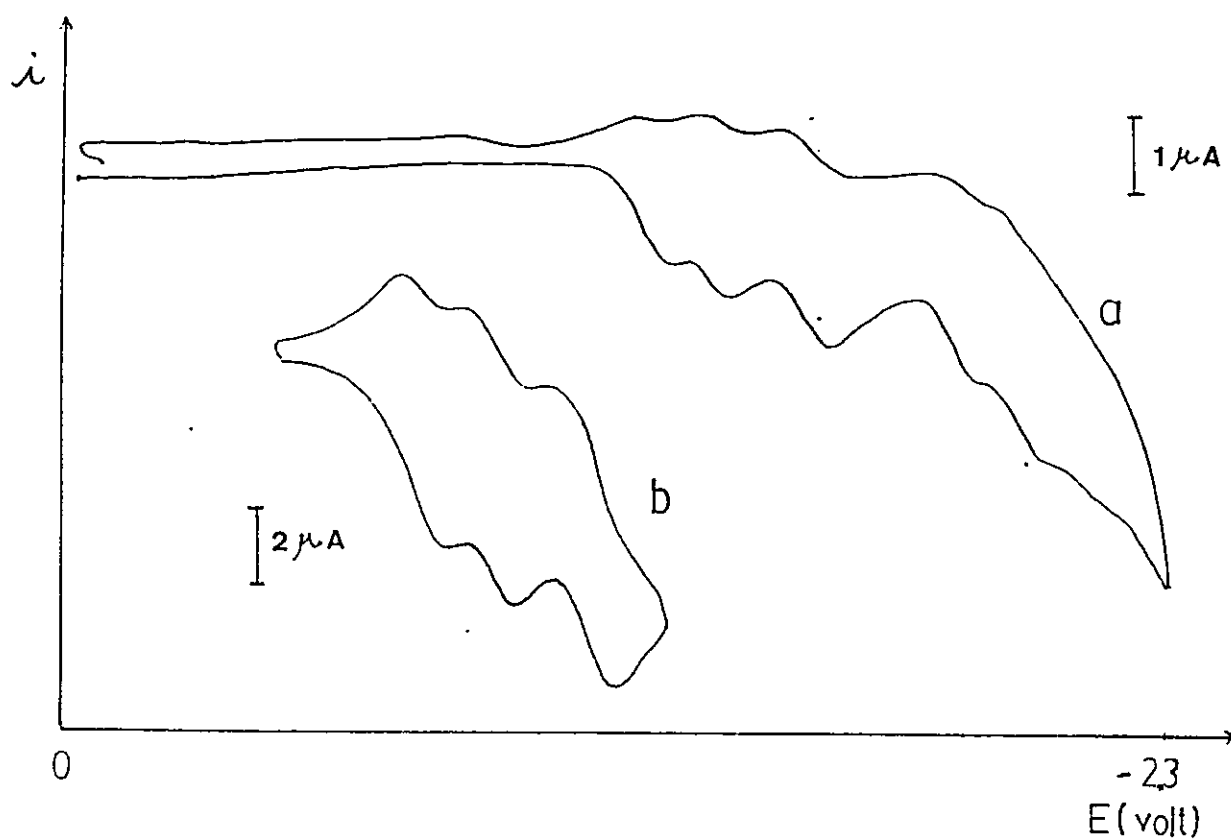


Fig. 22.- Voltamograma cíclico del complejo mixto Fe-TPTZ-per. en DMF y PTEA como electrolito soporte. Barrido de potencial a) 0 - -2.3 y b) 0 - -1.0 V.



**Fig. 23.**- Voltamograma cíclico del complejo mixto Fe-bato-per en DMF y PTEA como electrolito soporte. Barrido de potencial a) 0 - -2.3 y b) -0.9 - -1.8 V.

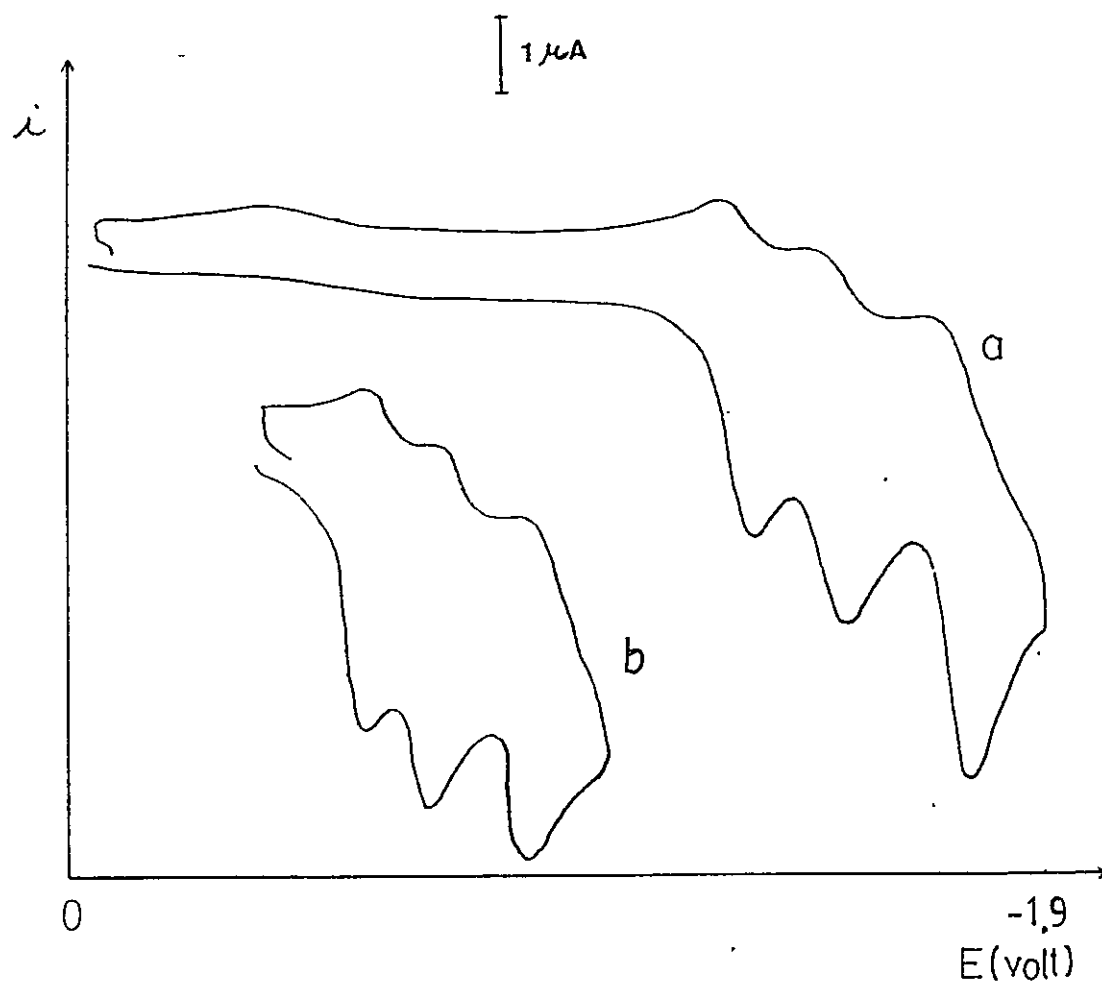


Fig. 24.- Voltamograma ciclico del complejo mixto Fe-bipy-per en DMF y PTEA como electrolito soporte. Barrido de potencial a) 0 - -1.9 y b) -1.0 - -1.9 V.

Tabla 23.- Determinación de los potenciales de los picos anódicos y catódicos para el complejo Fe-TPTZ-perclorato en diferentes solventes.

Solvente	$E_{pa}$ (V)	$E_{pc}$ (V)	$\Delta E_p$ (mV)
NM	-0.32	-0.39	70
	-0.70	-0.77	70
AA	-0.27	-0.33	60
	-	-0.63	-
	-	-0.88	-
BN	-0.59	-0.65	60
	-0.74	-0.80	60
	-		
AN	-0.25	-0.32	70
	-0.64	-0.71	70
	-0.76	-0.82	60
PDC	-0.28	-0.35	70
	-0.66	-0.72	60
	-0.77	-0.83	60
Ac	-0.30	-0.36	60
	-0.62	-0.68	60
	-0.75	-0.80	50



TMP	-0.30	-0.37	70
	-0.67	-0.80	130
FA	-0.71	-0.90	190
DMF	-0.41	-0.48	70
	-0.64	-0.78	140
NMF	-0.64	-0.70	60
	-0.75	-0.81	60
	-0.90	-0.96	60
DMA	-0.47	-0.57	100
	-0.65	-0.76	110
DMSO	-0.43	-0.50	70
	-	-0.60	-
	-0.65	-0.78	130
DEA	-0.38	-0.56	180
	-	-0.79	-
Py	-	-0.52	-
	-0.66	-0.77	110
HMPA	-0.63	-0.70	70

---

Tabla 24.- Determinación de los potenciales de los picos anódicos y catódicos para el complejo Fe-bato-perclorato en diferentes solventes.

Solvente	$E_{pa}$ (V)	$E_{pc}$ (V)	$\Delta E_p$ (mV)
AN	-1.30	-1.36	60
	-1.42	-1.48	60
	-1.64	-1.70	60
PDC	-1.34	-1.40	60
	-1.46	-1.52	60
	-1.62	-1.68	60
TMP	-1.22	-1.28	60
	-1.36	-1.42	60
	-1.56	-1.62	60
DMF	-1.19	-1.25	60
	-1.32	-1.39	70
	-1.51	-1.58	70
NMF	-	-1.26	-
	-1.30	-1.36	60
	-1.47	-1.53	60
DMA	-1.16	-1.22	60
	-1.31	-1.37	60
	-1.49	-1.55	60

DMSO	-1.18	-1.24	60
	-1.31	-1.37	60
	-1.49	-1.55	60
Py	-1.20	-1.26	60
	-1.35	-1.41	60
	-1.58	-1.64	60
HMPA	-1.11	-1.17	60
	-1.24	-1.30	60
	-1.44	-1.50	60

---

Tabla 25.- Determinación de los potenciales de los picos anódicos y catódicos para el complejo Fe -bipy -perclorato en diferentes solventes.

Solvente	$E_{pa}$ (V)	$E_{pc}$ (V)	$\Delta E_p$ (mV)
PDC	-1.37	-1.43	60
	-1.54	-1.60	60
	-1.76	-1.83	70
TMP	-1.26	-1.32	60
	-1.45	-1.51	60
	-1.74	-1.80	60
DMF	-1.25	-1.31	60
	-1.42	-1.48	60
	-1.67	-1.73	60
NMF	-1.34	-1.41	70
DMA	-1.22	-1.28	60
	-1.41	-1.47	60
	-1.68	-1.75	70
DMSO	-1.25	-1.31	60
	-1.43	-1.49	60
	-1.68	-1.74	60

En la tabla 23 se consigna para el complejo Fe-TPTZ-per : un solo pico catódico en los solventes FA, cuasireversible y en HMPA reversible. Dos picos catódicos en los solventes; NM y BN ambos reversibles; TMP y DMF con el primer pico reversible y el segundo cuasi-reversible; DEA el primer pico cuasi-reversible y el segundo irreversible; Py irreversible el primer pico y cuasi-reversible el segundo; DMA con los dos picos cuasi-reversibles. Tres picos catódicos reversibles en AN, PDC, Ac y NMF y en DMSO el primer pico reversible, el segundo irreversible y el tercero cuasi-reversible.

En la tabla 24 se observa para el complejo Fe-bato-per tres picos catódicos reversibles en los solventes; AN, PDC, TMP, DMF, DMA, DMSO, Py, y HMPA y en NMF el primer pico irreversible y los otros dos reversibles.

En la tabla 25 se observa para el complejo Fe-bipy-per tres picos catódicos reversibles en los solventes; PDC, TMP, DMF, DMA y DMSO y un solo pico reversible en el solvente NMF.

De las tablas 23, 24 y 25 es posible inferir que en el complejo Fe-TPTZ-per, en los solventes: NM, BN, TMP, DMF, AN, PDC, Ac, NMF, DMSO y HMPA se observa que la primera onda es reversible; en el complejo Fe-bato-per en los solventes: AN, PDC, TMP, DMF, DMA, DMSO, Py y HMPA, la primera onda es reversible; en el complejo Fe-bipy-per, en los solventes PDC, TMP, DMF, DMA, NMF y DMSO, la primera onda es reversible, por lo que con ellos se hará el estudio del

efecto del medio, para cada uno de los complejos en estudio. Pero estos potenciales redox no se pueden comparar en los diferentes medios empleados debido a las diferencias entre los potenciales de unión líquida, por lo que se hace necesario emplear un sistema de referencia interna, como se explicará más adelante.

### 3.8.2.- Criterios de reversibilidad.

Se estudió la reversibilidad de cada uno de los procesos en los diferentes solventes de acuerdo a:

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \approx 60 \text{ mV} \quad \text{Ec. 1}$$

El valor de  $i_{pa}$  e  $i_{pc}$  deberán ser idénticos para una dupla reversible tal que:

$$i_{pa} / i_{pc} = 1 \quad \text{Ec. 2}$$

La corriente de pico para un sistema reversible esta descrito por la ecuación de Randles - Sevcik para el barrido del primer ciclo.

$$i_p = (2.69 \cdot 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad \text{Ec. 3}$$

Donde:  $i$  = corriente en amper

$n$  =  $\xi$  estequiométrico

$A$  = área ( $\text{cm}^2$ )

$D$  = coeficiente de difusión  $\text{cm}^2/\text{s}$

$C$  = concentración moles/ $\text{cm}^3$

$v$  = velocidad de barrido  $\text{V/s}$

La reversibilidad para los procesos estudiados fue establecida considerando la diferencia de 60 mV señalada en la ecuación 1. Si la diferencia entre los picos catódicos y anódicos es  $>$  a 60 mV el sistema es cuasi-reversible y si es  $>>$  a 60 mV el sistema es irreversible. También se considera que un sistema es irreversible, si aparece un solo pico.

### 3.8.3.- Sistema de referencia interna.

Comparar los potenciales redox en los diferentes medios empleados utilizando como electrodo de referencia el electrodo saturado de calomelano no es correcto, debido a las diferencias entre los potenciales de unión líquida involucrados en cada caso. En tales situaciones se hace necesario utilizar un sistema de referencia que no varíe frente al medio. Solo de esta forma empleando un sistema como referencia interna, los valores de potenciales redox obtenidos para la especie en estudio, pueden ser comparados en los diferentes solventes utilizados.

El sistema de referencia interna consiste en un par redox cuyos componentes cumplan con las siguientes características : carga eléctrica pequeña, tamaño (radio iónico) grande, polarizabilidad baja y simetría alta. Tales características hacen que el sistema sea bastante independiente de la naturaleza del solvente (29, 30). La energía de solvatación de tales iones de referencia sería casi idéntica en todos los solventes, permitiendo que el potencial formal sea considerado constante e independiente del medio. Los sistemas de referencia mas utilizados son los pares : bisbifenilcromo(0) / bisbifenilcromo(I), ferroceno / ion ferrocinium, rubidio(I) / rubidio(0).



#### 3.8.4.- Estudio electroquímico de los complejos mixtos empleando una referencia interna.

El comportamiento redox del par ferroceno / ion ferrocinium elegido como referencia interna, para realizar el estudio electroquímico de los complejos mixtos, en los diferentes solventes, se puede observar en la tabla 26. En dicha tabla se dan los potenciales de oxidación y reducción del ferroceno en los diferentes solventes. Las diferencias observadas son del orden de magnitud, de las diferencias esperadas provenientes de los diferentes potenciales de unión líquida involucrados.

Se calcularon los potenciales formales de oxidación y reducción de los complejos de ligantes mixtos en estudio, tomando como referencia interna el sistema ferroceno / ion ferrocinium, estos se muestran en las tablas 27, 28 y 29. Los potenciales que aparecen en dichas tablas, se calcularon sumando al potencial de pico catódico de los diferentes complejos mixtos, (que aparecen en las tablas 23, 24 y 25) los potenciales de oxidación del sistema de referencia interna ferroceno, (que aparecen en la tabla 26). Los potenciales así calculados, pasan a llamarse potenciales formales.

Tabla 26.- Potenciales redox del par ferroceno/ion ferrocinium en diferentes solventes.

Solventes	$E_{ox}$ (V)	$E_{red}$ (V)	$\Delta E_p$ (mV)
AA	0.43	0.37	60
BN	0.46	0.40	60
NMF	0.41	0.35	60
AN	0.42	0.35	70
Ac	0.46	0.40	60
TMP	0.47	0.40	70
DMF	0.49	0.43	60
DMA	0.52	0.46	60
DMSO	0.49	0.42	70

Tabla 27.- Determinación de los potenciales formales de oxidación y reducción del complejo Fe-TPTZ-perclorato en diferentes solventes.

Solventes	$E_{fox}(V)$	$E_{fred}(V)$
NM	0.66	0.73
	1.04	1.11
AA	0.70	0.76
	-	1.06
	-	1.31
BN	1.05	1.11
	1.20	1.26
AN	0.67	0.74
	1.06	1.13
	1.18	1.24
PDC	0.67	0.74
	1.05	1.11
	1.16	1.22
Ac	0.76	0.82
	1.08	1.14
	1.21	1.26

TMP	0.77	0.84
	1.14	1.27 *
DMF	0.90	0.97
	1.13	1.27 *
NMF	1.05	1.11
	1.16	1.22
	1.31	1.37
DMA	0.99	1.09 *
	1.17	1.28 *
DMSO	0.92	0.99
	-	1.09
	1.14	1.27
DEA	0.92	1.10 *
	-	1.33
Py	-	1.04
	1.18	1.29 *
HMPA	1.19	1.26

---

\* =Cuasirreversibles

Tabla 28.- Determinación de los potenciales formales de oxidación y reducción del complejo Fe-bato-perclorato en diferentes solventes.

Solventes	$E_{fox}$ (V)	$E_{fred}$ (V)
AN	1.72	1.78
	1.84	1.90
	2.06	2.12
PDC	1.73	1.79
	1.85	1.91
	2.01	2.07
TMP	1.69	1.75
	1.83	1.89
	2.03	2.09
DMF	1.68	1.74
	1.81	1.88
	2.00	2.07
NMF	-	1.67
	1.71	1.77
	1.88	1.94
DMA	1.68	1.74
	1.83	1.89
	2.01	2.07

DMSO	1.67	1.74
	1.80	1.86
	1.98	2.04
Py	1.72	1.78
	1.87	1.93
	2.10	2.16
HMPA	1.67	1.73
	1.80	1.86
	2.00	2.06

---

Tabla 29.- Determinación de los potenciales formales de oxidación y reducción del complejo Fe-bipy-perclorato en diferentes solventes.

Solventes	$E_{fox}$ (V)	$E_{fred}$ (V)
PDC	1.76	1.82
	1.93	1.99
	2.15	2.22
TMP	1.73	1.79
	1.92	1.98
	2.10	2.27
DMF	1.74	1.80
	1.91	1.97
	2.16	2.22
NMF	1.75	1.82
DMA	1.74	1.80
	1.93	1.99
	2.20	2.27
DMSO	1.74	1.80
	1.92	1.98
	2.17	2.23

### 3.8.5.- Correlación de los potenciales formales de reducción de los complejos mixtos con el número donador (DN).

Como se dijo anteriormente, se pueden establecer correlaciones entre los potenciales estándar del sistema con el número donador (DN). Por lo tanto, una vez conocidos los potenciales formales de los sistemas reversibles en diferentes solventes se procede a correlacionarlos con el número donador.

En las tablas 30, 31 y 32 se muestran las variaciones del primer potencial formal con el DN, para los complejos Fe-TPTZ-perclorato, Fe-bato-perclorato y Fe-bipy-perclorato respectivamente.

La representación gráfica de dichos valores se muestran en la figura 25. Como se puede observar en la figura 25, el único complejo que presenta un efecto del medio, es el Fe-TPTZ-perclorato, ya que a partir de un DN aproximadamente de 20, aumenta el primer potencial formal de reducción del complejo, con el aumento del DN. Para los complejos Fe-bato-perclorato y Fe-bipy-perclorato no hay un efecto del medio, ya que al aumentar el DN el primer potencial formal de reducción permanece prácticamente constante.

Una vez realizado el estudio del efecto del medio sobre los complejos mixtos, se procede a realizar un estudio espectrofotométrico de los complejos, en los cuales se presenta un efecto solvente, para determinar si la absorptividad molar de estos complejos varía considerablemente con los solventes.



Tabla 30.- Variaciones del primer potencial formal de reducción del complejo Fe-TPTZ-perclorato en diferentes solventes con el número donador del solvente.

Solventes	DN	$E_{f1}$ red
NM	2.7	0.73
AA	10.5	0.76
AN	14.1	0.74
PDC	15.1	0.74
Ac	17.0	0.82
TMP	23.0	0.84
FA	24.0	-
DMF	26.6	0.97
NMF	27.0	1.11
DMA	27.8	-
DMSO	29.8	0.99
DEA	32.2	-
Fy	33.1	-
HMPA	38.8	1.26

Tabla 31.- Variaciones del primer potencial formal de reducción del complejo Fe-bato-perclorato en diferentes solventes con el número donador del solvente.

Solventes	DN	E <sub>f1</sub> red (V)
AN	14.1	1.78
PDC	15.1	1.79
TMP	23.0	1.75
DMF	26.6	1.74
NMF	27.0	irrev.
DMA	27.8	1.74
DMSO	29.8	1.73
Py	33.1	1.78
HMPA	38.8	1.73

Tabla 32.- Variaciones del primer potencial formal de reducción del complejo Fe-bipy-perclorato en diferentes solventes con el número donador del solvente.

Solventes	DN	$E_{f1}$ red. (V)
PDC	15.1	1.82
TMP	23.0	1.79
DMF	26.6	1.80
NMF	27.0	1.82
DMA	27.8	1.80
DMSO	29.8	1.80

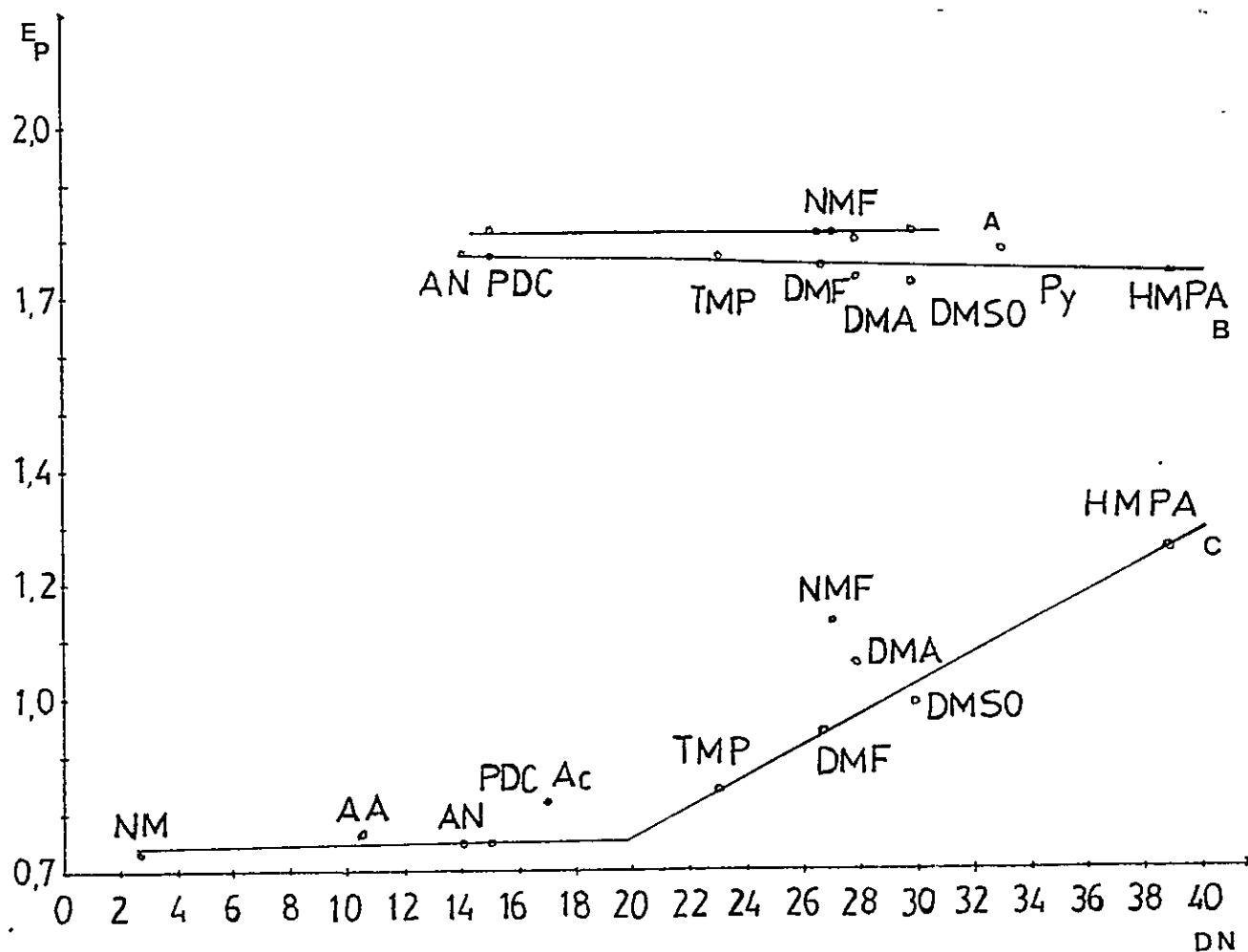


Fig. 25.- Correlaciones entre el número donador del solvente y el primer potencial de reducción de los complejos A) Fe-bipy-per, B) Fe-bato-per y C) Fe-TPTZ-per.

### 3.9.-ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DE LOS COMPLEJOS DE LIGANTES MIXTOS EN DIFERENTES SOLVENTES.

#### 3.9.1.-Estudio espectrofotométrico del complejo Fe-TPTZ-perclorato en diferentes solventes.

El estudio del efecto del medio en los complejos mixtos, muestra que el único que presenta variaciones del potencial de reducción con DN, es el complejo Fe-TPTZ-perclorato. Se realizó un estudio espectrofotométrico, en los diferentes solventes determinando la absorbancia a la longitud de onda máxima, para luego realizar las curvas de calibración respectivas, para determinar las absortividades molares. Los resultados se muestran en la tabla 33.

A continuación se comparan las absortividades molares del complejo en los diferentes solventes, con los potenciales formales obtenidos por voltametría cíclica, para establecer si existe alguna relación entre ellos como por ejemplo; que los  $\epsilon$  varíen sustancialmente cuando existe efecto solvente con respecto a aquellos en que no lo hay. En la tabla 34 se resumen las variaciones de los potenciales formales del complejo Fe-TPTZ-perclorato con los  $\epsilon$  en los diferentes solventes.

De la tabla 34 se puede deducir que no hay ninguna relación entre las variaciones de los potenciales formales de reducción con los  $\epsilon$ , ya que en los solventes en que se aprecia un efecto solvente, las absortividades molares no varían considerablemente de aquellos en los que no se

Tabla 33.- Longitudes de onda y absortividades molares del complejo Fe-TPTZ-perclorato en diferentes solventes.

Solventes	$\lambda$ máx (nm)	$\epsilon$ ( $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ )
NM	596.0	$1.23 \cdot 10^3$
AA	619.5	$1.52 \cdot 10^3$
AN	597.0	$1.34 \cdot 10^3$
Ac	619.0	$1.59 \cdot 10^3$
DMF	596.0	$1.49 \cdot 10^3$
DMSO	596.5	$1.50 \cdot 10^3$
HMPA	-	- *

\* = se descompone, solución celeste muy clara.

Tabla 34.- Comparación de los potenciales formales de reducción y las absorptividades molares del complejo Fe-TPTZ-perclorato en diferentes solventes.

Solventes	$E_{p1}$ (V)	$\lambda$ máx. (nm)	$\epsilon$ ( $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ )
(Inertes a DN)			
NM	0.73	596.0	$1.23 \cdot 10^3$
AN	0.75	597.0	$1.34 \cdot 10^3$
AA	0.76	619.5	$1.52 \cdot 10^3$
Ac	0.82	619.0	$1.59 \cdot 10^3$
(Efecto solvente)			
DMF	0.97	596.0	$1.49 \cdot 10^3$
DMSO	0.99	596.5	$1.50 \cdot 10^3$
HMPA	1.26	-	-

observa un efecto solvente.

El incremento de la absorptividad molar que se observa en los complejos de Fe(II)-azoheterocíclico en presencia de ion picrato, no depende de las interacciones ácido-base de Lewis del ion picrato con el complejo binario.

El estudio del efecto del medio sobre el par Fe(II)/Fe(III), nos demuestra que aunque se presenten interacciones complejo-solvente, las absorptividades molares, no dependen de este tipo de interacciones como quedó demostrado en la tabla 34.

Como se comprobó, que el medio no afecta la determinación de Fe(II) por espectrofotometría previa extracción del complejo mixto; se realizó un estudio para buscar la optimización analítica, en función de los contra-iones utilizados, para formar complejos mixtos.



### 3.9.2.- Efecto del contra-ion en la determinación de Fe(II) al estado de complejo mixto.

Para realizar el estudio del efecto del contraión en la determinación de Fe(II) al estado de complejo mixto, se eligió el complejo binario Fe-TPTZ - ya que es el único que presenta efecto solvente - y los contraiones: perclorato, picrato, tiocianato y oxalato.

Se sintetizaron los diferentes complejos mixtos y se disolvieron en DCM, DCE y cloroformo, que son los solventes óptimos para realizar las extracciones de dichos complejos desde la fase acuosa. Se realizaron sus espectros de absorción y se construyeron las curvas de calibración a la longitud de onda máxima.

Los valores obtenidos para las absorptividades molares de los diferentes complejos mixtos en los solventes se muestran en la tabla 35.

En la tabla 35 se observa, que el complejo mixto que presenta la absorptividad molar más alta, en los tres solventes utilizados, es el que se preparó empleando como contraión picrato.

También se observa, que el complejo que se preparó empleando como contraión oxalato no presenta valores de  $\epsilon$ , al menos en el espectro visible, esto se debe a que el sólido es de color celeste y al preparar soluciones  $1 \cdot 10^{-3}$  M en los diferentes solventes las soluciones quedan prácticamente incoloras.

Tabla 35.- Efecto de los contra-iones en la determinación espectrofotométrica de Fe-TPTZ al estado de complejo mixto en diferentes solventes.

Contra-ion	DCM	DCE	Cloroformo
	$\epsilon$	$\epsilon$	$\epsilon$
Picrato	$1.23 \cdot 10^4$	$1.33 \cdot 10^4$	$1.72 \cdot 10^4$
Perclorato	--	$9.01 \cdot 10^3$	--
Tiocianato	$5.01 \cdot 10^3$	$3.60 \cdot 10^3$	$7.18 \cdot 10^3$
Oxalato	--	--	--

Además se observa, que para el complejo preparado empleando perclorato como contraión, no se obtienen valores para  $\epsilon$ , en los solventes DCM y cloroformo, ya que a concentraciones  $1 \cdot 10^{3-}$  M no se disuelve el complejo y al diluir a una concentración de  $1 \cdot 10^{4-}$  M las soluciones no presentan una absorbancia apreciable, lo que impide realizar las curvas de calibración.

La absorptividad molar alta, observada al emplear picrato como contraión, se debe posiblemente a las características de dicho anión, ya que es el único que tiene un sistema  $\pi$  deslocalizado. La capacidad aceptora  $\pi$  del contraión produce una gran interacción con el sistema  $\pi$  del ligante azoheterocíclico. Así, la interacción entre el sistema  $\pi$  de los dos ligantes enlazados al metal, es decisiva para la estabilidad del complejo.

## CONCLUSIONES

De los experimentos descritos en esta tesis se pueden extraer, entre otras, las siguientes conclusiones.

i.- Los complejos binarios de Fe(II)-nitroferroína y Fe(II)-fenilferroína forman con el ion picrato los complejos mixtos;  $\text{Fe}(\text{nitroferroína})_3\text{pic}_2$  y  $\text{Fe}(\text{fenilferroína})_3\text{pic}_2$ , los cuales son extraídos en solventes orgánicos no polares como DCE (fig. 4, 5).

ii.- Al estudiar las condiciones óptimas para la formación y extracción de los complejos mixtos  $\text{Fe}(\text{nitroferroína})_3\text{pic}_2$  y  $\text{Fe}(\text{fenilferroína})_3\text{pic}_2$  se determinó que : los ligantes nitroferroína, fenilferroína y picrato deben estar en exceso (tablas 1, 2, 3, 4); lo cual no interfiere en la extracción de dichos complejos. El rango de pH óptimo fue de 3 - 7, eligiéndose para las determinaciones analíticas un pH de 5.5. Estos complejos mixtos son estables a lo menos por 24 hrs.

iii.- Para el complejo  $\text{Fe}(\text{nitroferroína})_3\text{pic}_2$  se determinó : una absorptividad molar aparente de  $1.21 \cdot 10^5$   $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ; un Límite de Detección de 7.13 ng/ml; un Límite de Cuantificación de 23.8 ng/ml; una desviación estándar relativa de 2.2 %; una sensibilidad de Sandell de  $0.46 \text{ ng} \cdot \text{cm}^{-2}$  y un porcentaje de recuperación de  $101.4 \pm$

2.2 %, con un error de 1.4% en la determinación de Fe(II).

Para el complejo Fe(fenilferroína) $_3$ pic $_2$  se determinó : una absorptividad molar de  $1.38 \cdot 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ; un Límite de Detección de 3.14 ng/ml; un Límite de Cuantificación de 10.5 ng/ml; una desviación estándar relativa de 1.9 %; una sensibilidad de Sandell de  $0.40 \text{ ng} \cdot \text{cm}^{-2}$  y un porcentaje de recuperación de  $104.7 \pm 1.9 \%$ , con un error de 4.7% (véase P. 63) en la determinación de Fe(II). Esto demuestra que el método más sensible para la determinación de Fe(II) al estado de complejo mixto es el de Fe(fenilferroína) $_3$ pic $_2$ .

iv.- En el estudio de interferentes catiónicos y aniónicos en la determinación de hierro al estado de complejos mixtos Fe(nitroferroína) $_3$ pic $_2$  y Fe(fenilferroína) $_3$ pic $_2$ , quedó demostrado que para ambos métodos, no interfieren los cationes Ni(II), Cd(II), Co(II), Mn(II), Ca(II), Sr(II), Mg(II) y Ag(I); desde una relación 1:1 a 1 : 20 de hierro : interferente. Cr(III) y Zn(II) interfieren desde una relación 1 : 10. El interferente más serio es Cu(I) ya que interfiere desde una relación 1 : 1 (tabla 15, 16). Los interferentes aniónicos estudiados, cloruro, nitrato, sulfato, perclorato y bromuro; no interfieren en la determinación de hierro al estado de complejos mixtos.

v.- Los métodos empleados para determinar Fe(II) mediante la formación de complejos mixtos fueron aplicados a muestras de agua de río, potable y reactivos de grado analítico, obteniéndose buenos resultados comparados con otros métodos.

vi.- Al realizar el estudio del efecto del medio en los complejos mixtos : Fe-TPTZ-per, Fe-bato-per y Fe-bipy-per empleando métodos voltamétricos, se encontró que el único complejo que presenta un efecto solvente, es el complejo Fe-TPTZ-per ya que al aumentar el DN de los solventes, el primer potencial formal de reducción del complejo aumenta. En los complejos mixtos Fe-bato-per y Fe-bipy-per, se observa que no son afectados por el medio, ya que al aumentar el DN de los solventes, el primer potencial formal de reducción permanece prácticamente invariante (fig. 25).

vii.- Al determinar las absortividades molares del complejo mixto Fe-TPTZ-per en diferentes solventes y compararlos con los potenciales formales de reducción en dichos solventes, se observó que no hay ninguna relación entre las variaciones de estos potenciales con las absortividades molares, ya que en los solventes en los que se se aprecia un efecto solvente los  $\epsilon$  no varían considerablemente de aquellos en los que no se observa un efecto solvente (tabla 34). Demostrándose así, que el medio no afecta las determinaciones espectrofotométricas de Fe(II),



al estado de complejo mixto, previa extracción del complejo desde la fase acuosa, con solventes orgánicos no polares.

viii.- Al estudiar el efecto del contra-ion, en la determinación de hierro (II) al estado de complejo mixto en diferentes solventes, se emplearon como contra-iones picrato, perclorato, oxalato y tiocianato, encontrándose que el contra-ion que presenta una mayor absorptividad molar, en los diferentes solventes empleados es picrato (tabla35). Con esto se demuestra, que el aumento de las absorptividades molares aparentes de los complejos mixtos, en los solventes que se emplean para realizar las extracciones de dichos complejos desde la fase acuosa, depende del contra-ion utilizado para formar los respectivos complejos de ligantes mixtos y no del solvente que se emplea para realizar la extracción.

**Bibliografía**

- 1.- W. Fortune and M. Mellon, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 10, 60, (1938).
- 2.- M. Moss and M. Mellon, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 14, 862, (1942).
- 3.- G. Smith, W. Mc Curdy and H. Diehl, Anal., 77, 418, (1952).
- 4.- P. F. Collins, H. Diehl and G. Smith, Anal. Chem., 31, 1862, (1952).
- 5.- A. A. Schilt, K. R. Kluge, Talanta, 15, 475, (1968).
- 6.- A. A. Schilt, W. E. Dunbar, Talanta, 16, 519, (1969).
- 7.- A. A. Schilt, C. D. Chriswell and T. A. Fang, Talanta, 21, 831, (1974).
- 8.- L. L. Stookey, Anal. Chem., 42, 779, (1970).
- 9.- A. T. Pilipenko and M. M. Tananaiko, Talanta, 21, 501, (1974).
- 10.- S. B. Savvin, Crit. Rev. Anal. Chem., 8, 55, (1979).
- 11.- A. Hulanicki and J. Nieniewska, Talanta, 21, 896 (1974).
- 12.- A. Morales, M.I. Toral, Analyst, 110, 1445 (1985).
- 13.- M.I. Toral and A. Bermejo, Talanta, 36, 1069 (1989).
- 14.- M.I. Toral, A. Morales, XVIII Congreso Latinoamericano de Química, Santiago, Chile. Enero 1988.
- 15.- M.I. Toral, A. Morales, P. Richter, L. Silva, XIX Congreso Latinoamericano de Química, Buenos Aires, Argentina, Noviembre, 1990.



- 16.- M.I. Toral, P.Richter, S.Rojas, M.E. Carrera, A. Momberg, XIX Congreso Latinoamericano de Química, Buenos Aires, Argentina, Noviembre, 1990.
- 17.- M.I. Toral, A. Morales, M. Madriaza, Bol. Soc. Chil. Quim., 28, 124 (1983).
- 18.- A.E.Tapia, M.I. Toral, A. Morales, M.C. Ugarte, XV Jornadas Chilenas de Química. Valparaíso, Enero 1984.
- 19.- A. Morales, M.I.Toral, S.Silva, L. Valladares, XVI Jornadas Chilenas de Química, Osorno, 1985.
- 20.- M.I. Toral, C. Almendares, A. Morales, XVIII Jornadas Chilenas de Química, Santiago, 1989.
- 21.- V. Gutmann " The Donor - Acceptor Approach to Molecular Interactions". Plenum Press, New York and London, 1978.
- 22.- Analytical Methods Committee, Analyst, 112, 199, (1987)
- 23.- ACS Committee on Environmental Improvement, Anal. Chem., 52, 2242, (1980)
- 24.- V. Gutmann y E.Wychera, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 2, 257, (1966).
- 25.- N. Du, J. Jin and H. Zhon, Anal. Abst., 51, 1B -155 (1989).
- 26.- T. Saji and S. Aoyagui, J. Electroanal. Chem., 66, 329, (1980).
- 27.- T. Saji, T. Fukai and S. Aoyagui, J. Electroanal. Chem., 66, 81, (1975).
- 28.- T. Saji and S. Aoyagui, J. Electroanal.Chem., 58, 401, (1975).

- 29.- H. M. Koepp, H. Wendt and H. Strehlow, Z. Electrochem., 64, 483, (1960).
- 30.- H. Von Strehlow, "The Chemistry of Non- Aqueous Solvents." J.J. Lagowski, Ed. Academic Press, New York, 1966.

