

Estudio espectrofotométrico del sistema N,N'-bis (piridinilmetileno) etilendiamina-ión ferroso y su aplicación a la determinación selectiva de hierro en disolución

por J.A. Muñoz-Leyva*, M. Milla González. Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz, C. Pérez-Flor Infantes y M. Callejón Mochón. Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias, Universidad de Sevilla.

Spectrophotometric study of the N, N'-bis (pyridinylmethylene) ethylenediamine-ferrous ion complex and its application to the selective determination of iron in solution

Estudi espectrofotomètric del sistema N, N'-bis (pirimidilmetileno) etilendiamina-ió ferrós i la seva determinació selectiva de ferro en dissolució

Recibido: 30-IV-1984

Versión definitiva: 10-XII-1984

RESUMEN

Se ha estudiado la influencia de diversos parámetros experimentales en la formación del complejo ferroso de la N,N'-bis (piridinilmetileno) etilendiamina, así como las condiciones óptimas para la determinación espectrofotométrica de hierro. La ley de Beer se cumple entre 0.5 y 4.0 ppm de hierro ($\epsilon = 1.2 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) con una buena precisión ($\pm 0.32\%$ para $P=0.05$). La determinación es selectiva y las características del complejo indican que es del tipo ferroina. La estequiometría es 1:3 (catión/reactivo). El complejo se extrae en nitrobenzenceno en forma de par iónico con perclorato como contraión.

SUMMARY

The influence of several experimental parameters on the formation of the Fe(II)-N,N'-bis (pyridinylmethylene) ethylenediamine complex and the optimum conditions for the spectrophotometric determination of iron have been investigated. Beer's law is obeyed in the range 0.5-4.0 ppm of Fe ($\epsilon = 1.2 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) with a reasonable relative error ($\pm 0.32\%$, $P = 0.05$). The iron determination show a good selectivity. The ferroine-type complex has a stoichiometric ratio of 1:3 (metal/ligand) and can be extracted into nitrobenzene as an ion-pair with perchlorate.

RESUM

S'ha estudiat la influència de diferents paràmetres experimentals en la formació del complex ferrós de la N,N'-bis (piridinilmetileno) etilendiamina, així com les condicions òptimes per a la determinació espectrofotomètrica de ferro. La llei de Beer es compleix entre 0.5 i 4.0 ppm de ferro ($\epsilon = 1.2 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) amb una bona precisió ($\pm 0,32\%$ per a $P = 0.05$). La determinació és selectiva i les característiques del complex indiquen que és del tipus ferroina. L'estequeiometria és 1:3 (catió: reactiu). El complex s'extreu en nitrobenzè en forma de parell iònic amb perclorat com a contraíó.

INTRODUCCION

En trabajos anteriores^{(1),(2)}, se puso de manifiesto que son muy pocas las bases de Schiff derivadas de etilendiamina propuestas en la bibliografía como reactivos analíticos, y se indicó que su utilidad analítica se debe no sólo a los átomos de N metínicos aportados por la etilendiamina, sino que es necesaria la presencia de otros grupos activos dadores de electrones aportados por el compuesto carbonílico que condense con la base. Se ha observado también, por otra parte, que la formación del complejo cuproso con este tipo de reactivos tiene lugar por síntesis «in situ» del ligando, lo que es de gran interés pues ofrece la posibilidad de determinar otras especies implicadas en la síntesis⁽³⁾.

El N,N'-bis (piridinilmetileno) etilendiamina, (BPE), es un reactivo del tipo ferroina⁽⁴⁾ y se ha empleado, junto con la 1-(2-tenoil)-3,3,3-trifluoroacetona en benceno para extraer Co(II), Fe(II) y Ni(II) mediante la formación de complejos mixtos⁽⁵⁾. El complejo ferroso del BPE, aislado al estado sólido⁽⁶⁾, es de color púrpura, paramagnético, se hidroliza fácilmente en agua y se le asigna la fórmula $\text{Fe}(\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4)\text{Cl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, admitiéndose que el reactivo actúa como ligando tetradentado.

En este trabajo se estudia detenidamente la reacción entre el BPE e ión ferroso en disolución acuosa, prestando especial atención a la estabilidad de las disoluciones y al estudio de la naturaleza del complejo. Los resultados obtenidos permiten proponer al BPE como un nuevo reactivo fotométrico de hierro del tipo ferroina.

PARTE EXPERIMENTAL

Aparatos utilizados

- Espectrofotómetros Unicam SP 800 de registro gráfico y Perkin Elmer Coleman 55, provistos de cubetas de cuarzo ó vidrio de 1.0 cm de paso de luz.
- pH-metro Crison 501 con electrodo combinado de vidrio-calomelanos.
- Termostato Selecta.

* Autor al que debe enviarse la correspondencia.

Disoluciones y reactivos

— Disoluciones acuosa de N,N'-(piridinilmetileno) etilendiamina al 0,1%. El reactivo se prepara de acuerdo con la bibliografía⁽⁶⁾.
— Disolución de sal de Mohr que contiene 4,966 g/l de Fe(II), valorada gravimétricamente.
Todos los demás productos utilizados fueron de calidad analítica.

Procedimiento recomendado para la determinación de hierro.

En matraces aforados de 25 ml se ponen, en el orden que se indica: hasta 14 ml de disolución acuosa con hierro (con 25-100 µg de catión), 1 ml de disolución acuosa reciente de ácido ascórbico al 5%, 5 ml de disolución reguladora cloruro amónico-amoniaco (pH = 8,6) y 5 ml de disolución acuosa de reactivo al 0,1%. Después de enrasar con agua destilada, se calientan las muestras a 50°C durante 5 minutos, y una vez frías, se les mide la absorbancia a 590 nm frente a agua, en el intervalo de 15-120 minutos después de calentar. La concentración desconocida se determina con una recta de calibrado establecida con cantidades conocidas de hierro.

RESULTADOS Y DISCUSION

Características espectrales y cinéticas del complejo.

Cuando se mezclan disoluciones de Fe(II) y de BPE en presencia de ácido ascórbico tiene lugar la formación de una especie soluble, color violeta, que presenta un máximo de absorción a 590 nm y otro de menor absorbancia en la zona 490-500 nm. Se han establecido las condiciones óptimas de formación del complejo, y estudiado las características cinéticas del mismo. Para conseguir un valor máximo de la absorbancia es necesario operar en la zona de pH comprendida entre 7,5 y 8,6 (eligiéndose la reguladora amonio-amoniaco de pH 8,6 como la más adecuada) y en presencia de ácido ascórbico para asegurar el estado de oxidación +2 del hierro. La cantidad de reactivo determinada como óptima es de 5 ml al 0,1%, y el estudio de la influencia de la temperatura indica que es necesario calentar las muestras de 50°C durante 5-10 minutos. Finalmente, el orden de adición más adecuado es: hierro+reductor+reguladora+reactivo.

En las anteriores condiciones, el complejo alcanza su máximo grado de formación y permanece estable al menos durante dos horas.

Características fotométricas.

Las disoluciones del complejo Fe(II)-BPE cumplen la ley de Beer entre 0,5 y 4,0 ppm de catión. La absorptividad molar vale $1,2 \times 10^4$ l.mol⁻¹.cm⁻¹, la zona de mínimo error está comprendida entre 1,0 y 4,0 ppm, y el error relativo es $\pm 0,32$ (P=0,05; n=11). La presente determinación es bastante selectiva, como es característico en este tipo de reactivos. Los resultados obtenidos en un amplio estudio de interferencias (Tabla I) indican que la determinación de hierro se puede realizar en presencia de hasta 1000 veces su peso de un gran número de aniones, muchos de ellos con gran capacidad enmascarante, y por ello útiles para eliminar la perturbación de algunos cationes.

Estudio de la naturaleza del complejo.

La determinación de la estequiometría se ha realizado mediante el método de las variaciones continuas⁽⁷⁾, de la razón molar⁽⁸⁾ y el de R., Ceba, M. Leyva y J. Sánchez⁽⁹⁾. En los tres casos se obtiene como estequiometría más probable la 1:3, metal/ligando. La constante de formación aparente vale 10^{13} . La determinación de la estequiometría del par iónico Fe(BPE)₃³⁺, nClO₄, extraído en nitrobenzeno, es 1:2, lo que confirma el estado de oxidación +2 del hierro, ya que el pH al que

TABLA I

Interferencias en la determinación de Fe con BPE

| Relación tolerada ión extraño/Fe (m/m) | iones ensayados ^a |
|---|--|
| 1000 | C ₂ O ₄ ²⁻ , $\overline{S}_2O_3^{2-}$ ^b , tartrato, F ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , SCN ₂ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , ClO ₃ ⁻ , NO ₃ ⁻ , B ₄ O ₇ ²⁻ , acetato, SO ₄ ²⁻ ^b , P ₂ O ₇ ²⁻ , ftalato |
| 300 | PO ₄ ³⁻ , BrO ₃ ^b |
| 150 | Citrato, SO ₃ ^b |
| 70 | alcalinos, Mg ⁺² , Ca ⁺² , Sr ⁺² , Al ⁺³ ^c , TI ⁺ , Sn ⁺² ^c , Pb ⁺² ^b , W(VI), Ag ⁺ , Zn ⁺² , Cd ⁺² , UO ₂ ⁺² ^{b,c} |
| 50 | Ba ⁺² ^c , IO ₄ ⁻ , IO ₃ ⁻ , AsO ₄ ³⁻ |
| 5 | Ga ⁺³ , In ⁺³ , V(V), Mo(VI), Hg ⁺² , Sb ⁺³ , Ni ⁺² |
| 1 | Bi ⁺³ , La ⁺³ , Ti(IV), Be ⁺² , Th(IV), NO ₂ |

Las especies Cr⁺³(-40), Co⁺²(10), Pd⁺²(16,7), Cu⁺²(13,3), Se(IV) (10), AEDT(-10) y CN⁻(-10), en igual cantidad que la de hierro, interfieren con los porcentajes de error indicados entre paréntesis.

^a Los aniones se han ensayado hasta un límite superior equivalente a 1000 veces más que de hierro. Los cationes hasta 70 veces. Se usa como criterio de interferencia un error superior al 0,5% en valor absoluto.

^b El error admitido para estas especies es inferior al 3,5%

^c Muestras medidas después de centrifugar.

se extrae predomina la forma neutra del ligando. Todo lo anterior sugiere la actuación del ligando como bidentado. Finalmente, la formación del complejo también tiene lugar, como con ión cuproso, por síntesis «in situ» del ligando, lo que indica que este sistema se podría emplear en la determinación de los compuestos implicados en la síntesis.

BIBLIOGRAFIA

- (1). Muñoz-Leyva, J.A.; Salazar Palma, P.; Pérez-Flor Infantes, C.; An. Quim., 80 B, 483 (1984).
- (2). Muñoz-Leyva, J.A.; Salazar Palma, P.; Microchem. J.; 31, 332 (1985).
- (3). de Castro, R., Tesis de Licenciatura, comunicación privada.
- (4). Krumholz, P.; J. Am. Chem. Soc., 75, 2163 (1953).
- (5). Foehring, R.; Specker, H.; Fresenius' Z. Anal. Chem., 264, 378 (1973).
- (6). Bush, D.H.; Bailar, J.C.; J. Am. Chem. Soc., 78, 1137 (1956).
- (7). Vosburgh, W.C.; Cooper, C.R.; J. Am. Chem. Soc., 63, 437 (1941).
- (8). Yoe, J.H.; Jones, A.C.; Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.; 16, 111 (1944).
- (9). Roman Ceba, M.; Muñoz-Leyva, J.A.; Jlménez Sánchez, J.C.; Anal. Chim. Acta., 90, 223, (1977).