

## APLICACIONS ANALÍTIQUES DELS EQUILIBRIS DE COMPLEXACIÓ DEL FE(III) AMB ELS ÀCIDS 5-SULFOSALICÍLIC I CÍTRIC.

V. Salvadó<sup>1</sup>, X. Ribas<sup>2</sup> i M. Valiente<sup>3</sup>.

1- Departament de Química. Universitat de Girona. C/Albereda, 3-5. 17071 Girona.

2- Direcció actual: Natco S A Polígon Industrial de Celrà. Celrà (Girona).

3- Departament de Química. Universitat Autònoma de Barcelona. 08193 Bellaterra (Barcelona).

---

### RESUM

En aquest treball es proposen dos mètodes alternatius per determinar l'acidesa lliure de dissolucions de Fe(III). Les condicions experimentals per al disseny d'aquests mètodes es basen en la utilització de dades termodinàmiques de complexació del Fe<sup>3+</sup> amb els àcids cítric i 5-sulfosalicílic determinades en treballs anteriors. No s'han trobat diferències significatives entre els resultats analítics obtinguts amb els mètodes proposats i el mètode estàndard per a les mostres analitzades. D'altra banda, l'article enfatitza la importància d'una bona caracterització termodinàmica dels sistemes químics per a obtenir resultats analítics acurats.

### RESUMEN

En este trabajo se proponen dos métodos alternativos para determinar la acidez libre de disoluciones de hierro (III). Las condiciones experimentales para el diseño de estos métodos se basan en la utilización de los datos termodinámicos de complejación de Fe<sup>3+</sup> con los ácidos cítrico y 5-sulfosalicílico determinados en estudios anteriores. No se han encontrado diferencias significativas entre los resultados analíticos obtenidos con los métodos propuestos y los del método estándar para las muestras analizadas. El artículo enfatiza la importancia de una buena caracterización termodinámica de los sistemas químicos para la obtención de resultados analíticos exactos.

### ABSTRACT

In this work two alternative methods for the analytical determination of the free acidity of Iron (III) solutions have been proposed. The design of the experimental conditions is based on thermodynamic data of the complexation of Fe<sup>3+</sup> and citric or 5-sulfosalicylic acids that have been determined in previous studies. There is not significant differences between the analytical results obtained with the proposed and standard methods for the samples analyzed. The paper emphasizes the importance of a good thermodynamic characterization of the chemical systems in order to obtain accurate analytical results.

---

## INTRODUCCIÓ

L'ús de la descripció dels sistemes químics en processos analítics és un fet força comentat als textos de química analítica (1). En aquest sentit, el disseny de les condicions experimentals per a possibles determinacions analítiques ha de basar-se en els paràmetres termodinàmics que defineixen el sistema. L'estequiometria dels productes formats i el càlcul de les constants d'equilibri corresponents són els objectius principals dels estudis que es realitzen en el camp de la química de les dissolucions aquoses per aplicacions analítiques.

La metodologia analítica utilitzada en aquests treballs és molt estricta per reduir al mínim els errors experimentals associats i a partir de programes d'ordinador apropiats obtenir valors òptims dels paràmetres termodinàmics del sistema en estudi. En la majoria dels casos, els valors trobats en la bibliografia solen ésser discordants entre ells encara que hagin estat determinats en les mateixes condicions experimentals (medi iònic i temperatura). En algunes fonts bibliogràfiques no s'indiquen quines són aquestes condicions, per la qual cosa es fa difícil la comparació.

La potenciomètria és una de les tècniques experimentals més adients per a la caracterització dels equilibris en dissolució de sistemes químics i en el nostre cas s'ha aplicat a l'estudi de les reaccions de complexació del  $Fe^{3+}$  amb diferents lligands orgànics carboxílics. Els resultats obtinguts pels sistemes de complexació del  $Fe^{3+}$  amb els àcids cítric i 5-sulfosalicílic es recullen a la **taula 1** i han estat estudiats en treballs anteriors (2,3).

En aquest cas, l'objectiu que es planteja és l'aplicació analítica dels sistemes prèviament caracteritzats a la determinació de l'acidesa lliure de solucions de  $Fe(III)$ , fent servir els lligands abans esmentats com a segrestants d'aquest ió en el procés de valoració. L'estudi s'ha dut a terme de manera sistemàtica a partir del disseny de les condicions experimentals, posterior aplicació a una mostra concreta i comparança dels resultats obtinguts amb els del mètode estàndard. Amb la finalitat de demostrar la incidència dels paràmetres termodinàmics en els resultats analítics, s'han comparat els resultats obtinguts a partir de les dades de complexació per al sistema  $Fe(III)$ -citrà amb les reportades en un text de química analítica d'àmplia utilització.

Lligand (L)	Model (H:M:L)	log $\beta$
Àcid 5-sulfosalicílic	1:1:1	19,12
	0:1:1	17,05
	0:2:3	48,41
	0:1:2	26,42
	0:1:3	32,76
Àcid Cítric	1:1:1	11,97
	-1:1:1	7,85
	2:1:2	22,56
	1:1:2	20,20
	0:1:2	16,73
	-1:1:2	12,18
	-2,1,2	6,58
-3,1,2	1,35	

**Taula 1.** Models de complexació pels sistemes  $Fe^{3+}$ -5-sulfosalicilat (2) i  $Fe^{3+}$ -citrà (3) en dissolució aquosa (medi iònic:  $NaNO_3$  0,5 M i temperatura: 25 °C).

DISSENY DE LES CONDICIONS EXPERIMENTALS

El coneixement del comportament químic dels sistemes Fe(III)-citrat i Fe(III)-5-sulfosalicilat permet preveure en quines condicions experimentals l'ió fèrric estarà completament complexat i, per tant, podrem dur a terme la determinació de la seva acidesa lliure.

En el cas que utilitzem àcid 5-sulfosalicílic, la informació gràfica sobre el sistema queda reflectida a les figures 1 i 2 que corresponen al diagrama de distribució dels complexos amb el ferro(III) i al comportament protolític de l'àcid, respectivament.

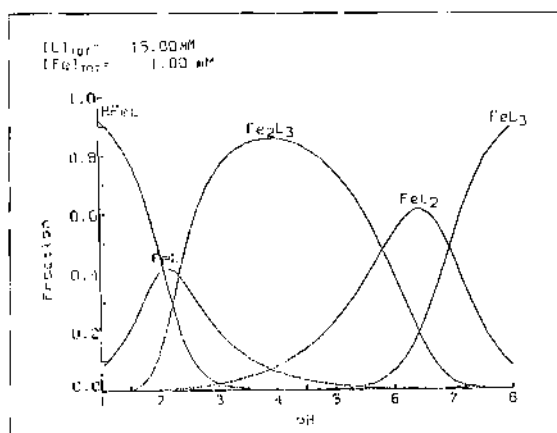


Figura 1. Diagrama de distribució d'espècies d'acord amb el pH per al sistema  $Fe^{3+}$ -5-sulfosalicilat.

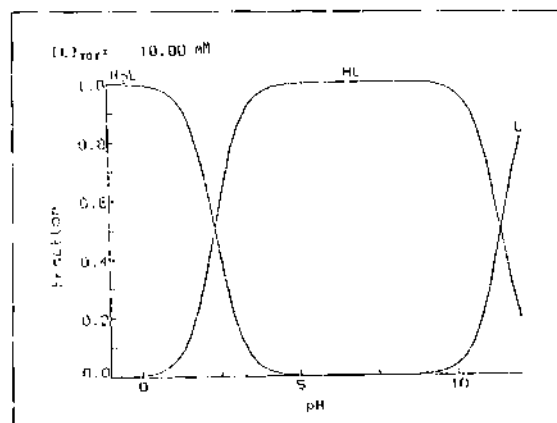


Figura 2. Especiació d'acord amb el pH de l'àcid 5-sulfosalicílic.

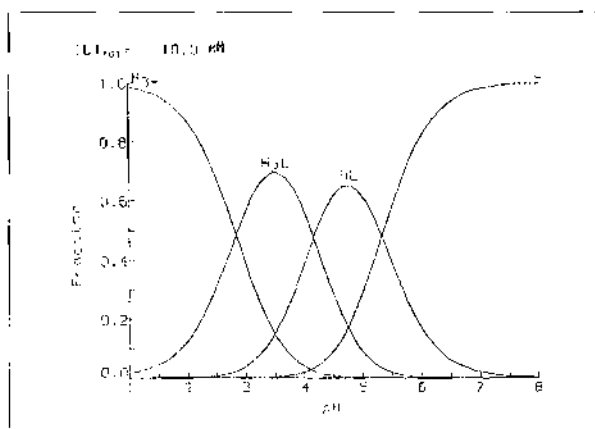
A partir de la distribució d'espècies d'acord amb  $-\log h$  que presenta el sistema, podem preveure que per a valors de  $5 < -\log h < 8.5$  haurem neutralitzat els protons dels grups sulfònic i carboxílic presents en la molècula de lligand sense haver iniciat la neutralització del grup fenòlic; alhora que coneixerem exactament les relacions estequiomètriques lligand:metall de les espècies presents en solució.

Amb aquestes consideracions, podrem determinar l'acidesa lliure de les solu-

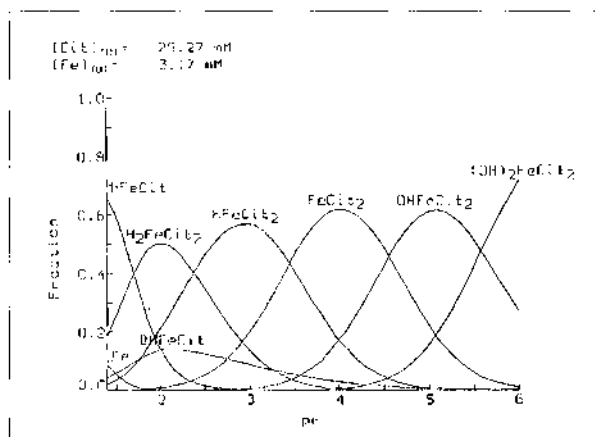
cions de ferro(III) tot seguint un procediment similar al descrit per altres cations àcids (4).

En el nostre cas, la determinació de l'acidesa lliure s'efectua computant l'estequiometria lligand:metall en qualsevol punt de l'interval de  $-\log h$  considerat i valorant-la amb una base forta de la solució de ferro(III) en presència d'un excés conegut d'àcid 5-sulfosalicílic.

La utilització de l'àcid cítric amb aquesta mateixa finalitat implica, segons el comportament protolític d'aquest àcid que es mostra a la **figura 3** i els equilibris de complexació d'aquest lligand amb l'ió fèrric (**Figura 4**), la determinació de les condicions a valors de  $-\log h > 8$ , on tot el ferro està complexat. En aquesta zona, computem el consum protolític en una valoració amb base forta d'una mostra de solució de ferro(III) en presència d'un excés conegut del lligand, tot seguint el procediment experimental que es descriu a continuació, aplicat a dues mostres concretes de solució de ferro(III).



*Figura 3. Especiació d'acord amb el pH de l'àcid cítric.*



*Figura 4. Diagrama de distribució d'espècies d'acord amb el pH per al sistema  $Fe^{3+}$ -citràt.*

MÈTODE EXPERIMENTAL: APLICACIÓ A MOSTRES DE FERRO (III) EN SOLUCIÓ

El mètode emprat consisteix a realitzar una valoració àcid-base tot fent servir una solució patró d'hidròxid sòdic com a valorant. El procediment experimental és el següent:

Es pren un volum de la solució de ferro(III) que s'ha d'analitzar, de la qual es coneix la concentració del metall, i s'introdueix en la cel·la de valoració, la qual conté una solució de lligand que s'utilitza com a complexant. La concentració del lligand en la solució de treball serà tal que impedeixi la precipitació de l'hidròxid fèrric als valors de  $-\log h$  abans esmentats, la qual pot deduir-se a partir dels models de comportament dels diferents sistemes ferro(III)-ligand. A la solució així preparada es va addicionant gradualment una solució estandarditzada d'una base forta, que actua com a valorant. El seguiment de la reacció s'efectua mitjançant tècniques potenciomètriques. La corba de valoració es representa en la forma  $V_T$  v.s.  $-\log h$ . L'addició del valorant s'atura quan s'assoleix qualsevol valor de  $-\log h$  dins els intervals abans esmentats.

Aquest procediment s'ha seguit per a la determinació de l'acidesa lliure de dues solucions de ferro(III), utilitzant en la primera l'àcid 5-sufosalicílic i, en la segona, àcid cítric. Les determinacions s'han fet en triple excmplar. Les corresponents corbes de valoració es mostren a les figures 5 i 6, respectivament. Els valors mitjans

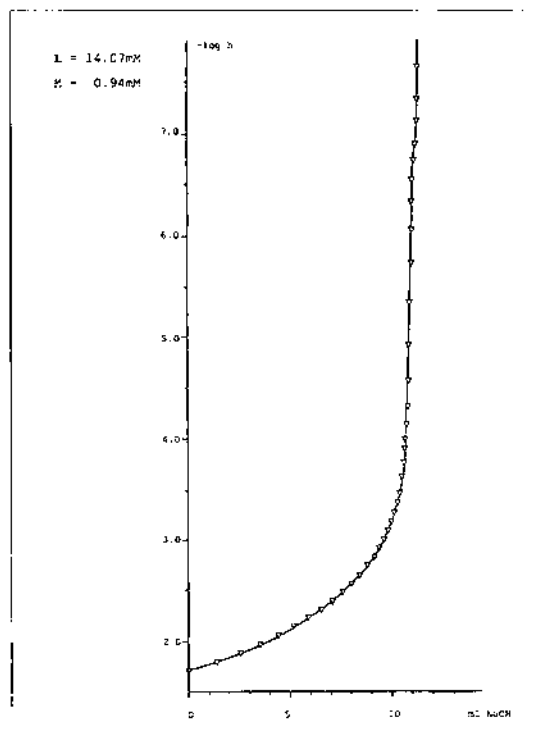
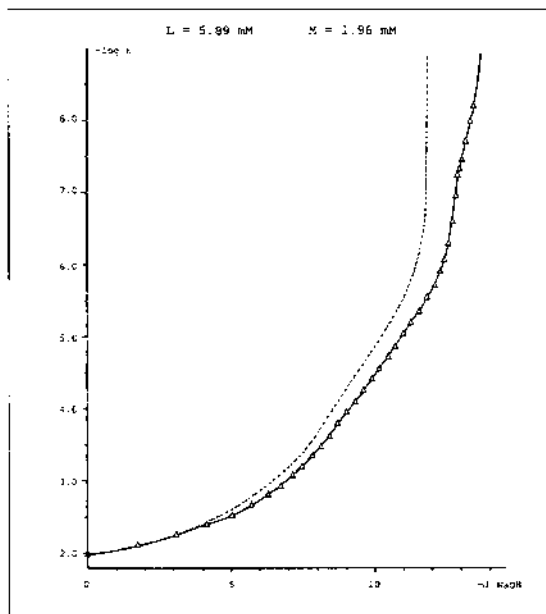


Figura 5. Corba de valoració d'una solució que conté ferro (III) i un gran excés d'àcid 5-sufosalicílic, amb NaOH 0,1545 M.

trobat per a l'acidesa lliure de les dues solucions, junt amb el valor determinat per a cada una seguint el mètode estàndard, en què l'agent complexant és l'EDTA(4), es recullen a la **taula 2**. Com pot observar-se en aquesta, les diferències de valors trobats pels diferents mètodes són mínimes, la qual cosa demostra l'aplicabilitat del mètode proposat per dur a terme aquesta determinació.



**Figura 6.** Corba de valoració d'una solució que conté ferro(III) i un excés d'àcid cítric, amb NaOH 0,100 M. Els triangles representen els punts experimentals, la línia contínua, la corba teòrica calculada a partir del model de la referència 3, i la línia discontinua, la calculada a partir del model de la referència 5.

Mostra	Lligand	-log h Punt final	Estequiometria		Acidesa determinada
			L:M	H:M	
1	5-sulfosalicilat	5,3	1,6	0,0	0,03708 M
		6,4	2,1	0,0	0,03717 M
	EDTA	5,1	—	—	0,03742 M
2	cítric	8,0	2,0	-2,5	0,20576 M
		(8,0)	(1,0)	(-1,0)	(0,35165 M)
	EDTA	5,1	—	—	0,20746 M

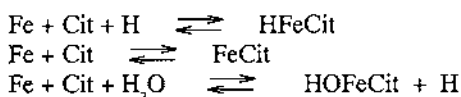
**Taula 2.** Resultats de la determinació de l'acidesa lliure de solucions de ferro(III) utilitzant els àcids 5-sulfosalicílic i cítric com a gregstants del metall.

Els valors entre parèntesis corresponen al càlcul efectuat a partir del model de la referència 5. Les determinacions es varen fer en triple exemplar.

Per confirmar la fiabilitat estadística d'aquests resultats, s'ha aplicat el criteri t de significació a les dades i no s'han detectat diferències significatives entre el mètode estàndard i els proposats a un nivell de confiança del 95%. Els valors obtinguts emprant l'àcid 5-sulfosalicilic tenen una precisió més alta que quan s'utilitza l'àcid cítric com a agent segrestant.

### COMPARANÇA AMB ALTRES MODELS DE COMPLEXACIÓ PER ALS MATEIXOS SISTEMES FERRO(III)-LLIGAND

Tot seguint el procediment ja descrit i a partir de les dades experimentals obtingudes en les valoracions efectuades, es van aplicar models diferents dels proposats (3) al disseny de condicions de valoració. Com a exemple s'ha fet servir un model per al sistema Fe(III)-citrat recollit en un text de química analítica àmpliament utilitzat (5). Aquest model és representat per les equacions següents:



a partir de les quals s'ha calculat l'especiació del sistema en la zona de  $-\log h > 8$ , abans considerada per al model proposat per nosaltres. Els resultats del càlcul es mostren també, entre parèntesis, a la **taula 2**. Com es pot observar, les diferències en els valors calculats per a l'àcidesa lliure de la solució són prou grans i evidencien la inadequació d'aquest model per a l'aplicació analítica considerada.

### CONCLUSIONS

En aquest treball s'han desenvolupat dos mètodes nous per a la determinació de l'àcidesa lliure de solucions de Ferro(III) a partir de les dades termodinàmiques dels sistemes de complexació Fe<sup>3+</sup>-5-sulfosalicilat i Fe<sup>3+</sup>-citrat. Els mètodes proposats no presenten diferències significatives respecte al mètode establert que utilitza EDTA com a agent segrestant.

En canvi, quan s'utilitzen altres models de complexació descrits en la bibliografia, en el cas de l'àcid cítric, s'observen diferències molt importants en els valors obtinguts emprant el mateix mètode.

D'ací la importància d'una caracterització acurada dels sistemes químics per a qualsevol de les aplicacions, i molt especialment si aquests sistemes han d'ésser utilitzats en determinacions analítiques.

**Bibliografia**

1. BURRIEL, F., LUCENA, F., ARRIBAS, S. i HERNÁNDEZ, J. "Química Analítica Cualitativa", 13a edició, p. 1022, Ed. Paraninfo, 1989.
2. CHARLOT, G. "Química Analítica General", Vol.1,p. 215, Ed. Toray-Masson, 1971.
3. RIBAS, X., SALVADÓ, V. i VALIENTE, M. J. Chem. Research (S), 1989, 332. J. Chem. Research (M), 1989, pp. 2533-2553.
4. RINGBOM A. "Formación de complejos en Química Analítica", Ed. Alhambra, 1979.
5. SALVADÓ, V., RIBAS, X. i VALIENTE, M. Polyhedron, 1990, Vol. 9, Nº 22, 2675-2679.