

+ / 1071

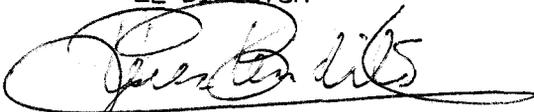
" APLICACIONES ANALITICAS DE LA TIOSEMICARBAZONA DEL PICOLINALDEHIDO"

por

José Manuel Cano Pavón

Visado en Sevilla, a 31 de Julio
de 1970

EL DIRECTOR



Fdo: Dolores Pérez Bendito, Prof.
Adjunto del Dptº de Química Ana -
lítica de la Facultad de Ciencias
de la Universidad de Sevilla

EL CATEDRÁTICO-PADRINO



Fdo: Francisco Pino Pérez, Catedrá-
tico-Director del Dptº de Q. Anali-
tica de la Facultad de Ciencias de
la Universidad de Sevilla

Trabajo presentado para aspirar
al grado de Doctor en Ciencias,
Sección de Químicas.

Sevilla, 31 de Julio de 1970



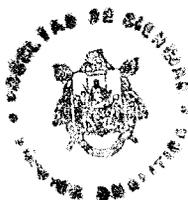
Fdo: José Manuel Cano Pavón, Li-
cenciado en Ciencias Químicas.

DON FRANCISCO PINO PEREZ, CATEDRATICO-DIRECTOR DEL DEPARTAMENTO DE QUIMICA ANALITICA DE LA FACULTAD DE CIENCIAS DE LA UNIVERSIDAD DE SEVILLA

C E R T I F I C O : Que el presente trabajo de investigación titulado "APLICACIONES ANALITICAS DE LA TIO-SEMICARBAZONA DEL PICOLINALDEHIDO", que constituye la Memoria que presenta Don José Manuel Cano Pavon para aspirar al grado de Doctor en Ciencias (Sección de Químicas) ha sido integramente realizado en los Laboratorios de este Departamento, bajo la dirección del Profesor Adjunto adscrito al mismo, Dra. Doña Dolores Pérez Bendito.

Y para que conste expido y firmo la presente certificación en Sevilla, a treinta y uno de Julio de mil novecientos setenta.

Francisco Perri



A mis padres

Expreso mi mas sincero agradecimiento al Profesor Dr. D. Francisco Pino, mi Maestro, padrino de esta Tesis, por su constante orientación y estímulo, y por la enorme ayuda que en todo momento me brindó.

A la Dra. D^a Dolores Pérez Bendito, por su eficaz dirección y su inestimable cooperación en estas investigaciones.

A los Sres. Valcarcel Cases y Vazquez Aller por las aportaciones de todo tipo para la realización de este trabajo.

A la Dirección General de Enseñanza Superior e Investigación, por la Beca de Formación del Personal Investigador disfrutada durante los cursos 1968 - 1969 y 1969 - 1970 .

A todos aquellos que de una u otra forma han contribuido para que esta Tesis fuera una realidad.

1.1.- OBJETO DE LA TESIS Y ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS.

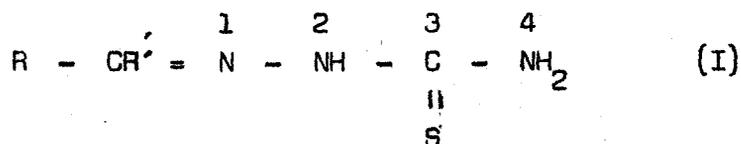
Esta Tesis se incluye en una línea de trabajo que se viene siguiendo desde hace varios años en este Departamento, y que busca nuevos reactivos para Análisis inorgánico entre las tiosemicarbazonas e hidrazonas de diversos compuestos carbonílicos.

En el caso concreto de este trabajo se trata de estudiar las aplicaciones de un compuesto, la tiosemicarbazona del picolinaldehído, cuyo uso en este campo es completamente original, y que parece muy prometedor como agente formador de complejos coloreados con los cationes de los metales de transición. Compuestos químicamente relacionados con él, como son diversos derivados del picolinaldehído -piridinalazina y picolinaldoxima-, habido sido investigados con resultados satisfactorios, y por otra parte, la molécula de este reactivo tiene un átomo de azufre del que carecen aquellos compuestos, por lo que apriorísticamente puede suponerse que su actividad como formador de complejos debe ser mayor.

Presenta además un evidente interés la comparación de esta sustancia con su isómero en posición 3, es decir, con la tiosemicarbazona del nicotinaldehído, a fin de observar la variación que tiene lugar cuando la cadena alifática se aleja del N de la piridina, con lo que se pondrá de manifiesto el papel de este átomo en el enlace.

- Un último motivo que nos impulsó en la realización de este trabajo fue el de ensayar de nuevo la técnica de desarrollo homogéneo del color, original de este Departamento, y perfectamente aplicable, en principio, a compuestos de este tipo.

Las tiosemicarbazonas son compuestos que resultan de la condensación de la tiosemicarbazida, $\text{NH}_2 \text{NH CS NH}_2$ con los grupos carbonilos de aldehidos, cetonas e incluso ácidos. Se pueden representar por la expresión general:



donde el grupo R puede representar una cadena alifática ó un nucleo aromático. Algunas veces pueden sustituirse uno ó los dos átomos de hidrógeno del N^4 por grupos diversos, obteniendose tiosemicarbazonas sustituidas. Las N^2 ó S-sustituciones son mas raras.

Estas sustancias han sido muy usadas en análisis orgánico para caracterizar compuestos por medio del punto de fusión de estos derivados, pues son fáciles de obtener mediante condensación(1). Los primeros trabajos a este respecto datan de principios de siglo(2).

Como reactivos inorgánicos han sido poco usadas, en comparación con compuestos parecidos, como oximas e hidrazonas, a pesar de que muchas de ellas presentan reacciones coloreadas con numerosos cationes. Su empleo en este campo del Análisis se inicia en 1945 con Scott (3), y posteriormente se han publicado varios estudios(4,5, 6,7,8,9). La mayor parte de las tiosemicarbazonas estudiadas lo han sido desde el punto de vista cuantitativo, y solo unas pocas reacciones han sido aplicadas a fotometría ó a análisis gravimétrico. Como agentes tuberculostáticos y anticancerígenos las tiosemicarbazonas tiene una gran importancia, y solo unas pocas carecen de interés. Mas adelante se daran detalles sobre esta cuestión.

Se ha estudiado la estructura de estos compuestos, siendo objeto de discusión en diversos trabajos resumidos por B.A. Gingras y colaboradores(10). Se supone que las tiosemicarbazonas tienen una estructura de resonancia entre muchas formas. Se admite la existencia de

formas neutras (I), aniónicas (II) y catiónicas (III), según aparece en el esquema representado más adelante. Se admite que la estructura varía con el pH del medio, por lo que la contribución de una u otra forma también dependerá de él. Se ha comprobado que en estado sólido existe el enlace $C = S$, ya que aparecen las bandas correspondientes en el espectro infrarrojo (11). En medio alcalino, las formas II son las más importantes, en particular la II b, debido a la formación del sistema conjugado cromóforo $-C = N - N = C -$, en el cual la deslocalización de los electrones π disminuye la energía libre del sistema. El anión II a, lógicamente, debe presentar una contribución bastante menor, al no poseer el sistema conjugado. Por los mismos motivos apuntados, la forma III a debe ser la que más contribuya de las estructuras III, debido a la formación del conjugado.

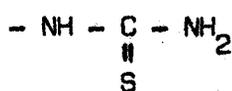
La influencia del grupo que se condensa con la tiosemicarbámidato en la estructura de la cadena no ha sido estudiada con rigurosidad.

La formación de complejos entre las tiosemicarbazonas y los iones metálicos ha suscitado diversas discusiones. La importancia del átomo de S en el enlace parece fuera de toda duda, y a este respecto hay que citar de nuevo el trabajo de Gingras (10), pero el hecho de si es el átomo N^1 ó N^2 el que interviene no está unánimemente admitido. S. Bogonolov (11) afirma que el enlace se forma a través del N^2 , basándose en una serie de experiencias con las N^2 -metil tsc. Análoga afirmación hace J. Cymerman-Craig (12), a causa del hecho de que las hidrazidas del tipo $R - CO - NH - NRR$ no forman complejo con el cobre si el átomo de H es reemplazado por el radical metilo. En cambio, Jensen (13, 14) llega a la conclusión de que es el N^1 el que interviene, basándose en que la l-aryl-tsc ($Ar - NH - NH - CS - NH_2$) no forma complejo con el Ni(II) y que la l-acil-tsc ($RCONH - NH - CS - NH_2$) y 1,1 disustituidas - tsc ($R_1 R_2 N - NH - CS - NH_2$) no lo forman con el cobre en medio ácido. El hecho de que la tio-benzohidrazida ($Ph - CS - NH - NH_2$) forme con Ni un complejo similar al correspondiente de TSC apoya la teoría de la coordinación a través del átomo N^1 (15). Actualmente parece fuera de toda duda para la mayor parte

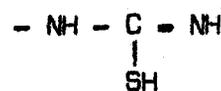
d



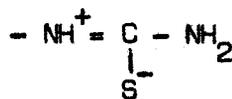
(I a)



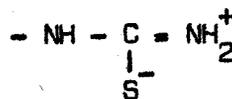
(I b)



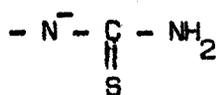
(I c)



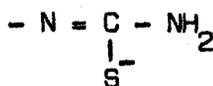
(I d)



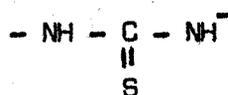
(I e)



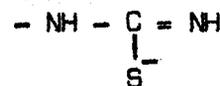
(II a)



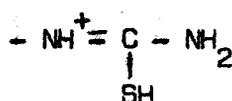
(II b)



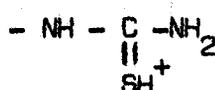
(II c)



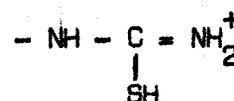
(II d)



(III a)



(III b)



(III c)

de los investigadores que la coordinación ocurre por ahí dada las numerosas pruebas físicas y químicas que se poseen.

Los grupos que se condensan con la tiosemicarbácida influyen intensamente en las propiedades acomplejantes de las tiosemicarbazonas correspondientes. De ahí la importancia de que dicho grupo posea un par de electrones para cederlos a los orbitales del catión y formar el enlace ión - ligando. Esto hace posible que dichas tiosemicarbazonas actúen en algunos casos como quelatos tridentados (16), presentando los complejos de Co(II), Ni(II) y Fe(III) la estequiometría 1:2, y siendo las reacciones con los cationes de elementos de transición más intensas y en general, fuertemente coloreadas. A este respecto hay que citar la tiosemicarbazona de la diacetilmonoxima (17, 18, 19), establecida como reactivo analítico para el Mn(II), Fe(II), Fe(III), Co(II), Ni(II) y además, para el Cu(II) y Bi(III) (20)

v Por el contrario, las tiosemicarbazonas de derivados que no poseen este par de electrones, como las del benzaldehído, acetona, etc., actúan de una forma muy parecida entre sí, y difieren poco del comportamiento de la tiosemicarbazida sin condensar. Todas reaccionan con Ag en medio neutro (Ppdo blanco), con Hg(II) (Ppdo blanco), con Cu(II) en medio ácido (Ppdo verde) ó alcalino (Ppdo pardo) y con Fe(III) (Coloración roja). Sus reacciones son poco interesantes desde el punto de vista analítico.

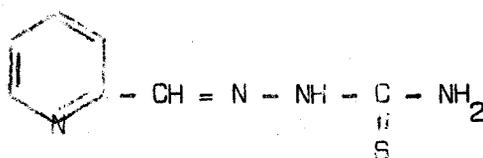
En cuanto a su comportamiento como reactivo fotométrico, en los trabajos citados de la diacetilmonoxima tiosemicarbazona, realizados en este Departamento se han obtenido unos valores de absorptividades molares de 4.900 a 11.500, para los complejos con Co y Fe respectivamente. Se ha empleado en este estudio la técnica de desarrollo homogéneo del color ó técnica "in situ", que consiste en añadir el aldehído ó cetona y la tiosemicarbazida donde se halla el ión a determinar. La facilidad de dicha condensación constituye la ventaja de este procedimiento, a la que se suma el no tener que sintetizar el reactivo, que a veces puede resultar costoso. Esta técnica es muy semejante a la que se emplea en gravimetrías para la precipitación homogénea, donde, por ejemplo, es posible precipitar la dimetilgloxima de Ni(II) a partir de diacétilo e hidroxilamina, con lo que se obtiene un precipitado muy puro y de buenas propiedades mecánicas(21). La semejanza no es del todo completa, pues en gravimetría el producto de la reacción metal-reactivo se separa de la solución, mientras que cuando se forma un compuesto soluble este queda en equilibrio. Por otra parte puede presentarse el inconveniente de que los componentes del reactivo reaccionen aisladamente con el ión metálico.

De todas formas la técnica es rápida y económica, ya que es suficiente mezclar dichos componentes en las cantidades calculadas de la reacción prevista junto con el ión metálico, ajustar el pH y, todo lo más, calentar moderadamente la mezcla para acelerar la reacción. El desplazamiento del equilibrio por formación de complejos facilita la síntesis de estos compuestos orgánicos a la vez que se evitan las manipulaciones de recristalización. Este procedimiento no se ha empleado en fotometría hasta hace poco y en este Departamento, salvo en el caso de la formaldoxima(22). En la

reacción entre Fe(II) y diacetilo + hidracina(23) se obtuvieron reacciones que no se producían con el reactivo previamente sintetizado, debido al hecho de que la hidracina puede condensarse con una ó dos moléculas de diacetilo, y éste a su vez, con una ó dos de hidracina, siendo probable la formación de polímeros.

En el caso de la tiosemicarbácida, las complicaciones de la técnica "in situ", junto con las posibilidades, son menores, por el hecho de que normalmente solo se condensa por el grupo amino más alejado del átomo de carbono.

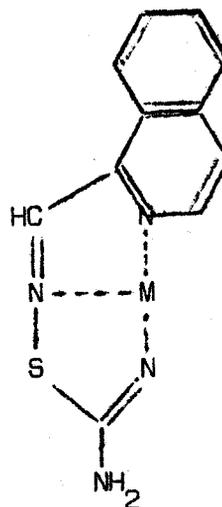
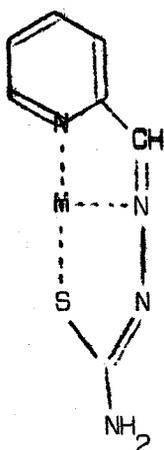
El reactivo usado en esta Tesis es la tiosemicarbazona del piridin-2-aldehído, también llamada tiosemicarbazona del picolinaldehído ó más raramente, 2-formil-piridina tiosemicarbazona. Su fórmula es la siguiente:



Con fines comparativos se ha ensayado el isómero en posición 3, llamado nicotinaldehído tiosemicarbazona. Abreviadamente se les designa con las siglas PAT y NAT, respectivamente.

P. Hemmerich(24), en un estudio sobre tiadiazoles, observó que la PAT reacciona con Fe(II) dando una coloración verde y con Cu(II), verde amarillenta, mas no realizaron investigaciones sobre ellas. F.A. French y E.J. Blanz(25, 26) han analizado el poder antileucémico de la PAT y compuestos parecidos, como la 3-hidroxi-PAT y la 3-hidroxi-1-carboxaldehído-isoquinolina-tsc. Todos se muestran muy activos frente a ciertos tipos de leucemia, y esta actividad está muy relacionada con la capacidad complejante. Dichos compuestos poseen el sistema quelato N - N - S.

Los autores citados observaron, además, que la PAT y la tiosemicarbazona del 1-isoquinolinaldehído reaccionan con los cationes de los elementos de transición, desde el hierro al cinc. Suponen que dichos compuestos pueden actuar según las condiciones del medio y frente a ciertos cationes como quelatos tridentados, de la forma:



Se producen dos anillos quelatos de cinco miembros, de caracter parcialmente conjugado, lo que debe favorecer la coordinación octaédrica de dos ligandos a un metal divalente (p.e., Co, Ni), obteniéndose un compuesto de coordinación neutro. También se admite que estos reactivos pueden actuar en otras circunstancias como ligandos bidentados ó simplemente monodentados, por lo que en estos casos es fácil suponer que su comportamiento se parecerá mucho al de las demás tiosemicarbazonas y que ya se ha descrito.

No parece que las sustituciones de SH por SR, de -NH - por -NR- ó de -CH = por -CR = puedan ser favorables. La presencia de sustituyentes en posición 6 puede influir apreciablemente en la orientación de las reacciones hacia determinados cationes. A este respecto hay que citar el caso de la tiopicolinamida (27) como reactivo del Fe(II) y de la 6 - metil - tiopicolinamida, que es un buen reactivo del cobre (28). Análogo comportamiento presenta la azina del piridinaldehído y la del 6 - metil - picolinaldehído (29).

Las consideraciones teóricas sobre estas tiosemicarbazonas admiten que el N piridínico debe ser un buen donador de electrones a los metales de transición. Se dispone de datos fehacientes (25) sobre la densidad de electrones n , así como de la reactividad de grupos unidos por posiciones alfa. Se cree que la densidad de electrones n en el punto de unión del aldehído debe ser baja, y se admite que la posición 3 es menos activa y más marcadamente aromática. Los datos experimentales para el caso de la 1-isoquinolinaldehído-tsc están de acuerdo con estas suposiciones.

Hay que hacer notar que la PAT posee la agrupación $-N = C -$
 $- C = N -$, selectiva para los elementos del grupo del Fe, y que es la
misma que presenta el alfa-piridilo y la fenantrolina. Es por otra parte
sugestiva la comparación de la PAT con compuestos semejantes derivados
del picolinaldehido, como la picolinhidrazona, la picolinazina y la pico-
linaldoxima, los complejos de los cuales han sido estudiados inorgánica-
mente; con los dos últimos se han estudiado diversos métodos fotométricos.

R.P.Krause (30) estudió en 1960 la naturaleza y reacciones
de la picolinaldoxima (HPOX) con Ni, Pd y Pt. Observó que el Ni forma tres
complejos, los cuales aisló: $(Ni(HPOX)_2)I_2$, $(Ni(HPOX)(POX))I$ y
 $Ni(POX)_2$. El Pt, el $Pt(POX)_2$. El Pd(II) forma el $(Pd(HPOX)(POX))Cl$ y
 $Pd(POX)_2$. Los complejos de Ni son paramagnéticos, lo que indica la presen-
cia de dos electrones desapareados. R.T.Pflaum (31) estableció en 1964 un
proceso de determinación fotométrica de Pd con este compuesto. E.Gagliardi
y P.Presinger (32) lo usaron en 1965 en la determinación fotométrica de
Au y Co; para este último, realizaban las medidas a 380 mμ y a pH 4, cum-
pliéndose la ley de Beer a partir de 7 ppm. Las máximas posibilidades de
la picolinaldoxima se centran en su aplicación como reactivo del cobre(I)
y (II), y con ambos se han establecido métodos fotométricos (33, 34). El
estudio inorgánico de los quelatos de cobre-picolinaldoxima ha sido rea-
lizado por A.Doadrio y M.Arrpyo en la Universidad de Madrid (35); se han
aislado los quelatos $(Cu(HPOX)_2)SO_4$, $(Cu(HPOX))Cl$, $(Cu(HPOX))I$ y el
 $Cu(POX)(HPOX)$, este último fácilmente oxidable a $Cu(POX)_2$.

R.C.Stoufer (35) describió en 1956 los complejos de Fe(II),
Co(II) y Ni(II) con la hidrazona del picolinaldehido y M.A.Robinson y D.H.
Busch (37) estudiaron los diversos complejos que formaban con los metales
de transición. A.Sugii y colaboradores (38), en 1965, estudiaron la reac-
ción de la azina de este aldehido con Fe(II), la cual presenta la agrupa-
ción $N = C - C = N$, que forma complejos rojos característicos.

A.Sugii (39) ha estudiado asimismo, un compuesto con cierta
semejanza con la PAT, la 1-picolinoil-3-tiosemicarbacida, que tiene de
fórmula Piridina - CO - NH - NH - CS - NH₂, y que presenta con el Fe(III)
una reacción muy parecida a la que da este catión con la PAT, pues se ob-

tiene un complejo amarillo cuya extinción se mide a 405 μ ; la ley de Beer se cumple entre 0,5 y 5 ppm. La fórmula del complejo es 1:2, igual que la que presenta la PAT (cap. 5^o). No se han realizado estudios inorgánicos con este compuesto.

La última sustancia estudiada de cierta semejanza con la PAT es la tiopicolinamida(27), como reactivo del hierro(II) forma con este catión un complejo azul-verdoso, que tiene su banda de máxima absorción hacia los 600 μ . Da la especial circunstancia que la PAT forma un complejo similar en el mismo medio amoniacal, por lo que es posible que existan numerosos puntos de contacto entre uno y otro. Probablemente la tiopicolinamida actúa como un quelato del tipo N - S, al menos ese parece ser su comportamiento para el caso de los complejos que forma con el cobre(40). El hecho descrito antes (25) de que la PAT puede actuar como un quelato bidentado en ciertas condiciones del medio puede hacernos pensar que también podría actuar como un quelato N - S para el caso de este complejo verde. El interés analítico de los complejos con este color es innegable, por la zona en que absorben, y este interés aumenta si se tiene en cuenta que se puede estar en presencia de un nuevo grupo específico del hierro(II), objeto este perseguido casi siempre en las investigaciones en las que se ensayan nuevos reactivos orgánicos.

1.2.- DISOLUCIONES Y APARATOS EMPLEADOS EN LA PARTE EXPERIMENTAL.

Las disoluciones y aparatos empleados en la parte experimental de esta Tesis son los que siguen:

1.2.1.- Disoluciones.

- Disolución de SO_4Co Mallinckrodt, cuya concentración es de 1,089 g/l de Co(II), valorada gravimetricamente con alfa-nitroso-beta-naftol. Por dilución cuidadosa de esta se obtiene otra de 109 ppm, aproximadamente.

- Disolución de sal de Mohr Riedel, de concentración 0,9904 g de Fe(II), valorada gravimetricamente por oxidación y precipitación como hidróxido de hierro. De esta se prepara otra que contiene 100 ppm de Fe(II). Por oxidación de la primera con ácido nítrico se obtiene otra de Fe(III) de igual concentración.

- Disolución de SO_4Ni Riedel, que tiene 0,9859 g de Ni(II) por litro, y de la que se prepara otra de 100 ppm. Valorada con dimetilglioxima.

- Disolución de $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ Riedel, valorada iodometricamente, que contiene 1,9952 g de Cu(II) por litro, de disolución. De esta se prepara otra de 100 ppm.

- Disolución al 0,1 % de la tiosemicarbazona del picolinaldehído en etanol absoluto. A veces se ha preparado mas concentrada, al 0,2 ó 0,25 %. De la tiosemicarbazona del piridin-3-aldehído se preparan disoluciones semejantes.

- Disolución de tiosemicarbacida Merck al 0,5 % en agua.

- Disolución de piridin-2-aldehído Fluká al 0,5 % en etanol.

- Disolución amortiguadora Acético-acetato sódico, obtenida disolviendo 56 g de $\text{AcONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en 25 ml de acético glacial, llevando esta disolución a un litro de agua.

- Disolución amortiguadora amoniaco-cloruro amónico, obtenida mezclando 65 ml de amoniaco concentrado con 12 g de cloruro amónico y llevand esta mezcla a un litro de agua destilada.
- Disolución amortiguadora borico-borato de pH 8,20, obtenida mezclando 50 ml de disolución 0,2 M de ácido bórico con 5,90 ml de disolución de NaOH 0,2 M, y diluyendo a 200 ml con agua.
- Disolución amortiguadora borico-borato, de pH 9,6, obtenida mezclando 50 ml de disolución de bórico 0,2 M y 36,85 ml de NaOH 0,2 M, diluyendo a 200 ml con agua.
- Disolución amortiguadora ftalato-clorhídrico, obtenida mezclando 50 ml de disolución 0,2 M de ftalato y 26,50 de ClH 0,2 M, diluyendo a 200. Su pH es 2,8.
- Disolución amortiguadora clorhídrico-cloruro potásico de pH 1,2, obtenida mezclando 24,90 ml de disolución 0,2 M de ClK y 75,10 ml de ClH 0,2 M, diluyendo con agua a 200 ml.

1.2.2.- Aparatos.

- Espectrofotometro de IR Perkin-Elmer, de red de difracción, del Departamento de Química Orgánica.
- Espectrofotometro Unicam SP 800 de registro automático, con cubetas de cuarzo de 1 cm de paso de luz, para UV y visible.
- Espectrofotometro Beckman DU, con cubetas de cuarzo de 1 cm de paso de luz, para la zona ultravioleta.
- Espectrofotometro Unicam SP 600, con cubetas de vidrio de 1 cm de paso de luz, para la zona visible.
- Medidor de pH Radiometer, con electrodos de vidrio-calomelanos.
- Microscopio con platina de Koffler, para medida de puntos de fusión.

2.- ESTUDIO DE LOS REACTIVOS.

En este capítulo se estudian las síntesis y propiedades de los reactivos cuyo conocimiento tiene interés analítico, como solubilidad en diversos disolventes, espectros de absorción en el IR y UV, constantes de ionización y absorbancias en disolución a concentraciones como las utilizadas en fotometría.

2.1.- SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS REACTIVOS

La síntesis de la NAT no ha sido necesaria por haberse encontrado en el comercio. Esto no ha ocurrido así con la PAT, que ha sido preparada a partir de tiosemicarbacida y piridin-2-aldehído. La tiosemicarbazona del benzaldehído, utilizada con fines exclusivamente comparativos, ha sido obtenida de forma parecida, a partir de tiosemicarbacida y benzaldehído.

En la bibliografía se describe el procedimiento de obtención. R.E.Hagenbach y H.Gysin (41) han obtenido este producto y otros semejantes mediante condensación de la TSC y el aldehído, para lo cual mezclaban ambos en disolución en ciertas proporciones y hervían a reflujo durante algún tiempo, y dejaban recristalizar por enfriamiento en etanol. Un procedimiento semejante ha sido descrito por F.E.Anderson (42) para la NAT. Estos métodos no difieren de los utilizados para las demás tiosemicarbazonas.

Existe una variante de esta técnica que produce mayor rendimiento y que emplea polisulfuro y determinadas proporciones de TSC y aldehído. El azufre que se forma se elimina con Cl_4C . (61)

2.1.1.- Técnica seguida.

En un matraz de 500 ml se ponen 200 ml de disolución de tiosemicarbacida al 0,5 % en agua, y se le añade una disolución de piridin-2-aldehído en etanol, con una concentración del 10 % en volumen. La semejanza de los pesos moleculares de ambas sustancias hace que las soluciones sean, aproximadamente, equimoleculares.

La mezcla se hierve a reflujo durante 1,5 a 2 horas, y se deja enfriar lentamente; se forman unos cristales en forma de agujas de color amarillo. El producto obtenido se filtra, se recrystaliza en alcohol absoluto y se seca a vacío sobre cloruro cálcico. El rendimiento de la síntesis es del 77 %.

Para la tiosemicarbazona del benzaldehído se ha seguido un procedimiento análogo. El producto obtenido es blanco y cristalino, de sabor intensamente amargo. El rendimiento de la síntesis es del 71 %.

La preparación de tiosemicarbazonas debe hacerse en medio neutro ó alcalino, pues en condiciones ácidas el grupo NH_2 copulante de la tiosemicarbacida se encuentra bloqueado y no hay condensación. En ausencia de sales extrañas la basicidad de la tiosemicarbacida es suficiente.

El tiempo óptimo para la condensación es de unas dos horas. Los reactivos reaccionan en frío, pero el rendimiento es inferior al 50 %. Si se aumenta el tiempo de calentamiento se obtienen los mismos resultados.

2.1.2.- Puntos de fusión.

Se han medido en un microscopio con platina de Kofler habiéndose obtenido los valores de 205 - 210 para la PAT, 220 - 225 para la NAT y 158 - 160 para la tiosemicarbazona del benzaldehído, valores que

coinciden con los citados en la bibliografía donde se describen dichos compuestos.

2.1.3.- Análisis elemental.

Han sido realizado para la PAT y la tiosemicarbazona del benzaldehído en el Laboratorio de Microanálisis del C.S.I.C. de Madrid por el Dr. Calderón. Los resultados obtenidos son:

	<u>% C</u>	<u>% H</u>	<u>% N</u>	<u>% S</u>
T. del picotinaldehído				
- Calculado:	46,67	4,44	31,11	17,77
- Hallado:	46,48	4,40	30,88	17,69
T. del benzaldehído:				
- Calculado:	53,63	5,04	23,45	17,88
- Hallado:	53,66	5,07	23,70	17,57

Los resultados, con las fórmulas atribuidas: $C_7H_8N_4S$ y $C_8H_9N_3S$, están en completo acuerdo.

N_3S , están en completo acuerdo.

2.1.4.- Obtención del complejo PAT - Cu(II).

Se ha aislado para comparar su espectro IR con el de la PAT, para estudiar la variación que se produce en las bandas características de la tiosemicarbazona cuando se forma el complejo, como hacen Gin-gras y colaboradores (10) con los complejos de Cu(I) de otras tiosemicarbazonas sustituidas.

Este complejo se estudia en disolución en el capítulo 7º. Se determina allí su composición estequiométrica, que es de 1 átomo de cobre por molécula de reactivo. Dado que los complejos descritos de Cu(I) en el trabajo citado carecen de carga, es de suponer que el de Cu(II) - PAT este cargado positivamente, por lo que es conveniente aislarlo por precipitación con un anión voluminoso como el perclorato.

2.1.4.1.- Técnica: Se sigue un procedimiento semejante al descrito por D.H Busch y J.C. Baylar (43) para los complejos metálicos de diversas hidrazonas. Se disuelven 2 g de TSC en 200 ml de agua caliente (0,02 moles) y se le añaden 2 g de piridin-2-aldehído en 40 ml de etanol (0,02 moles). La mezcla se calienta a ebullición durante 15 minutos. Se deja enfriar hasta 60 °C y se añaden 4,80 g de $SO_4Cu \cdot 5H_2O$, disueltos en 100 ml de agua (0,02 moles). Se produce una coloración verde intensa. Se añaden 3 ml de amoníaco concentrado y 10 g de ClO_4K . Se calienta luego a 60 - 70 °C durante 20 minutos. Se concentra a continuación a vacío calentando a la misma temperatura en baño de maría, hasta un tercio del volumen. Se deja enfriar y se filtra en un buchner. Se obtienen cristales verde-oscuros, que se recrystalizan disolviendolos en un pequeño volumen de agua caliente, añadiendo 5 g de ClO_4K y enfriando. El producto obtenido se filtra y se lava en un buchner, secándose luego a vacío sobre cloruro cálcico.

2.1.4.2.- Análisis elemental: Porcentajes calculados para la fórmula supuesta; $((C_7H_8N_4S) Cu) ClO_4$: C = 24,49%, H = 2,33 % y N = 16,36%. Hallado: C = 24,62%, H = 2,92% y N = 16,19%. Estos resultados confirman la fórmula supuesta.

2:2.- DETERMINACION DE SOLUBILIDADES

Se siguen las normas de Wittemberger(44), con ligeras modificaciones, para distintos disolventes comunes.

2.2.1.- Técnica.

Se saturan de reactivo (PAT ó NAT), con agitación intermitente, 50 ml de disolvente, procurando que quede exceso de soluto, a temperatura constante de 20 °C. Después de 18 horas de contacto entre disolvente y soluto, se filtra y despreciando los primeros filtrados, se evaporan porciones de 10 ml en tres crisoles tarados colocados en un baño de arena. Se pesa el residuo de cada crisol y se obtiene la media, de la que se calcula la solubilidad.

TABLA I

SOLUBILIDAD DE LOS REACTIVOS EN DIVERSOS DISOLVENTES A 20 °C

(Gramos de soluto por litro de disolución)

Disolvente	Solub. PAT	Solub. NAT
Agua	0,17	0,25
Alcohol etílico	3,88	2,89
Alcohol metílico	6,77	0,69
Alcohol amílico	0,56	
Acetona	23,90	2,82
Cloroformo	0,96	
Nitrobenceno	0,56	inapr.
Sulfuro de carbono	inapr.	
Benceno	inapr.	

En la tabla I aparecen los resultados obtenidos. Según estos, no es posible preparar soluciones acuosas de los reactivos de concentración suficiente como para usarlas en Química Analítica. Las soluciones en etanol, metanol y acetona son perfectamente utilizables.

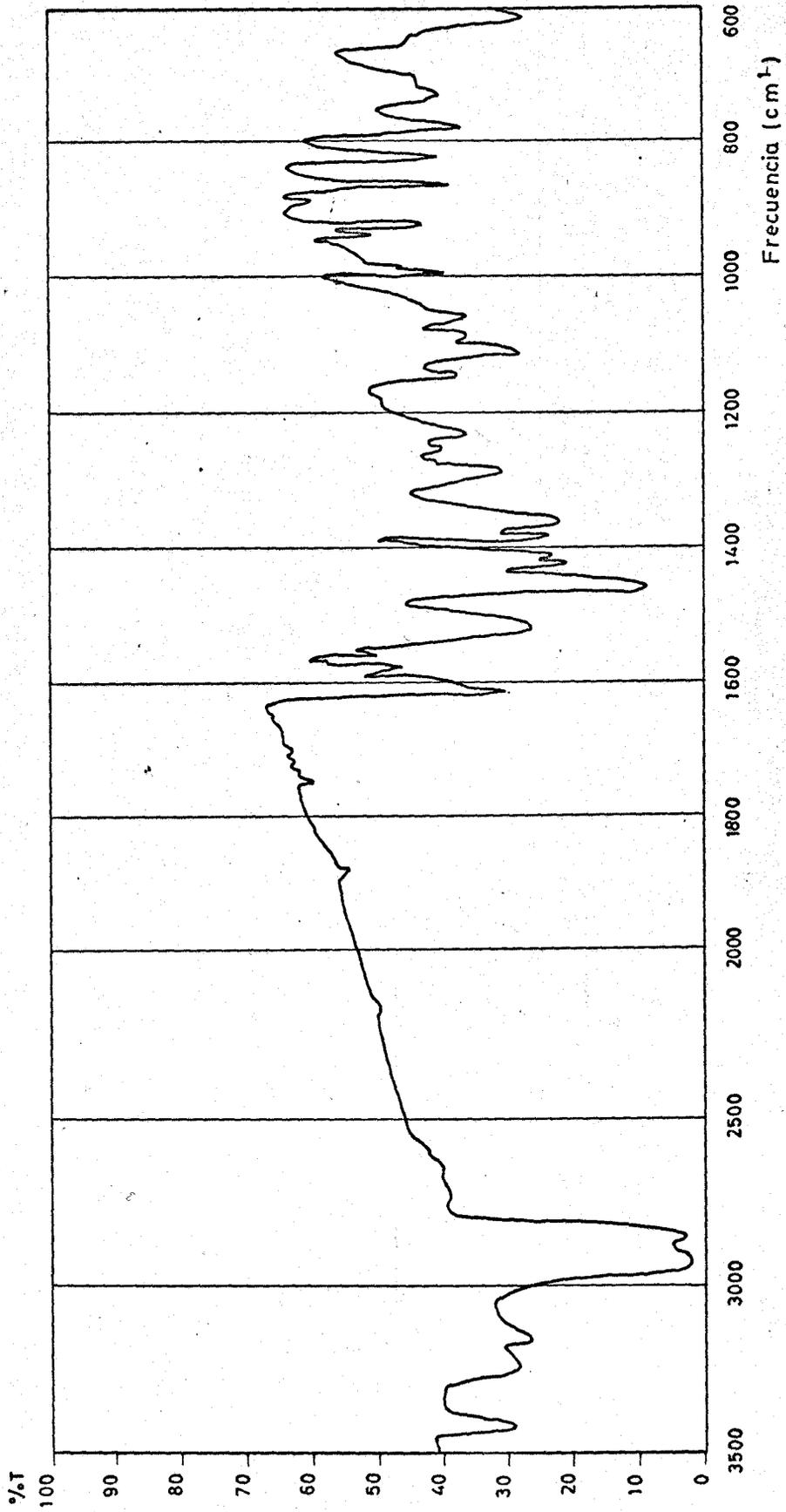
2.3.- ESPECTROS INFRARROJOS.

Los espectros infrarrojos de estos compuestos son interesantes no solo para la caracterización de los mismos, sino además para establecer las modificaciones que experimentan las bandas correspondientes a los grupos atómicos de las tiosemicarbazonas, ya conocidos, al formar complejos metálicos y deducir conclusiones sobre la estructura de estos complejos.

Los espectros infrarrojos de las tiosemicarbazonas han sido estudiados en diversos trabajos, pero no concretamente el de la PAT.B.A. Gingras, T. Suprunchuk y D.M. Wiles han publicado las investigaciones más importantes y recientes que sobre este aspecto se ha realizado con estos compuestos, así como de sus derivados N⁴ y S-sustituídos y de algunos complejos de los mismos con Cu(I) y Cu(II) (10, 45, 46). Las bandas más importantes se encuentran en las zonas siguientes: 3500 - 3000 cm⁻¹, que corresponden a las agrupaciones - NH - ; 1630 - 1515, ^{cm⁻¹} donde se hallan las - C = N - ; y 1130 - 1010 ^{cm⁻¹} y 830 - 805 cm⁻¹ para el enlace - C = S.

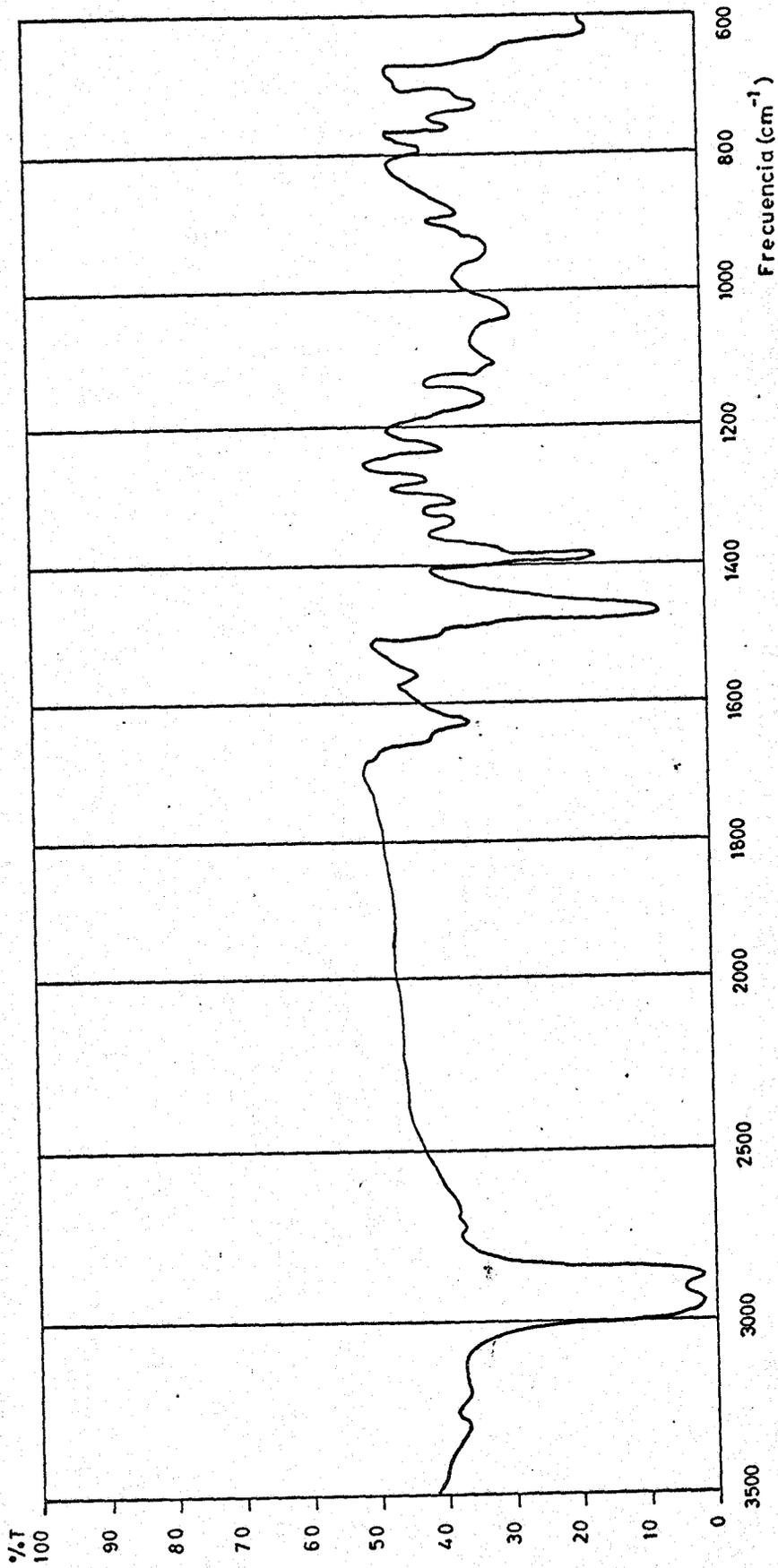
El espectro IR de la PAT y del complejo (PAT - Cu)ClO₄ se ha realizado en un espectrofotómetro Perkin-Elmer de red de difracción, con la técnica de pastillas de cloruro sódico y nujol como dispersante, y por el Dr. Fuentes, del Departamento de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias de Sevilla.

Los espectros obtenidos se hallan representados en las gráficas 1 y 2. Las bandas localizadas dentro de las regiones citadas anteriormente para este compuesto son las que se describen a continuación:



Espectro infrarrojo del PAT

Gráfica 1



Espectro infrarrojo del complejo [Cu(PAT)](ClO₄)

Gráfica 2

- NH -	- C = N -	- C = S	
3500 - 3000 cm^{-1}	1630 - 1515 cm^{-1}	1130 - 1010 cm^{-1}	830 - 805 cm^{-1}
3432 m	1610 s	1108 s	820 s
3245 m, br	1588 w	1086 w	
3150 m	1565 vw	1062 w	
	1520 s, br		

I. Grecu y M. Neamtu (47), que han estudiado el espectro de la tiosemicarbazona de la isatina y recopilado varios trabajos anteriores, encuentran, además de las bandas mencionadas, otras cuatro características, que también aparecen en el espectro de la PAT. Son debidas a las interacciones de las vibraciones de valencia C - N, C = S y de la vibración de deformación - NH₂; se las llama "vibraciones acopladas". En este caso se presentan a los valores de frecuencia: 1465, 1360, 1060 y 740 cm^{-1} .

La comparación del espectro del complejo de cobre con el del reactivo permite observar que las bandas correspondientes a la agrupación - NH - en la región 3500-3000 cm^{-1} desaparecen, lo que se puede interpretar como desaparición de esta agrupación; se mantienen del - C = N - las de 1610 y 1565, cm^{-1} que se sitúan ahora a 1618 y 1570 cm^{-1} , respectivamente. En la región correspondiente al C = S, lo más notorio es la desaparición completa de la banda a 820 cm^{-1} , hecha ya puesto de manifiesto por Wiles y Gingras (46), y que estos autores atribuyen a la intervención del átomo de azufre en el enlace, por formación de un complejo, con lo que queda de la forma C - S - Metal.

La asignación de las bandas de la región 1130-1010 cm^{-1} al C = S no es unánime. Davies y Jones (48) admiten, en el caso de la tioformamida que se hallan entre 1400-1300 cm^{-1} . Lieber (49) asigna la frecuencia de 1100 cm^{-1} para los tiopeptidos y 1000 cm^{-1} para las tioamidas. Bellamy (50) admite que dicha banda está en 1080 cm^{-1} en los tritiocarbamatos, 1200 cm^{-1} en los ditioesteres y 1000 cm^{-1} en las tioamidas. Los trabajos de Gingras y Wiles, bastante completos, encuentran siempre las bandas en la región 1130-1010 cm^{-1} en todas las tiosemicarbazonas estudiadas.

2.4.- ESPECTROS ULTRAVIOLETAS.

Se realizan con disoluciones acuosas de los reactivos en un espectrofotometro Unicam SP 800 de registro automático. Se emplean para ambas concentraciones idénticas: $4,4 \cdot 10^{-5}$ M. Los espectros que se obtienen figuran en las gráficas 3 y 4.

Existe una gran semejanza entre los espectros de ambas sustancias. Se presenta un máximo de absorbancia para la PAT a 312 μ , que se desplaza a 318 μ en la NAT.

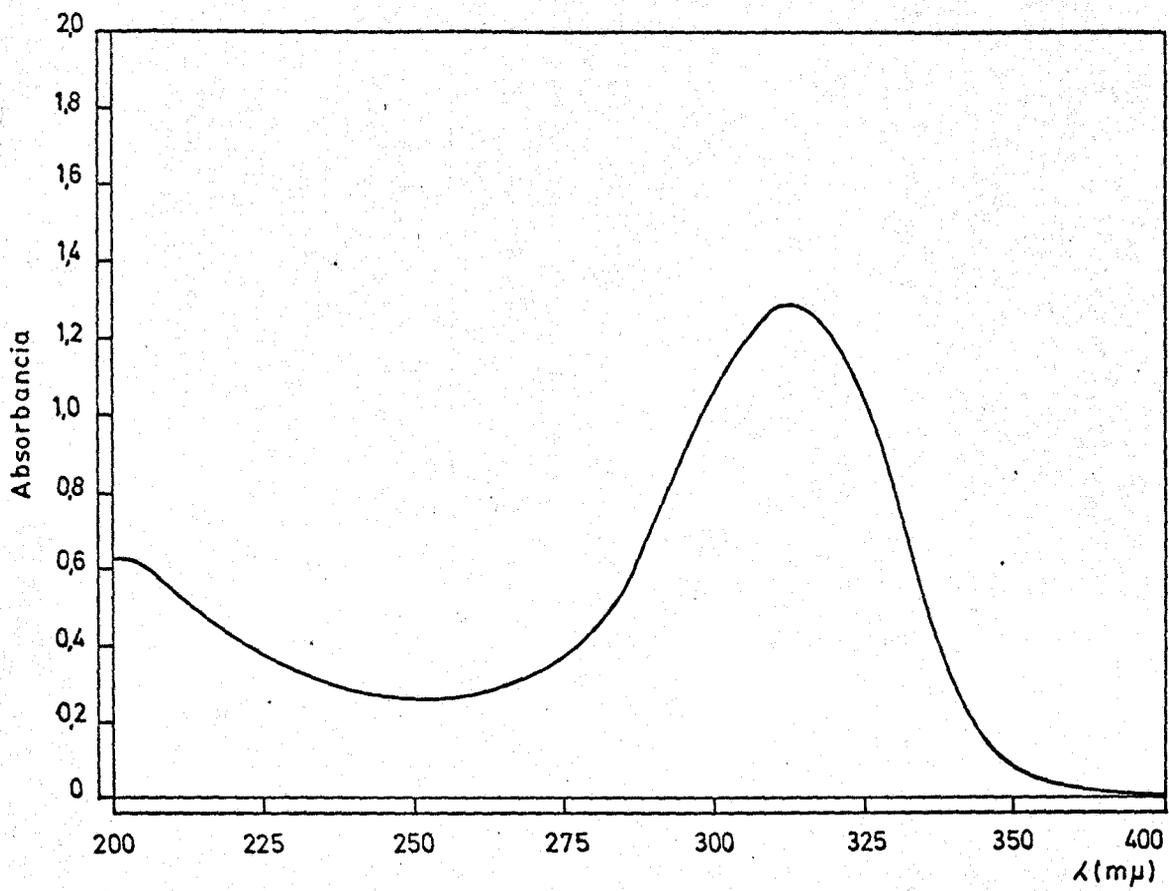
Se registra también el espectro de la tiosemicarbazona del benzaldehído, el cual presenta una banda de máxima absorción a 311 μ ; no se le ha representado en gráfica. Todos los espectros se obtienen en solución alcohólica.

La curva de absorción en el UV de la PAM1 es muy diferente al de sus reactivos progenitores, tiosemicarbazida y picolinaldehído, que tienen sus bandas de máxima absorción a 235 y 265 μ , respectivamente.

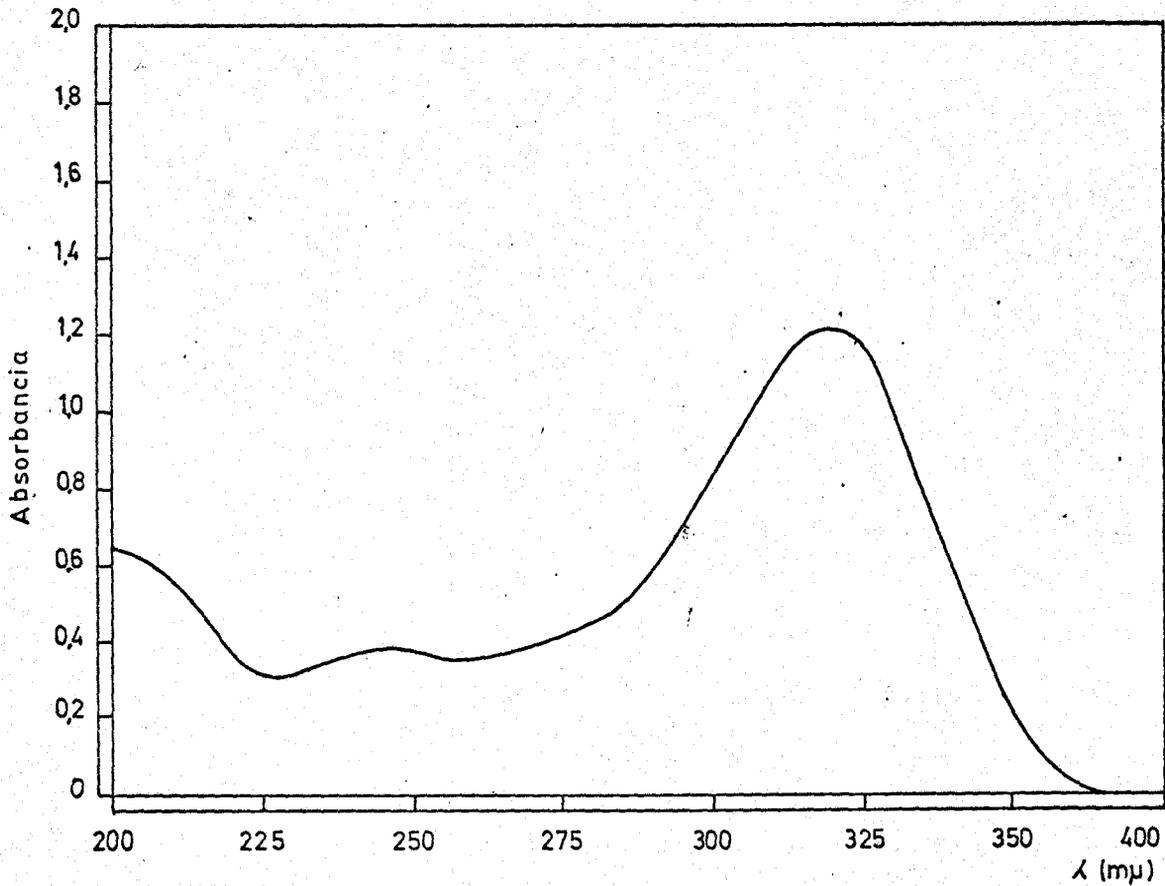
La interpretación de estos espectros se hace en 2.5., al estudiar las constantes de ionización y las variaciones experimentadas al pasar de medio neutro a ácido ó básico.

2.4.1.- Estabilidad con el tiempo.

Para comprobar la estabilidad de las disoluciones de PAT en etanol, se registra el espectro de una disolución $4,4 \cdot 10^{-5}$ M a intervalos de tiempo. Se comprueba que al menos durante una semana, el espectro coincide en todas las medidas que se realizan. La reactividad tampoco experimenta variación; para determinar esta se usa una solución al 0,1 % y se trabaja como se indica en el capítulo 3º.



Gráfica 3 Espectro UV del PAT (medio neutro)



Espectro UV del NAT (medio neutro)

Gráfica 4

2.4.2.- Comportamiento frente a los reductores.

Se experimenta la acción de diversos agentes reductores sobre las disoluciones de PAT; se emplean los siguientes: ácido ascórbico, hidroxilamina, hidracina y sulfito sódico, y se trabaja en medios ácido, neutro y alcalino. La concentración de la PAT en las muestras se fija en $4,4 \cdot 10^{-5}$ M. De los reductores se emplean soluciones 0,2 M, utilizándose volúmenes variables.

La acción de estos reductores no afecta el espectro UV del reactivo, por lo que es de suponer que este no experimenta alteración en sus estructura, ya que de lo contrario el cambio sería registrado. Se trata de probar con esto que en la estructura de la PAT no aparece un doble enlace N = N, que se reduce fácilmente (51), como ocurre en la amina del 6-metil-picolinaldehído (52), y en compuestos relacionados.

La inercia del reactivo frente a estos reductores permite el uso de estas sustancias sin ninguna complicación en las técnicas fotométricas en las que haga falta su empleo.

2.5.- DETERMINACION DE LAS CONSTANTES DE IONIZACION.

Empíricamente se comprueba que la PAT en disolución presenta un intenso color amarillento para valores de pH inferiores a 4 y para los superiores a 10, mientras que es prácticamente incoloro para los intermedios. Es un indicador de pH con dos zonas de viraje. Estos cambios se deben a la ionización que experimentan, que provoca una variación en la disposición de los enlaces en la molécula, pudiendo ocurrir en la PAT porque tiene una estructura en la que interviene dos enlaces dobles.

El estudio de estas modificaciones se sigue fotométricamente, y se realiza siguiendo la técnica descrita por Phillips y Merritt (53) para el cálculo de las constantes de ionización de la oxina (8 - hidroxiquinoleína) y sus derivados.

2.5.1.- Técnica: Se prepara una disolución de PAT de concentración $2 \cdot 10^{-3}$ M en alcohol. En matraces de 50 ml se ponen 1 ml de dicha disolución, un volumen variable de las disoluciones usadas para producir la variación del pH del medio, y el resto de agua. Al enrasar la concentración real de PAT es de $4 \cdot 10^{-5}$ M.

El pH del medio se modifica usando pequeños volúmenes de disoluciones de ClH 0,2 M, NaOH 0,2 M, ClH 6 M, NH_4OH M y disoluciones amortiguadoras acético-acetato y bórico-borato.

Las absorbancias de las muestras preparadas de esta forma se miden frente a agua destilada como blanco. Las medidas se efectúan a 310 y 345 μ , que son las mejores longitudes de onda, ya que en ellas las curvas presentan las mayores diferencias entre sí. Los valores que se obtienen figuran en la tabla II, y se hallan representados en la gráfica nº 5.

Las constantes de ionización se obtienen fácilmente a partir de dichas curvas aplicando el método óptico de Stenstrom y Goldsmith (54). Los valores medios hallados son:

$$\begin{aligned} K_2 &= 7,95 \cdot 10^{-5} & \text{p}K_2 &= 4,10 \\ K_1 &= 1,78 \cdot 10^{-10} & \text{p}K_1 &= 9,75 \end{aligned}$$

empleando las notaciones establecidas ultimamente por Charlot(55). Los valores de $\text{p}K_a$ y $\text{p}K_b$, son, respectivamente, 9,75 y 9,90, dado que $\text{p}K_a = \text{p}K_1$, y $\text{p}K_b = 14 - \text{p}K_2$, ya que este compuesto se puede considerar, al igual que la oxina, un ácido débil y una base débil.

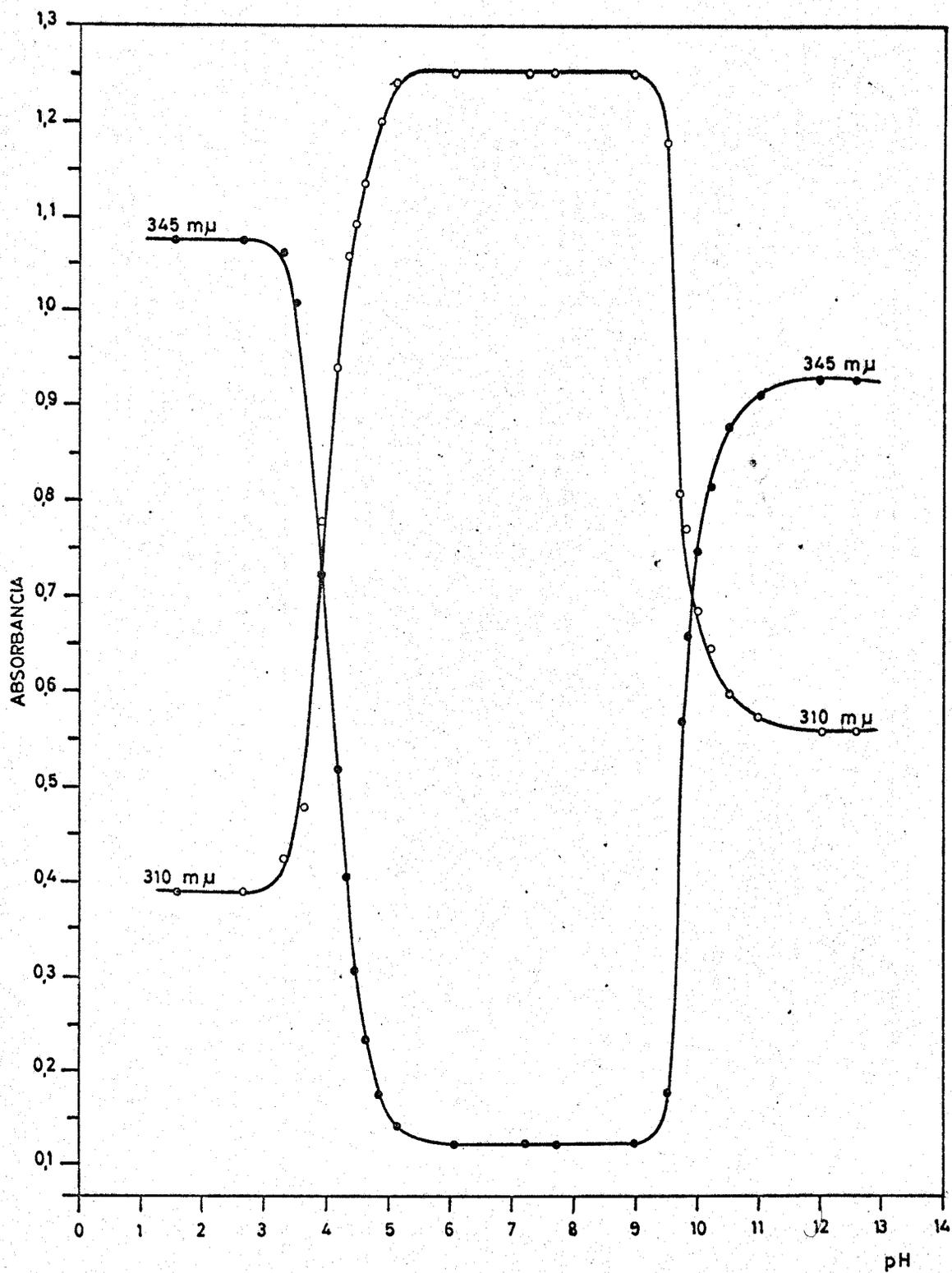
Comentario : La existencia de dos constantes de ionización muestra que la PAT presenta tres formas en disolución, de manera que las correspondientes al medio ácido y básico son más coloreadas que la que existe en medio neutro. Comparando este comportamiento con el de otras tiosemicarbazonas, parece anormal, pues estas solo poseen una constante de ionización, con una forma más coloreada en medio alcalino. Se ha comprobado en el caso de la tiosemicarbazona del benzaldehído, usando una técnica semejante a la descrita, aunque sin calcular el valor exacto de esta constante, que equivale a la K_a de la PAT. Indudablemente el N piridinico del reactivo tiene

TABLA II

DETERMINACION DE LAS CONSTANTES DE IONIZACION DE LA PAT

PH	Absorbancia a 310 mu	Absorbancia a 345 mu
1,60	0,385	1,075
2,70	0,385	1,075
3,30	0,426	1,060
3,60	0,480	1,010
3,90	0,720	0,768
4,20	0,940	0,520
4,35	1,060	0,410
4,50	1,090	0,310
4,65	1,138	0,236
4,85	1,200	0,177
5,15	1,240	0,160
6,10	1,250	0,120
7,30	1,250	0,120
7,70	1,250	0,120
8,00	1,250	0,120
9,55	1,180	0,180
9,70	0,810	0,570
9,85	0,770	0,655
10,05	0,686	0,745
10,25	0,640	0,815
10,50	0,595	0,880
11,00	0,525	0,910
12,00	0,560	0,936
12,60	0,560	0,930

DETERMINACION DE LAS CONSTANTES DE IONIZACION DE LA
PICOLINALDEHIDO TIOSEMICARBAZONA



Gráfica 5

bastante relación con este hecho, como se explicará mas adelante.

La NAT se comporta de forma parecida a la PAT, presentando tres formas en disolución y dos constantes.

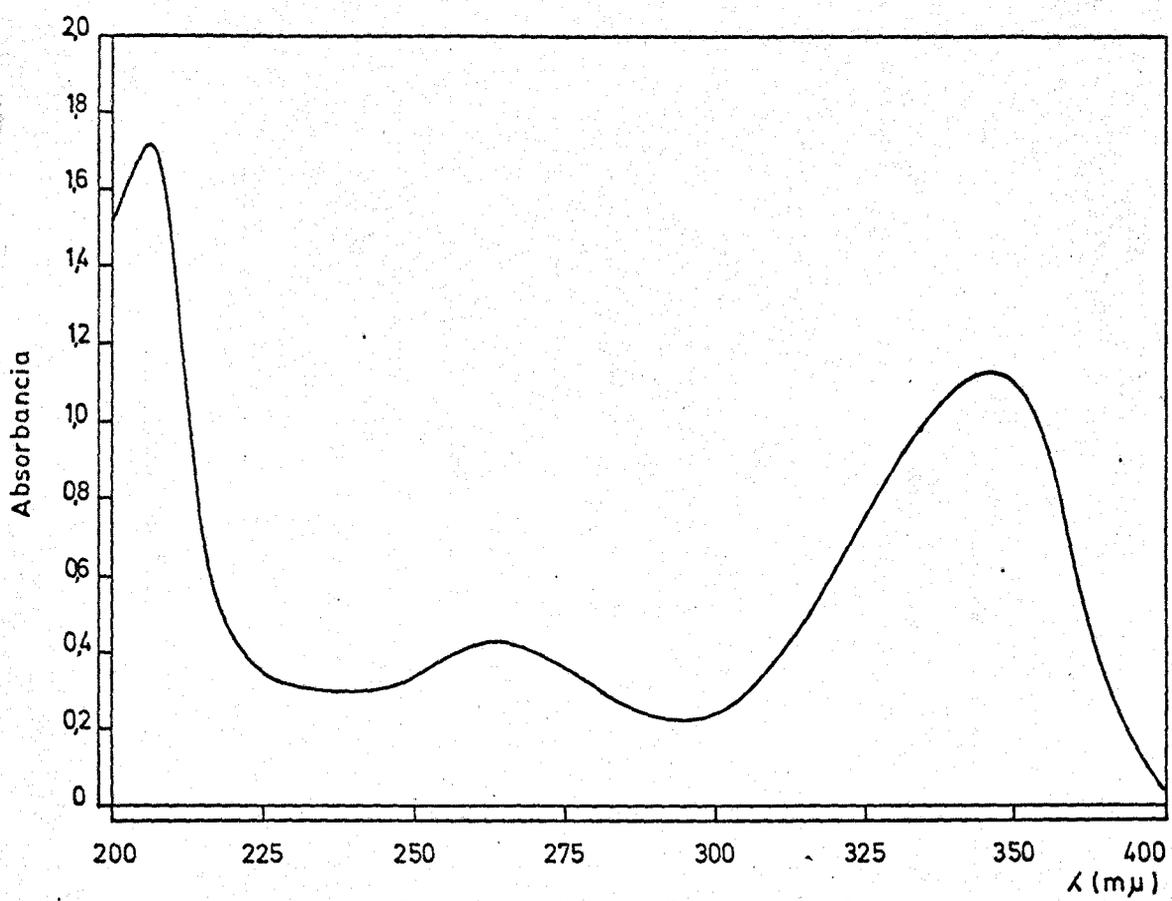
2.5.2.- Espectros ultravioletas y sus variaciones con el pH.

Se ha registrado el espectroUV de la PAT en disolución a pH 1,30 y 12,80. Con respecto al obtenido en medio neutro (gráfica 3) se observa un desplazamiento batocrómico desde 312 hasta 342 μ , aproximadamente (gráficas 6 y 7). Por comparación se realiza un estudio semejante con la tiosemicarbazona del benzaldehído, observandose que las curvas correspondientes a los medios ácido y neutro son idénticas, y diferentes a la obtenida en medio ,alcalino, trasladandose el máximo de absorción desde 311 μ hasta 327. Esto quiere decir que solo se presenta una constante de ionización, equivalente a K_a de la PAT. Esto es lo que ocurre normalmente en todas las tiosemicarbazonas.

2.5.3.- Discusión de las estructuras.

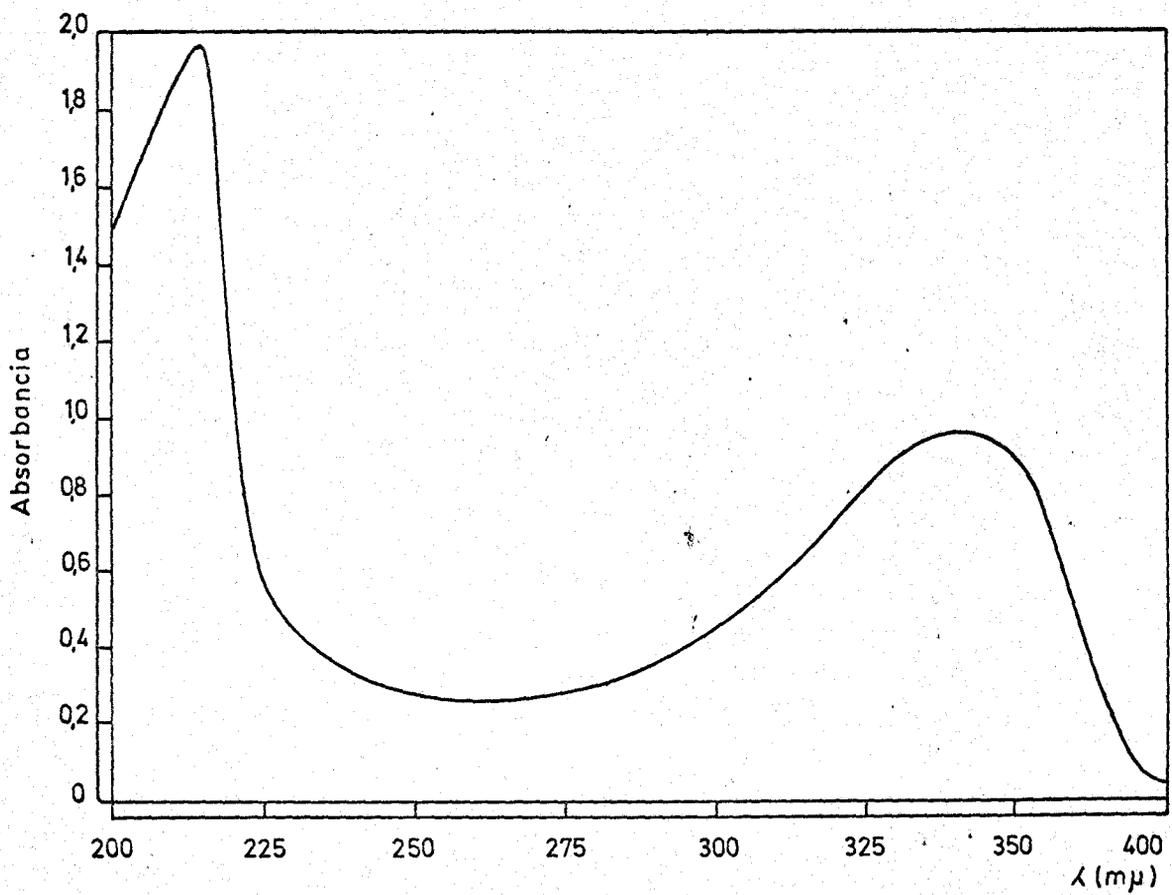
El desplazamiento batocrómico en medio alcalino puede explicarse admitiendo que en estas condiciones las formas II (vease capítulo 1º) son las que mas contribuyen a la estructura, y de ellas la II b, por las razones expuestas. Esta forma presenta un cromóforo, que es el conjugado $-C=N-N=C-$, que absorbe a longitudes de onda mayores. H.G. Mautner (56) ha comprobado que el desplazamiento batocrómico que se produce al pasar de una tiosemicarbazona a su correspondiente selenosemicarbazona es debido a la formación de dicho enlace conjugado, o mas exactamente, a la contribución de la forma que posee este conjugado que es mayor cuando el azufre se sustituye por el selenio. Este razonamiento puede aplicarse perfectamente a nuestro caso:

Así como el desplazamiento descrito es normal en todas las tiosemicarbazonas, el que ocurre con la PAT al ponerla en medio ácido es exclusivo de ella. Hay que suponer que es debido al N de la piridina, el cual puede tomar un protón. El valor de la constante correspondiente (K_2) es muy parecido al que presenta la piridina, que es 5,17, y la mayoría



Gráfica 6

Espectro UV del PAT a pH 1,3



Gráfica 7

Espectro UV del PAT a pH 12,8

de sus derivados. Por otra parte, H.C. Brown (57) ha comprobado que al poner en medio ácido los derivados de la piridina, sus espectros ultravioletas experimentan una variación hacia longitudes de onda mayores, o sea, desplazamientos batocrómicos. En el caso del 2-fluor-piridina hay una variación desde 257 a 260 μ , y para la 2-iodo-piridina, desde 270 a 290 μ .

Por todo ello es de suponer que la primera constante de ionización es causada (K_2) por el N piridinico, siendo exclusiva de la PAT y de sus isómeros. La segunda (K_1) hay que referirla a la cadena de la tiosemicarbacida, y es común en todas las tiosemicarbazonas.

2.6.- USO DE LA PAT EN FOTOMETRIA. ABSORCION DE SUS DISOLUCIONES.

La PAT presenta, como se verá mas adelante, reacciones coloreadas con diversos cationes metálicos, lo cual hace posible el establecimiento de métodos fotométricos de análisis de estos cationes. Es interesante por este motivo conocer la absorción del reactivo en disolución en las zonas ultravioletas y visible, tal como se le va a usar en fotometría. En este apartado se estudian diversos aspectos de esta cuestión.

2.6.1.- Transmisión en función del pH.

Al estudiar las formas de ionización de la PAT se ha visto que en medios fuertemente ácido y alcalino la absorción es muy intensa, mientras que desde pH 5,75 a 9,0 su valor es pequeño y constante. Interesa conocer la magnitud de esta absorción cuando se usan cantidades de reactivo mayores, del orden de las que se emplean normalmente en fotometría.

La técnica consiste en preparar una disolución de PAT al 0,1 % en etanol, y en poner en matraces de 50 ml un volumen de 10 ml de esta solución. En un matraz se ajusta el pH a 1,50, mediante clorhídrico diluido, en el segundo se fija el pH en 5,20 con tampón acético-acetato, y en el último en 11,20 con sosa diluida. Las medidas de las transmisiones se efectúan frente a agua como blanco. Las curvas de transmisión obtenidas se encuentran en la gráfica nº 8.

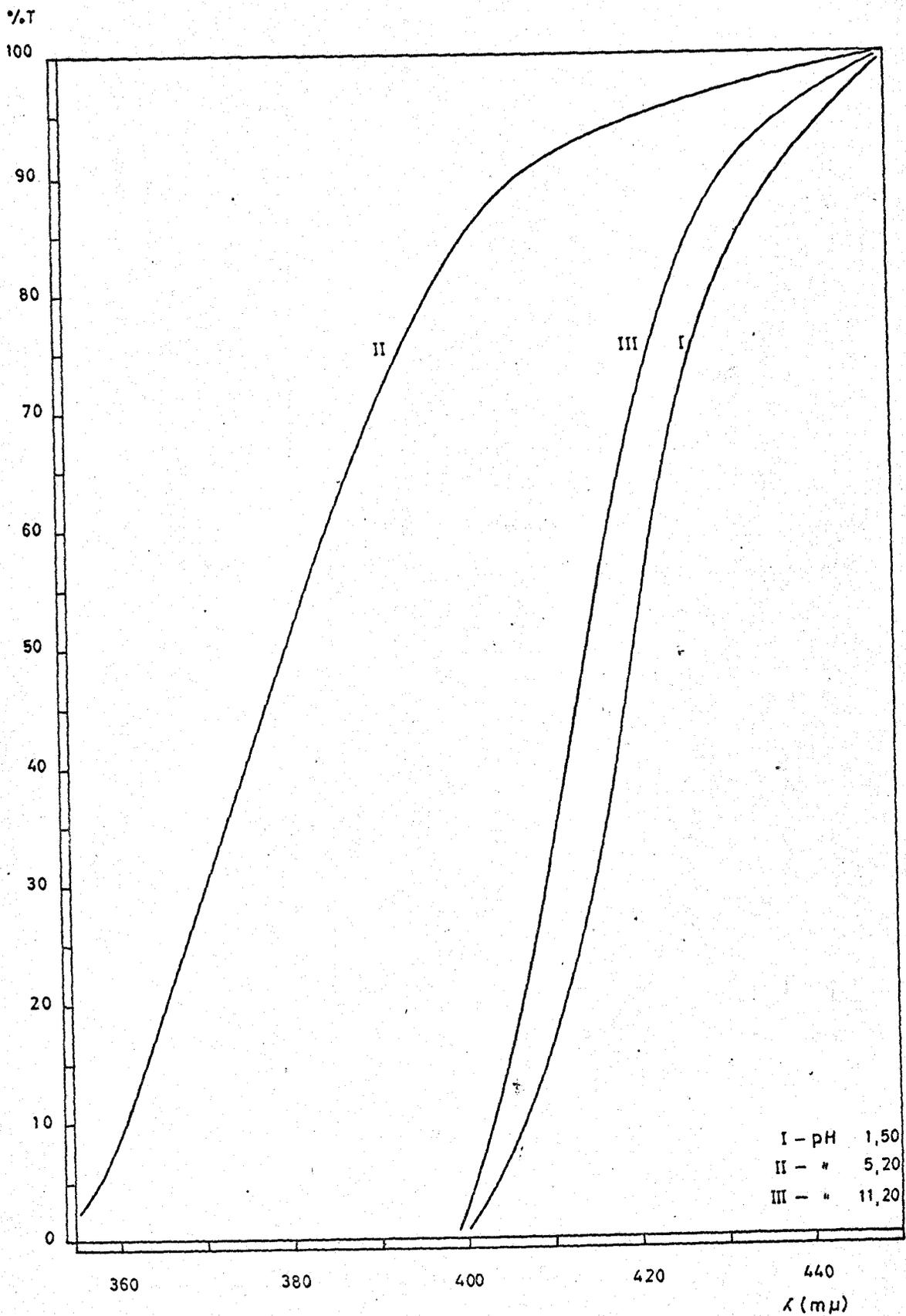
Se puede comprobar que la intensa absorción del reactivo en medio ácido y alcalino fuertes, que impide usar el reactivo en medidas en la zona ultravioleta y comienzos de la visible. Solo podrá utilizarse en reacciones intensamente coloreadas. En medio próximo a la neutralidad es posible usar el reactivo en medidas a partir de 360 m μ , lo cual permite ampliar el campo de aplicación a compuestos que absorben poco en la zona visible y tienen sus bandas de máxima absorción en el UV próximo.

En todos los casos a partir de 450 m μ la absorción del reactivo es nula, por lo que a partir de esta longitud de onda puede usarse agua como blanco. A longitudes de onda inferiores no se puede prescindir del reactivo y es necesario usar siempre como blanco una muestra en la que todos los componentes sean iguales a los de la que se va a medir, pero sin el catión.

2.6.2.- Influencia de la concentración del reactivo.

Una vez conocida la absorción del reactivo a diversos pH interesa fijar la absorción en función de la concentración del mismo. A este fin y con la misma técnica y aparatos usados en el apartado anterior se preparan diversas muestras en las que se han puesto volúmenes variables de la disolución alcohólica del reactivo. Se fija el pH en 5,10 y 8,50, con los tampones usuales. Los volúmenes que se emplean de reactivo son: 1, 2, 5, 10 y 15 ml, diluidos al final a 50 ml. Las medidas se realizan frente a agua destilada, de la forma habitual. Los resultados figuran en las gráficas 9 y 10.

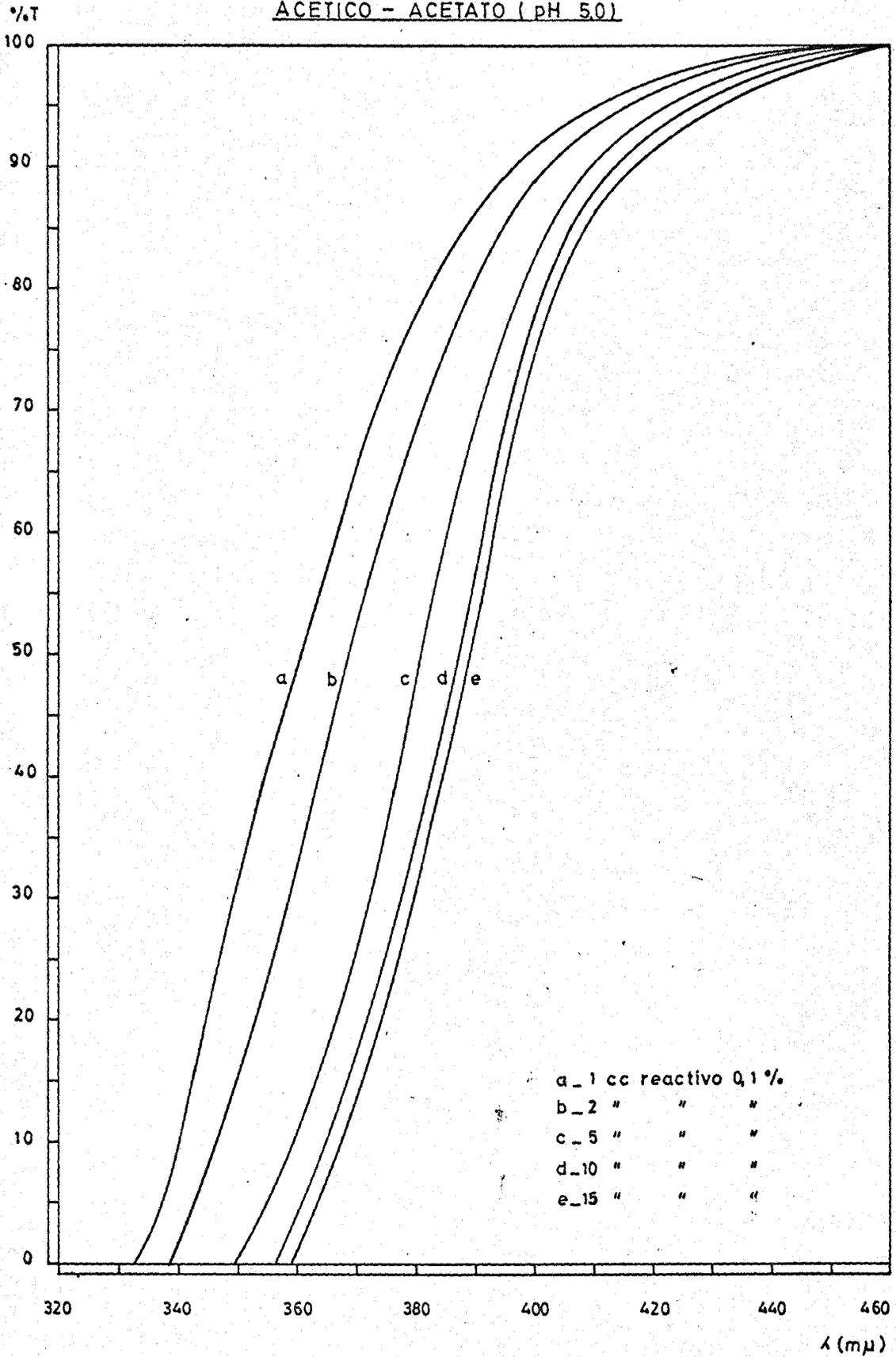
INFLUENCIA DEL pH SOBRE LA TRANSMISION DEL REACTIVO



Gráfica 8

TRANSMISION DEL REACTIVO FRENTE AL AGUA, EN MEDIO

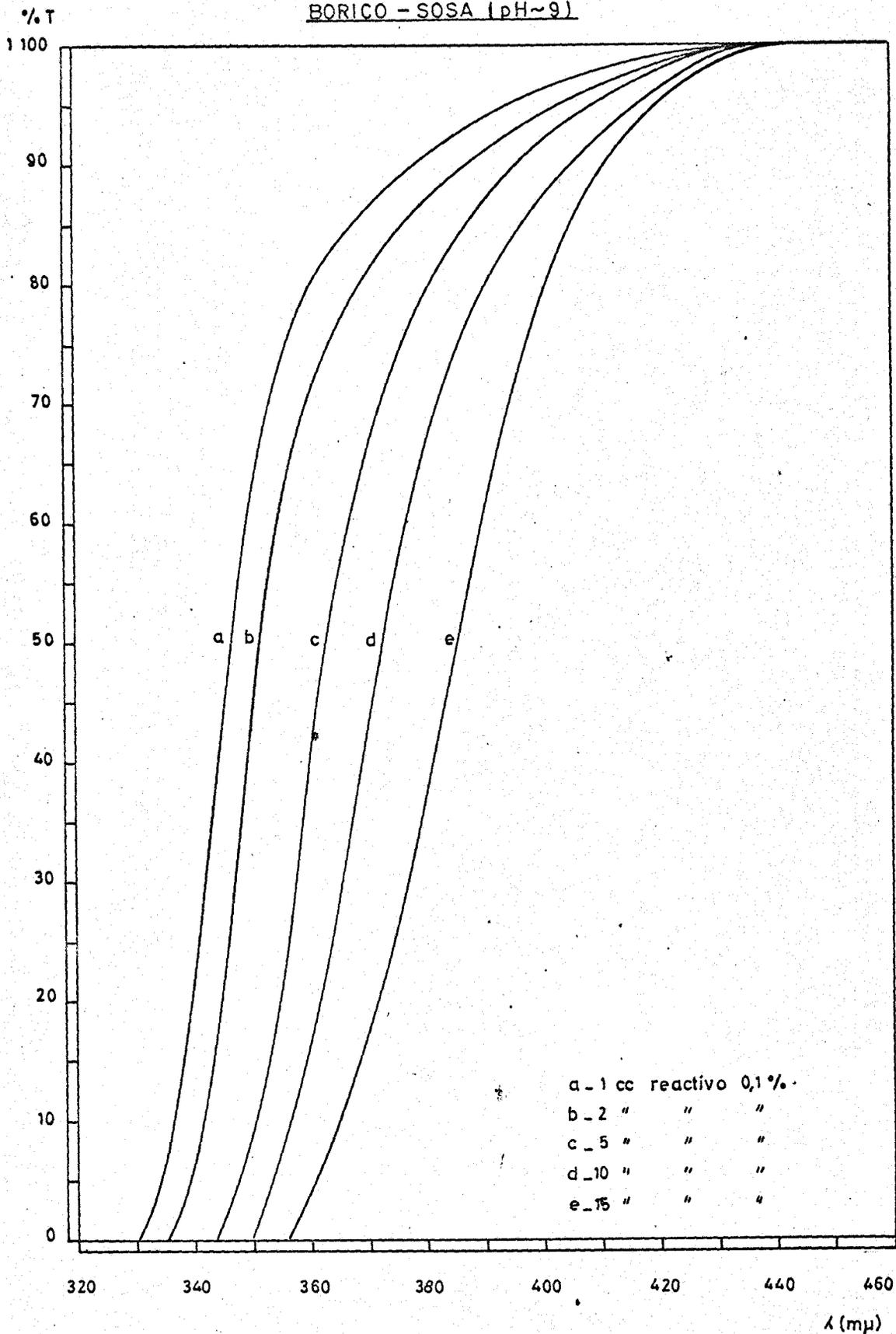
ACETICO - ACETATO (pH 5.0)



Gráfica 9

TRANSMISION DEL REACTIVO FRENTE AL AGUA, EN MEDIO

BORICO - SOSA (pH~9)



Gráfica 10

De estas gráficas se deduce que existe una gran seme-
janza en las transmisiones en los dos medios. Las medidas usando el reac-
tivo como blanco solo son posibles a partir de 360 μ , dada la intensa
absorción por debajo de esta longitud de onda, con las cantidades usadas
en la práctica.

3.- ENSAYOS CUALITATIVOS GENERALES.

Se estudia el comportamiento de las disoluciones de PAT y NAT frente a cuarenta cationes, variando las condiciones del medio. Con aquellos que presenta una reacción mas sensible se ha hecho un estudio cualitativo detallado, estableciendose una serie de reacciones de interés práctico para diversos cationes.

3.1.- REACCIONABILIDAD.

Se realiza el estudio siguiendo el orden de la marcha analítica clásica.

3.1.1.- Técnica.

Se preparan disoluciones de los reactivos al 0,1 % en etanol, y disoluciones de los distintos cationes en agua, todos a una concentración de 1 g por litro.

En microtubos se ponen: 0,5 ml de la disolución del catión, 5 - 10 gotas de reactivo y unas gotas de la solución modificadora del pH del medio, en el orden indicado. Se usan las siguientes disoluciones: ácido clorhídrico 2N, ácido acético N, tampón acético-acetato de pH 5,0, hidróxido amónico 2N e hidróxido sódico N. El reactivo, tanto en medio ácido fuerte como muy alcalino presenta una coloración amarilla debil y para prevenir cualquier error se hace siempre un ensayo en blanco. En muchos casos se ensayan las técnicas de análisis a la gota y sobre papel.

3.1.2.- Resultados obtenidos.

En la tabla III figuran los cationes ensayados y los que dan reacción apreciable con los reactivos. En la IV se describen estas reacciones, así como el medio en que se producen y las sensibilidades.

TABLA III

REACCIONABILIDAD DE LA PAT Y NAT

Grupo analítico	Cationes estudiados y sus sales	Reaccionan con PAT	Reaccionan con NAT
I	NO_3Ag , $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$, ClTl , $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}_2$	Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}	Hg_2^{2+}
II A	$(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$, SO_4Cu , $(\text{NO}_3)_2\text{Cd}$, $(\text{NO}_3)_3\text{Bi}$, Cl_2Pd	Hg^{2+} , Cu^{2+} , Pd^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+}	Hg^{2+} , Cu^{2+} , Pd^{2+}
II B	Cl_3As , Cl_3Sb , Cl_2Sn , Cl_4Sn , Cl_4Pt , Cl_3Au	Sb^{3+} , Au^{3+}	
III A	SO_4Fe , $(\text{SO}_4)_2\text{FeNH}_4$, $(\text{NO}_3)_3\text{Al}$, $(\text{NO}_3)_3\text{Cr}$, Cl_2Be , $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}_2$, $(\text{NO}_3)_4\text{Th}$, $(\text{NO}_3)_3\text{La}$, $(\text{SO}_4)_3\text{Ce}_2$, ClZrO , VO_3Na , WO_4Na_2 , MoO_4Na_2	Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zr^{4+} , V^{5+}	
III B	Cl_2Mn , SO_4Ni , SO_4Co , $(\text{NO}_3)_2\text{Zn}$	Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+}	
IV	$(\text{NO}_3)_2\text{Ca}$, $(\text{NO}_3)_2\text{Ba}$, $(\text{NO}_3)_2\text{Sr}$		
V	$(\text{NO}_3)_2\text{Mg}$, ClLi , ClNa , ClK , NO_3Rb		

TABLA IV

NATURALEZA DE LAS REACCIONES OBSERVADAS DE LA
PICOLINALDEHIDO TIOSEMICARBAZONA

Grupo	Ión	Medio	Clase de reacciones	pD
I	Ag ⁺	AcOH	Color amarillo	4,7
	Pb ²⁺	AcONa	Color amarillo	4,3
	Hg ₂ ²⁺	AcONa	Ppdo verde sucio	5,0
II A	Hg ²⁺	AcONa	Ppdo amarillo verdoso	4,0
	Cu ²⁺	NH ₄ OH	Color amarillo-verde	5,7
	Bi ³⁺	AcOH	Color amarillo	4,7
	Pd ²⁺	AcONa	Ppdo naranja	5,4
II B	As ³⁺	ClH	Color amarillo	4,4
	Sb ³⁺	ClH	Color amarillo	4,7
III A	Fe ²⁺	AcOH-NH ₄ OH	C. Rojo-violeta (m. ácido)	5,4
	Fe ³⁺	AcONa	C. verde-azulado (amoniacal)	6,0
	V ⁵⁺	AcONa	Color amarillo	6,3
	Zr ⁴⁺	ClH	Color amarillo	5,7
III B	Ni ²⁺	NH ₄ OH	Color amarillo	4,6
	Co ²⁺	NH ₄ OH	Color amarillo-naranja	6,0
	Zn ²⁺	NaOH	Color amarillo pálido	6,3
				4,3

El Cd(II) y el Mn(II) presentan con la PAT una coloración amarilla muy debil, en medios ácido y alcalino, respectivamente. La formación de compuestos con estos cationes viene confirmada por el hecho de que interfieren apreciablemente en las fotometrías que se desarrollan con la PAT en estos medios. Dado que las reacciones son poco apreciables se ha omitido la descripción.

3.2.- ESTUDIO CUALITATIVO DE LAS REACCIONES OBSERVADAS CON LA PAT.

Se exponen a continuación los caracteres cualitativos mas destacados de las reacciones observadas entre la PAT y los diversos cationes, siguiendo su orden en la marcha analítica.

3.2.1.- Plata.

La PAT reacciona con la Ag(I) dando una coloración amarilla. La reacción se verifica preferentemente en medio ácido debil, siendo el pD en estas condiciones de 4,7. La reacción tambien se produce en medio neutro.

El cianuro hace desaparecer el color, por formación de un complejo con la plata. El amoniaco origina la aparición de un precipitado blanco amarillento, de aspecto gelatinoso, que se forma lentamente. El ácido clorhídrico forma tambien un precipitado, pero cuando se añade sobre el complejo ya formado tarda bastante tiempo en aparecer, siendo por otra parte necesario que exista una gran concentración de cloruro.

3.2.2.- Plomo.

La PAT forma con el Pb(II) un compuesto de color amarillo. La reacción se verifica en todos los medios, pero entre pH 7 y 9 la sensibilidad es mayor, siendo el pD de 4,3.

No se produce precipitado en medio amoniacal, ni siquiera al emplear NH_3 concentrada, lo cual demuestra la formación de un complejo, puesto que el Pb(II) precipita con amoniaco.

La principal interferencia de esta reacción es la de la plata, y viceversa.

3.2.3.- Mercurio(I).

A concentraciones de Hg(I) menores de 20 ppm solo aparece, al añadir PAT una coloración amarilla. Para concentraciones mayores se forma un precipitado amarillo-verdoso, aunque si la concentración de Hg(I) es muy grande, se presenta como marrón oscuro. La sensibilidad del reconocimiento por precipitación es de $pD = 4,7$, y por coloración de 5. Estos valores están referidos a medio ácido débil y neutro. Si se añade clorhídrico al compuesto amarillo en solución, este no precipita.

El hecho de que el Hg(I) precipite con la PAT y no lo hagan en cambio la plata y el plomo, permite establecer la siguiente reacción cualitativa para reconocer Hg(I) en una mezcla de cationes del primer grupo: En un microtubo se ponen unas gotas de disolución problema, y se acidifica con nítrico diluido; se añaden 4 ó 5 gotas de disolución de PAT; un precipitado amarillo-verdoso oscuro, que incluso puede ser marrón, indica Hg(I). Si el mercurio está en forma oxidada el precipitado es algo más claro. Interfieren aquellos aniones que forman complejo con el mercurio. La reacción se ve muy bien en placas de ensayos a la gota.

3.2.4.- Mercurio(II).

Se le menciona en el apartado anterior. A bajas concentraciones, menores de 100 ppm, da coloración amarilla y a concentraciones elevadas, precipitado verde - amarillento. Los valores de pD de ambas reacciones son, respectivamente, de 4,0 y 3,6. El medio neutro es óptimo.

Si el precipitado se calienta en baño de maría, se oscurece lentamente, lo más probable por reducción a Hg elemental.

3.2.5.- Cobre.

Con la PAT da un precipitado verde y cristalino, pero a pequeñas concentraciones se presenta como coloración verde intensa. La reacción tiene un pD de 5,7 , y se da preferentemente en medio amoniacal, concretamente entre pH 7 - 10. En medio ácido la coloración es muy tenue.

La reacción no es específica dentro del grupo, pues el Bi(III) da también una coloración parecida, aunque más amarilla, y lo mismo le ocurre al Bd(II) cuando se halla presente en pequeñas concentraciones. Puede usarse, sin embargo, para determinar cobre cuando este está en mayor proporción, ya que el color verde de la reacción es muy característico. Es recomendable el medio amoniacal, y la adición de un poco de tartrato para enmascarar el bismuto.

3.2.6.- BISMUTO

Coloración amarilla pálida, preferentemente en medio ácido. El pD es 4,7. En medio alcalino desaparece la coloración, formándose un precipitado de hidróxido de bismuto. La adición de tartratos inhibe la reacción.

3.2.7.- Paladio.

Para pequeñas concentraciones presenta con la PAT una coloración amarillo - anaranjada, particularmente en medio acético-acetato. Si la concentración del catión sobrepasa cierto límite se produce un precipitado pardo-amarillento, casi naranja a veces. La concentración a la cual se produce esta precipitación es variable, siendo bastante soluble en los disolventes orgánicos en los que va disuelto el reactivo. El calentamiento lo reabsorbe cuando se forma. En medio alcalino la reacción es muy tenue.

El pD aproximado es de 5.4. La interferencia más importante es la de cobre. La del bismuto se elimina fácilmente con tartratos.

3.2.8.- Oro(III).

El oro da con la PAT una coloración amarilla, que tiene un valor del pD de 4,4, pero añadiendo alcohol etílico la sensibilidad aumenta apreciablemente. Se origina en medio ácido.

3.2.9.- Antimonio(III).

La reacción es muy semejante a la del oro. El pD es 4,7. En medio alcalino no se produce. Los tartratos hacen desaparecer el color por lo que pueden usarse para eliminar el antimonio como interferencia.

3.2.10.- Hierro(II).

Presenta dos reacciones con la PAT. A pH alrededor de 3 se produce una coloración (amarilla indica que está en forma férrica) rojo-viólcea, con un pD de 5,4, no extraíble. Esta coloración desaparece para valores de pH inferiores a 1,5. A pH mayores de 4 se presenta una coloración azul-verdosa, la cual se da preferentemente en medios alcalino ó amoniacal, en donde el pD es de 6,0. Esta coloración es extraíble en cloroformo, nitrobenzono y alcohol amílico. Los dos compuestos son poco estables.

La coloración azul tiene interés cualitativo para analizar el hierro, ya que los demás cationes solo dan reacciones amarillas ó anaranjadas en esas condiciones, y no interfieren a no ser que se hallen en esas proporciones.

Técnica : A medio ml de problema se añaden unas gotas de solución de PAT, y a continuación unas gotas de amoníaco diluido, hasta basicidad, ó bien de sosa. Una coloración azul-verdosa, extraíble en cloroformo, indica Fe(II). Es necesario asegurarse previamente que todo el hierro está en forma ferrosa y que no hay oxidantes. La principal interferencia es la del cobalto, pero el color amarillo-anaranjado de este no es extraíble en cloroformo. La reacción se realiza bien en placa. Sobre papel disminuye mucho la sensibilidad.

3.2.11.- Hierro(III).

Origina en todos los medios una coloración amarilla intensa, estable y no extraíble. El pD de la reacción en las condiciones más favorables es de 6,3. Los detalles de esta reacción se estudian ampliamente en el capítulo 5º.

El hecho de que no se destruya en medio fuertemente ácido tiene cierto interés cualitativo, pues permite identificar Fe(III) en presencia de otros muchos cationes. La reacción puede realizarse incluso en papel. La principal interferencia es la del Co(II), que presenta una coloración análoga y que tampoco se destruye en medio ácido. Las perturbaciones de bismuto y antimonio se eliminan mediante tartratos. La técnica es semejante a la que se describe para el cobalto en 3.2.15.

3.2.1.2.- Vanadio.

El V(V) presenta con la PAT una reacción amarilla, particularmente en medio acético-acetato. En medios ácido fuerte ó básico la coloración desaparece. La adición de alcohol disminuye la intensidad de la coloración. El pD en las condiciones más favorables es de 5,7. La presencia de sales extrañas parece afectar la coloración en mayor o menor grado.

3.2.13.- Circonio.

El Zr(IV) reacciona con la PAT en medio fuertemente ácido, dando una coloración amarilla. El pD es de 4,6. En medio neutro ó básico desaparece la coloración, haciéndose visible un precipitado de hidróxido de circonio.

3.2.14.- Niquel.

El Ni(II) reacciona en medio neutro ó débilmente alcalino con el reactivo, dando una coloración amarilla intensa, con un pD = 6,0, por lo que puede usarse en fotometría. Desaparece en medio ácido fuerte, al contrario de lo que ocurre en el caso del cobalto o hierro (III).

3.2.15.- Cobalto.

Coloración amarilla - anaranjada intensa, de pD 6,3.No desaparece en medios muy ácidos ó muy básicos, a diferencia del Ni ó Cu.Si el hierro presente está en forma ferrosa, la reacción es específica para el cobalto.

Técnica : En un tubo de hemolisis se pone medio ml de solución problema, 5 gotas de reactivo y unas gotas de clorhídrico ó sulfurico diluidos, hasta pH 1, aproximadamente.Color amarillo anaranjado indica cobalto.Si existe hierro es necesario ponerlo en forma ferrosa previamente, o bien adicionar 0,1 g de FNa.La interferencia debil de bismuto ó antimonio puede evitarse con un poco de tartrato.La reacción se ve muy bien en placa de ensayos a la gota; tambien puede desarrollarse sobre papel de filtro con una menor sensibilidad.

3.2.16.- Cinc.

Presenta con el reactivo una coloración amarilla debil, en medio alcalino fuerte, particularmente en presencia de sosa.El pD es de 4,3.La reacción no ocurre en medio ácido, y se da debilmente en medio neutro.

3.3.- REACCIONES DE LA NAT.

De la tabla III se deduce que la NAT es poco reactiva en comparación con su isómero.Las reacciones que presenta son las habituales de las tiosemicarbazonas, descritas en la Introducción bibliográfica, capítulo 1º.Con Hg(I) se obtiene un precipitado blanco-amarillento que se oscurece poco a poco, debido quizás a la reducción a Hg elemental. Con Hg(II) se obtiene un precipitado amarillo, con Cu(II) una coloración verde clara y con Pd(II) amarilla.Las sensibilidades de estas reacciones

son parecidas a la de la PAT, salvo el cobre, que es menos sensible con la NAT.

La reacción mas interesante que presenta este compuesto es con el Pd(II). A pequeñas concentraciones, del orden de unas pocas ppm, se obtiene una coloración amarilla, que absorbe en el UV y comienzos del visible. A concentraciones algo mayores lo que se obtiene es un precipitado amarillo y pulverulento. La reacción se desarrolla preferentemente en medio de pH 4. Debido a que parte del compuesto queda en disolución no es posible desarrollar una gravimetría. Una fotometría si es posible, a pesar de que las soluciones no son demasiado estables, pues a pH 4 la ley de Beer se cumple entre 0,5 y 7,0 ppm de Pd(II), y la absorptividad molar es de 12.000 a 360 m μ .

3.4.- CONCLUSIONES.

El comportamiento de la NAT es muy parecido al de la mayoría de las tiosemicarbazonas, como las del benzaldehído, acetaldehído, etc.,. Esta y la PAT dan frente a Hg(I), Hg(II), Ag(I), etc reacciones parecidas a las que se describen en la intrpducción bibliográfica, y que también las presenta la tiosemicarbacida. Se puede pensar que sean debidas al grupo = NH - NH - C:O - NH₂, independientemente del aldehído ó cetona que se ha condensado a la tiosemicarbacida.

Las reacciones sensibles de la PAT y de otras tiosemicarbazonas con cationes de los elementos de transición permite suponer que el grupo condensado tiene una gran importancia en la formación del complejo, por tener un par de electrones (que en el caso de la PAT son los del N piridínico) que pueden ceder. Esto está apoyado porque la PAT forma complejos con Co(II), Ni(II) y Fe(III) en los que la relación metal-reactivo es 1:2, lo que parece indicar que el reactivo actúa, al menos en estos casos, como un ligando tridentado.

La escasa reactividad de la NAT puede explicarse teniendo en cuenta la mayor distancia existente entre el N piridínico y la cadena de la tiosemicarbacida, que posiblemente hará difícil la coordinación. Como caso paralelo podría citarse el de la picolinaldoxima y la nicotinaldoxima; de la primera se conocen muchas reacciones, mientras que de la otra no se han descrito ninguna.

4.- ESTUDIO DE LA REACCION ENTRE EL Co(II) Y EL PAT. APLICACION A LA DETERMINACION FOTO- METRICA DEL COBALTO.

Al mezclar una solución de Co(II) con otra de PAT, se obtiene un compuesto amarillo - anaranjado, soluble, que absorbe preferentemente entre 350 y 450 μ . El pD de esta reacción es de 6,3, como se indica en el capítulo 3º, lo que permite identificar hasta media ppm de cobalto. El presente capítulo se dedica a estudiar dicha reacción, fundamentalmente con vistas al establecimiento de un método fotométrico de análisis cuantitativo del cobalto.

En este estudio se determina primeramente la influencia del pH sobre la formación de compuesto, y una vez encontrada la zona óptima de trabajo se investigan otras cuestiones, como estabilidades, influencias de las cantidad de reactivo y de la concentración de cobalto, cumplimiento de la ley de Beer y reproductividad. Mas tarde se estudian las características fisico-químicas del complejo - estequiometría, constante de disociación - y por último las interferencias de aniones y cationes, y los métodos de eliminación de las mismas.

Se obtiene una reacción semejante si en lugar de PAT se usa una mezcla de disoluciones de TSC y piridinaldehído, como se describe mas adelante.

4.1.- INFLUENCIA DEL pH SOBRE LA REACCION.

Aparentemente, aun cuando el color de complejo permanece tanto en medio muy ácido como muy alcalino, la sensibilidad disminuye en condiciones extremas de pH. Para conseguir un método de determinación fotométrica interesa:

- a) Que la sensibilidad sea grande , y
- b) Que haya gran seguridad ante las posibles variaciones del medio.

Por todo lo cual se estudia la influencia del pH sobre la reaccion, y de ello se ocupa este apartado.

4.1.1.- Técnica: En matraces de 50 ml se ponen una cantidad fija de Co(II) de forma que al diluir la concentración sea siempre la misma, de 4,4 ppm, y se añaden 10 ml de solución de PAT, ajustando el pH y diluyendo a continuación.

El ajuste de pH se consigue con las sustancias siguientes:

- 1) Con SO_4H_2 2N se consigue el pH 1,2.
- 2) Con SO_4H_2 N y cantidades variables de acetato sódico trihidratado se estudia desde 2,10 hasta 5,60.
- 3) Con $\text{AcONa } 3\text{H}_2\text{O}$, desde 6,40 a 8,30.
- 4) Con $\text{NaOH } 0,1 \text{ N}$, desde 9,50 a 11,00.

En todos los casos se usa el reactivo como blanco, preparando muestras análogas, pero sin cobalto.

4.1.2.- Resultados obtenidos: En la tabla V aparecen los valores medidos de absorbancia a 425 m μ , para los distintos valores de pH. Se representan en la gráfica nº 11.

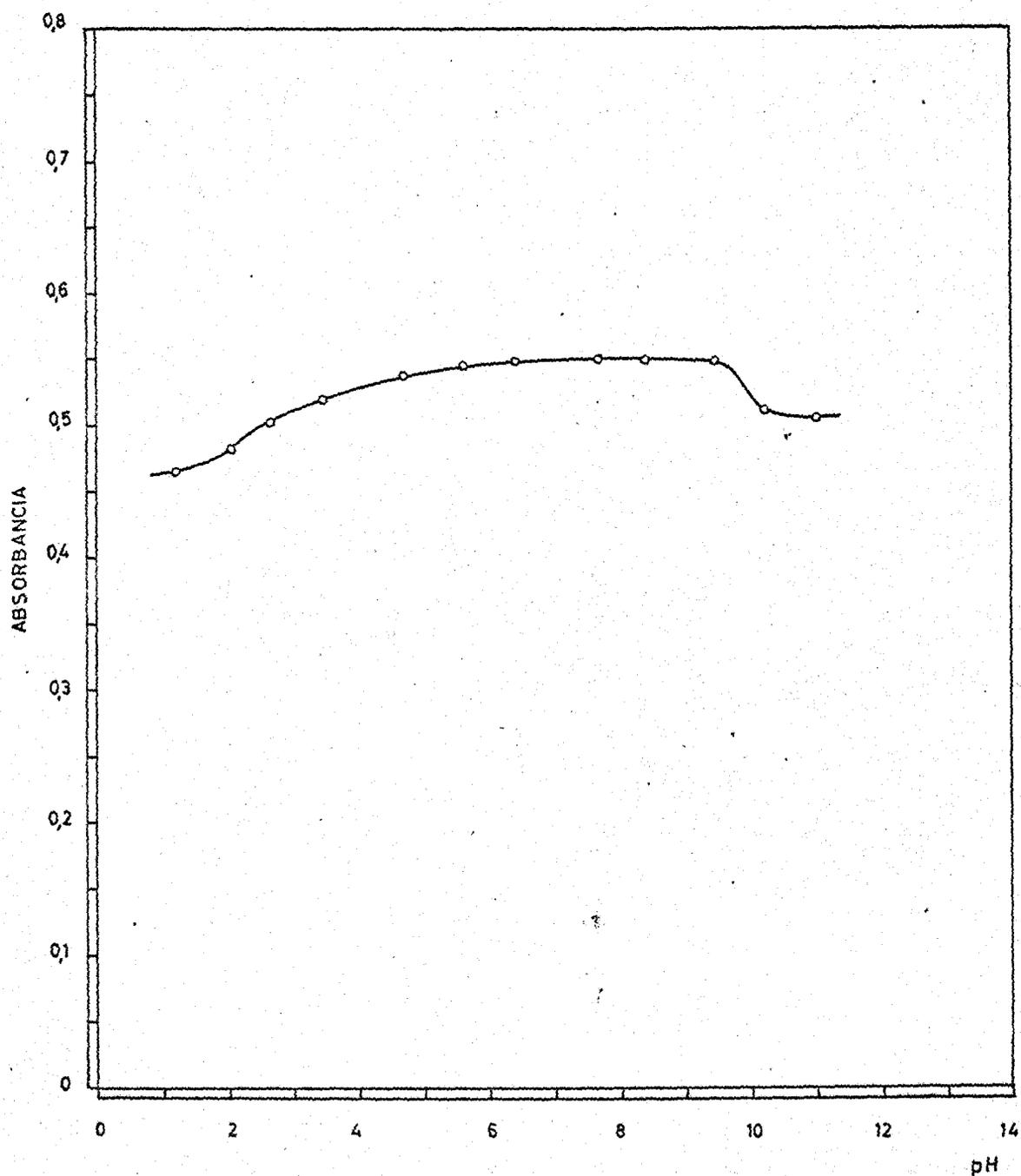
TABLA V

INFLUENCIA DEL pH SOBRE EL COMPLEJO Co(II)-PAT

pH de las muestras	Absorbancia a 425 mμ
1,20	0,460
2,10	0,485
3,50	0,519
4,75	0,537
5,60	0,545
6,40	0,551
7,70	0,550
8,30	0,550
9,50	0,551
10,20	0,512
11,00	0,504

INFLUENCIA DEL pH SOBRE EL COMPLEJO Co(II)-PAT

($\lambda = 425 \text{ m}\mu$)



Gráfica 11

Se omiten las curvas obtenidas para los diferentes pH, por no haber diferencias importantes entre ellas. Todas presentan la máxima absorción a 356 y 410 m μ . Debido a la intensa absorción del reactivo en condiciones extremas de acidez y alcalinidad no es posible realizar medidas en la zona ultravioleta en estos casos.

4.1.3.- Conclusiones:

De los datos expresados en la tabla V y gráfica nº 11, se puede deducir lo siguiente:

- a) La zona en la que la absorbancia no varía con el pH está comprendida entre 6,50 y 9,50. Es la más segura para trabajar, pero en la práctica la zona de pH en que puede determinarse Co(II) es más amplia y la pérdida de sensibilidad que supone trabajar a pH 5, es insignificante.
- b) Para valores extremos de pH el complejo se destruye ligeramente, pero no desaparece. Este hecho puede tener importancia en la eliminación de interferencias.
- c) Aunque se omiten los datos, la forma análoga de las curvas de transmisión en todos los medios hace pensar que solo se forma un complejo entre el cobalto(II) y la PAT.

El estudio que sigue se realiza en medio tampón acético-acetato, a un pH alrededor de 5. Aunque esta zona no está dentro del margen óptico, tiene la ventaja de que se evitan en ella los inconvenientes que acarrea el trabajar en medio amoniacal, y por otra parte apenas existen diferencias cuantitativas apreciables.

4.2.- ESTUDIO FOTOMETRICO DE LA REACCION EN MEDIO ACIDO DEBIL.

En todos los casos se emplea el tampón acético-acetato descrito. Las medidas se realizan inmediatamente despues de ser pæpara - das las muestras, en ambas zonas del espectro. Primeramente se estudia la cantidad óptima de reactivo, y en segundo lugar la estabilidad con el tiempo. A continuación se investiga la influencia de la concentración de cobalto y el cumplimiento de la ley de Beer.

4.2.1.- Cantidad óptima de reactivo.

Se mantiene constante la concentración de Co(II) y se varia el volumen de reactivo en diversas muestras, a fin de tener información sobre la cantidad del mismo suficiente para el desarrollo de la reacción.

Técnica: En matraces de 50 ml se ponen cantidades iguales de cobalto, de forma que al diluir la concentración de este es de 4,4 ppm. Se añaden volúmenes variables de reactivo y 10 ml de tampón en todos los casos. Se diluye y enrasa con agua cada muestra, y se miden frente a blancos preparados de igual forma pero sin Co(II). Las medidas de las absorbancias se hacen a 410 mμ.

Los resultados obtenidos figuran en la tabla VI. De ella se deduce que para 4,4 ppm son suficientes 7 ml de reactivo al 0,1 %. En la práctica se eligen 10 ml de reactivo como volumen de trabajo, ya que es previsible trabajar con mayores concentraciones de cobalto, y con interferencias consumidoras de reactivo, aunque no presenten reacciones coloreadas apreciables.

TABLA VI

DETERMINACION DE LA CANTIDAD OPTIMA DE REACTIVO

Volumen reactivo	0,5	1	2	3	5	7	10 mls
Absorb. a 410 mu	0,304	0,435	0,510	0,545	0,565	0,569	0,571

TABLA VII

ESTABILIDAD CON EL TIEMPO DEL COMPLEJO

mu	0	1	3	5	7	12	24 ^{horas}
356	0,780	0,779	0,779	0,780	0,781	0,779	0,780
370	0,610	0,610	0,609	0,610	0,609	0,609	0,608
410	0,425	0,426	0,425	0,425	0,424	0,425	0,425
425	0,398	0,398	0,397	0,398	0,396	0,398	0,398

4.2.2.- Estabilidad con el tiempo.

Se mide la transmisión de una muestra a distintos intervalos de tiempo. La técnica empleada es la misma que en el apartado anterior. La concentración de Co(II) es de 3,3 ppm y el volumen de reactivo empleado, de 10 ml.

Los datos hallados figuran en la tabla VII. Se deduce que las muestras son estables durante veinticuatro horas, y que es posible realizar las medidas inmediatamente después de preparadas.

4.2.3.- Influencia de la concentración de cobalto (Zona UV próxima).

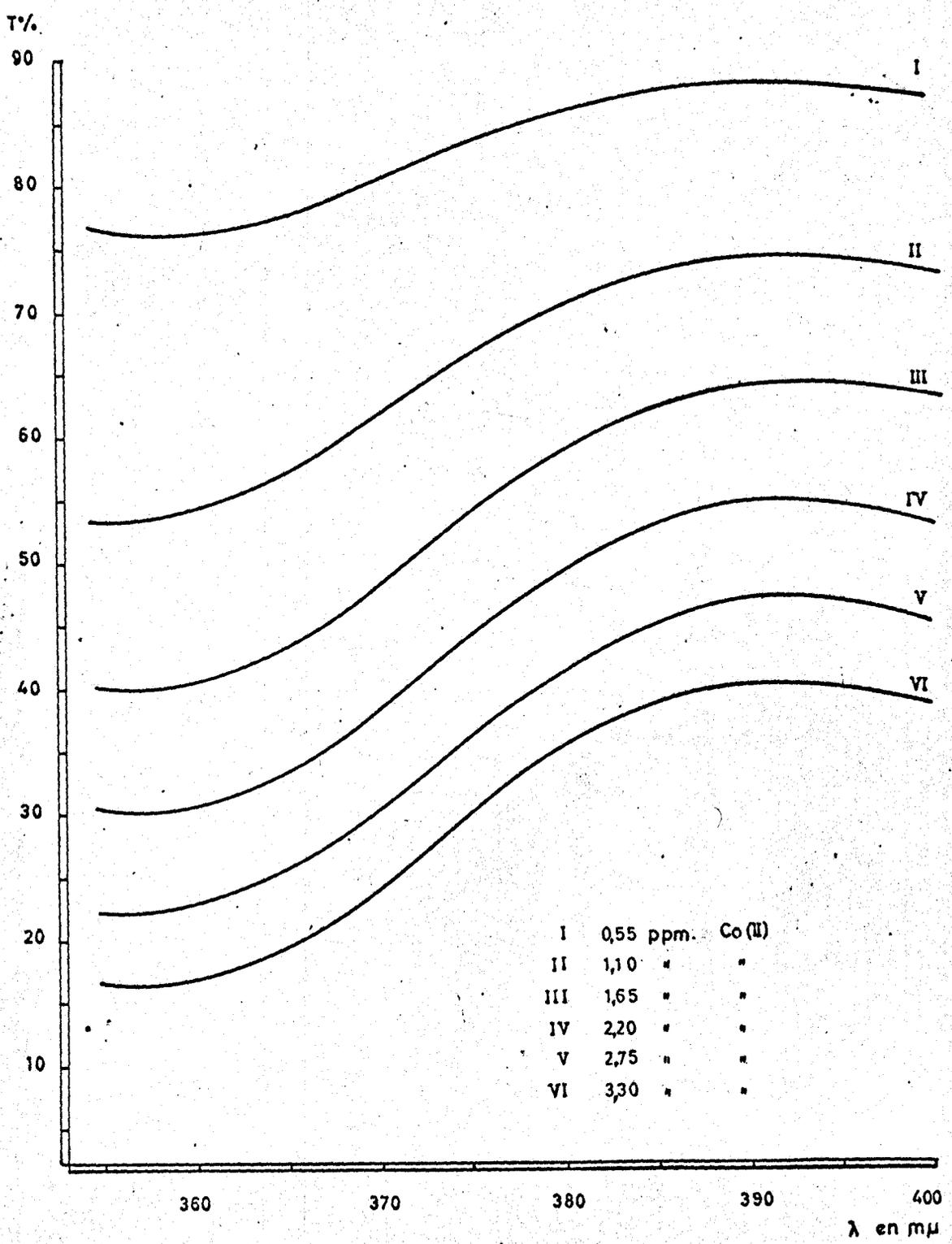
Se investiga la influencia que la concentración de cobalto(II) ejerce sobre la transmisión de las muestras. Con la misma técnica descrita se preparan diversas disoluciones coloreadas en las cuales se varía la concentración de cobalto, manteniendo constante los volúmenes de reactivo y de solución tampón en los valores convenidos. Se miden frente a una muestra preparada de la misma forma, pero sin cobalto, como blanco, desde 355 hasta 400 m μ . Los datos obtenidos se hallan representados en la gráfica nº 12. El intervalo estudiado de concentraciones de cobalto está comprendido entre 0,55 y 3,30 ppm.

La citada gráfica muestra que todas las curvas de transmisión presentan una zona donde esta es mínima, a 356 m μ , y otra en la que es máxima, a 390 m μ .

4.2.4.- Id en la zona visible.

De forma absolutamente idéntica se realiza el estudio en la zona visible. El intervalo de concentraciones está comprendido entre 1,10 y 6,05 ppm de Co(II). Las medidas se realizan en la zona de 400 a 470 m μ . Los resultados figuran en la gráfica 13. Todas las curvas presentan una zona mínima de transmisión a 410 m μ y luego esta crece rápidamente.

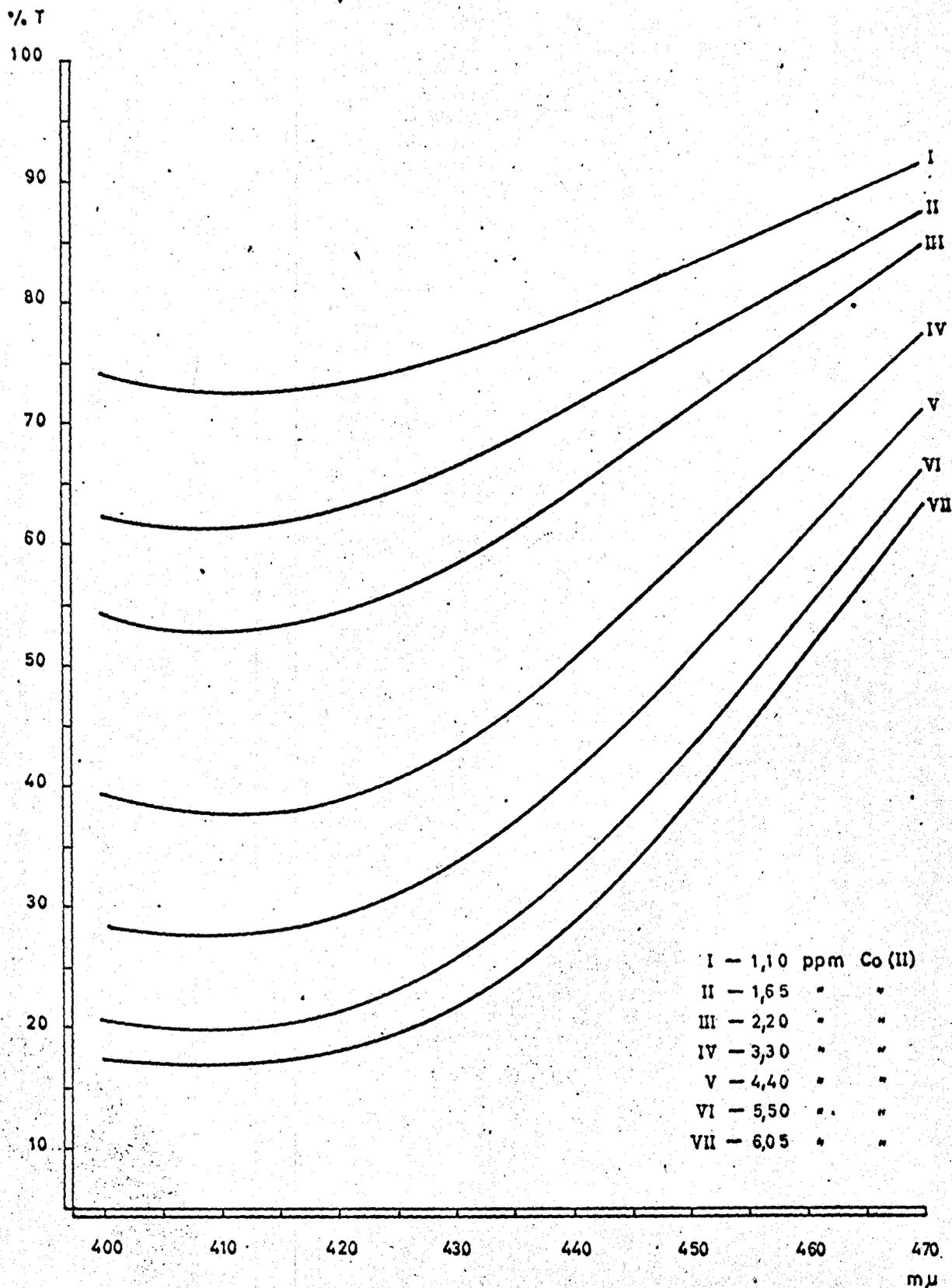
TRANSMISION LONGITUD DE ONDA
DEL COMPLEJO COBALTO-PIRIDIN-2-ALDEHIDO TIOSEMICARBAZONA EN MEDIO A. DEBIL



Gráfica 12

TRANSMISION LONGITUD DE ONDA

DEL COMPLEJO Co(II)-PIRIDIN-2-ALDEHIDO TIOSEMICARBAZONA EN MEDIO ACIDO DEBIL



Gráfica 13

4.2.5.- Cumplimiento de la ley de Beer.

Se investiga el cumplimiento de la ley de Beer en el intervalo de absorbancias de 0,1 a 0,8, en el que pueden determinarse las concentraciones con menos error (58). Expresando las medidas de transmisión de las dos zonas en unidades de absorbancia, se tienen estos valores en función de las concentraciones de Co(II). La representación gráfica para 356, 410 y 425 m μ se realiza en la n $^{\circ}$ 14, en las rectas I, II y III, respectivamente, pudiendo comprobarse el perfecto cumplimiento de la ley de Beer en los intervalos considerados. Esto permite averiguar la concentración de cobalto en una muestra con la técnica descrita sin más que averiguar la absorción, dada la relación lineal existente entre ambas.

4.2.6.- Cálculo de las absorptividades molares.

La absorbancia y la absorptividad molar (ϵ) están relacionadas por la expresión $Absb. = \epsilon l C$ (C en moles/litro), bastante conocida, por lo que se omite su descripción. Si se aplica a los resultados de las absorbancias de la gráfica anterior el método de los mínimos cuadrados se obtienen los valores aproximados de las absorptividades molares para las distintas longitudes de ondas consideradas.

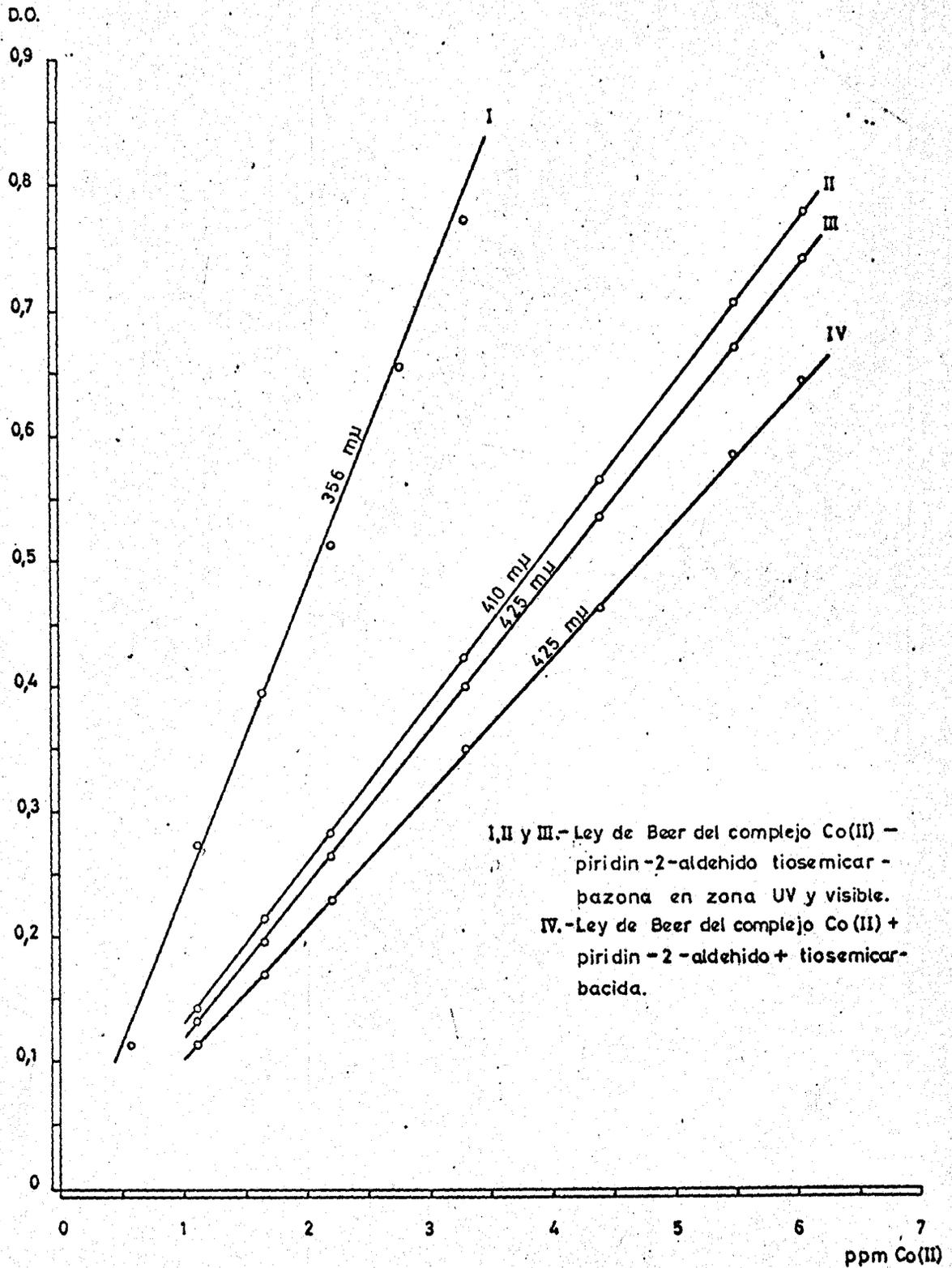
Realizando los cálculos correspondientes se obtienen los siguientes valores aproximados: 14.000 para 356 m μ , 7.400 para 410 y 7.200 para 425 m μ .

4.2.7.- Estudio estadístico. Precisión del método.

Se realizan para comprobar la reproductividad del método. Se preparan once muestras análogas, en las que la concentración de Co(II) es siempre de 4,4 ppm. La técnica empleada es la ya descrita. Se mide a 410 la absorbancia, utilizando en cada caso un blanco correspondiente. Los resultados se hallan en la tabla VIII.

LEY DE BEER

DEL COMPLEJO Co(II) - PAT, OBTENIDO EN DIFERENTES CONDICIONES



Gráfica 14

TABLA VIII

ESTUDIO ESTADISTICO DEL METODO FOTOMETRICO

x	$x - \bar{x}$	$(x - \bar{x})^2$
0,566	0,003	9 10^{-6}
0,568	0,001	1 10^{-6}
0,568	0,001	1 10^{-6}
0,571	0,002	4 10^{-6}
0,565	0,004	16 10^{-6}
0,562	0,007	49 10^{-6}
0,570	0,001	1 10^{-6}
0,573	0,004	16 10^{-6}
0,572	0,003	9 10^{-6}
0,569	0,000	0 10^{-6}
0,571	0,002	4 10^{-6}

$$\bar{x} = 0,569 \quad \sum (x - \bar{x}) = 0 \cdot 10^{-6}$$

x = Valor de la absorbancia de cada muestra

\bar{x} = Valor de la media aritmética de las absorbancias

$x - \bar{x}$ = Diferencia entre cada absorbancia y la media

$(x - \bar{x})^2$ = Cuadrado de esta diferencia.

De los valores de la tabla VIII se deduce que $\bar{X} = 0,569$, de donde $\sum (x - \bar{X})^2 = 110 \cdot 10^{-6}$. Se tiene por lo tanto:

Desviación típica:

$$S = \pm \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{X})^2}{n - 1}} = \pm \sqrt{\frac{110 \cdot 10^{-6}}{10}} = \pm 3,36 \cdot 10^{-6}$$

Desviación típica de la media:

$$S_m = \pm \frac{S}{\sqrt{n}} = \pm \frac{3,36 \cdot 10^{-3}}{\sqrt{11}} = \pm 0,96 \cdot 10^{-3}$$

El % de error es:

$$\begin{aligned} \% \text{ Error} &= \pm 100 \cdot t \cdot S_m / \bar{X} = \pm \frac{100 \cdot 2,23 \cdot 0,96 \cdot 10^{-3}}{0,569} = \\ &= \pm \underline{0,39} \end{aligned}$$

El porcentaje de error en la media de 11 determinaciones es del $\pm 0,39$ %. El parámetro t vale 2,23 para 10 grados de libertad y el 95 % como límite de confianza. El 95 % de la serie de 11 medidas están comprendidas entre

$$0,569 \pm 0,0022$$

4.3.- DESARROLLO HOMOGÉNEO DEL COLOR.

La facilidad de obtención de la PAT a partir de la tiosemicarbacida y el piridin-2-aldehído hace posible el uso de estos dos reactivos progenitores en lugar del reactivo sintetizado en la fotometría del Co(II) que se ha descrito. La adición a una solución de cobalto de los reactivos anteriores origina la aparición de una coloración semejante a la obtenida con la PAT; el calentamiento favorece lógicamente esta reacción. Empíricamente se ha comprobado que las condiciones óptimas de calefacción para alcanzar la mayor absorción de las muestras son: 60 °C durante 15 minutos. También se comprueba que las cantidades óptimas de ambos reactivos son de 2 ml de cada uno al 0,5 %. La tiosemicarbacida se prepara en soluciones acuosas y el piridin-2-aldehído, en alcohol absoluto.

La semejanza de los pesos moleculares de uno y otro compuesto hace que ambas soluciones sean prácticamente equimoleculares, lo que es interesante dado que reaccionan mol a mol.

4.3.1.-Técnica.

En erlenmeyers de 100 ml se mezclan volúmenes variables de solución de Co(II) suficientes para obtener concentraciones finales de 1 a 6 ppm cuando se diluya a 50 ml, 2 ml de disolución de TSC al 0,5 % en agua y 2 ml de piridin-2-aldehído en alcohol absoluto. Se añaden 10 ml de solución amortiguadora acético-acetato, y se calienta a 60 °C durante 15 minutos en baño de maría. Se deja enfriar durante una hora, y entonces se vierte el contenido en matraces aforados de 50 ml, diluyendo con los líquidos de lavado del erlenmeyer y enrasando con agua destilada. Se mide la absorbancia frente a blancos idénticos sin Co(II). Las muestras así preparadas son estables al menos durante veinticuatro horas.

4.3.2.- Verificación del complejo obtenido.

El compuesto coloreado obtenido de esta forma es semejante al que se obtiene con el reactivo sintetizado previamente. Esto se consigue demostrar preparando tres muestras diferentes:

I - 3,3 ppm de Co(II) y 2 ml de piridin-2-aldehído.

II - 3,3 ppm de Co(II) y 2ml de tiosemicarbácida.

III - 3,3 ppm de Co(II) y 2 ml de ,cada uno de ambos reactivos.

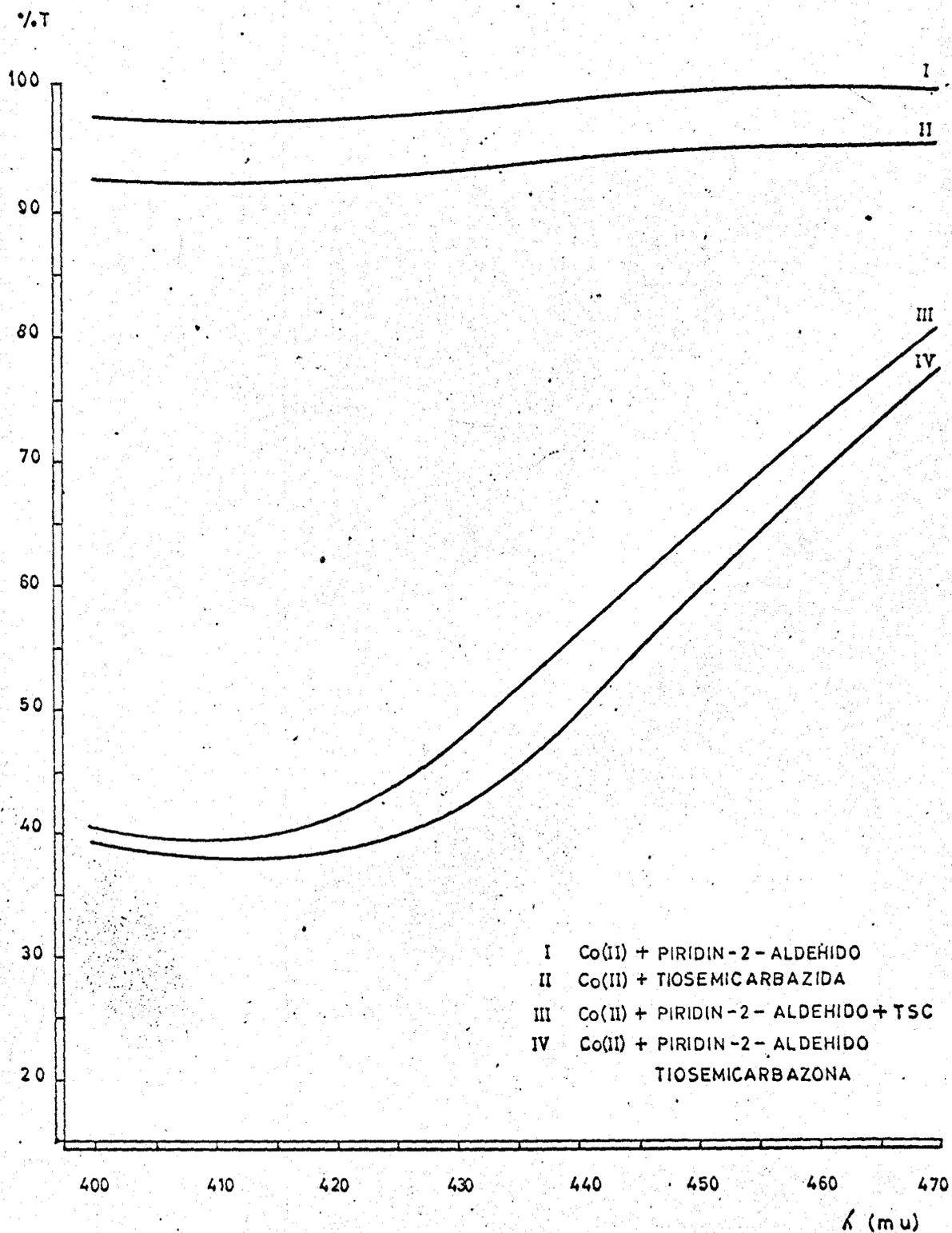
A cada muestra se le añaden 10 ml de solución tampón y se opera con ellas de acuerdo con la técnica expuesta anteriormente (4.3.1.). Cada muestra se prepara con su blanco correspondiente. Se intenta demostrar de esta forma que el compuesto que se obtiene no es una suma de los posibles Co(II) + TSC y Co(II) + piridin-2-aldehído. Los resultados hallados en la medida de las transmisiones de 400 a 470 μ se representan en la gráfica nº 15. La curva IV es la de la transmisión de una muestra de igual concentración con PAT sintetizado, con fines exclusivamente comparativos.

La curva I demuestra que el Co(II) no forma ningún compuesto coloreado con el piridin-2-aldehído. La II parece indicar la formación de un complejo tenuemente coloreado con la TSC, que ya se describe en la bibliografía (59), y que es bastante débil. Las curvas III y IV son muy parecidas, mostrando la identidad de ambos compuestos. El hecho de que la síntesis no sea total hace que la curva III y la IV no coincidan.

4.3.3.- Influencia de la concentración de Co(II).

Se preparan con la técnica descrita 8 muestras con concentraciones de cobalto que oscilan de 1,10 a 6,05 ppm. Se mide la

TRANSMISION LONGITUD DE ONDA.
COMPARACION DE LAS CURVAS DE LOS TRES COMPLEJOS



Gráfica 15

transmisión de las mismas desde 400 a 470 μ , frente a un blanco común. La intensa absorción del blanco determina que resulta imposible la medida en la zona ultravioleta próxima.

Los resultados que se obtienen se representan en la gráfica 16. Las curvas son semejantes a las de la gráfica 13, donde se emplea el reactivo sietetizado.

4.3.4.- Cumplimiento de la ley de Beer.

Los valores de transmisión para distintas concentraciones a 410 y 425 μ expresados en forma de unidades de absorbancia permiten comprobar el cumplimiento de esta ley. Los valores se hallan representados en la gráfica nº 14. En la recta IV se representan las absorbancias a 425 μ . En la III están las de 410 μ , que coinciden con los correspondientes obtenidos con la PAT a 425 μ . La ley de Beer se cumple perfectamente en los dos casos.

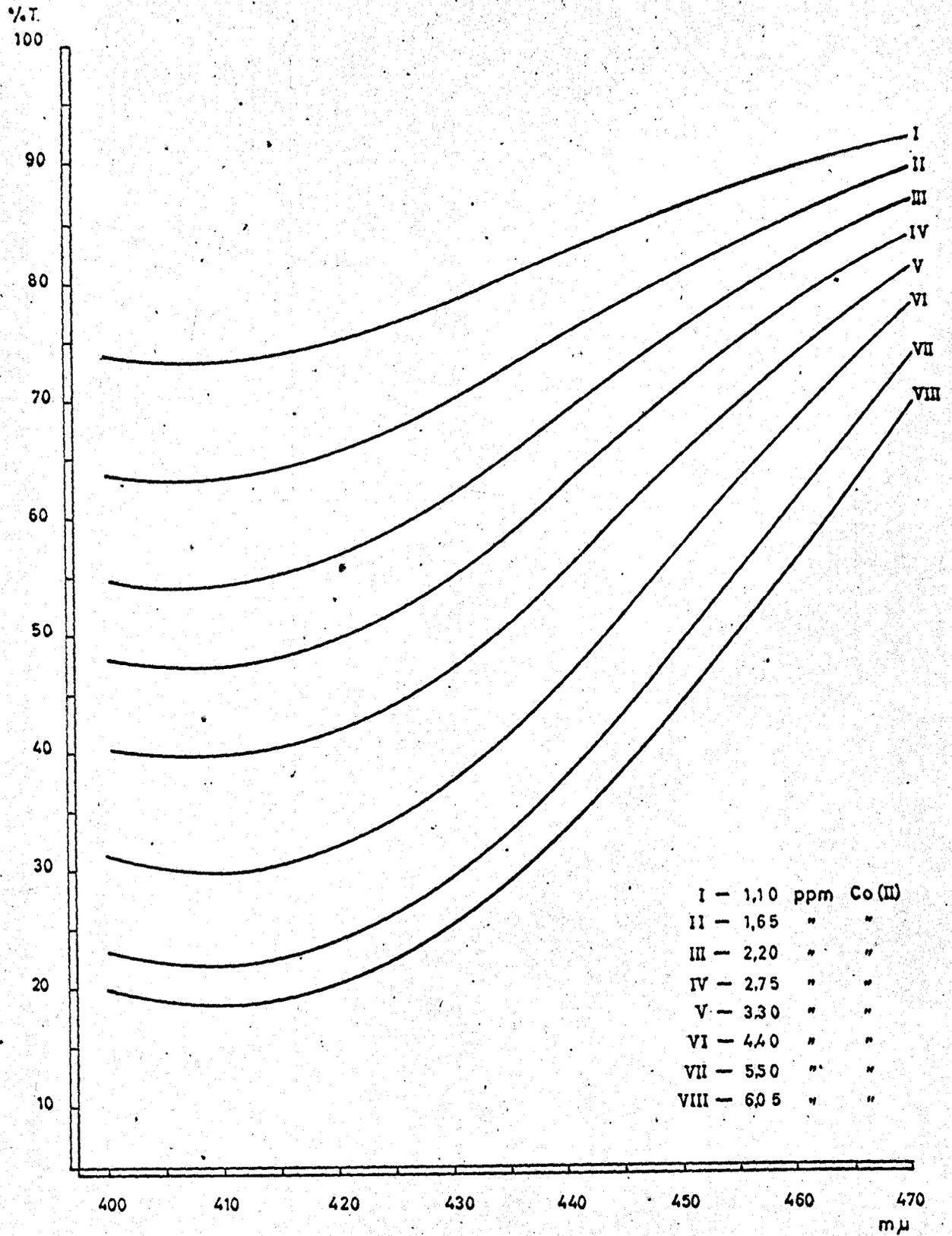
4.3.5.- Cálculo de las absorptividades molares.

Con los valores anteriores se opera de forma semejante a la consignada en 4.3.6. Los resultados que se obtienen son de 7.130 a 410 y 6.300 a 425 μ .

4.3.6.- Estudio estadístico; Precisión del método.

Se preparan 11 muestras iguales con una concentración de 4,4 ppm de Co(II) y se mide la absorbancia de cada una a 410 μ , a fin de deducir la reproductividad del método fotométrico de desarrollo homogéneo del color. No se exponen los datos obtenidos. El valor medio hallado de la absorbancia es de 0,531. El % de error, realizando análogas operaciones a las consignadas en 4.2.7., es del 0,91%.

TRANSMISION LONGITUD DE ONDA
DEL COMPLEJO Co(II) - PIRIDIN-2-ALDEHIDO+TIOSEMICARBAZIDA EN MEDIO ACIDO DEBIL



Gráfica 16

4.4.- ESTUDIO DE LA NATURALEZA DEL COMPLEJO FORMADO.

En este apartado se exponen los estudios realizados con el fin de averiguar algunas características del complejo en solución. Se determina la fórmula estequiométrica y se calcula la constante aparente de disociación.

4.4.1.- Estequiometría del complejo en solución.

Se sigue el método de Job ó de las variaciones continuas (60), del cual se omite su exposición por ser sobradamente conocido.

Técnica : Se preparan 2 soluciones equimoleculares: de Co(II) en agua y de PAT en alcohol. La concentración de ambas es $5,2 \cdot 10^{-4}$ M. En matraces de 50 ml se ponen volúmenes variables de ambas disoluciones, procurando que la suma total de uno y otro sea de 15 ml. Se añaden a continuación 10 ml de tampón acético-acetato y se diluye y enrasa con agua. Cada muestra se mide frente a un blanco preparado de igual forma, pero sin Co(II). Las medidas se realizan a 356 y 420 m μ .

Los valores que se obtienen para cada muestra figuran en la tabla IX, y se representan en la gráfica nº 17. De ellos se deduce que la relación en la que la absorbancia es mayor es la que corresponde a 10 ml de reactivo por 5 de cobalto, lo cual quiere decir que la relación óptima es la de 2 moléculas de PAT por átomo de cobalto, siendo esta la fórmula estequiométrica del complejo. La coincidencia de valores en zonas distintas indica que solo se forma un complejo, por lo cual se realizan las medidas en distintas longitudes de onda.

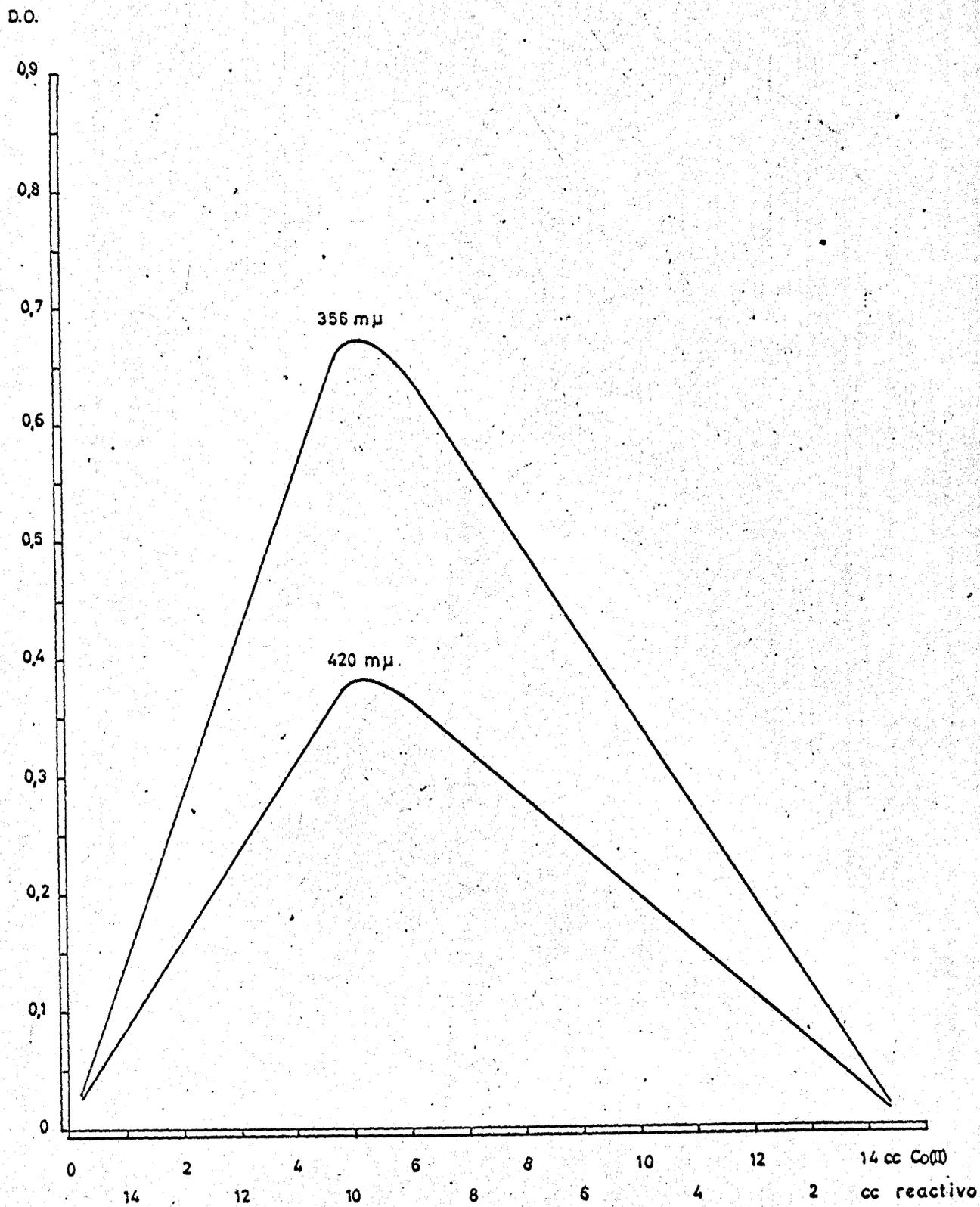
La fórmula en solución es, por lo tanto, $\text{Co}(\text{PAT})_2$. No es posible determinar por este método la carga eléctrica del conjunto.

TABLA IX

ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO Co(II) - PAT EN DISOLUCION

Vol. sol. Co(II)	Vol. sol. PAT	Absb. 356 mμ	Absb. 420 mμ
1	14.	0,141	0,085
2	13	0,268	0,156
3	12	0,407	0,225
4	11	0,552	0,307
5	10	0,675	0,386
6	9	0,650	0,363
7	8	0,571	0,323
8	7	0,490	0,284
9	6	0,411	0,240
10	5	0,341	0,200
11	4	0,253	0,160
12	3	0,190	0,115
13	2	0,125	0,072
14	1-	0,049	0,026

ESTEQUIOMETRIA
DEL COMPLEJO Co(II)-PIRIDIN-2-ALDEHIDO TIOSEMICARBAZONA EN MEDIO ACIDO DEBIL
EN LAS ZONAS U.V. Y VISIBLE



Gráfica 17

4.4.2.- Determinación de la constante aparente de disociación.

La constante aparente de disociación se puede calcular midiendo las absorbancias de dos muestras, una de las cuales contiene cantidades equivalentes de Co(II) y PAT en la relación 1 : 2, que es la óptima para la formación del complejo, y otra que contiene un gran exceso de reactivo. Se supone que en esta segunda muestra todo el cobalto está formando complejo con la PAT, cosa que no ocurrirá en la primera. De las diferencias de absorbancias entre una y otra se puede deducir la cantidad de complejo que se encuentra disociado en la primera muestra, cuando se ponen cantidades estequiométricas de Co(II) y de PAT.

Para que este cálculo sea posible es necesario trabajar con cantidades de Co(II) comprendidas en la zona en que se cumple la ley de Beer. Las absorbancias se miden a 440 m μ , en la que el exceso de reactivo no absorbe.

4.4.2.1.- Técnica : En 2 matraces de 50 ml, aforados, se ponen 5 ml de una solución de Co(II) de concentración $5,2 \cdot 10^{-4}$ M. En uno de ellos se ponen 10 ml de una solución de PAT de igual concentración, mas 10 ml de solución tampón, y se enrasa a continuación con alcohol absoluto. En la otra se ponen 10 ml de solución amortiguadora y se diluye y enrasa con la solución de reactivo. Se espera un cuarto de hora y se miden frente a agua destilada a 440 m μ .

Los resultados que se obtiene son de 0,320 y 0,325, respectivamente.

4.4.2.2.- Cálculos : En la segunda muestra, debido al exceso de reactivo, se formará una cantidad de complejo igual al Co(II) presente, $5,2 \cdot 10^{-4}$ moles.
 $5/1000 = 2,6 \cdot 10^{-6}$ moles. La cantidad de complejo formado en la primera muestra se calcula con facilidad aplicando la ley de Beer. Esta ha

sido de $2,56 \cdot 10^{-6}$ moles. La diferencia entre ambos valores es de $0,04 \cdot 10^{-6}$ que es la cantidad de complejo disociado.

La constante de disociación, dada por la expresión

$$K_c = \frac{(\text{Co}^{2+}) (\text{PAT})^2}{(\text{Co}(\text{PAT})_2)}$$

se calcula facilmente sin mas que pasar los valores obtenidos anteriormente a moles por litro, y sustituir en la expresión reseñada.

$$(\text{Co}(\text{PAT})_2) = 5,12 \cdot 10^{-5} \text{ moles /litro}$$

$$(\text{Co}^{2+}) = \dots \dots 0,80 \cdot 10^{-6} \quad " \quad "$$

$$(\text{PAT}) = \dots \dots 1,60 \cdot 10^{-6} \quad " \quad "$$

Sustituyendo en la expresión de K_c :

$$K_c = \frac{0,8 \cdot 10^{-6} (1,60 \cdot 10^{-6})^2}{5,12 \cdot 10^{-5}} = \underline{\underline{4,0 \cdot 10^{-14}}}$$

Esta es la constante de disociación en las condiciones siguientes: 70 % de etanol, pH alrededor de 5,0 y temperatura ambiente de 20 °C.

4.5.- INTERFERENCIAS Y SU ELIMINACION.

En este apartado se consignan los resultados obtenidos en el estudio de las interferencias de diversos aniones y cationes en la determinación fotométrica del Co(II) con la PAT. Se exponen a continuación una serie de procedimientos generales y particulares para eliminación de dichas interferencias. Algunos de estos métodos sirven para determinar mezclas de algunos cationes, por lo que serán explicados con detalle en el capítulo 8º.

4.5.1.- Técnica.

Se preparan numerosas muestras con idéntica concentración de cobalto: 4,4 ppm. Se les añade a continuación cantidades variables de un anión ó cation determinado, y 10 ml de disolución de PAT al 0,1 %, así como 10 ml de solución amortiguadora acético-acetato. Las muestras se diluyen y enrasan hasta 50 ml, y se miden las absorbancias a 410 m μ . Los errores se determinan usando los datos obtenidos en el estudio estadístico y en la ley de Beer.

4.5.2.- Interferencia de aniones.

Se investigan hasta un nivel de concentración de 10.000 ppm. Interfieren: el EDTA, a concentraciones pequeñas, y el cianuro, a concentraciones elevadas. El tiosulfato interfiere por formación de un precipitado en medio hidroalcohólico. EDTA y cianuro dan errores por defecto.

Se ha comprobado que no interfieren al menos hasta el nivel indicado, los siguientes: boratos, tartratos, citratos, oxalatos, fosfatos, sulfocianuros, fluoruros, cloruros, bromuros, yoduros, nitritos, nitratos, sulfitos, sulfatos, cloratos, percloratos, carbonatos y arseniatos.

4.5.3.- Interferencias de cationes.

Se investigan hasta una concentración límite de 1.000 ppm. Se procura en todos los casos hallar el techo de la interferencia, es decir, la cantidad mínima de esta que perturba apreciablemente. Los resultados obtenidos figuran en la tabla X.

Se omiten en esta tabla la interferencia de una serie de cationes que originan gran perturbación por ser la PAT reactivo de ellos. Son : Fe(II), Fe(III), Ni(II) y Cu(II). Cantidades de una ppm ó menos, de estos, provoca errores considerables por exceso.

Se comprueba, que no interfieren, al menos hasta el nivel indicado, los siguientes cationes: Al(III), Mn(II), Be(II), W(VI), Ca(II), Sr(II), Ba(II), Tl(I) y K. Se les omite en la tabla.

Los cationes que interfieren lo hacen en mayor grado cuando las medidas se efectúan en la zona ultravioleta. Normalmente, mientras mayor es la longitud de onda a que se mide, la interferencia es de menor cuantía.

4.5.4.- Eliminación de interferencias.

Las interferencias mas importantes son las de aquellos cationes que acompañan al cobalto y de los que la PAT es también reactivo: Fe(II), Fe(III), Ni(II) y Cu(II). Por este motivo se ha procurado eliminarlas preferentemente.

Se intenta extraer el complejo de Co(II) con los disolventes orgánicos habituales. Se extrae en alcohol amílico medianamente, pero asimismo se extraen los correspondientes complejos de Fe(III), Ni(II) y Cu(II). No se ha conseguido por este método la eliminación de las perturbaciones.

TABLA X

INTERFERENCIAS EN MEDIO ACIDO DEBIL (pH 5)

Ión extraño en ppm	Absb.a 410 mu	Co hallado en ppm	% Error
2 Ag(I)	0,612	4,72	7,3
40 Pb(II)	0,569	4,40	0,0
50 Pb(II)	0,585	4,51	2,5
80 Pb(II)	0,605	4,67	6,1
4 Hg(I)	0,570	4,40	0,0
6 Hg(I)	0,580	4,49	2,4
2 Bi(III)	0,601	4,65	5,4
6 Hg(II)	0,567	4,39	- 0,2
8 Hg(II)	0,584	4,51	2,5
10 Hg(II)	0,605	4,67	6,1
10 Sb(III)	0,572	4,41	0,2
20 Sb(III)	0,606	4,68	6,1
2 Cd(II)	0,568	4,40	0,0
4 Cd(II)	0,585	4,51	2,5
4 Sn(II)	0,578	4,48	1,8
6 Sn(II)	0,590	4,55	3,4
200 Cr(III)	0,569	4,40	0,0
250 Cr(III)	0,600	4,64	5,4
2 Zn(II)	0,601	4,64	5,4
2 Pd(II)	0,640	4,93	12,4
2 Pt(IV)	0,615	4,73	7,4

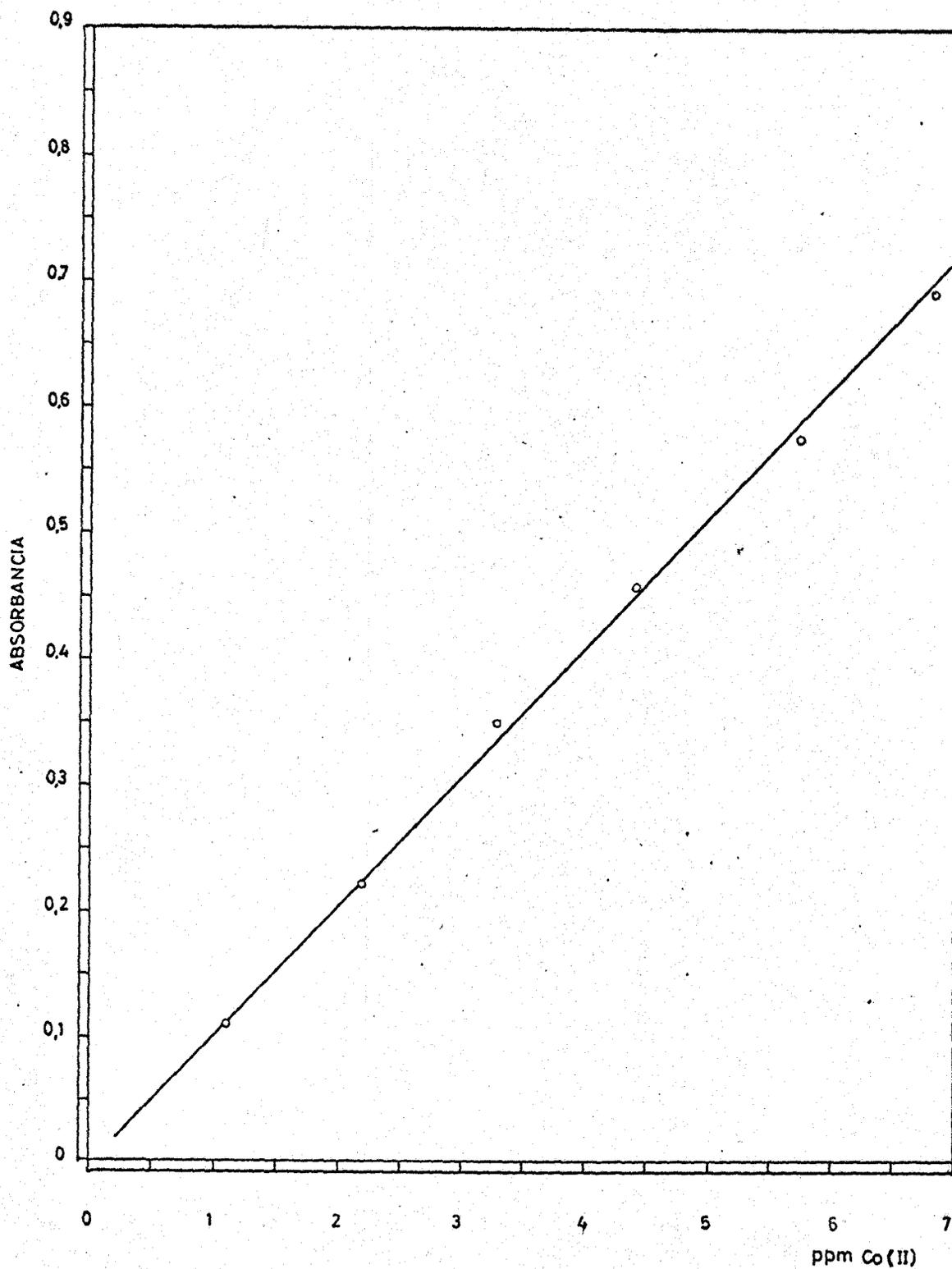
La eliminación de interferencias se consigue realizar en su mayor parte desarrollando la reacción en medio ácido, pues la pérdida de sensibilidad que esto lleva consigo viene compensada por el hecho de que la mayor parte de los complejos formados por la PAT y los diferentes cationes no existen en este medio, desapareciendo total ó parcialmente la interferencia.

Con objeto de trabajar en este medio se añade a cada muestra 10 ml de la solución tampón cloruro - clorhídrico, en lugar del acético-acetato, o bien 10 ml de sulfurico 2N. El pH que se consigue de una u otra forma es de 1,20. Se traza una nueva recta de calibrado a este pH, la cual figura en la gráfica nº 18. Se hace, además, un estudio estadístico semejante al que se describe en 4.2.7. El valor medio de la absorbancia a 425 m μ para 4,40 ppm en once muestras, ha sido de 0,457, y el % de error, de 0,62. El uso de una u otra sustancia para fijar el pH depende de los cationes presentes, pues el sulfúrico introduce la interferencia de los alcalino - terreos y la de la Ag(I), principalmente, mientras la solución amortiguadora de clorhídrico-cloruro potásico, la de los cationes del primer grupo.

Usando está técnica se reduce apreciablemente el número y magnitud de las interferencias. En la tabla XI se exponen los resultados obtenidos. Puede observarse, al comparar esta con la X, que las interferencias del Sb y Bi se hacen mucho menores, y que se reduce apreciablemente las de Cu(II), Ni(II) y Fe(II); este último, incluso en concentraciones de 1000 ppm no perturba. En cambio, el Fe(III) interfiere fuertemente, por no destruirse el complejo Fe(III) - PAT en estas condiciones. Los cationes de los metales nobles, oro, paladio, platino, interfieren en igual magnitud en un medio como en otro; algo semejante puede decirse para el caso del vanadio.

La resolución de mezclas en las que interviene el cobalto se trata con extensión en el último capítulo.

LEY DE BEER
DEL COMPLEJO Co(II)-PAT A pH 12



Gráfica 18

TABLA XI

INTERFERENCIAS A pH 1

Ión extraño en ppm	Absb. a 425 mμ	Co hallado en ppm	% Error
80 Bi(III)	0,451	4,34	- 1,36
100 Bi(III)	0,340	3,27	-25,60
40 Sb(III)	0,450	4,33	- 1,60
8 Cu(II)	0,457	4,40	0,00
10 Cu(II)	0,483	4,65	5,60
900 Cd(II)	0,458	4,40	0,00
1000 Cd(II)	0,430	4,14	- 5,90
900 Zn(II)	0,457	4,40	0,00
1000 Zn(II)	0,430	4,14	- 5,90
150 Ni(II)	0,457	4,40	0,00
200 Ni(II)	0,390	3,75	-14,70
2 Pd(II)	0,510	4,92	11,80
2 Pt(IV)	0,530	5,10	15,90
15 Au(III)	0,457	4,40	0,00
20 Au(III)	0,466	4,49	2,00
2 V(V)	0,490	4,70	7,00
1000 Fe(II)	0,458	4,40	0,00

5.- ESTUDIO DE LAS REACCIONES DE Fe(II) Y DE Fe(III) CON LA PAT. APLICACION A LA DETERMINACION FOTOMETRICA DEL HIERRO.

Se observa que al mezclar una solución de Fe(II) con otra de PAT se forman unos compuestos coloreados solubles que dependen del pH del medio y del estado de oxidación del hierro. Entre pH 1,80 y 4,00 se forma un complejo rojo que se destruye por debajo de 1,80. A partir de pH 4, y particularmente en medio alcalino, mediante la adición de un tampón amoniaco-cloruro amónico, se obtiene un complejo de color verde-azulado.

Ambas formas, la roja y la verde-azulada, evolucionan a una tercera que es amarilla; la velocidad con que se produce este cambio está influida por el pH, siendo el intervalo de 4 a 6 el más adecuado; en él la transformación es completa, aproximadamente, en unos 90 minutos.

La forma amarilla puede obtenerse directamente si se ponen en contacto disoluciones de Fe(III) y PAT en medio acético-acetato. Este hecho, así como el estabilizar la forma verde-azulada del complejo Fe(II)-PAT en medio amoniacal con pequeñas cantidades de ácido ascórbico como reductor y el acelerar el paso de la forma roja y de la verde a la amarilla por adición de pequeñas cantidades de sustancias oxidantes, como persulfato ó agua oxigenada, nos lleva a la convicción de que los complejos rojo y verde-azulado son debidos al ión ferroso, mientras que el amarillo es férrico. En los apartados que siguen se exponen los datos experimentales en los que se apoyan las afirmaciones anteriores, las cuales han sido adelantadas brevemente a título de introducción.

5.1.- ESTUDIO DE LA NATURALEZA DE LOS COMPLEJOS FORMADOS ENTRE EL Fe(II) Y Fe(III) CON LA PAT.

Las experiencias previas realizadas muestran que las diversas reacciones que ocurren entre el hierro y la PAT están regidas por el pH del medio y el estado de oxidación de este elemento. En el estudio sistemático de estas reacciones se investiga sucesivamente la influencia del pH en la reacción Fe(II)-PAT y en la Fe(III)-PAT. Al final se estudia el paso de unas formas coloreadas a otras.

5.1.1.- Influencia del pH en la reacción Fe(II) - PAT.

Se parte de disoluciones ácidas y se varía el pH como se indica a continuación.

5.1.1.1.- Técnica: En matraces aforados de 50 ml se ponen cantidades iguales de Fe(II), de forma que al diluir y enrasar la concentración del catión sea de 4 ppm. Se añaden 10 ml de disolución de PAT al 0,1 % y se ajusta el pH del medio, diluyendo y enrasando con agua destilada. Se dejan en reposo durante una hora, al cabo de la cual se miden en la zona visible, hasta 650 mμ, cada muestra frente a su blanco correspondiente, preparado de igual forma. Las medidas no se realizan en la zona ultravioleta por la intensa absorción del reactivo en medios ácido ó alcalino fuertes.

La modificación del pH se consigue de la forma siguiente:

- a) Con $\text{SO}_4\text{H}_2\text{N}$ y cantidades variables de $\text{AcONa } 3\text{H}_2\text{O}$ se estudia desde 1,80 a 5,12.
- b) Con $\text{AcONa } 3\text{H}_2\text{O}$ se consiguen los valores 5,70 y 6,30.

c) Con NaOH 0,1 N, desde 6,80 en adelante. Las concentraciones de la sosa y el ácido son aproximadas.

Las muestras a pH 2,80, 5,10 y 10,20 se siguen en su evolución con el tiempo, midiendo a intervalos regulares a partir de la primera medida.

5.1.1.2.- Resultados: Los resultados que se obtienen figuran en la tabla XII. Se observan tres familias de curvas que corresponden a los tres complejos aparentemente formados. En la gráfica nº 19 se exponen las curvas representativas de cada grupo, a valores de pH del medio de 2,80, 5,10 y 10,20.

En las tablas XIII y XIV se representan las transmisiones en función del tiempo correspondientes a los pH 5,10 y 10,20.

5.1.1.3.- Conclusiones: Se obtienen tres tipos de curvas que corresponden a las formas roja, amarilla y verde del producto de la reacción. La forma roja tiene lugar preferentemente a pH próximo a 3; la verde-azulada existe en medio neutro y básico. La forma amarilla no se obtiene inmediatamente, sino que al mezclar el hierro(II) y la PAT en medio acético-acetato - pH 5 - se produce la forma verde, que evoluciona en poco tiempo a la forma amarilla. Esta evolución es completa en unos 90 minutos a 20°C. En medio amoniacal la forma verde también evoluciona, pero muy lentamente; la evolución dura más de un día (tabla XIV). El compuesto rojo es muy inestable, y evoluciona al amarillo, con una velocidad que depende del pH.

En las gráficas 20 y 21 se representan los valores de las absorbancias en función del pH para las longitudes de onda de máxima absorbancia de las formas amarilla y verde, a 440 y 610 mμ, respectivamente; en ambos casos las curvas obtenidas figuran con trazo continuo. Se observa que partiendo de Fe(II) la forma amarilla se obtiene entre pH 4 y 7, y la verde a partir de pH 10, aunque no es muy estable.

TABLA XII(1)

% de T					
mu	pH:	1,80	2,30	2,80	3,40
420		83,2	68,1	46,0	29,9
430		84,1	70,2	49,4	36,4
440		85,7	72,1	52,7	40,6
450		87,6	73,6	56,1	45,1
460		89,6	76,1	60,2	50,9
470		91,1	78,2	63,6	58,1
480		93,0	78,8	66,7	63,1
490		93,3	79,1	67,7	67,5
500		94,1	79,5	68,4	70,2
510		94,6	79,5	68,8	72,0
520		94,7	79,3	68,8	72,6
530		95,0	79,0	67,6	73,0
540		94,6	77,4	64,2	72,5
550		94,0	75,4	63,0	71,4
560		94,0	75,1	63,1	70,6
570		95,1	77,7	66,0	73,1
580		95,8	83,1	73,4	76,0
590		96,5	88,5	80,4	79,0
600		97,7	91,0	84,0	81,6
610		98,0	92,1	88,4	83,9
620		98,3	93,5	91,1	85,5
630		98,5	94,1	93,3	87,2
640		98,5	94,0	93,6	89,0
650		98,4	93,8	93,6	90,1

TABLA XII(2)

% de T					
mu	pH:	4,10	5,10	5,70	6,30
420		25,5	27,1	27,0	26,1
430		28,5	30,0	30,1	30,0
440		32,1	33,0	33,0	34,2
450		36,9	37,6	37,8	38,6
460		43,4	44,7	44,7	46,1
470		52,0	53,6	53,5	55,9
480		61,5	65,0	65,0	66,2
490		69,0	73,0	72,6	73,0
500		74,1	78,6	77,5	77,9
510		77,0	83,5	80,9	81,0
520		79,1	85,4	82,5	82,3
530		81,0	87,6	84,0	83,4
540		82,0	88,9	84,4	83,7
550		82,9	89,4	85,1	83,9
560		83,9	90,2	85,4	83,1
570		84,5	90,5	85,5	82,7
580		86,1	91,2	85,6	82,6
590		87,5	92,0	85,9	82,6
600		88,4	93,1	86,1	83,1
610		89,5	93,7	86,2	83,6
620		90,1	95,0	86,6	84,0
630		91,1	95,3	87,0	85,1
640		91,4	96,0	87,5	86,5
650		91,9	96,2	88,9	88,2

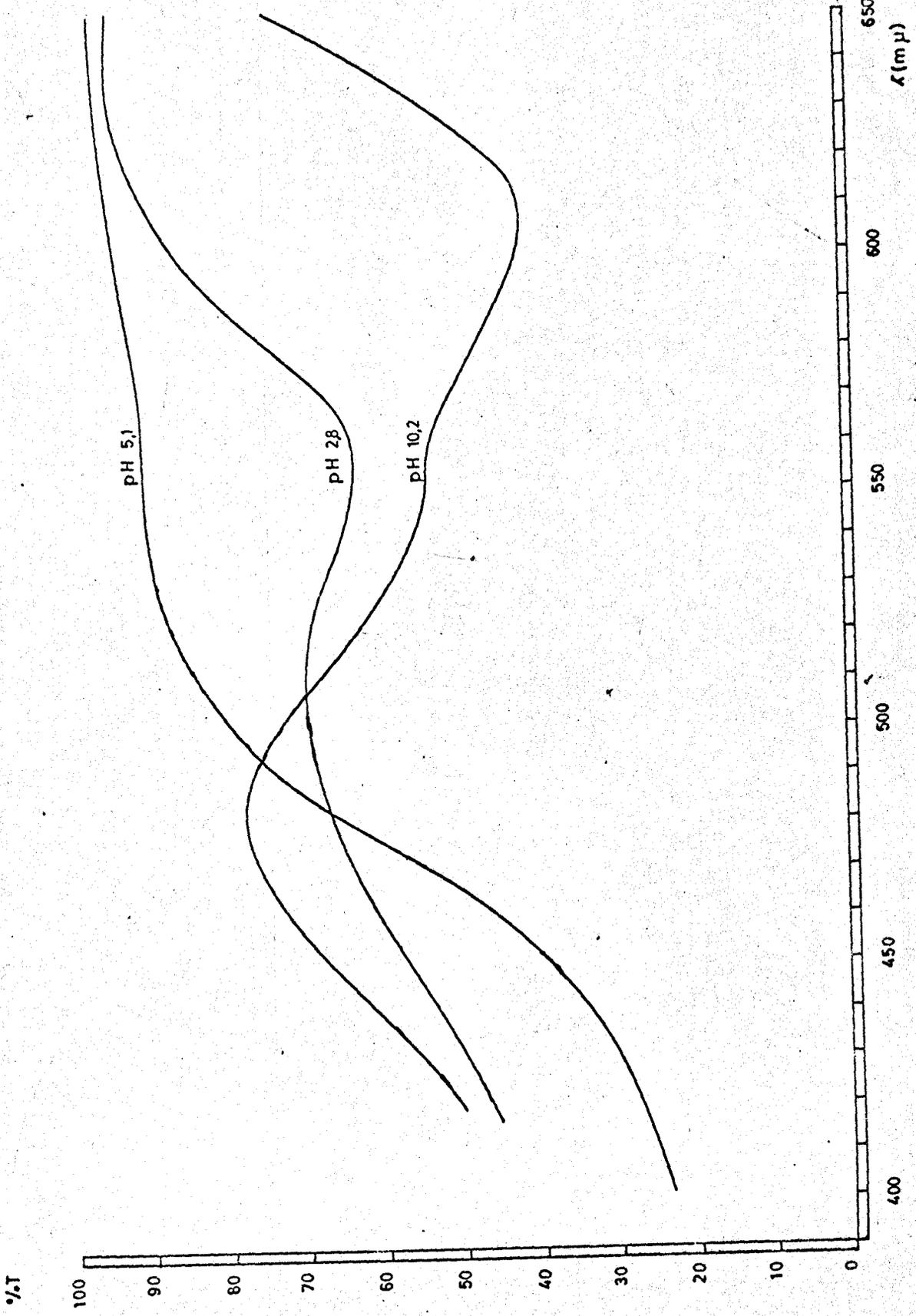
TABLA XII (3)

% de T					
mu	pH :	6,80	7,60	8,10	9,50
420		37,7	40,6	46,0	47,7
430		35,2	39,8	48,6	50,8
440		37,3	43,2	54,1	56,0
450		42,1	48,5	59,5	61,4
460		48,9	55,2	65,7	67,3
470		58,1	63,5	72,7	73,8
480		66,1	70,2	76,5	77,0
490		73,0	74,5	77,6	77,3
500		76,5	76,6	76,5	73,6
510		79,2	76,2	73,6	69,5
520		80,1	74,5	70,0	65,7
530		80,5	72,6	75,1	61,1
540		80,5	71,4	62,7	57,6
550		80,2	71,2	61,9	56,4
560		80,3	70,2	60,3	55,0
570		79,8	68,7	58,0	52,8
580		79,1	66,8	55,0	50,0
590		78,6	64,5	51,7	47,2
600		78,2	63,0	49,2	44,6
610		79,0	62,7	48,2	43,2
620		79,8	66,2	51,2	47,7
630		83,1	71,3	58,5	59,1
640		86,1	76,9	66,6	63,9
650		89,4	83,4	75,2	72,3

TABLA XII (4)

% de T				
mu	pH	10,20	11,00	12,2
420		50,2	44,0	39,4
430		54,3	50,4	46,7
440		60,8	60,5	57,1
450		66,2	66,2	65,5
460		71,3	71,4	70,8
470		75,7	75,6	75,2
480		77,5	77,8	76,4
490		76,0	76,8	74,5
500		72,0	72,2	72,0
510		67,6	67,5	67,9
520		63,3	63,2	63,7
530		58,5	58,8	59,0
540		55,3	55,1	55,7
550		54,4	54,1	55,5
560		53,0	52,8	53,1
570		50,1	49,8	51,5
580		46,7	45,0	43,2
590		44,9	44,0	44,0
600		41,7	40,6	42,0
610		40,6	40,2	41,5
620		46,0	44,8	45,1
630		53,1	51,0	53,9
640		62,6	61,5	61,9
650		72,7	70,4	71,7

COMPLEJOS Fe-PAT, OBTENIDO A DISTINTOS VALORES DE pH



Gráfica 19

Tabla XIII

ESTABILIDAD CON EL TIEMPO DEL COMPLEJO AMARILLO

Tiempo:	1,5	2	5	12	24 horas
410 mu	27,3	27,3	27,4	27,5	27,4
425 "	30,1	30,0	29,9	30,0	30,0
440 "	33,9	33,8	33,7	33,8	33,9

TABLA XIV

ESTABILIDAD CON EL TIEMPO DEL COMPLEJO VERDE

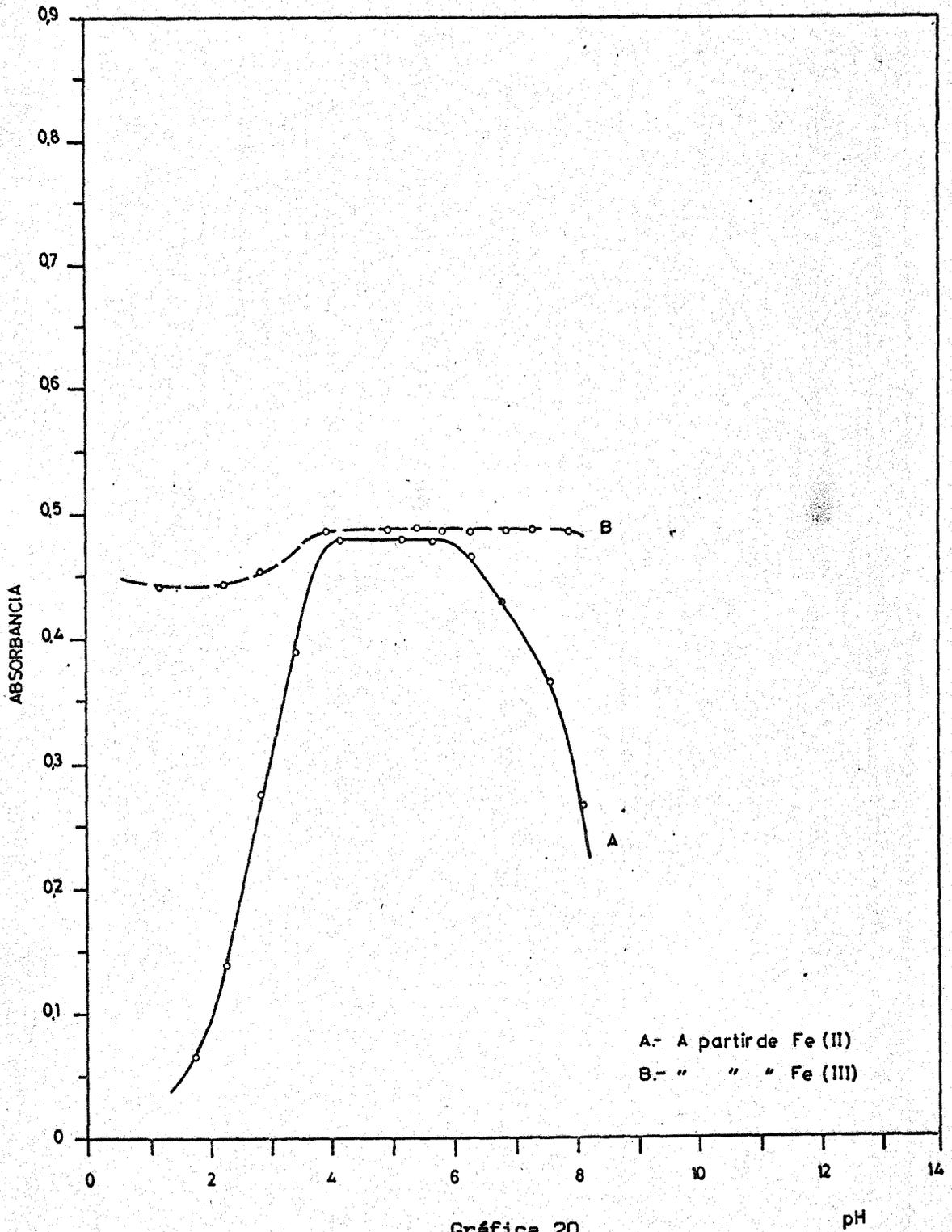
Tiempo	1	2	5	12	24 hrs.
500 mu	73,6	73,5	72,3	71,1	69,5
610 "	38,7	38,8	41,2	52,7	59,0

TABLA XVII

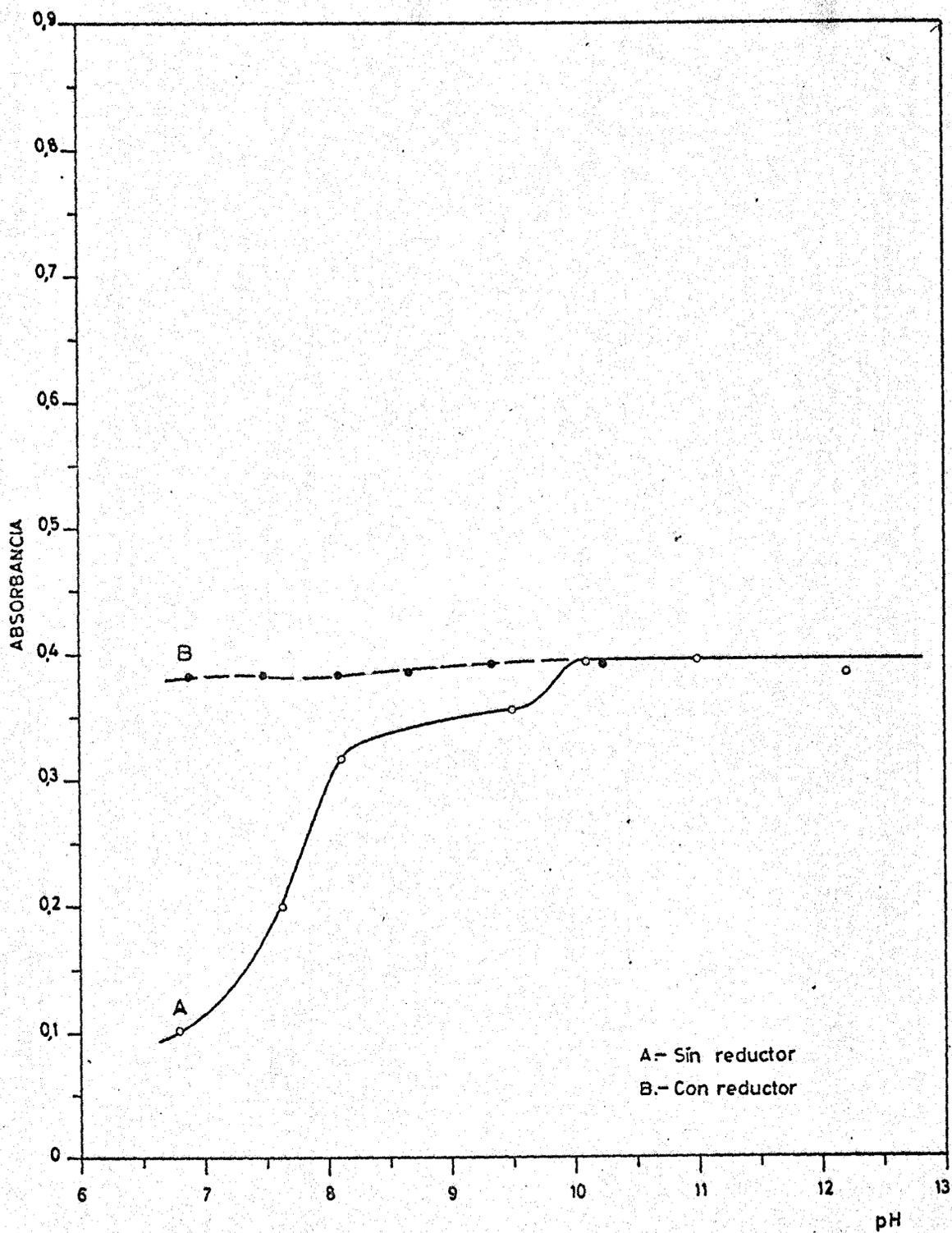
ESTABILIDAD CON EL TIEMPO DEL COMPLEJO VERDE
EN PRESENCIA DE UN REDUCTOR

Tiempo:	1	2	5	12	24 hrs.
500 mu	73,3	73,1	73,2	73,4	73,2
610 mu	38,5	38,5	38,6	38,4	38,5

INFLUENCIA DEL pH SOBRE LA FORMACION DEL COMPLEJO AMARILLO



INFLUENCIA DEL pH SOBRE LA FORMACION DEL COMPLEJO VERDE



Gráfica 21

5.1.2.- Influencia del pH en la reacción Fe(III) - PAT.

El Fe(III) forma con la PAT un complejo amarillo análogo, aparentemente, al que forma el hierro(II) a partir del verde inicialmente obtenido. Se estudia la variación que experimenta con el pH, siguiendo para ello una técnica semejante a la empleada en 5.1.1.1.

Las curvas que se obtienen muestran una gran similitud, y pertenecen todas a una misma familia. Se mide cada muestra inmediatamente después de ser preparada, y luego a intervalos variables de tiempo. Las absorbancias permanecen estables, al menos, durante 24 horas. Si se trabaja en medio alcalino, a pesar de usar Fe(III), la disolución adquiere en las dos primeras horas un color verde, análogo al que se obtiene con Fe(II), pero con menor intensidad. Parece como si a este pH, parte del Fe(III) fuera reducido y se formara una cierta cantidad de complejo ferroso, que desaparece a las 3 horas, ya que el complejo ferroso no es estable en ausencia de reductor.

Los valores de las absorbancias a 440 μ , se representan en la gráfica nº 20, en función del pH (línea de trazos). La concentración de cada muestra es de 4 ppm de Fe(III). Estos valores coinciden con los hallados para el complejo amarillo que se obtiene a partir de Fe(II) en igual concentración; en la gráfica aparecen algo diferentes porque las medidas para este último se hicieron cuando aun no había transcurrido todo el tiempo necesario para la transformación total (unos 90 minutos en estas condiciones).

5.1.3.- Estados de oxidación del hierro en los tres complejos.

De las experiencias descritas se puede deducir que en el complejo amarillo el hierro está en forma férrica, y en el rojo y en el verde, en forma ferrosa. La adición de un agente oxidante, como el persulfato o el agua oxigenada en la forma verde ó en la roja provoca su

evolución casi instantánea a la amarilla; la de un reductor, como ácido ascórbico o hidroxilamina, sobre la amarilla, el efecto contrario, haciéndola evolucionar a la roja o a la verde, según el pH. A continuación se describen las experiencias realizadas en este sentido.

5.1.3.1.- Técnica:

- A) Se preparan dos series de tres muestras cada una, siguiendo el procedimiento empleado anteriormente, con concentraciones de 1, 2 y 3 ppm de Fe(II) en una de las series e iguales concentraciones en la otra de Fe(III); se les añade el reactivo y la solución tampón acético-acetato, y a las que contienen el hierro (II) se les adicionan 0,5 ml de agua oxigenada de 10 volúmenes; se miden frente a un blanco común, preparado de igual forma.
- B) Se hace lo mismo con dos series de tres muestras análogas a las anteriores, y se añaden 10 ml de la solución amortiguadora amoniaco-cloruro amónico, y a las que contienen el Fe(III) se les adiciona 0,5 g de ácido ascórbico. En ambos casos las medidas se efectúan inmediatamente.
- C) Se preparan dos muestras de concentraciones de 1 y 2 ppm de Fe(III), añadiendo el reactivo y ajustando el pH entre 2,8 y 3,0, con soluciones diluidas de ftalato ácido de potasio y clorhídrico. Se adicionan 0,5 g de ácido ascórbico como reductor.
- D) Se preparan tres muestras con concentraciones de Fe(II) de 4 ppm, a las que se añade reactivo y tampón amoniaco-cloruro amónico, así como 0,5 g de ácido ascórbico. Se miden a intervalos variables de tiempo hasta las veinticuatro horas, a fin de averiguar la estabilidad.

5.1.3.1.- Resultados:

Para los ensayos A) y B) figuran en las tablas XV y XVI, respectivamente. Se observa la coincidencia de valores entre las dos series, lo que pone de manifiesto la afirmación hecha al principio de este apartado. En la experiencia C) se forma el complejo rojo, mas los valores no se exponen, por ser este bastante inestable y no presentar demasiado interés análitico; la adición del reductor provoca la formación de este complejo rojo.

De la experiencia D) se deduce que la forma verde no se altera por la adición de un reductor - vease la tabla XVII- al contrario de lo que ocurre cuando este no está presente.

5.1.4.- Estudio de la evolución de la forma verde a la amarilla.

En las experiencias anteriores se comprueba que la forma verde evoluciona a la amarilla por una oxidación lenta, cuya velocidad depende del pH. Se sigue espectrofotométricamente esta evolución preparando las muestras de la forma siguiente:

- A) - 10 ppm de Fe(II) y cantidades habituales de reactivo y solución amortiguadora acético-acetato. Se mide frente a agua, realizando un barrido completo en el intervalo 430 - 650 μ cada 12 minutos. La primera medida se hace a los 10 minutos de preparar la muestra. Los resultados se hallan en la gráfica 22. Se presenta un punto isobéptico a 496 μ .
- B) - 20 ppm de Fe(II), y todo lo demás igual que en A. Se mide la absorbancia a 600 μ en función del tiempo en el espectrofotómetro de registro automático. La curva absorción-tiempo, que da la velocidad esta en la graf. 23. Ambas experiencias se realizan a 20 °C.

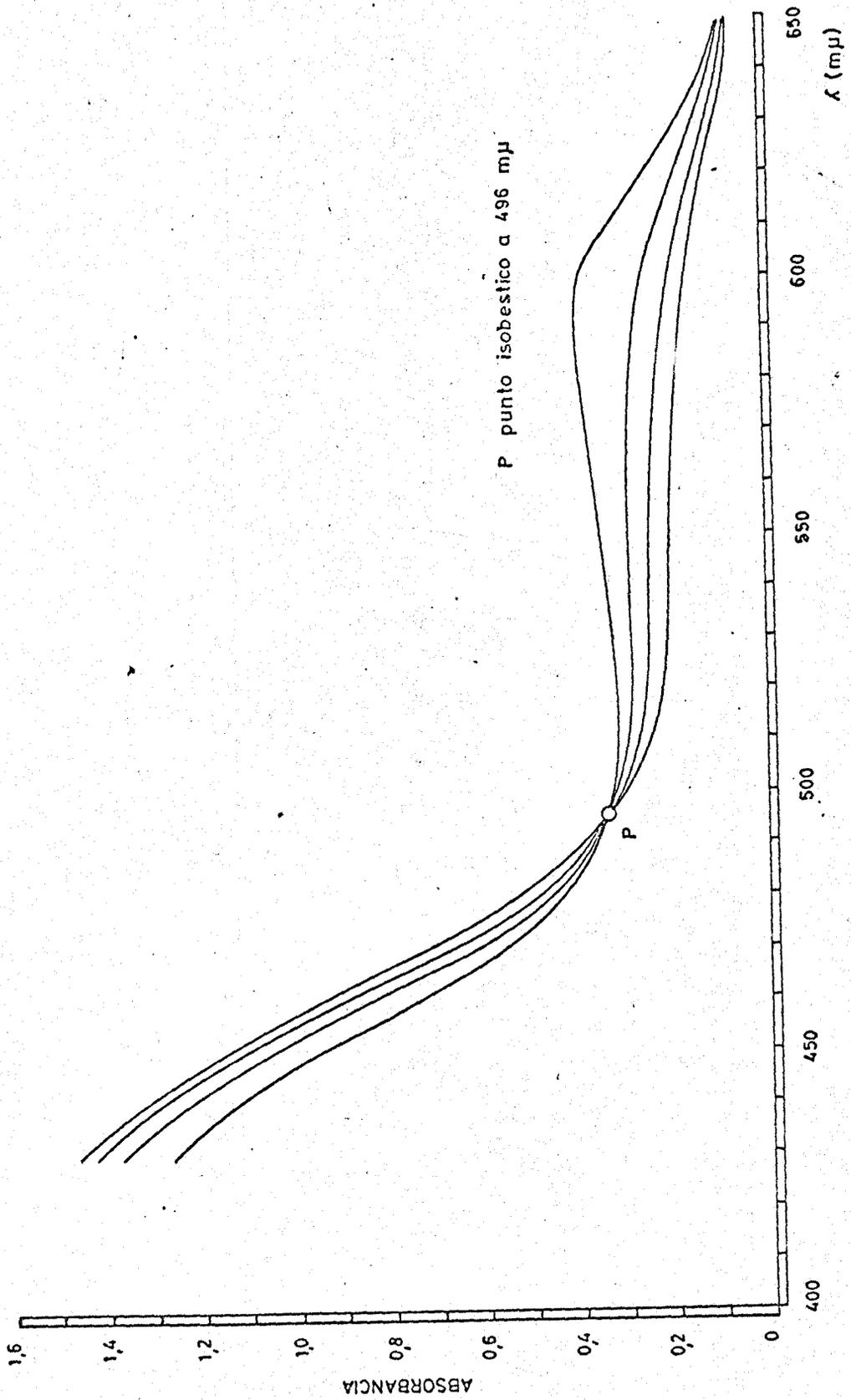
TABLA XV

long. onda	1 ppm		2 ppm		3 ppm	
	Fe(II)	Fe(III)	Fe(II)	Fe(III)	Fe(II)	Fe(III)
	%T					
360	55,7	55,8	30,5	30,7	17,3	17,3
375	63,8	63,9	39,1	39,0	22,5	22,5
390	67,6	67,8	44,2	44,4	28,0	27,8
410	66,5	66,5	47,2	47,3	33,1	32,9
425	68,5	68,6	50,2	50,5	36,5	36,6
440	73,6	73,9	55,6	55,5	41,3	41,3

TABLA XVI

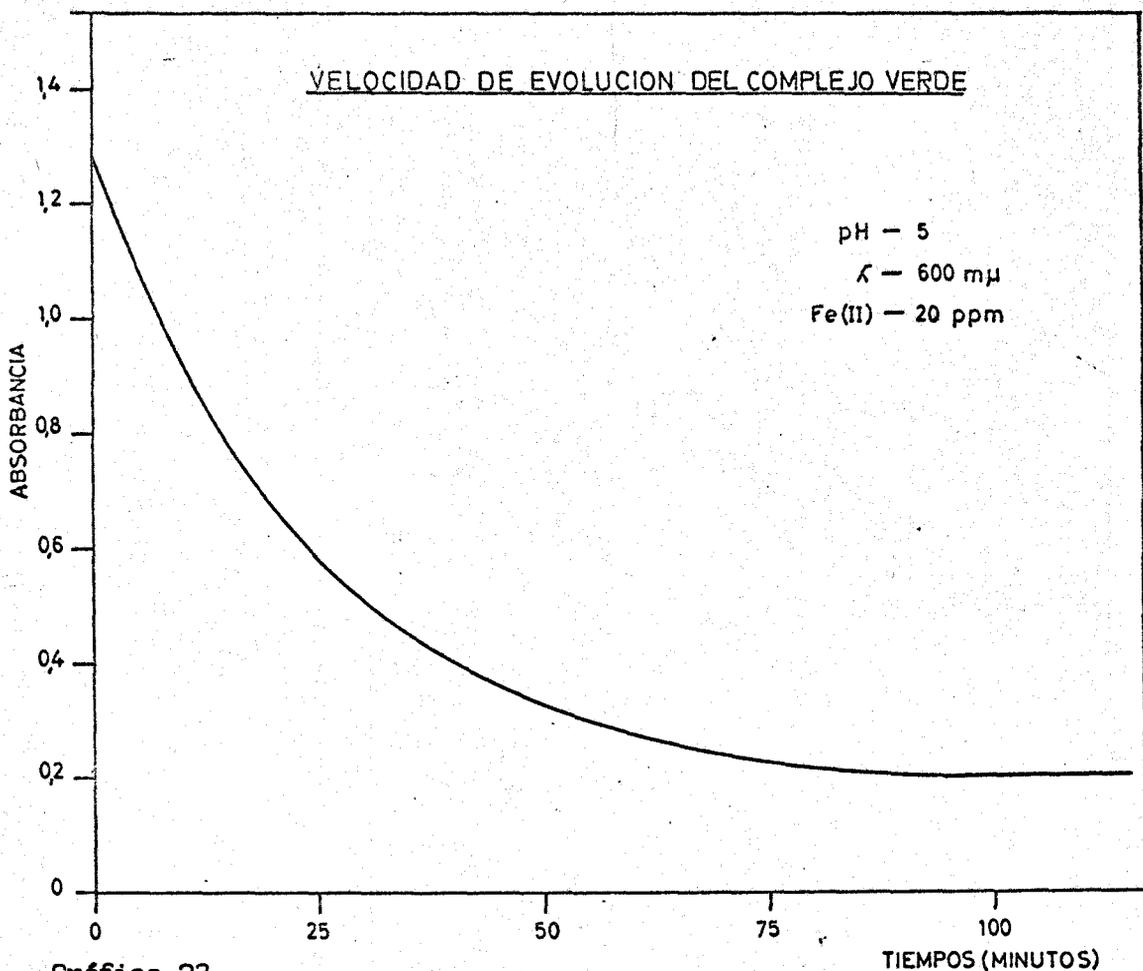
Long. de onda	1 ppm		2 ppm		3 ppm	
	Fe(II)	Fe(III)	Fe(II)	Fe(III)	Fe(II)	Fe(III)
	%T					
360	52,7	52,8	26,2	26,4	13,1	13,2
375	58,0	57,9	30,4	30,4	17,2	17,2
410	64,1	64,3	50,1	50,2	37,9	38,0
450	89,0	89,1	81,7	81,9	75,0	75,3
560	84,3	84,3	71,1	71,3	62,3	62,5
610	78,8	78,9	61,4	61,6	48,8	48,7

EVOLUCION DEL COMPLEJO VERDE A LA FORMA AMARILLA A pH 5

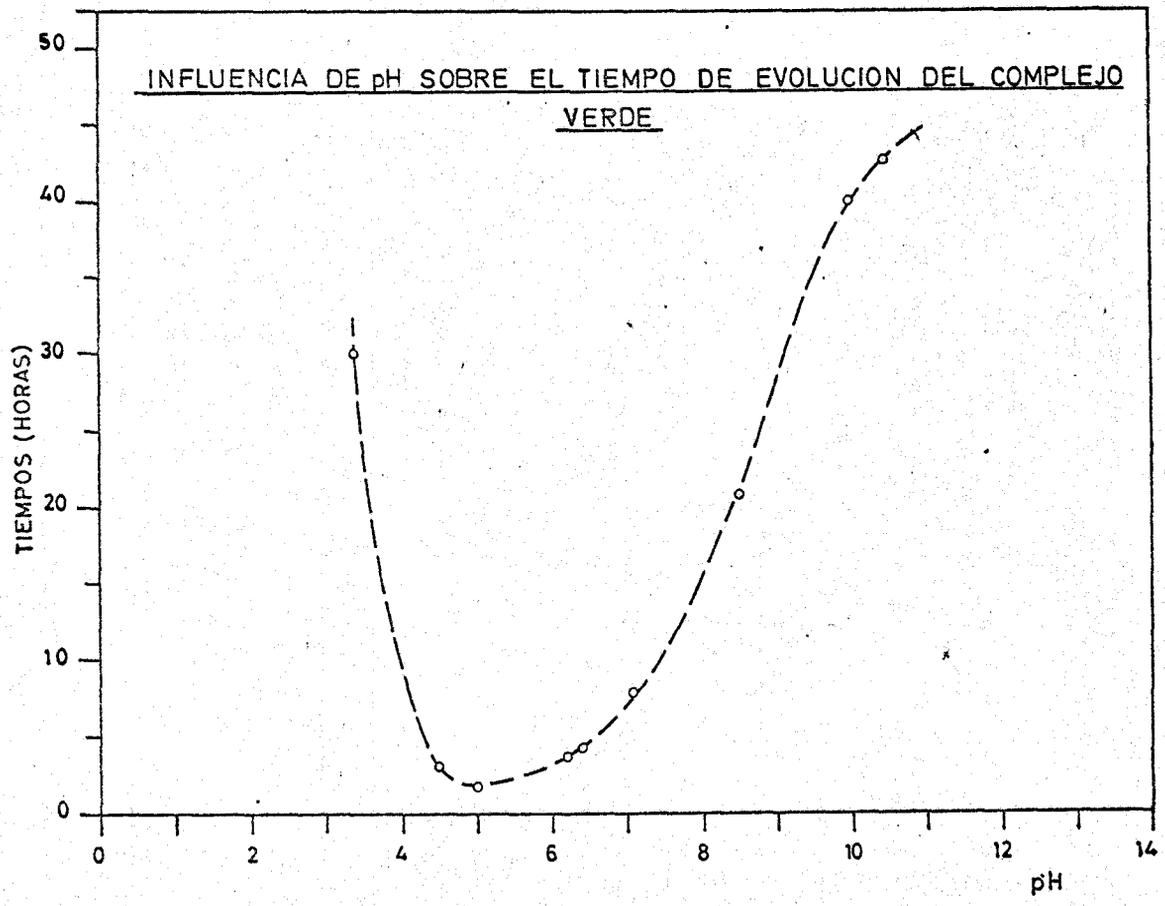


Gráfica 22

g²³



Gráfica 23



Gráfica 24

5.1.4.1.- Influencia del pH y de la temperatura sobre la velocidad de la evolución.

La velocidad de evolución a la forma fértica a partir de la roja y la verde está marcadamente influida por el pH, como ya se ha dicho, y por la temperatura. Se han hecho diversas experiencias con muestras que contenían 16 ppm de Fe(II), y en las que se varía el pH del medio, por medio de disoluciones de ftalato, clorhídrico y sosa muy diluidas.

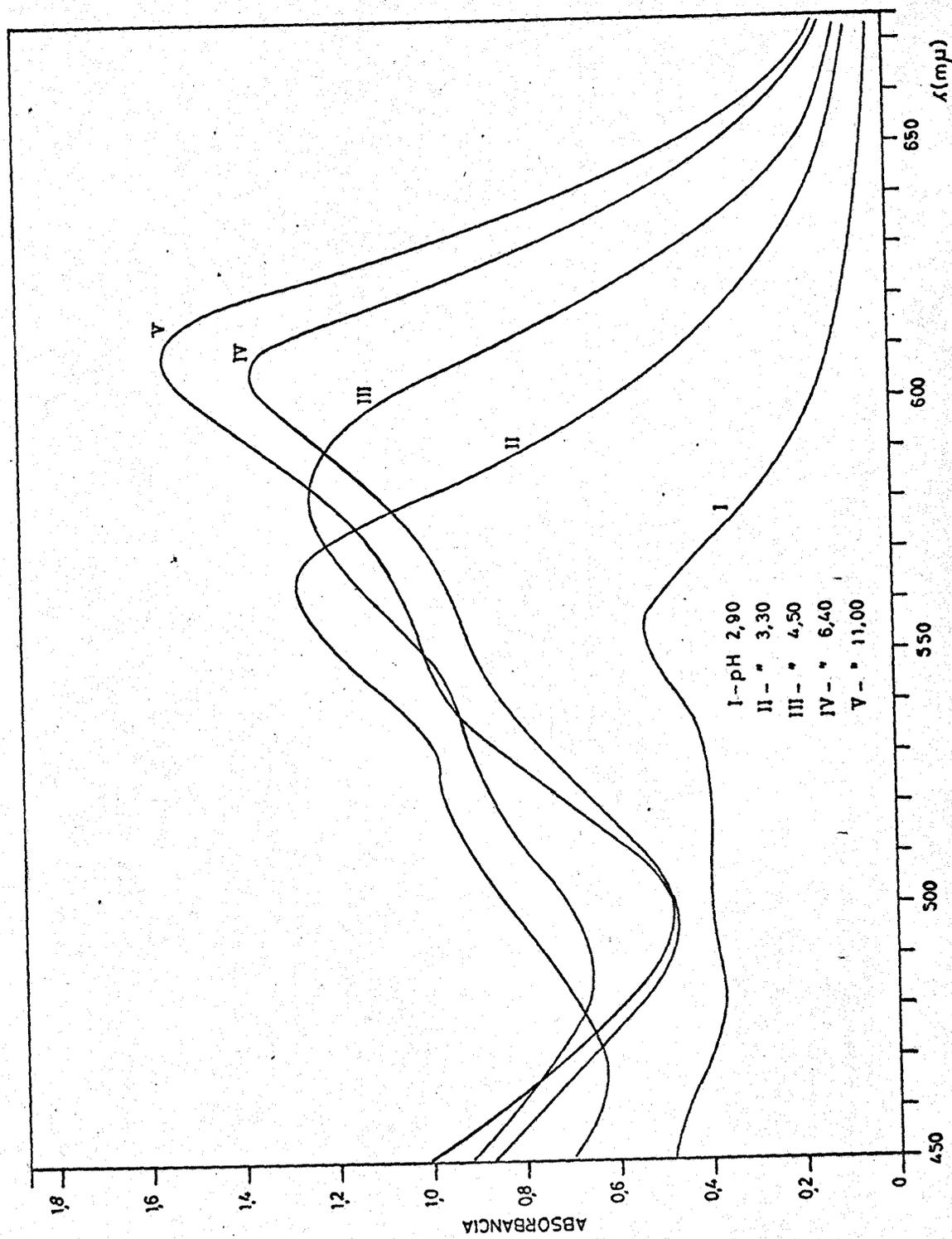
Los resultados obtenidos figuran en la gráfica nº 24. A pH 5 el tiempo de evolución es el más pequeño, y se eleva progresivamente cuando se varía el pH en uno u otro sentido. La temperatura influye apreciablemente en el tiempo de evolución. A 20 °C y pH 5 este tiempo es de 90 minutos, y a 0°C es aproximadamente de 120 minutos.

5.1.5.- Desplazamiento de la absorbancia y la longitud de onda de máxima absorción con el pH.

Se preparan diversas muestras con 16 ppm de Fe(II) y la cantidad acostumbrada de reductor, y se varía el pH como en el apartado anterior, desde 2,90 hasta 11,00, realizando con cada muestra un barrido desde 450 a 650 μ , midiendo frente a agua. Se trata de determinar la influencia del pH sobre la absorbancia y sobre la longitud de onda de máxima absorción. Los resultados obtenidos se hallan en la gráfica nº 25.

Se presenta un desplazamiento batocrómico desde 554 μ a pH 2,90 hasta 610 μ , a pH 11,00. Sin embargo, la zona en que se produce la mayor variación es la comprendida entre las curvas II y IV, por corresponder al paso del complejo rojo al azul. Entre las longitudes de onda de máxima absorción de I y II hay pocas diferencias, así como entre IV y V.

DESPLAZAMIENTO DE LA ABSORCIÓN CON pH [Fe(III)-PAT]



Existe un desplazamiento hipercrómico con el pH, muy marcado entre I y II ; sin embargo, entre II y III la absorbancia disminuye, y esto se produce en la zona en que el complejo rojo se destruye y aparece el verde. La variación de uno u otro viene marcada, por consiguiente, con un rápido desplazamiento batocrómico y una pequeña variación de la absorbancia.

5.1.6.- Resumen y consideraciones finales sobre la influencia del pH.

De todas las experiencias descritas se deduce lo siguiente:

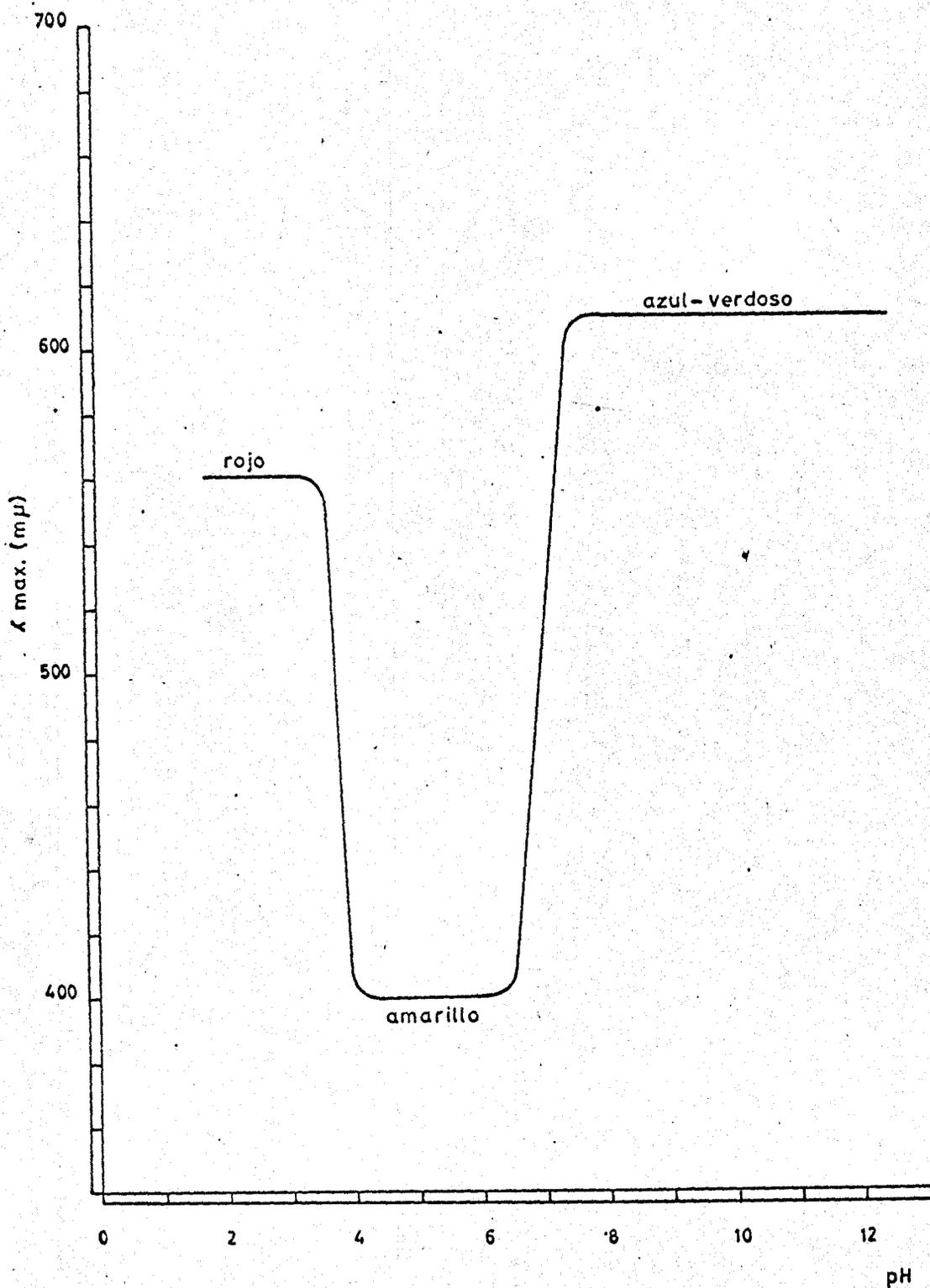
- 1º - El Fe forma tres complejos con la PAT; dos de ellas - el rojo y el verde - corresponden a la forma férrica, y el tercero, amarillo, a la férrica.
- 2º - Las formas roja y verde evolucionan a la forma férrica con una velocidad que depende del pH y de la temperatura. Para el caso del complejo verde, al aumentar el pH disminuye la velocidad de evolución y la elevación de la temperatura hace que esta velocidad aumente.
- 3º - La evolución no ocurre cuando a las muestras se les añade un reductor. En estos casos, el complejo verde permanece estable, mientras que el rojo se destruye lentamente.

En la figura 26 se esquematizan los tres complejos formados, representando las longitudes de onda donde se presenta la zona de máxima absorción en el visible en función del pH del medio.

5.1.7.- Estequiometría del complejo amarillo.

Se sigue el método de Job citado. La técnica que se emplea es la misma que se refiere en 4.4.1. La concentración de las soluciones equimoleculares de ión y reactivo se fijan en $5,2 \cdot 10^{-4}$ M. Las medidas se realizan a 360 y 410 m μ .

VARIACION DE LA LONGITUD DE ONDA
DE MAXIMA ABSORCION CON EL pH



Gráfica 26

Los resultados figuran en la gráfica 27. La máxima absorbancia está en la relación Fe(III)/PAT de 1/2, lo que indica que 1 átomo de Fe(III) se une a dos moléculas de reactivo. La fórmula, es por lo tanto $\text{Fe}(\text{PAT})_2$.

5.1.8.- Estequiometría del complejo verde - azulado.

Se opera de forma semejante a la descrita en el apartado anterior. Las concentraciones equimoleculares de Fe(II) y PAT son de $1,3 \times 10^{-3}$ M. Se mide frente a agua a 610 m μ . Los resultados que se obtienen figuran en la gráfica 28.

La máxima absorción corresponde a la relación ión - reactivo de 1 a 3, lo que quiere decir que la fórmula del complejo en disolución es de $\text{Fe}(\text{PAT})_3$.

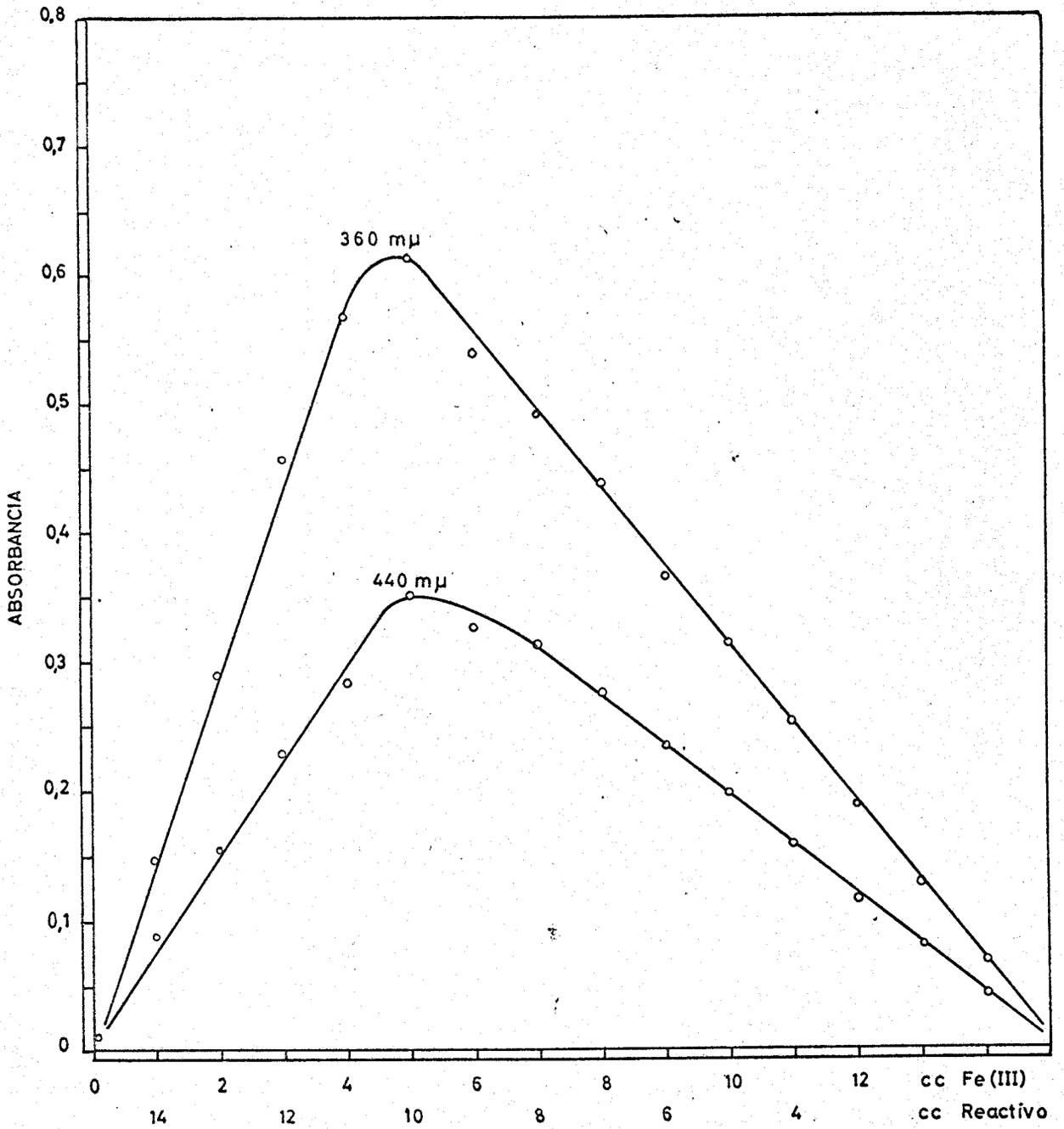
5.1.7.- Constante de disociación aparente del complejo amarillo.

Para calcular la constante aparente de disociación se aplica la técnica descrita en 4.4.2. Se preparan dos muestras, una con las cantidades estequiométricas de Fe(III) y PAT deducidas de la fórmula del complejo y otra en que se añade un exceso de reactivo. Las dos muestras se enrasan hasta 50 mls, la primera con alcohol y la segunda con la disolución del reactivo.

Los valores hallados de absorbancia a 440 m μ son: 0,371 y 0,377, respectivamente.

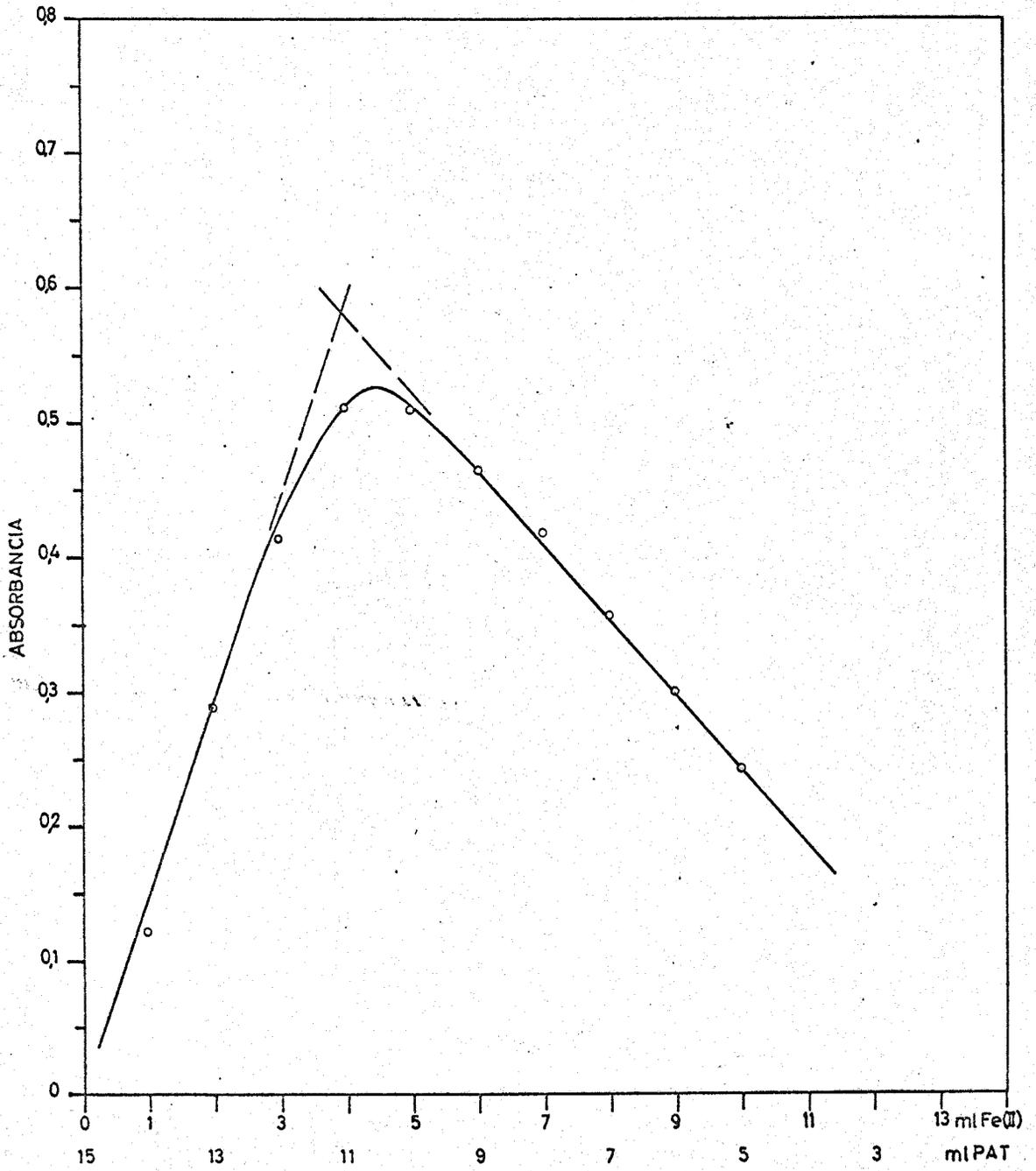
La cantidad de complejo en la segunda muestra se supone igual a todo el hierro existente: $2,6 \cdot 10^{-6}$ moles. La cantidad de complejo en la 1ª muestra, deducida de la ley de Beer es $2,56 \cdot 10^{-6}$; la diferencia es de $0,04 \cdot 10^{-6}$ moles, y es la cantidad de complejo disociado.

FORMULA DEL COMPLEJO Fe(III)-PAT, EN MEDIO ACIDO DEBIL



Gráfica 27

ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO Fe(II)-PAT EN MEDIO AMONIACAL



Gráfica 28

Las concentraciones correspondientes, en moles/l, son:

$$\text{Fe}(\text{PAT})_2 = 5,12 \cdot 10^{-5} ; \text{Fe}^{3+} = 0,80 \cdot 10^{-6} \text{ y } (\text{PAT}) = 1,60 \cdot 10^{-5}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante se obtiene el valor de esta:

$$K = \frac{(\text{Fe}^{3+}) (\text{PAT})^2}{(\text{Fe}(\text{PAT})_2)} = \frac{0,8 \cdot 10^{-6} \cdot 2,56 \cdot 10^{-12}}{5,12 \cdot 10^{-5}} = 4 \cdot 10^{-14}$$

El pK tiene, por consiguiente, el valor 13,40 .

5.1.10:- Id del complejo verde - azulado.

Se emplea la misma técnica. Las concentraciones de las soluciones de Fe(II) y PAT son de $1,30 \cdot 10^{-3}$. Las medidas a 610 m μ son:

0,518 y 0,539. Las concentraciones que resultan en moles /l, son:

$$\text{Fe}(\text{PAT})_3 = 1,0 \cdot 10^{-14} ; \text{Fe}^{2+} = 0,4 \cdot 10^{-5} \text{ y } (\text{PAT}) = 1,2 \cdot 10^{-5}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante, se obtiene un valor de esta de $7 \cdot 10^{-17}$. El pK tiene el valor de 16,15 .

5.2.- ESTUDIO FOTOMETRICO DEL COMPLEJO AMARILLO.

En todas las muestras se emplea el tampón acético - acetato, salvo indicación contraria. Se parte, normalmente, de soluciones de Fe(III). Las medidas se realizan inmediatamente después de preparadas las muestras, en ambas zonas del espectro. Primeramente se estudia la cantidad óptima de reactivo, y luego, la estabilidad con el tiempo. A continuación se investiga la influencia de la concentración de Fe(III) y el cumplimiento de la ley de Beer.

5.2.1.- Cantidad óptima de reactivo.

Se hace un estudio semejante al reseñado en 4.2.1. para el cobalto, manteniendo constante la cantidad de Fe(III) y variando la de reactivo. La concentración de hierro en las muestras es en todos los casos de 4 ppm; se añaden siempre 10 ml de solución amortiguadora, y se mide cada muestra frente a su blanco correspondiente, a 410 mμ.

Los resultados obtenidos figuran en la tabla XVIII. Se deduce que para la concentración indicada son suficientes de 5 a 7 ml de disolución de PAT al 0,1 %. En la práctica se toman 10 ml, dado que es previsible trabajar con cantidades mayores de catión.

5.2.2.- Estabilidad con el tiempo.

Se mide la absorbancia de una muestra a distintos intervalos de tiempo. Se prepara de la forma habitual, siendo la concentración de Fe(III) de 4 ppm.

Los datos obtenidos figuran en la tabla XIII. De estas experiencias se deduce que las muestras son estables en las condiciones estudiadas al menos durante 24 horas.

TABLA XVIII

DETERMINACION CANTIDAD OPTIMA DE REACTIVO

ml de PAT	1	2	5	7	10	12
Absb. a 410 mμ	0,442	0,561	0,596	0,598	0,610	0,611

TABLA XIX

CUMPLIMIENTO DE LA LEY DE BEER

ppm	360 mμ		410 mμ		425 mμ	
	Fe(II)	Fe(III)	Fe(II)	Fe(III)	Fe(II)	Fe(III)
	Absb:					
0,5	0,127	0,129	-	-	-	-
1,0	0,255	0,254	0,177	0,178	0,158	0,157
1,5	0,385	0,383	0,252	0,253	0,230	0,230
2,0	0,515	0,516	0,328	0,327	0,300	0,298
2,5	0,630	0,632	0,396	0,397	0,356	0,354
3,0	0,760	0,761	0,479	0,480	0,438	0,437
3,5	0,890	0,888	0,560	0,560	0,501	0,504
4,0	-	-	0,630	0,631	0,560	0,561
5,0	-	-	0,770	0,771	0,709	0,708

5

5.2.3.- Influencia de la concentración de hierro (Zona ultravioleta próxima).

Se estudia la influencia que la concentración de Fe(III) ejerce sobre la transmisión de las muestras. Siguiendo la técnica habitual se preparan diversas soluciones en las que se mantiene constante la cantidad de reactivo y de solución amortiguadora, variando únicamente la concentración de Fe(III). Se mide frente a un blanco común, desde 355 a 400 μ , para concentraciones que van desde 0,5 hasta 3,5 ppm.

Los resultados obtenidos figuran en la gráfica 29, en valores de transmisión.

5.2.4.- Id en la zona visible.

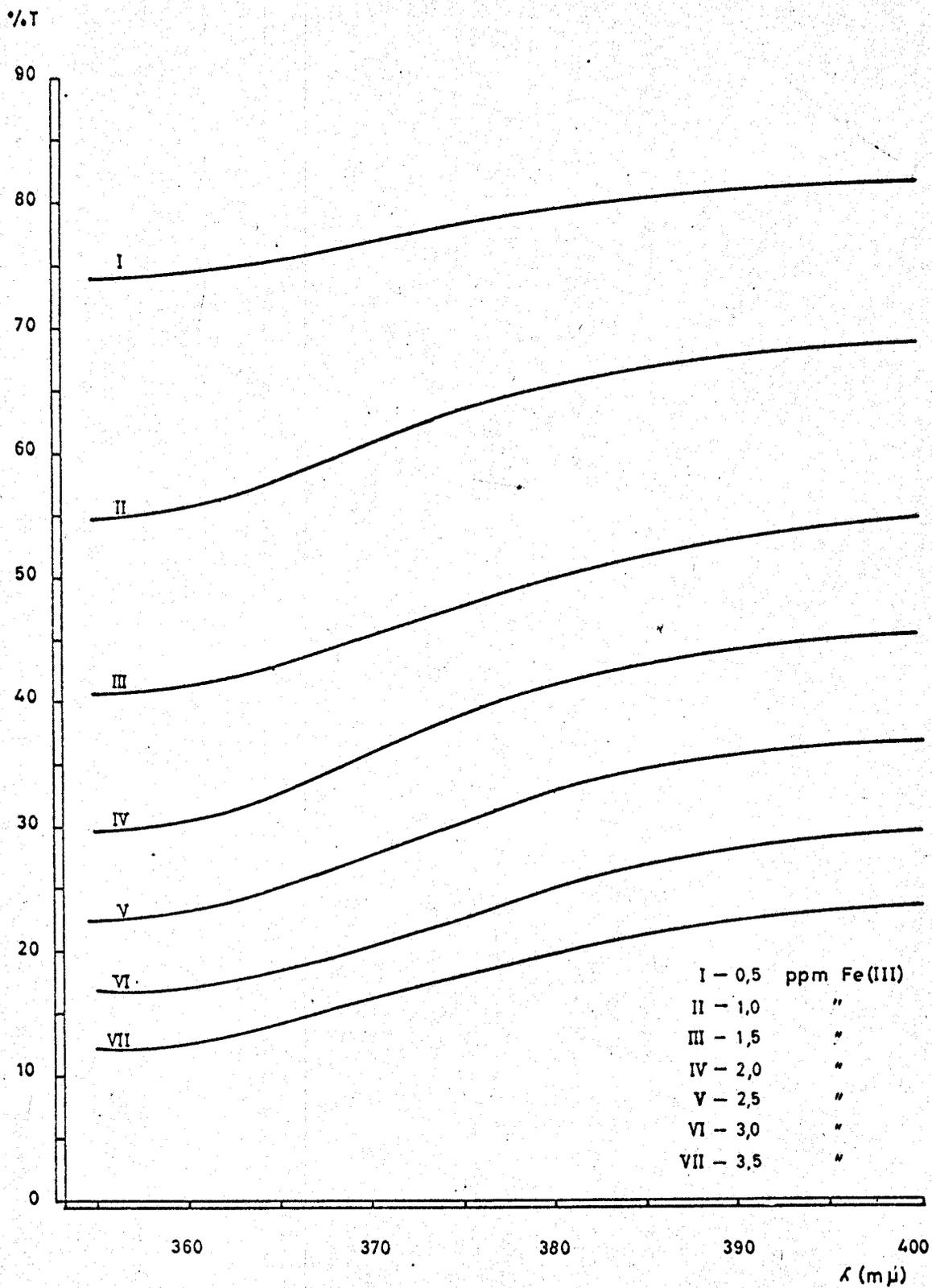
En la zona visible se realiza un estudio idéntico al anterior. Se mide en la zona 400 - 470, en el intervalo de concentraciones de 1 a 5 ppm. Los resultados obtenidos se hallan en la gráfica 30.

5.2.5.- Cumplimiento de la ley de Beer.

Se investiga el cumplimiento de la ley de Beer en el intervalo de absorbancias de 0,1 a 0,8, aproximadamente. Los valores de transmisión de las gráficas anteriores se expresan en unidades de absorbancia, para 360, 410 y 425 μ , y se ponen en función de la concentración de hierro. Los resultados obtenidos figuran en la tabla XIX y en la gráfica 31. En dicha tabla se ponen también los valores de absorbancia para muestras preparadas a partir de Fe(II), midiendo después de dos horas. Los valores son prácticamente los mismos.

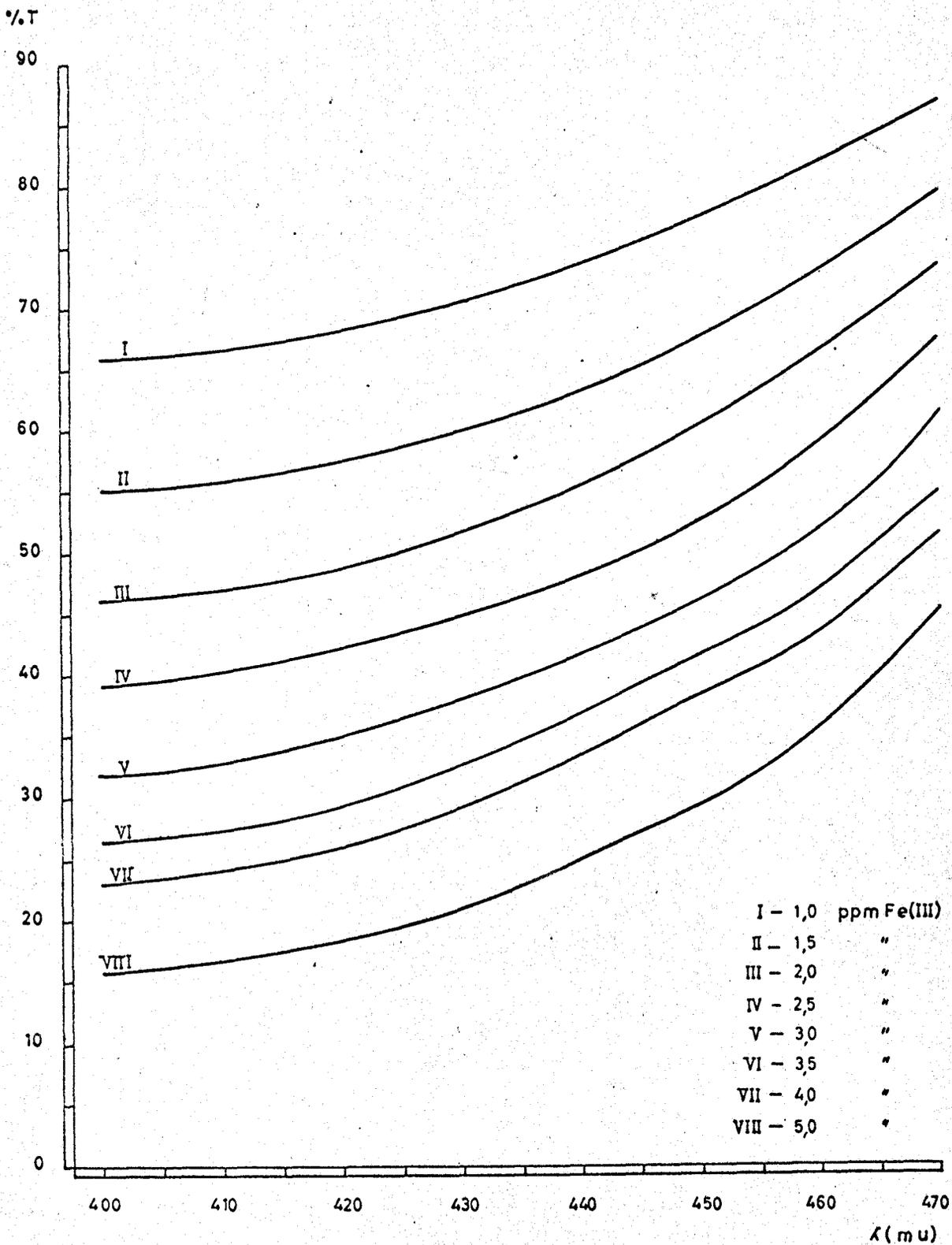
En la gráfica citada se omiten los puntos correspondientes a 425 μ .

TRANSMISION LONGITUD DE ONDA
DEL COMPLEJO Fe(III)-PAT, EN MEDIO ACIDO DEBIL



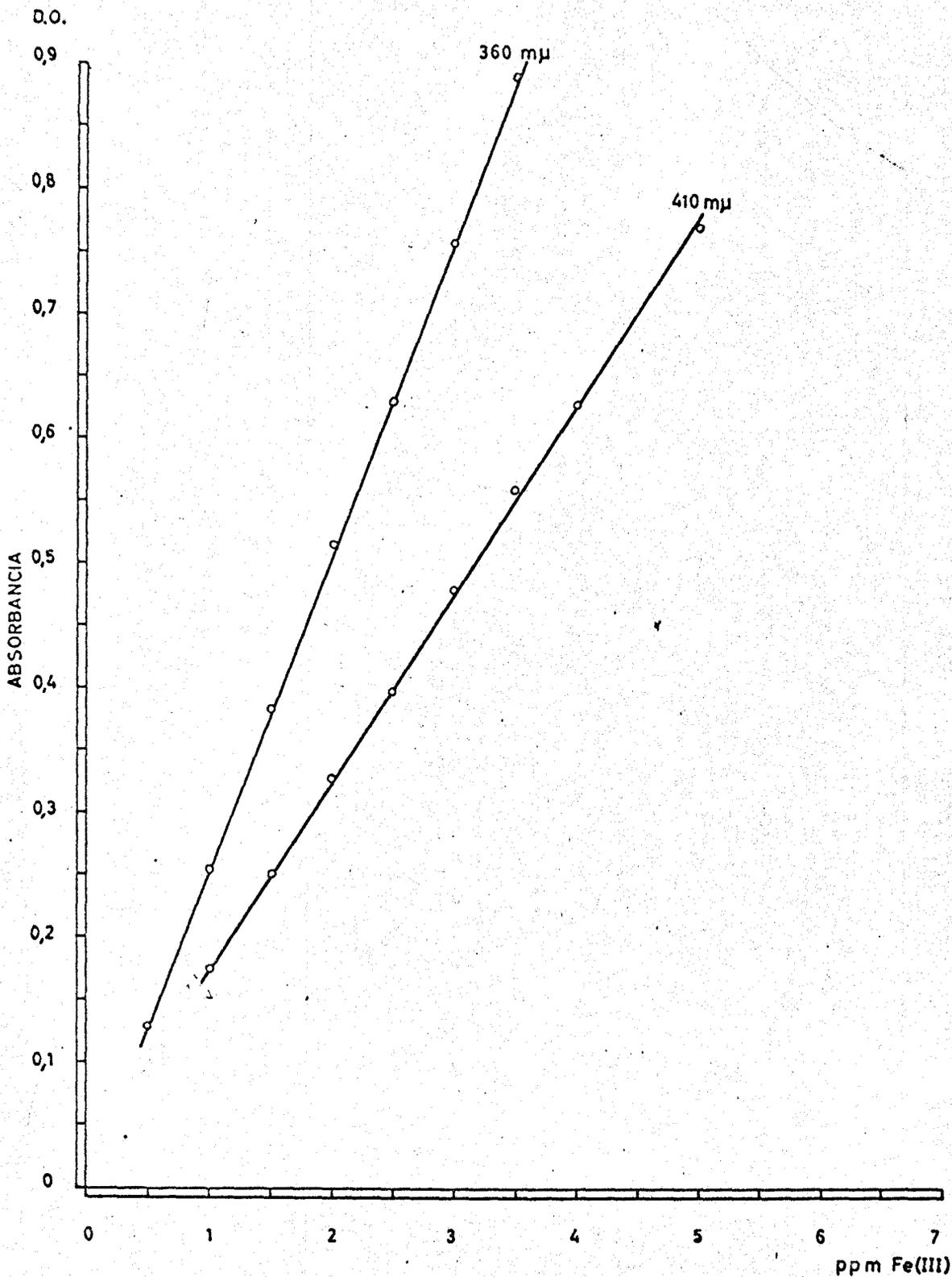
Gráfica 29

TRANSMISION LONGITUD DE ONDA
DEL COMPLEJO Fe(III)-PAT, EN MEDIO ACIDO DEBIL



Gráfica 30

LEY DE BEER
DEL COMPLEJO Fe(III)-PAT, EN MEDIO ACIDO DEBIL



Gráfica 31

5.2.6.- Cálculo de las absorptividades molares.

Se sigue el mismo procedimiento que el reseñado en el apartado 4.2.6., aplicando el método de los mínimos cuadrados a los valores representados en la gráfica 31. Efectuados los cálculos correspondientes se obtienen los valores de 14.000 para 360 μ , 9.650 para 410 y 7.600 para 425 μ .

5.2.7.- Estudio estadístico. Precisión del método.

Se realiza para averiguar la reproductividad del método fotométrico, preparándose 11 muestras idénticas con sus correspondientes blancos, con concentraciones de Fe(III) de 4 ppm, y se miden a 410 μ . Se sigue el procedimiento reseñado en 4.2.7. Los resultados experimentales figuran en la tabla XX.

Delos valores de dicha tabla se deduce que $\bar{X} = 0,622$ y $\sum (x - \bar{X})^2 = 118 \cdot 10^{-6}$. La desviación típica es $S = 3,44 \cdot 10^{-3}$, y la desviación típica de la media, $S_m = 1,03 \cdot 10^{-3}$; el % de error es del $\pm 0,37$ %, suponiendo 10 grados de libertad y el 95% como límite de confianza. El 95 % de las medidas estarán comprendidas entre:

$$0,622 \pm 0,0021$$

5.2.8.- Estudio de la reacción en medio fuertemente ácido.

Se estudia la reacción Fe(III) - PAT en medio de pH 1,2, aproximadamente. El objeto de esto es poder aplicar la reacción en estas condiciones en la eliminación de interferencias, de igual forma que se hace en el caso del Co(II) (4.2.8.). Se sigue análogo procedimiento al allí reseñado, usando 10 ml de solución amortiguadora ClH - ClK ó 10 ml de SO_4H_2 2N.

TABLA XX

ESTUDIO ESTADISTICO DEL METODO FOTOMETRICO

x	$x - \bar{x}$	$(x - \bar{x})^2$
0,622	0,000	0 10^{-6}
0,618	0,004	16 10^{-6}
0,621	0,001	1 10^{-6}
0,626	0,004	16 10^{-6}
0,624	0,002	4 10^{-6}
0,616	0,006	36 10^{-6}
0,626	0,004	16 10^{-6}
0,622	0,000	0 10^{-6}
0,618	0,004	16 10^{-6}
0,625	0,003	9 10^{-6}
0,624	0,002	4 10^{-6}
$\bar{x} = 0,622$		$\sum (x - \bar{x})^2 = 118 \ 10^{-6}$

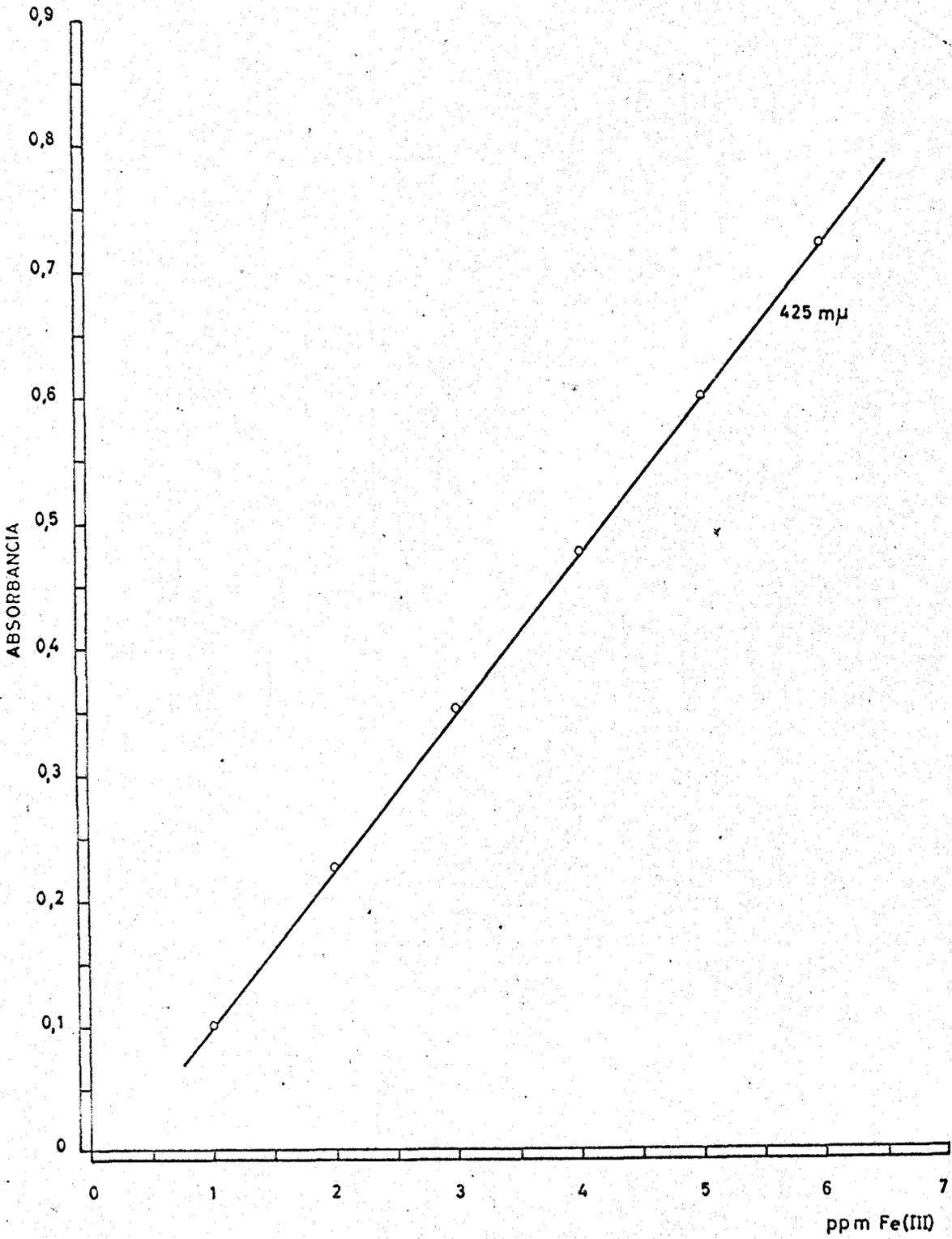
De forma semejante se traza una nueva línea de calibrado, realizando las medidas de las muestras preparadas a 425 m μ , debido a la intensa absorción de los blancos en estas condiciones. Dicha recta de calibrado se encuentra representada en la gráfica 32. El coeficiente de absorptividad molar es de 6.900.

El estudio estadístico para comprobar la reproductividad se realiza según el procedimiento reseñado anteriormente, con 11 muestras de 4 ppm de Fe(III); el valor medio de la absorbancia es de 0,475, siendo el % de error de $\pm 0,62$, para un margen de confianza del 95 % y 10 grados de libertad.

La aplicación de esta técnica para eliminación de interferencias se explica más adelante, en el apartado dedicado a este objeto.

LEY DE BEER

DEL COMPLEJO Fe(III)-PAT, EN MEDIO ACIDO (pH=1,2)



Gráfica 32

5.3.- ESTUDIO FOTOMETRICO DEL COMPLEJO VERDE - AZULADO.

En todas las muestras se emplea el tampón amoniaco -- cloruro amónico descrito al comienzo. Se parte siempre de disoluciones de Fe(II), y en todos los casos, salvo indicación, se añade ácido ascórbico como reductor. En la exposición de esta parte se sigue el mismo sistema empleado en las anteriores.

5.3.1.- Influencia del pH.

En el apartado 5.1.1. se expone el estudio realizado; los valores obtenidos se hallan en la gráfica 21 - línea de trazo continuo- para muestras que carecen de reductor. Se realiza un estudio similar en el intervalo de pH de 6,80 a 10,25, usando muestras de idéntica concentración de Fe(II) y reactivo, y en las que se ponen 0,1 g de ácido ascórbico. Los valores obtenidos figuran en la gráfica 21, línea de trazo discontinuo.

5.3.2.- Estabilidad.

En la tabla XIV se exponen los valores que muestran la inestabilidad de esta forma verde en ausencia de reductores. En el apartado 5.1.3., experiencia D, se estudió la inestabilidad cuando se añade a las muestras ácido ascórbico (tabla XVII). Se comprueba que si las muestras se diluyen con alcohol etílico, aunque no se añada reductor, son estables durante 3 horas.

5.3.3.- Cantidad óptima de reactivo.

Se mantiene fija la cantidad de Fe(II) y se varía la de reactivo, siguiendo la técnica habitual. Se comprueba que 7 ml son suficientes para 4 ppm de Fe(II). En la práctica el volumen usado es de 10 ml de reactivo al 0,1 %.

5.3.4.- Influencia de la concentración de Fe(II).

Se fijan los volúmenes de reactivo y de solución amortiguadora y la cantidad de reductor en los valores establecidos, y se varía la concentración de Fe(II). Se miden las muestras frente a un blanco común en la zona ultravioleta y en la visible. Dado que los valores de absorción en la UV son parecidos a los que se obtienen con el complejo amarillo, se omiten su exposición. En la gráfica 33 aparecen los hallados en la zona visible; se hace el barrido en el intervalo 400 - 470 μ , para concentraciones de 1 a 7 ppm de Fe(II). Las medidas se realizan inmediatamente después de preparadas las muestras.

Todas las curvas muestran una zona a 610 μ donde la absorbancia es máxima; este hecho es interesante porque la mayoría de los complejos coloreados que forma la PAT con los cationes metálicos son amarillos y no absorben en esta zona.

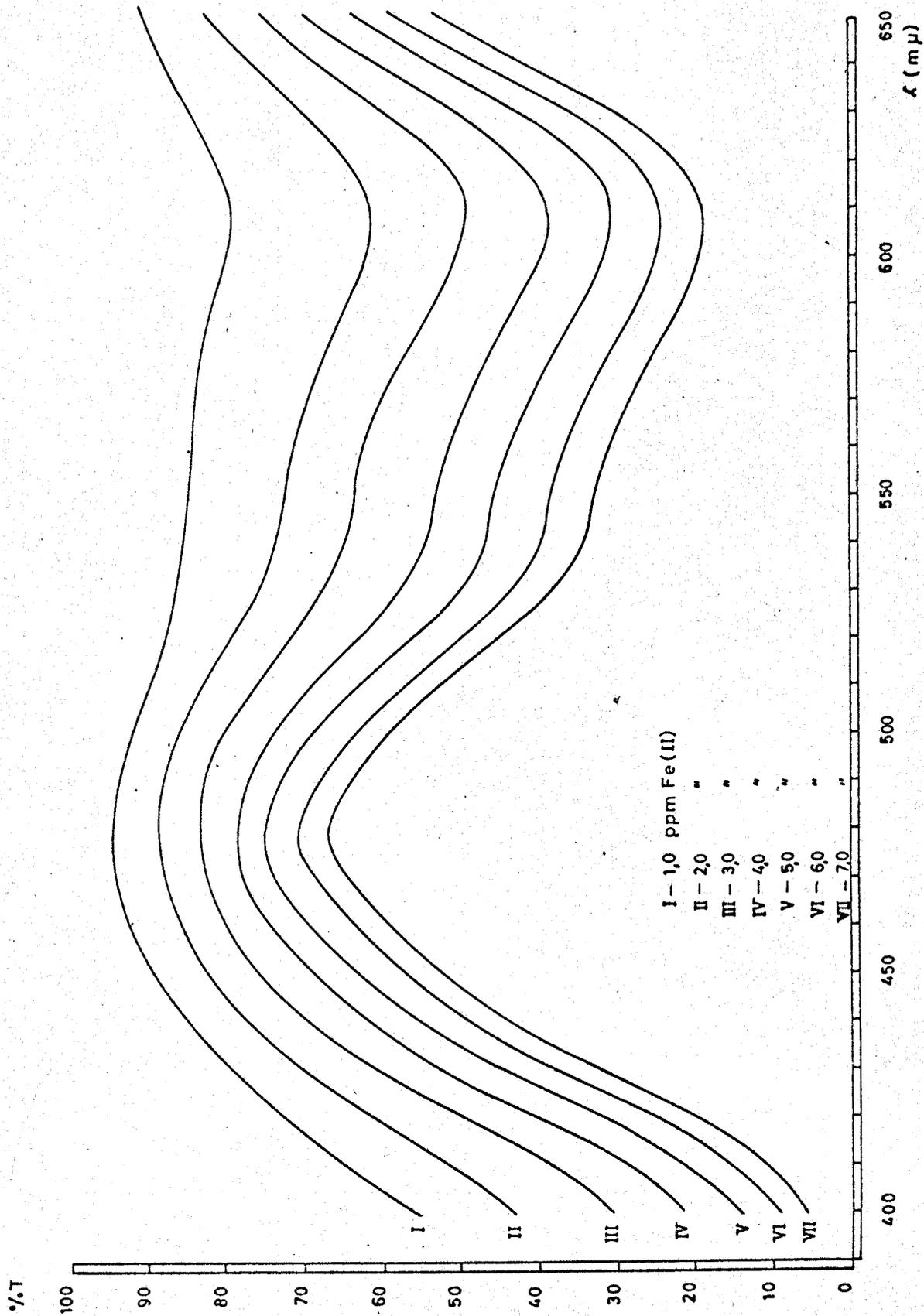
5.3.5.- Cumplimiento de la ley de Beer.

Se estudia en el intervalo aproximado de 0,1 a 0,8, para longitudes de onda de 360 y 610 μ . En la gráfica 34 se hallan los resultados obtenidos. Se deduce una relación lineal entre la absorbancia y la concentración de Fe(II) que prueba el cumplimiento de dicha ley.

5.3.6.- Cálculo de las absorptividades molares.

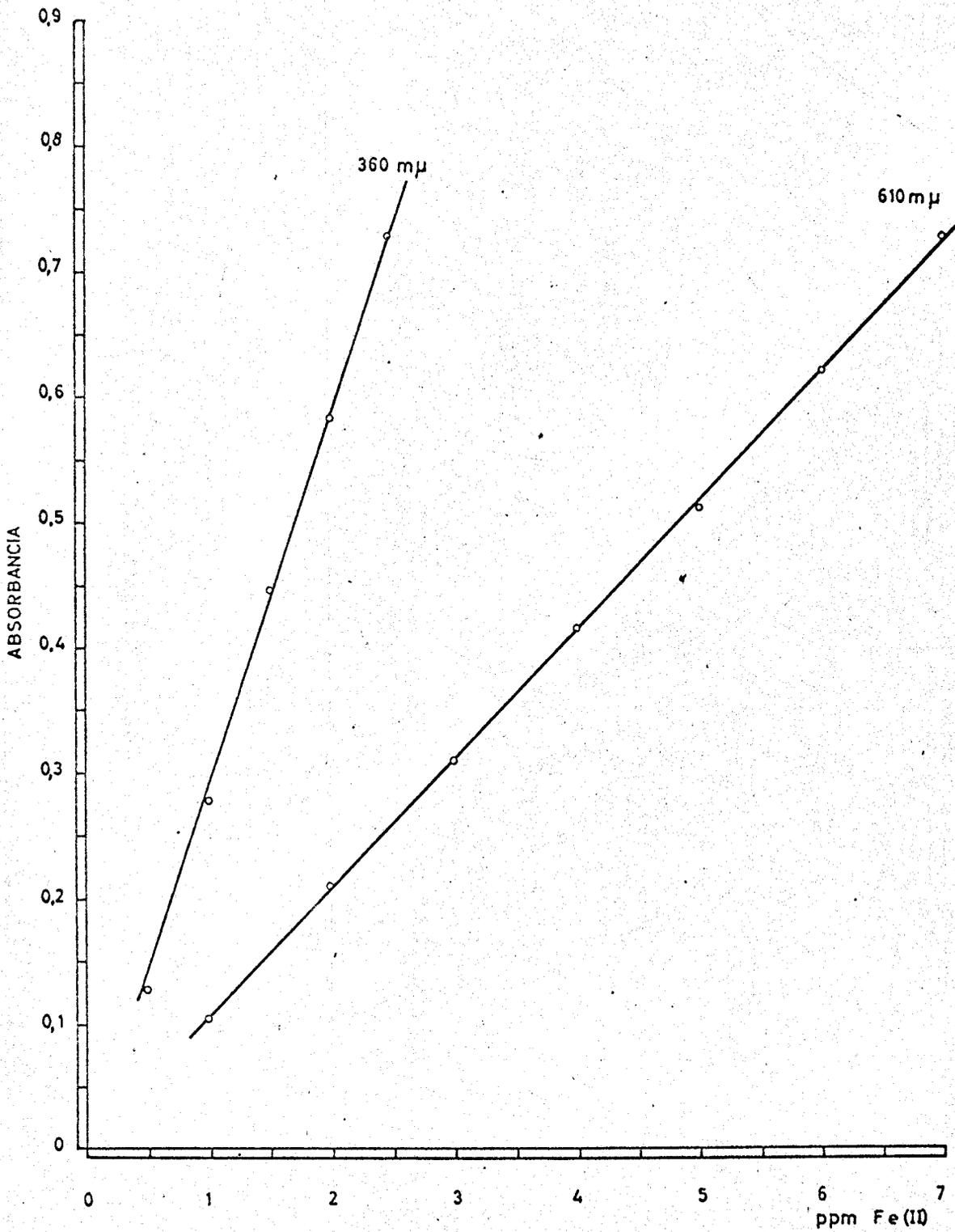
Se sigue el procedimiento habitual de aplicación del método de los mínimos cuadrados a los valores de la gráfica anterior. Los valores de las absorptividades molares son de 16.800 para 360 μ , y de 5.800 para 610. El valor de 360 μ es algo mayor que el del correspondiente complejo amarillo.

TRANSMISION LONGITUD DE ONDA
DEL COMPLEJO Fe(II)-PAT. EN MEDIO NH₃



Gráfica 33

LEY DE BEER
DEL COMPLEJO Fe(II)-PAT, EN MEDIO NH₃



Gráfica 34

5.3.7.- Estudio estadístico. Precisión del método.

Se preparan 11 muestras iguales con concentraciones de 4 ppm de Fe(II) y con sus blancos correspondientes. Las cantidades de reactivo, tampón y ácido ascórbico son las habituales. Las medidas se realizan a 610 mμ.

De los datos experimentales obtenidos, que no se exponen, se deduce que $\bar{X} = 0,415$, y que $S = 2,68 \cdot 10^{-3}$; $S_m = 0,809 \cdot 10^{-3}$ siendo el % de error de $\pm 0,43$. El 95% de las medidas estará comprendidas entre

$$0,415 \pm 0,0018$$

siempre que se supongan 10 grados de libertad y el 95% como límite de confianza.

5.3.8.- Extracción del complejo.

Los ensayos realizados muestran que el complejo verde - azulado es extraíble por varios disolventes comunes, como nitroben - ceno, alcohol amílico y cloroformo. De estos, el mejor de todos es el cloroformo, no solo porque extrae bien al complejo y reúne mejores condiciones mecánicas, sino además porque es más selectivo ya que no extrae apenas los correspondientes de Co(II), Cu(II) y Pd(II). La extracción tiene lugar en medio tampón amoniacal - cloruro amónico.

La adición de pequeñas cantidades de NO_3K favorece, por efecto "salting - out"; la cantidad óptima está comprendida entre 0,8 y 1,0 g por muestra de 50 ml.

Se expone a continuación el método fotométrico conseguido con este procedimiento.

5.3.8.1.- Técnica: La disolución de Fe(II) se coloca en un embudo de decantación, y se le añaden 10 ml de reactivo, 5 ml de disolución amortiguadora amoníaco-cloruro amónico triplemente concentrado y 1 g aproximadamente de NO_3K . Se extrae con porciones de 8 ml de cloroformo cuatro veces, agitando por espacio de 45 a 60 segundos cada una. El último extracto es incoloro. Las fracciones orgánicas se reúnen en un matraz aforado de 50 ml, que se enrasa con alcohol; las muestras así preparadas presentan color verde intenso. La porción acuosa que queda en el embudo de decantación tiene color amarillento, que es debido a la coloración que toma el exceso de reactivo a ese pH.

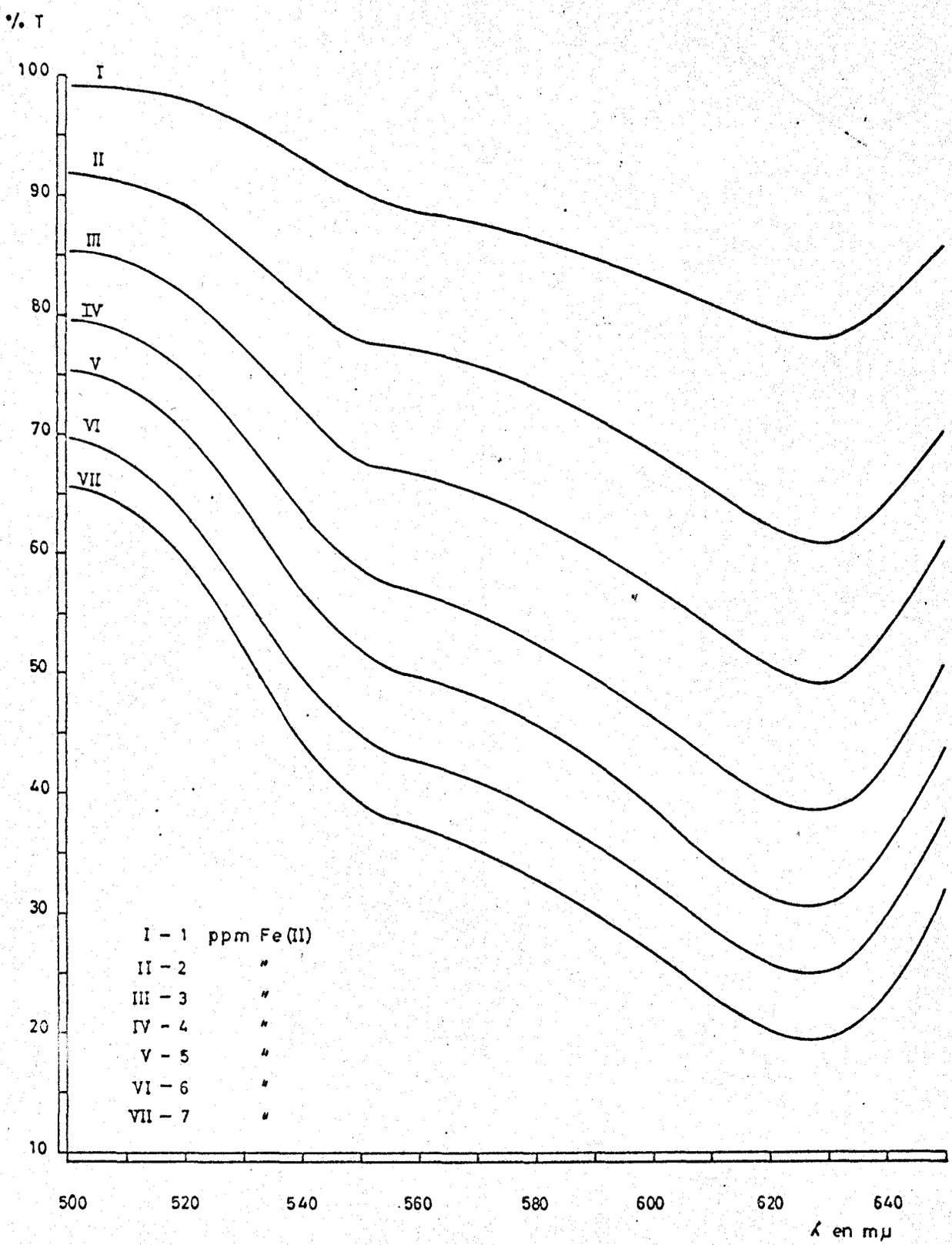
Las medidas se realizan frente a agua y en la zona visible del espectro.

5.3.8.2.- Estabilidad: La medida de la estabilidad de estas disoluciones muestra que son estables durante 5 horas. Es indiferente con esta técnica la adición a las muestras, antes de extraer, de ácido ascórbico.

5.3.8.3.- Transmisión del complejo y ley de Beer: Se preparan varias muestras con la técnica indicada, con concentraciones de 1 a 7 ppm. Las medidas se realizan desde 500 a 650 μ . Los resultados obtenidos figuran en las gráficas 35 y 36. En la gráfica 35 puede observarse el desplazamiento de la zona de máxima absorción desde 610 a 630. En la 36 se representa la recta de calibrado a 630 μ , de la que se deduce el perfecto cumplimiento de la ley de Beer.

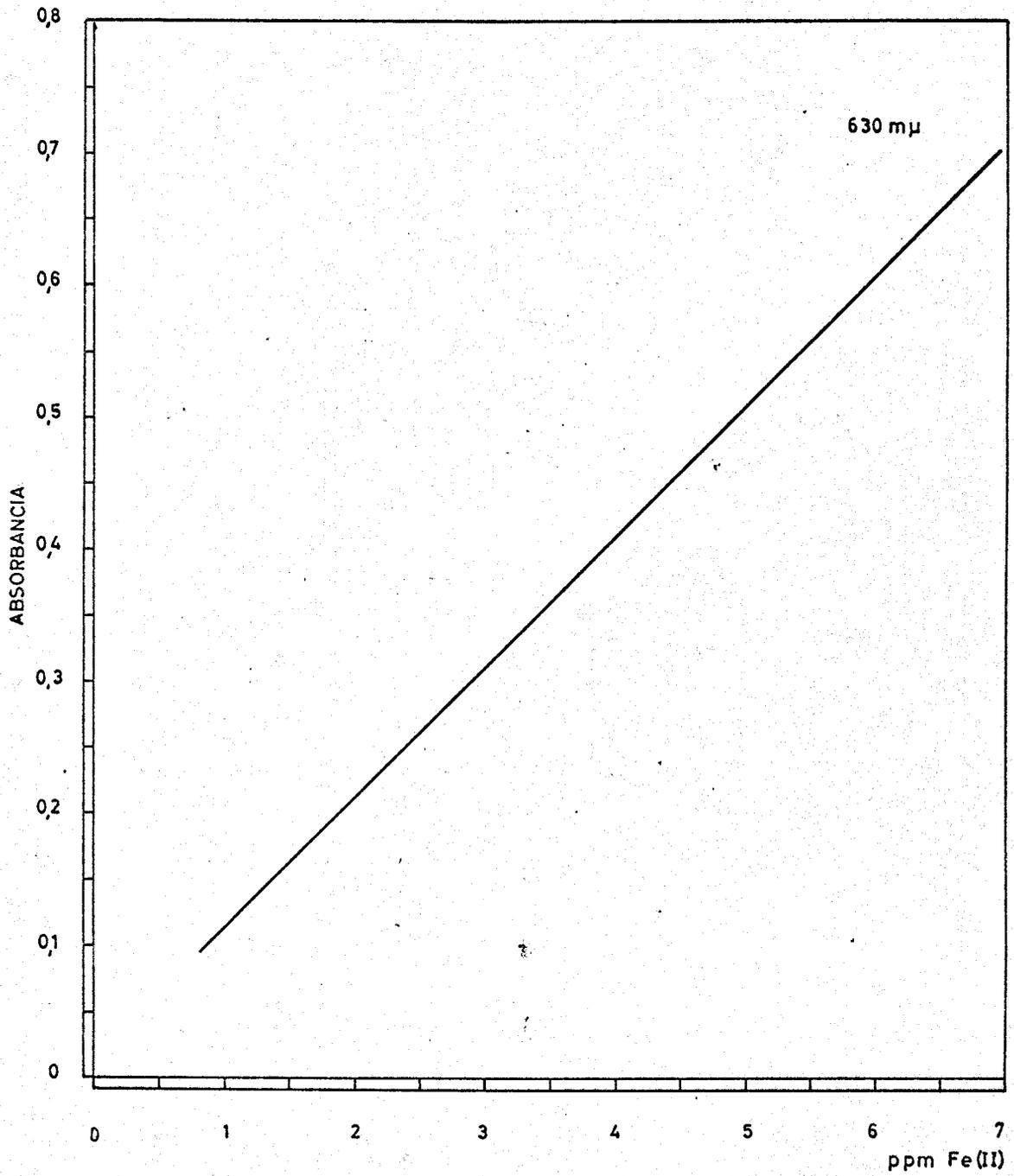
5.3.8.4.- Estudio estadístico: Se preparan 11 muestras iguales y se miden a 630 μ . De los resultados obtenidos, que no se exponen, se deduce una media aritmética de 0,412, y un error del $\pm 0,84$, para un 95% como límite de confianza.

TRANSMISION LONGITUD DE ONDA
DEL COMPLEJO Fe(II)-PAT, EN MEDIO NH₃, EXTRAIDO CON CLOROFORMO



Gráfica 35

LEY DE BEER
DEL COMPLEJO Fe(II)-PAT, EN MEDIO NH₃ EXTRAIDO CON CLOROFORMO



Gráfica 36

5.4.- DESARROLLO HOMOGENEO DEL COLOR.

La adición de una mezcla de tiosemicarbacida y picolinal - dehidro a una solución de Fe(III) ó de Fe(II) en medio acético - acetato provoca la aparición de una intensa coloración amarilla semejante a la obtenida con el reactivo sintetizado. El calentamiento favorece aprecia- blemente la reacción. En el caso de partir de soluciones de Fe(II) se for- ma primeramente el color verde, que evoluciona al amarillo en poco tiem- po; el calentamiento acelera esta evolución.

Empíricamente se comprueba que calentando a 60 °C duran- 15 minutos se consiguen las mayores absorbancias en las muestras, las cuales son perfectamente estables al menos durante 24 horas. Los volúme- nes de ambos reactivos que se emplean son 3 ml de cada uno al 0,5%, y dada la semejanza de sus pesos moleculares están en relación practica- mente equimolecular.

5.4.1.-, Técnica.

Es semejante a la descrita en 4.3.1. Se parte en todos los casos de disoluciones de Fe(III), pero se obtienen resultados iden- ticos cuando se parte de Fe(II).

La absorbancia de las muestras se miden a la hora de ha- ber sido preparadas. Cada muestra lleva 10 ml de disolución amortiguado- ra acético-acetato. Las medidas se efectúan frente a blancos preparados de la misma forma, y solo en la zona visible, por la intensa absorción de estos en la zona ultravioleta.

El hecho de que el complejo verde-azulado se forme prefe- rentemente en medio amoniacal, impide que se estudie su obtención por es- ta técnica, debido a la reacción del amoniaco- con el grupo carbonilo del aldehído.

- 5.4.2.- Verificación del complejo obtenido.

El compuesto coloreado que se obtiene por desarrollo homogéneo del color es semejante al obtenido con el reactivo sintetizado previamente. Esto se demuestra preparando tres muestras diferentes:

- I - 4 ppm de Fe(III) y 3 ml de TSC
- II - 4 ppm de Fe(III) y 3 ml de picolinaldehído
- III - 4 ppm de Fe(III) y 3 ml de cada uno.

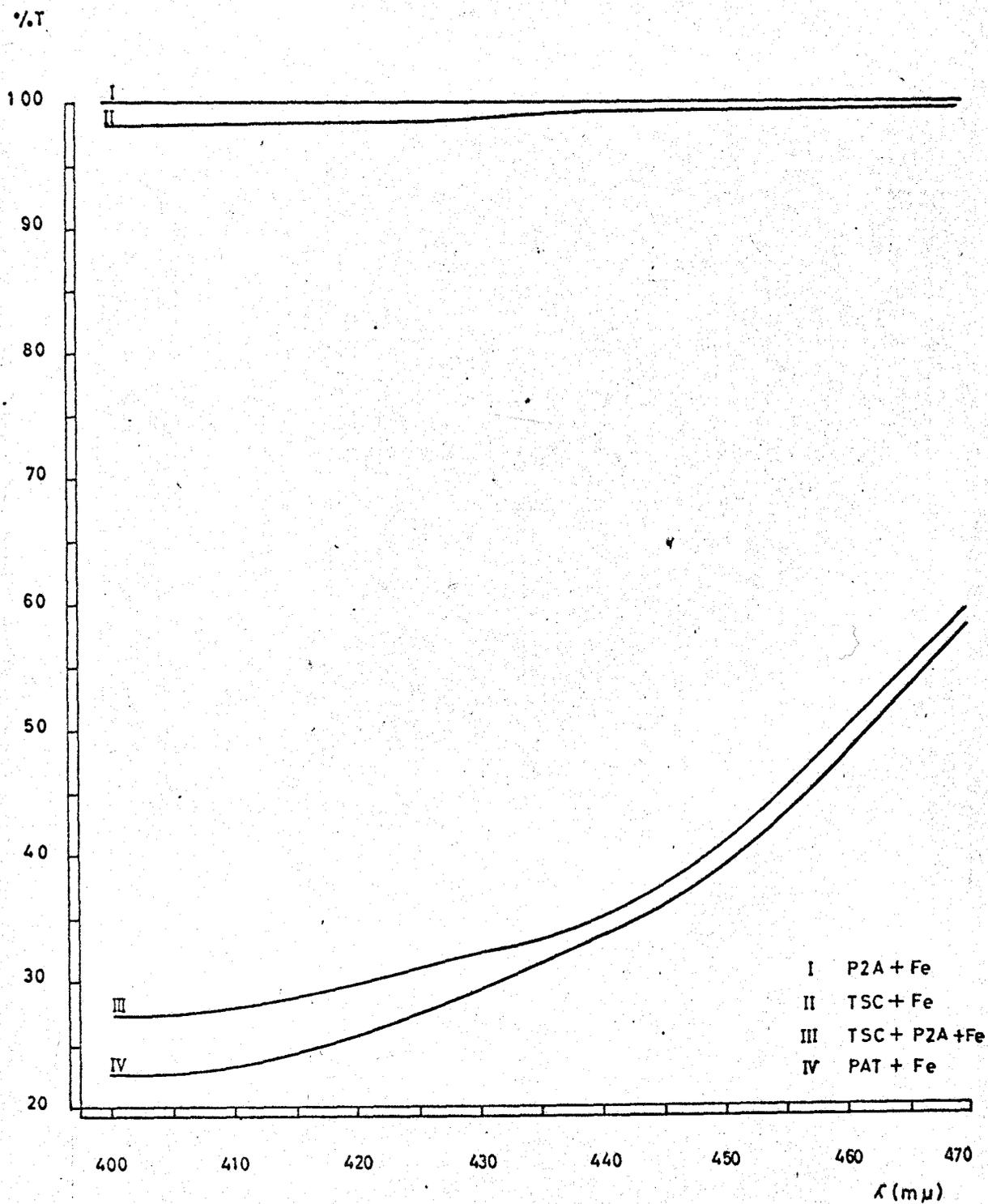
Cada muestra se prepara como se describe en 5.4.1. y con su blanco correspondiente. Se intenta demostrar que el complejo obtenido con esta técnica no es una suma de los posibles Fe(III) - TSC y Fe(III) - picolinaldehído. Los resultados obtenidos en las medidas de las transmisiones de 400 a 470 μ se representan en la gráfica 37. En esta figura también la transmisión de una muestra de igual concentración de Fe(III) con la PAT sintetizada (IV), con fines exclusivamente comparativos.

Las muestras I y II ponen de manifiesto que el Fe(III) no forma con ambos reactivos, aisladamente, ningún compuesto que absorba en esta zona. La semejanza de III y IV parece probar la identidad de los complejos formados usando la PAT y mediante la síntesis "in situ"; las pequeñas diferencias encontradas para esta última técnica se deben, probablemente, a que la síntesis no es total, por lo cual, la cantidad de reactivo realmente presente es menor.

5.4.3.- Influencia de la concentración de Fe(III).

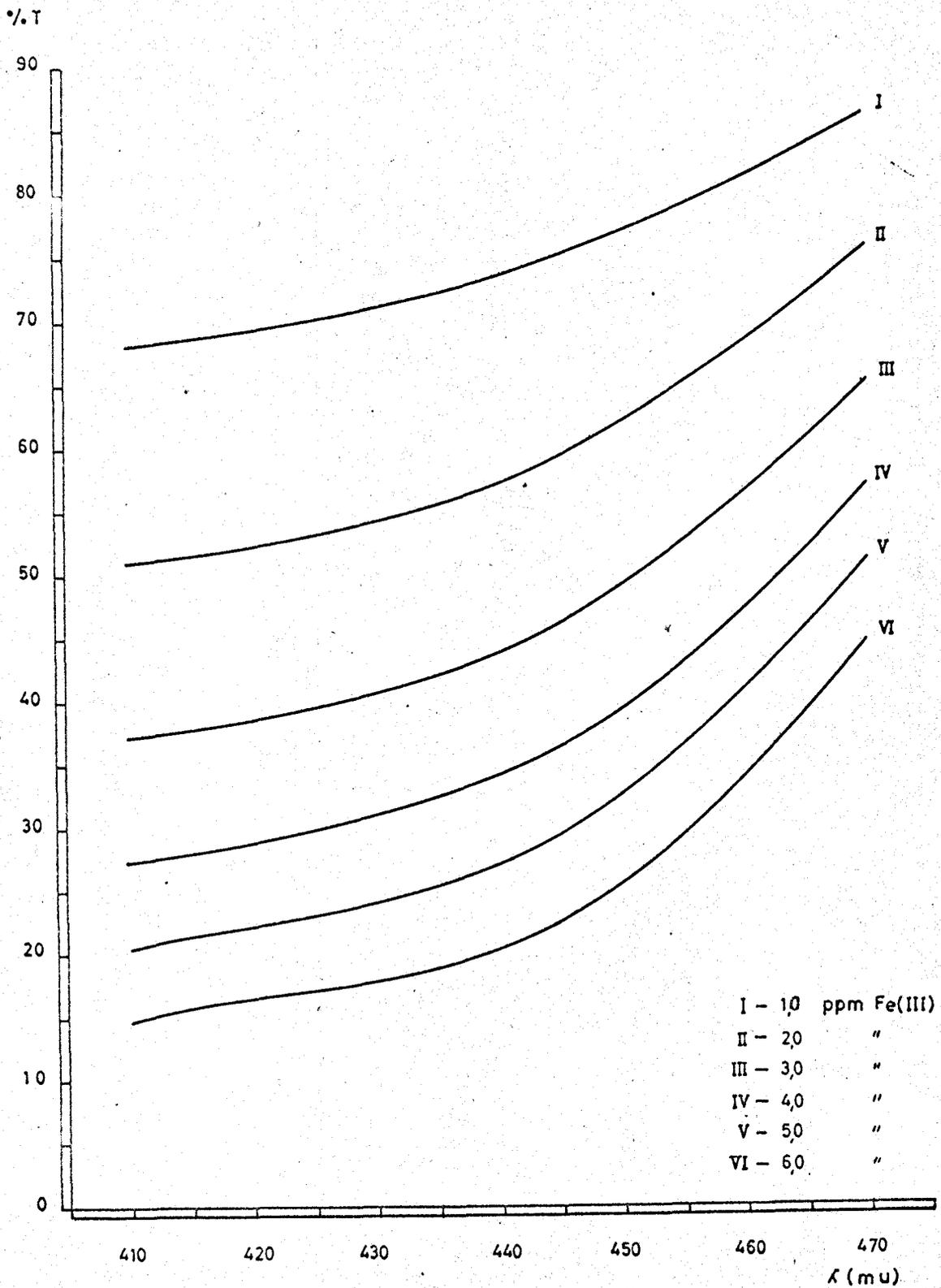
Se preparan 6 muestras con concentraciones de Fe(III) de 1 a 6 ppm, y se miden en la zona visible, frente a un blanco común. Los resultados figuran representados en la gráfica 38. Las curvas son semejantes a las que se obtienen con el reactivo sintetizado.

TRANSMISION LONGITUD DE ONDA
COMPARACION DE LOS TRES COMPLEJOS



Gráfica 37

TRANSMISION LONGITUD DE ONDA
DEL COMPLEJO Fe(III)-PAT, OBTENIDO POR SINTESIS "IN SITU"



Gráfica 38

5.4.4.- Cumplimiento de la ley de Beer.

Los valores de absorbancia a las distintas concentraciones se representan en la gráfica 39, para longitudes de onda de 410 y 425 m μ . Se observa el perfecto cumplimiento de la ley de Beer en el intervalo considerado, así como el hecho de ser menores las sensibilidades que cuando se emplea el reactivo sintetizado (5.2.6). Las absorptividades molares son de 7.400 a 410 m μ y de 6.800 a 425.

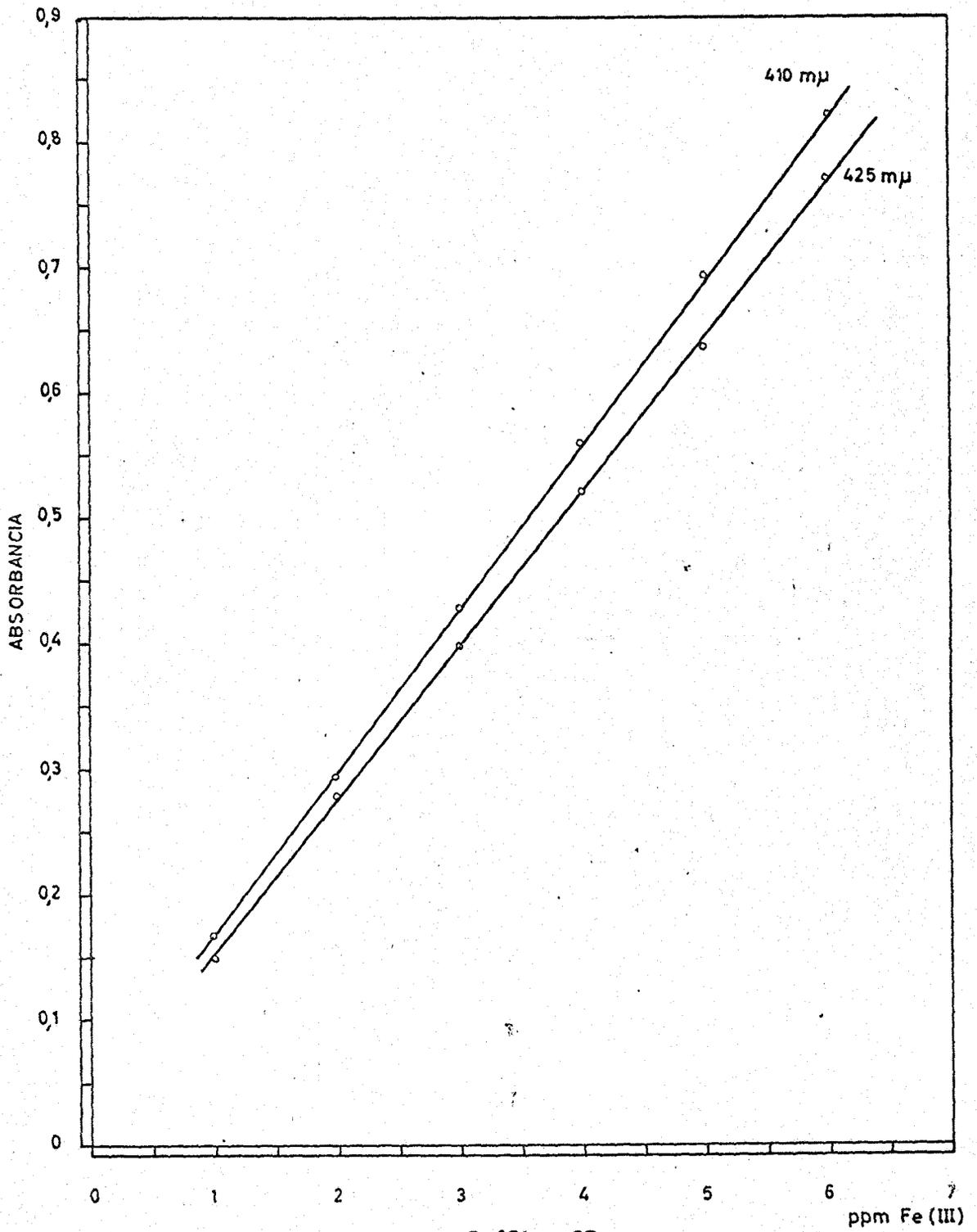
5.4.5.- Estudio estadístico. Precisión del método.

Se prepara una serie de 11 muestras iguales y se mide la absorbancia de cada una a 410 m μ . La concentración es de 4 ppm de Fe(III) en cada una. Se omiten los valores hallados. El valor medio de la absorbancia en las 11 muestras es de 0,562. El error relativo, para un margen de confianza del 95% es de \pm 0,91 %.

LEY DE BEER

DEL COMPLEJO Fe (III)- PAT, EN MEDIO ACIDO DEBIL, OBTENIDO CON EL REACTIVO

"IN SITU"



Gráfica 39

5.5.- INTERFERENCIAS Y SU ELIMINACION.

Se exponen a continuación los resultados obtenidos en el estudio de las interferencias de diversos cationes y aniones en la determinación fotométrica del hierro con la PAT, como se hizo en el capítulo 4º para el caso del cobalto.

Se considera al complejo amarillo como el fundamental, y al el se refieren primeramente las interferencias; el verde - azulado , en el que el hierro está en forma ferrosa y el amarillo en medio fuertemente ácido, por sus especiales características, figuran como métodos de eliminación de dichas interferencias.

5.5.1.- Técnica.

Se sigue un procedimiento semejante al reseñado en 4.5.1. Se preparan numerosas muestras con idéntica concentración de Fe(III) en todas ellas: 4 ppm. Se añaden a continuación cantidades variables de un anión ó catión determinado, 10 ml de PAT y 10 ml de disolución amortiguadora acético - acetato. Se parte siempre de Fe(III). Las medidas se hacen de la forma habitual a 410 m μ , frente a un blanco preparado de igual forma.

5.5.2.- Interferencia de aniones.

Se investigan hasta un nivel de concentración de 10.000 ppm. Interfieren: EDTA, incluso 1 ó 2 ppm, oxalatos a partir de 14, fosfatos desde 30, sulfocianuros a mayores de 500 ppm y tiosulfatos a pequeñas concentraciones por reducir al hierro. Los fluoruros también interfieren apreciablemente, enmascarando al hierro incluso a pequeñas concentraciones.

No interfieren: cloruros, bromuros, sulfatos, nitratos, boratos, citratos, tartratos, cloratos, percloratos, arseniatos y carbonatos, entre otros.

5.5.3.- Interferencia de cationes.

Se investigan hasta una concentración límite de 1.000 ppm. Se procura en todos los casos hallar la cantidad mínima que perturba de forma apreciable. En la tabla XXI se exponen los resultados obtenidos.

Se omiten en esta tabla las interferencias de una serie de cationes que originan gran perturbación por ser la PAT reactivo de ellos; son Co(II), Ni(II) y Cu(II). Cantidades de incluso menos de 1 ppm provocan errores considerables.

Se comprueban que no interfieren, al menos hasta el nivel indicado los siguientes: Al(III), Mn(II), Be(II), W(VI), Ca(II), Sr(II), Ba(II), Tl(I) y K(I). No se les incluye en la tabla.

Las interferencias son mayores en la zona ultravioleta, y en general, a mayores valores de longitud de onda la interverencia de un determinado catión disminuye, pues los compuestos formados entre estos cationes y la PAT son de coloración amarilla (Capítulo 3º).

5.5.4.- Eliminación de interferencias.

Se aplica, como se dijo antes, dos procedimientos fundamentales: a) Uso del medio fuertemente ácido. b) Reducción del hierro y determinación en forma de complejo verde, con ó sin extracción. En el procedimiento a) se mide a 425 m μ , y en el b), a 610, ó 630 m μ cuando se extrae.

TABLA XXI

INTERFERENCIAS EN MEDIO ACIDO DEBIL (pH 5)

Ión extraño en ppm	Absb.a 410 mu	Fe hallado en ppm	% Error
2 Ag(I)	0,664	4,25	6,2
40 Pb(II)	0,622	4,00	0,0
50 Pb(II)	0,635	4,10	2,5
4 Hg(I)	0,628	4,02	0,5
6 Hg(I)	0,635	4,10	2,5
2 Bi(III)	0,650	4,20	5,0
6 Hg(II)	0,625	4,01	0,2
10 Hg(II)	0,655	4,22	5,1
10 Sb(III)	0,630	4,04	1,0
20 Sb(III)	0,657	4,24	6,0
2 Cd(II)	0,628	4,02	0,5
6 Cd(II)	0,648	4,16	4,0
4 Sn(IV)	0,632	4,05	1,2
6 Sn(IV)	0,640	4,12	3,0
200 Cr(III)	0,621	4,00	0,0
250 Cr(III)	0,650	4,20	5,0
2 Zn(II)	0,650	4,20	5,0
2 Pd(II)	0,692	4,48	12,0
2 Pt(IV)	0,664	4,25	6,2
6 Au(III)	0,624	4,01	0,2
10 Au(III)	0,641	4,12	3,0
2 V(V)	0,622	4,00	0,0
10 V(V)	1,500	9,64	141,0

5.5.4.1.- Uso del medio ácido fuerte:

Se sigue la misma técnica descrita en 5.5.3., con la diferencia que se añade en este caso la solución amortiguadora clorhídrico-cloruro potásico de pH 1,2. Las medidas se efectúan a 425 m μ , frente a un blanco preparado de igual forma que las muestras (vease gráfica 32); los resultados figuran en la tabla XXII.

Puede determinarse el Fe(III) en presencia de cantidades 40 veces mayores de Ni(II), de hasta 2 veces de Cu(II), 4 - 5 Au(III), 20 de Bi(III) y 10 de Sb(III). El cobalto interfiere fuertemente.

5.5.4.2.- Uso del complejo verde-azulado:

Se reduce el hierro a la forma ferrosa mediante ácido ascórbico y realizar las medidas a 610 m μ . Como la mayoría de las interferencias absorben en el UV ó comienzos del visible, no influyen a esta longitud de onda.

Se estudia este método con arreglo a la técnica citada, usando la disolución amortiguadora amoniaca - cloruro amónico; el pH de las muestras es de 10,0 - 10,2. Los resultados que se obtienen figuran en la tabla XXIII. Comparando esta con la XXI se observa la desaparición de las interferencias de Pb(II) y la notable disminución de las de Bi(III), Sb(III), Cd(II), V(V), Pd(II) y Zn(II), así como las de las mas importantes de Co(II), Ni(II) y Cu(II). Es posible determinar el hierro en presencia de cantidades hasta 5 veces de Ni(II), 4 de Pd(II), 1 de Co(II) y superiores de otros cationes. La reducción del hierro en presencia de Cu(II) u Au(III) se realiza con hidroxilamina, por precipitar ambos cationes en presencia de grandes cantidades de ascórbico.

TABLA XXII

INTERFERENCIAS EN MEDIO ACIDO FUERTE (pH 1)

Ión extraño en ppm	Absb.a 425 mu	Fe hallado en ppm	% Error
10 Bi(III)	0,475	4,00	0,0
80 Bi(III)	0,470	3,95	- 1,2
100 Bi(III)	0,360	3,10	- 22,5
40 Sb(III)	0,469	3,95	- 1,2
100 Sb(III)	0,145	1,40	- 65,0
8 Cu(II)	0,476	4,00	0,0
10 Cu(II)	0,500	4,20	5,0
900 Cd(II)	0,475	4,00	0,0
1000 Cd(II)	0,450	3,80	5,0
150 Ni(II)	0,477	4,01	0,2
200 Ni(II)	0,405	3,50	- 12,5
2 Pd(II)	0,525	4,40	10,0
2 Pt(IV)	0,545	4,60	12,5
16 Au(III)	0,476	4,00	0,0
20 Au(III)	0,485	4,10	2,5
2 V(V)	0,505	4,25	6,2
900 Zn(II)	0,476	4,00	0,0
1000 Zn(II)	0,450	3,80	- 5,0

TABLA XXIII

INTERFERENCIAS EN MEDIO ALCALINO (pH 10)

COMPLEJO FERROSO

Ión extraño en ppm	Absb.a 610 mu	Fe hallado en ppm	% Error
1000 Pb(II)	0,415	4,00	0,0
70 Bi(III)	0,418	4,01	0,2
80 Bi(III)	0,400	3,85	- 3,7
100 Bi(III)	0,377	3,65	- 8,7
70 Sb(III)	0,415	4,00	0,0
80 Sb(III)	0,405	3,90	- 2,5
60 Cd(II)	0,416	4,00	0,0
80 Cd(II)	0,245	2,35	- 41,2
250 Zn(II)	0,417	4,01	0,2
300 Zn(II)	0,371	3,60	- 10,0
20 Ni(II)	0,414	4,00	0,0
24 Ni(II)	0,375	3,60	- 10,0
4 Co(II)	0,414	4,00	0,0
6 Co(II)	0,430	4,20	5,0
15 Pd(II)	0,416	4,00	0,0
20 Pd(II)	0,425	4,10	2,5
2 Pt(IV)	0,440	4,25	6,2
8 Mn(II)	0,415	4,00	0,0
10 Mn(II)	0,370	3,60	- 10,0
4 Au(III)	0,420	4,05	1,2
8 Cu(II)	0,416	4,00	0,0
12 Cu(II)	0,425	4,10	2,5
60 V(V)	0,420	4,05	1,2

La adición del reductor cuando el cobre ó el oro están presentes es necesaria aunque se midan las muestras inmediatamente ó se realice la extracción, pues el Fe(II), de lo contrario pasa parcialmente a la forma férrica, ya que el Cu(II) ó el Au(III) en estas condiciones actúan como oxidantes, provocando errores de consideración.

5.5.4.3.- Extracción:

Es recomendable efectuarla en presencia de cantidades importantes de Ni y Co, particularmente cuando se superan las cantidades límites referidas en 5.5.4.2. Se opera siguiendo la técnica descrita en 5.3.8.1.

Se consigue por este procedimiento determinar hierro en presencia de cantidades 8 veces mayores de cobalto, 5 de níquel y 3 de cobre.

5.5.4.4.- Enmascaramiento:

Se consigue enmascarar con éxito el Bi(III) y Sb(III) mediante la adición de tartrato sódico. Con 1 g de esta sustancia, en medio acético-acetato ó ácido fuerte se consigue determinar el hierro en presencia de cantidades iguales de bismuto y dobles de antimonio.

6.- ESTUDIO DE LA REACCION ENTRE EL Ni(II) y LA PAT.APLICACION A LA DETERMINACION FOTO- METRICA DEL NIQUEL.

Cuando se mezcla una disolución de PAT con otra de Ni(II) se obtiene un compuesto soluble de color amarillo intenso, que absorbe preferentemente en la zona de 350 a 450 μ . La sensibilidad de la reacción en un medio de pH de 6 a 9 es de 1:1.000.000, lo que permite detectar con ella hasta 1 ppm de Ni(II). Este capítulo está dedicado al estudio de dicha reacción, fundamentalmente con vistas a la aplicación fotométrica.

Se sigue una técnica y un orden semejante a los empleados en capítulos precedentes, estudiando primeramente la influencia de los factores que intervienen en la reacción, trazándose luego la ley de Beer, para concluir con un estudio inorgánico del complejo obtenido en disolución. Las interferencias del método fotométrico que se establece se investigan en la última parte del capítulo.

Se obtiene una reacción semejante si en lugar de la tiosemicarbazona del picolinaldehído se usa una mezcla de tiosemicarbazida y picolinaldehído, que se efectúa en el mismo lugar que está el catión (técnica "in situ"). El esquema de este estudio es semejante a los anteriormente realizados.

6.1.- INFLUENCIA DEL pH SOBRE LA REACCION.

El color del compuesto Ni(II) - PAT desaparece en medio fuertemente ácido, por debajo de pH 4, aproximadamente y se atenúa en medio fuertemente alcalino. Para determinar la zona de pH en que la absorción del complejo es máxima se estudia su influencia sobre la reacción, siguiendo las normas de 4.1.

6.1.1.- Técnica: En matraces de 50 ml se ponen una cantidad fija de Ni(II), tal que al diluir la concentración sea siempre de 4 ppm, y se añaden 10 ml de disolución de PAT y la disolución para mantener el pH en el valor deseado, diluyendo a continuación. Se mide al cabo de una hora, frente a blancos preparados de forma análoga. La variación del pH se consigue con las sustancias siguientes:

- a) Con $\text{SO}_4\text{H}_2\text{N}$ N y cantidades variables de acetato sódico trihidratado se estudia el intervalo de 2,10 a 6,55.
- b) Con acetato sódico trihidratado se estudia desde 7,20 hasta 8,25.
- c) Con NaOH 0,1 N desde 9,10 hasta 11,40.

En la tabla XXIV se exponen los resultados obtenidos, los cuales se representan en la gráfica 40. En esta no aparecen los valores de pH inferior a 4, pues en esas condiciones de acidez el complejo no se forma.

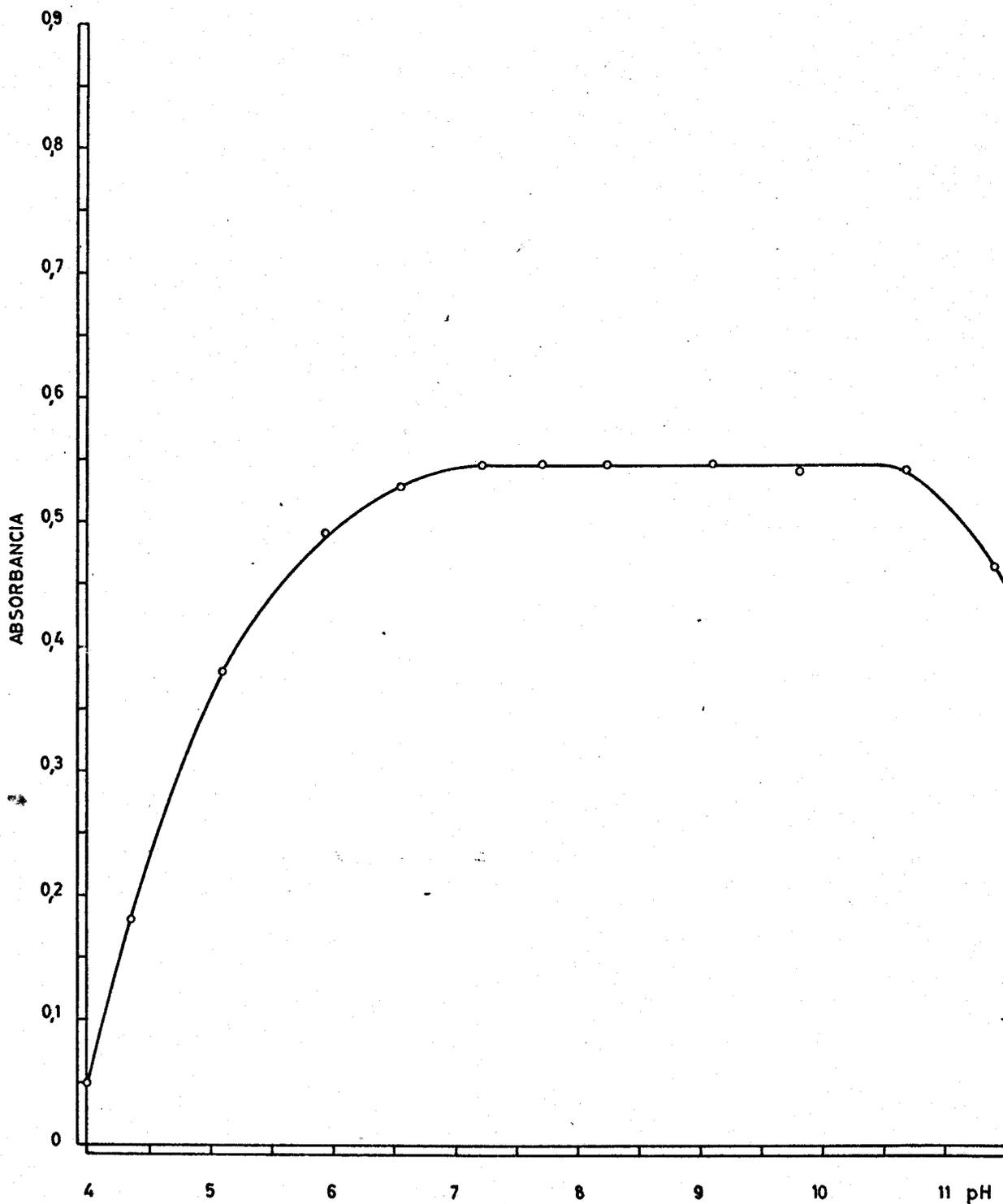
Las curvas que se obtienen son análogas. Se exponen las absorbancias a 415 m μ porque a valores de pH muy ácidos ó muy básicos el reactivo solo absorbe mucho.

TABLA XXIV

INFLUENCIA DEL pH EN LA FORMACION DEL COMPLEJO

pH de las muestras	Absorbancia a 415 mμ
2,10	0,000
3,30	0,000
4,00	0,050
4,35	0,181
5,10	0,380
5,95	0,490
6,55	0,530
7,20	0,547
7,70	0,547
8,00	0,550
8,25	0,546
9,10	0,548
9,80	0,541
10,70	0,540
11,40	0,460

INFLUENCIA DEL pH EN LA FORMACION DEL COMPUESTO COLOREADO Ni-PAT



Gráfica 40

6.1.2.- Conclusiones.

En la gráfica 40 puede observarse que para valores de pH comprendidos entre 7 y 11,7, aproximadamente, la curva de absorción no experimenta variación, manteniéndose la absorbancia en un valor de 0,545 a 0,550. Por encima de pH 11 la absorción disminuye apreciablemente, lo mismo que a pH inferiores a 6. En medio ácido fuerte la absorción es nula, lo que indica que el compuesto no absorbe en estas condiciones.

El estudio que sigue se realiza en medio tampón borato-sosa de pH 8,20, a fin de trabajar en la zona óptima en la que la absorbancia es máxima y no experimenta variación para pequeñas modificaciones del pH. Identicos resultados se obtienen en medio amoniacal, pero no se ha empleado este por los inconvenientes que presenta el desarrollo en él de la reacción "in situ".

6.2.- ESTUDIO FOTOMETRICO DE LA REACCION EN MEDIO ALCALINO DEBIL.

Las medidas se realizan inmediatamente despues de ser preparadas las muestras, porque el complejo se forma inmediatamente. Se emplea en todos los casos la disolución amortiguadora bórico - borato. En el desarrollo de este apartado se sigue el mismo orden que en el correspondiente al cobalto.

6.2.1.- Cántidad óptima de reactivo.

Se mantiene constante la concentración de Ni(II) y se varía el volumen de reactivo en diversas muestras, para determinar la cantidad necesaria del mismo para el desarrollo de la reacción, como se hace en 4.2.1. La concentración de Ni(II) se fija en 3 ppm, añadiéndose 10 ml de disolución amortiguadora. Las medidas se efectúan a 385 m μ , en donde la absorción es máxima. Los resultados figuran en la tabla XXV. Para 3 ppm de níquel son suficientes 5 ml de reactivo. Se ponen 10 ml

TABLA XXV

DETERMINACION DE LA CANTIDAD OPTIMA DE REACTIVO

Vol. react. en:ml	0,5	1	2	3	5	7	10
Absb. a 385 mu	0,535	0,915	0,947	0,954	0,966	0,970	0,969

TABLA XXVI†

ESTABILIDAD CON EL TIEMPO

λ (mμ)	Absorbancia							
	Horas:	0	1	3	5	7	12	24
360	Absb	0,541	0,542	0,541	0,541	0,542	0,542	0,542
385		0,641	0,641	0,640	0,639	0,640	0,641	0,642
410		0,368	0,370	0,369	0,369	0,370	0,371	0,372
425		0,142	0,142	0,143	0,142	0,142	0,140	0,142

en todos los casos estudiados, para poder ampliar la zona de concentraciones de Ni(II).

6.2.2.- Estabilidad con el tiempo.

Se mide la absorción de una muestra de 2 ppm de Ni(II) a distintos intervalos de tiempo, a varias longitudes de onda, con los resultados de la tabla XXVI, que demuestran la estabilidad de las disoluciones, al menos durante 24 horas.

6.2.3.- Influencia de la concentración de níquel (Zona UV próxima).

Se miden las transmisiones de una serie de muestras de concentraciones de Ni(II) entre 0,5 y 3 ppm, siguiendo la técnica descrita, y realizando las medidas entre 360 y 400 m μ . Los resultados figuran en la gráfica 41. Las curvas muestran su mayor absorción entre 380 - 385 m μ .

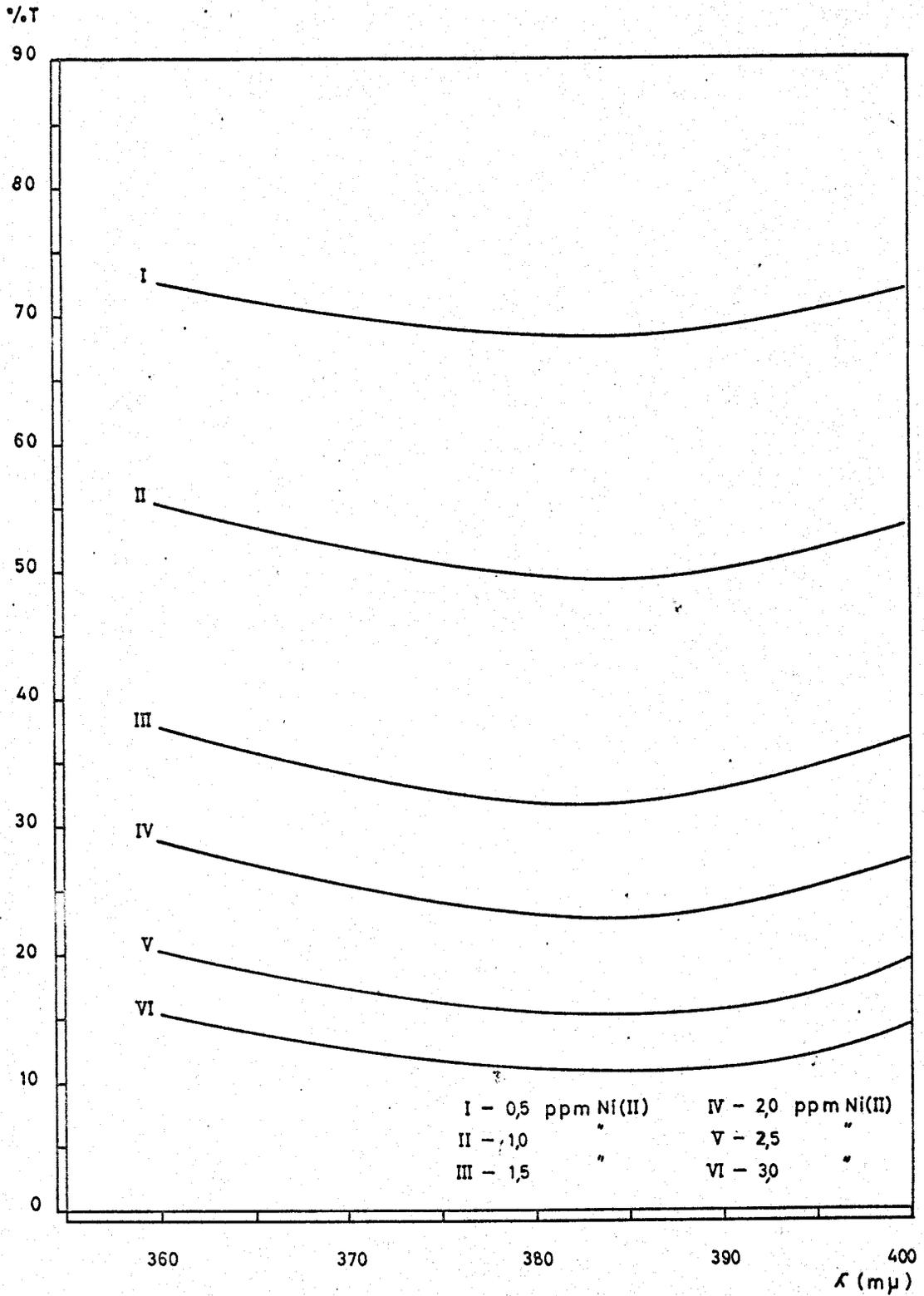
6.2.4.- Id en la zona visible.

Se efectúa un estudio análogo en esta zona. Se mide la transmisión entre 400 y 450 m μ , con concentraciones entre 0,5 y 5,0 ppm de Ni(II). Los resultados figuran en la gráfica 42. La sensibilidad aquí es menor que en la zona ultravioleta.

6.2.5.- Cumplimiento de la ley de Beer.

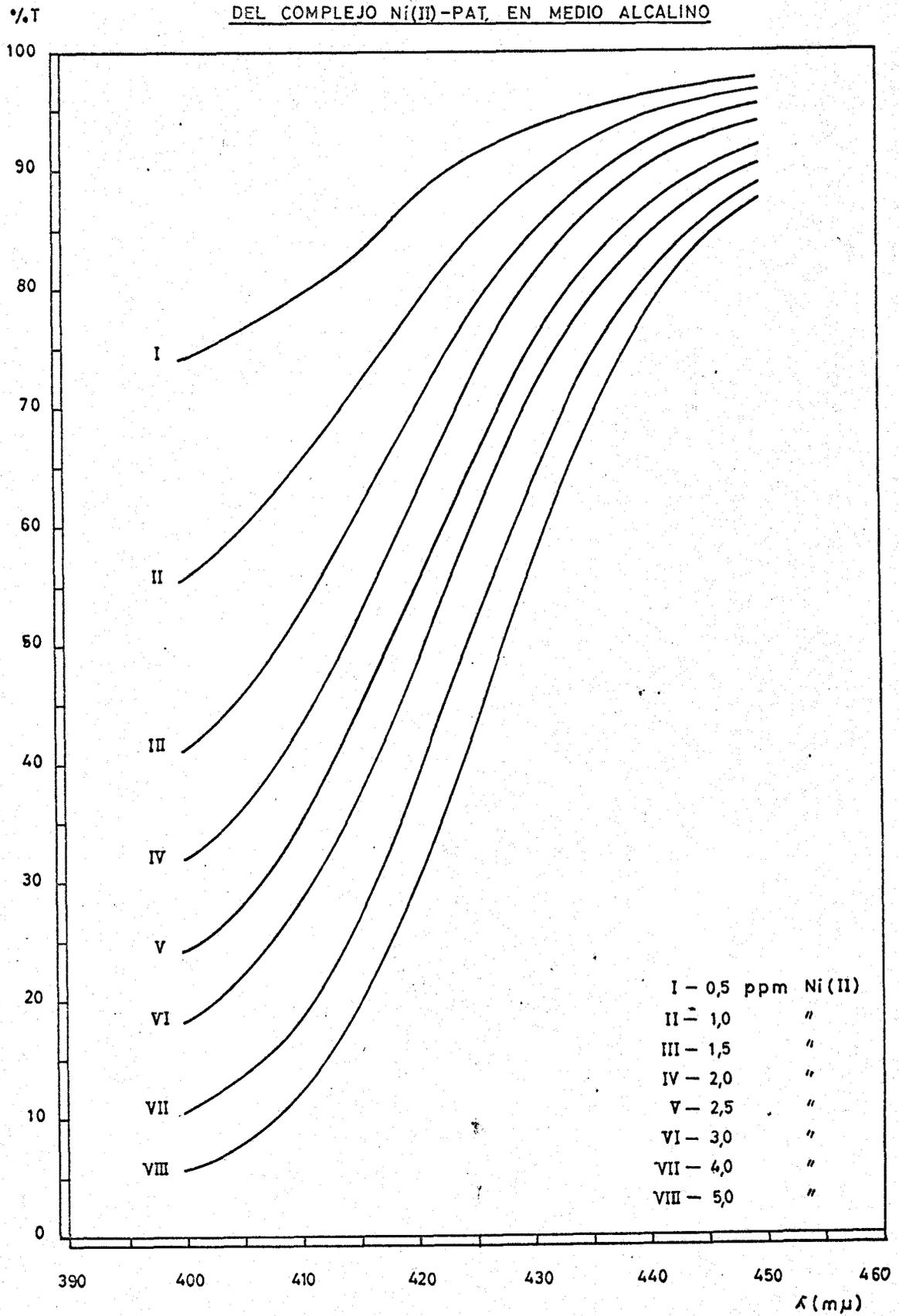
La representación de la absorbancia en función de la concentración de Ni(II) a 385 y 410 se expone en la gráfica 43, en la que puede verse que la ley de Beer se cumple para concentraciones de 0,5 a 5 ppm de Ni(II), lo que permite utilizar de ambas longitudes de onda en la fotometría del níquel.

TRANSMISION LONGITUD DE ONDA
DEL COMPLEJO Ni(II)-PAT, EN MEDIO ALCALINO



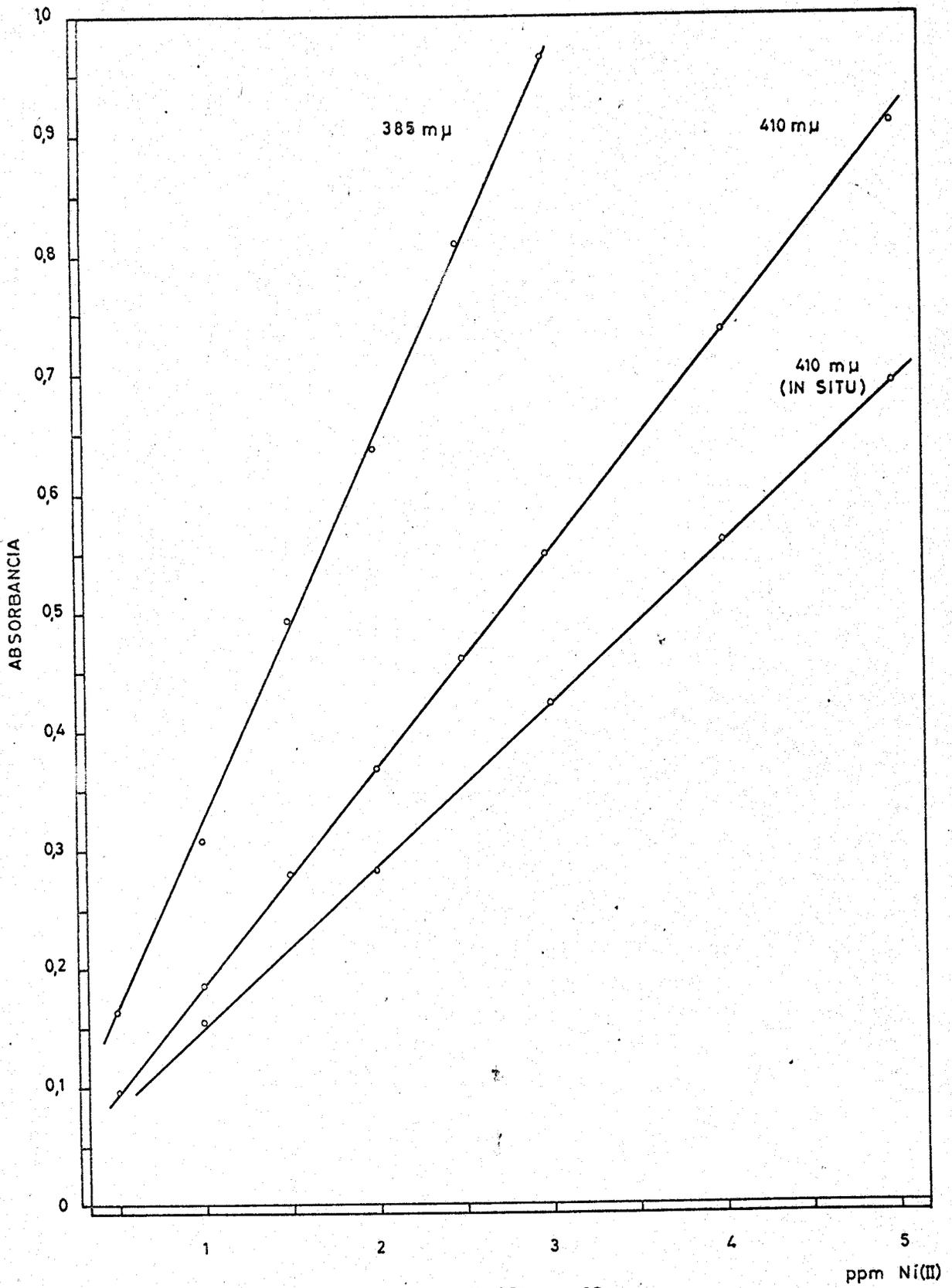
Gráfica 41

TRANSMISION LONGITUD DE ONDA
DEL COMPLEJO Ni(II)-PAT, EN MEDIO ALCALINO



Gráfica 42

LEY DE BEER
DEL COMPLEJO Ni(II)-PAT, EN MEDIO ALCALINO



Gráfica 43

6.2.6.- Cálculo de las absorptividades molares.

De los valores de la gráfica anterior se calculan las absorptividades molares, aplicando el método de los mínimos cuadrados de la forma habitual.

Se obtienen los valores de 19.000 para 385 mu y de 9.750 para 410 mu.

6.2.7.- Estudio estadístico. Precisión del método.

Se sigue el procedimiento habitual, preparando 11 muestras análogas, con 2 ppm de Ni(II) y las cantidades establecidas de reactivo y disolución amortiguadora. Las medidas se efectúan a 410 mu. Los resultados figuran en la tabla XXVII.

De esta tabla se deduce que $\bar{X} = 0,368$, $\sum (x - \bar{X})^2 = 111 \cdot 10^{-6}$.

La desviación típica es $S = \pm 3,34 \cdot 10^{-3}$. La desviación típica de la media es $S_m = \pm 1,03 \cdot 10^{-3}$.

El % de erro es $\pm 0,62$ %, suponiendo 10 grados de libertad y 95% como límite de confianza.

El 95 % de las medidas estarán comprendidas entre los valores:

$$0,368 \pm 0,0023$$

TABLA XXVII

ESTUDIO ESTADISTICO DEL METODO FOTOMETRICO

x	$x - \bar{x}$	$(x - \bar{x})^2$
0,367	0,001	$1 \cdot 10^{-6}$
0,370	0,002	$4 \cdot 10^{-6}$
0,368	0,000	$0 \cdot 10^{-6}$
0,373	0,005	$25 \cdot 10^{-6}$
0,363	0,005	$25 \cdot 10^{-6}$
0,369	0,001	$1 \cdot 10^{-6}$
0,372	0,003	$9 \cdot 10^{-6}$
0,370	0,001	$1 \cdot 10^{-6}$
0,368	0,000	$0 \cdot 10^{-6}$
0,368	0,006	$36 \cdot 10^{-6}$
0,365	0,003	$9 \cdot 10^{-6}$

$$\bar{x} = 0,368$$

$$\sum (x - \bar{x})^2 = 111 \cdot 10^{-6}$$

6.3.- DESARROLLO HOMOGENEO DEL COLOR.

De modo semejante a como ocurre con el Co(II) y el Fe(III), es posible desarrollar la reacción Ni(II) - PAT usando los reactivos generadores de la PAT, tiosemicarbácida y picolinaldehído. La reacción tiene lugar, al igual que las anteriores, a temperatura ambiente, pero el calor la favorece de forma apreciable.

Las condiciones óptimas de calefacción para conseguir las mayores absorbancias y estabilidades son : 50 °C durante 15 minutos, y las cantidades adecuadas de ambos reactivos son de 3 ml de disolución al 0,5 % de cada uno. Dada la semejanza de sus pesos moleculares están en relación prácticamente equimolecular.

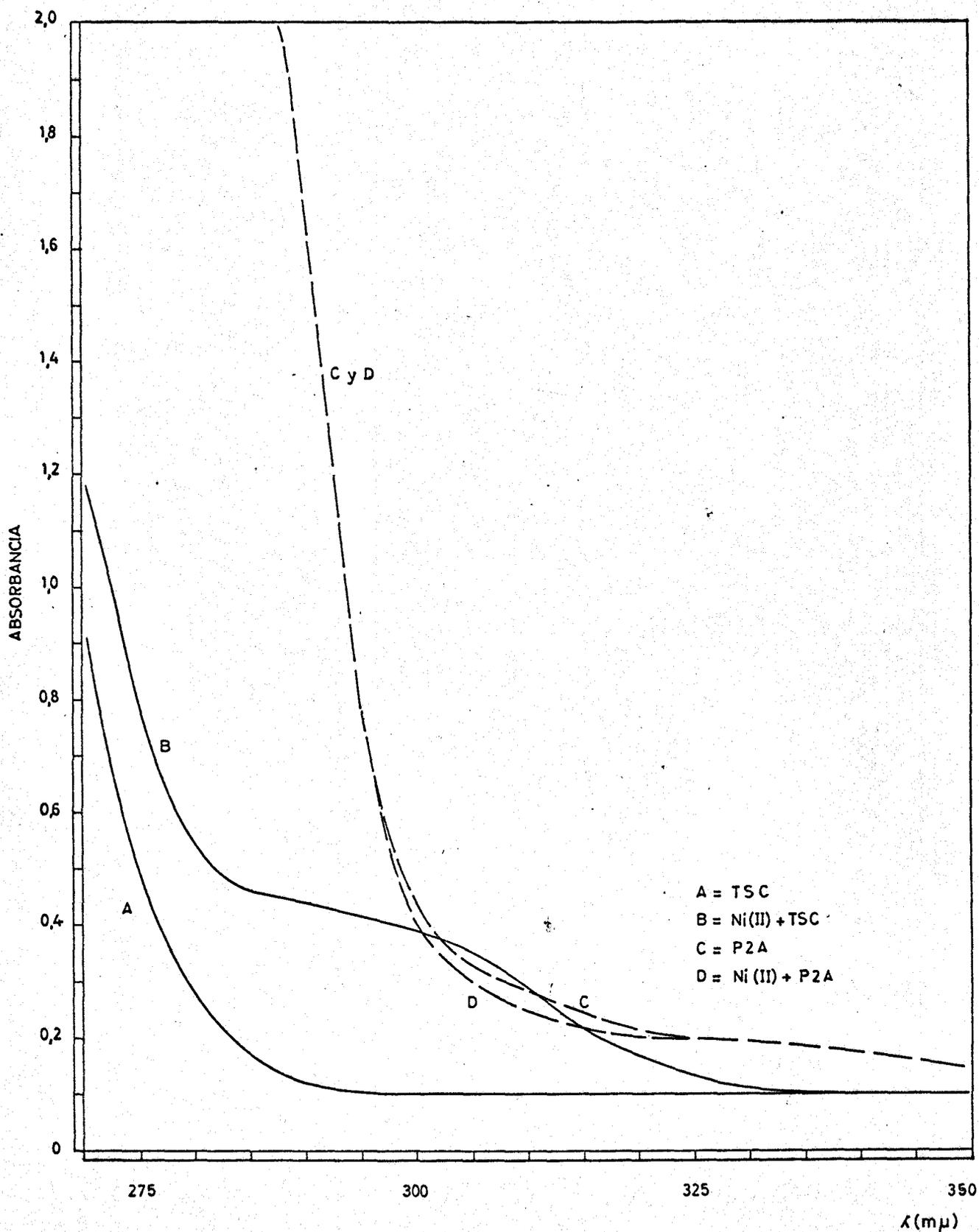
6.3.1.- Técnica.

Es semejante a la descrita en los capítulos anteriores para el cobalto y el hierro (4.3.1. y 5.4.1.). La absorción de las muestras se mide a la hora de haber sido preparadas. Cada muestra lleva 10 ml de disolución amortiguadora bórico - borato. Como blanco se usan las mismas disoluciones sin Ni(II), lo que es indispensable en la zona UV, debido a la intensa absorción del reactivo.

6.3.2.- Estabilidad.

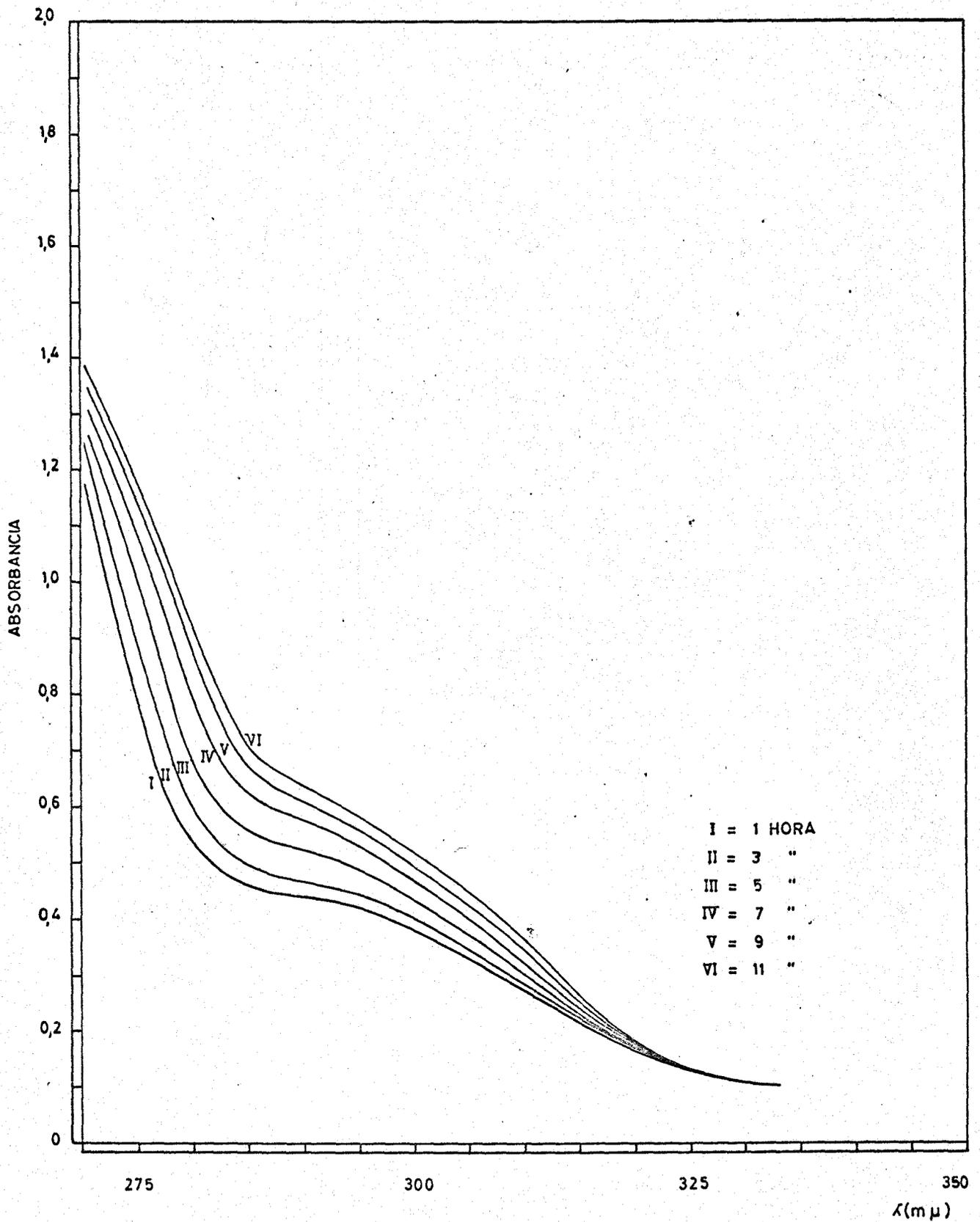
Se sigue la técnica habitual. La concentración de Ni(II) después de diluir a 50 ml es de 4 ppm. Se comprueba que la muestra no experimenta variación alguna después de transcurrida hora y media a partir de la primera medida. A las dos horas la variación es del 3 %, y a las cinco horas, del 12,5 %. Las variaciones son por defecto. La estabilidad es, pues, suficiente para fines prácticos.

PRODUCTOS DE LAS REACCIONES ENTRE Ni(II)-TSC Y Ni(II)-P2A



Gráfica 44

EVOLUCION DEL COMPLEJO Ni(II)-TSC CON EL TIEMPO



Gráfica 45

pulverulento que impide realizar las medidas. Este aumento paulatino de la absorbancia indica un aumento de la cantidad de complejo formado entre el Ni(II) y la tiosemicarbacida.

6.3.2.2.- Conclusiones:

La formación del complejo Ni - TSC explica la inestabilidad de las muestras cuando se prepara el complejo Ni - PAT por síntesis "in situ", pues aunque no absorbe en el visible sustrae Ni y desplaza el equilibrio, provocando que el complejo Ni - PAT desaparezca parcialmente. Es una de las explicaciones que puede darse. En la práctica es posible de todas formas utilizar esta técnica, dado que durante más de hora y media es perfectamente estable.

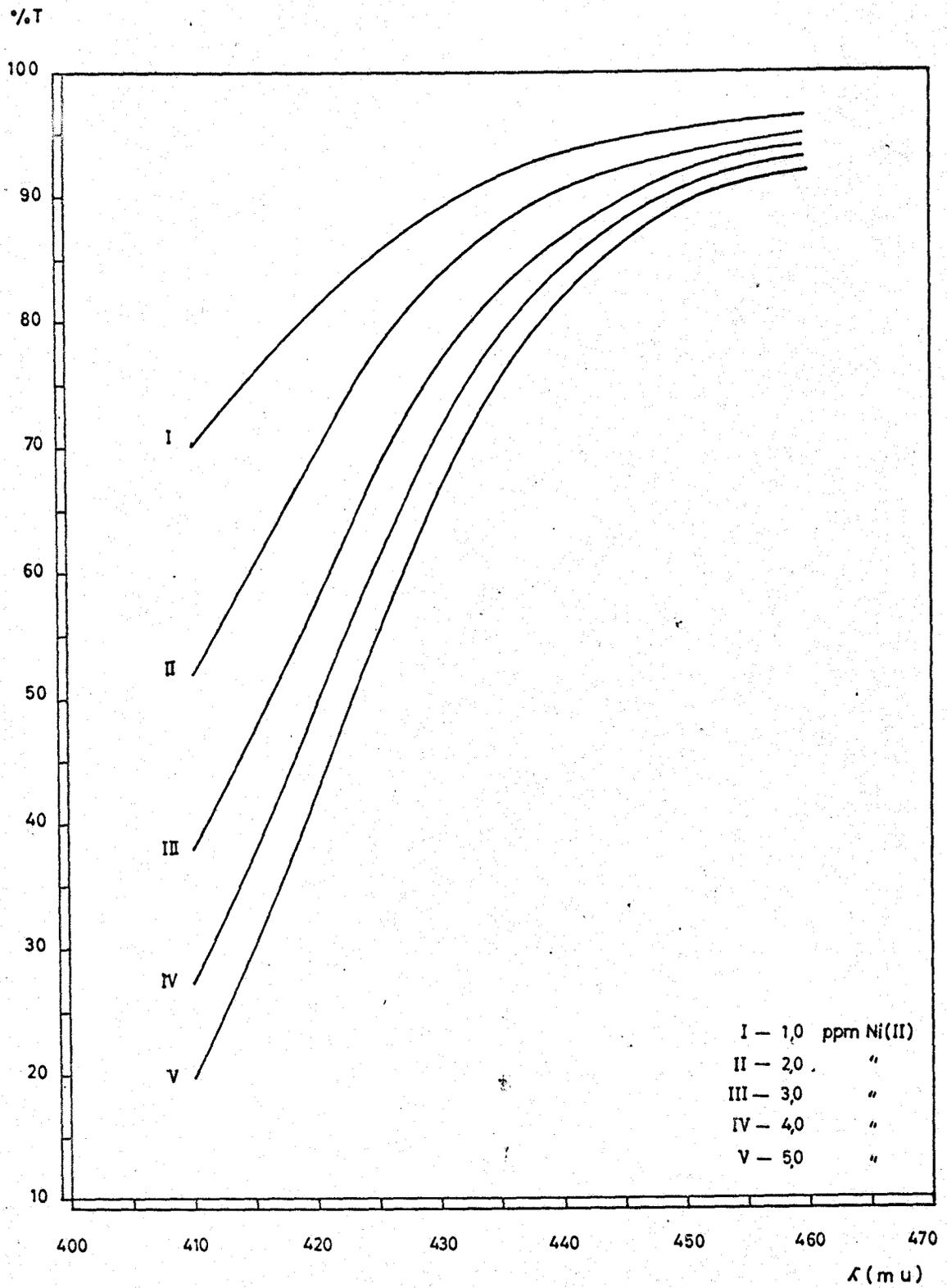
6.3.3.- Influencia de la concentración de Ni(II).

Se estudia la influencia de la concentración del Ni(II) con la técnica "in situ". Se preparan varias muestras en las que lo único que se hace variar es la concentración de Ni(II), desde 1 a 5 ppm. Las medidas se realizan frente a un blanco común preparado de la misma forma, y en la zona visible del espectro. Los resultados obtenidos figuran en la gráfica 46.

6.3.4.- Cumplimiento de la ley de Beer.

Los valores de la absorbancia de las muestras reseñadas en el apartado anterior para las diferentes concentraciones figuran representadas en la gráfica 43, para 410 m μ . La ley de Beer se cumple perfectamente entre 1 y 5 ppm, aunque la pendiente es menor y la sensibilidad más pequeña.

TRANSMISION LONGITUD DE ONDA
DEL PRODUCTO DE LA REACCION ENTRE Ni(II) Y TSC + P2A



Gráfica 46

6.4.- ESTUDIO DE LA NATURALEZA DEL COMPLEJO FORMADO.

Se exponen a continuación los datos obtenidos en la determinación de algunas características del complejo en disolución, análogamente a como se hace en capítulos precedentes.

6.4.1.- Estequiometría del complejo en disolución.

Se emplea el método de Job ó de las variaciones continuas, descrito en capítulos anteriores.

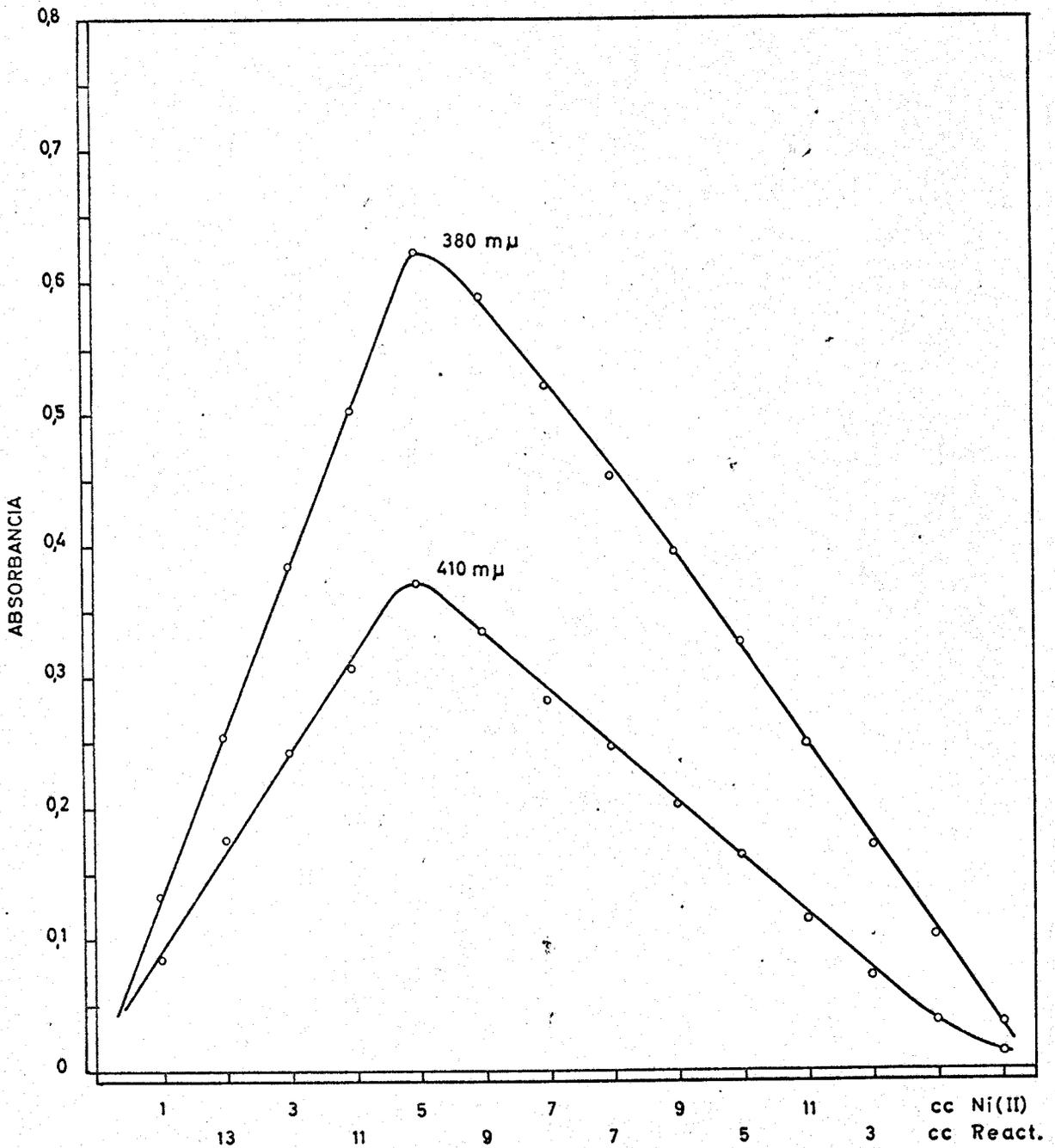
Técnica: Se preparan disoluciones equimoleculares de Ni(II) y de PAT de concentraciones $2,25 \cdot 10^{-4}$ molar. Se preparan 14 muestras en las que la suma de los volúmenes de dichas soluciones es en todos los casos de 15 ml. Se añaden 10 ml de disolución amortiguadora y se diluyen a 50 ml. Cada muestra se mide frente a su blanco correspondiente a 385 y 410 m μ .

Los valores que se obtienen figuran en la gráfica 47. Se deduce que la máxima absorbancia se da cuando la relación de Ni(II) a PAT es de 5 a 10, lo que indica que el Ni(II) y el reactivo se unen en la relación de 1 átomo de Ni(II) a 2 moléculas de reactivo. La fórmula es Ni(PAT)₂.

6.4.2.- Determinación de la constante de disociación aparente.

Se sigue análogo procedimiento al descrito en 4.4.2. Se miden las absorbancias de dos muestras, una de las cuales contiene gran exceso de reactivo. Las soluciones equimoleculares de catión y reactivo tienen una concentración $1,01 \cdot 10^{-3}$ M. En una y otra se ponen 5 ml de disolución de catión añadiendo 10 ml de disolución de reactivo a la primera y diluyendo con este en la segunda. El pH se fija con 10 ml de tampón. Las

ESTEQUIOMETRIA
DEL COMPLEJO Ni(II)-PAT



Gráfica 47

medidas se efectuan a 440 mu. Los resultados hallados son 0,412 y 0,441, respectivamente. Con estos valores se opera de la forma habitual. El valor de la constante que se obtiene es $9,8 \cdot 10^{-11}$. El pK_c es de 10, aproximadamente. Las medidas se han efectuado a la temperatura de 20 °C.

6.5.- INTERFERENCIAS Y SU ELIMINACION.

Se exponen los resultados obtenidos en el estudio de las interferencias de los cationes y aniones mas frecuentes, al igual que en capitulos anteriores. La concentración de Ni(II) se fijó en todos los casos en 2 ppm; los volúmenes de disolución de reactivo y disolución amortiguadora empleados han sido siempre de 10 ml para cada uno. Las medidas se efectuan a 410 mu.

6.5.1.- Interferencias de aniones.

Se investigan hasta un nivel de 10.000 ppm. Interfieren: EDTA a concentraciones incluso de 1 ó 2 ppm, tiosulfatos y oxalatos a mayores de 100 ppm.

No interfieren los siguientes: cloruros, fluoruros, bromuros, yoduros, sulfatos, nitratos, boratos, cloratos, percloratos, arseniatos, carbonatos, citratos, fosfatos y sulfocianuros.

6.5.2.- Interferencias de cationes.

La concentración límite estudiada es de 1.000 ppm de cada uno de los cationes ensayados. Los resultados obtenidos se hallan en la tabla 28. Puede deducirse fácilmente el techo de las interferencias. Se omite en la tabla la perturbación debida a los cationes Fe(II), Fe(III), Co(II) y Cu(II), ya que al ser la PAT un buen reactivo de todos ellos, cantidades de pocas gammas provocan errores considerables. No figuran tampoco aquellos cationes que no perturban: W(VI), álcalinos y alcalino-

TABLA XXVIII

Ión extraño en ppm	Absb. a 410 mμ	Ni hallado en ppm	% Error
2 Pb(II)	0,380	2,06	3,0
6 Pb(II)	0,418	2,24	12,0
4 Bi(III)	0,270	1,47	- 26,5
2 Sb(III)	0,360	1,96	- 4,0
4 Sb(III)	0,248	1,34	- 33,0
15 Cr(III)	0,368	2,00	0,0
20 Cr(III)	0,390	2,12	6,0
30 Cr(III)	ppta		
15 Al(III)	0,367	2,00	0,0
20 Al(III)	0,360	1,96	- 4,0
4 Mn(II)	0,550	2,98	49,0
2 Zn(II)	0,370	2,01	0,5
4 Zn(II)	0,419	2,24	12,0
2 Pd(II)	0,415	2,22	11,0
6 Pt(IV)	0,368	2,00	0,0
10 Pt(IV)	0,400	2,16	8,0
4 Au(III)	0,366	1,99	- 0,5
6 Au(III)	0,388	2,11	5,5
2 V(V)	0,367	2,00	0,0
4 V(V)	0,378	2,05	2,5
10 V(V)	0,396	2,16	8,0

- terreos, al menos hasta el nivel considerado.

Las medidas se hacen en todos los casos a los quince minutos de preparadas. De la tabla se deduce que el Bi y Sb presentan una gran perturbación por defecto, debido a que estos cationes forman complejos estables con la PAT que absorben preferentemente en la zona ultravioleta. Con respecto a las fotometrías desarrolladas en medio alcalino se observa aquí un notable aumento de las perturbaciones debidas al Zn y Mn, que forman compuestos con el reactivo en medio básico.

6.5.1.- Eliminación de interferencias.

No es posible la eliminación de interferencias mediante el desarrollo de la fotometría en medio ácido fuerte, pues el complejo no se forma en estas condiciones. Se puede efectuar en medio acético-acetato, a pH 5, con lo que las perturbaciones de algunos cationes, como Zn y Mn, se hacen mucho menores. La extracción se ha intentado con diversos compuestos orgánicos, pero los resultados no son satisfactorios, pues el complejo de Ni(II) se extrae acompañado de los correspondientes de Fe(III), Co(II), etc.

Se consigue determinar el Ni(II) frente a Fe(III) enmascarando este con FNa. Es conveniente partir de fluoruro previamente disuelto, pues de esta forma es menos frecuente la aparición de precipitados por insolubilización en medio hidroalcohólico. Se emplea el reactivo al 0,25 %, usando 4 ml solamente. Con 0,6 g de FNa se consigue determinar Ni(II) en presencia de cantidades 2,5 mayores de Fe(III).

Frente a Co(II) ó Cu(II) se puede determinar el Ni(II) por diferencia, aprovechando que la coloración del complejo PAT-Ni desaparece a pH menor de 3, mientras que permanece la de los otros. Sobre estas determinaciones se efectúa un estudio mas detallado en el capítulo 8º.

7.- ESTUDIO DE LA REACCION ENTRE EL Cu(II) Y LA PAT. APLICACION A LA DETERMINACION FOTO- METRICA DEL COBRE.

Al mezclar una disolución de Cu(II) con otra de PAT se obtiene un compuesto verde-amarillento soluble, que absorbe preferentemente en la zona de 350 a 450 m μ . La sensibilidad de la reacción es de 1:500.000. En el presente capítulo se estudia dicha reacción siguiendo un orden parecido al que se empleó en capítulos anteriores.

También se produce la reacción si en lugar de la PAT se usa una mezcla de disoluciones de TSC y picolinaldehído.

7.1.- INFLUENCIA DEL pH Y DEL ESTADO DE OXIDACION DEL COBRE=

La sensibilidad de la reacción es mayor en medio alcalino, aunque la coloración no desaparece del todo mas que a pH muy ácido. Se ha estudiado la influencia del pH sobre el desarrollo de la reacción con el fin de localizar la zona óptima para las medidas fotométricas. Se ha investigado también la influencia de los reductores sobre el complejo formado, cuya acción es una disminución apreciable del color.

7.1.1.- Técnica:

En matraces de 50 ml se ponen cantidades iguales de Cu(II), de forma que al diluir y enrasar la concentración es en todos los casos de 4 ppm. Se añade a cada muestra 10 ml de disolución de PAT, se ajusta el pH del medio y se enrasa. Se mide cada muestra frente a su blanco a la

hora de preparada. El ajuste del pH se hace con las sustancias siguientes:

- 1) Con $\text{SO}_4\text{H}_2\text{N}$ y cantidades variables de $\text{AcONa } 3\text{H}_2\text{O}$ se varía el pH desde 2,80 hasta 5,40.
- 2) Con $\text{AcONa } 3\text{H}_2\text{O}$, desde 6,05 a 7,70.
- 3) Con disoluciones bórico-borato se consiguen los valores de 8,90 y 9,45.
- 4) Con NaOH , desde 10,25 en adelante.

7.1.2.- Resultados obtenidos.

En la tabla 29 aparecen los valores de absorbancias a 415 μm , para los distintos pH. La representación se hace en la gráfica 48.

Las curvas obtenidas desde 400 a 450 μm y en los finales del UV son todas muy parecidas, presentando una zona de máxima absorción a 350 - 360 μm , disminuyendo apreciablemente en la zona visible. Debido a la intensa absorción del reactivo no es posible realizar medidas en la zona UV en condiciones extremas de acidez ó alcalinidad.

La zona de máxima absorción se da entre los valores de pH 8,90 y 10,70. En lo sucesivo se va a trabajar en esta zona, usando un tampón bórico-borato de pH 9,4-9,5, descrito al comienzo de la Tesis. Puede trabajarse también en medio amoniaco-cloruro amónico, pero se ha descartado por los inconvenientes que trae consigo cuando se realiza la síntesis "in situ"

7.1.3.- Estado de oxidación del cobre.

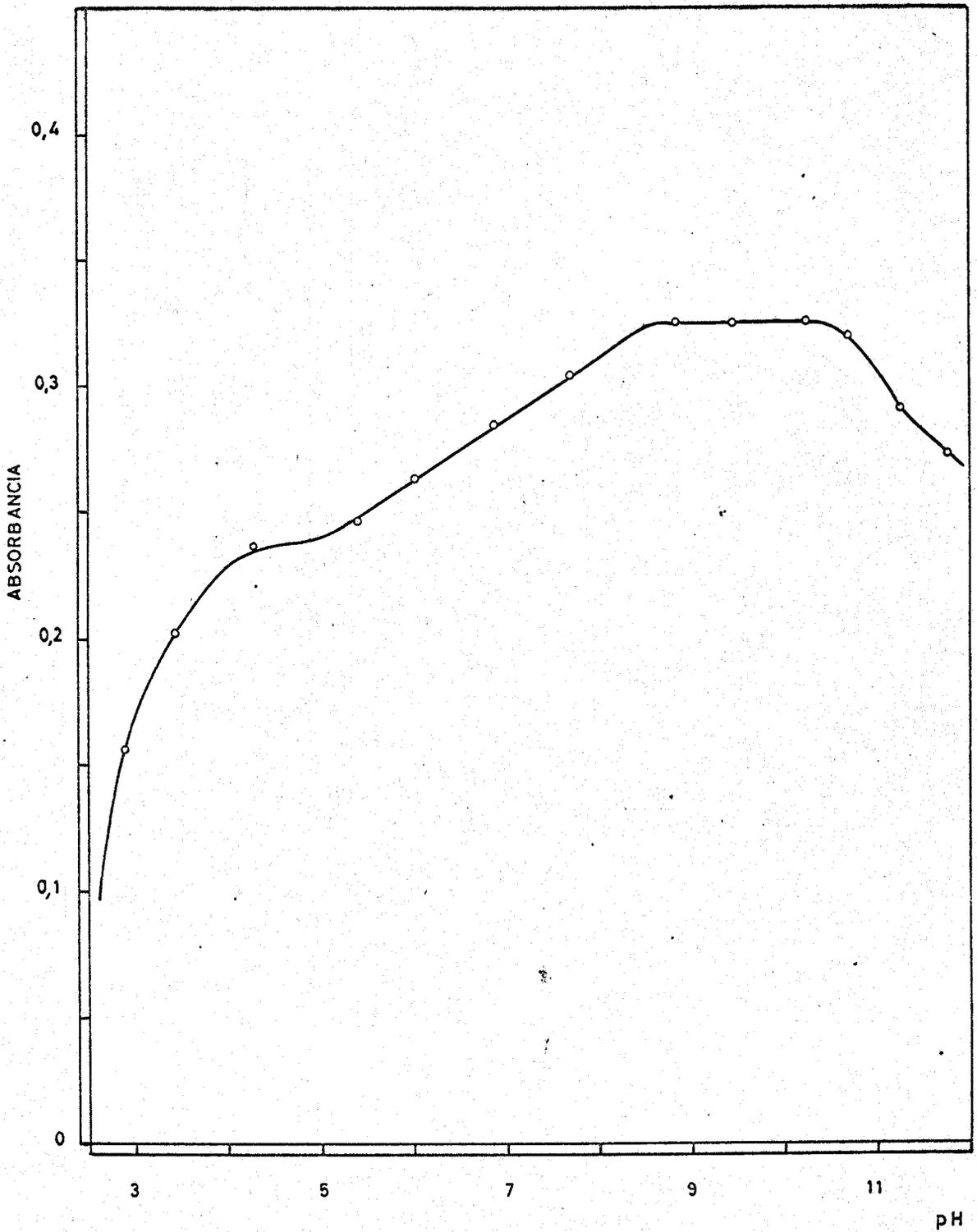
Para determinar la valencia del cobre en el complejo con la PAT se preparan dos muestras idénticas y a una de ellas se le añade 0,2

TABLA XXIX

INFLUENCIA DEL pH SOBRE LA FORMACION DEL COMPLEJO

pH de las muestras	Absorbancia a 415 mμ
2,80	0,000
3,40	0,203
4,30	0,238
5,40	0,247
6,05	0,265
6,90	0,285
7,70	0,303
8,90	0,328
9,45	0,326
10,25	0,327
10,70	0,321
11,35	0,292
11,75	0,273

INFLUENCIA DEL pH EN LA FORMACION DEL COMPLEJO Cu(II)-PAT



Gráfica 48

g de ácido ascórbico .Cada muestra contiene 2 ppm de Cu, 10 ml de reactivo al 0,1 % y 10 ml de disolución amortiguadora $\text{BO}_3\text{H}_4 - \text{BO}_2^-$. Las medidas se realizan frente a blancos preparados de igual forma pero sin cobre, en el intervalo 350 - 450 μ . Las curvas de absorción obtenidas se representan en la gráfica 49.

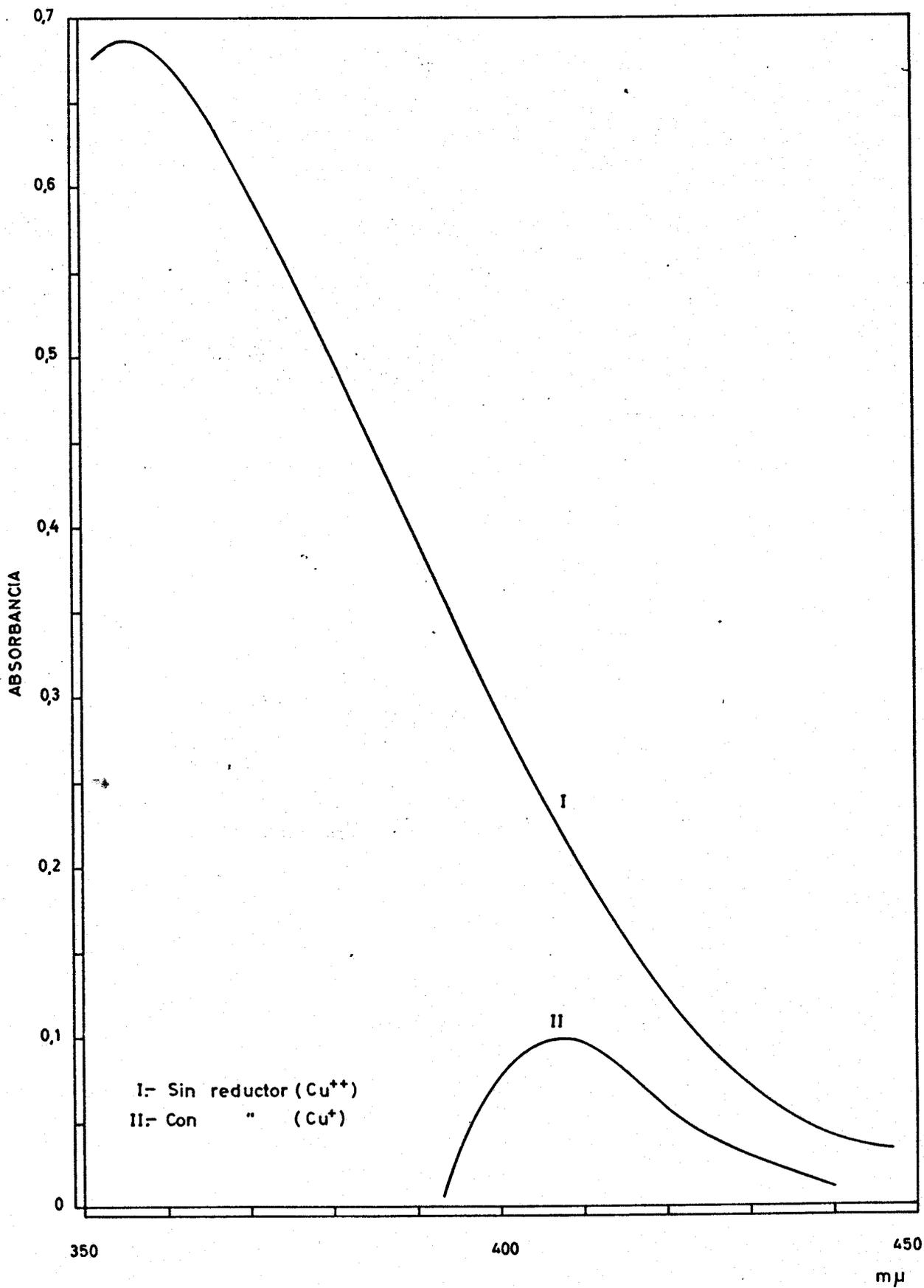
En esta gráfica se observa que la muestra a la que se le añade el reductor presenta en su curva de absorción, con respecto a la de la otra, un desplazamiento batocrómico en su banda de máxima absorción desde 360 hasta 405 μ , presentandose al mismo tiempo un desplazamiento hipocrómico muy marcado, aproximadamente de 0,6 unidades de absorbancia.

Se deduce que el estado de oxidación del cobre en el complejo es dos, y que la presencia de reductores que puedan afectarlo es indeseable desde el punto de vista analítico.

7.1.4.- Conclusiones.

De las experiencias descritas puede concluirse que, para conseguir mayor sensibilidad, hay que trabajar en medio alcalino débil, y en ausencia de reductores.

INFLUENCIA DEL ESTADO DE OXIDACION DEL COBRE



Gráfica 49

7.2.- ESTUDIO FOTOMETRICO DE LA REACCION EN MEDIO ALCALINO.

Se ajusta el pH en todos los casos con 10 ml de disolución amortiguadora $\text{BO}_3\text{H}_3 - \text{BO}_2^-$. Las medidas pueden hacerse inmediatamente despues de preparadas las muestras, porque no varian con el tiempo. En el desarrollo de este apartado se siguen los mismos pasos que los que se exponen en los correspondientes de Co y Ni.

7.2.1.- Cantidad óptima de reactivo.

Se mantiene constante la concentración de cobre y se varía el volumen de reactivo en diversas muestras. La técnica seguida es semejante a la descrita en 4.2.1. La concentración de Cu(II) se fija en 2 ppm, añadiendose 10 ml de tampón. Las medidas se efectuan a 360 m μ , donde la absorción es máxima.

Los resultados figuran en la tabla XXX. Para esta concentración son suficientes 5 ml de reactivo, pero como es previsible trabajar con concentraciones mayores y con interferencias que consuman reactivo, se ha fijado la cantidad en 10 ml.

7.2.2.- Estabilidad con el tiempo.

Se mide la absorción de una muestra de 2 ppm de Cu(II) a varias longitudes de onda y a intervalos de tiempo variables. Los resultados figuran en la tabla XXXI, y muestran que las disoluciones son estables 24 horas por lo menos. Se repiten estas medidas con otras muestras de distintas concentraciones, con resultados análogos.

7.2.3.- Influencia de la concentración de cobre (Zona λ V próxima).

Se miden las transmisiones de una serie de muestras de diferentes concentraciones de cobre, comprendidas entre 0,5 y 2,5 ppm.

TABLA XXX

DETERMINACION DE LA CANTIDAD OPTIMA DE REACTIVO USADO

Vol. react. ml	1	2	3	4	5	7	10
Absorb. a 360 mμ	0,520	0,581	0,620	0,645	0,659	0,660	0,661

TABLA XXXI

ESTABILIDAD CON EL TIEMPO

λ (mμ)	0 horas	1	2	5	10	24
	Ab%:					
360	0,660	0,661	0,661	0,662	0,660	0,661
410	0,214	0,214	0,215	0,216	0,214	0,215

en el intervalo de 360 -- 400 μ . Los resultados figuran en la gráfica 50. La zona de máxima absorción se da en torno de 360 μ .

7.2.4.- Id en la zona visible.

Se efectua en esta zona un estudio análogo. Las medidas se efectuan entre 400 y 460 μ , para concentraciones comprendidas entre 1 y 7 ppm de Cu(II). Los resultados se hallan en la gráfica 51. La sensibilidad en esta zona es notablemente menor.

7.2.5.- Cumplimiento de la ley de Beer.

En la gráfica 52 se representa la absorbancia en función de la concentración de Cu(II) para 360 y 410 μ . La ley de Beer se cumple en el intervalo considerado, por lo que esta reacción puede usarse para la determinación fotométrica de Cu(II).

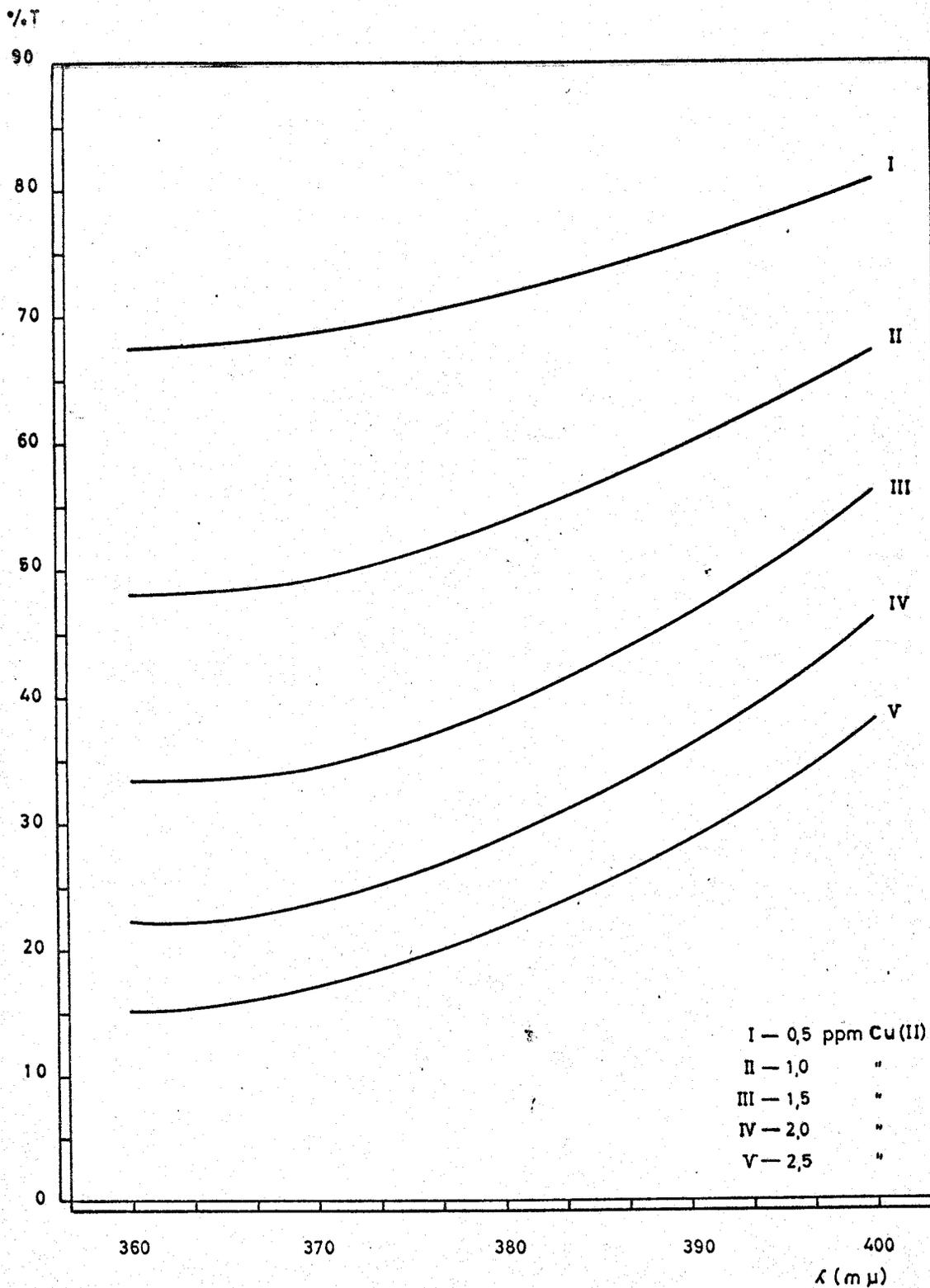
7.2.6.- Cálculo de las absortividades molares.

Se calculan las absortividades molares a partir de los valores de la gráfica anterior, segun el método de los mínimos cuadrados. Los valores hallados son: 22.000 para 360 y 6.300 para 410 μ .

7.2.7.- Estudio estadístico. Precisión del método.

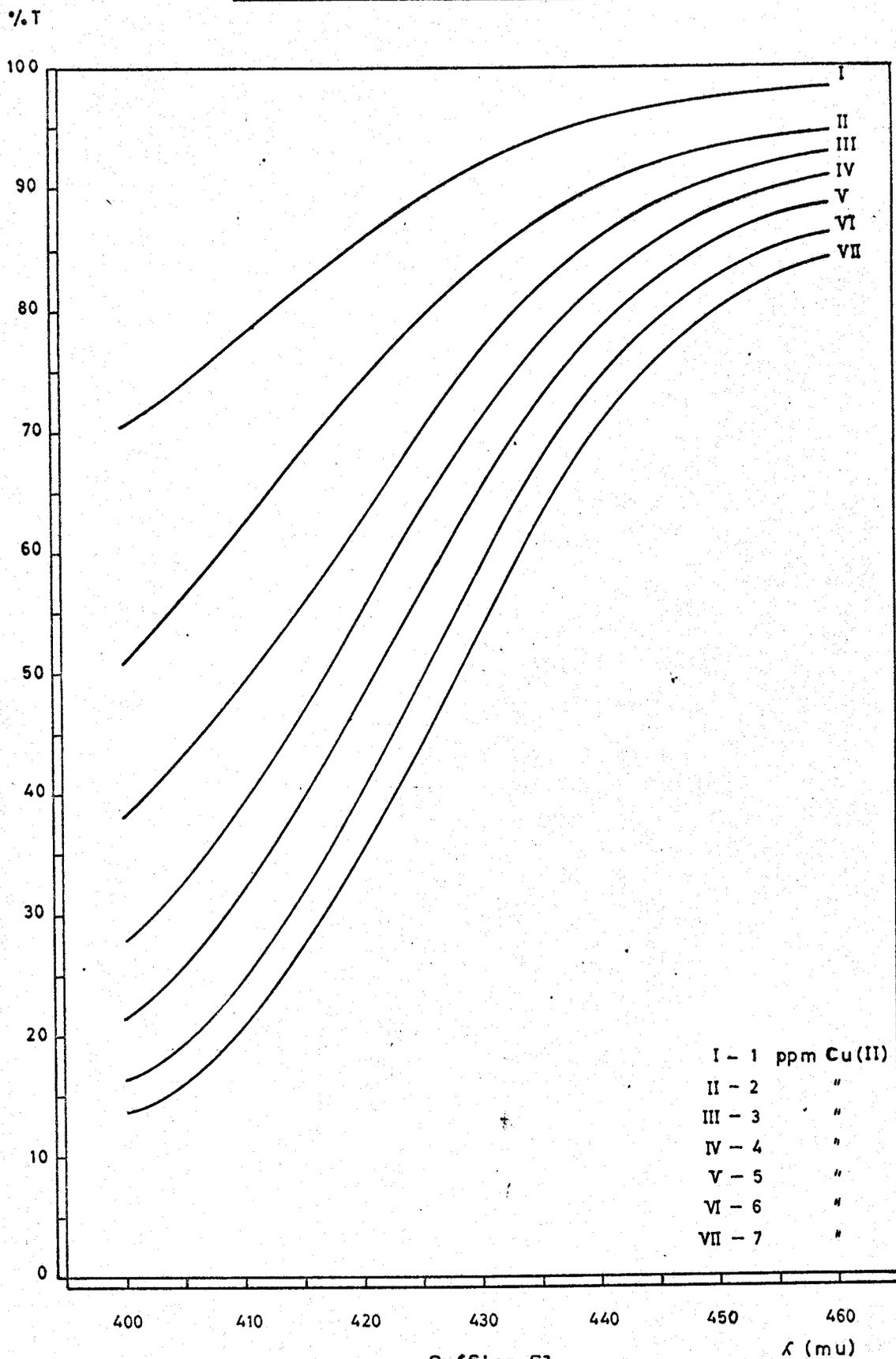
Se preparan once muestras análogas en condiciones independientes, con 4 ppm de Cu(II) y las cantidades usuales de reactivo y tampón. Las medidas se efectuan a 410 μ . Los valores figuran en la tabla XXXII. Con ellos se opera de la forma habitual. La media vale $\bar{X} = 0,413$. La desviación típica tiene un valor $S = \pm 3,39 \cdot 10^{-3}$; la desviación típica de la media es $\pm 1,02 \cdot 10^{-3}$. El % de error es 0,55, suponiendo 10 grados de libertad y 95% como límite de confianza.

TRANSMISION - LONGITUD DE ONDA
DEL COMPLEJO Cu(II) - PAT, EN MEDIO ALCALINO



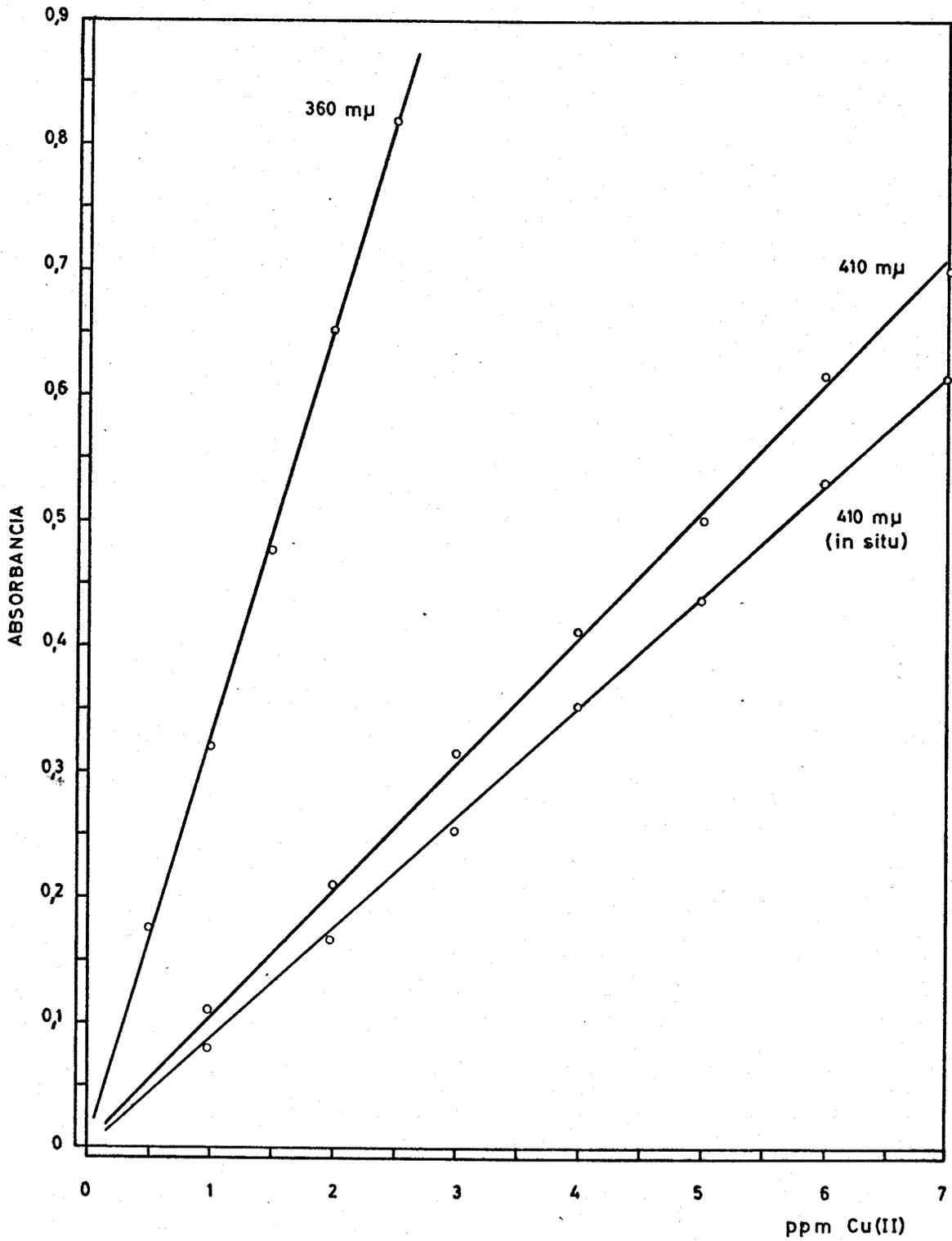
Gráfica 50

TRANSMISION - LONGITUD DE ONDA
DEL COMPLEJO Cu(II) - PAT, EN MEDIO ALCALINO



Gráfica 51

LEY DE BEER
DEL COMPLEJO Cu(II)-PAT, EN MEDIO ALCALINO



Gráfica 52

TABLA XXXII

ESTUDIO ESTADISTICO DEL METODO FOTOMETRICO

x	$x - \bar{x}$	$(x - \bar{x})^2$
0,414	0,001	1 10^{-6}
0,413	0,000	0 10^{-6}
0,410	0,003	9 10^{-6}
0,419	0,006	36 10^{-6}
0,413	0,000	0 10^{-6}
0,410	0,003	9 10^{-6}
0,408	0,005	25 10^{-6}
0,409	0,004	16 10^{-6}
0,414	0,001	1 10^{-6}
0,410	0,003	9 10^{-6}
0,416	0,003	9 10^{-6}
$\bar{x} = 0,413$		$\sum (x - \bar{x})^2 = 115 \cdot 10^{-6}$

7.3.- DESARROLLO HOMOGENEO DEL COLOR.

Se sigue una técnica análoga a la expuesta en 4.3. La adición a una disolución de cobre de disoluciones de tiosemicarbácida y de piridin-2-aldehído origina la aparición de una coloración semejante a la que se obtiene con el reactivo sintetizado. Se comprueba que las condiciones óptimas de calefacción para conseguir las mayores absorbancias son: 60 °C durante 15 minutos. Las muestras son estables al menos durante 24 horas.

Se comprueba que el compuesto que resulta no es una mera suma de los posibles Cu-TSC y Cu-piridinaldehído. Para ello se sigue la técnica expuesta en 4.3.2. La curva de absorción que se obtiene por síntesis "in situ" es semejante a la que aparece con el reactivo sintetizado.

7.3.1.- Influencia de la concentración de cobre.

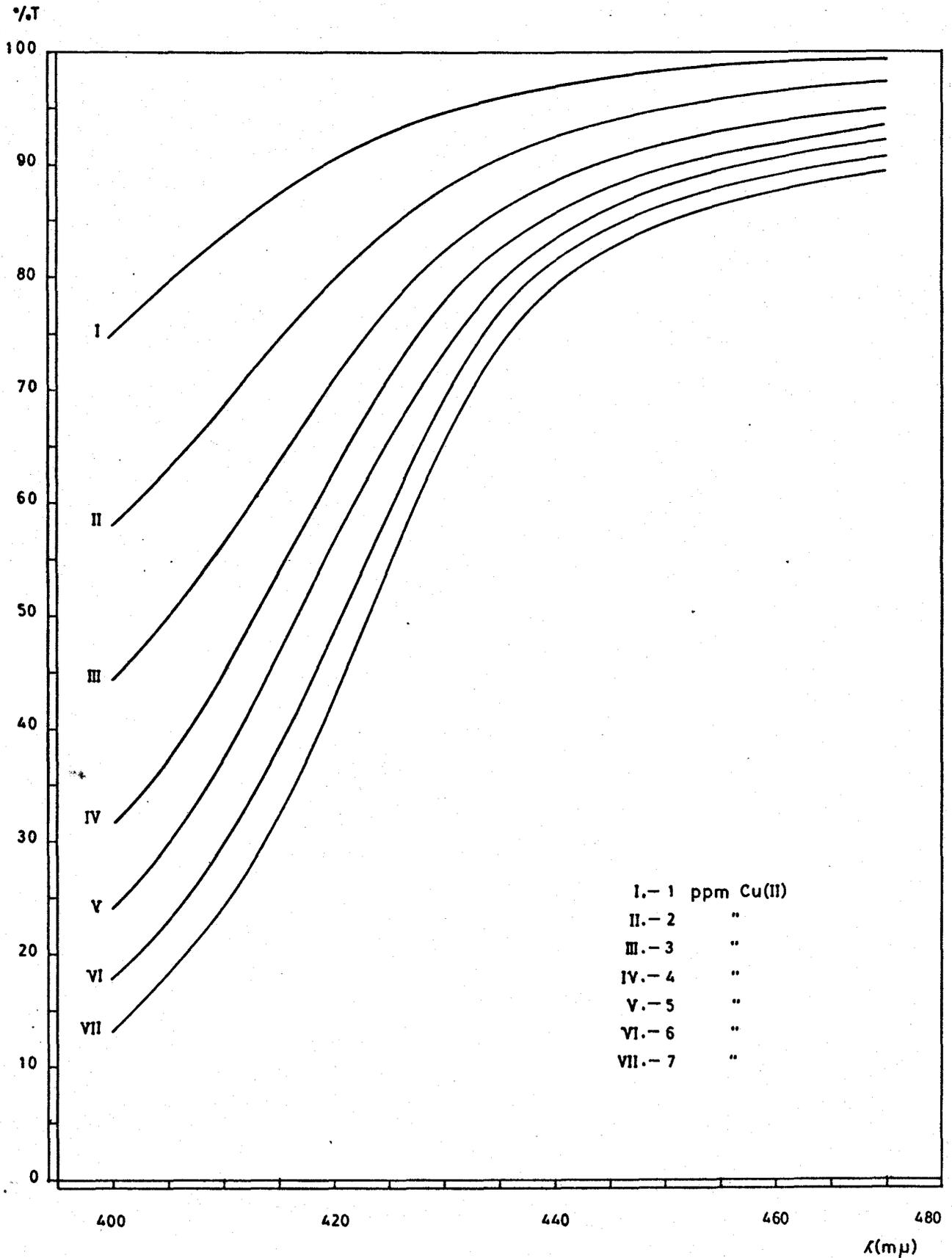
Se preparan siete muestras con concentraciones variables de cobre(II). Se añaden 3 ml de cada reactivo en disoluciones al 0,5 % y 10 ml de tampón bórico-borato. Se calientan a 60 °C durante 15 minutos. Se dejan en reposo y al cabo de una hora se pasa el contenido y los líquidos de lavado a matraces de 50 ml, midiéndose después de enrasar.

Las muestras estudiadas tienen concentraciones de 1 a 7 ppm de Cu(II). Las medidas se efectúan en el intervalo 400 - 470 m μ . Los resultados se hallan en la gráfica 53. Las curvas son semejantes a las obtenidas con el reactivo sintetizado.

7.3.2.- Cumplimiento de la ley de Beer.

Los valores de la absorbancia en función de la concentración se halla en la gráfica 52. La ley de Beer se cumple perfectamente en el intervalo considerado.

TRANSMISION-LONGITUD DE ONDA
DEL COMPLEJO Cu(II)-PAT. OBTENIDO POR SINTESIS 'IN SITU'



Gráfica 53

7.3.3.- Cálculo de las absorptividades molares.

Con los valores de la gráfica anterior se opera de la forma habitual, aplicando el método de los mínimos cuadrados. La absorptividad molar a 410 m μ es de 5.600 . La sensibilidad de la reacción es menor que cuando se usa el reactivo sintetizado, como ocurre con todos los cationes estudiados. Se supone debido a que la síntesis no es total.

7.3.4.- Estudio estadístico. Precisión del método.

Siguiendo la técnica habitual se preparan 11 muestras iguales, con una concentración de cobre de 4 ppm. Se mide la absorbancia a 410 m μ . Se omiten los datos obtenidos.

El valor medio hallado de la absorbancia es de 0,349. El % de error resulta ser de $\pm 1,02$.

7.4.- ESTUDIO DE LA NATURALEZA DEL COMPLEJO FORMADO.

En este apartado se consignan los resultados obtenidos en la determinación de la fórmula estequiométrica del complejo en disolución y en el cálculo aproximado de las constantes de disociación aparente.

7.4.1.- Estequiometría del complejo en disolución.

Se aplica el método de Job de las variaciones continuas.

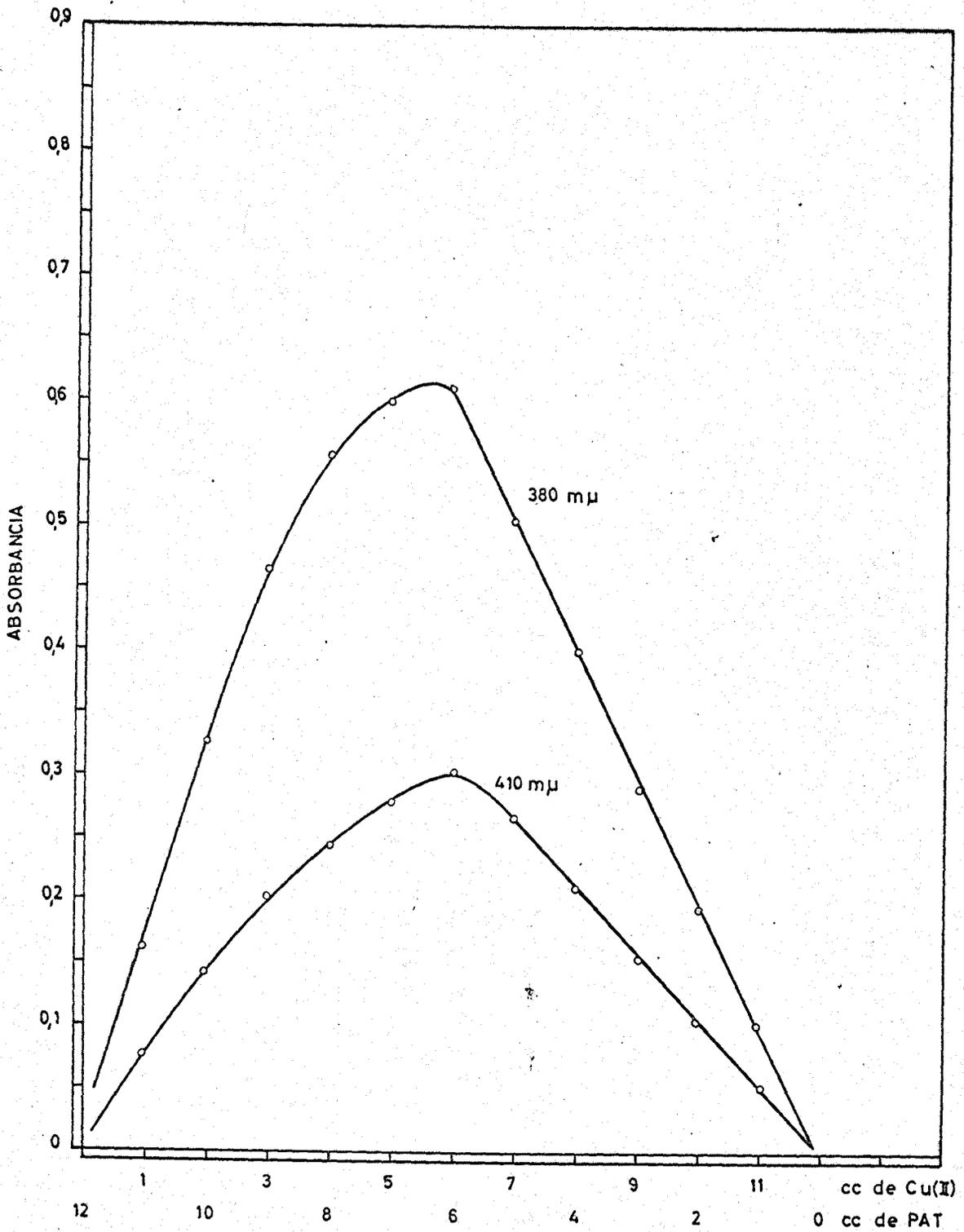
Técnica: Se preparan disoluciones equimoleculares de Cu(II) y de PAT de concentración $5,05 \cdot 10^{-4}$ molar, y se mezclan de forma que las sumas de los volúmenes de la disoluciones de reactivo y catión sean de 12 ml en todos los casos. Se añaden 10 ml de tampón bórico-borato, diluyendo luego a 50 ml, y midiendo la absorbancia frente a blancos preparados de la misma forma, a 380 y 410 m μ . Los valores hallados se exponen en la gráfica 54.

Se deduce que la máxima absorbancia se da cuando la relación de Cu(II) a reactivo es de 1:1. La fórmula estequiométrica es por lo tanto Cu(PAT).

7.4.2.- Determinación de la constante aparente de disociación.

Se sigue análogo procedimiento al descrito en capítulos anteriores (4.4.2) Se emplean disoluciones equimoleculares de reactivo y de catión de concentraciones $2 \cdot 10^{-3}$ M, y las reacciones se desarrollan en medio bórico-borato. Las medidas se efectúan a 440 m μ . Las absorbancias halladas han sido 0,283 para la muestra con gran exceso de reactivo y 0,245 para la otra. Aplicando los cálculos correspondientes, se obtiene un valor para la constante $K_c = 4,9 \cdot 10^{-6}$. El pK_c es de 5,31. Estos valores han sido hallados a la temperatura de 20 °C, y en un medio con 68 % de alcohol.

ESTEQUIOMETRIA
DEL COMPLEJO Cu(II) - PAT



Gráfica 54

7.5.- INTERFERENCIAS Y SU ELIMINACION.

Se exponen los resultados obtenidos en el estudio de las interferencias de los cationes y aniones mas frecuentes, como se hace en capítulos anteriores. La concentración de Cu(II) es de 4 ppm en todos los casos. Los volúmenes de reactivo y de disolución amortiguadora son los ya establecidos. Las medidas se efectuan a 410 mu. Como se ha dicho, las interferencias son mucho mayores en la zona ultravioleta.

7.5.1.- Interferencias de aniones.

Se han investigado hasta un nivel de 10.000 ppm. Interfieren a pequeñas concentraciones EDTA y tiosulfato, así como los aniones reductores que puedan pasar el Cu(II) a valencia 1.

No interfieren los siguientes: cloruros, fluoruros, sulfatos, nitratos, boratos, cloratos, percloratos, arseniatos, carbonatos, citratos, fosfatos y sulfocianuros.

7.5.2.- Interferencias de cationes.

La concentración límite estudiada es de 1.000 ppm. Los resultados obtenidos figuran en la tabla XXXIII. Se omite en esta tabla las interferencias de Fe(II), Fe(III), Co(II) y Ni(II), por la gran perturbación que introducen en concentraciones de incluso menos de una ppm. Tampoco figuran aquellos cationes que no interfieren, tales como W(VI), alcalinos y alcalino-terreos.

La perturbación de los cationes extraños es muy parecida a la que se presentaba en el caso del Ni(II), dado que se trabaja en medios iguales. Los comentarios que pueden hacerse son idénticos.

TABLA XXXIII

Ión extraño en ppm	Absb. a 410 mu	Cu hallado en ppm	% Error
4 Pb(II)	0,425	4,12	3,0
6 Pb(II)	0,461	4,47	11,7
4 Bi(III)	0,318	3,08	23,0
2 Sb(III)	0,404	3,92	- 2,0
4 Sb(III)	0,294	2,84	- 29,0
16 Cr(III)	0,414	4,00	0,0
20 Cr(III)	0,435	4,20	5,0
15 Al(III)	0,413	4,00	0,0
20 Al(III)	0,402	3,88	- 3,0
4 Mn(II)	0,596	5,75	43,7
2 Zn(II)	0,414	4,0	0,0
4 Zn(II)	0,466	4,48	12,0
2 Pd(II)	0,460	4,46	11,5
6 Pt(IV)	0,414	4,00	0,0
10 Pt(IV)	0,450	4,32	8,0
4 Au(III)	0,416	4,01	0,2
6 Au(III)	0,434	4,20	5,0
2 V(V)	0,414	4,00	0,0
4 V(V)	0,422	4,08	2,0
10 V(V)	0,440	4,24	6,0

7.5.3.- Eliminación de interferencias.

Algunas interferencias pueden eliminarse desarrollando la fotometría a pH 2,5 - 3,0, donde la sensibilidad de la reacción Cu-PAT es notablemente menor, pero en la cual no absorben los complejos de Ni(II), Al(III), Cr(III), etc. Se ha establecido la ley de Beer en este medio, empleando una disolución amortiguadora ftalato-clorhídrico de pH 2,95. Este procedimiento se describe detalladamente en el capítulo 8º, dedicado a separaciones. Co(II), Fe(II), y Fe(III) siguen interfiriendo de todas formas.

La determinación de Cu(II) en presencia de Fe se consigue enmascarando el Fe(III) con fluoruro, según la técnica descrita para el caso del níquel. Las cantidades y el grado de separación son prácticamente los mismos.

Frente a cobalto se sigue un método indirecto, midiendo la suma de ambos a pH 5 ó 9,5, y luego el cobalto solo a pH 1. Los resultados obtenidos se recogen en el citado capítulo 8º.

8.- RESOLUCION DE MEZCLAS. ANALISIS DE ALGUNAS ALEACIONES.

En este capítulo se exponen los resultados obtenidos en el análisis de mezclas de los cationes Fe(II) y (III), Co(II), Ni(II) y Cu(II) en combinaciones binarias, ternarias y cuaternaria, así como en algunas aleaciones en la que intervienen dichos cationes.

8.1.- FUNDAMENTO DE LOS ANALISIS.

En capítulos precedentes se describen algunas determinaciones aisladas de dos cationes mezclados, pero aquí se expone un esquema general para la resolución de mezclas entre los cuatro elementos estudiados en el curso de esta Tesis. Para la determinación fotométrica de mezclas sin separación se aprovecha la influencia del pH en las reacciones con la PAT, y en el caso del hierro, el estado de oxidación de este.

El procedimiento general aplicado se puede esquematizar en los siguientes puntos, que son un resumen de las experiencias realizadas en capítulos anteriores:

- a) - El hierro(II) se puede investigar en presencia de los otros tres cationes, entre 1 y 7 ppm, por desarrollo de la reacción en medio $\text{NH}_4^+ - \text{NH}_3$, midiendo a 610 m μ . La determinación es posible en presencia de concentraciones 5 veces mayores de Ni(II), 2,5 veces de Cu(II) e igual de Co(II). Se puede

efectuar la extracción, según la técnica descrita en 5.3.8. En este caso el nivel de separaciones aumenta, pudiendo determinarse el Fe en presencia de 8 veces mayores concentraciones de Co(II) y 3 de Cu(II). La determinación en presencia de níquel no se afecta. Los detalles se exponen en 5.5.4.2.

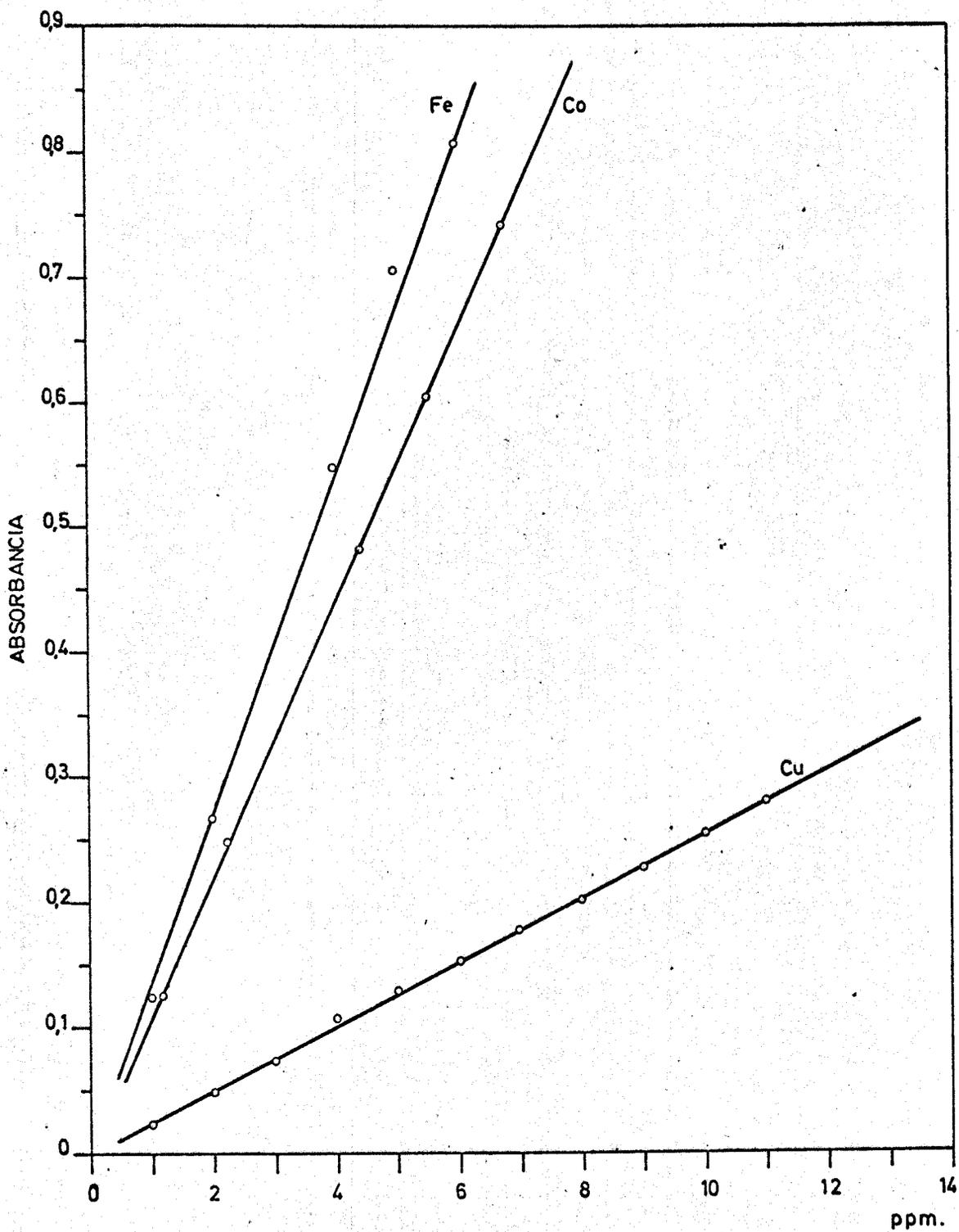
- b) - El Co(II) se puede determinar en presencia de Fe(II), Ni(II) y Cu(II) entre 1 y 6 ppm, aproximadamente, trabajando a pH alrededor de 1, usando una solución amortiguadora ClH - ClK. Se mide a 425 m μ . Poniendo 10 ml de reactivo al 0,1 % por muestra, se puede averiguar la concentración de Co(II) en presencia de concentraciones 250 veces mayores de Fe(II), 40 veces de Ni(II) y 2 de Cu(II). Los detalles figuran en 4.5.4. Idéntico procedimiento puede usarse para el Fe(III) (vease 5.2.8. y 5.5.4.1.)
- c) - La valoración de Cu(II) frente a Ni(II) es posible desarrollando la reacción en medio de pH 2,8-3,0, conseguido mediante una disolución amortiguadora ftalato - clorhídrico, dado que el complejo Ni - PAT apenas absorbe en esas condiciones. En la gráfica 55 se representan las rectas de calibrado en estas condiciones para el Cu(II), Fe(III) y Co(II), a 420 m μ . Las absorptividades molares son 1.000, 7.600 y 6.600, respectivamente. Con 10 ml de reactivo se puede determinar el cobre frente a concentraciones 1,1 mayores de Ni(II).

d) - A pH 5, los complejos de la PAT con Fe(III) , Co(II), Ni(II) y Cu(II) absorben apreciable - mente en el UV y visible, por lo que puede de- terminarse la absorción de una mezcla en la que intervengan los cuatro, y conociendo la de algunos por otros métodos, calcular la de los demás. En la gráfica 56 se reúnen las rec - tas de calibrado en este medio, a 410 m μ , in - cluyendo las de Ni(II) y Cu(II), que se expo- nen por 1^a vez.

Las concentraciones de los 4 iones no pueden ser superiores a las cantidades que se ha visto en los capítulos correspondientes que cumplen la ley de Beer. La absorbancia no debe ser mayor de 0,8 ó 0,9. Se ponen 10 ml de disolución amortiguadora AcH - Ac⁻.

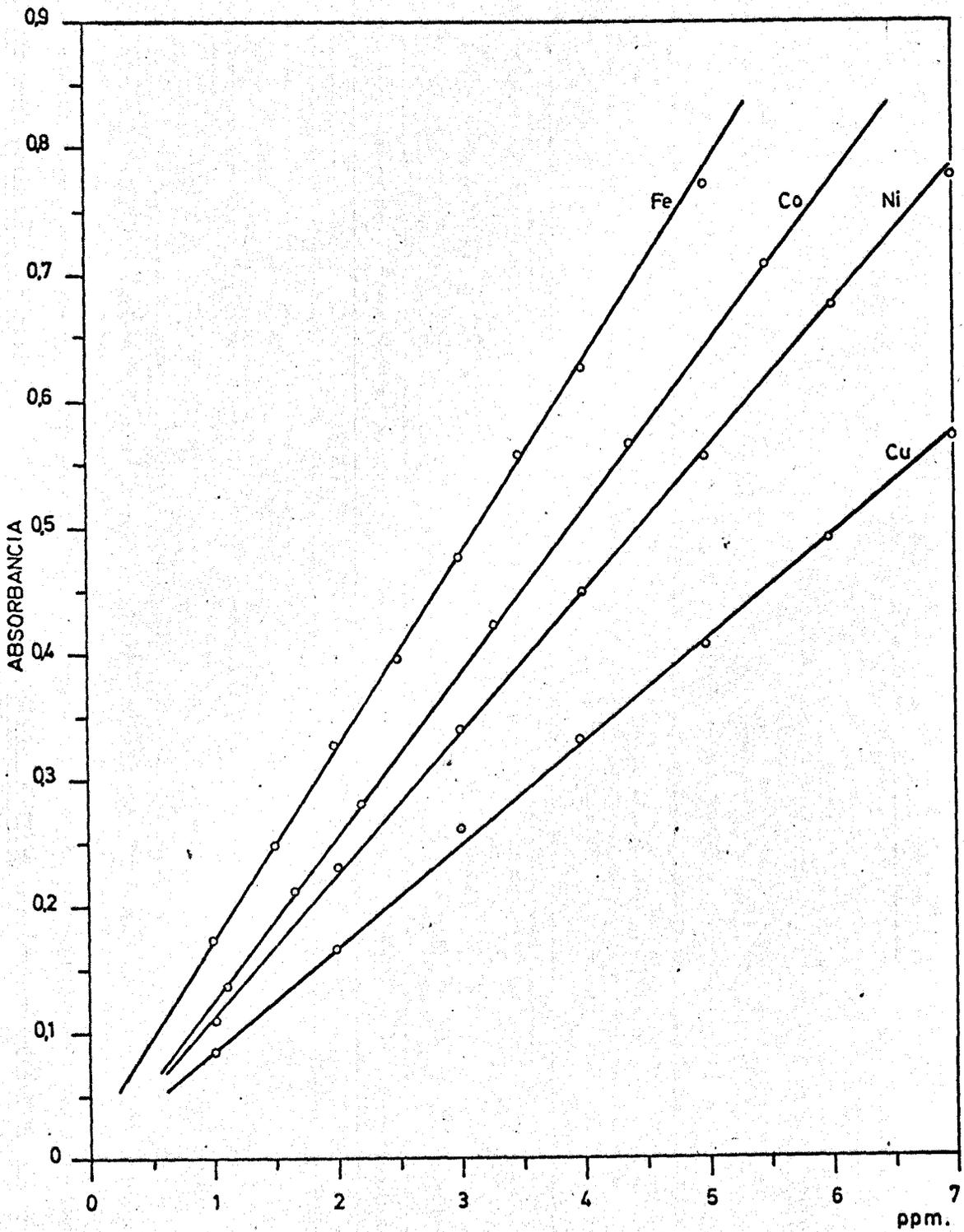
En lo sucesivo, y para todas las mezclas que siguen, se fi- ja el volumen de reactivo en 10 ml de disolución de PAT al 0,1 %, o un volumen equivalente de una solución mas concentrada, cuando es necesario disminuir la proporción de alcohol en una muestra. Las cantidades de diso- lución amortiguadora de uno u otro tipo son tambien las mismas: 10 ml, a no ser que sea necesario emplear mayor cantidad.

RECTAS DE CALIBRADOS PARA LOS COMPLEJOS DE Fe(III), Co(II) Y Cu(II)
A pH 2,8 Y 420 m μ



Gráfica 55

RECTAS DE CALIBRADOS DE LOS COMPLEJOS DE Fe, Co, Ni Y Cu
A pH 5 Y 410 m μ



Gráfica 56

8.2.- MEZCLAS BINARIAS.

Se pueden presentar seis combinaciones distintas : Fe - Co, Fe - Ni, Co - Ni, Fe - Cu, Co - Cu y Cu - Ni. Se estudian todas las posibles determinaciones, aunque la bondad de los procedimientos propuestos varia apreciablemente en los diferentes casos.

8.2.1.- Mezclas Fe - Co.

Se siguen en la determinación de ambos iones 4 técnicas, que se designan con las letras A, B, C y D. Son las siguientes:

Técnica A - Se determina el Fe(II) usando para ello el complejo ferroso verde, a pH 10 (medio $\text{NH}_4^+ - \text{NH}_3$), midiendo la absorbancia a 610 m μ . La concentración de hierro en las muestras debe estar comprendida entre 1 y 7 ppm. Si la proporción de cobalto es mayor que la de hierro, es necesario usar la extracción con cloroformo, en 4 porciones de 8 ml, que se reúnen y diluyen hasta 50 ml con etanol absoluto, conforme a lo reseñado en 5.5.4. De esta forma puede determinarse Fe(II) en presencia de concentraciones hasta 8 veces mayores de cobalto.

El Co(II), a su vez, se analiza entre 1 y 6 ppm desarrollando la reacción a pH alrededor de 1, usando según convenga, 10 ml de la disolución amortiguadora ClH - ClK ó SO_4H_2 2N. Las medidas se efectúan a 425 m μ . Es posible la determinación de Co(II) al menos frente a concentraciones 250 veces mayores de Fe(II). Véase 4.5.4.

Técnica B - Para el hierro se aplica el mismo procedimiento que en A, mientras que para el cobalto se enmascara el hierro(III) con fluoruro; es factible siempre que la concentración de hierro no sea mayor de 2,5 veces la de cobalto. La cantidad de fluoruro no debe ser superior a 0,6 g por muestra, pues se presenta el inconveniente de la insolubilización del fluoruro en el medio hidroalcohólico de las muestras. Se debe usar una disolución de PAT con una concentración del 0,25 %, con lo cual solo son necesario 4 ml de alcohol. El fluoruro sódico se debe añadir disuelto en unos 15 - 20 ml de agua. Se hace a pH 5.

" C -Igual procedimiento para el hierro que en A y B. El cobalto se obtiene por diferencia, calculando la suma $Fe(III) + Co(II)$ en un medio tampón acético-acetato, de pH 5, efectuando las medidas a 410 m μ de longitud de onda, con el hierro en forma oxidada. La suma de las concentraciones de Co y Fe debe ser tal que la absorbancia no pase de 0,8 ó 0,9.

" D -El cobalto se determina como en A. El hierro, por diferencia como en C.

La técnica C puede simplificarse midiendo en una sola muestra a pH 10, si la concentración de hierro es mayor que la de cobalto. Consiste en medir la absorbancia a 610 para obtener el hierro(II) y a 410 para hallar la suma de ambos. La muestra debe estar a pH 10, con el hierro en forma ferrosa. Las medidas se deben efectuar frente a un blanco, preparado de la misma forma.

Los resultados obtenidos con las 4 técnicas figuran en la tabla

La técnica mas recomendable de todas las ensayadas es la A, pues en ella se investiga cada catión separadamente y no presenta los inconvenientes, por otra parte, de la adición de fluoruro.

8.2.2.- Mezclas Fe - Ni.

Para el análisis de estas mezclas se pueden seguir 5 técnicas distintas que, como en el caso anterior, se designan con las letras mayúsculas E, F, G, H e I.

Técnica E - El hierro se investiga mediante el complejo ferrroso verde - azulado, desarrollando la reacción a pH 10, mediante 10 ml de disolución amortiguadora amoniaco - cloruro amónico, y empleando como reductor 0,1 g de ácido ascórbico. Las medidas se efectúan a 610 m μ . La concentración de hierro debe estar comprendida entre 1 y 7 ppm. Este procedimiento es aplicable siempre que la concentración de Ni sea, como máximo, 5 veces mayor que la de hierro. La extracción no tiene utilidad en este caso, dado que el complejo Ni-PAT también es extraíble.

El níquel, entre 1 y 7 ppm, se determina oxidando al hierro con un poco de agua oxigenada y enmascarándolo con 0,6 g de FNa disueltos en 15-20 ml de agua. Se efectúa la reacción a pH $9 \pm 9,5$ en medio bórico-borato, midiendo a 410. (veanse gráfica 52 y apartado 7.2.).

La concentración de hierro puede ser hasta 2,5 veces mayor que la de níquel, con la cantidad de fluoruro usado.

Técnica F - El hierro se analiza a pH próximo a 1, entre 1 y 6 ppm en forma férrica; este medio se consigue con 10 ml de SO_4H_2 2N ó igual volumen de disolución amortiguadora ClH - ClK. Las medidas se efectúan a 425 m μ . La concentración de níquel no debe superar en 40 veces a la de hierro. El níquel se investiga como en E.

" -G- El hierro se analiza como en E. El níquel se calcula por diferencia, hallando la suma Ni(II) + Fe(III) a pH 5, midiendo a 410 m μ . La cantidad de ambos cationes debe ser tal que la absorbancia no supere el valor 0,8 ó 0,9.

" H - El análisis del hierro se hace como en F. Se halla la suma al igual que en G y el hierro se obtiene por diferencia.

" I- El níquel se determina como en E y F. Se halla la suma de ambos al igual que en G, obteniéndose la concentración de hierro por diferencia.

La proporción de los cationes en el problema aconseja el procedimiento a seguir. Así, la determinación de níquel previo enmascaramiento con fluoruro es aconsejable porque elimina los errores propios de las determinaciones por diferencia. Los métodos más convenientes son

el E y el F por este motivo, y por los resultados experimentales que se obtienen. Los inconvenientes mayores residen en que las muestras presentan a veces una turbidez por la insolubilización del fluoruro en medio hidroalcohólico. Se recomienda usar el reactivo en soluciones concentradas al 0,20 ó 0,25 %, con lo que solo son necesarios 5 ó 4 ml, respectivamente.

Los resultados experimentales figuran en la tabla XXXV.

8.2.3.- Mezclas Fe - Cu.

Los procedimientos de resolución de este tipo de mezclas son 5, equivalentes a los descritos en el apartado anterior. Se les designa con las letras J, K, L, M y N, que corresponden exactamente a los E, F, G, H e I, respectivamente, del apartado anterior. Varian, sin embargo, las proporciones permitidas de uno y otro, pues el ~~e~~ cobre provoca mayores perturbaciones que el níquel en la determinación del hierro. Si se analiza el hierro como complejo ferroso la concentración de cobre perturba cuando es 2,5 veces la de hierro, ó 3 veces cuando se emplea la extracción. Si se usa el complejo ferrico a pH 1 esta se reduce a dos veces como máximo la concentración de hierro.

Los resultados experimentales se exponen en la tabla XXXVI, especificando cada técnica empleada.

8.2.4.- Mezclas Co - Ni.

Se ensaya un único procedimiento(0), que consiste en determinar el Co(II) entre 1 y 6 ppm desarrollando la reacción en medio de pH 1, el cual se consigue de la forma habitual con disolución amortiguadora ClH - ClK ó con SO_4H_2 2N, según convenga a la vista de otros posibles cationes que acompañen a esta mezcla. Se mide a 425 mμ.

Se halla luego la suma de ambos en medio acético-aceta-
to, obteniéndose la concentración de níquel por diferencia, procurando
que la absorbancia de las muestras no sea mayor de 0,8 - 0,9.

Los resultados obtenidos se hallan en la tabla XXXVII.

8.2.5.- Mezclas Co - Cu.

El procedimiento (P) que se aplica es semejante al des-
crito en el apartado anterior para el sistema Co - Ni, pero es bastante
mas restringido en su campo de aplicación. Se puede investigar el Co(II)
entre 1 y 6 ppm, aproximadamente, en presencia de cantidades hasta dos
veces mayores de cobre. Los datos obtenidos se hallan en la tabla XXXVIII.

8.2.6.- Mezclas Cu - Ni.

Se determina el cobre (Q) entre 1 y 20 ppm aproximadamen-
te, a pH 2,5 - 3,0, mediante una disolución amortiguadora ftalato - clor-
hídrico. De esta forma se consigue determinar el cobre en presencia de
concentraciones de Ni hasta 1,1 veces mayores.

Los resultados experimentales se hallan en la tabla
XXXIX, siendo completamente satisfactorios. Los errores cometidos en las
distintas técnicas ensayadas para las mezclas binarias estan dentro de
los límites admitidos para este tipo de análisis.

TABLA XXXIV

RESOLUCION DE MEZCLAS Fe - Co

concs. muestras		Absorbancias		concs. halladas		Errores		
A								
ppm Fe	ppm Co	a 610	a 425	ppm Fe	ppm Co	% Fe	% Co	
2,00	2,20	0,213	0,225	2,00	2,19	0,00	-	0,45
3,00	1,65	0,311	0,168	3,00	1,65	0,00		0,00
4,00	1,10	0,414	0,108	4,05	1,09	1,25	-	0,90
1,00	3,30	0,115	0,342	1,02	3,30	2,00		0,00
B								
Id	Id	a 610	a 410	Id	Id	Id		Id
2,00	2,20	0,215	0,279	2,03	2,19	1,50	-	0,45
2,00	1,10	0,214	0,137	2,01	2,20	0,50		0,00
3,00	4,40	0,307	0,565	2,97	4,40	-	1,00	0,00
C								
Id	Id	a 610	a 410	Id	Id	Id		Id
2,00	2,20	0,234	0,609	2,01	2,18	0,50	-	0,90
2,00	1,10	0,213	0,464	2,00	1,01	0,00		0,90
1,00	2,20	0,114	0,461	1,00	2,25	0,00		2,28
D								
Id	Id	a 410	a 425	Id	Id	Id		Id
3,00	2,20	0,760	0,223	3,02	2,18	0,66	-	0,90
2,00	2,20	0,608	0,224	2,01	2,19	0,50	-	0,45
1,00	3,30	0,594	0,345	0,98	3,33	-	2,00	1,21

TABLA XXXV

RESOLUCION DE MEZCLAS Fe - Ni

concs. muestras		Absorbancias		concs.halladas		errores		
E	ppm Fe	ppm Ni	a 610	a 410	ppm Fe	ppm Ni	% Fe	% Ni
	2,00	2,00	0,215	0,218	2,01	2,02	0,50	1,00
	3,00	2,00	0,310	0,219	3,00	2,03	0,00	1,50
	1,00	2,00	0,113	0,216	0,99	2,00	-1,00	0,00
F	Id	Id	a 425	a 410	Id	Id	Id	Id
	2,00	2,00	0,218	0,216	2,00	2,00	0,00	0,00
	3,00	2,00	0,345	0,215	3,02	1,99	1,50	-0,50
	1,00	3,00	0,096	0,318	1,01	3,01	1,00	0,33
G	Id	Id	a 410	a 610	Id	Id	Id	Id
	2,00	2,00	0,554	0,214	2,00	2,02	0,00	1,50
	2,00	3,00	0,664	0,212	1,98	3,04	-1,00	1,33
	1,50	2,00	0,475	0,165	1,51	2,00	0,67	0,00
H	Id	Id	a 410	a 425	Id	Id	Id	Id
	2,00	2,00	0,552	0,219	2,01	1,99	0,50	-0,50
	1,50	2,50	0,529	0,157	1,49	2,47	-0,67	-1,20
	2,50	1,00	0,515	0,280	2,50	1,00	0,00	0,00
I	Id	Id	a 410	a 410	Id	Id	Id	Id
	2,00	2,00	0,552	0,218	1,99	2,01	-0,50	0,50
	3,00	2,00	0,706	0,219	3,00	2,02	0,00	1,00
	1,00	3,00	0,509	0,318	0,99	3,02	-1,00	0,67

TABLA XXXVI

RESOLUCION DE MEZCLAS Fe - Cu

concs. muestras		absorbancias		concs.halladas		errores		
J	ppm Fe	ppm Cu	a 610	a 410	ppm Fe	ppm Cu	% Fe	% Cu
	2,00	2,00	0,214	0,207	2,00	2,01	0,00	0,50
	2,00	1,00	0,216	0,103	2,02	1,00	1,00	0,00
	1,00	3,00	0,114	0,309	1,01	3,03	1,00	1,00
	1,00	1,50	0,113	0,151	1,00	1,48	0,00	-1,33
K	Id	Id	a 425	a 410	Id	Id	Id	Id
	2,50	2,50	0,280	0,257	2,50	2,51	0,00	0,40
	3,00	2,00	0,345	0,205	3,02	2,00	0,67	0,00
	1,00	2,00	0,096	0,203	0,99	1,98	-1,00	-1,00
L	Id	Id	a 610	a 410	Id	Id	Id	Id
	2,00	2,00	0,216	0,494	2,02	1,99	1,00	-0,50
	3,00	1,00	0,310	0,567	3,00	1,00	0,00	0,00
	1,50	4,00	0,165	0,585	1,51	4,03	0,67	0,75
M	Id	Id	a 425	a 410	Id	Id	Id	Id
	2,00	2,00	0,217	0,496	1,99	2,02	-0,50	1,00
	3,00	1,00	0,344	0,566	3,01	1,00	0,33	0,00
	1,50	2,50	0,157	0,462	1,50	2,52	0,00	0,80
N	Id	Id	a 410	a 410	Id	Id	Id	Id
	2,50	1,50	0,532	0,155	2,49	1,51	-0,40	0,67
	3,50	2,00	0,721	0,206	3,48	2,00	-0,57	0,00
	1,00	3,00	0,425	0,308	1,00	3,02	0,00	0,57

TABLA XXXVII

RESOLUCION DE MEZCLAS Co - Ni

Concs. muestras		Absorbancias		concs, halladas		errores	
ppm Co	ppm Ni	a 425	a 410	ppm Co	ppm Ni	% Co	% Ni
4,40	1,00	0,458	0,676	4,41	0,98	0,22	-1,00
3,85	1,00	0,400	0,603	3,85	1,01	0,00	1,00
3,30	2,00	0,345	0,648	3,33	2,01	0,90	-0,50
2,20	2,00	0,225	0,505	2,19	2,02	-0,45	1,00
1,10	3,00	0,110	0,471	1,10	3,00	0,00	0,00
2,20	3,00	0,228	0,615	2,22	3,01	-0,90	0,33
1,10	5,00	0,110	0,699	1,10	5,02	0,00	0,40

TABLA XXXVIII

RESOLUCION DE MEZCLAS Co - Cu

Concs. muestras		Absorbancias		concs. halladas		errores	
ppm Co	ppm Cu	a 425	a 410	ppm Co	ppm Cu	% Co	% Cu
4,40	1,00	0,460	0,655	4,42	0,99	0,45	-1,00
3,30	1,00	0,342	0,510	3,30	1,00	0,00	0,00
3,30	2,00	0,340	0,591	3,29	2,02	-0,34	1,00
2,20	2,00	0,228	0,446	2,21	2,00	0,45	0,00
2,20	3,00	0,225	0,530	2,18	3,02	-0,90	0,67
3,30	3,00	0,340	0,673	3,29	3,02	-0,34	0,67

TABLA XXXIX

RESOLUCION DE MEZCLAS Cu - Ni

concs. muestras		Absorbancias		concs. halladas		errores	
ppm Ni	ppm Cu	a 410	a 420	ppm Ni	ppm Cu	% Ni	% Cu
1,00	5,00	0,624	0,130	1,01	5,02	-1,00	0,40
2,00	4,00	0,623	0,105	2,00	4,01	0,00	-0,25
3,00	3,00	0,623	0,076	3,04	2,98	1,30	-1,00
2,50	3,00	0,576	0,078	2,53	3,01	1,20	0,33
1,50	3,50	0,521	0,090	1,50	3,50	0,00	0,00
0,50	6,00	0,670	0,157	0,49	6,02	-2,00	0,33

8.3.- MEZCLAS TERNARIAS.

Se presentan cuatro combinaciones distintas: Fe-Co-Ni, Fe-Cu-Ni, Fe-Co-Cu y Co-Ni-Cu. Se escoge en cada caso el procedimiento más adecuado para la resolución de la mezcla, atendiendo en lo posible a la precisión del método y al nivel relativo de los componentes.

8.3.1.- Mezclas Fe - Co - Ni.

El hierro se investiga entre 1 y 7 ppm a pH 10 como complejo ferroso, midiendo a 610 m μ . Si la concentración de cobalto supera a la de hierro es necesario emplear la extracción, para lo cual se usan 4 porciones de 8 ml de cloroformo, conforme a la técnica descrita en 5.3.8.

El cobalto se obtiene entre 1 y 6 ppm a pH 1, reduciendo al hierro previamente y midiendo a 425 m μ . Cantidades de al menos 250 veces de níquel no interfieren.

Se determina por último la suma de los tres, en medio acético - acetato, y a 410 m μ , con lo que la concentración de níquel se obtiene por diferencia. Las absorbancias de las muestras no deben ser excesivas, siendo necesario procurar que la suma de los cationes no sea demasiado grande, diluyendo si hace falta la muestra problema.

Los valores hallados figuran en la tabla XL. Los errores cometidos están dentro de los límites aceptados para este tipo de análisis.

Esta técnica admite un margen muy amplio en las proporciones relativas de los tres componentes. Mediante la extracción se puede determinar el hierro frente a concentraciones hasta 8 veces mayores de Co, y 5 de Ni. El cobalto se puede investigar en presencia de concentraciones hasta 40 veces mayores de níquel y 250 veces de hierro. Son tampón ClH-ClK no interfieren alcalino-terreos, Al(III) y Cr(III). Bi(III) y Sb(III) se enmascaran con tartratos. El Mn(II) hasta 2 veces la concentración de Fe no molesta.

8.3.2.- Mezclas Fe - Co - Cu.

La técnica que se aplica para la resolución de estas mezclas es semejante a la reseñada anteriormente para el caso de Fe - Co - NI : análisis del hierro mediante el complejo verde, del cobalto a pH 1, y determinación de la concentración de cobre por diferencia, una vez que se halla la suma de los tres a pH 5. Las particularidades de la técnica se han descrito en apartados anteriores. Cuando se analiza el hierro mediante el complejo verde, en presencia de cobre, es necesario añadir siempre un reductor, conforme se reseña en 5.5.4.2., para evitar la oxidación parcial del hierro. Los resultados se hallan en la tabla XLI.

El margen de concentraciones relativas que admite esta muestra es bastante menor que el de la anterior, por la mayor dificultad de eliminar la interferencia del cobre. El hierro puede determinarse en presencia de concentraciones de cobalto hasta 8 veces mayores y de cobre hasta 3 veces, empleando la extracción. Para analizar el cobalto la concentración de cobre no puede ser mayor de dos veces la de aquel. El campo de aplicación es, indudablemente, más restringido; en cuanto a la interferencia de otros cationes pueden hacerse las mismas consideraciones que en el apartado anterior.

8.3.3.- Mezclas Fe - Cu - Ni.

El hierro se investiga a pH 10 como complejo ferroso de la forma usual, efectuando las medidas a 610 m μ . El cobre se averigua desarrollando la reacción en medio de pH 2,8 y enmascarando el hierro en forma férrica con fluoruro. El níquel se halla por diferencia una vez que se determina la suma de los tres a pH 5. Los pormenores de la técnica empleada se describen en apartados anteriores. Los resultados están en la tabla XLII.

Otra técnica que se puede aplicar consiste en averiguar la concentración de hierro de igual forma que en la anterior, y luego hallar la suma $\text{Fe(III)} + \text{Cu(II)}$ a pH 2,5 - 3,0, con lo que se obtiene el cobre por diferencia. El níquel se averigua de la forma habitual, hallando la suma de los tres cationes a pH 5, midiendo a 410, y como se conoce la de hierro y cobre, sale fácilmente por diferencia. Este procedimiento lleva aparejado mayor error, en particular para el níquel, pero el nivel permitido de las concentraciones de los cationes es mayor, pues con el primero solo pueden resolverse mezclas en las que la proporción de cobre no sea dos veces mayor que la de cobalto. Tanto en uno u otro método no interfieren los alcalino-terreos, manganeso, aluminio y cromo.

8.3.4.- Mezclas Co - Ni - Cu.

El Co(II) se analiza en medio ácido, a pH 1, siguiendo el procedimiento habitual descrito en 4.5.4. y en apartados anteriores de este capítulo. Se halla luego la suma $\text{Co} + \text{Cu}$ a pH 2,5 - 3,0, como se refiere en 8.2.5.. usando la disolución amortiguadora ftalato - clorhídrico y midiendo a 420 μ ., con lo que el cobre se obtiene por diferencia. Por último se halla la suma de los tres en medio acético - acetato, y dado que ya se conocen dos concentraciones, la de níquel sale fácilmente por diferencia. Los resultados experimentales obtenidos figuran en la tabla XLIII.

El método tiene el inconveniente de que el níquel se obtiene mediante una doble diferencia, con lo que la acumulación de los errores es notable. Los valores encontrados para las muestras preparadas muestran mayores errores en el níquel, como es de prever, aunque estos se hallan dentro de los límites permitidos para este tipo de determinaciones.

cencs. muestras			Absorbancias			cencs. halladas			errores		
ppm Fe	ppm Co	ppm Ni	a 610 mμ	a 425 mμ	a 410 mμ	ppm Fe	ppm Co	ppm Ni	% Fe	% Co	% Ni
2,00	2,20	2,00	0,215	0,226	0,831	2,02	2,20	1,99	1,80	2,20	-0,50
1,20	1,32	2,00	0,134	0,130	0,592	1,20	1,30	2,02	0,00	-1,30	1,00
0,80	0,55	3,00	0,093	0,050	0,542	0,79	0,55	3,00	-1,20	0,00	0,00
4,00	1,10	0,50	0,412	0,112	0,824	4,02	1,11	0,49	0,50	0,90	-2,00
0,50	1,10	2,00	0,067	0,108	0,456	0,51	1,09	2,01	2,00	-0,40	0,50
2,00	1,10	1,00	0,212	0,110	0,572	2,00	1,10	1,01	0,00	0,00	1,00

TABLA XL

RESOLUCION DE MEZCLAS Fe - Co - Ni

concs. muestras			Absorbancias			concs. halladas			errores		
ppm Fe	ppm Co	ppm Cu	a 610 m μ	a 425 m μ	a 410 m μ	ppm Fe	ppm Co	ppm Cu	% Fe	% Co	% Cu
2,00	2,20	2,00	0,213	0,228	0,776	2,00	2,21	2,02	0,00	0,45	1,00
1,00	2,20	3,00	0,114	0,226	0,705	1,00	2,20	3,01	0,00	0,00	0,33
3,00	1,10	1,00	0,308	0,111	0,702	2,98	1,11	1,02	0,67	0,90	2,00
1,00	1,65	3,00	0,114	0,171	0,632	1,00	1,68	3,99	0,00	1,82	-0,25
1,00	1,10	1,00	0,114	0,109	0,397	1,00	1,09	1,01	0,00	-0,90	1,00
1,50	2,20	2,00	0,165	0,226	0,702	1,52	2,20	2,01	1,33	0,00	0,50

TABLA XLI

RESOLUCION DE MEZCLAS Fe - Co - Cu

cocs, muestras			Absorbancias			concs. halladas			errores		
ppm Fe	ppm Cu	ppm Ni	a 610 ^{mμ}	a 410 ^{mμ}	a 410 ^{mμ}	ppm Fe	ppm Cu	ppm Ni	% Fe	% Cu	% Ni
2,00	2,00	2,00	0,215	0,207	0,717	2,01	2,01	1,98	0,50	0,50	-1,00
2,00	1,00	1,00	0,214	0,104	0,524	2,00	1,01	1,00	0,00	1,00	0,00
1,00	1,00	1,00	0,111	0,103	0,370	1,01	1,00	0,98	1,00	0,00	-2,00
1,00	3,00	2,00	0,111	0,310	0,650	1,01	3,02	1,98	1,00	0,67	-1,00
1,50	4,00	2,50	0,163	0,407	0,864	1,50	4,02	2,50	0,00	0,50	0,00
1,50	2,00	1,00	0,163	0,206	0,529	1,50	2,00	1,01	0,00	0,00	1,00

TABLA XLII

RESOLUCION DE MEZCLAS Fe - Cu - Ni

Concs. muestras			Absorbancias			concs. halladas			Errores		
ppm Co	ppm Ni	ppm Cu	a 410 _{mμ}	a 420 _{mμ}	a 425 _{mμ}	ppm Co	ppm Ni	ppm Cu	% Co	% Ni	% Cu
2,20	2,00	2,00	0,674	0,301	0,226	2,20	2,01	2,00	0,00	0,50	0,00
1,10	2,00	3,00	0,612	0,200	0,110	1,10	2,02	2,94	0,00	1,00	-2,00
1,10	1,00	2,00	0,418	0,183	0,112	1,11	1,01	2,03	0,90	1,00	1,50
1,65	0,50	3,00	0,514	0,267	0,168	1,65	0,50	3,02	0,00	0,00	0,67
3,30	0,50	1,00	0,564	0,400	0,345	3,32	0,49	1,01	0,60	-2,00	1,00
0,55	0,50	1,00	0,211	0,090	0,050	0,55	0,51	1,00	0,00	2,00	0,00

TABLA XLIII

RESOLUCION DE MEZCLAS Co - Ni - Cu

8.4.- MEZCLAS CUATERNARIAS.

Para la resolución de esta mezcla se emplea una técnica que se describe a continuación para cada elemento separadamente.

Hierro : Se determina por desarrollo del complejo ferroso verde, en medio amoniacal - cloruro amónico, a pH 10, midiendo a 610 m μ . Si la concentración de cobalto es mayor que la de hierro se emplea la extracción, midiendo entonces a 630 m μ . Los detalles experimentales se describen en 5.3. La concentración de cobalto no puede superar en 8 veces a la de hierro, ni la de cobre 3 veces ni la de níquel 5. Se investiga entre 1 y 7 ppm.

Cobalto: Se analiza poniendo la muestra a pH 1, y midiendo a 425 m μ . Se emplea la técnica que se describe en 4.5.4. Es posible siempre que la concentración de cobre no sea dos veces mayor, ni la de níquel 40 veces. El hierro, aunque esté en 250 veces más cantidad no molesta. Se puede hacer entre 1 y 6 ppm.

Cobre : Se determina por diferencia, hallando la suma Fe(III) + Co(II) + Ni(II) a pH 2,5 - 3,0, con disolución amortiguadora ftalato - clorhídrico. Como se conocen las concentraciones de Fe y Co, la de Ni es inmediata. La técnica se describe en 8.3.3.

Níquel: Se halla la suma de los cuatro cationes en medio acético - acetato, a pH 5, midiendo a 410 m μ . Al conocer la de Fe, Co y Cu, esta se obtiene mediante una diferencia. Tanto en este caso como en el anterior la suma de cationes debe ser tal en la muestra en la que se desarrolla la reacción que la absorbancia no sea mayor de 0,8 ó 0,9.

Los resultados experimentales se hallan en la tabla XLIV,

Concentraciones muestras				Absorbancias				Concentraciones halladas				Errores			
ppm Fe	ppm Co	ppm Ni	ppm Cu	a 610 _{mμ}	a 425 _{mμ}	a 420 _{mμ}	a 410 _{mμ}	ppm Fe	ppm Co	ppm Ni	ppm Cu	% Fe	% Co	% Ni	% Cu
1,50	1,65	1,50	1,50	0,164	0,170	0,436	0,756	1,50	1,66	1,52	1,50	0,00	0,61	1,33	0,00
1,00	1,10	1,00	2,00	0,115	0,110	0,317	0,586	1,01	1,10	1,02	1,97	-1,00	0,00	2,00	-1,50
0,50	2,20	1,00	1,50	0,065	0,227	0,356	0,612	0,50	2,20	1,02	1,48	0,00	0,00	2,00	-1,33
0,50	0,55	0,50	1,00	0,065	0,051	0,163	0,308	0,50	0,56	0,51	1,01	0,00	1,82	2,00	1,00
1,00	2,20	1,50	3,00	0,115	0,227	0,469	0,869	1,01	2,21	1,48	3,00	1,00	0,45	-1,33	0,00
2,00	2,20	0,50	1,00	0,212	0,226	0,551	0,749	2,00	2,20	0,52	0,99	0,00	0,00	4,00	-1,00
2,00	2,20	1,00	1,50	0,212	0,227	0,562	0,842	2,00	2,21	0,99	1,47	0,00	0,45	-1,00	-2,00
3,00	0,55	1,00	1,00	0,311	0,050	0,502	0,742	3,01	0,55	1,00	0,98	0,33	0,00	0,00	-2,00

TABLA XLIV

RESOLUCION DE MEZCLAS Fe - Co - Ni - Cu

A esta mezcla son aplicables las mismas consideraciones hechas en apartados anteriores para las interferencias. No interfieren alcalino - terreos, aluminio y cromo. El manganeso perturba en la de - terminación de hierro, pues el complejo que forma con el reactivo lo ha - ce preferentemente en medio amoniacal, pero solo a partir de concentra - ciones dobles de la de hierro. El antimonio y el bismuto molestan en las determinaciones que se efectuan en medio ácido, pero se enmascaran facilment con un poco de tartrato.

De los resultados experimentales se deduce que los mayores errores se cometen para el cobre y el niquel, como era de prever, dado que se obtiēnen por diferencias. Estos errores estan dentro de los valores aceptados para este tipo de determinaciones.

8.5.- APLICACION AL ANALISIS DE ALGUNAS ALEACIONES.

Se ha tratado de aplicar las técnicas descritas en apartados anteriores al análisis de aleaciones en las que intervienen mezclados los elementos que aquí se estudian, Ante la dificultad de obtener aleaciones de la mayoría de las mezclas consideradas, se ha recurrido al análisis de diversas monedas actualmente de curso legal, que son normalmente aleaciones de Cu-Ni, con proporciones menores de otros cationes. Se ha conseguido autorización de la Fábrica Nacional de Moneda y Timbre, la cual ha facilitado además los datos sobre la composición de cada moneda.

8.5.1.- Técnica.

Las manipulaciones para disolver las muestras son las habituales de los manuales clásicos que se refieren al análisis de muestras metálicas. Las monedas se lavan y secan cuidadosamente, colocandolas mas tarde en un crisol de porcelana, calentandose a la llama de un mechero durante un cuarto de hora, a fin de eliminar las trazas de materia orgánica. Se pesan y se colocan en un erlenmeyer de 250 ml, añadiendose 40 ó 50 ml de ClH concentrado y 8 - 10 ml de NO_3H . Se diluye con un poco de agua y se calienta. La disolución de la moneda de esta forma dura aproximadamente 30 - 45 minutos. Se elimina el exceso de ácido por calefacción y se diluye hasta 500 ml (Disolución I). De esta se toman 2 ml y se llevan a 100 ml con agua (Disolución II). De la II se toman las muestras para el análisis fotométrico.

Dado que las monedas son, normalmente, aleaciones de Cu - Ni, el método de análisis que se sigue es el descrito en 8.2.6., factible por estar las proporciones de los dos metales en todos los casos dentro los límites exigidos. Se hacen dos medidas: una a pH 2,8 y 420 μ (Se obtiene la concentración de Cu) y otra a pH 9 y 410 μ (suma Cu+Ni). De esta forma

la concentración de níquel sale por diferencia. En algunos casos solo es posible determinar la del cobre, por estar la del níquel en una proporción muy escasa.

8.5.2.- Resultados obtenidos.

Son los que se reseñan a continuación. Los datos sobre las concentraciones son los facilitados por la Fábrica Nacional de Moneda y Timbre.

8.5.2.1.- Moneda de cincuenta centimos.

De la disolución II correspondiente se toman 2 porciones de 2 ml y se ponen en dos matraces de 50 ml, llevándose a cabo las determinaciones como en 8.2.6.

- Peso de la moneda: 3,8104 g
- Absorbancia a 420 mu: 0,119
- Id a 410 mu: 0,631
- Concentraciones halladas: 4,60 ppm de Cu y 1,50 ppm de Ni.
- Pesos hallados de ambos metales: 2,8750 g de Cu y 0,9375 de Ni.
- % hallados de ambos: 75,40 y 24,60, respectivamente.
- % Existente, según F.N.M.T.: Cu: 74-76; Ni: 24-26.

8.5.2.2.- Moneda de cinco pesetas.

1 ml de la disolución II de esta moneda se lleva a cada matraz y se opera como antes.

- Peso de la moneda: 5,6006 g
- Absb. a 420 mu: 0,095 ; Id a 410 mu: 0,469
- Concentraciones halladas: 3,36 ppm Cu y 1,10 de Ni.
- Peso de ambos metales: 4,2250 g Cu y 1,3750 g Ni
- % de ambos: 75,22 de Cu y 24,55 de Ni. Según F.N.M.T., Cu: 74,5-75,5 y Ni: 24,1-25,1.

8.5.2.3.- Moneda de dos cincuenta pesetas.

De la disolución II correspondiente se toma 1 ml y se lleva a un matraz de 50, desarrollando la reacción en medio $\text{BO}_3\text{H}_3-\text{BO}_2^-$, dado que el aluminio no interfiere y que la moneda no lleva níquel.

- Peso de la moneda: 7,0655 g
- Absorbancia a 410 mu: 0,515
- Concentración hallada: 5,10 ppm de cobre.
- Peso hallado de cobre: 6,3750 g
- % de cobre encontrado: 90,10
- Id segun F.N.M.T.: 89,7 - 90,3

8.5.2.4.- Moneda de una peseta(nueva edición).

Se toman 2 ml de la disolución II de esta moneda y se lleva a un matraz de 50 ml, donde se desarrolla la reacción a pH 2,8, aproximadamente. La proporción de níquel es muy escasa.

- Peso de la moneda: 3,4754 g
- Absorbancia a 420 mu: 0,132
- Peso hallado: 3,1812 g de cobre
- % de cobre: 91,53
- Id segun F.N.M.T.: 91,5 - 92,6.

8.5.3.- Conclusiones.

A la vista de estos resultados se deduce que la técnica empleada tiene éxito en este tipo de determinaciones, por cuanto las proporciones halladas están dentro de los límites fijados por la Fábrica Nacional de Moneda y Timbre.

RESUMENES Y CONCLUSIONES FINALES

- 1 - Se estudian las aplicaciones analíticas de la tiosemicarbazona del piridin-2-aldehído, más conocida como tiosemicarbazona del picolinaldehído (PAT). Como comparación se usa la tiosemicarbazona del piridin-3-aldehído (nicotinaldehído) (NAT). Ambas difieren en la posición de la cadena lineal con respecto al N piridínico. Previamente se ha hecho un exhaustivo estudio bibliográfico de estas tiosemicarbazonas, particularmente importantes por sus aplicaciones farmacológicas. En el aspecto inorgánico - analítico no aparecen datos experimentales relativos a estos compuestos.
- 2 - Se ha sintetizado la tiosemicarbazona del picolinaldehído a partir de tiosemicarbacida y piridin-2-aldehído, mediante una simple condensación. La PAT es un sólido amarillo, cristalizado en agujas y de sabor amargo. La NAT se encuentra en el comercio, y es un sólido blanco y cristalino. Ambas sustancias son medianamente solubles en los disolventes orgánicos habituales y muy poco en agua. El análisis elemental confirma la fórmula supuesta para la PAT.
- 3 - Como base de las aplicaciones analíticas se realiza un estudio de las propiedades físico - químicas de estos compuestos.
- 4 - Se ha aislado el complejo de cobre de la PAT, en forma de perclorato. El análisis elemental confirma la fórmula prevista $(\text{Cu} - \text{PAT}) \text{ClO}_4$. Es un sólido cristalino, muy oscuro, que se disuelve en agua dando disoluciones verdes.
- 5 - El espectro infrarrojo de la PAT muestra la existencia de las bandas correspondientes a las agrupaciones - NH - ($3500 - 3000 \text{ cm}^{-1}$), - C = N ($1630 - 1515 \text{ cm}^{-1}$) y - C = S ($1130 - 1010 \text{ cm}^{-1}$ y $830 - 805 \text{ cm}^{-1}$). Comparando este espectro con el correspondiente del complejo cúprico, se observa que en este último desaparecen todas las bandas correspondientes a la agrupación - C=S lo que puede interpretarse como debido a la desaparición del doble enlace por formación del C - S - Cu.

- 6 - El espectro UV de la PAT y NAT en medio neutro es muy parecido, presentando una banda de máxima absorción a 312 y 318 μ , respectivamente. En medio muy ácido ó muy alcalino experimentan un desplazamiento batocrómico hasta unos 342 μ , lo cual quiere decir que presentan 3 formas en disolución y dos constantes de ionización.
- 7 - Para la PAT se ha efectuado un cálculo de estas, obteniéndose los valores $pK_a = 9,75$ y $pK_b = 9,90$. El desplazamiento batocrómico en medio alcalino, comun a todas las tiosemicarbazonas, se supone producido por una mayor contribución a la resonancia de las estructuras que poseen el grupo cromóforo $C \equiv N - N = C$. El que se produce en medio ácido parece debido a la adición de un protón al N del anillo piridínico.
- 8 - La PAT es un buen reactivo de numerosos cationes. Presenta reacciones intensamente coloreadas con: Co^{2+} (Coloración amarilla, pD 6,3), Fe^{2+} (Coloración roja-violeta a pH menor de 4, pD 5,4; coloración verde-azulada a pH superiores, pD 6,0), Ni^{2+} (Coloración amarilla, pD 6,0), Cu^{2+} (coloración verde-amarillenta, pD 5,7). También son importantes las que da con V^{5+} (Coloración amarilla, pD 5,7), Bi^{3+} (Coloración amarilla, pD 4,7), Sb^{3+} (Coloración amarilla, pD 4,7), Pd^{2+} (Precipitado naranja a concentraciones elevadas, o coloración amarilla a concentraciones menores. pD 5,4), Au^{3+} (Coloración amarilla, pD 4,4). Reacciona también con Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Zr^{4+} y Zn^{2+} . La NAT, en cambio, es muy escasamente reactiva; solo presenta reacciones apreciables con Cu^{2+} , Pd^{2+} , Hg_2^{2+} y Hg^{2+} . Se supone debido al alejamiento de la cadena del N de la piridina.
- 9 - Se han establecido algunos reconocimientos cualitativos interesantes. El $Co(II)$ puede detectarse con PAT en medio ácido fuerte, manteniendo el hierro reducido; la reacción es muy sensible y específica. El $Fe(II)$ puede reconocerse debido a que forma con la PAT en medio alcalino y ausencia de oxidantes un compuesto soluble verde-azulado, extraíble en cloroformo.

- 10 - Se han estudiado detalladamente las reacciones de la PAT con Co(II), Fe(II) y Fe(III), Ni(II) y Cu(II), estableciéndose diversos métodos fotométricos de análisis de estos cationes. En todos los casos se sigue la misma técnica e igual orden: estudio de la influencia del pH sobre la reacción, estudios de la estabilidad, de la cantidad de reactivo y de la concentración de ión metálico, comprobación del cumplimiento de la ley de Beer y del intervalo en que se cumple, y cálculo de las absorptividades molares a distintas longitudes de onda, efectuando luego un estudio estadístico para determinar el error cometido en una serie de muestras iguales preparadas independientemente. Se averigua la fórmula estequiométrica por el método de Job de las variaciones continuas, calculándose la constante de disociación aparente. En todas las fotometrias establecidas se estudian las interferencias de los aniones y cationes más frecuentes, ensayándose métodos de eliminación de las mismas.
- 11 - El cobalto forma un complejo amarillo intenso con la PAT, a todos los pH del medio, pero particularmente a partir de pH 6. La curva de absorción presenta dos bandas de máxima absorbancia a 356 y 410 m μ . Se estudia fotométricamente la reacción en medio acético-acetato (pH 5). El volumen de reactivo se fija en 10 ml de disolución alcohólica al 0,1%. La ley de Beer se cumple entre 0,55 y 3,30 ppm para 356 m μ y entre 1,10 y 6,05 ppm para 410 m μ . Las absorptividades molares son 14.000 y 7.400, respectivamente.
- 12 - La composición estequiométrica da una relación 1:2 para metal:reactivo. La constante de disociación aparente es 4×10^{-14} . El porcentaje de error de la media de 11 medidas es del $\pm 0,39$ %. Interfieren fuertemente en la fotometría el Fe(II) y (III), Ni(II), Cu(II) y V(V), principalmente; la mayor parte de las interferencias se eliminan desarrollando la reacción en medio ácido fuerte, a pH 1, que se consigue con SO_4H_2 2N ó disolución amortiguadora ClH - ClK. Hay que reducir al Fe(III). Se puede analizar el Co(II) frente a concentraciones 250 veces mayores de Fe(II) :. 40 de Ni(II), y 2 de Cu(II).

- 13 - El Fe presenta con la PAT varias reacciones, que dependen de su estado de oxidación y del pH del medio. El Fe(III) forma un complejo amarillo, muy parecido al de Co, a todos los valores del pH. El Fe(II) forma 2 complejos: uno rojo-violeta, con una banda de máxima absorción a 560 m μ , entre pH 1,80-4,0, y otro verde-azulado, con máxima absorción a 610 m μ , a partir de pH 4, pero particularmente en medio alcalino. Ambos son inestables, evolucionando a la forma amarilla con una velocidad que depende del pH. El rojo tarda mucho tiempo en evolucionar completamente, mientras el verde lo hace en 90 minutos a pH 5 y en varias horas a pH 10; en general, al aumentar el pH aumenta el tiempo que emplea en la evolución; al elevarse la temperatura es menor este tiempo de evolución. El hecho de que se pueda pasar del rojo ó el verde al amarillo rápidamente mediante un oxidante, e.g., agua oxigenada o persulfato potásico, y del amarillo a estos mediante un reductor, como ácido ascórbico ó hidroxilamina, confirma que en el amarillo el hierro está en forma oxidada y en los otros en forma ferrosa. La facilidad de paso entre unos y otros y el haber estabilizado el verde mediante la simple adición de un reductor le da gran interés analítico a los complejos, en particular al amarillo y al verde.
- 14 - Mediante el complejo férrico amarillo puede determinarse el hierro(III) entre 0,5 y 3,5 ppm a 360 m μ , y entre 1 y 5 ppm para 410 m μ . Las absorptividades molares son, respectivamente, 14.000 y 9.650. Se hace en medio acético-acetato.
- 15 - La fórmula estequiométrica metal/reactivo es de 1/2. La constante de disociación aparente es $4 \cdot 10^{-14}$. El porcentaje de error en la media de once determinaciones es del $\pm 0,37$ %. Las interferencias son las mismas que para el caso del cobalto, pudiendo eliminarse de forma análoga por desarrollo de la reacción a pH 1, o bien utilizando el complejo ferroso.

- 16 - Usando el complejo ferroso verde puede determinarse el Fe(II) entre 1 y 7 ppm. La banda de máxima absorción está en 610 m μ . Cuando se extrae en cloroformo se desplaza a 630 m μ . La absorptividad molar a 360 m μ es 16.800 y a 610, de 5.800. Identico valor presenta a 630 cuando se efectua la extracción. Se trabaja a pH 10, en medio $\text{NH}_4^+ - \text{NH}_3$, en presencia de un reductor.
- 17 - La relación estequiometrica es 1/3 para metal/reactivo. La constante de disociación aparente es $7 \cdot 10^{-17}$. El porcentaje de error de la media de 11 determinaciones es $\pm 0,43 \%$. Las interferencias son escasas. Mediante la extracción se ha conseguido determinar el Fe(II) en presencia de concentraciones 8 veces mayores de Co(II), 5 de Ni(II) y 3 de Cu(II).
- 18 - El níquel forma un complejo amarillo, con banda de máxima absorción a 385 m μ , preferentemente entre pH 6 y 9. La ley de Beer se cumple entre 0,5 y 3,0 ppm a 385 m μ , y entre 0,5 y 5,0 a 410. Las absorptividades molares son respectivamente, 19.000 y 9.750. La formula estequiometrica es de 1 metal a 2 moléculas de reactivo. La cte de disociación aparente es $9,8 \cdot 10^{-11}$. El porcentaje de error en 11 determinaciones es $\pm 0,62 \%$. Presenta bastantes interferencias. Se eliminan de forma diversa. La de Fe(III) enmascarándolo con fluoruro, y las de Bi y Sb con tartrato. Cuando se presenta mezclado con Co ó Cu se determina el níquel por diferencia, calculando la suma de ambos y luego la del otro elemento, aprovechando que el Ni forma un complejo menos estable.
- 19 - El cobre forma un complejo verde amarillento, preferentemente en medio alcalino. La ley, de Beer se cumple entre 0,5-2,5 ppm a 360 y 1,0 - 7,0 a 410 m μ . Las absorptividades son 22.000 y 6.300, respectivamente. La relación estequiometrica es 1:1. El porcentaje de error en 11 determinaciones es del $\pm 0,56 \%$. Las interferencias son las mismas que en el caso del níquel, dado que se trabaja en medios análogos, pH 8 - 9,5, con disoluciones amortiguadoras borico-borato. La de níquel se elimina desarrollando la reacción a pH 2,5-3,0. Las demas, mediante análogos enmascaramientos.

- 20 - Se ha ensayado en todos los casos la técnica de desarrollo homogéneo del color o técnica "in situ", empleando disoluciones de tiosemicarba- cida y piridin-2-aldehído en lugar del reactivo sintetizado. Los re - sultados hallados son satisfactorios, habiéndose establecido métodos de determinación fotométrica para todos los cationes con esta técnica. Las curvas de absorción obtenidas son semejantes a las que se presentan con la PAT sintetizada, aunque las absorptividades molares son menores debido a que la síntesis del reactivo en estas condiciones ^{no} es total.
- 21 - Se han aplicado los métodos fotométricos establecidos para cada catión a la resolución de mezclas, estudiándose todas las posibles combinacio- nes entre los cuatro elementos, binarias, ternarias y cuaternaria. Para realizar estas determinaciones se ha utilizado, por un lado la influencia del pH sobre los complejos formados de la PAT con estos cationes, y por otro los distintos compuestos que presenta el hierro según su estado de oxidación. Además, se emplea la extracción y el enmascaramiento del Fe(III) con fluoruro en ciertos casos,
- 22 - Las seis mezclas binarias posibles han sido resueltas, algunas por va - rios procedimientos. Trabajando dentro de los límites establecidos para cada caso los resultados son completamente satisfactorios. El error en cada catión no ha superado nunca el + 2,5 %. La mezcla Fe - Co es la que se ha podido resolver mejor, presentando un margen muy amplio en las concentraciones relativas de los cationes.
- 23 - Han sido también estudiadas las cuatro mezclas ternarias con resulta- dos aceptables. El caso más fácil se presenta en el Fe-Co-Ni, siendo la Co-Ni-Cu la más complicada, pues se obtiene el cobre por diferen- cia. El % de error para cada catión no ha superado el + 2,5 %.

- 24 - La mezcla cuaternaria ha podido ser resuelta. El níquel se obtiene por una doble diferencia, por lo que los errores aquí son mayores, aunque nunca han superado al + 4 %. Los máximos cometidos para el cobre, hierro y cobalto, en valores absolutos, son, respectivamente: 2, 1 y 1,92 %. La determinación de cobalto es posible en presencia de cantidades 250 veces mayores de Fe, y la de este frente a 8 veces la de cobalto.
- 25 - Se han aplicado los procedimientos establecidos para las mezclas al análisis de aleaciones. Se han ensayado para análisis de monedas, gracias a las facilidades dadas por la Fábrica Nacional de Moneda y Timbre. Los resultados obtenidos concuerdan con los suministrados oficialmente.

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

- 1.- Peter P.T.Sah y T.C.Daniels, Rec.Trav.Chim.,69 (1950)
- 2 - C.Neuberg y W.Neiman, Ber. 35, 2049 (1902)
- 3 - A.W.Scott y M.A.Mc Call, J.Amer.Chem.Soc.,67,1767 (1945)
- 4 - S.S.Guha Sircar y S.Satpathi, J.Indian Chem.Soc.,31,450 (1954)
G.N.Mitra y S.S.Guha Sircar, Ibidem, 32,435 (1955)
- 5 - P.N.Barghava y M.J.Rao, J.Indian Chem.Soc.,34,568 (1957)
- 6 - V.Hovorka y Z.Holbecher, Bull.Inst.Acad.Tch.Sci.51,43 (1953)
- 7 - S.Komatsu, T.Kida y Z.Hiroaki, J.Chem.Soc.Japan,77,1437 (1956)
- 8 - G.Bainlescu, C.Layar y T.Cristescu, Zhim.Anal.Khim.,15,505 (1960)
- 9 - R.Rusina, Chem.Zvesti, 15,869 (1961)
- 10 - B.A.Gingras, R.L.Somorjai y C.H.Bayley, Can.J.Chem.,39,973 (1961)
- 11 - S.G.Bogonolov y colaboradores, D.Akad.Nauk. SSSR, 91,1111 (1953)
- 12 - J.Cymerman-Craig, D.Willis, S.D.Rubbe y J.Edgar,Nature,176,34(1955)
- 13 - K.A.Jensen y E.Rancke-Madsen, Z.anorg.u.allgem.Chem.227,25(1936)
- 14 - K.A.Jensen, Z.anorg.u.allgem.Chem.221,6(1934);Ibidem,221,11(1934)
- 15 - K.A.Jensen y J.F.Miguel, Acta Chem.Scand.6,189 (1952)
- 16 - D.P.Bendito, Tesis Doctoral,Anales de la Univ.de Sevilla (1969)
- 17 - D.P.Bendito y F.Pino, Inf.Quim.Anal. 21,31-47 (1967)
- 18 - D.P.Bendito y F.Pino, Inf.QuimAnal. 22,1-22 (1968)
- 19 - D.P.Bendito y F.Pino, Inf.Quim.Anal. 22,177-92 (1968)
- 20 - M.Valcarcel y D.P.Bendito, Inf.Quim.Anal.,24, 49 - 52 (1970)
- 21 - L.Gordon, M.L.Salusky y H.H.Willard,"Precipitation from homogeneous solutions"Ed.John Wiley & Sons, Inc. Pu. NY (1959)
- 22 - F.J.Welcher,"Organic Analyt.Reag," ,Interscience Pu NY,345,III (1964)
- 23 - I.Nuñez de Castro,E.Graciani, J.Gasch y F.Pino, Inf.Quim.Anal.20,128
(1956)

- 24 - P.Hemmerich, B.Prijs y H.Erlenmeyer, *Helv.Chim.Acta*, 41,2058(1958)
- 25 - F.A.French y Erwin J.Blanz, *Journ.of Med.Chem.*, 9,585(1966)
- 26 - F.A.French y E.J.Blanz, *Cancer Research*, 25,1454-8(1965); *Ibidem* 26, 1638-40 (1966) ; *Ibidem*, 28,2419-22(1968)
- 27 - O.Wawschinek y K.Felice, *Mikrochim.ichnoanalyt.Acta*(5),694-9(1964)
- 28 - O.Wawschinek, *Mikrochim.ichnoanalyt.Acta* (5,6),860-4 (1965)
- 29 - M.Valcarcel, Tesis Doctoral, Comunicación privada.
- 30 - R.A.Krause, *Journ.of the Am.Chem.Soc.*, 82, 4830-4 (1960)
- 31 - R.T.Pflaum, M.W.Weeking y R.E.Jensen, *Talanta*, 11(8),1193-6 (1964)
- 32 - E.Gagliardi y P.Presinger, *Mikrochim.ichnoanalyt.Acta*(4),791-7 (1965)
- 33 - H.Hartkamp, *Z.ana.Chem.* 176(3),285-94 (1960)
- 34 - A.Doadrio y C.B.Marone, *Anal.Real Soc.Esp.Fis.y Quim.*, 63-B,557 (1967)
- 35 - A.Doadrio y M.Arroyo, *Ibidem*, 61-B,971 (1965)
- 36 - R.C.Stoufer, D.W.Smith, E.E.Clavenger y T.E.Norris, *Inorg.Chem.*, 5(7),1167
- 37 - M.A.Robinson y D.H.Busch, *Inorg.Chem.*, 2(6),1171-7 (1963)
- 38 - A.Sugii, M.Dan, Y.Inone y H.Nakamura, *Japan Analyst* 14(121),1133-7(1965)
- 39 - A.Sugii, M.Dan y H.Okazawa, *Japan Analyst*, 13(1), 51-4 (1964)
- 40 - R.G.Akopdzhánov y colaboradores, *Kinet.Katal.* 8(2),340-3(1967)
- 41 - R.E.Hagenbach y H.Gysin, *Experientia* 8,184-5 (1952)
- 42 - F.E.Anderson, C.J.Duca y J.V.Scudi, *J.Amer.Chem.Soc.*, 73,4967-8 (1951)
- 43 - D.H.Busch y J.C.Bailar, Jr, *Journal of the Am.Chem.Soc.*, 78,1137(1956)
- 44 - Wittemberger, *Chemis.Labor.Techn.*, pp101 (Ed. 1950)
- 45 - B.A.Gingras, T.Suprunchuk y C.H.Bayley, *Can.J.Chem.* 43,1650 (1965)
- 46 - D.M.Wiles, B.A.Gingras y T.Suprunchuk, *Can.J.Chem.* 43, 469 (1967)
- 47 - I.Grecu y M.Neamtu, *Revue de Chim.Minerale*, (5),813 (1968)
- 48 - M.Davies y W.J.Jones, *J.Chem.Soc.*, 955 (1958)
- 49 - E.Lieber y colaboradores, *Can.J.Chem.*, 36, 801 (1958)
- 50 - L.J.Bellamy y P.E.Rogash, *J.Chem.Soc.*, 2218 (1960)

- 51 - L.Fieser y M.Fieser, Química Orgánica Superior, Grijalbo, Mexico 1966
- 52 - M.Valcarcel, Tesis Doctoral, Comunicación privada.
- 53 - J.P.Phillips y L.L. Merritt, J.of the Am.Chem.Soc., 70, 410 (1948)
- 54 - W.Stenstrom y N.Goldsmith, J.Phys.Chem., 30, 1683 (1926)
- 55 - G.Charlot, Chimie Analytique Generale, I, Masson, Ed 1969
- 56 - H.G.Mautner y W.D.Kumler, Journ.of the Am.Chem.Soc., 78, 97 (1956)
- 57 - H.C.Brown y D. H. Mc Daniel, Journ. of the Am.Chem.Soc., 77, 3752 (1955)
- 58 - H.H.Willard, L.L.Merritt y J.A.Dean, "Metodos instrumentales de Analisis, 1ª Ed, CECSA, Mexico, 1967
- 59 - M.K.Akhmedli y A.M.Sadyoka, Ref.Zhur.Khim, Anal.Abstr.5505(1964)
- 60 - P.Job, Ann. de Chim., 8, 113 (1928)
- 61 - E.Golevinskii y Al.Spasev, Compt.Rend.Acad.Bulg.Sci, 12, 157-60(1959)

INDICE

CAPITULO 1º

Pagina

INTRODUCCION

- 1.1.- Objeto de la Tesis y antecedentes bibliográficos 1
- 1.2.- Reactivos y aparatos usados en la parte experimental 9 b

CAPITULO 2º

ESTUDIO DE LOS REACTIVOS

- 2.1.- SINTESIS Y CARACTERIZACION DE LOS REACTIVOS. 10
- 2.1.1.- Técnica seguida 11
- 2.1.2.- Puntos de fusión 11
- 2.1.3.- Análisis elemental 12
- 2.1.4.- Obtención del complejo PAT-Cu(II).
- 2.2.- DETERMINACION DE SOLUBILIDADES 13
- 2.2.1.- Técnica 13
- 2.3.- ESPECTROS INFRARROJOS 15
- 2.4.- ESPECTROS ULTRAVIOLETAS 19
- 2.4.1.- Estabilidad con el tiempo 19
- 2.4.2.- Comportamiento frente a los reductores 21
- 2.5.- DETERMINACION DE LAS CONSTANTES DE IONIZACION. 21
- 2.5.1.- Técnica 22
- 2.5.2.- Espectros UV y sus variaciones con el pH 25
- 2.5.3.- Discusión de las estructuras 25

	<u>Pagina</u>
2.6.- USO DE LA PAT EN FOTOMETRIA.ABSORCION DE SUS DISOLUCIONES	27
2.6.1.- Transmisión en función del pH	27
2.6.2.- Influencia de la concentración de reactivo	28

CAPITULO 3º

ENSAYOS CUALITATIVOS GENERALES

3.1.- REACCIONABILIDAD	33
3.1.1.- Técnica	33
3.1.2.- Resultados obtenidos	33
3.2.- ESTUDIO CUALITATIVO DE LAS REACCIONES OBSERVADAS DE LA PAT	36
3.2.1.- Plata(I)	36
3.2.2.- Plomo(II)	36
3.2.3.- Mercurio(I)	37
3.2.4.- Mercurio(II)	37
3.2.5.- Cobre(II)	38
3.2.6.- Bismuto(III)	38
3.2.7.- Paladio(II)	38
3.2.8.- Oro(III)	39
3.2.9.- Antimonio(III)	39
3.2.10.- Hierro(II)	39
3.2.11.- Hierro(III)	40
3.2.12.- Vanadio(V)	40
3.2.13.- Circonio(IV)	40
3.2.14.- Niquel(II)	40
3.2.15.- Cobalto(II)	41
3.2.16.- Cinc(II)	41

	<u>Página</u>
3.3.- REACCIONES DE LA NAT	41
3.4.- CONCLUSIONES	42

CAPITULO 4º

ESTUDIO DE LA REACCION ENTRE EL Co(II)
Y LA PAT. APLICACION A LA DETERMINACION
FOTOMETRICA DEL COBALTO.

4.1.- INFLUENCIA DEL pH SOBRE LA REACCION	45
4.1.1.- Técnica	45
4.1.2.- Resultados obtenidos	45
4.1.3.- Conclusiones	48
4.2.- ESTUDIO FOTOMETRICO DE LA REACCION EN MEDIO ACIDO DEBIL	49
4.2.1.- Cantidad óptima de reactivo	49
4.2.2.- Estabilidad con el tiempo	51
4.2.3.- Influencia de la concentración de cobalto (Zona UV próxima)	51
4.2.4.- Id en la zona visible	51
4.2.5.- Cumplimiento de la ley de Beer	54
4.2.6.- Cálculo de las absortividades molares	54
4.2.7.- Estudio estadístico.Precisión del método	54
4.3.- DESARROLLO HOMOGENEO DEL COLOR.	58
4.3.1.- Técnica	58
4.3.2.- Verificación del complejo obtenido	59
4.3.3.- Influencia de la concentración de cobalto	59
4.3.4.- Cumplimiento de la ley de Beer	60
4.3.5.- Cálculo de las absortividades molares	60
4.3.6.- Estudio estadístico.Precisión del método	60

	<u>Página</u>
4.4.- ESTUDIO DE LA NATURALEZA DEL COMPLEJO FORMADO	62
4.4.1.- Estequiometría del complejo en solución	62
4.4.2.- Determinación de la constante aparente de disociación.	65
4.5.- INTERFERENCIAS Y SU ELIMINACION.	67
4.5.1.- Técnica	67
4.5.2.- Interferencias de aniones	67
4.5.3.- Interferencias de cationes	68
4.5.4.- Eliminación de interferencias	68

CAPITULO 5º

ESTUDIO DE LAS REACCIONES DE Fe(II) Y
Fe(III) CON LA PAT. APLICACION A LA DE-
TERMINACION FOTOMETRICA DEL HIERRO.

5.1.- Estudio de la naturaleza de los complejos formados entre el Fe(II) y Fe(III) con la PAT.	74
5.1.1.- Influencia del pH en la reacción Fe^{2+} -PAT	74
5.1.2.- Id de la reacción Fe(III)-PAT	84
5.1.3.- Estados de oxidación del hierro en los tres complejos	84
5.1.4.- Estudio de la evolución de la forma verde a la amarilla	86
5.1.5.- Desplazamiento de la absorbancia y la longitud de onda de máxima absorción con el pH.	89
5.1.6.- Resumen y consideraciones finales sobre la influencia del pH	91
5.1.7.- Estequiometría del complejo amarillo	91
5.1.8.- Id del complejo verde-azulado	93

5.1.9.- Constante de disociación aparente del complejo amarillo	93
5.1.10.- Id del complejo verde-azulado.	96
5.2.- ESTUDIO FOTOMETRICO DEL COMPLEJO AMARILLO	97
5.2.1.- Cantidad óptima de reactivo	97
5.2.2.- Estabilidad con el tiempo	97
5.2.3.- Influencia de la concentración de hierro(UV)	99
5.2.4.- Id en la zona visible	99
5.2.5.- Cumplimiento de la ley de Beer	99
5.2.6.- Cálculo de las absortividades molares	103
5.2.7.- Estudio estadístico.Precisión del método	103
5.2.8.- Estudio de la reacción en medio ácido fuerte	103
5.3.- ESTUDIO FOTOMETRICO DEL COMPLEJO VERDE-AZULADO	107
5.3.1.- Influencia del pH	107
5.3.2.- Estabilidad	107+
5.3.3.- Cantidad óptima de reactivo	107
5.3.4.- Influencia de la concentración de Fe(II)	108
5.3.5.- Cumplimiento de la ley de Beer	108
5.3.6.- Cálculo de las absortividades molares	108
5.3.7.- Estudio estadístico.Precisión del método	111
5.3.8.- Extracción del complejo	111
5.4.- DESARROLLO HOMOGENEO DEL COLOR.	115
5.4.1.- Técnica	115
5.4.2.- Verificación del complejo obtenido	116
5.4.3.- Influencia de la concentración de Fe(III)	116
5.4.4.- Cumplimiento de la ley de Beer.	119
5.4.5.- Estudio estadístico.Precisión del método	119

	<u>Página</u>
5.5.- INTERFERENCIAS Y SU ELIMINACION	121
5.5.1.- Técnica	121
5.5.2.- Interferencia de aniones	121
5.5.3.- Interferencia de cationes	122
5.5.4.- Eliminación de interferencias	122

CAPITULO 6º

ESTUDIO DE LA REACCION ENTRE EL Ni(II)
Y LA PAT. APLICACION A LA DETERMINACION
FOTOMETRICA DEL NIQUEL.

6.1.- INFLUENCIA DEL pH SOBRE LA REACCION	129
6.1.1.- Técnica	129
6.1.2.- Conclusiones	132
6.2.- ESTUDIO FOTOMETRICO DE LA REACCION EN MEDIO ALCALINO DEBIL	132
6.2.1.- Cantidad óptima de reactivo	132
6.2.2.- Estabilidad con el tiempo	134
6.2.3.- Influencia de la concentración de Ni(II) (Zona UV próxima)	134
6.2.4.- Id en la zona visible	134
6.2.5.- Cumplimiento de la ley de Beer	134
6.2.6.- Cálculo de las absortividades molares	138
6.2.7.- Estudio estadístico. Precisión del método	138
6.3.- DESARROLLO HOMOGENEADO DEL COLOR	140
6.3.1.- Técnica	140
6.3.2.- Estabilidad	140
6.3.3.- Influencia de la concentración de níquel	144
6.3.4.- Cumplimiento de la ley de Beer.	144

	<u>Página</u>
6.4.- ESTUDIO DE LA NATURALEZA DEL COMPLEJO FORMADO	146
6.4.1.- Estequiometría del complejo en disolución	146
6.4.2.- Determinación de la constante de disociación aparente	146
6.5.- INTERFERENCIAS Y SU ELIMINACION	148
6.5.1.- Interferencias de aniones	148
6.5.2.- Interferencias de cationes	148
6.5.3.- Eliminación de interferencias	150

CAPITULO 7º

ESTUDIO DE LA REACCION ENTRE EL Cu(II) Y LA PAT.APLICACION A LA DETERMINACION FOTOMETRICA DEL COBRE.

7.1.- INFLUENCIA DEL pH Y DEL ESTADO DE OXIDACION DEL COBRE	151
7.1.1.- Técnica	151
7.1.2.- Resultados obtenidos	152
7.1.3.- Estado de oxidación del cobre	152
7.1.4.- Conclusiones	155
7.2.- ESTUDIO FOTOMETRICO DE LA REACCION EN MEDIO ALCALINO	157
7.2.1.- Cantidad óptima de reactivo	157
7.2.2.- Estabilidad con el tiempo	157
7.2.3.- Influencia de la concentración de cobre(UV)	157
7.2.4.- Id en la zona visible	159
7.2.5.- Cumplimiento de la ley de Beer	159
7.2.6.- Cálculo de las absortividades molares	159
7.2.7.- Estudio estadfstico.Precisión del método	159

	<u>Página</u>
7.3.- DESARROLLO HOMOGÉNEO DEL COLOR.	164
7.3.1.- Influencia de la concentración de cobre	164
7.3.2.- Cumplimiento de la ley de Beer	164
7.3.3.- Cálculo de las absorptividades molares	166
7.3.4.- Estudio estadístico. Precisión del método	166
7.4.- ESTUDIO DE LA NATURALEZA DEL COMPLEJO FORMADO	167
7.4.1.- Estequiometría del complejo en disolución	167
7.4.2.- Determinación de la constante aparente de disociación	167
7.5.- INTERFERENCIAS Y SU ELIMINACION	169
7.5.1.- Interferencias de aniones	169
7.5.2.- Interferencias de cationes	169
7.5.3.- Eliminación de interferencias	171

CAPITULO 8º

RESOLUCION DE MEZCLAS. ANALISIS DE ALGUNAS ALEACIONES.

8.1.- FUNDAMENTO DE LOS ANALISIS	172
8.2.- MEZCLAS BINARIAS	177
8.2.1.- Mezclas Fe - Co	177
8.2.2.- Mezclas Fe - Ni.	179
8.2.3.- Mezclas Fe - Cu.	181
8.2.4.- Mezclas Co - Ni	181
8.2.5.- Mezclas Co - Cu	181
8.2.6.- Mezclas Cu - Ni	182
8.3.- MEZCLAS TERNARIAS	188
8.3.1.- Mezclas Fe - Co - Ni	183

	<u>Página</u>
8.3.2.- Mezclas Fe - Cu - Ni	189
8.3.3.- Mezclas Fe - Co - Cu	189
8.3.4.- Mezclas Co - Ni - Cu	190
8.4.- MEZCLA CUATERNARIA	195
8.5.- APLICACION AL ANALISIS DE ALGUNAS ALEACIONES	198

RESUMENES Y CONCLUSIONES FINALES	201
BIBLIOGRAFIA	207
INDICE	210

=====

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
FACULTAD DE CIENCIAS

Reunido el Tribunal integrado por los abajo firmantes
en el día de la fecha, para juzgar la Tesis Doctoral de

de JOSE MANUEL CANO PAVÓN
titulada "Aplicaciones Analíticas de la Triosemicar-
bazona del Picolinaldehído"

acordó otorgarle la calificación de SOBRE SALIENTE CUM LAUDE

Sevilla, 21 de Noviembre 1.970

El Vocal,
Francisco Peña

El Vocal,
Blanca

El Vocal,
F. Pius Pén

El Presidente,
Francisco Peña

El Secretario,
José María

El Doctor,
M. Pius

