

i 20672949

+1171

SINTESIS, CARACTERIZACION Y ESTUDIO, COMO REACTIVOS ANALITICOS, DE AMINALES DERIVADOS DE LA 8-AMINOQUINOLEINA. APLICACION A LA DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE HIERRO, COBALTO, NIQUEL, IODURO Y PERCLORATO



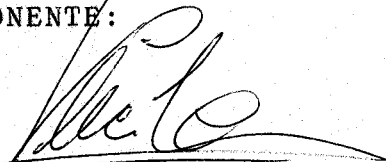
SINTESIS, CARACTERIZACION Y ESTUDIO, COMO REACTIVOS ANALITICOS, DE AMINALES DERIVADOS DE LA 8-AMINOQUINOLEINA. APLICACION A LA DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE HIERRO, COBALTO, NIQUEL, IODURO Y PERCLORATO

por

Maria del Rosario Escobar Godoy

Visado en Sevilla,
25 de Mayo de 1982.

EL PONENTE:



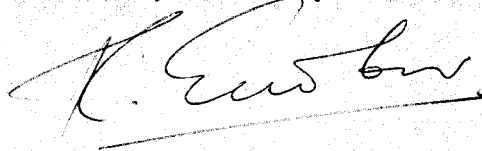
Fdo: Vicente Flores Luque,
Catedrático-Director del
Dpto. de Química Técnica
de la Universidad de Sevilla.

EL DIRECTOR:

Fdo: José Manuel Cano Pavón
Catedrático de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Málaga.

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

Sevilla, 25 de Mayo de 1982.



Fdo: Maria del Rosario Escobar Godoy, Licenciada en Ciencias Químicas.

A la memoria de mis queridos Maestros

Dres. Burriel Martí y Ramirez Muñoz

A la memoria de mis padres

A mi marido y a mis hijos

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

CERTIFICO: Que la presente Memoria titulada "Síntesis, caracterización y estudio, como reactivos analíticos, de aminaes derivados de la 8-aminoquinoleina. Aplicación a la determinación espectrofotométrica de hierro, cobalto, níquel, ioduro y perclorato", que presenta doña María del Rosario Escobar Godoy como Tesis Doctoral, ha sido realizada en los laboratorios de este Departamento, bajo la dirección del Doctor don José Manuel Cano Pavón, actual Catedrático de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de Málaga, durante su estancia en este Departamento como Profesor Agregado, y reúne a mi juicio los requisitos necesarios para su presentación como Tesis Doctoral en esta Facultad.

Y para que conste y surta los efectos pertinentes, firmo la presente en Sevilla, a veinticinco de mayo de 1982.

F. Pino Per



A Don Francisco Pino Pérez, en reconocimiento de su inestimable apoyo y orientación.

A Don José Manuel Cano Pavón, por su dirección y eficiente ayuda en la elaboración del presente trabajo.

A los compañeros de este Departamento, cuya amabilidad tanto facilitaron mi labor.

Con mi estima y gratitud.

AGRADECIMIENTO

A la Dra. J. Bellanato por la realización de los espectros de infrarrojo y por su constante apoyo.

Al Dr. Enrique Gálvez por la realización de los espectros RMN y por su inestimable ayuda.

Al Dr. W. Amman de Varian Ab de Suiza, por la realización del ^{13}C de DPQAM.

Al Dr. Arturo Cert Ventulá por la realización de los espectros de masas de los reactivos, así como por su generosa ayuda en la interpretación de los mismos.

Al Dr. Ernesto Carmona y al Dr. Poveda por la determinación del peso molecular por crioscopia en benceno.

Al Dr. Manuel Garcia Vargas y a la Dra Mercedes González Balairón por su ayuda incondicional.

Y a la Srta Rosario Muñoz, Licenciada en Química, por su colaboración.

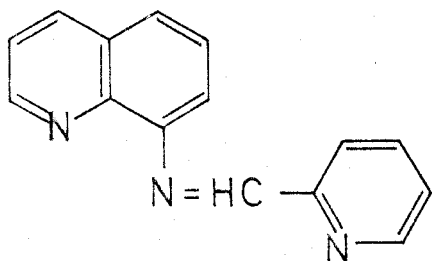
A todos, y a cuantos me han ayudado en la realización de este trabajo.

Mi más sincera gratitud.

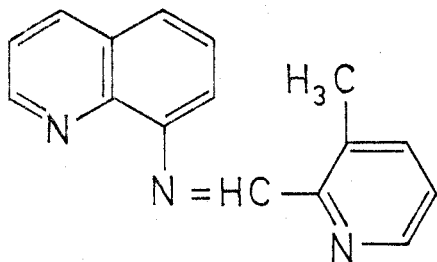
P R O L O G O

El objeto de la presente Tesis es la condensación de diversos compuestos derivados de la 8-aminoquinoleína, capaces de ser utilizados como reactivos espectrofotométricos.

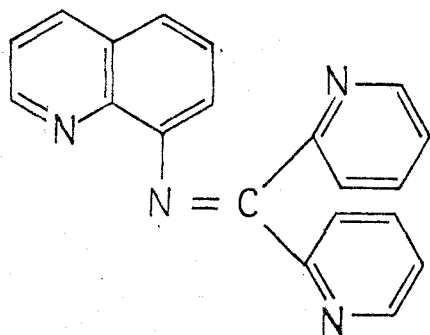
En este trabajo se estudian los productos de condensación de 8-aminoquinoleína con el piridin-2-aldehído, 6-metil-piridin-2-aldehído y la dipiridilcetona. En principio se creyó que los productos obtenidos eran las siguientes bases de Schiff



8(8- α -piridilmetilenamino quinoleína).



8(6-metil- α -piridilmetileno amino quinoleína).

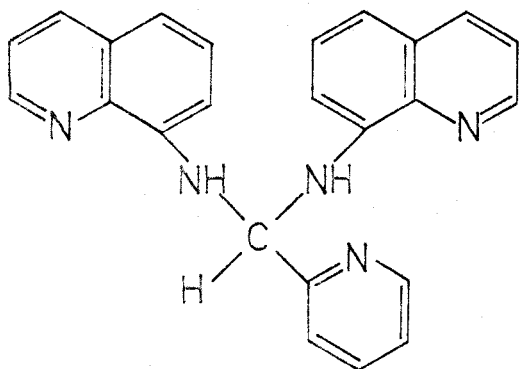


8 di(α -piridilmetilenoamino-quinoleina).

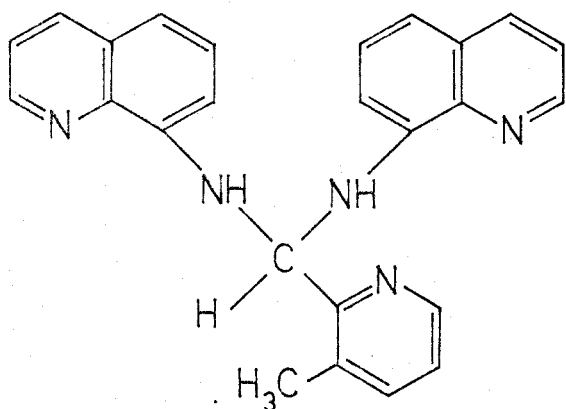
Los dos primeros han sido ya estudiados a partir de 1953; sin embargo, solo han sido caracterizados por su análisis elemental y no se han descrito sus espectros IR o RMN, habiéndose aislado alguno de sus complejos metálicos. El tercero de ellos no había sido sintetizado con anterioridad.

La síntesis de estos compuestos fue realizada de acuerdo con los métodos propuestos en la bibliografía, pero el estudio de sus espectros de IR y RMN pusieron de manifiesto que sus estructuras no contenían el grupo C=N mientras que las bandas NH aparecían en los tres compuestos, siendo el número de hidrógenos y el peso molecular superior al previsto.

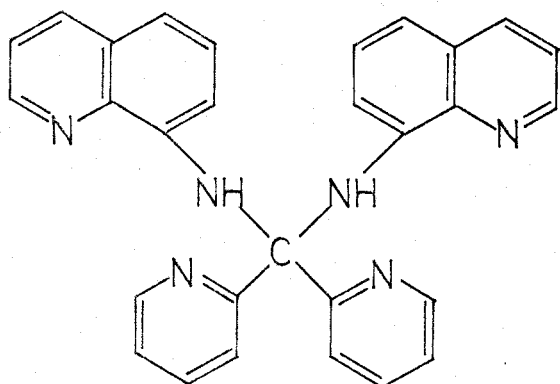
Después de un minucioso estudio bibliográfico y experimental llegamos a la conclusión de que no se trata de bases de Schiff, sino de aminaes, cuya estructura y denominación es



2 piridil bis 8(quinolil)
amino metano
(PQAM)



6 metil-2-piridil-bis 8
(quinolil) amino metano
(6Me-PQAM)



Di (2-piridil) N,N-Di [8
(quinolil)] amino metano
(DPQAM)

Los resultados del análisis elemental, es decir, los porcentajes de C, H y N, son similares, tanto si se le supone la estructura de base de Schiff o de aminal; por

tanto si no se estudian los espectros IR o RMN, parece lógicamente atribuirles la estructura de base de Schiff.

La presente Tesis, en la que se expone la síntesis y caracterización completa de estos compuestos y su aplicación a la determinación fotométrica de Fe(II), ClO_4^- e I^- , se ha dividido en cinco capítulos, cuyo contenido se expone a continuación.

El Capítulo I se dedica a antecedentes bibliográficos de este tipo de derivados así como de las determinaciones analíticas propuestas.

El Capítulo II describe la síntesis y caracterización (análisis elemental, espectros IR, RMN, de masas y otros ensayos) de las sustancias obtenidas.

El Capítulo III se dedica a la investigación de las propiedades fisicoquímicas de dichos compuestos.

El Capítulo IV trata del estudio de la reactividad de las citadas sustancias y su aplicación a la determinación fotométrica de Fe(II) en medio homogéneo, así como un estudio de las interferencias de iones extraños. Se hace también un breve estudio espectrofotométrico comparativo de la complejación entre la DPQAM y los metales de transición Ni(II) y Co(II).

El Capítulo V se dedica al estudio y puesta a punto de la determinación fotométrica de Fe(II) por extracción con la DPQAM, y aplicación a muestras reales. También se aborda en él la determinación indirecta de iodo y perclorato.

C A P I T U L O I

ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

I-1. BASES DE SCHIFF Y SUS COMPLEJOS METALICOS.

La condensación de aminas primarias con compuestos carbonílicos origina unos compuestos de estructura general $R-C=N-R'$, donde R y R' pueden ser radicales alquílicos, ciclohexílicos, arílicos o heterocíclicos; estos compuestos reciben la denominación general de bases de Schiff, por ser éste el autor que los describió primeramente (1). El aspecto orgánico de estos compuestos ha sido estudiado en revisiones diversas (2,3) y en libros monográficos (4).

El grupo >C=N- tiene una gran importancia química y biológica, dado que posee un par de electrones sobre el átomo de nitrógeno hibridado trigonalmente; este hecho, junto con la variabilidad de ángulos de hibridación, hace posible la formación de moléculas con las diferencias de propiedades fisicoquímicas necesarias para intervenir en los variados procesos bioquímicos.

Las aplicaciones de las bases de Schiff son numerosas; en el campo del análisis, dada su facilidad para formar complejos, se las ha empleado como reactivos colorimétricos, gravimétricos y en valoraciones complexométricas. Asimismo se les ha utilizado como anticancerígenos, fungicidas, etc.

La capacidad de formar complejos con los iones metálicos es la propiedad más interesante para nosotros, dada la orientación de esta Tesis. Estas propiedades han

sido tratadas de forma parcial en diferentes publicaciones (5, 6, 7, 8 y 9). Aspectos concretos referidos a cierto tipo de bases de Schiff han sido revisados; así Campbell (10) ha resumido los datos existentes sobre complejos metálicos de tiosemicarbazonas, que son compuestos - del tipo $RR'C=N-NH-C-NH_2$.

"
S

Singh ha estudiado las aplicaciones analíticas de tiosemicarbazonas (11) y de oximas (12). Dey ha efectuado una revisión exhaustiva de las aplicaciones analíticas, orgánicas, industriales, etc., de un numeroso conjunto de bases de Schiff (13), aunque otras muchas de ellas no son consideradas, esto es lógico, ya que dada la gran variedad de estos compuestos, su enumeración y sistematización supera los propósitos del presente trabajo.

Las bases de Schiff de las que vamos a ocuparnos de forma más detallada en este capítulo son las derivadas de aminas y compuestos carbonílicos piridínicos, como piridin-2-aldehído, quinolil-aldehído, amino-piridinas, aminoquinoleinas, etc., dado que los compuestos estudiados en la presente Tesis están relacionados con ellos. Estas bases de Schiff y sus complejos metálicos han sido estudiados desde 1953 por diversos investigadores australianos de la Universidad de Sidney, dirigidos por F. Lions, y publicados en diversas revistas como Journal of the Am. Chem. Soc. e Inorg. Chemistry. Los estudios más importantes son los referidos a ligandos tridentados obtenidos - por condensación de los compuestos citados (14, 15, 16, 17,

18, 19 y 20).

Los compuestos de esta clase estudiados por dichos investigadores se resumen a continuación.

Tabla I.1. Compuestos investigados por Lions et al.

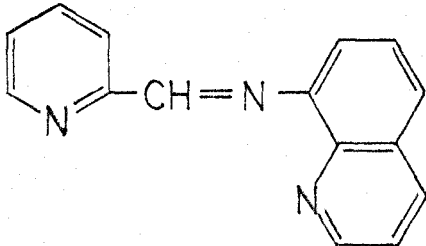
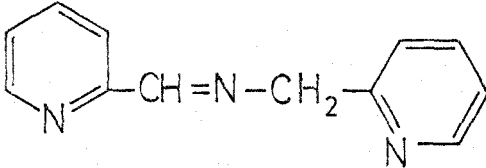
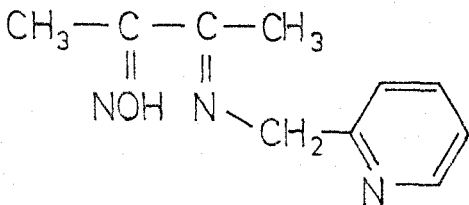
| F ó r m u l a | N o m b r e | Refe- rencia |
|---|--|-----------------|
|  | 8 (α -piridilmetil <u>e</u> n amino quinoleina) | 14 |
|  | 2 (α -piridilmetil <u>e</u> n amino piridina) | 15 |
|  | 2-oximino 3-metil- 4 azo-5- α -piridil- 3-penteno | 15 |

Tabla I.1. Compuestos investigados por Lions et al.(cont.)

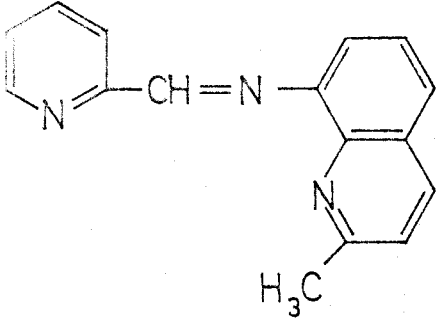
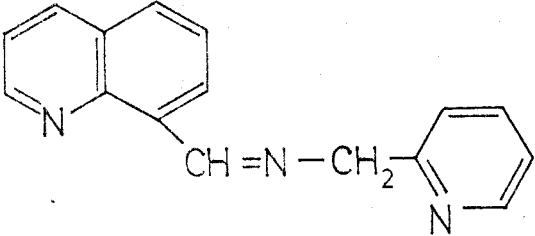
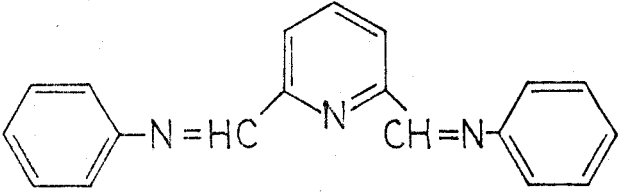
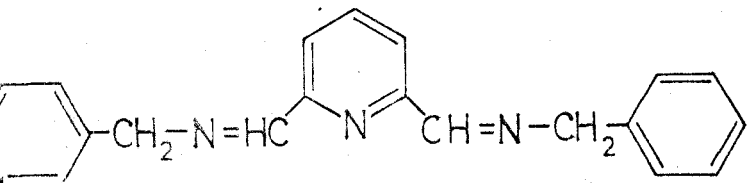
| F ó r m u l a | N o m b r e | Refe- rencia |
|--|--|-----------------|
|  | 8 (α -piridilmetileno amino) quinaldina | 15 |
|  | 8 (α -quinolil-metilen- amino-metil) piridina | 15 |
|  | 2-6-piridilen-bis- metilen anilina | 15 |
|  | 2-6-piridilen-bis-metilen benzilamino | 15 |

Tabla I.1. Compuestos investigados por Lions et al. (cont.)

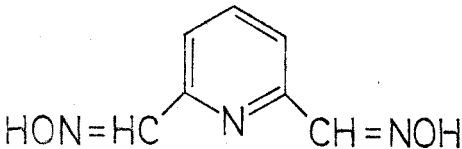
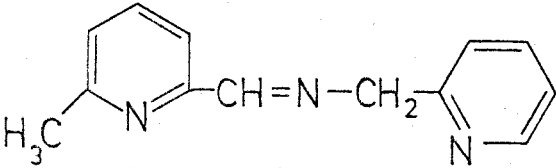
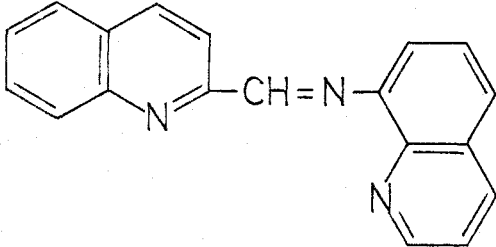
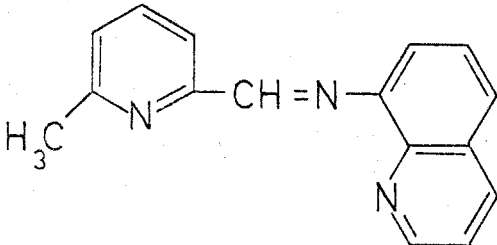
| F ó r m u l a | N o m b r e | Refe- rencia |
|---|--|-----------------|
|  | Piridin-2,6-dialdoxi ma. | 15 |
|  | 2 (6-metil- α -piridil metilen-aminometil) piridina | 16 |
|  | 8 (2-quinolil-metilen amino) quinoleina | 16 |
|  | 8 (6-metil- α -piridilme tilen-amino) quinoleina | 16 |

Tabla I.1. Compuestos investigados por Lions et al. (cont.)

| F ó r m u l a | N o m b r e | Refe- rencia |
|---------------|---|-----------------|
| | 6-metil-2-(2'-quinolil- metilenamino-metil) piridina | 16 |
| | 2-metil-8(6'-metil-α- piridilmetilen-amino) quinolina | 16 |
| | 6-metil-2(6-metil-piri- dilmetilenamino-metil) piridina | 16 |
| | 2(2'-quinolilmetilen- amino-metil) quinolina | 16 |

Tabla I.1. Compuestos investigados por Lions et al.(cont.)

| F ó r m u l a | N o m b r e | Refe- rencia |
|---------------|---|-----------------|
| | <p>1,3-di(2-piridil)- 1,2-diazo 2 propeno 17 (llamado comunmente piridin-2-aldehido 2-piridil hidrazona y conocido como <u>PAPHY</u>)</p> | |
| | <p>1,3-di(2'-piridil)1,2 diazo 2-buteno 17</p> | |
| | <p>1,3-di(2'-piridil)1,2 diazo-2-penteno 17 2-noneno</p> | |
| | <p>1(2-piridil)-3- (6-metil-2-piridil)- 17 1,2-diazo-2-propeno</p> | |

Tabla I.1. Compuestos investigados por Lions et al.(cont.)

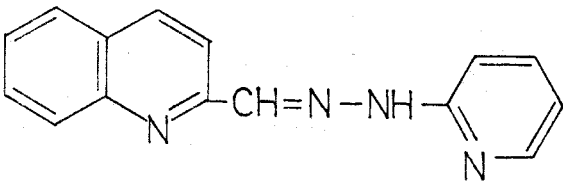
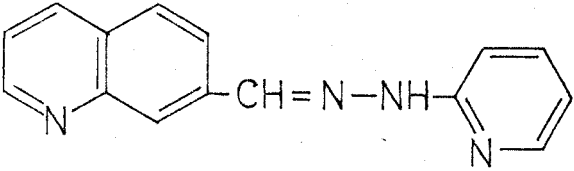
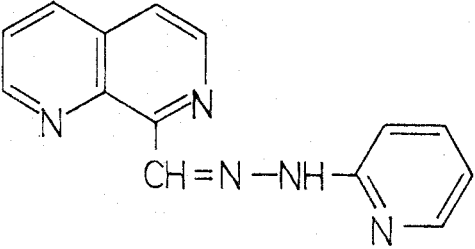
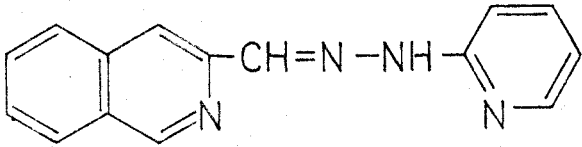
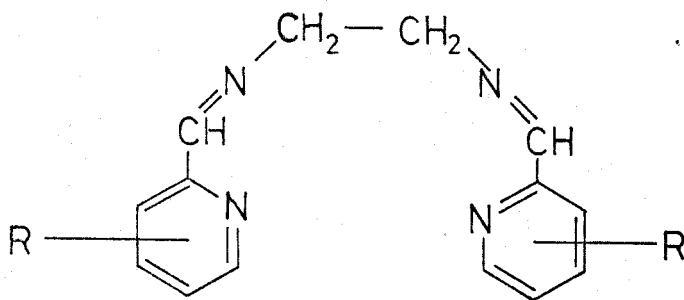
| F ó r m u l a | N o m b r e | Refe- rencia |
|---|---|-----------------|
|  | 1(2-piridil)-3(2'- quinolil)-1,2-diazo- 2-propeno | 17 |
|  | 1(2-piridil)-3(8- quinolil)-1,2-diazo- 2-propeno | 17 |
|  | 1(2'-piridil)-3(1''- iso-quinolil)-1,2- diazo-2-propeno | 18 |
|  | 1(2'-piridil)-3(3''- iso-quinolil)-1,2- diazo-2-propeno | 18 |

Tabla I.1. Compuestos investigados por Lions et al.(cont.)

| F ó r m u l a | N o m b r e | Refe- rencia |
|---------------|--|-----------------|
| | 1(6'-metil-2-piridil)- 3(2-piridin)-1,2- diazo-2-propeno | 18 |
| | 1(4-metil)-2-quinolil- 3(2-diazo-2-propeno) | 18 |
| | 1(4-metil-2-quinolil)- 3(2-quinolil)-1,2- diazo-2-propeno | 18 |
| | 1(4-metil-2-quinolil)- 3(6-metil-2-piridil)- 1,2-diazo-2-propeno | 18 |
| | 1,3-di(6-metil-2-piridil) 1,2-diazo-2-propeno | 18 |

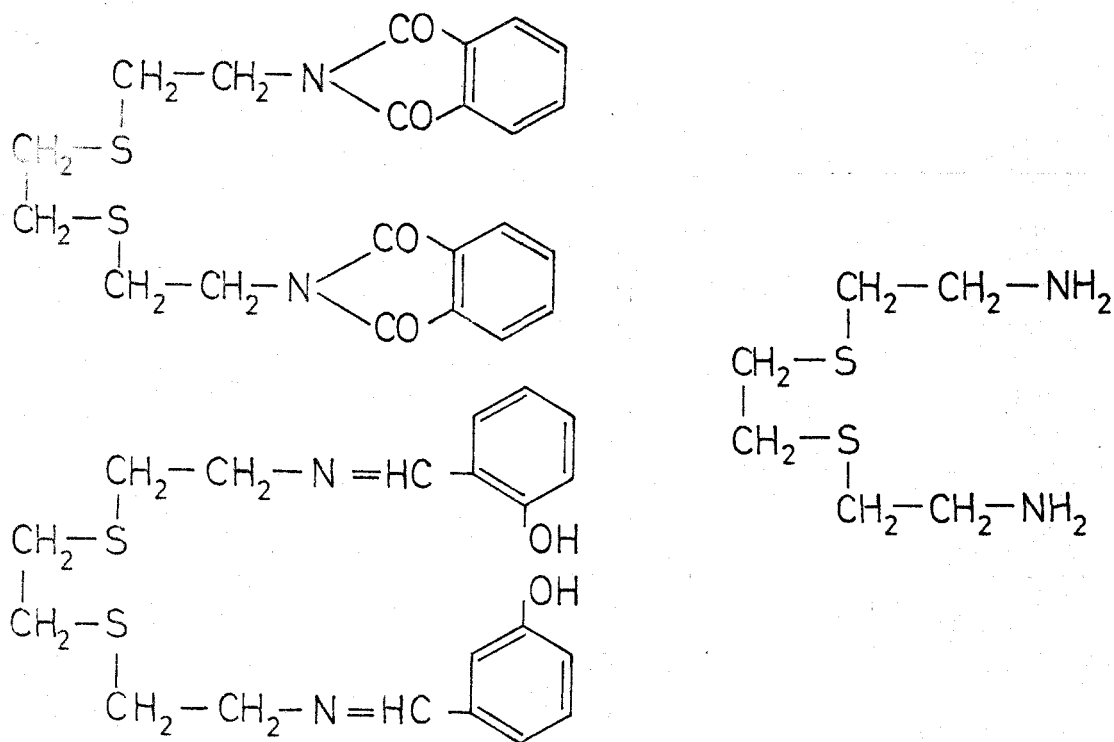
Los compuestos citados han sido caracterizados por lo general sólo por análisis elemental. Se han aislado de casi todos ellos los quelatos de Fe(II), Ni(II) y Co(II), por lo general como sales de perclorato, con grado de hidratación variable, de fórmula general $ML_2(ClO_4)_2 \cdot xH_2O$. No se efectuaron estudios espectrales, estableciéndose la composición a partir del análisis elemental y de las medidas magnéticas.

Aparte de los compuestos citados, todos los cuales pueden actuar como ligandos tridentados del tipo N-N-N, Lions et al. han efectuado estudios con otros ligandos - con mayor número de posiciones de coordinación (4 y 6 principalmente). Así han estudiado diversos derivados de la etilendiamina, condensándola con compuestos carbonílicos, principalmente piridínicos, para dar compuestos del tipo



aislando y estudiando los quelatos formados con Cu(II) - (21, 22). Otros muchos compuestos, sexadentados por lo general, han sido asimismo investigados como agente formadores de complejos por el mismo grupo de investigadores, como el 1,8-diftalimido-3,6-ditiooctano (i), el 1,8-amino-3,6-ditiooctano (ii), el 1,8-salicildenamino-3,6-di

tioctano y algunos otros (23,32).



Respecto a las aplicaciones analíticas de estos compuestos azometínicos existen escasas referencias en la bibliografía. Se ha estudiado el comportamiento del pico linaldehído 2-hidroxianil y sus metil, cloro y nitroderivados en posición 5 del anillo benceno, con los iones metálicos en disolución. Forman complejos coloreados (a excepción del nitroderivado) con iones divalentes, los cuales pueden ser extraídos con cloroformo (33). El 1-picolinenamino 2-naftol ha sido estudiado como reactivo de

Zn(II), ya que forma con éste un quelato extraíble en cloroformo que presenta su máxima absorción a 520 nm. con $\epsilon = 4,5 \cdot 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Se han determinado las tres constantes de ionización del reactivo por potenciometría, así como la constante de estabilidad del quelato formado (34).

El derivado de la 8-aminoquinoleína estudiado como reactivo analítico es el 8-picolideneaminoquinoleína investigado por Lions (ref.14). Se ha estudiado la formación del quelato verde con Fe(II) y su extracción en nitrobenzenceno. Esta extracción sólo es posible en presencia de aniones voluminosos, habiéndose comprobado que el porcentaje de extracción en presencia de estos aniones disminuye en el orden $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^- \text{ClO}_4^- \text{SCN}^- \text{I}^- \text{NO}_3^- \text{Br}^- \text{Cl}^- \text{CH}_3\text{COO}^-$

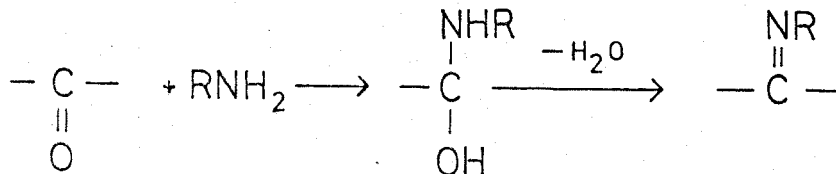
Empleando esta extracción se ha conseguido determinar Fe(II) de forma bastante selectiva. La absorptividad molar es de $7,04 \cdot 10^3 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, a 663 nm, empleando KClO_4 . Se ha efectuado un estudio cinético para aclarar el mecanismo de la extracción, llegándose a la ecuación

$$-\frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = K_0 [\text{Fe}^{2+}] [\text{8-PAQ}]^2_{\text{org}} [1 + K_1 (\text{ClO}_4^-)]$$

donde K_0 es la constante de velocidad y K_1 una constante de proporcionalidad.

I-2. AMINALES. ASPECTOS GENERALES.

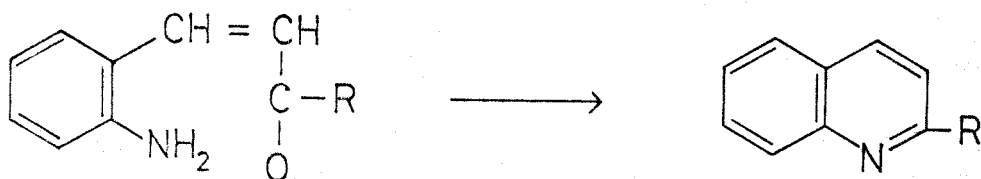
La condensación de aldehidos y cetonas con aminas ocurre de acuerdo con el mecanismo



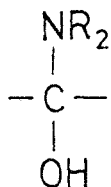
Si R es un grupo arilo, los compuestos obtenidos, denominados bases de Schiff, son bastantes estables y fáciles de aislar. La reacción anterior se hace en medio neutro o debilmente ácido. El mecanismo de esta reacción implica una adición de la amina al grupo carbonílo, seguida de una deshidratación. Esta segunda fase del proceso es favorecida por el H⁺, que impide la primera al bloquear el grupo NH₂; por ésto se opera en medio neutro o debilmente acético.

El compuesto intermedio (a) se denomina hemiaminal, o de una forma más correcta hemiaminal N-sustituido. Por lo general, las cetonas reaccionan más lentamente que los aldehidos (36).

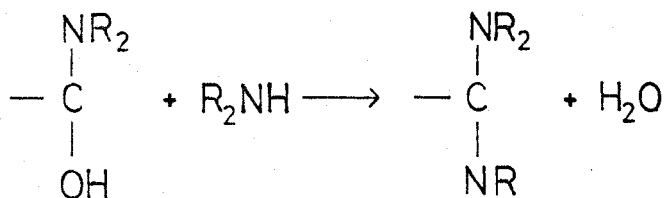
Esta reacción se emplea a veces para la síntesis de anillos. La síntesis de Friedlander de la quinoleina es quizás el ejemplo más conocido:



En el caso de las reacciones de aminas secundarias con aldehidos o cetonas, los hemiaminales N,N-disustituidos

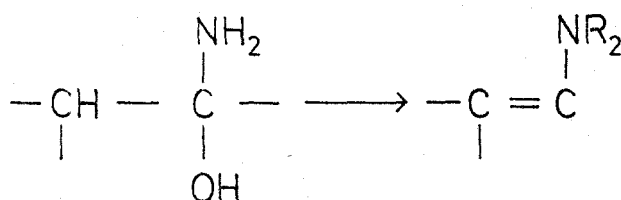


no pueden perder agua de la forma anteriormente descrita, por lo que en muchos casos es posible el aislamiento de los mismos (37). Sin embargo, estos compuestos son poco estables, y pueden continuar reaccionando de forma diferente para dar otros diversos derivados. Así, si no tiene H en posición α , puede reaccionar con otra molécula de amina secundaria, formando el aminal más estable

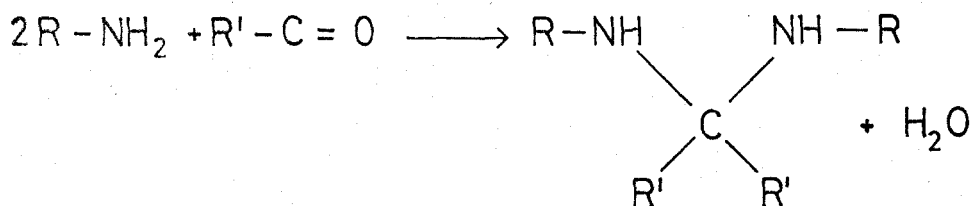


(Esta denominación de aminal se aplica, por tanto, a compuestos en los que el C está unido mediante enlaces sencillos a dos átomos de N).

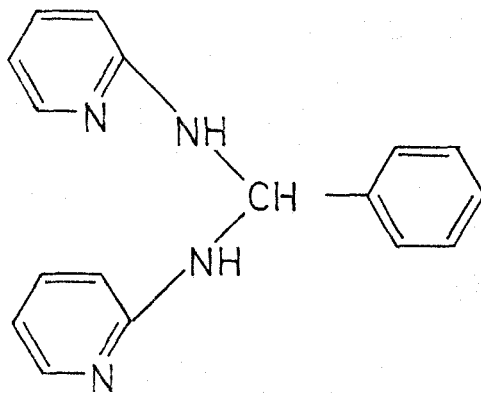
En cambio, si el hemiaminal (b) tiene un hidrogeno en posición α , la reacción deriva hacia la formación de la enamina



La reacción (I) puede derivar hacia la formación de un aminal si por los motivos que sean éste se estabiliza. La reacción global de la formación de este aminal será:



Aunque esta reacción es bastante rara e infrecuente, existen algunos datos en la bibliografía sobre obtención de estos compuestos. Así, el benciliden-2,2-dipiridilamina,

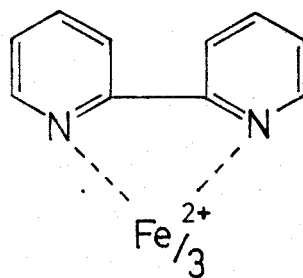
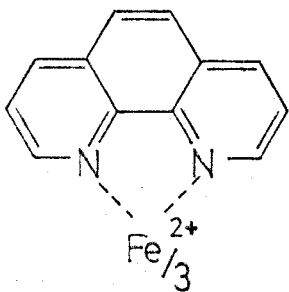


ha sido obtenido por reacción del benzaldehído y de la 2-aminopiridina (38). Diversos aminaes han sido utilizados en síntesis orgánica (39,40, por ejemplo).

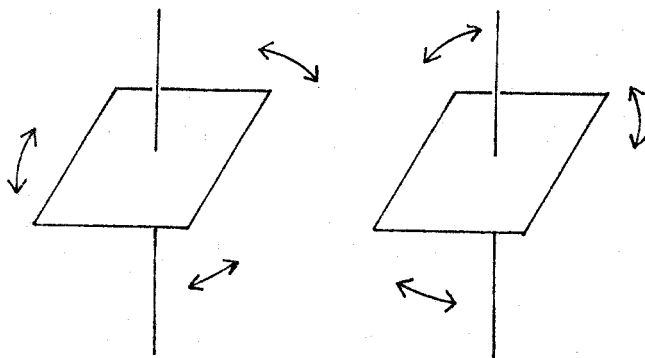
No se han encontrado referencias bibliográficas referentes al empleo de aminaes como reactivos analíticos, ni se han descritos los complejos formados por los mismos.

I-3. REACTIVOS EMPLEADOS EN LA FOTOMETRIA DEL Fe(II).

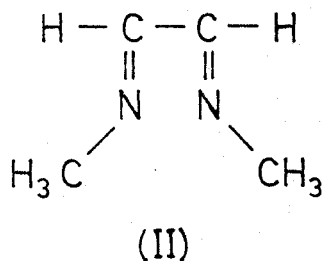
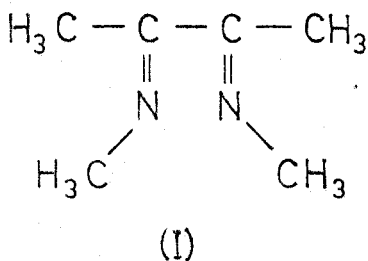
Entre los reactivos descritos para la determinación fotométrica del Fe(II) destaca el numeroso grupo formado por aquellos que poseen la agrupación "ferroina", -N=C-C=N-, típica de la 1, 10-fenantrolina y compuestos afines, pero que aparece también en otros muchos compuestos. Los quelatos formados por estos ligandos con Fe(II) son de color rojo y la estructura admitida para los mismos es



Se ha comprobado que se trata de quelatos octaédricos habiéndose resuelto las dos formas isómeras ópticas que presentan:



Como el ion ferroso tiene la configuración $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^6$, se forman seis orbitales híbridos $d^2 sp^3$ que son ocupados por los seis pares de electrones aportados por las tres moléculas de reactivo. Los quelatos formados son, como es de esperar, diamagnéticos, por no tener electrones desapareados. Durante bastante tiempo se denominaba con el nombre de grupo ferroina a la agrupación citada solo si los átomos C=N de dicha agrupación pertenecían a un anillo heterocíclico. Sin embargo, Krumholtz (41) afirma que basta la presencia de dicha agrupación para que se formen los quelatos correspondientes, aunque ésta forme parte de una molécula que carezca de dichos anillos, como es el caso de la diacetil bis metilina (I) o del correspondiente derivado del glioxal (2)



Con posterioridad, Busch y Bailar (42) han efectuado el estudio de los quelatos de Fe(II) formados por la 1,10-fenantrolina, dipiridilo, biacetildehidrazona, - etc., comprobando lo expuesto por Krumholtz. Del estudio realizado deducen que se originan 6 enlaces σ entre el metal y los 6 nitrógenos, cuya forma depende de la basicidad del ligando; también admiten la formación de enlaces π por los pares de electrones d del metal. La forma de los enlaces π varía con el grado de conjugación en el anillo quelato. Esto daría origen a que contribuyeran a la estructura las formas



que estabilizarían el quelato y serían responsables de la intensa coloración de éste.

Los reactivos estudiados para el Fe(II) con esta agrupación son muy numerosos, resultando sumamente difícil su sistematización. Para su exposición podemos clasificarlos de la siguiente forma:

A) Compuestos en los que todos los átomos de la agrupación ferroina pertenecen a una estructura aromática heterocíclica.

B) Compuestos en los que sólo la mitad de los áto-

mos de la agrupación pertenecen a una estructura heterocíclica.

C) Compuestos en los que los átomos de la agrupación forman parte de una estructura alifática.

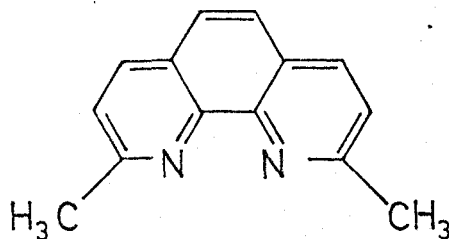
Los reactivos más significativos estudiados que forman parte de los grupos citados se describen a continuación:

A) La 1,10-fenantrolina, característica de este tipo, ha sido empleada para la determinación fotométrica de Fe(II) desde hace varios años con resultados excelentes; los procedimientos puestos a punto abarcan a casi todos los tipos de muestras reales. La longitud de onda de máxima absorción es de 510 nm, la zona óptima de pH está comprendida entre 3 y 9, y la absortividad molar es de $11100 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (43); al quelato (1,10-fenantrolina) se le ha utilizado asimismo como indicador redox, especialmente en la valoración de Fe(II) con Ce(IV) (44).

Se han investigado otros muchos compuestos derivados de la 1,10-fenantrolina, con objeto de incrementar la sensibilidad y selectividad de la reacción. M.L. Moss y colaboradores han realizado un estudio de diversos sustituyentes en la molécula del reactivo, comprobando que, en general, estos no afectan al color del quelato ferroso, excepto el nitroderivado, que es más púrpura (45).

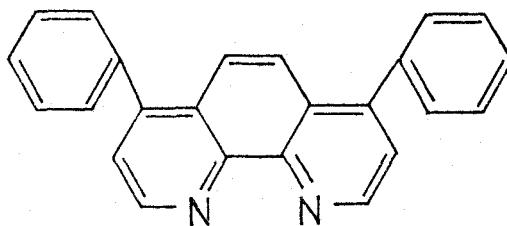
Lo mismo ocurre con otros derivados, como la

4,7-dihidroxi-1,10 fenantrolina (46), los alquilderivados (47) y los derivados sulfonados (48). Sin embargo, ciertas sustituciones impiden la formación del quelato ferroso, así la 2,9-dimetil-fenantrolina



no forma el quelato de Fe(II) citado, a causa de que los grupos metilos, por impedimento estérico, impiden la formación del quelato octaédrico FeL_3^2 ; en cambio, forma un quelato estable con Cu(I) de composición CuL_2 . La introducción de los sustituyentes desplaza la selectividad - desde el Fe(II) al Cu(I); el compuesto citado se denomina neocuproina y la agrupación así formada, agrupación cuproina (49).

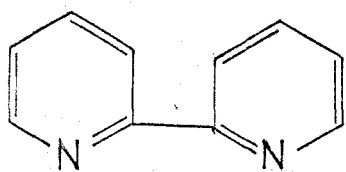
Mayor interés tiene la 4,7-difenil-1,10 fenantrolina (50) conocida con el nombre de batofenantrolina



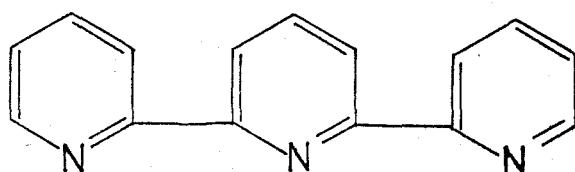
que presenta una sensibilidad más elevada ($22400 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 535 nm), extraído con alcohol isoamílico. Se han

recomendado asimismo derivados sulfonados de dicho compuesto, a causa de su mayor solubilidad en agua (51,52).

Dentro de este grupo, y de gran similitud con los anteriores puede citarse a los conocidos 1,2-dipiridilo (I) y 2,2',2''-tripiridilo (II) así como sus derivados 4,4'-difenil, 4,4'-diamino y 4,4', 6,6'-tetraetildipiridilo (53).



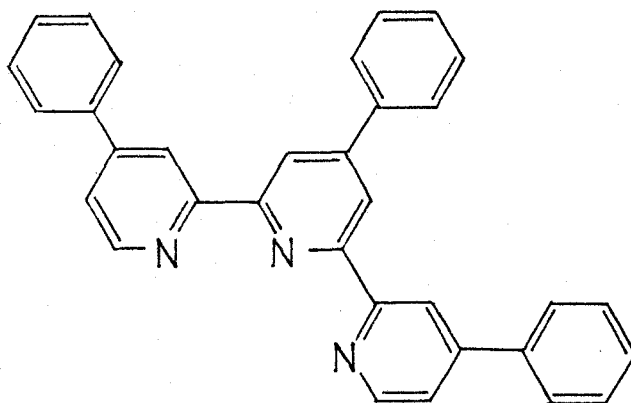
(I)



(II)

Los espectros de absorción presentan ligeros desplazamientos batocrómicos. La estructura de los quelatos formados es similar, excepto en el caso del tripiridilo, que actúa como un quelato tridentado. Ciertas sustituciones en las moléculas de estos compuestos impiden la formación del quelato de Fe(II), debido según algunos autores (54) a la influencia de enlaces conjugados en anillos adyacentes.

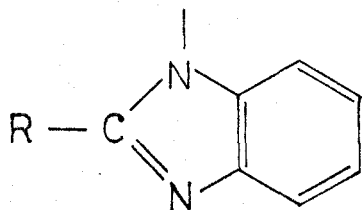
Como derivados del mayor interés del tripiridilo puede citarse 4,4',4''-trifenil derivado (55).



En los últimos años se han efectuado estudios sistemáticos sobre un gran número de compuestos relacionados con los anteriores, poseedores todos ellos del grupo selectivo ferrouso. Las investigaciones más importantes han sido realizadas por A. Schilt y colaboradores, de la Universidad de Illinois. Así, se han estudiado una serie de pirido y piridil derivados de la ferrouso y quinoxalina como la 2(2-piridil) quinoxalina-dipirido-ferrouso, etc., cuyas características fotométricas han sido evaluadas (56), aunque no hayan sido utilizados como reactivos analíticos.

Otros tipos de compuestos que posee esta agrupación son el 2(2-piridil) bencimidazol y la 2(2-piridil) imidazolina (57) que dan, respectivamente, color rojo y rojo púrpura con el ión ferroso. Relacionados con éstos están numerosos bencimidazoles 2-sustituídos, descritos por Schilt y Kluge (58). Los reactivos estudiados son los siguientes:

I. Bencimidazoles 2-sustituídos



R

4-Metil-2-piridil

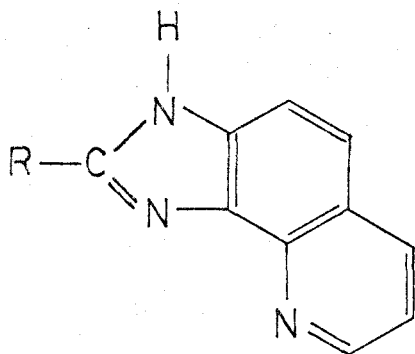
4-Fenil-2-piridil

2-Quinolil

2,2'-Bipiridin-6-il

2-Fenantrolil

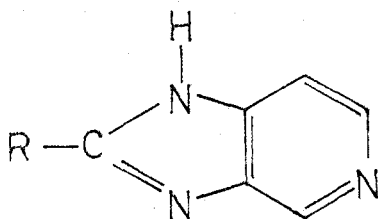
II. 2H-Imidazo (4,5-h) quinoleinas 2-sustituidas



R

- 2-Piridil
- 4-Metil-2-piridil
- 4-Etil-2-piridil
- 4-Fenil-2-piridil
- 2,2'-Bipiridin-6-il
- 2-Fenantrolil

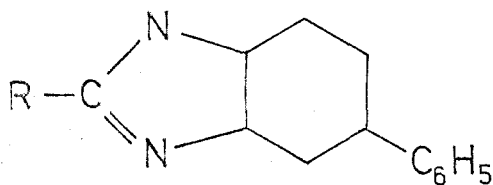
III. 1H-Imidazo (4,5-c) piridinas 2-sustituidas



R

- 2-Piridil
- 4-Metil-2-piridil
- 4-Fenil-2-piridil
- 2,2'-Bipiridin-6-il

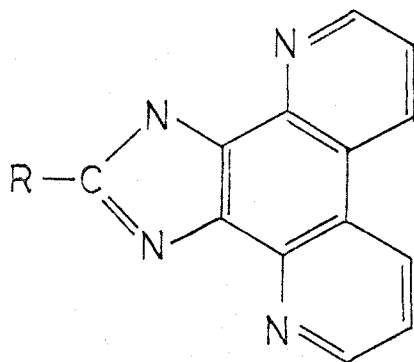
IV. 5(6)-Fenilbencimidazoles 2-sustituidos



R

- 2-Piridil
- 4-Metil-2-piridil
- 4-Fenil-2-piridil
- 2,2'-Bipiridin-6-il

V. 1H-Imidazo (4,5-f) (4,7) Fenantrolinas 2-sustituídas



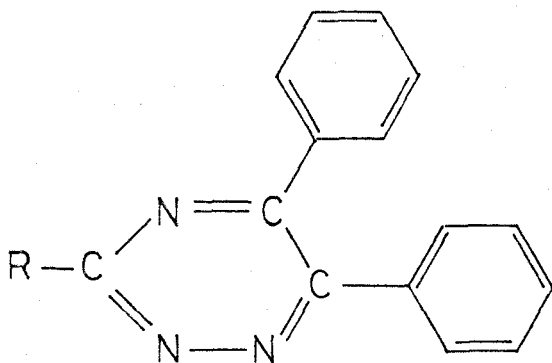
R

- 2-Piridil
- 4-Metil-2-piridil
- 4-Fenil-2-piridil
- 2,2'-Bipiridin-6-il

Las características fotométricas de los quelatos que forman estos compuestos con Fe(II) presentan cierta similitud; la zona óptima de pH está comprendida entre 4 y 12; la longitud de onda de máxima absorción se halla por lo general entre 450 y 560 nm, con valores de absortividad molar comprendidos entre 300 a 10000 l mol⁻¹cm⁻¹.

También son reactivos del Fe(II) los derivados de la 1,3,5-triacina, tales como el 2,4,6-tripiridil -- 1,3,5-triacina (59) o de la 1,2,4-triacina, de los que se han descritos un gran número de ellos. Así, A.Schilt ha estudiado los siguientes derivados (60):

1) 5,6-difenil-1,2,4-triacina 3-sustituída

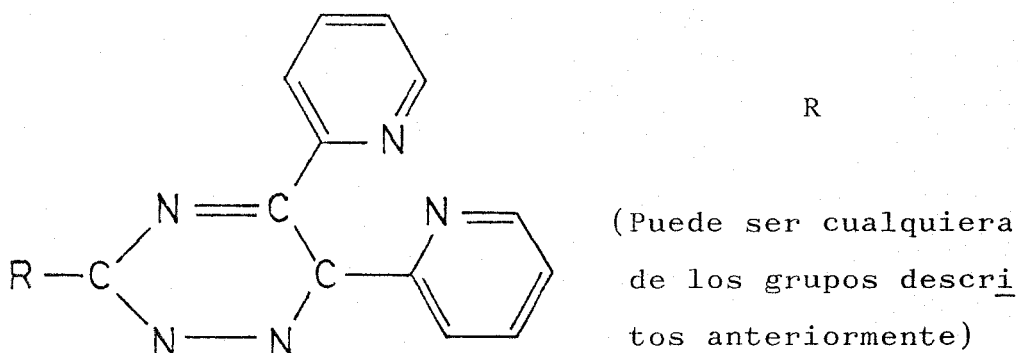


R

- 2-Piridil
- 4-Metil-2-piridil
- 4-Etil-2-piridil
- 4-Fenil-2-piridil
- 2-Quinolil
- 2-Pirimidil
- 2-Tiazolil
- 2-(1,10-fenantrolina)

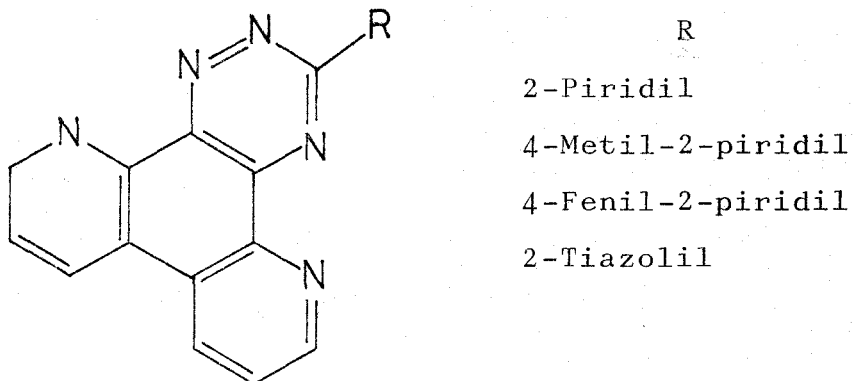
que forman quelatos con Fe(II) cuyas longitudes de onda máxima están (para los cuatro primeros) comprendidos entre 550 y 561 nm, teniendo entre $2,40 \cdot 10^4$ (para el primero) y $2,87 \cdot 10^4$ (para el cuarto). Los otros carecen de interés por ser muy insoluble el ligando. También son reactivos del Cu(I) y Co(II), aunque en estos casos la sensibilidad es menor.

2) 5,6-bis(2-piridimil) 1,2,4-triacina 3-sustituidas



Las longitudes de onda máximas y los valores de son similares, excepto para el derivado 2(1,10-fenantrolil) que tiene el máximo de absorción a 614 nm y de $10600 \text{ l mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

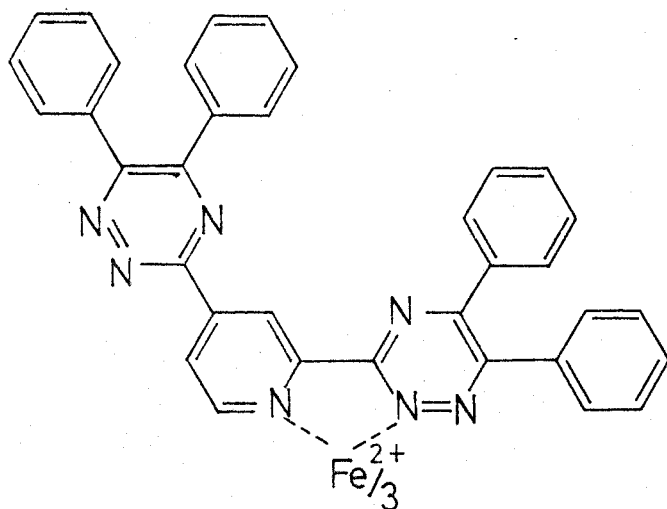
3) 1,2,4-triazonio (5,6-f) (4,7)-fenantrolina



Sólo los dos primeros presentan interés como reactivos de Fe(II), con longitudes de onda máxima de 593 y 601 respectivamente y de $20000 \text{ l mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Los otros son insolubles en los disolventes empleados habitualmente.

Con posterioridad, Schilt, Criswell y Fang (61) han obtenido y estudiado nuevas 1,2,4-triacinas 3-sustituidas, así como otros compuestos relacionados: 1,2,4-triazolinas 3,5-di-sustituidas 1,2,4-triazoles 3,5-di-sustituidos y piridinas bisustituidas.

El reactivo más interesante de todos ellos es el 2,4-bis(5,6-difenil-1,2,4-triacin-3-il piridina).



El quelato de Fe(II) es de color violeta, con una absorptividad molar de $32000 \text{ l mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ extraíble con cloroformo y de una gran estabilidad.

Schilt y sus colaboradores (62) han estudiado, asimismo, otros reactivos para el hierro, concretamente

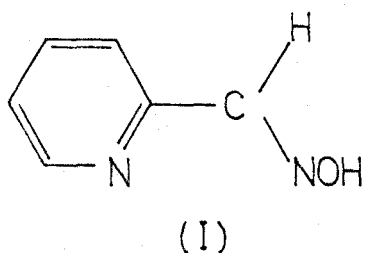
derivados de 1 y 3-cianoisoquinoleina y 2-cianopiridina sustituidas, sin embargo, los resultados han sido satisfactorios ya que las absorptividades son inferiores a $2000 \text{ l mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Aparte de estos compuestos han sido sintetizados otros diversos: 3-diacil-5,6-bis(2-piridil) 1,2,4-triacinas, 3-diacil-1,2,4-(5,6-f) (4,7) fenantrolinas, etc. (63), de características parecidas, con ϵ comprendidos entre 8000 y $15000 \text{ l mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, por lo general, y con un campo de aplicación similar. La mayoría de ellos son, asimismo, reactivos del Cu(I).

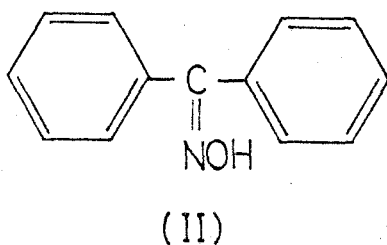
Las numerosas sustancias citadas anteriormente, tienen en conjunto un comportamiento similar con Fe(II), pero la sensibilidad de la reacción es muy diferente, influenciada por la estructura general de la molécula y sus sustituyentes, presentándose con mucha frecuencia problemas de solubilidad importantes. En conjunto, se trata de reactivos de síntesis difícil, lo que determinaría un coste elevado en el caso de comercialización, (la misma 1,10-fenantrolina tiene un precio notablemente alto). Sólo un pequeño número de compuestos entre los descritos superan a la fenantrolina y dipiridilo en sensibilidad.

Schilt y colaboradores no han profundizado el estudio analítico de dichos compuestos, en especial en lo referente a la aplicabilidad del método e interferencias posibles, por lo que las posibilidades analíticas no están suficientemente aclaradas.

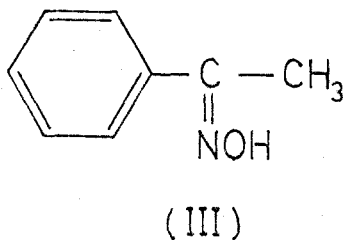
B) Dentro de los reactivos con la agrupación $-N=C-C=N-$ en los que sólo la mitad de los átomos de dicha agrupación pertenecen a una estructura cíclica, pueden citarse diversas monoximas derivadas del piridin-2-aldehído. Las primeras descritas fueron la piridin-2-aldoxima(I), (64) fenil-2-piridil cetoxima (II), (65) y la metil-2-piridil cetoxima (III), (66).



El quelato de Fe(II) presenta una λ_{\max} a 525 nm y de ϵ , 11600 l mol⁻¹. cm⁻¹.

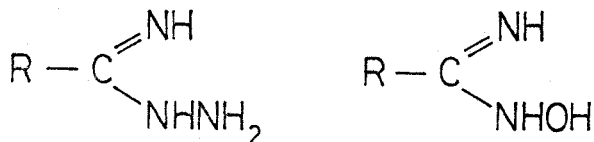


El quelato de Fe(II) se forma preferentemente en medio básico $\lambda_{\max}=545$ nm, ϵ depende del pH (su valor es de 10700 l mol⁻¹. cm⁻¹ a pH 10 y 14100 l mol⁻¹. cm⁻¹ a pH 14).



El quelato de Fe(II) presenta $\lambda_{\max}=525$ y ϵ : 12000 l mol⁻¹. cm⁻¹.

Otros tipos de compuestos que pueden incluirse aquí son diversas hidracinas y amidoximas



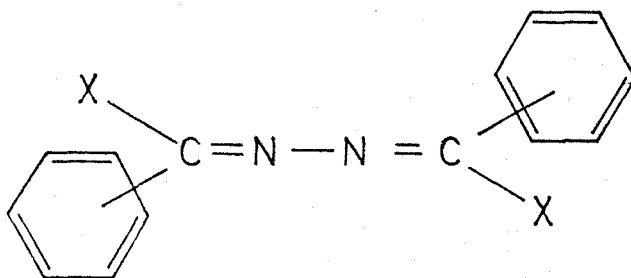
siendo R una cualquiera de los grupos siguientes: 2-piridil, 4-metil-2-piridil, 4-etil-2-piridil, 4-fenil-2-piridil, 2-quinolil, 2-pirimidil, 2-tianolil y 2(1,10-fenantrolil). La absorptividad oscila entre 5000 y 12000 l mol⁻¹ cm⁻¹, para los quelatos ferrosos correspondientes (68).

También pueden citarse diversas hidrazonas como las derivadas del piridin-2-aldehído, fenil piridil cetona, depiridil cetona, etc., así como hidrazonas derivadas. M.Katyal (69) ha efectuado una revisión de estos compuestos y sus aplicaciones; aparte de ser reactivos del Fe(II), lo son también de otros iones, como Cu(I), Co(II), Zn(II), etc.

La agrupación ferroina se encuentra también en algunas acinas acíclicas aromáticas estudiadas en este Departamento como reactivos fotométricos del Fe(II). Así la acina de la di(2-piridil cetona) (70) forma con el Fe(II) un quelato de color rojo de $\lambda_{\text{max}}=460$ y otro verde de $\lambda_{\text{max}}=750$ nm. Este último se ha aplicado para determinar el hierro en efluyentes industriales.

Recientemente (71) se ha realizado un estudio sistemático de 14 acinas acíclicas aromáticas, la mayoría

de tipo piridínico y simétrico de estructura general



y que se agrupan en cuatro categorías distintas según el radical X:

Grupo 1. Acinas simétricas derivadas de aldehidos de piridina.

Grupo 2. Acinas simétricas derivadas de metilpiridil-cetonas.

Grupo 3. Acinas simétricas derivadas de fenil-piridil-cetonas.

Grupo 4. Acinas simétricas y asimétricas con grupos hidroxi incorporados.

En el grupo primero se estudian las acinas del picolin-aldehido (2-PAA), del nicotin-aldehido (3-PAA) y del isonicotin-aldehido (4-PAA); de ellas, sólo la primera posee en su molécula la agrupación ferroina y es la única del grupo que presenta reacción apreciable con el Fe(II). Forma con este catión un color azul ($\lambda_{\text{max}}=660\text{nm}$),

de formación lenta, que se estabiliza con exceso de pico linaldehído utilizando ácido ascórbico como reductor. El color rojo que aparece inicialmente al mezclar disoluciones de la 2-PAA y de Fe(II) con $\lambda_{\max}=450-500$ nm no corresponde a la misma acina, sino a la hidrazona correspondiente formada por descomposición hidrolítica de ésta.

De las acinas estudiadas en el segundo grupo, la acina de la 2-metilpiridilcetona (2-APA), de la 3-metilpiridilcetona(3-APA) y de la 4-metilpiridilcetona -- (4-APA), solamente la 2-APA tiene la agrupación ferroina formando con el Fe(II) un quelato de color rojo ($\lambda_{\max}=510$) que evoluciona a longitudes de ondas más bajas (470) por descomposición en la hidrazona correspondiente; el quelato formado entre la acina y el Fe(II) se estabiliza por extracción en nitrobenceno.

De la serie de acinas estudiadas en el tercer grupo, acina de la fenil-2-piridilcetona (2-BPA), de la fenil-3-piridilcetona(3-BPA) y de la fenil-4-piridilcetona (4-BPA), destaca la reacción entre el Fe(II) y la 2-BPA presentando dos quelatos claramente diferenciados, uno verde, de $\lambda_{\max}=630$ nm y conformación preferente en medio ácido y otro rojo, $\lambda_{\max}=480$, cuya formación se favorece en medio alcalino y con calentamiento previo de las muestras.

Las acinas estudiadas en el cuarto grupo: acinas de o-hidroxibenzaldehído (2-OH BAA), m-hidroxibenzaldehído (3-OH BAA) y p-hidroxibenzaldehído (4-OH BAA), del piridoxal(PXA) y la acina asimétrica del picolin y sali-

cilaldehido (PSA), no presentan reacción apreciable con el Fe(II) la acina de o-hidroxibenzaldehido y la simétrica del picolin y salicilaldehido se estudian como reactivos del Fe(II) ($\lambda_{\max}=410 \text{ nm}, \epsilon= 15300 \text{ l mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, para la 2-OH BAA, y $\lambda_{\max}=410 \text{ nm}, \epsilon= 2290$ para la PSA).

Las características fotométricas de estos quelatos de Fe(II) y las acinas indicadas se encuentran resumidas en la tabla I.2.

T A B L A I.2.

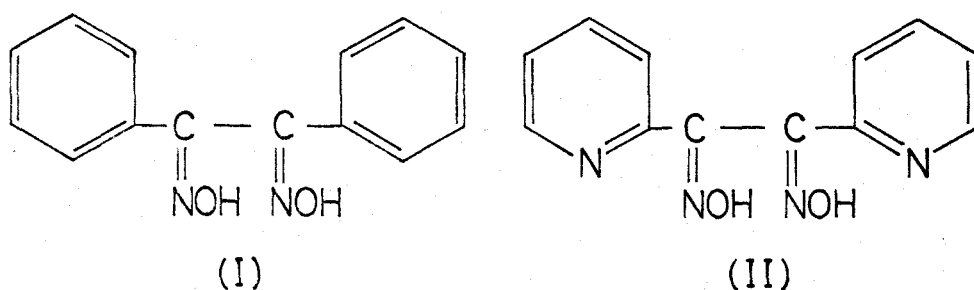
| Reactivo | color | zona de pH | λ_{\max} | $\epsilon. \text{l mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ | Medio |
|----------|-------|------------|------------------|--|---------|
| DPKA | rojo | 6,5 - 7,5 | 460 | 9300 | e:a |
| | verde | 4,2 - 5,1 | 750 | 4500 | e:a |
| | verde | 2,5 - 3,8 | 750 | 6400 | e:a |
| 2-PAA | azul | 4,0 - 5,0 | 660 | 2900 | e:a 2:3 |
| 2-APA | rojo | 3,5 - 4,5 | 510 | 8245 | n |
| 2-BPA | verde | 3,0 - 7,0 | 630 | 5585 | e:a 1:4 |
| | verde | 2,0 - 4,5 | 690 | 5420 | MIBK |
| | rojo | 4,0 - 9,0 | 480 | --- | e:a 1:4 |

a = agua; e = etanol; c = cloroformo; n = nitrobenzeno; MIBK = metil-isobutilcetona.

C) Dentro de este grupo, el número de compuestos es notoriamente menor. Los más característicos son las α -dioximas, entre ellas destaca la dimetilglioxima,

que se ha empleado como reactivo fotométrico del Fe(II) desde hace tiempo (72,73,74).

La sustitución de los grupos metilos por otros radicales puede ser ventajosa en algunos casos. Entre los compuestos estudiados están la difenilglioxima (I) y la (2-piridil) glioxima (II)



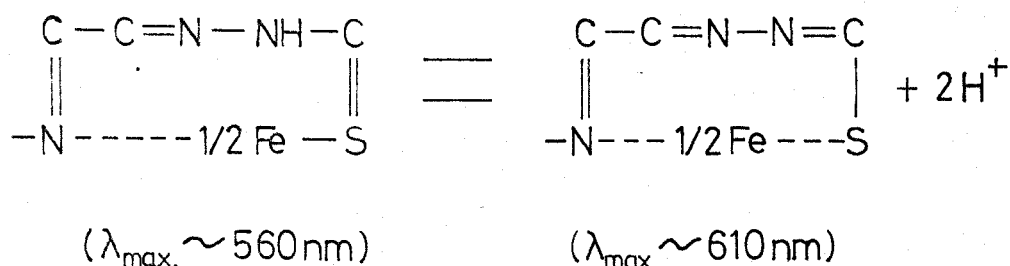
El compuesto (I) fue empleado en la fotometría del Fe(II) por Z.Greogowikc, en 1966 (75); el segundo también ha sido descrito (76).

En conjunto estas sustancias son poco selectivas, ya que al poseer el grupo vic-dioxima son reactivos del Ni(II) (precipitado rojo en medio amoniacal) y de Pd(II) (precipitado amarillo en medio ácido debil), y también reaccionan con muchos otros cationes.

No se han investigado otros compuestos de especial interés dentro de este grupo.

Otra agrupación relacionada con la ferroina es la tioazo-metina-ferroina llamada de forma más sencilla tioferroina, $N=C-C=N-N=\underset{\text{S}}{\text{C}}-$, que se presenta en las tiose-

micarbazonas del aldehído, cetonas (N-heterocíclicas) (como piridin-2-aldehído, dipiridilcetona, benzoilpiridina, etc.). Estos compuestos forman con Fe(II) dos quelatos: uno rojo en medio ácido y otro verde en medio neutro y básico cuyas estructuras son:

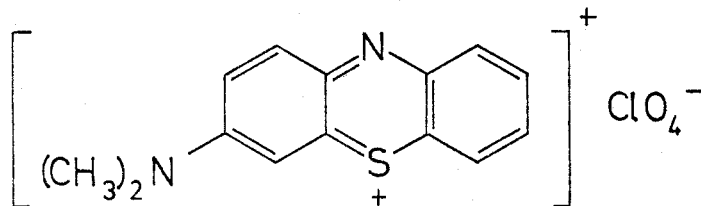


El quelato verde suele ser extraído en disolventes orgánicos de baja polaridad, y presenta un gran interés analítico (con valor de ϵ entre 6000 y 15000 $\text{l mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Es necesario añadir un reductor, para evitar la oxidación del complejo ferroso a férrico, de color amarillo. Se han propuesto diversos reactivos con esta agrupación (77,78, 79,80,81,82,83).

Otros muchos reactivos para el Fe(II) y Fe(III), han sido propuestos con éxito variable. Una relación de tallada de los mismos y sus particularidades se puede encontrar en el reciente tratado de Snell (84).

I-4. MÉTODOS ESPECTROFOTOMETRICOS DE ANALISIS DE PERCLO-
RATO.

Los más clásicos procedimientos de análisis del perclorato se basan en el empleo de un complejo de asociación iónica con el azul de metileno, el cual es poco soluble en agua



pero soluble en cloroformo y así se utiliza. Perturba el yodo libre (por su color en cloroformo), por lo que en caso de existir debe ser eliminado por ebullición o reducción. La absorbancia máxima está situada a 665 nm (85).

Nabar et al. (86) utilizan un exceso medido de azul de metileno para precipitar el perclorato, y determinar el exceso de éste obteniendo la concentración de perclorato por diferencia. Iwasaki et al. (87) emplea como extractante 1,2-dicloroetano interfiriendo apreciablemente clorato, periodato, nitrato, tiosulfato, wolfrato, cromato y magnesio; el inconveniente principal es, sin embargo, la intensa absorción del blanco.

Se han utilizado otros colorantes en sustitución del azul de metileno. Así el cristal violeta, que

forma un complejo similar, extraible en clorobenceno -- ($\lambda_{\text{max}}=595$ nm); no interfieren sulfatos, iodatos o cloruros (88,89). El método se ha aplicado también a SCN^- , I^- , NO_3^- y salicilato. Se han utilizado también el verde brillante (90) y el verde malaquita (91) y recientemente el azul de variamina (92), en este último caso interfieren CN^- , SCN^- , NO_2^- e I^- , pero pueden ser toleradas concentraciones 500 veces superiores de NO_3^- , IO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , ClO_3^- , Cl^- , acetato, borato, tartrato y citrato.

Se ha utilizado asimismo el indicador ácido-base llamado rojo neutro. El catión que origina forma un par iónico con ClO_4^- , así como con SCN^- . En el caso del perclorato el compuesto formado se extrae con nitrobenceno a partir de una disolución amortiguadora con ácido cítrico-citrato (pH 1-3), la absorbancia se mide a 552 nm; la ley de Beer se cumple entre 10^{-6} y 10^{-5} M de perclorato. SCN^- y I^- se eliminan por adición de sulfato de plata - (93,94).

Fogg et al. (95) han desarrollado un nuevo procedimiento para la determinación de trazas de perclorato en presencia de otros aniones, especialmente clorato; el perclorato se extrae en o-diclorobenceno formando un par iónico con el cation tetrabutilfosfonio. Cuando éste se equilibra con una disolución acuosa del complejo -- $\text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-}$, se forma un complejo mixto Fe(III) - SCN^- - tetrabutilfosfonio en la capa orgánica. La absorbancia se mide a 510 nm. Se puede determinar hasta 0,003% de per-

clorato potásico.

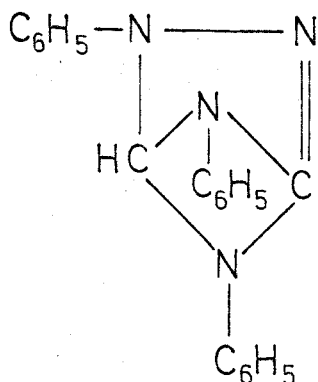
Un método general para la determinación de aniones voluminosos mediante el empleo de picrato de amonio cuaternario ha sido desarrollado con posterioridad y aplicado a la determinación de perclorato y dodecil sulfato en aguas residuales y en control de calidad (96).

Zatko y Kratochvil han desarrollado una forma indirecta, el perclorato se reduce a cloruro por el vanadio(III), en presencia de OsO_4 . El vanadio (IV) resul--tante se determina espectrofotométricamente (97).

Se han publicado diversos trabajos que se basan en la extracción de complejos de asociación iónica entre el perclorato y diversos complejos metálicos cargados. - Así, el compuesto perclorato-tris(1,10-fenantrolina)-Fe(II) puede extraerse en n-butironitrilo y evaluarse espectro-fotométricamente (98). También se ha extraído dicho complejo en nitrobenceno (99); la extracción se efectúa entre pH 1,5 - 10,0; la absorbancia se mide a 516 nm, y en el intervalo 10^{-6} a $4 \cdot 10^{-5}$ M, no interfieren cloruros, - sulfatos o fosfatos. También se ha utilizado en la ex-tracción el complejo Fe(II) tris(2,2-bipiridilo) (100), así como el complejo de Cu(I) con la 2,2-biquinolina (cuproina) y 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina (neocuproina). - La extracción se hace con metil etil cetona (101). Un método similar se ha establecido para la determinación - de perclorato en líquidos biológicos (102). Asimismo se ha empleado el quelato de cobre (I) con la acina del 6-me til-picolinaldehído (103). La extracción del complejo -

Cu(I) - neocuproina se ha empleado para la determinación indirecta de perclorato por absorción atómica utilizando la línea de 324,7 nm. Se puede determinar perclorato en el intervalo 0.5-5.0 ppm (104).

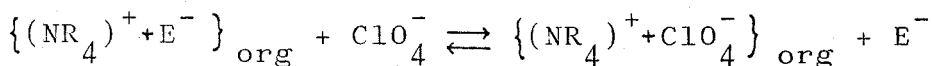
Otro procedimiento puesto a punto se basa en el empleo de nitron, (4,5-dihidro 1,4-difenol 3-fenilimino 1,2,4 tiazol)



Se precipita el perclorato con exceso de nitron previamente medido y el exceso de éste se extrae formando un par iónico con el complejo $\text{Co}(\text{SCN})_4^-$; la extracción se efectúa en tetracloruro de carbono y la medida se realiza a 625 nm. (105).

La mayoría de los métodos citados implican una etapa previa de precipitación o extracción antes de la medida. Sin embargo, se ha descrito un procedimiento sin este requisito previo, que consiste en determinar indirectamente el perclorato basándose en la interferencia sobre el complejo de renio- α -furildioxima, formado por reducción de ReO_4^- con SnCl_2 en presencia de α -furildioxima. El procedimiento es algo engorroso e interfieren tiosulfato, cobre, uranilo, vanadato, nitrito y clorato. (106).

Irwing et al.(107,108) han propuesto un nuevo método, empleando un cambiador aniónico. Por equilibrio de una disolución de ioduro de tetrahexilamonio en fase orgánica con una disolución acuosa de la sal de Erdmann's, $(\text{NH}_4)^+ \text{Co}(\text{NH}_3)_2 (\text{NO}_2)_4^-$, obtienen un líquido cambiador aniónico, intensamente coloreado, con un coeficiente de extinción molar aproximadamente de 10^4 . El ión erdmanna to coloreado, E^- , puede ser reemplazado por otros aniones, como por ej. perclorato, de acuerdo con la reacción:



de modo que se produce una disminución en la obserbancia de la fase orgánica y un incremento en la absorción de la fase acuosa. Cuando una mezcla de 80% v/v m-xylano y 20% v/v hexona (MYK) se usa como disolvente, la constante de equilibrio para esta reacción, a la temperatura ambiente, es de 1,05 y practicamente independiente de las concentraciones de los iones ClO_4^- y E^- . Midiendo la concentración de iones E^- en la fase orgánica absorciometricamente, antes y después del equilibrio, con una disolución acuosa de ClO_4^- , es posible calcular la cantidad de perclorato presente.

I-5. METODOS ESPECTROFOTOMETRICOS PARA ANALISIS DE IODURO.

Aunque el análisis de ioduro se suele efectuar facilmente por procedimientos muy diversos como, por ejemplo, mediante el uso de electrodos selectivos o bien por

técnicas colorimétricas, amperométricas y volumétricas - (109) existen diversas determinaciones espectrofotométricas que, en líneas generales, ofrecen gran sencillez. Muchos de los reactivos propuestos lo son también para cloruro y bromuro, aunque con sensibilidades diferentes.

Boltz (110) ha revisado los métodos propuestos hasta 1951, aunque las técnicas más importantes son las establecidas desde entonces. Los métodos propuestos se pueden clasificar en una serie de grupos, dadas sus características comunes:

A) Se ha utilizado la desaparición del complejo Hg-ditizona por el yoduro. La ditizona desplazada se extrae en tolueno, midiéndose la absorbancia a 620 nm. El método permite la determinación de 0.2 a 2.5 ppm. de yoduro. (111).

B) También se ha hecho uso de la reacción de yoduro con el quelato Hg-diaminociclohexano tetraacetato. El yodo complejo se forma en 10 minutos, a pH 8,9 - 9,8; la absorbancia se mide a 255 nm. Se puede determinar I^- en el intervalo de 0.03 - 1.5 ppm. Interfieren SCN^- , CN^- , $S^{=}$ y $S_2O_3^{=}$. También interfieren los siguientes cationes: Fe^3 , Hg^2 , Ag , Cu^2 y NH_4 . El bromuro interfiere a concentraciones 0.3 ppm. (112).

C) Un grupo muy numeroso de métodos lo forman los que utilizan indicadores del grupo del trifenilmetano. El yoduro reacciona con estos indicadores en presencia de cloramina T (u otro oxidante); la reacción se basa en una oxidación del I^- a I_3^- , el cual forma complejos de asociación iónica con los indicadores en sus formas

catiónicas, extraíbles en benceno. Se pueden determinar hasta 0.03 ppm de ioduro y no interfieren Cl^- , $\text{SO}_4^{=}$, NO_3^- , $\text{PO}_4^{=}$, Ca^2 , Mn^2 , Pb^2 , Zn^2 , Co^2 , Al^3 y acetato, así como Fe^{3+} . A concentraciones 10 veces superiores, interfieren Br^- , $\text{S}^{=}$ y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$. Este tipo de indicadores ha sido propuesto inicialmente por Ramanauska y Bunikiene, y aplicados en un gran número de casos (113 a 121).

D) Se ha empleado en algunos casos la oxidación de ioduro a iodo con bromo, ácido nitroso y Fe(III) ; el iodo resultante se determina con almidón (122), aunque también se ha empleado la cloroflavona (123) (124), que es la que presenta mayores sensibilidades.

E) El ioduro puede determinarse en presencia de cantidades 1000 veces superiores de cloruro y bromuro, usando cloruro de paladio, gracias a la formación de un complejo soluble. La longitud de onda utilizada es de 390 nm, y el intervalo de concentraciones es 1-6 ppm. (125, 126, 127).

Otros métodos establecidos no pueden englobarse dentro de los apartados anteriores. Así, Utsurni (128) propone una determinación de yoduro en la que éste reacciona con Hg(SCN)_2 , formándose I_2Hg y quedando una cantidad equivalente de SNC^- , que se determina colorimétricamente con Fe(III) . El tiocianato ha sido empleado en otro método de fundamento diferente: en presencia de H_2O_2 , se forma I(SCN)_2^- , que se evalúa fotométricamente (129). También se ha determinado el ioduro indirectamente por su -

efecto catalítico sobre la reducción de Ce(IV) a Ce(III) por el As(III) en medio sulfúrico. Se añade luego un exceso de Fe(II) que reduce al Ce(IV) que no haya reaccionado; el Ce(III) se determina con SCN^- (130). Asimismo, se ha ensayado la extracción de ioduro por formación de un par iónico con un quelato, de forma similar a como se hace con perclorato. Entre los quelatos utilizados están el tris-(1,10-fenantrolina)-Fe(II) (131) y el bis-(neocuproina)-Cu(I) (132).

Otros métodos establecidos se basan en el empleo de diversos reactivos selectivos: p-fenilendiamina (133), 4-bromo-N-N'-bis(2-hidroxipropil)-o-fenilendiamina (134) y cacotelina (135), con resultados variables.

C A P I T U L O I I

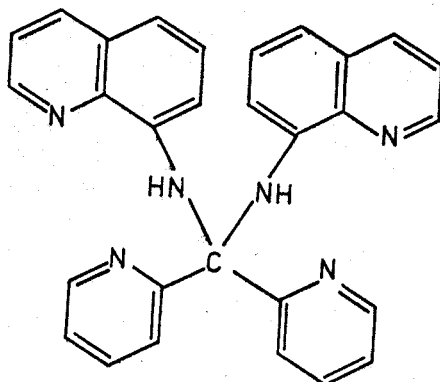
SINTESIS Y CARACTERIZACION DE
LOS REACTIVOS.

I N T R O D U C C I O N

Se exponen a continuación los procedimientos seguidos para la obtención de los reactivos objeto de la presente Tesis y la caracterización de los mismos - por las diferentes técnicas analíticas de elucidación de estructuras, y se comparan los resultados obtenidos con los previstos inicialmente y con los datos bibliográficos.

II-1. SINTESIS Y CARACTERIZACION DE LA DPQAM.

Para el compuesto obtenido se propone la fórmula



y la denominación de di(2-piridil)-N,N-di (8-quinolil-amino) metano y las siglas DPQAM. Esta estructura corresponde a un compuesto tipo aminal distinto de la base de Schiff que suele obtenerse en este tipo de reacciones de condensación. Los datos experimentales que apoyan esta estructura, son las siguientes:

II-1.1. Síntesis.

El método seguido, fijado experimentalmente, - consiste en disolver 2,8 g. de 8-amino quinoleina en etanol y 2,5 g. de di-2-piridilcetona en 5 ml de etanol absoluto por gr. de 8-amino quinoleina y calentar en un matraz provisto de refrigerante de reflujo durante 4-5 horas. Se deja enfriar a temperatura ambiente y se filtra. Como el producto obtenido es muy poco soluble en etanol

y los productos de partida en cambio son muy solubles, - para purificarlo se lava varias veces con etanol hirviendo y se seca a 100°C durante 10-12 horas. El rendimiento de la reacción es del 60%.

El P.F. del producto obtenido es de 225-227°C, determinado sobre platina de Kofler.

Cuando la reacción tiene lugar en relación molar 1:1 en lugar de 2:1, el producto obtenido presenta - las mismas características.

II-1.2. Análisis elemental.

Los porcentajes calculados y verificados se consignan a continuación:

| | <u>%C</u> | <u>%H</u> | <u>%N</u> |
|-------------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| Calculado para la fórmula propuesta | 76,65 | 4,83 | 18,52 |
| Calculado para la base de Schiff | 77,39 | 4,54 | 18,06 |
| Valor de los análisis efectuados | 76,77 | 4,83 | 18,90 |

Como puede apreciarse, los resultados experimentales están más próximos a la fórmula propuesta

(C₂₉H₂₂N₆) que a la base de Schiff (C₂₀H₁₄N₄).

Los análisis han sido realizados en el Laboratorio de Microanálisis del Centro Nacional de Química Orgánica - (C.S.I.C.) de Madrid.

II-1.3. Estudio de la espectroscopia infrarroja .

II-1.3.1. Espectro infrarrojo de la 8-aminoquinoleina .

Se ha realizado un estudio previo del espectro infrarrojo de la 8-aminoquinoleina, producto de partida de los tres reactivos Tabla (II-1) y fig.(II-1).

Las bandas más características del espectro de este compuesto han sido comentadas en el trabajo de Jensen y Nielsen (136). Completando estos datos y de acuerdo con el espectro obtenido, se han hallado las siguientes bandas que se consignan en las Tablas (II-1) y (II-2) (Compuesto I).

Bandas a 3450 y 3350 cm^{-1} . Se asignan a las vibraciones N-H de valencia simétrica y asimétrica respectivamente, y la banda a 1617 cm^{-1} a la vibración de deformación δ NH_2 . En CDCl_3 estas bandas cambian a 3500 y 3390 cm^{-1} . Bandas (C-H) aromáticas aparecen en la región 3100-3000 cm^{-1} . Las cuatro bandas a 1598, 1568, 1506 y 1470 cm^{-1} , son debidas a las vibraciones ν (C=C) y ν (C=N) del sistema aromático, aunque la banda 1598 cm^{-1} es sensible a la deuteración sugiriendo la contribución de δ (N-H).

Los espectros han sido realizados en un espectrofotometro del Instituto de Optica "Daza de Valdés" (C.S.I.C.) de Madrid aplicando la técnica del comprimido de KBr. Los espectros en disolución han sido realizados en disoluciones de CHCl_3 y CCl_4 deuteradas a diferentes concentraciones.

Banda a 1336 cm^{-1} . Se ha asignado a la vibración $\nu(\text{C-N})$ y la banda a 1370 cm^{-1} a una vibración del anillo quinolínico.

Bandas a 1095 y 1126 cm^{-1} . Son sensibles a la deutera--ción y deben tener por tanto contribución de $\delta(\text{N-H})$.

Bandas a 789 , 760 y 750 cm^{-1} . Se atribuyen a vibraciones $\nu(\text{C-H})$.

Finalmente la banda a 703 cm^{-1} se atribuye a la vibración $\omega(\text{NH}_2)$.

II-1.3.2. Espectro infrarrojo de la di(2-piridil)-N,N--
di(8-quinolil-amino) metano (DPQAM).

El espectro obtenido se muestra en la figura (II-2) y sus bandas más características se resumen en las Tablas (II-1) y (II-2) (compuesto II).

El espectro del sólido (en KBr) muestra una - banda a 3340 cm^{-1} acompañada de una banda más debil (a veces hombro) a 3305 cm^{-1} que se asignan a la presencia de grupos NH secundarios, que descarta la estructura de base de Schiff.

Bandas características del grupo 8-quinoleina se observan a 1592 , 1579 , 1508 , 1477 , 1429 , 1377 , 1337 , 1098 , 820 y 795 cm^{-1} en el sólido. Por otra parte las - bandas características del espectro de la di-2-piridil-cetona fig.(II-3), no se observa en el espectro IR de la

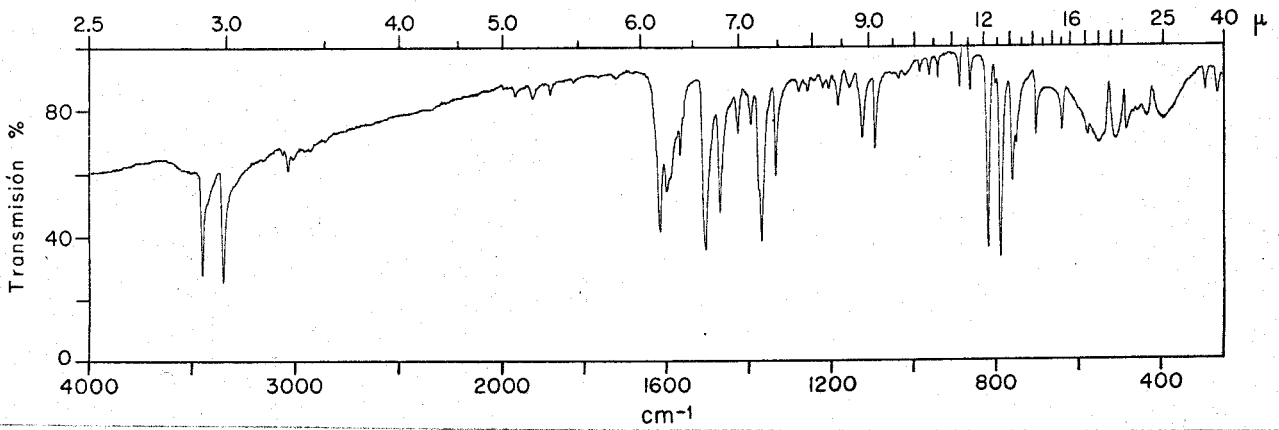


fig. II-1. Espectro infrarrojo de la 8-aminoquinoleina

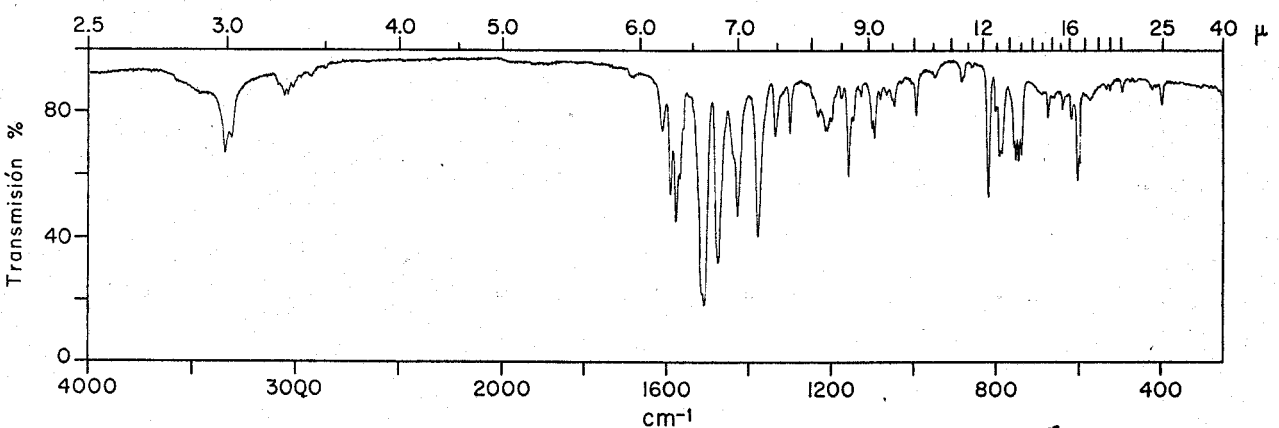


fig. II-2. Espectro infrarrojo de DPQAM

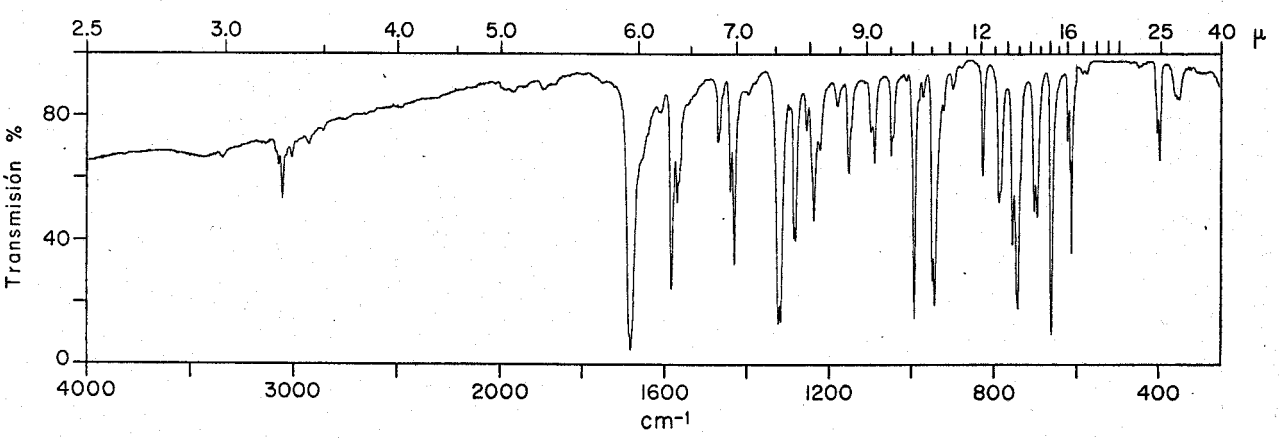


fig. II-3. Espectro infrarrojo de dipiridilcetona

DPQAM, debido probablemente a un solapamiento por el predominio de las bandas quinoleina y únicamente se observa la desaparición de la banda $\nu_{C=O}$. Por otra parte, se puede resaltar, que la banda a 1617 cm^{-1} de la 8-aminoquinoleina que hemos asignado a la vibración δ_{NH_2} ha sido sustituida por una banda más débil a 1611 cm^{-1} .

Los espectros en disolución han sido realizados en CCl_4 y $CDCl_3$. En CCl_4 el compuesto es muy poco soluble y se han registrado los espectros en disoluciones muy diluidas. Los resultados obtenidos en ambos espectros muestran que se conserva la estructura del sólido. Asimismo la banda ν_{N-H} principal aparece a 3345 cm^{-1} indicando que la estructura de quelato, probablemente presente, se mantiene en CCl_4 . Una nueva banda a 3500 cm^{-1} , podría indicar la presencia de una cierta proporción de N-H libres y un hombro a 3385 cm^{-1} puede ser atribuido a la existencia de otras especies quelatadas, probablemente con enlaces sencillos. Todas estas bandas desaparecen con la deuteración, indicando el carácter N-H. Con el tiempo, la disolución de $CHCl_3$ se descompone y se observan nuevas bandas en el espectro, entre ellas una banda carbonilo a 1685 cm^{-1} .

II-1.4. Estudio por espectrometría de resonancia magnética nuclear .

El espectro RMN de protón se ha realizado en $H_6(CH_3)_2SO$ o $CDCl_3$ a 90 MHz con un espectrometro Varian EM 390 usando
.../...

II-1.4.1. Espectros RMN de la DPQAM.

En las figs. (II-4 y II-) se han representado los espectros sin deuterar y deuterados respectivamente. En la fig.(II-4) aparece una señal a 9.90 que se atribuye a protones anímicos, ya que desaparece con la deuteración. Esta señal aparece a un campo más bajo que en los otros reactivos sintetizados debido probablemente a una asociación más intensa. Los hidrógenos heterocíclicos se encuentran en un multiplete complejo entre 6,8-8-2 ppm y otro multiplete a 8, 7-9 ppm.

Finalmente el espectro ^{13}Cmr fig. (II-6) de este compuesto presenta una señal a 73,95 correspondiente a un carbono tetraédrico sp^3 . Este resultado demuestra, sin lugar a dudas, la estructura de aminal para la DPQAM. (139-140).

Un resumen de los resultados obtenidos figura en la Tabla (II-3).

II-1.5. Estudio de espectrometría de masas.

.../... TMS como referencia interna. El espectro de carbono ^{13}C se ha realizado a 20 MHz con un espectrometro Varian FT-80A siguiendo el método de la transformada de Fourier. El espectro se ha obtenido a calor moderado. Se ha usado como referencia tetrametilsilano (la línea 39,6 relativa al TMS).

Los espectros de masas de los reactivos estudiados se han realizado en un espectrometro de masas AEI, modelo MS-30 utilizando ionización por impacto electrónico a 70eV, corriente de ionización y resolución de 1.000. Los espectros se obtuvieron por introducción directa en la fuente mantenida a 250°C, y calentando las muestras a una temperatura inferior en 20°C a las de su punto de fusión.

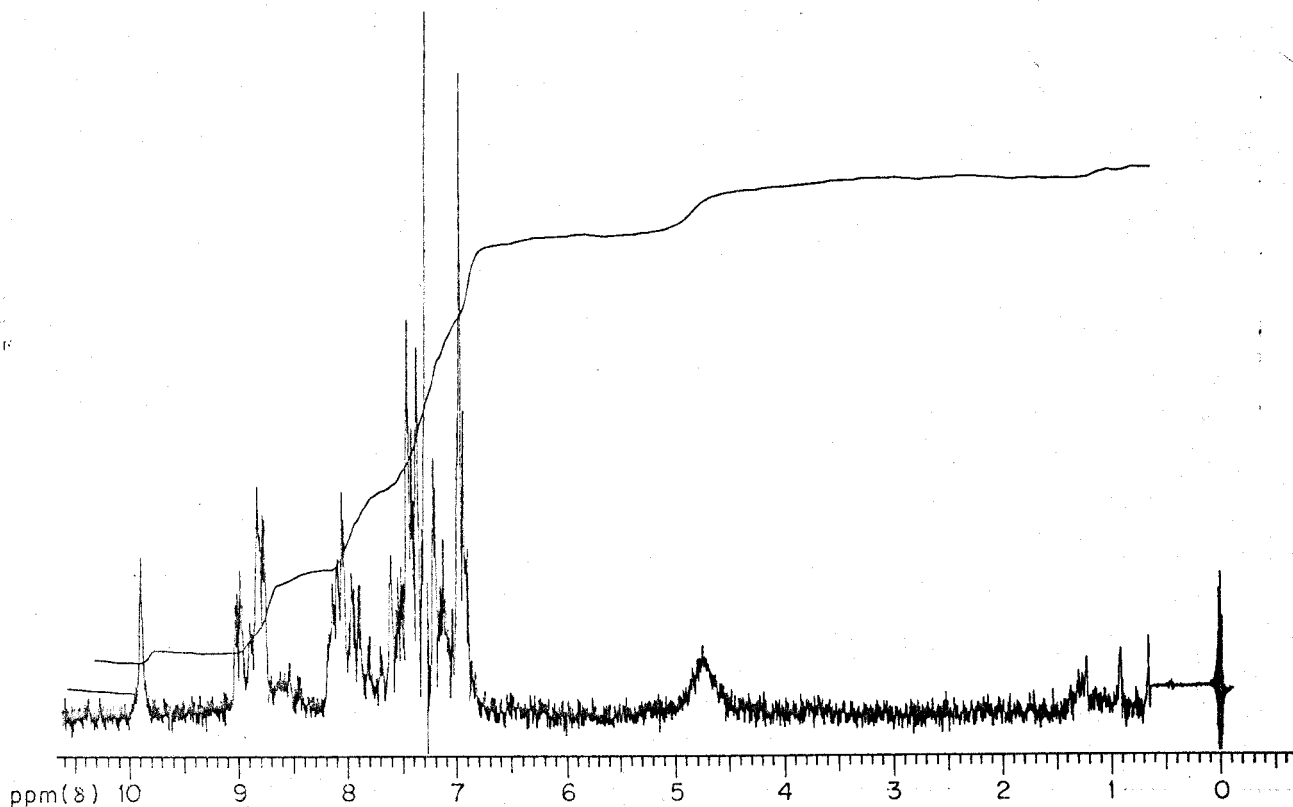


fig. II-4. Espectro RMN de DPQAM en CDCl_3

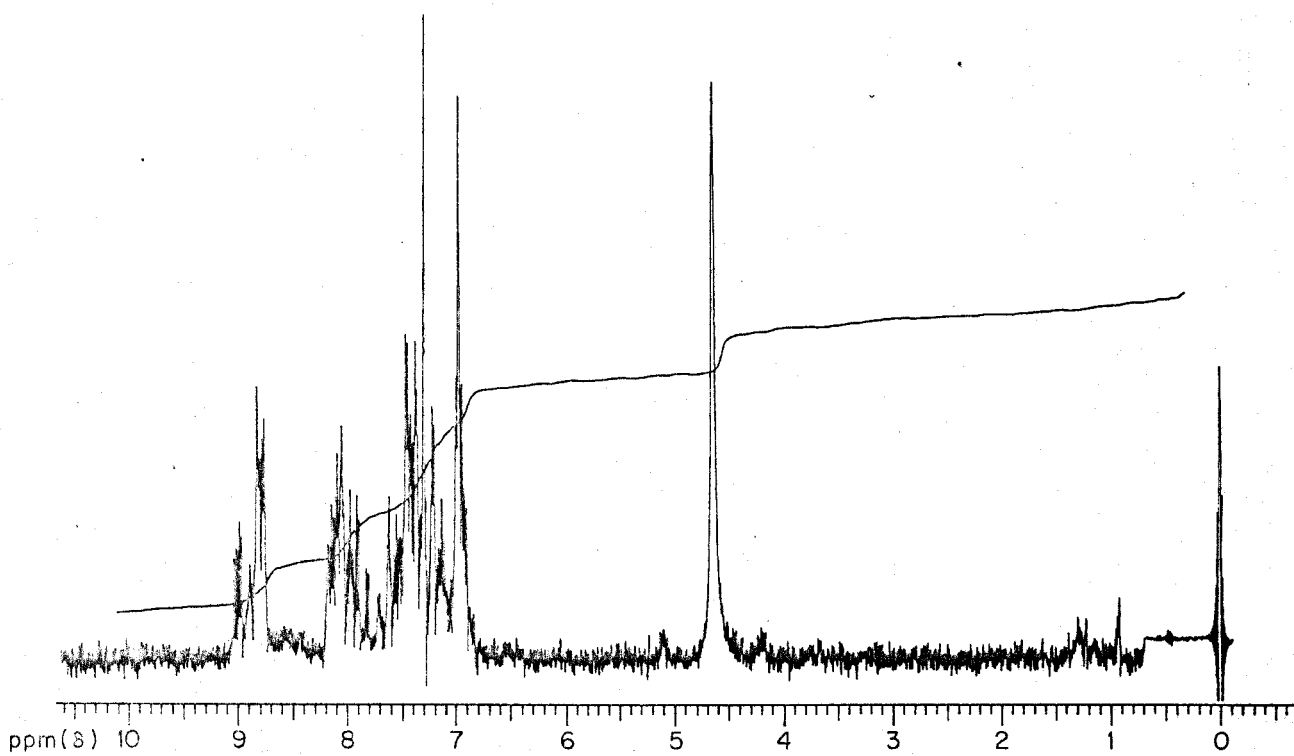


fig. II-5. Espectro RMN de DPQAM en $\text{CDCl}_3 + \text{D}_2\text{O}$

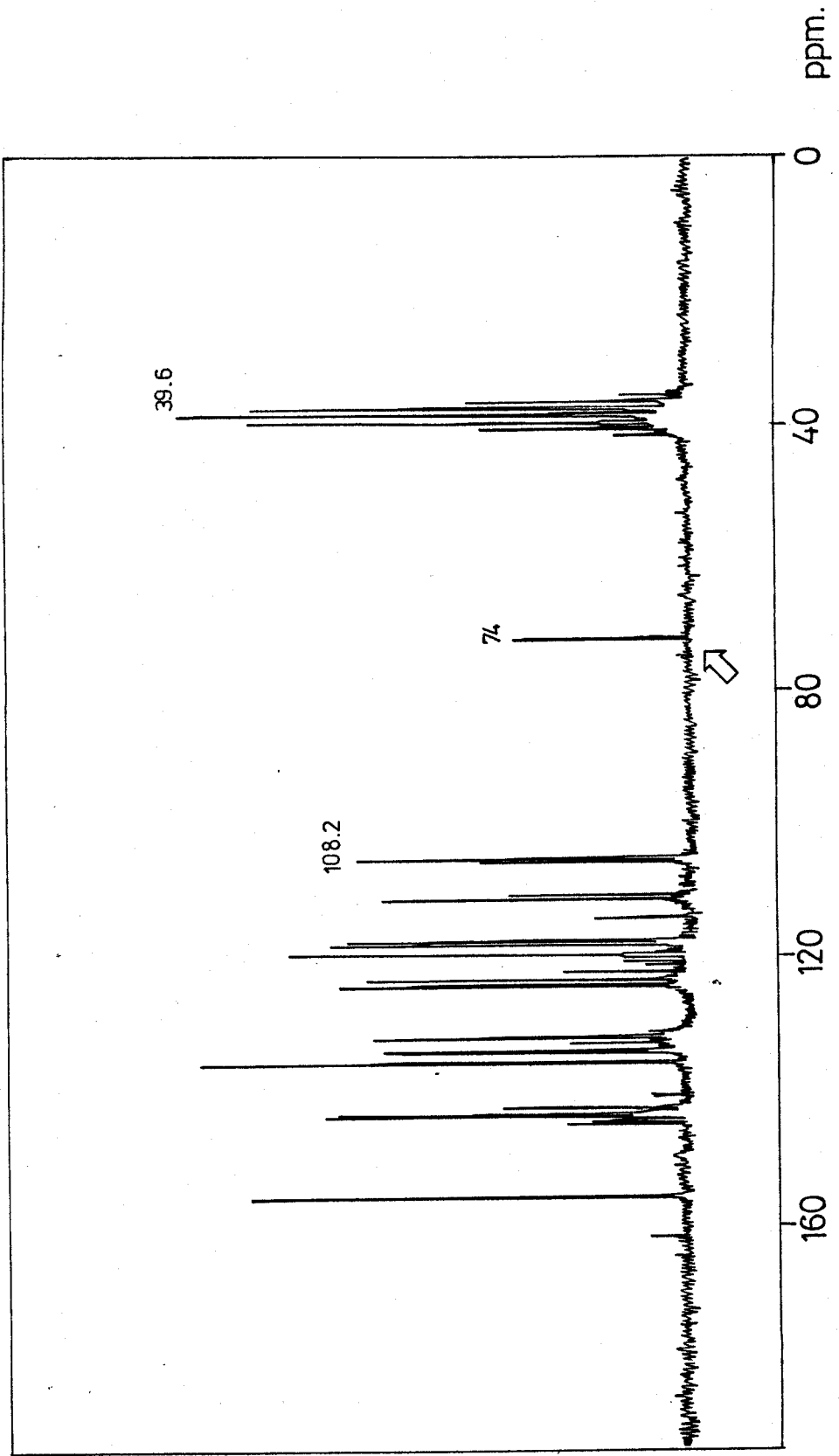


fig. II-6. Espectro de ^{13}C de DPQAM

II-1.5.1. Espectro de masas de DPQAM.

En las fig. (II-7) se indica el espectro de masas de la sustancia y en él pueden observarse señales débiles (0,015%) a m/e 454 y 453 que pueden asignarse a los iones M y M-H respectivamente.

El pico que aparece a m/e 310, es de abundancia elevada (21%) y se asigna al ión resultante de la pérdida de un grupo 8-aminoquinoleina mediante ruptura del grupo C-N y simultánea transposición de hidrógeno (como puede observarse en el esquema adjunto). Este ión es muy estable por tener estructura de base de Schiff que está totalmente conjugada y da lugar a señales m/e 155 y 154,5 correspondientes a los iones 310^2 y 309^2 respectivamente. La gran estabilidad del ión m/e 310 explica la escasa abundancia del ión molecular. La detección de una señal metaestable a m/e 173,6 indica la transición 310--232 que ocurre por escisión de un radical piridilio dando lugar al pico base del espectro.

Asimismo la señal a m/e 128 corresponde al ión quinolinio producido por escisión del enlace C-N(quinoleina). Ambas fragmentaciones están de acuerdo con lo descrito en la bibliografía (137). Dicho ión m/e 128 pierde CNH dando el ión m/e 101 que a su vez pierde etileno dando el C_6H_4 a m/e 75.

El pico a m/e 144 se asigna a un ión con estructura de 8-aminoquinoleina que tiene que provenir del ión

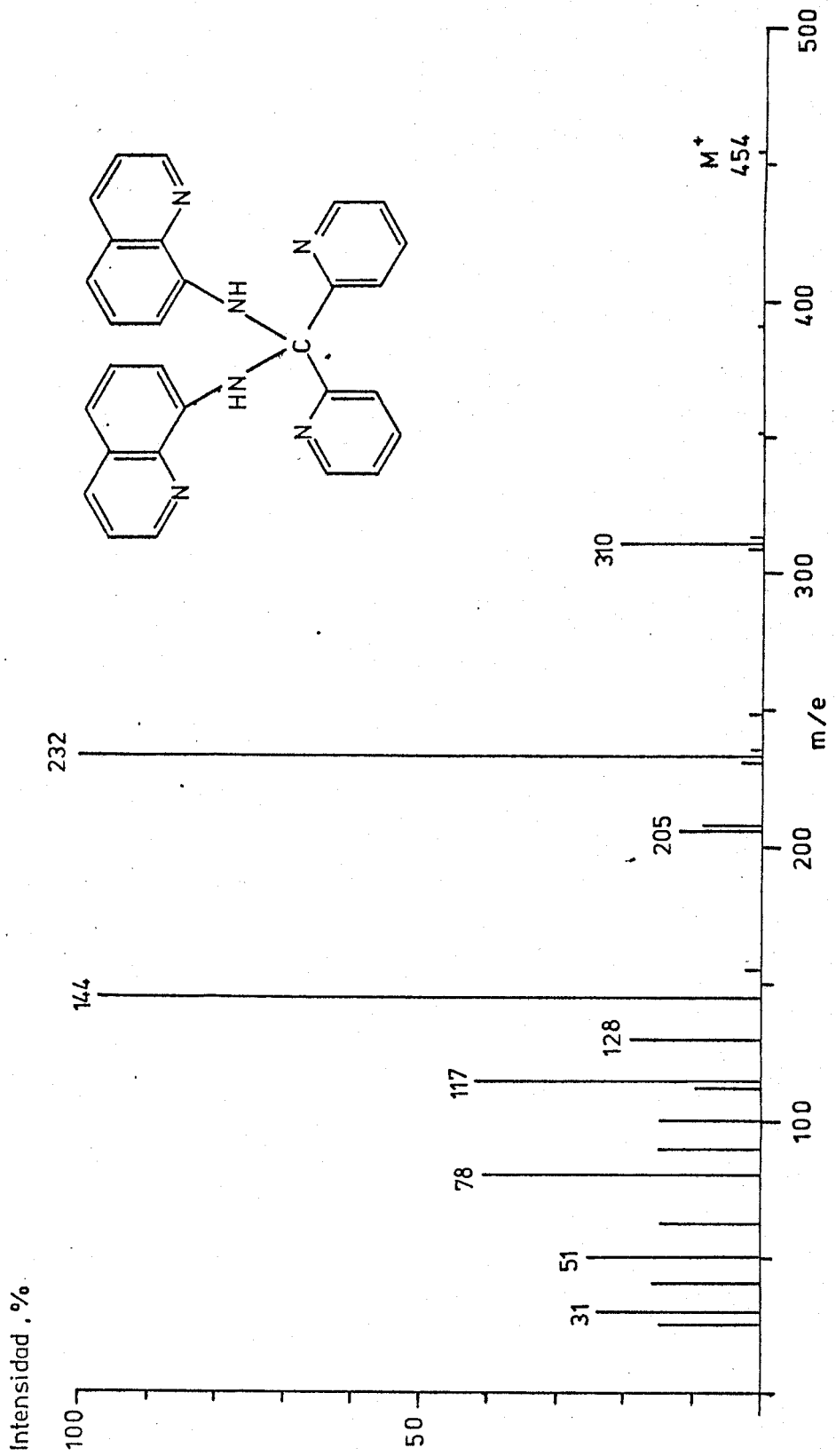
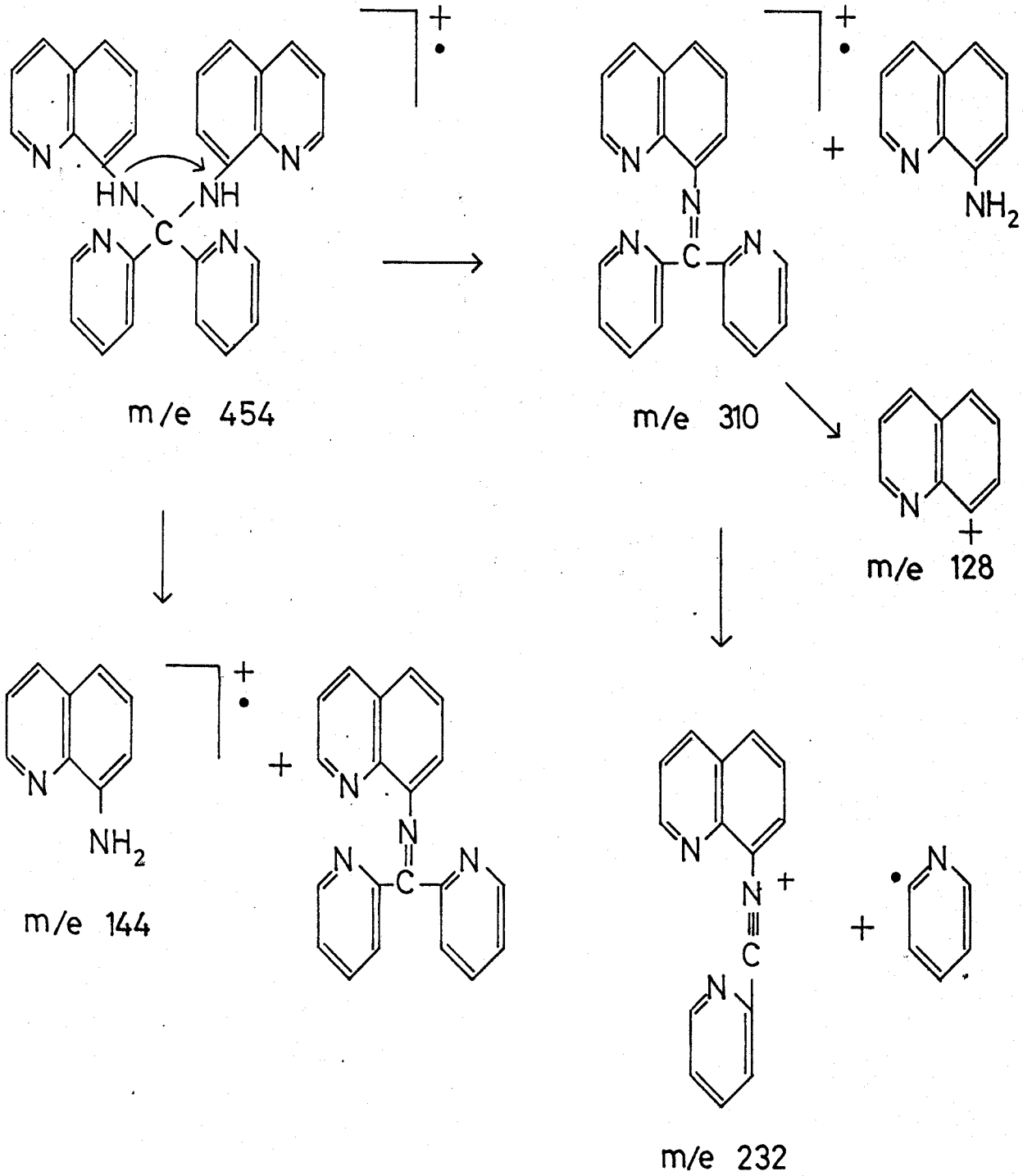


fig. II-7. Espectro de masas de DPQAM



Esquema de fragmentacion de masas de DPQAM

molecular por rotura con transposición de hidrógeno, ya que es imposible su formación a partir de la base de Schiff. Las señales de los iones fragmentos para un ión de este tipo, descritas en la bibliografía (138). a saber m/e 117, 116, 90, 89, 63 y 39 se encuentran con abundancia en el espectro.

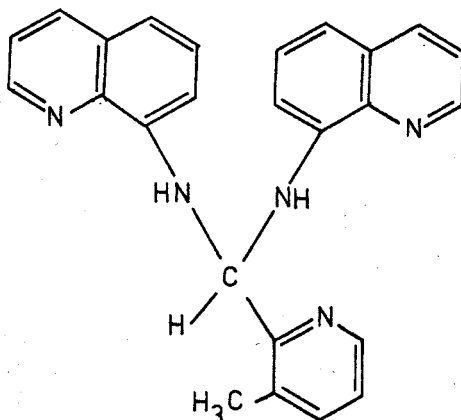
La señal a m/e 78 corresponde al ión piridinio que puede proceder del ión molecular o de ión con estructura de base de Schiff o de ambos. La pérdida de CNH da lugar a la señal m/e 51.

II-1.6. Determinación del peso molecular por crioscopia en benceno .

Se ha determinado el peso molecular del compuesto obtenido por crioscopia en benceno, habiéndose obtenido una masa molecular de 440, siendo de $\pm 10\%$ el error experimental. Este valor está mucho más próximo a la fórmula propuesta (p.m. 454) que a la base de Schiff (p.m. 310).

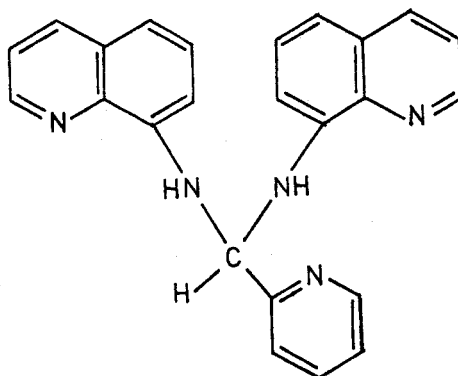
II-2. SINTESIS Y CARACTERIZACION DE 6Me-PQAM Y DE PQAM.

Para el compuesto 6Me-PQAM se propone la fórmula



y la denominación de 6-metil-2-piridil-bis-(quinolil-8-amino) metano.

Para el compuesto PQAM se propone la fórmula



y la denominación 2-piridil-bis-(quinolil-8-amino) metano.

Estos dos reactivos se han estudiado conjuntamente por su gran semejanza estructural, como queda claramente reflejado en el estudio espectral.

II-2.1. Síntesis.

II-2.1.1. Síntesis de 6Me-PQAM.

La 8-aminoquinoleína y el 6-metil-piridin-2-carboxaldehído en relación molecular 2:1 se disuelven en etanol absoluto (1 ml de etanol/g de 8-aminoquinoleína). Se calienta en baño de agua durante 10 minutos procurando que no se seque. A la masa viscosa formada se le aña de éter y se deja cristalizar de la disolución etérea. Posteriormente se filtra, se lava con etanol y éter y se recristaliza en etanol. Rendimiento 30%.

El P.F. 118-121°C., habiéndose obtenido sobre platina de Kofler.

II-2.1.2. Síntesis de PQAM.

La 8-aminoquinoleína y el piridin-2-carboxaldehído en relación molecular 2:1 se disuelven en etanol absoluto (0.8 ml de etanol/g de 8-aminoquinoleína) y se calienta al baño de María a 40°C durante 5 minutos. Se deja enfriar y a la masa viscosa obtenida se aña de éter. Los cristales amarillos obtenidos se lavan con etanol y éter y se recristalizan en etanol. Rendimiento de la reacción 25%. En ambos reactivos la variación de la relación molecular a 1:1 no altera la composición del producto obtenido, pero disminuye algo el rendimiento.

P.F. 109-112°C., efectuado sobre un microscopio con platina Kofler.

II-2.2. Análisis elementales.

II-2.2.1. Análisis elemental de 6Me-PQAM.

Los porcentajes calculados y verificados se consignan a continuación:

| | <u>%C</u> | <u>%H</u> | <u>%N</u> |
|-------------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| Calculado para la fórmula propuesta | 76,70 | 5,40 | 17,88 |
| Calculado para la base de Schiff | 77,73 | 5,26 | 17,00 |
| Encontrado | 76,69 | 5,33 | 17,65 |

Como puede deducirse de los datos experimentales estos resultados están más próximos a la fórmula propuesta -- $(C_{25}H_{21}N_5)$ que a la base de Schiff $(C_{16}H_{13}N_3)$.

II-2.2.2. Análisis elemental de la PQAM.

| | <u>%C</u> | <u>%H</u> | <u>%N</u> |
|-------------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| Calculado para la fórmula propuesta | 76,77 | 5,07 | 18,56 |
| Calculado para la base de Schiff | 77,25 | 4,72 | 18,02 |
| Encontrado | 76,70 | 4,79 | 18,90 |

Han sido realizados en un autoanalizador en el Laboratorio de Microanálisis del Centro Nacional de Química Orgánica (C.S.I.C.) de Madrid.

Estos resultados están más próximos a la fórmula propuesta ($C_{24}H_{19}N_5$) que a la base de Schiff ($C_{15}H_{11}N_3$), al igual que en el caso anterior.

II-2.3. Estudio espectral de 6-Me-PQAM y de PQAM.

II-2.3.1. Espectro infrarrojo de 6-Me-PQAM y de PQAM.

El espectro infrarrojo del compuesto 6-Me-PQAM se muestra en la fig. (II-8) Tabla (II-1) (III). En este compuesto el espectro muestra una sola banda $\nu(N-H)$ aguda a 3395 cm^{-1} en la fase sólida mientras que en el espectro de disolución muy diluida en CCl_4 se presentan dos bandas a 3498 y 3390 cm^{-1} , esta segunda predominante. La frecuencia de las bandas $\nu(N-H)$ sugiere la presencia de enlaces sencillos N-H. Los resultados en $CDCl_3$ son comparables a los obtenidos en CCl_4 .

En el caso de PQAM, fig. (II-9) Tabla (II-1), a diferencia de los otros dos reactivos en los que todas las muestras daban un espectro similar, los espectros obtenidos de diferentes síntesis muestran una ligera variación que puede ser atribuida a la existencia de diversas formas cristalinas, que pueden diferir, entre otras cosas, por los tipos de enlace de hidrógeno presentes, ya que la región $\nu(N-H)$ varía significativamente de un espectro a otro. El espectro dado en la fig. (II-9) muestra dos bandas (N-H) a 3405 y 3370 cm^{-1} que se pueden asig-

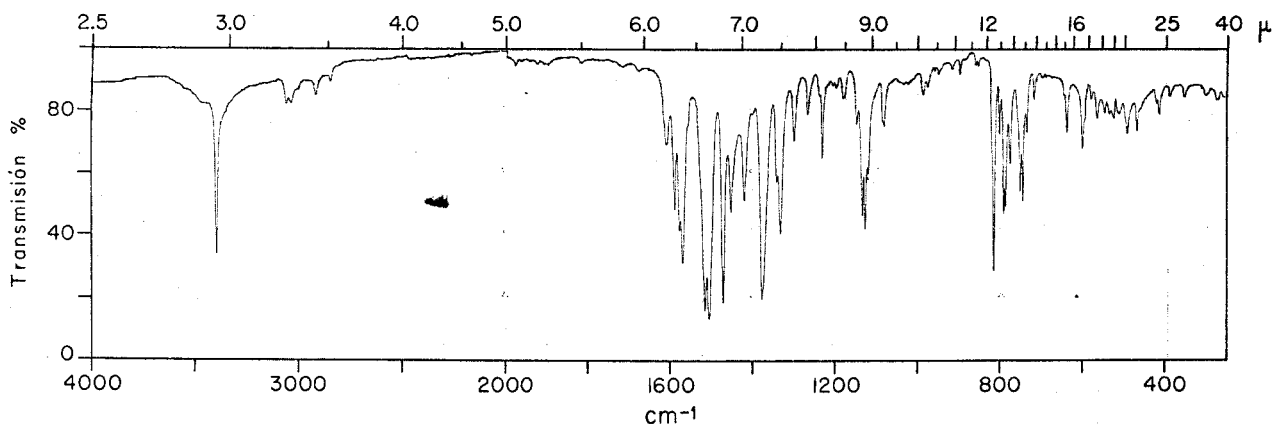


fig. II-8. Espectro infrarrojo de 6-Me-PQAM

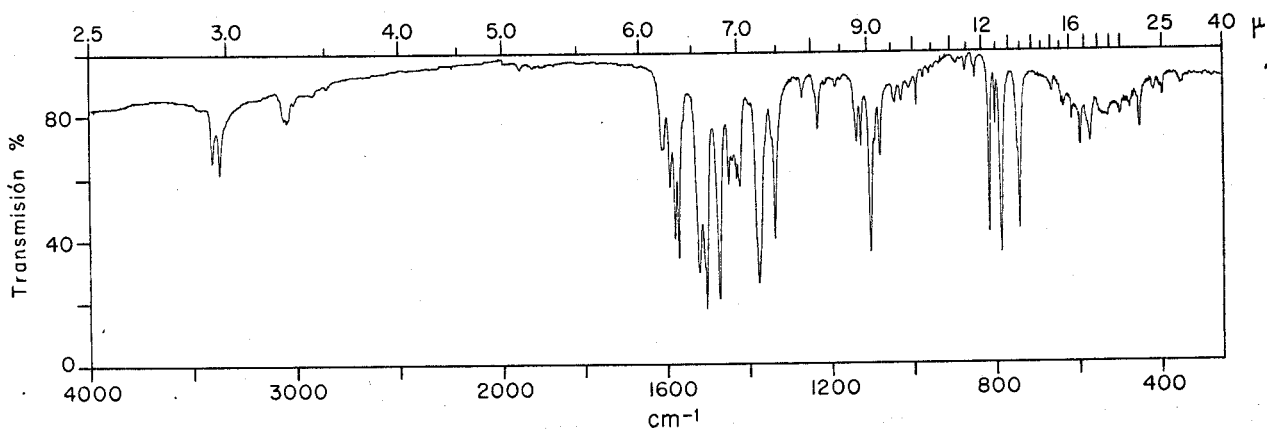


fig. II-9. Espectro infrarrojo de PQAM

nar a los dos grupos N-H de la molécula que en este caso presenta diferente tipo de asociación: uno de ellos forma enlace intramolecular muy debil con el N del mismo anillo, mientras que el otro está probablemente ligado con el N del anillo piridínico. En disolución muy diluida en CCl_4 se observan dos bandas a 3495 y 3390 cm^{-1} , esta segunda de mayor intensidad. En disolución de CDCl_3 los resultados son similares y también revelan la presencia de especies quelatadas.

En el espectro sólido se observan también las bandas características del grupo quinoleina, a saber: bandas a 1592, 1579, 1569, 1502, 1470, 1420, 1375, 1337, 1104, 816, 787 y 743 cm^{-1} .

Se observa también la desaparición de la banda δNH_2 presente en el espectro de la 8-aminoquinoleina, que es sustituida por una banda a 1608 cm^{-1} de intensidad más débil que aparece en los tres compuestos estudiados y no es sensible a la deuteración. Puede atribuirse, por tanto, a una vibración del núcleo quinolínico.

Como en los otros compuestos, el espectro no revela la identidad del aldehído de partida y únicamente se constata la desaparición de la banda (C=O).

II-2.3.2. Espectro RMN de 6Me-PQAM y PQAM.

Se han efectuado diversos espectros de RMN de

6Me-PQAM que aparecen en las figs. (II-10) y (II-11). En las mismas se observa que el hidrógeno metínico H aparece como un triplete centrado a 6,24 ppm. acoplado a los N-H. Por las intensidades relativas de las señales laterales de dicho triplete parece deducirse que los H amínicos se encuentran a un campo más bajo que H lo cual es lógico, teniendo en cuenta que puedan formar parte de un puente de hidrógeno intramolecular. Cuando se añade D₂O la señal correspondiente a H se transforma en un singlete (debido a que los NH intercambian formas ND).

Los H del -CH₃ aparecen como un singlete. Los H heterocíclicos y amínicos aparecen en un multiplete -- complejo entre 6,8-7,5, un doblete de dobletes centrado a 7,95 y un multiplete entre 8,6-8,8.

La integración tomando el -CH₃ como unidad de medida confirma la fórmula propuesta de aminal.

En el compuesto PQAM figs. (II-12) y (II-13) aparece, como para el compuesto anterior, un triplete a 6,25 correspondiente al hidrógeno metínico, que al añadir D₂O se transforma en un singlete. Todas las consideraciones hechas para el compuesto anteriormente estudiado, se pueden aplicar en este caso.

Los resultados de ambos espectros quedan reflejados en la Tabla (II-3).

II-2.3.3 Espectros de masas de 6Me-PQAM y PQAM.

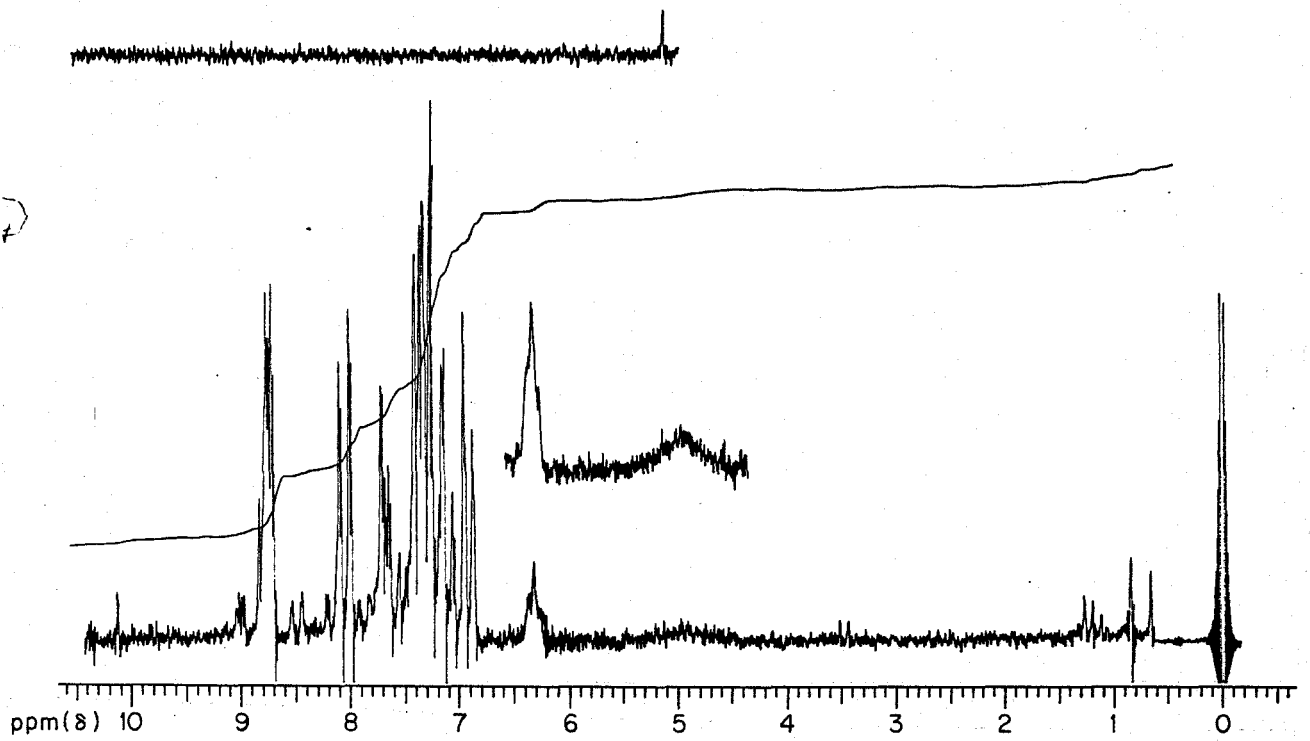


fig. II-10. Espectro RMN de 6-Me-PQAM en CDCl_3

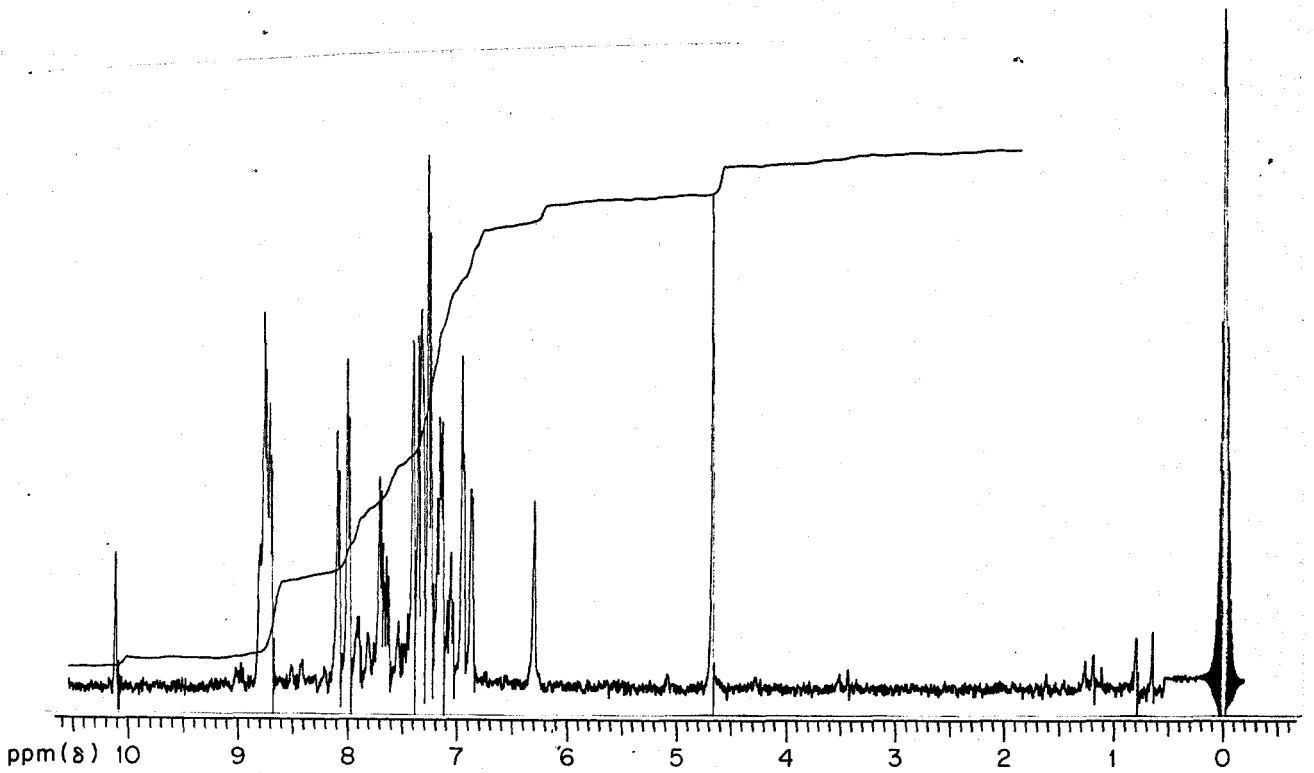


fig. II-11. Espectro RMN de 6-Me-PQAM en $\text{CDCl}_3 + \text{D}_2\text{O}$

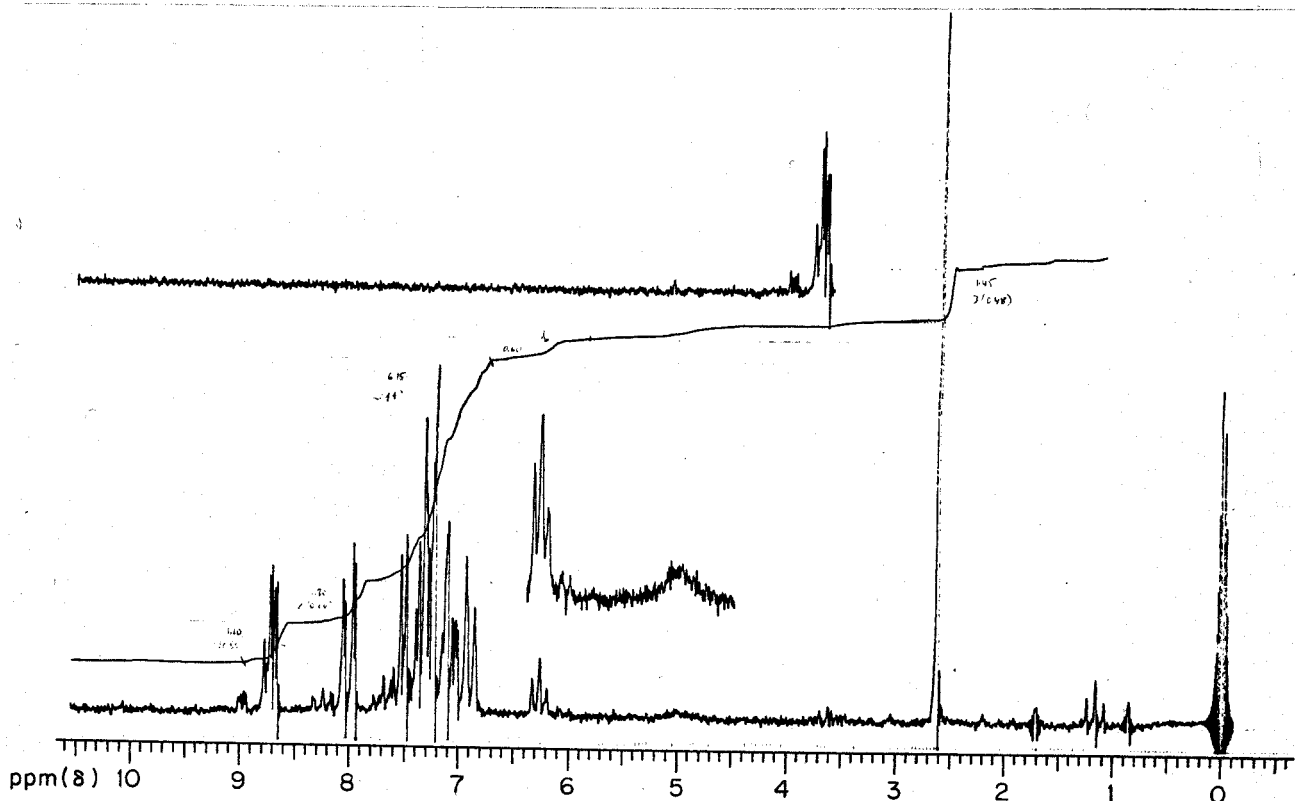


fig. II-12. Espectro RMN de PQAM en CDCl_3

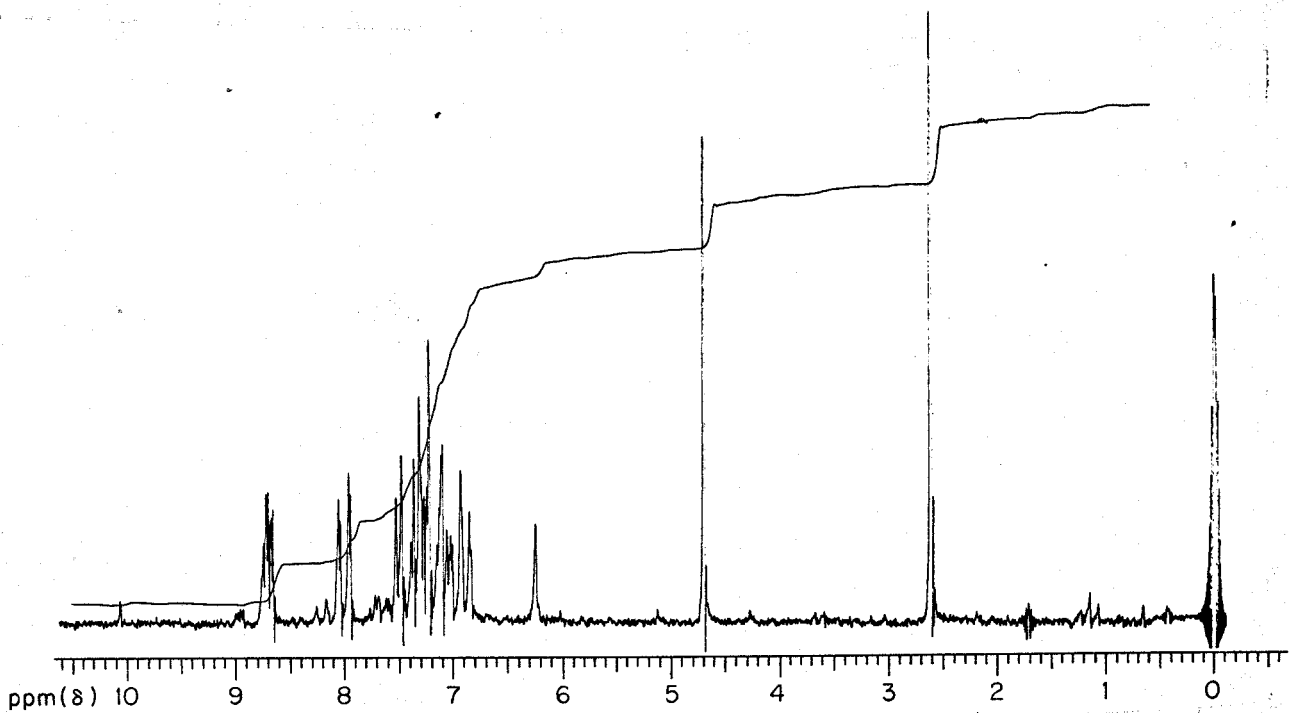


fig. II-13. Espectro RMN de PQAM en $\text{CDCl}_3 + \text{D}_2\text{O}$

En las figs. (II-14 y II-15) aparecen representados los espectros de masas de estos dos compuestos y en ambos se observa que el pico base es 144, cuya fragmentación sigue un camino similar para el descrito para la DPQAM.

Es importante hacer notar que en ambos espectros, se detecta un pico importante a m/e 129 junto con otros menores a m/e 102, 76, 75, 51 y 50 que no aparecen en el derivado de la dipiridilcetona. Este pico a m/e 129 lo asignamos a una estructura de tipo quinoleina, cuyos iones fragmentos dan lugar a las señales antes enumeradas. Este ión tiene que proceder del ión molecular o del ión con estructura de base de Schiff por escisión con transposición de un hidrógeno. Dado que el ión no se produce en la DPQAM, se deduce que en dicho proceso interviene el hidrógeno metínico y es independiente del radical R.

Además en el caso de 6Me-PQAM aparece un pico débil a m/e 263, que se identifica como el resultado de la escisión del radical quinolinio a partir del ión molecular, lo que confirma la estructura propuesta.

A continuación se da el esquema de las fragmentaciones de ambos compuestos.

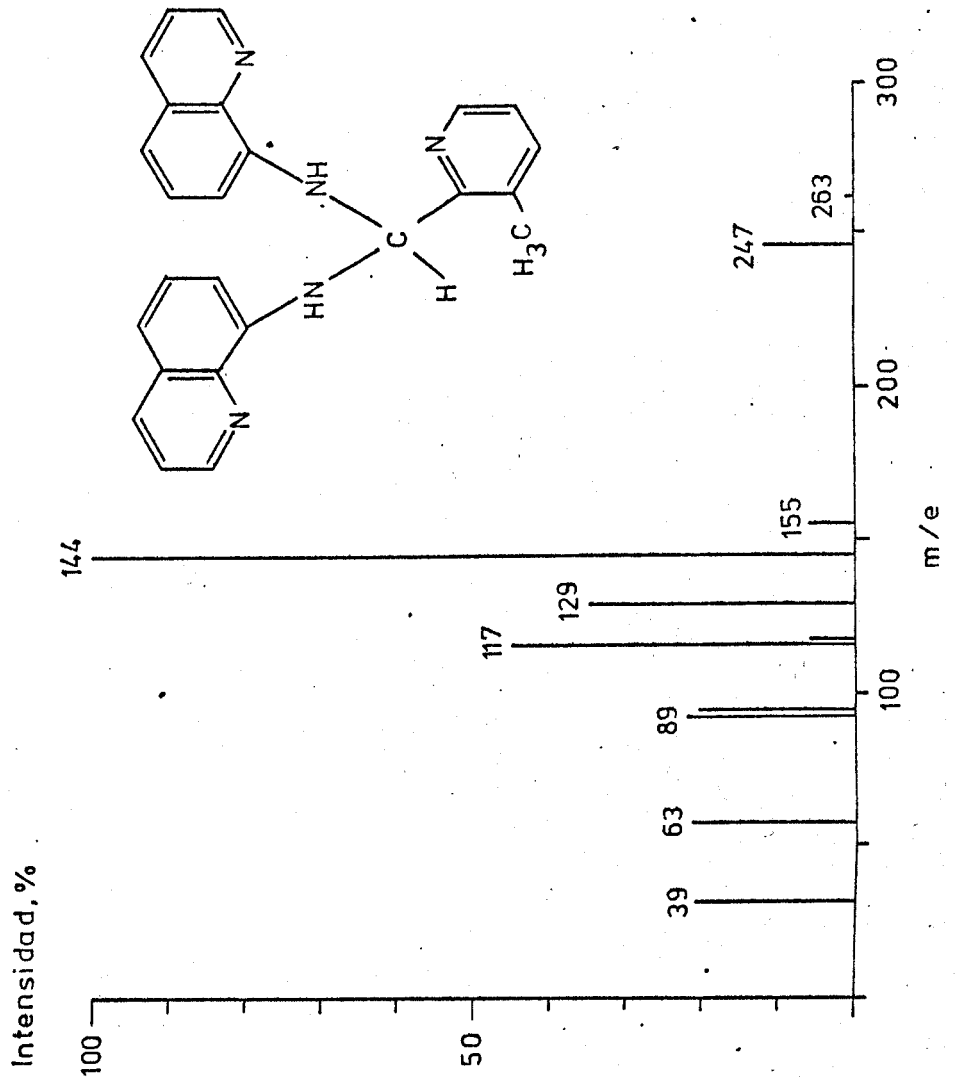
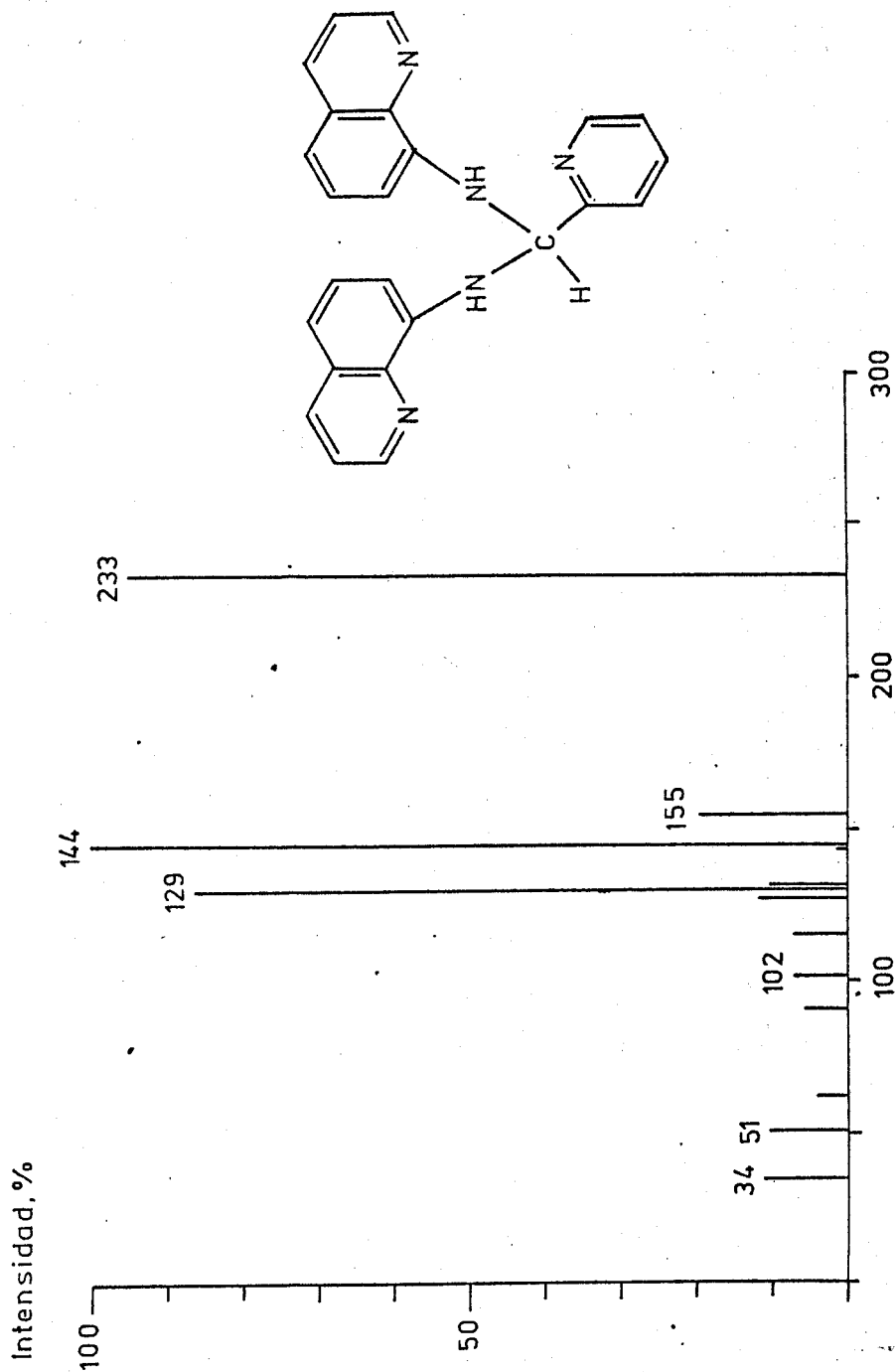
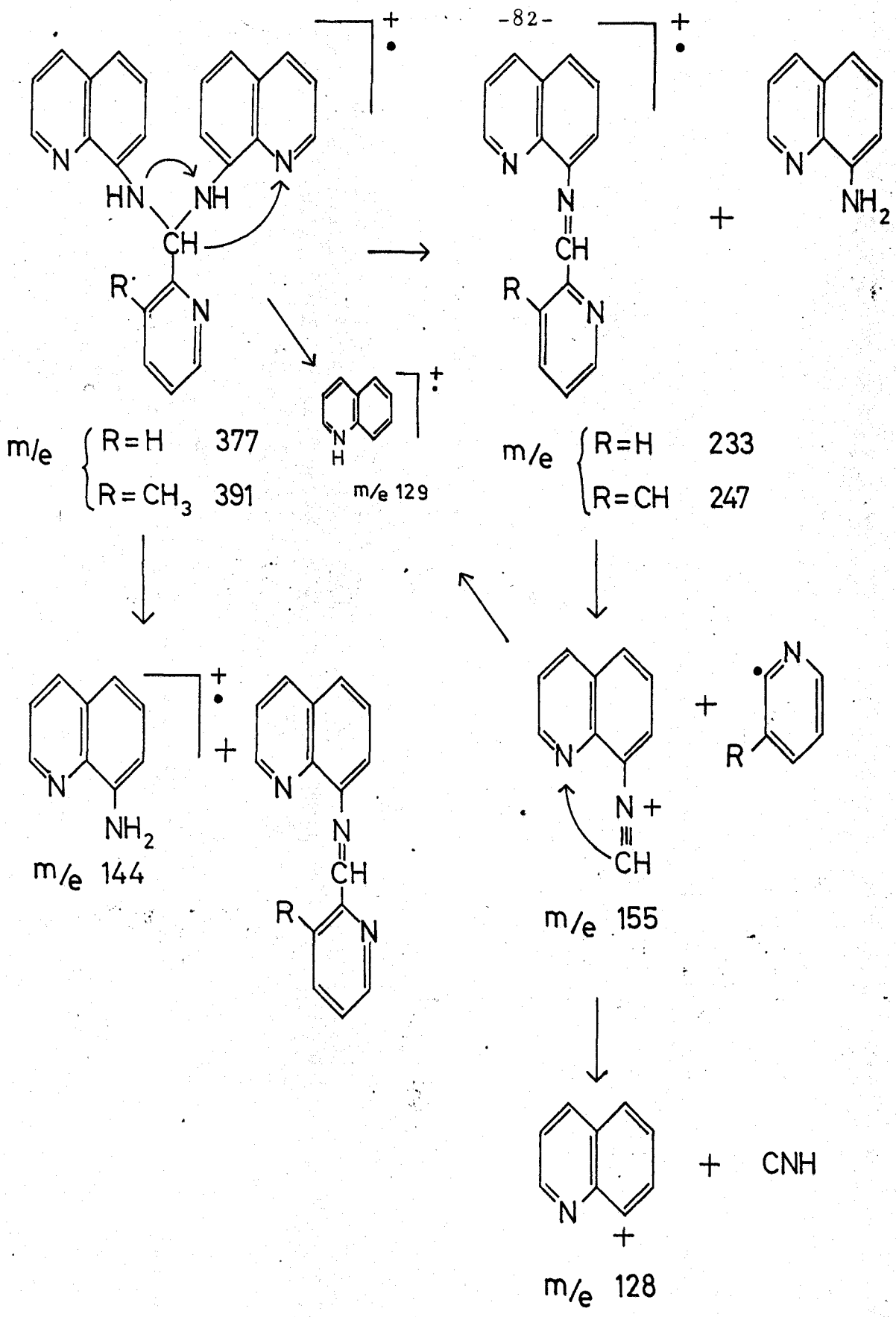


fig. II-14. Espectro de masas de 6-Me-POAM





Esquema de fragmentación de masas de 6Me-PQAM y PQAM

II-3. BREVE ESTUDIO DE UNA BASE DE SCHIFF.

Para compararla con los reactivos obtenidos estudiados, se sintetizó una base de Schiff, condensando la α -naftil-amina con el benzaldehido, compuestos análogos a la 8-amino-quinoleina y al piridin-2-aldehido respectivamente, pero sin N piridinicos.

II-3.1. Síntesis de bencil(metilen-amino)naftil (BNF)

La α -naftil-amina y el benzaldehido en relación molar 1:1 se disuelven en etanol y se calientan en baño de agua a 70°C durante 10 minutos. A continuación, se añaden 5 ml. de tampon Ac^-/AcH y se rasca con una varilla de vidrio apareciendo un precipitado amarillo palido, en forma de escamas brillantes, que se recristalizan en etanol.

P.F. 77-80°C. efectuado sobre un microscopio con platina de Kofler.

II-3.2. Análisis elemental.

Efectuado el análisis elemental, se han encontrado los siguientes resultados:

| | C% | H% | N% |
|--------------------------------|-------|------|------|
| Calculado para $C_{17}H_{13}N$ | 88,28 | 5,67 | 6,05 |
| Encontrado " " " | 88,38 | 5,74 | 6,10 |

II-3.3. Espectro infrarrojo de BNF.

En la fig.(II-16) se representa el espectro infrarrojo de la BNF. Lo más importante de este espectro es la aparición de una banda a 1657 cm^{-1} característica del grupo C=N, que no existía en ninguno de los tres reactivos estudiados. Asimismo no aparece ninguna banda en la región del NH.

II-3.4. Espectro de resonancia magnética nuclear.

En el espectro de RMN se observa la desaparición de la señal a 6,3 ppm y la aparición de un singlete a 5 ppm atribuible a C-H imínico.

El espectro no es sensible a la deuteración ya que presenta el mismo aspecto deuterado y sin deuterar, lo que revela la No existencia de grupos N-H.

II-4. DISCUSION DE LOS RESULTADOS Y CONCLUSIONES.

En resumen, los resultados muestran que la reacción entre la 8-aminoquinoleína y los siguientes compuestos carbonílicos: piridin-2-aldehído, 6 metil-piridin-2-aldehído y di-2-piridilcetona respectivamente da lugar a los aminaes obtenidos, cuya estabilidad se incrementa por la existencia de enlaces intramoleculares de hidrógeno, que también se presentan en disolución, como puede -

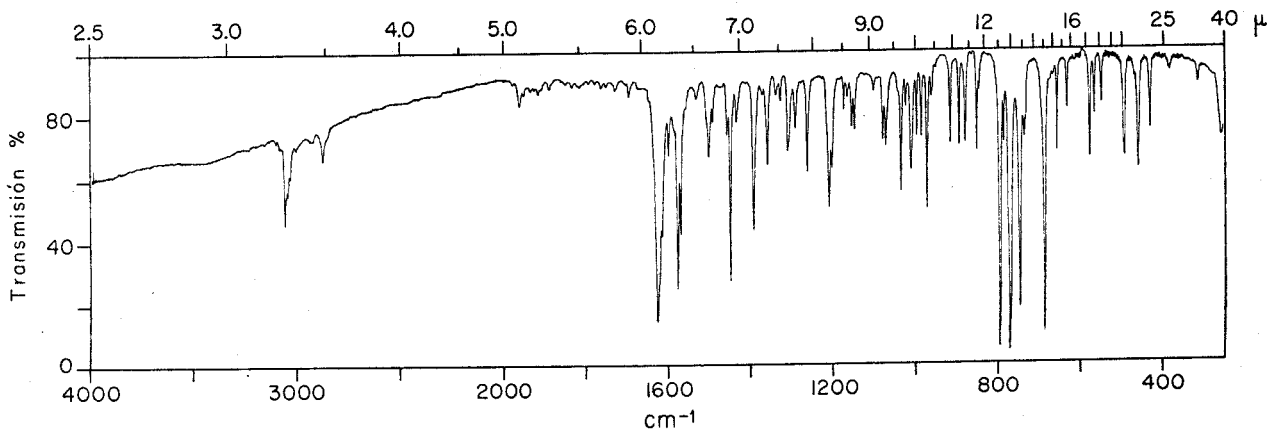


fig. II-16. Espectro IR de BNF

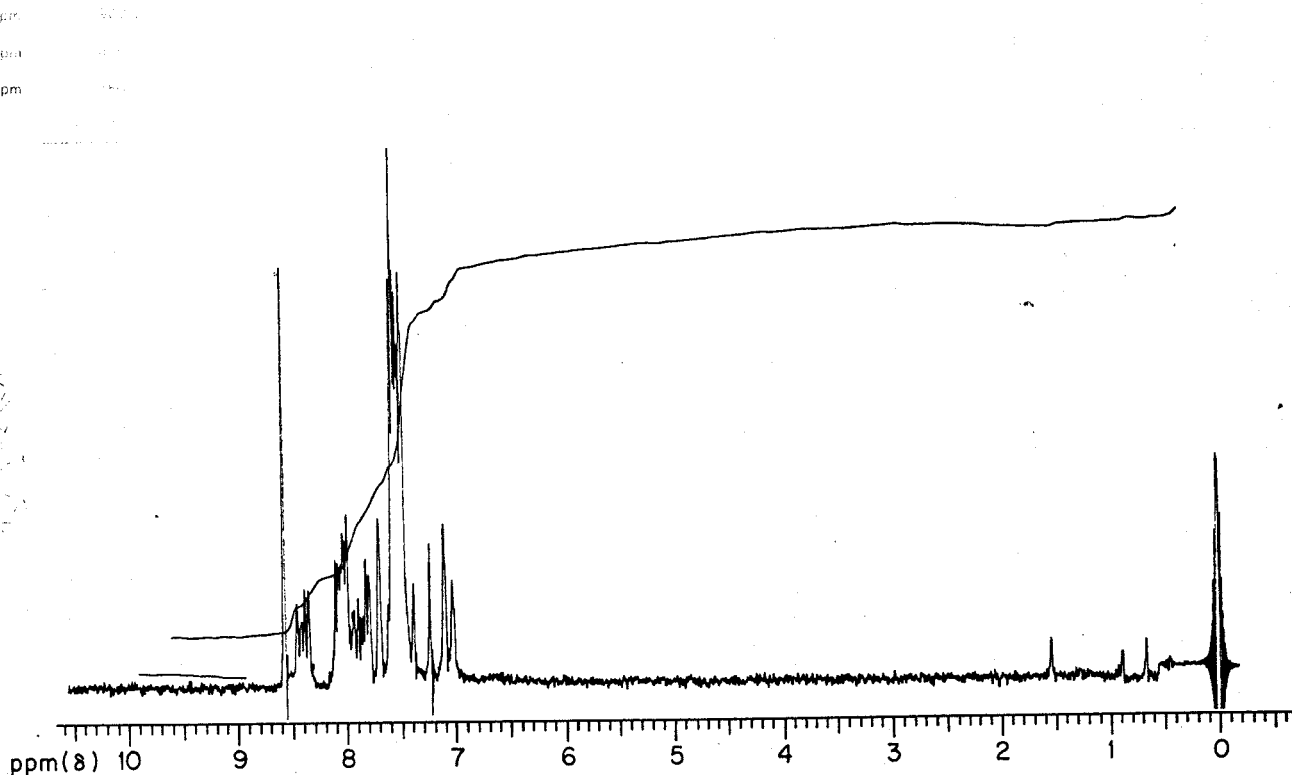


fig. II-17. Espectro RMN de BNF en $CDCl_3$

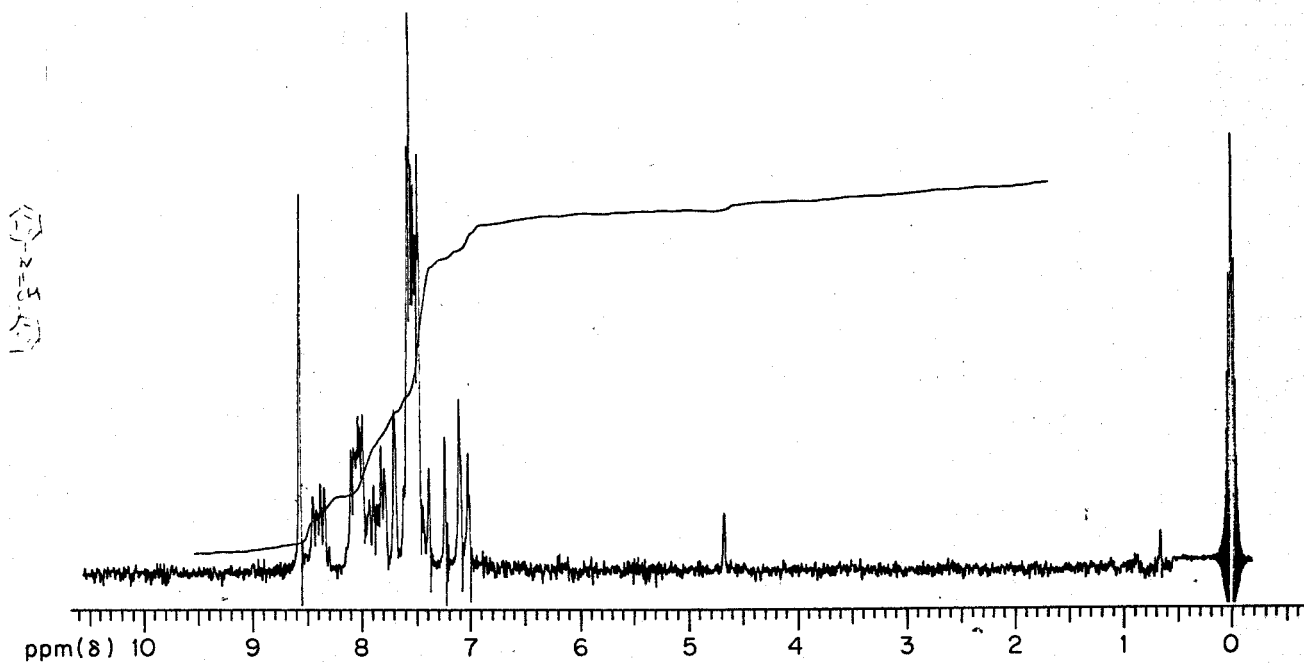
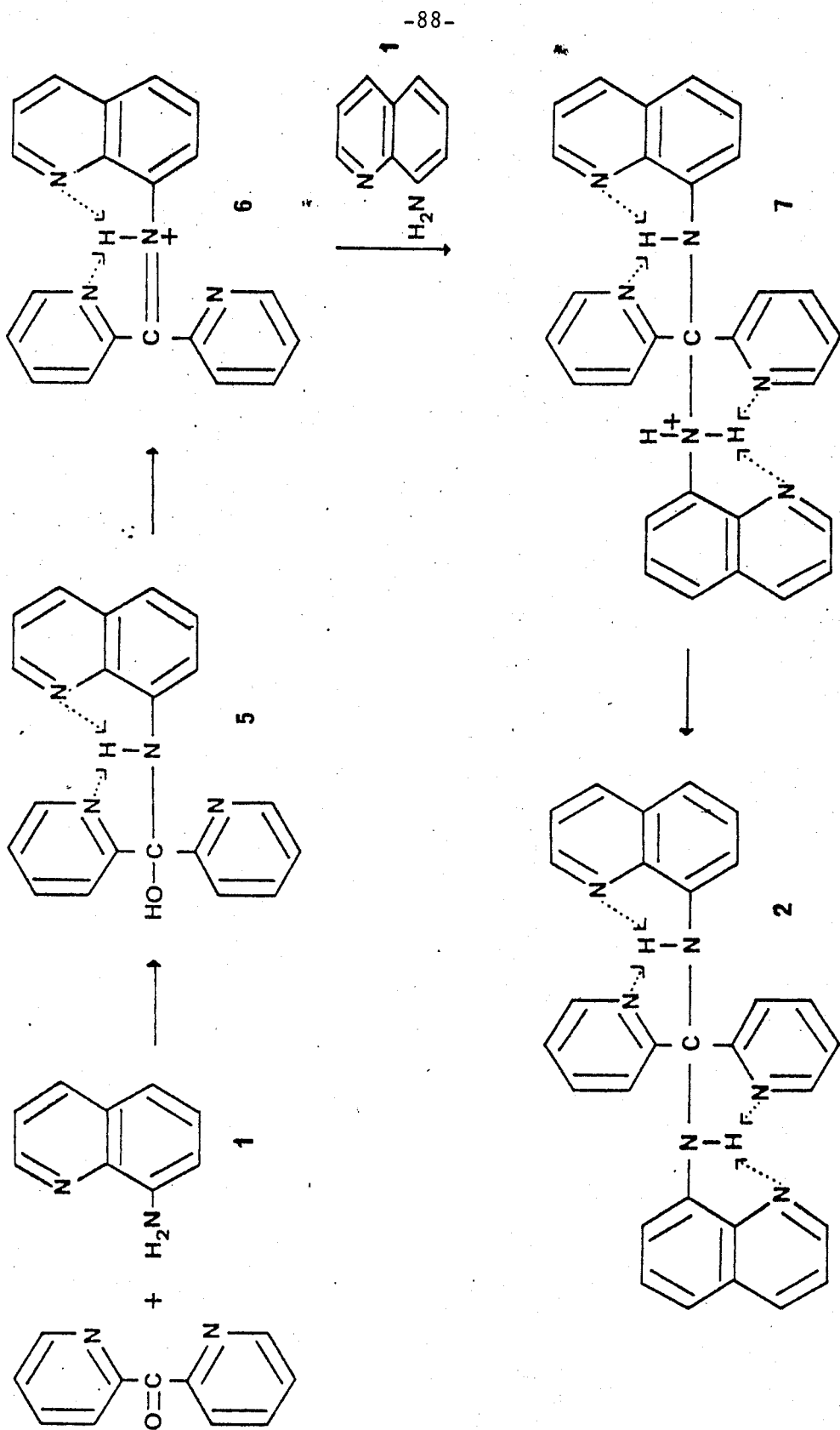


fig. II-18. Espectro RMN de BNF en $\text{CDCl}_3 + \text{D}_2\text{O}$

deducirse del estudio espectroscopico.

En el esquema adjunto puede observarse el mecanismo propuesto para explicar la formación de los amina-les. El catión imonio (6) se estabiliza por puentes de hidrógeno intramoleculares, entonces sufre la adición nucleofila de una segunda molecula de 8-amino quinoleina para dar (7) y finalmente éste cede un protón para dar el amina (2).



T A B L A II-1.

| I | II | III | IV | V |
|-------|--------|--------|--------|-----------------------------|
| 703D | | | | ω (NH ₂) |
| | 740M | 740D | | |
| | 747M | | | |
| 750D | 755M | 750M | 743F | φ (C-C) |
| 760M | 760M | 758M | 750D | |
| 789F | 788M | 791M | 787F | |
| | 795M | 797M | | γ (C-H) |
| 818F | 820M | 820F | 816F | |
| 987mD | 998D | 992mD | 992D | respiración |
| 1095D | 1098D | | 1104F | β (C-H) |
| 1126D | 1130mD | 1131M | 1128D | β (C-H) |
| 1336M | 1337D | 1337F | 1337F | γ (C-N) |
| 1370F | 1377F | 1380mF | 1375mF | |
| | 1429F | 1423M | 1420M | |
| 1470M | 1477F | 1473mF | 1470mF | |
| 1506F | 1508mF | 1508mF | 1502mF | |
| | | 1517mF | 1519F | (C=C)+v(C=) |
| 1568D | | 1571F | 1569F | |
| | 1579F | 1580m | 1579F | |
| 1599M | 1592M | 1591M | 1592M | |
| | 1611D | 1611D | 1608D | |
| 1617F | | | | δ (NH ₂) |
| | | | | 1629 |
| | 3305D | | 3370M | γ (C=N) |
| 3350F | 3340M | 3395F | 3405M | γ (N-H), liga |
| 3450F | | | | γ (N-H), libr |

Abreviaturas: D, débil; M, media; F, fuerte; m, muy.

I : 8-amino aminoquinoleina.

II : DPQAM.

III : 6Me-PQAM.

IV : PQAM.

V : NFB.

T A B L A II-2.

Frecuencias en cm^{-1} de los espectros infrarrojos de DPQAM, 6-Me-PQAM y PQAM en la región "stretching" NH.

| Media | I 8- AMQ | | II BPQAM | | III 6Me-PQAM | | IV PQAM | |
|-----------------------|-------------|--------|-------------|--------|-----------------|--------|------------|--------|
| | libre | ligado | libre | ligado | libre | ligado | libre | ligado |
| KBr | 3450 F | 3350 F | | 3340 M | 3395 | 3395 F | | 3405 M |
| $\text{CDCl}_3^{(1)}$ | 3495 D | 3465 h | 3495 mD | 3465 h | 3495 mD | 3465 h | 3495 mD | 3465 h |
| | | 3390 D | | 3355 D | | 3395 M | | 3390 M |
| $\text{CCl}_4^{(2)}$ | | | 3500 mD | 3345 D | 3495 mD | 3390 D | 3495 mD | 3390 D |

1) 0,05 M

2) 0,01 M

Abreviaturas: D, débil; M, media; F, fuerte; m muy.

T A B L A II-3.

TABLA resumen del Espectros RMN y multiplicidades de los reactivos sintetizados.

| Compuesto | C-H | N-H | Me |
|-----------|--|-------------------------------|-----|
| DPQAM | | 9,90 s 9,92 s ^c | |
| 6-Me-PQAM | 6,24 t, ³ J = <u>6</u> 6,52 t, ³ J = <u>7</u> | d | 2,6 |
| PQAM | 6,25 t, ³ J ≈ 5 | d | 2,5 |

Abreviaturas: s. singlete; t. triplete; c, en H₆ (CH₃)₂SO; d, no identificado

C A P I T U L O I I I

ESTUDIO FISICO QUIMICO ^
DE LOS REACTIVOS, EN
DISOLUCION ACUOSA.

I N T R O D U C C I O N

En este Capítulo se estudian los espectros ultravioletas de los tres reactivos sintetizados, en diversos medios y en disolución acuosa, así como su estabilidad, la influencia del pH sobre ellos, y la acción que ejercen sobre los mismos determinados oxidantes y reductores.

Se estudian asimismo, las constantes de disociación de los tres reactivos en medio acuoso y se estudia también la ionización de los grupos -NH-, valor no medible por los medios potenciométricos-espectrofotométricos normalmente utilizados, y cuya determinación ha sido posible gracias a la utilización de la función acidez H . La determinación de esta constante es otro hecho experimental más, a favor de la fórmula propuesta.

Con objeto de no acumular demasiados datos numéricos, se han estudiado los tres reactivos separadamente, tal como se ha hecho en el Capítulo anterior, comenzándose por el estudio de la DPQAM, reactivo que consideramos de mayor interés analítico.

III-1. ESTUDIO FISICO-QUIMICO DE LA DPQAM

III-1.1. Espectros ultravioletas de DPQAM.

III-1.1.1. Espectros ultravioletas en diversos disolventes.

Se han efectuado en diversos medios y en distintas condiciones de acidez.

Los espectros registrados en diferentes disolventes de polaridad decreciente: agua, dimetilformamida, etanol, cloroformo, tetracloruro de carbono y benceno, se muestran en la fig.(III-1). Las longitudes de onda de máxima absorción y los coeficientes de absortividad molar correspondientes a cada uno de ellos aparece en la Tabla(III-1).

T A B L A III-1.

λ max en nm. y absortividad molar en los espectros U.V.

| Disolventes | λ max. (nm) | λ max. ($1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) |
|-------------------------|---------------------|---|
| Agua | 248 | 41000 |
| Dimetilformamida | 270 | 16000 |
| Etanol | 254 | 41000 |
| Cloroformo | 272 | 58000 |
| Tetracloruro de carbono | 267 | 24000 |
| Benceno | 283 | 9500 |

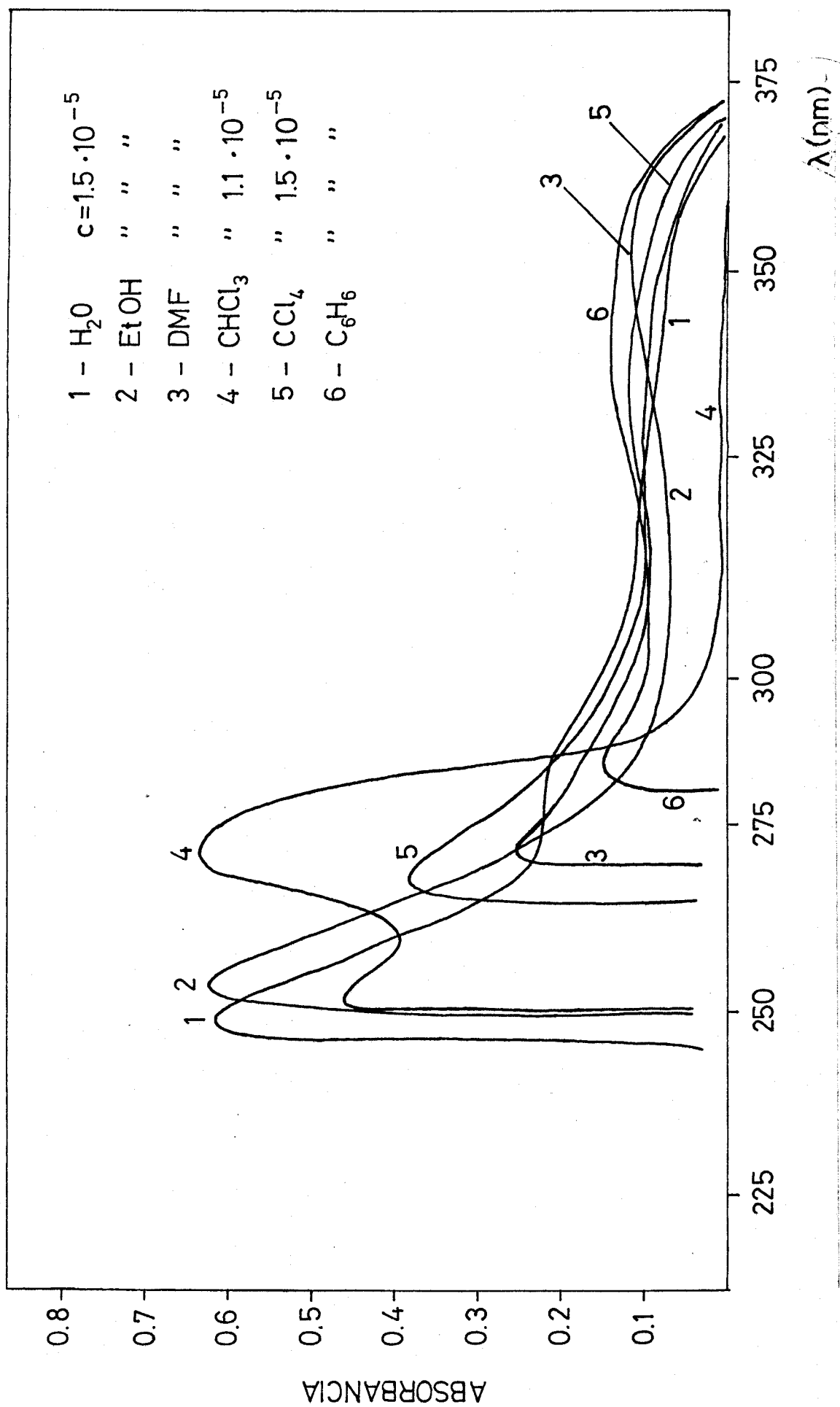


fig. III-1. Espectros U.V. de DPQAM en diversos disolventes.

69

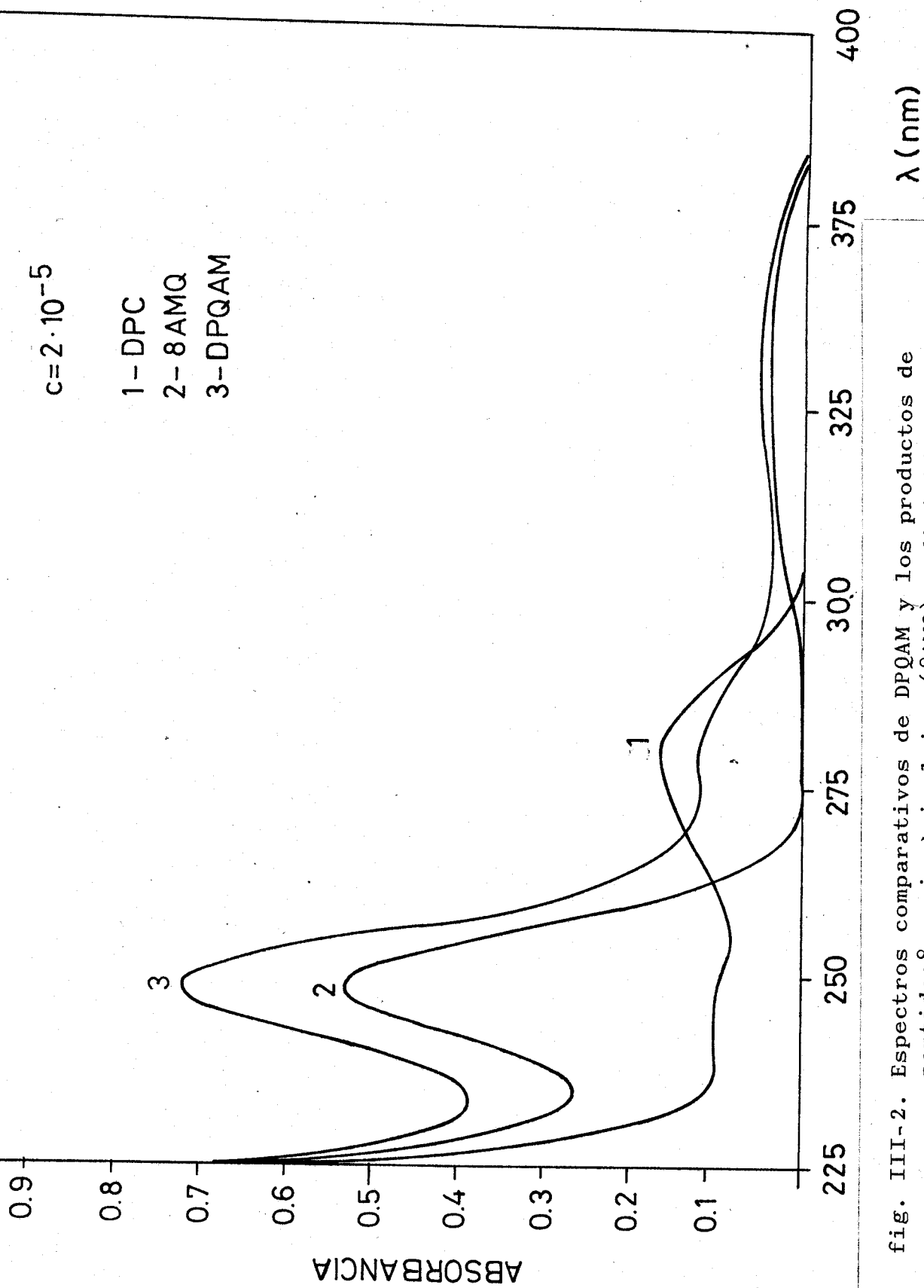
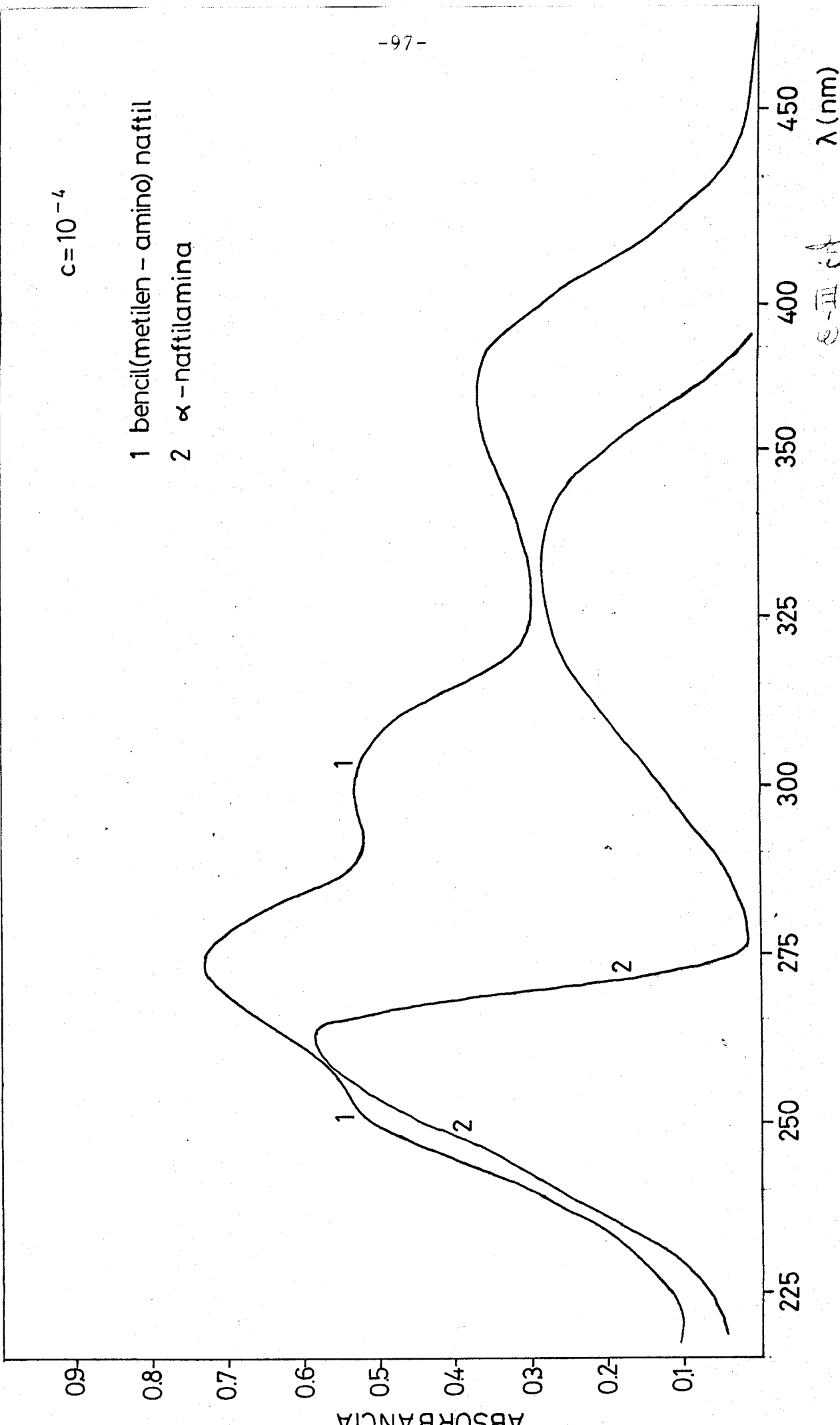


fig. III-2. Espectros comparativos de DPQAM y los productos de partida: 8, aminoquinoleína (8AMQ) y dipiridilcetona (DPC).

fig. III-3, Espectro de BNF y de la α -naftil-amina.



Se observa que al pasar de disolventes de baja polaridad a otros de polaridad más alta, se produce una disminución de λ max. (corrimiento al azul, "blue-shift"). Este desfase lo presentan las bandas debidas a transitos electrónicos $n \rightarrow \pi^*$. Las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ presentan el comportamiento opuesto ("red-shift") (141,142).

Se ha registrado el espectro de DPQAM en disolución acuoetanólica y se ha comparado con los espectros de los productos de partida (8-aminoquinoleina y 2-dipiridilcetona) también en disolución acuoetanólica (2% -- EtOH). Fig. (III-2).

El espectro de absorción de la DPQAM parece indicar su carácter amínico. Las bases de Schiff suelen presentar bandas intensas a mayores valores de λ , entre 275 y 350 nm., como puede observarse en la fig. (III-3) correspondiente a la base de Schiff derivada de la α nafilamina.

III-1.1.2. Espectros ultravioletas a distintos pH.

Cualitativamente se observa que la DPQAM es amarilla en medio fuertemente ácido, disminuyendo el color a medida que aumenta el pH y siendo casi incolora a partir de pH 5 hasta los valores más alcalinos. Este comportamiento parece ser debido a la protonización de los nitrógenos piridinicos. En las fig. (III-4) se muestran las variaciones experimentadas por el espectro U.V. con el pH del medio para disoluciones acuo-etanólicas en las

que se fija una fuerza iónica igual a 0.1 con KCl. Quedan de manifiesto los desplazamientos bato e hipocrómico al pasar de un medio aproximadamente neutro o alcalino a un ácido, y la existencia de puntos isosbéticos a 256 y 380 nm. figs.(III-4 y III-5).

En la fig. (III-6) se muestra la variación del espectro ultravioleta, cuando se añade NaOH 12.2 M, produciéndose la desaparición del máximo de absorción a 275 nm. Este máximo se podría atribuir a la transición $n \rightarrow \pi^*$ que en medio básico no tendría lugar, debido posiblemente a la desprotonación del grupo NH, como podemos observar en la determinación de la constante de disociación - mediante la función acidez. Hecho este que se confirma en los espectros de los otros dos reactivos estudiados.

III-1:2. Estabilidad.

III-1.2.1. Estabilidad en disoluciones diluidas y en distintos disolventes.

Las disoluciones del reactivo en dimetilformamida son estables, pues presentan los mismos espectros al menos durante diez días. En cambio las disoluciones acuoetanólicas, difíciles de preparar por la insolubilidad del reactivo en este medio, sólo son estables durante dos días.

Se ha estudiado la estabilidad de las disoluciou

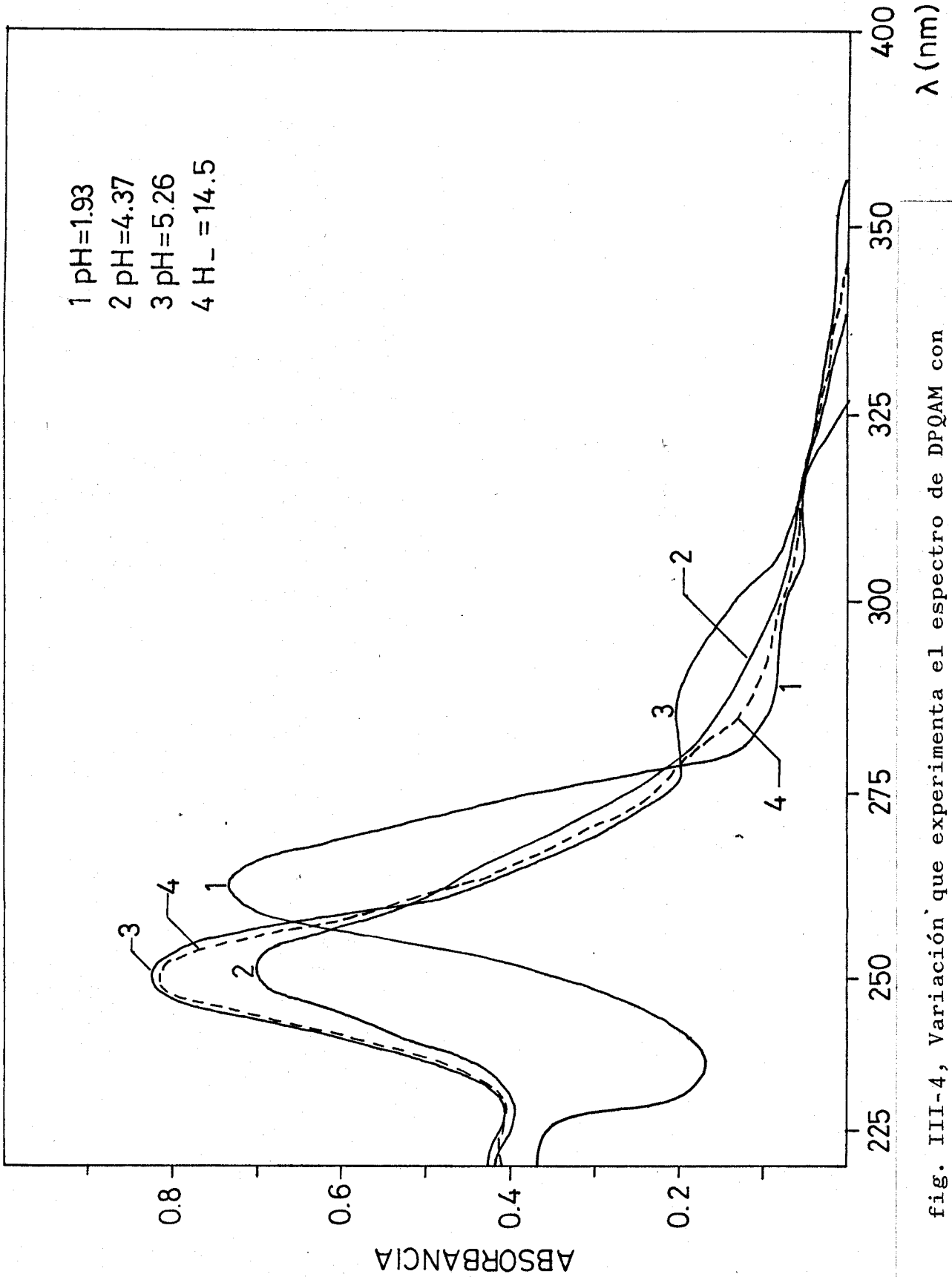


fig. III-4, Variación que experimenta el espectro de DPQAM con el pH del medio.

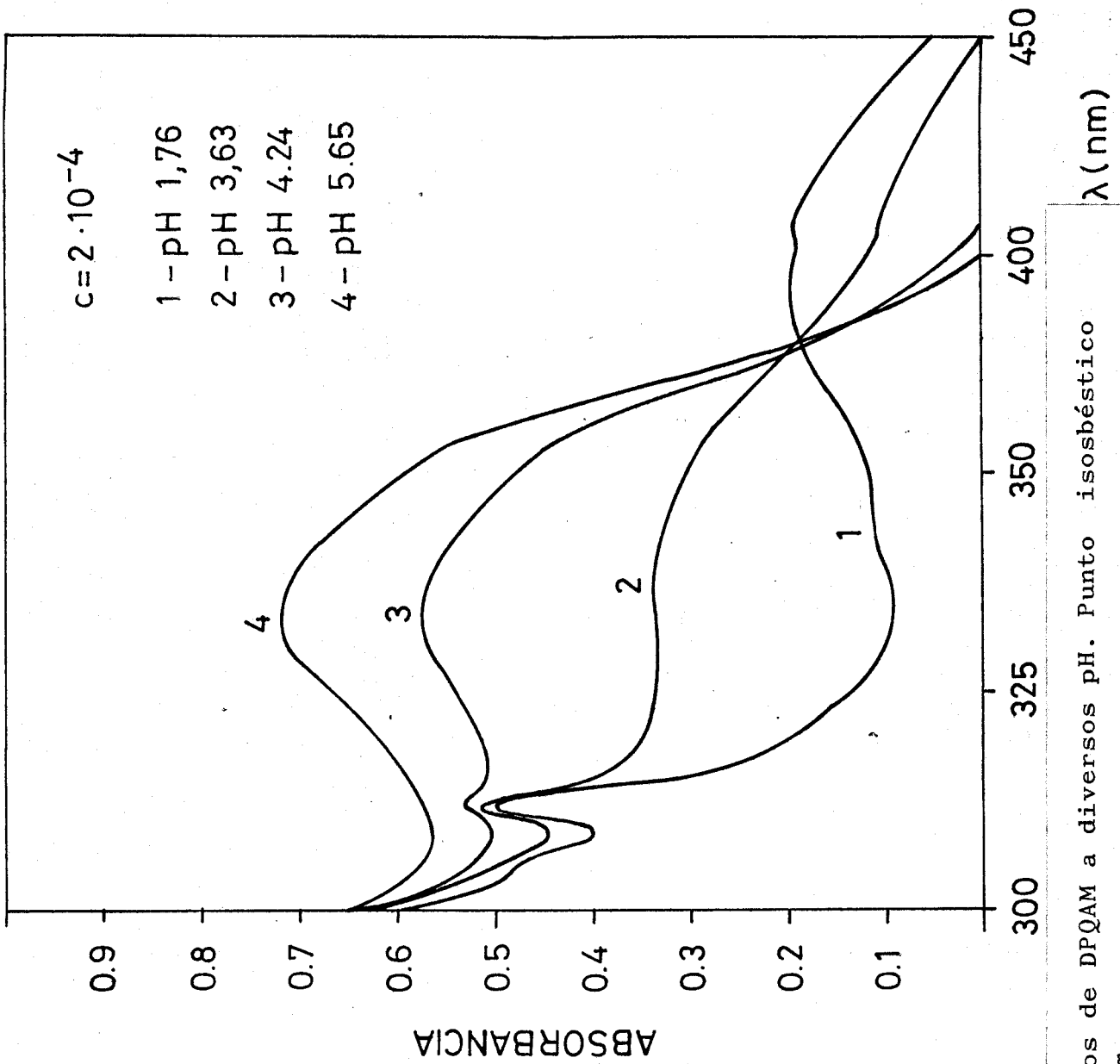


fig. III-5, Espectros de DPQAM a diversos pH. Punto isobéptico a 380 nm.

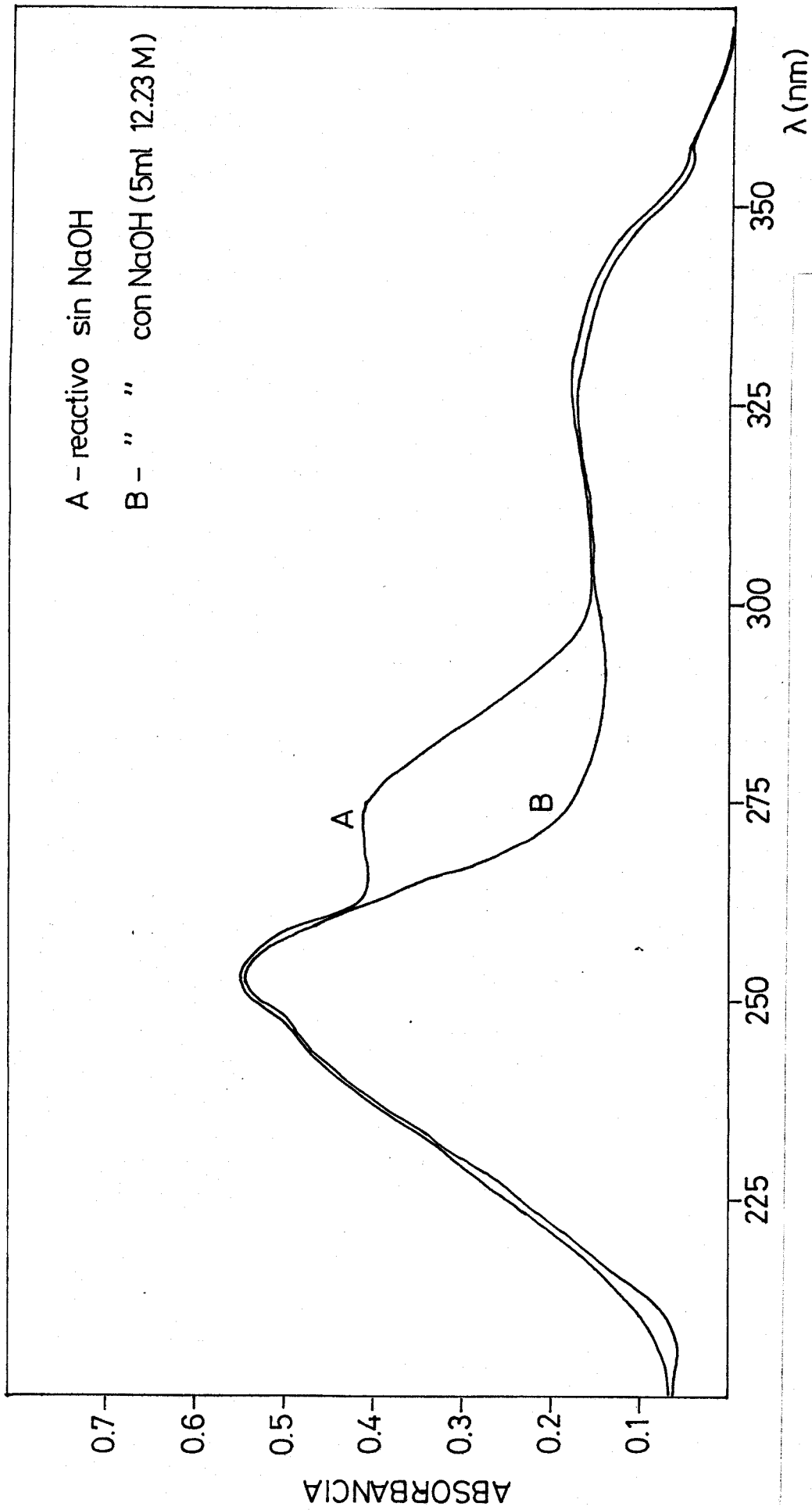


fig. III-6, Variación del espectro de DPQAM por la adición de NaOH conc.

Handwritten signature

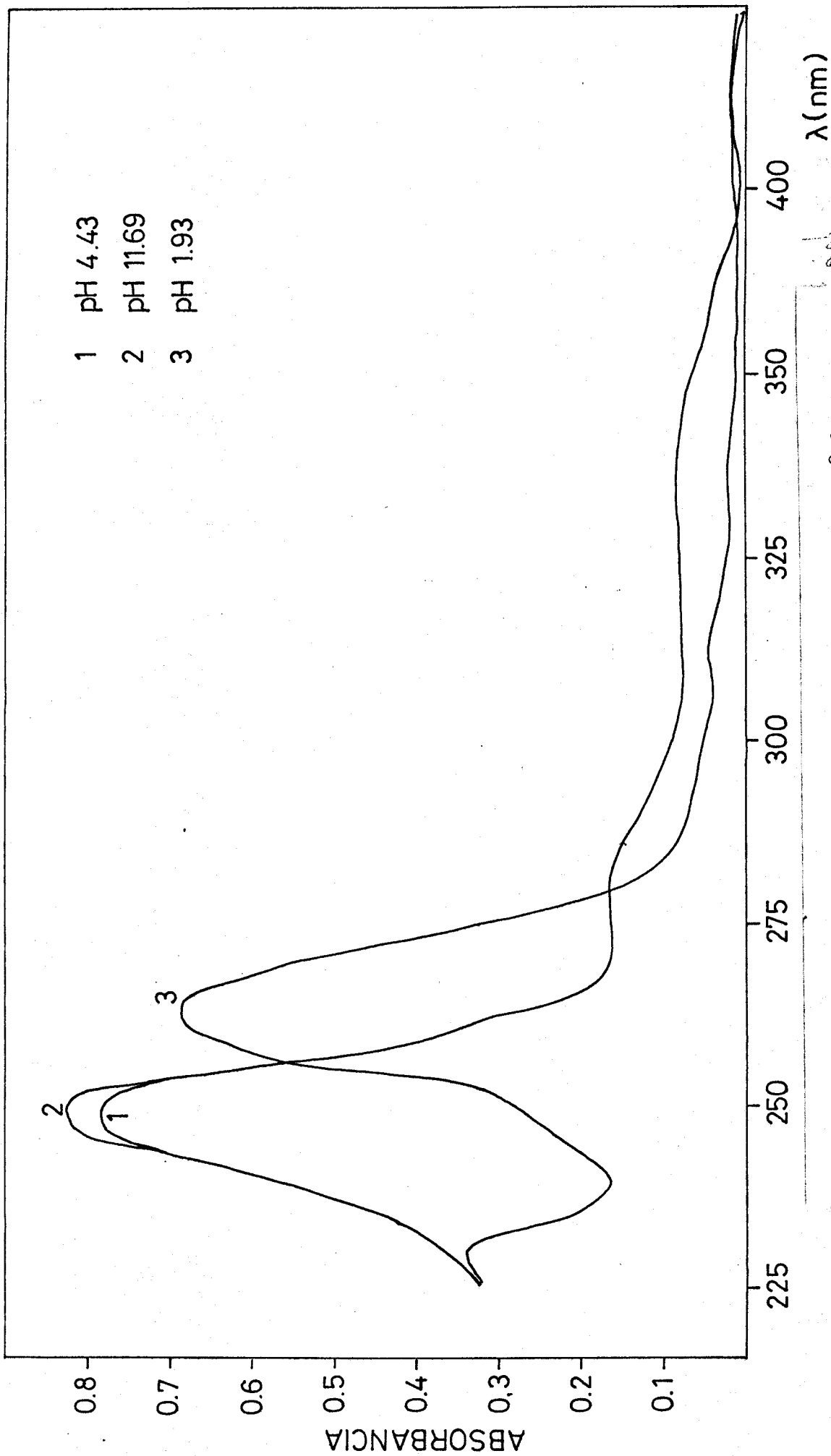


fig. III-7, Estabilidad de DPQAM durante 48 h.

nes acuo-etanólicas de concentración $2 \cdot 10^{-5}$ a distintos pH, registrándose los espectros correspondientes fig(III-7). Como resultado se tiene que tanto a pH ácidos como neutros y alcalinos los espectros se repiten sin ninguna variación durante varias horas.

Se ha estudiado también la estabilidad de disoluciones diluídas del reactivo en cloroformo fig (III-8) encontrándose, que el reactivo es estable tan solo 6-8 horas a la temperatura ambiente y al menos 24 horas si se guarda a 4º C. El proceso es acelerado por la luz. Este hecho está de acuerdo con los trabajos sobre reacciones fotoquímicas de las piridil-hidrazonas en disolución de benceno realizados por Costanzo et al (143,144,145). Este proceso es lento y al cabo de varios días aparece una coloración rojo violeta. En la fig.(III-9), se muestra la variación que experimenta el espectro de la DPQAM cuando se ha sometido a sesiones intermitentes de luz ultravioleta.

Se ha estudiado también el espectro en cloroformo de la 8-aminoquinoleína y de la 2 dipiridilcetona observándose que la primera sufre una alteración similar a la DPQAM pero más lenta y en menor medida.

Asímismo se ha medido la estabilidad de las disoluciones diluídas de reactivo en tetracloruro de carbono que como puede verse en la fig.(III-10) son inestables. En general parece observarse que la estabilidad del reactivo disminuye en disolventes de baja constante dieléctrica.

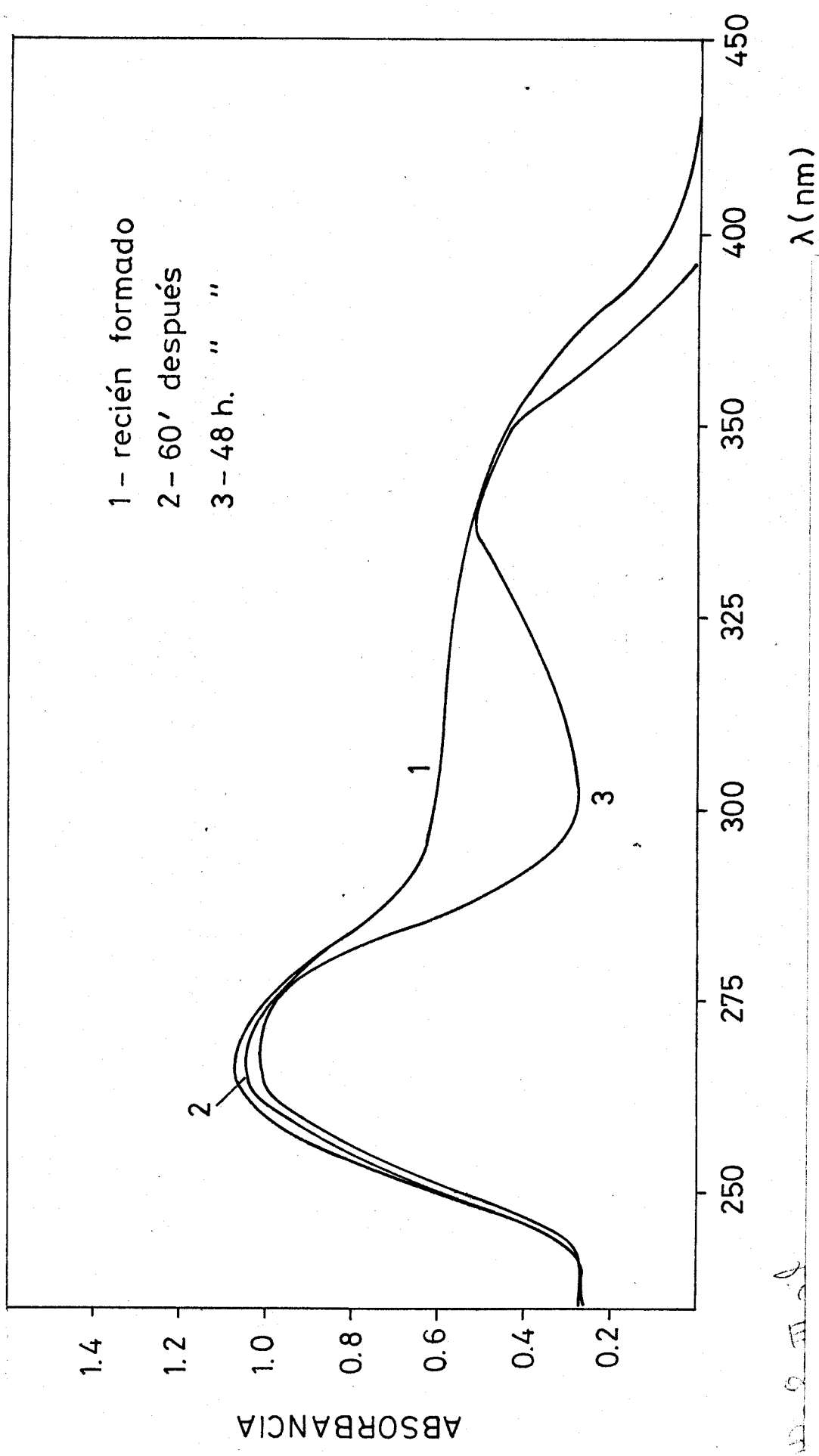


fig. III-8, Estabilidad de DPQAM en cloroformo.

200-2-11-2

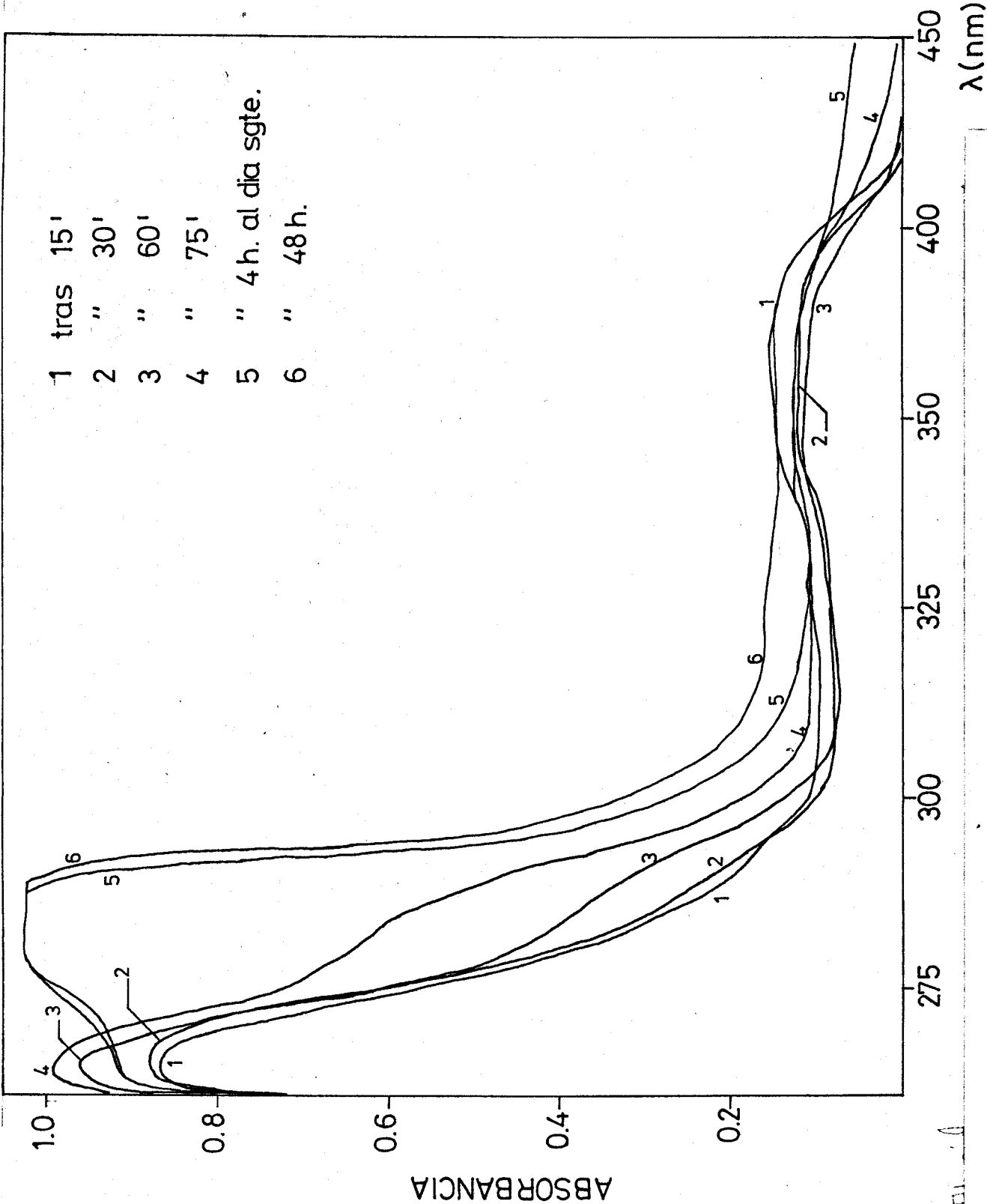


fig. III-9, Efecto de la luz ultravioleta sobre el espectro de DPQAM disuelto en CHCl₃.

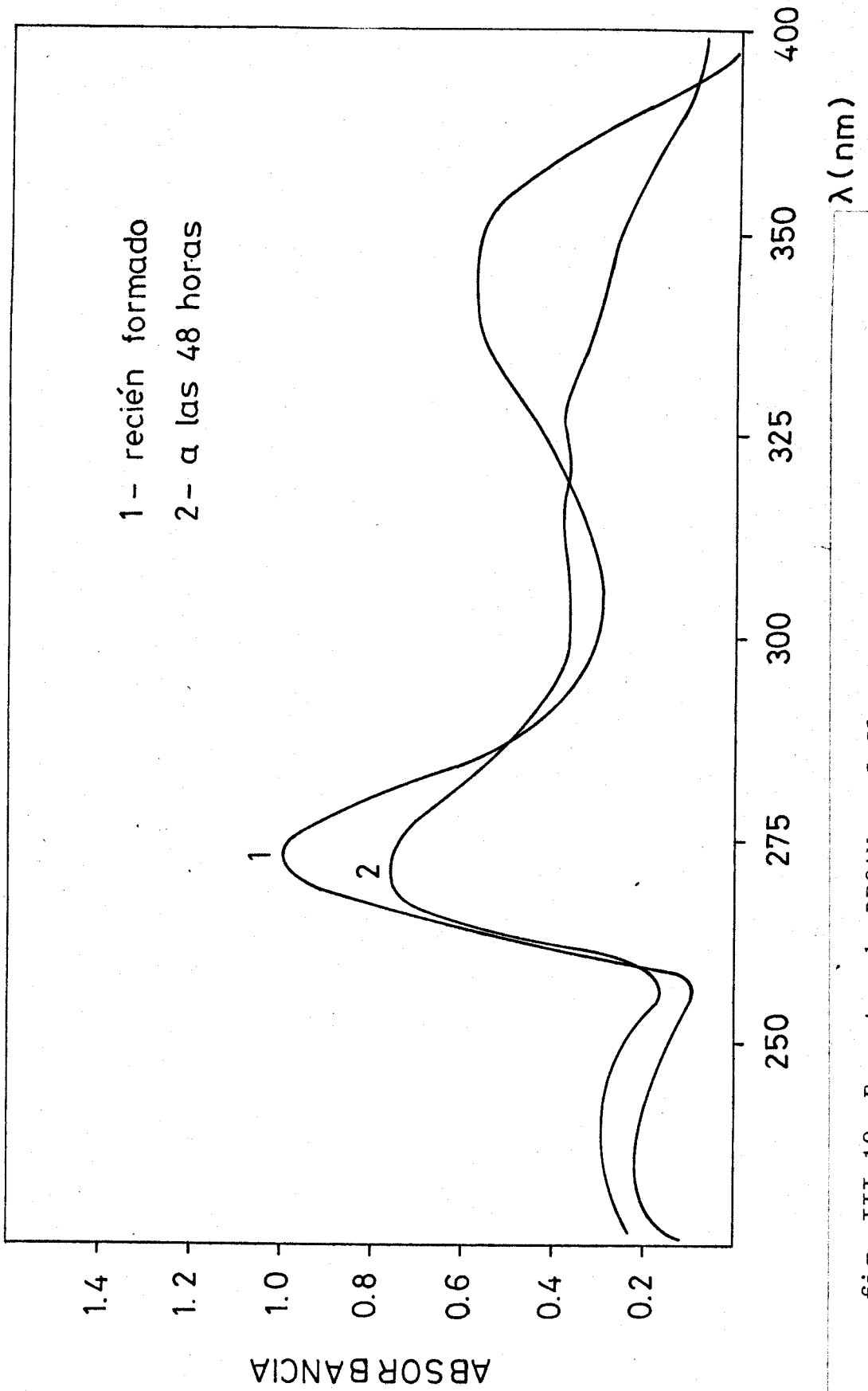


fig. III-10. Espectro de DPQAM en C Cl₄. Estabilidad .

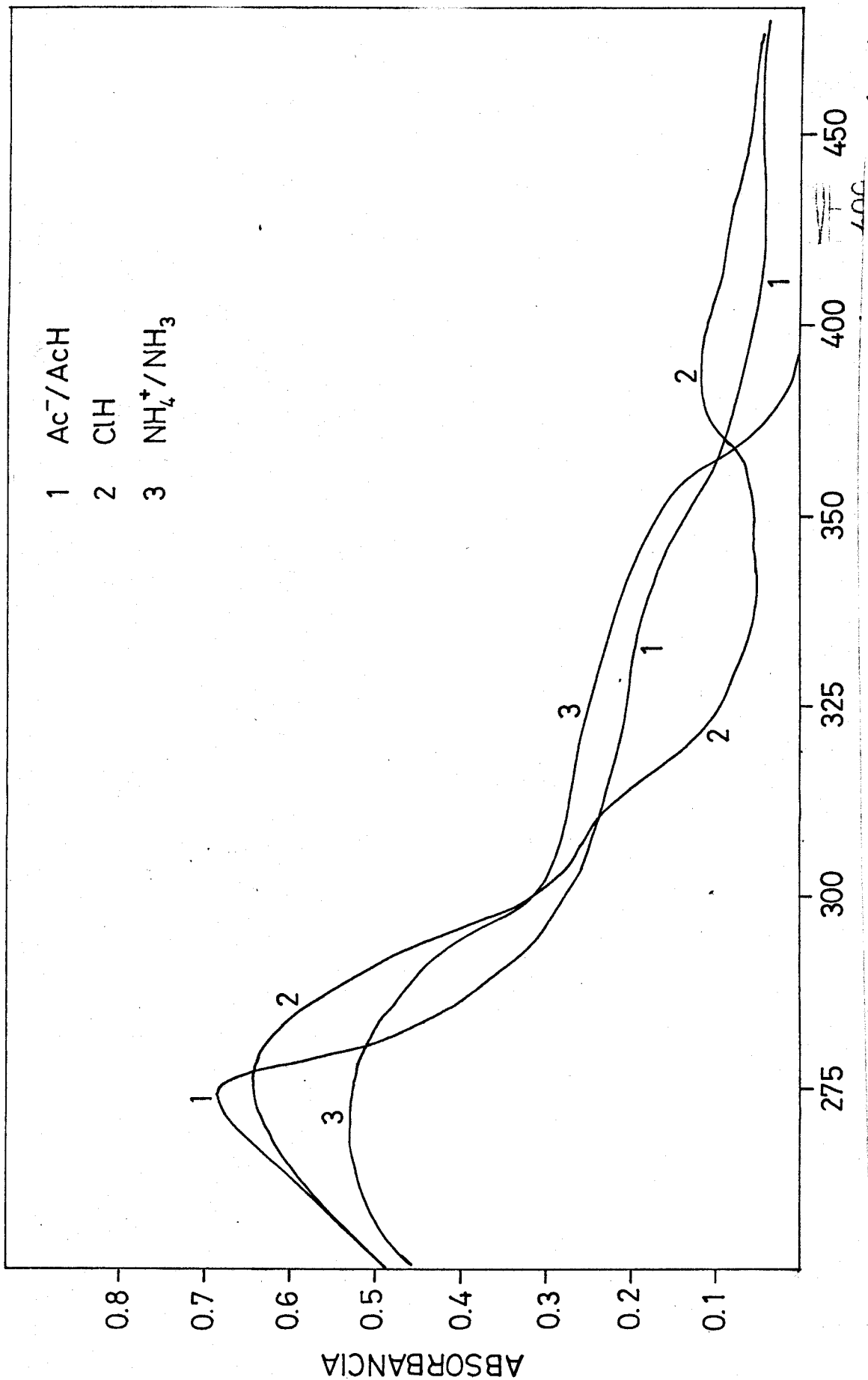


fig.III-11, Curva absorbancia - pH de 6Me-PQAM Fe

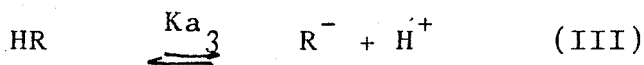
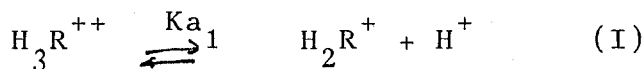
III-1.2.2. Estabilidad frente a oxidantes y reductores

Se ha determinado el efecto de oxidantes y reductores adicionando 0,1 gr. o un volumen equivalente de agua oxigenada sobre disoluciones del reactivo de conc. 10^{-4} en medio ácido y alcalino. Los espectros registrados fig(III-11) indican que la DPQAM presenta carácter reductor produciéndose un desplazamiento bato e hipocrómico en medio ácido.

En cuanto a los agentes reductores se ha usado ácido ascórbico que no influye sobre el espectro del reactivo.

III-1.3. DETERMINACION DE LAS CONSTANTES DE DISOCIACION DE LA DPQAM.

Puesto que la molécula de DPQAM es compleja y tiene cuatro nitrógenos heterocíclicos (dos piridínicos y dos quinolínicos), se espera que de estas cuatro constantes sólo se puedan ver dos de ellas, ya que no parece posible diferenciarlas espectrofotométricamente. Otras dos posibles constantes debidas a la desprotonación de los grupos iminicos tampoco parece factible diferenciarlas utilizando la función acidez. En base a estos supuestos, se considera a la DPQAM como un duplicado molecular, esquematizándose los equilibrios simples correspondientes a la desprotonización de los nitrógenos heterocíclicos y de los nitrógenos iminicos de la siguiente manera:



Para la determinación de las dos primeras constantes de disociación indicadas en los equilibrios (I y II) se ha seguido el método de Phillips y Merrit (146), estudiándose las modificaciones que la variación del pH del medio origina sobre la absorción de disoluciones del reactivo, empleándose la siguiente técnica:

Técnica. En matraces de 25 ml. se ponen 0,5 ml. de disolución de DPQAM.10⁻³M en etanol, 5 ml. de disolución de KCl 0,5 M con objeto de fijar una fuerza iónica igual a 0,1, volúmenes variables de NaOH y ClH de diferentes concentraciones para ajustar el pH, y se afora con agua destilada de tal modo que la concentración final de la DPQAM sea 2.10⁻⁵ en disolución acuosa. La temperatura de trabajo es de 20° C. Las medidas se han efectuado a las longitudes de onda en que las formas ácidas y básicas del reactivo presentan mayores diferencias. En este caso será a 248, 264, 288 y 332. Las dos últimas longitudes de onda se han medido para concentraciones finales de DPQAM 2.10⁻⁴.

Los datos experimentales expresados en cada cur

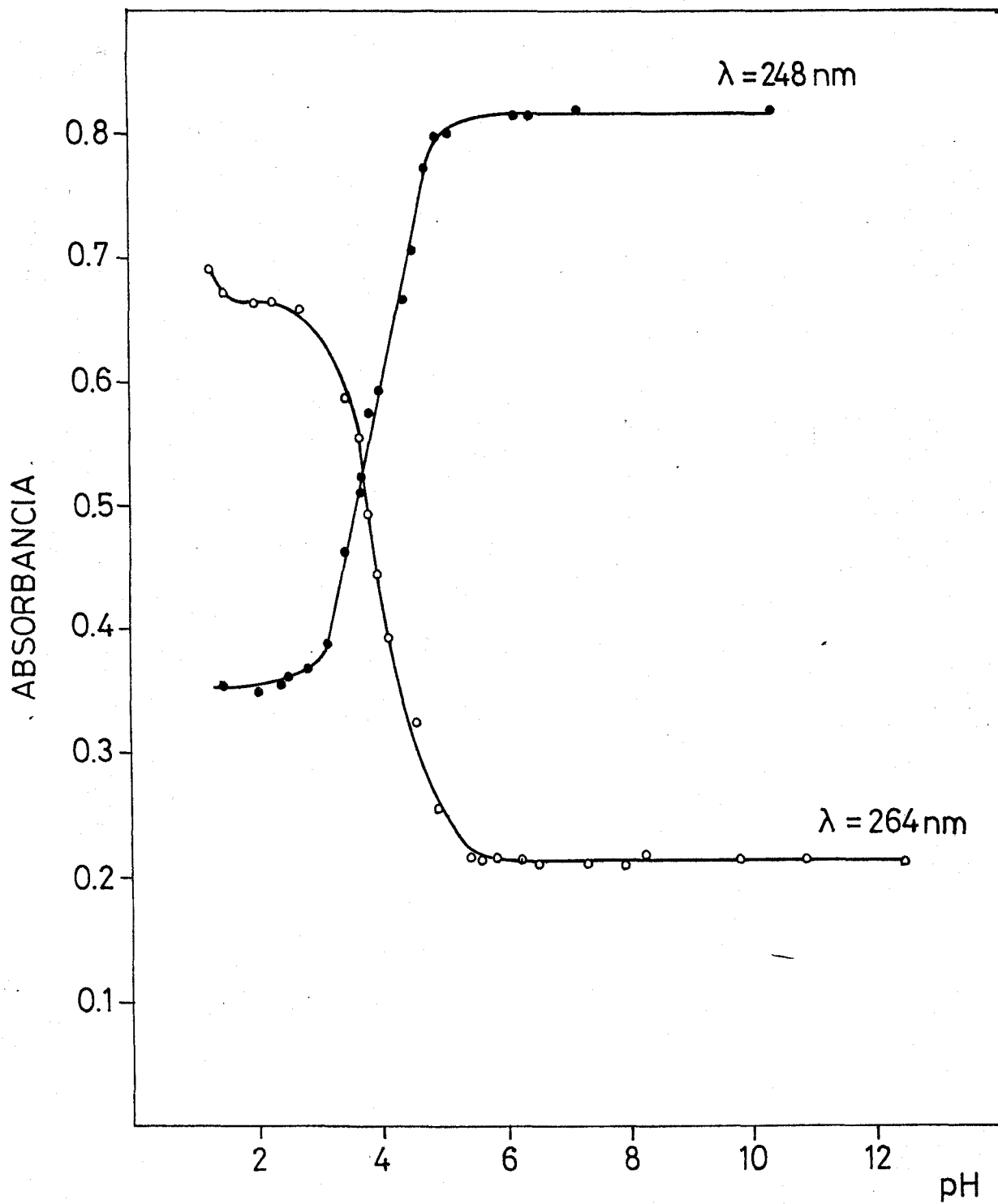


fig. III-12. Curvas absorbancia - pH de DPQAM $C=2 \cdot 10^{-5}$

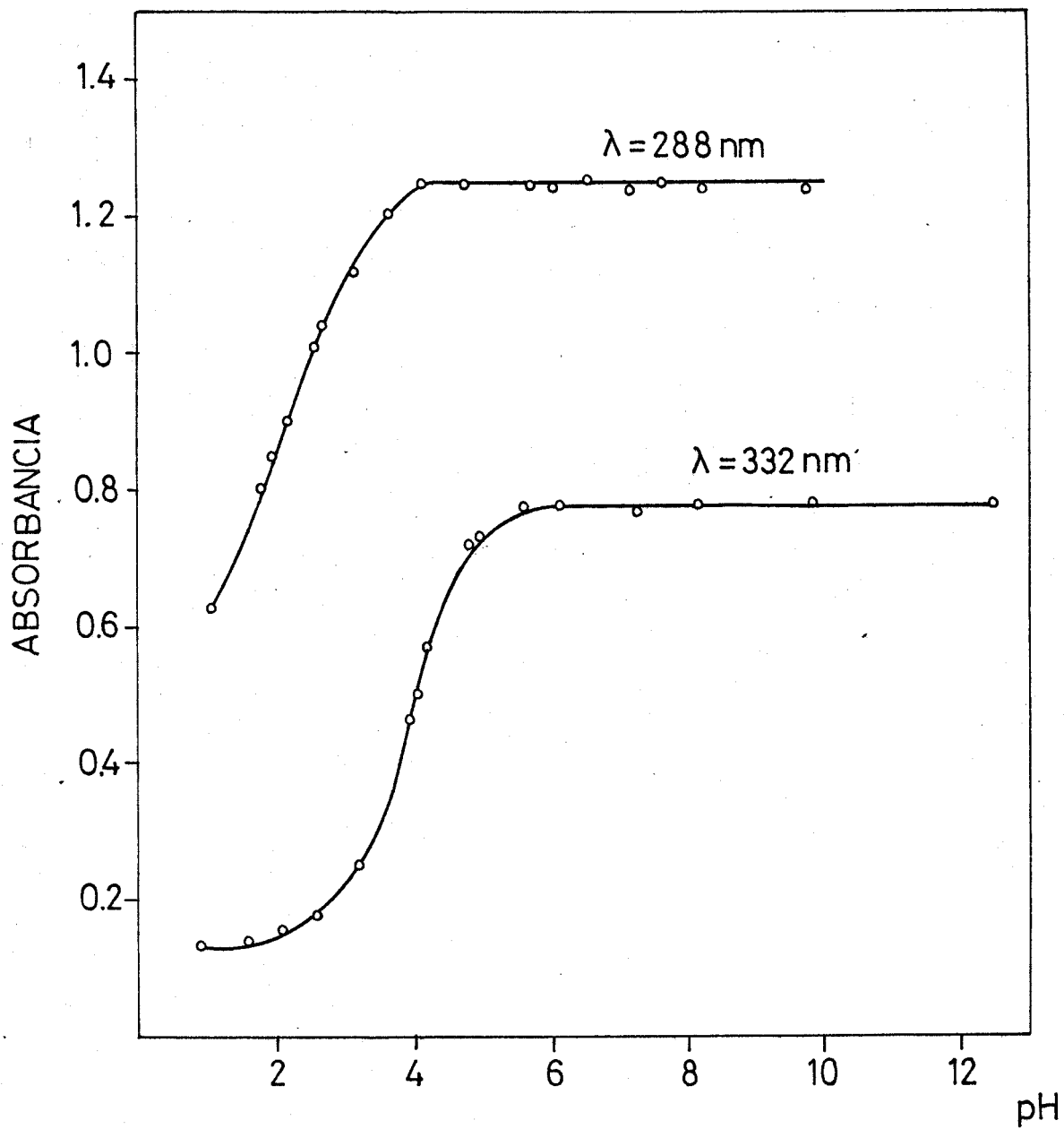


fig. III-13. Curvas absorbancia - pH de DPQAM $C=2 \cdot 10^{-4}$

va absorbancia/pH figs. (III-12 y III-13) pueden ser tratados numericamente por diversos métodos de calculo.

III-1.3.1. Método de Stenstrom y Goldsmith

Estos autores (147) establecen que a una determinada longitud de onda:

$$K = \frac{A - A_{\min}}{A_{\max} - A} (H^+) \quad (I)$$

donde A_{\max} y A_{\min} son respectivamente las absorbancias correspondientes a las formas más absorbentes en el equilibrio ácido-base considerado, determinandose ambas en los tramos horizontales de las curvas absorbancias-pH en los que predomina una de las especies involucradas en el equilibrio. La absorbancia de cualquier mezcla en equilibrio que contenga las dos especies se representa por A.

Si en la expresión (I) se toman logaritmos y se cambia el signo resulta:

$$pK = pH - \log \frac{A - A_{\min}}{A_{\max} - A}$$

que puede escribirse:

$$pK = pH - \log R$$

Expresión en la que, para una longitud de onda determinada, A_{\max} representa el valor de la absorbancia correspondiente a la forma más absorbente en el equilibrio ácido-base en estudio. A_{\min} es la absorbancia de la forma menos absorbente en dicho equilibrio y A es la absorbancia correspondiente a cualquier mezcla en equilibrio que contenga las dos especies. Esta expresión puede ser escrita en la forma:

$$pK = pH - \log R$$

expresión que corresponde a la ecuación de una recta. Se representa gráficamente $-\log R$ frente a los correspondientes valores del pH y en el punto donde la recta corte al eje del pH tendremos que:

$$-\log R = 0$$

por lo que dicho punto corresponderá al valor del pH del equilibrio de disociación ácido-base que se estudia.

Los datos obtenidos figuran en las tablas y en las figuras (III-14) y (III-14 a).

Los valores encontrados por este método son:

$$pK_{a1} = 2,42$$

$$pK_{a2} = 3,89$$

$$pK_{a3} = 13,60$$

TABLA III-4

| 332 nm. | | $A_{\max} = 0.770$ | | $A_{\min} = 0.145$ | |
|---------|-------|--------------------|----------------|--------------------|---------|
| pH | A | $A - A_{\min}$ | $A_{\max} - A$ | R | log R |
| 2.57 | 0.175 | 0.030 | 0.595 | 0.0504 | -1.2973 |
| 3.10 | 0.250 | 0.105 | 0.520 | 0.2019 | -0.6918 |
| 3.63 | 0.385 | 0.240 | 0.385 | 0.6233 | -0.2052 |
| 3.95 | 0.548 | 0.403 | 0.222 | 1.8153 | 0.2589 |
| 4.10 | 0.570 | 0.425 | 0.200 | 2.125 | 0.3273 |
| 4.24 | 0.625 | 0.480 | 0.145 | 3.3103 | 0.5198 |
| 4.40 | 0.675 | 0.530 | 0.095 | 5.5789 | 0.7465 |
| 4.73 | 0.710 | 0.565 | 0.060 | 9.4166 | 0.9738 |
| 4.94 | 0.740 | 0.595 | 0.030 | 19.833 | 1.2973 |

TABLA III-5

| 288 nm | | $A_{\max} 1,25$ | | $A_{\min} 0,618$ | |
|--------|-------|-----------------|----------------|------------------|--------|
| pH | A | $A - A_{\min}$ | $A_{\max} - A$ | R | logR |
| 1,80 | 0,800 | 0,182 | 0,450 | 0,404 | -0,393 |
| 2,10 | 0,850 | 0,232 | 0,400 | 0,580 | -0,236 |
| 2,26 | 0,900 | 0,282 | 0,350 | 0,805 | -0,094 |
| 2,57 | 1,010 | 0,392 | 0,240 | 1,633 | 0,213 |
| 2,75 | 1,040 | 0,422 | 0,210 | 2,009 | 0,303 |
| 2,90 | 1,080 | 0,462 | 0,170 | 2,717 | 0,434 |

TABLA III-2

Cálculo de pK_{a_2} (Método de Stenstrom y Goldsmith)

| 248 nm | | $A_{\max} = 0.820$ | | $A_{\min} = 0.355$ | |
|--------|-------|--------------------|----------------|--------------------|---------|
| pH | A | $A - A_{\min}$ | $A_{\max} - A$ | R | log R |
| 2.68 | 0.365 | 0.010 | 0.455 | 0.0215 | -1.6674 |
| 3.11 | 0.390 | 0.035 | 0.430 | 0.8139 | -1.0894 |
| 3.43 | 0.465 | 0.110 | 0.355 | 0.3098 | -0.5088 |
| 3.68 | 0.510 | 0.155 | 0.310 | 0.5000 | -0.3010 |
| 3.90 | 0.590 | 0.235 | 0.230 | 1.0217 | -0.093 |
| 4.06 | 0.615 | 0.260 | 0.205 | 1.2682 | -0.1032 |
| 4.22 | 0.705 | 0.350 | 0.115 | 3.0434 | 0.4833 |
| 4.42 | 0.705 | 0.380 | 0.085 | 4.4705 | 0.6503 |
| 4.58 | 0.770 | 0.415 | 0.050 | 8.3000 | 0.9190 |
| 4.92 | 0.795 | 0.440 | 0.025 | 17.6000 | 1.2455 |

TABLA III-3

| 264 nm | | $A_{\max} = 0.660$ | | $A_{\min} = 0.210$ | |
|--------|-------|--------------------|----------------|--------------------|---------|
| pH | A | $A - A_{\min}$ | $A_{\max} - A$ | R | Log R |
| 3.68 | 0.520 | 0.310 | 0.140 | 2.2142 | 0.3452 |
| 3.90 | 0.450 | 0.240 | 0.210 | 1.1428 | 0.0579 |
| 4.16 | 0.390 | 0.180 | 0.270 | 0.6660 | -0.1760 |
| 4.22 | 0.360 | 0.150 | 0.300 | 0.5000 | -0.3010 |
| 4.42 | 0.312 | 0.102 | 0.348 | 0.2931 | -0.5329 |

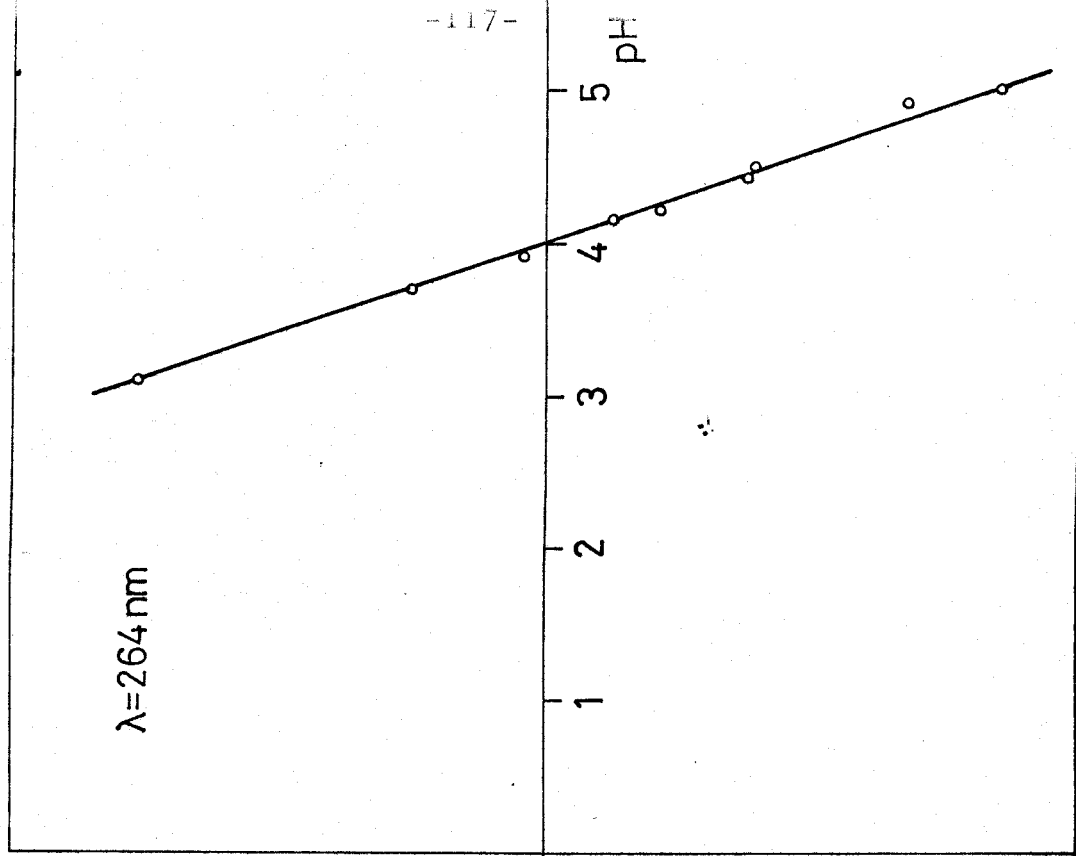
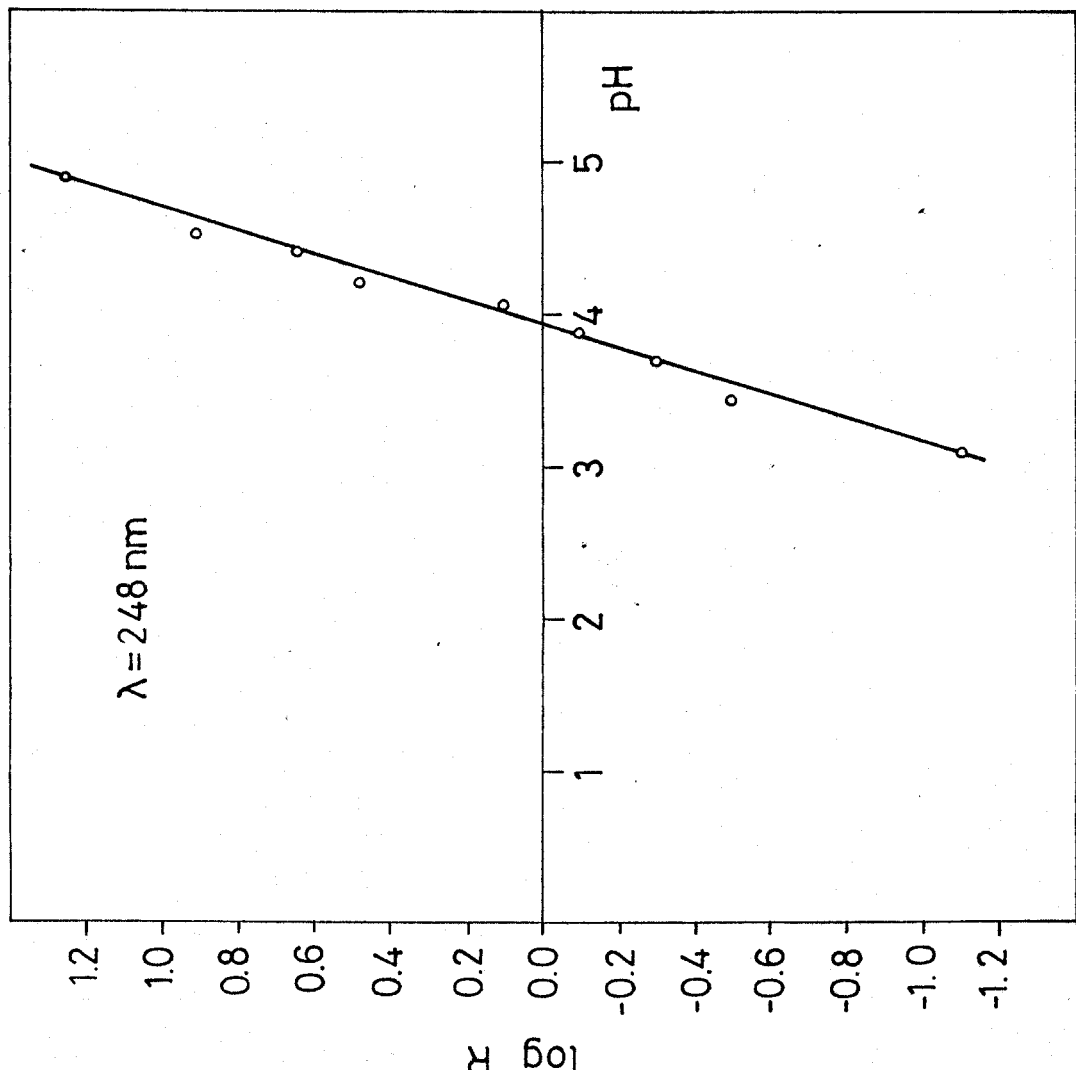
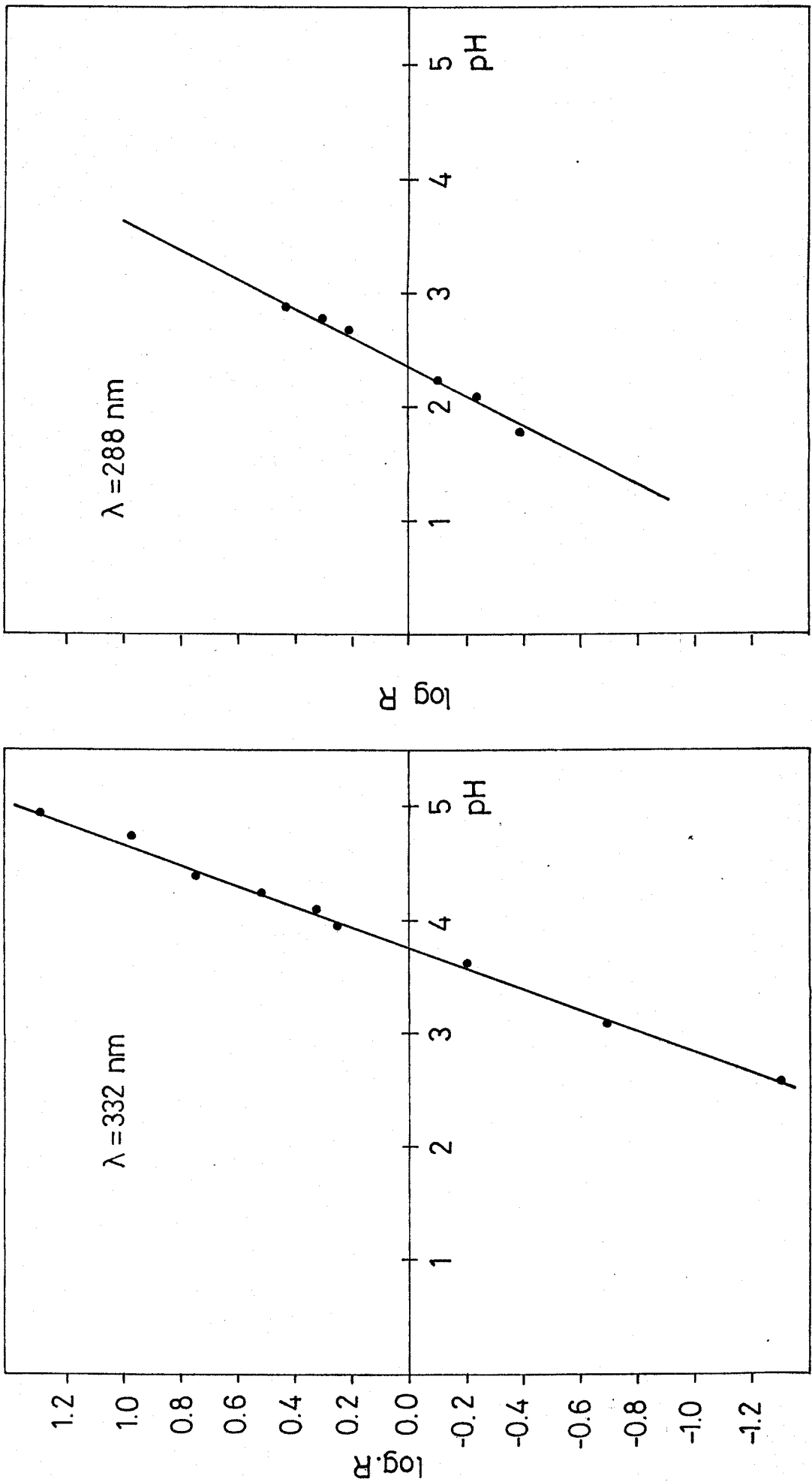


fig. III-14. Determinación de pK_{a2} . Método de Stentrom y Goldsmith.



pk_{a1}

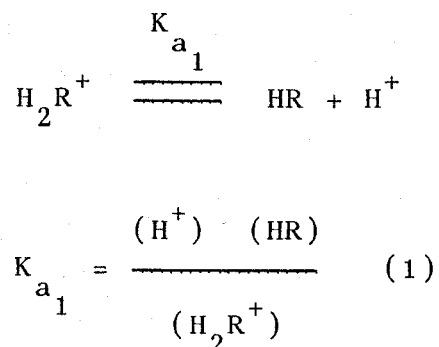
pk_{a2}

fig. III-14. Determinación de pk_{a1} . Método de Stentrom y Goldsmith.

III-1.3.2 Método de Sommer.

Este procedimiento se basa en un análisis de las curvas absorbancia-pH. (148).

Para el equilibrio entre las formas H_2R^+ y HR se tiene que:



A cada valor de pH corresponderá otro de absorbancia A, que será la suma de las absorbancias debidas a las formas H_2R^+ y HR en equilibrio; suponiendo que la celdilla utilizada sea de 1,00 cm. de espesor, se puede escribir:

$$A = \epsilon_{H_2R^+} \cdot (H_2R^+) + \epsilon_{HR} \cdot (HR) \quad (II)$$

Por otra parte si C_R es la concentración total de reactivo:

$$C_R = (H_2R^+) + (HR) \quad (III)$$

Despejando (H_2R^+) en (I) y sustituyéndolo en (II) y (III) resulta:

$$A = \epsilon_{H_2R^+} \cdot \frac{(H^+) \cdot (HR)}{K_{a_1}} + \epsilon_{HR} \cdot (HR) =$$

$$= (\text{HR}) \cdot \left(\epsilon_{\text{H}_2\text{R}^+} \cdot \frac{(\text{H}^+)}{K_{a_1}} + \epsilon_{\text{HR}} \right) \quad (\text{IV})$$

$$C_{\text{R}} = \frac{(\text{H}^+) \cdot (\text{HR})}{K_{a_1}} + (\text{HR}) = (\text{HR}) \cdot \left(\frac{(\text{H}^+)}{K_{a_1}} + 1 \right)$$

Despejando (HR) en la ecuación anterior y sustituyéndolo en (IV):

$$A = \frac{C_{\text{R}} \cdot \left(\epsilon_{\text{H}_2\text{R}^+} \cdot \frac{(\text{H}^+)}{K_{a_1}} + \epsilon_{\text{HR}} \right)}{\frac{(\text{H}^+)}{K_{a_1}} + 1}$$

Multiplicando por $1 / \text{HR}$ y operando se llega a que:

$$\frac{C_{\text{R}}}{A} = \frac{1}{\text{HR}} + \frac{(\text{H}^+) \cdot (A - \epsilon_{\text{H}_2\text{R}^+} \cdot C_{\text{R}})}{\epsilon_{\text{HR}} \cdot K_{a_1} \cdot A} \quad (1 - A)$$

De igual forma, despejando (HR) en (1) se hubiera llegado a la expresión:

$$\frac{C_R}{A} = \frac{1}{H_2R} + \frac{K_{a_1} \cdot (A - \epsilon_{HR} \cdot C_R)}{A \cdot (H^+) \cdot \epsilon_{H_2R}} \quad (1-B)$$

Por consiguiente, para cada equilibrio ácido--base particular, se dispone de dos expresiones A y B que permiten el cálculo de la constante de disociación correspondiente. Es preciso conocer el valor de al menos un coeficiente de extinción molar ($\epsilon_{H_2R^+}$ o ϵ_{HR}) a partir del valor de la absorbancia en un tramo horizontal de las curvas absorbancia-pH que corresponde a la especie H_2R^+ o de la HR. También se dispone de pares de valores ($A, (H^+)$) a partir de las citadas curvas. Llevados estos datos a las ecuaciones A o B y representando en ordenadas C_R/A y en abscisas $(A - \epsilon_{H_2R^+} \cdot C_R) \cdot (H^+)/A$ o $(A - C_R \cdot \epsilon_{HR}) / A \cdot (H^+)$ se obtendrá una línea recta de pendiente:

$$m = 1 / (HR \cdot K_{a_1}) \quad \text{o} \quad m' = K_{a_1} / H_2R^+$$

y de ordenada en el origen; respectivamente:

$$b = 1 / HR \quad \text{o} \quad b' = 1 / H_2R^+$$

Por tanto:

$$K_{a_1} = \frac{b}{m} \quad \text{o} \quad K_{a_1} = \frac{b'}{m'}$$

El cálculo de K_{a_2} se efectúa de forma similar.

Los cálculos seguidos para hallar las constantes de disociación, por el procedimiento de Sommer, se han ajustado a las fórmulas siguientes:

Para la ordenada en el origen, b

$$b = \frac{(\sum y)(\sum x^2) - (\sum x)(\sum xy)}{n(\sum x^2) - (\sum x)^2}$$

Para la pendiente de la recta, m

$$m = \frac{n(\sum xy) - (\sum x)(\sum y)}{n(\sum x^2) - (\sum x)^2}$$

Para el coeficiente de correlación, r

$$r = \frac{n(\sum xy) - (\sum x \sum y)}{\sqrt{[n(\sum x^2) - (\sum x)^2][n(\sum y^2) - (\sum y)^2]}}$$

Siendo

$$y = C_R/A$$

$$x = (A - C_R \epsilon_{HR}) (H^+)/A$$

ó

$$x = (A - C_R \epsilon_{HR}) A(H^+)$$

TABLA III-6

Cálculo de pK_{a2} de DPQAM (Método de Sommer)

| | | $C_R \epsilon_{HR} = 0.820$ | | |
|------|--------------------|-----------------------------|----------------------|---|
| | | 248 nm | | |
| pH | $(H^+) \cdot 10^3$ | A | $(C_R/A) \cdot 10^5$ | $(A - C_R \epsilon_{HR}) / A \cdot (H^+)$ |
| 2.42 | 3.80 | 0.335 | 5.6338 | -344.518 |
| 2.68 | 2.09 | 0.365 | 5.4794 | -596.447 |
| 3.11 | 0.77 | 0.390 | 5.1282 | -1431.901 |
| 3.43 | 0.37 | 0.465 | 4.3010 | -2063.353 |
| 3.90 | 0.12 | 0.590 | 3.3898 | -3248.587 |

$b = 6.0043$

$m = 0.00079$

$K_{a1} = \frac{m}{b} = 1.315 \cdot 10^{-4}$

$pK_{a1} = 3.87$

Coefficiente de correlación = 0.988

TABLA III-7

Cálculo de pKa₂ de DPQAM (Método de Sommer)

| 264 nm | | $C_R \epsilon_{HR} = 0.210$ | | |
|--------|--------------------|-----------------------------|------------------------|---|
| pH | $(H^+) \cdot 10^3$ | A | $(C_R / A) \cdot 10^5$ | $A - C_R \epsilon_{HR} / A \cdot (H^+)$ |
| 3.43 | 0.37 | 0.625 | 3.20 | 1794,59 |
| 3.68 | 0.20 | 0.520 | 3.85 | 2980,77 |
| 3.90 | 0.12 | 0.450 | 4.44 | 4444,44 |
| 4,22 | 0.060 | 0.360 | 5.55 | 6944,44 |
| 5.04 | 0.009 | 0.235 | 8.51 | 11820,33 |
| 4.58 | 0.0026 | 0.280 | 7.14 | 9615,38 |

$b = 3.8518$

$m = 0.0005 \cdot 10^{-4}$

$K_{a1} = \frac{m}{b} = 1.35 \cdot 10^{-4}$

$pKa_1 = 3.8696 = 3.87$

Coefficiente de correlación $r = 0.997$

TABLA III-8

Cálculo de pK_{a1} de DPQAM (Método Sommer)

| 332 nm | | $\epsilon_{HR} = 0.770$ | |
|--------|--------------------|-------------------------|---|
| pH | $(H^+) \cdot 10^3$ | A | $(C_R / A) \cdot 10^{+4}$ $A - C_R \epsilon_{HR} / A \cdot (H^+)$ |
| 2.06 | 8.7 | 0.192 | 13.5779 -467.33 |
| 2.97 | 2.7 | 0.175 | 11.4285 -1.259,6 |
| 3.10 | 0.8 | 0.250 | 8 -2600 |
| 3.95 | 0.1 | 0.548 | 3.6496 -4091 |
| 4.10 | 0.08 | 0.570 | 3.3087 -4385,96 |

$b = 14.522$

$m = 0.00257$

$K_{a1} = \frac{m}{b} = 1.769 \cdot 10^{-4}$

$pK_{a1} = 3.75$

Coefficiente de correlación $r = 0.9977$

TABLA III-9

Cálculo de pK_{a1} de DPAQ (Método de Sommer)

| $\lambda = 288$ | | $C_R \epsilon_{HR} = 1'25$ | | |
|-----------------|------------------|----------------------------|---------------------------------|--------|
| pH | $H^+ \cdot 10^3$ | A | $(C_R/A) 10^4$ | |
| | | | $A - C_R \epsilon_{RH}/A (H^+)$ | |
| 1'76 | 7,4 | 0'860 | 2'3255 | 26'062 |
| 2'06 | 8,7 | 0'920 | 2'1739 | 41'229 |
| 2'57 | 2,7 | 1'020 | 1'9607 | 83'514 |
| 5'10 | 0,8 | 1'170 | 1'7094 | 85'470 |

$$b = 2'5337 \quad Ka = \frac{m}{b} = 0'0032$$

$$m = 0'0083 \quad pKa = 2'4846$$

Coefficiente de correlación $r = 0'933$

III-1.3.3 Determinación de la constante de disociación de DPQAM, debida al grupo imino-NH-

Esta constante tiene un valor muy pequeño, por lo que no es posible su determinación espectrofotométrica en un medio tan fuertemente básico. Por ello se hace necesario la utilización de la función acidez H que se utiliza tanto en medio muy básicos como muy ácidos. Estas funciones están relacionadas con el pK_a por las expresiones

$$pK_a = H_o + \log \frac{BH}{B} \quad (a)$$

$$pK_a = H + \log \frac{AH}{A^-} \quad (b)$$

Si $AH=A^-$, se verifica en (b) que $pK_a = H_-$

Los valores de H_- se encuentran calculados por Schwerzenbrech y Slzberger (149) para disoluciones de normalidad conocida de NaOH y KOH. Por eso resulta fácil obtener los valores de H_- de una serie de muestras en las que se conoce, por ejemplo, la cantidad de NaOH presente

Técnica. Se prepara una disolución de NaOH valorándose con ftalato ácido de potasio. La NaOH preparada tiene una concentración 12.235 M. En matraces de 25 ml, se preparan una serie de muestras, en las que se pone un ml. de reactivo 10^{-3} M en eta-

nol, volúmenes variables de NaOH, ClK (0.5) para ajustar la fuerza iónica, y agua destilada hasta 25 ml.

La absorbancia se ha medido a 270, 275, 280, 290 y 300 nm.

Los resultados obtenidos se consignan en la Tabla (III-11) y se muestran en la fig. (III-15) bis

Como puede apreciarse pK_a tiene un valor aproximado de 13.6.

El valor de H en el punto medio es 13,6 muy parecido al de la constante de la DPQAM.

Como puede observarse en la Tabla (III-11), -- existe buena concordancia entre los resultados obtenidos por los distintos métodos. Por tanto los valores detectados de las constantes de disociación de la DPQAM en di solución acuo-etanolica al 2% en EtOH y fuerza iónica -- igual a 0.1 M son:

$$K_{a_1} = 3,51 \cdot 10^{-3}$$

$$K_{a_2} = 1,41 \cdot 10^{-4}$$

$$K_{a_3} = 2,51 \cdot 10^{-14}$$

Valores medio de los distintos mé todos.

En resumen el reactivo actua como un anfolito

TABLA III-10
 Determinación de pK_{a3} de DPQAM

| f (H-) | 250 nm. | A B S O R B A N C I A 275 nm. | 280 nm. | 290 nm. | 300 nm. |
|--------|---------|----------------------------------|---------|---------|---------|
| 12.96 | 0.530 | 0.490 | 0.470 | 0.240 | 0.247 |
| 13.15 | 0.532 | 0.490 | 0.465 | 0.340 | 0.247 |
| 13.30 | 0.510 | 0.452 | 0.415 | 0.306 | 0.235 |
| 13.48 | 0.470 | 0.395 | 0.367 | 0.275 | 0.212 |
| 13.56 | 0.467 | 0.390 | 0.352 | 0.266 | 0.210 |
| 13.78 | 0.447 | 0.325 | 0.275 | 0.230 | 0.204 |
| 13.88 | 0.435 | 0.305 | 0.255 | 0.208 | 0.205 |
| 14.00 | 0.435 | 0.305 | 0.248 | 0.212 | 0.205 |
| 14.35 | 0.195 | 0.255 | 0.195 | 0.170 | 0.185 |
| 14.68 | 0.435 | 0.255 | 0.182 | 0.155 | 0.182 |
| 14.75 | 0.435 | 0.245 | 0.165 | 0.150 | 0.167 |
| 15.05 | 0.458 | 0.253 | 0.167 | 0.142 | 0.167 |

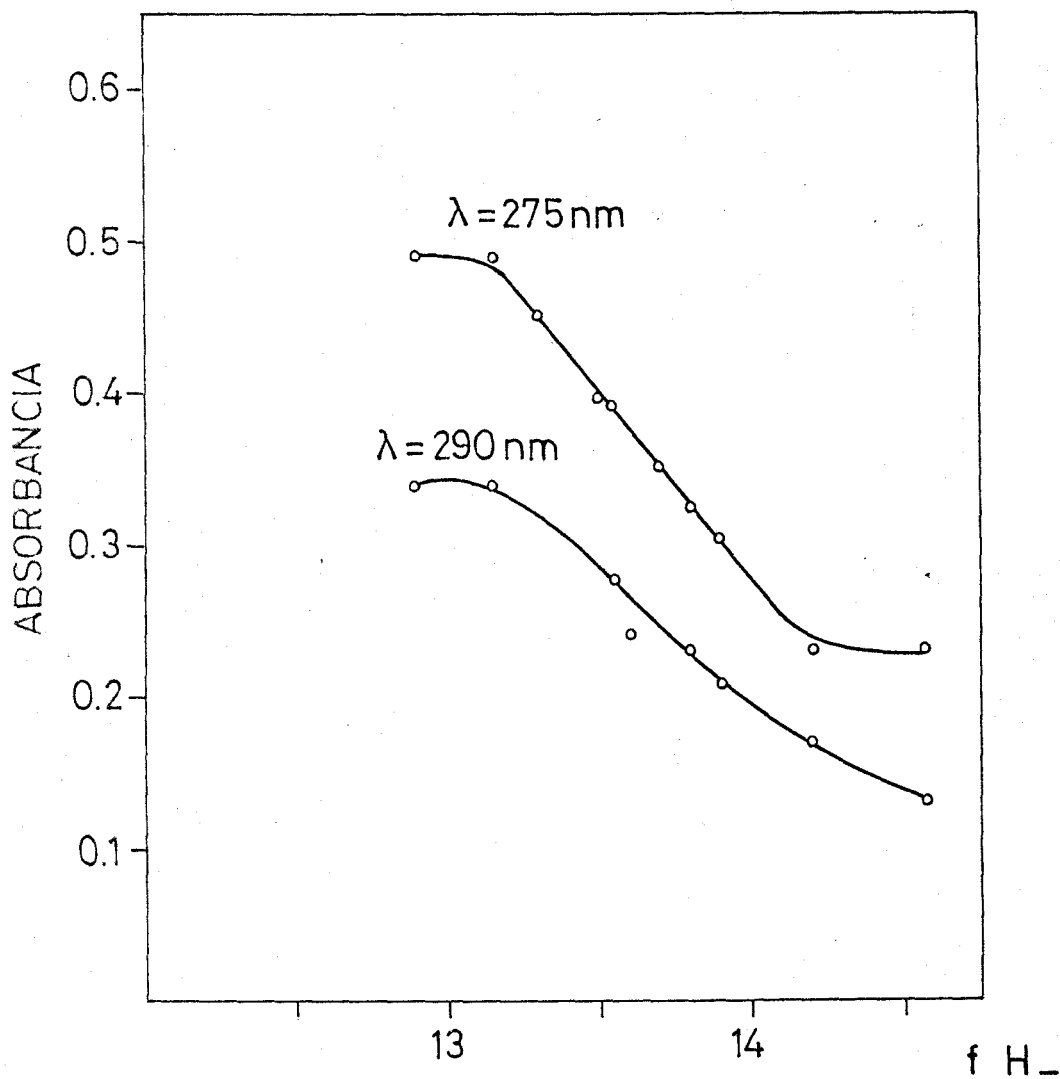


fig. III-15, Determinación de pK_{a_3} .

TABLA III-11

Resumen de las constantes de disociación de DPQAM por los diferentes métodos estudiados

| Método | Ka ₁ valor medio 288 | Ka ₂ 248 | 264 | 332 | v.medio | 275 | Ka ₃ 290 | v medio |
|---|---------------------------------------|------------------------|------|------|---------|-------|------------------------|---------|
| Phillips y Merrit | --- | 3.90 | 3.80 | --- | 3.85 | --- | --- | --- |
| Stentrom y Golsmith | 2.42 | 4.00 | 3.92 | 3.75 | 3.89 | | | |
| f (H ₂) tabulado por el método de Schwerzenbrech el al. | | | | | | 13.55 | 13.66 | 13.60 |
| Sommer | 2.48 | 3.87 | 3.87 | 3.75 | 3.83 | --- | --- | --- |

correspondiendo pK_{a_1} y pK_{a_2} a constantes básicas debidas a la protonización de los nitrógenos heterocíclicos de los anillos piridínicos y quinolínicos respectivamente, valor este último en concordancia con lo hallado para la 8-amino-quinoleína (Tesis MasPOCH) (150).

$$pK_{b_1} = pK_w - pK_{a_1} = 14 - 2,45 = 11,55$$

$$pK_{b_2} = pK_w - pK_{a_2} = 14 - 3,85 = 10,15$$

y pK_{a_3} a una constante ácida que tiene su origen en la pérdida de protones de los grupos -NH

$$pK_{a_3} = 13,6$$

III-1.4. Zonas de existencia de las diversas formas del reactivo en disolución.

Las cuatro formas de la DPQAM (H_3R^{++} ; H_2R^+ ; HR y R^-) varían en sus proporciones relativas según el pH de la disolución, por lo que es conveniente determinar las zonas en que existiría preferentemente cada especie.

A partir de los valores de las constantes se delimitan las formas de existencia de cada una de las especies del reactivo, representando $\log C$ en función del pH.

Sea 10^{-m} la concentración del reactivo en disolución, verificándose que:

$$10^{-m} = (H_3R^{++}) + (H_2R^+) + (H_2R) + (R^-)$$

$$K_{a1} = \frac{(H_2R^+)(H^+)}{(H_3R^{++})} = 10^{-2,45}$$

$$K_{a2} = \frac{(HR)(H^+)}{(H_2R)^+} = 10^{-3,85}$$

$$K_{a3} = \frac{(R^-)(H^+)}{(HR)} = 10^{-13,6}$$

Tenemos, por tanto, un sistema de cuatro ecuaciones con cuatro incógnitas, que podremos despejar fácilmente poniéndolas en función de (H^+) . Las expresiones obtenidas son

$$(H_3R^{++}) = \frac{10^{-m}}{1 + \frac{K_{a1}}{(H^+)} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{(H^+)^2} + \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}}{(H^+)^3}}$$

$$(H_2R^+) = \frac{10^{-m}}{1 + \frac{(H^+)}{K_{a1}} + \frac{K_{a2}}{(H^+)} + \frac{K_{a2}K_{a3}}{(H^+)^2}}$$

$$(HR) = \frac{10^{-m}}{1 + \frac{(H^+)}{K_{a2}} + \frac{K_{a3}}{(H^+)} + \frac{(H^+)^2}{K_{a1}K_{a2}}}$$

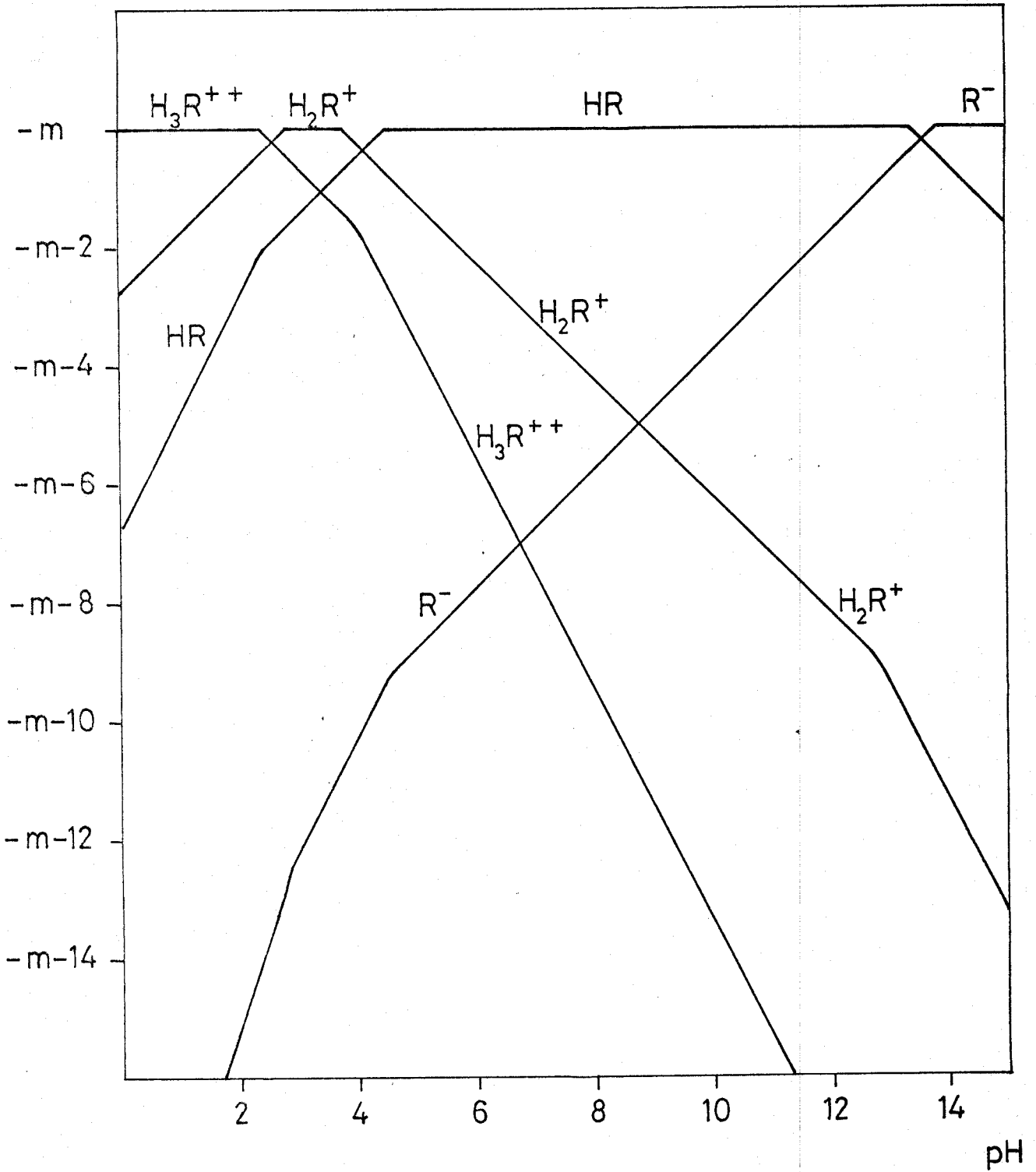


fig. III-15 bis. Formas del reactivo en disolución.

$$(R^-) = \frac{10^{-m}}{1 + \frac{K_{a3}}{(H^+)} + \frac{(H^+)}{K_{a2}} + \frac{(H^+)^2}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}}}$$

Si asignamos valores crecientes de pH, obtenemos la representación gráfica de la función $\log C = f(\text{pH})$. Los valores obtenidos se representan en la fig(III-15 bis).

La forma H_3R^{++} predomina en un pH inferior a 2,5; la forma H_2R^+ existe entre 2,5 y 3,85; la R entre 3,85 a 13,6; partir de este valor existe la forma R^- .

III-2. ESTUDIO FISICO-QUIMICO DE 6-Me-PQAM.

III-2.1. Espectros ultravioletas.

III-2.1.1. Espectros ultravioletas en diversos medios.

Se han registrado los espectros ultravioletas de la 6-Me-PQAM a distintas concentraciones en diversos medios, y en diferentes disolventes de polaridad decreciente, fig.(III-16). Las longitudes de ondas de máxima

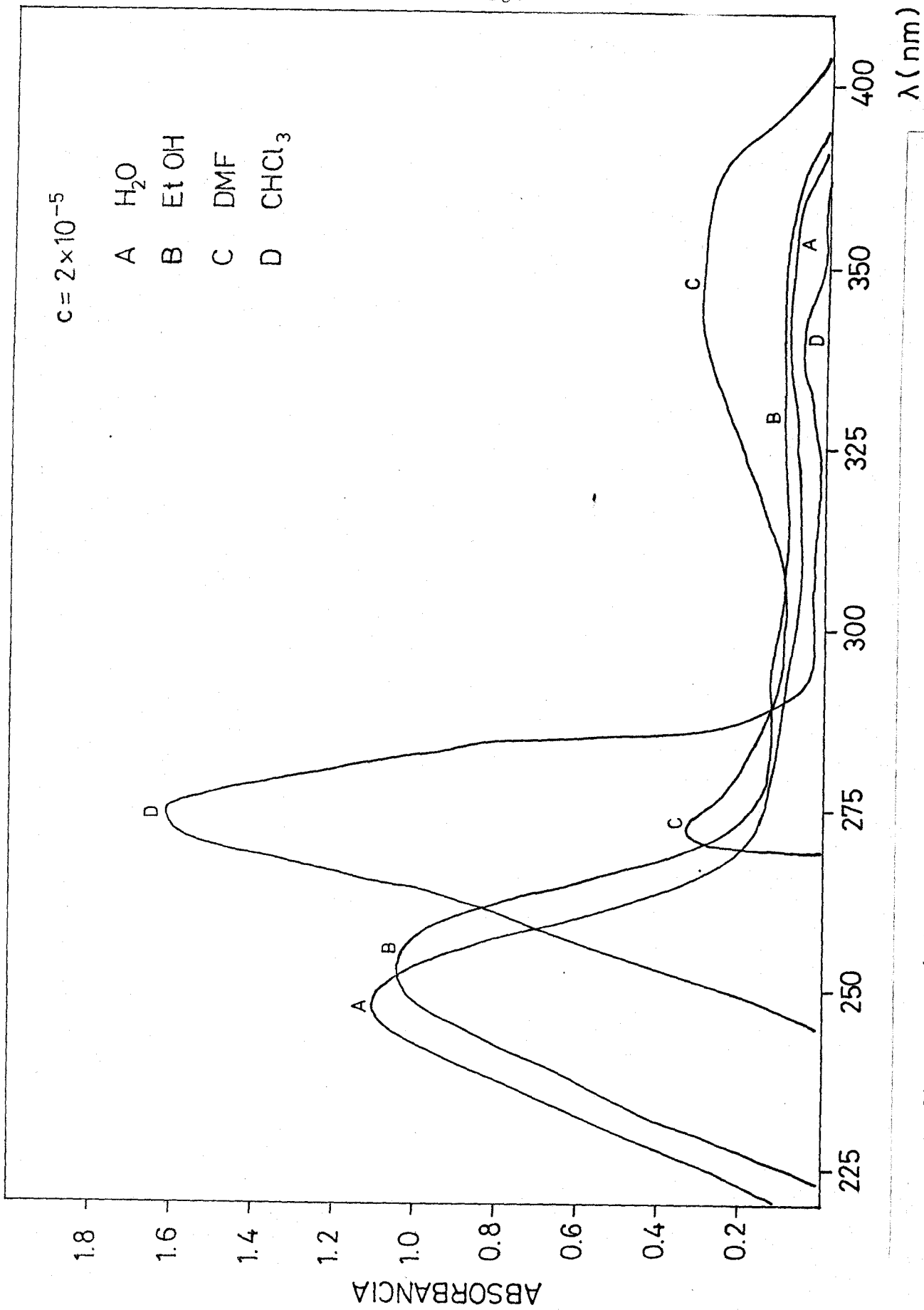


fig. III-16, Espectros U.V. de 6Me-POAM en diversos disolventes

absorción y los coeficientes de absortividad molar correspondientes a cada uno de ellos, aparecen en la

TABLA III-12

MAX (nm) y absortividad molar en los espectros U.V.

| Disolvente | λ_{max} (NM) | ϵ_{max} (1.mol ⁻¹ .cm ⁻¹) |
|------------------|-----------------------------|--|
| Agua | 5,5.10 ⁴ | 247 |
| Etanol | 5,2.10 ⁴ | 254 |
| Dimetilformamida | 8,3.10 ⁴ | 268 |
| Cloroformo | 7,8.10 ⁴ | 278 |

III-2.1.2. Espectros ultravioletas a distintos pH.

Cualitativamente, se observa que la 6Me-DPQAM es amarilla en medio fuertemente ácido, disminuyendo el color a medida que aumenta el pH, siendo incolora a partir de pH 4 hasta los valores más alcalinos. Es, por tanto, un indicador de pH con una zona de viraje. Parece, como en el compuesto anteriormente estudiado, ser debido a la protonización de los grupos piridínicos.

En las figs.(III-17) y (III-18) se puede obser

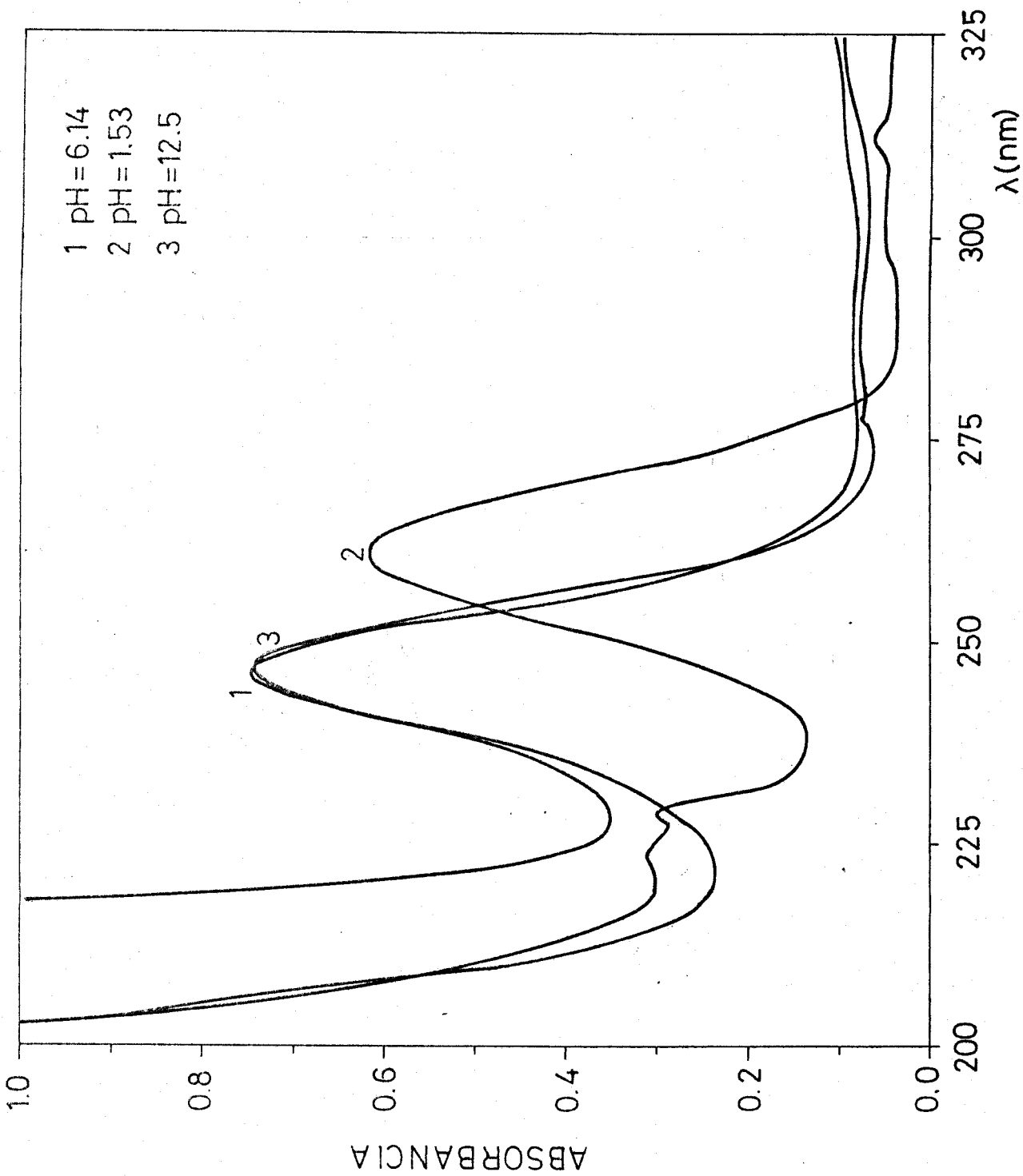


fig. III-17. Espectros de 6Me-PQAM a diversos pH.

#1-III-64

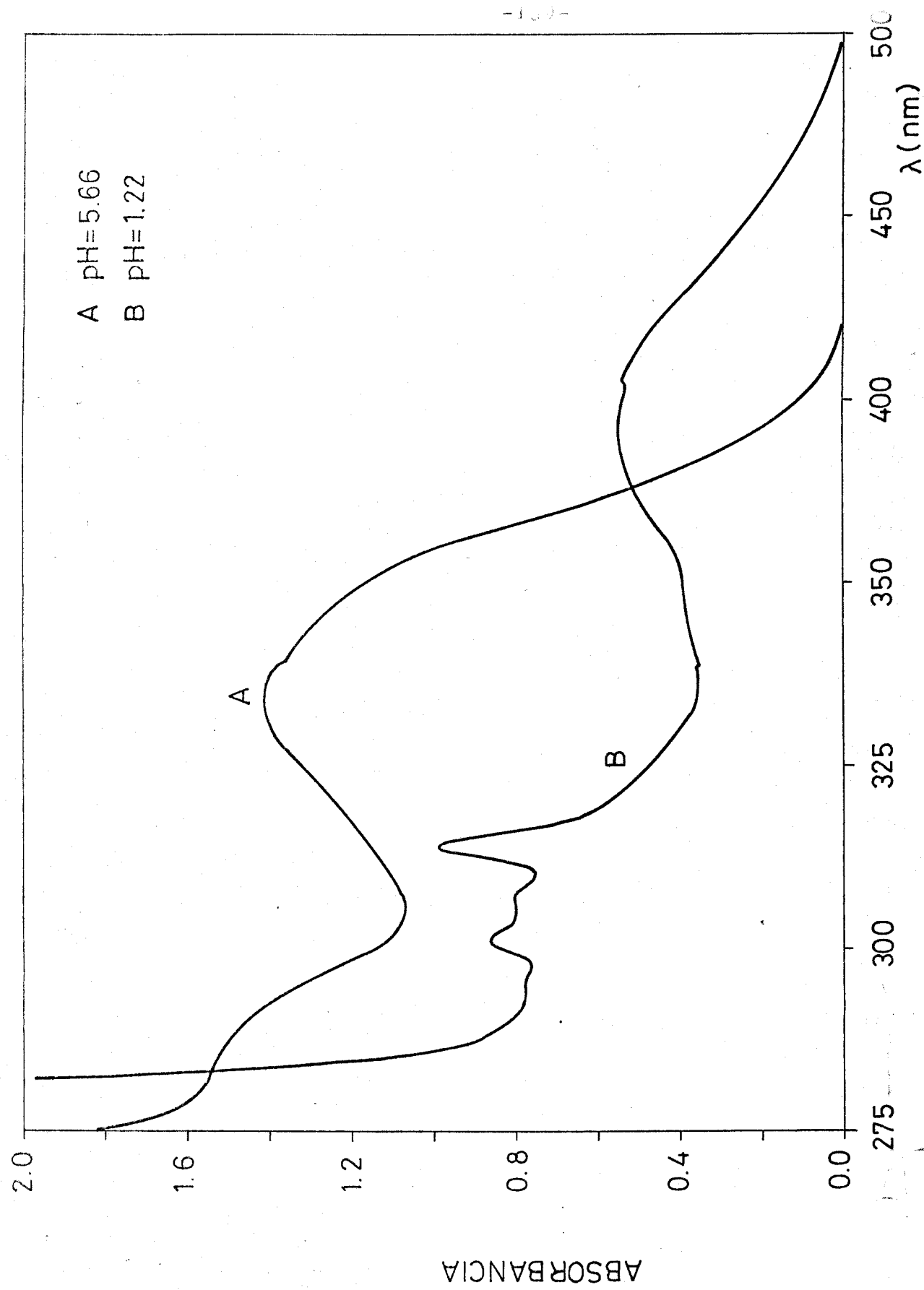


fig. III-18. Espectros de 6Me-PQAM a diversos pH.

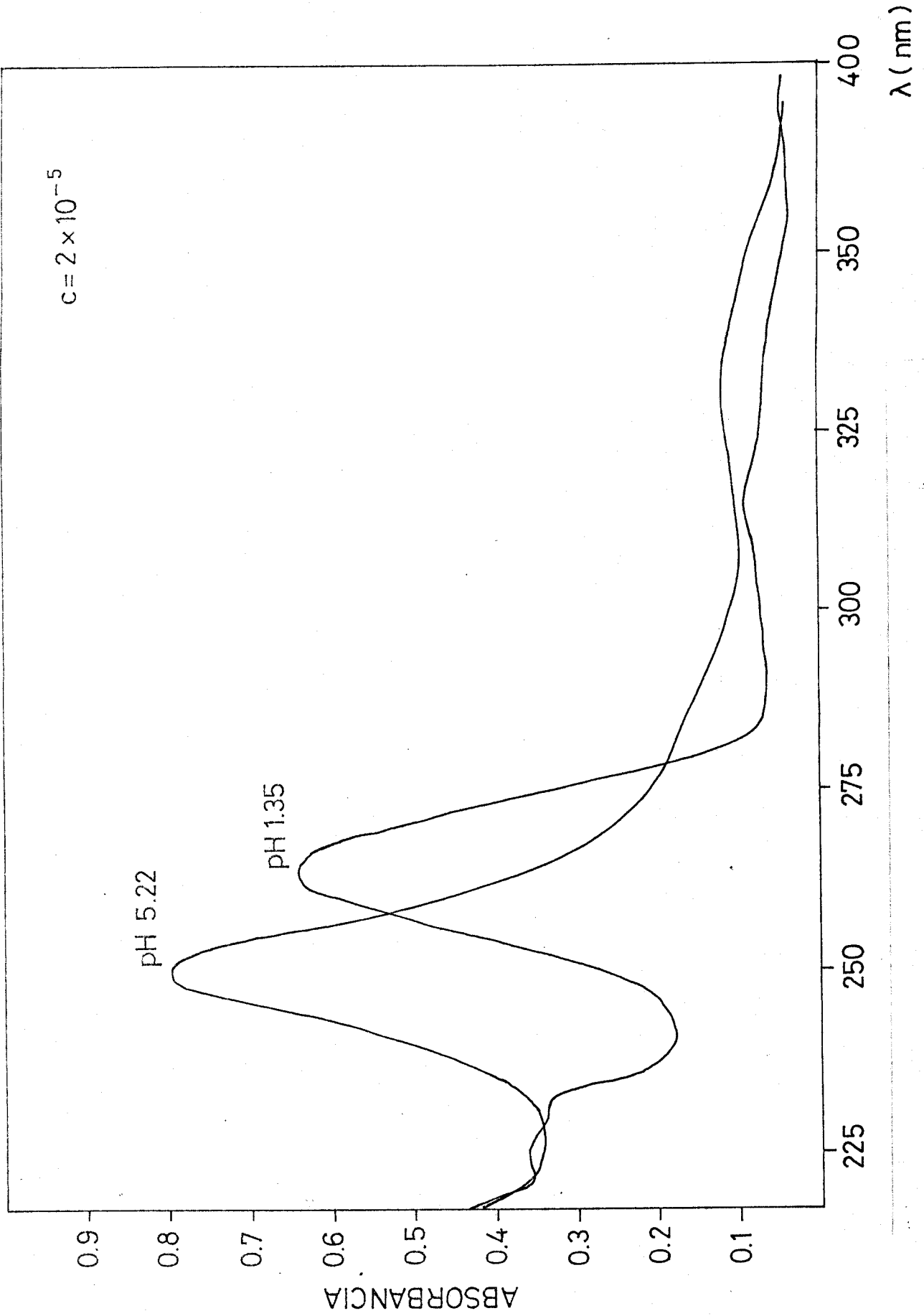


fig. III-19. Estabilidad de 6Me-PQAM.

var los espectros U.V. en disolución acuoetanólica y las variaciones que experimentan con el pH del medio. La fuerza iónica se ha fijado con KCl 0,5 M. Lo mismo que para la DPQAM quedan de manifiesto, los desplazamientos bato e hipocrómico al pasar de un medio neutro o alcalino a uno ácido, asimismo como la existencia de puntos isosbéticos a 382 y una zona isosbética a 255 nm y a 286nm

III-2.2. Estabilidad.

Ha sido comprobada la estabilidad de las disoluciones del reactivo en distintos disolventes orgánicos y en agua. Una disolución acuosa y acuosa-etanólica de 6-Me-DPQAM presenta el mismo espectro U.V. durante varios días.

En disoluciones diluídas, $2 \cdot 10^{-5}$, acuo-etanolicas, se han registrado los espectros correspondientes cada 5'. Tanto a pH ácidos como neutros y alcalinos, se observa que los espectros no sufren variación durante varias horas fig. (III-19).

3-2.2.1 Estabilidad en presencia de oxidantes y reductores.

Se ha determinado el efecto de oxidantes y reductores sobre el reactivo.

El procedimiento seguido ha sido el mismo que

hemos reseñado para la DPQAM. Los espectros registrados indican que la 6-Me-DPQAM presenta un marcado carácter reductor, produciéndose un carácter bato e hipocrómico en medio cloroacético pH = 3.3

En cuanto a los agentes reductores se han usado ascórbico e hidroxilamina. De los espectros estudiados, se deduce que el reactivo no se afecta por el ácido ascórbico, pero sí lo es ligeramente por la hidroxilamina.

III-2.3. Determinación de las constantes de disociación de 6-Me-PQAM.

La molécula de la 6-Me-DPQAM tiene tres nitrógenos piridínicos y, como en el caso del reactivo anteriormente estudiado, se considera que la distancia entre sí es relativamente grande, como para ser difícil diferenciarlas espectrofotométricamente.

Igual que para la DPQAM, para la determinación de estas constantes se ha seguido el método de Phillips y Merrit, figs. (III-20 y 21). Las técnicas operativas han sido las mismas que para la DPQAM.

III-2.3.1. Método de Stenstrom y Goldsmith.

El fundamento teórico de este método está ex-

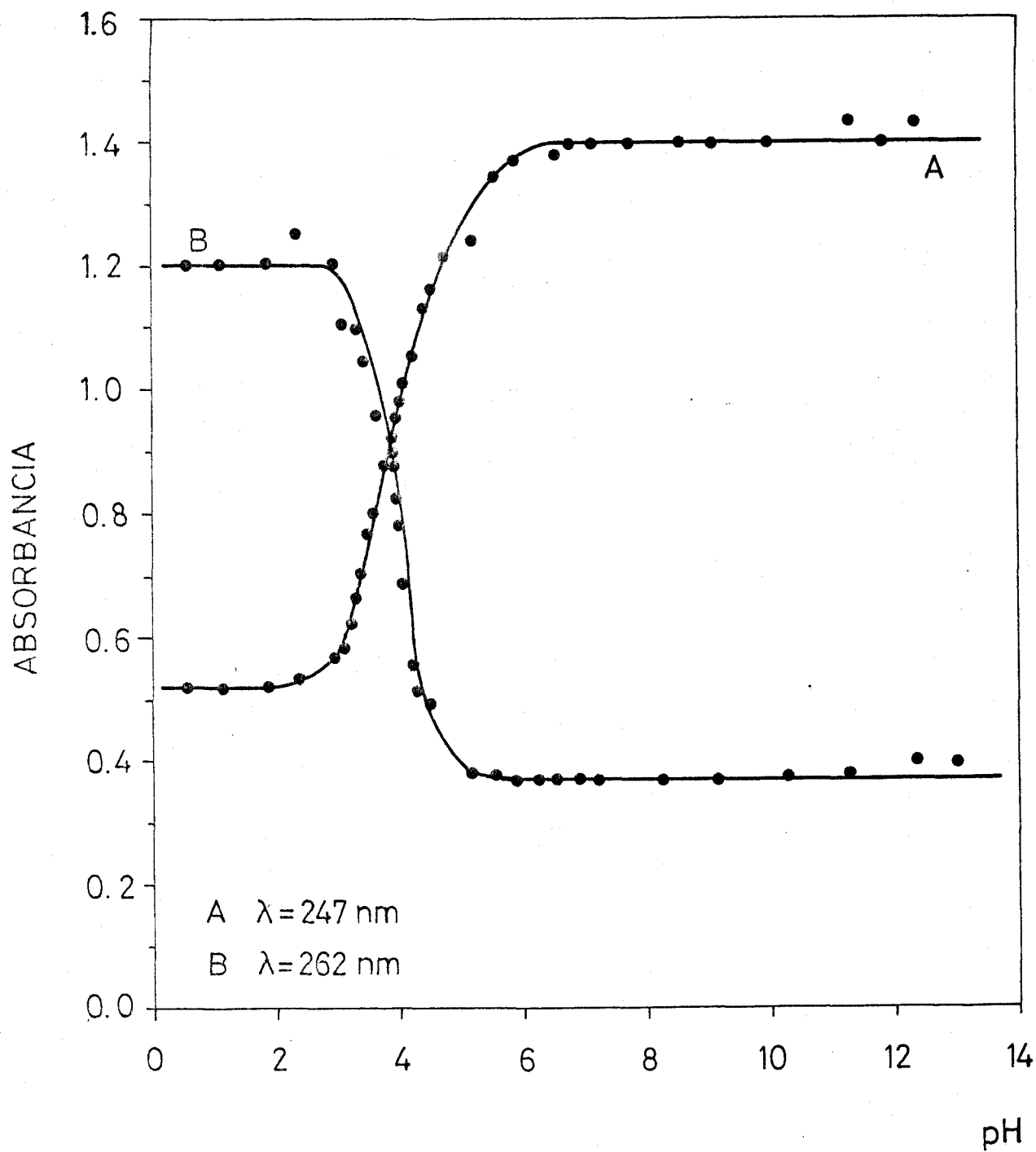


fig. III-20, Curvas absorbancia ph de 6Me-PQAM.

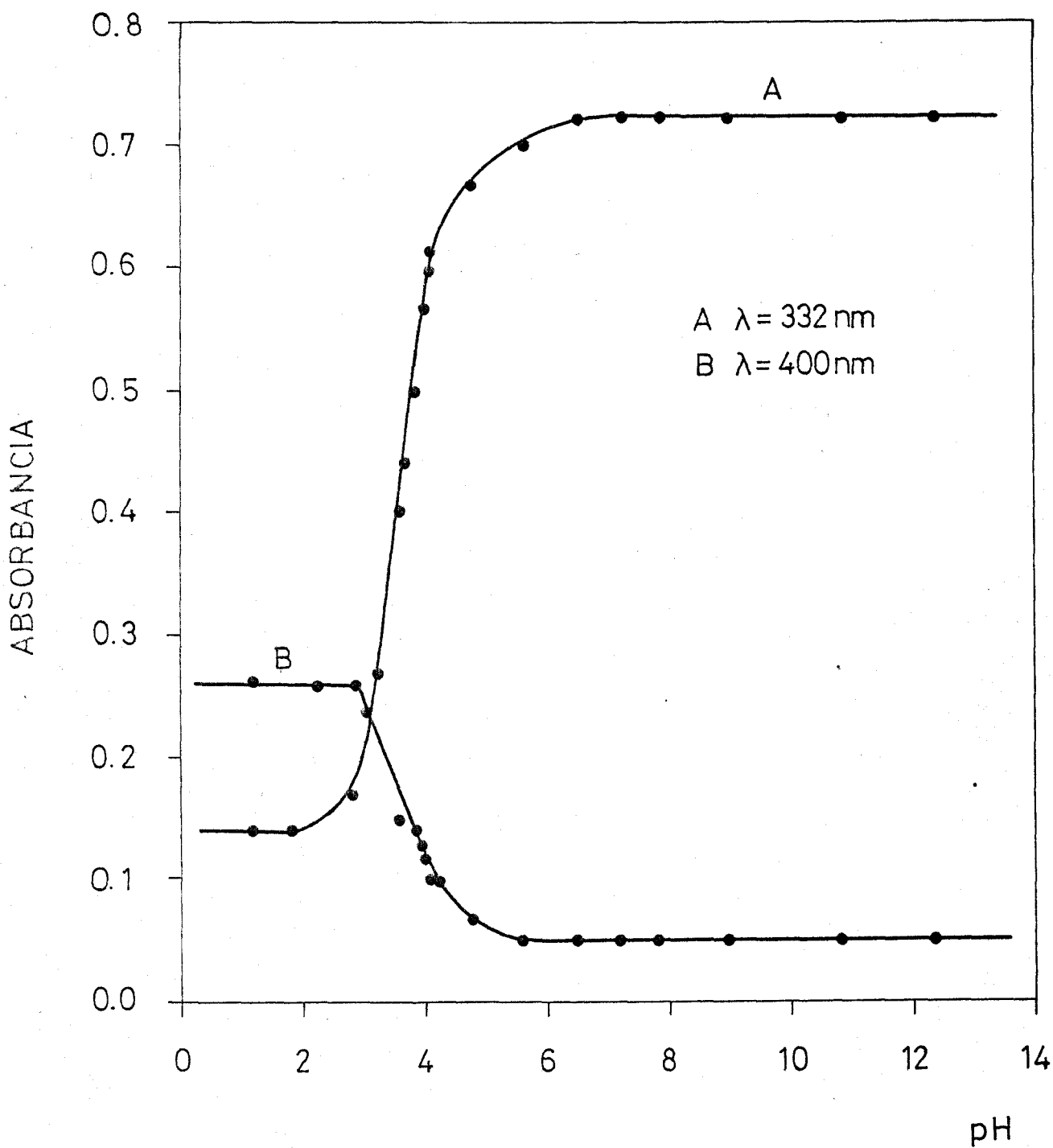


fig. III-21, Curvas absorbancia pH de 6Me-PQAM.

puesto en las Tablas(III-13,14,15,16)(se exponen los cálculos realizados)y en las figs.(III-22 y 23)(las representaciones obtenidas).

TABLA III-13

Cálculo de Pka_2 por el método de Stenstrom y Goldsmith.

| 247 nm. | | | | | |
|-------------------|-------|---------------|---------------|--------|---------|
| $A_{max} = 1.40$ | | | | | |
| $A_{min} = 0.508$ | | | | | |
| pH | A | $A - A_{min}$ | $A_{max} - A$ | A | logR |
| 2.84 | 0.565 | 0.057 | 0.835 | 0.0682 | 1.1662 |
| 3.06 | 0.592 | 0.084 | 0.808 | 0.104 | 0.9829 |
| 3.24 | 0.651 | 0.143 | 0.749 | 0.191 | 0.7192 |
| 3.38 | 0.700 | 0.192 | 0.700 | 0.274 | 0.5628 |
| 3.72 | 0.790 | 0.282 | 0.610 | 0.4623 | 0.3351 |
| 3.95 | 0.890 | 0.382 | 0.510 | 0.749 | 0.1255 |
| 4.00 | 0.990 | 0.482 | 0.410 | 1.1756 | -0.0703 |
| 4.16 | 1.050 | 0.542 | 0.350 | 1.5485 | -0.1859 |
| 4.58 | 1.19 | 0.682 | 0.210 | 3.2476 | -0.5116 |
| 5.22 | 1.23 | 0.722 | 0.170 | 4.247 | -0.6281 |

TABLA III-14

| 262 nm. | | $A_{\max} = 1.20$ | | $A_{\min} = 0.375$ | |
|---------|-------|-------------------|----------------|--------------------|---------|
| pH | A | $A - A_{\min}$ | $A_{\max} - A$ | A | logR |
| 3.06 | 1.100 | 0.725 | 0.1 | 7.25 | 0.8603 |
| 3.24 | 1.10 | 0.725 | 0.1 | 7.25 | -0.8603 |
| 3.38 | 1.05 | 0.700 | 0.15 | 4.66 | -0.6684 |
| 3.72 | 0.940 | 0.565 | 0.26 | 2.173 | -0.3371 |
| 3.95 | 0.895 | 0.520 | 0.305 | 1.705 | -0.2317 |
| 4.00 | 0.770 | 0.395 | 0.430 | 0.919 | 0.03687 |
| 4.16 | 0.690 | 0.315 | 0.510 | 0.6176 | 0.2093 |
| 4.58 | 0.505 | 0.310 | 0.695 | 0.4460 | 0.3506 |
| 5.22 | 0.376 | 0.001 | 0.824 | 0.0012 | 0.92 |

TABLA III-15

| 332 nm. | | $A_{\max} = 0.720$ | | $A_{\min} = 0.140$ | |
|---------|-------|--------------------|----------------|--------------------|---------|
| pH | A | $A - A_{\min}$ | $A_{\max} - A$ | R | LogR |
| 2.84 | 0.190 | 0.050 | 0.530 | 0.094 | 1.027 |
| 3.04 | 0.245 | 0.105 | 0.475 | 0.221 | 0.6556 |
| 3.61 | 0.400 | 0.260 | 0.320 | 0.8125 | 0.0902 |
| 3.86 | 0.425 | 0.285 | 0.295 | 0.9661 | 0.01490 |
| 3.95 | 0.442 | 0.302 | 0.278 | 1.0863 | -0.0359 |
| 4.01 | 0.570 | 0.430 | 0.150 | 2.8666 | -0.4573 |
| 4.11 | 0.615 | 0.475 | 0.105 | 4.5338 | -0.6555 |
| 5.62 | 0.700 | 0.365 | 0.020 | 35 | -1.544 |

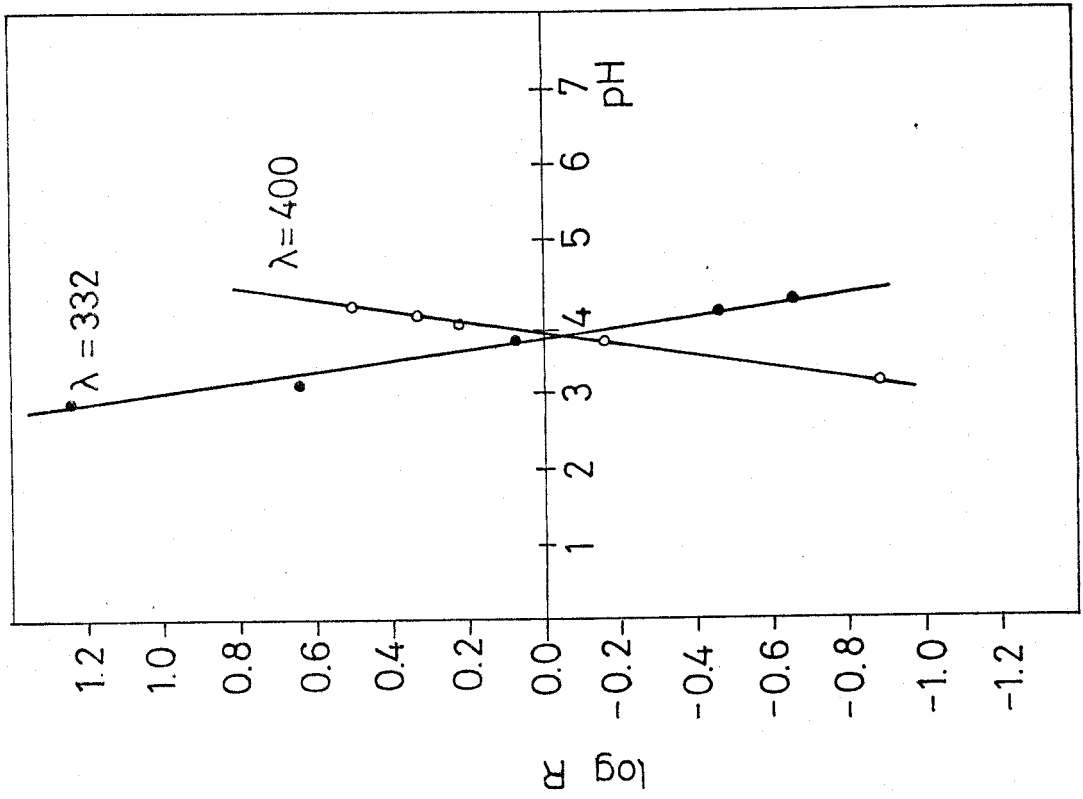
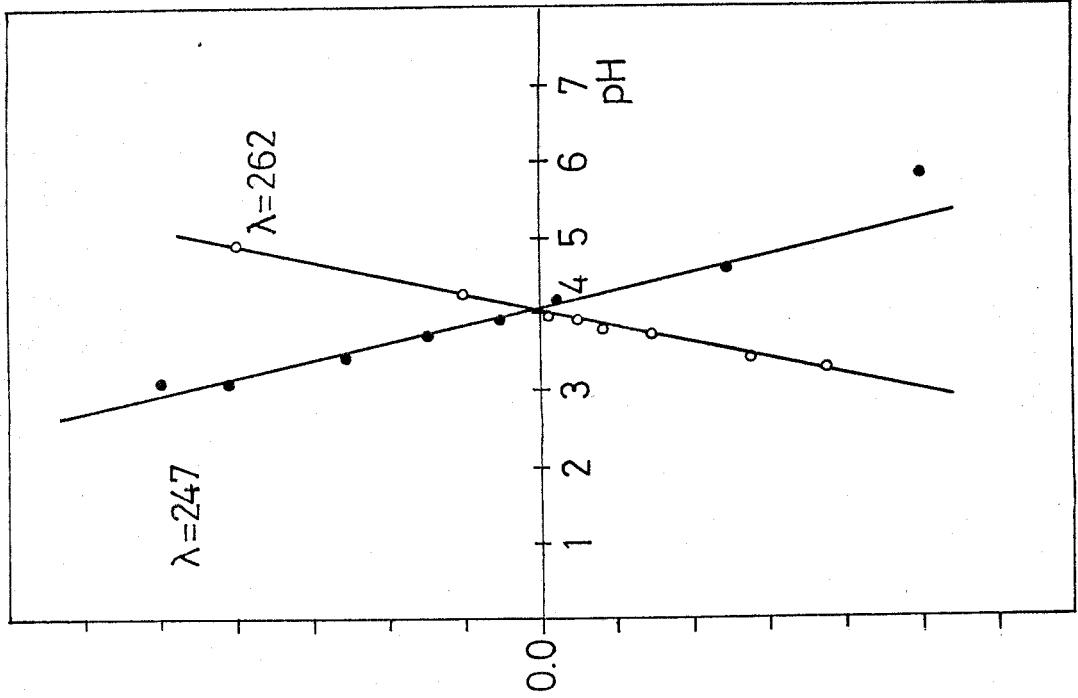


fig. III-22, Determinación de pK_{a_1} .

fig. III-23, Determinación de pK_{a_2} .

TABLA III-16

| 400 nm | | $A_{\max} = 0.260$ | | $A_{\min} = 0.050$ | |
|--------|-------|--------------------|----------------|--------------------|---------|
| pH | A | $A - A_{\min}$ | $A - A_{\max}$ | R | log R |
| 3.04 | 0.235 | 0.185 | 0.025 | 7.400 | -0.8692 |
| 3.61 | 0.175 | 0.125 | 0.085 | 1.47 | -0.1673 |
| 3.86 | 0.145 | 0.095 | 0.115 | 0.826 | 0.0830 |
| 3.95 | 0.130 | 0.080 | 0.130 | 0.615 | 0.2111 |
| 4.01 | 0.120 | 0.070 | 0.140 | 0.500 | 0.3010 |
| 4.11 | 0.101 | 0.051 | 0.159 | 0.321 | 0.4935 |
| 5.62 | 0.055 | 0.005 | 0.205 | 0.0244 | 0.6126 |

III-2.3.2. Método de Sommer.

Este método queda explicado en la página

A continuación se exponen en las Tablas (III-17, 18, 19 y 19 bis) los resultados experimentales obtenidos, y los valores de los pKa del reactivo determinado por este método, así como los valores hallados para las rectas de regresión o factores de correlación correspondientes.

TABLA III-17

Cálculo de pK_{a2} 6-Me-PQAM (Método de Sommer)

| pH | (H) · 10 ³ | 247nm | | |
|------|-----------------------|-------|-------------------------|---------------------------------------|
| | | A | $C_R / A \cdot 10^{-5}$ | $A - C_R \epsilon_{HR} / A \cdot (H)$ |
| 2.36 | 4.365 | 0.529 | 3.78 | - 377 |
| 2.84 | 1.445 | 0.565 | 3.54 | - 1023 |
| 3.06 | 0.871 | 0.592 | 3.38 | - 1554 |
| 3.24 | 0.575 | 0.651 | 3.07 | - 2024 |
| 3.38 | 0.417 | 0.700 | 2.86 | - 2398 |

$C_R \epsilon_{HR} = 1.40$

$$b = 3.99 \cdot 10^{-5}$$

$$m = 4.00 \cdot 10^{-9}$$

$$K_{al} = \frac{m}{b} = 4,00$$

$$pK_{al} = 4,00$$

Coefficiente de correlación $r = 0.989$

TABLA III-18

Determinación de pK_{a2} (Método de Sommer)
6 Me PQAM

262 nm.

$$C_R \epsilon_{HR} = 0.375$$

| pH | (H) · 10 ³ | A | $C_R / A \cdot 10^5$ | $A - C_R \epsilon_{HR}$ | A · (H) |
|------|-----------------------|-------|----------------------|-------------------------|---------|
| 2.84 | 1.426 | 0.20 | 1.66 | 475.78 | |
| 3.06 | 0.871 | 1.10 | 1.82 | 755.21 | |
| 3.68 | 0.210 | 0.940 | 2.13 | 2973.68 | |
| 3.81 | 0.155 | 0.901 | 2.22 | 4445.45 | |
| 3.95 | 0.112 | 0.895 | 2.42 | 5129.87 | |
| 4.00 | 0.100 | 0.770 | 2.60 | 5129.87 | |
| 4.16 | 0.069 | 0.690 | 2.89 | 6562.5 | |

$$b = 1.6 \cdot 10^{-5}$$

$$m = 1.9 \cdot 10^{-9}$$

$$K_{a1} = \frac{m}{b} = 1.18 \cdot 10^{-4}$$

$$pK_{a1} = 3.93$$

Coefficiente de correlación $r=0.992$

TABLA III-19

Cálculo de pK_{a2} de 6M - 8PAQ (Método de Sommer)

| pH | A | $H^+ \cdot 10^4$ | $C/A \cdot 10^4$ | $C = 2 \cdot 10^{-4}$ | |
|------|-------|------------------|------------------|-----------------------------|--------------------------------|
| | | | | $C_R \epsilon_{HR} = 0,720$ | $A - C \epsilon_{HR} / A(H^+)$ |
| 2,26 | 0,140 | 54,45 | 14,28 | | - 753 |
| 2,84 | 0,190 | 14,45 | 10,53 | | -1592 |
| 3,04 | 0,245 | 9,12 | 8,16 | | -2159 |
| 3,70 | 0,400 | 1,9 | 4,54 | | -3373 |
| 3,95 | 0,440 | 1,12 | 3,8 | | -3421 |

$$b = 17,22 \cdot 10^{-4}$$

$$m = 3,7 \cdot 10^{-7}$$

$$K_a = \frac{m}{b} = \frac{3,7 \cdot 10^{-7}}{17,22 \cdot 10^{-4}} = 2 \cdot 10^{-4}$$

$$pK_a = 3,70$$

Coefficiente de correlación $r = 0,996$

TABLA III-19 bis.

Cálculo de pK_{a_2} de 6M - 8PAQ (Método de Sommer)

| λ 400 nm | $C_R \epsilon_{HR} = 0,050$ | | | $C = 2.10^{-4}$ |
|------------------|-----------------------------|------------------|------------------|----------------------------------|
| pH | A | $H^+ \cdot 10^4$ | $C/A \cdot 10^4$ | $A - C_R \epsilon_{HR} / A(H^+)$ |
| 2,84 | 0,260 | 14,45 | 7,69 | 560 |
| 3,04 | 0,235 | 9,12 | 8,5 | 864,48 |
| 3,70 | 0,165 | 1,9 | 12,12 | 3709 |
| 3,86 | 0,145 | 1,38 | 13,79 | 4750 |
| 3,95 | 0,130 | 1,12 | 15,38 | 5517 |

$$b = 6,98 \cdot 10^{-4}$$

$$m = 1,47 \cdot 10^{-7}$$

$$K_a = \frac{m}{b} = 2.10^{-4}$$

$$pK_a = 3,67 \quad 3,70$$

Factor de correlación $r = 0,997$

TABLA III-20 bis.

Resumen de los valores de pK de 6Me-PQAM por los diferentes métodos estudiados

| Método | pK _{a2} | | pK _{a1} | | pK _{a3} | | | |
|--|------------------|------|------------------|------|------------------|-------------|-----|-------|
| | 247 | 262 | Valor medio | 332 | 400 | Valor medio | 290 | 300 |
| Phillips y Merritt | 3,95 | 4,00 | 3,97 | 3,75 | 3,70 | 3,72 | | |
| Stenstrom y Goldsmith | 4,02 | 3,98 | 4,00 | 3,70 | 3,80 | 3,75 | | |
| Sommer | 3,99 | 3,93 | 3,90 | 3,70 | 3,68 | 3,69 | | |
| pK _{a3} mediante f (H _L) | | | | | | | | 13,70 |

TABLA III-20
Determinación de PK_{a3} de 6-Me-PQAN, fig.(III-30)

| $f(H_2)$ | 290 nm | 300 nm |
|----------|--------|--------|
| 12.30 | 0.488 | 0.522 |
| 12.71 | 0.483 | 0.525 |
| 13.20 | 0.481 | 0.525 |
| 13.40 | 0.461 | 0.515 |
| 13.56 | 0.435 | 0.422 |
| 13.68 | 0.415 | 0.417 |
| 13.82 | 0.396 | 0.371 |
| 14.04 | 0.365 | 0.326 |
| 14.50 | 0.330 | 0.326 |
| 16.36 | 0.325 | 0.326 |

III-3. ESTUDIO FISICO-QUIMICO DE PQAM

III-3.1. Espectros ultravioletas.

III-3.1.1. Espectros ultravioletas en diversos medios.

Se han registrado los espectros ultravioletas del reactivo en diversos medios, a concentraciones $2 \cdot 10^{-5}$, en disolventes de polaridad decreciente: Agua, etanol, dimetilformamida y cloroformo. Fig.(III-24).

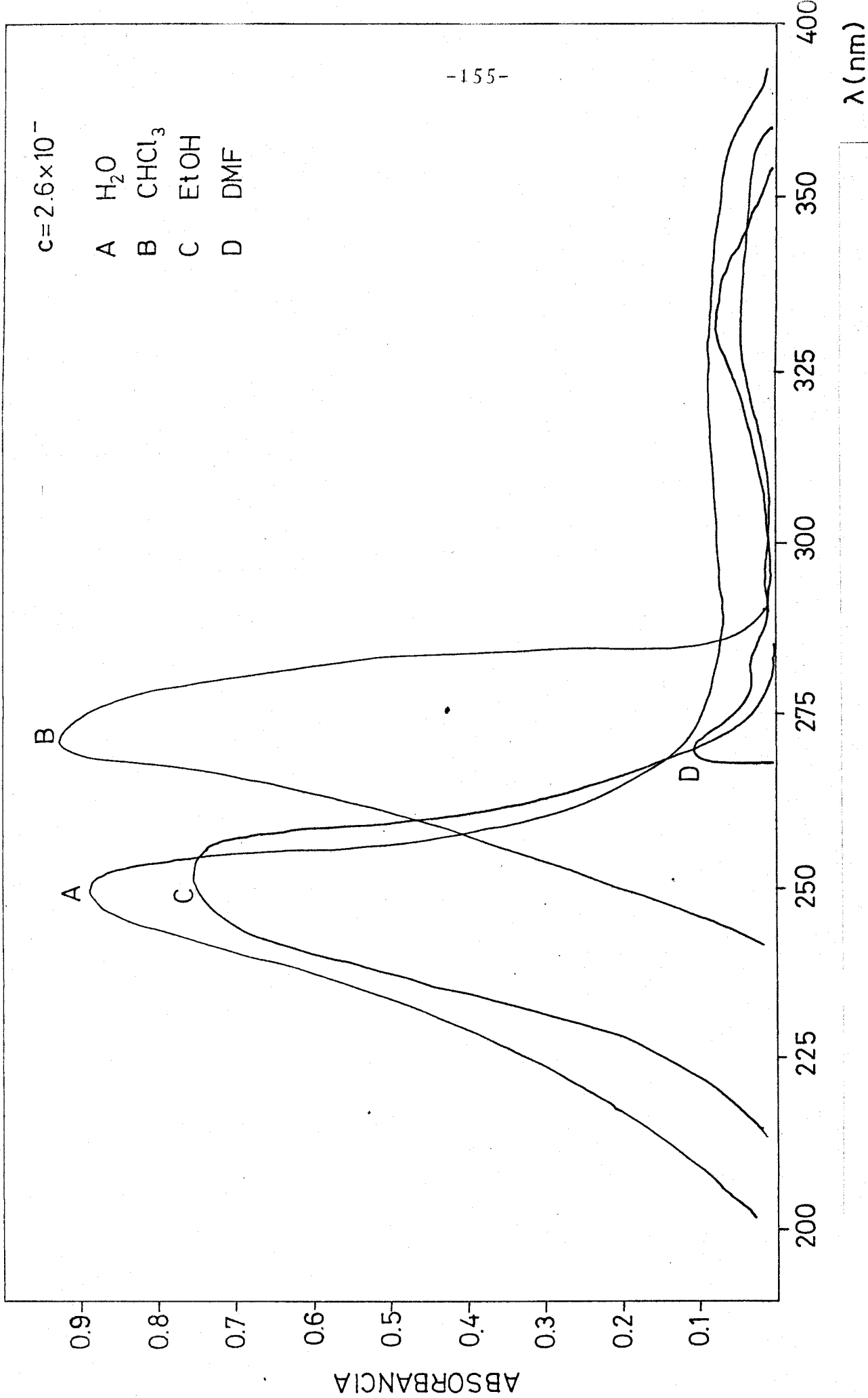


fig. III-24, Espectro de PQAM en diversos disolventes.

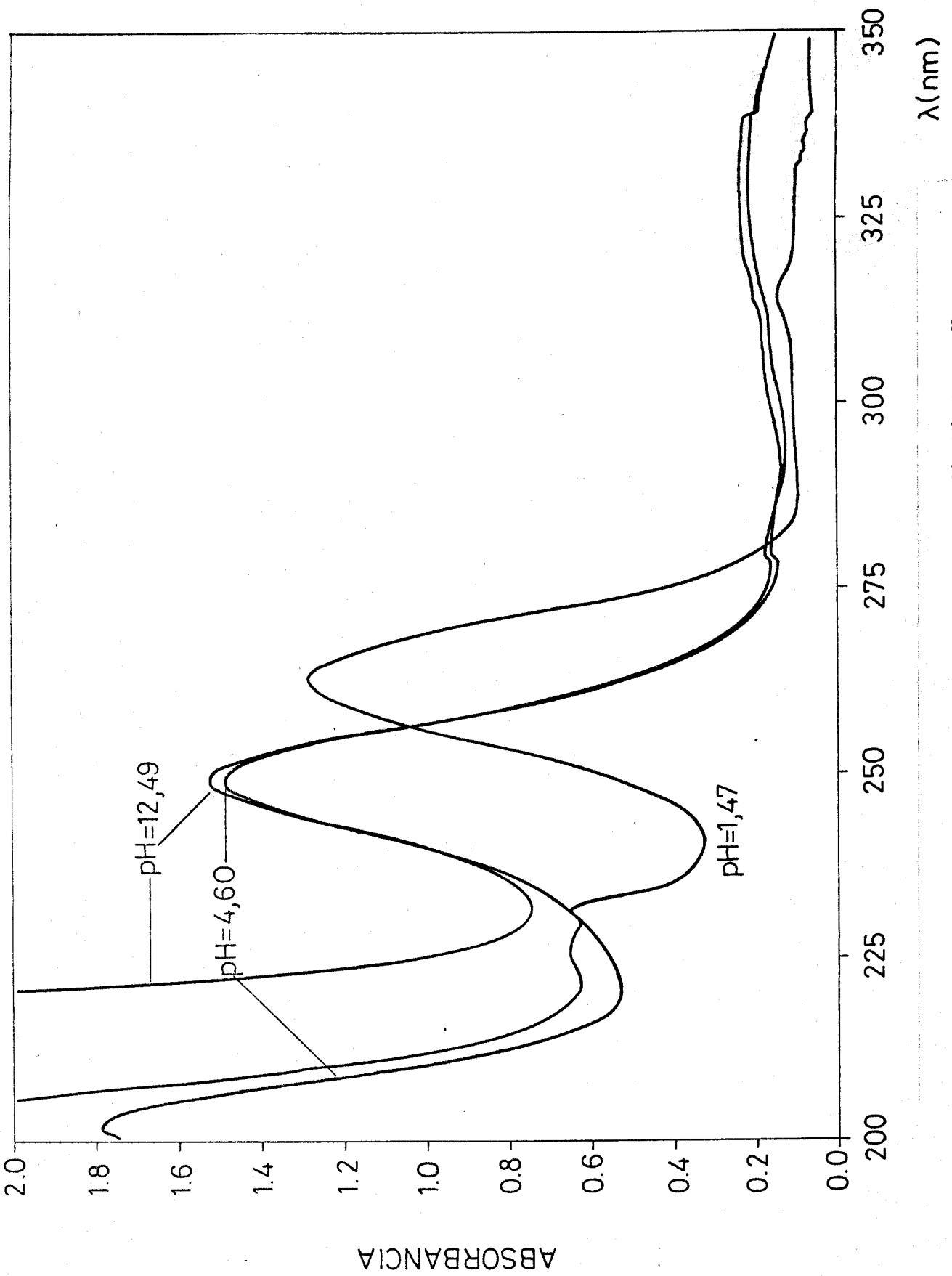


fig. III-25, Espectros de PQAM a distintos pH.

Las longitudes de onda de máxima absorción y los coeficientes de absorptividad molar correspondientes a cada uno de ellos, aparecen en la siguiente

TABLA

λ max (nm) y absorptividad molar en los espectros U.V.

| Disolvente | λ max (nm) | ϵ max ($1.\text{mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) |
|------------------|--------------------|---|
| Agua | 249 | $3,5.10^4$ |
| Etanol | 254 | $3,0.10^4$ |
| Dimetilformamida | 266 | $5,0.10^4$ |
| Cloroformo | 272 | $3,7.10^4$ |

III-3.1.2. Espectros U.V. de PQAM a distintos pH.

Se han registrados los espectros de PQAM, a distintos pH, observándose un comportamiento muy similar a los otros dos reactivos ya estudiados, fig. (III-25).

III-3.2. Estabilidad.

El reactivo es estable durante varias horas en disoluciones acuoetanólicas.

III-3.3. Determinación de las constantes de disolución de PQAM.

Todo lo expuesto para los reactivos anterior

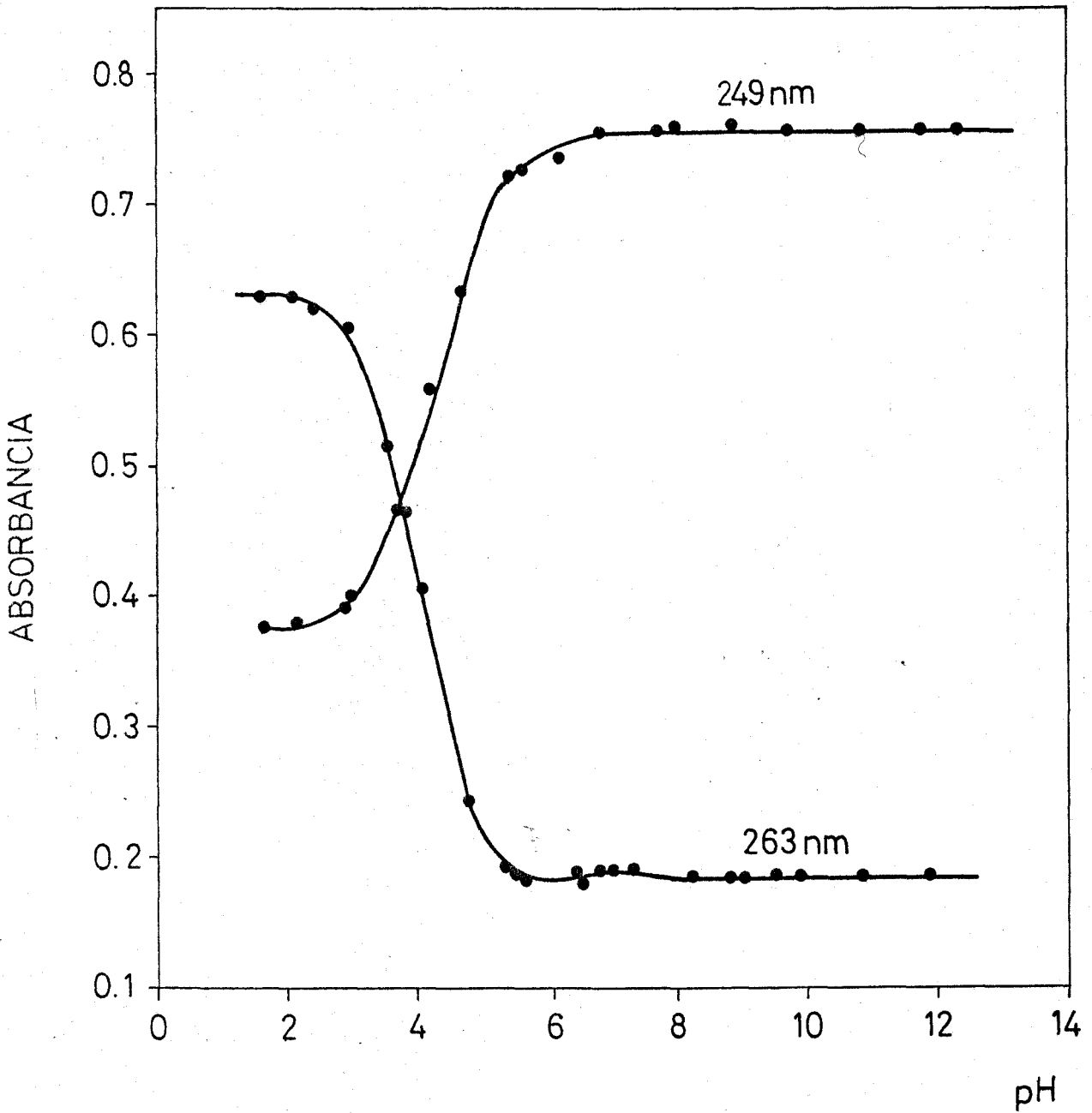


fig. III-26. Curvas absorbancia - pH de PQAM. $C=2 \cdot 10^{-5}$.

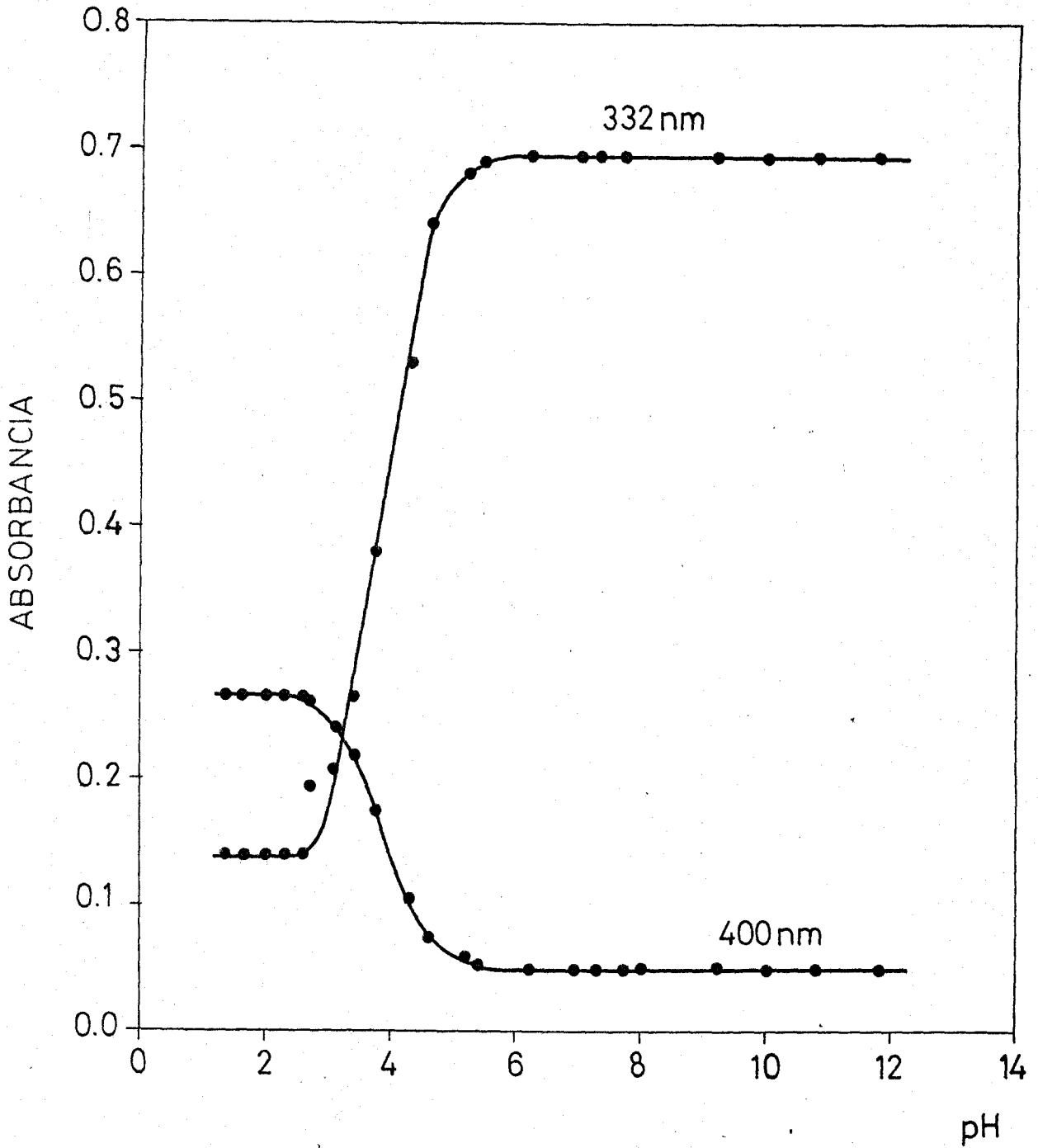


fig. III-27. Curvas absorbancia - pH de PQAM $C=2.10^{-4}$.

mente estudiados se puede aplicar a la PQAM, dada la si militud con ellos.

Para la determinación de las constantes de di solución, se ha seguido el método de Phillips y Merrit, (figs. III-26 y 27) y el análisis de las curvas absorban-
cia pH. Se han aplicado también los métodos de Stens-
trom y Goldsmith, y el de Sommer.

A continuación se exponen cada uno de ellos.

III-3.3.1. Método de Stenstrom y Goldsmith.

El fundamento de este método se detalló en III-
-1.3.2 y los resultados experimentales se consignan en
las Tablas siguientes.

TABLA III-21

Determinación de pK_{a1} (Método de Stenstrom y Goldsmith)

| 249 nm | | $A_{\max} = 0.755$ | | $A_{\min} = 0.380$ | |
|--------|-------|--------------------|----------------|--------------------|---------|
| pH | A | $A - A_{\min}$ | $A_{\max} - A$ | R | log R |
| 2.89 | 0.392 | 0.012 | 0.363 | 0.033 | -1.4800 |
| 2.96 | 0.400 | 0.020 | 0.355 | 0.056 | -1.2500 |
| 3.57 | 0.460 | 0.080 | 0.295 | 0.270 | -0.5686 |
| 3.78 | 0.480 | 0.100 | 0.275 | 0.363 | -1.4400 |
| 4.76 | 0.630 | 0.250 | 0.125 | 2.000 | 0.3010 |
| 5.40 | 0.720 | 0.340 | 0.035 | 9.714 | 0.9874 |
| 5.53 | 0.725 | 0.345 | 0.030 | 11.150 | 1.0472 |

TABLA III-22

| 263 nm | | $A_{\max} = 0.630$ | $A_{\min} = 0.180$ | | |
|--------|-------|--------------------|--------------------|---------|---------|
| pH | A | $A - A_{\min}$ | $A_{\max} - A$ | R | log R |
| 2.40 | 0.620 | 0.440 | 0.010 | 44.0000 | 1.64 |
| 2.89 | 0.615 | 0.435 | 0.015 | 29.0000 | 1.46 |
| 2.96 | 0.605 | 0.425 | 0.025 | 17.0000 | 1.23 |
| 3.57 | 0.520 | 0.340 | 0.110 | 3.0910 | 0.49 |
| 3.78 | 0.465 | 0.285 | 0.165 | 1.7272 | 0.237 |
| 4.76 | 0.243 | 0.063 | 0.387 | 0.1628 | -0.7883 |
| 5.31 | 0.190 | 0.010 | 0.44 | 0.0227 | -1.644 |

TABLA III-23

| 400 nm | | $A_{\max} = 0.265$ | $A_{\min} = 0.050$ | | |
|--------|-------|--------------------|--------------------|--------|---------|
| pH | A | $A - A_{\min}$ | $A_{\max} - A$ | R | log R |
| 3.16 | 0.237 | 0.187 | 0.028 | 6.6786 | 0.8247 |
| 3.40 | 0.220 | 0.170 | 0.045 | 3.7777 | 0.5772 |
| 3.74 | 0.175 | 0.125 | 0.090 | 1.3888 | 0.1427 |
| 4.27 | 0.105 | 0.055 | 0.160 | 0.3438 | -0.4638 |
| 4.60 | 0.075 | 0.025 | 0.190 | 0.1316 | -0.8808 |
| 5.20 | 0.060 | 0.010 | 0.205 | 0.0488 | -1.3118 |
| 5.42 | 0.057 | 0.007 | 0.208 | 0.0337 | -1.4729 |

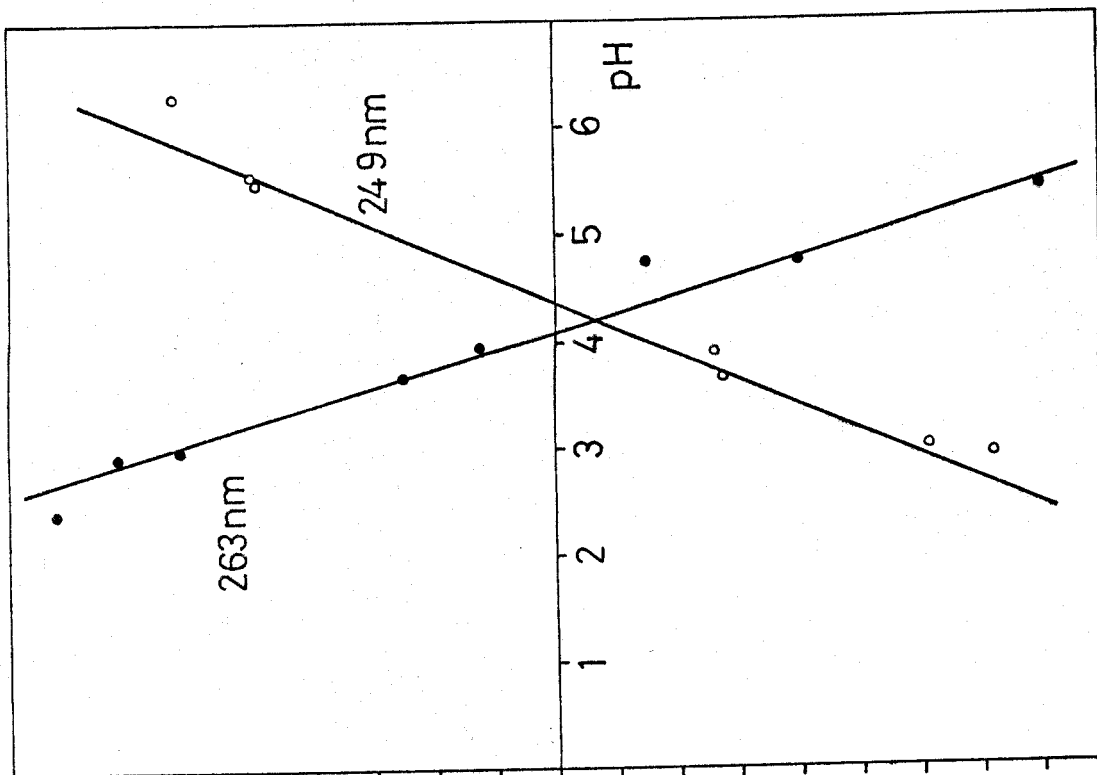


fig. III-29. Det. de pK_{a2} de PQAM. Mét. Stentromy Goldsmith.

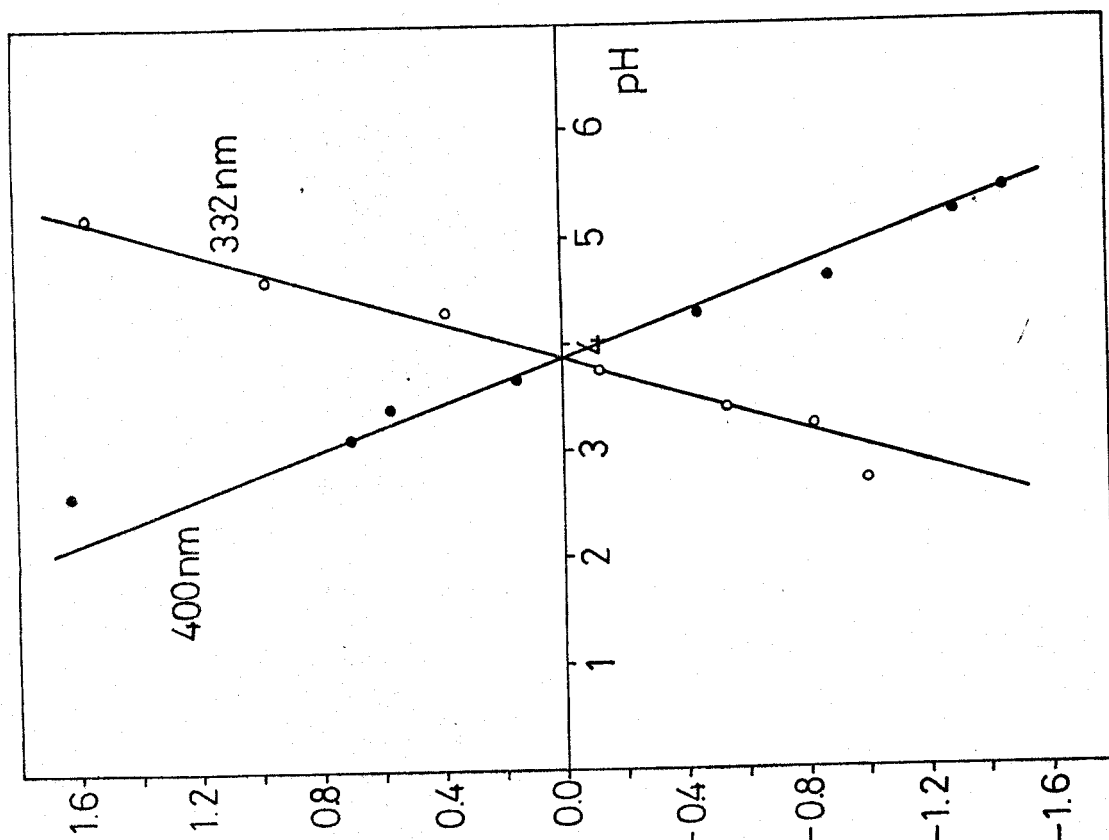


fig. III-28. Det. de pK_{a1} de PQAM. Mét. Stentromy Goldsmith.

TABLA III-24

| 332 nm. | | $A_{\max} = 0.695$ | | $A_{\min} = 0.140$ | |
|---------|-------|--------------------|----------------|--------------------|----------|
| pH | A | $A - A_{\min}$ | $A_{\max} - A$ | R | log R |
| 2.70 | 0.187 | 0.047 | 0.508 | 0.09252 | -1.03376 |
| 3.16 | 0.212 | 0.072 | 0.483 | 0.14906 | -0.8266 |
| 3.40 | 0.265 | 0.125 | 0.430 | 0.2907 | -0.5365 |
| 3.74 | 0.380 | 0.240 | 0.315 | 0.7619 | -0.1181 |
| 4.27 | 0.530 | 0.390 | 0.165 | 2.3636 | -0.3736 |
| 4.60 | 0.640 | 0.500 | 0.055 | 9.0909 | 0.9586 |

III-3.3.2. Método de Sommer.

Se han determinado las constantes de disociación de la PQAM por el método de Sommer, ya descrito para los reactivos anteriores.

TABLA III-25 bis.
 Determinación de pK_{a2} de PQAM (Método de Sommer)

| 263 nm | | $C_R^{HR} = 0.180$ | | |
|--------|------------------|--------------------|--------------------|--------------------------|
| pH | $(H) \cdot 10^3$ | A | $C_R/A \cdot 10^5$ | $C_R^{HR}/A \cdot (H^+)$ |
| 2.40 | 3.981 | 0.620 | 3.22 | 176 |
| 2.89 | 1.288 | 0.615 | 3.25 | 549 |
| 2.96 | 1.096 | 0.605 | 3.30 | 641 |
| 3.57 | 0.269 | 0.520 | 3.80 | 2428 |
| 3.78 | 0.166 | 0.465 | 4.30 | 3701 |

$$b = 3.1$$

$$m = 3.1 \cdot 10^{-4}$$

$$K_{a2} = \frac{m}{b} = 10^{-4}$$

$$pK_{a2} = 4.00$$

Coefficiente de correlación $r = 0.995$

TABLA III-27
 Determinación de pK_{a1} de PQAM (Método de Sommer)

| 400 nm | | $C_R = 0.050$ | | |
|--------|------------------|---------------|----------------------|------------------------------|
| pH | $(H) \cdot 10^3$ | A | $C_R / A \cdot 10^4$ | $A - C_{RH} / A \cdot (H^+)$ |
| 2.70 | 1.995 | 0.260 | 7.69 | 404. |
| 3.16 | 0.692 | 0.237 | 8.43 | 1140 |
| 3.40 | 0.398 | 0.220 | 9.09 | 1941 |
| 3.74 | 0.182 | 0.175 | 11.43 | 3906 |
| 4.27 | 0.0537 | 0.105 | 19.04 | 9752 |

$$b = 7.0129$$

$$m = 1.218 \cdot 10^{-3}$$

$$K_a = \frac{m}{b} = 1.74 \cdot 10^{-4}$$

$$pK_a = 3.76$$

$$\text{Coeficiente de correlación } r = 0.998$$

TABLA III-27 bis

Cálculo de pKa de PQAM (Método de Sommer)

| | | $C_R \epsilon_{HR} = 0'692$ | | |
|------|-------|-----------------------------|---------|-------------------------|
| | | $C_R/A \cdot 10^4$ | $A-C_R$ | $\epsilon_{HR}/A (H^+)$ |
| pH | A | H^+ | | |
| 2'57 | 0'140 | 0'000269 | 14'2857 | - 1464'91 |
| 3'16 | 0'212 | 0'000692 | 9'4339 | - 3271'82 |
| 3'40 | 0'265 | 0'000398 | 7'5471 | - 4048'54 |
| 3'74 | 0'380 | 0'000182 | 5'2631 | - 4511'27 |
| 4'27 | 0'530 | 0'000053 | 3'7758 | - 5767'17 |

λ 332 nm

$$m = 0'002538$$

$$b = 17.738$$

$$Ka' = \frac{m}{b} = \frac{2.538}{17.738} \cdot 10^{-3} = 1,43 \cdot 10^{-4}$$

$$pKa = 3'84$$

Coefficiente de correlación $r = 0'988$

TABLA III-26

Cálculo de pK_a de PQAM (Método de Sommer)

| | | $C_R \epsilon_{HR} = 0.755$ | | |
|------------------|--------------------|-----------------------------|--------------------|-----------------------------------|
| λ 249 nm | | | | |
| pH | $(H^+) \cdot 10^3$ | A | $C_R/A \cdot 10^5$ | $C_R \epsilon_{HR}/A \cdot (H^+)$ |
| 2.40 | 3.981 | 0.380 | 5.26 | - 248 |
| 2.89 | 1.288 | 0.392 | 5.10 | - 719 |
| 2.96 | 1.096 | 0.400 | 6.00 | - 811 |
| 3.57 | 0.269 | 0.460 | 4.34 | - 2379 |
| 3.78 | 0.166 | 0.480 | 4.16 | - 3481 |

$$b = 5.3161$$

$$m = 3,56 \cdot 10^{-4}$$

$$K_{a2} = \frac{m}{b} = 6,7 \cdot 10^{-5}$$

pK_{a2}

$$= 4.17$$

Coefficiente de correlación $r = 0.965$

Determinación de pK_{a3} de PQAM.

Siguiendo la sistemática ya descrita para la DPQAM y 6-Me-PQAM, se determina pK_{a3} .

El valor obtenido es de $pK_{a3} = 13,5$

TABLA III-28

Determinación de pK_{a3} de PQAM

| f (H) | 275 nm | 290 nm |
|--------|--------|--------|
| 11,8 | 0,550 | 0,375 |
| 12,4 | 0,440 | 0,360 |
| 12,75 | 0,430 | 0,340 |
| 13,06 | 0,415 | 0,335 |
| 13,10 | 0,412 | 0,332 |
| 13,42 | 0,400 | 0,320 |
| 13,60 | 0,350 | 0,318 |
| 13,86 | 0,340 | 0,310 |
| 13,96 | 0,335 | 0,305 |
| 14,14 | 0,3353 | 0,315 |
| 14,75 | 0,335 | 0,310 |

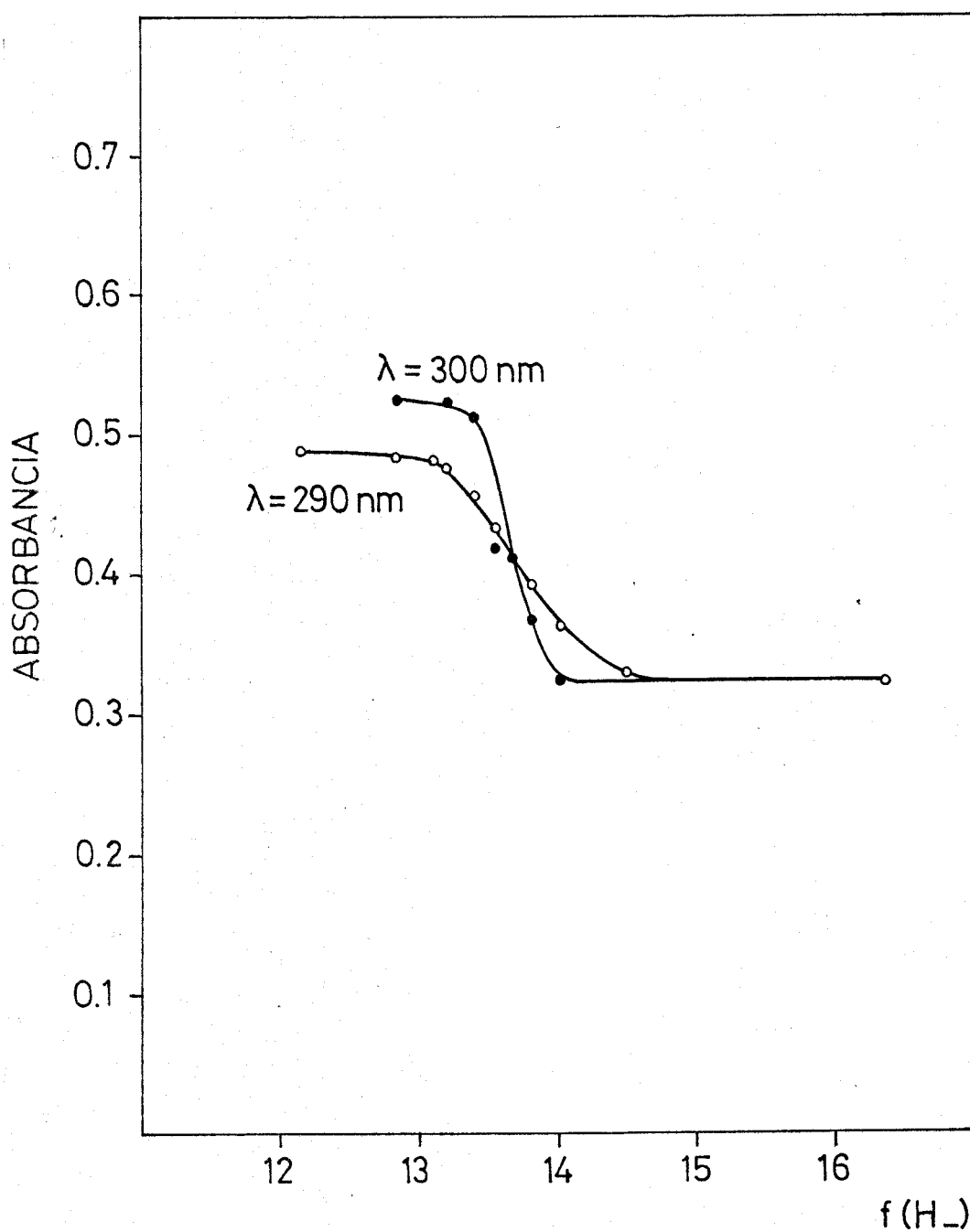


fig. III-30. Determinación de pK_{a_3} de 6Me-PQAM

TABLA III-29

Resumen de pKa por los distintos métodos estudiados

| Método | K _{a2} | | K _{a1} | | Valor medio |
|---|-----------------|------|-----------------|------|-------------|
| | 249 | 263 | 332 | 400 | |
| Phillips y Merrit | 4,15 | 4,05 | 3,85 | 3,85 | 3,85 |
| Stenstrom y Goldsmith | 4,17 | 4,05 | 3,87 | 3,87 | 3,87 |
| Sommer | 4,17 | 4,00 | 3,84 | 3,76 | 3,80 |
| pK _{a3} mediante f (H _L) | | | | | 13,5 |

C A P I T U L O I V

REACCIONABILIDAD DE LOS REACTIVOS.
ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO EN ME-
DIO HOMOGENEO DE LOS COMPLEJOS DE
Fe(II) CON DPQAM, 6Me-PQAM y PQAM,
ASI COMO DE LAS REACCIONES DE COM-
PLEJACION DE LA DPQAM CON Ni(II) y
Co(II).

I N T R O D U C C I O N

Se expone en este Capítulo inicialmente, el estudio de la reaccionabilidad de los ligandos DPQAM, 6Me-PQAM y PQAM con varios cationes.

A continuación, se considera el estudio espectrofotométrico de los quelatos de Fe(II) con los tres reactivos citados, estudio que comprende los espectros de absorción, estabilidad y condiciones óptimas para la formación de los quelatos respectivos que incluye la investigación de la influencia de diversas variables, cumplimiento de la ley de Beer y naturaleza de los quelatos formados en medio homogéneo, así como la puesta a punto de las diversas técnicas fotométricas, investigándose la seguridad, precisión, reproductividad e interferencias de cada método.

Comparativamente, se estudia también la reacción de complejación de reactivo DPQAM con los cationes Ni(II) y Co(II), estudiándose, en este caso, tan sólo la influencia del pH, cumplimiento de la ley de Beer y estequiometría de los complejos formados.

IV-1. REACCIONABILIDAD DE DPQAM.

IV-1.1. Comportamiento cualitativo de DPQAM frente a los iones metálicos.

Se prueba la reaccionabilidad de la DPQAM siguiendo el orden que establece la marcha analítica clásica, según la siguiente

Técnica. En tubos de ensayo se ponen 1 ml de disolución de reactivo al 0,1% en etanol, 1 ml de disolución reguladora de pH y pequeñas cantidades de las disoluciones de los distintos cationes con una concentración de 1 g/l u otro menor, según sea la sensibilidad de la reacción, observándose los cambios que se producen con un fondo blanco bien iluminado, comparando con una disolución blanco.

De la Tabla (IV-1), se deduce que los iones que producen reacciones más sensibles con la DPQAM, son los de transición, en especial Fe(II), Co(II) y Ni(II). De ellos el Fe(II) produce una reacción particularmente interesante por verificarse en medio homogéneo, por su absorptividad molar y, sobre todo, por tener el máximo de absorción a 685 nm. Lo que confiere al reactivo un carácter selectivo en la determinación de Fe(II).

En la fig. IV-I se representan los espectros de absorción de los metales Ni, Co, Cu^{2+} , Cu^+ y Zn con DPQAM en medio ac^-/AcH .

TABLA IV-1

Reaccionabilidad de la DPQAM

| Grupo analítico. | Cationes ensayados y sus sales | Reaccionan |
|------------------|---|---|
| I | AgNO_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{NO}_3\text{Hg}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{TlCH}_3\text{-COO}$, $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | |
| II-A | HgCl_2 , $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, CdSO_4 , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, PdCl_2 | $\text{Hg}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Bi}(\text{III})$, $\text{Pd}(\text{II})$. |
| II-B | AsO_3Na_3 , SbCl_3 , $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2(\text{Cl}_6\text{Pt})$, AuCl_3 , Na_2MoO_4 | |
| III-A | $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, K_2CrO_4 , $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$ $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{NH}_4\text{VO}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrOCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Fe}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{V}(\text{V})$. |
| III-B | $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Mn}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$. |
| IV | $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, SrCl_2 | |
| V | $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, Li_2CO_3 , NaCl , KCl , RbCl | |

TABLA IV-1

Reaccionabilidad de la DPQAM

| Cationes que reaccionan | C o l o r a c i ó n | | |
|----------------------------|---------------------|--------------------------------|-----------------------------------|
| | Medio ClHM. | Medio Ac^-/AcH | Medio $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ |
| Hg(II) | -- | amarillo oro | amarillo oro |
| Cd(II) | -- | amarillo pá- lido | -- |
| Cu(II) | -- | anaranjado | |
| Cu(I) | | pardo | |
| Co(II) | amarillo | pardo | |
| Ni(II) | | amarillo verdoso | |
| Bi(II) | | amarillo pálido | |
| Fe(II) | verde, inestable | verde intenso | verde que va desapareciendo |
| Fe(III) | amarillo | amarillo | amarillo |
| Pd(II) | | amarillo | |
| Mn(II) | | amarillo | amarillo |
| Zn(II) | | amarillo muy pálido | |

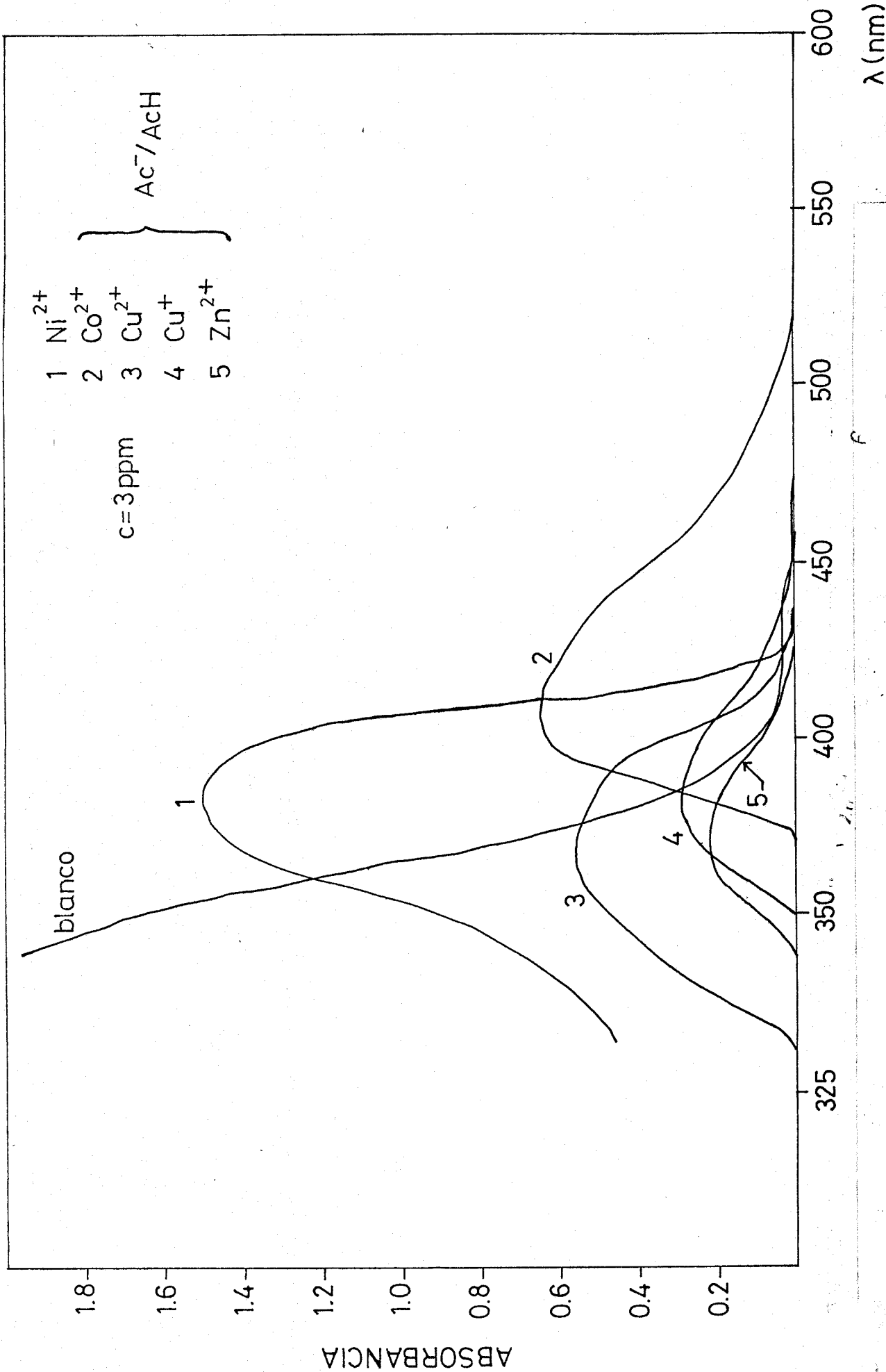


fig. IV-1, Espectros de DPQAM con Ni, Co, Cu²⁺, Cu⁺ y Zn²⁺ Medio Ac⁻/AcH

IV-1.2. Estudio espectrofotométrico de la reacción de complejación entre el Fe(II) y (III) y la DPQAM.

Cuando se mezclan disoluciones diluidas de Fe(II) con DPQAM, se obtiene un complejo soluble de color verde. En cambio si se mezclan disoluciones diluidas de Fe(III) con el reactivo, se obtienen unos compuestos coloreados que están muy influenciados por el pH. Así en medio ácido pH=2 se forma un compuesto de color amarillo que evoluciona hacia el anaranjado. En medio acético/acetato aparece también la coloración verde que se transforma en una coloración pardo rojiza al cabo de una hora y por último en medio $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ aparece el color verde que disminuye, pero no desaparece totalmente, reacciones debidas posiblemente al carácter oxidante del Fe^{3+} en medio ácido, que pasa a Fe^{2+} con oxidación parcial del reactivo.

IV-1.2.1. Estudio espectral UV-visible.

Se ha utilizado DMF como disolvente de la DPQAM, debido a que el reactivo es muy poco soluble en etanol y su disolución muy lenta.

Las muestras para registrar los espectros se han preparado mediante la siguiente

Técnica. En matraces de 25 ml se ponen cantidades de disoluciones de Fe(II) o de Fe(III), 5 ml de disolución de DPQAM al 0,1% en DMF y 2,5 ml de KCl 1 M para mantener -

la fuerza iónica constante. Se ajusta el pH con HCl, -- NaOH o disoluciones amortiguadoras y se enrasa con agua destilada. Los blancos son muestras idénticas, pero sin hierro. Después de preparadas las muestras, se registran los espectros y su evolución con el tiempo.

Los resultados obtenidos se exponen a continuación:

A) Medio ácido.- En la fig.(IV-2) se expone el espectro del complejo verde, formado a pH 2,0 con 3 ppm de Fe(II). Muestra una banda de absorción con máximo a 685 nm, 1 hombro a 610 nm. El quelato no es estable.

Con el Fe(III) en medio ácido, pH 2,0, se obtiene un complejo amarillo que evoluciona al anaranjado absorbiendo debilmente en la zona de 480 a 530 nm. fig. IV-2.

B) Medio AcH/Ac⁻.- En la fig.(IV-3), se muestra el quelato formado a pH 4,54 cuyo espectro para 3 ppm de Fe(II), presenta una banda de absorción a 685 nm, un hombro a 560 nm y una banda de absorción muy intensa aproximadamente a 380 nm. El quelato es estable durante varios días.

Con el Fe(III) en medio AcH/Ac⁻, se obtiene un quelato verde con máximo de absorbancia a 685 nm, pero que desaparece al cabo de media hora para dar lugar a una coloración pardo-rojiza que absorbe en la zona 480--560 nm y sobre todo en la zona de 380 nm. fig.(IV-3).

C) Medio $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$.- En este medio se han registrado los espectros que se muestran en la fig.(IV-4). En ellos se observa que tanto con Fe(II) como con Fe(III), se forma en este medio un complejo verde de perfil análogo, pero siendo este último inestable, aumentando su absorbancia a los 10' de formado para disminuir posteriormente, sin llegar a desaparecer en los casos anteriores.

IV-1.2.3. Estabilidad.

En la fig. (IV-5) se muestra el espectro en el que se estudia la estabilidad del complejo de Fe(II) DPQAM. En él puede apreciarse la gran estabilidad de este complejo en medio AcH/Ac^- , que puede durar más de una semana sin sufrir alteración.

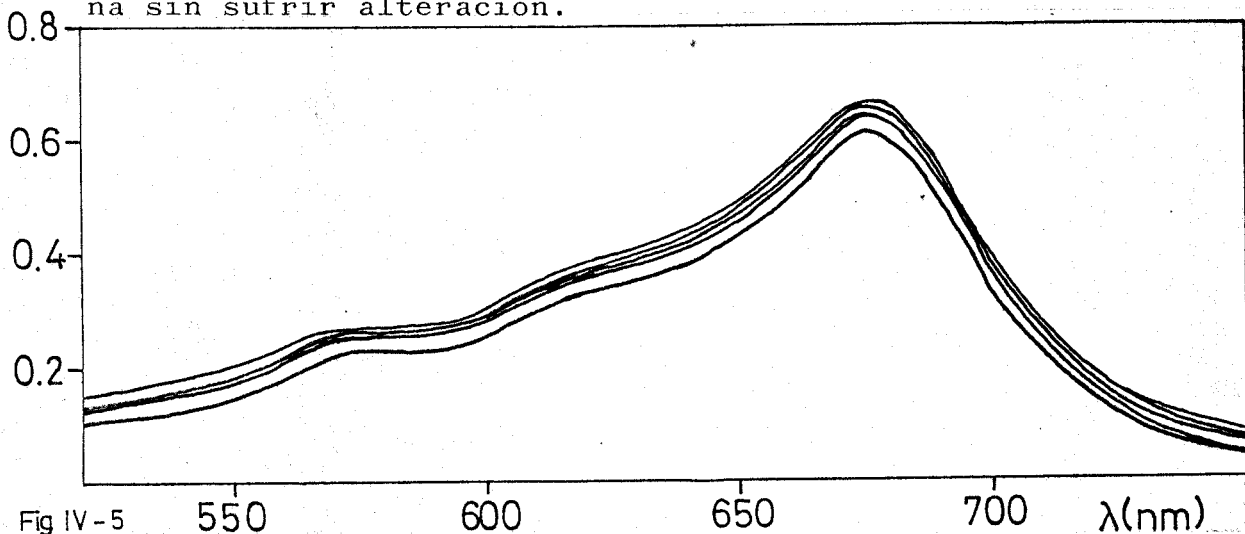


Fig IV-5

IV-1.2.4. Influencia de la adición de un reductor.

El reductor usado es el ácido ascórbico. Aunque el complejo se forma sin necesidad de él, debido al carácter reductor del propio

reactivo, se considera conveniente añadir reductor para evitar que parte del reactivo se emplee en reducir al ca tión. El espectro es el mismo en presencia y ausencia de reductor.

IV-1.2.5. Influencia del pH.

Con el objeto de determinar el pH óptimo para operar, mediante el estudio de la influencia de éste en la absorbancia del complejo formado, se preparan una serie de muestras que contienen una concentración de Fe(II) igual a 4 ppm y modificando el pH con cantidades variables de NaOH y ClH a distintas concentraciones. Las medidas se han realizado a 685 nm, longitud de onda correspondiente al máximo de absorción del complejo en medio homogéneo.

Los valores de absorbancia obtenidos se muestran en la Tabla (IV-2) y en la fig. (IV-6) se expone la curva absorbancia-pH.

IV-1.2.6. Influencia de diversas variables en la absorbancia del complejo.

Se han preparado diversas muestras conteniendo todas ellas 4 ppm y se ha estudiado la influencia de distintas variables tales como la fuerza iónica, Tabla (IV-5), el orden de adición Tabla (IV-6) y otras.

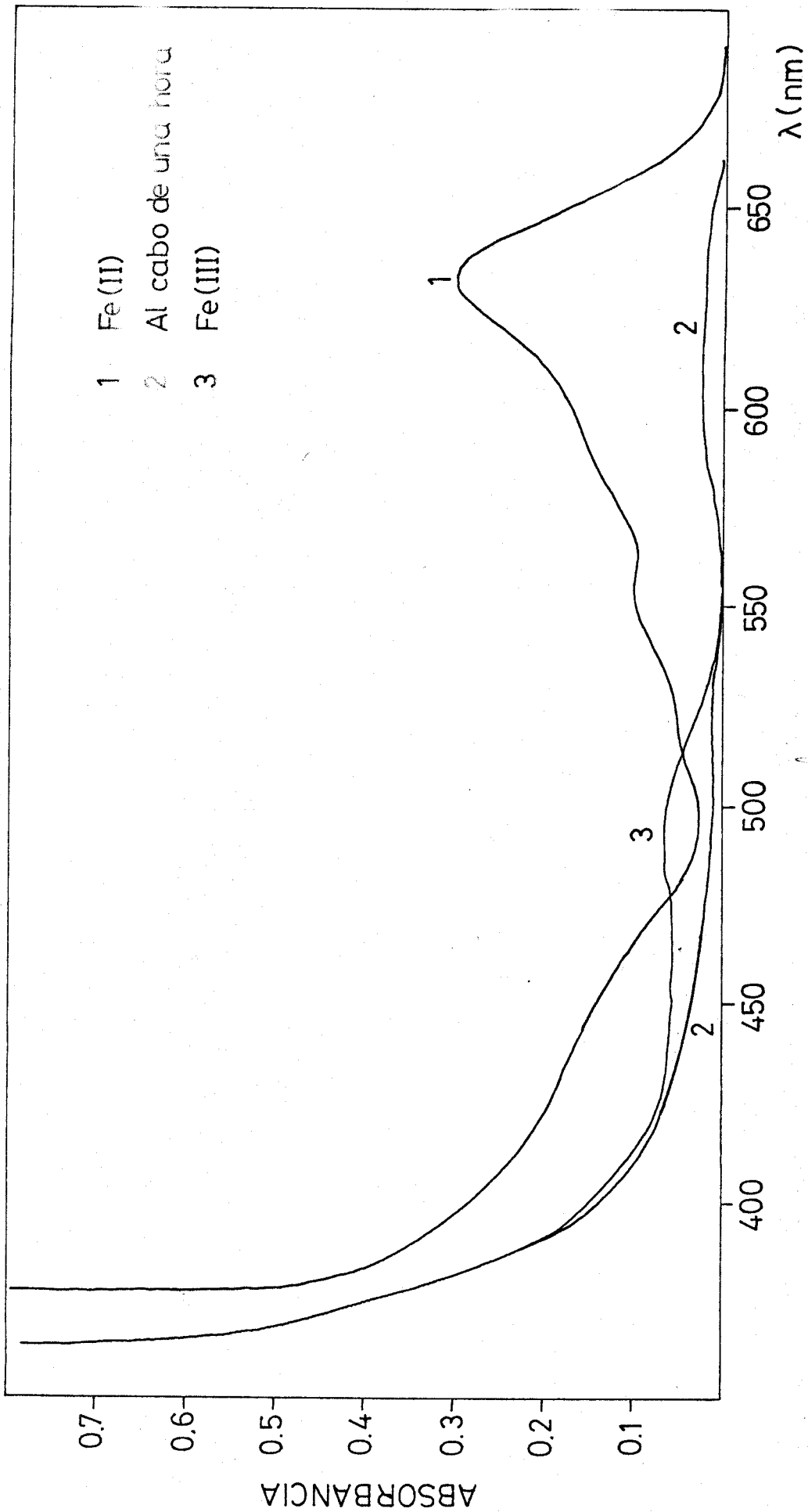


fig. IV-2, Espectros de Fe(II) y Fe(III) con DPQAM pH=2

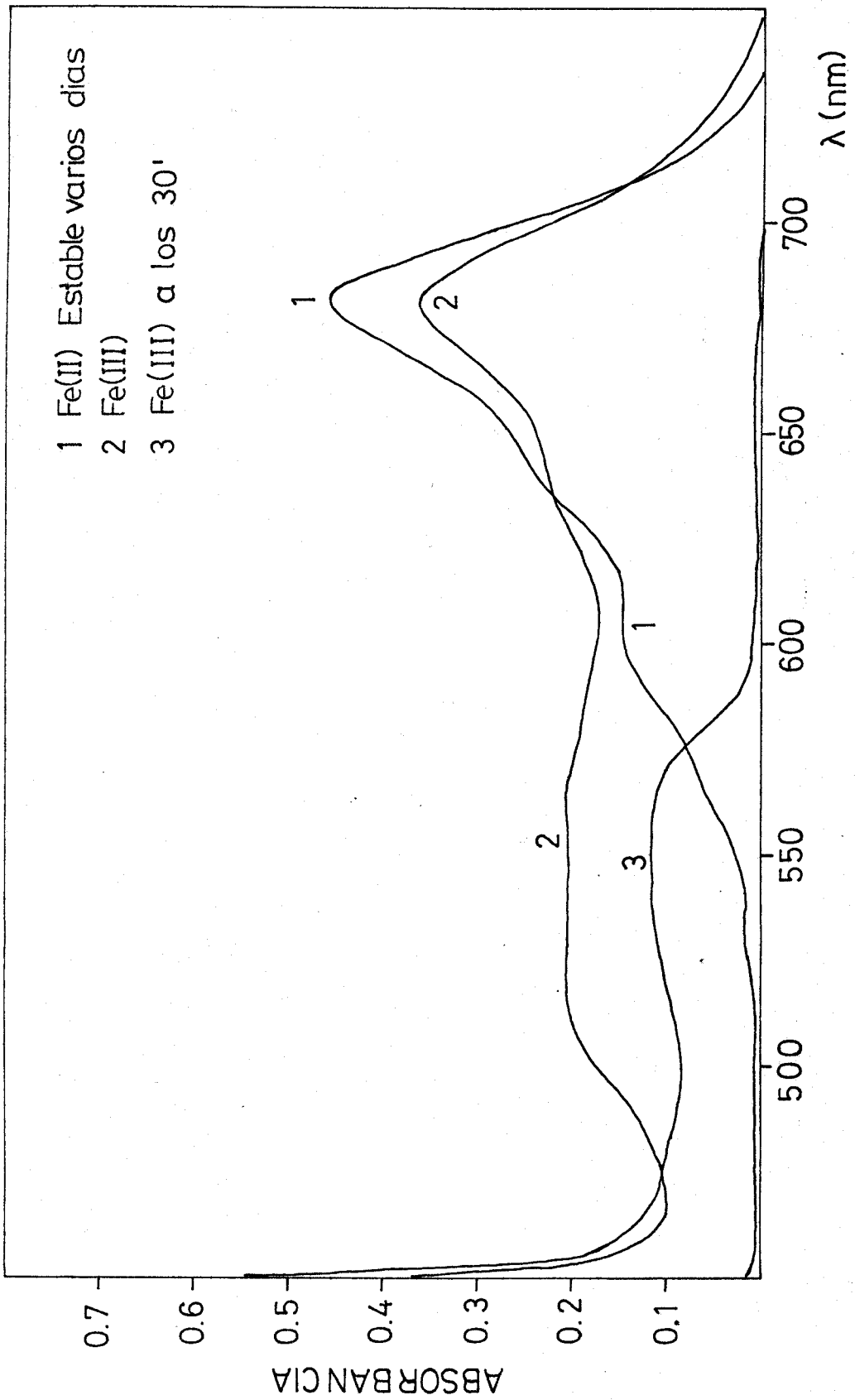


fig. IV-3, Espectros de Fe(II) y Fe(III) con DPQAM
Medio Ac⁻/AcH pH 4,54

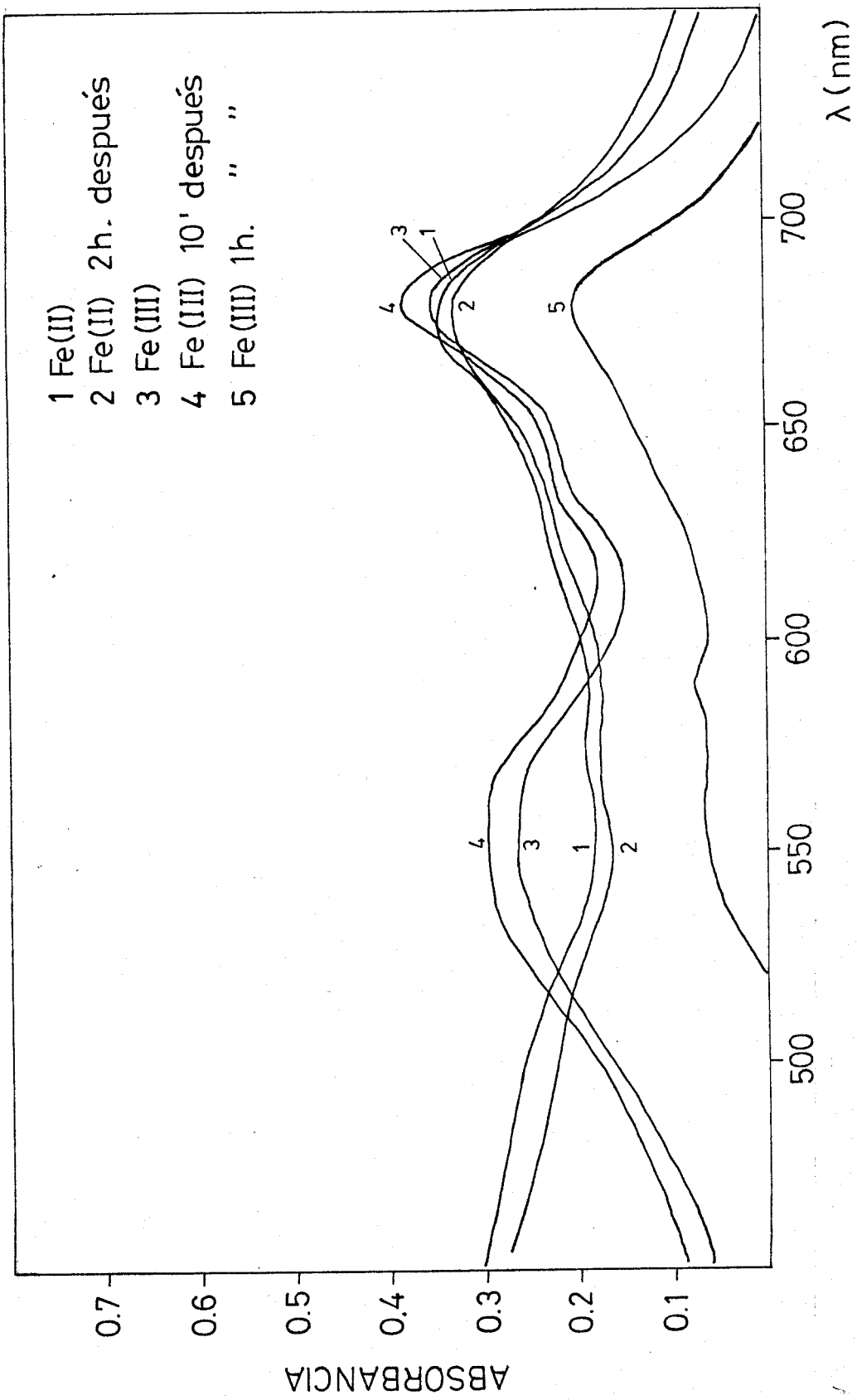


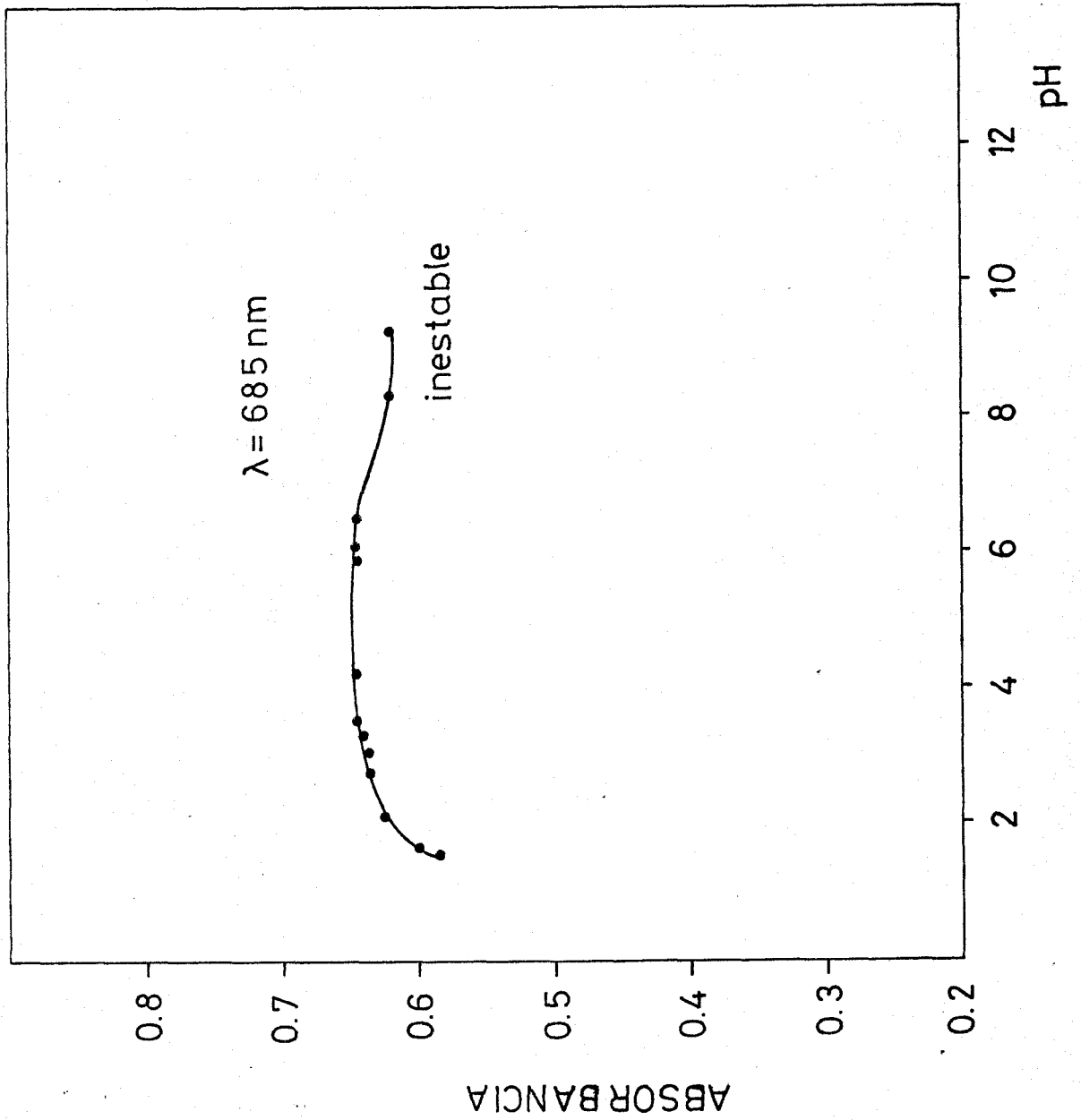
fig. IV-4 Espectro de Fe(II) y Fe(III) con DPQAM Medio $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$

TABLA IV-2

Influencia del pH en el complejo de Fe(II) - DPQAM

| pH | ABSORBANCIA |
|------|-----------------|
| 1.54 | 0.585 |
| 1.64 | 0.603 |
| 2.08 | 0.625 |
| 2.75 | 0.630 |
| 2.96 | 0.628 |
| 3.04 | 0.632 |
| 3.32 | 0.637 |
| 3.58 | 0.645 |
| 4.20 | 0.642 |
| 5.93 | 0.641 |
| 6.10 | 0.644 |
| 6.47 | 0.642 |
| 8.32 | 0.622 inestable |
| 9.25 | 0.620 " |

fig.IV-6, Curva absorbancia - pH del quelato Fe-DPQAM.



IV-1.2.7. Cantidad óptima de reactivo.

En diversas muestras conteniendo todas ellas 4 ppm de Fe(II), se añaden volúmenes variables de reactivo, a fin de conocer la cantidad necesaria del mismo, para la total formación del quelato. Las absorbancias medidas a 685 nm, se exponen en la Tabla (IV-6bis). De ella se deduce que para 4 ppm de Fe(II) son suficientes 3 ml de reactivo disuelto en dimetilformamida al 0.1%; sin embargo, se añadirán 5 ml de éste, con objeto de desplazar hacia la derecha el equilibrio o en previsión de muestras con mayor concentración de Fe(II) o de interferencias consumidoras de reactivo.

IV-1.2.8. Condiciones óptimas para la formación del complejo Fe(II) - DPQAM.

Con objeto de determinar las condiciones óptimas de la reacción entre el Fe(II) y la DPQAM, se han estudiado diversos parámetros, cuyos resultados quedan expresado en las Tablas (IV-2, IV-5, IV-6 y IV-6 bis).

De ello se deduce que:

A) Que la DPQAM forma con el Fe(II) un complejo muy estable dentro de una amplia gama de pH, considerando, sin embargo, óptimo el pH dado por el tampón AcH/Ac⁻, de acuerdo con los resultados experimentales obtenidos.

TABLA IV-3

Elección de la Long.
de onda máxima
Fe(II) 4 ppm.

| nm. | Absorbancia |
|-----|-------------|
| 680 | 0.662 |
| 685 | 0.641 |
| 690 | 0.632 |
| 700 | 0.546 |

TABLA IV-4

Influencia del tiempo en
la formación del quelato
Fe(II) 4 ppm.

| Tiempo (min.) | Absorbancia |
|---------------|-------------|
| 1 | 0.625 |
| 3 | 0.635 |
| 5 | 0.640 |
| 10 | 0.642 |
| 15 | 0.643 |
| 20 | 0.641 |
| 30 | 0.644 |
| 60 | 0.642 |

TABLA IV-5

Influencia de la fuerza iónica

| M | Absorbancia |
|------|-------------|
| 0.00 | 0.642 |
| 0.05 | 0.641 |
| 0.10 | 0.647 |
| 0.15 | 0.642 |
| 0.20 | 0.641 |

TABLA IV-6
Influencia del orden de adición

| Orden de adición | Absorbancia |
|-------------------|-------------|
| Fe, DPQAM, tampón | 0.640 |
| Fe, tampón, DPQAM | 0.643 |
| DPQAM, tampón, Fe | 0.639 |
| DPQAM, Fe, tampón | 0.641 |
| Tampón, Fe, DPQAM | 0.640 |
| Tampón, DPQAM, Fe | 0.641 |

TABLA IV-6 bis
Influencia de la conc. de reactivo

| ml de reactivo al 0,1% en dimetilformamida. | Absorbancia |
|--|-------------|
| 0.5 | 0.159 |
| 1.0 | 0.288 |
| 2.0 | 0.470 |
| 3.0 | 0.636 |
| 4.0 | 0.640 |
| 5.0 | 0.642 |
| 6.0 | 0.641 |
| 7.0 | 0.643 |
| 10.0 | 0.642 |

B) Que es conveniente, pero no absolutamente necesario, usar un reductor, siendo el ácido ascórbico el más conveniente.

C) Que el orden de adición y la fuerza iónica no influyen en la formación del quelato.

D) Que la concentración óptima de reactivo es a partir de 3 ml, pero se usan 5 ml de éste disueltos en dimetilformamida al 0,1%, a fin de garantizar un cierto exceso ante la posible presencia de otros iones metálicos.

El conjunto de experiencias desarrolladas permite establecer la siguiente

Técnica. En matraces aforados de 25 ml, se disponen volúmenes variables de la disolución que contiene Fe(II). Seguidamente se agrega 1 ml de ácido ascórbico al 5%, 5 ml de reactivo al 0,1% disuelto en dimetilformamida, 5 ml de tampón AcH/Ac⁻ de pH 4,52, 2,5 ml de KCl 1 M (para lograr una fuerza iónica de 0,1) y agua destilada hasta el enrase. Se mide la absorbancia a 685 nm frente a agua en cubetas de vidrio con un paso de luz de 1 cm.

IV-1.2.9. Influencia de la concentración de Fe(II) sobre la absorbancia. Cumplimiento de la ley de Beer para el complejo Fe/DPQAM.

Para el estudio de la ley de Beer se preparan con la sistemática ya descrita en el apartado anterior, una serie de muestras que cubren el rango de concentraciones de Fe(II) comprendido entre 0.25 y 6.5 ppm, midiendo sus absorbancias a 685 nm.

La linealidad entre la absorbancia y la concentración de Fe(II) en el intervalo de concentraciones estudiados, queda de manifiesto en la fig.(IV-7).

Las pendientes de las rectas de calibrado se calculan por el método de los mínimos cuadrados, siendo los valores hallados

$$b_{685} = 0.168$$

Considerando que las rectas pasan por el origen de coordenadas, la expresión matemática de ellas es $y = b x$. La absorptividad molar, ϵ , se deduce de la expresión de la ley de Beer:

$$y=A= \epsilon c l = b x, \text{ siendo}$$

A=Absorbancia
l=1.0 cm de paso de luz
c=conc. de Fe(II) en iones g/l
x=conc. de Fe(II) en ppm

$$\epsilon = \frac{b x}{1 c} = \frac{\text{Pat. } b}{1} \quad 103$$

sustituyendo en esta fórmula los correspondientes valo-

res numéricos, se obtiene la siguiente absorptividad molar:

$$\epsilon_{685} = 9,4 \cdot 10^3$$

TABLA IV-7

Ley de Beer del complejo Fe - DPQAM

| ppm | Absorbancia |
|------|-------------|
| 0.54 | 0.085 |
| 1.00 | 0.170 |
| 1.61 | 0.264 |
| 2.15 | 0.361 |
| 2.89 | 0.456 |
| 3.22 | 0.500 |
| 3.75 | 0.596 |
| 4.29 | 0.690 |
| 4.83 | 0.785 |
| 5.90 | 0.955 |
| 6.44 | 1.044 |

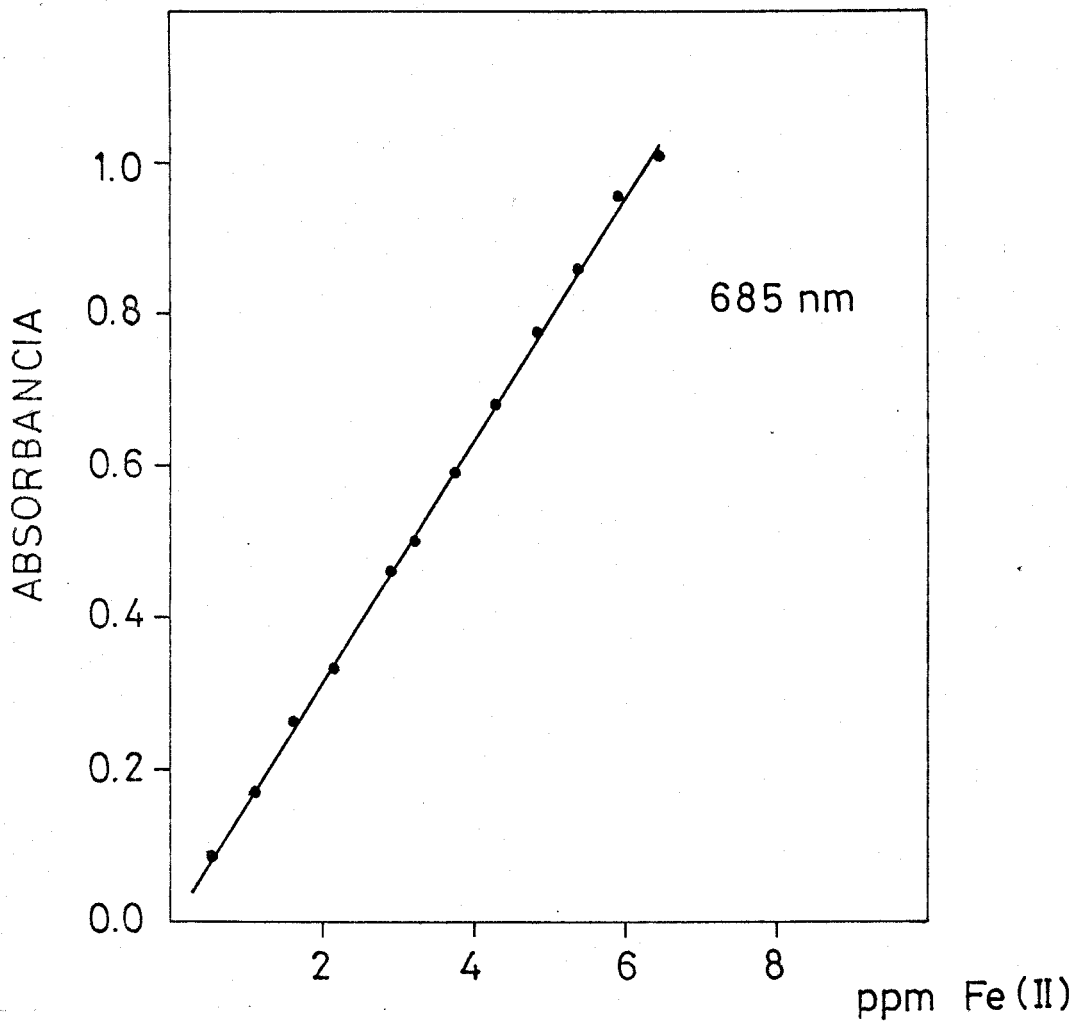


fig. IV-7, Ley de Beer del quelato Fe(II) - DPQAM

IV-1.3.-. Seguridad y precisión del método.

Una vez detallado en el apartado IV-1.2.6. el procedimiento para el desarrollo de la reacción Fe(II)-DPQAM, el gráfico de Ringbom, permite calcular el intervalo de concentraciones de Fe(II) en el que el error de la determinación sea mínimo, situando en abcisas los logaritmos de las concentraciones de ión metálico y en ordenadas los porcentajes de transmisión correspondientes. Los datos empleados han sido los de la ley de Beer y los resultados obtenidos aparecen en la Tabla (IV-8) y fig. (IV-8).. Se comprueba la perfecta linealidad entre 1 y 6 ppm de Fe(II) para las medidas efectuadas a 685 nm, siendo esta, por tanto, la zona de máxima seguridad.

También se estudia la reproductividad del método propuesto en una serie de 11 muestras idénticas, todas ellas con 4 ppm de Fe(II), concentración comprendida en la zona del mínimo error. Según las indicaciones de W. J. Youden (160) y representado por x los valores de la absorbancia a 685 nm, por $x-\bar{x}$ las diferencias existentes entre cada valor de x y la media aritmética \bar{x} de todos ellos, y por $(x-\bar{x})^2$ los cuadrados de estas diferencias, se obtiene la Tabla (IV-9) de la que se deduce que:

$$\bar{x} = 0,642$$

$$(x-\bar{x})^2 = 96.10^{-6}$$

Se tiene por tanto:

TABLA IV-8

Gráfica de Ringbom del complejo Fe(II) - DPQAM

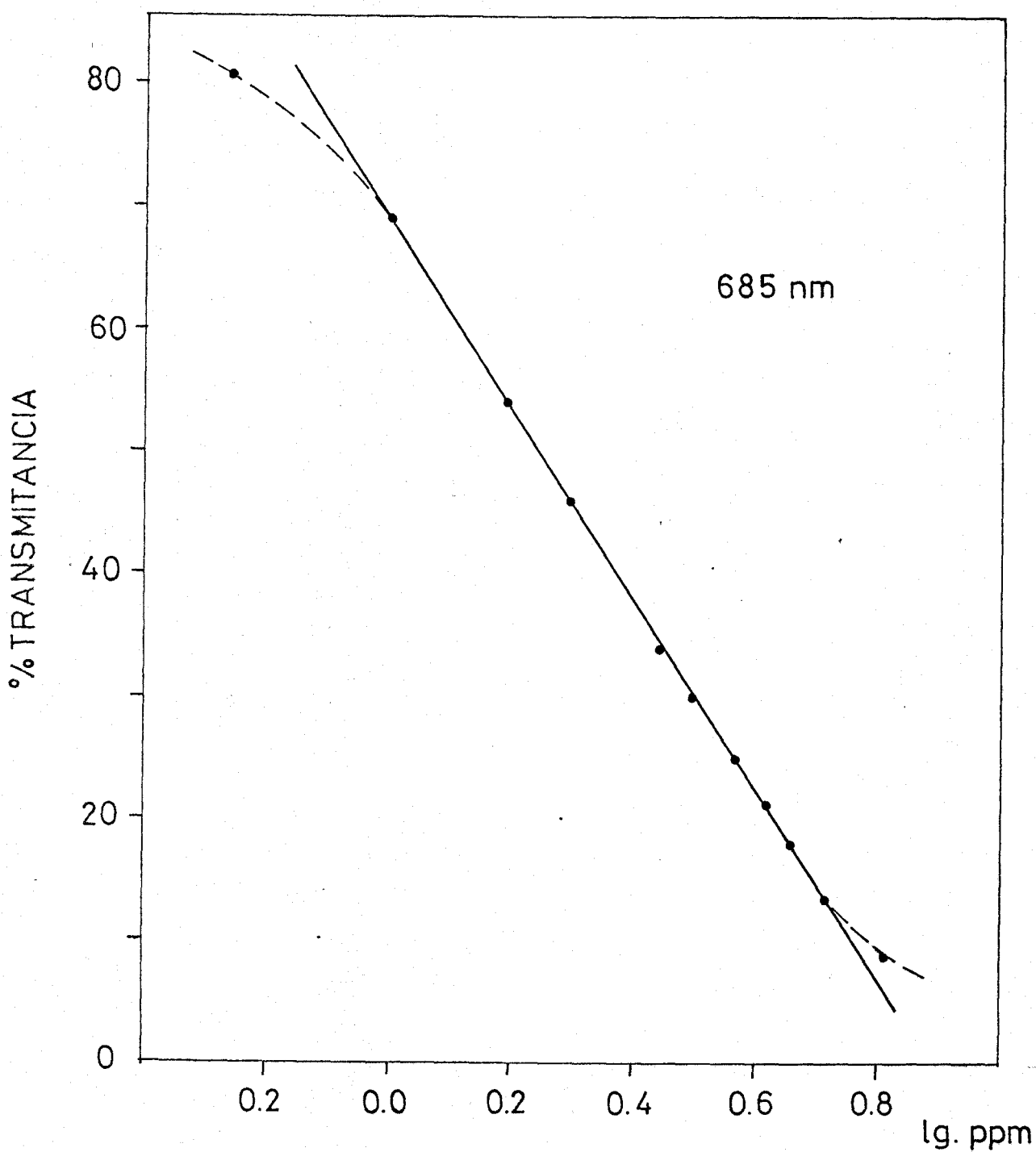
| lg. de la conc. de Fe(II) | % de Trans. |
|------------------------------|-------------|
| - 0,26 | 82,1 |
| 0,03 | 69,0 |
| 0,20 | 54,3 |
| 0,33 | 46,5 |
| 0,46 | 34,8 |
| 0,50 | 31,7 |
| 0,57 | 25,5 |
| 0,63 | 20,9 |
| 0,68 | 17,9 |
| 0,73 | 14,0 |

TABLA IV-9

Reproductividad del método

| $x \cdot 10^3$ | $(x-\bar{x}) \cdot 10^3$ | $(x-\bar{x})^2 \cdot 10^6$ |
|----------------|--------------------------|----------------------------|
| 645 | 3 | 9 |
| 641 | -1 | 1 |
| 640 | -2 | 4 |
| 641 | -1 | 1 |
| 639 | -3 | 9 |
| 650 | 8 | 64 |
| 641 | -1 | 1 |
| 642 | 0 | 0 |
| 644 | 2 | 4 |
| 641 | -1 | 1 |
| 642 | 0 | 0 |

fig. IV-8, Gráfica de Ringbom del quelato Fe-DPQAM



Desviación típica de una medida

$$s = \sqrt{\frac{(x - \bar{x})^2}{n - 1}} = \sqrt{\frac{96 \cdot 10^{-6}}{n - 1}} = 33,66 \cdot 10^{-3}$$

Desviación típica de la media

$$s_m = \frac{s}{\sqrt{n}} = \frac{3,066 \cdot 10^{-3}}{\sqrt{11}} = 0,93 \cdot 10^{-3}$$

Para los 10 grados de libertad y 95% de límite de confianza, el parámetro t vale 2,23 y el porcentaje de error en la media de 11 determinaciones es:

$$\% \text{ Error} = \frac{100 \ t \ s_m}{\bar{x}} = \frac{100 \ 2,23 \ 0,93 \ 10^{-3}}{0,642} = 0,32\%$$

que está dentro de los límites permitidos en fotometría.

El 95% de la serie de las medidas está comprendido entre

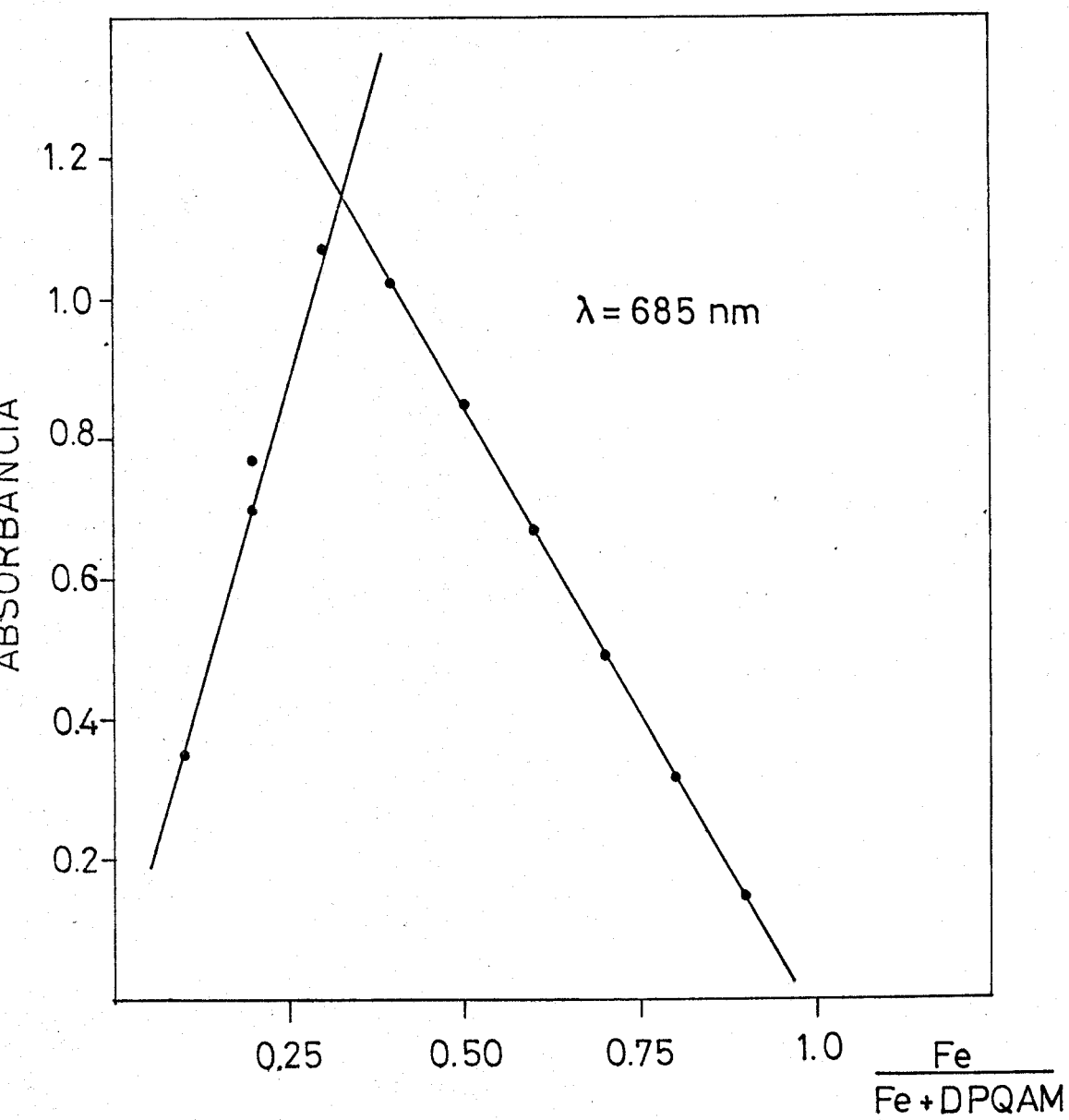
$$0,642 \pm 0,002$$

IV-1.4.- Estudio de la naturaleza del complejo.

IV-1.4.1. Estequiometria en disolución. (161)

Se emplea el Método de Job de las Variaciones Conti

fig. IV-9, Estequiometría del quelato Fe(II) - DPQAM



nuas. Se emplean disoluciones de Fe(II) $9,61 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ y la misma concentración para el ligando, disponiéndose en matraces de 25 ml de modo que la suma de sus concentraciones molares sea constante. A todas las muestras se les añade 1 ml de ácido ascórbico al 5%, 5 ml de tampón -- AcH/Ac y la cantidad necesaria de etanol para que la proporción de éste sea la misma en todas las muestras, realizándose las medidas de absorbancias la longitud de onda de 693 nm. Los valores obtenidos se reseñan en la Tabla (IV-10) y se representan en la fig(IV-9) Dichos valores muestran que la máxima absorción corresponde a la fracción molar 0,33 que confirma la relación 1: 2 Fe-ligando para el complejo

TABLA IV-10

Estequiometría de Fe/DPQAM en medio homogéneo

| Fe/Fe + DPQAM | Absorbancia |
|---------------|-------------|
| 0.1 | 0.350 |
| 0.2 | 0.700 |
| 0.3 | 1.071 |
| 0.5 | 0.851 |
| 0.6 | 0.672 |
| 0.7 | 0.495 |
| 0.8 | 0.311 |
| 0.9 | 0.151 |
| 0.4 | 1.025 |

IV-1.4.2. Estudio de la carga del complejo con resinas de cambio iónico.

Para la mejor comprensión de la naturaleza del complejo formado entre el Fe(II) y la DPQAM se aborda el estudio de la carga del mismo a distintos valores de pH, empleándose resinas de intercambio catiónico y aniónico.

Las muestras contienen 10 ppm y son preparadas según (IV-1.2.8) fijándose el pH con disoluciones reguladoras Ac^-/AcH o $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ o con disoluciones de HCl o NaOH. Se hacen pasar 5 ml de la disolución del complejo a través de una columna de 10 cm de altura por 2 de diámetro, empaquetada con resina "Dowex" 50-X8 de intercambio catiónico o bien con resina "Dowex" 1-X8 de intercambio aniónico. El quelato se eluye con una disolución de composición análoga a la muestra, pero sin complejo. Los resultados son:

El complejo es retenido por la resina catiónica desde pH 2 hasta pH 6,5.

La resina aniónica no retiene al complejo en las condiciones ensayadas.

De estos resultados se deduce que el complejo ferroso de DPQAM presenta una especie cargada positivamente en medio ligeramente ácido.

IV-1.5.--. Influencia de iones extraños. Interferencias.

Se estudia el orden de magnitud de la perturbación de iones extraños en la determinación fotométrica del Fe(II) con la DPQAM, procurandose en todos los casos hallar la cantidad mínima que interfiere de forma apreciable. Las muestras se preparan en las condiciones establecidas en el apartado IV-1.2.7. con 4 ppm de Fe(II) y cantidades variables de los distintos iones hasta un límite máximo de 100 ppm para cationes y de 1000 ppm para aniones. Las medidas de absorbancias obtenidas a 685 nm aparecen en las Tablas

TABLA IV-11

Interferencias de cationes Fe(II):4 ppm

| Catión extraño ppm | Sal empleada | Absorb. | Fe hallado ppm |
|-----------------------|---|----------|-------------------|
| 100 Ag | Ag NO ₃ | 0.640 | 4.0 |
| 100 Pb | Pb(NO ₃) ₂ | turbidez | |
| 50 Pb | Pb(NO ₃) ₂ | 0.641 | 4.0 |
| 100 Tl | Tl(CH ₃ COO) | 0.639 | 4.0 |
| 100 W(VI) | Na ₂ WO ₄ 2H ₂ O | 0.650 | 4.0 |
| 100 Hg ²⁺ | HgCl ₂ | turbidez | |
| 50 " | " | " | |
| 25 " | " | 0.639 | 4.0 |

TABLA IV-12 (Continuación) Interferencias

| Catión extraño ppm | Sal empleada | Absorb. | Fe hallado ppm |
|-----------------------|---|----------|-------------------|
| 100 Hg ₂ | Hg ₂ Cl ₂ | 0.642 | 4.0 |
| 100 Bi(III) | Bi(NO ₃) ₃ 5H ₂ O | 0.157 | 1.0 |
| 50 Bi(III) | Bi(NO ₃) ₃ 5H ₂ O | 0.275 | 1.7 |
| 25 Bi(III) | Bi(NO ₃) ₃ 5H ₂ O | 0.401 | 2.5 |
| 10 Bi(III) | Bi(NO ₃) ₃ 5H ₂ O | 0.640 | 4.0 |
| 50 Cu(II) | Cu SO ₄ 5H ₂ O | 0.161 | 1.0 |
| 25 Cu(II) | Cu SO ₄ 5H ₂ O | 0.321 | 2.0 |
| 10 Cu(II) | Cu SO ₄ 5H ₂ O | 0.641 | 4.0 |
| 100 Cd(II) | Cd SO ₄ | 0.676 | 4.2 |
| 25 Pd | Pd Cl ₂ | turbidez | |
| 10 Pd | Pd Cl ₂ | 0.653 | 4.0 |
| 100 As(III) | As ₂ O ₃ | 0.642 | 4.0 |
| 100 Sb(III) | SbCl ₃ | 0.422 | 2.6 |
| 50 Sb(III) | SbCl ₃ | 0.639 | 4.6 |
| 10 Sn(II) | Sn Cl ₂ 5H ₂ O | 0.256 | 1.6 |
| 100 Mo(VI) | Na ₂ MO ₄ | 0.643 | 4.0 |
| 10 Pt(IV) | H ₂ PtCl ₆ | 0.640 | 4.0 |
| 10 Au(III) | AuCl ₃ | 0.723 | 4.5 |
| 5 Au(III) | AuCl ₃ | 0.651 | 4.0 |

TABLA IV-12 (Continuación)

| Catión extraño ppm | Sal empleada | Absorb. | Fe hallado ppm |
|-----------------------|----------------------------|---------|-------------------|
| 100 Cr(VI) | K_2CrO_4 | 0.695 | 4.3 |
| 50 Cr(VI) | " | 0.653 | 4.0 |
| 100 UO_2 (II) | $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ | 0.642 | 4.0 |
| 100 Zr(IV) | $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ | 0.512 | 3.2 |
| 50 Zr(IV) | $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ | 0.640 | 4.0 |
| 10 V(IV) | $Na_2VO_3 \cdot 6H_2O$ | 0.661 | 4.1 |
| 100 Th(IV) | $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ | 0.644 | 4.0 |
| 100 La(III) | $La(NO_3)_3$ | 0.639 | 4.0 |
| 100 Ce(IV) | $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$ | 0.641 | 4.0 |
| 100 Ni(II) | $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ | 0.247 | 1.5 |
| 50 Ni(II) | $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ | 0.420 | 2.6 |
| 25 Ni(II) | $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ | 0.640 | 4.0 |
| 100 Co(II) | $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ | 0.085 | 0.13 |
| 50 Co(II) | $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ | 0.176 | 1.1 |
| 10 Co(II) | $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ | 0.642 | 4.0 |
| 100 Mn(II) | $MnCl_2$ | 0.300 | 1.9 |
| 50 Mn(II) | $MnCl_2$ | 0.405 | 2.5 |
| 25 Mn(II) | $MnCl_2$ | 0.640 | 4.0 |
| 100 Zn(II) | $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ | 0.524 | 3.4 |

TABLA IV-12 (Continuación)

| Catión extraño ppm | Sal empleada | Absorb. | Fe hallado ppm |
|-----------------------|--------------------------|----------|-------------------|
| 50 Zn(II) | $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ | 0.638 | 4.0 |
| 100 In | $InCl_3$ | 0.550 | 3.3 |
| 100 Rb(I) | RbCl | 0.641 | 4.0 |
| 100 Mg(II) | $Mg(NO_3)_2$ | 0.643 | 4.0 |
| 100 Ca(II) | $Ca(NO_3)_2$ | 0.644 | 4.0 |
| 100 Sr(II) | $Sr(NO_3)_2$ | turbidez | |
| 100 Ba(II) | $Ba(NO_3)_2$ | turbidez | |

TABLA IV-13

Interferencias de aniones (Fe(II) 4 ppm)

| Anión extraño ppm | Sal empleada | Absorb. | Fe hallado ppm |
|-----------------------------------|---|----------|-------------------|
| 1.000 PO_4^{3-} | $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 0.635 | 4.0 |
| 1.000 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | turbidez | |
| 100 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 0.644 | 4.0 |
| 1.000 citrato | $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 0.641 | 4.0 |
| 1.000 tartrato | $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 0.642 | 4.0 |
| 100 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ | $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ | 0.633 | 3.9 |
| 1.000 F^- | NaF | 0.270 | 1.7 |
| 500 F^- | NaF | 0.645 | 4.0 |
| 1.000 I^- | NaI | 0.652 | 4.0 |
| 1.000 SCN^- | NH_4SCN | 0.638 | 4.0 |
| 1.000 ClO_4^- | $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 0.665 | 4.1 |
| 10 EDTA | $\text{Na}_2\text{-EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 0.545 | 3.4 |
| 5 EDTA | $\text{Na}_2\text{-EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 0.637 | 4.0 |

IV-1.6.- Interferencias. Discusión de resultados.

Dado que el complejo de Fe-DPQAM absorbe a 685 nm y la mayoría de los complejos que forman este reactivo, lo hacen en la zona del ultravioleta o comienzos visible, es lógico que la reacción de complejación Fe-DPQAM tenga pocas interferencias.

De los resultados experimentales, se deduce -- que se puede determinar Fe 4 ppm en presencia de 100 ppm de Ag (I), Tl(I), W(VI), Hg_2^{2+} , Cd(II), As(III), UO_2^{2+} (II), Th(IV), Ce(IV), Ca(II), Mg(II), Rb(I), y Li(I). En presencia de 50 Sb(III), 50 Cr(VI), Zr(IV), 25 de Ni(II) y 25 Mn(II).

Con Bi(III), Co(II), Pd(II) y Au(III) sólo es posible determinar la presencia de 10 ppm de estos cationes

Por otra parte la presencia de ácido ascórbico da lugar a la reducción de ciertos cationes como Au(III), Cr(IV) y la presencia de SO_4^{2-} procedente de la sal de Fe(II) provoca la precipitación de Sr(II), Ba(II) y Pb(II).

Los aniones se han ensayado hasta un nivel de concentración Tabla(IV-13) de 1.000 ppm. Interfieren EDTA hasta 5 ppm. oxalatos 100 ppm y floururo 500 ppm. Los demás aniones ensayados no interfieren. Percloratos e ioduros aumentan ligeramente la absorbancia tal vez debido a una precipitación incipiente.

IV-2. ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DE LA REACCION DE
COMPLEJACION ENTRE EL Fe(II) Y LA 6-Me-PQAM .

IV-2.1. Comportamiento cualitativo de la 6-Me-PQAM fren-
te a los iones metálicos.

Se prueba la reaccionabilidad de la 6-Me-PQAM - siguiendo el orden que establece la marcha analítica clásica y la técnica indicada para la DPQAM. La reacción - más interesante ha resultado ser, como en el reactivo anterior la que presenta el Fe(II).

Otros reactivos que también dan reacciones interesantes son el Ni(II), Co(II), Zn y Cu.

Los resultados vienen consignados en las Tablas (IV-14. y IV-15).

IV-2.2. Espectros de absorción U.V. visible del espectro.

Cuando se mezclan disoluciones diluidas de Fe(II) con otras de reactivo disuelto en etanol, se obtiene un compuesto verde soluble. Han sido registrados los espectros de este quelato a distintos pH que se muestran en la fig. (IV-10.(a))

También han sido registrados los espectros de la 6-Me-PQAM con otros cationes. Fig. (10 (b)).

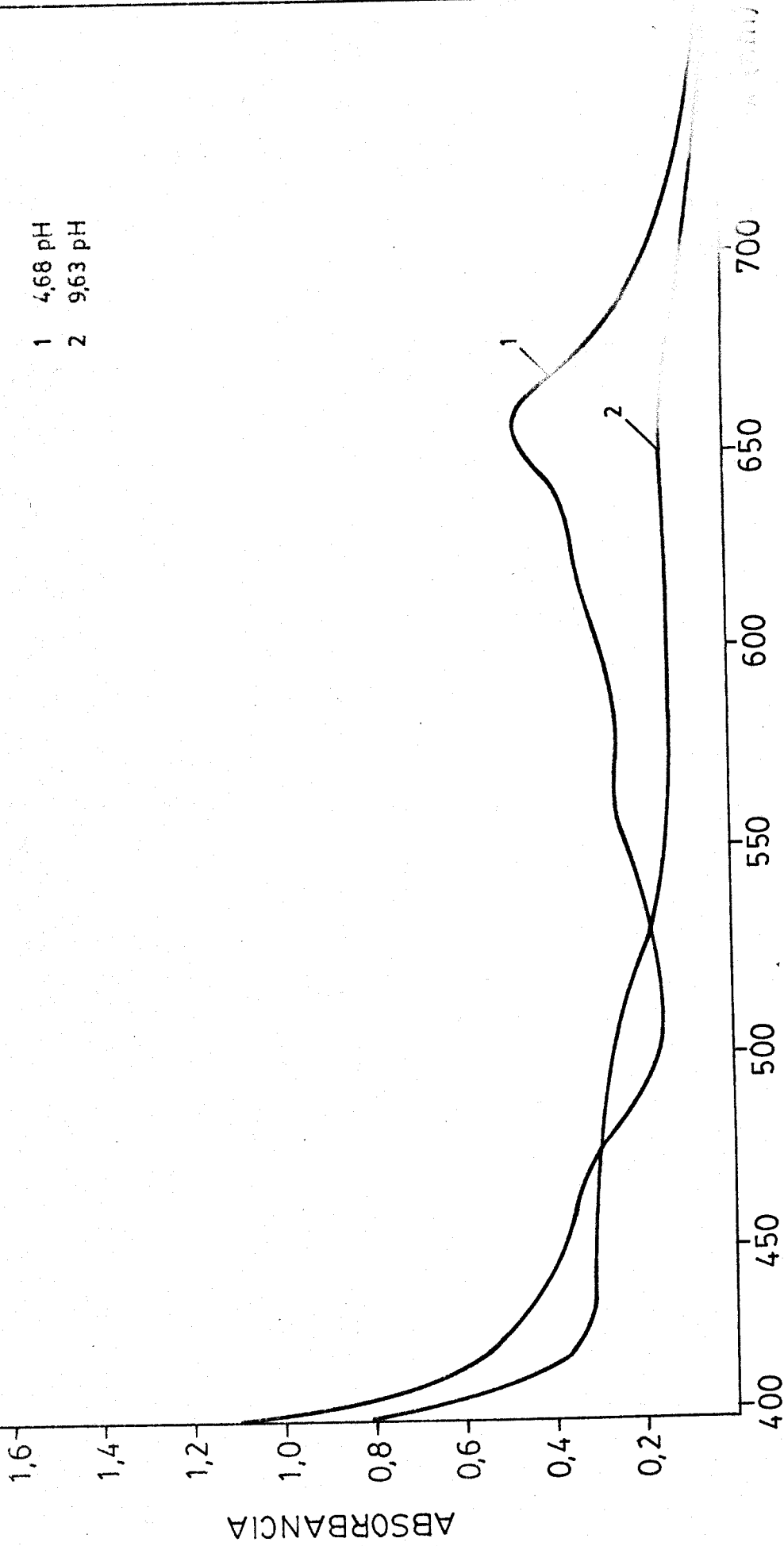


fig. IV-10(a), Espectros del quelato Fe-6PQAM a distintos pH.

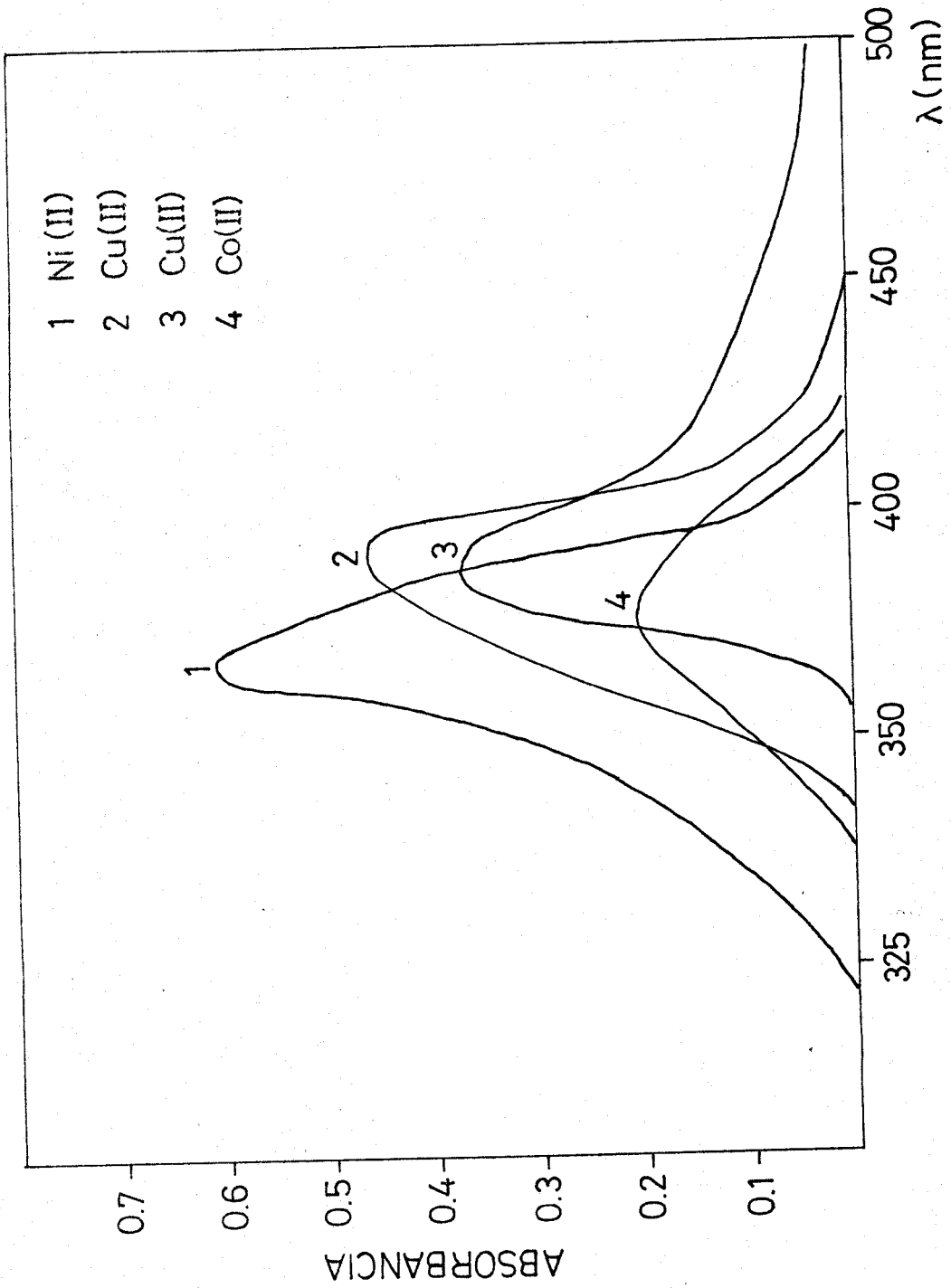


fig.IV-10(b), Espectros de 6Me PQAM con varios cationes.

TABLA IV-14

Reaccionabilidad de 6Me-PQAM

| Grupo analítico. | Cationes ensayados y sus sales | Reaccionan |
|------------------|---|--|
| I | AgNO_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{NO}_3\text{Hg}\cdot\text{H}_2\text{O}$ $\text{TlCH}_3\text{-COO}$, $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | Ag, Pb. |
| II-A | HgCl_2 , $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, CdSO_4 , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, PdCl_2 | Hg(II), Cu(II), Cd(II), Bi(III), Pd(II). |
| II-B | AsO_3Na_3 , SbCl_3 , $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2(\text{Cl}_6\text{Pt})$, AuCl_3 , Na_2MoO_4 | Pt. |
| III-A | $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, K_2CrO_4 , $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$ $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{NH}_4\text{VO}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrOCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | Fe(II), Fe(III), V(V). |
| III-B | $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | Mn(II), Ni(II), Zn(II), Co(II). |
| IV | $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, SrCl_2 | |
| V | $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, Li_2CO_3 , NaCl , KCl , RbCl | |

TABLA IV-15

Comportamiento cualitativo de la 6-Me-PQAM frente a los iones metálicos metálicos. Medio AcH/Ac⁻

| Catión | Color |
|-------------------------------|---|
| Ag | amarillo |
| Pb | amarillo |
| Tl | no reacciona |
| W | no reacciona |
| Hg ² | amarillo |
| Bi | amarillo fuerte |
| Cu ² | amarillo verdoso |
| Cd ² | amarillo muy claro |
| Zn ² | amarillo muy claro |
| Pd ² | aparece un poco rojo al cabo de cierto tiempo - inestable |
| As ³ | no reacciona |
| Sb ³ | no reacciona |
| Sn ² | |
| Mo ⁶ | no reacciona |
| Pt ⁴ | amarillo muy claro |
| Au ³ | se reduce |
| Fe ³ | amarillo fuerte |
| Al ³ | no reacciona |
| Cr ⁶ | se reduce a Cr ³ |
| UO ₂ ²⁺ | no reacciona |
| Zr | no reacciona |
| Ti ² | amarillo |
| V | amarillo |

TABLA IV-15 Cont.

Comportamiento cualitativo de la 6-Me-PQAM frente a los iones metálicos.

| Catión | Color |
|--------|---------------------|
| Th | no reacciona |
| La | no reacciona |
| Ni | amarillo muy pálido |
| Co | pardo claro |
| Mn | amarillo |
| Ca | no reacciona |
| Sr | no reacciona |
| Ba | no reacciona |
| Mg | no reacciona |

IV-2.3. Influencia del pH.

Con objeto de determinar el pH óptimo en la absorbancia del complejo formado, se preparan una serie de muestras siguiendo la técnica ya descrita para la DPQAM.

Los valores obtenidos se reflejan en la Tabla (IV-16).

En la fig.(IV-11)se refleja la curva absorbancia-pH. Las medidas se han realizado a 645, 650 y 655 nm - que corresponden a las longitudes de onda de máxima absorción del complejo.

De los valores obtenidos se deduce que para pH comprendidos entre 3.7 y 6 los valores de la absorbancia permanecen prácticamente constantes.

TABLA IV-16

Influencia del pH en la fotometría del complejo
Fe-6-Me-PQAM.

| pH | ABSORBANCIA | | |
|-------|-------------|-------|-------|
| | 645 | 650 | 655 |
| 1.58 | 0.302 | 0.320 | 0.325 |
| 2.06 | 0.300 | 0.320 | 0.325 |
| 2.36 | 0.302 | 0.322 | 0.328 |
| 2.68 | 0.305 | 0.326 | 0.331 |
| 3.07 | 0.325 | 0.347 | 0.350 |
| 3.18 | 0.341 | 0.363 | 0.368 |
| 3.27 | 0.350 | 0.373 | 0.379 |
| 3.67 | 0.398 | 0.421 | 0.430 |
| 4.10 | 0.400 | 0.432 | 0.443 |
| 4.68 | 0.403 | 0.434 | 0.446 |
| 4.92 | 0.402 | 0.433 | 0.445 |
| 5.45 | 0.402 | 0.434 | 0.445 |
| 5.87 | 0.401 | 0.432 | 0.443 |
| 6.12 | 0.387 | 0.418 | 0.429 |
| 7.51 | 0.312 | 0.344 | 0.353 |
| 7.95 | 0.280 | 0.312 | 0.321 |
| 8.75 | 0.211 | 0.243 | 0.252 |
| 9.63 | 0.110 | 0.142 | 0.151 |
| 11.00 | — | 0.025 | 0.032 |

fig.IV-11, Curva absorbancia pH del quelato Fe 6Me-PQAM.

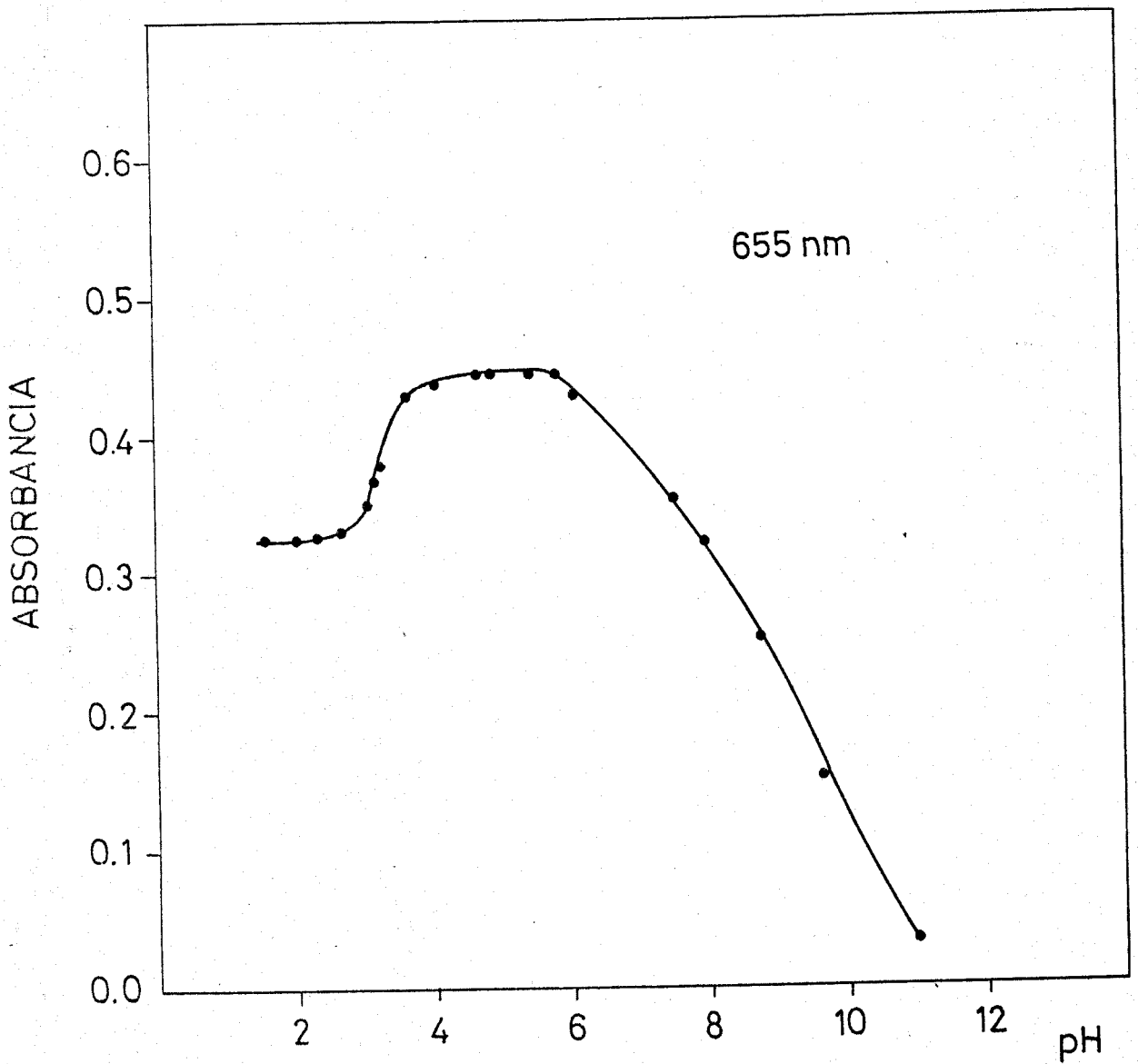


TABLA IV-17

Influencia de la fuerza iónica

| Absorbancia 655 nm | |
|--------------------|-------|
| 0.00 | 0.440 |
| 0.05 | 0.442 |
| 0.10 | 0.441 |
| 0.15 | 0.444 |
| 0.20 | 0.445 |

TABLA IV-18

Influencia de la concentración del reactivo

| ml de reactivo | Absorb. 655 nm |
|----------------|----------------|
| 0.5 | 0.100 |
| 1.0 | 0.302 |
| 1.5 | 0.364 |
| 2.0 | 0.406 |
| 2.5 | 0.427 |
| 3.0 | 0.437 |
| 3.5 | 0.443 |
| 4.0 | 0.442 |
| 5.0 | 0.446 |
| 6.0 | 0.444 |

TABLA IV-19

Influencia del orden de adición

| Orden de adición | Absorbancia 665 nm |
|-----------------------|--------------------|
| Fe, reactivo, tampón | 0.442 |
| Fe, tampón, 6-Me-PQAM | 0.445 |
| 6-Me-PQAM, Fe, tampón | 0.446 |
| 6-Me-PQAM, tampón, Fe | 0.443 |
| tampón, Fe, 6-Me-PQAM | 0.442 |
| tampón, 6-Me-PQAM, Fe | 0.440 |

El conjunto de parámetros estudiados permite establecer la siguiente

Técnica. En matraces aforados de 25 ml. se disponen volúmenes variables de la disolución que contiene Fe(II). Seguidamente se agrega 1 ml. de ácido ascórbico al 5%, 5 ml. de reactivo disuelto en etanol al 0.1%, 5 ml. de disolución de tampón AcH/Ac⁻ de pH 4.52, 2,5 ml. de KCl 1 M (para lograr una fuerza iónica de 0.1) y agua destilada hasta el enrase. Se mide la absorbancia a 665 nm. frente a agua destilada en cubetas de vidrio de 1 cm. de paso de luz.

TABLA IV-20

Cumplimiento de la ley de Beer

| Ppm Fe(II) | A B S O R B A N C I A | | |
|------------|-----------------------|--------|--------|
| | 645 nm | 655 nm | 665 nm |
| 0.5 | 0.060 | 0.070 | 0.050 |
| 1.0 | 0.120 | 0.140 | 0.095 |
| 1.5 | 0.160 | 0.176 | 0.137 |
| 2.0 | 0.205 | 0.226 | 0.192 |
| 3.0 | 0.300 | 0.340 | 0.291 |
| 4.0 | 0.402 | 0.445 | 0.395 |
| 5.0 | 0.502 | 0.560 | 0.492 |
| 6.0 | 0.582 | 0.678 | 0.573 |
| 8.0 | 0.773 | 0.874 | 0.766 |

TABLA IV-21 Fig.(IV-13)

Gráfica de Ringbom del complejo Fe(II)-6-Me-PQAM

| Lg. de la conc. de Fe(II) | % de trans. (655 nm) |
|---------------------------|----------------------|
| - 0.310 | 84.1 |
| 0.000 | 72.3 |
| 0.176 | 66.8 |
| 0.301 | 55.0 |
| 0.477 | 45.5 |
| 0.600 | 36.1 |
| 0.780 | 21.0 |
| 0.900 | 13.5 |

fig. IV-12, Ley de Beer del quelato Fe-6Me PQAM

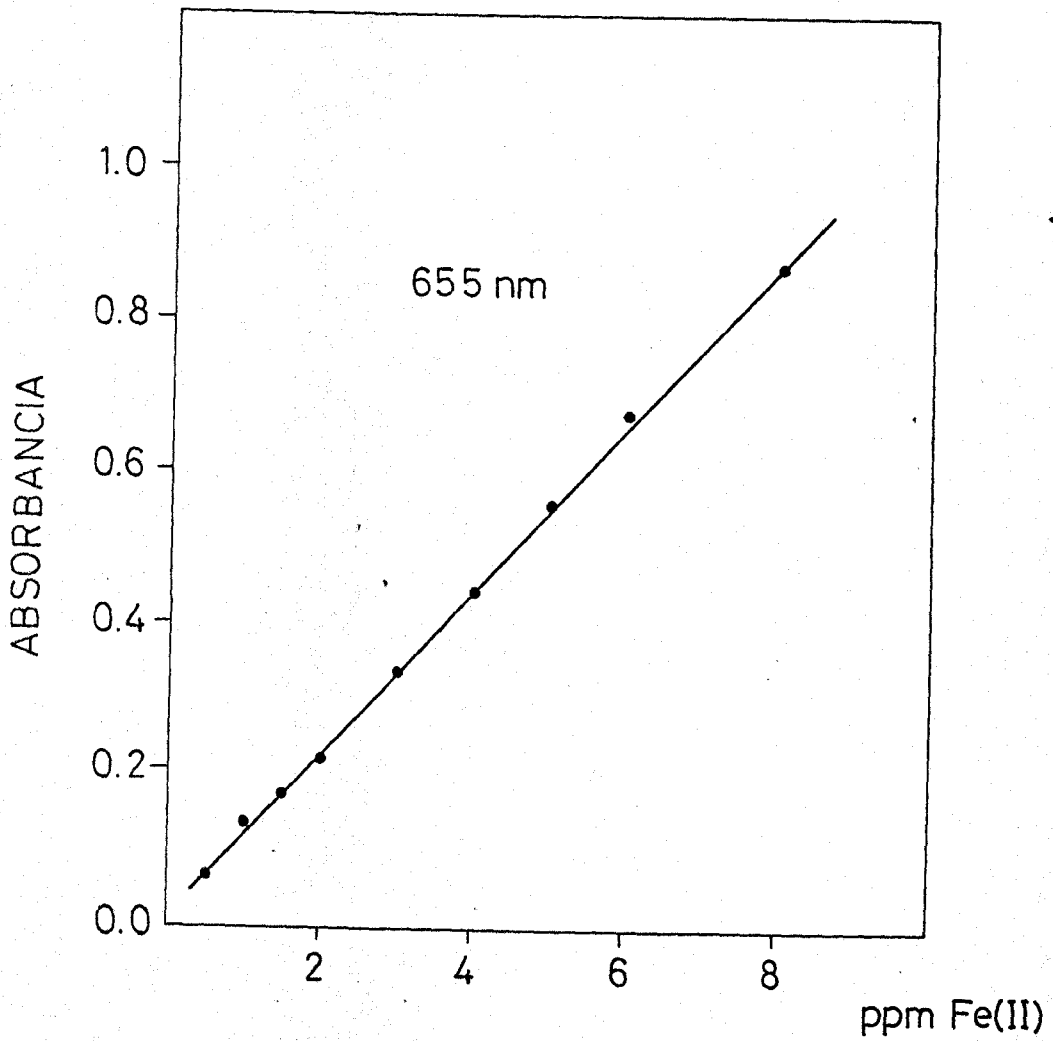
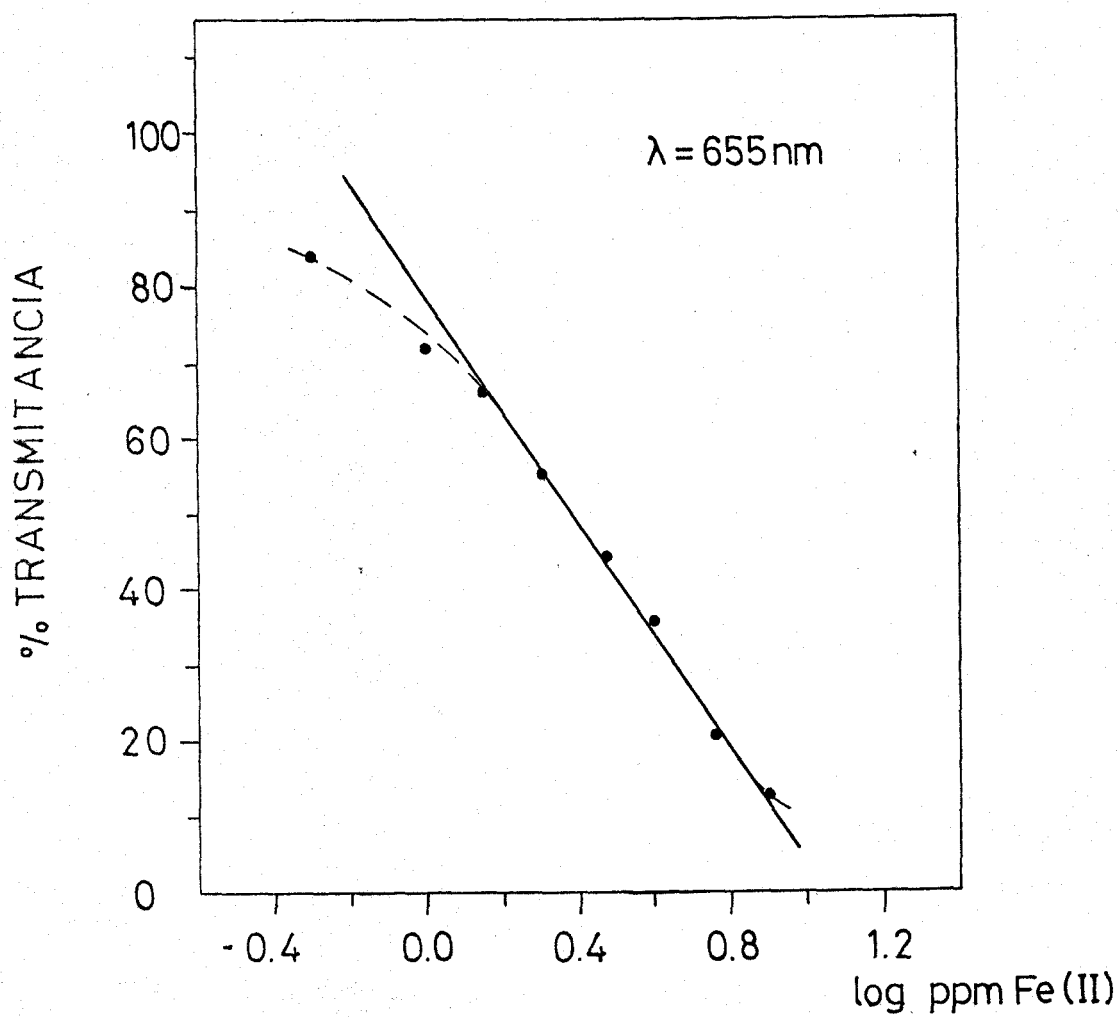


fig.IV-13, Gráfica de Ringbom del quelato Fe 6Me-PQAM.



El-VI p.p.f

IV-2.4. Influencia de la concentración de Fe(II) sobre la absorbancia. Cumplimiento de la ley de Beer.

Para el estudio de la ley de Beer se prepara con la sistemática ya descrita para la DPQAM, con la única diferencia de que el reactivo en este caso está disuelto en etanol, un conjunto de muestras que cubren el rango de concentración de Fe(II) comprendidos entre 0.5 y 8 ppm.

Se confirma la linealidad entre absorbancia y concentración de Fe(II) que se representa en la fig.(IV-12)

Las pendientes de las rectas de calibrado calculadas por el método de los mínimos cuadrados son:

$$b_{645} = 0.096 \quad \epsilon = 5.36 \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$b_{655} = 0.103 \quad \epsilon = 5.80 \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$b_{665} = 0.095 \quad \epsilon = 5.30 \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

IV-2.5. Estudio de la naturaleza del complejo.

IV-2.5.1. Estequiometría en disolución.

Se ha realizado por el método de las Variaciones Continuas. Se emplean disoluciones de Fe(II) $17.9 \cdot 10^{-4}$

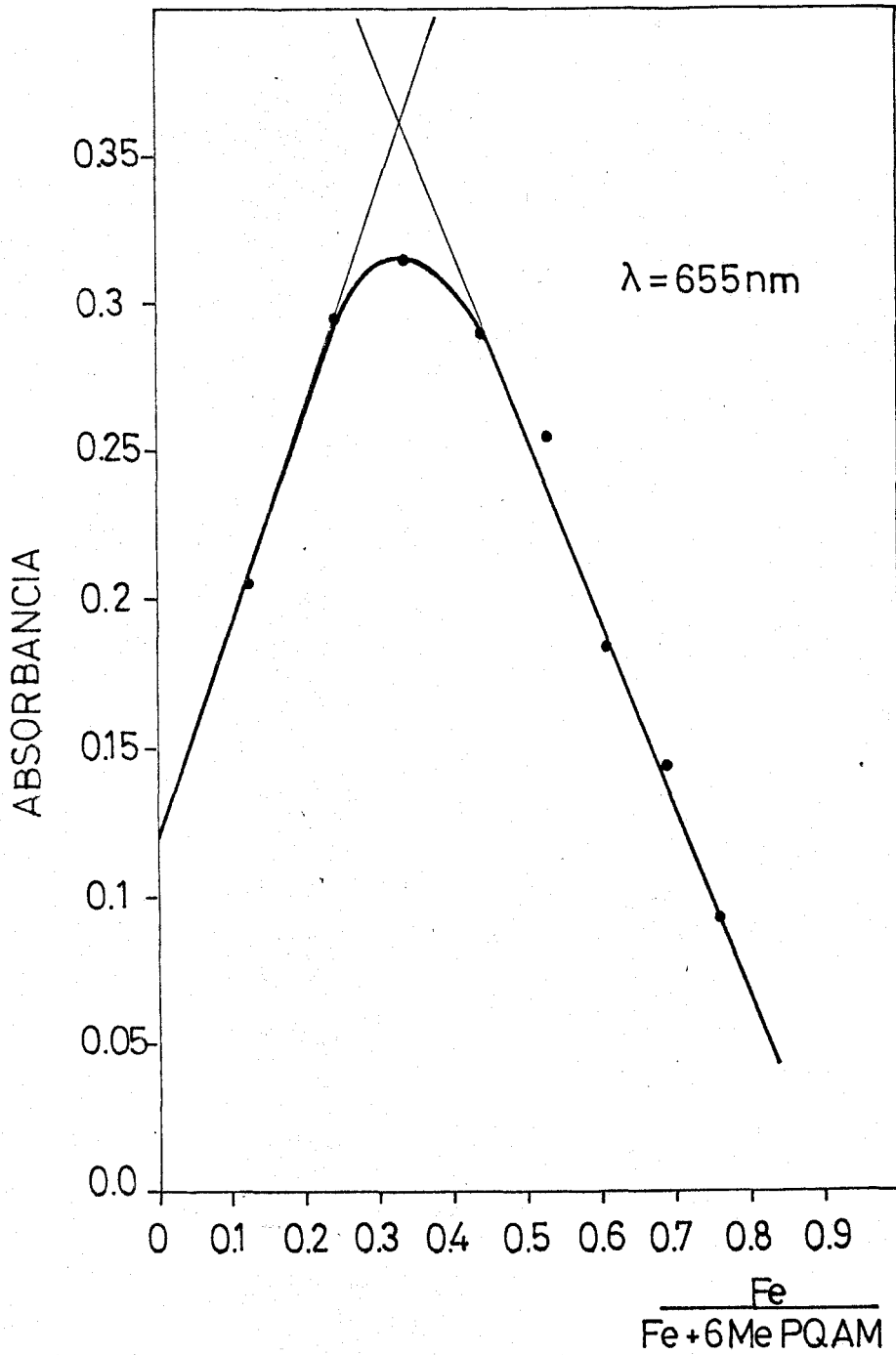


fig. IV-14, Estequiometría del quelato Fe-6Me PQAM

IV-2.6. Seguridad y precisión del método.

Operando de forma análoga al apartado IV-2.1.2.8. se obtiene que

$$\bar{x} = 0.445 \text{ y } (x - \bar{x})^2 = 1,13 \cdot 10^{-4}$$

La desviación típica de una medida

$$S := \sqrt{\frac{(x - \bar{x})^2}{n-1}} = 3.36 \cdot 10^{-3}$$

La desviación típica de la media

$$s_m = \frac{s}{\sqrt{n}} = 1.01 \cdot 10^{-3}$$

Para 10 grados de libertad y 95% como límite de confianza al parámetro veale 2.23 y el porcentaje de error en la media de 11 determinaciones es:

$$\% \text{ Error} = \frac{100 \cdot t \cdot s_m}{\bar{x}} = \frac{100 \cdot 2,23 \cdot 1.01 \cdot 10^{-3}}{0.445} = 0.50\%$$

que está dentro de los límites permitidos en fotometría.

El 95% de la serie de 11 muestras está comprendido entre

$$0.445 \pm 0.002$$

IV-2.6. Presición y seguridad del método.

TABLA IV-23

Reproductividad del método

| $x \cdot 10^3$ | $x - \bar{x} : 10^3$ | $(x - \bar{x})^2 \cdot 10^6$ |
|----------------|----------------------|------------------------------|
| 440 | -5 | 25 |
| 445 | 0 | 0 |
| 442 | -3 | 9 |
| 450 | 5 | 25 |
| 448 | 2 | 4 |
| 445 | 0 | 0 |
| 443 | -2 | 4 |
| 447 | 2 | 4 |
| 441 | -4 | 16 |
| 450 | 5 | 25 |
| 446 | 1 | 1 |

El procedimiento propuesto para determinar Fe(II) con este reactivo tiene una zona de mínimo error entre 1 y 6 ppm. El error del método es 0,50.

IV-2.7. Interferencias y su eliminación.

Se estudia el orden de magnitud de la perturbación de iones extraños en la determinación fotométrica del Fe(II) con la 6-Me-PQAM, procurando en todos los casos hallar la cantidad mínima que interfiere de forma apreciable. Las muestras se preparan en las condiciones establecidas en (IV-2.3) 4 ppm de Fe(II) y cantidades variables de los distintos iones hasta un límite máximo de 100 ppm para cationes y 1.000 para aniones. Las medidas respectivas de absorbancia obtenidas a 655 nm aparecen en las Tablas (IV-24 y IV-25).

TABLA IV-24

Interferencias de cationes (Fe(II) 4 ppm)

| Catión extraño ppm | Sal empleada | Absorb. | Fe hallado ppm |
|-----------------------|-----------------------------------|-----------|-------------------|
| 100 Ag ⁺ | AgNO ₃ | 0.460 | 4 |
| 100 Pb ²⁺ | Pb(NO ₃) ₂ | precipita | |
| 50 Pb ²⁺ | Pb(NO ₃) ₂ | 0.447 | 4 |
| 100 W ⁶⁺ | WO ₄ Na ₂ | turbidez | |
| 50 W ⁶⁺ | WO ₄ Na ₂ | 0.462 | 4 |
| 100 Hg ²⁺ | HgCl ₂ | turbidez | |
| 50 Hg ²⁺ | HgCl ₂ | turbidez | |

TABLA IV-24 (Continuación)

| Catión extraño ppm | Sal empleada | Absorb. | Fe hallado ppm |
|-----------------------|---|----------|-------------------|
| 25 Hg ²⁺ | HgCl ₂ | 0.445 | 4 |
| 100 Bi ³⁺ | Bi(NO ₃) ₃ · 5H ₂ O | 0.452 | 4 |
| 100 Cu ²⁺ | Cu(SO ₄) ₂ · 5H ₂ O | 0.100 | 0.88 |
| 50 Cu ²⁺ | Cu(SO ₄) ₂ · 5H ₂ O | 0.150 | 1.33 |
| 25 Cu ²⁺ | Cu(SO ₄) ₂ · 5H ₂ O | 0.405 | 3.6 |
| 10 Cu ²⁺ | Cu(SO ₄) ₂ · 5H ₂ O | 0.436 | 3.90 |
| 100 Cd ²⁺ | Cd(SO ₄) ₂ | 0.324 | 2.90 |
| 50 Cd ²⁺ | Cd(SO ₄) ₂ | 0.445 | 4 |
| 100 Zn ²⁺ | Zn(NO ₃) ₂ | 0.045 | 0.4 |
| 25 Zn ²⁺ | Zn(NO ₃) ₂ | 0.447 | 4 |
| 100 Pd ²⁺ | PdCl ₂ | turbidez | |
| 40 Pd ²⁺ | PdCl ₂ | 0.223 | 1.98 |
| 25 Pd ²⁺ | PdCl ₂ | 0.446 | 4 |
| 100 As ³⁺ | NaAs ₃ O ₃ | 0.445 | 4 |
| 100 Sb ³⁺ | SbCl ₃ | 0.064 | 0.57 |
| 25 Sb ³⁺ | SbCl ₃ | 0.445 | 4 |
| 100 Sn ²⁺ | SnCl ₂ · H ₂ O | 0.460 | 4 |
| 100 Mo ⁶⁺ | Na ₂ MOO ₄ | 0.480 | 4.3 |
| 100 Pt ⁴⁺ | H ₂ (PtCl ₆) | turbidez | |

TABLA IV-24 (Continuación)

| Catión extraño ppm | Sal empleada | Absorb. | Fe hallado ppm |
|-----------------------|---|----------|-------------------|
| 100 Au ³⁺ | AuCl ₃ | turbidez | |
| 25 Au ³⁺ | AuCl ₃ | 0.488 | 4.4 |
| 100 Al ³⁺ | Al(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O | 0.447 | 4 |
| 100 Cr ⁶⁺ | K ₂ CrO ₄ | 0.032 | |
| 50 Cr ⁶⁺ | K ₂ CrO ₄ | 0.440 | 4 |
| 100 Zr ⁴⁺ | ZrOCl ₂ · 8H ₂ O | 0.209 | |
| 50 Zr ⁴⁺ | ZrOCl ₂ · 8H ₂ O | 0.446 | 4 |
| 100 V ⁵⁺ | NaVO ₃ · 6H ₂ O | 0.500 | 4.4 |
| 50 V ⁵⁺ | NaVO ₃ · 6H ₂ O | 0.450 | 4 |
| 100 Th ⁴⁺ | Th(NO ₃) ₄ · 5H ₂ O | 0.445 | 4 |
| 100 La ³⁺ | La(NO ₃) ₃ | 0.445 | 4 |
| 100 Ce ⁴⁺ | Ce(NH ₄) ₂ (NO ₃) ₆ | 0.455 | 4 |
| 100 Ni ²⁺ | Ni(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O | 0.067 | 0.6 |
| 25 Ni ²⁺ | Ni(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O | 0.353 | 3.1 |
| 10 Ni ²⁺ | Ni(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O | 0.440 | 4 |
| 100 Co ²⁺ | Co(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O | 0.007 | 0 |
| 25 Co ²⁺ | Co(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O | 0.033 | 0.29 |
| 10 Co ²⁺ | Co(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O | 0.158 | 1.4 |
| 1 Co ²⁺ | Co(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O | 0.450 | 4 |

TABLA IV-24 (Continuación)

| Catión extraño ppm | Sal empleada | Absorb. | Fe hallado ppm |
|-----------------------|--|----------|-------------------|
| 100 Mn ²⁺ | MnCl ₂ 4H ₂ O | 0.325 | 2.9 |
| 50 Mn ²⁺ | MnCl ₂ 4H ₂ O | 0.450 | 4 |
| 100 Ti ⁴⁺ | TiO ₂ dis. con fus.ácida | 0.013 | |
| 25 Ti ⁴⁺ | " | 0.380 | 3.4 |
| 4 Ti ⁴⁺ | " | 0.440 | 4 |
| 100 Os | OsO ₄ | 0.002 | |
| 10 Os | OsO ₄ | 0.450 | 4 |
| 100 Ca ²⁺ | Ca(NO ₃) ₂ | 0.446 | 4 |
| 100 Sr ²⁺ | Sr(NO ₃) ₂ | turbidez | |
| 100 Ba ²⁺ | Ba(NO ₃) ₂ | turbidez | |
| 100 Mg ²⁺ | Mg(NO ₃) ₂ | 0.445 | 4 |
| 100 Rb ¹⁺ | RbCl | 0.445 | 4 |
| 100 Li ¹⁺ | LiCl | 0.445 | 4 |
| 100 In ³⁺ | | 0.445 | 4 |

TABLA IV-25

Interferencias de aniones (Fe(4 ppm)).

| Anión ensayado ppm | Sal empleada | Absorb. 655 nm. | Fe hallado ppm |
|----------------------------------|---|--------------------|-------------------|
| 1000 PO_4^{3-} | $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 0.450 | 4.0 |
| 1000 $\text{B}_4\text{O}_6^{2-}$ | $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ | 0.447 | 4.0 |
| 1000 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | turbidez | |
| 500 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 0.458 | 4.1 |
| 1000 citrato | $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 0.460 | 4.1 |
| 1000 tartrato | $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 0.447 | 4.0 |
| 100 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ | $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ | 0.397 | 3.6 |
| 500 F^- | NaF | 0.446 | 4.0 |
| 1000 I^- | NaI | 0.465 | 4.1 |
| 100 SCN^- | NaSCN | 0.457 | 4.1 |
| 500 ClO_4^- | NaClO_4 | 0.444 | 4.0 |
| 2 EDTA | $\text{Na}_2\text{-EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 0.435 | 3.9 |

Los iones que mayor interferencia producen son: Cd y Mn en concentraciones 15 veces superiores; Zn en concentraciones 8 veces superiores; Cu y Ni en concentraciones 3 veces superiores y Co en cualquier concentración. También perturban aquellos iones que, por la acidez del medio o por ser reducidos, afectan la reacción. En cuanto a los aniones, perturban $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ en concentraciones 20 veces superiores y EDTA en toda la extensión.

IV-3. ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DE LA REACCION DE COM-
PLEJACION ENTRE EL Fe(II) Y LA PQAM.

IV-3.1. Comportamiento cualitativo de la PQAM frente a
los iones metálicos.

Se prueba la reaccionabilidad de PQAM siguiendo el orden que establece la marcha analítica clásica y la técnica ya indicada para los reactivos anteriormente estu-
diados.

Como en los casos anteriores la reacción más in-
teresante en este reactivo resulta ser la que da con Fe(II).
También son bastante sensibles las reacciones con Ni(II),
Co(II), Cu, Bi, Zn y Cd.

Los resultados vienen consignados en la Tabla
(IV-26).

IV-3.2. Espectros de absorción U.V. visibles del espec-
tro.

Cuando se mezclan soluciones diluídas de Fe(II)
con otras de reactivo disuelto en etanol, se obtiene un
compuesto verde soluble. Los espectros correspondientes
a pH 4.5 y 9.0 han sido registrados, así como los espec-
tros correspondientes a otros cationes. Las muestras han
sido preparadas por la siguiente

Técnica. En matraces aforados de 25 ml se ponen 1 ml de
Fe(II) de 100 ppm, 5 ml de reactivo en etanol al 0.1%, -
2.5 ml de disolución de KCl 1 M, distintas cantidades de
NaOH y ClH para fijar el pH, enrasando por último con a-
gua destilada.

TABLA IV-26

Comportamiento cualitativo de PQAM frente a los iones me
tálicos AcH/Ac^- .

| Catión | Color |
|-----------------|---|
| Ag | amarillo |
| Pb | no reacciona |
| Tl | no reacciona |
| Hg | no reacciona |
| Hg_2 | precipita |
| Cu | verde claro |
| Bi^3 | amarillo fuerte |
| Cd^2 | amarillo pálido |
| As^3 | |
| Sb^3 | amarillo (coloración del reactivo en me- dio muy ácido) |
| Cr^6 | se reduce a Cr^3 |
| Ba^2 | no reacciona |
| UO_2^2 | no reacciona |
| Mo^5 | |
| Pt^4 | amarillo claro |
| Au^4 | rojizo, se reduce |

TABLA IV-26 (Continuación)

| Catión | Color |
|---------------|-----------------------------|
| Fe^3 | amarillo (se va reduciendo) |
| Al^3 | no reacciona |
| Ti^4 | no reacciona |
| V^5 | anaranjado |
| Ni^2 | verdoso |
| Co^2 | amarillo pardo |
| Zn^2 | muy débil |
| Mn^2 | amarillo |
| Ca^2 | no reacciona |
| Sr^2 | turbidez |
| Ba^2 | turbidez |
| Mg^2 | no reacciona |
| Li^2 | no reacciona |
| K^1 | no reacciona |
| Rb^1 | no reacciona |

IV-3.3. Influencia de diversos parámetros.

IV-3.3.1. Influencia del pH.

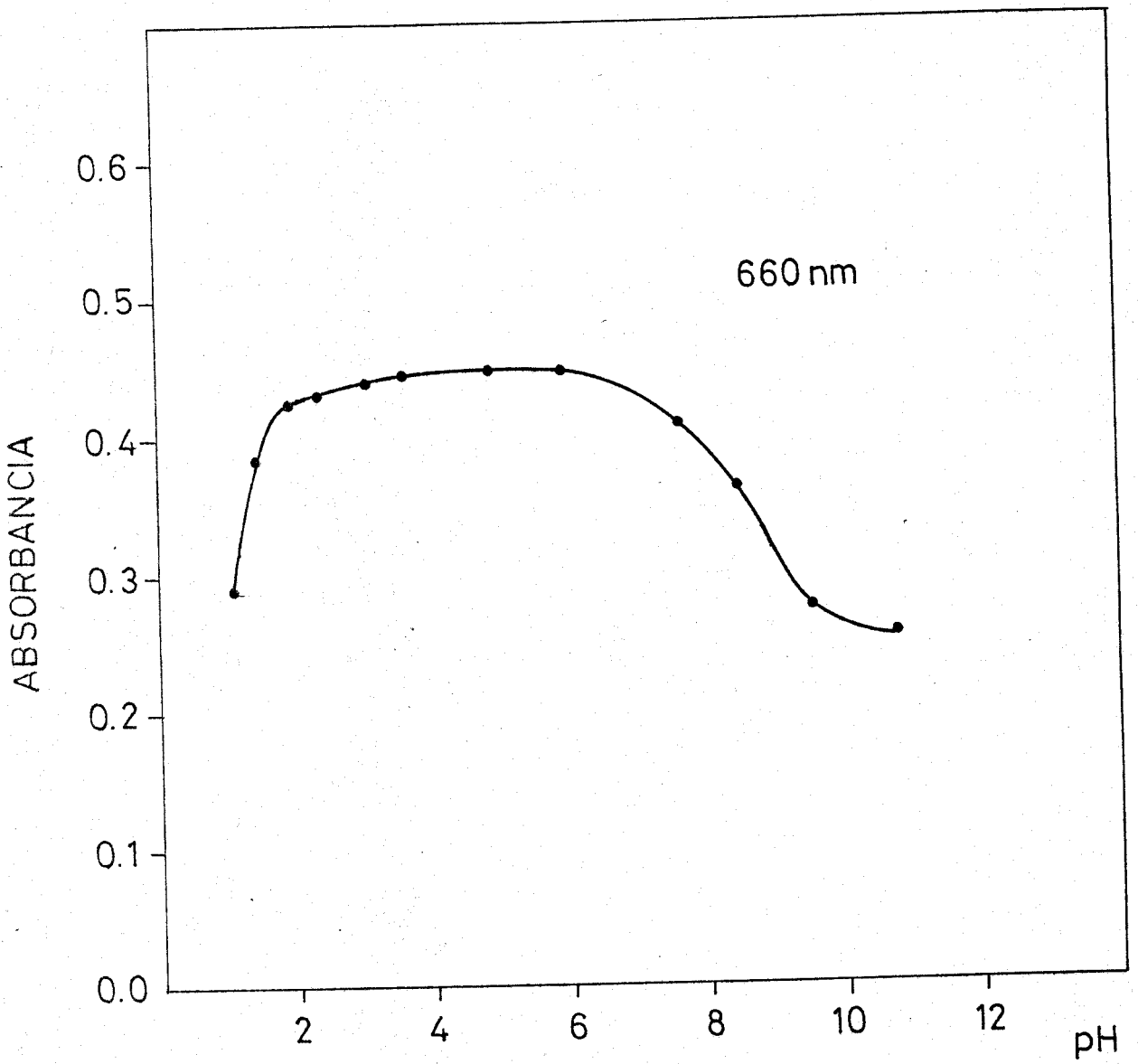
Con el objeto de determinar el pH óptimo para operar mediante el estudio de la influencia de éste en la absorbancia del complejo formado, se prepara una serie de muestras siguiendo la siguiente

Técnica. Se ha seguido la técnica aplicada para los otros dos reactivos modificando el pH con cantidades variables de NaOH o ClH de distintas concentraciones. Las medidas se han realizado a 640, 650, 660 y 670 nm. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla (IV-27) y en la fig. (IV-16).

TABLA IV-27

Influencia del pH en la fotometría del complejo Fe-PQAM.

| pH | A B S O R B A N C I A | | | |
|-------|-----------------------|---------|---------|---------|
| | 640 nm. | 650 nm. | 660 nm. | 670 nm. |
| 1.10 | 0.242 | 0.280 | 0.290 | 0.245 |
| 1.45 | 0.339 | 0.375 | 0.386 | 0.341 |
| 1.93 | 0.358 | 0.416 | 0.426 | 0.361 |
| 2.37 | 0.362 | 0.421 | 0.430 | 0.365 |
| 3.04 | 0.368 | 0.428 | 0.439 | 0.371 |
| 3.57 | 0.374 | 0.432 | 0.446 | 0.376 |
| 4.85 | 0.375 | 0.433 | 0.448 | 0.378 |
| 5.92 | 0.374 | 0.433 | 0.447 | 0.378 |
| 6.39 | 0.354 | 0.419 | 0.433 | 0.356 |
| 7.61 | 0.324 | 0.392 | 0.410 | 0.328 |
| 8.46 | 0.303 | 0.373 | 0.364 | 0.307 |
| 9.50 | 0.223 | 0.264 | 0.274 | 0.228 |
| 10.74 | 0.207 | 0.245 | 0.254 | 0.210 |



21-VI-12

fig. IV-16, Influencia del pH sobre el quelato Fe-PQAM

IV-3.3.2. Influencia de la fuerza iónica, del orden de adición y de la conc. de reactivo.

Siguiendo la sistemática descrita para los reactivos anteriores, se ha ensayado la influencia de la fuerza iónica y del orden adición observándose que no influyen sobre la reacción.

En cuanto a la conc. de reactivo se han preparado diversas muestras conteniendo todas ellas 4 ppm a las que se ha añadido volúmenes crecientes de PQAM disuelta en etanol, encontrándose que a partir de 3 ml, la absorbancia es ya prácticamente constante.

El conjunto de las variables estudiadas permite proponer la siguiente

Técnica:

En matraces aforados de 25 ml se disponen volúmenes variables de la disol. que contiene Fe(II). Seguidamente se agrega 1 ml de ácido ascórbico al 5%, 5 ml de PQAM disuelta en E+OH al 0,1%, 5 ml de disolución tampon acH/Ac⁻ de pH 4,52, 2,5 ml de K Cl 1 M (para lograr una fuerza iónica igual a 0,1) y agua destilada hasta el enrase. Se mide la absorbancia a 665 nm frente a agua destilada en cubetas de vidrio de 1 cm de paso de luz.

IV-3.4. Estudio de la naturaleza del complejo.

IV-3.4.1. Estequiometría en disolución.

Se ha llevado a cabo mediante el Método de las Variaciones Continuas. Se emplean disoluciones de Fe(II) 4.475. 10⁻⁴M y de PQAM 2.79.10⁻¹M disponiéndose en matracas de 25 ml. de modo que la suma de sus concentraciones molares sea constante. Como en los reactivos anteriormente estudiados, a todas las muestras se le añade 1 ml. de ácido ascórbico, 5 ml. de tampón AcH/Ac⁻ y la cantidad de etanol necesaria para que la proporción de éste sea la misma en todas las muestras realizándose las medidas de absorbancias a las longitudes de onda de 650, 660, y 670 cm.

Los valores que se obtienen representados en la fig(IV-18) muestran que la máxima absorción corresponde a la fracción molar 0.33 que confirma la relación molar 1:2 Fe-ligando para el complejo. Los valores obtenidos se reseñan a continuación:

TABLA IV-28

| <u>(Fe)</u> | A B S O R B A N C I A S | | |
|-------------|-------------------------|---------|---------|
| | (Fe)+(R) | 650 nm. | 660 nm. |
| 0.118 | 0.453 | 0.465 | 0.378 |
| 0.235 | 0.864 | 0.878 | 0.714 |
| 0.362 | 1.169 | 1.243 | 1.037 |
| 0.470 | 1.052 | 1.097 | 0.888 |
| 0.590 | 0.912 | 0.956 | 0.781 |
| 0.705 | 0.794 | 0.831 | 0.686 |
| 0.823 | 0.700 | 0.710 | 0.573 |
| 0.940 | 0.555 | 0.573 | 0.459 |

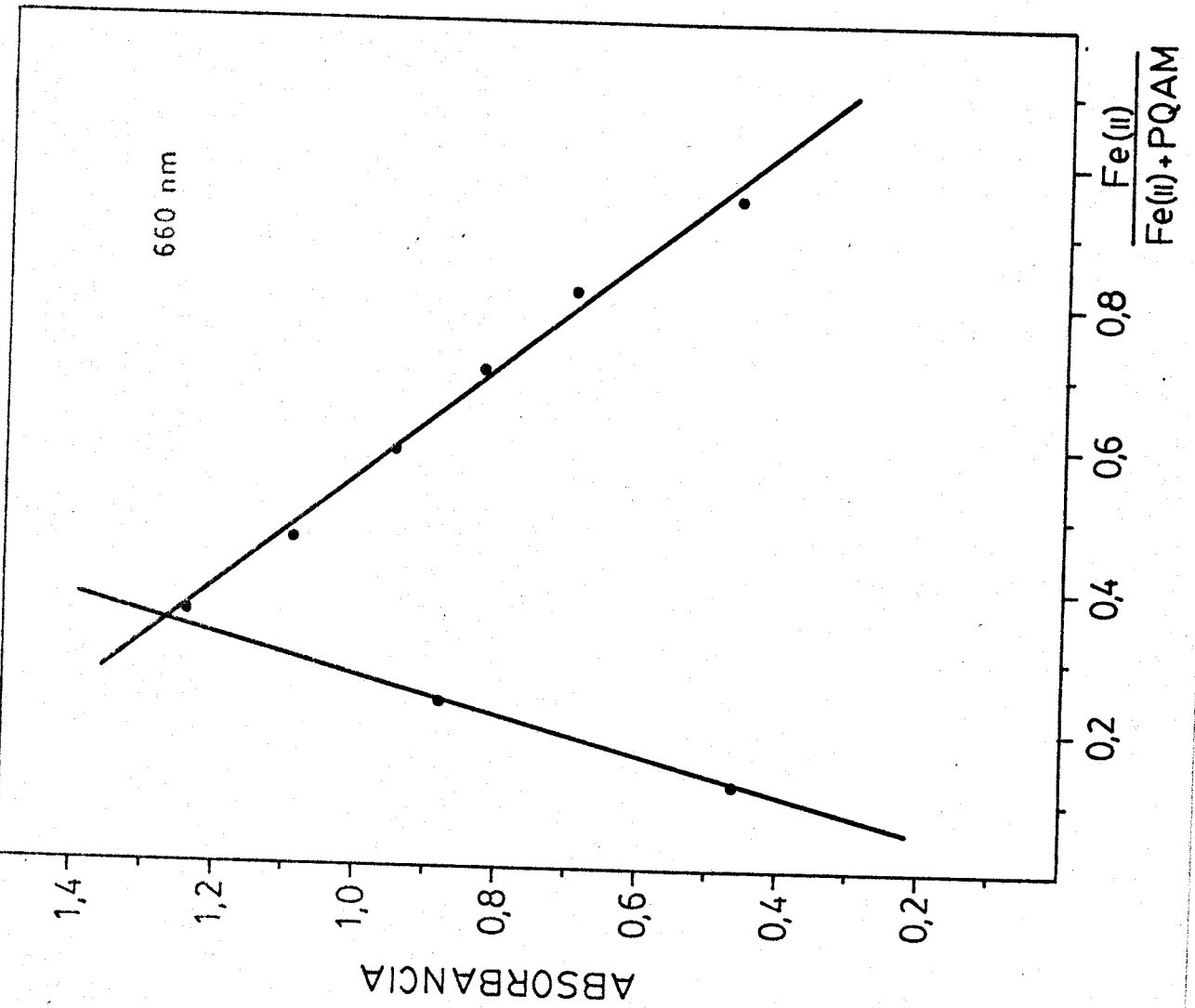


fig. IV-18, Estequiometría del quelato Fe-PQAM

IV-3.5. Influencia de la concentración de Fe(II). Cumplimiento de la ley de Beer.

Para el estudio de la ley de Beer se sigue la sistemática ya descrita para los otros dos reactivos anteriormente estudiados estando este reactivo disuelto también en etanol como la 6-Me-PQAM. Se estudia un conjunto de muestras con una concentración de Fe(II) comprendida entre 0.5 y 8 ppm. Los valores obtenidos para 660 nm. se consignan en la Tabla(IV-29) fig.(IV-17).

TABLA IV-29

| Fe(II) ppm | Absorb. 660 nm. |
|------------|-----------------|
| 0.5 | 0.060 |
| 1 | 0.110 |
| 2 | 0.225 |
| 3 | 0.334 |
| 4 | 0.448 |
| 5 | 0.532 |
| 6 | 0.648 |
| 7 | 0.753 |
| 8 | 0.851 |

Se confirma la linealidad entre absorbancia y concentración de Fe(II) que se representa en la fig. La pendiente de la recta de calibrado calculada por el metodo de los

$$b_{660} = 0.106$$

$$\epsilon = 5.9 \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

fig. IV-17, Ley de Beer del quelato Fe-PQAM

fig.

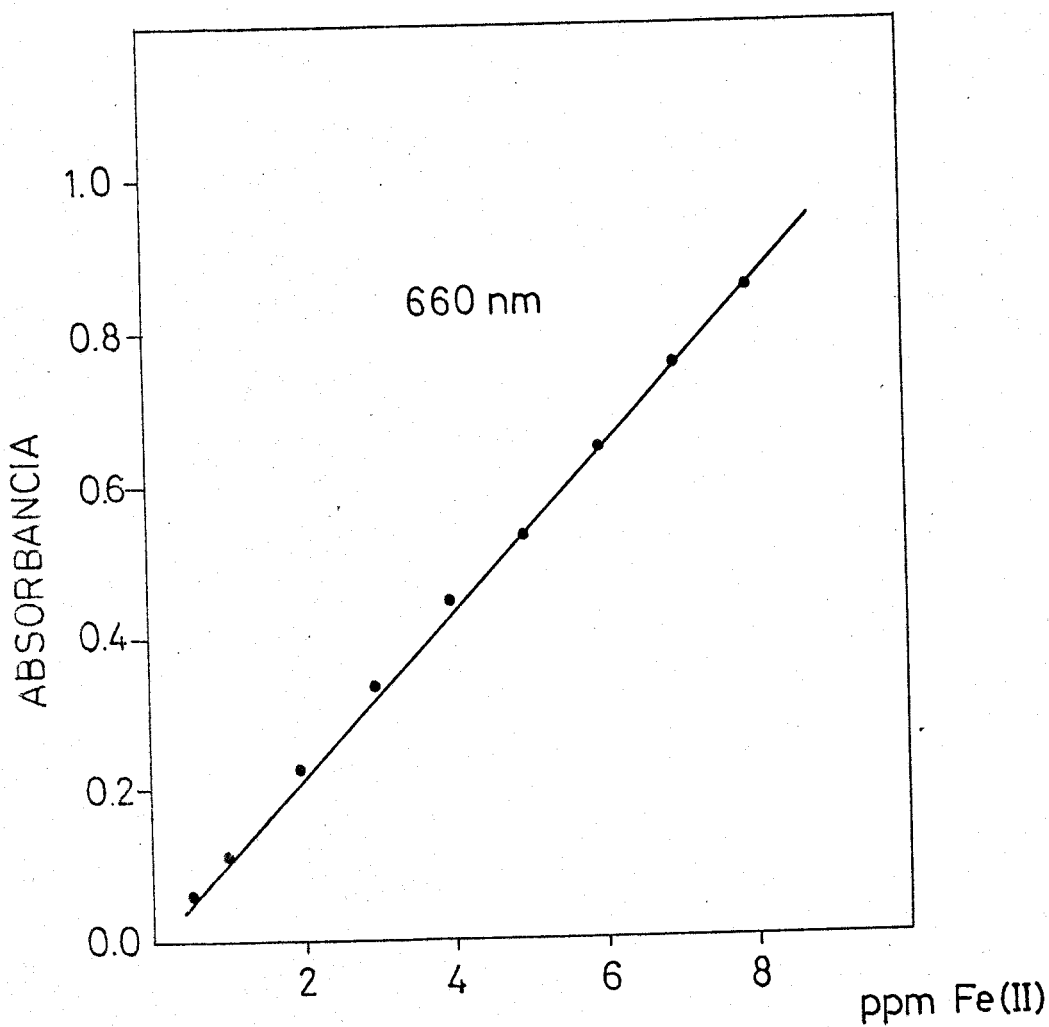


TABLA-IV-30

IV-3.6. Seguridad y precisión del método. Fig.(IV-19)

Gráfica de Ringbom del complejo Fe-PQAM

| Log.conc.Fe(II) | %Trans. 660 nm. |
|-----------------|-----------------|
| 0.310 | 87.1 |
| 0.00 | 77.7 |
| 0.301 | 59.5 |
| 0.477 | 46.4 |
| 0.602 | 36.3 |
| 0.70 | 29.3 |
| 0.78 | 22.6 |
| 0.84 | 14.1 |

TABLA IV-31

Reproductividad del método

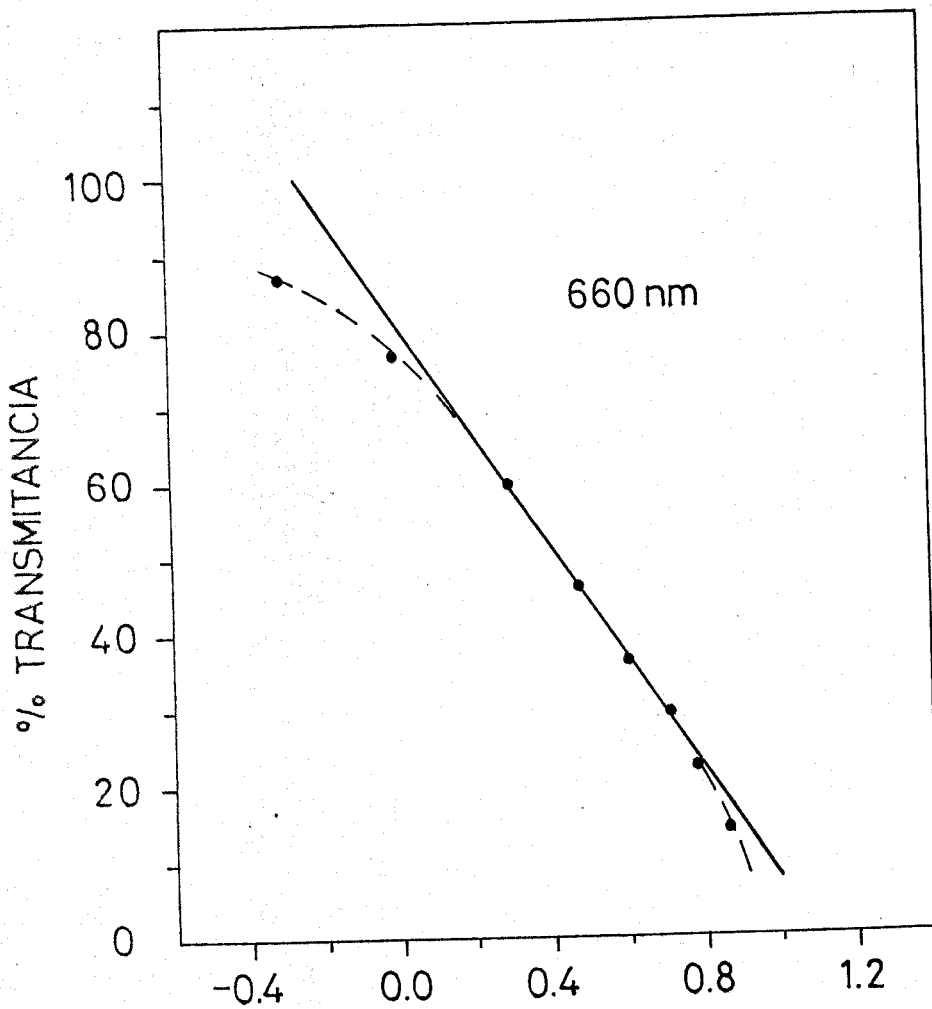
| x | $x - \bar{x} \cdot 10^3$ | $(x - \bar{x})^2 \cdot 10^6$ |
|-------|--------------------------|------------------------------|
| 0.450 | 2 | 4 |
| 0.451 | 3 | 9 |
| 0.448 | 0 | 0 |
| 0.446 | 2 | 4 |
| 0.445 | 3 | 9 |
| 0.449 | 1 | 1 |
| 0.448 | 0 | 0 |
| 0.447 | 1 | 1 |
| 0.451 | 3 | 9 |
| 0.447 | 1 | 1 |

$$\bar{x} = 0,448$$

$$\text{Error} = \frac{100 \cdot 2,23 \cdot 0,62 \cdot 10^{-3}}{0,448} = 0,31\%$$

El 95% de la serie de 11 muestras está comprendido entre
 $0,448 \pm 0,0015$

fig. IV-19, Gráfica de Ringbom del quelato Fe-PQAM



IV-3.7. Interferencias.

Se estudia el orden de magnitud de la perturbación de iones extraños en la determinación fotométrica de Fe(II) con la PQAM. Las muestras se preparan en las condiciones establecidas por la técnica dada en IV-3-4 ppm de Fe(II) y cantidades variables de los distintos iones hasta un límite máximo 100 ppm para los cationes y 1000 ppm para los aniones. Dada la gran similitud, en su comportamiento de este reactivo con la 6-Me-PQAM, sólo se ha estudiado aquellos iones que producen perturbación por formar ellos también quelatos con el reactivo.

Se ha prescindido de aquellos iones que perturbaban, bien por que precipitan, o por que el pH de las disoluciones impida la formación del complejo ferroso.

Los resultados están descritos en la Tabla (IV-32) y como puede observarse, la PQAM lo mismo que la DPQAM y 6-Me-PQAM, es también un reactivo casi selectivo de Fe(II), presentando las mayores interferencias los iones Zn, en concentraciones 8 veces superiores; Cu, 6 veces superiores; Ni, 3 veces superiores; Co, para cualquier concentración y de los aniones C_2O_4 para concentraciones 15 superiores y EDTA para cualquier concentración.

TABLA IV-32

Interferencias de cationes Fe(II) 4 ppm

| Catión extraño ppm | Sal empleada | Absorb. 660 | Fe hallado ppm |
|-----------------------|--|-------------|-------------------|
| 100 Cu(II) | $\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 0.125 | 1.1 |
| 50 Cu(II) | $\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 0.230 | 2.0 |
| 25 Cu(II) | $\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 0.400 | 3.57 |
| 10 Cu(II) | $\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 0.447 | 4.00 |
| 100 Cd(II) | $\text{Cd}(\text{SO}_4)_2$ | 0.315 | 2.81 |
| 50 Cd(II) | $\text{Cd}(\text{SO}_4)_2$ | 0.445 | 4 |
| 100 Zn(II) | $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ | 0.050 | 0.44 |
| 50 Zn(II) | $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ | 0.215 | 1.91 |
| 25 Zn(II) | $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ | 0.430 | 3.84 |
| 100 Ni(II) | $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 0.086 | 0.76 |
| 25 Ni(II) | $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 0.387 | 3.54 |
| 10 Ni(II) | $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 0.448 | 4.00 |
| 100 Co(II) | $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 0.010 | 0.08 |
| 25 Co(II) | $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 0.040 | 0.35 |
| 10 Co(II) | $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 0.185 | 1.65 |
| 4 Co(II) | $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 0.370 | 3.30 |

TABLA IV-32
Interferencias de aniones

| Anión ensayado ppm | Sal empleada | Absorb. 660 | Fe hallado ppm |
|-----------------------|-----------------------------|-------------|-------------------|
| 1000 $S_2O_3^{=}$ | $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ | turbidez | |
| 500 S_2O_3 | $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ | 0.446 | 4.00 |
| 1000 $C_4H_4O_6^{2-}$ | $Na_2C_4H_4O_6 \cdot 2H_2O$ | 0.402 | 3.58 |
| 100 $C_2O_4^{=}$ | $Na_2C_2O_4$ | 0.350 | 3.12 |
| 50 $C_2O_4^{=}$ | $Na_2C_2O_4$ | 0.448 | 4.00 |
| 2EDTA | $Na_2-EDTA \cdot 2H_2O$ | 0.428 | 3.82 |

IV-4. ESTUDIO COMPARATIVO DE LAS REACCIONES DE COMPLEJACION ENTRE EL Ni(II) Y EL Co(II) CON LA DPQAM

Comparativamente con el estudio de la reacción entre el Fe(II) y la DPQAM, se ha realizado otro más breve con los cationes de transición Ni(II) y Co(II).

IV-4.1. Estudio espectral U.V. (visible)

Las muestras para registrar los espectros se --

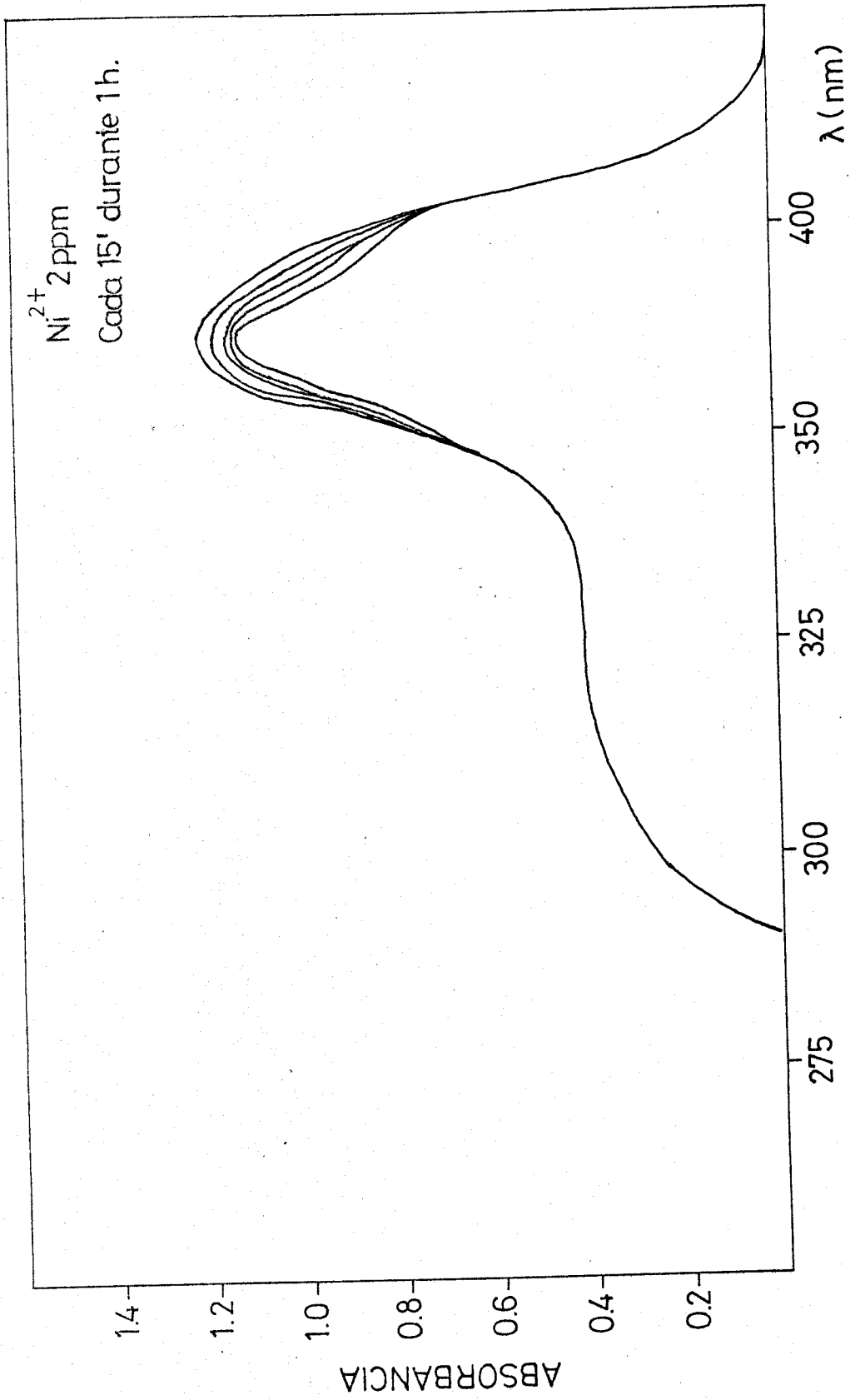


fig. IV-20, Espectro de Ni (II)

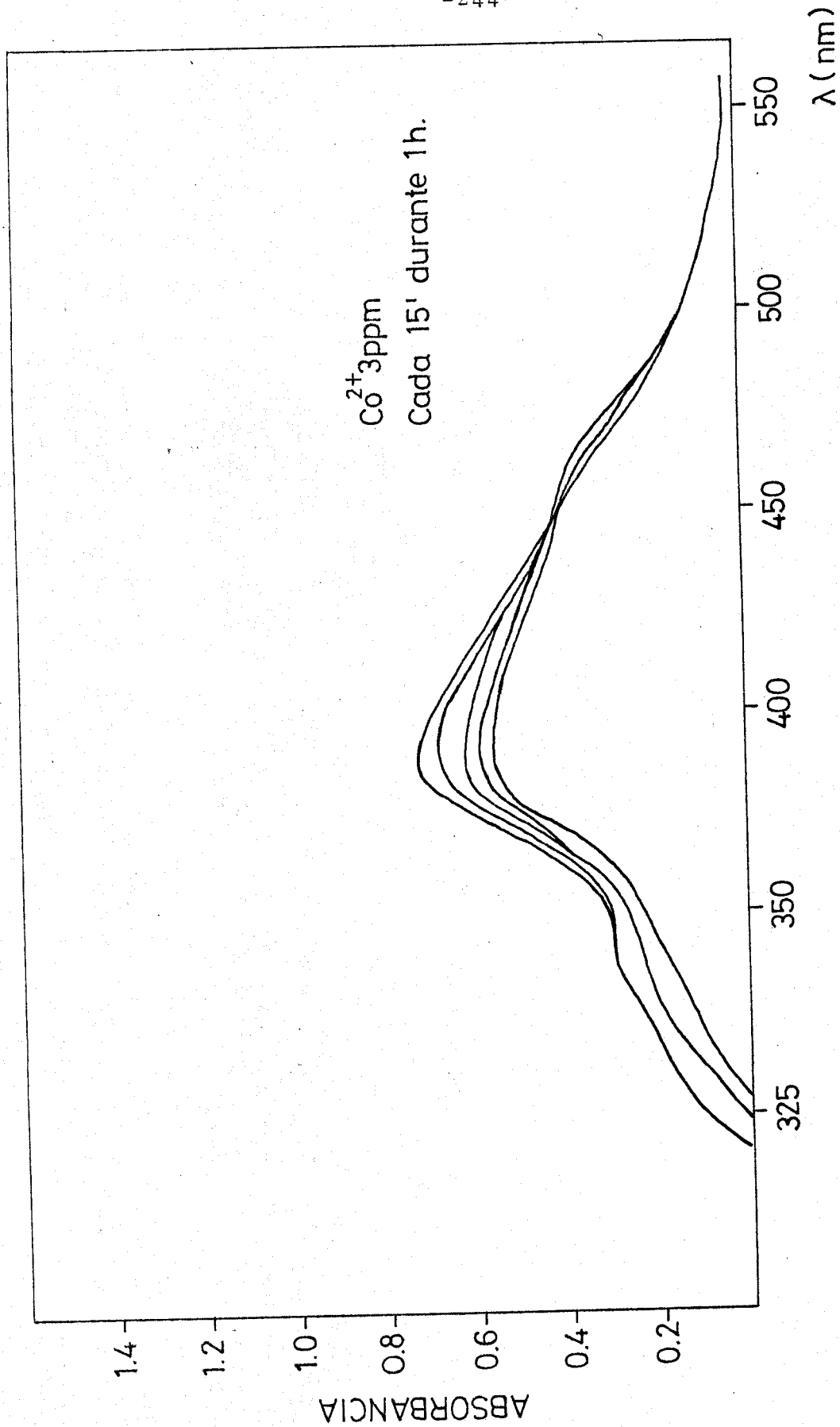


fig. IV-21, Espectro de Co (II)

han preparado por el procedimiento empleado para registrar los espectros de Fe con la DPQAM (IV-1.2.1.). Los blancos son muestras idénticas que no contienen Ni(II) ni Co(II). En las figs. (IV-20 y IV-21) se muestran los espectros registrados.

En ellos se pone de manifiesto: a) que el quelato de Ni(II) presenta un máximo de absorción a 365 nm en medio Ac^-/AcH y que este quelato es poco estable tanto medio ácido como alcalino siendolo menos todavía en este último. b) que el quelato de Co(II) presenta un máximo de absorción a 380 nm en medio $\text{SO}_4 \text{H}_2$ 2M y en medio Ac^-/AcH . Este quelato es inestable preferentemente en medio $\text{SO}_4 \text{H}_2$. A pH superior es a 6.5 la disolución se enturbia.

Con el tiempo la banda de absorción del quelato formado en medio Ac^-/AcH presenta un desplazamiento bato e hipocromico.

IV-4.2. Breve estudio fotométrico de la reacción de complejación entre el Ni y la DPQAM.

IV-4.2.1. Influencia del pH.

Con objeto de determinar el pH óptimo para operar, se preparan una serie de muestras con la sistemática seguida para los complejos de Fe(II) anteriormente estudiados con muestras que contienen 0.75 ppm de Ni(II)

UNIVERSIDAD IV-33

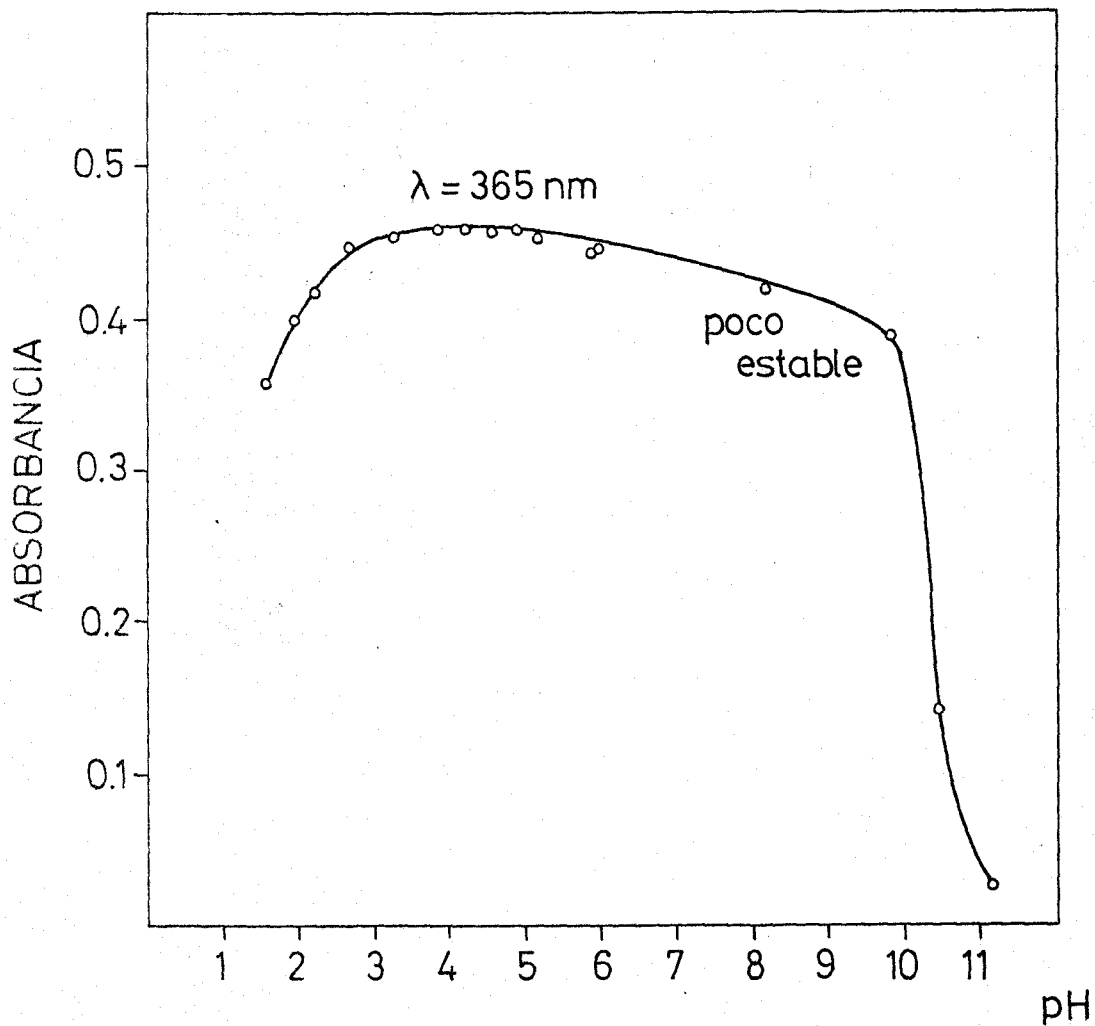
y cantidades variables de NaOH y ClH para alcanzar los pH deseados. Los resultados se expresan en la Tabla y se representan graficamente en la fig.(IV-22).

El complejo presenta una zona óptima de pH entre 2.5 y 6.5, operándose en las muestras sucesivas con tampón Ac^-/AcH pH = 4.50

TABLA IV-33
Influencia del pH sobre el complejo de Ni-DPQAM

| pH | A B S O R B A N C I A | |
|-------|-----------------------|-------|
| | 365 | 380 |
| 1.65 | 0.356 | 0.295 |
| 1.90 | 0.395 | 0.335 |
| 2.24 | 0.430 | 0.365 |
| 2.65 | 0.445 | 0.386 |
| 3.27 | 0.450 | 0.394 |
| 3.97 | 0.455 | 0.400 |
| 4.20 | 0.456 | 0.401 |
| 4.80 | 0.460 | 0.403 |
| 5.07 | 0.456 | 0.402 |
| 5.82 | 0.45 | 0.399 |
| 6.17 | 0.450 | 0.395 |
| | 0.445 | 0.391 |
| 8.20 | 0.435 | 0.384 |
| 9.86 | 0.382 | 0.349 |
| 10.48 | 0.147 | |

fig. IV-22, Curva absorbancia/pH del quelato Ni DPQAM



IV-4.2.2. Influencia del orden de adición.

Por el procedimiento seguido hasta ahora, se estudia cómo afecta el orden de adición a la reacción de complejación entre la DPQAM y Ni(II).

Como puede observarse en la Tabla (IV-34), el orden de adición no afecta prácticamente a esta reacción.

TABLA IV-34

Influencia del orden de adición Ni(II) 1 ppm

| Orden de adición | Absorbancia 365 nm |
|--------------------------------|-----------------------|
| Ni-DPQAM-tampón | 0.645 |
| Ni-tampón-DPQAM | 0.645 |
| DPQAM-Ni-tampón | 0.640 |
| DPQAM-tampón-Ni | 0.644 |
| tampón-Ni ²⁺ -DPQAM | 0.628 |
| tampón-DPQAM-Ni ²⁺ | 0.630 |

IV-4.2.3. Cantidad óptima de reactivo.

Se preparan varias muestras conteniendo 0.4 ppm de Ni, conforme al método descrito en IV-1.2.8. Las absorbancias se miden a 365 nm frente a blanco. Los resultados se exponen en la Tabla (IV-35). Para 0.4 ppm. son suficientes 0.5 ml. de DPQAM disuelta en DMF al 0.1%

Sin embargo se añadirán 2 ml. con objeto de desplazar el equilibrio a la derecha

TABLA IV-35
Influencia de la conc. de reactivo

| ml. DPQAM | Absorbancia 365 nm. |
|-----------|------------------------|
| 0.25 | 0.134 |
| 0.50 | 0.237 |
| 1.00 | 0.242 |
| 2.00 | 0.246 |

El conjunto de experiencias desarrolladas en los apartados anteriores nos permite establecer la siguiente técnica:

Técnica. En matraces aforados de 25 ml se ponen cantidades variables de Ni, 1 ml de DPQAM disuelta en dimetilformamida al 0.1%, 5 ml de tampón Ac^-/AcH y agua destilada hasta completar 25 ml. Las muestras se han medido a 365 nm en cubetas de cuarzo y frente a un blanco preparado en las mismas condiciones, pero sin Ni. Las muestras se han medido dentro de los 5 primeros minutos de su preparación.

IV-4.2.4. Cumplimiento de la ley de Beer.

Siguiendo la técnica ya descrita, se ha registrado la función concentración de Ni(II)-absorbancia, comprobándose la linealidad de la misma en un intervalo de concentraciones de Ni(II) comprendidos entre 0.4 y 2.4 ppm, siendo la pendiente de la recta a 365 nm

$$b_{365} = 0.620$$

$$\epsilon = 3,64 \cdot 10^4$$

En la Tabla adjunta se reseñan los datos obtenidos. Fig.(IV-23).

TABLA IV-36

| ppm Ni(II) | Absorbancia a 365 nm. |
|------------|-----------------------|
| 0.2 | 0.130 |
| 0.4 | 0.245 |
| 0.6 | 0.374 |
| 0.8 | 0.490 |
| 1.2 | 0.750 |
| 1.6 | 1.005 |
| 2.0 | 1.224 |
| 2.4 | 1.358 |

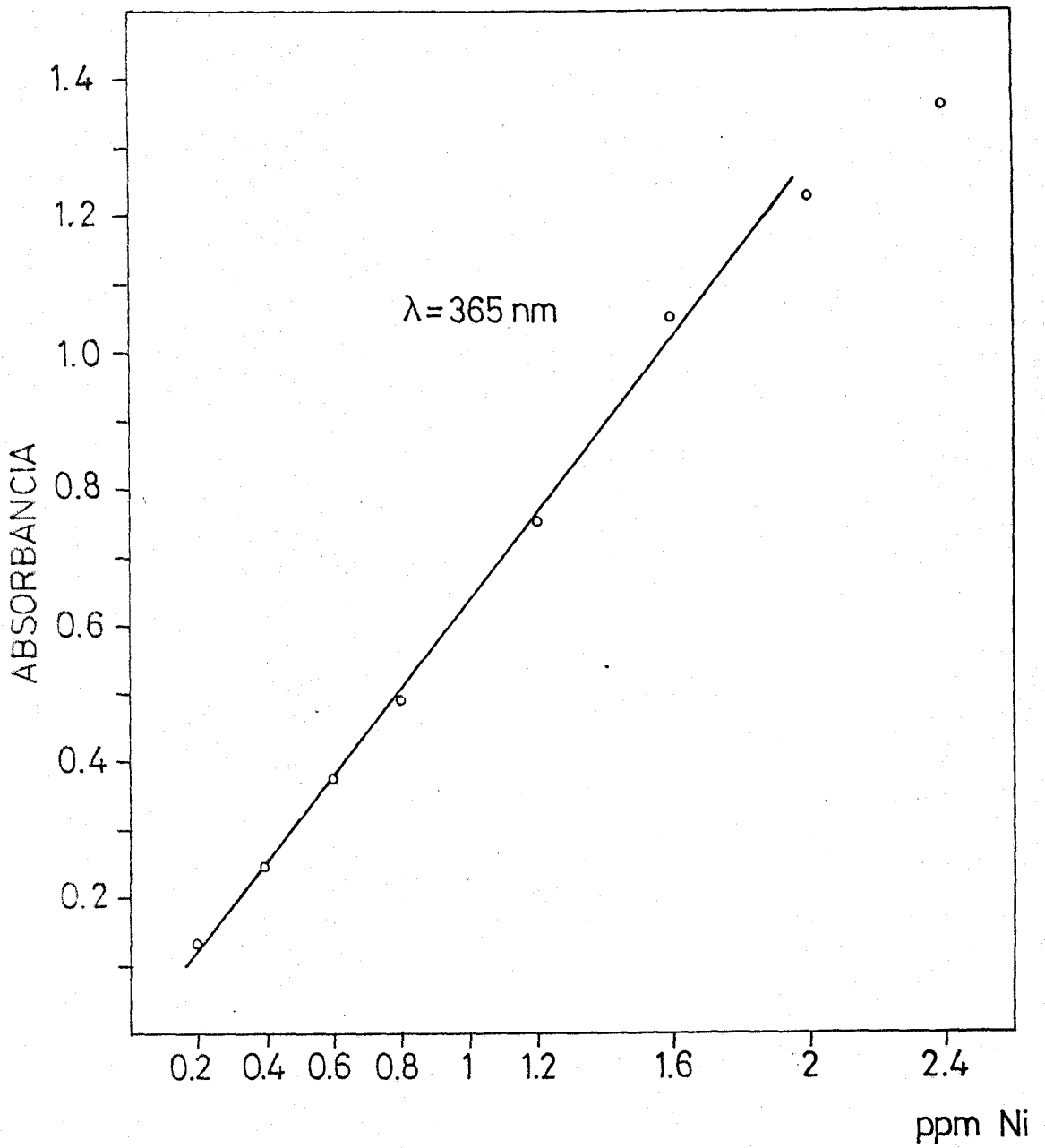


fig. IV-23, Ley de Beer del quelato Ni DPQAM

IV-4.3. ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO Ni(II)-DPQAM

Se sigue el método de Job de las variaciones - continuas.

Las disoluciones de Ni(II) y reactivo se ha - preparado con una molaridad $4,26 \cdot 10^{-4}$ y se ha operado en medio Ac^-/AcH .

Los datos obtenidos se representan en la fig.(IV-24)

En ella puede verse claramente que la relación molar cación-reactivo es 1:2.

TABLA IV-37

| <u>Ni</u> | Absorbancia |
|-----------|-------------|
| Ni+DPQAM | 365 nm |
| 0.1 | 0.250 |
| 0.2 | 0.455 |
| 0.3 | 0.665 |
| 0.4 | 0.680 |
| 0.5 | 0.570 |
| 0.6 | 0.470 |
| 0.7 | 0.360 |
| 0.8 | 0.230 |
| 0.9 | 0.125 |

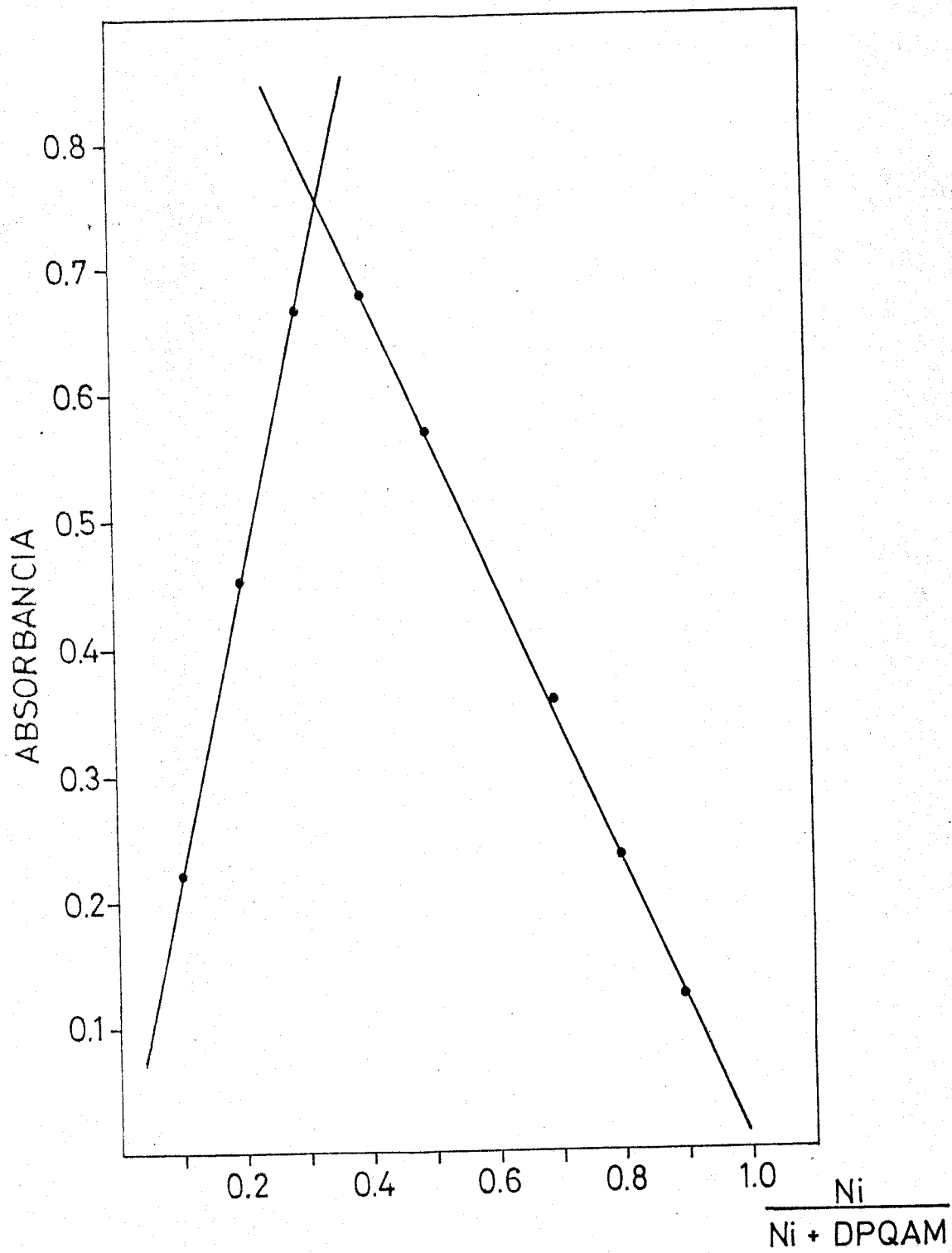


fig. IV-24, Estequiometría del complejo Ni - DPQAM

TABLA IV-38

Gráfica de Ringbom del complejo de Ni-DPQAM

| | | | | | | | |
|----------------------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|
| log ppm | -0.689 | -0.397 | -0.222 | -0.097 | 0.079 | 0.204 | 0.301 |
| % trans. a 365 nm | 74,2 | 57,0 | 41,3 | 32,3 | 15, | 9,0 | 5,5 |

TABLA IV-39

Reproductividad del método

| X | $(X - \bar{X}) \cdot 10^3$ | $(X - \bar{X})^2 \cdot 10^6$ |
|-----|----------------------------|------------------------------|
| 246 | -1 | 1 |
| 246 | -1 | 1 |
| 242 | 3 | 9 |
| 250 | -5 | 25 |
| 244 | 1 | 1 |
| 244 | 1 | 1 |
| 242 | 3 | 9 |
| 247 | -2 | 4 |
| 250 | -5 | 25 |
| 240 | 5 | 25 |
| 244 | 1 | 1 |

$$\bar{X} = 0,245$$

$$S = 3,19$$

$$S_m = 0,96$$

$$\% = \text{Error} = 0,87$$

$$(X - \bar{X})^2 = 102 \cdot 10^{-6}$$

El 95% de la serie de 11 muestras está comprendido entre
 $0,245 \pm 0,002$

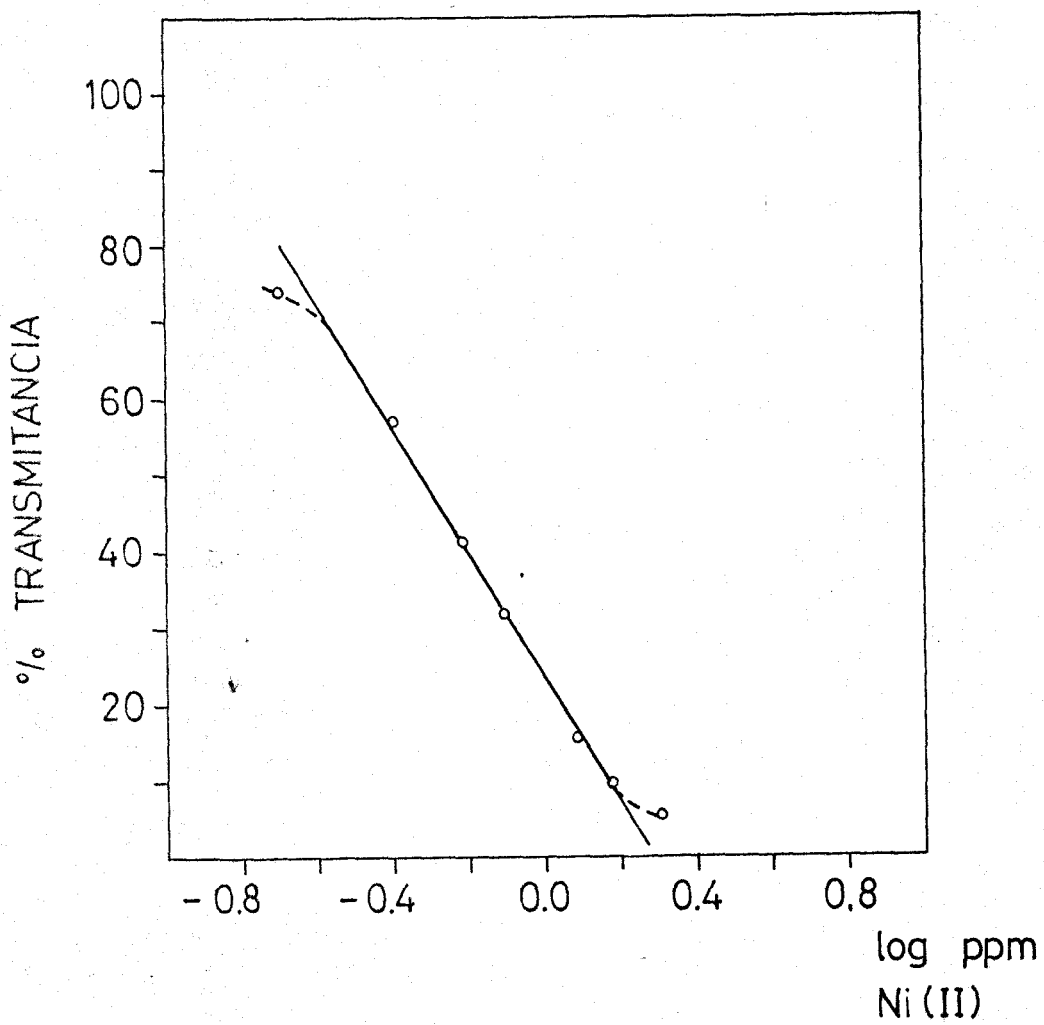


fig.IV-25, Gráfica de Ringbom del quelato Ni DPQAM

IV-4.4. Seguridad y precisión del método.

Para determinar el intervalo de concentraciones en el cual el error del método es mínimo se construye el gráfico de Ringbom fig.(IV-25) empleando los valores numéricos de transmitancia - log. de la conc. de catión. - Tabla (IV-38). El gráfico exhibe un tramo recto entre 0,4 y 0,8 ppm para las medidas efectuadas a 365 nm que corresponde a la zona de mínimo error.

En cuanto a la reproductividad del método, se procede a su estudio preparando once muestras con 0,4 ppm de Ni, concentración que queda dentro de la zona de mínimo error y se aplica el mismo sistema de cálculo desarrollado en el apartado IV-1.3. Tabla (IV-39).

IV-5. ESTUDIO DE LA REACCION DE COMPLEJACION ENTRE Co(II) Y DPQAM.

De modo similar a como se ha hecho para el Ni(II), se aborda un breve estudio espectrofotométrico de la reacción de complejación entre DPQAM y Co(II).

IV-5.1. Influencia de diversos parámetros sobre la reacción de complejación Co-DPQAM.

IV-5.1.1. Influencia del pH.

Se han preparado una serie de muestras con 1 ppm de Co(II), en la forma habitual añadiéndole cantidades variables de ClH y NaOH hasta alcanzar el pH deseado. Las muestras se han medido a 365 nm comparándolas con un blanco en las mismas condiciones sin Co(II). En la Tabla (IV-40) y en la fig. (IV-26) se exponen los resultados obtenidos.

TABLA IV-40

Influencia del pH sobre el complejo Co (DPQAM)

| pH | ABSORBANCIAS = 365 nm |
|------|-----------------------|
| 0,80 | 0,110 |
| 1,20 | 0,120 |
| 1,62 | 0,138 |
| 1,80 | 0,140 |
| 2,05 | 0,137 |
| 2,20 | 0,160 |
| 2,55 | 0,164 |
| 2,90 | 0,180 |
| 3,05 | 0,175 |
| 3,30 | 0,210 |
| 3,60 | 0,218 |
| 4,35 | 0,235 |
| 4,60 | 0,242 |
| 5,73 | 0,245 |
| 6,35 | 0,255 |
| 7,10 | 0,255 |

IV-5.1.2. Influencia del orden de adición y de la conc.

Se ha ensayado la influencia del orden de adición y de la conc. de reactivo. Las muestras han sido preparadas siguiendo la sistemática descrita para los complejos de DPQAM con Fe(II) y Ni(II). Para ambos ensayos se preparan muestras que contienen todas ellas 2 ppm de Co(II).

Los resultados quedan reflejados en las Tablas (IV-41 y IV-42).

Como puede verse el orden de adición apenas influye sobre la absorbancia del quelato. A partir de 1 ml puede considerarse óptima la cantidad, pero se han usado 3 ml para desplazar el equilibrio hacia la derecha.

TABLA IV-41

Influencia de la conc. de reactivo.

| ml DPQAM | Absorbancia 380 nm. |
|----------|------------------------|
|----------|------------------------|

| | |
|-----|-------|
| 0,2 | 0,140 |
| 0,5 | 0,305 |
| 1,0 | 0,475 |
| 2,0 | 0,508 |
| 3,0 | 0,505 |

TABLA IV-42

Influencia del orden de adición

| Orden de adición | Absorbancia 380 nm. |
|------------------|------------------------|
|------------------|------------------------|

| | |
|-----------------|-------|
| Co-DPQAM-tampón | 0,503 |
| Co-tampón-DPQAM | 0,495 |
| DPQAM-Co-tampón | 0,500 |
| DPQAM-tampón-Co | 0,510 |
| tampón-Co-DPQAM | 0,490 |
| tampón-DPQAM-Co | 0,500 |

Las experiencias anteriores nos permiten desarrollar la siguiente técnica

Técnica: En matraces aforadas de 25 ml, se ponen 3 ml de reactivo en DMF al 0,1%, 5 ml de tampon Ac^-/AcN , 5 ml de etanol y agua destilada hasta 25 ml. Las muestras se miden a 380 nm y 400 nm frente a un blanco en las mismas condiciones sin Co(II) .
Las muestras deben medirse inmediatamente después de formarse.

IV-5.1.3. CUMPLIMIENTO DE LA LEY DE BEER.

Se ha comprobado la linealidad entre la absor**ba**ncia y la concentración de reactivo Co^{2+} . Las muestras han sido preparadas según la técnica descrita en el apar**ta**do anterior. Se ha operado en medio sulfúrico 2M y en medio Ac^-/AcH . Los resultados obtenidos se exponen en las Tablas (IV-43 y IV-44) y en las fig. (IV-27 y IV-28).

Las pendientes de las rectas calculadas por el método de los mínimos cuadrados son:

| | | | |
|-------------------------------------|-------------------|------------------------------|------------------------------------|
| Medio $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}^+$ | $b_{380} = 0,140$ | $\epsilon = 8,2 \cdot 10^3$ | $1.\text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ |
| " Ac^-/AcH | $b_{380} = 0,240$ | $\epsilon = 14,1 \cdot 10^3$ | $1.\text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ |
| " " " | $b_{400} = 0,173$ | $\epsilon = 10,2 \cdot 10^3$ | $1.\text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ |

TABLA IV-43

Ley de Beer de Co^{2+} en medio $\text{SO}_4 \text{H}_2$ 2M pH 1,5

| ppm Co^{2+} | Absorbancia 380 nm. |
|----------------------|------------------------|
| 0,5 | 0,065 |
| 1,0 | 0,140 |
| 2,0 | 0,305 |
| 3,0 | 0,440 |
| 4,0 | 0,560 |

TABLA IV-44

Ley de Beer de Co^{2+} en medio Ac^-/AcH

| ppm de Co | ABSORBANCIA | |
|-----------|-------------|--------|
| | 380 nm | 400 nm |
| 0,5 | 0,115 | 0,075 |
| 1,0 | 0,240 | 0,145 |
| 2,0 | 0,500 | 0,370 |
| 3,0 | 0,735 | 0,600 |
| 4,0 | 0,985 | 0,785 |

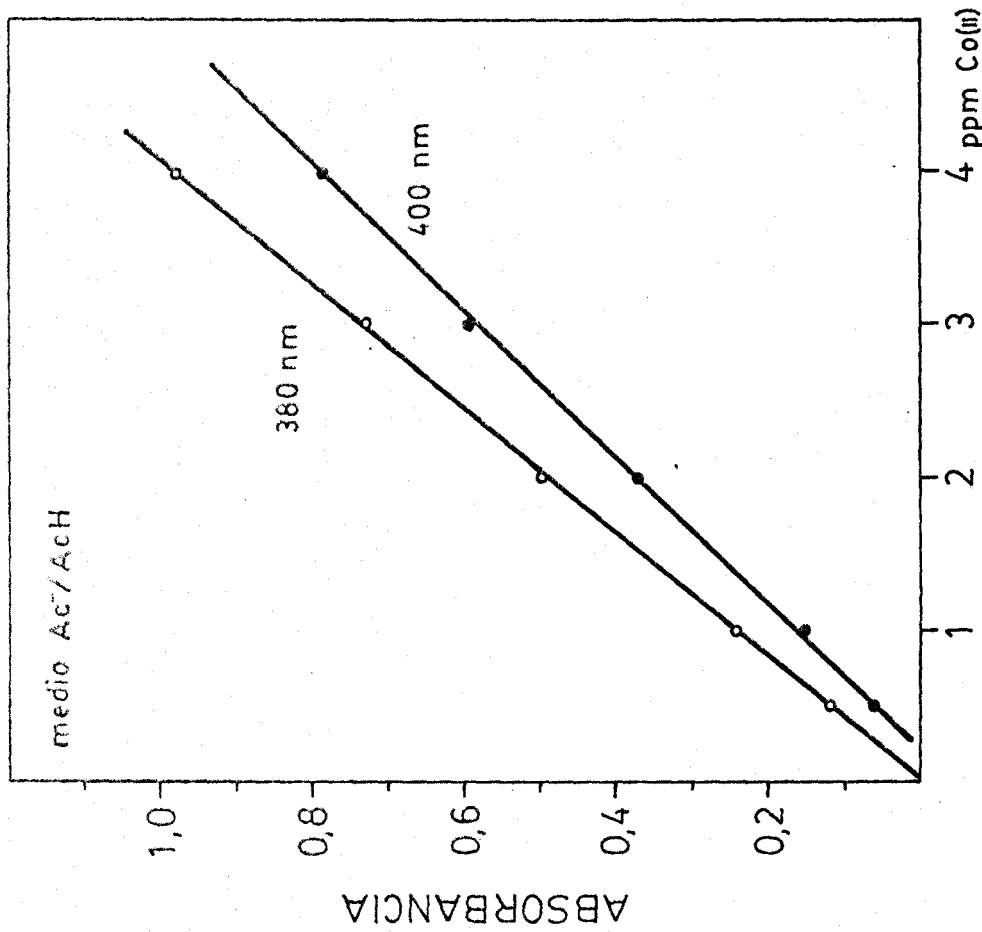
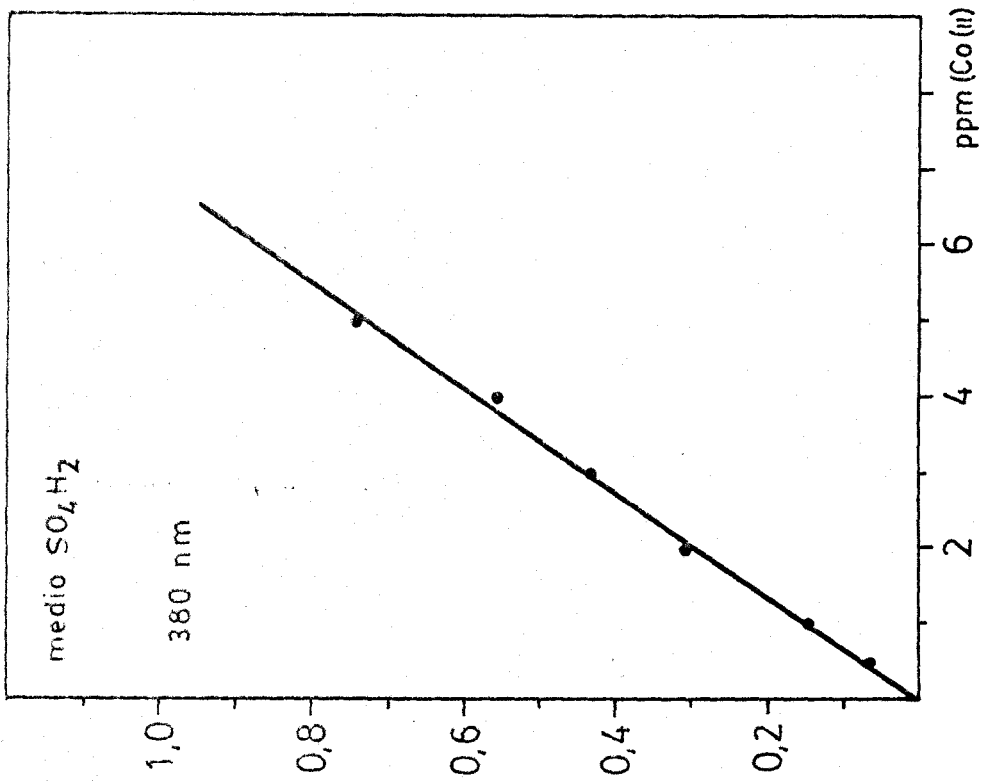


fig. IV-27-28, Ley de Beer del quelato Co - DPQAM

IV-5.2. Estequiometría en disolución. Estudio de la naturaleza del complejo.

Se sigue como para los complejos anteriormente estudiados, el método de Job de las variaciones continuas para la determinación de la estequiometría del complejo. Se han preparado disoluciones de reactivo en dimetilformamida y de Co(II) de concentración $8,48 \cdot 10^{-4}$ y se ha operado con tampón Ac^-/AcH .

Los resultados quedan consignados en la Tabla (IV-45).

TABLA IV-45

| $\frac{\text{Co(II)}}{\text{Co(II)} + \text{DPQAM}}$ | Absorbancia 400 nm |
|--|-----------------------|
| 0.1 | 0.185 |
| 0.2 | 0.330 |
| 0.3 | 0.460 |
| 0.4 | 0.395 |
| 0.5 | 0.325 |
| 0.6 | 0.250 |
| 0.7 | 0.180 |
| 0.8 | 0.115 |
| 0.9 | 0.060 |

En la gráfica (IV-29) se observa que la intersección de las rectas es el punto 0.33 o sea, relación molar 1:2 catión reactivo.

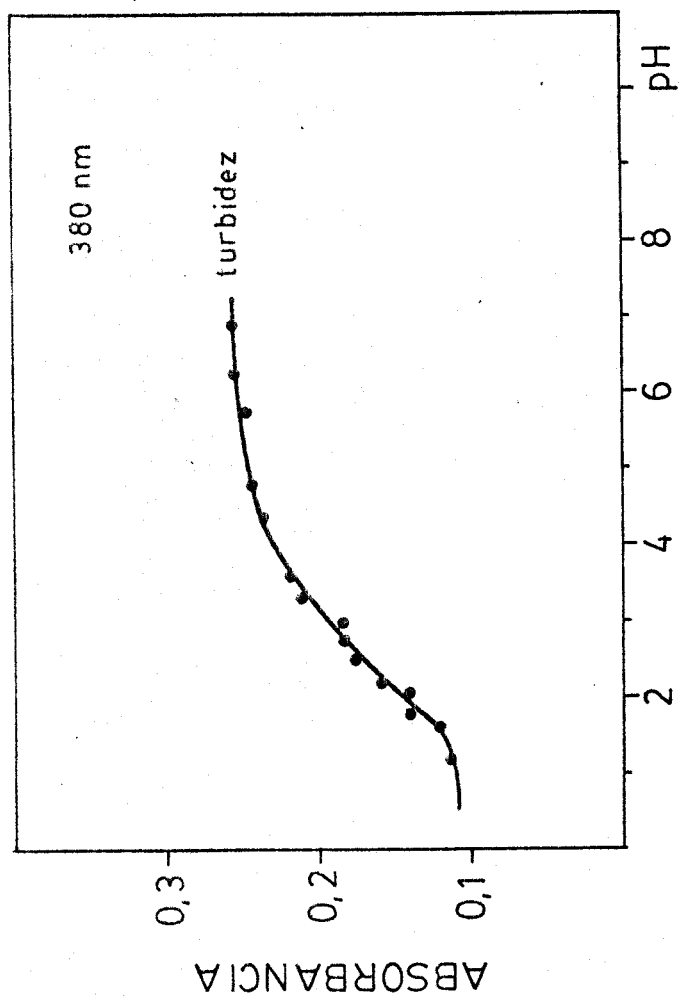
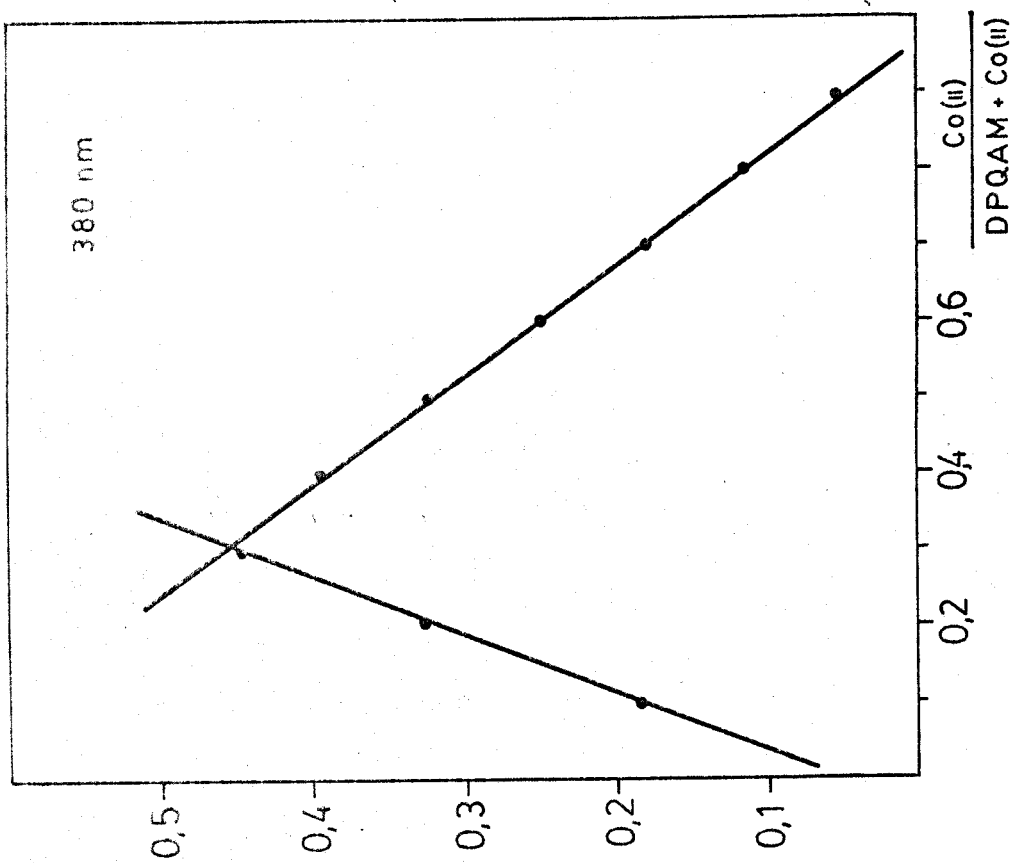


fig. IV-26, Curva absorbancia - pH del quelato Co-DPQAM. fig. IV-29, Estequiometría del quelato Co-DPQAM

IV-5.3. PRECISION Y SEGURIDAD DEL METODO

Las consideraciones hechas en apartados anteriores son válidas para este quelato. Se construye la gráfica de Ringbom para determinar el intervalo de concentraciones en la cual el intervalo de error es mínimo entre 1 y 4 ppm tanto cuando se opera en medio $\text{SO}_4 \text{H}_2$ como en medio Ac^-/AcH . Fig.(IV-30).

En cuanto a la reproductividad del método se preparan una serie de once muestras con 2 ppm de Co que queda dentro de la zona de mínimo error. Tabla (IV-47).

TABLA IV-46

Gráfica de Ringbom (medio $\text{SO}_4 \text{H}_2$)

| | | | | | |
|---------|-------|------|------|------|------|
| log ppm | -0,30 | 0,0 | 0,30 | 0,47 | 0,60 |
| % Trans | 86 | 72,5 | 49,5 | 36,3 | 27,5 |

Medio Ac^-/AcH $\lambda = 380$

| | | | | | |
|---------|-------|------|------|------|------|
| log ppm | -0,30 | 0 | 0,30 | 0,47 | 0,60 |
| % Trans | 76,8 | 57,5 | 32 | 19 | 10 |

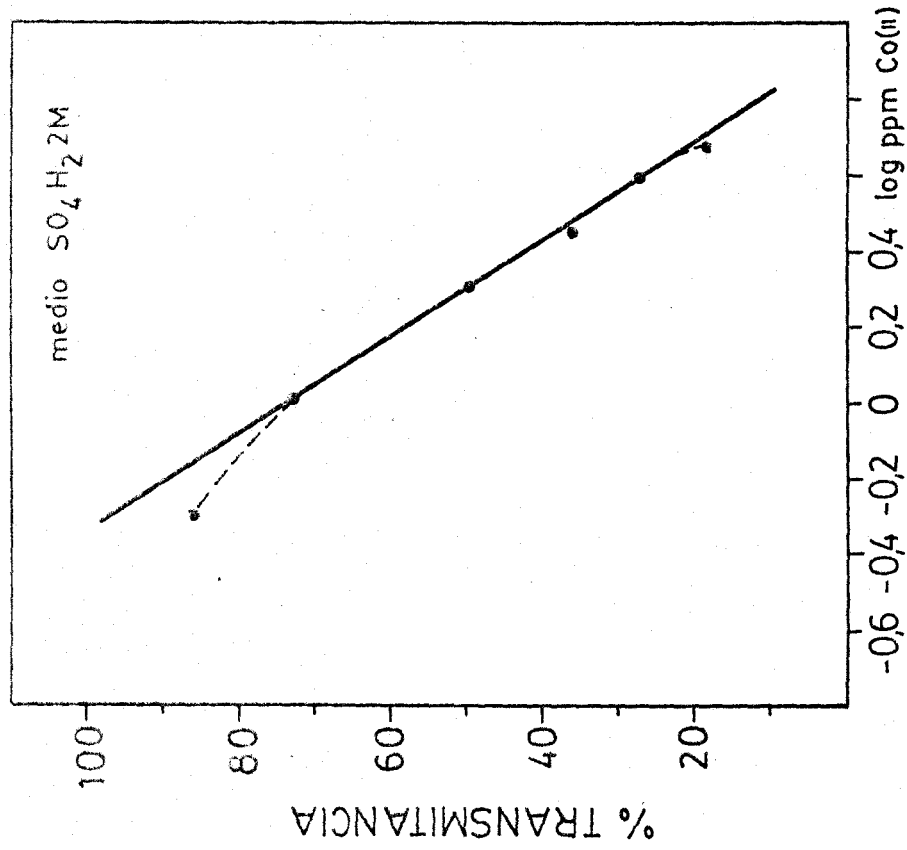
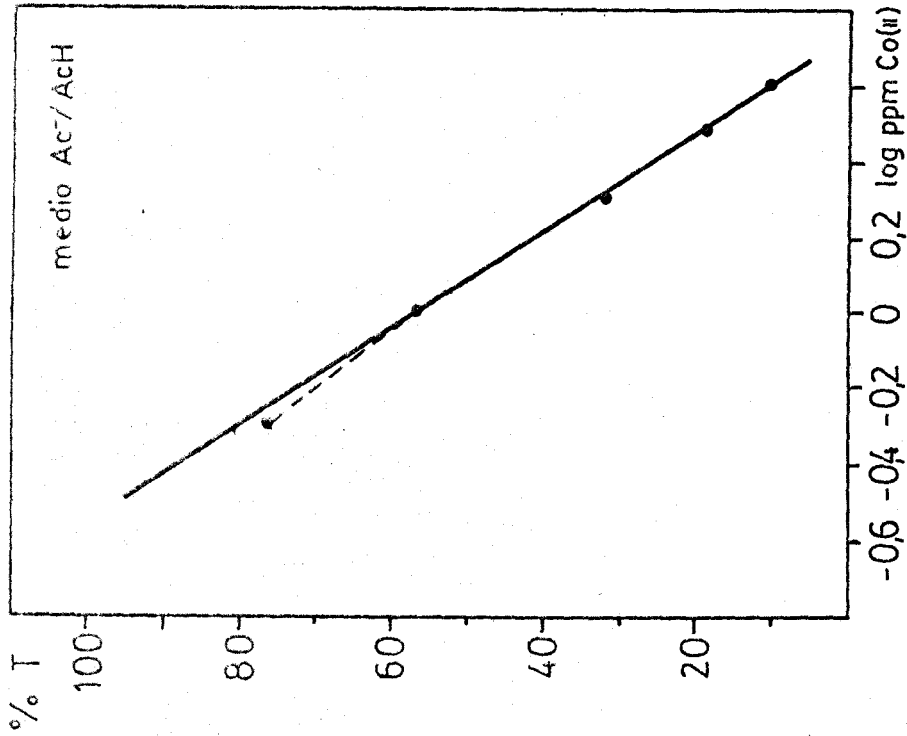


fig. IV-30, Gráfica de Ringbom de Co - DFOAM

TABLA IV-47

Reproductividad del método

| x | $(x - \bar{x}) \cdot 10^3$ | $(x - \bar{x})^2 \cdot 10^6$ |
|-------|----------------------------|------------------------------|
| 0.512 | -8 | 64 |
| 0.495 | 9 | 81 |
| 0.512 | -8 | 64 |
| 0.493 | 11 | 121 |
| 0.510 | -6 | 36 |
| 0.506 | -2 | 4 |
| 0.500 | 4 | 16 |
| 0.513 | 9 | 81 |
| 0.494 | 10 | 100 |
| 0.612 | -8 | 64 |
| 0.498 | 6 | 36 |

$$\bar{x} = 0.504$$

$$(x - \bar{x})^2 = 812 \cdot 10^{-6}$$

$$S = 9.01$$

$$S_m = 2.71$$

$$\text{Error} = 1.20\%$$

C A P I T U L O V

ESTUDIO DE LA EXTRACCION DEL
QUELATO Fe(II)-DPQAM.
APLICACIONES ANALITICAS.

I N T R O D U C C I O N

Con objeto de mejorar tanto la selectividad como la sensibilidad de la reacción de complejación entre el Fe(II) y la DPQAM en medio homogéneo, ya estudiada en el capítulo anterior, se ha utilizado el procedimiento de extracción.

Al intentar extraerlo en diversos disolventes, se observó que la extracción sólo tenía lugar cuando estaban presentes determinados aniones voluminosos, que por formar un ión par con el quelato, permitían la extracción cuantitativa.

Se ha estudiado la extracción en presencia de distintos aniones. Y posteriormente se ha hecho el estudio espectrofotométrico de la extracción del quelato -- Fe(II)-DPQAM en presencia de ClO_4^- , así como la aplicación a la determinación de trazas de Fe(II) en muestras reales.

Dado que el tanto por ciento del quelato extraido es proporcional a la concentración del anión puesto en la fase acuosa, se propone un método para la determina--ción indirecta de perclorato e ioduro.

V-1 ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DE LA EXTRACCION DEL QUELATO Fe(II) - DPQAM.

V-1.1. Elección del extractante orgánico.

La elección del disolvente orgánico es un factor importante, ya que se comportan de forma selectiva - para cada sistema de pares iónicos.

Se han ensayado en presencia y ausencia de anión (perclorato), diversos extractantes: nitrobenceno, benceno, clorobenceno, cloroformo, metil-iso-butyl-cetona y alcohol amílico siguiendo la siguiente:

Técnica. En embudos de decantación de 100 ml. se ponen 1 ml. de Fe(II) de 25 ppm, 1 ml. de ascórbico al 5%, 3 ml. tampón AcH/Ac⁻ (pH 4,77), 3 ml. de perclorato sódico al 10% y agua destilada hasta completar 10 ml. En la fase orgánica, reactivo al 0,1% disuelto en el extractante ensayado. Se agita durante tres minutos y se seca sobre Na_2SO_4 midiéndose desde 750 nm.

Se preparan otra serie de muestras idénticas a las anteriores pero sin perclorato. Los resultados se exponen en la fig.(V-1).

El mejor extractante ha resultado ser el cloroformo en presencia del anión, ya que en ausencia de éste no se verifica la extracción. En este disolvente la reacción de complejación entre el Fe(II) y la DPQAM, experi-

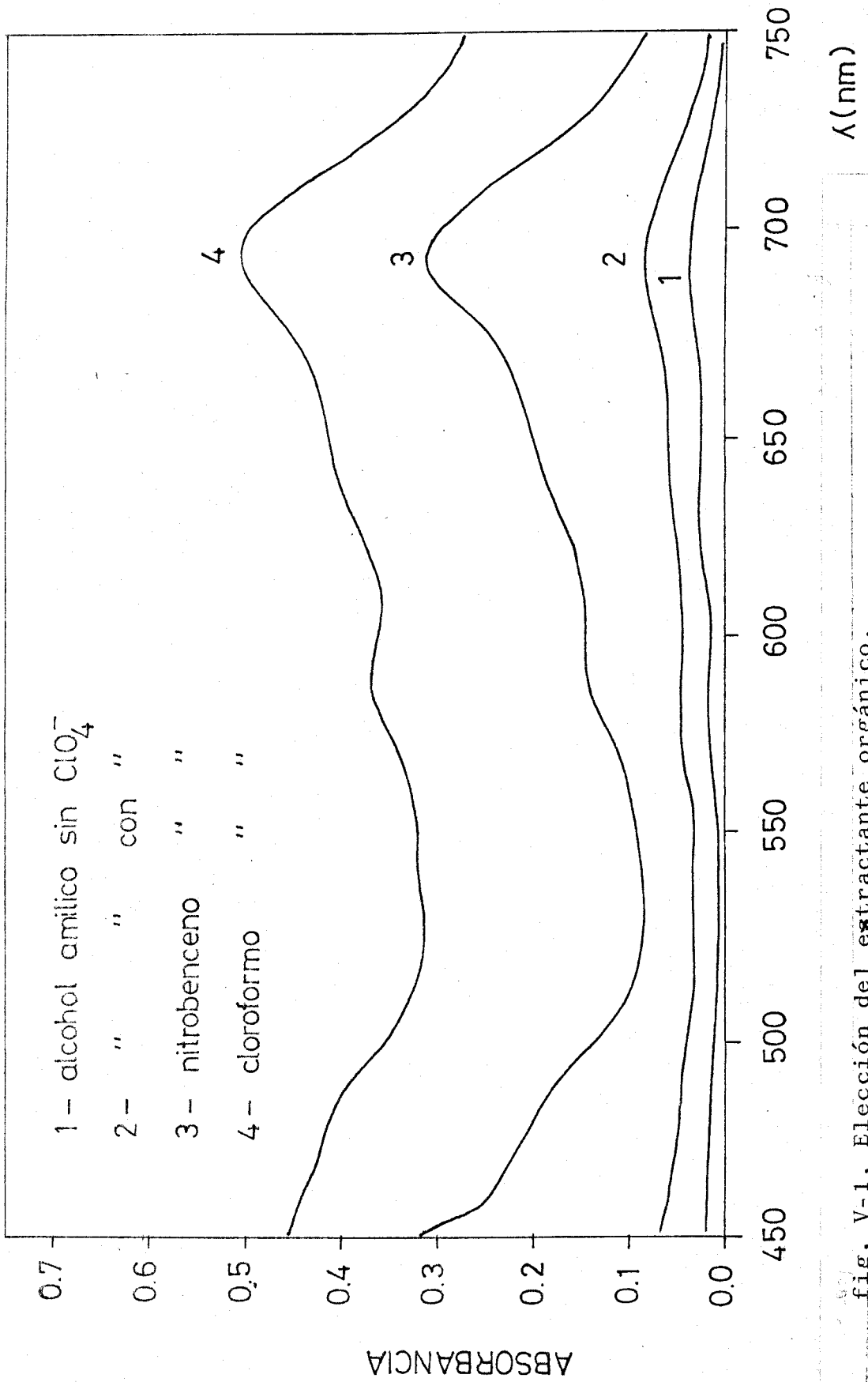


fig. V-1, Elección del extractante orgánico.

menta un desplazamiento bato e hipercrómico presentando un máximo de absorción a 693 nm.

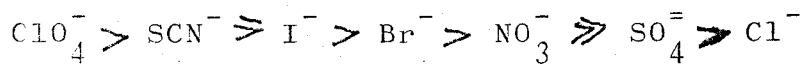
Tanto en benceno como en nitrobenceno también tiene lugar la extracción si está presente un anión; en cambio con alcohol amílico la extracción se realiza sin usar perclorato, pero la extractabilidad es sólo del orden de un 20% de la normal. En metil-iso-butyl-cetona no se produce la extracción, tanto en presencia como en ausencia del anión, pero en cambio se observa que al cabo de un cierto tiempo el color verdoso del quelato en la fase acuosa cambia a rojizo.

V-1.2. Estudio de la extracción en presencia de diversos aniones.

Se han ensayado diversos aniones para la extracción del quelato Fe-DPQAM. Estos han sido: tetrafenilborato, perclorato, tiocianato, ioduro, bromuro, nitrato, sulfato y cloruro. La extracción ha sido realizada utilizando como disolvente cloroformo y se ha empleado la siguiente

Técnica. En embudos de decantación de 100 ml. se ponen 1 ml. de Fe(II) de 25 ppm, 1 ml. de ascórbico al 5%, 3 ml. de tampón AcH/Ac⁻, cantidades variables del anión a ensayar y agua destilada hasta completar 10 ml. En la fase orgánica 10 ml. de reactivo al 0,1% disuelto en cloroformo. Se agita durante tres minutos y se seca sobre Na₂SO₄ midiéndose la absorbancia a 693 nm. en cubetas de 1 cm. de paso de luz.

Los resultados se expresan en la tabla (V-1) y en las figuras (V-2 y V-3). En(V-2) se representan los % de extracción en función de los logaritmos de la concentración del anión y en(V-3) las absorbancias en función de las molaridades de los aniones respectivos. El orden de extractabilidad es, como puede observarse, el siguiente:



T A B L A V-1.

Influencia de los aniones sobre la extracción del complejo DPQAM-Fe(II). (Percloratos y tiocianato)

| Mol (ClO_4^-) | Log (ClO_4^-) | Absorbancia | % de extrac. |
|--------------------------|--------------------------|-------------|--------------|
| 2.5 | 0.397 | 0.484 | 100 |
| 1.5 | 0.176 | 0.484 | 100 |
| 1.0 | 0.000 | 0.486 | 100 |
| 0.5 | -0.301 | 0.485 | 100 |
| 0.1 | -1.000 | 0.483 | 100 |
| 0.05 | -1.301 | 0.481 | 100 |
| 0.01 | -2.000 | 0.476 | 98 |
| 0.005 | -2.301 | 0.341 | 71 |
| 0.001 | -3.000 | 0.068 | 14 |
| 0.0005 | -3.301 | 0.024 | 5 |
| Mol (SCN^-) | Log (SCN^-) | | |
| 2.5 | 0.397 | 0.431 | 89 |
| 1.5 | 0.176 | 0.450 | 93 |
| 1.0 | 0.000 | 0.467 | 96 |
| 0.5 | 0.301 | 0.490 | 100 |
| 0.1 | -1.000 | 0.487 | 100 |
| 0.05 | -1.301 | 0.432 | 89 |
| 0.01 | -2.000 | 0.184 | 38 |
| 0.005 | -2.301 | 0.044 | 9 |
| 0.001 | -3.000 | 0.015 | 3 |

T A B L A V-1. (continuación).

Influencia de los aniones sobre la extracción del complejo DPQAM-Fe(II). (Ioduro, bromuro y nitrato).

| Mol (I ⁻) | Log (I ⁻) | Absorbancia | % de extrac. |
|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------|--------------|
| 2.5 | 0.397 | 0.486 | 100 |
| 1.5 | 0.176 | 0.487 | 100 |
| 1.00 | 0.000 | 0.485 | 100 |
| 0.5 | -0.301 | 0.487 | 100 |
| 0.1 | -1.000 | 0.485 | 100 |
| 0.05 | -1.301 | 0.407 | 84 |
| 0.01 | -2.000 | 0.208 | 43 |
| 0.005 | -2.301 | 0.054 | 12 |
| 0.001 | -3.000 | 0.034 | 7 |
| 0.0001 | -4.000 | 0.019 | 4 |
| Mol (Br ⁻) | Log (Br ⁻) | | |
| 2.0 | 0.301 | 0.370 | 76 |
| 1.0 | 0.000 | 0.397 | 82 |
| 0.5 | -0.301 | 0.150 | 31 |
| 0.1 | -1.000 | 0.019 | 4 |
| Mol (NO ₃ ⁻) | Log (NO ₃ ⁻) | | |
| 1.25 | 0.097 | 0.204 | 42 |
| 0.5 | 0.301 | 0.160 | 33 |
| 0.1 | -1.000 | 0.034 | 7 |
| 0.05 | -1.301 | 0.010 | 2 |

T A B L A V-1. (continuación).

Influencia de los aniones sobre la extracción del complejo DPQAM-Fe(II). (Sulfato y cloruro).

| Mol. | $\log (SO_4^-)$ | Absorbancia | % de extrac. |
|------------------------|-----------------|-------------|--------------|
| 1.25 | 0.097 | 0.030 | 6 |
| 1.00 | 0.000 | 0.016 | 3 |
| 0.5 | -0.301 | 0.005 | 1 |
| Mol (Cl ⁻) | $\log (Cl^-)$ | | |
| 1.25 | 0.097 | 0.018 | 3.5 |
| 1.00 | 0.000 | 0.021 | 3.9 |
| 0.5 | -0.301 | 0.013 | 2.6 |

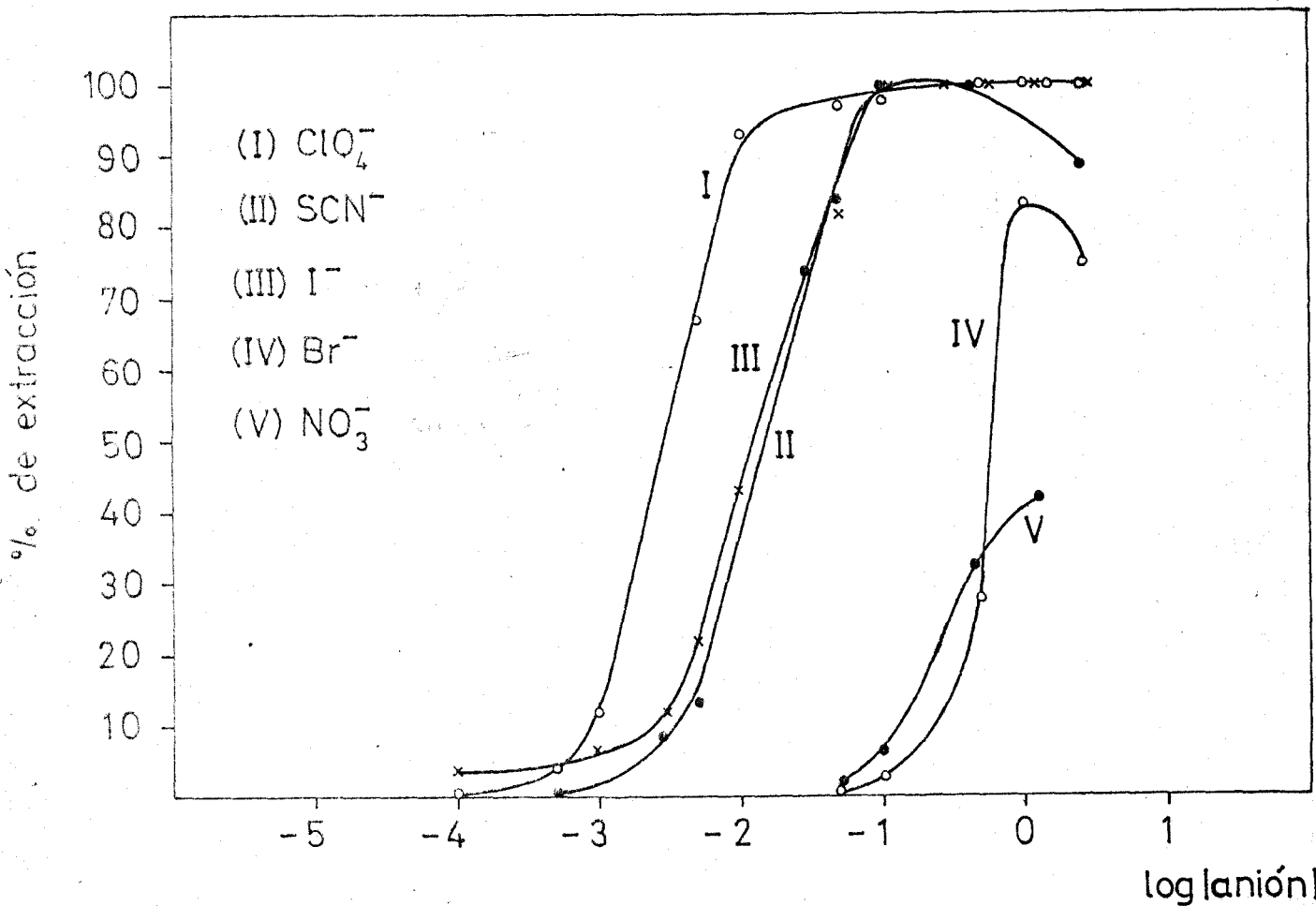


fig. V-2, Porcentaje de extracción del quelato en función del log. conc. del anión.

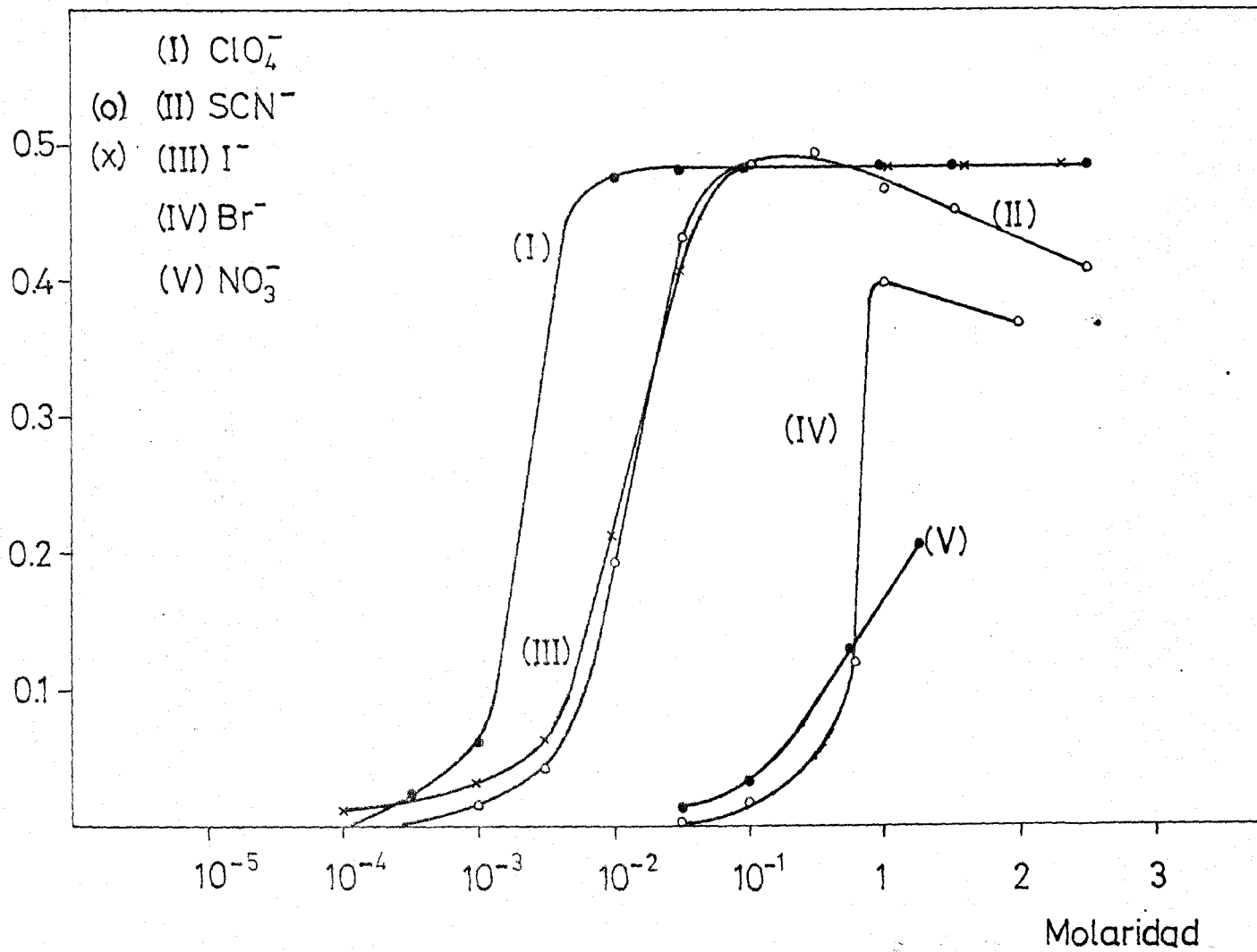


fig. V-3, Absorbancia - Molaridad del anión.

De la tabla (V-1) y figuras (V-2 y V-3) -- se deduce que la extracción del quelato DPQAM-Fe(II) con cloroformo sólo es posible en presencia de perclorato, - tiocianato o yoduro. En el caso del perclorato, para 2.5 ppm de Fe(II), la extracción es cuantitativa para una con centración de perclorato comprendida entre 2.5 y 0.01 M.

Algunos aniones ensayados como el tiocianato y el bromuro presentan la singularidad de que, a mayores - concentraciones de ellos, disminuye el % de extracción.

El orden de extractabilidad hace suponer que el factor que mayor influencia tiene sobre la extracción del catión quelato DPQAM-Fe(II) es la entalpia de hidrata- - ción del anión que forma un ión par con el complejo. Así, con aniones fuertemente hidratados tales como sulfatos o acetatos, el quelato o se extrae muy debilmente o no es extraído. Estos resultados están de acuerdo con los con tenidos en la bibliografía. (151,152,153).

Al ensayar la extracción del quelato con tetra fenilborato sódico, se observó que el color verde del que lato ferroso iba desapareciendo si éste estaba previame nte formado en disolución acuosa y posteriormente extrai- do con cloroformo. Si el reactivo se disolvía en cloro- formo el complejo verde no aparecía; en cambio, en ambos casos, aparecía una coloración rojo anaranjada.

Al verificar varios ensayos con y sin Fe(II) - se apreció que era el reactivo y no el Fe(II) el respon- sable de la coloración rojo anaranjada. Esta reacción -

entre la DPQAM y el tetrafenilborato está siendo objeto de estudio.

V-1.3. Influencia del pH sobre la extracción del quelato DPQAM-Fe(II).

Se preparan muestras siguiendo la siguiente

Técnica. En embudos de decantación de 10 ml. se ponen 1 ml. de Fe(II) de 25 ppm, 1 ml. de ascórbico al 5%, 3 ml. de ClO_4^- al 10%, cantidades variables de ClH y NaOH para conseguir el pH deseado y agua destilada hasta hacer un volumen total de 10 ml. En la fase orgánica se ha disuelto el reactivo en cloroformo. Después de agitar durante 3', las muestras han sido secadas sobre Na_2SO_4 y medida su absorbancia a 693 nm.

Los resultados obtenidos quedan recogidos en la Tabla (V-2) y en la fig. (V-4).

De ellos se deduce que la extracción del quelato queda restringida por el pH a una zona de éste comprendida entre 2.9 y 5.4. En lo sucesivo se operará en medio AcH/Ac^- con un pH aproximado de 4.5.

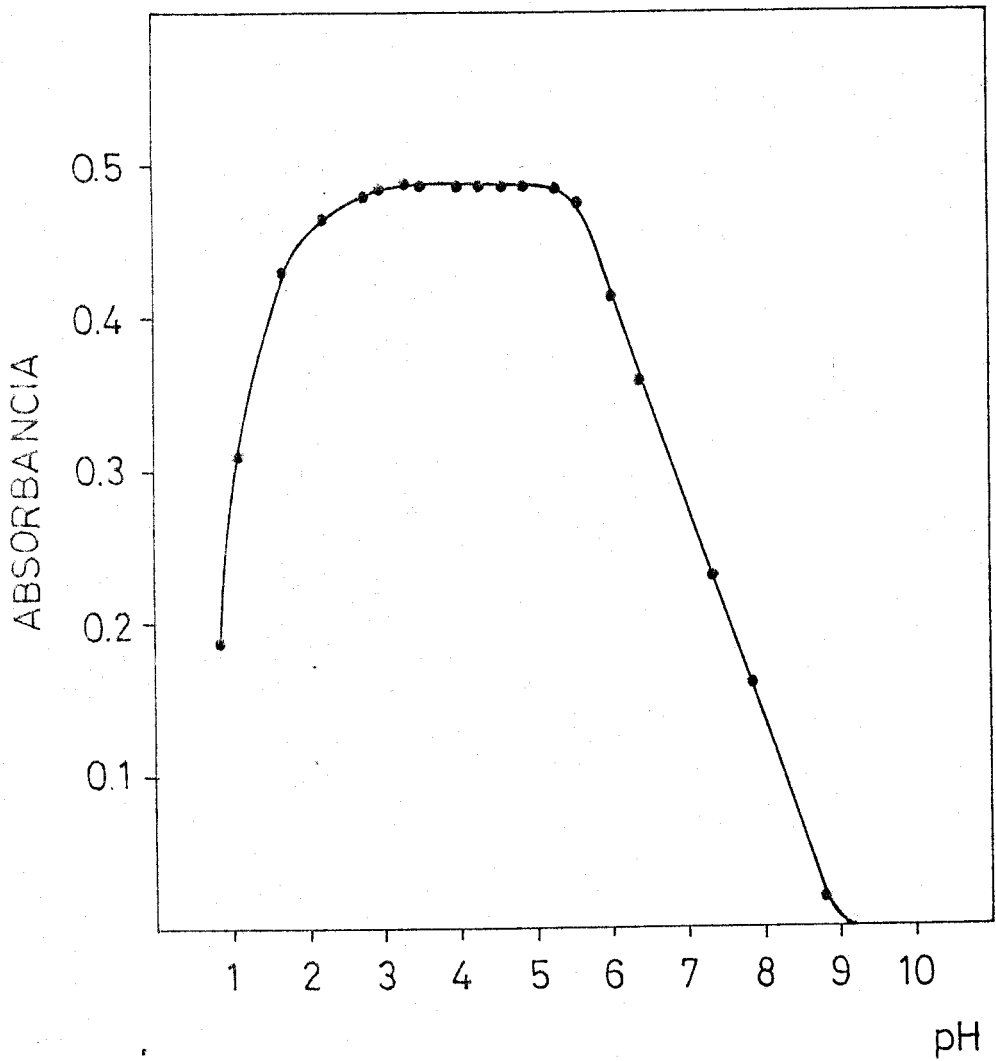


fig. V-4, Curva absorbancia - pH.

T A B L A V-2.

| pH | ABSORBANCIA 693 nm. |
|-------|---------------------|
| 0.085 | 0.179 |
| 1.10 | 0.310 |
| 1.75 | 0.432 |
| 2.22 | 0.465 |
| 2.80 | 0.478 |
| 3.01 | 0.484 |
| 3.25 | 0.486 |
| 3.52 | 0.487 |
| 3.98 | 0.490 |
| 4.28 | 0.487 |
| 4.39 | 0.486 |
| 5.00 | 0.488 |
| 5.55 | 0.475 |
| 5.98 | 0.415 |
| 6.41 | 0.360 |
| 7.30 | 0.235 |
| 7.85 | 0.163 |
| 8.82 | 0.020 |
| 9.10 | 0.000 |

V-1.4. Influencia del tiempo de agitación y de la concentración del reactivo.

Se hace un estudio conjunto de la influencia - del tiempo de agitación y de la concentración del reactivo.

Las muestras se han preparado según la técnica seguida en el apartado V-1.1. y unicamente se han variado los tiempos de agitación para cada una de las concentraciones de reactivo ensayadas: $0.025\% = 5.5 \cdot 10^{-4} \text{M}$, -- $0.05\% = 1.1 \cdot 10^{-3} \text{M}$, $0.1\% = 2.2 \cdot 10^{-3} \text{M}$ y $0.2\% = 4.4 \cdot 10^{-3} \text{M}$.

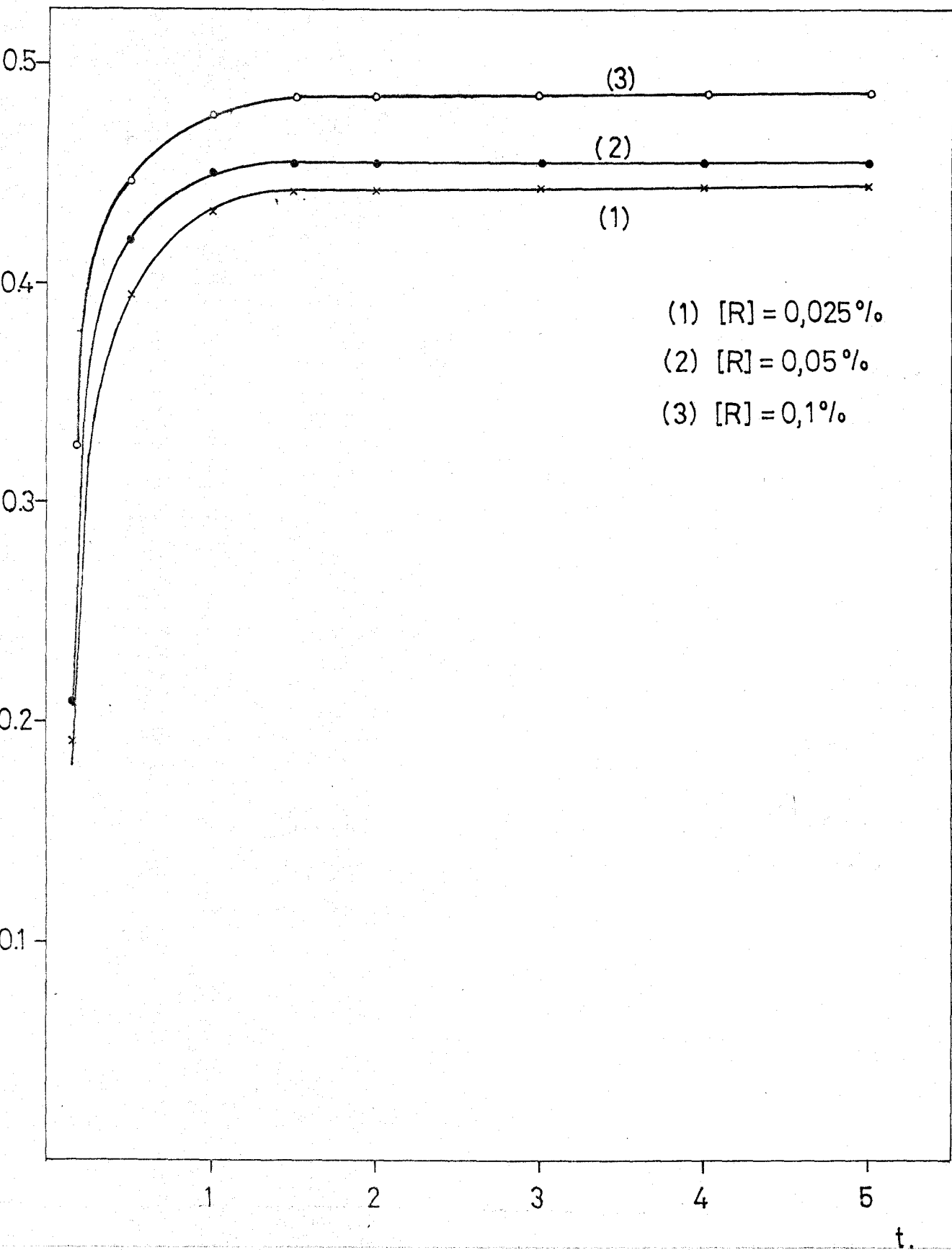
Los resultados hallados se exponen en la Tabla (V-3) y en la figura(V-5).

T A B L A V-3.

Influencia del tiempo de agitación y de la concentración del ligando.

| React. al 0.025% | | React. al 0.05% | | React. al 0.1% | | React. al 0.2% | |
|------------------|--------|-----------------|--------|----------------|--------|----------------|--------|
| Tiempo | Absor. | Tiempo | Absor. | Tiempo | Absor. | Tiempo | Absor. |
| 10" | 0.190 | 10" | 0.225 | 10" | 0.328 | 10" | 0.424 |
| 30" | 0.395 | 30" | 0.420 | 30" | 0.449 | 30" | 0.456 |
| 1' | 0.434 | 1' | 0.450 | 1' | 0.476 | 1' | 0.480 |
| 2'30" | 0.440 | 1'30" | 0.455 | 1'30" | 0.483 | | 0.485 |
| 2' | 0.442 | 2' | 0.456 | 2' | 0.485 | 2' | 0.485 |
| 3' | 0.443 | 3' | 0.457 | 3' | 0.488 | 3' | 0.486 |
| 4' | 0.442 | 4' | 0.457 | 4' | 0.489 | 4' | 0.490 |
| 5' | 0.444 | 5' | 0.458 | 5' | 0.487 | 5' | 0.489 |

Como puede observarse en la fig.(V-5) a partir de minuto y medio la absorbancia ya no varía en función del tiempo de agitación. En cuanto a la concentración de ligando la concentración que parece ser óptima es la del 1%, equivalente a una molaridad de $2,2 \cdot 10^{-3}$ M. Los resultados obtenidos para la concentración de reactivo del 0.2% no se han representado graficamente por confundirse con los obtenidos para el 0.1%.



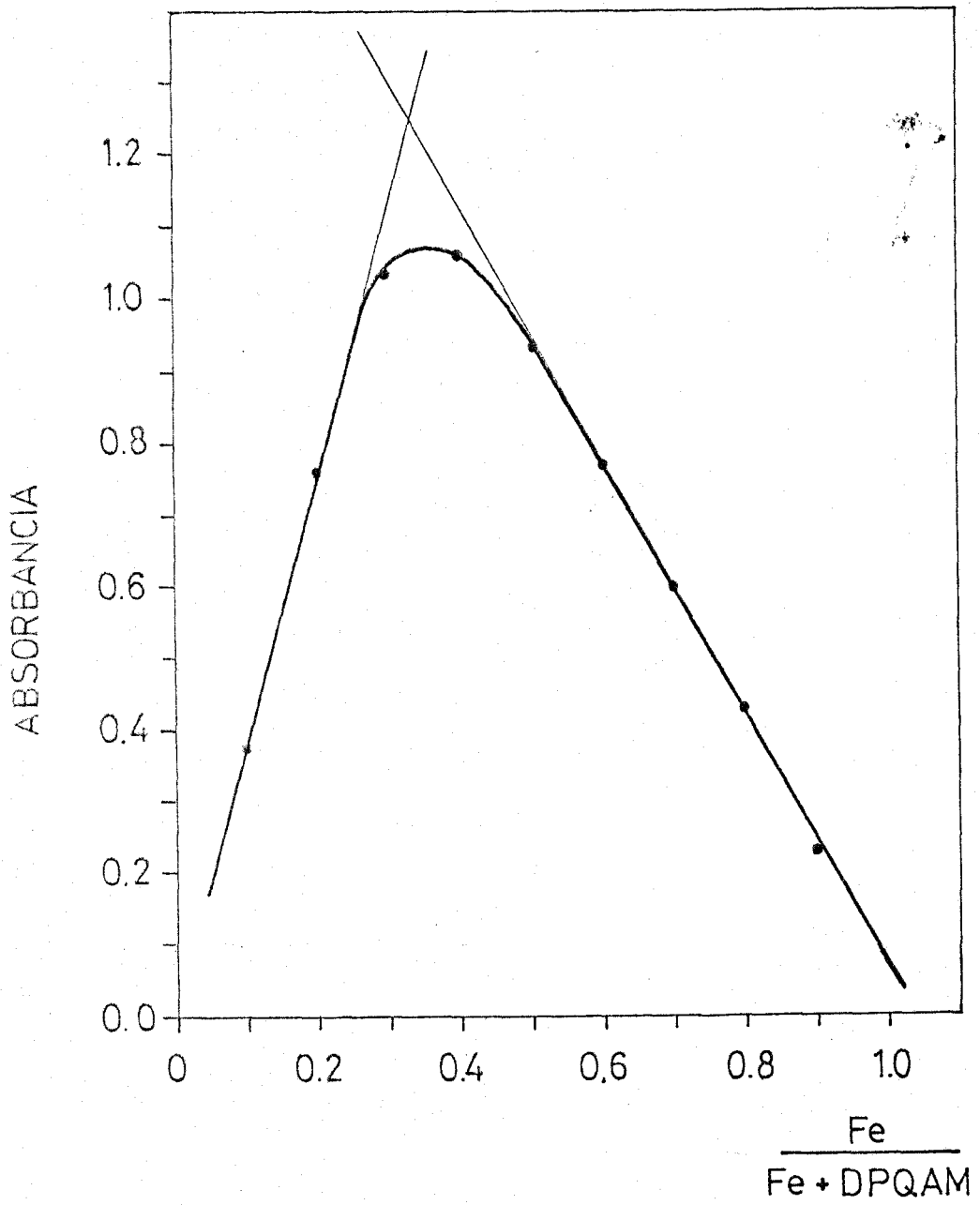
Como conclusión y teniendo en cuenta los distintos parámetros estudiados, se recomienda el procedimiento que sigue para la extracción del quelato DPQAM-Fe(II).

Técnica. En embudos de decantación de 100 ml. se dispone la disolución de Fe(II), se añade 1 ml. de ácido ascórbico al 5%, 3 ml. de tampón AcH/Ac⁻ que fija un pH de 4.5, 3 ml. de disolución de perclorato sódico al 10% y agua destilada hasta completar un volumen total de 10 ml. En la fase orgánica se añade 10 ml. de reactivo disuelto en cloroformo al 0.1%. Se agita durante 3 minutos, se deja reposar 15 minutos, al cabo de los cuales se seca sobre Na₂SO₄ y se mide a una longitud de onda de 693 nm. frente a agua destilada.

V-1.5. Estudio de la naturaleza del complejo. Estequiometría por extracción.

Se determina la estequiometría del quelato formado entre la DPQAM y el Fe(II) por extracción en cloroformo y disolviendo el reactivo en el citado disolvente. Se ha trabajado en medio AcH/Ac⁻. El método empleado ha sido el de las Variaciones Continuas. El complejo a la vista de la fig.(V-6) se observa que está muy poco disociado, aunque algo más en medio homogéneo. La estequiometría ha resultado ser 1:2 catión/ligando.

Se ha partido de dos disoluciones de Fe(II) y



de reactivos iguales a $9,6 \cdot 10^{-4}$ y los resultados obtenidos se consignan en la tabla(V-4).

TABLA V-4.

Estequiometría del complejo DPQAM-Fe(II) por extracción

| Fe-DPQAM | ABSORBANCIA 693 nm. |
|----------|---------------------|
| 0.1 | 0.380 |
| 0.2 | 0.760 |
| 0.3 | 1.040 |
| 0.4 | 1.060 |
| 0.5 | 0.940 |
| 0.6 | 0.770 |
| 0.7 | 0.611 |
| 0.8 | 0.427 |
| 0.9 | 0.231 |

V-1.6. Influencia de la concentración de Fe(II) sobre la absorbancia. Cumplimiento de la ley de Beer.

En la fig.(V-7) se puede comprobar la dependencia lineal de la absorbancia a 693 nm con respecto a la concentración de Fe(II) en el intervalo comprendido entre

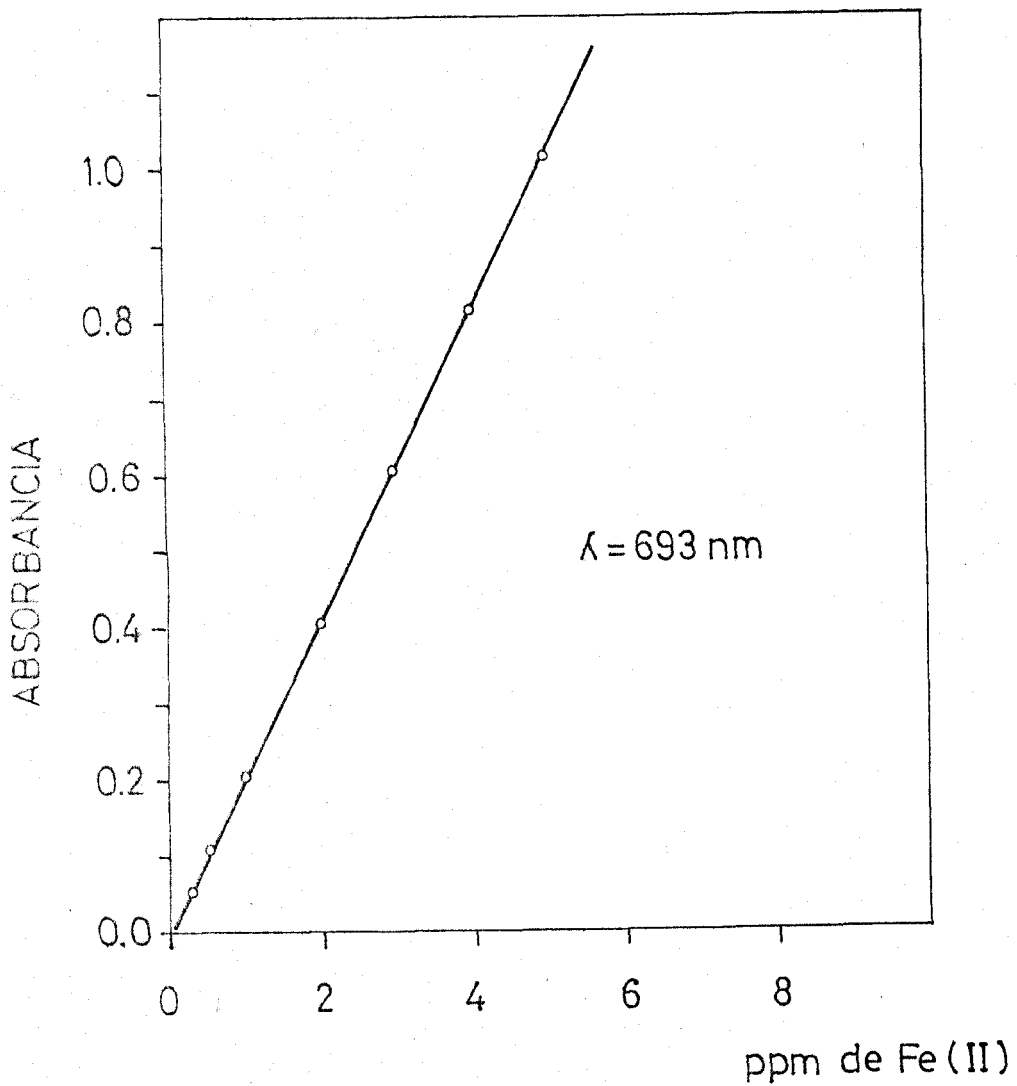


fig. V-7, Influencia de la conc. de Fe(II). Ley de Beer.

0.25 y 5.0 ppm de Fe(II). La absorptividad molar calculada por el método de los mínimos cuadrados es la siguiente:

$$\epsilon = 11.4 \cdot 10^3 \text{ l. mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

Sin embargo, la sensibilidad de esta reacción puede ser aumentada considerablemente variando la relación fase acuosa/fase orgánica, como se deduce del estudio del apartado siguiente.

V-1-7. Influencia de la variación del volumen de la fase acuosa, para un volumen constante de la fase orgánica. Concentración de la muestra.

Se ha estudiado la variación del volumen de la fase acuosa para un volumen constante de fase orgánica y se ha observado que la absorbancia es prácticamente constante hasta un volumen total de fase acuosa de 150 ml. y un volumen de fase orgánica de 10 ml. o sea una relación Vol. fase acuosa/Vol. fase orgánica de 15. Para una relación de volúmenes de 20 no se sigue ya la ley de Beer. Los resultados obtenidos quedan recogidos en la Tabla (V-5) y en la fig. (V-8).

De la gráfica (V-8) se deduce que la absorptividad molar respecto a la fase acuosa puede ser incrementada 15 veces respecto a la fase orgánica lo que supone un considerable aumento de la sensibilidad de la reacción de complejación.

T A B L A V-5.

Influencia de la variación del volumen de la fase acuosa

Vol.fase acuosa/Vol.fase org. Absortiv.molar relativa

| | |
|---------------|--------------------|
| 10/10 = 1 | $11.4 \cdot 10^3$ |
| 25/10 = 2.5 | $29.4 \cdot 10^3$ |
| 50/10 = 5.0 | $57.4 \cdot 10^3$ |
| 75/10 = 7.5 | $85.4 \cdot 10^3$ |
| 100/10 = 10.0 | $115.4 \cdot 10^3$ |
| 125/10 = 12.5 | $142.4 \cdot 10^3$ |
| 150/10 : 15.0 | $170.4 \cdot 10^3$ |
| 200/10 = 20 | $180.4 \cdot 10^3$ |

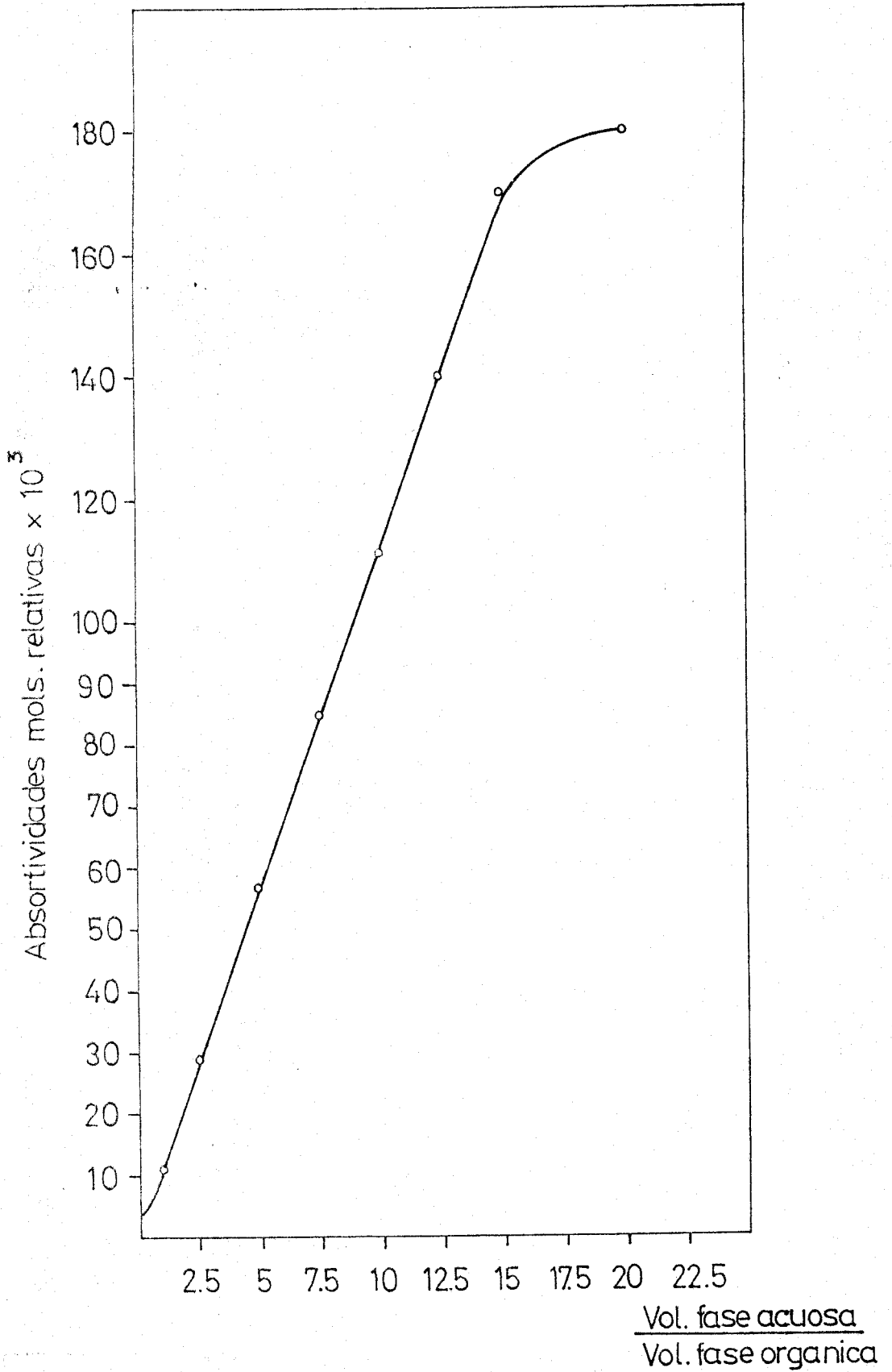


fig. V-8. Influencia de la variación del volumen de fase acuosa.

V-1.8. Precisión y seguridad del método.

Una vez detallado el procedimiento óptimo para la extracción con cloroformo del quelato DPQAM-Fe, el gráfico de Ringbom permite calcular el intervalo de concentraciones de Fe(II) en el cual el error de la determinación de éste es mínimo, situando como se ha hecho en el capítulo anterior en abscisas los logaritmos de las concentraciones de ión metálico y en ordenadas los % de transmisión. Tabla (V-6) fig (V-9).

También se estudia una serie de muestras todas ellas con 2.5 ppm de Fe(II) concentración comprendida en la zona de mínimo error. De los datos hallados se obtiene la Tabla (V-7) de la que se deduce que:

$$x = 0.4885 \quad (x-\bar{x})^2 = 146,75 \cdot 10^{-6}$$

Se tiene por tanto:

Desviación típica de una medida

$$S = \frac{(x-\bar{x})^2}{n-1} = \frac{146,75 \cdot 10^{-6}}{10} = 3,83 \cdot 10^{-3}$$

Desviación típica de la media

$$S_m = \frac{S}{n} = \frac{3,83 \cdot 10^{-3}}{11} = 1,15 \cdot 10^{-3}$$

Para 10 grados de libertad y 95% como límite de confianza el parámetro vale 2.23 y el porcentaje de error en la media de 11 determinaciones es

$$\% \text{ Error} = \frac{100 \cdot t \cdot S_m}{X} = \frac{100 \cdot 2.23 \cdot 1,15 \cdot 10^{-3}}{0.4885} = 0.53$$

que está dentro de los límites permitido en fotometría.

El 95% de la serie de 11 medidas está comprendido entre 0,489 \pm 0,003.

T A B L A V-6.

Gráfica de Ringbom del complejo Fe-DPQAM

| Log de la conc., Fe(II) | % de Trans. (693 nm). |
|-------------------------|-----------------------|
| -0.602 | 87.0 |
| -0.301 | 78.5 |
| 0.00 | 62.6 |
| 0.301 | 48.0 |
| 0.477 | 24.5 |
| 0.602 | 15.5 |
| 0.698 | 5.5 |

T A B L A V-7.

Reproductividad del método (extracción)

| $x \cdot 10^3$ | $(x-\bar{x}) \cdot 10^3$ | $(x-\bar{x})^2 \cdot 10^3$ |
|----------------|--------------------------|----------------------------|
| 485 | 3.5 | 12.25 |
| 495 | 6.5 | 42.25 |
| 482 | 6.5 | 42.25 |
| 493 | 4.5 | 20.25 |
| 485 | 3.5 | 12.25 |
| 488 | 0.5 | 0.25 |
| 486 | 2.5 | 6.25 |
| 491 | 2.5 | 6.25 |
| 490 | 1.5 | 2.25 |
| 489 | 0.5 | 0.25 |
| 490 | 1.5 | 2.25 |

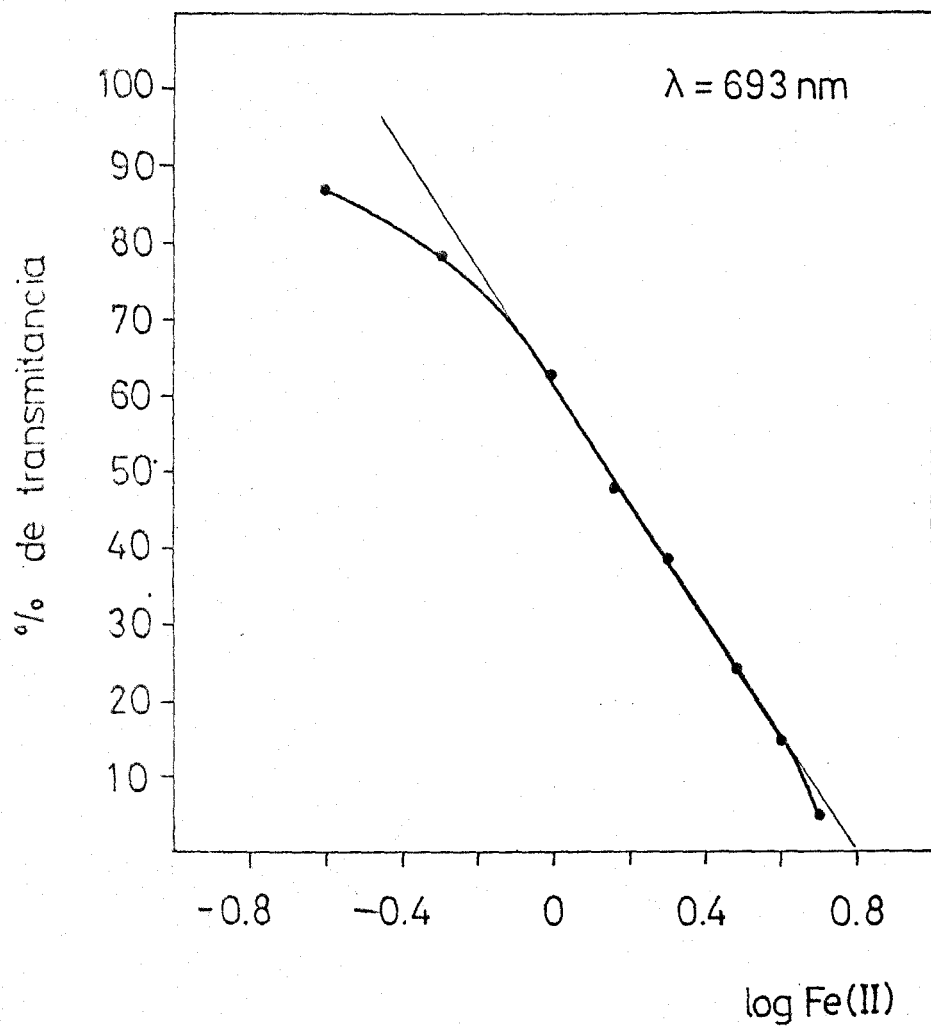


fig. V-9, Gráfica de Ringbom.

V-1.9. Interferencias.

Con la técnica ya propuesta en el apartado V-1.5. se comprueba la influencia de iones extraños sobre la extracción del quelato DPQAM-Fe(II) en forma de par iónico. Las muestras que contiene 2.5 ppm. de Fe(II) se miden a 693 nm. En la Tabla (V-10) se detallan los resultados obtenidos. La concentración máxima de ión extraño ensayada es para los cationes de 100 ppm. y para los aniones de 1000 ppm.

El único catión que perturba en mayor medida es el Co(II) para concentraciones 8 veces superiores. De los aniones sólo el EDTA en concentraciones 1.6 veces superior y también oxalatos en concentraciones 40 veces superiores.

En la citada Tabla sólo se exponen los iones extraños que producían perturbación en el quelato DPQAM en medio homogéneo. Los demás iones ensayados que son los mismos que figuran en la Tabla (V-10) no se citan por no ejercer perturbación ni en medio homogéneo ni por extracción.

Como puede observarse el procedimiento de la extracción implica una notable mejora de la selectividad hasta el punto de hacer que este reactivo sea prácticamente selectivo del Fe(II).

T A B L A V-8.

Interferencias de iones extraños sobre la extracción del quelato DPQAM-Fe(II).

| Ion extraño ppm. | Absorbancia 693 nm. | Fe(II) hallado |
|---------------------|------------------------|----------------|
| 100 Bi(III) | 0.482 | 2.5 |
| 100 Cu(II) | 0.106 | 0.54 |
| 50 Cu(II) | 0.493 | 2.5 |
| 100 Cd(II) | 0.488 | 2.5 |
| 100 Sb(III) | 0.475 | 2.4 |
| 100 Au(III) | 0.462 | 2.4 |
| 100 Cr(VI) | 0.480 | 2.5 |
| 100 Sn(II) | 0.500 | 2.5 |
| 100 V(V) | 0.481 | 2.5 |
| 100 Ni(II) | 0.495 | 2.5 |
| 100 Co(II) | 0.726 | 3.7 |
| 50 Co(II) | 0.700 | 3.57 |
| 10 Co(II) | 0.496 | 2.5 |
| 100 Mn(II) | 0.472 | 2.4 |
| 100 Zn(II) | 0.365 | 1.87 |
| 40 Zn(II) | 0.474 | 2.4 |
| 100 Pb(II) | 0.486 | 2.5 |
| 100 Ba(II) | 0.487 | 2.5 |
| 100 Sr(II) | 0.489 | 2.5 |
| 100 $C_2O_4^{=}$ | 0.465 | 2.37 |
| 100 tartratos | 0.477 | 2.44 |
| 10 EDTA | 0.308 | 1.57 |
| 4 EDTA | 0.480 | 2.5 |

V-2. APLICACION DE LA EXTRACCION DEL QUELATO Fe DPQAM, EN FORMA DE PERCLORATO, A LA DETERMINACION DE Fe(II) EN MUESTRAS REALES.

V-2.1. Determinación de Fe en suero sanguíneo con DPQAM.

Aprovechando la ventaja que proporciona la relación fase acuosa/fase orgánica, que multiplica la absorbividad molar del complejo Fe DPQAM ClO_4 por 15, pudiendo determinarse concentraciones de Fe(II) del orden de ppb, se ha ideado un método para determinar el Fe(II) en el suero sanguíneo.(154,155).

El nuevo método ha sido comparado con el propuesto por Trinder(156) modificado, que usa la batofenantrolina como reactivo.

El suero ha sido previamente desproteínizado -siguiendo las instrucciones dadas por la Unicam Inst.Ltd. (157).

Técnica. A 2 ml. de suero se añaden 2 gotas de ácido tioglicólico, 0,5 ml. de ácido tricloroacético al 40% y 2 ml. de ClH 2M. La mezcla se agita intensamente con una varilla de vidrio durante 45" y posteriormente se centrifuga a 3000 rps. durante 10'.

Una alícuota de 2 ml. del suero desproteínizado se lleva a un embudo de decantación y se procede como sigue: A la alícuota de 2 ml., se a-

ñade 1 ml. de ascórbico al 5%, 5 ml. de Ac^-/AcH ,
1 ml. de AcNa sat., 6 ml. de ClO_4^- 0,1 M y agua
destilada hasta 24 ml. en la fase acuosa. En la
fase orgánica se toman 6 ml. de reactivo disuel-
to en cloroformo. Se agita durante 3', se deja
reposar 15' y se seca frente a Na_2SO_4 . Se mi-
de a una longitud de onda de 693 nm. con cube-
tas de 1 cm. de paso de luz. Las medidas han -
sido hechas frente a un blanco en las mismas -
condiciones.

Las muestras han sido comparadas con un standard.
Este ha sido preparado con una disolución de sal de Mohr
valorada de la que por dilución se ha preparado otra de
una parte por millón (μl g/ml). De esta disolución se to-
ma 1 ml. y se procede como se ha indicado para la muestra.

Los cálculos para obtener la concentración de
hierro en sangre son los siguientes

$$\mu\text{g}/100 \text{ ml. de suero} = 100 \times \frac{A \text{ (muestra)}}{A \text{ (standard)}}$$

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla.

T A B L A

Fe hallado en muestras de suero con DPQAM y con BTF.

| Muestras | Fe contenido en g por 100 de suero | |
|----------|------------------------------------|-----------|
| | DPQAM | BTF |
| 1 | 91 , 91 | 91 , 92 |
| 2 | 207 , 209 | 209 , 210 |
| 3 | 86 , 88 | 86 , 88 |
| 4 | 98 , 100 | 100 , 100 |

Se ha hecho también una ley de Beer en las mis mas condiciones que han tenido lugar para la muestra, mi diéndose frente a agua y frente a blanco. Los resulta- dos se exponen en la fig.(V-10).

Paralelamente se ha hecho una ley de Beer con batofenantrolina usando la técnica que se describe a con tinuación:

Técnica. Se ponen cantidades variables de Fe(II) de 1 ppm, Ascórbico al 5% 1ml., Na Ac sat. 2 ml., 2 gotas de ac. tioglicólico, 0,5 ml. de ac. tricloroacético, 2 ml. ClH 2 M., 1,5 ml. de BTF al 0,04% en EtOH, 1ml. de EtOH y agua destilada hasta completar 10 ml.

Las muestras se han medido a 536 nm. frente a agua y frente a blanco, fig. (V-10.a).

fig. V-10. Recta de calibrado de Fe(II) con BTF.

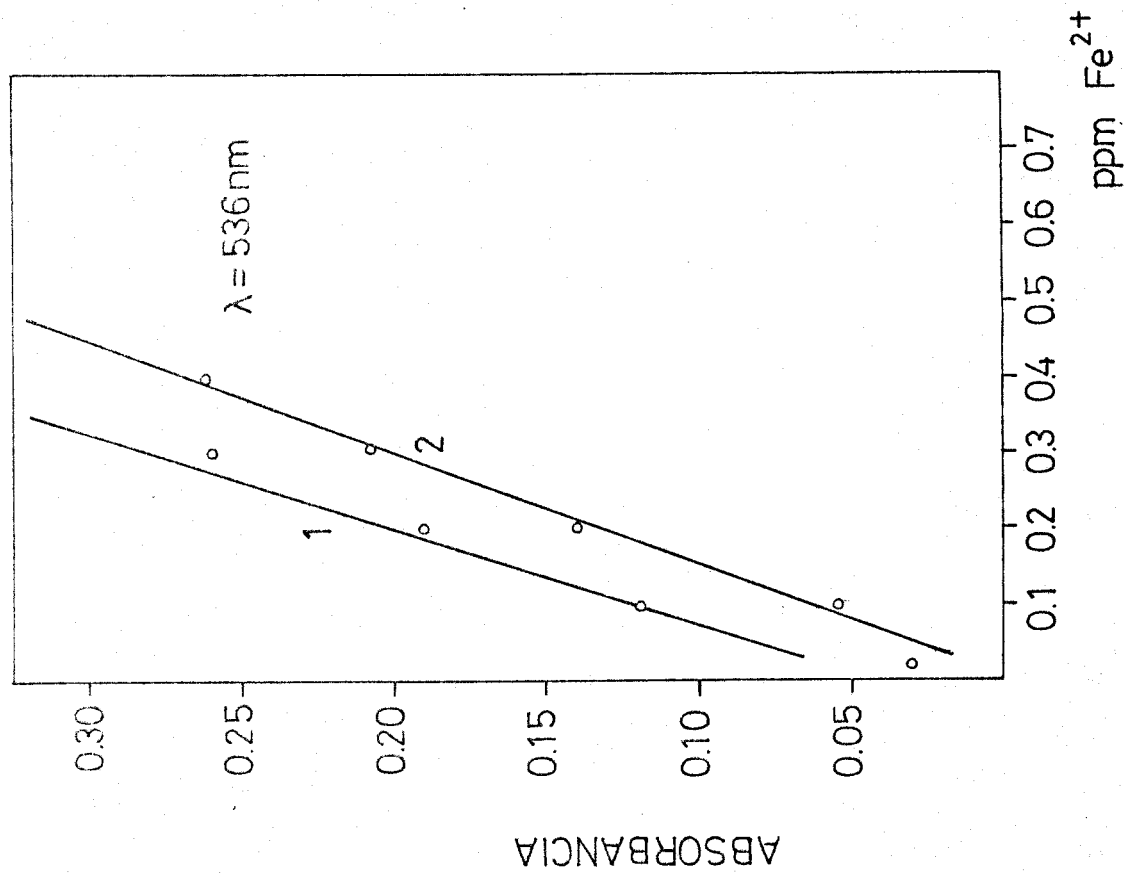
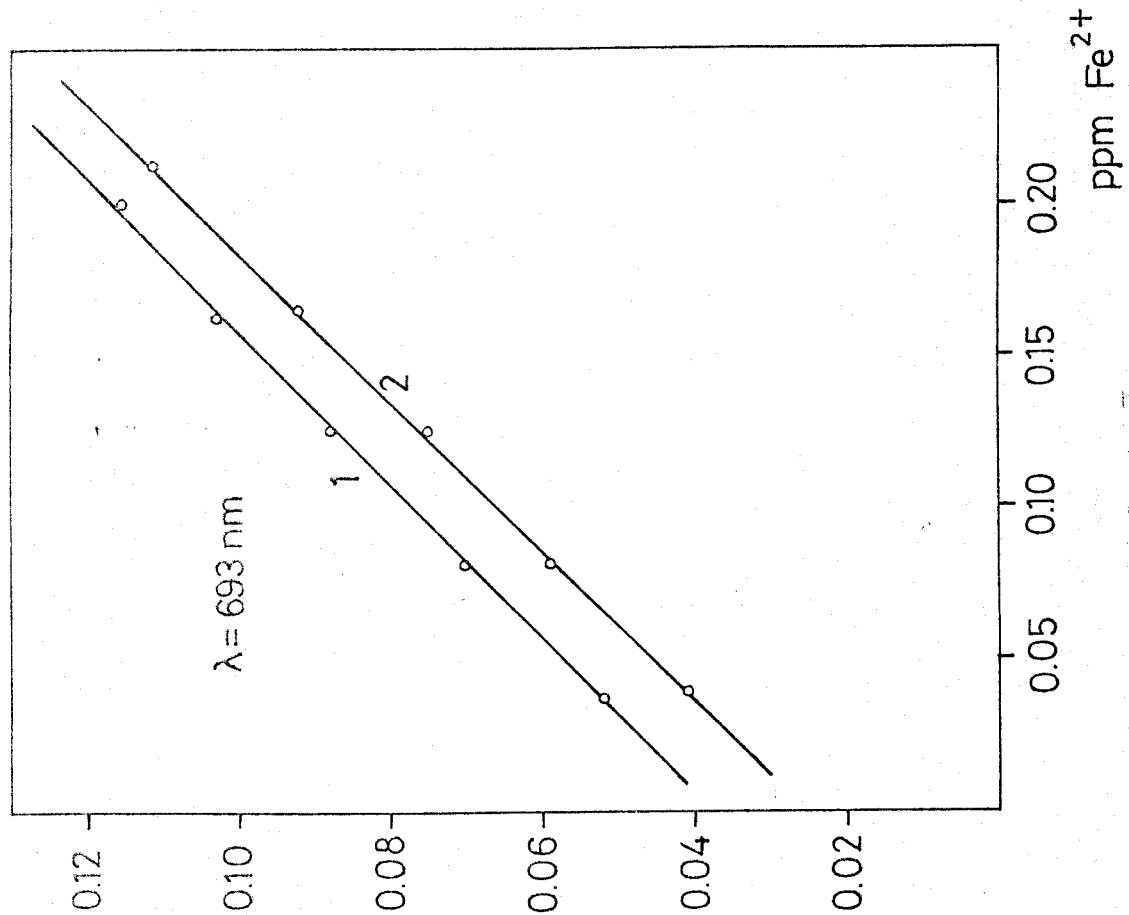


fig. V-10(a) recta de calibrado de Fe(II) con DPQAM.



V-3. DETERMINACION INDIRECTA DE PERCLORATO.

En el apartado V-1, se ha realizado un estudio espectrofotométrico de la extracción del quelato Fe-DPQAM mediante la formación de un par iónico con perclorato, - habiéndose estudiado las condiciones óptimas para la extracción total de Fe(II), y propuesto un método para la determinación de trazas de este metal.

Para la determinación indirecta de perclorato se han adoptado algunos parámetros estudiados anteriormente, tales como el extractante orgánico: cloroformo, el pH: 4,5, influencia del tiempo de agitación, 3 minutos.

Sin embargo, según se vió en este mismo capítulo, apartado I-II, el % de extracción era proporcional a la concentración de anión ensayado dentro de ciertos límites, que se supuso podrían ser ampliados, variando convenientemente la concentración de Fe(II).

Y, así, se han estudiado las influencias, sobre la extracción, de las concentraciones respectivas de -- Fe(II) y perclorato para concentraciones fijas de uno y otro ion.

V-3.1. Influencia de la concentración de Fe(II).

Para el estudio de la influencia de la conc. de Fe(II) para una conc. fija de perclorato, se ha seguido - la siguiente técnica:

Técnica. Cantidades variables de Fe(II), 1 ml. de ascór- bico al 2%, 3 ml. de Ac⁻/AcH, 50 ppm de ClO₄⁻ y agua destilada hasta completar 10 ml. en la fa- se acuosa. En la fase orgánica 10 ml. de reacti- vo al 0,1% disuelto en cloroformo. Se agita 3 minutos, se seca sobre Na₂SO₄ y se mide a 693 nm.

Los resultados obtenidos se detallan en la Ta- bla (V-9) y en la figura (V-11). De ellos se deduce que, para una concentración fija de perclorato, la absorbancia de la parte extractada es proporcional a la concentración de Fe(II).

T A B L A V-9.

Determinación de la cantidad óptima de Fe(II) para una cantidad fija de perclorato. (50 ppm. de ClO₄⁻)

| ppm. Fe(II) | Absorbancia | |
|-------------|-----------------------|-------------------------------|
| | Absorb. (react. 0,1%) | 693 nm. Absorb. (react. 0,2%) |
| 10 | 0,074 | 0,091 |
| 20 | 0,120 | 0,137 |
| 30 | 0,164 | 0,178 |
| 40 | 0,208 | 0,229 |
| 50 | 0,262 | 0,282 |
| 60 | 0,290 | 0,312 |
| 70 | 0,343 | 0,365 |
| 80 | 0,380 | 0,401 |

El conjunto de experiencias desarrolladas en - los apartados anteriores permite aplicar el método a la

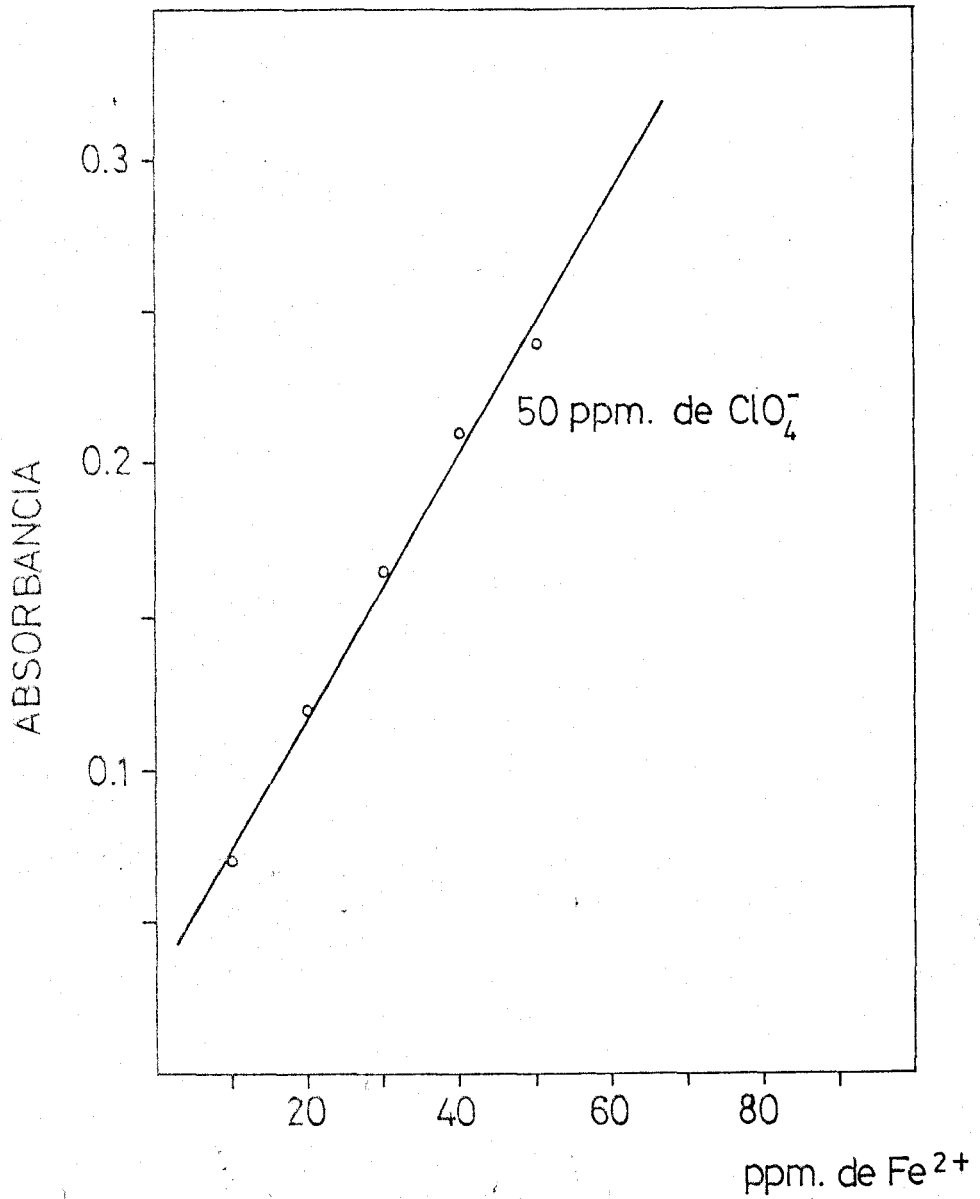


fig. V-II, Influencia de la conc. de Fe(II) para una conc. fija de perclorato.

determinación indirecta de perclorato, según la siguiente técnica:

Técnica. En embudos de decantación de 100 ml. se disponen en la fase acuosa: 2 ml. de Fe(II) de 400 ppm, - 2 ml. de ácido ascórbico al 10%, 3 ml. de Ac^-/AcH y cantidades variables de ClO_4^- y agua destilada hasta completar un volumen total de 10 ml. En la fase orgánica se disponen 10 ml. de DPOAM en cloroformo al 0,2%. Se agita durante 3 minutos. Se espera 10 minutos a la separación de ambas fases, se deseca con Na_2SO_4 y se mide a 693 nm.

V-3.2. Influencia de la concentración de perclorato para concentraciones fijas de Fe(II). Cumplimiento de la ley de Beer.

Se han obtenido diversas curvas de calibrado para concentraciones fijas de Fe(II) de 5, 10, 25 y 50 ppm con reactivo al 0,1%, Tabla (V-10) y de 50 y 80 ppm de Fe(II) para reactivo al 2%, Tabla (V-11). En las figs.(V-12) y(V-13) se puede observar la proporcionalidad existente entre la concentración de perclorato y la absorbancia de la parte extraída. Los intervalos para los que se cumple la ley de Beer son resumidos en la Tabla (V-12).

T A B L A V-10.

Influencia de la conc. de ClO_4^- para concs. fijas de Fe(II) . Reactivo al 0,1%

| ppm ClO_4^- | Absorbancia $\lambda = 693 \text{ nm}$ Concs. fijas de Fe(II) en ppm | | |
|----------------------|--|-------|-------|
| | 5 | 10 | 25 |
| 10 | - | - | 0,016 |
| 20 | - | - | 0,045 |
| 30 | - | - | 0,103 |
| 40 | - | - | 0,174 |
| 50 | - | - | 0,242 |
| 60 | - | - | 0,305 |
| 80 | - | 0,068 | 0,438 |
| 100 | 0,085 | 0,180 | 0,640 |
| 250 | 0,301 | 0,552 | - |
| 400 | 0,499 | 0,891 | - |
| 500 | 0,650 | 1,127 | - |
| 750 | 0,790 | - | - |
| 1000 | 0,869 | - | - |

T A B L A V-11.

Curvas de calibrado de perclorato para concs. fijas de Fe(II). Reactivo al 0,2% .Fig.(V-14).

| ppm. ClO_4^- | Absorbancia | |
|-----------------------|-------------|-------|
| | 693 nm. | 80 |
| 5 | - | 0,016 |
| 10 | 0,030 | 0,042 |
| 25 | 0,092 | 0,103 |
| 30 | 0,142 | 0,160 |
| 40 | 0,225 | 0,292 |
| 50 | 0,318 | 0,398 |
| 60 | 0,400 | 0,525 |
| 75 | 0,443 | 0,701 |
| 80 | 0,569 | - |
| 90 | - | 0,875 |

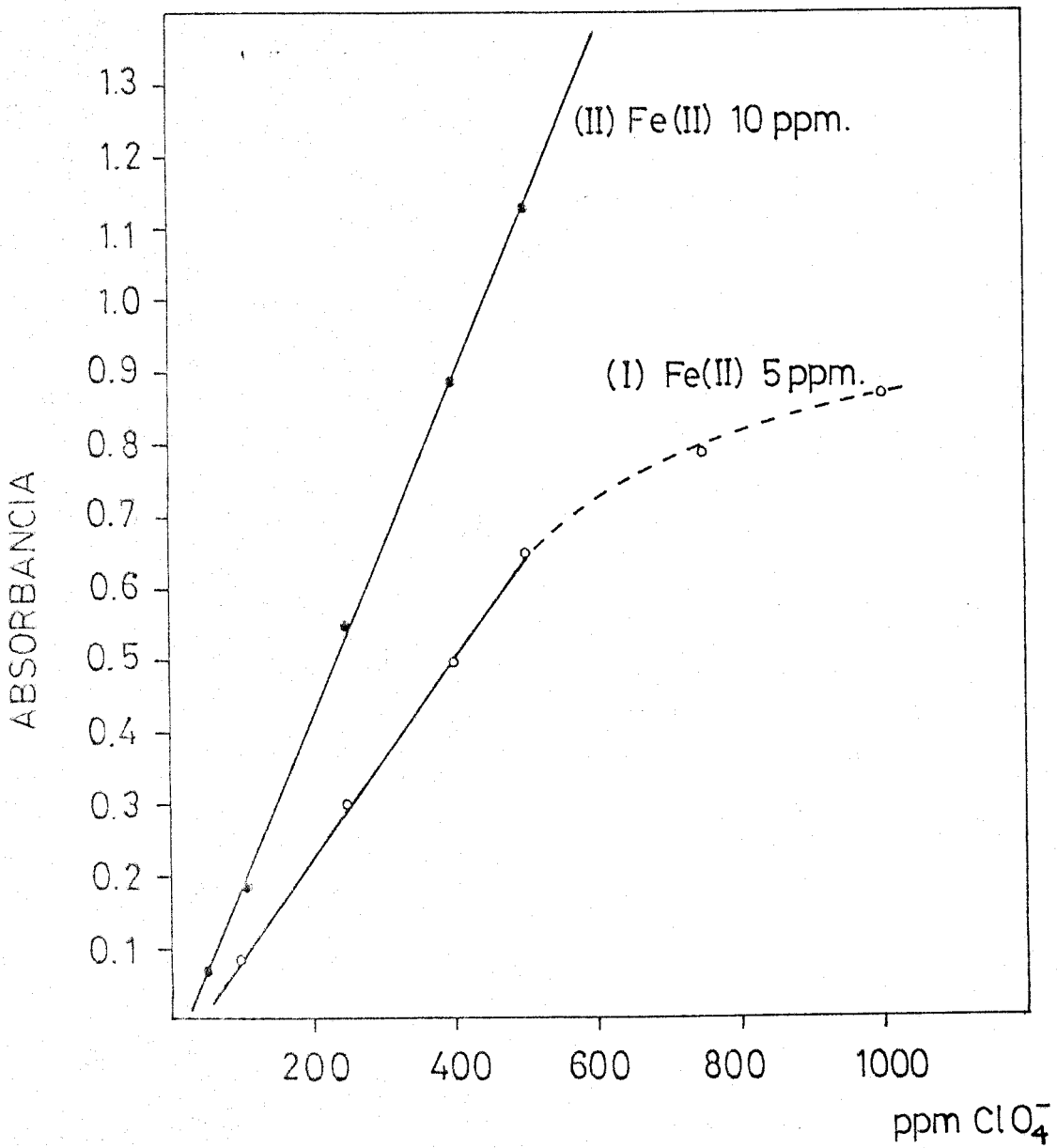


fig. V-12, Ley de Beer de perclorato para 5 y 10 ppm de Fe(II). DPQAM al 0,1%.

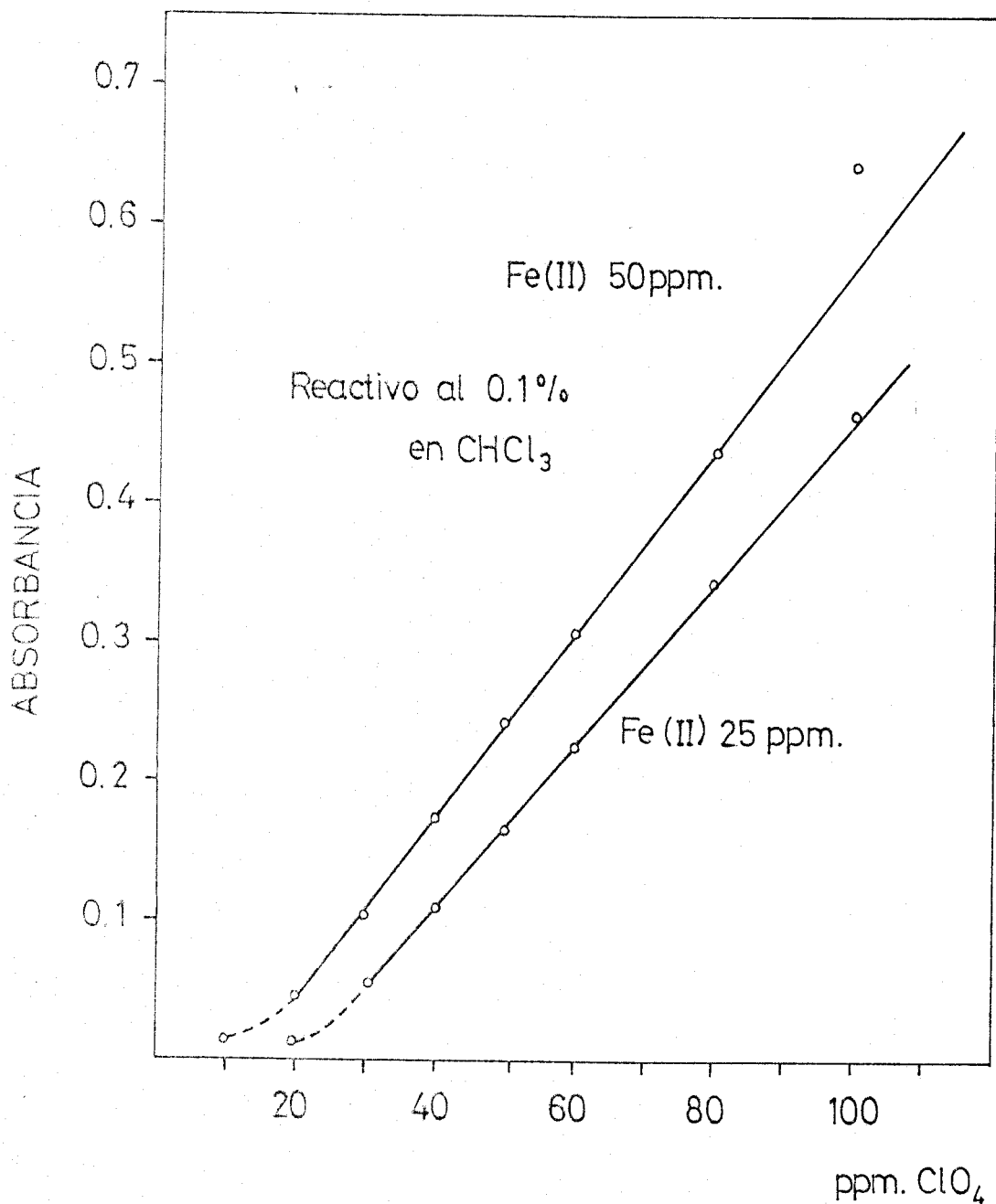


Fig. V-13. Ley de Beer de perclorato para 25 y 50 ppm de Fe(II), DPQAM al 0,1%.

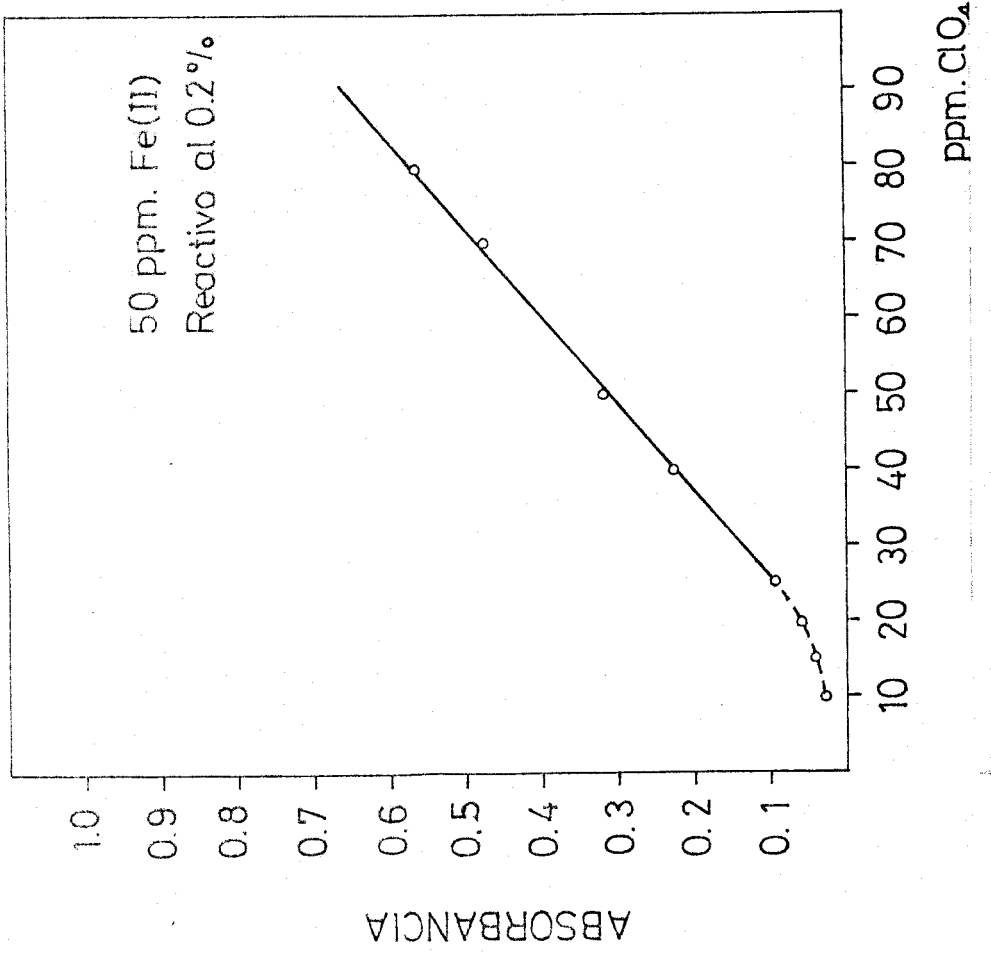
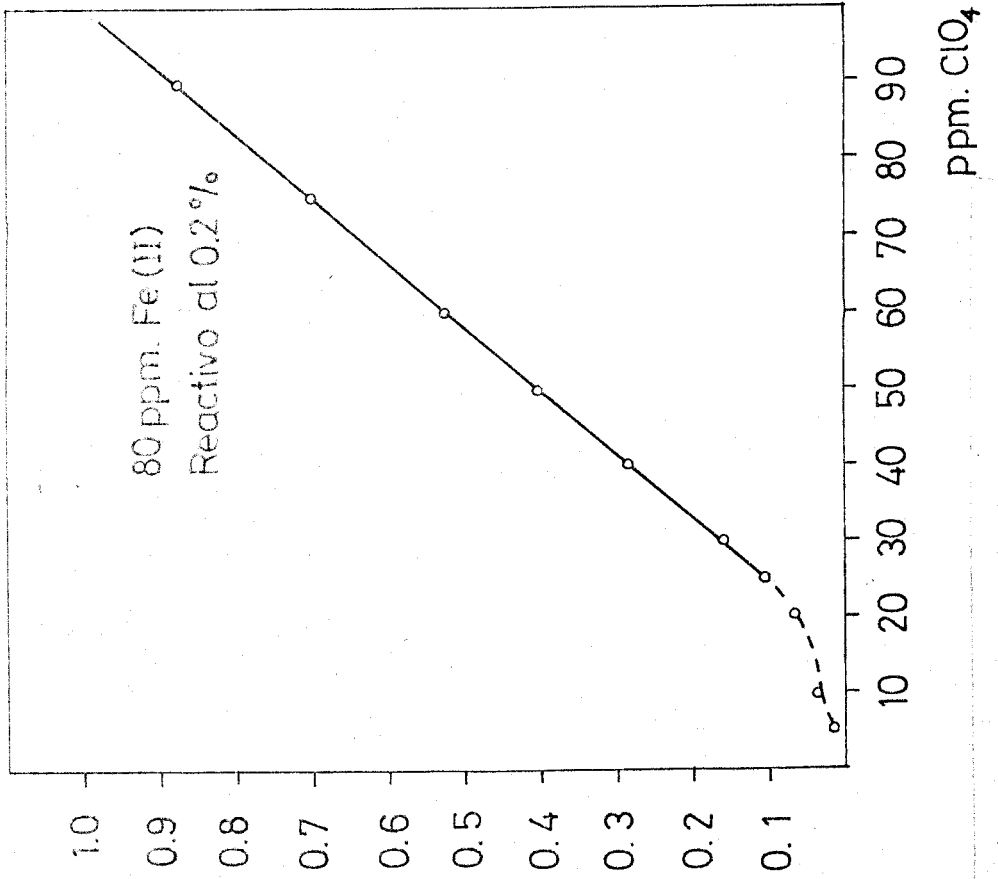


fig. V-14 Ley de Beer de perclorato para 50 y 80 ppm. de Fe(II).
Reactivo al 0.2%.

T A B L A V-12.

Intervalos en los que se cumple la ley de Beer

| ppm de Fe(II) | Intervalo de conc.de ClO_4^- (pmm) que cumple la ley de Beer |
|------------------|---|
| Reactivo al 0,1% | |
| 5 | 100 a 1000 |
| 10 | 50 a 500 |
| 25 | 20 a 100 |
| 50 | 10 a 100 |
| Reactivo al 0,2% | |
| 50 | 10 a 80 |
| 80 | 5 a 90 |

En estos dos últimos casos las absortividades molares respectivas son:

$$50 \text{ ppm de Fe(II)} \epsilon = 0,533 \cdot 10^3 \text{ l. mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$80 \text{ pmm de Fe(II)} \epsilon = 0,619 \cdot 10^3 \text{ l. mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

V-3.3. Estudio de la naturaleza del par iónico.

Estequiometría ClO_4^- - DPQAM.

Se ha seguido el método de Job modificado por H. Irving y T.B. Pierce (158) para su aplicación a un sistema de dos fases, determinándose la relación estequiométrica perclorato-DPQAM en presencia de un exceso de Fe(II) (50 ppm).

Se utilizan dos disoluciones estequiométricas $5,025 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ de perclorato en disolución acuosa y DPQAM en disolución clorofórmica. Se añaden en cada muestra - proporciones distintas de ambos, de tal forma que la suma de sus concentraciones molares sea constante. Los volúmenes tanto de la fase acuosa como de la fase orgánica permanecen constantes en todas las muestras e iguales a 10 ml. En la fig. (V-15) se representan los resultados obtenidos de los que se deduce que el perclorato y la DPQAM entran a formar parte del complejo en la relación 2:1 - cuando la concentración de Fe(II) está en exceso.

Esta estequiometría está de acuerdo con la estructura del complejo aislado para el cual la relación - es DPQAM-Fe(II) es 1:1 y DPQAM- ClO_4^- 1:2, cuyos resultados se discuten en el último apartado de este capítulo.

V-3.4. Precisión y seguridad del método.

Detallado ya el procedimiento óptimo para la - determinación indirecta de perclorato mediante la extrac

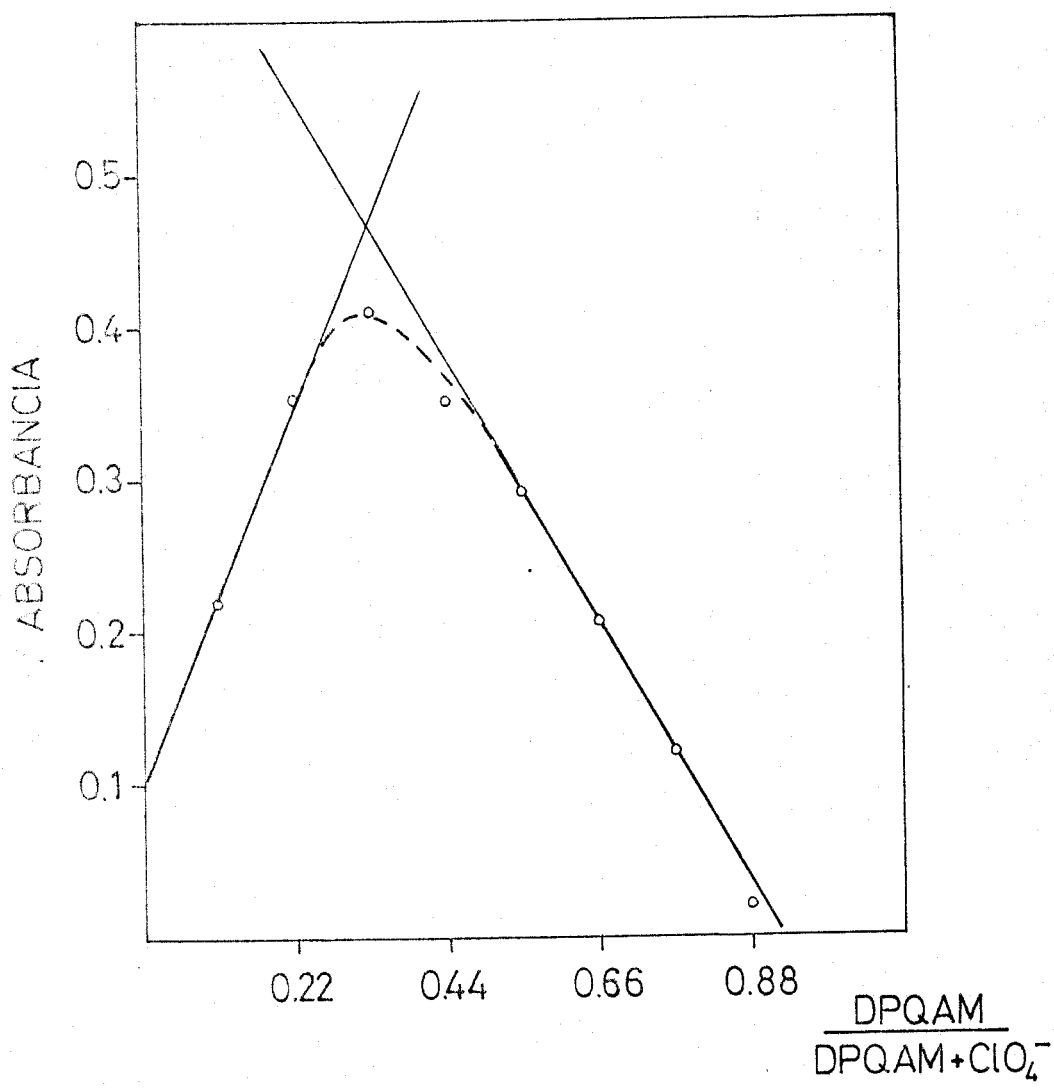


Fig. V - 15 , Esquiometría perclorato: DPQAM.

T A B L A V-13

Gráfica de Ringbom del quelato Fe/DPQAM ClO_4^-

| | | | | | | | |
|----------------------------|------|-----|------|------|-----|------|------|
| para Fe(II) 50 pmm | | | | | | | |
| log conc. ClO_4^- | 1 | 1,3 | 1,4 | 1,6 | 1,7 | 1,84 | 1,9 |
| % trans. | 93,3 | 87 | 59,5 | 59,5 | 47 | 32 | 26,5 |
| para Fe(II) 80 ppm | | | | | | | |
| log conc. ClO_4^- | 1 | 1,3 | 1,4 | 1,6 | 1,7 | 1,87 | 1,95 |
| % trans. | 91 | 75 | 69 | 51,3 | 40 | 20 | 13,5 |

T A B L A V-14

Reproductividad del método

| $x \cdot 10^3$ | $(x-\bar{x}) \cdot 10^3$ | $(x-\bar{x})^2 \cdot 10^6$ |
|----------------|--------------------------|----------------------------|
| 398 | 1,55 | 2,402 |
| 401 | 1,45 | 2,102 |
| 394 | 5,55 | 30,803 |
| 399 | 0,550 | 0,302 |
| 406 | 6,45 | 41,602 |
| 397 | 2,55 | 6,503 |
| 403 | 3,45 | 11,902 |
| 404 | 4,45 | 19,802 |
| 395 | 4,55 | 20,703 |
| 393 | 6,55 | 42,902 |
| 405 | 5,50 | 30,250 |
| $x = 399,55$ | | $211,675 \cdot 10^6$ |

ción del par iónico DPQAM-Fe ClO₄⁻, el gráfico de Ringbom, Tabla (V-13), permite calcular el intervalo de concentraciones de ClO₄⁻ en el cual el error de la determinación de este anión es mínima, situando, como se ha hecho en ocasiones anteriores, en abscisas los logaritmos de las concentraciones de anión ensayado y en ordenadas los % de transmisión. Figs. (V-16 y 16 a).

También se estudian una serie de muestras todas ellas con 50 ppm de perclorato, concentración comprendida en la zona de mínimo error. De los datos hallados se obtiene la Tabla (V-14) de la que se deduce que

$$\bar{x} = 0,3995 \qquad (x-\bar{x})^2 \cdot 10^6 = 211,675 \cdot 10^{-6}$$

Se tiene por tanto:

Desviación típica de una medida

$$S = \frac{(x-\bar{x})^2}{n-1} = \frac{211,675 \cdot 10^{-6}}{10} = 4,6 \cdot 10^{-3}$$

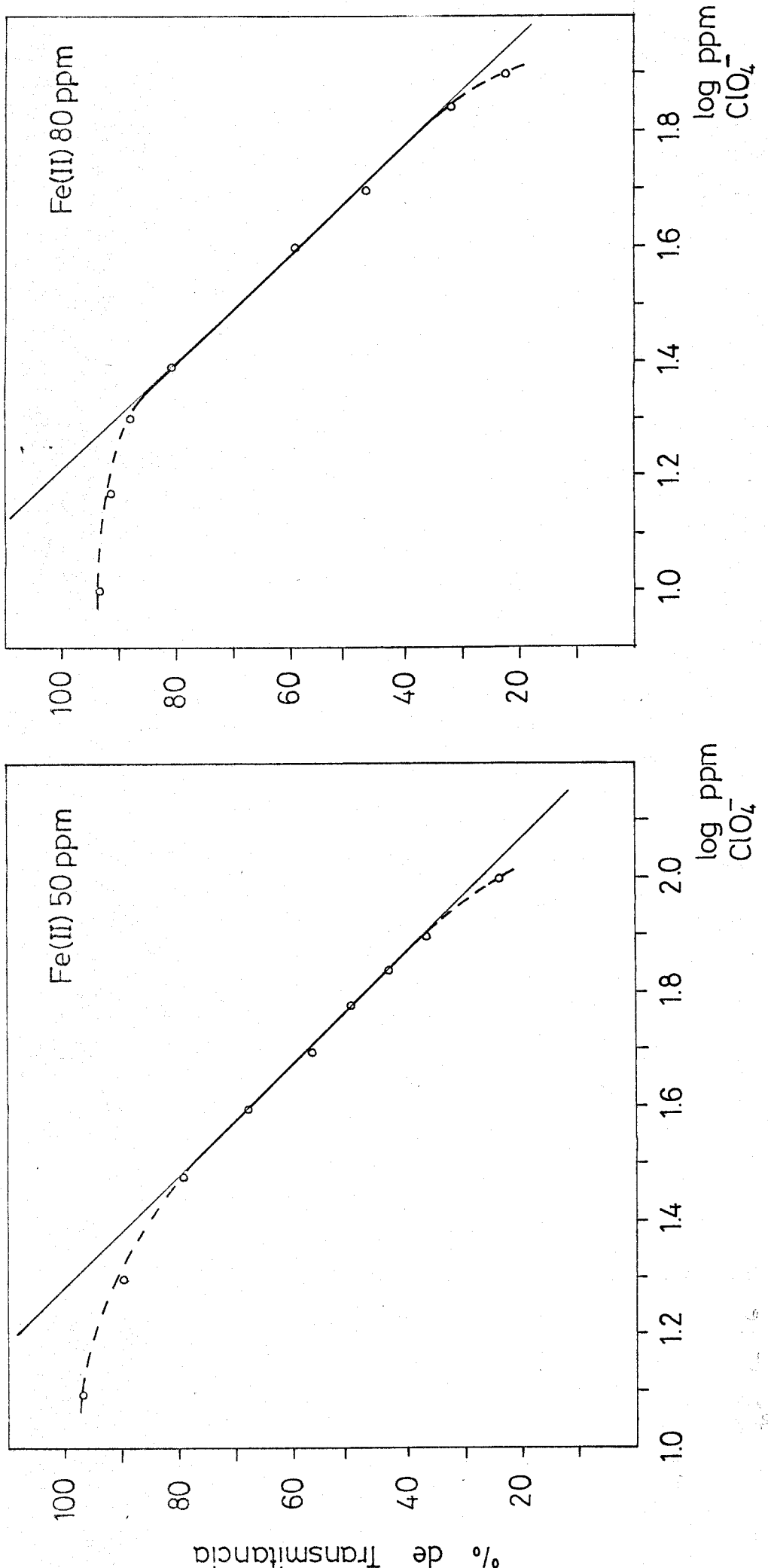
Desviación típica de la media

$$S_m = \frac{S}{n} = \frac{4,6 \cdot 10^{-3}}{11} = 1,38 \cdot 10^{-3}$$

Para 10 grados de libertad y 95% como límite de confianza el parámetro t vale 2,23 y el porcentaje de error en la media de 11 determinaciones es

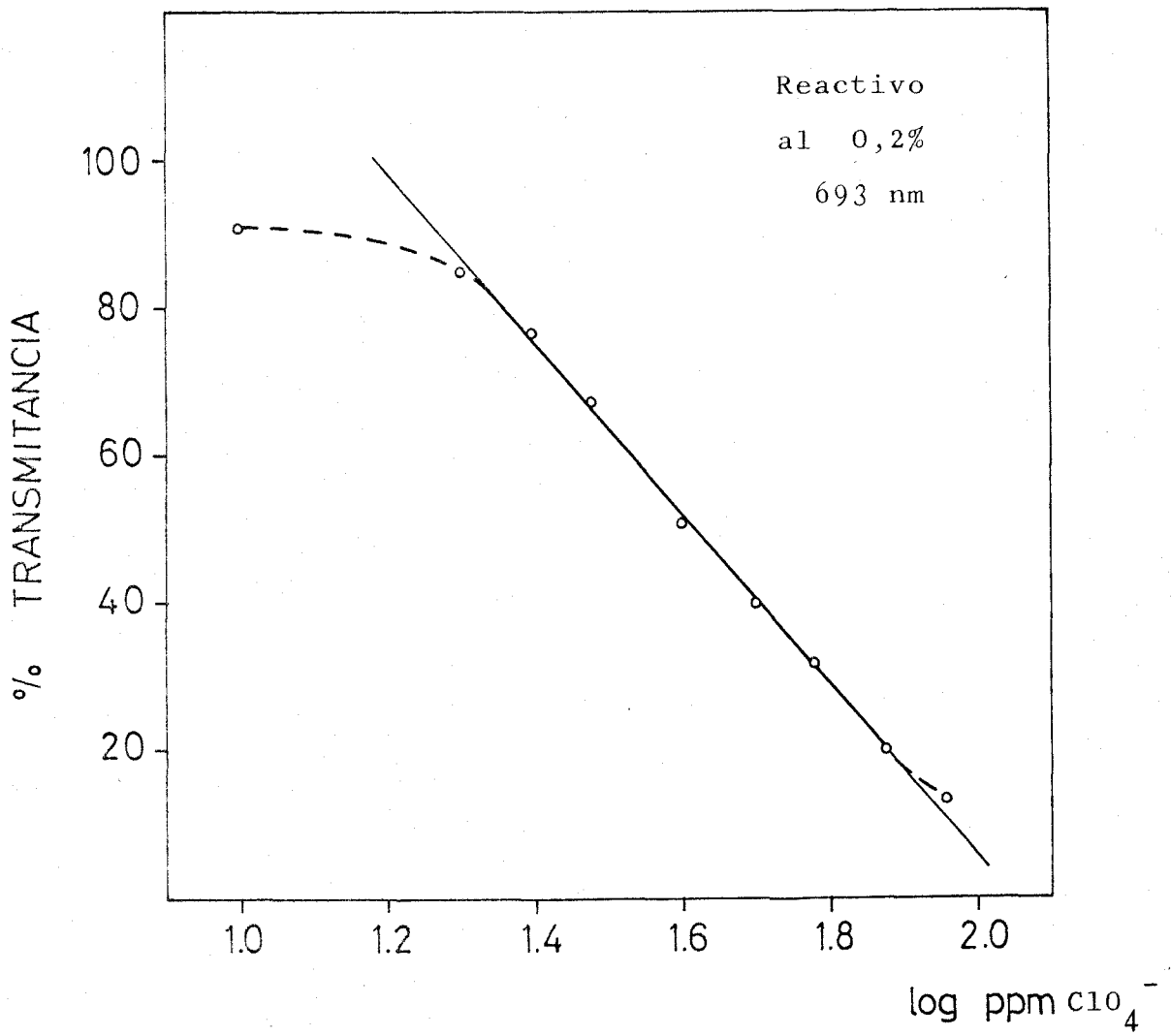
$$\% \text{ Error} = \frac{100 \cdot t \cdot S_m}{\bar{x}} = \frac{100 \cdot 2,23 \cdot 1,38 \cdot 10^{-3}}{0,3995} = 0,77$$

fig. V-16, Gráficas de Ringbom.



pg 16

fig. V-16a. Gráfica de Ringbom
de la determinación indirecta de ClO_4^-



V-3.5. Interferencias.

Con la técnica ya descrita en el apartado V-2.1. se preparan una serie de muestras conteniendo 25 ppm de ClO_4^- a las que se han añadido distintas cantidades de diferentes aniones. La concentración máxima de anión añadido es de 2500 ppm. En la Tabla (V-15) se exponen los resultados. De ellos se deduce que la determinación indirecta de perclorato no es perturbada por concentraciones 100 veces superiores de los siguientes aniones: carbonatos, cloruros, fluoruros, tetraboratos, sulfatos, -- sulfitos, tiosulfatos, sulfuros, fosfatos y citratos; - 40 veces superiores de tartratos; 20 veces superiores de bromuro y nitratos, 8 veces superiores de oxalato, 2 veces superiores de ioduro y aproximadamente la misma concentración de tiocianato. Los ioduros, bromuros y cloruros pueden ser eliminados mediante la adición de Ag que no interfiere. El tiocianato también puede ser eliminado mediante la adición de Ag o de Cu. El clorato también interfiere en concentraciones 10 veces superiores.

T A B L A V-15

Interferencias halladas en la determinación indirecta de perclorato (25 ppm de ClO_4^-).

| Anión ensayado (ppm), | Sal empleada | Absorbancia 693 nm | ClO_4^- encontrado |
|---------------------------------|---|-----------------------|--------------------------------|
| 2500 CO_3^- | Na_2CO_3 | 0,105 | 25 |
| 2500 $\text{B}_4\text{O}_7^{=}$ | $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ | 0,116 | 27,6 |
| 2500 S_2O_3^- | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ | 0,104 | 25 |
| 2500 $\text{SO}_3^{=}$ | Na_2SO_3 | 0,100 | 25 |
| 2500 $\text{SO}_4^{=}$ | Na_2SO_4 | 0,114 | 27 |
| 2500 $\text{S}^{=}$ | Na_2S | 0,118 | 28 |
| 2500 $\text{PO}_4^{=}$ | NaH_2PO_4 | 0,118 | 28 |
| 2500 Cl^- | NaCl | 0,103 | 28 |
| 2500 F^- | NaF | 0,106 | 25 |
| 1000 tartratos | $\text{Na}_2\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 0,105 | 25 |
| 2000 citratos | $\text{Na}_3\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_3$ | 0,103 | 25 |
| 500 Br^- | NaBr | 0,106 | 25 |
| 500 NO_3^- | KNO_3 | 0,115 | 27,5 |
| 250 ClO_3^- | KClO_3 | 0,115 | 27 |
| 50 I^- | NaI | 0,104 | 25 |
| 500 $\text{C}_2\text{O}_4^{=}$ | $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ | 0,095 | 23 |
| 30 SCN^- | NH_4SCN | 0,116 | 28 |

V-4. DETERMINACION INDIRECTA DE IODURO.

Tal y como se ha indicado para la determinación indirecta de perclorato (V-3), se han adoptado los mismos parametros estudiados para la determinación espectrofotométrica de Fe(II).

Y de la misma manera que en V-3 se han estudiado las influencias de las concentraciones de Fe(II) y yoduro para concentraciones fijas de I^- y de Fe(II) respectivamente.

V-4.1. Influencia de la concentración de Fe(II).

Para el estudio de la influencia de la conc. de Fe(II) para una conc. fija de yoduro, se ha seguido la siguiente técnica:

Técnica. Cantidades variables de Fe(II), 2 ml. de ascórbico al 10%, 3 ml. de Ac^-/AcH , 1 ml. de I^- 0,1 M. y agua destilada hasta completar 10 ml. en la fase acuosa. En la fase orgánica 10 ml. de reactivo al 0,1% disuelto en $CHCl_3$. Se agita 3 minutos y se seca sobre Na_2SO_4 midiéndose la absorbancia a 693 nm.

Los resultados obtenidos figuran en la Tabla (V-16) y en la fig. (V-17). De ellos se deduce que para una concentración de I^- 0,01 M la absorbancia de la parte extractada es proporcional a la concentración de Fe(II).

T A B L A V-16

Influencia de la concentración de Fe(II) para una concentración fija de I^- e igual a 0,01 M.

| PPM DE Fe(II) | Absorbancia 693 |
|---------------|--------------------|
| 1,25 | 0,093 |
| 2,50 | 0,195 |
| 5,00 | 0,338 |
| 8,00 | 0,530 |
| 10,00 | 0,680 |
| 16,00 | 1,050 |
| 24,00 | 1,654 |
| 50,00 | 1,778 |

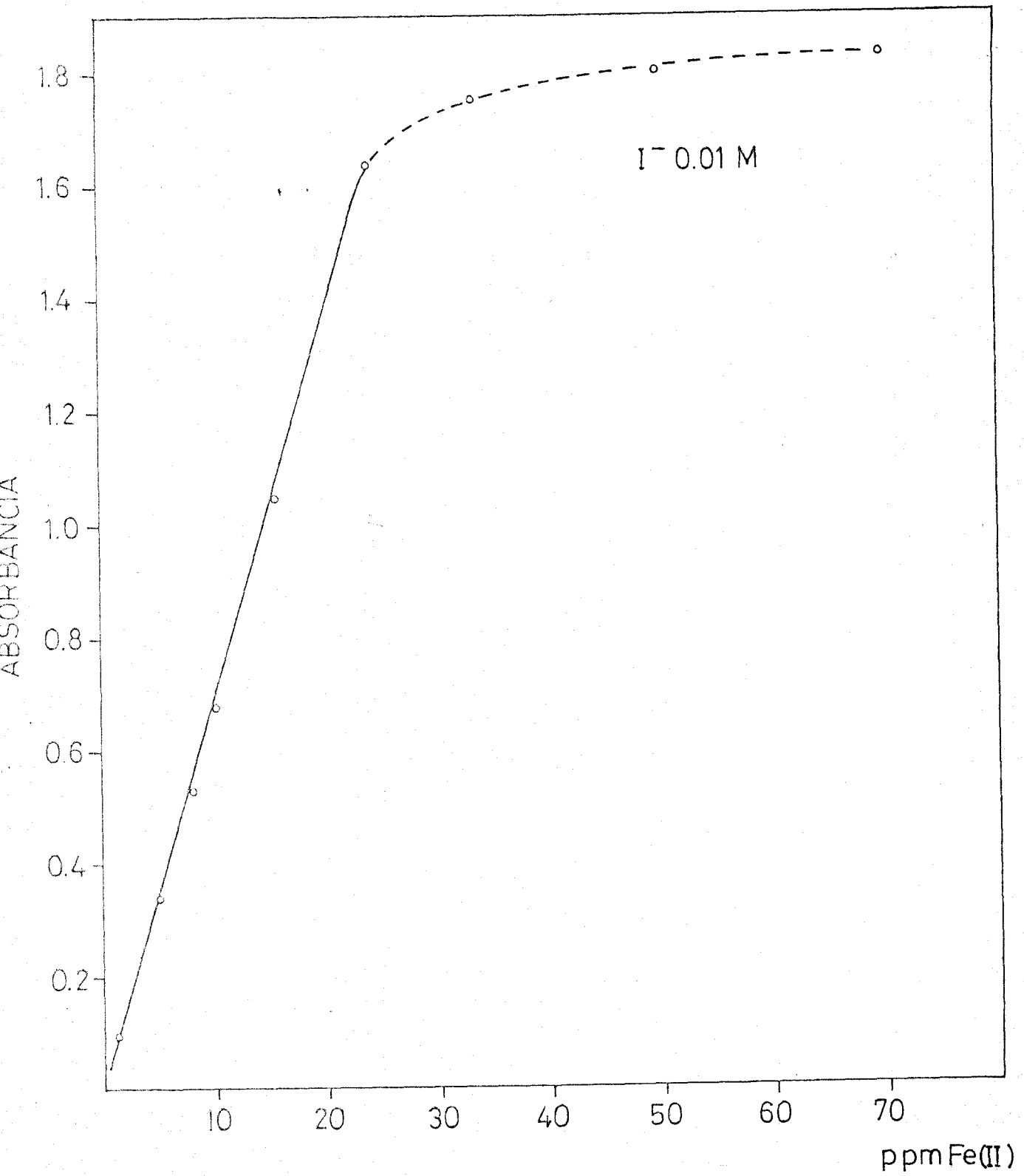


fig. V-17, Influencia de la conc. de Fe(II) para una conc. fija de I⁻

Del conjunto de experimentos desarrollados en los apartados anteriores, nos permite dar un método para la determinación indirecta de ioduro mediante la extracción del quelato Fe-DPQAM en cloroformo, siguiendo la técnica que a continuación se describe:

Técnica. En embudos de decantación de 100 ml. se ponen 2 ml. de Fe(II) de 400 ppm, 1 ml. de ascórbico al 10%, 3 ml. de Ac^-/AcH , y cantidades variables de I^- y agua destilada hasta completar -- un volumen de 10 ml. En la fase orgánica se -- ponen 10 ml. de DPQAM disuelto en cloroformo -- al 1%. Se agita 3 minutos, se deja en reposo 15 minutos y se seca sobre Na_2SO_4 y se mide a 693 nm.

V-4.2. Influencia de la conc. de I^- . Cumplimiento de la ley de Beer.

Como puede observarse en las Tablas (V-17) y (V-18), la ley de Beer se cumple para distintos intervalos en función de las concentraciones de Fe(II) puestas y de reactivo empleado. Los resultados se resumen en la Tabla siguiente

T A B L A V-19

| ppm de Fe(II) | Intervalos de conc. de I^- que cumple la ley de Beer |
|---------------|--|
|---------------|--|

| | | |
|----|------------|--------------------|
| 16 | 120 a 1000 | } Reactivo al 0,1% |
| 50 | 90 a 700 | |
| 80 | 50 a 200 | Reactivo al 0,2% |

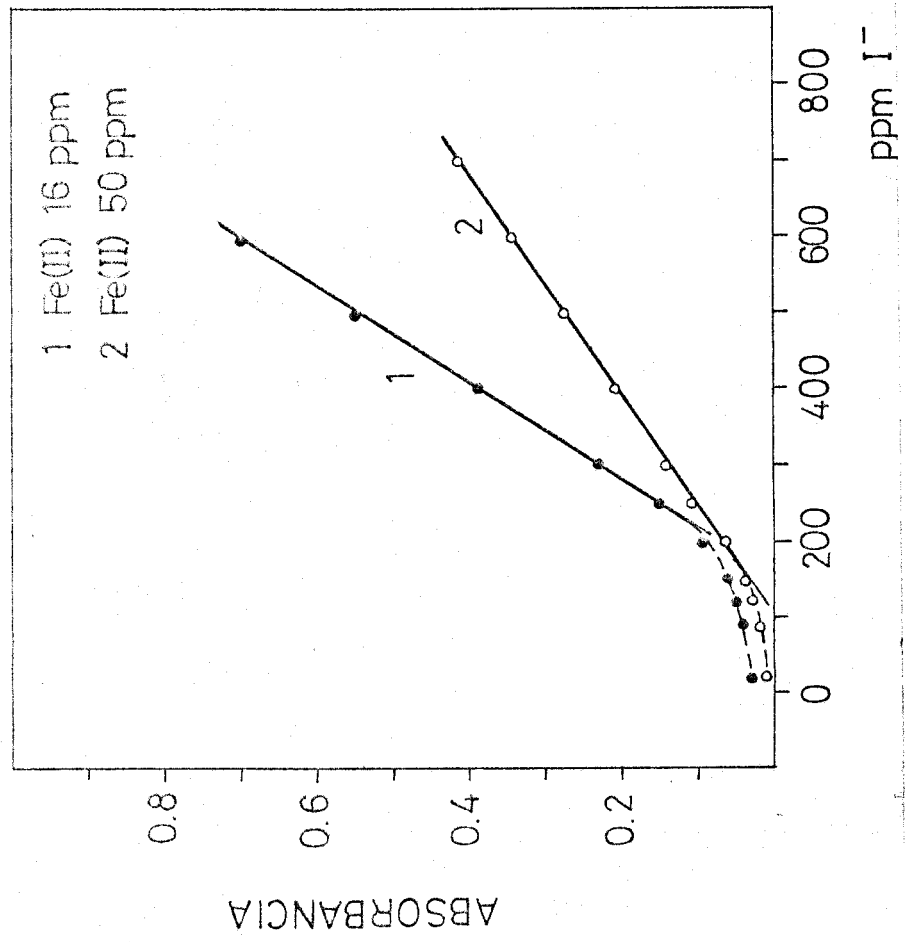
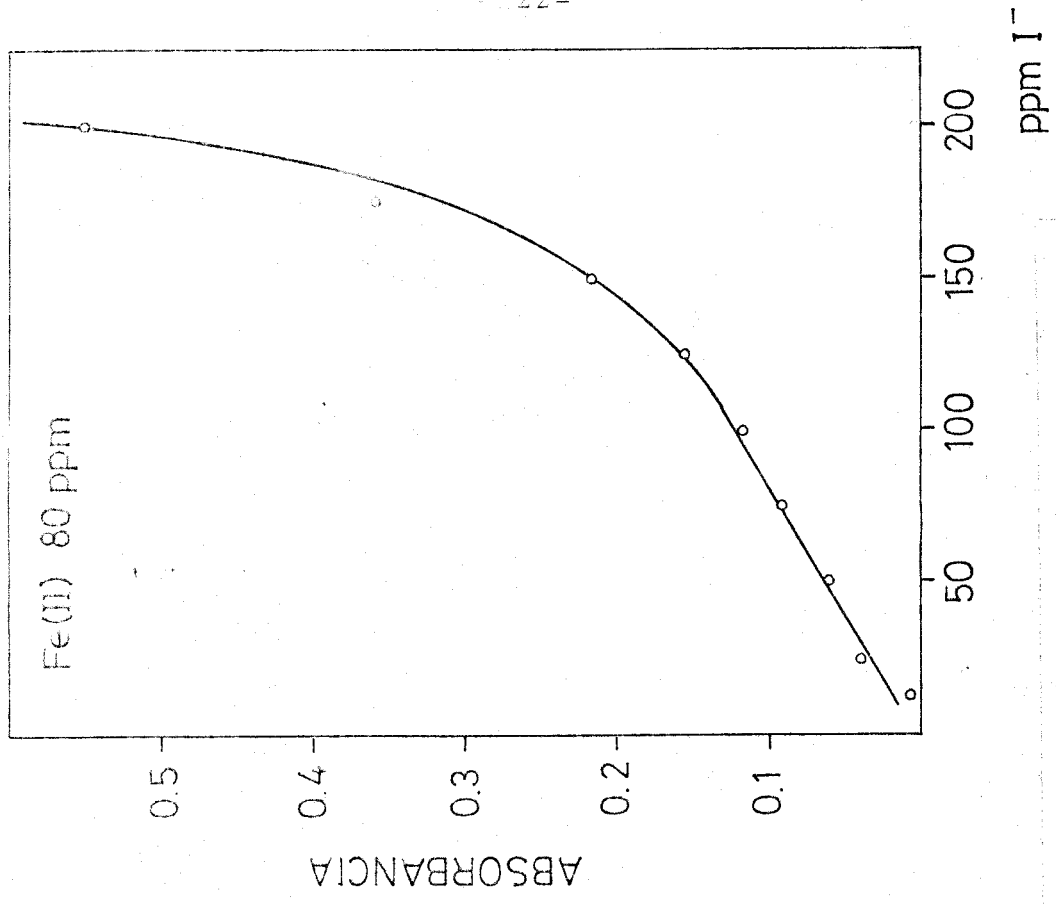


fig. V-18, Curvas de calibrado de I⁻ para 16, 50 y 80 ppm. de Fe(II).

T A B L A V-17

Curvas de calibrado de I^- para concentraciones fijas de Fe(II) de 16 ppm y de 50 ppm respectivamente. Reactivo al 0,1%.

| ppm I^- | Fe(II) 16 ppm. Absorbancia | Fe(II) 50 ppm Absorbancia |
|-----------|-------------------------------|------------------------------|
| 60 | 0,015 | 0,027 |
| 90 | 0,020 | 0,039 |
| 120 | 0,030 | 0,050 |
| 150 | 0,041 | 0,062 |
| 200 | 0,065 | 0,086 |
| 250 | 0,110 | 0,152 |
| 300 | 0,142 | 0,231 |
| 400 | 0,211 | 0,395 |
| 500 | 0,279 | 0,550 |
| 600 | 0,345 | 0,701 |
| 700 | 0,414 | 0,868 |

T A B L A V-18

Curva de calibrado de I^- para una concentración de Fe(II) 80 ppm. Reactivo al 0,2%.

| ppm I^- | Absorbancia 693 nm. |
|-----------|---------------------|
| 25 | 0,037 |
| 50 | 0,062 |
| 75 | 0,090 |
| 100 | 0,138 |
| 125 | 0,154 |
| 150 | 0,219 |
| 175 | 0,255 |
| 200 | 0,325 |
| 250 | 0,550 |

Como puede deducirse de estos valores el método no es válido para la determinación de trazas de yoduro, pero en cambio si puede usarse para amplios intervalos de concentraciones de este ión dependiendo de las concentraciones de Fe(II).

V-4.3. Estudio de la naturaleza del par iónico. Estequiometría por extracción.

En el apartado V-2.3. se indicó el método seguido para este tipo de estequiometrías. Para el estudio de la relación estequiométrica I-DPQAM también se ha seguido el método de Job modificado.

Se utilizan dos disoluciones estequiométricas $9,525 \cdot 10^{-3}$ de yoduro en disolución acuosa y de DPQAM en disolución cloroformica y se aplica el método seguido en el apartado que se cita. La conc. de Fe(II) es de 80 ppm.

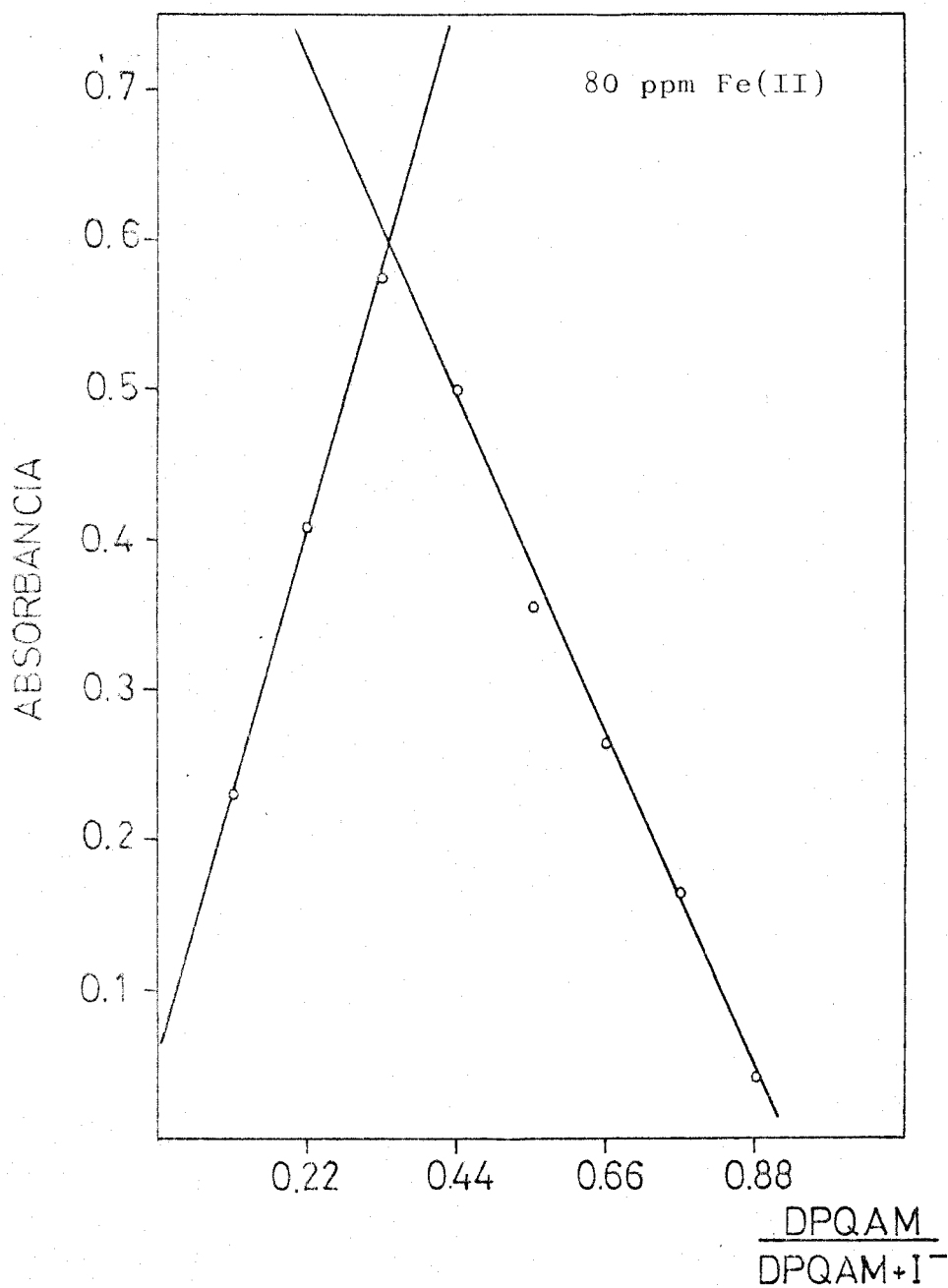
En la fig.(V-19) se representan los resultados obtenidos de los que se deduce que el yoduro y la DPQAM entran a formar parte del complejo en la relación 2:1 cuando la concentración de Fe(II) está en exceso.

Esta estequiometría está de acuerdo con la estructura del quelato aislado que es $(\text{Fe-DPQAM}) \text{I}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

V-4.4. Precisión y seguridad del método.

Detallado el procedimiento óptimo para la determinación indirecta de yoduro mediante la extracción del

Fig. V-19. Estequiometría ioduro-DPQAM.



- 4 -

T A B L A V-20.

Gráfica de Ringbom del quelato Fe DPQAM I.

| | | | | | | | | |
|------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| log ppm I ⁻ | 1,39 | 1,69 | 1,87 | 2,00 | 2,10 | 2,18 | 2,24 | 2,30 |
| % trans. , | 92 | 87 | 81,2 | 74 | 70 | 60,5 | 55,5 | 47,3 |

T A B L A V-21.

Reproductividad del método

| $x \cdot 10^3$ | $(x-\bar{x})^2 \cdot 10^3$ | $(x-\bar{x})^2 \cdot 10^6$ |
|----------------|----------------------------|----------------------------|
| 219 | 1,00 | 1,00 |
| 215 | 3,00 | 9,00 |
| 222 | 4,00 | 16,00 |
| 220 | 2,00 | 4,00 |
| 210 | 8,00 | 64,00 |
| 221 | 3,00 | 9,00 |
| 225 | 7,00 | 49,00 |
| 218 | 0,00 | 0,00 |
| 223 | 5,00 | 25,00 |
| 212 | 6,00 | 36,00 |
| 214 | 4,00 | 16,00 |

quelato Fe-DPQAM como par iónico, el gráfico de Ringbom tabla (V-20) permite calcular el intervalo de concentraciones de I^- , en el cual el error en la determinación de este anión es mínimo, situando en abcisas los logaritmos de las concentraciones de ioduro ensayadas y en ordenadas los % de transmisión.

También se estudian una serie de muestras todas ellas con 150 ppm de ioduro, concentración comprendida en la zona de mínimo error. De los datos hallados se obtiene la tabla (V-21) de la que se deduce que

$$\bar{x} = 0,218 \qquad (x-\bar{x})^2 = 229,1 \cdot 10^{-6}$$

Se tiene por tanto:

Desviación típica de una medida

$$S = \frac{(x-\bar{x})^2}{n-1} = \frac{229,1 \cdot 10^{-6}}{10} = 4,785 \cdot 10^{-3}$$

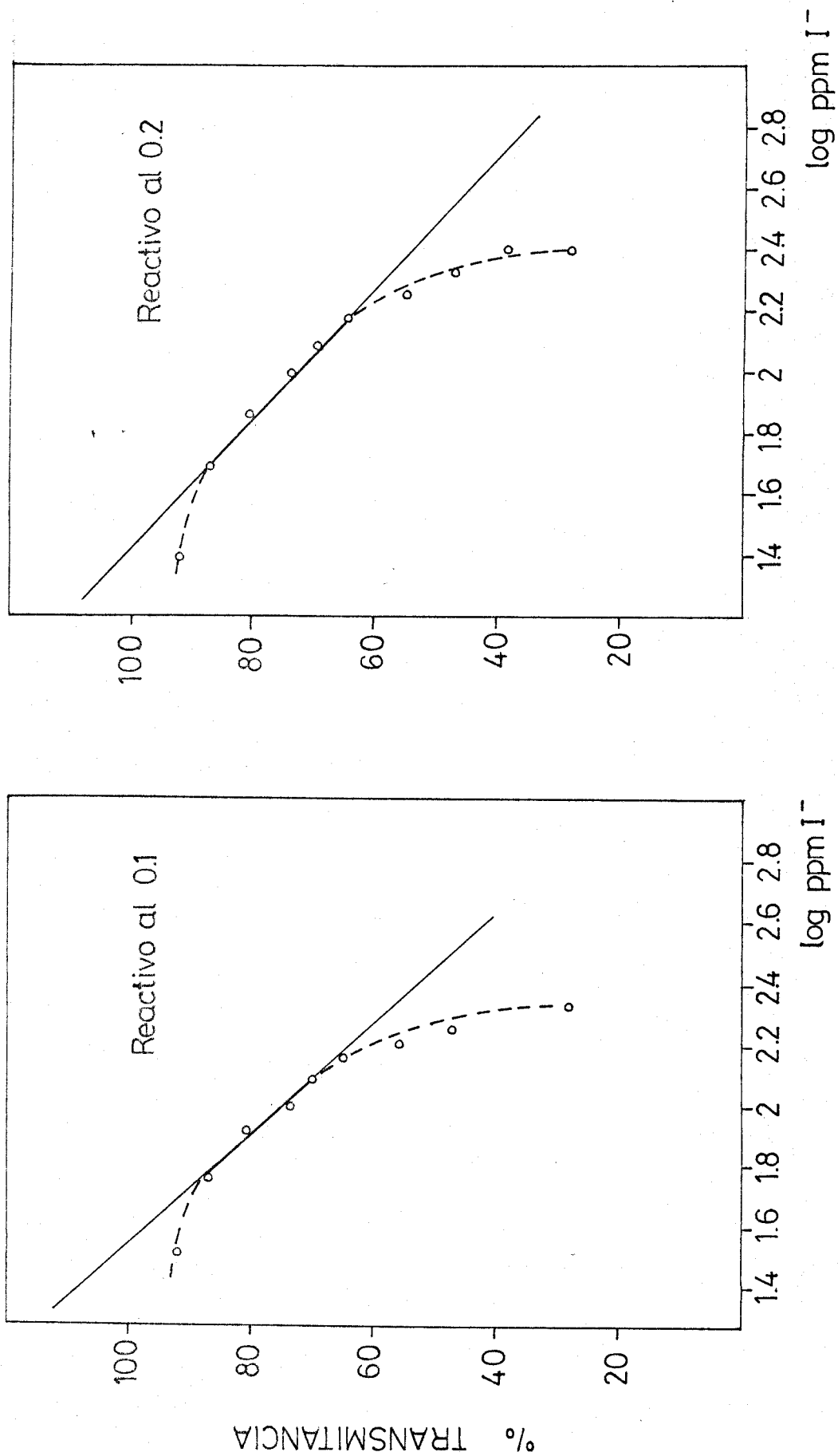
Desviación típica de la media

$$S_m = \frac{S}{n} = 1,44 \cdot 10^{-3}$$

Para 10 grados de libertad y 95% como límite de confianza el parámetro t vale 2,23 y el porcentaje de error en la media de 11 determinaciones es

$$\% \text{ Error} = \frac{100 \cdot t \cdot S_m}{\bar{x}} = \frac{100 \cdot 2,23 \cdot 1,44 \cdot 10^{-3}}{0,218} = 1,47\%$$

fig. V-20. Gráficas de Ringbom de la determinación indirecta de ioduro.



V. 20

V-4.5. Interferencias.

Con la técnica ya propuesta en el apartado se preparan una serie de muestras conteniendo 90 ppm de ioduro y 80 ppm de Fe(II) a las que se añaden cantidades variables de diferentes aniones, La concentración máxima de anión ensayado es de 2700 ppm.

En la Tabla (V-22) se exponen los resultados - deduciéndose de ellos que la determinación de ioduros no es perturbada por concentraciones 30 veces superiores de cloruros, fluoruros, tetraboratos, sulfatos, fosfatos, - sulfitos, tiosulfatos, sulfuros y citratos; en concentraciones 10 veces superiores tartrato; seis veces superiores de nitrato y bromuro, tres veces superiores de clorato y 2 de oxalato y por último el tiocianato y el perclorato perturban en toda la extensión.

T A B L A V-22.

Interferencias halladas en la determinación indirecta de yoduro

| Anión ensayado ppm. | Sal empleada | Absorbancia 693 nm. | I ⁻ encontrado |
|---|---|------------------------|------------------------------|
| 2700 CO ₂ ⁼ | Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O | 0,108 | 90 |
| 2700 Cl ⁻ | NaCl | 0,120 | 96 |
| 2700 F ⁻ | NaF | 0,110 | 90 |
| 2700 B ₄ O ₇ ⁼ | Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O | 0,108 | 90 |
| 2700 SO ₄ ⁼ | Na ₂ SO ₄ | 0,115 | 94 |
| 2700 PO ₄ ⁼ | NaH ₂ PO ₄ | 0,116 | 94,5 |
| 2700 SO ₃ ⁼ | Na ₂ SO ₃ | 0,105 | 86 |
| 2700 S ₂ O ₃ ⁼ | Na ₂ S ₂ O ₃ | 0,107 | 90 |
| 2700 S ⁼ | Na ₂ S | 0,120 | 96 |
| 2700 citratos | Na ₃ C ₆ O ₈ H ₃ | 0,105 | 86 |
| 1000 tartratos | Na ₂ C ₄ O ₆ H ₄ ·2H ₂ O | 0,108 | 90 |
| 500 Br ⁻ | NaBr | 0,107 | 89 |
| 500 NO ₃ ⁻ | KNO ₃ | 0,115 | 94 |
| 250 ClO ₃ ⁻ | KClO ₃ | 0,116 | 94 |
| 200 C ₂ O ₄ ⁼ | Na ₂ C ₂ O ₄ | 0,102 | 85 |

V-5. AISLAMIENTO DE LOS COMPLEJOS DE Fe-DPQAM EN FORMA DE PERCLORATO DE YODURO.

V-5.1. Síntesis.

Se disuelven 0,1 gr. de DPQAM en 10 ml. de dimetilformamida y se añade etanol hasta completar 25 ml. En un vaso se ponen 10 ml. de Fe(II) de una disolución que contiene 3,9348 gr/l., 5 ml. de ascórbico al 5%, 10 ml. de tampón Ac^-/AcH y agua destilada hasta completar un volumen de 25 ml. Se vierte el reactivo disuelto sobre el vaso y aparece una coloración verde intensísima. Se filtra la disolución y se calienta al baño de María a 70°C durante 15 minutos. A continuación se agrega 1 gr. de perclorato sódico. Aparece un precipitado casi negro, que se deja enfriar dos horas y se filtra. El precipitado se disuelve en una mezcla etanol-agua 3:1, se deja recristalizar en frío y se seca a temperatura inferior a 90° durante 4 horas.

Se ha seguido también otro método de obtención que se reduce a una extracción en CHCl_3 y posterior evaporación del disolvente.

En el caso del yoduro la síntesis es igual, pero añadiendo 1 gr. de I^- en lugar de perclorato.

V-5.2. Análisis elemental.

Análisis elemental (como perclorato).../..

| <u>Análisis elemental (como perclorato)</u> | <u>%C</u> | <u>%H</u> | <u>%N</u> |
|---|-----------|-----------|-----------|
| Calculado para Fe (DPQAM) ₂ (ClO ₄) ₂ : | 42,49 | 2,47 | 9,91 |
| Calculado para Fe (DPQAM) (ClO ₄) ₂ : | 49,25 | 2,83 | 11,88 |
| Encontrado | 50,36 | 3,03 | 11,67 |

Análisis elemental (como Ioduro)

| | | | |
|---|-------|------|------|
| Calculado para Fe (DPQAM) I ₂ · 5H ₂ O: | 40,77 | 2,62 | 9,83 |
| Encontrado | 40,48 | 2,59 | 9,38 |

V-5.3 Breve estudio de los espectros de los complejos y discusión de resultados.

Se ha registrado el espectro del complejo Fe DPQAM en forma de ioduro en fase sólida y en disolución en CDCl₃ (también en CHCl₃) en donde el complejo es moderadamente soluble. Los resultados son comparables en ambos casos lo que indica que la estructura se mantiene. - En KBR el comprimido coge mucha agua, lo que perturba la observación de la zona (N-H).

Los espectros en disolución de CDCl₃ muestran claramente que no existen grupos N-H. Es decir que los quelatos de Fe(II) derivan de los aniones de los ligandos igual que ocurre en los quelatos de Ni que estudian Jensen y Nielsen (136). También podemos decir como ellos que el espectro del ligando y su quelato, aparte de la desaparición de la banda N-H presenta características similares aunque la formación de los enlaces quela-

to-metal parece responsable de desplazamientos significativos de frecuencias. En general se observa un desplazamiento hacia bajas frecuencias cuando se compara el espectro del ligando con el del complejo. Los autores citados lo explican como una carga negativa sobre el átomo de nitrógeno que aumentaría el carácter de doble enlace C-N y en consecuencia disminuiría el carácter de doble enlace de los enlaces aromáticos.

Por otra parte, hay que tener en cuenta, como hacen notar para la 8-aminoquinolina Jensen y Nielsen, - que si la DPQAM funcionase como un ligando neutro, habría que esperar muy pocas variaciones en el espectro infrarrojo en la región de $1460-1625 \text{ cm}^{-1}$, lo que no ocurre.

En relación con la banda M-N, no se encuentran en la bibliografía bastantes datos para asignarla con suficiente seguridad. Según Nakamoto (159) en el caso de α -diiminas, el enlace C-N tendría carácter parcial de doble enlace y atribuyen el modo de tensión Fe-N, acoplado fuertemente con un modo de tensión N-CH₃, a bandas a 745, 505, y 501. En nuestro caso, se podría pensar que una banda que aparece en el espectro a 640 cm^{-1} tiene gran contribución de (Fe-N), aunque podrían existir otras bandas relacionadas con esta vibración, por ej. en la región de 750 cm^{-1} , donde se observan variaciones significativas entre ligando y complejo.

V-5.4. Estructura probable de los complejos.

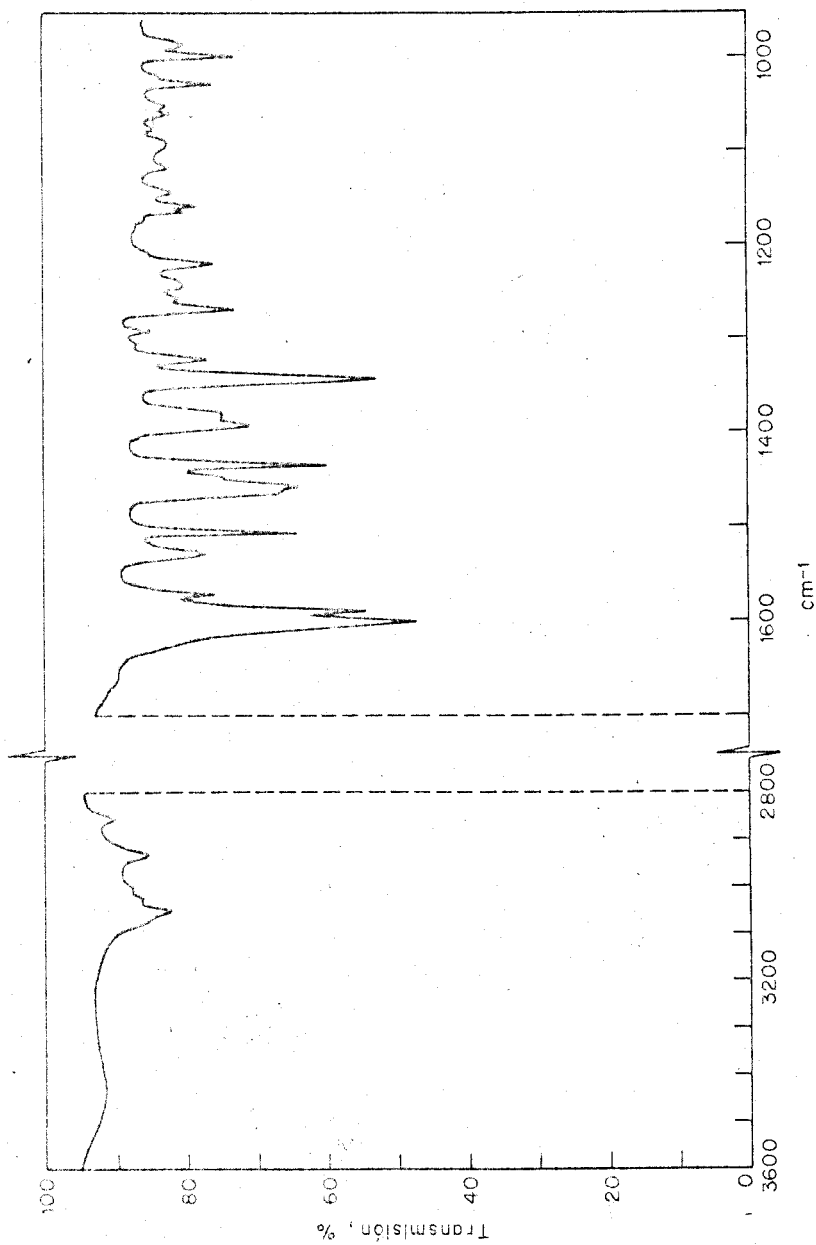
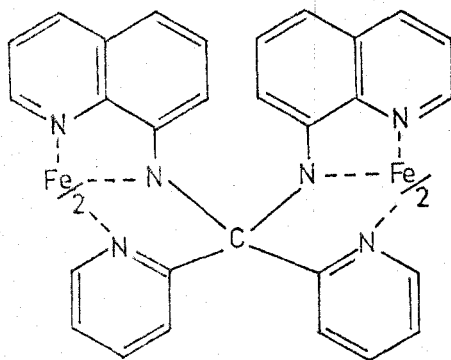


fig.V-21. Espectro IR del quelato Fe-DPQAM en forma de ioduro.

De conformidad con la estequiometría hallada para el complejo en exceso de Fe(II), con los resultados dados por los análisis elementales, con el estudio de los espectros infrarrojos y con los datos que aportan Jensen y Nielsen para derivados de la 8-aminoquinoleína, parece posible la siguiente estructura en estado sólido, en la que los tres N de media molécula de DPQAM estarían ligados a tres de las 6 posiciones de coordinación de Fe y las otras tres a otra media molécula de DPQAM, formando un complejo interno polímero de estequiometría 1:1.



En cambio en medio homogéneo, o por extracción, cuando la concentración de Fe es muy pequeña, parece que sólo actúa media molécula de DPQAM y la estequiometría es 1:2.

De estas diferencias en la estequiometría, según que el quelato esté en estado sólido o en disolución, existen datos en la bibliografía (103-162).

C O N C L U S I O N E S

1.- En el presente trabajo, se ha abordado la síntesis y -
caracterización de tres aminaes derivados de la 8-ami
no quinoleina: di(2-piridil)-N-N-di(8-quinolil-amino)
metano, 6-metil-2-piridil-bis(quinolil-8-amino)metano
y 2-piridil-bis-(quinolil-8-amino)metano. Estos nue-
vos reactivos que denominamos abreviadamente con las
siglas DPQAM, 6-Me-PQAM y PQAM, respectivamente, son
estudiados como reactivos analíticos espectrofotométricos.

2.- Aunque en principio se creyó que se habían obtenido ba
ses de Schiff, se ha confirmado la formación de amina-
les por diferentes técnicas:

a) Los espectros infrarrojos de los tres -
reactivos muestran bandas en la región de tensión NH -
que no existirían si fuesen bases de Schiff. Asimismo
no se ha encontrado la banda de tensión C = N caracte-
rística de las bases de Schiff.

b) Los espectros de resonancia magnética nu-
clear confirman también las estructuras propuestas y el
espectro de C¹³ del reactivo DPQAM pone de manifiesto
la existencia de un carbono alifático sp³, propio de -
la estructura de amina.

c) Los espectros de masas de los reactivos -
revelan en su fragmentación la estructura propuesta.

d) Los espectros ultravioleta muestran la se
mejanza de los compuestos obtenidos con la amina de -

partida, presentando en disolución acuo-etanólica máximos de absorción entre 245 y 255 nm.

- 3.- Se ha determinado el peso molecular del reactivo DPQAM por crioscopia en benceno, habiéndose obtenido una masa molecular de 440 con un error experimental máximo, de $\pm 10\%$. El peso molecular de DPQAM es de 454 y el de la base de Schiff 310.
- 4.- Las constantes de disociación de los tres reactivos se han determinado espectrofotométricamente por el método de Phillips y Merrit. Los datos experimentales de la curva absorbancia-pH fueron analizados por dos métodos de cálculo distintos (de Stentrom y Goldsmith, y de Sommer). Se observa buena concordancia entre los resultados dados por los distintos métodos:

Valores de pKa para los 3 reactivos

| | | | |
|-----------------|------|------|-------|
| Para DPQAM = | 2,45 | 3,85 | 13,60 |
| Para 6Me-PQAM = | 3,75 | 3,99 | 13,70 |
| Para PQAM = | 3,84 | 4,10 | 13,50 |

- 5.- Se ha estudiado la reaccionabilidad con iones metálicos, observándose que los reactivos son buenos agentes quelatantes de los metales de transición.
- 6.- Se ha procedido al estudio espectrofotométrico de los quelatos formados por los iones Fe(II) con los tres

reactivos en medio homogéneo. El Fe(II) forma con DPQAM un complejo verde muy estable ($\lambda_{\text{max}} = 685 \text{ nm.}$), cuyo pH de formación es muy amplio, aunque la zona óptima por su estabilidad puede considerarse entre 3 y 6,5, no afectándose la reacción por la variación de la fuerza iónica ni por el orden de adición. La ley de Beer se cumple entre 0,5 y 6,0 ppm de Fe(II) $\epsilon_{685 \text{ nm}} = 9,3 \cdot 10^3 \text{ l. mol}^{-1}$. El quelato tiene una estequiometría 1:2, catión-ligando. Su carga (estudiada por medio de resinas de cambio iónico) es positiva en medio débilmente ácido.

El procedimiento propuesto para determinar Fe(II) con DPQAM, comprende la adición de ácido ascórbico, aunque no es imprescindible porque el reactivo es reductor, y tiene su zona de mínimo error entre 0,5 y 6,0 ppm. El error del método es 0,32%.

Las interferencias más acusadas son Cu, Co, Ni, Mn, Zn y la mayor parte de ellas pueden ser eliminadas por extracción.

7.- El Fe(II) forma con el 6-Me-PQAM un complejo verde con las siguientes características:

$\lambda_{\text{max}} 655 \text{ nm; zona óptima de pH: } 3,7 - 6,0$

La ley de Beer se cumple entre 0,5 y 6,0 ppm. La absorptividad molar a 655 nm es $\epsilon = 5,8 \cdot 10^3 \text{ l. mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ y la estequiometría catión ligando 1:2

El procedimiento propuesto para determinar Fe(II) con este reactivo tiene una zona de mínimo error entre 1 y 6 ppm. El error del método es 0,50%.

Las interferencias principales son Cu, Ni y Co y Zn.

- 8.- El Fe(II) forma con PQAM un quelato de color verde de λ_{\max} 660 nm y con una zona óptima de pH entre 3,5 y 6,5. La ley de Beer se cumple entre 0,5 y 8,0 ppm y la absorptividad molar a 660 nm es $\epsilon = 5.9.10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

La estequiometría es 1:2 cation:ligando.

El método propuesto para determinar Fe(II) con PQAM tiene una zona de mínimo error entre 1 y 7 ppm y el error del método es 0,31%.

Las interferencias más notables son Cu, Ni, Co y Zn y entre aniones $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ y EDTA.

- 9.- El ligando DPQAM forma con Ni(II) un quelato de color amarillo, de λ_{\max} 365 nm con zona óptima de pH entre 2,5 y 6,5. La ley de Beer se cumple entre 0,2 y 2 ppm, siendo la absorptividad molar a 365 nm $\epsilon = 3,6.10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. La estequiometría es 1:2 cation ligando.

El método propuesto para el Ni(II) tiene una zona de mínimo error entre 0,2 y 1,8 ppm. El error del método para 0,4 ppm de Ni es 0,87%.

10.- DPQAM forma con Co(II) un complejo amarillo poco estable que tiene una λ_{\max} a 380 nm con pH óptimo entre 1 y 6,5. En medio $\text{SO}_4\text{H}_2\text{M}$ forma un complejo muy poco estable, pero que es susceptible de medida y tiene una $\epsilon = 8,2 \cdot 10^3 \text{ l. mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. En medio Ac^-/AcH la ley de Beer se cumple entre 0,5 y 4 ppm siendo a 380nm $\epsilon = 14,1 \cdot 10^3 \text{ l. mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. La estequiometría cation ligando es 1:2.

El método propuesto para Co(II) tiene una zona de mínimo error 1 y 3 ppm y el error del método es 1,20%.

11.- Con objeto de mejorar tanto la selectividad como la sensibilidad de la reacción entre el Fe(II) y la DPQAM se ha utilizado el procedimiento de la extracción. El quelato sólo puede ser extraído en presencia de aniones voluminosos.

Se ha ensayado la influencia de diversos disolventes orgánicos sobre la extracción y se ha elegido el cloroformo por reunir mejores condiciones.

Se ha ensayado también la influencia de diversos aniones sobre la extracción encontrándose que el orden de extractabilidad es el siguiente $\text{ClO}_4^- > \text{SCN}^- > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^-$. La extracción cuantitativa sólo es posible en presencia de perclorato, yoduro y tiocianato.

12.- En relación con la influencia del pH sobre el quelato

Fe-DPQAM en forma de perclorato se ha visto que la zona óptima se encuentra entre 2,9 y 5,4.

Asímismo se ha estudiado la influencia del tiempo de agitación y de la concentración de ligando. El tiempo óptimo de agitación es 3' y la concentración de ligando 0,1% disuelto en cloroformo. La estequiometría es 1:2 cation: ligando. La ley de Beer se cumple entre 0,25 y 5 ppm siendo $\epsilon_{693 \text{ nm}} = 11,4 \cdot 10^3 \text{ l. mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. La sensibilidad de la reacción puede ser aumentada variando convenientemente la relación fase acuosa/fase orgánica que permite concentrar la muestra de Fe(II) hasta 15 veces, siendo la absortividad molar relativa del orden de $1,5 \cdot 10^5$. La estequiometría por extracción es 1:2 cation:ligando igual que en medio homogéneo.

- 13.- El método propuesto para determinar Fe(II) con DPQAM por extracción tiene una zona de mínimo error entre 0,4 y 5 ppm siendo el error del método el 0,53%. La única interferencia es el Co(II) en concentraciones 8 veces superiores y EDTA en concentración doble.
- 14.- Se ha aplicado el método propuesto para la determinación de Fe(II) con DPQAM por el procedimiento de extracción a la determinación de hierro en suero sanguíneo. Los resultados se comparan con los obtenidos con batofenantrolina siendo concordantes para ambos reactivos.

15.- Ya que la cantidad de quelato ferroso extraído es proporcional a la cantidad de perclorato, se ha estudiado la influencia de la concentración de Fe(II) sobre la extracción para 50 ppm de ClO_4^- y una vez elegida la cantidad óptima de Fe(II) se han obtenido diversas curvas de calibrado de perclorato en diferentes condiciones. El método permite determinar perclorato con sólo variar las condiciones. El error del método es 0,77, permisible para este tipo de determinaciones indirectas.

16.- Se ha abordado también la determinación indirecta de yoduro y estudiado la cantidad de Fe(II) óptima para esta determinación. Se han obtenido las curvas de calibrado de yoduro para distintas concentraciones fijas de Fe(II) y de reactivo. La ley de Beer se cumple para amplios intervalos de concentraciones de yoduro, pero el método propuesto no es válido para la determinación de trazas de este anión.

17.- Se han estudiado las interferencias de los métodos propuestos para la determinación del perclorato y yoduro, encontrándose que los aniones que más perturban son oxalato y tiocianato y que se puede determinar perclorato en concentraciones 20 veces superiores de bromuro y nitrato. Los yoduros perturban en concentraciones dos veces superiores pero pueden ser eliminados por la adición de plata. El tiocianato puede también ser eliminado mediante la adición de plata. En la fotometría de yoduro, las principales interferencias son nitrato,

bromuro, tiocianato y perclorato.

- 18.- Se han aislado los quelatos de DPQAM con los metales - hierro, cobalto, níquel y cobre, y se han estudiado - las características espectroscópicas del quelato con - Fe(II), aislado en forma de perclorato y yoduro.
- 19.- En resumen: se ha estudiado y caracterizado una serie de reactivos derivados de la 8-aminoquinoleína que son buenos reactivos espectrofotométricos de los metales - de transición. El ligando DPQAM puede considerarse - uno de los mejores reactivos espectrofotométricos del hierro, tanto por su sensibilidad (determinación de ppb de hierro) como por su selectividad.

El hecho de que el quelato que forma el reactivo DPQAM sólo pueda ser extraído en presencia de aniones voluminosos que forman pares iónicos con el complejo, permite determinar indirectamente estos aniones.

Por tanto, estos nuevos aminaales abren un campo importante a la investigación.

A P E N D I C E

DISOLUCIONES, REACTIVOS Y APARATOS
EMPLEADOS EN LA PARTE EXPERIMENTAL

DISOLUCIONES Y REACTIVOS

Disoluciones de la di (2-piridil) -N-N-di (8-quinolil-amino) metano, $2,10^{-4}$ M en etanol, al 0,1% en dimetilformamida y al 0,1 y al 0,2% en cloroformo.

Disoluciones de la 6-metil-2-piridil-bis-(quinolil-8-amino) metano, 1^{-3} M y al 0,1% en etanol.

Disoluciones de la 2-piridil-bis-(quinolil-8-amino)metano.

Disolución de Sal de Mohr, de 3,9348 gramos de Fe(II) por litro, valorada gravimétricamente por oxidación y precipitación como hidróxido de hierro.

Disolución de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ valorada gravimétricamente con dimetilglioxinia y que contiene 4,8525 gr de Ni(II) por litro.

Disolución de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ que contiene 5,842 gr de Co(II) por litro. Dicha concentración se determina complejométricamente con EDTA, en presencia de murexida como indicador.

Disolución de perclorato de 0,738 M, preparada disolviendo 1,028 gr de KClO_4 (secado a 110°C) en un litro de agua destilada.

Disolución de KI 0,09525 M preparada disolviendo 16,6 gr. de KI en un litro de agua destilada, valorándola potenciométricamente con AgNO_3 0,1 M.

Las disoluciones de menor concentración se pre-

paran por dilución de éstas.

Disoluciones amortiguadoras de pH 4,5 y pH 4,7 preparadas disolviendo 56,0 gr de acetato sódico en agua destilada y adicionando 30 y 25 ml de ácido acético glacial respectivamente, enrasando con agua destilada hasta 1 l.

Disolución reguladora de pH 9,75 se prepara mezclando 65 ml de amoníaco concentrado con 12 gramos de NH_4Cl y diluyendo la mezcla con agua destilada hasta 1 l.

Los demás reactivos empleados son de pureza analítica.

A P A R A T O S

Espectrofotómetro de IR., PERKIN-ELMER 457 del Instituto de Optica "Daza de Valdés" del C.S.I.C. de Madrid.

Espectrómetro de RMN VARIAN EM 390 de 90 MHz del C.S.I.C de Madrid.

Espectrómetro de RMN de ^{13}C VARIAN FT-80 A de Varian AG de Suiza.

Espectrómetro de masas AEI modelo Ms-30 del Instituto de Higiene y Seguridad del Trabajo de Sevilla.

Espectrofotómetro UNICAM SP 8.000, de registro automático, con cubetas de cuarzo de 1,0 cm. de paso de luz. Zona U.V. y visible.

Espectrofotómetro UNICAM SP 800, de registro automático, con cubetas de cuarzo de 1,0 cm. de paso de luz. Zona U.V. y visible.

Espectrofotómetro BECKMAN D.U., con cubetas de cuarzo de 1,0 cm. de paso de luz. Zona U.V.

Espectrofotómetro UNICAM SP 600, con cubetas de cuarzo de

1,0 cm. de paso de luz. Zona U.V. y visible.

Espectrofotómetro PERKIN-ELMER, Coleman 55, digital, con una sola cubeta de vidrio de 1,0 cm. de paso de luz. Zona visible.

Medidor de pH RADIOMETER P-28, con electrodos de vidrio-calomelanos.

Medidor de pH PHILLIPS PW9.408, con electrodos de vidrio-calomelanos.

Microscopio con platina de Kofler para medidas de puntos de fusión.

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

- 1.- H. Schiff, Ann. Chem., 131, 118 (1864).
- 2.- M.M. Sprung, Chem Rev 26, 297 (1940).
- 3.- R.W. Layer, Chem Rev, 63, 489 (1963).
- 4.- S. Patai, The Chemistry of carbon nitrogen double bond, Intersciencie Publ. N.Y. 1970.
- 5.- R.H. Holm, G.W. Everett y A. Chakraborty, Prog. Inorg. Chem., 7, 83 (1966).
- 6.- L.F. Lindoy, Q. Rev. 25, 379 (1971).
- 7.- B.O. West, "New pathweis in inorganic Chemistry". Editado por E.A.V. Elsworth et al., Cambridge Univ. Press Ltd., London, 1970.
- 8.- S. Yamada, Coord. Chem. Rev., 1, 415 (1966), 2, 83 - (1967).
- 9.- N.F. Curtis, Coord. Chem. Rev., 3, 3 (1968).
- 10.- M.J.M. Campbell, Coor. Chem. Rev., 15, 279 (1975).
- 11.- R.B. Singh, B.S. Garg y R.P. S.P. Singh, Talanta, 25, 619 (1978).
- 13.- K.Dey, J. Scient. Ind Res, 33, 76 (1974).
- 14.- F.P. Dwyer, N.S. Gill, E.C. Gyarfas y F. Lions, J. Am. Chem. Soc. 75, 3834 (1953).
- 15.- F. Lions y K.V. Martin, J. Am. Chem. Soc. 79, 2733 - (1957).
- 16.- H.A. Goodwin y F. Lions, J. Am. Chem. Soc. 81, 6415 (1959).
- 17.- J.F. Geldard y F. Lions, Inorg. Chem. 2, 27P (1963).

- 18.- B. Chiswell, F. Lions y M.L. Tomlinson, *Inorg. Chem.* 3, 492 (1964).
- 19.- B. Chiswell, J.F. Geldard, A.T. Phillip y F. Lions, *Inorg. Chem.* 3, 1272 (1964).
- 20.- J.F. Geldard y F. Lions, *Inorg. Chem.* 4, 414 (1965)
- 21.- F. Lions y K.V. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 1273 (1957).
- 22.- H.A. Goodwin y F. Lions, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 5013 (1960).
- 23.- F.P. Dwyer y F. Lions, *J. Am. Chem. Soc.* 72, 1545 (1950).
- 24.- F.P. Dwyer, F. Lions y D. P. Mellor, *J. Am. Chem. Soc.* 72, 5037 (1950).
- 25.- F.P. Dwyer, N.S. Gill, E.C. Gyarfas y F. Lions, *J. Am. Chem. Soc.* 74, 4188 (1952).
- 26.- J. Collins, F.P. Dwyer y F. Lions, *J. Am. Chem. Soc.* 74, 3134 (1952).
- 27.- F.P. Dwyer, N.S. Gill, E.C. Gyarfas y L. Lions, *J. Am. Chem. Soc.* 75, 1526 (1953).
- 28.- F.P. Dwyer, N.S. Gill, E.C. Gyarfas y F. Lions, *J. Am. Chem. Soc.* 75, 2443 (1953).
- 29.- F.P. Dwyer, N.S. Gill, E.C. Gyarfas y F. Lions, *J. Am. Chem. Soc.* 76, 383 (1954).
- 30.- F.P. Dwyer, N.S. Gill, E.C. Gyarfas y F. Lions, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 1269 (1957).
- 31.- F. Lions y K. V. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 1572 (1957).
- 32.- F. Lions y K. V. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 3858 (1958).

- 33.- M. Okomo y K. Kodoma, Bull Chem. Soc. Japan, 46, 2421 (1973).
- 34.- M. Otomo, K. Fukui y K. Kodama, Bull. Chem. Soc. Japan, 47, 455 (1974).
- 35.- M. Otomo y K. Kodama, Bull. Chem. Soc. Japan, 48, 906 (1975).
- 36.- J. March. "Advanced Organic. Chemistry (Reactions, mechanisme and estructura", Ed. Mc Graw Hill Book, (1977).
- 37.- Duhamel y Cantacuzene, Bull. Soc. Chim. Fr. 1843 (1962).
- 38.- A. Korpál y E. Reiter, Ber, 60, 664 (1927).
- 39.- J. W. Suggs, J. Am. Chem. Soc., 101, 489 (1979).
- 40.- F. Kallay y G. Janzso, Tetrahedron Lett, 16, 1443 (1978).
- 41.- P. Krumholtz, J. Amer. Chem. Soc., 75, 2163 (1953).
- 42.- D.H. Busch y J.C. Bailar, J. Am. Chem. Soc., 78, 1137 (1956).
- 43.- W.B. Fortune y M.G. Mellon. Ind. Eng. Chem. Anal - Ed, 10, 60 (1938).
- 44.- A. Schilt, "Analytical applications of 1,10-phenanthroline and related compounds", Ed Pergamon Press Oxford.
- 45.- M.L. Moss, M.G. Mellon y G.F. Smith, Ind. Eng. Chem, Anal Ed, 14, 931, (1942).
- 46.- A. A. Schilt, G.F. Smith y A. Heimerberch, Anal Chem. 28, 809 (1956).
- 47.- D. H. Wilkins, A. A. Schilt y G. F. Smith, Anal Chem, 27, 15, 1574 (1955).

- 48.- D. E. Blair y H. Diehl, Anal. Chem. 33, 867 (1961).
- 49.- R. Zak y N. Ressler, Anal. Chem. 28, 1158 (1956).
- 50.- G. F. Smith, W. H., Mc Curdy y H. Diehl, Analyst, 77
418 (1952).
- 51.- R.N. Beale, V. C. Boatrom y R. F. Taylor, J. Clin -
Acta, 14, 488 (1961).
- 52.- C.V. Nelson, Amer. J. Med. Technol. 30, 71 (1964).
- 53.- A. A. Schilt y G. F. Smith, Anal Chem. Acta 15, 567
(1957).
- 54.- A. P. Smirnoff, Helv. Chim. Acta, 4, 802 (1921).
- 55.- A. A. Schilt y G. F. Smith, Anal. Chim. Acta, 15, -
567 (1956).
- 56.- A. A. Schilt y W. C. Hoyle, Talanta, 15, 852 (1968).
- 57.- J. L. Walter y H. Freiser, Anal. Chem. 26, 217(1954)
- 58.- A. A. Schilt y K. R. Kluge, Talanta, 15, 1055(1968).
- 59.- F. P. Collins, H. Diehl y G. F. Smith, Anal. Chem, 31
1862 (1954).
- 60.- A. A. Schilt, Talanta, 13, 895 (1966).
- 61.- A. A. Schilt, C. D. Chriswell y T. A. Fang, Talanta,
21, 831 (1974).
- 62.- A. A. Schilt, W. E. Dumber, B. W. Gandrud y S. E. Wa
rren, Talanta, 17, 649 (1970).
- 63.- A. A. Schilt y W. E. Dumber, Talanta, 16, 519 (1969).
- 64.- A. N. Bhetand y B. V. Jain, J. Sci. Res. India, 21, -
576 (1962).
- 65.- R. Chermin y E. R. Simonsen, Anal Chem. 36, 1093(1964).
- 66.- D. K. Banerjea y K. K. Tripathi, Anal Chem, 32, 1196
(1960).
- 67.- H. Hartkamp, Z. Anal. Chem. 170, 399 (1959).

- 68.- A. A. Schill y P. J. Taylor, *Talanta*, 26, 448 (1969).
- 69.- M. Katyal e Y. Dutt, *Talanta*, 22, 151 (1975).
- 70.- M. Valcárcel, M. P. Martínez y F. Pino, *Analyst*, 33, 100. (1975).
- 71.- M. D. Luque de Castro, Tesis Doctoral, Univ. de Sevilla (1976).
- 72.- M. Griffin y M. G. Mellon, *Anal Chem.* 19, 1017(1947)
- 73.- T. Murekani, *Japan Analyst*, 6, 172 (1957).
- 74.- N. Oi, *J. Chem. Soc. Japan*, 75, 1067 (1954).
- 75.- Z. Gregorowikz, H. Jalowiecki y F. Bull, *Chem. Anal*, 11, 793 (1966).
- 76.- S. Wakimoto, *Japan Analyst*, 19, 968 (1961).
- 77.- J. M. Cano Pavón, D. P. Benditp y F. Pino, *An. Quími ca*, 67, 299 (1971).
- 78.- M. P. Martínez, M. Valvárcel y F. Pino, *Anal Chem. - Acta*, 81, 157 (1976).
- 79.- J. L. Gómez Ariza, J. M. Cano Pavón y F. Pino, *Afi nidad*, 34, 363 (1977).
- 80.- M. T. Martínez Aguilar, J. M. Cano Pavón y F. Pino, 90,335 (1977).
- 81.- M. T. Martínez Aguilar y J. M. Cano Pavón, *Mikrochim. Acta II*, 631 (1977).
- 82.- M. T. Martínez Aguilar y J. M. Cano Pavón, *Anal Lett*, 11, 373 (1978).
- 83.- J. M. Bautista y J. M. Cano Pavón, *Talanta*, 27, 923 (1980).
- 84.- F. D. Snell, "Photometric and fluorometric mwthods df analysis", , Ed. Wiley - Intersciencie (1978).
- 85.- D. F. Boltz y W. J. Holland, "Colorimetric determina

- tion of non-metals". Ed. Intersciencie, Nueva York, pág. 176 (1958).
- 86.- G. M. Nabar y C. R. Remanachandran, Anal Chem. 31, 263 (1959).
- 87.- I. Iwasaki, S. Utsumi y C. Kang, Bull. Chem. Soc. - Japan, 36, 325 (1963).
- 88.- S. Uchikawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 798 (1967)
- 89.- S. Uchikawa, J. Sci. Hiroshima Univ. Ser A-II, 33, (1969).
- 90.- V. A. Golosnitskaya y V. I. Petroschen, Zh- Analit. Khim, 17, 878 (1962), Analyr Abstracts, 10, 2264 - (1963).
- 91.- V. A. Golosnitskaya y V. I. Petroschen, Tr. Novocherk. Polytekn. Inst. 141, 73, (1964), Chem. Abstr., 64, - 1351 (1966).
- 92.- I. V. N- Gusakova, S. P. Mushtakova y N. S. Frumcia, Zavod. Lab- 46, 22 (1980), Analyt. Abstr, 39, 28124 (1980).
- 93.- M. Tsohouchi y Y. Yamamoto, Japan Analyst. 19, 966 (1970). Analyt. Abstr. 22, 132 (1972).
- 94.- M. Tsohouchi, Anal, Chim. Acta, 54, 143 (1971)
- 95.- A. G. Fogg, D. T. Burns y E. H. Yeowart, Mikrochim. Acta, 974 (1970).
- 96.- A. E. Brandstrom, R. Gustaviiklas, U. K. Junggren y K. Kylsberg, Analyt. Abstr. 27, 190 (1974).
- 97.- D. A. Zatko y B. Kratochvil, Analyt. Chem. 37, 1560 (1965).
- 98.- J. S. Fritz, J. E. Abbink y P. A. Campbell, Anal. - Chem, 45, 985 (1973).

- 99.- Y. Yamamoto, K. Kotsuji, S. Kinuwaki y H. Sewanura, J. Chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect. 85, 869(1964), Analyt. Abstr. 13, 3351 (1966).
- 100.- Y. Yamamoto y K. Kotsuji, Bull. Chem. Soc. Chem. Japan 37, 785 (1964), Analyt. Abstr. 12, 3307 (1965).
- 101.- Y. Yamamoto, N. Okamoto y E. Tao. Analyt. Chim. Acta, 47, 127 (1969).
- 102.- J. A. Weiss y J. B. Stambury, Anal. Chem. 44, 619, (1972).
- 103.- M. Valcárcel y F. Pino. An. Química, 68, 385 (1972).
- 104.- W. J. Collinson y D. P. Boltz, Anal Chem., 40, 1896 (1968).
- 105.- S. Shakine y S. Kharnis, Microchem. J, 20. 409(1975).
- 106.-N.L. Tranwin y J. C. Guyon, Anal Chem, 40, 639,(1968).
- 107.-H.M.N.H. Irving y A. D. Damodaran, Analyst. 90, 443, (1965).
- 108.-W.E. Clifford y H.M.N.H. Irving, Analyt. Chim. Acta, 31, 1 (1964).
- 109.-W.J. Williams, "Handbook of anion determination",Ed. Butterworths, London (1979).
- 110.-D. F. Boltz (Ed) "Colorimetric determination of non metals" Ed Intersciencie, New York, (1958).
- 111.-J. Agterdenbos, B.H.A.G. Juette y P.A. Elberse, Talanta, 17, 1085 (1971).
- 112.-T. Nomura, J. Chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect,88, 199, (1967), Analyt. Abstr., 15, 2619 (1968).
- 113.-L. V. Bunikiene y E.I. Ramanauskas, Zh. Analit.Khim. 23, 1364 (1968), Analyt Abstr. 18, 2396 (1970).
- 114.-E.I. Ramanauskas, L. V. Bunikiene y M. Zhilenaite, -

- Nauch Trudy. Vissh. Ucheb. Zaved. lit S.S.R., Khim, tek nol, 29 (1968), Analyt. Abstr. 18, 3962 (1970).
- 115.-L. V. Bunikiene, E.I. Ramanauskas y L. Bunikiene, - Nauch Trudy. vissh. Ucheb-Zaved. lit. S.S.R. Khim. - Khim, Tek nol, (1970), Analyt Abstr. 22, 1568 (1972).
- 116.-E. Ramanauskas, L. Bunikiene, Z. Jankanskaite y D. Bauivideite, Nauch. Trudy. vissh. Ucheb-Zaved. lit. S.S.R., Khim. khim. Tek nol, 9 (1971). Analyt Abstr. 23,4598 (1972).
- 117.-Z. Neverdauskiene, E. Ramanauskas y L. Bunikiene, - Nauch Trudy, vissh. Ucheb. Zaved. lit. S.S.R. Khim. Khim. Tek nol, 25 (1972) Analyt. Abstr., 26, 2644 - (1974).
- 118.-E. Ramanauskas, L. Bunikiene, K. Grigoriene y Z. Neverdauskiene, Nauch Trudy. vissh. Ucheb- Zaved- lit. - S.S.R. Khim. khim. Tek nol, 119 (1974), Analyt. Abst., 29, 48, 186 (1975).
- 119.- E. Ramanauskas. L. Bunikiene y E. Zalieckiene, Nauch, Trudy vyssh. Ucheb. Zaved. lit. S.S.R., Khim. khim. Tek nol, 90 (1974). Analyt. Abstr. 31, 38, 184 (1976).
- 120.-Z. Neverdauskiene y E. Ramanauskas, Mokslo Darb, Chem. Chem Technol, 1835 (1976), Analyt Abstr., 33, 68, - 136 (1977).
- 121.-A. Habersbergerova, Radiochem. radioanal, Lett, 28, 439 (1977).
- 122.-W.L. Hince y R.E. Humphrey, Anal.Chem. 45, 385, (1973).
- 123.-J.F. Lambert, Anal. Chem. 23, 1247 (1951).
- 124.-P. Bruno, M. Caselli y C. Fragale, Analyst, 102, 966 (1977).

- 125.-F. F. Martens, Verth, dt. phis. Ges, 4, 138 (1930).
- 126.-J. Novak y I. Slama, Colln. Czech. Chem. Commun., -
Engl. Edn. 37, 2907 (1972), Anal Abstr, 24, 2174 -
(1973).
- 127.-F.W. Chapman y R. M. Sherwood, Anal Che, 29, 172 -
(1957).
- 128.-S. Utsumi, J. Chem. Soc. Japan, 74, 35 (1953). Chem
Abstr, 47, 6815 (1953).
- 129.-R. Bruce y D.A. Skoog, Anal Chem, 47, 2458 (1975).
- 130.-H.Kurbart, S. Quiroga, R.A. Caro y R. Radicella, J.
Radionalyt. Chem, 12, 547 (1972).
- 131.-Y. Yamamoto, T. Tarmemoto y M. Tsubochi. Bull, Chem.
Soc. Japan, 44, 2124 (1971), Anal. Abstr., 22, 3998
(1972).
- 132.-Y. Yamamoto, T. Kumamaru, H. Hayashi y M. Yamamoto,
Anal, Chim. Acta, 69, 321 (1974).
- 133.-V.I. Lesin, Uchem. Zap. Zirovska gos- ped. Inst. 32,
43 (1970), Anal. Abstr., 20, 1658 (1971).
- 134.-S. Paslawska, Chemie Analit, 17, 1267 (1972).
- 135.-N. Krishnamurthy y Y. Pullarav, Z. Analyt. Chem. 272,
366 (1974).
- 136.-K.A. Jensen and O.H. Nielsen. Acta Chem. Scand 18, 1
(1964).
- 137.-H. Budzikewic, C. Djerassi and D.H. Willians. "Mase
spectrometry of organic compounds". Holden Day. San
Francisco 1967.
- 138.-Eight peak index of mass spectra. 2nd Edition 1974.
Mass Spectrometry. Data Centre AWRE.
- 139.-Levy G, Lichter R, Gordon C 2nd, ed. New York - John

Wiley 1980.

- 140.-E. Breit-Maier W. Voelter "13 CNMR SPECTROSCOPY",
Verlag Chemie Weimheim New York. 1978.
- 141.-M. Kasha, Disc Faraday Soc, 9, 14 (1952)
- 142.-H. Mc Connell J. Chem. Phys, 20, 700 (1952)
- 143.-L.L. Costanzo, F.Giuffrida, Ll. Chicchio y G.Condorelli.
J. of Photochemistry, 11, 39, 1979.
- 144.-Idem. J. of Photochemistry 13, 83, 1980.
- 145.-Idem. J. of Photochemistry 14, 125, 1980.
- 146.-J.P. Phillips y L.L. Merrit; J.Am. Chem. Soc.,70, 410
(1948).
- 147.-W. Stenstrom y N. Goldsmith; J.Phys, Chem, Soc, 30,
1683 (1926).
- 148.-L. Sommer; Folia Fac. Sci. Natn. Univ. Purkynianae,
Brno, 5, 1 (1954).
- 149.-Schwerzenbrech y Slzerberger.
- 150.-S. MasPOCH. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de
Barcelona, 1981.
- 151.-N.A. Gibson and D.C. Weatherburn. Anal Chim. Acta 58
159 (1972).
- 152.-H.K. Biswas and D.C. Weatherburn, Anal. Chem, 44,1636
(1972).
- 153.-Takamatsu Bull Chem. Soc Japan, 47, 118 (1974).
- 154.-Petens, T, Giovanniello T.J., Apt.2 and Ross J.F. J.
Lab. Clín. Med. 1956, 43, 280.
- 155.-D'A. Kok and F. Wild J. Clín. Path. 1960, 13, 241.
- 156.-Tainder P.J. Clín. Path 9, 170 (1956).
- 157.-Unicam (Instruments Ltd.) Method Sheet nº 52.Cambridge,
August. 1960.

- 158.-Irwing, H. y Pierce T.B. J. Chem. Soc. 2565(1959).
- 159.-K.Nakamoto, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", John Wiley and Sons, Inc. New York, London, 1963.
- 160.-W.J. Youden; "Statistical Methods for Chemist", J. Wiley and Sons N.Y. 1951.
- 161.-P. Job. Ann de Chim., 8, 113-1928.
- 162.-Stratton W.J. y Busch D.H. J. AmChem Soc. 82,4834 (1960).

I N D I C E

| | <u>Página</u> |
|---------------|---------------|
| PROLOGO | 7 |

CAPITULO I.

Antecedentes bibliográficos.

| | |
|---|----|
| I-1. Bases de Schiff y sus complejos metálicos.... | 13 |
| I-2. Aminales, Aspectos generales | 25 |
| I-3. Reactivos empleados en la fotometría de Fe(II) | 28 |
| I-4. Estudios espectrofotométricos de análisis de perclorato | 47 |
| I-5. Métodos espectrofotométricos para análisis de ioduro | 51 |

CAPITULO II.

Síntesis y caracterización de los reactivos.

| | |
|---|----|
| II-1. Síntesis y caracterización de DPQAM..... | 57 |
| II-1.1. Síntesis | 57 |
| II-1.2. Análisis elemental | 58 |
| II-1.3. Estudio espectroscopia infrarroja | 59 |
| II-1.3.1. Espectro infrarrojo de la 8-amino quinoleína | 59 |
| II-1.3.2. Espectro infrarrojo de DPQAM | 60 |
| II-1.4. Estudio por espectroscopia de resonancia magnética nuclear | 62 |
| II-1.4.1. Espectro RMN de la DPQAM | 63 |

| | <u>Página</u> |
|---|---------------|
| II-1.5. Estudio de espectrometría de masas..... | 63 |
| II-1.5.1. Espectro de masas de DPQAM | 66 |
| II-1-6. Determinación del peso molecular por crioscopia en benceno | 69 |
| II-2. Síntesis y caracterización de 6Me-PQAM y PQAM | 70 |
| II-2.1. Síntesis | 71 |
| II-2.1.1. Síntesis de 6Me, PQAM | 71 |
| II-2.1.2. Síntesis de PQAM | 71 |
| II-2.2. Análisis elementales | 72 |
| II-2.2.1. Análisis elemental de 6Me PQAM..... | 72 |
| II-2.2.2. Análisis elemental de PQAM | 72 |
| II-2.3. Estudio espectral de 6Me-PQAM y de PQAM... | 73 |
| II-2.3.1. Espectros IR. de 6Me-PQAM y de PQAM..... | 73 |
| II-2.3.2. Espectros RMN de 6Me-PQAM y PQAM | 75 |
| II-2.3.3. Espectros de masas de 6Me-PQAM y PQAM... | 76 |
| II-3. Breve estudio de una base de Schiff | 83 |
| II-3.1. Síntesis de bencil (metilen-amino) naftil BNF | 83 |
| II-3.2. Análisis elemental | 83 |
| II-3.3. Espectro infrarrojo de BNF | 84 |
| II-3.4. Espectro de resonancia magnética nuclear.. | 84 |
| II-4. Discusión de los resultados y conclusiones | 84 |

CAPITULO III

Estudio Físico-Químico de los reactivos en disolución

| | |
|---|----|
| III-1. Estudio físico-químico de la DPQAM | 94 |
|---|----|

| | <u>Página</u> |
|--|---------------|
| III-1.1. Espectros ultravioletas de DPQAM..... | 94 |
| III-1.1.1. Espectros ultravioletas en diversos disolventes..... | 94 |
| III-1.1.2. Espectros ultravioletas a distintos pH. | 98 |
| III-1.2. Estabilidad..... | 99 |
| III-1.2.1. Estabilidad en dis.dil. y en dif.disolv. | 99 |
| III-1.2.2. Estabilidad frente a oxidantes y reduc- tores | 109 |
| III-1.3. Determinación de las constantes de disociación de DPQAM..... | 109 |
| III-1.3.1. Método de Stentrom y Goldsmith..... | 113 |
| III-1.3.2. Método de Sommer..... | 119 |
| III-1.3.3. Determinación de la constante de diso- ciación debida al grupo -NH..... | 127 |
| III-1.4. Zonas de existencia de las diversas formas del reactivo en disolución..... | 132 |
| III-2. Estudio físico-químico de 6Me PQAM..... | 135 |
| III-2.1. Espectros ultravioletas..... | 137 |
| III-2.1.1. Espectros U.V. en diversos disolventes. | 137 |
| III-2.1.2. Espectros U.V. a distintos pH..... | 137 |
| III-2.2. Estabilidad..... | 141 |
| III-2.2.1. Estabilidad en presencia de oxidantes y reductores..... | 141 |
| III-2.3. Determinación de las constantes de diso- ciación de 6Me-PQAM..... | 142 |
| III-2.3.1. Método de Stenatrom y Goldsmith..... | 142 |
| III-2.3.2. Método de Sommer..... | 148 |
| III-2.3.3. Determinación de pK_{a_3} | 154 |
| III-3. Estudio físico-químico de PQAM..... | 154 |
| III-3.1. Espectros ultravioletas..... | 154 |

| | <u>Página</u> |
|--|---------------|
| III-3.1.1. Espectros ultravioletas en diversos medios..... | 154 |
| III-3.1.2. Espectros U.V. a distintos pH..... | 157 |
| III-3.2. Estabilidad..... | 157 |
| III-3.3. Determinación de las constantes de disociación de PQAM..... | 157 |
| III-3.3.1. Método de Stenstrom y Goldsmith..... | 160 |
| III-3.3.2. Método de Sommer..... | 163 |
| III-3.3.3. Determinación de pK_{a_3} de PQAM..... | 168 |

CAPITULO IV

Estudio espectrofotométrico en medio homogéneo de los complejos de Fe(II) con DPQAM, 6Me-PQAM y PQAM, así como de las reacciones de complejación de la DPQAM CON Ni(II) y Co(II).

| | |
|--|-----|
| IV-1. Reaccionabilidad de DPQAM..... | 173 |
| IV-1.1. Comportamiento cualitativo de DPQAM frente a los iones metálicos..... | 173 |
| IV-1.2. Estudio espectrofotométrico de la reacción de complejación entre el Fe(II) y (III) y la DPQAM..... | 177 |
| IV-1.2.1. Estudio espectral UV-visible..... | 177 |
| IV-1.2.3. Estabilidad..... | 179 |
| IV-1.2.4. Influencia de la adición de un reductor. | 179 |
| IV-1.2.5. Influencia del pH..... | 180 |
| IV-1.2.6. Influencia de diversas variables en la absorbancia del complejo..... | 180 |
| IV-1.2.7. Cantidad óptima de reactivo..... | 186 |

| | <u>Página</u> |
|---|---------------|
| IV-1.2.8. Condiciones óptimas para la formación del complejo Fe(II) - DPQAM..... | 186 |
| IV-1.2.9. Influencia de la concentración de Fe(II) sobre la absorbancia. Cumplimiento de la ley de Beer para el complejo Fe/DPQAM.... | 190 |
| IV-1.3. Seguridad y precisión del método..... | 193 |
| IV-1.4. Estudio de la naturaleza del complejo.... | 196 |
| IV-1.4.1. Estequiometría en disolución..... | 196 |
| IV-1.4.2. Estudio de la carga del complejo con resinas de cambio iónico..... | 199 |
| IV-1.5. Influencia de iones extraños. Interferencias..... | 200 |
| IV-1-6. Interferencias. Discusión de resultados... | 205 |
| IV-2. Estudio espectrofotométrico de la reacción de complejación entre el Fe(II) y la 6-Me-PQAM..... | 206 |
| IV-2.1. Comportamiento cualitativo de la 6-Me-PQAM frente a los iones metálicos..... | 206 |
| IV-2.2. Espectros de absorción U.V. visible del espectro..... | 206 |
| IV-2.3. Influencia del pH..... | 211 |
| IV-2.4. Influencia de la concentración de Fe(II) sobre la absorbancia. Cumplimiento de la ley de Beer..... | 219 |
| IV-2.5. Estudio de la naturaleza del complejo.... | 219 |
| IV-2.5.1. Estequiometría en disolución..... | 219 |
| IV-2.6. Precisión y seguridad del método..... | 222 |
| IV-2.7. Interferencias y su eliminación..... | 223 |
| IV-3. Estudio espectrofotométrico de la reacción de complejación entre el Fe(II) y la PQAM. | 228 |

| | <u>Página</u> |
|---|---------------|
| IV-3.1. Comportamiento cualitativo de la PQAM frente a los iones metálicos..... | 228 |
| IV-3.2. Espectros de absorción U.V. visibles del espectro..... | 228 |
| IV-3.3. Influencia de diversos parámetros..... | 231 |
| IV-3.3.1. Influencia del pH..... | 231 |
| IV-3.3.2. Influencia de la fuerza iónica, del orden de adición y de la conc. de reactivo..... | 232 |
| IV-3.4. Estudio de la naturaleza del complejo..... | 234 |
| IV-3.4.1. Estequiometría en disolución..... | 234 |
| IV-3.5. Influencia de la concentración de Fe(II). Cumplimiento de la ley de Beer..... | 236 |
| IV-3.6. Seguridad y precisión del método..... | 238 |
| IV-3.7. Interferencias..... | 240 |
| IV-4. Estudio comparativo de las reacciones de complejación entre el Ni(II) y el Co(II) con la DPQAM..... | 242 |
| IV-4.1. Estudio espectral U.V. (visible)..... | 242 |
| IV-4.2. Breve estudio fotométrico de la reacción de complejación entre el Ni y la DPQAM..... | 245 |
| IV-4.2.1. Influencia del pH..... | 245 |
| IV-4.2.2. Influencia del orden de adición..... | 248 |
| IV-4.2.3. Cantidad óptima de reactivo..... | 248 |
| IV-4.2.4. Cumplimiento de la ley de Beer..... | 250 |
| IV-4.3. Estequiometría del complejo Ni(II)-DPQAM... | 252 |
| IV-4.4. Seguridad y precisión del método..... | 256 |
| IV-5. Estudio de la reacción de complejación entre Co(II) y DPQAM..... | 256 |
| IV-5.1. Influencia de diversos parámetros sobre la reacción de complejación Co-DPQAM..... | 256 |

| | <u>Página</u> |
|---|---------------|
| IV-5.1.1. Influencia del pH..... | 257 |
| IV-5.1.2. Influencia del orden de adición y de la conc..... | 258 |
| IV-5.1.3. Cumplimiento de la ley de Beer..... | 259 |
| IV-5.2. Estequiometría en disolución. Estudio de la naturaleza del complejo..... | 262 |
| IV-5.3. Precisión y seguridad del método..... | 264 |

CAPITULO V

Estudio de la extracción del quelato Fe(II) DPQAM.

Aplicaciones analíticas.

| | |
|---|-----|
| V-1. Estudio espectrofotométrico de la extracción del quelato Fe(II) - DPQAM..... | 269 |
| V-1.2. Estudio de la extracción en presencia de di- versos aniones..... | 271 |
| V-1.3. Influencia del pH sobre la extracción del quelato DPQAM. Fe(II)..... | 279 |
| V-1.4. Influencia del tiempo de agitación y de la conc. de ligando..... | 282 |
| V-1.5. Estudio de la naturaleza del complejo. Este- quiometría por extracción..... | 285 |
| V-1.6. Cumplimiento de la ley de Beer..... | 287 |
| V-1.7. Influencia de la variación del vol.de fase acuosa. Concentración de la muestra..... | 289 |
| V.1.8. Precisión y seguridad del método..... | 292 |
| V-1.9. Interferencias..... | 294 |
| V-2. Aplicación del procedimiento a la determina- | |

| | <u>Página</u> |
|--|---------------|
| ción de Fe(II) en muestras reales..... | 296 |
| V-2.1. Determinación de Fe(II) en suero sanguíneo. | 296 |
| V-3. Determinación indirecta de perclorato..... | 300 |
| V-3.1. Influencia de la conc. de Fe(II)..... | 300 |
| V-3.2. Influencia de la conc. de ClO_4^- para conc. fijas de Fe(II). Cumplimiento ⁴ de la ley de Beer..... | 303 |
| V-3.3. Estudio de la naturaleza del par iónico..... | 310 |
| V-3.4. Precisión y seguridad del método..... | 310 |
| V-3.5. Interferencias..... | 316 |
| V-4. Determinación indirecta de ioduro..... | 318 |
| V-4.1. Influencia de la conc. de Fe..... | 318 |
| V-4.2. Influencia de la conc. de I^- . Cumplimiento de la ley de Beer..... | 321 |
| V-4.3. Estudio de la naturaleza del par iónico..... | 324 |
| V-4.4. Precisión y seguridad del método..... | 324 |
| V-4.5. Interferencias..... | 329 |
| V-5. Aislamiento de los complejos de DPQAM en forma de ClO_4^- e I^- | 331 |
| V-5.1. Síntesis..... | 331 |
| V-5.2. Análisis elemental..... | 331 |
| V-5.3. Breve estudio de los espectros de los com- plejos y discusión de los resultados..... | 332 |
| V-5.4. Estructura probable de los complejos..... | 333 |
| CONCLUSIONES..... | 336 |
| APENDICE..... | 345 |
| DISOLUCIONES Y REACTIVOS..... | 346 |
| APARATOS..... | 348 |
| BIBLIOGRAFIA..... | 350 |

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Reunido el Tribunal integrado por los abajo firmantes
en el día de la fecha, para juzgar la Tesis Doctoral de
D. Rosario Escobar Godoy

titulada: Síntesis, caracterización y estudio, como
reactivos analíticos, de aminas derivadas de la
8-quinolínica. Aplicación a la determinación expres
ta fotométrica de litio, cobalto, níquel, sodio y plomo.
acordó otorgarle la calificación de:

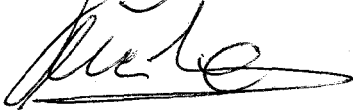
Sobresaliente con L.A.D.T.

Sevilla, 14 de Julio 1.982

El Vocal,

El Vocal,

El Vocal,



Juana Mellanato



El Presidente,

El Secretario,

El Doctorado,

