

11.944

19935924

FACULTAD DE CIENCIAS
SEVILLA
11 MAR. 1968
ENTRADA
Nº 177

1/969

TESIS DOCTORAL

APLICACIONES ANALITICAS FOTOMETRICAS DE
LA DIACETILMONOXIMA TIOSEMICARBAZONA

María Dolores PEREZ BENDITO

APLICACIONES ANALITICAS FOTOMETRICAS DE
LA DIACETILMONOXIMA TIOSEMICARBAZONA

Por

María Dolores PEREZ BENDITO

Visado en Sevilla, a
lo de Marzo de 1968.
EL DIRECTOR, DE LA TESIS,

F. Pino Peris

Fdo. D. Francisco PINO
PEREZ, Catedrático Di-
rector del Departamento
de Química Analítica de
la Facultad de Ciencias
de la Universidad de Se-
villa.

Trabajo presentado para aspirar
al grado de DOCTOR EN CIENCIAS,
Sección de Químicas.
Sevilla, a 29 de Febrero de 1968.



Fdo. María Dolores PEREZ BENDITO,
Licenciada en Ciencias, Sección
de Químicas.

A D. Francisco Pino Pérez, mi maestro, mi entrañable gratitud, por su desmedido desvelo en la dirección de esta Tesis.

A todos los que son y fueron compañeros de Laboratorio, del Departamento de Química Análítica, deseo expresar mi agradecimiento por su eficaz y anónima colaboración.

A la Comisaría de Protección Escolar, por la concesión de una Beca de Investigación.

A mis padres

INTRODUCCION

INTRODUCCION

Entre los numerosos compuestos orgánicos que el análisis inorgánico emplea como reactivos, ocupan lugar destacado las oximas, hidrazonas y tiosemicarbazonas. La síntesis de estos cuerpos no es difícil, en general, pero son laboriosas y consumen tiempo. Por eso, y por las demás ventajas que presenta, la síntesis "in situ" de reactivos orgánicos para la precipitación homogénea de iones metálicos está bien establecida y los ejemplos más interesantes pueden verse en la monografía de L. Gordon, M. L. Salusky y H. Willard (1).

Esta forma de preparar los reactivos para producir alguna reacción coloreada, previa a una estimación fotométrica, ha sido desarrollada en los Laboratorios de la

Universidad de Sevilla, habiéndose demostrado su utilidad precisamente en estos casos en que los reactivos son oximas, hidrazonas y tiosemicarbazona. Para ello es suficiente emplear disoluciones separadas de los reactivos y mezclarlas en cantidades calculadas de la reacción prevista, con la disolución del ión metálico, ajustar el pH, y, cuando más, una calefacción moderada de la mezcla para acelerar la reacción. Es, por lo tanto, una técnica elegante, rápida, fácil, económica, que no presenta ningún inconveniente.

Este procedimiento no se ha aplicado en fotometría hasta ahora, salvo en el caso de la formaldoxima (2) y en el del producto de la reacción entre Fe(II) y diacetilo + hidrazina, (3), siendo en gravimetría ya una técnica clásica, como acabamos de indicar.

El desplazamiento del equilibrio por formación de compuestos organo-metálicos juega, indudablemente, un papel importante en la facilidad con que se obtienen "in situ" muchos compuestos orgánicos. El ahorro de tiempo que supone es considerable; la ventaja de usar compuestos "en estado naciente", no contaminados por fenómenos de coprecipitación; el amplio campo de aplicación, la posibilidad de usar compuestos que no podrían obtenerse en una síntesis normal, son circunstancias que habría que añadir a las ventajas, ya enumeradas, de esta nueva técnica.

Hemos elegido, como tema de esta Tesis, el estudio de los complejos que forma la tiosemicarbazona de la diacetilmonoxima con ciertos iones metálicos, principalmente desde el punto de vista de sus aplicaciones a la fotometría.

En este trabajo se propone el empleo de la diacetil-

monoxima tiosemicarbazona como reactivo nuevo para la fotometría del Ni(II), utilizando la técnica "in situ", anteriormente expuesta. Al añadir tiosemicarbazida (TSC) y diacetilmonoxima (DMO) a la disolución de Ni(II), en medio amoniacal, se obtiene una coloración anaranjada que no aparece en ausencia de algunos de los reactivos. Luego comparamos los resultados con los obtenidos a partir del reactivo previamente sintetizado con el fin de aclarar el mecanismo de la reacción que tiene lugar.

De la misma manera se estudia el comportamiento de la diacetilmonoxima tiosemicarbazona con el ión Co(II) y con otros iones.

Dada la posibilidad de reacciones colaterales, puede ocurrir que el complejo obtenido por síntesis "in situ", en algunos casos, sea distinto del que se obtiene a partir del producto previamente sintetizado, como de hecho ocurre en la reacción entre Co(II) y diacetilmonoxima tiosemicarbazona (DTCOH_2). Esto se comprueba comparando los espectros de las diversas soluciones.

La obtención, en tal caso, de nuevos complejos no es un inconveniente en análisis, siempre que los resultados se reproduzcan bien y sean estables. Incluso sin llegar a conocerse la fórmula de los nuevos complejos pueden usarse, pues son bastante numerosos los procedimientos analíticos que se basan en reacciones cuyo mecanismo no es bien conocido.

Se considera, falsamente, a la dimetilglioxima, como el primer reactivo orgánico. Fue introducido en el año 1905 por Chugaev y, desde entonces, la Química analítica del

níquel se ha desarrollado en torno a éste y a otros compuestos análogos que han sido objeto de numerosos trabajos.

Para la gravimetría del níquel no se han encontrado mejores reactivos que las alfa-dioximas, pero no puede decirse lo mismo para la determinación de pequeñas cantidades por fotometría. Por adición de dimetilgloxima y un oxidante a una disolución amoniaca de níquel, se forman varios complejos de Ni(III) y Ni(IV), de estructura mal conocida cuyo color varía con el tiempo y depende de las condiciones de obtención. Para evitar interferencias se extrae con cloroformo y luego se vuelve a pasar el complejo a la capa acuosa extrayendo con HCl 0,5 N.

Las dificultades que lleva consigo esta técnica ha originado otras modificaciones no menos engorrosas, como precipitar el complejo de Ni(II) y mantenerlo coloidalmente disperso con ayuda de coloides protectores. O aislar y secar bien la oxima de níquel, disolverla en piridina y medir la densidad óptica de la disolución naranja que resulta.

Se han propuesto otros reactivos, dietilditiocarbamato sódico, ditióxalato y ditiocarbonatos, pero no han alcanzado un uso general (4).

La elección de una tiosemicarbazona como objeto de esta Tesis se debe a que se trata de compuestos cuya sintesis es muy fácil. Generalmente basta con hervir a reflujo cantidades equimoleculares de aldehído o de cetona y tiosemicarbazida, en medio alcohólico, dejar enfriar, separar los cristales y recrystalizar en etanol (5). A pesar de esta sencillez, la técnica "in situ" representa una simplificación considerable. Algunas veces la condensación se rea -

liza ya a la temperatura del laboratorio, o, a lo sumo, calentando unos minutos a 50°C.

Esta técnica lleva consigo la necesidad de ensayar en blanco los reactivos para comprobar que los ingredientes del proceso no reaccionan aisladamente con el ión estudiado.

Las primeras tiosemicarbazonas usadas en análisis fueron preparadas por A. W. Scott y colab., condensando la 4-aliltiosemicarbazida con varios aldehidos (6). El trabajo es muy breve y en él señalan que el producto de condensación con el p-hidroxibenzaldehido es un reactivo del Bi(III) tan bueno como el estánnito. El derivado del 3,4-hidroxibenzaldehido sirve para el reconocimiento de nitritos en presencia de nitratos y de otros aniones.

Un trabajo amplio sobre estos reactivos es el de S. S. Guha Sircar y S. Satpathy que sintetizan las tiosemicarbazonas de 8 aldehidos y 5 cetonas, entre los que se encuentran el diacetilo, y estudian su comportamiento frente a los iones de la marcha analítica ordinaria, a pH 3-7. Cuando obtienen un precipitado, lo filtran y comprueban si la precipitación ha sido completa, también ensayan su solubilidad en varios disolventes. El Ni(II) sólo dá ligero color rojo con la tiosemicarbazona de la vainillina. Intentan la determinación gravimétrica de Hg(II) y Cu(II), con algunas de las tiosemicarbazonas preparadas, pero los resultados no son satisfactorios por la solubilidad de los compuestos en los líquidos de lavado. El Co(II) dá color rojo intenso con varios de estos compuestos y los autores lo determinan por colorimetría visual, con resorciinaldehido tiosemicarbazona, en medio $\text{NH}_3 - \text{NH}_4 \text{Cl}$, entre unos límites

de concentración $5 \cdot 10^{-3}$ y 10^{-4} M (7).

Como ampliación del trabajo anterior, G. N. Mitra y S. S. Guha Sircar (8) preparan las tiosemicarbazonas de varios aldehidos y cetonas con las que repite los ensayos del trabajo anterior y, además, estudia el comportamiento frente a numerosos aniones. Determinan Cu(II), Co(II) y Ni(II) por gravimetría e investigan el poder antibacteriano de los complejos de Hg(II) de algunas tiosemicarbazonas, con resultados negativos. Anteriormente, ya algunas tiosemicarbazonas habían sido ensayadas por Domagk como drogas antituberculosas (9).

P. N. Bhargava y M. J. Rao (10) obtienen las tiosemicarbazonas de otros seis aldehidos y cetonas y repiten, - casi sin variación-, los ensayos de los dos trabajos comentados anteriormente. Determinan gravimétricamente Cu(II) y Hg(II) y como única aportación nueva, intentan esclarecer la estructura de algunos complejos de Cu(II) tomando cantidades pesadas de los mismos, destruyendo la parte orgánica con HNO_3 , en un crisol, eliminando el exceso de nítrico y calcinando para pesar el Cu(II) como CuO. En las fórmulas propuestas el Cu(II) aparece unido al átomo de azufre y al de N de una molécula de tiosemicarbazona o a los átomos de S de dos moléculas de tiosemicarbazona. No menciona otra clase de prueba para justificar estos resultados.

El Cd(II) se ha determinado gravimétricamente con salicilaldehido tiosemicarbazona, obteniéndose un precipitado cristalino de fórmula $(\text{C}_8 \text{H}_8 \text{O N}_3 \text{S})_2 \text{Cd}$, con 22,4 % de Cd(II).

El Pd(II) y el Hg(II) precipitan cuantitativamente con p-etil-sulfonil-benzaldehido tiosemicarbazona (I). Para

precipitar el Pd(II) se emplea una disolución de (I) en HCl 5 N, siendo la separación del paladio completa en un medio hasta 0,5 M en HCl. El precipitado se lava con HCl al 1%, se seca a 110-120° C y se pesa (12).

Para el Hg(II) se usa una disolución de (I) al 0,1 % en etanol y el medio puede ser hasta 2,5 N en HCl. También se lava con clorhídrico diluido, se seca a 110 ° C y se pesa (13).

La coloración rojo parda que da es osmio, máxima extinción molar a 436 mμ, con 4-acetamido benzaldehído tiosemicarbazona (II) (al 0,1 % en NaOH al 1 %), y con 4-nitro benzaldehído tiosemicarbazona (III) (al 0,05 % en NaOH al 1%), ha servido para una determinación fotométrica del osmio más sensible que la que emplea tiourea. Con (II) se puede determinar entre 1,2 y 14,7 ppm de Os y con (III) entre 0,49 y 8,6 ppm de Os (14).

La resordil-4-aldehído tiosemicarbazona al 0,5 % en acetona del 55 %, se usa para el reconocimiento cualitativo del Fe(III)- en medio ácido débil, pD 4, color verde pardo -; Co(II) - en medio neutro, pD 4,7, color rojo pardo-; Hg(II) - en NH₃ al 5 %, pD 3,2, amarillo -; Ag(I) - NH₃ 0,1 N, pD 3,6, color amarillo que se transforma en pardo -; Mn(II) - en NaOH 0,2 N, pD 4,8, color pardo oscuro -; y Mo(VI) - en H₂SO₄ 0,2 N, pD 4,5, amarillo (15).

También se han aislado los quelatos de Co(II), Pb(II), Cd(II) y Cu(II) con beta-resorcilaldehído 4-feniltiosemicarbazona y se han estudiado sus fórmulas estructurales (16).

En relación a la diacetilmonoxima tiosemicarbazona (DToH_2), principal reactivo estudiado en esta Tesis, se ha descrito el reconocimiento microquímico del Mn(II) con papel de filtro impregnado de la disolución alcohólica del reactivo. En medio amoniacal, se obtiene un anillo de color pardo. Mediante la adición de tartratos y cianuros se eliminan casi todas las interferencias (17).

También se ha descrito la determinación fotométrica del Mn(II) con este reactivo, a pH 6,2, midiendo la densidad óptica a 346 μ . El límite de apreciación es de 0,1 ppm (18).

Pero el trabajo más importante con este reactivo ha sido realizado por una escuela de investigadores rusos que describen la preparación del reactivo y el aislamiento, en forma sólida, de los complejos de Co(II) , Fe(II) , Ni(II) y Cu(II) , de los que determinan numerosas propiedades ópticas, cristalográficas, magnéticas, análisis elemental, etc., para deducir conclusiones teóricas sobre la fórmula, estructura, tipos de enlaces.

Estos investigadores han aislado varios tipos de compuestos, según la forma de trabajar. Si disuelven 3,48 g de DToH_2 en 120-150 cc de etanol y mezclan esta disolución con otra acuosa, caliente, de 2,38 g de $\text{CoCl}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ en 100 cc de agua, obtienen unos cristales de $\text{Co(DToH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, con un rendimiento del 70 %. Pero si el $\text{CoCl}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ está disuelto en 70-80 cc de etanol, se forma $\text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{DToH}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, cristalizando en varillas de color pardo (20). Han preparado los bromuros, nitratos y los compuestos análogos de Fe(II) . Asimismo preparan derivados de un producto metilado de la DToH_2 .

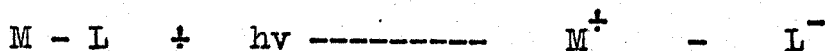
Del Ni(II) han preparado los compuestos: $NiX_2 \cdot 2D\text{TOH}_2 \cdot nH_2O$ y $NiX_2 \cdot 2D\text{TOH}_2$, que son paramagnéticos y de estructura octaédrica (20). En medio alcalino se forma $Ni(D\text{TOH}_2) \cdot 0,5 H_2O$ y por la acción del NH_3 y las aminas orgánicas (el trabajo realizado en esta Tesis se verifica en medio amoniacal), se forma $Ni(D\text{TO})A \cdot nH_2O$, siendo A el NH_3 o amina. Estos compuestos son entonces diamagnéticos.

Del Cu(II) se ha obtenido un compuesto cuya fórmula es $CuX_2 \cdot D\text{TOH}_2$ (21).

No obstante el número, relativamente importante, de trabajos realizados en torno a la diacetilmonoxima tiosemicarbazona y sus complejos metálicos, no se han descrito aplicaciones analíticas de este reactivo, exceptuando el reconocimiento cualitativo y la determinación fotométrica del Mn(II), ya indicados. Esto puede ser debido a la posición de las bandas de absorción de los compuestos metálicos de $D\text{TOH}_2$. En la zona visible, especialmente a partir de 450 μ , la absorción es muy débil, mientras que en el UV próximo (353 μ para el Ni(II); 305-330 μ para el Co(II)) presentan todos una banda de absorción muy intensa, con coeficientes de extinción molar superiores a 8000.

Esto es semejante a lo que ocurre a la mayor parte de los complejos, incluso iones hidratados, de los metales de transición que absorben muy poco en el visible, coeficiente de extinción molar entre 0,1 y 100, y fuertemente en el UV, coeficiente de extinción entre 1000 y 10000 (22). La absorción en el visible está relacionada con transiciones de electrones del átomo central, especialmente de los orbitales d. Estos cinco orbitales que son degenerados e iguales en energía en un átomo aislado, gaseoso, tienen diferente energía en el comple-

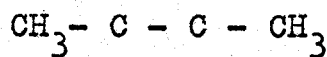
jo por la acción de los campos electrostáticos de los aniones ó dipolos que son los ligandos. La intensa absorción en el UV es debida a la llamada "transferencia de carga", cambio de electrones entre el átomo central y los ligandos. Cuando el átomo central es fácilmente oxidable pueden pasar electrones del ión metal a los ligandos o viceversa, según:



El trabajo en la zona UV exige espectrofotómetros más costosos y, en general, hay más interferencias y es más engorroso. No obstante, el complejo Ni(II) absorbe a 353 mμ, zona que está comprendida en el intervalo manejable de los espectrofotómetros más sencillos. Por eso se estudia más detenidamente la fotometría del Ni(II) con DTOH₂.

Aunque el objetivo principal de esta Tesis es llenar la laguna que existe en la bibliografía sobre aplicaciones analíticas de estos complejos y ensayar una nueva técnica para el desarrollo del color, vamos a exponer brevemente las fórmulas encontradas de algunos de ellos.

V. Hovorka y Z. Holzbecher (23) admiten la existencia de dos formas tautómeras de la DTOH₂ :



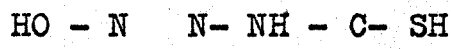
" "



(I)



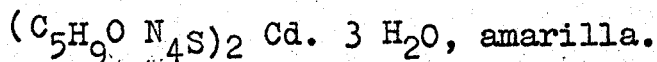
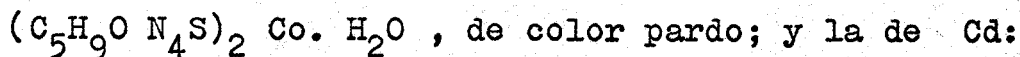
" "



"
NH

(II)

De la forma (I), monoácido, se deriva la sal de Co :

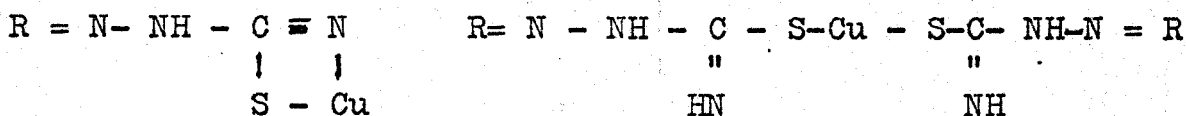


De la forma (II), diácido, proceden la sal de Ni(II): $C_5H_8O N_4S Ni$, parda roja; y de Cu : $C_5H_8O N_4S Cu$.

A la sal férrica le atribuyen un origen mixto, existiendo en dos formas: una de color amarillo y otra de color negro; pero las dos dan el mismo diagrama Debye. La fórmula atribuida es $C_5H_9O N_4S - Fe - C_5H_8O N_4S$.

Estos mismos autores han estudiado las sales metálicas del salicilaldehído tiosemicarbazona. Determinan las fórmulas empíricas y discuten las fórmulas estructurales (24).

P. Bhargava y M. J. Rao (10) atribuyen a los complejos de Cu(II) con tiosemicarbazonas las fórmulas



S. Stankoviawsky y colab. han estudiado las sales metálicas del salicilaldehído 4 feniltiosemicarbazona y del salicilaldehído 5 metil, 2,4 difenil tiosemicarbazona (25) y en otro trabajo los mismos autores describen los quelatos de la resorciliden 4 fenil tiosemicarbazona (26).

Nosotros contribuimos en este trabajo al conocimiento de la estequiometría de varios compuestos de esta clase, en disolución, con aplicación de algunos de los métodos existentes para determinar fórmulas de complejos por fotometría. Creemos que el ión metal se une al azufre de las tiosemicarbazonas con más fuerza que a otros elementos. Una prueba de esta afirmación está en el hecho de que, al intentar preparar el complejo de Ni(II)- $DTOH_2$, en medio NH_3 , partiendo de disoluciones de diacetilmonoxima, tiosemicarbazida y Ni(II), en la forma que se describe en la parte experimental, al calen-

tar para favorecer la floculación del compuesto insoluble, de color marrón que se formaba, éste pasaba a negro transformándose en NiS.

PARTE EXPERIMENTAL

CAPITULO I

ESTUDIO DE LA REACCION COLOREADA ENTRE Ni(II)
Y EL PRODUCTO DE LA REACCION ENTRE DIACETIL -
MONOXIMA Y TIOSEMICARBAZIDA.

A) Con el reactivo obtenido "in situ".

Disoluciones empleadas.

Disolución de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Mallinckrodt, con 1 gramo de Ni(II) por litro. La concentración se determina por gravimetría con dimetilglioxima. A partir de ésta, por dilución cuidadosa, se prepara otra que tiene 100 ppm de Ni(II).

Disolución al 0,5 %, en agua, de tiosemicarbazida Merck p.a. Al preparar estas disoluciones queda un pequeño residuo amarillo, que se elimina por filtración. Como se conservan mal, se preparan pequeñas cantidades que se renuevan con frecuencia.

Disolución de diacetilmonoxima al 0,5 % en alcohol absoluto. Reactivo Fluka, p.a. El etanol absoluto puede ser sustituido por alcohol de 96°, nosotros hemos empleado aquel por ser de mayor pureza analítica.

Disolución de NH_3 1:10.

Aparatos utilizados

Espectrofotómetro BECKMANN DU, cubetas de cuarzo de 1,0 cm de espesor, para el estudio en la zona UV próxima.

Espectrofotómetro UNICAM sp 600, cubetas de vidrio de 1,0 cm de espesor, para el estudio en la zona visible.

Potenciómetro RADIOMETER, con electrodos de vidrio.

ESTUDIO DEL PRODUCTO DE LA REACCION ENTRE Ni(II) Y DIACE -
TILMONOXIMA TIOSEMICARBAZONA, POR SINTESIS "IN SITU" EN
MEDIO AMONIACAL, EN LA ZONA ULTRAVIOLETA PROXIMA.

I-1. Curva de transmisión de la mezcla de los reactivos.

La tiosemicarbazida (TSC) (pm 91,12) y la diacetilmo-
noxima (DMO) (pm 101,09) tienen pesos moleculares parecidos.
Las disoluciones al 0,5 % son, aproximadamente, equimolecu-
lares. Si se toman volúmenes iguales de las dos disoluciones
hay siempre un pequeño déficit de DMO. La mezcla de pequeñas
cantidades de estas disoluciones en medio amoniacal es inco-
lora. Por calefacción moderada, a unos 50° C, se forma diace-
tilmonoxima tiosemicarbazona (D₂TOH₂) y la formación de este
compuesto es favorecida por la presencia de Ni(II).

Tomamos volúmenes de 1,5 cc de cada uno de los reac-
tivos TSC y DMO, al 0,5 % en agua y alcohol, respectivamente,
se añaden 10 cc de NH₃ 1:10 y la mezcla, en un erlenmeyer de
100 cc, se calienta en bañomaria 5 minutos a 50° C. Se deja
enfriar, se pasa a un matraz aforado de 100 cc y se lava

varias veces el erlenmeyer con agua destilada, pasando los líquidos de lavado al matraz aforado. Se enrasa con agua destilada, se hace homogénea la mezcla, se deja pasar una hora y se mide el porcentaje de transmisión en el intervalo comprendido entre 300-400 μ , tomando agua destilada como blanco.

Se han repetido numerosas veces estas experiencias variando la temperatura de calentamiento a 70° C y 90° C, con resultados similares.

Las medidas de los porcentajes de transmisión se hacen a la temperatura ambiente, unos 25° C. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 1.

En la zona de longitudes de onda en la que el complejo absorbe más, 350-360 μ , la transmisión del reactivo es del 85 %. A pesar de ello, en las medidas de transmisión de la disolución del compuesto de Ni(II), tomamos siempre el reactivo como blanco.

La Gráfica I representa la curva de transmisión de la mezcla de los reactivos en la zona indicada.

I-2. Cantidad óptima de reactivo para el desarrollo del color.

La cantidad necesaria de reactivo debe siempre fijarse empíricamente, y más en este caso en que no se conoce el rendimiento de la síntesis que tiene lugar y por tanto no es posible ningún cálculo teórico.

Debe fijarse primero la concentración máxima de Ni(II) para trabajar en la zona de D.O. 0,2-0,8 de máxima exactitud. Se ha llegado a la conclusión de fijar como límite superior la concentración de 8 ppm de Ni(II).

GRAFICA I
TRANSMISION DEL REACTIVO FRENTE AL H₂O COMO BLANCO

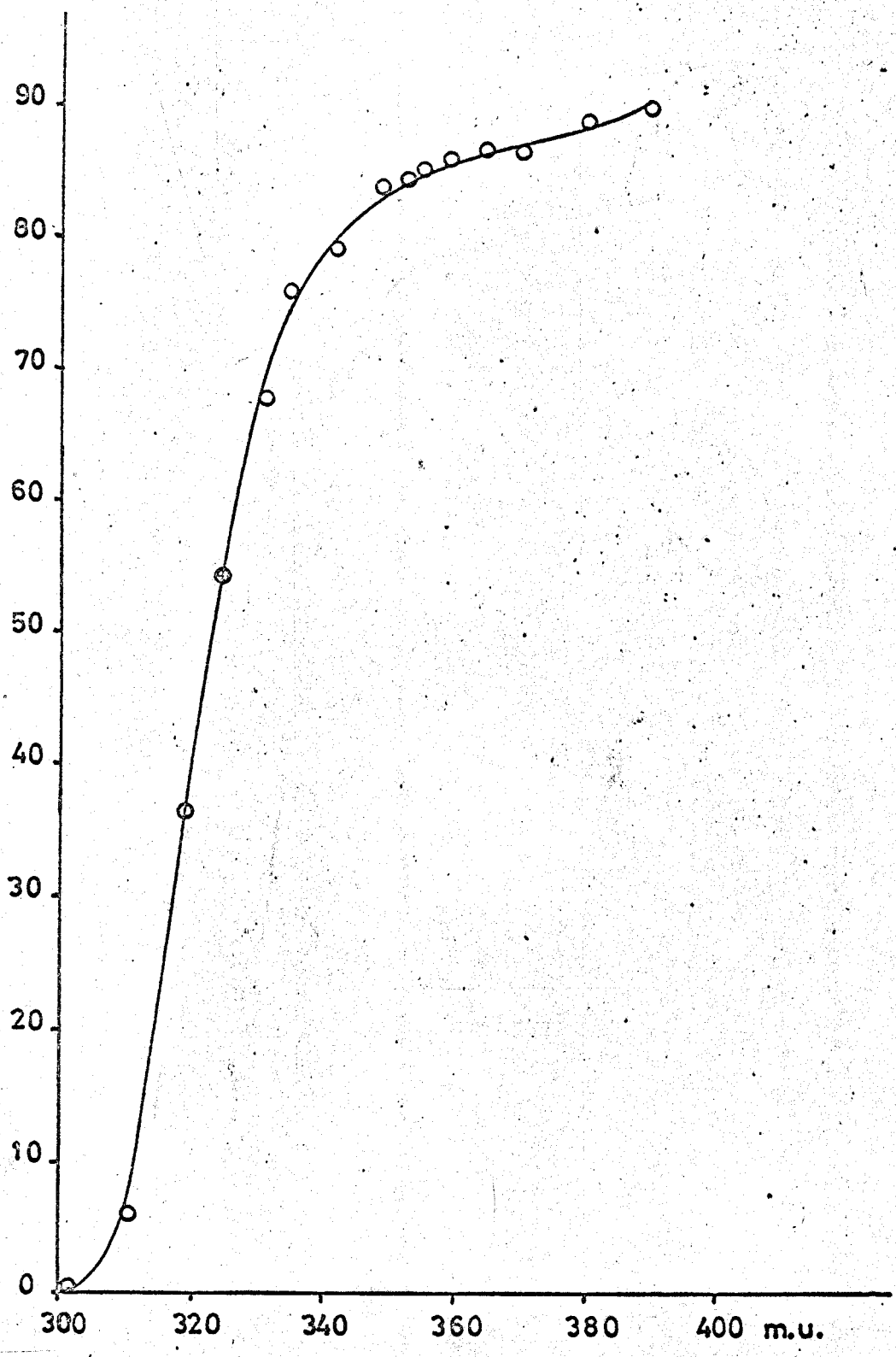


TABLA 1

mu	% de T		
	50° C	70° C	90° C
310	6,0	6,1	5,7
320	36,6	38,7	37,9
325	54,3	56,0	54,8
330	67,7	68,7	67,7
335	76,0	77,0	75,5
340	80,2	80,9	79,5
350	84,4	84,7	83,6
352	85,0	85,2	84,0
355	85,1	85,5	84,3
360	86,0	86,0	84,9
365	86,9	86,6	85,8
370	87,1	87,2	86,4
380	88,8	88,8	88,3
390	90,0	90,0	89,7

De la disolución diluída de Ni(II) que tiene 100 ppm, tomamos 8 cc (800 gammas), añadimos 10 cc de NH₃ 1 : 10 y volúmenes variables, entre 0,2 y 2,0 cc, e iguales de cada uno de los reactivos TSC y DMO al 0,5 % en agua y alcohol, respectivamente. Se tienen nueve muestras en otros tantos erlenmeyers de 100 cc con las cantidades de reactivo que se indican en la Tabla 2. Todas se someten al mismo tratamiento, o sea, se calientan 5 minutos a 50° C,

se deja enfriar, se trasvasa su contenido en un matraz aforado de 100 cc que se completa con los líquidos de lavado y se enrasa, haciéndolo homogéneo su contenido.

A la hora se miden las densidades ópticas a 353 μ , tomando como blanco de igual composición y tratamiento en cada caso, pero exenta de Ni(II).

La Tabla 2 contiene las densidades ópticas a 353 μ de las nueve disoluciones preparadas como se acaba de indicar.

TABLA 2

cc de reactivos	D. O. a 353 μ
0,20	0,183
0,30	0,301
0,40	0,521
0,50	0,611
0,60	0,681
0,80	0,678
1,00	0,688
1,50	0,695
2,00	0,699

Queremos hacer constar que aunque la banda principal de absorción está en el ultravioleta próximo , 350-360 μ , el complejo absorbe algo entre 400 y 600 μ y su disolución tiene color rojo. Este color se inicia en frío, pero se intensifica con más rapidez calentando en

las condiciones indicadas.

En la Gráfica II se representan los resultados de la tabla anterior y ambas justifican la elección de 1,5 cc de cada disolución al 0,5 % de reactivo, como cantidad suficiente para el máximo desarrollo de color, para concentraciones de Ni(II) hasta 8 ppm.

I-3. Estabilidad del complejo resultante de la reacción entre Ni(II), tiosemicarbazida y diacetilmonoxima, en medio amoniacal.

La estabilidad del color es una de las cualidades más importantes para una reacción que se pretende sirva de base a una fotometría. Para comprobarla en el complejo de Ni(II) aquí estudiado, se ha preparado una disolución formada por :

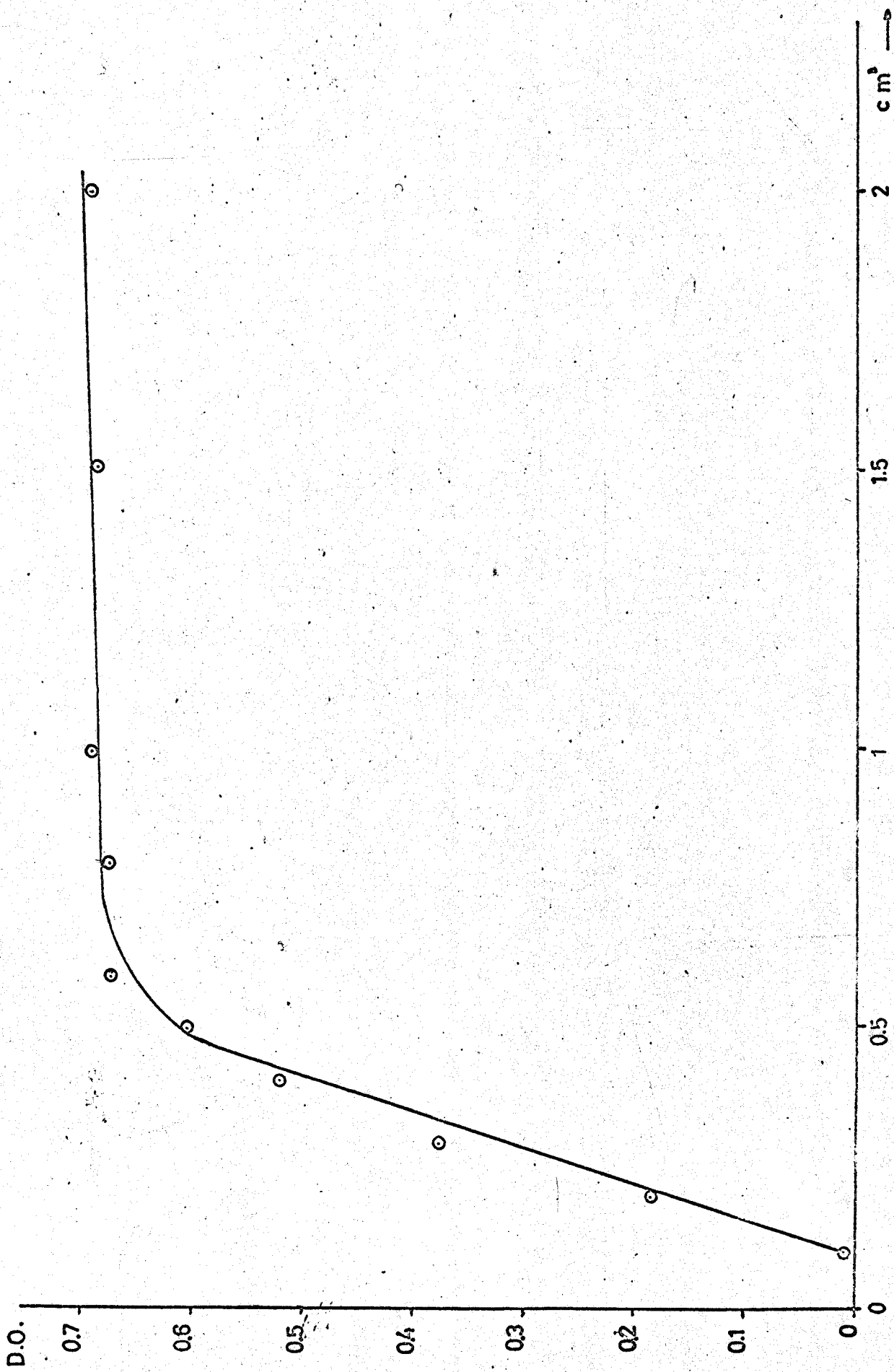
8,0 cc de una disolución de Ni(II) que tiene 100 ppm de Ni(II).

1,5 cc de disolución acuosa al 0,5 % de TSC.

1,5 cc de disolución alcohólica de DMO.

10,0 cc de NH_3 1:10.

Se desarrolla el color como se ha indicado antes, haciéndolo con numerosas muestras, variando el tiempo de calentamiento entre 5 y 15 minutos y la temperatura entre 50 y 60° C. En todos los casos en que se mide la densidad óptica del complejo se prepara una muestra idéntica duplicada, excepto en que no contiene Ni, que se toma como blanco y que ha sido sometida a las mismas manipulaciones que la disolución del compuesto coloreado.



Cantidad óptima de reactivo

GRAFICA II

Con cualquiera de las muestras así preparadas se mide la densidad óptica frente al blanco al cabo de una hora y se repite la medida a intervalos de tiempo variables. Unos resultados típicos se consignan en la Tabla 3 siguiente.

TABLA 3

Tiempo horas	1,0	1,5	2,0	7,0	9,0	24,0
% de T a 354 μ	20,1	20,1	19,8	19,2	19,4	24,6

Se han repetido las medidas a longitudes de onda próximas en la zona de mínima transmisión, con resultados igualmente satisfactorios.

Aunque se produce un pequeño aumento de absorción pasada la primera hora de preparación de la disolución, el color del complejo puede considerarse estable a fines prácticos.

En las experiencias que se describen en este trabajo, las medidas de transmisión se han hecho siempre sobre disoluciones que llevaban una hora preparadas.

I-4. Influencia del pH.

La formación del complejo se aprecia por el color rojo que se va intensificando lentamente. Esto ocurre en medio amoniacal. En medio ácido débil aparece una coloración amarilla. En medio neutro o que contiene cantidad de

NH_3 1:10 insuficiente, menos de 1,0 cc de NH_3 , aparece un precipitado rojizo que se disuelve al añadir más amoníaco.

Es necesario trabajar en medio amoniacal, que puede reemplazarse por otras bases como la piridina. Pero la cantidad de amoníaco 1:10 que debe añadirse, puede variar entre límites muy amplios.

Se han preparado diez disoluciones con 8 ppm de Ni(II), 1,5 cc de cada uno de los reactivos y volúmenes de NH_3 entre 1,0 y 20,0 cc. De todas las disoluciones se han preparado duplicados sin níquel, que han servido de blancos y para la medida de pH que varía sólo una unidad, entre 9,8 y 10,8.

Después de desarrollar el color calentando una hora a 50° C y preparar las disoluciones de los complejos como se ha indicado, se miden los porcentajes de transmisión, frente a los blancos, a la hora de preparadas, con los resultados que se expresan en la Tabla 4. En todas las experiencias que siguen hemos tomado siempre 10 cc de NH_3 1:10.

I-5. Influencia de la concentración de Ni(II).

Las experiencias descritas hasta aquí, nos han servido para establecer la técnica experimental que debe seguirse en la preparación de las disoluciones coloreadas, en el procedimiento aquí estudiado.

En pequeños erlenmeyers de 100 cc se ponen cantidades entre 1,0 y 9,0 cc de la disolución diluída de Ni(II) que tiene 100 ppm de este ión. Estas suponen cantidades entre 100 y 900 gammas de Ni(II), que, después de la dilución

23

TABLA 4

cc de NH ₃ 1:10	% de T a 354 mu
1,0	21,2
2,0	20,9
3,0	20,7
6,0	20,8
8,0	20,9
10,0	20,3
14,0	20,4
16,0	20,6
18,0	20,2
20,0	20,8

final a 100 cc, representa concentraciones entre 1 y 9 ppm de níquel. A cada erlenmeyer se añade 10 cc de NH₃ 1:10 y 1,5 cc de cada una de las disoluciones de TSC y DMO al 0,5 %. Se prepara otra serie de duplicados análogos a los anteriores, excepto que no contiene Ni(II).

Cada uno de los erlenmeyers se calienta en bañomaría 5 minutos a 50° C; se deja enfriar y su contenido se trasvasa a un matraz aforado de 100 cc que se completa con el agua de lavado de los erlenmeyers y se enrasa a 100 cc, agitando para hacer homogénea la mezcla.

Se mide el porcentaje de transmisión de las disoluciones de los complejos de Ni(II), tomando como blanco los duplicados correspondientes, exentos de níquel. Las medidas se inician a la hora de preparadas las disoluciones en cada caso. Los resultados se han recogido en la Tabla 5. El intervalo de

TABLA 5

mu	% de T				
	1,0 ppm	1,5 ppm	2,0 ppm	2,5 ppm	3,0 ppm
320	95,8	92,5	87,1	84,2	79,2
325	92,4	88,7	83,2	80,0	76,1
330	89,2	84,4	78,1	75,7	70,5
335	85,4	80,0	73,8	70,8	65,3
340	83,2	76,9	70,5	66,1	60,7
350	80,0	72,9	65,3	60,2	54,1
352	79,2	71,9	64,5	59,9	53,5
354	79,6	72,0	64,2	59,8	53,4
355	79,3	71,9	64,4	59,8	53,6
356	79,7	72,0	64,7	59,8	53,6
358	79,9	72,4	65,1	60,0	54,3
360	80,4	73,1	65,6	61,0	55,3
370	85,7	80,0	73,9	69,9	65,2
380	89,5	85,3	80,5	77,9	74,2
390	92,0	88,4	84,3	81,8	78,9

longitudes de onda está entre 320 y 390 mu, zona de máxima absorción del complejo.

En la Gráfica III se han representado las curvas de transmisión-longitud de onda.

TABLA 5 (Continuación)

mu	% de T			
	3,5 ppm	4,0 ppm	4,5 ppm	5,0 ppm
320	77,2	73,7	69,8	67,3
325	72,9	69,9	65,2	63,2
330	67,2	63,8	59,8	57,2
335	61,3	58,0	53,7	50,8
340	56,3	52,4	48,1	45,2
350	49,8	45,3	40,0	37,5
352	49,0	44,6	40,1	36,8
354	48,9	44,4	39,9	36,6
355	48,8	44,4	40,0	36,3
356	48,9	44,5	40,1	36,4
358	49,1	54,0	40,5	37,0
360	50,1	46,2	41,9	38,4
370	60,4	57,1	52,8	49,9
380	70,0	67,7	63,1	61,1
390	75,2	73,3	69,1	67,6

TABLA 5 (Continuación)

mu	% de T			
	5,5 ppm	6,0 ppm	6,5 ppm	7,0 ppm
320	62,2	62,0	55,9	56,6
325	59,7	57,2	53,2	52,5
330	54,5	51,7	48,1	46,1
335	48,5	44,9	42,2	39,8
340	42,5	39,0	36,2	33,8
350	35,1	31,3	28,9	26,0
352	34,1	30,2	27,8	25,3
354	34,0	29,9	27,6	24,9
355	34,1	30,0	27,6	24,9
356	34,1	29,9	27,8	25,0
358	34,7	30,4	28,1	25,3
360	35,7	31,6	29,0	26,6
370	47,1	42,7	40,9	37,6
380	59,0	54,1	53,1	49,8
390	65,6	61,1	60,2	57,0

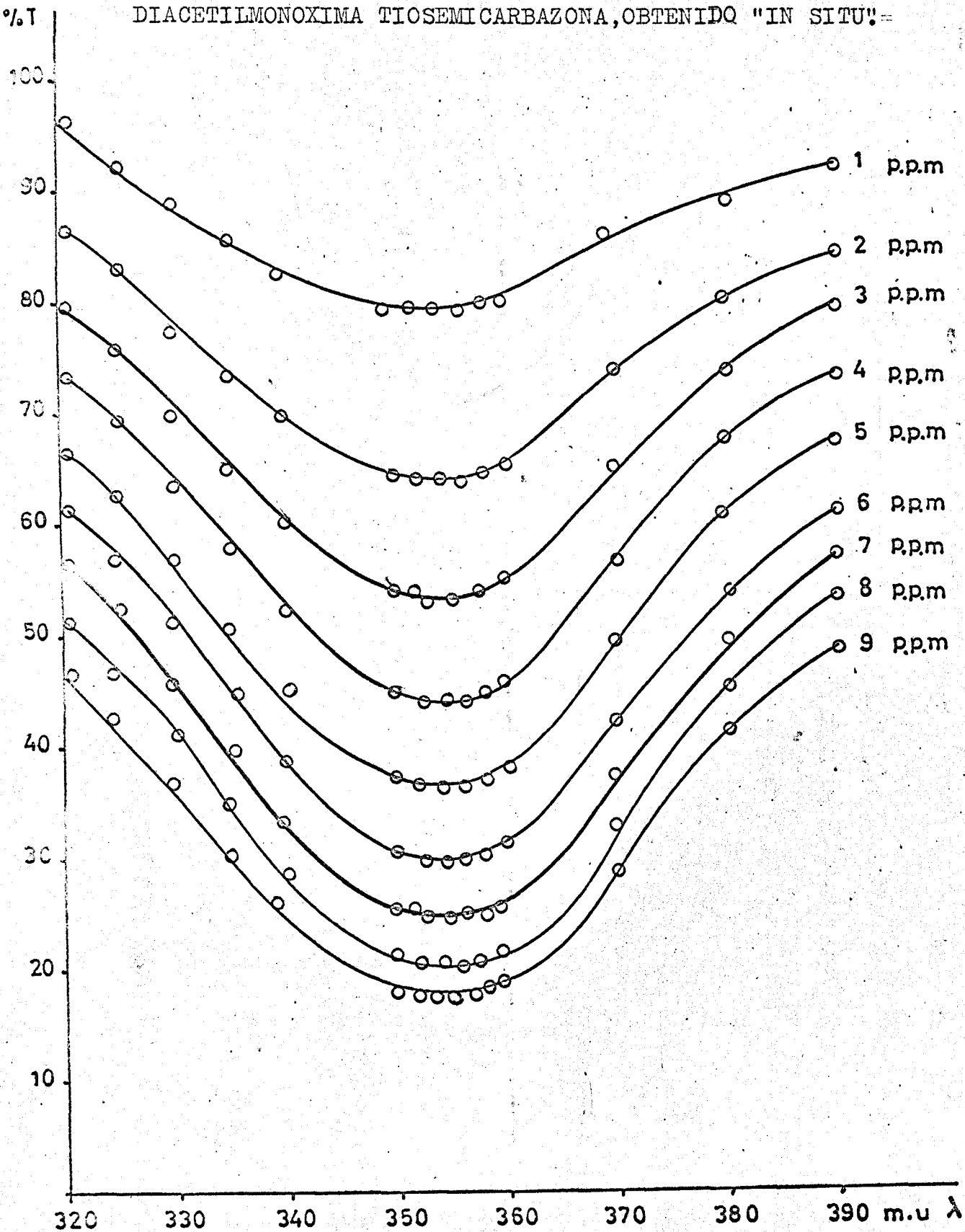
TABLA 5 (Continuación)

mu	% de T			
	7,5 ppm	8,0 ppm	8,5 ppm	9,0 ppm
320	49,8	50,9	49,4	46,7
325	47,2	47,3	45,2	43,0
330	42,4	41,3	39,2	36,8
335	36,7	35,1	32,6	30,7
340	30,7	29,3	27,0	25,1
350	24,0	21,8	19,9	18,1
352	22,7	21,0	19,0	17,4
354	22,6	20,7	18,7	17,1
355	22,6	20,5	18,7	17,0
356	22,7	20,7	18,8	17,1
358	23,1	21,0	19,1	17,6
360	24,0	22,0	20,0	18,3
370	35,2	33,1	30,9	28,9
380	47,8	45,6	43,0	41,5
390	55,2	53,4	50,7	48,9

GRAFICA III

TRANSMISION.-LONGITUD DE ONDA DEL COMPLEJO Ni(II) -

DIACETILMONOXIMA TIOSEMICARBAZONA, OBTENIDO "IN SITU".=



I-6. Cumplimiento de la Ley de Beer.

Midiendo la densidad óptica de las disoluciones del complejo que tienen diferentes cantidades de Ni(II), a 354 μ , se obtienen los valores que aparecen en la Tabla 6 siguiente.

TABLA 6

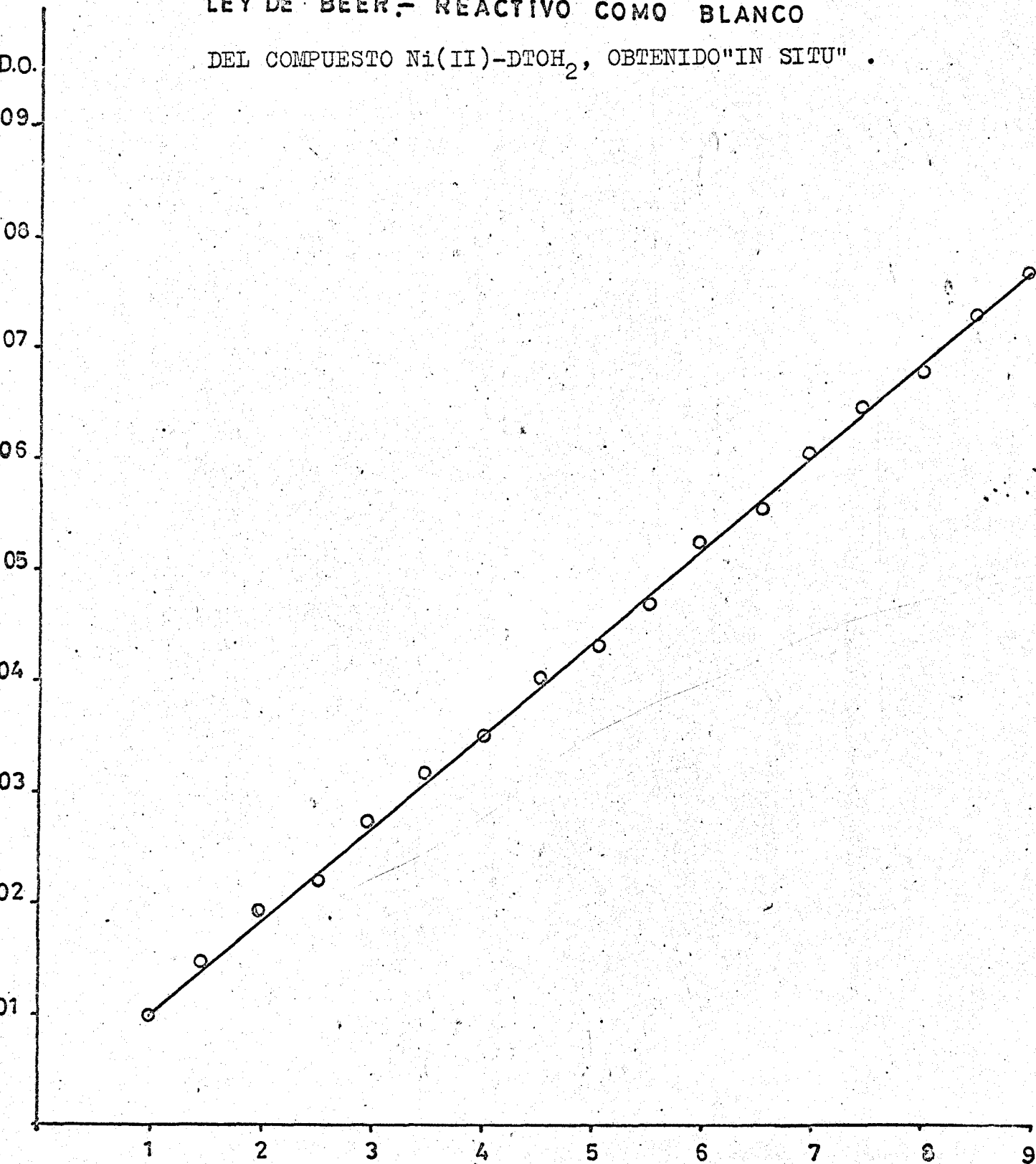
ppm de Ni(II)	D.O. a 354 μ	ppm de Ni(II)	D.O. a 354 μ
1,0	0,099	5,5	0,469
1,5	0,143	6,0	0,524
2,0	0,193	6,5	0,559
2,5	0,223	7,0	0,604
3,0	0,271	7,5	0,646
3,5	0,312	8,0	0,684
4,0	0,353	8,5	0,728
4,5	0,399	9,0	0,767
5,0	0,439		

Si se representa en una gráfica la densidad óptica en función de la concentración, en ppm, de Ni(II), se obtiene una línea recta, lo que indica que la Ley de Beer se cumple entre 1 y 9 ppm de níquel, como puede verse en la Gráfica IV.

GRAFICA IV

LEY DE BEER.- REACTIVO COMO BLANCO

DEL COMPUESTO Ni(II)-D₂TOH₂, OBTENIDO "IN SITU" .



p.p.m.

I-7. Cálculo del coeficiente de extinción molar.

De la pendiente de la recta cuyos puntos figuran en los valores numéricos de la Tabla 6, hemos calculado el coeficiente de extinción molar de la disolución coloreada a 354 mu. Dicho coeficiente vale 4.880, que representa una sensibilidad muy aceptable para esta reacción.

Para el cálculo del coeficiente hemos aplicado el método de los mínimos cuadrados (27) a la serie de valores de la Tabla 6, calculando la línea representativa de la experiencia; esta línea en nuestro caso es recta y tiene por tanto la forma :

$$y = m x + h$$

siendo $y = \text{D.O.}$ y $x = \text{ppm de Ni(II)}$.

Los valores de \underline{m} y \underline{h} calculados son, respectivamente, $8,236 \cdot 10^{-2}$ y $2,100 \cdot 10^{-2}$.

Si expresamos \underline{x} en moles por litro, \underline{m} sería el coeficiente de extinción molar, $\underline{\epsilon}$, multiplicado por la longitud de la cubeta, \underline{l} ; siempre que fuese nulo el término independiente de la recta, \underline{h} .

$$\text{D.O.} = m x + h$$

según la Ley de Beer

$$\text{D.O.} = \epsilon l c$$

de dónde

$$\epsilon l c = m x \quad ; \quad \text{para } h = 0$$

Despejando $\underline{\epsilon}$ en la última expresión, resulta :

$$\xi = \frac{m x}{l c}, \quad l = 1 \text{ cm.}$$

y cómo

$$c = \frac{x \cdot 10^{-3}}{58,71} \quad \text{M / litro}$$

sustituyendo, finalmente, resulta :

$$\xi = \frac{m x \cdot 58,71}{l x} \cdot 10^3 = 4.880.$$

ESTUDIO DE LA REACCION DEL COMPUESTO QUE RESULTA EN LA REAC-
CION ENTRE Ni(II), TIOSEMICARBAZIDA Y DIACETILMONOXIMA, EN
MEDIO AMONIACAL, EN LA ZONA VISIBLE DEL ESPECTRO.

Hemos utilizado una nueva disolución de Ni(II) que
tiene una concentración de 0,950 g/l, valorada gravimétrica-
mente con diacetilglioxima. Por dilución cuidadosa se prepa-
ra otra que tiene 95 ppm de Ni(II).

Como reactivos, disolución acuosa al 0,5 % de tiose-
micarbazida; disolución al 0,5 % de diacetilmonoxima en al-
cohol absoluto; NH_3 1:10.

Aparato: espectrofotómetro UNICAM sp 600, cubetas de
vidrio de 1,0 cm de espesor.

I - 8. Influencia de la concentración de Ni(II).

Con este estudio en el espectro visible, tratamos de
ampliar el intervalo de concentraciones del Ni(II) hasta 40
ppm. La cantidad óptima de reactivo para estas concentracio-
nes de Níquel es de 6 cc de cada una de las disoluciones de

tiosemicarbazida y diacetilmonoxima. Como es lógico, esta cantidad es superior a la anteriormente añadida.

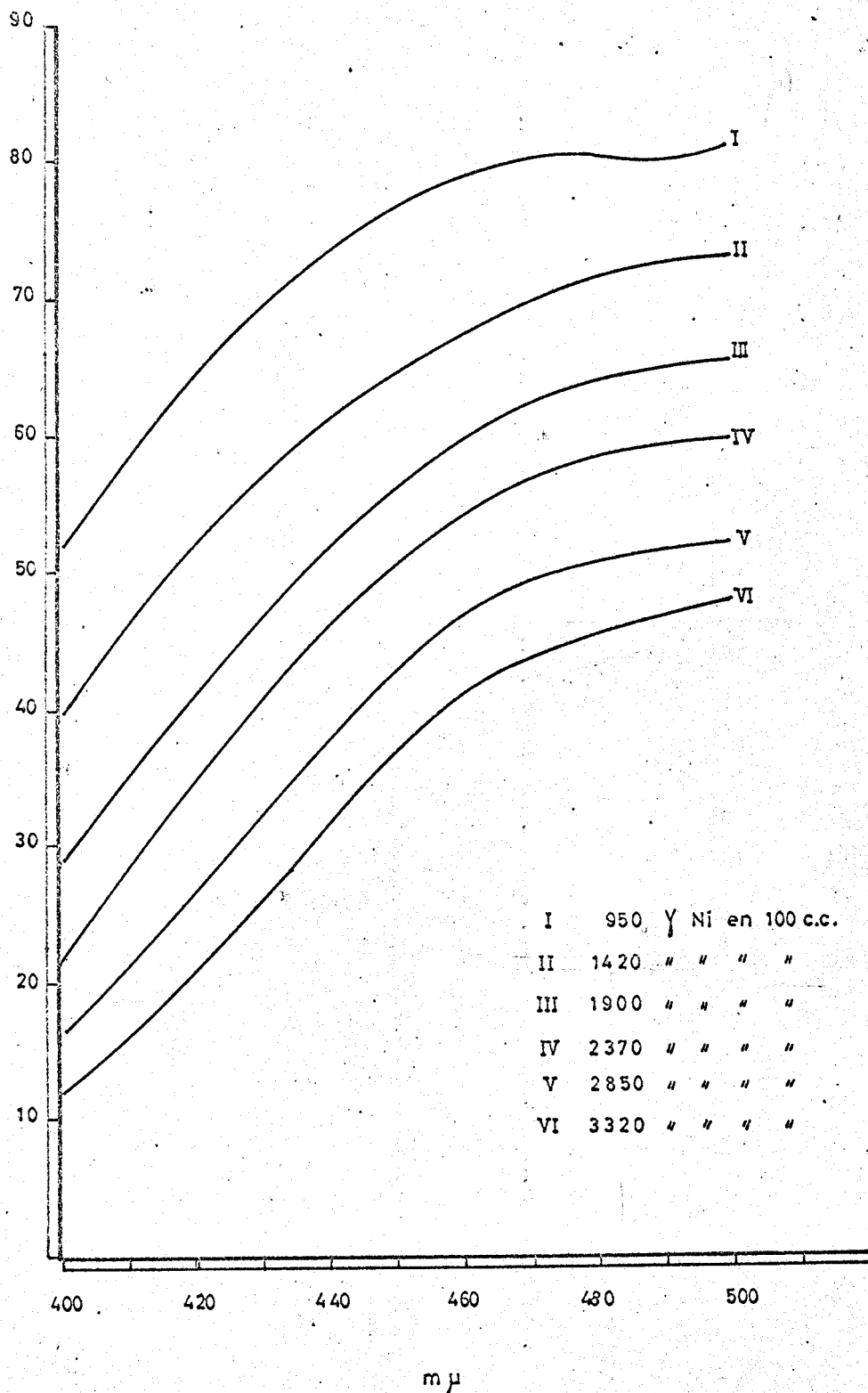
Tabla 7

mu	% de T					
	9,5 ppm	14,25 ppm	19,0 ppm	23,75 ppm	28,5 ppm	33,25 ppm
400	50,0	39,0	28,0	22,6	16,0	12,0
410	59,5	45,0	35,8	27,3	20,9	16,5
420	62,6	51,9	40,5	33,1	26,5	21,0
430	68,5	55,1	45,2	39,5	31,7	25,9
440	73,5	60,6	41,7	45,6	37,8	31,1
450	74,1	63,2	56,2	50,9	43,0	38,2
460	78,5	68,2	61,0	54,6	47,0	42,0
470	79,2	70,8	62,7	56,8	50,0	43,6
480	80,5	70,8	62,5	58,9	50,9	45,9
490	79,3	73,5	66,0	59,2	51,8	46,9
500	80,7	72,6	65,0	59,0	52,0	48,0

Para el desarrollo del color, tomamos la cantidad necesaria de Ni(II), de 950 a 3325 gammas, y la llevamos a un erlenmeyer de 100 cc, al que se añade 6 cc de cada una de las disoluciones de los reactivos y 10 cc de NH_3 1:10. Se calienta en bañomaria a 50° C durante 5 minutos, se deja enfriar, se pasan los contenidos de los erlenmeyers a matraces aforados de 100 cc que se completan con el agua de lavado de los erlenmeyers y se enrasa a 100 cc, agitando para hacer la mezcla

GRAFICA V
TRANSMISION — LONGITUD DE ONDA

DEL COMPUESTO Ni(II)-D₂SO₄ OBTENIDO "IN SITU",
T% EN LA ZONA VISIBLE DEL ESPECTRO.



homogénea. Se deja pasar una hora y se miden los porcentajes de transmisión, tomando como blanco duplicados preparados de la misma manera, exentos de níquel. El intervalo de longitudes de onda está entre 400 y 500 μ . Los resultados se expresan en la Tabla 7.

Las curvas de % de T - longitud de onda a las distintas concentraciones de Ni(II), se representan en la Gráfica V.

I-9. Ley de Beer.

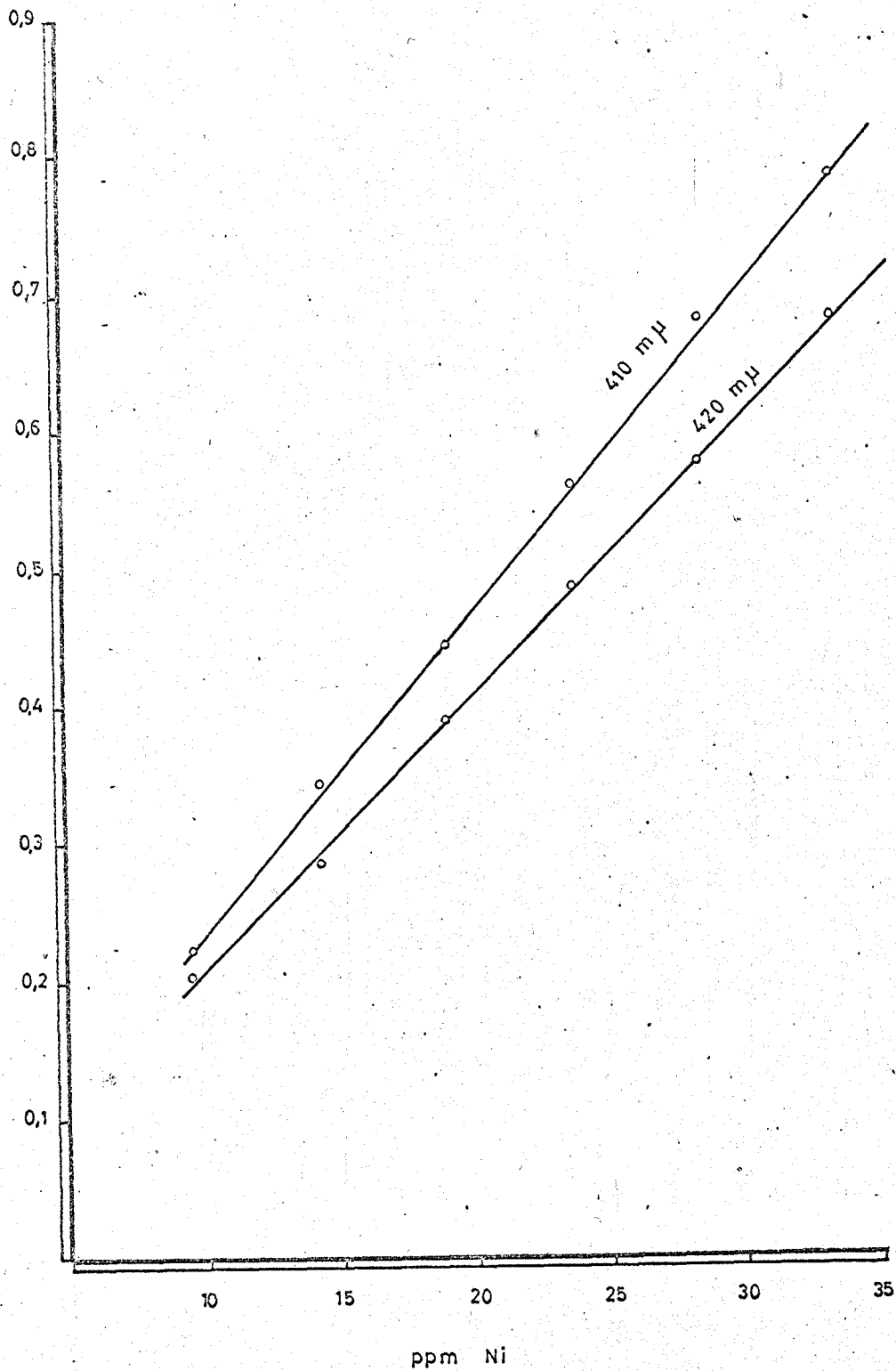
Prácticamente no pueden hacerse medidas de D.O. por encima de 450 μ . Estas medidas sólo las hemos hecho a 410 y 420 μ . En la Gráfica VI, se ha representado la Ley de Beer a estas dos longitudes de onda con los datos que figuran en la Tabla 8, poniendo en abscisa densidades ópticas y en ordenadas concentraciones de Ni(II) en ppm. A ambas longitudes de onda se cumple bien dicha ley, ya que todos sus puntos están alineados hasta un poco más de 30 ppm de Ni(II).

TABLA 8

ppm de Ni(II)	D.O. a 410 μ	D.O. a 420 μ
9,5	0,226	0,204
14,25	0,346	0,285
19,0	0,445	0,392
23,7	0,564	0,479
28,5	0,680	0,578
33,2	0,781	0,677

GRAFICA VI
LEY DE BEER

DEL COMPUESTO Ni(II)-D₂TOH₂ OBTENIDO "IN SITU",
EN LA ZONA VISIBLE DEL ESPECTRO A 410 Y 420 mμ.



Los coeficientes de extinción molar a 410 y 420 m μ , calculados por el procedimiento indicado anteriormente son 1.370 y 1.190 respectivamente.

ESTUDIO DE LA REACCION COLOREADA ENTRE

Ni(II) Y DIACETILMONOXIMA TIOSEMICARBAZONA

B) Con el reactivo previamente sinteti-
do.

Disoluciones empleadas.

Disolución de Ni(II) que tiene una concentración de 0,950 g / l, valorada gravimétricamente con dimetilgloxima. Por dilución cuidadosa se prepara otra que tiene 95 ppm de níquel.

Disolución de diacetilmonoxima tiosemicarbazona al 0,25 % en etanol absoluto.

Disolución de NH_3 1 : 10.

Disolución tampón acético-acetato de pH 4,95, obtenida mezclando 56 g de CH_3COONa , 75 cc de H_2O y 24 cc de CH_3COOH de la cual se toman 10 cc y se llevan a 100 cc con agua destilada. Tanto el ácido acético como el acetato sódico son de pureza r.a.

Aparatos utilizados.

Espectrofotómetro BECKMANN DU, cubetas de sílice de 1,0 cm de espesor, para el estudio en la zona ultravioleta próxima.

Espectrofotómetro UNIGAM. sp 600, cubetas de vidrio de 1,0 cm de espesor, para el estudio en la zona visible.

Peachímetro RADIOMETER, con electrodos de vidrio.

ESTUDIO DEL PRODUCTO DE LA REACCION ENTRE Ni(II) Y DIACETILMONOXIMA TIOSEMICARBAZONA, PREVIAMENTE SINTETIZADA, EN MEDIO AMONIACAL, EN LA ZONA ULTRAVIOLETA PROXIMA.

I-10. Síntesis del reactivo.

Como confirmación de lo que llevamos expuesto, hemos procedido a sintetizar el reactivo y a realizar un estudio similar al efectuado con el reactivo "in situ".

La preparación de la diacetilmonoxima tiosemicarbazona (DIOH_2) la hemos hecho de acuerdo con la técnica siguiente (18):

Se disuelven 3,44 g de diacetilmonoxima en 68,8 cc de alcohol absoluto y se mezcla con otra disolución de 3,104 g de tiosemicarbazida disueltos en 68,8 cc de agua caliente y filtrada la disolución. Esta mezcla se calienta a reflujo durante dos horas, tomando color amarillo, y se evapora a vacío. Queda un resto blanco que se recristaliza en alcohol absoluto. Se obtienen 3,44 g de unos cristales que, de acuerdo con la bibliografía, funden con descomposición entre 203-207° C.

Hemos estudiado la solubilidad de este compuesto en los disolventes más comunmente empleados. La diacetilmonoxima tiosemicarbazona es muy poco soluble en agua. En etanol absoluto puede disolverse hasta 0,036 g en 10 cc. En acetona presenta una solubilidad mayor. Los datos numéricos que damos a continuación de la solubilidad del reactivo en estos disolventes, se han obtenido a 25° C.

Agua.....	0,5 g/l
Etanol absoluto.....	3,6 g/l
Acetona.....	6,7 g/l

Aunque la solubilidad es mayor en acetona, hemos preferido utilizar etanol absoluto para evitar errores en las medidas de las muestras por volatilización del disolvente. Como ya hemos indicado en otra ocasión, el etanol absoluto puede sustituirse por alcohol de 96°.

I-12. Análisis elemental.(*)

La diacetilmonoxima tiosemicarbazona, DTOH_2 , obtenida según acabamos de indicar, sometida a análisis elemental, arroja los siguientes resultados:

(*) Agradecemos al Dr. J. Calderón, del C.S.I.C., por la realización de este análisis.

	Encontrado	Calculado
% de C	34,70	34,48
% de H	5,90	5,88
% de N	30,18	32,18
% de S	18,70	18,38

Estos datos, junto con el punto de fusión del compuesto ponen de manifiesto la identificación de la sustancia con la diacetilmonoxima tiosemicarbazona.

I-12. Curva de transmisión del reactivo.

Se ha preparado una disolución al 0,25 % en alcohol absoluto de DTOH_2 y se han obtenido siete disoluciones del reactivo que tienen entre 1 y 8 cc de la disolución del reactivo, 10 cc de NH_3 1:10 y agua destilada hasta 100 cc. Al cabo de una hora se miden las transmisiones, tomando como blanco agua destilada.

En la Gráfica VII pueden observarse las curvas % de transmisión-longitud de onda de estas disoluciones. La línea de puntos es la de la mezcla de 1,5 cc de cada una de las disoluciones de TSC y DMO, con la misma cantidad de NH_3 , después de calentar a 5 minutos a 50°C . Hay que tener en cuenta que la síntesis de reactivo en ausencia de Ni(II) es, probablemente, mucho más pequeña que en presencia de este ión. De todas formas, puede observarse cómo las disoluciones más concentradas de reactivo absorben fuertemente en la zona 350 - 360 μ de

máxima absorción del complejo; por eso en todos los ensayos, hemos realizado las medidas de los porcentajes de transmisión de las disoluciones coloreadas tomando como blanco el reactivo.

I-13. Cantidad óptima de diacetilmonoxima tiosemicarbazona para el desarrollo del color.

En este caso es innecesario calentar, incluso puede ser contraproducente al provocar la hidrólisis del reactivo. Las muestras se preparan directamente en matraces aforados de 100 cc. Se toman 5 cc de la disolución diluida de Ni(II), 10 cc de NH_3 1:10 y volúmenes variables de la disolución al 0,25 % de diacetilmonoxima (DTCOH_2), entre 0,25 y 7 cc. Se enrasa a 100 cc, se deja pasar una hora y se mide la densidad óptica a 356 m μ , zona de máxima absorción del compuesto coloreado. Con el empleo del reactivo sintetizado, el mínimo de transmisión se desplaza unas milimicras. De todas las experiencias se han empleado duplicados sin Ni(II), para usarlas como blanco.

Los resultados se exponen en la Tabla 9.

En todos los casos la concentración de Ni(II) es de 4,75 ppm. Se ha elegido como cantidad óptima la de 5 cc de reactivo, pues es conveniente un pequeño exceso.

TABLA 9

cc de react,	D.O.	cc react.	D.O.	cc react.	D.O.
0,25	0,182	1,5	0,544	3,5	0,699
0,50	0,364	2,0	0,610	4,0	0,690
0,75	0,421	2,5	0,640	5,0	0,716
1,00	0,471	3,0	0,690	7,0	0,738

I-14. Influencia de la concentración de Ni(II).

Hemos tomado 5 cc de reactivo al 0,25 %, para 5 ppm aproximadamente de Ni(II). Esta cantidad de reactivo es teóricamente excesiva. Los resultados se reproducen bien, lo que demuestra la estabilidad de las disoluciones.

Se preparan una serie de muestras que tienen volúmenes de 1 a 6 cc de la disolución diluida de Ni(II). Esto supone después de la dilución final, en matraces aforados de 100 cc, concentraciones de 0,95, 1,90, 2,85, 3,80, 4,75, y 5,70 ppm de Ni(II).

A cada muestra, en un matraz aforado de 100 cc, se añaden 10 cc de NH_3 1:10 y 5 cc de la disolución de DTCOH_2 al 0,25 %. Se enrasa a 100 cc, se deja pasar una hora y se mide el porcentaje de transmisión en el intervalo 340-400 μ . Como blanco se pone siempre un duplicado sin Ni(II). La Tabla lo recoge estos resultados.

Las curvas % de transmisión - longitud de onda del complejo Ni(II)- DTCOH_2 a las distintas concentraciones de níquel se representan en la Gráfica VIII.

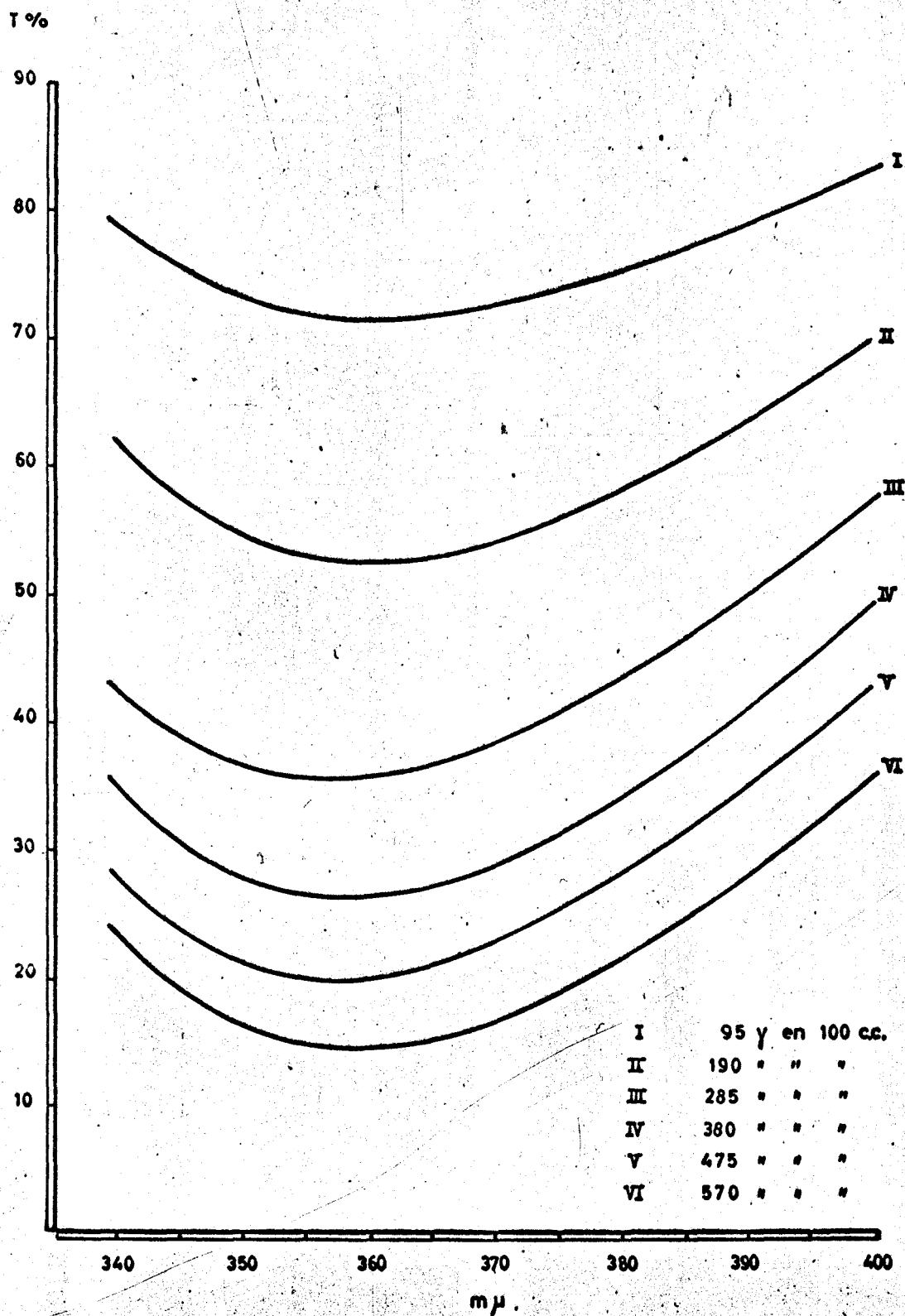
TABLA 10

mu	% de T					
	0,25 ppm	1,90 ppm	2,85 ppm	3,80 ppm	4,75 ppm	5,70 ppm
340	77,9	61,9	41,6	34,7	27,5	22,8
345	75,2	56,8	38,1	30,6	23,1	18,0
350	73,1	54,6	36,8	27,9	20,9	15,9
353	71,8	52,5	35,0	26,8	19,9	14,5
354	71,4	51,9	35,0	26,1	19,5	14,3
355	71,0	51,9	34,8	26,1	19,6	14,0
356	70,9	51,2	34,8	26,0	19,1	14,1
357	70,8	51,1	34,9	26,2	19,1	14,0
358	70,9	51,2	34,9	26,3	19,2	14,3
359	70,8	51,1	35,0	26,2	19,1	14,2
360	70,9	51,6	35,0	26,2	19,6	14,2
365	71,2	52,2	36,3	26,6	20,9	15,0
370	72,6	54,0	48,4	29,7	22,8	16,8
380	75,1	58,0	43,4	34,8	27,8	20,9
390	78,6	63,2	49,9	40,9	33,6	26,9
400	82,6	69,6	57,4	49,1	42,6	35,2

Comparando la Gráfica VIII y la III pueden observarse grandes semejanzas en la forma de la curva, aunque el mínimo se ha desplazado de 354 a 356 mu. Hay que tener en cuenta que se emplea mayor concentración de reactivo y que éste, a esa concentración, no es incoloro en la zona de longitud de onda que se usa.

GRAFICA VIII
TRANSMISION - LONGITUD DE ONDA

DEL PRODUCTO DE LA REACCION ENTRE Ni(II) Y
 DTOH₂; ENTRE 340 - 400 mu.



Pero la principal diferencia radica en la mayor absorción de las disoluciones para igual cantidad de Ni(II). Trataremos de aclarar este punto al estudiar la fórmula del complejo.

I-15. Cumplimiento de la Ley de Beer.

En el mínimo de transmisión, a 356 μ , los resultados de la densidad óptica de las seis disoluciones anteriores tienen los valores que aparecen en la Tabla 11.

TABLA 11

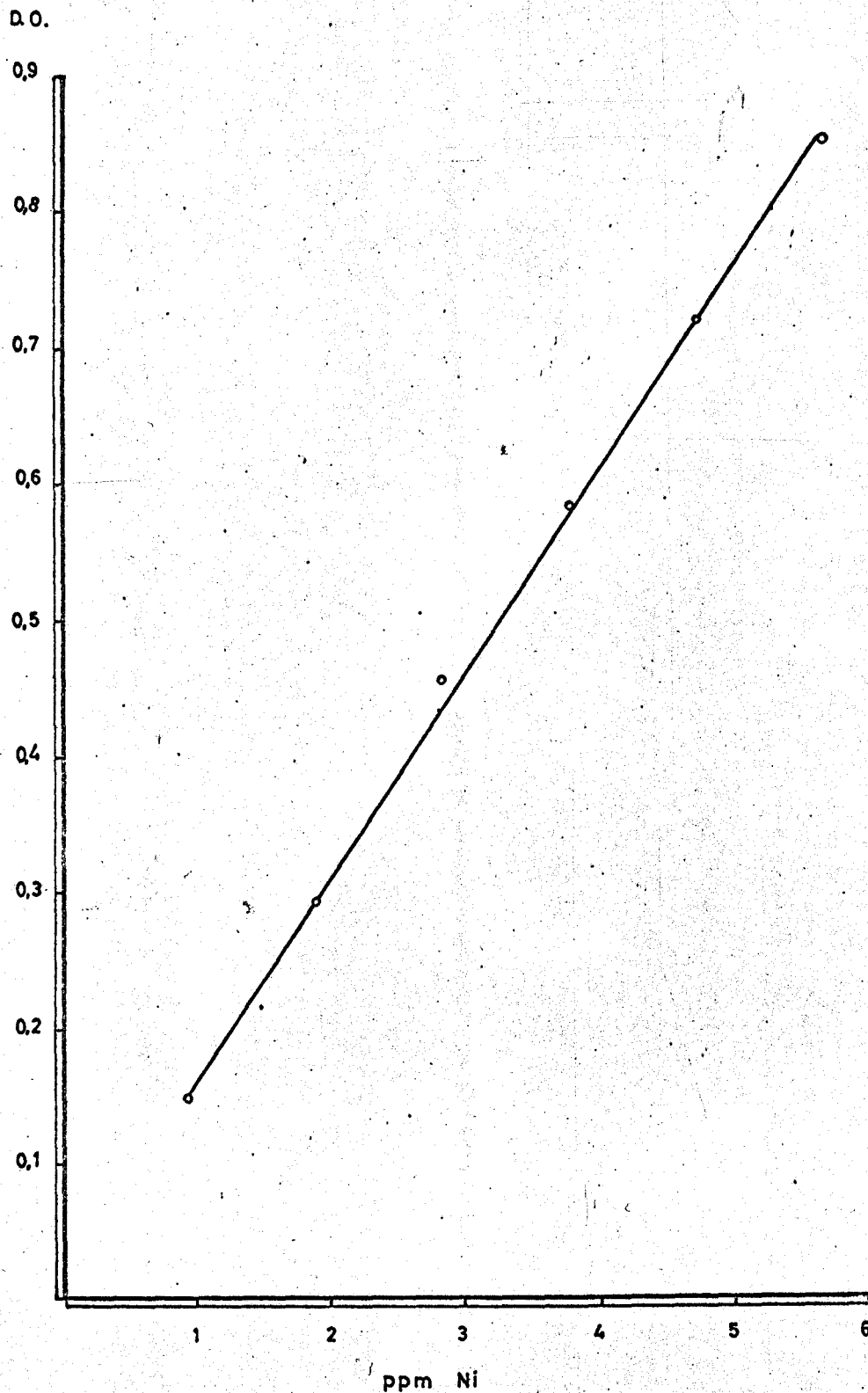
ppm de Ni(II)	D.O. a 356 μ
0,95	0,150
1,90	0,292
2,85	0,455
3,80	0,581
4,75	0,716
5,70	0,850

Si representamos gráficamente los datos de la D.O. en función de la concentración de Ni(II), se obtiene una línea recta, como puede verse en la Gráfica IX.

De la pendiente de esta recta, hemos calculado el coeficiente de extinción molar a 356 μ , por el procedimiento ya indicado. El valor de dicho coeficiente es de 8.780, que representa una sensibilidad buena para esta reacción.

GRAFICA IX
LEY DE BEER

DEL PRODUCTO DE LA REACCION ENTRE Ni(II) Y
D₂TOH₂, YA SINTETIZADA, A 356 mμ.



I-16. Determinación de la fórmula del complejo.

Hemos aplicado el método de las variaciones continuas (28) a la determinación de la razón Ni(II) / diacetilmonoxima tiosemicarbazona, en el complejo soluble objeto de este estudio.

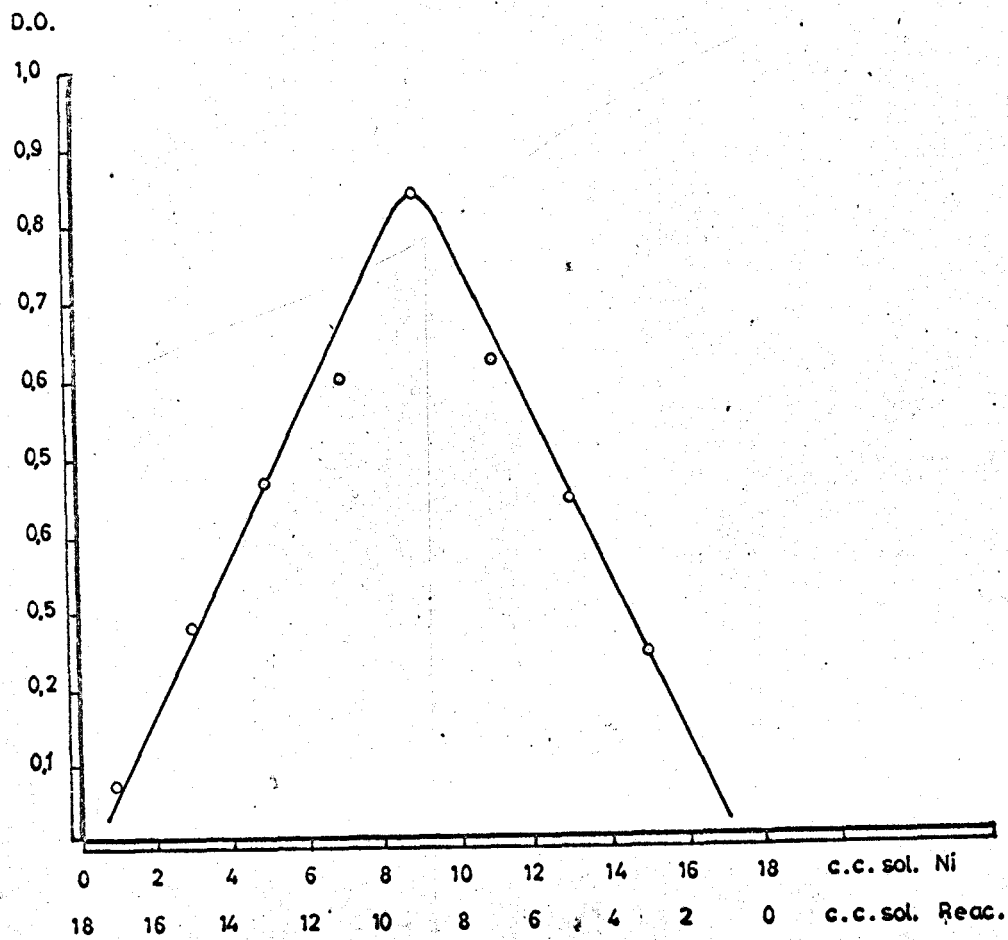
Se preparan disoluciones de Ni(II) y DTOH₂ de la misma concentración molar, 8,46.10⁻³. En matraces aforados de 25 cc ponemos volúmenes variables de las disoluciones de Ni y DTOH₂, procurando que el volumen total de ambas disoluciones sea siempre el mismo, 18 cc. A cada matraz se añaden 2,5 cc de NH₃ 1:10 y se hace homogéneo el contenido por agitación. Se mide la densidad óptica a 356 mu, tomando como blanco un duplicado sin níquel. En la Tabla 12 se expresan los datos obtenidos.

TABLA 12

cc de Ni(II)	cc de react,	D.O. a 356 mu
1,0	17,0	0,080
3,0	15,0	0,285
5,0	13,0	0,469
7,0	11,0	0,600
9,0	9,0	0,839
11,0	7,0	0,610
13,0	5,0	0,439
15,0	3,0	0,224

GRAFICA X

FORMULA DEL COMPLEJO SOLUBLE Ni(II)-DTHO₂
POR MEDIDA DE LA ABSORCION A 356 mμ.



Estos datos están representados en la Gráfica X y se vé que la razón Ni(II) / reactivo vale 1.

Este resultado coincide con la fórmula del compuesto sólido aislado por Ablov y colab., en medio amoniaco, que es $\text{Ni(DTO).NH}_3 \cdot \text{nH}_2\text{O}$. La molécula de amoniaco puede reemplazarse por la de otras bases orgánicas.

Cuando se trabaja con el reactivo sintetizado "in situ", a partir de las disoluciones de diacetilmonoxima y tiosemicarbazida, la densidad óptica que se obtiene es menor. Si con la densidad óptica encontrada en estas condiciones, vamos a la Gráfica IX, cumplimiento de la ley de Beer con la diacetiltiosemicarbazona oxima, se encuentra, aproximadamente, la mitad de Ni(II) que hay en el problema.

Esta discrepancia podría deberse a que al formarse el complejo en la síntesis "in situ", el rendimiento de la síntesis TSC-DMO fuera muy bajo y la cantidad de ambos reactivos añadida, por tanto, insuficiente, para complejar todo el Níquel. Después de una serie de experiencias con cantidades progresivas de ambos reactivos, cuyos resultados eran los mismos, desechamos esa idea.

El Ni(II) puede formar complejos con la TSC y con la DMO, que no absorben en la longitud de onda en que trabajamos, pero que impide que se forme el complejo Ni(II)- DTOH_2 en su totalidad.

Para aclarar la posible formación de estos compuestos de níquel con TSC y DMO en nuestras condiciones de trabajo, hemos preparado las siguientes disoluciones:

A) 4,75 ppm de Ni(II), 1,5 cc de TSC al 0,5% en agua, 10 cc de NH_3 1:10. Un duplicado, sin Ni(II), que se utiliza

como blanco.

B) 4,75 ppm de Ni(II), 1,5 cc de disolución al 0,5 % de DMO en etanol, 10 cc de NH_3 1:10. Un duplicado de Ni que actúa como blanco.

Los % de T de ambas disoluciones, medidos a la hora entre 320-350 μ son los siguientes:

μ	% de T	
	A	B
320	80,9	63,7
325	84,7	67,8
330	86,9	73,8
335	88,7	79,2
340	89,7	83,8
350	91,0	90,3
360	92,1	93,7
370	93,7	95,6
380	95,1	96,4
390	96,2	96,9

De esta tabla se deduce la formación de compuestos que a 356 μ tienen una absorción prácticamente nula, pero que consumen Ni(II).

La bibliografía consultada está de acuerdo con estas conclusiones. La diacetilmonoxima es citada como reactivo del Ni(II) con formación de un compuesto rojo, por la Comisión de reactivos de la Unión Internacional de Química (29).

Tambien, al estudiar la colorimetría de Co(II) con TSC, se menciona la interferencia del Ni(II) (30), aunque la reacción es poco sensible ya que este ión perturba cuando se encuentra en cantidad tres veces superior a la de Co(II).

ESTUDIO DE LA ABSORCIÓN DEL COMPUESTO QUE RESULTA EN LA REACCIÓN ENTRE Ni(II) Y DIACETILMONOXIMA TIOSEMICARBAZONA, PREVIAMENTE SINTETIZADA; EN MEDIO AMONICAL, EN LA ZONA VISIBLE

En estas experiencias usamos como reactivo la disolución al 0,25 % en etanol absoluto de diacetilmonoxima tiosemicarbazona, ya sintetizada.

La disolución de Ni(II) es la que venimos empleando que tiene 95 ppm de este catión.

Como aparato, un UNICAM sp 600 y cubetas de vidrio de 1,0 cm de espesor.

I-17. Influencia de la cantidad de Ni(II).

Experimentalmente se observa que la reacción es mucho menos sensible en esta zona. Hay que trabajar en el intervalo 10 - 40 ppm como concentración de Ni(II), y, como es lógico, se necesita mayor cantidad de reactivo.

Para el desarrollo del color, tomamos la cantidad nece-

saria de Ni(II), de 950 a 3325 gammas, añadimos 10 cc de NH_3 1:10, 15 cc de reactivo al 0,25 % y diluimos a 100ccden un matraz aforado. El pH de esta disolución es 11,2. Las medidas de los porcentajes de transmisión se hacen siempre a la hora de preparadas las disoluciones. Estos valores aparecen en la Tabla 13. La Gráfica XI pone de manifiesto las curvas de % de T - longitud de onda para las distintas concentraciones de Ni(II). Como puede verse, el porcentaje de transmisión crece muy rápidamente con la longitud de onda. Prácticamente no pueden hacerse medidas de D.O. por encima de 450 mu. Nosotros sólo las realizamos a 410 y 420 mu, y a estas longitudes de onda los coeficientes de extinción molar valen 2.230 y 1.290, respectivamente.

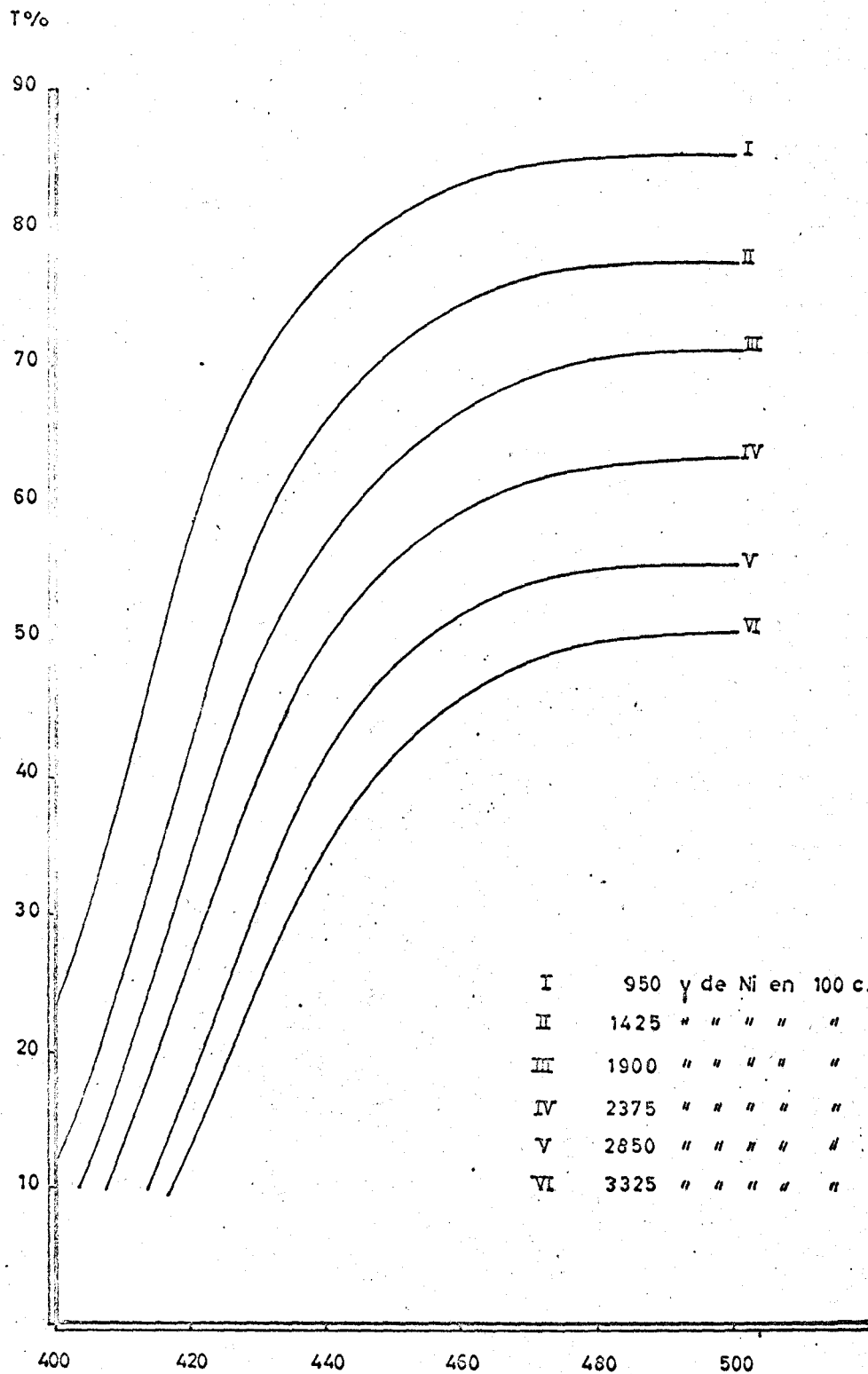
TABLA 13

mu	% de T					
	9,5 ppm	14,2 ppm	19,0 ppm	23,7 ppm	28,5 ppm	33,2 ppm
400	21,8	11,4	6,0	1,1	0,8	0,5
410	39,5	25,0	16,5	13,5	6,2	3,9
420	58,0	43,6	34,6	27,5	17,6	12,9
430	70,6	57,8	48,0	39,3	29,9	25,2
440	77,8	67,5	58,5	49,2	42,0	34,2
450	80,7	71,0	63,5	56,2	48,7	42,4
460	82,4	72,3	66,6	59,5	52,0	45,6
470	84,2	75,9	69,2	61,3	54,4	48,2
480	84,9	77,5	70,0	62,2	55,1	49,5
490	85,0	76,9	71,1	63,7	55,5	49,9
500	85,0	76,6	71,0	63,7	56,5	50,6

GRAFICA XI

TRANSMISION - LONGITUD DE ONDA

DEL PRODUCTO DE LA REACCION ENTRE Ni(II) Y D₂O₂ ,
 CON EL REACTIVO SINTETIZADO, EN LA ZONA VISIBLE.



I-18. Ley de Beer.

Con los datos de la Tabla 14, se ha representado la Ley de Beer a 410 y 420 μ en la Gráfica XII. Como puede observarse dicha ley se cumple hasta algo más de 30 ppm a 420 μ y hasta, aproximadamente, 20 ppm de Ni(II) cuando la densidad óptica se mide a 410 μ .

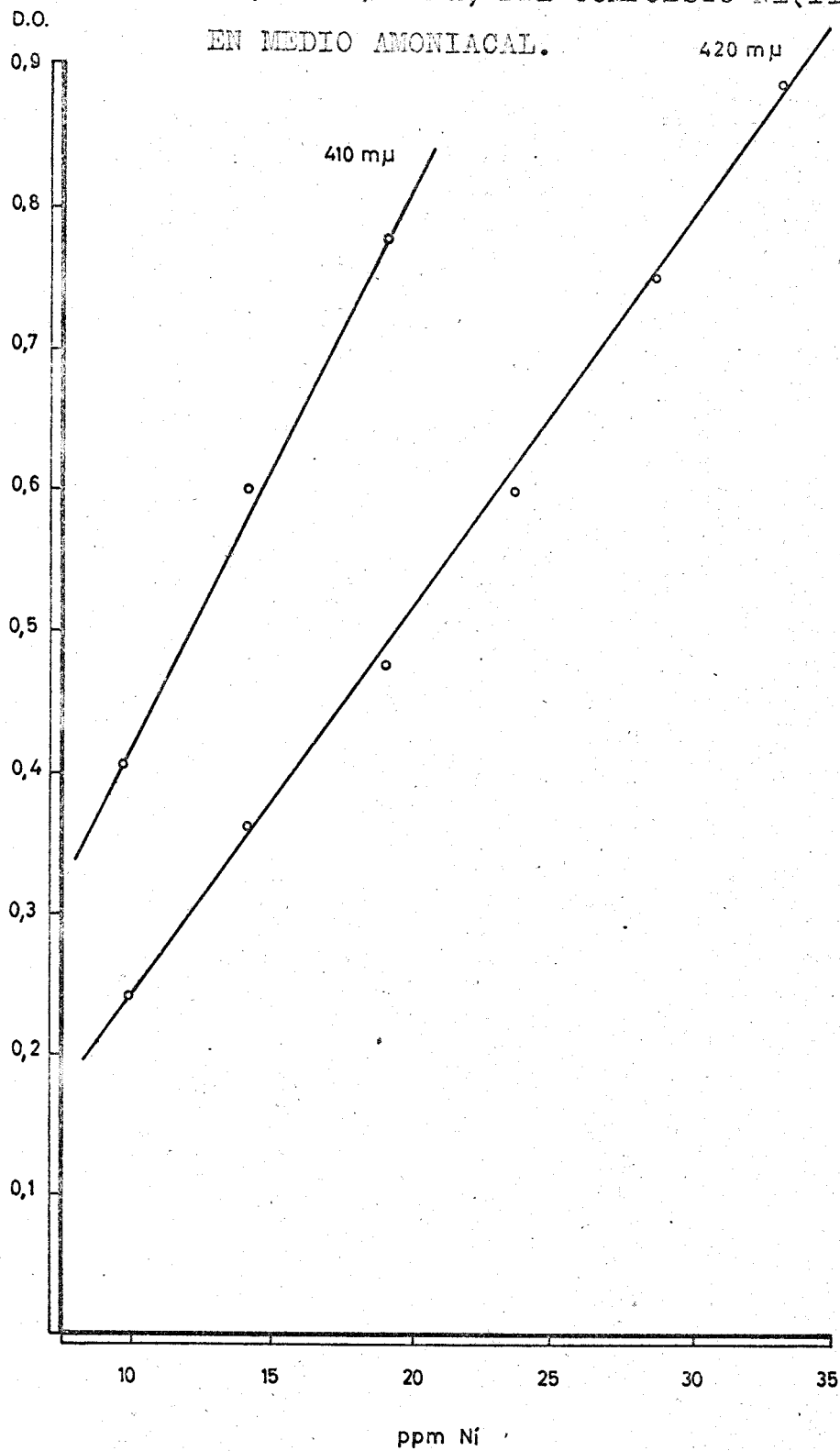
Esto amplía considerablemente el campo de concentraciones de Ni(II) que pueden determinarse con este reactivo. Trabajando a 356 y 420 μ se puede determinar el níquel con diacetilmonoxima tiosemicarbazona entre 1 y 40 ppm aproximadamente. La ventaja de esta zona del espectro introduce la posibilidad de eliminar algunas interferencias a la vez que permite trabajar con un espectrofotómetro más sencillo.

TABLA 14

ppm de Ni(II)	D. O. a 410 μ	D. O. a 420 μ
9,5	0,402	0,237
14,2	0,600	0,360
19,0	0,781	0,477
23,7	0,870	0,600
28,5	-	0,754
33,2	=	0,891

GRAFICA XII
LEY DE BEER

A 410 Y 420 m μ , DEL COMPUESTO Ni(II)-DTHO₂,
EN MEDIO AMONIACAL.



ESTUDIO DEL COMPUESTO Ni(II)-D₂TOH₂, OBTENIDO CON EL REACTIVO PREVIAMENTE SINTETIZADO, EN MEDIO ACIDO DEBIL, EN LA ZONA ULTRAVIOLETA PROXIMA.

Para estudiar el comportamiento del Ni(II) con diacetilmonoxima tiosemicarbazona en medio ácido débil, se ha preparado una disolución tampón acético-acetato de pH 4,95.

Hemos referido primeramente el estudio con el reactivo "in situ", añadiendo 1,5 cc de cada una de las disoluciones de TSC y DMO al 0,5 % en agua y etanol, respectivamente, a una disolución de Ni(II) que tiene 500 gammas, adicionando finalmente 10 cc de la disolución tampón y calentando 5 minutos a 50° C. Los resultados medidos a la hora, frente a reactivo como blanco nos indica que no se forma el compuesto, en esas condiciones, ya que los porcentajes de transmisión en el intervalo 330 - 400, son próximos a 100.

Sin embargo, con el reactivo sintetizado previamente, se obtiene un compuesto de color amarillo, que tiene su máxima absorción a 350 mμ.

I-19. Influencia de la concentración de Ni(II).

Se han preparado varias muestras que contienen de 1 a 8,5 ppm de Ni(II) aproximadamente, mediante una nueva disolución de este ión que tiene 106 ppm, 5 cc de reactivo al 0,25 % en etanol absoluto y 10 cc de tampón acético-acetato. La mezcla, que no conviene calentar, se deja en reposo una hora, se mide el % de transmisión tomando como blanco otra muestra igual exenta de Ni(II), después de diluir ambas a 100 cc en matraces aforados de este volumen.

La Tabla 15 recoge estos resultados medidos a longitudes de onda comprendidas entre 321 - 400 μ . En la Gráfica XIII, se hallan representados estos datos obteniéndose las curvas de % de transmisión-longitud de onda para las distintas concentraciones de níquel. Dichas curvas presentan un mínimo a 350 μ .

Comparando estas curvas con las de la Gráfica VIII, correspondientes al compuesto Ni(II)- $\text{D}(\text{OH})_2$ obtenido con el reactivo sintetizado, en medio amoniacal, se observa que ambas presentan la misma forma prácticamente, sin embargo la máxima absorción la presentan a longitudes de onda algo diferentes. La principal discrepancia radica en la sensibilidad de ambas reacciones. Para una misma cantidad de Ni(II), el producto de la reacción en medio amoniacal tiene una absorción mayor que en medio ácido débil, encontrándose aquellas curvas por debajo de éstas.

TABLA 15

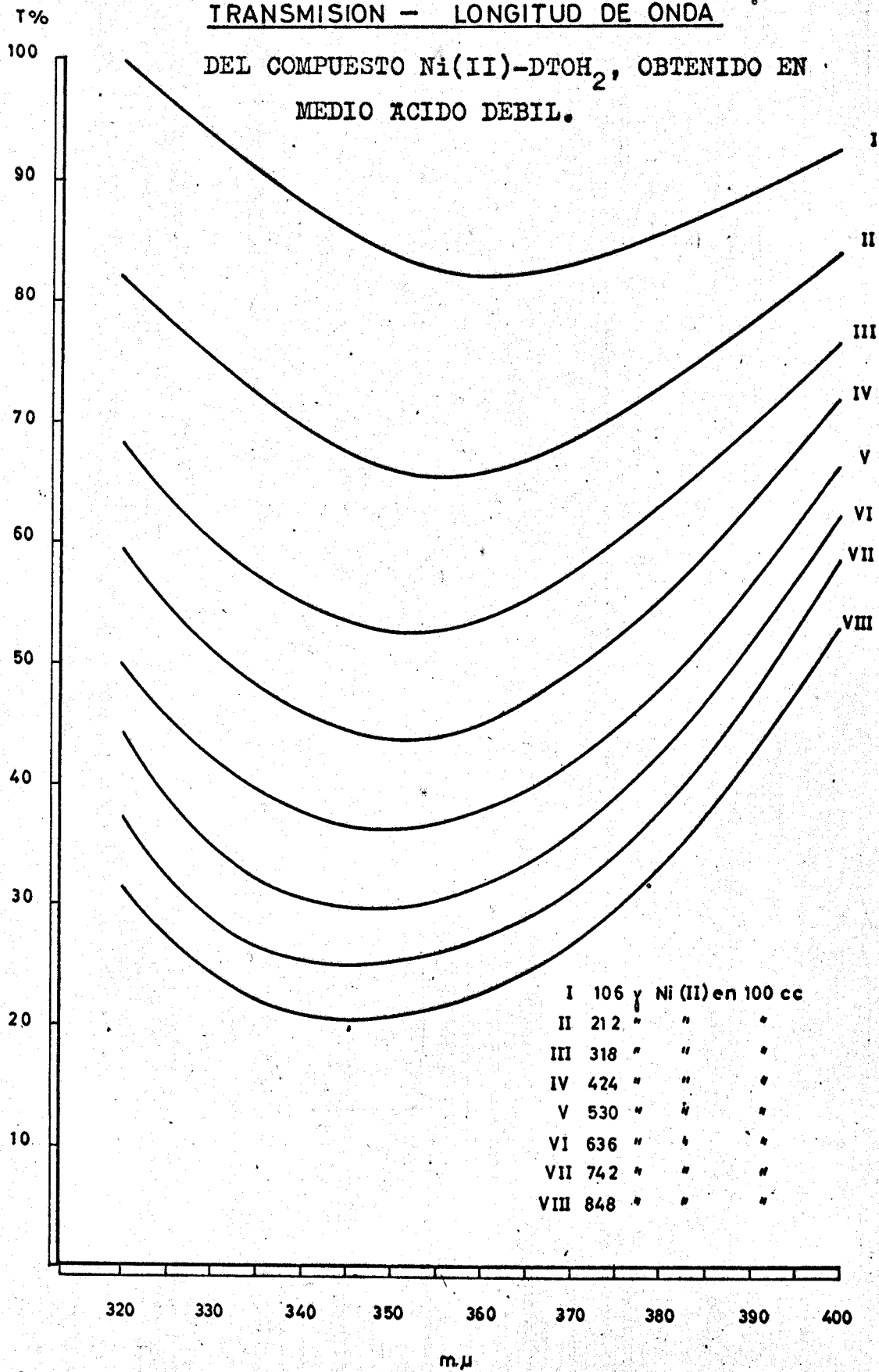
mu	% de T							
	106	212	318	424	530	636	742	848
	gammas de Ni(II) en 100 cc							
321	97,6	80,0	67,0	57,5	48,9	42,7	33,4	28,6
325	96,0	78,6	63,7	54,9	45,9	39,5	32,0	28,0
330	93,0	74,2	59,0	50,0	41,2	34,6	28,2	24,5
335	91,4	72,2	56,9	47,5	38,3	32,0	26,2	21,0
340	88,4	69,5	54,8	46,0	36,9	30,9	25,6	20,9
345	86,0	67,9	53,8	44,3	36,4	30,1	26,7	21,7
350	82,8	65,7	52,1	43,1	36,1	30,0	25,2	20,5
355	82,0	64,1	52,8	44,0	36,5	30,4	26,2	23,6
360	82,3	66,0	53,8	45,2	37,7	31,9	26,9	23,4
365	82,3	66,8	54,7	47,0	39,1	33,5	28,5	24,7
370	83,0	68,2	57,0	49,1	41,7	35,9	31,0	26,9
380	85,9	72,5	62,8	55,3	48,0	42,7	36,8	32,6
390	88,9	78,0	69,1	63,0	56,7	51,2	47,1	41,9
400	92,4	83,9	77,4	72,1	66,4	62,6	59,5	53,3

I-20. Cumplimiento de la ley de Beer.

Los valores de las D.O. a 350 mu para las distintas concentraciones de Ni(II) que aparecen en la Tabla 16, se llevan sobre ejes de abscisas y ordenadas, respectivamente, Gráfica XIV. La alineación de sus puntos, pone de manifiesto el cumpli

GRAFICA XIII
TRANSMISION - LONGITUD DE ONDA

DEL COMPUESTO Ni(II)-D₂TOH₂, OBTENIDO EN
 MEDIO ACIDO DEBIL.



miento de la Ley de Beer entre 1 y 8,5 ppm de Ni(II).

El coeficiente de extinción molar para esta reacción vale 4,880. Dicho coeficiente comparado con el que se obtiene en el producto de la reacción entre Ni(II) y DTHOH_2 ya sintetizada, en medio amoniacal, que vale 8.780, nos indica que el compuesto que se obtiene en medio ácido tiene una sensibilidad menor.

TABLA 16

Gamma de Ni en 100 cc	D.O. a 350 mu
106	0,081
212	0,183
318	0,283
424	0,365
530	0,442
636	0,522
742	0,599
848	0,690

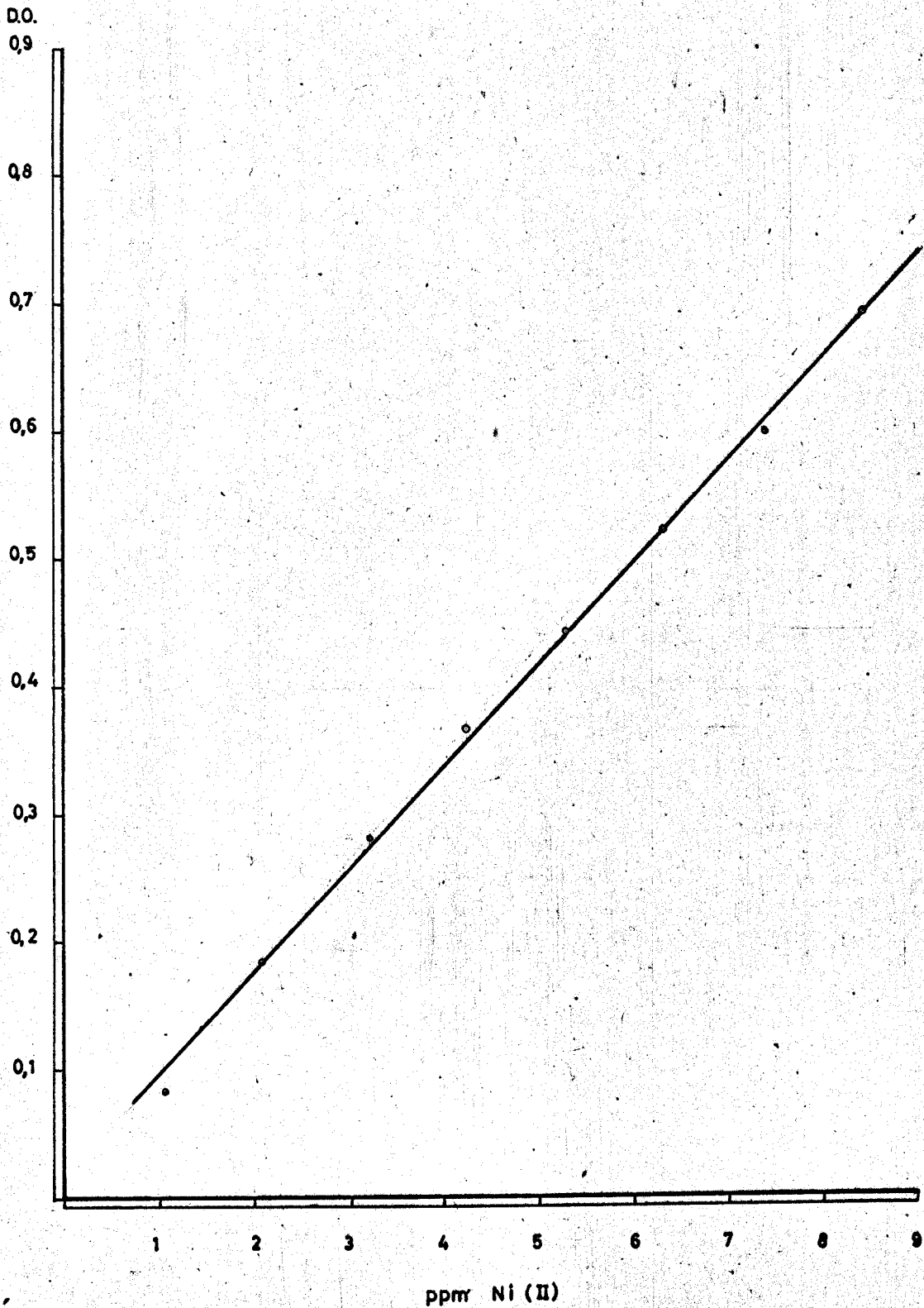
I-21. Formula del complejo.

Siguiendo el mismo método utilizado para la determinación de la fórmula del complejo en medio amoniacal, método de las variaciones continuas, hemos preparado soluciones de Ni(II) y reactivo de la misma concentración molar. Dado que la curva

GRAFICA XIV

LEY DE BEER A 350 m μ

DEL COMPUESTO Ni(II)-DTHO₂, CON EL REACTIVO
YA SINTETIZADO, EN MEDIO ACIDO DEBIL.



obtenida presentaba una asimetría muy marcada cuyo máximo parecía encontrarse para la relación $\text{Ni(II)}/\text{DIOH}_2 = 1/4$, hemos preparado soluciones de diacetilmonoxima tiosemicarbazona cuatro veces más concentradas que la de níquel. La concentración de ambas soluciones es $5,4 \cdot 10^{-4}$ y $2,1 \cdot 10^{-3}$ M, para Ni(II) y reactivo, respectivamente. De esta forma la curva que se obtiene es prácticamente simétrica y se observa con toda claridad que la absorción máxima corresponde a la relación 1 : 1. Por tanto, la fórmula del complejo es 1 mol de Ni por cada 4 moles de reactivo.

A continuación se recoge en la Tabla 17 las D.O. medidas a 350 m μ de las muestras que contienen cantidades variables de Ni y DIOH_2 con la condición de que su suma sea constante: 18 cc ; y 2,5 cc de la mezcla tampón acético-acetato . Se dejan en reposo durante una hora, se diluyen y enrasan en matraces aforados de 25 cc. En cada caso se ha preparado un duplicado, sin Ni(II), que se emplea como blanco.

Los resultados de la Tabla 17, se llevan sobre ejes coordenados, poniendo en abscisa la composición de la muestra en cc de Ni y reactivo y en ordenadas las D.O. , según puede verse en la Gráfica XV.

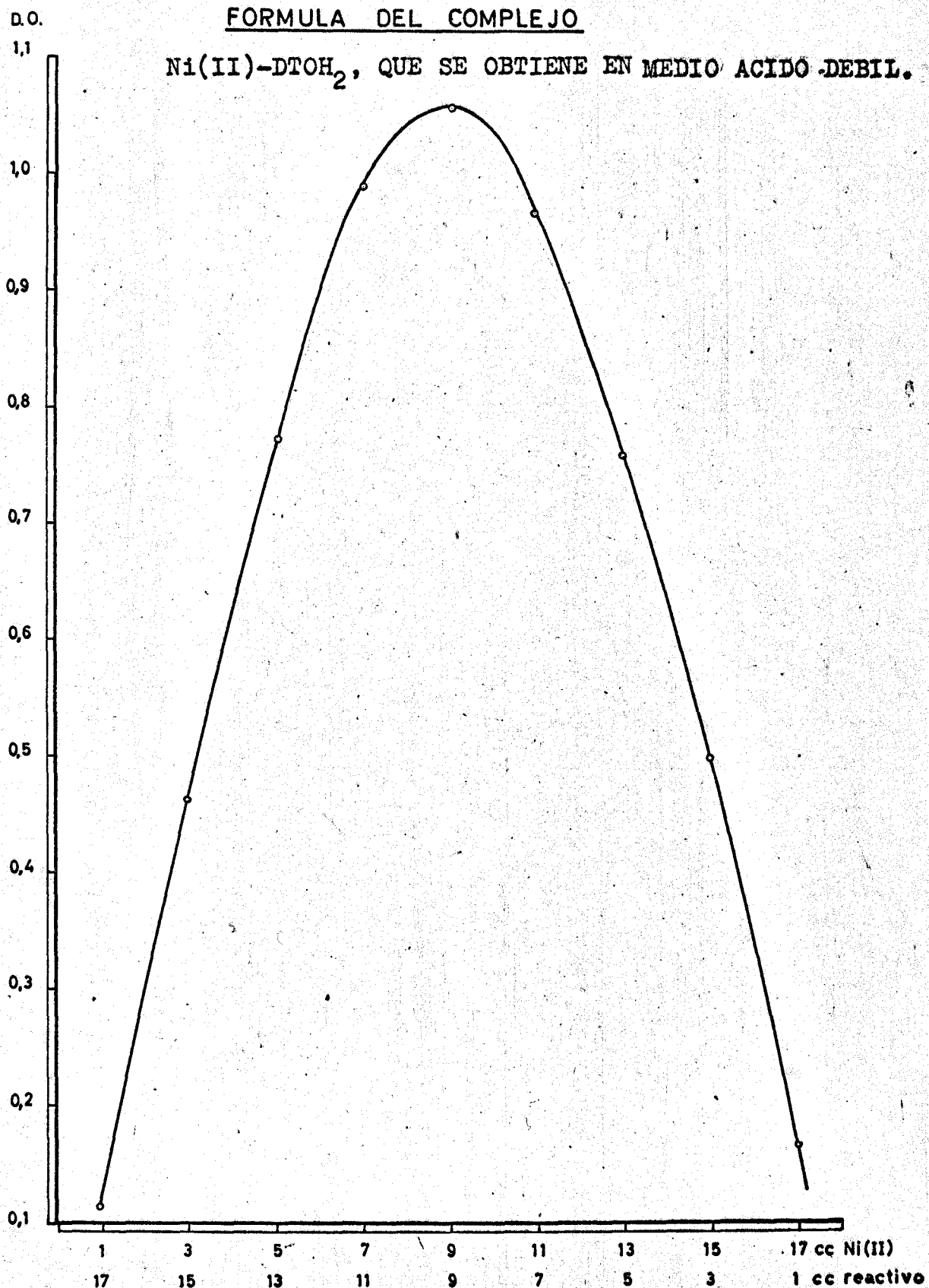
TABLA 17

cc de Ni(II)	cc de react.	D.O. a 350 mu
1	17	0,118
3	15	0,461
5	13	0,770
7	11	0,990
9	9	1,058
11	7	0,960
13	5	0,759
15	3	0,494
17	1	0,165

GRAFICA XV

FORMULA DEL COMPLEJO

Ni(II)-DToH_2 , QUE SE OBTIENE EN MEDIO ACIDO DEBIL.



1 3 5 7 9 11 13 15 17 cc Ni(II)
17 15 13 11 9 7 5 3 1 cc reactivo

ESTUDIO DEL COMPUESTO Ni(II)-D₂TOH₂, CON EL REACTIVO PREVIAMENTE SINTETIZADO, EN MEDIO ACIDO DEBIL, EN LA ZONA VISIBLE.

Con el fin de ampliar el intervalo de concentraciones en que puede ser determinado el Ni(II) en medio ácido, medio en el que además se eliminan muchas interferencias, hemos estudiado la absorción del compuesto para concentraciones de Ni entre 10,6 y 37,1 ppm de Ni(II) en la zona visible del espectro, haciendo las medidas de los % de transmisión en un espectrofotómetro UNICAM sp 600, con cubetas de vidrio de 1,0 cm de espesor.

I-22. Influencia de la concentración de Ni(II).

Según el procedimiento ya usual en este trabajo, se han preparado seis muestras que contienen 15 cc de reactivo al 0,25 % en etanol absoluto, 10 cc de una disolución tampón acético-acetato de pH 5,3 y cantidades variables de Ni que oscilan entre 1.060 y 3.710 gammas que, diluidas luego

a 100 cc en matraces aforados, representan concentraciones de 10,6 a 37,1 ppm de Ni(II).

La Tabla 18 recoge los datos de los % de transmisión de las seis muestras medidos a la hora de haber sido preparadas, a longitudes de onda comprendidas entre 400 - 500 mu. Como blanco se ha tomado una muestra igual en cada caso, exenta de níquel.

TABLA 18

mu	% de T					
	10,6 ppm	15,9 ppm	21,2 ppm	26,5 ppm	31,8 ppm	37,1 ppm de Ni
400	34,0	19,9	13,8	9,6	7,7	7,0
410	51,3	35,7	27,4	20,7	16,5	15,7
420	68,8	54,5	47,5	39,0	34,0	31,5
430	81,6	69,7	65,0	56,1	51,7	47,9
440	87,8	77,8	75,3	67,4	64,3	59,1
450	91,6	83,9	81,3	74,3	72,3	67,0
460	94,0	87,1	86,1	80,0	78,3	72,7
470	95,5	88,5	88,0	83,3	81,2	75,2
480	96,7	90,3	90,1	86,0	84,4	78,9
490	97,6	92,1	92,1	88,1	87,2	87,0
500	98,3	93,0	93,5	87,5	86,8	81,1

I-23. Ley de Beer.

En la Gráfica XVI se ha representado la ley de Beer a 410 y 420 mu con los datos de la Tabla 19. En esta zona en la que presenta el compuesto su máxima absorción, la Ley de Beer se cumple entre 10,6 y 26,5 ppm de Ni(II). No se han representado los puntos que no cumplen dicha ley, que corresponden a las dos últimas muestras de la Tabla 19.

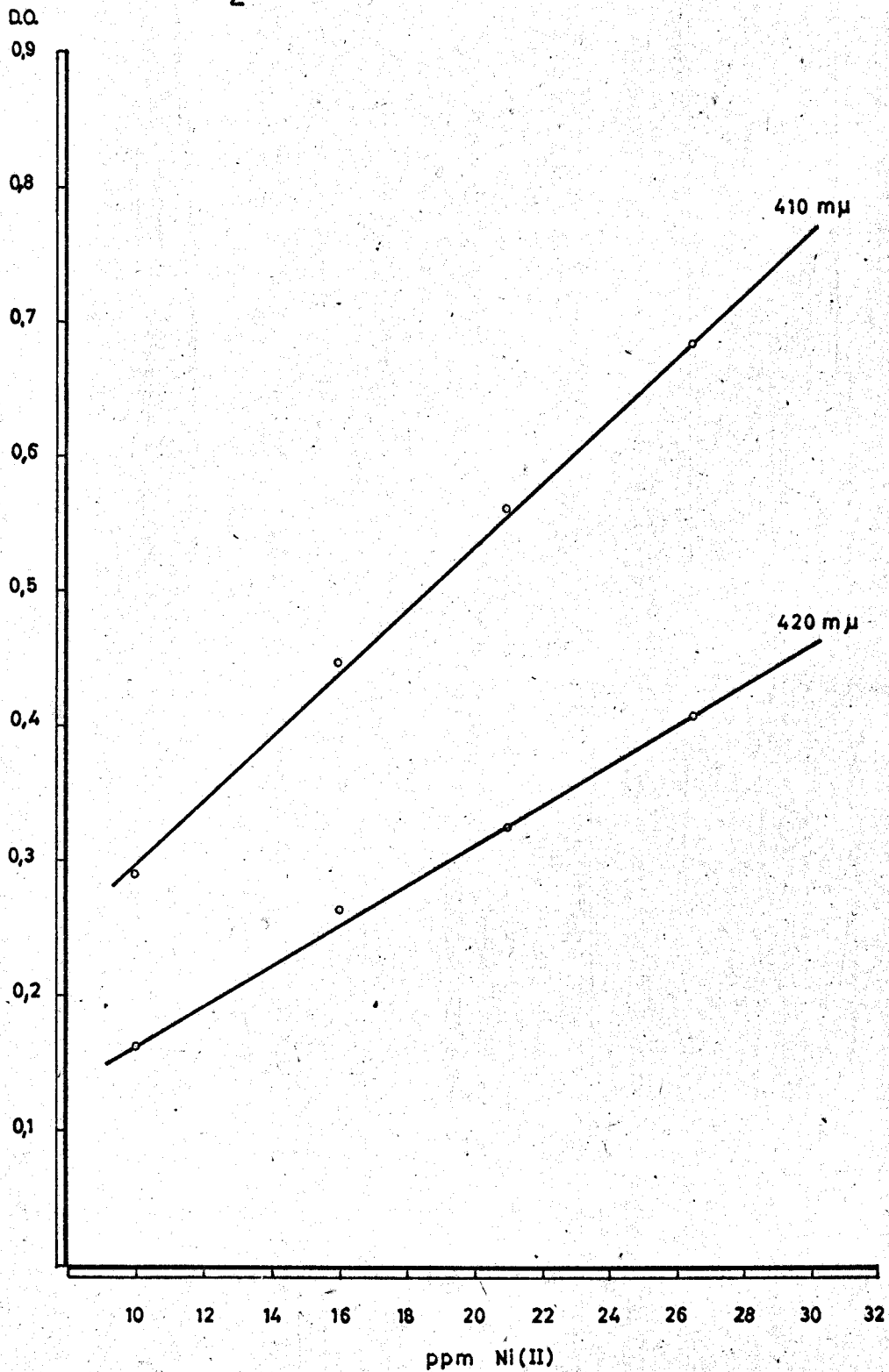
TABLA 19

ppm de Ni(II)	D.O. a 410 mu	D.O. a 420 mu
10,6	0,290	0,156
15,9	0,447	0,264
21,2	0,561	0,324
26,5	0,685	0,408
31,8	0,780	0,468
37,1	0,801	0,503

Los coeficientes de extinción molar a 410 y 420 mu , valen 1.580 y 910 respectivamente.

GRAFICA XVI
LEY DE BEER A 410 Y 420 m μ

DEL PRODUCTO DE LA REACCION ENTRE Ni(II) Y
D₂SO₄, YA SINTETIZADA, EN MEDIO ACIDO DEBIL.



73

I-24. Estudio estadístico del método.

Hemos referido el estudio estadístico del método al compuesto Ni(II)- $\text{D}(\text{TOH})_2$ que se obtiene en medio amoniacal, con el reactivo previamente sintetizado, midiendo las densidades ópticas en el ultravioleta próximo.

Para este estudio se han aplicado los cálculos descritos por W. J. Yonden (31).

Se preparan diez muestras, en distintas ocasiones, de igual composición que contienen 3,18 ppm de Ni(II), 5 cc de $\text{D}(\text{TOH})_2$ al 0,25 % en etanol absoluto y 10 cc de NH_3 1:10. A la hora se miden las D.O. a 356 m μ , frente a muestras idénticas, exentas de Ni(II).

Representando por x los valores de la D.O. a 356 m μ de cada una de las muestras; por $x - \bar{x}$ las diferencias que existen 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 20, que sigue.

De la Tabla 20 se deduce que:

$$\bar{x} = 459 \cdot 10^{-3} \quad \text{y} \quad \sum (x - \bar{x})^2 = 987 \cdot 10^{-6}$$

La desviación estandar, S , nos viene dada por la expresión:

$$S = \pm \sqrt{\frac{(x - \bar{x})^2}{n-1}}, \quad \text{siendo } n, \text{ el n}^\circ \text{ de muestras}$$

tras; sustituyendo los valores numéricos,

$$S = \pm \sqrt{\frac{987 \cdot 10^{-6}}{9}} = \pm 10,4 \cdot 10^{-3}; \quad S = \pm 0,0104$$

TABLA 2o

$x \cdot 10^{-3}$	$x - \bar{X} \cdot 10^{-3}$	$(x - \bar{X})^2 \cdot 10^{-3}$
462	+ 3	9
472	+13	169
459	0	0
462	+ 3	9
472	+13	169
449	-10	100
443	-16	256
469	+10	100
455	- 4	16
446	-13	169
<hr/>		
$\bar{X} = 459$		

La desviación estandar de la media, S_m , dada por

$$S_m = \frac{S}{\sqrt{n}}, \text{ vale: } S_m = \frac{10,4 \cdot 10^{-3}}{\sqrt{10}} = 3,28 \cdot 10^{-3}$$

El % de error de la media se calcula a partir de la expresión:

$$\% \text{ de error} = \frac{t}{100} \cdot S_m / \bar{X}$$

siendo t un parámetro que depende del límite de confianza fijado y de $n-1$ grados de libertad. Fijando como límite de confianza el 95 %, el valor de t para 9 grados de libertad, en nuestro caso, vale 2,26 . El porcentaje de error será entonces,

$$\% \text{ de error} = \pm 100 \cdot 2,26 \cdot 3,28 \cdot 10^{-3} / 459 \cdot 10^{-3}$$

$$\% \text{ de error} = \pm 1,61$$

por tanto el 95 % de las medidas estará comprendido entre $0,459 \pm 0,0073$, ya que la tercera cifra es dudosa. El porcentaje de error es admisible, encontrándose por debajo de otras muchas determinaciones fotométricas.

CAPITULO II

ESTUDIO DE LA REACCION COLOREADA ENTRE Co(II)
Y EL PRODUCTO DE CONDENSACION ENTRE DIACETIL-
MONOXIMA Y TIOSEMICARBAZIDA.

A) Con el reactivo obtenido "in situ"

Disoluciones empleadas.

Disolución de CoSO_4 , Mallinckrodt, p.a. que tiene una concentración de 1,089 gramos por litro, valorada por gravimetría con alfa-nitroso beta-naftol. Por dilución cuidadosa se prepara otra que tiene 109 ppm de Co(II) .

Disolución acuosa al 0,5 % de tiosemicarbazida, Merck, p.a. Esta disolución se conserva mal y hay que renovarla con frecuencia.

Disolución de diacetilmonoxima, Fluka, p.a. al 0,5 % en etanol absoluto.

Disolución de NH_3 1:10.

Aparatos utilizados.

Espectrofotómetro BECKMANN DU, cubetas de cuarzo de 1,0 cm de espesor, para el estudio en la zona ultravioleta próxima

Espectrofotómetro UNICAM sp 600, cubetas de vidrio de 1,0 cm de espesor, para el estudio en la zona visible.

Peachímetro RADIOMETER, con electrodos de vidrio.

ESTUDIO DEL PRODUCTO DE LA REACCION ENTRE Co(II) Y DIACETIL-
MONOXIMA TIOSEMICARBAZONA, POR SINTESIS "IN SITU" EN MEDIO
AMONIAL, EN LA ZONA ULTRAVIOLETA PROXIMA.

Basándonos en las experiencias anteriores hemos estudiado el comportamiento de la DTH_2 obtenida por síntesis "in situ", frente al ión Co(II) . El producto de esta reacción en medio amoniacal, que es un compuesto amarillo rojizo, lo hemos comparado luego con el obtenido añadiendo a una disolución de Co(II) , diacetilmonoxima previamente sintetizada, al mismo pH. De la confrontación de ambos datos hemos sacado con secuencias interesantes que nos han servido para esclarecer el comportamiento del Co(II) frente a este reactivo, desde el punto de vista de sus aplicaciones analíticas fotométricas.

También se ha estudiado el producto de la reacción Co(II)-DTH_2 en medio debilmente ácido con resultados aún mejores que en medio amoniacal, como veremos más adelante.

Como requisito obligado en la aplicación de una técnica "in situ", hemos estudiado previamente el comportamiento del ión cobalto frente a cada uno de los reactivos por separado

do, TSC y DMO en las condiciones en que trabajamos, encuentrando que ambos reactivos dan reacción coloreada con Co(II), de acuerdo con la bibliografía (32), si bién la absorción del compuesto TSC-Co(II) es mayor (30).

Hemos investigado la cantidad óptima de reactivo para obtener la mayor D. O. posible con Co(II) a 320 y 330 m μ , que es la zona en que absorbe este compuesto, y comprobado que es la misma que en el caso del Ni(II), por lo que siempre usamos 1,5 cc de cada una de las disoluciones de TSC y DMO que son, aproximadamente, de la misma molaridad.

También hemos confirmado que las disoluciones coloreadas son estables, al menos durante 48 horas, después de su formación.

II-1. Curvas de transmisión-longitud de onda de los complejos TSC-Co(II) y DMO-Co(II), obtenidos separadamente.

Hemos hecho reaccionar la disolución que contiene Co con cada uno de los reactivos por separado en las mismas condiciones de temperatura, tiempo de calentamiento para el desarrollo del color y cantidad de amoniaco y de reactivo, que son 50 $^{\circ}$ C, 5 minutos, 10 cc de NH₃ 1:10 y 1,5 cc de DMO al 0,5 % ó de TSC al 0,5 %, que hemos empleado en la formación del complejo de Co(II) por síntesis "in situ" de TSC y DMO con el fin de comparlo con este último.

Las disoluciones preparadas en la forma usual contienen:

A.- 8,7 ppm de Co(II), 1,5 cc de DMO al 0,5 % en alcóhol absoluto y 10 cc de NH₃ 1:10. Volumen final 100 cc.

B.- 8,7 ppm de Co(II), 1,5 cc de TSC en disolución

acuosa al 0,5 % y 10 cc de amoniaco 1:10. Volumen final 100 cc

C.- 8,7 ppm de Co(II), 1,5 cc de DMO, 1,5 cc de TSC y 10 cc de NH_3 1:10. Volumen final 100 cc.

Tanto la solución A como la B presentan una coloración amarilla anaranjada algo parecida a la solución C.

Los % de transmisión de estas disoluciones, medidos a la hora frente a un blanco preparado idénticamente en cada caso, exento de Co(II), son los siguientes (Tabla 21).

TABLA 21

mu	% de T		
	A	B	C
310	30,6	13,6	15,0
315	27,2	16,0	15,0
320	27,0	19,0	16,0
325	28,0	22,8	17,4
330	30,0	27,2	19,4
335	33,2	32,8	22,5
340	37,0	37,9	27,3
350	47,0	47,7	37,0
360	58,0	55,7	45,6
370	65,9	61,2	52,5
380	70,5	65,1	58,1
390	74,1	68,0	62,0
400	76,5	70,1	65,0

En la Gráfica XVII, se han representado los datos de la Tabla 21.

De su observación se deduce la semejanza que existe entre la curva A, correspondiente al complejo Co(II)-TSC , y la curva C, que corresponde al compuesto TSC-DMO-Co(II) . La contribución del complejo Co(II)-DMO , curva B, es también apreciable.

El producto de la reacción entre TSC-DMO y Co(II) es una mezcla de los distintos complejos que se forman, donde la contribución mayor es la debida al compuesto TSC-Co(II) .

Estos hechos aclaran perfectamente, las discrepancias que existen al comparar los resultados obtenidos con el reactivo "in situ" con los encontrados cuando trabajamos con el reactivo previamente sintetizado, como veremos más tarde.

II-2. Estabilidad con el tiempo de la disolución coloreada obtenida entre Co(II) y el producto de condensación de tiosemicarbazida y diacetilmonoxima.

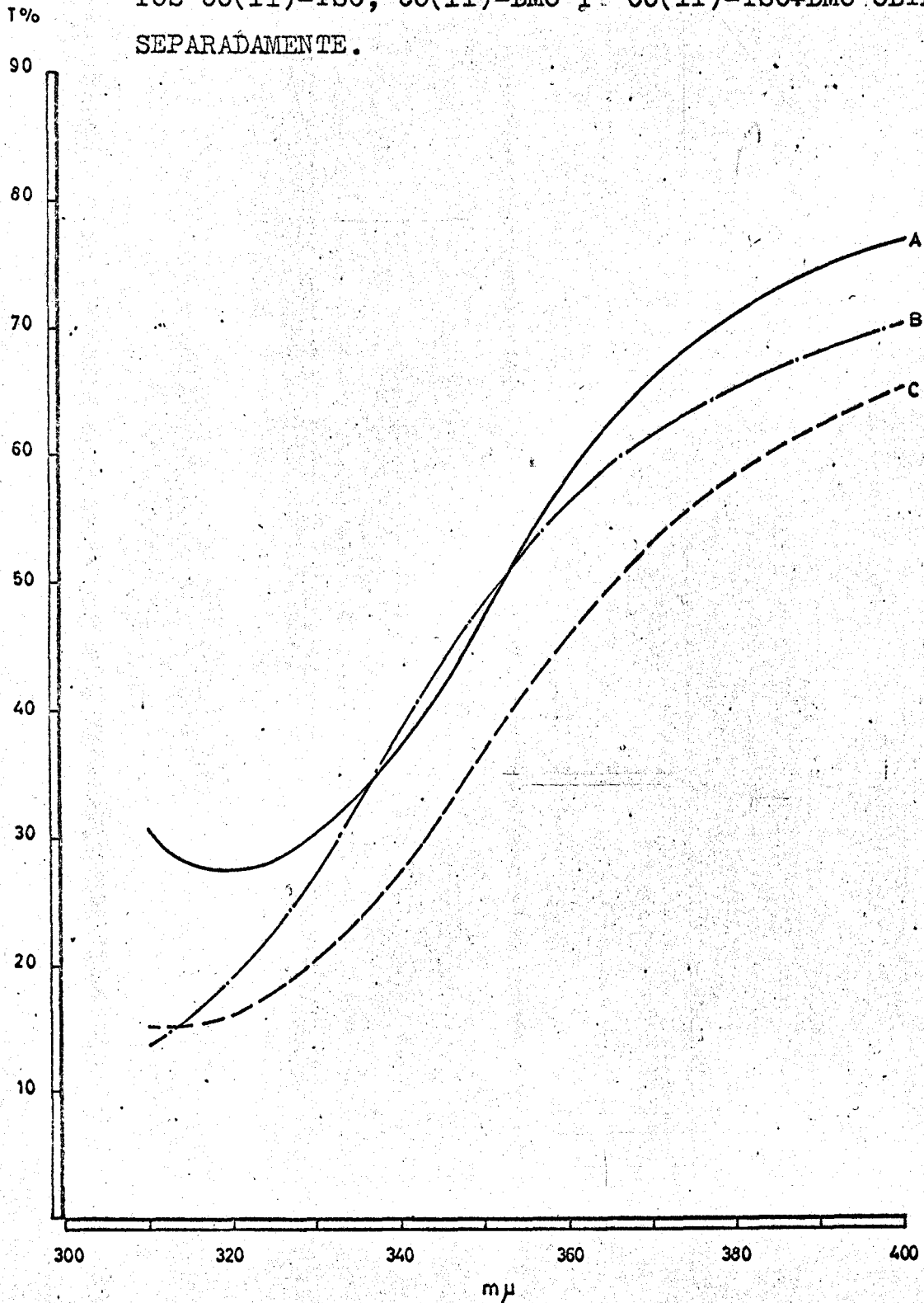
En las condiciones establecidas, hemos preparado una muestra que contiene: 5,5 ppm de Co(II) , 1,5 cc de TSC al 0,5 % en agua y 1,5 cc de DMO al 0,5 % en etanol absoluto; 10 cc de NH_3 1:10. Esta muestra la hemos medida a intervalos regulares de tiempo, tomando como blanco una disolución idéntica, exenta de Co(II) .

Los valores de los porcentajes de transmisión, medidos a 320 μ , que es dónde la disolución coloreada absorbe más, se expresan en la Tabla 22.

Como puede observarse, la mezcla de complejos es bas-

GRAFICA XVII

CURVAS DE TRANSMISION-LONGITUD DE ONDA DE LOS COMPUESTOS Co(II)-TSC, Co(II)-DMO Y Co(II)-TSC+DMO OBTENIDOS SEPARADAMENTE.



centajes de transmisión en el intervalo 310-400 μ . Como blanco, utilizamos muestras preparadas idénticamente, pero exentas de Co(II).

Los valores obtenidos aparecen en la Tabla 23.

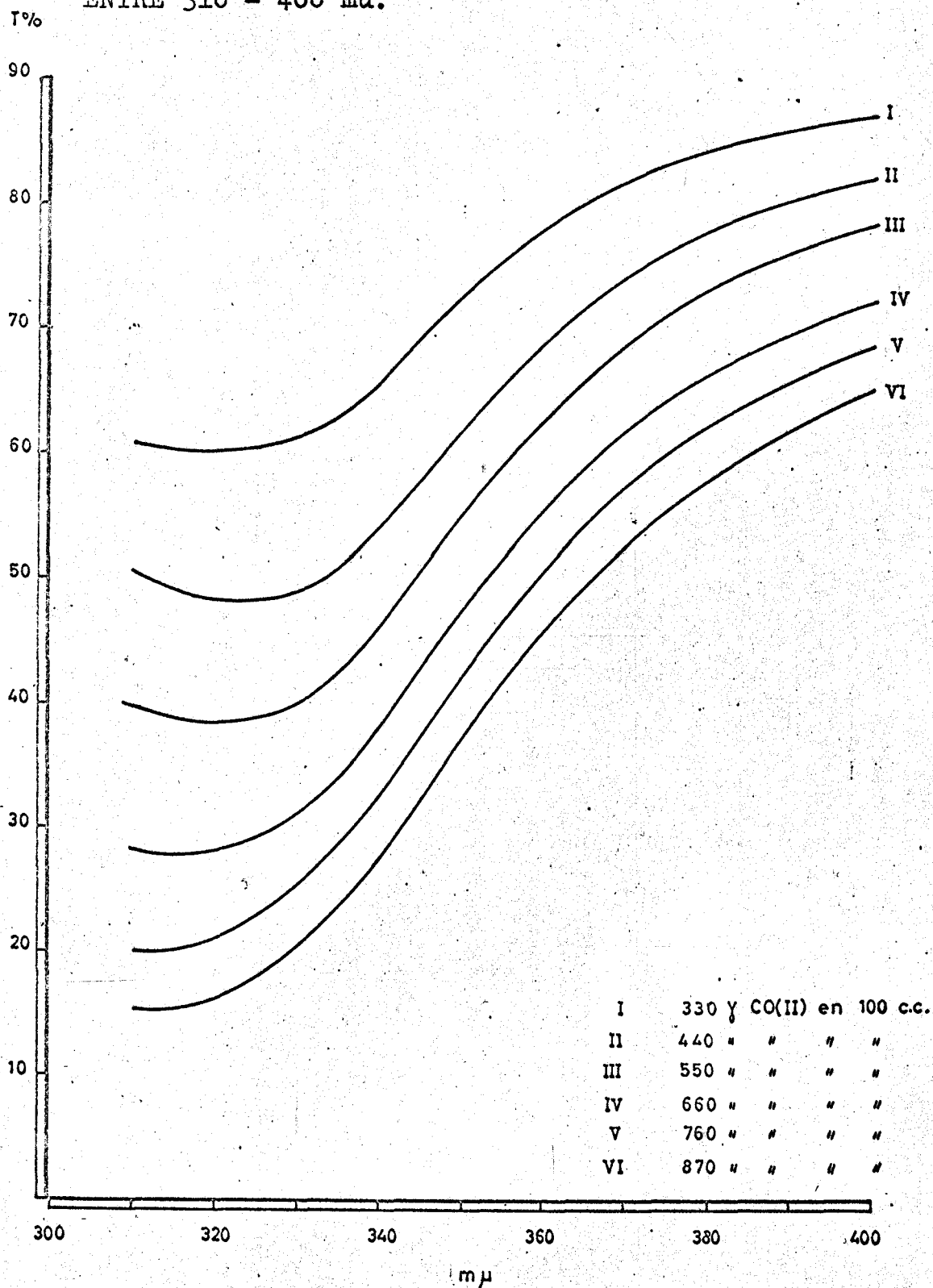
En la Gráfica XVIII, se han representado asimismo las curvas % de transmisión-longitud de onda del producto de la reacción entre Co(II) y TSC + DMO a las distintas concentraciones de cobalto. Como puede observarse, dichas curvas presentan un mínimo para 320 μ , el cual sufre un ligero desplazamiento hacia longitud de onda menor a medida que aumenta la cantidad de Co(II).

TABLA 23

mu	% de T							
	110	220	330	440	550	660	760	870
	gammas de Co(II)							
310	84,2	71,0	60,5	50,3	39,8	28,1	19,5	15,0
315	83,7	70,0	60,0	48,6	38,1	27,5	19,6	15,0
320	83,6	70,5	59,8	47,5	37,9	27,8	20,6	16,0
325	83,4	70,0	59,5	47,1	38,3	28,6	22,0	17,4
330	85,2	71,9	61,0	48,0	38,8	30,4	24,5	19,9
335	84,6	72,0	62,0	50,8	42,5	33,8	28,6	23,5
340	86,8	74,7	65,5	54,1	46,7	38,0	32,5	27,5
350	90,1	80,3	72,8	62,0	55,0	47,0	42,0	37,0
360	91,7	83,9	78,0	68,5	62,5	55,0	50,5	45,6
370	93,5	86,9	81,8	74,2	69,0	62,0	57,2	52,5
380	92,7	88,0	84,1	77,6	73,1	66,5	62,0	58,1
390	94,2	89,9	86,0	80,1	76,0	69,5	65,9	62,0
400	95,5	90,5	87,1	82,1	78,5	72,2	68,5	65,0

GRAFICA XVIII
TRANSMISION — LONGITUD DE ONDA

DEL PRODUCTO DE LA REACCION ENTRE Co(II) , TSC Y DMO
ENTRE 310 - 400 μ .



II-4. Cumplimiento de la Ley de Beer.

Midiendo la densidad óptica de las disoluciones que tienen diferente concentración de Co(II) a 320 μ , que es donde la disolución coloreada absorbe más, se obtienen los valores que figuran en la Tabla 24.

Llevados estos valores a unos ejes coordenados, se observa que a partir de 3,3 ppm de Co(II), todos los puntos guardan una relación lineal. Por tanto, la Ley de Beer se cumple entre 3 y 8 ppm de Co(II), como podemos ver en la Gráfica XIX.

TABLA 24

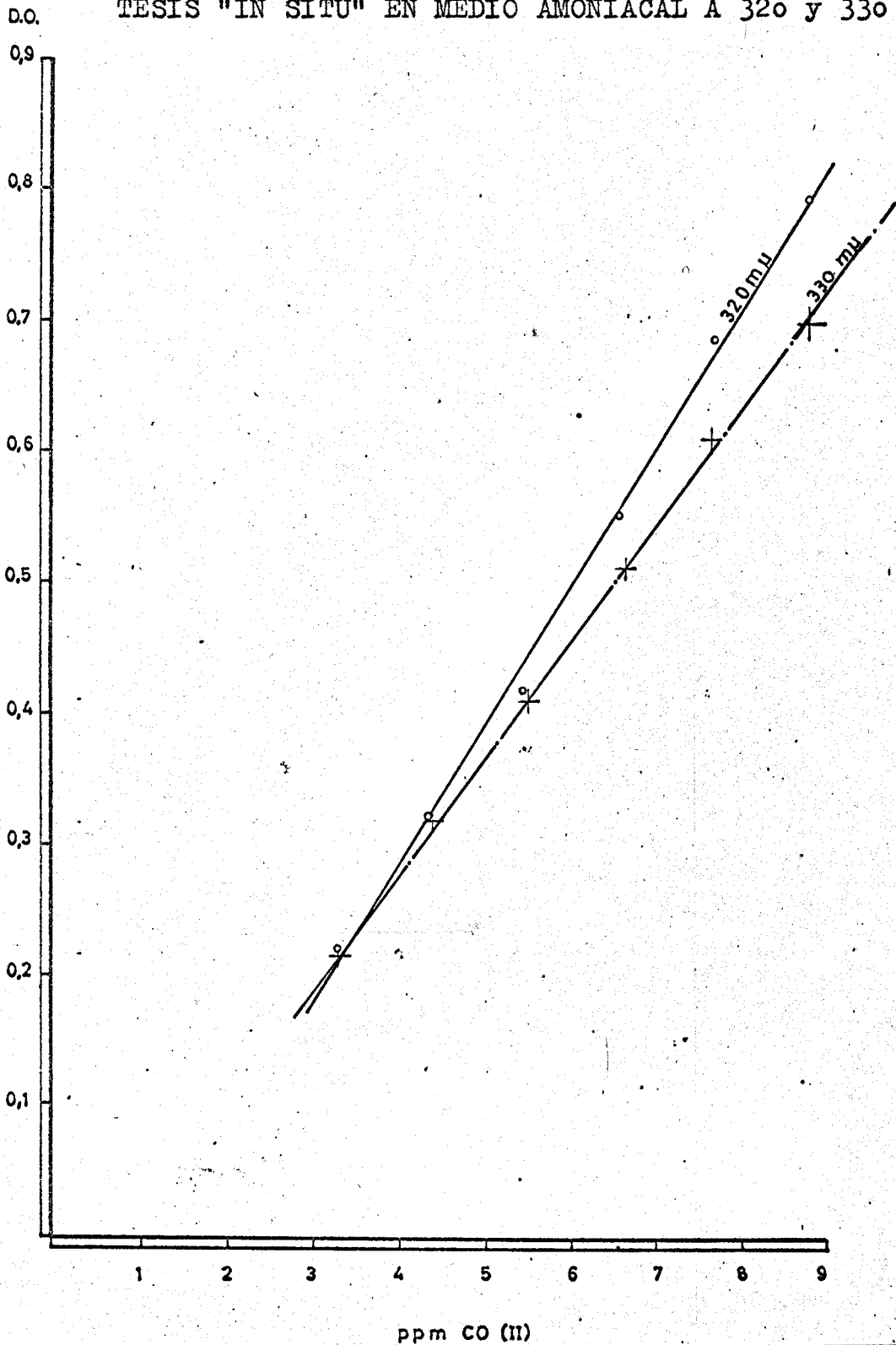
ppm de Co(II)	D.O. a 320 μ	D.O. a 330 μ
1,1	0,078	0,869
2,2	0,152	0,144
3,3	0,224	0,215
4,4	0,324	0,320
5,5	0,421	0,411
6,6	0,555	0,516
7,6	0,687	0,610
8,7	0,795	0,700

El estudio del compuesto "in situ" se ha llevado a cabo también en medio debilmente ácido con disolución tampón AcH - AcNa, de pH 4,95, pero no se ha llegado a resultados satisfactorios, ya que no se obtienen valores reproducibles.

GRAFICA XIX

LEY DE BEER

DEL COMPUESTO Co(II)-TSC+DMO , OBTENIDO POR SINTESIS "IN SITU" EN MEDIO AMONIACAL A 320 y 330 μm .



ESTUDIO DE LA REACCION COLOREADA ENTRE Co(II)
Y DIACETILMONOXIMA TIOSEMICARBAZONA.

B) Con el reactivo previamente sintetizado.

Disoluciones empleadas.

La misma disolución de Co(II) que hemos utilizado en el estudio con el reactivo "in situ" y que contiene 109 ppm de Co(II).

Disolución de diacetilmonoxima tiosemicarbazona al 0,25 % en etanol absoluto.

Disolución de NH_3 1:10.

Disolución tampón acético-acetato de pH 4,95, obtenida mezclando 56 g de CH_3COONa , 75 cc de H_2O y 24 cc de CH_3COOH , de la cual se toman 10 cc y se llevan a 100 cc con agua destilada. Los productos empleados en esta mezcla son de calidad r.a.

Aparatos utilizados.

Espectrofotómetro BECKMANN DU, cubetas de cuarzo de 1,0 cm de espesor, para las medidas de la absorción en el ultravioleta próximo.

Espectrofotómetro UNICAM sp 600, cubetas de vidrio de 1,0 cm de espesor, para las medidas de la absorción en la zona visible.

Potenciómetro RADIOMETER, con electrodos de vidrio.

ESTUDIO DEL PRODUCTO DE LA REACCION ENTRE Co(II) Y DIACETILMONOXIMA TIOSEMICARBAZONA, YA SINTETIZADA, EN MEDIO AMONIAL, EN EL ULTRAVIOLETA PROXIMO.

II-5. Influencia de la concentración de Co(II).

En la preparación de las muestras con el reactivo sintetizado, no es necesario calentar e incluso, contraproducente por favorecerse la hidrólisis del reactivo; por lo que la técnica queda simplificada.

Directamente, en matraces aforados de 100 cc se pone 5 cc de diacetilmonoxima tiosemicarbazona; 10 cc de NH_3 1:10 y cantidades variables de Co(II) que oscilan entre 10^9 y 872 gammas. Se deja reaccionar en frío, y al cabo de una hora se diluye con agua destilada, se homogeneiza la solución y se enrasa. Los % de transmisión se miden en el intervalo 340-400 μ , tomando como blanco una disolución igual, exenta de Co(II). Los resultados se expresan en la Tabla 25.

TABLA 25

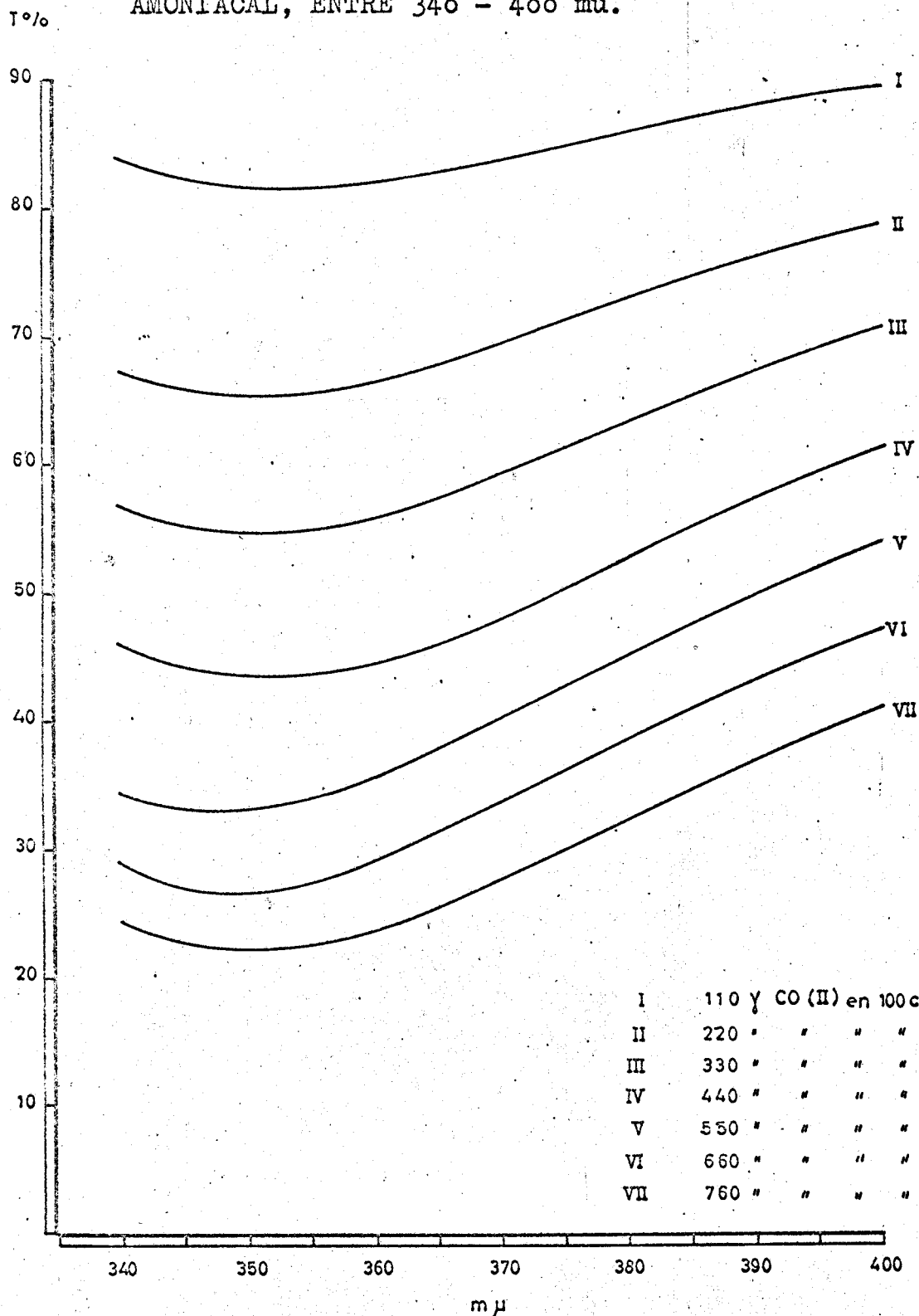
mu	% de T							
	1,1	2,2	3,3	4,4	5,5	6,6	7,6	8,7
	ppm de Co(II)							
340	83,5	67,1	56,7	46,1	34,1	28,7	24,3	21,9
345	82,1	65,0	55,0	45,0	33,1	26,8	23,0	20,0
350	82,0	64,9	54,5	43,5	32,9	26,2	22,0	19,2
355	81,9	65,7	55,3	43,9	33,3	27,9	21,7	19,2
360	82,0	66,5	56,1	45,0	35,6	29,1	23,7	20,2
370	83,1	69,1	59,3	47,8	40,0	33,5	27,5	23,6
380	86,0	73,1	63,9	52,9	44,8	38,0	32,1	27,5
390	87,9	76,1	67,2	57,5	49,9	43,1	37,0	32,0
400	89,2	79,0	70,5	61,1	54,0	47,3	41,2	36,2

El complejo de color rojizo obtenido haciendo reaccionar pequeñas cantidades de Co(II) con DTHO_2 en las condiciones indicadas, presenta su máxima absorción a 350 mu, lo que indica un cierto desplazamiento de la zona de absorción con respecto al complejo obtenido por síntesis "in situ". Las curvas de transmisión-longitud de onda, aparecen en la Gráfica XX.

Si comparamos la curva correspondiente a 8,7 ppm de Co con las que se hallan representadas en la Gráfica XVII, observamos que tanto la curva TSC-Co(II) como la del compuesto TSC-DMO-Co(II), se diferencian bastante de aquella. Esto viene a confirmar que cuando tratamos de obtener el complejo por síntesis "in situ", en realidad lo que se forma es una mezcla

GRAFICA XX
TRANSMISION — LONGITUD DE ONDA

DEL COMPLEJO Co(II)-DTH_2 OBTENIDO EN MEDIO
 AMONICAL, ENTRE 340 — 400 μ .



de los distintos complejos; mientras que cuando trabajamos con el reactivo previamente sintetizado no puede formarse el compuesto TSC-Co(II), por no existir tiosemicarbazida libre.

Por tanto, el producto de la reacción entre Co(II) y DTOH_2 es distinto en nuestras condiciones cuando se trabaja con el reactivo "in situ" ó previamente sintetizado. Aunque en el caso de formación del complejo por síntesis "in situ" no sea una sola especie química la que se obtiene, como los resultados son reproducibles, ambos procedimientos pueden servir de base a una nueva fotometría de Co(II).

II-6. Cumplimiento de la Ley de Beer.

Tomando en abscisa ppm de Co(II) y en ordenadas D.O. medidas a 350 mu, los puntos obtenidos en la Gráfica XXI, guardan una relación lineal hasta 7,6 ppm de Co(II). La ley de Beer se cumple pues, entre 1,1 y 7,6 ppm de cobalto.

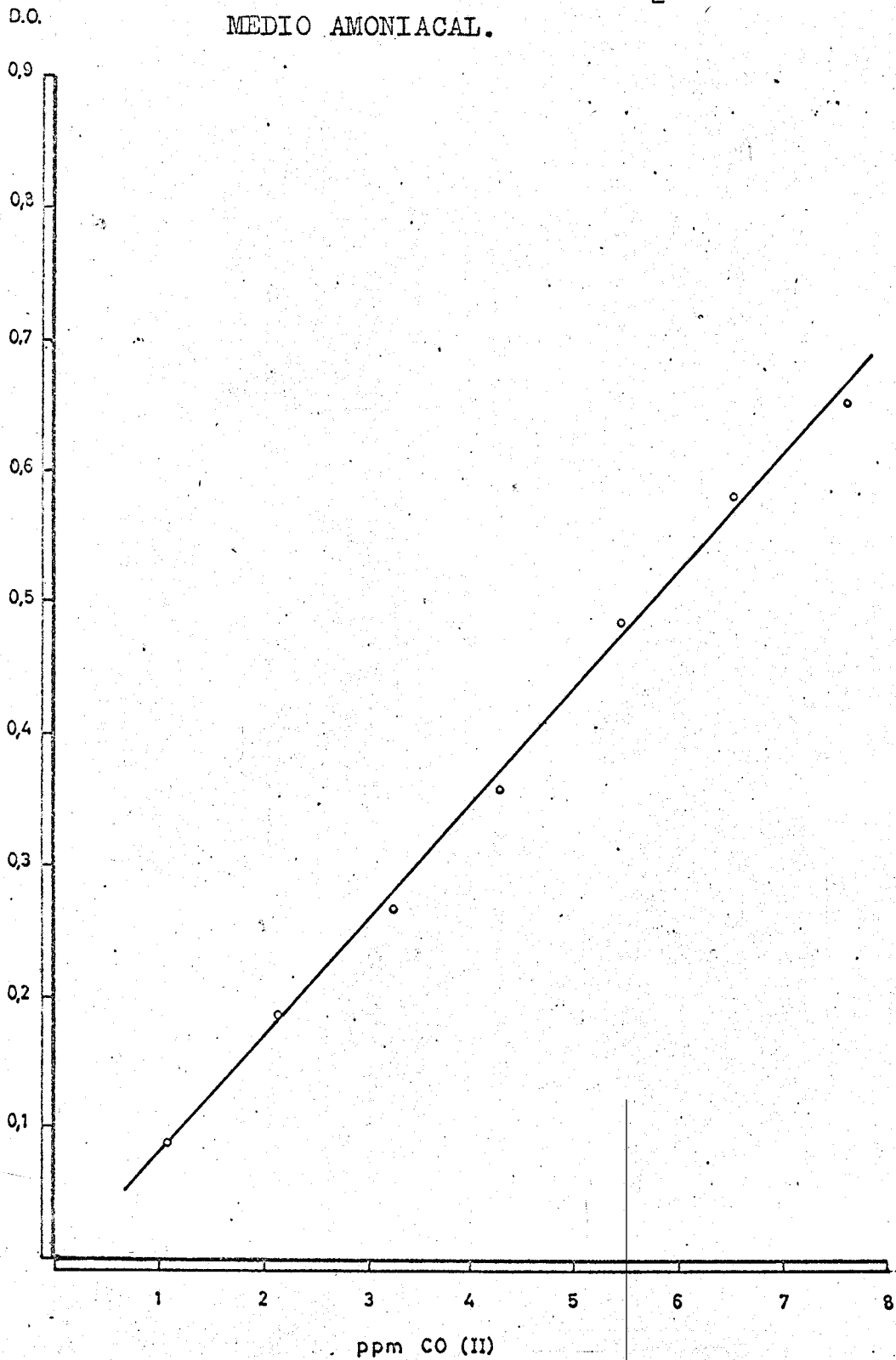
Los datos de la citada Gráfica XXI se expresan en la Tabla 26 .

TABLA 26	
ppm de Co(II)	D. O. a 350 mu
1,1	0,087
2,2	0,188
3,3	0,268
4,4	0,361
5,5	0,486
6,6	0,581
7,6	0,655
8,7	0,720

GRAFICA XXI

LEY DE BEER 350 m μ

DEL COMPUESTO Co(II)-DTHO₂, OBTENIDO EN
MEDIO AMONIACAL.



II-7. Coefficiente de extinción molar.

De la expresión $D.O. = \epsilon .c.l$ hemos calculado el valor promedio del coeficiente de extinción molar, aplicando el método de los mínimos cuadrados a la línea representativa de la experiencia. Dicho coeficiente vale 5.100, que representa un valor aceptable.

II-8. Formula del complejo de Co(II)-D₂TOH₂.

Hemos aplicado el método de las variaciones continuas, ya indicado en el Capítulo I, a la determinación de la razón Co(II) / diacetilmonoxima tiosemicarbazona, en el complejo soluble objeto de este estudio.

Se preparan dos disoluciones de Co(II) y D₂TOH₂ que tengan la misma concentración molar, siendo ésta de $3,75 \cdot 10^{-4}$ M. En matraces aforados de 25 cc ponemos volúmenes variables de las disoluciones de Co(II) y reactivo, procurando que el volumen total de ambas disoluciones sea siempre el mismo, 18 cc. A cada matraz se añaden 2,5 cc de la disolución de NH₃ 1:10. Se deja en reposo durante una hora, al cabo de la cual se diluye con agua destilada y se enrasa. Se miden las densidades ópticas a 350 mu, tomando como blanco, en cada caso, un duplicado sin Co(II) que ha seguido el mismo tratamiento.

En la Tabla 27 se recogen los datos obtenidos los cuales se hallan representados en la Gráfica XXII. Como puede observarse la razón Co(II) / reactivo vale 2/3, lo que nos indica que dos iones Co(II) se unen a tres moléculas de reactivo en las condiciones en que se forma el complejo.

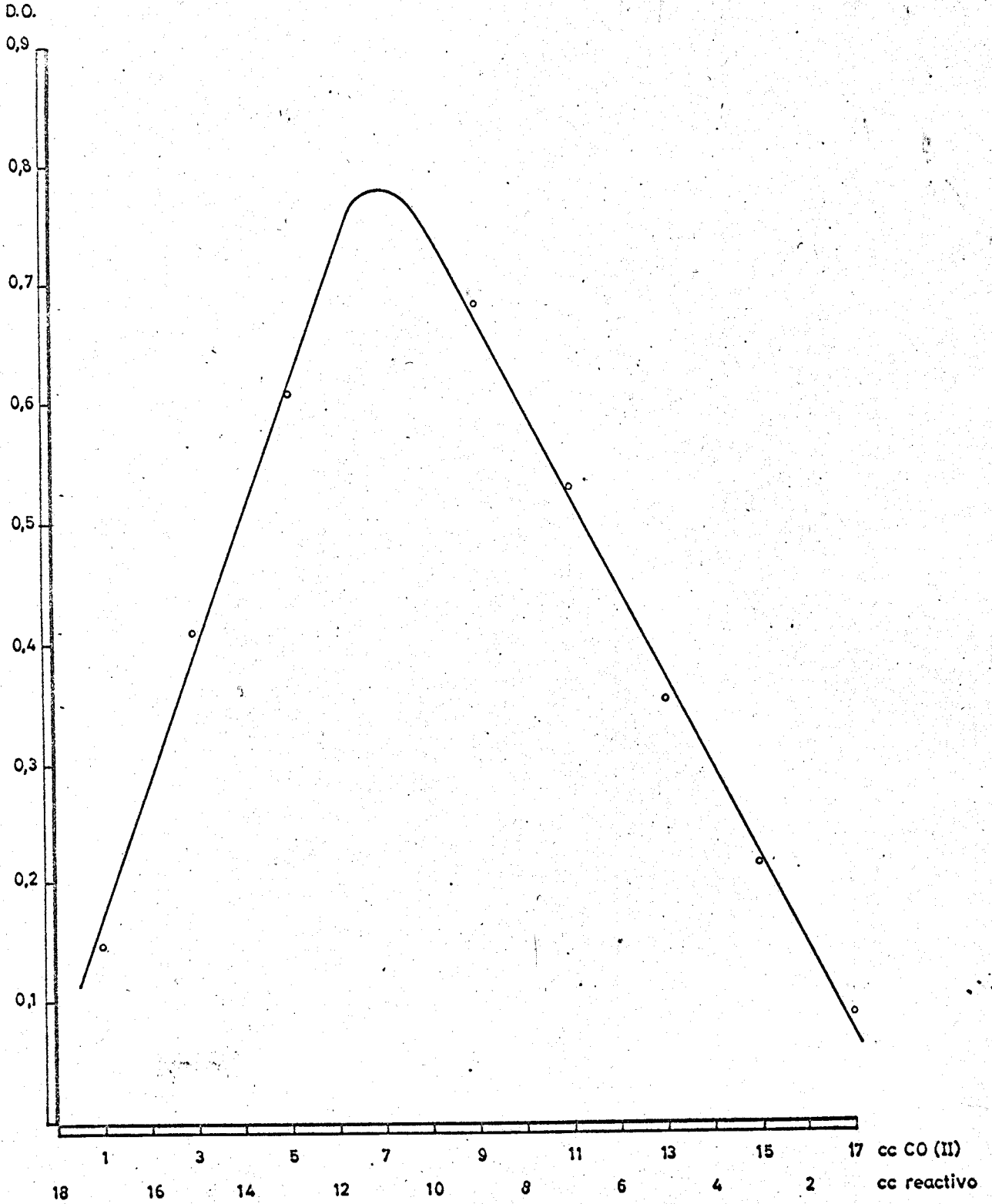
TABLA 27

cc de Co(II)	cc de reactivo	D.O. a 350 mu
1,0	17,0	0,146
3,0	15,0	0,411
5,0	13,0	0,611
7,0	11,0	0,781
9,0	9,0	0,677
11,0	7,0	0,525
13,0	5,0	0,350
15,0	3,0	0,211
17,0	1,0	0,091

GRAFICA XXII

FORMULA DEL COMPLEJO

Co(II)-D₂O₂, OBTENIDO EN MEDIO AMONICAL.



ESTUDIO DEL PRODUCTO DE LA REACCION ENTRE Co(II) Y DIACETIL-
MONOXIMA TIOSEMICARBAZONA, YA SINTETIZADA, EN MEDIO DEBIL -
MENTE ACIDO, EN LA ZONA ULTRAVIOLETA PROXIMA.

Hemos hecho el estudio del complejo de Co(II) con el reactivo sintetizado, en medio debilmente ácido, pH de formación 4,95, conseguido añadiendo 10 cc de una mezcla tampón acético-acetato del mismo pH.

Se ha seguido igual procedimiento que en medio amoniacal. Se mezclan directamente en matraces aforados de 100 cc la cantidad necesaria de Co(II), 5 cc de reactivo al 0,25 % en etanol absoluto, y 10 cc de la solución tampón. Aparece una coloración amarilla rojiza de mayor intensidad que la que presenta en medio amoniacal para la misma cantidad de cobalto. A continuación se estudia la estabilidad del complejo coloreado, así como la influencia de la concentración de Co(II) y la Ley de Beer.

II-9. Estabilidad con el tiempo del complejo Co(II)-D₂TOH₂

Se ha preparado una muestra que contiene: 550 gammas de Co(II), 5 cc de dicatimonoxima tiosemicarbazona, cantidad que hemos encontrado óptima para el desarrollo del color, y 10 cc de la mezcla tampón acético-acetato. Se deja en reposo durante una hora; se diluye a 100 cc y se mide el porcentaje de transmisión a intervalos regulares de tiempo. Estos resultados medidos a 325 mu que donde el complejo presenta su máxima absorción, se encuentran recogidos en la Tabla 28.

Como puede observarse, el complejo es muy estable, conservandosse prácticamente inalterado durante 24 horas.

TABLA 28

Tiempo en horas	1	2	3	4	17	24
% de T a 325 mu	13,0	13,8	13,2	13,7	13,8	14,0

II-10. Influencia de la concentración de Co(II).

Se llevan a varios matraces de 100 cc cantidades que oscilan entre 55 y 660 gammas de Co(II). Se añade a cada uno 5 cc de reactivo al 0,25 % y 10 cc de la disolución tampón acético-acetato. Se deja en reposo durante una hora, al cabo de la cual se diluye, se enrasa y se miden los % de transmisión, tomando como blanco una disolución preparada de la misma manera, exenta de Co(II). Los resultados se expresan en la

Tabla 29, siguiente.

TABLA 29

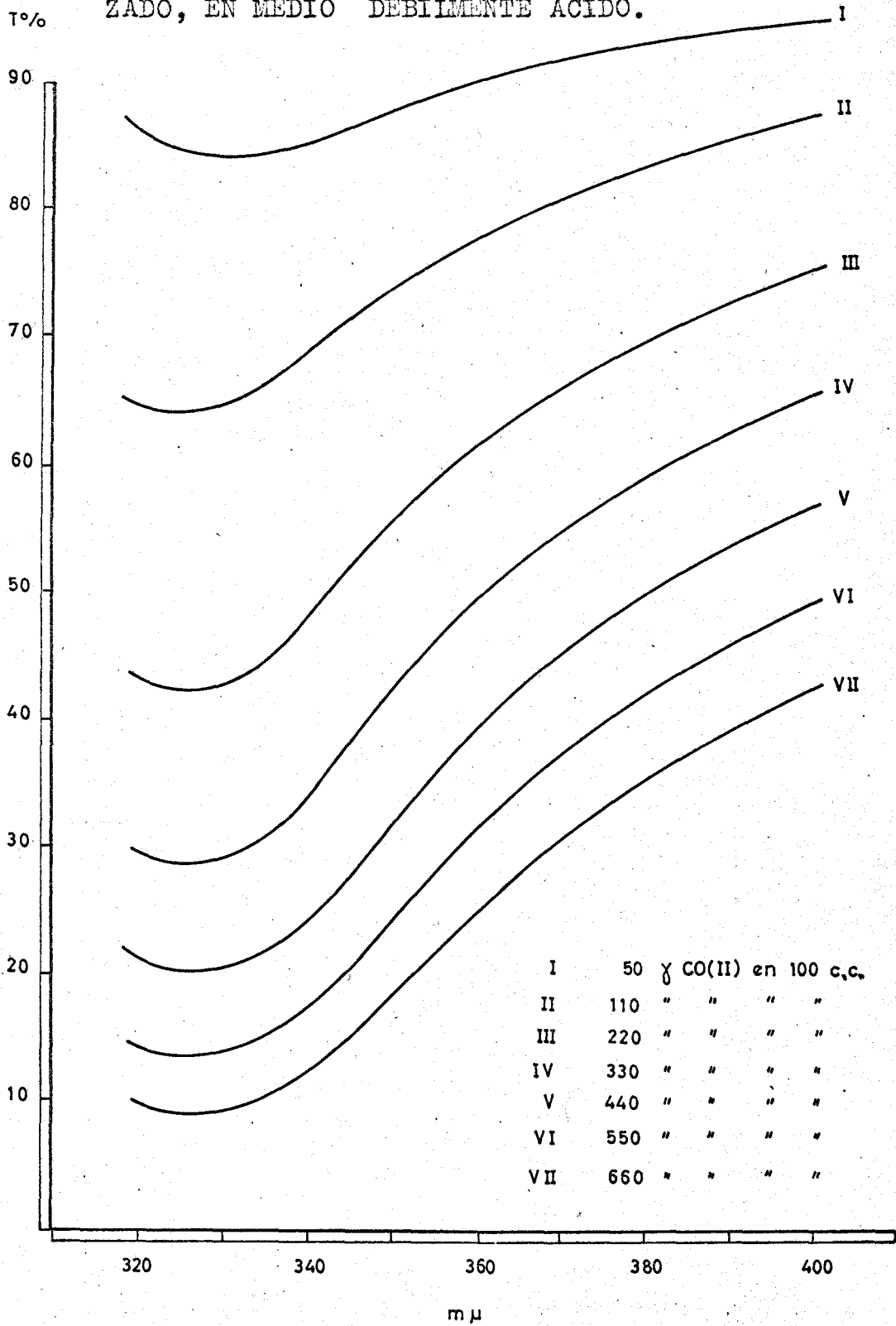
mu	% de T						
	0,5	1,1	2,2	3,3	4,4	5,5	6,6
	ppm de Co(II)						
321	86,0	64,5	43,0	29,8	20,6	14,1	9,6
325	84,4	63,7	41,8	28,4	20,0	13,4	9,0
330	83,9	64,5	42,6	28,9	20,7	13,9	9,6
335	84,4	66,0	44,8	31,0	21,5	14,9	10,1
340	85,3	69,0	48,0	34,2	24,2	17,0	12,1
350	88,2	74,0	55,5	42,0	32,0	24,0	18,0
360	90,1	78,2	62,0	49,5	39,8	31,5	25,1
370	92,0	81,4	66,9	55,0	45,8	37,5	31,0
380	92,8	83,6	70,0	59,0	50,9	43,2	38,6
390	93,7	85,5	72,1	62,9	54,0	45,7	39,5
400	94,5	87,6	75,9	65,9	57,0	49,0	42,7

Estos resultados se representan en la Gráfica XXIII, que nos muestra las curvas % de transmisión-longitud de onda para las distintas concentraciones de Co(II). Todas las curvas presentan un mínimo para 325 mu.

Comparando estas curvas con las que se obtienen en medio amoniacal, se observa un desplazamiento considerable en la zona de absorción del complejo, pues mientras que en medio amoniacal la máxima absorción se presenta a 350, mu en este me

GRAFICA XXIII
TRANSMISION — LONGITUD DE ONDA

ENTRE 321-400 μ Co(II)-DTCO_2 CON EL REACTIVO SINTETI-
 ZADO, EN MEDIO DEBILMENTE ACIDO.



dio debilmente ácido ocurre a 325 mu.

Tambien se observa que la absorción del complejo es mayor en medio ácido que en medio amoniacal, aumentando de esta forma la sensibilidad de la reacción. Esta circunstancia, unida a la ventaja que lleva consigo trabajar en un medio tampón de pH ácido débil, que elimina muchas de las interferencias que presenta la disolución amoniacal, hace más favorable la determinación fotométrica de Co(II) en medio ácido con este reactivo.

II-11. Cumplimiento de la Ley de Beer.

Con los datos de la Tabla 30, se ha representado la Ley de Beer en la Gráfica XXIV. Esta se cumple entre, aproximadamente 1 y 6 ppm de Co(II).

TABLA 30

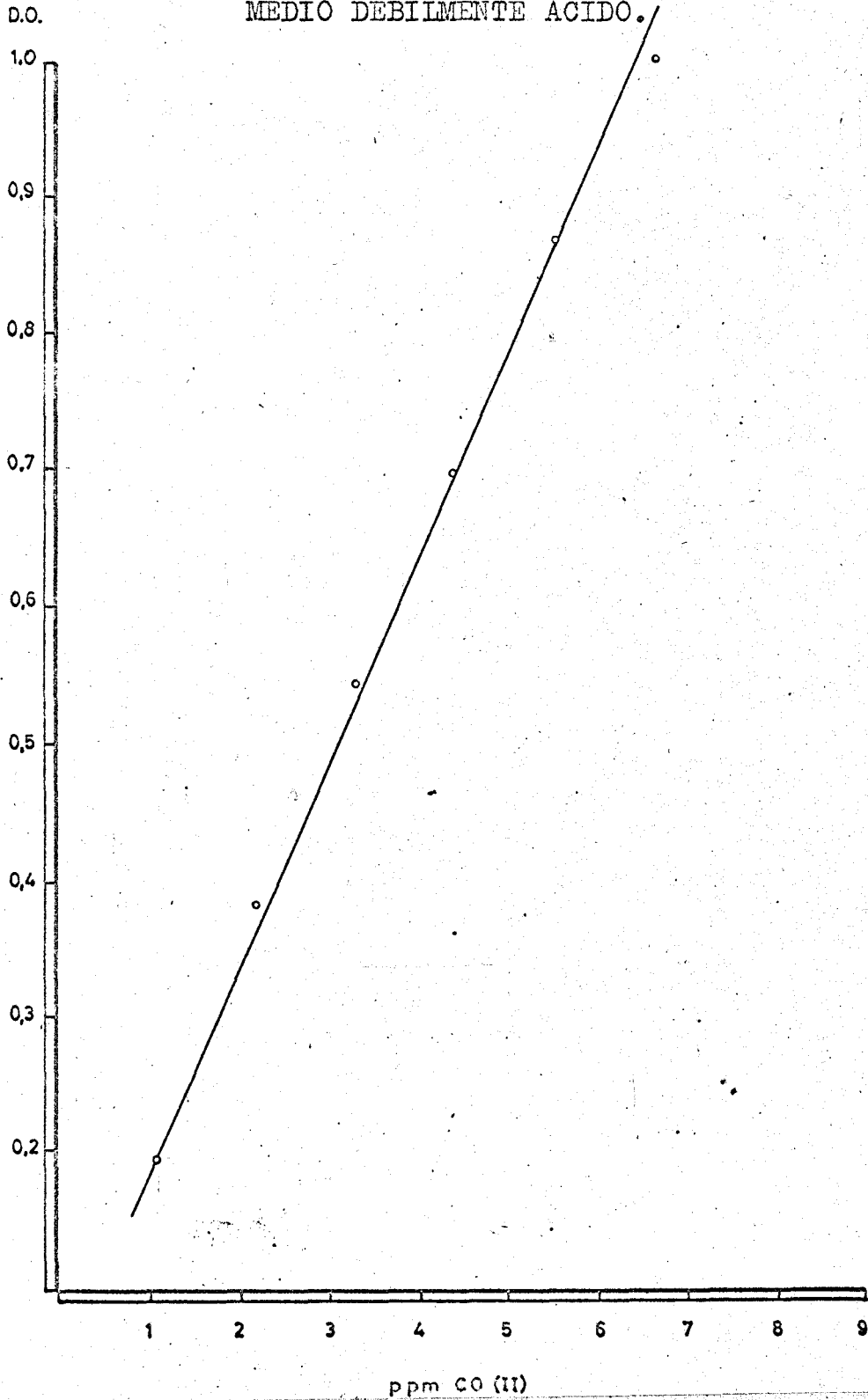
ppm de Co(II)	D. O. a 325 mu
0,5	0,074
1,1	0,195
2,2	0,378
3,3	0,546
4,4	0,700
5,5	0,869
6,6	1,042

En la Gráfica XXIV no se ha representado el punto correspondiente a 0,5 ppm de Co(II), que no obedece dicha ley.

GRAFICA XXIV

LEY DE BEER 325 m μ

DEL COMPLEJO Co(II)-D₂TOH₂, OBTENIDO EN
MEDIO DEBILMENTE ACIDO.



II-12. Coefficiente de extinción molar.

De la expresión $D.O. = \epsilon \cdot c \cdot l$, hemos encontrado que el valor promedio del coeficiente de extinción molar es 9.400, que representa una sensibilidad muy buena para esta reacción.

II-13. Formula del complejo Co(II)-DTHO₂.

Hemos aplicado el método de las variaciones continuas a la determinación de la razón Co(II)/diacetilmonoxima tiosemicarbazona, en el compuesto soluble que estamos estudiando.

Se preparan dos disoluciones de Co(II) y reactivo que tengan la misma concentración molar, siendo ésta de $3,7 \cdot 10^{-4}$ M. En matraces aforados de 25 cc ponemos volúmenes variables de las disoluciones de Co(II) y DTHO₂ procurando que el volumen total de ambas disoluciones sea siempre el mismo, 18,cc. A cada matraz se añaden 2,5 cc de la disolución tampón de pH 4,95. Se deja en reposo durante una hora, al cabo de la cual se diluye con agua destilada y se enrasa. Se miden las densidades ópticas, tomando como blanco, en cada caso, un duplicado sin cobalto, que ha seguido el mismo tratamiento.

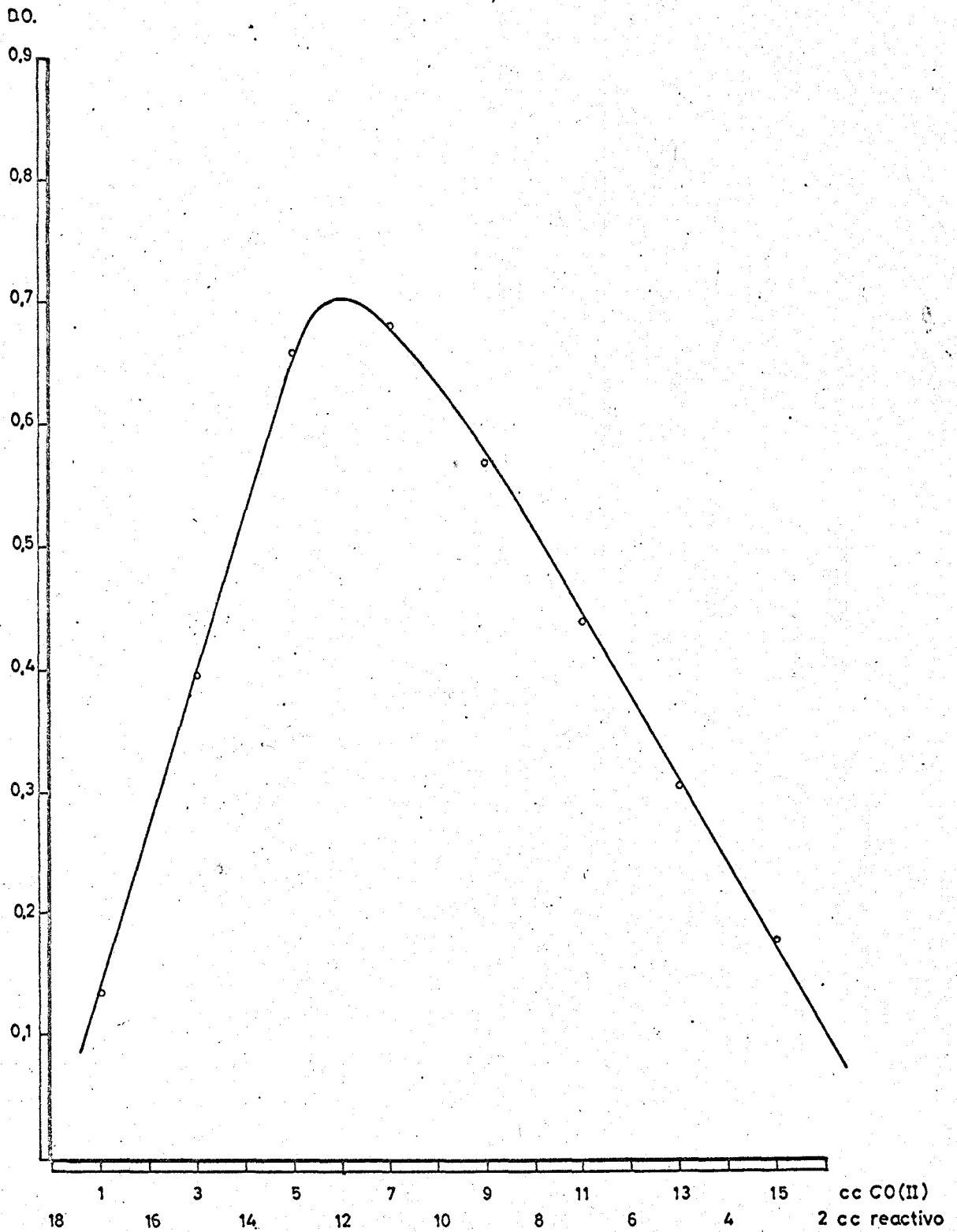
En la Tabla 31 se recogen los datos obtenidos, que a su vez están representados en la Gráfica XXV. Según esta Gráfica, la razón Co(II)/reactivo vale 1/2. Lo que nos indica que cada ión Co(II) se une a dos moléculas de reactivo en las condiciones en que se forma el complejo.

TABLA 31

cc de Co(II)	cc de reactivo	D. O. a 325 mu
1,0	17,0	0,136
3,0	15,0	0,397
5,0	13,0	0,660
7,0	11,0	0,680
9,0	9,0	0,570
11,0	7,0	0,439
13,0	5,0	0,305
15,0	3,0	0,182

GRAFICA XXV
FORMULA DEL COMPLEJO

Co(II)-D₂O₂ OBTENIDO EN MEDIO ACIDO DEBIL



ESTUDIO DEL COMPUESTO Co(II)-DTHO_2 , CON EL REACTIVO SINTETIZADO, EN MEDIO ACIDO DEBIL, EN LA ZONA VISIBLE.

Hemos estudiado la absorción del producto de la reacción entre Co(II) y diacetilmonoxima tiosemicarbazona en la zona visible del espectro, para concentraciones de Co superiores a 6 ppm, cantidad límite que podía determinarse en la zona ultravioleta. La disolución empleada de Co(II) es la misma que venimos utilizando que contiene 109 ppm de Co . Las medidas de los porcentaje de transmisión se hacen en un espectrofotómetro UNICAM sp 600 con cubetas de vidrio de 1,0 cm de espesor.

II-14. Influencia de la concentración de Co(II) .

Conforme al procedimiento que ya venimos siguiendo en este trabajo, se han preparado seis muestras que contienen: 15 cc de reactivo, 10 cc de la disolución tampón acético-acetato de pH 5,3 y cantidades variables de Co(II) que oscilan

entre 870 y 1960 gammas, que diluidas luego a 100 cc en matraces aforados representan concentraciones de 8,7 a 19,6 ppm de Co(II).

La Tabla 32 que sigue, recoge los datos de los % de transmisión de estas muestras, medidos a la hora de preparadas, a longitudes de onda comprendidas entre 400-500 mu. Como blanco se ha tomado una muestra igual en cada caso, exenta de cobalto.

TABLA 32

mu	% de T					
	8,7	11,0	13,0	15,2	17,4	19,6
	ppm de Co(II)					
400	31,2	24,6	19,2	14,1	11,5	9,0
410	34,0	27,3	21,5	16,7	13,3	10,7
420	37,5	30,5	24,3	19,1	15,6	12,5
430	40,7	33,7	27,3	22,0	18,4	14,6
440	43,9	37,8	31,2	25,2	21,7	17,7
450	49,0	42,9	36,0	30,1	26,1	21,6
460	54,9	49,0	42,9	36,0	34,2	27,0
470	60,1	55,6	49,6	43,4	39,3	34,5
480	67,3	63,5	58,9	52,0	47,9	41,6
490	72,0	68,8	64,0	60,1	56,3	49,8
500	77,2	75,9	72,6	67,0	64,0	57,8

II-15. Ley de Beer.

Con los datos de la Tabla 33, se ha representado en la Gráfica XXVI la Ley de Beer a 410 y 420 m μ , zona en que presenta el compuesto su máxima absorción. Dicha Ley se cumple entre 8,7 y 19,6 ppm de Co(II)

TABLA 33

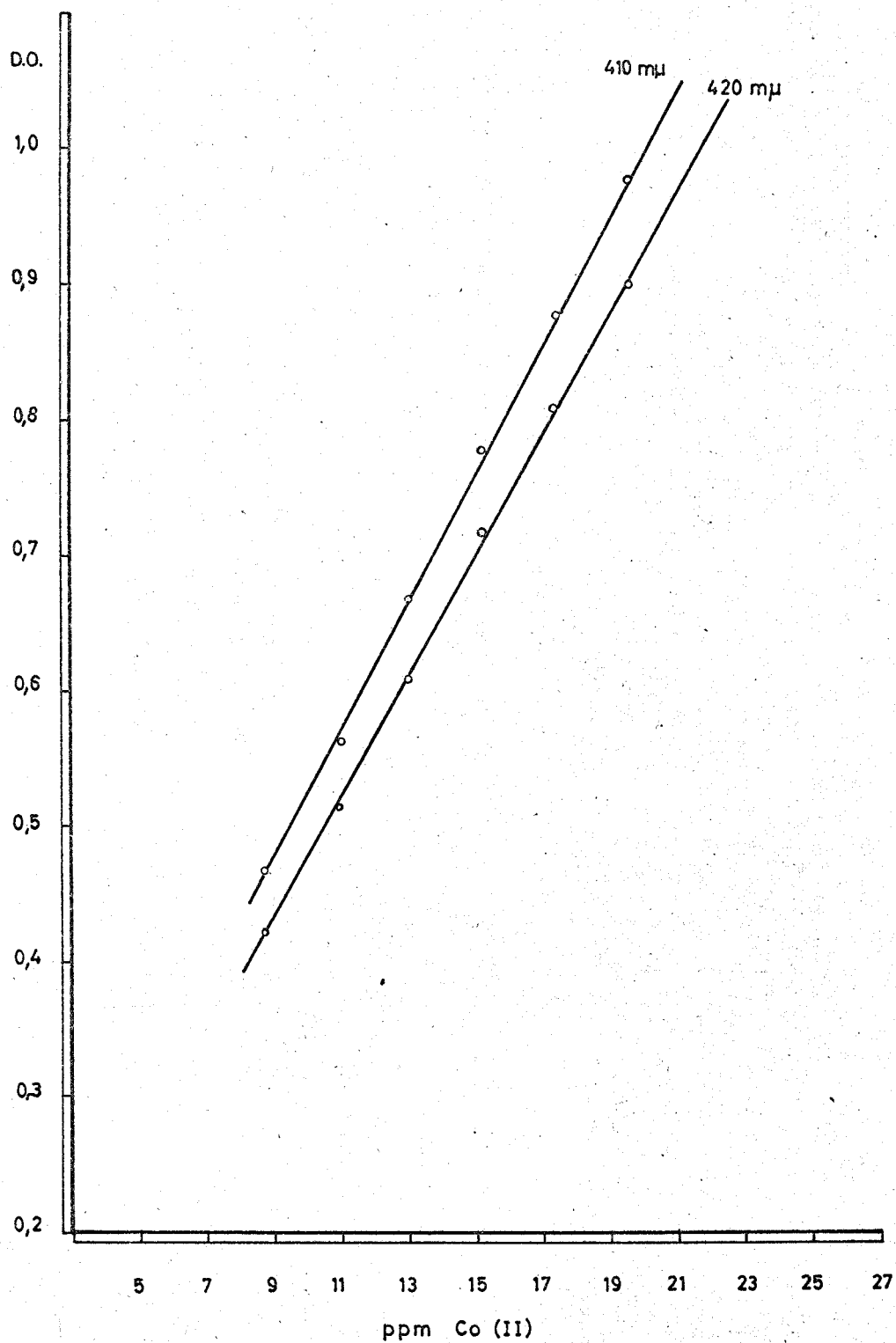
ppm de Co(II)	D.O. a 410 m μ	D.O. a 420 m μ
8,7	0,468	0,424
11,0	0,563	0,515
13,0	0,668	0,611
15,2	0,779	0,719
17,4	0,879	0,808
19,6	0,978	0,902

Los coeficientes de extinción molar a 410 y 420 m μ velen, respectivamente, 3.260 y 3.000 .

GRABICA XXVI

LEY DE BEER A 410 Y 420 m μ

DEL COMPUESTO Co(II)-DTH_2 , CON EL REACTIVO
SINTETIZADO, EN MEDIO ACIDO DEBIL.



II-16. Estudio estadístico del método.

Hemos aplicado los cálculos ya descritos en el complejo de Ni(II) para hacer el estudio estadístico del método. Dicho estudio lo hacemos para el complejo que se obtiene en medio ácido débil al hacer reaccionar el ión Co(II) con diacetilmonoxima tiosemicarbazona.

Se preparan de la forma acostumbrada y en distintas ocasiones, once muestras que contienen: 5,5 ppm de Co(II), 5 cc de D₂TOH al 0,25 % en etanol absoluto y 10 cc de mezcla tampón acético-acetato de pH 4,95. A la hora se mide la D.O. a 325 mμ de cada una de las disoluciones frente a reactivo como blanco, y se obtienen los valores de x que aparecen en la Tabla 34, en la que también figuran los valores de $x - \bar{x}$ y de $(x - \bar{x})^2$, siendo \bar{x} la media aritmética de los once valores de x.

De dicha tabla se deduce los siguientes datos:

$$\bar{x} = 873 \cdot 10^{-3} \quad \text{y} \quad \sum (x - \bar{x})^2 = 1083 \cdot 10^{-6}$$

Aplicando la expresión que nos da la desviación estándar, S,

$$S = \pm \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n-1}}, \quad \text{siendo } n \text{ el nº de muestras,}$$

tenemos:

$$S = \pm \sqrt{\frac{1083 \cdot 10^{-6}}{10}} = \pm 10,4 \cdot 10^{-3}; \quad S = \pm 0,0104$$

La desviación estándar de la media, S_m , dada por

$$S_m = \frac{S}{\sqrt{n}}, \quad \text{vale:} \quad S_m = \frac{10,4 \cdot 10^{-3}}{\sqrt{11}} = 3,1 \cdot 10^{-3}$$

El % de error de la media se calcula a partir de la expresión:

TABLA 34

$x \cdot 10^{-3}$	$x - \bar{X} \cdot 10^{-3}$	$(x - \bar{X})^2 \cdot 10^{-3}$
862	-11	121
890	+17	289
866	- 7	49
870	- 3	9
890	+17	289
860	-13	169
880	+ 7	49
870	- 3	9
870	- 3	9
882	+ 9	81
870	- 3	9

— $\bar{X} = 873$

$$\% \text{ de error} = \pm 100 t S_m / \bar{X}$$

siendo t un parámetro que depende del límite de confianza fijado y de $n-1$ grados de libertad. Fijando como límite de confianza el 95 %, el valor de t para 10 grados de libertad en nuestro caso vale 2,23. Sustituyendo valores numéricos resulta,

$$\% \text{ de error} = \pm 100 \cdot 2,23 \cdot 3,1 \cdot 10^{-3} / 873 \cdot 10^{-3}$$

$$\% \text{ de error} = \pm 0,79$$

El 95 % de las medidas estará comprendido entre

$$0,873 \pm 0,0069$$

lo que representa un porcentaje de error pequeño comparado con el de otras muchas determinaciones fotométricas.

CAPITULO III

ESTUDIO DEL PRODUCTO DE LA REACCION ENTRE
Fe(II) Y DIACETILMONOXIMA TIOSEMICARBAZONA,
PREVIAMENTE SINTETIZADA.

Antecedentes bibliográficos.

Se han descrito numerosos métodos fotométricos para la determinación de hierro, (33), y continuamente se proponen nuevos reactivos ó modificaciones de técnicas existentes . Uno de los más antiguos es el KSCN, que forma un complejo FeSCN^{++} , rojo, cuyas propiedades dependen de las condiciones en que se obtiene. El color palidece con el tiempo y no cumple la ley de Beer.(34).

Más importante es la o-fenantrolina, cuyo complejo ferroso, $\text{Fe}(\text{fen})_3^{++}$, de color rojo, estable entre amplios límites de pH, nos proporciona uno de los mejores métodos actuales para la colorimetría del Fe(II) y, previa reducción, del Fe(III). Se han estudiado numerosos reductores (35) y variadas técnicas aplicables a una extensa gama de materiales,

La extracción del complejo ferroso con CHCl_3 o nitrobenzeno, aumenta la sensibilidad y elimina algunas interferencias

Una revista amplia de las aplicaciones de la o-fenantrolina ha sido publicada por F. Vydra y M. Kopanica (36).

Derivados de la o-fenantrolina ó compuestos análogos, que poseen el agrupamiento .N:C.C:N., se continúan estudiando porque tienen ventajas frente a la o-fenantrolina. El 4,7-difenilderivado, batofenantrolina, tiene un coeficiente de extinción molar de 22400 a 533 mu. Es útil para concentraciones de Fe(II) inferiores a 0,1 ppm.(37)

La 2 2'dipiridina, la 2 2'2'' tripiridina (38) y el 4 4'4''trifenilderivado de este último, son buenos reactivos del Fe(II), sensibles, selectivos, pero, en general, costosos (39).

Hay, sin embargo, muchos reactivos del hierro con estructuras químicas diversas, que no guardan relación con la o-fenantrolina, como el ácido triglicólico (sal amónica)(40). oximas: diacetildioxima, salicilaldoxima y piridín 2 aldoxima, entre otras. La última dá un color estable 5 horas a pH 5,5 - 7,4, con un máximo de absorción a 510 mu, que permite determinar entre 0,5 y 12,9 ppm (41).

Existen también derivados nitrados como el ácido picrámico; complexonas como el AEDT y sus análogos (42); hidrazonas y, como hemos tenido ocasión de indicar en la Introducción de esta Tesis, algunas tiosemicarbazonas, aunque en el caso del Fe(II) solo se ha indicado la resorcil-4-aldehído tiosemicarbazona para el reconocimiento cualitativo, con un pD de 4 (color verde).

En el estudio que venimos haciendo de las aplicaciones analíticas de la diacetilmonoxima tiosemicarbazona, hemos observado que el Fe(II) dá una coloración con la disolución alcohólica del reactivo al 0,25 %, que permite un reco-

nocimiento bastante sensible de este ión (pD 5). La absorción máxima del compuesto ferroso está en el UV próximo. Como no hay en la bibliografía ningún trabajo en que se trate de la aplicación de este reactivo a la determinación fotométrica del Fe(II), nos ha parecido interesante dedicar alguna atención a este problema.

En las páginas que siguen, describimos el uso del reactivo sintetizado. En condiciones especiales se puede usar la mezcla diacetilmonoxima y tiosemicarbazida, con el fin indicado antes. Como estas investigaciones continúan y para no alargar excesivamente este trabajo, vamos a exponer los resultados conseguidos con diacetilmonoxima tiosemicarbazona, trabajando en medios amoniacal y acético-acetato, en la zona ultravioleta próxima y en la visible.

Disoluciones empleadas.

Disolución de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ Mallinckrodt que tiene 1,017 g por litro, según valoración gravimétrica por precipitación como hidróxido y pesada como Fe_2O_3 , previa oxidación con H_2O_2 . Por dilución conveniente de ésta, hemos preparado otra que tiene 101 ppm de Fe(II).

Disolución de diacetilmonoxima tiósemicarbazona, DTOH_2 , al 0,25 % en etanol absoluto.

Disolución de NH_3 1:10.

Disolución de mezcla tampón acético-acetato de pH 5,3, obtenida adicionando 56 g de CH_3COONa a 75 cc de H_2O y 24 cc de CH_3COOH de la cual se toman 10 cc y se diluyen a 100 cc con agua destilada. Las sustancias que componen la mezcla tampón son de calidad r.a.

Aparatos utilizados.

Espectrofotómetro BECKMANN DU, cubetas de sílice de 1,0 cm de espesor, para el estudio en la zona UV próxima.

Espectrofotómetro UNICAM sp 600, cubetas de vidrio de 1,0 cm de espesor, para el estudio en la zona visible.

Peachímetro RADIOMETER, con electrodos de vidrio.

ESTUDIO DEL PRODUCTO DE LA REACCION COLOREADA ENTRE Fe(II) Y DIACETILMONOXIMA TIOSEMICARBAZONA, PREVIAMENTE SINTETIZADA, EN MEDIO AMONICAL, EN LA ZONA ULTRAVIOLETA PROXIMA.

Cuando se añade unos cc de diacetilmonoxima tiosemicarbazona al 0,25 % sobre una disolución que contiene una pequeña cantidad de Fe(II), aparece una coloración roja intensa que se transforma lentamente en parda al añadir lo cc de NH_3 1:10. La densidad óptica de esta disolución coloreada es proporcional a la cantidad de Fe(II) que se halla presente.

Hemos encontrado como cantidad óptima de reactivo para el desarrollo del color en el compuesto Fe(II)- DIOH_2 la de 5 cc de la disolución al 0,25 % en etanol absoluto, y es la que hemos empleado tanto en medio ácido como amoniacal.

III-1. Influencia de la concentración de Fe(II).

Se han preparados seis muestras que contienen de 100 a 600 gammas de Fe(II), 5 cc de DIOH_2 al 0,25 % y lo cc de

NH_3 1:10 en matraces aforados de 100 cc. Se deja que evolucione el color y se estabilice por espacio de una hora. Simultáneamente se prepara otra muestra de igual composición y tratamiento que las anteriores, exenta de Fe(II), que se toma como blanco.

Al cabo de una hora se diluyen a 100 cc y se miden los porcentajes de transmisión en el intervalo 340-400 μ . Estos resultados aparecen en la Tabla 35. En la Gráfica XXVII, se han representado las curvas de transmisión-longitud de onda del compuesto Fe(II)- DTHOH_2 en medio amoniacal. Dichas curvas presentan un mínimo muy poco marcado a 375 μ . A partir de 360 μ los % de transmisión experimentan pequeñas variaciones.

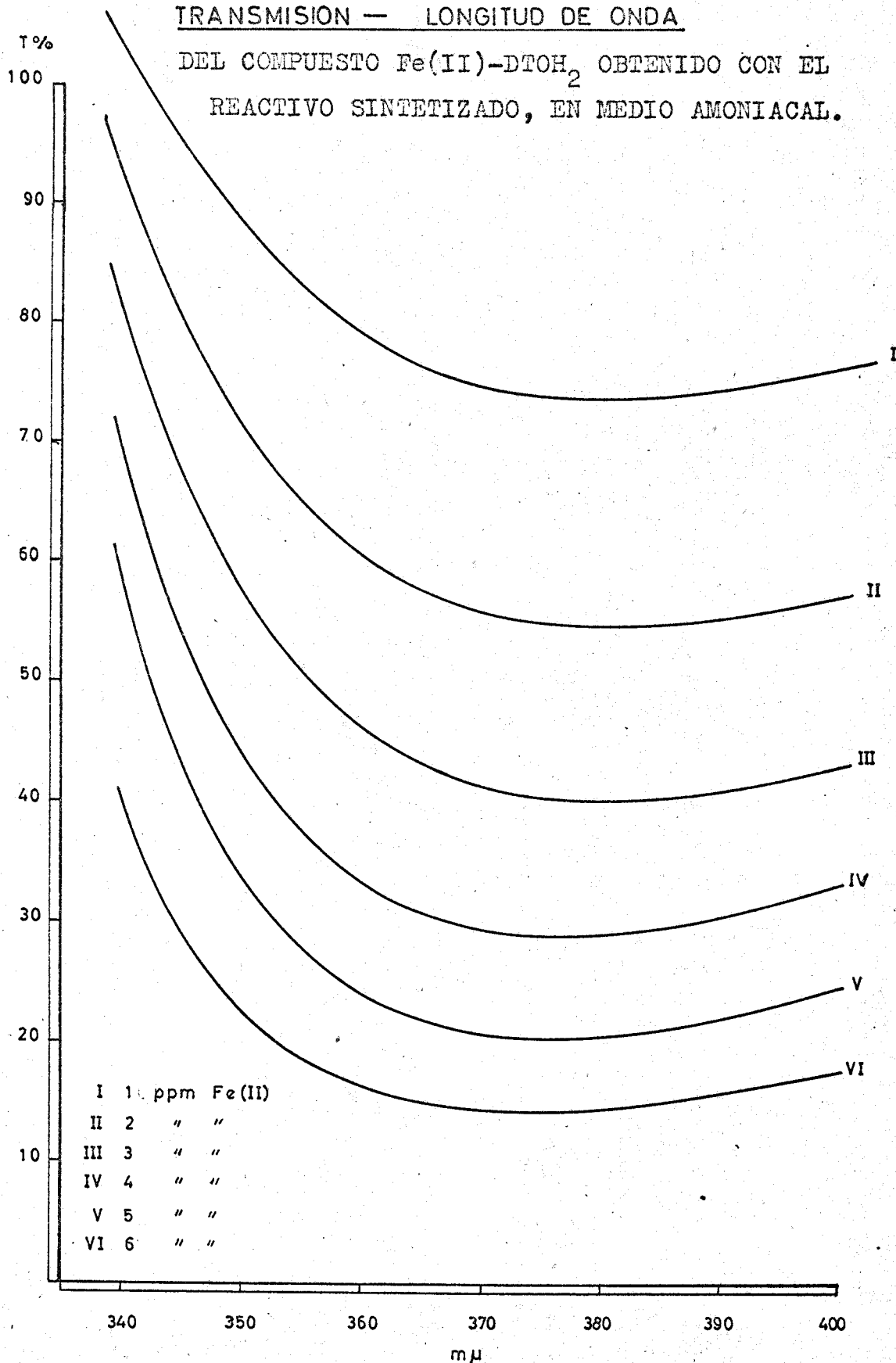
TABLA 35

mu	% de T					
	1	2	3 ppm de Fe(II)	4	5	6
340	-	92,9	81,2	69,0	58,0	39,2
345	94,0	81,2	68,0	54,5	43,6	29,2
350	88,0	71,0	56,8	43,5	33,1	24,7
355	81,5	65,0	50,2	36,8	27,2	18,9
360	79,0	60,4	46,0	33,2	24,1	16,4
365	77,0	58,0	43,4	30,9	22,1	15,0
370	75,8	56,8	41,5	30,3	21,0	14,9
375	75,0	56,0	40,9	29,2	20,7	14,6
380	74,1	55,0	40,8	29,5	20,9	14,9
390	74,1	55,3	41,3	30,6	21,7	15,1
400	75,4	57,5	42,9	33,0	24,0	17,6

GRAFICA XXVII

TRANSMISION — LONGITUD DE ONDA

DEL COMPUESTO Fe(II)-DTCOH_2 OBTENIDO CON EL
 REACTIVO SINTETIZADO, EN MEDIO AMONIACAL.



III-2. Ley de Beer.

Con los dtos de la Tabla 36 hemos representado la Ley de Beer, poniendo las D.O. en ordenadas y en abscisas la concentración de Fe(II) en ppm. La perfecta alineación de todos los puntos, pone de manifiesto el cumplimiento de dicha ley para concentraciones de hierro comprendidas entre 1 y 6 ppm, como puede verse en la Gráfica XXVIII.

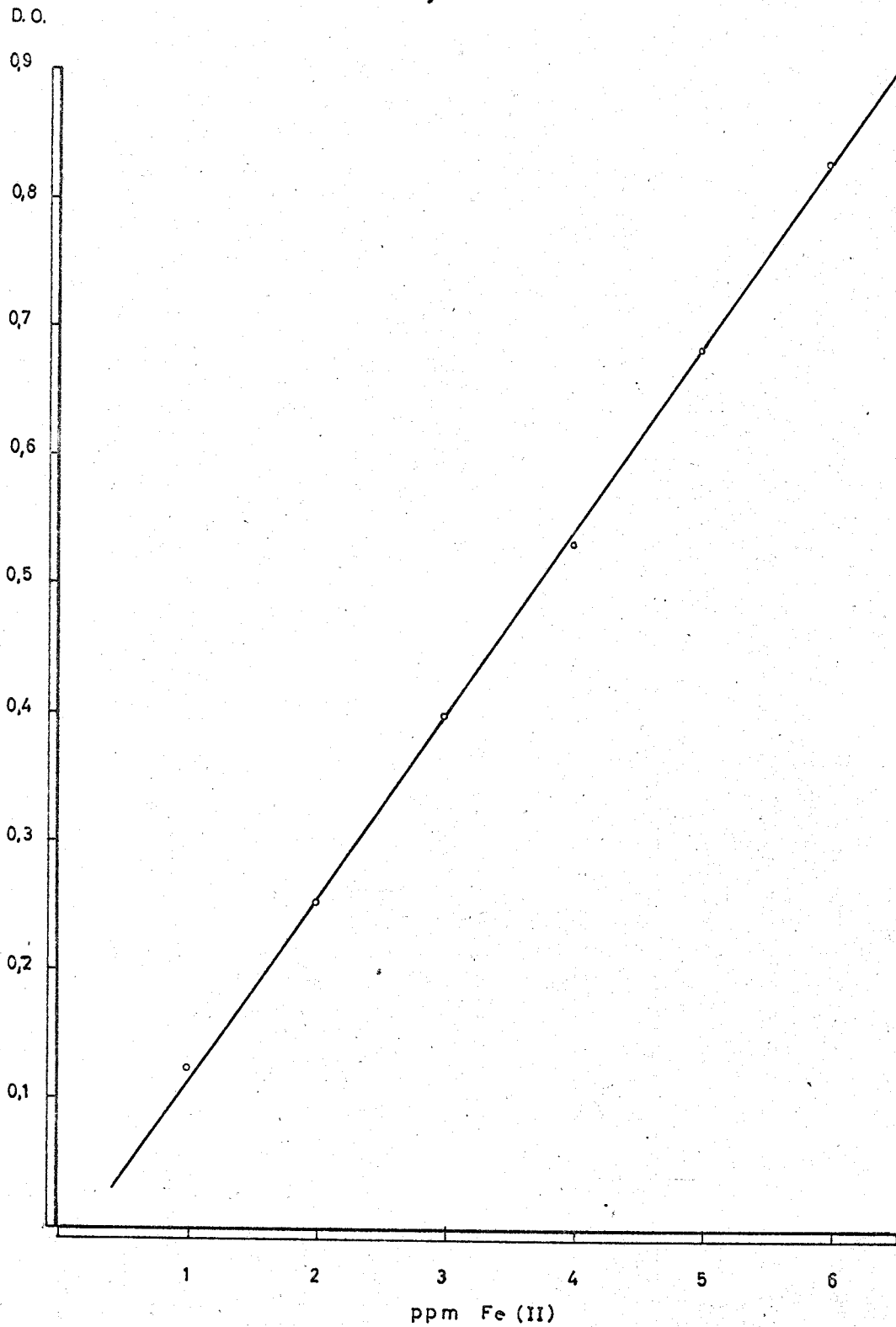
TABLA 36

ppm de Fe(II)	D. O. a 375 μ
1	0,125
2	0,254
3	0,400
4	0,534
5	0,685
6	0,832

Hemos calculado el coeficiente de extinción molar de esta reacción, encontrándose el valor de 7.390, que representa una sensibilidad buena para este compuesto. No obstante el valor de dicho coeficiente aumenta considerablemente cuando el color se desarrolla en medio ácido débil de pH próximo a 5 como en seguida veremos.

GRAFICA XXVIII
LEY DE BEER A 375 mμ

DEL COMPLEJO Fe(II)-DTON₂ OBTENIDO CON EL REAC-
TIVO SINTETIZADO , EN MEDIO AMONICAL.



ESTUDIO DEL PRODUCTO DE LA REACCION COLOREADA ENTRE Fe(II) Y DIACETILMONOXIMA TIOSEMICARBAZONA, PREVIAMENTE SINTETIZADA, EN MEDIO ACIDO DEBIL, EN EL ULTRAVIOLETA PROXIMO.

El compuesto que se obtiene haciendo reaccionar el Fe(II) con la diacetilmonoxima tiosemicarbazona, en medio ácido débil, mediante la adición de 10 cc de la disolución tampón acético-acetato de pH 5,3, presenta una coloración roja, que se intensifica y pasa a púrpura en el momento de añadir el ácido, evolucionando luego a parda amarillenta.

III-3. Estabilidad con el tiempo de la disolución coloreada.

Después de dejar en reposo durante una hora, el compuesto Fe(II)-D₂TOH₂, obtenido en medio ácido, para que evolucione el color y se estabilice totalmente, se ha medido el porcentaje de transmisión a intervalos regulares de tiempo a 335 mμ, longitud de onda en la que presenta el complejo

su máxima absorción. La muestra que nos ha servido para hacer estas medidas tiene la siguiente composición:

300 gammas de Fe(II)

5 cc de DIOH_2 al 0,25 % en etanol absoluto

10 cc de disolución tampón acético-acetato de pH 5,3

Esta mezcla se prepara en un matraz aforado de 100 cc, que se diluye y enrasa en el momento de ser medida. En este momento, la concentración de Fe(II) es de 3 ppm.

Los resultados que se exponen a continuación, ponen de manifiesto la estabilidad del complejo, Tabla 37. Los porcentajes de transmisión que aparecen en dicha tabla se han hecho, tomando como blanco una muestra preparada de la misma manera, exenta de Fe(II).

TABLA 37

Tiempo en horas	1	2	3	4	72
% de T a 335 mu	24,1	24,1	24,0	23,9	23,0

III-4. Influencia de la concentración de Fe(II).

Se han preparado varias muestras que tienen de 100 a 450 gammas de Fe(II), 5 cc de DIOH_2 al 0,25 % y 10 cc de la disolución tampón acético-acetato de pH 5,3 en matraces aforados de 100 cc. Se deja estar en reposo durante una hora al cabo de cual, se diluye, se enrasa, y se miden los porcentajes de transmisión en el intervalo 320-400 mu, frente a

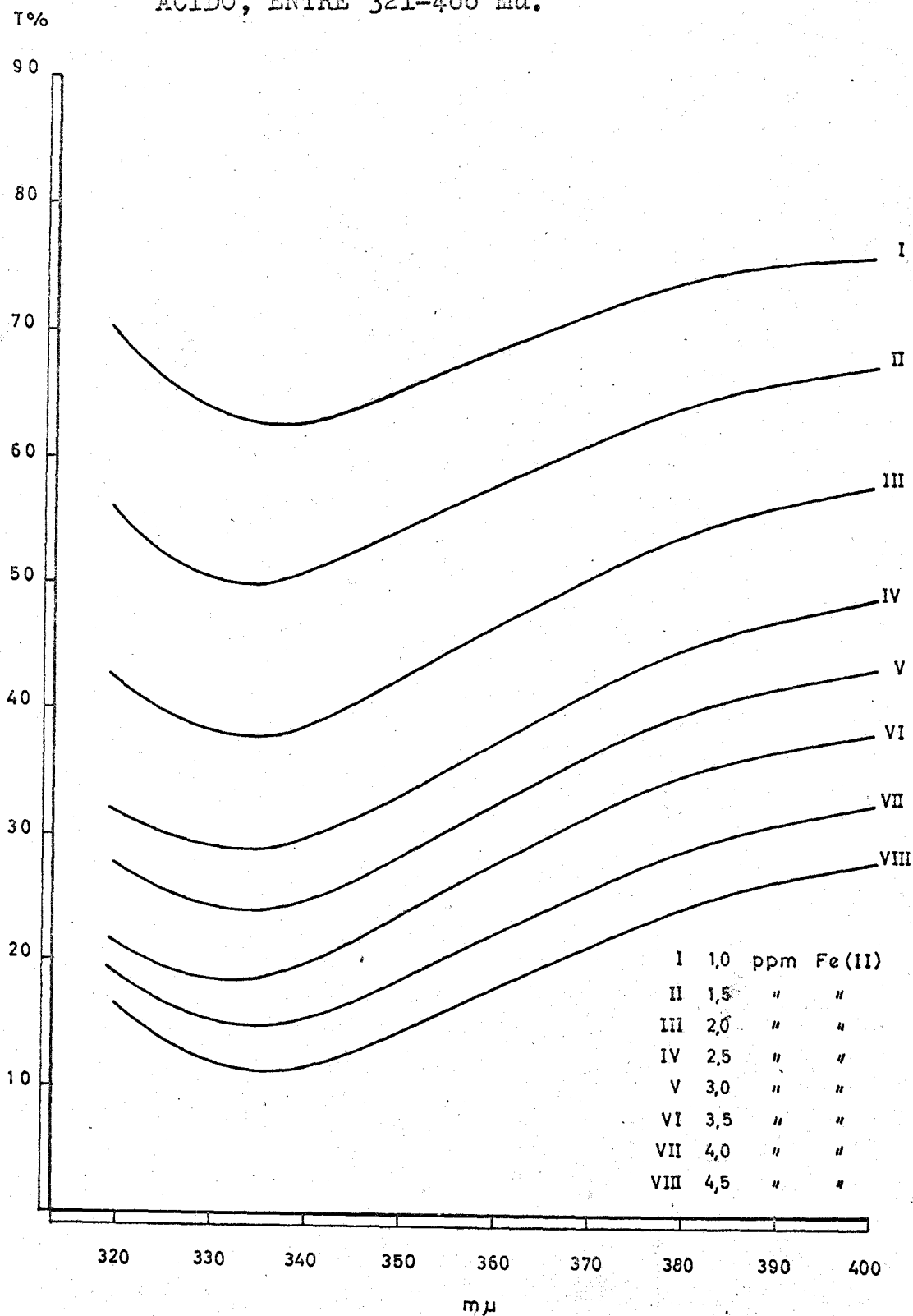
un blanco preparado de igual forma, exento de hierro. Los valores que se obtienen se recogen en la Tabla 38. Como puede apreciarse, en la Gráfica XXIX, las curvas de transmisión del compuesto en función de la longitud de onda, presentan un mínimo a 335 μ , zona de mayor absorción de las disoluciones coloreadas.

TABLA 38

mu	% de T							
	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5
	ppm de Fe(II)							
321	68,0	54,5	41,2	30,7	26,5	19,5	18,0	15,5
325	66,9	52,8	40,1	30,0	25,6	19,1	16,9	14,1
330	63,5	50,1	38,2	28,9	24,0	18,6	14,9	12,0
335	63,1	50,2	37,9	29,1	24,0	18,6	14,7	11,3
336	62,8	49,9	38,3	29,1	24,0	19,0	15,0	11,7
338	62,9	50,0	38,6	29,1	24,2	19,0	15,0	11,9
340	63,1	51,8	29,2	30,9	24,9	19,8	15,9	11,9
345	64,1	52,4	40,6	31,2	26,6	21,9	17,0	13,0
350	66,0	54,0	42,6	33,5	28,9	23,2	18,6	14,5
355	67,8	55,7	44,8	35,4	30,8	25,7	20,4	16,1
360	69,0	58,0	47,0	38,0	33,1	28,1	22,0	18,1
370	71,9	61,9	51,3	42,6	36,5	31,5	25,9	23,1
380	74,0	64,2	54,5	45,0	40,0	35,0	29,1	24,2
390	75,0	66,0	55,6	46,5	41,9	36,9	30,9	26,3
400	76,8	68,0	58,0	49,0	43,9	38,5	33,0	28,7

GRAFICA XXIX
TRANSMISION — LONGITUD DE ONDA

DEL COMPLEJO Fe(II)-DTHO₂, EN MEDIO DEBILMENTE
ACIDO, ENTRE 321-400 mμ.



III-5. Cumplimiento de la Ley de Beer.

Se han medido los valores de la densidad óptica a 335 mu de las ocho disoluciones anteriores que tienen diferentes cantidades de Fe(II), Tabla 39 . Llevados estos datos sobre ejes coordenados se obtiene una línea recta, según se encuentra representada en la Gráfica XXX. La ley de Beer se cumple entre 1 y 4,5 ppm de Fe(II).

TABLA 39

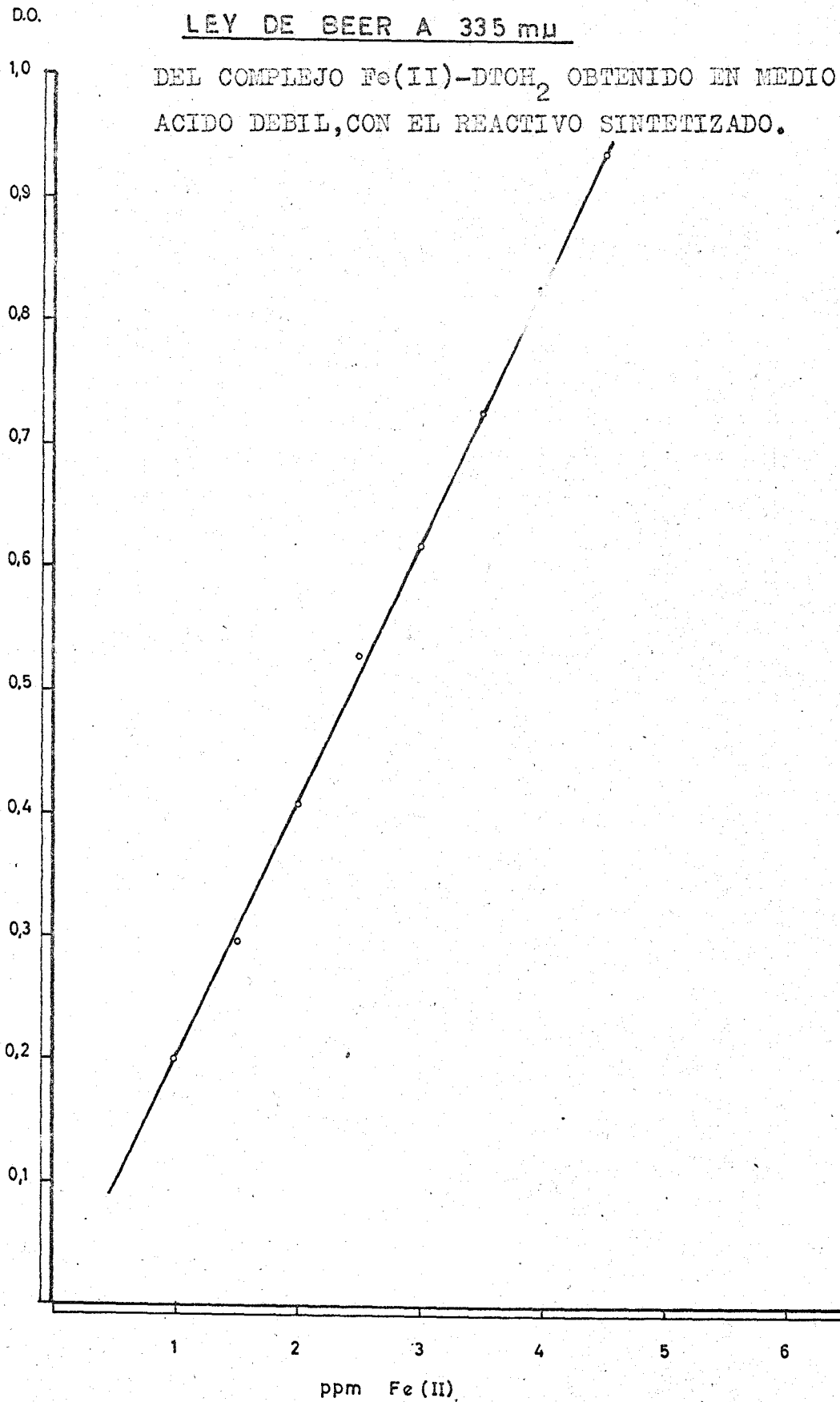
ppm de Fe(II)	D. O. a 335 mu
1	0,200
1,5	0,298
2	0,411
2,5	0,534
3	0,620
3,5	0,730
4	0,820
4,5	0,940

El coeficiente de extinción molar del producto de la reacción entre Fe(II) y DIOH_2 en medio ácido débil, vale 11.490 , lo que representa una sensibilidad muy buena para esta reacción. Dado que el compuesto obtenido en medio ácido débil es más sensible que el que se obtiene en medio amoniacal, además de eliminarse muchas interferencias en aquel medio, se propone la fotometría del Fe(II) a pH 5,3.

GRAFICA XXX

LEY DE BEER A 335 mμ

DEL COMPLEJO $Fe(II)-DTCO_2$ OBTENIDO EN MEDIO
ACIDO DEBIL, CON EL REACTIVO SINTETIZADO.



III-6. Estudio estadístico del método.

Para hacer el estudio estadístico del método, hemos aplicado los mismos cálculos ya descritos en los capítulos I y II. Para ello se han preparado once muestras en distintas ocasiones, del complejo Fe(II)-DTHO_2 a pH ácido débil, conteniendo todas ellas 3 ppm de Fe(II).

Representando por x los valores de la D.O. a 335 μ de cada una de las muestras; por $x-\bar{X}$ las diferencias que existen 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 4o, siguiente.

TABLA 4o

$x \cdot 10^{-3}$	$x-\bar{X} \cdot 10^{-3}$	$(x-\bar{X})^2 \cdot 10^{-3}$
619	+ 6	36
619	+ 6	36
623	+10	100
615	+ 2	4
595	-18	324
600	+13	169
610	- 3	9
610	- 3	9
621	+ 8	64
619	+ 6	36
621	+ 8	64
<hr/>		
$\bar{X} = 613$		

De la Tabla anterior se deduce que:

$$\bar{X} = 613 \cdot 10^{-3} \quad \text{y} \quad \sum (x - \bar{X})^2 = 851 \cdot 10^{-6}$$

Calculando la desviación estandar, S, de la expresión:

$$S = \frac{1}{n-1} \sqrt{\sum (x - \bar{X})^2}, \quad \text{siendo } n \text{ el nº de muestras,}$$

se obtiene

$$S = \frac{1}{10} \sqrt{\frac{851 \cdot 10^{-6}}{10}} = 9,2 \cdot 10^{-3} \quad ; \quad S = \frac{1}{10} 0,0092$$

La desviación estandar de la media, S_m , dada por

$$S_m = \frac{S}{\sqrt{n}}, \quad \text{vale: } S_m = \frac{9,2 \cdot 10^{-3}}{\sqrt{11}} = 2,78 \cdot 10^{-3}.$$

El % de error de la media se calcula a partir de la expresión

$$\% \text{ error} = \frac{1}{t} 100 \pm S_m / \bar{X}$$

siendo t un parámetro que depende del límite de confianza fijado y de $n-1$ grados de libertad. Fijando como límite de confianza el 95 %, el valor de t para 10 grados de libertad en nuestro caso, vale 2,23. El % de error será entonces,

$$\% \text{ de error} = \frac{1}{2,23} 100 \cdot 2,23 \cdot 2,78 \cdot 10^{-3} / 613 \cdot 10^{-3}$$

$$\% \text{ de error} = \pm 1,00 \%$$

por tanto, el 95% de las medidas estará comprendido entre $0,613 \pm 0,0061$, ya que la tercera cifra es dudosa. El porcentaje de error está por debajo de otras muchas determinaciones fotométricas.

ESTUDIO DEL COMPUESTO Fe(II)-DTH_2 CON EL REACTIVO PREVIAMENTE SINTETIZADO, EN MEDIO ACIDO DEBIL, EN LA ZONA VISIBLE.

III-7. Influencia de la concentración de Fe(II).

Siguiendo el mismo procedimiento, se preparan varias muestras, en matraces aforados de 100 cc cuya composición es la siguiente:

De 1 a 8 ppm de Fe(II)

5 cc de DTH_2 al 0,25 % en etanol absoluto.

10 cc de la disolución tampón de pH 5,3.

Los % de transmisión, medidas a la hora, en el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 400-600, frente a reactivo como blanco, se encuentran en la Tabla 41 . La Gráfica XXXI representa las curvas de transmisión-longitud de onda, para las distintas concentraciones de Fe(II). Como puede observarse, estas curvas no presentan ningún mínimo, ya que éste se halla en la zona ultravioleta próxima, según acabamos de estudiar en el apartado anterior.

La determinación del Fe(II) con diacetilmonoxima tiosemi-carbazona presenta la ventaja, con respecto al Ni(II) y Co(II), de que el producto de la reacción absorbe en la zona visible del espectro, con una sensibilidad muy aceptable, lo que permite trabajar con un espectrofotómetro más sencillo. La sensibilidad de la reacción se deduce del coeficiente de extinción molar. Dicho coeficiente vale a 410 y 420 μ , 5.680 y 5.140 respectivamente.

TABLA 41

μ	% de T					
	1	1,5	2	2,5	3	3,5
	ppm de Fe(II)					
400	77,6	68,6	60,6	52,2	46,8	41,3
410	78,2	69,6	62,5	54,8	49,5	44,1
420	79,9	72,5	65,3	58,5	52,3	47,7
430	82,5	74,7	68,7	62,4	56,9	52,0
440	83,8	78,0	71,7	65,8	60,3	56,7
450	86,1	80,2	76,0	69,7	65,3	61,7
460	88,2	83,8	79,2	74,1	69,4	66,9
470	90,3	85,2	81,5	77,5	73,3	70,6
480	91,6	87,0	84,5	80,0	77,4	74,5
490	91,6	88,5	85,9	82,7	78,9	77,7
500	94,6	92,0	87,5	86,7	83,0	81,7
520	95,7	95,0	91,9	90,0	86,5	86,9
540	99,0	94,3	95,7	93,0	92,5	89,0
560	96,5	94,5	94,2	93,0	89,9	91,0
600	96,5	94,6	92,2	94,0	89,7	93,0

TABLA 41 (Continuación)

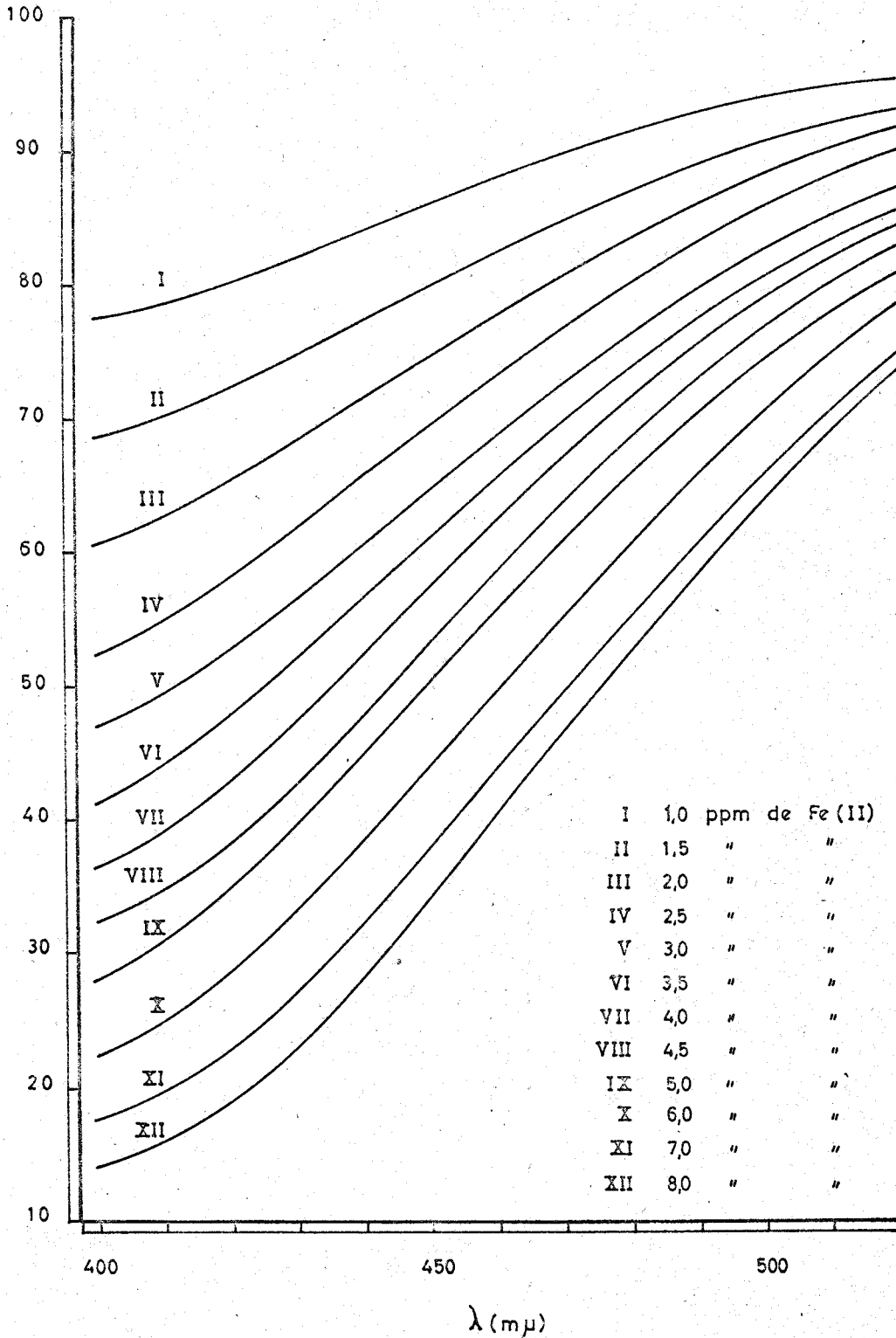
mu	% de T					
	4	4,5 ppm	5 de	6 Fe(II)	7	8
400	36,7	32,4	28,2	22,2	17,5	14,0
410	38,9	34,7	31,5	24,9	20,1	16,2
420	43,0	38,9	35,5	28,5	23,1	19,4
430	47,0	43,0	39,7	33,0	27,4	23,2
440	52,2	47,0	44,8	38,2	32,3	28,3
450	57,0	53,4	50,2	43,8	37,7	34,0
460	63,0	59,2	56,2	50,0	44,4	40,8
470	68,5	63,8	61,3	55,5	49,9	46,6
480	72,0	68,5	65,0	60,0	54,6	52,0
490	75,2	72,0	69,5	64,7	59,9	57,5
500	79,5	76,2	74,3	70,2	65,4	63,4
520	86,0	82,5	81,2	79,0	75,0	74,2
540	88,5	86,6	85,6	83,7	79,9	79,2
560	90,0	87,8	86,1	84,2	81,0	81,7
600	92,2	91,0	89,6	87,7	85,3	87,2

GRAFICA XXXI

TRANSMISION-LONGITUD DE ONDA

ENTRE 400-600 μ , DEL COMPUESTO Fe(II)-DTCOH_2 ,
OBTENIDO EN MEDIO ACIDO DEBIL, CON EL REACTI-
TIVO SINTETIZADO.

%T



λ (m μ)

III-8. Ley de Beer.

En la Gráfica XXXII, se ha representado la ley de Beer midiendo las densidades ópticas de las disoluciones de los complejos obtenidos variando la cantidad de Fe(II), a 410 y 420 μ y llevandolo sobre el eje de ordenada. En abscisas se llevan los valores de las concentraciones de Fe(II), en ppm. La alineación de todos sus puntos nos indica que el compuesto cumple la ley de Beer, entre 1 y 8 ppm de Fe(II).

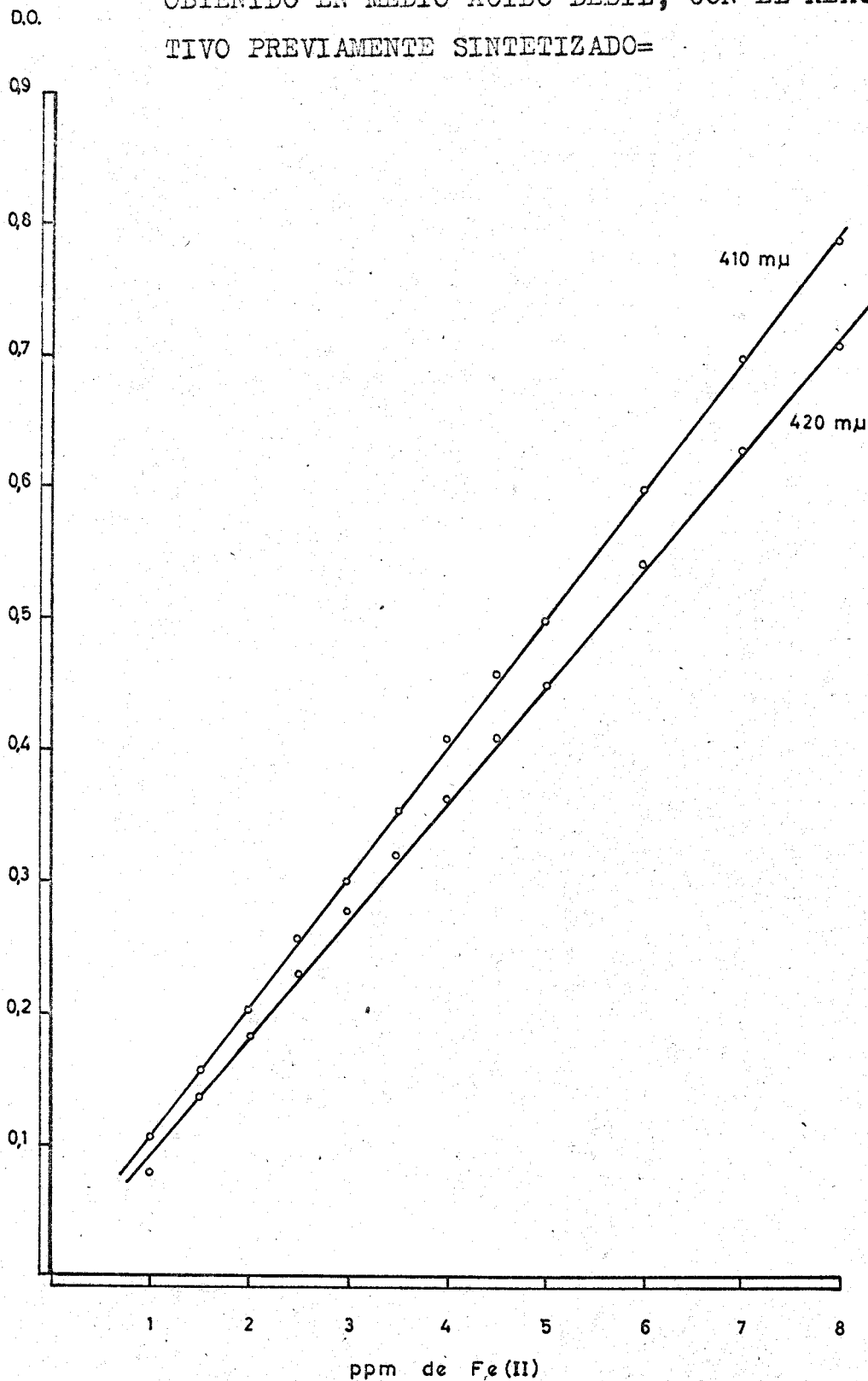
Los valores de las D.O. para las distintas concentraciones de hierro aparecen en la Tabla 42 .

TABLA 42

ppm de Fe(II)	D.O. a 410 μ	D.O. a 420 μ
1	0,106	0,098
1,5	0,1575	0,140
2	0,204	0,185
2,5	0,262	0,234
3	0,305	0,281
3,5	0,356	0,322
4	0,410	0,367
4,5	0,460	0,410
5	0,500	0,450
6	0,601	0,545
7	0,699	0,632
8	0,790	0,712

GRAFICA XXXII
LEY DE BEER

A 410 Y 420 m μ , DEL COMPLEJO Fe(II)-DTONH₂
OBTENIDO EN MEDIO ACIDO DEBIL, CON EL REAC-
TIVO PREVIAMENTE SINTETIZADO=



CAPITULO IV

INTERFERENCIAS

Interferencias.

La interferencia más importante en la determinación del Ni(II) es el Co(II) y a la inversa, dado que ambos elementos tienen propiedades iónicas muy parecidas y es difícil encontrar un reactivo para uno de ellos que no reaccione también con el otro. El problema de la determinación de estos iones cuando se encuentran juntos es antiguo y consideramos una de las circunstancias más favorables al reactivo aquí estudiado, el que permita una determinación simultánea de ambos aunque la del Ni(II) sea indirecta, según veremos más adelante.

Muy brevemente vamos a indicar los procedimientos más importantes usados en la separación Ni-Co.

Muy útil es la extracción del complejo Ni-dimetilglicoxima con CHCl_3 . La solubilidad de este complejo de Ni es de 0,03 mg/cc. El Co(II) no se extrae aunque consume reactivo, y puede estar presente en cantidad mil veces mayor.(43).

El Co(II) puede extraerse de su disolución CLH 8,3 N

con fosfato tributílico-tolueno (2:1). Un exceso de Ni(II) de tres veces la cantidad de Co(II) no impide la separación, en la que se basa un método para determinar Cobalto en presencia de níquel (44).

La extracción de Co(II) con sulfocianuro y alcohol amílico, solo ó mezclado con éter, es un buen procedimiento para separar cobalto de níquel y Fe(III), previa reducción ó enmascaramiento de este último (45). Se han hecho muchas aplicaciones de esta técnica. La elevada concentración de sulfocianuro que hay que emplear, dificulta la recuperación del Ni(II) de la restante disolución acuosa.

La separación cromatógráfica de estos iones, se consigue añadiendo bitartrato sódico 0,200 molar y pasando la disolución a través de una columna de alúmina. El cromatograma se desarrolla con agua y el complejo Co-tartrato, menos adsorbido, se extrae cuantitativamente con ClH 0,1 molar (46).

Más importancia tienen las separaciones basadas en la facilidad con que el Co(II) forma aniones complejos y en la aplicación de resinas cambiadoras de anión de base fuerte, especialmente DOWEX LX8.

Hasta 30 mg de Co(II) como cianato complejo a pH 6,5-8, quedan retenidos en una columna (10x1 ml) de DOWEX LX8 (47).

El complejo de Co retenido por la columna se separa con la resina de ésta y se extrae por lavado con ClH al 20%. Al final se determina midiendo la densidad óptica a 620 m μ , del complejo $\text{Co}(\text{CNO})_4^{--}$.

También se aprovecha la formación de CoCl_4^{--} . Se pueden separar Ni y Co entre sí y de grandes cantidades de hierro. Ni(II) y Co(II) son retenidos por una columna de 1 cm de dia-

metro por 75 cm de longitud (dimensiones que dependen de la cantidad de iones presentes), llena de DOWEX LX8, cuando estan disueltos en una mezcla del 90 % de acetona y 10 % de ClH 6M, El Fe(III) no es retenido. Posteriormente se eluyen con otra mezcla de 70 % de acetona y 30 % de ClH 2 M, saliendo primero el Ni y luego el Co(48).

Este método ha sido empleado para la determinación de Co(II) en aleaciones de níquel y aceros(49).

Todas estas técnicas, si bien permiten una separación completa en la mayoría de los casos, introduce una manipulación que carece de rapidez, factor éste de gran importancia si se tiene en cuenta la tendencia cada vez mayor, a la simplificación en las técnicas analíticas sostenidas por el análisis instrumental.

Otro de los procedimientos usados para la eliminación de interferencias es el del empleo de agentes enmascarantes. La adición de fracciones de gramo de tartrato, citrato, cianuro, AEDT, etc., a la disolución donde se halla el ión a determinar, pueden, en condiciones adecuadas, enmascarar a otros iones como Fe, Cu, etc., que frecuentemente se encuentran junto a Co y Ni y que constituyen una interferencia para la fotometría de éstos.

Pero cuando el elemento que interfiere es muy semejante, tal es el caso de Ni y Co, ambos responden de la misma manera frente al agente enmascarante, siendo difícil encontrar un agente selectivo de enmascaramiento.

Numerosos ensayos preliminares con tartrato, AEDT, cianuro, etc. no tuvieron éxito. Sin embargo con citrato sódico, hemos logrado enmascarar al Ni(II) aprovechando la distinta reactividad de Ni(II) y Co(II) en medio debilmente

ácido con diacetilmonoxima tiosemicarbazona. Hemos encontrado que la adición de 0,5-0,75 g de citrato sódico para concentraciones de Co(II) no superiores a 6 ppm, es capaz de enmascarar completamente al Ni(II), cuando éste se halla presente en cantidades de 0,5 - 10 mg, mientras que el Co(II) permanece en libertad para dar reacción coloreada con el reactivo. Esta circunstancia, que no se da en medio amoniacal, hace posible la determinación de Co(II), e indirectamente la de Ni(II), según la técnica que exponemos a continuación.

IV-1. Determinación de Co(II) en presencia de Ni(II),

En matraces aforados de 100 cc hemos preparado varias muestras que contienen 545 gammas de Co(II), 0,5 g de citrato sódico sólido, 10 cc de mezcla tampón acético-acetato de pH 5,3, 5 cc de DTOH_2 al 0,25 % en etanol absoluto y cantidades variables de Ni(II) desde 530 gammas a 10 mg. Se deja estar una hora, se enrasa y se miden las densidades ópticas a 325 μ , zona de absorción del compuesto Co(II)- DTOH_2 , frente a otras tantas preparadas de la misma manera, excepto que no contienen Ni ni Co.

Los resultados obtenidos, algunos de los cuales se recogen en la Tabla 43, ponen de manifiesto que se puede determinar Co en presencia de Ni, incluso cuando este último se halla presente en cantidad diez veces superior, con un error del 1 % por exceso en el caso más favorable, mediante la adición de 0,5 g de citrato.

Sin embargo, si en la relación Co/Ni 1:10 se añade

1 g de citrato, el error es del 4,7 % por defecto, lo que indica que no debe añadirse más de 0,5 g para que no se enmascare el Co(II).

Cuando la relación Co/Ni es 1:20, es insuficiente 0,5 g de citrato y se obtienen errores apreciables por exceso. Hemos conseguido con la adición de 0,75 g de citrato disminuir este error hasta el 2 %.

TABLA 43

Co(II) en gammas	Ni(II) en mg	D. O. a 325 mu	Co(II) en- contrado en gammas	g de citrato	% de error
327	0,0	0,549	328	0,5	+ 0,3
545	0,5	0,860	538	0,5	- 1,3
545	1,0	0,828	520	1,0	- 4,7
545	1,0	0,855	535	0,5	- 1,8
545	2,1	0,883	551	0,5	+ 1,1
545	5,3	0,884	551	0,5	+ 1,1
545	10,6	0,920	576	0,5	+ 5,6
545	10,6	0,893	557	0,75	+ 2,2

IV-2. Determinación de Ni(II) por diferencia.

Hemos determinado la cantidad de Ni en presencia de Co por diferencia de densidades ópticas halladas entre la suma de los complejos de Ni(II) y Co(II) y la de Co(II) obtenida añadiendo la cantidad conveniente de citrato para en-

mascarar al Ni(II) .

En matraces aforados de 100 cc se preparan dos series de muestras. En una de ellas, se añaden cantidades de Ni y Co en proporciones variables, 10 cc de tampón acético-acetato de pH 5,3 y 5 cc de DTOH_2 en solución alcohólica al 0,25%.

Se deja en reposo durante una hora, se miden las densidades ópticas, después de enrasar con agua destilada, a 350 m μ , zona de mayor absorción del compuesto Ni(II)- DTOH_2 , tomando como blanco otras tantas disoluciones exentas de Ni y Co. La D. O. obtenida es suma de los compuestos Ni(II)- DTOH_2 y Co(II)- DTOH_2 .

La otra serie se ha preparado paralelamente y de igual composición que la anterior sin más que añadir en cada caso 0,5 g de citrato sódico sólido antes de adicionar el reactivo. Las densidades ópticas, medidas frente a disoluciones preparadas de la misma manera y que no contienen Co ni Ni, corresponden al compuesto Co(II)- DTOH_2 solamente, ya que el Ni(II) presente ha debido quedar enmascarado por el citrato

En la Tabla 44 se recogen algunos de estos ensayos.

IV-3. Interferencias de otros iones.

En matraces de 100 cc se ha puesto una cantidad exactamente medida de Ni(II) de la solución que contiene 106 ppm y cantidades iguales, menores y muy superiores de otros iones que por encontrarse con frecuencia junto a éste conviene estudiar su comportamiento, se añade 5 cc de diacetilmonoxima tiosemicarbazona al 0,25 % en etanol absoluto y 10 cc de NH_3 1:10. Se miden los porcentajes de transmisión al cabo de una

TABLA 44

Ni(II) en gammas	Co(II) en gammas	Ni(II) en- contrado en gammas	Co(II) en- contrado en gammas	% error para Ni	% error para Co
318	327	314	319	- 1,0	- 2,4
318	327	303	327	- 4,7	0
318	327	296	329	- 7,0	± 0,3
318	218	318	208	0	- 4,6
424	218	428	225	+ 1,0	+ 3,1
212	327	222	333	+ 4,7	+ 1,8

hora frente a blancos preparados de igual forma, exentos de Ni(II) y de ión extraño.

Paralelamente a estas se han preparado otras tantas muestras que difieren en la adición de lo cc de una disolución tampón acético-acetato de pH 5,3 en vez de NH_3 1:10. De esta forma, hemos podido establecer una comparación en el comportamiento del ión extraño en uno y otro medio, como interfe-rencia del Ni(II) en el compuesto Ni(II)- $\text{D}(\text{OH})_2$ y deducir algunas conclusiones que nos llevan a proponer el empleo del reactivo en medio amoniacal ó acético, según que unos u otros iones extraños se hallen presentes.

La Tabla 45 expresa buena parte de lo que vamos a comentar brevemente.

El Cu(II) es una interferencia importante, ya que aunque sólo se halle presente loo gammas del mismo, frente a 530 de Ni(II), los errores son del orden del 25 %, tanto en medio ácido como amoniacal. Sin embargo, a partir de 3 ppm los errores son mayores son mayores en medio ácido que en medio amo-

miacal y siempre se obtiene por exceso. A partir de 1,0 mg de Cu(II) precipita en medio y a partir de 10,0 mg lo hace en medio amoniacal.

El Fe(II), que es otro de los iones que más molestan, pues dá también reacción coloreada con DTHO_2 , cuyo estudio fotométrico hemos hecho en el Capítulo III de esta Tesis, disminuye igualmente su error en medio amoniacal, aunque en ambos medios perturba muchísimo. Esto era de esperar, ya que la reacción del Fe(II) con DTHO_2 es más sensible en medio ácido que en medio amoniacal, como ya hemos visto. En efecto, cuando 140 gammas de Fe(II) se hallan presentes frente a 530 de Ni(II), el error en medio ácido es del 65 %, mientras que en medio amoniacal disminuye hasta el 10 %.

Con 100 gammas de Pd(II) frente a 530 de Ni(II) se obtienen errores considerables, por exceso en medio ácido y por defecto en medio amoniacal. La DTHO_2 forma un complejo en medio ácido débil con Pd(II), según se indica en el Apéndice de este trabajo, que absorbe en la zona ultravioleta próxima. Con 1 mg. de Pd(II) se obtiene un precipitado de color naranja, en medio débilmente ácido.

El Cd(II) interfiere a partir de 500 gammas frente a 530 de Ni(II), en medio ácido, con errores relativamente pequeños; sin embargo, los que se obtienen en medio amoniacal para la misma cantidad de Cd(II) son elevadísimos.

Cuando el compuesto Ni(II)- DTHO_2 se obtiene en medio ácido, si el Mn(II) está presente, los errores que se encuentran son relativamente pequeños desde 100 gammas hasta 1,0mg de este ión. Sin embargo, en medio amoniacal el Mn(II) interfiere muchísimo, dando un complejo rojo púrpura que predomina grandemente sobre el de Ni y que a partir de 10,0mg precipita.

TABLA 45

Ni(II) en gammas	Ión extraño	D.O. a 350 mu	D.O. a 356 mu	Ni(II) encontrado en gammas		% de error	
				Medio ácido débil	Medio amoniacal	Medio ácido débil	Medio amoniacal
530	104 Cu ⁺⁺	0,553	1,0	662	671	+25,0	+26,5
530	312 "	0,760	1,29	915	872	+72,5	+64,5
530	520 "	0,970	2,55	1168	1040	+120,0	+96,0
530	142 Fe ⁺⁺	0,733	0,868	879	582	+65,0	+ 9,8
530	426 "	1,075	1,175	-	778	>100	+46,8
530	710 "	1,460	1,450	-	960	100	+81,0
530	100 Pd ⁺⁺	0,495	0,703	596	465	+12,4	-12,2
530	500 "	0,694	0,611	835	404	+57,5	-23,7
530	1 mg "	ppta.	0,569	-	375	-	-29,0
530	100 Cd ⁺⁺	0,443	0,819	531	543	0	+ 2,4
530	500 "	0,403	1,30	484	861	- 8,7	+61,0
530	1 mg "	0,454	1,85	544	1225	+ 2,6	>100
530	10 mg "	0,499	-	598	-	+12,8	-
530	100 Mn ⁺⁺	0,465	0,960	558	636	+ 5,2	+18,1
530	500 "	0,470	1,70	564	1126	+ 6,4	>100
530	1 mg "	0,471	2,0	565	-	+ 6,6	-
530	10 mg "	0,361	ppta.	-	-	-	-

A la vista de estas consideraciones, conviene en muchos casos la determinación de Ni(II) en medio ácido porque disminuye la perturbación del ión extraño en este medio, llegando en

algunos iones a ser despreciable, aunque la sensibilidad del compuesto Ni(II)-D₂O₂ en este medio sea algo menor.

Un estudio similar se ha llevado con estos iones como interferencia para el Co(II) en su reacción con la diacetilmonoxima tiosemicarbazona. Los resultados se recogen en la Tabla 46 .

TABLA 46

Co(II) en gammas	Ión ex- traño	D.O. a 325 mu	D.O. a 350 mu	Co(II) encontrado en gammas	% de error		
		Medio ácido débil	Medio amonia- cal	Medio ácido débil	Medio amonia- cal	Medio ácido débil	Medio amonia- cal
545	104 Cu ⁺⁺	0,941	0,580	590	650	+ 8,2	+18,8
545	520 "	1,32	1,16	827	1300	+51,7	>100
5545	1 mg "	>2	1,85	-	-	>100	>100
545	142 Fe ⁺⁺	1,15	0,570	721	638	+32,2	+15,2
545	710 "	>2	0,850	-	953	>100	+74,8
545	100 Pd ⁺⁺	0,960	0,385	602	431	+10,4	-20,9
545	500 "	1,25	0,396	784	444	+43,8	-18,5
545	1 mg "	ppta,	0,405	-	454	-	-16,6
545	100 Cd ⁺⁺	0,880	0,530	552	594	+ 1,3	+ 8,9
545	500 "	0,860	1,10	539	1233	- 1,1	>100
545	1 mg "	0,880	1,70	552	-	+ 1,3	>100
545	100 Mn ⁺⁺	0,890	0,547	558	613	+ 2,3	+12,4
545	500 "	0,890	1,18	558	1323	+ 2,3	>100

De la Tabla anterior se deduce que Fe(II), Cu(II) y Pd(II) interfieren muchísimo, tanto en medio ácido como en medio amoniacal, aunque los errores que se obtienen son menores en medio amoniacal.

El Cd(II), prácticamente no molesta, cuando la reacción se desarrolla en medio ácido; sin embargo, perturba muchísimo cuando tiene lugar en medio amoniacal.

El Mn(II), que constituye una interferencia notable, pues reacciona con la DTOH_2 en medio amoniacal, según ya hemos indicado, en medio ácido puede haber presente hasta 500 gammas de Mn(II) frente a 500 gammas de Co(II), con un error del 2 % por exceso.

APENDICE

Las bases de la selectividad de la dimetilglioxima, como reactivo en análisis gravimétrico, se deben a la estructura plana de sus complejos metálicos, cuyas fórmulas, colocadas en planos paralelos, se enlazan por uniones débiles metal-metal(50).

Los complejos Me(II)-diacetilmonoxima tiosemicarbazona son, en general, más solubles que los análogos Me(II)-dimetilglioxima. Por ejemplo, el complejo Ni(II)- DToH_2 es mucho más soluble que el análogo Ni(II)-dimetilglioxima, y del primero se pueden preparar disoluciones que tienen 50 ppm de Ni(II) por lo menos. Esto hace de la DToH_2 un buen reactivo para la fotometría del Ni(II) sin extracción, lo que no es posible con dimetilglioxima.

Esta mayor solubilidad de los complejos se debe, indudablemente a la presencia del grupo tiosemicarbazona en la molécula, que actúa como grupo hidrófilo, pero que no creemos que afecte a la estructura de los complejos mismos, pues no parece verosímil que el Ni(II), por ejemplo, se una sólo al grupo tiosemicarbazona y que el grupo oxima no tenga ninguna participación en los mismos. La sustitución de un grupo oxima por otros: imina, metil-imina, acetona, no afecta las propiedades de la dimetilglioxima como reactivo (51).

Para contribuir a aclarar un poco este punto, estamos trabajando en nuestro laboratorio con la monotiosemicarbazona del diacetilo, sin grupos $-\text{NOH}$, y de los resultados parciales parece que se obtienen complejos con los mismos iones, pero su espectro es bastante diferente (52).

La dimetilglioxima reacciona con Pd(II) y da un complejo amarillo naranja, insoluble en ácidos débiles. No he-

mos encontrado mención en la bibliografía de que se haya estudiado el correspondiente complejo con diacetilmonoxima tiosemicarbazona . Nosotros lo hemos ensayado y obtenido un complejo que, en su aspecto externo, es idéntico al Pd(II)-dimetilglioxima.

También el complejo Pd(II)- DToH_2 es algo más soluble que el Pd(II)-dimetilglioxima, pero la diferencia de solubilidades , en este caso, es más pequeña que en los complejos de Ni(II). Sólo puede determinarse el Pd(II) hasta 5 ppm . Del análisis del Pd(II) en el complejo Pd(II)- DToH_2 se deduce que la relación Pd(II)/reactivo es 1/2. Estamos estudiando la posible gravimetría de Pd(II) con este reactivo.

La colorimetría de Pd(II) con diacetilmonoxima tiosemicarbazona es menos interesante que las estudiadas con Ni(II), Co(II) y Fe(II). No obstante, damos a continuación los datos más importantes de la misma, cuyo estudio completo será objeto de una comunicación posterior.

Influencia de la concentración de Pd(II).

Para este estudio se ha empleado una disolución de paladio que contiene 3,785 g/l de Pd(II), según valoración gravimétrica con dimetilglioxima. Por dilución cuidadosa de ésta hemos preparado otra que contiene 100,3 ppm de Pd(II).

Se han mezclado, siguiendo la misma técnica empleada para el Ni, Co y Fe, 5 cc de DToH_2 al 0,25 % en etanol absoluto, cantidad que, igualmente hemos encontrado óptima, lo cc de mezcla tampón acético-acetato de pH 5,3 y cantida-

des que oscilan entre 1 y 5 cc, de la disolución diluída de Pd(II). Estas cantidades llevadas luego a 100 cc en matraces aforados, representan concentraciones de 1 a 5 ppm de paladio. Se deja estar una hora, al cabo de la cual se diluye a 100 cc con agua destilada y se enrasa. Los porcentajes de transmisión medidos en el intervalo 321-400 mu, frente a una disolución idéntica exenta de Pd(II) son los que figuran en la Tabla 47 que sigue.

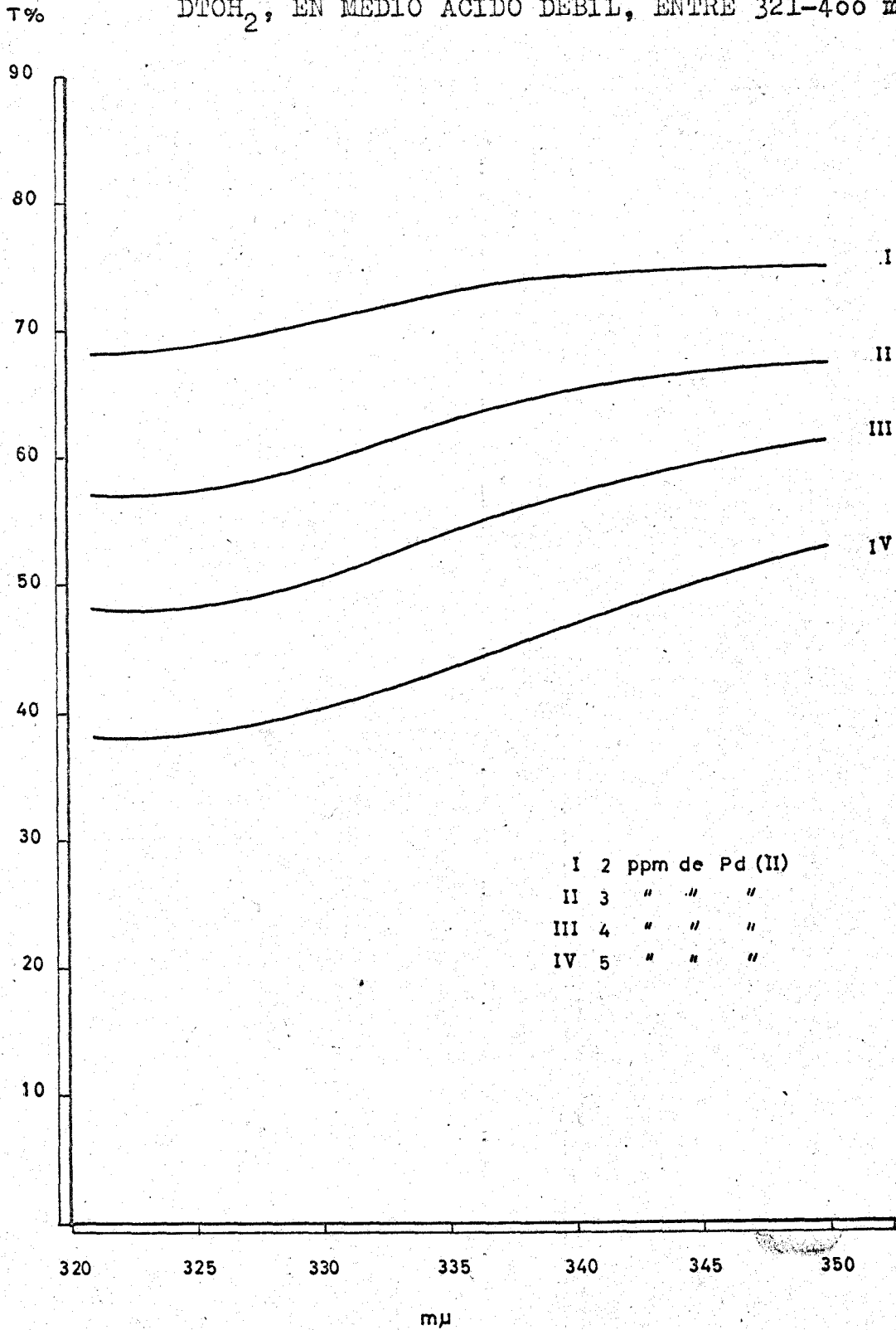
TABLA 47

mu	% de T				
	1	2	3	4	5
	ppm de Pd(II)				
321	85,9	68,3	57,0	48,5	38,3
325	85,9	69,2	57,6	48,3	38,5
330	86,1	70,7	59,2	51,4	40,3
335	87,2	73,4	62,8	53,8	43,0
340	88,2	74,0	65,0	56,8	46,5
350	88,9	74,9	67,4	61,8	52,8
360	90,8	79,3	72,7	68,8	60,3
370	93,0	83,5	78,5	76,0	68,5
380	95,3	86,4	82,4	81,4	74,2
390	96,8	88,6	86,0	84,2	78,1
400	98,7	92,0	89,7	86,8	81,1

En la Gráfica XXXIII, se han dibujado las curvas de transmisión - longitud de onda a las distintas concentraciones de Pd(II). Dichas curvas presentan una zona de máxima absorción a 321-325 mu.

GRAFICA XXXIII
TRANSMISION - LONGITUD DE ONDA

DEL PRODUCTO DE LA REACCION ENTRE Pd(II) Y
D₂SO₄, EN MEDIO ACIDO DEBIL, ENTRE 321-400 mμ.



Ley de Beer.

Se ha medido la densidad óptica a 325 μ de cada una de las muestras anteriores, obteniéndose los siguientes resultados que aparecen en la Tabla 48.

Llevados estos puntos a unos ejes coordenados se observa que todos sus puntos están alineados. Por tanto, la ley de Beer se cumple entre 1 y 5 ppm. Como ya hemos indicado, para más de 5 ppm de Pd(II) el complejo se insolubiliza formándose un precipitado de color naranja.

TABLA 48

ppm de Pd(II)	D. O. a 325 μ
1	0,065
2	0,149
3	0,239
4	0,313
5	0,415

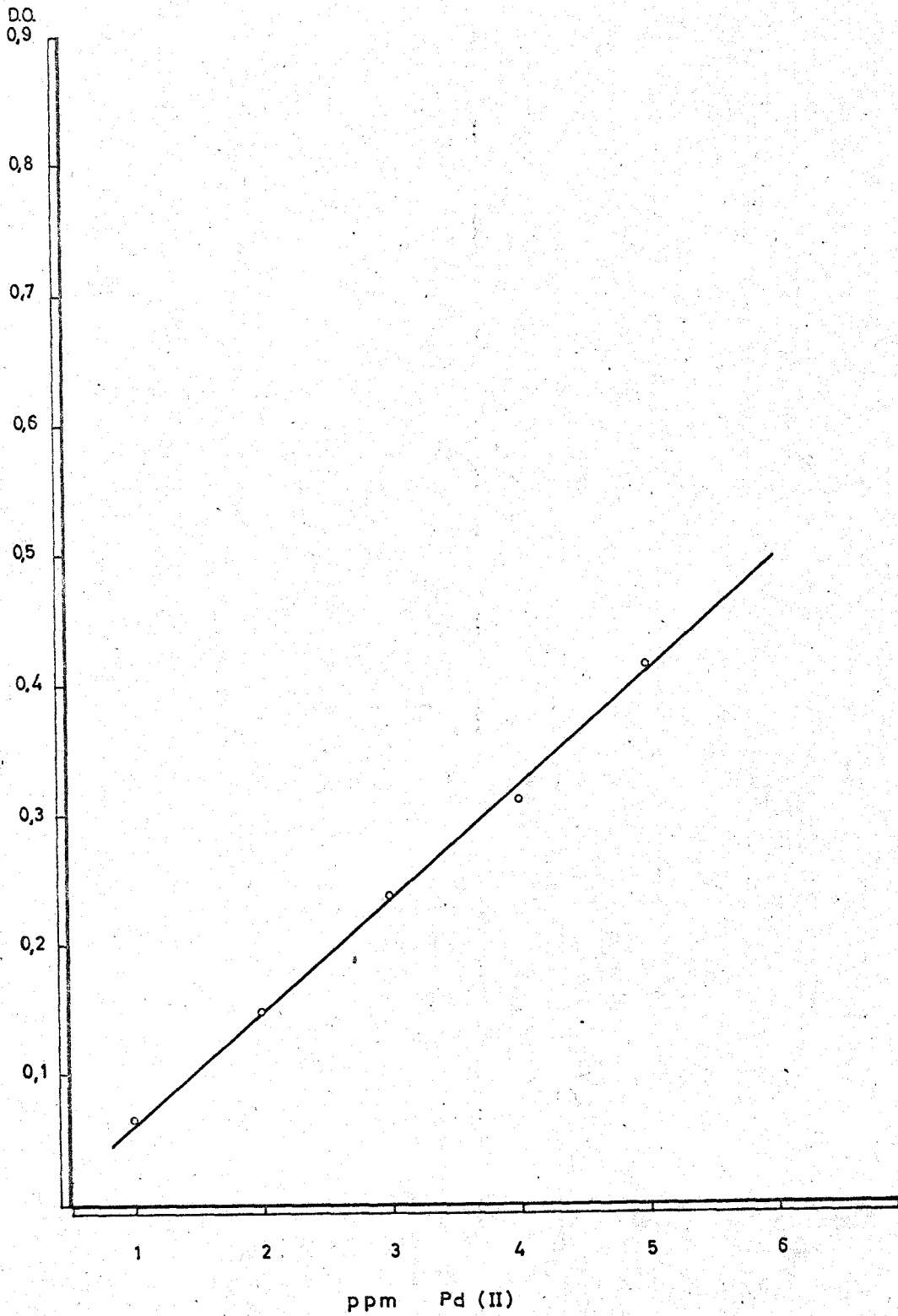
El coeficiente de extinción molar de esta reacción es, aproximadamente, 8.100, lo que constituye una sensibilidad bastante buena.

La ley de Beer se halla representada en la Gráfica XXXIV.

XXXIV

LEY DE BEER A 325 m μ

DEL COMPUESTO Pd(II)-D₂TOH₂, OBTENIDO
EN MEDIO DEBILMENTE ACIDO.



CONCLUSIONES

Resumen y conclusiones finales.

1.- Se estudian las aplicaciones analíticas de la diacetilmonoxima tiosemicarbazona. La preparación de este compuesto se consigue fácilmente calentando a reflujo disoluciones equimoleculares de diacetilmonoxima y tiosemicarbazida. Se presenta en forma de cristales blancos, que funden con descomposición entre 203-207° C. Es poco soluble en agua, pero se disuelve lo bastante en etanol, acetona y otros disolventes para permitir su uso como reactivo. El análisis elemental confirma la fórmula del compuesto.

2.- La diacetilmonoxima tiosemicarbazida, DIOH_2 , es un reactivo bastante selectivo. Da reacciones coloreadas con Ni(II) (amarillo anaranjado), pD 5; Co(II) (amarillo anaranjado), pD 5; Fe(II) (rojo), pD 5,3; Cu(II) (verde oliva), pD 5,3; Pd(II) (amarillo), pD 4,3. Aunque presentan estos

colores, la absorción máxima de estas disoluciones se dá en el U V próximo. Los límites de sensibilidad se han obtenido con disoluciones aproximadamente neutras, haciendo los ensayos sobre papel de filtro, excepto en el Ni(II) que se hace en medio amoniacal.

3.- Una investigación bibliográfica cuidadosa ha puesto de manifiesto que una escuela de investigadores rusos ha aislado, en forma sólida, los complejos de Ni(II), Cu(II), Fe(II) y Co(II) con diacetilmonoxima tiosemicarbazona y ha hecho un estudio de los mismos desde un punto de vista teórico: redes cristalinas, tipos de enlace, propiedades magnéticas y espectros. Los resúmenes del Chemical Abstracts, que son muy extensos, en este caso no indican nada sobre aplicaciones analíticas de este reactivo.

Posteriormente se ha empleado este compuesto en el reconocimiento cualitativo y en la fotometría del manganeso.

Algunas tiosemicarbazonas se han usado en la gravimetría de Cd(II), Pd(II), Hg(II), fotometría del Os(IV) y otras. En general, creemos, no se han explotado bien las interesantes propiedades analíticas de las tiosemicarbazonas.

4.- Las tiosemicarbazonas, como las oximas e hidrazonas, son compuestos orgánicos de síntesis relativamente fácil. Basándonos en esta propiedad, hemos ensayado una técnica nueva: la síntesis "in situ" a partir de diacetilmonoxima y tiosemicarbazida en la disolución que contiene el catión investigado. Hemos tenido éxito con el Ni(II) en medio amoniacal. Se estudió experimentalmente la cantidad óptima de reactivo, los límites de concentración de Ni(II) (de 1 a 9 ppm), la influencia de la concentración de amoníaco y la estabilidad de la

disolución coloreada con el tiempo. La ley de Beer se cumple, en ese intervalo de concentraciones, a 354 μ , longitud de onda de máxima absorción. El coeficiente de extinción molar es 4.900, aproximadamente.

5.- El producto de la reacción Ni(II)-diacetilmonoxima tiosemicarbazona, en medio amoniacal, absorbe también en la zona visible, 400-500 μ , aunque la sensibilidad en esta zona es mucho menor, coeficiente de extinción molar 1.370 y 1.190 a 410 y 420 μ , respectivamente. La fotometría de cantidades de Ni(II) entre 10 y 35 ppm, puede interesar y ha sido estudiada experimentalmente.

En medio ácido débil acético-acetato, no se puede trabajar con el reactivo "in situ".

6.- Para confirmar ó aclarar el mecanismo de la reacción Ni(II)-DTOH₂, se ha sintetizado el reactivo y se ha repetido la fotometría del Ni(II) con la disolución del mismo al 0,25 % en etanol, en medio amoniacal. Las disoluciones absorben a la misma longitud de onda, pero la reacción es más sensible: a igual cantidad de Ni(II) se obtiene ahora mayor densidad óptica. El coeficiente de extinción molar es 8.800 aproximadamente, y la ley de Beer se cumple entre 1 y 6 ppm de Ni(II). Hay un pequeño desplazamiento de la zona de máxima absorción de 354 a 356 μ . Interpretamos este hecho suponiendo que una parte de níquel reacciona con diacetilmonoxima, lo que retira Ni(II) de la disolución sin contribuir a la absorción porque el complejo Ni(II)-diacetilmonoxima es transparente en la zona de trabajo. Es más conveniente emplear el reactivo ya sintetizado.

La relación Ni(II)/reactivo vale 1.

7.- También se puede determinar el Ni(II) en la zona visible, en medio amoniacal, con el reactivo previamente sintetizado. Los coeficientes de extinción molar vale ahora 2.230 y 1.290 a 410 y 420 mμ, respectivamente, es decir la sensibilidad es mayor. Debido a esto, a 410 mμ, sólo se puede llegar a 24 ppm de Ni(II), con densidad óptica próxima a 0,9.

8.- Otra ventaja importante del uso del reactivo previamente sintetizado es que puede trabajarse en medio ácido débil, obtenido con un tampón acético-acetato. Pero en estas condiciones, el coeficiente de extinción molar a 350 mμ, sólo vale 4.900, aproximadamente. Es decir, la reacción es mucho menos sensible, prácticamente igual a la que se obtiene con el reactivo "in situ" en medio NH₃. La relación Ni(II)/reactivo vale 1/4. La ley de Beer se cumple entre 1 y 8,5 ppm de Ni(II).

Es mejor para el Ni(II), trabajar en medio amoniacal, si la presencia de interferencias no aconseja lo contrario.

9.- En medio ácido débil, con el reactivo previamente sintetizado, se puede trabajar en la zona visible a 410 y 420 mμ. La reacción es mucho menos sensible.

10.- La precisión del método se ha estudiado para la reacción Ni(II)-DTCO₂ en medio NH₃, en el U V próximo. La desviación estandar de la media es $3,28 \cdot 10^{-3}$ y, con unos límites de confianza del 95 %, $t = 2,26$, el % de error de la media es $\pm 1,61$ %.

11.- El Co(II) reacciona con la diacetilmonoxima tiosemicarbazona. En este caso no es aconsejable la preparación "in

situ" del reactivo porque tanto la diacetilmonoxima como la tiosemicarbazida reaccionan con el Co(II) y han sido estudiados como reactivos para la fotometría de este ión.

12.- Con disolución al 0,25 % de DToH_2 ya sintetizado y Co(II), en medio amoniacal, las curvas % de transmisión - longitud de onda, tienen un mínimo muy aplastado a unos 350 μ , es decir, la misma zona en que absorbe el complejo de Ni(II). La ley de Beer se cumple entre 1,1 y 7,6 ppm de Co(II). El coeficiente de extinción molar vale 5.100, aproximadamente y la relación Co(II)/ DToH_2 es 2/3.

Es el Co(II) la principal interferencia en la determinación del Ni(II) y al revés.

13.- Con el reactivo sintetizado, se puede realizar la fotometría del Co(II), en medio ácido débil acético-acetato, y la ley de Beer se cumple entre 1 y 5,5 ppm de Co(II), con un coeficiente de extinción molar de 9.400. La absorción máxima se obtiene a 325 μ . La relación Co(II)/ DToH_2 vale 1/2.

Para el Co(II) conviene pues, usar el reactivo sintetizado y trabajar en medio ácido débil.

14.- Se estudia la reacción Co(II)- DToH_2 en medio acético-acetato, en la zona visible, La sensibilidad es mayor que en el caso del Ni(II). A 410 y 420 μ los coeficientes de extinción molar valen 3.260 y 3.000, respectivamente y la ley de Beer se cumple entre 9 y 20 ppm de Co(II), aproximadamente.

15.- Se estudia la precisión del método fotométrico de la reacción Co(II)- DToH_2 , trabajando en medio ácido débil y con el reactivo sintetizado. La desviación estandar de la media de una serie de 11 medidas vale $3,1 \cdot 10^{-3}$. Con 95 % como lí-

mite de confianza, $t=2,23$, el % de error es $\pm 0,79$.

16.- También ha sido estudiada la reacción Fe(II)-DTCOH_2 , pero sólo con el reactivo sintetizado. En medio NH_3 , el complejo presenta a 375, un mínimo de transmisión poco acentuada. La ley de Beer se cumple entre 1 y 6 ppm, con un coeficiente de extinción molar de 7.400, aproximadamente.

En medio acético-acetato, las curvas % de transmisión - longitud de onda, presentan un mínimo a 335 mu. La ley de Beer se cumple entre 1 y 4,5 ppm. de Fe(II) . El coeficiente de extinción molar vale 11.490, el valor máximo obtenido en todas las fotometrías con este reactivo.

Este medio ácido es conveniente porque evita la interferencia de muchos iones que precipitarían en un medio básico. Lo hemos empleado para medir la precisión del método. Una serie de 11 medidas da una desviación estándar de la media de $2,78 \cdot 10^{-3}$. Para unos límites de confianza del 95 %, el % de error es $\pm 1,0$.

17.- También hemos estudiado la fotometría del Fe(II) en la zona visible. A 420 mu, la ley de Beer se cumple entre 1 y 8 ppm. El coeficiente de extinción molar a 420 mu, vale 5,100. La fotometría del Fe(II) puede realizarse a ésta ó a un poco mayor longitud de onda, lo que es muy interesante para eliminar la interferencia de cantidades no excesivamente grandes de Ni(II) .

18.- En el estudio de las interferencias hemos concedido especial atención a la determinación de Ni(II) y Co(II) . Después de numerosos ensayos, hemos encontrado que cantidades entre 0,5 y 0,75 g de citrato sódico, impiden la reacción

Ni(II)- DToH_2 , para cantidades hasta de 10 mg de Ni(II). La reacción Co(II)-DToH_2 no es impedida y pueden determinarse, en medio acético-acetato, hasta 6 ppm de Co(II) en presencia de hasta 10 mg de Ni(II). Para determinar ambos elementos, se determina primero la suma sin enmascarar con citrato, y luego el Co(II), previa adición de citrato. Como es lógico, la suma Ni+Co no será superior a unas 6 ppm, límite de cumplimiento de la ley de Beer. Se trabaja en medio acético-acetato.

19.- Otras interferencias importantes son el Cu(II), Fe(II) y Pd(II). Eligiendo la técnica en medio amoniacal ó acético, se pueden eliminar algunas interferencias. El Mn(II), hasta 1 mg, no perturba trabajando en medio ácido, mientras que en medio amoniacal es una de las mayores interferencias. El Cd(II) también molesta mucho cuando la reacción se desarrolla en medio amoniacal, sin embargo en medio ácido esta perturbación es mínima. En general, los mismos iones que interfieren la fotometría del Ni(II), molestan para la determinación de Co(II)

Se han estudiado otros iones que interfieren, sobre todo, trabajando en medio NH_3 , por precipitar, pero esto no guarda relación con la reacción aquí estudiada.

20.- La semejanza entre la dimetilglioxima y la diacetilmonoxima tiosemicarbazona, nos ha llevado a estudiar el comportamiento de nuestro reactivo frente al Pd(II). La solubilidad del complejo Pd(II)- DToH_2 es muy pequeña, lo que es un inconveniente para la determinación fotométrica. El estudio del compuesto Pd(II)- DToH_2 continúa y también se está intentando mejorar las separaciones de los iones que interfieren las fotometrías estudiadas.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- (1) L. Gordon, M. L. Salusky y H.H. Willard.- Precipitation from homogeneous solution. Ed. John Wiley and Sons, Inc. Pu NY 1959.
- (2) F.J. Welcher. Organic Analytical Reagents. Interscience Pu NY. pag.345, tomo III, 1964.
- (3) I. Núñez de Castro, E. Graciani, J. Gash y F. Pino. Inf. Quím. Anal. 20, 128, 1966.
- (4) E. B. Sandell. Colorimetric of Traces of Metals 3ª ed. Interscience pág. 665-681, 1959.
- (5) C. Neuberg y W. Neiman. Ber. 35, 2049, 1902.
- (6) A. W. Scott y Marvin A. Mc Call. J. Amer. chem. Soc. 67, 1767, 1945.
- (7) S.S. Guha Sircar y S. Satpathy. J. Indian Chem. Soc. 31, 450, 1954.
- (8) G. N. Mitra y S.S. Guha Sircar. J. Indian Chem. Soc. 32, 435, 1955.
- (9) Domagk. Amer. Rev. Tub. 61, 1, 1951.
- (10) P. N. Bhargava y M. J. Rao J. Indian Chem. Soc. 34, 568, 1957.
- (11) Hovorka y Z. Holzbecher. Bull. Inst. Acad. Tchèque Sci. Cl. Math Nat et Med. 51, 43, 1953. Anal. Abstracts 570, 1955.
- (12) Sumio Komatsu, Teruo Kida y Zin Hircaki. J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sect. 77, 1437, 1956. Anal. Abstracts 2215, 1957.
- (13) Sumio Komatsu y Zin Hiroaki. J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem Sect. 78, 715, 1957; Anal. Abstracts 399, 1958.

- (14) G. Bainlescu, C. Layar y C. Cristescu. Zhur. Anal.Khim. 15, 505, 1960; Anal. Abstracts. 1561, 1961.
- (15) R. Rusina. Chem. Zvesti 15, 869, 1961. Abstracts 3017, 1962.
- (16) S. Stankoviansky, J. Carsky y S. Halada. Chem. Zvesti 17, 411, 1963; Anal. Abstracts 3489, 1964.
- (17) V. Hovorka y Z. Holzbecher. Referatiunyi Zh. Khim. Abst. 20372, 1954; Anal. Abstracts. 634, 1955.
- (18) Takio Naito, Shuichiro Una y Sumi Sugiura. Nagoya Shritsu Daigaku Yayugakubu Kiyō 5, 37, 1957; C.A. 52, 4404^a, 1958.
- (19) A. V. Ablov y N. I. Belichuk. Zh. Neorg. Khim. 8, 77, 1963; C.A. 59, 5012^e, 1963.
- (20) A. V. Ablov y N. I. Belichuk. Zh. Neorg. Khim. 8, 1142, 1963; C.A. 59, 8343^f, 1963.
- (21) A. V. Ablov y N. I. Belichuk. Zh. Neorg. Khim. 8, 612, 1963; C.A. 59, 6016^h, 1963.
- (22) Fred Bassolo y R. G. Pearson. Mechanism of. Inorganic Reactions. John Wiley and Sons. Inc. N.Y. 368-376, 1965.
- (23) V. Hovorka y Z. Holzbecher. Collection Czechoslov Chem. Comuns. 15, 437, 1950; C.A. 45, 8979^e, 1951.
- (24) V. Hovorka y Z. Holzbecher. Collection Czechoslov Chem. Comuns. 15, 267, 1950; C.A. 45, 2438ⁱ, 1951.
- (25) S. Stankoviansky, J. Carsky y S. Halada. Chem. Zvesti. 15, 36, 1961. C.A. 55, 27189^b, 1961.
- (26) S. Stankoviansky, J. Carsky y S. Halada. Chem. Zvesti. 17, 411, 1963; C.A. 60, 11594, 1964.
- (27) A. Castr̄ y J. Rey Pastor. Elementos de Matemáticas, p-732. Madrid 1962.
- (28) P. Job, Ann de Chim. 9, 113, 1928.

- (29) Reactifs pour l'analyse qualitative minérale. Deuxième Rapport, p-165, 1945. Ed. Wepf and Cie. Ed. BALE.
- (30) M. K. Akhmedli and A. M. Sadyoka. Ref. Zhur. Khim, 19 GDE 1964 (2) 2G 94.seg. Anal Abstracts 5505, 1964.
- (31) W. J. Yonden, Statistical Methods for Chemists. Ed. John Wiley and Sons. N. Y. 1951.
- (32) C. Calzolari y A. Donda, Ann. Chim. 44, 280, 1954. C. A. 49, 4446, 1955.
- (33) Spectrophotometric Data for Colorimetric Analysis. International Union of Pure and Applied Chemistry. Butterworths. Londres, p-192-248, 1963.
- (34) Colorimetric Determination of Traces of Metals. E. B. Sandell, Interscience, 2^a ed. p-363-375, 1956.
- (35) Colorimetric Determination of Traces of Metals. E. B. Sandell, Interscience, 3^a ed, 1959.
- (36) F. Vydra y M. Kopanico. Chemist Analyst. 52, 88, 1963. D. W. Majerun y C. V. Baneks, Anal. Chem. 26, 250, 1954.
- (37) Fumito Nakajuma y Kaoum Kakai, Japan Analyst, 10(2) , 89-93, 1961. Anal Abstracts 2273, 1963.
- (38) M. L. Moss y M. G. Mellon, Ind. Eng. Chem. Anal Ed. 14, 862, 1942.
- (39) A. A. Schilt y G. F. Smith, Anal. Chim. Acta, 15, 567, 1956.
- (40) H. W. Swark y M. G. Mellon, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 10, 7, 1938.
- (41) A. N. Bhat y B. D. Jain, In. Res. India, B, 21 (12), 576-77, 1962. Anal. Abstracts 4155, 1963.
- (42) F. Bermejo Martínez y A. G. Blás-Pérez, Inf. Quím. Anal. 16, (5) 129-32, 1962. Anal. Abstracts. 2276, 1963.

- (43) Colorimetric Determination of Traces of Metals. E.B. Sandell, 2^a ed. p-469. Interscience Pu.
- (44) A. Musil y G. Weidmann. Mikrochim. Acta (3), 476, 1959.
- (45) Colorimetric Determinatio of Traces of Metals, p-272,
- (46) V. V. Kulebakina y E. I. Sareleva. Anal. Abstracts, 184, 1959.
- (47) M. Ziegler y W. Rittner. Z. Anal. Chem. 165, 197, 1959
- (48) I. Hazan y J. Korkisch. Anal. Chim. Acta. 32, 46, 1965.
- (49) K. L. Cheng y Francis J. Warmuth. Chemist Anatyst , 48, 96, 1959.
- (50) A. G. Sharpe y D. B. Wakefield. J. Chem. Soc. 281, 1957, Anal. Abstarts 2060, 1957.
- (51) Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions F. Feigl. Academic Press. N.Y. p-273 y sig., 1949.
- (52) Comunicación privada de F. Sanchez Burgos.

INDICE

INDICE DE MATERIAS

	Págs
INTRODUCCION	1
CAPITULO I	
A) Estudio del producto de la reacción entre Ni(II) y diacetilmonoxima tiosemicarbazona, por síntesis "in situ" en medio amoniacal en la zona U V próxima.	14
Influencia de la concentración de Ni(II).	21
Cumplimiento de la Ley deBeer	28
Cálculo del coeficiente de extinción molar.	30
Idem en la zona visible del espectro.	
Influencia de la concentración de Ni(II).	32
Ley de Beer	35
B) Estudio del producto de la reacción entre Ni(II) y diacetilmonoxima, previamente sintetizada, en medio amoniacal, en la zona U V próxima.	
Síntesis del reactivo	39
Análisis elemental	40
Influencia de la concentración de Ni(II).	44
Ley de Beer	47
Determinación de la fórmula del complejo Ni(II)-D ₂ O ₂	49

Idem en la zona visible del espectro.	
Influencia de la cantidad de Ni(II)	54
Ley de Beer	57
Estudio del compuesto Ni(II) - DTOH ₂ , obtenido con el reactivo previamente sintetizado, en medio ácido débil, en la zona ultravioleta próxima	59
Influencia de la concentración de Ni(II)	60
Ley de Beer	61
Fórmula del complejo	63
Idem en la zona visible del espectro.	
Influencia de la concentración de Ni(II).	68
Ley de Beer	70
Estudio estadístico del método.	72

CAPITULO II

A) Estudio del producto de la reacción entre Co(II) y diacetilmonoxima tiosemicarbazona por síntesis "in situ" en medio amoniacal, en el U V próximo	76
Influencia de la concentración de Co(II)	81
Ley de Beer	84
B) Estudio de la reacción coloreada entre Co(II) y DTOH ₂ ya sintetizada, en medio amoniacal, en la zona ultravioleta próxima.	
Influencia de la concentración de Co(II).	87
Ley de Beer	90
Fórmula del complejo Co(II)-	

DTOH ₂	92
Estudio del producto de la reacción entre Co(II) y DTOH ₂ , ya sintetizada, en medio ácido débil, en el U V próximo	95
Influencia de la concentración de Co(II)	96
Ley de Beer	99
Idem en la zona visible del espectro.	
Influencia de la concentración de Co(II)	104
Ley de Beer	106
Estudio estadístico del método.	108
CAPITULO III	
Estudio del producto de la reacción entre Fe(II) y DTOH ₂ , previamente sintetizada.	
Antecedentes bibliográficos.	110
Estudio del compuesto Fe(II) - DTOH ₂ , con el reactivo sintetizado, en medio amoniacal, en el UV próximo	
Influencia de la concentración de Fe(II)	114
Ley de Beer	117
Estudio del producto de la reacción entre Fe(II) y diacetilmonoxima tiosemicarbazona, ya sintetizada, en medio ácido débil, en el U V próximo	119
Influencia de la concentración de Fe(II)	120
Ley de Beer	123
Estudio estadístico del método.	125

Estudio del compuesto Fe(II)-DTHO_2 , con el reactivo previamente sintetizado, en medio ácido débil, en la zona visible del espectro.

Influencia de la concentración de Fe(II)	127
Ley de Beer	131

CAPITULO IV

Interferencias	133
Determinación de Co(II) en presencia de Ni(II)	136
Determinación de Ni(II) por diferencia	137
Interferencia de otros iones.	138
APENDICE	144
CONCLUSIONES	152
BIBLIOGRAFIA	159

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
FACULTAD DE CIENCIAS

Reunido el Tribunal integrado por los abajo firmantes
en el día de la fecha, para juzgar la Tesis Doctoral de
D. MARIA DOLORES PEREZ BENDITO
titulada "Aplicaciones Analíticas Fotométricas
de la Diacetilmonoxima Tiosemicarbazona"

acordó otorgarle la calificación de solísima
mente cum laude

Sevilla, 17 de Junio 1.968

El Vocal,

El Vocal,

El Vocal,

[Signature]

[Signature]

[Signature]

El Presidente,

El Secretario,

El Doctorado,

[Signature]

[Signature]

[Signature]

