

120737932

DEPARTAMENTO DE QUIMICA FISICA

FACULTAD DE QUIMICA

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

+1/12/82

ESTUDIO DE LA FORMACION, REDUCCION Y
APLICACIONES ANALITICAS DE LOS HETE_
ROPOLIACIDOS: 12-MOLIBDOFOSFORICO, -
12-MOLIBDOTOROFOSFORICO Y 12-MOLIBDO
CIRCONOFOSFORICO.

Por M^a Asunción Muñoz Perez



Sevilla, Febrero, 1.982

JUAN BERTRAN RUSCA, Catedrático Director del Departamento de Química Física de la Facultad de Química de la Universidad de Sevilla.

CERTIFICO: Que el presente trabajo ha sido realizado en los Laboratorios de este Departamento bajo la dirección del Catedrático Numerario D. Julián Rodríguez Velasco y la co-dirección de D. Manuel Balón Almeida y cumple los requisitos exigidos por la legislación vigente.

Y para que conste, expido y firmo el presente certificado en Sevilla, a 2 de Febrero de 1.982

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Juan Bertrán Rusca', with a long horizontal flourish extending to the left.

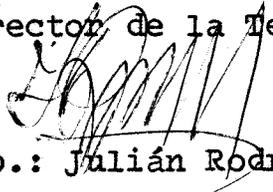
Fdo.: Juan Bertrán Rusca

Como Padrino de esta Tesis declaro
que ha sido revisada por mí en
Enero de 1.982

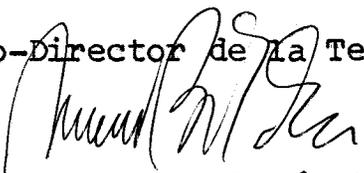


Fdo.: Juan Bertrán Rusca
Catedrático Director del Departa_
mento de Química Física de la Fa_
cultad de Química de la Universi_
dad de Sevilla

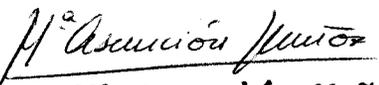
Director de la Tesis


Fdo.: Julián Rodríguez Velasco,
Catedrático Numerario de Química
Física.

Co-Director de la Tesis


Fdo.: Manuel Balón Almeida
Adjunto Interino de Fisico-Quími_
ca de la Facultad de Farmacia de
la Universidad de Sevilla

Trabajo presentado para aspi_
rar al grado de Doctor en --
Ciencias, Sección de Química


Fdo.: M^a Asunción Muñoz Pérez

Deseo expresar mi agradecimiento:

Al Profesor Dr. D. Julián Rodríguez Velasco, Catedrático de Química Física y Director de este Departamento al comienzo del presente trabajo, por su dirección y constante estímulo.

Al Profesor Dr. D. Juan Bertrán Rusca por su gentileza -- al apadrinar esta Tesis y sus sugerencias en relación -- con la misma.

Al Profesor Dr. D. Miguel Sanchez Gonzalez, Catedrático de Fisico-Química Aplicada de la Facultad de Farmacia, -- por su desinteresada cooperación.

Al Dr. D. Manuel Balón Almeida por su co-dirección y continua ayuda.

Al Dr. D. Camilo Fernandez Espina, Agregado Interino de Tecnicas Instrumentales de la Facultad de Farmacia, por su imprescindible aportación en relación con el Método Analítico.

A todos mis compañeros del Departamento por su entrañable colaboración.

INDICE

INTRODUCCION.....	1
<u>PARTE I. ESTUDIOS ESTEQUIOMETRICOS Y CINETICOS.....</u>	<u>7</u>
1.- ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS.....	8
1.1.- <u>Isopoliácidos del Mo(VI)</u>	13
1.2.- <u>Heteropolimolibdofosfatos</u>	17
1.3.- <u>Reducción de los heteropoliácidos</u>	25
2.- EXPERIMENTAL.....	30
2.1.- <u>Reactivos</u>	31
2.2.- <u>Procedimientos y aparatos</u>	33
3.- CALCULOS Y RESULTADOS.....	36
3.1.- <u>Espectros</u>	37
3.1.1 Espectros UV de las disoluciones de Mo(VI) _t	37
3.1.2 Espectro del 12-MoPA y modificación en pre_ sencia de Th(IV) y Zr(IV). Dependencia con el pH.....	40
3.1.3 Determinación de los coeficientes de extin_ ción molar.....	46
3.2.- <u>Estudios estequiométricos</u>	52
3.2.1 Método de cálculo.....	52
3.2.2 Resultados.....	57
3.3.- <u>Constantes de equilibrio</u>	78
3.3.1 Procedimiento de cálculo.....	78
3.3.2 Resultados.....	82
3.4.- <u>Estudios cinéticos</u>	93
3.4.1 Expresión de las velocidades de reacción....	93
3.4.2 Ordenes de reacción. Ecuación de velocidad..	99

3.4.3 Resultados.....	101
1) Acido molibdofosfórico.....	101
2) Heteropoliácidos mixtos.....	117
3.4.4 Constantes de velocidad.....	143
4.- TRATAMIENTO ESTADISTICO DE LOS RESULTADOS EXPERI MENTALES.....	153
5.- DISCUSION DE LOS RESULTADOS.....	157
<u>PARTE II. APLICACIONES ANALITICAS.....</u>	<u>178</u>
1.- DETERMINACION DE TRAZAS DE FOSFORO, TORIO Y CIRCO NIO EN MATERIALES INORGANICOS.....	181
2.- DETERMINACION DE FOSFORO EN SUEROS.....	192
2.1.- <u>Reactivos</u>	196
2.2.- <u>Procedimiento</u>	197
2.3.- <u>Resultados</u>	199
2.4.- <u>Discusión del método</u>	207
<u>CONCLUSIONES.....</u>	<u>209</u>
<u>REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....</u>	<u>212</u>

INTRODUCCION

Es bien conocido el interés que presenta la reacción entre los iones molibdato y fosfato en medio fuertemente ácido ($\text{pH} < 1$) para formar el ácido dodecamolibdofosfórico (12-MoPA), ya que, gran parte de los métodos analíticos de reconocimiento y determinación de fósforo están basados en la detección y cuantificación del 12-MoPA o del producto azul, azul de fosfomolibdico (AzMoP) formado en su reducción [1,2] .

Estos métodos analíticos están sujetos a numerosos inconvenientes, entre los que pueden destacarse: inestabilidad de los reactivos y del AzMoP, gran sensibilidad

a la variación del pH, poca reproducibilidad etc. Muchos de estos inconvenientes tienen su origen en la complejidad tanto de las reacciones de formación y reducción del 12-MoPA, como de los equilibrios químicos que tienen lugar entre las especies que participan en estas reacciones. Esto hace que ligeras modificaciones en la preparación de los reactivos o en el procedimiento analítico, den lugar a frecuentes errores que afectan notablemente la reproducibilidad de estas técnicas.

Por esta razón, las distintas condiciones requeridas en la metodología de estas técnicas y que se refieren principalmente a las concentraciones de los reactivos, elección del agente reductor, tiempos de reacción y pH, han sido determinadas empíricamente. De aquí el interés que presenta el estudio fisicoquímico de las reacciones de formación y reducción del 12-MoPA, ya que pueden proporcionar una información muy importante sobre las condiciones más adecuadas para la realización de estos análisis.

Recientemente se han llevado a cabo varios estudios espectrofotométricos sobre la cinética de la formación [3,4] y reducción [5,6] del 12-MoPA que han contribuido notablemente al establecimiento de las condiciones más adecuadas para el uso de estas reacciones con fines analíticos. No obstante, existen algunos aspectos de estas reacciones que no son suficientemente conocidos, entre los que se pueden destacar particularmente, el e

fecto de determinados iones que producen importantes interferencias aún estando presentes en concentraciones muy bajas [7].

Entre estas interferencias pueden destacarse las producidas por los iones Th(IV) y Zr(IV), que dan lugar a una intensificación del color amarillo característico de las disoluciones de ácido 12-molibdofosfórico [8], modifican la velocidad de reducción de éste y la cantidad de azul formado [9]; hecho este último que ha sido utilizado para la determinación analítica de torio [10] y circonio [11].

Estas interferencias han sido atribuidas a la formación de los heteropoliácidos mixtos, 12-molibdotorofosfórico (12-MoThPA) y 12-molibdocirconofosfórico (12-MoZrPA), de características similares pero más estables que el 12-MoPA [8,12], en los que los iones Th(IV) o Zr(IV) se unen al ión fosfato entrando a formar parte del grupo central del complejo, sin modificar profundamente la estructura del ácido molibdofosfórico. No obstante, tanto la estequiometría como la estructura de estos compuestos han sido puestas en duda recientemente [13] y no han sido estudiadas sus reacciones de reducción.

Por esta razón, hemos creído oportuno estudiar la formación y reducción del 12-MoPA y de los heteropoliácidos mixtos 12-MoThPA y 12-MoZrPA, a fin de obtener una información detallada sobre las condiciones de formación,

estequiometría, estabilidad y las cinéticas de las reacciones de reducción de estos heteropoliácidos.

El procedimiento experimental utilizado en los estudios estequiométricos es similar al empleado previamente con otros heteropoliácidos [5,6,14,15] y está basado en la determinación espectrofotométrica del compuesto formado, en condiciones tales que su concentración sea tan pequeña que pueda considerarse que no se modifican las de los restantes reactivos. Las cinéticas de las reacciones de reducción se han seguido por un procedimiento espectrofotométrico convencional, midiendo las absorancias de las especies azules formadas, en los tiempos iniciales de reacción.

Aunque las reacciones de formación y reducción del ácido 12-molibdofosfórico han sido estudiadas previamente [3,4,5,6], su estudio en el presente trabajo ha sido necesario para la puesta a punto de la técnica experimental y por su analogía con la de los otros heteropoliácidos estudiados. De todas formas hay que señalar, en relación con los estudios anteriores, dos contribuciones, como son, la estimación de las constantes de equilibrio de formación del 12-MoPA y de las constantes cinéticas que aparecen en la ecuación de velocidad de la reacción de reducción.

El estudio de la formación y reducción de estos heteropoliácidos mixtos presenta un considerable interés

analítico; este interés es evidente en lo que se refiere a las técnicas de determinación de torio y circonio y las interferencias de estos iones en las reacciones del ---- 12-MoPA. Pero además, estas reacciones en condiciones adecuadas, pueden servir para mejorar la sensibilidad, selectividad y reproducibilidad de los métodos analíticos de fósforo basados en la formación y reducción del ----- 12-MoPA, dada la mayor absorbancia y estabilidad de estos heteropolianiones.

En particular, esta mayor estabilidad es especialmente interesante en lo que se refiere al pH, cuyo ajuste es uno de los factores más críticos en las técnicas basasadas en el 12-MoPA. En este sentido, la mayor estabilidad del heteropoliácido mixto en un amplio rango de pH, reduciría notablemente este inconveniente y aumentaría la reproducibilidad. Además permitiría realizar estos análisis a pH más elevados, lo que sería de gran interés en Química Clínica, ya que favorecería la solubilización de las proteínas, evitando la etapa previa de desproteinización que se requiere en muchas técnicas de análisis de fósforo en sueros y otros fluidos biológicos [2].

PARTE I. ESTUDIOS ESTEQUIOMETRICOS
Y CINETICOS

1.- ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

Los molibdofosfatos pertenecen a un grupo de com
puestos inorgánicos muy numerosos denominados genérica__
mente heteropolianiones. Estos heteropolianiones pueden
considerarse formados al menos por tres componentes: pro
tones y dos iones A y B, por lo que su fórmula puede es_
cribirse como $(H_p A_q B_r)^{m-}$, siendo p, q y r los correspon_
dientes coeficientes estequiométricos.

Al ión que entra en menor proporción se le deno__
mina heteroión y se puede considerar como el grupo cen__
tral del complejo. Estos iones pueden ser tanto aniones
como cationes y generalmente corresponden a elementos de

las series de transición o de los grupos IVA y VA del sistema periódico.

Los iones ligantes que se disponen en torno al heteroión pertenecen a aquellos elementos que tienen capacidad para formar isopoliácidos de grado de condensación variables, como Mo(VI), W(VI), Nb(V), Ta(V) y algunos otros, siendo los dos primeros los que dan lugar al mayor número de heteropolianiones y a los más conocidos.

La primera referencia histórica sobre la formación de estos compuestos parece debida a Berzelius, que en 1826 describió la formación de los ácidos fosfomolibdico y arsenomolibdico, al añadir un exceso de molibdato sobre una disolución de ácido fosfórico o arsénico. No obstante, la estequiometría de estos compuestos no fue determinada hasta bastantes años después.

Posteriormente, en los últimos años del siglo XIX y primeros del XX, se prepararon una gran variedad de heteropolianiones. Gran parte de estos trabajos preparativos y analíticos han sido revisados con frecuencia, habiéndose propuesto muchas teorías sobre su clasificación y estructura [16,17,18], aunque en la actualidad el interés de muchas de ellas puede considerarse como meramente histórico.

Una de las características más señaladas de estos compuestos es la gran variabilidad en las relaciones de

condensación entre el heteroión y el Mo(VI) o W(VI), habiéndose descrito molibdofosfatos con relación Mo/P desde 12 hasta 1. No obstante, algunas de estas relaciones son mucho más frecuentes, lo que sugiere que las condiciones geométricas de empaquetamiento han de ser de gran importancia en relación con sus estabilidades.

La determinación de las estructuras de estos heteropolianiones constituye, desde hace mucho tiempo, uno de los aspectos más destacados en el estudio de la química de estos compuestos. En este sentido, uno de los avances más notables lo constituyó el empleo de técnicas de difracción de rayos X por Keggin en 1934 [19] para la determinación de la estructura del ácido 12-molibdofosfórico. Posteriormente, estas técnicas han servido para determinar las estructuras de una gran variedad de heteropolianiones.

Estos compuestos están constituidos por un cierto número de unidades LO_6 ($L = Mo(VI)$ o $W(VI)$) octaédricas, unidas entre sí por aristas, aristas y vértices o aristas y caras y por caras o vértices con el ión central. Los resultados obtenidos en las determinaciones estructurales de heteropoliácidos de Mo(VI) y W(VI) han sido revisados por Evans [20] y más recientemente por Weakly [13].

Mientras que los datos sobre heteropolianiones en estado sólido son con frecuencia incompletos, el estado y propiedades de estos iones en disolución acuosa, así co

mo las condiciones de formación y los distintos equilibrios en que participan, son poco conocidos a pesar de la gran cantidad de estudios que se han realizado en este campo. Algunas revisiones sobre la química de las disoluciones acuosas de los heteropoliácidos [21,22] tienen en realidad un alcance limitado, debido principalmente al gran volumen de datos, muchos de ellos confusos y frecuentemente contradictorios entre sí.

La complejidad de las disoluciones de los heteropolianiones puede comprenderse si se tiene en cuenta que, junto con los equilibrios entre distintos heteropolianiones con diferentes valores de p , q y r , existen simultáneamente una serie de complejos binarios $H_p B_q$ (isopoliácidos) y ácidos débiles o cationes con diferentes grados de hidratación.

Por esta razón no entraremos en gran detalle en la química de estos compuestos, limitándonos brevemente a efectuar una revisión de algunas cuestiones, tales como los isopoliácidos del Mo(VI) y la formación y reducción del 12-MoPA, por ser las cuestiones básicas de mayor interés en relación con nuestro trabajo.

1.1 Isopoliácidos del molibdeno (VI)

Una descripción cuantitativa de las distintas etapas que conducen a la formación de los heteromolibdofosfatos, ~~requiere~~ requiere conocer detalladamente el estado de condensación en que se encuentra la especie Mo(VI).

Es bien conocido que la acidificación de las disoluciones acuosas de molibdato dan lugar a la formación de isopolianiones de grado de condensación variable. El estudio de las distintas etapas en que se produce esta condensación se ha realizado utilizando numerosas técnicas expe

rimentales, destacando principalmente las espectrofotométricas, crioscópicas y potenciométricas. Los resultados obtenidos en estas investigaciones han conducido en muchos casos, a interpretaciones distintas y a veces contradictorias.

Actualmente suele aceptarse que en disoluciones neutras o debilmente alcalinas, el Mo(VI) se encuentra en forma monómera y que al aumentar ligeramente la acidez se forma rápidamente un ión tetrámero y posteriormente un ión heptacondensado.

Sobre la naturaleza del ión monómero existe alguna controversia, aunque la opinión más generalizada es que a $\text{pH} > 6$, el ión monómero tiene una estructura tetraédrica (MoO_4^-) y a medida que el pH disminuye, la protonación de esta especie da lugar a una extensión de la esfera de coordinación pasando a una estructura octaédrica, a partir de la cual se produce la polimerización.

Para valores de la relación $\text{H}^+/\text{Mo(VI)}$ (que llamaremos X) comprendidos entre 1.14 y 1.6, la interpretación de los resultados difiere según los investigadores. Sasaki y Sillen [23,24] proponen en este intervalo el dominio de las especies heptacondensadas $\text{H}_y\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{(6-y)-}$. No obstante, Aveston [25] y Griffith [26] consideran que, además de estas especies heptacondensadas, se forma el ión $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$. Cabe destacar también la existencia, en este intervalo, de los iones $\text{Mo}_6\text{O}_{20}^{4-}$ y $\text{HMo}_6\text{O}_{20}^{3-}$, según han

indicado Schwing y col. [27,28].

A medida que la acidez aumenta, $1.6 < X < 1.8$, la condensación de los iones molibdato depende marcadamente del catión presente en disolución. Así, en presencia de un catión de volumen relativamente pequeño (Na^+ , K^+ , NH_4^+), el grado de condensación crece más rápidamente que en presencia de un catión voluminoso (p.e. iones de tetraalquilamonio) [29].

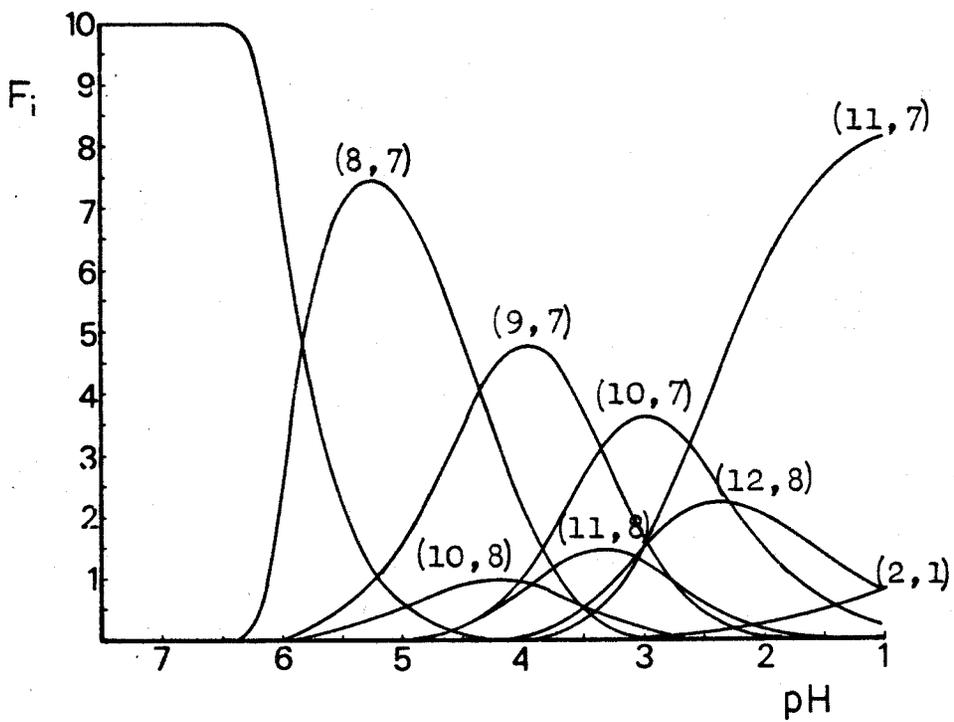
Para pH más bajos, la información que se tiene actualmente es escasa a pesar del gran interés que presentan estos estudios, pues en esta zona de pH se encuentra la máxima estabilidad de algunos heteropolianiones de gran importancia práctica, como el 12-MoPA.

En estas zonas de tan alta acidez, Sasaki y Sillen han considerado la existencia de una forma catiónica dímera, cuya fórmula más probable sería HMo_2O_6^+ . Esta hipótesis ha sido utilizada por varios autores con notable éxito [3,4,5,6,14,15], por lo que consideraremos, en varios cálculos posteriores de nuestro trabajo, que esta es la especie de Mo(VI) predominante en medios de pH próximos a 1.

En la figura 1 se recoge un diagrama de distribución con respecto al $\log[\text{H}^+]$ de las distintas especies de Mo(VI) [35]. F_i representa la fracción de cada especie con respecto al total y (m,n) indica $(\text{H}^+, \text{Mo(VI)})_t$.

FIGURA 1.- Diagrama de distribución de isopolimolibdatos.

$$[\text{Mo(VI)}_t] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$



1.2 heteropolimolibdofosfatos

El sistema H-Mo(VI)- PO_4^{3-} ha sido objeto de numerosas investigaciones debido al gran interés que han suscitado los heteropolimolibdofosfatos, tanto desde un punto de vista teórico como analítico. Por esta razón, son muy numerosos los estudios realizados sobre este tema, aunque pocas veces se han llevado a cabo con la sistemática necesaria para obtener una visión general de los equilibrios de los heteropolimolibdofosfatos en un amplio margen de condiciones.

Con relación a este sistema, Souchay [30,31] propuso, hace algún tiempo, que en disoluciones acuosas de -- concentración moderada, existen las siguientes especies a medida que aumenta la acidez: $\text{Mo}_5\text{P}_2\text{O}_{23}^{6-}$, $\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$ y -- $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ y en disoluciones más concentradas, las especies $\text{Mo}_{17}\text{P}_2\text{O}_{61}^{10-}$ y $\text{Mo}_{18}\text{P}_2\text{O}_{62}^{6-}$, además de las anteriores.

Desde hace bastantes años, varios investigadores del grupo sueco iniciado por Sillen alrededor de los --- años cincuenta, han venido estudiando sistemáticamente - varios tipos de isopoliácidos y heteropoliácidos, entre - ellos, el sistema $\text{H-Mo(VI)-PO}_4^{\equiv}$. Recientemente, este gru po ha desarrollado una serie de métodos experimentales y de cálculo, que proporcionan una gran seguridad en la in terpretación de estos sistemas.

Así, el sistema $\text{H-Mo(VI)-PO}_4^{\equiv}$ en disoluciones acuo sas ha sido estudiado con gran detalle por L. Petterson- [32,33] y sus resultados pueden considerarse actualmente como los más seguros. Según este investigador, parece -- que no hay duda de la existencia de una serie de heteropo lianiones incoloros cuya fórmula general es $\text{H}_y\text{Mo}_5\text{P}_2\text{O}_{23}^{(6-y)-}$, ni de la serie $\text{H}_{3+y}\text{Mo}_9\text{PO}_{34}^{(6-y)-}$. Además, en disoluciones más concentradas y junto con las especies de esta última serie, de mayor grado de protonación, los resultados de Petterson indican la existencia de un dímero de fórmula $\text{Mo}_{18}\text{P}_2\text{O}_{62}^{6-}$, del cual se han preparado algunas sales [34].

El dominio de cada una de estas especies depende

marcadamente de la acidez del medio y de la relación de concentraciones $\text{Mo(VI)}/\text{PO}_4^{3-}$. En disoluciones en las que esta relación es igual a la unidad y en un intervalo de pH entre 7 y 2, las únicas especies existentes en disolución son las correspondientes a la serie $\text{H}_y\text{Mo}_5\text{P}_2\text{O}_{23}^{(6-y)-}$. Cuando la relación $\text{Mo(VI)}/\text{PO}_4^{3-}$ es exactamente la de estos últimos complejos, 5:2, éstas son las especies predominantes, pero en las disoluciones de mayor acidez, las especies $\text{H}_3\text{Mo}_9\text{PO}_{34}^{6-}$ y $\text{H}_4\text{Mo}_9\text{PO}_{34}^{5-}$ se encuentran en concentraciones apreciables.

Al aumentar la relación $\text{Mo(VI)}/\text{PO}_4^{3-}$ a 4, la situación se hace bastante compleja, En estas condiciones, tienen existencia todas las especies de la serie $\text{Mo(VI)}:\text{PO}_4^{3-} = 5:2$ y $9:1$, correspondiendo el dominio de estas últimas, a las disoluciones de mayor acidez. Asimismo, el Mo(VI) en exceso, se encuentra formando isopolimolibdatos heptacondensados.

A medida que aumenta la relación $\text{Mo(VI)}/\text{PO}_4^{3-}$, los compuestos de la serie $9:1$ son los que predominan y el Mo(VI) en exceso se encuentra formando isopoliácidos de diverso grado de condensación, predominando las especies heptacondensadas. En estas condiciones y en el rango de mayor acidez, empieza a formarse apreciablemente, el ión dímero $\text{Mo}_{18}\text{P}_2\text{O}_{62}^{6-}$.

Los estudios de Petterson no han permitido por otra parte, establecer la existencia de las especies $\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$ y $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ propuestas por Souchay, al menos en el -

rango de pH comprendido entre 7 y 2.

La existencia del primer anión parece más dudosa, ya que no se ha preparado hasta ahora ningún compuesto sólido que lo contenga; no obstante, estudios espectroscópicos más recientes parecen confirmar la existencia de este tipo de aniones, aunque su estabilidad y proporción es considerablemente inferior a los de los indicados anteriormente [35].

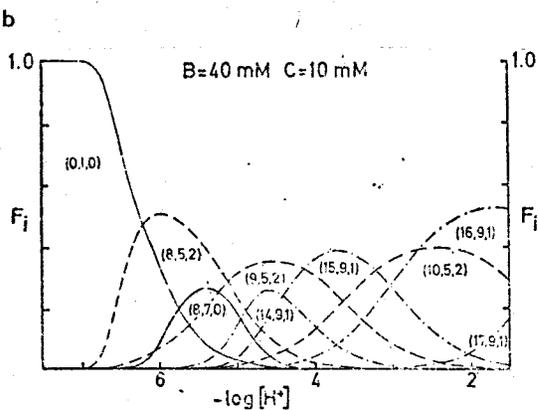
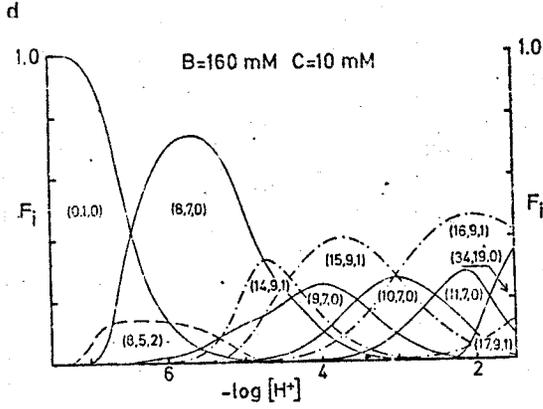
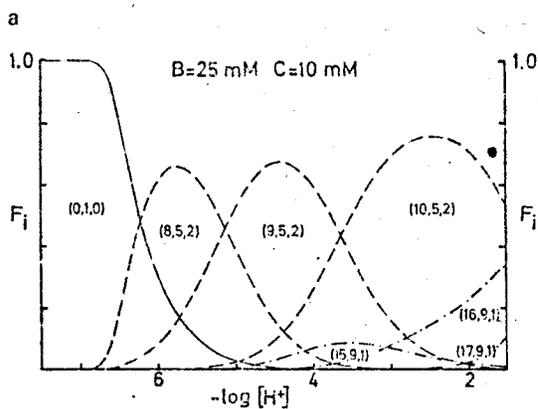
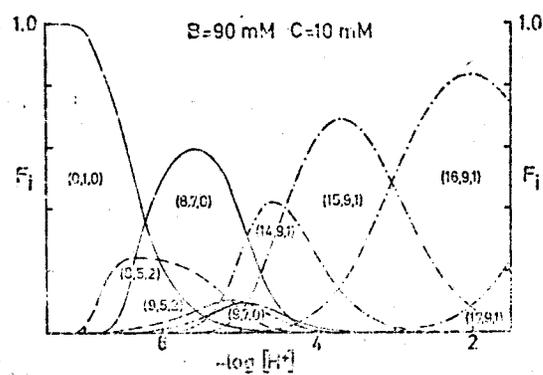
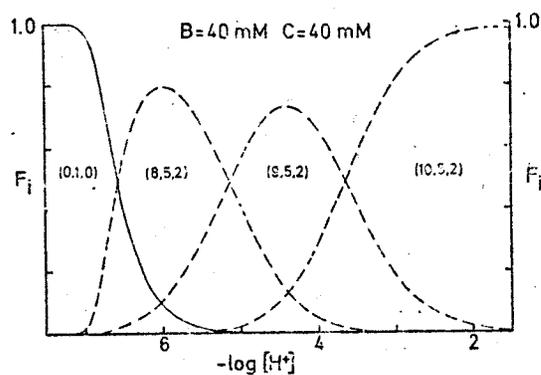
En cuanto a los iones PMo_{12} , cuyos compuestos sólidos sí son bien conocidos, el hecho de que no hayan sido detectados por Petterson puede obedecer principalmente a dos razones; en primer lugar a que el pH mínimo alcanzado en estos estudios es algo mayor que el que corresponde al de máxima estabilidad de este ión y en segundo lugar, a que las relaciones $\text{Mo(VI)}/\text{PO}_4^{3-}$ usadas no son muy altas, lo que favorece la formación de heteroiones menos condensados. De esta forma, cuando se disminuye el pH y se aumenta considerablemente la relación $\text{Mo(VI)}/\text{PO}_4^{3-}$, condiciones utilizadas en la mayoría de los métodos analíticos, los iones dodecamolibdofosfórico son las especies predominantes [35].

En la figura 2 se representan algunos de estos diagramas a diferentes proporciones $\text{Mo(VI)}_t/\text{PO}_4^{3-}$. F_i representa la fracción de cada especie con respecto al total y los coeficientes (m,n,z) indican $(\text{H}^+, \text{Mo(VI)}_t, \text{PO}_4^{3-})$.

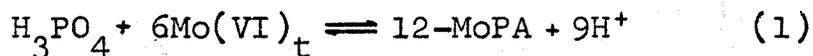
FIGURA 2.- Diagramas de distribución de heteropolimolibdatos.

$$B = [\text{Mo(VI)}_t]$$

$$C = [\text{PO}_4^{3-}]$$



La estequiometría de la reacción de formación del ácido 12-MoPA, ha sido estudiada espectrofotométricamente en varias ocasiones [30, 5, 6]. En ácidos nítrico y perclórico, los resultados experimentales están de acuerdo con la siguiente ecuación



La relación de combinación Mo(VI)/PO₄[≡] de 6/1 ha sido explicada considerando que el Mo(VI) en estas disoluciones tan ácidas, se encuentra predominantemente formando dímeros catiónicos.

En ácido sulfúrico, la estequiometría de esta reacción es diferente, ya que la relación estequiométrica Mo(VI)/PO₄[≡] es de 5/1 [5]. Esta relación ha sugerido a algunos autores la posibilidad de que en este medio no se forme el ácido dodecamolibdofosfórico, pese a que por precipitación se obtiene este ácido, sino que en disolución la reacción conduzca a la formación de un ácido decamolibdofosfórico (10-MoPA) [5]; aunque hay que señalar que no existe ninguna otra evidencia sobre la formación de este ión.

La formación del ácido dodecamolibdofosfórico es muy rápida, alcanzándose el equilibrio en muy pocos segundos. Estudios cinéticos realizados sobre esta reacción -- son consistentes con un mecanismo basado en una etapa inicial, en la que se produce la reacción entre un ión fosfato y el dímero catiónico HMo₂O₆⁺, seguido de varias etapas de polimerización, hasta alcanzar la estequiometría indi-

cada[3,4]. Este mecanismo parece ser muy general, ya que ha sido propuesto en la formación de otros heteropolianiones[14,15].

La dependencia de la velocidad de reacción con la concentración de H^+ y $Mo(VI)$ es compleja, encontrándose también diferencias en la ecuación de velocidad, según el ácido sea nítrico y perclórico o sulfúrico[4]. El comportamiento particular de este último, tanto en la estequiometría como en la cinética de la reacción de formación de ácido fosfomolibdico, es debido probablemente, a la formación de complejos con los heteropolianiones intermedios de menor grado de condensación, ó con el producto final de esta reacción [36,37].

La formación de heteropoliácidos PMo_{12} y P_2Mo_{18} , en presencia de numerosos iones de metales de las series de transición, conducen a la formación de complejos, conteniendo a estos iones Z como un segundo heteroátomo. Generalmente, las fórmulas propuestas para estos compuestos son $ZPMo_{11}O_{40}H^{(7-y-z)-}$ y $ZP_2Mo_{17}O_{62}H^{(11-y-z)-}$ [13,38-41]. Las estructuras de estos compuestos resultan del desplazamiento de una unidad octaédrica de molibdato en el dodecamolibdofosfato y una ó dos en el octadecamolibdofosfato y la sustitución por las unidades correspondientes del heteroión Z. En este sentido, puede considerarse como si los iones PMo_{11} y P_2Mo_{17} actuasen como ligandos polidentados.

Aparte de estos complejos mixtos, se han propues_

to un gran número de heteropolimolibdatos conteniendo fósforo (a veces silicio) y un segundo heteroátomo Z (Ti, Zr, Ce, Th, Hf, Nb) a los que se les ha asignado la fórmula $ZPMo_{12}$ y para los cuales se ha propuesto una estructura en la que los dos heteroiones estarían completamente encerrados por los doce iones molibdatos [11-13]. Weakly [13], pone en duda la existencia de estos compuestos y considera que, al menos, algunos deben ser del tipo $ZPMo_{11}$ anteriormente indicado.

En este sentido, no parece clara la forma en que se produce la introducción del heteroión Z en la estructura del dodecamolibdofosfórico, sin que aumente el número de molibdatos coordinados. Una situación diferente es la del heteropoliión mixto 18-MoBiPA, en cuya formación sí se produce este aumento y que por su estequiometría parece relacionable con el $Mo_{18}P_2O_{62}^{6-}$.

1.3 Reducción de los heteropoliácidos

Una de las reacciones más características de los iso y heteropoliácidos es la de su reducción para dar -- compuestos de color azul, de composición actualmente no muy bien conocida. Estos compuestos azules resultan de la conversión de un cierto número de átomos de Mo(VI) o en algunos casos, a un estado de valencia inferior. El número de átomos de Mo(VI) reducidos y por tanto la composición del compuesto azul, depende de la naturaleza del agente reductor y de la forma en que se produzca esta re_

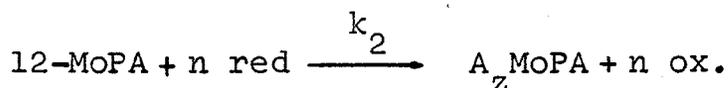
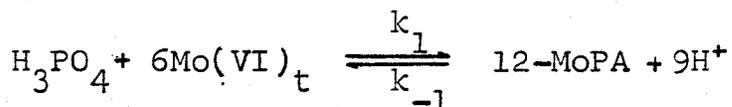
ducción.

El modelo general de la reducción de heteropoliacidos consiste, según han puesto de manifiesto distintos estudios polarográficos, en una serie de etapas en cada una de las cuales se produce una transferencia de dos electrones [42,43,44]. El número de electrones transferidos puede ser muy alto en algunos casos, aunque generalmente, solo cuando esta transferencia está limitada a 6- ó 8 electrones como máximo, el compuesto reducido es estable, conservando la estructura del heteropolianión sin descomponerse. Los resultados de distintos estudios de los espectros RSE y RMN de estos compuestos, sugieren que los electrones añadidos a la molécula del heteropolianión están deslocalizados sobre los átomos de los ligandos -- Mo(VI) ó W(VI), siendo en general poco importante el papel del heteroión [45,46].

En fase homogénea, los resultados obtenidos sobre la reducción de heteropolianiones son mucho más escasos. Entre estos estudios, destacan por su interés los que se refieren a la reducción de los compuestos 12-MoPA [5], 18-MoBiPA[6] y 12-MoSIA [14] por varios agentes reductores.

En el caso de los dos primeros, los resultados cinéticos están de acuerdo con un mecanismo basado en un equilibrio de formación del complejo, seguido de una etapa de reducción. Así, en el caso del 12-MoPA, este es

quema sería:



donde n es el número de moles de agente reductor necesario para reducir un mol de 12-MoPA.

La ecuación de velocidad, obtenida experimentalmente, en ácidos nítrico y perclórico,

$$\frac{d[\text{AZMoPA}]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\text{PO}_4^{\equiv-}][\text{Mo(VI)}_t]^6 [\text{red.}]^n}{k_{-1} [\text{H}]^9 + k_2 [\text{red}]^n}$$

(donde n es igual a 1 para el ácido ascórbico como agente reductor y 1/2 para 1-amino-2-naftol-4-sulfónico), puede deducirse a partir del esquema de reacción anterior, considerando aplicable la hipótesis del estado estacionario a la especie 12-MoPA.

Con ácido sulfúrico, la forma general de la ecuación de velocidad es similar a la indicada anteriormente, siendo de destacar el orden 6 con respecto al molibdato, ya que, como se ha señalado previamente, los resultados estequiométricos indican que 5 moles de Mo(VI)_t reaccionan con 1 mol de fósforo. Esto ha sido interpretado considerando que la interacción entre iones sulfato y molibdato se produce rápidamente una vez formado este último y por

tanto, no se refleja en los resultados cinéticos[5].

Otra discrepancia entre los resultados cinéticos y de equilibrio en ácido sulfúrico, consiste en la influencia de la concentración de H⁺. Así, mientras que en el equilibrio participan 7 moles de H⁺, en la ecuación de velocidad aparece una dependencia de orden 9.

La reducción del 18-MoBiPA muestra características muy similares a la del 12-MoPA, aunque en este caso, la ecuación de velocidad es diferente, debido a la distinta estequiometría de este ión [6].

Por el contrario, la reducción del isómero α del ácido dodecomolibdosilícico (α -12-MoSiA), presenta algunas diferencias con respecto a las de los anteriores heteropolianiones. En este caso, la formación de este compuesto a partir de su isómero β -12-MoSiA, es mucho más lenta que la reacción de reducción, por lo que el preequilibrio de formación del α -12-MoSiA es la etapa determinante de la velocidad. La reducción directa de α -12-MoSiA por ácido ascórbico, estudiada a partir de disoluciones de este heteropolianión de concentraciones conocidas, puede expresarse mediante la siguiente ecuación de velocidad:

$$\frac{d [\alpha\text{-AzMoSi}]}{dt} = k [\alpha\text{-12-MoSiA}] [\text{Ac. Ascorb.}] \quad (4)$$

que sería la que correspondería en el mecanismo indicado anteriormente, si se elimina el equilibrio de formación del complejo.

Salvo estas diferencias relacionadas con la velocidad de formación de heteropoliión, los resultados indicados en la reducción del 12-MoPA, 18-MoBiA y 12-MoSIA, parecen corroborar la existencia de un mecanismo común en lo que se refiere a la reacción de reducción.

Este mecanismo parece ser simple cuando se emplea ácido ascórbico como agente reductor, ya que el orden 1 encontrado para este reactivo está de acuerdo con su carácter de reductor bielectrónico en medio ácido. Con otros reductores, como p-metilaminofenol, o-fenilendiamina y ácido aminonaftolsulfónico, el orden 1/2 indica la necesidad de un mecanismo más complejo.

2. EXPERIMENTAL

2.1.- Reactivos

Las disoluciones de Mo(VI) se prepararon a partir de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y se almacenaron en frascos de polietileno para evitar la formación de silicomolibdatos que se podrían producir por el contacto con el vidrio. Estas disoluciones se dejaron reposar varias horas antes de su uso, ya que se ha comprobado que, recién preparadas, dan resultados diferentes entre sí, debido probablemente a la lentitud con que se alcanzan algunos equilibrios de los isopolimolibdatos.

Las disoluciones de fosfato se prepararon con -- KH_2PO_4 , desecado previamente a 110°C durante dos horas.

Para ajustar la acidez, se preparó una disolu-
ción stock de NO_3H , aproximadamente 4M, diluyendo conve-
nientemente el reactivo comercial concentrado. Esta diso-
lución se valoró periódicamente con disoluciones estanda-
rizadas de NaOH , utilizando fenolftaleína como indicador.

Las disoluciones de Th(IV) y Zr(IV) se prepararon
a partir de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ respectivamen-
te, inmediatamente antes de su uso o acidificándolas con-
venientemente, cuando se almacenaron durante algún tiempo,
para evitar la hidrólisis de estos iones.

En algunas medidas espectrofotométricas se utili-
zó ácido fosfomolibdico comercial, el cual fué desecado a
 110°C durante 48 horas.

El reductor generalmente empleado en las medidas
cinéticas ha sido el ácido ascórbico, cuyas disoluciones
se prepararon antes de cada experiencia, ya que, como es
bien conocido, este compuesto se oxida al contacto con la
atmosfera; también se ha utilizado el sulfato de p-metila-
minofenol como agente reductor en algunas cinéticas.

Todos los reactivos utilizados para la preparación de --
las anteriores disoluciones fueron de calidad R.A. y se
emplearon sin ninguna purificación posterior.

2.2 Procedimientos y aparatos

La determinación de la estequiometría de la formación de los heteropoliácidos estudiados, se ha llevado a cabo espectrofotométricamente, midiendo a 350 nm las absorbancias de las disoluciones de estos compuestos. A esta longitud de onda se ha comprobado el cumplimiento de la ley de Beer por dichas especies.

En todas estas medidas se utilizó como referencia agua destilada. También fué necesario el empleo de blancos de Mo(VI) para corregir las pequeñas absorbancias debidas

a parte de esta especie que queda sin reaccionar. Las absorbancias de estos blancos se restaron aritméticamente de las totales.

Debido a la pequeña magnitud de las absorbancias de algunas disoluciones, se montó un dispositivo para limpiar las cubetas por succión sin necesidad de sacarlas de su compartimento, minimizando de esta forma los errores debidos a la modificación del camino óptico.

Las medidas cinéticas se siguieron asimismo espectrofotométricamente, midiendo la variación de la absorbancia con el tiempo, del producto de la reducción-azul de heteropoliácido- a 700nm, en los primeros tiempos de reacción. Todas las medidas se realizaron a $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$. Para conseguir el control de la temperatura se emplearon cubetas termostatzables de 1cm de paso de luz, a través de las cuales se hacía pasar un flujo de agua procedente de un baño auxiliar.

Una vez termostatzada la disolución del heteropoliácido en la cubeta de reacción, se inyectaba, mediante una micropipeta la disolución del reductor; de esta forma se consiguió que el tiempo de mezclado fuera despreciable.

Las disoluciones empleadas en ambos tipos de medidas, estequiométricas y cinéticas, se prepararon mezclando en proporciones adecuadas, los reactivos correspondientes para la formación de heteropoliácido con, al menos, -venticuatro horas de antelación. Estas disoluciones se --

conservaron en frascos de polietileno.

Las medidas espectrofotométricas se realizaron en un Spectronic 710. Este aparato es de haz simple, con un rango de longitud de onda desde 200 a 1000 nm y lectura digital. La precisión en la longitud de onda de este aparato es mejor que ± 0.3 nm y la fotométrica mejor que ± 0.001 unidades de absorbancia, en la zona próxima a 0.000 unidades.

En algunas ocasiones, se empleó también un espectrofotómetro Beckman DB-GT, que actúa como de doble haz, al cual se acopló un registrador para la obtención de los espectros de absorción de las especies estudiadas. En todas las medidas se emplearon cubetas de cuarzo de 1cm de paso de luz.

Los pH de las disoluciones se midieron en un pH-metro Radiometer Copenhagen modelo pH-M-51.

3. CALCULOS Y RESULTADOS

3.1.- Espectros

3.1.1 Espectros UV de las disoluciones de Mo(VI)

Se han registrado los espectros de absorción de disoluciones de Mo(VI) a distintas concentraciones de ácido. Estos espectros se encuentran en las figuras 3,4 y 5. Como puede apreciarse, el espectro de absorción muestra un máximo entre 240 y 270 nm. Tanto la posición del máximo como su absorbancia dependen de la acidez, aumentando la absorbancia y desplazándose los máximos de absorción hacia longitudes de onda menores, al disminuir ésta.

A una acidez dada, las absorbancias en el máximo son proporcionales a la concentración de Mo(VI).

FIGURAS 3 y 4 .- Isopolimolibdatos Espectros de Absorción

Escala 2A

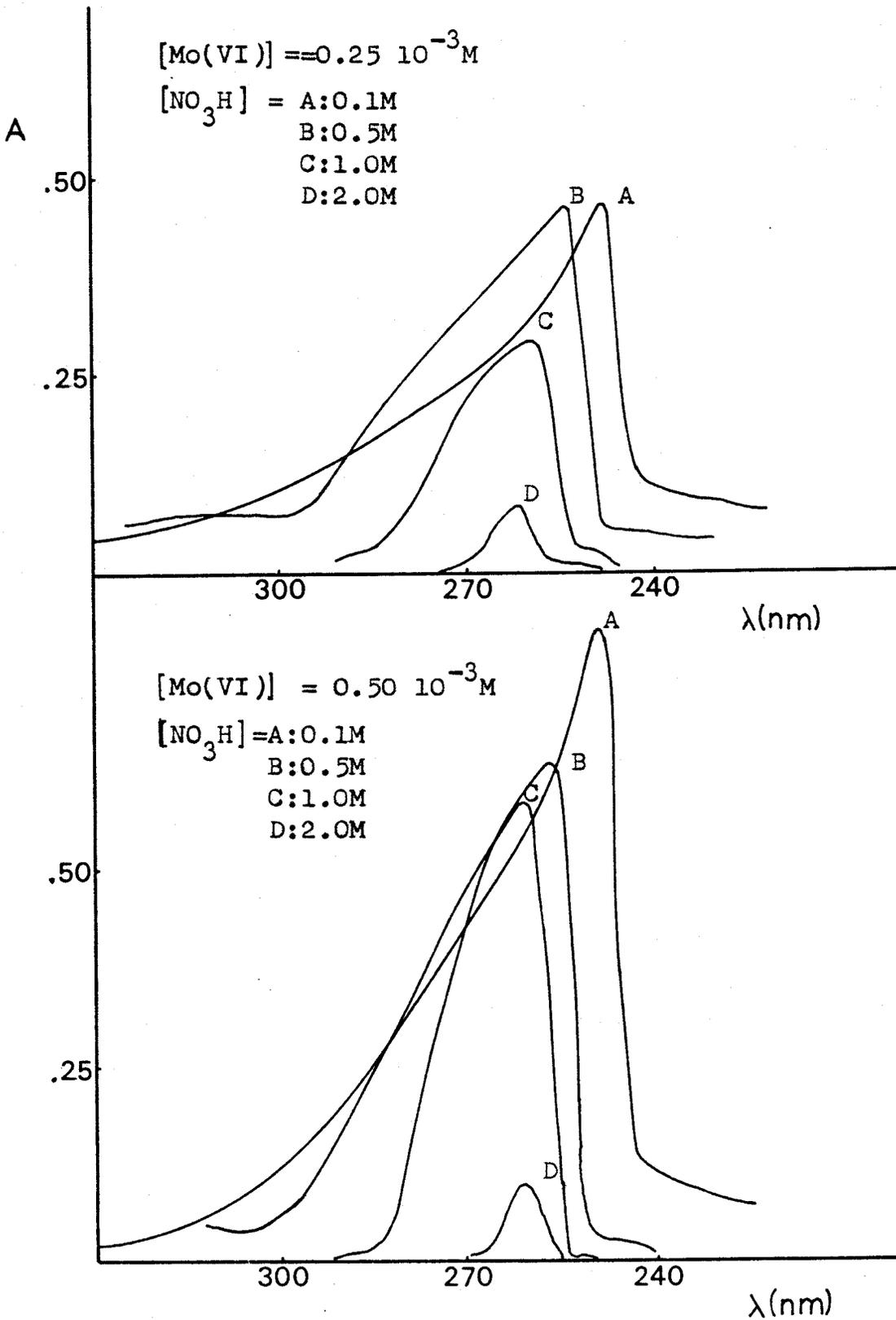


FIGURA 5.- Isopolimolibdatos Espectros Absorción

[Mo(VI)] = $1 \cdot 10^{-3}$ M

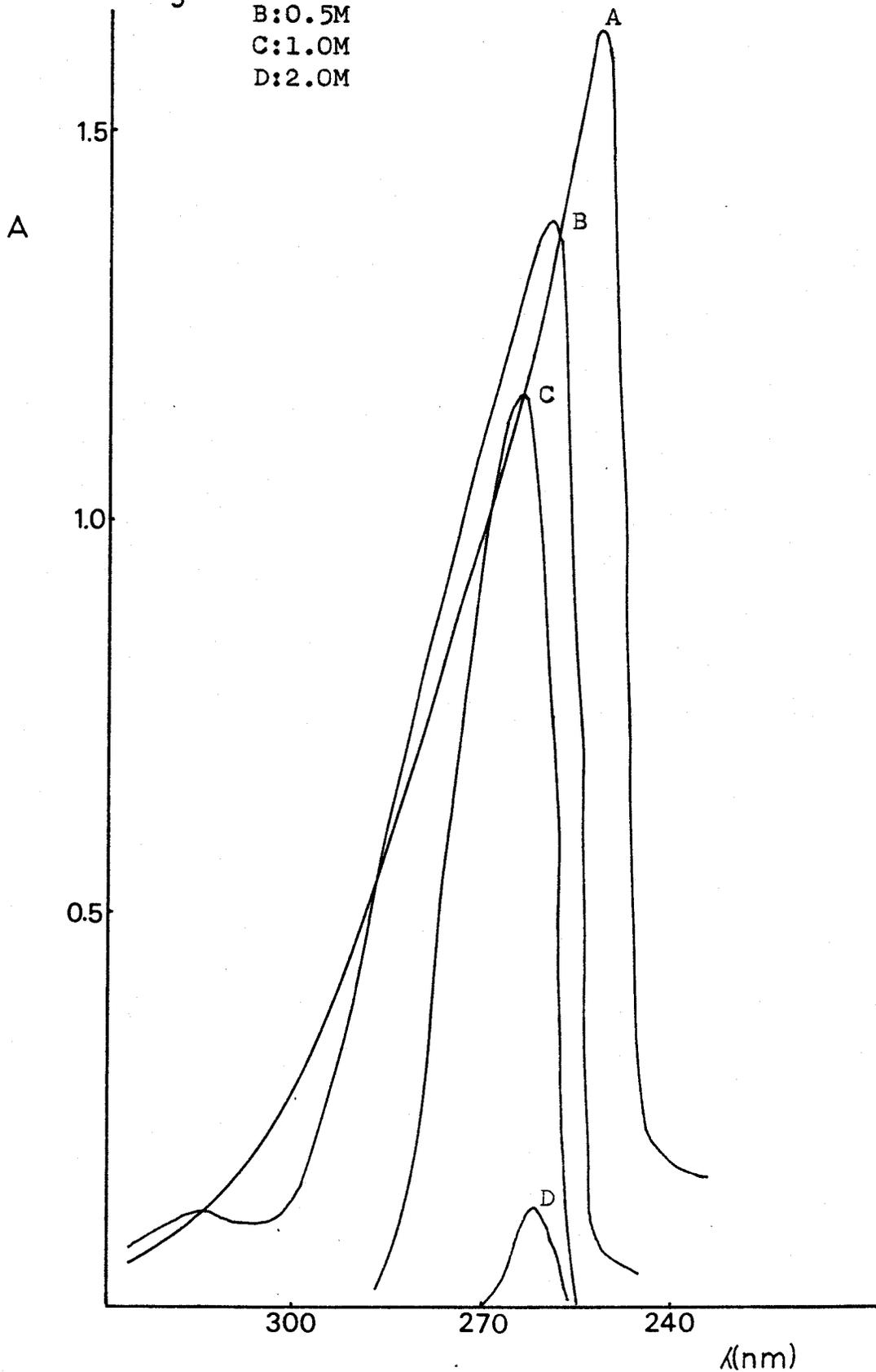
Escala 2A

[NO₃H] = A: 0.1M

B: 0.5M

C: 1.0M

D: 2.0M



3.1.2. Espectros 12-MoPA y modificación en presencia de Th(VI) y Zr(VI). Dependencia con el pH.

Al mezclar disoluciones acuosas de fosfato y molibdato en medio ácido, se forma rápidamente una disolución de color amarillo correspondiente a la formación del ácido dodecamolibdofosfórico (12-MoPA), que presenta un máximo de absorción próximo a 310nm. El espectro en el UVV de esta especie (fig.6), es muy parecido al de las disoluciones de Mo(VI) en medio ácido, aunque su máximo de

absorción se encuentra desplazado hacia longitudes de onda mayores.

La absorbancia de estas disoluciones depende marcadamente de la acidez del medio (fig. 7), siendo máxima para pH próximo a 1.7 y decreciendo rápidamente por encima y por debajo de este pH.

Cuando a las disoluciones de 12-MoPA se añade -- Th(IV) o Zr(IV), se produce una intensificación del color debido a la formación de los heteropoliácidos mixtos correspondientes. Aunque los espectros de estos compuestos son muy parecidos a los del 12-MoPA (fig. 8 y 9), su dependencia con el pH es bastante diferente, mostrando estos últimos una mayor estabilidad a pH superiores (fig.7).

La formación de los heteropoliácidos mixtos de Th(IV) y Zr(IV) no es tan rápida como la del 12-MoPA; no obstante, el equilibrio de formación de estos compuestos se alcanza en muy pocos minutos, dependiendo del orden de adición de los reactivos. Así, estos tiempos son mayores o menores según se añada en último lugar, el fosfato o el metal respectivamente.

FIGURA 6.- 12-MoPA. Espectro de absorción

$$[\text{Mo(VI)}] = 2.4 \cdot 10^{-3} \text{M}$$

$$[\text{PO}_4^{\equiv}] = 1.8 \cdot 10^{-4} \text{M}$$

$$[\text{NO}_3\text{H}] = 0.1\text{M}$$

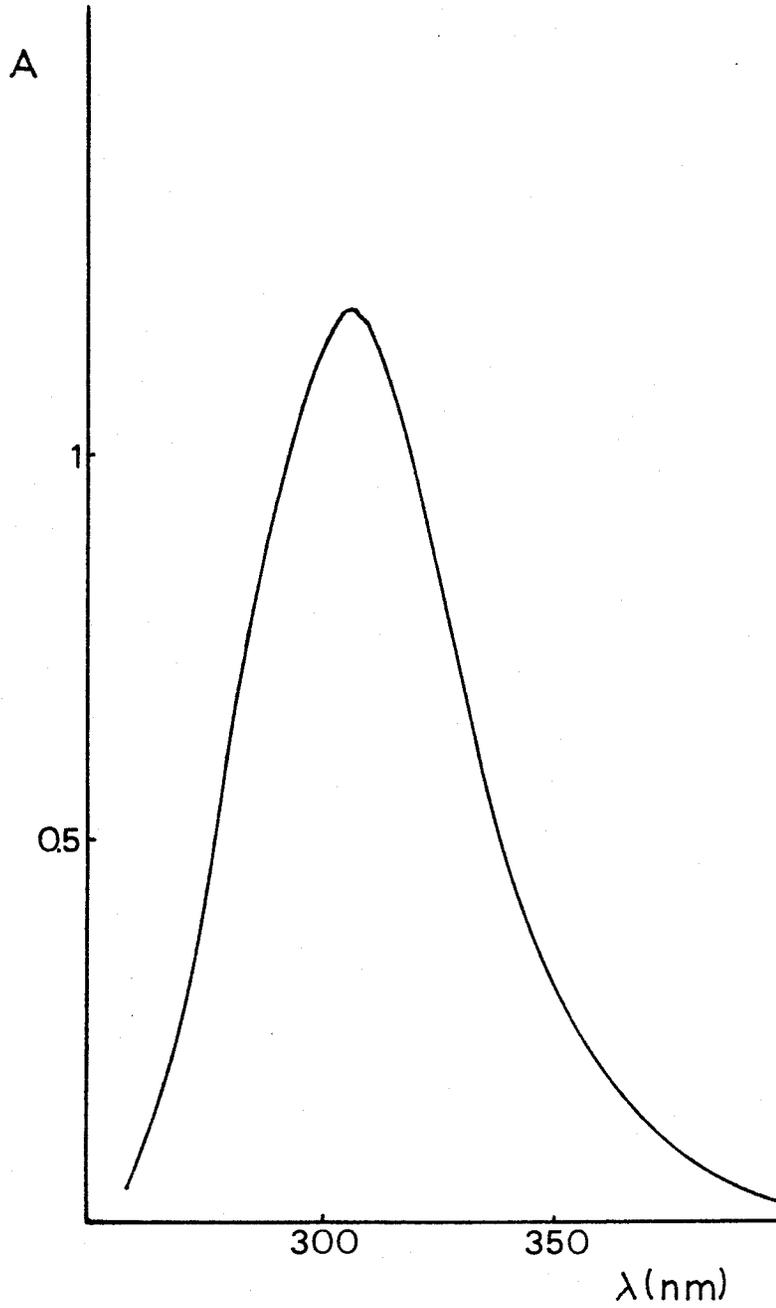


FIGURA 7.- Variación de la absorbancia con el pH

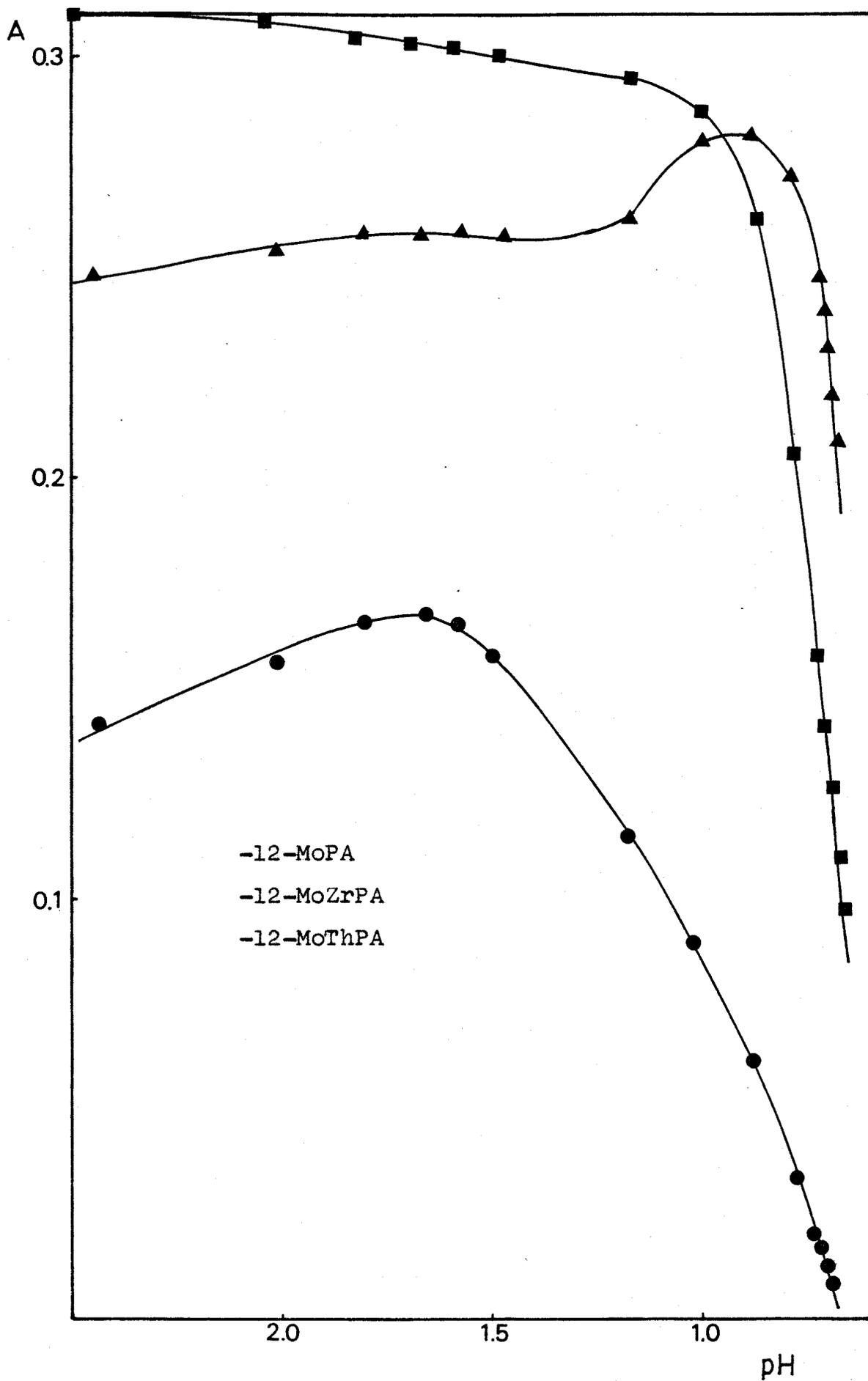


FIGURA 8.- 12-MoThPA. Espectro de Absorción

$$[\text{Mo(VI)}] = 8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = [\text{Th(IV)}] = 6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{NO}_3\text{H}] = 0.1 \text{ M}$$

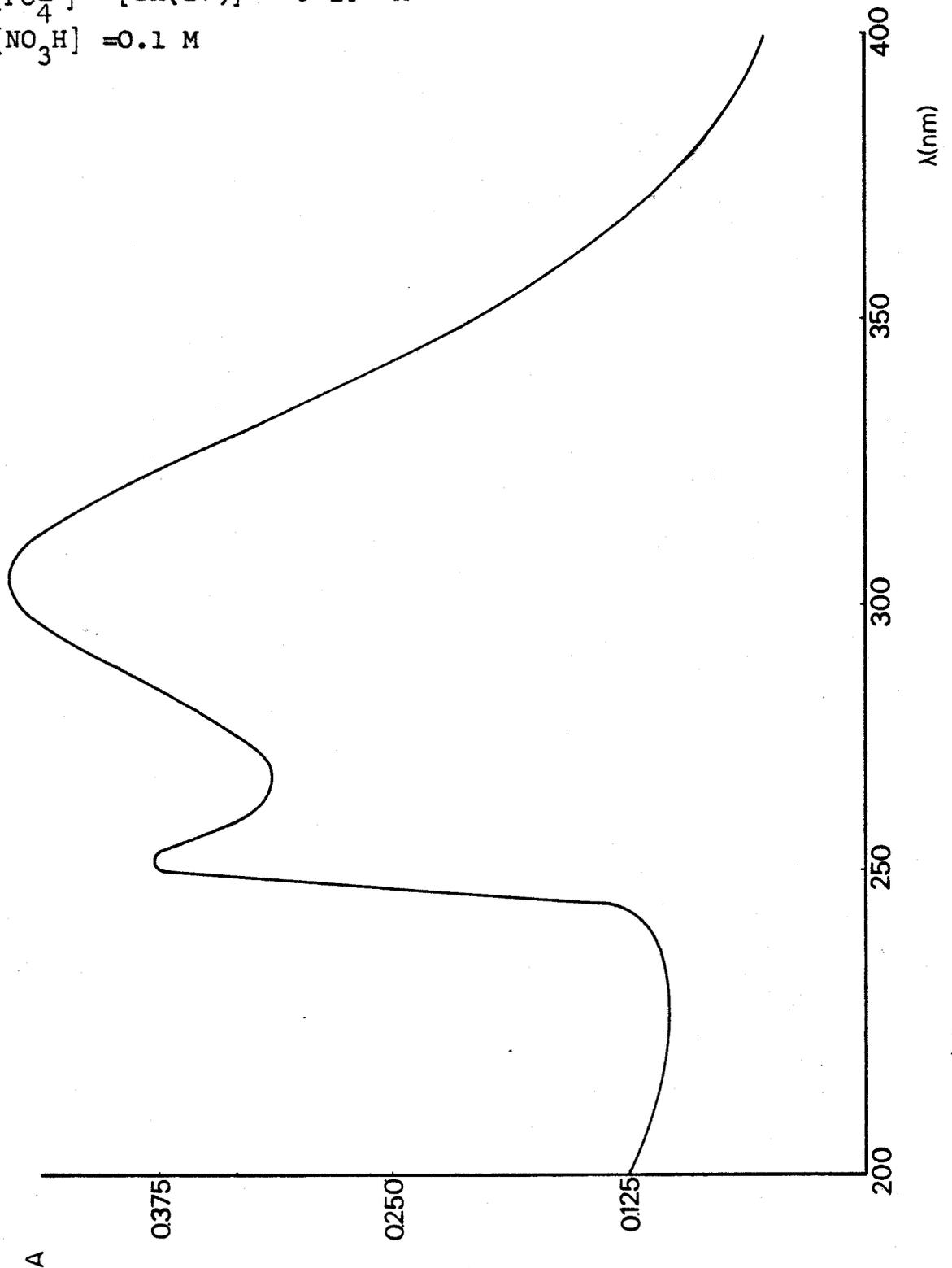
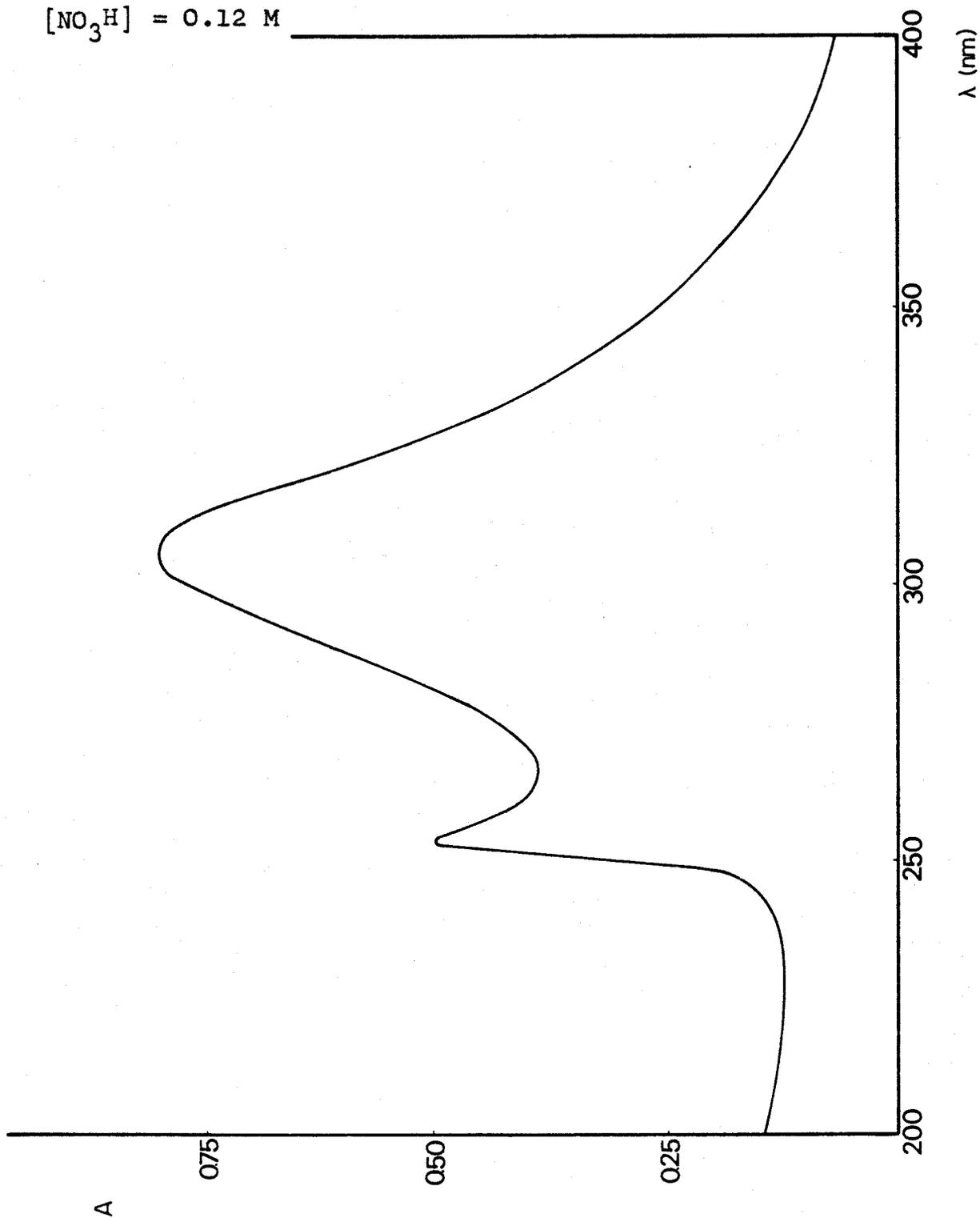


FIGURA 9.- 12-MoZrPA. Espectro de Absorción

$$[\text{Mo(VI)}] = 8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = [\text{Zr(IV)}] = 6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{NO}_3\text{H}] = 0.12 \text{ M}$$



3.1.3. Determinación de los coeficientes de extinción molar.

Aunque los máximos de absorción de los heteropolíácidos estudiados se encuentran entre 310 y 320nm, las medidas espectrofotométricas de estas disoluciones se han realizado a 350nm, ya que a esta longitud de onda, las interferencias debidas al Mo(VI) que queda sin reaccionar son menores. El ajuste de esta longitud de onda se reali

zó antes de cada experiencia con un filtro de óxido de Holmio.

Se ha comprobado que las absorbancias de la disolución de estos heteropoliácidos en determinadas condiciones, son proporcionales a las concentraciones de fosfato, torio(IV) o circonio(IV) en cada caso, lo que indica el cumplimiento de la ley de Lambert-Beer.

Los coeficientes de extinción molar de estos compuestos se han determinado forzando las reacciones hacia la formación completa de heteropoliácido. Para ello, en el caso del 12-MoPA se ha utilizado una concentración en exceso de Mo(VI) y la acidez correspondiente a la de máxima estabilidad de este compuesto, considerándose que, en estas condiciones, la concentración de 12-MoPA corresponde a la del fosfato total. En el caso de los heteropoliácidos mixtos de Th(IV) y Zr(IV), además de las condiciones anteriores, se ha utilizado una concentración en exceso de estos metales en relación con la de fosfato para evitar, de esta forma, la formación de 12-MoPA.

En las fig. 10, 11 y 12, se han representado las absorbancias de las disoluciones de estos heteropoliácidos a 350 y 400nm, frente a las concentraciones totales de fosfato, obteniéndose líneas rectas que pasan prácticamente por el origen. De las pendientes de estas rectas se han calculado, de la forma habitual, los correspondientes coeficientes de extinción molar.

Los resultados obtenidos se indican en la tabla siguiente:

TABLA I

Coefficientes de extinción molar ($l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

	12-MoPA	12-MoThPA	12-MoZrPA
350nm	$(4.66 \pm 0.17) 10^3$	$(7.98 \pm 0.27) 10^3$	$(7.91 \pm 0.18) 10^3$
400nm	$(5.97 \pm 0.20) 10^2$	$(1.51 \pm 0.28) 10^3$	$(1.67 \pm 0.11) 10^3$

FIGURA 10.- 12-MoPA Ley Beer

$[\text{Mo(VI)}] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

$[\text{NO}_3\text{H}] = 0.020 \text{ M}$

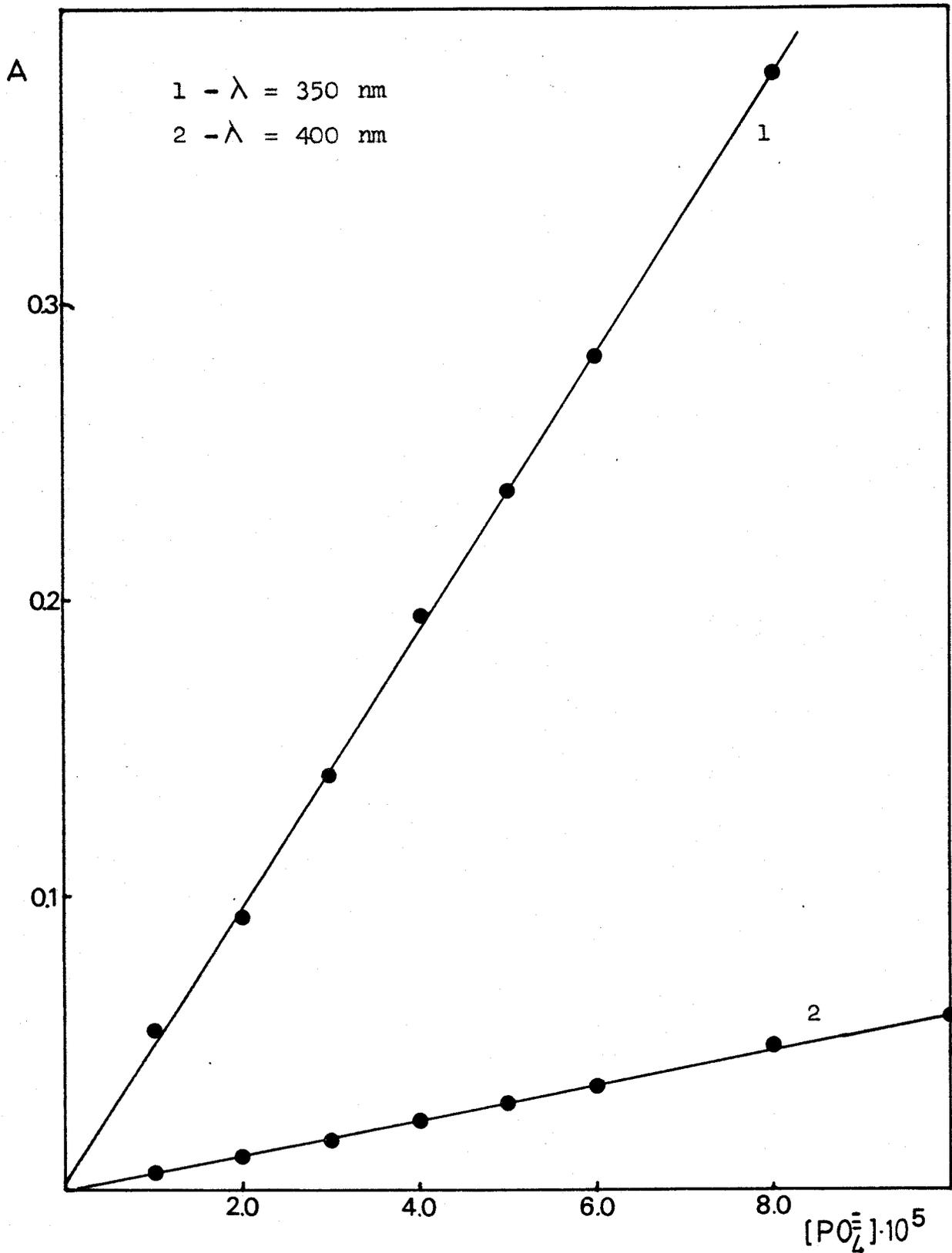


FIGURA 11.- 12-MoThPA Ley Beer

$[\text{Mo(VI)}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ $[\text{NO}_3\text{H}] = 0.01 \text{ M}$ $[\text{Th(IV)}] = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

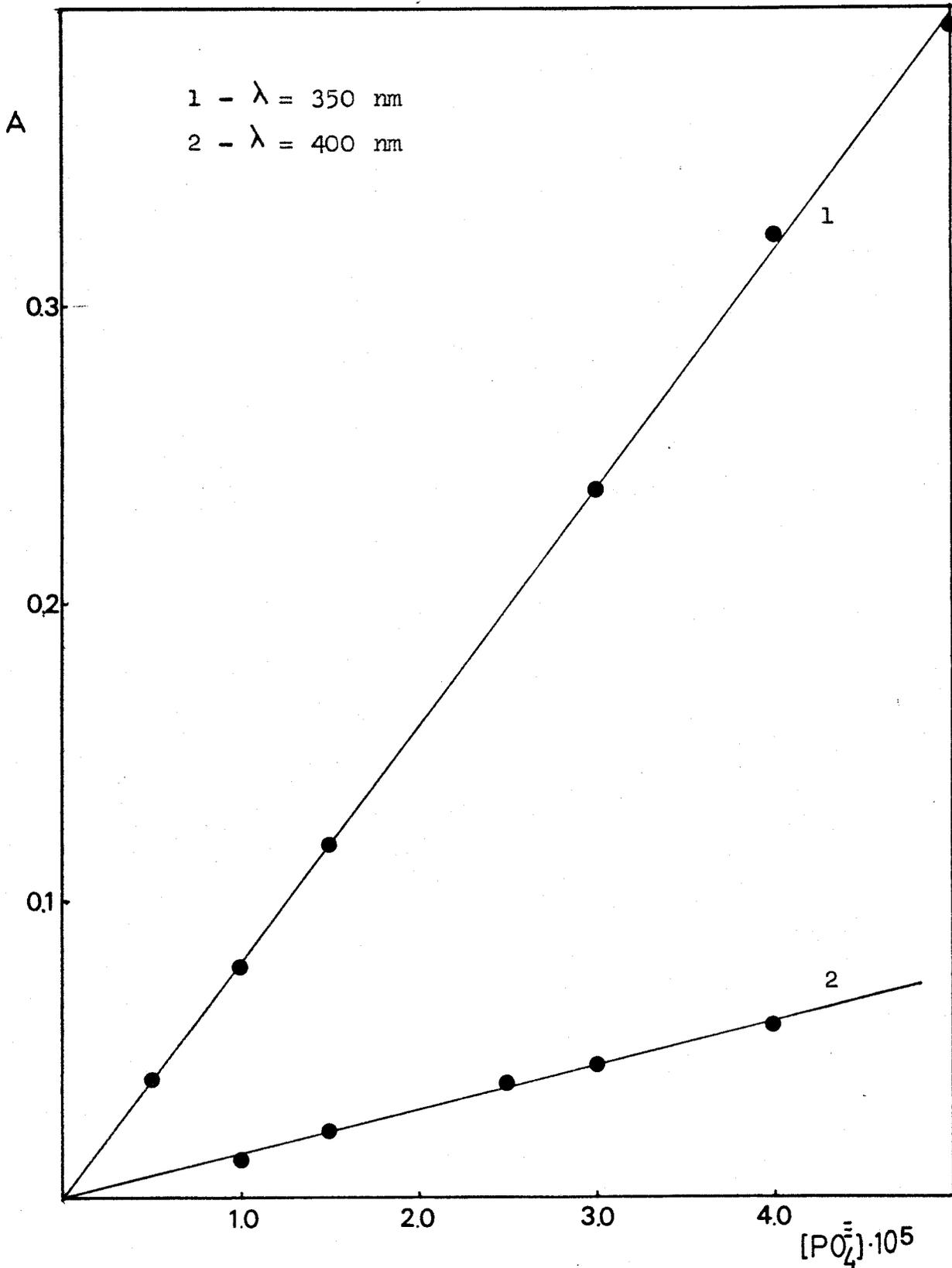
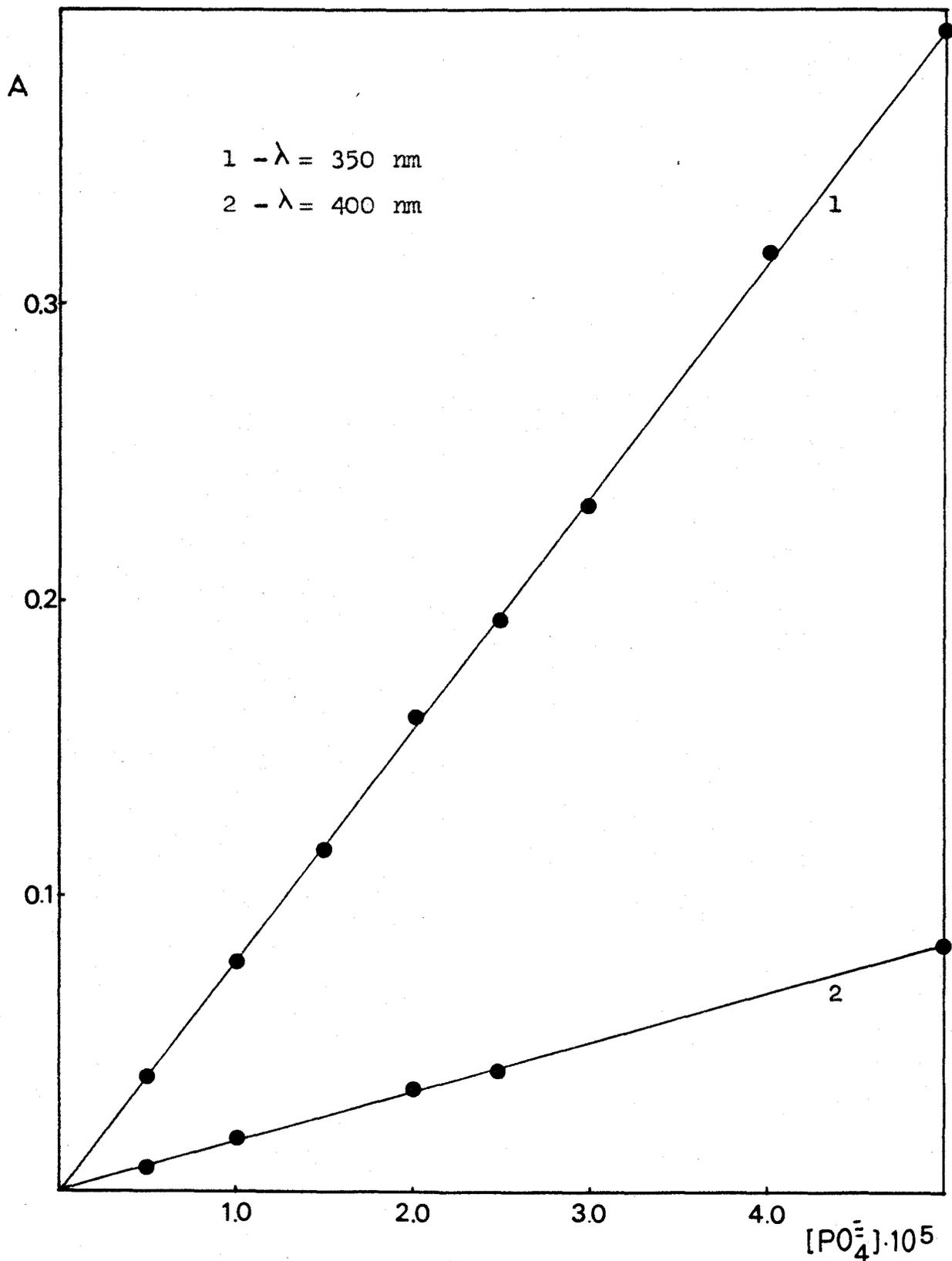


FIGURA 12.- 12-MoZrPA Ley Beer

$[\text{Mo(VI)}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ $[\text{NO}_3\text{H}] = 0.01 \text{ M}$ $[\text{Zr(IV)}] = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$



3.2.- Estudios Estequiométricos

3.2.1 Método de Cálculo

Para determinar la estequiometría de la formación de los ácidos molibdofosfórico, molibdotorofosfórico y molibdocirconofosfórico, se ha seguido un método que podemos denominar de las "concentraciones límites". Este método está basado en la formación de una cantidad tan pequeña del heteropoliácido, que se puedan considerar las concentraciones de los reactivos en el equilibrio iguales a

las iniciales.

Así por ejemplo, para la formación del ácido molibdofosfórico se puede proponer la siguiente ecuación:



donde Mo(VI)_t se refiere a la cantidad total de las especies de molibdato independientemente de su estado de condensación y x, y, z son los coeficientes estequiométricos de fosfato, molibdato y ácido respectivamente.

La constante de formación del ácido molibdofosfórico sería por tanto:

$$K_f = \frac{[A] / \epsilon b [\text{H}^+]^z}{[\text{Mo(VI)}_t]^y [\text{PO}_4^{\equiv}]^x} \quad (6)$$

donde la concentración del ácido molibdofosfórico se ha puesto en función de la absorbancia de la disolución (ϵ y b representan el coeficiente de extinción molar de esta especie y la longitud de la cubeta respectivamente).

Tomando logaritmos en (6) y despejando, se obtiene

$$\log A = \log K_f \epsilon b + x \log [\text{PO}_4^{\equiv}] + y \log [\text{Mo(VI)}_t] - z \log [\text{H}^+] \quad (7)$$

De acuerdo con esta ecuación, si se mantienen constantes las concentraciones iniciales de dos de los reactivos y se varía la del tercero, al representar $\log A$

frente al log de la concentración de la especie que se varía, deberá obtenerse una línea recta, cuya pendiente corresponderá al coeficiente estequiométrico de dicha especie.

Es interesante señalar la necesidad de que la concentración del complejo en equilibrio sea tal, que se cumplan las condiciones indicadas en lo referente al fundamento de este método; esto ocasiona a veces que las absorancias medidas sean tan pequeñas, que hagan dificultosa su utilización. En algunos casos, el intervalo de concentraciones en que se cumplen las condiciones límites es muy corto, apareciendo rápidamente desviaciones de la linealidad.

En el caso de los heteropoliácidos ternarios se presenta una dificultad adicional, consistente en la posibilidad de que además se forme ácido molibdofosfórico, lo cual interferiría en las medidas. No obstante, cuando las concentraciones de fosfato y metal son iguales, la formación de éste puede considerarse despreciable, ya que las constantes de formación de los heteropoliácidos mixtos son considerablemente mayores, como podrá comprobarse de los resultados que se indicarán posteriormente.

En algunas ocasiones, como por ejemplo cuando las concentraciones de fosfato y metal tenían que ser diferentes, el método descrito se ha desechado. En estos casos se ha utilizado el método de las "variaciones continuas"

para determinar los coeficientes estequiométricos [47].

Asimismo se ha utilizado acetato de n-butilo para extraer el ácido molibdofosfórico que se pudiera haber formado. Este disolvente es un extractante selectivo del heteropoliácido binario, como puede comprobarse de los resultados que se indican en la tabla II, en la que se recogen las absorbancias de las capas acuosa y orgánica obtenidas en el proceso de extracción con disoluciones de diferentes concentraciones de fosfato y metal. Puede apreciarse que a medida que se aumenta la relación $[Me]/[PO_4^{3-}]$, aumentan las absorbancias de la fase acuosa y disminuyen las de la fase orgánica.

El método de las variaciones continuas ha sido utilizado también en los casos en que el rango de concentraciones para el cual existe linealidad con los logaritmos de las absorbancias, método de las condiciones límites, es muy pequeño y por tanto poco concluyente.

TABLA II

Heteropoliácido de Torio. Variación de la absor_ bancia con la [Th(IV)] extrayendo con acetato de n-butilo

$$[\text{Mo(VI)}_t] = 2 \cdot 10^{-3} \text{M}$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 4 \cdot 10^{-5} \text{M}$$

$$\lambda = 350 \text{nm}$$

$$[\text{NO}_3\text{H}] = 0.250 \text{M}$$

<u>[Th(IV)] M. 10⁵M</u>	<u>Absorbancia f. acuosa</u>	<u>Absorbancia f. orgánica</u>
1.0	0.000	0.082
1.6	0.013	0.076
2.0	0.038	0.048
3.2	0.053	0.040
4.0	0.072	0.019
4.8	0.083	0.009

3.2.2 Resultados

Los resultados de las experiencias realizadas para la determinación de las estequiometrías de las reacciones de formación de los heteropoliácidos, molibdofosfórico, molibdotorofosfórico y molibdocircinofosfórico, se recogen en las Tablas 3 a 11 y en las Fig. 13 a 21.

En todos los casos, el coeficiente estequiométrico encontrado para el Mo(VI) por el método de las condiciones límites, ha sido de 6, por lo que, si se conside

ra que esta especie se encuentra formando dímeros, estos heteropoliones estarán formados por doce unidades de molibdato. En el caso del heteropoliácido de torio, los resultados con el método de las concentraciones límites no han sido concluyentes, ya que solo en condiciones muy extremas puede obtenerse el coeficiente indicado. Por esta razón se ha empleado además, el método de las variaciones continuas para clarificar este punto.

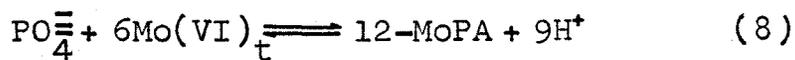
Uno de los factores que afectan más decisivamente la formación de estos compuestos es la acidez del medio; cuando ésta es muy baja, la formación del heteropoliácido está tan favorecida, que prácticamente es independiente de la acidez. A medida que la acidez aumenta, la cantidad de heteropoliácido formado se hace menor. Así, la variación de $\log A$ con $\log [H^+]$ corresponde a una curva cuya pendiente tiende a -9 a medida que la concentración de ácido se hace mayor.

En las figuras correspondientes a la determinación de los coeficientes estequiométricos del ácido nítrico se han trazado las rectas que corresponden a estas pendientes. La dificultad de obtener el tramo lineal necesario en el método de las concentraciones límites puede ser la causa de algunas discrepancias que se establecen en la bibliografía en relación con el coeficiente de esta especie [5,6].

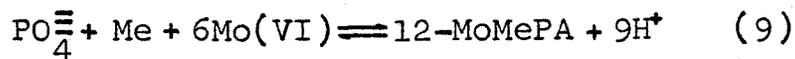
Los resultados obtenidos indican, por otra parte, un coeficiente estequiométrico de 1 para el fosfato. En

los heteropoliácidos ternarios, la relación fosfato: me_ tal, determinada por el método de las variaciones conti_ nuas es de 1:1

De acuerdo con estos resultados, pueden proponer_ se las siguientes ecuaciones para la formación del ácido molibdofosfórico:



y, para los heteropoliácidos mixtos



donde Me representa Th(IV) o Zr(IV).

TABLA III

Acido Molibdofosfórico. Coeficiente estequiométrico del Fosfato.

$$[\text{Mo(VI)}_t] = 6. \cdot 10^{-3} \text{M}$$

$$[\text{NO}_3\text{H}] = 0.78\text{M}$$

$[\text{PO}_4^{\equiv}] \text{ M}$	Absorbancia	$\log[\text{PO}_4^{\equiv}]$	\log Absorbancia
$6.0 \cdot 10^{-4}$	0.007	-3.22	-2.15
$8.0 \cdot 10^{-4}$	0.009	-3.10	-2.05
$1.2 \cdot 10^{-3}$	0.014	-2.92	-1.85
$1.6 \cdot 10^{-3}$	0.018	-2.80	-1.74
$2.0 \cdot 10^{-3}$	0.02	-2.70	-1.66

TABLA IV

Acido Molibdofosfórico. Coeficiente estequiométrico del Molibdato.

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 6 \cdot 10^{-4} \text{M}$$

$$[\text{NO}_3\text{H}] = 0.78 \text{M}$$

<u>[Mo(VI)] M 10³</u>	<u>Absorbancia</u>	<u>log[Mo(VI)]</u>	<u>log Absorbancia</u>
5.6	0.004	-2.25	-2.40
6.0	0.007	-2.22	-2.15
6.4	0.010	-2.19	-2.00
7.2	0.020	-2.14	-1.70
8.0	0.038	-2.10	-1.42

TABLA V

Acido 12-molibdofosfórico. Coeficiente estequiométrico del ácido Nitrico.

$$[\text{PO}_4^{\equiv}] = 4 \cdot 10^{-5} \text{M}$$

$$[\text{Mo(VI)}_t] = 2 \cdot 10^{-3} \text{M}$$

$[\text{NO}_3\text{H}] \text{ M}$	Absorbancia	$\log [\text{NO}_3\text{H}]$	$\log \text{Absorbancia}$
0.031	0.174	-1.51	-0.76
0.047	0.164	-1.33	-0.79
0.063	0.133	-1.20	-0.88
0.078	0.118	-1.11	-0.93
0.157	0.063	-0.80	-1.20
0.188	0.040	-0.73	-1.40
0.220	0.022	-0.66	-1.66
0.227	0.017	-0.64	-1.77
0.235	0.015	-0.63	-1.82
0.243	0.011	-0.61	-1.96
0.251	0.010	-0.60	-2.00
0.282	0.004	-0.55	-2.40

TABLA VI

Heteropoliácido de Torio. Relación Fosfato: Torio

$$[\text{Mo(VI)}_t] = 2 \cdot 10^{-3} \text{M}$$

$$[\text{NO}_3\text{H}] = 0.279 \text{M}$$

$$[\text{PO}_4^{=}] + [\text{Th(IV)}] = 5 \cdot 10^{-5} \text{M}$$

$[\text{PO}_4^{=}] / [\text{PO}_4^{=} + [\text{Th(IV)}]$	Absorbancia
0.1	0.018
0.2	0.026
0.3	0.031
0.4	0.035
0.5	0.037
0.6	0.036
0.7	0.028
0.8	0.022

TABLA VII

Heteropoliácido de Torio. Relación Molibdato:Fosfato o Torio

$$[\text{NO}_3\text{H}] = 0.248\text{M}$$

$$[\text{Mo(VI)}_t] + [\text{Th(IV)}] + [\text{PO}_4^{\bar{3}}] = 25 \cdot 10^{-4}\text{M}$$

$$[\text{Th(IV)}] = [\text{PO}_4^{\bar{3}}]$$

<u>$[\text{Mo(VI)}] / [\text{PO}_4^{\bar{3}}] \delta[\text{Th(IV)}]$</u>	<u>Absorbancia</u>
9.8	0.399
10.5	0.401
11.3	0.401
12.3	0.402
13.4	0.397
14.7	0.392
16.2	0.383
18.0	0.373

TABLA VIII

Heteropoliácido de Torio. Coeficiente estequiométrico del ácido Nítrico.

$$[\text{Mo(VI)}_t] = 2 \cdot 10^{-3} \text{M}$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 4 \cdot 10^{-5} \text{M}$$

$$[\text{Th(IV)}] = 4 \cdot 10^{-5} \text{M}$$

$[\text{NO}_3\text{H}] \text{ M}$	Absorbancia	$\log [\text{NO}_3\text{H}]$	$\log \text{Absorbancia}$
0.320	0.012	-0.495	-1.92
0.307	0.019	-0.513	-1.72
0.300	0.022	-0.523	-1.66
0.287	0.032	-0.542	-1.49
0.281	0.040	-0.551	-1.40
0.274	0.054	-0.562	-1.27
0.268	0.059	-0.572	-1.23

TABLA IX

Heteropoliácido de Circonio. Relación Fosfato: -
Circonio.

$$[\text{Mo(VI)}_t] = 2 \cdot 10^{-3} \text{M}$$

$$[\text{NO}_3\text{H}] = 0.320 \text{M}$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{Zr(IV)}] = 5 \cdot 10^{-5} \text{M}$$

$[\text{PO}_4^{3-}] \text{ M}$ $\cdot 10^5$	$[\text{Zr(IV)}] \text{ M}$ $\cdot 10^5$	$[\text{PO}_4^{3-}] /$ $[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{Zr(IV)}]$	Absorbancia
0.5	4.5	0.1	0.028
1.0	4.0	0.2	0.053
1.5	3.5	0.3	0.073
2.0	3.0	0.4	0.086
2.5	2.5	0.5	0.091
3.0	2.0	0.6	0.089
3.5	1.5	0.7	0.082
4.0	1.0	0.8	0.062
4.5	0.5	0.9	0.033

TABLA X

Heteropoliácido de circonio. Coeficiente estequiométrico del Molibdato.

$$[\text{PO}_4^{\equiv}] = 4 \cdot 10^{-5} \text{M}$$

$$[\text{Zr(IV)}] = 4 \cdot 10^{-5} \text{M}$$

$$[\text{NO}_3\text{H}] = 0.398 \text{M}$$

$[\text{Mo(VI)}_t] \text{ M} \cdot 10^3$	$\log[\text{Mo(VI)}_t]$	Absorbancia	\log Absorbancia
1.2	-2.92	0.003	-2.52
1.4	-2.85	0.007	-2.15
1.5	-2.82	0.012	-1.92
1.8	-2.74	0.031	-1.51
2.0	-2.70	0.054	-1.27

TABLA XI

Heteropoliácido de Circonio. Coeficiente estequiométrico del ácido Nítrico.

$$[\text{Mo(VI)}_t] = 2 \cdot 10^{-3} \text{M}$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 4 \cdot 10^{-5} \text{M}$$

$$[\text{Zr(IV)}] = 4 \cdot 10^{-5} \text{M}$$

$[\text{NO}_3\text{H}]$	Absorbancia	$\log [\text{NO}_3\text{H}]$	\log Absorbancia
0.262	0.209	-0.582	-0.68
0.295	0.169	-0.530	-0.77
0.328	0.130	-0.484	-0.89
0.361	0.089	-0.442	-1.05
0.394	0.057	-0.405	-1.24
0.410	0.046	-0.387	-1.34
0.426	0.037	-0.371	-1.43
0.438	0.028	-0.359	-1.55
0.446	0.024	-0.351	-1.62
0.454	0.021	-0.343	-1.68

FIGURA 13.- 12-MoPA. Coeficiente estequiométrico del-
- fosfato

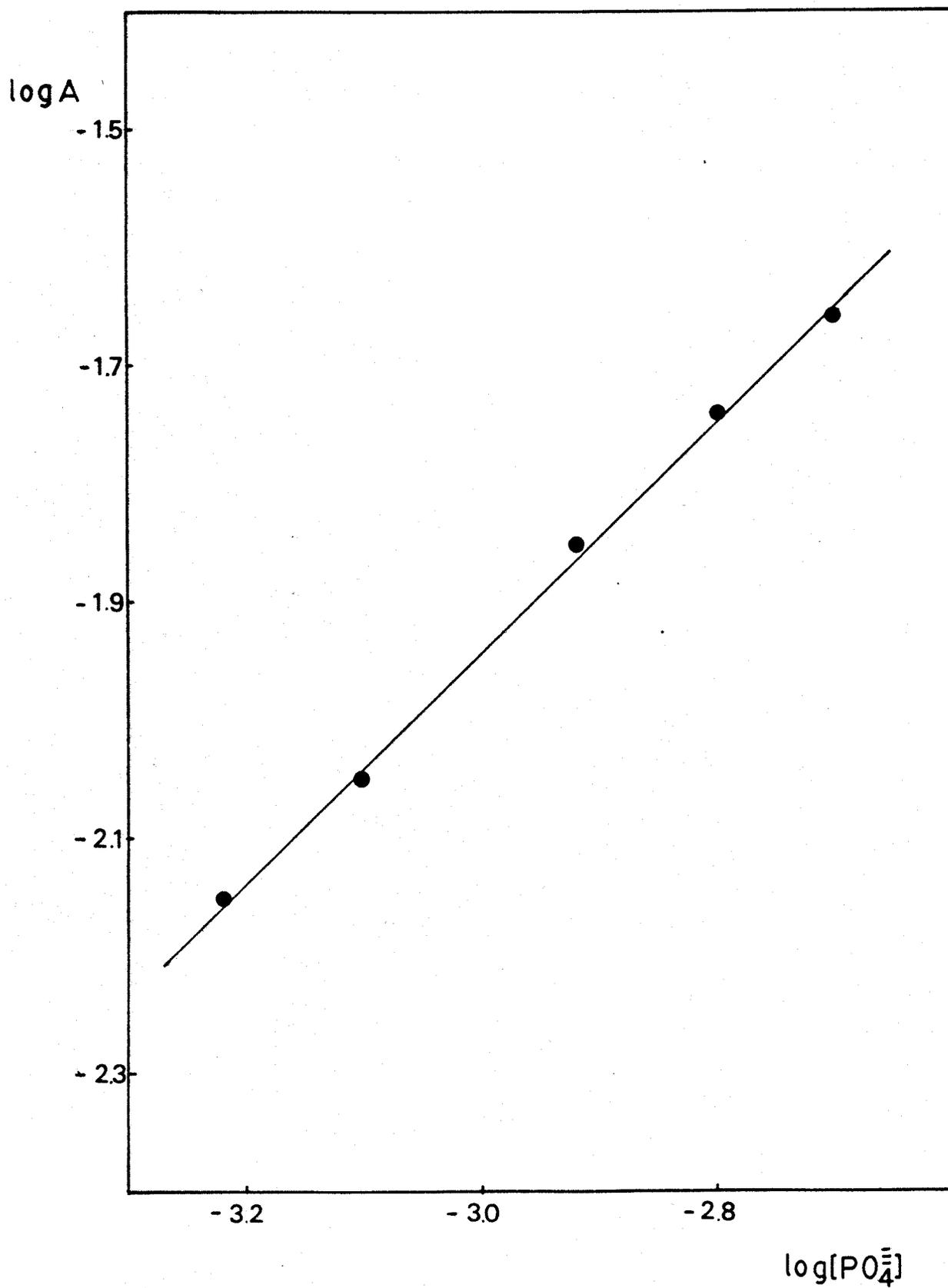


FIGURA 14.- 12-MoPA Coeficiente estequiometrico del -
molibdato

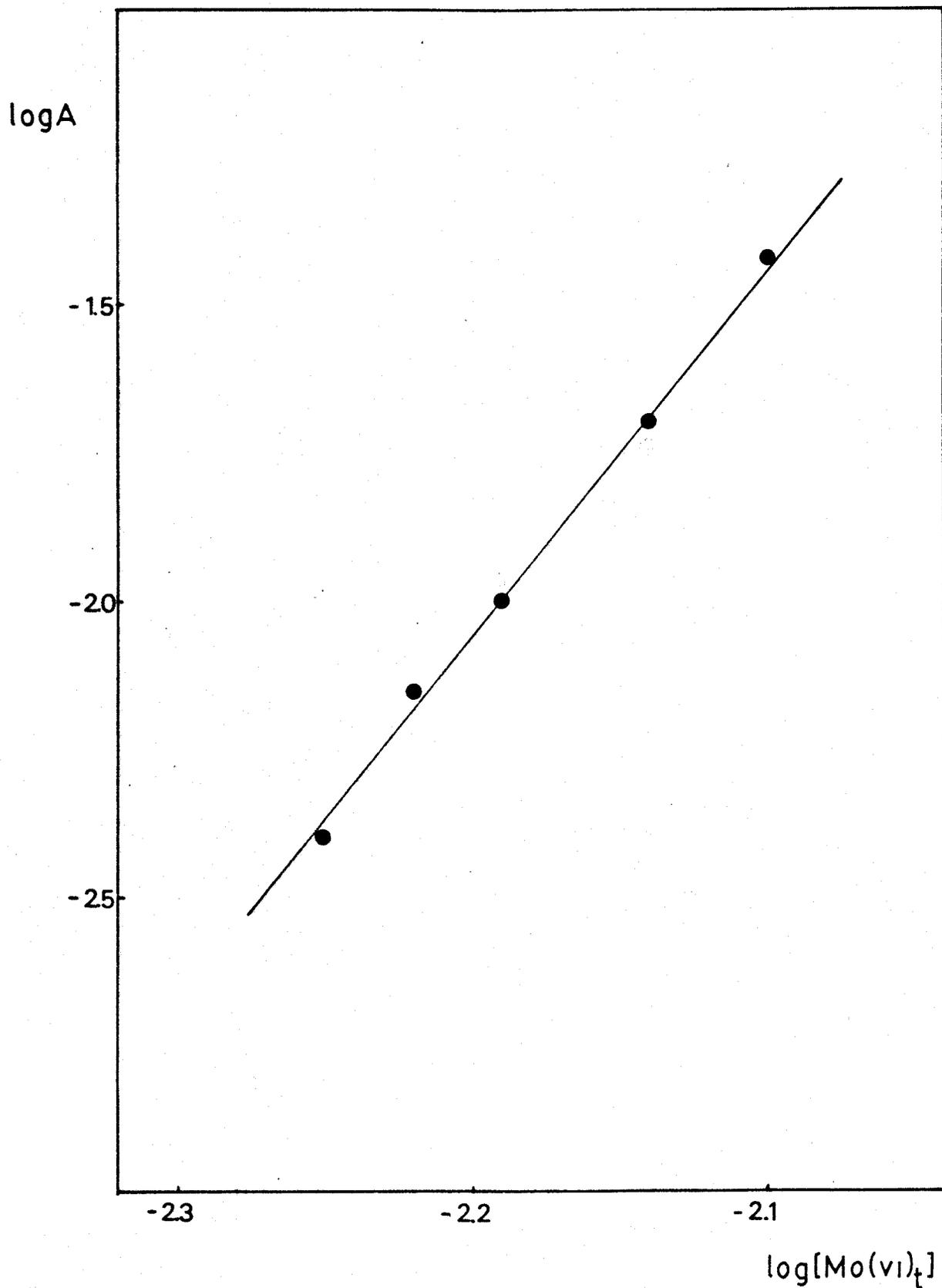


FIGURA 15.- 12-MoPA coeficiente estequiometrico del ácido nítrico

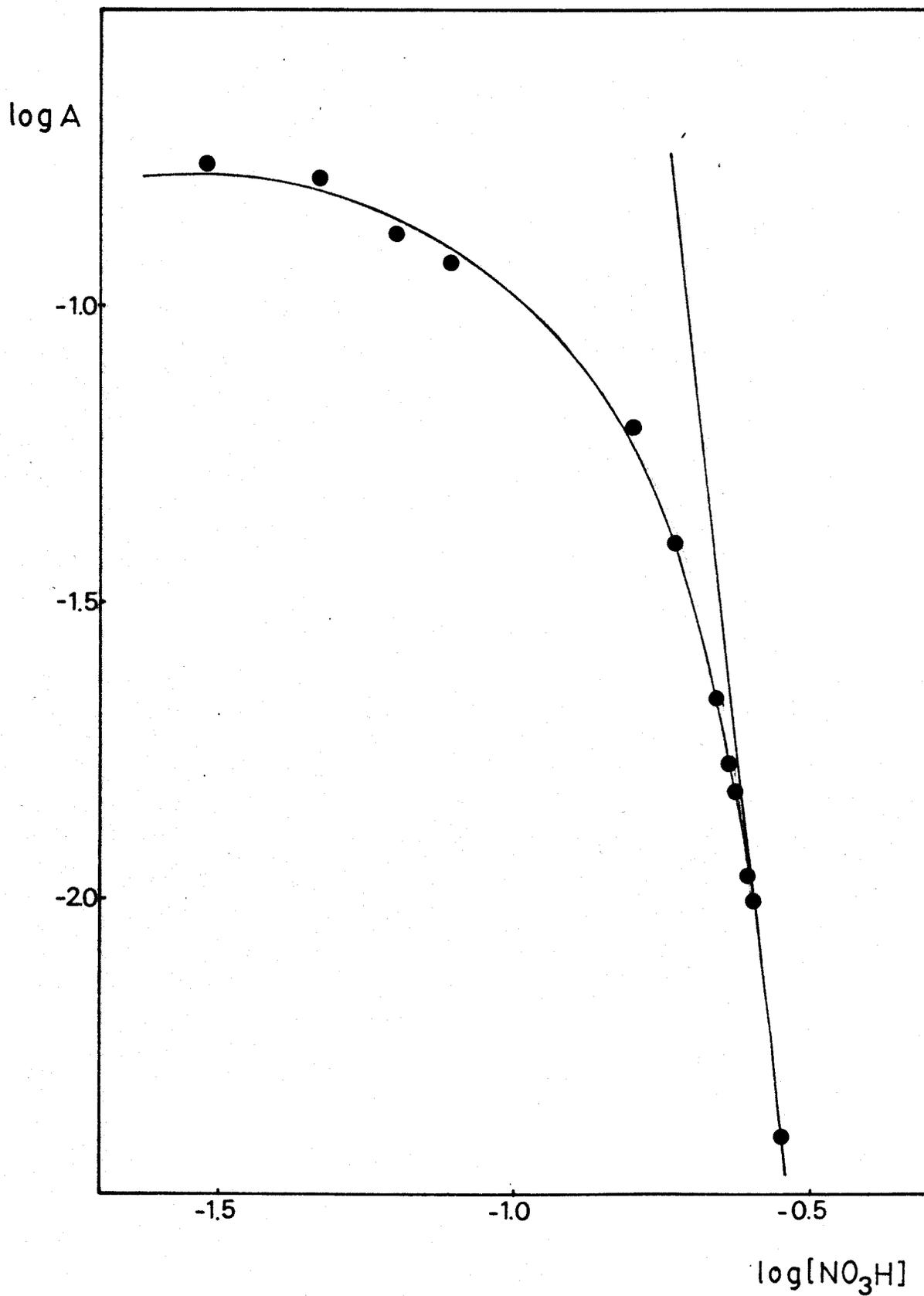


FIGURA 16.- 12-MoThPA. Relación fosfato:fosfato + torio

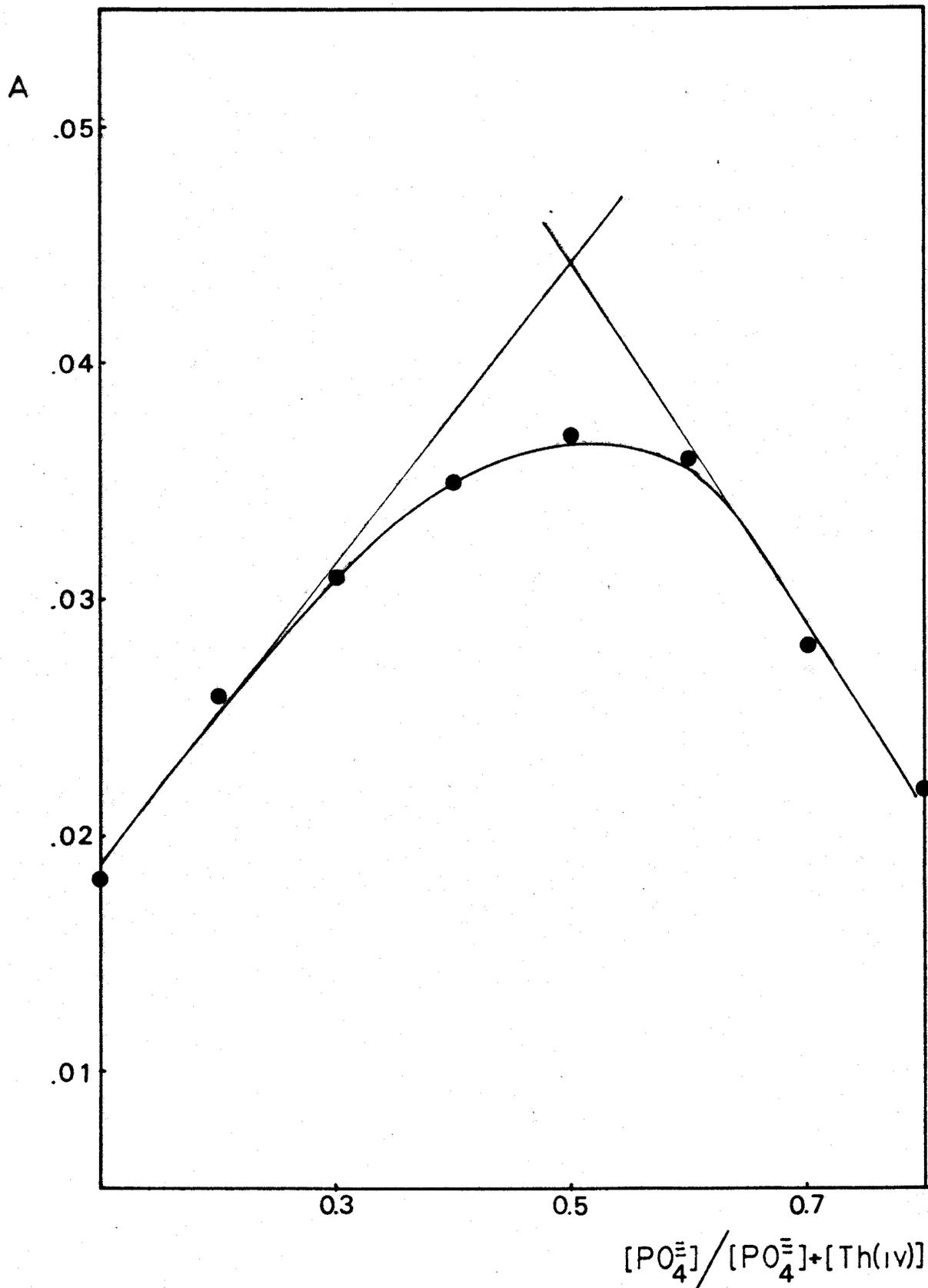


FIGURA 17.- 12-MoThPA. Relación molibdato:fosfato o torio

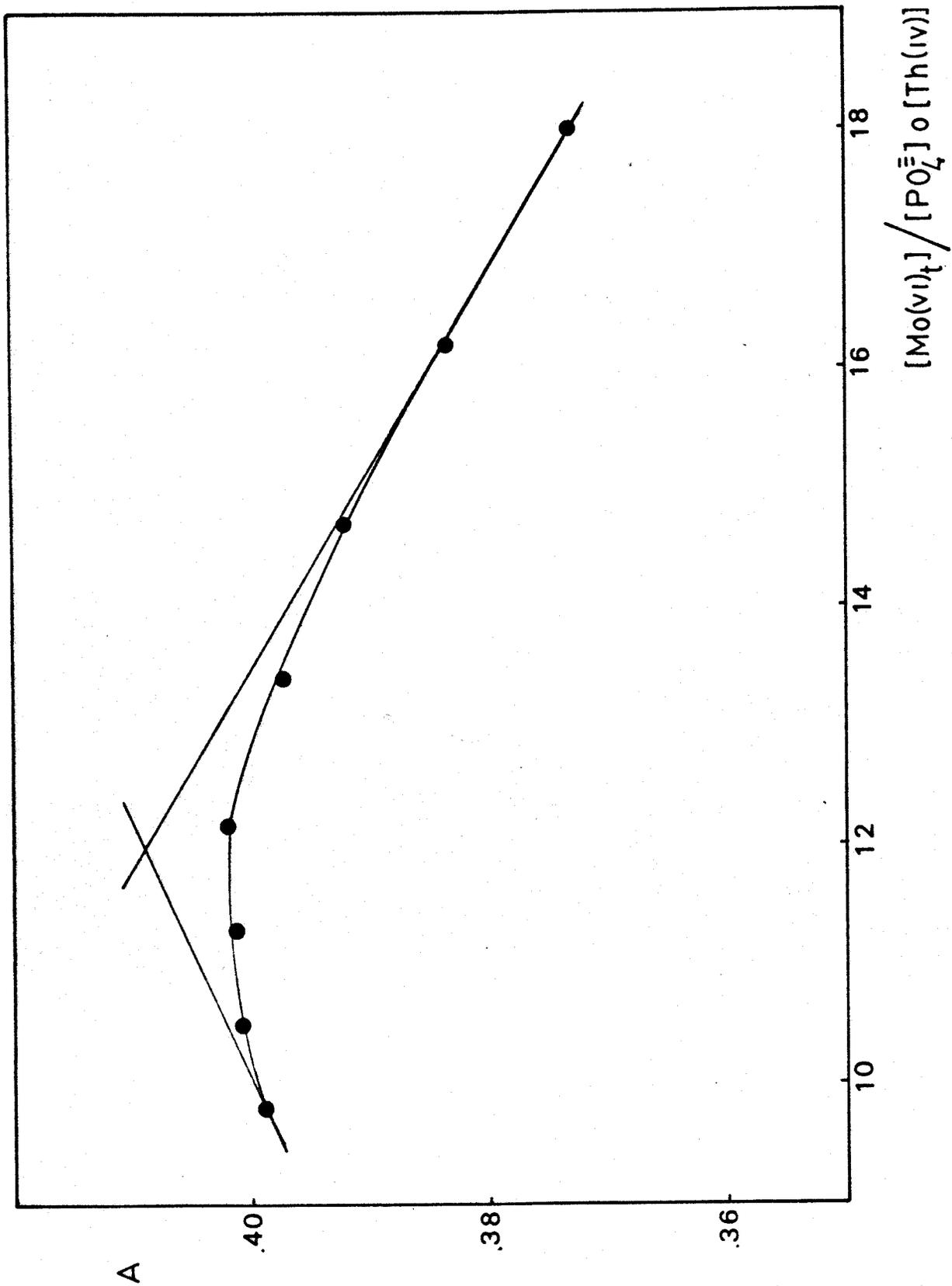


FIGURA 18.- 12-MoThPA Coeficiente estequiométrico del ácido nítrico

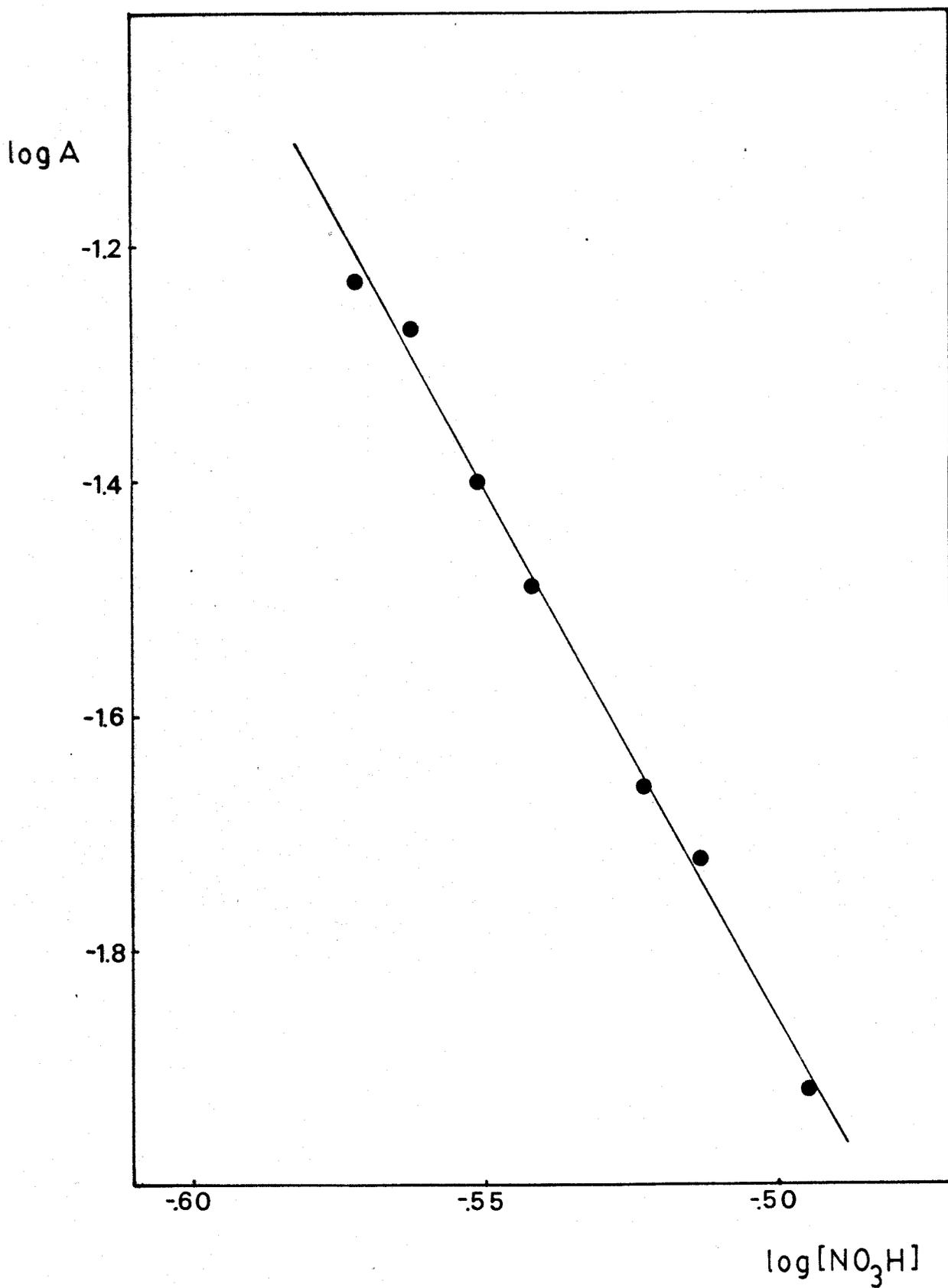


FIGURA 19.- 12-MoZrPA. Relación fosfato: fosfato + circonio

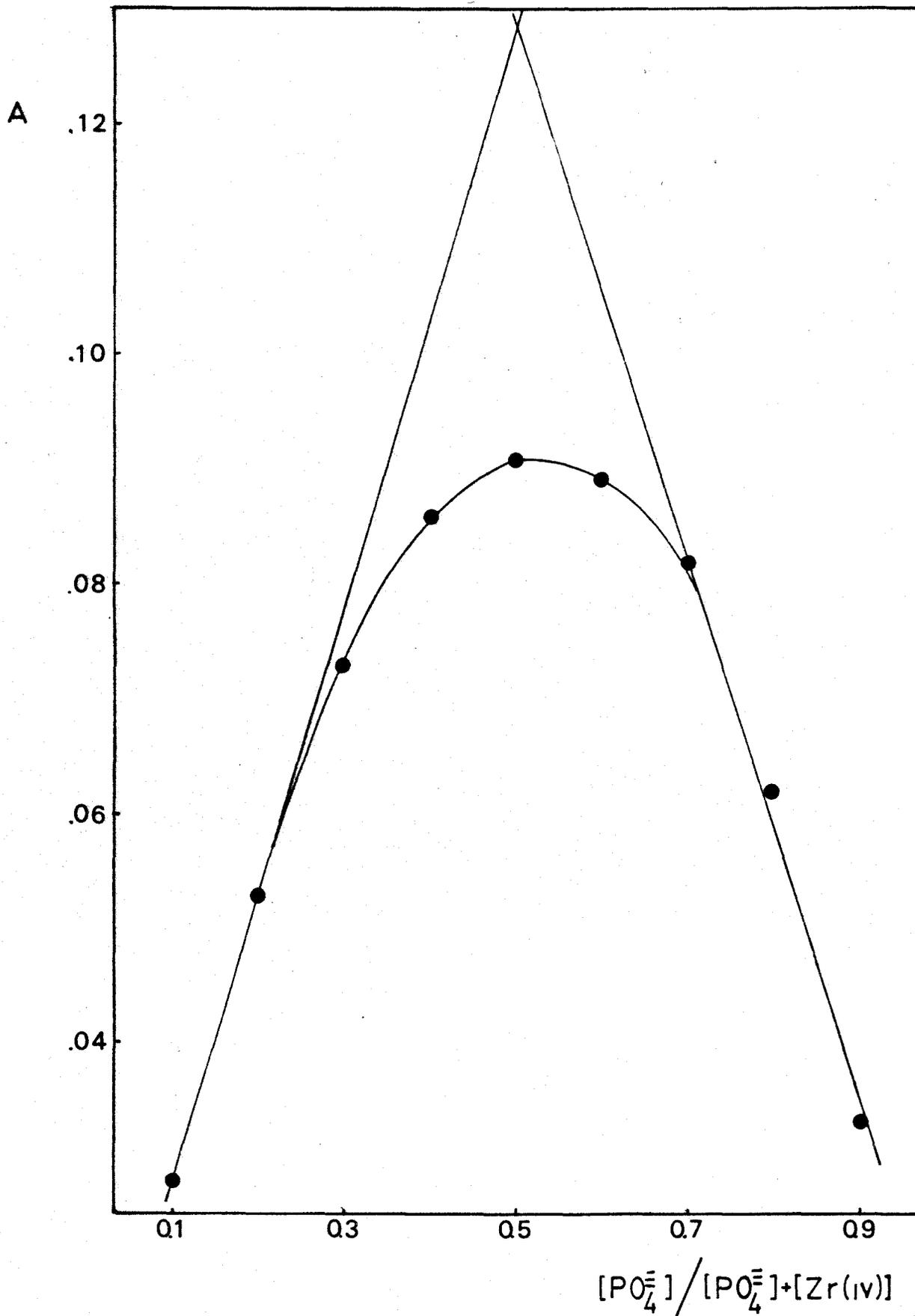


FIGURA 20.- 12-MoZrPA. Coeficiente estequiométrico del molibdato

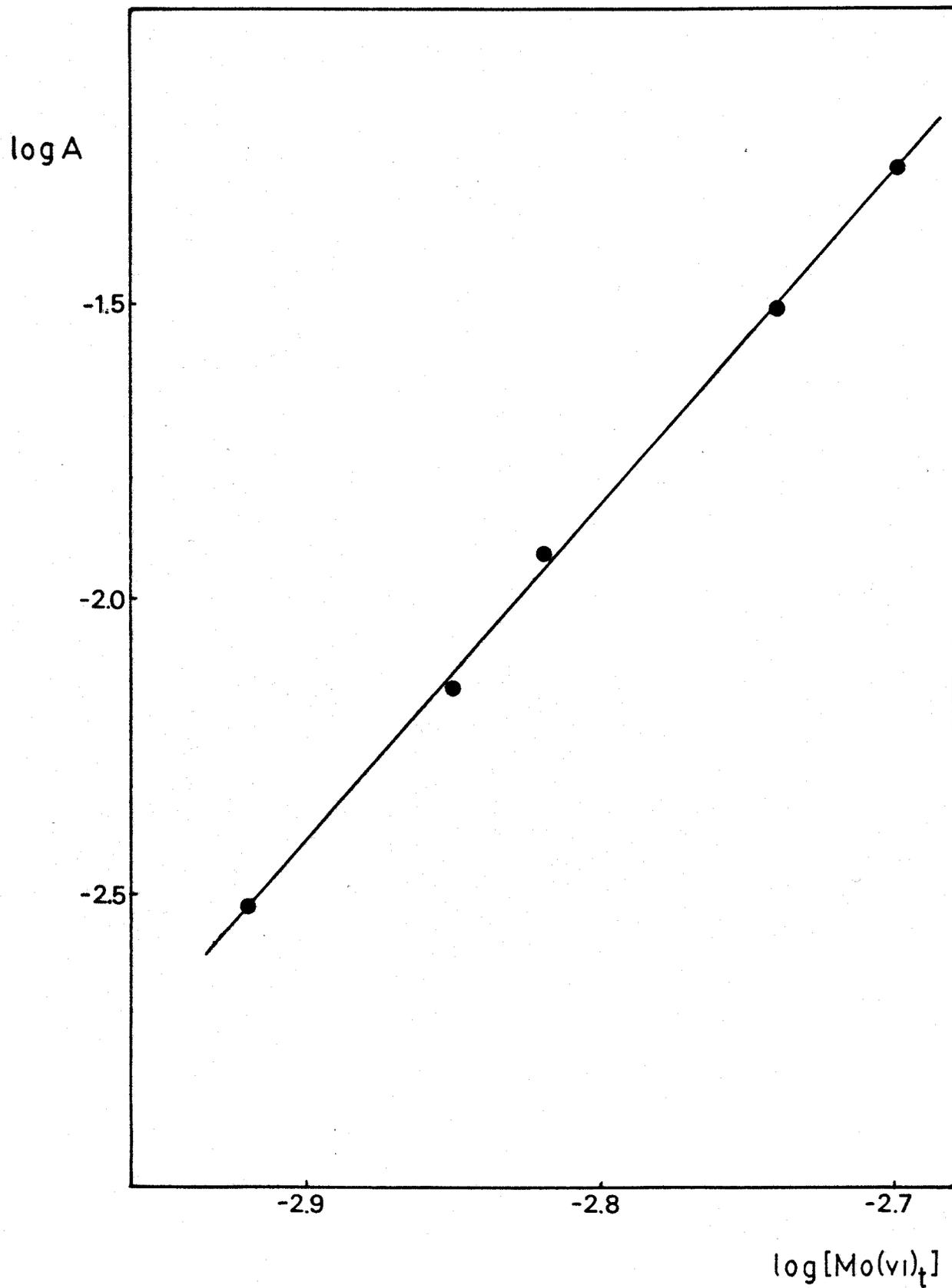
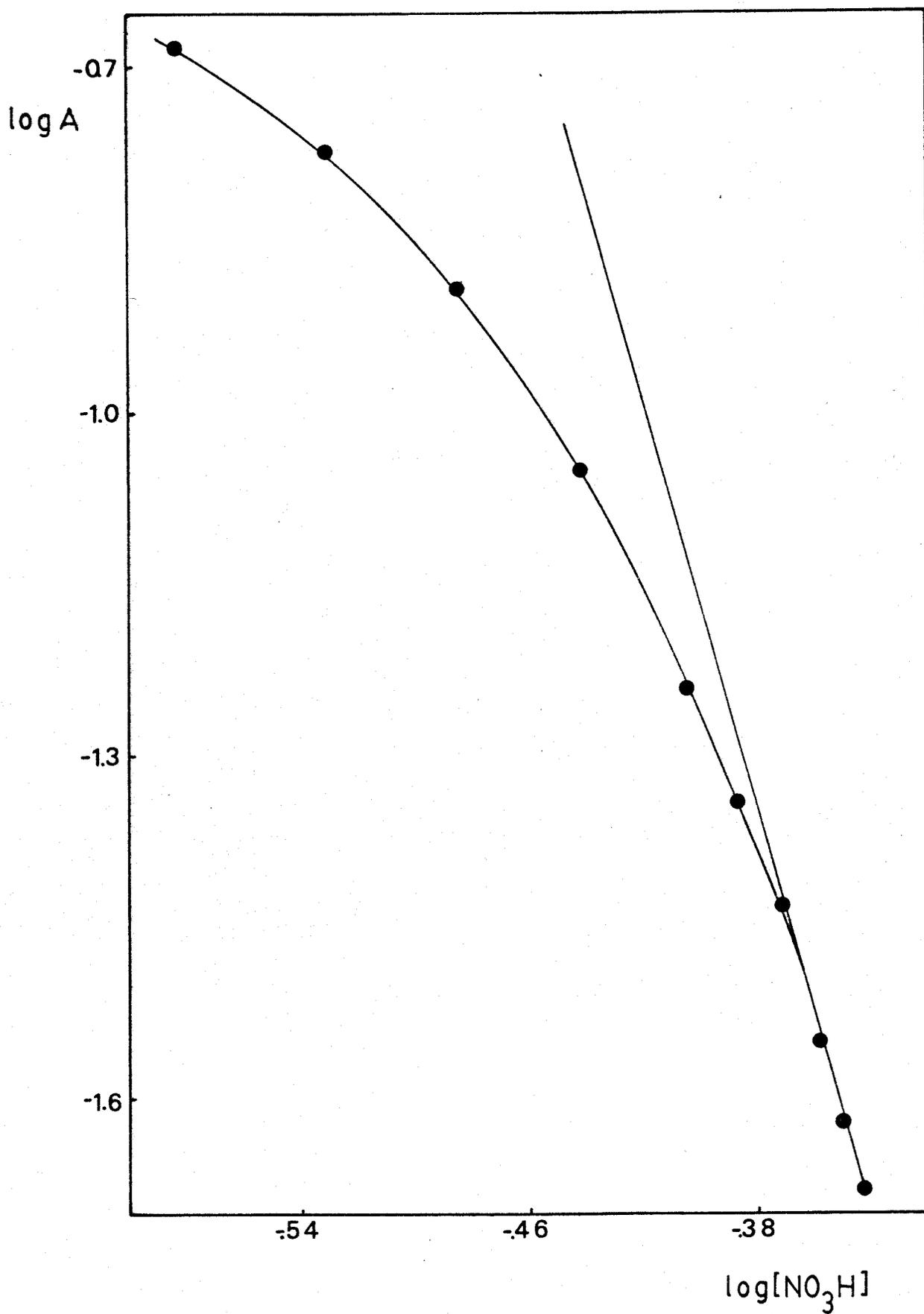


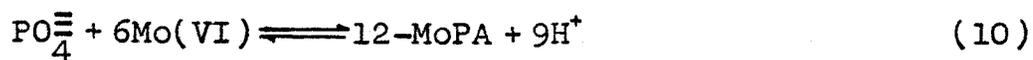
FIGURA 21.- 12-MoZrPA. Coeficiente estequiométrico del ácido nítrico



3.3.- Constantes de equilibrio

3.3.1 Procedimiento de cálculo

Como se ha indicado en el apartado anterior, la formación del ácido molibdofosfórico puede representarse mediante el siguiente equilibrio:



y por tanto, la constante de formación del 12-MoPA vendría dada por:

$$K_f = \frac{[12\text{-MoPA}] [\text{H}^+]^9}{[\text{PO}_4^{3-}] [\text{Mo(VI)}]^6} \quad (11)$$

Las concentraciones de $\text{PO}_4^{\equiv-}$, Mo(VI) y 12-MoPA pueden expresarse en función de las absorbancias, A_o que se obtienen experimentalmente cuando la reacción se fuerza hacia la completa formación de 12-MoPA (añadiendo un gran exceso de molibdato) y las absorbancias a una concentración dada de molibdato, A_x de la siguiente forma:

$$[12\text{-MoPA}] = \frac{A_x}{A_o} [\text{PO}_4^{\equiv-}]_{\text{total}} \quad (12)$$

$$[\text{PO}_4^{\equiv-}]_{\text{libre}} = [\text{PO}_4^{\equiv-}]_{\text{total}} - [12\text{-MoPA}] = \frac{A_o - A_x}{A_o} [\text{PO}_4^{\equiv-}]_{\text{total}} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} [\text{Mo(VI)}]_{\text{libre}} &= \frac{[\text{Mo(VI)}]_{\text{total}}}{2} - 6[12\text{-MoPA}] = \\ &= 1/2[\text{Mo(VI)}]_{\text{total}} - 12 \frac{A_x}{A_o} [\text{PO}_4^{\equiv-}]_{\text{total}} \end{aligned} \quad (14)$$

La $[\text{Mo(VI)}]_{\text{total}}$ se ha dividido por 2 para tener en cuenta la formación de especies dimeras.

La $[\text{H}^+]$ en equilibrio se puede considerar igual a la de ácido nítrico inicial, ya que al ser ésta mucho más grande que las de las otras especies, su variación, al formarse 12-MoPA, puede considerarse despreciable.

Sustituyendo las expresiones anteriores para las concentraciones de las diferentes especies en el equilibrio, en la expresión de la constante de formación, se obtiene:

$$K_f = \frac{\frac{A_x}{A_o} [PO_4^{3-}]_{total} [H^+]_{total}^9}{\frac{A_o - A_x}{A_o} [PO_4^{3-}]_{total} \frac{1}{2} ([Mo(VI)]_{total})^{-12} \left(\frac{A_x}{A_o} [PO_4^{3-}]_{total} \right)^6} \quad (15)$$

que tomando logaritmos y reordenando, puede ponerse de la siguiente forma:

$$\log \frac{A_x}{A_o - A_x} = 6 \log \frac{[Mo(VI)]_{total}^{-12} \frac{A_x}{A_o} [PO_4^{3-}]_{total}}{2} +$$

$$+ \log K_f - 9 \log [H^+]_{total} \quad (16)$$

expresión que nos permite calcular K_f de la ordenada en el origen de

$$\log \frac{A_x}{A_o - A_x} \text{ frente a}$$

$$\log \frac{[Mo(VI)]_{total}^{-12} \frac{A_x}{A_o} [PO_4^{3-}]_{total}}{2}$$

En el caso de los otros heteropoliácidos, cuya estequiometría puede expresarse como



y su constante de equilibrio:

$$K_f = \frac{[12-MoMePA][H^+]^9}{[PO_4^{3-}][Me][Mo(VI)]^6} \quad (18)$$

puede seguirse el mismo procedimiento, expresando la concentración de Me libre como

$$[\text{Me}]_{\text{libre}} = \frac{A_o - A_x}{A_o} [\text{Me}]_{\text{total}} \quad (19)$$

En este caso, la ecuación que se obtiene después de tomar logaritmos y reordenar es:

$$\begin{aligned} \log \frac{A_o A_x}{(A_o - A_x)^2 [\text{Me}]_{\text{total}}} &= \\ &= 6 \log \frac{[\text{Mo(VI)}]_{\text{total}}^{-12} \frac{A_x}{A_o} [\text{PO}_4^{\equiv}]_{\text{total}}}{2} \log K_f - 9 \log [\text{H}^+] \end{aligned} \quad (20)$$

pudiendo obtenerse K_f por un procedimiento similar al indicado anteriormente.

3.3.2.- Resultados

De acuerdo con el procedimiento de cálculo anteriormente descrito, se han medido las absorbancias A_x de distintas disoluciones, con concentraciones variables de Mo(VI)_t y las absorbancias A_o , cuando existe un gran exceso de molibdato y el equilibrio de formación de estos complejos se puede considerar completamente desplazado hacia la derecha.

Estas experiencias se encuentran recogidas grá_

ficamente en las figuras 22,23 y 24.

A partir de las medidas anteriores, se han calculado

$$\log \frac{A_x}{A_o - A_x} , \log \frac{A_o A_x}{(A_o - A_x)^2 [Me]_{total}} \quad y$$

$$\log \frac{[Mo(VI)]_{total}^{-12} A_x/A_o [PO_4^{=}]_{total}}{2} \quad \text{para los distin}$$

tos heteropoliácidos (tablas 12,13 y 14) y con estos valores se han construido las figuras 25,26 y 27, de cuyas ordenadas en el origen se han calculado las constantes de formación de los complejos.

Los valores estimados para los logaritmos de estas constantes son: 9.9 (12-MoPA), 14.0 (12-MoThPA) y 13.5 (12-MoZrPA).

FIGURA 22.- 12-MoPA. Variación de la absorbancia con la concentración de molibdato

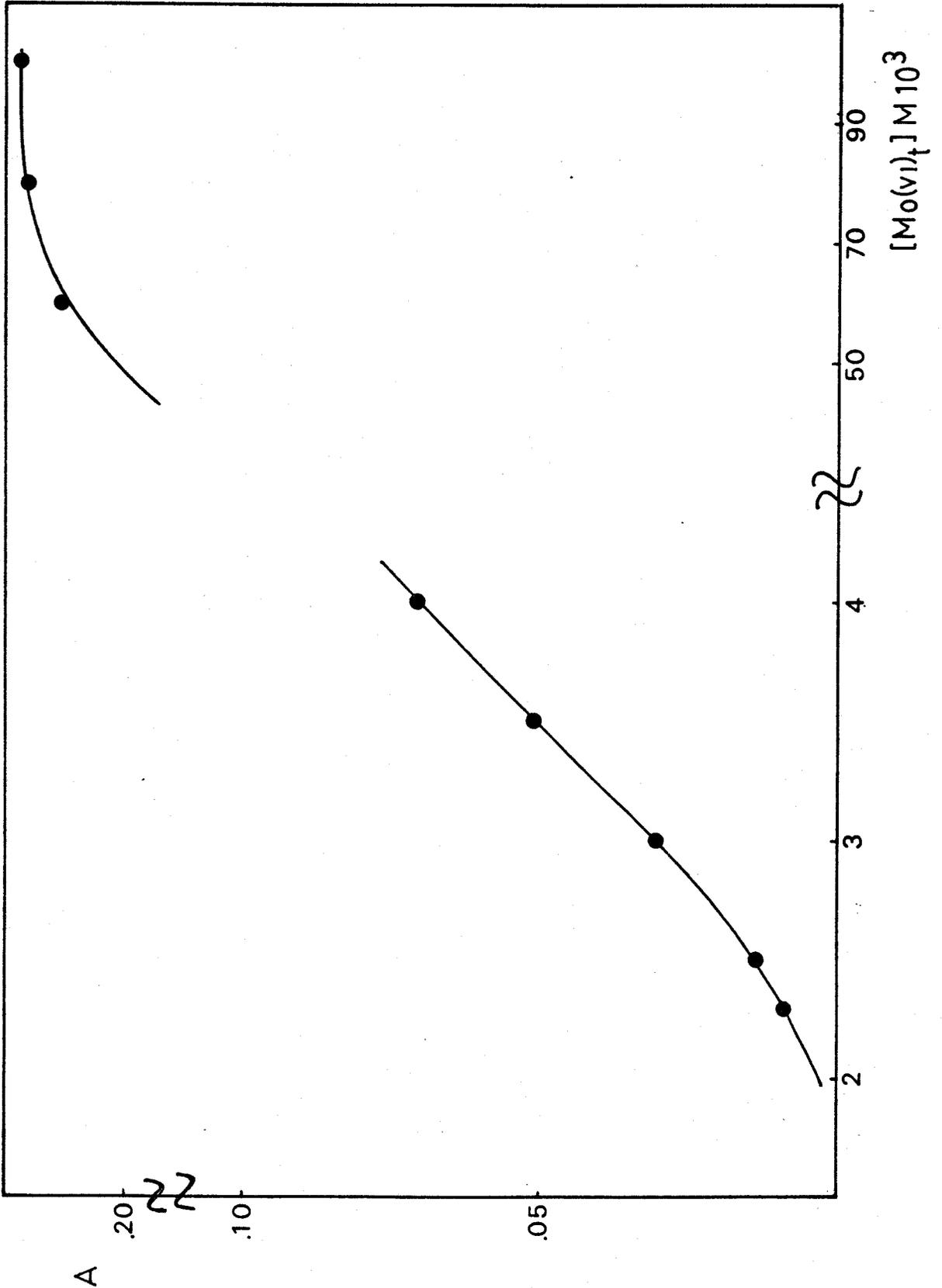


FIGURA 23.- 12-MoThPA. Variación de la absorbancia con la concentración de molibdato.

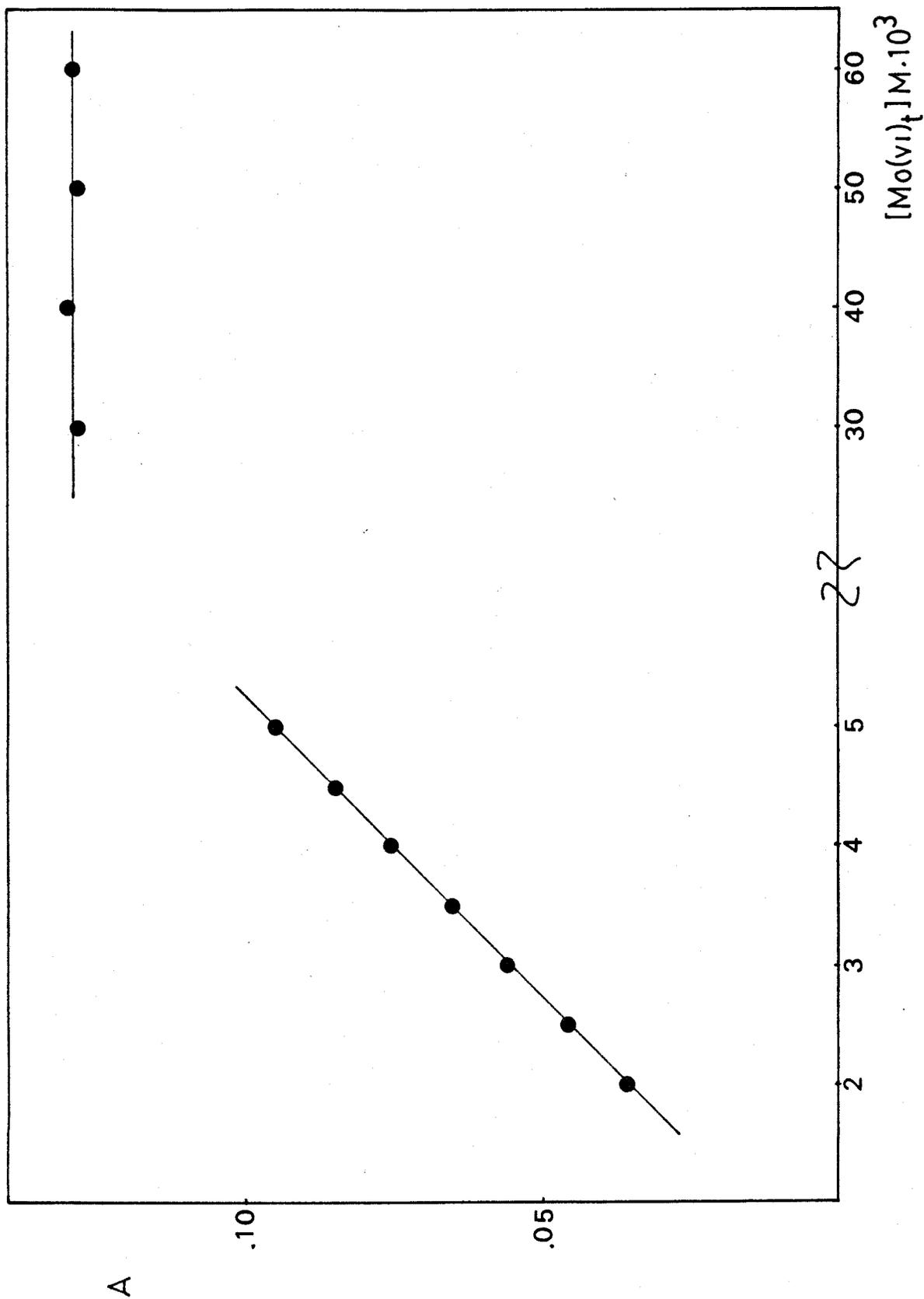


FIGURA 24.- 12-MoZrPA. Variación de la absorbancia con la concentración de molibdato

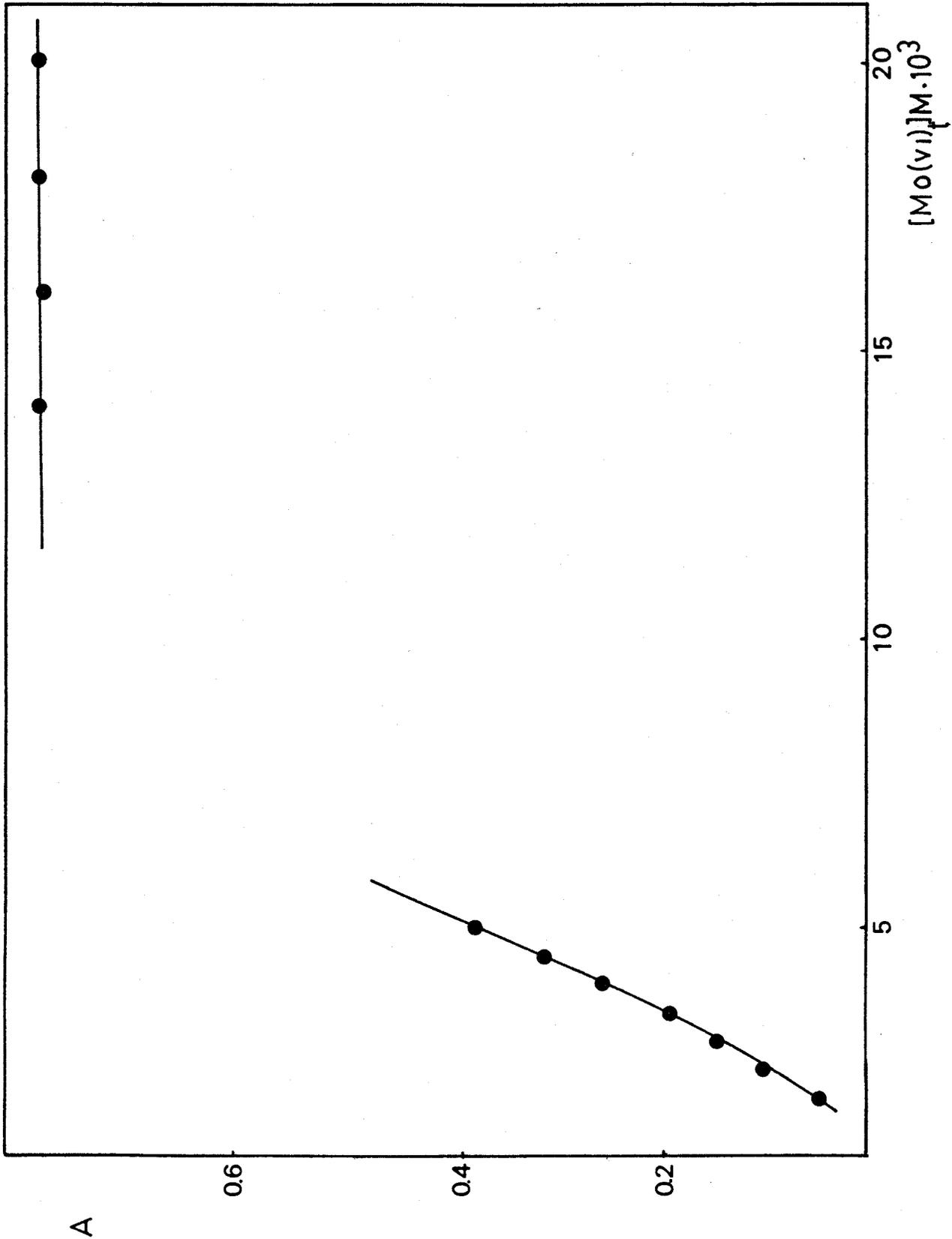


TABLA XII

Acido Molibdofosfórico. Constante de equilibrio.

$$A_o = 0.206$$

$$\lambda = 350 \text{ nm}$$

$$[\text{PO}_4^{3-}]_o = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{NO}_3\text{H}] = 0.294 \text{ M}$$

$[\text{Mo(VI)}]_o \text{ M } 10^3$	$\log A_x / (A_o - A_x)$	$\log \frac{[\text{Mo(VI)}]_o - 12A_x / A_o [\text{PO}_4^{3-}]_o}{2}$
2.0	-1.83	-3.00
2.3	-1.38	-2.94
2.5	-1.23	-2.91
3.0	-0.77	-2.83
3.5	-0.48	-2.77
4.0	-0.28	-2.72

TABLA XIII

Heteropoliácido de Torio. Constante de equilibrio

$$[\text{PO}_4^{\equiv}]_0 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{Th(IV)}]_0 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$\lambda = 430 \text{ nm}$$

$$[\text{NO}_3\text{H}] = 0.109 \text{ M}$$

$$A_0 = 0.129$$

$$\frac{[\text{Mo(VI)}]_0}{\text{M} \cdot 10^3} \log \frac{A_x A_0}{(A_0 - A_x)^2 [\text{Th(IV)}]_0} \log \frac{[\text{Mo(VI)}]_0^{-12} A_x / A_0 [\text{PO}_4^{\equiv}]_0}{2}$$

2.5	3.24	-3.74
3.0	3.43	-3.70
4.0	3.84	-3.63
4.5	4.05	-3.57
5.0	4.33	-3.54
6.0	5.00	-3.40

TABLA XIV

Heteropoliácido de Circonio. Constante de equilibrio.

$$[\text{PO}_4^{\bar{3}}]_{\circ} = 5.0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$\lambda = 400 \text{ nm}$$

$$[\text{Zr(IV)}]_{\circ} = 5.0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{NO}_3\text{H}] = 0.272 \text{ M}$$

$$A_{\circ} = 0.772$$

$$\frac{[\text{Mo(VI)}]_{\circ}}{\text{M} \cdot 10^3} \quad \log \frac{A_x A_{\circ}}{(A_{\circ} - A_x)^2 [\text{Zr(IV)}]_{\circ}} \quad \log \frac{[\text{Mo(VI)}]_{\circ}^{-12} A_x / A_{\circ} [\text{PO}_4^{\bar{3}}]_{\circ}}{2}$$

2.00	2.48	-3.19
2.50	2.73	-3.15
3.00	2.91	-3.10
4.00	3.25	-3.04
4.50	3.41	-3.01

FIGURA 25.- 12-MoPA. Constante de equilibrio

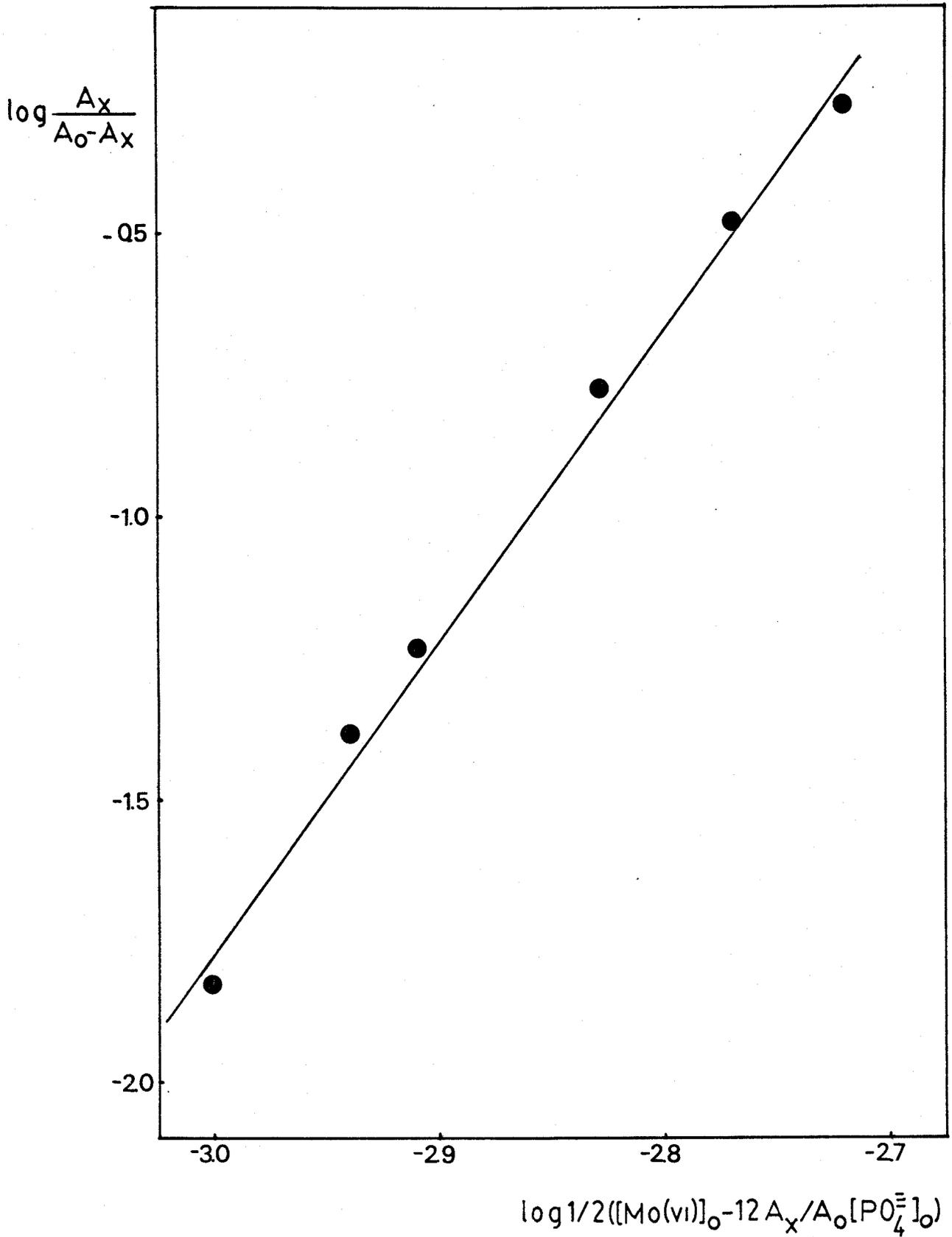


FIGURA 26.- 12-MoThPA. Constante de equilibrio

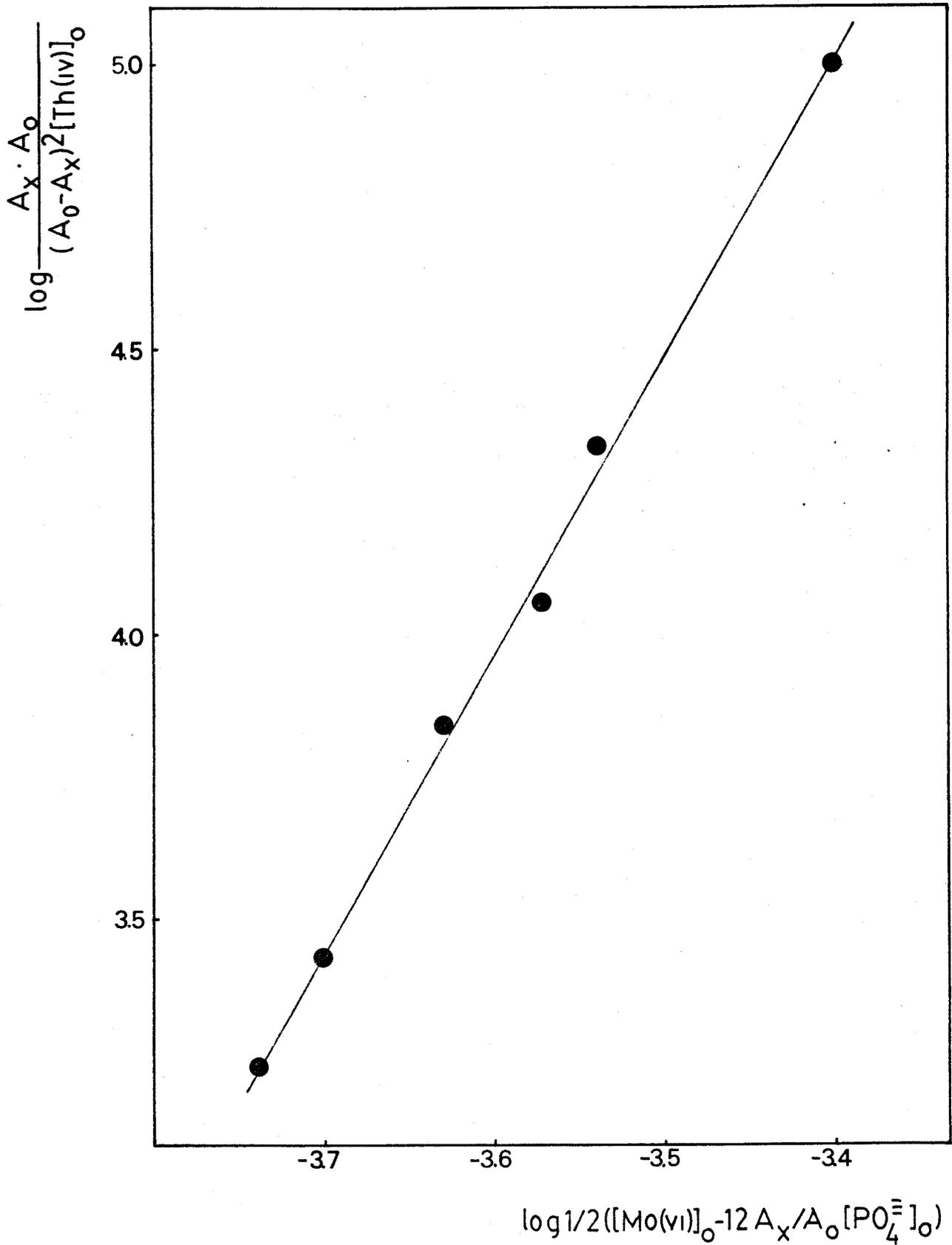
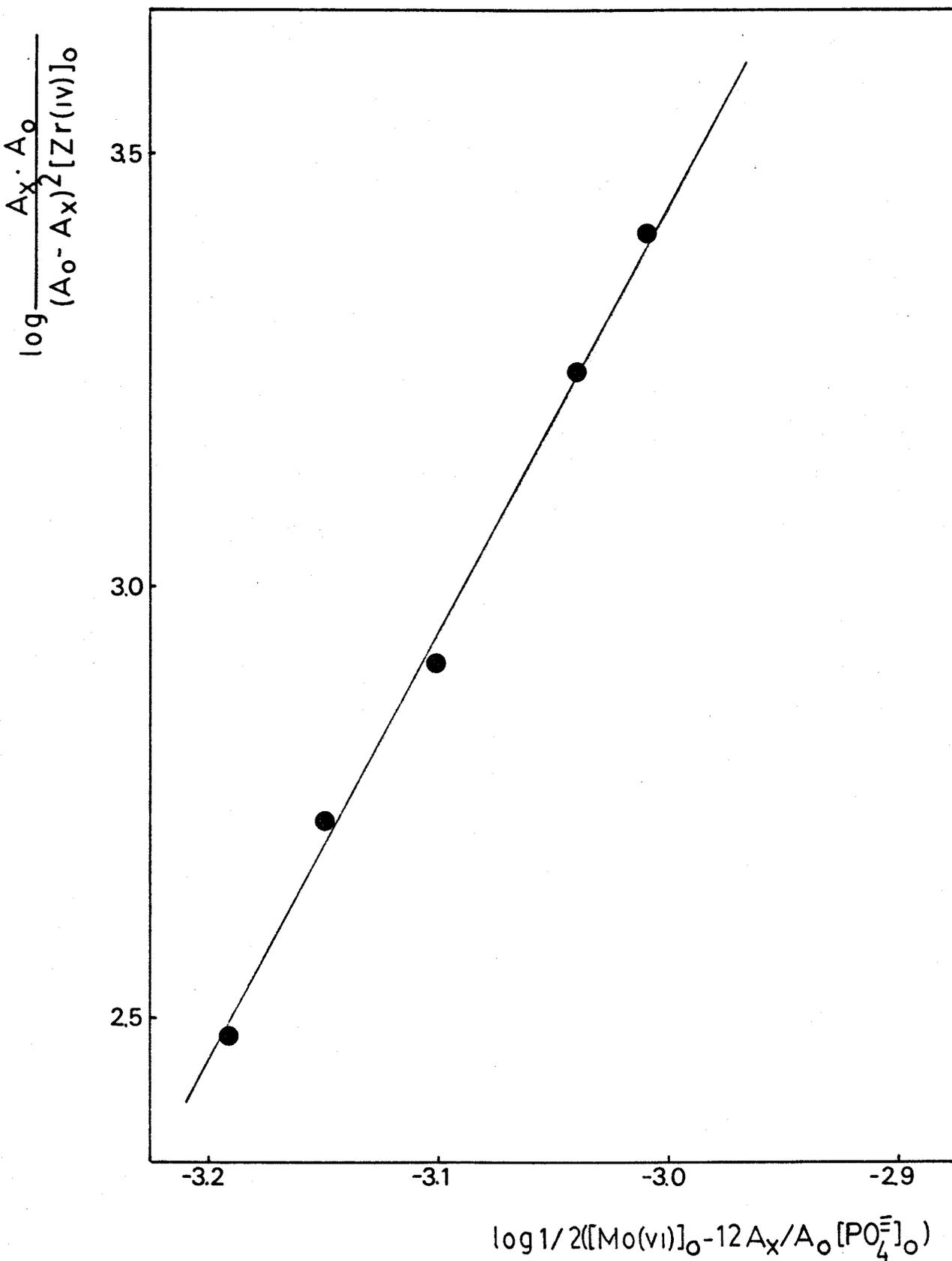


FIGURA 27.- 12-MoZrPA. Constante de equilibrio



3.4.- Estudios cinéticos

3.4.1 Expresión de las velocidades de reacción

Como es conocido, la velocidad de una reacción química se define como la variación de la concentración de las especies reaccionantes, con respecto al tiempo[48]

$$v = \pm \frac{1}{a} \frac{d[C]}{dt} \quad (21)$$

donde el signo + o - corresponde según que la especie C sea producto o reactivo y a es su coeficiente estequio-

métrico.

Como se ha indicado anteriormente, la estequiometría de estas reacciones de reducción no es conocida con seguridad, lo que no permite saber la concentración, en cada momento, de la especie reducida (azul del heteropoliácido). No obstante, el coeficiente de extinción molar de estas especies podría calcularse en la forma usual, si se considera que la concentración de azul es la misma que la de fosfato inicial, en condiciones tales, que se pudiera suponer que la conversión de fosfato en azul fuese completa. Algunas experiencias realizadas en este sentido no han dado resultados satisfactorios, debido probablemente, a que los tiempos de reacción requeridos en estas condiciones eran demasiado grandes para la baja estabilidad de estos compuestos azules.

Por esta razón, nos ha parecido más conveniente expresar la velocidad de reacción como

$$v = \frac{d (\text{Absorbancia Azul})}{dt} \quad (22)$$

ya que, una vez comprobado el cumplimiento de la ley de Beer para los azules de heteropoliácido a tiempos definidos de reacción (lo que asegura la proporcionalidad entre la verdadera velocidad de reacción y la utilizada por nosotros) la velocidad así definida proporciona un parámetro del mismo significado que la determinada convencionalmente.

Algunas experiencias previas indicaron claramen

te la complejidad de estas reacciones, por lo que hemos medido las velocidades iniciales de reacción v_0 , ya que pensamos que estas velocidades pueden ser las más significativas, por estar más libres de complicaciones.

Estos parámetros se han calculado a partir de las pendientes en el origen de las curvas de absorbancia frente a tiempo. Para ello, las diferentes experiencias cinéticas se han realizado en condiciones tales, que sean lo suficientemente lentas para que en los tiempos iniciales de reacción, las absorbancias sean proporcionales al tiempo (figura 28).

Es interesante señalar que se ha observado un periodo de inducción en estas reacciones. No obstante, en las condiciones en que se han estudiado estas cinéticas, este periodo de inducción no es nunca superior a unos 10 ó 20 segundos, siendo menor cuando las velocidades de reacción son más altas. En el cálculo de v_0 , estos se han eliminado.

Por otra parte, cuando se ha utilizado ácido ascórbico como reductor, ha podido observarse que, en algunas cinéticas, la variación de la absorbancia con el tiempo tiene una forma sigmoideal, que se hace tanto más acusada cuanto menor es la velocidad de reacción (figura 29). Este comportamiento parece atribuible al ácido ascórbico, ya que cuando se utilizó p-metilaminofenol como reductor, la variación de la absorbancia frente al tiempo es la usual.

Tanto en las experiencias cinéticas como en las estequiométricas, no se ha tenido en cuenta la variación de la fuerza iónica, ya que el efecto de ésta es muy pequeño. Además dado que la concentración de ácido es considerablemente superior a la de los otros reactivos, su concentración es la que determina principalmente el valor de la fuerza iónica.

FIGURA 28.- Variación de la absorbancia de azul de hete
ropoliácido con el tiempo

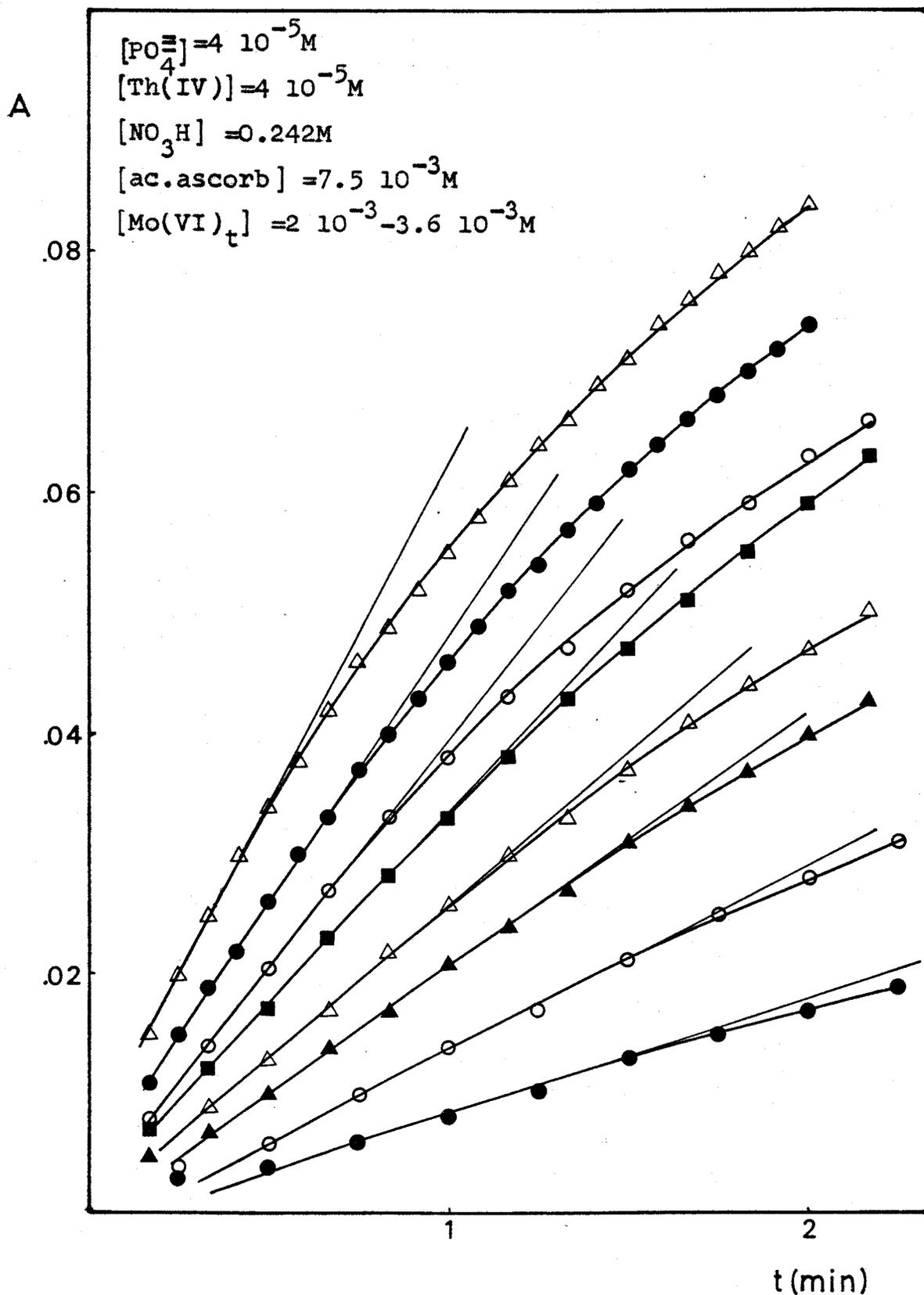
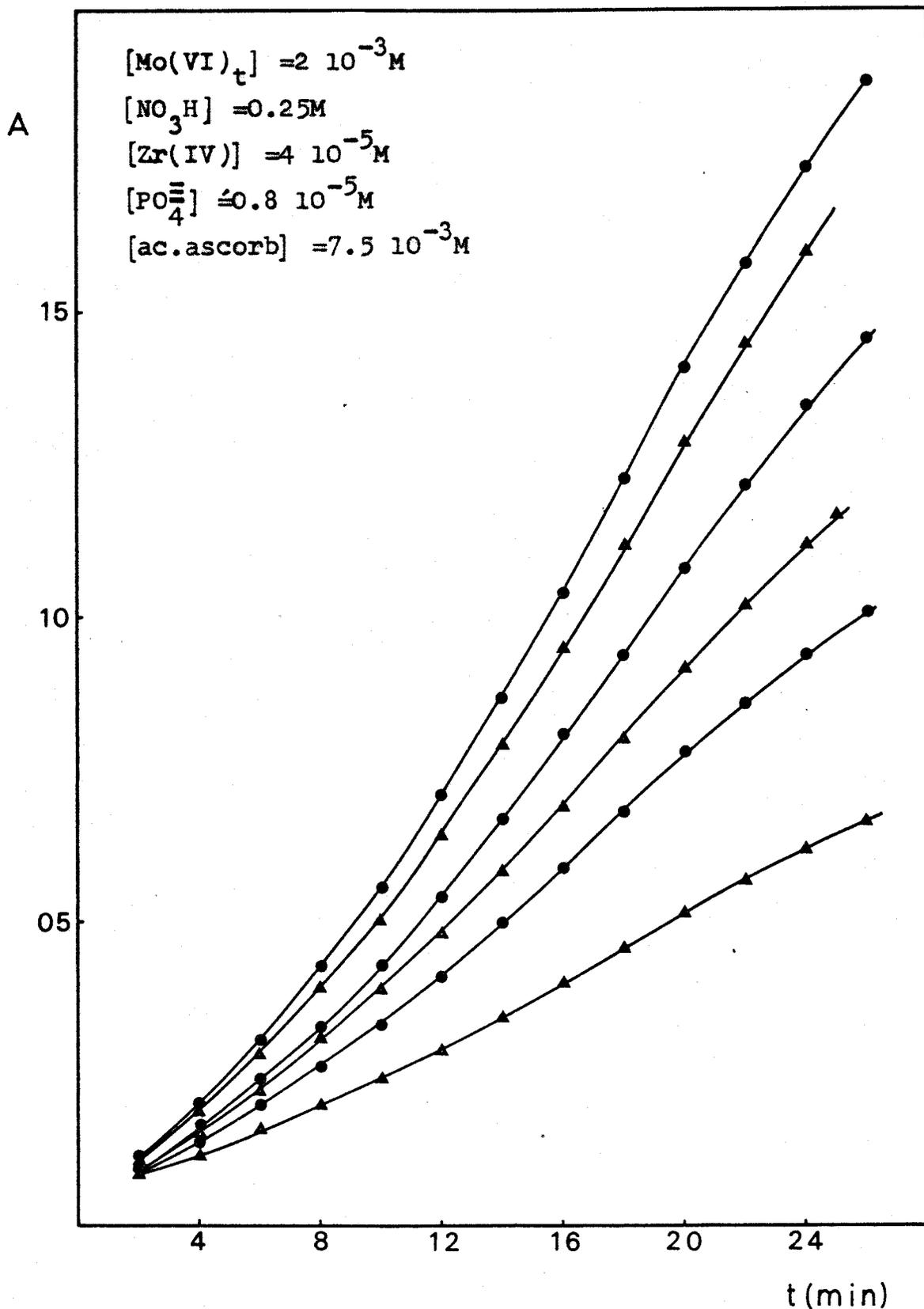


FIGURA 29.- Forma sigmoïdal en las curvas de absorbancia de azul de heteropoliácido frente al tiempo



3.4.2 Ordenes de reacción. Ecuación de velocidad.

Para estudiar la dependencia de la velocidad de reacción con las concentraciones de las distintas especies que participan en la misma, se han realizado varias series de experiencias, variando en cada una de ellas la concentración de uno de los reactivos, mientras permanecen constantes las de los demás. De esta forma, la velocidad inicial de reacción puede expresarse como

$$v_0 = k [C]_0^\alpha \quad (23)$$

donde C representa a la especie cuya concentración se -
varía y α es el orden parcial de reacción de dicha es-
pecie.

Tomando logaritmos en la expresión anterior, queda

$$\log v_0 = \log k + \alpha \log [C]_0 \quad (24)$$

ecuación que nos permite determinar α de la pendiente
de la representación de $\log v_0$ frente a $\log [C]_0$.

3.4.3.- Resultados

1/ Acido molibdofosfórico.

Los resultados obtenidos en las experiencias realizadas para determinar los órdenes de reacción correspondientes a la reducción del ácido molibdofosfórico están recogidos en las tablas 15 a 20. Los valores de v_0 que se indican en estas tablas corresponden al valor medio de, al menos, tres determinaciones. Asimismo, en las

figuras 30 a 34 se han representado los valores de $\log v_0$ frente a los de $\log [C]_0$ correspondientes.

Para fosfato y molibdato se encuentra una dependencia de primer y sexto orden respectivamente, en todas las condiciones estudiadas. Por el contrario, los órdenes de reacción para el reductor y ácido nítrico varían dependiendo de estas; así, en el caso del ácido nítrico, su orden de reacción varía desde 0 hasta -9 y en el del reductor, desde 0 hasta 1 (ácido ascórbico) ó 1/2 (p-metilaminofenol), dependiendo de la relación [ácido]/[red].

Estos resultados pueden resumirse mediante las siguientes ecuaciones de velocidad:

a/ condiciones de alta acidez

$$\frac{d[AzMP]}{dt} = k_{obs.} \frac{[PO_4^{3-}] [Mo(VI)_t]^6 [reductor]^\alpha}{[H^+]^9} \quad (25)$$

donde α vale 1 para ácido ascórbico y 1/2 para p-metilaminofenol.

b/ condiciones de baja acidez

$$\frac{d[AzMP]}{dt} = k'_{obs.} [PO_4^{3-}] [Mo(VI)_t]^6 \quad (26)$$

A pesar de la gran dependencia de la velocidad de reacción con la acidez, la cantidad de AzMP que se forma es independiente de ella, como se desprende de los resultados de la tabla 21, en la que se indican los valo

res de las absorbancias de mezclas de reacción de dife__
rentes concentraciones de ácido, a tiempo infinito de re__
acción. Asimismo, esta cantidad es independiente de la
concentración de molibdato, como puede apreciarse en la
tabla 22.

TABLA XV

Acido Molibdofosfórico. Orden de reacción respecto al
Fosfato

$$[\text{NO}_3\text{H}] = 0.239 \text{ M}$$

$$[\text{Mo(VI)}_t] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{ac. ascórbico}] = 7.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$[\text{PO}_4^{3-}] \text{ M} \cdot 10^5$	$v_o \text{ s}^{-1} \cdot 10^4$	$\log [\text{PO}_4^{3-}]$	$\log v_o$
1.0	1.1	-5.00	-3.96
1.5	1.5	-4.82	-3.82
2.0	2.1	-4.70	-3.68
2.5	2.5	-4.60	-3.60
3.0	3.0	-4.52	-3.52
3.5	3.3	-4.46	-3.48

TABLA XVI

Acido Molibdofosfórico. Orden de reacción respecto al Mo
libdato

$$[\text{NO}_3\text{H}] = 0.298 \text{ M}$$

$$[\text{PO}_4^{\equiv-}] = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{ac. ascórbico}] = 7.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$[\text{Mo(VI)}] \text{ M } 10^3$	$v_o \text{ s}^{-1} 10^4$	$\log [\text{Mo(VI)}_t]$	$\log v_o$
2.0	0.7	-2.70	-4.15
2.3	1.6	-2.64	-3.80
2.4	2.1	-2.62	-3.68
2.5	2.7	-2.60	-3.57
3.0	8.2	-2.52	-3.09

TABLA XVII

Acido Molibdofosfórico. Orden de reacción respecto al ácido Nítrico.

$$[\text{Mo(VI)}_t] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{ac. ascórbico}] = 7.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$[\text{NO}_3\text{H}] \text{ M}$	$v_o \text{ s}^{-1} \cdot 10^4$	$\log [\text{NO}_3\text{H}]$	$\log v_o$
0.210	6.0	-0.68	-3.22
0.223	5.0	-0.65	-3.30
0.255	2.4	-0.59	-3.64
0.271	1.4	-0.57	-3.85
0.286	0.8	-0.54	-4.10
0.302	0.5	-0.52	-4.30

TABLA XVIII

Acido Molibdofosfòrico. Orden de reacci3n del 3cido Asc3rbico (1).

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{Mo(VI)}_t] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{NO}_3\text{H}] = 0.242 \text{ M}$$

<u>[ac. asc3rbico] M 10²</u>	<u>v_o s⁻¹ 10⁴</u>	<u>log [ac. asc3rbico]</u>	<u>log v_o</u>
0.60	3.8	-2.22	-3.42
0.75	3.6	-2.12	-3.44
0.90	3.6	-2.05	-3.44
1.2	3.7	-1.92	-3.43
1.5	3.6	-1.82	-3.44

TABLA XIX

Acido Molibdofosfórico. Orden de reacción del ácido Ascórbico (2).

$$[\text{PO}_4^{\equiv}] = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{Mo(VI)}_t] = 1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{NO}_3\text{H}] = 0.808 \text{ M}$$

[ac. ascórbico] M 10^4	$v_o \text{ s}^{-1}$ 10^4	log [ac. ascórbico]	log v_o
2.0	1.2	-3.70	-3.92
2.5	1.5	-3.60	-3.82
3.0	1.7	-3.52	-3.77
4.0	2.2	-3.40	-3.66
5.0	2.5	-3.30	-3.60
10	4.5	-3.00	-3.35

TABLA XX

Acido Molibdofosfòrico. Orden de reacci3n del Parametil_aminofenol.

$$[\text{Mo(VI)}_t] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{NO}_3\text{H}] = 0.25 \text{ M}$$

$$[\text{SO}_3\text{HNa}] = 7.5 \text{ g/l}$$

$[\text{PMAF}] \text{ M } 10^3$	$v_o \text{ s}^{-1} 10^3$	$\log [\text{PMAF}]$	$\log v_o$
0.02	0.23	-4.70	-3.64
0.03	0.29	-4.52	-3.54
0.04	0.33	-4.40	-3.48
0.05	0.37	-4.30	-3.43
0.10	0.50	-4.00	-3.30
0.20	0.61	-3.70	-3.21
0.50	0.74	-3.30	-3.13

FIGURA 30.- 12-MoPA. Orden de reacción del fosfato

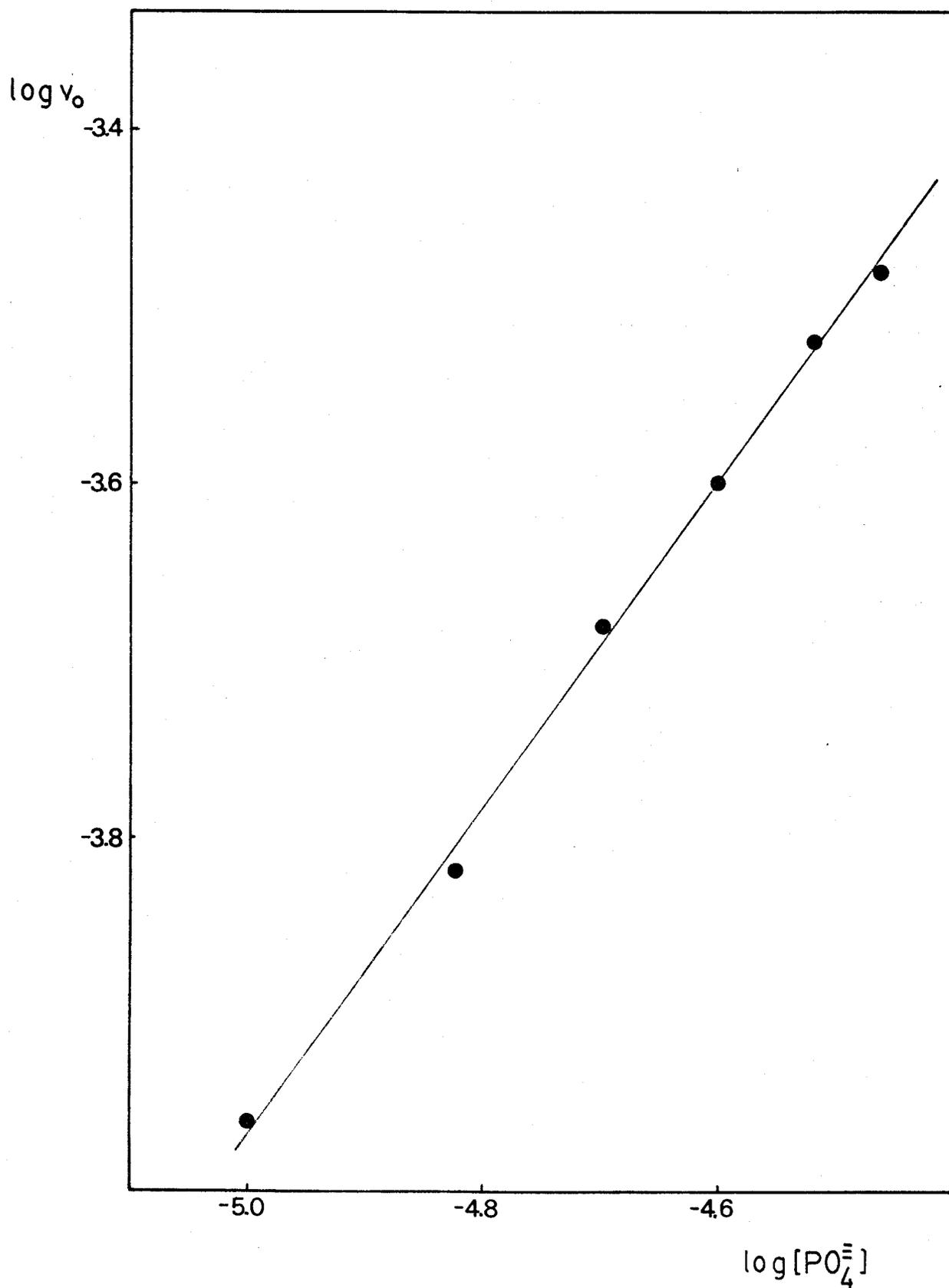


FIGURA 31.- 12-MoPA. Orden de reacción de molibdato

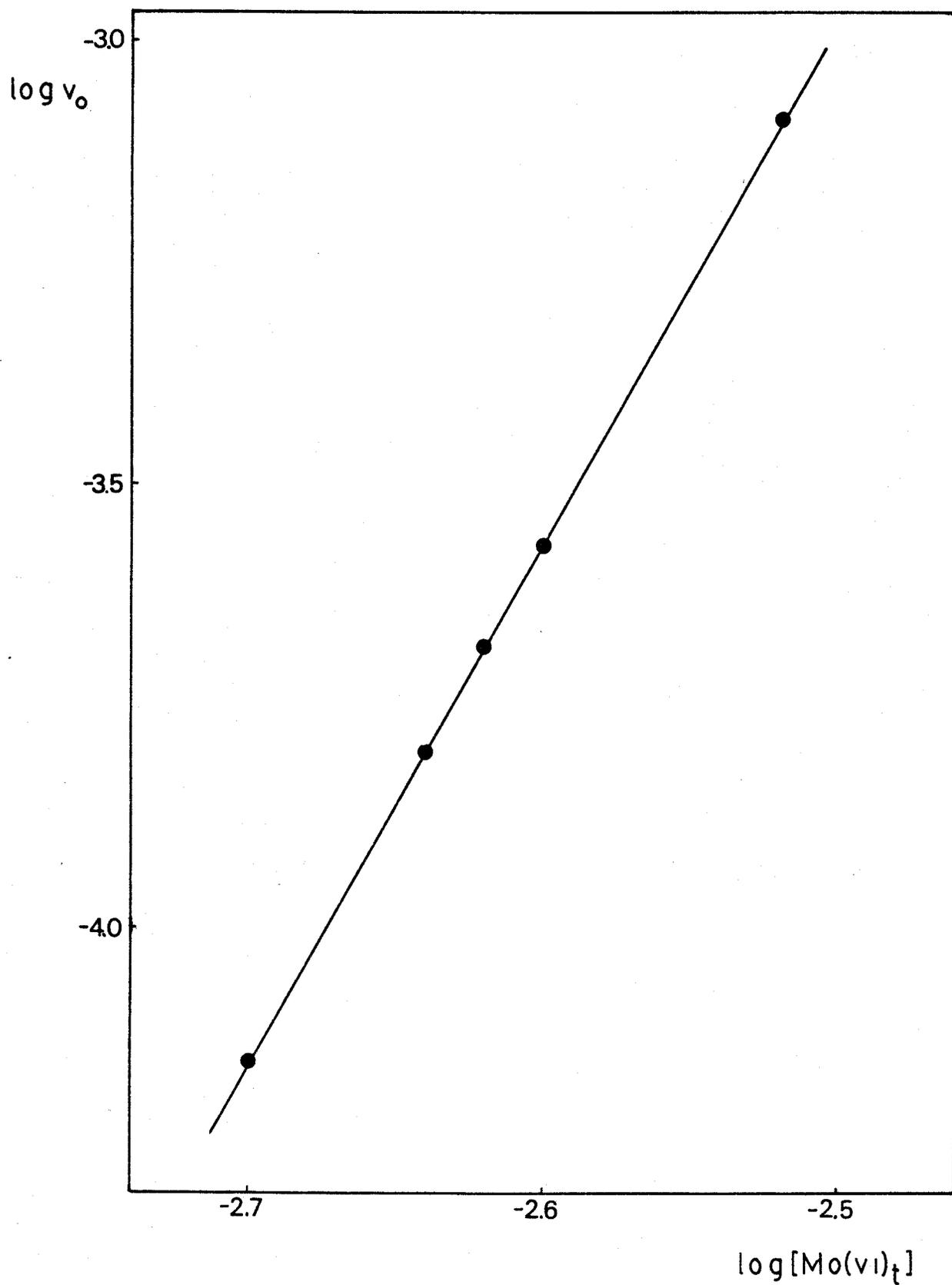


FIGURA 32.- 12-MoPA. Orden de reacción del ácido nítrico

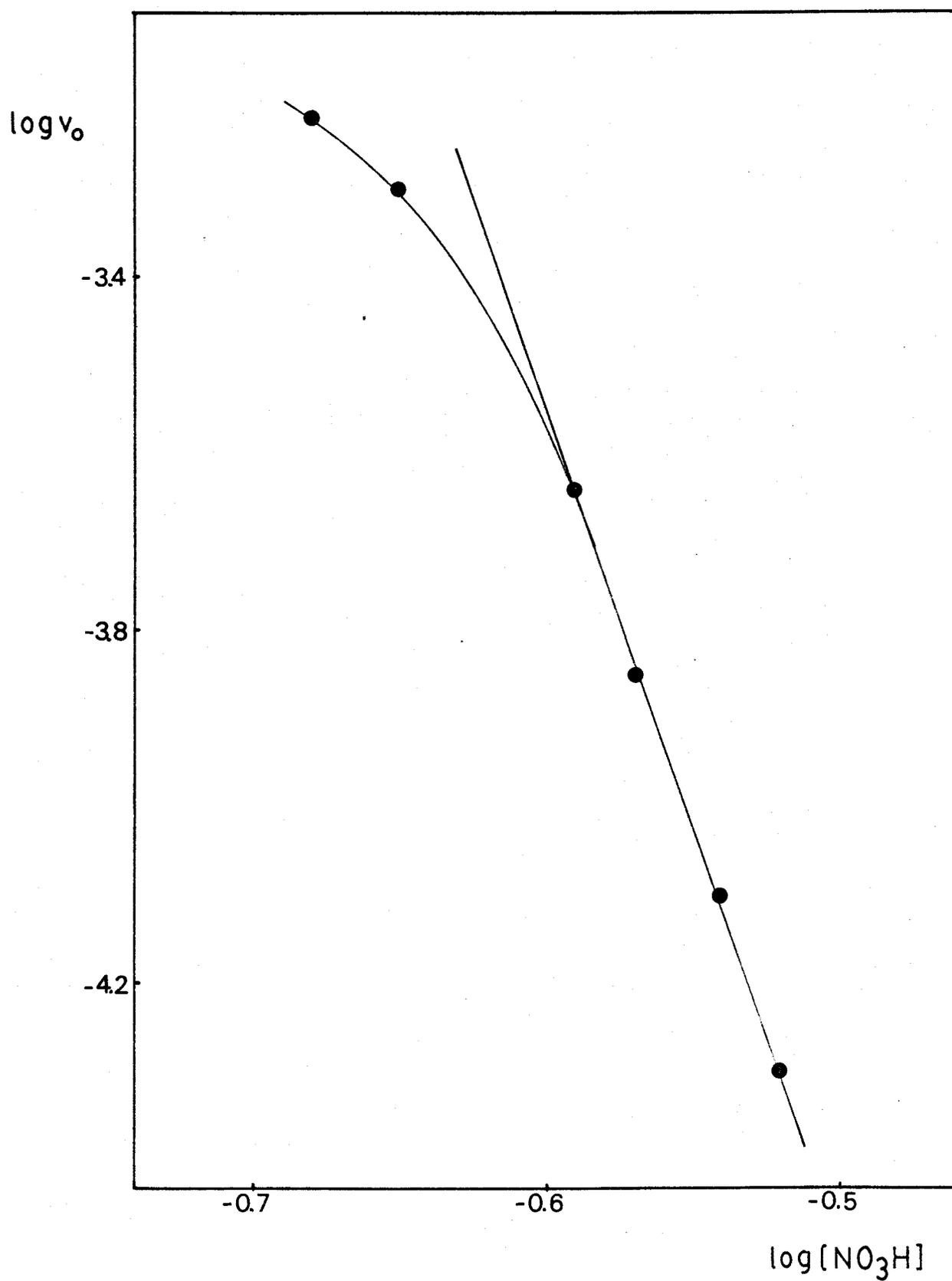


FIGURA 33.- 12-MoPA, Orden de reacción del ácido ascórbico

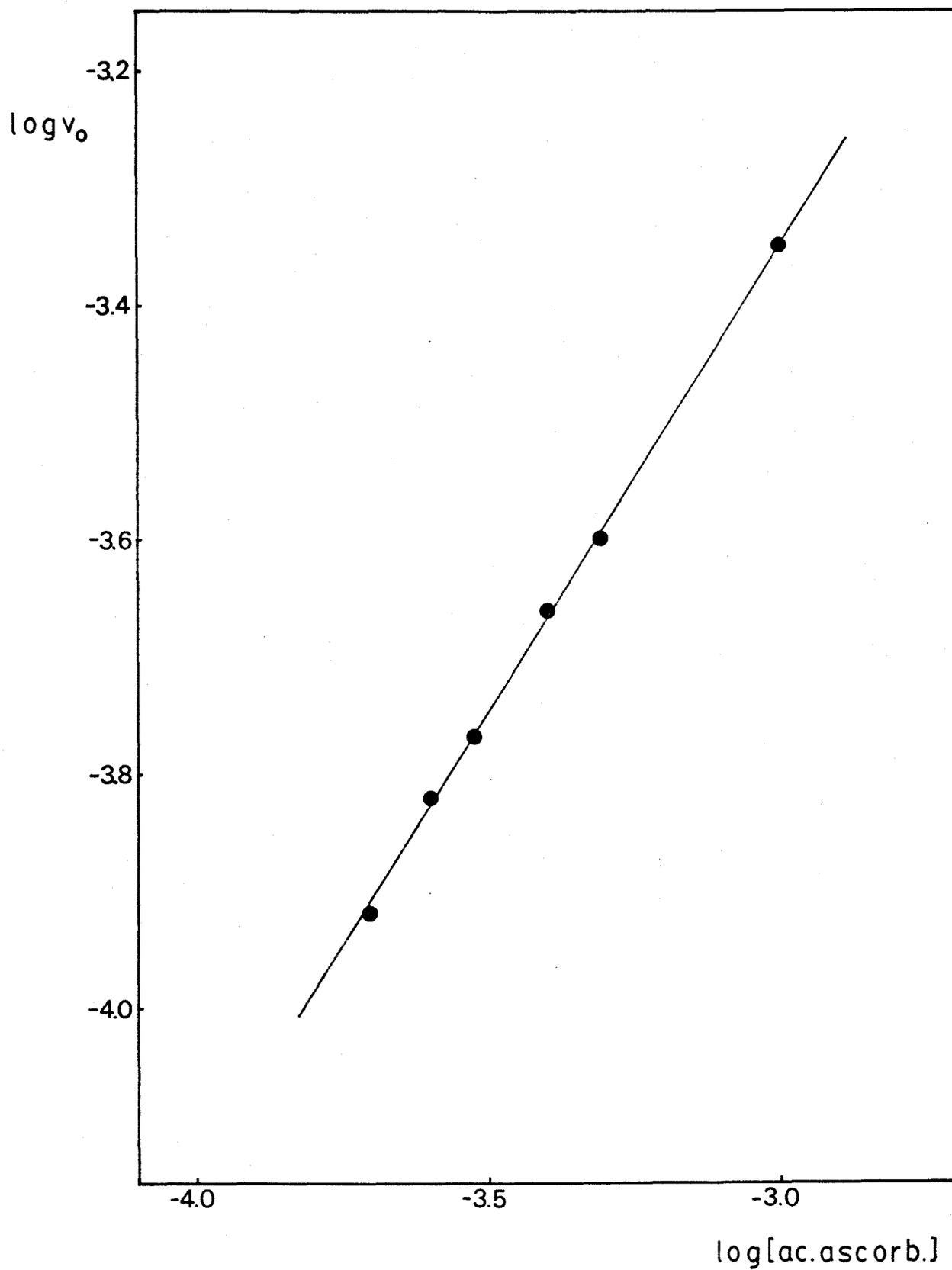


FIGURA 34.- 12-MoPA. Orden de reacción del p-metilamenofenol

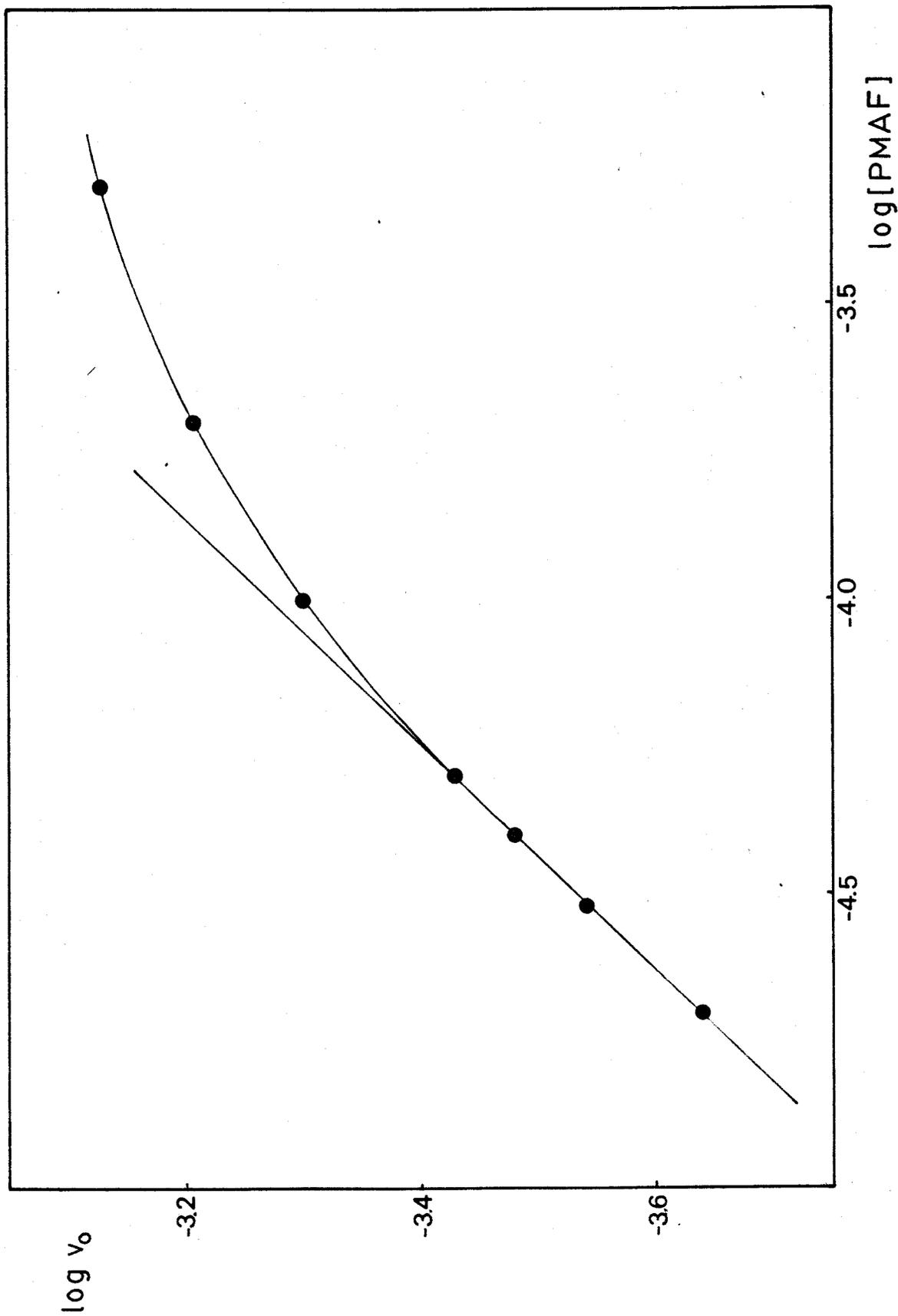


TABLA XXI

Variación de la absorbancia de Azul de molibdofosfórico con el tiempo para diferentes concentraciones de NO_3H .

$$[\text{Mo(VI)}_t] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$\lambda = 700 \text{ nm}$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$T = 25^\circ \text{ C}$$

$$[\text{ac. ascórbico}] = 0.75 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$[\text{NO}_3\text{H}] \text{ M}$	A(45 min.)	A(90 min.)	A(280 min.)	A(24h)
0.255	0.132	0.207	0.324	0.432
0.271	0.126	0.191	0.328	0.472
0.286	0.082	0.124	0.248	0.404
0.302	0.081	0.118	0.242	0.415

TABLA XXII

Variación de la absorbancia de Azul de molibdofosfórico con el tiempo para diferentes concentraciones de Mo(VI)

$$[\text{PO}_4^{\equiv}] = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$\lambda = 700 \text{ nm}$$

$$[\text{NO}_3\text{H}] = 0.298 \text{ M}$$

$$T = 25^\circ \text{ C}$$

$$[\text{ac. ascórbico}] = 0.75 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$[\text{Mo(VI)}] \text{ (M)}$ 10^3	$A_{30'}$	$A_{60'}$	$A_{2\text{h } 30'}$	$A_{17\text{h } 45'}$	$A_{24\text{h}}$
2.0	0.061	0.094	0.201	0.387	0.401
2.3	0.118	0.167	0.292	0.435	0.435
2.4	0.138	0.193	0.316	0.435	0.435
2.5	0.165	0.221	0.332	0.434	0.434
3.0	0.230	0.269	0.344	0.430	0.430

2/ Heteropoliácidos mixtos

La velocidad de reducción de los ácidos molibdotoro_fosfórico y molibdocirconofosfórico es sensiblemente menor que la del ácido molibdofosfórico en condiciones similares. Procediendo análogamente a como se ha indicado anteriormente, se ha obtenido que el orden de reacción - para el molibdato es 6, para el ácido varía de 0 a -9 y para el reductor de 0 a 1 ó 1/2 según éste sea ácido ascórbico o p-metilaminofenol, dependiendo de la acidez - del medio. Hay que señalar, que en el caso del heteropoliácido de circonio, no ha podido alcanzarse el orden límite de -9 con respecto al ácido nítrico; no obstante, - pensamos que esto puede ser debido a dificultades experimentales más que a un comportamiento especial de este heteropoliión, dada la similitud generalmente encontrada con los otros heteropoliácidos, tanto en sus estequiometrías como en sus cinéticas.

En todas estas determinaciones, las concentraciones de fosfato y metal (Th(IV) o Zr(IV)) han sido siempre las mismas.

Estos resultados se encuentran recogidos en las tablas 23 a 31 y en las figuras 35 a 42.

Evidentemente, este procedimiento tal como se ha descrito, no es válido para determinar los órdenes de reacción de fosfato y del metal, ya que ambas especies no se pueden variar independientemente sin que exista la posibilidad de que se forme el heteropoliácido binario. En este sentido, algunas experiencias que se realizaron ini

cialmente, en las que se variaron las concentraciones de ambas especies - fosfato y metal - independientemente, - indicaron que manteniendo constante la concentración de fosfato y variando la de metal, la velocidad de reacción disminuye al aumentar la concentración de éste y viceversa. (Figura 43).

Los resultados anteriores pueden explicarse si se considera que las velocidades de reducción del ácido molibdofosfórico y los heteropoliácidos mixtos son diferentes. Cuando las concentraciones de fosfato es mayor que la de metal, parte del primero forma ácido molibdofosfórico, disminuyendo la concentración de este último a medida que la relación $[PO_4^{3-}] / [Me]$ tiende a uno. En estas condiciones, presencia simultánea de ambos tipos de heteropoliácidos, es claro, por tanto, que la velocidad disminuya al aumentar la concentración del metal y aumente con la del fosfato, ya que la relación $[12-MoPA] / [12-MoMePA]$ disminuiría en el primer caso y aumentaría en el segundo.

Para determinar el orden con respecto al fosfato en estos casos se ha variado la concentración de este manteniendo siempre igual o mayor la concentración del metal. Los resultados de estas experiencias se encuentran en -- las tablas 32 y 33 y en las figuras 44 y 45. Para ambos heteropoliácidos, el orden encontrado para el fosfato ha sido igual a la unidad.

En la determinación del orden de reacción con respecto al metal, se han variado simultáneamente las concentraciones de fosfato y metal pero haciendo siempre la concentración de metal diez veces superior a la de fosfato. De

esta forma, se ha encontrado que el orden con respecto al metal es igual a la unidad (Figura 46).

En resumen, las leyes de velocidad encontradas para la reducción de los heteropoliácidos de torio y circonio son las siguientes:

a) Condiciones de alta acidez

$$\frac{d[A_Z MP]}{dt} = k_{obs.} \frac{[PO_4^{\equiv}][Me] [Mo(VI)]^6 [reductor]^{\alpha}}{[H^+]^9} \quad (27)$$

donde Me representa a Th(IV) o Zr(IV) y α es igual a 1 cuando el reductor es ácido ascórbico y 1/2 cuando es p-metilaminofenol.

b) Condiciones de baja acidez

$$\frac{d[A_Z MP]}{dt} = k'_{obs.} [PO_4^{\equiv}][Me] [Mo(VI)]^6 \quad (28)$$

Aunque en las ecuaciones anteriores aparecen de forma independiente las concentraciones de fosfato y metal, esto no es así, ya que en nuestras condiciones de trabajo, ambas están relacionadas a través de la formación del heteropoliácido; es decir, que cuando la relación [metal]/[fosfato] es mayor que 1, el orden respecto al metal tiende a cero, ya que el aumento de su concentración no supone un aumento de la concentración del heteropoliácido.

TABLA XXIII

Heteropoliácido de Torio. Orden de reacción del Molibdato

$$[\text{PO}_4^{\equiv}] = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{Th(IV)}] = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{NO}_3\text{H}] = 0.242 \text{ M}$$

$$[\text{ac. ascórbico}] = 7.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$[\text{Mo(VI)}_t] \text{ M } 10^3$	$v_o \text{ s}^{-1} 10^4$	$\log [\text{Mo(VI)}_t]$	$\log v_o$
1.4	0.2	-2.85	-4.70
1.6	0.4	-2.80	-4.40
1.8	0.8	-2.75	-4.10
2.0	1.6	-2.70	-3.80
2.2	2.7	-2.66	-3.57

TABLA XXIV

Heteropoliácido de Torio. Orden de reacción del ácido Nítrico.

$$[\text{PO}_4^{\equiv-}] = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{Th(IV)}] = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{Mo(VI)}_t] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{ac. ascórbico}] = 7.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$[\text{NO}_3\text{H}] \text{ M}$	$v_o \text{ s}^{-1} \cdot 10^4$	$\log [\text{NO}_3\text{H}]$	$\log v_o$
0.194	2.4	-0.71	-3.62
0.226	1.7	-0.65	-3.77
0.242	1.4	-0.62	-3.85
0.258	1.1	-0.59	-3.96
0.274	0.8	-0.56	-4.10
0.307	0.4	-0.51	-4.40
0.404	0.04	-0.39	-5.40
0.501	0.006	-0.30	-6.22

TABLA XXV

Heteropoliácido de Torio. Orden de reacción del ácido Ascórbico (1).

$$[\text{PO}_4^{\equiv-}] = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{Th(IV)}] = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{Mo(VI)}_t] = 2.56 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{NO}_3\text{H}] = 0.404 \text{ M}$$

$[\text{ac. ascórbico}] \text{ M}$ 10^2	$v_0 \text{ s}^{-1}$	$\log [\text{ac. ascórbico}]$	$\log v_0$
0.30	$0.2 \cdot 10^{-4}$	-2.52	-4.70
0.60	"	-2.22	"
0.75	"	-2.12	"
0.90	"	-2.05	"
1.20	"	-1.92	"
1.50	"	-1.82	"

TABLA XXVI

Heteropoliácido de Torio. Orden de reacción del ácido Ascórbico (2).

$$[\text{PO}_4^{\equiv}] = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{Th(IV)}] = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{Mo(VI)}_t] = 1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{NO}_3\text{H}] = 0.808 \text{ M}$$

$[\text{ac. ascórbico}] \text{ M}$ 10^4	$v_o \text{ s}^{-1}$ 10^4	$\log [\text{ac. ascórbico}]$	$\log v_o$
1.0	0.7	-4.00	-4.15
2.0	1.2	-3.70	-3.92
2.5	1.4	-3.60	-3.85
4.0	2.1	-3.40	-3.68
5.0	2.5	-3.30	-3.60
10.0	4.3	-3.00	-3.37

TABLA XXVII

Heteropoliácido de Torio. Orden de reacción del Parame-
tilaminofenol.

$$[\text{Mo(VI)}_t] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{Th(IV)}] = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{NO}_3\text{H}] = 0.25 \text{ M}$$

$$[\text{SO}_3\text{HNa}] = 7.5 \text{ g/l}$$

$[\text{PMAF}] \text{ M} \cdot 10^3$	$\log [\text{PMAF}]$	$v_o \text{ s}^{-1} \cdot 10^3$	$\log v_o$
0.02	-4.70	0.120	-3.92
0.03	-4.52	0.153	-3.82
0.04	-4.40	0.173	-3.76
0.05	-4.30	0.200	-3.70
0.10	-4.00	0.289	-3.54
0.20	-3.70	0.350	-3.46
0.50	-3.30	0.406	-3.39

TABLA XXVIII

Heteropoliácido de Circonio. Orden de reacción del Mo₄libdato.

$$[\text{PO}_4^{\equiv}] = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{Zr(IV)}] = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{NO}_3\text{H}] = 0.50 \text{ M}$$

$[\text{Mo(VI)}_t] \text{ M } 10^3$	$v_o \text{ s}^{-1} 10^5$	$\log [\text{Mo(VI)}_t]$	$\log v_o$
2.0	0.3	-2.70	-5.52
2.1	0.4	-2.68	-5.40
2.2	0.5	-2.66	-5.30
2.3	0.7	-2.64	-5.15
2.4	0.9	-2.62	-5.05

TABLA XXIX

Heteropoliácido de Circonio. Orden de reacción del ácido Nítrico.

$$[\text{Mo(VI)}_t] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{Zr(IV)}] = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$[\text{NO}_3\text{H}] \text{ M}$	$v_o \text{ s}^{-1} \cdot 10^3$	$\log [\text{NO}_3\text{H}]$	$\log v_o$
0.150	0.133	-0.82	-3.88
0.175	0.133	-0.76	-3.88
0.200	0.133	-0.70	-3.88
0.225	0.109	-0.65	-3.96
0.250	0.083	-0.60	-4.08
0.300	0.046	-0.52	-4.34
0.350	0.025	-0.46	-4.60
0.400	0.011	-0.40	-4.96
0.450	0.006	-0.35	-5.22
0.500	0.003	-0.30	-5.52

TABLA XXX

Heteropoliácido de Circonio. Orden de reacción del ácido Ascórbico.

$$[M(VI)_t] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[PO_4^{3-}] = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[Zr(IV)] = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[NO_3H] = 0.25 \text{ M}$$

[ac. ascórbico] M 10^2	$v_o s^{-1}$ 10^3	log [ac. ascórbico]	log v_o
0.20	0.048	-2.70	-4.32
0.40	0.085	-2.40	-4.07
0.60	0.117	-2.22	-3.93
0.75	0.139	-2.12	-3.86
1.00	0.168	-2.00	-3.77
1.25	0.196	-1.90	-3.71
1.50	0.216	-1.82	-3.67
1.75	0.232	-1.76	-3.63
2.00	0.232	-1.70	-3.63
2.25	0.250	-1.65	-3.60
2.50	0.254	-1.60	-3.60

TABLA XXXI

Heteropoliácido de Circonio. Orden de reacción del Para_ metilaminofenol.

$$[\text{Mo(VI)}_t] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{PO}_4^{\equiv}] = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{Zr(IV)}] = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{NO}_3\text{H}] = 0.25 \text{ M}$$

$$[\text{SO}_3\text{HNa}] = 7.5 \text{ g/l}$$

$[\text{PMAF}] \text{ M } 10^3$	$v_o \text{ s}^{-1} 10^3$	$\log [\text{PMAF}]$	$\log v_o$
0.02	0.055	-4.70	-4.26
0.03	0.067	-4.52	-4.17
0.04	0.080	-4.40	-4.10
0.05	0.087	-4.30	-4.06
0.10	0.119	-4.00	-3.92
0.20	0.157	-3.70	-3.80
0.50	0.200	-3.30	-3.70

FIGURA 35.- 12-MoThPA. Orden de reacción del molibdato

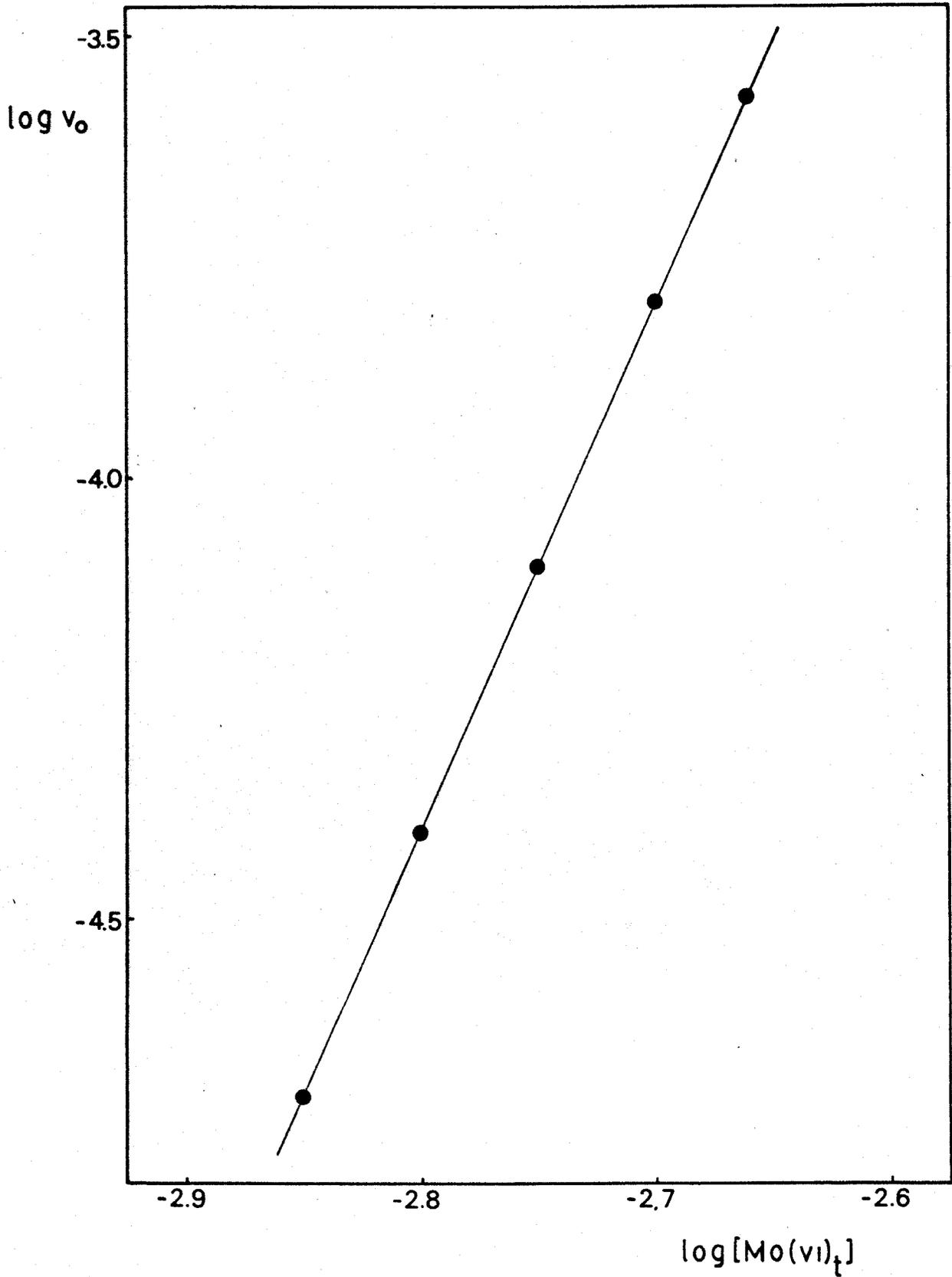


FIGURA 36.- 12-MoThPA. Orden de reacción del ácido nítrico

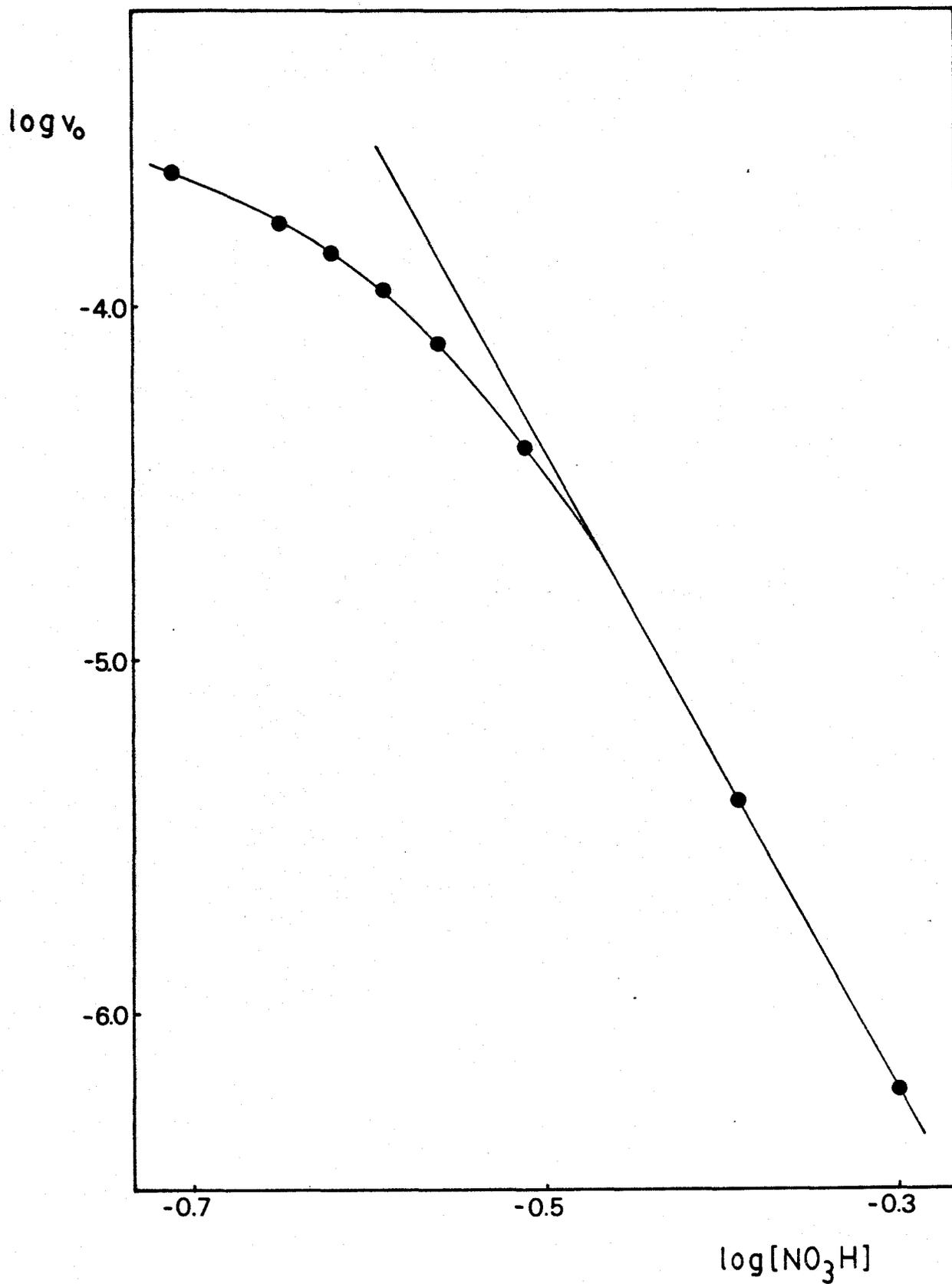


FIGURA 37.- 12-MoThPA. Orden de reacción del ácido ascórbico

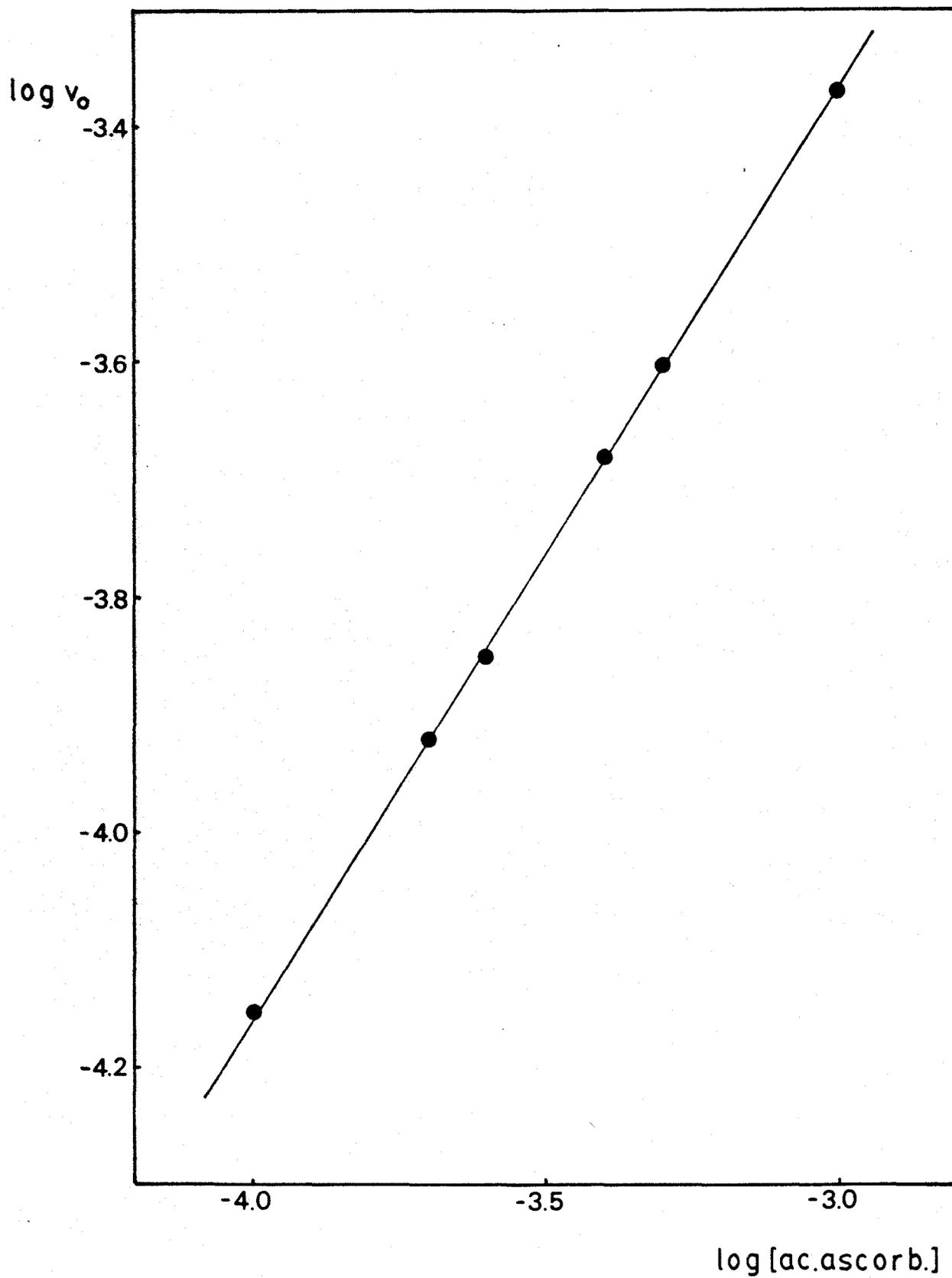


FIGURA 38.- 12-MoThPA. Orden de reacción del p-metilamino
fenol

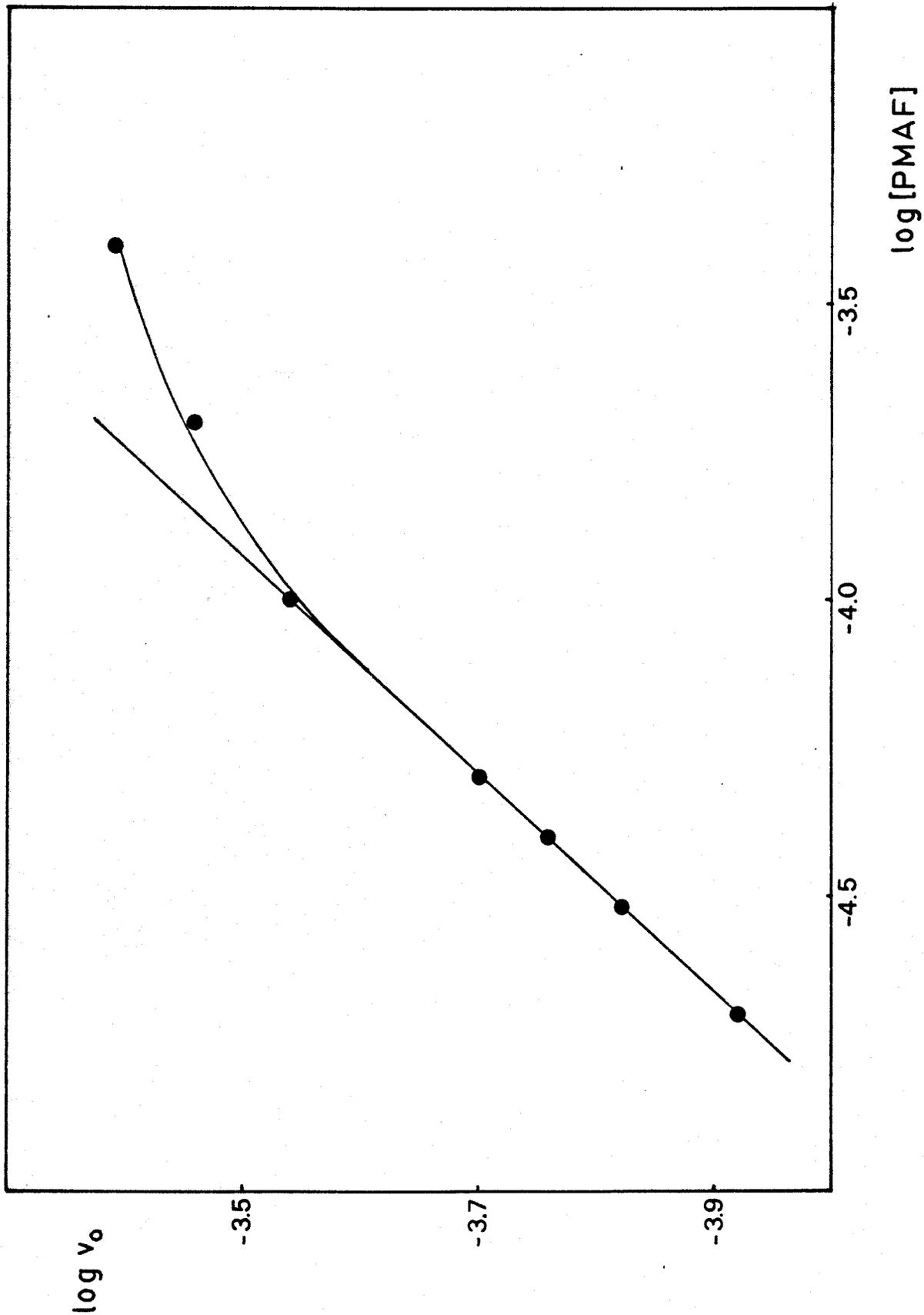


FIGURA 39.- 12-MoZrPA.Orden de reacción del molibdato

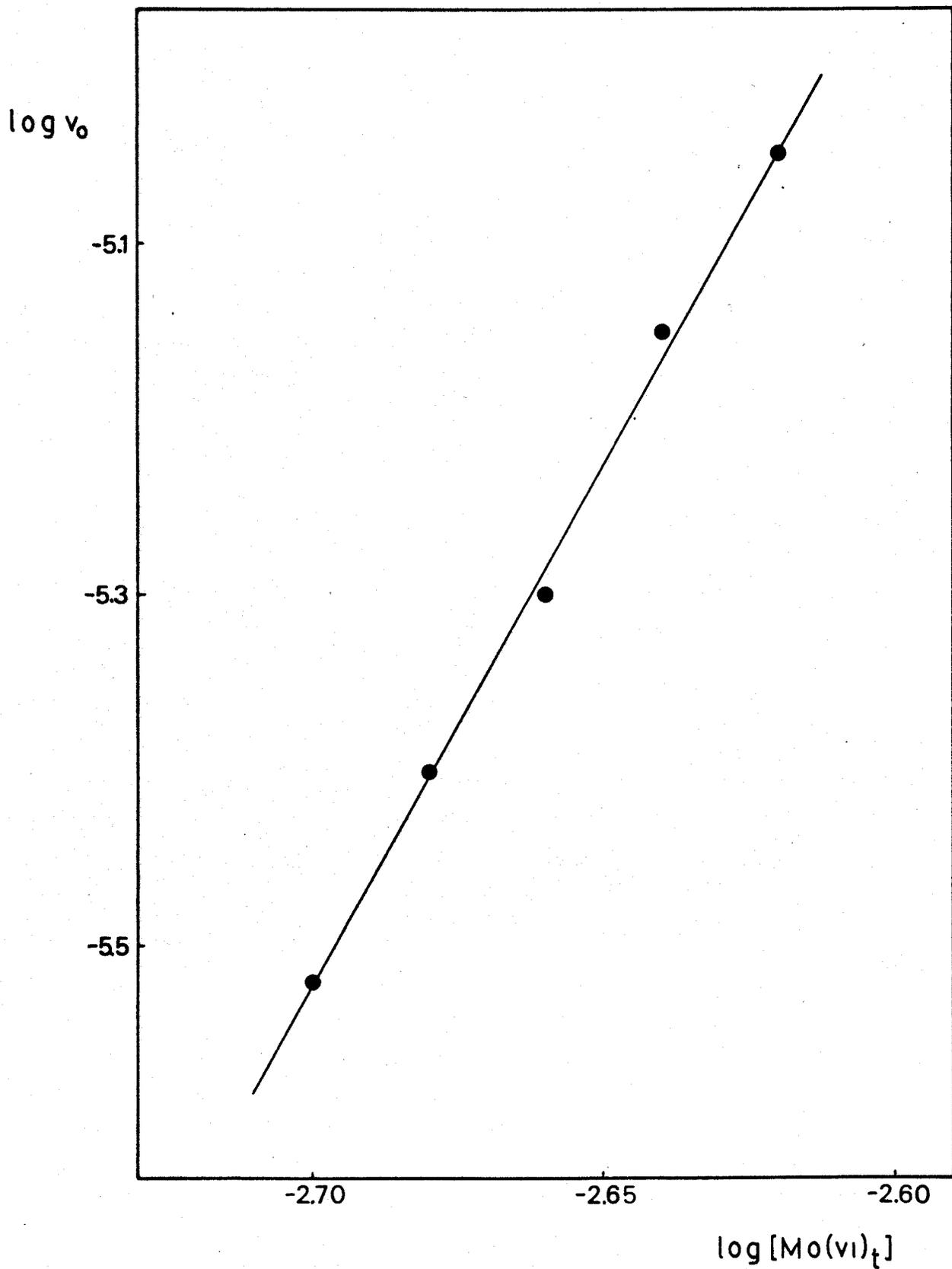


FIGURA 40.- 12-MoZrPA. Orden de reacción del ácido nítrico

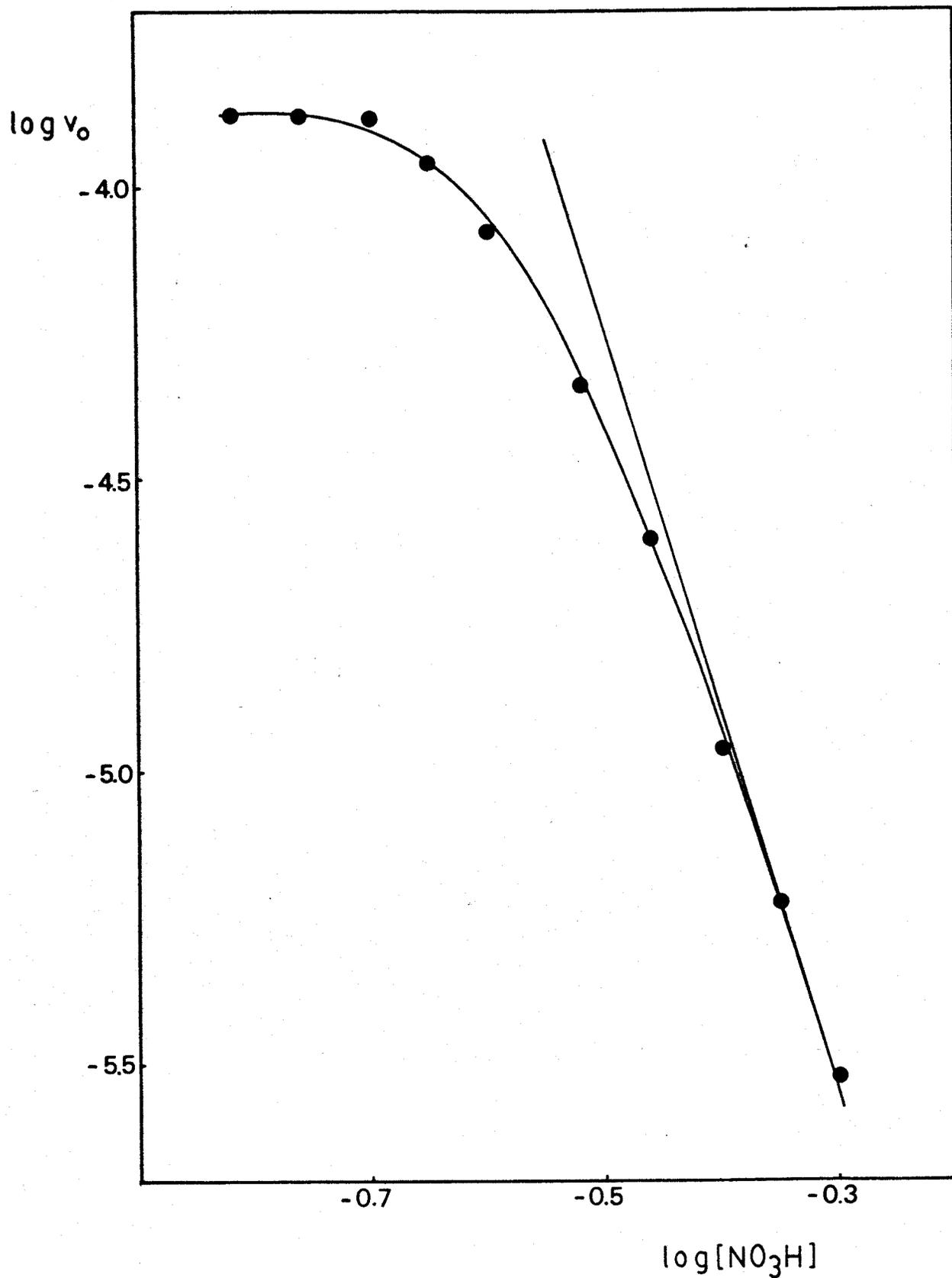


FIGURA 41.- 12-MoZrPA. Orden de reacción del ácido ascórbico

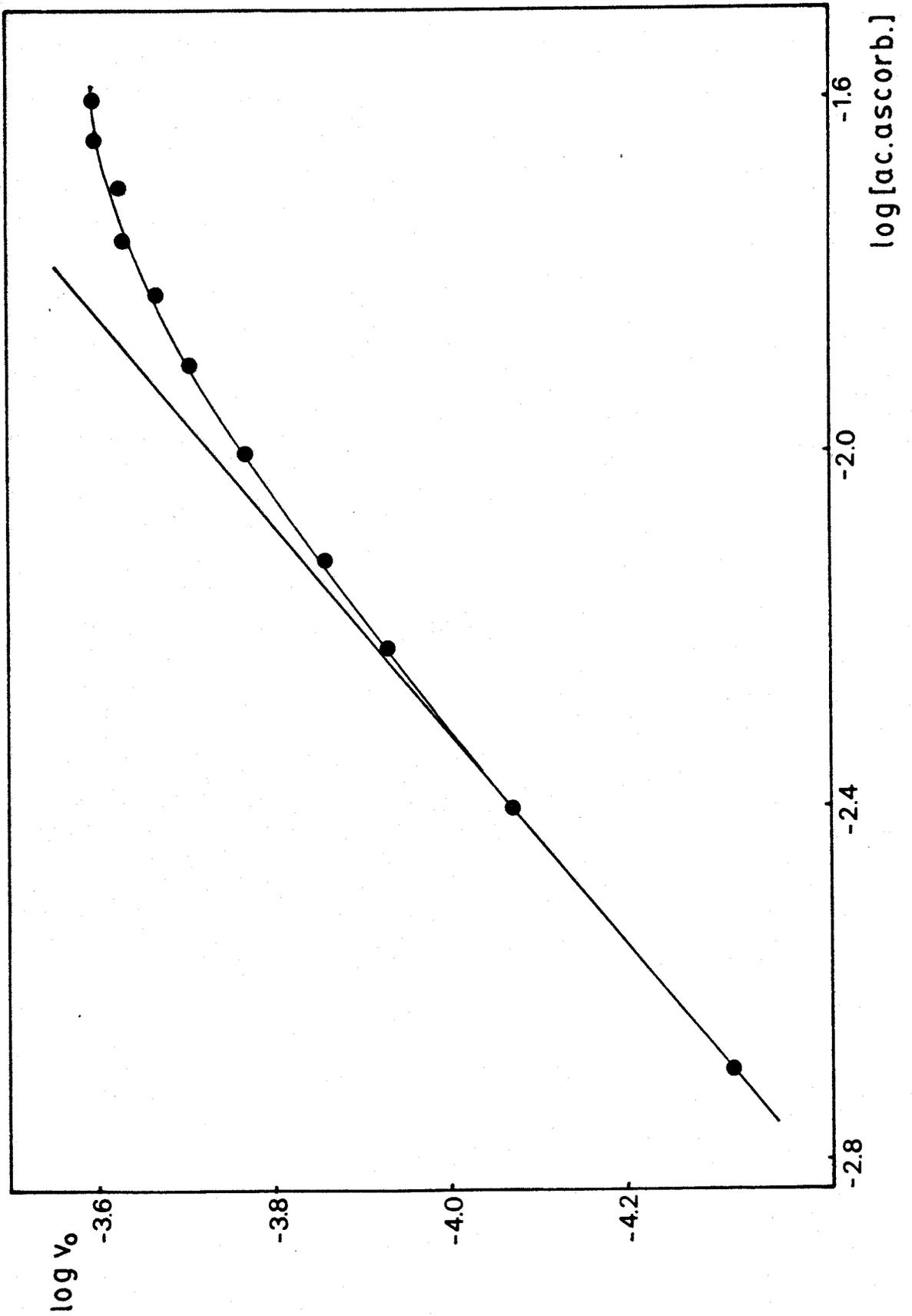


FIGURA 42.- 12-MoZrPA. Orden de reacción del p-metilaminofenol

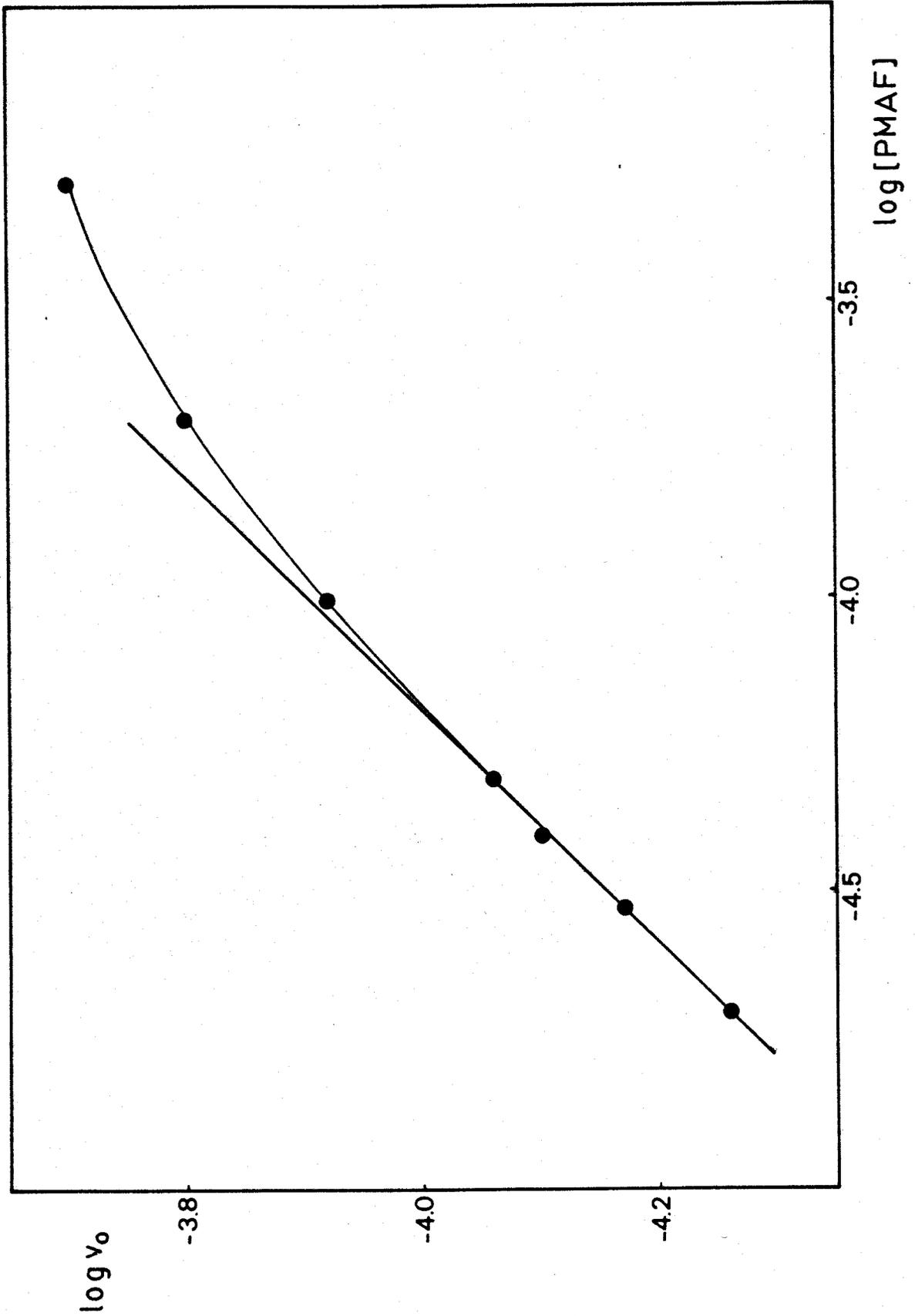


FIGURA 43. - 12-MoThPA. Variación de la absorbancia con el tiempo.
 $[Mo(VI)]^t = 2 \cdot 10^{-3} M$ $[NO_3H] = 0.242 M$ [ac. ascórbico] = $7.5 \cdot 10^{-3} M$

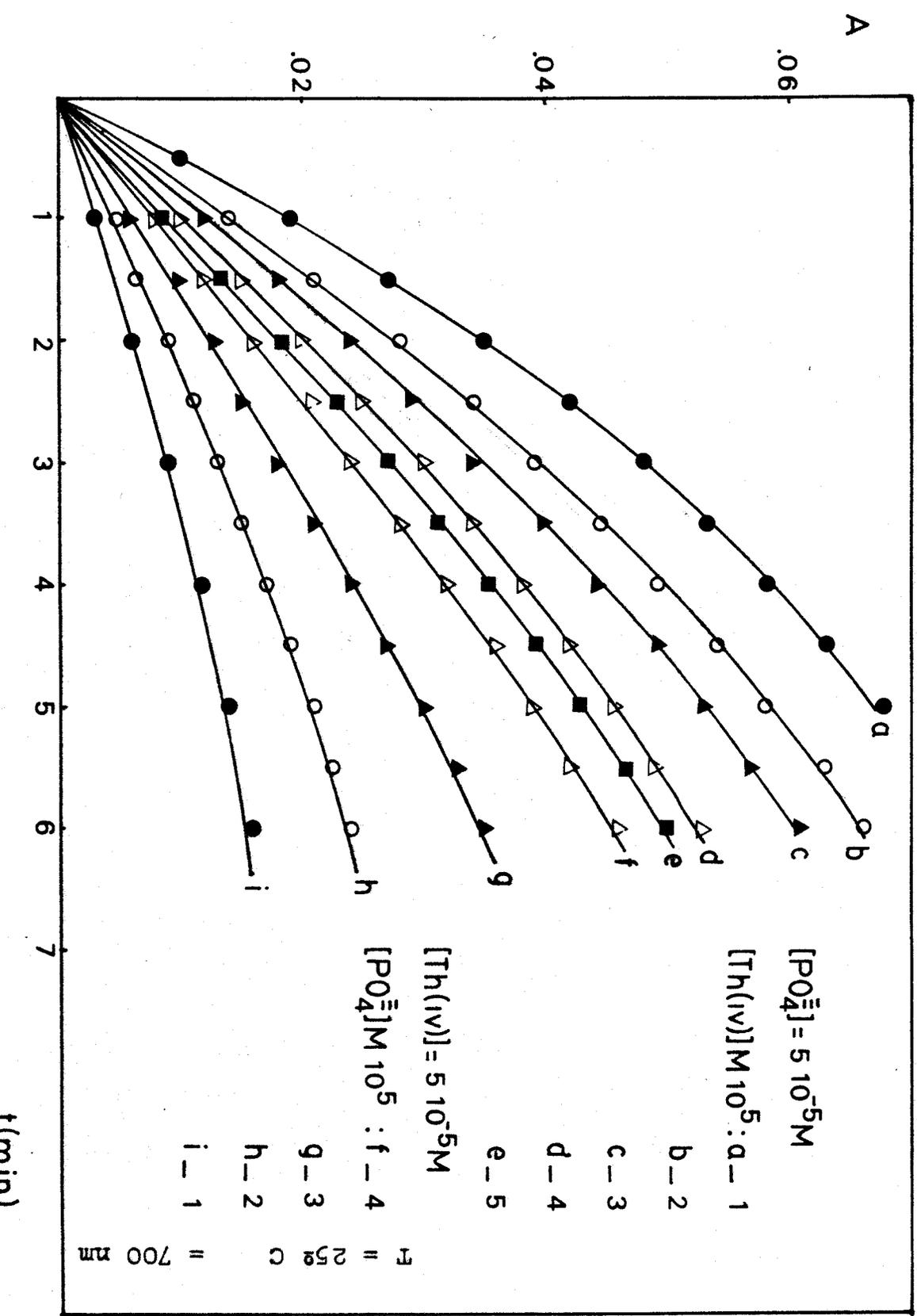


TABLA XXXII

Heteropoliácido de Torio. Orden de reacción del Fosfato.

$$[\text{Mo(VI)}_t] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{NO}_3\text{H}] = 0.242 \text{ M}$$

$$[\text{ac. ascórbico}] = 7.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{Th(IV)}] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$[\text{PO}_4^{3-}] \text{ M } 10^5$	$v_o \text{ s}^{-1} 10^4$	$\log [\text{PO}_4^{3-}]$	$\log v_o$
2.0	0.7	-4.70	-4.15
2.5	0.9	-4.60	-4.05
3.0	1.1	-4.52	-3.96
4.0	1.4	-4.40	-3.85
5.0	1.7	-4.30	-3.77

TABLA XXXIII

Heteropoliácido de Circonio. Orden de reacción del fosfato.

$$[\text{Mo(VI)}_t] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{Zr(IV)}] = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{NO}_3\text{H}] = 0.25 \text{ M}$$

$$[\text{ac. ascórbico}] = 7.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$[\text{PO}_4^{3-}] \text{ M } 10^5$	$v_o \text{ s}^{-1} 10^3$	$\log [\text{PO}_4^{3-}]$	$\log v_o$
0.8	0.042	-5.10	-4.38
1.2	0.056	-4.92	-4.25
1.6	0.076	-4.80	-4.12
2.0	0.095	-4.70	-4.02
2.4	0.114	-4.62	-3.94
3.2	0.140	-4.49	-3.85

FIGURA 44.- 12-MoThPA. Orden de reacción del fosfato

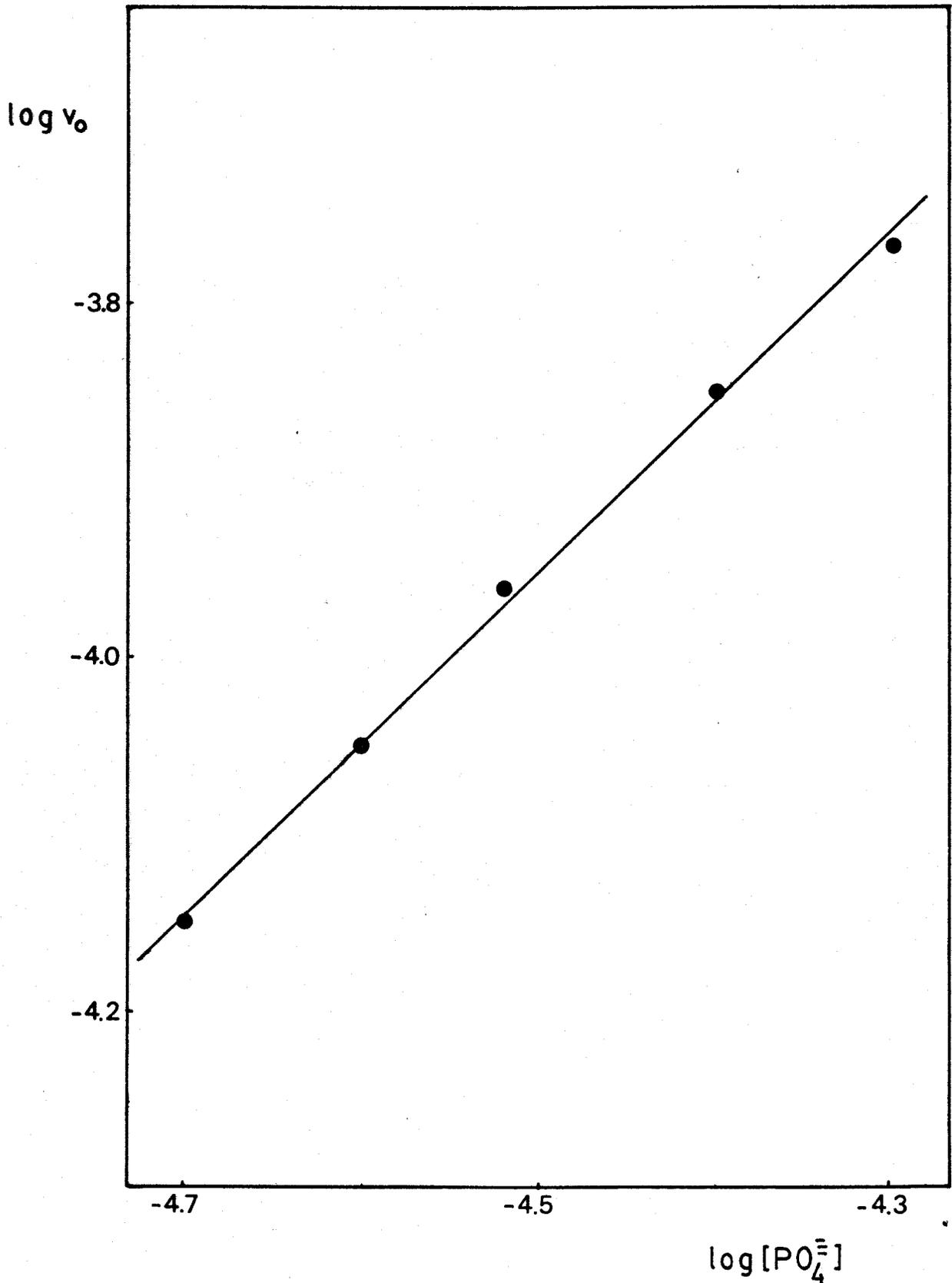


FIGURA 45.- 12-MoZrPA.Orden de reacción del fosfato

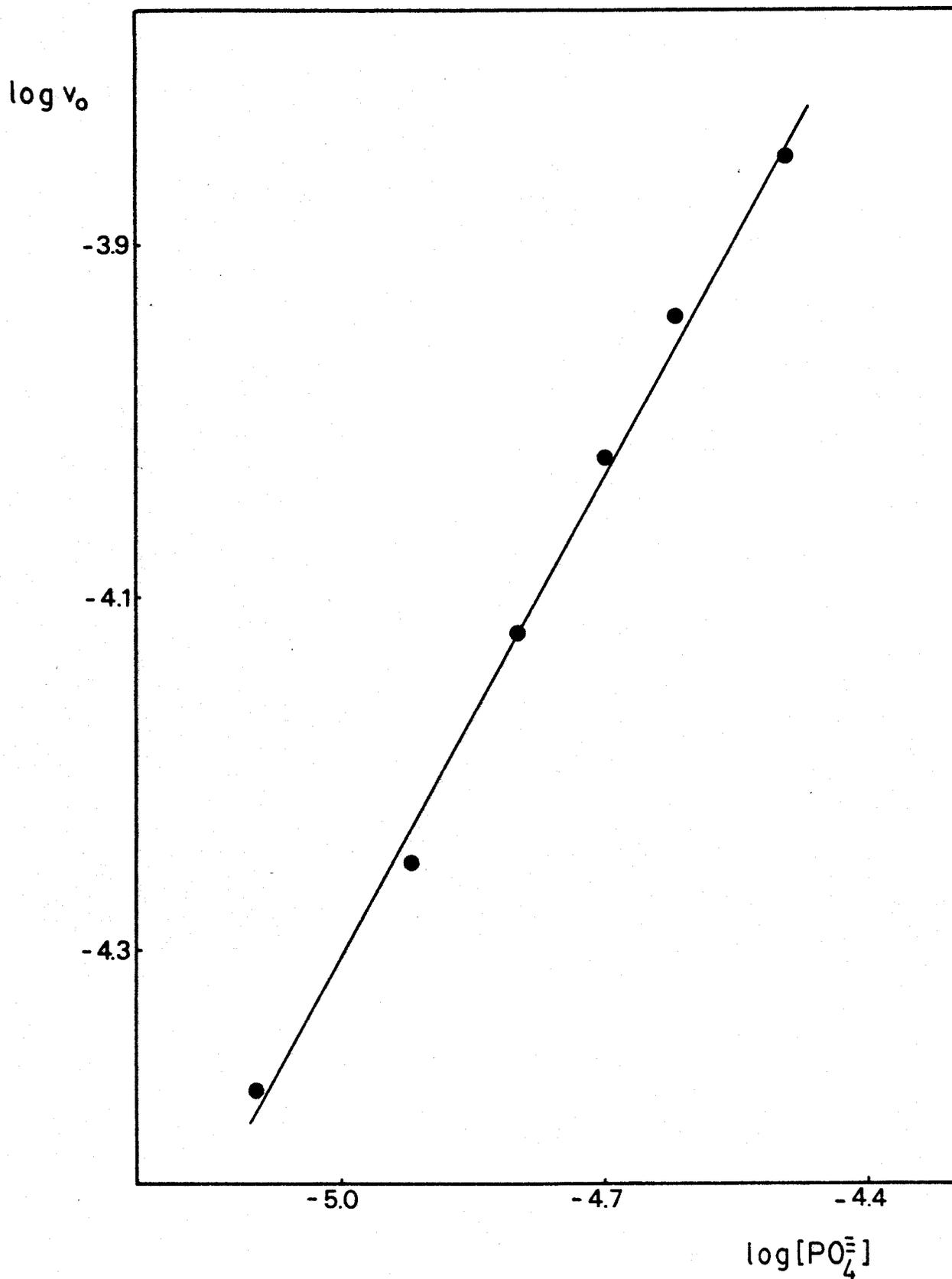
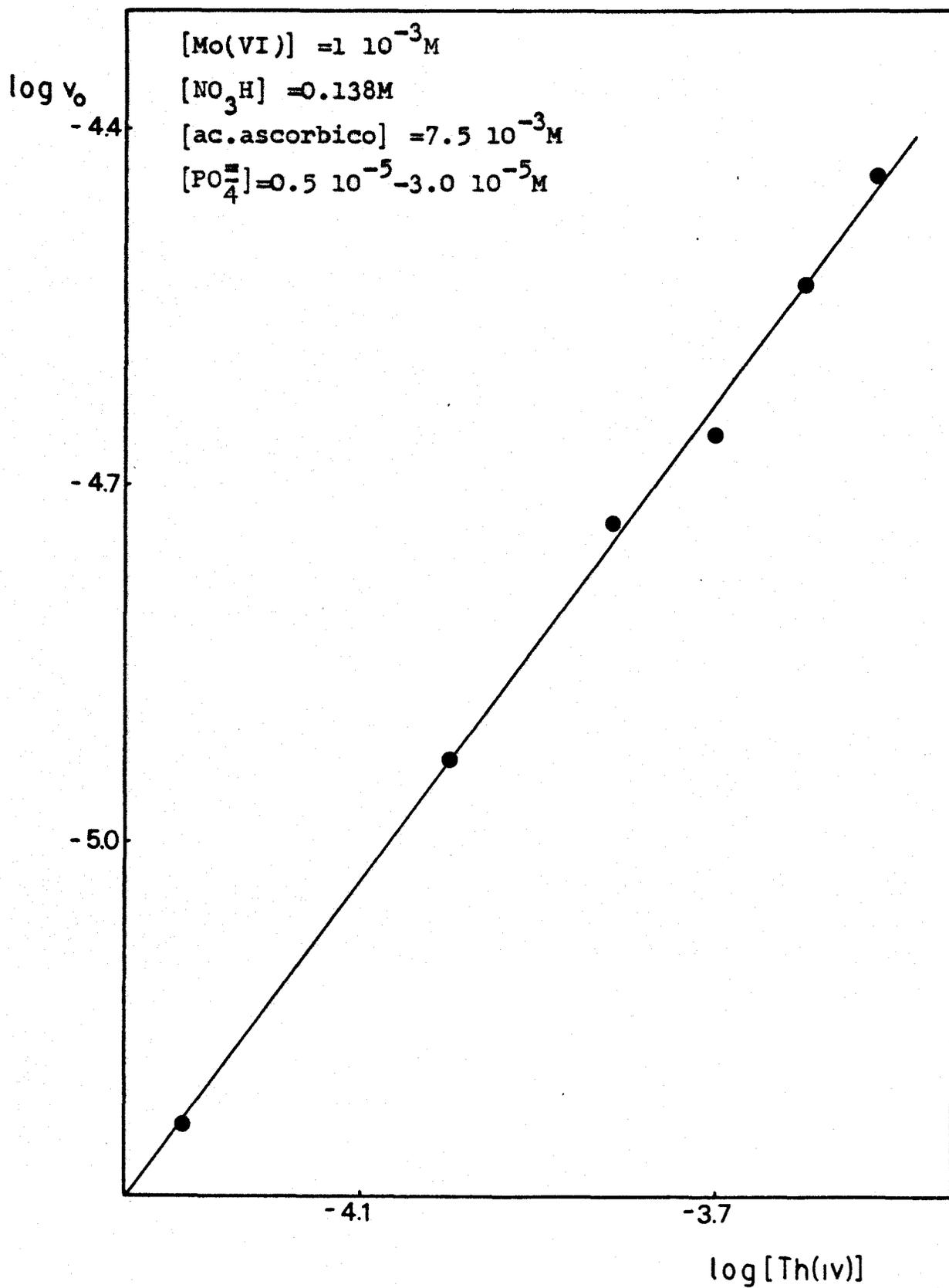


FIGURA 46.- Orden de reacción del metal



3.4.4 -. Constantes de velocidad

Las constantes de velocidad, $k_{\text{obs.}}$ y $k'_{\text{obs.}}$, se han determinado por el método de Guggenheim [49]. Este método, aplicable a cinéticas de primer orden, es especialmente interesante cuando, como en el caso que nos ocupa, es difícil conocer la absorbancia de la mezcla de reacción a tiempo infinito.

Para una cinética de primer orden, la ecuación de velocidad puede escribirse:

$$(A_{\infty} - A_t) = (A_{\infty} - A_0) e^{-kt} \quad (29)$$

donde A_{∞} , A_0 y A_t representan las absorbancias de la mezcla

cla de reacción a tiempo infinito, tiempo cero y en un instante determinado respectivamente.

El método de Guggenheim consiste en tomar las lecturas de absorbancia a una serie de tiempos t y las correspondientes a los tiempos $t+\Delta$, siendo Δ un tiempo constante fijado convenientemente.

Las lecturas a cada tiempo t , A_t y a cada tiempo $t+\Delta$, $A_{t+\Delta}$, pueden expresarse de acuerdo con la ecuación anterior de la siguiente forma,

$$(A_{\infty} - A_{t+\Delta}) = (A_{\infty} - A_0) e^{-k(t+\Delta)} \quad (30)$$

Restando estas ecuaciones, se obtiene:

$$(A_{t+\Delta} - A_t) = (A_{\infty} - A_0) (1 - e^{-k\Delta}) e^{-kt} \quad (31)$$

y tomando logaritmos queda

$$\ln(A_{t+\Delta} - A_t) = -kt + \ln(A_{\infty} - A_0) (1 - e^{-k\Delta}) \quad (32)$$

donde el parámetro desconocido A_{∞} queda en el término constante de esta ecuación y representando $\ln(A_{t+\Delta} - A_t)$ frente al tiempo, puede obtenerse de la pendiente, la constante de velocidad de primer orden.

Este método no requiere conocer las concentraciones del reactivo en cada momento y solo se necesitan las diferencias de absorbancias $A_{t+\Delta} - A_t$.

Como se ha indicado, este método solo es aplicable a cinéticas de primer orden, por lo que ha sido necesario emplear unas condiciones experimentales que cumplan es

te requisito. Para ello se han degenerado las ecuaciones de velocidad anteriormente indicadas, de forma que todos los reactivos estén en exceso con respecto al fosfato. En la figura 48 se recoge, a modo de ejemplo, algunas de estas representaciones.

Por tanto, las ecuaciones anteriores pueden escribirse como sigue:

$$\frac{d[AzMP]}{dt} = K_d [PO_4] \quad (33)$$

Puesto que, como se ha indicado, las ecuaciones de velocidad son diferentes según la acidez del medio, es evidente que la expresión de K_d también se modificará.

En las tablas 34, 35, y 36, se encuentran los valores de K_d para la reducción de los distintos heteropolíácidos, a diferentes concentraciones de ácido. En la figura 49 se han representado los valores de los logaritmos de K_d frente a los logaritmos de la concentración de ácido. En esta gráfica se observa que cuando la concentración de ácido es muy pequeña, el logaritmo de K_d tiende a un valor constante, mientras que a concentraciones más altas, éste tiende a variar linealmente con el logaritmo de la concentración de ácido. La pendiente de estas rectas tienden a -9, a medida que aumenta la acidez.

Esta dependencia, desde 0 a baja acidez hasta -9 a alta acidez, está plenamente de acuerdo con las ecua

ciones de velocidad anteriormente indicadas, ya que, según estas expresiones, K_d vendría expresada en cada caso como sigue:

Condiciones de alta acidez,

$$K_d = k_{\text{obs.}} \frac{[\text{Mo(VI)}]^6_{\text{red}}}{[\text{H}^+]^9} \quad (34)$$

Y en condiciones de baja acidez,

$$K_d = k'_{\text{obs.}} [\text{Mo(VI)}]^6 \quad (35)$$

Estas expresiones serían válidas para todos los heteropoliácidos ya que, como se indicó, el orden con respecto al metal tiende a cero cuando su concentración es mucho mayor que la de fosfato, como ocurre en las condiciones en que se han efectuado estas cinéticas.

Por tanto, a partir de las ecuaciones (34) y (35) pueden estimarse los valores de $k_{\text{obs.}}$ y $k'_{\text{obs.}}$ para cada heteropoliácido. Estos resultados están representados en la tabla 37.

En estos cálculos se han considerado, al igual que se hizo en los estequiométricos, la formación de dímeros para el Mo(VI), por lo cual, la concentración total de esta especie se ha dividido por 2.

FIGURA 48.- 12-MoPA. Método de Guggenheim

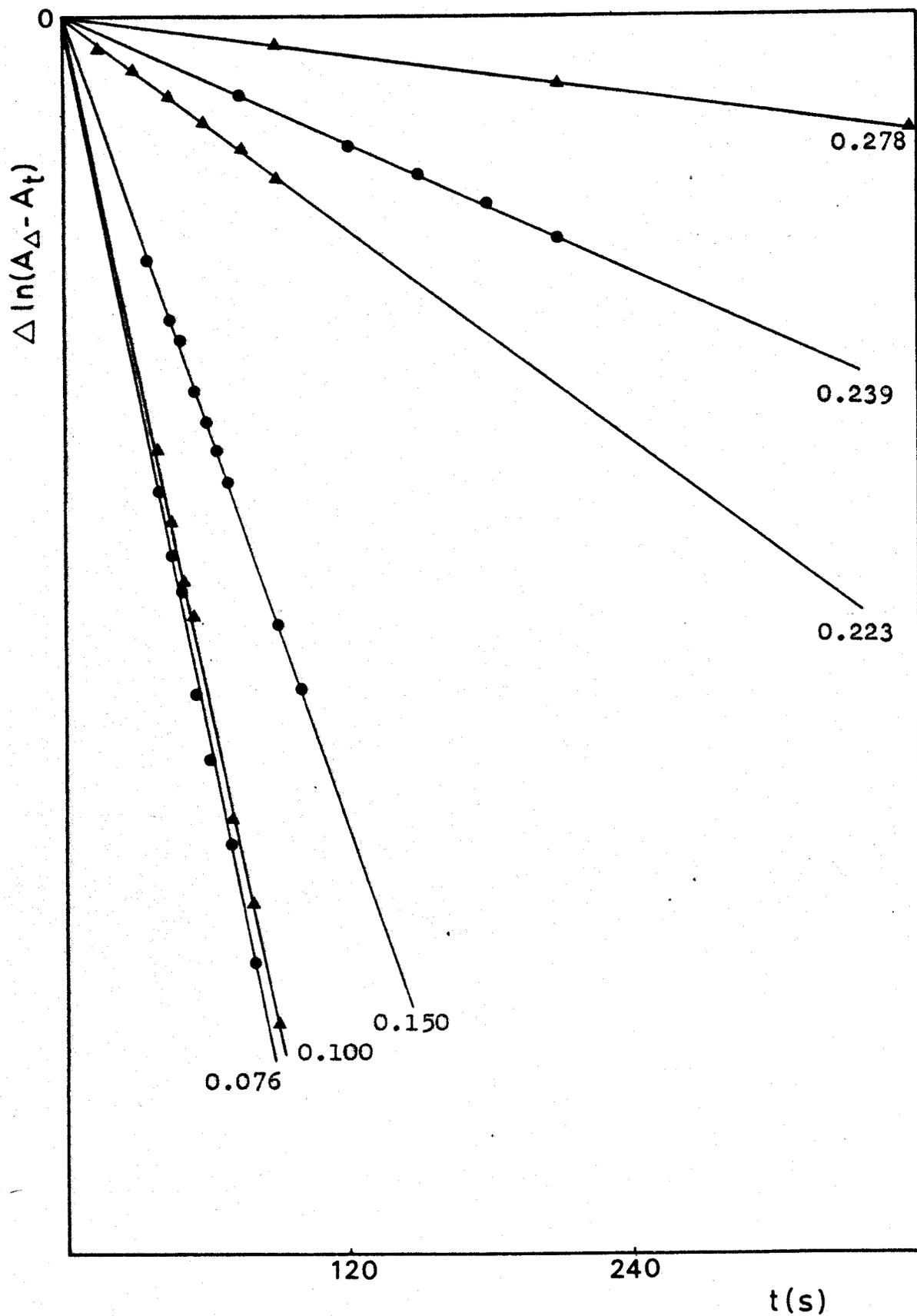


TABLA XXXIV

Acido molibdofosfórico. Variación de K_d con la concen-
tración de acido nítrico.

$$[\text{Mo(VI)}_t] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{PO}_4^{\equiv}] = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{ac. ascórbico}] = 7.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$[\text{NO}_3\text{H}] \text{ M}$	$K_d \text{ s}^{-1}$	$\log[\text{NO}_3\text{H}]$	$\log K_d$
0.076	$39.9 \cdot 10^{-3}$	-1.12	-1.40
0.100	$38.4 \cdot 10^{-3}$	-1.00	-1.42
0.150	$22.8 \cdot 10^{-3}$	-0.82	-1.64
0.223	$61.0 \cdot 10^{-4}$	-0.65	-2.21
0.239	$35.8 \cdot 10^{-4}$	-0.62	-2.45
0.278	$10.7 \cdot 10^{-4}$	-0.56	-2.97

TABLA XXXV

Heteropoliácido de Torio. Variación de K_d con la concentración de ácido nítrico.

$$[\text{Mo(VI)}_t] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{PO}_4^{=}] = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{Th (IV)}] = 4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{ac. ascórbico}] = 7.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$[\text{NO}_3\text{H}] \text{ M}$	$K_d \text{ s}^{-1}$	$\log[\text{NO}_3\text{H}]$	$\log K_d$
0.074	$2.94 \cdot 10^{-3}$	-1.13	-2.53
0.110	$1.73 \cdot 10^{-3}$	-0.96	-2.76
0.210	$5.90 \cdot 10^{-4}$	-0.68	-3.23
0.250	$2.72 \cdot 10^{-4}$	-0.60	-3.57
0.290	$1.52 \cdot 10^{-4}$	-0.54	-3.82
0.309	$0.91 \cdot 10^{-4}$	-0.51	-4.04

TABLA XXXVI

Heteropoliácido de Circonio. Variación de K_d con la concentración de ácido nítrico.

$$[\text{Mo(VI)}_t] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{Zr(IV)}] = 4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{ac. ascórbico}] = 7.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$[\text{NO}_3\text{H}] \text{ M}$	$K_d s^{-1} \cdot 10^4$	$\log [\text{NO}_3\text{H}]$	$\log K_d$
0.110	6.67	-0.96	-3.18
0.210	7.61	-0.68	-3.12
0.290	4.39	-0.54	-3.36
0.370	1.81	-0.43	-3.74
0.410	1.12	-0.39	-3.95

FIGURA 49.- Variación de $\log K_d$ con $\log [\text{NO}_3\text{H}]$

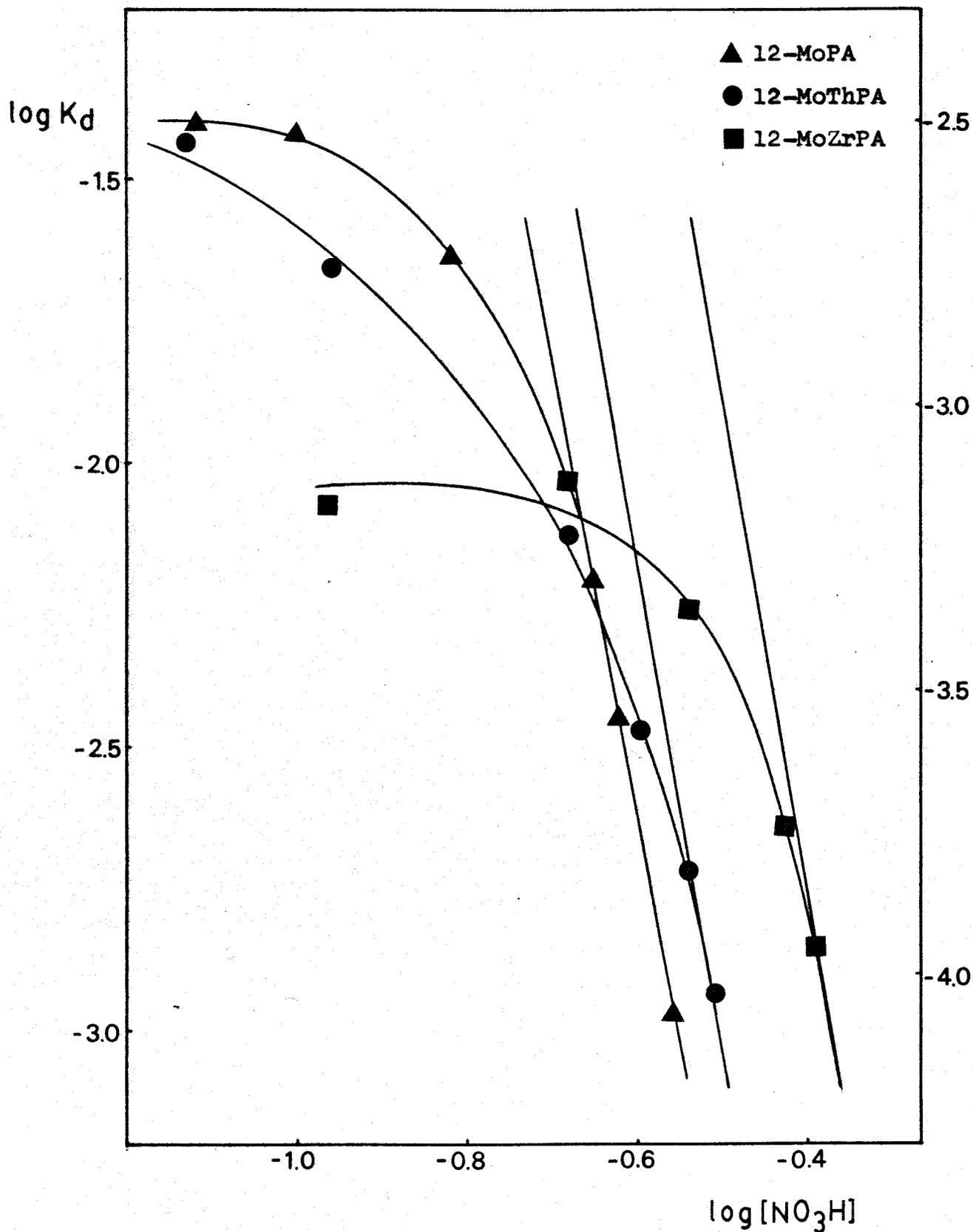


Tabla 37 - Valores de k_{obs} y k'_{obs} para 12-MoPA, 12-MoThPA y 12-MoZrPA

	<u>12-MoPA</u>	<u>12-MoThPA</u>	<u>12-MoZrPA</u>
k_{obs}	$1.2 \cdot 10^{12}$	$3.0 \cdot 10^{11}$	$4.9 \cdot 10^{12}$
k'_{obs}	$3.9 \cdot 10^{16}$	$2.9 \cdot 10^{15}$	$7.2 \cdot 10^{14}$

4.- TRATAMIENTO ESTADISTICO DE LOS RESULTADOS
EXPERIMENTALES.

Se ha llevado a cabo un tratamiento estadístico de los resultados obtenidos en la parte experimental a fin de postular unos criterios de validez para la posterior discusión de estos resultados.

Como en nuestro trabajo, tanto en los estudios estequiométricos como en los cinéticos, ha sido necesario ajustar a rectas los resultados obtenidos, en todos

estos casos hemos calculado el coeficiente de correlación, mediante la ecuación:

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

siendo N el nº de pares de resultados y x e y los valores de abscisa y ordenada respectivamente, para cada punto experimental. Este coeficiente no ha sido nunca inferior a 0.99.

Para el cálculo de las pendientes y ordenadas en el origen se ha utilizado el método de "los mínimos cuadrados". Así mismo, hemos introducido un intervalo de confianza para el 95% de significación. Las ecuaciones empleadas han sido, por tanto:

para la pendiente,

$$m = m' \pm \frac{t S}{[\sum (x_i - \bar{x})^2]^{1/2}}$$

y para la ordenada en el origen,

$$b = b' \pm t S \left\{ \frac{1}{N} + \frac{\bar{x}^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2} \right\}^{1/2}$$

siendo m' y b' los valores calculados de la pendiente y ordenada en el origen respectivamente, t la "t" de Student

para el 95% de confianza y N-2 grados de libertad y S se ha obtenido a partir de la ecuación:

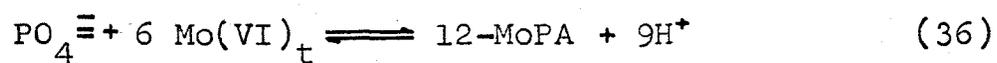
$$S = \frac{\sum(y_i - Y_i)^2}{N-2}$$

Y_i son los valores de ordenada interpolados para cada abcisa experimental, calculados a partir de la ecuación de la recta dada por los mínimos cuadrados.

Los errores obtenidos por este procedimiento han sido generalmente, inferiores al 8%, excepto en el caso de las constantes de equilibrio y velocidad, en las cuales (dado el procedimiento de cálculo utilizado), solo es posible obtener estimaciones de ellas.

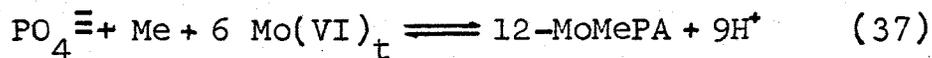
5.- DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Los resultados obtenidos en este trabajo para la formación del ácido dodecamolibdofosfórico concuerdan plenamente con los que se indican en la bibliografía [5,6,30]:



Por otra parte, los resultados obtenidos en presen--

cia de Th(IV) y Zr(IV) pueden interpretarse en base a la formación de los heteropoliácidos ternarios 12-molibdotofosfórico y 12-molibdocirconofosforico, cuya estequiometría es



Hay que notar que nuestros resultados experimentales no indican la existencia de un heteropoliácido mixto de circonio con relación $\text{PO}_4^{\equiv} / \text{Zr(IV)}$ de 1.5/1, cuya presencia simultánea con el 12-MoZrPA ha sido propuesta previamente por Yu F. Shkarauskii [12].

En las ecuaciones anteriores, Mo(VI)_t representa la concentración total de las especies de Mo(VI) presentes en disolución. Como ya se ha indicado, el método empleado para estudiar la estequiometría de estos heteropoliácidos, no permite conocer el estado de agregación de los reactantes. No obstante, teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción de formación del 12-MoPA y la composición -- bien conocida de este ión, se ha supuesto que la especie predominante es un dímero.

Las relaciones lineales obtenidas en las figuras 25, 26 y 27 a partir de las cuales se han calculado las constantes de formación de los heteropoliácidos, en las que se ha considerado precisamente que todo el Mo(VI) se encuentra en forma de dímeros, viene a apoyar la hipótesis anterior.

Uno de los resultados en los que se encuentra más discrepancia entre distintos autores es el coeficiente de -

reacción de la especie H^+ . Así Crouch y Malmstad [5] obtienen un valor para éste de 9, mientras que Goldman y Hargis [6] le asignan uno de 6. El método experimental utilizado por estos autores, que es el mismo que el nuestro, no permite determinar con exactitud este coeficiente, dado que su alto valor hace que las desviaciones de la linealidad entre los logaritmos de las concentraciones, aparezcan rápidamente. Por esta razón, pueden cometerse errores de consideración en las extrapolaciones para obtener la zona lineal en las representaciones anteriores. Además, podría esperarse un coeficiente variable e incluso no entero para el H^+ debido a la variación en el grado de protonación de las distintas especies que participan en la reacción.

Nuestros resultados indican que en condiciones límites de muy alta acidez, cuando la concentración de heteropolión tiende a cero, las pendientes de las curvas de $\log A$ frente a $\log [H^+]$ (figuras 15, 18 y 21) tienden a 9, por lo cual hemos considerado que éste es el coeficiente estequiométrico de esta especie.

En el estudio estequiométrico de los heteropoliácidos mixtos, se ha puesto un especial interés en la determinación del coeficiente estequiométrico del Mo(VI) ya que, como se ha indicado previamente, Weakly [13] ha apuntado la sospecha de que la estequiometría de estos compuestos sea 11-MoMePA, en vez de 12-MoMePA. Aunque es difícil aclarar este aspecto, debido a la proximidad entre los coeficientes estequiométricos para ambas fórmulas, nuestros resultados concuerdan mejor con la segunda posibilidad

dad que con la primera.

Además, otras consideraciones como la similitud en tre los espectros de absorción UV de estos compuestos y el del 12-MoPA por una parte y la de los resultados ci néticos por otra, parecen apoyar nuestra suposición. Así los tres heteropoliácidos estudiados presentan bandas de absorción muy parecidas (figuras 6,8,y 9), cuyos máxi mos se encuentran aproximadamente a 310 nm, siendo mayo res las absorbancias de los heteropolianiones que la del ácido 12-molibdofosfórico; estos máximos están considera blemente alejados del observado para el 11-MoPA, al cual le corresponde una λ_{max} de 220 nm [35] .

En cuanto a las estabilidades con respecto al pH, los resultados obtenidos indican que este rango es mucho ma yor para los heteropoliácidos ternarios que para el 12- molibdofosfórico, lo cual, como se comentará oportunamen te, presenta un considerable interés desde un punto de - vista analítico. En la zona de mayor estabilidad de estos heteropoliácidos, los valores obtenidos para las constan tes de formación, siguen la secuencia:



Es interesante señalar que precisamente aquellos io nes, tales como Nb,Ti [50] y los aquí estudiados, que -- forman fosfatos muy insolubles [51], son precisamente los que dan lugar a heteropoliácidos mixtos más estables.

Todas estas características, mayor absorción, diferen te rango de estabilidad frente al pH, mayores constantes

de formación, pueden servir para apoyar la existencia individual de estos compuestos. Por otra parte y como se ha indicado en el experimental, estos heteropoliácidos ternarios pueden separarse del ácido molibdofosfórico por un proceso de extracción.

Un problema bastante más complejo es el de la estructura de los heteropoliácidos ternarios. El hecho de que estos muestren un espectro UV-V muy parecido al del 12-MoPA, hace suponer que sus estructuras sean análogas, ya que de otra forma, las diferencias estructurales se verían reflejadas probablemente en sus espectros. Así, algunos autores han considerado que los iones Zr(IV) [12], se unen al ión fosfato central del 12-MoPA, conservando la estructura de éste.

En la figura 50 se representa la estructura del 12-MoPA (estructura tipo Keggin). En ella, el ión fosfato está tetraédricamente coordinado con cuatro unidades de Mo_3O_{10} , cada una de las cuales comparte un átomo de oxígeno con él, permaneciendo el ión fosfato completamente encerrado dentro de esta estructura.

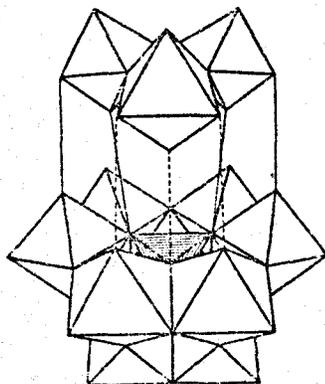
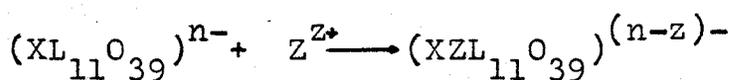
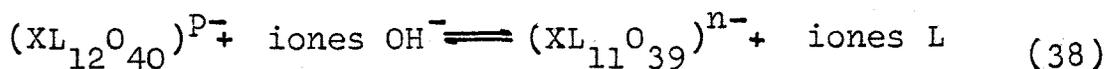


FIGURA 50.- 12-MoPA. Estructura tipo Keggin.

En cuanto a la forma en que los iones Th(IV) y Zr(IV) se unen al ión fosfato, podrían pensarse varias posibilidades; una de ellas consistiría en una modificación inicial en la coordinación de los iones molibdato por pérdida de alguno de ellos, para dar entrada a los iones Th(IV) o Zr(IV), seguida de una reorganización para volver de nuevo a una estructura tipo Keggin más o menos distorsionada.

Este mecanismo se asemejaría en cierto sentido al de reemplazamiento característico en la formación de los heteropoliácidos ternarios $[ZXL_{11}O_{40}]^{m-}$, donde L puede ser molibdeno o wolframio, X un heteroátomo (en nuestro caso fosfato) y Z el otro heteroátomo. Según este mecanismo, la entrada del ión Z está precedida del desplazamiento de una unidad tetraédrica de L y su sustitución por aquél [38,39]



No obstante debe notarse que este mecanismo supone una modificación en el número de los ligandos que coordinan con el ión central.

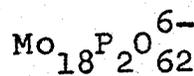
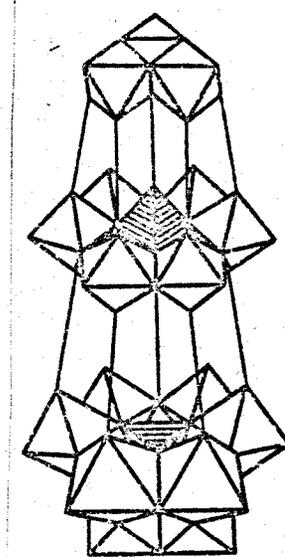
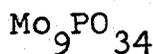
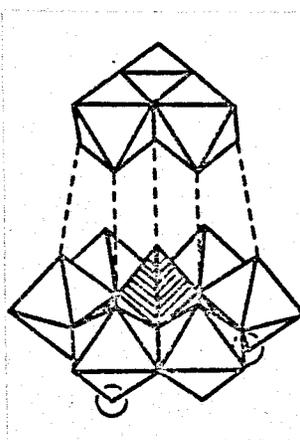
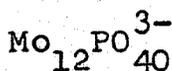
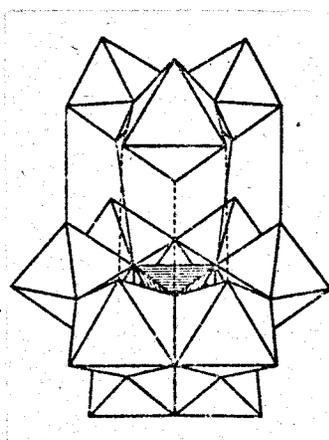
Por otra parte, parece poco probable que pueda introducirse un segundo ión central en este tipo de compuestos sin alterar la esfera de coordinación o sin distorsionarla importantemente reduciendo de esta forma su estabilidad.

Así en otros casos, como por ejemplo en el ácido 12-molibdobismutofosfórico, la inserción del segundo heteroión va acompañada de un aumento de la coordinación, adoptando una estructura que probablemente es similar a la del 18-MoP₂A [6].

En la figura 51 se indica la estructura de este último ión separada en tres fragmentos, la cual puede obtenerse fácilmente combinando una unidad de 9-MoPA y otra de 12-MoPA.

FIGURA 51

Formación del 18-MoP₂A



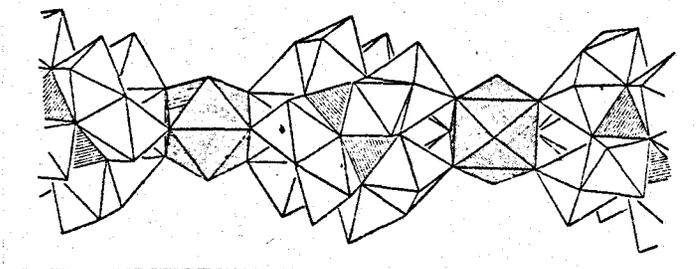
En el caso del 18-MoBiPA, parece muy probable que uno de los átomos de fósforo haya sido sustituido por uno de bismuto. Hay que señalar no obstante, que este compuesto presenta una estequiometría algo anómala ya que

generalmente los heteropoliácidos mixtos derivados de los X_2L_{18} suelen formarse por un mecanismo similar al indicado anteriormente, dando compuestos del tipo X_2ZL_{17} [38,39]. En este sentido, puede considerarse cierta analogía entre el 18-MoBiPA y los heteropoliácidos estudiados por nosotros, en que su formación se produce sin pérdida de los ligandos L.

Aunque la formación de los iones 12-MoThPA y 12-MoZrPA es muy rápida (del orden de algunos minutos), el tiempo de formación depende, como se ha indicado, del orden de adición de los reactivos, siendo menor cuando se añade el ión metal a una disolución de 12-MoPA y mayor cuando la adición de fosfato se hace en último lugar. Estos resultados parecen indicar que es más fácil la formación de los heteropoliácidos mixtos cuando previamente se han formado los de dodecamolibdofosfórico.

Una posibilidad que se adaptaría cómodamente a estos hechos experimentales consiste en considerar que no se produjese ninguna alteración de los ligandos y que el ión dodecamolibdofosfórico actuase simplemente como un ligando polidentado. En este caso, la estructura de los heteropoliácidos ternarios sería de un tipo similar a la de los iones $[Th(H_2O)_3UMo_{12}O_{42}]^{4n-}$ [52], que se indica en la siguiente figura

FIGURA 52.- Estructura de los iones $[\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_3\text{UO}_2\text{Mo}_{12}\text{O}_{42}]^{4n-}_n$



No obstante, el único procedimiento concluyente que permitiría determinar las estructuras de estos heteropolianiones sería un estudio de difracción de rayos X, que por su complejidad queda, evidentemente, fuera del objeto de este trabajo.

Mientras que, como hemos indicado, la velocidad de formación de estos heteropoliácidos es muy alta, su reducción es mucho más lenta, requiriéndose horas e incluso días, según las condiciones experimentales empleadas y la naturaleza del heteropolión.

Al igual que la formación, la velocidad de reducción de estos heteropoliácidos está determinada principalmente por la acidez del medio; no obstante, existe u

na diferencia fundamental, ya que en el caso de la reducción, la cantidad de azul formado no depende de la acidez, mientras que como se ha indicado, la de heteropolión es función de ésta. Asimismo, la cantidad de azul formado y siempre que la concentración de fosfato sea el factor limitante, es independiente de la concentración de molibdato.

Esta no dependencia, tanto de la concentración de ácido como de la de molibdato, en el rango de concentraciones estudiado, indica que la reacción está completamente desplazada hacia la formación de azul, siendo totalmente despreciable la reacción inversa.

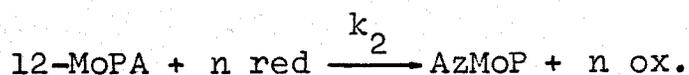
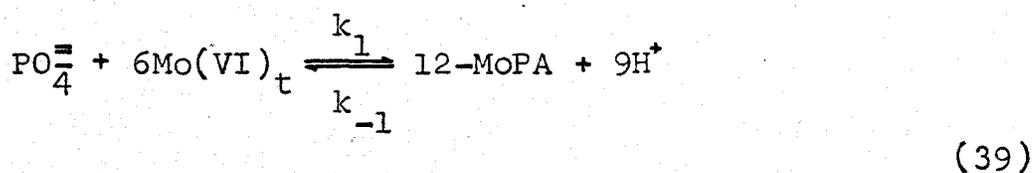
La influencia de la concentración de H^+ en la reacción de formación del azul de heteropoliácido puede interpretarse de varias formas. En primer lugar es claro, que tanto el pH como la concentración de molibdato deben ser los factores que determinen la posición de los equilibrios entre los isopolimolibdatos y los heteropolianiones; por otra parte, la concentración de H^+ podría afectar, tanto a la formación del heteropolianión como a su reducción para dar azul.

El hecho de que ni la cantidad de molibdato ni la de ácido modifique la cantidad de azul que se forma, indica que ninguna de las dos especies participan en la etapa final de la reacción, sino en la formación de algún intermediato. La coincidencia entre los órdenes de reacción encontrados para fosfato, metal, molibdato y ácido

en condiciones de alta acidez con los coeficientes estequiométricos de la reacción de formación de los heteropolianiones, sugiere que sean estas especies los intermediarios indicados.

Además, el orden observado para el molibdato (6) es muy diferente del que se encuentra en las reacciones en que se produce la reducción directa de esta especie. En estos casos, el orden suele ser de 1 y la influencia de la acidez pequeña [53], lo que indica que la especie que se reduce no es el molibdato.

De acuerdo con todo lo anterior, podría proponerse el siguiente esquema reaccional para la reducción del 12-MoPA,



Según este esquema, la velocidad de formación del AzMoP sería:

$$\frac{d[\text{AzMoP}]}{dt} = k_2 [12\text{-MoPA}] [\text{red.}]^n \quad (40)$$

Puesto que la velocidad de formación del 12-MoPA es mucho mayor que la de su reducción, puede considerarse que la concentración de éste permanece estacionaria

durante gran parte de la reacción. De esta forma, aplicando la hipótesis del estado estacionario:

$$\frac{d[12\text{-MoPA}]}{dt} = 0 = k_1 [\text{PO}_4^{\equiv-}] [\text{Mo(VI)}_t]^6 - k_{-1} [12\text{-MoPA}] [\text{H}^+]^9 - k_2 [12\text{-MoPA}] [\text{red}]^n \quad (41)$$

se obtiene la siguiente ecuación para la concentración del 12-MoPA:

$$[12\text{-MoPA}] = \frac{k_1 [\text{PO}_4^{\equiv-}] [\text{Mo(VI)}_t]^6}{k_{-1} [\text{H}^+]^9 + k_2 [\text{red}]^n} \quad (42)$$

que, sustituida en la expresión (40) conduce a la siguiente ecuación de velocidad:

$$\frac{d[\text{AzMoP}]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\text{PO}_4^{\equiv-}] [\text{Mo(VI)}_t]^6 [\text{red}]^n}{k_{-1} [\text{H}^+]^9 + k_2 [\text{red}]^n} \quad (43)$$

a partir de la cual, pueden obtenerse las siguientes condiciones límites:

a)

$$k_{-1} [\text{H}^+]^9 \gg k_2 [\text{red}]^n$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{AzMoP}]}{dt} &= \frac{k_2 k_1 [\text{PO}_4^{\equiv-}] [\text{Mo(VI)}_t]^6 [\text{red}]^n}{k_{-1} [\text{H}^+]^9} = \\ &= K_1 k_2 \frac{[\text{PO}_4^{\equiv-}] [\text{Mo(VI)}_t]^6 [\text{red}]^n}{[\text{H}^+]^9} \end{aligned} \quad (44)$$

b)

$$k_{-1} [\text{H}^+]^9 \ll k_2 [\text{red}]^n$$

$$\frac{d[\text{AzMoP}]}{dt} = k_1 [\text{PO}_4^{\equiv-}][\text{Mo(VI)}_t]^6 \quad (45)$$

Ecuaciones que, como puede apreciarse, concuerdan plenamente con las obtenidas experimentalmente, en condiciones de alta acidez (a) y de baja acidez (b) y siendo $n=1/2$ para el p-metilaminofenol y $n=1$ para el ácido ascórbico.

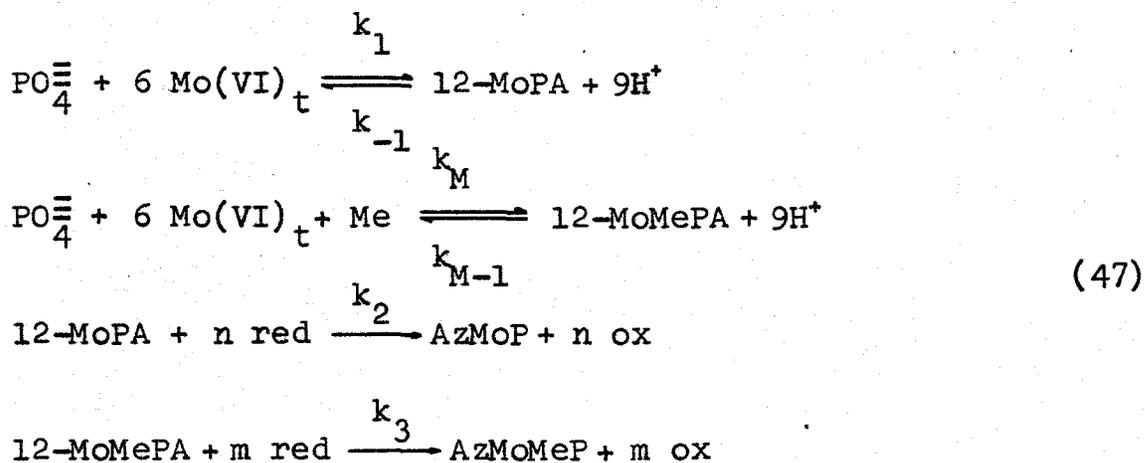
Comparando estas ecuaciones con las obtenidas experimentalmente se obtiene:

$$k_{\text{obs.}} = K_1 k_2 \quad \text{y} \quad k'_{\text{obs.}} = k_1 \quad (46)$$

A partir de estas relaciones pueden estimarse inmediatamente k_1 si se considera que las concentraciones de Mo(VI) son iguales a las iniciales, ya que existe un gran exceso de éste. De esta forma se obtiene, para k_1 un valor de $3.9 \cdot 10^{16}$ a 25°C .

Las constantes K_1 y k_2 no pueden obtenerse independientemente, pero utilizando el valor de K_1 obtenido para la formación del ácido 12-molibdofosfórico ($10^{9.9}$) se tendría que k_2 sería del orden de $1.2 \cdot 10^2$.

En presencia de Th(IV) y Zr(IV), habrá que modificar el esquema reaccional anterior para tener en cuenta la formación de los heteropoliácidos mixtos. En este caso, el mecanismo más general sería:



y, la velocidad de reacción:

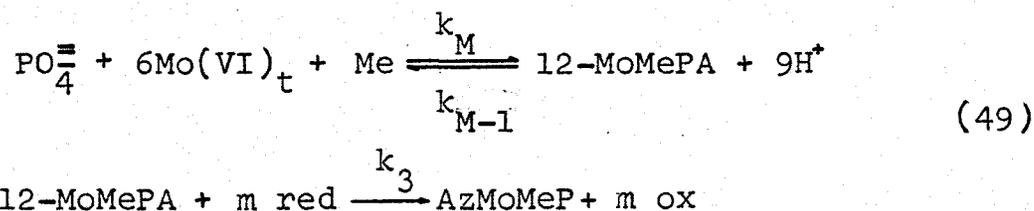
$$\begin{aligned}
 \frac{d[\text{Azul}]}{dt} &= \frac{d[\text{AzMoP}]}{dt} + \frac{d[\text{AzMoMeP}]}{dt} = \\
 &= k_2 [12\text{-MoPA}][\text{red}]^n + k_3 [12\text{-MoMePA}][\text{red}]^m
 \end{aligned}
 \tag{48}$$

La velocidad total de formación de azul depende rá. por tanto, de las concentraciones de 12-MoPA y de 12-MoMePA por una parte, y de las constantes k_2 y k_3 por otra.

Los resultados experimentales indican que la velocidad de formación de azul tiende a aumentar cuando la relación [fosfato]/[metal] aumenta, mientras que, para una concentración constante de fosfato, esta velocidad disminuye a medida que la de metal se hace mayor, tendiendo a un valor constante cuando la concentración de fosfato llega a ser igual o menor que la de metal. Según esto y puesto que en estas últimas condiciones prácticamente todo el fosfato se encuentra en forma de 12-MoMePA, se deduce que k_2 debe ser mayor que k_3 , esto es, que para con

centraciones de heteropoliácidos similares, la velocidad de reducción de los heteropoliácidos mixtos es considerablemente inferior a la del 12-molibdofosfórico.

En las condiciones experimentales utilizadas en nuestro trabajo para el estudio de la reducción de estos heteropoliácidos mixtos ($[PO_4^{3-}] \ll [Me]$), puede considerarse que la concentración de 12-MoPA es despreciable. En este caso, el esquema reaccional podría simplificarse como sigue:



y la ecuación de velocidad:

$$\frac{d[Azul]}{dt} = \frac{d[AzMoMeP]}{dt} = k_3 [12-MoMePA][red]^m \quad (50)$$

Y considerando la hipótesis del estado estacionario en forma similar a como se hizo en el caso del 12-MoPA, se obtiene la siguiente ecuación de velocidad:

$$\frac{d[AzMoMeP]}{dt} = \frac{k_M k_3 [PO_4^{3-}][Me][Mo(VI)_t]^6 [red]^m}{k_{M-1} [H^+]^9 + k_3 [red]^m} \quad (51)$$

que correspondería a la expresión general para la velocidad de reducción de los heteropoliácidos ternarios.

No obstante, puesto que en las condiciones empleadas por nosotros, la concentración de metal es mucho mayor que la de fosfato y la primera se ha mantenido generalmente constante, la concentración de 12-MoMePA está limitada por la concentración de ión fosfato; en estas condiciones, el orden de metal tiende evidentemente a cero.

Cuando se emplean otras condiciones, como por ejemplo las utilizadas en las experiencias cuyos resultados se indican en la figura 46, en los que la relación $[Me]:[PO_4^{3-}]$ es del orden de 10 (de forma que se asegura la no formación de 12-MoPA) y se ha variado simultáneamente la concentración de fosfato y metal, el orden que corresponde al metal es 1, de acuerdo con el mecanismo anterior.

La ecuación de velocidad anterior permite obtener condiciones límites similares a las indicadas previamente en el caso del 12-MoPA, que así mismo, concuerdan plenamente con los resultados experimentales. En estos casos, los valores estimados para k_M , k_{M-1} y k_3 son respectivamente: $2.3 \cdot 10^{15}$, $2.3 \cdot 10^1$ y $3.0 \cdot 10^{-3}$ en el caso del heteropoliácido de torio y: $7.2 \cdot 10^{14}$, $2.3 \cdot 10^1$ y $1.3 \cdot 10^{-1}$ para el heteropoliácido de circonio.

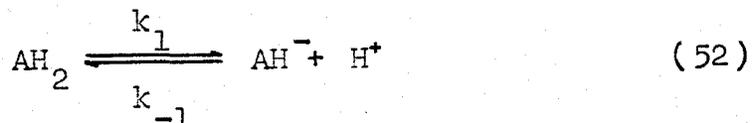
La similitud observada en las ecuaciones de velocidad de estos tres compuestos, vienen a apoyar la hipótesis indicada anteriormente de que sus estructuras han de ser muy similares, ya que de otro modo cabría esperar

algunas diferencias en el proceso de reducción.

Los órdenes de reacción obtenidos para los reductores empleados, permiten obtener alguna información en relación con el mecanismo de reducción de estos heteropoliácidos.

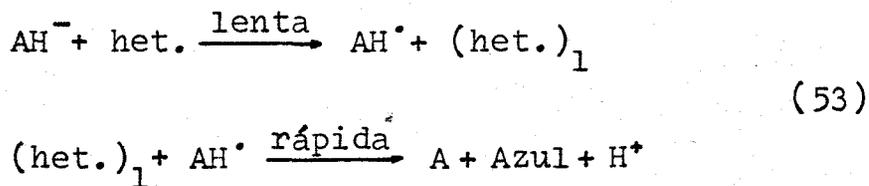
Numerosos estudios sobre la reducción electrolytica de este tipo de compuestos, han mostrado que estos procesos tienen lugar en varias etapas, transfiriéndose en cada una de ellas, generalmente, un par de electrones [43, 44]. En el caso de los heteropoliácidos 12-tungstatos y 12-molibdatos, el número máximo de electrones que se pueden aceptar sin que se descomponga la estructura Keggin, es de 8.

El ácido ascórbico se comporta generalmente como un agente reductor bieletrónico [55,56]. El orden de 1 encontrado para esta especie sugiere que, al menos en la etapa inicial, los heteropoliácidos aceptan dos electrones. Frecuentemente, en los procesos de reducción por ácido ascórbico, los mecanismos propuestos consideran la formación de un anión ascorbato (AH^-) en un primer proceso reversible,



el cual reacciona con la especie que se va a reducir transfiriendo un primer electrón, etapa determinante de la velocidad y en la que se forma un radical intermediario AH

que reacciona a continuación, transfiriendo el segundo electrón:



donde (het.) representa la especie intermedia que resulta de la transferencia de un electrón al heteropoliácido correspondiente.

Es especialmente interesante destacar la forma sigmoideal que presentan las curvas de absorbancia frente a tiempo en las reducciones con ácido ascórbico, especialmente en el caso de los heteropoliácidos ternarios (figura 29). Este comportamiento ha sido observado previamente en la reducción del ácido germanomolibdico con este agente reductor [57]. En este caso, el aumento de la pendiente de las curvas de absorbancia-tiempo que se observa después de los primeros tiempos de reacción, es atribuido a una acción catalítica del producto inicial de la reducción del ácido germanomolibdico, a una interacción adicional entre éste y el molibdato en exceso o como resultado de la interacción con algunos de los productos de la oxidación del ácido ascórbico.

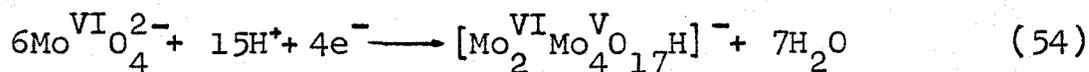
En nuestro caso esta acción catalítica parece debida al ácido ascórbico o a algunos de los productos de su oxidación, ya que cuando se utiliza p-metilaminofenol como agente reductor, no se observa este comportamiento.

Con este último reductor, el orden de $1/2$ encontrado indica claramente la necesidad de postular un mecanismo más complejo, en el cual probablemente, puedan tener un papel muy importante distintas especies radicalarias. Así es bien conocido, que en la oxidación de fenoles se producen distintos tipos de radicales, algunos de ellos muy estables [58,59], cuya recombinación y dimerización, seguida en algunos casos de reacciones hidrolíticas, dan lugar a la formación de distintos tipos de quinonas y dienonas, productos usuales de las reacciones de reducción con fenoles.

El orden fraccionario encontrado con este reductor podría ser consecuencia, por tanto, de un mecanismo de reacciones en cadena, en el cual las especies propagadoras serían los radicales anteriormente indicados. Este mismo orden fraccionario ha sido observado previamente en otras reducciones de heteropolianiones con otros derivados fenólicos, como por ejemplo, ácido 1-amino-2-naftol-4-sulfónico [5] y o-feniléndiamina [60].

Hay que señalar también, que aunque no se ha indicado en la parte experimental, se han realizado algunas experiencias con otros reductores, como por ejemplo sulfato ferroso-amónico, 1-amino-2-naftol-4-sulfónico y ferrocianuro potásico. De estos resultados, los más destacables han sido los obtenidos con ferrocianuro como agente reductor; en este caso y en las condiciones en que se han realizado estas experiencias (concentración inicial de ferrocianuro del orden de 10^{-2} M) el producto de la reducción del heteropoliácido no es el clásico azul, si

no un compuesto de color marrón. Este tipo de compuestos marrones han sido observados previamente en la reducción directa del Mo(VI) [42], de acuerdo con la reacción:



en la cual se produce la transferencia de 4e^- .

En condiciones más suaves, la transferencia de 2 electrones da lugar a los clásicos compuestos azules. Posiblemente, el producto formado cuando se utiliza ferrocianuro como agente reductor, tenga características similares al formado en la ecuación (53).

PARTE II.- APLICACIONES ANALITICAS

En la parte I de la presente memoria, se ha estudiado detalladamente las condiciones de formación y la cinética de reducción de los heteropoliácidos 12-MoPA, 12-MoThPA y 12-MoZrPA.

De este estudio pueden derivarse una serie de conclusiones en relación con las aplicaciones analíticas de estas reacciones.

Debido a las diferentes características de los a

análisis, según que correspondan a materiales inorgánicos u orgánicos, consideraremos ambos tipos de aplicaciones a nalíticas por separado.

1.- DETERMINACION DE TRAZAS DE FOSFORO, TORIO Y
CIRCONIO EN MATERIALES INORGANICOS.

Los resultados obtenidos en la parte I para la formación y reducción del ácido molibdofosfórico indican claramente la importancia de la acidez, tanto en relación con la cantidad de heteropoliácido que se forma, como en la velocidad con que se produce su reducción para dar AzMoP.

De estos resultados se deduce que, para las determinaciones de fosfato a punto final según el método del azul de fosfomolibdico, la concentración de ácido debe ser lo suficientemente baja, siempre que se prevenga la

reducción directa del Mo(VI), de forma que la velocidad de la reacción sea independiente de la acidez y alcance, de acuerdo con los resultados cinéticos, su valor máximo. En estas condiciones, la velocidad de reducción viene dada, como quedó indicada, por la expresión:

$$v = k'_{\text{obs.}} [\text{PO}_4^{\equiv}] [\text{Mo(VI)}]^6 \quad (55)$$

Asimismo y de acuerdo con esta ecuación de velocidad, un exceso de Mo(VI), no solo favorece la formación del 12-MoPA, sino que contribuye a aumentar la velocidad de reducción.

Por otra parte, en aquellas técnicas basadas en métodos cinéticos (las cuales están adquiriendo un notable desarrollo como métodos analíticos [61,62]) sería aconsejable que la acidez fuera lo suficientemente alta para que, al ser las reacciones muy lentas, se mantenga durante un tiempo conveniente la proporcionalidad entre absorbancias y concentraciones. Asimismo, no sería aconsejable en este tipo de métodos el empleo de ácido ascórbico como agente reductor, ya que las curvas absorbancia/tiempo muestran, como se ha indicado, una forma sigmoideal que podría conducir a errores. Además, en estas condiciones, debería evitarse un gran exceso de molibdato, ya que éste contribuiría a aumentar la velocidad de reacción.

En resumen, para un análisis de trazas de fósforo en concentraciones del orden de 10^{-5} M, las condicio

nes idóneas de los reactivos serían: $[\text{Mo(VI)}] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{NO}_3\text{H}] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, en los métodos a punto final y $[\text{Mo(VI)}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{NO}_3\text{H}] = 3 \cdot 10^{-1} \text{ M}$, en los métodos cinéticos.

En cuanto a los detalles de estas técnicas, no profundizaremos demasiado ya que son suficientemente conocidas [1].

Cabe por último considerar una posible modificación de las técnicas basadas en la formación y reducción de los heteropoliácidos ternarios.

Antes de considerar el fundamento de las mismas, señalaremos un inconveniente especialmente destacado en el caso del circonio y que consiste en la formación de precipitados a pH moderados y cuando la concentración de metal se hace superior a la de fosfato.

El origen de estos precipitados puede deberse a distintas causas. En primer lugar, a la hidrólisis de los iones Th(IV) y Zr(IV) a medida que aumenta el pH y que podría dar lugar a la formación de los correspondientes hidróxidos, que son insolubles; no obstante, a pH inferiores a 4, este fenómeno puede considerarse despreciable [63].

Por otra parte, los fosfatos de Th(IV) y Zr(IV) son extremadamente insolubles, pero puede observarse experimentalmente que estos precipitados se redisuelven

facilmente en presencia de molibdato y en medio ácido, a medida que se aumenta la concentración de fosfato, de forma que cuando la relación circonio/fosfato es próxima a la unidad o incluso mayor que 10 en el caso del torio, la formación del heteropoliácido ternario es completa y no aparece ningún tipo de precipitado.

Por último, estos precipitados podrían corresponder a los molibdatos de Th(IV) o Zr(IV), lo cual justificaría la redisolución de los precipitados indicada anteriormente, al añadir mayores cantidades de fosfato, ya que de esta forma aumentaría la cantidad de heteropoliación formada.

En lo que sigue, nos referiremos únicamente al heteropoliácido de torio, ya que en éste, los fenómenos de formación de precipitados son poco importantes, ya sea en exceso de torio o a pH altos.

La modificación a que nos referíamos antes consiste fundamentalmente, en la determinación de fósforo como 12-MoThPA en lugar de 12-MoPA. Esta modificación presenta entre sus principales ventajas, una mayor sensibilidad fotométrica, una mayor estabilidad frente al pH y menores interferencias por parte de otros iones.

Para utilizar la formación del heteropoliácido con estos fines analíticos, es necesario que la concentración de torio sea superior a la de fosfato, de forma que

se asegure que todo el fósforo se encuentra formando el heteropoliácido ternario. En estas condiciones puede obtenerse una linealidad entre las absorbancias de las diluciones y las concentraciones de fosfato, tal como puede observarse en la figura 53, la cual puede servir como ejemplo de curva de calibración en este método.

En las condiciones utilizadas para la construcción de esta recta de calibrado, la variación de absorbancia correspondiente a 1 ppm de fósforo es de 0.030 unidades de absorbancia, a 400 nm.

Dada la aceptable sensibilidad de este método, sería entonces posible la determinación directa de fósforo como 12-MoThPA a 400 nm sin necesidad de reducción, proceso que, por otra parte sería poco conveniente en los métodos a punto final, dada la pequeña velocidad de reducción de este heteropoliácido.

Así mismo, la formación del ácido 12-MoThPA puede servir como reacción base para la determinación de trazas de Th(IV). En este caso, las condiciones referentes a la relación entre torio y fosfato deben ser las inversas a las indicadas para la determinación de fósforo; esto es, un exceso de fosfato con respecto a torio.

En medios muy ácidos, esto presenta un gran inconveniente, ya que el fosfato en exceso formaría ácido 12-molibdofosfórico, lo cual interferiría en las medidas.

Esta desventaja podría eliminarse si se separan ambos heteropoliácidos extrayendo el 12-MoPA con n-butil acetato, que como se ha indicado previamente, es un extrac
tante selectivo de éste.

Madison y Guyón [10], indican asimismo, que el ci
trato sódico destruye el 12-MoPA sin aféctar al heteropo
liácido ternario. Algunas experiencias realizadas por no
sotros en este sentido han demostrado que no solo se des
truye el primero, sino también el segundo, aunque más len
tamente, siendo por esta razón poco reproducibles los re
sultados que se obtienen. Cualquier técnica basada en es
te procedimiento requeriría un análisis muy detallado de
los tiempos necesarios para la destrucción completa del
12-MoPA, sin que se afecte de forma importante la canti
dad de 12-MoThPA.

Otra posibilidad de eliminar las interferencias
del 12-MoPA debido al fosfato que queda sin reaccionar,
consiste en la formación del 12-MoThPA a pH suficiente
mente altos. En la figura 54 se indican las absorbancias
de ambos heteropoliácidos en una zona de pH comprendida
entre 2 y 5, la cual se ha fijado con tampones acético-
acetato. Como puede apreciarse, las interferencias debi
das al 12-MoPA son despreciables a pH próximos a 4.5, zo
na en la que, por otra parte, las absorbancias del ----
12-MoThPA son muy considerables.

No obstante, los resultados anteriores pueden ser

más complejos si se tiene en cuenta la posibilidad de que se forme algún heteropoliácido en el que participe el ión acetato, ya que la formación de heteropoliácidos no se limita únicamente a iones inorgánicos, sino que son numerosos los compuestos de este tipo con iones y moléculas orgánicas[18].

De todas formas, los resultados que se indican en la figura 55 permiten la posibilidad de construir rectas de calibrado similares a las indicadas anteriormente para el fosfato, que pueden servir de gran utilidad práctica en la determinación analítica de torio. En dicha figura puede apreciarse que las absorbancias son proporcionales a las concentraciones de torio al menos hasta $3.5 \cdot 10^{-4}$ M (81 mgr de Th/l) con una sensibilidad similar a la del método de la morina[64], que es uno de los más sensibles en la determinación de torio. El hecho de que esta curva de calibración no pase por el origen se debe, probablemente, a la formación de ácido molibdofosfórico.

FIGURA 53.- 12-MoThPA. Curva de calibración para análisis de fósforo

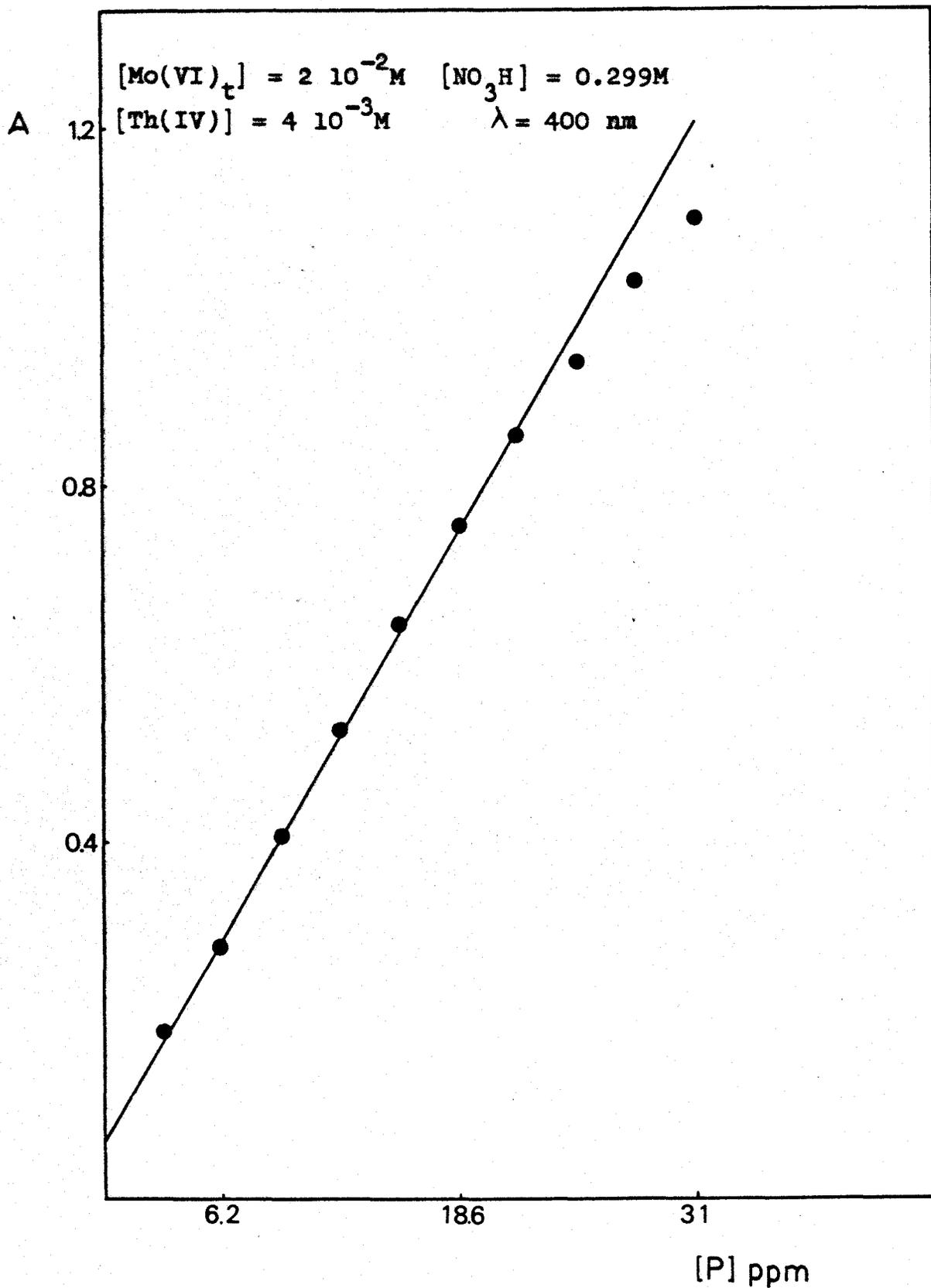


FIGURA 54.- Variación de la absorbancia con el pH
[Mo(VI)] = 10^{-2} M [Th(IV)] = $5 \cdot 10^{-4}$ M $[\text{PO}_4^{3-}] = 10^{-3}$ M
[NO₃H] = 0.024M $\lambda = 400$ nm

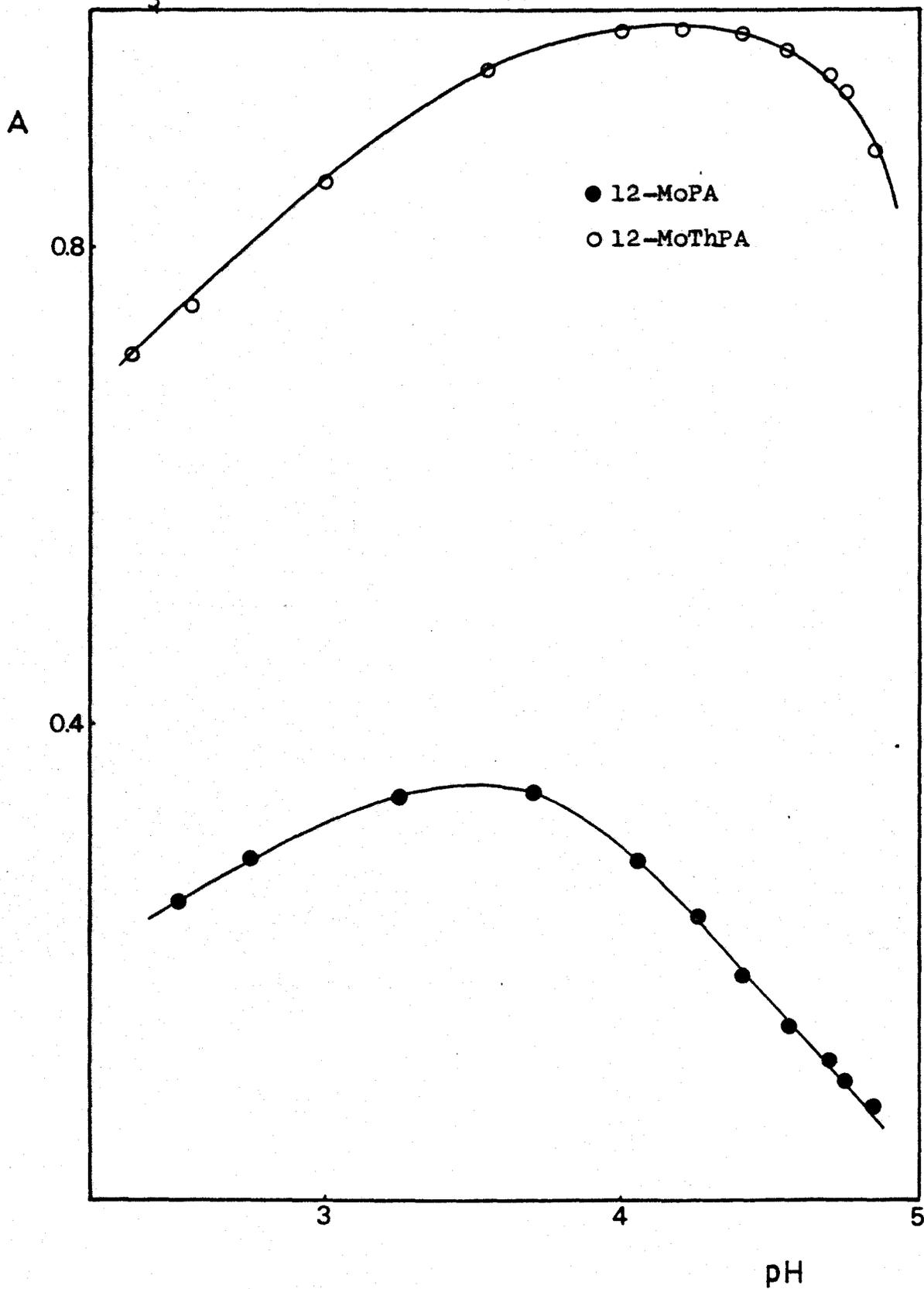
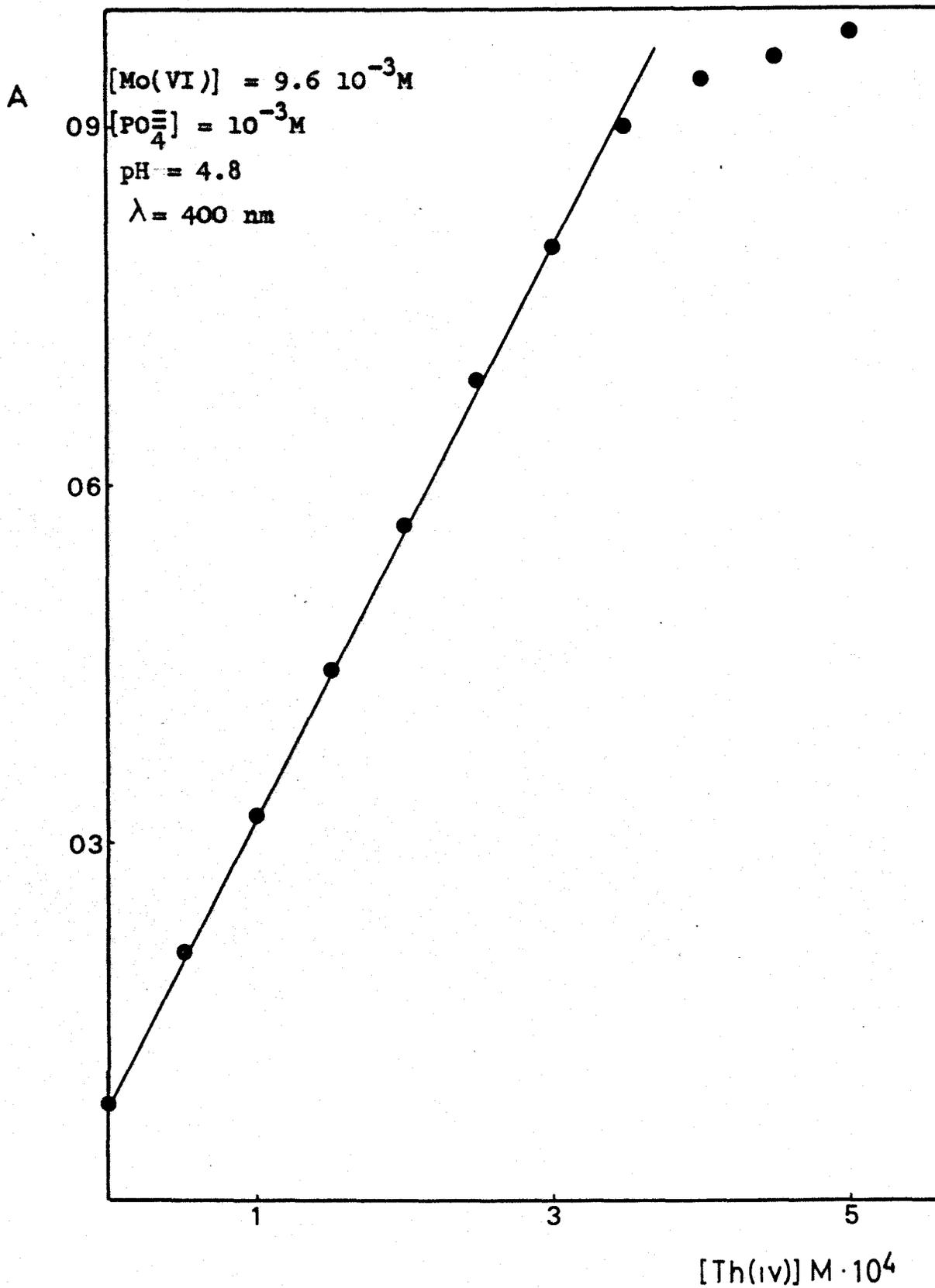


FIGURA 55.- 12-MoThPA. Curva de calibración para análisis de torio



2.- DETERMINACION DE FOSFORO EN SUEROS

La mayoría de los métodos para la determinación de fósforo en sueros y otros fluidos biológicos se basan en las reacciones de formación y reducción del ácido molibdofosfórico que se han considerado anteriormente[2].

En estos análisis, además de los inconvenientes generales que presentan estas técnicas y que se han indicado previamente, se presenta una dificultad adicional, que consiste en la necesidad de desproteínización, ya que en los medios tan fuertemente ácidos en los que se llevan

a cabo estas reacciones, se produce la precipitación de las proteínas.

Por otra parte, la orientación actual del análisis clínico tiende a la elaboración de métodos analíticos rápidos, simples y selectivos, que permitan su automatización. Es por tanto recomendable que estas técnicas requieran un mínimo número de reactivos (a ser posible un único reactivo) y de manipulaciones posible.

Recientemente, han aparecido en la bibliografía varios métodos de fósforo en los que se introducen determinadas modificaciones, a fin de evitar la etapa de desproteinización [65-68]. Estos no obstante, requieren al menos dos reactivos, uno de ellos para formar el ácido molibdofosfórico (reactivo molibdico) y otro que contiene el agente reductor (reactivo reductor). En estos métodos, la determinación de fósforo se hace en forma de azul de molibdofosfórico, por lo que se requieren tiempos de reacción de, al menos, treinta minutos, produciéndose alteraciones del color cuando este parámetro no se controla debidamente.

Nuestro interés en un principio fué el de utilizar la formación del ácido molibdotorofosfórico como reactivo base para la determinación de fósforo en suero, llevando a cabo esta formación a un pH lo más alto posible, de forma que no se produjese precipitación de las proteínas. Aunque en una zona de pH próxima a 5 se consiguió

este objetivo, las condiciones requeridas habían de ser muy estrictas para que no precipitara el torio; por esta razón, esta posibilidad fué desechada, siendo necesario disminuir el pH a fin de que las disoluciones fuesen más estables.

En estas últimas condiciones, se consideró la posibilidad de utilizar un agente tensioactivo que facilitase la solubilización de las proteínas. Una vez ensayados varios de ellos, se comprobó que el más eficaz era el laurilsulfato de trietanolamina. Con este surfactante, se preparó un monorreactivo para la determinación de fósforo, cuyas características eran: $[\text{Mo(VI)}] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $[\text{NO}_3\text{H}] = 0.3 \text{ M}$, $[\text{Th(IV)}] = 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ y tensioactivo al 10%.

Aunque este reactivo era estable durante unas horas, al cabo de cierto tiempo se producía un precipitado blanco que, no obstante, no alteraba los resultados analíticos. Como se sospechaba que este precipitado era debido a la presencia de torio, se preparó un reactivo similar pero en ausencia de éste. Los resultados obtenidos con este reactivo fueron análogos a los obtenidos con el anterior, por lo que la influencia del torio debería ser mínima. Por esta razón, pensamos que lo más probable era que el tensioactivo fuera el que de alguna manera, produjese la intensificación del color que anteriormente se ha indicado.

Efectivamente, puede comprobarse en la figura 56

que se produce un aumento de la sensibilidad con la concentración del tensioactivo; esto puede ser debido a la formación de algún tipo de heteropoliácido ternario del que forme parte algún componente del tensioactivo. En este sentido hay que destacar que recientemente se han preparado algunos compuestos de este tipo en los cuales participan iones orgánicos, algunos de ellos con propiedades surfactantes[69].

A continuación describiremos las características experimentales de este método:

2.1.- Reactivos

Disolución stock de 20 mgr/dl de P. Disolver 0.8788 gr de K_2HPO_4 (Merck R.A.), desecado previamente a 110°C durante 2 horas, en un litro de agua.

Disolución de 10 gr/dl de albúmina bovina. Disolver 10 gr de albúmina bovina libre de fosfato en 100 cc de agua y añadir unas gotas de conservante.

Preparación de los patrones. En la siguiente tabla, se indica la preparación de una serie de patrones de fósforo de varias concentraciones comprendidas entre 0 y 8 mgr/dl para la preparación de la curva de calibrado.

TABLA 38

<u>Conc. de P</u> <u>(mgr/dl)</u>	<u>Vol. de disol.</u> <u>(20 mgr/dl de P)</u>	<u>Vol. de disol.</u> <u>albúmina</u>	<u>Agua dest.</u>
0	0.0	6	4.0
2	1.0	"	3.0
3	1.5	"	2.5
4	2.0	"	2.0
5	2.5	"	1.5
6	3.0	"	1.0
7	3.5	"	0.5
8	4.0	"	0.0

Monorreactivo

Este reactivo consiste en una disolución $2 \cdot 10^{-2}$ M de molibdato sódico, $8.2 \cdot 10^{-2}$ M en ácido nítrico y del 10% en laurilsulfato de trietanolamina. El pH de esta disolución debe ser próximo a 2. Conservada en frascos de polietileno, esta disolución es estable indefinidamente a temperatura ambiente. La absorbancia del reactivo a 390 nm es aproximadamente 0.150.

2.2.- Procedimiento

Manual

(1) Disponer 3 tubos de ensayo rotulados: Blanco de reacu

tivo (BR), Blanco de Suero (BS) y Muestra (M).

(2) Añadir 3 ml de reactivo en los tubos rotulados BR y M.

(3) Añadir 3 ml de agua destilada en el tubo BS.

(4) Pipetear 0.2 ml de agua destilada en el tubo BR.

(5) Pipetear 0.2 ml de la muestra en los tubos BS y M.

(6) Mezclar y leer las absorbancias de las disoluciones contenidas en los tubos a 390 nm.

(7) Restar a la absorbancia del tubo M las de los tubos BR y BS y llevar este valor a la curva de calibración.

Las medidas de absorbancia que se indican en este procedimiento manual, se han efectuado en un espectrofotómetro Bausch & Lomb Spectronic-710

Calibración

Para construir la curva de calibración se procede como se ha indicado anteriormente con los diferentes patrones de fósforo, usándose en estos casos como blanco de suero (BS) la disolución de 0 gr/dl de P indicada en la tabla 38.

Automático

Sistema Trace-III de Beckman. El programa utilizado fué el siguiente:

Tipo: punto final, longitud de onda: 390 nm, blanco: uno, blanco suero: uno, patrón: 1, conc. del patrón: 5.0, unidades: mgr/dl, vol. muestra: 0.05 ml, vol. reactivo: --

1.000, dispensar, tiempo en carrusel: 30 sec.

2.3.- Resultados

Influencia de la acidez

En la figura 57 se recogen las leyes de Lambert-Beer para el monorreactivo a diferentes pH. Como puede apreciarse, la sensibilidad del método aumenta con la disminución del pH. No obstante, no es aconsejable que el pH del medio sea inferior a 1.5, ya que en estas condiciones se produce la hidrólisis ácida de ciertos fosfoésteres, lo que da lugar a errores por exceso en las determinaciones.

Este efecto puede considerarse despreciable cuando el pH es próximo a 2. A esta acidez, por otra parte, se consigue una rápida solubilización de las proteínas con el tensioactivo indicado.

Influencia del tensioactivo

Como se indicó anteriormente (figura 56), la concentración del tensioactivo afecta a la formación del color. Aunque como puede apreciarse la sensibilidad aumenta con la concentración de éste, no es aconsejable que sea demasiado alta ya que se produciría gran cantidad de espuma haciendo incómodo su manejo. Hemos encontrado, que una concentración del 10% en tensioactivo es la idónea, tanto por sus propiedades fotométricas, como surfactan

tes.

Influencia de la longitud de onda

Aunque la máxima absorción de esta especie corresponde a longitudes de onda del UV, a fin de realizar las medidas de absorbancia en la región visible del espectro, se ha determinado la ley de Lambert-Beer del reactivo a diferentes longitudes de onda próximas al visible. Estos resultados se indican en la figura 58.

Linealidad

Como puede apreciarse de los resultados indicados en las figuras 56, 57, y 58, con este método y en las condiciones propuestas, se cumple la ley de Lambert-Beer hasta, al menos, 8 mgr/dl de fósforo inorgánico.

Precisión

A fin de estudiar la reproducibilidad del método, se preparó un pool de sueros mezclando 15 sueros frescos de pacientes. De éste, se tomaron 20 muestras y se analizaron por el procedimiento manual. Un análisis estadístico de los resultados dió como valor medio, 4.1 mgr/dl con una desviación estandar de ± 0.02 mgr/dl. El coeficiente de variación fué de 1.80%. Por tanto, la precisión de una medida fué de ± 0.05 para el 95% de nivel de confianza.

Exactitud

Empleando el procedimiento automático anteriormente descrito, se han analizado 30 sueros simultáneamente por el método propuesto y por el método colorimétrico de Drewes (Lab. Knickerbocker) [67]. Los resultados obtenidos se indican en la tabla 39.

En la figura 59 se representa la correlación entre ambos métodos; como puede apreciarse, no existen diferencias significativas entre ellos, ($t = 0.17$) en el nivel del 95%.

Interferencias

Los resultados obtenidos indican, que al igual que en otros métodos basados en la formación de 12-MoPA con o sin la etapa de reducción a AzMoP, sustancias tales como bilirrubina, fluoruros y ácido ascórbico, interfieren en las determinaciones de fósforo inorgánico por el presente método.

Es importante señalar la necesidad de evitar la hemólisis en los sueros, debido a la interferencia de los fosfoésteres presentes en los eritrocitos, lo que da lugar a errores por exceso en estas determinaciones.

TABLA XXXIX

<u>Suero nº</u>	<u>Mét. Propuesto</u>	<u>React. Comercial</u>
1	4.5	4.9
2	4.7	4.4
3	4.4	4.0
4	3.7	3.6
5	4.7	4.5
6	3.9	4.1
7	2.9	3.0
8	3.4	3.3
9	4.2	4.4
10	4.4	4.7
11	3.6	3.2
12	4.6	4.2
13	4.9	4.7
14	4.5	4.2
15	2.7	3.0
16	7.8	7.7
17	3.1	3.5
18	3.9	3.9
19	3.9	3.9
20	3.8	3.6
21	4.0	4.2
22	4.0	3.9
23	3.4	3.9
24	3.4	3.5
25	2.9	2.9
26	3.0	3.1
27	4.1	3.8
28	4.2	3.9
29	4.2	4.0
30	5.4	5.0

FIGURA 56.- Variación de la sensibilidad con la concentración de tensioactivo.

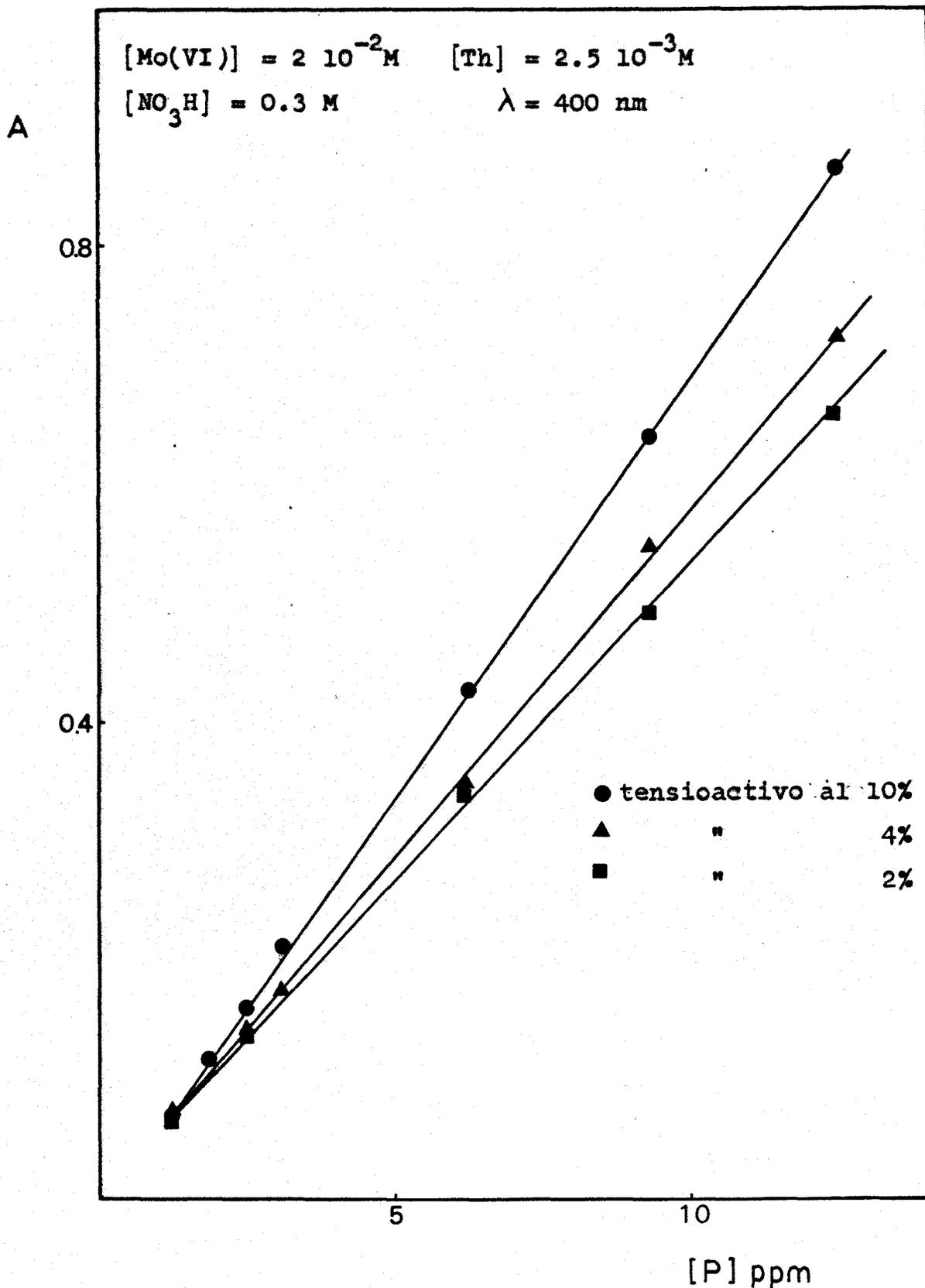


FIGURA 57.- Monorreactivo. Variación de la sensibilidad con el pH
 $\lambda = 390 \text{ nm}$

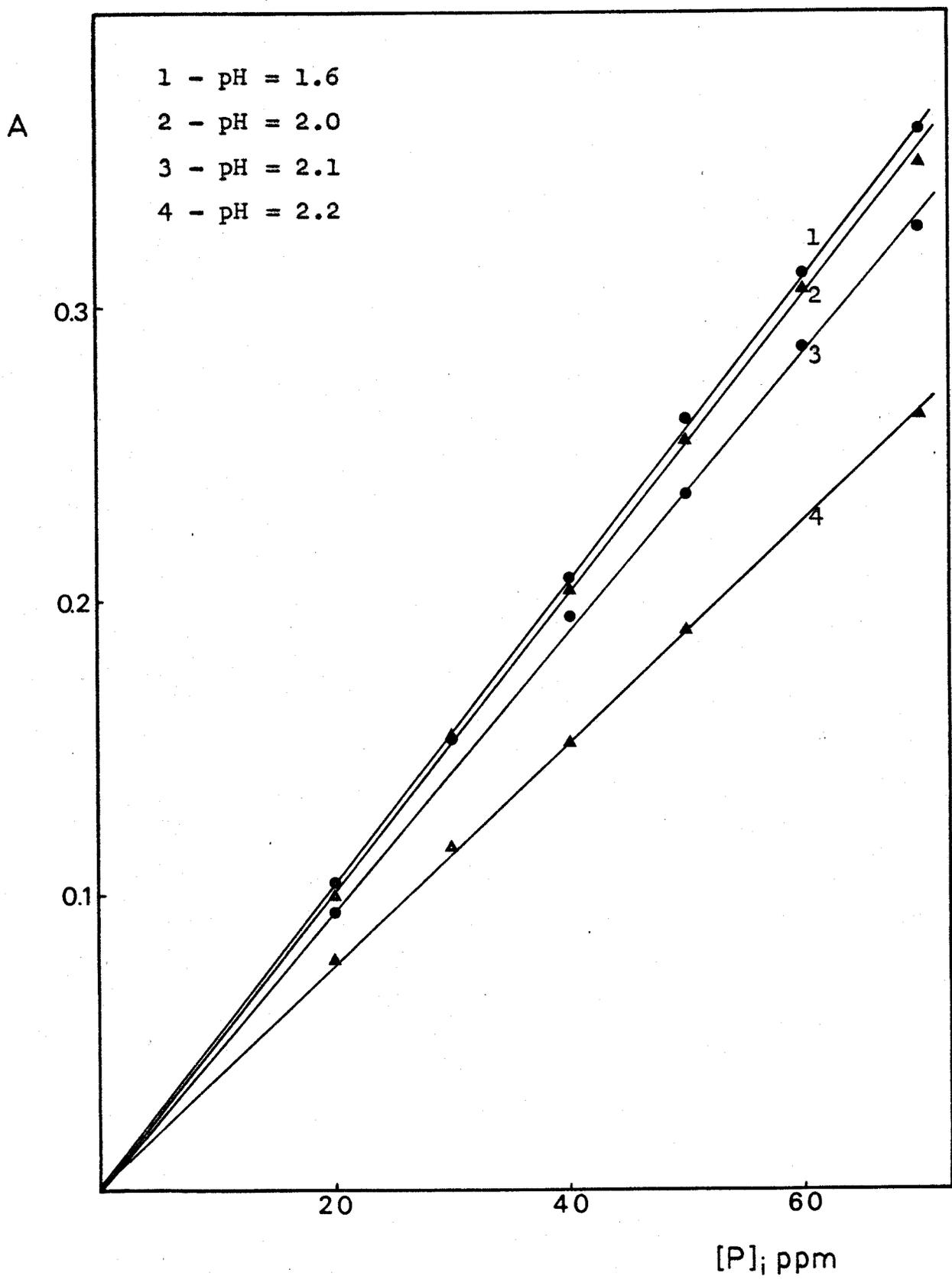


FIGURA 58.- Monorreactivo. Variación de la sensibilidad con la longitud de onda.

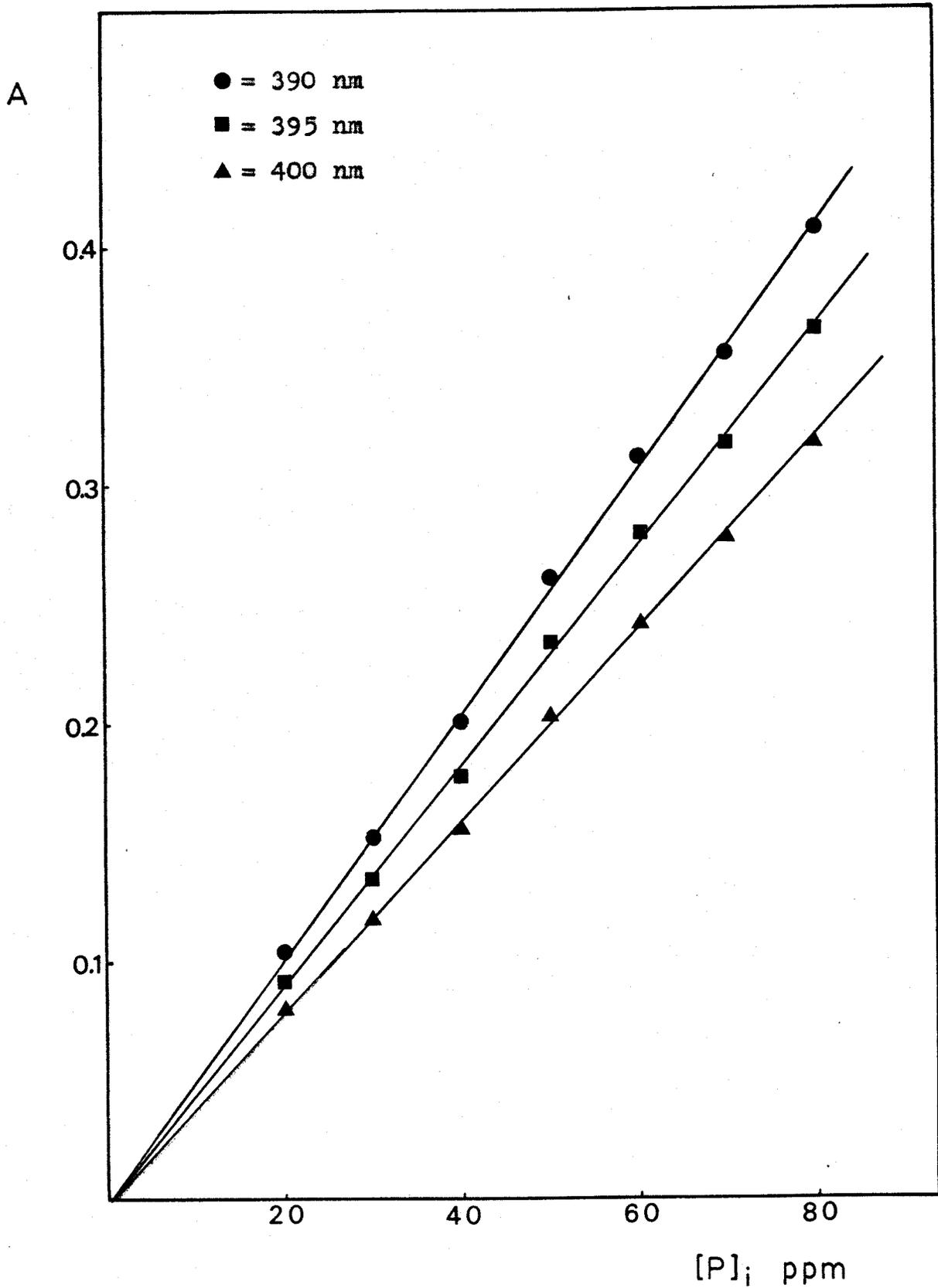
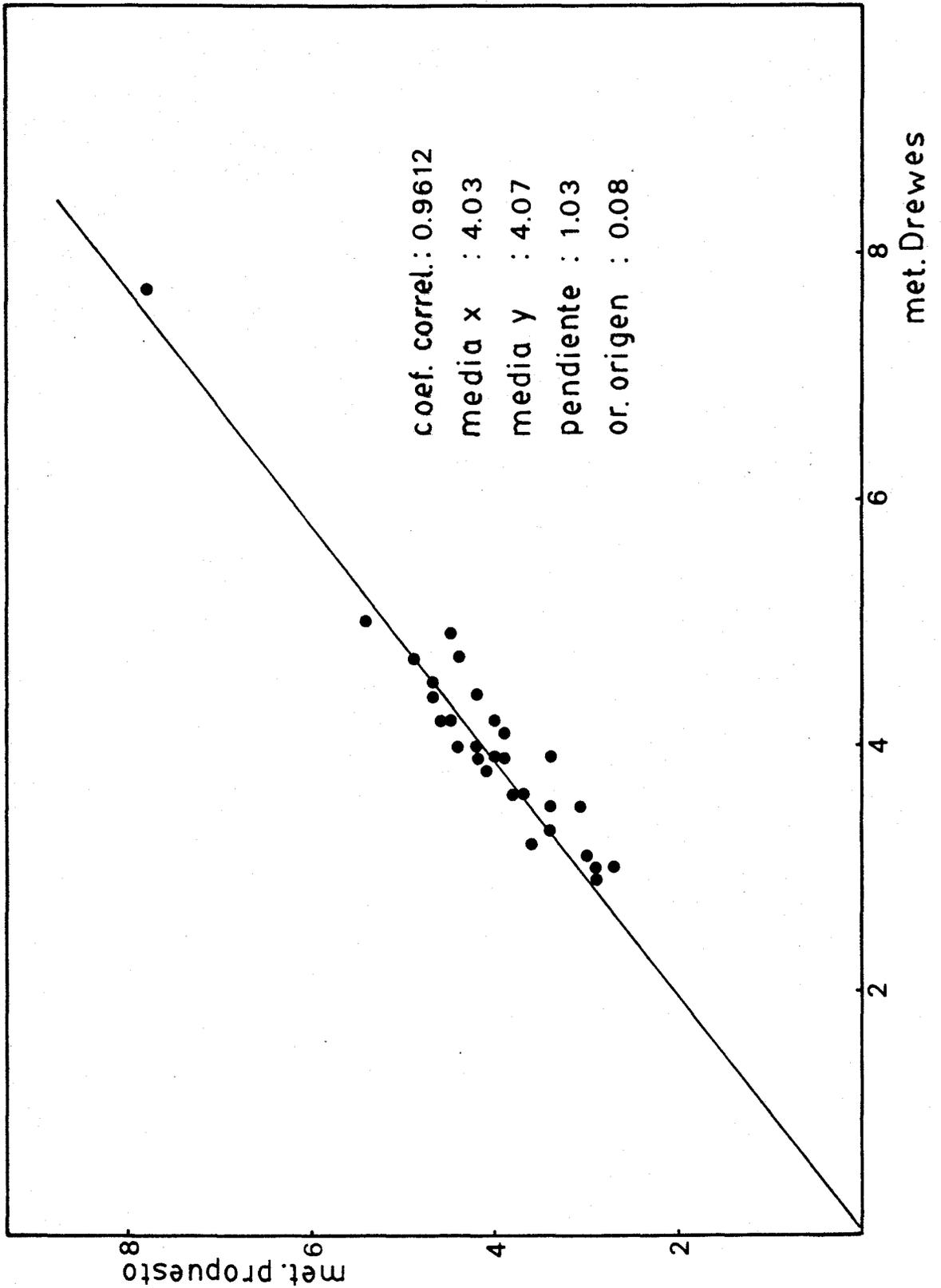


FIGURA 59.- Correlación entre el método propuesto y el método de Drewes.



2.4.- Discusión del método

La eliminación de la etapa de reducción en este método supone una diferencia fundamental con respecto a la mayoría de los métodos convencionales. Esto permite eliminar los principales inconvenientes de estas técnicas, que generalmente van asociados a la reacción de reducción. Así, dado que la formación del ácido molibdofosfórico puede considerarse instantánea y que el color es estable durante horas, no hace falta ningún control del tiempo. Además, la eliminación de la etapa de reducción permite eliminar el reactivo reductor (generalmente inestable), que se utiliza en las técnicas usuales, lo cual reduce a uno el número de reactivos.

Este único reactivo presenta una estabilidad indefinida a temperatura ambiente sin necesidad de refrigeración. La solubilización de las proteínas se consigue mediante el surfactante Laurilsulfato de Trietanolamina que forma parte de su composición.

A 390 nm, el color desarrollado en la reacción cumple la ley de Lambert-Beer, hasta al menos 8 mgr/dl de fósforo, esto permite el uso de un único patrón en estas determinaciones. La sensibilidad del color se ve afectada por el pH y la concentración del tensioactivo; ésta aumenta al disminuir el pH y al aumentar la concentración del tensioactivo. Las condiciones óptimas han resultado ser de aproximadamente 2 para el pH y del 10% para la con

centración del tensioactivo.

La precisión y exactitud del método es comparable a la de los otros métodos de fosfatos normalmente utilizados en los laboratorios clínicos.

CONCLUSIONES

1) Los iones Th(IV) y Zr(IV) interfieren la formación y reducción del ácido 12-molibdofosfórico. Estas interferencias son debidas a la formación simultánea de los heteropoliácidos mixtos 12-molibdotorofosfórico ----- (12-MoThPA) y 12-molibdocirconofosfórico (12-MoZrPA).

La existencia individual de estos heteropoliácidos puede justificarse a partir de los siguientes resultados experimentales:

- a) Aumento de las absorbancias de las disoluciones de 12-MoPA en presencia de Th(IV) y Zr(IV).
- b) Aumento de la estabilidad con respecto al pH.
- c) Posibilidad de separación por procedimientos de extracción.
- d) Existencia de una relación estequiométrica definida $\text{Mo(VI)}_t : \text{PO}_4^{3-} : \text{Me(IV)}$ de 6:1:1.
- e) Diferentes constantes de formación.
- f) Diferentes velocidades de reducción.

2) Los resultados estequiométricos confirman la hipótesis, formulada previamente por otros autores, de que la especie de Mo(VI) que participa en los equilibrios de formación de estos heteropoliácidos, es un dímero catiónico.

3) La similitud entre los resultados estequiométricos, cinéticos y espectros de absorción, hacen suponer una analogía estructural entre el 12-MoPA y los heteropoliácidos mixtos.

4) Los resultados cinéticos obtenidos para las reacciones de reducción de estos heteropoliácidos son consistentes con un esquema de reacción en el cual la reducción del heteropoliácido está precedida de un preequilibrio de formación, pudiendo considerarse, durante gran parte de la reacción, estacionaria la concentración de éste.

5) Las reacciones de formación y reducción de los heteropoliácidos mixtos pueden servir de base para la determinación analítica de fosfato, torio y circonio. Con respecto al primero, los métodos basados en la formación del 12-MoThPA presentan las siguientes ventajas en relación con los métodos convencionales basados en el 12-MoPA: mayor sensibilidad, mayor estabilidad a pH superiores y menor riesgo de interferencias.

6) la utilización de Laurilsulfato de Trietanolamina como agente surfactante permite la elaboración de un método de determinación de fósforo en sueros como 12-MoPA, directo, rápido, de reactivo único estable y fácilmente automatizable, que no necesita desproteínización previa. Este método es comparable en cuanto a sensibilidad, precisión y exactitud, a los métodos convencionales basados en la reducción del 12-MoPA.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- (1) W. RIEMAN y J. BEUKENKAMP,
"Treatise on Analytical Chemistry"
I.M. Kolthoff and P.J. Elving, Eds,
Part II, Vol 5, Wiley, New York,
1961, p. 317 a 402.
- (2) R. HENRY,
"Clinical Chemistry. Principles and
Techniques" 2nd Edition, Harper & Row,
New York, cap. 19, p. 720-723.
- (3) A.C. JAVIER, S.R. CROUCH y H.V. MALMSTADT,
Anal. Chem., 40, 1922 (1968).
- (4) P.M. BECKWITH, A. SCHEELINE y S.R. CROUCH,
Anal. Chem., 47, 1930 (1975).
- (5) S.R. CROUCH y H.V. MALMSTADT,
Anal. Chem., 39, 1084 (1967).
- (6) H.D. GOLDMAN y L.G. HARGIS,
Anal. Chem., 41, 490 (1969).
- (7) WADELIN y G.W. MELLON,
Anal. Chem., 25, 1668 (1953).
- (8) K. MURATA, Yu YOKOYAMA y S. IKEDA,
Anal. Chim. Acta, 48, 349 (1969).
- (9) M. JEAN,
Anal. Chim. Acta, 31, 24 (1964).
- (10) B.L. MADISON y J.C. GUYON,
Anal. Chem., 39, 1706 (1967).
- (11) R.M. VEITSMAN,
Zabod. Lab., 26, 927 (1960).
- (12) Yu F. SHKARAUSKII
Russ. J. Inorg. Chem., 11, 64 (1966).

- (13) T.J.R. WEAKLEY,
"Structure and Bonding" Ed. Dunitz J. D., Springer-Verlag Berlin 1974
Vol 18, p. 131-177.
- (14) L.G. HARGIS,
Anal. Chem., 42, 1494,1497 (1970).
- (15) R.W. HUNT y L.G. HARGIS,
Anal. Chem., 49, 779 (1977).
- (16) J.W. MELLON,
"A comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry"
Longmans, Green and Co, London 1913,
Vol XI, p. 659.
- (17) H.J. EMELEUS y J.S. ANDERSON
"Modern Aspect of Inorganic Chemistry" London 1960, p. 325.
- (18) P. PASCAL,
Editor, "Nouveau Traite' De Chimie Minerale" Vol XIV, "Heteropolyacids"
by L. Malaprade, p. 903, Masson et Cie, Paris 1959.
- (19) J.F. KEGGIN,
Proc. Roy. Soc., 144, 75 (1934).
- (20) R. EVANS,
"Perpectives in Structural Chemistry"
Ed. Dunitz, J. Wiley Sons, N. York
(1971), Vol IV, p. 1.
- (21) P. SOUCHAY,
a) "Polyanions et polycations" Paris:
Gautiers-Villars 1963.

b) "Ions minéraux condensés" Paris:
Masson 1969.

- (22) D.L. KEPERT,
"Comprehensive Inorganic Chemistry"
Ed. Trotman-Dickenson, A.F., Pergamon Press. Oxford 1963, Vol 4, p.656
- (23) Y. SASAKI, I. LINDQVIST y L.G. SILLEN,
J. Inorg. Nucl. Chem., 9, 93 (1959)
- (24) Y. SASAKI y L.G. SILLEN,
Acta Chem. Scand., 18, 1014 (1964).
- (25) J. AVESTON, E.W. ANACKER y J.S. JOHNSON,
Inorg. Chem., 3, 735 (1964).
- (26) W. P. GRIFFITH y P.J.B. LESNIAK,
J. Chem. Soc. (A), 1066 (1969).
- (27) M. HAERINGER y J.P. SCHWING,
Bull. Soc. Chim., 708 (1967).
- (28) P. LAGRANGE y J.P. SCHWING,
Bull. Soc. Chim., 718 (1967).
- (29) A. GOIFFON y B. SPINNER,
Bull. Soc. Chim., 1081 (1977).
- (30) F. CHAUVEAU, P. SOUCHAY y R. SCHAAL,
Bull. Soc. Chim. 1190 (1959).
- (31) P. SOUCHAY y J. FAUCHERRE,
Bull. Soc. Chim. 355 (1951).
- (32) L. PETTERSSON,
Acta Chem. Scand., 25, 3 (1971).
- (33) L. PETTERSON,
Chem. Scripta, 7, 145 (1975).

- (34) L. LYHAMN y L. PETERSON,
Chem. Scripta, 12, 142 (1977).
- (35) L. LYHAMN,
Tesis, Univ. Umea, 1980.
- (36) G.C. DELME y M.G. MELLON,
Anal. Chem., 35, 1382 (1963).
- (37) J.C. GUYON y L.J. CLINE,
Anal. Chem., 37, 1778 (1965).
- (38) C. TOURNE y G. TOURNE,
Bull. Soc. Chim., 1124 (1969)
- (39) C. TOURNE,
C.R. Acad. Sc. Paris, t. 266,
p. 702-704 (1968).
- (40) C. TOURNE y G. TOURNE,
C.R. Acad. Sc. Paris, t.266,
p. 1363-1365 (1968).
- (41) T.J.R. WEAKLEY,
J.C.S. Dalton Trans., 341 (1973).
- (42) S. OSTROWESTKY,
Bull. Soc. Chim. 1003 (1964).
- (43) R. MASSART y G. HERVE,
Revue Chim. Minerale, 5, 501 (1968).
- (44) M.T. POPE y OTROS,
Inorg. Chem., 5, 1249 (1966)
ibid. 6, 1147,1152 (1967).
- (45) M.T.POPE y OTROS,
Inorg. Chem., 9, 662-667 (1969).
- (46) L.P. KAZAUSKY y M.A. FEDOTOV,
J.C.S. Chem. Comm. 644 (1980).

- (47) D.A. SKOOG y D.M. WEST,
"Análisis Instrumental" Ed. Intera-
mericana, p. 105 (1975).
- (48) A.A. FROST y R.G. PEARSON,
"Kinetic and Mechanism" 2d Ed.,
John Wiley y Sons, Inc., New York
1961.
- (49) E.A. GUGGENHEIM,
Phil. Mag., 2, 538 (1926).
- (50) A.K. BABKO,
Talanta, 15, 721 (1968).
- (51) "Lange's Handbook of Chemistry" Ed. J.A. Dean,
Mc Graw Hill 2nd Edn 1973.
- (52) V.N. MOLCHANOV, I.V. TATJANINA, E.A. TORCHENKORA
y L.P. KAZAUSKY,
J.C.S. Chem. Comm., 93 (1981).
- (53) M.F. TIKHONOV y V.S. KOLTUNOV,
Russ. J. Phys. Chem., 53, 1143 (1979).
- (54) M. DIXON y E.C. WEBB,
"Enzymes", Academic Press, New York,
p. 347, 1964.
- (55) D.M.H. KERN,
J. Am. Chem. Soc., 76, 1011 (1954).
- (56) R.R. GRINSTEAD,
J. Am. Chem. Soc., 82, 3464 (1960).
- (57) V.K. RUDENKO y L.I. ZHUKOVA,
Russ. J. Phys. Chem., 51, 1411 (1977).
- (58) A.I. SCOTT,
Quart. Rev., 19, 1 (1965).

- (59) D.H. EVANS,
Accounts Chem. Res., 10, 314 (1977).
- (60) J. HIDALGO,
Tesina Univ. Sevilla, Sept. 1977.
- (61) H.L. PARDUE,
Clin. Chem., 23, 2189 (1977).
- (62) G.E. MIELING y H.L. PARDUE,
Anal. Chem., 50, 1611 (1978).
- (63) F.A. COTTON y G. WILKINSON,
"Química Inorgánica Avanzada"
Ed. Limusa Wiley, México 1969
p. 984 y 1124.
- (64) M.H. FLETCHER y R.G. MILKEY,
Anal. Chem., 28, 1402 (1956).
- (65) P.A. DREWES,
Clin. Chim. Acta, 39, 81-88 (1972).
- (66) J.F. GOODWIN,
Clin. Chem., 16, 776 (1970).
- (67) A. ATKINSON, A.D. GATENBY y A.G. LOWE,
Biochim. et Biophys. Acta,
320, 195-204 (1973).
- (68) E.M. GINDLER y R.T. ISHIZAKI,
Clin. Chem., 15, 807 (1969).
- (69) F. ZONNEVIJLLE y M.T. POPE
J. Am. Chem. Soc., 101, 2731 (1979).

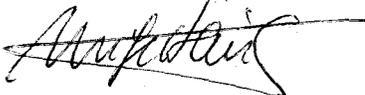
UNIVERSIDAD DE SEVILLA

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

Reunido el Tribunal integrado por los abajo firmantes
en el día de la fecha, para juzgar la Tesis Doctoral de
D.ª María Asunción Melián Pérez
titulada "Estudio de la formación, reducción y aplicaciones
analíticas de los heteropolinidos: 12-molibdato fosfórico, 12-mo-
libdato fosfórico y 12-dibodocincato fosfórico."
acordó otorgarle la calificación de Sobresaliente cum
Laude

Sevilla, uno de abril 1982

El Vocal,



El Vocal,



El Vocal,



El Presidente,



El Secretario,



El Doctorado,

