

R-6504

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

FACULTAD DE FARMACIA

CATEDRA DE BROMATOLOGIA, TOXICOLOGIA
Y ANALISIS QUIMICO APLICADO

ESTUDIO DE LA GLIOXAL BIS(4-FENIL-3-TIOSEMICARBAZONA)
COMO REACTIVO ANALITICO. DETERMINACION ESPECTROFOTO-
METRICA DE PALADIO Y COBRE.

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
FACULTAD DE FARMACIA
BIBLIOTECA

Trabajo presentado para aspirar
al Grado de Doctor en Farmacia
por la Lda Ana M^a Jiménez Moreno

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'A. Jiménez Moreno', located at the bottom right of the page.

JOSE MARIA TRILLO DE LEYVA, CATEDRATICO DIRECTOR DEL
DEPARTAMENTO DE QUIMICA INORGANICA Y FISICO-QUIMICA DE
LA FACULTAD DE FARMACIA DE LA UNIVERSIDAD DE SEVILLA,

CERTIFICO: Que la presente Memoria, titulada: ESTUDIO
DE LA GLIOXAL BIS(4-FENIL-3-TIOSEMICARBAZONA) COMO REAC-
TIVO ANALITICO. DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE PA-
LADIO Y COBRE, que presenta D^a Ana M^a Jiménez Moreno, ha
sido realizado en la Cátedra de Bromatología, Toxicología
y Análisis Químico Aplicado, bajo la dirección del Profe-
sor Titular Dr. D. Agustín Garcia Asuero, durante el tiem-
po exigido y reuniendo los requisitos necesarios para este
tipo de trabajos.

Y para que conste, expido y firmo la presente certi-
ficación en Sevilla, a veintiuno de Junio de mil novecien-
tos ochenta y cinco

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'J. M. Trillo de Leyva'. The signature is stylized with large loops and a long horizontal stroke at the bottom.

AGUSTIN GARCIA ASUERO PROFESOR TITULAR -ENCARGADO
DE LA CATEDRA DE ANALISIS QUIMICO APLICADO Y BRO-
MATOLOGIA DEL DEPARTAMENTO DE BROMATOLOGIA, TOXI-
COLOGIA Y ANALISIS QUIMICO APLICADO DE LA FACULTAD
DE FARMACIA DE LA UNIVERSIDAD DE SEVILLA,

CERTIFICO: Que la presente Tesis Doctoral, titulada:
ESTUDIO DE LA GLIOXAL BIS(4-FENIL-3-TIOSEMICARBAZONA).
DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE PALADIO Y COBRE,
que presenta la Lda Ana M^a Jiménez Moreno, ha sido
realizada en esta Cátedra bajo mi dirección, reunien-
do a mi juicio, los requisitos exigidos en este tipo
de trabajos.

Y para que conste, firmo la presente certificación
en Sevilla, a veintiuno de Junio de mil novecientos
ochenta y cinco

AG Asuero

La autora de esta Memoria desea expresar su agradecimiento:

Al Profesor Dr. D. José María Trillo de Leyva por darme la oportunidad de llevar a cabo estas investigaciones.

Al Dr. D. Agustín García Asuero, por su eficaz dirección y el gran interés demostrado a lo largo de la realización de todo el trabajo.

Al Ldo. D. Gustavo González González, por la valiosa ayuda prestada en la elaboración de este trabajo y al Dr. D. Daniel Rosales Martínez por la ayuda prestada en la disolución de los catalizadores.

A los compañeros de la Cátedra de Bromatología, Toxicología y Análisis Químico Aplicado, que tanto han facilitado mi labor.

A mis padres,

A Manolo

INDICE

<u>INTRODUCCION</u>	1
<u>CAPITULO I.- TECNICAS EXPERIMENTALES Y METODOLOGIA GENERAL UTILIZADA</u>	24
I.1.- Reactivos y disoluciones empleadas.....	25
I.2.- Aparatos.....	26
I.3.- Métodos experimentales.....	27
- Síntesis del reactivo.....	27
- Solubilidad del reactivo en distintos solventes.....	27
- Espectro RMN del reactivo.....	28
- Espectros UV del reactivo a distintos valores de pH.....	28
- Estabilidad del reactivo a distintos pH, en disoluciones diluidas y en presencia de oxidantes y reductores.....	28
- Espectros UV del reactivo en distintos solventes.....	28
- Cálculo de las constantes de disociación.....	29
I.4.- Estudio de la reaccionabilidad con los iones metálicos.....	29
I.5.- Estudio de los sistemas GBPT-ión metálico: naturaleza de las reacciones.....	30
I.6.- Características fotométricas de los quelatos.....	31
<u>CAPITULO II.- ESTUDIO DEL REACTIVO</u>	33
II.1.- Síntesis del reactivo.....	34
II.2.- Solubilidad y espectros UV del reactivo en distintos solventes.....	35
II.3.- Espectro RMN.....	40
II.4.- Espectros UV del reactivo a distintos valores de pH.....	43
II.5.- Hidrólisis. Acción de oxidantes y reductores.....	44

<u>CAPITULO III.- EQUILIBRIO ACIDO-BASE DE LA GBPT</u>	61
- Equilibrio ácido-base de la GBPT.....	62
- Determinación del número de especies absorbentes en solución.....	80
- Evaluación gráfica del pK_{a1} de la GBPT.....	92
- Evaluación numérica del pK_{a1} de la GBPT mediante el método de Ingman extendido.....	117
- Determinación de pK_{a1} y pK_{a2} solapados de la GBPT.....	125
- Representación gráfica del coeficiente de reacción lateral.....	146
 <u>CAPITULO IV.- ESTUDIO DE LA REACCIONABILIDAD DE LA GBPT CON LOS IONES METALICOS</u>	 148
 <u>CAPITULO V.- DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE PALADIO (II) CON GBPT</u>	 177
Estudio del sistema Pd(II)-GBPT en la región azul del espectro.	
V.1.- Espectro de absorción y efecto del pH.....	179
V.2.- Efecto de la acidez y estabilidad.....	183
V.3.- Elección del solvente.....	190
V.4.- Efecto de la mezcla de los reactivos.....	193
V.5.- Cantidad óptima de reactivo.....	193
V.6.- Efecto de la temperatura.....	193
V.7.- Influencia de la edad del reactivo.....	194
V.8.- Naturaleza de los complejos.....	194
V.9.- Determinación espectrofotométrica de paladio.....	206
V.9.1.- Procedimiento recomendado para la deter- minación de paladio en medio ácido de pH 2,2.....	206

V.9.2.- Ley de Beer. Gráfico de Ringbom. Reproducibilidad.....	206
V.9.3.- Interferencias.....	217
V.9.4.- Eliminación de interferencias.....	217
V.9.5.- Determinación de paladio en muestras de catalizadores.....	224

Estudio del sistema Pd(II)-GBPT en la región amarilla
del espectro

V.10.- Espectro de absorción y efecto del pH.....	228
V.11.- Influencia y elección del solvente.....	235
V.12.- Naturaleza de la reacción.....	235
V.13.- Procedimiento recomendado para la determinación espectrofotométrica de paladio.....	242
V.13.1.- Ley de Beer. Gráfico de Ringbom. Reproducibilidad.....	242
V.13.2.- Estudio de las interferencias.....	249
V.13.3.- Determinación de paladio en cataliza- dores de Pd-Al ₂ O ₃	249

CAPITULO VI.- DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE COBRE(II)

<u>CON GBPT</u>	255
VI.1.- Espectro de absorción y efecto del pH.....	257
VI.2.- Influencia y elección del solvente.....	262
VI.3.- Influencia de la fuerza iónica.....	262
VI.4.- Orden de adición de los reactivos.....	262
VI.5.- Estabilidad.....	262
VI.6.- Estequiometría.....	267
VI.7.- Procedimiento recomendado para la determinación de cobre.....	271
VI.7.1.- Ley de beer. Gráfico de Ringbom. Sensibilidad.....	271

VI.7.2.- Reproducibilidad de los resultados.....	277
VI.7.3.- Interferencias.....	277
<u>RESUMEN Y CONCLUSIONES FINALES</u>	284
<u>REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS</u>	288

INTRODUCCION

En la presente Memoria se ha abordado el estudio de la Glioxal bis(4-fenil-3-tiosemicarbazona) (GBPT) como reactivo analítico espectrofotométrico (Fig. 1). El comportamiento de la GBPT en disoluciones diluidas y en distintos medios de pH, así como su conducta frente a oxidantes y reductores, la evaluación de las constantes de acidez y la reaccionabilidad frente a los iones metálicos se han determinado con objeto de evaluar su utilidad como posible reactivo analítico espectrofotométrico.

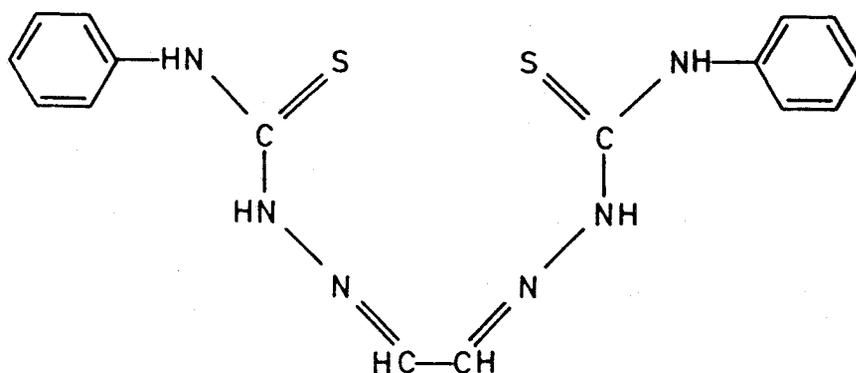


FIGURA 1. Glioxal bis(4-fenil-3-tiosemicarbazona)

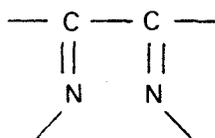
A la vista de los resultados obtenidos en el estudio de la reaccionabilidad se eligen dos sistemas Pd-GBPT y Cu-GBPT para su posterior estudio, proponiéndose sendos métodos de determinación espectrofotométrica de estos iones con el reactivo en cuestión. En una Memoria paralela (1) se ha llevado a cabo el estudio de la metilglioxal bis(4-fenil-3-tiosemicarbazona) (MGBPT), que puede emplearse satisfactoriamente en las determinaciones espectrofotométricas de indio y zinc. Poco a poco se van completando así las investigaciones emprendidas hace unos años por Asuero (2), bajo la dirección del Prof. Cano Pavón acerca de las aplicaciones analíticas de la biacetil bis(4-fenil-3-tiosemicarbazona), ligando

estrechamente relacionado con los dos reactivos previamente citados GBPT y MGBPT (3).

En la Memoria de Herrador (1) se ha situado este tipo de reactivos dentro del contexto de la gran familia de tipo tiosemicarbazonas en general y de las ditiosemicarbazonas en particular. El anillo fenilo al final de la cadena de tiosemicarbacida constituye una parte vital de la estructura de estos reactivos, su presencia mejora considerablemente la capacidad quelatante de las feniltiosemicarbazonas con respecto a los correspondientes derivados de tipo tiosemicarbazona. En la introducción de la presente Memoria se sitúa este tipo de compuestos dentro del contexto general de las bases de Schiff derivadas del diacetilo (4). Precisamente, esta Memoria forma parte de una investigación sistemática que acerca de las bases de Schiff derivadas del diacetilo y compuestos relacionados se viene realizando desde Enero de 1977 en los laboratorios de nuestra Cátedra (5-8).

La introducción de la dimetilglioxima como reactivo analítico data de 1905 (9). Desde entonces, numerosos trabajos han aparecido acerca de las aplicaciones analíticas de las vic-dioximas (10-11). En general sorprendentemente, la atención prestada al uso de otras bases de Schiff derivadas del diacetilo en Análisis ha sido escasa. Las bases de Schiff derivadas del glioxal y metilglioxal han sido aún menos estudiadas. En la Figura 2 se recoge la estructura de las bases de Schiff derivadas del glioxal utilizadas como reactivos analíticos.

Cuando se mezclan soluciones acuosas o etanólicas de glioxal con sales ferrosas y un exceso de metilamina se desarrolla un color azul que cambia lentamente a otro rojo púrpura profundo (12). El color azul se destruye al acidificar, al contrario del rojo que permanece estable. Krumholz (12) supone que la coloración roja se debe al complejo ferroso de la correspondiente N-metil-imina, de acuerdo con Feigl (13) y Kuester (14). El complejo rojo muestra λ máx. a 554 nm con una absortividad molar de $8,8 \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. El sistema cromóforo es:



siendo al parecer de secundaria importancia si el grupo $>\text{C}=\text{N}$ pertenece o no a un anillo heterocíclico. Los espectros de absorción de los complejos ferrosos de la glioxal bis-N-metil-imina y de otras iminas deri-

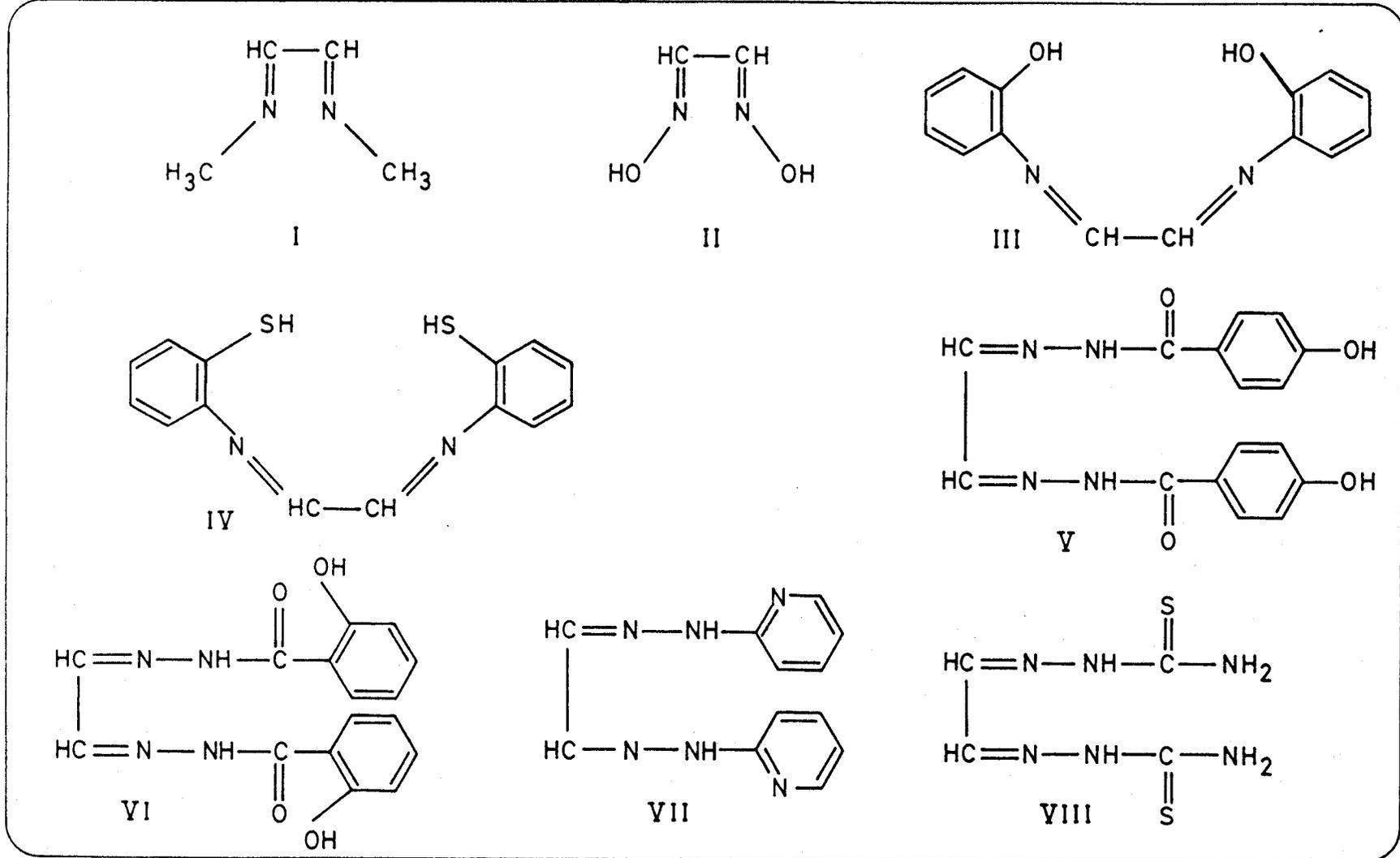


FIGURA 2.- Bases de Schiff derivadas del glioxal empleadas como reactivos analíticos. I.-Glioxal bis(N-metil-imina), II.-Glioxima, III.-Glioxal bis(2-hidroxi-anilo), IV.- Glioxal bis(2-mercaptoanilo), V.- Glioxal bis(hidroxi-benzoilhidrazona), VI.-Glioxal bis(saliciloilhidrazona), VII.-Glioxal bis(2-piridil-hidrazona), VIII.-Glioxal bis(tiosemicarbazona).

-vadas de α -dicetonas (metilglioxal, biacetilo, fenilglioxal y 1,2-ciclohexanodiona) son similares y recuerdan al de los complejos ferrosos del α - α dipiridilo y de la o-fenantrolina.

El níquel forma un precipitado amarillo, cristalino, característico con la glioxima, la precipitación es cuantitativa en medio amoniacal (15).

Si bien el uso de las dioximas en el Análisis Químico es amplio, hasta 1966 no se llevó a cabo la determinación espectrofotométrica de paladio con glioxima. El paladio reacciona con la glioxima (16) en una relación 1:2 para formar un quelato amarillo insoluble en agua, pero soluble en cloroformo que muestra un máximo de absorción a 397 nm. El pH óptimo para efectuar la extracción es de 1,0. Pt (II), Ir (III), Os (III) y fosfato producen interferencia positiva en la determinación de paladio, mientras que Fe (II) y (III) perturban negativamente. Las interferencias pueden eliminarse empleando AEDT como agente enmascarante.

La glioxima ha sido propuesta también como reactivo espectrofotométrico de cobalto (17) en medio tampón $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$. La absortividad molar del complejo formado es de $1,5 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 286,2 nm y el pH óptimo para la formación del complejo es de 8,5-9,5, cumpliéndose la ley de Beer entre 0,5 y 4 ppm. La interferencia debida a algunos cationes puede eliminarse mediante la adición de AEDT como agente enmascarante.

Conviene resaltar que el uso de la glioxal-dioxima como reactivo analítico no aparece mencionado en algunas revisiones (10,18-21), mientras que el uso de la formaldoxima -la monoxima más sencilla- en la determinación espectrofotométrica de manganeso es bien conocido (22).

En 1957, Bayer publica que el glioxal bis(2-hidroxianilo) (GBHA) forma sales complejas internas con los iones cobre, cobalto, níquel, cadmio, manganeso y uranilo (23-24). El glioxal reacciona con el o-aminofenol formando una base de Schiff (GBHA) que da un complejo rojo insoluble en agua con calcio. Esta reacción es empleada un año más tarde por Feigl y Goldstein (25) en la determinación tanto de glioxal como de o-aminofenol, con límites de detección de 1 y 25 μg respectivamente. El mismo año Goldstein y Stark-Mayer (26) proponen dicho reactivo como específico para el calcio, describiendo asimismo la obtención del ligando, aunque un método de obtención mejorado aparece más tarde publicado por Drewry (27). Cuando se añade una solución alcohólica de reactivo a una solución de iones calcio, bario o estroncio, seguida de la adición de hidróxido de sodio, se forma un precipitado rojo. Sin embargo, sólo el

compuesto de calcio es estable al carbonato de sodio. La influencia de Cd (II) que forma un complejo coloreado y de Co (II), Cu (II) y Ni (II) que si se encuentran en exceso consumen reactivo, puede eliminarse por enmascaramiento con cianuro; se logra así la especificidad y el límite de identificación es de $0,05 \mu\text{g}$ de calcio (26). Este ensayo es especialmente apropiado para la determinación de óxido de calcio en presencia de otros óxidos alcalinotérreos, así como en la detección de calcio en productos farmacéuticos. La I.U.P.A.C. recomienda asimismo este ensayo para la detección de calcio (28). West y Difee (29) proponen un ensayo sensible y específico para la detección de cadmio (límite de detección $0,05 \mu\text{g}$) con el uso de GBHA, que se lleva a cabo con una resina de cambio aniónico Dowex 2-X8 sobre la que el cadmio se concentra previamente como tetraioduro (CdI_4^{2-}). La adición simultanea de tres enmascarantes, tartrato (enmascara las reacciones de Pb y Tl (I) e impide la precipitación de los óxidos hidratados bajo las condiciones alcalinas del ensayo), tiosulfato (que enmascara Ag (I), Cu (II) y Au (III)) y fluoruro (que enmascara Fe (III), U (VI), Ca, Sr y Ba) permite la especificidad lograda. El glioxal bis(2-hidroxianilo) ha sido también propuesto como indicador en la determinación complexométrica de calcio (30), y más recientemente en las de cobalto (II), níquel (II), manganeso (II) y plata (I) (31). Dusek y Sedláček (32) han aplicado el procedimiento de Goldstein (30) a la determinación de calcio en leche.

Una determinación de cadmio ($0,025 - 1,25 \mu\text{g}$) en aleaciones y sales inorgánicas puede llevarse a cabo mediante la técnica de la estufa anular utilizando GBHA como reactivo analítico (33). Las interferencias de Ni y Co se eliminan con tiocarbonato. El sulfuro interfiere, y el fosfato si su contenido supera los $3 \mu\text{g}$. La mayor parte de los aniones y cationes comunes no interfieren por debajo de $30 \mu\text{g}$.

Resulta imposible dar aquí un resumen completo de todas las publicaciones que tratan acerca del uso espectrofotométrico del glioxal bis(2-hidroxianilo) y derivados. Se ha empleado en un cierto número de determinaciones, en especial de calcio, cadmio, uranio y cobre. Los trabajos pioneros en este sentido se encuentran incluidos en la Tabla 1. En particular, el color rojo brillante formado en solución alcohólica y a valores de pH elevados constituye la base de los métodos directos de determinación de calcio. Debido a dificultades en el uso de GBHA como reactivo de calcio (inestabilidad de las soluciones coloreadas por ejemplo) se han preparado derivados tratando de ver el efecto que ejercen diver-

TABLA 1

TRABAJOS PIONEROS ACERCA DEL USO ESPECTROFOTOMETRICO DEL GLIOXAL BIS(2-HIDROXIANILO) Y DERIVADOS

Autor/año	Cación	λ (nm)	pH	Ley de Beer	Comentarios	Ref.
Bayer y cols. (1959)	U(VI)	565	AcH/Ac ⁻ pH 4,62	1-40 $\mu\text{g/ml}$	El U se separa de otros iones a través de una columna rellena con el polímero obtenido por condensación de 2,4,6, triaminofenol y glioxal, eluyendolo posteriormente con ácido clorhídrico.	(34)
Kerr (1960)	Ca(II)	520	12,2-12,6	0-4 ppm	Manganeso en cantidad inferior a 50 ppm no interfiere.	(35)
Umland y Meckens- toc (1960)	Ca(II)	520-550	0,8N en OH ⁻	15-30 μg	El Ca se extrae en un medio cloroformo-hexanol (1:1)	(36)
Umland y Meckens- toc (1960)	U(VI)	460-590	12,5-13,0	50-150 μg	En ausencia de U (y AEDT) se puede determinar Cu de manera similar.	(37)

TABLA 1 (continuación)

Oi (1960)	Cd(II)	610	10,6-13,6	1-40 $\mu\text{g}/10\text{ml}$	El Cd puede ser determinado en presencia de 1 mg de Ni o Co por enmascaramiento previo con CN^- y desenmascaramiento posterior con HCHO. (38)
Bayer y cols. (1961)	U(II)	565	AcH/Ac^- pH 4,62	1-40 $\mu\text{g}/\text{ml}$	Cantidades de $\text{Cu} \leq \text{U}$, Fe y $\text{V} \leq 5$ veces U no interfieren. (39)
Willian y Wilson (1961)	Ca(II)	535	sol. alcal.	0-10 μg	Mg, -Sr, Fe no interfieren (40)
Leonard (1962)	Ca (II)	--	--	--	El método de Kerr es modificado y utilizado en la determinación de Ca en $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Los resultados son comparables con los obtenidos por fotometría de llama. (41)

-sos sustituyentes, así como su posición en el anillo sobre las características de esta clase de reactivos (42) (Tabla 2). El uso de reactivos del tipo glioxal bis(2-hidroxianilo) en la determinación de indio, selenio, telurio y uranio ha sido investigado por Leather (43).

El método directo de síntesis de una base de Schiff a partir de la condensación de una o-hidroxí, o-amino u o-mercaptoamino con un compuesto carbonilo origina a menudo una reacción indeseable debido al cierre de anillo que se produce con la aparición de un compuesto heterocíclico; recuerdese por ejemplo lo que ocurre en la síntesis de algunas ditiosemicarbazonas (44). Sin embargo, en presencia de algunos iones metálicos el compuesto heterocíclico se abre dando lugar al quelato de la base de Schiff correspondiente, de una manera cuantitativa. Es interesante resaltar la diferencia de comportamiento de la base de Schiff cuando el o-aminofenol es sustituido por o-aminobencenotiol (45).

El glioxal bis(2-mercaptoanilo) forma complejos coloreados de un color rojo profundo a violeta con oro (III), mercurio (II) y plata (I) en soluciones ácidas (46), mientras que en soluciones debilmente alcalinas se forman los complejos de otros iones metálicos. En particular, su selectividad hacia oro, plata y mercurio es notoria (47). Ch'i y col. (48) estudian la reaccionabilidad de aniones y cationes desde un punto de vista analítico con glioxal bis(2-mercaptoanilo), encontrando que la selectividad de este reactivo es algo más elevada que la del glioxal bis(2-hidroxianilo). Se forman complejos coloreados sólidos con plata (I), oro (III), cadmio (II), cobalto (II), cobre (II), mercurio (I), manganeso (II), talio (I) y torio (III) e iones molibdato y vanadato que son solubles en solventes orgánicos formando soluciones coloreadas que siguen la ley de Beer dentro de ciertos límites, por lo que pueden emplearse con propósitos analíticos. Las solubilidades del precipitado dependen del pH del medio. La propiedad reductora del grupo tiol confiere a esta molécula la capacidad de dar reacción positiva con molibdato, vanadato y fosfomolibdato. Como quiera que sea, la condensación del glioxal con 2-aminobencenotiol no conduce a la base de Schiff esperada (45). La estructura del producto de reacción (2,2'-bisbenzotiazolina) se representa en la Figura 3.

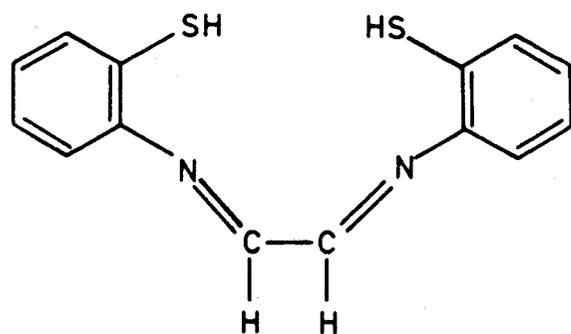
La manera en que el quelato metálico de la base de Schiff se forma a partir del reactivo heterocíclico puede explicarse según el mecanismo recogido en la Figura 4. El producto de condensación de 2-aminobencenotiol y glioxal responde solamente a la sal mercúrica y se ha empleado

TABLA 2
REACTIVOS DEL TIPO GLIOXAL BIS(2-HIDROXIANILO)

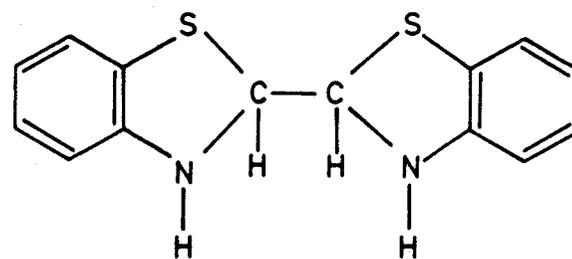
Compuesto	λ max(nm) ligando ^a	Complejo de Calcio ^b	Rango pH óptimo	log K (pH) Complejo (1:1)
Glioxal bis (2-hidroxianilo)	450	520 (rojo)	12,20 - 12,70	4,78 (12,30)
Glioxal bis (2-hidroxi-4-metilanilo)	460	520 (rojo)	12,20 - 12,70	5,08 (12,30)
Glioxal bis (2-hidroxi-5-metilanilo)	465	540 (violeta)	12,50 - 12,90	5,04 (12,30)
Glioxal bis (2-hidroxi-4,5-dimetilanilo)	475	540 (violeta)	12,20 - 12,70	5,26 (12,30)
Glioxal bis (2-hidroxi-5-cloroanilo)	460	540 (violeta)	12,20 - 12,70	4,40 (12,30)
Glioxal bis (2-hidroxi-5-tertamilanilo)	465	540 (violeta)	12,50 - 12,90	4,60 (12,50)
Glioxal bis (2-hidroxi-5-carbometoxianilo)	435	505 (rojo)	11,60 - 12,00	4,80 (11,80)

^a A pH 14,00

^b A pH 12,50



(a)



(b)

FIGURA 3.- (a) Glioxal bis(2-tioanilo), (b) 2,2'-bisbenzotiazolina

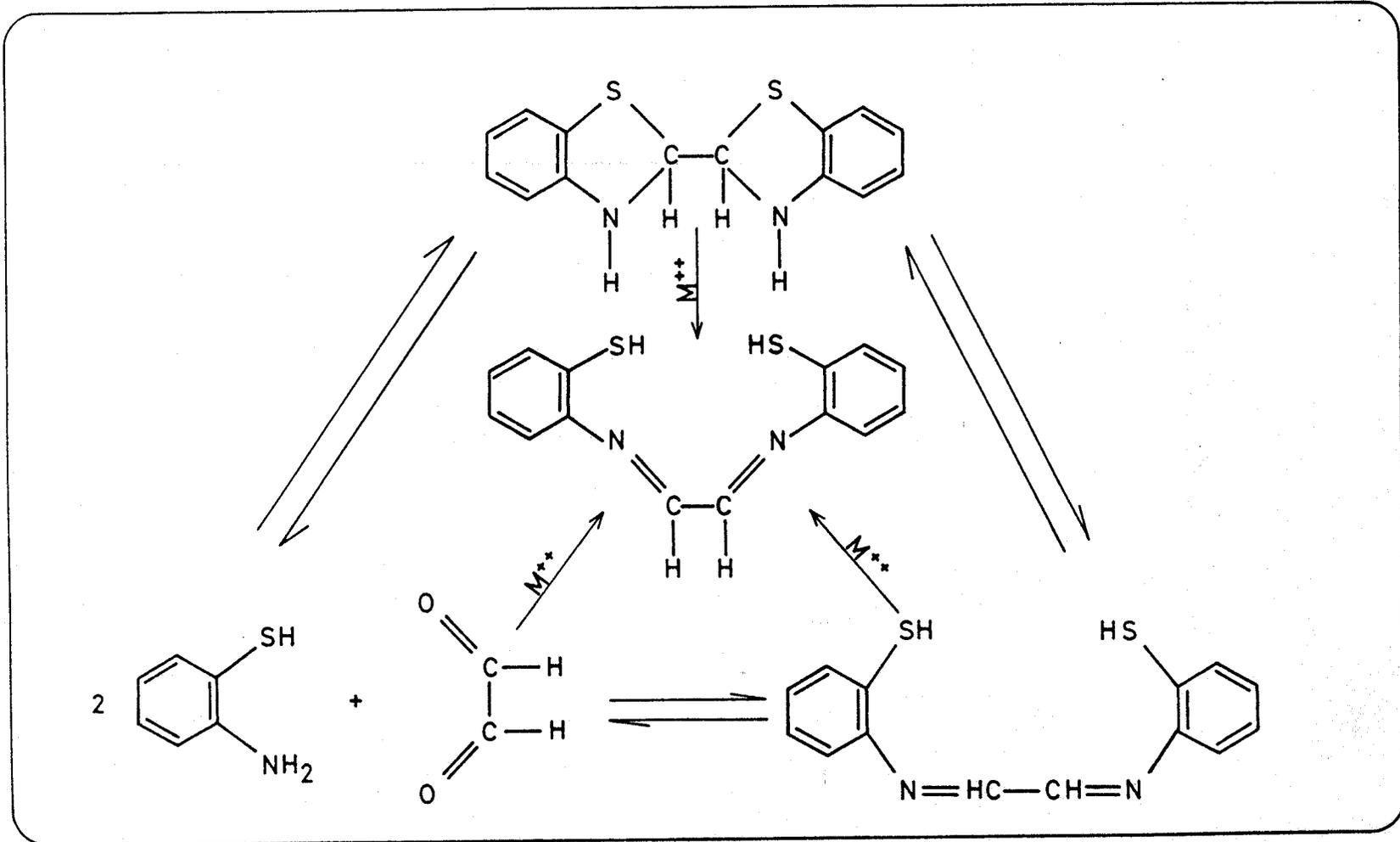


FIGURA 4.- Formación del quelato de la base de Schiff a partir del anillo heterocíclico.

en un ensayo específico de mercurio.

Indudablemente, el compuesto heterocíclico se abre en presencia de mercurio para dar el quelato de la base de Schiff correspondiente, lo que explica una mayor selectividad de la reacción. No obstante, vamos a respetar la nomenclatura dada por cada autor en esta introducción. Cuando una solución de glioxal bis(2-tioanilo) se añade a una solución acuosa de una sal mercúrica, seguida de la adición de hidróxido de sodio se obtiene un producto rojo (49) extraíble en cloroformo. Los límites de identificación son 0,5 y 5 μg en papel de filtro y tubo de ensayo, respectivamente. Resulta posible identificar 30 μg de mercurio (I) o 25 μg de mercurio (II) en presencia de 4.500 μg de Cu, Ni, Co o cloruro; 2.500 μg de yoduro, 900 μg de Pd (II) o 500 μg de Ag (I). Los aniones no interfieren a excepción del sulfuro que impide la reacción. El método puede aplicarse a la determinación de mercurio en productos farmacéuticos.

De la misma manera, una determinación extremadamente selectiva de mercurio (II) (de 0,03 a 0,96 μg) puede llevarse a cabo mediante la técnica de la estufa anular (50). Sulfuro interfiere, Cu y Ag (30 μg) también interfieren. El método empleado es muy selectivo en la determinación de mercurio en aleaciones y muestras inorgánicas.

Las características absorbentes de los quelatos metálicos del glioxal bis(2-mercaptoanilo) con zinc (II) y cadmio (II), así como las de la 2,2'-bisbenzotiazolina se encuentran recogidas en la Tabla 3.

El 2-aminobencenotiol mismo, ha sido empleado en un ensayo a la placa de glioxal con un límite de identificación por debajo de 0,008 μg dando color azul en medio clorhídrico. (51).

Se han publicado una serie de trabajos que tratan acerca de la identificación o determinación de glioxal por condensación con una amina aromática para dar la correspondiente base de Schiff. En el método semicuantitativo ideado por Glastore y Hickling (52) se precipita el glioxal como la 2,4-dinitrofenilhidrazona. El glioxal en solución neutralizada (azul timol como indicador) puede determinarse también por precipitación como su base de Schiff con ciclohexilamina (53), valorándose el exceso de ésta en el filtrado con HCl 0,1N.

Cuando se calienta glioxal con 2-hidracinobenzotiazol (que es soluble en ácidos inorgánicos) se obtiene un compuesto amarillo fluorescente. La reacción fluorescente es específica, y al parecer la hidrazona inicialmente formada sufre oxidación a un producto diazónico, siendo

TABLA 3
 ESPECTROS DE ABSORCION DE LA 2,2'-BISBENZOTIAZOLINA
 Y DE SUS QUELATOS DE ZINC Y CADMIO

Compuesto	Solvente	λ max. (nm)	log ϵ max
2,2'-Bisbenzotiazolina	Metanol	255 ^a	3,81
		315	3,93
Quelato de Zn (II)	Piridina	380	4,12
		590	3,56
Quelato de Cd (II)	Piridina	376	4,10
		575	3,64

^ahombro

este último responsable en parte del color y de la fluorescencia (54).

Una comparación de los métodos de detección por ensayos a la gota y de determinación espectrofotométrica de glioxal (Tabla 4) ha sido publicada por Sawicki y col. en 1962 (55).

A menudo resulta importante determinar glioxal cuando este está presente en sistemas biológicos, bien como producto de hidrólisis o como un producto intermedio en la oxidación de sistemas conteniendo solamente dos átomos de carbono adyacentes tales como trietanolamina. La 3-metil-2-benzotiazolina hidrazona fue sintetizada por primera vez por Besthorn (56) en 1910 e introducida en Análisis por por Sawicki (55) en el trabajo indicado anteriormente. Más tarde Blumenfeld propone (57) un método semicuantitativo para la determinación de glioxal. Dicho método es modificado por Newman (58) con objeto de evitar interferencias. Como resultado de estas determinaciones se llega a la descripción de un procedimiento cualitativo de determinación de glioxal en presencia de glicolaldehído y trietanolamina al nivel de partes por millón (en medio acuoso-orgánico), por formación de la diazina de la 3-metil-2-benzotiazolina hidrazona (59).

La oxidación con periodato es una técnica poderosa para la elucidación de la estructura de los carbohidratos. La determinación de glioxal en fragmentos dialdehídicos formados por oxidación de glicósidos típicos puede llevarse a cabo con 2,4-dinitrofenilhidracina (60). Las osazonas de otros α -hidroxialdehídos dan espectros de absorción similares a los de las bishidrazonas del glioxal. Este hecho dificulta la selectividad de la determinación cuando se emplean condiciones fuertemente ácidas en la oxidación periódica de los fragmentos de carbohidratos, debido a la aceleración en la formación de la osazona. Cuando se acopla el glioxal con hidracina bajo condiciones menos ácidas (pH 3,0) se elimina esta interferencia. El glioxal formado a partir de $1 \cdot 10^{-2}$ - $2 \cdot 10^{-1}$ μ moles de muestras de glicosido puede determinarse exactamente sin la interferencia de otros fragmentos producidos en la oxidación.

Las aroilhidrazinas reaccionan con los carbohidratos en solución alcalina formando productos coloreados que forman complejos con varios cationes metálicos (61-62) mostrando espectros de absorción y de fluorescencia característicos. Los productos de reacción son en realidad las aroilhidrazonas derivadas del glioxal y metilglioxal (63).

El calcio en los materiales biológicos incrementa la sensibilidad de los métodos de determinación de glucosa que dependen de la formación

TABLA 4

COMPARACION DE LOS METODOS DE DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE GLIOXAL

Reactivo	λ anal	ϵ $l \cdot \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$
1,2-dianilinoetano	555	$1,9 \cdot 10^3$
2-aminobenzenotiol	600	$2,4 \cdot 10^3$
2-hidracinobenzotiazol y fluorborato de p-nitro benceno-diazonio	605	$1,5 \cdot 10^4$
2,3-diaminofenazina	600	$2,3 \cdot 10^4$
3-metil-2-benzotiazolona hidrazona	664	$2,8 \cdot 10^4$
2,4-dinitrofenilhidracina	608	$6,5 \cdot 10^4$
4-nitrofenilhidracina	702	$9,7 \cdot 10^4$

de estas hidrazonas. Por tanto, las posibilidades de la glioxal bis (4-hidroxibenzoilhidrazona) y otras hidrazonas similares como reactivos analíticos colorimétricos y fluorimétricos de cationes metálicos (64) han sido investigadas. La glioxal bis(4-hidroxibenzoilhidrazona) (Tabla 5) ha sido propuesto para la determinación de calcio y cadmio en presencia de cianuro o citrato respectivamente, cuando otros cationes se encuentran presentes. La ley de Beer se cumple en el rango de 0 a 50 mM en la solución final para ambos cationes (para el quelato de calcio $\epsilon = 1,5 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ y para el de cadmio $\epsilon = 2,8 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 460 nm). El reactivo forma un quelato 1:1 con calcio (65) cuya constante de estabilidad es $8,1 \cdot 10^4$. La sensibilidad de esta reacción puede aumentarse de $3,2 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a $4,6 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; añadiendo un 30% de dimetilsulfoxido.

Algunas de las bases de Schiff empleadas en la determinación de glioxal podrían muy bien emplearse como reactivos analíticos. Por ejemplo, la osazona del glioxal (66) debe de comportarse como indicador de alta alcalinidad al igual que otras fenil y nitrofenilhidrazonas (67). Recientemente, reactivos del tipo benzotiazolilhidrazona se están empleando en Análisis Químico; la derivada de la biacetilmonoxima se ha utilizado en la detección (68) y determinación (69) espectrofotométrica de trazas de paladio, por extracción del complejo rojo 1:2 en cloroformo ($\epsilon = 5110 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a $\lambda_{\text{max}} = 560 \text{ nm}$). Una de las principales ventajas del método propuesto es la gran tolerancia para con los iones extraños del grupo del platino.

El glioxal origina con 2-piridilhidracina al igual que el biacetyllo y la 1,2-ciclohexanodiona la osazona correspondiente (70). Las posibilidades analíticas de la glioxal bis(2-piridilhidrazona) como reactivo espectrofotométrico en la determinación de iones metálicos han sido consideradas (71).

No existe duda alguna de que la base de Schiff derivada del glioxal más estrechamente estudiada ha sido la glioxal ditiosemicarbazona (GDT). Las ditiosemicarbazonas fueron estudiadas en primer lugar por Bahr, quien al miembro más sencillo del grupo, la ditiosemicarbazona del glioxal dió el nombre trivial de tiazona (72), nombrando a las demás como derivadas de la misma. La actividad biológica de la GDT ha sido estudiada (73). La GDT ha sido propuesta por Budesinsky y Svec (74) para la determinación espectrofotométrica de plata (I) y mercurio (II). Los complejos amarillos hipsocrómicos formados por la GDT con plata y

TABLA 5

GLIOXAL BIS(4-HIDROXIBENZOIL-HIDRAZONA) EN PRESENCIA DE EXCESO DE CATION

Grupo aroil ^a	Catión	λ max (nm)	$\epsilon \cdot 10^4$	Concentración de catión
4-hidroxibenzoil	--	374	4,9	--
	Mg	374	4,8	20 mM
	Ca	429	4,1	20 mM
	Cd	442	4,0	100 uM
	La	372 ^b	4,4	100 uM

^a concentración de aroilhidrazona 20 uM en 10 mM de NaOH

^b hombro en el espectro por encima de 400 nm

mercurio en el intervalo de pH de 1,0 a 7,0 muestran máxima absorción a 335 nm con absorptividades molares de $4,3 \cdot 10^4$ y $4,4 \cdot 10^4$ l mol⁻¹ cm⁻¹ respectivamente. Las determinaciones espectrofotométricas se llevan a cabo a pH $1,1 \pm 0,1$ en presencia de AEDT. De los 30 cationes y 15 aniones estudiados sólo bromuro, ioduro, tiocianato y tiosulfato interfieren a razones molares de 2,5 a 5 en la determinación de 0,2 µmol de plata (I) o mercurio (II). Los demás iones interfieren generalmente cuando alcanzan una razón molar de 150 con respecto a la de plata o mercurio.

La GDT ha sido también estudiada por González-Duarte (75-77) como parte de un estudio más detallado acerca de las propiedades analíticas y aplicaciones de las bistiosemicarbazonas derivadas de α-dicetonas. El comportamiento de la GDT fue estudiado en varios medios usando dimetilformamida-agua como solvente (20% de agua como máximo). La reaccionabilidad de la GDT es similar a la de la bencil bistiosemicarbazona. La GDT forma con zinc en dimetilformamida-agua solamente un complejo 1:1, a cualquier relación metal-ligando ($\epsilon = 10.327$ l mol⁻¹ cm⁻¹ a 455nm). La constante de equilibrio de la reacción entre zinc (II) y GDT, $H_2L + Zn^{++} = ZnL + 2H^+$, a 25°C y a una fuerza iónica 0,5M en dimetilformamida-agua (0,9% de agua v/v) tiene el valor de $\log \beta = 12,273$ (76).

Las propiedades complejantes de la GDT en dimetilformamida y en un 60% (v/v) de mezclas de dimetilformamida-agua han sido también estudiadas por Hoshi y Takao (79) proponiéndose la GDT como reactivo espectrofotométrico para la determinación de paladio en presencia de AEDT. El complejo azul ($\epsilon = 1,3 \cdot 10^4$ y $2,5 \cdot 10^3$ l mol⁻¹ cm⁻¹ a 385 y 600 nm respectivamente) se forma a pH 1,0-9,5. El pH final de la solución cuya absorbancia se mide debe ajustarse en el rango de 2,0-4,0. Los autores escogen el pico situado a 600 nm sacrificando sensibilidad, debido a que la absorción del reactivo es despreciable a esta longitud de onda y a que la selectividad aquí es más acusada, ya que numerosos complejos ión metálico-GDT absorben en la región amarilla del espectro. La determinación de 25,5 µg/25 ml de paladio (II) no es interferida por la presencia de 500 µg/25 ml de Ag (I) o Hg (II), 100 µg/25 ml de Pt (II), Fe (II) y (III), Co (II), Cu (II), Ni (II), Pb (II), Sn (II) y (IV), Ga (III) y Mo (VI), respectivamente. La GDT ha sido también empleada(80) como reactivo colorimétrico en cromatografía de capa fina inorgánica.

En 1972, Niederschulte y Ballschmiter (81) preparan una serie de derivados del glioxal y del diacetilo bis(4-fenil-3-tiosemicarbazona) variando el sustituyente fenilo (Fig. 5). La formación de los respectivos complejos con los reactivos mencionados se lleva a cabo en solución neutra o débilmente ácida, utilizando una solución del reactivo en acetato de etilo conteniendo un 5% de piridina. Los quelatos pueden separarse por extracción a varios pH o por cromatografía de capa fina sobre óxido de aluminio, sugiriéndose en el mencionado trabajo el uso de procedimientos espectrofotométricos con extracción (Tabla 6) en el rango de 1 ppm de catión.

No obstante, en el caso de la GBPT no existe estudio alguno acerca de las formas de equilibrio, constantes de acidez, comportamiento a diferentes valores de pH, efectos de los solventes orgánicos, relaciones metal-ligando, pH óptimo de formación de los quelatos coloreados o estabilidad, que tan importantes son en la Química Analítica que implica el uso de un reactivo. Tales investigaciones se han llevado a cabo en esta Memoria, desarrollándose asimismo dos métodos espectrofotométricos de determinación de paladio y otro para la determinación de cobre.

El complejo Pd (II)-GBPT presenta dos máximos de absorción, uno de los cuales posee una absorptividad molar elevada, mientras que el otro pico se encuentra separado de los máximos de absorción de los demás complejos de los iones metálicos de transición comunes. Esto, sugiere el uso de la GBPT para una determinación sensible (457 nm) o selectiva (635 nm) de paladio. La banda de la región amarilla se ha utilizado en la determinación de paladio en catalizadores (Pd-Al₂O₃) con buenos resultados, mientras que la banda de la región del azul se ha empleado en la determinación de paladio en diversos catalizadores.

El complejo rojizo formado por el cobre (II) con la GBPT presenta dos máximos de absorción a 407 y 513 nm y un hombro a 555 nm. Aunque el pico situado a 407 nm muestra una absorptividad molar elevada, se eligen las longitudes de onda a 513 y 555 nm para la determinación espectrofotométrica de cobre.

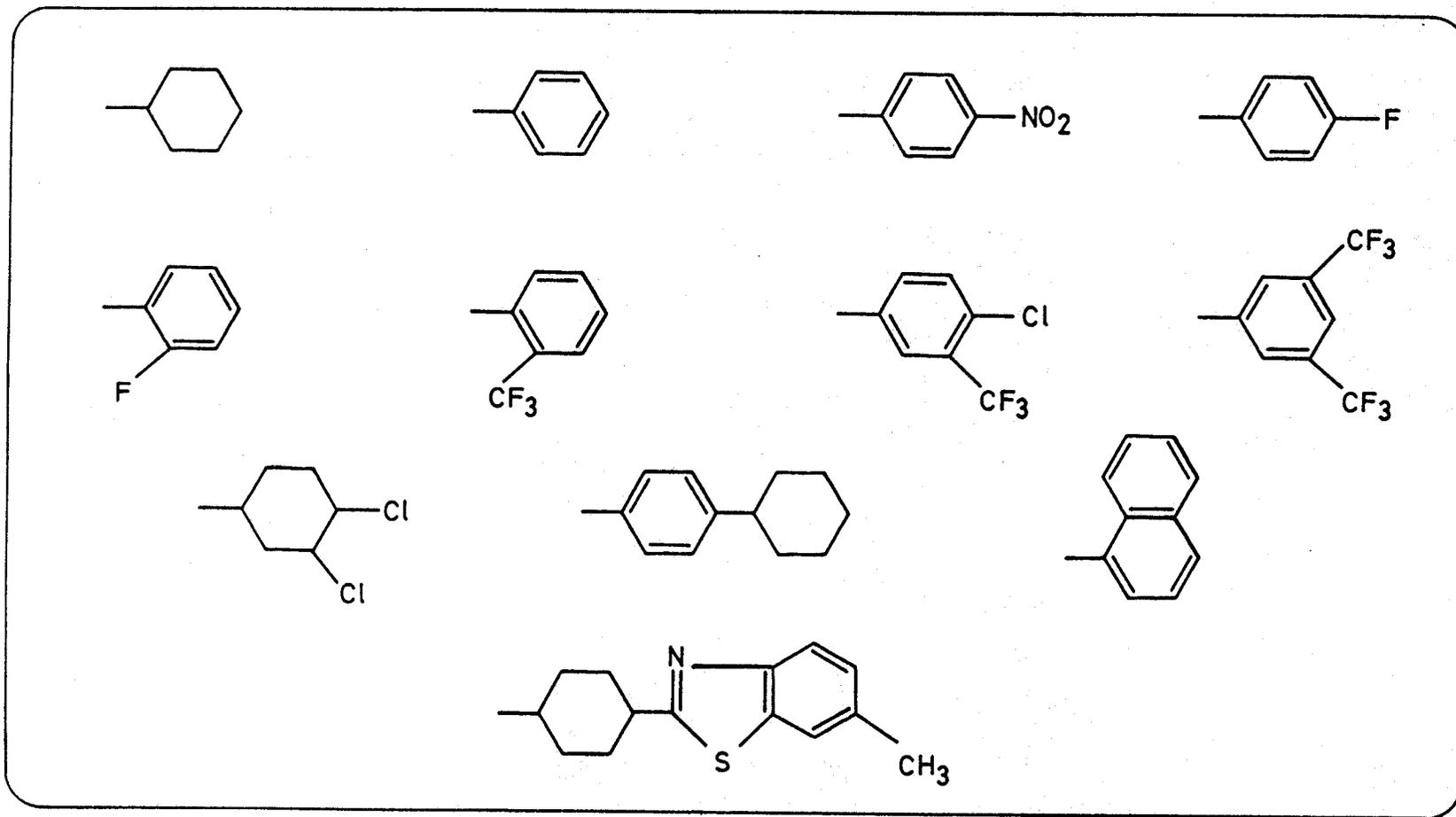


FIGURA 5.- Bis-tiosemicarbazonas 4-sustituidas. (81)

TABLA 6

CARACTERISTICAS ABSORBENTES DE LOS COMPLEJOS IONES METALICOS-GLIOXAL
BIS (4-FENIL-3-TIOSEMICARBAZONAS) SUSTITUIDAS

Cación	λ max (nm)	$\epsilon \cdot 10^{-3}$ $l \cdot \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	Comentarios
Cu (II)	500 - 510	7,30 - 17,78	
Hg (II)	450 - 460	9,27 - 23,07	Extraídos en cloro- formo, metilisobu- tilcetona y acetato de etilo
Pb (II)	450 - 460	7,10 - 13,47	
Zn (II)	450 - 470	3,68 - 17,05	

Los resultados obtenidos en esta Memoria indican que la glioxal bis(4-fenil-3-tiosemicarbazona) se comporta en un medio dimetilformamida-agua (60% de DMF) como un ácido diprótico con constantes de acidez solapadas y que puede emplearse ventajosamente en las determinaciones espectrofotométricas de cobre y paladio. Se amplía así por tanto, el campo de estudio de los compuestos de tipo tiosemicarbazona y en particular el de las feniltiosemicarbazonas, cuya introducción como reactivos analíticos data tan sólo de hace unos quince años.

CAPITULO I.- TECNICAS EXPERIMENTALES Y
METODOLOGIA GENERAL UTILIZADA

I.1.- REACTIVOS Y DISOLUCIONES EMPLEADAS

Las materias primas empleadas en la síntesis del reactivo proceden del comercio: Glioxal (Fluka-AG Buchs-SG) y Feniltiosemicarbáida (Fluka-AG Buchs-SG) y se han utilizado tal como se recibieron sin sufrir purificación.

Todos los reactivos comunes empleados fueron de grado analítico del tipo "para análisis", o de la pureza suficiente para el uso a que se destinaron.

En todo el trabajo experimental se han utilizado disoluciones del reactivo al 0,1% en dimetilformamida, si bien en determinadas experiencias como el estudio del reactivo y estequiometria de los quelatos se han usado otras de distinta concentración que se indicaran en cada caso.

Para el ajuste de pH se han empleado generalmente soluciones de ácidos clorhídrico o perclórico, e hidróxidos de sodio o potasio de distinta concentración. No obstante, en los casos en que fue necesario se utilizaron las siguientes soluciones reguladoras:

- Solución reguladora de pH 4,50. Se disuelven 56 g de acetato sódico trihidrato en agua destilada, se añaden 30 ml de ácido acético glacial y se diluye a 1 l con agua destilada (82).

- Solución reguladora de pH 10,00. A 500 ml de una solución 0,5 M en ácido bórico y 0,5 M en cloruro potásico se le añaden 437 ml de hidróxido sódico 0,5 M, diluyéndose a continuación la mezcla hasta 1 l con agua destilada (83).

- Solución reguladora de pH 10,00. Se mezclan 70 g de cloruro amónico disueltos en 200ml de agua con 570 ml de amoníaco concentrado, posteriormente la mezcla se diluye a 1 l con agua destilada (84).

Otras soluciones reguladoras empleadas fueron preparadas siguiendo las técnicas convencionales descritas en la bibliografía (85).

Asimismo, se han utilizado las siguientes disoluciones de iones metálicos:

- Disolución de Cu(II) de 1,2657 g/l, cuya concentración se determina iodométricamente por el método de Haen-Low (86).

- Disolución de Pd(II) de 0,590 g/l, valorada gravimétricamente con dimetilglioxima (87)

Otras disoluciones de cationes y aniones utilizadas estaban dis-

-ponibles en nuestro Departamento, procedentes de investigaciones previas. Por dilución cuidadosa de éstas con agua destilada se prepararon otras de menor concentración que se renovaban periódicamente.

En todo el trabajo experimental se ha utilizado agua destilada en aparato de vidrio, recogida en garrafas de polietileno y protegida del polvo atmosférico.

I.2.- APARATOS

Los espectros de absorción en la región ultravioleta-visible se han registrado en un espectrofotómetro Spectronic 2000 (Bausch & Lomb, Rochester), equipado con registrador gráfico XY Recorder. Ocasionalmente, se ha utilizado un espectrofotómetro Varian-Techtron modelo 635 D provisto de registro gráfico (*).

Para las medidas a longitud de onda fija en la región visible se utilizó el Spectronic 2000, así como un Spectronic 70 equipado con un lector digital Grigel CCD-1 y un registrador Omniscribe (Houston Instruments), este último empleado en las medidas de estabilidad de las muestras.

A lo largo de todo el trabajo se han utilizado cubetas de cuarzo o de vidrio de 1,0 cm de paso de luz.

Las pesadas que requerían exactitud se han llevado a cabo en balanzas analíticas marcas E. Mettler (Zurich) modelo Type H6, y Sartorius 2442. Las pesadas aproximadas se han realizado en un granatario monopláttilo Mettler P1210 y en un granatario de doble pláttilo convencional.

Para las medidas de pH se han utilizado los pH-metros Orison modelo 501 y ocasionalmente un Beckman 70, equipados ambos con electrodos combinados de vidrio-calomelanos. Los pH-metros han sido estandarizados empleando tampones acuosos de pH exactamente conocido (Orison, pH 4,00, 7,02 y 9,23; Beckman, pH 4,00, 7,00 y 10,01; Merk, pH 4,00, 7,00 y 10,00). Las medidas de pH se han realizado en un medio mixto agua-dimetilformamida, no habiendo sido corregidos los valores de pH al medio acuoso, por tanto, en la presente memoria utilizamos el término de pH para indicar la lectura observada en el pH-metro.

El espectro RMN del reactivo se ha realizado en un aparato Bruker Spectrospin.

(*) Agradecemos al Prof. D^o Claudio Fauli Trillo, Catedrático Director del Departamento de Farmacia Galénica la amabilidad mostrada al poner a nuestra disposición este espectrofotómetro.

Para el cálculo de las constantes de disociación del reactivo a partir de los datos espectrofotométricos A-pH, se han utilizado las calculadoras Texas Instruments programable 58 C de memoria continua y Texas Instruments 59, acopladas a una impresora modelo PC-100B. También se ha utilizado un ordenador personal Casio PB-700 y un ordenador Toshiba modelo PA7010E, equipado con pantalla Toshiba PA7150E.

Se ha empleado una estufa Kowel y las calcinaciones se han realizado en un horno Heron, ambos aparatos provistos de termostato y termómetro. Ocasionalmente se ha usado un horno de mufla Simon-Muller (850-1000°C).

Cuando fue necesario el calentamiento de las muestras se emplearon los baños Selecta Unitronic-320 y Lab-Master, termostatizados. También se ha utilizado un agitador magnético modelo Agimatic Selecta.

La separación de los precipitados se ha realizado por filtración a través de papel Albet de distinto tamaño de poro.

I.3.- METODOS EXPERIMENTALES

Síntesis del reactivo: Se ha realizado según la técnica descrita por A. G. Asuero y M. Gonzalez-Balairon (88). A 0,5 g de glioxal (disueltos en 20 ml de etanol) y 5,75 g de feniltiosemicarbacida (disueltos en 200 ml de etanol) se la añaden 4 gotas de ácido acético glacial. La mezcla se calienta en agitador magnético y ya en caliente aparece un precipitado de color amarillo.

Solubilidad del reactivo en distintos solventes: Se pesaron exactamente cantidades variables del reactivo (nunca inferiores a 50 mg) y se disolvieron con agitación intermitente a la temperatura ambiente del laboratorio en matraces aforados hasta obtener soluciones claras, que se guardaban de 2 a 3 días sin observarse indicios de precipitación resultando ser la dimetilformamida el disolvente de elección.

La solubilidad en soluciones acuoso-orgánicas se determinó según la técnica siguiente: en orden a evitar la precipitación del reactivo y poder fijar las condiciones óptimas del medio de reacción, se prepararon una serie de muestras en matraces de 25 ml con cantidades fijas de ligando y variando la proporción de dimetilformamida hasta obtener soluciones claras y estables en el tiempo.

Espectro R.M.N. del reactivo: El espectro se ha registrado utilizando dimetilsulfóxido como disolvente y tetrametilsilano como estandar interno.

Espectros UV del reactivo a distintos valores de pH: El estudio se ha realizado en un medio conteniendo un 60% de dimetilformamida y a una concentración final del reactivo del orden de 10^{-5} M. Los distintos pH se consiguieron con disoluciones de ácido clorhídrico e hidróxido potásico de diferentes concentraciones. Se añadieron 2,5 ml de KCl 1M para fijar la fuerza iónica. El pH de las muestras se midió antes del trazado de los espectros, los cuales se registraron frente a blancos adecuados.

Se ha estudiado también la ley de Beer del reactivo cubriendo el rango de concentraciones de 10^{-5} a 10^{-6} M, a un valor de pH al cual la curva absorbancia-pH se mantenía paralela al eje de abscisa (absorbancia constante).

Estabilidad del reactivo a distintos pH, en disoluciones diluidas y en presencia de oxidantes y reductores: Se ha estudiado el comportamiento del reactivo a distintos valores de pH partiendo de disoluciones 10^{-3} M, de las que por dilución cuidadosa con dimetilformamida y tomando volúmenes apropiados que se disponían en matraces de 25 ml se llegó a una concentración final del reactivo del orden 10^{-5} M. El porcentaje de dimetilformamida fue del 60%. El pH se ajustó utilizando disoluciones de ácido perclórico (10^{-2} M) y soluciones reguladoras del tipo acético-acetato y amónico-amoniaco. En el estudio de la hidrólisis del reactivo también se ha utilizado una solución de ácido sulfúrico 9N y el tampón amónico-amoniaco ha sido sustituido por solución reguladora bórico-hidróxido sódico.

La cantidad de oxidante o reductor añadida se especifica en cada caso. Como agente salino se utilizó cloruro potásico, y los espectros se registraron frente a blancos preparados de igual forma pero sin añadir el reactivo.

Espectros UV del reactivo en distintos solventes: Este estudio se ha llevado a cabo utilizando una disolución del reactivo de concentración $2,8 \cdot 10^{-4}$ M y tomando un volumen adecuado de ésta para tener una concentración final del orden de 10^{-5} M. Las muestras contenían un 4% de dimetilformamida y el resto, del disolvente estudiado. Los espectros se registraron frente a blancos del correspondiente disolvente y conteniendo un 4% de dimetilformamida.

Cálculo de las constantes de disociación: Las muestras que se utilizaron se prepararon según la técnica siguiente: en matraces de 25 ml se disponían volúmenes de disolución del reactivo de forma que la concentración final fuera del orden de 10^{-5} M. El medio contenía un 60% de dimetilformamida, y se añadieron 2,5 ml de cloruro potásico 1M para fijar la fuerza iónica. Para el ajuste del pH se emplearon disoluciones de ácido clorhídrico e hidróxido potásico de diferentes concentraciones. La absorbancia se midió frente a blancos de solvente a longitudes de onda a las cuales las características espectrofotométricas de las formas ácida y básica del reactivo presentan mayores diferencias.

I.4.- ESTUDIO DE LA REACCIONABILIDAD CON LOS IONES METALICOS

Los ensayos cualitativos de reaccionabilidad se han efectuado en tubos de ensayo añadiendo cantidades variables de los iones metálicos (20 - 50 ppm), y un volumen de solución de ligando al 0,1% en dimetilformamida de aproximadamente 2 ml. Después se añadía el solvente y se completaba la muestra con agua destilada. La aparición de un color o un precipitado se tomó como indicativo de reacción positiva.

También se han registrado los espectros de absorción de los quelatos metálicos. Las muestras se han preparado en matraces de 25 ml y el orden de adición seguido fue catión, ligando, solvente, solución reguladora de pH (o enrasando con solución de ácido perclórico 10^{-2} M) y agua destilada hasta enrase. Las muestras se dejaron reposar durante 15 minutos y se registraron los espectros de absorción en el rango de 350-700 nm, frente a blancos preparados de igual forma pero sin añadir el catión.

Los ensayos cualitativos de extracción se han realizado pipeteando alícuotas (5 ml) de las disoluciones preparadas para el registro gráfico, las cuales se trasvasan a tubos de ensayo y se añade el mismo volumen de solvente orgánico (cloroformo), se agita durante 30 segundos y una vez separadas las fases se anotaron las coloraciones observadas.

I.5.- ESTUDIO DE LOS SISTEMAS GBPT-ION METALICO: NATURALEZA DE LAS RECCIONES

Los datos relativos al estudio de los complejos, así como a las determinaciones espectrofotométricas de cobre y paladio estudiadas, se han incluido en sus capítulos correspondientes, por lo que en este apartado sólo nos limitaremos a enumerar las técnicas y consideraciones generales.

A lo largo de todo el trabajo se han utilizado matraces de 25 ml y las muestras se han medido frente a blancos preparados de igual forma pero sin añadir el catión.

Se han llevado a cabo estudios en orden a elegir la longitud de onda analítica con el fin de obtener la máxima absorbancia del constituyente deseado. Se eligió la longitud de onda del pico o zona de máxima absorción siempre que no existiesen otras especies absorbentes en esa misma zona, en cuyo caso fue preferible medir en un máximo secundario o un hombro, en orden a aumentar la selectividad del método. En otras ocasiones se midió a longitudes de onda situadas más a la derecha para evitar la absorción del blanco.

Asimismo, se ha seguido la estabilidad de las muestras midiendo la absorbancia frente al tiempo a longitudes de onda fijas.

Las curvas absorbancia-pH se han obtenido midiendo las muestras a distintas longitudes de onda y con una cantidad de reactivo en exceso. El orden de adición seguido fue ion metálico, reactivo, solvente, solución de ácido clorhídrico o hidróxido sódico para ajustar el pH y agua hasta enrase. Salvo que se indique otra cosa, no se utilizó solución reguladora de pH en este estudio.

Para determinar la estequiometría de los quelatos se han utilizado los métodos de la razón molar (89) y de Job o de las variaciones continuas (90 - 91). El medio contenía un 60% de dimetilformamida y el orden de adición seguido fue catión, reactivo, solvente y agua destilada hasta enrase. En el estudio de la reaccionabilidad las experiencias se llevan a cabo sin control de pH.

Para la razón molar se prepararon las muestras manteniendo fija la concentración de ion metálico y variando la del ligando. La absorbancia de cada una de las muestras se midió a las longitudes de on-

-da elegidas y se representó frente a la razón del número de moles de los reactantes.

En el método de las variaciones continuas se preparan una serie de soluciones en las que la suma de las concentraciones de los dos reactantes se mantiene constante, a la par que se varia la razón de sus concentraciones. Las absorbancias medidas a distintas longitudes de onda se representa frente a la razón

$$\frac{|M|}{|M| + |L|}$$

siendo M el ion metálico y L el ligando

En el estudio de las interferencias éstas se añadieron inmediatamente despues del catión y para su eliminación, el agente enmascarante se añadió despues de la interferencia a eliminar, salvo que se indique otra cosa.

I.6.- CARACTERISTICAS FOTOMETRICAS DE LOS QUELATOS

Se ha estudiado la ley de Beer para ver la influencia de la concentración de ion metálico sobre la medida de la absorbancia. Para ello, se prepararon una serie de muestras con cantidades variables del catión y los datos de absorbancia obtenidos se representaron en función de la concentración de ion metálico en ppm. Así se observa el cumplimiento de la ley de Lambert-Beer.

Con los datos procedentes de la ley de Beer se calcula el intervalo de la concentración de catión en la que la determinación tiene un error mínimo, construyendose el gráfico de Ringbom (92), en el cual se representa el % de tramitancia frente al logaritmo decimal de la concentración de ión metálico (ppm). La zona de mínimo error corresponde al tramo recto de la curva.

En el estudio de la reproducibilidad, para calcular el porcentaje de error se preparan una serie de muestras que contienen cantidades variables del complejo, eligiendo las concentraciones de ion metálico de forma que esten incluidas en el rango óptimo de trabajo según el gráfico de Ringbom.

A partir de los valores de absorbancia medidos a cada longitud de

de onda se hace el estudio estadístico del método, calculandose la desviación estandar, la desviación estandar de la media y el porcentaje de error de la media.

También se calculan la sensibilidad y precisión del método, así como el rango de aplicación y límite de detección.

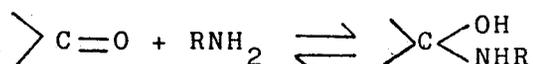
CAPITULO II.- ESTUDIO DEL REACTIVO

II.1.- SINTESIS DEL REACTIVO

La síntesis se ha llevado a cabo de acuerdo con las recomendaciones sugeridas en la bibliografía para este tipo de compuestos.

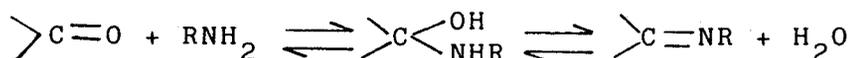
Las consideraciones generales acerca del mecanismo de la adición nucleofílica de aminas al doble enlace $>C=O$ pueden verse en la referencia (93). Las adiciones al grupo carbonilo ocurren con la formación de un enlace entre el átomo de carbono carbonílico y el fragmento nucleofílico de la especie que se añade.

Cuando el reactivo posee un único protón disociable puede describirse como:



denominada adición sencilla.

Si el reactivo tiene dos protones puede ocurrir una posterior β -eliminación:



denominada esta última ruta de adición-eliminación.

La formación del compuesto está catalizada por ácido (93,94). El método seguido en la síntesis de la GBPT es el utilizado por Asuero y González-Balairón (88), aunque con ligeras modificaciones y conduce a un rendimiento superior al 75%.

La técnica empleada se detalla a continuación: con el fin de asegurar la síntesis se pesan 0,5 g de glioxal (1,25 ml al 40%) y 5,75 g de feniltiosemicarbácida, cantidades que corresponden a una proporción 1:4. La feniltiosemicarbácida se disuelve en 200 ml de etanol, calentando en agitador magnético a 70-80°C y se adicionan unas gotas de ácido acético glacial para crear un medio debilmente ácido. Para obtener la total disolución es preciso añadir 100 ml de agua destilada (de 20 en 20 ml). El glioxal se disuelve en 20 ml de etanol y se añade gota a gota sobre la feniltiosemicarbácida. En pocos segundos aparece una coloración amarilla débil que se intensifica rápidamente produciéndose la precipitación en caliente del compuesto en forma de grumos. Se deja enfriar en frigorífico y posteriormente se filtra lavando con pequeños volúmenes de etanol. El producto obtenido no se somete a purificación.

II.2.- SOLUBILIDAD Y ESPECTROS UV DEL REACTIVO EN DISTINTOS SOLVENTES

La GBPT muestra una solubilidad en dimetilformamida (DMF) y dimetil sulfóxido de aproximadamente 12,5 y 1 g/100 ml respectivamente. La solubilidad en dioxano es inferior a 20 mg/100 ml. Asimismo, es escasamente soluble en los solventes orgánicos comunes tales como etanol, cloroformo, acetona, tolueno y metilisobutilcetona.

Un solvente orgánico miscible con agua (60% v/v de DMF) debe añadirse al medio de reacción para mantener el reactivo en solución, cuando este se utiliza a la concentración de los procedimientos espectrofotométricos (2 ml al 0,1% en DMF).

La dependencia del espectro de absorción de la GBPT con el solvente se muestra en la Figura 6, y en la Tabla 7 se recogen las longitudes de onda de máxima absorción y coeficientes de absorptividad molar del reactivo ordenados según la constante dieléctrica del medio. Puede observarse que el reactivo presenta espectros de absorción análogos en su forma, no pudiendo establecerse una correlación directa entre constante dieléctrica del solvente (teniendo en cuenta que no se trata de solventes puros, ya que todas las muestras contenían un 4% de DMF) y la absorptividad molar del reactivo.

A la vista de los resultados obtenidos en el estudio de la solubilidad y espectros UV del reactivo en distintos solventes orgánicos se eligió la DMF como el solvente adecuado. Con el propósito de estudiar la estabilidad de la GBPT en dicho medio y en soluciones mixtas agua-DMF (60%) se prepararon soluciones concentradas y diluidas del reactivo y se les siguió la estabilidad durante una semana. Para llevar a cabo el ensayo se partió de una solución de GBPT al 0,1% en DMF, de la que por dilución cuidadosa con dicho solvente se preparó otra de concentración $2,81 \cdot 10^{-4}$ M (ambas se guardaron en oscuridad y frigorífico durante el tiempo que duró el experimento). A partir de la solución de GBPT $2,81 \cdot 10^{-4}$ M se prepararon muestras diariamente (1º al 6º día) con una concentración final de reactivo de $1,46 \cdot 10^{-5}$ M registrándose sus espectros de absorción. El 7º día la muestra se preparó a partir de una nueva solución del reactivo $2,81 \cdot 10^{-4}$ M (preparada a su vez de la inicial al 0,1%). A la muestra nº 1 correspondiente al 1º día, se le siguió la estabilidad durante una semana. Los espectros de absorción se muestran en las Figuras 7-8, y en las Tablas 8 y 9 se recogen las absorbancias a las longitudes de onda de máxima absorción. Puede observarse que los cambios son reversibles y que aparece una leve variación

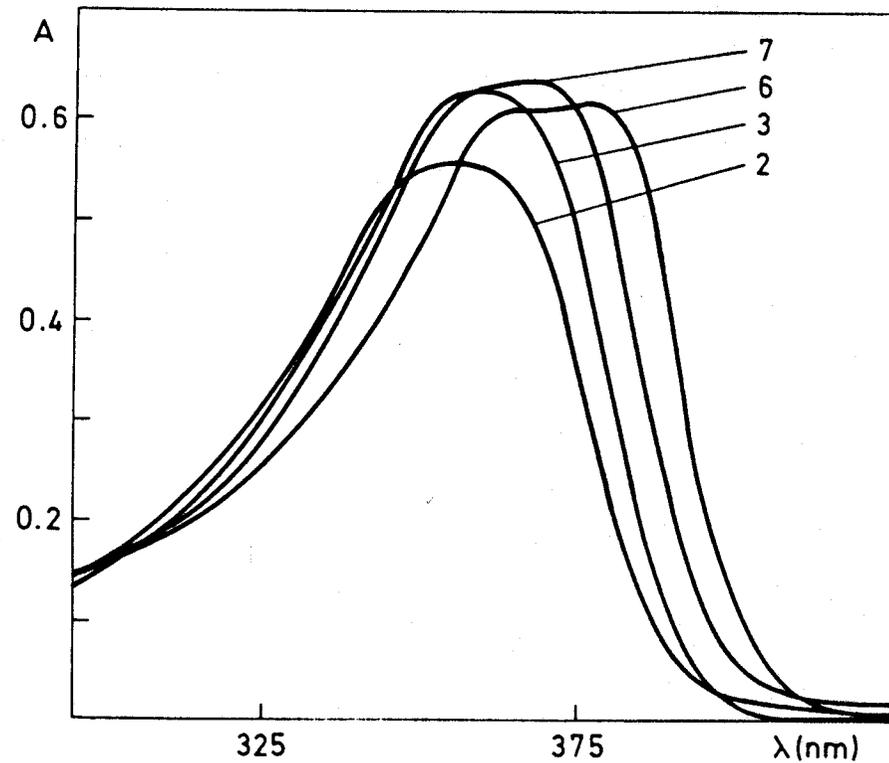
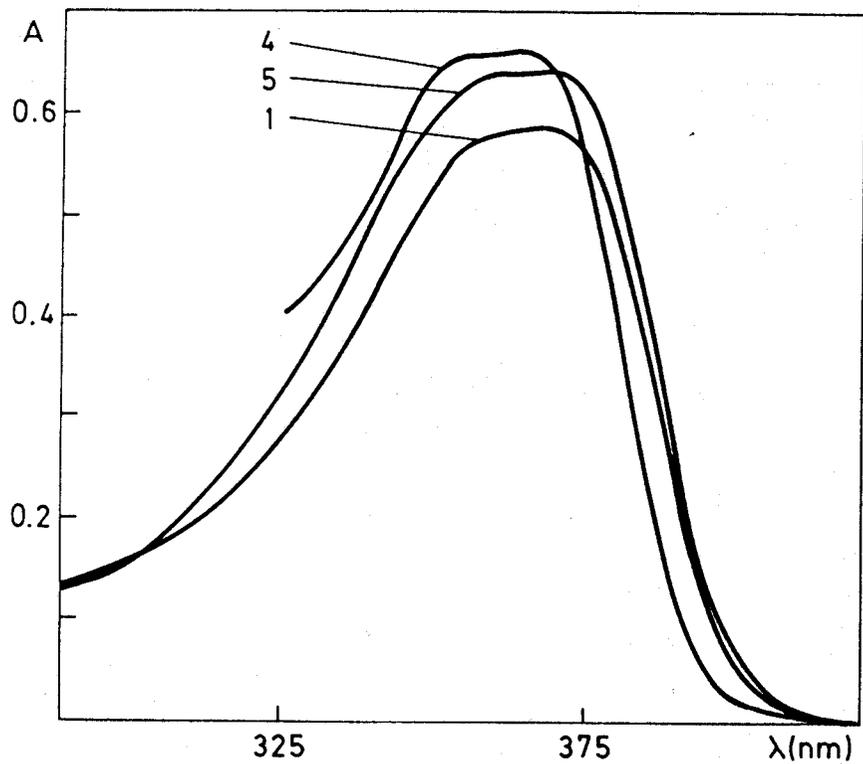


FIGURA 6.- Espectros UV de la GBPT en distintos solventes orgánicos. 1.- Dimetilformamida; 2.- Metanol; 3.- Etanol, 4.- Acetona; 5.- Cloroformo; 6.- Tolueno; 7.- Dioxano.

TABLA 7

ESPECTROS UV DE LA GBPT EN DISTINTOS SOLVENTES ORGANICOS

Solvente	Constante Dieléctrica	λ_{\max}	$A_{(\lambda_{\max})}$	ϵ ($1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
1.- Dimetilsulfóxido	46,7	367	0,547	48.800
2.- Dimetilformamida	37,6	370	0,583	52.000
3.- Metanol	32,6	358	0,550	49.000
4.- Etanol	24,3	361	0,619	55.200
5.- Acetona	20,7	365	0,656	58.500
6.- Cloroformo	4,8	369	0,639	57.000
7.- Tolueno	2,4	378	0,610	54.400
8.- Dioxano	2,2	369	0,630	56.200

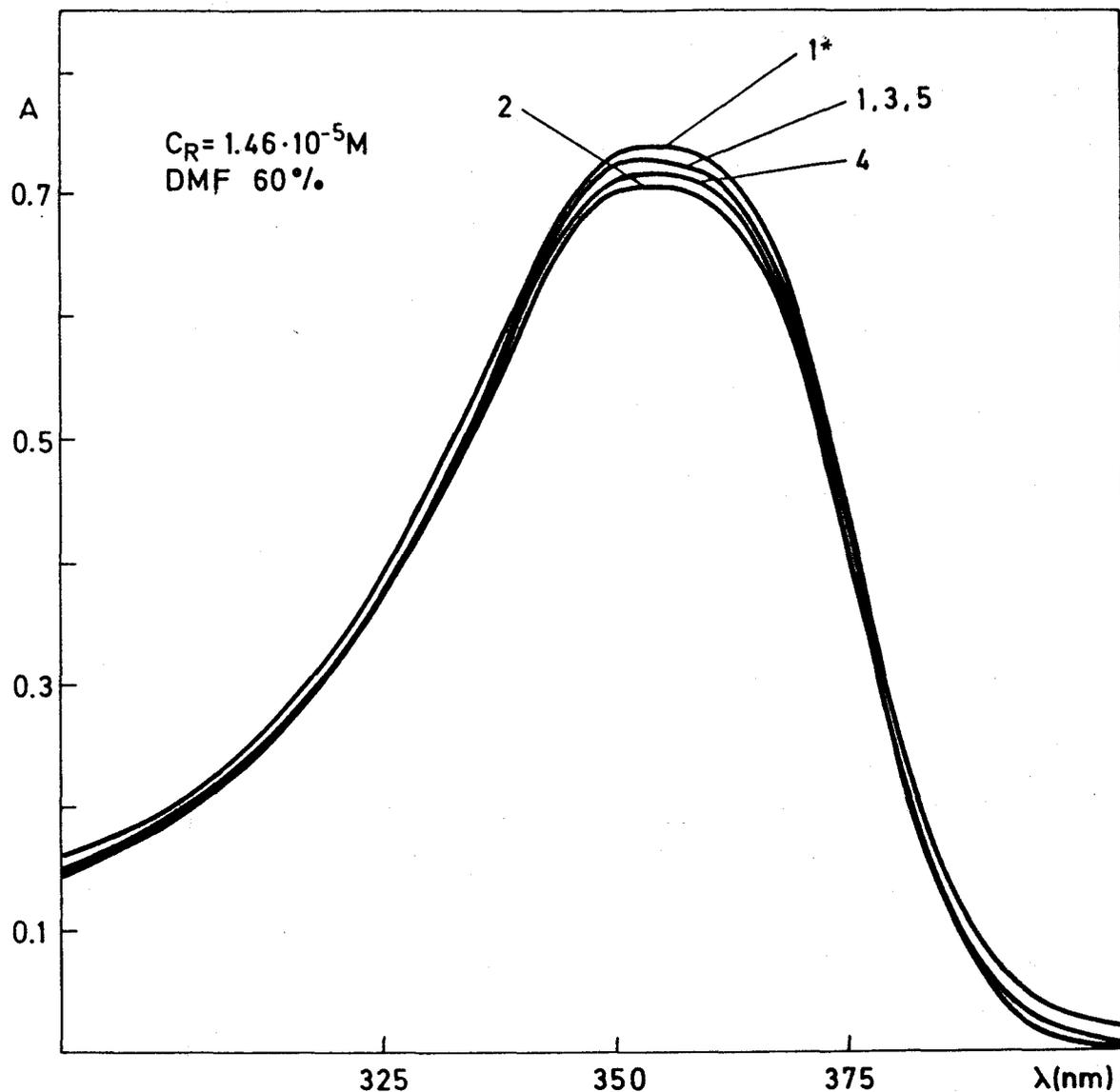


FIGURA 7.- Estabilidad de la GBPT en un medio al 60% en DMF.
Muestra 1* preparada a partir de la solución madre.

Muestra	λ_{\max}	A	Muestra n°1 354nm
1.-1º día	354	0,735	0,735
2.-2º día	354	0,706	0,682
3.-3º día	355	0,730	0,648
4.-5º día	355	0,723	0,626
5.-6º día	354	0,728	0,594
1*.-7º día	355	0,746	--

TABLA 8.- Estabilidad de la GBPT en un medio al 60% en DMF.

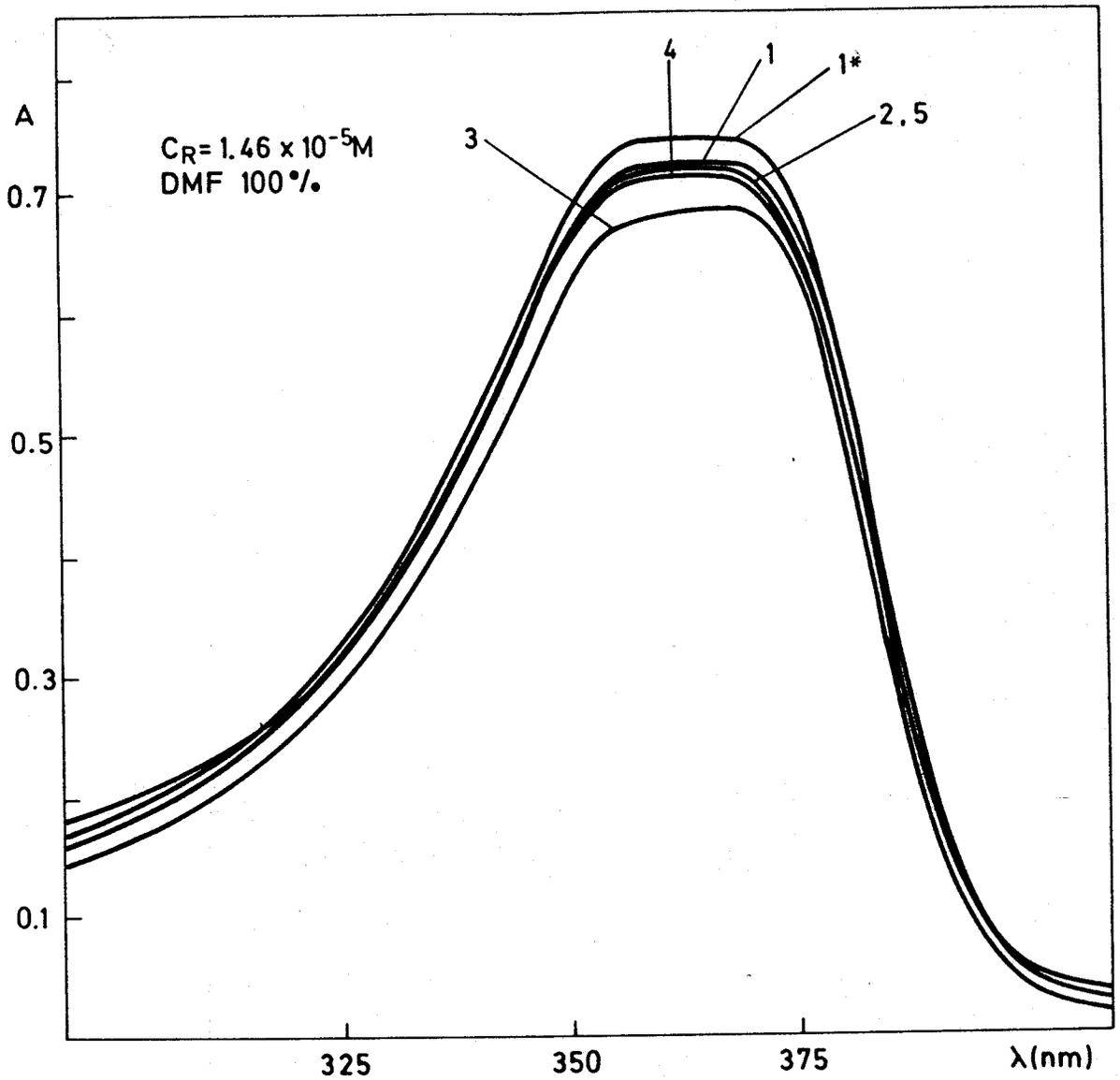


FIGURA 8.- Estabilidad de la GBPT en un medio al 100% en DMF.
Muestra 1* preparada a partir de la solución madre.

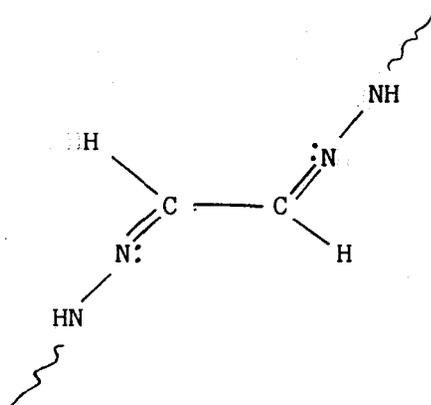
Muestra	λ_{max}	A	Muestra nº1 354nm
1.-1º dia	368	0,723	0,723
2.-2º dia	368	0,721	0,603
3.-3º dia	368	0,681	0,375
4.-5º dia	368	0,717	0,348
5.-6º dia	369	0,721	0,333
1*.-7º dia	367	0,745	--

TABLA 9.- Estabilidad de la GBPT en un medio al 100% en DMF.

(~15 nm) en la longitud de onda máxima cuando el ensayo se realiza en un medio al 100% en DMF. No obstante, se puede decir que las soluciones de GBPT son estables al menos durante una semana en los dos medios estudiados, sin diferencias significativas a excepción de la muestra nº 1 la cual se hidroliza más rápidamente en el medio de DMF pura.

II.3.- ESPECTRO R.M.N.

El reactivo debido al efecto de los grupos voluminosos correspondientes al resto feniltioureico, puede suponerse que se dispone en una conformación preferente syn, syn s-trans para aliviar la congestión estérica.



El espectro de ^1H rmn de GBPT (Figura 9) ha sido realizado empleando DMSO-d_6 como disolvente, apareciendo una señal debida al propio disolvente sin deuterar que siempre está presente; apareciendo el correspondiente multiplete a un valor de $\delta \sim 2,5$ en el espectro.

La presencia de agua se delata por la aparición de una banda sobre un δ de 3,5 ppm.

La asignación de las señales correspondientes a la GBPT ha sido relativamente simple por comparación con espectros de compuestos químicamente relacionados. Un sistema de elevada simetría como éste debería presentar cuatro bandas, tres de ellas singuletes y el multiplete del resto aromático.

La señal observada a $\delta = 7,95$ corresponde a los protones de cetimina cuyo comportamiento es semejante a los protones aldehídicos en cuanto al rango de desplazamiento químico.

_____ MHz-¹³C

Sample GBPT
F. Fumaria
V. Sevilla

Diam. 2.5 5 10 15
 20 25 _____ mm

Conc. _____

Solvent CD₂Cl₂

Temp. amb. or _____ °K

Comments: _____

Lock: ¹H ¹⁹F _____
 int. ext. cap.

Substance _____

Shift _____ ppm

Observe: FT CW Cor.
 single quad

Synth. _____ Hz

Offset _____ Hz

SW _____ Hz

Filter _____ Hz or sec

PW _____ μsec = _____ deg

F1 power _____ dB

Acq. _____ sec

Delay _____ sec

_____ K _____ scans

Decoupling: ¹H _____
 HD CW BB INDOR
 gated inverse-gated

Offset _____ Hz

Synth. _____ Hz

_____ dB _____ watts

Transform _____ K

EM CD GM

LB (TC) _____ Hz (sec)

GB _____ × acq. time

Plot standard Hz ppm

_____ /cm _____ /div

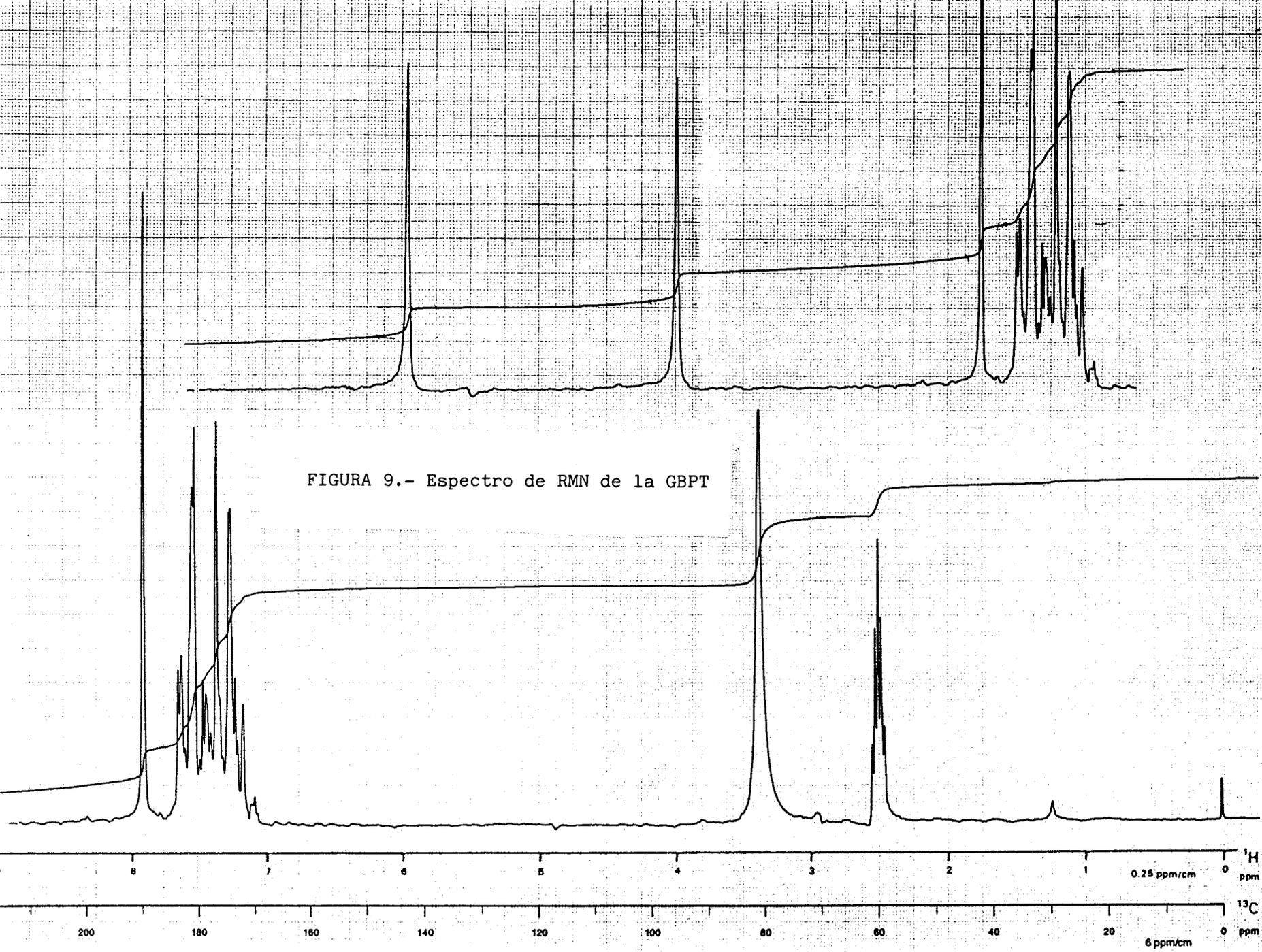
F1 _____ F2 _____

Reference _____

SR _____ Hz

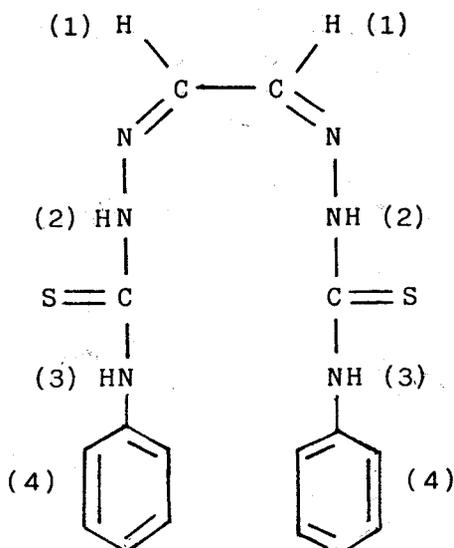
Date _____

Operator _____



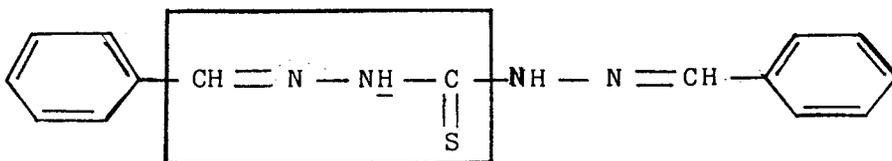
200 180 160 140 120 100 80 60 40 20 0 ppm ¹³C
 8 7 6 5 4 3 2 1 0 ppm ¹H
 0.25 ppm/cm
 6 ppm/cm

Las señales correspondientes a los protones (2) y (3) aparecen a campo bajo, con valores de δ superiores a 10.



En principio no podríamos exactamente decidir cual de las señales una a $\delta = 10,12$ y otra a $\delta = 12,08$ corresponde a uno u otro protón.

Sin embargo, un compuesto de estructura relacionada como la PATCH (95) presentaba en DMSO- d_6 un espectro de resonancia donde:



el protón $\text{HN}-\text{C}(=\text{S})$ aparece dando una señal a $\delta \sim 12,4$

Por tanto, la asignación del protón análogo (2) en nuestro compuesto queda resuelta y también, por exclusión la del protón (3).

Entre $\delta \sim 7$ y $7,75$ aparece el multiplete correspondiente al sistema aromático, que desde una perspectiva de segundo orden se comportaría como AA'BB'X y dado que no tiene mayor interés un estudio más exhaustivo de esta señal no haremos más comentarios sobre ella.

En conclusión, podemos decir que las señales del espectro RMN de la GBPT son coherentes con la estructura del reactivo. Dichas señales se recogen en la Tabla 10

TABLA 10

Señal	Integral	Multiplicidad	δ_{exp}	δ_{tab}
(1)	2	Singulete	7,95	7,8*
(2)	2	Singulete	12,08	12,4
(3)	2	Singulete	10,12	--
(4)	10	Multiplete	7-7,75	6,5-8

* Rango aldehídico

II.4.- ESPECTROS UV DEL REACTIVO A DISTINTOS VALORES DE pH

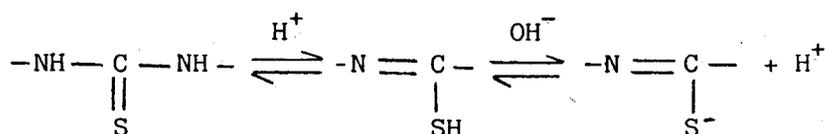
Los espectros de absorción de la GBPT se han obtenido a intervalos estrechos de pH en el rango de 1,5 a 13 y también en medios moderadamente ácido ($pH < 1$) y básico ($pH > 14$). Las soluciones se equilibraron a temperatura ambiente previo al registro de los espectros de absorción. En la Figura 10 se recogen los espectros de absorción de algunas de las muestras estudiadas, y en la Tabla 11 aparecen indicados los coeficientes de absorptividad molar a las longitudes de onda de máxima absorción.

TABLA 11

pH	λ_{max}	$A(\lambda_{max})$	ϵ ($1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
<1,00	357	0,682	51.000
3,40	357	0,665	50.000
8,81	357	0,472	35.000
10,94	357	0,472	35.000
10,94	410 ^a	0,160	12.000
>14,00	410	0,498	37.000

^a hombro

La GBPT muestra en medio ácido una banda ancha de absorción situada entre 350 y 362 nm de elevada absorptividad molar, observándose que los espectros son análogos en su forma. Conforme aumenta el pH, esta banda sufre un desplazamiento hipocrómico, al mismo tiempo que aparece una nueva zona de máxima absorción hacia 400-420 nm, coloreándose las soluciones fuertemente de amarillo. Esto está de acuerdo con la naturaleza del grupo tiocarbonilo que posee un hidrógeno activo en posición α y cuya desprotonación ocurre en consecuencia a valores de pH elevados, como se muestra a continuación:



Al desprotonarse la molécula de reactivo aumenta el número de dobles enlaces, con lo que se produce el desplazamiento batocrómico antes mencionado.

Hacia 380 nm aparece un punto isobéptico observándose que conforme aumenta el pH los espectros no pasan por dicho punto, indicando esto la posible existencia de un equilibrio ácido-base adicional.

II.5.- HIDROLISIS. ACCION DE OXIDANTES Y REDUCTORES

Se ha estudiado la estabilidad del reactivo en distintos medios de pH. El efecto del tiempo a distintos valores de pH se representa en la Figura 11(a). Se observa que la GBPT en medio ácido y neutro puede considerarse estable desde el punto de vista espectrofotométrico, al menos durante un día, aumentando considerablemente la inestabilidad en medio básico en el que la GBPT se hidroliza, apareciendo un desplazamiento hipo e hipsocrómico de la banda de absorción.

También se ha estudiado la hidrólisis en un medio H_2SO_4 0,36N, para su posterior aplicación a la fotometría de paladio, siendo estable el reactivo, al menos durante una hora.

En las Figuras 12-15 se recogen los espectros de absorción del reactivo en los distintos medios, y en la Tabla 12 se indican los porcentajes de decrecimiento de la absorbancia en función del tiempo.

Se ha llevado a cabo un estudio en medio ácido ($\approx 0,5-4\text{N}$ en HClO_4) con el fin de establecer la existencia de un equilibrio ácido-base adicional que implicaría la protonación del N azometínico. En las figuras 16

y 17 puede observarse, no obstante, que la GBPT se hidroliza rápidamente en el medio anteriormente mencionado.

Asimismo, se ha estudiado el efecto de los agentes oxidantes y reductores sobre disoluciones diluidas del reactivo a distintos pH. En la Figura 11, apartados (b) y (c) se representa el efecto del tiempo en presencia de los agentes redox. Los espectros de absorción y porcentaje de decrecimiento de la absorbancia en función del tiempo se recogen en las Figuras 18-23 y las Tablas 13-14 respectivamente.

Los agentes redox se ensayaron a una concentración del 0,4%.

Como agente oxidante se ha utilizado el peróxido de hidrógeno (el persulfato amónico se ensayó también pero provocaba la precipitación del reactivo) y como reductor el ácido ascórbico. El estudio a pH básico se llevó a cabo en medio amoniacal, ya que el tampón bórico-sosa interacciona con el reactivo en presencia de dichos agentes.

La influencia del agente oxidante es especialmente marcada en medio ácido, donde la GBPT se hidroliza rápidamente sufriendo un desplazamiento hipo e hipsocrómico de su banda de absorción. En los medios neutro y básico el efecto no es tan acusado.

El medio menos afectado por la acción del agente reductor es el amoniacal, en el que el reactivo puede considerarse relativamente estable. Esta estabilidad disminuye en medio neutro donde tiene lugar un desplazamiento batocrómico de la longitud de onda de máxima absorción, al mismo tiempo que se produce un efecto hipocrómico. En medio ácido la GBPT se hidroliza totalmente antes de los dos horas.

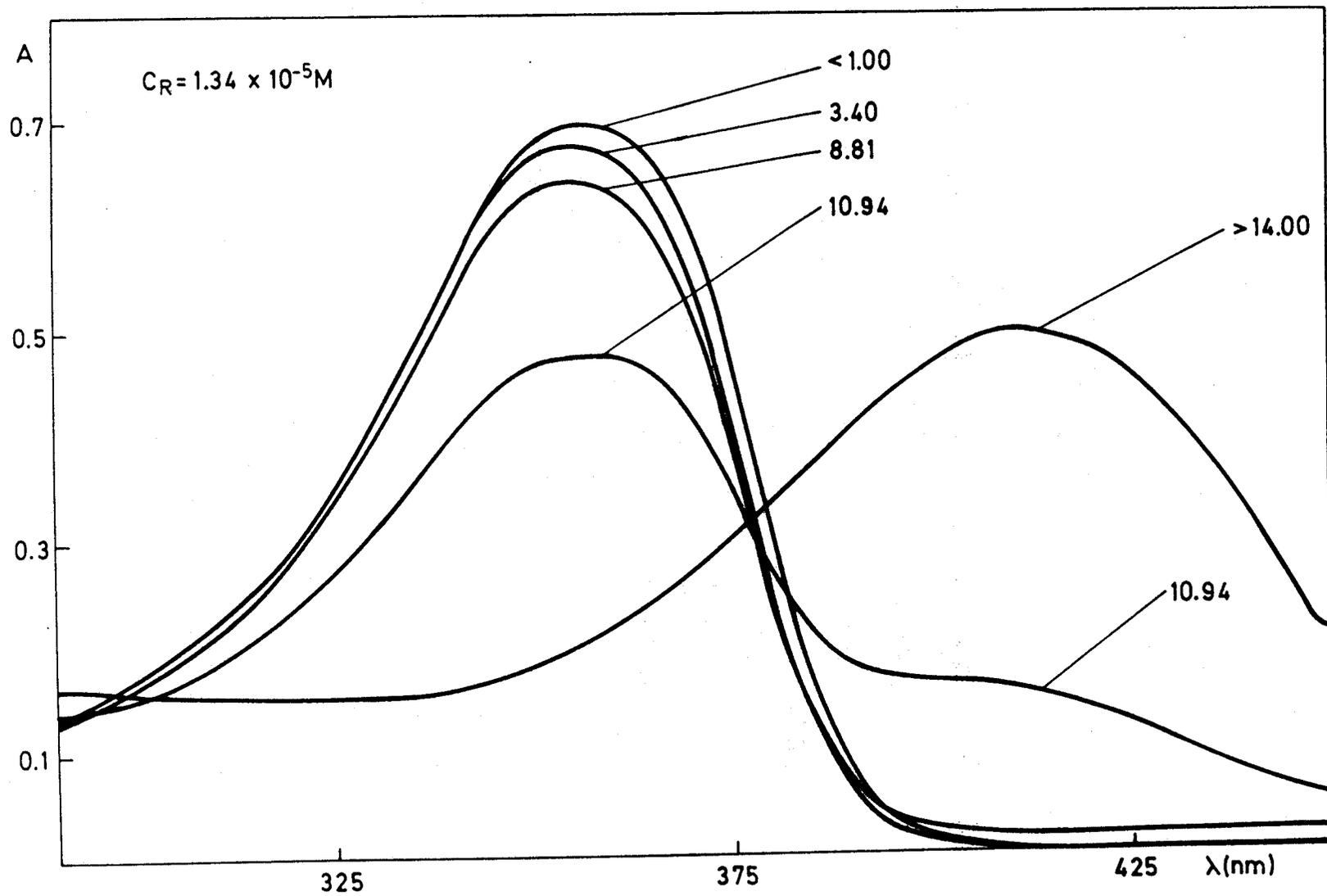


FIGURA 10.- Espectros UV de la GBPT a distintos valores de pH.

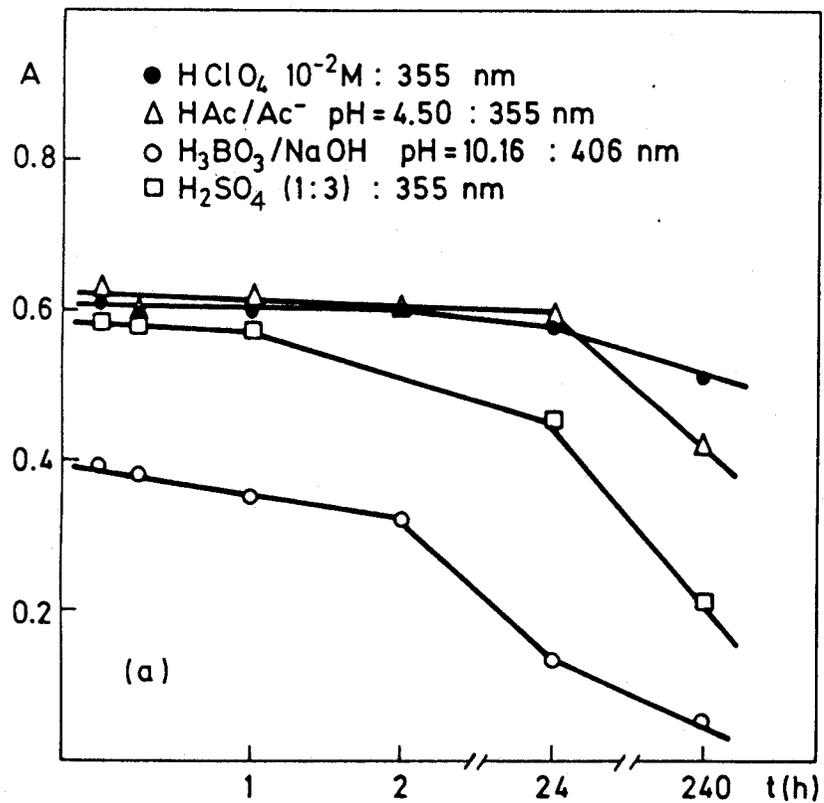
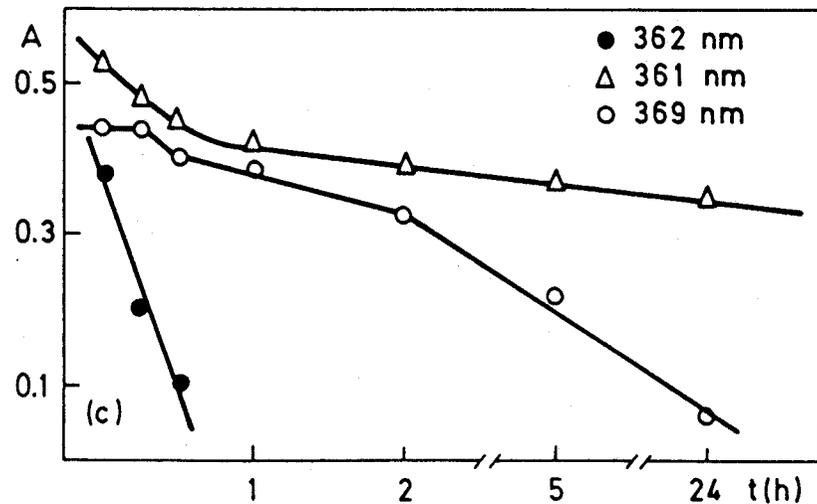
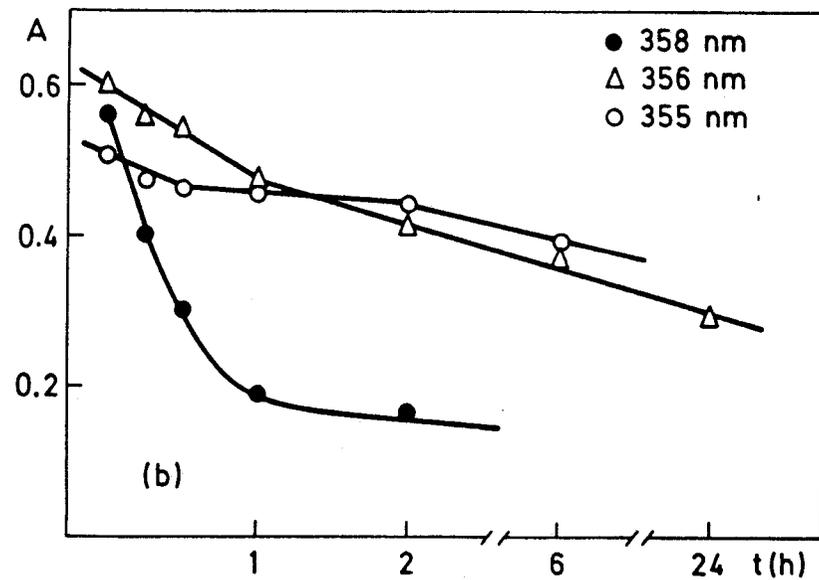


FIGURA 11.- Estabilidad de la GBPT. (a) Hidrolisis, (b) influencia del ácido ascórbico y (c) influencia del peróxido de hidrógeno. $C_R = 1,12 \cdot 10^{-5}\text{M}$

- HClO_4 10^{-2}M
- Δ AcH/Ac^- pH = 4,50
- NH_3/NH_4 pH = 10,23



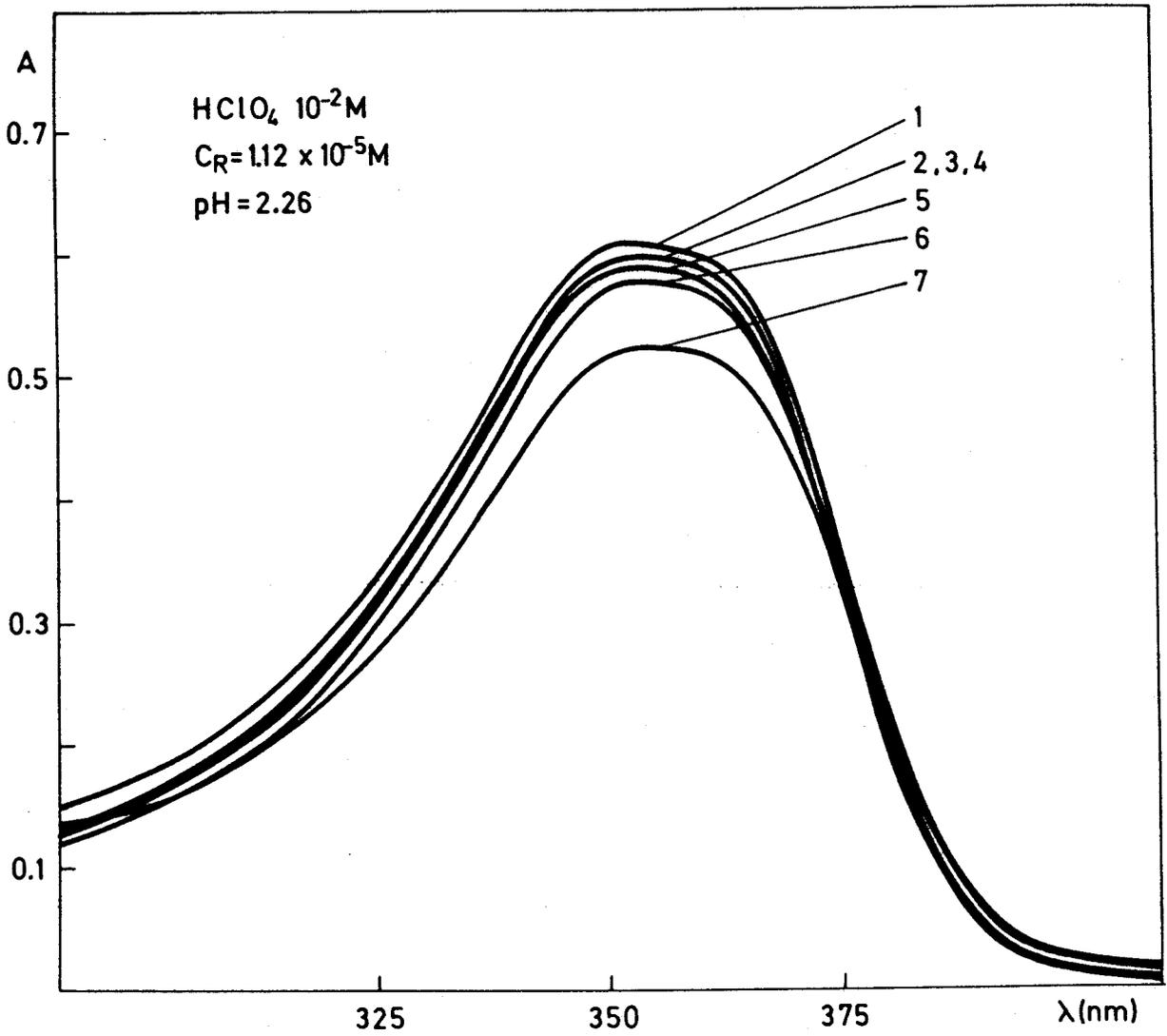


FIGURA 12.- Hidrólisis de la GBPT. 1.- Inmediatamente; 2.- A los 15 min.; 3.- A los 60 min.; 4.- A las 2 horas; 5.- A las 5 horas; 6.- A las 24 horas; 7.- A los 10 días.

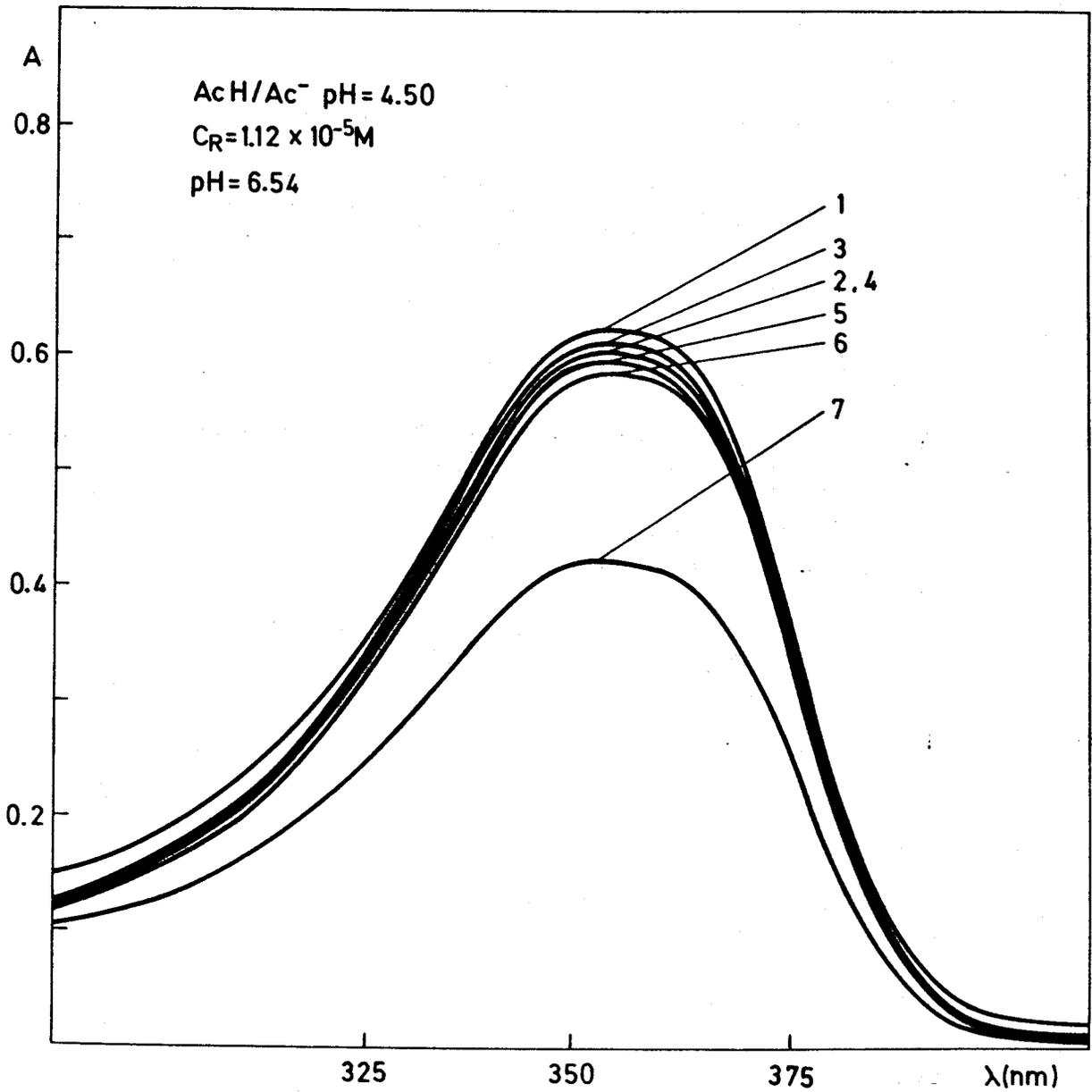


FIGURA 13.- Hidrólisis de la GBPT. 1.- Inmediatamente; 2.- A los 15 min.;
3.- A los 60 min.; 4.- A las 2 horas; 5.- A las 5 horas;
6.- A las 24 horas; 7.- A los 10 días.

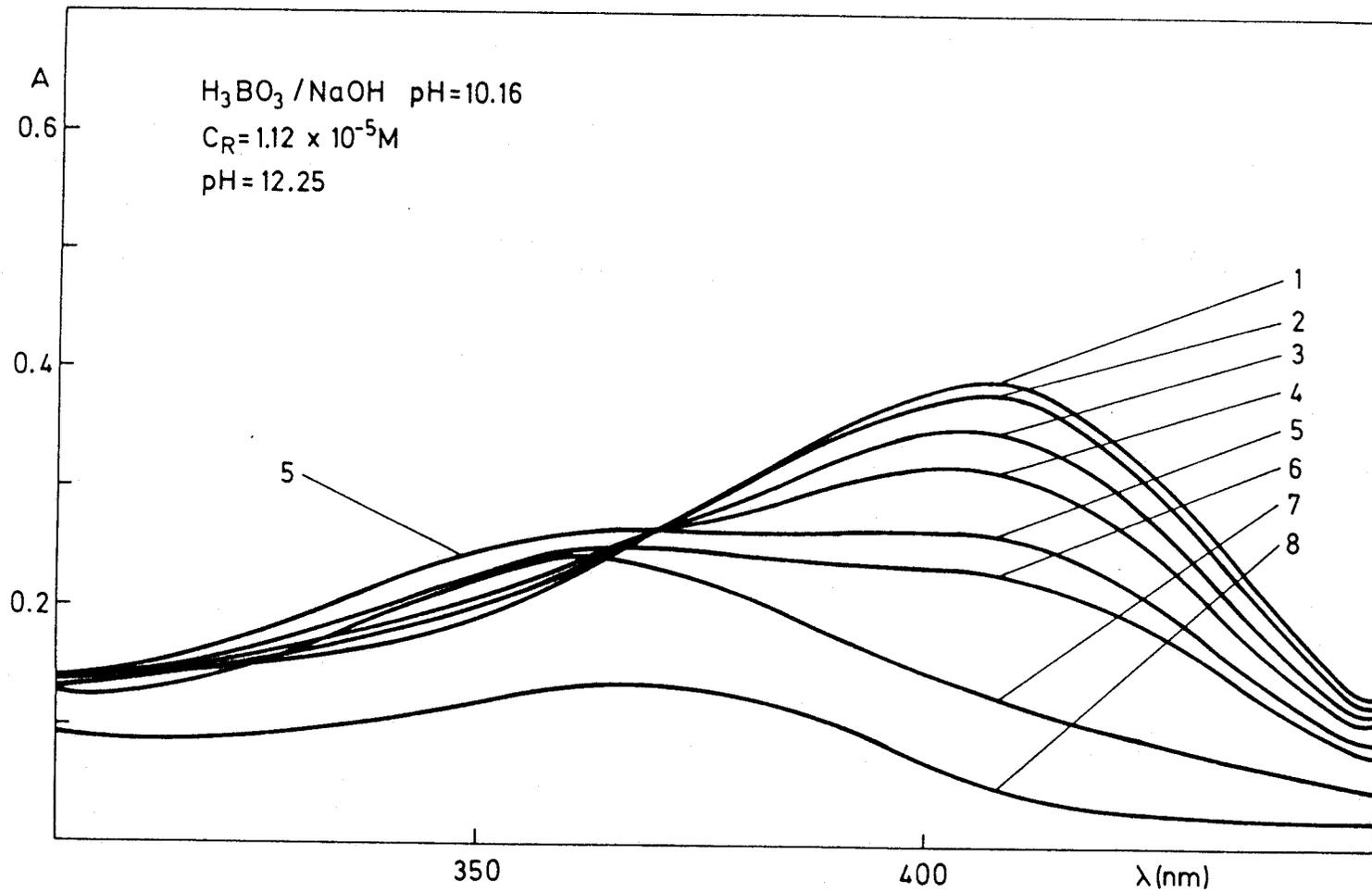


FIGURA 14.- Hidrólisis de la GBPT. 1.- Inmediatamente; 2.- A los 15 min.; 3.- A los 60 min.;
 4.- A las 2 horas; 5.- A las 5 horas; 6.- A las 7 horas; 7.- A las 24 horas;
 8.- A los 10 días.

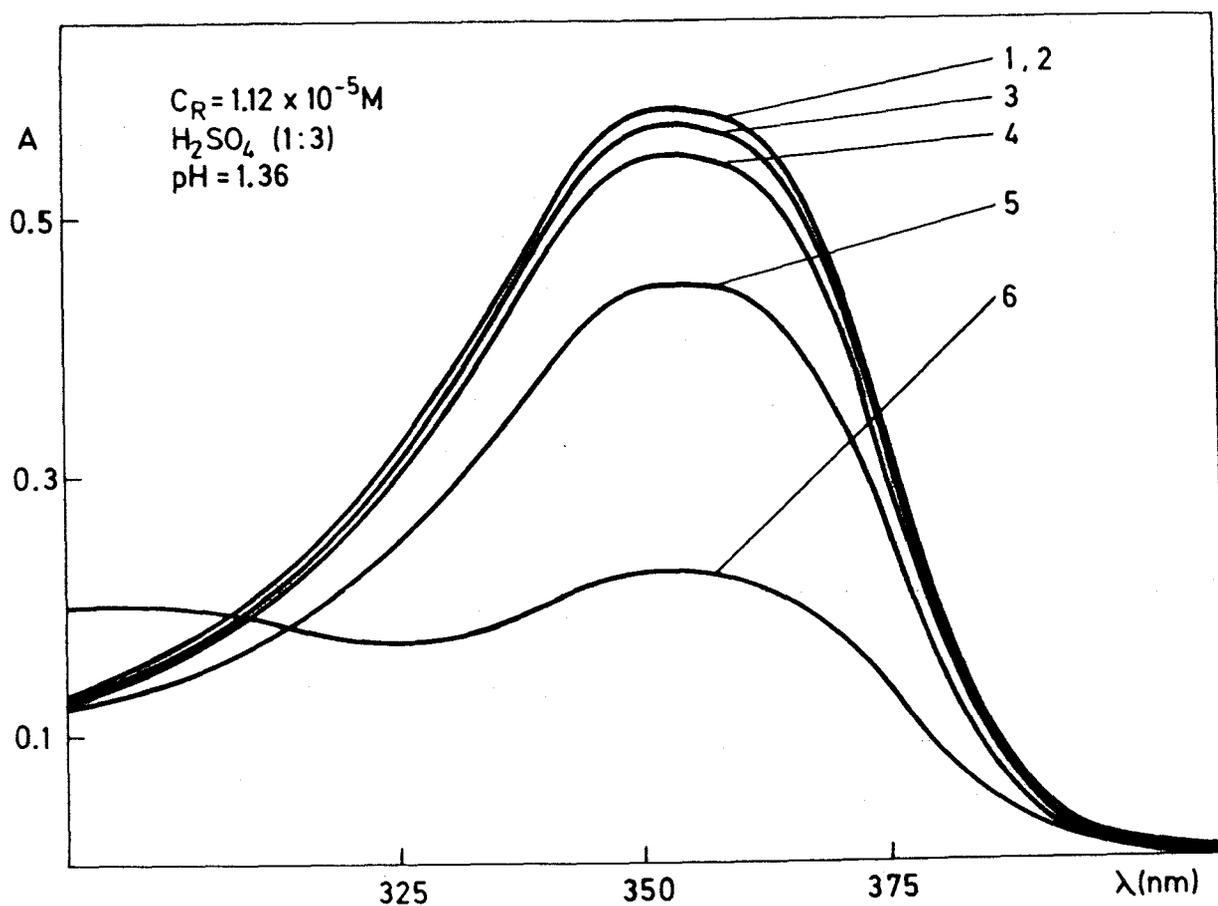


FIGURA 15.- Hidrólisis de la GBPT. 1.- Inmediatamente; 2.- A los 15 min.; 3.- A los 60 min.; 4.- A las 4 horas.; 5.- A las 24 horas; 6.- A los 10 días.

Medio	pH	1 hora	24 hrs.	10 días
$HClO_4$ $10^{-2} M$	2,26	2,0	5,2	15,8
HAc/Ac^- pH = 4,50	6,54	1,8	5,6	31,9
$H_3BO_3/NaOH$ pH = 10,16	12,25	10,2	65,5	85,9
$H_2SO_4 (1:3)$	1,36	2,2	22,9	63,5

TABLA 12.- Porcentaje de decrecimiento de la absorbancia en función del tiempo a distintos valores de pH.

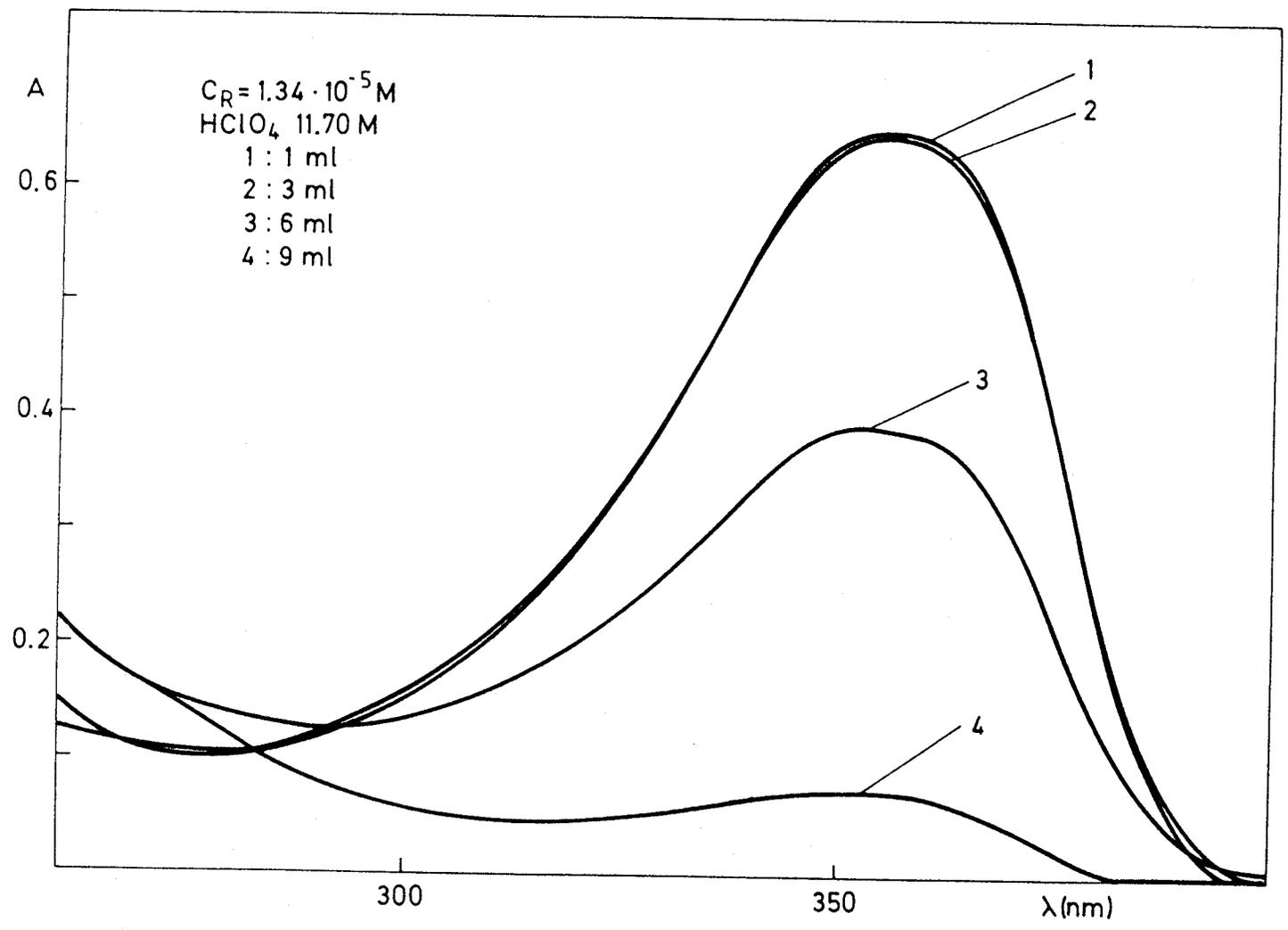


FIGURA 16.- Influencia de distintas cantidades de ácido perclórico concentrado sobre la GBPT.

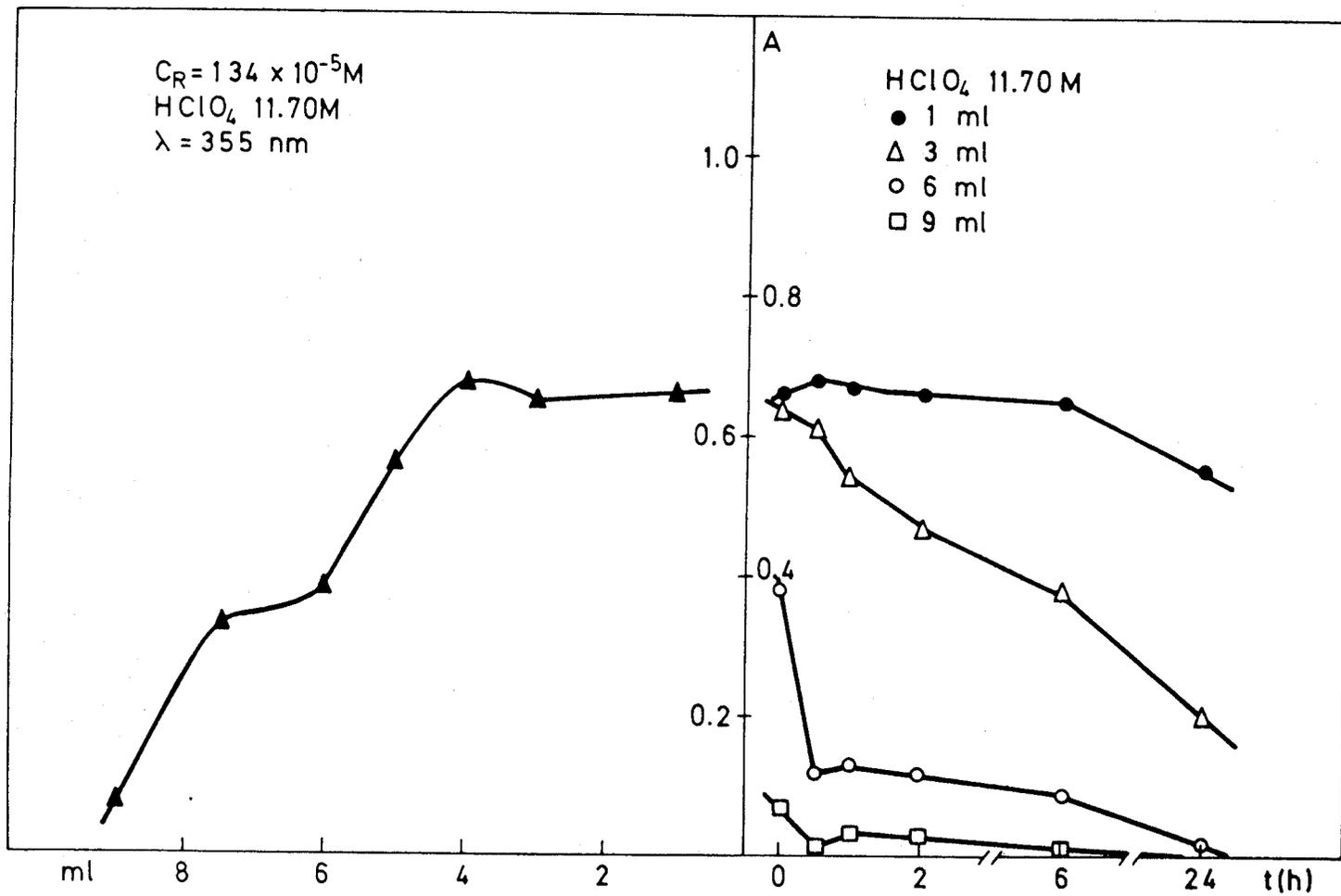


FIGURA 17.- Estabilidad de la GBPT en un medio conteniendo distintas cantidades de ácido perclórico concentrado.

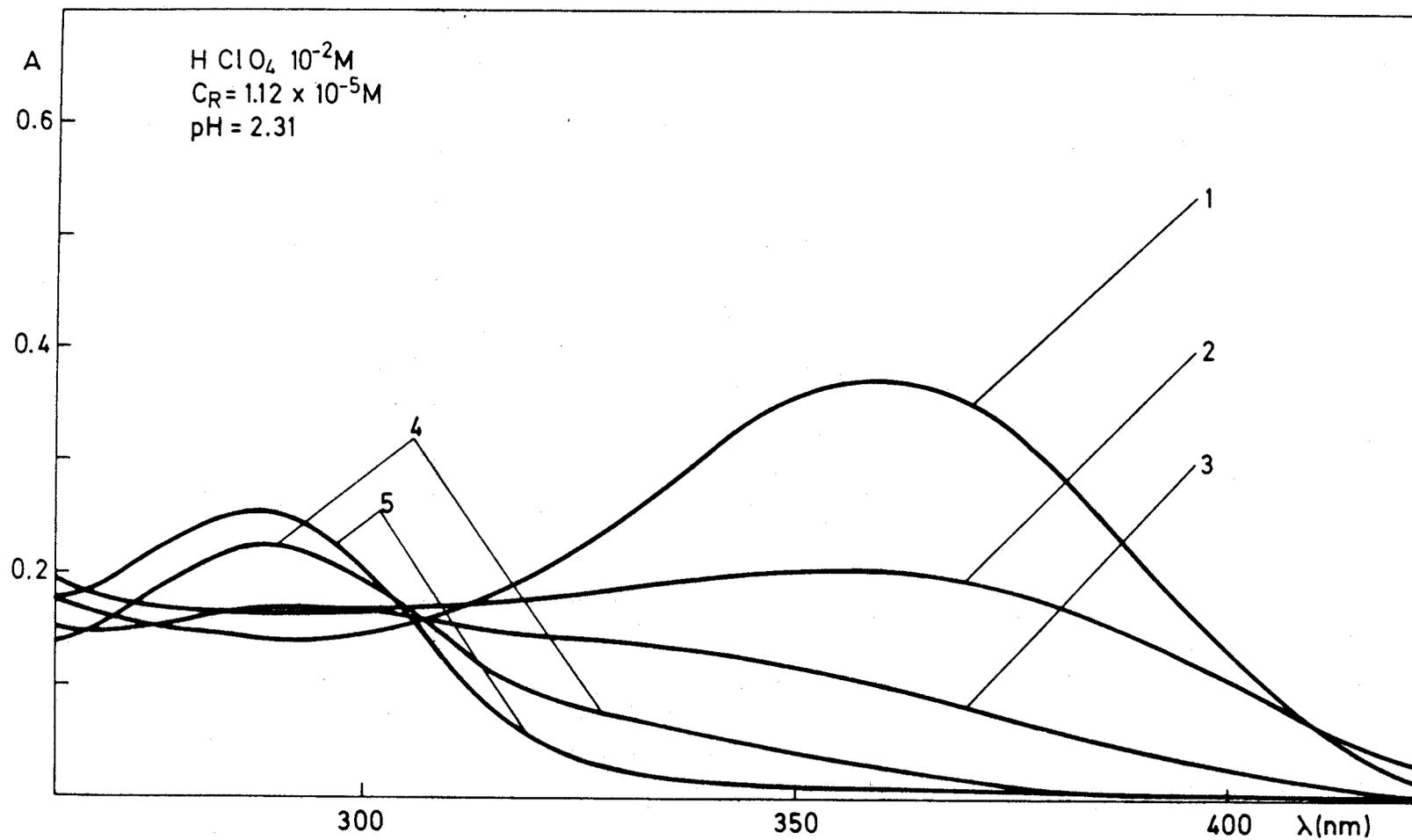


FIGURA 18.- Influencia del peróxido de hidrógeno sobre la GBPT. 1.- Inmediatamente; 2.- A los 15 min.; 3.- A los 30 min.; 4.- A los 60 min.; 5.- A las 2 horas.

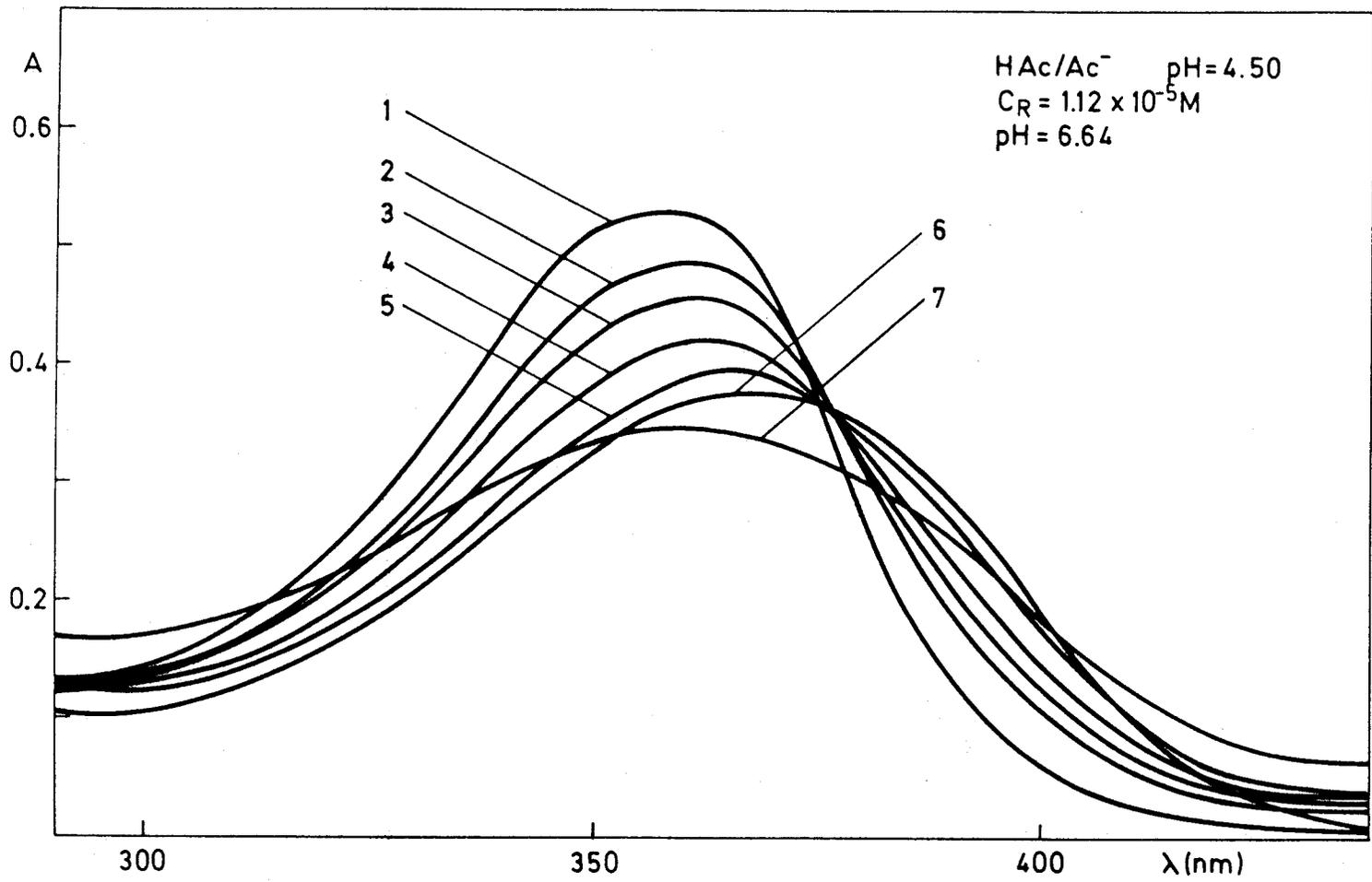


FIGURA 19.- Influencia del peróxido de Hidrógeno sobre la GBPT. 1.- Inmediatamente; 2.- A los 15 min.; 3.- A los 30 min.; 4.- A los 60 min.; 6.- A las 5 horas; 7.- A las 24 horas.

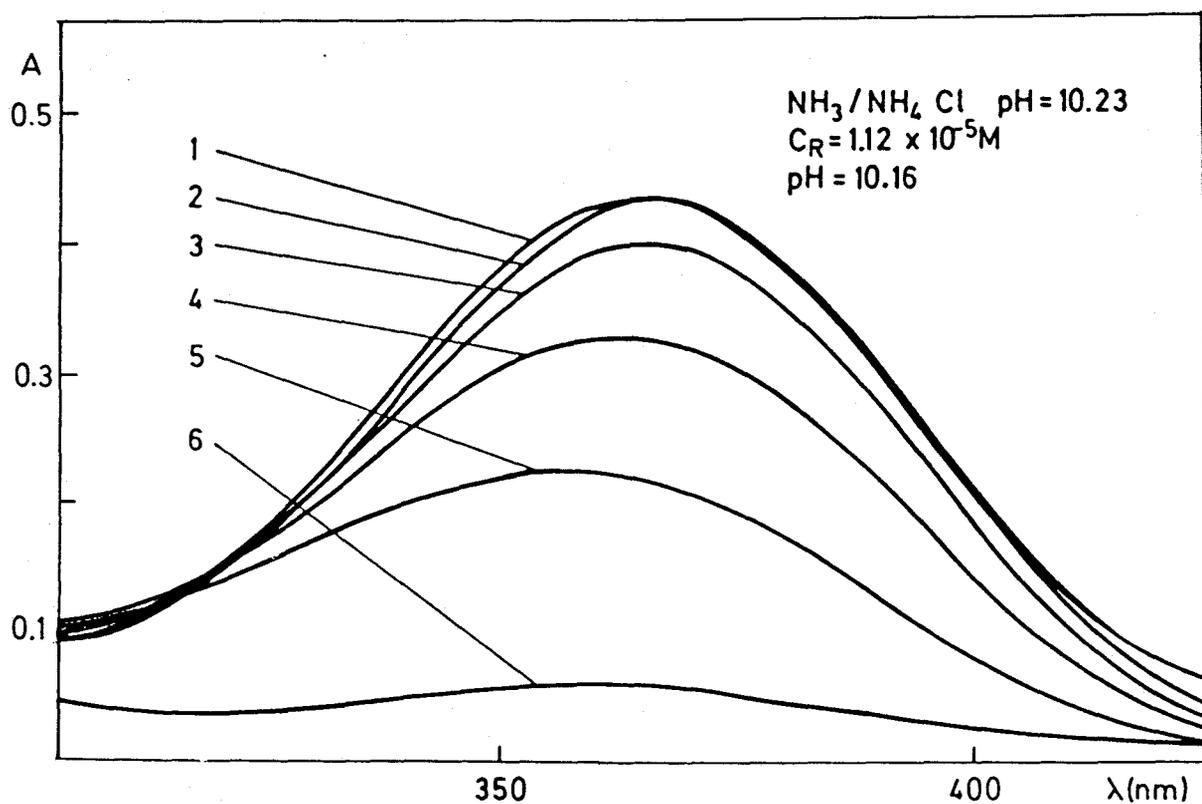


FIGURA 20.- Influencia del peróxido de hidrógeno sobre la GBPT. 1.- Inmediatamente; 2.- A los 15 min.; 3.- A los 30 min.; 4.- A las 2 horas; 5.- A las 5 horas; 6.- A las 24 horas.

Medio	pH	1 hora	24 hrs.
HClO_4 10^{-2}M	2,31	92,6	--
HAc/Ac^- pH = 4,50	6,64	20,7	33,8
$\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ pH = 10,23	10,16	11,7	86,3

TABLA 13.- Porcentaje de decrecimiento de la absorbancia en función del tiempo y en presencia de peróxido de hidrógeno.

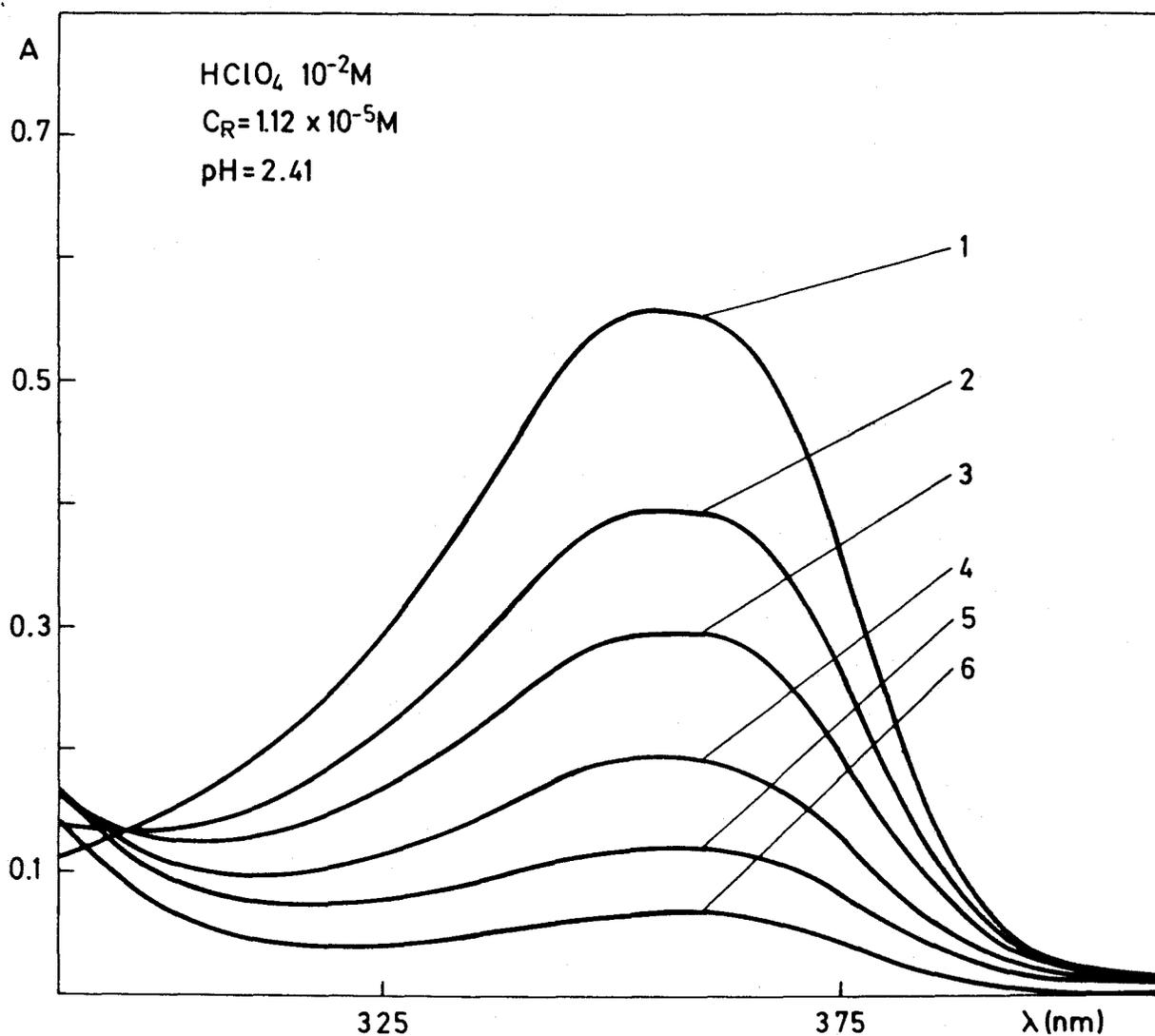


FIGURA 21.- Influencia del ácido ascórbico sobre la GBPT. 1.- Inmediatamente; 2.- A los 15 min.; 3.- A los 30 min.; 4.- A los 45 min.; 5.- A los 60 min.; 6.- A las 2 horas.

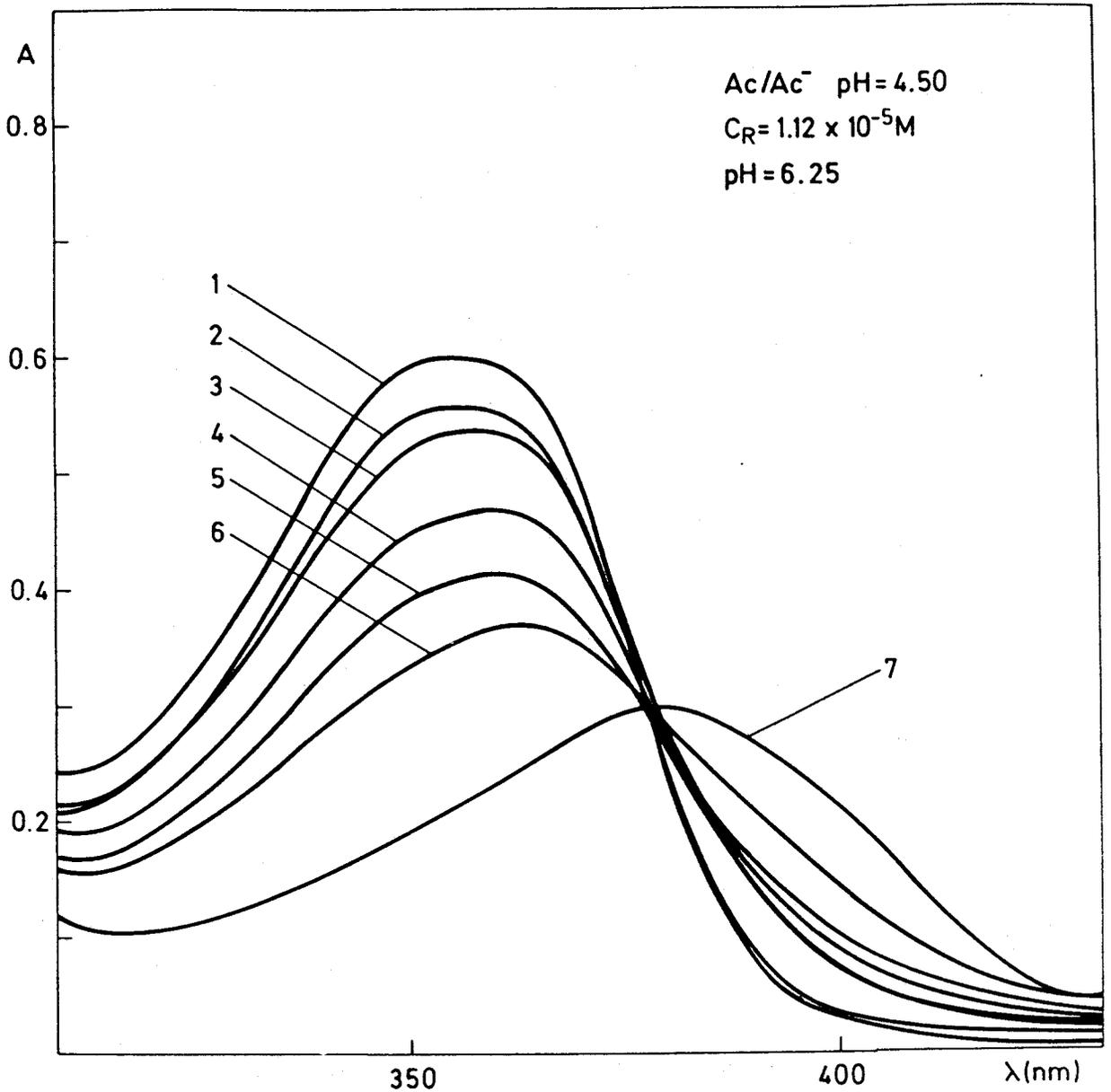


FIGURA 22.- Influencia del ácido ascórbico sobre la GBPT. 1.- Inmediatamente; 2.- A los 15 min.; 3.- A los 30 min.; 4.- A los 60 min.; 5.- A las 2 horas; 6.- A las 6 horas; 7.- A las 24 horas.

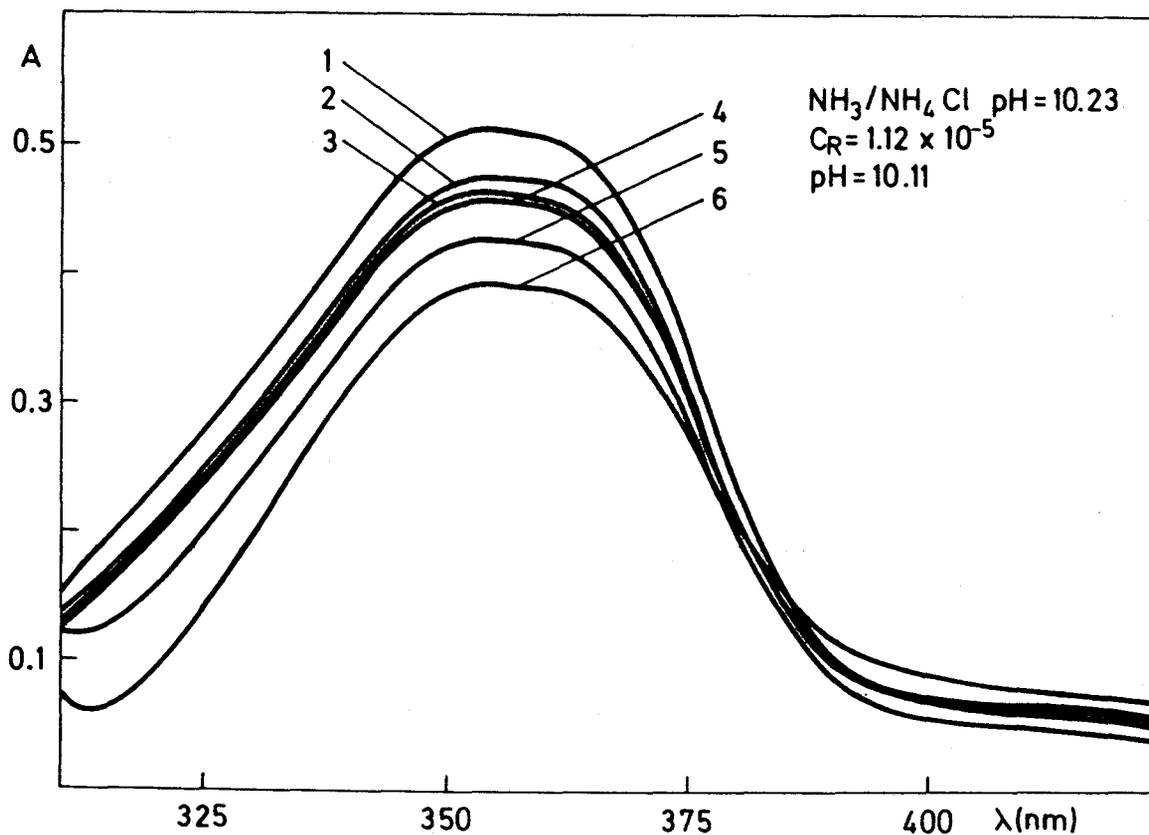


FIGURA 23.- Influencia del ácido ascórbico sobre la GBPT. 1.- Inmediatamente; 2.- A los 15 min.; 3.- A los 30 min.; 4.- A los 60 min.; 5.- A las 2 horas; 6.- A las 5 horas.

Medio	pH	2 hrs.	6 hrs.	24 hrs.
HClO_4 10^{-2} M	2,41	87,5	--	--
HAc/Ac^- pH =4,50	6,25	32,1	40,6	66,2
$\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ pH =10,23	10,11	16,2	23,3	--

TABLA 14.- Porcentaje de decrecimiento de la absorbancia en función del tiempo y en presencia de ácido ascórbico.

Cabe concluir de todo lo expuesto anteriormente en el presente Capítulo de esta Memoria, que a pesar de su escasa solubilidad en agua, la GBPT posee características atractivas como reactivo analítico para la determinación de iones metálicos en solución.

En primer lugar, su elevada solubilidad en dimetilformamida posibilita su empleo en determinaciones directas en medios mixtos agua-dimetilformamida. En segundo lugar, es de destacar la estabilidad de sus soluciones en dimetilformamida, tanto a elevadas concentraciones de reactivo como en soluciones diluidas y en medio ácido débil, en contraste esto con la bien reconocida inestabilidad de los ligandos orgánicos que poseen átomos de azufre, empleados como reactivos analíticos (147). En tercer lugar, y dada la estructura de la molécula de reactivo es de esperar la formación de quelatos altamente coloreados y de elevada estabilidad con los iones metálicos en solución, así como un comportamiento diverso de las reacciones coloreadas frente al pH y la acidez del medio. No obstante y antes de proceder al estudio de la reaccionabilidad con los iones metálicos en solución, vamos a realizar un estudio detallado del equilibrio ácido-base de la GBPT, dada la importancia que para la planificación del trabajo analítico puede tener el conocimiento de las constantes de acidez de un reactivo orgánico.

CAPITULO III.- EQUILIBRIO ACIDO-BASE DE LA GBPT

EQUILIBRIO ACIDO-BASE DE LA GBPT

Hasta la fecha existe un escaso número de investigaciones exhaustivas sobre los equilibrios ácido-base de los reactivos de tipo tiosemicarbazonas. Los valores descritos para las constantes de acidez de las ditiosemicarbazonas se han evaluado generalmente suponiendo que los valores de pK_{a1} y de pK_{a2} coinciden (Tabla 15). Sin embargo, y de acuerdo con Adams (100) -a partir de las constantes de acidez microscópicas- y Bjerrum (101) -a través de consideraciones estadísticas- la mínima diferencia para el ΔpK_a de un ácido diprótico es igual a 0,6.

Dado que la GBPT es simétrica y sus protones disociables se encuentran alejados unos de otros, es de esperar que las etapas de ionización sean simultaneas.

El método clásico de Stenstrom y Goldsmith (102) extendido o de la recta única no es aplicable sin restricción en estas situaciones.

En efecto, vamos a representar a la GBPT por H_2R con constantes de acidez aparente (medio, fuerza iónica y temperatura fijas)

$$K_{a1} = \frac{|H| |HR|}{|H_2R|} \quad \text{y} \quad K_{a2} = \frac{|H| |R|}{|HR|} \quad |1|$$

Vamos a prescindir de las cargas con objeto de deducir una expresión general aplicable tanto a ácidos catiónicos, como neutros u aniónicos.

Llamemos C_R a la concentración de ácido total $C_R = |R| + |HR| + |H_2R|$, que mantendremos constante a través de las medidas y A_0 , A_1 y A_2 a las absorbancias límites de la especie R, HR y H_2R , respectivamente.

La absorbancia de una solución cualquiera de ácido medida en una cubeta de 1 cm de paso de luz vendrá dada por

$$A = \frac{A_0 + A_1 \frac{|H|}{K_{a2}} + A_2 \frac{|H|^2}{K_{a1}K_{a2}}}{1 + \frac{|H|}{K_{a2}} + \frac{|H|^2}{K_{a2}K_{a1}}} \quad |2|$$

TABLA 15

ESTUDIO COMPARATIVO DEL pKa DEL GRUPO TIOL DE ALGUNAS DITIOSEMICARBAZONAS

Compuesto	Medio	pK _{a1}	pK _{a2}	Método	Ref.
Glioxal dts	agua	9,3 ± 0,3	10,2 ± 0,2	Budesinsky	(74)
	DMF-agua (60%)	10,6 ± 0,3	11,9 ± 0,1	Budesinsky	(79)
	DMF	6,65	9,00	Potenciométrico	(76)
Diacetil dts	DMF-agua (1:1)	10,1	--	Potenciométrico- Fotométrico	(97)
	DMF	7,20	10,10	Potenciométrico	(76)
Bencil dts	DMF	5,22	10,60	Potenciométrico- Fotométrico	(76)
1,2-Ciclohexano- -diona dts	EtOH-agua (1:9)	10,10	--	Phillips Merritt modificado	(98)
	EtOH-agua (2:8)	10,1	--	Potenciométrico- Fotométrico	(97)
1,3-Ciclohexano- -diona dts	agua	10,5 ± 0,1	--	Phillips Merritt	(99)
	agua	10,56	--	Potenciométrico- Fotométrico	(99)
Dipiridilglioxal dts	EtOH-agua	10,4	--	Stenstrom y Goldsmith	(44)

Si existe alguna o algunas longitudes de onda a las cuales la segunda etapa de desprotonación no afecta a las características absorbentes del sistema, entonces $A_0 = A_1$ y el reagrupamiento de la ecuación [2] conduce a

$$\frac{K_{a1}K_{a2}}{[H]^2} \left| 1 + \frac{[H]}{K_{a2}} \right| = \frac{A_2 - A}{A - A_1} \quad |3a|$$

$$\frac{|R| + |HR|}{|H_2R|} = \frac{A_2 - A}{A - A_1} \quad |3b|$$

así, si $1 \ll \frac{[H]}{K_{a2}}$ ($|R| \ll |HR|$) se tiene que

$$K_{a1} = [H] \frac{A_2 - A}{A - A_1} \quad |4|$$

La ecuación [4] puede considerarse aplicable cuando $pH = pK_{a2} - 2$ en cualquier caso la curva no posee la forma sigmoide perfecta que representa la desprotonación de un ácido monoprótico.

Esta misma expresión es aplicable en aquellos casos en los que $A_0 \neq A_1$. Lo que ocurre entonces es que A_1 no es accesible experimentalmente por lo que la expresión [4] ha de reordenarse con objeto de poder evaluar graficamente pK_{a1} y A_1 . De ninguna manera está justificado el tomar A_2 y A_0 como absorbancias límites y aplicar Stenstrom y Golsmith ignorando la etapa intermedia de desprotonación. Eso sería únicamente posible en el caso de que no existiese la especie HR lo que no tiene sentido en el caso de los equilibrios ácido-base. En todo caso

$$\frac{[H]^2 |R|}{|H_2R|} = K_{a1}K_{a2} = K \quad |5a|$$

$$\log \frac{|R|}{|H_2R|} = 2pH - pK \quad , \quad \log U = 2pH - pK \quad |5b|$$

$$\text{siendo } U = \frac{|R|}{|H_2R|}$$

A no ser que se admitiese $pK_{a1} = pK_{a2}$ el punto de corte con el eje de las X no sería el pK_a , ya que la pendiente de la representación $\log U$ frente al pH sería igual a 2, en vez de 1, como ocurre generalmente.

La ecuación |2| es de la forma $A = \sum A_j f_j$. Si se trabaja en un rango de pH donde la concentración de la especie R sea ínfima la absorbancia vendrá dada por

$$A = A_2 f_2 + A_1 f_1 \quad |6a|$$

Puesto que la suma de las fracciones de molaridad es igual a la unidad, $f_2 + f_1 = 1$, se tiene que

$$f_2 = \frac{A - A_1}{A_2 - A_1} = \frac{|H_2R|}{|H_2R| + |HR|} = \frac{|H|}{|H| + K_{a1}} \quad |6b|$$

$$f_1 = \frac{A - A_2}{A_1 - A_2} = \frac{|HR|}{|H_2R| + |HR|} = \frac{K_{a1}}{|H| + K_{a1}} \quad |6c|$$

con lo que la expresión que nos da K_{a1}

$$K_{a1} = |H| \frac{|HR|}{|H_2R|} = |H| \frac{|HR| / C_R}{|H_2R| / C_R} = |H| \frac{f_1}{f_2} \quad |7|$$

se expresa finalmente en función de las absorbancias límites como |4|

$$K_{a1} = |H| \frac{A - A_2}{A_1 - A} \quad |8|$$

Esta ecuación puede reordenarse de varias maneras adecuadas para representación gráfica |4|. En efecto, a partir de |6c| se tiene que

$$\frac{1}{A - A_2} = \frac{|H| + K_{a1}}{K_{a1}(A_1 - A_2)} = \frac{1}{A_1 - A_2} + \frac{|H|}{(A_1 - A_2)K_{a1}} \quad |9|$$

(rectas concurrentes) (103)

Un reordenamiento sencillo de la ecuación [4] nos lleva a

$$A = A_1 + (A_2 - A) |H| \frac{1}{K_{al}} \quad [10]$$

(rectas paralelas) (104)

Un tercer reordenamiento (105-106) nos conduce a la ecuación descrita por Agren-Sommer

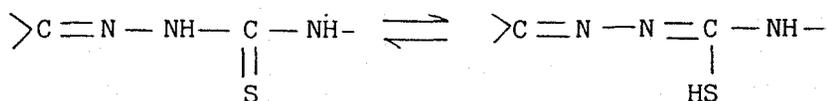
$$\frac{C_R}{A} = \frac{1}{\epsilon_R} + \frac{|H|(A - \epsilon_{HR} C_R)}{K_a \epsilon_R A}$$

A partir de las ordenadas en el origen y de las pendientes de las rectas apropiadas (Tabla 16) obtenidas mediante regresión lineal sencilla se evalúan los parámetros desconocidos K_{al} y A_{HR} .

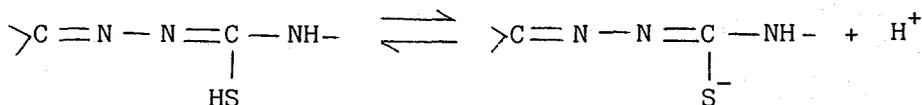
TABLA 16

Ordenada	Abscisa	K_{al}	A_{HR}
$\frac{1}{A - A_2}$	$ H $	$\frac{o.o.}{p}$	$A_{HR} + \frac{1}{o.o.}$
A	$(A_2 - A) H $	$\frac{1}{p}$	$o.o.$
$\frac{C_R}{A}$	$\frac{(A - A_2) H }{ A }$	$\frac{o.o.}{p}$	$\frac{1}{o.o.} C_R$

Los resultados experimentales obtenidos en la medida de las absor_ubancias a diversos valores de pH y ocho longitudes de onda se encuentran recogidos en la Tabla 17. Asimismo, las representaciones gráficas de las curvas A-pH se muestran en las Figuras 24-27. A simple vista, po_demos observar en las mismas algunos hechos interesantes. Existe una zo_{na} de absorbancia constante desde pH < 2 hasta pH ~ 6, a este último va_lor de pH se produce un pequeño cambio que nosotros hemos interpretado como atribuible a la tautomerización tiocarbonilo-tiol,



previa a la desprotonación de esta última agrupación.



de acuerdo con los resultados previamente obtenidos por Muñoz Leyva (98) en el caso de la ditiosemicarbazona de la 1,2-ciclohexanodiona.

Conforme se desplaza la longitud de onda batocrómicamente, las cur_{vas} se apartan de la forma sigmoide típica correspondiente a la ionización de un ácido monoprótico, haciendo esto patente la existencia de un equilibrio de ionización simultaneo que implica indudablemente a la segunda agrupación tiol.

Se ha comprobado que la GBPT cumple la ley de Beer a pH ≈ 3, tal como puede observarse en la Figura 28. Se excluye por tanto la existen_{cia} de dimerización, o cualquier otra forma de asociación del reactivo. En la Tabla 18 se recogen los datos correspondientes a la ley de Beer y rectas de regresión a las distintas longitudes de onda de medida. El coeficiente de absor_tividad molar de la forma neutra evaluado a la lon_gitud de onda de máxima absorción (360 nm) tiene un valor de 49000 l mol⁻¹ cm⁻¹.

TABLA 17

INFLUENCIA DEL pH SOBRE LA ABSORBANCIA DE LA GBPT

pH/ λ (nm)	340	350	360	370	400	410	418	425
1,60	0,517	0,630	0,638	0,557	0,020	0,008	0,005	0,004
1,94	0,519	0,634	0,645	0,562	0,021	0,009	0,007	0,006
2,17	0,518	0,634	0,645	0,564	0,020	0,007	0,005	0,003
2,45	0,520	0,633	0,642	0,558	0,022	0,011	0,008	0,007
2,66	0,523	0,638	0,647	0,567	0,022	0,010	0,007	0,006
3,00	0,526	0,642	0,653	0,572	0,022	0,010	0,007	0,006
3,29	0,523	0,641	0,652	0,571	0,021	0,009	0,006	0,004
4,27	0,534	0,657	0,668	0,589	0,022	0,009	0,006	0,005
4,60	0,528	0,646	0,658	0,578	0,022	0,010	0,007	0,005
4,89	0,528	0,645	0,657	0,573	0,024	0,011	0,009	0,008
5,12	0,527	0,647	0,660	0,579	0,022	0,010	0,007	0,007
5,87	0,521	0,639	0,650	0,570	0,024	0,011	0,009	0,007
6,63	0,505	0,619	0,629	0,557	0,030	0,019	0,018	0,018

TABLA 17 (continuación)

pH/ λ (nm)	340	350	360	370	400	410	418	425
11,42	0,316	0,376	0,401	0,394	0,247	0,244	0,227	0,199
11,65	0,260	0,303	0,331	0,341	0,305	0,305	0,284	0,248
11,90	0,226	0,259	0,290	0,311	0,333	0,335	0,313	0,274
12,12	0,200	0,227	0,259	0,291	0,369	0,371	0,343	0,300
12,36	0,196	0,220	0,252	0,287	0,389	0,396	0,370	0,329
12,70	0,177	0,197	0,230	0,272	0,402	0,414	0,392	0,349
12,87	0,174	0,193	0,226	0,267	0,404	0,416	0,395	0,356
13,15	0,168	0,185	0,218	0,262	0,412	0,431	0,416	0,379
13,31	0,164	0,181	0,215	0,261	0,423	0,446	0,433	0,396
13,52	0,160	0,175	0,211	0,259	0,429	0,453	0,439	0,407

TABLA 17 (continuación)

pH/ λ (nm)	340	350	360	370	400	410	418	425
7,18	0,498	0,610	0,620	0,547	0,031	0,021	0,020	0,021
7,50	0,496	0,610	0,625	0,553	0,033	0,024	0,022	0,022
7,96	0,506	0,615	0,623	0,545	0,034	0,024	0,023	0,023
8,30	0,495	0,604	0,612	0,534	0,032	0,022	0,020	0,021
9,06	0,502	0,616	0,632	0,562	0,035	0,024	0,022	0,021
9,41	0,489	0,604	0,621	0,556	0,035	0,025	0,024	0,023
9,58	0,488	0,599	0,613	0,543	0,038	0,029	0,028	0,027
9,90	0,476	0,589	0,608	0,546	0,051	0,040	0,037	0,033
10,23	0,468	0,572	0,588	0,524	0,066	0,057	0,052	0,047
10,40	0,454	0,554	0,571	0,510	0,073	0,064	0,058	0,051
10,57	0,426	0,517	0,534	0,480	0,104	0,095	0,088	0,077
10,76	0,406	0,495	0,515	0,473	0,134	0,126	0,116	0,101
11,00	0,343	0,408	0,431	0,409	0,209	0,205	0,190	0,167

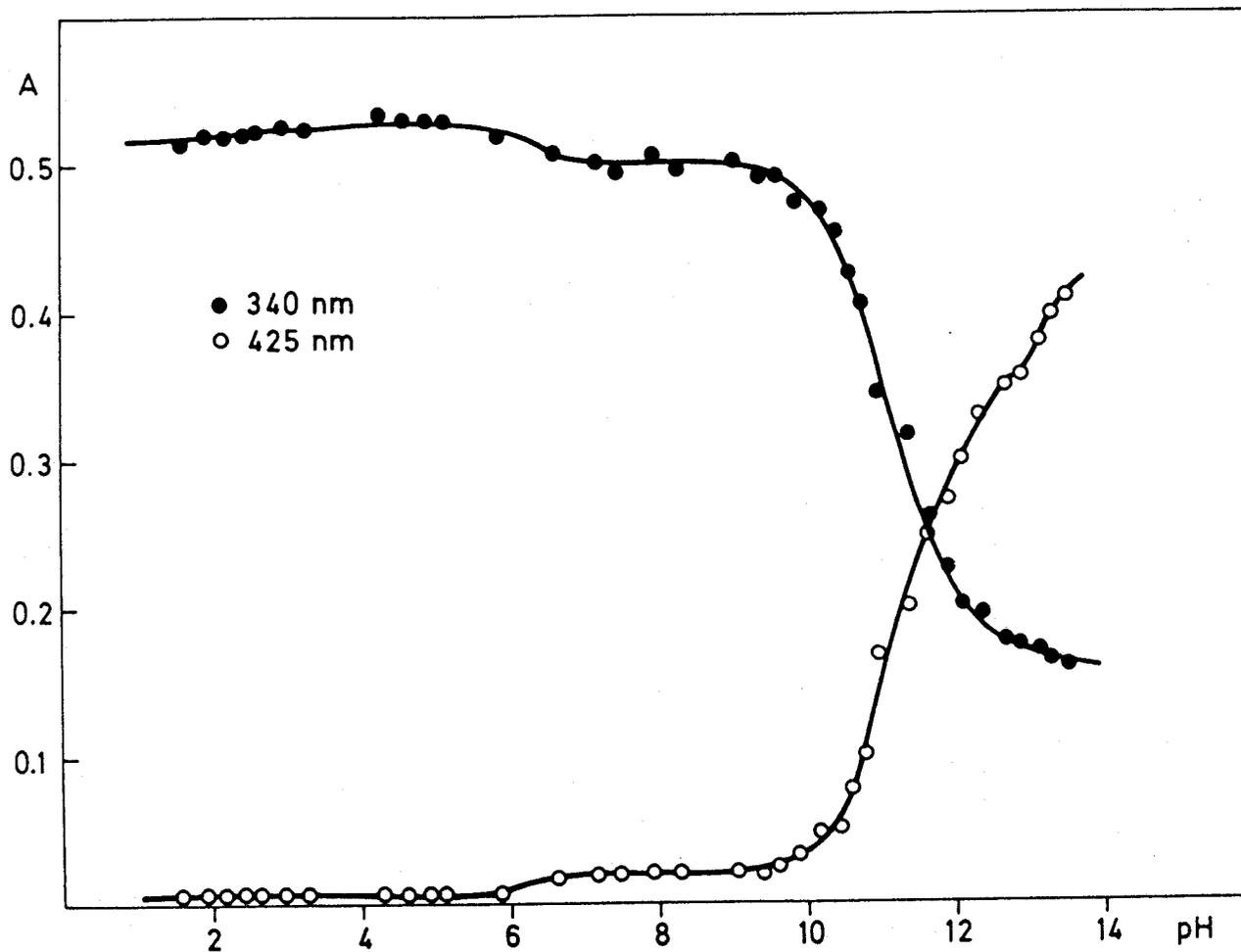


FIGURA 24.- Curva absorbancia-pH de la GBPT ($C_R = 1,34 \cdot 10^{-5} M$; 60% DMF)

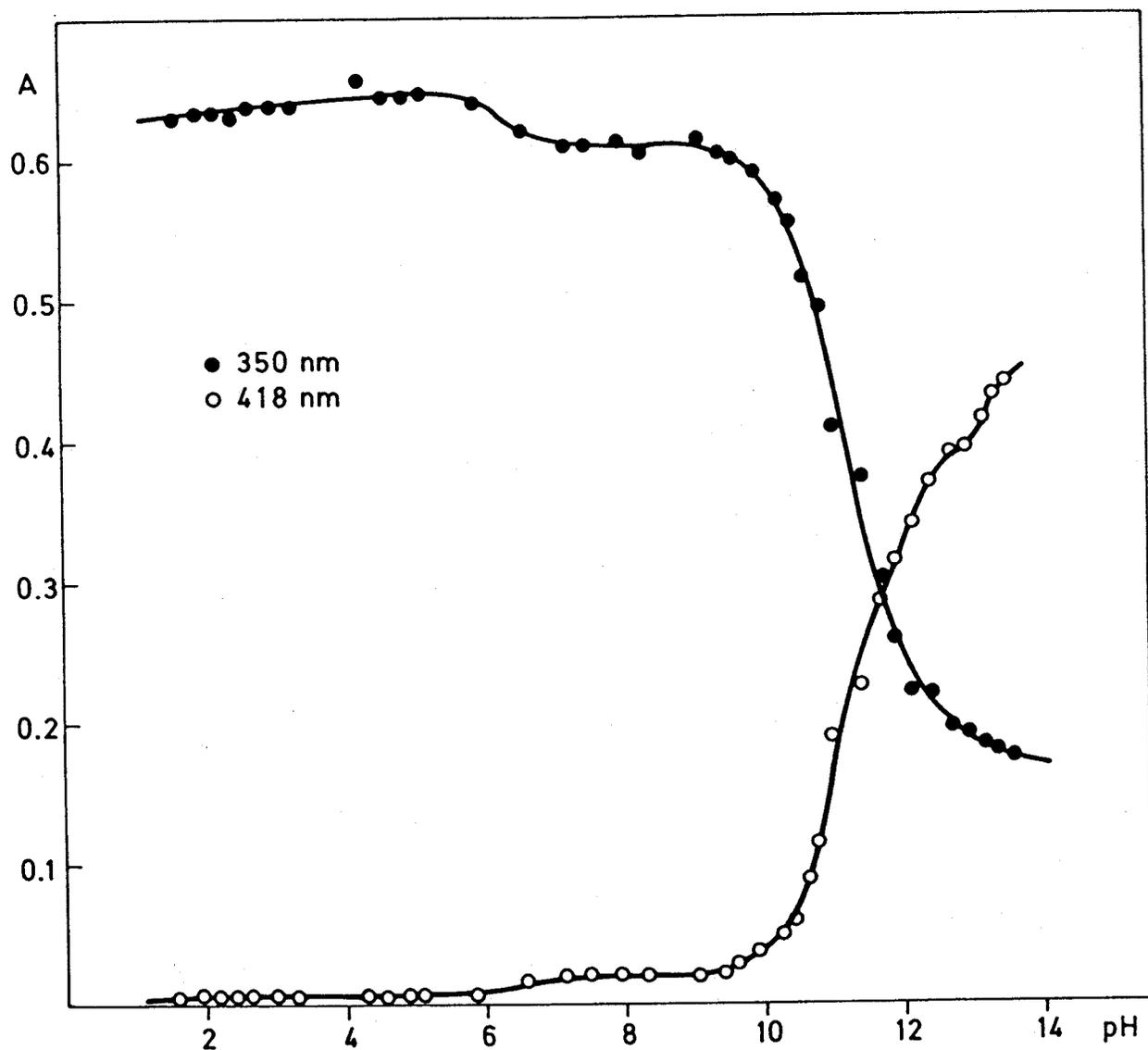


FIGURA 25.- Curva absorbancia-pH de la GBPT ($C_R = 1,34 \cdot 10^{-5} M$; 60% DMF)

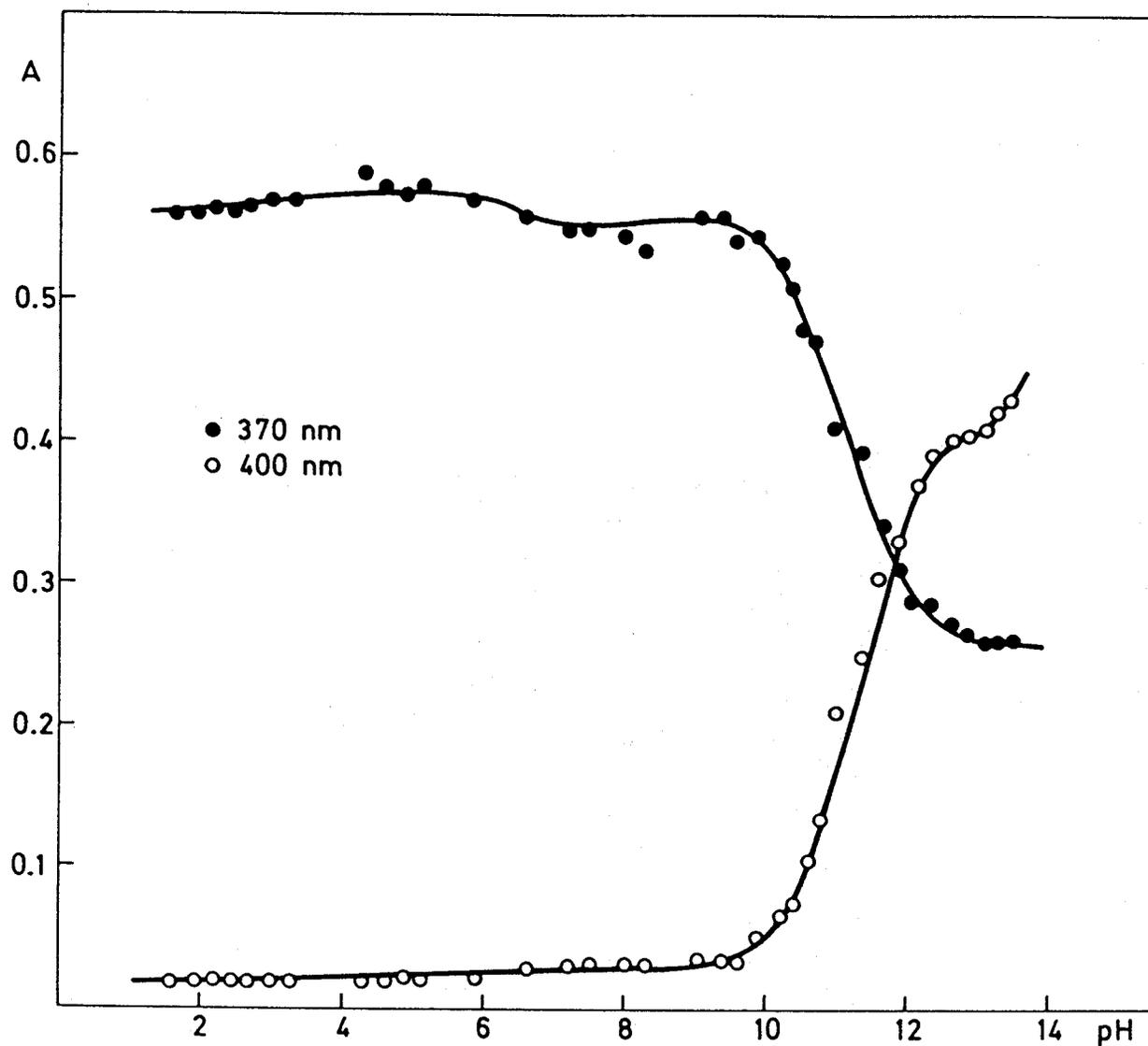


FIGURA 26.- Curva absorbancia-pH de la GBPT ($C_R = 1,34 \cdot 10^{-5} M$; 60% DMF)

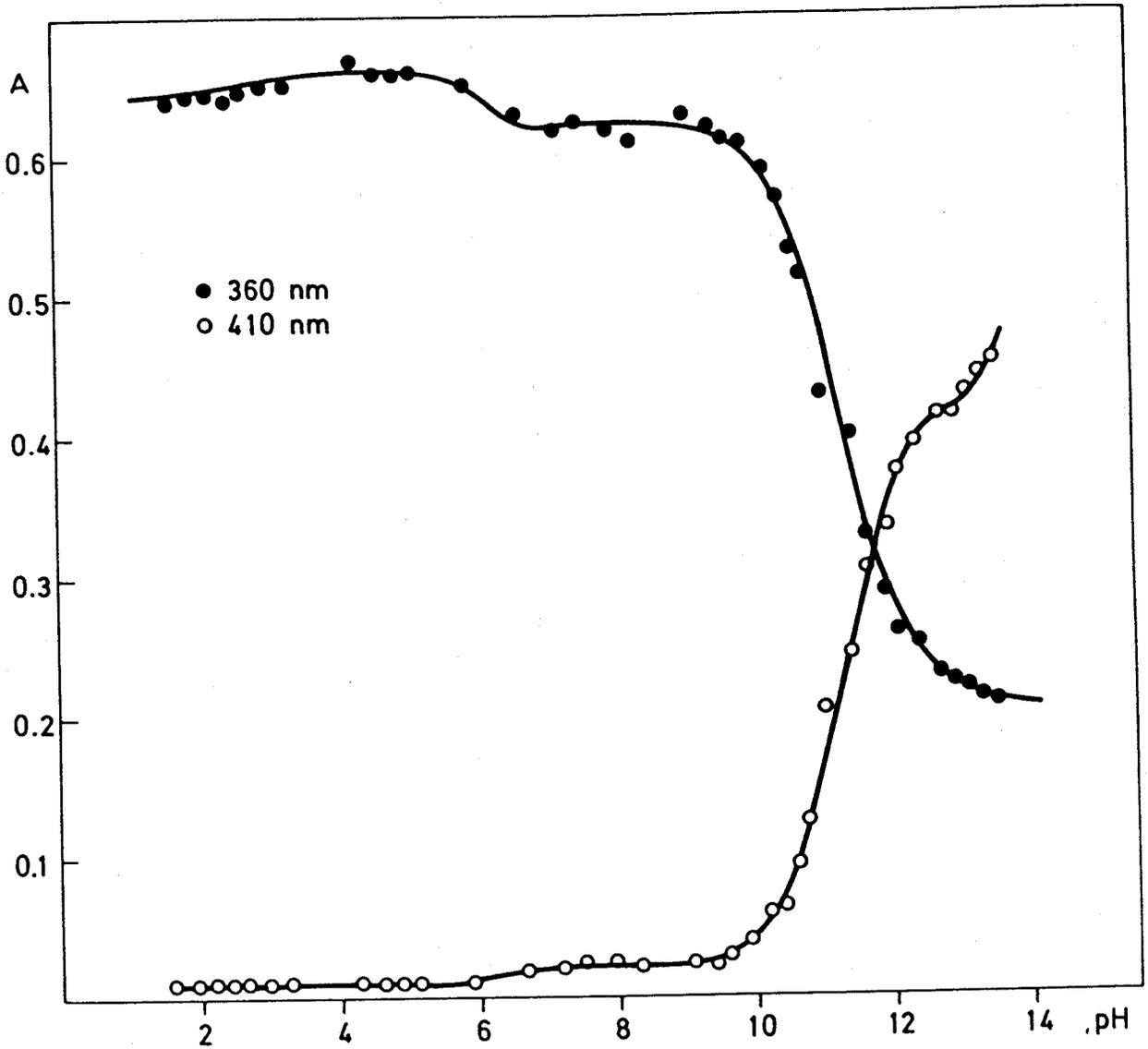


FIGURA 27.- Curva absorbancia-pH de la GBPT ($C_R = 1,34 \cdot 10^{-5} M$; 60% DMF)

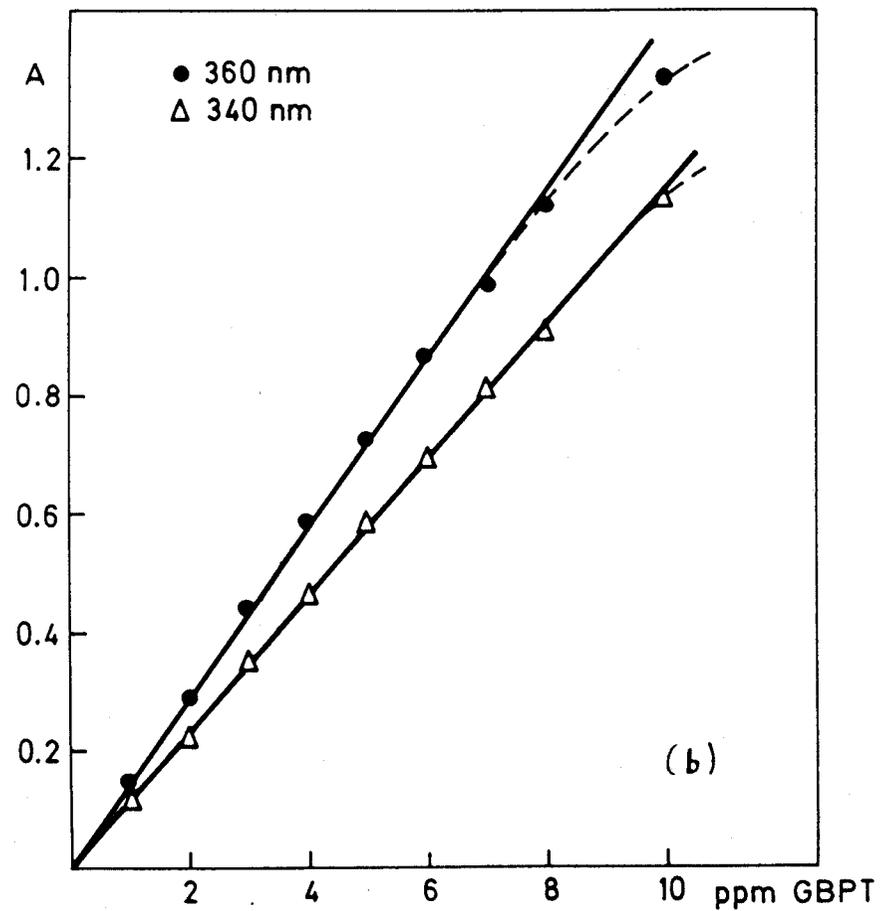
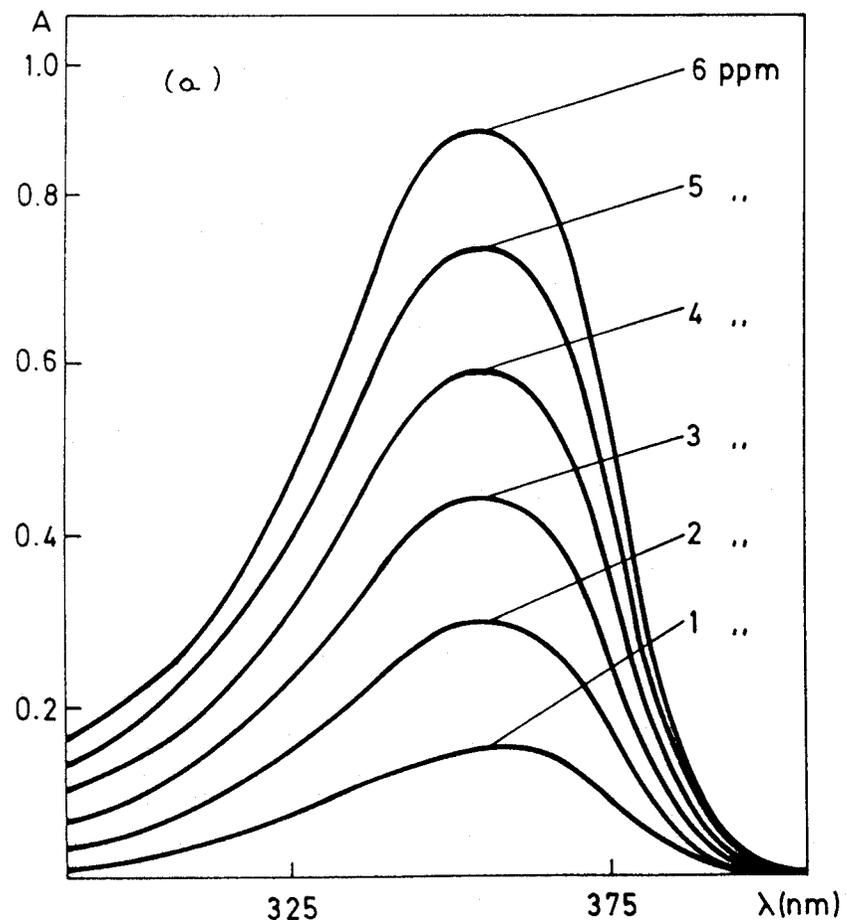


FIGURA 28.- (a) Espectro UV de la GBPT a $\text{pH} \approx 3$ y C_R variable. (b) Ley de Beer a $\text{pH} \approx 3$.

TABLA 18

LEY DE BEER DE LA GBPT Y RECTAS DE REGRESION A LAS DISTINTAS LONGITUDES DE ONDA DE MEDIDA

ppm	$\lambda_1 = 340 \text{ nm}$	$\lambda_2 = 350 \text{ nm}$	^A $\lambda_3 = 360 \text{ nm}$	$\lambda_4 = 370 \text{ nm}$
1	0,121	0,142	0,150	0,129
2	0,226	0,281	0,296	0,252
3	0,352	0,432	0,445	0,378
4	0,463	0,572	0,584	0,502
5	0,584	0,712	0,723	0,622
6	0,694	0,850	0,861	0,759
7	0,809	0,985	0,992	0,860
8	0,910	1,120	1,118	0,992
10	1,136	1,362	1,342	1,200

$\lambda(\text{nm})$	Ecuación de la Recta	Coefic. de Correlación	n
340	$Y = 9,28 \text{ E-}03 + 0,1133 \text{ X}$	0,9998	9
350	$Y = 1,80 \text{ E-}02 + 0,1368 \text{ X}$	0,9995	9
360	$Y = 2,24 \text{ E-}02 + 0,1386 \text{ X}$	0,9997	8
370	$Y = 1,74 \text{ E-}02 + 0,1204 \text{ X}$	0,9994	9

Con objeto de comparación, en la Tabla 19 se recogen las características espectrofotométricas de algunas ditiosemicarbazonas. En ella, puede observarse que la longitud de onda de máxima absorción de la GBPT está desplazada hacia la derecha con respecto a los derivados recogidos en dicha Tabla. Asimismo, el coeficiente de absorción molar de la GBPT presenta un valor similar o análogo al de las ditiosemicarbazonas mencionadas, excepto en el caso de los derivados 1,2 y 1,3-ciclohexanodiona cuyos coeficientes de absorción molar son considerablemente inferiores al de la GBPT. (Aquellos valores que no aparecían expresamente mencionados en la bibliografía consultada no se han incluido en la Tabla, pero se han calculado de forma aproximada obteniéndose valores de 16.000 y 26.000 $\text{l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ para la 1,2 y 1,3-ciclohexanodiona respectivamente. El valor calculado para la ditiosemicarbazona del dipiridilglioxal es aproximadamente de 60.000 $\text{l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

TABLA 19

CARACTERISTICAS ESPECTROFOTOMETRICAS DE ALGUNAS DITIOSEMICARBAZONAS

Reactivo	Medio	λ_{max} (nm)	ϵ ($l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	Ref.
Gloxal dts	DMF-agua (4:1)	352	49.300	(76)
	DMF-agua (60%)	347	50.000	(79)
Diacetil dts	DMF-agua (4:1)	330	46.500	(76)
Bencil dts	DMF-agua (4:1)	320	32.175	(76)
1,2-Ciclohexano- -diona dts	EtOH-agua	350	--	(98)
1,3-Ciclohexano- -diona dts	agua	307	--	(99)
Dipiridilgloxal dts	agua	313	--	(44)

dts : ditiosemicarbazona

Se ha realizado un estudio acerca del número de especies absorbentes en solución, con objeto de comprobar si los métodos de extrapolación lineal recogidos en la Tabla 16 pueden aplicarse a la determinación espectrofotométrica del pK_{a1} de la GBPT.

En la sección que sigue se describe de forma breve la teoría de los procedimientos aplicados, basados en los trabajos originales de Bundesinsky (107) y Coleman y col. (108), aunque la formulación que se presenta en esta Memoria puede considerarse también original.

DETERMINACION DEL NUMERO DE ESPECIES ABSORBENTES EN SOLUCION A $\text{pH} \approx 3$
Y C_R VARIABLE

Si en una solución determinada se encuentran presentes I especies absorbentes S_1, S_2, \dots, S_I , cuyas concentraciones son $|S_i|$, la absorbancia de esta solución a una longitud de onda j vendrá dada por

$$A_j = \sum_{i=1}^I \epsilon_{ji} |S_i| \quad |1|$$

donde ϵ_{ji} es el coeficiente de absortividad molar de la especie i a la longitud de onda j .

Si se mide la absorbancia de la solución a $I + 1$ longitudes de onda (una longitud de onda más que el número de especies absorbentes), de acuerdo con el teorema de Rouché-Frobenius (109) el determinante de la matriz orlada del sistema ha de ser nulo.

$$\begin{vmatrix} A_1 & \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \dots & \epsilon_{1I} \\ A_2 & \epsilon_{21} & \epsilon_{22} & \dots & \epsilon_{2I} \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ A_I & \epsilon_{I1} & \epsilon_{I2} & \dots & \epsilon_{II} \\ A_{I+1} & \epsilon_{I+1,1} & \epsilon_{I+1,2} & \dots & \epsilon_{I+1,j} \end{vmatrix} = 0 \quad |2|$$

Esto implica que la última fila (u otra fila cualquiera) ha de ser combinación lineal de todas las demás

$$A_{I+1} = K_1 A_1 + K_2 A_2 + \dots + K_I A_I = \sum_{j=1}^I K_j A_j$$

$$A_{I+1} - \sum_{j=1}^I K_j A_j = 0 \quad |3|$$

Haciendo $I + 1 = F$

$$A_F - \sum_{j=1}^{F-1} K_j A_j = 0 \quad |4|$$

Para g soluciones diferentes se tiene que

$$A_{Fg} - \left| \begin{array}{c} F-1 \\ \sum_{j=1} K_j A_j \end{array} \right|_g = 0 \quad |5a|$$

Ecuación aplicada por Budesinsky (107)

$$A_{Fg} - \sum_{j=1}^{F-1} K_j A_{jg} = 0 \quad |5b|$$

Una especie

$I = 1$ y por tanto $F = I+1 = 2$

$$A_{2g} = K_1 A_{1g} \quad |6|$$

Si hacemos $A_{2g} = Y$ y $A_{1g} = X$, se tiene la expresión de una línea recta que pasa por el origen.

Resolviendo el sistema

$$A_{1g} = \epsilon_{1g} |S| \quad |7a|$$

$$A_{2g} = \epsilon_{2g} |S|$$

se tiene

$$K_1 = \frac{A_{2g}}{A_{1g}} = \frac{\epsilon_{2g}}{\epsilon_{1g}} \quad |7b|$$

Dos especies

En este caso $I = 2$ y $F = I+1 = 3$

$$A_{3g} = K_1 A_{1g} + K_2 A_{2g} \quad |8|$$

Dividiendo miembro a miembro por A_{1g}

$$\frac{A_{3g}}{A_{1g}} = K_1 + K_2 \frac{A_{2g}}{A_{1g}} \quad |9|$$

Ecuación de una línea recta $Y = a_0 + a_1 X$, siendo $Y = A_{3g}/A_{1g}$,
 $X = A_{2g}/A_{1g}$, de pendiente K_2 y de ordenada K_1 .

Los coeficientes K_I son fácilmente evaluables y se obtienen eliminando las concentraciones $|S_i|$ a partir de un conjunto de $2 + 1$ ecuaciones de la forma |7a|. Si se tienen dos especies R y S y se mide la absorbancia a 3 longitudes de onda 1, 2 y 3, sus coeficientes de absorptividad molar son ϵ_{1r} , ϵ_{2r} y ϵ_{3r} y ϵ_{1s} , ϵ_{2s} y ϵ_{3s}

$$A_1 = \epsilon_{1r} |R| + \epsilon_{1s} |S| \quad |10a|$$

$$A_2 = \epsilon_{2r} |R| + \epsilon_{2s} |S| \quad |10b|$$

$$A_3 = \epsilon_{3r} |R| + \epsilon_{3s} |S| \quad |10c|$$

Despejando de |10a| el valor de $|R|$ y sustituyendo en |10b| y |10c| se obtienen A_2 y A_3 expresados en función de $|S|$. Despejando a su vez $|S|$ en la ecuación |10b| y sustituyendo en |10c| se obtiene

$$K_1 = \frac{\epsilon_{3r}}{\epsilon_{1r}} - \frac{\epsilon_{2r}}{\epsilon_{1r}} \left| \frac{\epsilon_{3s} - \frac{\epsilon_{3r}}{\epsilon_{1r}} \epsilon_{1s}}{\epsilon_{2s} - \frac{\epsilon_{2r}}{\epsilon_{1r}} \epsilon_{1s}} \right| \quad |11|$$

$$K_2 = \frac{\epsilon_{3s} - \frac{\epsilon_{3r}}{\epsilon_{1r}} \epsilon_{1s}}{\epsilon_{2s} - \frac{\epsilon_{2r}}{\epsilon_{1r}} \epsilon_{1s}} \quad |12|$$

Tres especies

$$I=3 \text{ y } F = I+1 = 4$$

$$A_{4g} = K_1 A_{1g} + K_2 A_{2g} + K_3 A_{3g} \quad |13|$$

Fijemos un valor $g = a$. Se tiene entonces

$$A_{4a} = K_1 A_{1a} + K_2 A_{2a} + K_3 A_{3a} \quad |14|$$

Eliminando K_1 entre las dos últimas expresiones

$$A_{4g}A_{1a} - A_{4a}A_{1g} = K_2(A_{2g}A_{1a} - A_{2a}A_{1g}) + K_3(A_{3g}A_{1a} - A_{3a}A_{1g}) \quad |15|$$

$$\frac{A_{4g}A_{1a} - A_{4a}A_{1g}}{A_{2g}A_{1a} - A_{2a}A_{1g}} = K_2 + K_3 \frac{A_{3g}A_{1a} - A_{3a}A_{1g}}{A_{2g}A_{1a} - A_{2a}A_{1g}} \quad |16|$$

$$Y = \frac{A_{4g}A_{1a} - A_{4a}A_{1g}}{A_{2g}A_{1a} - A_{2a}A_{1g}} \quad X = \frac{A_{3g}A_{1a} - A_{3a}A_{1g}}{A_{2g}A_{1a} - A_{2a}A_{1g}}$$

Ecuación de una línea recta $Y = a_0 + a_1X$, de pendiente K_3 y de ordenada en el origen K_2

Una vez desarrollada la teoría de los procedimientos utilizados en la determinación del número de especies absorbentes en solución cuando el pH se mantiene constante y C_R es variable, se han aplicado las ecuaciones |6| y |9| a los datos de la ley de Beer, obteniéndose las representaciones que se muestran en las Figuras 29 y 30. Como era de esperar, cuando se aplica la ecuación |6| a diversas longitudes de onda se obtiene una familia de líneas rectas que pasan por el origen de coordenadas.

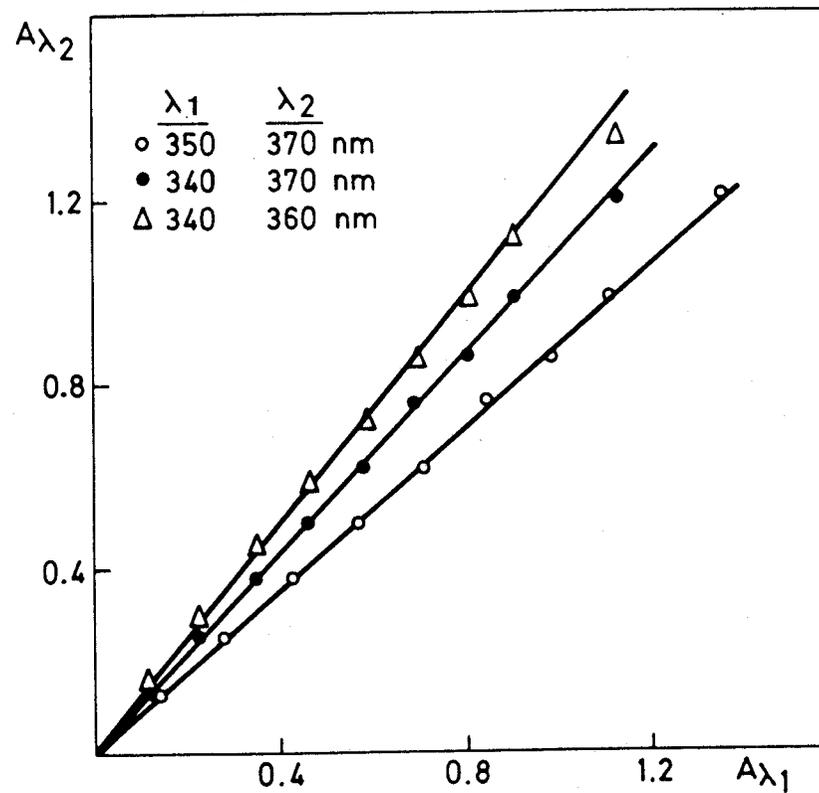
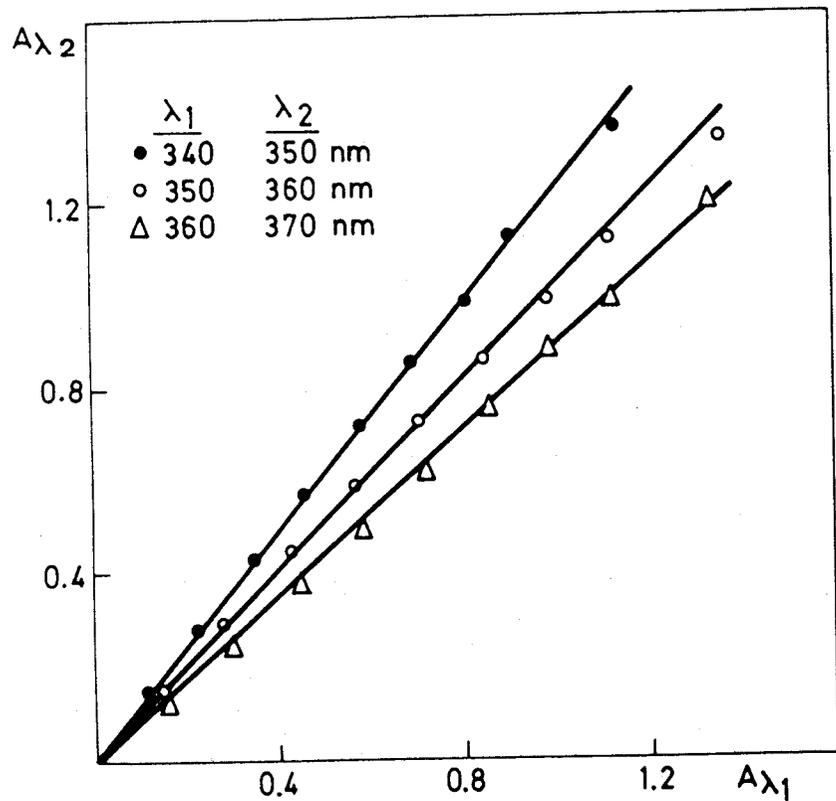


FIGURA 29.- Determinación del número de especies absorbentes en solución a pH constante y C_R variable.
 (Representación para una especie)

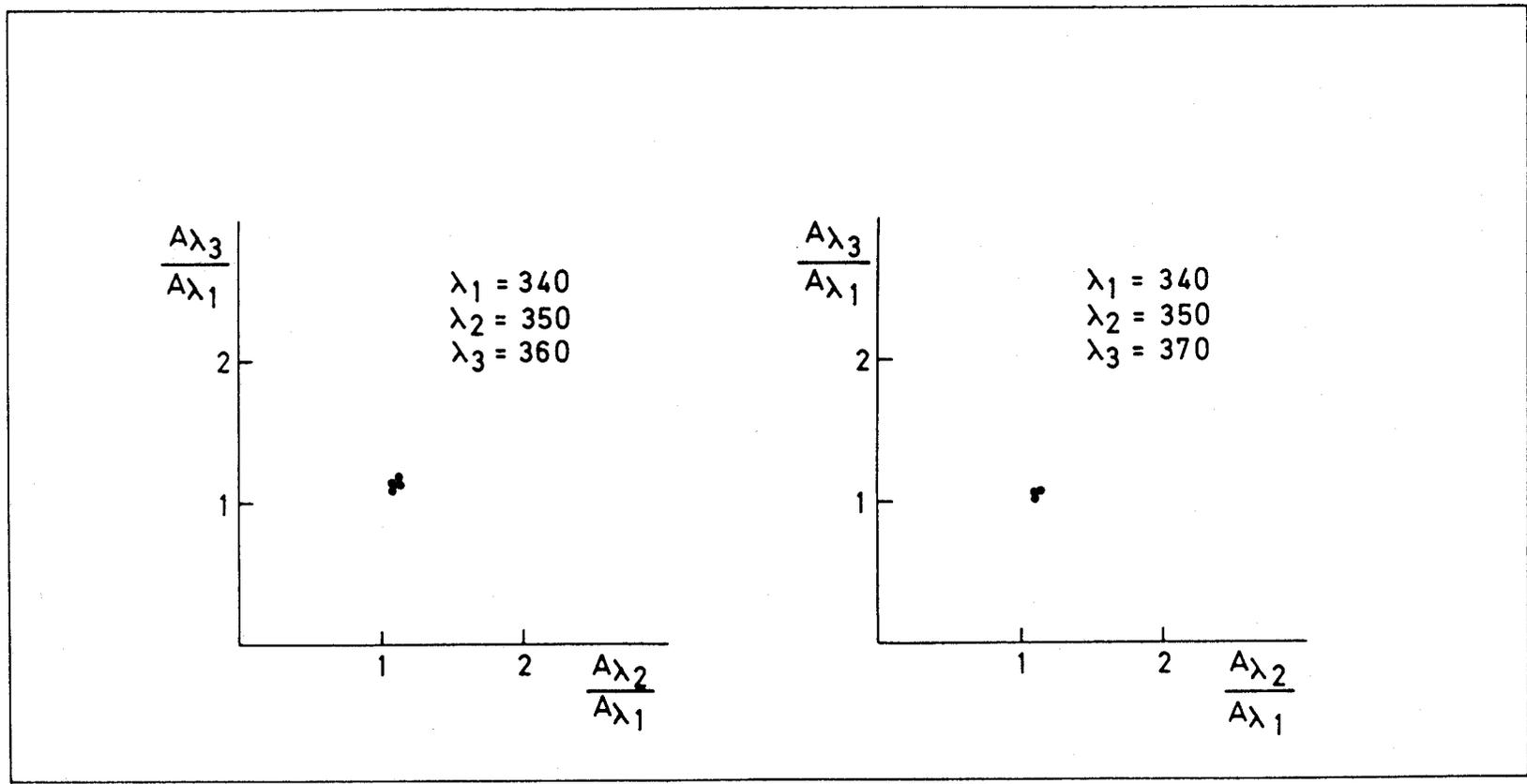


FIGURA 30.- Determinación del número de especies absorbentes en solución a pH constante y C_R variable.
 (Representación para dos especies)

DETERMINACION DEL NUMERO DE ESPECIES ABSORBENTES EN SOLUCION EN LA
ZONA ALCALINA DE pH Y C_R CONSTANTE

Tres especies y C_R = constante

En algunas experiencias se impone una restricción al sistema objeto de estudio, por ejemplo, cuando una de las concentraciones de las especies absorbentes se mantiene constante, como ocurre cuando se obtienen los datos de la curva A-pH. Para un ácido diprótico

$$C_R = |R| + |HR| + |H_2R| = \text{cte}$$

lo que simplifica la expresión que ha de aplicarse. A continuación vamos a exponer el tratamiento en una forma más analítica y menos matemática.

La absorbancia debida a la solución de un ácido diprótico viene dada por

$$A = A_o f_o + A_1 f_1 + A_2 f_2 \quad |1|$$

teniendo en cuenta que la suma de las fracciones de molaridad es la unidad, una solución particular A_j mostrará una absorbancia igual a

$$A_j = A_o (1-f_{1j}-f_{2j}) + A_1 f_{1j} + A_2 f_{2j} \quad |2a|$$

$$A_j = A_o + f_{1j}(A_1-A_o) + f_{2j}(A_2-A_o) \quad |2b|$$

Las diferencias de absorbancia entre una solución j y otra j', a las longitudes de onda 1, 2 y 3

$$A_{1j} - A_{1j'} = (A_1-A_o)F_1 + (A_2-A_o)F_2 \quad |3a|$$

$$A_{2j} - A_{2j'} = (A_1^*-A_o^*)F_1 + (A_2^*-A_o^*)F_2 \quad |3b|$$

$$A_{3j} - A_{3j'} = (A_1^{**} - A_0^{**})F_1 + (A_2^{**} - A_0^{**})F_2 \quad |3c|$$

$$\text{donde } F_1 = f_{1j} - f_{1j'}$$

$$F_2 = f_{2j} - f_{2j'}$$

Despejando F_1 de la expresión |3a| e introduciéndolo en |3b| y |3c| se tiene un sistema de dos ecuaciones lineales

$$A_{2j} - A_{2j'} = \frac{A_1^* - A_0^*}{A_1 - A_0} (A_{1j} - A_{1j'}) + \left| (A_2^* - A_0^*) - \frac{A_1^* - A_0^*}{A_1 - A_0} (A_2 - A_0) \right| F_2 \quad |5|$$

$$A_{3j} - A_{3j'} = \frac{A_1^{**} - A_0^{**}}{A_1 - A_0} (A_{1j} - A_{1j'}) + \left| (A_2^{**} - A_0^{**}) - \frac{A_1^{**} - A_0^{**}}{A_1 - A_0} (A_2 - A_0) \right| F_2 \quad |6|$$

Despejando ahora F_2 de |6| e introduciéndola en |5|, reagrupando términos y dividiendo la expresión resultante por $A_{1j} - A_{1j'}$, se deduce fácilmente que

$$\frac{A_{2j} - A_{2j'}}{A_{1j} - A_{1j'}} = K_2 + K_3 \frac{A_{3j} - A_{3j'}}{A_{1j} - A_{1j'}} \quad |7|$$

donde

$$K_2 = \frac{A_1^* - A_0^*}{A_1 - A_0} - \left| \frac{(A_2^* - A_0^*) - \frac{(A_1^* - A_0^*)}{(A_1 - A_0)} (A_2 - A_0)}{(A_2^{**} - A_0^{**}) - \frac{(A_1^{**} - A_0^{**})}{(A_1 - A_0)} (A_2 - A_0)} \right| \left| \frac{A_1^{**} - A_0^{**}}{A_1 - A_0} \right| \quad |8a|$$

$$K_3 = \frac{(A_{2j}^* - A_{2j}^*) - \frac{(A_{1j}^* - A_{1j}^*)}{(A_{1j} - A_{1j}')} (A_{2j} - A_{2j}')} {(A_{2j}^{**} - A_{2j}^{**}) - \frac{(A_{1j}^{**} - A_{1j}^{**})}{(A_{1j} - A_{1j}')} (A_{2j} - A_{2j}')} \quad |8b|$$

Si se representa $(A_{2j} - A_{2j}') / (A_{1j} - A_{1j}')$ frente a $(A_{3j} - A_{3j}') / (A_{1j} - A_{1j}')$ se obtiene una línea recta de ordenada en el origen K_2 y de pendiente K_3 , si coexisten las tres especies en solución. Indudablemente j' es la solución de referencia en la serie de medidas.

Dos especies y $C_R = \text{constante}$

La situación se simplifica considerablemente en el caso de que coexistan únicamente dos especies en solución. La absorbancia en el caso de un ácido monoprótico viene dada entonces por

$$A = A_0 f_0 + A_1 f_1 \quad |9a|$$

Para una solución particular j se tiene

$$A_j = A_0 + (A_1 - A_0) f_{1j} \quad |9b|$$

puesto que $f_0 + f_1 = 1$

Si se mide la diferencia de absorbancia entre la solución j (variable) y la solución de referencia j' , a las longitudes de onda 1 y 2 se observa que

$$A_{1j} - A_{1j'} = (A_1 - A_0) (f_{1j} - f_{1j'}) \quad |10a|$$

$$A_{2j} - A_{2j'} = (A_1^* - A_0^*) (f_{1j} - f_{1j'}) \quad |10b|$$

Dividiendo miembro a miembro ambas expresiones

$$\frac{A_{1j} - A_{1j'}}{A_{2j} - A_{2j'}} = \frac{A_1 - A_0}{A_1^* - A_0^*} = \text{cte} \quad |11|$$

Una representación de la diferencia de absorbancia entre la solución variable j y la de referencia j' constante a la longitud de onda 1 frente a la misma diferencia a la longitud de onda 2 nos da una línea recta que pasa por el origen.

A los datos A-pH se les han aplicado las ecuaciones |6| (del apartado anterior), |11| y |7| postulándose por tanto la existencia de 1, 2 ó 3 especies en solución de manera simultánea. Los resultados obtenidos se recogen en las Figuras 31-32, observándose que sendas familias de líneas rectas se obtienen cuando se sugiere la existencia tanto de 1 como de 2 especies en solución. No obstante, el postular la existencia de una sola especie conduce a la obtención de una familia de rectas paralelas al eje de la Y, y no concurrentes en el origen de coordenadas tal como es de esperar según la teoría expuesta anteriormente. Resulta válido por consiguiente admitir que en el rango de pH 10,23-12,36 existen tan sólo 2 especies en solución, dentro de los límites del error experimental.

En la sección que sigue se aplican los métodos de las rectas concurrentes, paralelas y de Agren-Sommer, en orden a obtener los valores de pK_{a1} de la GBPT.

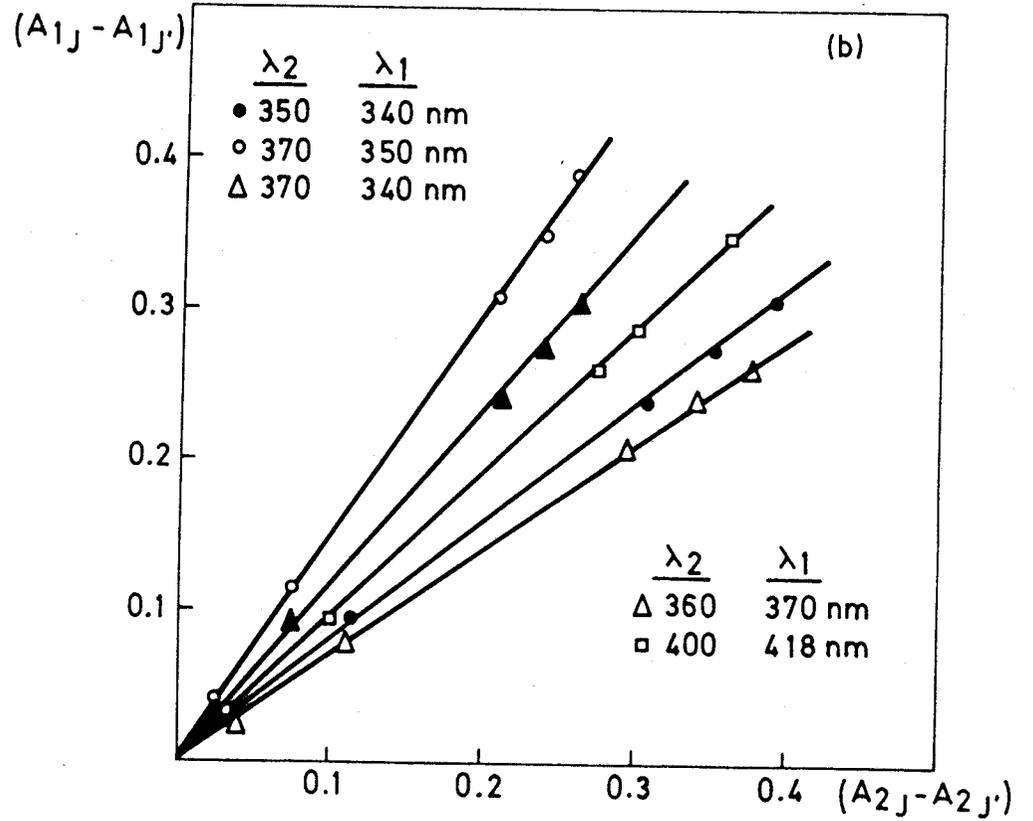
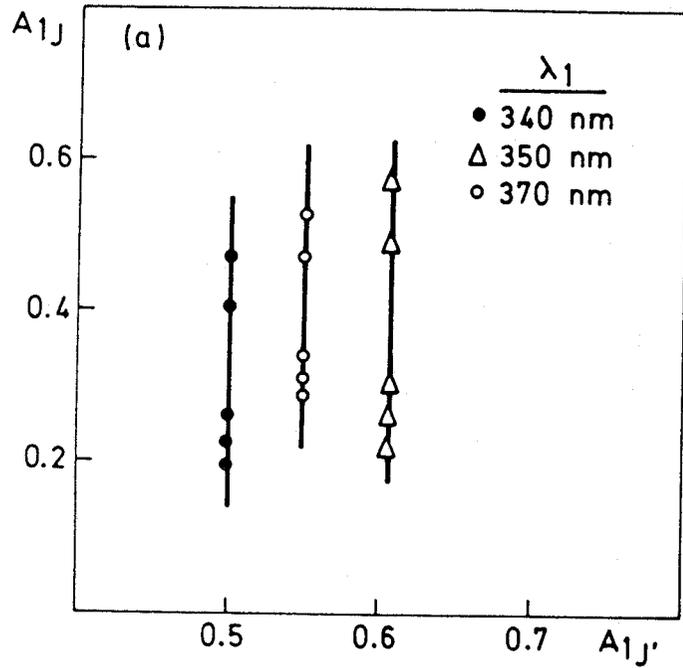


FIGURA 31.- Determinación del número de especies absorbentes en solución en la zona alcalina de pH y C_R constante. (a) Representación para una especie. (b) Representación para dos especies.

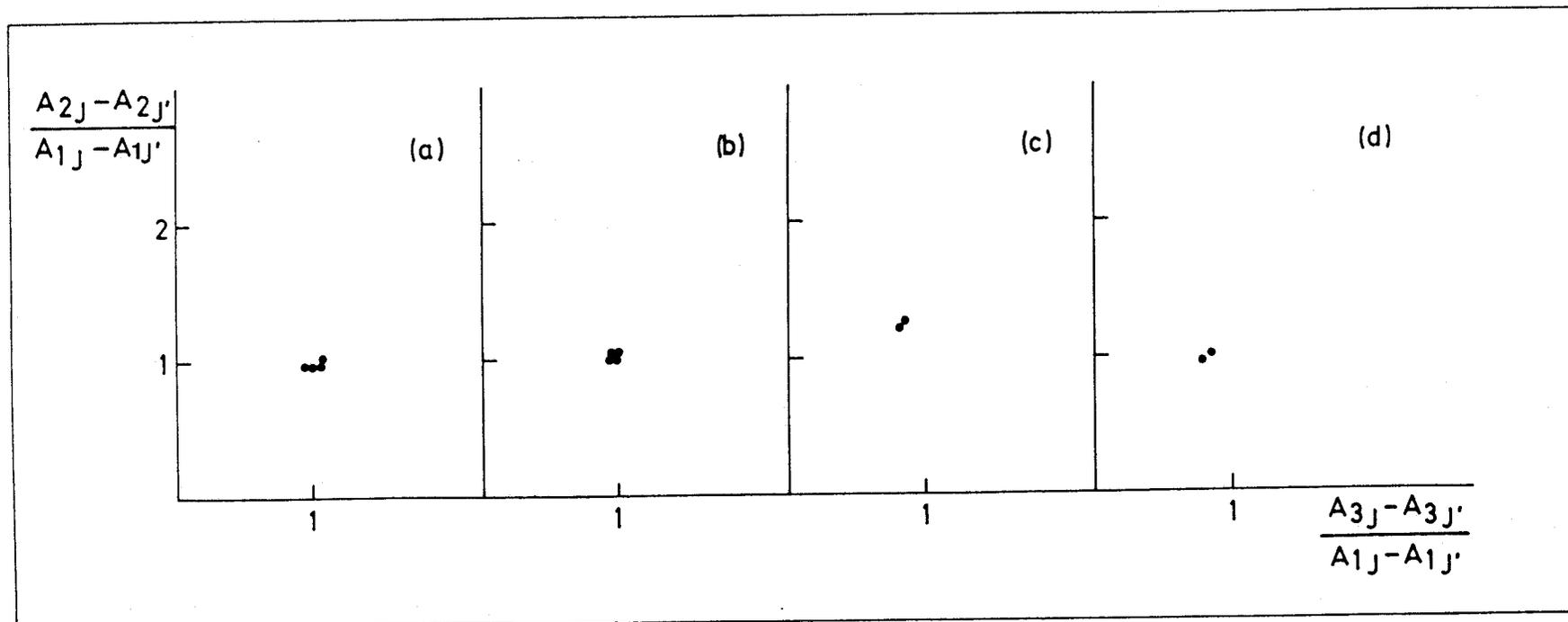


FIGURA 32.- Determinación del número de especies absorbentes en solución en la zona alcalina de pH y C_R constante.

(a) $\lambda_1 = 400 \text{ nm}$
 $\lambda_2 = 418 \text{ nm}$
 $\lambda_3 = 425 \text{ nm}$

(b) $\lambda_1 = 400 \text{ nm}$
 $\lambda_2 = 410 \text{ nm}$
 $\lambda_3 = 418 \text{ nm}$

(c) $\lambda_1 = 340 \text{ nm}$
 $\lambda_2 = 350 \text{ nm}$
 $\lambda_3 = 370 \text{ nm}$

(d) $\lambda_1 = 350 \text{ nm}$
 $\lambda_2 = 360 \text{ nm}$
 $\lambda_3 = 340 \text{ nm}$

EVALUACION GRAFICA DEL pK_{a1} DE LA GBPT

Los datos experimentales A-pH se han transformado como se ha indicado anteriormente en diagramas de dos variables que deben originar líneas rectas. A partir de la ordenada en el origen y de la pendiente de la mejor línea recta que se ajuste a los datos experimentales, se evalúan los parámetros desconocidos. Se ha utilizado un programa MINICOMPLET (6) sobre una calculadora Texas 58 C programable, provista de impresora PC-100B (*). Los datos finales de salida de la impresora se incluyen en sendas Tablas.

Seguidamente, se describe el modo de operación: en primer lugar, se compone en el teclado el dato correspondiente a la longitud de onda y se imprime. Se compone ahora el valor de A_2 y se imprime también. A continuación se compone en el teclado el valor de pH y se pulsa la etiqueta A, imprimiéndose el dato de entrada. Se introduce ahora el valor de absorbancia que se corresponde con el dato de pH anterior y se pulsa la etiqueta B, con lo que se imprime el dato de entrada (absorbancia), así como los valores de la abscisa y de la ordenada del método escogido, que se seleccionó previamente (Tabla 20) levantando las banderas apropiadas, y el número de punto.

TABLA 20

Método	Opción	A_2 conocido
Rectas Concurrentes	1	St Flg 0
Rectas Paralelas	3	St Flg 0 St Flg 1
Agren-Sommer	5	St Flg 0 St Flg 2

También es necesario introducir previamente A_2 en M-07, y en el método de Agren-Sommer C_R en M-00.

(*) Agradecemos al Profesor Trillo de Leyva la amabilidad mostrada al poner a nuestra disposición la calculadora programable y la impresora, sin las cuales no hubiera sido posible la realización de esta Memoria.

Una vez introducidos los n pares de datos A-pH, se pulsa R/S y se imprime automáticamente:

La ordenada en el origen,
pendiente,
coeficiente de correlación,
absorbancia de la forma límite desconocida,
 K_a ,
y pK_a

En el método de Agren-Sommer también se imprime el valor del coeficiente de absortividad molar de la forma límite desconocida (después del coeficiente de correlación).

En realidad esta operación se lleva a cabo dos veces. Primero, se trabaja con todos los puntos y con los resultados obtenidos se hace una representación, despreciándose los puntos malos. Se obtienen así las Figuras de la 33 a la 39 (correspondientes a los tres métodos mencionados). los puntos seleccionados se introducen de nuevo en la calculadora con lo que se obtienen los datos recogidos en las Tablas 21-23.

Los resultados obtenidos en el tratamiento de los datos por el método de los mínimos cuadrados (regresión lineal sencilla) a partir de los métodos de las rectas concurrentes, paralelas y de Agren-Sommer se indican en la Tabla 24.

Asimismo, en la Tabla 25 se recogen los valores medios de pK_{a1} y A_{HR} , junto con las desviaciones estandar (S_d) y desviaciones estandar relativa (S_r) a las diversas longitudes de onda de medida. Puede observarse que se obtiene una excelente concordancia entre los valores obtenidos.

En la Tabla 26 se muestran los valores medios de pK_{a1} obtenidos según los diversos métodos de cálculo utilizados.

Por último, en la Tabla 27 se comparan los valores de pK_{a1} obtenidos por los tres métodos empleados, de acuerdo con los criterios del cálculo estadístico. (110)

En resumen, los valores de pK_{a1} (n =24) varían desde 11,18 - 11,23, y el valor medio obtenido por los tres métodos -que son equivalentes desde el punto de vista estadístico- es de $11,20 \pm 0,01$

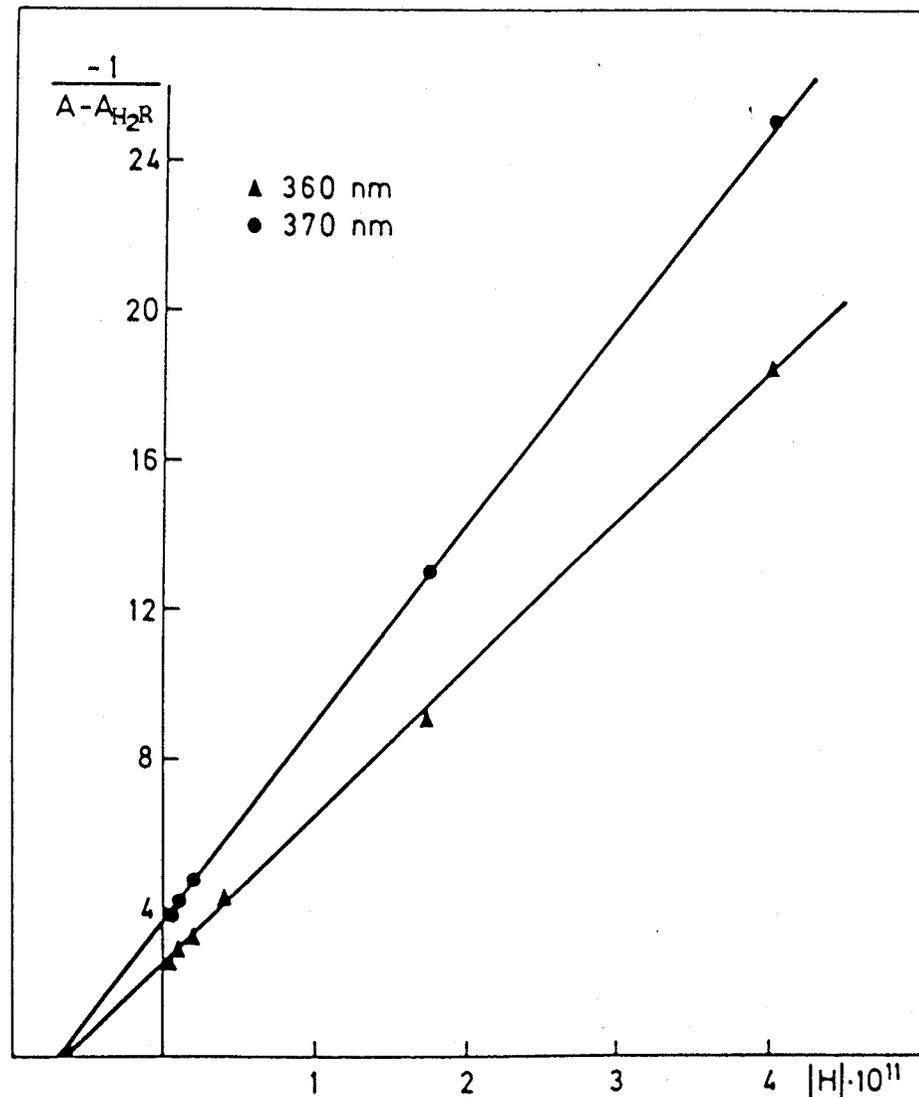
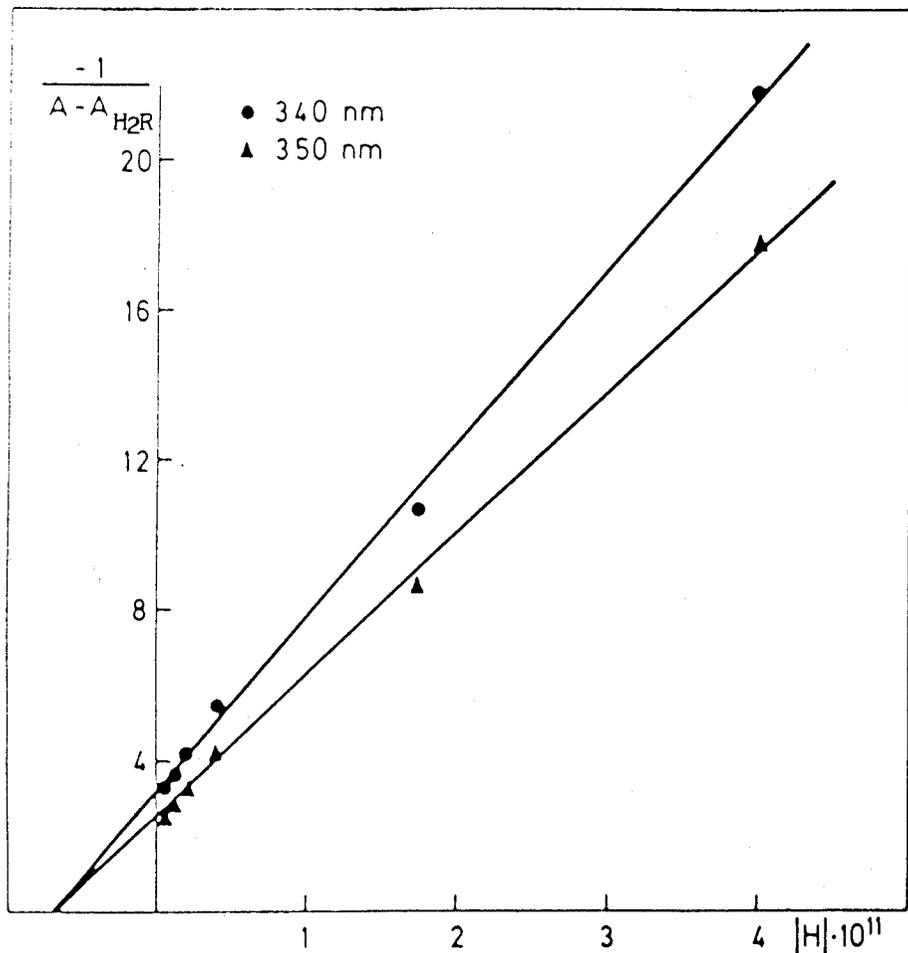


FIGURA 33.- Determinación del pK_{a1} de la GBPT por el método de las rectas concurrentes.

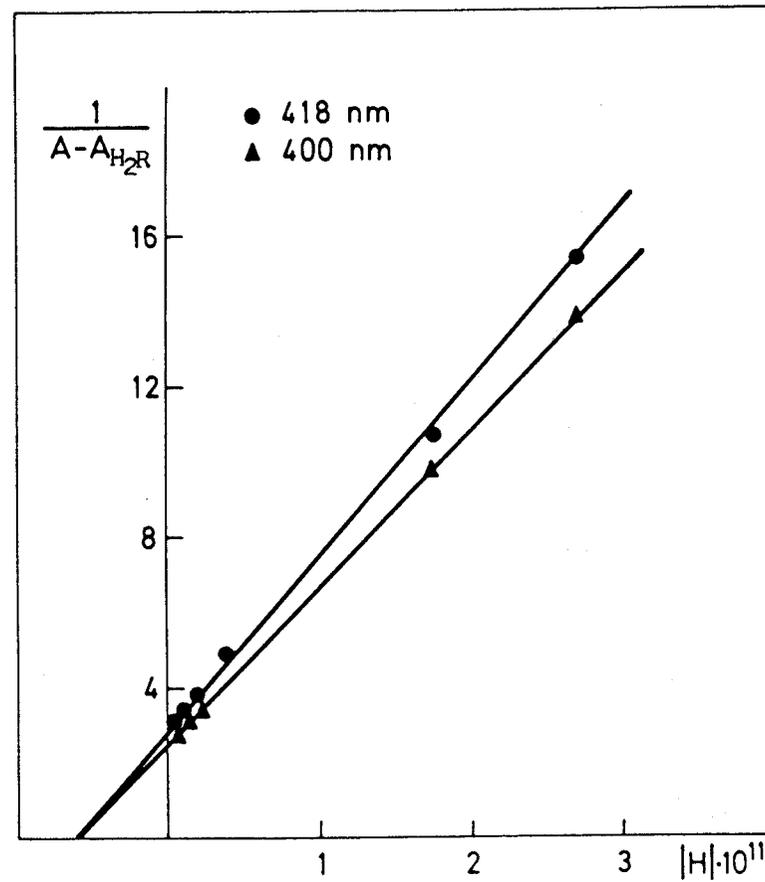
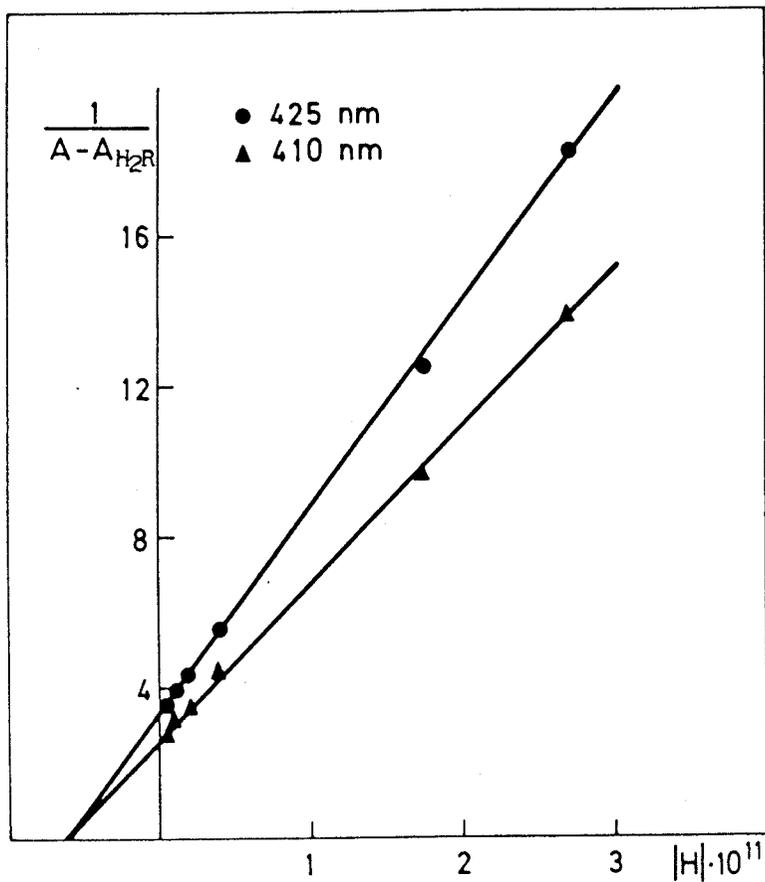


FIGURA 34.- Determinación del pK_{a1} de la GBPT por el método de las rectas concurrentes.

TABLA 21
RECTAS CONCURRENTES

340. 0.500	350. 0.610	360. 0.625
10.23 0.468	10.40 0.554	10.40 0.571
5.888-11 -31.250 1.	3.981-11 -17.857 1.	3.981-11 -18.519 1.
10.40 0.454	10.76 0.495	10.76 0.515
3.981-11 -21.739 2.	1.738-11 -8.696 2.	1.738-11 -9.091 2.
10.76 0.406	11.42 0.376	11.42 0.401
1.738-11 -10.638 3.	3.802-12 -4.274 3.	3.802-12 -4.464 3.
11.42 0.316	11.65 0.303	11.65 0.331
3.802-12 -5.435 4.	2.239-12 -3.257 4.	2.239-12 -3.401 4.
11.65 0.260	11.90 0.259	11.90 0.290
2.239-12 -4.167 5.	1.259-12 -2.849 5.	1.259-12 -2.985 5.
11.90 0.226	12.12 0.227	12.12 0.259
1.259-12 -3.650 6.	7.586-13 -2.611 6.	7.586-13 -2.732 6.
12.12 0.200	-2.408 -3.846 11 -0.999	-2.533 -3.984 11 -0.999
7.586-13 -3.333 7.	0.195	0.230
-3.051 -4.741 11 -0.999	6.263-12 11.203	6.358-12 11.197
0.172		
6.436-12 11.191		

TABLA 21
(continuación)

370. 0.550	400. 0.032	410. 0.023
10.40 0.510	10.57 0.104	10.57 0.095
3.981-11 -25.000 1.	2.692-11 13.889 1.	2.692-11 13.889 1.
10.76 0.473	10.76 0.134	10.76 0.126
1.738-11 -12.987 2.	1.738-11 9.804 2.	1.738-11 9.709 2.
11.65 0.341	11.65 0.305	11.42 0.244
2.239-12 -4.785 3.	2.239-12 3.663 3.	3.802-12 4.525 3.
11.90 0.311	11.90 0.333	11.65 0.305
1.259-12 -4.184 4.	1.259-12 3.322 4.	2.239-12 3.546 4.
12.12 0.291	12.12 0.369	11.90 0.335
7.586-13 -3.861 5.	7.586-13 2.967 5.	1.259-12 3.205 5.
-3.524 -5.403 11 -1.000	2.720 4.129 11 1.000	12.12 0.371
0.266	0.400	7.586-13 2.874 6.
6.522-12 11.186	6.587-12 11.181	2.683 4.136 11 0.999
		0.396
		6.486-12 11.188

TABLA 21
(continuación)

418. 0.023	425. 0.022
10.57 0.088	10.57 0.077
2.692-11 15.385 1.	2.692-11 18.182 1.
10.76 0.116	10.76 0.101
1.738-11 10.753 2.	1.738-11 12.658 2.
11.42 0.227	11.42 0.199
3.802-12 4.902 3.	3.802-12 5.650 3.
11.65 0.284	11.65 0.248
2.239-12 3.831 4.	2.239-12 4.425 4.
11.90 0.313	11.90 0.274
1.259-12 3.448 5.	1.259-12 3.968 5.
12.12 0.343	12.12 0.300
7.586-13 3.125 6.	7.586-13 3.597 6.
2.875 4.622 11 1.000	3.277 5.504 11 1.000
0.371	0.327
6.221-12 11.206	5.954-12 11.225

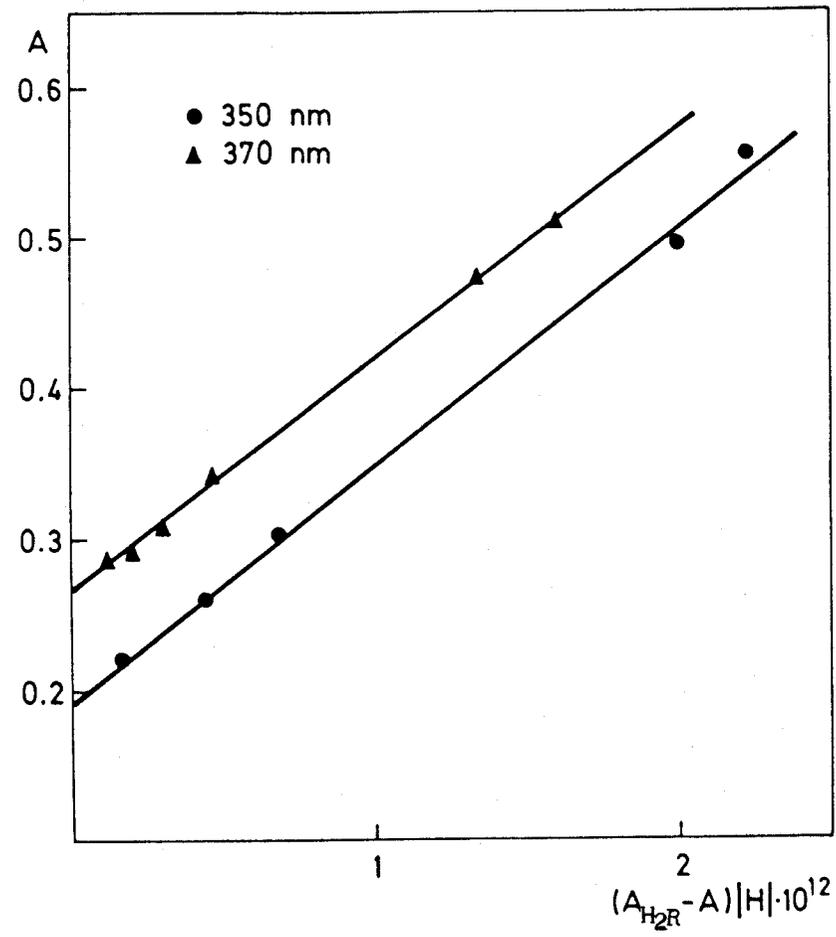
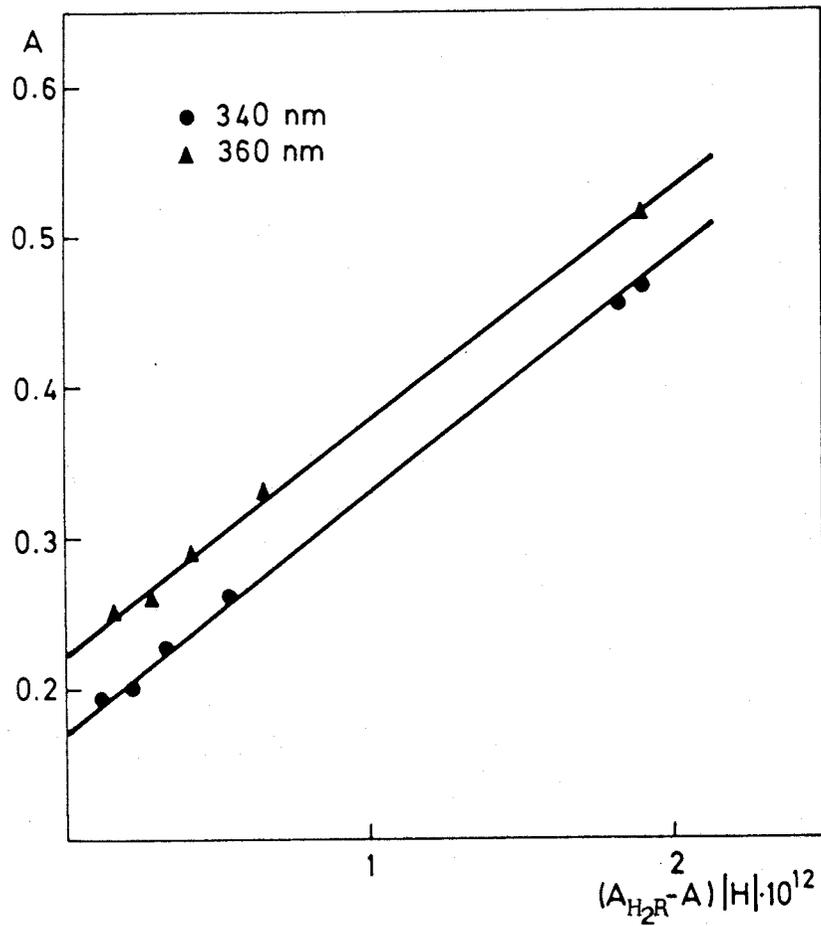


FIGURA 35.- Determinación del pK_{a1} de la GBPT por el método de las rectas paralelas.

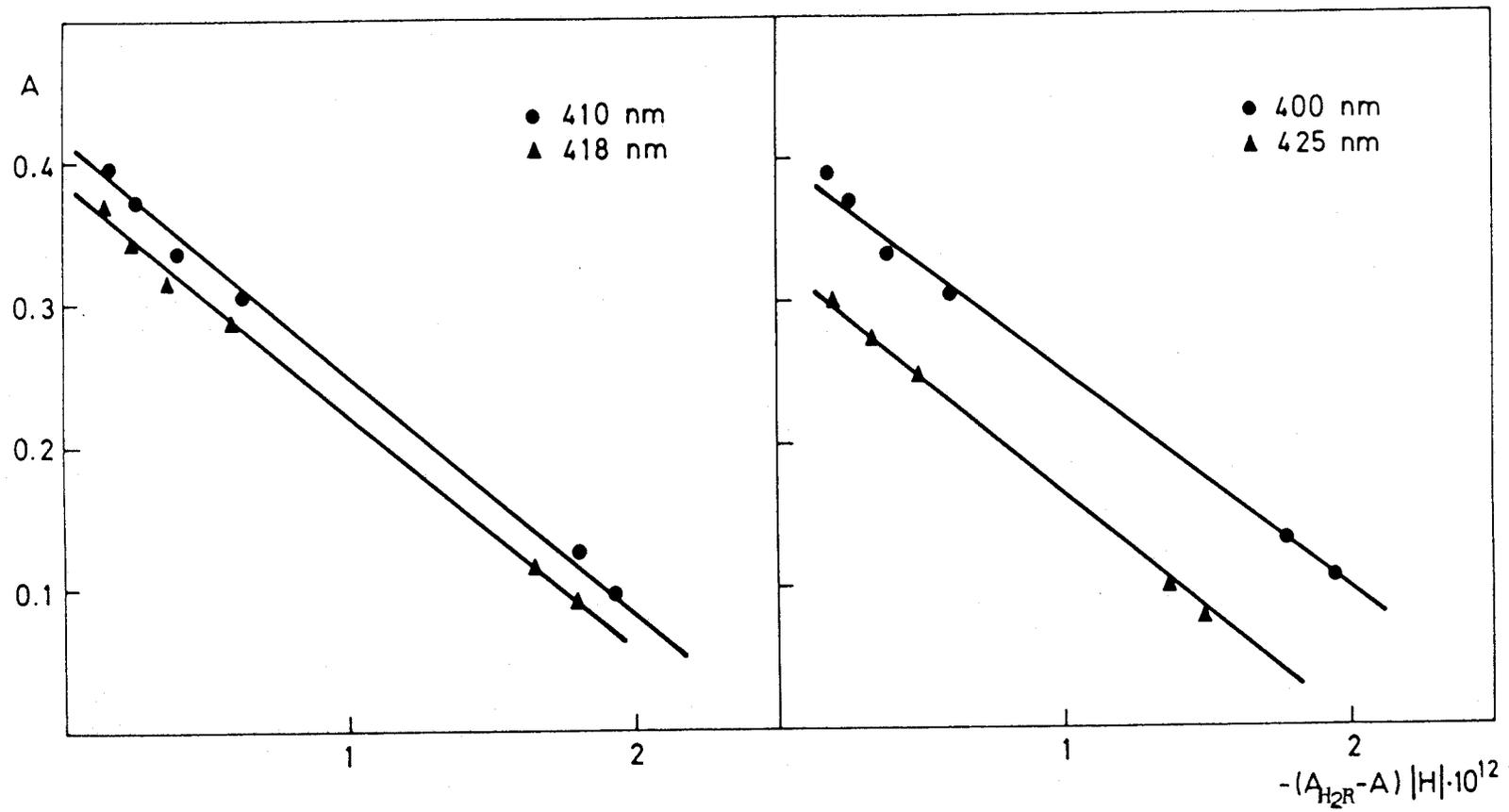


FIGURA 36.- Determinación del pK_{a1} de la GBPT por el método de las rectas paralelas.

TABLA 22
RECTAS PARALELAS

340. 0.500	360. 0.625	350. 0.610
10.23 0.468	10.76 0.515	10.40 0.554
1.884-12 0.468 1.	1.912-12 0.515 1.	2.229-12 0.554 1.
10.40 0.454	11.65 0.331	10.76 0.495
1.831-12 0.454 2.	6.582-13 0.331 2.	1.999-12 0.495 2.
11.65 0.260	11.90 0.290	11.65 0.303
5.373-13 0.260 3.	4.217-13 0.290 3.	6.873-13 0.303 3.
11.90 0.226	12.12 0.259	11.90 0.259
3.450-13 0.226 4.	2.776-13 0.259 4.	4.419-13 0.259 4.
12.12 0.200	12.36 0.252	12.36 0.220
2.276-13 0.200 5.	1.628-13 0.252 5.	1.702-13 0.220 5.
12.36 0.196	0.225 1.525 11 0.999	0.192 1.578 11 0.998
1.327-13 0.196 6.	0.225	0.192
0.172 1.558 11 0.999	6.556-12 11.183	6.336-12 11.198
0.172		
6.418-12 11.193		

TABLA 22
(continuación)

370. 0.550	400. 0.032	410. 0.023
10.40 0.510	10.57 0.104	10.57 0.095
1.592-12 0.510 1.	-1.938-12 0.104 1.	-1.938-12 0.095 1.
10.76 0.473	10.76 0.134	10.76 0.126
1.338-12 0.473 2.	-1.773-12 0.134 2.	-1.790-12 0.126 2.
11.65 0.341	11.65 0.305	11.65 0.305
4.679-13 0.341 3.	-6.112-13 0.305 3.	-6.313-13 0.305 3.
11.90 0.311	11.90 0.333	11.90 0.335
3.009-13 0.311 4.	-3.789-13 0.333 4.	-3.928-13 0.335 4.
12.12 0.291	12.12 0.369	12.12 0.371
1.965-13 0.291 5.	-2.556-13 0.369 5.	-2.640-13 0.371 5.
12.36 0.287	12.36 0.389	12.36 0.396
1.148-13 0.287 6.	-1.558-13 0.389 6.	-1.628-13 0.396 6.
0.266 1.540 11 0.999	0.404 1.542 11 0.998	0.411 1.622 11 0.998
0.266	0.404	0.411
6.493-12 11.188	6.485-12 11.188	6.166-12 11.210

TABLA 22
(continuación)

418. 0.021	425. 0.022
10.57 0.088	10.57 0.077
-1.803-12 0.088 1.	-1.480-12 0.077 1.
10.76 0.116	10.76 0.101
-1.651-12 0.116 2.	-1.373-12 0.101 2.
11.65 0.284	11.65 0.248
-5.888-13 0.284 3.	-5.060-13 0.248 3.
11.90 0.313	11.90 0.274
-3.676-13 0.313 4.	-3.173-13 0.274 4.
12.12 0.343	12.12 0.300
-2.443-13 0.343 5.	-2.109-13 0.300 5.
12.36 0.370	0.333 1.712 11 0.999
-1.523-13 0.370 6.	0.333
0.383 1.637 11 0.998	5.840-12 11.234
0.383	
6.109-12 11.214	

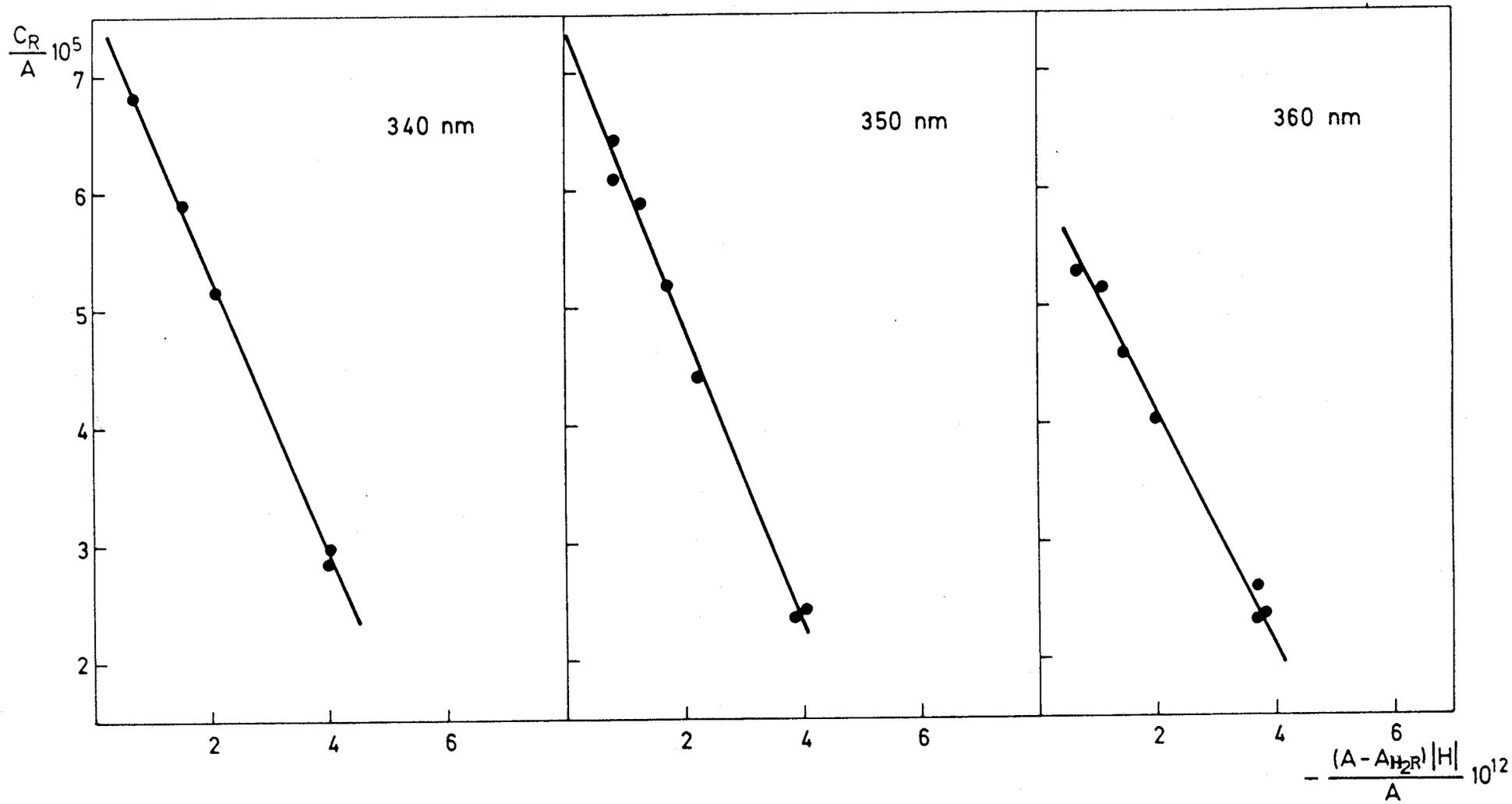


FIGURA 37.- Determinación del pK_{a1} de la GBPT por el método de Agren-Sommer. $C_R = 1,34 \cdot 10^{-5} M$

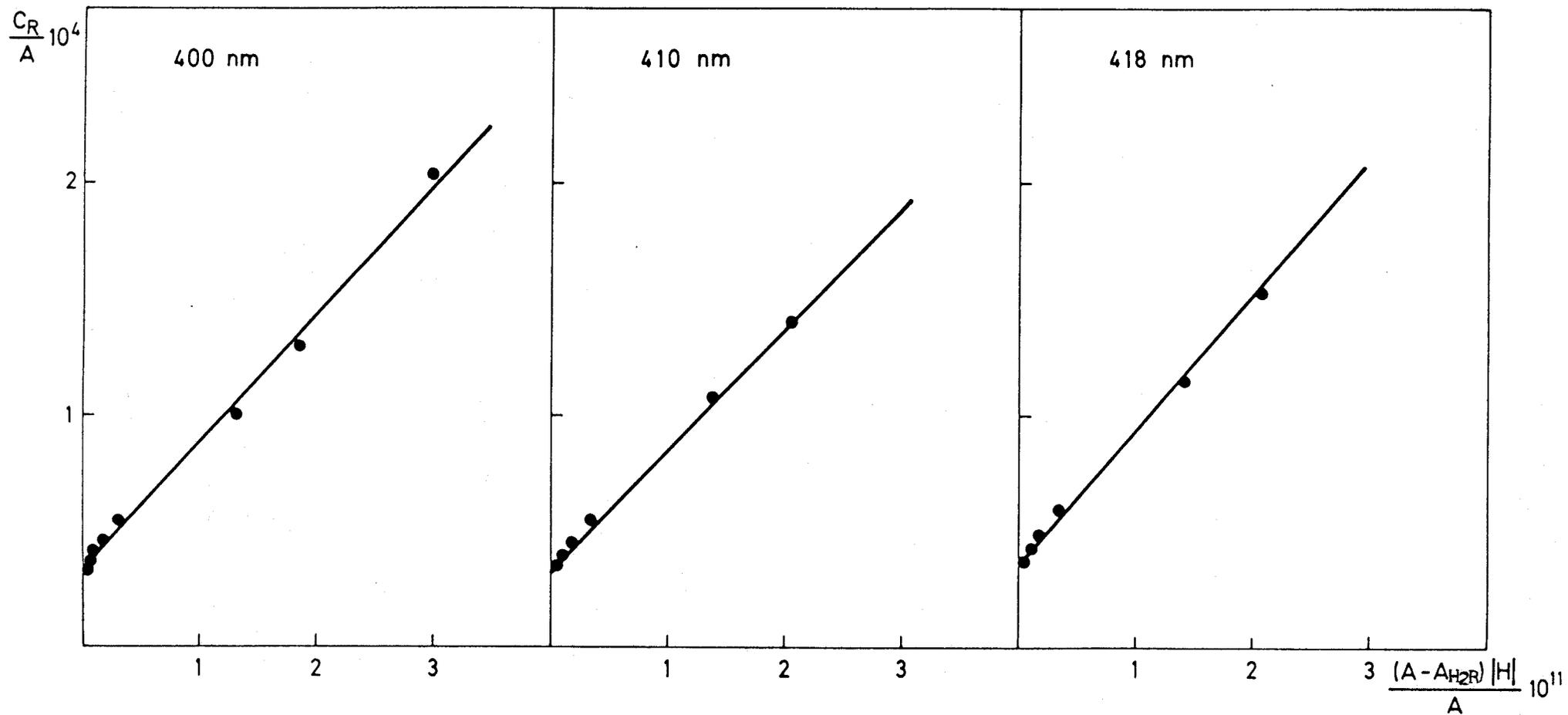


FIGURA 38.- Determinación del pK_{a1} de la GBPT por el método de Agren-Sommer. $C_R = 1,34 \cdot 10^{-5} M$

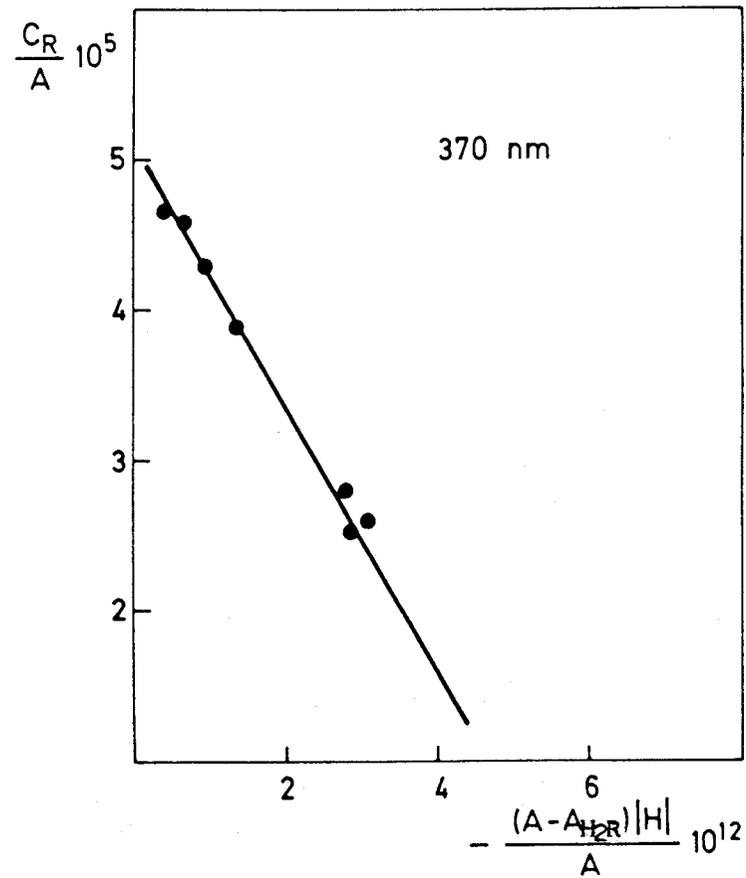
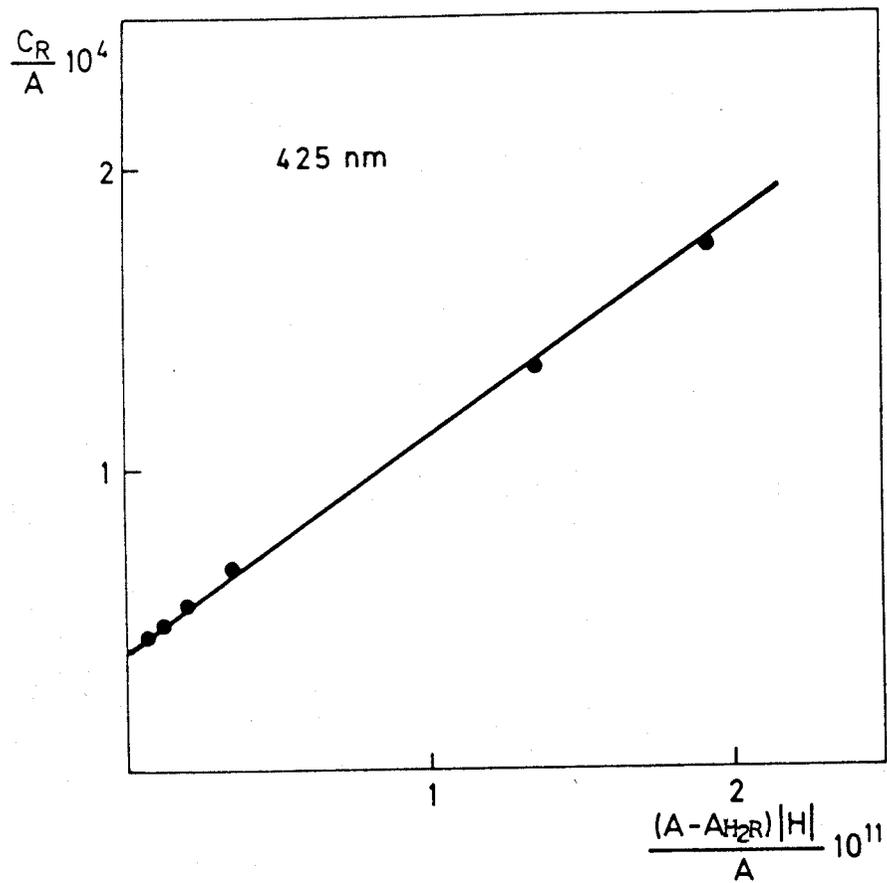


FIGURA 39.- Determinación del pK_{a1} de la GBPT por el método de Agren-Sommer. $C_R = 1,34 \cdot 10^{-5} M$

TABLA 23

AGREN - SOMMER

340. 0.500	350. 0.610	360. 0.625
10.23 0.468	10.23 0.572	10.23 0.588
-4.026-12 2.863-05 1.	-3.912-12 2.343-05 1.	-3.705-12 2.279-05 1.
10.40 0.454	10.40 0.554	10.40 0.571
-4.034-12 2.952-05 2.	-4.024-12 2.419-05 2.	-3.765-12 2.347-05 2.
11.65 0.260	11.65 0.303	10.76 0.515
-2.067-12 5.154-05 3.	-2.268-12 4.422-05 3.	-3.712-12 2.602-05 3.
11.90 0.226	11.90 0.259	11.65 0.331
-1.526-12 5.929-05 4.	-1.706-12 5.174-05 4.	-1.989-12 4.048-05 4.
12.36 0.196	12.12 0.227	11.90 0.290
-6.770-13 6.837-05 5.	-1.280-12 5.903-05 5.	-1.454-12 4.621-05 5.
7.653-05 1.179 07 0.999	12.36 0.220	12.12 0.259
13067. 0.175	-7.738-13 6.091-05 6.	-1.072-12 5.174-05 6.
6.494-12 11.19	7.224-05 1.217 07 0.996	12.36 0.252
	13843. 0.185	-6.461-13 5.318-05 7.
	5.937-12 11.23	6.054-05 9.783 06 0.995
		16519. 0.221
		6.188-12 11.21

TABLA 23
(continuación)

370. 0.55	410. 0.023	400. 0.032	
10.23 0.524	10.57 0.095	10.23 0.066	12.36 0.389
-2.922-12 2.557-05 1.	2.040-11 1.411-04 1.	3.033-11 2.030-04 1.	4.006-13 3.445-05 8.
10.40 0.510	10.76 0.126	10.57 0.104	3.255-05 5.458 06 0.998
-3.122-12 2.628-05 2.	1.421-11 1.064-04 2.	1.863-11 1.289-04 2.	30719. 0.412
10.76 0.473	11.42 0.244	10.76 0.134	5.964-12 11.22
-2.829-12 2.833-05 3.	3.444-12 5.492-05 3.	1.323-11 1.000-04 3.	
11.65 0.341	11.65 0.305	11.42 0.247	
-1.372-12 3.930-05 4.	2.070-12 4.393-05 4.	3.309-12 5.425-05 4.	
11.90 0.311	11.90 0.335	11.65 0.305	
-9.675-13 4.309-05 5.	1.173-12 4.000-05 5.	2.004-12 4.393-05 5.	
12.12 0.291	12.12 0.371	11.90 0.333	
-6.752-13 4.605-05 6.	7.116-13 3.612-05 6.	1.138-12 4.024-05 6.	
12.36 0.287	12.36 0.396	12.12 0.369	
-4.000-13 4.669-05 7.	4.112-13 3.384-05 7.	6.928-13 3.631-05 7.	
5.066-05 8.080 06 0.996	3.336-05 5.250 06 0.999		
19741. 0.265	29974. 0.402		
6.269-12 11.20	6.355-12 11.20		

TABLA 23
(continuación)

418. 0.021	425. 0.022
10.57 0.088	10.57 0.077
2.049-11 1.523-04 1.	1.923-11 1.740-04 1.
10.76 0.116	10.76 0.101
1.423-11 1.155-04 2.	1.359-11 1.327-04 2.
11.42 0.227	11.42 0.199
3.450-12 5.903-05 3.	3.382-12 6.734-05 3.
11.65 0.284	11.65 0.248
2.073-12 4.718-05 4.	2.040-12 5.403-05 4.
11.90 0.313	11.90 0.274
1.175-12 4.281-05 5.	1.158-12 4.891-05 5.
12.12 0.343	12.12 0.300
7.121-13 3.907-05 6.	7.030-13 4.467-05 6.
12.36 0.370	4.099-05 6.875 06 0.999
4.117-13 3.622-05 7.	24397. 0.327
3.582-05 5.673 06 0.999	5.962-12 11.22
27919. 0.374	
6.314-12 11.20	

TABLA 24

EVALUACION DE LOS VALORES DE pK_{a1} Y DE A_{HR} DE LA GBPT A PARTIR DE LAS RECTAS DE REGRESION. (A) METODO DE LAS RECTAS CONCURRENTES. (B) METODO DE LAS RECTAS PARALELAS. (C) METODO DE AGREN-SOMMER.
(A)

λ (nm)	Ecuación de la Recta	Coefficiente Correlación	n	pK_{a1}	A_{HR}
340	$Y = -3,051 - 4,741 E+11 X$	-0,999	7	11,19	0,172
350	$Y = -2,408 - 3,846 E+11 X$	-0,999	6	11,20	0,195
360	$Y = -2,533 - 3,984 E+11 X$	-0,999	6	11,20	0,230
370	$Y = -3,524 - 5,403 E+11 X$	-1,000	5	11,19	0,266
400	$Y = 2,720 + 4,129 E+11 X$	1,000	5	11,18	0,400
410	$Y = 2,683 + 4,136 E+11 X$	0,999	6	11,19	0,396
418	$Y = 2,875 + 4,622 E+11 X$	1,000	6	11,21	0,371
425	$Y = 3,277 + 5,504 E+11 X$	1,000	6	11,22	0,327

TABLA 24 (continuación)

(B)

λ (nm)	Ecuación de la Recta	Coefficiente Correlación	n	pK_{a1}	A_{HR}
340	$Y = 0,172 + 1,558 E+11 X$	0,999	6	11,19	0,172
350	$Y = 0,192 + 1,578 E+11 X$	0,998	5	11,20	0,192
360	$Y = 0,225 + 1,525 E+11 X$	0,999	5	11,18	0,225
370	$Y = 0,266 + 1,540 E+11 X$	0,999	6	11,19	0,266
400	$Y = 0,404 + 1,542 E+11 X$	0,998	6	11,19	0,404
410	$Y = 0,411 + 1,622 E+11 X$	0,998	6	11,21	0,396
418	$Y = 0,383 + 1,637 E+11 X$	0,998	6	11,21	0,383
425	$Y = 0,333 + 1,712 E+11 X$	0,999	5	11,23	0,333

TABLA 24 (continuación)

(C)

λ (nm)	Ecuación de la Recta	Coefficiente Correlación	n	pK _{a1}	A _{HR}
340	Y = 7,653 E-05 + 1,179 E+07 X	0,999	5	11,19	0,175
350	Y = 7,224 E-05 + 1,217 E+07 X	0,996	6	11,23	0,185
360	Y = 6,054 E-05 + 9,783 E+06 X	0,995	7	11,21	0,221
370	Y = 5,066 E-05 + 8,080 E+06 X	0,996	7	11,20	0,265
400	Y = 3,255 E-05 + 5,458 E+06 X	0,998	8	11,22	0,412
410	Y = 3,336 E-05 + 5,250 E+06 X	0,999	7	11,20	0,402
418	Y = 3,582 E-05 + 5,673 E+06 X	0,999	7	11,20	0,374
425	Y = 4,099 E-05 + 6,875 E+06 X	0,999	6	11,22	0,327

TABLA 25

VALORES MEDIOS DE pK_{a1} Y A_{HR} OBTENIDOS A LAS DIVERSAS LONGITUDES DE ONDA DE MEDIDA (S_d = desviación estandar; S_r = desviación estandar relativa)

λ (nm)	pK_{a1}	S_d	S_r (%)	A_{HR}	S_d	S_r (%)
340	11,19	0,00	0,00	0,173	0,001	1,00
350	11,21	0,02	0,18	0,190	0,005	2,63
360	11,20	0,02	0,18	0,225	0,004	1,78
370	11,19	0,01	0,09	0,226	0,001	0,38
400	11,20	0,02	0,18	0,405	0,006	1,48
410	11,20	0,01	0,09	0,403	0,008	1,98
418	11,21	0,01	0,09	0,376	0,006	1,60
425	11,22	0,01	0,09	0,329	0,003	0,91

TABLA 26

VALORES MEDIOS DE pK_{a1} OBTENIDOS SEGUN LOS DIVERSOS METODOS EMPLEADOS

	pK_{a1}	S_d	S_r (%)
A	11,20	0,01	0,09
B	11,20	0,02	0,18
C	11,21	0,01	0,09

A = Método de las rectas concurrentes

B = Método de las rectas paralelas

C = Método de Agren-Sommer

TABLA 27

COMPARACION DE LOS VALORES DE pK_a OBTENIDOS POR LOS METODOS DE LAS RECTAS CONCURRENTES, PARALELAS Y DE AGREN-SOMMER SEGUN LOS CRITERIOS DEL CALCULO ESTADISTICO

Longitud de onda (nm)	A	B	C
340	11,19	11,19	11,19
350	11,20	11,20	11,23
360	11,20	11,18	11,21
370	11,19	11,19	11,20
400	11,18	11,19	11,22
410	11,19	11,21	11,20
418	11,21	11,21	11,20
425	11,22	11,23	11,22
$\sum (x)$	89,57	89,60	89,67
\bar{x}	11,20	11,20	11,21
s_d	0,01	0,02	0,01

$$K = 3$$

$$n = 8$$

$$y = \frac{|\sum (x)|^2}{K \cdot n} = 3011,456$$

TABLA 27 (continuación)

Constituyente	Suma de los cuadrados de las desviaciones	Grados de Libertad	Varianza
Variación total	$A = \left \sum (X)^2 \right - y$ $A = 0,2289$	$K.n - 1$ 23	---
Variación de los tratamientos	$B = \frac{T_1^2 + T_2^2 + \dots + T_k^2}{n} - y$ $B = 0,0005$	$K - 1$ 2	$V_T = \frac{B}{K-1}$ $V_T = 2,5 \cdot 10^{-4}$
Variación del error experimental	$A - B$ 0,2284	$K (n - 1)$ 21	$V_e = \frac{A - B}{K (n-1)}$ $V_e = 1,1 \cdot 10^{-2}$

$$F_{\text{exp}} = \frac{V_T}{V_e} \qquad F_{\text{exp}} = \frac{2,5 \cdot 10^{-4}}{1,1 \cdot 10^{-2}} = 0,02$$

$$n_2 = 21$$

$$n_1 = 2$$

$$F_{\text{teórico}} = 3,47 (P=0,05) > F_{\text{exp}}$$

$$S_d = \left| \frac{2 V_e}{n} \right|^{1/2} = 0,0521$$

$$P = 0,05$$

$$N = K (n - 1) = 21$$

$$t = 2,080$$

$$d = t S_d = 0,11$$

TABLA 27 (continuación)

Nº de series		A	B	C
Medias	---	11,20	11,20	11,21
A	11,20	+	+	+
B	11,20	+	+	+
C	11,21	+	+	+
Media - d		11,19	11,19	11,20
Media + d		11,21	11,21	11,22

EVALUACION NUMERICA DEL pK_{a1} DE LA GBPT MEDIANTE EL METODO DE INGMAN EXTENDIDO.

Se ha mencionado anteriormente la forma algo anómala de la curva A-pH en la región de $pH \sim 6$. Dada la forma sigmoide de las curvas A-pH, a las longitudes de onda más bajas a las que se han realizado las medidas se ha aplicado el método de Asuero y cols. (111) -que puede considerarse como una extensión de un método previamente descrito por Ingman (112)- con objeto de evaluar las absorbancias límites A_{H_2R} y A_{HR} a partir de los puntos intermedios de la curva.

Partiendo de la ecuación [6a], puesto que estamos considerando que sólo se encuentran H_2R y HR en solución se tiene que

$$A = \frac{A_2 \frac{|H|^2}{K_{a2} K_{a1}} + A_1 \frac{|H|}{K_{a2}}}{\frac{|H|^2}{K_{a2} K_{a1}} + \frac{|H|}{K_{a2}}} = \frac{A_1 + A_2 \frac{|H|}{K_{a1}}}{1 + \frac{|H|}{K_{a1}}}$$

reordenando términos se tiene una ecuación de la forma

$$|H|_i A_i \left| \frac{1}{K_{a1}} \right| - |H|_i \left| \frac{A_{H_2R}}{K_{a1}} \right| - A_{HR} = -A_i$$

con 4 términos y 3 incógnitas

Realizando por tanto la medida experimental de tres soluciones que difieran suficientemente en sus valores de absorbancia y pH como para que puedan distinguirse con seguridad, la resolución del sistema de tres ecuaciones lineales puede llevarse a cabo fácilmente aplicando la regla de Cramer

$$K_a = \frac{\begin{vmatrix} |H|_a & A_a & |H|_a & 1 \\ |H|_b & A_b & |H|_b & 1 \\ |H|_c & A_c & |H|_c & 1 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} |H|_a & A_a & 1 \\ |H|_b & A_b & 1 \\ |H|_c & A_c & 1 \end{vmatrix}}$$

Teniendo en cuenta las propiedades de los determinantes,

$$K_a = \frac{\begin{vmatrix} |H|_b & A_b & |H|_b \\ |H|_c & A_c & |H|_c \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} |H|_a & A_a & |H|_a \\ |H|_c & A_c & |H|_c \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} |H|_a & A_a & |H|_a \\ |H|_b & A_b & |H|_b \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} |H|_b & A_b \\ |H|_c & A_c \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} |H|_a & A_a \\ |H|_c & A_c \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} |H|_a & A_a \\ |H|_b & A_b \end{vmatrix}}$$

$$K_a = \frac{|H|_b |H|_c (A_b - A_c) + |H|_a |H|_c (A_c - A_a) + |H|_a |H|_b (A_a - A_b)}{(A_a - A_b) |H|_c + (A_c - A_a) |H|_b + (A_b - A_c) |H|_a}$$

Haciendo en el numerador $A_c - A_a = (A_c - A_b) + (A_b - A_a)$, y sumando y restando $(A_a - A_b) |H|_b$ en el denominador, se llega a la expresión

$$K_a = \frac{|H|_c (A_c - A_b) (|H|_a - |H|_b) + |H|_a (A_a - A_b) (|H|_b - |H|_c)}{(A_c - A_b) (|H|_b - |H|_a) + (A_a - A_b) (|H|_c - |H|_b)}$$

Si dividimos ahora numerador y denominador por $|H|_b (A_a - A_b)$, y con objeto de simplificar la ecuación denominamos

$$r'' = \frac{A_c - A_b}{A_a - A_b} \quad q_I = \frac{|H|_a}{|H|_b} \quad q_{II} = \frac{|H|_c}{|H|_b}$$

se llega finalmente a

$$K_a = |H|_b \frac{q_I (q_{II} - 1) - r'' q_{II} (q_I - 1)}{r'' (q_I - 1) - (q_{II} - 1)}$$

La resolución del sistema de ecuaciones nos da para A_{H_2R}

$$A_{H_2R} = \frac{\begin{vmatrix} |H|_a & A_a & A_a & 1 \\ |H|_b & A_b & A_b & 1 \\ |H|_c & A_c & A_c & 1 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} |H|_a & A_a & 1 \\ |H|_b & A_b & 1 \\ |H|_c & A_c & 1 \end{vmatrix}}$$

con lo que,

$$A_{H_2R} = \frac{A_b A_c (|H|_b - |H|_c) + A_a A_c (|H|_c - |H|_a) + A_a A_b (|H|_a - |H|_b)}{A_c (|H|_b - |H|_a) + A_b (|H|_a - |H|_c) + A_a (|H|_c - |H|_b)}$$

Haciendo en el numerador $|H|_c - |H|_a = (|H|_c - |H|_b) + (|H|_b - |H|_a)$ y sumando y restando al denominador $A_b (|H|_b - |H|_a)$ se obtiene

$$A_{H_2R} = \frac{A_c (A_a - A_b) (|H|_c - |H|_b) + A_a (A_c - A_b) (|H|_b - |H|_a)}{(A_c - A_b) (|H|_b - |H|_a) + (A_a - A_b) (|H|_c - |H|_b)}$$

Dividiendo ahora numerador y denominador por $(A_a - A_b)|H|_b$, se llega finalmente a

$$A_{H_2R} = \frac{A_c (q_{II} - 1) + A_a r'' (1 - q_I)}{r'' (1 - q_I) + (q_{II} - 1)}$$

La resolución del sistema nos da para A_{HR}

$$A_{HR} = \frac{\begin{vmatrix} |H|_a & A_a & |H|_a & A_a \\ |H|_b & A_b & |H|_b & A_b \\ |H|_c & A_c & |H|_c & A_c \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} |H|_a & A_a & |H|_a & 1 \\ |H|_b & A_b & |H|_b & 1 \\ |H|_c & A_c & |H|_c & 1 \end{vmatrix}}$$

Operando se tiene

$$A_{HR} = \frac{A_a |H|_b |H|_c (A_b - A_c) + A_b |H|_c |H|_a (A_c - A_a) + A_c |H|_a |H|_b (A_a - A_b)}{|H|_b |H|_c (A_b - A_c) + |H|_a |H|_c (A_c - A_a) + |H|_a |H|_b (A_a - A_b)}$$

Haciendo en el numerador $A_c - A_a = (A_c - A_b) + (A_b - A_a)$, al igual que en el denominador, y haciendo las operaciones pertinentes se llega finalmente a

$$A_{HR} = \frac{|H|_c (A_c - A_b) (A_b |H|_a - A_a |H|_b) + |H|_a (A_a - A_b) (A_c |H|_b - A_b |H|_c)}{|H|_c (A_c - A_b) (|H|_a - |H|_b) + |H|_a (A_a - A_b) (|H|_b - |H|_c)}$$

Dividiendo numerador y denominador por $|H|_b (A_a - A_b)$

$$A_{HR} = \frac{q_{II} r'' (A_b q_I - A_a) + q_I (A_c - A_b q_{II})}{q_{II} r'' (q_I - 1) + q_I (1 - q_{II})}$$

La aplicación del método anteriormente descrito a los datos A-pH conduce a los valores de pK_{a1} , A_{H_2R} y A_{HR} recogidos en la Tabla 28. El rango de valores de pK_{a1} para $n = 32$, oscila entre un valor máximo de 11,21 y un mínimo de 11,09. Puede observarse que la concordancia entre los valores mostrados en dicha Tabla es evidentemente excelente, máxime teniendo en cuenta que se trata de un método numérico.

En la Tabla 29 se indican los valores de pK_{a1} , A_{H_2R} y A_{HR} (junto con sus desviaciones estandar correspondientes) a las distintas longitudes de onda, a las que se ha aplicado el método. Asimismo, en la misma Tabla y con objeto de comparación, se muestran los valores medios obtenidos mediante la utilización del programa MINICOMPLET. Puede decirse que los datos de pK_{a1} obtenidos por ambos métodos son similares (aunque ligeramente inferiores en el caso del método de Ingman). No obstante, conforme la longitud de onda se desplaza batocrómicamente los valores de pK_{a1} disminuyen, y también se observan desviaciones en el valor de A_{HR} . Esto, era de esperar atendiendo a la forma de las curvas A-pH, ya que conforme la longitud de onda aumenta éstas se apartan de la forma sigmoide típica, debido a que las características absorbentes de la especie R se hacen más manifiestas. Teóricamente, esto puede justificarse por la aparición de dos nuevos enlaces conjugados.

TABLA 28

VALORES DE pK_{a1} , A_{H_2R} Y A_{HR} OBTENIDOS POR EL METODO DE INGMAN EXTENDIDO POR ASUERO Y COLS.

pH_1	pH_2	pH_3	A_1	A_2	A_3	pK_{a1}	A_{H_2R}	A_{HR}	λ (nm)
9,90	10,76	11,65	0,476	0,406	0,260	11,18	0,491	0,182	340
			0,589	0,495	0,303	11,17	0,610	0,202	350
			0,608	0,515	0,331	11,15	0,629	0,238	360
			0,546	0,473	0,341	11,09	0,563	0,280	370
9,90	10,76	11,90	0,476	0,406	0,226	11,20	0,491	0,174	340
			0,589	0,495	0,259	11,18	0,610	0,192	350
			0,608	0,515	0,290	11,16	0,629	0,228	360
			0,546	0,473	0,311	11,11	0,563	0,270	370
9,90	10,76	12,12	0,476	0,406	0,200	11,21	0,491	0,164	340
			0,589	0,495	0,227	11,20	0,610	0,181	350
			0,608	0,515	0,259	11,18	0,629	0,217	360
			0,546	0,473	0,291	11,13	0,563	0,263	370
9,90	10,76	12,36	0,476	0,406	0,196	11,19	0,491	0,176	340
			0,589	0,406	0,220	11,18	0,610	0,194	350
			0,608	0,495	0,252	11,16	0,629	0,228	360
			0,546	0,473	0,287	11,11	0,563	0,271	370

TABLA 28 (continuación)

pH_1	pH_2	pH_3	A_1	A_2	A_3	pKa_1	A_{H_2R}	A_{HR}	λ (nm)
10,23	11,65	12,36	0,468	0,260	0,196	11,20	0,499	0,175	340
			0,572	0,303	0,220	11,20	0,612	0,193	350
			0,588	0,331	0,252	11,20	0,627	0,226	360
			0,524	0,341	0,287	11,18	0,558	0,270	370
10,23	10,76	12,12	0,468	0,406	0,200	11,14	0,505	0,168	340
			0,572	0,495	0,227	11,17	0,617	0,188	350
			0,588	0,515	0,259	11,17	0,630	0,217	360
			0,524	0,473	0,291	11,18	0,553	0,261	370
10,23	10,76	12,36	0,468	0,406	0,196	11,12	0,505	0,178	340
			0,572	0,495	0,220	11,15	0,617	0,196	350
			0,588	0,515	0,252	11,15	0,631	0,228	360
			0,524	0,473	0,287	11,16	0,554	0,270	370
10,23	11,90	12,36	0,468	0,226	0,196	11,14	0,503	0,177	340
			0,572	0,259	0,220	11,15	0,618	0,196	350
			0,588	0,290	0,252	11,16	0,630	0,228	360
			0,524	0,311	0,287	11,09	0,558	0,272	370

TABLA 29

VALORES MEDIOS DE pK_{a_1} , A_{H_2R} y A_{HR} OBTENIDOS A LAS DIVERSAS LONGITUDES DE ONDA POR EL METODO DE INGMAN EXTENDIDO POR ASUERO Y COLS.

λ (nm)	pK_{a_1}	S_d	A_{H_2R}	S_d	A_{HR}	S_d
340	11,17	0,034	0,497	0,007	0,174	0,006
350	11,18	0,019	0,613	0,004	0,193	0,006
360	11,17	0,017	0,629	0,001	0,226	0,007
370	11,13	0,037	0,559	0,004	0,270	0,006
340	11,19*		0,500		0,173*	
350	11,21*		0,610		0,190*	
360	11,20*		0,625		0,225*	
370	11,19*		0,550		0,226*	

S_d = desviación estandar

(*) valores medios obtenidos por el MINICOMPLET

DETRMINACION DE pKa1 Y pKa2 SOLAPADOS DE LA GBPT

La ecuación $|2|^*$ muestra la absorbancia debida a un ácido diprótico. La diferencia de absorbancia entre dos soluciones i y a viene dada por tanto por:

$$A_i - A_a = \frac{A_o + A_1 \frac{|H|_i}{K_{a2}} + A_2 \frac{|H|_i^2}{K_{a2}K_{a1}}}{1 + \frac{|H|_i}{K_{a2}} + \frac{|H|_i^2}{K_{a2}K_{a1}}} - A_a$$

Operando se tiene que,

$$(A_i - A_a) K_{a1} K_{a2} + (A_i - A_a) K_{a1} |H|_i + (A_i - A_a) |H|_i^2 - |A| \\ - (A_o - A_a) K_{a1} K_{a2} - (A_1 - A_a) K_{a1} |H|_i - (A_2 - A_a) |H|_i^2 = 0$$

Cuando $i = a$ se tiene

$$- K_{a1} K_{a2} (A_o - A_a) - |H|_a |K_{a1} (A_1 - A_a)| - |H|_a^2 (A_2 - A_a) = 0 \quad |B|$$

Con lo que combinando las expresiones $|A|$ y $|B|$ se llega a:

$$(|H|_a^2 - |H|_i^2) \left| (A_2 - A_a) \right| + (|H|_a - |H|_i) \left| K_{a1} (A_1 - A_a) \right| + \\ + (A_i - A_a) |K_{a1} K_{a2}| + |H|_i (A_i - A_a) |K_{a1}| = - |H|_i^2 (A_i - A_a)$$

Tenemos por tanto una ecuación en cinco términos con cuatro incógnitas:

$$(A_2 - A_a), K_{a1} (A_1 - A_a), K_{a1} K_{a2}, \text{ y } K_{a1}$$

Los cuatro valores desconocidos pueden evaluarse resolviendo el sistema de ecuaciones lineales que se obtiene cuando i se iguale sucesivamente a b, c, d y e.

(*) página 62

Un sistema de este tipo ha sido resuelto por Thamer mediante la aplicación de la regla de Cramer en la evaluación de los parámetros K_{a1} y K_{a2} .

En esta Memoria vamos a aplicar en cambio el método de eliminación de Gauss (113) con objeto de poder evaluar no sólo K_{a1} y K_{a2} , sino también las absorbancias límites A_2 , A_1 y A_0 en el supuesto que estas se desconozcan.

Sea un sistema de ecuaciones lineales del tipo

$$a_{11} x_1 + a_{12} x_2 + a_{13} x_3 + a_{14} x_4 = b_1$$

$$a_{21} x_1 + a_{22} x_2 + a_{23} x_3 + a_{24} x_4 = b_2$$

$$a_{31} x_1 + a_{32} x_2 + a_{33} x_3 + a_{34} x_4 = b_3$$

$$a_{41} x_1 + a_{42} x_2 + a_{43} x_3 + a_{44} x_4 = b_4$$

|1|

Si se respeta la primera fila y se multiplica:

a) la primera fila por $-\frac{a_{21}}{a_{11}}$ y se suma el resultado obtenido con la segunda fila;

b) la primera fila por $-\frac{a_{31}}{a_{11}}$ y sumando la expresión resultante con la tercera fila;

c) la primera fila por $-\frac{a_{41}}{a_{11}}$ y añadiendo a la respuesta la cuarta fila,

se obtiene el nuevo sistema

$$a_{11} x_1 + a_{12} x_2 + a_{13} x_3 + a_{14} x_4 = b_1$$

$$a'_{22} x_2 + a'_{23} x_3 + a'_{24} x_4 = b'_2$$

$$a'_{32} x_2 + a'_{33} x_3 + a'_{34} x_4 = b'_3$$

$$a'_{42} x_2 + a'_{43} x_3 + a'_{44} x_4 = b'_4$$

|2|

donde

$$\begin{aligned}
 a'_{22} &= a_{22} - \frac{a_{21}}{a_{11}} a_{12} \\
 a'_{23} &= a_{23} - \frac{a_{21}}{a_{11}} a_{13} \\
 a'_{24} &= a_{24} - \frac{a_{21}}{a_{11}} a_{14} \\
 b'_2 &= b_2 - \frac{a_{21}}{a_{11}} b_1
 \end{aligned}
 \tag{3a}$$

$$\begin{aligned}
 a'_{32} &= a_{32} - \frac{a_{31}}{a_{11}} a_{12} \\
 a'_{33} &= a_{33} - \frac{a_{31}}{a_{11}} a_{13} \\
 a'_{34} &= a_{34} - \frac{a_{31}}{a_{11}} a_{14} \\
 b'_3 &= b_3 - \frac{a_{31}}{a_{11}} b_1
 \end{aligned}
 \tag{3b}$$

$$\begin{aligned}
 a'_{42} &= a_{42} - \frac{a_{41}}{a_{11}} a_{12} \\
 a'_{43} &= a_{43} - \frac{a_{41}}{a_{11}} a_{13} \\
 a'_{44} &= a_{44} - \frac{a_{41}}{a_{11}} a_{14} \\
 b'_4 &= b_4 - \frac{a_{41}}{a_{11}} b_1
 \end{aligned}
 \tag{3c}$$

Añadiendo ahora a la tercera fila del sistema |2| el producto de la segunda por $-a'_{32}/a'_{22}$; y a la cuarta fila el producto de la segunda por $-a'_{42}/a'_{22}$ se obtiene un nuevo sistema

$$\begin{aligned}
 a_{11} x_1 + a_{12} x_2 + a_{13} x_3 + a_{14} x_4 &= b_1 \\
 a'_{22} x_2 + a'_{23} x_3 + a'_{24} x_4 &= b'_2 \\
 a''_{33} x_3 + a''_{34} x_4 &= b''_3 \\
 a''_{43} x_3 + a''_{44} x_4 &= b''_4
 \end{aligned}
 \tag{4}$$

donde

$$\begin{aligned} a'_{33} &= a'_{33} - \frac{a'_{32}}{a'_{22}} a'_{23} \\ a'_{34} &= a'_{34} - \frac{a'_{32}}{a'_{22}} a'_{24} \\ b'_3 &= b'_3 - \frac{a'_{32}}{a'_{22}} b'_2 \end{aligned} \quad |5a|$$

$$\begin{aligned} a'_{43} &= a'_{43} - \frac{a'_{42}}{a'_{22}} a'_{23} \\ a'_{44} &= a'_{44} - \frac{a'_{42}}{a'_{22}} a'_{24} \\ b'_4 &= b'_4 - \frac{a'_{42}}{a'_{22}} b'_2 \end{aligned} \quad |5b|$$

Finalmente dejando las ecuaciones 1ª, 2ª y 3ª del sistema |4| y añadiendo a la cuarta el producto de la tercera por $-a'_{43}/a'_{33}$ se tiene

$$\begin{aligned} a_{11} x_1 + a_{12} x_2 + a_{13} x_3 + a_{14} x_4 &= b_1 \\ a'_{22} x_2 + a'_{23} x_3 + a'_{24} x_4 &= b'_2 \\ a'_{33} x_3 + a'_{34} x_4 &= b'_3 \\ a'_{44} x_4 &= b'_4 \end{aligned} \quad |6|$$

donde

$$a'_{44} = a'_{44} - \frac{a'_{43}}{a'_{33}} a'_{34} \quad |7a|$$

$$b'_4 = b'_4 - \frac{a'_{43}}{a'_{33}} b'_3 \quad |7b|$$

cuya solución evidentemente es

$$x_4 = \frac{b'_4}{a'_{44}} \quad |8a|$$

$$x_3 = \frac{b'_3 - a'_{34} x_4}{a'_{33}} \quad |8b|$$

$$x_2 = \frac{b'_2 - a'_{23} x_3 - a'_{24} x_4}{a'_{22}} \quad |8c|$$

$$x_1 = \frac{b_1 - a_{12} x_2 - a_{13} x_3 - a_{14} x_4}{a_{11}} \quad |8d|$$

y teniendo en cuenta que

$$x_4 = K_{a1}$$

$$x_3 = K_{a1} K_{a2}$$

$$x_2 = K_1 (A_1 - A_a)$$

$$x_1 = A_2 - A_a$$

$$K_{a1} = x_4$$

$$K_{a2} = \frac{x_3}{K_{a1}} = \frac{x_3}{x_4}$$

$$A_1 = A_a + \frac{x_2}{K_{a1}} = A_a + \frac{x_2}{x_4}$$

$$A_2 = x_1 + A_a$$

El quinto parámetro desconocido A_o , se evalúa a partir de un punto cualquiera (A,pH) aplicando la ecuación

$$A_o = A + (A - A_1) 10^{\text{pK}_{a2} - \text{pH}} + (A - A_2) 10^{\text{pK}_{a2} + \text{pK}_{a1} - 2 \text{ pH}}$$

Los coeficientes a_{ij} vienen dados por:

$$a_{11} = |H|_a^2 - |H|_b^2$$

$$a_{21} = |H|_a^2 - |H|_c^2$$

$$a_{31} = |H|_a^2 - |H|_d^2$$

$$a_{41} = |H|_a^2 - |H|_e^2$$

$$b_1 = - |H|_b^2 (A_b - A_a)$$

$$a_{12} = |H|_a - |H|_b$$

$$a_{22} = |H|_a - |H|_c$$

$$a_{32} = |H|_a - |H|_d$$

$$a_{42} = |H|_a - |H|_e$$

$$b_2 = - |H|_c^2 (A_c - A_a)$$

$$a_{13} = A_b - A_a$$

$$a_{23} = A_c - A_a$$

$$a_{33} = A_d - A_a$$

$$a_{43} = A_e - A_a$$

$$b_3 = - |H|_d^2 (A_d - A_a)$$

$$a_{14} = |H|_b (A_b - A_a)$$

$$a_{24} = |H|_c (A_c - A_a)$$

$$a_{34} = |H|_d (A_d - A_a)$$

$$a_{44} = |H|_e (A_e - A_a)$$

$$b_4 = - |H|_e^2 (A_e - A_a)$$

La aplicación del método mencionado, que podemos denominar de Thamer-Gauss, conduce a la obtención de los valores de pK_{a1} , pK_{a2} , A_{H_2R} , A_{HR} y A_R recogidos en la Tabla 30. De las ocho longitudes de onda se han seleccionado las cuatro situadas más hacia la derecha para efectuar los cálculos, dado que a estas longitudes de onda la forma de las curvas se corresponde con la de un ácido diprótico con constantes de acidez próximas y A_0 desconocido. Se han escogido once series de cinco pares de datos A-pH a 450 nm y diecisiete series a 410, 418 y 425 nm.

Los valores medios de pK_{a1} obtenidos a las diversas longitudes de onda son algo inferiores a los obtenidos mediante la aplicación de los métodos de las rectas concurrentes, paralelas y Sommer, como se muestra a continuación:

λ (nm)	Thamer	MINICOMPLET
400	11,13 \pm 0,02	11,20 \pm 0,02
410	11,15 \pm 0,02	11,20 \pm 0,01
418	11,16 \pm 0,02	11,21 \pm 0,01
425	11,17 \pm 0,01	11,22 \pm 0,01

si bien la desviación estandar es algo más elevada. Los valores de pK_{a1} obtenidos a estas longitudes de onda se encuentran en excelente concordancia con los obtenidos mediante la aplicación del método de Ingman-Asuero (Tabla 29). En ambos casos, la absorbancia límite A_2 se supone desconocida.

A pesar de esta diferencia de pK_{a1} (0,055 unidades) entre los métodos de extrapolación lineal aplicables a ácidos monopróticos y el método descrito en esta Memoria, los valores de las absorbancias límites A_{H_2R} obtenidos por este último método, difieren en menos de 0,006 unidades de absorbancia como media de los elegidos a partir de la curva A-pH, lo que puede considerarse un buen resultado dada la precisión de las medidas de absorbancia y la dificultad de seleccionar un valor correcto de A_{H_2R} a partir de la curva experimental A-pH. Las diferencias obtenidas para los valores de A_{H_2R} entre el método de Ingman-Asuero y los valores elegidos a partir de la curva A-pH eran en cambio de 0,003, 0,003, 0,004 y 0,009 unidades de absorbancia, para las longitudes de

340, 350, 360 y 370 nm, respectivamente.

La diferencia entre los valores calculados para la absorbancia límite de la especie intermedia A_{HR} por el método de Thamer-Gauss y los métodos gráficos de extrapolación lineal es menor de 0,013 unidades de absorbancia como media y mayor por tanto, que la encontrada entre los valores de A_{H_2R} evaluados por Thamer-Gauss y los valores de A_{H_2R} elegidos experimentalmente. Este resultado es fácilmente justificable en base a la suposición de la sola presencia de dos especies H_2R y HR en el rango de pH aplicado en los métodos gráficos.

Recuerdese que esta diferencia era mínima (inferior a 0,003 unidades de absorbancia) para los métodos de Ingman-Asuero y los métodos gráficos a 340-360 nm, en donde la influencia de la especie R era despreciable, pero extraordinariamente grande a 370 nm donde empezaba a hacerse patente la influencia de la forma totalmente desprotonada del ligando.

Los valores medios obtenidos para la segunda etapa de disociación a las cuatro longitudes de onda estudiadas

$$13,22 \pm 0,17$$

$$13,29 \pm 0,17$$

$$13,23 \pm 0,15$$

$$13,22 \pm 0,09$$

son concordantes entre sí, y muestran una desviación estandar relativamente pequeña dada la dificultad de las determinaciones: A_0 no conocido, valores elevados de pH donde el error alcalino del electrodo puede hacerse patente y posibilidad de hidrólisis.

Con los 62 valores obtenidos de pK_{a1} y pK_{a2} se ha construido un histograma (polígono de frecuencia incluido), así como la curva de frecuencia acumulativa y de frecuencia fraccionaria acumulativa (114) (Figuras 40 y 41)(Tablas 31 y 32).

A partir de los datos de las Tablas 31 y 32 se obtienen valores de pK_{a1} y pK_{a2} iguales a 11,16 y 13,25, respectivamente. La diferencia entre los valores de pK_a evaluados a partir del método de Thamer-Gauss es por tanto de 2,09 unidades.

Con estos dos valores de pK_a se calcula el diagrama de distribución de las especies en función del pH, que se representa graficamente en la Figura 42.

TABLA 30

VALORES DE pK_{a1} , pK_{a2} , A_{H_2R} , A_{HR} Y A_R OBTENIDOS POR EL METODO DE THAMER

λ (nm)	pH ₁ A ₁	pH ₂ A ₂	pH ₃ A ₃	pH ₄ A ₄	pH ₅ A ₅	pK_{a1}	pK_{a2}	A_{H_2R}	A_{HR}	A_R
400	9,90 0,051	10,57 0,104	11,65 0,305	12,87 0,404	13,52 0,429	11,18	13,33	0,033	0,395	0,452
	9,90 0,051	10,76 0,134	11,65 0,305	12,87 0,404	13,52 0,429	11,16	13,17	0,033	0,389	0,447
	9,90 0,051	10,76 0,134	11,65 0,305	12,87 0,404	13,31 0,423	11,16	13,23	0,033	0,390	0,453
	10,23 0,066	10,76 0,134	11,65 0,305	12,87 0,404	13,31 0,423	11,12	13,04	0,025	0,382	0,446
	10,23 0,066	10,57 0,104	11,90 0,333	13,15 0,412	13,52 0,429	11,11	13,18	0,025	0,376	0,454
	10,23 0,066	10,76 0,134	11,90 0,333	13,15 0,412	13,52 0,429	11,11	13,18	0,025	0,377	0,454
	10,23 0,066	10,57 0,134	11,65 0,305	13,15 0,412	13,52 0,429	11,12	13,33	0,025	0,385	0,458
	10,23 0,066	10,76 0,134	11,65 0,305	12,87 0,404	13,52 0,429	11,12	13,01	0,025	0,382	0,444

TABLA 30 (continuación)

λ (nm)	pH ₁ A ₁	pH ₂ A ₂	pH ₃ A ₃	pH ₄ A ₄	pH ₅ A ₅	pK _{a1}	pK _{a2}	A _{H₂R}	A _{HR}	A _R
400	10,23 0,066	10,76 0,134	11,65 0,305	13,15 0,412	13,52 0,429	11,13	13,34	0,025	0,386	0,459
	10,23 0,066	10,76 0,134	11,90 0,333	13,15 0,412	13,31 0,429	11,11	13,57	0,025	0,380	0,507
	10,23 0,066	10,57 0,104	11,65 0,305	12,87 0,404	13,31 0,423	11,12	13,02	0,025	0,381	0,446
valores medios						11,13	13,22	0,027	0,384	0,456
± S _d (n = 11)						0,024	0,168	0,004	0,006	0,017

TABLA 30 (continuación)

λ (nm)	pH ₁ A ₁	pH ₂ A ₂	pH ₃ A ₃	pH ₄ A ₄	pH ₅ A ₅	pK _{a1}	pK _{a2}	A _{H₂R}	A _{HR}	A _R
410	9,90 0,040	10,57 0,095	11,65 0,305	12,87 0,416	13,52 0,453	11,19	13,33	0,021	0,399	0,489
	9,90 0,040	10,76 0,126	11,65 0,305	12,87 0,416	13,52 0,453	11,17	13,23	0,021	0,394	0,484
	9,90 0,040	10,57 0,095	11,65 0,305	13,15 0,431	13,52 0,453	11,19	13,40	0,021	0,399	0,495
	9,90 0,040	10,76 0,126	11,65 0,305	13,15 0,431	13,52 0,453	11,17	13,33	0,021	0,395	0,491
	9,90 0,040	10,76 0,126	11,65 0,305	12,87 0,416	13,31 0,446	11,17	13,39	0,021	0,395	0,511
	9,90 0,040	10,57 0,095	11,90 0,335	12,87 0,416	13,52 0,453	11,16	13,03	0,021	0,382	0,472
	10,23 0,057	10,57 0,095	12,12 0,371	13,15 0,431	13,52 0,453	11,17	13,56	0,017	0,406	0,507
	10,23 0,057	10,76 0,126	11,65 0,305	12,87 0,416	13,31 0,446	11,14	13,27	0,016	0,390	0,500
	10,23 0,057	10,76 0,126	11,90 0,335	12,87 0,416	13,31 0,446	11,12	13,05	0,016	0,378	0,485

TABLA 30 (continuación)

λ (nm)	pH ₁ A ₁	pH ₂ A ₂	pH ₃ A ₃	pH ₄ A ₄	pH ₅ A ₅	pK _{a1}	pK _{a2}	A _{H₂R}	A _{HR}	A _R
410	10,23 0,057	10,57 0,095	11,90 0,335	13,15 0,431	13,52 0,453	11,13	13,14	0,016	0,381	0,484
	10,23 0,057	10,76 0,126	11,90 0,335	13,15 0,431	13,52 0,453	11,13	13,13	0,016	0,380	0,483
	10,23 0,057	10,57 0,095	11,65 0,305	13,15 0,431	13,52 0,453	11,15	13,28	0,017	0,392	0,489
	10,23 0,057	10,76 0,126	11,65 0,305	12,87 0,416	13,52 0,453	11,14	13,14	0,016	0,389	0,481
	10,23 0,057	10,76 0,126	11,65 0,305	13,15 0,431	13,52 0,453	11,14	13,26	0,016	0,391	0,488
	10,23 0,057	10,76 0,126	11,90 0,335	13,15 0,431	13,31 0,446	11,13	13,55	0,016	0,384	0,558
	10,23 0,057	10,76 0,126	12,12 0,371	13,15 0,431	13,52 0,453	11,17	13,56	0,017	0,406	0,507
	10,23 0,057	10,57 0,095	11,65 0,305	12,87 0,416	13,31 0,446	11,15	13,30	0,017	0,392	0,502
	valores medios $\pm S_d$					(n = 17)	11,15 0,022	13,29 0,166	0,018 0,002	0,391 0,008

TABLA 30 (continuación)

λ (nm)	pH ₁ A ₁	pH ₂ A ₂	pH ₃ A ₃	pH ₄ A ₄	pH ₅ A ₅	pK _{a1}	pK _{a2}	A _{H₂R}	A _{HR}	A _R
418	9,90 0,037	10,57 0,088	11,65 0,284	12,87 0,395	13,52 0,439	11,19	13,31	0,020	0,371	0,482
	9,90 0,037	10,76 0,116	11,65 0,284	12,87 0,395	13,52 0,439	11,18	13,27	0,020	0,369	0,480
	9,90 0,037	10,57 0,088	11,65 0,284	13,15 0,416	13,52 0,439	11,19	13,21	0,020	0,370	0,474
	9,90 0,037	10,76 0,116	11,65 0,284	13,15 0,416	13,52 0,439	11,18	13,19	0,020	0,368	0,473
	9,90 0,037	10,76 0,116	11,65 0,284	12,87 0,395	13,31 0,433	11,18	13,54	0,020	0,371	0,544
	9,90 0,037	10,57 0,088	11,90 0,313	12,87 0,395	13,52 0,439	11,17	13,09	0,020	0,357	0,470
	10,23 0,052	10,57 0,088	12,12 0,343	13,15 0,416	13,52 0,439	11,15	13,17	0,014	0,366	0,472
	10,23 0,052	10,76 0,116	11,65 0,284	12,87 0,395	13,31 0,433	11,15	13,40	0,014	0,365	0,519
	10,23 0,052	10,76 0,116	11,90 0,313	12,87 0,395	13,31 0,433	11,13	13,20	0,014	0,355	0,496

TABLA 30 (continuación)

λ (nm)	pH ₁ A ₁	pH ₂ A ₂	pH ₃ A ₃	pH ₄ A ₄	pH ₅ A ₅	pK _{a1}	pK _{a2}	A _{H₂R}	A _{HR}	A _R
418	10,23 0,052	10,57 0,088	11,90 0,313	13,15 0,416	13,52 0,439	11,12	13,03	0,013	0,351	0,468
	10,23 0,052	10,76 0,116	11,90 0,313	13,15 0,416	13,52 0,439	11,13	13,04	0,014	0,352	0,468
	10,23 0,052	10,57 0,088	11,65 0,284	13,15 0,416	13,52 0,439	11,14	13,11	0,014	0,360	0,470
	10,23 0,052	10,76 0,116	11,65 0,284	12,87 0,395	13,52 0,439	11,15	13,18	0,014	0,363	0,475
	10,23 0,052	10,76 0,116	11,65 0,284	13,15 0,416	13,52 0,439	11,15	13,13	0,014	0,363	0,471
	10,23 0,052	10,76 0,116	11,90 0,313	13,15 0,416	13,31 0,433	11,14	13,48	0,014	0,359	0,548
	10,23 0,052	10,76 0,116	12,12 0,343	13,15 0,416	13,52 0,439	11,16	13,18	0,015	0,368	0,473
	10,23 0,052	10,57 0,088	11,65 0,284	12,87 0,395	13,31 0,433	11,14	13,34	0,014	0,363	0,511
	valores medios $\pm S_d$					(n = 17)	11,16 0,022	13,23 0,146	0,016 0,003	0,363 0,006

TABLA 30 (continuación)

λ (nm)	pH ₁ A ₁	pH ₂ A ₂	pH ₃ A ₃	pH ₄ A ₄	pH ₅ A ₅	pK _{a2}	pK _{a1}	A _{H₂R}	A _{HR}	A _R
425	9,90 0,033	10,57 0,077	11,65 0,248	12,87 0,356	13,52 0,407	11,19	13,26	0,018	0,323	0,454
	9,90 0,033	10,76 0,101	11,65 0,248	12,87 0,356	13,52 0,407	11,19	13,25	0,018	0,322	0,453
	9,90 0,033	10,57 0,077	11,65 0,248	13,15 0,379	13,52 0,407	11,19	13,23	0,018	0,323	0,451
	9,90 0,033	10,76 0,101	11,65 0,248	13,15 0,379	13,52 0,407	11,19	13,22	0,018	0,322	0,450
	9,90 0,033	10,76 0,101	11,65 0,248	12,87 0,356	13,31 0,396	11,19	13,38	0,018	0,323	0,485
	9,90 0,033	10,57 0,077	11,90 0,274	12,87 0,356	13,52 0,407	11,17	13,10	0,018	0,311	0,444
	10,23 0,047	10,57 0,077	12,12 0,300	13,15 0,379	13,52 0,407	11,17	13,19	0,015	0,319	0,449
	10,23 0,047	10,76 0,101	11,65 0,248	12,87 0,356	13,31 0,396	11,17	13,33	0,016	0,321	0,478
	10,23 0,047	10,76 0,101	11,90 0,274	12,87 0,356	13,31 0,396	11,15	13,16	0,015	0,310	0,459

TABLA 30 (continuación)

λ (nm)	pH ₁ A ₁	pH ₂ A ₂	pH ₃ A ₃	pH ₄ A ₄	pH ₅ A ₅	pK _{a2}	pK _{a1}	A _{H₂R}	A _{HR}	A _R	
425	10,23 0,047	10,57 0,077	11,90 0,274	13,15 0,379	13,52 0,407	11,15	13,10	0,015	0,309	0,445	
	10,23 0,047	10,76 0,101	11,90 0,274	13,15 0,379	13,52 0,497	11,15	13,11	0,015	0,309	0,445	
	10,23 0,047	10,57 0,077	11,65 0,248	13,15 0,379	13,52 0,407	11,16	13,18	0,015	0,318	0,449	
	10,23 0,047	10,76 0,101	11,65 0,248	12,87 0,356	13,52 0,407	11,17	13,21	0,016	0,320	0,451	
	10,23 0,047	10,76 0,101	11,65 0,248	13,15 0,379	13,52 0,407	11,17	13,19	0,016	0,319	0,449	
	10,23 0,047	10,76 0,101	11,90 0,274	13,15 0,379	13,31 0,396	11,16	13,36	0,015	0,313	0,493	
	10,23 0,047	10,76 0,101	12,12 0,300	13,15 0,379	13,52 0,407	11,17	13,19	0,016	0,319	0,449	
	10,23 0,047	10,57 0,077	11,65 0,248	12,87 0,356	13,31 0,396	11,17	13,31	0,015	0,319	0,475	
valores medios $\pm S_d$						(n = 17)	11,17 0,014	13,22 0,085	0,016 0,001	0,318 0,005	0,458 0,015

TABLA 31

Intervalo	Punto medio x_i	Frecuencia f_i	Frecuencia acumulativa F	Frecuencia acumulativa relativa F/n	$f_i x_i$
11,10 - 11,12	11,11	3	3	0,048	33,33
11,12 - 11,14	11,13	12	15	0,242	133,56
11,14 - 11,16	11,15	15	30	0,484	167,25
11,16 - 11,18	11,17	19	49	0,790	212,23
11,18 - 11,20	11,19	13	62	1,000	145,47
Total		$\sum f_i = 62 = n$			$\sum f_i x_i = 691,84$

$$pK_{a1} = \frac{\sum f_i x_i}{\sum f_i} = \frac{691,84}{62} = 11,16$$

TABLA 32

Intervalo	Punto medio x_i	Frecuencia f_i	Frecuencia acumulativa F	Frecuencia acumulativa relativa F/n	$f_i x_i$
13,00 - 13,10	13,05	8	8	0,129	104,40
13,10 - 13,20	13,15	20	28	0,452	263,00
13,20 - 13,30	13,25	13	41	0,661	172,25
13,30 - 13,40	13,35	13	54	0,871	173,55
13,40 - 13,50	13,45	3	57	0,919	40,35
13,50 - 13,60	13,55	5	62	1,000	67,75
Total		$\sum f_i = 62 = n$			$\sum f_i x_i = 821,30$

$$pK_{a2} = \frac{\sum f_i x_i}{\sum f_i} = \frac{821,3}{62} = 13,25$$

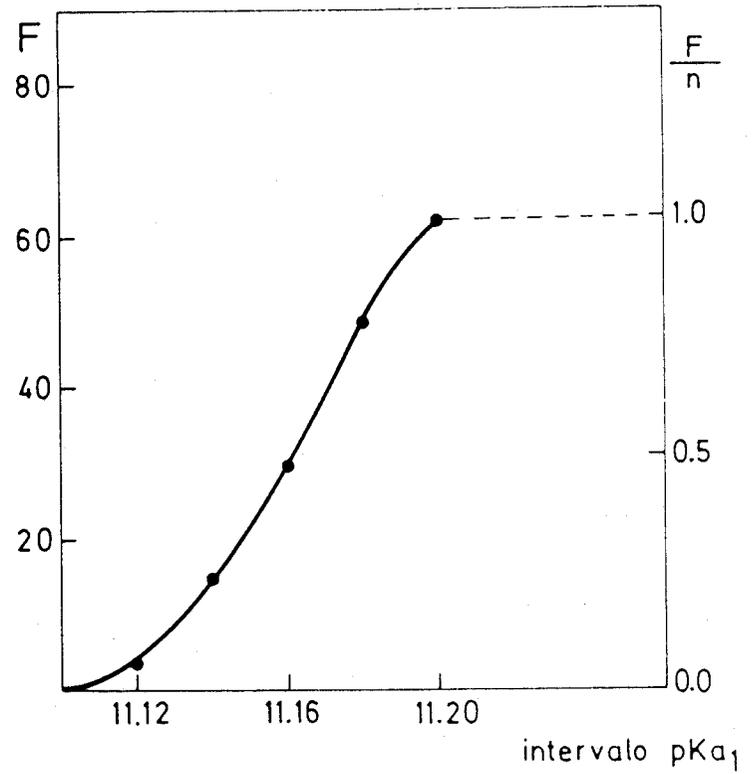
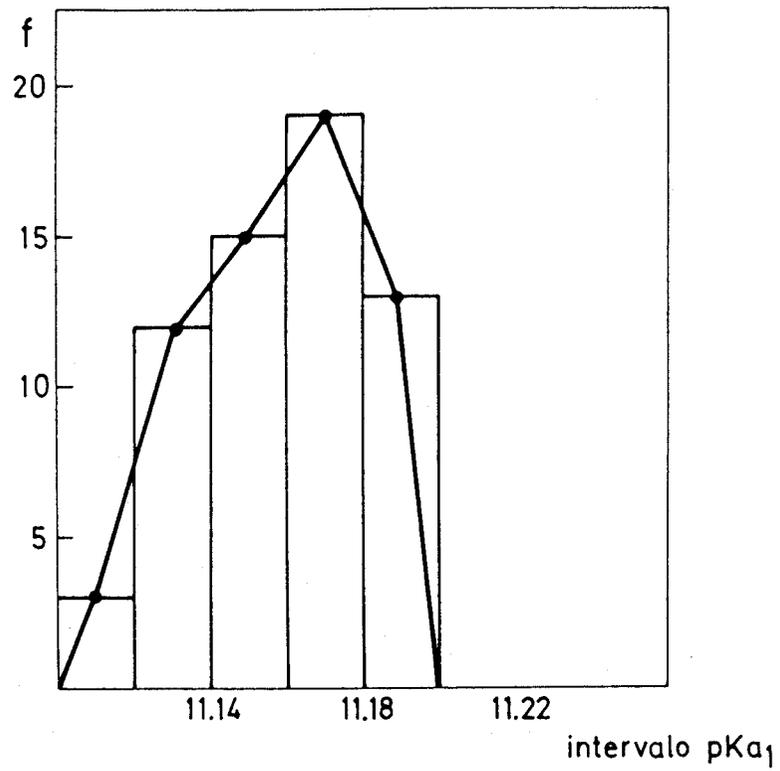


FIGURA 40.- Histograma y diagrama de frecuencia acumulativa.

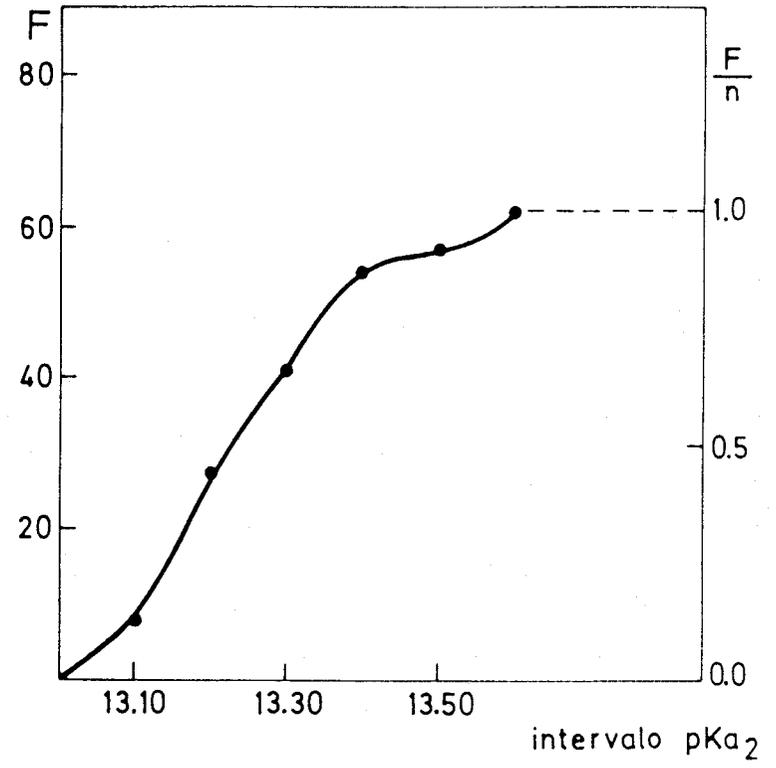
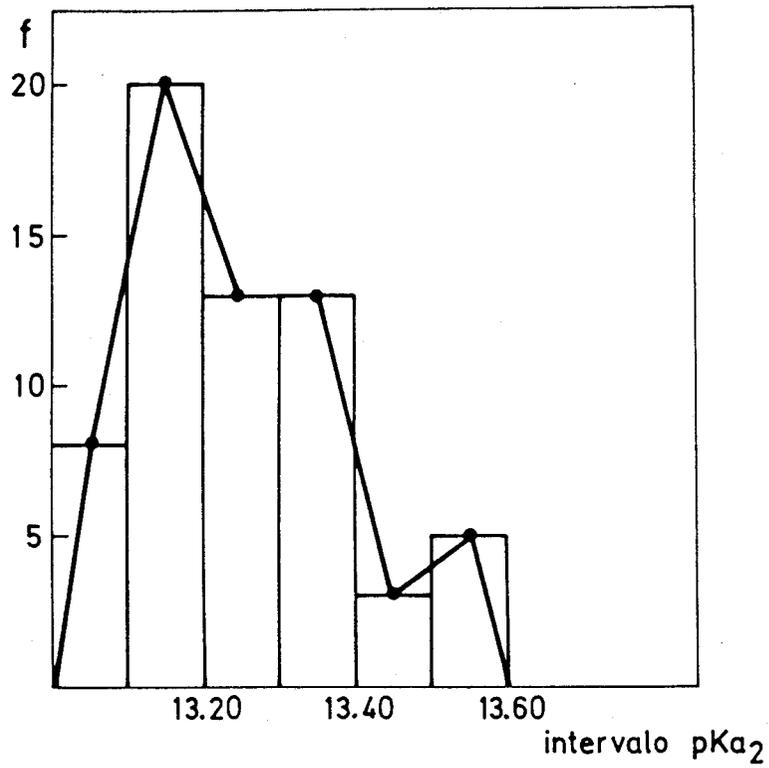


FIGURA 41.- Histograma y diagrama de frecuencia acumulativa.

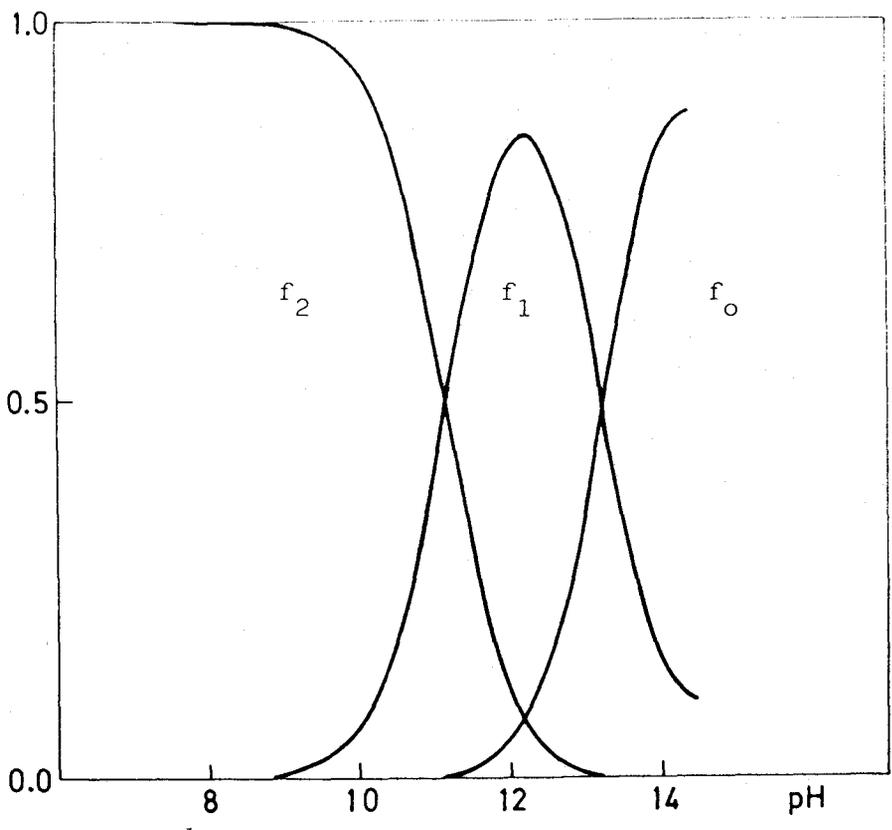


FIGURA 42.- Distribución de la especies en función del pH.

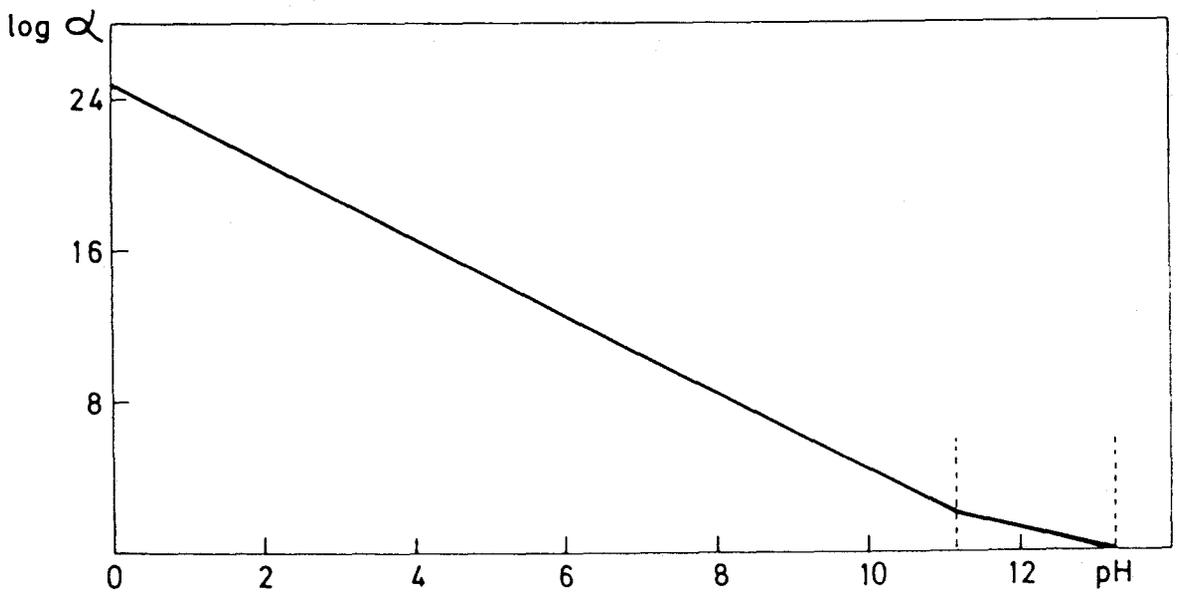
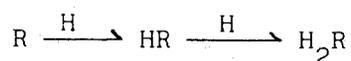


FIGURA 43.- Representación gráfica del logaritmo del coeficiente de reacción lateral $\alpha_{R(H)}$.

REPRESENTACION GRAFICA DEL COEFICIENTE DE REACCION LATERAL EN FUNCION DEL pH

La reacción entre los protones y la forma R del reactivo para dar las especies HR, H₂R



puede expresarse cuantitativamente por el coeficiente de reacción lateral

$$\alpha_{R(H)} = \frac{|H_2R'|}{|R|}$$

donde $|H_2R'|$ es la concentración condicional de reactivo

$$|H_2R'| = |R| + |HR| + |H_2R|$$

teniendo en cuenta que

$$K_{a1} = \frac{|HR||H|}{|H_2R|} \quad \text{y} \quad K_{a2} = \frac{|R||H|}{|HR|}$$

se sigue

$$\alpha_{R(H)} = 1 + \frac{|H|}{K_{a2}} + \frac{|H|^2}{K_{a2} K_{a1}}$$

según la zona de predominancia de las diferentes especies R, HR y H₂R se tiene:

$$a) \quad pH > pK_{a2} \Rightarrow \alpha_{R(H)} = 1 \quad \text{y} \quad \log \alpha_{R(H)} = 0$$

La representación del logaritmo del coeficiente de reacción lateral frente al pH coincide en este caso con el eje de la X.

$$b) \quad pK_{a2} > pH > pK_{a1} \Rightarrow \alpha_{R(H)} = \frac{|H|}{K_{a2}}$$

$$\log \alpha_{R(H)} = pK_{a2} - pH$$

La representación del logaritmo del coeficiente de reacción lateral

-ral frente al pH es una línea recta de pendiente -1 y de ordenada en el origen pK_{a2} ($\log \beta_1$)

$$c) \text{ pH} < pK_{a1} \Rightarrow \alpha_{R(H)} = \frac{|H|^2}{K_{a2} K_{a1}}$$

$$\log \alpha_{R(H)} = pK_{a2} + pK_{a1} - 2\text{pH}$$

La representación del logaritmo del coeficiente de reacción lateral frente al pH es ahora una línea recta de pendiente -2 y de ordenada en el origen $pK_{a2} + pK_{a1}$ ($\log \beta_2$).

En la Figura 43 se representa el $\log \alpha$ frente al pH.

CAPITULO IV.- ESTUDIO DE LA REACCIONABILIDAD DE LA GBPT
CON LOS IONES METALICOS

La glioxal bis(4-fenil-3-tiosemicarbazona) puede considerarse como un reactivo de tipo general, dando lugar a reacciones coloreadas con un elevado número de iones metálicos, compartiendo esta propiedad con otros ligandos que contienen átomos de azufre. A pesar de esto, los compuestos orgánicos que poseen átomos de azufre en su molécula han demostrado ser una fuente fructífera de reactivos analíticos (147); recuérdese, por ejemplo, la ditizona, ditiooxamida y dietilditioicarbamatos. La falta de selectividad no es siempre una desventaja, ya que, mediante la elección del pH y agentes enmascarantes apropiados, puede lograrse que la selectividad de una reacción aumente considerablemente.

En este Capítulo se estudia la raccionabilidad de los iones metálicos en el rango de pH de 1,5 a 12 aproximadamente. Recuérdese que la GBPT es un ácido dibásico ($pK_{a1} = 11,16$; $pK_{a2} = 13,25$) que muestra propiedades indicadoras ácido-base. A pH superiores a 9, la desprotonación del reactivo a las elevadas concentraciones empleadas en el desarrollo de las coloraciones (2 ml de GBPT al 0,1% / 25 ml), comienza a hacerse patente tornándose las soluciones de los blancos de un intenso color amarillo, lo cual no hace aconsejable medidas espectrofotométricas a longitudes de onda inferiores a 500 nm.

Se ha realizado un estudio preliminar de la reaccionabilidad en un medio tamponado con ácido acético/acetato sódico de pH 4,50 (pH final de la solución $\approx 6,7$) (Figuras 44 y 45; Tabla 33), y en un medio de pH aproximado de 2,5-3,5, conseguido mediante la adición de ácido perclórico diluido (Figuras 46 y 47; Tabla 34). Los espectros de absorción de los quelatos metálicos se encuentran situados entre 750 y 350 nm, variando los colores desde el amarillo (Zn, Cd, Hg, Ag) al verde (Pd), naranja (Bi, Ni), marrón (Co) y rojo (Cu). El máximo de absorción de los quelatos metálicos en cada caso, se encuentra suficientemente distanciado del máximo de absorción del reactivo, y la absorbancia del reactivo a la concentración empleada en estas experiencias, es prácticamente despreciable a longitudes de onda superiores a 420 nm. Dos hechos importantes merecen ser destacados como consecuencia de este estudio. En primer lugar, la elevada sensibilidad de las reacciones, lo que hace interesante el posible estudio de la GBPT de cara a la puesta a punto de métodos espectrofotométricos.

-cos de determinación de iones metálicos. En segundo lugar, se observa claramente que la adición de ácido al medio de reacción aumenta la selectividad de las reacciones coloreadas: los iones Zn (II), Cd (II), Hg (II) y Ag (I) no sufren reacción en este medio de pH. Los metales nobles originan reacciones coloreadas directamente (Figura 48) sin necesidad de calentamiento previo alguno, como ocurría en el caso de la biacetil bis(4-fenil-3-tiosemicarbazona) (BBPT) (2). El Au(III) precipita en el medio de reacción, habiéndose registrado el espectro del sistema Au(III)-GBPT también una vez filtrada la muestra. La banda ancha debida al sistema Ru(III)-GBPT se debe posiblemente a la solución de Ru(III) empleada en el desarrollo de la coloración (ya que está algo precipitada).

En la Figura 49 puede observarse como las soluciones del sistema Pt(IV)-GBPT aumentan considerablemente de color cuando se dejan en reposo a temperatura ambiente una vez preparadas. La selectividad de la GBPT con respecto a su reacción con los metales nobles permanece invariable si se aumenta la acidez del medio, aunque en este caso no se observa precipitación visible alguna del sistema Au(III)-GBPT.

Se han preparado muestras conteniendo cantidades fijas de catión y de reactivo (2 ml de GBPT al 0,1%/25 ml), en un medio con un 60% de DMF en volumen, a diferentes valores de pH (donde la evidencia de reacción coloreada era patente). El orden de adición de las mismas fue el lógico: catión, reactivo, dimetilformamida, solución para ajuste de pH, y agua destilada hasta la señal de enrase. La absorbancia de las soluciones se midió a diferentes longitudes de onda con objeto de comprobar si se formaba uno o más de un complejo coloreado en el intervalo de pH objeto de estudio.

Las curvas A-pH obtenidas (Figuras 50-55) indican en el caso del Zn(II), Cd(II), Hg(II), Cu(II), Pd(II), Ag(I) y Ni(II) la formación de un único complejo en exceso de reactivo y en el rango de pH estudiado. El ion Bi(III) forma al menos dos complejos diferentes cuando el pH varía y el caso del Co(II) merece posterior estudio en el rango ácido de pH, con objeto de aclarar si aparece un nuevo complejo en solución a valores de pH inferiores a 2,0.

El comportamiento de la GBPT es como era de esperar muy parecido al de la BBPT aunque con variantes. Así, los iones Fe(III) y Fe(II) no originan reacción coloreada visible con GBPT, y el ion Pb(II) precipita en medio básico con GBPT, mientras que con BBPT daba lugar a una colora-

-ción amarilla en este medio de pH (115).

La GBPT es un reactivo difuncional, esto es, el grupo funcional de su molécula se encuentra duplicado. Es un hecho bien conocido que la duplicación de los grupos funcionales de reactivos en una misma molécula base mejora considerablemente las propiedades analíticas (88). En nuestro caso, el ligando presenta una disposición estérica apropiada que hace posible la formación de anillos quelatos de cinco miembros en su reacción con los iones metálicos en número de dos o tres, según actúe como ligando tridentado o tetradentado.

Se ha realizado un estudio de las estequiometrías de los complejos en solución mediante los métodos de las variaciones continuas (sin control de pH) y de la razón molar, midiendo la absorbancia a longitudes de onda suficientemente diferentes.

Los iones Zn(II), Cd(II), Cu(II) y Ni(II) (Figuras 56-57, 59, 63) forman un único complejo 1:1. El Hg(II) forma dos complejos de razones estequiométricas ion metálico a reactivo de 1:1 y 2:1 respectivamente (Figura 58). Evidentemente, en este último caso cada cadena de la molécula de reactivo se comporta como un ligando bidentado.

El Bi(III) origina aparentemente en un medio de pH resultante de mezclar soluciones puras de reactivo y de bismuto (pH-3,5-4,0) un único complejo de estequiometría 1:2, mientras que por el método de la razón molar (pH \approx 8,2 ajustado con solución de hidróxido de sodio) se observa aparentemente la formación de un complejo 1:3 ion metálico a ligando (Figura 61).

El cobalto origina sendos complejos de razones estequiométricas 1:1 y 1:2 ion metálico a reactivo, respectivamente (Figura 62).

La reacción que se origina entre el ion plata es muy particular, pues la razón estequiométrica es de 2:1 ion metálico a reactivo. Posiblemente en este caso, la GBPT se comporte como ligando monodentado enlazando únicamente a través de los átomos de azufre. Aunque complejos del mismo tipo -o sea de razón estequiométrica 2:1- se formen entre el Hg(II) y la GBPT y posiblemente entre el Pd(II) y la GBPT (aunque no pueda detectarse pues el sistema Pd(II)-GBPT, $C_{Pd} \sim 10$ ppm, precipita en exceso de ion metálico), en el caso de la plata la formación de este complejo, tal como indican las curvas de las variaciones continuas (Figura 64) es única.

El paladio origina en exceso de reactivo un complejo de estequiometría 1:1, como se demostarrá en el Capítulo V . (Figura 60).

Finalmente, en la Tabla 35 se resumen las características espectro_fotométricas de los quelatos formados por la GBPT con los iones metálicos.

Vamos a elegir para posterior estudio los sistemas Pd(II)-GBPT y Cu(II)-GBPT, debido, de una parte, a su mayor selectividad espectral dado que las longitudes de onda de ambos sistemas se encuentran desplazadas batocrómicamente con respecto a las de los demás quelatos coloreados, y de otra, a que la formación de estos complejos ocurre prácticamente de forma cuantitativa en medio ácido de $\text{pH} = 2,0$ (Cu) o inferior (Pd).

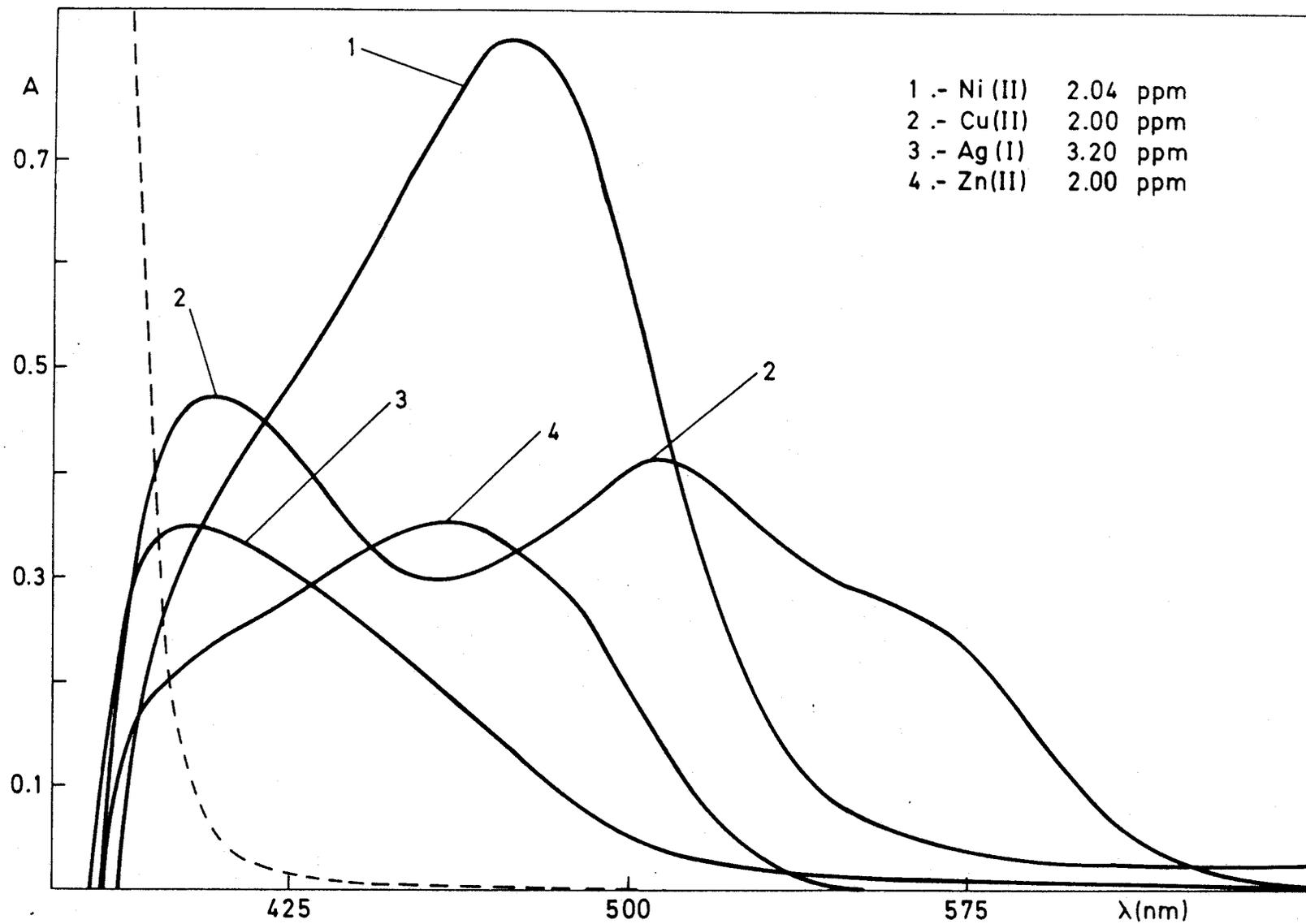


FIGURA 44.- reaccionabilidad de la GBPT en un medio acético-acetato de pH 4,50. (2 ml de GBPT al 0,1% en DMF).

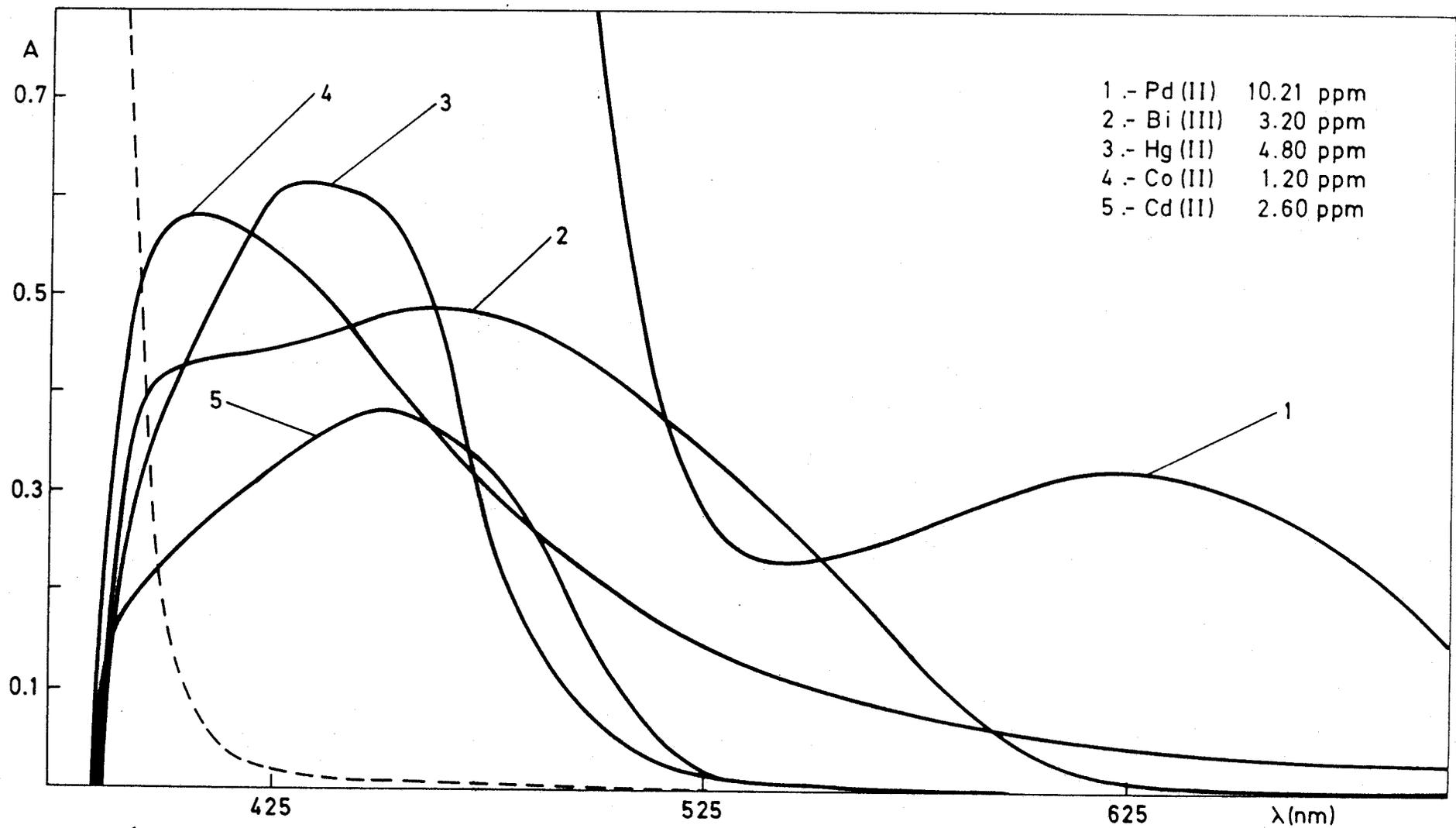


FIGURA 45.- Reaccionabilidad de la GBPT en un medio acético-acetato de pH = 4,50. (2 ml de GBPT al 0,1%).

TABLA 33

CARACTERISTICAS FOTOMETRICAS DE LOS COMPLEJOS EN UN MEDIO ACETICO-ACETATO DE pH = 4,50

Catión	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	A	ϵ ($l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	pH muestra
Cu (II)	406	0,471	15.000	6,59
	504 ^a	0,411	13.000	
	555 ^b	0,276	8.800	
Pd (II)	620	0,320	3.300	5,64
Hg (II)	434	0,619	25.500	6,73
Bi (III)	467	0,491	32.100	6,84
Co (II)	410	0,588	29.000	6,74
Ni (II)	475	0,819	23.600	6,74
Cd (II)	455	0,382	16.500	6,80
Zn (II)	463	0,357	11.700	6,50
Ag (I)	405	0,349	11,800	6,59

^a máximo secundario^b hombro

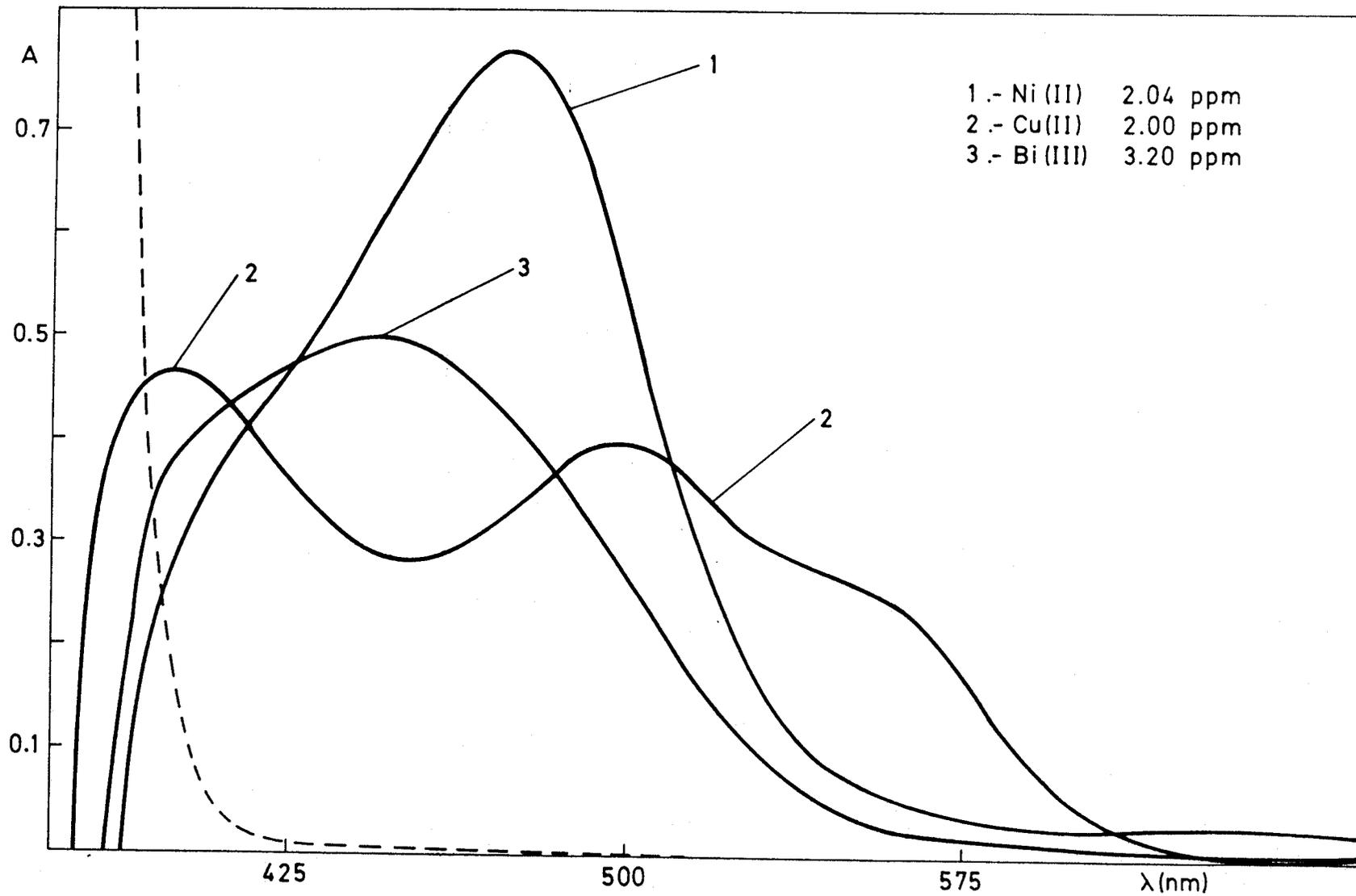


FIGURA 46.- Reaccionabilidad de la GBPT en un medio HClO_4 10^{-2}M . (2 ml de GBPT al 0,1% en DMF).

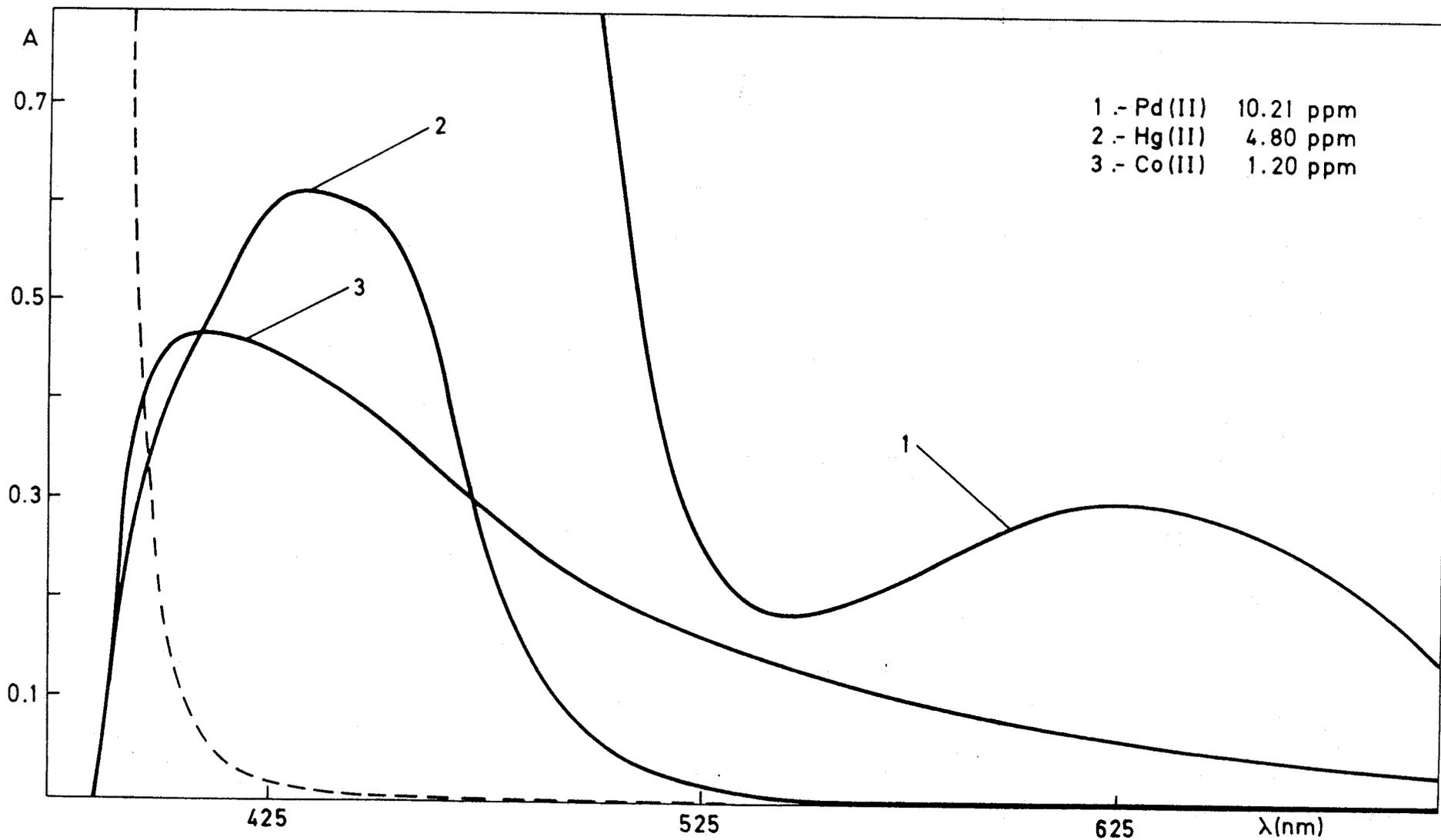


FIGURA 47.- Reaccionabilidad de la GBPT en un medio HClO_4 10^{-2}M . (2 ml de GBPT al 0,1% de DMF)

TABLA 34

CARACTERÍSTICAS FOTOMETRICAS DE LOS COMPLEJOS EN UN MEDIO HClO_4 10^{-2}M

Catión	λ máx (nm)	A	ϵ ($1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	pH muestra
Cu (II)	402	0,448	14.200	3,34
	502 ^a	0,403	12.800	
	555 ^b	0,256	8.100	
Pd (II)	620	0,305	3.200	2,09
Hg (II)	433	0,614	25.700	3,30
Co (II)	411	0,465	22.900	3,16
Ni (II)	475	0,777	22.400	3,26
Bi (III)	446	0,498	32.500	2,58

^a máximo secundario^b hombro

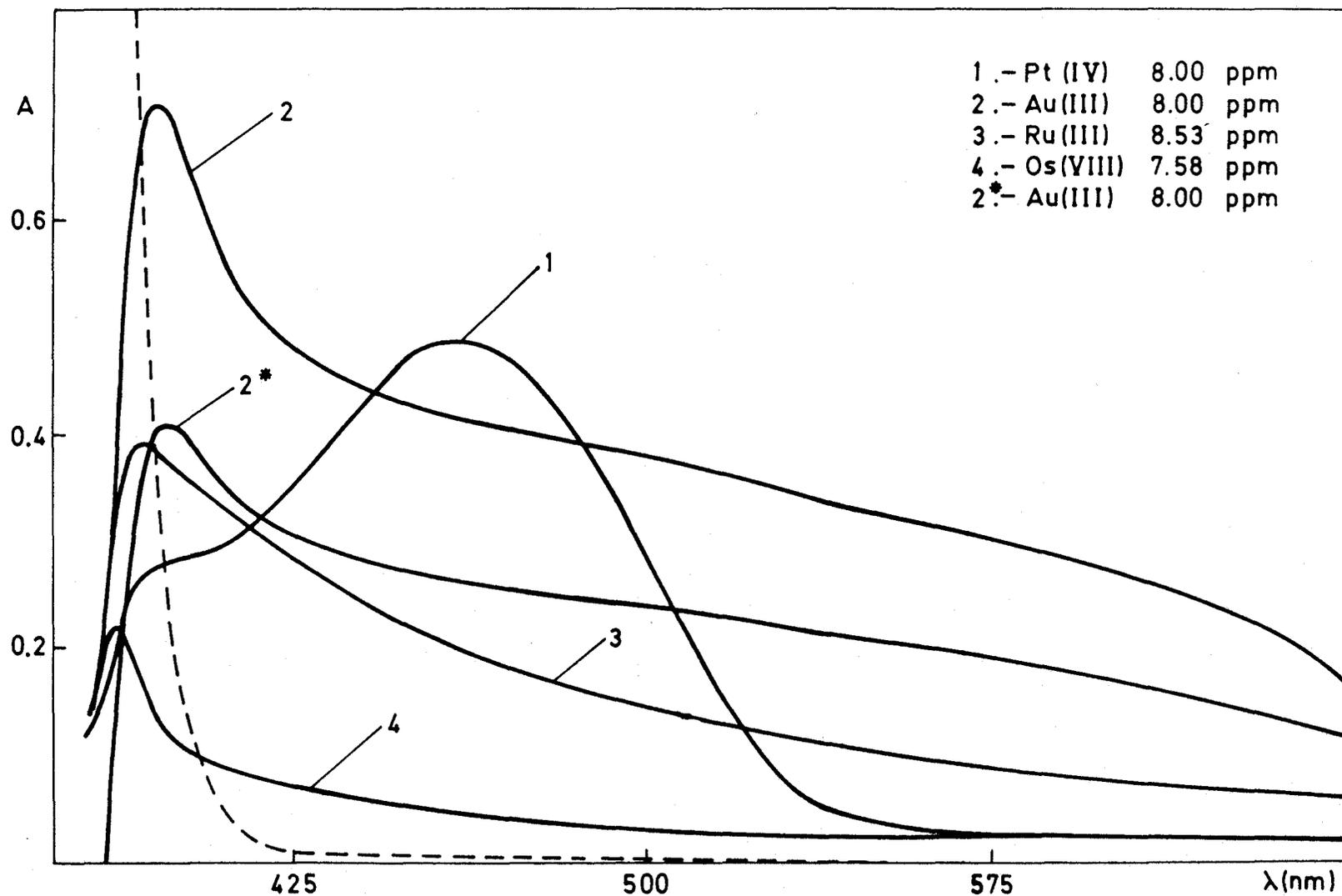


FIGURA 48.- Reaccionabilidad de la GBPT con los metales nobles en un medio de pH 2,0.
 (2 ml de GBPT al 0,1% en DMF). (*) Muestra filtrada.

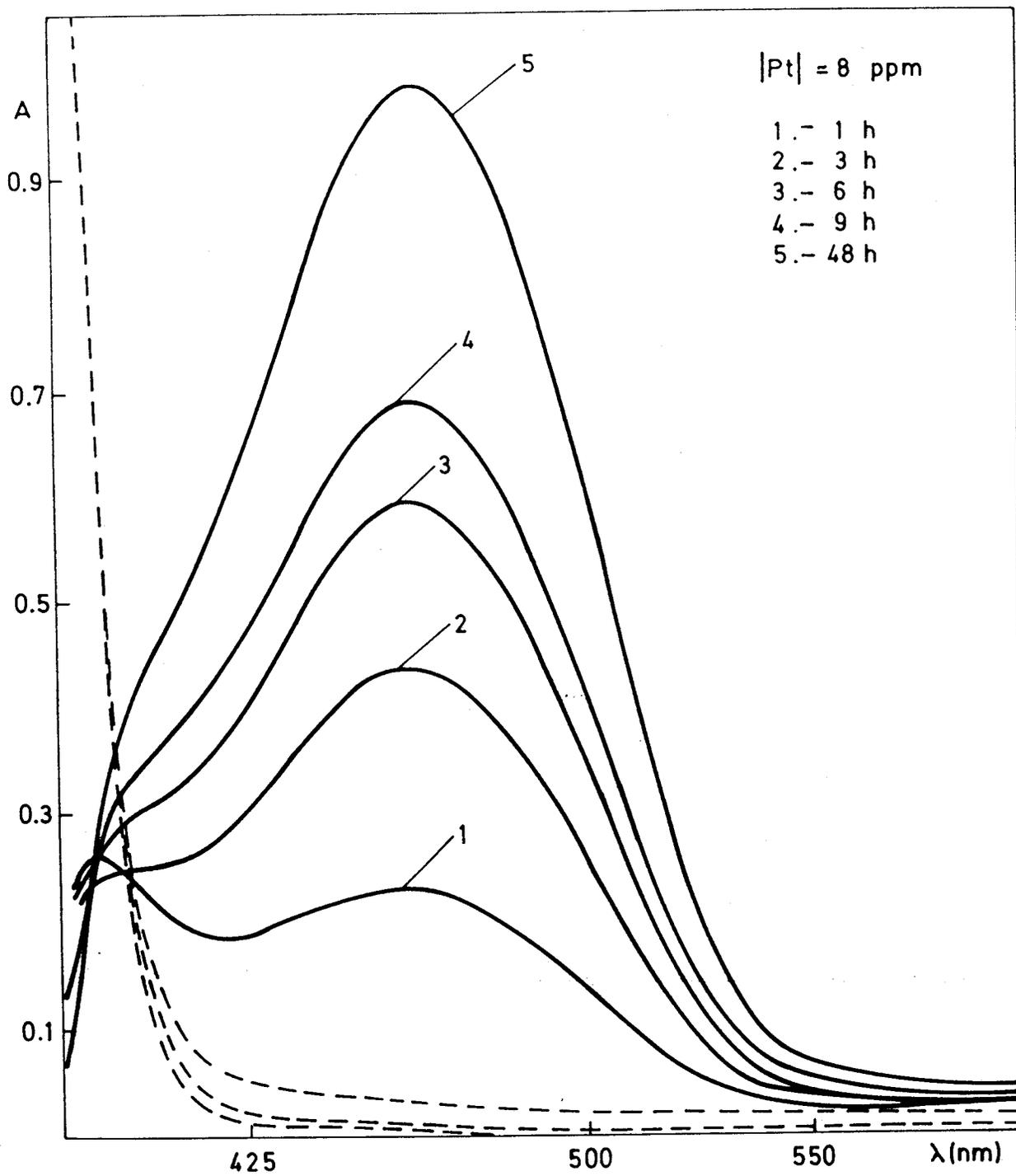


FIGURA 49.- Estabilidad en función del tiempo del complejo Pt(IV)-GBPT a pH 2,0. (2 ml de GBPT al 0,1% en DMF).

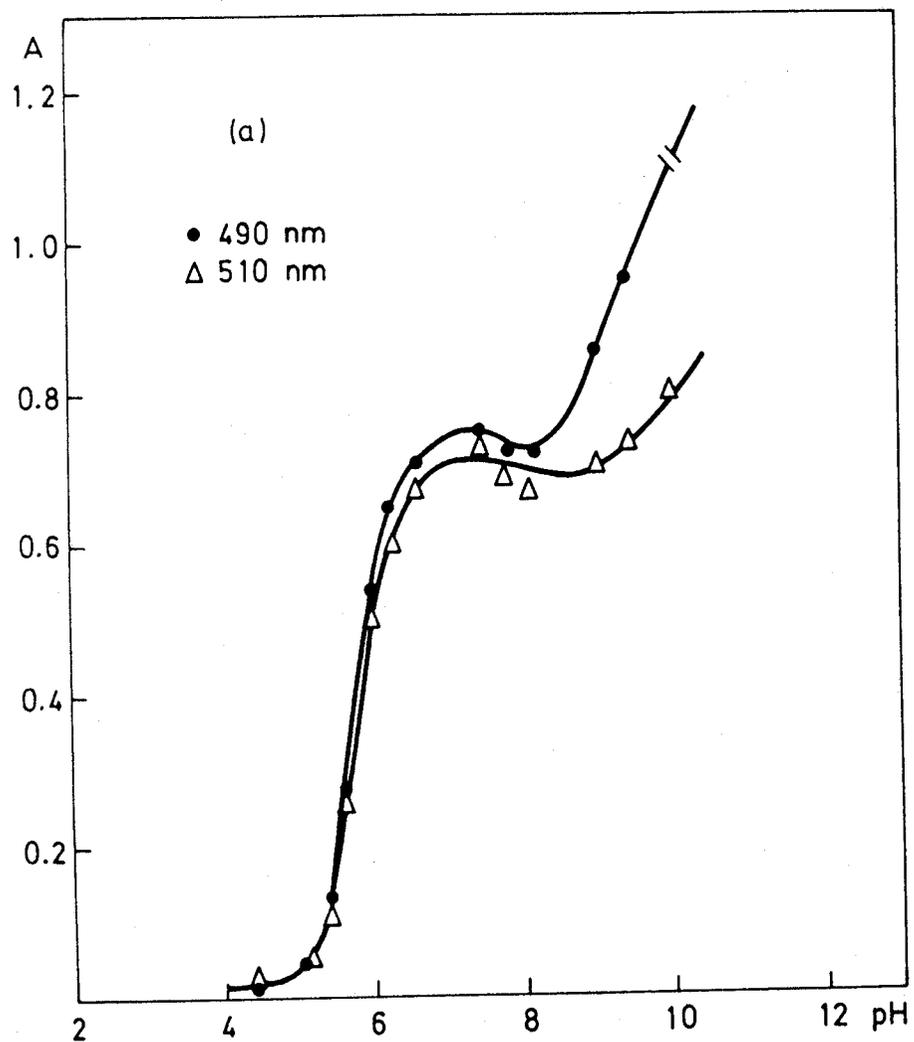
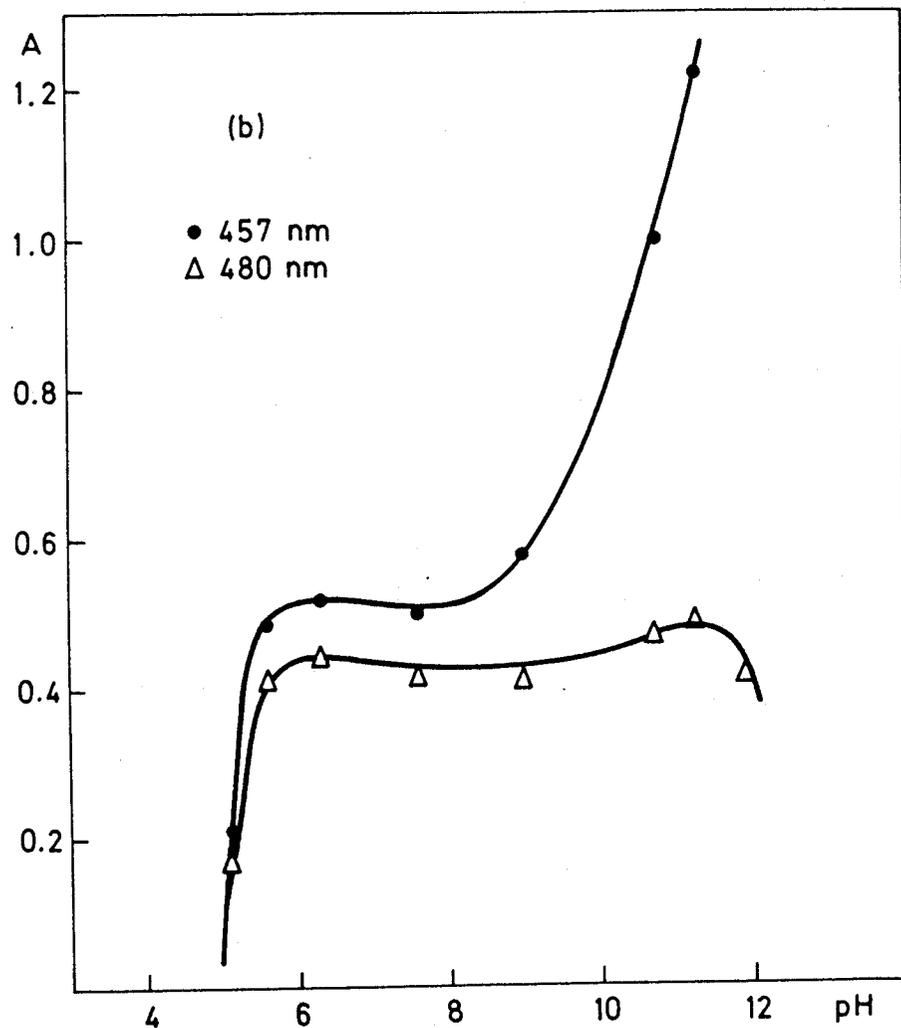


FIGURA 50.- (a) Curva A-pH del complejo Zn(II)-GBPT.
 Zn(II) = 3,0 ppm. $C_R = 2,81 \cdot 10^{-3} M$



(b) Curva A-pH del complejo Cd(II)-GBPT.
 Cd(II) = 1,8 ppm. $C_R = 2,81 \cdot 10^{-3} M$

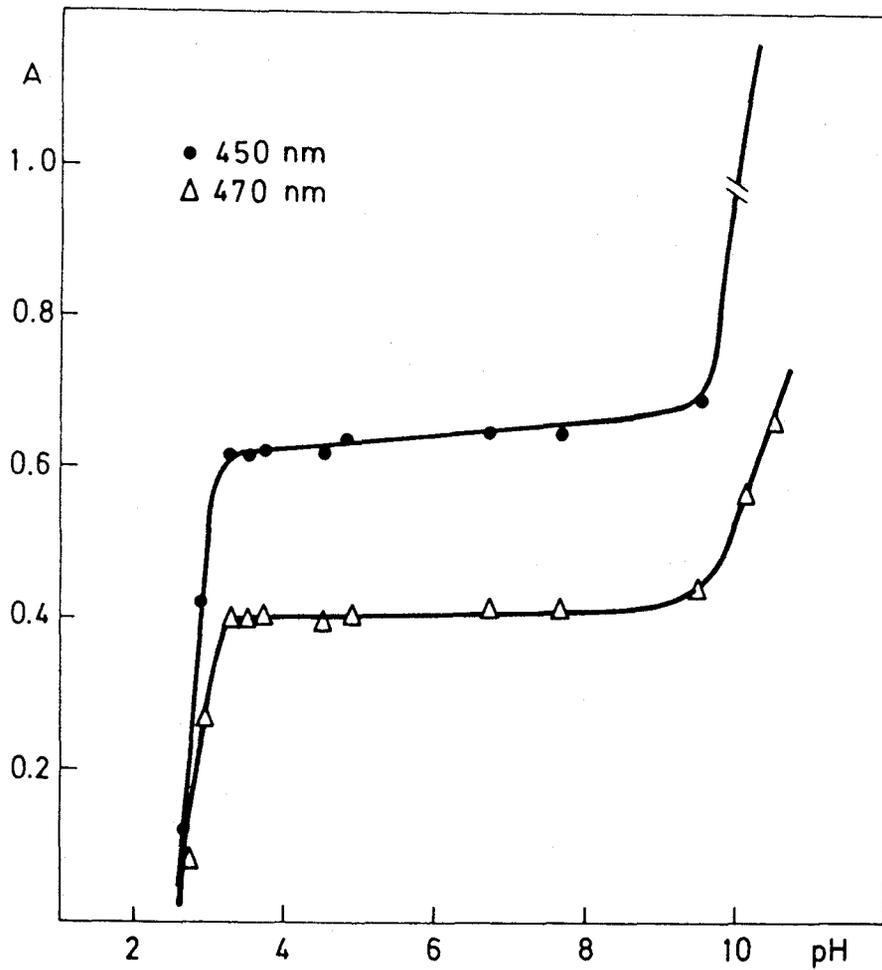


FIGURA 51.- Curva A-pH del complejo Hg(II)-GBPT. Hg(II) = 4,9 ppm
 $C_R = 2,81 \cdot 10^{-3} M$.

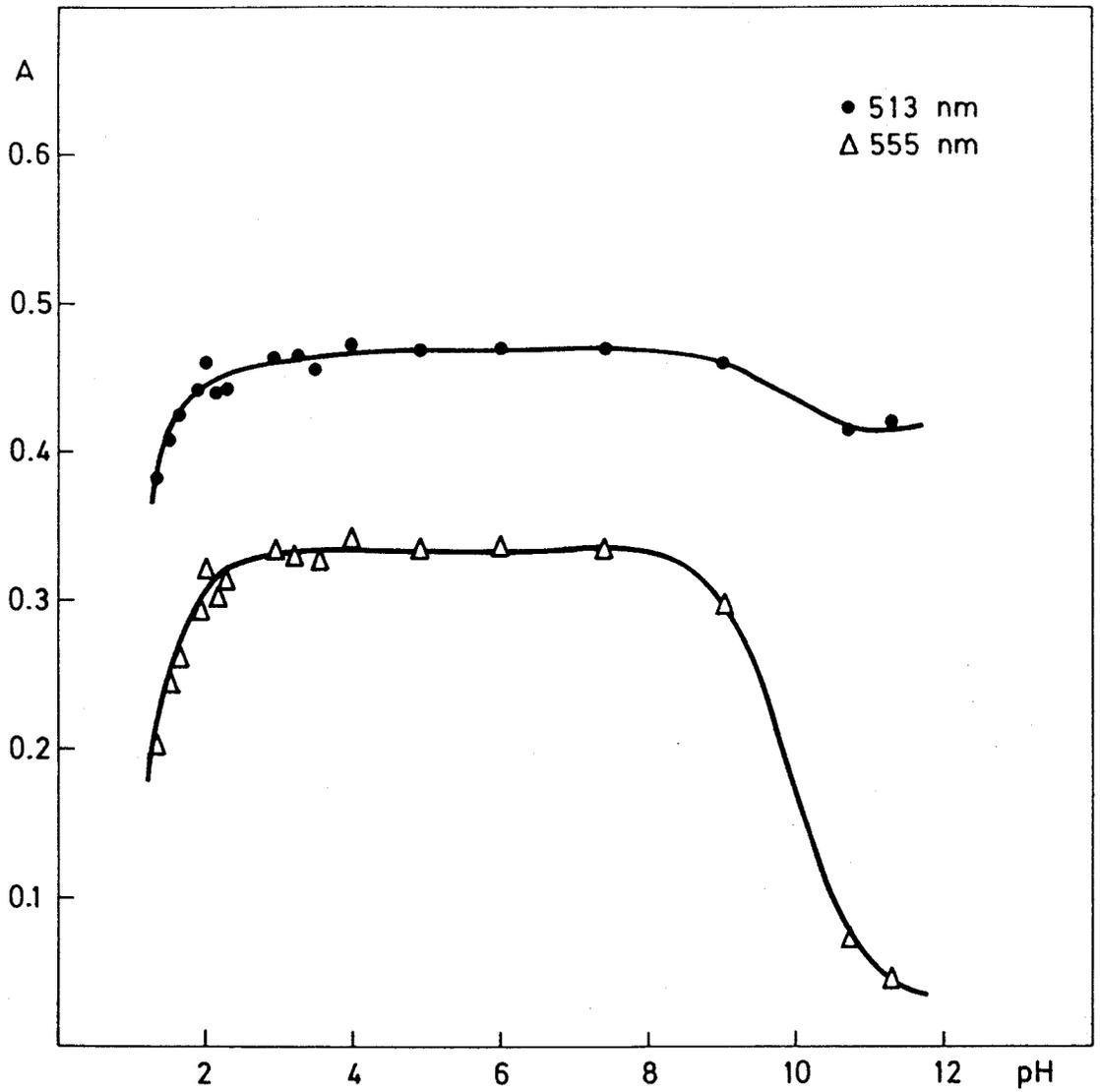


FIGURA 52.- Curva A-pH del complejo Cu(II)-GBPT. Cu(II) = 2,2 ppm.
 $C_R = 2,81 \cdot 10^{-3} M$.

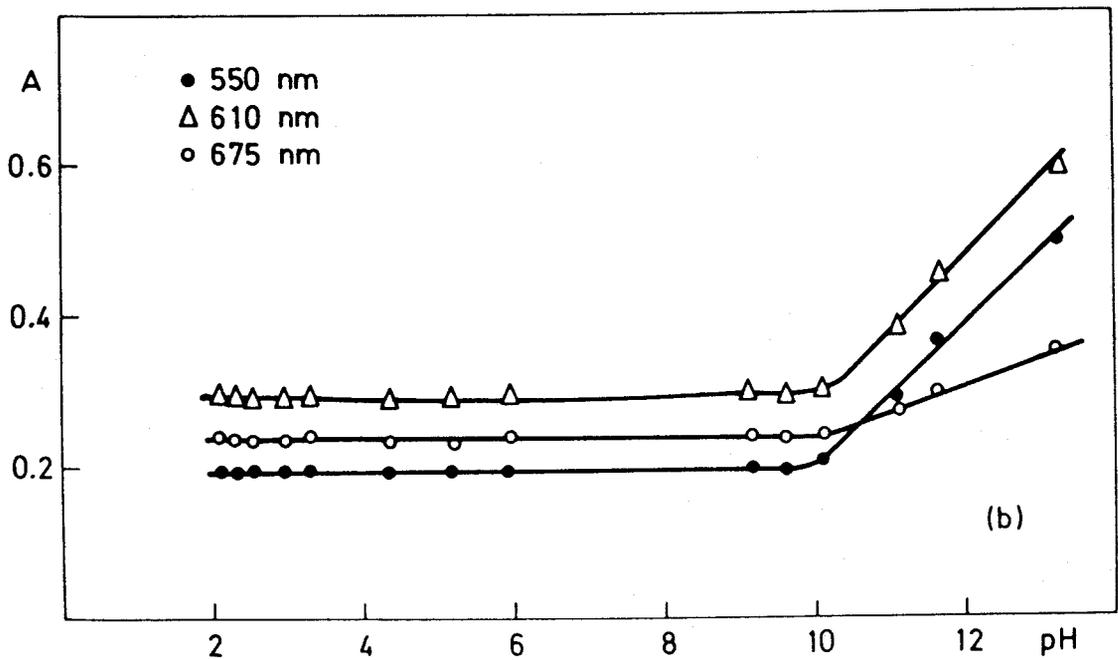
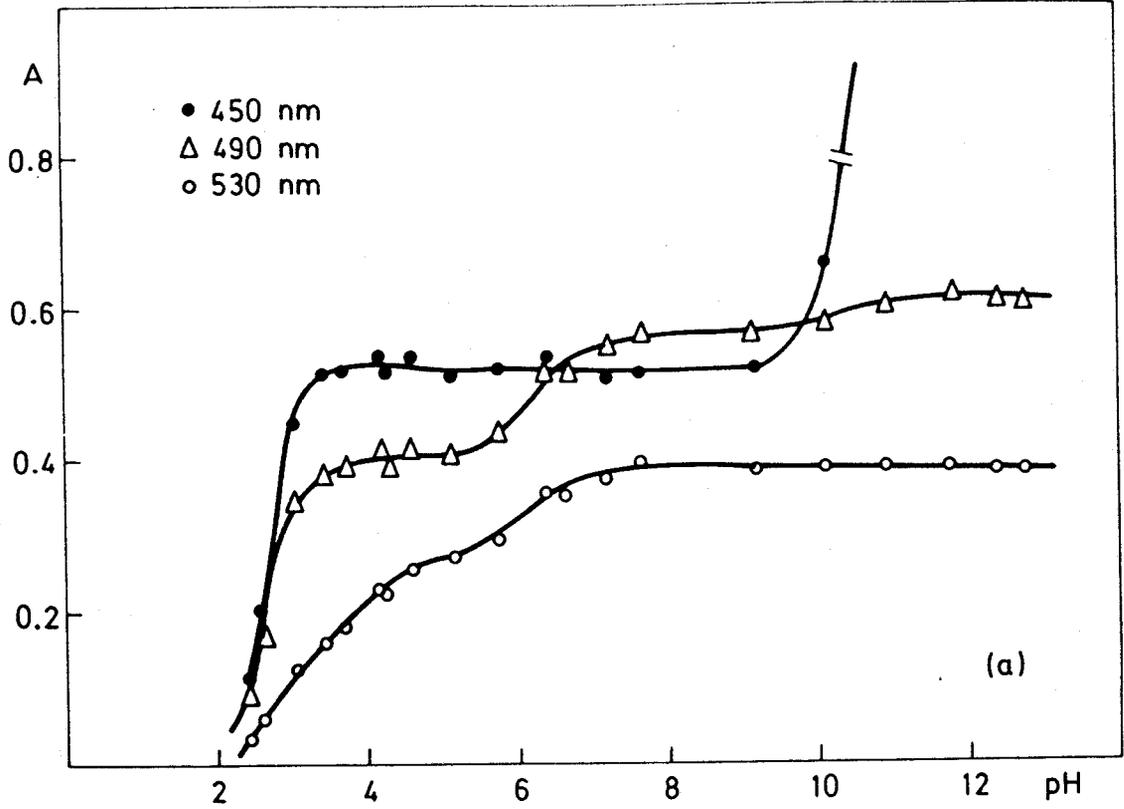


FIGURA 53.- (a) Curva A-pH del complejo Bi(III)-GBPT.

Bi(III) = 3,0 ppm. $C_R = 2,81 \cdot 10^{-3} M$.

(b) Curva A-pH del complejo Pd(II)-GBPT.

Pd(II) = 10,2 ppm. $C_R = 2,81 \cdot 10^{-3} M$

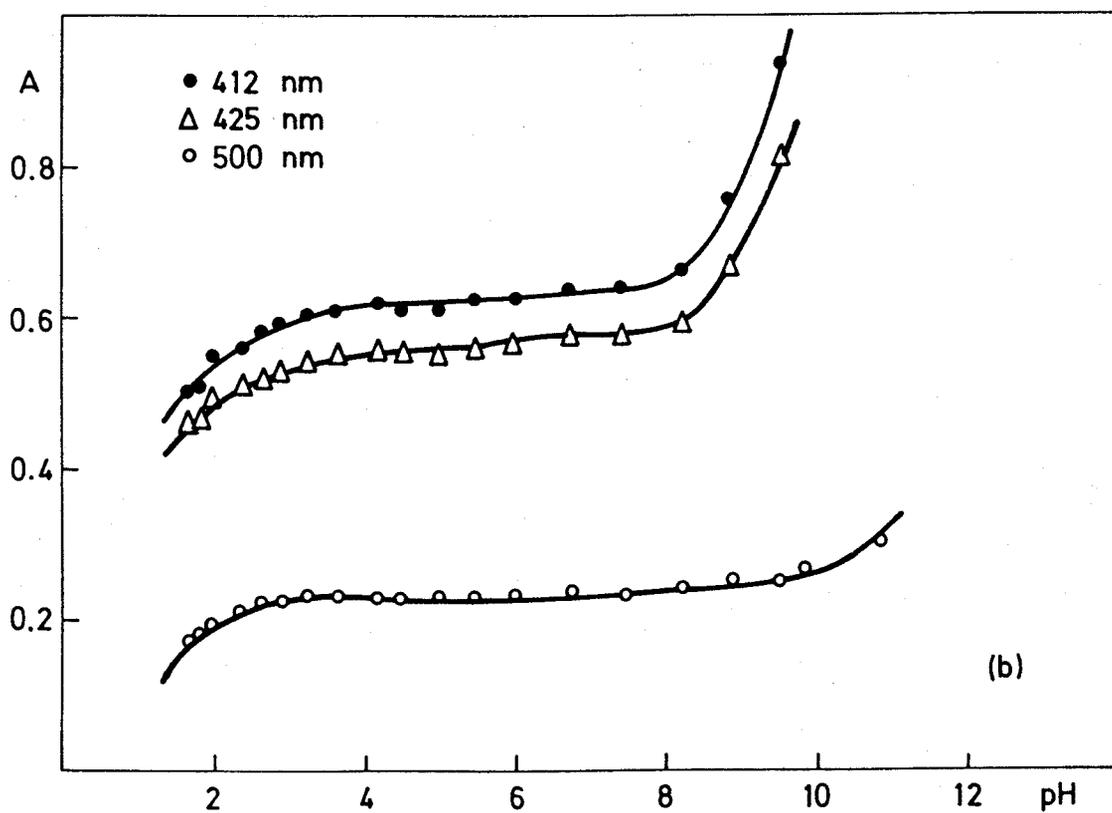
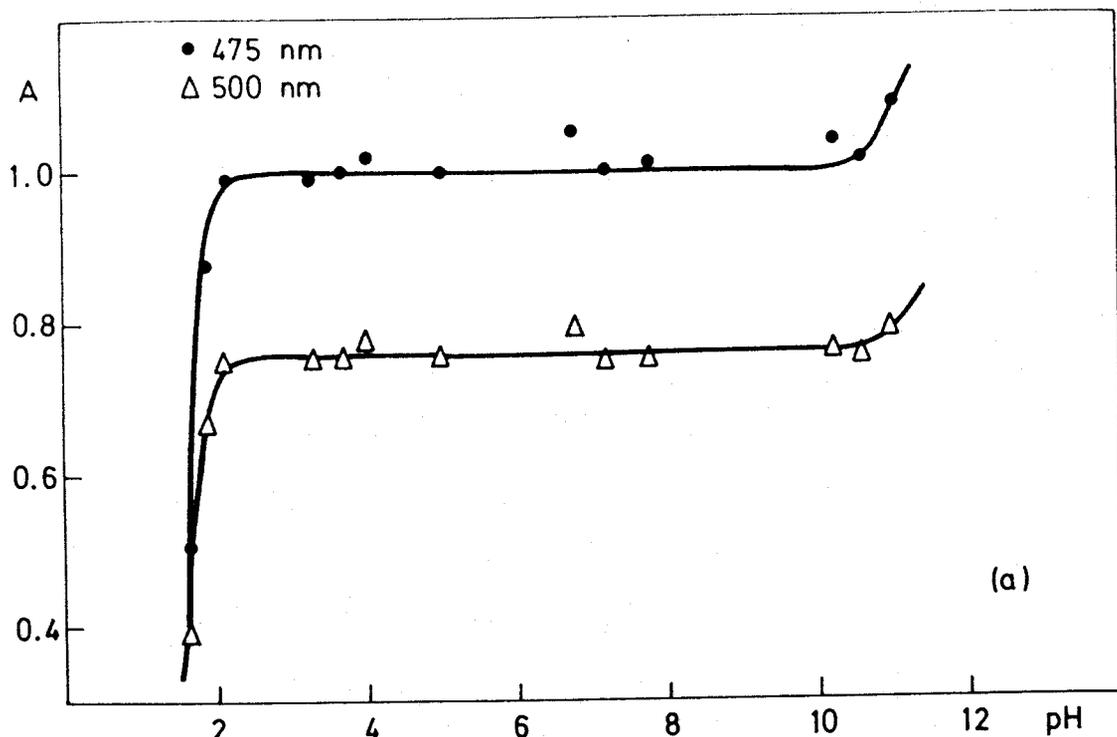


FIGURA 54.- (a) Curva A-pH del complejo Ni(II)-GBPT. Ni(II) = 2,4 ppm

(b) Curva A-pH del complejo Co(II)-GBPT. Co(II) = 1,2 ppm

$$C_R = 2,81 \cdot 10^{-3} \text{ M.}$$

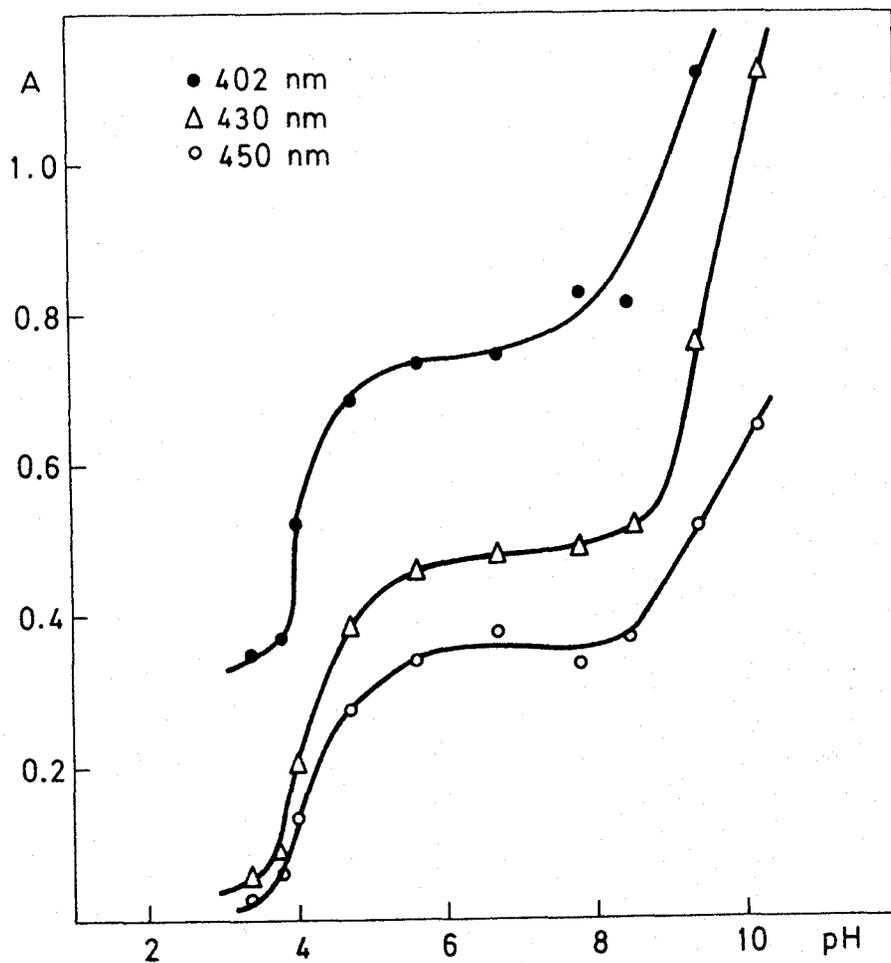


FIGURA 55.- Curva A-pH del complejo Ag(I)-GBPT. Ag(I) = 3,6 ppm.
 $C_R = 2,81 \cdot 10^{-3} M$.

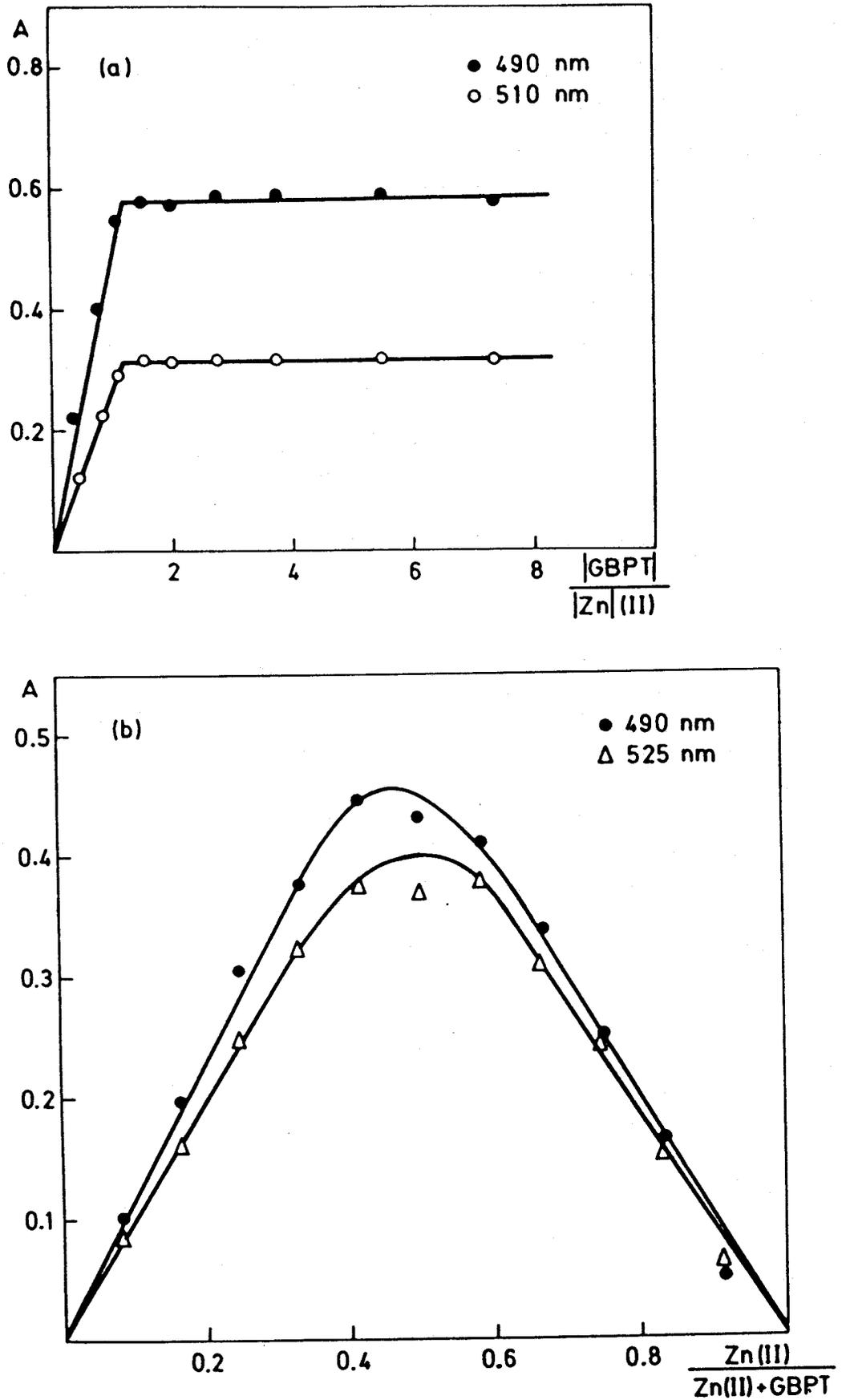


FIGURA 56.- Determinación de la estequiometría del complejo Zn(II)-GBPT. (a) Razón molar, Zn(II) = 2,00 ppm. (b) Variaciones continuas, Zn(II)+GBPT = $2,55 \cdot 10^{-4} \text{M}$.

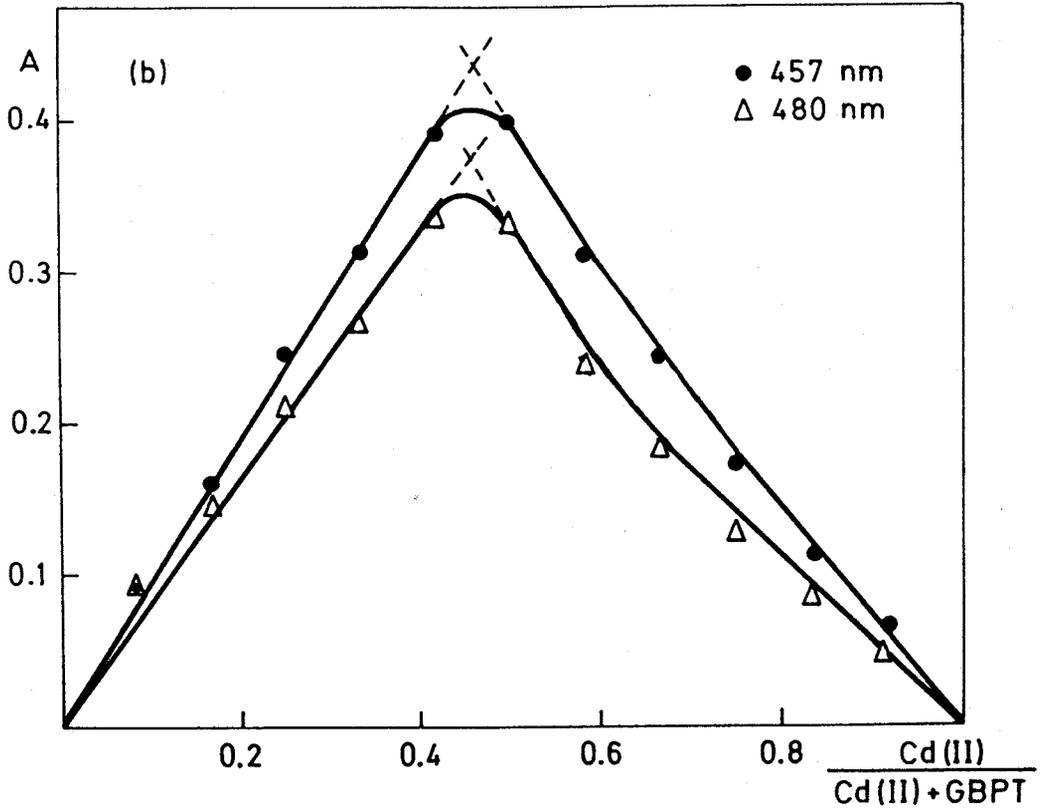
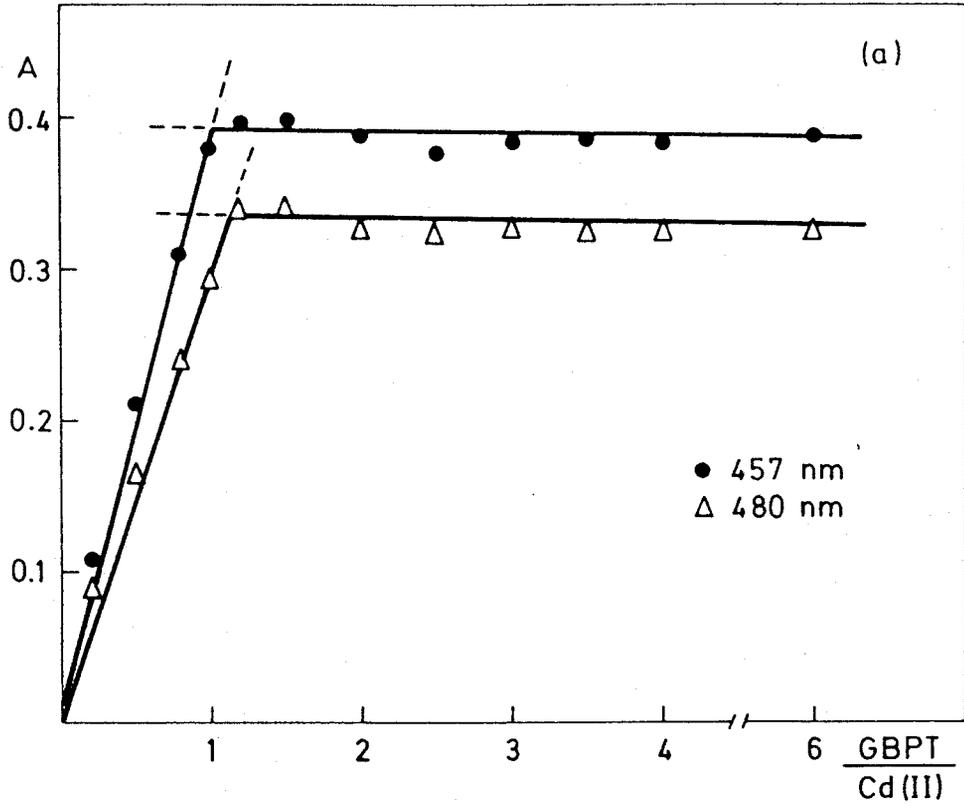


FIGURA 57.- Determinación de la estequiometría del complejo Cd(II)-GBPT. (a) Razón molar, Cd(II) = 1,80 ppm
 (b) Variaciones continuas, Cd(II)+GBPT = $1,33 \cdot 10^{-4}$ M.

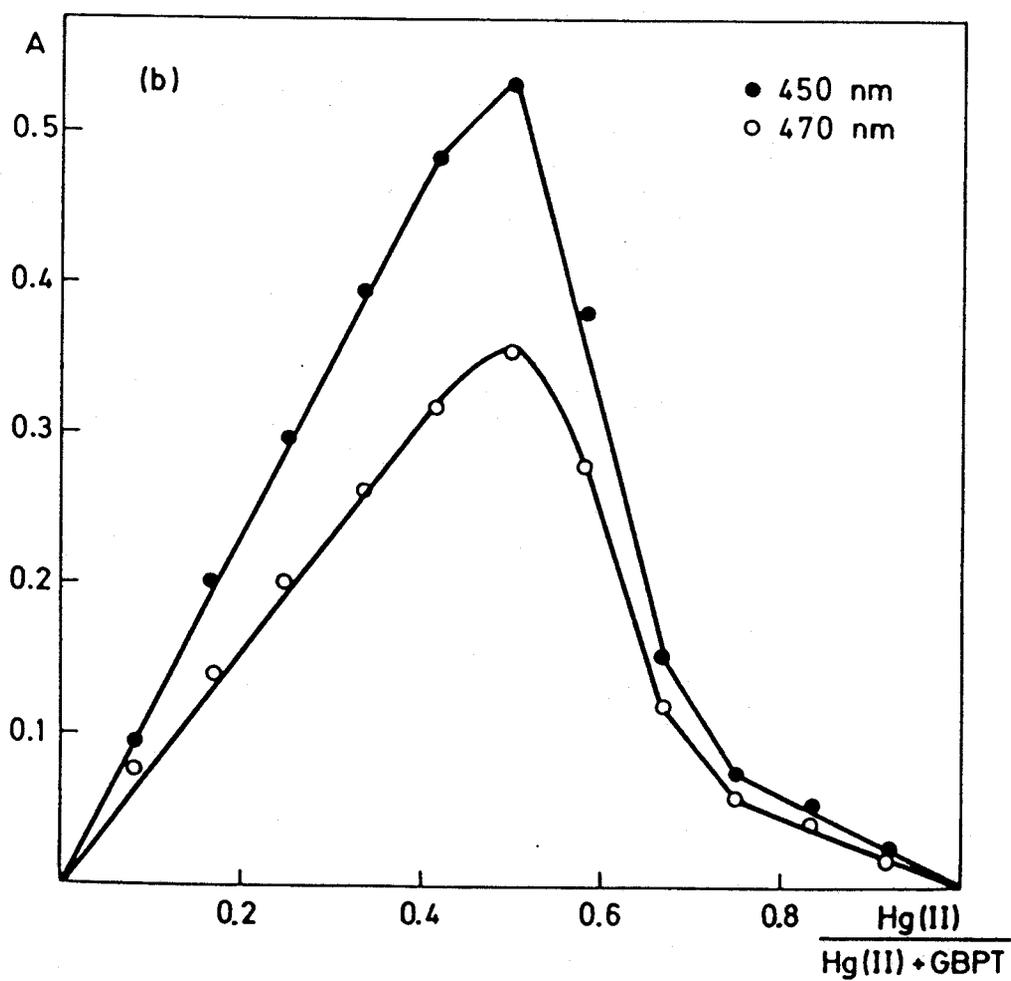
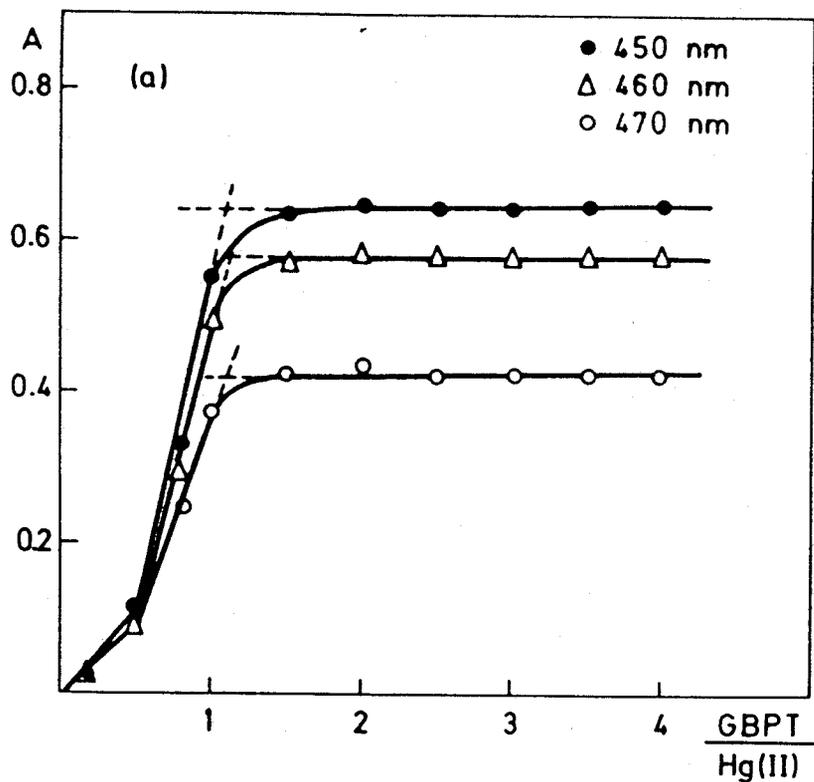


FIGURA 58.- Determinación de la estequiometría del complejo Hg(II)-GBPT. (a) Razón molar, Hg(II) = 4,88 ppm (b) Variaciones continuas, Hg(II)+GBPT = $2,03 \cdot 10^{-4}M$.

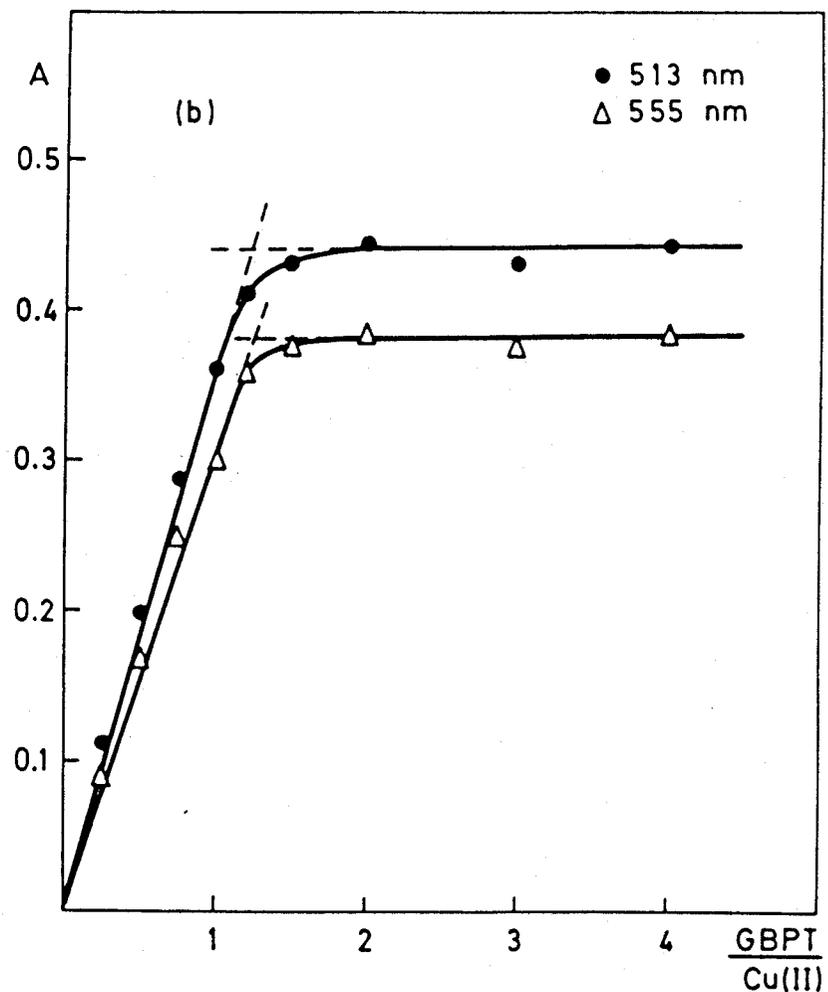
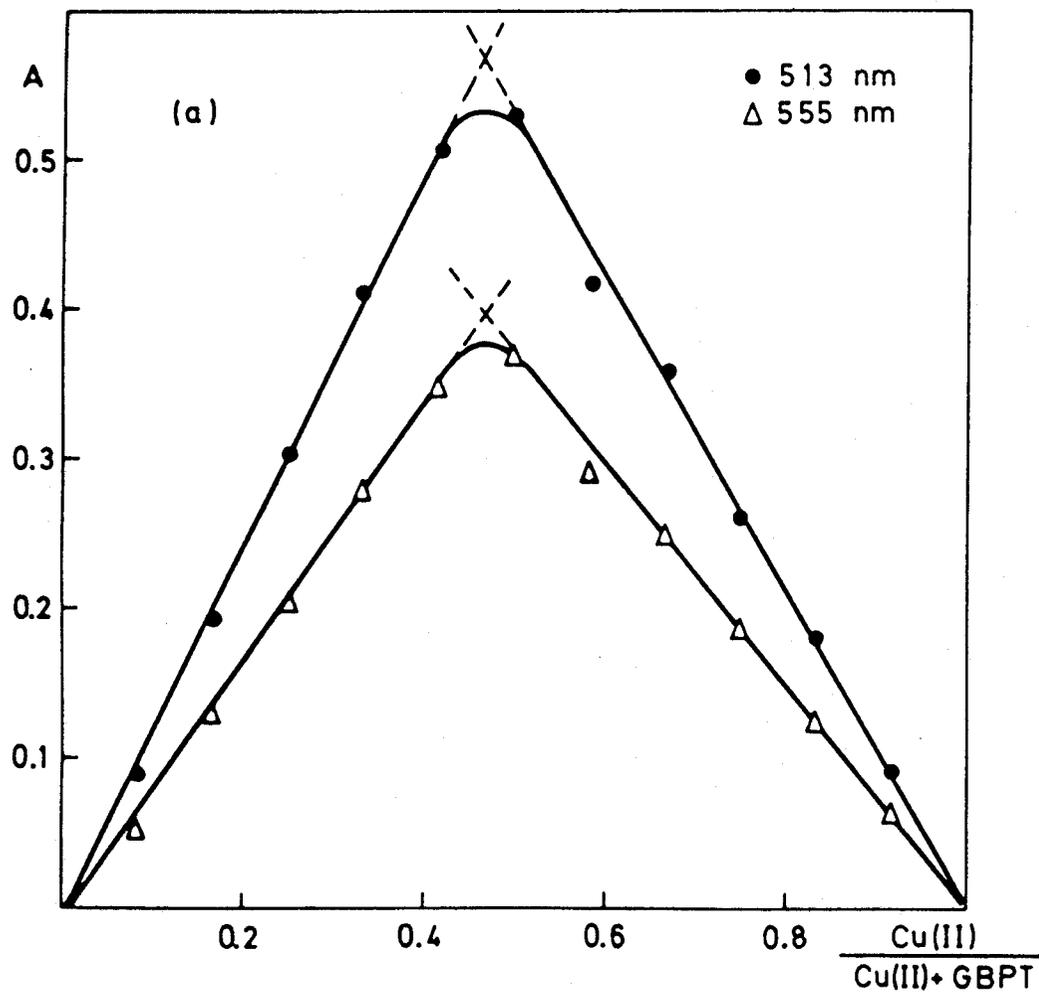


FIGURA 59.- Determinación de la estequiometría del complejo Cu(II)-GBPT. (a) Variaciones continuas, $\text{Cu(II)+GBPT} = 3,98 \cdot 10^{-4}$ M. (b) Razón molar, $\text{Cu(II)} = 2,18$ ppm. pH aproximado 6.

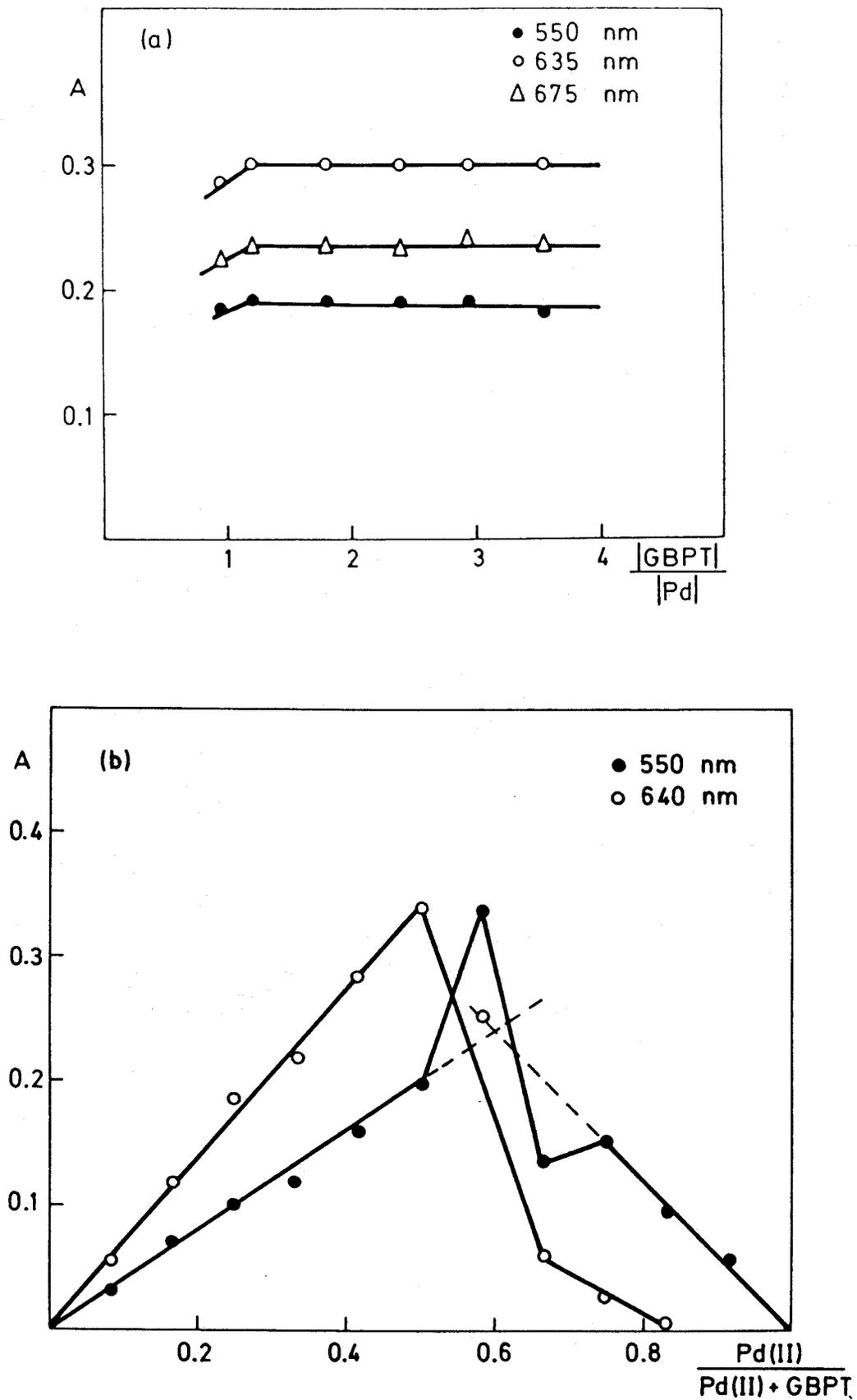


FIGURA 60.- Determinación de la estequiometría del complejo Pd(II)-GBPT. (a) Razón molar, Pd(II) = 10,21 ppm. (b) Variaciones continuas, Pd(II)+GBPT = $1,2 \cdot 10^{-3} \text{M}$.

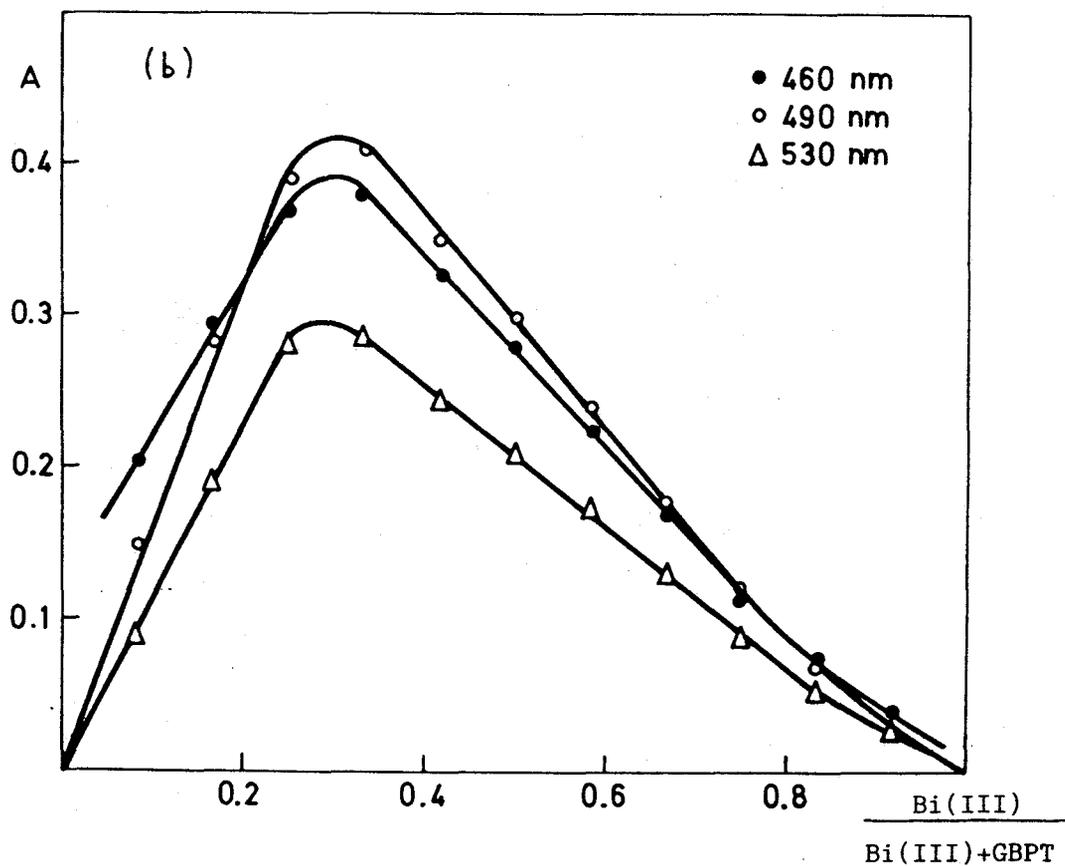
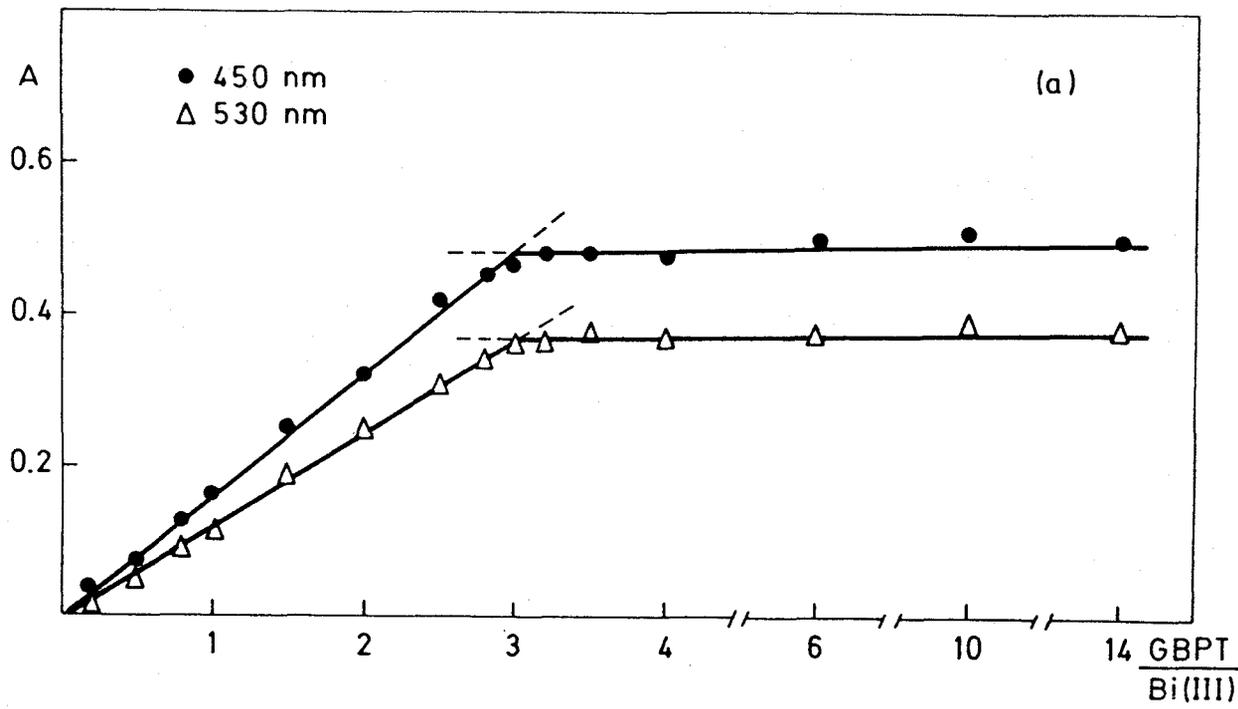


FIGURA 61.- Determinación de la estequiometría del complejo Bi(III)-GBPT. (a) Razón molar, Bi(III) = 3,05 ppm. (b) Variaciones continuas, Bi(III)+GBPT = 1,82 · 10⁻⁴M.

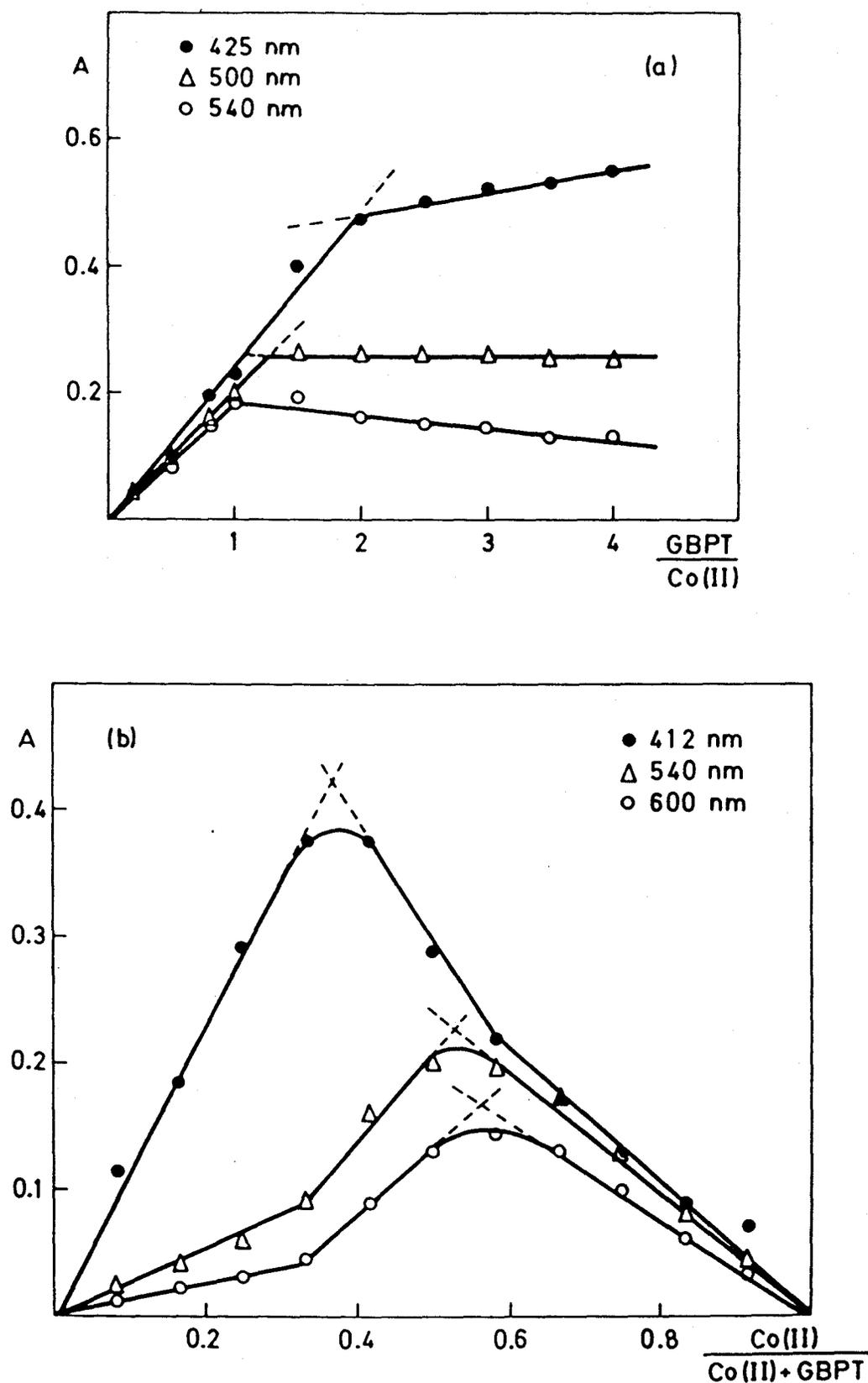


FIGURA 62.- Determinación de la estequiometría del complejo Co(II)-GBPT. (a) Razón molar, $Co(II) = 1,20$ ppm. (b) Variaciones continuas, $Co(II)+GBPT = 2,06 \cdot 10^{-4}$ M.

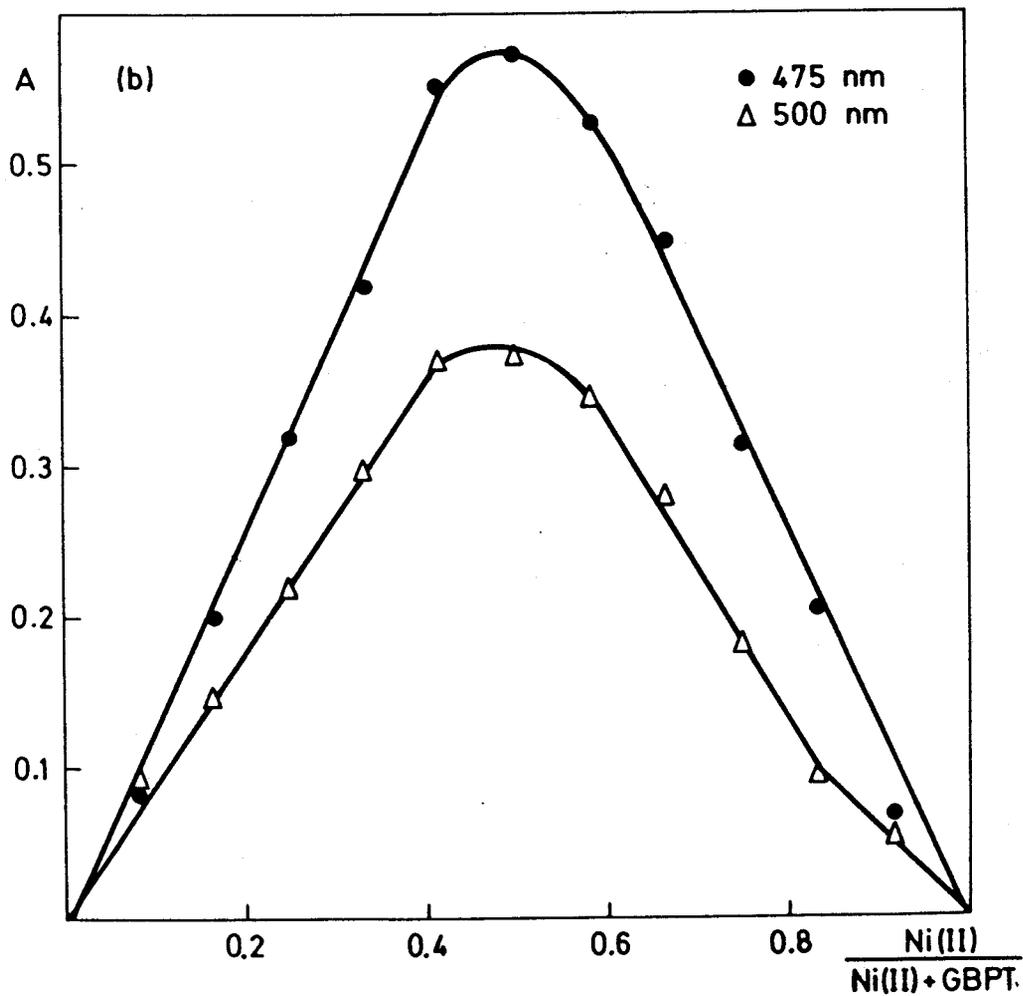
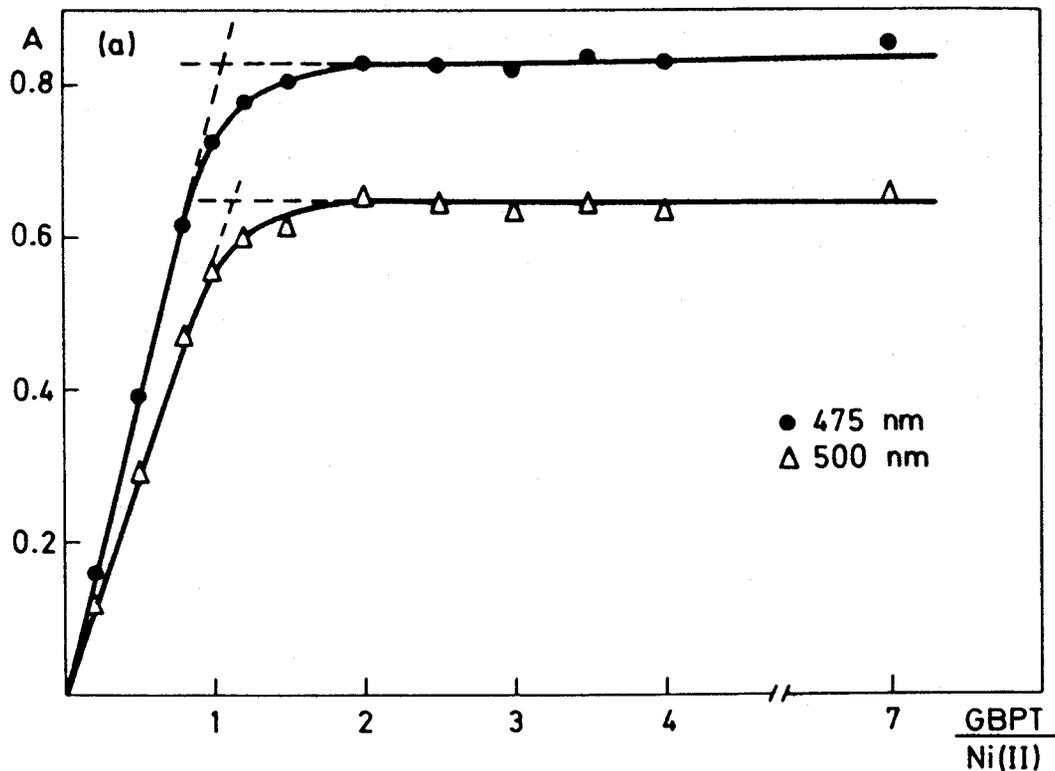


FIGURA 63.- Determinación de la estequiometría del complejo Ni(II)-GBPT. (a) Razón molar, Ni(II) = 2,04 ppm. (b) Variaciones continuas, Ni(II)+GBPT = $2,67 \cdot 10^{-4}$ M.

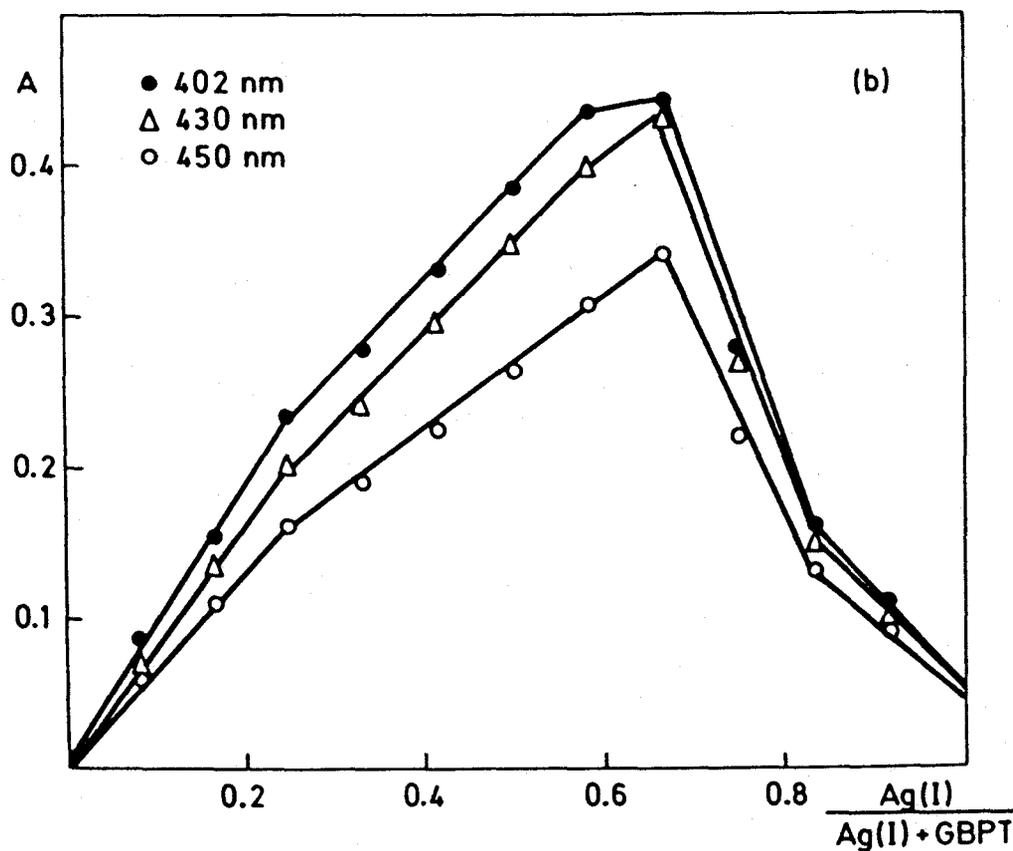
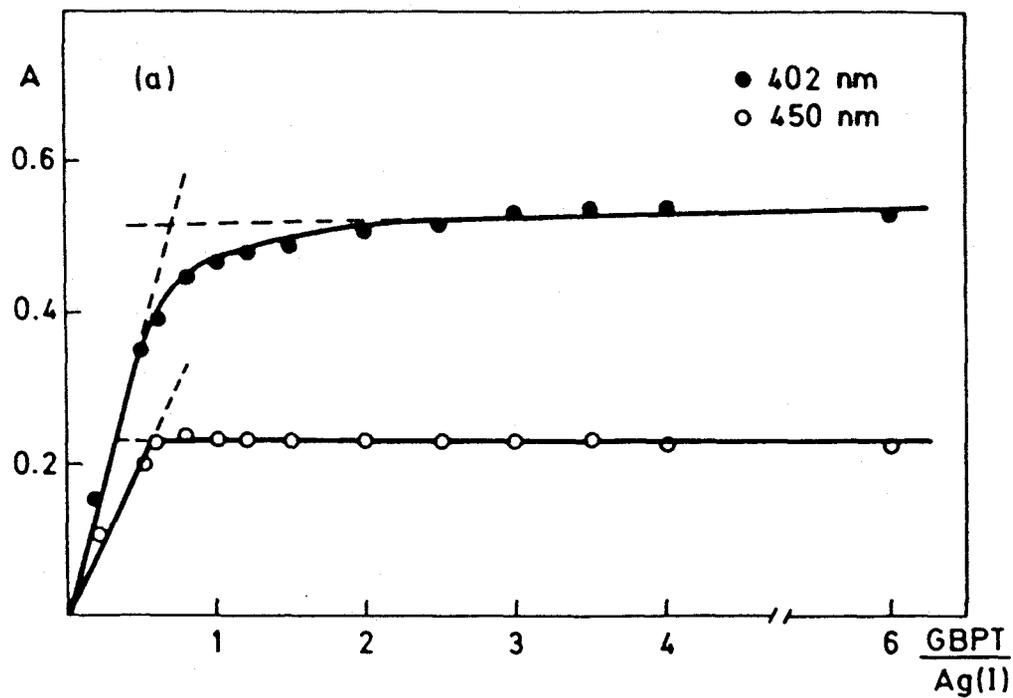


FIGURA 64.- Determinación de la estequiometría del complejo Ag(I)-GBPT. (a) Razón molar, Ag(I) = 4,0 ppm. (b) Variaciones continuas, Ag(I)+GBPT = $2,33 \cdot 10^{-4}$ M.

TABLA 35

CARACTERISTICAS ESPECTROFOTOMETRICAS DE LOS QUELATOS FORMADOS POR LA GBPT CON LOS IONES METALICOS

Catión	λ anal.	ϵ l. mol ⁻¹ cm ⁻¹	pH óptimo	Estequiometría L/M	Color	pH desaparición del color
Zn(II)	490	15.900	6,8-8,2	1:1	Amarillo	5,0
Cd(II)	457	28.500	6,0-8,5	1:1	Amarillo	5,0
Hg(II)	450	26.800	3,5-8,5	1:1 1:2	Amarillo	2,5
Cu(II)	513 555*	12.600 8.700	2,2-7,4	1:1	Rojo	< 1,0
Bi(III)	450	34.800	3,5-8,5	2:1 3:1	Naranja	2,5
Pd(II)	457 635	22.500 3.300	1,4-7,0 1,5-10,0	1:1 1:1	Verde	< 1,0
Ni(II)	475	24.100	2,0-10,0	1:1	Naranja	< 1,0
Co(II)	412	24.000	4,0-8,0	1:1 2:1	Marrón	< 1,0
Ag(I)	450	9.100	5,5-8,5	1:2	Amarillo	3,0

(*) Hombro

CAPITULO V.- DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE
PALADIO(II) CON GBPT

Cuando se mezclan soluciones diluidas de paladio con soluciones de GBPT en dimetilformamida, se observa en exceso de reactivo y a valores de pH ácidos y muy ácidos, la aparición de un color verde o verde amarillento, dependiendo esto de la concentración de paladio en el medio de reacción. El color verde profundo ($\text{Pd} > 5 \text{ ppm}$) se torna verde amarronado cuando el pH de la solución se hace básico o muy básico. Asimismo, en exceso de paladio se observa la aparición de un precipitado de color rojizo en soluciones ácidas, fenómeno éste que no ocurre en medio alcalino. El complejo verde es extraíble en solventes orgánicos y cuando se intenta extraer a partir de soluciones básicas el complejo verde amarronado, se obtiene en la fase orgánica el complejo verde.

El Capítulo de la presente Memoria está dedicado al estudio del sistema $\text{Pd(II)}\text{-GBPT}$, con el fin de intentar aclarar la naturaleza de los fenómenos que ocurren cuando se varía la concentración de los reactivos, y después -si ello procede-, a la puesta a punto de un nuevo método de determinación espectrofotométrica de paladio.

V.1.- ESPECTRO DE ABSORCION Y EFECTO DEL pH

El espectro de absorción del sistema Pd(II)-GBPT se encuentra registrado en la Figura 65, donde se muestra que a valores de pH inferiores a 10, presenta dos máximos de absorción a unos 457 y 635 nm aproximadamente. Este hecho sugiere, en principio, la posible utilidad de la GBPT para la determinación tanto selectiva (635 nm) como sensible (457 nm) de paladio.

Vamos a estudiar, en primer lugar, el sistema Pd(II)-GBPT a longitudes de onda elevadas, debido, por una parte, a que la absorbancia del reactivo puede considerarse despreciable a estas longitudes de onda, y por otra, al menor grado de solapamiento espectral de los otros complejos iones metálicos-GBPT con el complejo objeto de estudio.

A continuación, se investigan las condiciones de formación del color verde formado por el paladio con la GBPT de cara al establecimiento de las condiciones óptimas para la determinación espectrofotométrica de paladio. Los ensayos en cada estudio se llevan a cabo con soluciones que contienen (generalmente) una cantidad fija de paladio y cuyo color se desarrolla siguiendo el procedimiento que se recomienda más adelante, excepto para la variable que está siendo estudiada.

En realidad, el efecto del pH sobre la absorbancia del complejo medido frente a un blanco de solvente a longitudes de onda elevadas (zona del verde) se ha mostrado en el Capítulo anterior: la absorbancia no estaba influenciada por los cambios de pH en el rango de 1,5 a 10 a temperatura ambiente. En la Tabla 36 se recoge el efecto del pH sobre la absorbancia del complejo Pd(II)-GBPT.

La absorbancia del sistema objeto de estudio aumenta conforme se incrementa el pH de 10 a 14, al contrario de lo que le ocurre a los complejos de paladio de la biacetil y metilglioxal bis(4-fenil-3-tiosemicarbazonas) (2, 1). Este cambio drástico en la absorbancia sugiere que no se debe a una polimerización hidrolítica del complejo. Más adelante, al hablar de la naturaleza de los complejos, haremos un análisis algebraico de las curvas A-pH en la región alcalina, con objeto de dar una posible explicación a este fenómeno.

En la Figura 66 se muestran los espectros de absorción del complejo Pd(II)-GBPT en la región alcalina de pH.

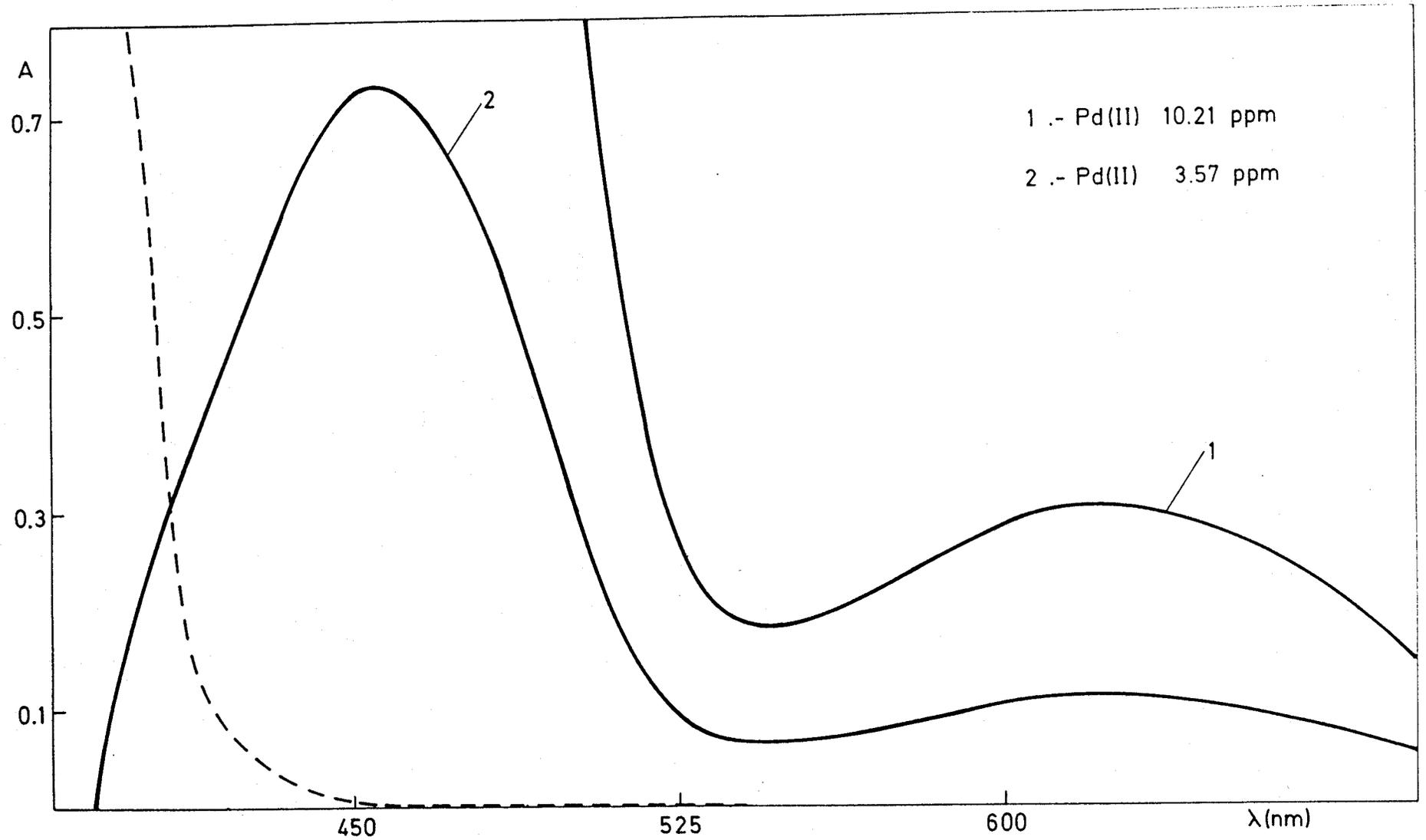


FIGURA 65.- Espectro de absorción del sistema Pd(II)-GBPT a pH 2,2. A trazos, blanco de reactivo.

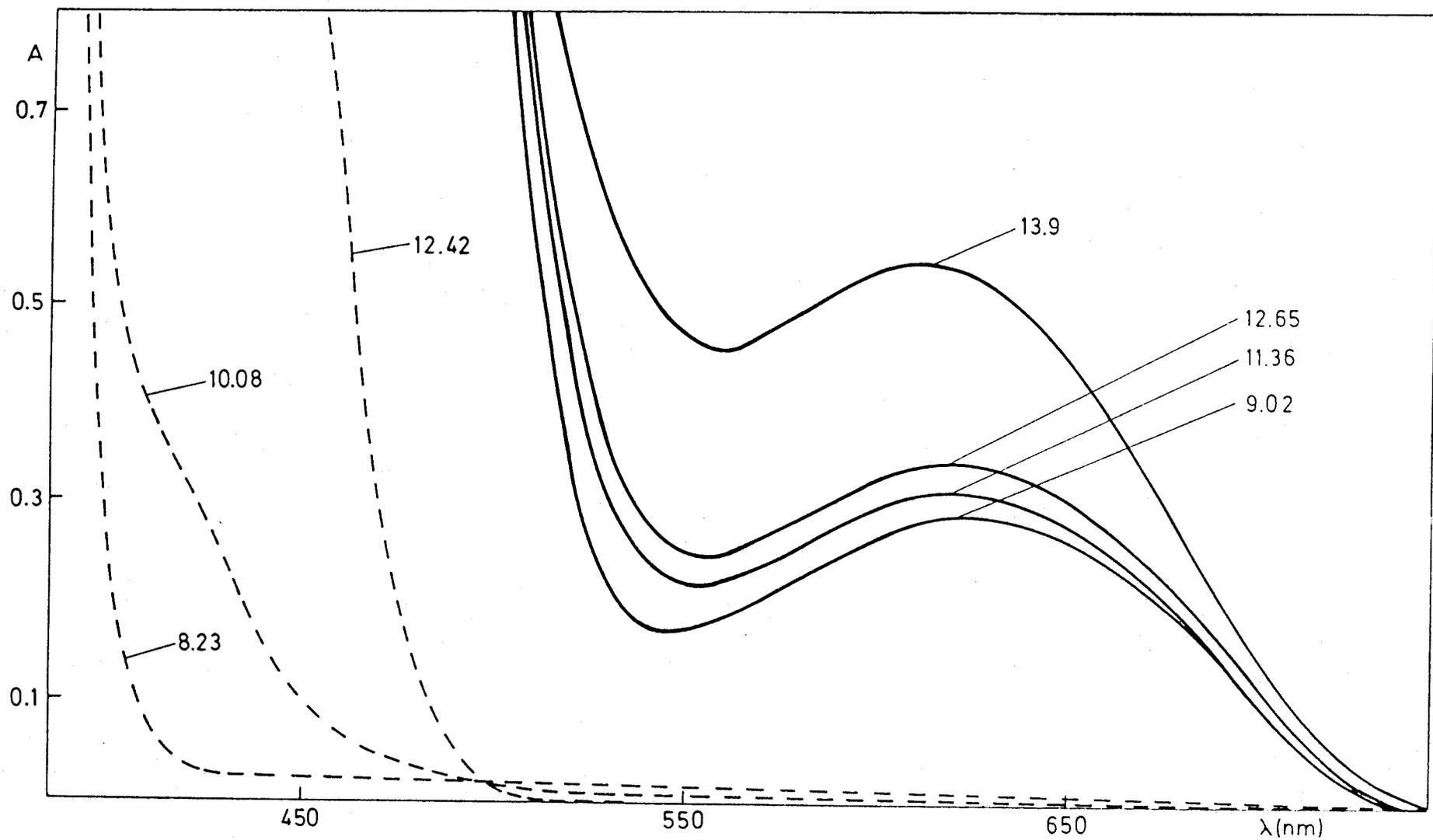


FIGURA 66.- Espectros de absorción del complejo Pd(II)-GBPT en la zona alcalina de pH. $|\text{Pd}| = 10,21$ ppm.

TABLA 36

EFECTO DEL pH SOBRE LA ABSORBANCIA DEL COMPLEJO VERDE Pd(II)-GBPT

 $|\text{Pd}| = 10,21 \text{ ppm}$

pH/ λ (nm)	550	610	675
2,14	0,194	0,299	0,241
2,30	0,193	0,293	0,234
2,55	0,191	0,291	0,231
3,34	0,195	0,296	0,237
4,35	0,188	0,286	0,227
5,14	0,190	0,288	0,228
5,90	0,200	0,302	0,244
9,15	0,200	0,300	0,237
9,60	0,196	0,294	0,230
10,12	0,212	0,307	0,239
11,11	0,287	0,384	0,275
11,65	0,365	0,457	0,301
13,26	0,498	0,589	0,355
13,90	0,547	0,659	0,374

V.2.- EFEECTO DE LA ACIDEZ Y ESTABILIDAD

La formación del complejo de paladio a un valor de pH tan bajo como esto sea compatible con el desarrollo máximo de la coloración aumenta la selectividad del procedimiento, evitando al mismo tiempo la tendencia de los iones metálicos a hidrolizarse en el seno de la disolución cuando se encuentran presentes en elevada concentración. De acuerdo con esto, se ha llevado a cabo un estudio de la complejación de la GBPT sobre un amplio rango de acidez. El efecto de las concentraciones de distintos ácidos minerales sobre la absorbancia de las muestras se ha examinado cuantitativamente con cantidades fijas de paladio, añadiendo el ácido mineral (HCl , HNO_3 , H_2SO_4 y HClO_4) después de la formación del color en una serie de experiencias, mientras que en otras experiencias paralelas la adición de ácido se llevó a cabo previamente al desarrollo del complejo.

Las principales conclusiones de este estudio se enumeran a continuación:

- 1) El orden de adición de los reactivos carece de importancia; los mismos resultados se obtienen prácticamente con el reactivo añadido antes o después de la acidificación de las muestras, en el rango de concentración de ion hidrógeno estudiado. (Tabla 37).
- 2) La acidez máxima compatible con la absorbancia máxima alcanzable fue de 1,8, 1,8, 2,9 y 1,0 N en los ácidos clorhídrico, perclórico, sulfúrico y nítrico respectivamente, tal como se recoge en la Figura 67 a.
- 3) La formación del complejo verde resulta prácticamente independiente de la naturaleza del ácido presente en solución, con tal de que la acidez del medio no supere el valor 1N.
- 4) Cuando la concentración de ácido nítrico en la solución final supera el valor de 1 N, se desarrolla una coloración roja en la solución que progresivamente se descompone (Figura 68), debido a su inestabilidad.
- 5) Estudios típicos de estabilidad llevados a cabo a una concentración final de 1N en los distintos ácidos, así como a diferentes concentraciones en ácido sulfúrico (Tablas 38 y 39) muestran la buena estabilidad del complejo.
- 6) Se ha estudiado el efecto del volumen de la muestra no encontrándose diferencia discernible en los datos de absorbancia del

TABLA 37

INFLUENCIA DEL ORDEN DE ADICION DE LOS REACTIVOS SOBRE EL SISTEMA Pd(II)-
-GBPT. (ácido sulfúrico 1 + 3 v/v)

λ (nm)	$ \text{H}_2\text{SO}_4 _f$ (N)	orden	
		ácido + reactivo	reactivo + ácido
635	0,09	0,304	0,307
	0,18	0,310	0,308
	0,36	0,312	0,310
	1,00	0,311	0,313
	2,16	0,301	0,303
	2,88	0,303	0,302
700	0,09	0,142	0,146
	0,18	0,144	0,144
	0,36	0,150	0,148
	1,00	0,147	0,153
	2,16	0,142	0,145
	2,88	0,146	0,147

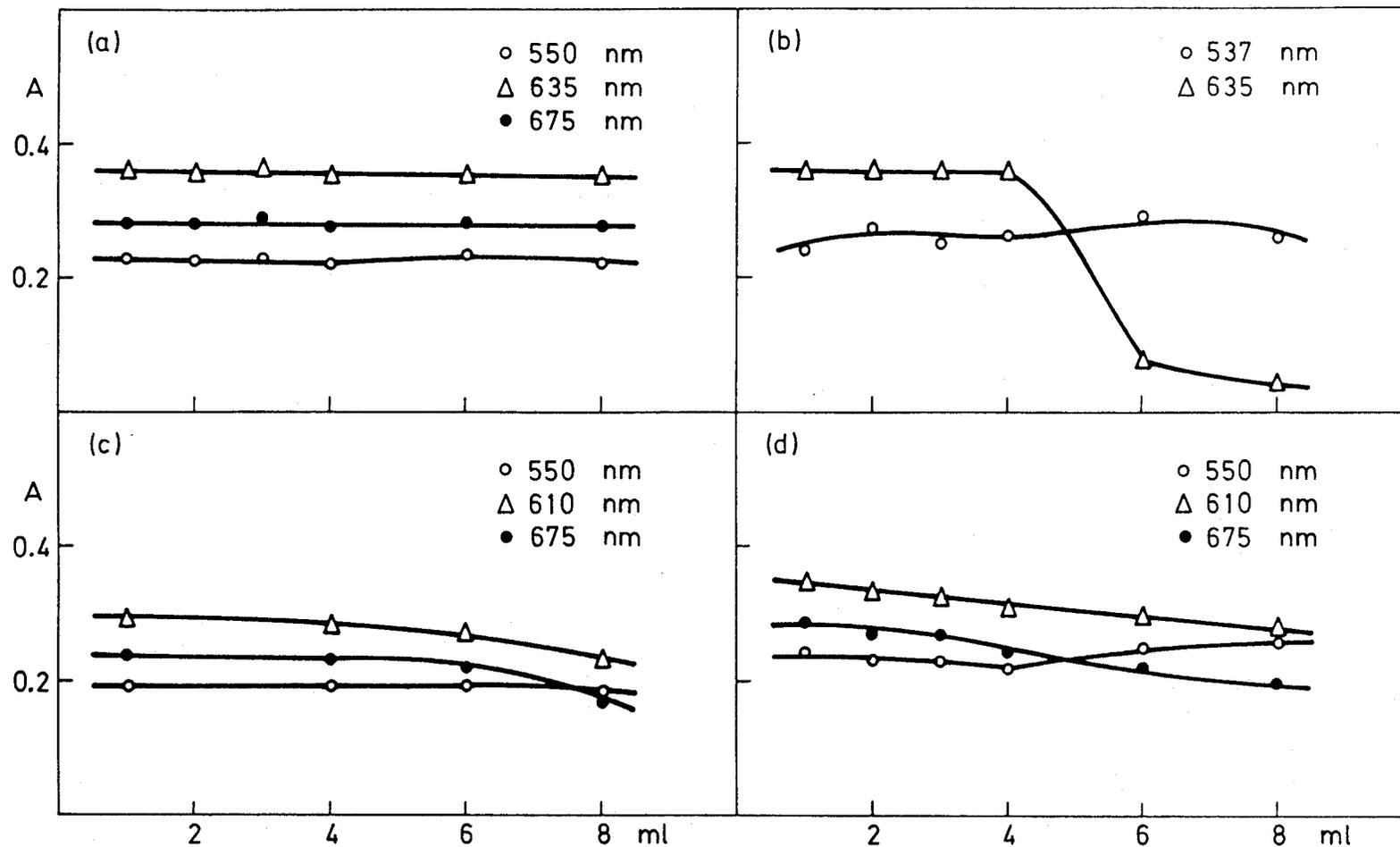


FIGURA 67 b.- Influencia de distintas cantidades de ácidos concentrados sobre el complejo Pd(II)-GBPT. (a) H₂SO₄ 9N; (b) HNO₃ 6,7N; (c) HCl 11,3N; (d) HClO₄ 11,7N. Orden de adición agua + ácido.

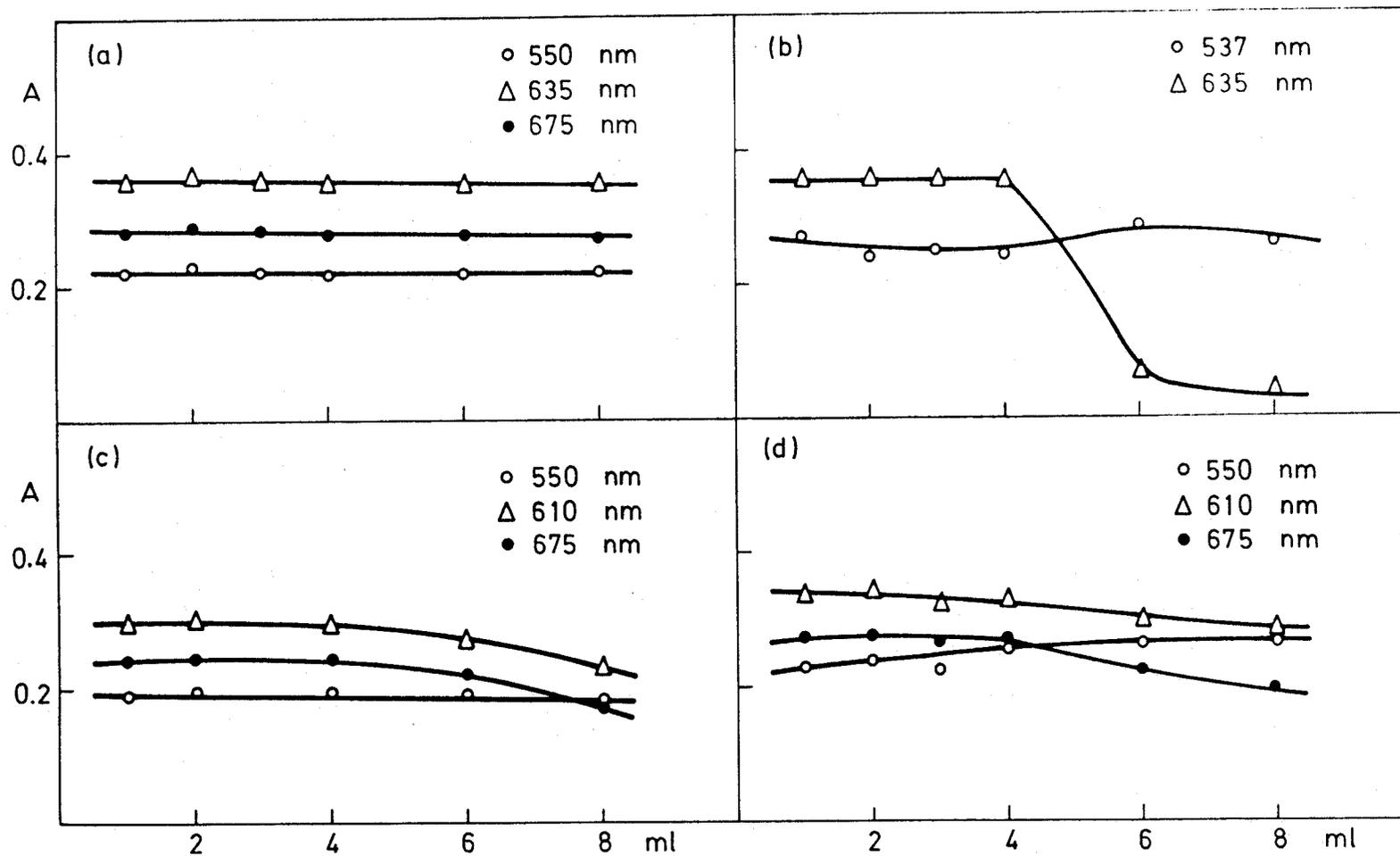


FIGURA 67 a.- Influencia de distintas cantidades de ácidos concentrados sobre el complejo Pd(II)-GBPT. (a) H₂SO₄ 9N; (b) HNO₃ 6,7N; (c) HCl 11,3N; (d) HClO₄ 11,7N. Orden de adición: ácido + agua.

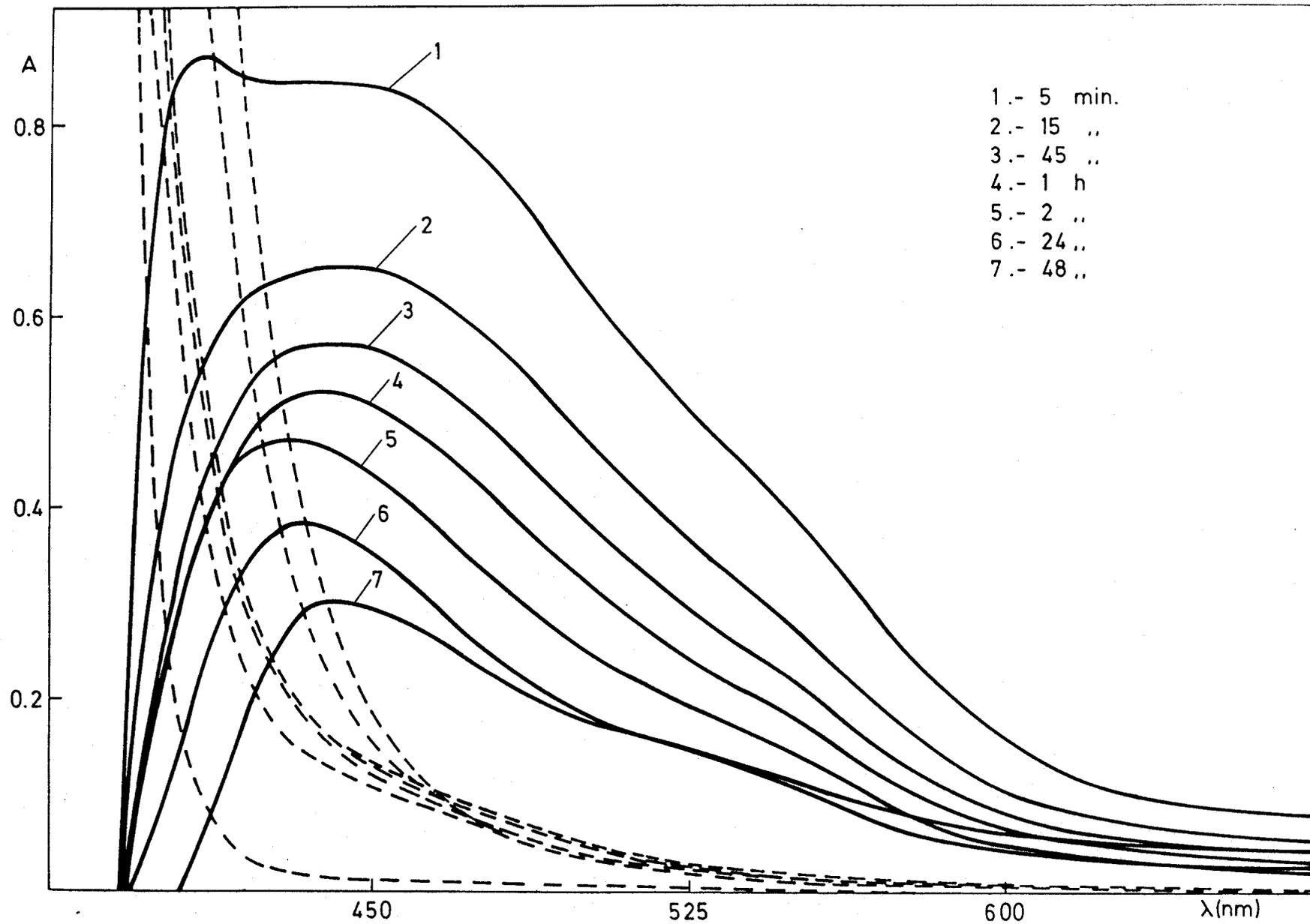


FIGURA 68.- Influencia del ácido nítrico concentrado sobre el complejo Pd(II)-GBPT. Pd(II) = 10,21 ppm.

TABLA 38

ESTABILIDAD DEL COMPLEJO Pd(II)-GBPT EN UN MEDIO CON UNA CONCENTRACION FINAL DE 1N EN DISTINTOS ACIDOS MINERALES

Acido	λ (nm)	Tiempo			
		15 min	45 min	1 h	2 h
HCl	635	0,311	0,316	0,316	0,314
	700	0,150	0,147	0,158	0,154
HNO ₃	635	0,318	0,312	0,316	0,317
	700	0,160	0,153	0,156	0,157
H ₂ SO ₄	635	0,311	0,316	0,311	0,304
	700	0,147	0,150	0,148	0,146
HClO ₄	635	0,309	0,306	0,314	0,322
	700	0,149	0,146	0,154	0,163

TABLA 39

ESTABILIDAD DEL COMPLEJO Pd(II)-GBPT EN UN MEDIO CONTENIENDO DISTINTAS CANTIDADES DE ACIDO SULFURICO (1 + 3 v/v)

$[\text{H}_2\text{SO}_4]_f$ (N)	λ (nm)	Tiempo				
		15 min	1 h	2 h	24 h	3 dias
0,09	635	0,304	0,302	0,297	0,293	0,276
	700	0,142	0,142	0,137	0,139	0,128
0,18	635	0,310	0,315	0,309	0,298	0,280
	700	0,144	0,148	0,146	0,141	0,133
0,36	635	0,312	0,311	0,309	0,299	0,280
	700	0,150	0,146	0,146	0,143	0,131
1,00	635	0,311	0,316	0,311	0,304	0,290
	700	0,147	0,150	0,148	0,146	0,138
2,16	635	0,301	0,307	0,300	0,290	--
	700	0,142	0,148	0,155	0,139	--
2,88	635	0,303	0,303	0,299	0,292	--
	700	0,146	0,145	0,154	0,141	--

del sistema Pd(II)-GBPT cuando el volumen inicial de la muestra variaba de 1 a 8 ml. (Figuras 67 a y 67 b)

A partir de estos datos se elige una concentración final de aproximadamente 0,4N en ácido sulfúrico como concentración de ácido óptima para el desarrollo del color a 635-700 nm, concentración lograda mediante la adición de 1 ml de ácido sulfúrico (1 + 3 v/v) antes de que la complejación tenga lugar, en orden a evitar posibles interferencias de otros iones. No se han realizado estudios posteriores con ácido perclórico debido a que el ácido sulfúrico es más barato y a que en el caso del ácido perclórico se observó una cierta dispersión en los datos obtenidos (Figura 67).

Sin embargo, las características espectrofotométricas del sistema Pd(II)-GBPT han sido también estudiadas en un medio de $\text{pH} \approx 2,2$, en orden a obtener ventaja del uso del AEDT como agente enmascarante. El orden de adición de los reactivos y el volumen inicial de la muestra fueron también investigados a pH 2,2 (pH resultante de mezclar soluciones puras de paladio y reactivo) no observándose efecto alguno sobre las absorbancias de las muestras. Además, el desarrollo de la coloración es independiente de la fuerza iónica del medio. Del estudio de la estabilidad se deduce que el complejo Pd(II)-GBPT a pH 2,1-2,2 es estable y da una absorbancia constante -dentro de los límites del error experimental- incluso después de 24 horas.

V.3.- ELECCION DEL SOLVENTE

Los espectros del complejo Pd(II)-GBPT muestran cierta dependencia con el solvente tal como se evidencia a partir de los datos incluidos en la Tabla 40. Los solventes se añadieron al medio a una concentración del 52% v/v, y los estudios se realizaron a un pH aparente de 2,2 y de aproximadamente 0,4 . La adición de acetona originaba la precipitación de la GBPT en la mezcla de reacción. Se encontró que la forma de los espectros era análoga en los solventes ensayados, pero la absorbancia era más baja cuando se utilizaba dioxano como solvente principal. Aunque la absorbancia máxima se alcanzaba con dimetilsulfóxido, se eligió como solvente la dimetilformamida debido a que se obtenían resultados más satisfactorios en el estudio de la estabilidad. En la Figura 69 se recogen los espectros del complejo Pd(II)-GBPT en los distintos solventes estudiados, en un medio aproximadamente 0,4N en sulfúrico.

TABLA 40

CARACTERISTICAS FOTOMETRICAS Y ESTABILIDAD DEL SISTEMA Pd(II)-GBPT EN VARIOS SOLVENTES ORGANICOS
Pd(II) = 10,21 ppm

Solvente	%	λ max	ϵ ($l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	% variación de absorbancia	
				2 h	24 h
Dimetilformamida	60	634	3.300	- 0,9	- 2,8
Dioxano	52	638	3.000	- 16,8	- 63,9
Dimetilsulfóxido	52	631	3.500	+ 2,1	- 10,7
(B)					
Dimetilformamida	60	636	3.300	- 1,9	- 4,5
Dioxano	52	637	2.800	- 34,8	- 43,3
Dimetilsulfóxido	52	633	3.500	- 20,8	- 32,2

(A) medio $\approx 0,4N$

(B) medio de pH $\approx 2,2$

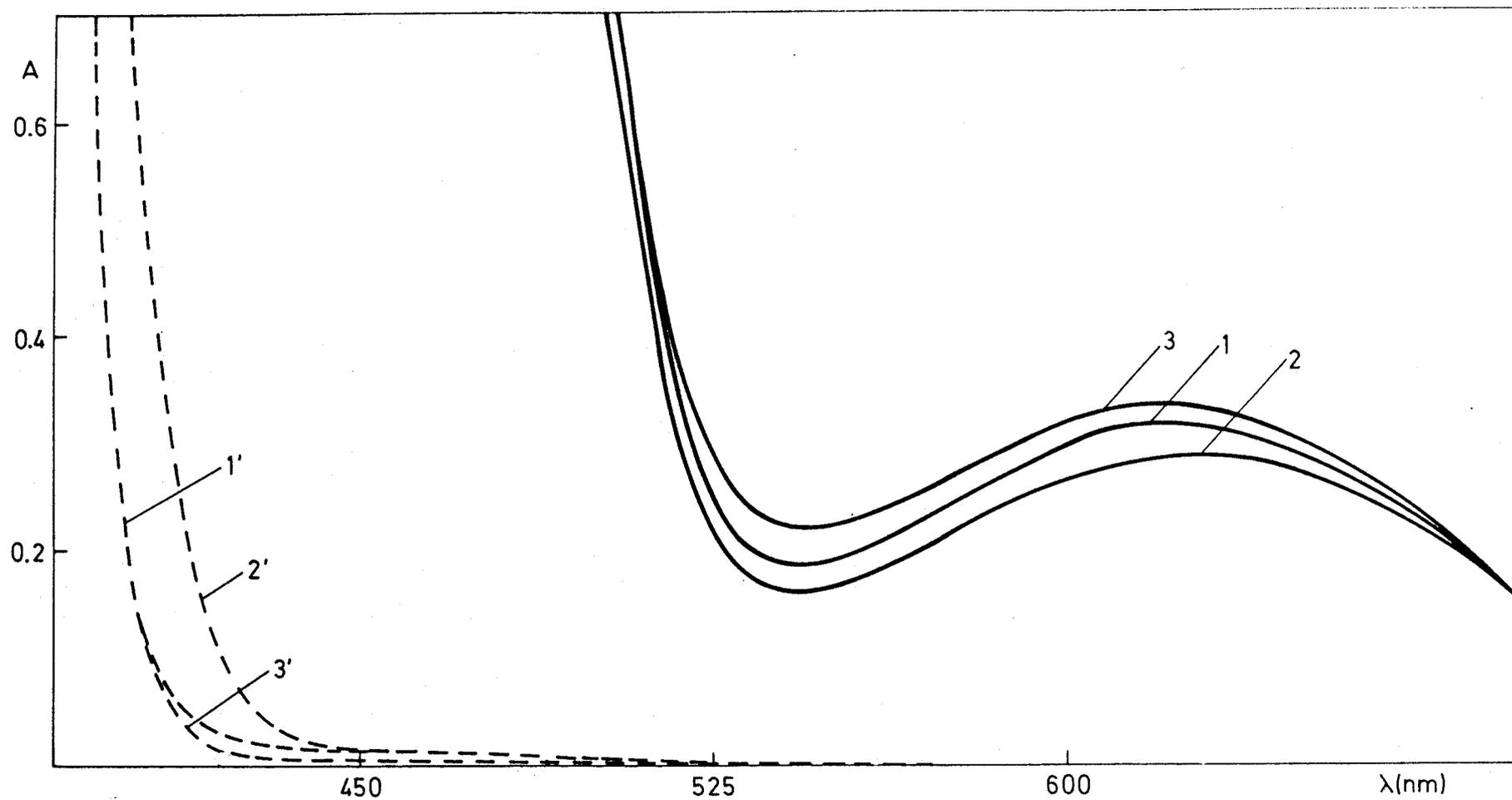


FIGURA 69.- Espectros de absorción del sistema Pd(II)-GBPT en distintos solventes orgánicos; en un medio H_2SO_4 0,4N. 1.- Dimetilformamida; 2.- Dioxano; 3,- Dimetilsulfóxido. Pd(II) = 10,21 ppm. A trazos, blancos de reactivos.

El reactivo se disolvió en dimetilformamida de distinta procedencia (Merck, Carlo Erba y Panreac), encontrándose que la calidad de la dimetilformamida no afecta a las medidas de absorbancia.

V.4.- EFEECTO DE LA MEZCLA DE LOS REACTIVOS

Estudios de estabilidad a corto plazo mostraron que el tiempo necesario para la reacción completa se logra prácticamente de forma inmediata después de mezclar los reactivos. En realidad se observa una disminución en la absorbancia de un 2% desde que la muestra se prepara hasta que alcanza la temperatura ambiente. La mezcla de agua y de dimetilformamida produce una reacción exotérmica. En el presente trabajo todas las medidas se realizaron tras unos 15-20 minutos (a no ser que se indique lo contrario) del desarrollo del color, midiéndose a continuación a intervalos de tiempo (por ver si se produce una variación inesperada) a las longitudes de onda apropiadas, debido a que se llevan a cabo un conjunto de experiencias de forma simultánea. En adición, este tiempo de espera permite compensar de alguna manera los efectos supresivos de macro-constituyentes normalmente presentes en muestras reales.

V.5.- CANTIDAD OPTIMA DE REACTIVO

El estudio de soluciones que contienen una cantidad constante de paladio y cantidades variables de reactivos mostraban que el mínimo exceso molar de GBPT necesario en soluciones tanto a $\text{pH} \approx 2,2$ como a pH aparente 0,4 es de 1,1 a 1,3 GBPT: Pd. Razones más elevadas de reactivo a paladio no causan cambios en la absorbancia, pero soluciones con elevadas relaciones (> 3 ml de GBPT al 0,1%/25 ml) originan la precipitación del reactivo.

V.6.- EFEECTO DE LA TEMPERATURA

Se ha ensayado el efecto de la temperatura sobre el método propuesto, en el rango de 10 a 25°C, no encontrándose efecto significativo sobre la determinación de paladio.

V.7.- INFLUENCIA DE LA EDAD DEL REACTIVO

Se ha realizado un estudio de los valores de los blancos para ver la influencia del tiempo en las medidas de las absorbancias. Para ello se preparan dos soluciones de reactivo al 0,1% en matraces topacio; una de ellas se guarda en el frigorífico y la otra se mantiene a la temperatura del laboratorio. De cada una de estas soluciones se preparan tres blancos (2 ml de GBPT al 0,1%/25 ml) y se les mide la absorbancia frente a blancos de solventes, a las longitudes de onda apropiadas. Esta operación volvió a repetirse al cabo de cinco días, observándose que no existen diferencias significativas en las medidas realizadas tal como se muestra en la Tabla 41. En algunas experiencias aisladas se obtuvieron valores de blancos superiores (dependiendo este hecho de la remesa de reactivos) que también quedan recogidos en dicha Tabla.

V.8.- NATURALEZA DE LOS COMPLEJOS

Se han empleado los métodos de las variaciones continuas y de la razón molar en un intento de averiguar las relaciones en que se combinan los reactantes en solución. El método de la razón molar se aplicó a soluciones cuya concentración final en paladio era constante e igual a 10,21 ppm (Figura 70, Tabla 42), variándose la concentración de GBPT, en un medio que contenía 1 ml de H_2SO_4 9N/25 ml. Cuando el paladio se encontraba en exceso en el medio de reacción se producía un precipitado rojizo, por lo que la absorbancia de estas muestras se midieron una vez filtradas. La representación de la absorbancia frente a la razón molar de reactivo a ión metálico indica la formación de un complejo verde con una razón estequiométrica 1:1 ión metálico a reactivo. Tanto el método de las variaciones continuas ($Pd(II)+GBPT = 1,2 \cdot 10^{-3}M$), como el método de la razón molar indican que la reacción de complejación alcanza el equilibrio cuando se miden las absorbancias. Los resultados obtenidos a pH 2,2 (Figura 60) confirman como era de esperar los logros encontrados en medio fuertemente ácido. En la Figura 71 se muestran los espectros de absorción del sistema $Pd(II)-GBPT$ para razones de $Pd(II):GBPT$ de 1:1, 1:5 y 5:1 realizados frente a sus blancos correspondientes. El espectro de la muestra que contenía una relación de GBPT a paladio de 1:5 se registró rápidamente puesto que precipitaba con el tiempo. La falta de curvatura de ambas representaciones impide el cálculo de la constante de equilibrio de equilibrio de la reacción de complejación. El complejo verde puede

TABLA 41
INFLUENCIA DE LA EDAD DEL REACTIVO

Dia preparación de la muestra	λ (nm)			
	610	635	675	700
1º	0,001	-0,001	-0,003	-0,003
	-0,001	-0,001	0,001	-0,003
	0,001	0,001	0,000	0,000
Tª ambiente	0,001	0,001	-0,001	-0,001
	0,001	0,001	-0,001	-0,001
	-0,001	-0,001	-0,003	-0,003
5º	0,001	0,001	-0,001	-0,001
	0,002	0,001	0,001	0,000
	0,000	0,001	-0,001	-0,002
Blancos utilizados en otras experiencias (*)		0,018	0,017	0,018
		0,019	0,017	0,017
		0,019	0,018	0,018
		0,018	0,017	0,018
		0,017	0,016	0,016
		0,016	0,015	0,016

(*) valores de blancos más elevados obtenidos en la fotometría del sistema Pd(II)-GBPT.

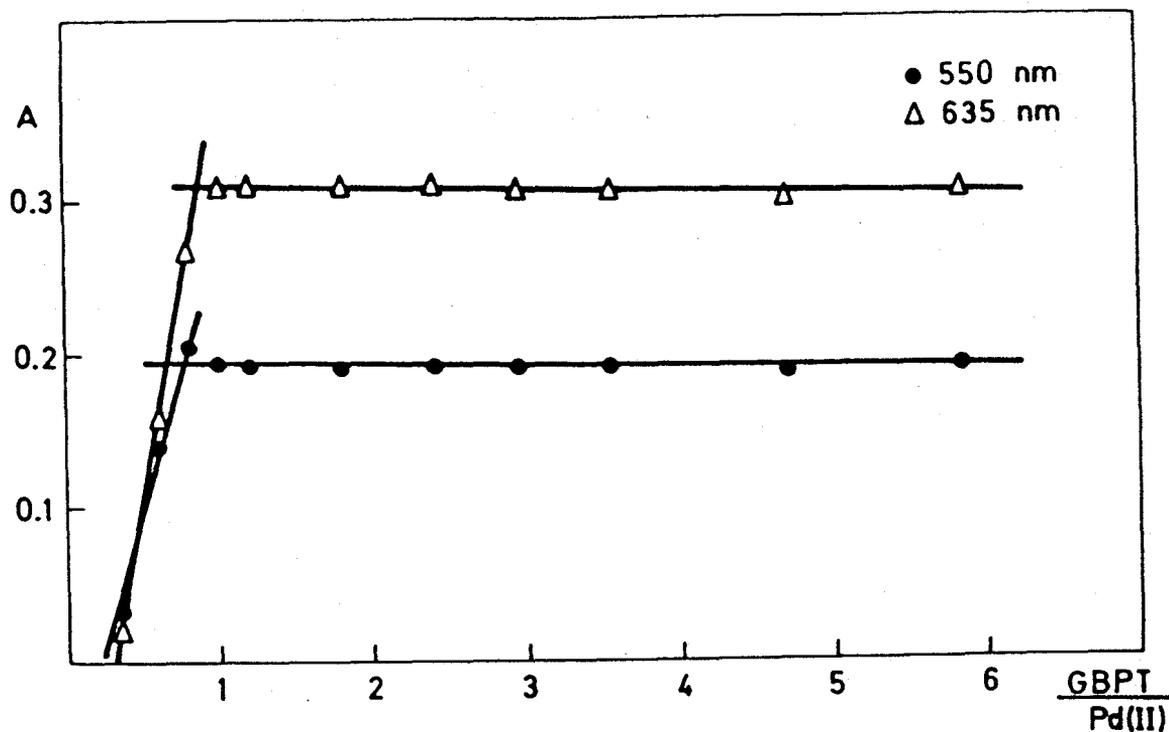


FIGURA 70.- Determinación de la estequiometría del complejo Pd(II)-GBPT por el método de la razón molar, en un medio conteniendo 1 ml de H_2SO_4 9N/25 ml. Pd(II) = 10,21 ppm.

Razón GBPT/Pd	Absorbancia		
	550nm	635nm	700nm
0,35 *	0,033	0,022	0,012
0,59 *	0,137	0,160	0,120
0,82	0,207	0,268	0,116
0,99	0,196	0,313	0,152
1,18	0,190	0,309	0,149
1,77	0,189	0,308	0,148
2,47	0,191	0,309	0,150
2,95	0,179	0,307	0,150
3,54	0,188	0,305	0,147
4,72	0,186	0,229	0,145
5,86	0,191	0,307	0,145

TABLA 42.- Método de la razón molar para el complejo Pd(II)-GBPT en un medio conteniendo 1 ml de H_2SO_4 9N/25 ml.

(*) Muestras filtradas.

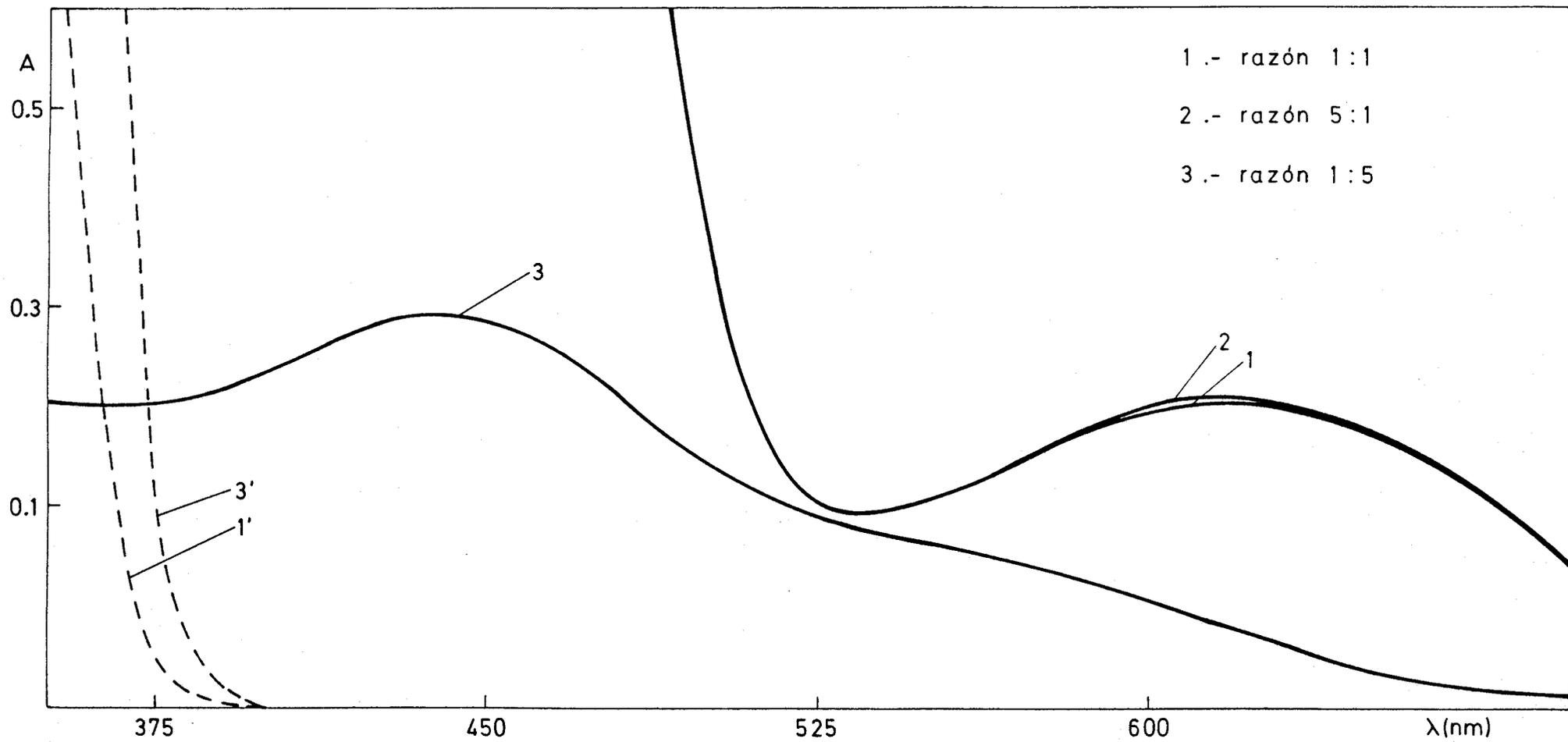


FIGURA 71.- Espectros de absorción del sistema Pd(II)-GBPT para distintas razones reactivo:ión metálico.

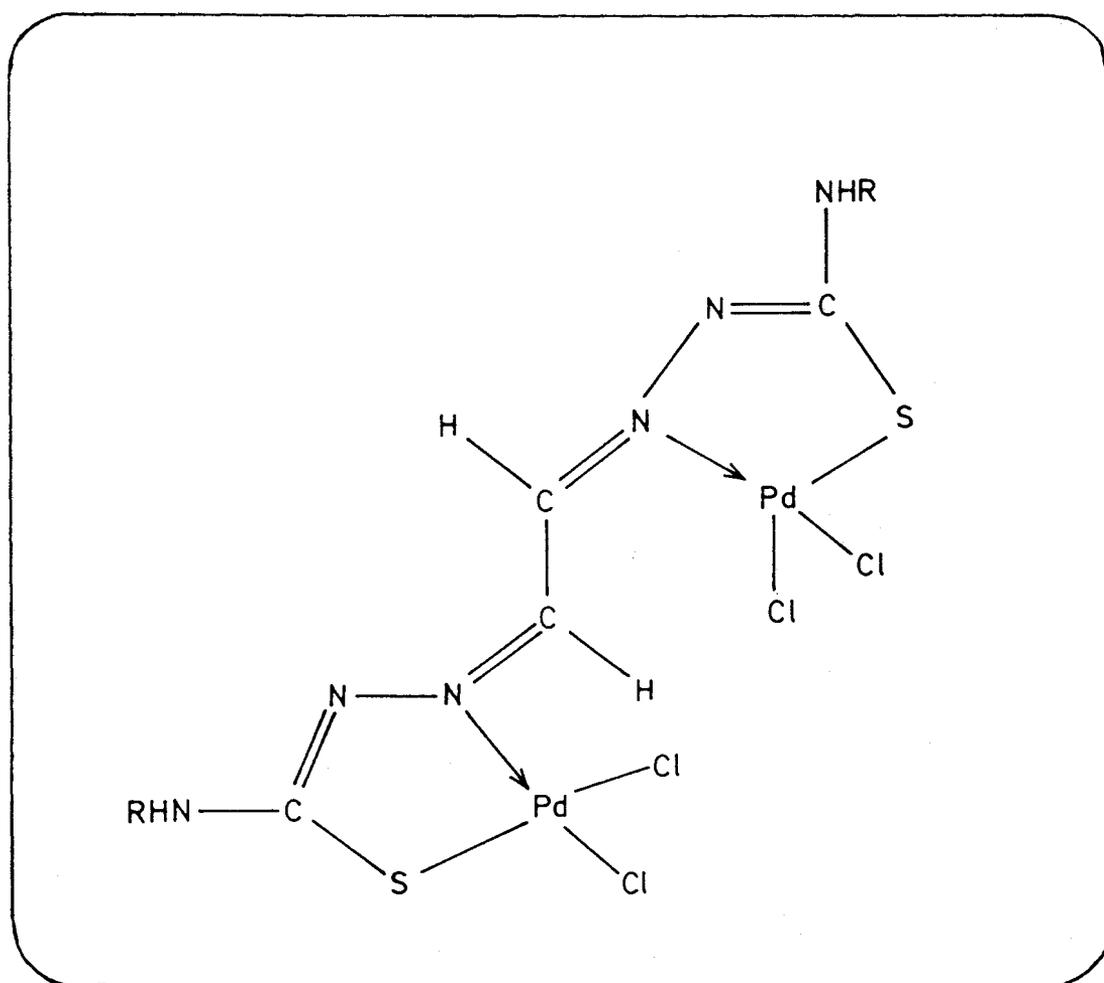
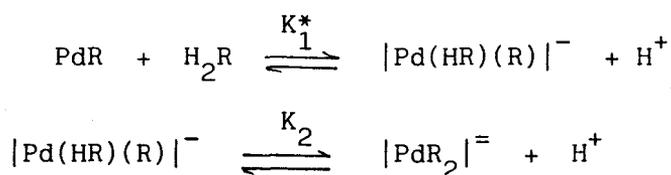


FIGURA 73.- Estructura propuesta para el complejo rojo Pd(II)-
-GBPT.

método de la razón molar (Figura 74), mostrando dicho estudio aparentemente -dentro de los límites de los errores experimentales de las medidas- la existencia de una mezcla en equilibrio de dos complejos de estequiometría 1:1 (complejo verde) y 1:2 (complejo verde amarronado) ión metálico a GBPT (Tabla 43).

Teniendo en cuenta la razón estequiométrica 1:2 y los datos obtenidos en el análisis algebraico de la curva A-pH (Tabla 44), se sugiere para este complejo la estructura que se muestra en la Figura 75. Así, el complejo Pd(II)-GBPT 1:2 está implicado en el siguiente equilibrio ácido-base:



La aplicación del método de Thamer conduce a los siguientes valores: $\text{p}K_1 = 11,25$ ($K_1^* |\text{H}_2\text{R}| = K_1$) y $\text{p}K_2 = 13,38$.

Los valores de A_2 (absorbancia del complejo verde 1:1) obtenidos coinciden prácticamente con los evaluados a partir de los datos experimentales de la curva A-pH.

En cualquier caso, la absorbancia de las soluciones del complejo a pH básico son inestables y el complejo verde amarronado se transforma lenta y gradualmente en el complejo verde (Figuras 74 y 76). La extracción del sistema Pd(II)-GBPT en medio básico conduce a la obtención del complejo verde 1:1 en la fase orgánica.

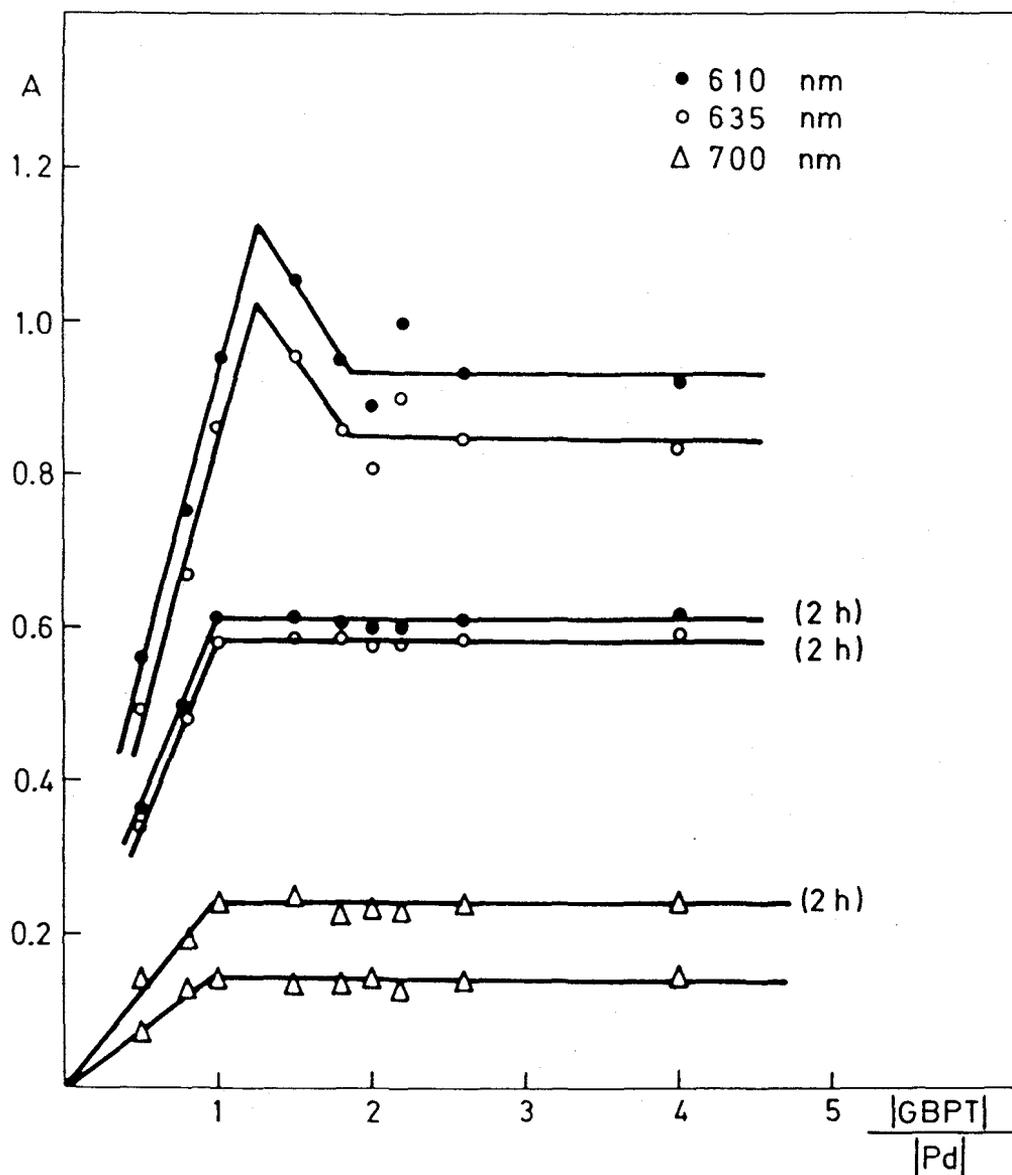


FIGURA 74.- Determinación de la estequiometría del complejo Pd(II)-GBPT en medio básico, por el método de la razón molar. Pd(II) = 10,21 ppm.

TABLA 43

ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO Pd(II)-GBPT EN MEDIO BASICO POR EL METODO DE LA RAZON MOLAR

Pd(II) = 10,21 ppm

Razón GBPT/Pd(II)	Abasorbancia					
	610 nm		635 nm		700 nm	
	15 min.	2 horas	15 min.	2 horas	15 min.	2 horas
0,50	0,559	0,358	0,493	0,342	0,076	0,143
0,80	0,752	0,500	0,673	0,478	0,128	0,195
1,00	0,948	0,607	0,863	0,583	0,143	0,240
1,50	1,048	0,616	0,954	0,592	0,134	0,244
1,80	0,953	0,604	0,854	0,579	0,137	0,230
2,00	0,891	0,595	0,807	0,571	0,146	0,227
2,20	1,000	0,600	0,897	0,575	0,127	0,227
2,60	0,927	0,608	0,840	0,585	0,140	0,238
4,00	0,917	0,615	0,831	0,594	0,147	0,243

TABLA 44

DETERMINACION DE LAS CONSTANTES APARENTES DE ACIDEZ DEL COMPLEJO Pd(HR)₂

λ (nm)	pH A _a ^a	pH A _b ^b	pH A _c ^c	pH A _d ^d	pH A _e ^e	pK ₁	pK ₂	A ₂	A ₁	A ₀
550	10,12 0,212	11,10 0,287	11,65 0,365	13,26 0,498	13,90 0,547	11,36	13,45	0,198	0,447	0,583
610	10,12 0,307	11,10 0,384	11,65 0,457	13,26 0,589	13,90 0,659	11,30	13,56	0,292	0,526	0,720
675	10,12 0,239	11,10 0,275	11,65 0,301	13,26 0,355	13,90 0,374	11,10	13,14	0,231	0,318	0,384
$\bar{X} \pm S_d$						11,25 0,136	13,38 0,218			

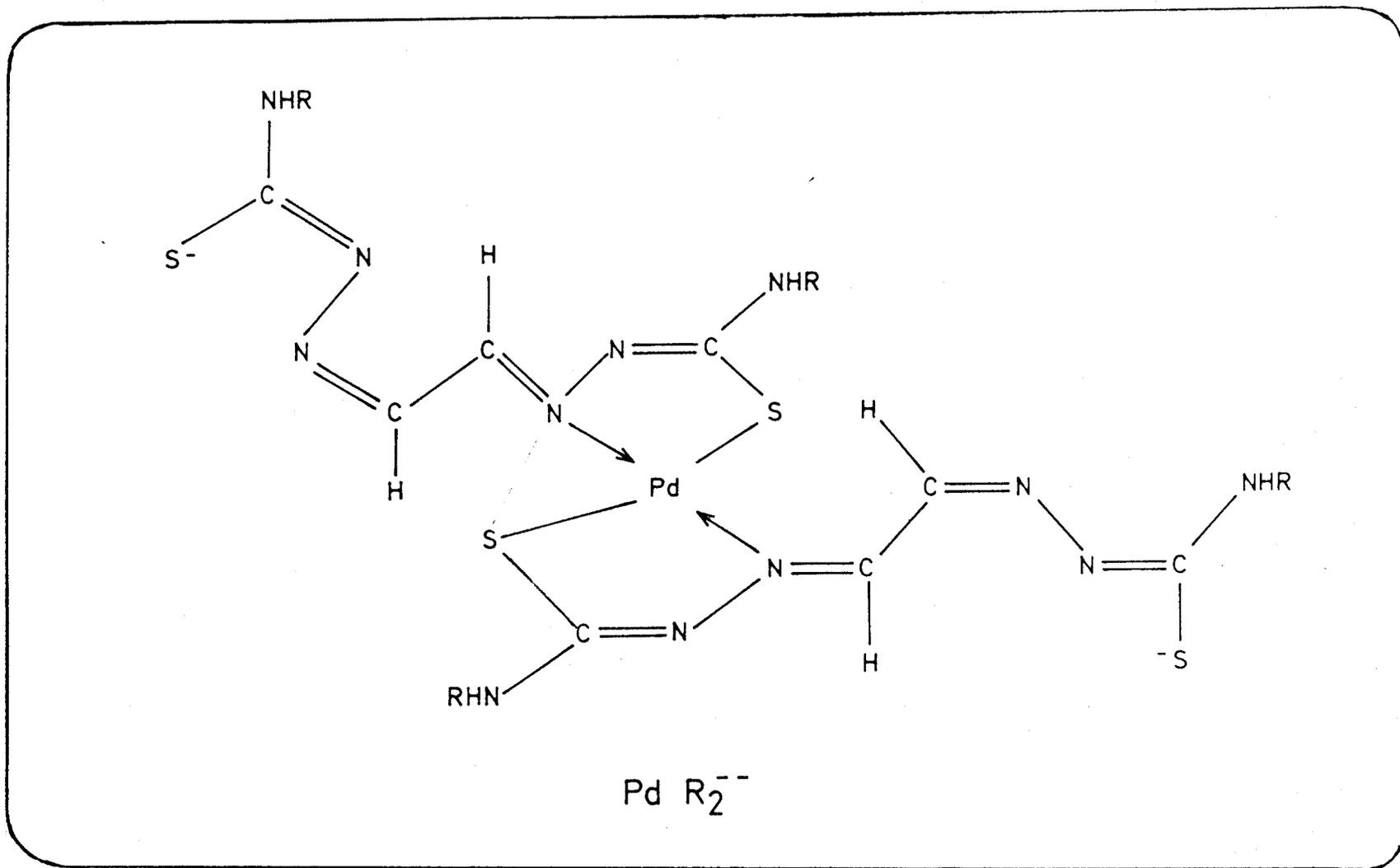


FIGURA 75.- Estructura propuesta para el complejo verde amarronado Pd(II)-GBPT.

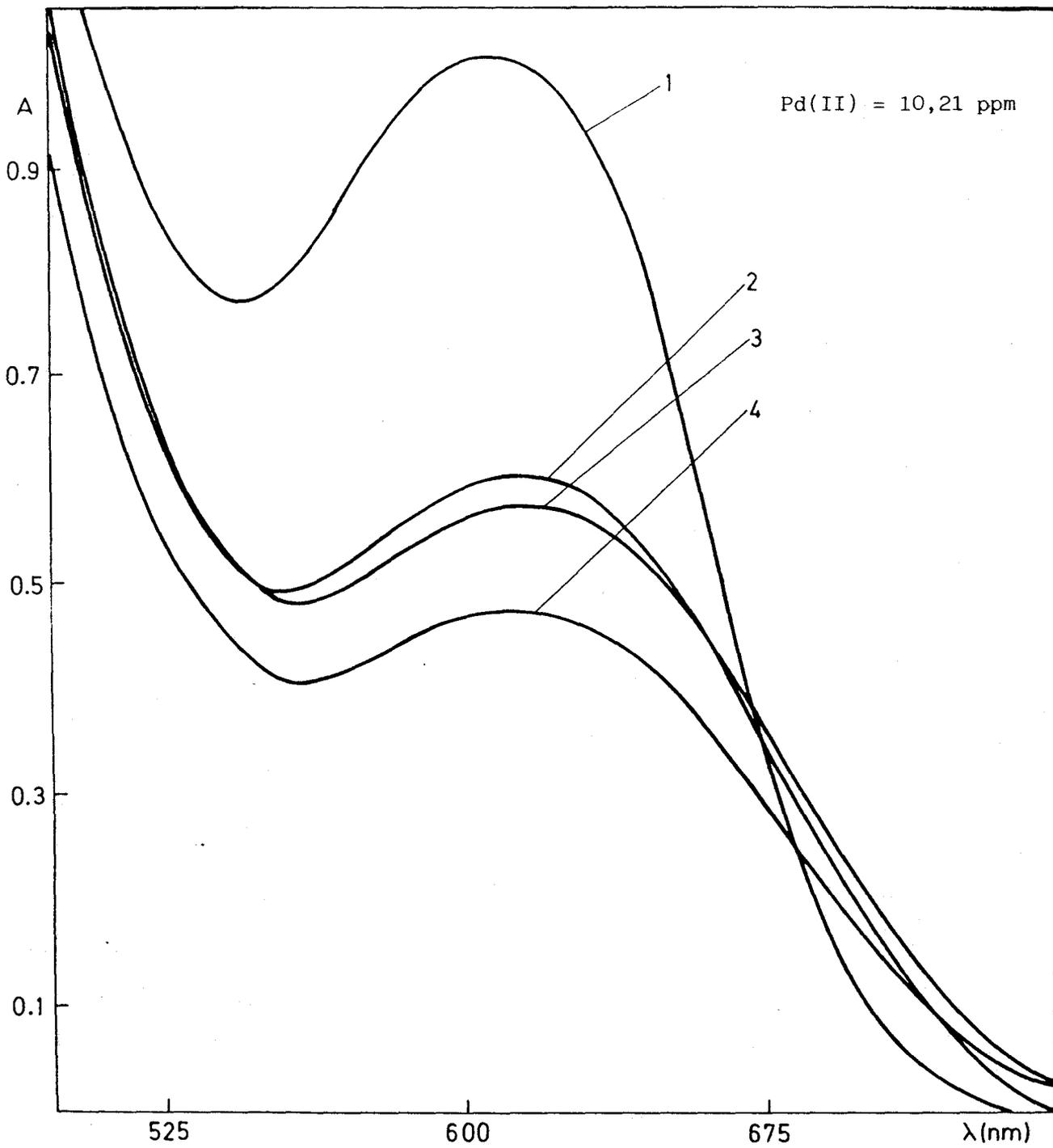


FIGURA 76.- Estabilidad del sistema Pd(II)-GBPT en medio básico (3,5 ml de KOH 10M). 1.- Inmediatamente; 2.- A los 30, 60 minutos, 3 horas; 3.- A las 4 horas; 4.- A las 24 horas.

V.9.- DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE PALADIO

Se han estudiado en primer lugar las características espectrofotométricas del procedimiento a pH 2,2, resultante de mezclar soluciones puras de reactivo y de paladio.

Operando así se evita el tener que estudiar en medio más ácido la influencia de los iones extraños que no perturban a este valor de pH, y en caso de que no perturben se evita el trabajar en medio más ácido, con el consiguiente consumo de ácido (aunque barato) y manipulaciones innecesarias. O sea, se sigue el principio de economía, economía de reactivos y economía de tiempo.

V.9.1.- Procedimiento recomendado para la determinación de paladio en medio ácido de pH 2,2.

Transferir a un matraz aforado de 25 ml un volumen de solución inferior a 8 ml que contenga de 50 a 500 ug de paladio(II), y cuyo pH se haya ajustado previamente a 2,1-2,2 con solución de hidróxido de sodio o de ácido clorhídrico, añadir 2 ml de GBPT al 0,1% m/V en dimetilformamida y 13 ml de dimetilformamida. Mezclar bien, diluir hasta la señal de enrase con agua destilada, mezclar de nuevo y dejar la solución en reposo en el matraz, a temperatura ambiente durante unos minutos. Medir la absorbancia a 635 y 700 nm frente a un blanco de reactivo. Emplear una curva de calibración apropiada -siete puntos medidos en el rango de 50 a 500 $\mu\text{g}/25\text{ ml}$ - o una ecuación empírica para convertir los datos de absorbancia en concentración de paladio.

El mismo procedimiento se sigue en medio fuertemente ácido a excepción de que se añade a las muestras 1 ml de ácido sulfúrico 9N previo a la formación del complejo.

V.9.2.- Ley de Beer. Gráfico de Ringbom. Reproducibilidad

Bajo las condiciones óptimas descritas en el procedimiento recomendado se obtiene una línea recta cuando se representa la absorbancia frente a la concentración de paladio, cuando ésta varía desde 2,5 a 20 ppm.

En las Figuras 77-79 se incluyen representaciones típicas de las leyes de Beer obtenidas a pH 2,2 y en medio 0,4N en ácido sulfúrico, así como los correspondientes gráficos de Ringbom. El análisis por regresión lineal sencilla de los resultados experimentales obtenidos en la medida de las absorbancias frente a un blanco de solvente se incluye en las Tablas 45-47. Puede observarse que la linealidad se cumple en todos los casos, no obstante, las muestras preparadas con 3 ml de GBPT precipitan al cabo de unas horas.

El valor del coeficiente de absortividad molar del complejo verde de Pd(II)-GBPT (1:1) evaluado a partir de las pendientes de las rectas de regresión es de $3,2 \cdot 10^3$, $2,5 \cdot 10^3$ y $1,5 \cdot 10^3$ l mol⁻¹ cm⁻¹ a 635, 675 y 700 nm respectivamente.

El error espectrofotométrico a la longitud de onda de máxima absorción (635 nm), es mínimo en el rango de absorbancia de 0,160 a 0,600, lo que se corresponde con un rango de concentración de paladio de 5 a 20 ppm.

El complejo verde de Pd(II)-GBPT presenta una banda ancha de absorción, y los valores de absorbancia son prácticamente constantes en el rango espectral de 622 a 650 nm, dando lugar a una meseta amplia de unos 28 nm lo que permite el uso de este reactivo en fotómetros de filtro. El cambio producido en la absorbancia de las muestras en el rango anteriormente mencionado es inferior al 3,5% para 5, 10 o 15 ppm de paladio, tal como se muestra en la Tabla 48.

Se ha realizado un estudio de la reproducibilidad que presenta el procedimiento recomendado tanto a pH 2,2 como en un medio fuertemente ácido (0,4N) preparando una serie de muestras conteniendo todas la misma cantidad de paladio. A partir de los valores obtenidos en la medida de las absorbancias a distintas longitudes de onda se calcula la media (\bar{X}), la desviación estandar (S_d) y la desviación estandar relativa (S_r), esta última en porcentaje, obteniéndose los resultados que se indican en las Tablas 49 y 50. La desviación estandar relativa es en todos los casos inferior al 3%, por lo que ambos procedimientos gozan de una buena reproducibilidad.

Se ha realizado el mismo estudio con muestras preparadas en diferentes días (muestras de referencia utilizadas en el estudio de las interferencias), aplicandose también el análisis estadístico a las mismas e incluyendose los resultados obtenidos en las Tablas anteriormente citadas, con objeto de comparación. Se observa que aunque los re-

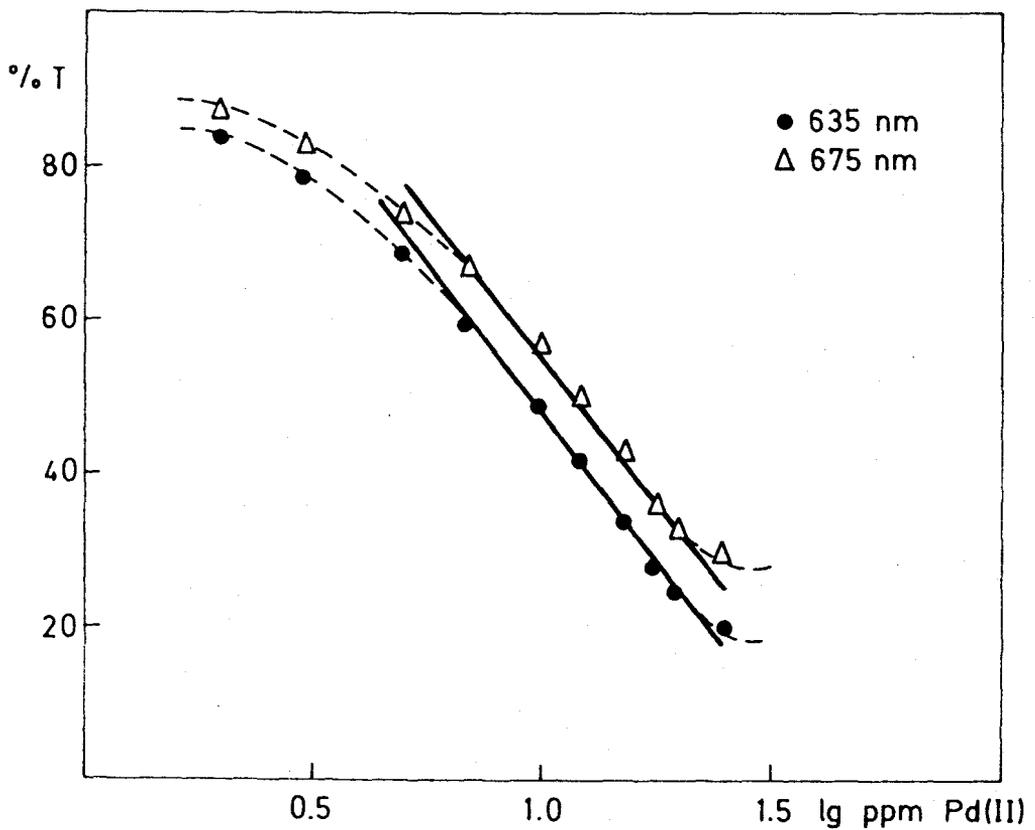
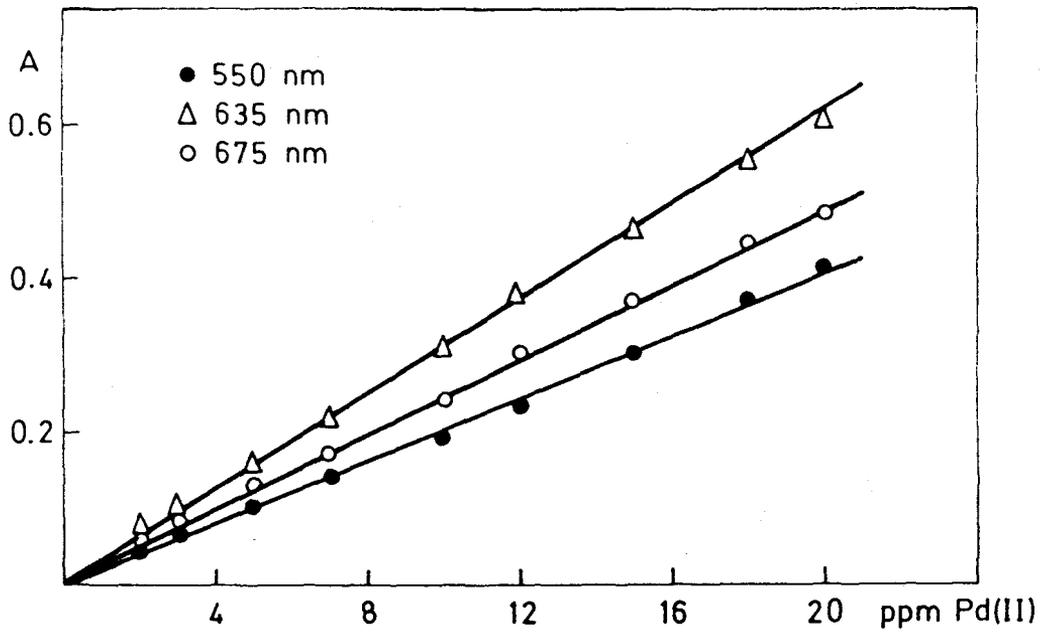


FIGURA 77.- Ley de Beer y gráfico de Ringbom del complejo Pd(II)-GBPT. (2 ml de GBPT al 0,1% en DMF).

TABLA 45 (*)

(2 ml de GBPT al 0,1%)

550 nm	635 nm	675 nm
2.00 0.049 1.	2.00 0.075 1.	2.00 0.059 1.
3.00 0.071 2.	3.00 0.105 2.	3.00 0.082 2.
5.00 0.103 3.	5.00 0.163 3.	5.00 0.129 3.
7.00 0.137 4.	7.00 0.220 4.	7.00 0.172 4.
10.00 0.189 5.	10.00 0.308 5.	10.00 0.241 5.
12.00 0.235 6.	12.00 0.378 6.	12.00 0.299 6.
15.00 0.301 7.	15.00 0.465 7.	15.00 0.370 7.
18.00 0.371 8.	18.00 0.554 8.	18.00 0.445 8.
20.00 0.408 9.	20.00 0.607 9.	20.00 0.486 9.
0.0026 0.0200 0.9982	0.0144 0.0298 0.9998	0.0082 0.0240 0.9997
0.1293	0.4811	0.3416
0.00048798	0.00009942	0.00011994
0.008349 0.000453 0.005404	0.003769 0.000205 0.002439	0.004139 0.000225 0.002679
0.005423	0.002448	0.002688

(*) Tras los pares de datos (ppm, A) la impresora registra los valores de: ordenada en el origen, pendiente, coeficiente de correlación, valor absoluto de X para una ordenada 0, suma de las desviaciones al cuadrado, desviación estandar de la regresión, desviación estandar de la pendiente, desviación estandar de la ordenada en el origen, desviación estandar del punto de corte con el eje de las X.

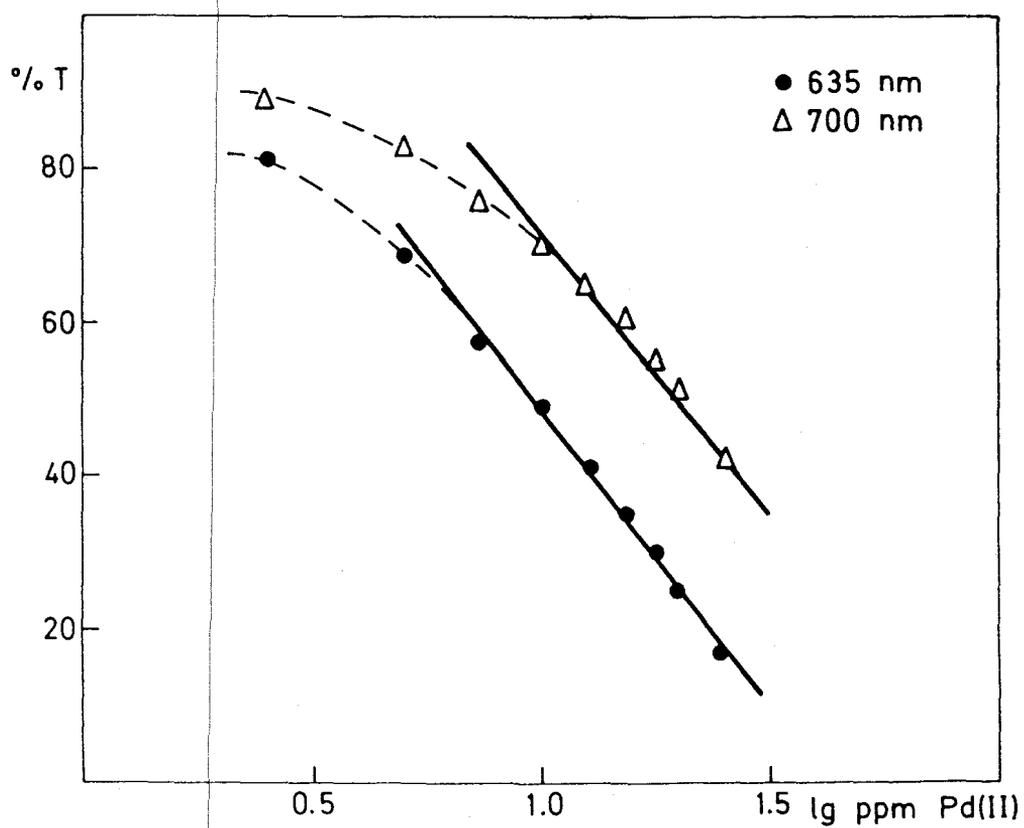
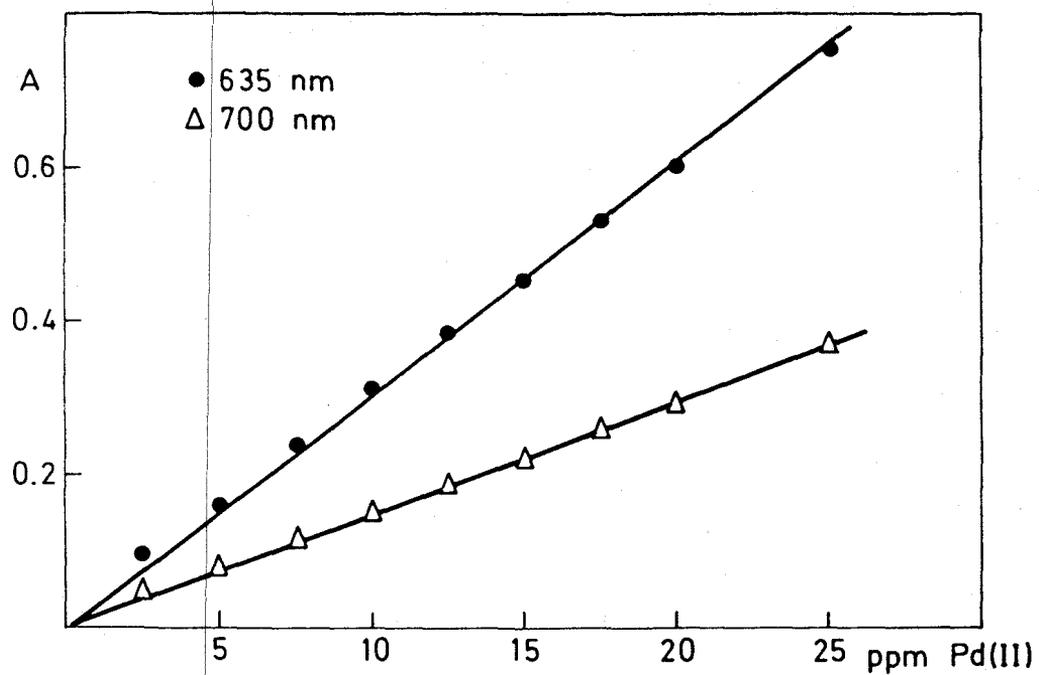


FIGURA 78.- Ley de Beer y gráfico de Ringbom del complejo Pd(II)-GBPT. (3 ml de GBPT al 0,1% en DMF).

TABLA 46

(3 ml de GBPT al 0,1%)

635 nm	700 nm
2.50	2.50
0.094	0.049
1.	1.
5.00	5.00
0.161	0.081
2.	2.
7.50	7.50
0.238	0.117
3.	3.
10.00	10.00
0.312	0.154
4.	4.
12.50	12.50
0.383	0.188
5.	5.
15.00	15.00
0.456	0.223
6.	6.
17.50	17.50
0.530	0.259
7.	7.
20.00	20.00
0.603	0.295
8.	8.
0.0186	0.0120
0.0292	0.0141
1.0000	0.9999
0.6359	0.8477
0.00002187	0.00000807
0.001909	0.001160
0.000118	0.000072
0.001488	0.000904
0.001492	0.000907

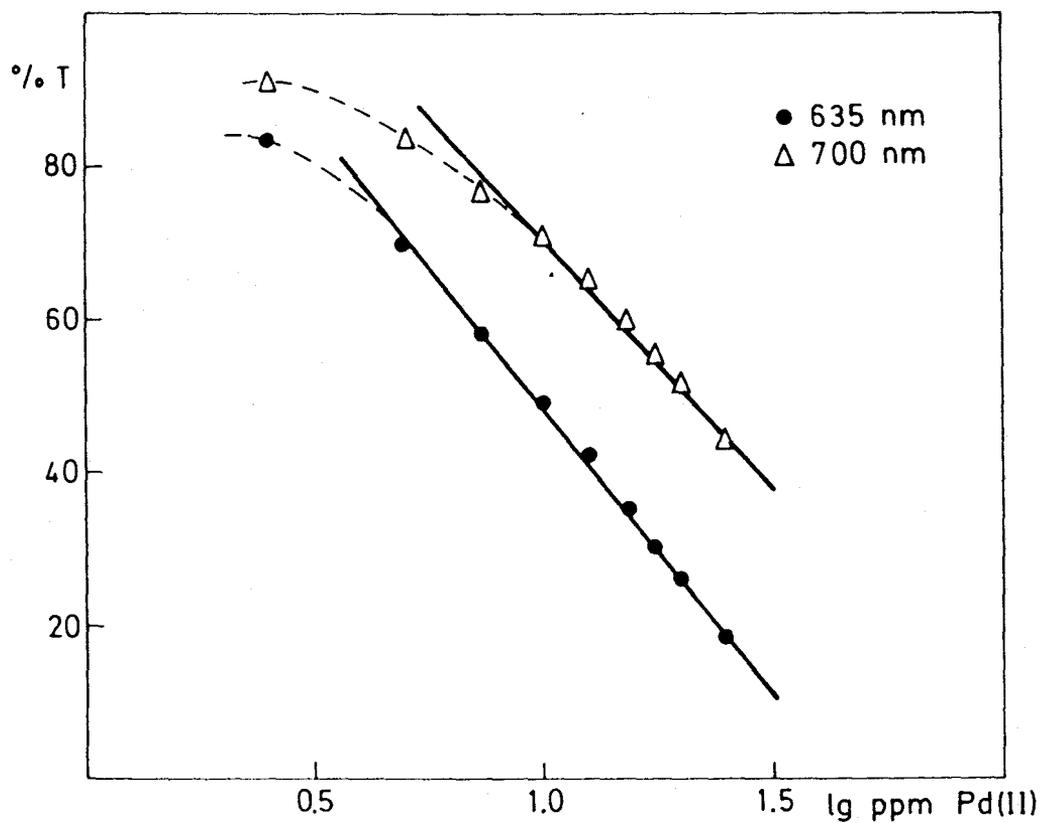
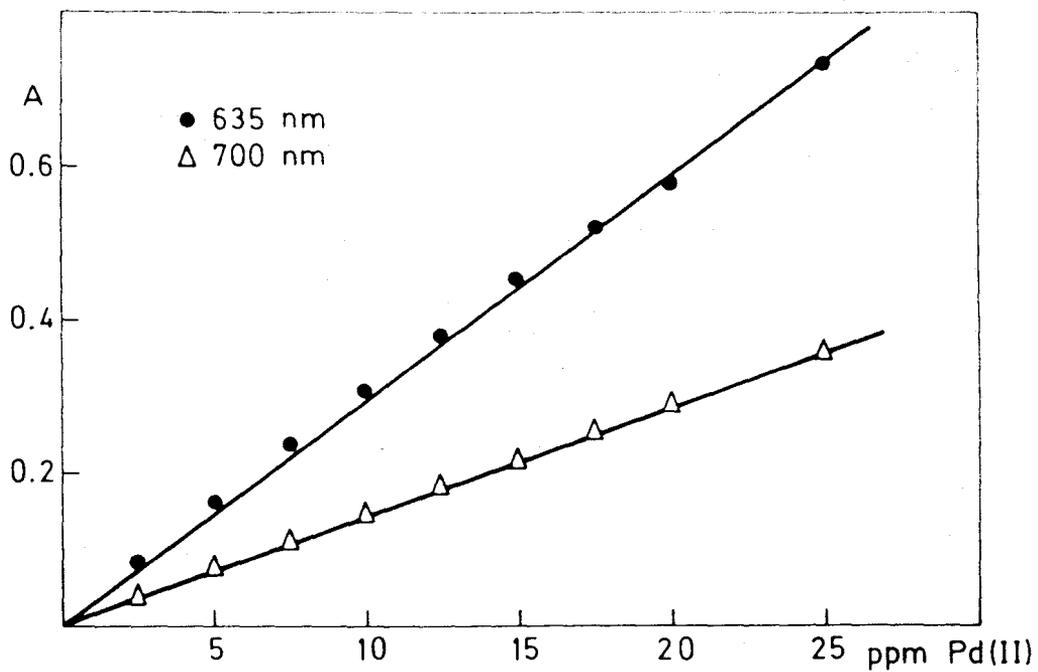


Figura 79.- Ley de Beer y gráfico de Ringbom del complejo Pd(II)-GBPT en un medio conteniendo 1 ml de H_2SO_4 1:3v/v. (2 ml de GBPT al 0,1% en DMF).

TABLA 47

(2 ml de GBPT al 0,1%, 1 ml de H₂SO₄ 1:3)

635 nm	700 nm
2.50	2.50
0.082	0.041
1.	1.
5.00	5.00
0.157	0.077
2.	2.
7.50	7.50
0.234	0.116
3.	3.
10.00	10.00
0.306	0.150
4.	4.
12.50	12.50
0.380	0.185
5.	5.
15.00	15.00
0.453	0.222
6.	6.
17.50	17.50
0.552	0.255
7.	7.
20.00	20.00
0.592	0.288
8.	8.
0.0083	0.0075
0.0299	0.0142
0.9986	0.9998
0.2772	0.5325
0.00064657	0.00002340
0.010381	0.001975
0.000641	0.000122
0.008089	0.001539
0.008114	0.001544

TABLA 48

VALORES DE ABSORBANCIA DEL COMPLEJO VERDE DE Pd(II)-GBPT EN EL RANGO DE LONGITUDES DE ONDA DE 622 A 650 nm.

λ (nm)	Absorbancia		
	5 ppm	10 ppm	15 ppm
622	0,150	0,294	0,440
624	0,151	0,296	0,443
626	0,152	0,298	0,446
628	0,153	0,299	0,449
630	0,153	0,301	0,451
632	0,154	0,302	0,453
634	0,154	0,302	0,454
636	0,154	0,303	0,455
638	0,154	0,303	0,455
640	0,153	0,302	0,453
642	0,153	0,302	0,453
644	0,153	0,301	0,452
646	0,153	0,300	0,451
648	0,151	0,298	0,448
650	0,151	0,297	0,446

TABLA 49

ANALISIS ESTADISTICO DEL ESTUDIO DE REPRODUCIBILIDAD EN UN MEDIO DE pH 2,2

	λ (nm)			
	610	635*	675	700*
Rango (n)	0,309-0,321 (8)	0,305-0,318 (10)	0,242-0,246 (8)	0,147-0,162 (10)
\bar{X}	0,316	0,311	0,244	0,153
S_d	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$4,6 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$
S_r (%)	1,04	1,48	0,61	3,27

(*) Datos procedentes de muestras preparadas en distintos dias.

TABLA 50

ANALISIS ESTADISTICO DEL ESTUDIO DE REPRODUCIBILIDAD EN UN MEDIO 0,4N

	635	635*	λ (nm)	700	700*
Rango (n)	0,308-0,316 (10)	0,305-0,323 (9)		0,147-0,153 (10)	0,147-0,159 (9)
\bar{X}	0,313	0,314		0,150	0,152
S_d	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$6,5 \cdot 10^{-3}$		$2,0 \cdot 10^{-3}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$
S_r (%)	0,83	2,10		1,33	2,66

(*) Datos procedentes de muestras preparadas en distintos dias.

-sultados obtenidos en el estudio de la reproducibilidad entre días son más elevados que dentro del mismo día, las desviaciones estandar relativas obtenidas en el segundo estudio son también pequeñas.

V.9.3.- Interferencias

La influencia de distintas cantidades de iones extraños (añadidos antes que el reactivo en el medio de reacción) en la determinación de 10,21 ppm de paladio a pH 2,2 y en un medio conteniendo 1 ml de H_2SO_4 1:3v/v, se encuentra recogida en las Tablas 51 y 52 respectivamente.

Los cationes se añaden en forma de cloruros, nitratos o sulfatos hasta un máximo de 100 ppm (salvo que se indique lo contrario); las soluciones de osmio y wolframio se prepararon a partir de los óxidos correspondientes. los aniones se añaden en forma de sales sódicas o potásicas hasta un máximo de 1000 ppm.

En lo que respecta a los cationes y como regla general puede decirse que el procedimiento es selectivo para el paladio excepto en el caso de la presencia de cobre, níquel, cobalto y mercurio. En lo que respecta a los metales nobles su interferencia es pronunciada. En la Figura 48, aparecen los espectros de absorción de los complejos formados por el platino, rutenio, osmio y oro con la GBPT. La plata produce perturbación debido a que precipita como cloruro de plata, ya que el paladio se encuentra en un medio HCl. El platino que no reacciona inmediatamente va progresivamente formandose, ya que a temperatura ambiente, la cinética de formación del complejo es lenta.

La interferencia de los aniones es en cambio nula, incluyendo la del I^- , SCN^- y AEDT. La bicina y el $S_2O_3^{=}$ en elevadas cantidades (\gg 1000 ppm) inhiben la formación instantanea de la coloración, pero tras unos minutos (bicina) o tras un ligero calentamiento de las muestras ($S_2O_3^{=}$) se alcanza el desarrollo completo del color.

V.9.4.- Eliminación de interferencias

Para algunos de los iones interferentes puede aumentarse la tolerancia mediante la adición de un agente enmascarante tal como AEDT o $S_2O_3^{=}$ (Tablas 53 y 54). Así, el níquel y mercurio que interfieren seriamente, en presencia de dichos agentes se eleva su nivel conside-

-rablemente. En presencia de AEDT, 20 ppm de cobalto no interfieren.

Sin embargo, el cobre origina una seria interferencia positiva cuando su concentración es menor de 5 ppm. Esta interferencia ha ser vido como base para la investigación del sistema Cu(II)-GBPT en detalle.

En medio fuertemente ácido (Tabla 55) aumenta considerablemente la selectividad.

Los niveles de tolerancia de iones extraños en la determinación espectrofotométrica de paladio se muestran en la Tabla 56.

TABLA 51

ESTUDIO DE LAS INTERFERENCIAS DEL SISTEMA Pd(II)-GBPT A pH 2,2

Ión extraño ppm	Relación ión extraño/Pd(II)	Pd Hallado ppm	Error %
1000 Citrato	100	10,48	2,6
1000 $C_2O_4^{=}$	100	10,48	2,6
1000 $B_4O_7^{=}$	100	10,28	0,7
1000 SCN^-	100	10,21	0,0
100 SCN^-	10	10,24	0,3
1000 Br^-	100	10,18	-0,3
100 Br^-	10	10,34	1,3
1000 I^-	100	10,27	0,6
100 I^-	10	10,28	0,7
700 F^- (a)	70	9,81	-3,9
20000 Bicina	2000	10,34	1,3
800 Tiourea	80	9,85	-3,5
2000 Tiourea	200	10,01	-1,9
4000 Tiourea	400	8,09	-20,7
0,5 ml AEDT 0,1M	70	10,11	-1,0
1,5 ml AEDT 0,1M	210	10,08	-1,3
2,0 ml AEDT 0,1M	280	9,94	-2,6
2,5 ml AEDT 0,1M	350	10,04	-1,7
22 Ir(III)	2	10,38	1,7
30 Rh(III)	3	10,21	0,0
25 Rh(III)	2,5	10,35	1,4
200 Re(VII)	20	9,97	-2,4
25	2,5	10,35	1,4
100 Te(IV)	10	10,17	-0,3

(a) Muestra filtrada.

TABLA 52

ESTUDIO DE LAS INTERFERENCIAS DEL SISTEMA Pd(II)-GBPT EN UN
MEDIO CONTENIENDO 1 ml DE H_2SO_4 1:3v/v

Ión extraño ppm	Relación ión extraño/Pd(II)	Pd hallado ppm	Error %
200 Hg(II)	20	12,73	14,7
200 Hg(II)a	20	10,37	1,6
100 Hg(II)	10	14,07	37,8
100 Hg(II)a	10	10,46	2,5
50 Hg(II)	5	10,46	2,5
200 Bi(III)	20	10,21	0,0
100 Bi(III)	10	10,15	-0,6
10 Co(II)	1	10,34	1,2
10 Cu(II)	1	11,87	16,2
5 Cu(II)	0,5	11,87	16,2
200 V(V)	20	9,71	-4,9
100 V(V)	10	10,47	2,5
10 V(V)	1	10,24	0,3
10 Ni(II)	1	10,78	5,6
5 Ni(II)	0,5	10,34	1,3
100 Ag(I)a,b	10	12,06	18,1
10 Ag(I)a,b	1	11,90	16,6
200 Fe(II)	10	10,14	-0,7
200 Fe(III)c	10	10,11	-1,0
200 W(VI)	10	9,94	-2,6
10 Ru(III)	1	10,40	1,9
5 Ru(III)c	0,5	10,41	2,0
10 Os(VIII)	1	10,31	0,9
10 Pt(IV)	1	10,21	0,0
4 Pt(IV)	0,4	10,41	2,0

(a) Muestra filtrada.

(b) Muestra calentada.

(c) Muestra medida frente a blanco con interferencia.

TABLA 53

ELIMINACION DE INTERFERENCIAS UTILIZANDO 1,5 ml DE AEDT 0,1M COMO
 AGENTE ENMASCARANTE
 (pH 2,2)

Ión extraño ppm	Relación ión extraño/Pd(II)	Pd hallado ppm	Error %
10 Cu(II)	1	10,77	5,5
5 Cu(II)	0,5	11,04	8,1
35 Co(II)	3,5	10,97	7,5
20 Co(II)	1	10,44	2,3
250 Ni(II)	25	10,28	0,6
1000 Sn(II)a,b	100	10,07	-1,4
500 Sn(II)a,b	50	10,07	-1,4
600 Bi(III)	60	10,21	0,0
500 V(V)	50	11,00	9,8
200 V(V)	20	10,01	-1,9
50 V(V)	5	10,04	-1,6
500 Hg(II)	50	10,48	2,6
50 Fe(II)b	25	10,47	2,5
500 Fe(III)b	50	10,04	-1,6
25 Os(VIII)	2,5	10,87	6,5

(a) Muestra filtrada.

(b) Muestra medida frente a blanco con interferencia.

TABLA 54
ELIMINACION DE INTERFERENCIAS UTILIZANDO 0,4 ml DE $S_2O_3^{2-}$ 0,1M COMO
AGENTE ENMASCARANTE*

Ión extraño ppm	Relación ión extraño/Pd(II)	Pd hallado ppm	Error %
100 Au(III)	10	11,39	11,6
50 Au(III)	5	9,77	-4,3
10 Au(III)	1	10,24	0,3
100 Ag(I)a	10	11,12	8,9

(a) Muestra filtrada.

TABLA 55
ELIMINACION DE INTERFERENCIAS EN MEDIO FUERTEMENTE ACIDO
(6 ml de H_2SO_4 1:3v/v)

Ión extraño ppm	Relación ión extraño	Pd hallado ppm	Error %
50 Cu(II)	5	11,66	14,2
80 Co(II)b	8	10,34	1,3
200 Ni(II)	20	11,27	10,4
100 Ni(II)	10	10,72	5,1

(b) Muestra medida frente a blanco con interferencia.

(*) Añadidos después de la formación del complejo.

TABLA 56

NIVELES DE TOLERANCIA DE IONES EXTRAÑOS EN LA DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE Pd(II)

1000	I^- , Br^- , SCN^- , citrato, tartrato, $B_4O_7^{=}$, $C_2O_4^{=}$, bicina, tiourea	
100	Zn(II), Cd(II), Fe(III), Al(III), Se(IV), Mo(VI), W(VI), As(III), Sn(II), Be(II), Y(III)	pH 2,2
50	Pb(II), Mn(II), Cr(III)	
25	Bi(III)	
500	Fe(III), Bi(III), Hg(II), Sn(II)	
250	Ni(II)	
200	V(V)	1,5 ml de AEDT 0,1M
20	Co(II)	
10	Au(III), Ag(I)	0,4 ml de $S_2O_3^{=}$ 0,1M
200	Fe(II), Fe(III), V(V), W(VI), Hg(II)*, Bi(III)	
10	Co(II), Os(VIII), Pt(IV)	1 ml de H_2SO_4 9N
5	Ni(II), Cu(II), Ru(III)	

(*) Muestra filtrada.

V.9.5.- Determinación de paladio en muestras de catalizadores

El procedimiento recomendado para la determinación espectrofotométrica de trazas de Pd(II) a pH moderadamente ácido, ha sido utilizado en la determinación de paladio en muestras de catalizadores. El porcentaje de paladio en los catalizadores analizados oscila entre el 0,5 y el 10%. La utilización de un método demasiado sensible en estos casos no es recomendable, debido a las grandes diluciones que habría que aplicar y/o a la toma de muestra reducida, lo que podría originar errores de pesada, o bien de falta de homogeneidad de la muestra.

A continuación se detalla el procedimiento utilizado en la disolución de las muestras:

Paladio sobre CaCO_3 envenenado con Pb (catalizador de Lindlar).

Paladio sobre CaCO_3 .

Paladio sobre BaCO_3

Transferir una muestra de catalizador de paladio de unos 0,3 g exactamente pesados a un vaso de precipitado de 250 ml y tratar con 5 ml de ácido nítrico concentrado. calentar la mezcla en un baño de arena y evaporar suavemente hasta casi sequedad para disolver la muestra y expulsar los óxidos de nitrógeno. Dejar la solución en reposo para que alcance la temperatura ambiente, disolver el residuo en agua, transferir la solución a un matraz aforado de 100 ml y diluir hasta la señal de enrase con ácido nítrico 0,1M. Transferir porciones alícuotas de esta solución a matraces aforados de 25 ml y proceder como se describe en el procedimiento recomendado para la determinación de paladio en medio moderadamente ácido.

Paladio sobre BaSO_4 .

Pesar exactamente unos 0,3 g de muestra de catalizador y transferir a un vaso de precipitado de 250 ml. Humedecer la muestra con 5 ml de agua, tratar con 20 ml de agua regia y evaporar la mezcla en un baño de arena hasta casi sequedad. Añadir 20 ml de ácido nítrico concentrado y evaporar de nuevo en una placa calefactora o un baño de arena hasta que el volumen se reduzca a unos 5 ml para expulsar los óxidos de nitrógeno. Esperar que la solución alcance la temperatura

ambiente y filtrarla a un matraz aforado de 100 ml a través de un papel Albet nº 242, lavar el precipitado de BaSO_4 retenido con 20 ml de ácido nítrico 2M en primer lugar y luego unas cuantas veces con agua destilada. Recoger los lavados junto con el filtrado original y diluir hasta la señal de enrase con agua destilada. Tomar porciones alícuotas de esta solución y determinar el paladio como se describe en el procedimiento recomendado en medio moderadamente ácido.

Paladio sobre alúmina.

Paladio sobre bolas de alúmina de 1/8 pulgada

Seguir el mismo procedimiento descrito anteriormente para el Pd/ BaSO_4 con algunas modificaciones; pesar con exactitud aproximadamente 1 g de catalizador y utilizar en la etapa de filtración en este caso un papel Albet nº 242. Tomar porciones alícuotas apropiadas y analizar espectrofotométricamente como se describe en el procedimiento recomendado en medio moderadamente ácido.

Paladio sobre Carbón Activo

Esta muestra requiere un tratamiento más drástico que el realizado con los catalizadores previamente citados. Pesar exactamente la cantidad requerida de muestra (unos 0,3 g) en un vaso de precipitado de 250 ml y humedecer con 5 ml de agua. Tratar con 20 ml de agua regia y evaporar la solución con suave calentamiento casi a sequedad en un baño de arena. Añadir de nuevo al residuo 20 ml de agua regia y repetir la evaporación de la solución hasta que su volumen se reduzca a unos 5 ml. Añadir 25 ml de ácido nítrico concentrado y evaporar la mezcla hasta que la mayor parte del ácido se haya evaporado con objeto de asegurar la disolución completa del paladio de la muestra y de expulsar los óxidos de nitrógeno. Diluir a unos 50 ml con agua destilada y filtrar la solución (papel Albet nº 238) en un matraz aforado de 250 ml. Lavar el residuo de carbón retenido con 25 ml de ácido nítrico 2M; continuar lavando con agua destilada, añadir los líquidos de lavado al filtrado original, y diluir hasta la señal de enrase con agua destilada. Tomar porciones alícuotas apropiadas de esta solución y continuar la determinación de paladio como se describe en el procedimiento recomendado en medio moderadamente ácido.

Los resultados obtenidos en el análisis de los catalizadores se encuentran recogidos en la Tabla 57. La discrepancia entre el contenido normal de paladio sobre carbón activo y los datos experimentales obtenidos, se explica en base a que la determinación de paladio se llevó a cabo después de mucho tiempo de haber disuelto la muestra. El proceso de disolución aplicado puede, además, no haber sido lo suficientemente eficaz como para poner todo el paladio en solución. No obstante, la aplicación del método de la 1-saliciliden-5-(2-piridil-metiliden)isotiocarbohidracida a una muestra de catalizador recién disuelta dio un porcentaje de paladio del orden de 9,4%. (130).

TABLA 57

DETERMINACION DE PALADIO EN CATALIZADORES

Catalizador	Contenido de Pd (%)	Pd encontrado (%)	Valor medio \pm Sd
Pd sobre CaCO ₃ envenenado con Pb	5	4,98	5,09 \pm 0,09
		5,13	
		5,15	
Pd sobre CaCO ₃	5	5,11	5,18 \pm 0,07
		5,25	
		5,17	
Pd sobre BaCO ₃	5	5,50	5,51 \pm 0,05
		5,47	
		5,57	
Pd sobre BaSO ₄	5	5,05	5,04 \pm 0,02
		5,06	
		5,02	
Pd sobre Carbón Activo	10	7,54	7,61 \pm 0,07
		7,61	
		7,68	

La determinación espectrofotométrica de paladio basada en la medida de la coloración a 635-700 nm, aunque selectiva adolece de escasa sensibilidad, por lo que se ha realizado un estudio de la banda de absorción que presenta el complejo Pd(II)-GBPT en la región amarilla del espectro.

V.10.- ESPECTRO DE ABSORCION Y EFECTO DEL pH

La Figura 80, muestra que la absorbancia del sistema Pd(II)-GBPT en el pico amarillo es independiente de la acidez en un amplio rango de pH (1,4-7,0). Los datos obtenidos en la medida de las absorbancias a diferentes valores de pH se recogen en la Tabla 58. Se ha realizado también un estudio en un amplio rango de acidez. Los espectros de absorción del sistema Pd(II)-GBPT a una concentración de paladio de 2 ppm y a distintas concentraciones de ácido sulfúrico (1:3v/v), registrados a los 15 minutos aproximadamente de la preparación de las muestras son análogos en su forma (Figura 81), tal como era de esperar en principio, aunque a veces una protonación de un complejo se traduce en una variación espectral sólo en un rango de longitudes de onda del espectro. Recuerde se, por ejemplo, el caso del complejo de cobalto de la feniltiosemicarbazona del picolin-2-aldehído (117)

Los datos experimentales obtenidos en la medida de la absorbancia frente a un blanco de solvente, a distintas concentraciones de ácido y diferentes longitudes de onda se encuentran representados gráficamente en la Figura 82. Se observa que la coloración parece no ser estable con el tiempo, exceptuando cuando la adición de ácido es nula. En este caso, se produce una pequeña variación en la medida de la absorbancia durante los primeros 15 minutos, pudiendo considerarse estable hasta las 2 horas. No obstante, cantidades de ácido desde 1 hasta 8 ml de ácido sulfúrico (1:3 v/v) no ejercen un efecto significativo sobre la medida de la absorbancia, pudiendo las muestras considerarse estables al menos durante 6 horas. Lo que ocurre es que la absorbancia debida al reactivo medida en las mismas condiciones (Figura 83) varía de manera pa

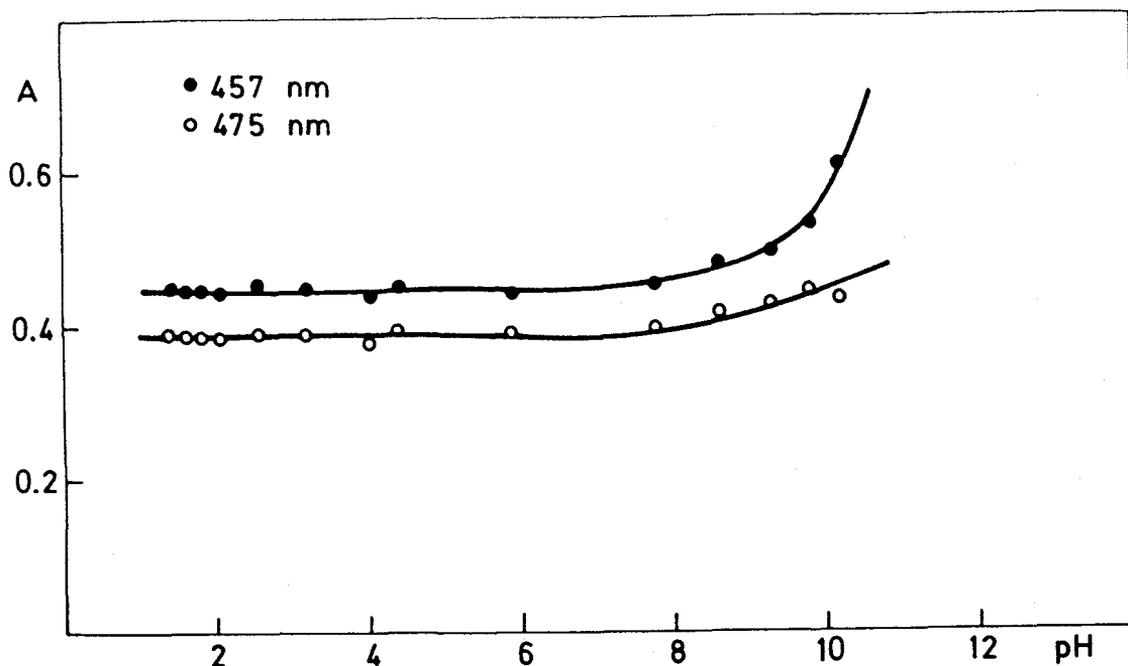


FIGURA 80 - Curva A-pH del sistema Pd(II)-GBPT. Pd(II) = 2 ppm

pH	Absorbancia			
	450 nm	457 nm	475 nm	550 nm
1,42	0,446	0,449	0,390	0,041
1,59	0,444	0,446	0,386	0,044
1,80	0,442	0,444	0,385	0,044
2,05	0,441	0,443	0,384	0,044
2,55	0,451	0,454	0,394	0,042
3,20	0,449	0,451	0,392	0,042
4,00	0,431	0,433	0,375	0,042
4,38	0,446	0,450	0,394	0,044
5,89	0,439	0,444	0,389	0,044
7,76	0,455	0,457	0,396	0,042
8,61	0,485	0,485	0,420	0,043
9,26	0,497	0,493	0,425	0,042
9,78	0,559	0,536	0,443	0,046
10,18	0,705	0,611	0,435	0,048

TABLA 58.- Influencia del pH sobre la absorbancia del sistema Pd(II)-GBPT. Pd(II) = 2 ppm.

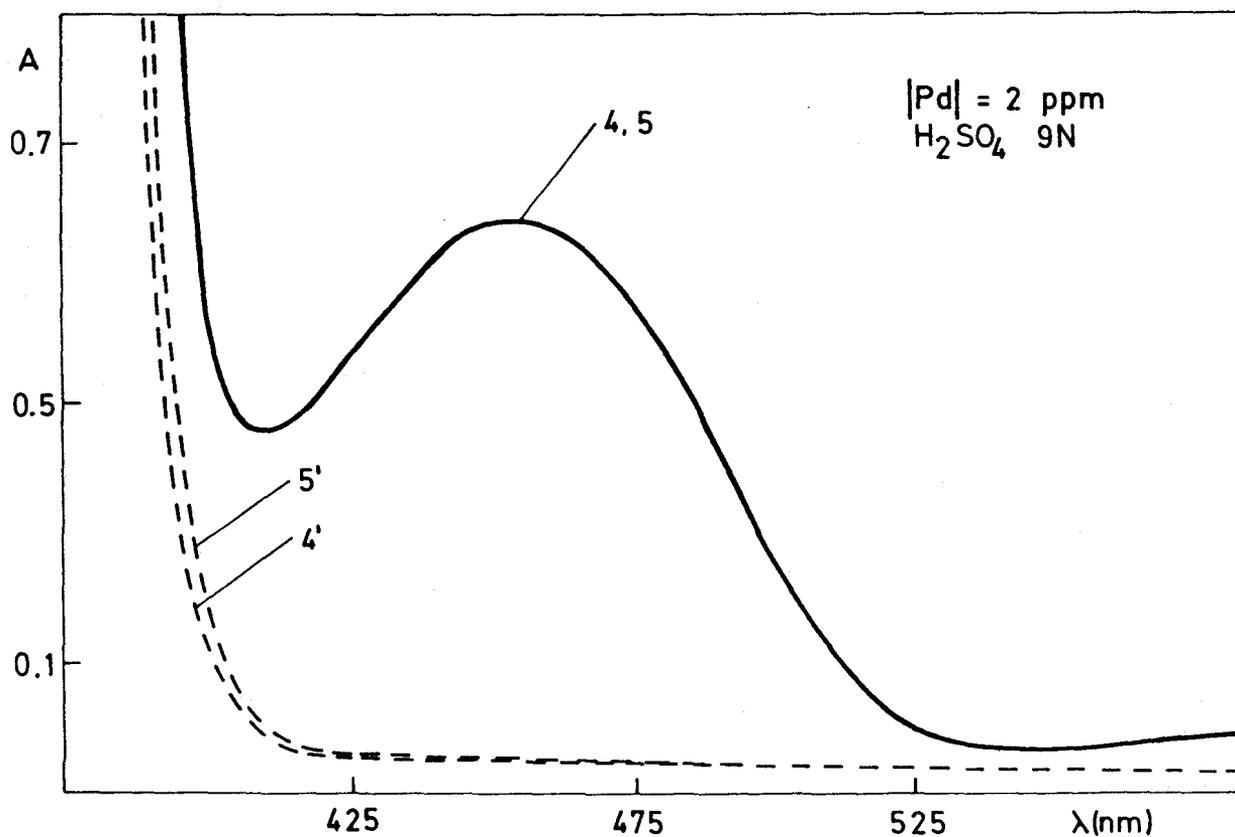
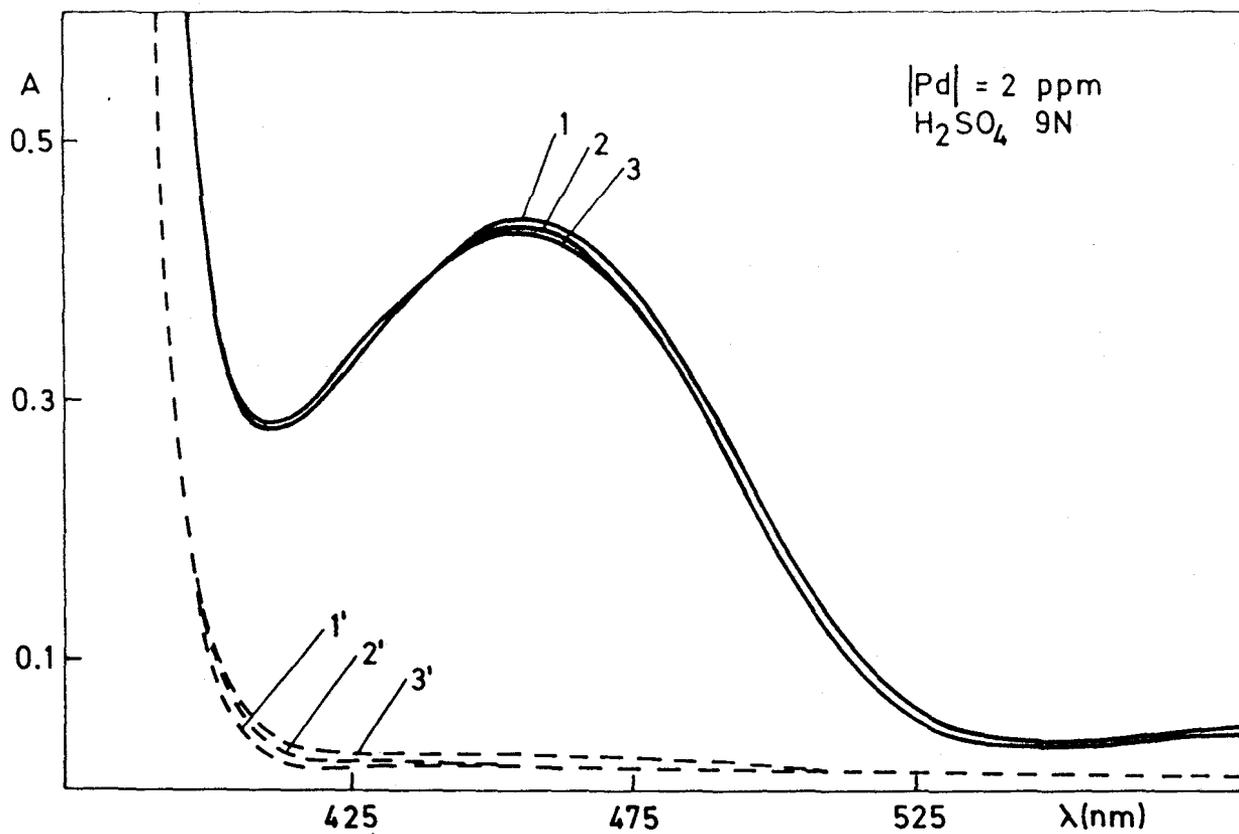


FIGURA 81.- Espectros de absorción del sistema Pd(II)-GBPT a distintas concentraciones de ácido. 1.- 8 ml; 2.- 1 ml; 3.- 4,5 ml; 4.- 2 ml; 5.- 6 ml.

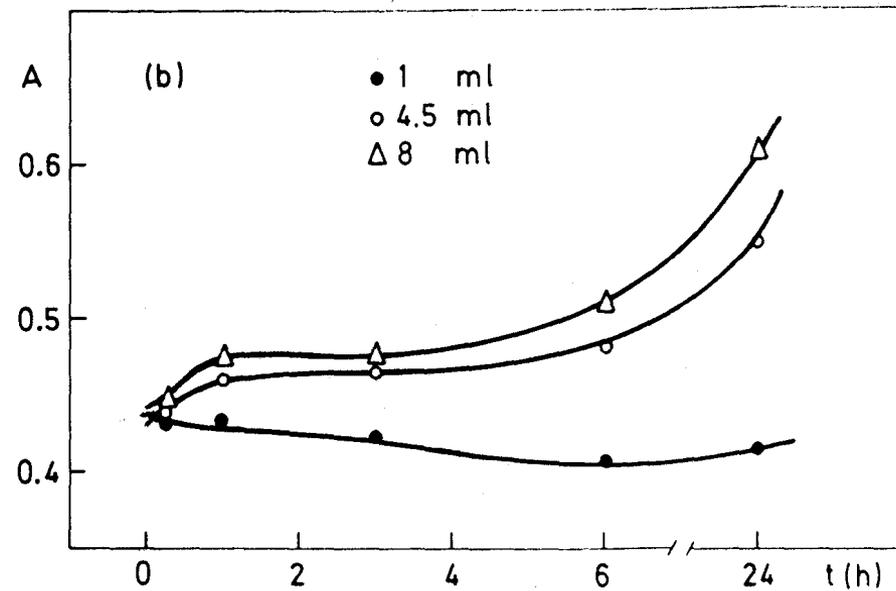
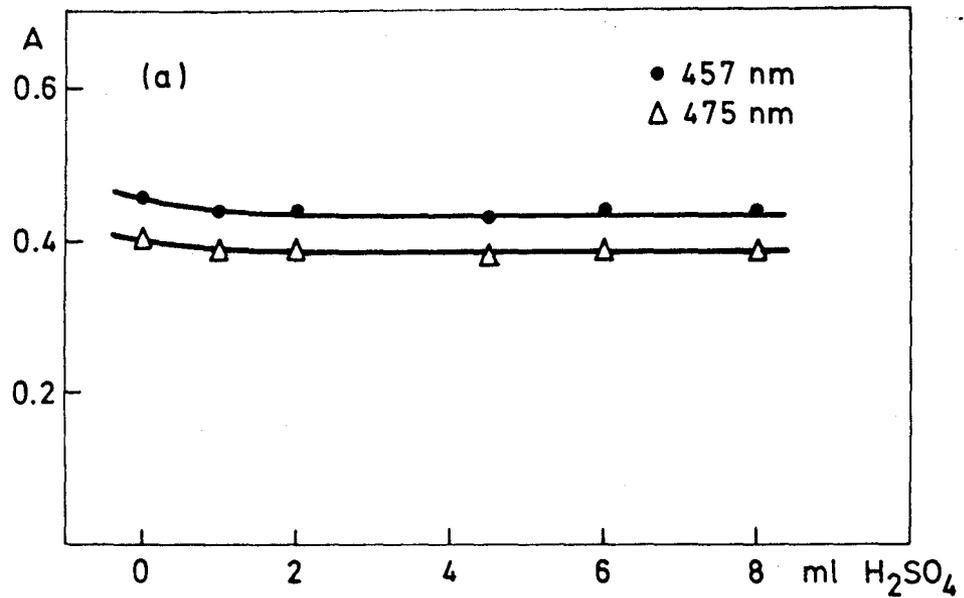
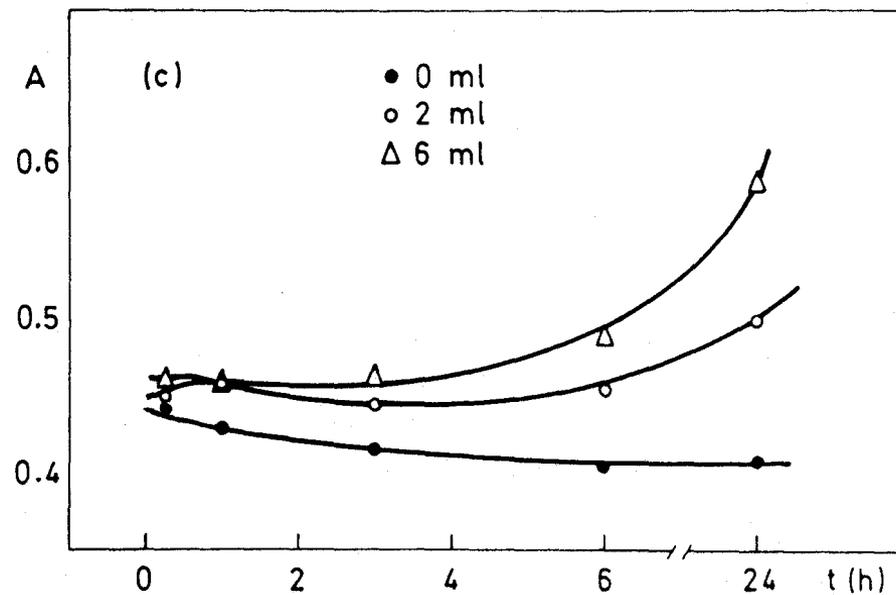


FIGURA 82.- Sistema Pd(II)-GBPT en presencia de distintas cantidades de ácido sulfúrico.
Pd(II) = 2 ppm.
(a) Curva A-pH; (b) y (c) Estabilidad en función del tiempo a 457 nm.



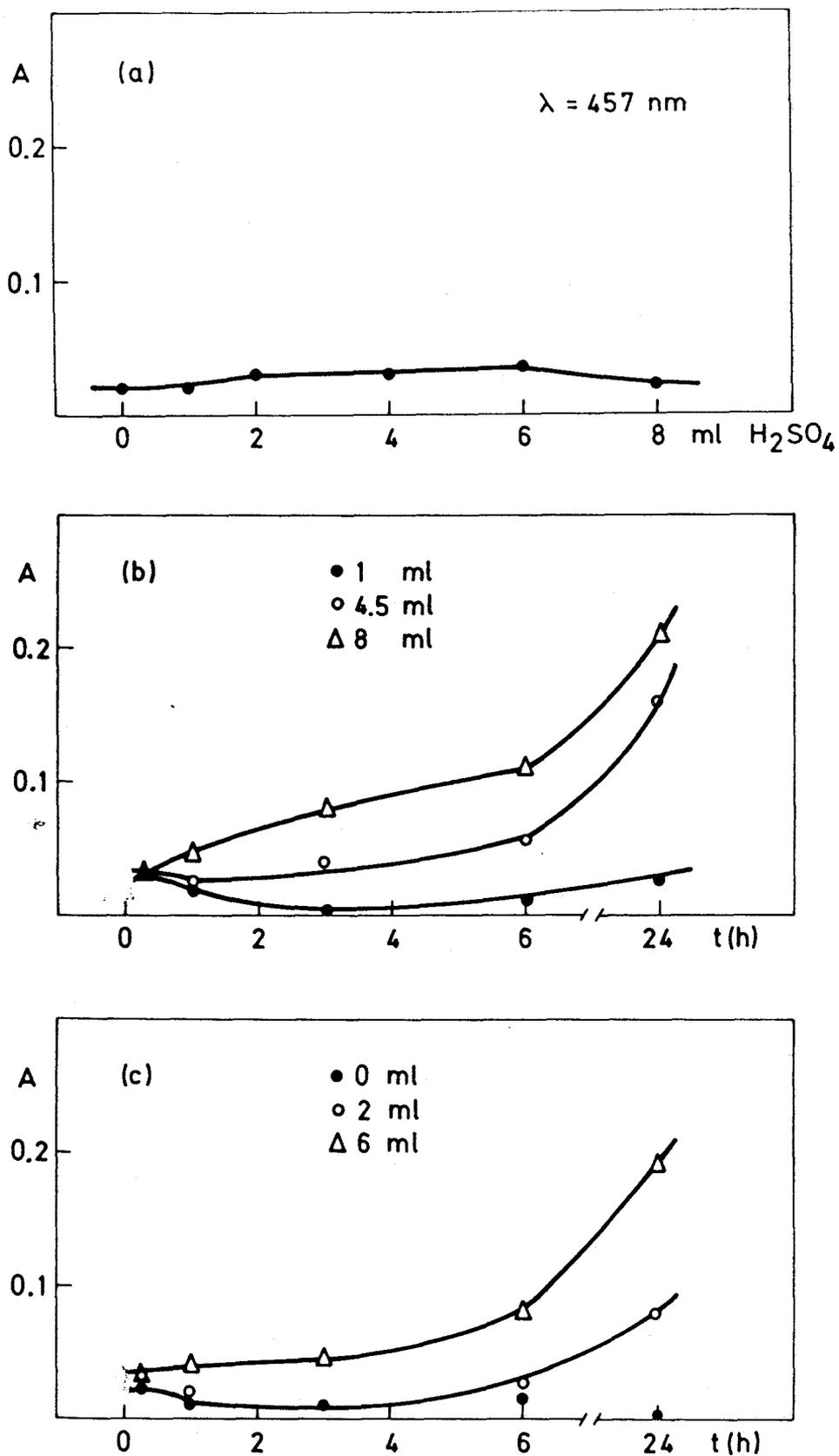


FIGURA 83.- Absorbancia del reactivo en presencia de distintas cantidades de ácido sulfúrico. (a) Curva A-pH. (b) y (c) Estabilidad en función del tiempo a 457 nm. (2 ml de GBPT al 0,1% en DMF)

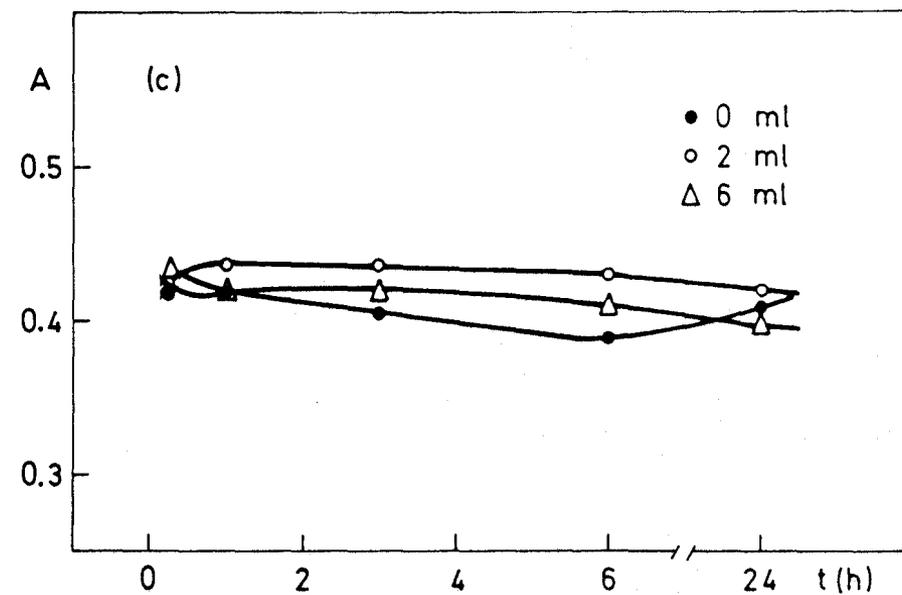
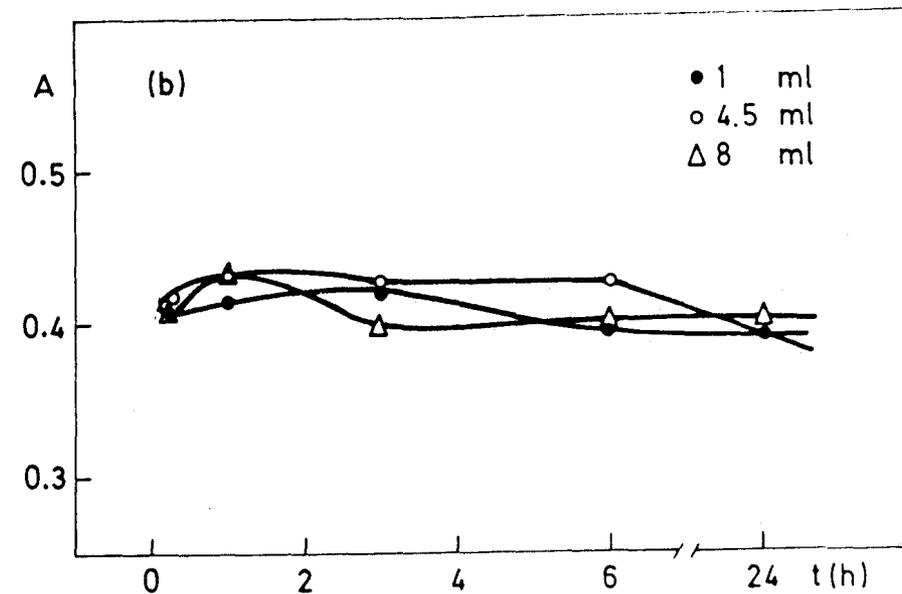
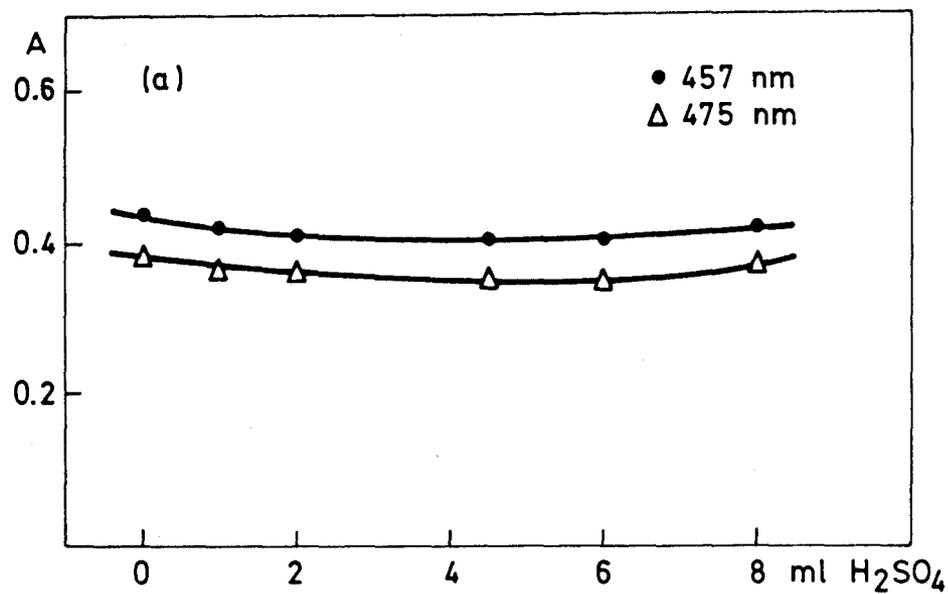


FIGURA 84.- Absorbancia del sistema Pd(II)-GBPT menos absorbancia del reactivo, en presencia de distintas cantidades de ácido sulfúrico. Pd(II) = 2 ppm. (a) Curva A-pH; (b) y (c) Estabilidad en función del tiempo a 457 nm.

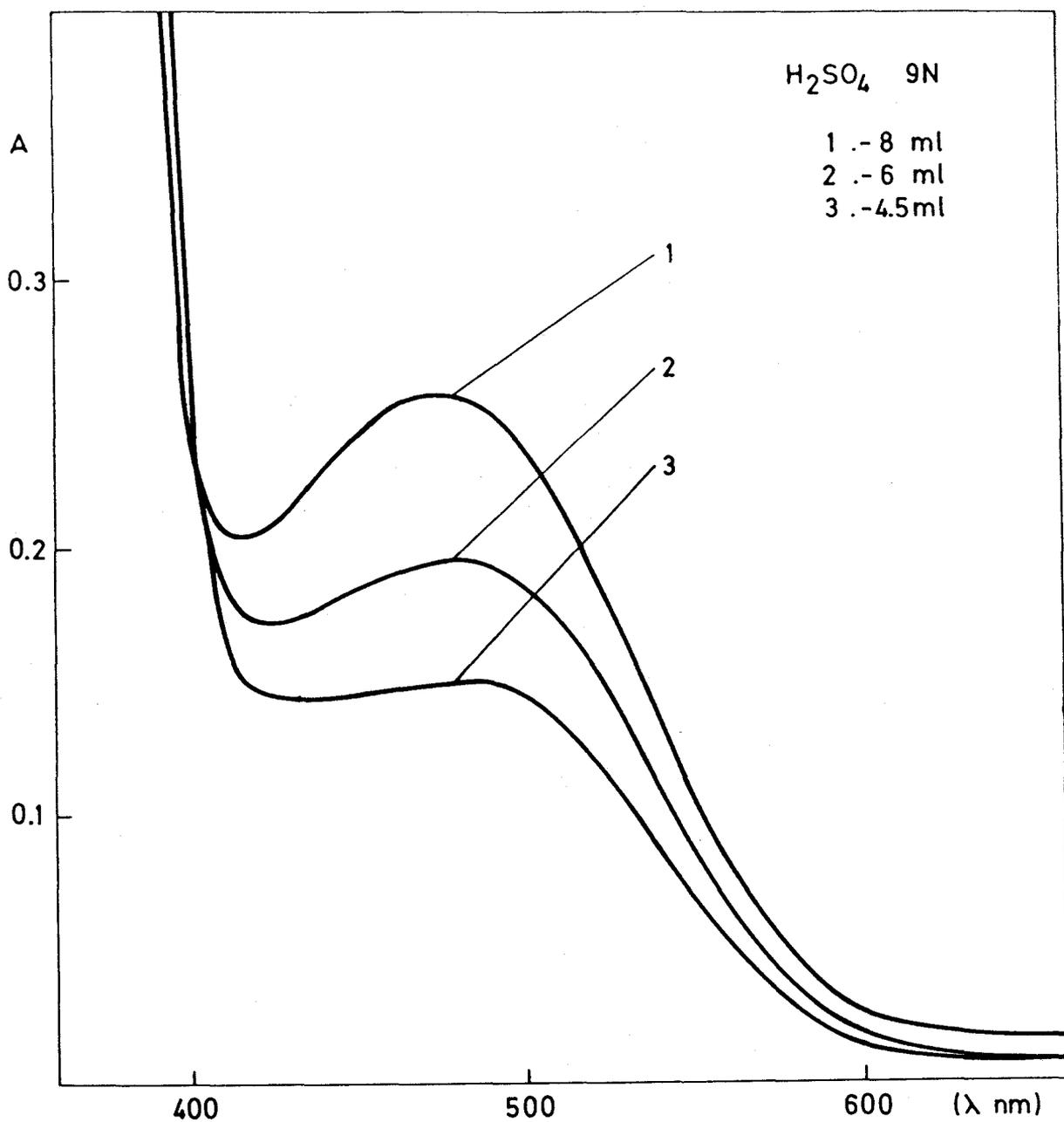


FIGURA 85.- Espectros de absorción del reactivo en presencia de distintas cantidades de ácido sulfúrico a las 72 horas de preparadas las muestras. (2 ml de GBPT al 0,1% en DMF).

-ralela y cuando se representa la absorbancia del complejo frente a un blanco de solvente, menos el reactivo frente a un blanco de solvente se observa que la absorbancia es prácticamente constante (Figura 84). Sin embargo, en los blancos se desarrolla con el tiempo una coloración rojiza débil, atribuible posiblemente a un producto de oxidación del reactivo (Figura 85).

Se ha llevado a cabo también un estudio de la estabilidad del sistema Pd(II)-GBPT en un medio aproximadamente 0,4N en distintos ácidos minerales (HCl, HNO₃ y HClO₄). En la Tabla 59 se muestran los resultados obtenidos en dicho estudio. Se puede decir que el sistema es estable durante 2 horas en cualquiera de los medios ensayados.

V.11.- INFLUENCIA Y ELECCION DEL SOLVENTE

Se ha estudiado el efecto que ejercen distintos solventes sobre el desarrollo del color, obteniéndose los datos recogidos en la Tabla 60. En la Figura 86 se muestran los espectros de absorción del sistema Pd(II)-GBPT en los solventes estudiados. A la vista de los resultados obtenidos se elige la dimetilformamida como solvente debido, por una parte, a la mayor estabilidad del sistema en este medio, y por otra a la mayor sensibilidad de la reacción coloreada.

V.12.- NATURALEZA DE LA REACCION

Se han aplicado los métodos de la razón molar y de las variaciones continuas, al pH normal de la muestra (2,5-3,0), en el rango de longitudes de onda de 450 a 550 nm. (Figura 87 y Tablas 61-62). Se observa que a longitudes de onda más bajas (457 nm) se produce la formación de un complejo de estequiometría 1:1 por el método de las variaciones continuas, mientras que por la razón molar se produce una ruptura de la curva para la razón de GBPT a Pd(II) 1:1.

A longitudes de onda más elevadas los datos parecen indicar la formación de un complejo de estequiometría 2:1 ión metálico a ligando, por el método de las variaciones continuas, mientras que por el método de la razón molar se observa la formación de dos complejos de razones estequiométricas 2:1 y 1:1 ión metálico a GBPT.

Los espectros de absorción de muestras con razones molares de 1:1, 5:1 y 1:5 reactivo:ión metálico, medidos frente a un blanco de solvente

TABLA 59

ESTABILIDAD DEL SISTEMA Pd(II)-GBPT EN UN MEDIO APROXIMADAMENTE 0,4N
Pd(II) = 3,57 ppm

Acido	λ (nm)	Absorbancia				
		15 min	1 hora	2 horas	4 horas	24 horas
HNO ₃	457	0,817	0,806	0,806	0,794	0,804
	500	0,374	0,363	0,365	0,360	0,368
HClO ₄	457	0,792	0,786	0,786	0,762	0,755
	500	0,355	0,348	0,350	0,339	0,339
HCl	457	0,794	0,788	0,794	0,763	0,740
	500	0,361	0,357	0,363	0,347	0,338

TABLA 60

CARACTERISTICAS FOTOMETRICAS Y ESTABILIDAD DEL SISTEMA Pd(II)-GBPT EN DISTINTOS SOLVENTES ORGANICOS

Pd(II) = 2 ppm

Solvente	%	λ_{\max}	ϵ $l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	% variación absorbancia		pH aparente
				2 h	24 h	
Dimetilformamida	60	454	23300	0,7	10,7	2,80
Dimetilsulfóxido	52	453	23100	23,0	32,6	2,53
Dioxano	52	451	23000	20,4	65,7	2,67

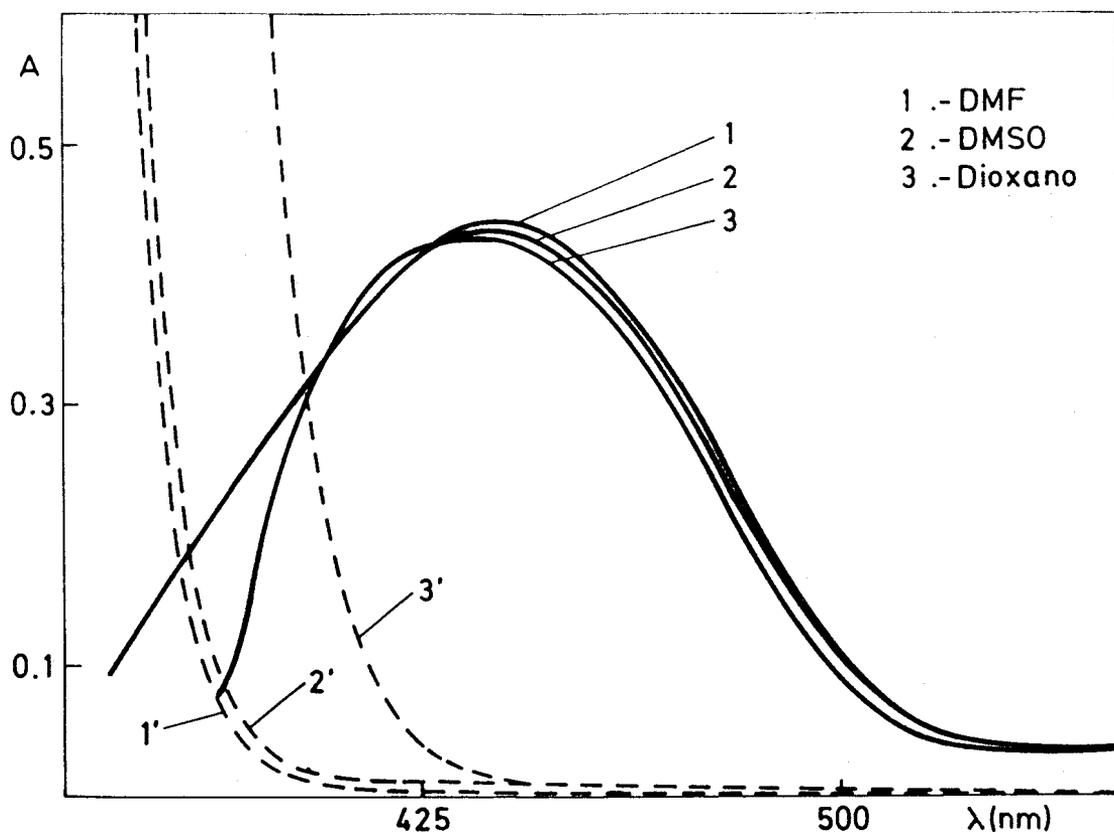


FIGURA 86.- Espectros de absorción del sistema Pd(II)-GBPT en distintos solventes orgánicos. Pd(II) = 2 ppm

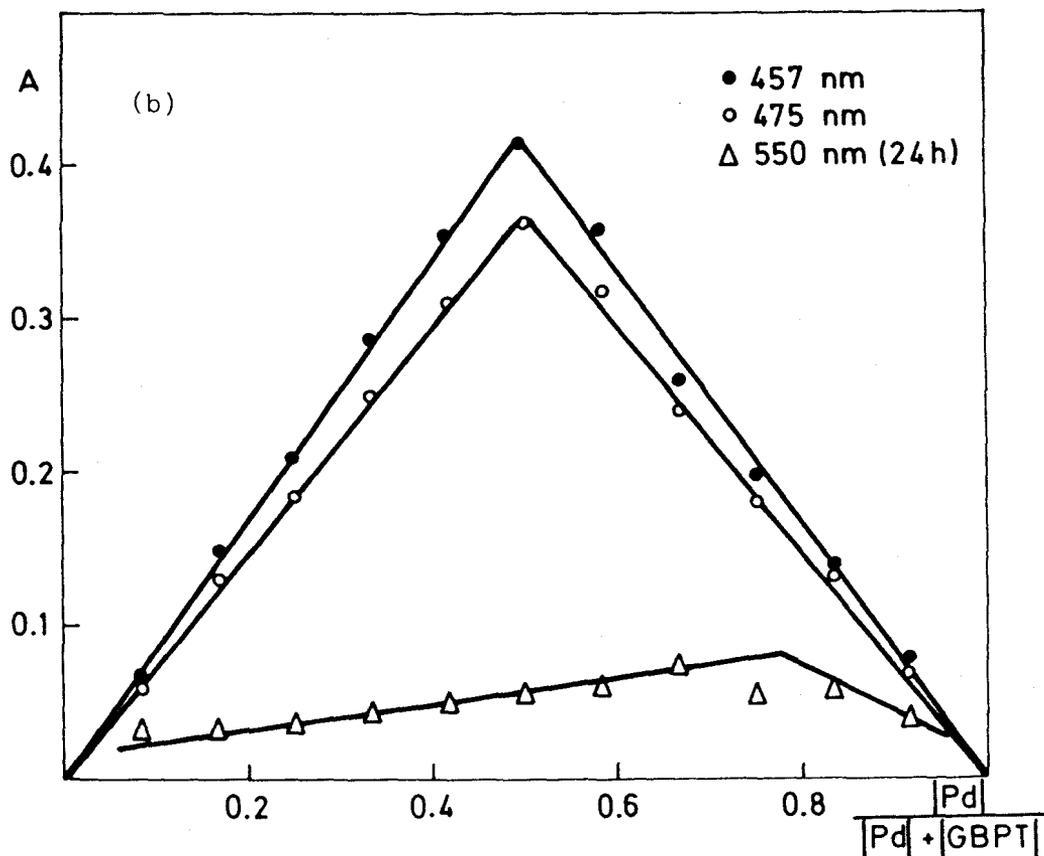
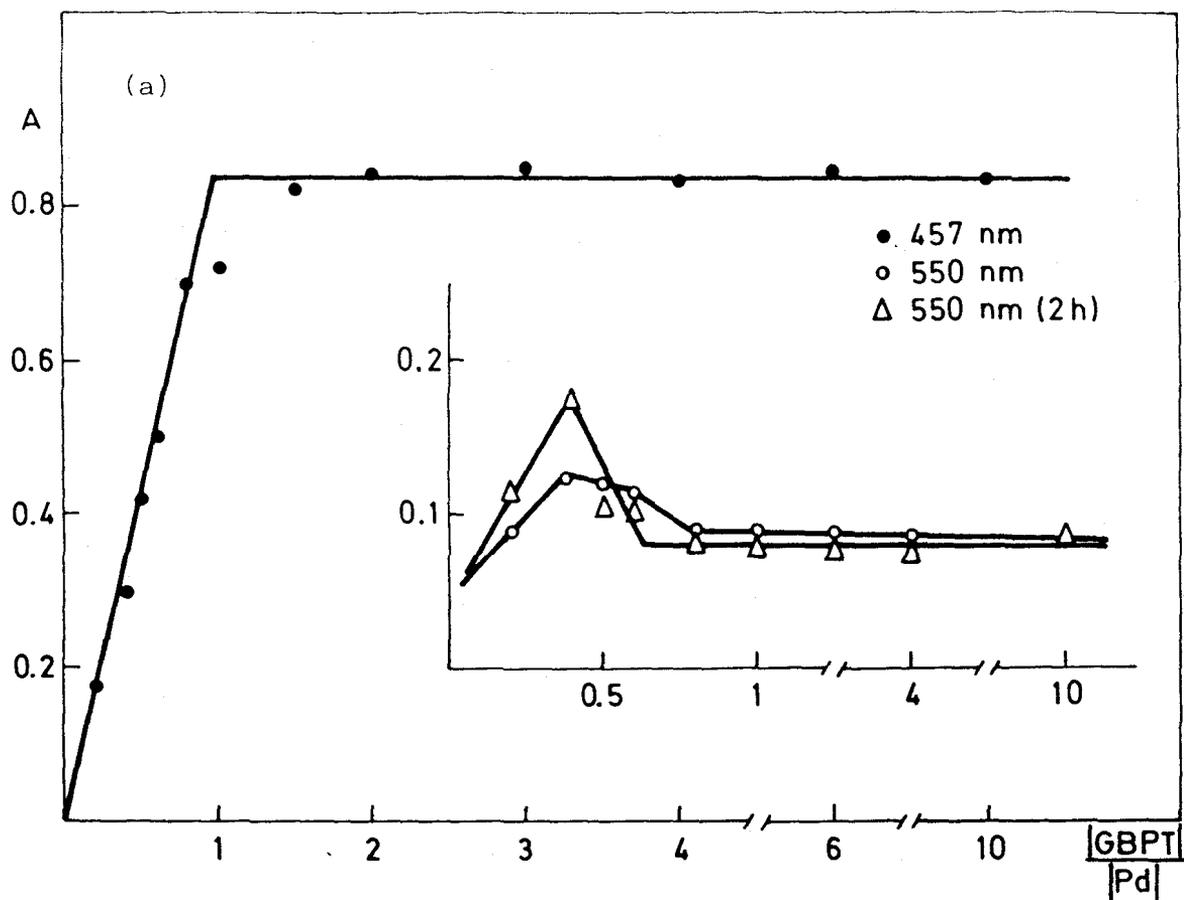


FIGURA 87.- Determinación de la estequiometría del complejo Pd(II)-GBPT.
 (a) Método de la razón molar, Pd(II) = 4 ppm. (b) Método de las variaciones continuas, Pd(II) + GBPT = $1,56 \cdot 10^{-4}$ M.

TABLA 61

ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO Pd(II)-GBPT POR EL METODO DE LA
 RAZON MOLAR. Pd(II) = 4 ppm
 (pH 2,5-3,0)

Razón GBPT/Pd(II)	Absorbancia			
	457 nm		550 nm	
	15 min	2 horas	15 min	2 horas
0,20	0,174	0,194	0,088	0,115
0,40	0,300	0,250	0,123	0,176
0,50	0,423	0,371	0,121	0,105
0,60	0,500	0,492	0,114	0,101
0,80	0,703	0,708	0,089	0,079
1,00	0,723	0,816	0,089	0,079
1,50	0,825	0,810	0,086	0,076
2,00	0,837	0,824	0,085	0,075
3,00	0,853	0,822	0,089	0,074
4,00	0,828	0,823	0,098	0,073
6,00	0,839	0,834	0,078	0,073
10,00	0,829	0,838	0,077	0,085

TABLA 62

ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO Pd(II)-GBPT POR EL METODO DE LAS VARIACIONES CONTINUAS
(pH 2,5-3,0)

ml de Pd $1,56 \cdot 10^{-4}M$	ml de GBPT $1,56 \cdot 10^{-4}M$	Absorbancia			
		450 nm	457 nm	475 nm	550* nm
0,5	5,5	0,065	0,066	0,059	0,033
1,0	5,0	0,147	0,149	0,131	0,033
1,5	4,5	0,210	0,212	0,185	0,036
2,0	4,0	0,287	0,289	0,251	0,043
2,5	3,5	0,353	0,356	0,310	0,048
3,0	3,0	0,412	0,416	0,365	0,056
3,5	2,5	0,354	0,358	0,317	0,063
4,0	2,0	0,260	0,262	0,239	0,073
4,5	1,5	0,196	0,197	0,183	0,054
5,0	1,0	0,139	0,141	0,133	0,062
5,5	0,5	0,079	0,079	0,071	0,040

(*) Absorbancias medidas a las 24 horas.

y frente a blancos de reactivo se encuentran recogidos en la Figura 88. Los resultados, como era de esperar, son análogos a los obtenidos a ma yores concentraciones de paladio y a longitudes de onda superiores, con la excepción de que el complejo 2:1 ión metálico a ligando no precipita como en el caso anterior, dado que se encuentra a una concentración muy inferior.

V.13.- PROCEDIMIENTO RECOMENDADO PARA LA DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE PALADIO

Se han elegido las mismas condiciones operatorias que las descritas en el procedimiento recomendado para la determinación espectrofotométrica de paladio en medio moderadamente ácido, pero midiéndose en este caso la absorbancia de las muestras a 457 y 475 nm, y para cantidades de paladio del orden 12,5 a 125 μg .

V.13.1.- Ley de Beer. Grafico de Ringbom. Reproducibilidad

En la Figura 89 se muestra una representación típica de la ley de Beer, así como el correspondiente gráfico de Ringbom. Se observa que la ley de Beer se cumple entre entre 1 y 4 ppm de paladio a 457 nm y entre 1-5 ppm a 475 nm. El análisis por regresión lineal sencilla de los datos experimentales obtenidos en la medida de la absorbancia frente a blanco de reactivo se incluye en la Tabla 63. La zona de mínimo error a 457 nm se corresponde con una concentración de paladio de 1-3,5 ppm. El coeficiente de absortividad molar calculado a partir de las rectas de regresión presenta un valor de 22500 $\text{l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ y de 19000 $\text{l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ a 457 y 475 nm respectivamente.

Con objeto de comparación, en la Tabla 64 se incluyen los datos de longitud de onda de máxima absorción, coeficiente de absortividad molar, pH óptimo, ley de Beer y medio de reacción para los complejos de Pd(II) formados por reactivos del tipo tiosemicarbazonas. La sensibilidad de la reacción Pd-GBPT a 457 nm es en general superior o similar (exceptuando la tiosemicarbazona del furilpentadienal) a la mostrada por otros reactivos de tipo tiosemicarbazona.

Se ha realizado un estudio de la reproducibilidad que presenta el procedimiento propuesto (Tabla 65) en un rango de longitudes de onda de 450-550 nm, comprobándose que la desviación estandar relativa (expresada en porcentaje) para un conjunto de siete muestras, es en todos los

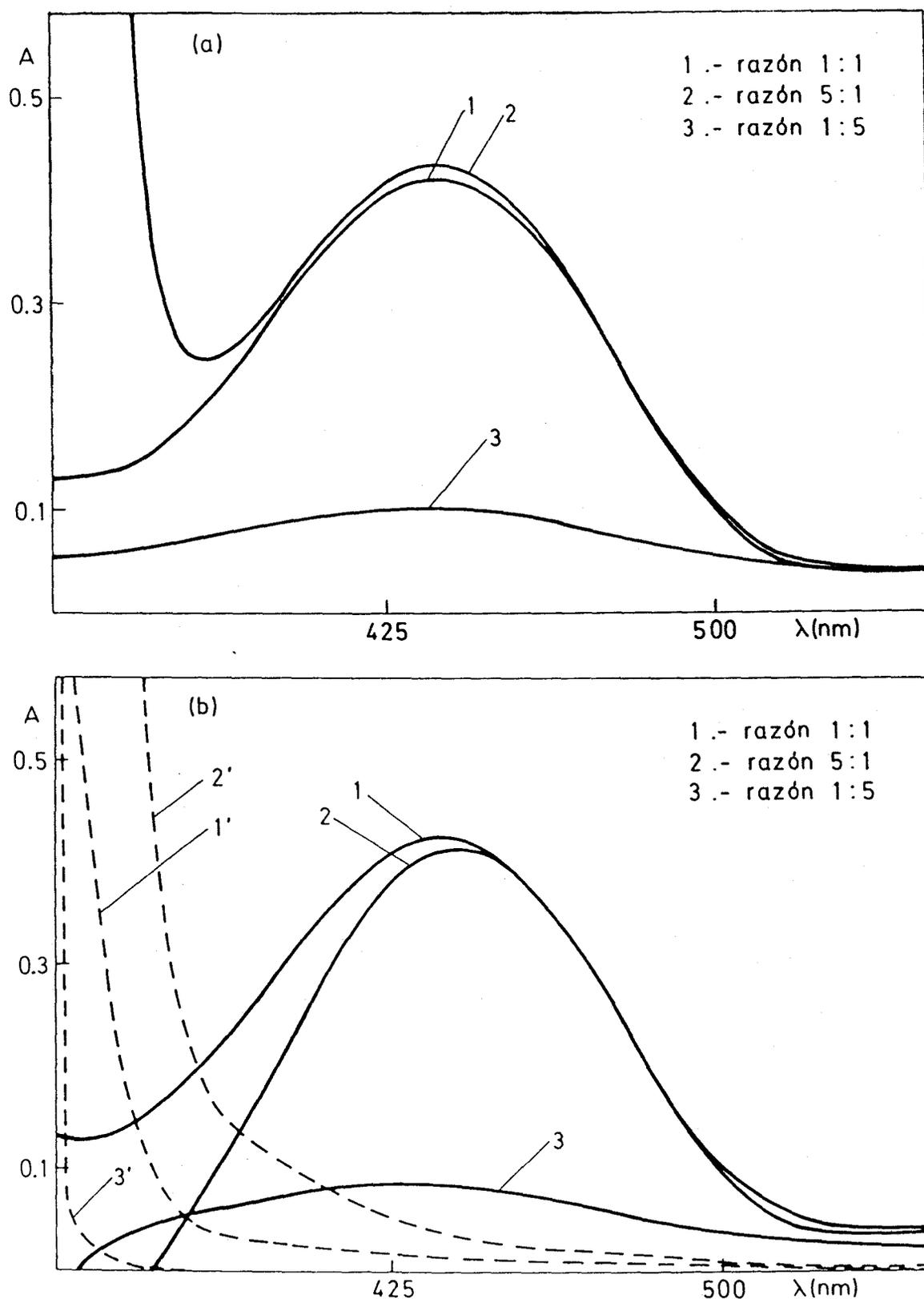


FIGURA 88.- Espectros de absorción del sistema Pd(II)-GBPT para distintas razones reactivo: ión metálico.

Pd(II) = 2 ppm. (a) Frente a blanco de solvente.

(b) Frente a blancos de reactivo.

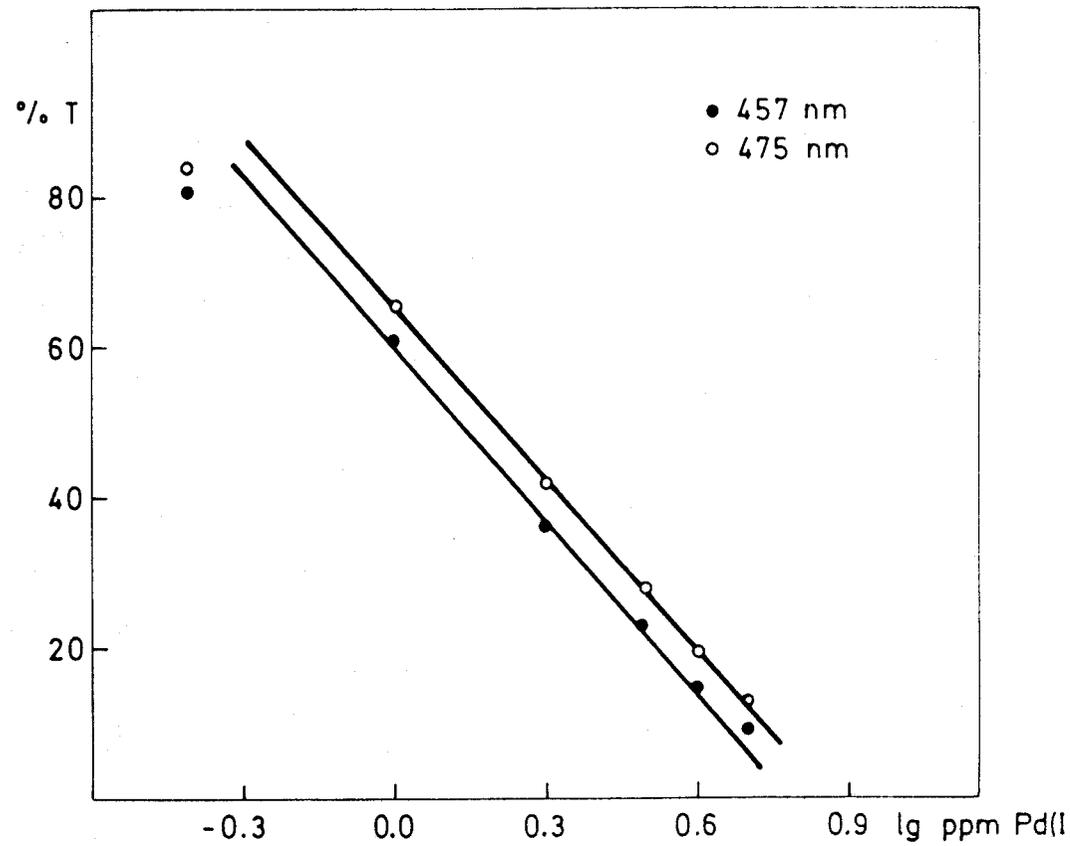
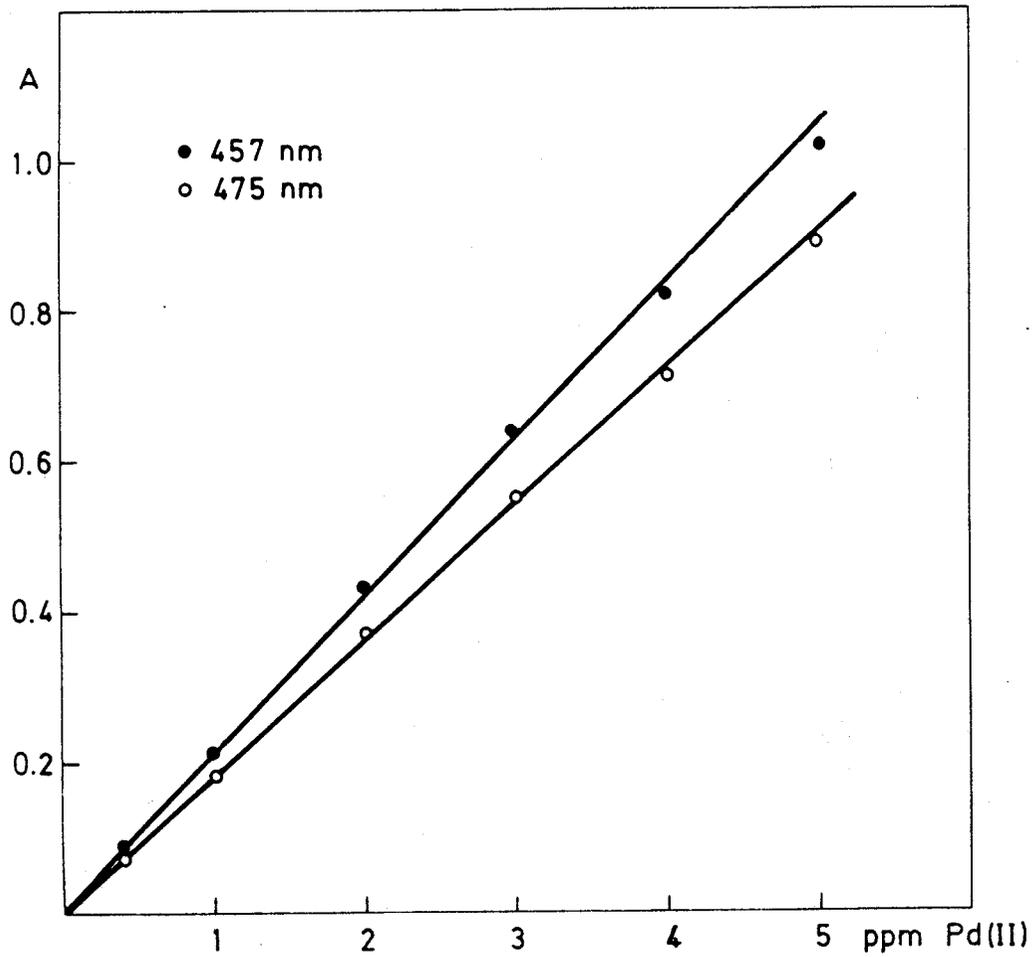


FIGURA 89.- Ley de Beer y gráfico de Ringbom para el complejo Pd(II)-GBPT. (pH 2,5-3,0).

TABLA 63

Ley de Beer del sistema Pd(II)-GBPT
(pH 2,5-3,0)

457 nm	475 nm
0.40	0.40
0.092	0.077
1.	1.
1.00	1.00
0.214	0.184
2.	2.
2.00	2.00
0.436	0.374
3.	3.
3.00	3.00
0.638	0.551
4.	4.
0.0067	4.00
0.2114	0.713
0.9998	5.
0.0318	5.00
0.00006800	0.890
	6.
0.005831	0.0118
0.002945	0.1765
0.005541	0.9997
0.006275	0.0669
	0.00026791
	0.008184
	0.002070
	0.006276
	0.006603

TABLA 64

CARACTERISTICAS DE LOS COMPLEJOS DE PALADIO CON REACTIVOS DE TIPO TIOSEMICARBAZONAS

Reactivo	λ (nm)	ϵ $l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	pH óptimo	Ley de Beer	Medio	Ref.
p-Etilsulfonilbenzaldehido tiosemicarbazona	420	--	--	1-7 ppm	30% etanol	(118)
Nicotinaldehido tiosemicarbazona	450	--	1,35	2-16 $\mu\text{g/ml}$	agua	(119)
Clorfurtizona	390-460	--	2-10	$5 \cdot 10^{-6}$ - $2 \cdot 10^{-5} \text{M}$	--	(120)
Furilpentadienal tiosemicarbazona	413-420	62000	3-10	2-10 μM	50% etanol	(121)
6-Metilpicplinaldehido tiosemicarbazona	420	4300	2-5	3-16 ppm	20% etanol	(122)
Ftalimida ditiosemicarbazona	415	28000	5,2-6,2	1-3,5 ppm	40% DMF	(123)
Biacetil bis(4-fenil-3- -tiosemicarbazona)	428 582 435 600	25000 2800 17500 2100	0-10 0-14	0,5-4 ppm 4-34 ppm 0,7-5,5 ppm 6-46 ppm	60% DMF CHCl ₃	(116)
Glioxal ditiosemicarbazona	385 600	13000 2500	2-4	0-2 ppm	60% DMF	(79)
Furoin tiosemicarbazona	360	19800	2-8	< 5 ppm	8% metanol	(124)

TABLA 64 (continuación)

Quinolin-2-aldehido tiosemicarbazona	510	2600	1-3M en HCl	2,5-20 ppm (fase orgánica)	CHCL ₃	(125)
Fenantroquinona monotiosemicarbazona	600	2200	--	--	--	(126)
1,3-Ciclohexanodiona bistiosemicarbazona	360	11000	1,5-3,5	1-4 ppm	--	(127)
p-Anisaldehido tiosemicarbazona	366-375	21600	2,9-4,3	0,06-3,3 ppm	--	(128)
Ftalaldehido bistiosemicarbazona	405	11000	3,0-4,5	--	50% DMF	(129)
1,2-Ciclohexanodiona bistiosemicarbazona	470 590	2870 1060	6,2-8,0 1,8-3,7	1,0-5,8 ppm 1,9-13,5 ppm	CHCl ₃	(129)
Metilgloxal bis(4-fenil- -3-tiosemicarbazona)	606	3000	1-10	--	60% DMF	(1)
Gloxal bis(4-fenil-3- tiosemicarbazona)	457 635	22500 3200	1,4-7,0 1,5-10	1-4 ppm 2,5-20 ppm	60% DMF 60% DMF	(*)

(*) Esta Memoria

TABLA 65

REPRODUCIBILIDAD DEL PROCEDIMIENTO RECOMENDADO PARA EL SISTEMA Pd(II)-GBPT A pH 2,5-3,0
Pd(II) = 2 ppm

	λ (nm)			
	450 nm	457 nm	475 nm	550 nm
Rango (n)	0,414-0,425 (7)	0,416-0,427 (7)	0,360-0,370 (7)	0,030-0,032 (7)
\bar{X}	0,421	0,423	0,366	0,031
S_d	$4,2 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$
S_s (%)	0,98	0,96	0,93	0,02

casos inferiores al 3%.

V.13.2.- Estudio de las interferencias

Se ha realizado un estudio de las interferencias que muestra el procedimiento espectrofotométrico de determinación de paladio a pH próximo a 2 y medido a 457 nm, con concentraciones de paladio del orden de 1 y 0,5 ppm. y cantidades variables de iones extraños (Tabla 66).

I^- , F^- , SCN^- , bicina, tartrato y AEDT en cantidades elevadas no interfieren el desarrollo del color. Veinticuatro veces más de Rh(III), 20 de Ir(III) o 300 de Re(VI) causan un error inferior al 5% en el desarrollo de la coloración.

En presencia de tiosulfato sódico como agente enmascarante, puede determinarse paladio en presencia de 10 veces más de Ag(I) y de 25 veces más de Au(III). El sulfocianuro potásico también permite enmascarar la acción de pequeñas cantidades de Ag(I) y de Au(III), aunque con mayor dificultad (Tabla 67).

Aunque no se han estudiado a fondo las interferencias debidas a la presencia de los iones de transición comunes, es de esperar en este caso un comportamiento de los mismos análogo al encontrado a pH próximo a 2 cuando se medía la absorbancia a 635 nm.

El método se encuentra libre de la interferencia debida al aluminio y se ha aplicado con éxito a la determinación de paladio en catalizadores de Pd-Al₂O₃.

V.13.3.- Determinación de paladio en catalizadores de Pd-Al₂O₃

La determinación de paladio en catalizadores se ha realizado según el procedimiento previamente descrito. Las muestras de los catalizadores utilizados (Pd-Al₂O₃ y Pd-1/8 Al₂O₃) se han disuelto como se explica con detalle en la página 225. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 68. Asimismo, se ha realizado un estudio comparativo de los resultados obtenidos en el método propuesto en esta Memoria con los del método de la 1-saliciliden-5-(2-piridil-metiliden)isotiocarbohidracida. (130)

Como se indica en la Tabla 69, ambos métodos conducen a resultados idénticos.

TABLA 66

ESTUDIO DE LAS INTERFERENCIAS DEL SISTEMA Pd(II)-GBPT A pH PROXIMO A 2
Pd(II) = 1 ppm

Ión extraño	Pd hallado ppm	Error %
500 ppm I ⁻	1,02	2,0
500 ppm F ⁻	0,98	-2,0
1000 ppm tartrato	0,96	-4,0
20000 ppm bicina	0,98	-2,0
4000 ppm bicina	1,02	2,0
500 ppm SCN ⁻	1,02	2,0
1000 ppm SCN ⁻	0,94	-6,0
0,5 ml S ₂ O ₃ ²⁻ 0,1M	1,01	1,0
0,5 ml S ₂ O ₃ ²⁻ 0,1M (a)	1,00	0,0
1,0 ml S ₂ O ₃ ²⁻ 0,1M (a)	0,99	-1,0
100 ppm Al(III)	1,00	0,0
100 ppm Cr(III)	1,02	2,0
0,5 ml AEDT 0,1M	0,97	-3,0
Pd(II) = 0,5 ppm		
24 ppm Rh(III)	0,48	-4,0
20 ppm Ir(III)	0,52	4,0
300 ppm Re(VII)	1,00	0,0

(a) Calentando la muestra

TABLA 67

ELIMINACION DE INTERFERENCIAS UTILIZANDO AGENTES ENMASCARANTES

Pd(II) = 1 ppm

Ión extraño ppm	Pd hallado ppm	Error
1000 ppm de SCN ⁻		
10 Au(III)	1,04	4,0
0,7 ml de S ₂ O ₃ ⁼ 0,1M		
10 Ag(I) (a)	1,02	2,0
25 Ag(I) (a) (b)	1,20	20,0
10 Au(III) (a)	0,98	-1,7
25 Au(III) (a)	0,99	-1,0
0,5 ml de AEDT 0,1M		
50 Fe(III) (c)	1,00	0,0
2,5 Ni(II) (c)	1,10	10,0

(a) Muestra calentada

(b) Muestra filtrada

(c) Muestra medida frente a blanco con interferencia.

TABLA 68

DETERMINACION DE PALADIO EN CATALIZADORES (Pd-Al₂O₃)

Catalizador	Contenido de Pd (%)	Pd encontrado (%)	Valor medio \pm Sd
Paladio sobre Al ₂ O ₃	1	1,07	1,06 \pm 0,01
		1,07	
		1,05	
Paladio sobre bolas de Al ₂ O ₃ de 1/8 pulgadas	0,5	0,496	0,492 \pm 0,012
		0,490	
		0,490	

TABLA 69

COMPARACION DE RESULTADOS OBTENIDOS EN LA DETERMINACION DE PALADIO EN CATALIZADORES

Método A: Glioxal bis(4-fenil-3-tiosemicarbazona)

Método B: 1-saliciliden-5-(2-piridil-metiliden)isotiocarbohidracida

Catalizador (% Pd)	Valor medio		F _{exp.} = V _A /V _B	t _{exp.} = $\frac{\bar{X}_a - \bar{X}_b}{Sd}$
	A	B		
Pd sobre Al ₂ O ₃ (1)	1,06 ± 0,01	1,04 ± 0,01	1,00	2,000
Pd sobre 1/8 Al ₂ O ₃ (0,5)	0,492 ± 0,03	0,482 ± 0,012	5,65	0,995

$$Sd = \sqrt{\frac{V_t}{n_a} + \frac{V_t}{n_b}}$$

$$V_t = \frac{\sum (X_a - \bar{X}_a)^2 + \sum (X_b - \bar{X}_b)^2}{(n_a - 1) + (n_b - 1)}$$

Valor tabulado de F para un nivel de confianza del 95% = 19

Valor de t en la tabla de Fisher para un nivel de confianza del 95% = 2,776

La determinación espectrofotométrica de Pd(II) a nivel de trazas es uno de los problemas más ampliamente estudiados en la literatura analítica. Un reciente estudio, así como una serie de trabajos previos sobre el tema, han sido publicados por Morelli (131). Sin embargo, la mayor parte de los reactivos propuestos requieren extracción con solventes, o bien un calentamiento de las soluciones para la obtención del máximo desarrollo del color. Los métodos propuestos en esta Memoria ofrecen las ventajas de sencillez, selectividad y un amplio rango de pH de trabajo para la determinación de paladio, sin necesidad de extracción o calentamiento, siendo la absorbancia de las muestras estable durante horas.

CAPITULO VI.- DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA
DE COBRE(II) CON GBPT.

Cuando se mezclan soluciones diluidas de Cu(II) con soluciones de GBPT en dimetilformamida se observa en todos los medios de pH la inmediata aparición de una coloración naranja-rojiza. El presente Capítulo de esta Memoria está dedicado al estudio del sistema Cu(II)-GBPT, con objeto de aclarar la naturaleza de los fenómenos que inciden sobre la formación de la reacción coloreada, con vista a la puesta a punto de un método espectrofotométrico de determinación de trazas de cobre.

VI.1.- ESPECTRO DE ABSORCIÓN Y EFECTO DEL pH.

El espectro de absorción del sistema Cu(II)-GBPT se muestra en la Figura 90, en donde se observa que posee dos máximos de absorción, uno principal situado a unos 410 nm, y otro secundario hacia 513 nm, en donde la absorbancia debida al reactivo es despreciable desde el punto de vista práctico, y un hombro, este último a unos 555 nm. En el estudio de dicho sistema no se tendrá en cuenta el máximo de absorción principal dada la intensa solapación con el blanco de reactivo. En el Capítulo IV se vió que cuando el pH se ajustaba con ácido clorhídrico la absorbancia del sistema Cu(II)-GBPT era constante en el rango de pH 2,2 a 7,4. En la Tabla 70 se muestran los datos referentes a la curva A-pH del complejo objeto de estudio.

Por debajo de pH 2,2 la absorbancia del sistema Cu(II)-GBPT comienza a bajar independientemente del ácido empleado en el desarrollo del color: HCl, HNO₃, CCl₃-COOH, H₂SO₄ o HClO₄, tal como puede verse en la Figura 91.

Ahora bien, dada la fuerte interferencia que ejerce el ión Cu(II) en la determinación espectrofotométrica de paladio se ha realizado un estudio detallado del efecto que el pH ejerce sobre la formación del sistema Cu(II)-GBPT. En la Figura 92a se recogen los espectros de diversas muestras a las que se añadieron distintas cantidades de HCl 9M. Se observa que aún cuando las curvas 1 y 2 intersectan en un punto, conforme la acidez del medio aumenta los espectros dejan de pasar por él. Aparentemente, aunque en medios muy ácidos no se produce la destrucción total de la coloración, la formación de cloro complejos de cobre ejerce un efecto negativo sobre la medida de la absorbancia.

Cuando se utiliza ácido sulfúrico 9N para ajustar la acidez del medio la muestra de pH próximo a 2, así como las que contienen 1 y 3 ml de H₂SO₄ intersectan en los puntos de 487 y 438 nm (Figura 92b). Una situación análoga se produce cuando se emplea ácido perclórico en lugar de ácido sulfúrico. Por esta razón, se han medido también las absorbancias del sistema Cu(II)-GBPT a 487 nm, comprobándose que la zona de pH óptimo se extiende por debajo de pH 1,0 (ácido sulfúrico) o hasta pH 1,0 (ácido perclórico) a esta longitud de onda (Figura 91).

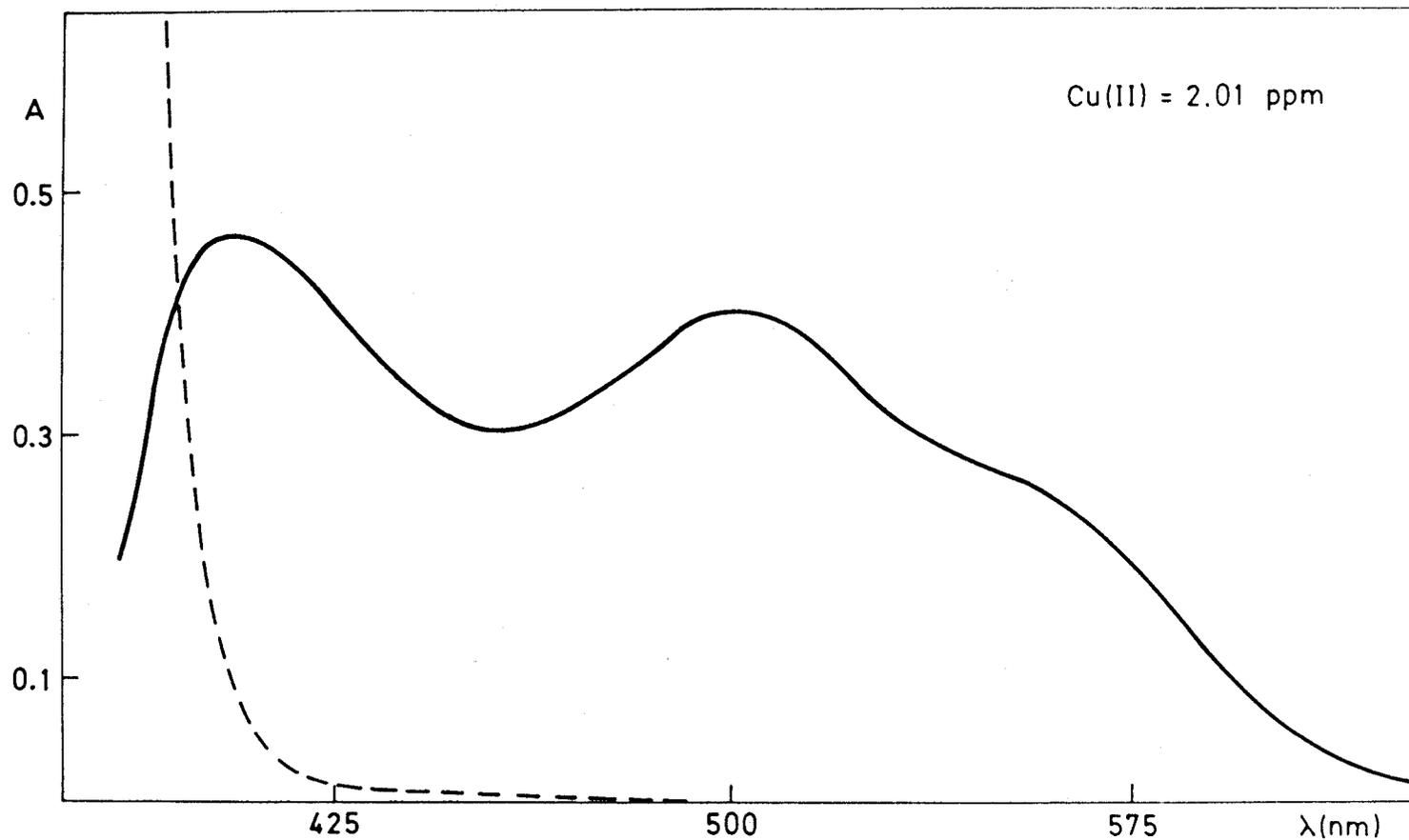


FIGURA 90 .- Espectro de absorción del sistema Cu(II)-GBPT.
A trazos, blanco de reactivō.

TABLA 70

INFLUENCIA DEL pH SOBRE LA ABSORBANCIA DEL SISTEMA Cu(II)-GBPT

pH/ λ (nm)	410	513	555
1,36	1,098	0,381	0,202
1,53	1,009	0,407	0,244
1,63	0,994	0,424	0,261
1,85	0,944	0,443	0,295
2,02	0,897	0,457	0,317
2,17	0,717	0,440	0,302
2,26	0,708	0,444	0,313
2,96	0,715	0,464	0,334
3,21	0,741	0,466	0,332
3,55	0,705	0,453	0,326
4,02	0,771	0,475	0,339
4,89	0,754	0,469	0,336
5,97	0,817	0,471	0,337
7,39	0,855	0,470	0,336
8,99	--	0,462	0,297
10,74	--	0,414	0,073
11,30	--	0,421	0,046

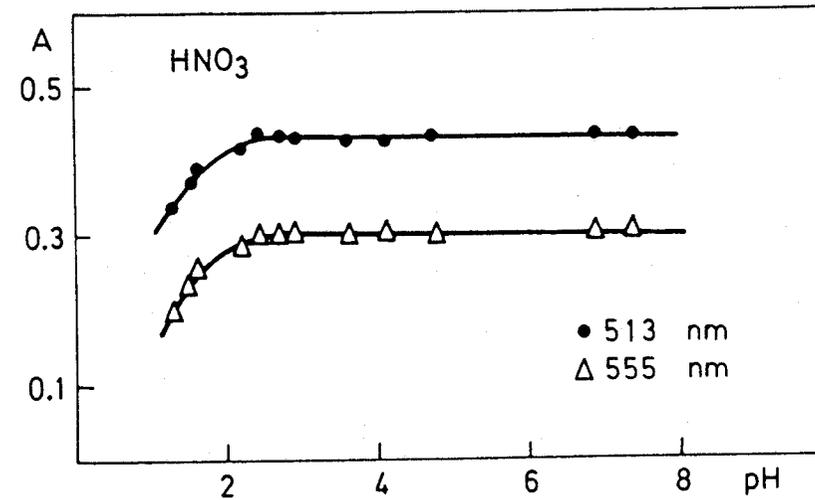
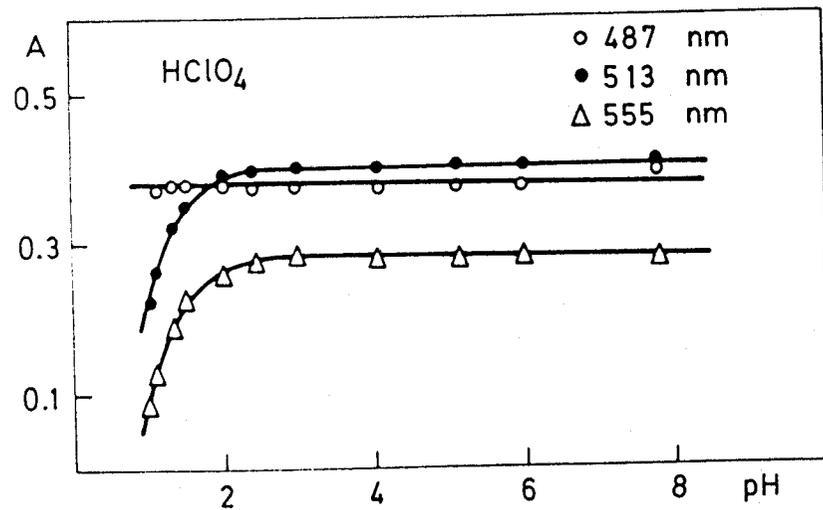
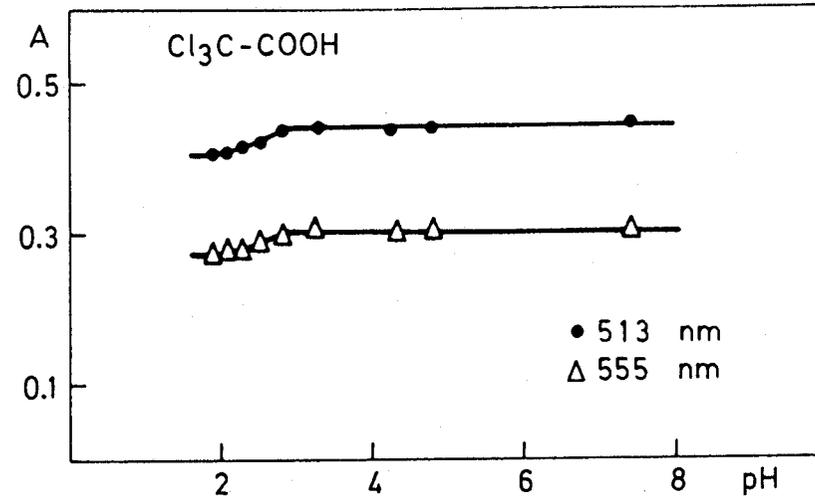
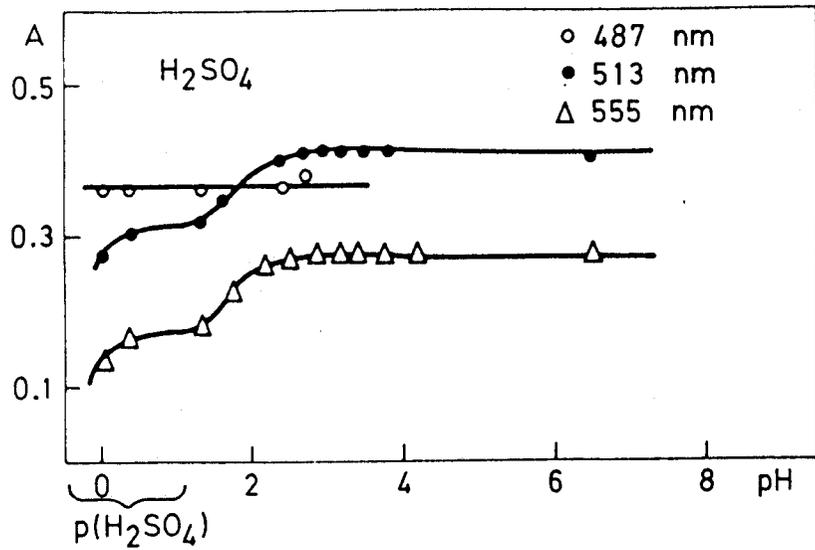


FIGURA 91.- Influencia de distintos ácidos sobre la absorbancia del sistema Cu(II)-GBPT.

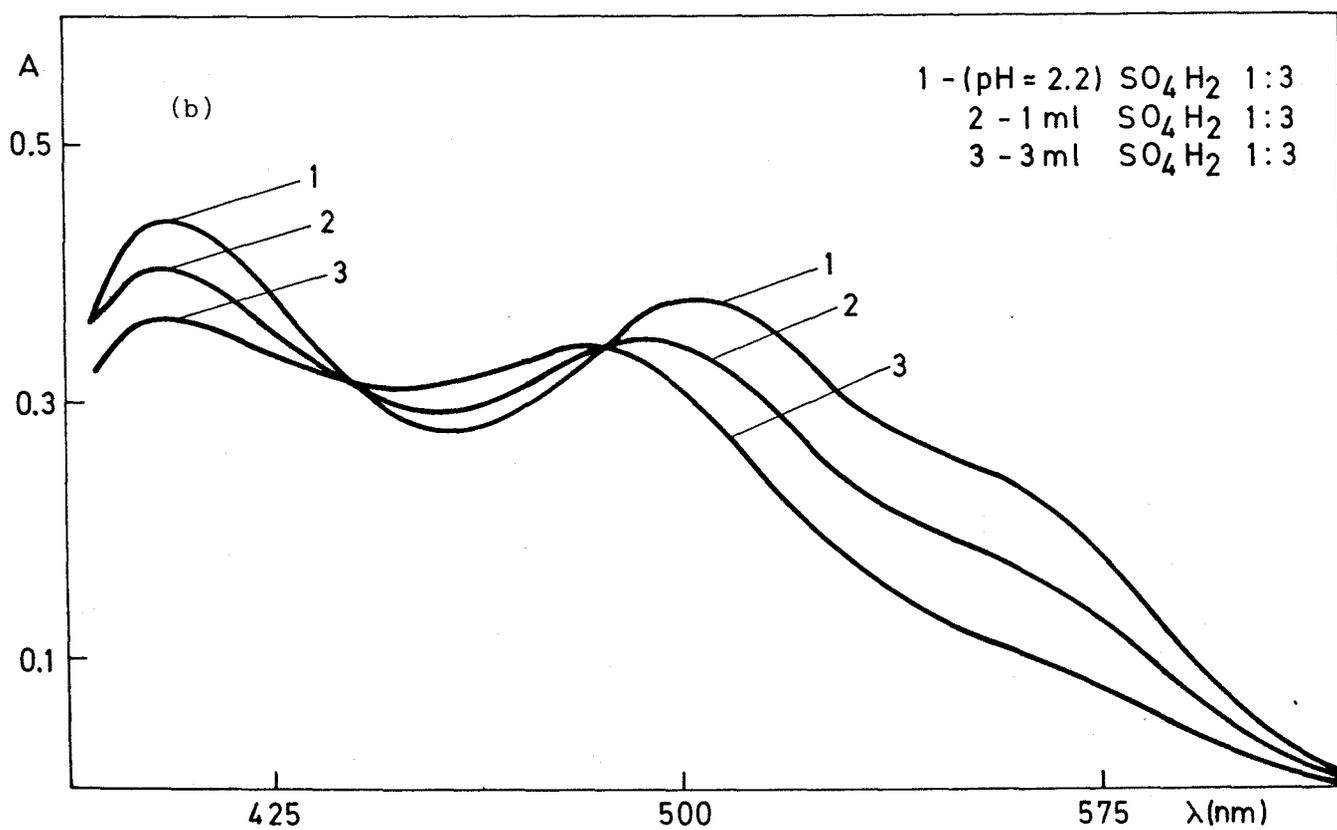
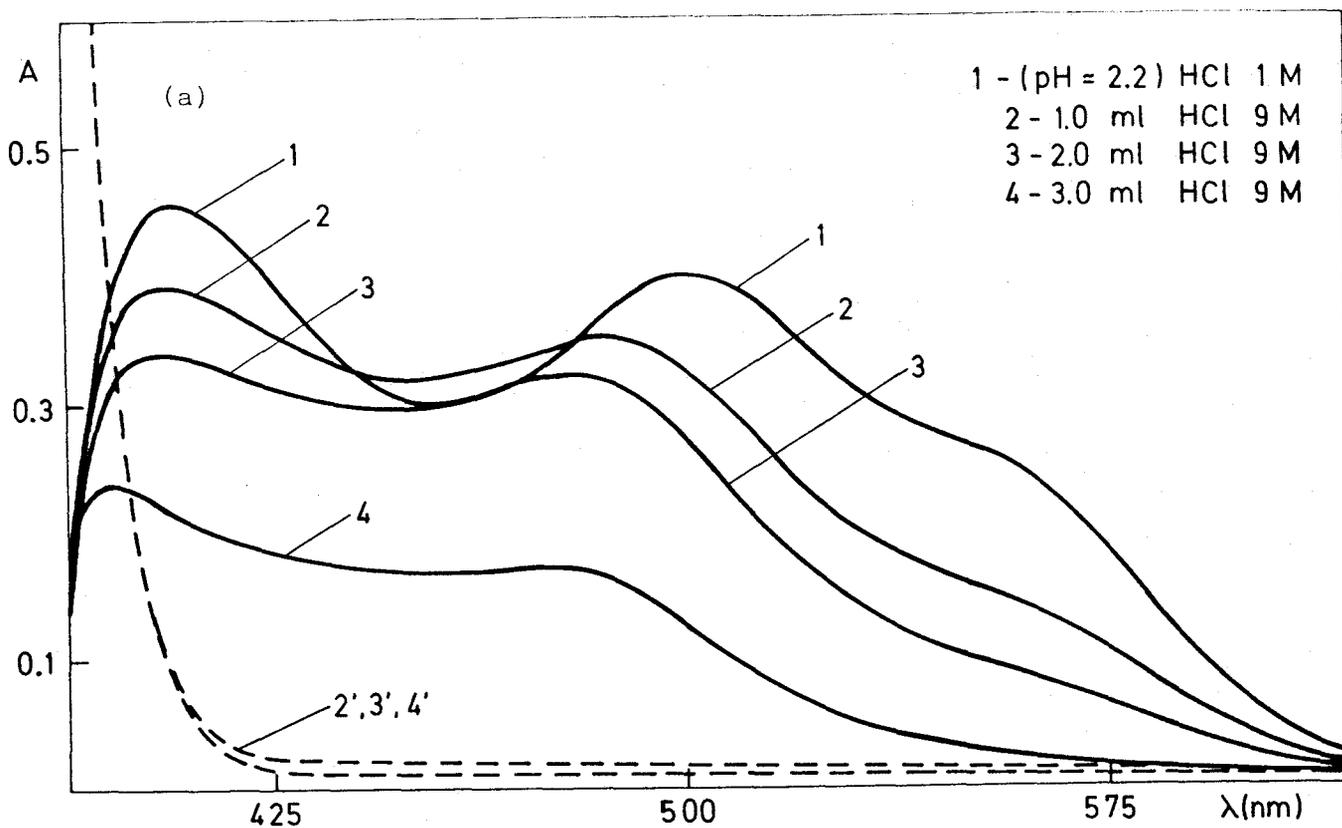


FIGURA 92 .- Espectros de absorción del sistema Cu(II)-GBPT. (a) En medio HCl. (b) En medio H_2SO_4 .

VI.2.- INFLUENCIA Y ELECCION DEL SOLVENTE.

La influencia del solvente sobre el sistema Cu(II)-GBPT se muestra en la Figura 93. La forma de los espectros en distintos medios: dimetilsulfóxido, dimetilformamida y dioxano, es análoga. Aunque la máxima absorbancia se consigue en el medio dimetilsulfóxido, se elige la dimetilformamida como solvente, debido a la mayor estabilidad del sistema en dicho medio. En la Tabla 71 se muestran las características espectrofotométricas del sistema Cu(II)-GBPT en los distintos solventes, así como los porcentajes de variación de la absorbancia en función del tiempo.

VI.3.- INFLUENCIA DE LA FUERZA IONICA.

Se ha ensayado el efecto que distintas cantidades de diversos electrolitos tales como KCl, KNO_3 , NaCH_3COOH y Na_2SO_4 ejercen sobre el desarrollo de la coloración naranja-rojiza, observandose que la influencia de la fuerza iónica es despreciable (Figura 94).

VI.4.- ORDEN DE ADICION DE LOS REACTIVOS.

Se han ensayado diversos ordenes de adición: Cu + GBPT + DMF + H_2O ; Cu + DMF + GBPT + H_2O ; Cu + H_2O + GBPT + DMF;....., no encontrandose diferencias significativas sobre el desarrollo de la coloración naranja-rojiza.

VI.5.- ESTABILIDAD.

Se ha seguido la variación de la absorbancia en función del tiempo (Tabla 72) de una serie de muestras que contenían de 0,25 a 5 ppm de cobre (n=10) encontrandose que durante la primera hora y media son estables -dentro de los límites del error experimental- las muestras que contienen de 0,25 a 5 ppm de cobre; las muestras que contienen de 0,25 a 2 ppm pueden considerarse estables al menos durante 24 horas, mientras que muestras conteniendo más de 2,5 ppm de cobre son estables durante las 7 primeras horas, una vez preparadas.

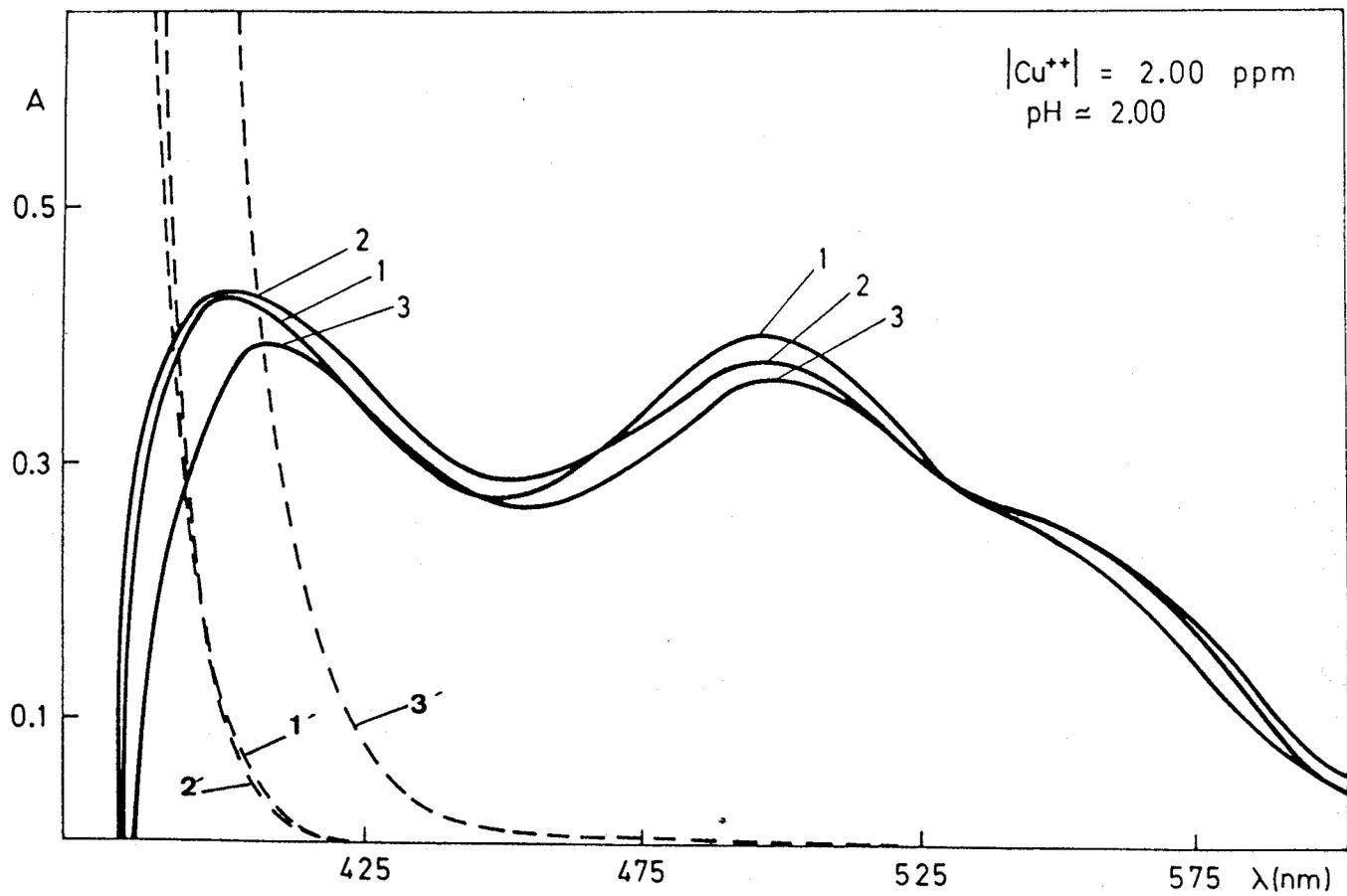


FIGURA 93.- Espectros de absorción del sistema Cu(II)-GBPT en distintos solventes orgánicos. 1.- Dimetilsulfóxido; 2.- Dimetilformamida; 3.- Dioxano.

TABLA 71

CARACTERISTICAS FOTOMETRICAS Y ESTABILIDAD DEL SISTEMA Cu(II)-GBPT EN DISTINTOS SOLVENTES ORGANICOS

Solvente	%	λ_{\max}	ϵ ($l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	% variación de absorbancia	
				2 h	24 h
Dimetilformamida	60	513	12500	0,0	2,4
		555*	8500	-1,2	3,6
Dimetilsulfóxido	52	514	13200	0,7	-11,6
		555*	8300	-1,6	-22,6
Dioxano	52	517	12100	-72,8	-93,2
		555*	8500		

(*) Hombro

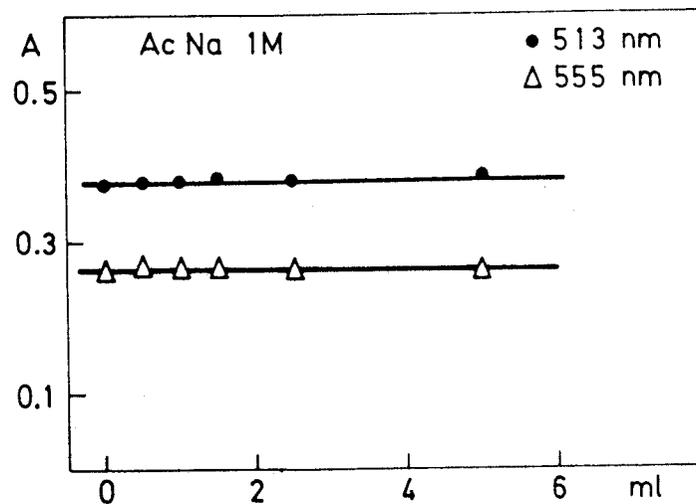
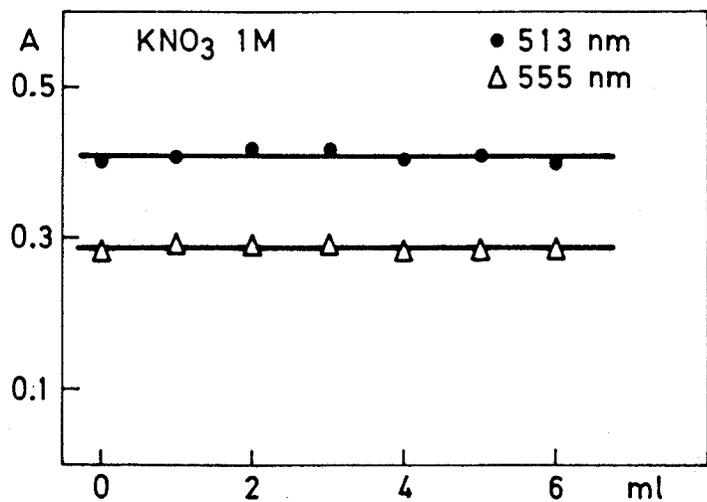
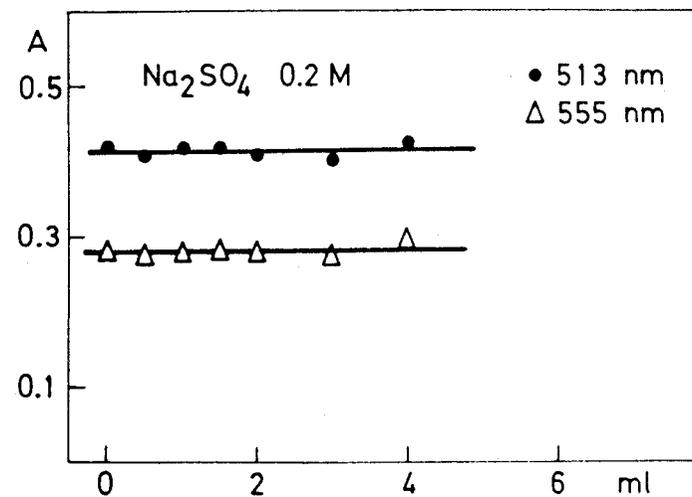
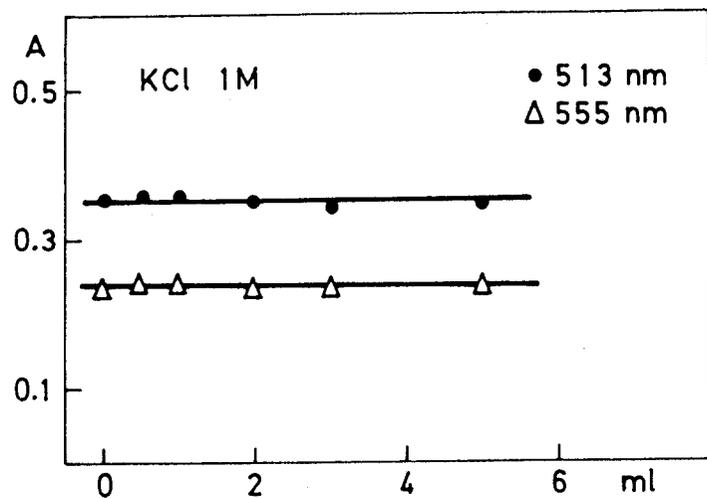


FIGURA 94.- Influencia de la fuerza iónica sobre el sistema Cu(II)-GBPT.

TABLA 72

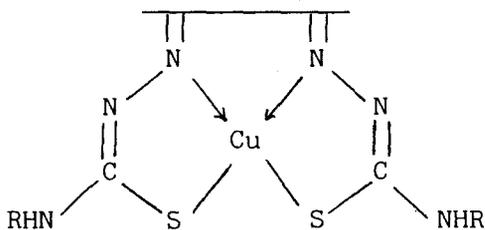
ESTABILIDAD DEL SISTEMA Cu(II)-GBPT

Cu(II) (ppm)	Absorbancia					
	15 min.	513 nm 1/2 hora	24 horas	15 min	555 nm 1/2 hora	24 horas
0,25	0,056	0,056	0,064	0,038	0,040	0,044
0,50	0,113	0,117	0,115	0,080	0,083	0,080
1,00	0,215	0,218	0,212	0,148	0,151	0,146
1,50	0,303	0,307	0,300	0,209	0,212	0,206
2,00	0,395	0,398	0,388	0,271	0,273	0,267
2,50	0,508	0,510	0,493	0,355	0,353	0,341
3,00	0,612	0,608	0,591	0,424	0,419	0,407
3,50	0,711	0,707	0,688	0,488	0,485	0,477
4,00	0,799	0,796	0,771	0,555	0,550	0,534
5,00	1,000	0,996	0,967	0,695	0,690	0,673

VI.6.- ESTEQUIMETRIA.

Un estudio de la estequiometría del complejo por los métodos de las variaciones continuas (Tabla 73) y de la razón molar (Tabla 74) revela, de una parte, que el complejo se encuentra escasamente disociado en un medio de pH aproximadamente igual a 3 , no siendo posible por tanto, evaluar su constante de formación a partir de las formas de las curvas, y de otra, que la razón en la que se combinan los reactivos es de 1:1 ión metálico a ligando (Figura 95). Análogos resultados se obtienen a pH más elevado (Figura 59).

De acuerdo con anteriores trabajos y con el caracter neutro del quelato de cobre, proponemos la siguiente estructura, análoga a la propuesta para el complejo 1:1 de Pd(II)-GBPT.



Al contrario de lo que le ocurría al sistema Cu(II)-BBPT aquí no se observa la formación del complejo 2:1 cobre a reactivo.(132)

TABLA 73
 ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO Cu(II)-GBPT POR EL METODO
 DE LAS VARIACIONES CONTINUAS
 (pH aproximado de 3)

ml de Cu $3,98 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	ml de GBPT $3,98 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	Absorbancia	
		513 nm	555 nm
0,5	5,5	0,108	0,076
1,0	5,0	0,209	0,146
1,5	4,5	0,323	0,227
2,0	4,0	0,410	0,285
2,5	3,5	0,540	0,376
3,0	3,0	0,582	0,405
3,5	2,5	0,480	0,333
4,0	2,0	0,389	0,271
4,5	1,5	0,284	0,199
5,0	1,0	0,194	0,135
5,5	0,5	0,101	0,074

TABLA 74
ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO Cu(II)-GBPT POR EL METODO
DE LA RAZON MOLAR
(pH aproximado de 3)

Razón GBPT/Cu	Absorbancia	
	513nm	555nm
0,25	0,116	0,096
0,50	0,221	0,177
0,74	0,331	0,272
0,98	0,431	0,355
1,21	0,469	0,392
1,47	0,457	0,381
1,96	0,474	0,391
2,95	0,463	0,381
3,93	0,444	0,386

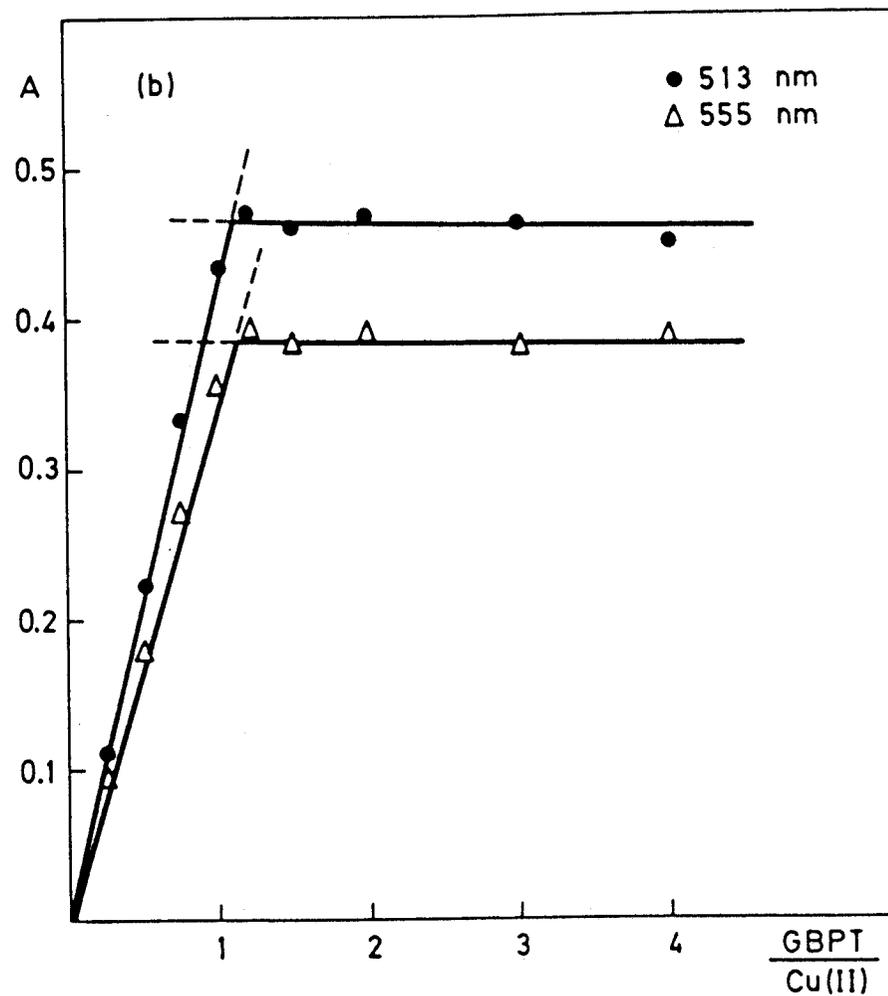
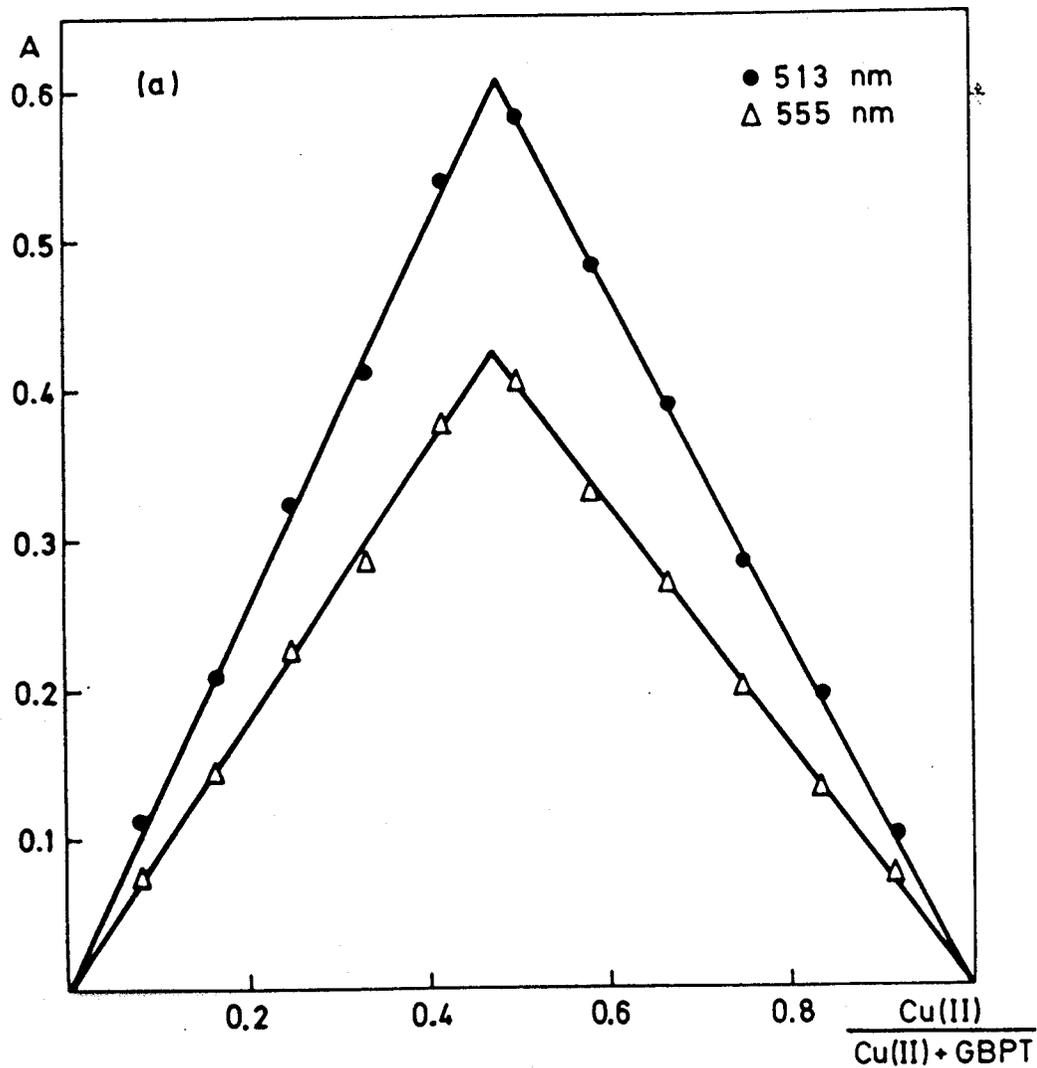


FIGURA 95.- Determinación de la estequiometría del complejo Cu(II)-GBPT. (a) Método de las variaciones continuas $\text{Cu(II)} + \text{GBPT} = 3,98 \cdot 10^{-4}$. (b) Método de la razón molar. $\text{Cu(II)} = 2,18$ ppm. pH aproximado 3

VI.7.- PROCEDIMIENTO RECOMENDADO PARA LA DETERMINACION DE COBRE

Por todo lo expuesto anteriormente se propone el siguiente procedimiento para la determinación de cobre: en matraces aforados de 25 ml se pipetea un volumen de solución que contenga de 6 a 125 μg de cobre, se añaden unas gotas de ácido clorhídrico o sulfúrico diluido (pH final próximo a 2,2), 2 ml de GBPT al 0,1% en dimetilformamida, 13 ml de dimetilformamida y agua destilada hasta la señal de enrase, midiéndose a continuación la absorbancia de las muestras una vez homogeneizadas a 513 y 555 nm frente a un blanco de reactivo preparado de manera simultánea.

A partir de una curva de calibrado construida siguiendo las indicaciones recomendadas arriba, con cantidades conocidas de Cu(II) (0,5, 1,0, 2,0 3,0 y 4,0 ppm) se calcula el contenido de cobre en la solución problema.

VI.7.1.- Ley de Beer. Gráfico de Ringbom. Sensibilidad

El sistema Cu(II)-GBPT cumple la ley de Beer para concentraciones de cobre en el rango de 0,25 a 5,0 ppm tanto a 513 como a 555 nm. En la Tabla 75 se incluyen los resultados obtenidos en el trazado de una curva de calibrado típica. El rango de concentraciones para el cual el error fotométrico es mínimo, tal como se deduce del gráfico de Ringbom es de 1,5 a 4 ppm a 513 nm y de 1,5 a 5 ppm a 555 nm. (Figura 96). La sensibilidad expresada según Sandell es de $0,005 \mu\text{g cm}^{-2}$ a 513 nm y de $0,007 \mu\text{g cm}^{-2}$ a 555 nm.

Con objeto de comparación, en la Tabla 76 se incluyen las características fotométricas de otros sistemas Cu(II)-tiosemicarbazonas empleados con propósitos analíticos. Como regla general, puede decirse que el sistema Cu(II)-GBPT presenta una longitud de onda más favorable que los demás sistemas estudiados y un pH aparente de formación de la coloración más bajo y por tanto más apropiado. Esto último representa un ventaja sobre los reactivos de tipo cuproina (133). Aunque la

TABLA 75

LEY DE BEER DEL SISTEMA Cu(II)-GBPT

(pH aproximado de 2)

513 nm	555 nm
0.25	0.25
0.056	0.038
1.	1.
0.50	0.50
0.113	0.080
2.	2.
1.00	1.00
0.215	0.148
3.	3.
1.50	1.50
0.303	0.209
4.	4.
2.00	2.00
0.395	0.271
5.	5.
2.50	2.50
0.508	0.355
6.	6.
3.00	3.00
0.612	0.424
7.	7.
3.50	3.50
0.711	0.488
8.	8.
4.00	4.00
0.799	0.555
9.	9.
5.00	5.00
1.000	0.695
10.	10.
0.0100	0.0063
0.1984	0.1376
0.9998	0.9997
0.0505	0.0456
0.00035022	0.00022143

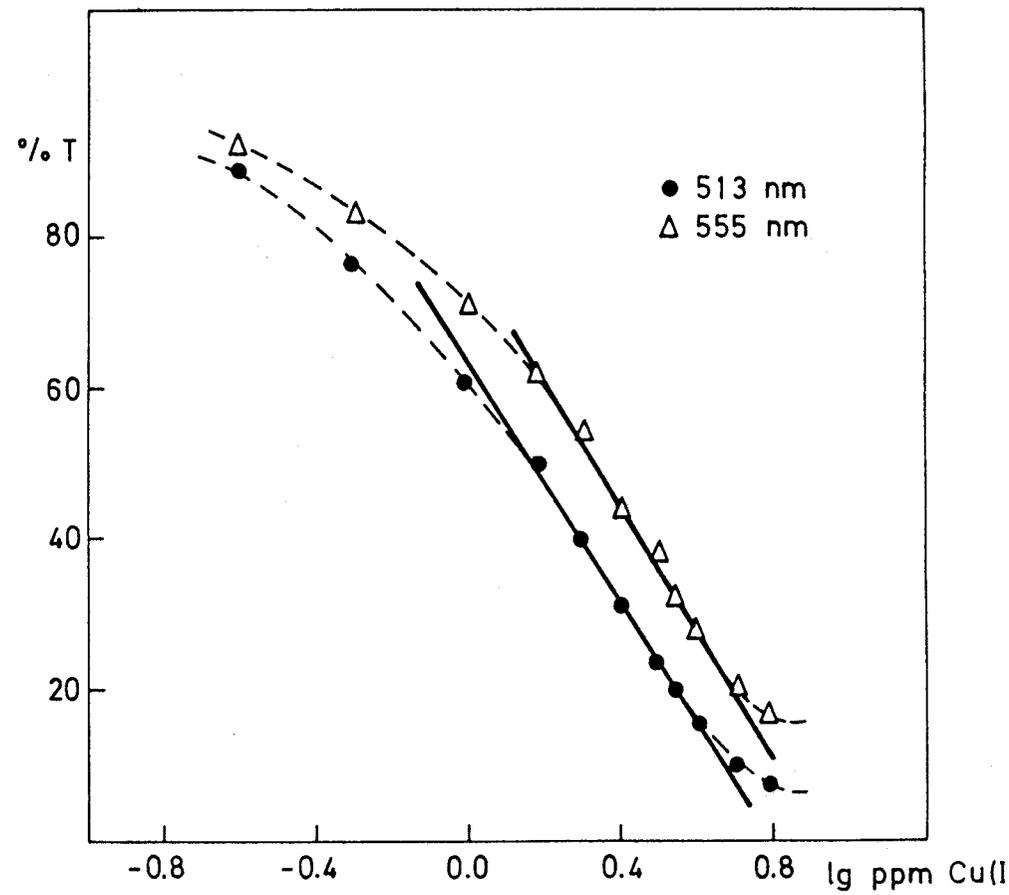
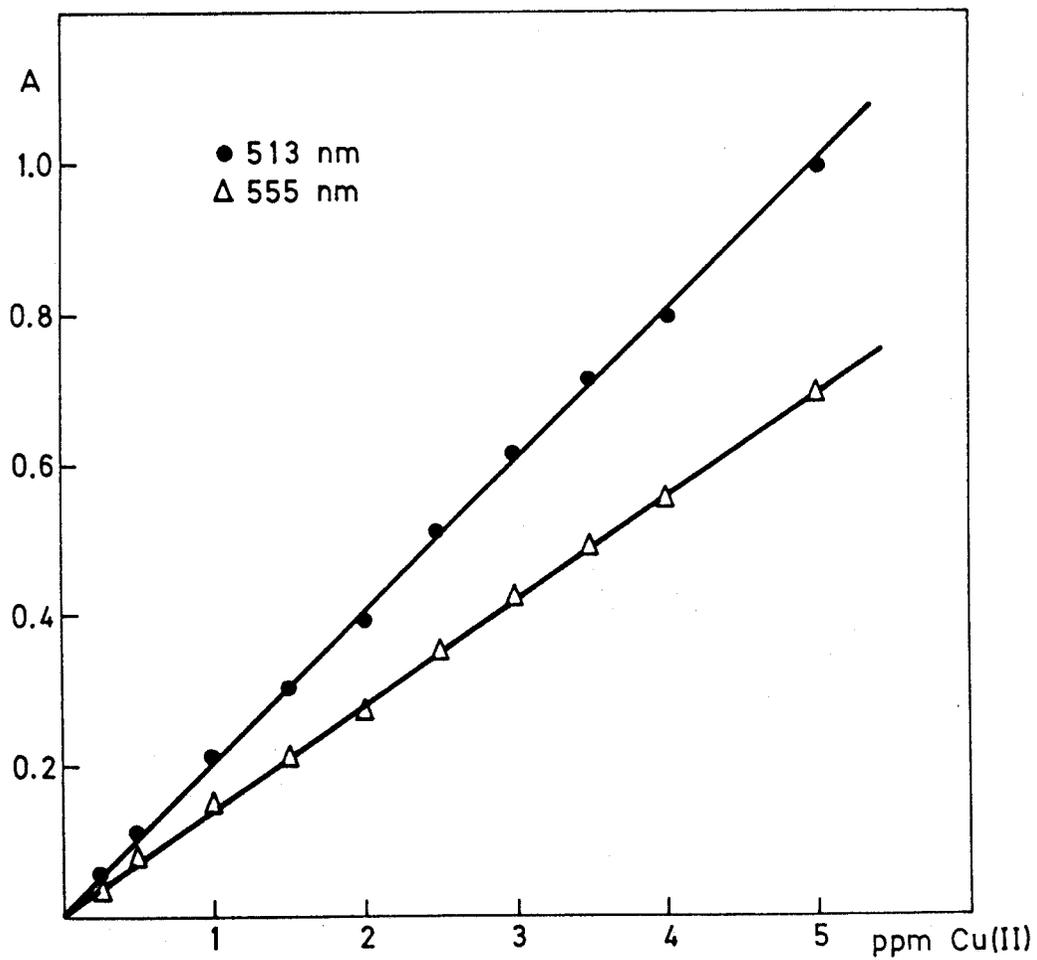


FIGURA 96 .- Ley de Beer y gráfico de Ringbom del sistema Cu(II)-GBPT.

TABLA 76

CARACTERISTICAS DE LOS COMPLEJOS DE COBRE DE REACTIVOS DEL TIPO TIOSEMICARBAZONAS

Reactivo (medio)	λ (nm)	ϵ ($l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	pH óptimo	Ref.
Biacetil mono tiosemicarbazona	410	6350	4,95	(134)
Biacetilmonoxima tiosemicarbazona	345	10600	10,4 $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$	(135)
Biacetilmonoxima feniltiosemicarbazona	385	14400	AcH-AcNa	(136)
2,4-Dihidroxibenzaldehido tiosemicarbazona	300 374	--	2,5-3,8	(137)
Salicilaldehido tiosemicarbazona	630	--	2,5-3,5	(138)
Picolinaldehido tiosemicarbazona	410	6300	8,9-10,7	(139)
Picolinaldehido feniltiosemicarbazona	400	23500	8,5-10	(140)
Tiofenaldehido tiosemicarbazona (CHCl_3)	372	39000	4,5-8,2	(141)

TABLA 76 (continuación)

Reactivo (medio)	λ (nm)	ϵ (1 mol ⁻¹ cm ⁻¹)	pH óptimo	Ref.
Bipiridilglioxal tiosemicarbazona	390	9550	7-9 4,8	(44)
β -Ionona tiosemicarbazona	380 400	17000	4,5-5,2	(142)
1,2-Ciclohexanodiona ditiosemicarbazona (20% DMF)	467	5700	3,8-10	(143)
Biacetil difeniltiosemicarbazona (60% DMF)	485 530	12700 8260	1,8-11,9	(132)
Glioxal bis (4-fenil-3-tiosemicarbazona) (60% DMF)	513 555	12600 8700	2,2-7,4	(*)

(*) Esta Memoria

sensibilidad lograda con otros sistemas es mayor, la longitud de onda de máxima absorción de éstos cae por debajo de 450 nm. Por otro lado, no hay necesidad de extraer la coloración, lo que representa una ventaja también sobre los reactivos de tipo dietilditiocarbamatos.

La sensibilidad de la reacción es razonablemente elevada si se le compara con los derivados de la fenantrolina utilizados en la determinación espectrofotométrica de cobre, tales como neocuproina o batocuproina (Tabla 77), o con los derivados de la 2,2-quinoleina o del tipo quinoxalina con el grupo específico del cobre (144) cuyas absortividades molares oscilan entre 2700 y 6500.

TABLA 77
(145 y 146)

Reactivo	λ (nm)	ϵ ($l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
Cuprizona	590	14000
Ditioxamida	400	10000
Batocuproina	460	12600
2,2'-Biquinoleina	546	6300
Neocuproina	457	7600
Dietilditiocarbamato sódico	436	16000

VI.7.2.- Reproducibilidad de los resultados

Se ha realizado un estudio de la precisión de los resultados a cinco niveles diferentes de concentración, preparándose para ello series de siete muestras conteniendo 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 y 2,5 ppm, respectivamente (Tabla 78). El análisis estadístico de los resultados obtenidos indica que la desviación estandar relativa expresada en porcentaje es inferior en todos los casos al 3%, estando el intervalo de concentraciones de 0,5 a 2,5 ppm incluido en el rango de aplicación del método.

VI.7.3.- Interferencias

Se ha realizado un estudio sobre el efecto que la presencia de iones extraños ejerce sobre el desarrollo de la coloración naranja-rojiza debida al complejo Cu(II)-GBPT. Los cationes se han añadido hasta un máximo de 100 ppm y los aniones se han probado generalmente hasta un nivel de 1000 ppm.

La selectividad que muestra el procedimiento recomendado es excelente.

En la Tabla 79, se muestra la influencia de los iones extraños sobre el sistema Cu(II)-GBPT.

Cantidades superiores a 1000 ppm de citrato, tartrato, $C_2O_4^{=}$, F^- , $B_4O_7^{=}$, PO_4^{3-} , Cl^- , Br^- o bicina causan una interferencia en el desarrollo de la coloración inferior al 3%. Cantidades elevadas de tiourea, tiosulfato o AEDT inhiben en cambio el desarrollo del color.

De entre los iones metálicos de transición comunes, Co(II) y Ni(II) producen las interferencias más pronunciadas. Los intentos realizados para anular la interferencia del Co(II) mediante la adición de $C_2O_4^{=}$, SCN^- o bicina han resultado infructuosos; esta última evita en cambio la interferencia producida por 25 ppm de Ni(II). La interferencia por 5 ppm de Co(II) en presencia de 100 ppm de AEDT es del orden del 5%.

Cantidades elevadas de ácido ascórbico (vitamina C) (100 ppm), vitamina B_6 (1000 ppm) o vitamina B_1 (500 ppm) se encuentran dentro de la tolerancia del método, por lo que se ha iniciado un estudio con objeto de determinar Cu(II) en preparaciones multivitamínicas. La selectividad del método es excelente si se la compara con la mostrada por otras tiosemicarbazonas propuestas para la determinación espectrofotométrica.

TABLA 78
PRECISION DE LOS RESULTADOS

ppm de Cu	λ (nm)	Rango de absorbancia	n	\bar{X}	S_d	S_r (%)
0,5	513	0,111-0,117	7	0,114	$1,9 \cdot 10^{-3}$	1,65
	555	0,077-0,081	7	0,079	$1,4 \cdot 10^{-3}$	1,74
1,0	513	0,208-0,221	7	0,215	$4,1 \cdot 10^{-3}$	1,90
	555	0,146-0,152	7	0,148	$2,4 \cdot 10^{-3}$	1,60
1,5	513	0,305-0,320	7	0,309	$5,3 \cdot 10^{-3}$	1,72
	555	0,209-0,220	7	0,211	$4,0 \cdot 10^{-3}$	1,90
2,0	513	0,399-0,411	7	0,406	$4,2 \cdot 10^{-3}$	1,03
	555	0,275-0,288	7	0,282	$4,6 \cdot 10^{-3}$	1,63
2,5	513	0,499-0,508	7	0,502	$3,1 \cdot 10^{-3}$	0,62
	555	0,344-0,350	7	0,347	$2,4 \cdot 10^{-3}$	0,68

TABLA 79
 ESTUDIO DE LAS INTERFERENCIAS DEL SISTEMA Cu(II)-GBPT
 (Cu(II) = 2,01 ppm; pH 2,2)

Ión extraño ppm	Relación ión extraño/Cu(II)	Pd hallado ppm	Error %
1000 Citrato	500	2,05	2,0
1000 $C_2O_4^{2-}$	500	2,03	1,0
1000 $B_4O_7^{2-}$	500	2,06	2,5
1000 F^-	500	2,04	1,5
1000 SCN^-	500	1,95	-3,0
100 SCN^-	50	2,05	2,0
1000 I^-	500	2,02	0,5
1000 Br^-	500	2,00	-0,5
20000 Bicina	10000	2,00	-0,5
1000 PO_4^{3-}	500	2,07	3,0
7000 Cl^-	3500	1,97	-2,0
3000 Cl^-	1500	1,98	-1,5
1500 Cl^-	750	2,03	1,0
700 Cl^-	350	2,04	1,5
<hr/>			
100 Be(II)	50	2,05	2,5
50 Be(II)	25	2,10	4,5
25 Be(II)	12,5	2,03	1,1
100 Mg(II)	50	2,01	0,0
100 Al(III)	50	2,04	1,5
50 Al(III)	25	2,01	0,0
100 Ca(II)	50	2,00	-0,5
100 Sr(II)	50	2,01	0,0

TABLA 79 (continuación)

Ión extraño ppm	Relación ión extraño/Cu(II)	Pd hallado ppm	Error %
50 Ga(II)	25	2,11	5,0
25 Ga(II)	12,5	2,01	0,0
25 In(III)	12,5	2,10	4,5
100 Sn(II)	50	2,03	1,1
50 Pb(II)	25	2,03	1,1
25 Bi(III)	12,5	2,04	1,5
50 Ti(IV)	25	2,08	3,5
25 Ti(IV)	12,5	2,06	2,5
100 Y(III)	50	2,07	3,0
50 Y(III)	25	2,08	3,5
25 Y(III)	12,5	2,07	3,0
5 V(V)	2,5	2,06	2,5
100 Cr(III)	50	2,15	7,0
50 Cr(III)	25	2,05	2,0
25 Cr(III)	12,5	2,07	3,0
100 Mo(VI)	50	2,15	7,0
50 Mo(VI)	25	2,04	1,5
100 W(VI)	50	2,00	-0,5
50 Mn(II)	25	2,11	5,0
25 Mn(II)	12,5	2,07	3,0
100 Fe(III)	50	2,03	1,0
100 Fe(II)	50	2,18	8,5
100 Zn(II)	50	2,03	1,0
100 Cd(II)	50	2,02	0,5
5 Hg(II)	2,5	2,23	11,0
50 As(III)	25	2,01	0,0
50 Se(IV)	25	2,01	0,0

-métrica de cobre. Dicha selectividad podría indudablemente aumentarse trabajando en un medio de pH más ácido a 487 nm, ajustado el pH con ácido sulfúrico o perclórico. La ley de Beer (Figura 97, Tabla 80) se cumple a 487 nm entre 1 y 5 ppm (1 ml de H_2SO_4 1:3/25 ml), siendo la media \pm desviación estandar de un conjunto de cinco muestras (rango de absorbancia igual a 0,367-0,372) de $0,369 \pm 2,1 \cdot 10^{-3}$, y la desviación estandar relativa expresada en porcentaje de 0,57.

Por todo lo expuesto en este Capítulo puede considerarse que efectivamente el sistema Cu(II)-GBPT se presta a la determinación selectiva de trazas de cobre en solución, en presencia de elevadas cantidades de Fe(III) y de otros elementos interferentes, por lo que la Glioxal bis(4-fenil-3-tiosemicarbazona, reactivo objeto de estudio de esta Memoria se propone como reactivo espectrofotométrico para llevar a cabo dicha determinación.

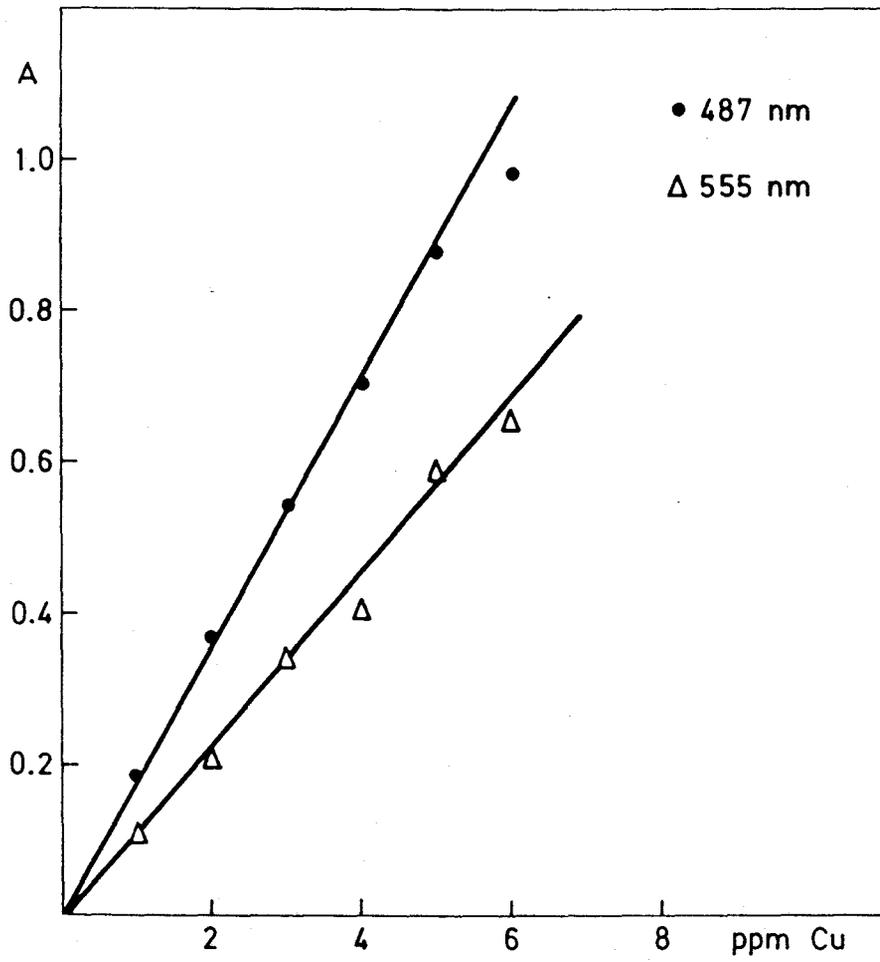


FIGURA 97 .- Ley de Beer del complejo Cu(II)-GBPT.
(1 ml de H_2SO_4 9N/25 ml).

TABLA 80

LEY DE BEER DEL SISTEMA Cu(II)-GBPT

(1 ml de H_2SO_4 9N/25 ml)

438 nm	487 nm
1.00	1.00
0.180	0.186
1.	1.
2.00	2.00
0.349	0.370
2.	2.
3.00	3.00
0.513	0.545
3.	3.
4.00	4.00
0.660	0.704
4.	4.
5.00	5.00
0.826	0.878
5.	5.
0.0247	0.0212
0.1603	0.1718
0.9998	0.9997
0.1541	0.1234
0.00012830	0.00017080
0.006540	0.007545
0.002068	0.002386
0.006859	0.007914
0.007164	0.008266

RESUMEN Y

CONCLUSIONES FINALES

- 1.- Las investigaciones realizadas en esta Memoria permiten concluir que la GBPT se muestra como un buen reactivo analítico. Aunque escasamente soluble en agua, sus soluciones en un medio mixto agua-dimetilformamida son estables. Las señales obtenidas en el espectro RMN son concordantes con la estructura de la GBPT, y el análisis de los espectros UV a distintos valores de pH, pone de manifiesto la existencia de dos equilibrios de ionización simultáneos.
- 2.- La curva A-pH presenta una discontinuidad en la zona de pH próximo a 6, lo que hace difícil la localización de la absorbancia límite correspondiente a la especie H_2R . Por otro lado, la absorbancia límite de la especie R también es desconocida. En el intervalo de longitudes de onda de 340 nm a 370 nm, las curvas A-pH muestran una forma sigmoide típica, mientras que a longitudes de onda superiores a 400 nm se hace patente el segundo equilibrio de desprotonación, alejándose las curvas A-pH de la forma característica correspondiente a los ácidos monopróticos.
- 3.- La aplicación de los métodos de Budesinsky y/o Coleman y col. permiten concluir que en un medio acuoso con un 60% de dimetilformamida existen únicamente, desde un punto de vista práctico, las especies absorbentes H_2R y HR de la GBPT en el intervalo de pH de 10,23 a 12,36, permitiendo esto la aplicación de los métodos gráficos de extrapolación lineal en la evaluación del pK_{a1} de la GBPT.
- 4.- La aplicación de los citados métodos conduce a los siguientes valores de pK_{a1} :

Rectas concurrentes.....	11,20 \pm 0,01
Rectas paralelas.....	11,20 \pm 0,02
Agren-Sommer.....	11,21 \pm 0,01
- 5.- El método de Ingman extendido por Asuero y col. aplicado a longitudes de onda inferiores a 400 nm conduce a un valor de pK_{a1} igual a 11,17 \pm 0,005, concordante con los obtenidos mediante los métodos gráficos de extrapolación lineal, y a valores de absorbancia límite de la especie H_2R compatibles con los elegidos a partir de

la forma de las curvas. Los valores obtenidos para A_{HR} son concordantes con los obtenidos a partir de los métodos gráficos.

- 6.- La aplicación del método de Thamer extendido por Asuero y col. a longitudes de onda superiores o iguales a 400 nm conduce a valores de $pK_{a1} = 11,15 \pm 0,02$ y $pK_{a2} = 13,24 \pm 0,03$. El valor de pK_{a1} obtenido por este método es ligeramente inferior al obtenido por los métodos gráficos.
- 7.- La GBPT se comporta como un reactivo general frente a los iones metálicos dando quelatos altamente estables de colores que oscilan entre el amarillo y el verde, de relaciones estequiométricas generalmente 1:1 y de variado comportamiento frente a los cambios de acidez en el medio. De especial relevancia son las reacciones que dan los iones Pd(II) y Cu(II) con la GBPT. El paladio forma un quelato verde que absorbe a elevadas longitudes de onda, donde no interfieren otros complejos GBPT-iones metálicos. El cobre forma un complejo naranja-rojizo estable, al igual que el de paladio, en medio ácido.
- 8.- El paladio forma con la GBPT un complejo 1:1 estable, que muestra dos máximos de absorción situados a unos 457 nm y 635 nm. Este hecho sugiere la posible utilidad de la GBPT para la determinación tanto selectiva (635 nm) como sensible (457 nm) de paladio. La zona óptima de pH del complejo verde se encuentra situada entre 1N y pH 10. El coeficiente de absortividad molar presenta un valor de $3,2 \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ y la ley de Beer se cumple entre 2,5 y 20 ppm. Se propone un procedimiento espectrofotométrico de determinación de trazas de paladio, cuya aplicación a la determinación del mismo en muestras de catalizadores conduce a la obtención de buenos resultados.
- 9.- Se ha realizado un estudio de la reacción Pd(II)-GBPT en la zona de 457 nm, obteniéndose resultados más o menos análogos a los obtenidos a concentraciones más elevadas de paladio. La ley de Beer se cumple entre 1 y 4 ppm. El coeficiente de absortividad molar del sistema Pd(II)-GBPT ($22500 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) es comparable a los obtenidos con otros reactivos de tipo tiosemicarbazona. El procedimiento que se recomienda para la determinación de paladio en este caso, se ha aplicado a dos catalizadores de Pd-Al₂O₃, ob-

-teniéndose resultados de una precisión análoga a los obtenidos en una investigación previa realizada por Rosales y col., no encontrándose diferencias significativas desde el punto de vista estadístico entre ambos procedimientos.

- 10.- El cobre (II) forma con la GBPT un quelato naranja-rojizo en el rango de pH 2,2-7,4, con un coeficiente de absorptividad molar de $12600 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ y $8700 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 513 nm y 555 nm, respectivamente, aptos para la determinación espectrofotométrica de trazas de cobre. La sensibilidad del método es comparable a la mostrada por otros reactivos de cobre considerados como clásicos, siendo asimismo, el método razonablemente selectivo. La zona óptima de pH puede extenderse hasta pH aproximadamente 1, trabajando en un medio ácido (HClO_4 o H_2SO_4) a 487 nm, longitud de onda a la que se presenta un punto isosbético en el sistema Cu(II)-GBPT.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1.- M.A. HERRADOR MORILLO, Estudio de la metilglioxal bis(4-fenil-3-tiosemicarbazona) como reactivo analítico espectrofotométrico. Tesis Doctoral. (en realización)
- 2.- A.G. ASUERO, Estudio de la bis(4-fenil-3-tiosemicarbazona) del diacetilo como reactivo analítico. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias. Universidad de Sevilla. 1976.
- 3.- J.M. CANO PAVON, Microchem. J. 16, 155-163 (1981).
- 4.- A.G. ASUERO, Microchem. J. 26, 527-556 (1981).
- 5.- M.M. RODRIGUEZ, Estudio de las 2-piridilhidrazonas derivadas del diacetilo y de la diacetilmonoxima como reactivos analíticos. Determinación espectrofotométrica de cobalto, zinc, cobre y níquel con la diacetil mono(2-piridil)hidrazona. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias. Universidad de Málaga. 1981.
- 6.- M.J. NAVAS, Estudio de algunas bases de Schiff derivadas de la biacetilmonoxima como reactivos analíticos espectrofotométricos. Tesis Doctoral. Facultad de Farmacia. Universidad de Sevilla. 1985.
- 7.- J.L. JIMENEZ TRILLO, Estudio de algunas acetil, benzoil y salicilhidrazonas derivadas del glioxal, metilglioxal, biacetilo y biacetilmonoxima. Tesis Doctoral. (pendiente de lectura).
- 8.- M.L. MARQUEZ, Estudio de las monopiridilhidrazonas del fenilglioxal y del dipiridilglioxal como reactivos analíticos espectrofotométricos. Tesis Doctoral. (en realización).
- 9.- L.Z. TSCHUGAEFF, Ber. 2520-2522 (1905).
- 10.- B. EGNEUS, Talanta 19, 1385-1419 (1972).
- 11.- R.B. SINGH, B.S. GARG y R.P. SINGH, Talanta 26, 425-444 (1979).
- 12.- P. KRUMHOLZ, J. Amer. Chem. Soc. 75, 2163-2166 (1953).
- 13.- F. FEIGL, "Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions", Academic Press, New York, 1949, p. 209.
- 14.- W. KUESTER, Z. Physiol. Chem. 155, 157 (1926).

- 15.- V.M. PESHKOVA y E.Y. GAILIS, Vestrik MGU, Khimiya, 3, 61 (1948).
- 16.- G.H. AYRES y J.B. MARTIN, Anal. Chim. Acta, 35, 181-189 (1966).
- 17.- N. MASUDA y M. KAJWARA, Bunseki Kagaku 17, 1353-1358 (1968).
- 18.- F. FEIGL, Ind. and Eng. Chem. Analyt. Edic. 8, 401-410 (1936).
- 19.- C.V. BANKS, Analytical Chemistry 1962, Proc. Intern. Symp. Birmingham 1962, Ed. Ph. W. West, A.M.G. MacDonald, y T.S. West, Elsevier, Amsterdam 1963, 131-144.
- 20.- F. FEIGL, Anal. Chem. 21, 1298-1913 (1949).
- 21.- F.J. WELCHER, "Organic Analytical Reagents", D. Van Nostrand, New York, 1947.
- 22.- E.B. SANDELL, "Colorimetric Determination of Traces of Metals". Wiley-Interscience, New York, 3^a ed. 1959.
- 23.- E. BAYER, Ber. 87, 396 (1957).
- 24.- E. BAYER, Chem. Ber. 90, 2325-2338 (1957).
- 25.- F. FEIGL y D. GOLDSTEIN, Z. Anal. Chem. 163, 30 (1958).
- 26.- D. GOLDSTEIN y C. STARK-MAYER, Anal. Chim. Acta. 19, 437-439 (1958).
- 27.- J. DREWRY, Analyst 87, 827 (1962).
- 28.- I. COMMISSION, Pure Appl. Chem. 8, 23 (1964).
- 29.- P.W. WEST y J. DIFFEE, Anal. Chim. Acta, 25, 399-402 (1961).
- 30.- D. GOLDSTEIN, Anal. Chim. Acta. 21, 339-340 (1959).
- 31.- M.M. OSMAN, Fresenius Z. Anal. Chem. 284, 43 (1977).
- 32.- P. DUSEK y B.A. SEDLACEK, Z. Lebensm.-Untersuch-Forsch 129, 267-272 (1966).
- 33.- H.C. MEHRA, Z. Anal. Chem. 282, 219 (1976).
- 34.- E. BAYER y H. MOLLINGUER, Angew. Chem. 71, 426-428 (1959).
- 35.- J.R.W. KERR, Analyst 85, 867-870 (1960).
- 36.- F. UMLAND y K. MECKENSTOCK, Angew. Chem. 72, 324 (1960).
- 37.- F. UMLAND y K. MECKENSTOCK, Z. Anal. Chem. 176, 96-110 (1960).

- 38.- N. OI, *Bunseki Kagaku* 9, 770-773 (1960).
- 39.- E. BAYER, *Hua. Hsüeh Tung Pao* 3, 139-142 (1960).
- 40.- K.T. WILLIAMS J.R. WILSON, *Analyt. Chem.* 33, 244-245 (1961).
- 41.- M.A. LEONARD, *J. Pharm. Pharmacol.* 14, 635-655 (1962).
- 42.- C.W. MILLIGAN y F. LINDSTROM, *Anal. Chem.* 44, 1822-1829 (1972).
- 43.- D.J. LEATHER, *Diss. Abstr. Int. B* 35, 65(1974).
- 44.- J.M. LOPEZ BAHAMONDE, *Aplicaciones analíticas de la ditiosemicarbazona del dipiridilglioxal. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias. Universidad de Sevilla. (1972).*
- 45.- H. JADAMUS, Q. FERNANDO y H. FREIZER, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 3056-3059 (1964).
- 46.- E. BAYER, *U.S. Pat.* 2, 947, 768, 2 Agosto 1960, C.A. 457 f (1961).
- 47.- E. BAYER, *Angew Chem.* 73, 659 (1961).
- 48.- W.P. GH'I, S.W. CHANG y M.C. HSU, *Acta Chim. Sin.* 31, 179-181 (1965).
- 49.- S. THABET y O. TABIBIAN, *Anal. Chim. Acta* 34, 231-232 (1966).
- 50.- H.C. MEHRA, *Z. Anal. Chem.* 285, 262 (1977).
- 51.- E. SAWICKI y W. ELBERT, *Talanta* 5, 63 (1960).
- 52.- S. GLASSTORE y A. HICKLING, *J. Chem. Soc.* 824 (1936).
- 53.- F. BECKE y O. GROSS, *Z. Anal. Chem.* 147, 9-12 (1955).
- 54.- F. FEIGL, "Spot Test in Organic Analysis" 7ª ed., Elsevier, Amsterdam, (1966).
- 55.- E. SAWICKI, T.R. HAUSER y R. WILSON, *Anal. Chem.* 34, 505-508 (1962).
- 56.- E. BESTHORN, *Ber. dtsh. Chem. Ges.* 43, 1519 (1910).
- 57.- O.O. BLUMENFELD, M.A. PAZ, P.M. GALLOP y S. SEIFTER, *J. Biol. Chem.* 238, 3835-3839 (1963).
- 58.- F.W. NEUMANN, *Anal. Chem.* 41, 2077-2078 (1969).
- 59.- J. GASPARIC, D. SVOBODOVA y M. POSPISILOVA, *Mikrochim. Acta* 241-250 (1977).
- 60.- S. HONDA, K. KAKEHI, H. YUKI y K. TAKIMA, *Anal. Chim. Acta* 74, 241-150 (1975).

- 61.- M. LEVER, *Anal. Biochem.* 47, 273-279 (1972).
- 62.- M. LEVER, *Biochem. Med.* 7, 274-281 (1973).
- 63.- G. PINKUS, *Chem. Ber.* 31, 31 (1898).
- 64.- M. LEVER, *Anal. Chim. Acta* 65, 311-318 (1973).
- 65.- E. WIETESKA y Z. SCZEPANIAK, *Chem. Anal.* (Warsaw) 26, 175-177 (1981).
- 66.- E. VOTOCEK, *Coll. Czechoslov. Comm.* 2, 681-688 (1930).
- 67.- A.G. ASUERO, *Microchem. J.* 24, 217-233 (1979).
- 68.- D. GOLDSTEIN y E.K. LIBERGOTT, *Anal. Chim. Acta* 51, 126-127 (1970).
- 69.- C.M.T. ARIDE, G.B.T. SILVA y D. GOLDSTEIN, *Anal. Chim. Acta* 57, 435-437 (1971).
- 70.- B. CHISWELL y F. LIONS, *Inorg. Chem.* 3, 490-492 (1964).
- 71.- A.G. ASUERO, *Afinidad* 37, 531-534 (1980).
- 72.- G. BAHR y E. HESS, *Z. anorg. u. allgem. Chem.* 268, 351-363 (1952).
- 73.- B. A. GINGRAS, T. SUPRUNCHUCK y C.H. BAYLEY, *Can. J. Chem.* 40, 1053-1059 (1962).
- 74.- W. BUDESINSKY y J. SVEC, *Anal. Chim. Acta* 55, 115-124 (1971).
- 75.- P. GONZALEZ DUARTE, Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias, Universidad de Barcelona. Bellaterra. (1974).
- 76.- P. GONZALEZ DUARTE, *An. Quim.* 73, 1149-1157 (1977).
- 77.- P. GONZALEZ DUARTE, *An. Quim.* 73, 1158-1163 (1977).
- 78.- P. MARTINEZ, Estudio de la semicarbazona de la diacetilmonoxima y tiosemicarbazonas del diacetilo, como reactivos analíticos. Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias. Universidad de Sevilla. 1972.
- 79.- S. HOSHI, T. YOTSUYANAGI y K. AOMURA, *Bunseki Kagaku (Japan Analyst)*, 26, 592-597 (1977).
- 80.- K.N. JOHRI, K.A. HENOGOPALAN y B.S. ARORA, *Chromatographia* 12, 476-478 (1979).
- 81.- U. NIEDERSCHULTE y K. BALLSCHMITER, *Z. Anal. Chem.* 261, 191-197 (1972).
- 82.- A. GARCIA TORRES, Aplicaciones analíticas de la acina del 3-hidroxipicolinaldehído. Tesis Doctoral. Publicaciones de la Universidad de Sevilla. 1974.

- 83.- J.M. KOLTHOFF, "Análisis Químico Cuantitativo". Ed. Nigar, Buenos Aires, 1972.
- 84.- J.A.BARNARD y R. CHAYEN, "Métodos Modernos de Análisis Químico", Ed. Urmo. Bilbao, 1970.
- 85.- D.D. PERRIN y B. DEMPSEY, "Buffers for pH and Metal Ion Control", Ed, Chapman and Hall, 1983.
- 86.- F. PINO PEREZ y M. VALCARCEL CASAS, "Equilibrios Iónicos en disolución y Análisis Volumétrico". Publicaciones de la Universidad de Sevilla. 1975.
- 87.- F. PINO PEREZ y J.M. CANO PAVON, "Gravimetrías y Métodos Analíticos de Separación". Publicaciones de la Universidad de Sevilla. 1977.
- 88.- A.G. ASUERO y M. GONZALEZ BALAIRON, Microchem. J. 25, 14-45 (1980).
- 89.- J.H. YOE y A.L. JONES, Ind. and Eng. Chem., Anal. Ed. 16, 111-115, (1944).
- 90.- P. JOB, Ann. Chim. (París) 9, 113-203 (1928).
- 91.- W.C. VOSBURGH G.R. COOPER, J. Am. Chem. Soc. 63, 437-442 (1941).
- 92.- A. RINGBOM, Z. Anal. Chem. 115, 332-334 (1939).
- 93.- K.A. CONNOR, "Reaction Mechanisms in Organic Analytical Chemistry", Ed. John Wiley & sons. New York, 1973.
- 94.- L.P. HAMMET, "Physical Organic Chemistry, Mc. Graw Hill, New York, 1970.
- 95.- F. BARRAGAN, Estudio de la carbohidrazona, tiocarbohidrazona y carbonimidohidrazona del picolinaldehído como reactivos analíticos espectrofotométricos. Tesis Doctoral. Facultad de Química, Universidad de Sevilla. 1982.
- 96.- G.J. KARABATSOS y R.A.TALLER, J. Am. Chem. Soc. 85, 3624-2628 (1963).
- 97.- J.A. MUÑOZ LEYVA y F. PINO PEREZ, Información de Química Analítica 27, 67-71 (1973).
- 98.- J.A. MUÑOZ LEYVA, Aplicaciones analíticas de la 1,2-ciclohexanodiona ditiosemicarbazona. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias. Universidad de Sevilla. 1973.

- 99.- J. BERZAS NEVADO, Aplicaciones analíticas del monoclóhidrato de la 1,3-ciclohexanodiona ditiosemicarbazona. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias. Universidad de Extremadura. 1977.
- 100.- E.Q. ADAMS, J. Am. Chem. Soc. 1503 (1916).
- 101.- J. BEJRRUM, "Metal Amine Formation in Aqueous Solution", P. Haase & Son, Copenhagen. 1957.
- 102.- W. STENSTROM y N. GOLDSMITH, N. J. Phys. Chem. 30, 1683-1687 (1926).
- 103.- H.A. BENESI y J.H. HILDEBRAND, J. Am. Chem. Soc. 71, 2303-2307 (1949).
- 104.- P. MARONI y J.P. CALMON, Bull. Soc. Chim. France, 519-524 (1964).
- 105.- L. SOMMER, Folia. Fc. Sci. Natn. Univ. Purkynianae Brno 5, Part 1, 1-62 (1964).
- 106.- D. BETTERIDGE y D. JOHN, Analyst 98, 390-411 (1973).
- 107.- B.W. BUDESINSKY, Anal. Chim. Acta 62, 95-101 (1972).
- 108.- J.S. COLEMAN, L.P. VARGA y H.S. MASTIN, Inorg. Chem. 9, 1015-1020 (1970).
- 109.- S. RIOS, "Matemática Aplicada", Ed. Paraninfo. Madrid. 1975.
- 110.- Y. LACROIX, "Analyse Chimique. Interpretation des Resultats par le Calcul Statistique", Masson et Cie, París, 1962.
- 111.- A.G. ASUERO, M.J. NAVAS y D. ROSALES, Talanta 31, 233-234 (1984).
- 112.- F. INGMAN, Talanta 20, 993-997 (1973).
- 113.- R. THEODOR, "Initiation a L'Analyse Numérique", Ed. Masson, (1982).
- 114.- J.B. KENNEDY y A.M. NEVILLE, "Basic Statistical Methods for Engineers and Scientist", 2ª ed., Harper International Edition, New York, 1976.
- 115.- A.G. ASUERO y J.M. CANO PAVON, Afinidad 38, 266-268 (1981).
- 116.- M. GONZALEZ BALAIRON, J.M. CANO PAVON y F. PINO, Quim. Anal. 30, 411-415 (1976)
- 117.- J.L. GOMEZ ARIZA, J.M. CANO PAVON y F. PINO, Talanta 20, 470 (1976).
- 118.- S. KOMATSU, H. NISHIMURA y Z. HIROAKI, Nippon Kagaku Zasshi (J. Chem. Soc. Japan Pure Chem Sect.) 79, 895-896 (1958).

- 119.- I. GRECU y M. NEAMTU, *Lucr. Cont. Nat. Chim. Anal.* 3, 221-226, (1971).
- 120.- V.P. KERENTSEVA, M.D. LIPANOVA y L.I. MAS'KO, *Zh. Anal. Khim.* 27, 1561-1565 (1972).
- 121.- L.I. MAS'KO, V.P. KERENTSEVA y H. LIPANOVA, *Zh. Anal. Khim.* 30, 315-321 (1975).
- 122.- J.M. LOPEZ FERNANDEZ, M. VALCARCEL y F. PINO, *Quim. Anal.* 30, 8-14 (1976).
- 123.- M. GUZMAN, D.P. BENDITO y F. PINO, *An. Quim.* 72, 651-656 (1976).
- 124.- C. BHASKAVE y S. DAVI, *Talanta* 25, 544-545 (1978).
- 125.- D.V. KHASNIS y V.M. SHINDE, *Talanta* 26, 593-595 (1979).
- 126.- D.V. KHASNIS y V.M. SHINDE, *J. Indian Chem. Soc.* 59, 93-95 (1982).
- 127.- H.K. REDDY y D.V. REDDY, *Indian J. Chem. Sect A*, 22, 723-724 (1983).
- 128.- K.N. THIMMAIACH, H.S. GOWDA y M. AHMED, *Indian J. Chem. Sect A*, 22, 690-692 (1983).
- 129.- J. LOPEZ PEÑALVER y J.A. MUÑOZ LEYVA, *Quim. Anal.* 3, 226-233 (1984).
- 130.- D. ROSALES y J.L. GOMES ARIZA, (enviado a publicación).
- 131.- B. MORELLI, *Analyst* 109, 47-51 (1984).
- 132.- A.G. ASUERO y J.M. CANO PAVON, *Analyst* 103, 140-148 (1978).
- 133.- Z. MARCZENKO, "Spectrophotometric Determination of Elements", John Wiley & Sons, New York, 1976.
- 134.- F. SANCHEZ BURGOS, P. MARTINEZ y F. PINO PEREZ, *Inf. Quim. Anal. Pura Apl. Ind.* 23, 17-27 (1969).
- 135.- M. VALCARCEL y D.P. BENDITO, *Inf. Quim. Anal. Pura Apl. Ind.* 24, 49 (1970).
- 136.- J.M. CANO, A. GARCIA TORRES y F. PINO, *An. Quim.* 74, 24-27 (1978).
- 137.- S. STANKOVIANSKY, A. BENO, J. CARSKY y E. KOMINAKOVA, *Chem. Zvesti*,
- 138.- I. KIYOHARU, *Jap. Analyst* 19, 344-349 (1970).
- 139.- J.M. CANO y F. PINO, *Talanta* 19, 1959 (1972).

- 140.- J.G. ARIZA, Estudio de la 4-fenil-3-tiosemicarbazona del picolinaldehído como reactivo analítico. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias. Universidad de Sevilla. 1975.
- 141.- J.A. MUÑOZ, J.M. CANO y F. PINO, An. Quim. 69, 251-252 (1973).
- 142.- M. GUZMAN, D.P. BENDITO y F. PINO, Quim. Anal. 23, 209-216 (1973).
- 143.- J.A. MUÑOZ, J.M. CANO y F. PINO, An. Quim. 72, 392-395 (1976).
- 144.- W.I. STEPHEN y P.C. UDEN, Anal. Chim. Acta 39, 357-358 (1967).
- 145.- J. FRIES, "Análisis de Trazas", Merck, Darmstadt, 1971.
- 146.- I.U.P.A.C., "Spectrophotometric Data for Colorimetric Analysis", 1971.
- 147.- W.I. STEPHEN, Analyst 102, 793-803 (1977).

