

R. 6547

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

FACULTAD DE FARMACIA

CATEDRA DE BROMATOLOGIA, TOXICOLOGIA
Y ANALISIS QUIMICO APLICADO

ESTUDIO DE LA METILGLIOXAL BIS(4-FENIL-3-TIOSEMICARBAZONA)
COMO REACTIVO ANALITICO. DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA
DE INDIO Y ZINC.

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
FACULTAD DE FARMACIA
BIBLIOTECA

Trabajo presentado para aspirar
al Grado de Doctor en Farmacia por
la Lda Angeles Herrador Morillo

Angeles Herrador

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 METILGLIOXAL BIS(4-FENIL-3-TIOSEMICARBAZONA) COMO REACTIVO ANALITICO. DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE INDIO Y ZINC, que presenta D^a Angeles Herrador Morillo, ha sido realizada en la Cátedra de Bromatología, Toxicología y Análisis Químico Aplicado, bajo la dirección del Profesor Titular Dr. D. Agustín Garcia Asuero, durante el tiempo exigido y reuniendo los requisitos necesarios para este tipo de trabajos.

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

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'J. M. Trillo de Leyva'. The signature is enclosed within a large, irregular, hand-drawn scribble that also extends below the signature line.

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 su valiosa ayuda.

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

INDICE

INTRODUCCION	1
CAPITULO I.- TECNICAS EXPERIMENTALES Y METODOLOGIA GENERAL UTILIZADA	24
I.1. Reactivos y disoluciones empleadas.....	25
I.2. Aparatos	26
I.3. Métodos experimentales	28
I.3.1. Síntesis del reactivo.....	28
I.3.2. Solubilidad en distintos solventes.....	28
I.3.3. Espectro IR	28
I.3.4. Espectro RMN	28
I.3.5. Espectros UV a distintos pH.....	29
I.3.6. Estabilidad a distintos pH	29
I.3.7. Espectros UV en distintos medios.....	30
I.3.8. Cálculo de las constantes de disociación...	30
I.3.9. Reaccionabilidad	30
I.3.10. Estudio de los sistemas MGBPT:ión metálico.	31
I.4. Características fotométricas de los quelatos.....	32
CAPITULO II.- ESTUDIO DEL REACTIVO	34
II.1. Síntesis y análisis elemental del reactivo.....	35
II.2. Solubilidad del reactivo en solventes comunes y espectros UV del mismo en distintos medios....	37
II.3. Espectro IR del reactivo	43
II.4. Espectro RMN del reactivo	52
II.5. Espectros UV del reactivo a distintos pH	55
II.6. Hidrólisis. Acción de oxidantes y reductores ...	58
CAPITULO III.- EQUILIBRIO ACIDO-BASE DEL REACTIVO	69
Equilibrio ácido-base de la MGBPT	70
Determinación del número de especies en solución	88
Evaluación gráfica del pK_{a1} de la MGBPT	100
Evaluación numérica del pK_{a1} de la MGBPT mediante una nueva reformulación del método de las tres ecuaciones	129
Evaluación simultánea de las constantes de acidez solapadas de la MGBPT	136
Método de Thamer extendido	142
Distribución de especies en solución en función del pH	159

CAPITULO IV.- ESTUDIO DE LA REACCIONABILIDAD CON LOS	
IONES METALICOS	161
Estudio de las curvas absorbanca-pH y de las	
estequiometrías de los complejos	171
 CAPITULO V.- ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DE LAS REACCIONES DE	
COMPLEJACION ENTRE EL In(III) Y LAS BIS(4-FENIL-3	
TIOSEMICARBAZONAS) DERIVADAS DEL GLIOXAL, BIACETI-	
LO Y METILGLIOXAL	199
Espectros de absorción y efecto del pH.....	200
Influencia de los distintos solventes orgánicos.....	226
Estequiometría de los complejos formados en solución ...	226
Ensayos cualitativos de extracción	248
Leyes de Beer.....	257
Influencia de la fuerza iónica en el sistema	
In(III):MGBPT.....	269
Reproducibilidad del sistema In(III):MGBPT.....	269
Estudio de las interferencias	272
Procedimiento recomendado para la determinación	
espectrofotométrica de In(III)	275
Métodos logarítmicos	276
Análisis gráfico de las curvas absorbanca-pH	280
 CAPITULO VI.- DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA	
DE ZINC CON MGBPT	284
Espectros de absorción y efecto del pH	285
Efecto del solvente.....	286
Efecto de la fuerza iónica y elección del tampón.....	286
Estequiometría del complejo en disolución.....	286
Análisis gráfico de la curva absorbanca-pH.....	300
Determinación de la constante de estabilidad del	
complejo In(III):MGBPT a partir de la curva de las	
variaciones continuas.....	300
Procedimiento recomendado para la determinación	
espectrofotométrica de zinc con MGBPT.....	313
Ley de Beer. Reproducibilidad.....	313
Interferencias.....	314
 RESUMEN Y CONCLUSIONES FINALES	328
 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	331

INTRODUCCION

La presente memoria, tiene por objeto el estudio físico-químico de la Metilglioxal Bis (4-fenil-3-tiosemicarbazona) (Figura 1) y de sus posibilidades como reactivo analítico espectrofotométrico. Este trabajo forma parte de un estudio sistemático (1-5) que acerca de las bases de Schiff derivadas del diacetilo y compuestos relacionados (6) se viene realizando desde Enero de 1977 en los laboratorios de nuestra Cátedra. Típicamente, los estudios suponen la comparación de un ligando modelo con otro u otros estructuralmente relacionado/s (7).

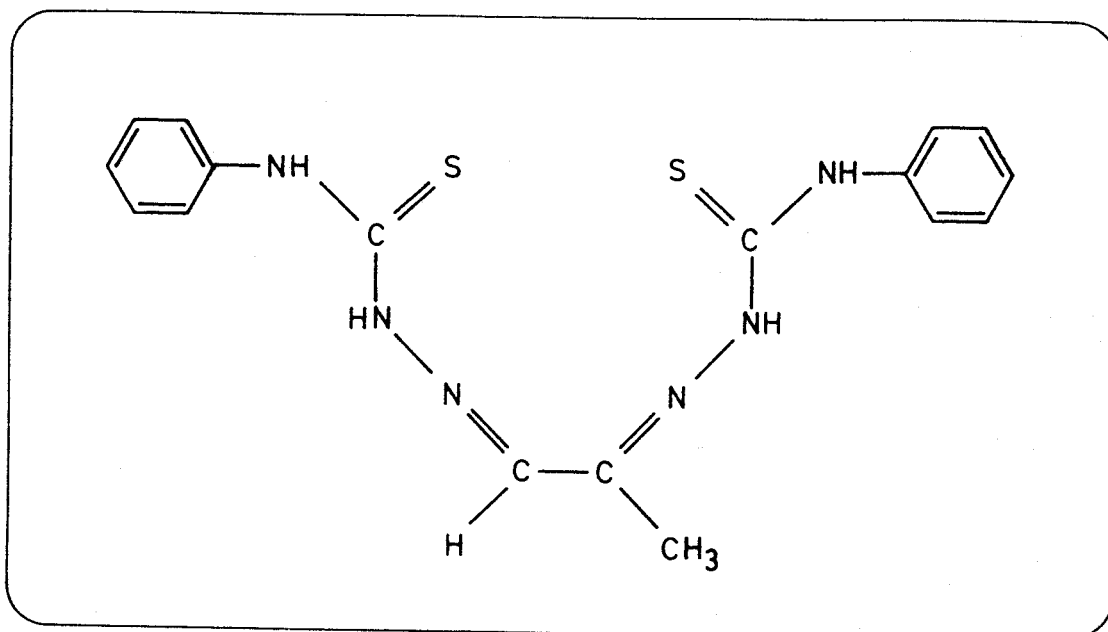


Figura 1

Se puede afirmar sin lugar a dudas que el campo de los reactivos orgánicos constituye una de las ramas más ampliamente desarrollada de la moderna Química Analítica. De entre los numerosos reactivos propuestos en la determinación de trazas de iones metálicos, la ditizona o el dietilditiocarbamato -que contiene átomos de azufre como donadores- son, hoy día, clásicos (8) a pesar de inconvenientes tales como su escasa solubilidad en agua y la inestabilidad de sus soluciones.

lisis propuestos han sido revisados por Singh y col. (55) y Cano y col. (56). De hecho, la tiosemicarbácida y derivados se han usado en análisis inorgánico en la determinación de cantidades trazas de cationes, y en análisis orgánico en la caracterización y determinación de aldehidos y cetonas.

Los aspectos estructurales de las tiosemicarbazonas también han sido objeto de revisión crítica (32,57); actúan como ligandos bidentados enlazando a través del nitrógeno azometínico y de los átomos de azufre (una vez sufrida la tautomería por parte del grupo tiocarbonilo que pasa a tiol), aunque en algunos casos se pueden comportar como ligandos monodentados enlazando a través de los átomos de azufre. La presencia de un grupo donador en α con respecto a la cadena de tiosemicarbácida, posibilita la formación de dos anillos quelatos de cinco miembros, mientras que la introducción de una nueva cadena de tiosemicarbácida aporta cuatro posibles posiciones de coordinación haciendo factible en este último caso la formación de tres anillos quelatos de cinco miembros (Figura 2). El poder cromogénico de los reactivos así como la estabilidad de los quelatos metálicos puede aumentarse de esta manera (56).

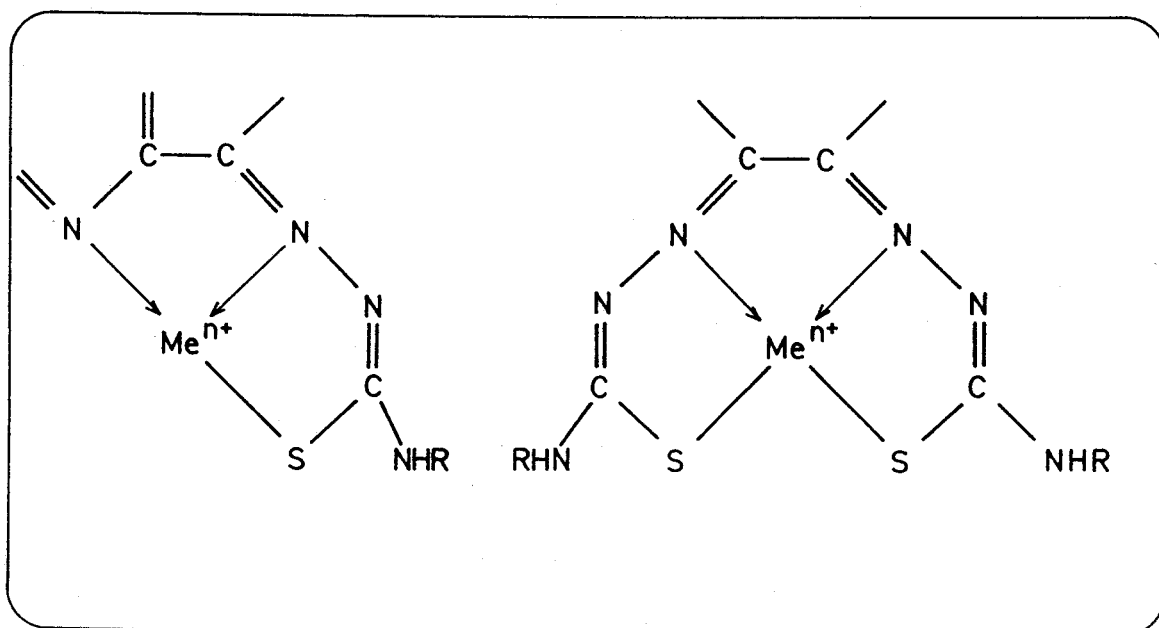


Figura 2

TABLA 1.- TRABAJOS PIONEROS ACERCA DEL USO DE LAS TIOSEMICARBAZONAS COMO REACTIVOS ANALITICOS.

Autores	Año	Nacionalidad	Compuestos	Comentarios	Ref.
SCOTT y McCALL	1945	USA	derivados de 4-aliltio- semicarbacida	reactivo precipitante de Bi(III)	(11)
NILSSON	1946	GB	productos de condensa- ción entre tiosemicar- bacias y oximinoceto- nas	reacción coloreada con Fe en me- dio alcalino	(12)
HAUGAS y MITCHEL	1950	GB	tiosemicarbazonas	ensayo gravimétrico de la tiose- micarbazona del acetamidobenzal- dehido	(13)
HOVORKA y HOLZBECHER	1950	CZ	diacetiloxima-tiose- micarbazona	prueba microquímica del Mn	(14)
HOVORKA y HOLZBECHER	1953	CZ	tiosemicarbazona del salicilaldehido	determinación gravimétrica de Cd	(15)
SIRCAR y SATPATHY	1954	INDIA	tiosemicarbazonas de aldehidos y cetonas	reactivos analíticos para iones metálicos comunes	(16)
MITRA y SIRCAR	1955	INDIA	tiosemicarbazonas	reactivos en análisis inorgánico y agentes antibacterianos	(17)
KOMATSU y col.	1956	JA	p-etilsulfanilbenzal- dehidotiosemicarbazona	determinación gravimétrica de Pd (II) en medio ácido	(18)
NAITO y col.	1957	JA	biacetilmonoximatiose- micarbazona	determinación espectrofotométrica de Mn (III)	(19)
KOMATSU y HIBAKI	1957	JA	p-etilsulfanilbenzal- dehidotiosemicarbazona	determinación gravimétrica de Hg (II) en medio ácido	(20)

TABLA 1.- (CONTINUACION)

BHARGAVA y RAO	1957	INDIA	tiosemicarbazonas	reactivos analíticos	(21)
KOMATSU y col.	1958	JA	p-etilsulfanilbenzal- dehidotiosemicarbazona	determinación colorimétrica de Pd (II)	(22)
GORKI y col.	1958	PO	bistiosemicarbazonas de α -dicetonas	complejos con iones de meta- les pesados	(23)
FUJIKAWA	1959	JA	α -piridilaldehidofenil- tiosemicarbazona 4-sus- tituidas	radicales, T ^a de fusión y rendimiento	(24)
BAILESCU y col.	1960	RUM	tiosemicarbazonas de 4- acetamidobenzaldehido y 4-nitrobenzaldehido	reactivos orgánicos de Os	(25)
RUSINA	1961	CZ	resorcil-4-aldehidotio- semicarbazona	en análisis de Fe(III), Co(II), Hg(II) y Mo(VI)	(26)
TOYOZO Y SUMIYUKI	1961	JA	2-benzotiazolilfenilce- tonatiosemicarbazona	determinación colorimétrica de Cu(II), Co(II), Ni(II), Cd(II) y Zn(II)	(27)
POPA y col.	1963	RUM	4-dimetilaminobenzal- dehidotiosemicarbazona	reactivo colorimétrico de Os	(28)
STANKOVIANSKY y col.	1963	CZ	β -resorcilaldehido-4- feniltiosemicarbazona	formación de quelatos con Co(II) Pb(II), Cd(II), Cu(II) y Ni(II)	(29)
KERENTSEVA	1965	URSS	tiosemicarbazonas de furilacroleina 5-sus- tituidas	sensibles reactivos analíticos para Pd y Os	(30)

TABLA 2.- ALGUNOS ESTUDIOS FARMACOLOGICOS DE INTERES ACERCA DEL USO DE LAS TIOSEMICARBAZONAS

Autores	Año	Nacionalidad	Compuestos	Comentarios	Ref.
DOMAGK y col.	1946	ALE	tiosemicarbazonas de aldehidos cíclicos	acción antituberculosa "in vitro"	(33)
LIEBERMEISTER	1950	ALE	sal sódica del dime- ditiocarbamato	modo de acción como agentes tuberculostáticos	(34)
HAUGAS y MITCHELL	1950	GB	tiosemicarbazonas		(13)
JHONSON y col.	1952	USA	tiosemicarbazonas	efecto inhibidor de Cryptococcus neoformans	(35)
GAUSMAN y col.	1953	USA	tiosemicarbazona y 1-feniltiosemicarbazona	propiedades fungicidas	(36)
BEUNS y col.	1960	CA	algunas tiosemicarbazo- nas y sus complejos cú- pricos	actividad antifúngica (Aspergi- llus niger y Chaetomium globosum)	(37)
BAUER	1963	GB	β -dialquiltiosemicarba- zonas	activo contra la infección vírica por Ectromelia	(38)
FRENCH y BLANZ	1966	USA	pirrol-2-aldehidotiose- micarbazona	actividad carcinostática	(39)
FRENCH y BLANZ	1967	USA	pirrol-2-aldehidotiose- micarbazona	agentes antitumorales: propieda- des, correlaciones, datos	(40)
WARREN y col.	1971	USA	etil y metil β -tiosemi- carbazonas	inactivación de Rous-sarcoma-virus (RSU) por contacto	(41)

TABLA 2.- (CONTINUACION)

FRANKE y col.	1975	ALE	tiosemicarbazonas y compuestos relacio- nados	acción antiviral y rela- ción acción-estructura	(42)
PANDEY y AGARWAL	1980	INDIA	benzimidazol-2-alquil- ariltiosemicarbazona	nuevos agentes antivirales	(43)
GARMON y col.	1980	IR	algunas bistiosemicar- bazonas	agentes antivirales (inhi- ben la síntesis de ADN)	(44)
VARMA y GARG	1980	INDIA	derivados indólicos de feniltiosemicarbazona	agentes antimicrobianos (B.subtilis, S.aureus)	(45)
CHIARINI y col.	1981	ITA	tiosemicarbazonas con unidad de benzofurano	actividad antiviral "in vitro"	(46)
PANDEY y col.	1983	INDIA	benzimidazol-tiosemicar- bazona	activo frente a encefali- tis víricas	(47)
EMERY y col.	1983	USA	tiosemicarbazonas	inhibe síntesis macromolecular en células infectadas por P.berghei	(48)
TAYAL y col	1983	INDIA	derivados de tiosemi- carbazonas	actividad antifúngica (A.niger)	(49)
DOBEK y col.	1983	USA	tiosemicarbazonas de 2-acetilpiridina, 2- acetilquinoleina y 1- 3-diacetilisoquinoleina	actividad antibacteriana "in vitro"	(50)
SINGH y SHUKLA	1983	INDIA	derivados de tiosemicar- bazonas	acción antibacteriana y anti- fúngica	(51)

Han sido descritas las propiedades de la tiosemicarbacida misma como reactivo analítico inorgánico (58) así como su aplicación a la determinación espectrofotométrica de cobre en aluminio y aleaciones de aluminio (59). De hecho, y de análoga manera a otros derivados de la hidracina, la tiosemicarbacida se ha utilizado desde antiguo en la detección de compuestos carbonílicos a través de la formación de productos poco solubles (60-61). Las tiosemicarbazonas y derivados han sido asimismo estudiados como reactivos en el análisis amperométrico de compuestos carbonílicos (62). Las posibilidades analíticas de la feniltiosemicarbacida también han sido evaluadas (63), así como su aplicación (64) y la de compuestos relacionados estructuralmente (65) a la caracterización de productos carbonílicos.

En general, se ha comprobado repetidas veces que la duplicación de un grupo analítico funcional mejora las propiedades analíticas de una molécula (66-67). Las ditiosemicarbazonas fueron primeramente estudiadas por Bahr (68) quien dio al miembro más sencillo del grupo, la derivada del glioxal, el nombre de "tiazona". En la Tabla 3 se recogen algunos trabajos significativos aparecidos en la literatura química acerca del uso de las ditiosemicarbazonas.

En 1963, Gingras (75) publicó un trabajo en el que se describe la síntesis y propiedades de algunas ditiosemicarbazonas así como las de sus complejos de níquel. La glioxalditiosemicarbazona ha sido propuesta como reactivo para la valoración espectrofotométrica de plata (I), mercurio (II) (80) y paladio (89) y también como agente complejante y cromogénico en cromatografía de capa fina (93). Gonzalez-Duarte ha reexaminado las posibilidades analíticas de la ditiosemicarbazona del glioxal (90) realizando asimismo un amplio estudio de las ditiosemicarbazonas derivadas del diacetilo y bencilo; aunque, de hecho, las posibilidades de la ditiosemicarbazona del diacetilo como reactivo analítico espectrofotométrico habían sido previamente estudiadas por Martínez (95).

También, ha sido objeto de estudio la polarografía de los complejos metálicos de las bistiosemicarbazonas sobre un electrodo de mercurio en dimetilformamida (83,86-87) y los espectros de masas de los compuestos de coordinación formados por el níquel (II) con las bistiosemicarbazonas de α -dicetonas (94) así como la HPLC de los quelatos metálicos de la glioxal bis (2,2,3,3-tetrametilbutiltiosemicarbazona) (92). Por otro lado, se ha demostrado que las ditiosemicarbazonas muestran

TABLA 3.- TRABAJOS DE INTERES PUBLICADOS CON REACTIVOS DE TIPO DITIOSEMICARBAZONA

Autores	Año	Nacionalidad	Compuestos	Comentarios	Ref.
BAHR y HESS	1952	ALE	α -dicetonas ditio- semicarbazonas	aceptor de protones de com- plejos internos de metales pesados	(68)
BAHR y col.	1953	ALE	α -dicetonas ditio- semicarbazonas	aceptor de protones de com- plejos internos de metales pesados	(69)
SICAR y SATPATHY	1954	INDIA	diacetil-ditiose- micarbazona	reactivos de Ag(I), Hg(I) y (II), Cu(I) y (II), Co(II) y Ni(II)	(16)
BAHR y SCHLEITZER	1955	ALE	α -dicetonas ditio- semicarbazonas	aceptor de protones de com- plejos internos de metales pesados	(70-71)
HENSEKE y KRUGER	1955	ALE	glucosa-ditiosemi- carbazona	síntesis y propiedades	(72)
GUMMERUS y ENKVIST	1956	FIN	ditiosemicarbazonas isómeras de metilci- clopentanolonas	fuerte actividad antituber- culosa, pero son tóxicas	(73)
GORSKI y col.	1958	PO	ditiosemicarbazonas de α -dicetonas	forman complejos con iones de metales pesados	(23)
GINGRAS y col.	1962	CAN	ditiosemicarbazonas	estudio de reacciones con meta- les y propiedades antifúngicas	(74)
GINGRAS y col.	1963	CAN	ditiosemicarbazonas- Ni(II)	preparación y propiedades	(75)
PETERING y col.	1964	USA	2-oxo-3-etoxibutilal- dehido-bistiosemicar- bazona	acción antitumoral	(76)

TABLA 3.- (CONTINUACION)

BUTLER	1964	USA	ditiosemicarbazonas de 1,2 dicetonas cíclicas	control y tratamiento de conidiosis	(77)
TAYLOR y col.	1966	USA	2-ceto-3etoxibutiraldehido-bistiosemicarbazona	acción antitumoral en ciertos animales	(78)
BOTH y col.	1971	USA	ketoxal-bistiosemicarbazona	acción citotóxica en determinados sarcomas	(79)
BUDESINSKY y SVEC	1971	CAN	glioxal-ditiosemicarbazona	propiedades de complejación y su utilidad analítica	(80)
KUTTLER	1971	USA	ditiosemicarbazonas	eficaz en tratamiento de la anaplasmosis bovina	(81)
CAMPBELL y col.	1972	GB	ditiosemicarbazonas	determinaciones espectrofotométricas y potenciométricas	(82)
TOROPOVA y col.	1972	URSS	complejos Cu(II)-ditiosemicarbazonas	polarografía en dimetilformamida	(83)
WARREN y col.	1972	USA	Cu(II)- <i>d</i> -dicetonas-bistiosemicarbazonas	su caracterización por métodos magnéticos	(84)
DAVIS y col.	1973	USA	3-etoxi-2-oxobutiraldehido bistiosemicarbazona	estudios electroquímicos y actividad antitumoral (por inhibición de radicales libres)	(85)
TOROPOVA y col.	1973	URSS	bistiosemicarbazona-Cu(II)	polarografía en dimetilformamida:efecto de los quelatos	(86)

TABLA 3.- (CONTINUACION)

TOROPOVA y col.	1974	URSS	complejos de Mn, Co, Zn y Cu con bencil y dia- cetil bistiosemicarba- zona	polarografía de los comple- jos sobre un electrodo de mercurio en dimetilforma- mida	(87)
CARLSSON y col.	1974	AUST	compuestos de condensa- ción entre azúcares y bistiosemicarbazonas	prevención del shock anafi- lactico, inhibición de Bo- trytis allii, actividad an- titumoral	(88)
HOSHI y col.	1977	JA	glioxal bistiosemicar- bazona	reactivo espectrofotométri- co de Pd(II)	(89)
GONZALEZ DUARTE	1977	ES	bistiosemicarbazonas de α -dicarbonilo y sus complejos metálicos	propiedades físicas, reaccio- nabilidad, determinación poten- cimétrica de K_a aparente	(90)
GONZALEZ- DUARTE	1977	ES	glioxal bistiosemicar- bazona-Zn(II)	estudio espectrofotométrico del sistema. Determinación potencio- métrica y espectrofotométrica de K_a	(91)
HEIZMANN y BALLSCHMITER	1977	ALE	glioxal bis(2,2,3,3- tetrametilbutil)tio- semicarbazona	HPLC de sus quelatos metálicos	(92)
JOHRI y col.	1979	INDIA	glioxal bistiosemicar- bazona	reactivo cromogénico en cromatografía de capa fina	(93)
GERBELEN y col.	1981	URSS	compuestos de coordina- ción Ni-ditiosemicarba- zonas de α -dicetonas	estudio por espectrometría de masas	(94)

significación biológica; como ocurre con la derivada del ketoxal (79).

Las aplicaciones de las tiosemicarbazonas y ditiosemicarbazonas como reactivos analíticos espectrofotométricos se encuentran recogidas en la revisión bibliográfica de Cano Pavón y col. (56) y en la Figura 3 aparecen los compuestos dicarbonílicos de partida empleados en la obtención de ditiosemicarbazonas que han sido estudiados como reactivos analíticos por la escuela analítica de Sevilla (Tabla 4); algunos de estos compuestos dicarbonílicos han sido empleados como agentes condensantes en fechas recientes, tal es el caso del piridin-2,6-dialdehído (102); de la 1,3-ciclohexanodiona (103-104) -estudiada previamente por Berzas Nevado-; de la 1,3-ciclopentanodiona (105) -para obtener la bis (4-fenil-3-tiosemicarbazona)- y de la 3-metil-1,2-ciclopentanodiona (106). Mas recientemente (107), la 1,2-ciclohexanodiona ditiosemicarbazona se ha propuesto como reactivo espectrofotométrico para la determinación de paladio.

La introducción de un radical fenilo al final de la cadena de tiosemicarbacida constituye un excelente ejemplo de cómo un grupo analítico activo puede modificarse para aumentar la sensibilidad de sus reacciones: las absorptividades molares de los complejos metálicos están favorablemente influenciadas por esta sustitución que también origina un desplazamiento de los máximos de absorción hacia mayores longitudes de onda (batocrómico). El anillo aromático de la cadena de feniltiosemicarbacida es, por tanto, una parte vital de la estructura de los reactivos, mejorando grandemente la capacidad quelatante de las feniltiosemicarbazonas sobre la del correspondiente derivado de tiosemicarbazona. Sin embargo, no todo son ventajas, puesto que la solubilidad de los reactivos disminuye con esta sustitución, lo que obliga al empleo de una mayor proporción de dimetilformamida en el medio de reacción para impedir la precipitación tanto del reactivo como de los quelatos formados.

Los primeros trabajos eminentemente analíticos empleando monofeniltiosemicarbazonas se deben a Cano Pavón y col. (Tabla 5) así como el desarrollo posterior de este tipo de reactivos (mono y difeniltiosemicarbazonas) (115). En la Figura 4 se encuentran recogidos los compuestos carbonílicos cuyas respectivas feniltiosemicarbazonas han sido estudiadas como reactivos analíticos espectrofotométricos (Tabla 6).

Una ojeada a la literatura revela que Niederschulte y Ballschmiter (109) y Ballschmiter (110) habían estudiado previamente algunas bisfe-

niltiosemicarbazonas derivadas del diacetilo y del glioxal, variando el sustituyente fenilo, y sugiriendo su posible uso como reactivos en procedimientos de extracción con solventes orgánicos. No obstante, la principal aplicación sugerida por estos investigadores para este tipo de compuestos fue la separación de mezclas de quelatos por cromatografía sobre alúmina o por cromatografía líquida. En comparación con las tio- y ditiosemicarbazonas, las bis-(4-fenil-3-tiosemicarbazona) han recibido escasa atención posiblemente porque presentan una gran desventaja: su escasa solubilidad en agua. La gran capacidad que los átomos de azufre tienen en la coordinación de iones metálicos impone un inconveniente aún más serio al uso de estos reactivos: ya que dificulta el establecimiento de métodos selectivos de análisis. A pesar de esto, los compuestos que contienen átomos de azufre como ligando han demostrado ser una fuente fructífera de reactivos analíticos (8). Las reacciones coloreadas dadas por estos reactivos presentan sensibilidades atractivas, por lo que resulta interesante el establecimiento, con los mismos, de métodos selectivos de análisis.

Las posibilidades analíticas de la biacetil-bis(4-fenil-3-tiosemicarbazona) como reactivo analítico espectrofotométrico fueron descritas por Asuero (1) siendo los buenos resultados obtenidos los que nos han animado a continuar esta línea de trabajo y a estudiar en la presente memoria las posibilidades analíticas de la bis (4-fenil-3-tiosemicarbazona) del metilglioxal; por ello, han sido detenidamente estudiadas las propiedades físico-químicas del reactivo así como sus reacciones con iones metálicos en un rango de pH de 0-10. A pesar del elevado número de trabajos publicados acerca de las aplicaciones analíticas de las tiosemicarbazonas y compuestos relacionados, se pone por primera vez a punto en esta memoria un método espectrofotométrico de determinación de trazas de indio con un reactivo de este tipo. La determinación espectrofotométrica de zinc con reactivos de tipo tiosemicarbazonas son asimismo escasas; en esta memoria se pone también a punto un método de determinación de determinación de zinc aplicable a la determinación de zinc en aguas.

Las bifeniltiosemicarbazonas están estructuralmente relacionadas con las bis-tiobenzoilhidrazonas (123-125) y con las bases de Schiff obtenidas por condensación de α -dicetonas con 2-aminotiofenol (126). Las bases de Schiff derivadas del metilglioxal han sido menos estudiadas desde el punto de vista de su posible uso como reactivos analíti-

cos que las del biacetilo (6) y las del glioxal (5). En la Figura 5 y en la Tabla 7 se recogen las estructuras y las referencias bibliográficas de los reactivos derivados del metilglioxal que han encontrado aplicación analítica.

Se sabe que el isómero trans de la metilglioxima es más estable que el cis (127). Como sea, este reactivo no encontró aplicación analítica hasta 1970, año en que Masuda y Kajiwava (128) lo aplicaron a la determinación espectrofotométrica de 0-7 ppm de cobalto en medio tampon amoniaco-cloruro amónico midiendo la absorbancia a 260,5 nm.

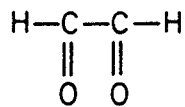
La metilglioxal fenilosazona (129), en cambio, no ha sido objeto de estudio desde el punto de vista analítico aunque probablemente se comporte, al igual que otras fenilhidrazonas (130), como un indicador ácido-base de alta alcalinidad.

La 2-benzotiazolilhidrazona del metilglioxal puede emplearse en la determinación de trazas de cadmio (131) y en la determinación espectrofotométrica por extracción de 0-60 μg de cadmio en una muestra de 5 ml, con buena reproducibilidad (132) aunque el complejo formado tiene un máximo principal de absorción a 370 nm, las absorbancias se miden en un hombro ancho a 460 nm donde el exceso de reactivo no absorbe. La absortividad molar es del orden de $4,6 \times 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

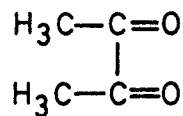
La metilglioxal 2-hidroxibenzoil hidrazona ha sido ensayada como reactivo espectrofotométrico de iones metálicos (133) aunque hasta la fecha, no se ha descrito ninguna aplicación específica.

Las aplicaciones analíticas de la metilglioxal mono y bis (2-piridilhidrazona) (134) y metilglioxal bis acetóil y benzoilhidrazona (4) están siendo objeto de estudio en los Laboratorios de nuestro Departamento.

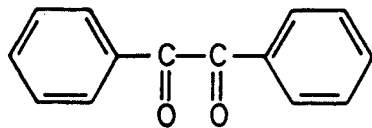
Desde el punto de vista biológico, la metilglioxal bis(guanilhidrazona) presenta la capacidad de aumentar la vida media de ratones con cierto tipo de leucemias y de ser activo contra sarcomas y neuroblastomas (135). Este mismo compuesto (136) ha mostrado ser un potente y específico inhibidor de la adenosinmetionina descarboxilasa y del metabolismo de poliaminas; también se han descrito (137) sus propiedades y modo de acción como coadyuvante en el tratamiento del carcinoma de Enrich.



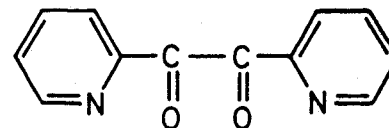
I



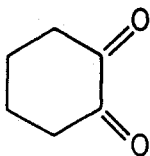
II



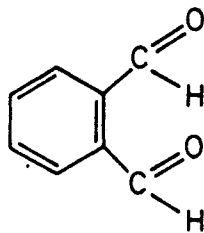
III



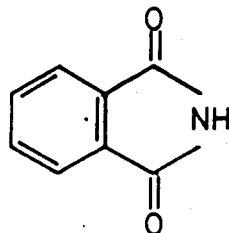
IV



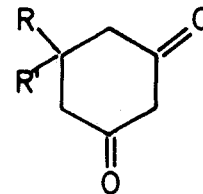
V



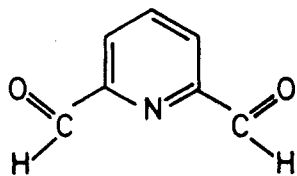
VI



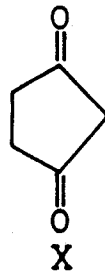
VII



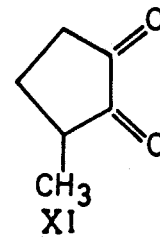
VIII



IX



X



XI

Figura 3

TABLA 4.- DITIOSEMICARBAZONAS ESTUDIADAS COMO REACTIVOS ANALITICOS ESPECTROFOTOMETRICOS

Compuestos		Ref.
I	Glioxal ditsc*	Tesis Doctoral (Barcelona) (90-91)
II	Biacetil ditsc	Tesis Doctoral (Sevilla,Barcelona) (95,90-91)
III	Bencil ditsc	Tesis Doctoral (Barcelona) (90-91)
IV	Dipiridilglioxal ditsc	Tesis Doctoral (Sevilla) (96)
V	1,2-ciclohexanodiona ditsc	Tesis Doctoral (Sevilla) (97)
VI	Ftalaldehido ditsc	Tesina de Licenciatura (Sevilla) (98)
VII	Ftalimida ditsc	Tesis Doctoral (Sevilla) (99)
VIII	1,3-ciclohexanodiona ditsc	Tesis Doctoral (Badajoz) (100)
	5,5'-dimetil-1,3-ciclohexanodiona ditsc	Tesis Doctoral (Sevilla) (101)
IX	Piridin-2,6-dialdehido ditsc	(102)
X	1,3-ciclopentanodiona bis(4-metil-3-tsc)	(105)
XI	3-metil-1,2-ciclopentanonodiona ditsc	(106)

* tiosemicarbazona

TABLA 5.- TRABAJOS DE INTERES PUBLICADOS ACERCA DEL USO DE LAS FENILTIOSEMICARBAZONAS

Autores	Año	Nacionalidad	Compuestos	Comentarios	Ref.
GRAMMATI- CAKIS	1950	FR	4-feniltiosemicarbazonas de aldehidos	estudios de absorción en UV	(108)
FUJIKAWA	1959	JA	feniltiosemicarbazonas 4-sustituidas	agentes antituberculosos	(24)
STANKOVIANS- KY y col.	1963	CZ	β -resorcilidina 4-feniltiosemicarbazona	estudio de algunos quelatos (Co, Pb, Cd, Cu y Ni)	(29)
NIEDERSCHULTE y BALLSCHMITER	1972	ALE	1,2 diceto-bis-(4 fenil) tiosemicarbazona	aplicaciones analíticas	(109)
BALLSCHMITER	1973	ALE	bis-(4-fenil) tiosemicarbazonas de 1,2 y 1,3 dicetonas	aplicaciones analíticas	(110)
CANO PAVON y col.	1974	ES	4-fenil-3-tiosemicarbazona del furfural	determinación gravimétrica de Pd	(111)
CANO PAVON y col.	1975	ES	biacetilmonoxima 4-fenil-3-tiosemicarbazona	reactivo analítico espectrofotométrico de Mn	(112)
BHATT y col..	1975	INDIA	salicilaldehido 4-fenil-3-tiosemicarbazona	estudio pH-métrico de las constantes de formación del ligando con Cu, Co y Ni	(113)
BHATT y col.	1975	INDIA	2-hidroxi-1-naftaldehido 4-fenil-3-tiosemicarbazona	estudio pH-métrico de las constantes de formación del ligando con Cu, Co y Ni	(114)

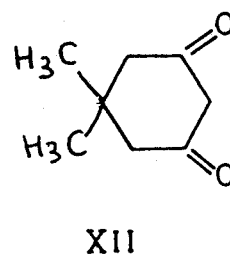
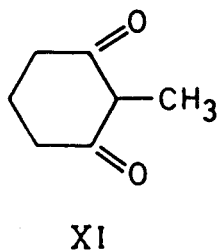
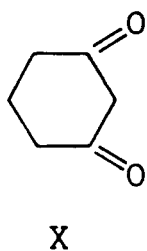
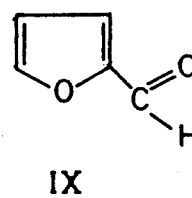
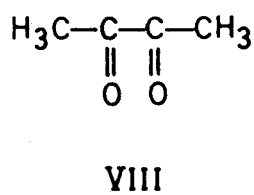
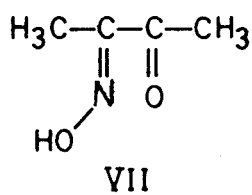
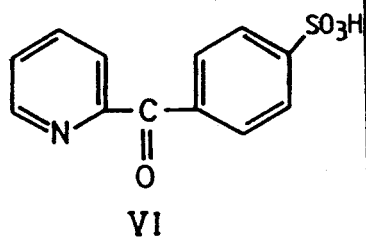
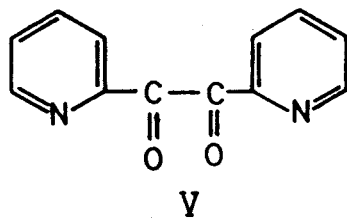
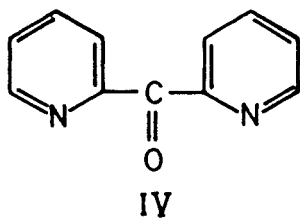
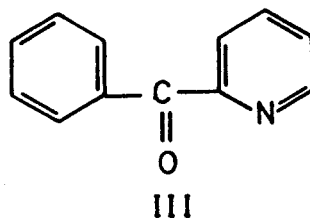
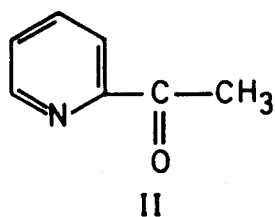
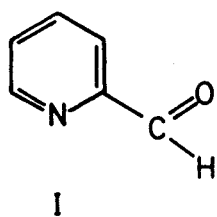


Figura 4

TABLA 6.- FENIL Y DIFENILTIOSEMICARBAZONAS ESTUDIADAS COMO REACTIVOS ANALITICOS ESPECTROFOTOMETRICOS

Compuestos		Ref.
I	Picolinaldehido feniltsc*	Tesis Doctoral (Sevilla) (116)
II	2-acetilpiridina feniltsc	Tesis Doctoral (Sevilla) (117)
III	Benzoilpiridina feniltsc	Tesis Doctoral (Sevilla) (117)
IV	5i-2-piridilcetona feniltsc	Tesis Doctoral (Sevilla) (117)
V	Dipiridilglioxal difeniltsc	Tesis Doctoral (Sevilla) (118)
VI	2(3 ⁴ -sulfobenzoilpiridina) feniltsc	Tesis Doctoral (Sevilla) (119)
VII	Biacetilmonoxima feniltsc	(112)
VIII	Biacetil difeniltsc	Tesis Doctoral (Sevilla) (1)
IX	Furfural feniltsc	(111)
X	1,3-ciclohexanodiona difeniltsc	Tesis Doctoral (Sevilla) (120)
XI	2-metil-1,3-ciclohexanodiona difeniltsc	Tesis Doctoral (Sevilla) (120)
XII	5,5-dimetil-1,3-ciclohexanodiona difeniltsc	Tesis Doctoral (Sevilla) (120)

* tiosemicarbazona

TABLA 7.- BASES DE SCHIFF DERIVADAS DEL METILGLIOXAL UTILIZADAS COMO REACTIVOS ANALITICOS

Compuestos		Ref.
I	Metilglioxima	(127-128)
II	Metilglioxal 2-benzotiazolidilhidrazona	(131-132)
III	Metilglioxal bisacetilhidrazona	Tesis Doctoral (4)
IV	Metilglioxal mono(2-piridilhidrazona)	(134)
V	Metilglioxal bisbenzoidilhidrazona	Tesis Doctoral (4)
VI	Metilglioxal bispiridilhidrazona	(134)
VII	Metilglioxal bistiosemicarbazona	Tesis Doctoral Esta memoria
VIII	Metilglioxal bisfeniltiosemicarbazona	Tesis Doctoral Esta memoria

Por todo lo expuesto en la introducción de esta Memoria se comprende la importancia que tiene el estudio de las feniltiosemicarbazonas y en particular el de las difenilditiosemicarbazonas. Se ha completado así el campo de estudio de los reactivos de tipo tiosemicarbazonas dentro del contexto general de las bases de Schiff derivadas del diacetilo y compuestos relacionados, alguno de los cuales se caracterizan por su extrema bondad como reactivos analíticos (6).

Los resultados obtenidos en esta Memoria indican que la MGBPT es un ácido diprótico cuyos equilibrios de ionización son simultáneos, y permiten afirmar asimismo que se comporta como un reactivo sensible para la determinación espectrofotométrica de In y Zn.

CAPITULO I .- TECNICAS EXPERIMENTALES Y
METODOLOGIA GENERAL UTILIZADA

I.1.- Reactivos y disoluciones empleadas

Los productos usados en la síntesis del reactivo eran procedentes del comercio: Metilglioxal (AGACHEMIE) y Feniltiosemicarbacida (FLUKA-AG BUCHS-SG); ambos se utilizaron tal como se recibieron, sin previa purificación.

A lo largo del trabajo experimental se emplearon disoluciones del reactivo al 0,1% en dimetilformamida (DMF), a partir de las cuales se obtenían otras más diluidas, cuyo uso era necesario en algunos experimentos (estequiometría de los quelatos y estudio del reactivo).

Asimismo, se utilizaron soluciones de ácido clorhídrico y de hidróxidos sódico y potásico de diferentes molaridades para el ajuste del pH en el caso de que no se emplearan soluciones reguladoras; también, en algunas experiencias aisladas se usó ácido perclórico cuyas cantidades y concentraciones se indicarán en cada caso. Cuando fue necesario ajustar el pH del medio se usaron diferentes soluciones tampones que se prepararon siguiendo los métodos usuales descritos en la literatura:

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 litro con agua destilada. (138)

Solución reguladora de pH=4,75: Se disuelven 56 g de acetato sódico trihidrato en agua destilada y se le añaden 25 ml de ácido acético glacial, posteriormente, se lleva a 1 litro con agua destilada. (138)

Solución reguladora de pH=7,60: Se mezclan 50 ml de trishidroximetilaminometano (TRIS) 0,5 M con 38,5 ml de HCl 0,5 M y se completa hasta 100 ml con agua destilada. (139)

Solución reguladora de pH=9,00: Se mezclan 50 ml de TRIS 0,5 M con 5,7 ml de HCl 0,5 M y se completa hasta 100 ml con agua destilada. (139)

Solución reguladora de pH=10,0: Se mezclan 70 g de cloruro amónico disueltos en 200 ml de agua con 600 ml de amoniaco concentrado, posteriormente, se diluye la mezcla a 1 litro con agua destilada. (140)

También se prepararon en la forma usual disoluciones de Zinc y de Indio determinándose su concentración exacta mediante valoraciones complejométricas de las mismas.

En el caso del Zn, se valoró con AEDT 0,01 M (solución preparada por dilución 1/10 a partir de AEDT 0,1 M de Carlo Erba) usando tampón $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ de pH=10,00 y usando negro de eriocromo T (NET) como indicador. (141)

En el caso del In, se valoró con AEDT 0,01 M en medio ácido obtenido mediante adición de 2 ml de HAc glacial, usando 1-(2-piridilazo)-2-naftol como indicador. (142)

Otros cationes usados como: Cu(II), Pd(II), Ni(II), Co(II), Cd(II), Ag(I), Bi(II), Hg(II)... estaban disponibles en el laboratorio en disoluciones estandarizadas ya usadas en investigaciones previas realizadas en nuestro Departamento. A partir de estas disoluciones y por diluciones apropiadas se obtuvieron otras de 100, 50 y 25 ppm que se renovaron con cierta frecuencia.

Se han empleado asimismo una serie de soluciones para comprobar su posible uso como agentes enmascarantes tal es el caso del fluoruro sódico, fosfato disódico, tiosulfato sódico, tartrato sódico-potásico, trietanolamina (TEA), tiourea, tiosemicarbacida, citrato sódico, oxalato sódico, sulfocianuro potásico, ácido ascórbico y N,N-bis(2-hidroxietil)glicina (bicina).

Todos los reactivos o productos empleados eran de grado analítico o bien de la pureza requerida para el uso a que iban destinados como ocurre con el HCl, HClO₄, KCl, KNO₃, NaOH, KOH, HAc, NaAc, ácido ascórbico, DMF, dimetilsulfósido (DMS), dioxano y otros solventes orgánicos.

En la preparación de las soluciones acuosas se usó agua destilada en aparato de vidrio y recogida en garrafas de polietileno tomando las precauciones apropiadas para evitar su contaminación por el polvo atmosférico.

I.2.- Aparatos

Los espectros de absorción en la región UV-V se registraron en un espectrofotómetro SPECTRONIC-2000 (Bausch-Lomb) equipado con un registrador X-Y Recorder de la misma casa. Los valores de absorbancia usados para el cálculo de las constantes de disociación del reactivo así como las medidas puntuales a longitud de onda fija de los diferentes quelatos metálicos también se efectuaron en el citado espectrofotómetro. Ocasionalmente, se usó un SPECTRONIC-70 equipado con un lector digital Grigel CCD-1 acoplado a un registrador OmniScribe (Houston instrument) para realizar medidas de estabilidad a longitud de onda fija en la región visible del espectro.

A lo largo de todo el trabajo se usaron cubetas de 1,0 cm de paso de luz que eran de cuarzo o de vidrio según la longitud de onda a la que se midiese (UV y V respectivamente).

El espectro IR del reactivo se ha obtenido usando un espectrofotómetro PERKIN-ELMER 1310 (Departamento de Química Orgánica de la Facultad de Farmacia).

Las medidas de pH se realizaron en un pH-metro ORISON modelo 501 y ocasionalmente en un BECKMAN 70 equipados con electrodos combinados de vidrio-calomelanos. Los valores de pH han sido medidos en solución agua-dimetilformamida, medio en el cual el electrodo de vidrio-calomelano no presenta la misma función que en agua; a lo largo de esta memoria utilizamos el término pH para indicar la lectura del pH-metro, por tanto, los valores de pH no han sido corregidos a medio acuoso.

El pH-metro ha sido estandarizado utilizando tampones acuosos de pH exactamente conocidos como ORISON de pH 4,00, 7,02 y 9,23; BECKMAN de pH 4,00, 7,00 y 10,01 y MERK de pH 4,00, 7,00 y 10,00.

El punto de fusión se realizó en un medidor de punto de fusión BUCHI modelo 510.

El análisis elemental del reactivo se ha realizado en el Instituto de Química Orgánica General de Madrid (C.S.I.C.) usando un autoanализador PERKIN-ELMER modelo 240.

El espectro R.M.N. se llevó a cabo en el Instituto anteriormente citado usando un aparato BRUKER Spectrospin.

Para realizar pesadas con exactitud se usaron balanzas monoplato METTLER Type H6, y SARTORIUS 2442 así como una balanza granatorio METTLER P1210 y un granatorio de doble platillo convencional.

También se usó ocasionalmente una estufa KOWELL y un horno HERON, ambos aparatos provistos de termostato y termómetro.

Cuando fue necesario, los precipitados se separaron por centrifugación usando para este fin una centrifuga ORTO con rango entre 200 y 5000 r.p.m.; o bien, filtrando a través de papel ALBET nº 240.

También se emplearon a veces baños termostatizados como LAB-MASTER y UNITRONIC 320, así como un agitador magnético AGIMATIC P-Selecta.

Para el tratamiento de datos se han utilizado dos calculadoras

Texas Instruments programables modelos 59 y 58C (esta última de memoria continua) provistas de impresora Texas PC-100B; también se ha empleado un ordenador personal CASIO PB-700 y un ordenador TOSHIBA modelo PA7010E equipado con pantalla TOSHIBA PA7150E.

I.3.- Métodos experimentales

I.3.1.- Síntesis del reactivo.- La síntesis del reactivo se llevó a cabo usando la siguiente técnica: se mezclan 0,5 g de metilgloxal (1,25 ml al 40%) disueltos en 20 ml de etanol con 4,64 g de feniltiosemicarbacida disueltos en una mezcla de 200 ml de etanol y 40 ml de agua a los que se le añaden unas gotas (7-8) de ácido acético glacial. Estas cantidades corresponden a una proporción metilgloxal/feniltiosemicarbacida de 1/4; se pone un exceso de feniltiosemicarbacida para asegurar la formación del diderivado. La mezcla se somete a agitación y calor apareciendo un precipitado blanco que se filtra, una vez frío, y se seca adquiriendo una tonalidad amarilla al ir perdiendo humedad.

I.3.2.- Solubilidad del reactivo en diferentes solventes.- El procedimiento a seguir consiste en pesar exactamente cantidades variables del reactivo (entre 25 y 50 mg) y tratar de disolverlo en diversos solventes orgánicos, la operación se realizó a temperatura ambiente usando matraces aforados y agitando intermitentemente hasta conseguir soluciones transparentes que se guardaron un tiempo para observar si existe algún indicio de precipitación posterior.

La solubilidad en un medio acuoso-orgánico (agua-dimetilformamida) se determinó preparando por pesada una solución del reactivo $2,7 \times 10^{-3}$ M en DMF y tomando porciones alícuotas de la misma en tubos de ensayo a las que se le añadía cantidades variables de agua hasta que se observaba precipitación o se daba por terminada la experiencia.

I.3.3.- Espectro IR.- El espectro IR del reactivo se obtuvo en fase sólida con la pastilla transparente obtenida al mezclar y prensar unos miligramos del reactivo con bromuro potásico anhidro.

I.3.4.- Espectro RMN.- El espectro RMN del reactivo se realizó usando dimetilsulfóxido- d_6 como solvente y tetrametilxilano como estándar interno.

I.3.5.- Espectros UV a distintos pH .- Para la obtención de los registros gráficos de los espectros a varios pH , se parte de una solución del reactivo de $2,7 \times 10^{-3}$ M en DMF a partir de la cual se preparan muestras en las que la concentración de MGBPT era de $1,08 \times 10^{-5}$ M; el pH deseado se alcanzó mediante la adición de volúmenes variables de KOH o HCl de distintas concentraciones; el porcentaje de DMF en las muestras era (como en el resto de las experiencias) del 60%; se utilizó KCl 1 M para fijar la fuerza iónica, posteriormente se enrasó con agua destilada en matraces aforados de 25 ml. Los espectros de absorción se registraron frente a un blanco preparado de igual forma pero sin reactivo.

También se prepararon de forma análoga las muestras empleadas en la comprobación del cumplimiento de la ley de Beer por parte del reactivo en un rango de concentraciones entre 10^{-6} y 10^{-5} M cuidando de que el valor del pH del medio estuviese dentro de la zona de absorbancia constante (paralela al eje de abscisas). Las absorbancias se midieron a varias longitudes de onda.

I.3.6.- Estabilidad a distintos pH , en disoluciones diluidas y en presencia de oxidantes y reductores.- Se ha estudiado el efecto que ejerce el tiempo de medida en el espectro de absorción del reactivo así como su estabilidad en presencia de agentes oxidantes y reductores en disoluciones diluidas de MGBPT ($1,08 \times 10^{-5}$ M) y a diferentes valores de pH, que se fijaron con HClO_4 10^{-2} M y soluciones reguladoras de pH 4,50 y 10,23; también se usó KCl 1 M para fijar la fuerza iónica y el porcentaje de DMF en el medio fue del 60%; por último las cantidades concretas de agentes oxidante y reductor utilizadas se especificarán en su momento. Los espectros de absorción se registraron frente a blancos adecuados, preparados de forma análoga pero sin reactivo.

Asimismo, se ha completado el estudio de estabilidad del reactivo viendo el comportamiento del mismo en soluciones un poco más concentradas ($1,5 \times 10^{-5}$ M) y en dos medios diferentes al 60% y al 100% en DMF; la experiencia se realizó durante una semana y las muestras se prepararon diariamente a partir de una solución madre conservada en matraz topacio y en frigorífico. Por último, se comprobó el efecto que el ácido perclórico concentrado ejercía sobre el espectro de absorción del reactivo y su evolución con el tiempo.

I.3.7.- Espectros UV en distintos medios.- Este estudio se llevó a cabo siguiendo la técnica siguiente: se transfiere 1 ml de una solución del reactivo al 0,1 % en DMF a matraces aforados de 25 ml y seguidamente se enrasa en cada caso con el solvente en cuestión, se registra el espectro de absorción frente a un blanco correspondiente (4 % en DMF y 96 % en cada solvente ensayado) y se calcula el coeficiente de absorptividad molar del ligando a la longitud de onda de máxima absorción.

I.3.8.- Cálculo de las constantes de disociación.- Para la obtención de la curva A/pH del reactivo, las muestras se prepararon de igual forma que la empleada en la obtención de los espectros a distintos valores de pH; las absorbancias se midieron a varias longitudes de onda, seleccionadas de acuerdo con la forma de los espectros de absorción a distintos pH de tal forma que la diferencia entre los valores de absorptividad molar fuese lo más elevada posible.

I.3.9.- Reaccionabilidad.- La reaccionabilidad de la MGBPT con los iones metálicos se realizó en primer lugar en tubos de ensayo donde se ponían cantidades variables (entre 10 y 20 ppm) del catión a ensayar, 2 ml del reactivo (solución preparada al 0,1 % en DMF), DMF, tampón, ácido o álcali y agua hasta 10 ml; la formación de un color o la aparición de un precipitado se toma como indicio de reacción positiva. Posteriormente se prepararon muestras (con los cationes que daban color) en matraces de 25 ml con cantidades variables de ion metálico, 5 ml de reactivo al 0,1 % en DMF, 10 ml de DMF, solución para ajustar el pH y agua destilada hasta la señal de enrase. Las muestras una vez preparadas, se dejaron en reposo unos 15 minutos y a continuación se procede a registrar su espectro en un rango entre 350-700 nm y frente a un blanco preparado de idéntica forma pero sin catión; de forma análoga, se realiza el registro del blanco frente a agua-dimetilformamida en una proporción 4/6.

Los ensayos cualitativos de extracción se llevaron a cabo pipeteando alicuotas (5 ml) de las muestras preparadas para el registro gráfico que se trasvasaron a tubos de ensayo graduados, se le añadió la misma cantidad de cloroformo, se agitó la mezcla durante 30 segundos y una vez separados las fases se anotaron las coloraciones observadas.

I.3.10.- Estudio de los sistemas MGBPT-ion metálico.- Resultaría muy amplio citar aquí las técnicas y cantidades del reactivo usadas en el estudio de las curvas A/pH, estequiometrias y determinaciones espectrofotométricas de Zn y de In estudiadas; además, los datos significativos se incluyen junto a los resultados de las experiencias expresados como tablas de valores o gráficas, por eso nos limitaremos a exponer aquí las técnicas generales seguidas:

En todas las experiencias se han usado matraces de 25 ml y la absorbancia se ha medido en cubetas de 1,0 cm de paso de luz frente a blancos preparados de igual forma pero sin catión y en algunos casos frente a un blanco de solvente.

El orden de adición, que en ningún caso afectaba significativamente a la absorbancia, era el lógico, es decir: catión, reactivo, DMF, tampón (a veces) y agua. En el estudio de las interferencias (se entiende por interferencia, la cantidad de sustancia extraña que hace que varíe la absorbancia en más de un 3 % del valor esperado si no estuviera presente dicha sustancia), éstas se añaden entre el catión y el reactivo y en el estudio de eliminación de dichas interferencias, el agente enmascarante se añade entre la sustancia que interfiere y el reactivo. Si en algún caso concreto se varía este orden, se indicará convenientemente.

Para el estudio de la estequiometría de los quelatos se han utilizado los métodos de la razón molar (143) y de las variaciones continuas o método de Job (144-5), con objeto de averiguar la naturaleza de los complejos formados en solución. El orden de adición era el mismo indicado más arriba y las muestras se dejaron reposar durante 15-20 minutos antes de medir su absorbancia.

En el caso de la razón molar, se prepararon una serie de muestras que contenían todas ellas concentraciones iguales de ión metálico pero diferentes concentraciones de ligando; los cocientes de concentraciones $|L|/|M|$ usados varían entre amplios márgenes (de 0,2 a 30 según el caso). En este método se representa la absorbancia frente a la razón de concentraciones molares de los dos reactantes.

Por lo que se refiere a las variaciones continuas, se prepararon una serie de soluciones en las que la suma de las concentraciones de los dos reactantes se mantenía constante a la par que se variaba la razón de sus concentraciones. En este método se represen-

ta la absorbancia frente a la razón $|M|/|M|+|L|$.

La estabilidad de las muestras se ha seguido midiendo la absorbancia de la misma en función del tiempo y en las condiciones propias de cada caso, bien a longitud de onda fija o mediante el registro gráfico de su espectro de absorción.

Por último, hay que señalar que los valores de absorptividad vienen dados en $l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ aunque no siempre se indique y que los valores de longitud de onda se expresan en nm, seleccionándose, generalmente como λ analíticas las longitudes de onda correspondientes a la zona de máxima absorción para hacer mínimo el error; aunque a veces es conveniente medir en un máximo secundario o en un hombro para aumentar la selectividad del método; también, es apropiado a veces medir a longitudes de onda más altas (derecha) para evitar la absorbancia del blanco.

I.4.- Características fotométricas de los quelatos

En la ley de Beer se estudia la influencia de la concentración del ion metálico sobre las medidas de absorbancia preparando una serie de muestras en las condiciones óptimas y representando la absorbancia en función de la concentración (ppm) de ion metálico, las medidas se realizan a varias longitudes de onda previamente seleccionadas.

Para calcular el intervalo de concentración del ion metálico en el que existe el mínimo error en su determinación se construye (a partir de los datos obtenidos en la ley de Beer) el gráfico de Ringbom (146) representando el porcentaje de transmisión frente a los logaritmos decimales de la concentración, la zona de mínimo error corresponde al tramo recto de la curva.

En el estudio estadístico se determina la reproducibilidad a distintas concentraciones del ion metálico elegidas de tal forma que estén incluidas en la zona óptima del gráfico de Ringbom; con los datos así obtenidos se calcula la desviación estandar, desviación estandar de la media, intervalo de confianza del 95% (147), y el porcentaje de error de la media.

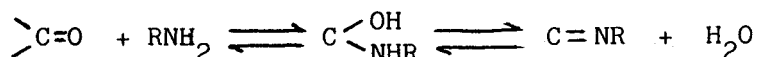
Otros parámetros a determinar son la sensibilidad (se expresa como la pendiente de la porción lineal de la curva de calibra-

ción, o sea, absorbancia/ μ g de ion metálico; precisión (se puede emplear como criterio de precisión las desviaciones estandar relativas de los coeficientes a y b de la recta de regresión $y = a + bx$); rango de aplicación (rango de concentración correspondiente a absorbancias con una desviación estandar inferior al 3%); límite de detección (cantidad de ion metálico correspondiente a tres veces la desviación estandar de la media de los blancos).

CAPITULO II. ESTUDIO DEL REACTIVO

II.1.- Síntesis y análisis elemental del reactivo

La reacción de condensación entre el metilglioxal y la feniltiosemicarbacida se lleva a cabo de acuerdo con las recomendaciones sugeridas en la bibliografía para este tipo de compuestos (148). El mecanismo de esta reacción (149) implica en primer lugar una adición -a valores de pH próximos a la neutralidad- del agente nucleofílico al grupo carbonilo del metilglioxal, seguida de una posterior eliminación de



agua de la carbinolamina; la adición inicial es muy rápida y el paso determinante es el segundo, que se ve favorecido por un medio ácido, sin embargo, a pH bajos, el grupo amino primario se protonaría pasando a ser no reactivo y quedando por ello bloqueado el primer paso, de ahí que se opere generalmente en un medio neutro o débilmente ácido.

La técnica a seguir es la siguiente: en un vaso de precipitado se ponen 4,64 g de feniltiosemicarbacida con 200 ml de etanol, 40 de agua y 7-8 gotas de ácido acético glacial, la disolución se realiza con ayuda de agitación para lo cual se introduce un imán en el vaso de precipitado y se coloca éste en un agitador magnético, a continuación se añaden, con agitación y gota a gota, 0,5 g (1,25 ml) de metilglioxal. La solución, antes transparente e incolora, va adquiriendo una tonalidad amarilla al irle añadiendo el metilglioxal; se calienta luego ligeramente hasta que la mezcla empieza a enturbiarse y a aparecer un precipitado blanco, en este momento se deja de calentar porque la reacción es exotérmica y la temperatura aumenta considerablemente, se detiene la agitación y se deja enfriar, primero a temperatura ambiente y luego unas horas en frigorífico; posteriormente se filtra obteniéndose un producto de color blanco crema que pasa a amarillo al irse secando.

La síntesis se lleva a cabo con facilidad en un medio ácido débil obteniéndose un buen rendimiento (>80%); el compuesto obtenido no se ha recristalizado previamente a la realización de su análisis elemental. La operación de recristalización, que conlleva una pérdida de producto, se sustituyó por un lavado con etanol realizado sobre la misma placa en que se filtró el producto.

El punto de fusión de la metilglioxal bis(4-fenil-3-tiosemicarbazona) (MGBPT) es de 197-8°C (con descomposición) y el resultado de su

análisis elemental, efectuado en la sección de microanálisis del Instituto de Química Orgánica General (C.S.I.C.) de Madrid es el siguiente:

Fórmula empírica de la MGBPT: $C_{17} H_{18} N_6 S_2$

	%C	%H	%N	%S
Calculado	55,14	4,86	22,70	17,30
Encontrado	54,98	5,05	22,90	17,60

Los datos del microanálisis dan valores de C, H, N, y S que se aproximan a los valores teóricos y, a excepción del H, el error es inferior al 2%.

También se han sintetizado otros compuestos estructuralmente relacionados con la MGBPT concretamente las fenilhidrazonas, tiosemicarbazonas y feniltiosemicarbazonas del glioxal y diacetilo, así como la tiosemicarbazona y fenilhidrazona del metilglioxal con objeto de realizar un estudio detallado del espectro IR de la molécula reactivo.

La síntesis de la metilglioxal bistiosemicarbazona (MGBT) se ha llevado a cabo sometiendo a reflujo en solución etanólica cantidades estequiométricas (1:2) de metilglioxal y tiosemicarbaeida en presencia de unas gotas de ácido acético glacial.

El punto de fusión de la MGBT es de 247-8°C (con descomposición) y los datos obtenidos en su análisis elemental son los siguientes:

Fórmula empírica de la MGBT: $C_5 H_{10} N_6 S_2$

	%C	%H	%N	%S
Calculado	27,52	4,58	38,53	29,35
Encontrado	27,62	3,89	38,98	29,51

Los demás compuestos mencionados se han sintetizado siguiendo un procedimiento análogo y sus puntos de fusión coinciden con los datos recogidos en la bibliografía.

II.2.- Solubilidad del reactivo en solventes comunes y espectros UV del mismo en distintos medios

Se ha determinado de modo aproximado la solubilidad de la MGBPT a temperatura ambiente y en diversos solventes orgánicos de uso común. Los datos de solubilidad obtenidos se indican a continuación:

<u>Solvente</u>	<u>Solubilidad (mg ml⁻¹)</u>
Dimetilformamida	125
Dimetilsulfóxido	20
Dioxano	1,2
Acetona	1,0
Metilisobutilcetona	0,2

El disolvente más idóneo es la DMF, aunque también presenta una solubilidad aceptable en DMS, presentando en ambos casos una buena estabilidad. El reactivo es prácticamente insoluble en otros solventes ensayados, concretamente en etanol, metanol, cloroformo y tolueno.

Se ha elegido la DMF como solvente de la MGBPT por ser el más adecuado, según apuntábamos más arriba; asimismo y con vistas a su empleo como reactivo analítico se ha estudiado la solubilidad del reactivo en soluciones agua-DMF; para ello, se ponen x ml del reactivo al 0,1% en DMF en matraces de 25 ml y se agregan a continuación distintas cantidades de agua de DMF hasta el enrase; se determina así la proporción mínima de DMF que impide la precipitación del reactivo: 4 ml de MGBPT admiten 13 ml de agua y 8 ml de DMF sin que se observe precipitación alguna.

Enlazando con este estudio de solubilidad, se muestra (Figura 6) la dependencia de los espectros de absorción de la MGBPT ($1,08 \times 10^{-5} M$) con los distintos solventes y en la Tabla 8 se indican los valores de las longitudes de onda de máxima absorción así como los coeficientes de absorptividad molar ordenados según la constante dieléctrica del medio y el porcentaje de decrecimiento de la absorbancia a las 24 horas. Puede observarse que no existen muchas diferencias en las características espectrales del reactivo al variar la polaridad del medio; las λ de máxima absorción se ven muy poco afectadas por el disolvente y en general aumentan al disminuir la constante dieléctrica del medio. La absorptividad molar varía poco y sus variaciones no guardan una relación directa con la polaridad del medio. Igual ocurre con la estabilidad del reacti-

vo en los distintos solventes en donde tampoco puede establecerse una relación entre la disminución de la absorbancia y la constante dieléctrica del solvente, además, la estabilidad del reactivo varía ampliamente según el solvente ensayado, desde 0,4% para el éter etílico hasta 62,2% para la metilisobutilcetona. Hay que hacer constar, no obstante, que, a excepción de la DMF, se trata de medios mixtos -en todos ellos existe un 4% de DMF- y por tanto, la constante dieléctrica indicada no es la real sino la que corresponde al solvente puro.

Como el solvente que nos interesa es la DMF, se ha hecho un estudio más completo de la estabilidad de soluciones diluidas del reactivo en dos medios diferentes: al 60% y al 100% en dicho solvente. Para ello, se prepara una disolución del reactivo al 0,1% en DMF ($2,7 \times 10^{-3} M$) a partir de la cual y por dilución se prepara otra cuya concentración es de $2,7 \times 10^{-4} M$; ambas disoluciones se guardan en matraces topacio y se conservan en frigorífico. A partir de la segunda disolución se preparan periódicamente y durante una semana, dos muestras, una al 60% y otra al 100% en DMF. Las muestras se preparan en matraces de 25 ml siendo la concentración final del reactivo de $1,5 \times 10^{-5} M$, a continuación se procede a registrar sus espectros de absorción. Los resultados obtenidos (Figuras 7-8 y Tablas 9-10) muestran que no existen cambios significativos en las longitudes de onda de máxima absorción (variaciones de 2 nm en ambos medios) y que las variaciones observadas en los valores de absorbancia a la longitud de onda de máxima absorción son variaciones reversibles, quizás debidas a diferente conformación del reactivo o a ligeras diferencias en el tiempo y/o en la temperatura de medida (aunque la solución concentrada se dejó al menos durante 30 minutos a temperatura ambiente antes de preparar las muestras), estos supuestos vienen corroborados por el hecho de que las variaciones de absorbancia son paralelas en ambos medios.

Se puede observar que existe un leve desplazamiento de la longitud de onda de máxima absorción hacia la derecha ($347 \rightarrow 353 nm$) y una ligera disminución de la absorbancia al pasar de 60 a 100% en DMF, al igual que una mayor inestabilidad (las primeras muestras preparadas en cada medio se conservan a temperatura ambiente hasta el final de la experiencia, midiéndole la absorbancia a su longitud de onda de máxima absorción y comprobando que al cabo de una semana, el porcentaje de decrecimiento de la misma ha sido del 23% y del 38% respectivamente)

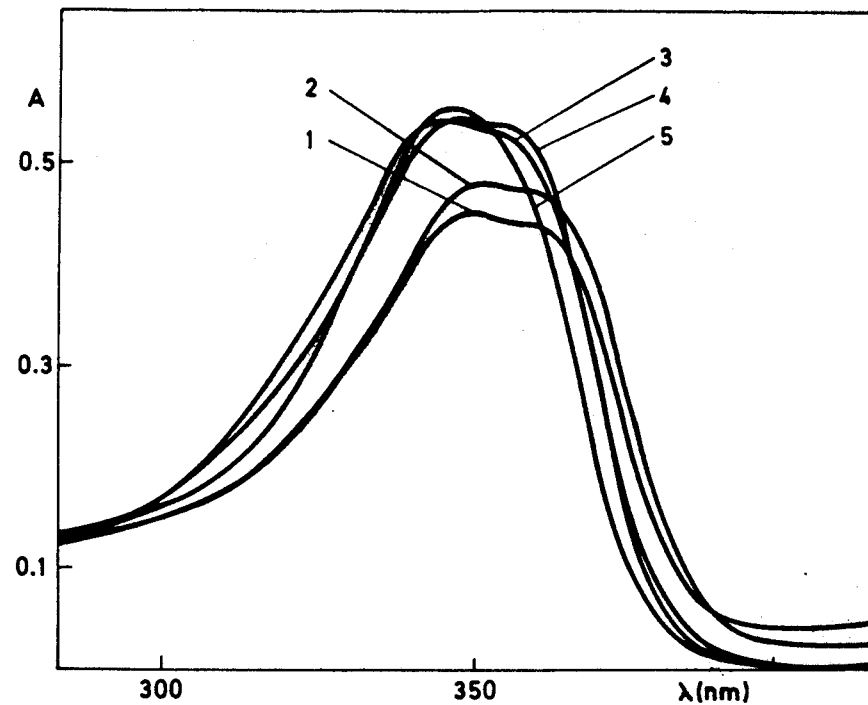
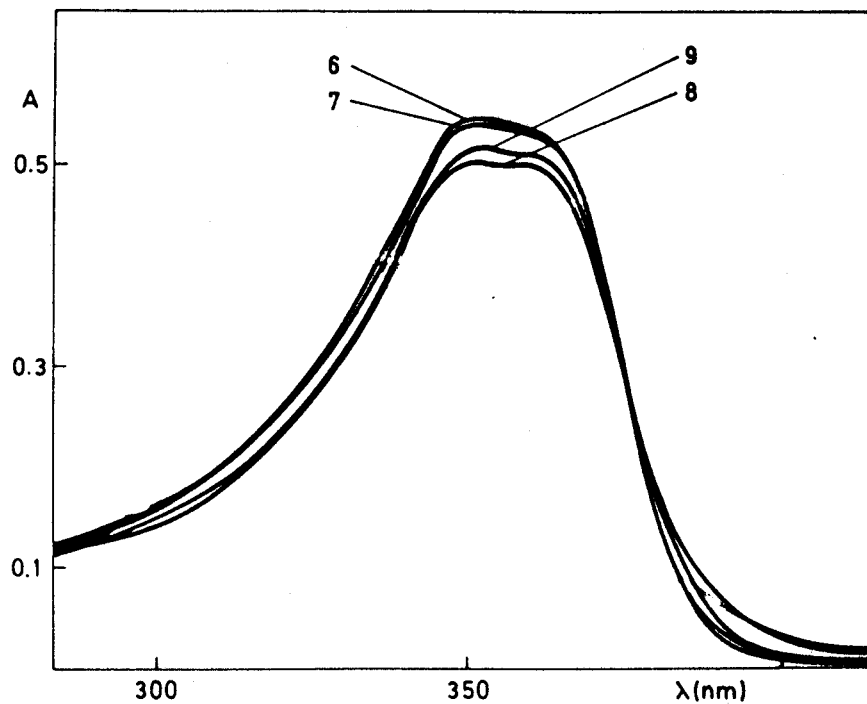


Figura 6.- Efecto de los distintos solventes en el espectro UV de la MGBPT. 1: DMS; 2: DMF ; 3: Metanol; 4: Etanol; 5: Acetona; 6: Cloroformo; 7: Eter etílico; 8: Metilisobutilcetona; 9: Dioxano. $C_R = 1,08 \times 10^{-5} M$.

TABLA 8.- INFLUENCIA DE LOS DISTINTOS SOLVENTES EN LA LONGITUD DE ONDA DE MAXIMA ABSORCION, COEFICIENTE DE ABSORTIVIDAD MOLAR Y ESTABILIDAD DE LA MGBPT.

Solvente	Constante Dieléctrica	λ_{\max}	$A(\lambda_{\max})$	ϵ ($l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	% decrecimiento A a 24 horas
Dimetilsulfóxido	46,7	355	0,456	42.200	19,7
Dimetilformamida	37,6	352	0,482	44.600	39,8
Metanol	32,6	347	0,544	50.400	0,6
Etanol	24,3	350	0,547	50.600	1,3
Acetona	20,7	349	0,557	51.600	1,4
Metilisobutilcetona	13,1	355	0,503	46.600	62,2
Cloroformo	4,8	355	0,546	51,200	0,7
Eter etílico	4,3	352	0,542	50.200	0,4
Dioxano	2,2	355	0,518	48.000	35,3

TABLA 9.- ESTABILIDAD DEL REACTIVO EN UN MEDIO AL 60% EN DMF.
 1': PREPARADA A PARTIR DE LA SOLUCION MADRE.

Muestra	λ_{\max} (nm)	A	Mu n° 1 A a 346 nm
1.- 1º dia	346	0,717	0,717
2.- 2º dia	348	0,738	0,634
3.- 3º dia	348	0,705	0,597
4.- 5º dia	347	0,725	0,575
5.- 6º dia	347	0,709	0,553
1'.- 7º dia	347	0,750	---

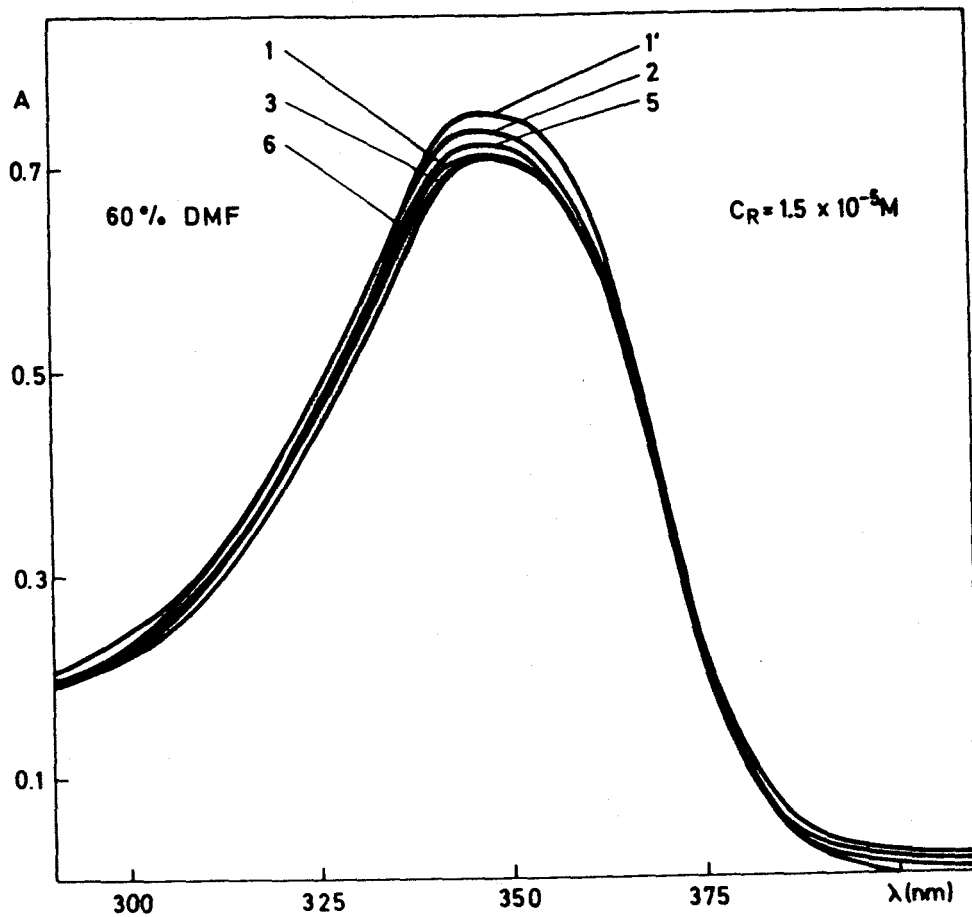


Figura 7.- Espectros de absorción de disoluciones diluidas de MGBPT en un medio al 60% en DMF. 1': preparada a partir de la solución madre.

TABLA 10.- ESTABILIDAD DEL REACTIVO EN UN MEDIO AL 100% EN DMF.
1': PREPARADA A PARTIR DE LA SOLUCION MADRE.

Muestra	λ_{\max} (nm)	A	Mu n° 1 A a 353 nm
1.- 1º dia	353	0,712	0,712
2.- 2º dia	352	0,731	0,534
3.- 3º dia	352	0,683	0,306
4.- 5º dia	354	0,693	0,298
5.- 6º dia	353	0,697	0,297
* 1'.- 7º dia	353	0,740	---

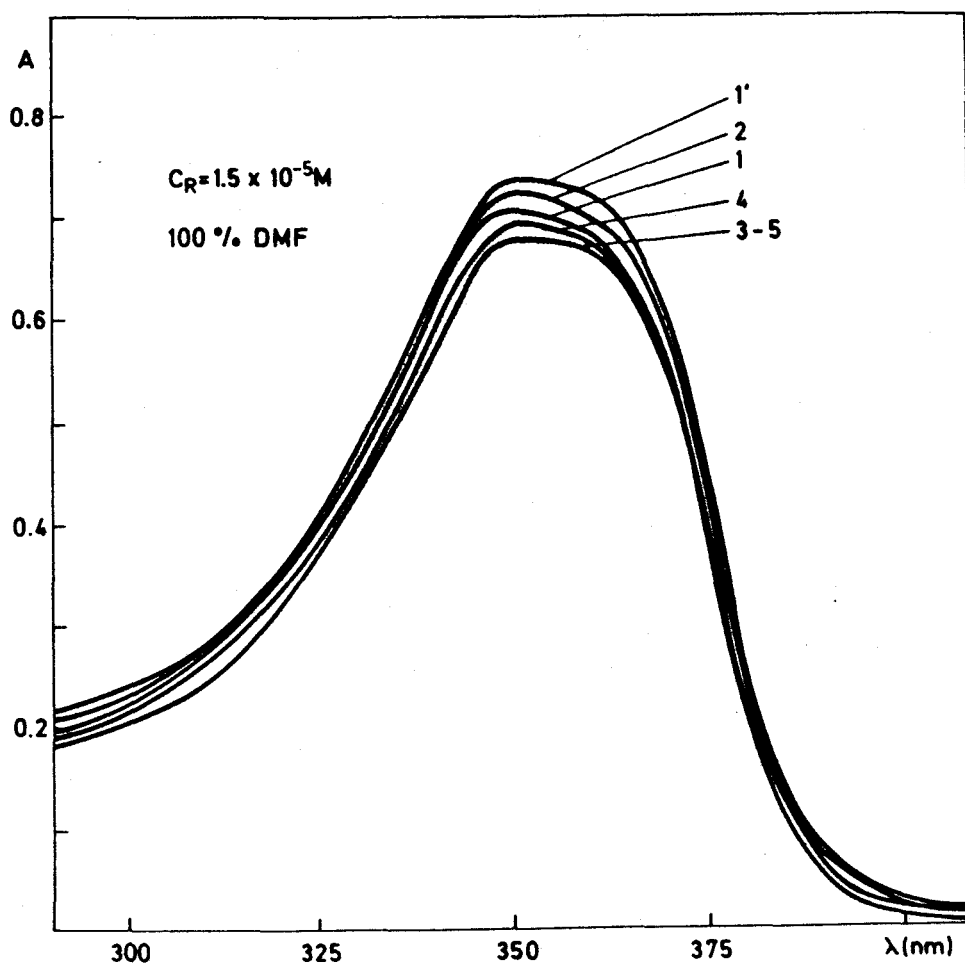


Figura 8.- Espectros de absorción de disoluciones diluidas de MGBPT en un medio al 100% en DMF. 1': preparada a partir de la solución madre.

Este ligero efecto batocrómico y la mayor inestabilidad en un medio al 100% en DMF está en relación con el pH más elevado de este medio, ya que el reactivo, como veremos más adelante, es más inestable en medio básico.

De esta forma, se puede comprobar que la MGBPT, a concentración del orden de 10^{-4} M y en frigorífico, es estable al menos durante una semana y que soluciones diez veces más concentradas ($2,7 \times 10^{-3}$ M) son estables más de un mes en las mismas condiciones.

II.3.- Espectro IR del reactivo

La banda de absorción IR proveniente de la vibración de valencia C=S se ha asignado por varios autores a frecuencias que varían de menos de 800 cm^{-1} a más de 1500 cm^{-1} (150). La región de frecuencia a la que se presenta la mayor absorción atribuible a la vibración de valencia C=S depende de los átomos que se encuentran químicamente enlazados al grupo tiocarbonilo (151). Se ha comparado el espectro de las tiosemicarbazonas con el de sus análogos selenados y con el de sus complejos de cobre (150-3, 72), con objeto de averiguar la contribución de la ν C=S. La banda en la región de los $830\text{--}805 \text{ cm}^{-1}$ está sistemáticamente presente en las tiosemicarbazonas y ausente en sus análogos selenados, siendo razonable concluir que una banda que desaparece cuando el azufre es sustituido por el selenio debe incluir una contribución significativa del C=S. Asimismo, la citada banda, así como otra que se encuentra en la región de 1110 a 1080 cm^{-1} , presente en las tiosemicarbazonas, desaparece en los espectros de sus complejos de cobre. Como sea, en la región de 1110 a 1075 cm^{-1} cualquier contribución de la ν C=S está fuertemente acoplada, quizás con vibraciones de valencia N-C-N (154).

Cuando los átomos de nitrógeno se encuentran unidos a derivados tiocarbonilos existen, al parecer, tres regiones en el espectro IR en donde puede observarse la vibración C=S, acoplada con otras vibraciones, generalmente. De las tres regiones arbitrarias admitidas en principio (151):

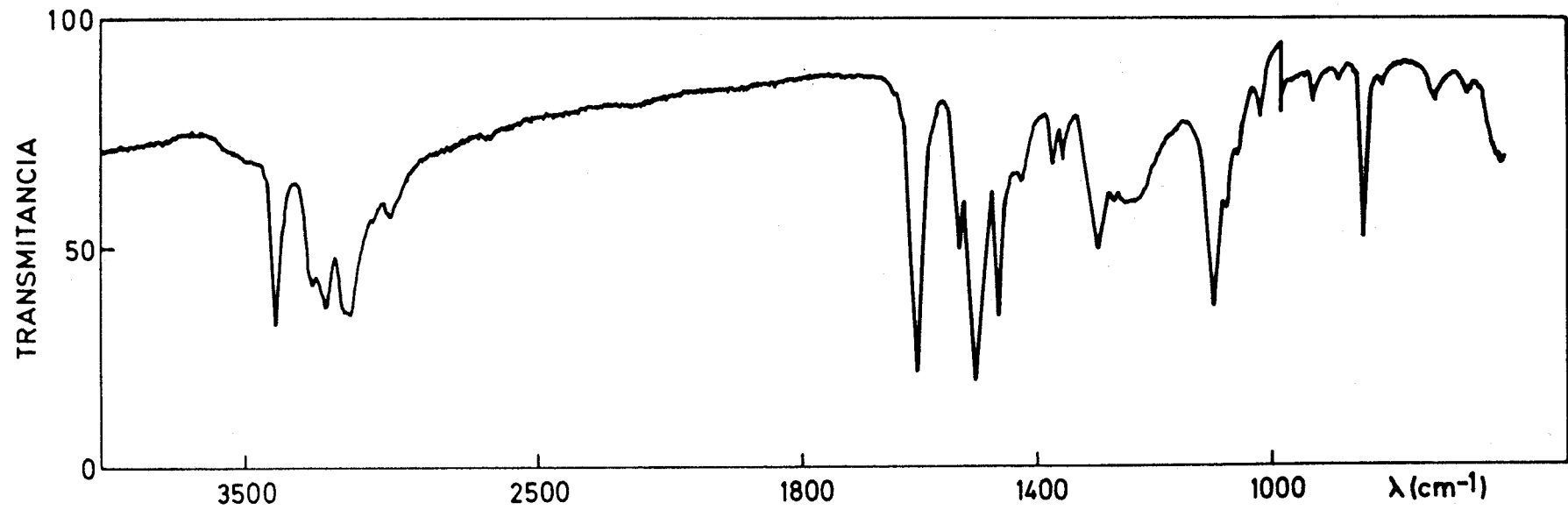


Figura 9.- Espectro IR de la MGBT.

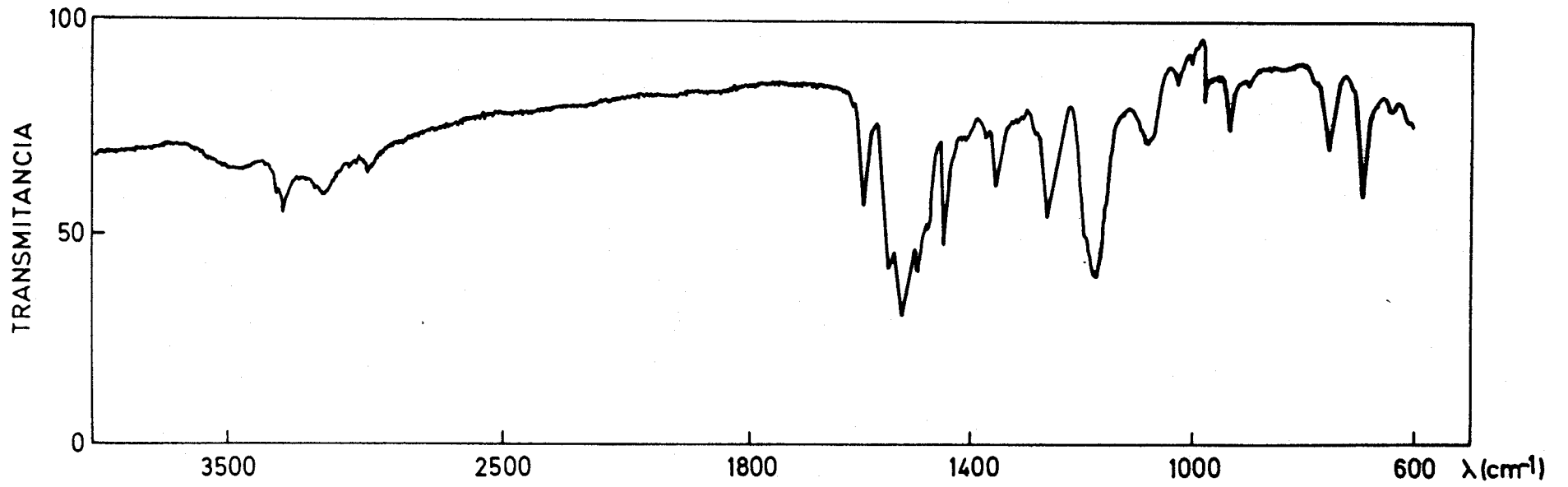


Figura 10.- Espectro IR de la MGBPT.

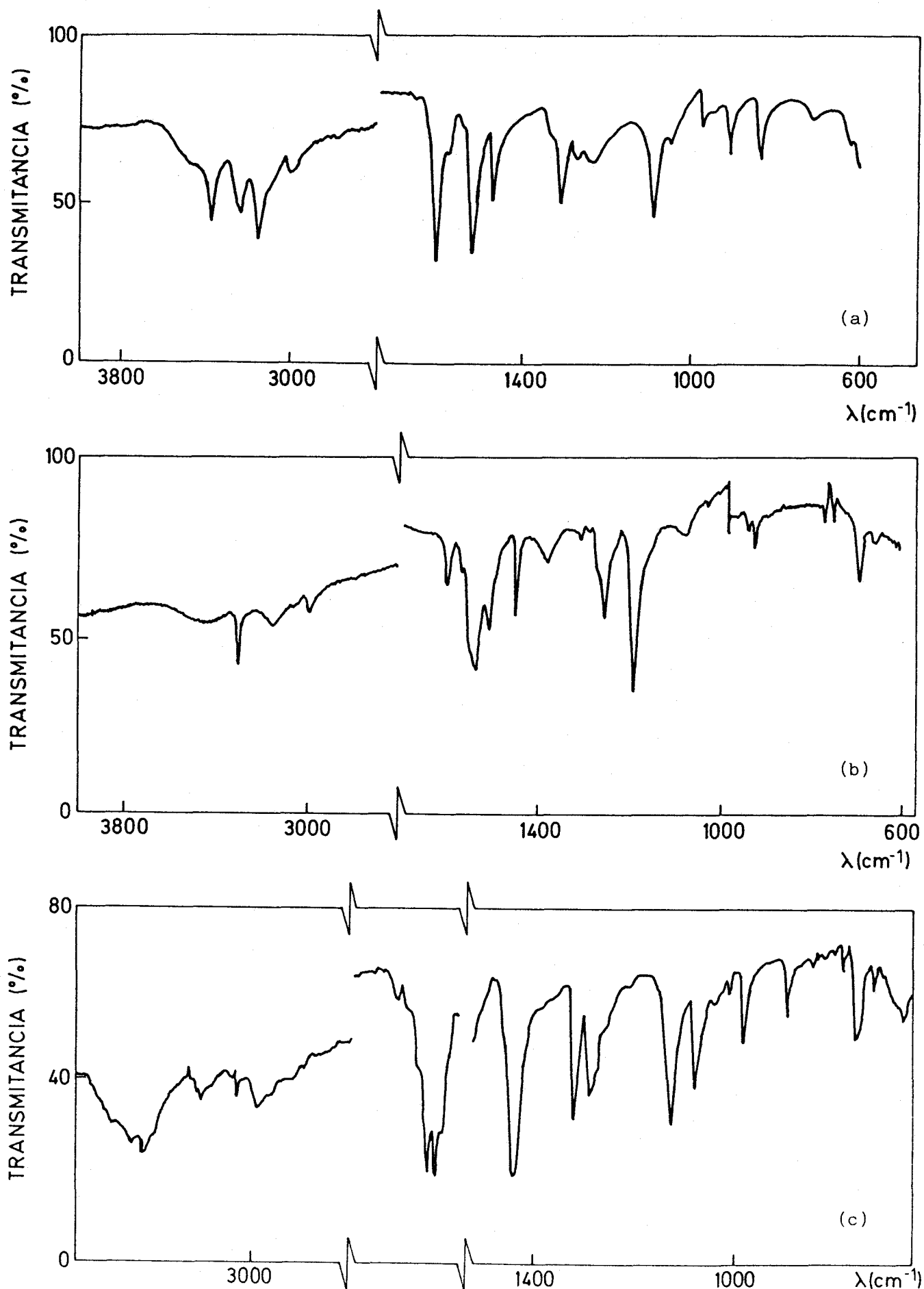


Figura 11.- Espectros IR de derivados del glicoxal: (a) glicoxal bistiosemicarbazona (GBT). (b) glicoxal bis(4-fenil-3-tiosemicarbazona)(GBPT). (c) glicoxal bis(2-piridilhidrazona) (BBPH).

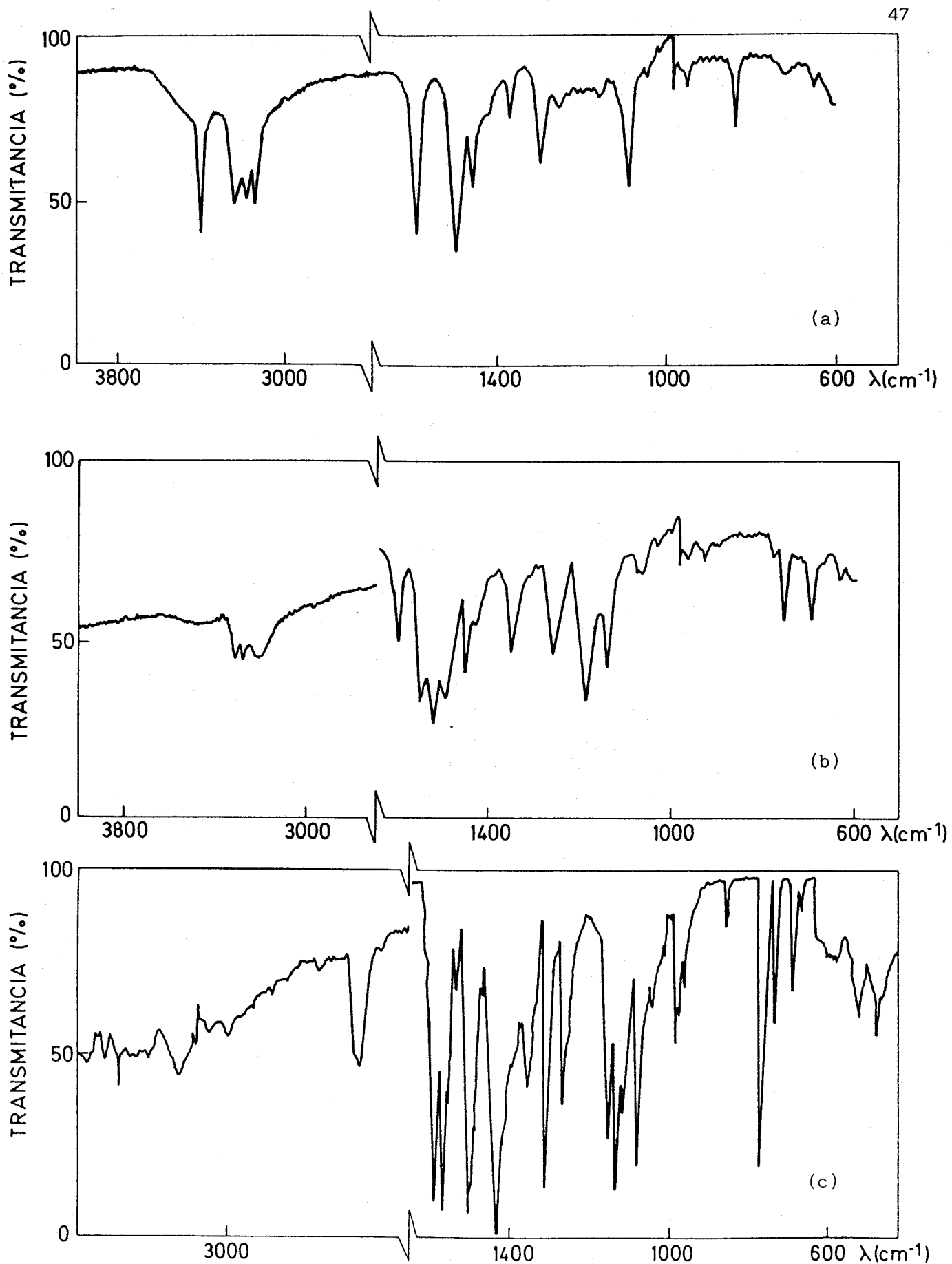


Figura 12.- Espectros de IR de derivados del diacetilo: (a) biacetil bistiosemicarbazona (BBT). (b) biacetil bis(4-fenil-3-tiosemicarbazona) (BBPT). (c) biacetil bis(2-piridilhidrazona) (BBPH).

- a) 1570 - 1395 cm^{-1}
- b) 1420 - 1260 cm^{-1}
- c) 1140 - 940 cm^{-1}

esta última región se extendió hasta 700 cm^{-1} . Nakanishi (155), Conley (156) y Scheinmann (157) dan el rango de 1200 a 1050 cm^{-1} (fuerte) para la banda C=S, admitiendo que está influenciada por los efectos inductivos y mesoméricos de los sustituyentes, tensión del anillo, etc.,... (al igual que la banda C=O).

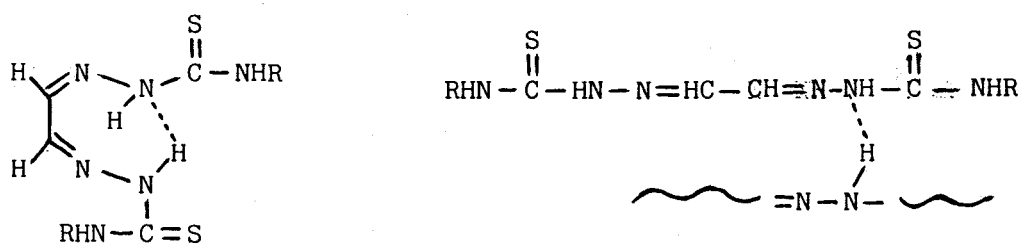
En las bandas en las que el grupo C=S se encuentra unido a un átomo de nitrógeno (tioamida) la vibración de tensión se observa a valores más altos (155,158). Así se tiene para las bandas de amida en compuestos con C=S

$\begin{array}{c} \text{---C---N} \diagdown \\ \\ \text{S} \end{array}$	1550 - 1460	muy fuerte	Banda de Amida II
	1300 - 1100	fuerte	Banda de Amida I
	~ 1300		Banda de Amida III

Se han registrado* los espectros IR de las bistio y bisfeniltiosemicarbazonas del metilglioxal (Figuras 9-10) con objeto de realizar un estudio comparativo de ambos. Asimismo, también se han registrado los espectros IR de las bistio y bisfeniltiosemicarbazonas y bispíridilhidrazonas del glioxal y del diacetilo, así como los de las fehilhidrazonas del glioxal, metilglioxal y diacetilo (algunos de estos espectros se muestran en las Figuras 11-12). De esta manera se dispone de datos suficientes para realizar un estudio más detallado de los espectros permitiendo así la asignación de las bandas con mayor garantía.

El examen del espectro IR de las bistiosemicarbazonas muestra que existen varias bandas de absorción en regiones similares del espectro. En la región de 3500 a 3300 cm^{-1} aparecen las vibraciones de valencia -NH₂ (amina primaria) simétrica y antisimétrica (de intensidad débil a media) junto con la vibración de valencia N-H de amina secundaria, que está representada únicamente por una banda. Los enlaces de hidrógeno que implican el grupo N-H conducen a efectos similares a los observados en las bandas de absorción de hidroxilos (159)

*Agradecemos al Profesor Alcudia González la amabilidad mostrada al poner a nuestra disposición el espectrofotómetro de IR y al Dr.D. José Galán Cortés y al Ldo Rafael Fernández-Gil el haber realizado los espectros IR.



Debido al solapamiento de las bandas en la región del N-H no es posible, generalmente, adscribir las a vibraciones definidas. En la región de 1600 a 1000 cm^{-1} aparecen las bandas debidas al $\text{C}=\text{N}$ (1650 cm^{-1}) y N-H (balanceo) y C-N de valencia ($1340\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$) y ($1220\text{--}1020\text{ cm}^{-1}$).

Indudablemente, resulta de gran interés en este tipo de compuestos la asignación de las bandas del $\text{C}=\text{S}$ que se presentan a frecuencias inferiores a 1550 cm^{-1} , como se ha indicado anteriormente. Las bandas asignadas a diversas ditionosemicarbazonas estudiadas en la Facultad de Ciencias de Sevilla se encuentran recogidas en la Tabla 11. Los espectros de las ditionosemicarbazonas son similares a los de las monotionosemicarbazonas y muy parecidos entre sí, a excepción del espectro de la ditionosemicarbazona del dipiridilgloxal y del ftalaldehído, que son mucho más complicados. Indudablemente, la presencia del anillo aromático complica sus espectros produciendo un mayor grado de solapamiento de las bandas.

TABLA 11

	Biacetil dts	1,2 ciclohexanodiona dts	Ftalaldehído dts	Dipiridilgloxal dts
-NH ₂	3410	3100 3180	3150 3230	3160, 3260
-NH-	3190 y 3140	3400	3420	y 3340
C=C	---	---	---	1590 y 1656
C=N	1595	1600 y 1580	1580 y 1590	1621
C=S	1085 y 835	1075 y 835	1060, 1120 y 810	1100 y 820
Ref.	(95)	(97)	(98)	(96)

dts: ditionosemicarbazona

Gingras concluye que en este tipo de compuestos -ditiosemicarbazonas- solamente dos regiones del espectro son de particular interés, la de 3500 a 3000 cm^{-1} (vibración de valencia N-H) y la de 1700 a 1500 cm^{-1} (región del doble enlace).

TABLA 12

Compuesto	3500-3000 cm^{-1}	Región	1700-1500 cm^{-1}
Glioxal dts	3380m, 3230m, 3130d		1650d, 1605f
Diacetil dts	3425f, 3200f, 3260d 3160d		1695d, 1600d
Bencil dts	3420d, 3220m, 3140m		1660f, 1600f

dts: ditiosemicarbazona

Estos datos de Gingras están de acuerdo con la tabla anterior, pero la banda débil situada a 1650 y 1695 no ha sido observada en nuestros registros. Tampoco se observa una banda análoga en el caso de la ditiosemicarbazona del metilglioxal (MGBT). En este último reactivo aparece la banda correspondiente a la flexión simétrica del metilo situada a 1360 cm^{-1} (como en las metilcetonas). La banda característica del metilo aparece a 1370 cm^{-1} en el caso de la ditiosemicarbazona del diacetilo, encontrándose ausente en cambio, y como era de esperar, en la ditiosemicarbazona del glioxal. Esta banda es extremadamente valiosa con fines de diagnóstico. En el caso de la bisfeniltiosemicarbazona del metilglioxal, dicha banda aparece a 1355-1360 cm^{-1} ; en el espectro de la bistiosemicarbazona del diacetilo se presenta a 1350-1360 cm^{-1} , y vuelve a estar de nuevo ausente en el espectro de la bisfeniltiosemicarbazona del glioxal. En la fenil y piridilhidrazona del glioxal, la citada banda tampoco está presente.

En el caso de las ditiosemicarbazonas, las bandas de tioamida pueden asignarse siguiendo las indicaciones de la bibliografía (159-161) a los números de onda que siguen:

	Glioxal	Biacetilo	Metilglioxal
Banda II	1520	1500	1505
Banda III	1315	1300	1300
Banda I	1100	1090	1100
$>C=N$	1610	1590	1600

El espectro de las bisfeniltiosemicarbazonas se complica debido a la presencia del grupo fenilo lo que origina un elevado grado de solapamiento en las bandas espectrales por lo que las asignaciones a la vibración de la agrupación $C=S$ se hacen más difíciles. En una publicación previa se han dado para la vibración $C=S$ los datos que figuran a continuación:

	$C=S$ (cm^{-1})	$-NH-$ (cm^{-1})
Glioxal bisfeniltsc	1250 y 1190	3300 y 3150
Biacetil bisfeniltsc	1250 y 1190	3310, 3275 y 3200
1,2-ciclohexanodiona bisfeniltsc	1250 y 1175	

tsc: tiosemicarbazona

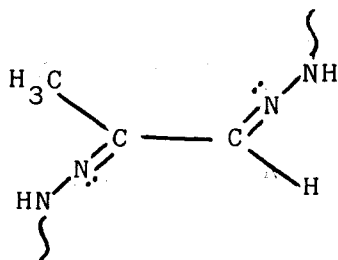
De acuerdo con estos datos y tras una ojeada al Catálogo de Aldrich (162), asignamos, en el caso de la metilglioxal bis(4-fenil-3-tiosemicarbazona), las bandas a 1260 y 1180 cm^{-1} . Por último, en la región del $-NH-$, aparecen las bandas a 3320 y 3150 cm^{-1} .

La banda II de tioamida se encuentra solapada con las vibraciones características del anillo aromático 1400-1600 cm^{-1} .

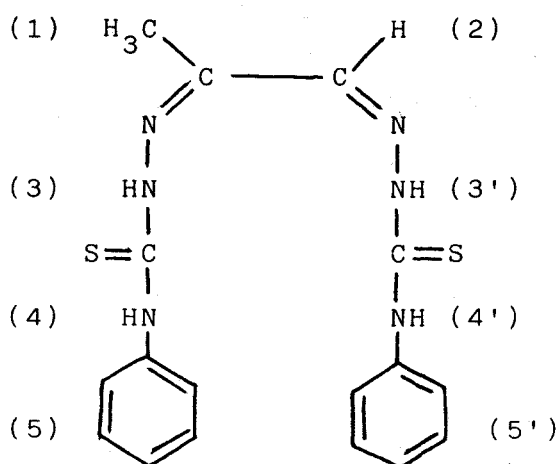
UNIVERSIDAD DE SEVILLA
FACULTAD DE FARMACIA
BIBLIOTECA

II.4.- Espectro R.M.N. del reactivo

Puede suponerse que el reactivo, debido al efecto de los grupos voluminosos correspondientes al resto feniltioureico, se disponen en una configuración preferente: *syn*, *syn S-trans* para aliviar la congestión estérica.

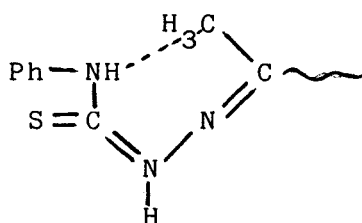


El espectro de la MGBPT ha sido realizado empleando DMS- d_6 como disolvente, apareciendo en el mismo señales debidas al propio disolvente sin deutero que siempre está presente apareciendo el correspondiente multiplete a un valor de $\delta \sim 2,5$. La presencia de agua se delata por la aparición de una banda más o menos ancha sobre un δ de 3,5 ppm. La elucidación del espectro $^1\text{Hrnm}$ de la MGBPT (Figura 13) ha sido algo dificultosa debido a que no disponíamos de espectros de compuestos que mostraran, con cierta seguridad, el efecto del grupo metilo en sustancias de estructura relacionada.



La acción del grupo $-\text{CH}_3$ en el desplazamiento químico de protones en el espacio no puede predecirse con seguridad, puesto que transcurre no a través de los enlaces, sino por el espacio. Si la cadena

carbonada estuviera dispuesta como lo muestra la figura siguiente



la acción del $-CH_3$ sobre el protón (4) sería más intensa que sobre el protón (3) y éste se encontraría más fuertemente apantallado.

Por otro lado, el efecto de apantallamiento del grupo $-CH_3$ sobre los protones vecinos sería otra conjetura pues sabemos que esto es cierto solamente en protones de alquilo (163). No obstante, al comparar el espectro de este reactivo con el de la glioxal bis(4-fenil-3-tiosemicarbazona) (GBPT) (5) observamos que las bandas $\delta = 10,22$ y $\delta = 12,09$ de la MGBPT se aproximan mucho a las asignadas respectivamente al H(3) y H(2) de la GBPT. Esto nos indica, en principio, que el resto de cadena más alejado del metilo no siente apenas la acción de éste sobre los desplazamientos químicos de sus protones y por tanto esas dos señales corresponderían a los protones (4') y (3') de la MGBPT. Las otras dos señales que aparecen a $\delta = 10,04$ y $10,75$ han de corresponder necesariamente a los protones (4) y (3), mucho más próximos espacialmente al metilo, con lo cual, el efecto de apantallamiento de este grupo sobre tales protones queda puesto en evidencia, así como el hecho de que efectivamente el protón (4) está espacialmente mucho más lejos que (3), pues el desplazamiento a campo bajo se nota espectacularmente en este último.

La señal observada a 7,96 corresponde a los protones de cetimina (cuyo comportamiento es semejante al de los protones aldehídicos) y los protones aromáticos (5) y (5') suficientemente alejados del grupo metilo, presentan un multiplete entre δ 7 y 7,75, es decir, en el mismo rango de ppm que en el caso de la GBPT.

Las asignaciones (164), se resumen en la Tabla 13 pudiéndose observar que existe una notable concordancia entre las señales teóricas y las aparecidas en el espectro RMN del reactivo siendo a su vez coherentes con la estructura del mismo.

Figura 13.- Espectro de RMN de la MGBPT.

No. _____
BRUKER
SPECTROSPIN

MHz-¹³C

Sample MGBPT
F. Farmacia
U. Sevilla

Diam. 2.5 5 10 15
 20 25 _____ mm

Conc. _____

Solvent (CD₃)₂CO

Temp. amb. or _____ °K

Comments: _____

Lock: ¹H ¹³C _____
 int. ext. cap.

Substance _____
 Shift _____ ppm

Observe: FT CW Corr.
 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 _____ x acq. time.

Plot standard Hz ppm
 _____ /cm _____ /day

F1 _____ F2 _____

Reference _____
 SR _____ Hz

Date _____

Operator _____



TABLA 13

Señal	Integral	Multiplicidad	δ_{exp}	δ_{stab}
(1)	3	singulete	2,35	2
(2)	1	singulete	7,96	7,8
(3)	1	singulete	10,75	
(3')	1	singulete	12,09	12,4
(4)	1	singulete	10,04	
(4')	1	singulete	10,22	
(5), (5')	10	multiplete	7-7,75	6,5-8

II.5.- Espectros UV del reactivo a distintos pH

Los espectros de absorción de la MGBPT se obtuvieron en intervalos estrechos de pH y en un rango entre pH 1,5 y 13,6 y también se trazaron sus espectros a valores de pH <1 y >14 . Las soluciones del reactivo, en un medio al 60% en DMF, se equilibraron a temperatura ambiente previamente al registro de sus espectros de absorción. En la Figura 14 se muestran algunos de estos espectros a diferentes valores de pH y en la Tabla 14 se recogen sus características espectrales, indicándose las longitudes de onda de máxima absorción y el coeficiente de absortividad molar según el pH ensayado.

En medio ácido y neutro presenta una banda de absorción ancha, de elevada absortividad, situada entre 352 y 342 nm. Conforme aumenta el pH (de 1 a 9), esta banda va sufriendo un desplazamiento hipocrómico a la vez que aparece una nueva banda de absorción situada más a la derecha, hacia 405 nm (efecto batocrómico), coloreándose fuertemente la solución de amarillo (efecto hipercrómico) al ir aumentando el pH en la

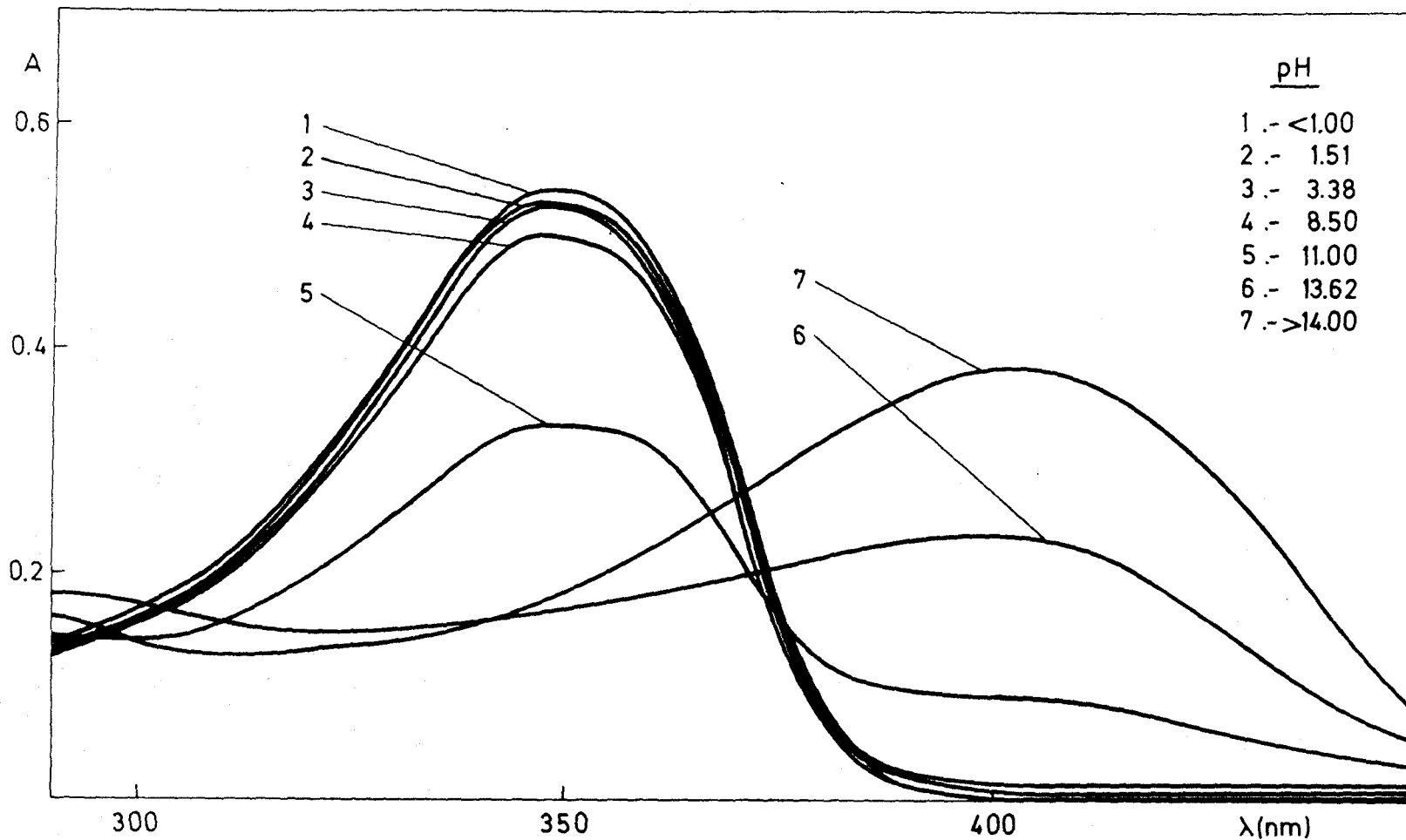


Figura 14.- Variación del espectro de absorción de la MGBPT en función del pH. ($C_R=1,08 \times 10^{-5} M$, 60% DMF).

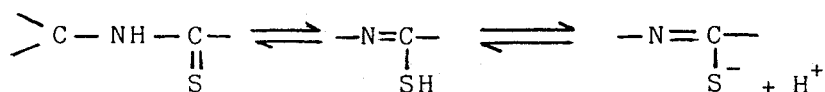
zona alcalina. A $\text{pH} \sim 11$ existe una especie intermedia con una zona de máxima absorción próxima a 350 nm y un hombro situado a unos 390 nm.

TABLA 14

pH	λ_{max}	$A(\lambda_{\text{max}})$	ϵ ($1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
< 1,00	347	0,544	50.000
1,51	347	0,532	49.000
3,38	347	0,532	49.000
8,50	347	0,502	46.000
11,00	350	0,335	31.000
13,62	405	0,235	21.000
> 14,00	405	0,390	36.000

El reactivo se comporta, por tanto, como un indicador ácido-base, es incoloro en medio ácido y netro, y amarillo intenso a valores altos de pH.

Las variaciones espectrales observadas en la MGBPT en función del pH están 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. Al desprotonarse la molécula del



reactivo aumenta el número de dobles enlaces con lo que se produce el desplazamiento batocrómico antes mencionado.

II.6.- Hidrólisis. Acción de oxidantes y reductores

Se ha estudiado la hidrólisis de la MGBPT a diversos valores de pH así como la acción que los agentes oxidantes y reductores ejercen sobre su espectro de absorción, también a diferentes valores de pH (en medio ácido, neutro y alcalino). En la Figura 15 se representa en función del tiempo la variación de la absorbancia a la longitud de onda de máxima absorción pudiéndose apreciar la estabilidad del reactivo a distintos valores de pH y en presencia de peróxido de hidrógeno como agente oxidante y de ácido ascórbico como agente reductor.

En las Figuras 16-17 se muestra cómo el espectro de soluciones diluidas de MGBPT no sufre grandes cambios de absorbancia, ni desplazamientos de la λ_{max} . con el tiempo, siendo prácticamente estable durante al menos 24 horas en medio ácido y neutro; no ocurre así en medio alcalino donde, ya a las 6 horas, se aprecia una clara disminución de la absorbancia así como un desplazamiento batocrómico del máximo de absorción.

A pesar de que el espectro de absorción del reactivo a $\text{pH} < 1$ es prácticamente igual que el registrado a $\text{pH} 3,38$, donde existe la forma neutra del reactivo (H_2R), se ha estudiado el efecto que ejercen diferentes cantidades de ácido perclórico concentrado (70%) sobre su espectro de absorción para averiguar si se produce la protonación de sus nitrógenos azometínicos (como ocurre en otras bases de Schiff), comprobándose, sin embargo, que en este medio fuertemente ácido se hace patente la hidrólisis inmediata del reactivo y la gran inestabilidad de las muestras así preparadas tal como se pone de manifiesto en las Figuras 18-19.

La concentración de ácido ascórbico ensayada fue del 0,4% (p/v); en las Figuras 20-21 se ve que afecta notablemente al reactivo, sobre todo en medio alcalino donde existe un claro efecto hipocrómico a la par que un desplazamiento batocrómico ya visible a 15 minutos. En medio ácido, la disminución de la absorbancia también es notoria pero se mantiene el máximo de absorción. En medio neutro, la disminución de la absorbancia es menor.

Como agente oxidante se probó primeramente con persulfato sódico al 0,4% (p/v) pero las muestras precipitaban y por eso usamos peróxido de hidrógeno (1 ml al 9,9%). En las Figuras 22-23 se aprecia cómo

en medio ácido el reactivo sufre, con el tiempo, un fuerte efecto hipocrómico a la vez que un desplazamiento hipsocrómico de su longitud de onda de máxima absorción.

En medio neutro, la disminución de la absorbancia es menos drástica que en el caso anterior, al mismo tiempo que se aprecia un leve desplazamiento batocrómico de su λ_{max} .; al contrario que ocurre en medio alcalino donde la longitud de onda de máxima absorción se desplaza hacia la izquierda y es más acusado el efecto hipocrómico.

En las Tablas 15-16 se recogen los porcentajes de decrecimiento de la absorbancia a la λ_{max} . para cada caso y a los valores de pH ensayados.

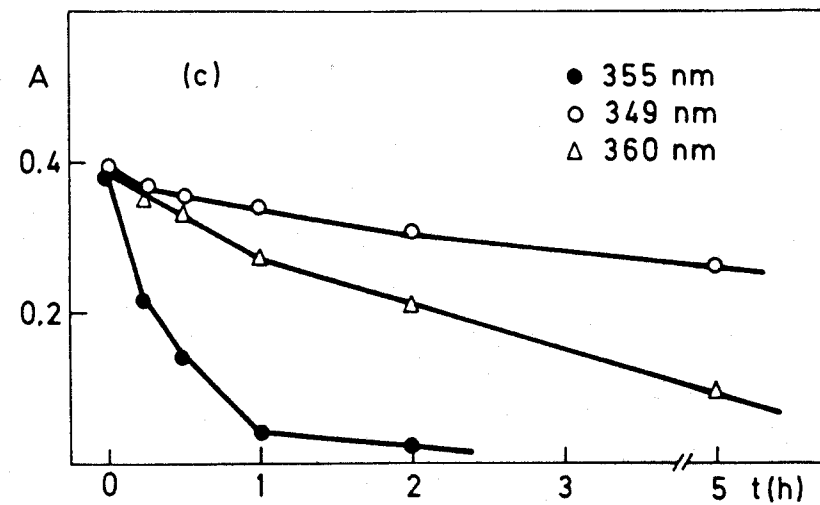
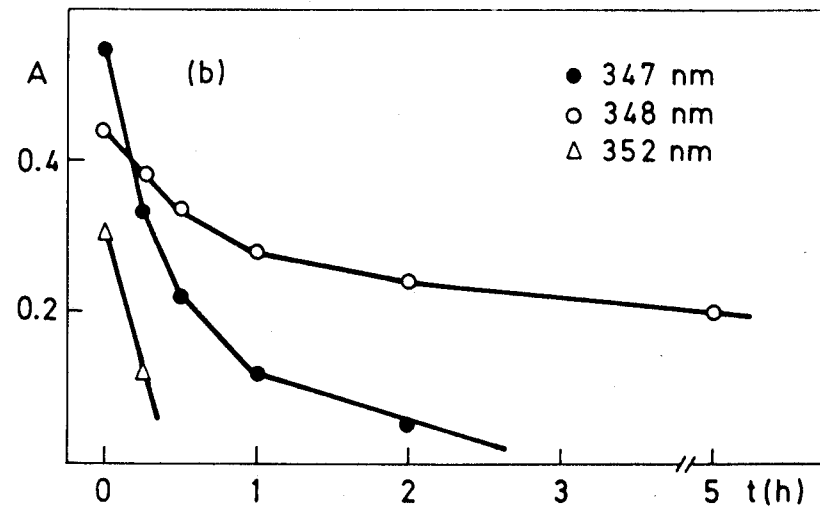
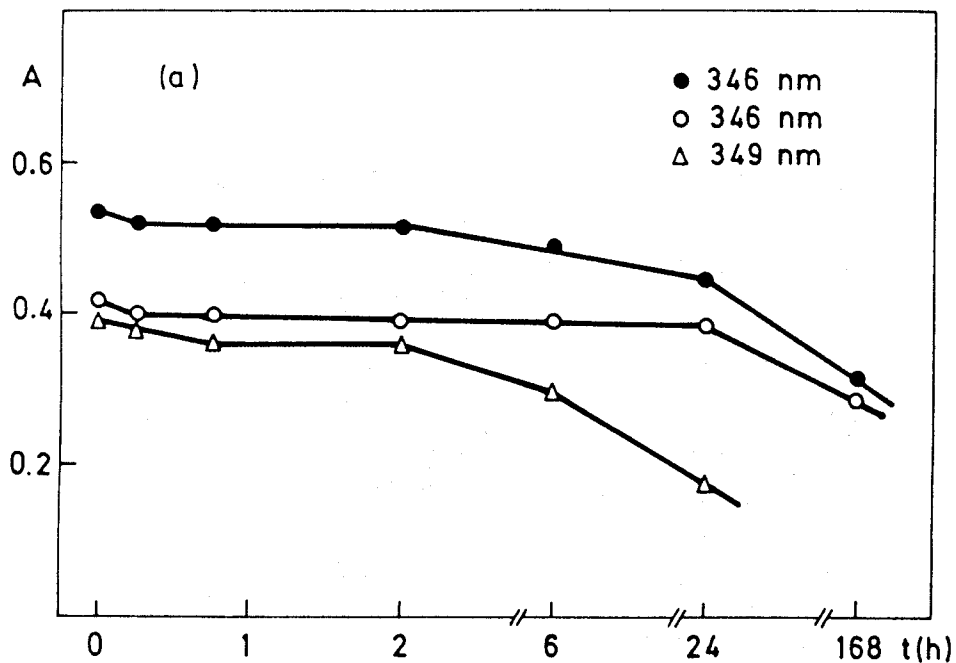


Figura 15.- (a) estabilidad de disoluciones diluidas del reactivo a varios pH, y en presencia, además, de ácido ascórbico (b) y peróxido de hidrógeno (c) • HClO_4 10^{-2}M ● HA6/Ac pH = 4,50
 ▲ $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ pH = 10,23.

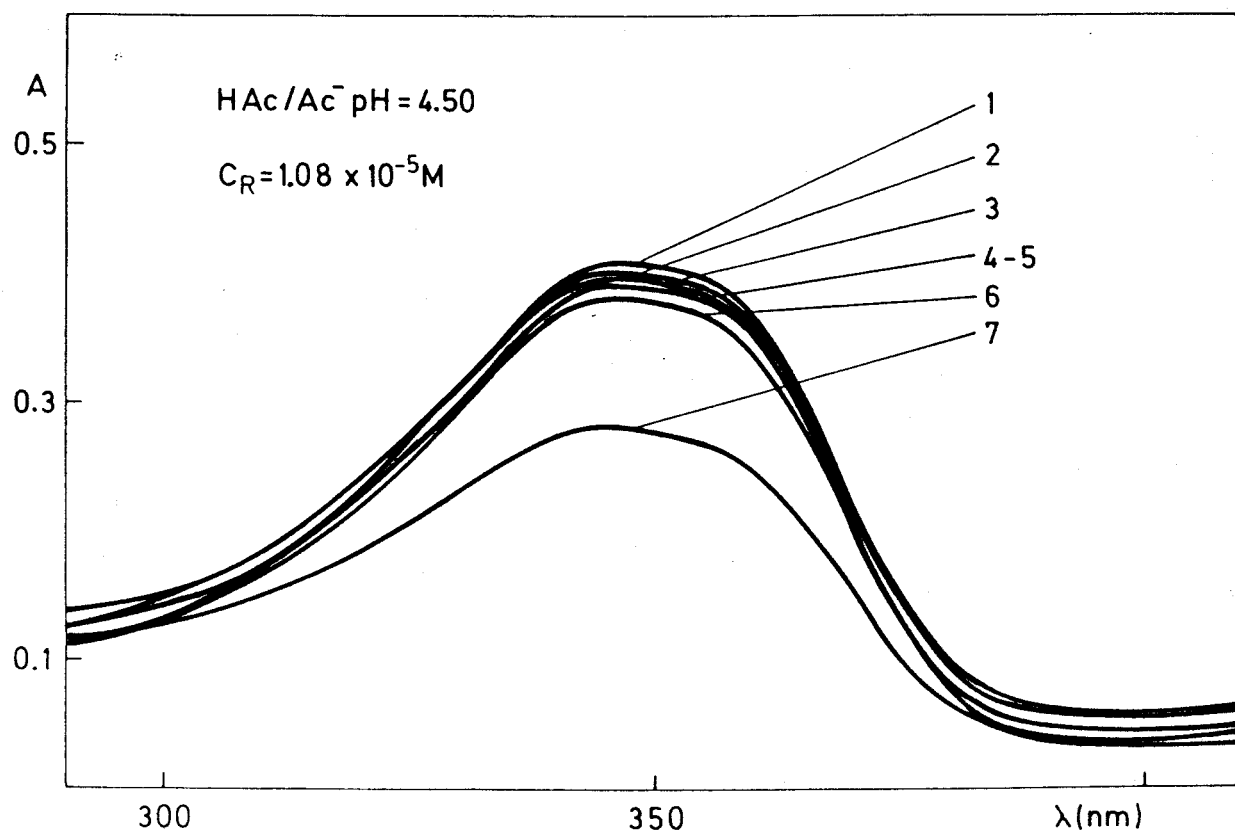
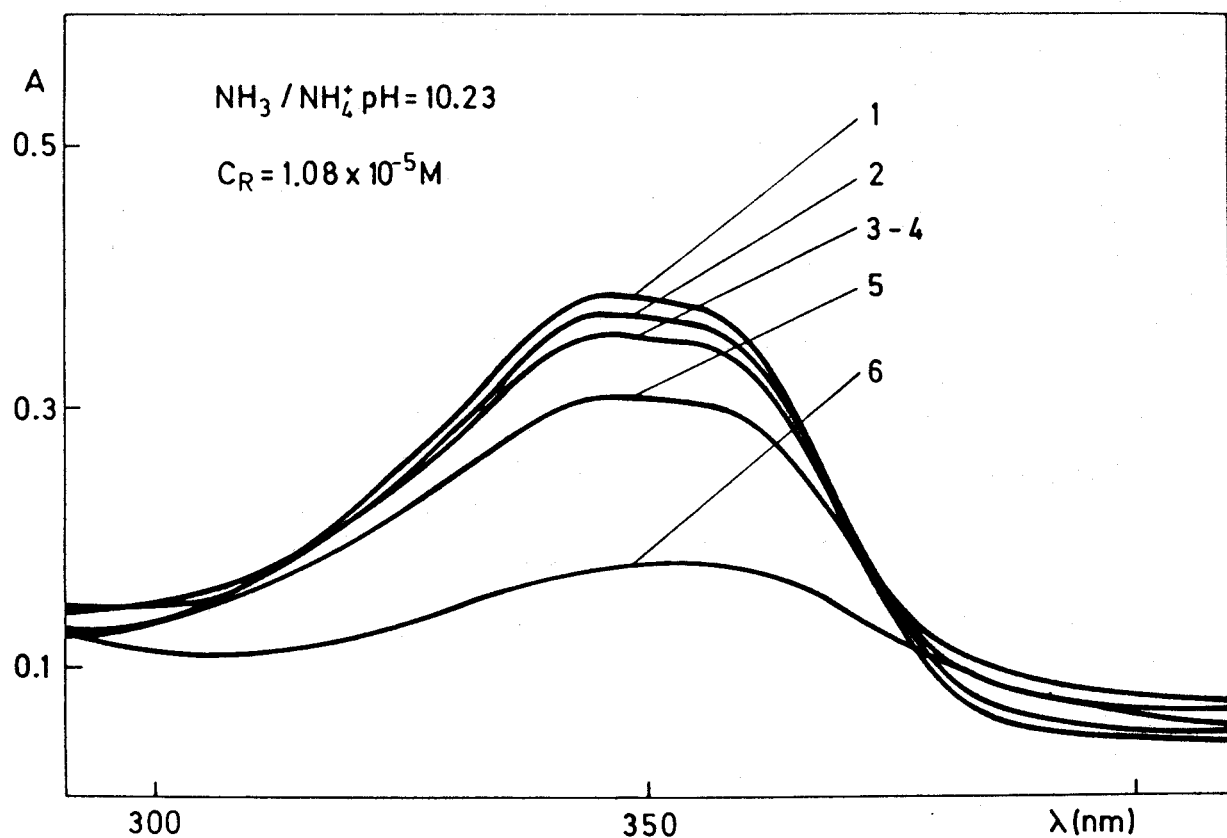


Figura 16.- Hidrólisis del reactivo en medio básico y neutro, pH final de las soluciones 10,25 y 6,64 respectivamente. (1) recién preparada, (2) 15 min., (3) 45 min., (4) 2 horas, (5) 6 horas, (6) 24 horas, (7) una semana.

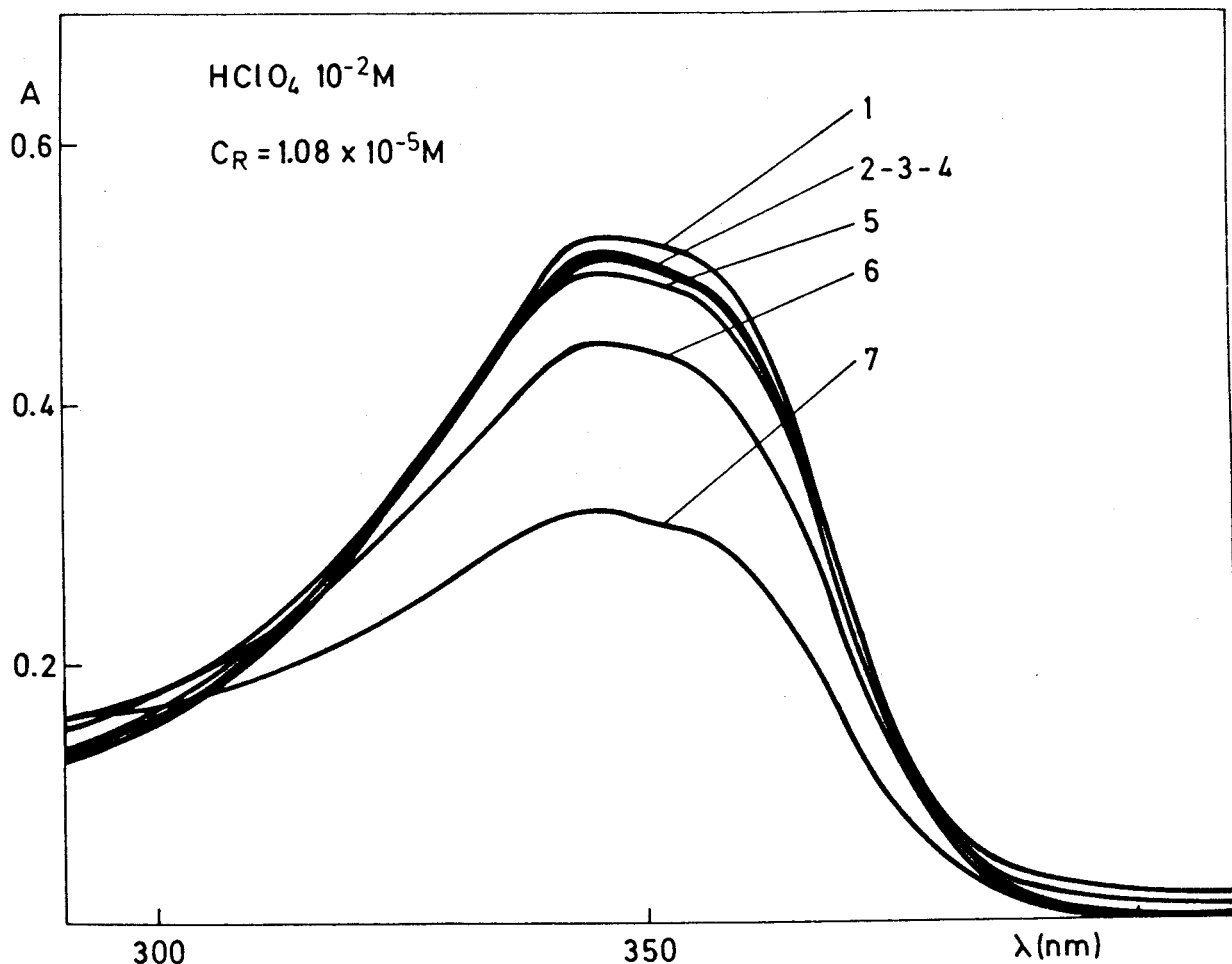


Figura 17.- Hidrólisis del reactivo en medio ácido, pH final 2,26. (1) recién preparada, (2) 15 min., (3) 45 min., (4) 2 horas, (5) 6 horas, (6) 24 horas, (7) una semana.

TABLA 15.- PORCENTAJE DE DECREMENTO DE LA ABSORBANCIA, EN FUNCION DEL TIEMPO Y A DISTINTOS pH, POR EFECTO DE LA HIDROLISIS.

Tiempo	HClO_4 10^{-2}M	HAc/Ac^- pH=4,50	$\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ pH=10,23
15 min.	2,63	3,86	4,81
2 hrs.	3,38	5,78	8,86
24 hrs.	16,32	7,47	54,68
7 dias	39,99	30,12	---

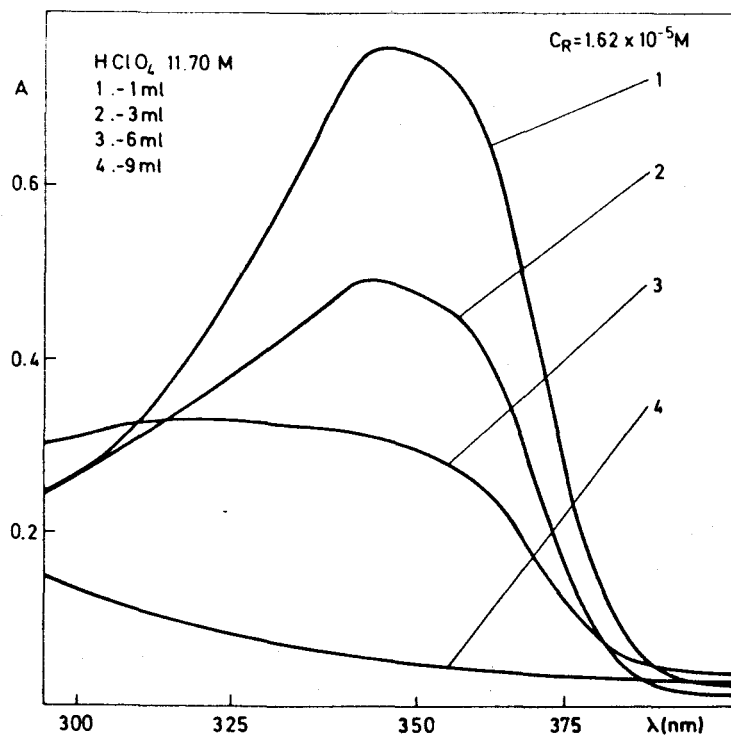


Figura 18.- Efecto que el ácido perclórico concentrado ejerce en el espectro UV de la MGBPT.

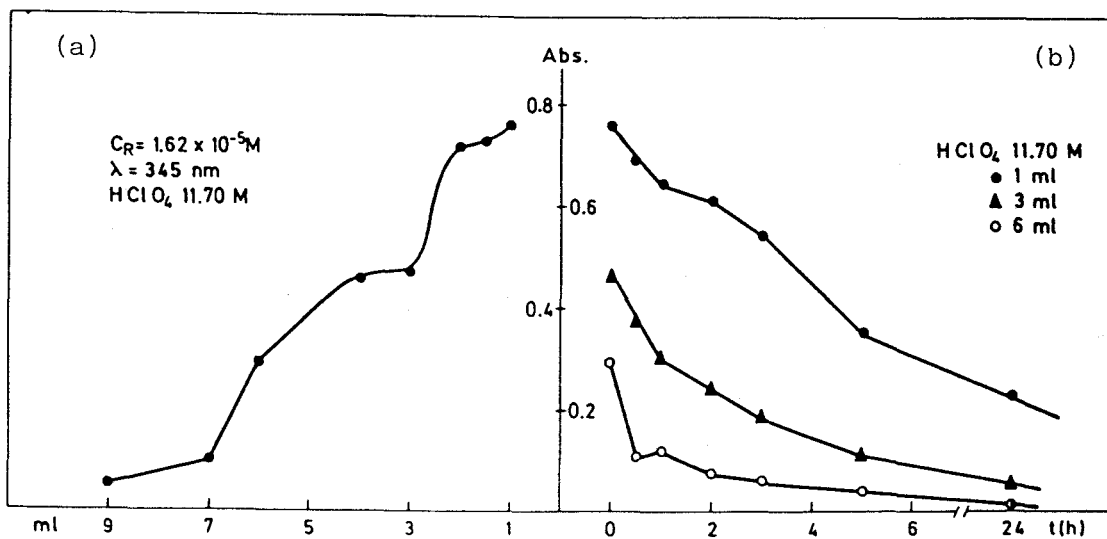


Figura 19.- (a) variación de la absorbancia del reactivo por la adición de distintas cantidades de ácido perclórico concentrado. (b) estabilidad de algunas de estas muestras.

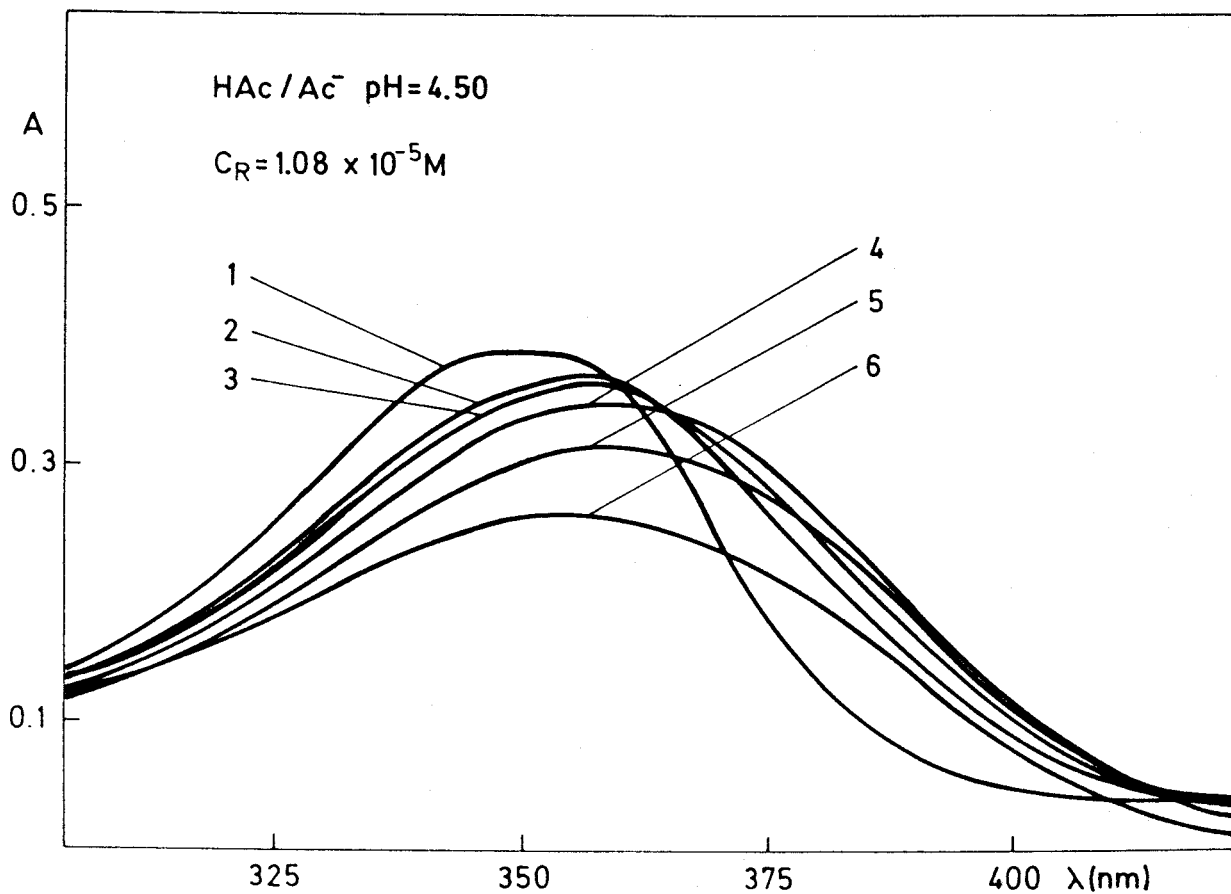
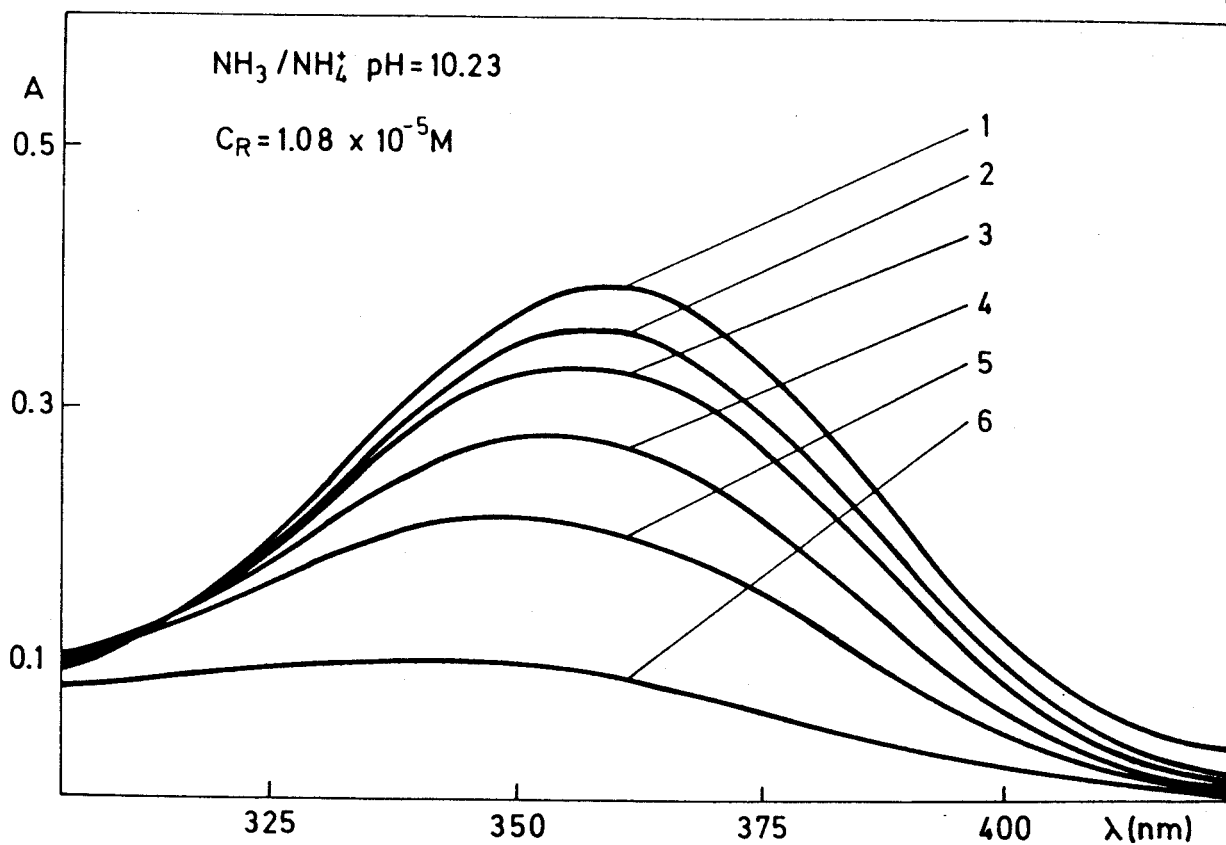


Figura 20.- Efecto del peróxido de hidrógeno en la estabilidad del reactivo, pH final de las soluciones 10,11 y 6,58 respectivamente (1)recién preparada, (2)15 min., (3)30 min., (4)1 hora, (5)2 horas, (6)5 horas.

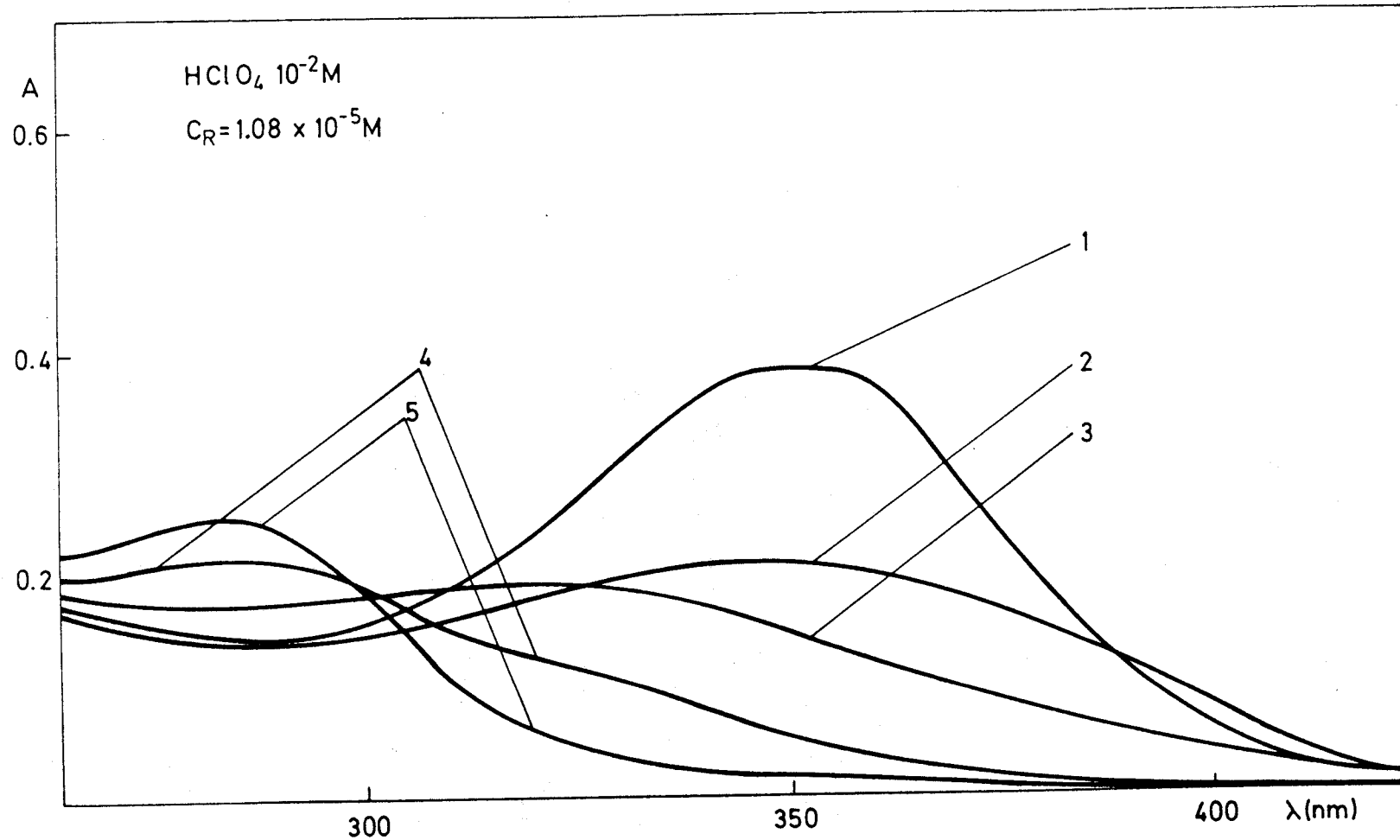


Figura 21.- Efecto del peróxido de hidrógeno es la estabilidad del reactivo, pH final de la solución 2,83. (1)inmediatamente, (2)15 min., (3)30 min., (4)1 hora, (5)2 horas.

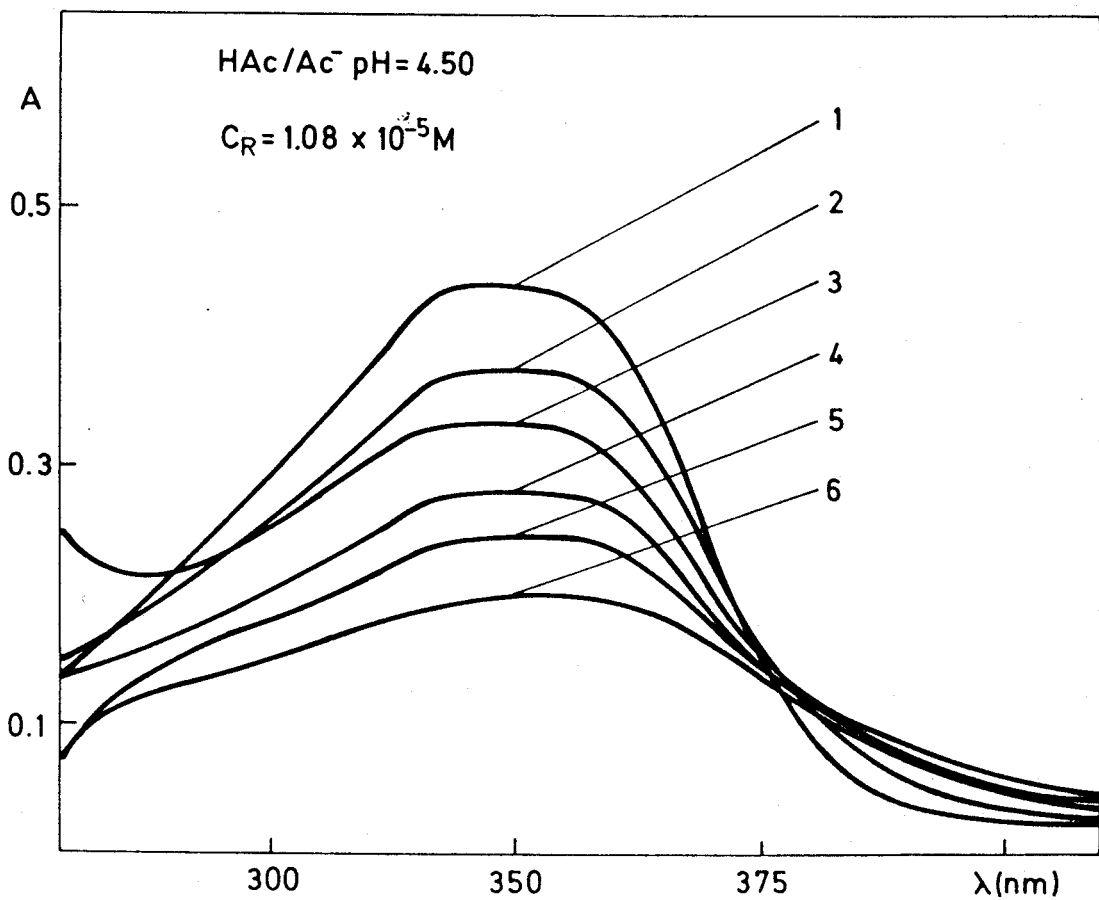
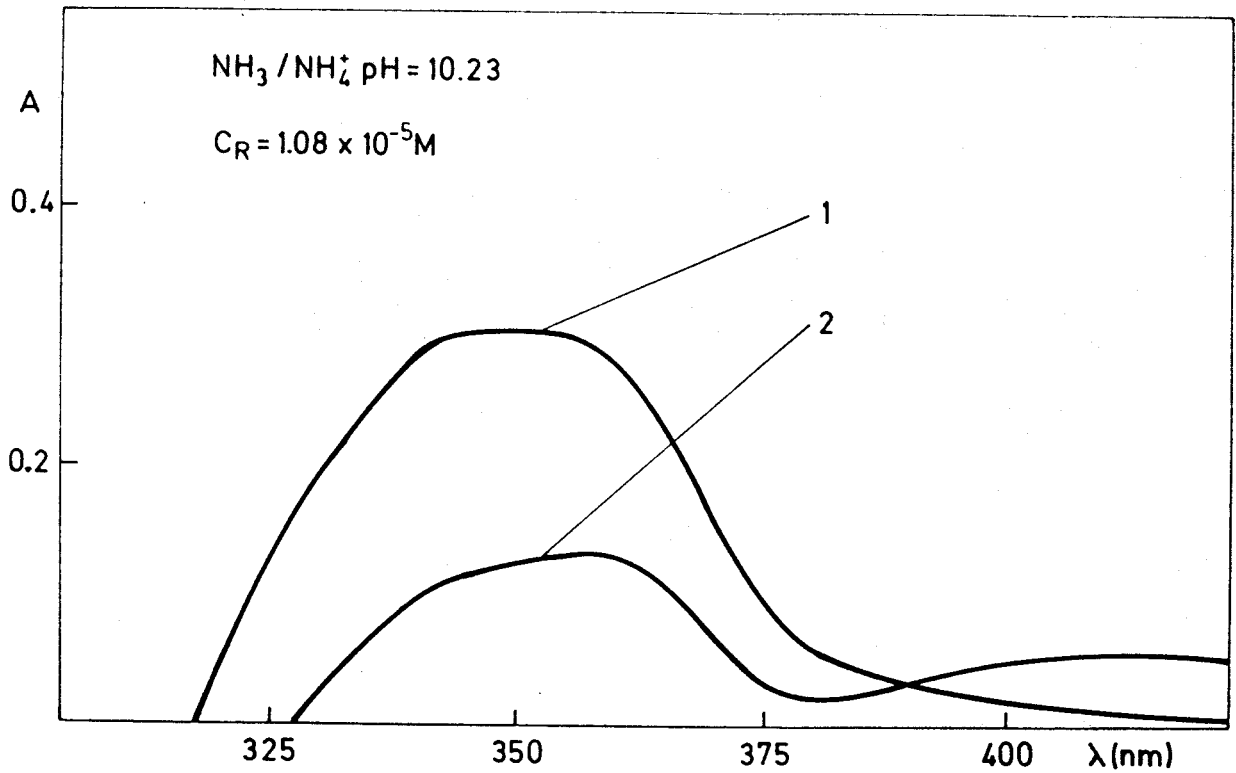


Figura 22.- Efecto del ácido ascórbico en la estabilidad del reactivo, pH final de las soluciones 10,03 y 6,27 respectivamente. (1) inmediatamente, (2) 15 min., (3) 30 min., (4) 1 hora, (5) 2 horas y (6) 5 horas.

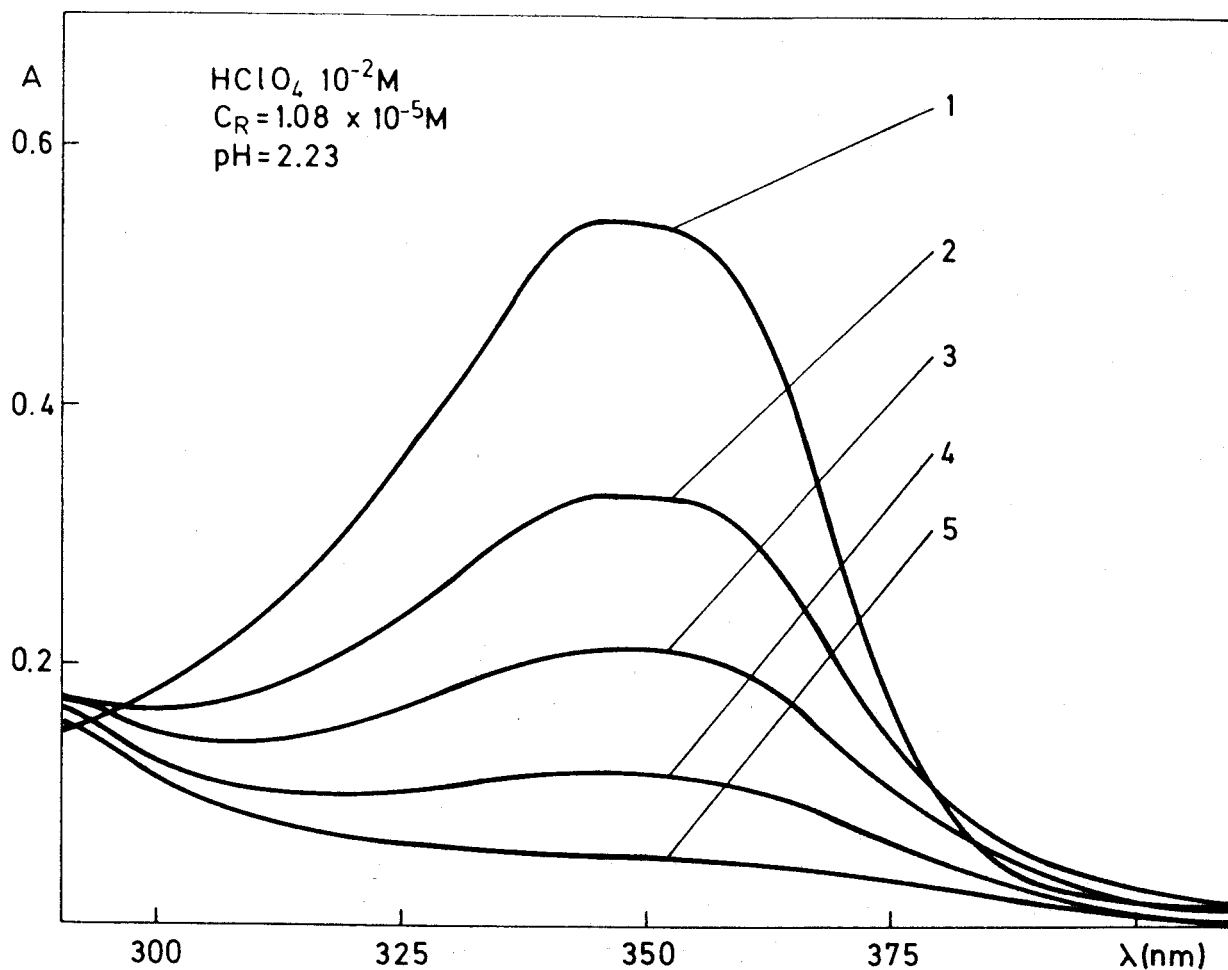


Figura 23.- Efecto del ácido ascórbico en la estabilidad del reactivo, pH final de la solución 2,38, (1) recién preparada, (2) 15 min., (3) 30 min., (4) 1 hora y (5) 2 horas.

TABLA 16.- PORCENTAJE DE DECREMENTO DE LA ABSORBANCIA DEL REACTIVO EN PRESENCIA DE (a) ACIDO ASCORBICO Y (b) PEROXIDO DE HIDROGENO.

Tiempo	HClO_4 10^{-2}M		HA_c/A_c^- pH=4,50		$\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ pH=23	
	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)
15 min.	42,82	39,38	7,92	14,68	7,90	61,11
2 hrs.	93,51	89,87	22,20	44,58	46,55	---
5 hrs.	---	---	33,71	54,82	75,69	---

Los estudios realizados en este Capítulo permiten concluir diciendo que el comportamiento mostrado por la MGBPT en solución es análogo al de otros compuestos de tipo feniltiosemicarbazonas estudiados como reactivos analíticos (115): escasa solubilidad en agua y susceptibilidad a la hidrólisis en medios fuertemente ácidos y básicos. No obstante, las soluciones del reactivo al 0,1 % en DMF pueden considerarse estables, y las soluciones diluidas en medio básico son lo suficientemente estables como para que puedan determinarse las constantes de acidez del reactivo -tal como se muestra en el Capítulo que sigue-, sin que sea necesaria la adopción de medidas especiales. Estos inconvenientes son comunes a otros reactivos orgánicos analíticos considerados como clásicos y que contienen átomos de azufre en sus moléculas; por ejemplo, reactivos del tipo dietilditiocarbamato y ditizona (8); inconvenientes que pueden balancearse perfectamente con las ventajas que ofrecen: amplia reaccionabilidad con los iones metálicos, comportamiento variado de las reacciones coloreadas frente a los cambios de acidez en el medio así como elevada sensibilidad, tal como tendremos oportunidad de comprobar en el Capítulo IV (Estudio de la reaccionabilidad con los iones metálicos).

En el Capítulo que sigue vamos a realizar un estudio detallado del equilibrio ácido-base de la MGBPT.

CAPITULO III.- EQUILIBRIO ACIDO-BASE DEL REACTIVO

Equilibrio ácido-base de la MGBPT.

Puesto que la molécula de MGBPT es casi simétrica y la distancia entre los protones dissociables es relativamente grande, es de esperar que los valores de ambas constantes de acidez, K_{a1} y K_{a2} , se encuentren próximos. Los valores de pK_a de los derivados del tipo feniltiosemicarbazona y difeniltiosemicarbazona se encuentran recogidos en las Tablas 17-18 y a ellos volveremos en el momento de la discusión. Diremos aquí solamente que en previos estudios las mediciones experimentales se han realizado, generalmente, a una sola longitud de onda y en numerosos casos se ha tomado el valor de pK_a como aquel que satisfacía la condición: $pK_a = pH_{1/2}$ siendo el $pH_{1/2}$ aquel al cual la absorbancia es la semisuma de las formas límites del reactivo, no prestando atención además a la evaluación de los pK_a solapados.

Precisamente, una de las grandes ventajas de la espectrofotometría es la de poder realizar las medidas a numerosas longitudes de onda, indicándonos, la concordancia o no de los resultados obtenidos de esta manera, lo adecuado o no del modelo de estudio elegido.

A una longitud de onda determinada, puede demostrarse que la absorbancia de una solución de un ácido diprótico a un pH dado (cubetas de 1 cm de paso de luz y concentración molar constante en la serie de medidas) viene dada rigurosamente por

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

fórmula que se deduce fácilmente a partir de:

a) la expresión matemática que determina las constantes de acidez aparentes (temperatura, fuerza iónica y medio fijos)

$$K_{a1} = \frac{[HR] [H]}{[H_2R]} \quad K_{a2} = \frac{[R] [H]}{[HR]} \quad |2|$$

(las cargas se omiten en razón de generalidad)

TABLA 17 .- VALORES DEL pK_a DEL GRUPO TIOL DE ALGUNAS FENILTIOSEMICARBAZONAS

Compuesto	pK_{a1}	pK_{a2}	Método	Medio	Ref.
Biacétilmonoxima feniltsc	10,4	11,5	Phillips y Merritt	Agua-DMF	(112)
Furfuralfeniltsc	10,80		Phillips y Merritt	Agua-Etanol	(111)
2-acetilpiridina (4-fenil-3-tsc)	10,98		Phillips y Merritt	Agua-Etanol(24%)	(117)
2-benzoilpiridina (4-fenil-3-tsc)	11,13		Phillips y Merritt	Agua-Etanol(24%)	(117-165)
Di-2-piridilcetona (4-fenil-3-tsc)	11,06		Stenstrom y Goldsmith	Agua-Etanol(24%)	(117)
Picolinaldehido (4-fenil-3-tsc)	10,47		Phillips y Merritt	Agua- Etanol(2%)	(117-166)
2-hidroxi-1-naftaldehido (4-fenil-3-tsc)	10,16*		Potenciométrico/ Fotométrico	Agua-Dioxano(70%)	(114)
Salicilaldehido (4-fenil-3-tsc)	9,9*		Potenciométrico/ Fotométrico	Agua-Dioxano(1:1)	(113)
2-(3'-sulfobenzoilpiridina 4-fenil-3-tsc)	10,49 10,38		Stenstrom y Goldsmith Sommer	Agua-DMF	(119)
Benzaldehido feniltsc	11,50				(112)

tsc:tiosemicarbazona

(*):valores obtenidos a partir de la constante de estabilidad

TABLA 18 - VALORES DEL pK_a DEL GRUPO TIOL DE ALGUNAS DIFENILTIOSEMICARBAZONAS

Compuesto	pK_{a1}	pK_{a2}	Método	Medio	Ref.
Biacetil bis (4-fenil-3-tsc)	10,95		Potenciométrico/ Fotométrico	Agua-DMF(12%)	(1)
Bipiridil glioxal (4-fenil-3-tsc)	11,62 11,68		Stenstrom y Goldsmith Sommer	Agua-Etanol(40%)	(118-167)
1,3-ciclohexanodiona- difeniltsc	7,21 7,27		Hildebrand y Reilley Stenstrom y Goldsmith	Agua-DMF(21%)	(120)
	7,70		Sommer		(121)
2,metil-1,3-ciclohexano diona 4-fenil-3-tsc	7,40		Sommer		(121)
5,5'-dimetil-1,3-ciclo- hexanodiona 4-fenil-3-tsc	7,85		Sommer		(121)
Glioxal bis (4-fenil- 3-tsc)	11,20 11,20 11,21 11,16	13,25	Rectas concurrentes Rectas paralelas Agren-Sommer Thamer	Agua-DMF(60%)	(5)

tsc:tiosemicarbazona

b) la concentración total del ácido

$$C_R = |R| + |HR| + |H_2R| \quad \text{y} \quad |3|$$

c) la ecuación que describe la absorbancia

$$A = \frac{1}{C_R} \sum A_j |H_j R| \quad |4|$$

El término A_j es la absorbancia de una solución en la cual el reactivo se encuentra totalmente en la forma $H_j R$.

Si se realizan las medidas de absorbancia a una longitud de onda a la cual $A_1 = A_0 = A'$, se tiene

$$A = \frac{1}{|R| + |HR| + |H_2R|} [A'(|R| + |HR|) + A_2 |H_2R|] \quad |5|$$

quitando denominadores y reagrupando términos

$$\frac{|R| + |HR|}{|H_2R|} = \frac{A_2 - A}{A - A'} = \frac{K_{a2} + |H|}{|H|^2} K_{a1} \quad |6|$$

lo que requiere en orden a calcular el pK_{a1} por los métodos aplicables a ácidos monopróticos que $|R| \sim 0$. En efecto, en tales circunstancias $|H| \gg K_{a2}$ con lo que la ecuación se transforma en:

$$\frac{|HR|}{|H_2R|} = \frac{A_2 - A}{A - A'} = \frac{K_{a1}}{|H|} \quad |7|$$

En la práctica, se elige un rango de pH en el que $f_R \ll 0,01$

Si se admite que se trabaja en una zona de pH en la que solamente existen las especies H_2R y HR , la ecuación |1| se transforma en:

$$A = \frac{A_1 \frac{|H|}{K_{a2}} + A_2 \frac{|H|^2}{K_{a2} K_{a1}}}{\frac{|H|}{K_{a2}} + \frac{|H|^2}{K_{a2} K_{a1}}} = \frac{A_1 + A_2 \frac{|H|}{K_{a1}}}{1 + \frac{|H|}{K_{a1}}} \quad |8|$$

y reagrupando términos se obtiene:

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

expresión equivalente a la |7|. En otras palabras, resulta posible evaluar el pK_{a1} de un ácido diprótico empleando métodos aplicables a ácidos monopróticos, independientemente de las características absorbentes de las especies HR y R, con tal de que a los valores de pH ensayados en las experiencias se encuentren tan sólo o principalmente las especies H_2R y HR.

Puesto que la absorbancia límite de la especie intermedia no es accesible experimentalmente, la ecuación |9| puede reordenarse a una de las formas descritas en la Tabla 19 (168).

TABLA 19

Método	Ordenada	Abscisa	Pendiente	Ordenada en el origen
A	$\frac{1}{A - A_2}$	H	$\frac{1}{(A_1 - A_2)K_{a1}}$	$\frac{1}{A_1 - A_2}$
B	A	$(A_2 - A) H $	$\frac{1}{K_a}$	A_1
C	$\frac{C_R}{A}$	$\frac{(A - A_2) H }{A}$	$\frac{1}{\epsilon_1 K_a}$	$\frac{1}{\epsilon_1}$

A: Método de las rectas concurrentes

B: Método de las rectas paralelas

C: Método de Agren-Sommer

Encontrándose los valores de K_a y A_x (absorbancia límite desconocida) para cada método recogidos en la Tabla 20

TABLA 20

Método	K_a	A_x ?
Rectas Concurrentes	$\frac{o.o.}{p}$	$A_2 + \frac{1}{o.o.}$
Rectas Paralelas	$\frac{1}{p}$	$o.o.$
Agren-Sommer	$\frac{o.o.}{p}$	$\frac{1}{o.o.} C_R$

o.o.: ordenada en el origen

p: pendiente

En esta memoria se han aplicado los métodos descritos en la Tabla 19 en la evaluación del pK_{a1} de la MGBPT. Los datos experimentales de absorbancia a diferentes valores de pH, medidos a distintas longitudes de onda, se encuentran recogidos en la Tabla 21, y representados gráficamente en las Figuras 24-26.

TABLA 21.- INFLUENCIA DEL pH SOBRE LA ABSORBANCIA DE LA MGBPT ($C_R=1,4 \times 10^{-5} M$; 60 % DMF)

pH/ λ (nm)	340	345	360	380	405	415	425
1,28	0,600	0,640	0,590	0,121	0,006	0,004	0,002
1,60	0,610	0,652	0,605	0,131	0,007	0,004	0,003
1,76	0,612	0,655	0,608	0,127	0,006	0,004	0,003
1,87	0,613	0,656	0,608	0,126	0,007	0,004	0,002
2,11	0,615	0,658	0,612	0,131	0,006	0,003	0,002
2,34	0,615	0,660	0,614	0,128	0,006	0,004	0,002
2,56	0,620	0,663	0,618	0,134	0,007	0,005	0,003
2,95	0,606	0,650	0,603	0,124	0,006	0,003	0,002
3,12	0,619	0,662	0,616	0,135	0,007	0,004	0,001
3,70	0,610	0,653	0,606	0,131	0,007	0,004	0,003
3,86	0,613	0,656	0,610	0,128	0,007	0,005	0,005
4,15	0,616	0,660	0,615	0,129	0,005	0,003	0,001
4,44	0,615	0,660	0,616	0,135	0,007	0,004	0,003
4,85	0,603	0,646	0,603	0,129	0,008	0,005	0,004

TABLA 21 (CONTINUACION)

pH/ λ (nm)	340	345	360	380	405	415	425
5,06	0,613	0,658	0,612	0,130	0,007	0,005	0,003
5,43	0,597	0,639	0,595	0,127	0,006	0,004	0,002
6,75	0,615	0,658	0,615	0,134	0,007	0,005	0,003
7,70	0,577	0,623	0,587	0,133	0,015	0,015	0,014
8,22	0,581	0,620	0,577	0,135	0,020	0,019	0,019
8,76	0,570	0,610	0,569	0,125	0,020	0,019	0,019
9,45	0,559	0,600	0,562	0,136	0,030	0,028	0,027
9,57	0,556	0,595	0,559	0,138	0,030	0,028	0,026
9,82	0,542	0,582	0,546	0,137	0,037	0,034	0,031
10,10	0,528	0,564	0,534	0,143	0,043	0,040	0,036
10,38	0,480	0,513	0,487	0,151	0,072	0,067	0,057
10,50	0,460	0,490	0,466	0,147	0,072	0,066	0,054
10,67	0,424	0,454	0,440	0,166	0,100	0,091	0,074
10,80	0,405	0,432	0,415	0,160	0,098	0,089	0,063

TABLA 21 (CONTINUACION)

pH/ λ (nm)	340	345	360	380	405	415	425
10,96	0,378	0,398	0,386	0,187	0,143	0,130	0,108
11,14	0,368	0,391	0,381	0,188	0,149	0,136	0,109
11,38	0,256	0,272	0,278	0,211	0,202	0,180	0,142
11,50	0,273	0,286	0,299	0,247	0,241	0,217	0,174
11,70	0,225	0,235	0,250	0,242	0,249	0,219	0,170
11,75	0,198	0,207	0,228	0,245	0,263	0,235	0,186
12,28	0,192	0,199	0,222	0,245	0,260	0,231	0,183
12,40	0,180	0,186	0,208	0,245	0,268	0,240	0,188
12,62	0,176	0,182	0,205	0,247	0,272	0,243	0,195
12,91	0,168	0,174	0,200	0,253	0,282	0,253	0,204
13,11	0,170	0,177	0,209	0,272	0,308	0,278	0,227
13,60	0,167	0,174	0,207	0,275	0,320	0,292	0,240
14,00	0,164	0,172	0,210	0,289	0,343	0,317	0,265

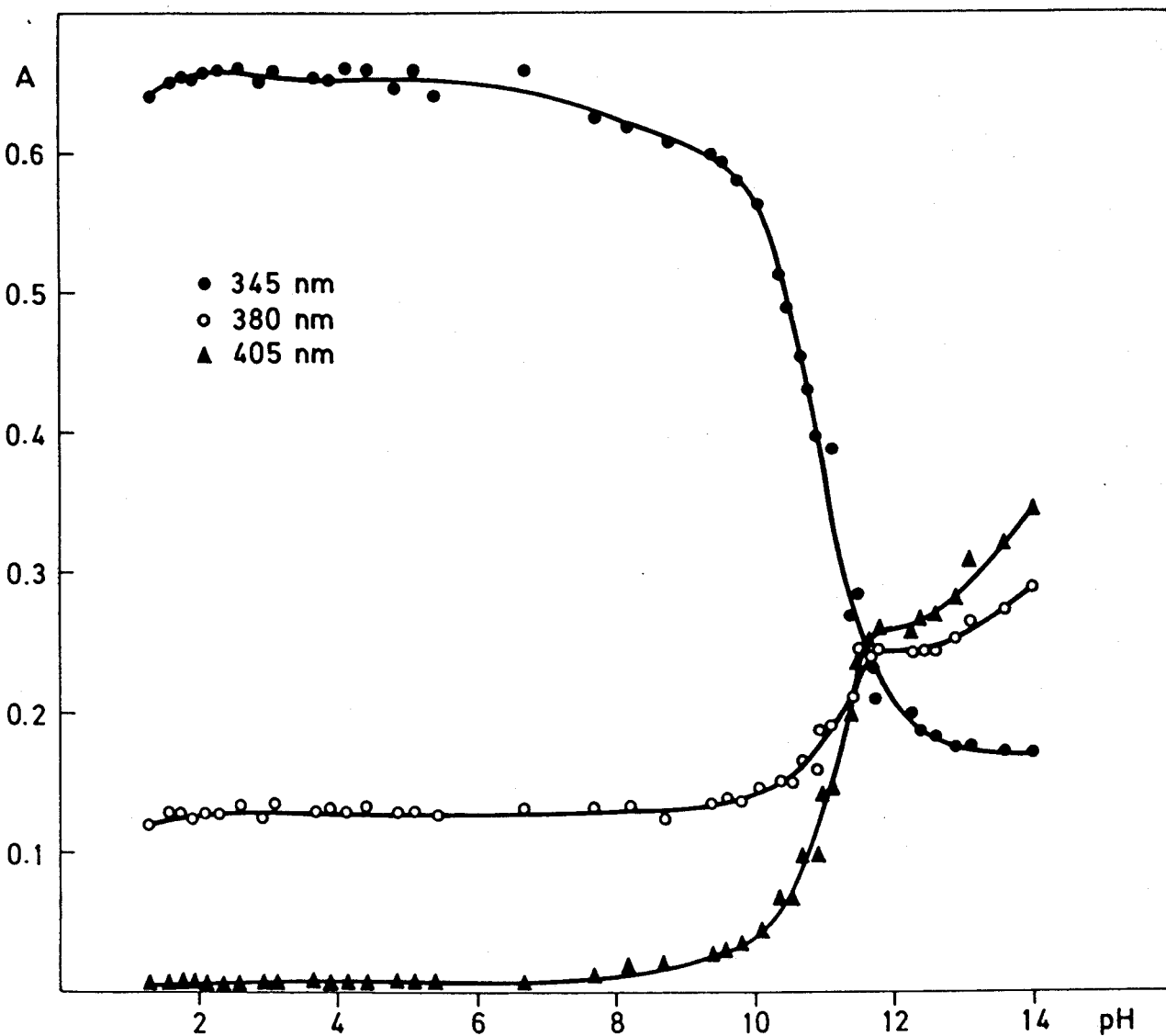


Figura 24.- Curva absorbancia-pH de la MGBPT. ($C_R=1,4 \times 10^{-5}$ M; 60% DMF)

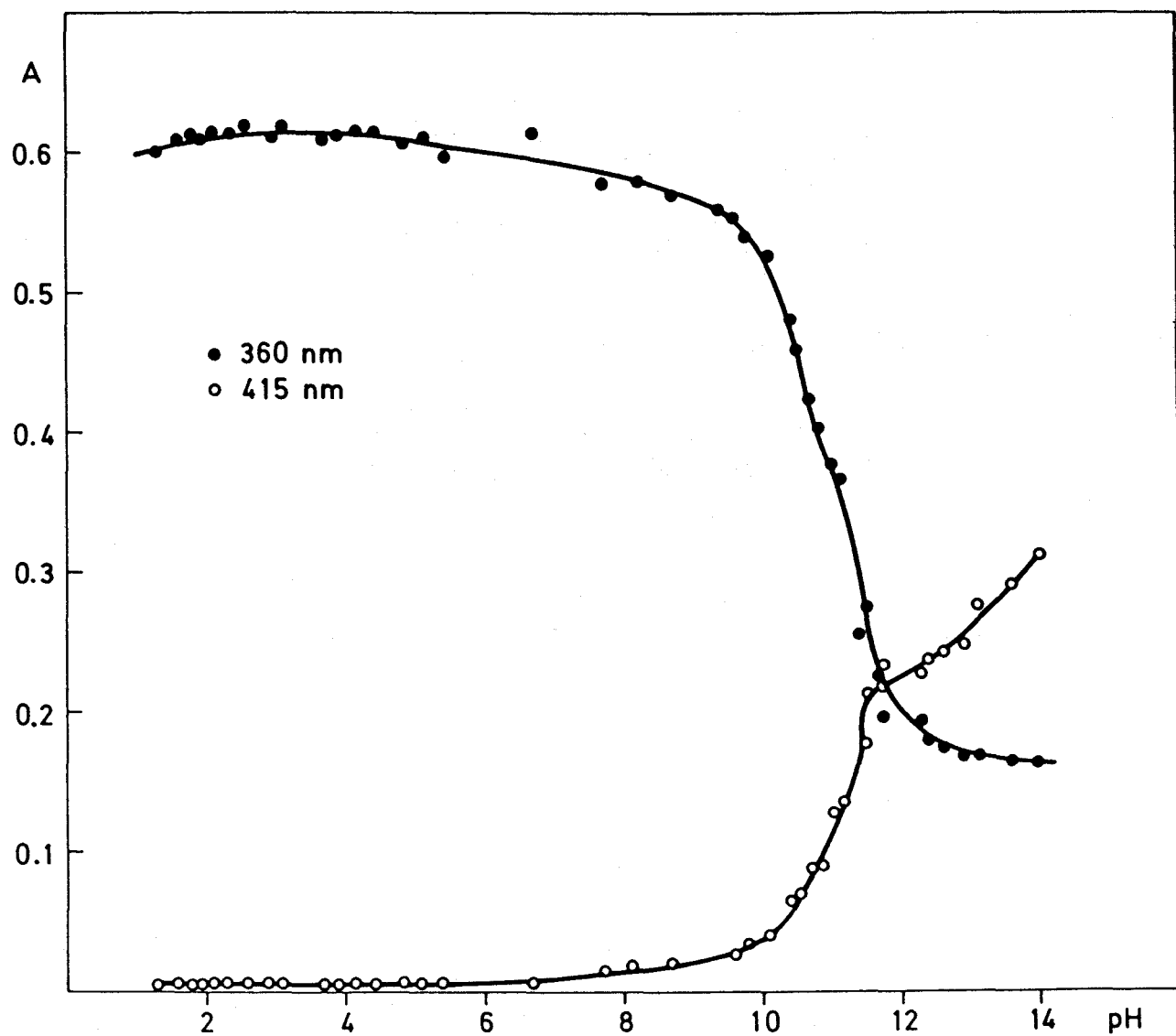


Figura 25.- Curva absorbancia-pH de la MGBPT. ($C_R=1,4 \times 10^{-5} M$; 60% DMF)

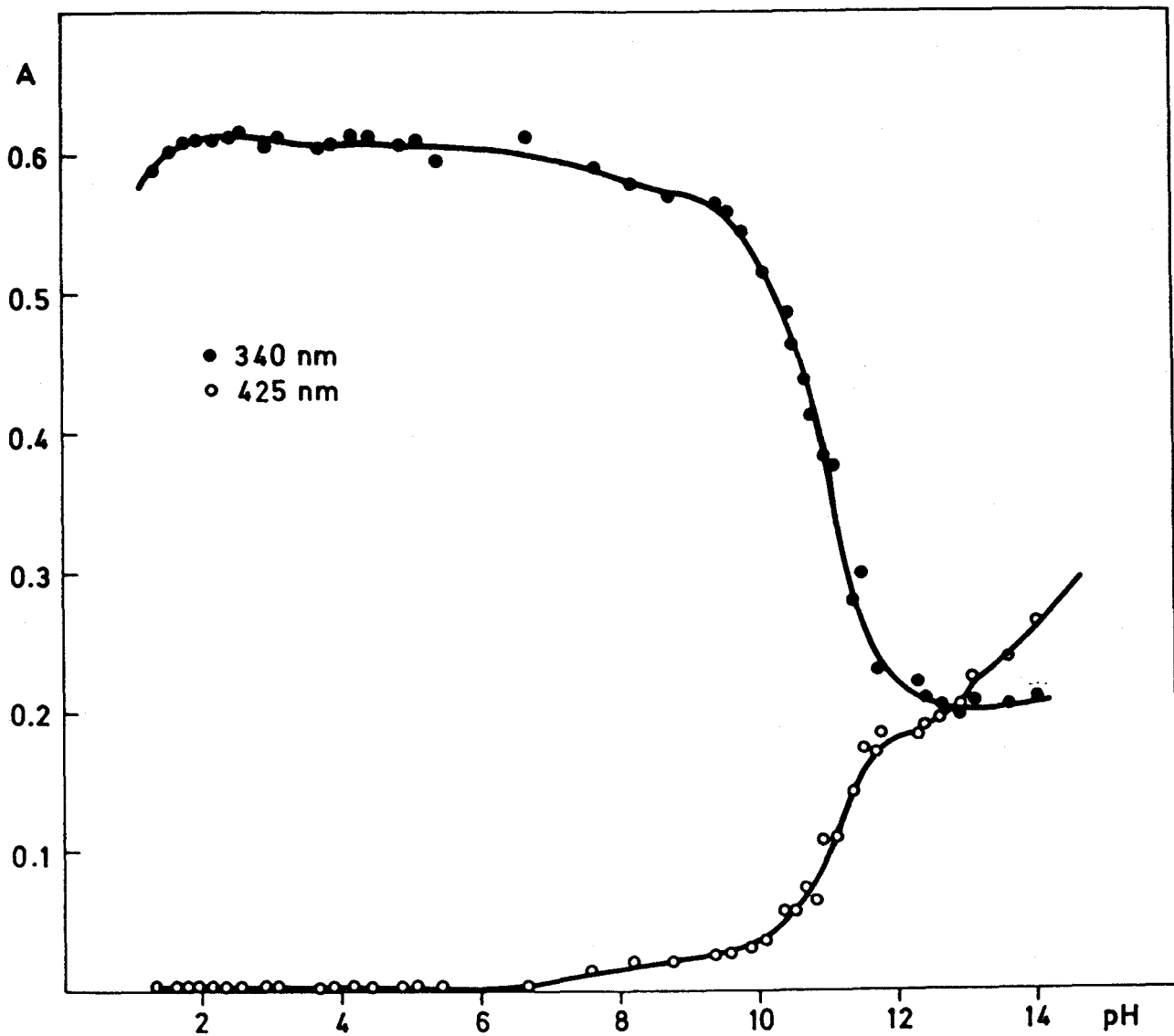
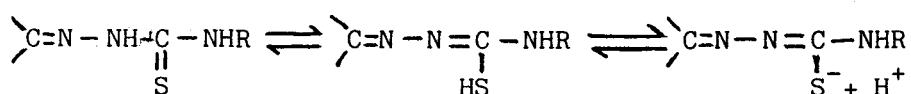


Figura 26.- Curva absorbancia-pH de la MGBPT. ($C_R=1,4 \times 10^{-5} M$; 60% DMF)

Si se observan las Figuras 24-26, se advierte la dificultad planteada de asignar un valor a la absorbancia límite de la forma neutra A_{H_2R} . Esta característica de las curvas puede interpretarse bajo el punto de vista de que previamente a la etapa de ionización se produce un reagrupamiento interno en el que el grupo tiocarbonilo pasa a grupo tiol



Esto ya ha sido indicado por Muñoz Leyva (97) para el caso de la ditiio-semicarbazona de la 1,2-ciclohexanodiona.

Bajo esta perspectiva y de acuerdo con la forma de las curvas absorbancia-pH, se ha seleccionado la absorbancia límite de la forma H_2R como aquella que respeta la forma sigmoide de la curva y que conduce a una mejor recta al aplicar la regresión lineal sencilla a los datos obtenidos con los métodos gráficos de evaluación descritos en la Tabla 19, métodos que tienen la ventaja de poder considerar simultáneamente la información de un gran número de datos permitiendo así descubrir la presencia de resultados anómalos y rechazar puntos malos en futuros cálculos. Para la aplicación de estos métodos, se ha empleado una calculadora Texas 58 dotada de impresora y un programa (Minicomplet) descrito previamente en una Memoria presentada recientemente en nuestro Departamento (3).

Se ha comprobado que el reactivo cumple la ley de Beer a un $\text{pH} \sim 3$ y en un rango de concentración entre 10^{-6} y 10^{-5} M. Los espectros obtenidos a distintas concentraciones de MGBPT se encuentran recogidos en la Figura 27, siendo todos ellos análogos en su forma y excluyéndose, por tanto, la existencia de dimerización u otras formas de asociación del reactivo. También se encuentra representada, en la citada figura, la ley de Beer del reactivo para alguna de las longitudes de onda de medida. Los datos experimentales obtenidos a seis longitudes de onda se encuentran recogidos en la Tabla 22, junto con las rectas de regresión lineal sencilla, coeficientes de correlación, número de puntos y zona óptima de mínimo error tal como se determina mediante el gráfico de Ringbom.

El coeficiente de absorptividad molar evaluado a partir de la recta de regresión a la longitud de onda del máximo de absorción (347nm) es de $51.800 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Con objeto de comparación, en las Tablas 23 y 24 se incluyen las longitudes de onda de máxima absorción y coeficientes de absorptividad molar de algunas fenil y difeniltiosemicarbazonas, respectivamente. Comparando las fenil con las difeniltiosemicarbazonas, se comprueba que las longitudes de onda de máxima absorción son análogas, aunque ligeramente superiores (desplazamiento batocrómico) en el caso de las difenil, y por lo referente a las absorptividades molares, son, como era de esperar, claramente más elevadas en las difeniltiosemicarbazonas; por último, comparando éstas con la MGBPT (otra difeniltiosemicarbazona) se observa que tanto su longitud de onda de máxima absorción como su absorptividad molar son similares a las de otros compuestos estructuralmente relacionados.

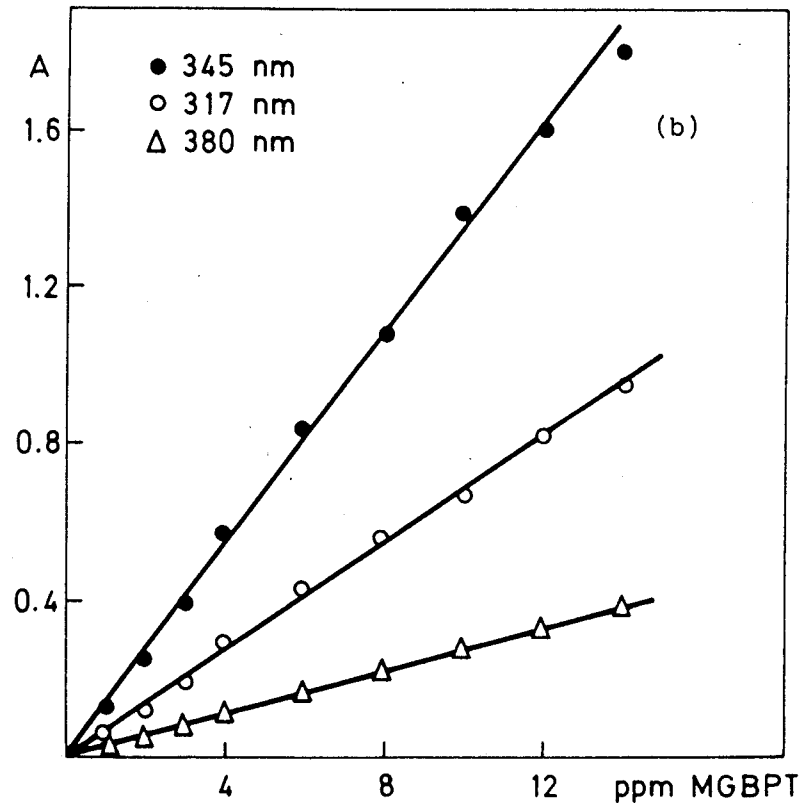
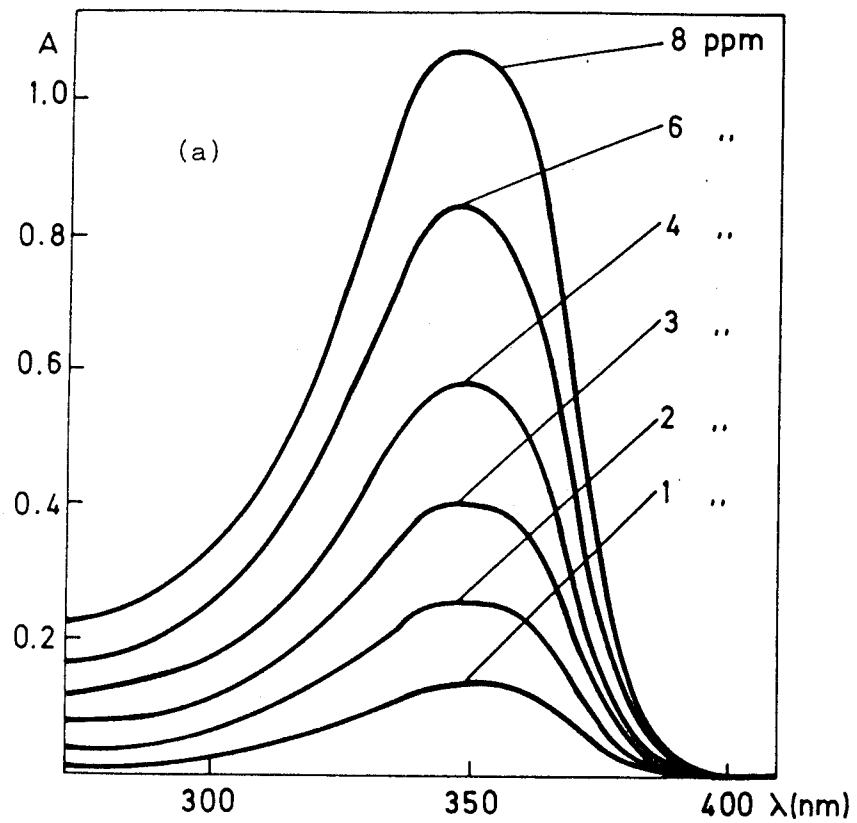


Figura 27.- (a) Espectros UV de la MGBPT a $\text{pH} \approx 3$ y a diferentes concentraciones. (b) Ley de Beer del reactivo para algunas longitudes de onda de medida.

TABLA 22 .- LEY DE BEER DE LA MGBPT Y RECTAS DE REGRESION A LAS DISTINTAS LONGITUDES DE ONDA DE MEDIDA

ppm/ λ (nm)	A b s o r b a n c i a					
	317	340	345	347	360	380
1	0,055	0,124	0,134	0,136	0,134	0,032
2	0,120	0,236	0,253	0,255	0,245	0,052
3	0,195	0,370	0,397	0,402	0,380	0,085
4	0,285	0,526	0,568	0,573	0,544	0,115
6	0,425	0,768	0,830	0,840	0,785	0,171
8	0,555	1,005	1,084	1,095	1,018	0,221
10	0,676	1,306	1,385	1,395	1,266	0,277
12	0,820	1,516	1,600	1,610	1,450	0,331
14	0,951	1,714	1,795	1,807	1,615	0,387

λ (nm)	Ecuación de la Recta	Coefficiente Correlación	n	Rango óptimo (ppm)
317	$Y = -0,007 + 0,069 X$	0,999	9	3-12
340	$Y = -0,007 + 0,128 X$	0,999	8	2-6
345	$Y = 0,001 + 0,136 X$	0,999	8	2-6
347	$Y = -0,009 + 0,140 X$	0,999	7	2-6
360	$Y = 0,009 + 0,126 X$	0,999	7	2-6
380	$Y = 0,003 + 0,027 X$	0,999	9	6-14

TABLA 23 .- CARACTERISTICAS FOTOMETRICAS DE ALGUNAS FENILTIOSEMICARBAZONAS

Compuesto	$\lambda_{\text{max.}}$ (nm)	ϵ ($1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	Medio	Ref.
Diacetilmonoxima	292	32.250	Agua	(112)
4-fenil-3-tsc	295	32.350	Etanol	
2-benzoilpiridina 4-fenil-3-tsc	320		Agua	(117-165)
	340		DMF	
Di-2-piridilcetona (4-fenil-3-tsc)	320		Agua	(117-166)
	340		DMF	
Picolinaldehido (4-fenil-3-tsc)	318		Agua-Etanol(2%)	(169)
2-(3'-sulfobenzoil- piridina 4-fenil-3-tsc)	325	24.100	Agua	(119)
	340	24.000	Etanol	
2-acetoilpiridina (4-fenil-3-tsc)	310		Agua	(117)
	320		DMF	

tsc:tiosemicarbazona

TABLA 24.- CARACTERISTICAS FOTOMETRICAS DE ALGUNAS DIFENILTIOSEMICARBAZONAS

Compuesto	$\lambda_{\text{max.}}$ (nm)	ϵ ($l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	Medio	Ref.
1,3-ciclohexanodiona difeniltsc	436		DMF	(120)
Bipiridilglioxal (4-fenil-3-tsc)	318	63.300	Agua	(118)
	328	62.200	DMF	
	331	61.100	Etanol	
Glioxal bis (4- fenil-3-tsc)	354	50.300	Agua-DMF (60%)	(5)
Biacetil bis(4- fenil-3-tsc)	343	42.400	Agua-DMF (12%)	(1)

tsc: tiosemicarbazona

Determinación del número de especies en solución.

La aplicación de los métodos descritos en la Tabla 19, requiere la única presencia -dentro de los límites del error experimental- de dos especies en solución, H_2R y HR , respectivamente. Sobre la suposición inicial de que el esquema $H_2R = HR + R$ representa el verdadero equilibrio del reactivo en el rango de pH estudiado se deducen las transformaciones lineales recogidas en la Tabla 20. Por otra parte, si el equilibrio supuesto es incorrecto se observará una clara falta de linealidad. Se procede, por tanto, en lo que sigue a la determinación del número de especies absorbentes en solución, desarrollando en primer lugar la teoría básica de los procedimientos gráficos aplicables, haciendo uso de las ideas recogidas en el trabajo de Coleman, Varga y Mastin (170).

El valor de absorbancia de una solución determinada s a una longitud de onda escogida l viene dada por A_{ls} ; por ejemplo, la absorbancia de la solución número 1 a una longitud de onda numerada con 3 será A_{31} . De acuerdo con varios autores (170), la característica de la matriz A_{ls} puede interpretarse como el número de especies absorbentes.

La característica de la matriz A_{ls} es el orden del mayor determinante no nulo que puede obtenerse con los elementos de la matriz. Para que el determinante de una matriz A_{ij} sea cero, debe haber en dicha matriz dos filas o columnas que sean linealmente dependientes. O sea, la característica de la matriz es el número de elementos de ésta que son linealmente independientes y coinciden con el número de especies absorbentes en solución. Si la matriz A_{ls} es de característica R , cualquier determinante de orden $R + h$ ha de ser nulo.

Característica $R = 1$

Tenemos entonces que el determinante de orden $R+1 = 2$ ha de ser nulo

$$\begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{vmatrix} = 0 \quad |1|$$

Demostración: Si en solución solamente se encuentra la especie B a la concentración b , y d es el paso de luz

$$\begin{aligned} A_{11} &= \epsilon_1 b_1 d \\ A_{12} &= \epsilon_1 b_2 d \\ A_{21} &= \epsilon_2 b_1 d \\ A_{22} &= \epsilon_2 b_2 d \end{aligned} \quad |2|$$

ya que a la longitud de onda 1 el coeficiente de absortividad molar de B es ϵ_1 , y a la longitud de onda 2 es ϵ_2 .

$$\begin{vmatrix} \epsilon_1 b_1 d & \epsilon_1 b_2 d \\ \epsilon_2 b_1 d & \epsilon_2 b_2 d \end{vmatrix} = \epsilon_1 \epsilon_2 b_1 b_2 d^2 - \epsilon_1 \epsilon_2 b_1 b_2 d^2 = 0 \quad |3|$$

De |1| se sigue que

$$\frac{A_{11}}{A_{12}} = \frac{A_{21}}{A_{22}} = \dots = \quad |4|$$

$$= \frac{\text{A de la solución } i \text{ a la longitud de onda } \lambda}{\text{A de la solución } j \text{ a la misma longitud de onda}} = \text{cte}$$

Esto implica que $A_{\lambda_i} = K A_{\lambda_j}$ |5|
que es la ecuación de una línea recta $y = Kx$

Si se representa la absorbancia de una serie de soluciones medidas a una longitud de onda frente a la absorbancia de las mismas soluciones medidas a otra longitud de onda diferente se obtiene una línea recta que pasa por el origen de coordenadas.

Característica R = 2

Si ocurre esto, la matriz de característica 3 será de determinante nulo

$$\begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} \end{vmatrix} = 0 \quad |6|$$

Recordemos que una recta que pasa por tres puntos (x_1, y_1) , (x_2, y_2) y (x_3, y_3) puede representarse por un determinante (171). Si la ecuación de la recta es: $ax + by + c = 0$, como pasa por los tres puntos se tiene un sistema homogéneo de tres ecuaciones y tres incógnitas a , b y c .

$$ax_1 + by_1 + c = 0$$

$$ax_2 + by_2 + c = 0$$

$$ax_3 + by_3 + c = 0$$

|7|

La solución será compatible si es nulo el determinante de sus coeficientes

$$\begin{vmatrix} x_1 & y_1 & 1 \\ x_2 & y_2 & 1 \\ x_3 & y_3 & 1 \end{vmatrix} = 0 \quad \text{o bien si} \quad \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ x_1 & x_2 & x_3 \\ y_1 & y_2 & y_3 \end{vmatrix} = 0 \quad |8|$$

(ya que si una matriz A cumple que $|A| = 0 = |A^T| = 0$)

Si se divide cada columna de |6| por sus principales elementos se obtiene

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ A_{21}/A_{11} & A_{22}/A_{12} & A_{23}/A_{13} \\ A_{31}/A_{11} & A_{32}/A_{12} & A_{33}/A_{13} \end{vmatrix} = 0 \quad |9|$$

que es la ecuación de una recta que pasa por los puntos

$$\left(\frac{A_{21}}{A_{11}}, \frac{A_{31}}{A_{11}} \right) \quad \left(\frac{A_{22}}{A_{12}}, \frac{A_{32}}{A_{12}} \right) \quad \left(\frac{A_{23}}{A_{13}}, \frac{A_{33}}{A_{13}} \right) \quad |10a|$$

La misma línea quedará determinada por los puntos

$$\left(\frac{A_{2j}}{A_{1j}}, \frac{A_{3j}}{A_{1j}} \right) \quad \text{y generalizando} \quad \left(\frac{A_{mj}}{A_{nj}}, \frac{A_{pj}}{A_{nj}} \right) \quad |10b|$$

$p \neq m \text{ ó } n$

Si se representa A_{pj}/A_{nj} frente a A_{mj}/A_{nj} se obtiene una línea recta.

A la misma conclusión se llega a partir de |6|, teniendo en cuenta las propiedades de los determinantes. Desarrollando por adjuntos

$$A_{11} \begin{vmatrix} A_{22} & A_{23} \\ A_{32} & A_{33} \end{vmatrix} - A_{12} \begin{vmatrix} A_{21} & A_{23} \\ A_{31} & A_{33} \end{vmatrix} + A_{13} \begin{vmatrix} A_{21} & A_{22} \\ A_{31} & A_{32} \end{vmatrix} = 0 \quad |11|$$

$$A_{11}(A_{22}A_{33} - A_{23}A_{32}) - A_{12}(A_{21}A_{33} - A_{31}A_{23}) + A_{13}(A_{21}A_{32} - A_{22}A_{31}) = 0$$

$$A_{21}(A_{13}A_{32} - A_{12}A_{33}) + A_{31}(A_{12}A_{23} - A_{13}A_{22}) + A_{11}(A_{22}A_{33} - A_{23}A_{32}) = 0$$

$$A_{21} = \frac{A_{23}A_{32} - A_{22}A_{33}}{A_{13}A_{32} - A_{12}A_{33}} A_{11} + \frac{A_{13}A_{22} - A_{12}A_{23}}{A_{13}A_{32} - A_{12}A_{33}} A_{31}$$

Reagrupando términos y dividiendo miembro a miembro por A_{11} , se llega finalmente a

$$\frac{A_{21}}{A_{11}} = K_1 + K_2 \frac{A_{31}}{A_{11}} \quad |12|$$

donde

$$K_1 = \frac{A_{23}A_{32} - A_{22}A_{33}}{A_{13}A_{32} - A_{12}A_{33}} \quad |13a|$$

$$y \quad K_2 = \frac{A_{13}A_{22} - A_{12}A_{23}}{A_{13}A_{32} - A_{12}A_{33}} \quad |13b|$$

Una restricción se impone al sistema en estudio en el caso que nos ocupa en esta sección de la Memoria. En efecto, estamos interesados en saber, por ejemplo, si en un intervalo de pH dado existen dos (H_2R y HR) o tres (H_2R , HR y R) especies absorbentes, pero la concentración total de reactivo C_R se mantiene constante a través de las mediciones.

La absorbancia a una longitud de onda y pH dados vendrá dada por

$$A = \sum \epsilon_j |H_j R| = \epsilon_0 |R| + \epsilon_1 |HR| + \epsilon_2 |H_2R| \quad |14|$$

Puesto que $C_R = |R| + |HR| + |H_2R|$, es posible eliminar $|R|$ entre ambas ecuaciones con lo que

$$A = \epsilon_0 [C_R - (|HR| + |H_2R|)] + \epsilon_1 |HR| + \epsilon_2 |H_2R| \quad |15|$$

o bien

$$A = \epsilon_0 C_R + (\epsilon_1 - \epsilon_0) |HR| + (\epsilon_2 - \epsilon_0) |H_2R|$$

La diferencia de absorbancia entre dos soluciones j y j' , a la longitud de onda r viene dada por

$$A_{rj} - A_{rj'} = (\epsilon_{1r} - \epsilon_{or}) \left[|HR|_j - |HR|_{j'} \right] + (\epsilon_{2r} - \epsilon_{or}) \left[|H_2R|_j - |H_2R|_{j'} \right] \quad |16|$$

que por razones de sencillez vamos a expresarla de la forma

$$A_{rj} - A_{rj'} = D_{r1}x + D_{r2}y \quad |17a|$$

donde $D_{r1} = \epsilon_{1r} - \epsilon_{or}$ y $D_{r2} = \epsilon_{2r} - \epsilon_{or}$

Análogamente se tiene a las longitudes de onda s y t que

$$A_{sj} - A_{sj'} = D_{s1}x + D_{s2}y \quad |17b|$$

$$A_{tj} - A_{tj'} = D_{t1}x + D_{t2}y \quad |17c|$$

ya que la diferencia de concentraciones de HR y H_2R en las dos soluciones es independiente de la longitud de onda.

Despejando x en la ecuación |17a| y sustituyendo su valor en |17b| y |17c|

$$x = \frac{(A_{rj} - A_{rj'}) - D_{r2}y}{D_{r1}} \quad |18|$$

$$A_{sj} - A_{sj'} = \frac{D_{s1}}{D_{r1}} (A_{rj} - A_{rj'}) + \left[D_{s2} - \frac{D_{s1}}{D_{r1}} D_{r2} \right] y \quad |19a|$$

$$A_{tj} - A_{tj'} = \frac{D_{t1}}{D_{r1}} (A_{rj} - A_{rj'}) + \left[D_{t2} - \frac{D_{t1}}{D_{r1}} D_{r2} \right] y \quad |19b|$$

Despejando ahora y de la ecuación |19b|

$$y = \frac{(A_{tj} - A_{tj'}) - \frac{D_{t1}}{D_{r1}} (A_{rj} - A_{rj'})}{D_{t2} - \frac{D_{t1}}{D_{r1}} D_{r2}} \quad |20|$$

y sustituyendo en la expresión |19a| se llega, tras dividir miembro a miembro por $A_{rj} - A_{rj'}$

$$\frac{A_{sj} - A_{sj'}}{A_{rj} - A_{rj'}} = K_2 + K_3 \frac{(A_{tj} - A_{tj'})}{(A_{rj} - A_{rj'})} \quad |21|$$

donde

$$K_2 = \frac{D_{s1}}{D_{r1}} - \frac{D_{s2} - \frac{D_{s1}}{D_{r1}} D_{r2}}{D_{t2} - \frac{D_{t1}}{D_{r1}} D_{r2}} \left(\frac{D_{t1}}{D_{r1}} \right) \quad |22a|$$

$$K_3 = \frac{D_{s2} - \frac{D_{s1}}{D_{r1}} D_{r2}}{D_{t2} - \frac{D_{t1}}{D_{r1}} D_{r2}} \quad |22b|$$

La representación del cociente entre la diferencia de absorbancia de dos soluciones j y j' a la longitud de onda s y la diferencia de absorbancia a la longitud de onda r frente al cociente de la diferencia a las longitudes de onda t y r es una línea recta de pendiente K_3 y de ordenada en el origen K_2 (j es la solución de referencia en la serie de medidas).

Si solamente se encuentran presentes dos especies absorbentes, como por ejemplo en el caso de un ácido monoprótico, la diferencia de absorbancia entre dos soluciones j y j' a una longitud de onda dada vendrá expresada de la siguiente forma

$$A_{rj} - A_{rj'} = (\epsilon_{1r} - \epsilon_{0r}) \left[|HR|_j - |HR|_{j'} \right] \quad |23|$$

y a la longitud de onda s

$$A_{sj} - A_{sj'} = (\epsilon_{1s} - \epsilon_{0s}) \left[|HR|_j - |HR|_{j'} \right] \quad |24|$$

Dividiendo miembro a miembro ambas expresiones se tiene

$$\frac{A_{rj} - A_{rj'}}{A_{sj} - A_{sj'}} = \frac{\epsilon_{1r} - \epsilon_{or}}{\epsilon_{1s} - \epsilon_{or}} = \text{cte} \quad |25|$$

Representando ahora $A_{rj} - A_{rj'}$, (siendo j' la solución de referencia y j la variable) frente a $A_{sj} - A_{sj'}$, se obtiene una línea recta que pasa por el origen de coordenadas. Eligiendo distintos pares de longitudes de onda se obtiene una familia de rectas.

1.- Determinación del número de especies absorbentes a $\text{pH} \sim 3$ y concentración del reactivo variable.

De acuerdo con la teoría desarrollada anteriormente, se han sometido los datos obtenidos en la ley de Beer al test gráfico de Coleman, que postula la existencia de una -ecuación |5|- o dos especies -ecuación |12|- en solución, obteniéndose las representaciones indicadas en las Figuras 28abc. Tal como era de esperar, cuando se postula la existencia de una sola especie en solución, se observa una familia de líneas rectas que pasan por el origen de coordenadas; por el contrario, cuando se supone la existencia de dos especies en solución, no se obtiene una línea recta sino una serie de puntos más o menos superpuestos tal como se aprecia en la Figura 29.

2.- Determinación del número de especies absorbentes en la zona alcalina de pH y a concentración constante de reactivo.

A los datos absorbancia- pH medidos a varias longitudes de onda se le han aplicado los test gráficos que suponen la existencia de una, dos y tres especies en solución -ecuaciones |5|, |25| y |21| respectivamente-. Los resultados obtenidos se encuentran recogidos en las Figuras 30-32. Se observa que cuando se postula la presencia de dos especies en solución, en el rango de pH entre 10 y 12, se obtiene una familia de líneas rectas a las diversas combinaciones de longitudes de onda ensayadas.

La aplicación de los métodos gráficos de extrapolación lineal recogidos en la Tabla 19 están, por tanto, justificada.

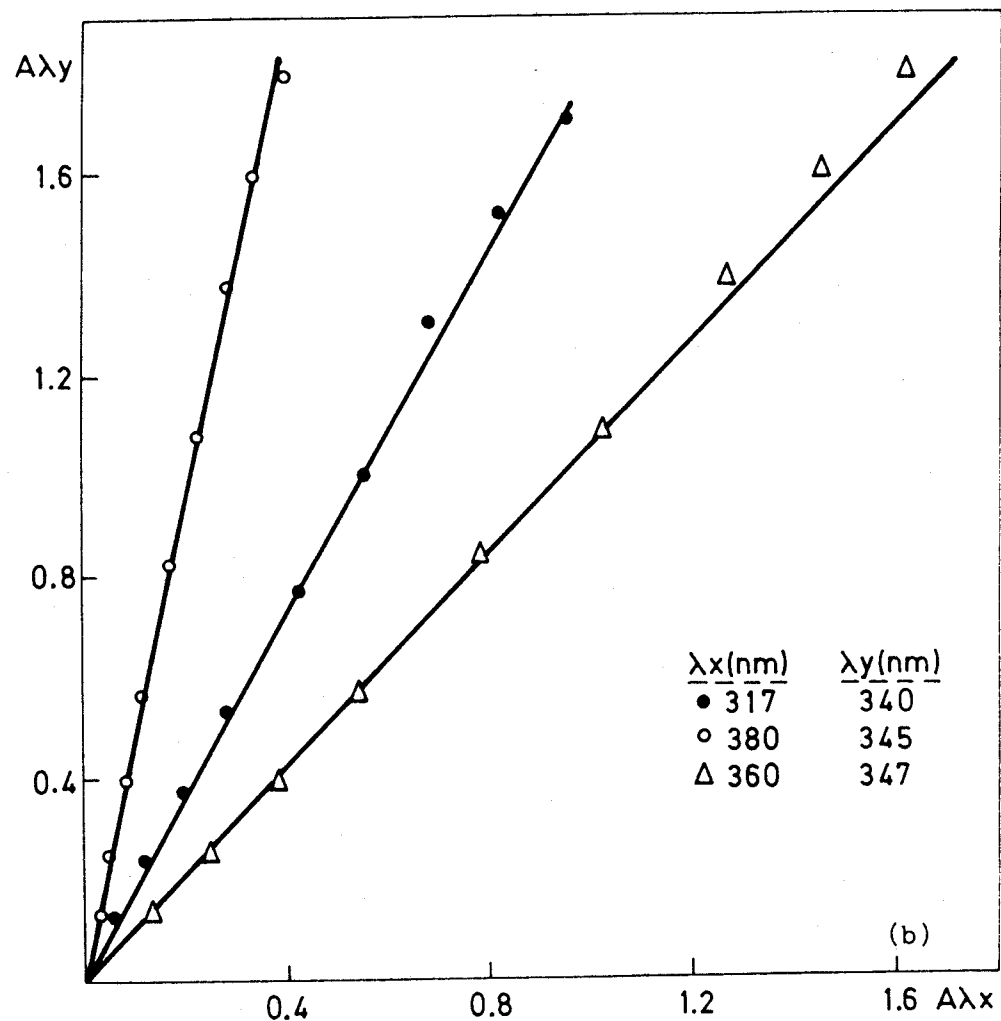
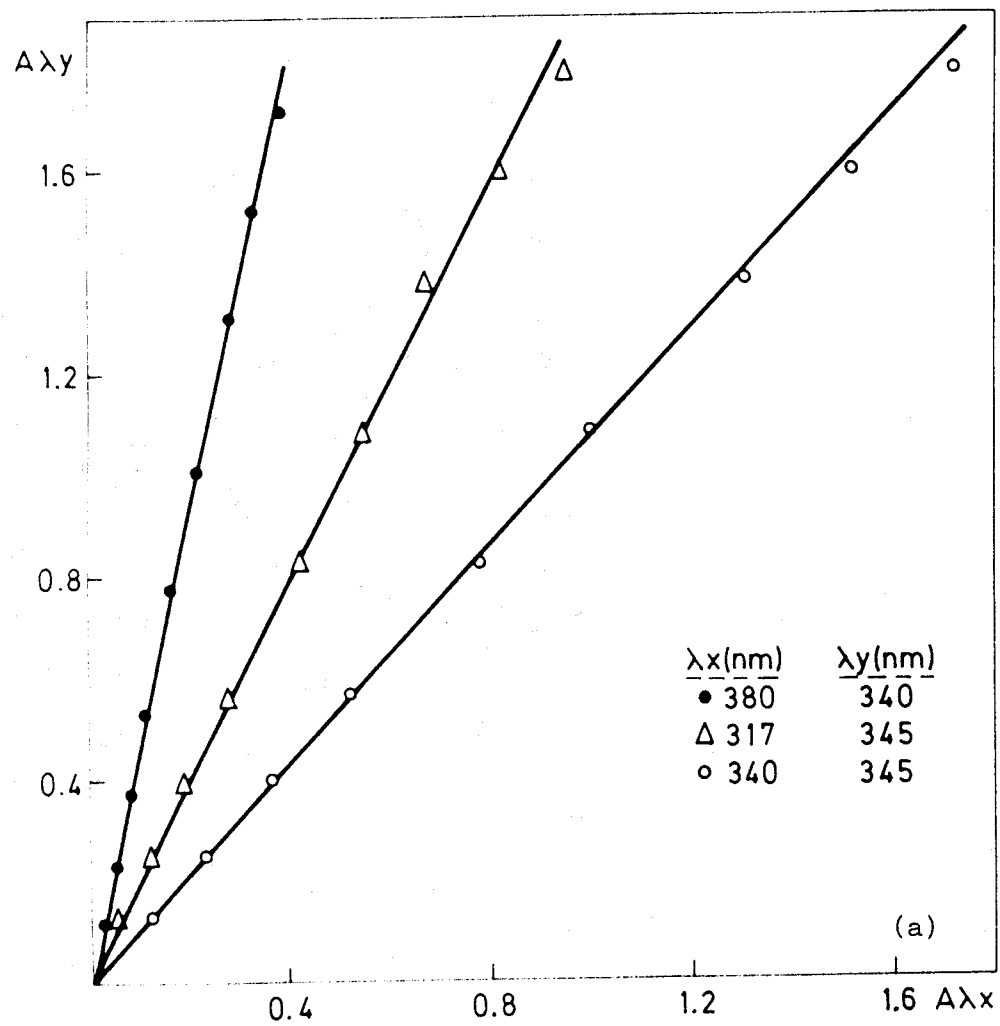


Figura 28a-b.- (una especie)

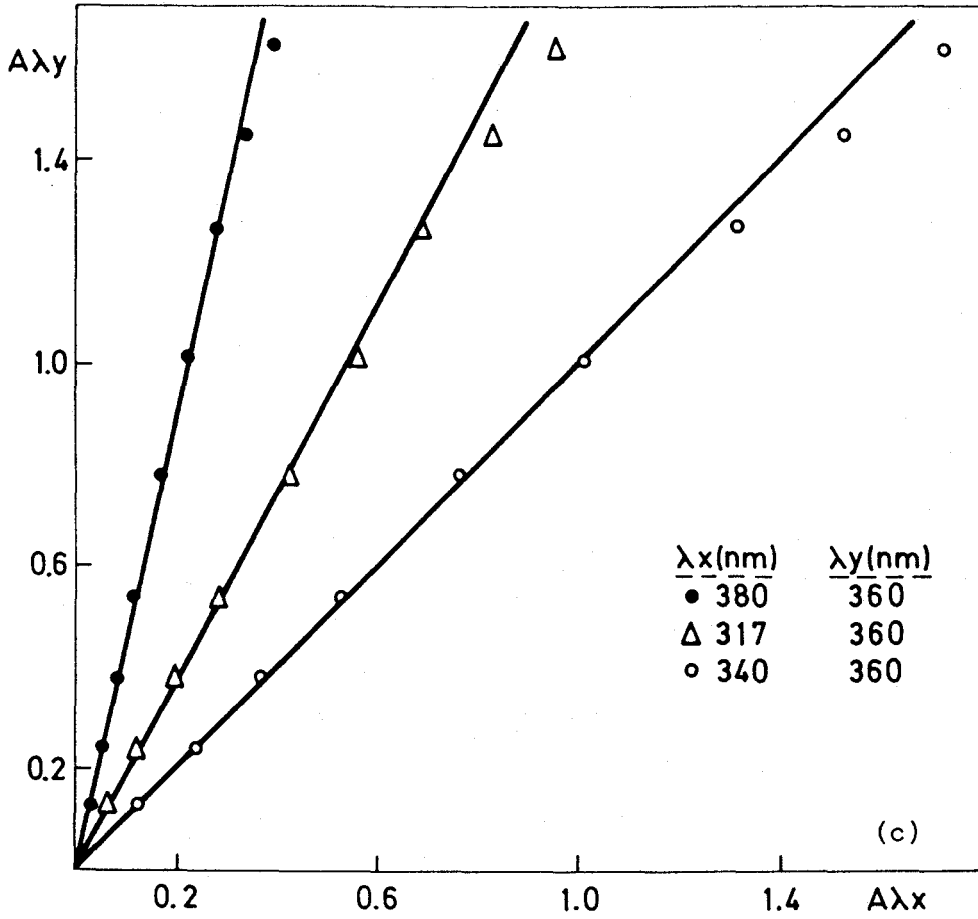


Figura 28c.- (una especie)

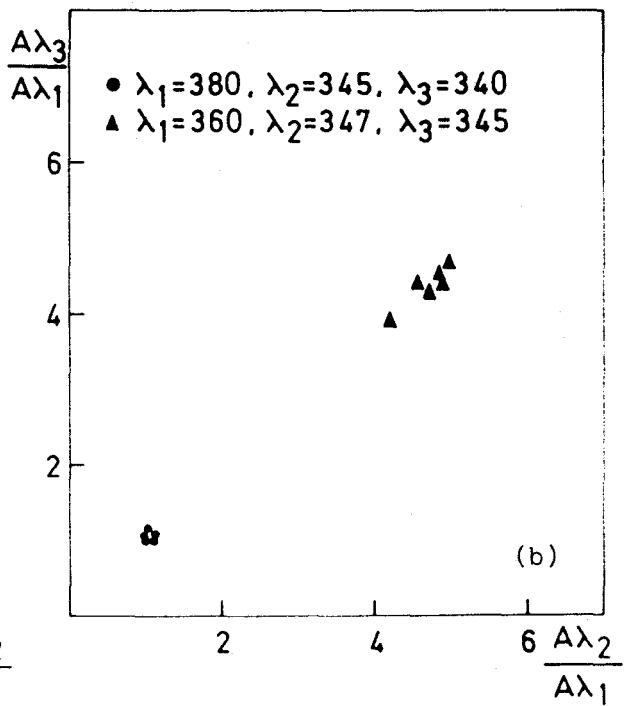
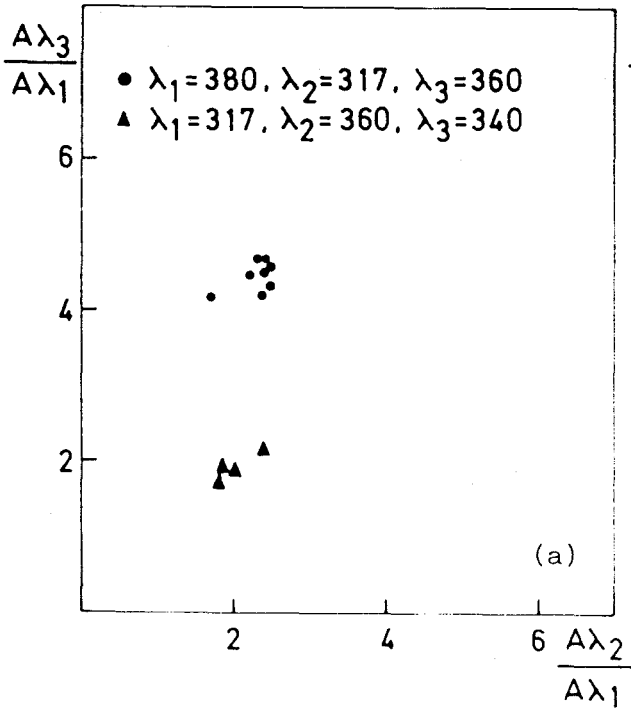


Figura 29a-b.- (dos especies)

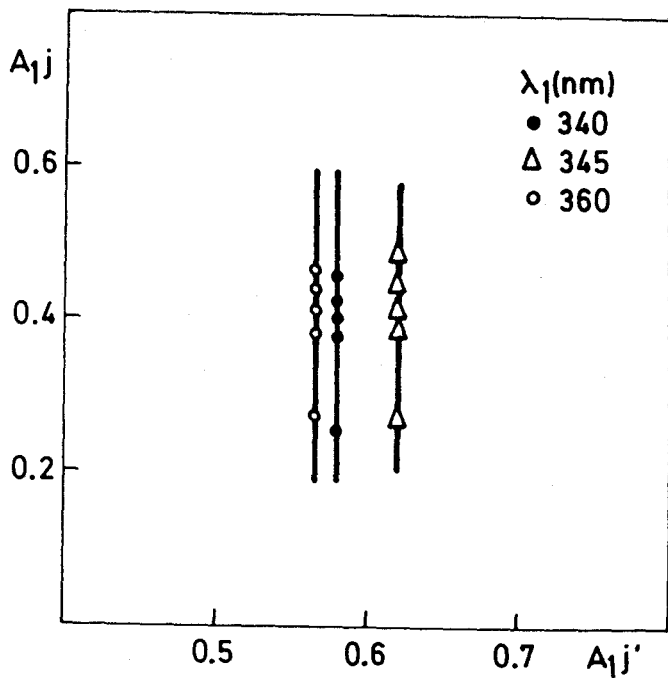


Figura 30.- (una especie)

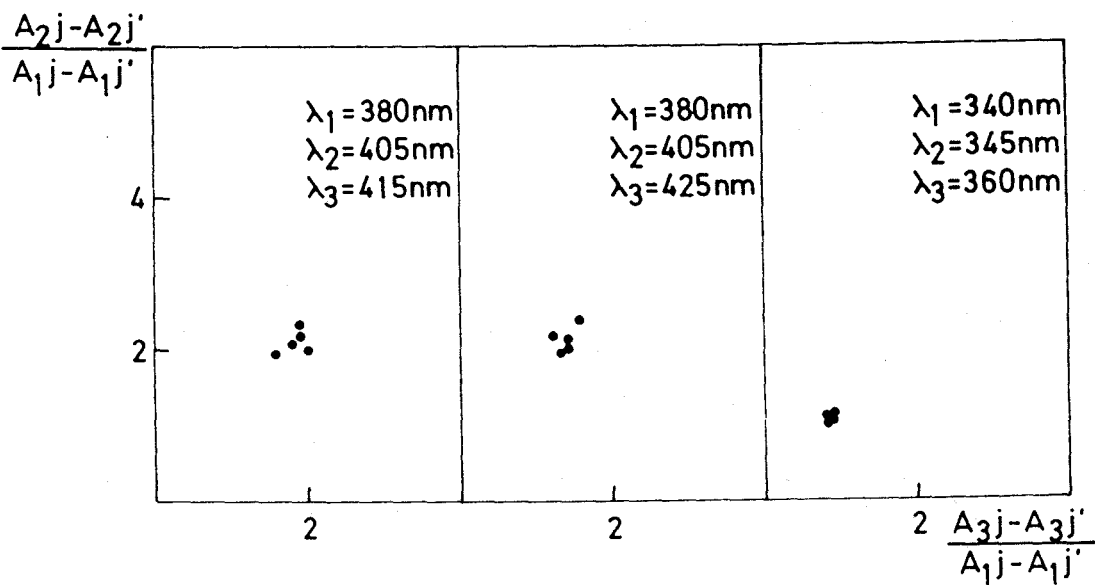


Figura 31.- (tres especies)

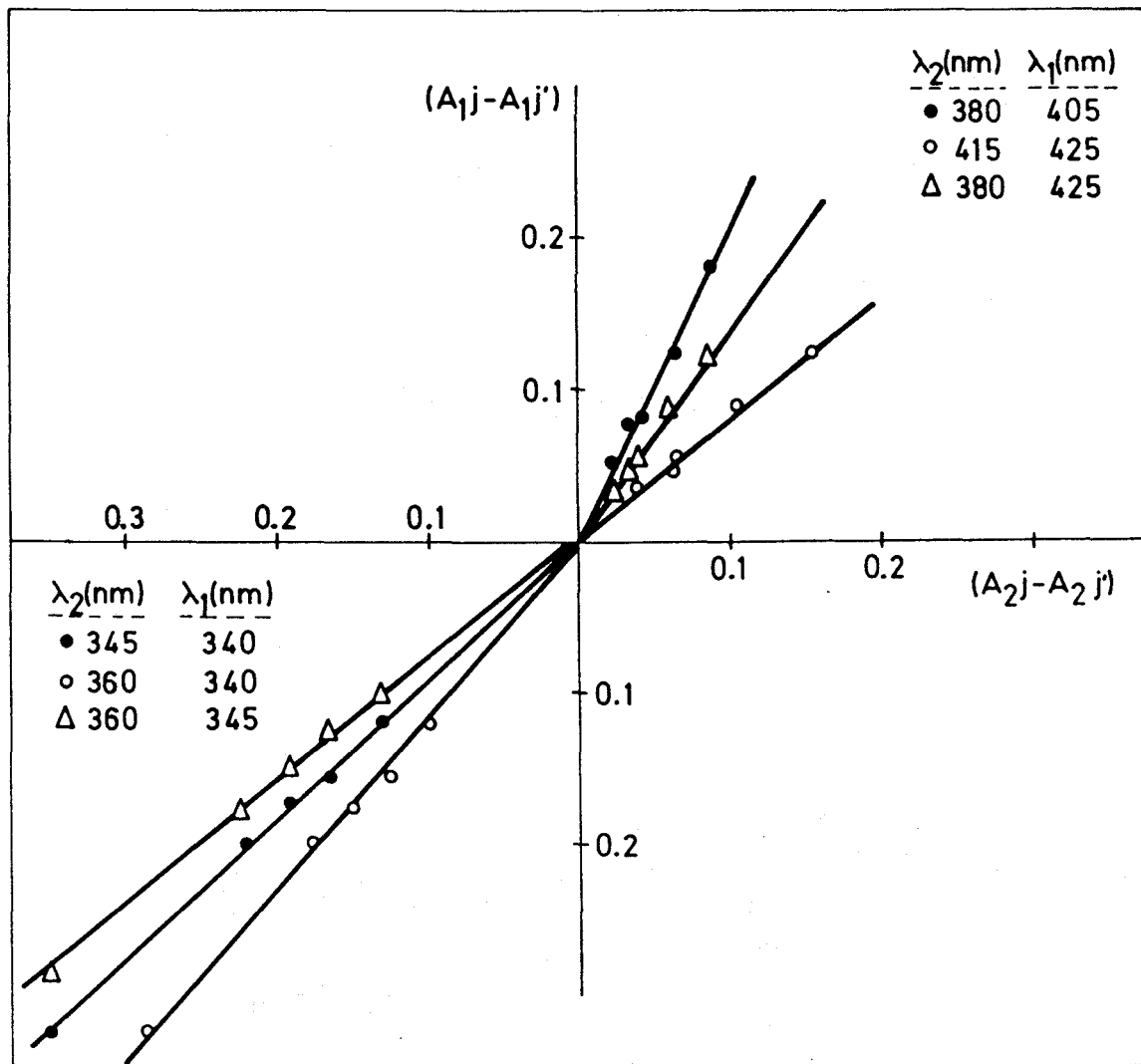


Figura 32.- (dos especies)

Evaluación gráfica del pK_{a1} de la MGBPT.*

En la evaluación gráfica del pK_{a1} de la MGBPT se han utilizado los métodos descritos en la Tabla 19, aplicando la opción-1 (rectas concurrentes), 3 (rectas paralelas) y 5 (Agren-Sommer) del programa Mini-complet (3) tal como se describe en la Tesis Doctoral de Navas Sánchez:

Las representaciones gráficas, a diferentes longitudes de onda, de estos métodos se muestran en las Figuras 33-35 (rectas concurrentes), 36-38 (rectas paralelas) y 39-41 (Agren-Sommer). Como puede apreciarse, se obtienen líneas rectas indicando ésta que la suposición de que existen tan sólo dos especies absorbentes en solución, en el rango de pH estudiado, es pues correcta.

Los datos representados gráficamente se corresponden con los datos de salida de la impresora tal como se recogen en las Tablas 23-25 (rectas concurrentes), 26-28 (rectas paralelas) y 29-31 (Agren-Sommer). Se muestra en ellas, en primer lugar, la longitud de onda de medida en nm, posteriormente, el valor de la absorbancia límite A_{H_2R} , los datos de entrada (absorbancia y pH), a continuación aparecen los valores de abscisa, ordenada y número de puntos y finalmente, y por este orden, se muestran las datos correspondientes a la ordenada en el origen, pendiente, coeficiente de correlación, absorbancia límite desconocida (A_{HR}), K_a y pK_a . En el método de Agren-Sommer, aparece el valor de absortividad molar entre el coeficiente de correlación y la absorbancia límite desconocida.

Los resultados del tratamiento de los datos por el método de los mínimos cuadrados (regresión lineal sencilla), así como los valores de pK_{a1} y A_{HR} obtenidos a diferentes longitudes de onda y para cada uno de los métodos se resumen en las Tablas 32-34, observándose que se obtiene una excelente concordancia entre los valores de pK_{a1} determinados a diferentes longitudes de onda.

Los valores de pK_{a1} calculados ($n=21$) van desde 10,92 a 11,06. Los valores medios de pK_{a1} y A_{HR} obtenidos a cada longitud de onda junto con sus s_d y s_r se muestran en la Tabla 35, siendo el valor medio de pK_{a1} obtenido por los tres métodos de $10,98 \pm 0,01$ (Tabla 36).

Se han aplicado los criterios del cálculo estadístico a los valores de pK_{a1} obtenidos por los métodos de las rectas concurrentes, paralelas y de Agren-Sommer (Tabla 37), demostrándose que estos tres son estadísticamente equivalentes (147).

Se ha empleado también otro método gráfico para la evaluación del pK_{al} del reactivo, se trata del método de la recta única que se ha aplicado a dos longitudes de onda (345 y 360 nm) en las que se alcanza prácticamente una zona de absorbancia constante en la parte alcalina del espectro, se ha utilizado para ello un programa puesto a punto anteriormente (3). En la Tabla 38 se recoge el tratamiento de los datos por el método de los mínimos cuadrados (regresión lineal sencilla), coeficiente de correlación, pK_{al} y absorbancias límites utilizadas y en la Figura 42 se representan gráficamente los datos de salida de la impresora (Tabla 39).

Los valores obtenidos para el pK_{al} a 345 y 360 nm, 10,94 y 10,95, respectivamente, coinciden desde un punto de vista práctico, con los obtenidos mediante los métodos gráficos de extrapolación lineal, 10,95 y 10,94 a las mismas longitudes de onda. Sin embargo, tanto los métodos de las rectas concurrentes, paralelas y de Agren-Sommer, como el método de las tres ecuaciones (que se verá más adelante) conducen a valores de A_{HR} inferiores -en unas 0,011 unidades de absorbancia- a los tomados como absorbancia límite a partir de la curva experimental absorbancia-pH.

*Agradecemos al Profesor Trillo de Leyva la amabilidad mostrada al poner a nuestra disposición la Calculadora Texas Instruments modelo T1 59 Programable y la impresora de la misma marca modelo PC-100 B, sin las cuales no hubiera sido posible la realización de esta Memoria.

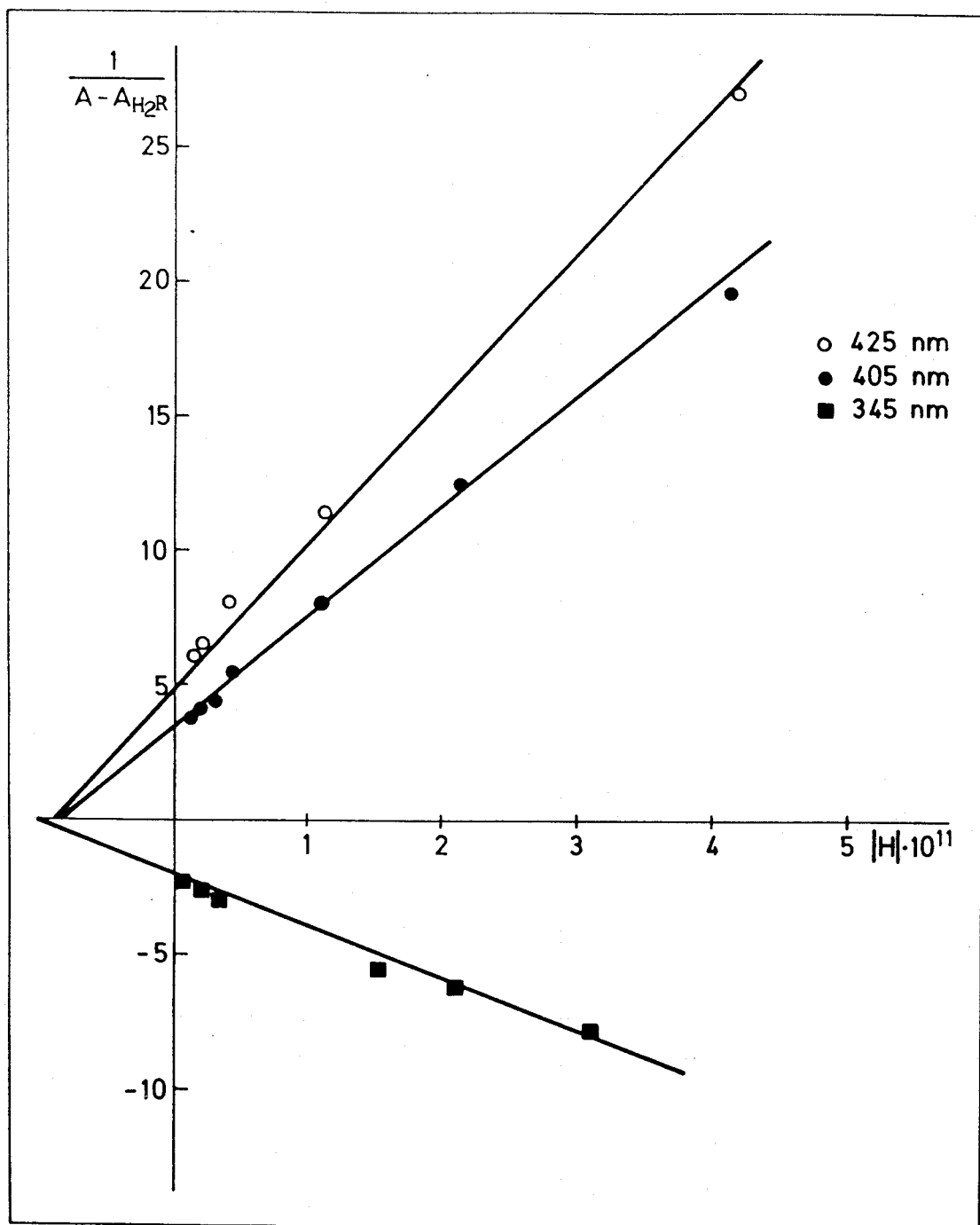


Figura 33.- Determinación del pK_{a1} de la MGBPT por el método de las rectas concurrentes.

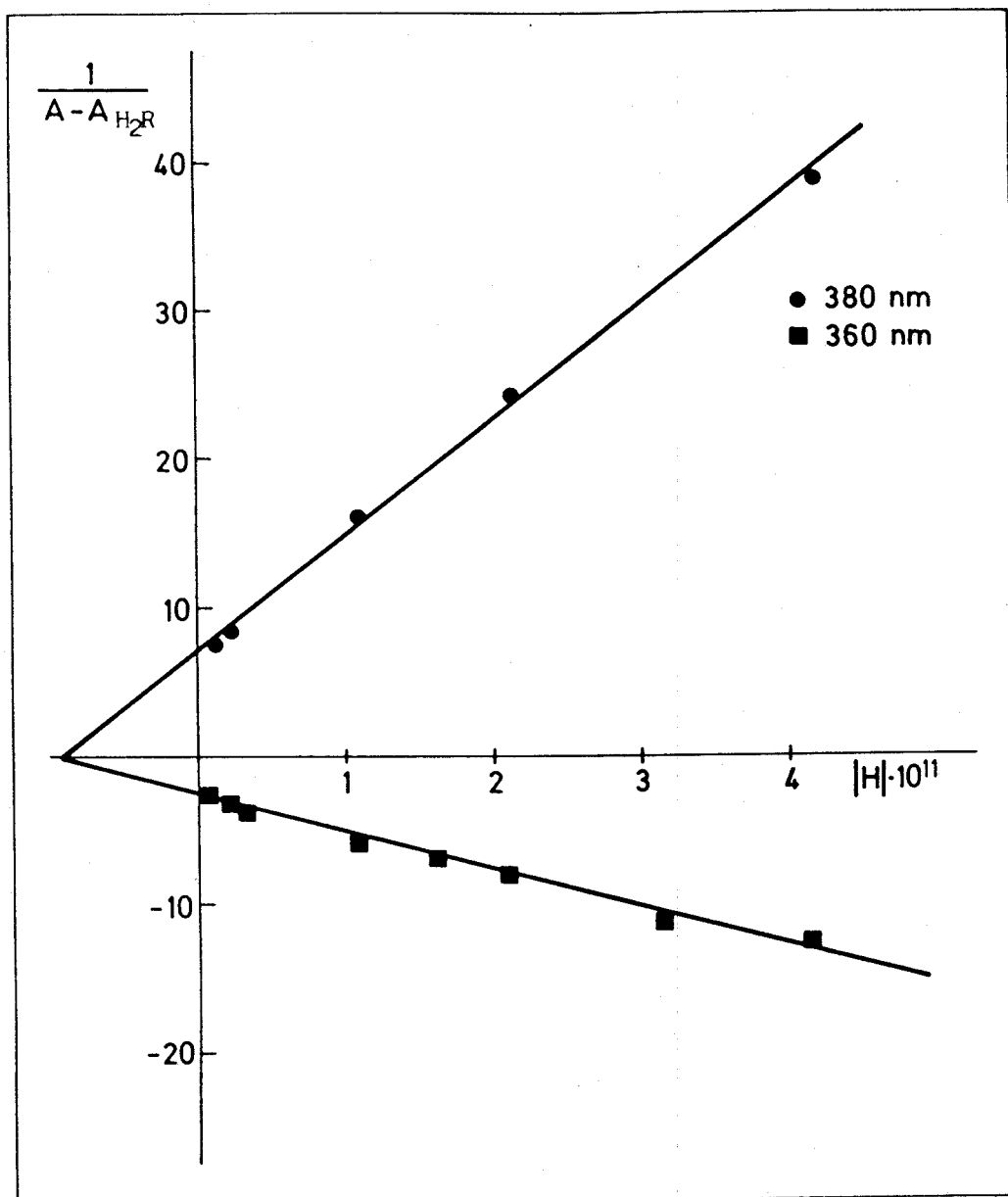


Figura 34.- Determinación del pK_{a1} de la MGBPT por el método de las rectas concurrentes.

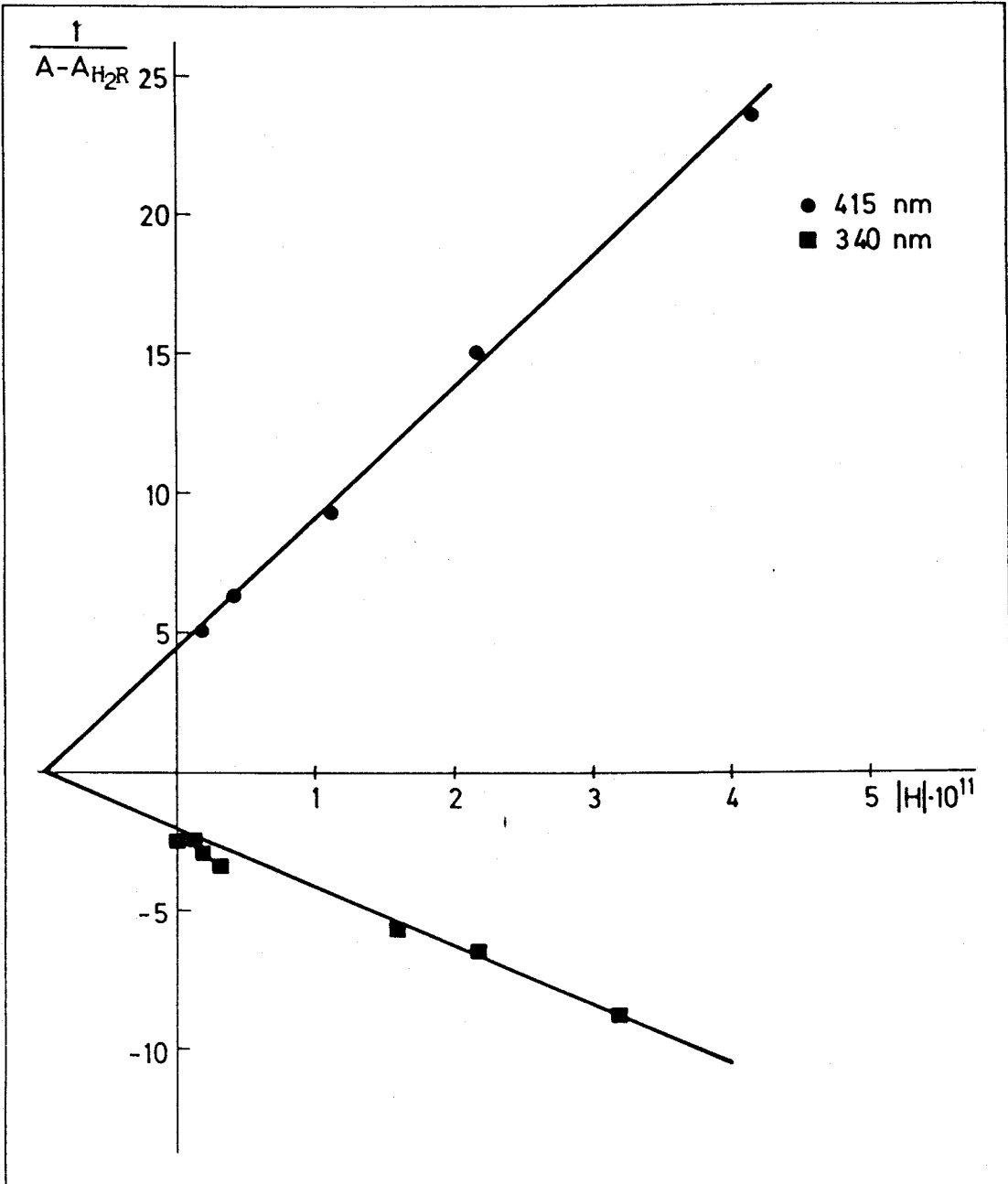


Figura 35.- Determinación del pK_{a1} de la MGBPT por el método de las rectas concurrentes.

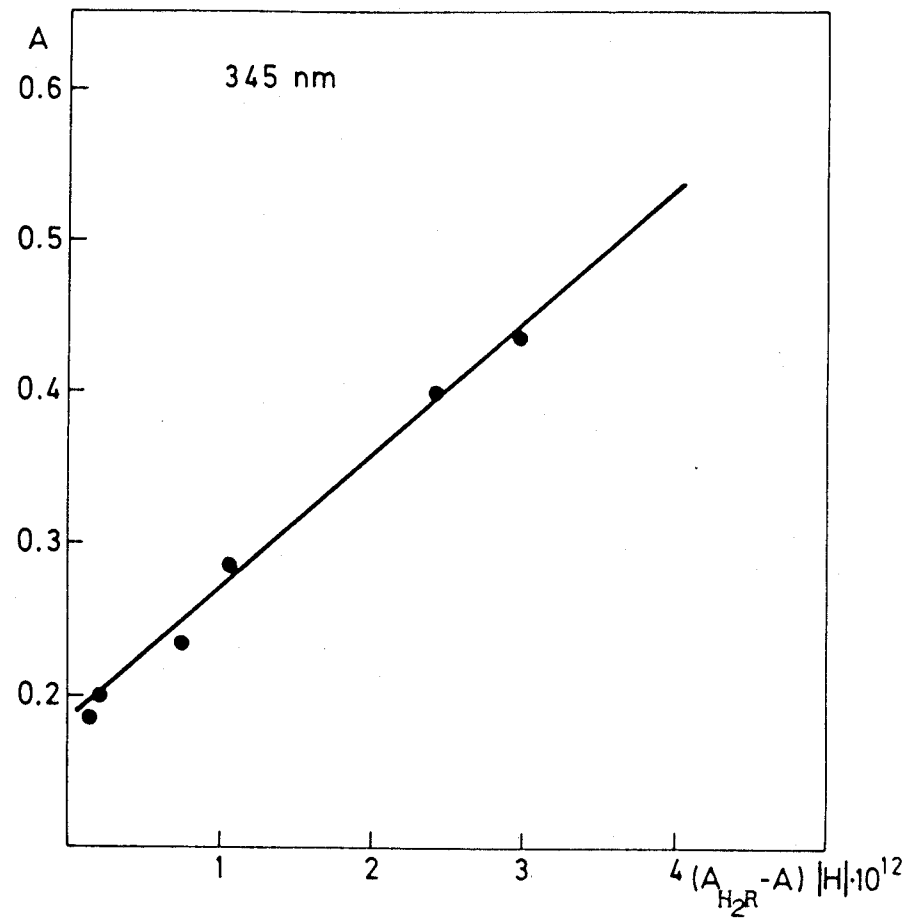
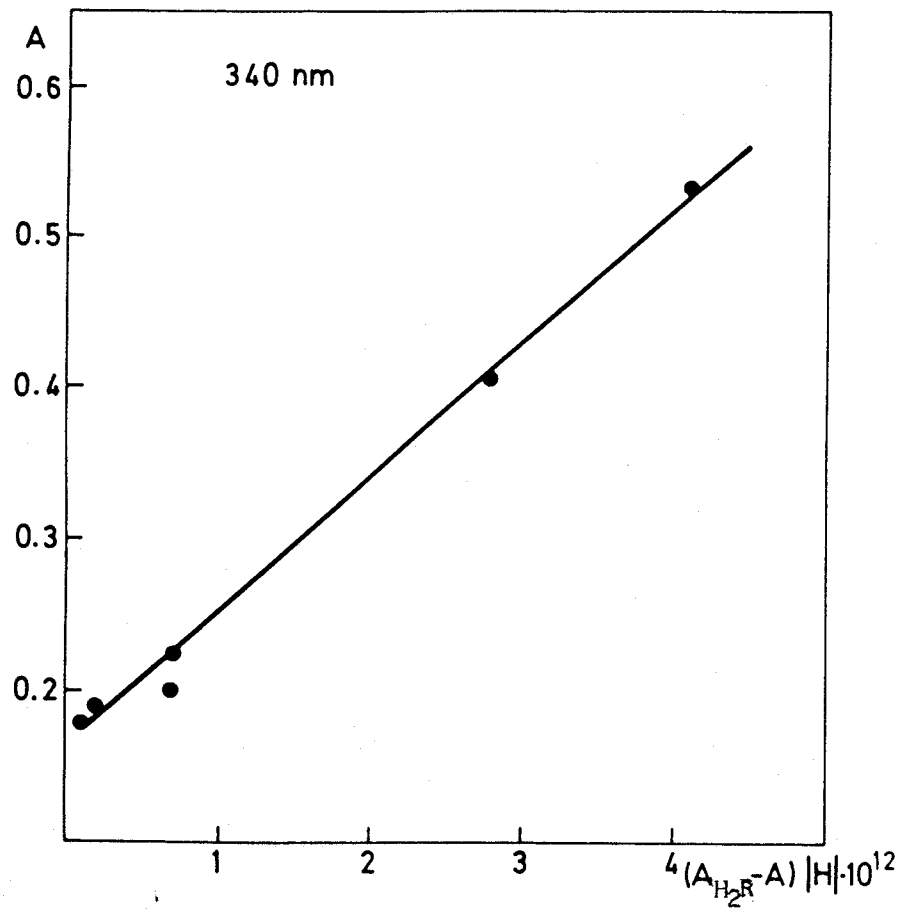


Figura 36.- Determinación del pK_{a1} de la MGBPT por el método de las rectas paralelas.

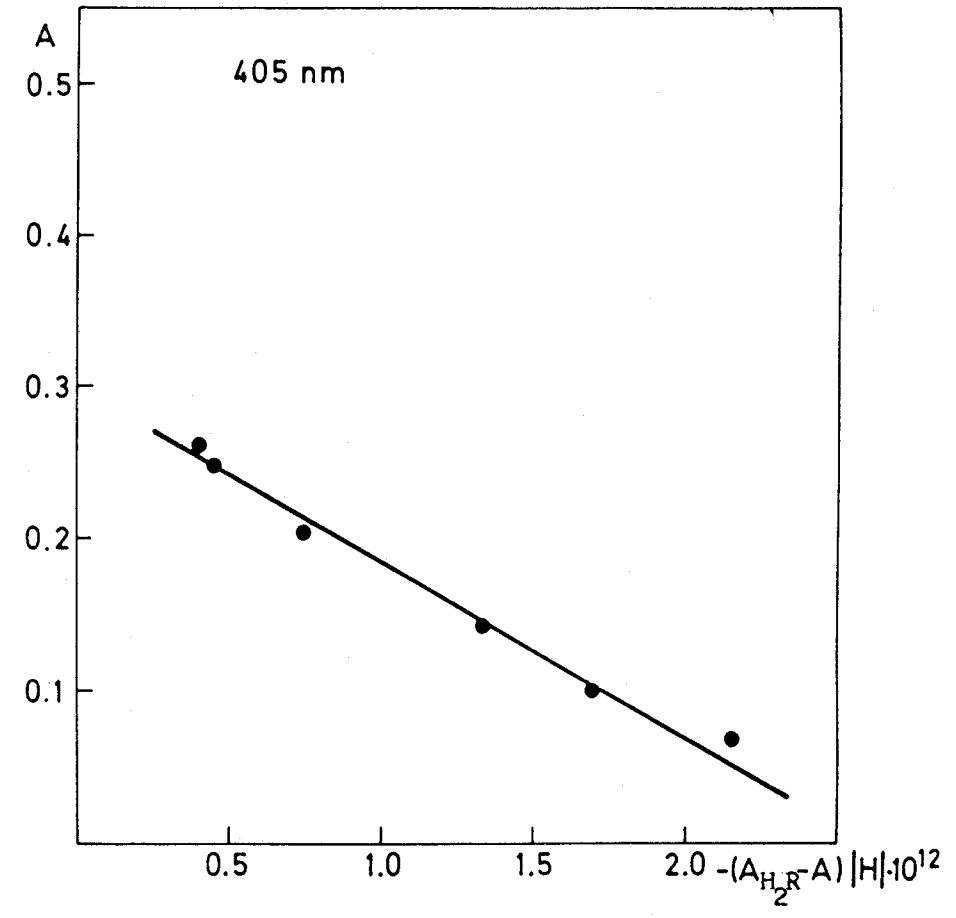
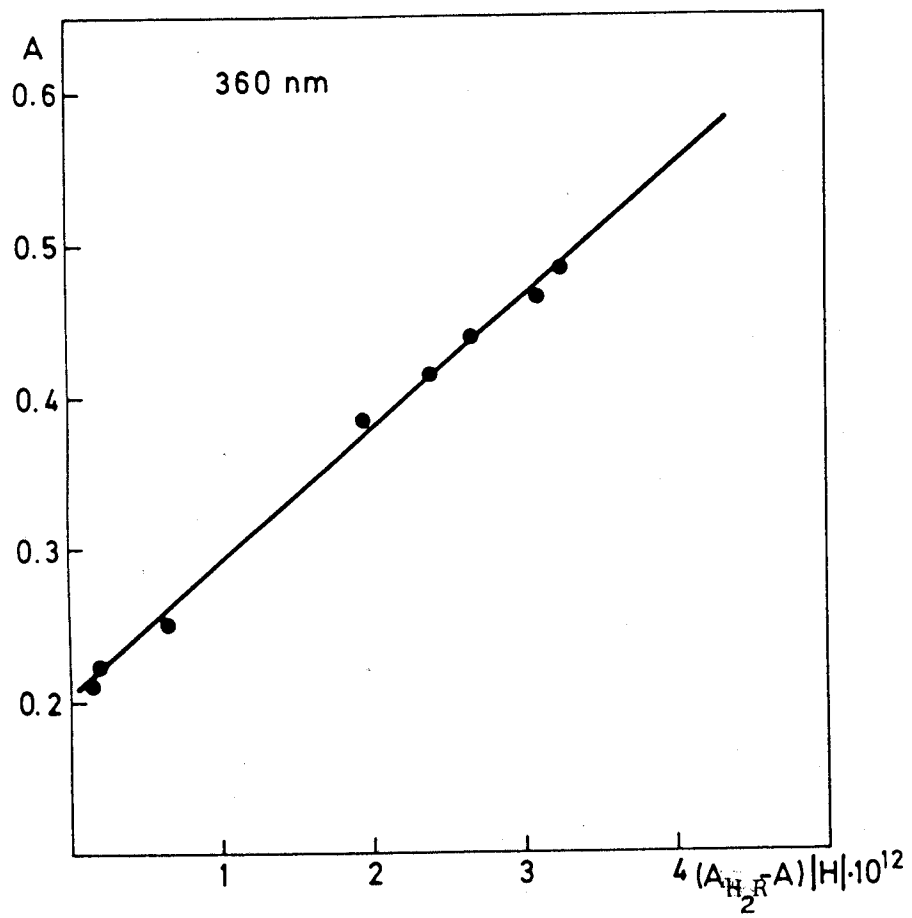


Figura 37.- Deteminación del pK_{a1} de la MGBPT pór el método delas rectas paralelas.

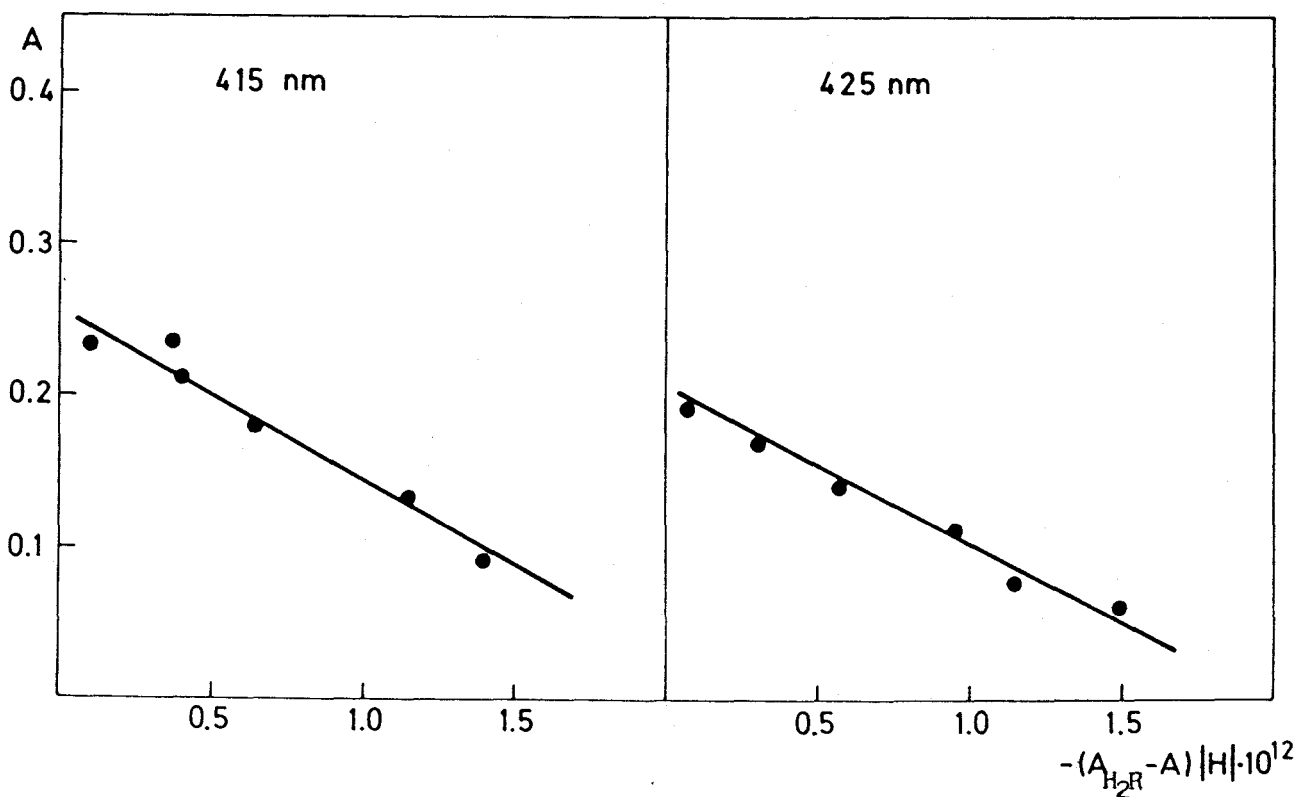
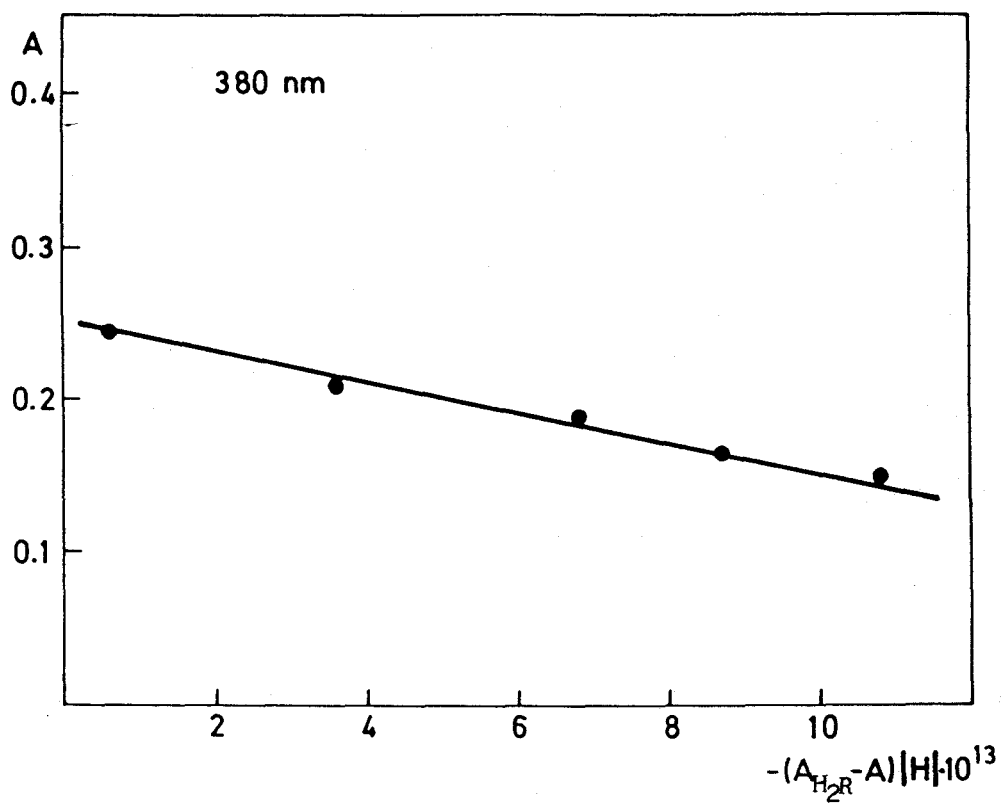


Figura 38.- Determinación del pK_{a1} de la MGBPT por el método de las rectas paralelas.

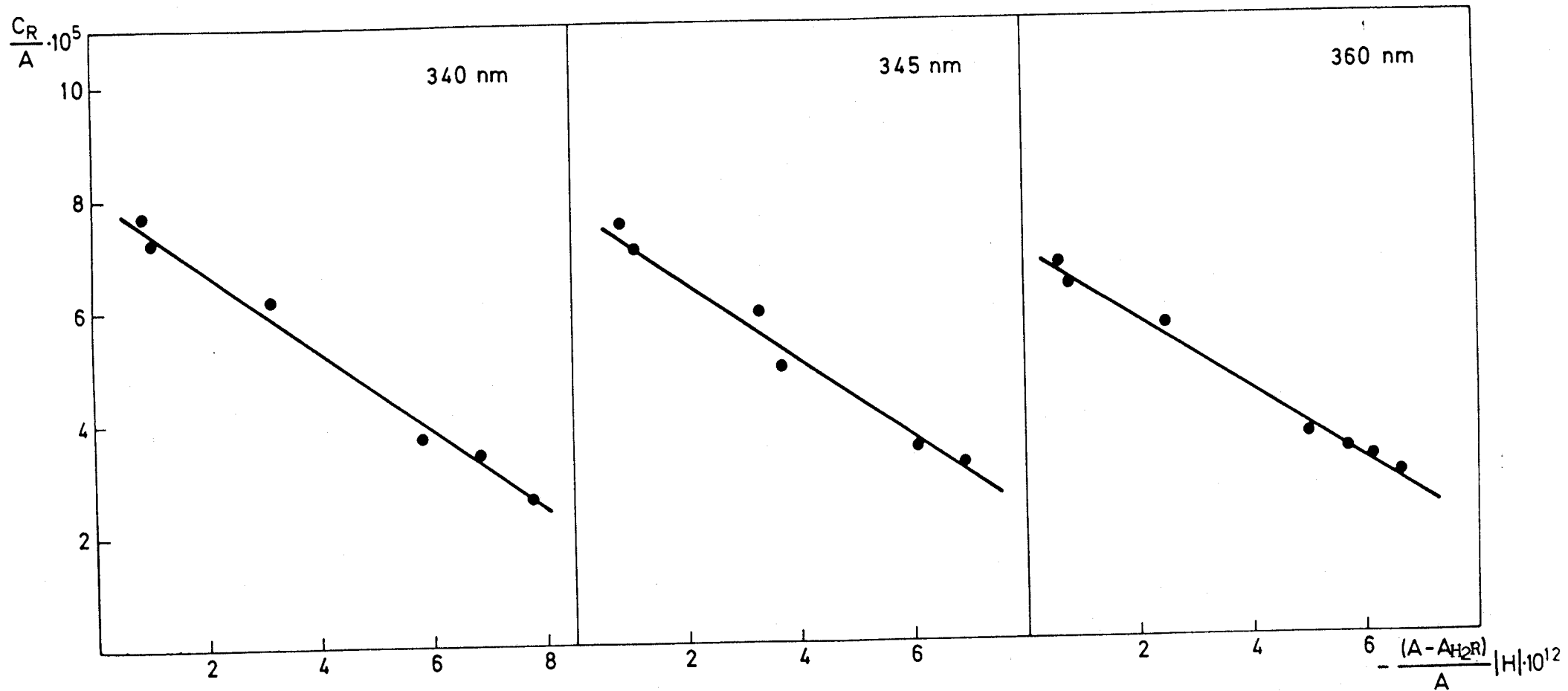


Figura 39.- Determinación del pK_{a1} de la MGBPT por el método de Agren-Sommer.

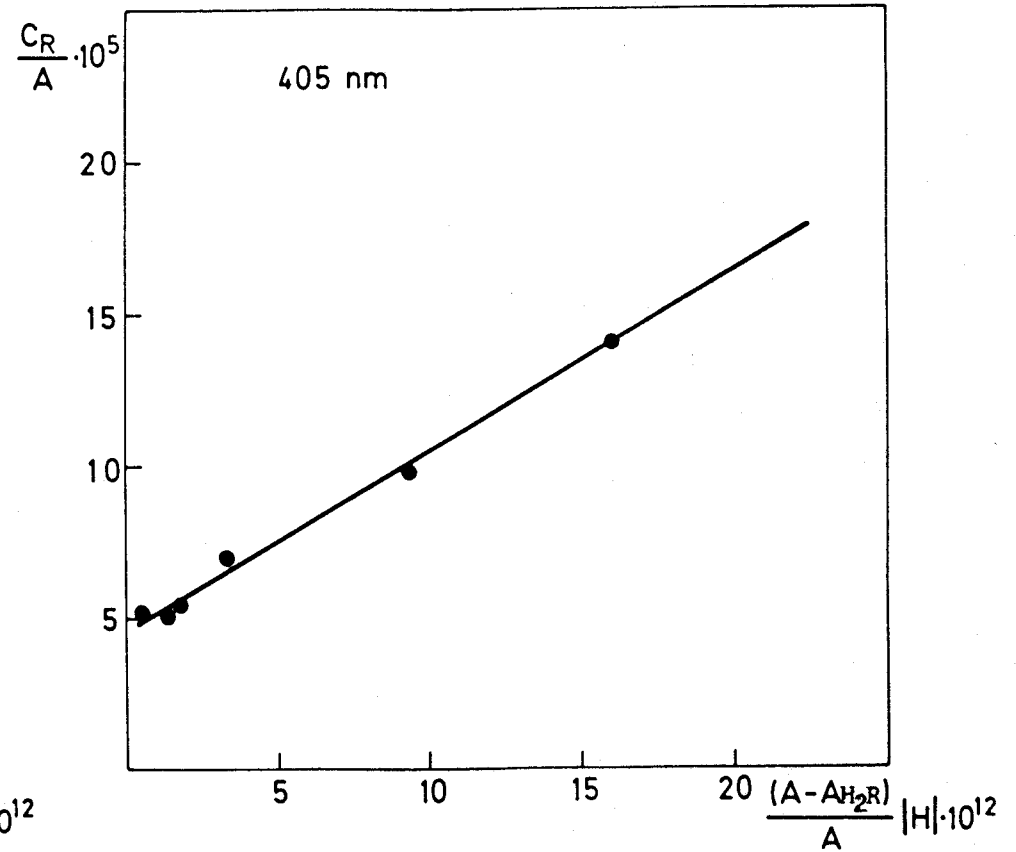
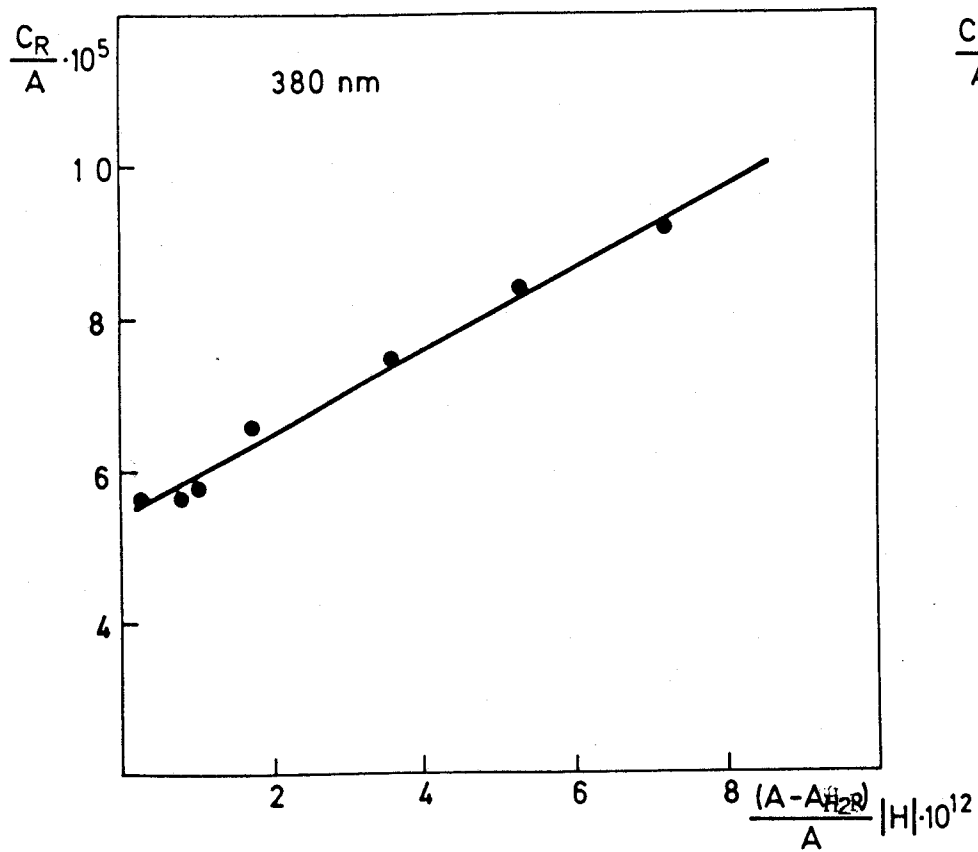


Figura 40.- Determinación del pK_{a1} de la MGBPT por el método de Agren- Sommer.

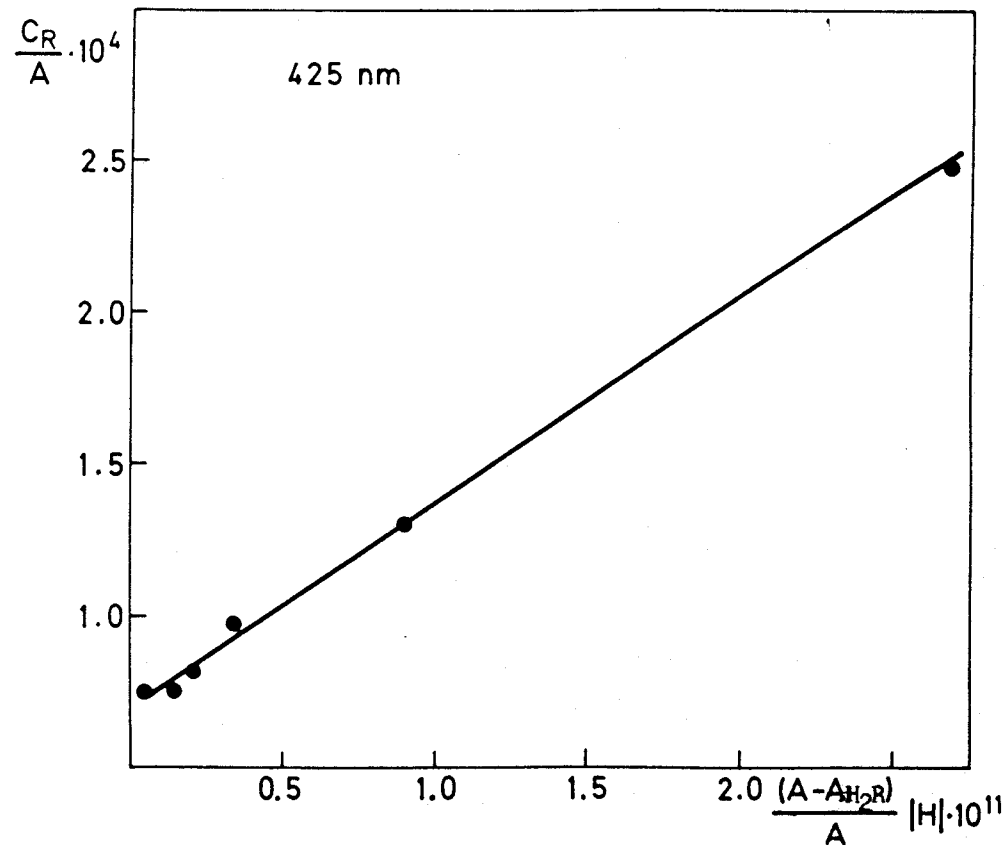
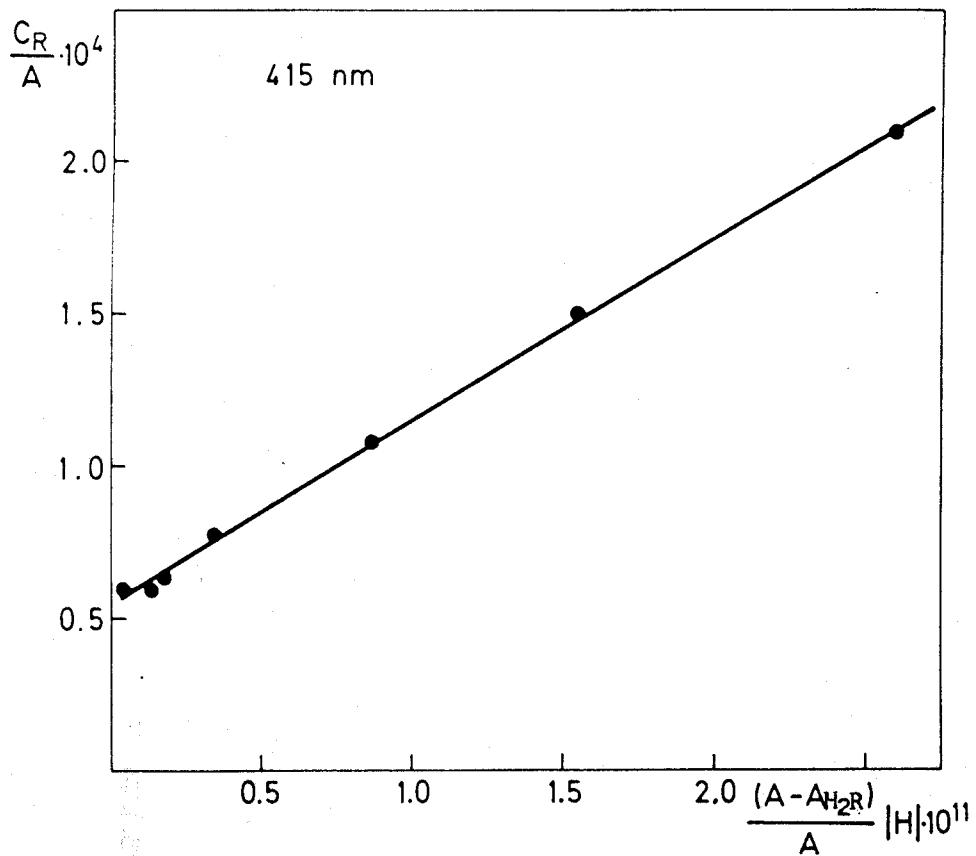


Figura 41.- Determinación del pK_{a1} de la MGBPT por el método de Agren-Sommer.

340. 0.580		345. 0.620
10.10 0.528	12.40 0.180	10.10 0.564
7.943-11 -19.231 1.	3.981-13 -2.500 9.	7.943-11 -17.857 1.
10.50 0.460	-2.311 -2.092 11 -0.998	10.50 0.490
3.162-11 -8.333 2.	0.147	3.162-11 -7.692 2.
10.67 0.424	1.105-11 10.957	10.67 0.454
2.138-11 -6.410 3.		2.138-11 -6.024 3.
10.80 0.405	TABLA 23.- RECTAS CONCURRENTES (340 y 345 nm)	
1.585-11 -5.714 4.		10.80 0.432
11.50 0.273		1.585-11 -5.319 4.
3.162-12 -3.257 5.		11.50 0.286
11.70 0.225		3.162-12 -2.994 5.
1.995-12 -2.817 6.		11.70 0.235
11.75 0.198		1.995-12 -2.597 6.
1.778-12 -2.618 7.		12.28 0.199
12.28 0.192		5.248-13 -2.375 7.
5.248-13 -2.577 8.		12.40 0.186
		3.981-13 -2.304 8.
		-2.148 -1.942 11 -0.998
		0.154
		1.106-11 10.956

360. 0.565		380. 0.125
10.38 0.487	12.40 0.208	10.38 0.151
4.169-11 -12.821 1.	3.981-13 -2.801 9.	4.169-11 38.462 1.
10.50 0.466	-2.833 -2.377 11 -0.999	10.67 0.166
3.162-11 -10.101 2.	0.212	2.138-11 24.390 2.
10.67 0.440	1.191-11 10.924	10.96 0.187
2.138-11 -8.000 3.		1.097-11 16.129 3.
10.80 0.415		11.70 0.242
1.585-11 -6.667 4.		1.995-12 8.547 4.
10.96 0.386		11.75 0.245
1.097-11 -5.587 5.		1.778-12 8.333 5.
11.50 0.299		7.387 7.574 11 0.999
3.162-12 -3.759 6.		0.260
11.70 0.250		9.754-12 11.011
1.995-12 -3.175 7.		
12.28 0.222		
5.248-13 -2.916 8.		

TABLA 24.- RECTAS CONCURRENTES
(360 y 380 nm)

405. 0.020	415. 0.025	425. 0.020
10.38 0.072	10.38 0.067	10.38 0.057
4.169-11 19.231 1.	4.169-11 23.810 1.	4.169-11 27.027 1.
10.67 0.100	10.67 0.091	10.67 0.074
2.138-11 12.500 2.	2.138-11 15.152 2.	2.138-11 18.519 2.
10.96 0.143	10.96 0.130	10.96 0.108
1.097-11 8.130 3.	1.097-11 9.524 3.	1.097-11 11.364 3.
11.38 0.202	11.38 0.180	11.38 0.142
4.169-12 5.495 4.	4.169-12 6.452 4.	4.169-12 8.197 4.
11.50 0.241	11.70 0.219	11.70 0.170
3.162-12 4.525 5.	1.995-12 5.155 5.	1.995-12 6.667 5.
11.70 0.249	4.469 4.706 11 0.999	11.75 0.186
1.995-12 4.367 6.	0.249	1.778-12 6.024 6.
11.75 0.263	9.496-12 11.022	5.769 5.268 11 0.995
1.778-12 4.115 7.		0.193
3.696 3.816 11 0.998		1.095-11 10.961
0.291		
9.687-12 11.014		

TABLA 25.- RECTAS CONCURRENTES
(405, 415 y 425 nm)

TABLA 26.- RECTAS PARALELAS

(340 y 345 nm)

340. 0.580	345. 0.620
10.10 0.528	10.80 0.432
4.131-12 0.528 1.	2.980-12 0.432 1.
10.80 0.405	10.96 0.398
2.774-12 0.405 2.	2.434-12 0.398 2.
11.70 0.225	11.50 0.286
7.083-13 0.225 3.	1.056-12 0.286 3.
11.75 0.198	11.70 0.235
6.793-13 0.198 4.	7.682-13 0.235 4.
12.28 0.192	12.28 0.199
2.036-13 0.192 5.	2.209-13 0.199 5.
12.40 0.180	12.40 0.186
1.592-13 0.180 6.	1.728-13 0.186 6.
0.161 8.822 10 0.996	0.177 8.816 10 0.995
0.161	0.177
1.134-11 10.946	1.134-11 10.945

TABLA 27.- RECTAS PARALELAS
(360 y 380 nm)

360. 0.565		380. 0.125
10.38 0.487	12.40 0.208	10.38 0.151
3.252-12 0.487 1.	1.421-13 0.208 8.	-1.084-12 0.151 1.
10.50 0.466	0.201 8.818 10 0.998	10.67 0.166
3.131-12 0.466 2.	0.201	-8.766-13 0.166 2.
10.67 0.440	1.134-11 10.945	10.96 0.187
2.673-12 0.440 3.		-6.798-13 0.187 3.
10.80 0.415		11.38 0.211
2.377-12 0.415 4.		-3.585-13 0.211 4.
10.96 0.386		12.28 0.245
1.963-12 0.386 5.		-6.298-14 0.245 5.
11.70 0.250		0.248 9.123 10 0.997
6.285-13 0.250 6.		0.248
12.28 0.222		1.096-11 10.960
1.800-13 0.222 7.		

TABLA 28.- RECTAS PARALELAS (405, 415 y 425 nm)

405.	415.	425.
0.020	0.025	0.020
10.38 0.072	10.67 0.091	10.38 0.057
-2.168-12 0.072 1.	-1.411-12 0.091 1.	-1.542-12 0.057 1.
10.67 0.100	10.96 0.130	10.67 0.074
-1.710-12 0.100 2.	-1.151-12 0.130 2.	-1.155-12 0.074 2.
10.96 0.143	11.38 0.180	10.96 0.108
-1.349-12 0.143 3.	-6.462-13 0.180 3.	-9.649-13 0.108 3.
11.38 0.202	11.70 0.219	11.38 0.142
-7.587-13 0.202 4.	-3.871-13 0.219 4.	-5.086-13 0.142 4.
11.70 0.249	11.75 0.235	11.70 0.170
-4.569-13 0.249 5.	-3.734-13 0.235 5.	-2.993-13 0.170 5.
11.75 0.263	12.28 0.231	12.28 0.183
-4.321-13 0.263 6.	-1.081-13 0.231 6.	-8.554-14 0.183 6.
0.297 1.097 11 0.990	0.259 1.155 11 0.980	0.192 9.151 10 0.990
0.297	0.259	0.192
9.119-12 11.040	8.657-12 11.063	1.093-11 10.961

TABLA 29.- AGREN-SOMMER
(340 y 345 nm)

340. 0.580	345. 0.620
10.10 0.528	10.80 0.432
-7.823-12 2.652-05 1.	-6.897-12 3.241-05 1.
10.80 0.405	10.96 0.398
-6.848-12 3.457-05 2.	-6.116-12 3.518-05 2.
10.96 0.378	11.50 0.286
-5.860-12 3.704-05 3.	-3.693-12 4.895-05 3.
11.70 0.225	11.70 0.235
-3.148-12 6.222-05 4.	-3.269-12 5.957-05 4.
12.28 0.192	12.28 0.199
-1.061-12 7.292-05 5.	-1.110-12 7.035-05 5.
12.40 0.180	12.40 0.186
-8.847-13 7.778-05 6.	-9.289-13 7.527-05 6.
8.282-05 7.255 06 0.995	7.977-05 7.126 06 0.987
12074. 0.169	12536. 0.176
1.142-11 10.94	1.119-11 10.95

TABLA 30.- AGREN-SOMMER
(360 y 380 nm)

360.	(360 y 380 nm)	380.
0.565		0.125
10.38		10.38
0.487		0.151
-6.677-12		7.178-12
2.875-05		9.272-05
1.		1.
10.67		10.67
0.440		0.166
-6.074-12		5.281-12
3.182-05		8.434-05
2.		2.
10.80		10.96
0.415		0.187
-5.729-12		3.635-12
3.374-05		7.487-05
3.		3.
10.96		11.38
0.386		0.211
-5.085-12		1.699-12
3.627-05		6.635-05
4.		4.
11.70		11.70
0.250		0.242
-2.514-12		9.647-13
5.600-05		5.785-05
5.		5.
12.28		11.75
0.222		0.245
-8.109-13		8.710-13
6.306-05		5.714-05
6.		6.
12.40		12.28
0.208		0.245
-6.833-13		2.571-13
6.731-05		5.714-05
7.		7.
7.030-05		5.453-05
6.352 06		5.466 06
0.996		0.992
14226.		18338.
0.199		0.257
1.107-11		9.976-12
10.96		11.00

TABLA 31.- AGREN-SOMMER (405, 415 y 425 nm)

405.	415.	425.
0.020	0.025	0.020
10.67	10.38	10.38
0.100	0.067	0.057
1.710-11	2.613-11	2.706-11
1.400-04	2.090-04	2.456-04
1.	1.	1.
10.96	10.67	10.96
0.143	0.091	0.108
9.431-12	1.551-11	8.934-12
9.790-05	1.539-04	1.296-04
2.	2.	2.
11.38	10.96	11.38
0.202	0.130	0.142
3.756-12	8.856-12	3.582-12
6.931-05	1.077-04	9.859-05
3.	3.	3.
11.70	11.38	11.70
0.249	0.180	0.170
1.835-12	3.590-12	1.761-12
5.623-05	7.778-05	8.235-05
4.	4.	4.
11.75	11.70	11.75
0.263	0.219	0.186
1.643-12	1.768-12	1.587-12
5.323-05	6.393-05	7.527-05
5.	5.	5.
12.28	11.75	12.28
0.260	0.235	0.183
4.844-13	1.589-12	4.675-13
5.385-05	5.957-05	7.650-05
6.	6.	6.
4.774-05	12.28	7.130-05
5.373 06	0.231	6.457 06
0.998		0.999
20946.	4.680-13	
0.293	6.061-05	14026.
	7.	0.196
8.885-12	5.487-05	1.104-11
11.05	6.014 06	10.96
	0.998	
	18224.	
	0.255	
	9.124-12	
	11.04	

TABLA 32.- EVALUACION DEL pK_{a1} Y DE A_{HR} DE LA MGBPT A PARTIR DE LAS RECTAS DE REGRESION. METODO DE LAS RECTAS CONCURRENTES.

λ (nm)	Ecuación de la Recta	Coefficiente Correlación	n	pK_{a1}	A_{HR}
340	$Y = -2,311 - 2,092 E+11 X$	-0,998	9	10,96	0,147
345	$Y = -2,148 - 1,942 E+11 X$	-0,998	8	10,96	0,154
360	$Y = -2,833 - 2,377 E+11 X$	-0,999	9	10,92	0,212
380	$Y = 7,387 + 7,574 E+11 X$	0,999	5	11,01	0,260
405	$Y = 3,696 + 3,816 E+11 X$	0,998	7	11,01	0,291
415	$Y = 4,469 + 4,706 E+11 X$	0,999	5	11,02	0,249
425	$Y = 5,769 + 5,268 E+11 X$	0,995	6	10,96	0,193

TABLA 33.- EVALUACION DEL pK_{a1} Y DE A_{HR} DE LA MGBPT A PARTIR DE LAS RECTAS DE REGRESION. METODO DE LAS RECTAS PARALELAS.

λ (nm)	Ecuación de la Recta	Coefficiente Correlación	n	pK_{a1}	A_{HR}
340	$Y = 0,161 + 8,822 E+10 X$	0,996	6	10,95	0,161
345	$Y = 0,177 + 8,816 E+10 X$	0,995	6	10,95	0,177
360	$Y = 0,201 + 8,818 E+10 X$	0,998	8	10,95	0,201
380	$Y = 0,248 + 9,123 E+10 X$	0,997	5	10,96	0,248
405	$Y = 0,297 + 1,097 E+11 X$	0,990	6	11,04	0,297
415	$Y = 0,259 + 1,115 E+11 X$	0,980	6	11,06	0,259
425	$Y = 0,192 + 9,151 E+10 X$	0,990	6	10,96	0,192

TABLA 34.- EVALUACION DEL pK_{a1} Y DE A_{HR} DE LA MGBPT A PARTIR DE LAS RECTAS DE REGRESION. METODO DE AGREN-SOMMER.

λ (nm)	Ecuación de la Recta	Coefficiente Correlación	n	pK_{a1}	A_{HR}
340	$Y = 8,282 E-05 + 7,255 E+06 X$	0,995	6	10,94	0,169
345	$Y = 7,997 E-05 + 7,126 E+06 X$	0,987	6	10,95	0,176
360	$Y = 7,030 E-05 + 6,352 E+06 X$	0,996	7	10,96	0,199
380	$Y = 5,453 E-05 + 5,466 E+06 X$	0,992	7	11,00	0,257
405	$Y = 4,774 E-05 + 5,373 E+06 X$	0,998	6	11,05	0,293
415	$Y = 5,487 E-05 + 6,014 E+06 X$	0,998	7	11,04	0,255
425	$Y = 7,130 E-05 + 6,457 E+06 X$	0,999	6	10,96	0,196

TABLA 35

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

λ (nm)	pK_{aI}	S_d	S_r (%)	A_{HR}	S_d	S_r (%)
340	10,95	0,01	0,09	0,159	0,010	6,29
345	10,95	0,01	0,05	0,169	0,013	7,69
360	10,94	0,02	0,18	0,204	0,007	3,43
380	10,99	0,03	0,27	0,255	0,006	2,43
405	11,03	0,02	0,18	0,294	0,003	1,04
415	11,04	0,02	0,18	0,254	0,005	1,98
425	10,96	0,00	0,00	0,194	0,002	1,01

TABLA 36

VALORES MEDIOS DE pK_a OBTENIDOS SEGUN LOS DIVERSOS METODOS EMPLEADOS

	pK_{aI}	S_d	S_r (%)
A	10,97	0,04	0,34
B	10,98	0,05	0,43
C	10,99	0,04	0,41

A = Método de las rectas concurrentes

B = Método de las rectas paralelas

C = Método de Agren-Sommer

TABLA 37

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 λ (nm)	A	B	C
340	10,96	10,95	10,94
345	10,96	10,95	10,94
360	10,92	10,95	10,96
380	11,01	10,96	11,00
405	11,01	11,04	11,05
415	11,02	11,06	11,04
425	10,96	10,96	10,96
$\Sigma (X)$	76,84	76,87	76,90
\bar{X}	10,97	10,98	10,99
S_d	0,04	0,05	0,04

$$K = 3$$

$$n = 7$$

$$y = \frac{|\Sigma (X)|^2}{K \cdot n} = 2532,4272$$

TABLA 37
(CONTINUACION)

Constituyente	Suma de los cuadrados de las desviaciones	Grados de Libertad	Varianza
Variación total	$A = \sum (X)^2 - y$ $A = 0,0339$	$K \cdot n - 1$ 20	---
Variación de los tratamientos	$B = \frac{T_1^2 + T_2^2 + \dots + T_k^2}{n} - y$ $B = 0,0003$	$K-1$ 2	$V_T = \frac{B}{K-1}$ $V_T = 1,5 \cdot 10^{-4}$
Variación del error experimental	$A - B$ 0,0336	$K(n - 1)$ 18	$v_e = \frac{A - B}{K(n - 1)}$ $v_e = 1,9 \cdot 10^{-3}$

$$F_{\text{exp}} = \frac{V_T}{v_e}$$

$$F_{\text{exp}} = \frac{1,5 \cdot 10^{-4}}{1,9 \cdot 10^{-3}} = 0,08$$

$$n_2 = 18$$

$$n_1 = 2$$

$$F_{\text{teórico}} = 3,55 (P=0,05) > F_{\text{exp}}$$

$$S_d = \left| \frac{2 v_e}{n} \right|^{1/2} = 0,0231$$

$$P = 0,05$$

$$N = k(n - 1) = 18$$

$$t = 2,101$$

$$d = t S_d = 0,05$$

TABLA 37
(CONTINUACION)

Series		A	B	C
	Medias	10,97	10,98	10,99
A	10,97	+	+	+
B	10,98	+	+	+
C	10,99	+	+	+
Media - d		10,92	10,93	10,94
Media + d		11,02	11,03	11,04

TABLA 38

EVALUACION DEL pK_a DEL REACTIVO A PARTIR DE LAS RECTAS DE REGRESION
POR EL METODO DE LA RECTA UNICA.

λ (nm)	Ec. de recta	c.c.	n	pK_{a1}	A_{H_2R}	A_{HR}
345	$y=9,577-0,876X$	-1,000	6	10,94	0,620	0,180
360	$y=10,102-0,923X$	-0,999	6	10,95	0,565	0,215

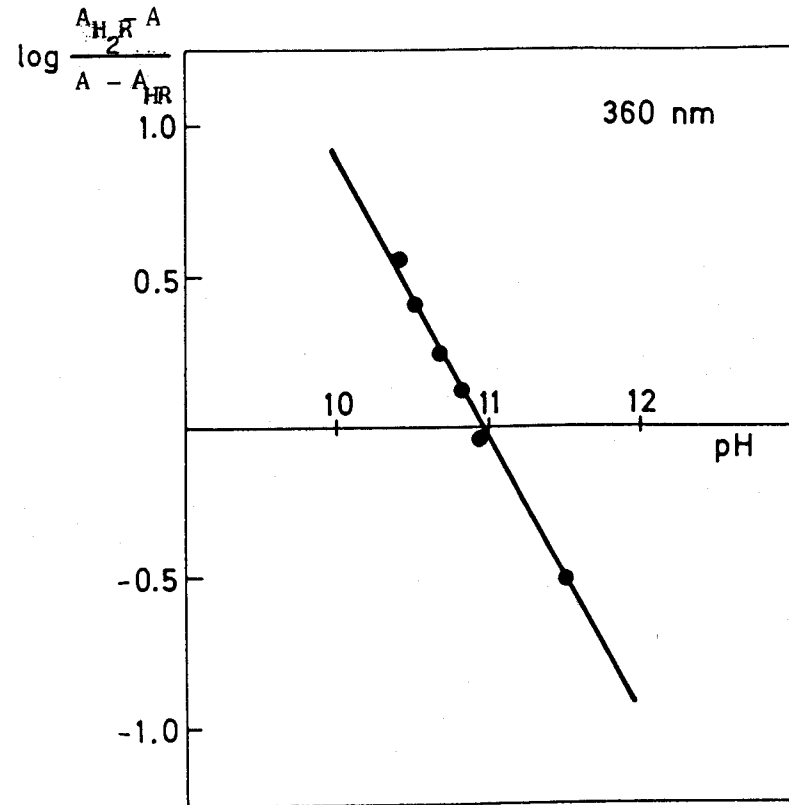
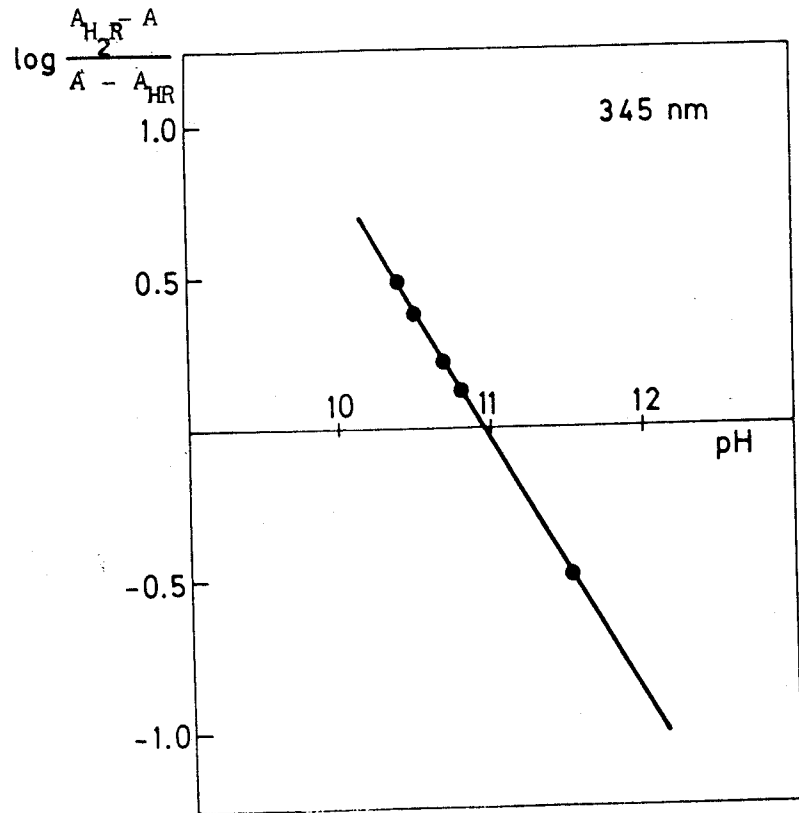


Figura 42.- Determinación de pK_{a1} de la MGBPT por el método de la recta única

TABLA 39.- RECTA UNICA (345 y 360 nm)

345.	360.
0.620	0.565
0.180	0.215
10.38	10.38
0.513	0.487
10.380	10.380
0.493	0.542
1.	1.
10.50	10.50
0.490	0.466
10.500	10.500
0.377	0.404
2.	2.
10.67	10.67
0.454	0.440
10.670	10.670
0.218	0.255
3.	3.
10.80	10.80
0.432	0.415
10.800	10.800
0.127	0.125
4.	4.
10.96	10.96
0.398	0.386
10.960	10.960
-0.008	-0.020
5.	5.
11.50	11.50
0.286	0.299
11.500	11.500
-0.498	-0.501
6.	6.
9.577	10.102
-0.876	-0.923
-1.000	-0.999
10.94	10.95
1.148-11	1.122-11

Evaluación numérica del pK_{a1} de la MGBPT mediante una nueva reformulación del método de las tres ecuaciones.

Con objeto de comprobar si la absorbancia límite elegida para la especie H_2R es correcta, se ha aplicado el método que a continuación se describe, y que es una nueva reformulación original del método numérico de las tres ecuaciones sugerido por primera vez por Rosenblatt (172). En esta memoria se hace uso del método de eliminación de Gauss (173) -que más adelante desarrollaremos- y que conduce a expresiones más sencillas que las obtenidas cuando se utiliza la regla de Cramer para la resolución (174). A partir de tres puntos absorbancia-pH de la parte curva de la representación de absorbancia frente al pH se obtienen valores de pK_{a1} , A_{HR} y A_R . La única restricción impuesta a la selección de los puntos es que sus absorbancias y pHs difieran lo suficiente como para que sean experimentalmente distinguibles.

Si se supone que se trabaja en un intervalo de pH en el cual no se encuentra presente la forma $|R|$ -en proporción apreciable- se tiene

$$A = \sum A_j f_j \quad |4|$$

$$A = A_{H_2R} f_2 + A_{HR} f_1$$

en estos casos, y para una solución i determinada

$$f_1 = \frac{|HR|}{|H_2R| + |HR|} = \frac{1}{1 + \frac{|H|_i}{K_{a1}}}$$

$$f_2 = \frac{|H_2R|}{|H_2R| + |HR|} = \frac{\frac{|H|_i}{K_{a1}}}{1 + \frac{|H|_i}{K_{a1}}}$$

se sigue que

$$A_i = \frac{A_{HR} + A_{H_2R} \frac{|H|_i}{K_{a1}}}{1 + \frac{|H|_i}{K_{a1}}} \quad |8|$$

ecuación que convenientemente reordenada se transforma en

$$|H|_i \frac{A_{H_2R}}{K_{a1}} + A_{HR} - |H|_i A_i \frac{1}{K_{a1}} = A_i \quad |26|$$

La resolución de un sistema de tres ecuaciones lineales (muestras a, b y c) por el método de eliminación de Gauss nos permite evaluar los parámetros desconocidos puesto que haciendo $|H|_i = h_i$, se tiene:

$$a_{11} = h_a$$

$$a_{12} = 1$$

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

$$b_1 = A_a$$

$$a_{21} = h_b$$

$$a_{22} = 1$$

$$a_{23} = -A_b h_b$$

$$b_2 = A_b$$

$$a_{31} = h_c$$

$$a_{32} = 1$$

$$a_{33} = -A_c h_c$$

$$b_3 = A_c$$

|27|

se tiene para K_a

$$K_{a1} = \frac{hc(A_a - A_c) - \frac{1-hc/ha}{1-hb/ha} (A_a - A_b)hb}{(A_c - \frac{hc}{ha} A_a) - \frac{1-hc/ha}{1-hb/ha} (A_b - \frac{hb}{ha} A_a)} \quad |28|$$

Dividiendo numerador y denominador de esta expresión por ha y haciendo

$$\begin{aligned}
 p_I &= \frac{hb}{ha} \\
 p_{II} &= \frac{hc}{ha} \\
 p_{III} &= \frac{1-p_{II}}{1-p_I}
 \end{aligned}
 \tag{29}$$

se tiene que

$$K_{a1} = ha \frac{p_{II}(A_a - A_c) - p_{III}p_I(A_a - A_b)}{A_c - p_{II}A_a - p_{III}(A_b - p_I A_a)}
 \tag{30}$$

Una vez conocido K_{a1} , se tiene para A_{HR}

$$A_{HR} = \frac{(A_c - \frac{hc}{ha} A_a) + (A_c - A_a) hc/K_{a1}}{1 - \frac{hc}{ha}}
 \tag{31}$$

que puede expresarse de la forma

$$A_{HR} = \frac{(A_c - p_{II} A_a) + (A_c - A_a) 10^{pK_1 - pH_c}}{1 - p_{II}}
 \tag{32}$$

y finalmente

$$A_{H_2R} = A_a + (A_a - A_1) 10^{pH_a - pK_{a1}}
 \tag{33}$$

La aplicación del método descrito previamente conduce a los valores de pK_{a1} , A_{H_2R} y A_{HR} recogidos en la Tabla 40. El rango de valores de pK_{a1} obtenidos es de 11,03 - 10,91 ($n=21$). La concordancia entre los resultados encontrados es, evidentemente, excelente, máxime tratándose de un método numérico. En la Tabla 41, se muestran los valores medios de pK_{a1} , A_{H_2R} y A_{HR} junto con sus desviaciones estándar respectivas y a las distintas longitudes de onda a las que se ha aplicado el método; esta tabla se completa recordando los valores medios de pK_{a1} y A_{HR} obtenidos al aplicar los métodos gráficos (Minicomplet) a esas mismas longitudes de onda, indicándose además los valores de A_{H_2R} empleados en dichos métodos. Puede observarse la extraordinaria concordancia que existe entre los valores obtenidos por ambos métodos (numérico y gráficos), quedando también justificada la elección de los valores de absorbancia límite de la especie H_2R a esas longitudes de onda. Sin embargo, cuando se aplica este método a longitudes de onda más altas, se obtienen valores aberrantes de pK_{a1} , A_{H_2R} y A_{HR} , esto era de esperar si atendemos a la forma de las curvas, ya que cuando la longitud de onda se desplaza hacia la derecha, las características absorbentes de la especie R se hacen más patentes y la forma de la curva se aleja de la forma sigmoide típica. Esto se justifica teóricamente dada la formación de dos dobles enlaces conjugados.

TABLA 40.- EVALUACION DE pK_{a1} , A_{H_2R} Y A_{HR} POR EL METODO DE LAS TRES ECUACIONES.

a	s o l u c i o n e s			pK_{a1}	A_{H_2R}	A_{HR}	λ (nm)		
	b	c	a					b	c
10,10	10,80	12,28	0,528	0,405	0,192	10,91	0,582	0,175	340
			0,564	0,432	0,199	10,92	0,622	0,180	345
			0,534	0,415	0,222	10,88	0,588	0,207	360
10,10	10,80	12,40	0,528	0,405	0,180	10,93	0,581	0,166	340
			0,564	0,432	0,186	10,94	0,621	0,171	345
			0,534	0,415	0,208	10,91	0,587	0,196	360
10,10	10,96	12,40	0,528	0,378	0,180	11,00	0,574	0,164	340
			0,564	0,398	0,186	10,98	0,616	0,170	345
			0,534	0,386	0,208	10,95	0,582	0,195	360
10,10	10,96	11,50	0,528	0,378	0,273	10,93	0,578	0,190	340
			0,564	0,398	0,286	10,91	0,620	0,200	345
			0,534	0,386	0,299	10,82	0,591	0,238	360

TABLA 40.- (CONTINUACION)

a	s o l u c i o n e s			a	b	c	pKa ₁	A _{H₂R}	A _{HR}	λ(nm)
	b	c								
9,82	10,67	11,75	0,542	0,424	0,198	10,96	0,571	0,138	340	
			0,582	0,454	0,207	10,96	0,614	0,141	345	
			0,546	0,440	0,228	10,98	0,572	0,169	360	
10,10	10,96	12,28	0,528	0,378	0,192	10,98	0,575	0,173	340	
			0,564	0,398	0,199	10,96	0,617	0,179	345	
			0,534	0,386	0,222	10,92	0,584	0,206	360	
10,10	10,80	11,38	0,528	0,405	0,256	11,03	0,577	0,112	340	
			0,564	0,432	0,272	11,03	0,616	0,117	345	
			0,534	0,415	0,278	10,99	0,583	0,153	360	

TABLA 41.- VALORES DE pK_{a1} , A_{H_2R} Y A_R OBTENIDOS POR EL METODO DE LAS TRES ECUACIONES.

λ (nm)	pK_{a1}	Sd	A_{H_2R}	Sd	A_{HR}	Sd
340	10,96	0,043	0,577	0,004	0,159	0,026
345	10,96	0,040	0,618	0,003	0,165	0,028
360	10,92	0,060	0,583	0,006	0,195	0,028
340	10,95*		0,580*		0,159*	
345	10,95*		0,620*		0,169*	
360	10,94*		0,565*		0,204*	

Sd: desviación estandar

(*): valores medios obtenidos por el Minicomplet

Evaluación simultanea de las constantes de acidez solapadas de la MGBPT.

Cuando la absorbancia límite de la especie HR es intermedia entre la de H_2R y R, como ocurre en nuestro caso, la aplicación de un método gráfico en orden a evaluar simultáneamente pK_{a1} y pK_{a2} es difícil, por lo que se ha recurrido en esta Memoria a la aplicación de métodos numéricos.

Una solución a este problema ha sido dada por Thamer tanto en aquellos casos en los que A_2 y A_0 son desconocidos -y que aplicaremos más adelante- como en aquellos otros en los que se conocen A_2 y A_0 a partir de las medidas de absorbancia en la zona de pH ácida y alcalina respectivamente. Sin embargo, la expresión dada por Thamer para esta última situación experimental es excesivamente complicada, por lo que se ha atendido, en lo que sigue, a dar una nueva respuesta a este problema intentando emplear una nueva reformulación del método de las tres ecuaciones, -puesto a punto en esta Memoria- en la evaluación de las constantes de acidez solapadas de la MGBPT a las dos longitudes de onda (345 y 360) en las que se alcanza una absorbancia constante en el rango alcalino de pH.

Se ha visto anteriormente que la expresión que relaciona la absorbancia de una solución de un ácido diprótico con los valores de las absorbancias límites de las especies H_2R , HR y R y sus concentraciones es:

$$A = \frac{1}{C_R} \sum A_j |H_j R| \quad [4]$$

Por tanto, para una solución i, teniendo en cuenta que

$$C_R = |R| + |HR| + |H_2R| \quad [3]$$

$$K_{a1} = \frac{|HR| |H|}{|H_2R|} \quad \text{y} \quad K_{a2} = \frac{|R| |H|}{|HR|} \quad [2]$$

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

Si se reordena apropiadamente la ecuación anterior se obtiene

$$(A_i - A_o)K_{a2} - A_1 |H|_i + (A_i - A_2) |H|_i^2 \frac{1}{K_{a1}} = -A_i |H|_i \quad |34|$$

Si los equilibrios de ionización para el ácido diprótico son simultáneos ($\Delta pK_a < 3$), no es posible entonces la medición de A_1 experimentalmente. Suponiendo que A_2 y A_o puedan determinarse a partir de la absorbancia constante a pH bajo y elevado respectivamente, en la curva absorbancia-pH, se tienen tres incógnitas.

La resolución de un sistema de tres ecuaciones con tres incógnitas tal como

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

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

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

|35|

puede llevarse a cabo por el método de eliminación de Gauss (173).

Se deja la primera ecuación (si $a_{11} \neq 0$) y a la segunda y tercera se les añade el producto de la primera ecuación por $-a_{21}/a_{11}$ y $-a_{31}/a_{11}$, respectivamente. Se tiene entonces

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

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

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

|36|

eliminándose así x_1 en las dos últimas ecuaciones. Si $a_{11} = 0$, se puede efectuar una permutación de las líneas de tal manera que se coloque un término no nulo.

Si $a'_{22} \neq 0$ (en caso contrario se efectúa una permutación) se deja la segunda ecuación y a la tercera se le añade el producto de la segunda por $-a'_{32}/a'_{22}$, con lo que se obtiene finalmente un sistema triangular

$$\begin{aligned} a'_{11}x_1 + a'_{12}x_2 + a'_{13}x_3 &= b'_1 \\ a'_{22}x_2 + a'_{23}x_3 &= b'_2 \\ a'_{33}x_3 &= b''_3 \end{aligned} \quad |37|$$

cuya resolución evidentemente es:

$$\begin{aligned} x_3 &= \frac{b''_3}{a'_{33}} \\ x_2 &= \frac{b'_2 - a'_{23}x_3}{a'_{22}} \\ x_1 &= \frac{b'_1 - a'_{12}x_2 - a'_{13}x_3}{a'_{11}} \end{aligned} \quad |38|$$

o en función de los coeficientes iniciales

$$x_3 = \frac{b_3 - \frac{a_{31}}{a_{11}} b_1 - \frac{a_{32} - \frac{a_{31}}{a_{11}} a_{12}}{a_{22} - \frac{a_{21}}{a_{11}} a_{12}} \left(b_2 - \frac{a_{21}}{a_{11}} b_1 \right)}{a_{33} - \frac{a_{31}}{a_{11}} a_{13} - \frac{a_{32} - \frac{a_{31}}{a_{11}} a_{12}}{a_{22} - \frac{a_{21}}{a_{11}} a_{12}} \left(a_{23} - \frac{a_{21}}{a_{11}} a_{13} \right)} \quad |39|$$

$$x_2 = \frac{b_3 - \frac{a_{31}}{a_{11}} b_1 - a_{33} - \frac{a_{31}}{a_{11}} a_{13} x_3}{a_{32} - \frac{a_{31}}{a_{11}} a_{12}} \quad |40|$$

$$x_1 = \frac{b_1 - a_{12}x_2 - a_{13}x_3}{a_{11}} \quad |41|$$

Ecuaciones lineales en cuatro términos y tres incógnitas pueden, por tanto, resolverse fácilmente en orden a evaluar los parámetros desconocidos. Así, para tres soluciones a, b y c se tiene

$$\begin{aligned} (A_a - A_o)K_{a2} - A_1 |H|_a + (A_a - A_2) |H|_a^2 \frac{1}{K_{a1}} &= -A_a |H|_a \\ (A_b - A_o)K_{a2} - A_1 |H|_b + (A_b - A_2) |H|_b^2 \frac{1}{K_{a1}} &= -A_b |H|_b \\ (A_c - A_o)K_{a2} - A_1 |H|_c + (A_c - A_2) |H|_c^2 \frac{1}{K_{a1}} &= -A_c |H|_c \end{aligned} \quad |42|$$

Comparando |35| y |42| se tiene que

$$\begin{aligned} a_{11} &= A_a - A_o \\ a_{21} &= A_b - A_o \\ a_{31} &= A_c - A_o \\ \\ a_{12} &= |H|_a \\ a_{22} &= -|H|_b \\ a_{32} &= -|H|_c \\ \\ a_{13} &= (A_a - A_2) |H|_a^2 \\ a_{23} &= (A_b - A_2) |H|_b^2 \\ a_{33} &= (A_c - A_2) |H|_c^2 \\ \\ b_1 &= -A_a |H|_a \\ b_2 &= -A_b |H|_b \\ b_3 &= -A_c |H|_c \end{aligned} \quad |43|$$

con lo que se tiene para K_{a1} la expresión |44|

$$K_{a1} = \frac{(A_c - A_2) |H|_c^2 - \frac{(A_c - A_o)}{(A_a - A_o)} (A_a - A_2) |H|_a^2 - \frac{|H|_a \frac{(A_c - A_o)}{(A_a - A_o)} - |H|_c}{|H|_a \frac{(A_b - A_o)}{(A_a - A_o)} - |H|_b} \left((A_b - A_2) |H|_b^2 \frac{(A_b - A_o)}{(A_a - A_o)} (A_a - A_2) |H|_a^2 \right)}{-A_c |H|_c + A_a |H|_a \frac{(A_c - A_o)}{(A_a - A_o)} - \frac{|H|_a \frac{(A_c - A_o)}{(A_a - A_o)} - |H|_c}{|H|_a \frac{(A_b - A_o)}{(A_a - A_o)} - |H|_b} \left(A_a |H|_a \frac{(A_b - A_o)}{(A_a - A_o)} - A_b |H|_b \right)} \quad |44|$$

Dividiendo numerador y denominador por $(A_a - A_2)|H|_b^2$, la expresión [44] se convierte en

$$K_{a1} = (A_a - A_2)|H|_b \frac{s_{II}q_{II}^2 - r_{II}q_I^2 - r_{III}(s_I - r_I q_I^2)}{A_a q_I r_{II} - A_c q_{II} - r_{III}(A_a q_I r_I - A_b)} \quad |45|$$

donde por motivos de sencillez y claridad se ha hecho

$$r_I = \frac{A_b - A_o}{A_a - A_o} \quad s_I = \frac{A_b - A_2}{A_a - A_2} \quad q_I = \frac{|H|_a}{|H|_b} \quad |46|$$

$$r_{II} = \frac{A_c - A_o}{A_a - A_o} \quad s_{II} = \frac{A_c - A_2}{A_a - A_2} \quad q_{II} = \frac{|H|_c}{|H|_b} \quad |47|$$

$$r_{III} = \frac{q_I r_{II} - q_{II}}{q_I r_I - 1} \quad |48|$$

Una vez conocido K_{a1} , A_1 se evalúa a partir de [40]

$$A_1 = \frac{A_a |H|_a \frac{A_c - A_o}{A_a - A_o} - A_c |H|_c - (A_c - A_2)|H|_c^2 - \frac{(A_c - A_o)}{(A_a - A_o)} (A_a - A_2)|H|_a^2 \frac{1}{K_{a1}}}{|H|_a \frac{(A_c - A_o)}{(A_a - A_o)} - |H|_c} \quad |49|$$

y teniendo en cuenta las expresiones [46-47-48] se llega fácilmente a

$$A_1 = \frac{A_a q_I r_{II} - A_c q_{II} - (s_{II} q_{II}^2 - r_{II} q_I^2)(A_a - A_2)|H|_b / K_{a1}}{q_I r_{II} - q_{II}} \quad |50|$$

Una vez calculados K_{a1} y A_1 , se usan, a continuación, para evaluar K_{a2} aplicando la ecuación [41]

$$K_{a2} = |H|_a \frac{(A_1 - A_a) - (A_a - A_2)|H|_a / K_{a1}}{(A_a - A_o)} \quad |51|$$

Las ecuaciones |45|, |49| y |50| deducidas en la página anterior constituyen una alternativa al método de Thamer (175) mucho más simple que éste. No obstante, su aplicación, en este caso, no ha resultado posible, pues las curvas absorbancia-pH a estas dos longitudes de onda, 345 y 360 nm, no se prestan al modelo de estudio elegido (ácido diprótico).

Por tanto, y en orden a evaluar las constantes de disociación ácida solapadas de la MGBPT, se ha aplicado el método de Thamer extendido por Asuero y col. (176) que a continuación se describe.

Método de Thamer extendido.

La ecuación |1| contiene cinco incógnitas: K_{a1} , K_{a2} , A_o , A_1 y A_2 . La medida de la absorbancia y del pH de cinco disoluciones diferentes (a, b, c, d, y e) nos permiten evaluar los parámetros desconocidos mediante la resolución de un sistema de ecuaciones lineales simultáneas. Tales cálculos fueron sugeridos por Rosenblatt (172), pero son impracticables y tediosos de llevar a cabo. Thamer (175), ha dado una solución al problema evaluando K_{a1} y K_{a2} como sigue:

Si se calcula la diferencia $A_i - A_a$ se tiene

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

Haciendo $i=a$ se obtiene la relación

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

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

Y haciendo sucesivamente $i=b$, c , y d se obtiene un sistema de cuatro ecuaciones lineales simultáneas para las cuales Thamer encuentra las dos soluciones que siguen para K_{a1} y K_{a2} :

(Haciendo $|H|_i = h_i$ y siguiendo un desarrollo similar al realizado en (3)) se llega finalmente a:

$$K_{a1} = \frac{-X_1 (h_b + h_c) + X_2 (h_b + h_d) - X_3 (h_b + h_e) - X_4 (h_c + h_d) + X_5 (h_c + h_e) - X_6 (h_d + h_e)}{X_1 - X_2 + X_3 + X_4 - X_5 + X_6}$$

$$K_{a2} = \frac{X_1 h_b h_c - X_2 h_b h_d + X_3 h_b h_e + X_4 h_c h_e - X_5 h_c h_e + X_6 h_d h_e}{-X_1 (h_b + h_c) + X_2 (h_b + h_d) - X_3 (h_b + h_e) - X_4 (h_c + h_d) + X_5 (h_c + h_e) - X_6 (h_d + h_e)}$$

donde,

$$X_1 = (A_b - A_a) (A_c - A_a) (h_a - h_d) (h_a - h_e) (h_b - h_c) (h_d - h_e)$$

$$X_2 = (A_b - A_a) (A_d - A_a) (h_a - h_c) (h_a - h_e) (h_b - h_d) (h_c - h_e)$$

$$X_3 = (A_b - A_a) (A_e - A_a) (h_a - h_c) (h_a - h_d) (h_b - h_e) (h_c - h_d)$$

$$X_4 = (A_c - A_a) (A_d - A_a) (h_a - h_b) (h_a - h_e) (h_c - h_d) (h_b - h_e)$$

$$X_5 = (A_c - A_a) (A_e - A_a) (h_a - h_b) (h_a - h_d) (h_c - h_e) (h_b - h_d)$$

$$X_6 = (A_d - A_a) (A_e - A_a) (h_a - h_b) (h_a - h_c) (h_d - h_e) (h_b - h_c)$$

Es preferible expresar K_{a1} y K_{a2} por medio de las siguientes expresiones, más apropiadas para el cálculo:

$$K_{a1} = h_c \frac{-Z_1 (q_{II} + 1) + Z_2 (q_{II} + q_{III}) - Z_3 (q_{II} + q_{IV}) - Z_4 (1 + q_{III}) + Z_5 (1 + q_{IV}) - Z_6 (q_{III} + q_{IV})}{Z_1 - Z_2 + Z_3 + Z_4 - Z_5 + Z_6}$$

$$K_{a2} = h_c \frac{Z_1 q_{II} - Z_2 q_{II} q_{III} + Z_3 q_{II} q_{IV} + Z_4 q_{III} - Z_5 q_{IV} + Z_6 q_{III} q_{IV}}{\Delta}$$

donde,

$$\Delta = -Z_1 (q_{II} + 1) + Z_2 (q_{II} + q_{III}) - Z_3 (q_{II} + q_{IV}) - Z_4 (1 + q_{III}) + Z_5 (1 + q_{IV}) - Z_6 (q_{III} + q_{IV})$$

siendo,

$$h_c^4 Z_i = X_i$$

$$q_I = \frac{h_a}{h_c}$$

$$q_{II} = \frac{h_b}{h_c}$$

$$q_{III} = \frac{h_d}{h_c}$$

$$q_{IV} = \frac{h_e}{h_c}$$

Una vez evaluados K_{a1} y K_{a2} se tienen tres incógnitas A_2 , A_1 y A_0 , luego la ecuación | 2 | puede reagruparse de la siguiente manera

$$(A-A_0) + (A-A_1) \frac{|H|}{K_{a2}} + (A-A_2) \frac{|H|^2}{K_{a2}K_{a1}} = 0$$

$$A_0 + A_1 \frac{|H|}{K_{a2}} + A_2 \frac{|H|^2}{K_{a2}K_{a1}} = A \left(1 + \frac{|H|}{K_{a2}} + \frac{|H|^2}{K_{a2}K_{a1}} \right)$$

con tres muestras a, b y c, podemos resolver mediante el método de eliminación de Gauss un sistema del tipo

$$a_a x + b_a y + c_a z = A_a D_a$$

$$a_b x + b_b y + c_b z = A_b D_b$$

$$a_c x + b_c y + c_c z = A_c D_c$$

cuya solución de acuerdo con (173) es

$$A_2 = \frac{(D_c A_c - D_a A_a) - (D_b A_b - D_a A_a) \frac{b_c - b_a}{b_b - b_a}}{(C_c - C_a) - (C_b - C_a) \frac{b_c - b_a}{b_b - b_a}}$$

$$A_1 = \frac{(D_b A_b - D_a A_a) - (C_b - C_a) A_2}{b_b - a_a}$$

$$A_0 = A_a D_a - b_a A_1 - C_a A_2$$

donde $a_a = a_b = a_c = 1$

$$b_i = \frac{|H|_i}{K_{a2}} \quad c_i = \frac{|H|_i^2}{K_{a2}K_{a1}} \quad D_i = 1 + \frac{|H|_i}{K_{a2}} + \frac{|H|_i^2}{K_{a2}K_{a1}}$$

e $i=a, b$ y c

La aplicación del método descrito conduce a los valores de pK_{a1} , pK_{a2} y absorbancias límites A_{H_2R} , A_{HR} y A_R recogidas en la Tabla 42. Un análisis de los resultados obtenidos permite extraer las siguientes conclusiones:

- 1.- la concordancia obtenida entre los valores de A_{H_2R} y los elegidos a partir de la forma de la curva absorbancia-pH es realmente buena. A 380 nm la diferencia es nula, mientras que a 415 nm donde la diferencia es máxima, ésta es tan solo de 0,009 unidades de absorbancia.
- 2.- la diferencia obtenida entre los valores de A_{HR} encontrados por los métodos de Thamer extendido y por los métodos gráficos de extrapolación lineal es de unas 0,020 unidades de absorbancia como media, mayor que la descrita en el apartado anterior (del orden de un 8 %, aproximadamente, más elevados). Esta discrepancia es fácilmente justificable en orden a que el método gráfico implica la asunción de la única presencia de las especies H_2R y HR en solución, en el intervalo de pH en el que se aplica el método, lo cual desde un punto de vista riguroso no es cierto.
- 3.- las desviaciones estandar obtenidas en los valores de A_{H_2R} ($\bar{x}=0,005$) y A_{HR} ($\bar{x}=0,004$) son pequeñas y análogas entre sí, mientras que las desviaciones estandar de los valores de A_R ($\bar{x}=0,011$), evaluados a las distintas longitudes de onda, aunque pequeñas, son del orden de dos veces superiores.
- 4.- las desviaciones estandar obtenidas en los valores de pK_{a2} ($\bar{x}=0,186$) son mayores que las obtenidas en los valores de pK_{a1} ($\bar{x}=0,050$).
- 5.- los valores de pK_{a1} encontrados ($\sim 10,90$) son ligeramente inferiores a los encontrados aplicando los métodos gráficos de extrapolación lineal, a estas mismas longitudes de onda ($\sim 11,01$).

De todo esto se deduce, de una parte, que los resultados obtenidos en la evaluación de pK_{a1} por los varios métodos que se han descrito en este Capítulo, son bastante concordantes entre sí, y de otra, que la MGBPT se comporta como un ácido diprótico con constantes de acidez solapadas. La diferencia entre los valores de pK_a es del orden de unas 2,50 unidades.

TABLA 42.- VALORES DE pK_{a1} , pK_{a2} , A_{H_2R} , A_{HR} Y A_R OBTENIDOS AL APLICAR EL METODO DE THAMER EXTENDIDO.

λ (nm)	\bar{a}	b	pH_i/A_i c	d	e	pK_{a1}	pK_{a2}	A_{H_2R}	A_{HR}	A_R																																																																																																																																																								
380	10,10	10,67	11,38	12,40	14,00	11,03	13,62	0,131	0,246	0,307																																																																																																																																																								
	0,143	0,166	0,211	0,245	0,289						10,10	10,96	11,38	12,40	14,00	10,88	12,96	0,128	0,235	0,294	0,143	0,187	0,211	0,245	0,289	10,10	10,96	11,38	12,62	14,00	10,89	13,22	0,128	0,237	0,298	0,143	0,187	0,211	0,247	0,289	10,10	10,96	11,38	12,62	13,60	10,89	13,12	0,128	0,236	0,288	0,143	0,187	0,211	0,247	0,275	10,38	10,96	11,38	12,62	14,00	10,88	13,16	0,121	0,235	0,297	0,151	0,187	0,211	0,247	0,289	10,38	10,96	11,38	12,91	13,60	10,83	13,22	0,121	0,235	0,292	0,151	0,187	0,211	0,253	0,275	10,10	10,67	11,38	12,40	13,60	11,03	13,60	0,131	0,246	0,305	0,143	0,166	0,211	0,245	0,275	10,38	10,96	11,38	12,40	14,00	10,81	12,90	0,120	0,233	0,293	0,151	0,187	0,211	0,245	0,289	10,38	10,96	11,38	12,91	13,60	10,83	13,22	0,121	0,235	0,292	0,151	0,187	0,211	0,245	0,275	10,38	10,96	11,38	12,91	14,00	10,83	13,30	0,121	0,235	0,300	0,151	0,187	0,211	0,245	0,289							$\bar{X} = 10,89$	13,23	0,125	0,237	0,297						
	10,10	10,96	11,38	12,40	14,00	10,88	12,96	0,128	0,235	0,294																																																																																																																																																								
	0,143	0,187	0,211	0,245	0,289						10,10	10,96	11,38	12,62	14,00	10,89	13,22	0,128	0,237	0,298	0,143	0,187	0,211	0,247	0,289	10,10	10,96	11,38	12,62	13,60	10,89	13,12	0,128	0,236	0,288	0,143	0,187	0,211	0,247	0,275	10,38	10,96	11,38	12,62	14,00	10,88	13,16	0,121	0,235	0,297	0,151	0,187	0,211	0,247	0,289	10,38	10,96	11,38	12,91	13,60	10,83	13,22	0,121	0,235	0,292	0,151	0,187	0,211	0,253	0,275	10,10	10,67	11,38	12,40	13,60	11,03	13,60	0,131	0,246	0,305	0,143	0,166	0,211	0,245	0,275	10,38	10,96	11,38	12,40	14,00	10,81	12,90	0,120	0,233	0,293	0,151	0,187	0,211	0,245	0,289	10,38	10,96	11,38	12,91	13,60	10,83	13,22	0,121	0,235	0,292	0,151	0,187	0,211	0,245	0,275	10,38	10,96	11,38	12,91	14,00	10,83	13,30	0,121	0,235	0,300	0,151	0,187	0,211	0,245	0,289							$\bar{X} = 10,89$	13,23	0,125	0,237	0,297							$s_d = 0,079$	0,234	0,005	0,005	0,006										
	10,10	10,96	11,38	12,62	14,00	10,89	13,22	0,128	0,237	0,298																																																																																																																																																								
	0,143	0,187	0,211	0,247	0,289						10,10	10,96	11,38	12,62	13,60	10,89	13,12	0,128	0,236	0,288	0,143	0,187	0,211	0,247	0,275	10,38	10,96	11,38	12,62	14,00	10,88	13,16	0,121	0,235	0,297	0,151	0,187	0,211	0,247	0,289	10,38	10,96	11,38	12,91	13,60	10,83	13,22	0,121	0,235	0,292	0,151	0,187	0,211	0,253	0,275	10,10	10,67	11,38	12,40	13,60	11,03	13,60	0,131	0,246	0,305	0,143	0,166	0,211	0,245	0,275	10,38	10,96	11,38	12,40	14,00	10,81	12,90	0,120	0,233	0,293	0,151	0,187	0,211	0,245	0,289	10,38	10,96	11,38	12,91	13,60	10,83	13,22	0,121	0,235	0,292	0,151	0,187	0,211	0,245	0,275	10,38	10,96	11,38	12,91	14,00	10,83	13,30	0,121	0,235	0,300	0,151	0,187	0,211	0,245	0,289							$\bar{X} = 10,89$	13,23	0,125	0,237	0,297							$s_d = 0,079$	0,234	0,005	0,005	0,006																									
	10,10	10,96	11,38	12,62	13,60	10,89	13,12	0,128	0,236	0,288																																																																																																																																																								
	0,143	0,187	0,211	0,247	0,275						10,38	10,96	11,38	12,62	14,00	10,88	13,16	0,121	0,235	0,297	0,151	0,187	0,211	0,247	0,289	10,38	10,96	11,38	12,91	13,60	10,83	13,22	0,121	0,235	0,292	0,151	0,187	0,211	0,253	0,275	10,10	10,67	11,38	12,40	13,60	11,03	13,60	0,131	0,246	0,305	0,143	0,166	0,211	0,245	0,275	10,38	10,96	11,38	12,40	14,00	10,81	12,90	0,120	0,233	0,293	0,151	0,187	0,211	0,245	0,289	10,38	10,96	11,38	12,91	13,60	10,83	13,22	0,121	0,235	0,292	0,151	0,187	0,211	0,245	0,275	10,38	10,96	11,38	12,91	14,00	10,83	13,30	0,121	0,235	0,300	0,151	0,187	0,211	0,245	0,289							$\bar{X} = 10,89$	13,23	0,125	0,237	0,297							$s_d = 0,079$	0,234	0,005	0,005	0,006																																								
	10,38	10,96	11,38	12,62	14,00	10,88	13,16	0,121	0,235	0,297																																																																																																																																																								
	0,151	0,187	0,211	0,247	0,289						10,38	10,96	11,38	12,91	13,60	10,83	13,22	0,121	0,235	0,292	0,151	0,187	0,211	0,253	0,275	10,10	10,67	11,38	12,40	13,60	11,03	13,60	0,131	0,246	0,305	0,143	0,166	0,211	0,245	0,275	10,38	10,96	11,38	12,40	14,00	10,81	12,90	0,120	0,233	0,293	0,151	0,187	0,211	0,245	0,289	10,38	10,96	11,38	12,91	13,60	10,83	13,22	0,121	0,235	0,292	0,151	0,187	0,211	0,245	0,275	10,38	10,96	11,38	12,91	14,00	10,83	13,30	0,121	0,235	0,300	0,151	0,187	0,211	0,245	0,289							$\bar{X} = 10,89$	13,23	0,125	0,237	0,297							$s_d = 0,079$	0,234	0,005	0,005	0,006																																																							
	10,38	10,96	11,38	12,91	13,60	10,83	13,22	0,121	0,235	0,292																																																																																																																																																								
	0,151	0,187	0,211	0,253	0,275						10,10	10,67	11,38	12,40	13,60	11,03	13,60	0,131	0,246	0,305	0,143	0,166	0,211	0,245	0,275	10,38	10,96	11,38	12,40	14,00	10,81	12,90	0,120	0,233	0,293	0,151	0,187	0,211	0,245	0,289	10,38	10,96	11,38	12,91	13,60	10,83	13,22	0,121	0,235	0,292	0,151	0,187	0,211	0,245	0,275	10,38	10,96	11,38	12,91	14,00	10,83	13,30	0,121	0,235	0,300	0,151	0,187	0,211	0,245	0,289							$\bar{X} = 10,89$	13,23	0,125	0,237	0,297							$s_d = 0,079$	0,234	0,005	0,005	0,006																																																																						
	10,10	10,67	11,38	12,40	13,60	11,03	13,60	0,131	0,246	0,305																																																																																																																																																								
	0,143	0,166	0,211	0,245	0,275						10,38	10,96	11,38	12,40	14,00	10,81	12,90	0,120	0,233	0,293	0,151	0,187	0,211	0,245	0,289	10,38	10,96	11,38	12,91	13,60	10,83	13,22	0,121	0,235	0,292	0,151	0,187	0,211	0,245	0,275	10,38	10,96	11,38	12,91	14,00	10,83	13,30	0,121	0,235	0,300	0,151	0,187	0,211	0,245	0,289							$\bar{X} = 10,89$	13,23	0,125	0,237	0,297							$s_d = 0,079$	0,234	0,005	0,005	0,006																																																																																					
10,38	10,96	11,38	12,40	14,00	10,81	12,90	0,120	0,233	0,293																																																																																																																																																									
0,151	0,187	0,211	0,245	0,289						10,38	10,96	11,38	12,91	13,60	10,83	13,22	0,121	0,235	0,292	0,151	0,187	0,211	0,245	0,275	10,38	10,96	11,38	12,91	14,00	10,83	13,30	0,121	0,235	0,300	0,151	0,187	0,211	0,245	0,289							$\bar{X} = 10,89$	13,23	0,125	0,237	0,297							$s_d = 0,079$	0,234	0,005	0,005	0,006																																																																																																					
10,38	10,96	11,38	12,91	13,60	10,83	13,22	0,121	0,235	0,292																																																																																																																																																									
0,151	0,187	0,211	0,245	0,275						10,38	10,96	11,38	12,91	14,00	10,83	13,30	0,121	0,235	0,300	0,151	0,187	0,211	0,245	0,289							$\bar{X} = 10,89$	13,23	0,125	0,237	0,297							$s_d = 0,079$	0,234	0,005	0,005	0,006																																																																																																																				
10,38	10,96	11,38	12,91	14,00	10,83	13,30	0,121	0,235	0,300																																																																																																																																																									
0,151	0,187	0,211	0,245	0,289																																																																																																																																																														
						$\bar{X} = 10,89$	13,23	0,125	0,237	0,297																																																																																																																																																								
						$s_d = 0,079$	0,234	0,005	0,005	0,006																																																																																																																																																								

TABLA 42.- (CONTINUACION)

λ (nm)	a	b	pH_i/A_i c_i	d	e	pK_{a1}	pK_{a2}	A_{H_2R}	A_{HR}	A_R
405	10,38 0,072	11,38 0,202	12,28 0,260	12,91 0,282	13,60 0,320	10,92	13,56	0,016	0,265	0,371
	10,38 0,072	11,38 0,202	12,28 0,260	12,62 0,272	14,00 0,343	10,90	13,46	0,015	0,263	0,366
	10,38 0,072	11,38 0,202	12,28 0,260	12,91 0,282	14,00 0,343	10,92	13,56	0,016	0,265	0,372
	10,38 0,072	10,96 0,143	12,28 0,260	12,91 0,282	14,00 0,343	10,97	13,60	0,022	0,266	0,374
	10,38 0,072	10,96 0,143	12,28 0,260	12,62 0,272	14,00 0,343	10,97	13,51	0,022	0,265	0,368
	10,38 0,072	10,96 0,143	12,28 0,260	12,91 0,282	13,60 0,320	10,97	13,61	0,022	0,266	0,375
	10,38 0,072	10,96 0,143	12,28 0,260	12,62 0,272	13,60 0,320	10,97	13,48	0,022	0,265	0,362
	10,10 0,043	10,96 0,143	11,38 0,202	12,40 0,268	14,00 0,343	10,95	13,91	0,011	0,273	0,400
	10,50 0,072	10,96 0,143	12,40 0,268	12,91 0,282	14,00 0,343	10,89	13,86	0,010	0,272	0,395
							$\bar{X} = 10,94$	13,62	0,017	0,267
						$s_d = 0,033$	0,161	0,005	0,003	0,013

TABLA 42.- (CONTINUACION)

λ (nm)	a	b	pH_i/A_i c	d	e	pK_{a1}	pK_{a2}	A_{H_2R}	A_{HR}	A_R																																																																																																																			
415	10,38	11,38	12,28	12,91	13,60	10,91	13,52	0,018	0,234	0,341																																																																																																																			
	0,067	0,180	0,231	0,253	0,292						10,38	11,38	12,28	12,62	14,00	10,89	13,42	0,016	0,232	0,339	0,067	0,180	0,231	0,243	0,317	10,38	11,38	12,28	12,91	14,00	10,91	13,55	0,018	0,234	0,347	0,067	0,180	0,231	0,253	0,317	10,38	10,96	12,28	12,91	14,00	10,95	10,57	0,021	0,235	0,347	0,067	0,130	0,231	0,253	0,317	10,38	10,96	12,28	12,62	14,00	10,94	13,45	0,021	0,233	0,341	0,067	0,130	0,231	0,243	0,317	10,38	10,96	12,28	12,91	13,60	10,95	13,54	0,021	0,235	0,343	0,067	0,130	0,231	0,243	0,292	10,38	10,96	12,28	12,62	13,60	10,94	13,38	0,021	0,233	0,328	0,067	0,130	0,231	0,243	0,292	10,10	10,67	11,38	12,40	14,00	10,94	13,58	0,011	0,241	0,346	0,040	0,091	0,180	0,240	0,317	10,10	10,96	11,38	12,40	14,00	10,90	13,28	0,009	0,235	0,333
	10,38	11,38	12,28	12,62	14,00	10,89	13,42	0,016	0,232	0,339																																																																																																																			
	0,067	0,180	0,231	0,243	0,317						10,38	11,38	12,28	12,91	14,00	10,91	13,55	0,018	0,234	0,347	0,067	0,180	0,231	0,253	0,317	10,38	10,96	12,28	12,91	14,00	10,95	10,57	0,021	0,235	0,347	0,067	0,130	0,231	0,253	0,317	10,38	10,96	12,28	12,62	14,00	10,94	13,45	0,021	0,233	0,341	0,067	0,130	0,231	0,243	0,317	10,38	10,96	12,28	12,91	13,60	10,95	13,54	0,021	0,235	0,343	0,067	0,130	0,231	0,243	0,292	10,38	10,96	12,28	12,62	13,60	10,94	13,38	0,021	0,233	0,328	0,067	0,130	0,231	0,243	0,292	10,10	10,67	11,38	12,40	14,00	10,94	13,58	0,011	0,241	0,346	0,040	0,091	0,180	0,240	0,317	10,10	10,96	11,38	12,40	14,00	10,90	13,28	0,009	0,235	0,333	0,040	0,130	0,180	0,240	0,317										
	10,38	11,38	12,28	12,91	14,00	10,91	13,55	0,018	0,234	0,347																																																																																																																			
	0,067	0,180	0,231	0,253	0,317						10,38	10,96	12,28	12,91	14,00	10,95	10,57	0,021	0,235	0,347	0,067	0,130	0,231	0,253	0,317	10,38	10,96	12,28	12,62	14,00	10,94	13,45	0,021	0,233	0,341	0,067	0,130	0,231	0,243	0,317	10,38	10,96	12,28	12,91	13,60	10,95	13,54	0,021	0,235	0,343	0,067	0,130	0,231	0,243	0,292	10,38	10,96	12,28	12,62	13,60	10,94	13,38	0,021	0,233	0,328	0,067	0,130	0,231	0,243	0,292	10,10	10,67	11,38	12,40	14,00	10,94	13,58	0,011	0,241	0,346	0,040	0,091	0,180	0,240	0,317	10,10	10,96	11,38	12,40	14,00	10,90	13,28	0,009	0,235	0,333	0,040	0,130	0,180	0,240	0,317																									
	10,38	10,96	12,28	12,91	14,00	10,95	10,57	0,021	0,235	0,347																																																																																																																			
	0,067	0,130	0,231	0,253	0,317						10,38	10,96	12,28	12,62	14,00	10,94	13,45	0,021	0,233	0,341	0,067	0,130	0,231	0,243	0,317	10,38	10,96	12,28	12,91	13,60	10,95	13,54	0,021	0,235	0,343	0,067	0,130	0,231	0,243	0,292	10,38	10,96	12,28	12,62	13,60	10,94	13,38	0,021	0,233	0,328	0,067	0,130	0,231	0,243	0,292	10,10	10,67	11,38	12,40	14,00	10,94	13,58	0,011	0,241	0,346	0,040	0,091	0,180	0,240	0,317	10,10	10,96	11,38	12,40	14,00	10,90	13,28	0,009	0,235	0,333	0,040	0,130	0,180	0,240	0,317																																								
	10,38	10,96	12,28	12,62	14,00	10,94	13,45	0,021	0,233	0,341																																																																																																																			
	0,067	0,130	0,231	0,243	0,317						10,38	10,96	12,28	12,91	13,60	10,95	13,54	0,021	0,235	0,343	0,067	0,130	0,231	0,243	0,292	10,38	10,96	12,28	12,62	13,60	10,94	13,38	0,021	0,233	0,328	0,067	0,130	0,231	0,243	0,292	10,10	10,67	11,38	12,40	14,00	10,94	13,58	0,011	0,241	0,346	0,040	0,091	0,180	0,240	0,317	10,10	10,96	11,38	12,40	14,00	10,90	13,28	0,009	0,235	0,333	0,040	0,130	0,180	0,240	0,317																																																							
	10,38	10,96	12,28	12,91	13,60	10,95	13,54	0,021	0,235	0,343																																																																																																																			
	0,067	0,130	0,231	0,243	0,292						10,38	10,96	12,28	12,62	13,60	10,94	13,38	0,021	0,233	0,328	0,067	0,130	0,231	0,243	0,292	10,10	10,67	11,38	12,40	14,00	10,94	13,58	0,011	0,241	0,346	0,040	0,091	0,180	0,240	0,317	10,10	10,96	11,38	12,40	14,00	10,90	13,28	0,009	0,235	0,333	0,040	0,130	0,180	0,240	0,317																																																																						
10,38	10,96	12,28	12,62	13,60	10,94	13,38	0,021	0,233	0,328																																																																																																																				
0,067	0,130	0,231	0,243	0,292						10,10	10,67	11,38	12,40	14,00	10,94	13,58	0,011	0,241	0,346	0,040	0,091	0,180	0,240	0,317	10,10	10,96	11,38	12,40	14,00	10,90	13,28	0,009	0,235	0,333	0,040	0,130	0,180	0,240	0,317																																																																																						
10,10	10,67	11,38	12,40	14,00	10,94	13,58	0,011	0,241	0,346																																																																																																																				
0,040	0,091	0,180	0,240	0,317						10,10	10,96	11,38	12,40	14,00	10,90	13,28	0,009	0,235	0,333	0,040	0,130	0,180	0,240	0,317																																																																																																					
10,10	10,96	11,38	12,40	14,00	10,90	13,28	0,009	0,235	0,333																																																																																																																				
0,040	0,130	0,180	0,240	0,317																																																																																																																									

TABLA 42.- (CONTINUACION)

λ (nm)	a	b	pH_i/A_i c	d	e	pK_{a1}	pK_{a2}	A_{H_2R}	A_{HR}	A_R	
415	10,10 0,040	10,96 0,130	11,38 0,180	12,62 0,243	14,00 0,317	10,91	13,61	0,009	0,237	0,350	
	10,10 0,040	10,96 0,130	11,38 0,180	12,62 0,243	13,60 0,292	10,91	13,60	0,009	0,237	0,238	
	10,10 0,040	10,67 0,091	11,38 0,180	12,40 0,240	13,60 0,292	10,94	13,53	0,011	0,241	0,336	
	10,38 0,067	10,96 0,130	11,38 0,180	12,40 0,240	14,00 0,317	10,98	13,60	0,023	0,242	0,347	
	10,38 0,067	10,96 0,130	11,38 0,180	12,40 0,240	13,60 0,292	10,98	13,56	0,023	0,241	0,339	
	10,38 0,067	10,96 0,130	11,38 0,180	12,91 0,253	14,00 0,317	10,98	13,84	0,023	0,242	0,369	
	10,10 0,040	10,96 0,130	11,38 0,180	12,40 0,240	13,60 0,292	10,90	13,16	0,009	0,235	0,313	
							$\bar{X} = 10,93$	13,51	0,016	0,237	0,342
							$s_d = 0,030$	0,153	0,006	0,004	0,012

TABLA 42.- (CONTINUACION)

λ (nm)	a	b	pH_i/A_i c	d	e	pK_{a1}	pK_{a2}	A_{H_2R}	A_{HR}	A_R																																																																																																																			
425	10,38	11,38	12,28	12,91	13,60	10,93	13,43	0,021	0,183	0,279																																																																																																																			
	0,057	0,142	0,183	0,204	0,240						10,38	11,38	12,28	12,62	14,00	10,89	13,31	0,019	0,180	0,282	0,057	0,142	0,183	0,195	0,265	10,38	11,38	12,28	12,91	14,00	10,93	13,50	0,021	0,184	0,291	0,057	0,142	0,183	0,204	0,265	10,38	10,96	12,28	12,91	14,00	10,88	13,49	0,017	0,183	0,290	0,057	0,108	0,183	0,204	0,265	10,38	10,96	12,28	12,62	14,00	10,86	13,30	0,016	0,180	0,282	0,057	0,108	0,183	0,195	0,265	10,38	10,96	12,28	12,91	13,60	10,88	13,41	0,017	0,183	0,277	0,057	0,108	0,183	0,204	0,240	10,38	10,96	12,28	12,62	13,60	10,85	13,17	0,016	0,179	0,263	0,057	0,108	0,183	0,195	0,240	10,10	10,96	11,38	12,62	14,00	10,78	13,16	0,007	0,174	0,278	0,036	0,108	0,142	0,195	0,265	10,10	10,96	11,38	12,62	13,60	10,78	13,03	0,007	0,173	0,258
	10,38	11,38	12,28	12,62	14,00	10,89	13,31	0,019	0,180	0,282																																																																																																																			
	0,057	0,142	0,183	0,195	0,265						10,38	11,38	12,28	12,91	14,00	10,93	13,50	0,021	0,184	0,291	0,057	0,142	0,183	0,204	0,265	10,38	10,96	12,28	12,91	14,00	10,88	13,49	0,017	0,183	0,290	0,057	0,108	0,183	0,204	0,265	10,38	10,96	12,28	12,62	14,00	10,86	13,30	0,016	0,180	0,282	0,057	0,108	0,183	0,195	0,265	10,38	10,96	12,28	12,91	13,60	10,88	13,41	0,017	0,183	0,277	0,057	0,108	0,183	0,204	0,240	10,38	10,96	12,28	12,62	13,60	10,85	13,17	0,016	0,179	0,263	0,057	0,108	0,183	0,195	0,240	10,10	10,96	11,38	12,62	14,00	10,78	13,16	0,007	0,174	0,278	0,036	0,108	0,142	0,195	0,265	10,10	10,96	11,38	12,62	13,60	10,78	13,03	0,007	0,173	0,258	0,036	0,108	0,142	0,195	0,240										
	10,38	11,38	12,28	12,91	14,00	10,93	13,50	0,021	0,184	0,291																																																																																																																			
	0,057	0,142	0,183	0,204	0,265						10,38	10,96	12,28	12,91	14,00	10,88	13,49	0,017	0,183	0,290	0,057	0,108	0,183	0,204	0,265	10,38	10,96	12,28	12,62	14,00	10,86	13,30	0,016	0,180	0,282	0,057	0,108	0,183	0,195	0,265	10,38	10,96	12,28	12,91	13,60	10,88	13,41	0,017	0,183	0,277	0,057	0,108	0,183	0,204	0,240	10,38	10,96	12,28	12,62	13,60	10,85	13,17	0,016	0,179	0,263	0,057	0,108	0,183	0,195	0,240	10,10	10,96	11,38	12,62	14,00	10,78	13,16	0,007	0,174	0,278	0,036	0,108	0,142	0,195	0,265	10,10	10,96	11,38	12,62	13,60	10,78	13,03	0,007	0,173	0,258	0,036	0,108	0,142	0,195	0,240																									
	10,38	10,96	12,28	12,91	14,00	10,88	13,49	0,017	0,183	0,290																																																																																																																			
	0,057	0,108	0,183	0,204	0,265						10,38	10,96	12,28	12,62	14,00	10,86	13,30	0,016	0,180	0,282	0,057	0,108	0,183	0,195	0,265	10,38	10,96	12,28	12,91	13,60	10,88	13,41	0,017	0,183	0,277	0,057	0,108	0,183	0,204	0,240	10,38	10,96	12,28	12,62	13,60	10,85	13,17	0,016	0,179	0,263	0,057	0,108	0,183	0,195	0,240	10,10	10,96	11,38	12,62	14,00	10,78	13,16	0,007	0,174	0,278	0,036	0,108	0,142	0,195	0,265	10,10	10,96	11,38	12,62	13,60	10,78	13,03	0,007	0,173	0,258	0,036	0,108	0,142	0,195	0,240																																								
	10,38	10,96	12,28	12,62	14,00	10,86	13,30	0,016	0,180	0,282																																																																																																																			
	0,057	0,108	0,183	0,195	0,265						10,38	10,96	12,28	12,91	13,60	10,88	13,41	0,017	0,183	0,277	0,057	0,108	0,183	0,204	0,240	10,38	10,96	12,28	12,62	13,60	10,85	13,17	0,016	0,179	0,263	0,057	0,108	0,183	0,195	0,240	10,10	10,96	11,38	12,62	14,00	10,78	13,16	0,007	0,174	0,278	0,036	0,108	0,142	0,195	0,265	10,10	10,96	11,38	12,62	13,60	10,78	13,03	0,007	0,173	0,258	0,036	0,108	0,142	0,195	0,240																																																							
	10,38	10,96	12,28	12,91	13,60	10,88	13,41	0,017	0,183	0,277																																																																																																																			
	0,057	0,108	0,183	0,204	0,240						10,38	10,96	12,28	12,62	13,60	10,85	13,17	0,016	0,179	0,263	0,057	0,108	0,183	0,195	0,240	10,10	10,96	11,38	12,62	14,00	10,78	13,16	0,007	0,174	0,278	0,036	0,108	0,142	0,195	0,265	10,10	10,96	11,38	12,62	13,60	10,78	13,03	0,007	0,173	0,258	0,036	0,108	0,142	0,195	0,240																																																																						
10,38	10,96	12,28	12,62	13,60	10,85	13,17	0,016	0,179	0,263																																																																																																																				
0,057	0,108	0,183	0,195	0,240						10,10	10,96	11,38	12,62	14,00	10,78	13,16	0,007	0,174	0,278	0,036	0,108	0,142	0,195	0,265	10,10	10,96	11,38	12,62	13,60	10,78	13,03	0,007	0,173	0,258	0,036	0,108	0,142	0,195	0,240																																																																																						
10,10	10,96	11,38	12,62	14,00	10,78	13,16	0,007	0,174	0,278																																																																																																																				
0,036	0,108	0,142	0,195	0,265						10,10	10,96	11,38	12,62	13,60	10,78	13,03	0,007	0,173	0,258	0,036	0,108	0,142	0,195	0,240																																																																																																					
10,10	10,96	11,38	12,62	13,60	10,78	13,03	0,007	0,173	0,258																																																																																																																				
0,036	0,108	0,142	0,195	0,240																																																																																																																									

TABLA 42.- (CONTINUACION)

λ (nm)	a	b	pH_i/A_i c	d	e	pK_{a1}	pK_{a2}	A_{H_2R}	A_{HR}	A_R	
425	10,38 0,057	10,96 0,108	11,38 0,142	12,62 0,195	14,00 0,265	10,82	13,19	0,014	0,175	0,279	
	10,38 0,057	10,96 0,108	11,38 0,142	12,91 0,195	13,60 0,240	10,82	13,25	0,014	0,176	0,269	
	10,38 0,057	10,96 0,108	11,38 0,142	12,40 0,188	14,00 0,265	10,82	13,08	0,014	0,174	0,276	
	10,38 0,057	10,96 0,108	11,38 0,142	12,40 0,188	13,60 0,240	10,81	12,95	0,014	0,174	0,255	
	10,38 0,057	10,96 0,108	11,38 0,142	12,91 0,195	13,60 0,240	10,82	13,25	0,014	0,176	0,269	
	10,38 0,057	10,96 0,108	11,38 0,142	12,91 0,195	14,00 0,265	10,83	13,44	0,014	0,176	0,302	
	10,38 0,057	11,38 0,142	12,40 0,188	12,91 0,195	14,00 0,265	10,97	13,60	0,024	0,187	0,296	
	10,10 0,036	10,96 0,108	11,38 0,142	12,40 0,188	13,60 0,240	10,77	12,92	0,007	0,172	0,254	
							$\bar{X} = 10,85$	13,26	0,015	0,178	0,276
							$s_d = 0,057$	0,199	0,005	0,004	0,014

En las Tablas 43 y 44 se disponen los valores de pK_{a1} y pK_{a2} encontrados ($n=52$) en intervalos de clase, de igual anchura, 0,05 unidades para el pK_{a1} y 0,1 unidades para el pK_{a2} , lo que produce una distribución de frecuencias agrupadas. Las ventajas de esta presentación es que puede verse con claridad si valores cerca de los extremos se presentan frecuentemente o si las observaciones están próximas a algún valor central y específicamente qué intervalo de clase contiene un mayor número de valores (177).

En las Figuras 43 y 44 se representan los histogramas (polígono de frecuencia incluido) así como los diagramas de frecuencia acumulativa y de frecuencia fraccional acumulativa.

TABLA 43.- FRECUENCIAS AGRUPADAS PARA LOS DATOS DE pK_{a1} RECOGIDOS EN LA TABLA 42.

Intervalo	Valor medio x_i	Frecuencia f_i	Fr. acu. F	Fr. acu. rel. F/n	$f_i x_i$
10,75-10,80	10,775	3	3	0,0577	32,325
10,80-10,85	10,825	11	14	0,2692	119,075
10,85-10,90	10,875	10	24	0,4615	108,750
10,90-10,95	10,925	18	42	0,8077	196,650
10,95-11,00	10,975	8	50	0,9615	87,800
11,00-11,05	11,025	2	52	1,0000	22,050
		$f_i = n = 52$	$pK_{a1} = f_i x_i / f_i = 10,90$	$f_i x_i = 566,650$	

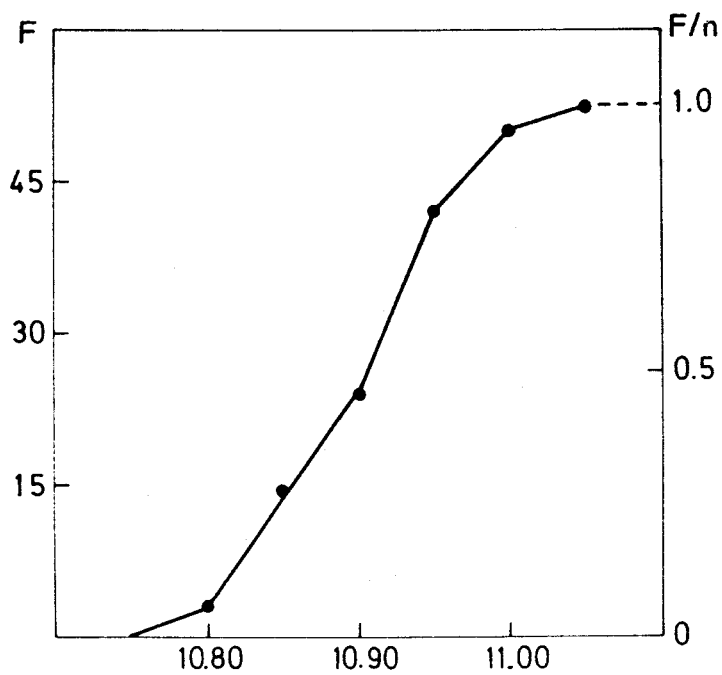
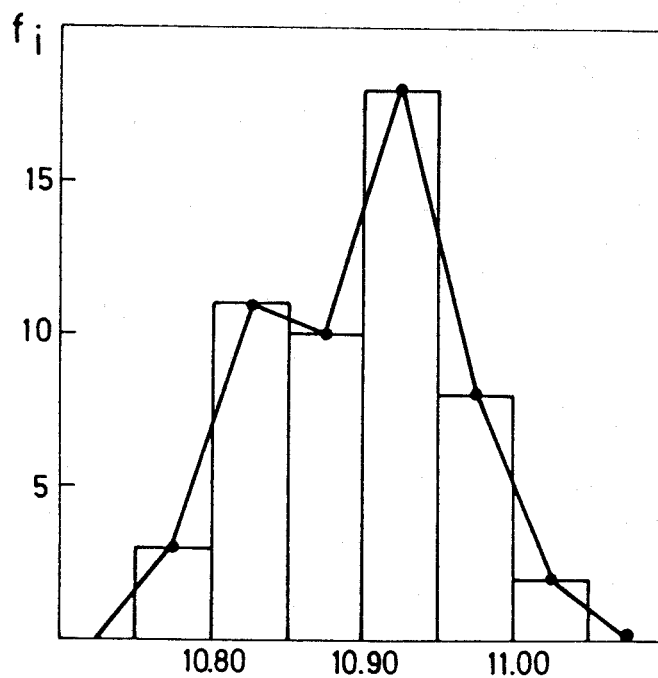


Figura 43.- Histograma y diagrama de frecuencia acumulativa para pK_{a1}

TABLA 44.- FRECUENCIAS AGRUPADAS PARA LOS DATOS DE pK_{a2} RECOGIDOS EN LA TABLA 42.

Intervalo	Valor medio x_i	Frecuencia f_i	Fr. acu. F	Fr. acu. rel. F/n	$f_i x_i$
12,90-13,00	12,95	4	4	0,0787	51,80
13,00-13,10	13,05	2	6	0,1091	26,10
13,10-13,20	13,15	6	12	0,2182	78,90
13,20-13,30	13,25	7	19	0,3454	92,75
13,30-13,40	13,35	3	22	0,4000	40,05
13,40-13,50	13,45	8	30	0,5769	107,60
13,50-13,60	13,55	12	42	0,8077	162,60
13,60-13,70	13,65	7	49	0,9423	95,55
13,70-13,80	13,75	0	49	0,9423	0,00
13,80-13,90	13,85	3	52	1,0000	41,55
		$f_i = n = 52$	$pK_{a2} = f_i x_i / f_i = 13,40$	$f_i x_i = 696,90$	

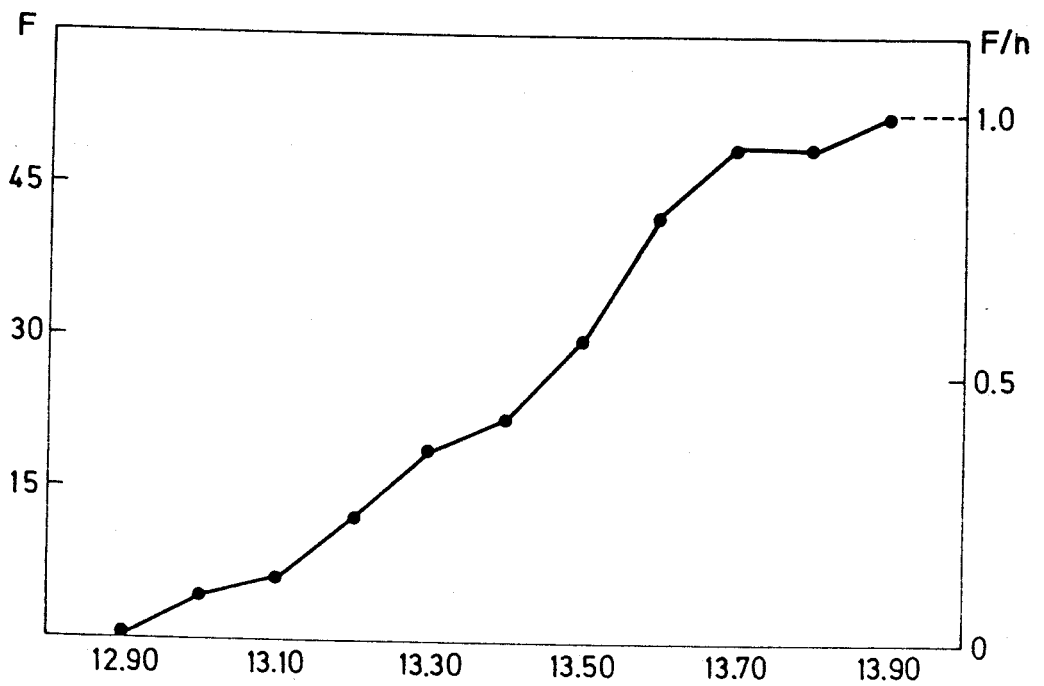
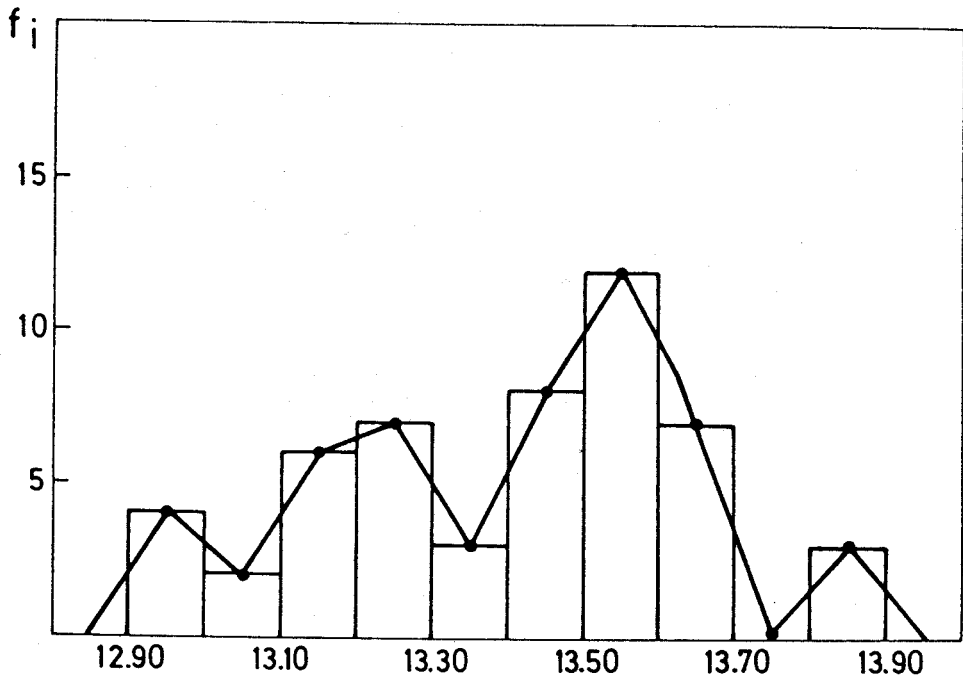
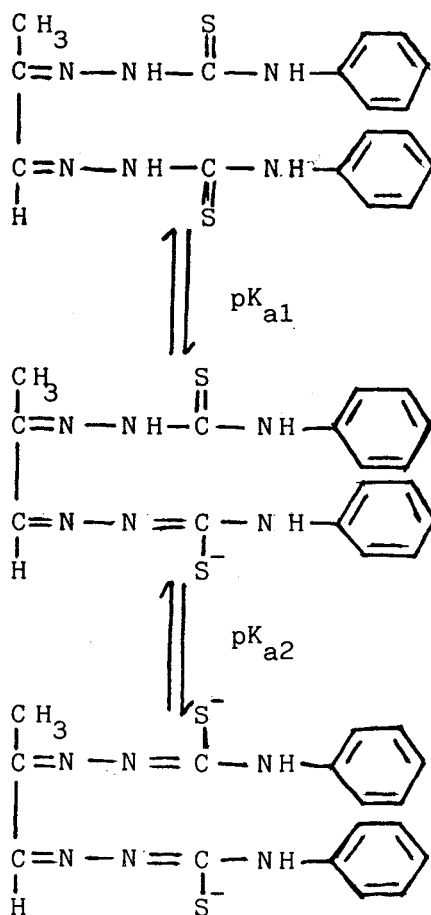


Figura 44.- Histograma y diagrama de frecuencias acumulativa para pK_{a2}

El valor de pK_{a1} obtenido (10,90) es del mismo orden de magnitud que el encontrado para otras feniltiosemicarbazonas estudiadas previamente como reactivos analíticos (Tabla 17).

Dados los valores de pK_{a1} encontrados para la glicoxal bis(4-fenil-3-tiosemicarbazona) y biacetil bis(4-fenil-3-tiosemicarbazona), se propone para la MGBPT el siguiente esquema de desprotonación:



Distribución de especies en solución en función del pH

La fracción de molaridad f_j del total $H_n R$ en la forma $H_j R$, está relacionada con las constantes de estabilidad global β_j de los complejos protonados por la ecuación

$$f_j = \frac{\beta_j |H|^j}{1 + \beta_1 |H| + \dots + \beta_j |H|^j + \dots + \beta_n |H|^n}$$

con $\beta_0 = 1$ por definición y

$$\beta_j = \frac{|H_j R|}{|H|^j |R|}$$

así, $f_j = \beta_j |H|^j f_0$

Las constantes de acidez están relacionadas con las constantes de estabilidad global por las expresiones

$$K_{aj} = \frac{\beta_{n-j}}{\beta_{n+1-j}}$$

siendo

$$K_{aj} = \frac{|H| |H_{n-j} R|}{|H_{n+1-j} R|}$$

En la Figura 45 se representa el diagrama de distribución de las especies en función del pH ($pK_{a1} = 10,90$, $pK_{a2} = 13,40$). Asimismo, en la Figura 46 se muestra la representación gráfica del logaritmo del coeficiente de reacción lateral:

$$\log \alpha_R = \log \frac{|R'|}{|R|} = \log \left[1 + \frac{|H|}{K_{a2}} + \frac{|H|^2}{K_{a2} K_{a1}} \right]$$

frente al pH ($|R'|$ es la concentración condicional de ligando $=C_R$).

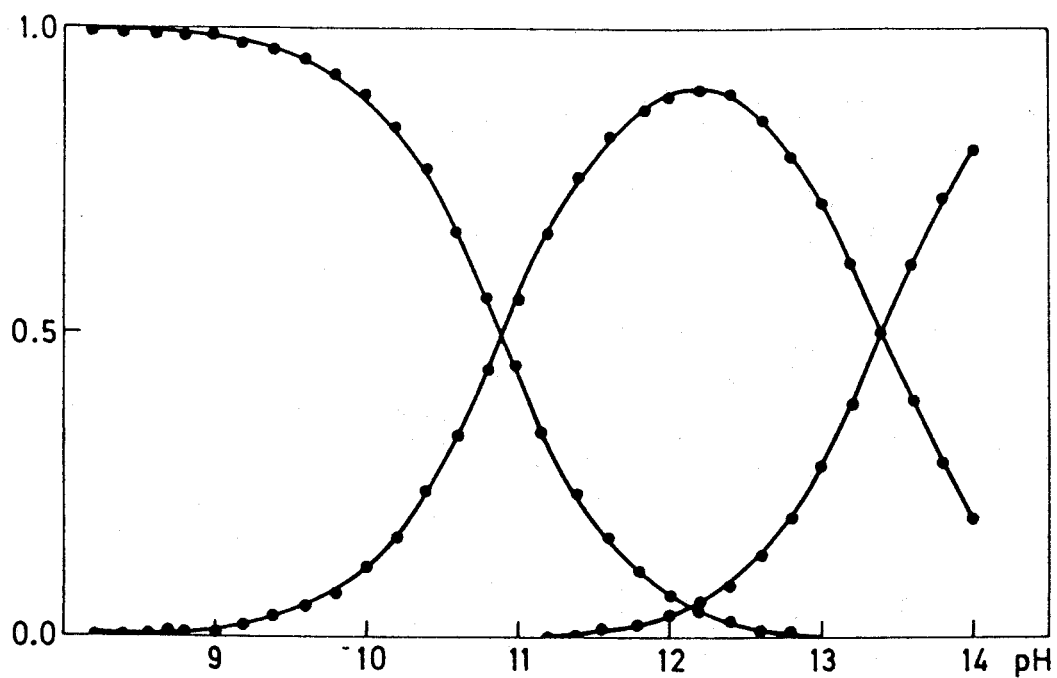


Figura 45.- Diagrama de distribución de las especies en función del pH.

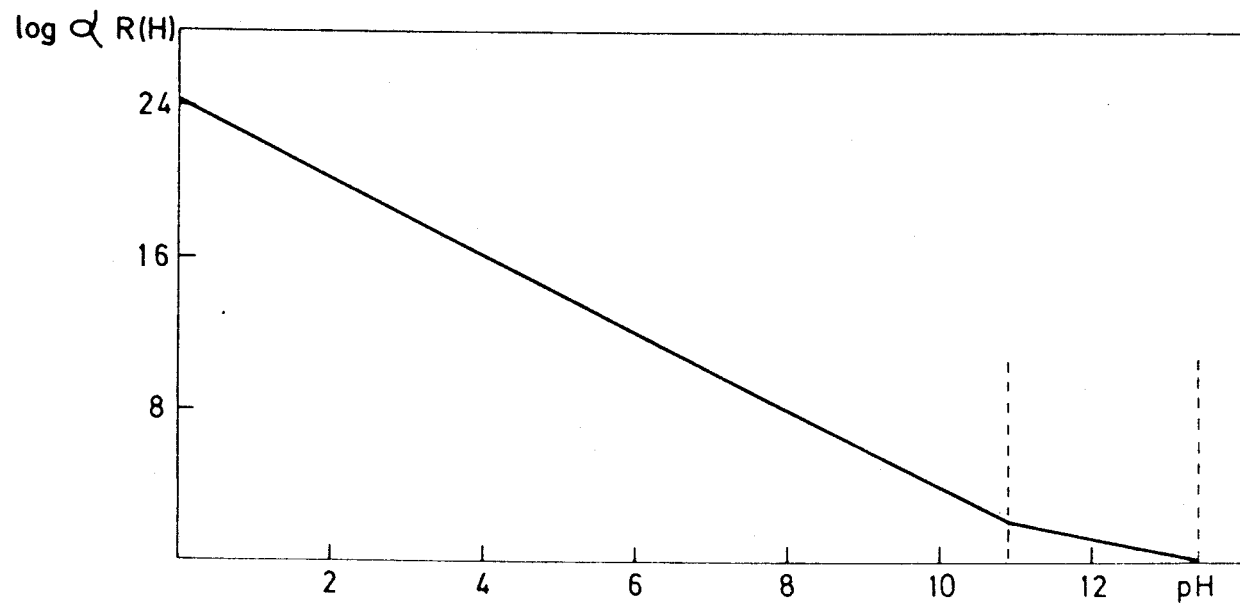


Figura 46.- Coeficiente de reacción lateral en función del pH.

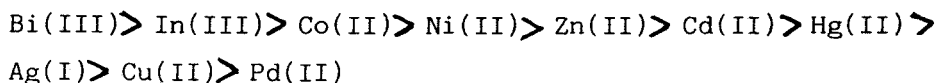
CAPITULO IV.- ESTUDIO DE LA REACCIONABILIDAD
CON LOS IONES METALICOS

Los espectros de absorción de la MGBPT a diferentes valores de pH se encuentran recogidos en la Figura 14 del Capítulo II. Este reactivo existe como molécula neutra a $\text{pH} \sim 8$, mientras que a valores de pH elevados ($\text{pH} > 14$) se encuentra totalmente desprotonado. Los estudios realizados previamente han demostrado que la MGBPT es un ácido débaco con constantes de acidez $\text{pK}_{a1} = 10,90$ y $\text{pK}_{a2} = 13,40$. Debido a dificultades de solubilidad, debe añadirse al medio de reacción un solvente orgánico miscible con agua para mantener el reactivo en solución; la concentración generalmente empleada es de $5,4 \times 10^{-4} \text{ M}$ (5 ml al 0,1%/25 ml).

Se ha estudiado la reaccionabilidad que presenta la MGBPT con los iones metálicos en dos medios de pH: a) en primer lugar añadiendo a las muestras 3 ml de tampon ácido acético/acetato sódico de $\text{pH} = 4,50$ y b) en segundo lugar completando las muestras con solución de ácido perclórico 10^{-2} M . Los espectros de absorción de las soluciones coloreadas obtenidos se muestran en las Figuras 47 y 48 respectivamente.

La MGBPT se comporta como un reactivo general dando reacción coloreada con gran número de iones metálicos por lo que en principio, un inconveniente para su uso en análisis es su escasa selectividad. Los metales que forman sulfuros insolubles pueden complejarse con este ligando, pudiéndose extraer los complejos formados a partir de soluciones acuoso-dimetilformamida en solventes orgánicos tales como cloroformo, metilisobutilcetona o tolueno.

Otra característica notable de las reacciones que produce la MGBPT con los iones metálicos es su elevada sensibilidad que sigue la secuencia decreciente en orden de coeficiente de absorción molar que se muestra a continuación:



medido a la longitud de onda del máximo de absorción según se muestra en la Tabla 45.

La absorción del reactivo a 425 nm es de aproximadamente de 0,020 unidades de absorbancia, siendo aconsejable, por tanto y desde el punto de vista analítico, emplear en las medidas longitudes de onda mayo-

res de 440 nm donde la absorción del blanco es casi despreciable. Teniendo en cuenta esta circunstancia, la sensibilidad práctica alcanzable con el Co(II) es menor de la indicada en la Tabla 45, lo que es un inconveniente para el empleo de esta reacción en análisis, ya que el sistema Co(II)-MGBPT muestra una banda ancha de escasa pendiente que llega hasta los 700 nm, lo que permite ganar en selectividad lo que pierde en sensibilidad.

Bandas selectivas muestran también el paladio, que presenta un máximo de absorción secundario hacia 610 nm, y el cobre cuyo máximo secundario está situado hacia 490 nm, mostrando además un hombro hacia 550 nm. El máximo de absorción principal del sistema Cu(II)-MGBPT, situado hacia 400 nm no tiene interés desde el punto de vista analítico, dado de una parte el mayor grado de solapamiento espectral de los demás sistemas ión metálico-MGBPT y de otra, a la intensa absorción del blanco a la longitud de onda antes mencionada.

Las coloraciones obtenidas van desde el amarillo (para los complejos de Zn(II), Cd(II), Ag(I) y Ni(II)), pasando por el amarillo-naranja (complejos de In(III) y de Hg(II)); naranja (Bi(III)); marrón (para el complejo de Co(II)) y rojo en el caso del Cu(II) hasta el verde para el complejo de Pd(II).

Otra tercera característica que muestra la MGBPT es la extraordinaria estabilidad de algunos de sus complejos metálicos frente a la adición de ácido. En el caso de los complejos de Cu(II), Pd(II), Ni(II) y Co(II) no desaparecen las coloraciones ni siquiera en medio fuertemente ácido. Los espectros de los sistemas ión metálico-MGBPT en un medio moderadamente ácido se encuentran recogidos en las Figuras 48a y 48b, apareciendo en la Tabla 46 un resumen del comportamiento de dichos sistemas.

El máximo de absorción del sistema Bi(III)-MGBPT se desplaza ligeramente a menores longitudes de onda aumentando considerablemente la sensibilidad de la reacción al disminuir el pH; en el caso de los demás sistemas, la absorbancia se mantiene más o menos constante frente al pH, como ocurre con los complejos de Pd(II), Cu(II) y Hg(II). En otros casos, existe una marcada disminución de la absorbancia, tal es el caso de los complejos Ni(II), In(III) y Co(II) llegando incluso a la desaparición total del color como ocurre con los complejos de Cd(II), Zn(II) y Ag(I).

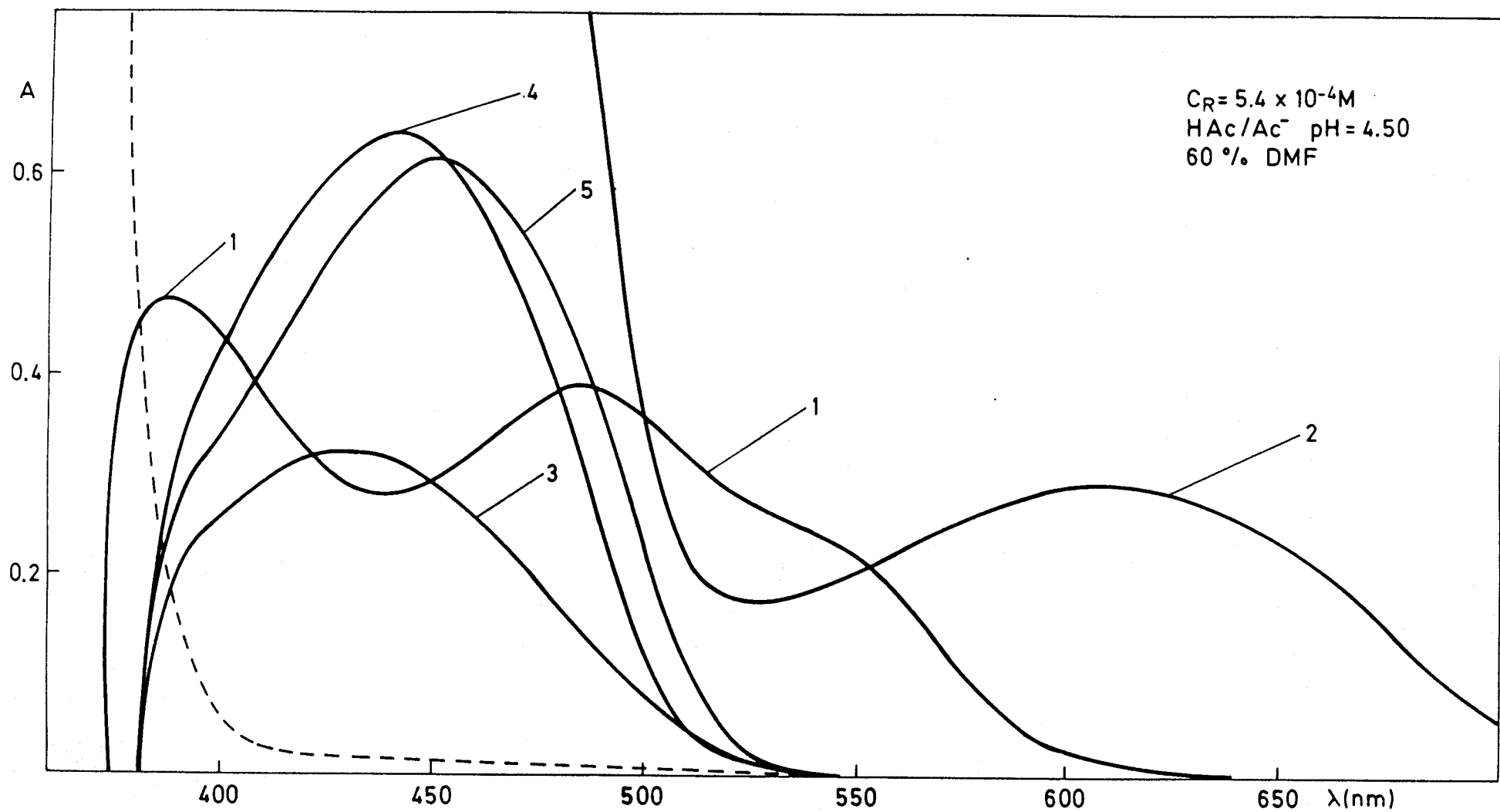


Figura 47a.- Espectros de absorción de los productos de reacción de la MGBPT con iones metálicos. 1: 2 ppm de Cu(II); 2: 10,21 ppm de Pd(II); 3: 4 ppm de Hg(II); 4: 4 ppm de Cd(II); 5: 2 ppm de Zn(II). A trazos el blanco de reactivo.

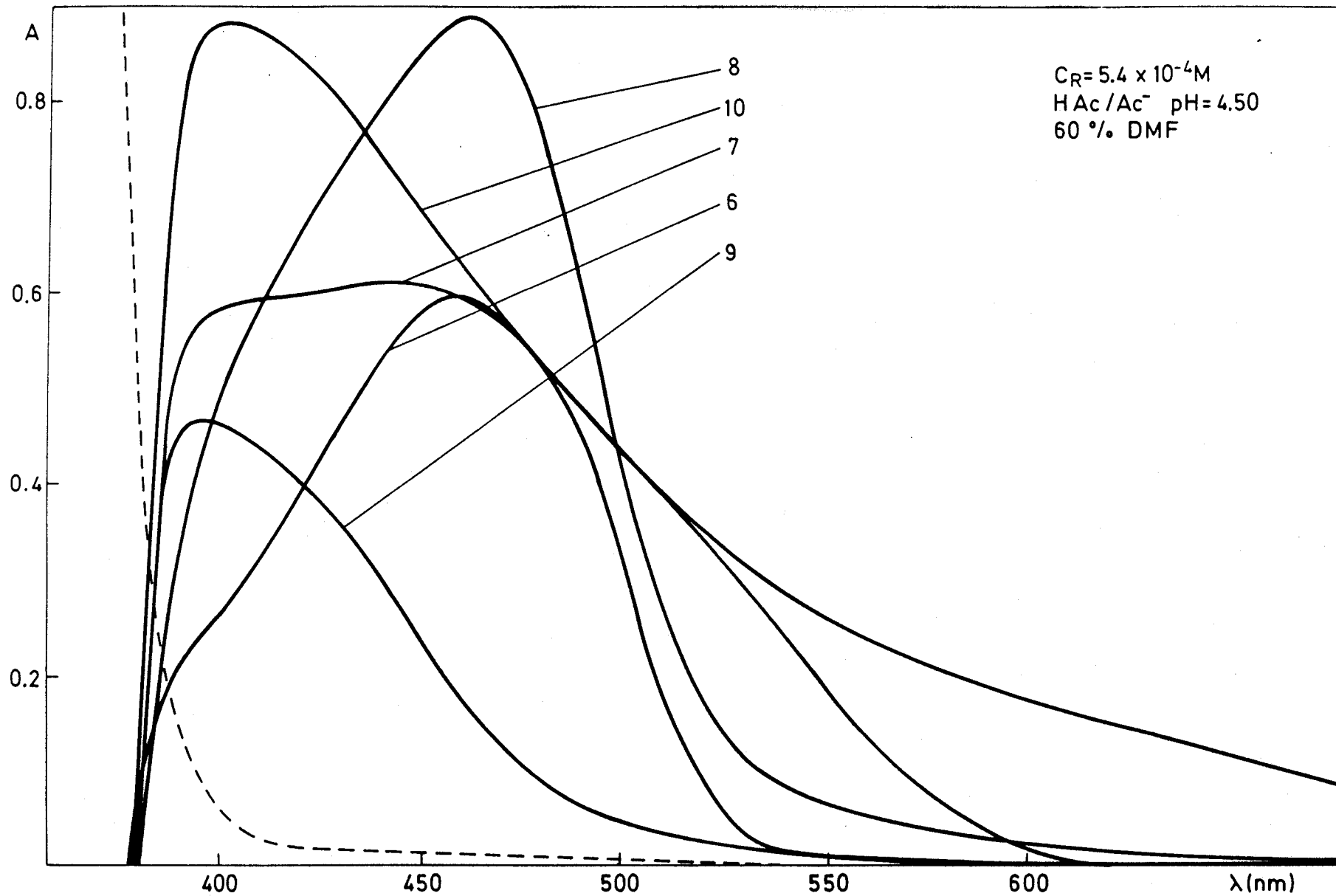


Figura 47b.- 6: 2,5 ppm de In(III); 7: 4 ppm de Bi(III); 8: 2,5 ppm de Ni(II); 9: 3,2 ppm de Ag(I); 10: 2 ppm de Co(II).

TABLA 45.- REACCIONABILIDAD DE LA MGBPT EN TAMPON ACIDO ACETICO/ACETATO SODICO: RESUMEN DE LAS CARACTERISTICAS ESPECTROFOTOMETRICAS DE LOS COMPLEJOS FORMADOS.

Catión	λ_{\max} (nm)	A	ϵ ($l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	pH
Cu (II)	400	0,476	15.000	6,62
	495 ^a	0,390	12.300	
	550 ^b	0,230	7.200	
Pd (II)	606	0,292	3.000	5,40
Hg (II)	430	0,321	16.100	6,67
Cd (II)	445	0,644	18.100	6,69
Zn (II)	455	0,615	20.100	6,60
In (III)	465	0,590	27.000	6,62
Ag (I)	400	0,466	15.700	6,60
Bi (III)	440	0,608	31.800	6,61
Ni (II)	465	0,885	20.800	6,65
Co (II)	405	0,884	26.100	6,61

a: máximo secundario

b: hombro

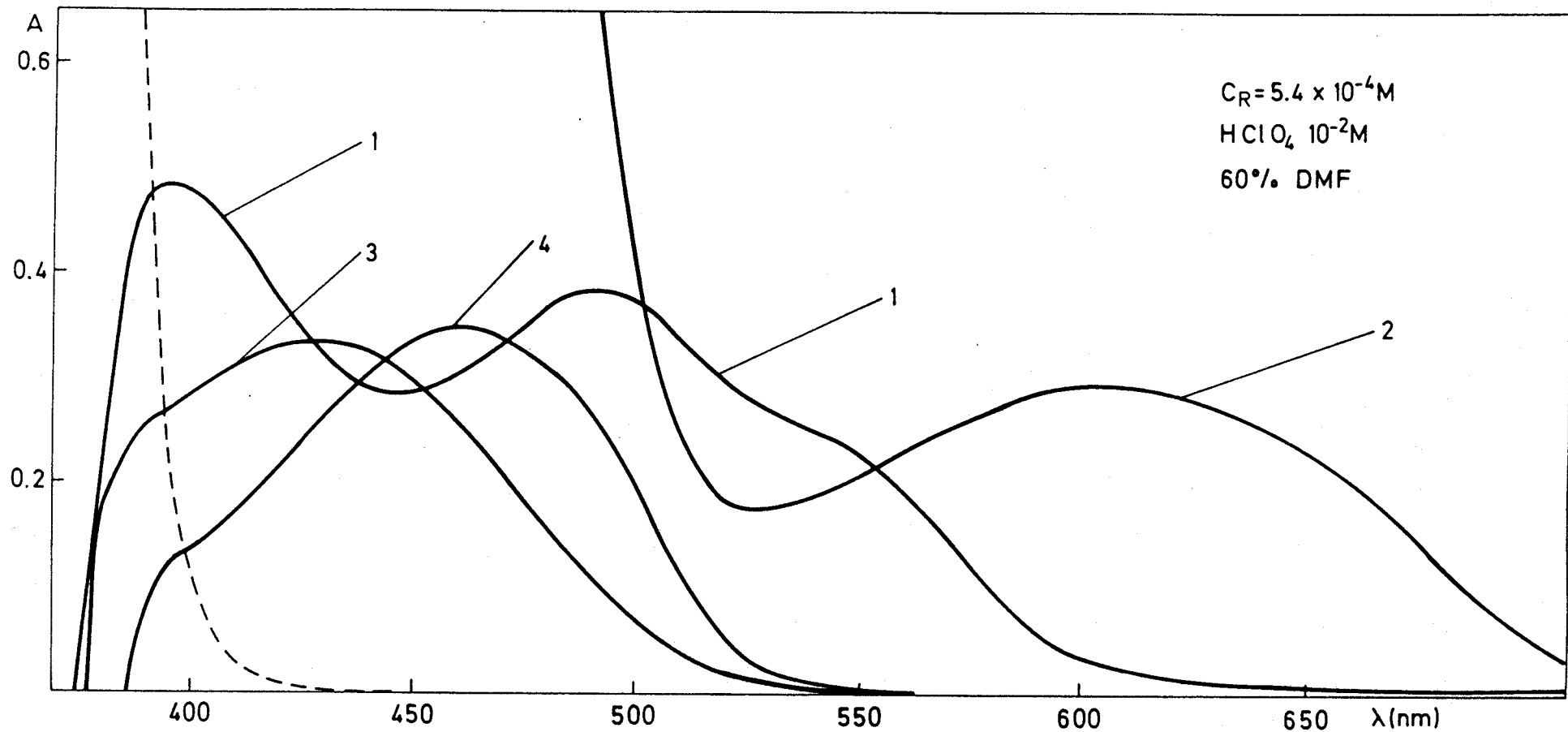


Figura 48a.- Espectros de absorción de los productos de reacción de la MGBPT con iones metálicos. 1: 2 ppm de Cu(II); 2: 10,21 ppm de Pd(II); 3: 4 ppm de Hg(II); 4: 2,5 ppm de In(III). A: trazos el blanco de reactivo.

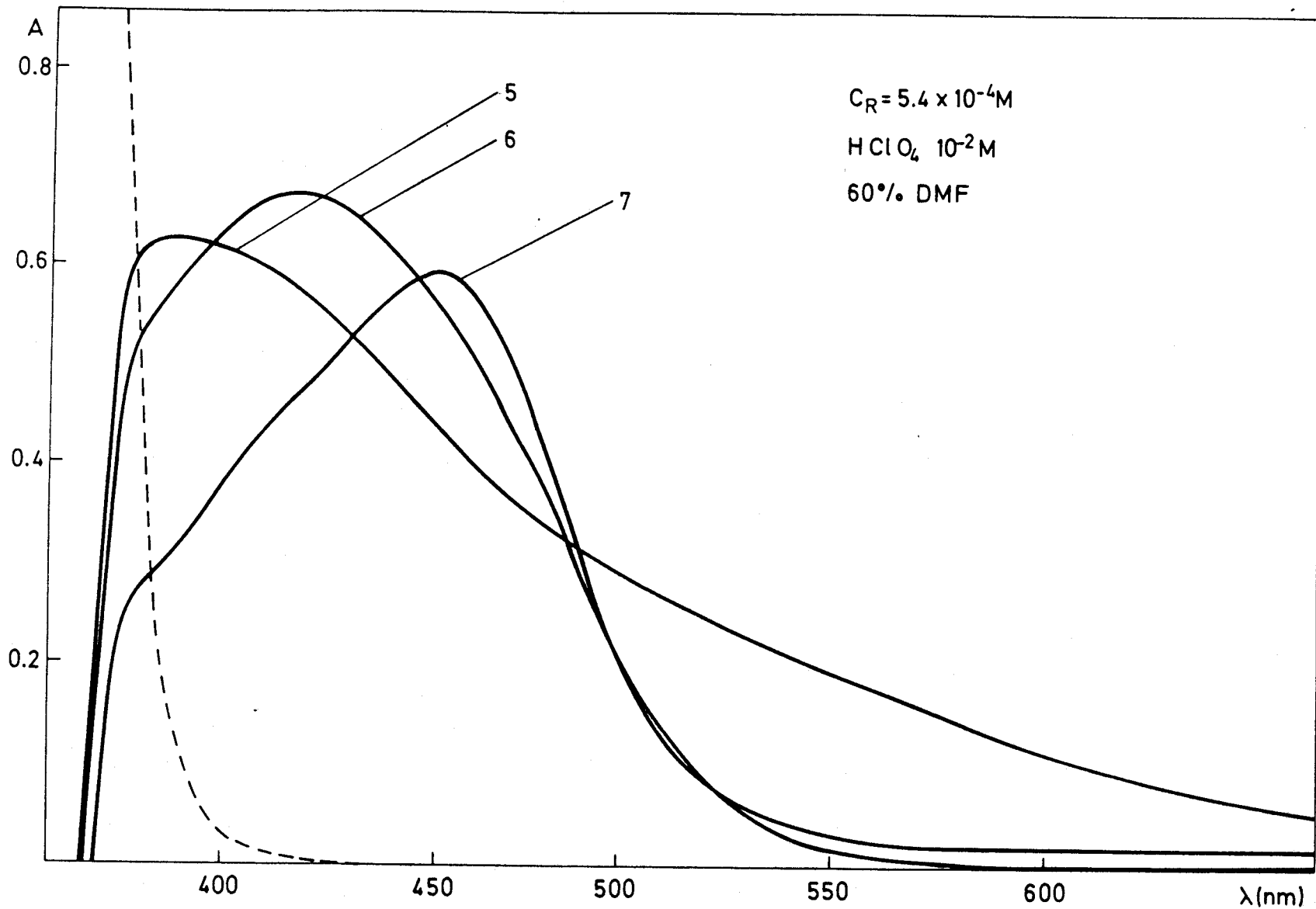


Figura 48b.- 5: 2 ppm de Co(II); 6: 4 ppm de Bi(III); 7: 1,57 ppm de Ni(II).

TABLA 46.- REACCIONABILIDAD DE LA MGBPT EN ACIDO PERCLORICO $10^{-2}M$: RESUMEN DE LAS CARACTERISTICAS ESPECTROFOTOMETRICAS DE LOS COMPLEJOS FORMADOS.

Cación	λ_{max} (nm)	A	ϵ ($l\ mol^{-1}\ cm^{-1}$)	pH
Cu (II)	400	0,480	15.100	3,27
	495 ^a	0,382	12.000	
	550 ^b	0,240	7.500	
Pd (II)	606	0,295	3.000	2,30
Hg (II)	430	0,333	16.700	3,35
In (III)	462	0,351	16.100	2,33
Co (II)	404	0,624	18.400	3,33
Bi (III)	435	0,671	35.100	3,21
Ni (II)	465	0,588	22.000	3,26

a: máximo secundario

b: hombro

Se puede citar una última característica notable desde el punto de vista analítico: el largo desplazamiento batocrómico de la λ_{max} del reactivo que se produce en las reacciones de quelación a que da lugar con los iones metálicos.

Aunque menos interesante desde el punto de vista analítico, el estudio de la reaccionabilidad a valores básicos de pH permite un conocimiento más profundo de la conducta de los sistemas estudiados, descubriendo en numerosos casos la presencia de complejos adicionales conforme el pH del medio de reacción aumenta y aportando luz acerca de la forma en que se producen las reacciones de complejación. Sin embargo, dicho estudio no ha sido posible realizarlo en nuestro caso, dada la intensa absorción del reactivo a las concentraciones utilizadas en los estudios espectrofotométricos de reaccionabilidad y a pH superiores a 8, a longitudes de onda menores de 500 nm.

El espectro en la región visible de la MGBPT y los espectros de sus complejos con los iones metálicos muestran una gran similitud con los del ligando biacetil bis(4-fenil-3-tiosemicarbazona) (BBPT) pero, como una observación de tipo general, los quelatos formados por la MGBPT son más intensos en color que los correspondientes quelatos de la BBPT y absorben a mayores longitudes de onda. Además, la MGBPT, al contrario que la BBPT y en común con la GBPT, no da reacciones coloreadas con los iones Fe(II) y Fe(III), a ningún valor de pH, a las concentraciones a las que se han efectuado los ensayos de reaccionabilidad. Con el plomo la MGBPT forma un precipitado rojo, probablemente debido a que el carácter reductor del reactivo lo reduce al estado elemental, mientras que la BBPT formaba con el Pb(II), en medio básico, un complejo de color amarillo.

Destacable por su novedad es la inclusión del In(III) en los estudios de reaccionabilidad puesto que no existen antecedentes, al menos hasta donde hemos podido averiguar, de determinaciones espectrofotométricas de In(III) (115) con reactivos del tipo tiosemicarbazonas.

En lo que sigue, se va a proceder a un estudio de las curvas absorbancia/pH y de las estequiometrias, calculadas por los métodos de las variaciones continuas y de la razón molar, de los sistemas considerados previamente en los estudios de reaccionabilidad.

Estudio de las curvas absorbancia/pH y de las estequiometrías de los complejos.-

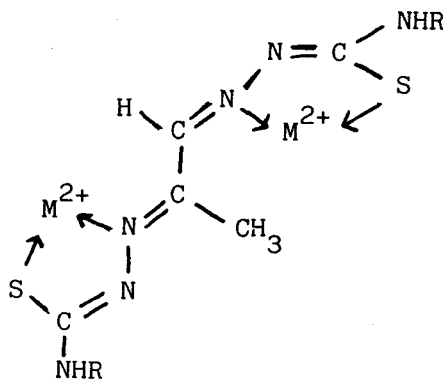
Las curvas absorbancia/pH para los complejos se han obtenido con el reactivo en exceso -como se corresponde con las condiciones en las que se proponen los procedimientos espectrofotométricos- y con el orden de adición siguiente: catión + reactivo + medio de pH; orden denominado algunas veces lógico, aunque en una determinación interesa, como es de suponer, desarrollar la coloración al pH más bajo posible compatible con la máxima formación del complejo. El orden de adición: catión + ácido + reactivo, se estudiará, en su caso, en las determinaciones espectrofotométricas que se propondrán en los Capítulos V y VI. Las medidas se han realizado frente a un blanco de solvente, dada la dificultad y el tiempo necesario para poner el pH del blanco y de la muestra al mismo valor, lo que obligaría a preparar una de las muestras en un vaso de precipitado de 50 ml y a ajustar cuidadosamente su pH bajo el pH-metro. Generalmente, las medidas se efectúan a longitudes de onda a las que la absorción del blanco es mínima, salvo excepciones.

Se han aplicado los métodos de las variaciones continuas y de la razón molar con objeto de tratar de averiguar la relación en que se combinan los iones metálicos y la MGBPT al pH resultante de mezclar soluciones puras de ión metálico y de MGBPT (pH ~ 7). Ambos estudios (de pH y de estructura), se han realizado a varias longitudes de onda con objeto de averiguar si se encuentran presentes más de un complejo en solución a los valores de pH considerados.

La curvatura de las representaciones de las variaciones continuas y de la razón molar es casi nula en las representaciones, lo que indica que las reacciones son esencialmente completas cuando se mezclan cantidades estequiométricas de ión metálico y de MGBPT. En lo que sigue, se hace un breve comentario a los resultados obtenidos.

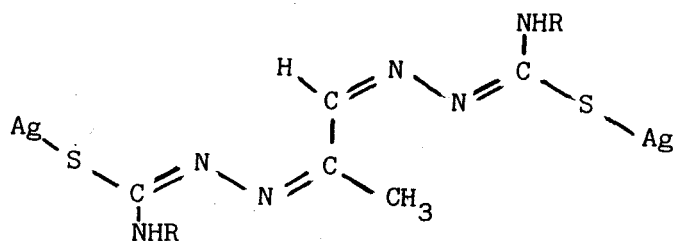
En el rango de pH estudiado y en exceso de reactivo todos los cationes estudiados, a excepción del Bi(III) y al parecer del Co(II), forman un único complejo. La forma de las curvas en el caso de algunos sistemas (Zn, Cd...) en la región alcalina del espectro se debe a la absorbancia del reactivo, que se incrementa drásticamente a partir de pH ~ 9 como consecuencia de la desprotonación del grupo tiocarbonilo a tiol.

Sin embargo, y en el caso de algunos cationes, dependiendo de si el ion metálico o el reactivo se encuentran en exceso, se forman especies diferentes. Así se advierte en el caso de los sistemas Pd(II)-MGBPT y Hg(II)-MGBPT, donde, junto a la formación de los complejos 1:1, se advierte, en la representación según el método de la razón molar, la presencia de sendos complejos 2:1 ion metálico:reactivo. Hasta cierto punto esto es esperable puesto que el Pd(II) y el Hg(II) reaccionan con las monotiosemicarbazonas en la relación 1:1, y la MGBPT es un reactivo difuncional. El método de las variaciones continuas corrobora la presencia del complejo 2:1 ión metálico:reactivo en el caso del Hg(II), pero este método falla en la detección de este complejo en el caso del paladio dada la insolubilidad del mismo que precipita por tanto en el seno de la disolución. La asignación de cualquier estructura a estos complejos 2:1 en base a los datos descritos es extremadamente especulativa. No obstante, una estructura posible podría ser la que se observa en el esquema siguiente:



esto explica el que no se extraigan estas especies en solventes orgánicos pero no la insolubilidad del complejo de paladio. Se han descrito estructuras de tipo polimérico para complejos de Cu(I)-tiosemicarbazonas (178).

En el caso de la plata se advierte, en cambio, la formación de un solo complejo 2:1, aunque en este caso el enlace se produce posiblemente a través de los átomos de azufre, como se muestra a continuación:



En el caso del cobre, que forma un complejo 1:1 con la MGBPT, no se ha observado la formación de un complejo 2:1 en exceso de cobre, lo contrario de lo que ocurre con un reactivo análogo, la biacetil bis (4-fenil-3-tiosemicarbazona) (BBPT), que también forma los complejos 2:1 con Hg(II) y Pd(II). La reacción Ag(I)-BBPT no ha sido estudiada. Sin embargo, la glioxal ditiosemicarbazona (80) y la glioxal bis (4-fenil-3-tiosemicarbazona) (5), reactivos también pertenecientes a la misma familia, forman el complejo 2:1 con Ag(I).

De los demás cationes estudiados, Zn(II) y Ni(II) dan razones estequiométricas próximas a 1:1, por ambos métodos -variaciones continuas y razón molar-. El Cd(II) da, en cambio, una estequiometría próxima a 1:1 por el método de la razón molar, mientras que por el método de las variaciones continuas se obtiene una estequiometría intermedia entre la 1:1 y 1:2. El Cd(II) con la BBPT daba un complejo 1:1 en medio acético/acetato y otro 1:2 en medio amoniacal/cloruro amónico.

El Bi(III) da, con la MGBPT, un quelato de estequiometría 2:3 ión metálico:reactivo, por el método de la razón molar, mientras que los resultados obtenidos por el método de las variaciones continuas no son concordantes, indicando, a ciertas longitudes de onda la existencia incluso de un complejo 1:3. (La BBPT originaba con Bi(III) un complejo amarillo en medio acético de estequiometría 1:1 y al menos otro naranja en medio neutro y básico de estequiometría 1:2).

Los resultados obtenidos con el Co(II) son, en cambio, más concluyentes. Este ión forma un complejo de estequiometría 1:2 con la MGBPT según indica el método de la razón molar, obteniéndose también una relación estequiométrica próxima a 1:2 por el método de las variaciones continuas.

El complejo de Bi(III) se destruye a pH inferiores a 1,5 (en exceso de reactivo), mientras que la absorbancia del complejo de Co(II),

aunque disminuye, parece estabilizarse de nuevo en medio ácido.

Las curvas absorbancia/pH de los complejos estudiados están representadas en las Figuras 49-57 y asimismo en las Figuras 58-66 se recogen las estequiometrías -por los métodos de la razón molar y de las variaciones continuas- de los sistemas ión metálico:MGBPT estudiados; mostrándose además (Figuras 67-74) los espectros de absorción obtenidos al aplicar el método de las variaciones continuas a algunos de los complejos obtenidos. En la Tabla 47 se resumen las características espectrofotométricas de los distintos quelatos.

Realmente la elección de uno de los sistemas anteriores para realizar un posterior y detallado estudio es difícil. Hemos descartado en principio, para esta Memoria el estudio de los sistemas Cu(II):MGBPT y Pd(II):MGBPT porque en una Memoria paralela (5) estos sistemas han sido estudiados con gran detalle y estudios preliminares han confirmado que las reacciones -aunque apropiadas- parecen ser algo inferiores a las anteriormente mencionadas.

Por otra parte, las reacciones que dan los iones Co(II) y Ni(II), aunque sensibles y selectivas- han sido descartadas también, en principio, porque estos iones han sido estudiados numerosas veces con reactivos de tipo tiosemicarbazonas y además disponen de buenos y numerosos reactivos para su determinación. Se ha dejado a un lado también la reacción entre el Bi(III) y la MGBPT, aunque su estudio hubiera resultado interesante desde un punto de vista teórico.

Se ha elegido, en cambio, el sistema Zn(II):MGBPT, aunque de escasa selectividad, debido a su elevada sensibilidad. Esta reacción es interferida, en principio, por los iones Cu(II), Cd(II), Bi(III), Co(II), Ni(II) y otros, pero con vistas a la determinación de Zn(II) en agua de bebida la presencia de los cuatro últimos mencionados es nula y el Cu(II), aunque presente, puede, en caso de no eliminarse su interferencia mediante agentes enmascarantes, bien extraerse previamente a pH más ácido o bien proceder a una resolución simultánea de mezclas de zinc y cobre operando a dos longitudes de onda diferentes tal como se ha hecho con la biacetil bis (4-fenil-3-tiosemicarbazona)(179). Como sea, el número de reactivos espectrofotométricos propuestos en la determinación de zinc es escaso y la mayoría de ellos están sujetos también a la in-

terferencia de numerosos cationes metálicos, por lo que se procede casi siempre a una separación previa. Estos hechos anteriormente mencionados, junto al pequeño número de determinaciones de zinc puestas a punto con reactivos de tipo tiosemicarbazonas, nos han animado a proceder a su estudio.

El otro sistema ión metálico:MGBPT que estudiamos -en primer lugar, en el Capítulo que sigue- es el del In(III):MGBPT. Como hemos mencionado anteriormente, no se conocen antecedentes de determinaciones espectrofotométricas clásicas de In(III) con reactivos de tipo tiosemicarbazonas. Llama la atención el hecho de que no se han estudiado en este Capítulo ni las curvas absorbancia/pH ni las estequiometrías de dicho sistema. La razón es que vamos a proceder en el Capítulo que sigue a un estudio comparativo entre las reacciones coloreadas que origina el In(III) con la glioxal bis (4-fenil-3-tiosemicarbazona) (GBPT), metilglioxal bis (4-fenil-3-tiosemicarbazona) (MGBPT) y biacetil bis (4-fenil-3-tiosemicarbazona) (BBPT) y con objeto de no perder valor comparativo ni unidad en el tema a desarrollar, dichas experiencias se incluyen en el próximo Capítulo.

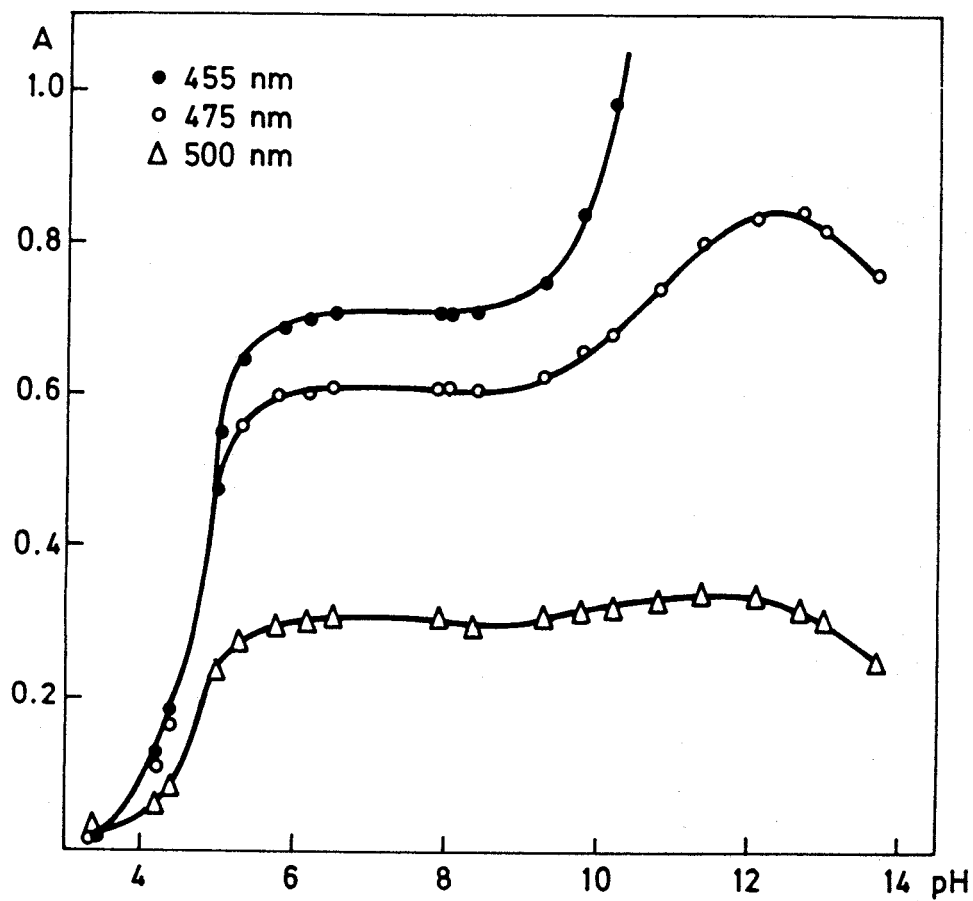


Figura 49.- Curva absorbancia-pH del complejo Zn(II):MGBPT.
 $|\text{Zn}|=2 \text{ ppm. } C_R=5,4 \times 10^{-4} \text{ M}$

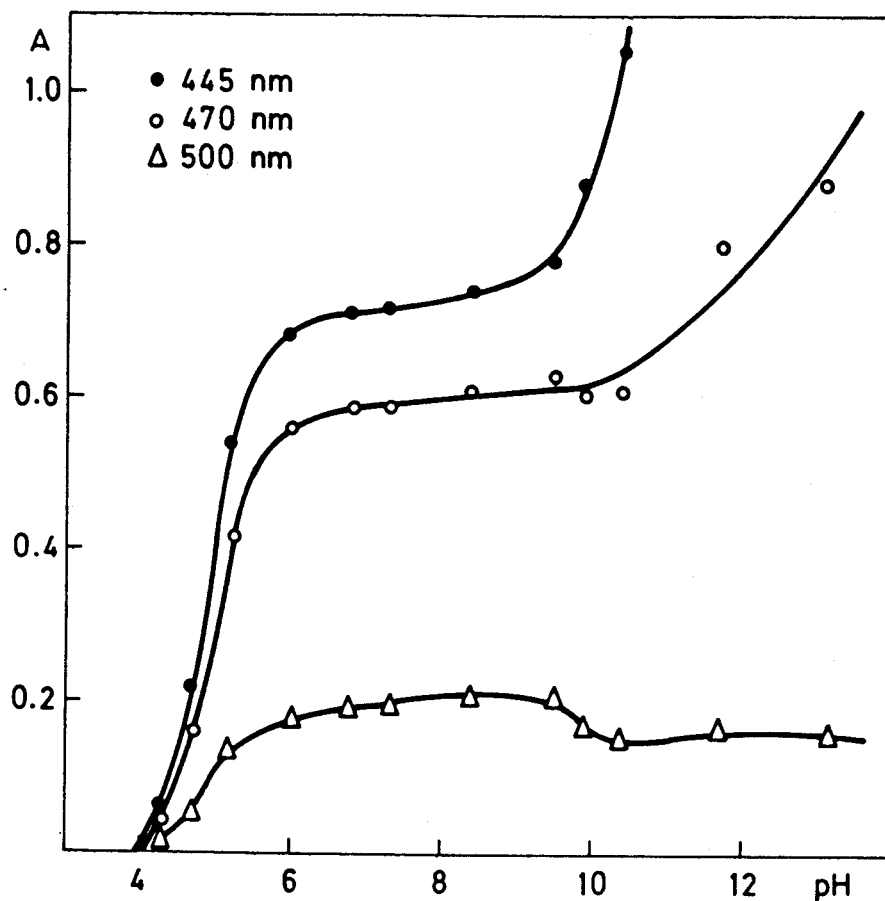


Figura 50.- Curva absorbancia-pH del complejo Cd(II):
MGBPT. $|\text{Cd}|=4$ ppm. $C_R=5,4 \times 10^{-4}$ M.

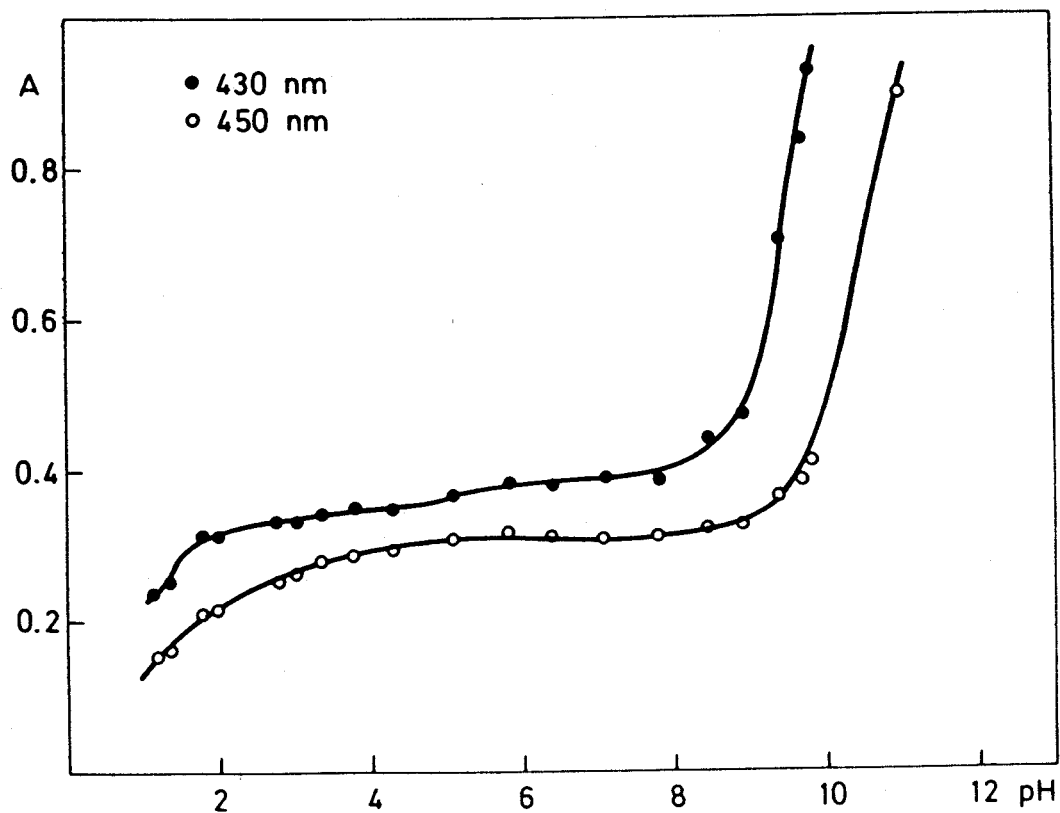


Figura 51.- Curva absorbancia-pH del complejo Hg(II):MGBPT.
 $|\text{Hg}|=4$ ppm. $C_R=5,4 \times 10^{-4}$ M.

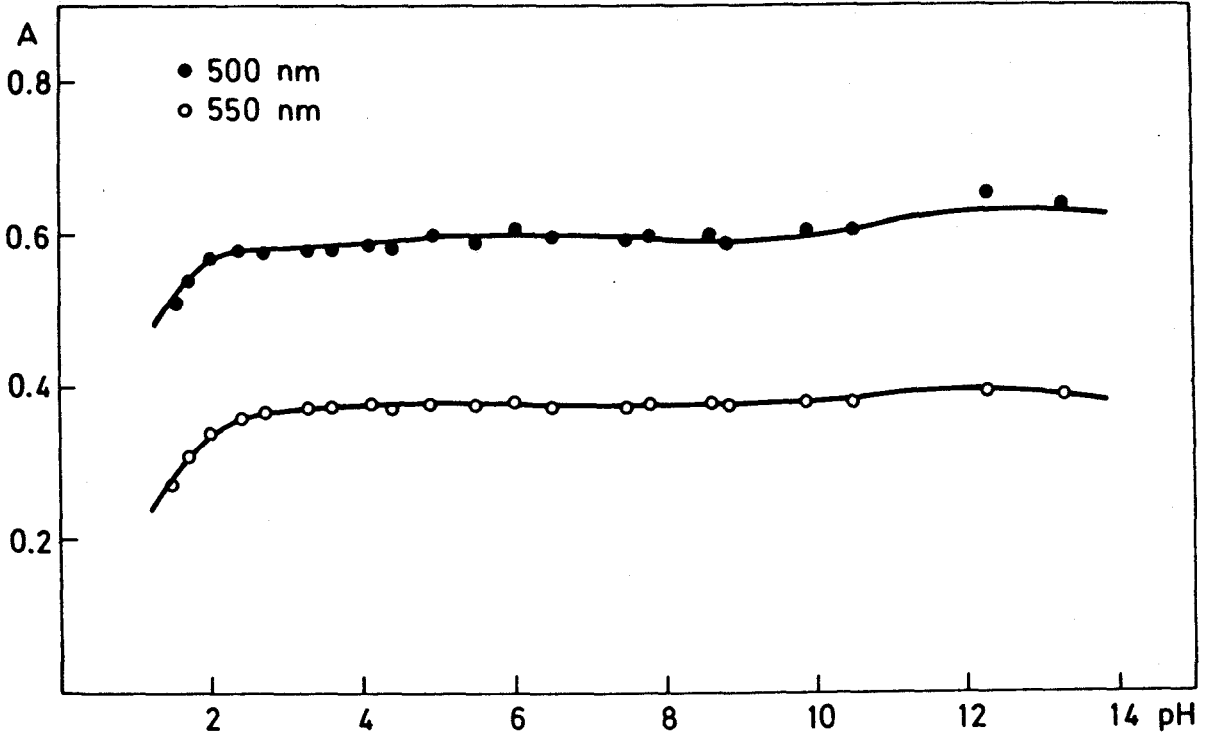


Figura 52.- Curva absorbancia-pH del complejo Cu(II):MGBPT. $|\text{Cu}|=3$ ppm.
 $C_R=5,4 \times 10^{-4}$ M.

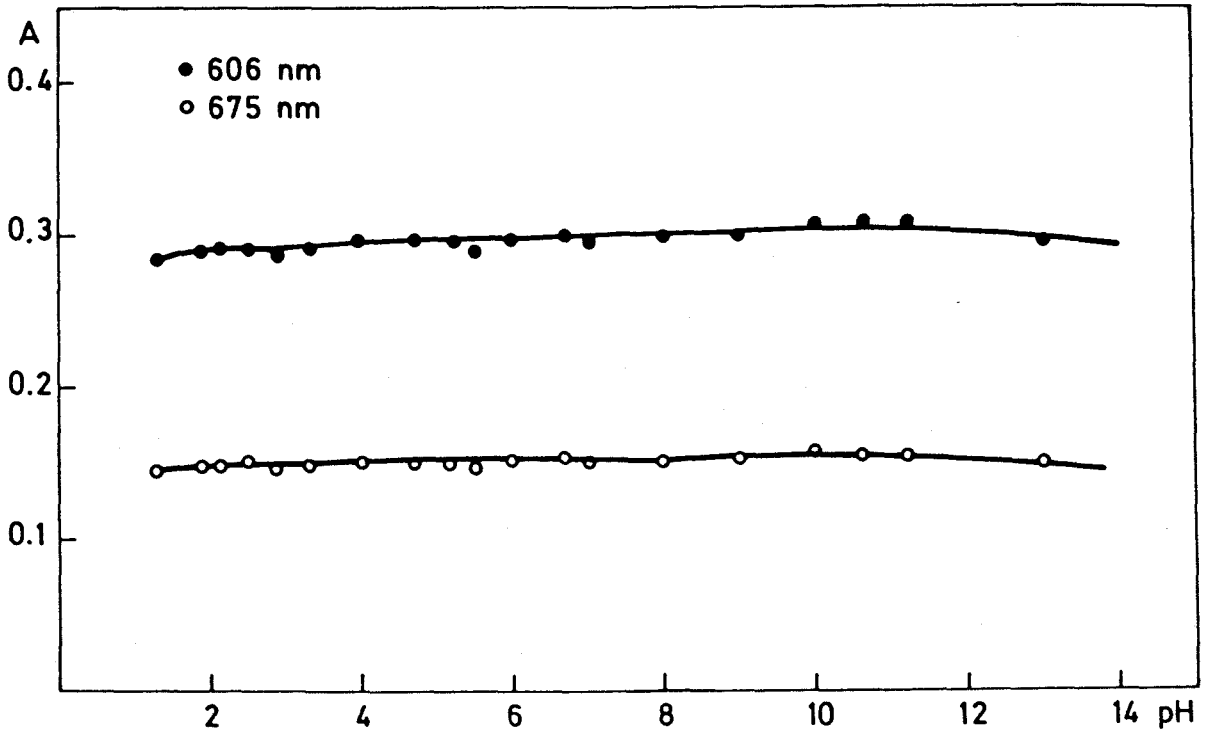


Figura 53.- Curva absorbancia-pH del complejo Pd(II):MGBPT. $|\text{Pd}|=10,21$ ppm
 $C_R=5,4 \times 10^{-4}$ M.

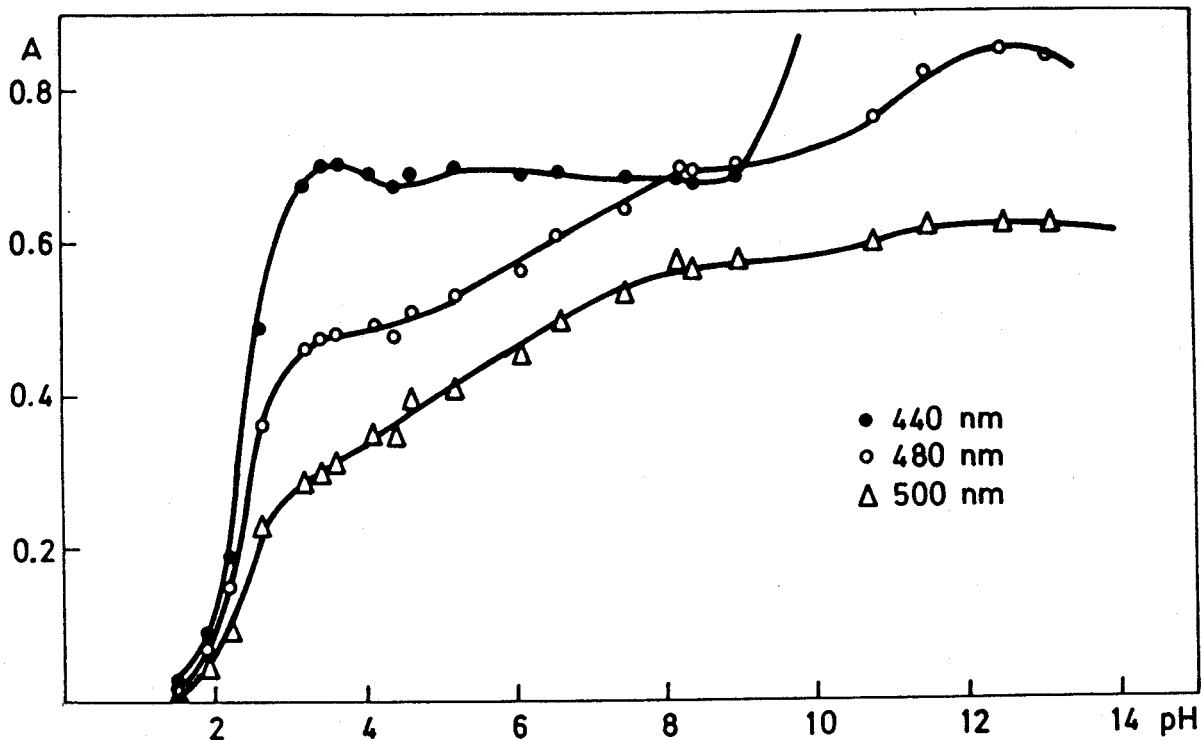


Figura 54.- Curva absorbancia-pH del complejo Bi(III):MGBPT. $|\text{Bi}|=4$ ppm. $C_R=5,4 \times 10^{-4}$ M.

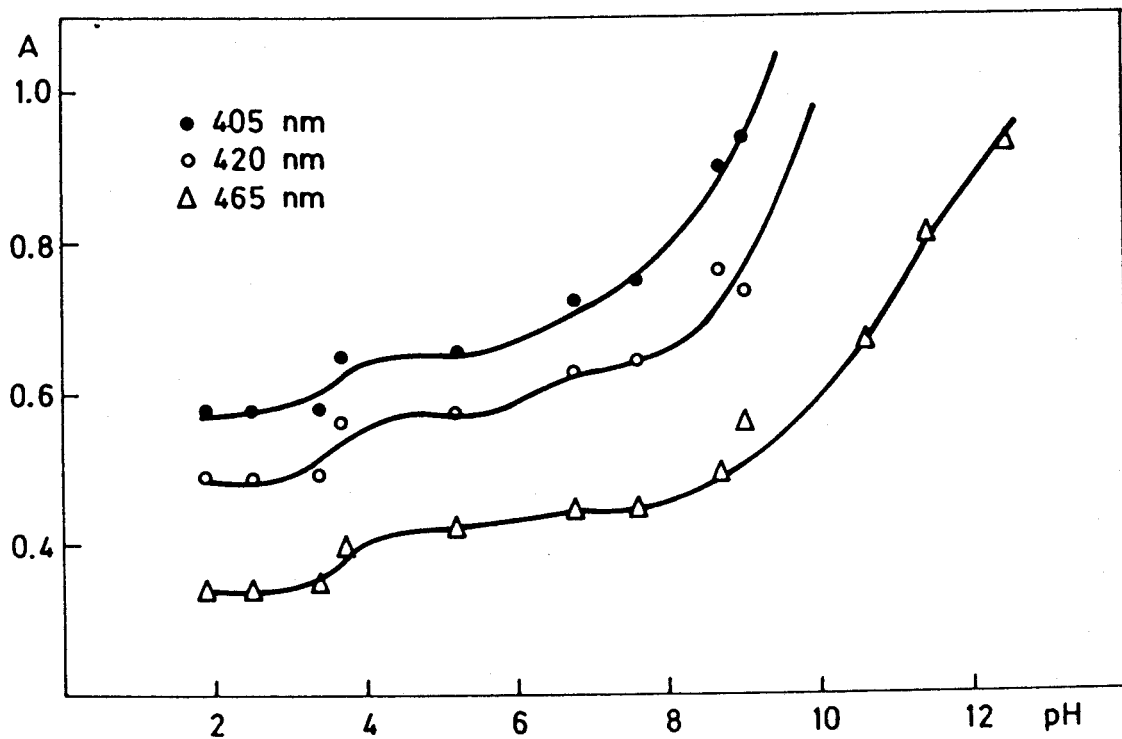


Figura 55.- Curva absorbancia-pH del complejo Co(II):MGBPT. $|\text{Co}|=2$ ppm. $C_R=5,4 \times 10^{-4}$ M.

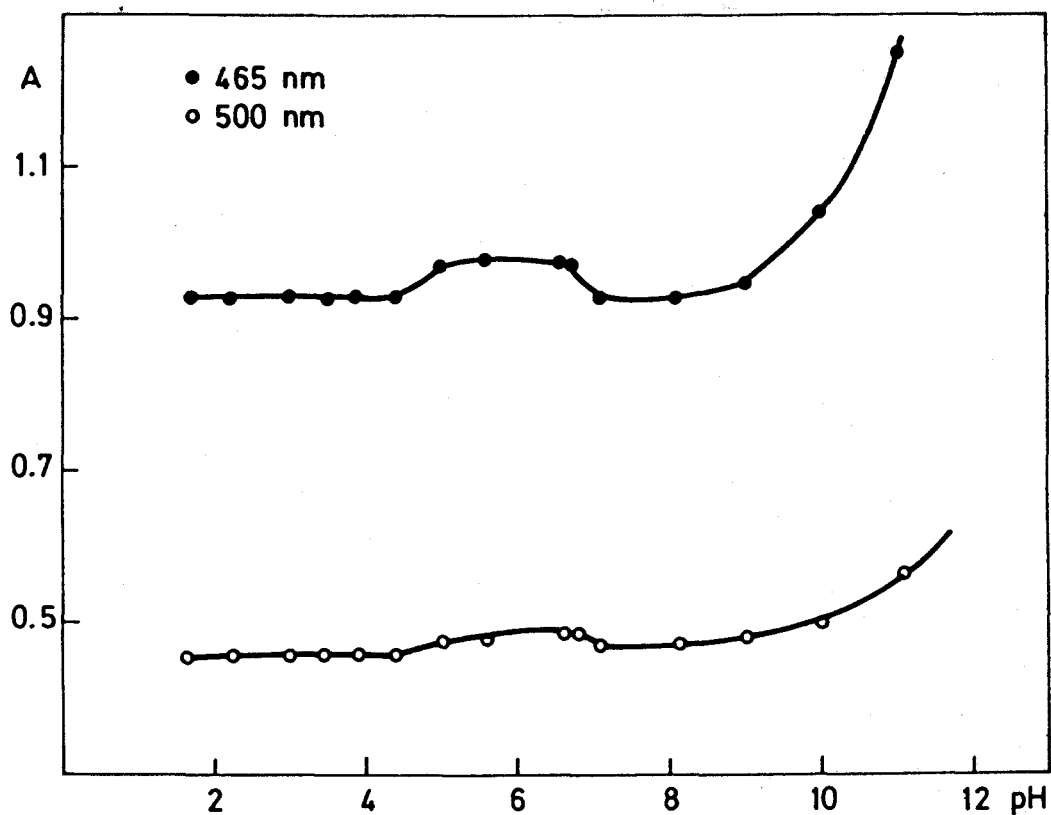


Figura 56.- Curva absorbancia-pH del complejo Ni(II):MGBPT.
 $|\text{Ni}|=2,5$ ppm. $C_R=5,4 \times 10^{-4}$ M.

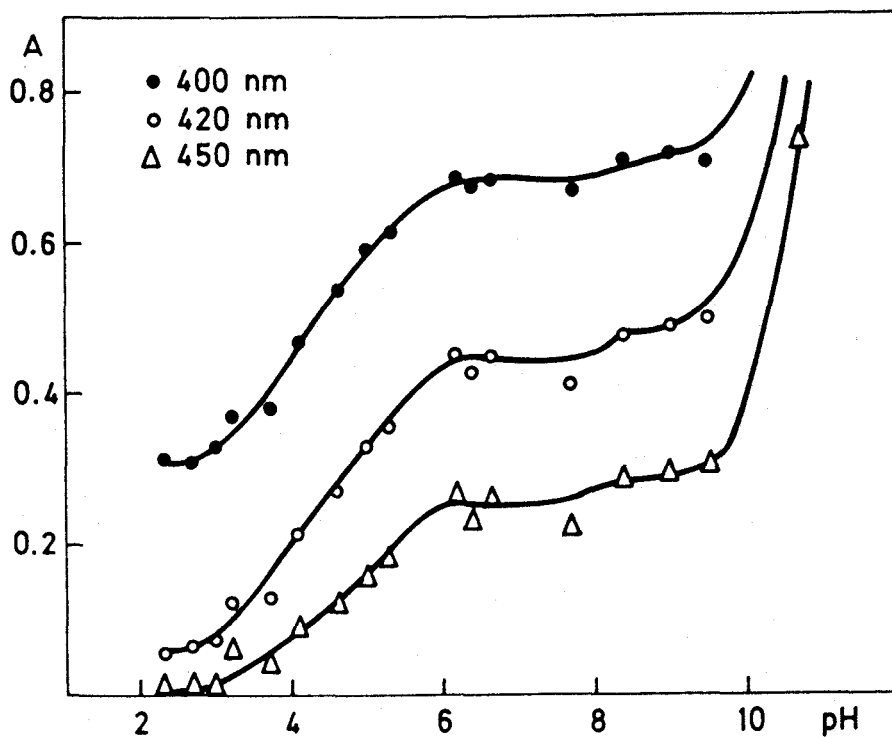


Figura 57.- Curva absorbancia-pH del complejo Ag(I):
 MGBPT. $|\text{Ag}|=3,2$ ppm. $C_R=5,4 \times 10^{-4}$ M.

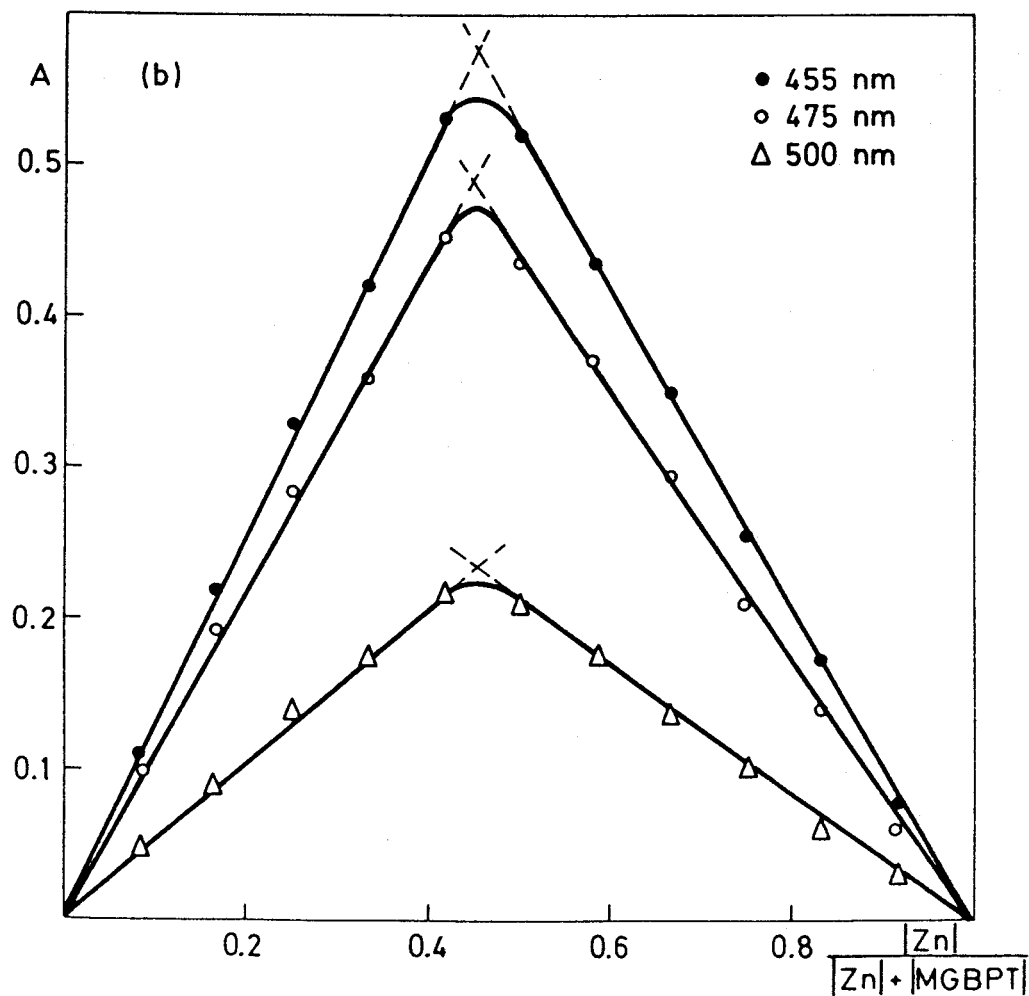
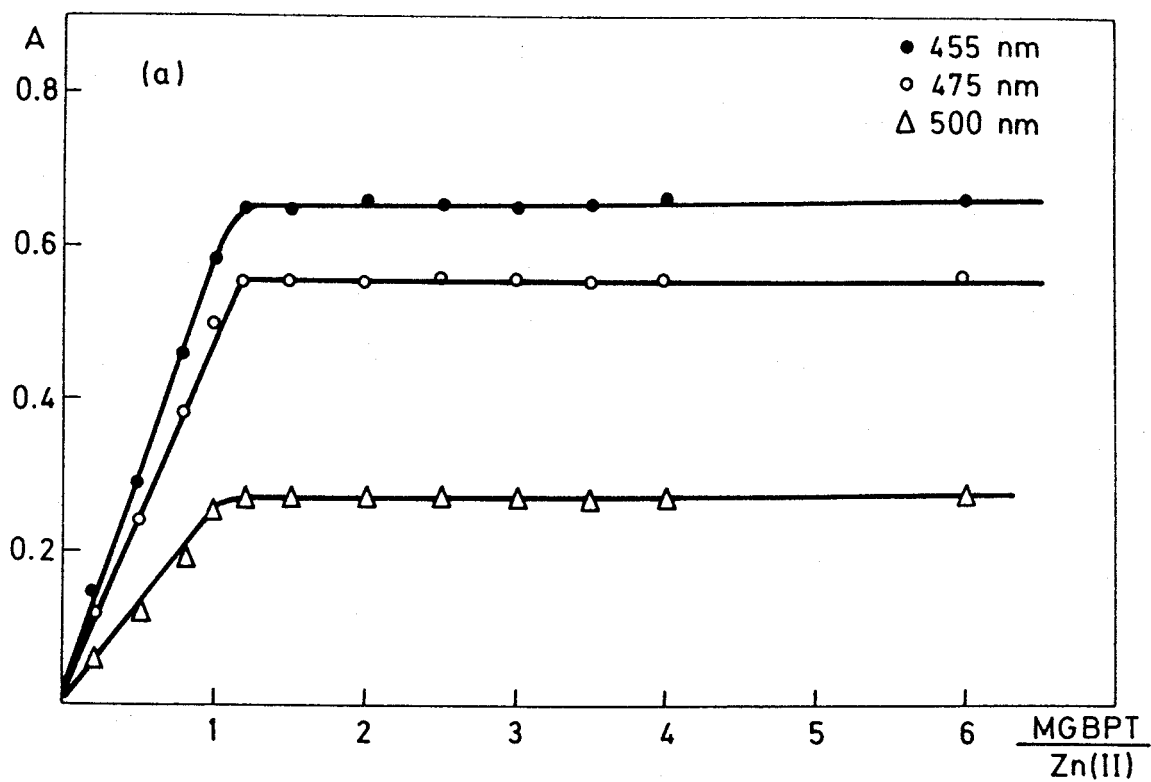


Figura 58.- Estequiometría del complejo Zn(II):MGBPT. (a) razón molar $[\text{Zn}] = 2 \text{ ppm.}$ (b) método de Job $[\text{Zn(II)} + \text{MGBPT}] = 6 \times 10^{-5} \text{ M.}$

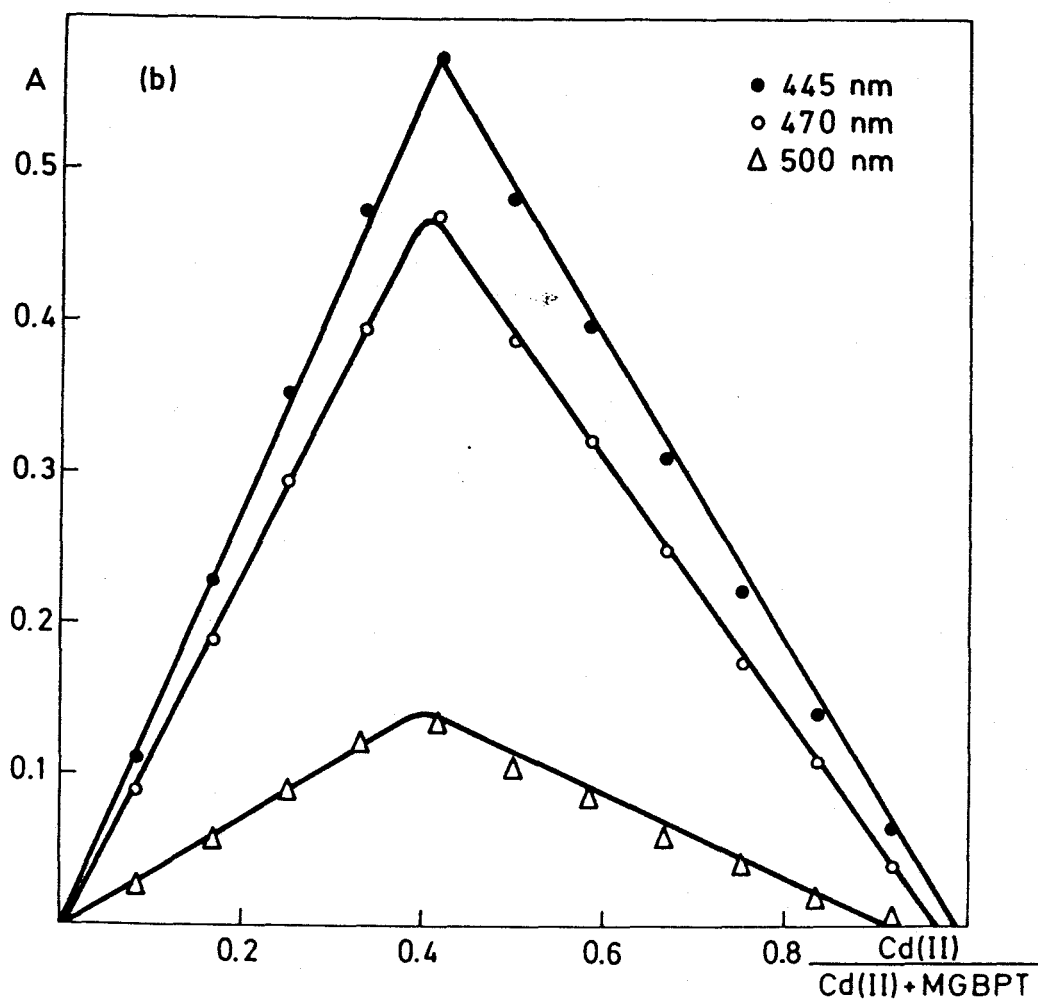
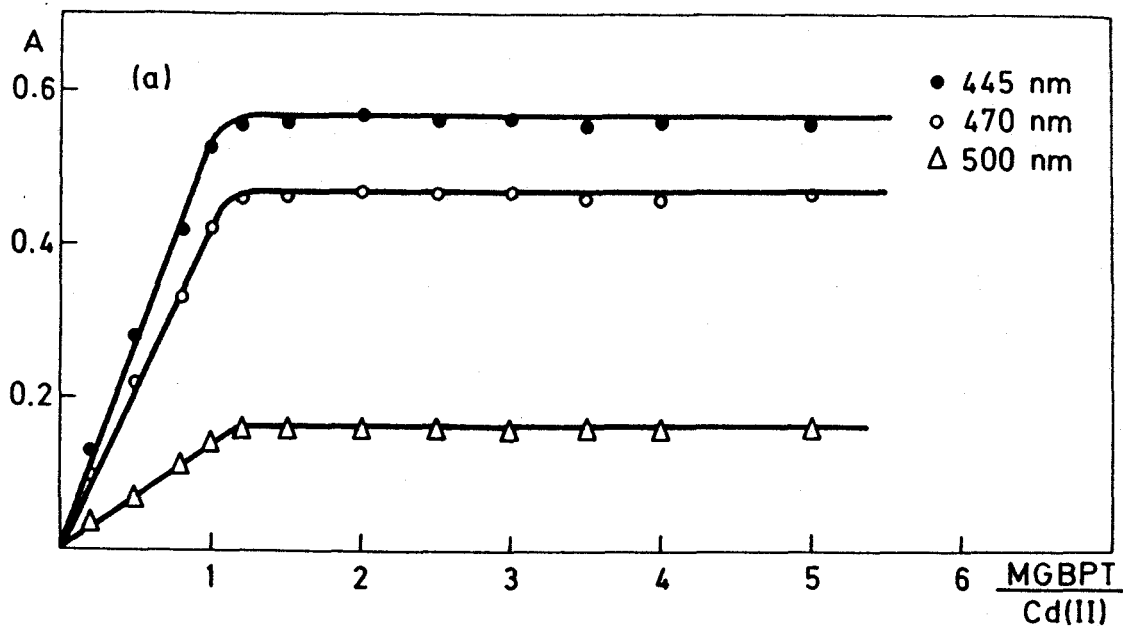


Figura 59.- Estequiometría del complejo Cd(II):MGBPT. (a) razón molar $|\text{Cd}|=3$ ppm. (b) método de Job $|\text{Cd(II)+MGBPT}|=5,4 \times 10^{-5}$ M.

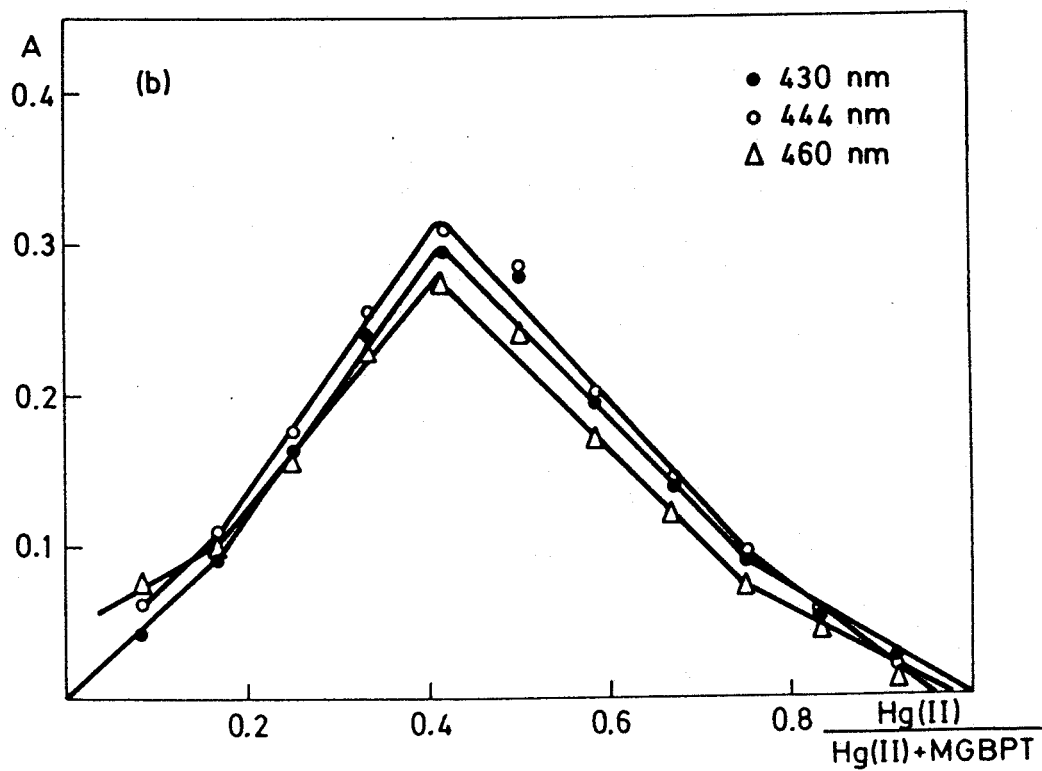
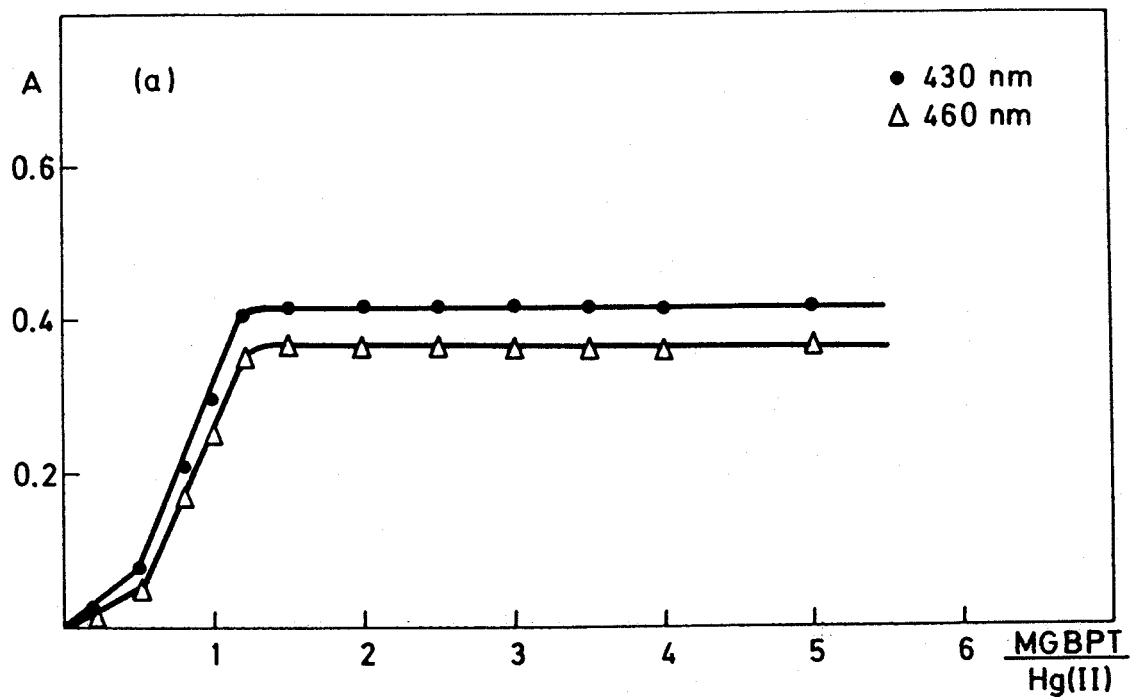


Figura 60.- Estequiometría del complejo Hg(II):MGBPT. (a) razón molar $[\text{Hg}] = 4,8 \text{ ppm}$. (b) método de Job $[\text{Hg(II)} + \text{MGBPT}] = 4,78 \times 10^{-5} \text{ M}$.

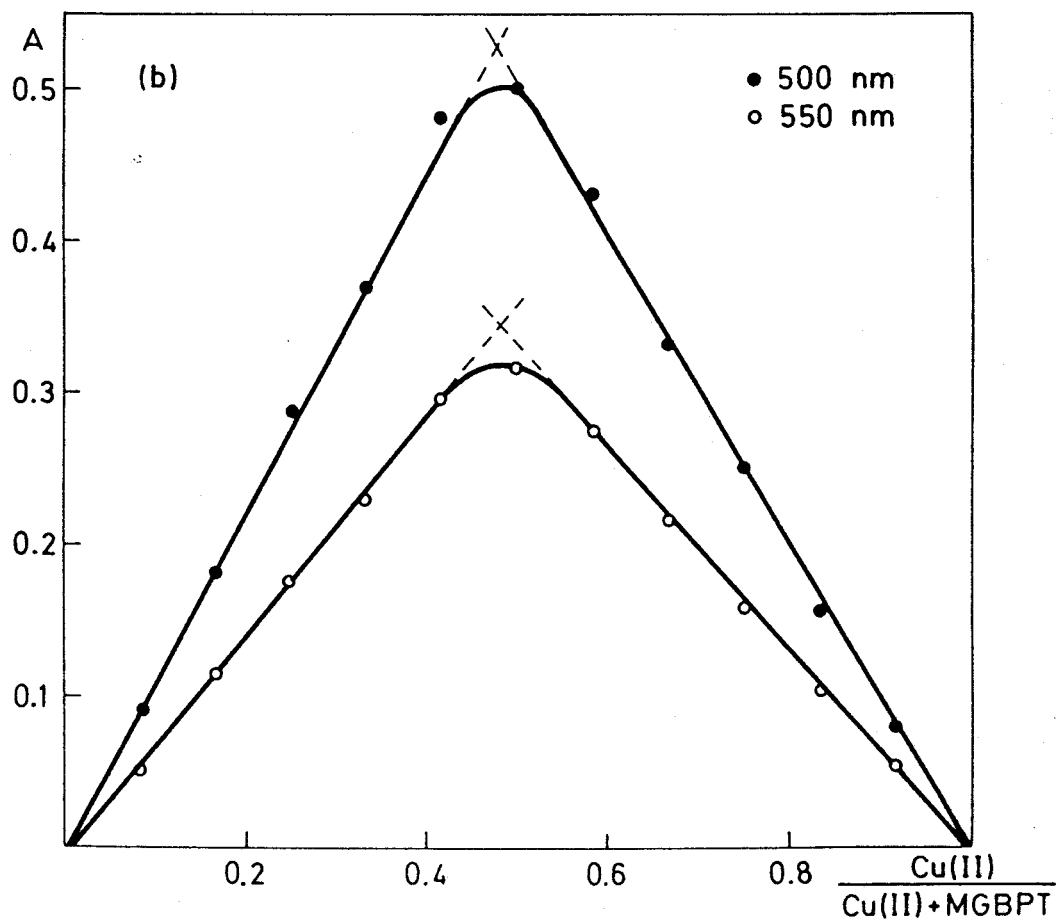
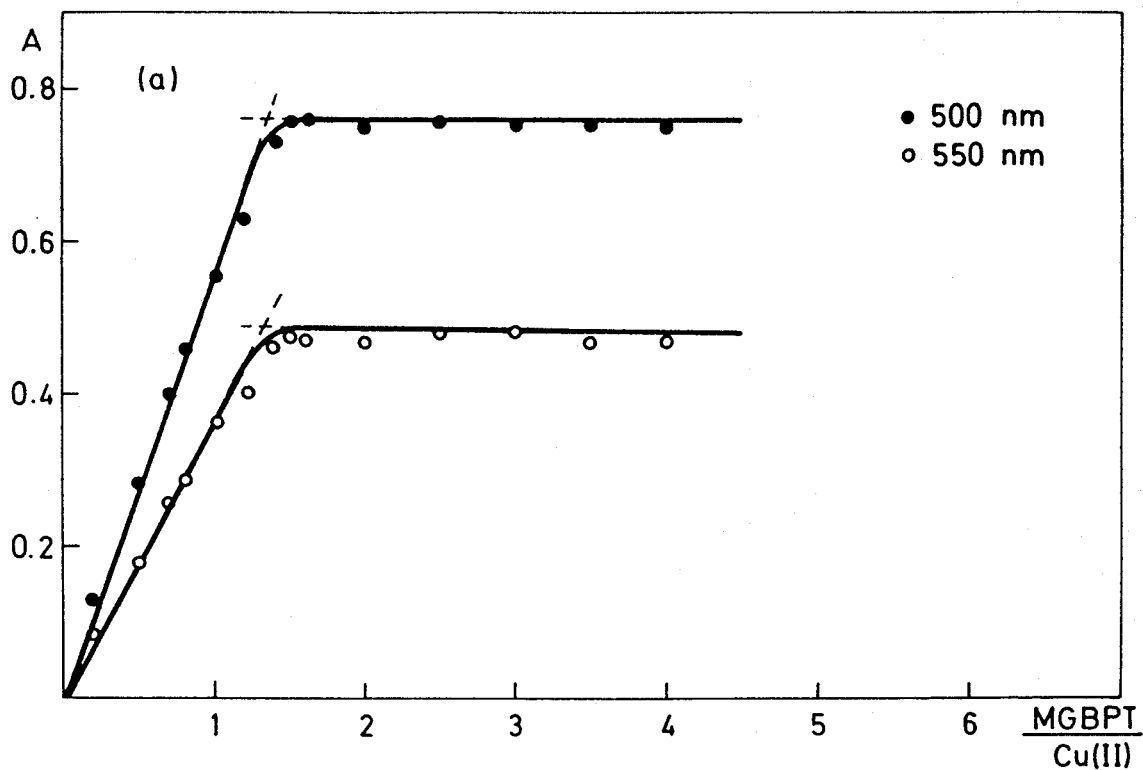


Figura 61.- Estequiometría del complejo Cu(II):MGBPT. (a) razón molar $[\text{Cu}] = 3 \text{ ppm}$. (b) método de Job $[\text{Cu(II)+MGBPT}] = 9,43 \times 10^{-5} \text{ M}$.

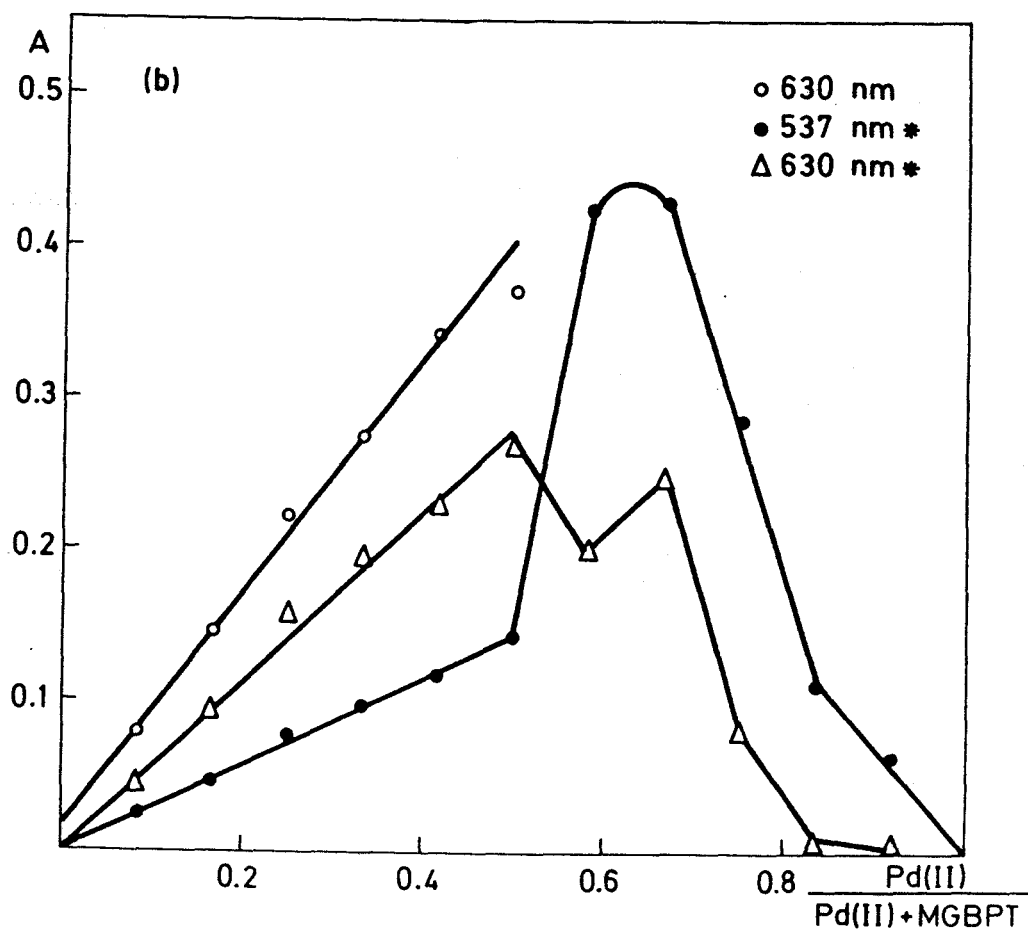
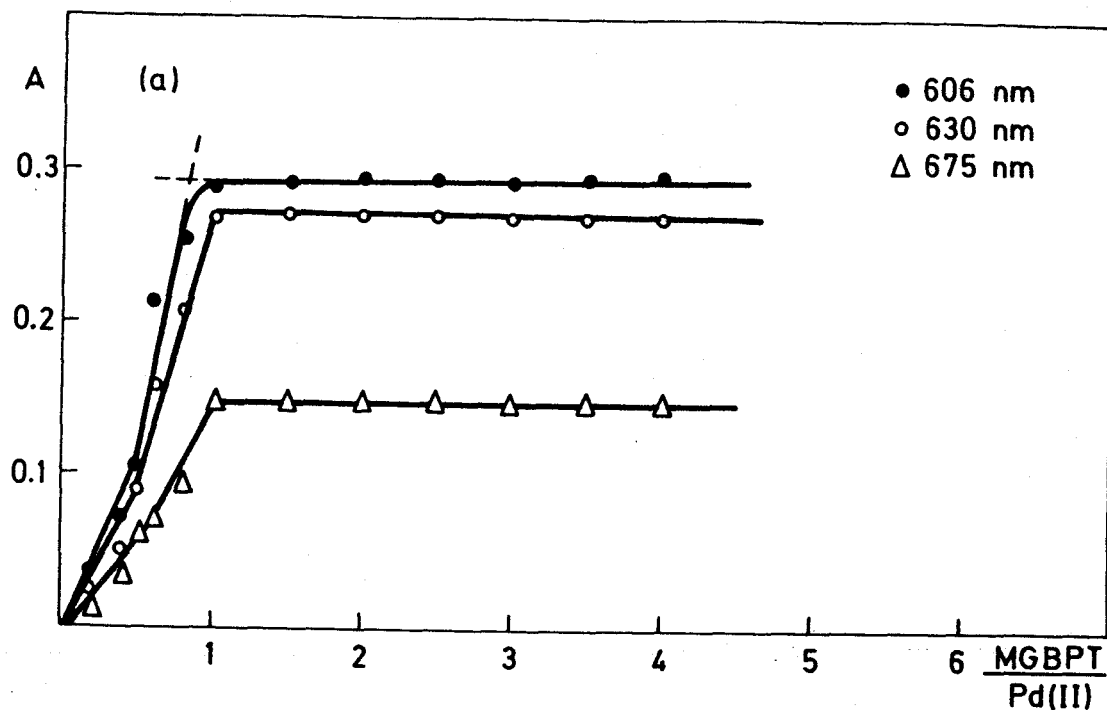


Figura 62.- Estequiometría del complejo Pd(II):MGBPT. (a) razón molar $|\text{Pd}|=10,21$ ppm. (b) método de Job $|\text{Pd(II)+MGBPT}|=2,88 \times 10^{-4}$ M. (*) extraídas con cloroformo.

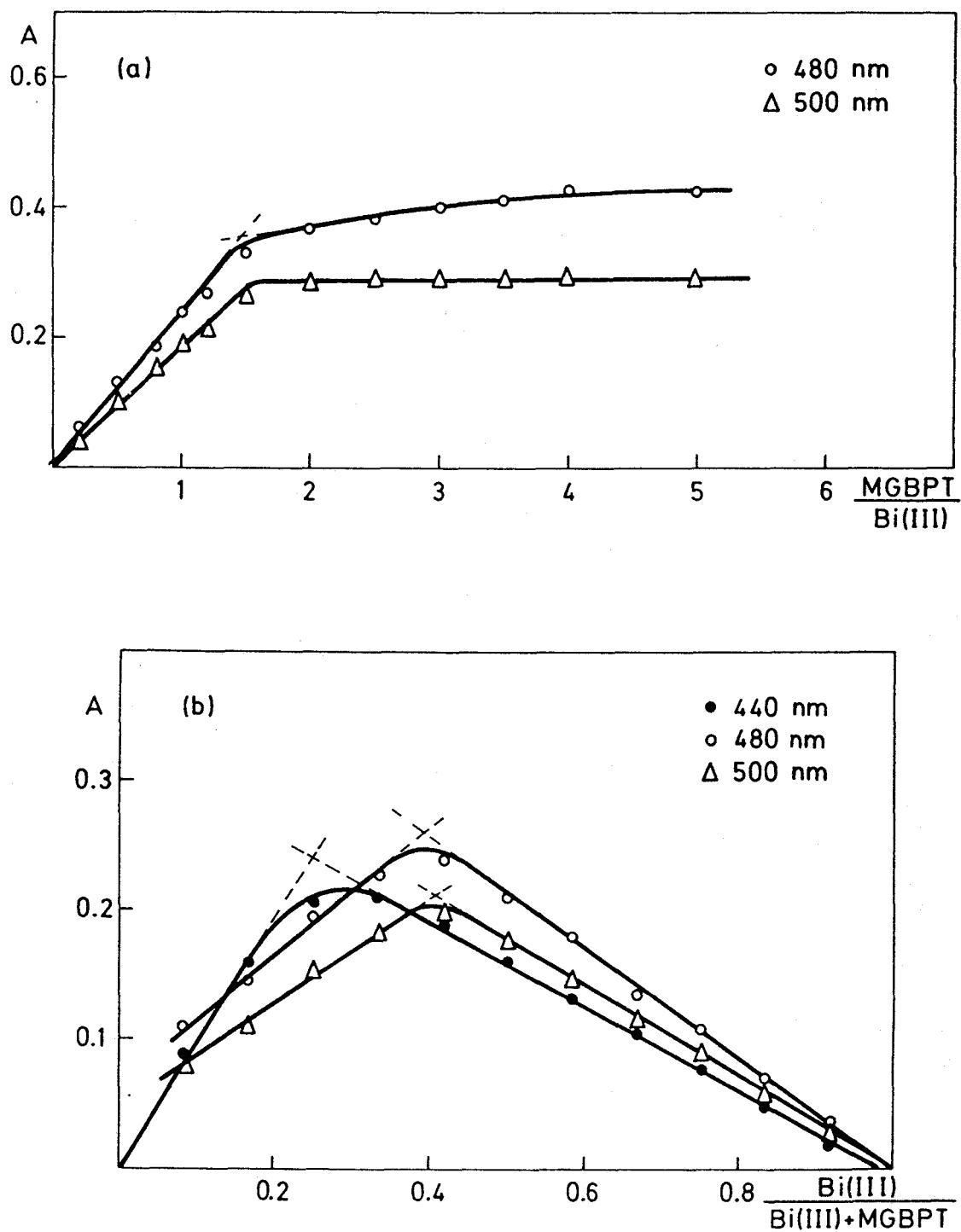


Figura 63.- Estequiometría del complejo Bi(III):MGBPT. (a) razón molar $|\text{Bi}|=4$ ppm. (b) método de Job $|\text{Bi(III)+MGBPT}|=3,84 \times 10^{-5}$ M.

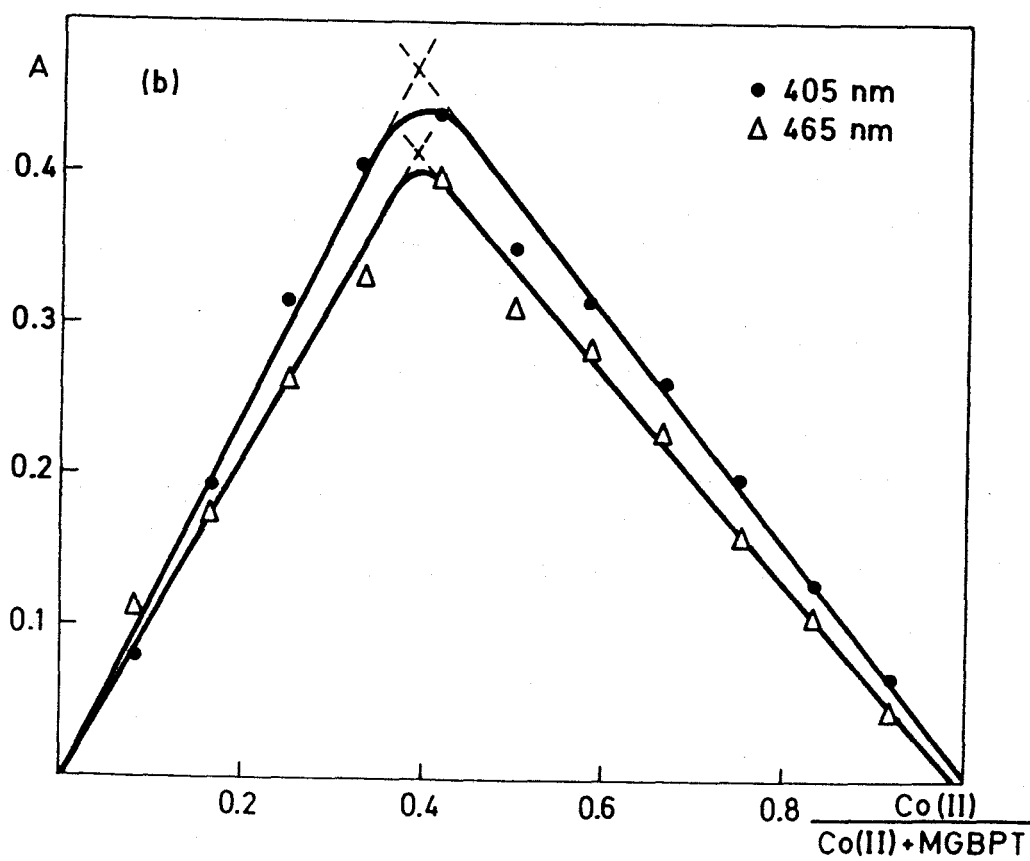
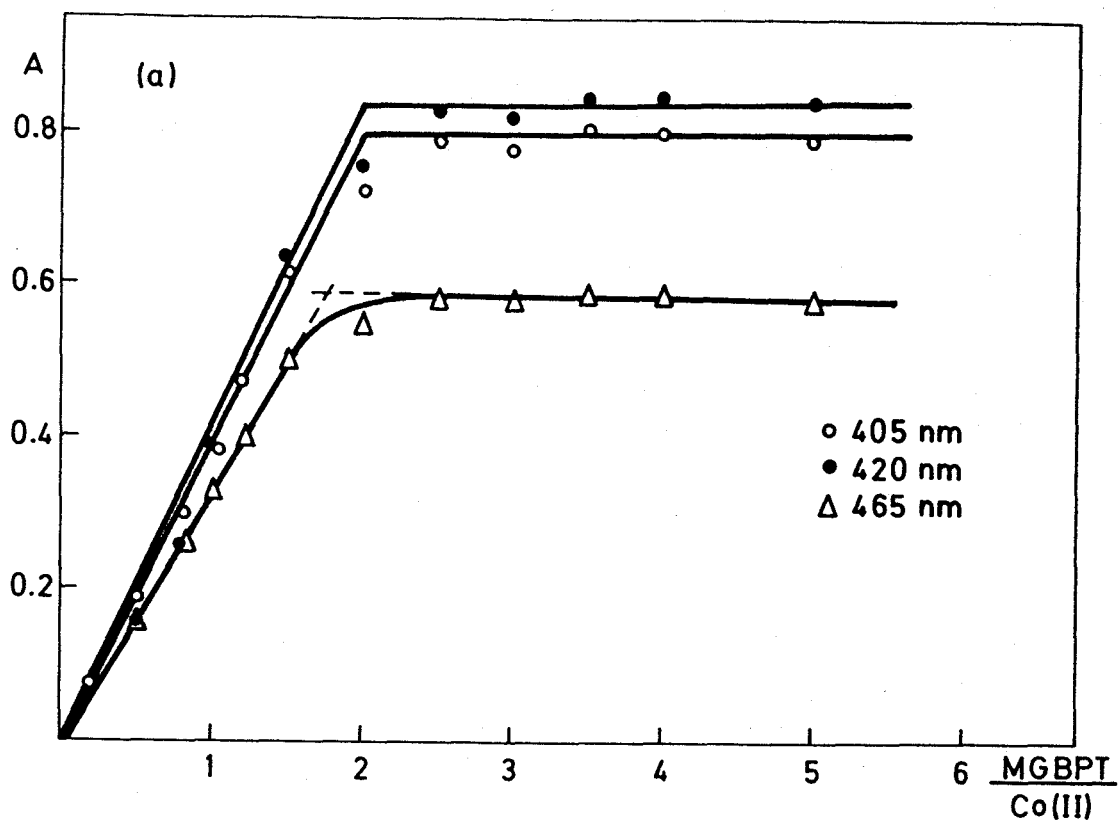


Figura 64.- Estequiometría del complejo Co(II):MGBPT. (a) razón molar $[\text{Co}]=2$ ppm. (b) método de Job $[\text{Co(II)+MGBPT}]=6,72 \times 10^{-5}$ M.

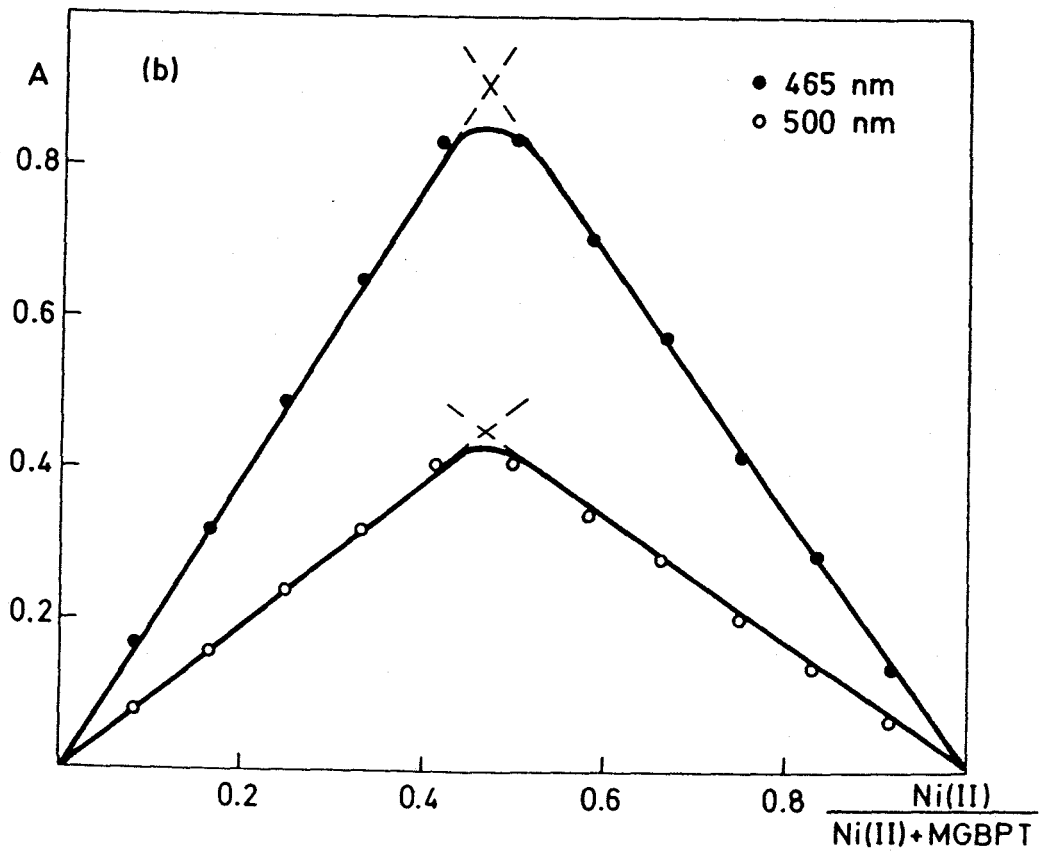
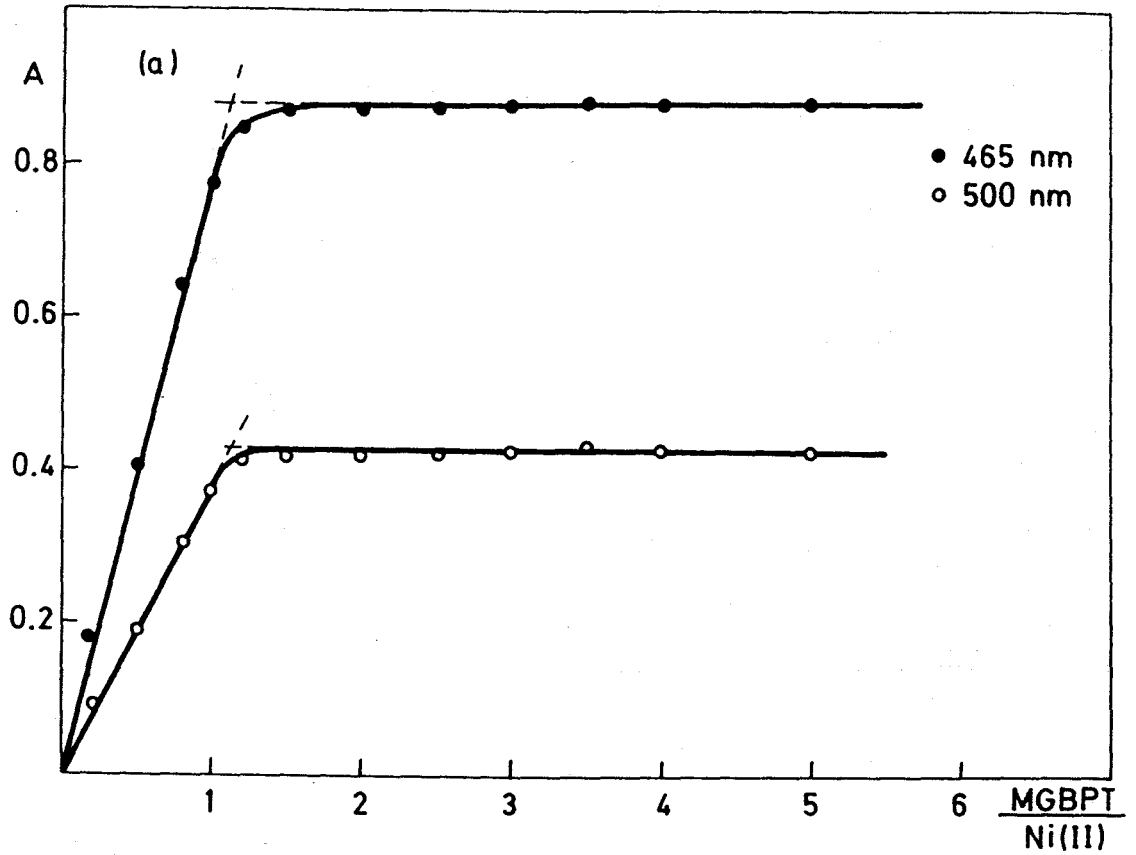


Figura 65.- Estequiometría del complejo Ni(II):MGBPT. (a) razón molar $[\text{Ni}] = 2$ ppm. (b) método de Job $[\text{Ni(II)} + \text{MGBPT}] = 8,4 \times 10^{-5}$ M.

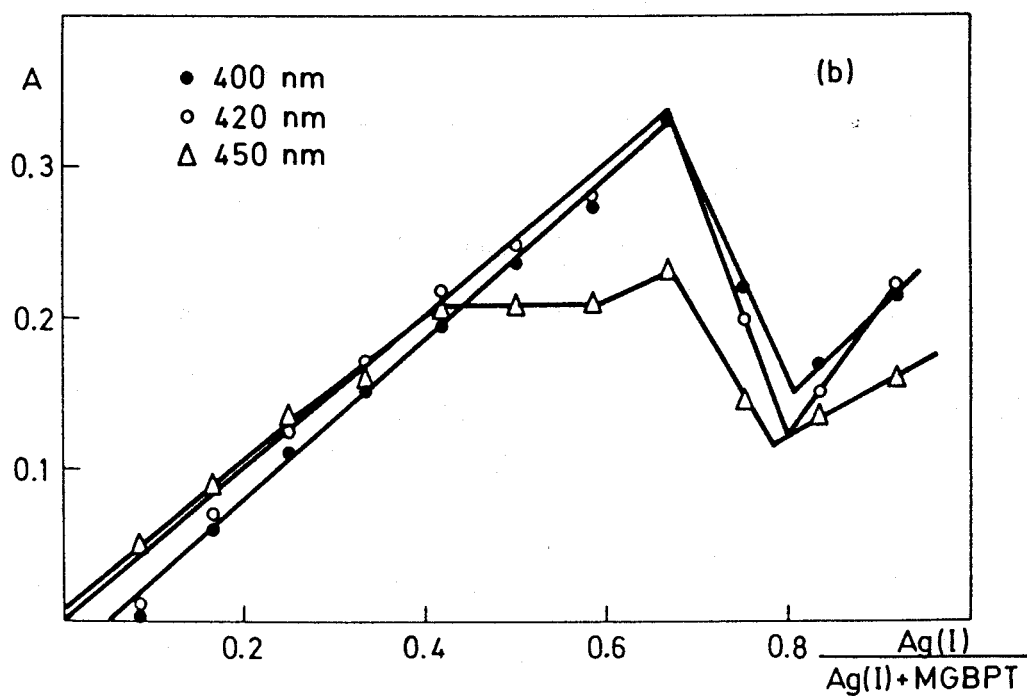
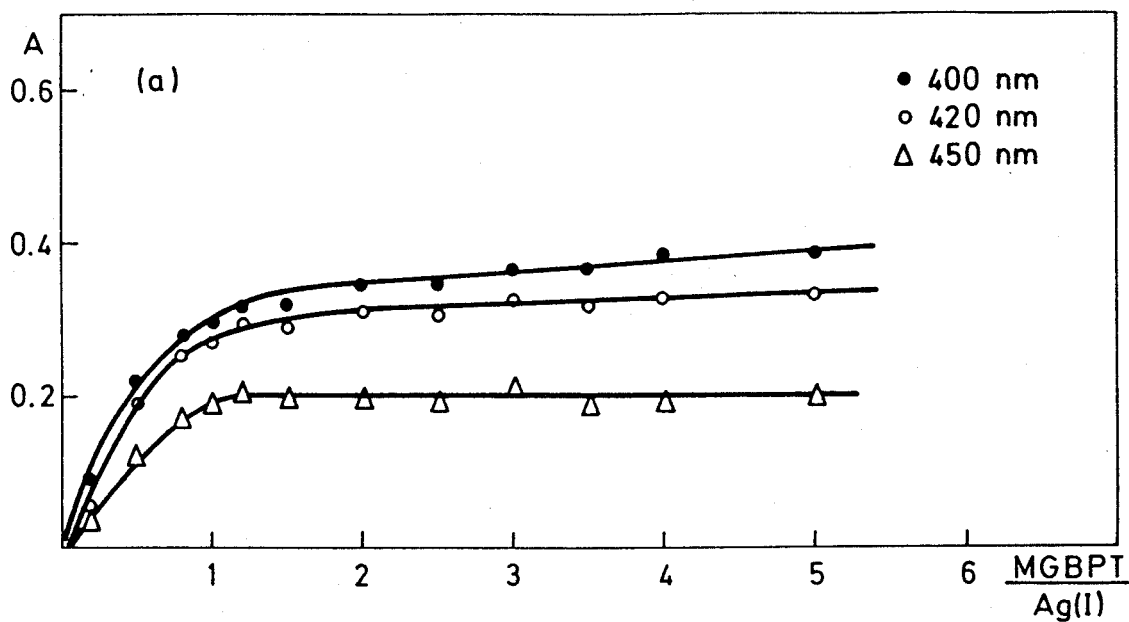


Figura 66.- Estequiometría del complejo Ag(I):MGBPT. (a) razón molar $|\text{Ag}|=3,2$ ppm. (b) método de Job $|\text{Ag(I)}+\text{MGBPT}|=5,54 \times 10^{-5}$ M.

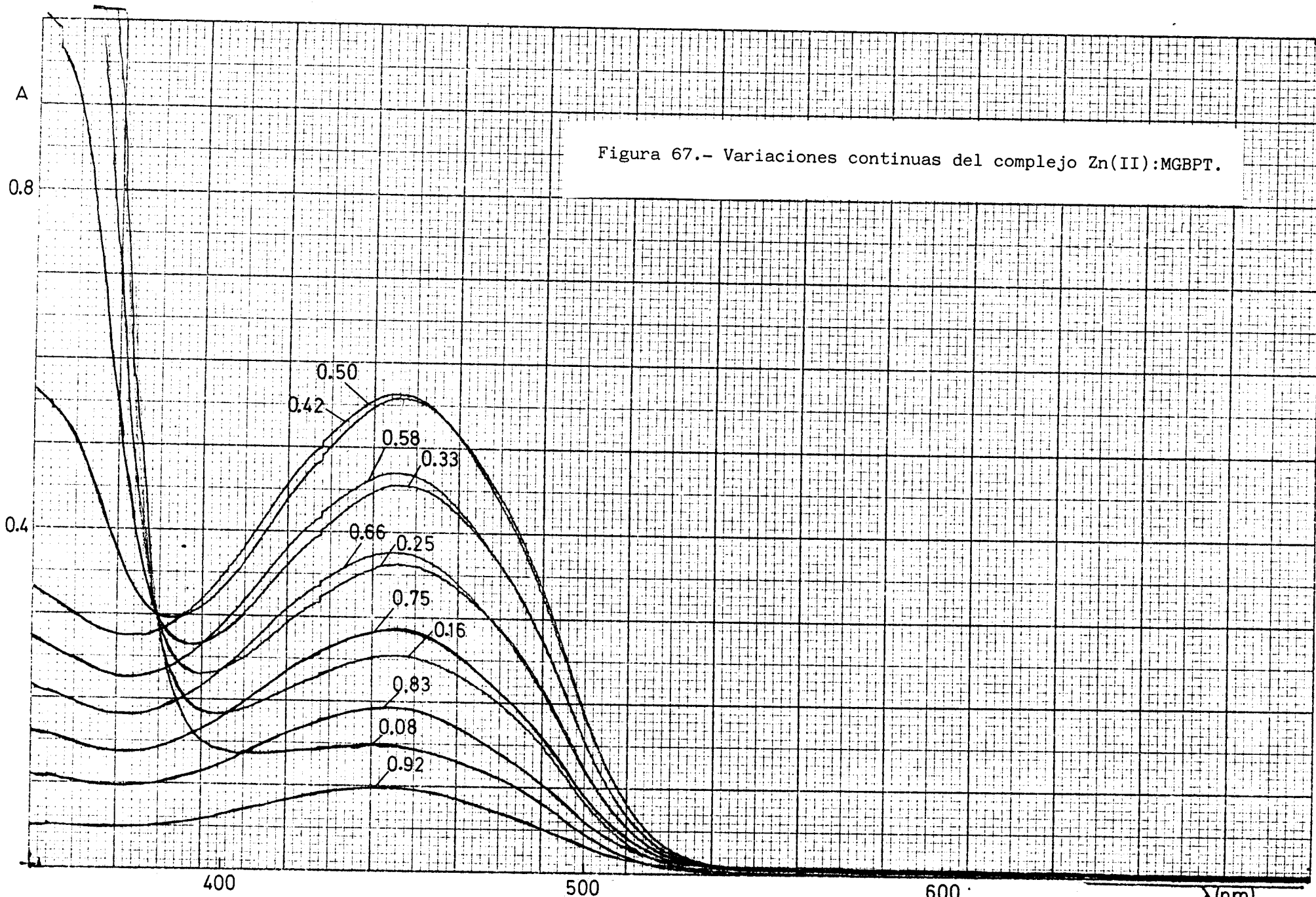


Figura 67.- Variaciones continuas del complejo Zn(II):MGBPT.

Figura 68.- Variaciones continuas del complejo Cd(II):MGBPT.

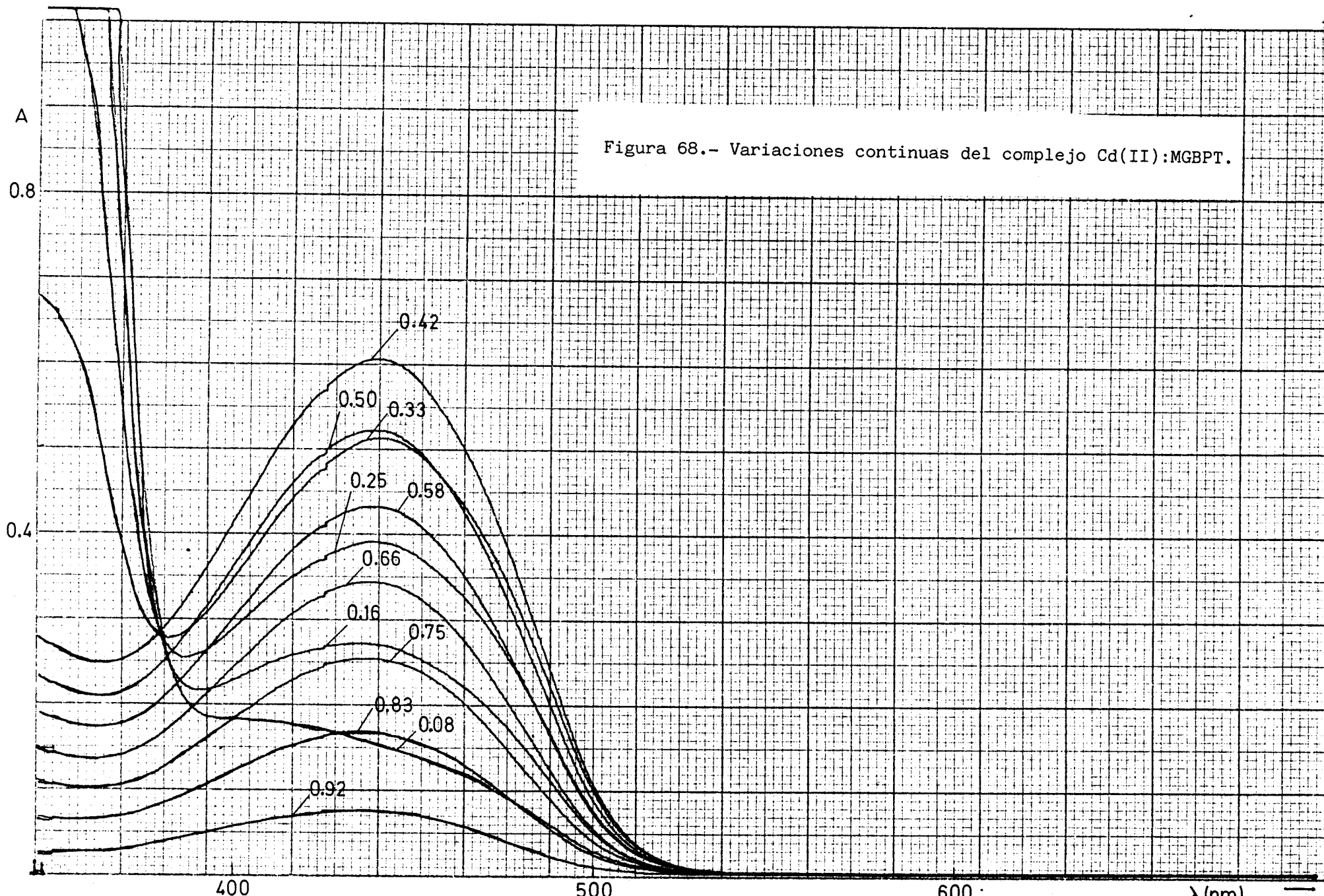


Figura 69.- Variaciones continuas del complejo Hg(II):MGBPT.

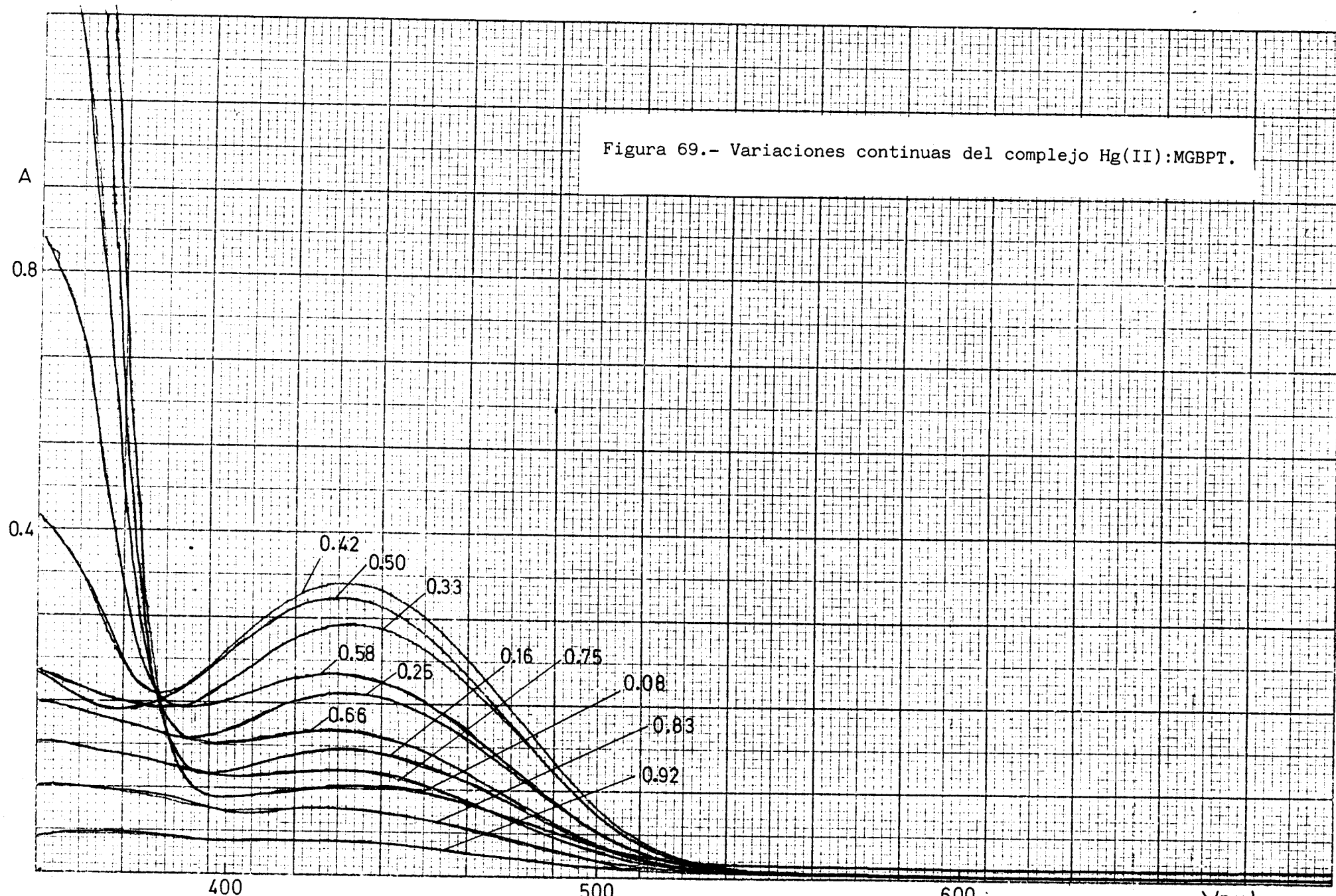
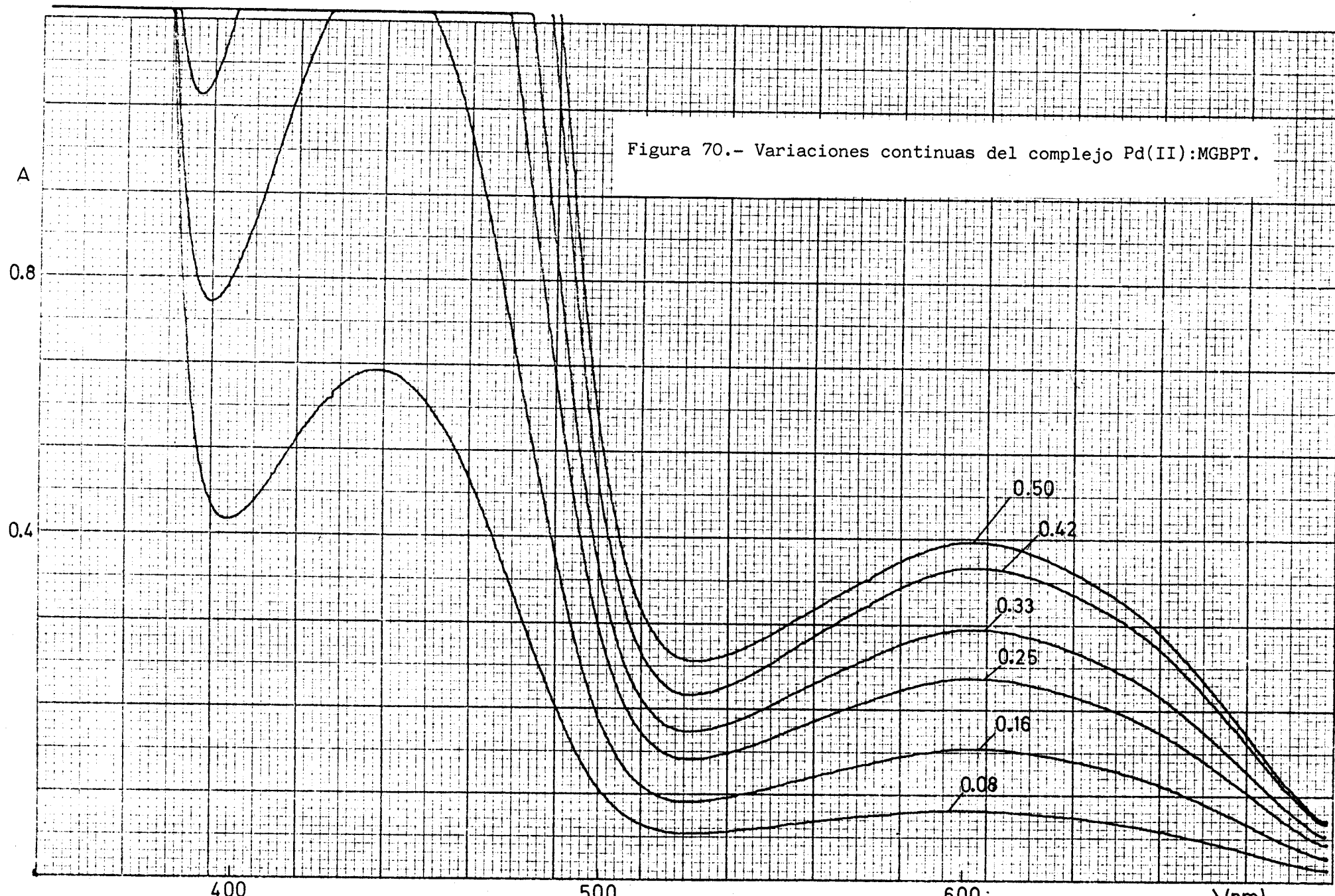


Figura 70.- Variaciones continuas del complejo Pd(II):MGBPT.



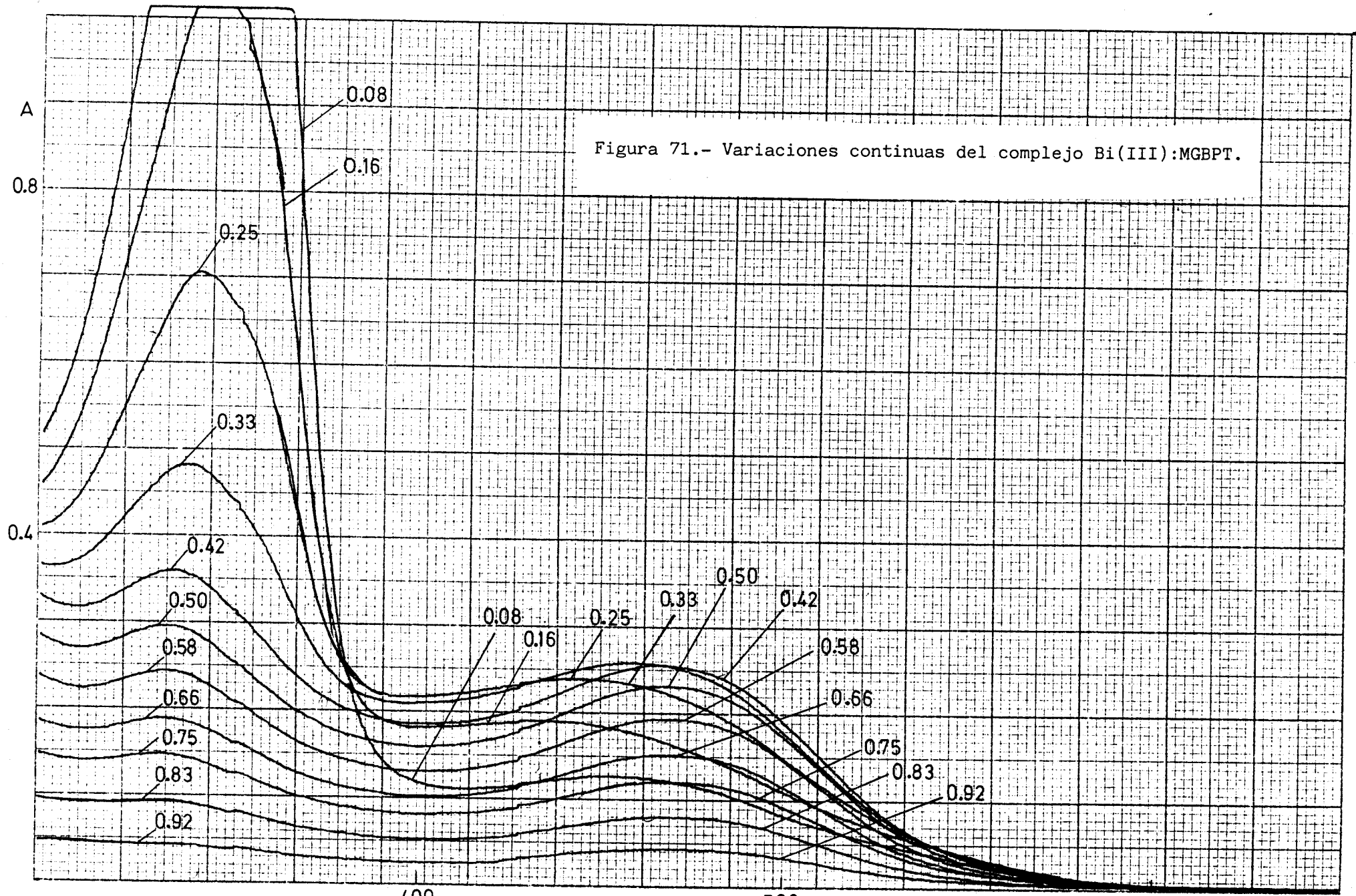


Figura 71.- Variaciones continuas del complejo Bi(III):MGBPT.

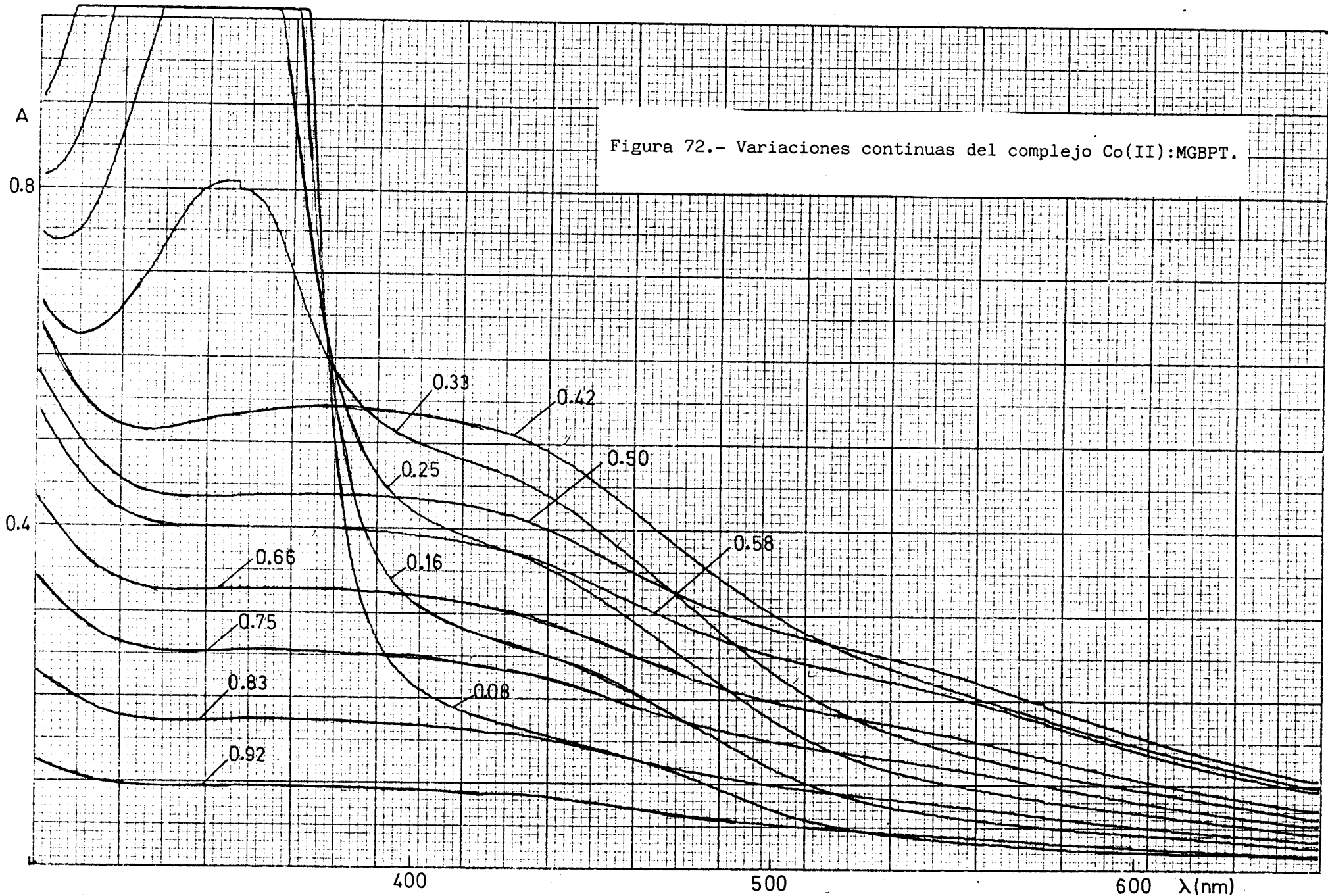


Figura 72.- Variaciones continuas del complejo Co(II):MGBPT.

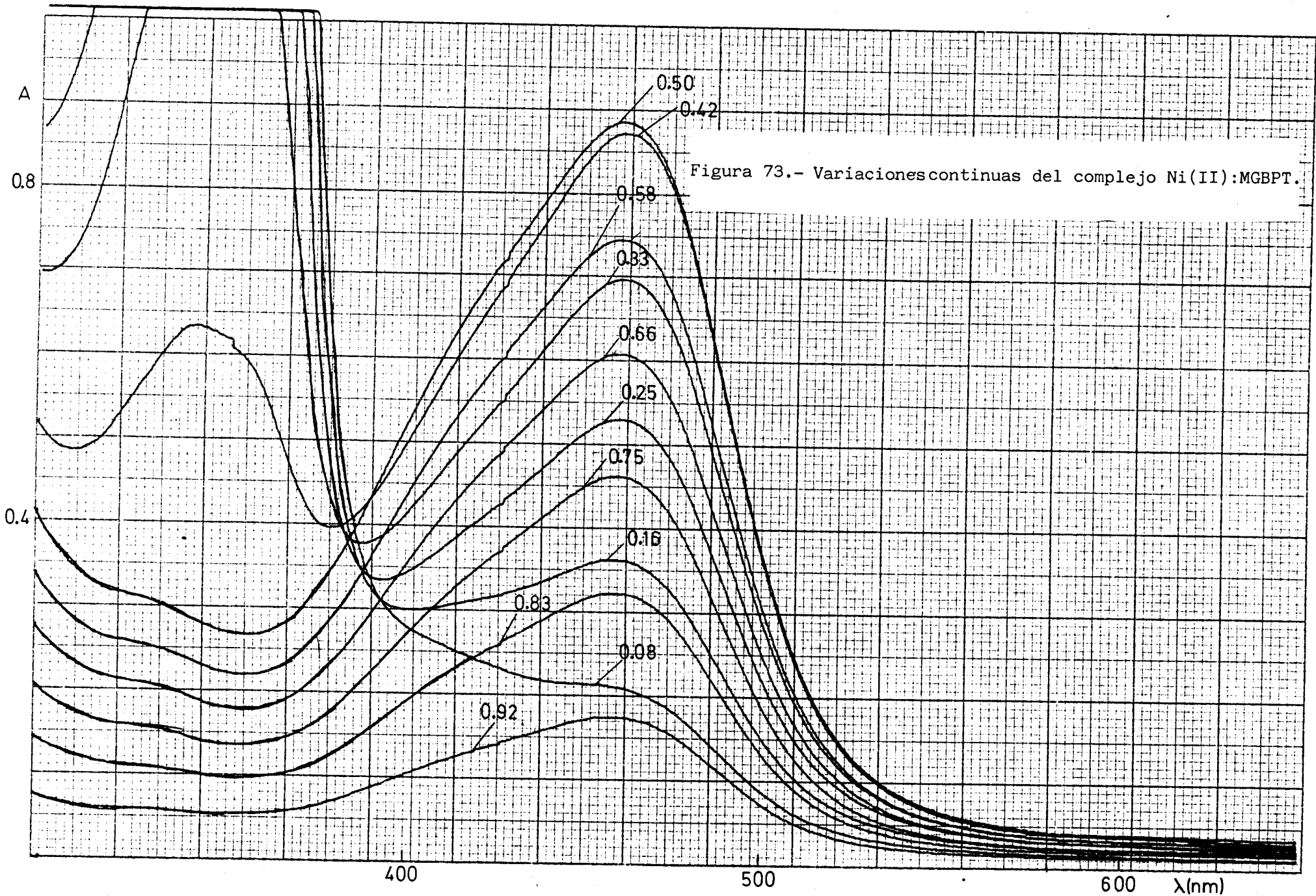


Figura 74.- Variaciones continuas del complejo Ag(I):MGBPT.

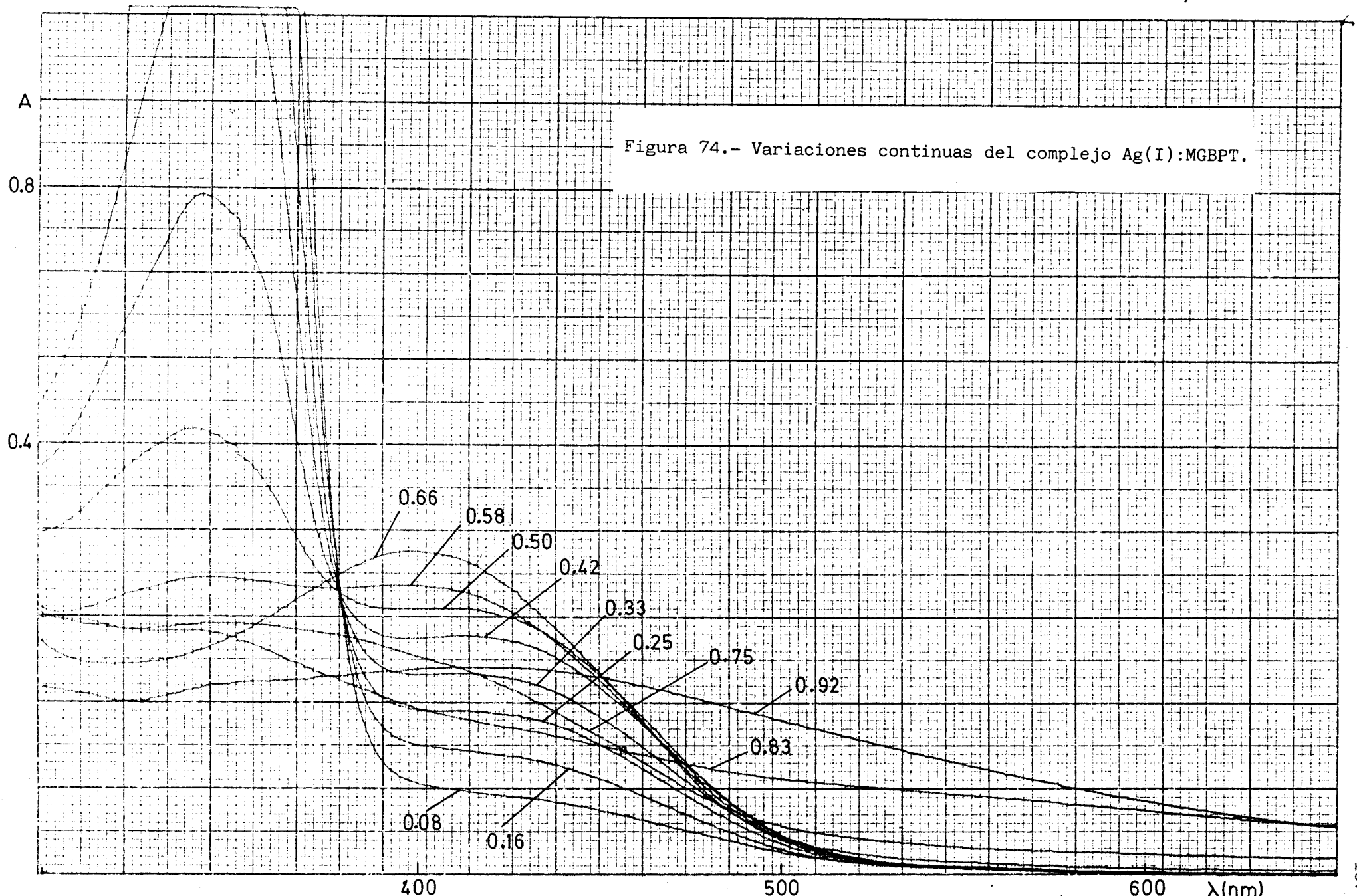


TABLA 47.- RESUMEN DE LAS CARACTERISTICAS ESPECTROFOTOMETRICAS DE LOS DISTINTOS QUELATOS FORMADOS CON LA MGBPT.

Complejo de	$\lambda_{anal.}$ (nm)	Zona de pH óptima	ϵ ($l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	Estequiometría M:L	Color	pH desaparición color
Zn(II)	455	6,0-8,5	21.000	1:1	amarillo	3,5
Cd(II)	445	6,5-8,0	18.000	1:1	amarillo	4,0
Hg(II)	430	5,0-8,0	16.000	1;1 2:1	amarillo- naranja	< 1,0
Cu(II)	500 550	2,0-12,0	15.400 7.500	1:1	rojo	< 1,0
Pd(II)	606	1,0-13,0	3.000	1:1 1:2	verde	< 1,0
Bi(III)	440	3,5-8,5	32.000	2:3 1:3	naranja	1,5
Co(II)	465	4,5-7,5	13.200	1:2	marrón	< 1,0
Ni(II)	465	1,5-4,5 7,0-9,0	22.000 22.100	1:1	amarillo	< 1,0
Ag(I)	450	6,0-8,0	9.100	2:1	amarillo	2,5

CAPITULO V.- ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DE LAS
REACCIONES DE COMPLEJACION ENTRE EL In(III) Y LAS
BIS(4-FENIL-3-TIOSEMICARBAZONAS) DERIVADAS DEL GLIO-
XAL, BIACETILO Y METILGLIOXAL

Cuando se mezclan soluciones diluidas de In(III), en medio ácido, con solución de glioxal bis(4-fenil-3-tiosemicarbazona) (GBPT); de diacetil bis(4-fenil-3-tiosemicarbazona) (BBPT) y de metilglioxal bis(4-fenil-3-tiosemicarbazona) en DMF, se observa, en los tres casos y de forma inmediata, la aparición de coloraciones fuertemente amarillas. Si se eleva el pH del medio de reacción, las coloraciones originadas por la GBPT y MGBPT se tornan de color naranja, mientras que con la BBPT persiste la coloración amarilla, aunque aumenta la intensidad de la misma, hecho que también ocurre con la GBPT y MGBPT.

En el presente Capítulo se estudian las variables experimentales que ejercen efecto sobre el desarrollo de las coloraciones con objeto de intentar aclarar la naturaleza de las reacciones producidas en solución, con vistas a la puesta a punto de métodos espectrofotométricos de determinación de trazas de In(III).

Espectros de absorción y efecto del pH.

Los espectros de absorción del sistema In(III):GBPT, a diferentes valores de pH y medidos frente a un blanco de solvente, se encuentran recogidos en la Figura 75. Los espectros en medio ácido -ajustados con ácido clorhídrico diluido- son análogos en su forma y presentan un máximo de absorción situado hacia unos 475 nm. Conforme aumenta el pH del medio de reacción, se observa la aparición de un nuevo complejo cuyo máximo de absorción se encuentra desplazado hipsocrómicamente a unos 469 nm al mismo tiempo que se produce un acusado efecto hipercrómico. La absorción de una serie de muestras conteniendo cantidades fijas de In(III) -|In|=2,52 ppm- y de reactivo -2 ml de GBPT al 0,1% en DMF/25 ml-, pero diferentes valores de pH, medidos a varias longitudes de onda (477, 499 y 515 nm) se encuentran recogidos en la Tabla 48 y representados gráficamente en la Figura 76. En esta figura, se aprecia la existencia de dos zonas en las que la absorbancia permanece constante -dentro de los límites del error experimental-; la primera está situada en la zona ácida de pH (entre 4,5 y 6,5) y la segunda en el rango de pH alcalino (entre 8 y

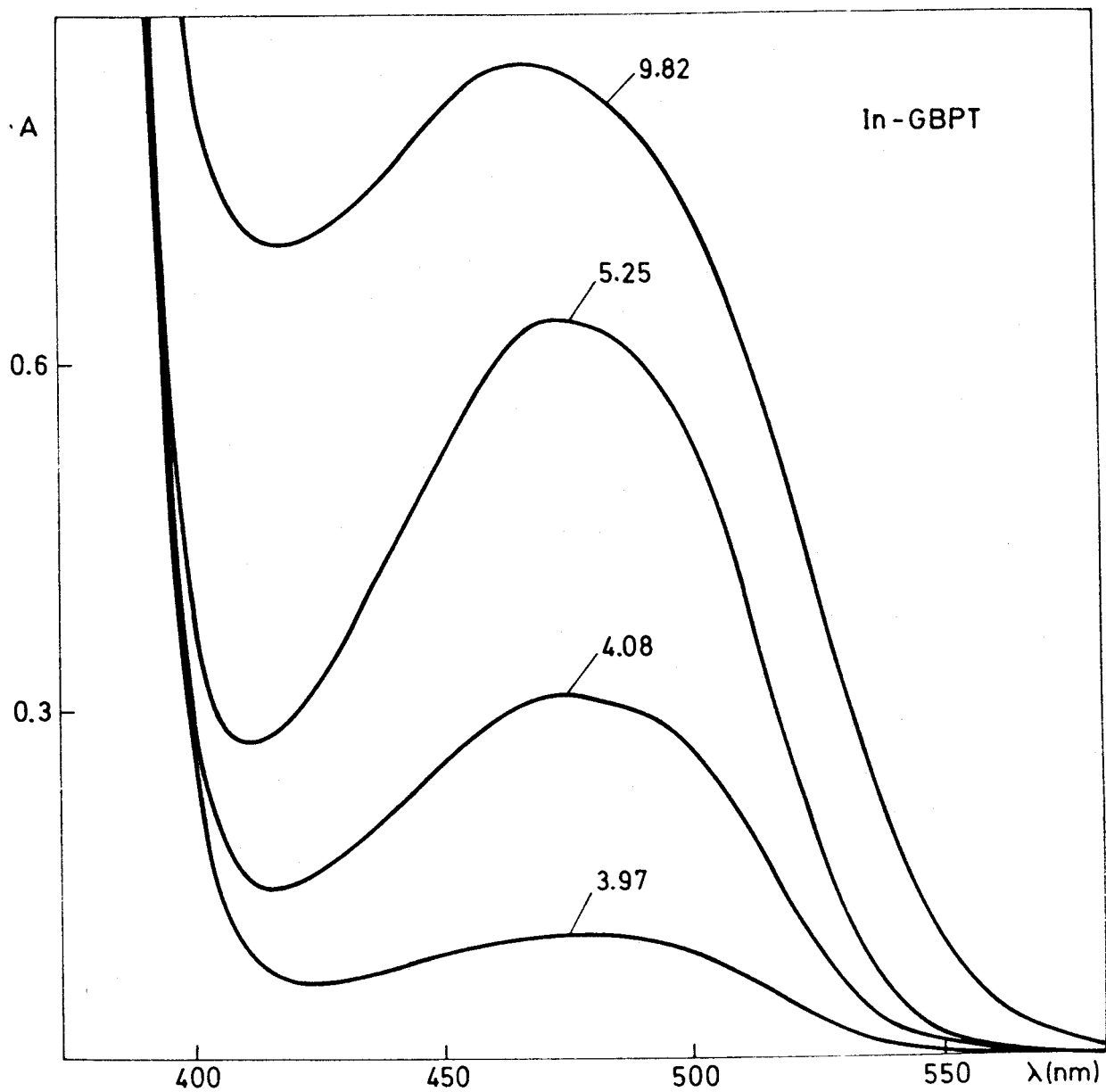


Figura 75.- Espectros de absorción del sistema In(III):GBPT a diferentes valores de pH y registrados frente a un blanco de solvente.

TABLA 48.- EFECTO DEL pH EN LA ABSORBANCIA DEL SISTEMA In(III):GBPT

pH/ λ (nm)	477	499	515
3,40	0,030	0,030	0,027
3,80	0,048	0,045	0,037
4,15	0,575	0,513	0,344
5,03	0,633	0,560	0,367
5,80	0,630	0,554	0,362
6,80	0,671	0,585	0,401
7,17	0,750	0,665	0,495
7,98	0,815	0,735	0,580
8,65	0,819	0,739	0,583
9,44	0,822	0,740	0,583
10,44	0,846	0,743	0,584
11,12	0,897	0,757	0,595

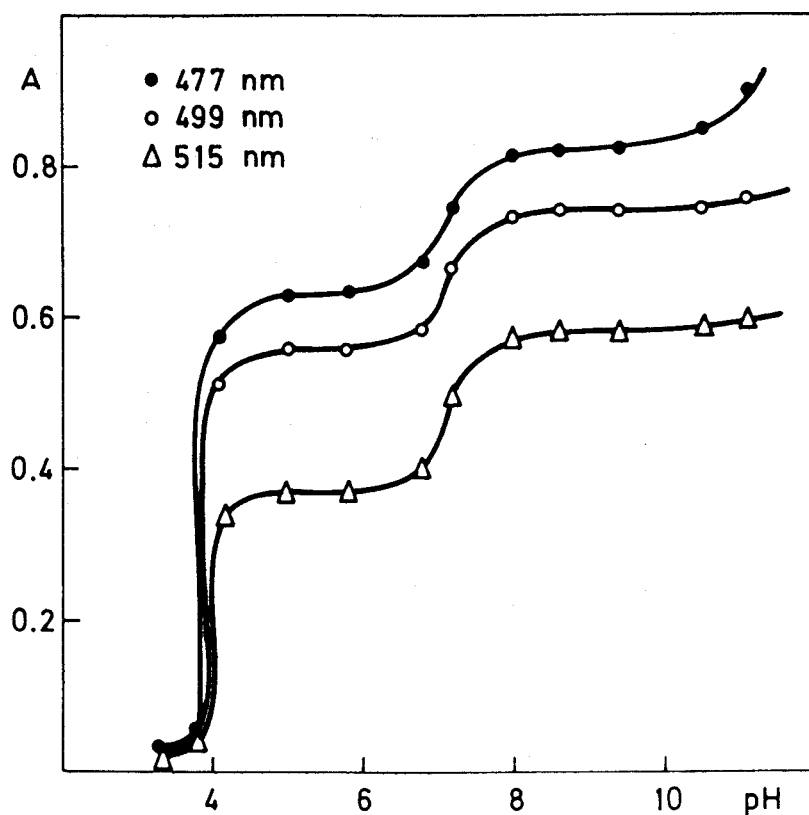


Figura 76.- Curva absorbancia-pH del sistema

In(III):GBPT. $|\text{In}|=2,52 \text{ ppm}$. $C_R=2,24 \times 10^{-4} \text{ M}$.

11). Esto sugiere, en principio, la existencia de dos complejos y posiblemente el que el complejo formado a valores de pH elevados sea de estequiometría superior.

Dada la caída brusca de absorbancia que muestra el sistema In(III):GBPT en medio ácido de pH (Figura 76), se ha estudiado la influencia del pH sobre este mismo sistema pero empleando ácido perclórico diluido para ajustar el pH del medio de reacción. Los resultados obtenidos en esta experiencia -incluidos en la Tabla 49 y representados gráficamente en la Figura 77- muestran, en primer lugar, cómo la zona óptima de pH de formación del complejo aumenta y, en segundo lugar, que se produce una caída menos brusca de la absorbancia, tendiendo la forma de la curva a la forma sigmoide típica esperable en estos casos. Indudablemente, al ajustar el pH con ácido clorhídrico se producen dos efectos aditivos que impiden, de manera simultánea, el desarrollo de la coloración debida al sistema In(III):GBPT. De un lado, la competencia del ión hidrógeno con el reactivo que impide la desprotonación de éste e imposibilita, por tanto, la formación total del complejo, y de otro, la competencia de los iones cloruros por el In(III) que, en grandes cantidades, posee un acusado efecto enmascarante sobre este sistema.

Se ha aplicado el método de la recta única* a los datos obtenidos en presencia de ácido perclórico como agente regulador del pH con objeto de averiguar el valor de pH al que tiene lugar la formación del complejo en un 50% ($pH_{1/2}$). Los resultados obtenidos (Tabla 50 y Figura 78) indican que este valor es de $3,42 \pm 0,02$. Este mismo método aplicado a la segunda rama ascendente de la curva absorbancia-pH (Tabla 51 y Figura 79) nos dan un valor de $7,13 \pm 0,04$ como valor para el $pH_{1/2}$.

Se ha realizado un estudio paralelo al arriba indicado con los sistemas In(III):BBPT e In(III):MGBPT. Por lo que respecta al primero de ellos, su comportamiento, con relación al pH, es muy similar al mostrado por el sistema In(III):GBPT. Los espectros de absorción del sistema In(III):BBPT ($|\text{In}|=2,52$ ppm y 3 ml de reactivo al 0,1% en DMF/25 ml) a diferentes valores de pH y medidos frente a un blanco de solvente se muestran en la Figura 80, donde se puede apreciar que el máximo de absorción en medio ácido, que está situado a unos 449 nm, sufre un desplazamiento hipsocrómico, a unos 438 nm, cuando el pH del medio de reacción se eleva, aumentando, al mismo tiempo, la intensidad de la coloración

*En los métodos gráficos aplicados en este Capítulo y en el Capítulo siguiente se han empleado, además de los datos experimentales A-pH, algunos datos elegidos a partir de las formas de las curvas.

TABLA 49

pH/ λ (nm)	477	499	515
2,70	0,025	0,023	0,019
2,85	0,046	0,042	0,029
3,20	0,188	0,160	0,115
3,45	0,390	0,352	0,218
4,10	0,596	0,520	0,340
4,23	0,609	0,534	0,347
4,90	0,620	0,551	0,364

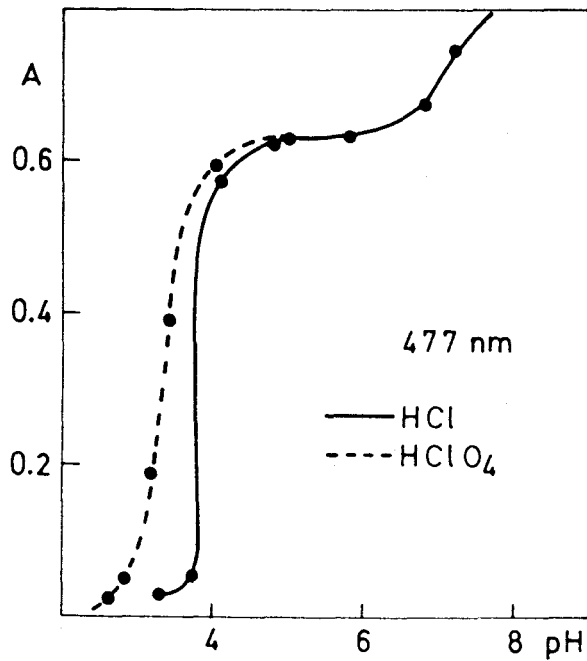


Figura 77

TABLA 50.- METODO DE LA RECTA UNICA APLICADO AL SISTEMA In(III):GBPT

477 nm	499 nm	515 nm
0,630	0,555	0,370
0,025	0,023	0,019
3,20	3,20	2,85
0,188	0,115	0,042
3,200	3,200	2,850
0,433	0,424	1,431
1,	1,	1,
3,45	3,45	3,20
0,390	0,218	0,160
3,450	3,450	3,200
-0,182	-0,117	0,460
2,	2,	2,
4,10	3,35	3,45
0,596	0,140	0,352
4,100	3,350	3,450
-1,225	0,279	-0,210
3,	3,	3,
3,35	3,75	3,35
0,300	0,310	0,250
3,350	3,750	3,350
0,079	-0,686	0,128
4,	4,	4,
3,75	2,85	3,75
0,500	0,029	0,460
3,750	2,850	3,750
-0,563	1,533	-0,663
5,	5,	5,
6,016	8,421	8,084
-1,767	-2,450	-2,366
-0,994	-0,990	-0,991
3,40	3,44	3,42
3,981-04	3,631-04	3,802-04

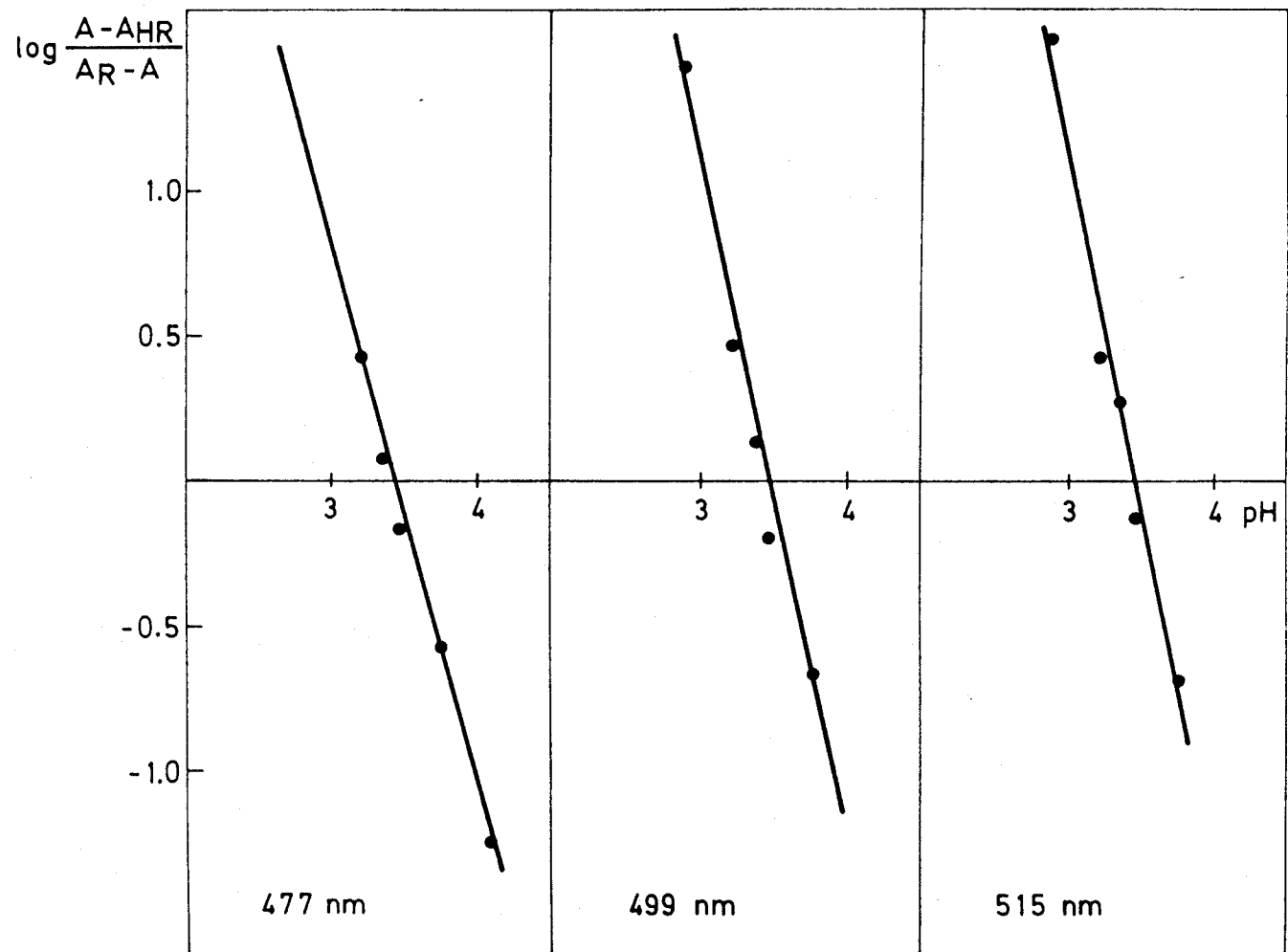


Figura 78.- Método de la recta única aplicado al sistema In(III):GBPT

TABLA 51.- METODO DE LA RECTA UNICA APLICADO AL SISTEMA In(III):GBPT.

477 nm	499 nm	515 nm
0,635	0,555	0,370
0,820	0,740	0,580
6.50	6.50	6.50
0.650	0.560	0.380
6.500	6.500	6.500
1.054	1.556	1.301
1.	1.	1.
6.80	6.80	6.80
0.671	0.585	0.401
6.800	6.800	6.800
0.617	0.713	0.761
2.	2.	2.
7.00	7.00	7.00
0.710	0.620	0.425
7.000	7.000	7.000
0.166	0.266	0.450
3.	3.	3.
7.10	7.10	7.10
0.730	0.640	0.460
7.100	7.100	7.100
-0.023	0.071	0.125
4.	4.	4.
7.17	7.17	7.17
0.750	0.665	0.495
7.170	7.170	7.170
-0.216	-0.166	-0.167
5.	5.	5.
7.50	7.50	7.50
0.790	0.710	0.540
7.500	7.500	7.500
-0.713	-0.713	-0.628
6.	6.	6.
12.959	16.279	14.305
-1.827	-2.281	-1.996
-0.996	-0.994	-0.991
7.09	7.14	7.17
8.128-08	7.244-08	6.761-08

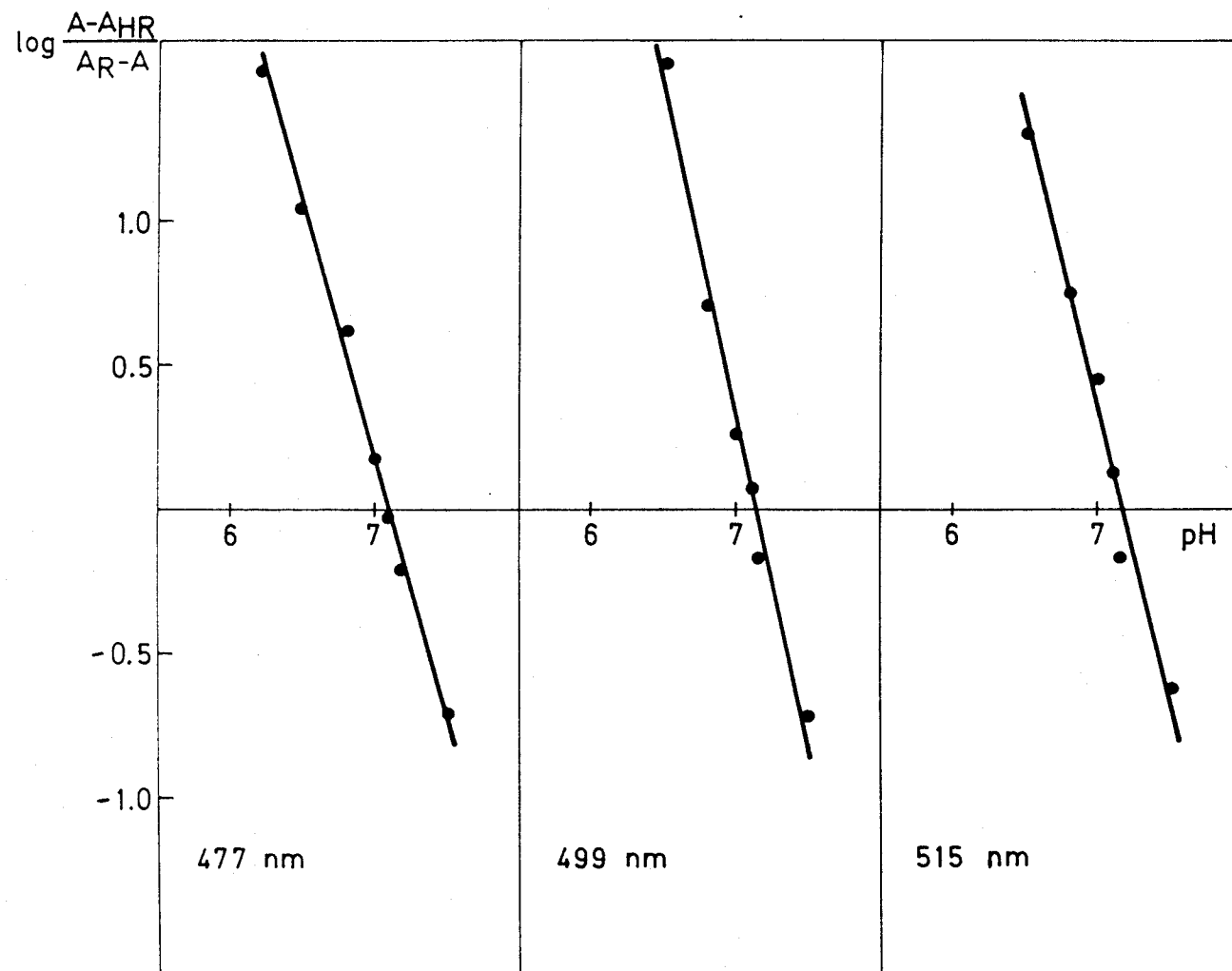


Figura 79.- Método de la recta única aplicado al sistema In(III):GBPT

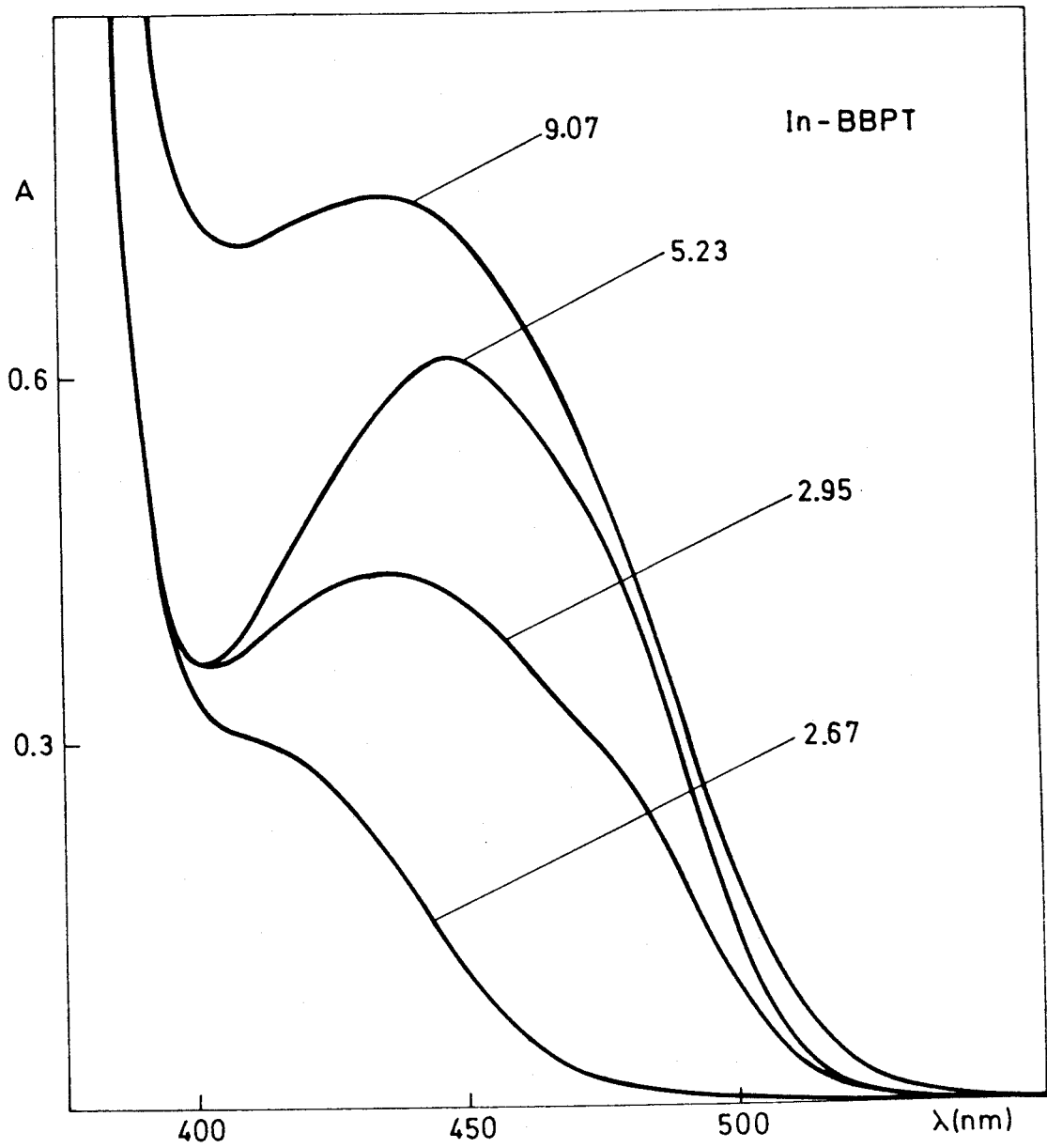


Figura 80.- Espectros de absorción del sistema In(III): BBPT a diferentes valores de pH registrados frente a un blanco de solvente.

amarilla. El efecto del pH sobre la absorbancia del sistema, a varias longitudes de onda, está recogido en la Tabla 52 y su representación gráfica en la Figura 81. En esta figura, se aprecia la existencia de un rango de absorbancia constante a valores de pH comprendidos entre 4 y 7; cuando el pH del medio de reacción se hace alcalino se observa un leve y gradual aumento de la absorbancia, no apareciendo en este caso la segunda meseta que existía en el sistema anterior (In(III):GBPT). De nuevo, los valores de absorbancia caen bruscamente en la zona de pH ácido, por lo que se ha recurrido, también en este caso, al empleo del ácido perclórico en el ajuste del pH del medio de reacción (Tabla 53 y Figura 82) comprobándose que el ácido perclórico ejerce un efecto semejante al ya mostrado para el caso del sistema In(III):GBPT; siendo el pH al cual ocurre la complejación en un 50% (Tabla 54 y Figura 83) de $1,85 \pm 0,04$. Este sistema es más estable que el anterior frente a la adición de ácido.

La conducta seguida por la MGBPT con el In(III) es análoga a la mostrada por los dos sistemas anteriores; de nuevo, el máximo de absorción del sistema, In(III):MGBPT en este caso, en medio ácido (462 nm) sufre un leve desplazamiento hipsocrómico a 456 nm (Figura 84), a la par que un efecto hiperocrómico tornándose la coloración de la solución de amarillo a naranja y aumentando fuertemente su intensidad.

Los resultados experimentales obtenidos al estudiar el efecto del pH sobre el sistema In(III):MGBPT a 465, 480 y 500 nm se encuentran recogidos en la Tabla 55 y representados gráficamente en la Figura 85. Estos datos nos indican claramente la existencia de una zona de absorbancia constante entre valores de pH 4 y 6. Conforme el pH del medio de reacción se eleva, se obtiene una segunda zona de absorbancia constante entre pH 9 y 12, en analogía con el comportamiento mostrado por el sistema In(III):GBPT y al contrario que ocurre en el caso del sistema In(III):BBPT.

El aumento gradual de la absorbancia a 465 y 480 nm se debe a que estos resultados se han obtenido midiendo las muestras frente a un blanco de solvente y dado el carácter ácido débil del reactivo, su desprotonación comienza a $\text{pH} \sim 8$, traduciéndose esto, por tanto, en un aumento de los valores de absorbancia a longitudes de onda más bajas.

TABLA 52.- EFECTO DEL pH EN LA ABSORBANCIA DEL SISTEMA In(III):BBPT

pH/ λ (nm)	452	475	500
1,58	0,131	0,035	0,022
1,74	0,111	0,033	0,020
1,82	0,099	0,028	0,016
2,06	0,078	0,023	0,014
2,40	0,086	0,047	0,024
2,52	0,084	0,044	0,023
2,89	0,552	0,433	0,160
3,06	0,583	0,462	0,166
3,42	0,615	0,493	0,178
3,68	0,640	0,510	0,185
4,17	0,661	0,524	0,188
4,73	0,650	0,516	0,185
4,80	0,655	0,523	0,187
5,19	0,628	0,501	0,180
5,60	0,661	0,524	0,187
5,87	0,651	0,518	0,186
6,65	0,648	0,514	0,188
7,10	0,661	0,512	0,196
8,30	0,756	0,570	0,232
9,06	0,774	0,581	0,240
10,28	0,827	0,597	0,243
13,60	--	0,650	0,282

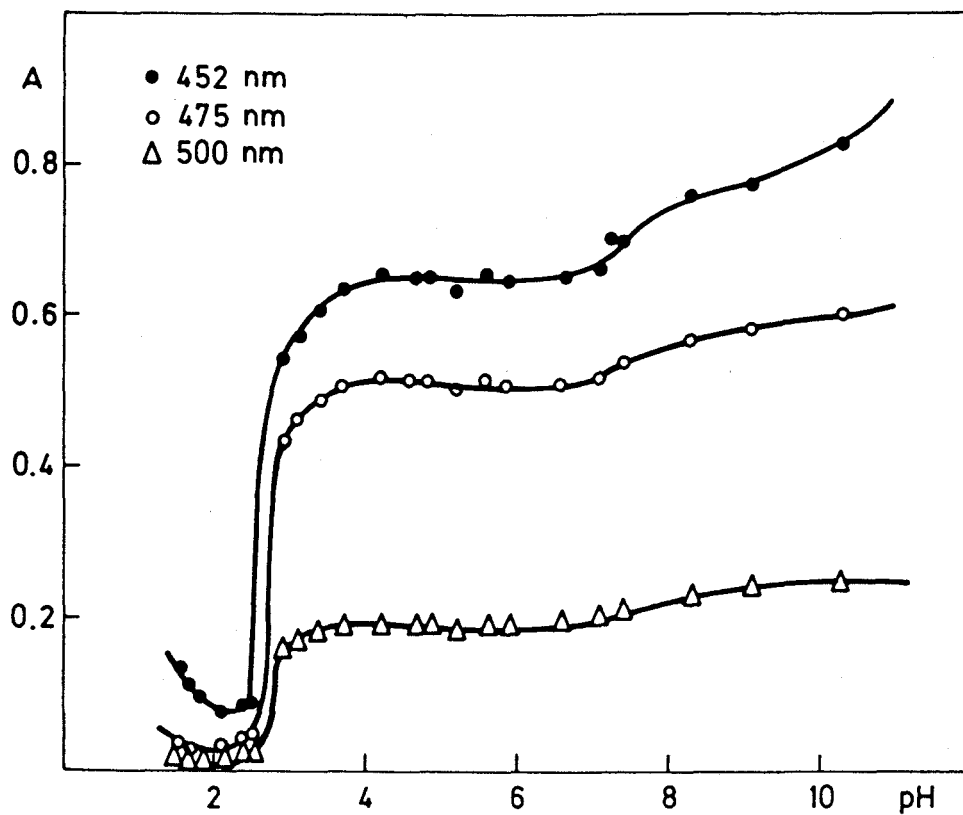


Figura 81.- Curva absorbancia-pH del sistema In(III):
BBPT. $|\text{In}|=2,52 \text{ ppm}$. $C_R=3,12 \times 10^{-4} \text{ M}$.

TABLA 53

pH/ λ (nm)	452	475	500
1,30	0,202	0,042	0,016
1,40	0,191	0,045	0,017
1,51	0,222	0,078	0,025
1,79	0,353	0,191	0,065
1,91	0,475	0,322	0,112
2,04	0,553	0,378	0,132
2,10	0,553	0,391	0,139
2,21	0,576	0,409	0,135
2,55	0,590	0,448	0,156
2,61	0,599	0,449	0,156
3,13	0,611	0,473	0,173
3,78	0,596	0,476	0,178
4,50	0,597	0,476	0,178

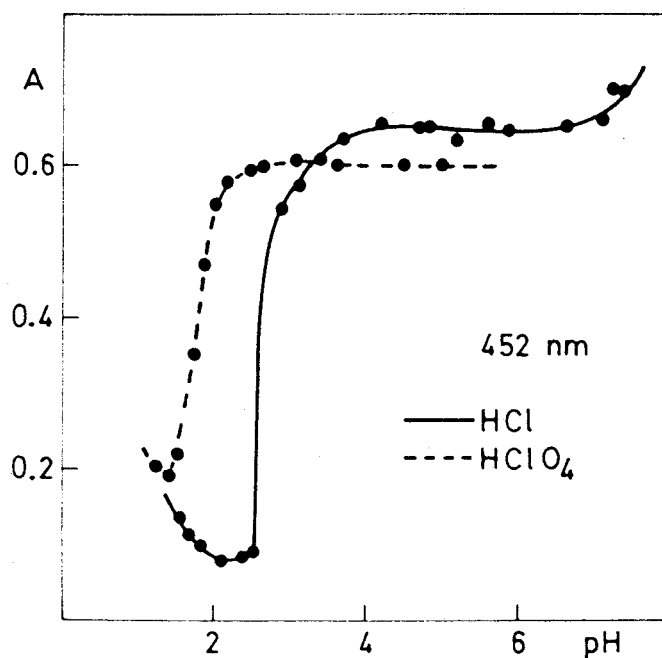


Figura 82

TABLA 54.- METODO DE LA RECTA UNICA APLICADO AL SISTEMA In(III):BBPT

	475 nm	500 nm
452 nm	0,475	0,178
0,600	0,042	0,016
0,190	1.50	1.50
1.50	0.078	0.025
0.222	1.500	1.500
1.500	1.042	1.230
1.072	1.	1.
1.	1.79	1.79
1.79	0.191	0.065
0.353	1.790	1.790
1.790	0.280	0.363
0.181	2.	2.
2.	1.91	1.91
1.91	0.322	0.112
0.475	1.910	1.910
1.910	-0.262	-0.163
-0.358	3.	3.
3.	2.04	2.04
2.04	0.378	0.132
0.553	2.040	2.040
2.040	-0.540	-0.402
-0.888	4.	4.
4.	2.10	2.10
2.10	0.391	0.139
0.553	2.100	2.100
2.100	-0.619	-0.499
-0.888	5.	5.
5.	1.60	5.649
1.60	0.130	-2.968
0.270	1.600	-0.993
1.600	0.593	1.90
0.615	6.	1.259-02
6.	5.107	
6.059	-2.756	
-3.347	-0.990	
-0.993	1.85	
1.81	1.413-02	
1.549-02		

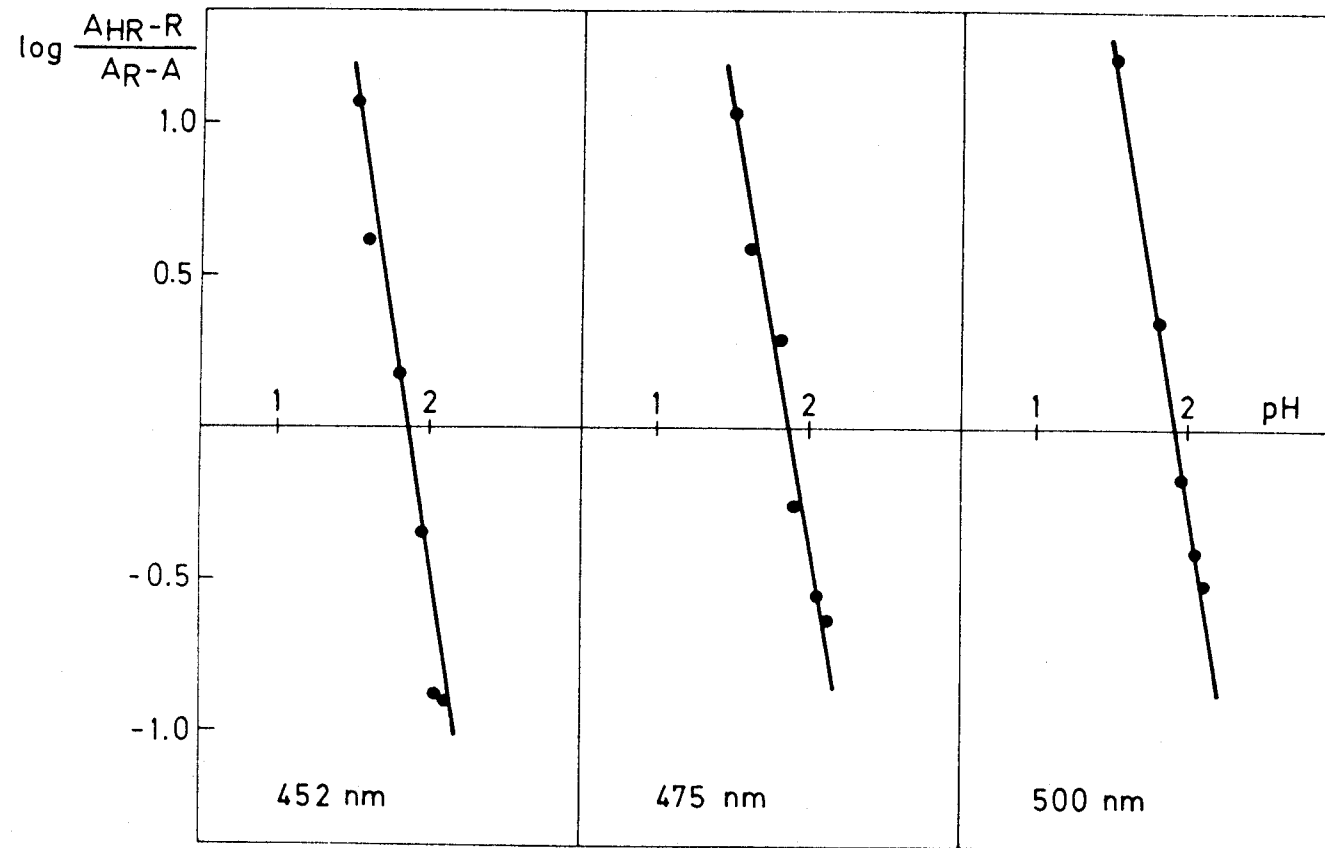


Figura 83.- Método de la recta única aplicado al sistema In(III):BBPT

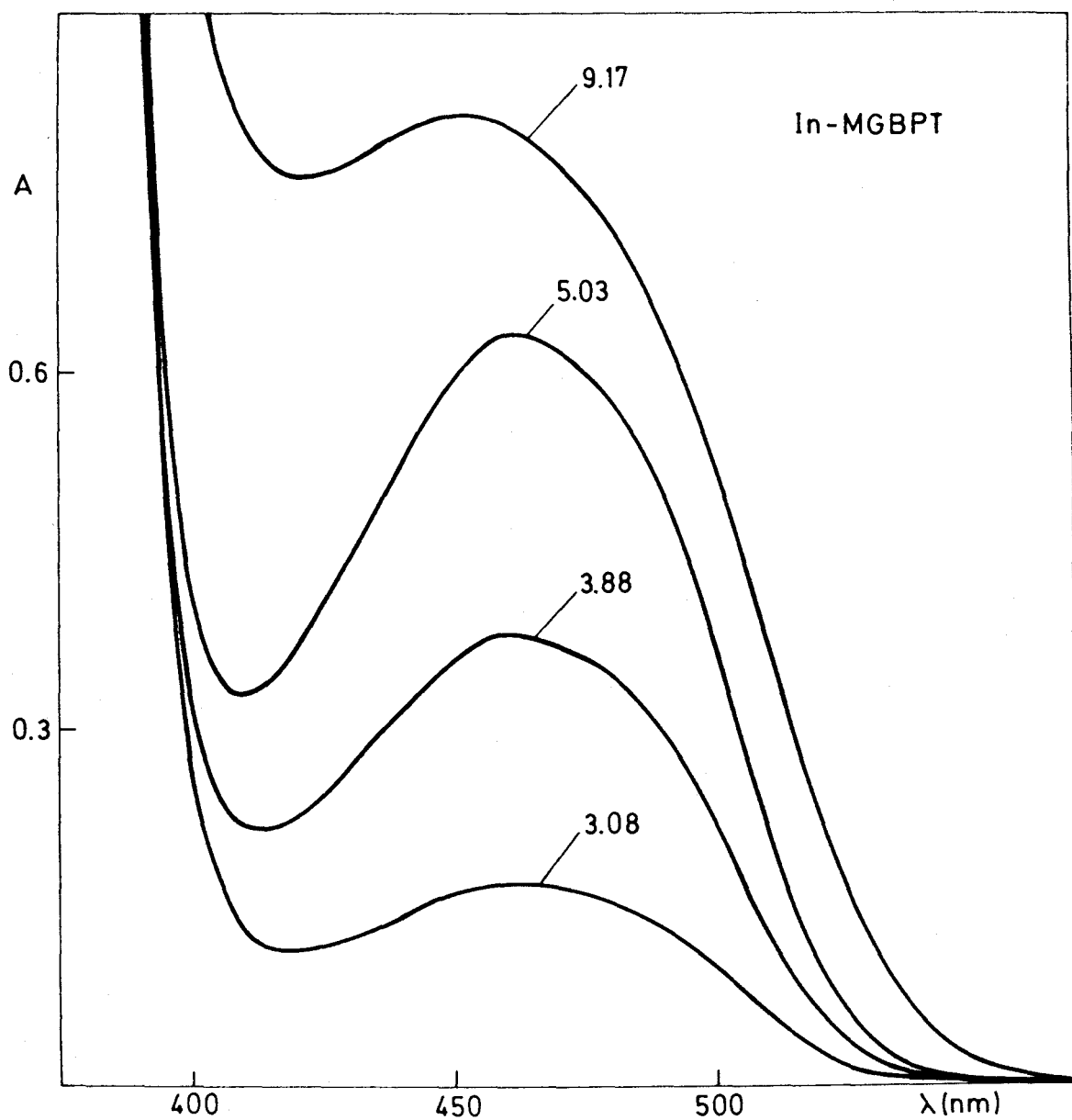


Figura 84.- Espectros de absorción del sistema: In(III):MGBPT a diferentes valores de pH registrados frente a un blanco de solvente.

TABLA 55.- EFECTO DEL pH EN LA ABSORBANCIA DEL SISTEMA In(III):MGBPT

pH/ λ (nm)	465	480	500
3,00	0,044	0,039	0,026
3,26	0,053	0,047	0,029
3,65	0,490	0,457	0,320
3,90	0,587	0,543	0,375
4,04	0,598	0,555	0,385
4,89	0,616	0,570	0,392
5,13	0,597	0,553	0,380
5,80	0,625	0,573	0,397
6,38	0,635	0,579	0,408
7,74	0,721	0,667	0,510
8,71	0,770	0,706	0,545
9,60	0,860	0,744	0,562
10,50	0,878	0,736	0,548
11,30	1,042	0,788	0,565
13,12	1,127	0,800	0,561

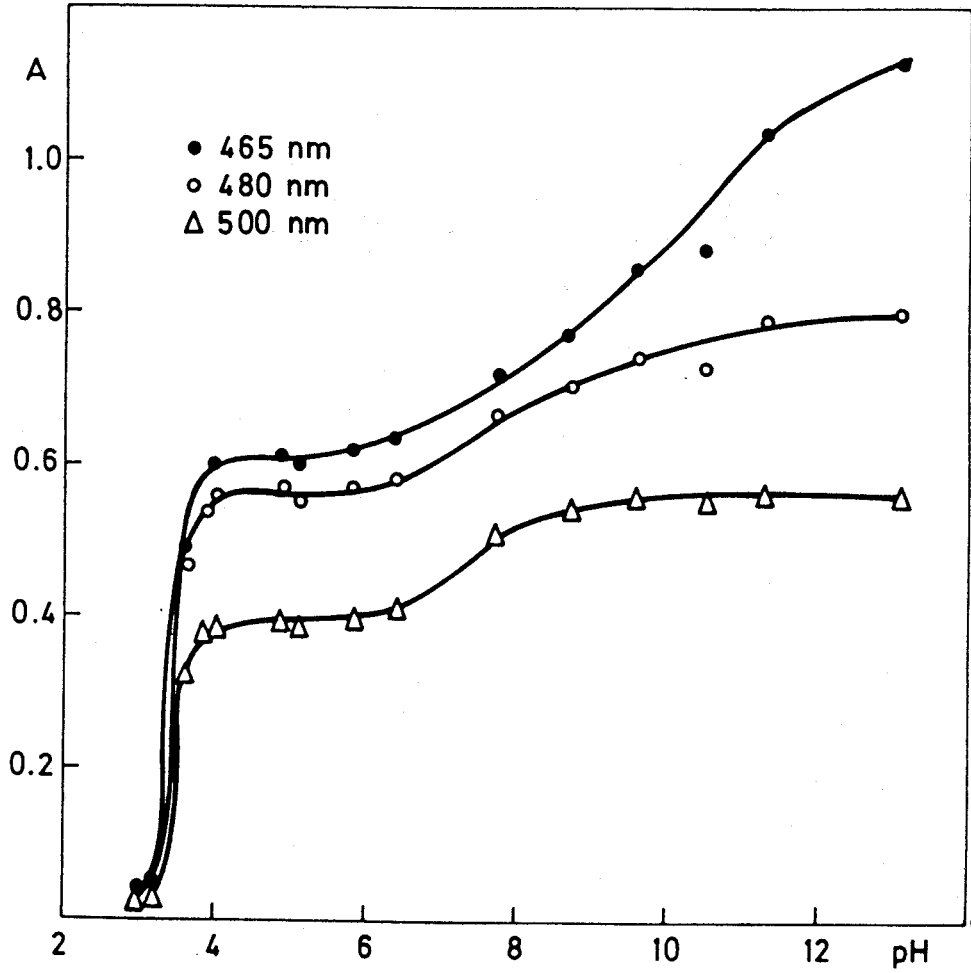


Figura 85.- Curva absorbancia-pH del sistema In(III):
MGBPT. $|\text{In}|=2,52 \text{ ppm}$. $C_R=5,04 \times 10^{-4} \text{ M}$.

De igual forma que en los casos anteriores, se ha estudiado la formación del sistema In(III):MGBPT en presencia de ácido perclórico como medio para ajustar el pH de las muestras (Tabla 56, Figura 86). Obteniéndose, al aplicar el método de la recta única (Tabla 57, Figura 87), un valor para $pH_{1/2}$ de 2,38, intermedio entre el obtenido para el sistema In(III):GBPT e In(III):BBPT.

A título comparativo, se han registrado los espectros de los tres sistemas anteriores a valores de pH intermedios de las zonas ácida ($pH \sim 5,2$) y alcalina ($pH \sim 9,0$) (Figuras 88 y 89 respectivamente), en donde la absorbancia de las muestras permanece constante (excepto en el caso del sistema In(III):BBPT). De esta experiencia se sigue que:

- 1.- las características absorbentes de los tres sistemas estudiados son muy similares, tanto a pH ácido como a pH alcalino, aunque como ya hemos apuntado, de un medio a otro de pH, existen amplias diferencias espectrales.
- 2.- la máxima sensibilidad se logra con el sistema In(III):GBPT a los dos valores de pH ensayados. Los coeficientes de absortividad molar son del orden de 28.000 y 36.000 $l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, a pH ácido y básico, respectivamente.
- 3.- la longitud de onda de máxima absorción decrece en el orden: GBPT > MGBPT > BBPT y esta secuencia se mantiene a los dos valores de pH estudiados.
- 4.- la estabilidad de las muestras es excelente, produciéndose, a las 24 horas variaciones en la absorbancia inferiores al 2 % en todos los casos, a excepción del sistema In(III):BBPT en medio básico, donde la variación es algo superior.

Un resumen de las características fotométricas de estos sistemas a los dos valores de pH ensayados se muestra en la Tabla 58.

TABLA 56

pH/ λ (nm)	465	480	500
1,75	0,039	0,032	0,022
1,90	0,078	0,069	0,048
2,27	0,197	0,175	0,119
2,33	0,342	0,309	0,205
2,41	0,355	0,323	0,223
2,65	0,499	0,451	0,314
2,83	0,511	0,471	0,329
3,25	0,603	0,559	0,391
3,54	0,613	0,569	0,399
4,65	0,626	0,581	0,407

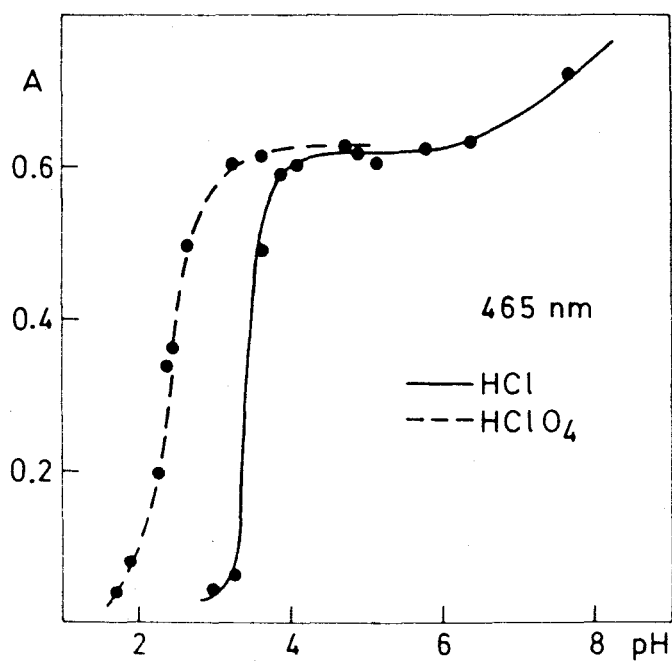


Figura 86

TABLA 57.- METODO DE LA RECTA UNICA APLICADO AL SISTEMA In(III):MGBPT

465 nm	480 nm	500 nm
0,000	0,000	0,000
0,625	0,560	0,390
	2.27	2.27
	0.175	0.119
2.27		
0.197	2.270	2.270
	0.342	0.357
2.270	1.	1.
0.337		
1.	2.33	2.33
	0.309	0.205
2.33		
0.342	2.330	2.330
	-0.090	-0.045
2.330	2.	2.
-0.082		
2.	2.41	2.41
	0.323	0.223
2.41		
0.355	2.410	2.410
	-0.134	-0.126
2.410	3.	3.
-0.119		
3.	2.65	2.65
	0.451	0.314
2.65		
0.499	2.650	2.650
	-0.617	-0.616
2.650	4.	4.
-0.593		
4.	2.83	2.83
	0.471	0.329
2.10		
0.120	2.830	2.830
	-0.724	-0.732
2.100	5.	5.
0.624		
5.	2.10	2.10
	0.111	0.077
2.85		
0.550	2.100	2.100
	0.607	0.609
2.850	6.	6.
-0.865		
6.	2.85 00	2.85 00
	5.010-01	3.540-01
4.763		
-2.004	2.850	2.850
-0.979	-0.929	-0.993
	7.	7.
2.38		
4.169-03	4.551	4.737
	-1.915	-1.990
	-0.976	-0.980
	2.38	2.38
	4.169-03	4.169-03

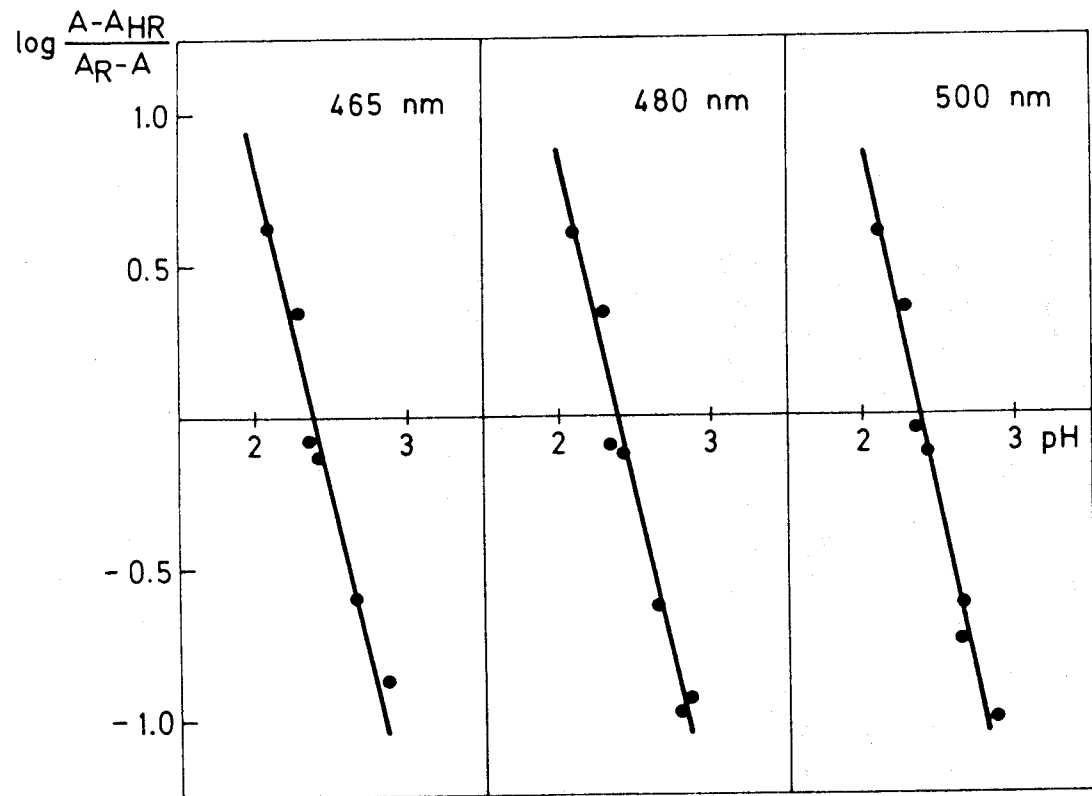


Figura 87.- Método de la recta única aplicado al sistema In(III):MGBPT

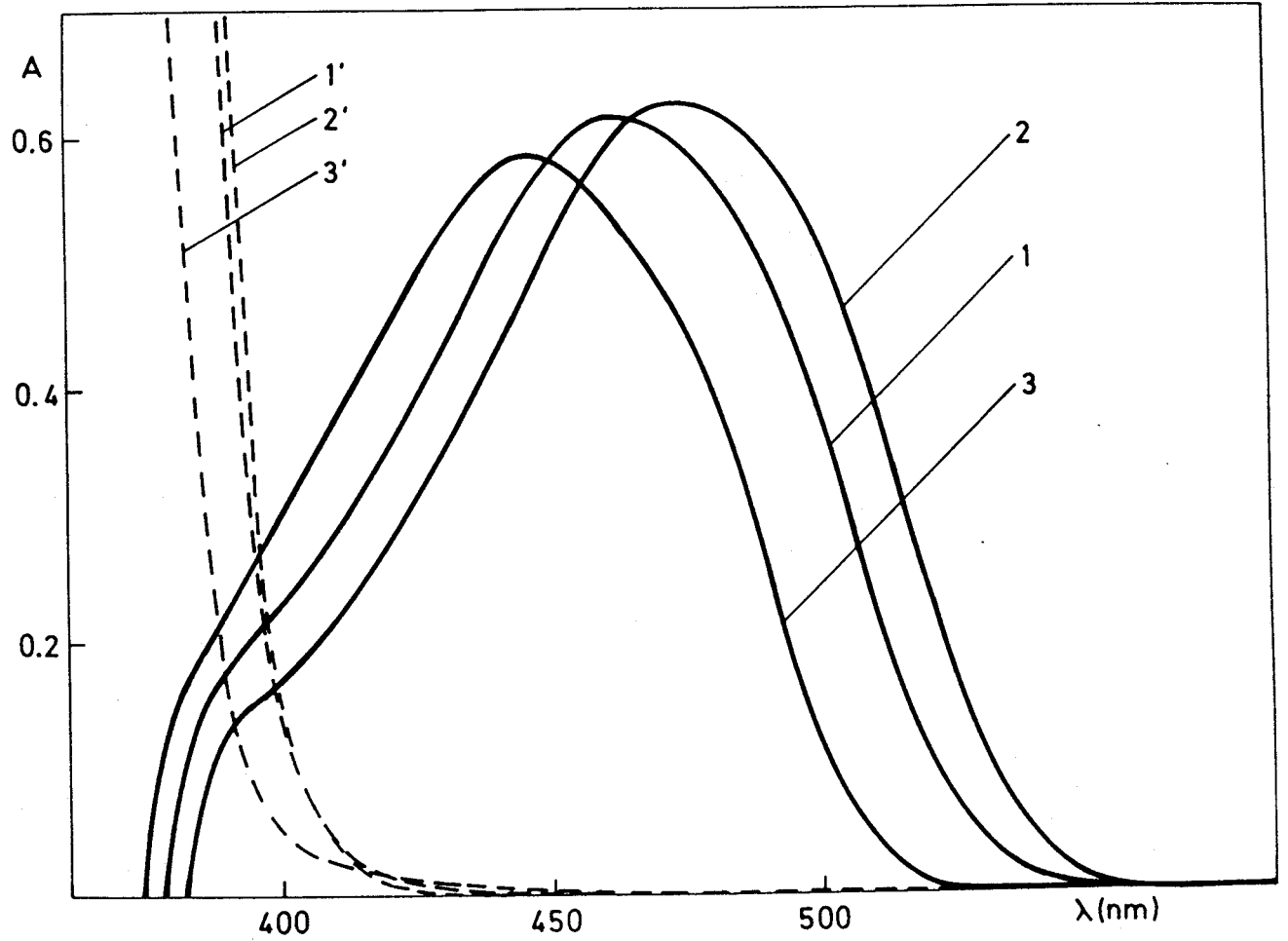


Figura 88.- Espectros de absorción de los sistemas (1) In(III):MGBPT, (2) In(III):GBPT y (3) In(III):BBPT a $\text{pH} \approx 5,2$. $|\text{In}| = 2,5$ ppm. A trazos los blancos de reactivo.

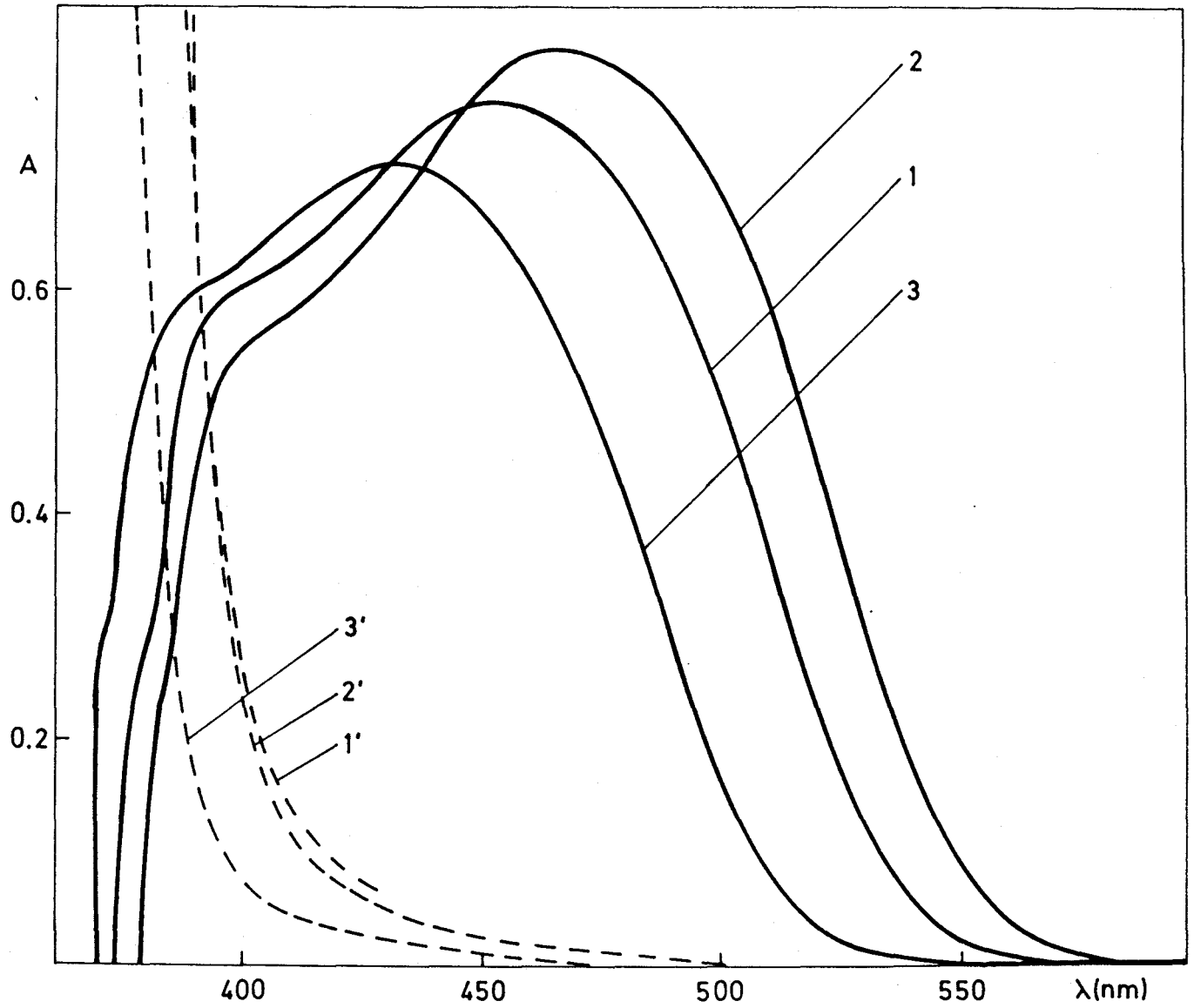


Figura 89.- Espectros de absorción de los sistemas: (1) In(III):MGBPT, (2) In(III):GBPT y (3) In(III):BBPT a $\text{pH} \approx 9$. $[\text{In}] = 2,5 \text{ ppm}$. A trazos los blancos de reactivo.

TABLA 58

Complejo	$\lambda_{\text{max.}}$ (nm)	ϵ ($1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	pH	color	% variación A a las 24 horas	zona
In(III):GBPT	475	28.900	5,23	amarillo-oro	0,00	
In(III):BBPT	449	27.000	5,25	amarillo	+1,02	ácida
In(III):MGBPT	462	28.400	5,03	amarillo	+0,48	
In(III):GBPT	469	37.300	9,12	naranja	-6,12	
In(III):BBPT	438	32.800	9,07	amarillo	+0,14	básica
In(III):MGBPT	456	35.300	9,17	naranja débil	-1,95	

Influencia de los distintos solventes orgánicos.

Se han registrado los espectros de absorción de los sistemas: In(III):GBPT, In(III):BBPT e In(III):MGBPT (Figuras 90, 91 y 92 respectivamente) en varios solventes orgánicos miscibles con el agua, en orden a determinar la sensibilidad y estabilidad de las reacciones en dichos medios. El pH del medio de reacción se ajustó con 1 ml de tampón HAc/Ac⁻ (pH=4,60)/25 ml. En la Tabla 59 se indica, para cada caso, los porcentajes de los distintos solventes empleados en estos medios mixtos, así como, las características fotométricas de los tres sistemas que nos ocupan incluyéndose en la Tabla 60 el porcentaje de variación de la absorbancia con el tiempo para cada sistema y en cada uno de los medios ensayados. A la vista de los resultados obtenidos, cabe concluir diciendo que la máxima estabilidad se logra con el sistema In(III):MGBPT en un 60% de DMF como medio de reacción; siendo asimismo ésta la reacción más estable (al menos durante las primeras 24 horas) en un medio con 40% de DMS y la única que no precipita al añadir al medio un 40 % de acetona.

Estequiometría de los complejos formados en solución.

Se han empleado los métodos de las variaciones continuas y de la razón molar con objeto de averiguar la estequiometría de los complejos formados en solución.

El método de las variaciones continuas (Tabla 61) se aplicó a una serie de soluciones In(III):GBPT -sin control de pH-, cuyos espectros de absorción se recogen en la Figura 93. Los resultados obtenidos (Figura 94b) permiten apreciar la formación de sendos complejos In(III):GBPT con relaciones estequiométricas de 1:1 y 1:2 ión metálico a reactivo, respectivamente. La formación de estos dos complejos no se aprecia, en cambio, tan claramente, mediante el método de la razón molar (Tabla 62 y Figura 94a); a partir de los datos obtenidos por este último método se deduce que es, al menos, necesaria una razón molar de 4 (GBPT/In) para conseguir una absorbancia constante.

Se ha intentado evaluar la razón estequiométrica GBPT/In(III) en presencia de 3 ml de tampón HAc/Ac⁻ de pH=4,60. Los resultados obteni-

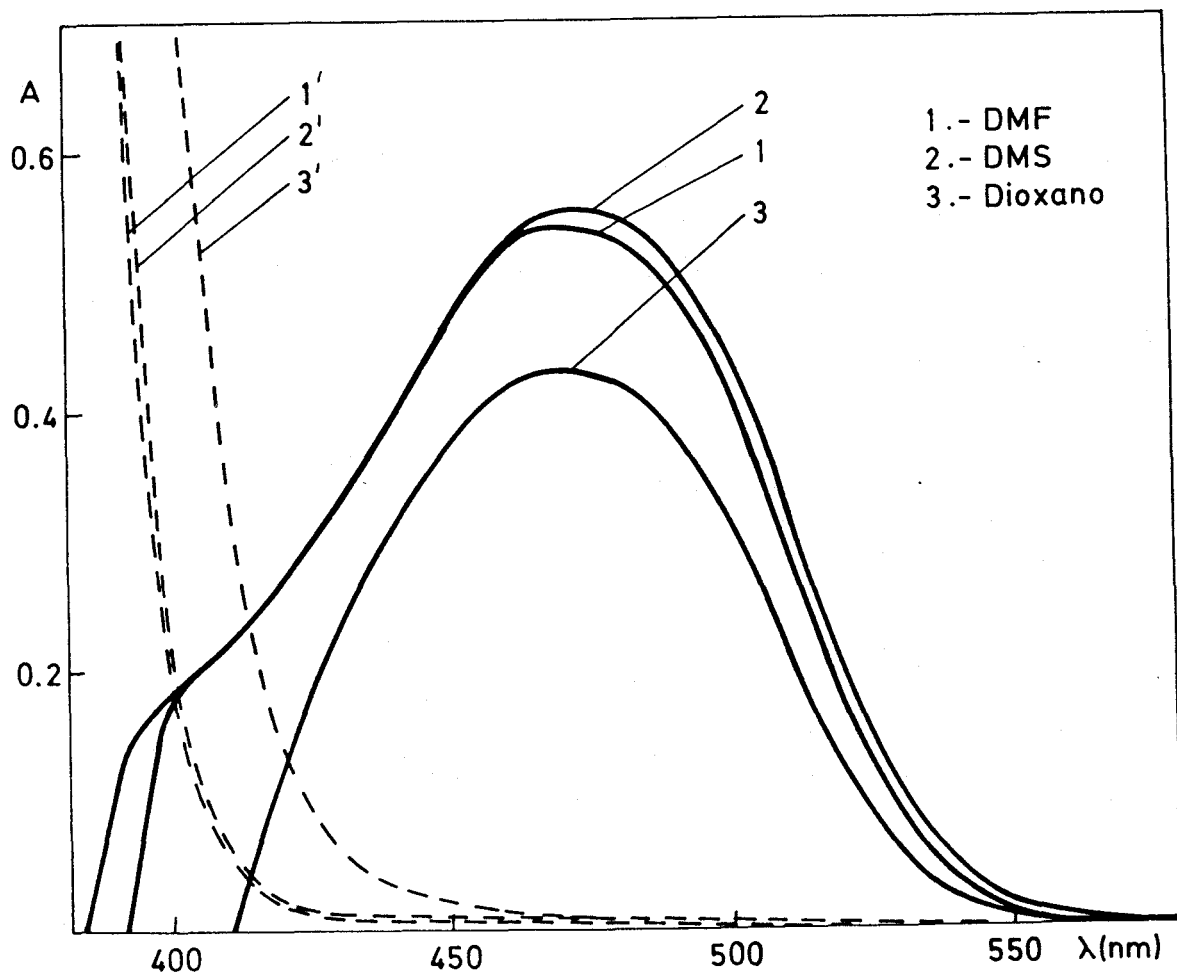


Figura 90.- Espectros de absorción del sistema In(III):GBPT en distintos medios. $|\text{In}|=2,5$ ppm. A trazos, los blancos correspondientes.

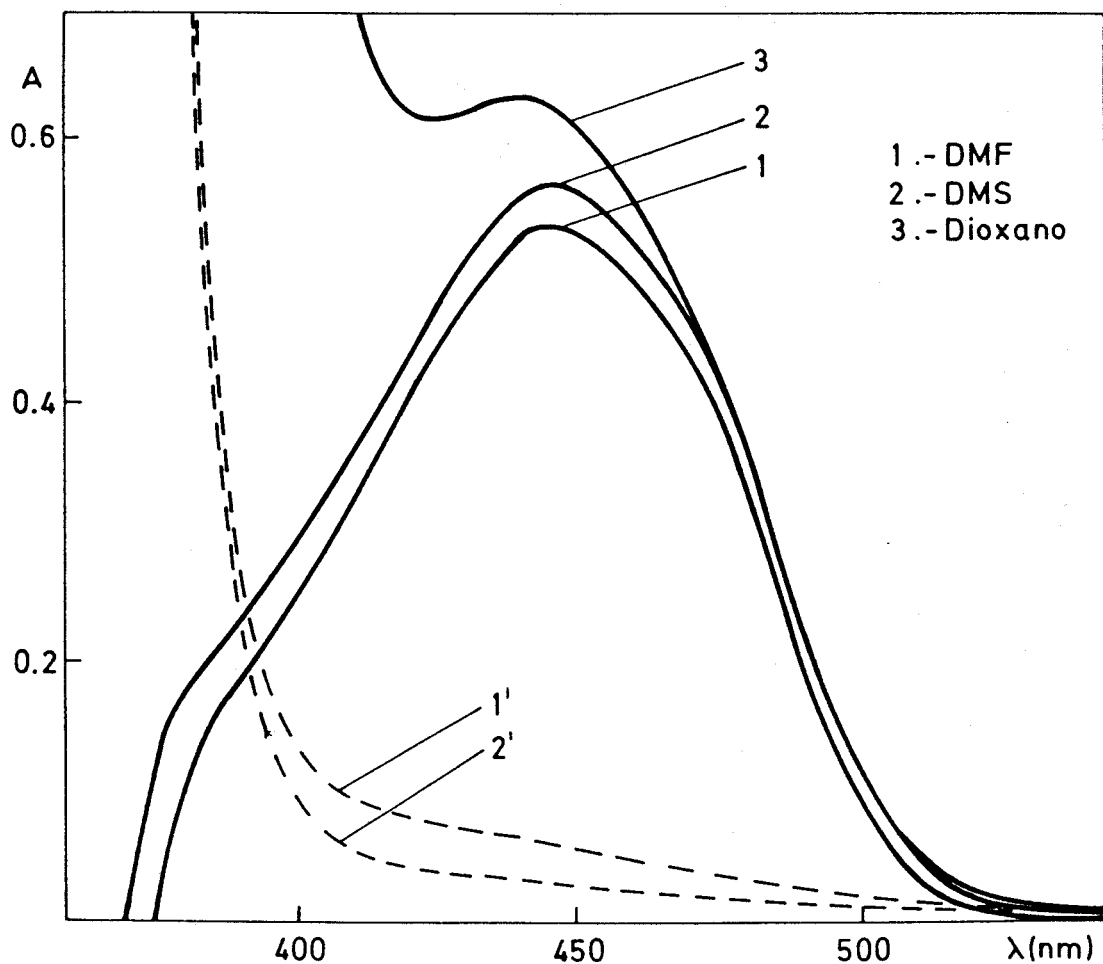


Figura 91.- Espectros de absorción del sistema In(III):BBPT en distintos medios. $|\text{In}|=2,5$ ppm. A trazos, los blancos correspondientes. (El espectro correspondiente al dioxano, se obtuvo frente a un blanco de solvente ya que el reactivo precipita en este medio).

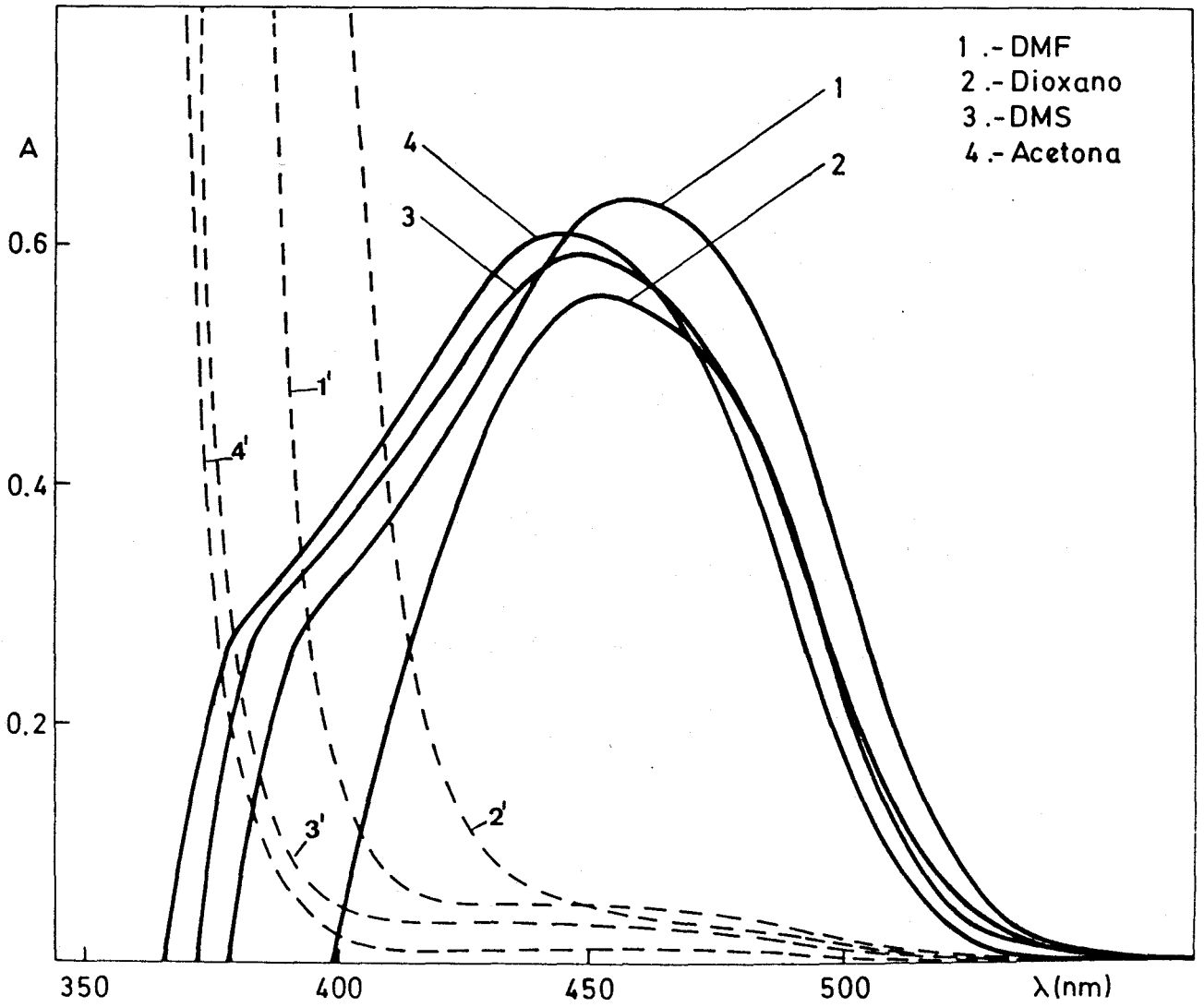


Figura 92.- Espectros de absorción del sistema In(III):MGBPT en distintos medios. $|\text{In}|=2,5$ ppm. A trazos, los blancos correspondientes.

TABLA 59.- EFECTO DE LOS DISTINTOS SOLVENTES.

(A)

% Distintos Solventes	% DMF	λ_{\max} (nm)	ϵ ($1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	pH	pH (blanco)
---	60	472	24.900	6,50	6,47
DMS (40)	20	475	25.500	6,70	6,70
Dioxano (40)	20	473	19.900	6,39	6,42

(B)

% Distintos Solventes	% DMF	λ_{\max} (nm)	ϵ ($1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	pH	pH (blanco)
---	60	447	24.700	6,45	6,45
DMS (40)	20	447	26.000	6,67	6,67
Dioxano (40)	20	440	29.300	6,39	--

(C)

% Distintos Solventes	% DMF	λ_{\max} (nm)	ϵ ($1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	pH	pH (blanco)
---	60	460	29.500	6,70	6,71
DMS (40)	20	461	27.300	6,88	6,85
Dioxano (40)	20	464	25.700	6,55	6,54
Acetona (40)	20	457	28.200	6,42	6,52

(A).- sistema In(III):GBPT

(B).- sistema In(III):BBPT

(C).- sistema In(III):MGBPT

TABLA 60.- PORCENTAJE DE VARIACION DE LA ABSORBANCIA

(A)

Medio	3 horas	24 horas	1 semana
60% DMF	-3,14	-5,72	-24,36
40% DMS	-2,17	-5,06	-25,14
40% Dioxano	-94,46	-99,77	---

(B)

Medio	3 horas	24 horas	1 semana
60% DMF	+3,91	+3,91	+5,96
40% DMS	+1,41	+1,94	+3,00
40% Dioxano	-1,54	-51,69	-87,65

(C)

Medio	3 horas	24 horas	1 semana
60% DMF	-1,24	+1,86	-1,70
40% DMS	-1,01	-1,01	-6,67
40% Dioxano	-34,86	-94,12	-97,72
40% Acetona	+3,74	ppdo.	ppdo.

(A).- sistema In(III):GBPT

(B).- sistema In(III):BBPT

(C).- sistema In(III):MGBPT

TABLA 61.- VARIACIONES CONTINUAS DEL SISTEMA In(III):GBPT. $|\text{In(III)+GBPT}|=5,28 \times 10^{-5} \text{ M.}$

ml de In $2,18 \times 10^{-4} \text{ M}$	ml de GBPT $2,18 \times 10^{-4} \text{ M}$	Absorbancia		
		477nm	499nm	515nm
0,5	5,5	0,054	0,051	0,039
1,0	5,0	0,058	0,057	0,043
1,5	4,5	0,094	0,086	0,064
2,0	4,0	0,135	0,126	0,084
2,5	3,5	0,214	0,196	0,132
3,0	3,0	0,253	0,238	0,158
3,5	2,5	0,233	0,213	0,142
4,0	2,0	0,186	0,172	0,120
4,5	1,5	0,160	0,149	0,102
5,0	1,0	0,075	0,075	0,053
5,5	0,5	0,049	0,051	0,038

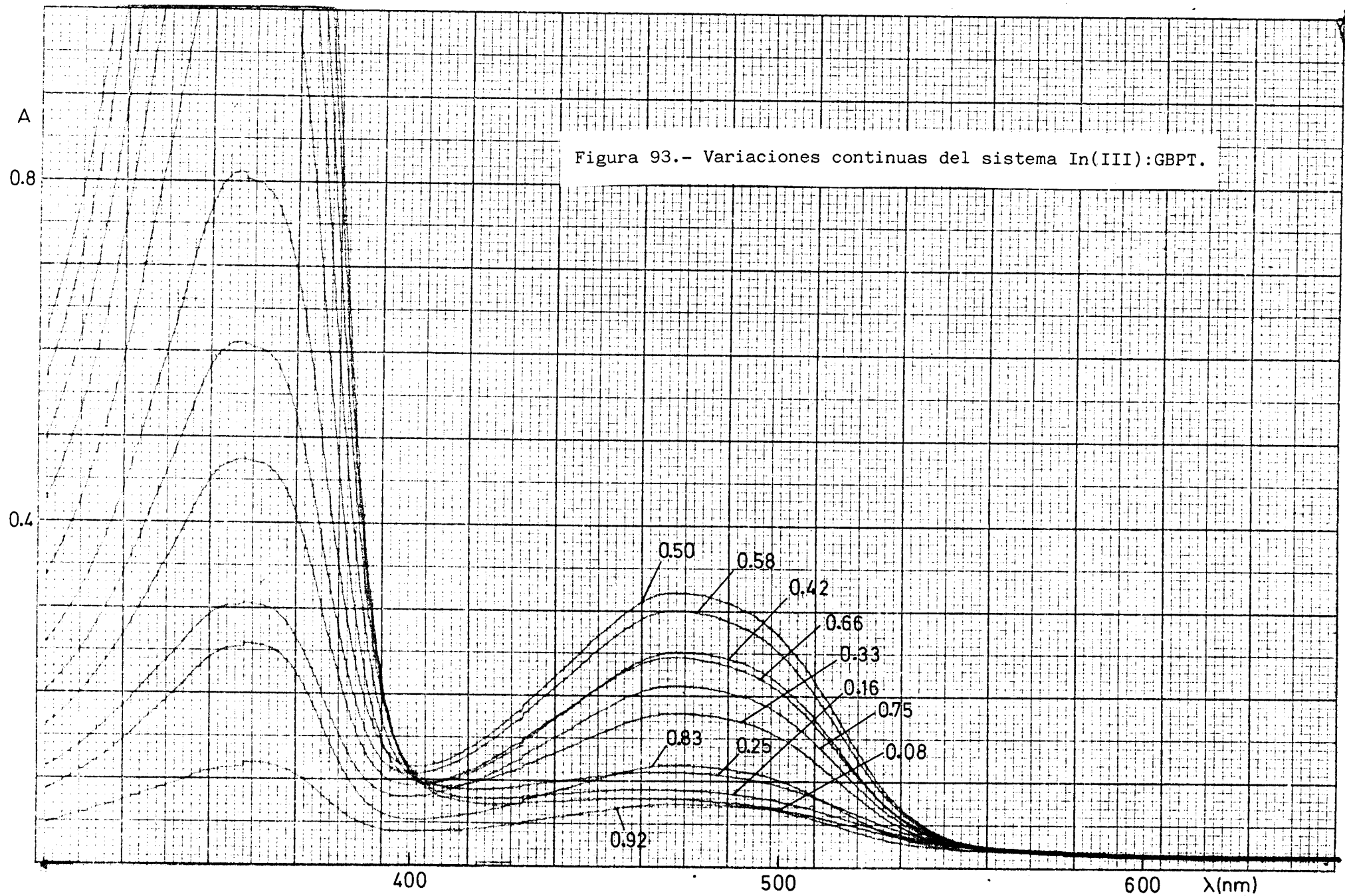


TABLA 62.- RAZON MOLAR DEL SISTEMA In(III):GBPT (SIN TAMPON)

Razón GBPT/In	Absorbancia		
	477nm	499nm	515nm
0,20	0,130	0,115	0,075
0,50	0,285	0,250	0,164
0,80	0,378	0,331	0,216
1,00	0,435	0,382	0,249
1,20	0,477	0,420	0,273
1,50	0,501	0,440	0,286
2,00	0,535	0,468	0,304
2,50	0,571	0,502	0,328
3,00	0,571	0,503	0,328
3,50	0,580	0,510	0,332
4,00	0,577	0,508	0,330
6,00	0,591	0,520	0,339
10,00	0,600	0,528	0,344
15,00	0,597	0,526	0,344

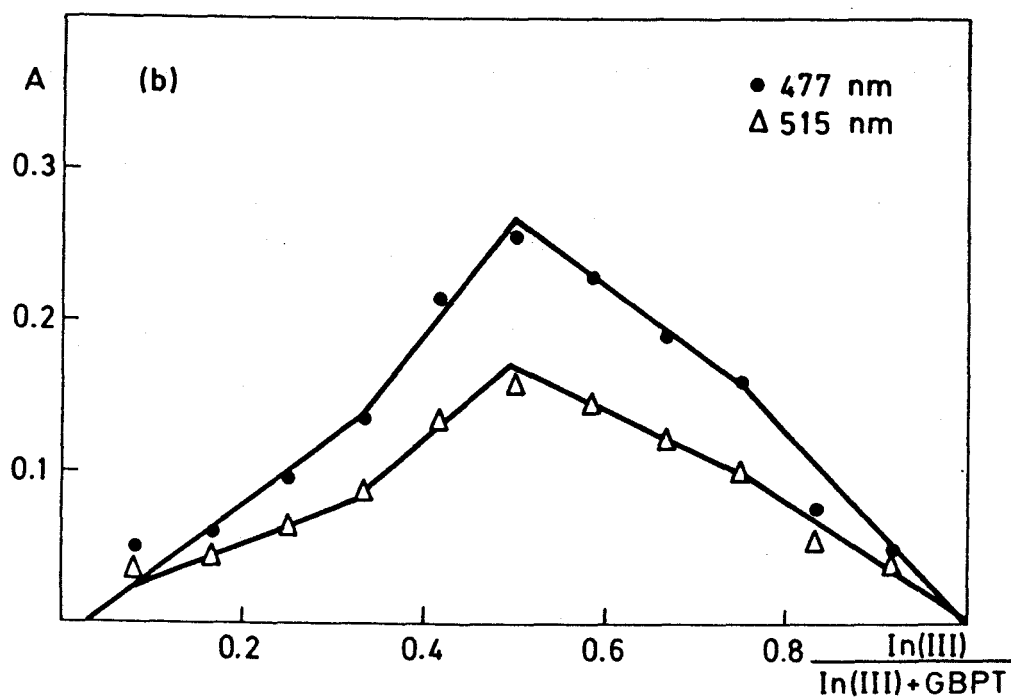
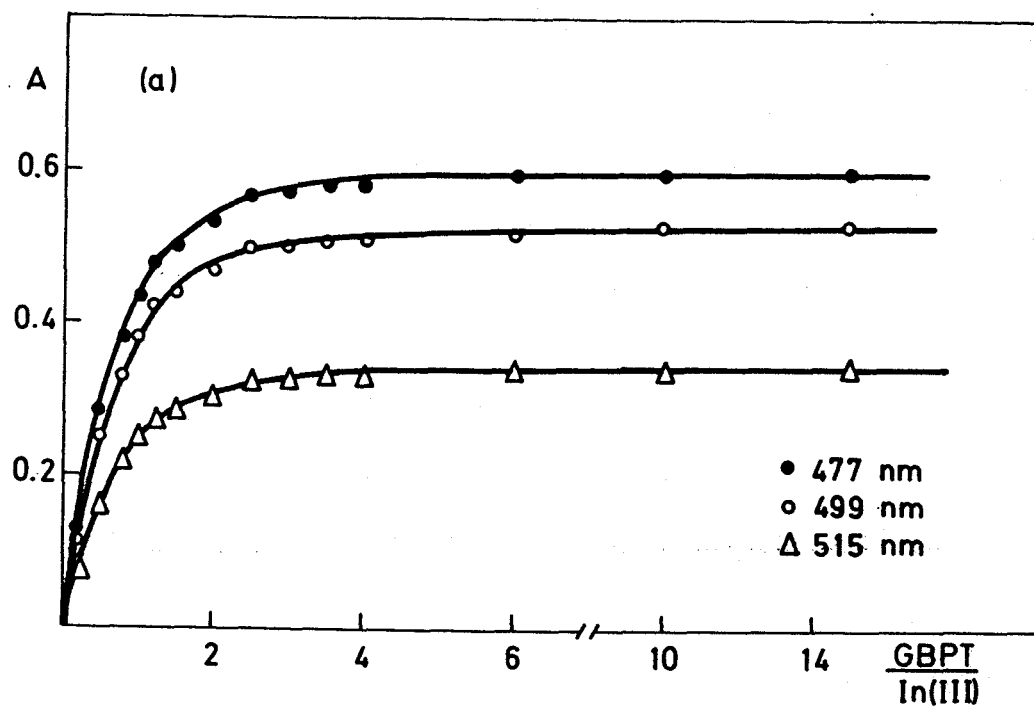


Figura 94.- Estequiometría del sistema In(III):GBPT (a) razón molar $[\text{In}] = 2,52 \text{ ppm}$. (b) método de Job $[\text{In(III)} + \text{GBPT}] = 5,28 \times 10^{-5} \text{ M}$.

dos (Tabla 63) muestran claramente como la formación del complejo In(III):GBPT se ve impedida en presencia de dicho tampon debido a la competencia del In(III) por el ión acetato, lo que impide que se consiga una absorbancia constante incluso para altas proporciones de reactivo a ión metálico (20/1).

En el caso del sistema In(III):BBPT, el método de la razón molar (en presencia de 1 ml de tampon HAc/Ac⁻ (pH=4,60)/25 ml) (Tabla 64) da lugar, a distintas longitudes de onda, a unas representaciones que muestran rupturas a razones BBPT/In(III) de aproximadamente 1,65 (a 452 y 475 nm) y de 1,95 (a 500 nm) (Figura 95a).

El método de las variaciones continuas (Tabla 65, Figura 95b) muestra de nuevo, aparentemente, la formación de dos complejos de estequiometría 1:1 y 1:2, respectivamente. Los espectros de absorción correspondientes a estas muestras se recogen en la Figura 96. Se ha comprobado asimismo, que estas soluciones no sufren apenas evolución, al menos durante 24 horas.

El sistema In(III):BBPT es más estable frente a la adición de acetato que el sistema In(III):GBPT; una razón BBPT/In(III) un poco superior a dos permite obtener el máximo desarrollo de la absorbancia (Figura 95a). En las variaciones continuas (Figuras 95b y 94b) ambos sistemas se comportan de forma similar, esta es, las curvas obtenidas son análogas en su forma en ambos casos, aunque las absorbancias conseguidas por el sistema In(III):BBPT son prácticamente el doble que las obtenidas con el sistema In(III):GBPT.

El método de las variaciones continuas aplicado al sistema In(III):MGBPT (Figuras 97-98 y Tabla 66) a la misma concentración de reactantes que en los dos casos anteriores y sin control de pH (valores extremos entre 4,5-5) indican la formación de un complejo de estequiometría 1:1. La aplicación, en cambio, del mismo método (Figuras 99-100 y Tabla 67) a un valor aparente de pH de 6,60 (conseguido mediante la adición de 1 ml de tampon HAc/Ac⁻ de pH=4,60) muestra, sin embargo, una discontinuidad a una razón estequiométrica 2:3 (ión metálico/reactivo) indudablemente, esta razón obtenida se debe a la aparición simultánea de los complejos de razones estequiométricas 1:1 y 1:2, dado que, de una parte, el pH de las muestras se eleva, lo cual favorece la formación del complejo de estequiometría 1:2 y de otra, a que las diferencias de absorbancia entre los com-

TABLA 63.- RAZON MOLAR DEL SISTEMA In(III):GBPT (CON TAMPON)

Razón GBPT/In	A b s o r b a n c i a		
	477nm	499nm	515nm
0,20	0,036	0,031	0,027
0,50	0,057	0,049	0,039
0,80	0,072	0,059	0,045
1,00	0,063	0,053	0,039
1,20	0,087	0,072	0,053
1,50	0,086	0,071	0,051
2,00	0,085	0,072	0,048
2,50	0,098	0,082	0,054
3,00	0,119	0,098	0,064
3,50	0,130	0,107	0,069
4,00	0,146	0,120	0,076
6,00	0,181	0,150	0,093
10,00	0,265	0,212	0,123
15,00	0,365	0,292	0,170
20,00	0,407	0,329	0,197

(*)razones superiores a 20,00 provocan la precipitación del reactivo.

TABLA 64.- RAZON MOLAR DEL SISTEMA In(III):BBPT (CON TAMPON).

Razón BBPT/In	Absorbancia		
	452nm	475nm	500nm
0,20	0,110	0,088	0,037
0,50	0,235	0,184	0,067
0,80	0,357	0,279	0,096
1,00	0,451	0,352	0,120
1,20	0,536	0,420	0,143
1,50	0,578	0,452	0,150
2,00	0,584	0,455	0,159
2,50	0,582	0,453	0,149
3,00	0,591	0,459	0,150
4,00	0,592	0,459	0,150
6,00	0,553	0,459	0,150
8,00	0,589	0,457	0,147
10,00	0,594	0,460	0,152
12,00	0,584	0,450	0,146
14,00	0,586	0,453	0,148
25,00	0,586	0,451	0,148

TABLA 65.- VARIACIONES CONTINUAS DEL SISTEMA In(III):BBPT. $|\text{In(III)+BBPT}|=5,28 \times 10^{-5} \text{M}$.

ml de In $2,18 \times 10^{-4} \text{M}$	ml de BBPT $2,18 \times 10^{-4} \text{M}$	Absorbancia		
		452nm	475nm	500nm
0,5	5,5	0,066	0,051	0,026
1,0	5,0	0,112	0,086	0,038
1,5	4,5	0,221	0,174	0,070
2,0	4,0	0,282	0,227	0,086
2,5	3,5	0,523	0,425	0,158
3,0	3,0	0,557	0,458	0,175
3,5	2,5	0,481	0,396	0,152
4,0	2,0	0,391	0,323	0,126
4,5	1,5	0,291	0,240	0,096
5,0	1,0	0,192	0,159	0,067
5,5	0,5	0,0094	0,080	0,037

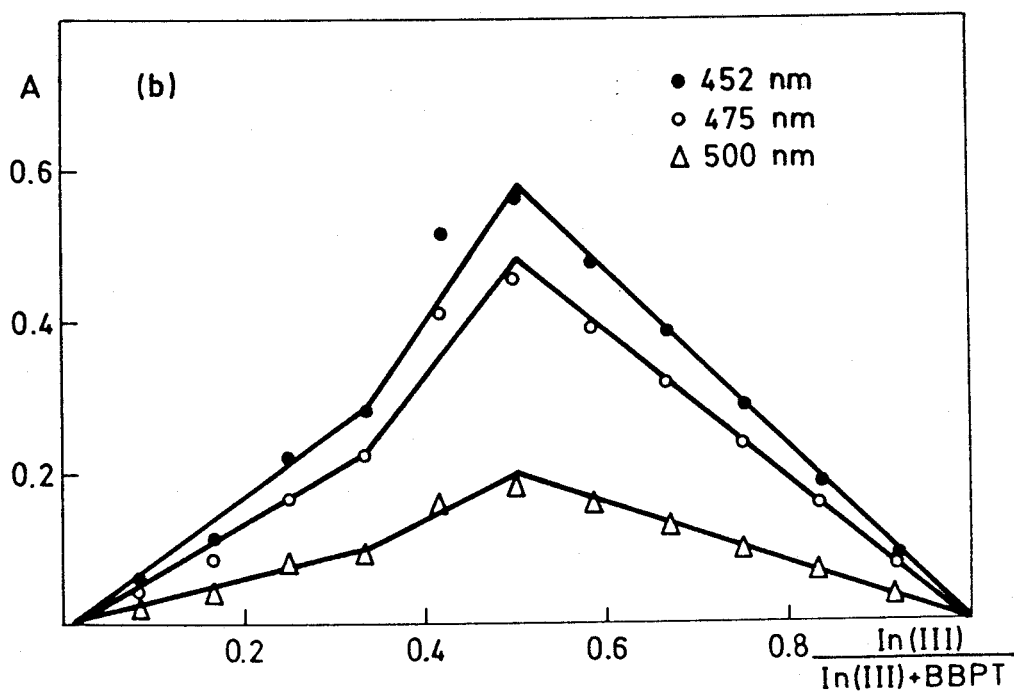
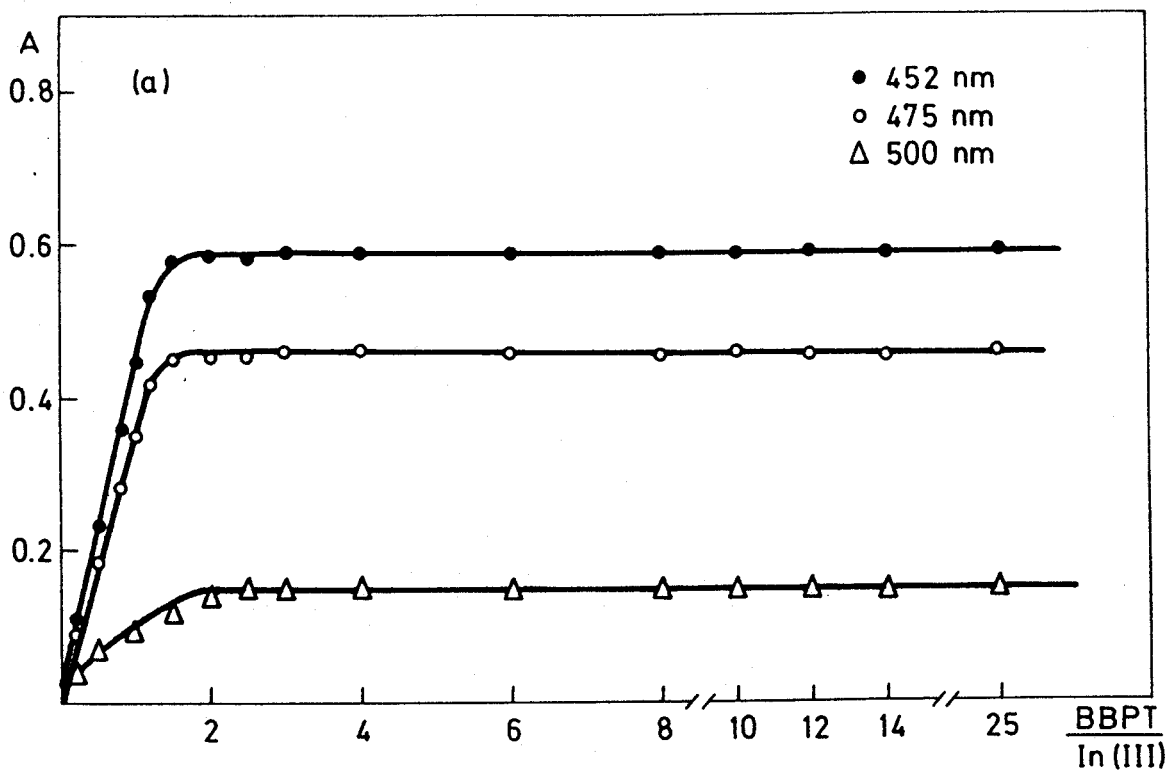


Figura 95.- Estequiometría del sistema In(III):BBPT. (a) razón molar $|\text{In}|=2,52$ ppm. (b) método de Job $|\text{In}(\text{III})+\text{BBPT}|=5,28 \times 10^{-5}$ M.

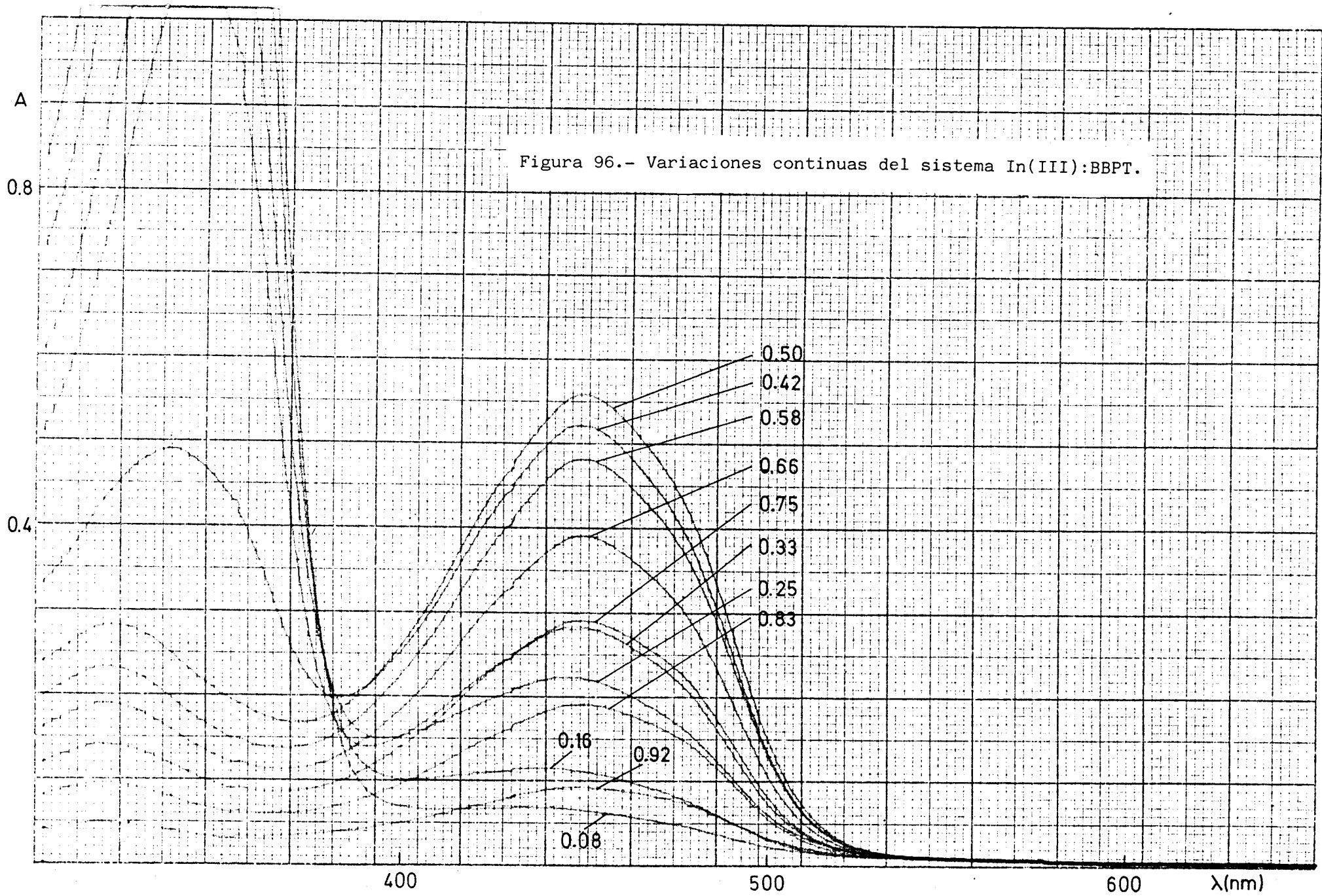


Figura 96.- Variaciones continuas del sistema In(III):BBPT.

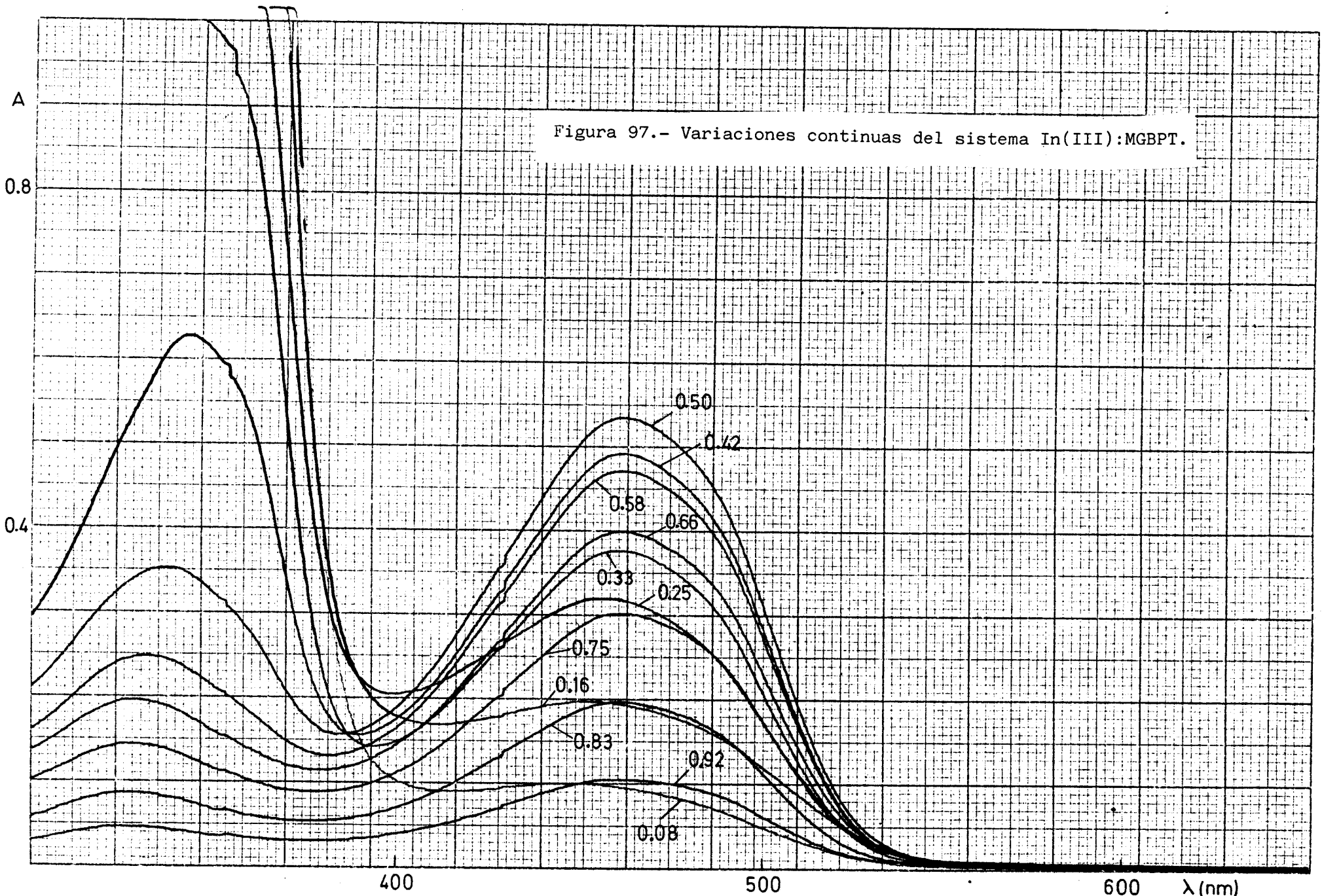


Figura 97.- Variaciones continuas del sistema In(III):MGBPT.

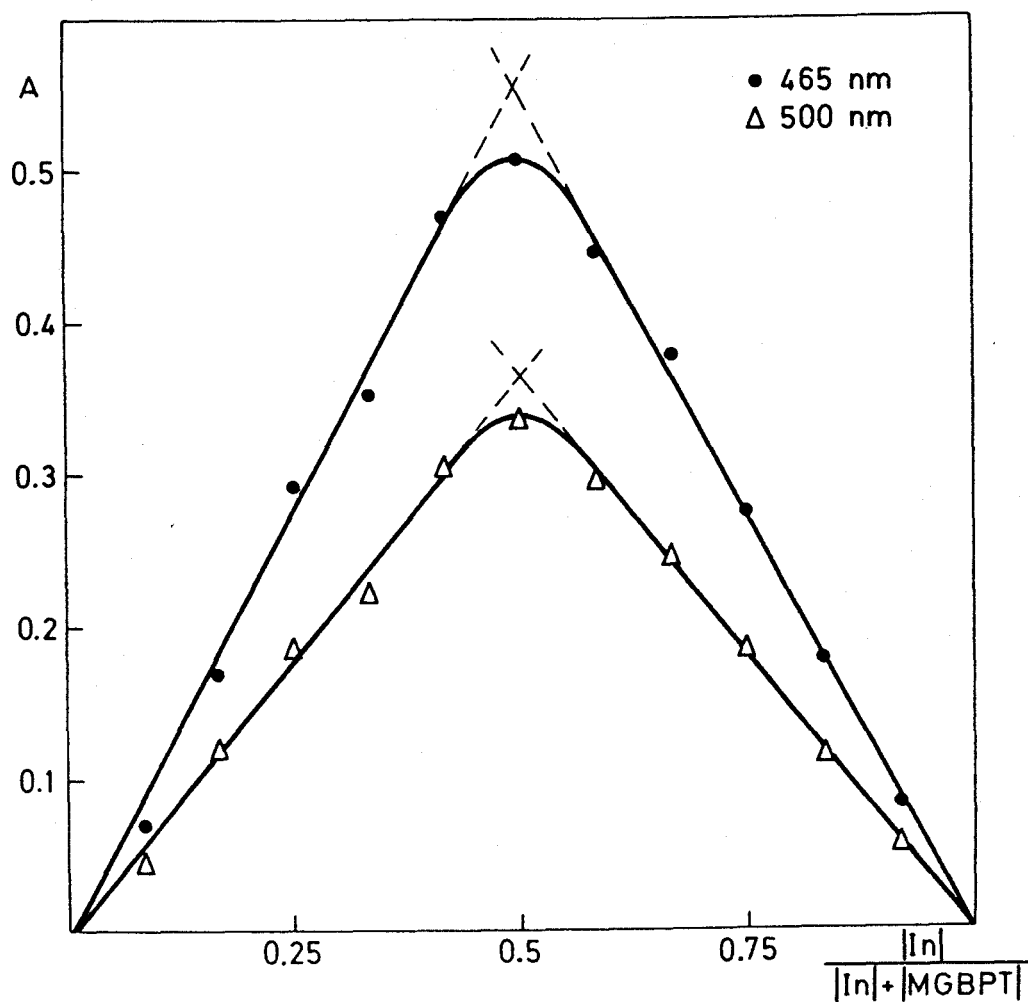
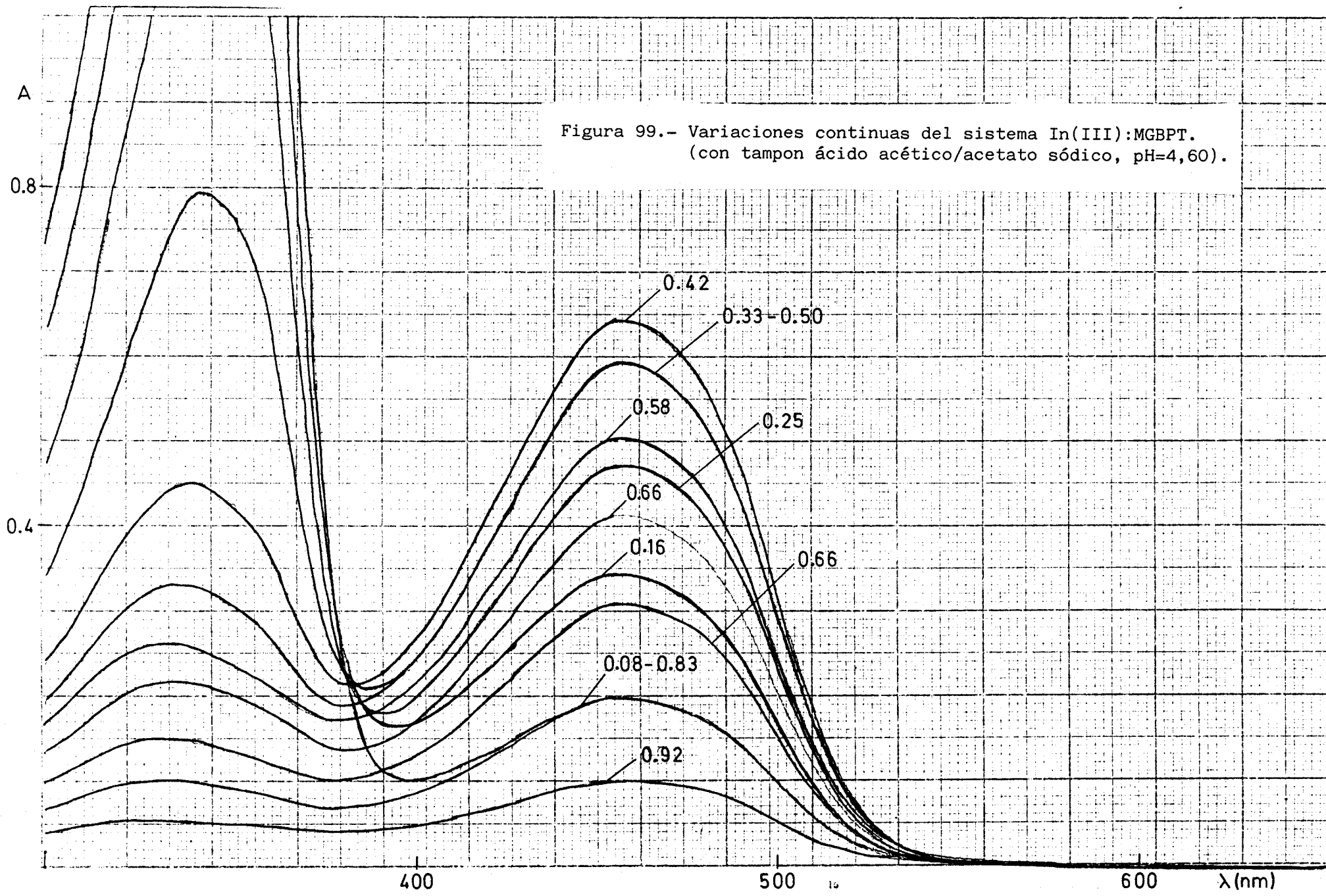


Figura 98.- Estequiometría del sistema In(III):MGBPT por el método de Job. $[In(III)+MGBPT]=5,28 \times 10^{-5} M$.



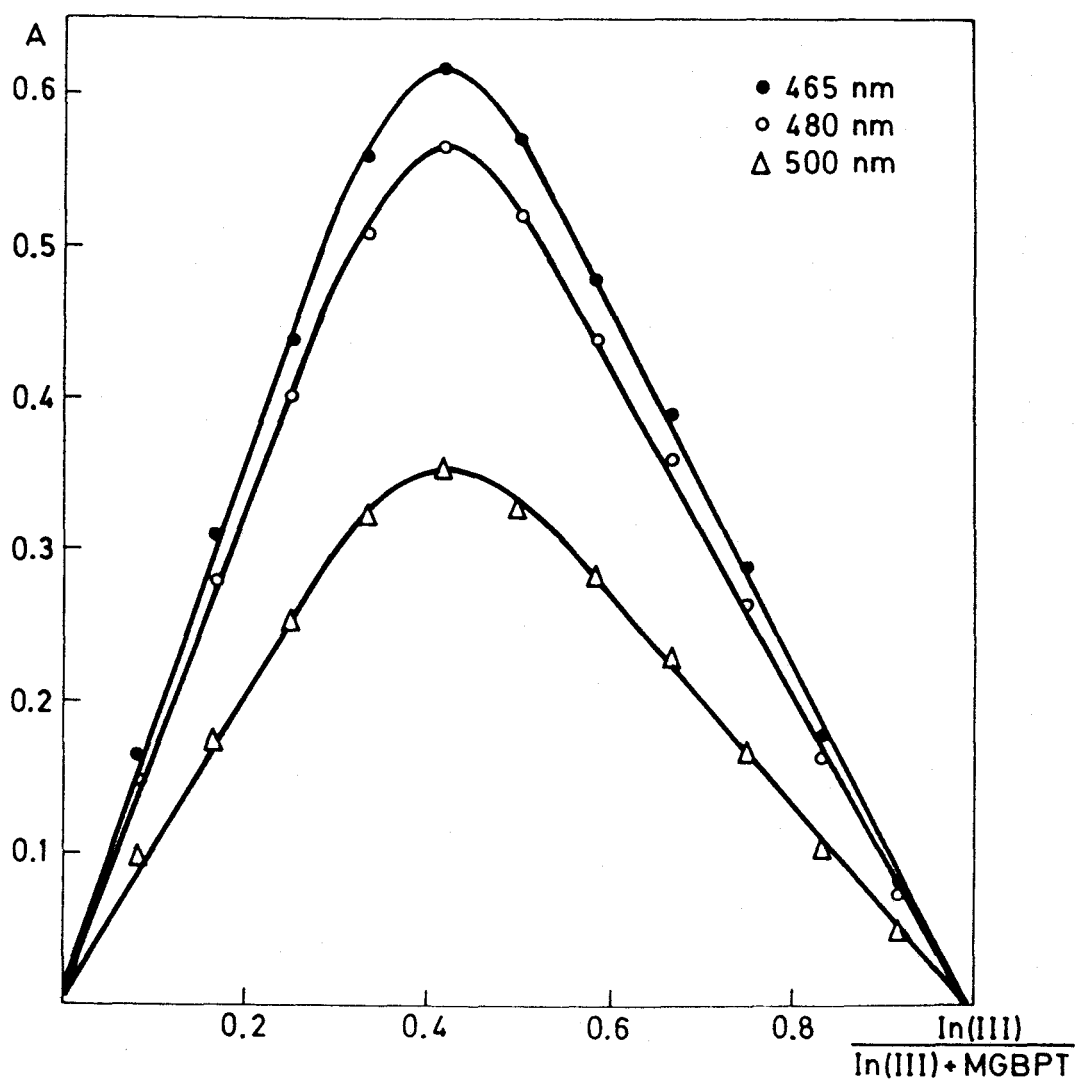


Figura 100.- Estequiometría del sistema In(III):MGBPT por el método de Job. $[\text{In(III)+MGBPT}] = 5,28 \times 10^{-5} \text{ M}$. (con 1 ml de HAc/Ac⁻ pH=4,60).

TABLA 66.- VARIACIONES CONTINUAS DEL SISTEMA In(III):MGBPT.

ml de In $2,18 \times 10^{-4} M$	ml de MGBPT $2,18 \times 10^{-4} M$	Absorbancia		
		465nm	480nm	500nm
0,5	5,5	0,070	0,072	0,046
1,0	5,0	0,169	0,159	0,121
1,5	4,5	0,292	0,267	0,183
2,0	4,0	0,351	0,326	0,222
2,5	3,5	0,474	0,443	0,308
3,0	3,0	0,507	0,478	0,335
3,5	2,5	0,448	0,424	0,296
4,0	2,0	0,380	0,352	0,246
4,5	1,5	0,277	0,267	0,185
5,0	1,0	0,178	0,166	0,115
5,5	0,5	0,085	0,083	0,061

TABLA 67.- VARIACIONES CONTINUAS DEL SISTEMA In(III):MGBPT. (CON ACETICO/ACETATO).

ml de In $2,18 \times 10^{-4} M$	ml de MGBPT $2,18 \times 10^{-4} M$	A b s o r b a n c i a		
		465nm	480nm	500nm
0,5	5,5	0,167	0,152	0,098
1,0	5,0	0,310	0,281	0,176
1,5	4,5	0,438	0,401	0,253
2,0	4,0	0,557	0,511	0,324
2,5	3,5	0,618	0,565	0,355
3,0	3,0	0,569	0,521	0,328
3,5	2,5	0,481	0,442	0,283
4,0	2,0	0,390	0,360	0,230
4,5	1,5	0,287	0,264	0,168
5,0	1,0	0,176	0,163	0,105
5,5	0,5	0,080	0,076	0,051

plejos de estequiometría 1:1 y 1:2 no son muy acusadas.

Con 1,5 ml de tampon TRIS de pH=9,00 se obtiene, como era de esperar, una relación 1:2 ión metálico/reactivo (Figuras 101-102 y Tabla 68).

El método de la razón molar aplicado al sistema In(III):MGBPT en presencia de 1 ml de tampon HAc/Ac⁻ de pH=4,60 (Figura 103 y Tabla 69) no permite aclarar, si existe o no, de manera simultánea, dos complejos en solución; sí se observa, en cambio, que el desarrollo completo de la coloración -dentro de los límites de los errores experimentales de las medidas- se consigue con una razón MGBPT/In(III) de aproximadamente 3.

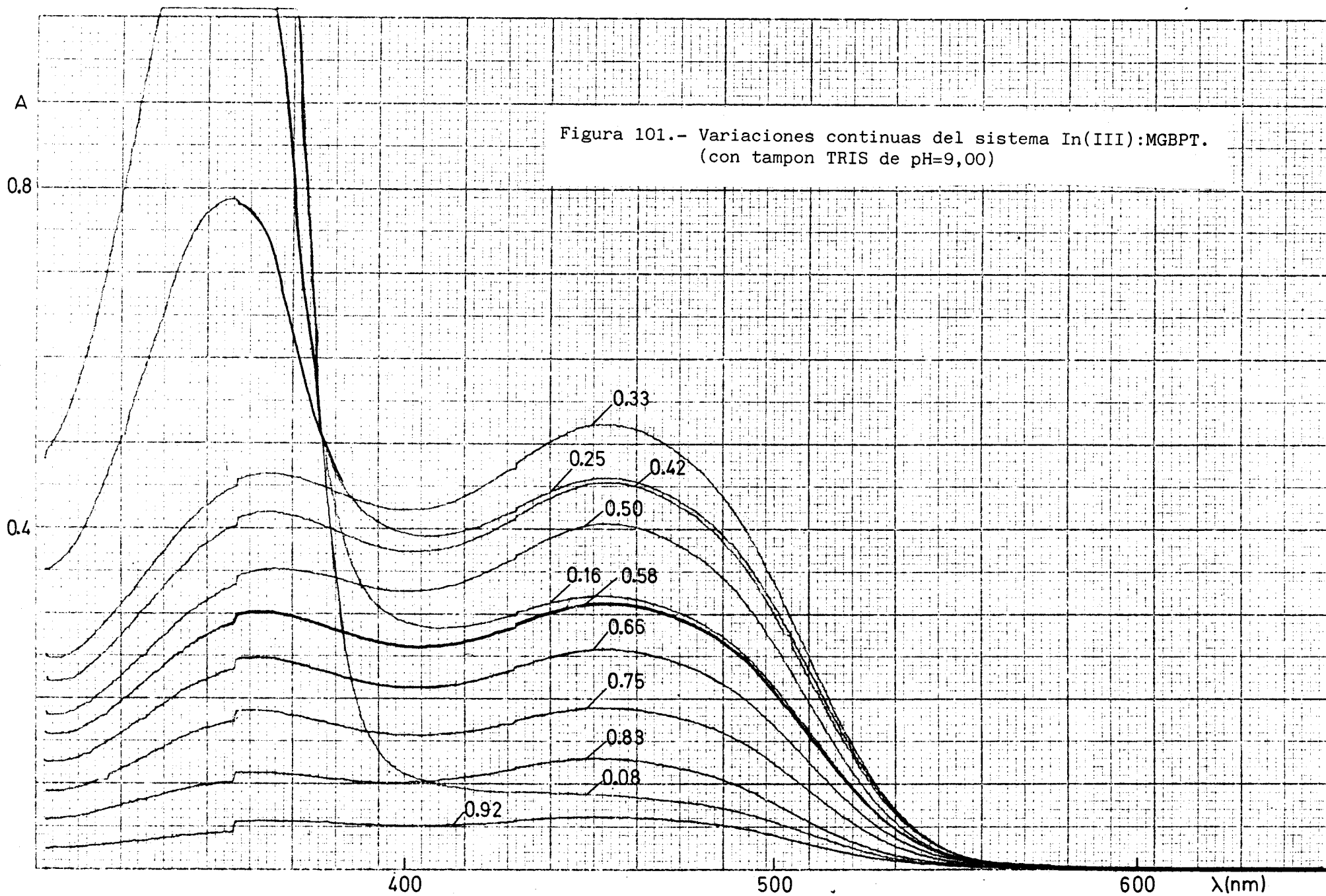
Este mismo método, aplicado al mismo sistema, pero en presencia, esta vez, de 3 ml de tampon HAc/Ac⁻ de pH=4,60 (Tabla 70) da lugar a unas representaciones gráficas que muestran una pronunciada curvatura (aunque mucho menor que la mostrada por el sistema In(III):GBPT (Tabla 63)), alcanzándose una absorbancia constante solamente para altas razones MGBPT/In(III) (del orden de 30) y siendo esta absorbancia aproximadamente 0,030 unidades más baja que la conseguida con la adición de un solo ml de tampon HAc/Ac⁻.

La relación estequiométrica encontrada por el método de la razón molar utilizando 1,5 ml de TRIS de pH=9,00 (Figura 104, Tabla 71) es de 2,20 MGBPT/In(III), aproximadamente.

Ensayos cualitativos de extracción.

Se han realizado ensayos cualitativos de extracción de los distintos complejos formados tanto en medio ácido como en medio básico (pH \sim 5,2 y pH \sim 9 respectivamente). Los complejos se extraen en cloroformo a partir de soluciones agua-DMF(60%); esta extracción no aporta ninguna luz sobre la carga de los complejos ya que, dada la parcial miscibilidad de la DMF y el cloroformo, la estructura de este último solvente se altera profundamente. Los espectros de absorción se encuentran recogidos en la Figura 105, en la que se puede apreciar que la conducta seguida por los tres sistemas es muy semejante ya que :

1.- en todos ellos se produce (a pH \sim 5,2) un leve desplazamiento batocrómico de la longitud de onda de máxima absorción, con respecto a los espectros obtenidos en medio agua-DMF, más acusado en el caso del sistema In(III):BBPT.



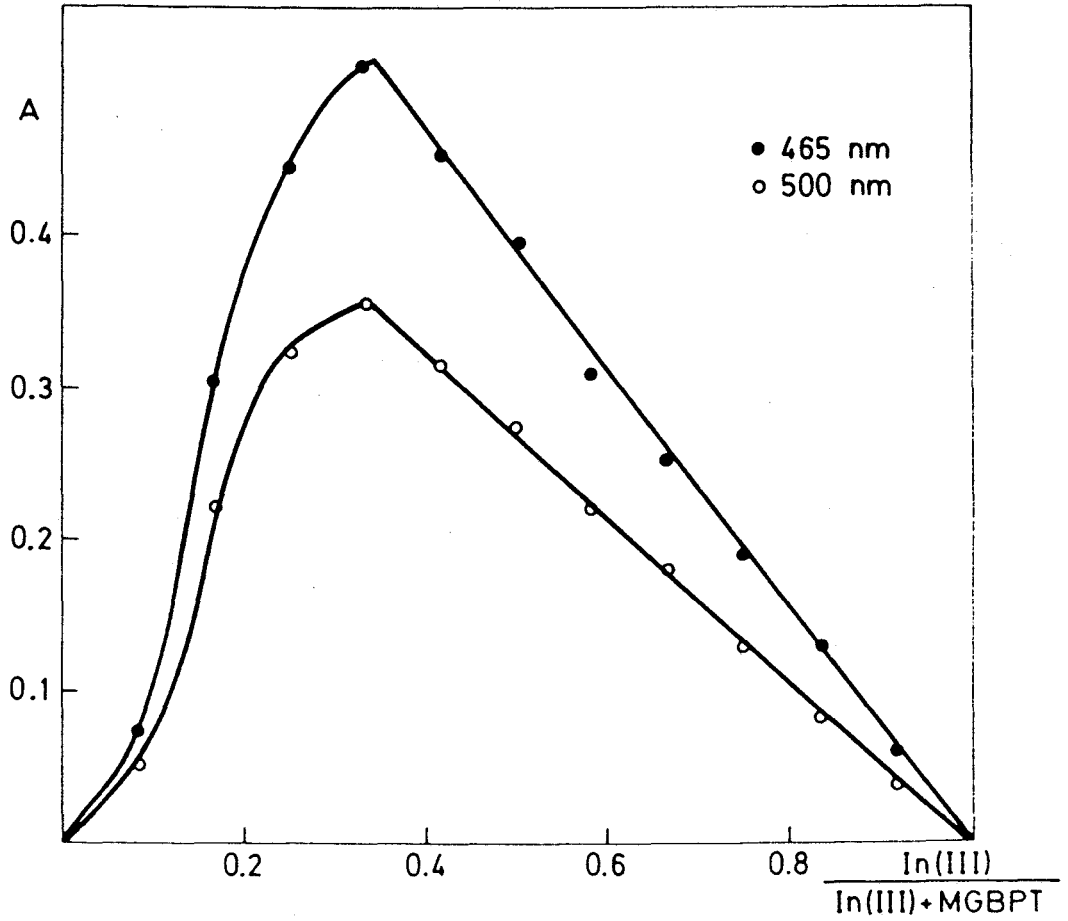


Figura 102.- Estequiometría del sistema In(III):MGBPT por el método de Job. $[\text{In(III)+MGBPT}] = 5,28 \times 10^{-5}$ M. (con 1,5 ml de TRIS pH=9,00).

TABLA 68.- VARIACIONES CONTINUAS DEL SISTEMA In(III):MGBPT. (CON TAMPON TRIS).

ml de In $2,18 \times 10^{-4} M$	ml de MGBPT $2,18 \times 10^{-4} M$	Absorbancia			
		456nm	465nm	480nm	500nm
0,5	5,5	0,088	0,085	0,078	0,060
1,0	5,0	0,322	0,318	0,294	0,228
1,5	4,5	0,460	0,455	0,423	0,328
2,0	4,0	0,523	0,517	0,476	0,355
2,5	3,5	0,455	0,450	0,416	0,317
3,0	3,0	0,406	0,402	0,371	0,280
3,5	2,5	0,311	0,308	0,287	0,220
4,0	2,0	0,256	0,254	0,235	0,179
4,5	1,5	0,188	0,186	0,172	0,131
5,0	1,0	0,128	0,126	0,114	0,083
5,5	0,5	0,060	0,060	0,055	0,041

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
FACULTAD DE FARMACIA
BIBLIOTECA

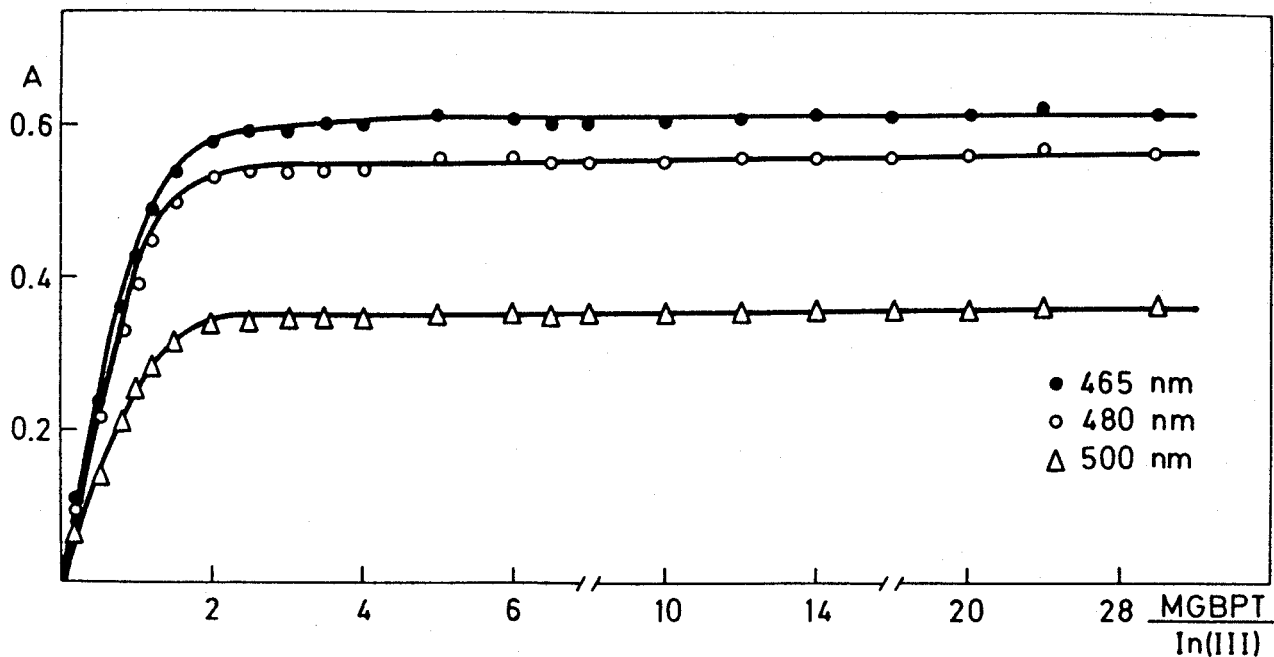


Figura 103.- Estequiometría del sistema In(III):MGBPT por el método de la razón molar. $|\text{In}|=2,52$ ppm (con 1 ml de HAc/Ac⁻ pH=4,60).

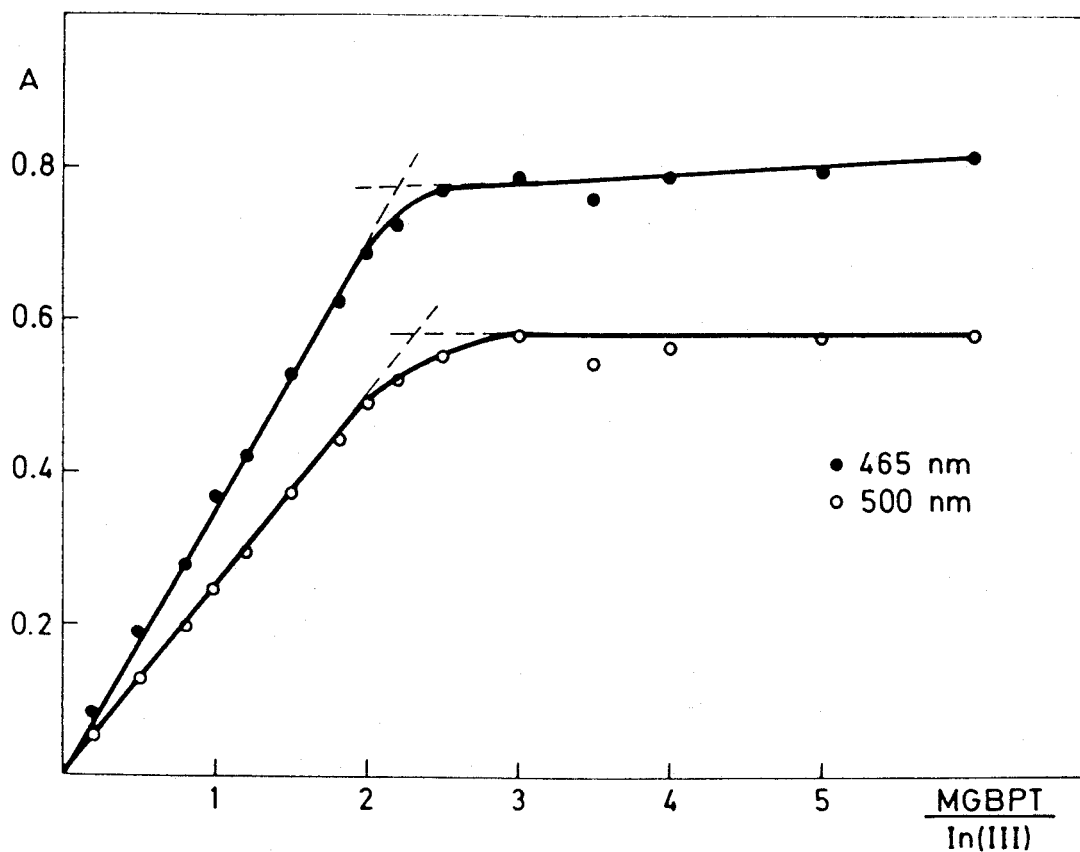


Figura 104.- Estequiometría del sistema In(III):MGBPT por el método de la razón molar. $|\text{In}|=2,52$ ppm. (con 1,5 ml de TRIS pH=9,00).

TABLA 69.- RAZON MOLAR DEL SISTEMA In(III):MGBPT (CON ACETICO/ACETATO).

Razón MGBPT/In	Absorbancia		
	465nm	480nm	500nm
0,20	0,109	0,100	0,066
0,50	0,238	0,217	0,140
0,80	0,362	0,331	0,212
1,00	0,428	0,391	0,250
1,20	0,492	0,449	0,285
1,50	0,542	0,496	0,314
2,00	0,582	0,530	0,337
2,50	0,593	0,541	0,334
3,00	0,590	0,539	0,343
3,50	0,596	0,544	0,346
4,00	0,596	0,545	0,346
5,00	0,616	0,562	0,356
6,00	0,615	0,563	0,361
7,00	0,600	0,548	0,351
8,00	0,604	0,553	0,356
10,00	0,603	0,551	0,355
12,00	0,612	0,559	0,359
14,00	0,617	0,564	0,364
16,00	0,617	0,563	0,363
20,00	0,629	0,573	0,368
24,00	0,619	0,565	0,368
30,00	0,623	0,567	0,372

TABLA 70.- RAZON MOLAR DEL SISTEMA In(III):MGBPT (CON ACETICO/ACETATO).

Razón MGBPT/In	A b s o r b a n c i a		
	465nm	480nm	500nm
0,20	0,095	0,085	0,057
0,50	0,175	0,159	0,101
0,80	0,245	0,222	0,139
1,00	0,288	0,261	0,164
1,20	0,316	0,287	0,178
1,50	0,376	0,340	0,210
2,00	0,425	0,384	0,237
2,50	0,463	0,420	0,259
3,00	0,484	0,439	0,270
3,50	0,500	0,452	0,278
4,00	0,521	0,472	0,290
5,00	0,550	0,497	0,305
6,00	0,562	0,510	0,315
7,00	0,574	0,510	0,318
10,00	0,590	0,535	0,329
14,00	0,583	0,528	0,323
20,00	0,594	0,538	0,329
24,00	0,595	0,538	0,329
30,00	0,605	0,546	0,336

TABLA 71.- RAZON MOLAR DEL SISTEMA In(III):MGBPT (CON TRIS).

Razón MGBPT/In	Absorbancia			
	456 nm	465 nm	480 nm	500 nm
0,20	0,084	0,083	0,076	0,057
0,50	0,194	0,191	0,176	0,133
0,80	0,285	0,280	0,260	0,197
1,00	0,372	0,367	0,336	0,250
1,20	0,416	0,410	0,381	0,293
1,50	0,536	0,530	0,490	0,374
1,80	0,633	0,626	0,580	0,444
2,00	0,698	0,691	0,640	0,491
2,20	0,737	0,730	0,678	0,525
2,50	0,783	0,775	0,720	0,556
3,00	0,796	0,790	0,740	0,585
3,50	0,756	0,755	0,702	0,545
4,00	0,793	0,784	0,728	0,563
5,00	0,807	0,798	0,742	0,578
6,00	0,827	0,817	0,758	0,586

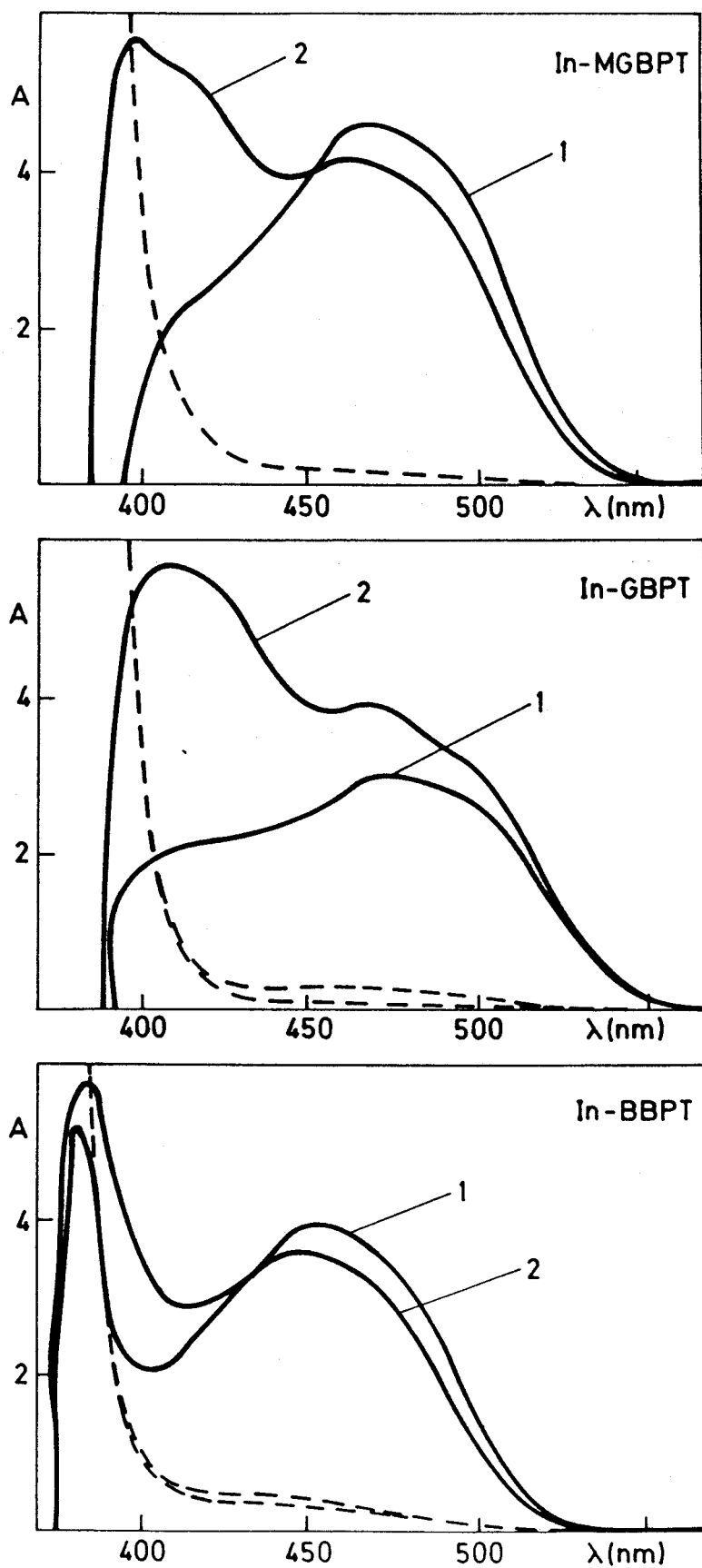


Figura 105.- Espectros de absorción de los tres sistemas después de extraer con cloroformo. (1)pH \sim 5 (2)pH \sim 9

2.- los espectros obtenidos al extraer los complejos en medio básico también son semejantes entre sí presentando, todos ellos, un máximo principal situado alrededor de 390 nm (409, 384 y 398 para los sistemas In(III):GBPT, In(III):BBPT e In(III):MGBPT respectivamente) es decir, en este caso existe un desplazamiento hipsocrómico con respecto a los obtenidos en medio agua-DMF(60%), siendo esta variación mucho más acusada que en el caso anterior. También presentan estos espectros un máximo secundario situado aproximadamente en la zona de máxima absorción que se presenta en medio ácido (aunque ligeramente desplazado hacia la izquierda).

3.- los espectros en medio ácido y básico para los sistemas In(III):BBPT e In(III):MGBPT presentan un punto de corte a unos 430 y 450 nm respectivamente; esta conducta no es seguida, en cambio, por el sistema In(III):GBPT donde no aparece el mencionado punto de corte, aunque sí muestran sus espectros (tanto en medio ácido como en medio básico) un hombro situado a unos 490 nm aproximadamente.

Leyes de Beer.

Se ha estudiado, a los valores de pH en los que existe una absorbancia constante, el comportamiento que muestran los tres sistemas objeto de estudio cuando se mantiene fija la concentración de reactivo en las muestras ($2,24 \times 10^{-4}$ M, $3,12 \times 10^{-4}$ M y $5,4 \times 10^{-4}$ M para la GBPT, BBPT y MGBPT respectivamente) y se varía la cantidad de In(III).

Los datos obtenidos se representan gráficamente en las Figuras 106-109 y se les aplica la regresión lineal sencilla (3) indicándose en las Tablas 72-76 los datos de salida de la impresora, donde se muestra, además de los pares de puntos (ppm,A) experimentales, y por este orden, la ordenada en el origen, pendiente, coeficiente de correlación, valor absoluto de x para una ordenada igual a cero, la suma de las desviaciones al cuadrado, la desviación estandar de la regresión, de la pendiente y de la ordenada en el origen y por último la desviación estandar del punto de corte en el eje de las x. Se comprueba que la curva de calibrado es lineal en el rango de 0,25-3,50 ppm, 0,25-3,80 ppm y 0,5-3,55 ppm para los sistemas In(III):GBPT, In(III):BBPT y In(III):MGBPT respectivamente. Los coeficientes de correlación obtenidos son excelentes (1,000) a excepción del sistema In(III):MGBPT en medio básico, donde son algo inferiores:

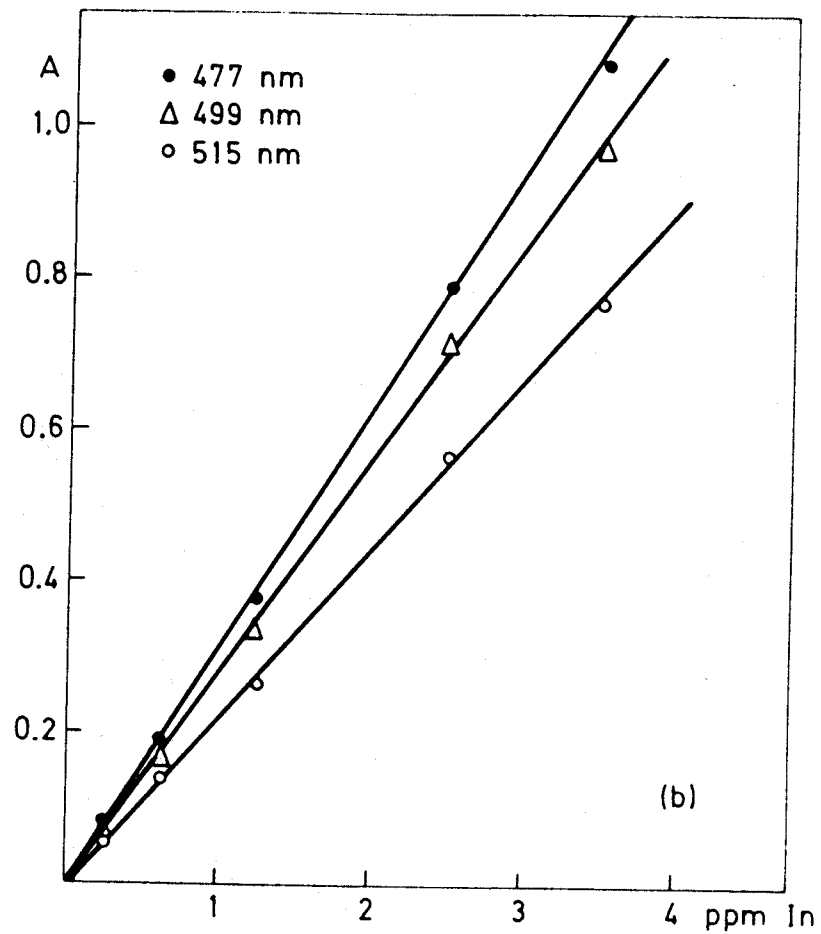
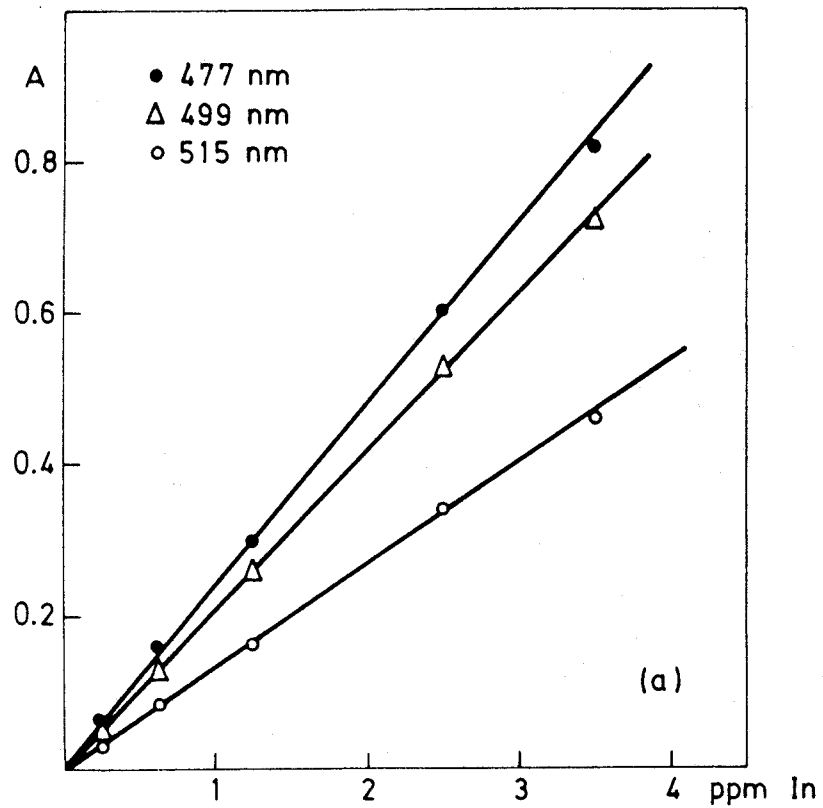


Figura 106.- Leyes de Beer para el complejo In(III):GBPT. (a) a pH 5-6,5 (b) a pH 8-10.

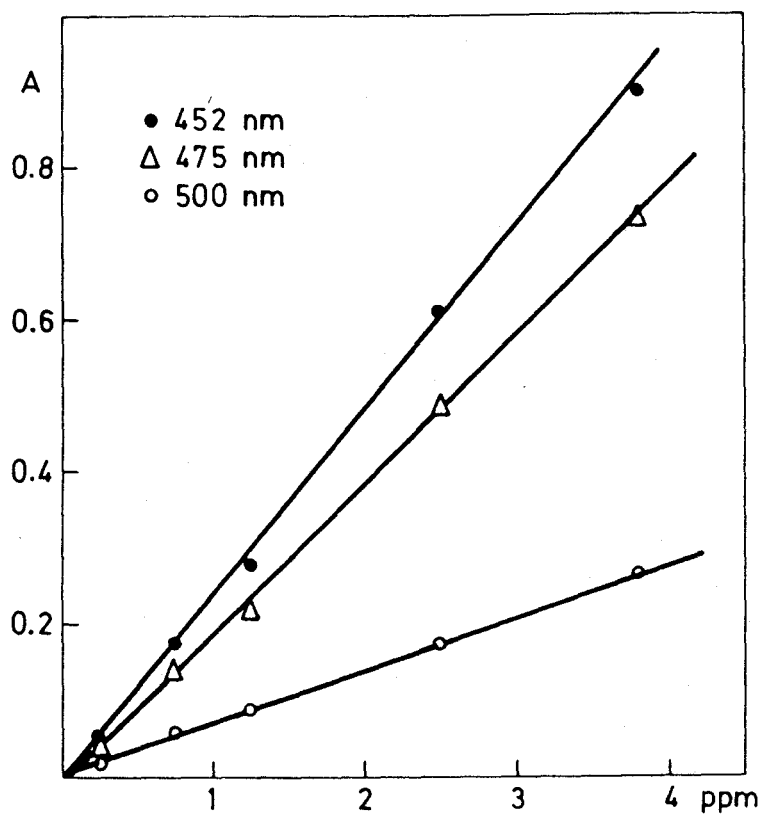


Figura 107.- Ley de Beer para el sistema
In(III):BBPT.

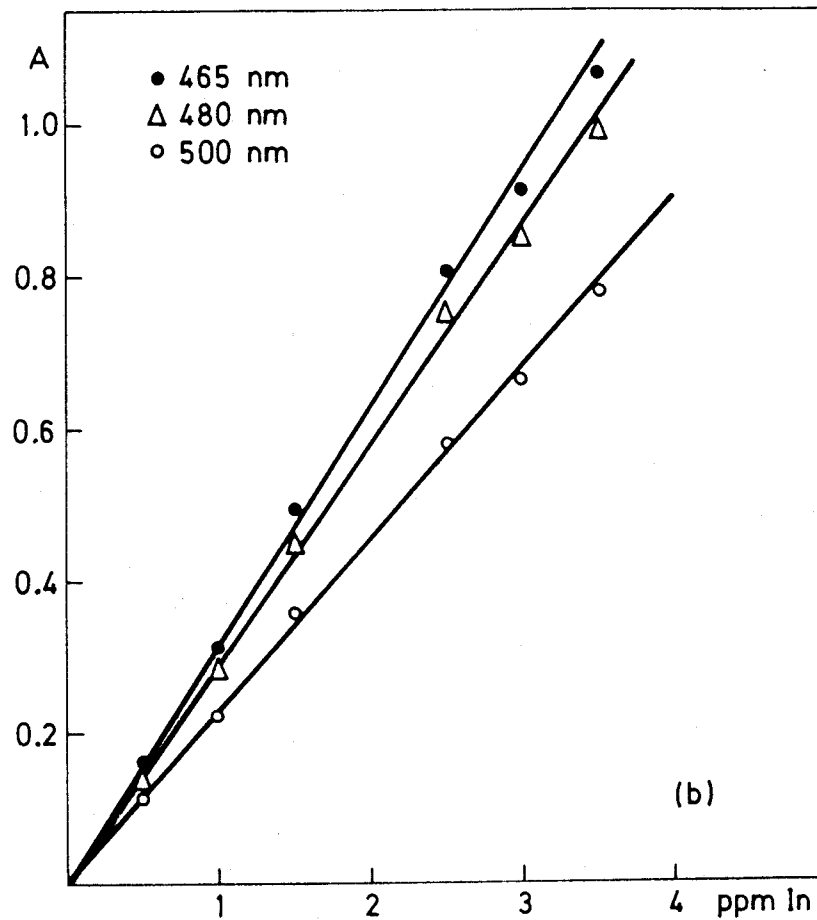
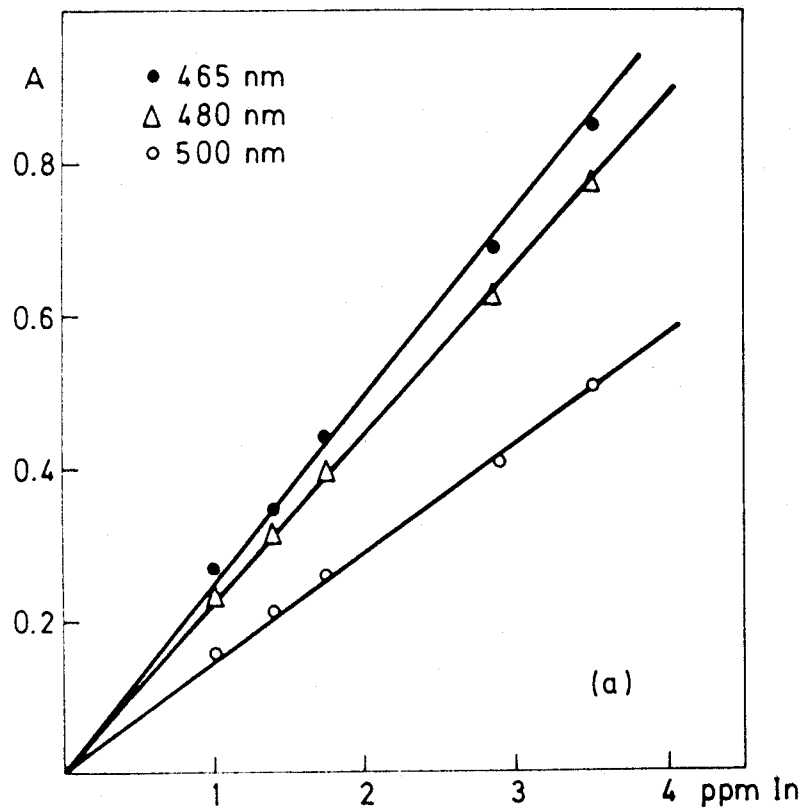


Figura 108.- Ley de Beer para el sistema In(III):MGBPT (a) con 1 ml de tampon HAc/Ac⁻ pH=4,60, (b) con 1,5 ml de tampon TRIS pH=9,00..

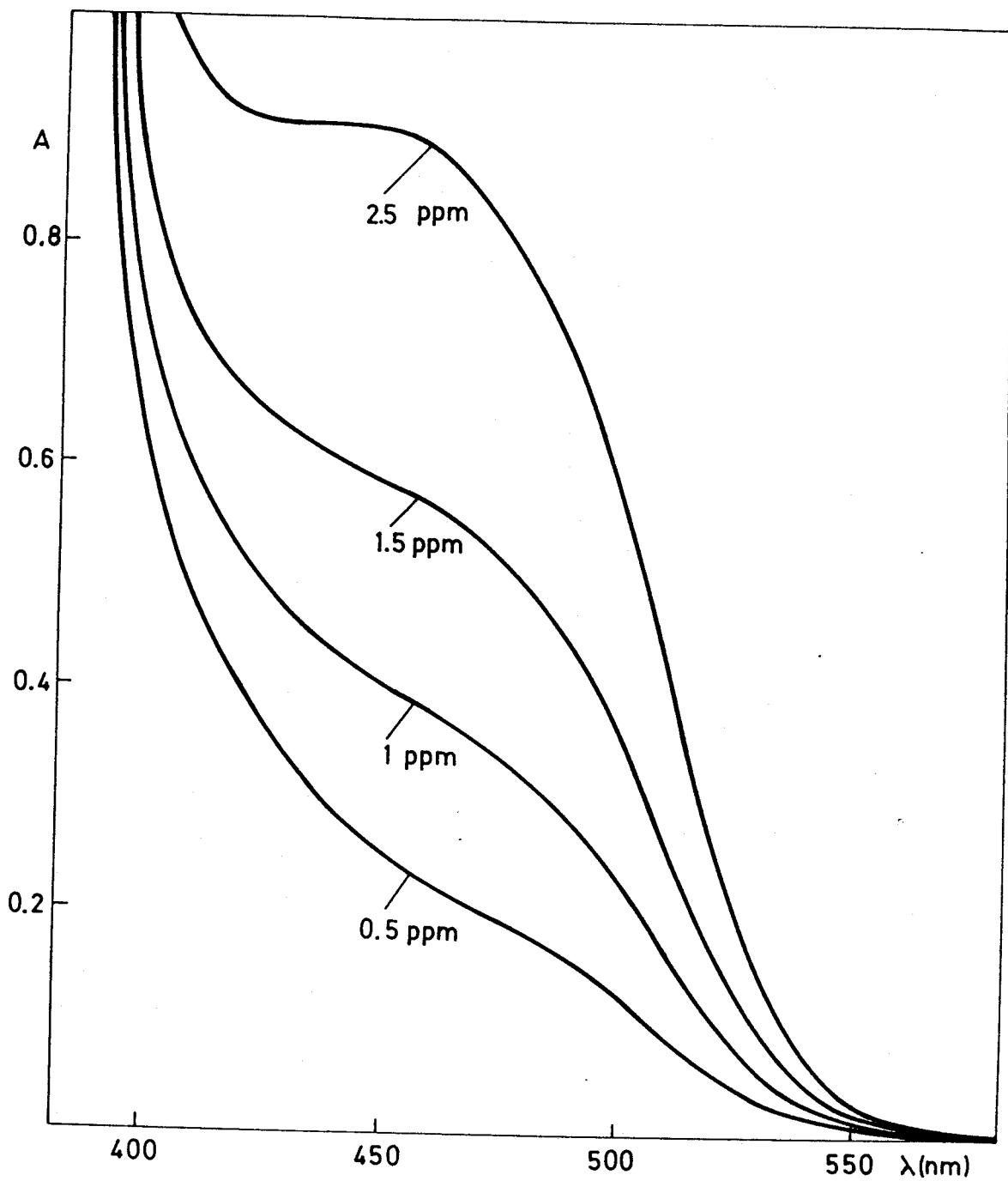


Figura 109.- Espectros de absorción correspondientes a la ley de Beer del sistema In(III):MGBPT. (con tampón TRIS).

TABLA 72.- LEY DE BEER DEL SISTEMA In(III):GBPT
(pH 5-6,5)

477 nm	499 nm	515 nm
0.25	0.25	0.25
0.061	0.051	0.030
1.	1.	1.
0.63	0.63	0.63
0.158	0.137	0.086
2.	2.	2.
1.25	1.25	1.25
0.300	0.262	0.165
3.	3.	3.
2.50	2.50	2.50
0.604	0.528	0.336
4.	4.	4.
3.50	3.50	3.50
0.820	0.720	0.460
5.	5.	5.
0.0082	0.0048	0.0004
0.2341	0.2060	0.1323
0.9997	0.9998	0.9998
0.0352	0.0233	0.0032
0.00021392	0.00014094	0.00005658
0.008444	0.006854	0.004343
0.003123	0.002535	0.001606
0.006325	0.005134	0.003253
0.007054	0.005726	0.003628

TABLA 73.- LEY DE BEER DEL SISTEMA In(III):GBPT (pH 8-10)

477 nm	499 nm	515 nm
0.25	0.25	0.25
0.077	0.070	0.058
1.	1.	1.
0.63	0.63	0.63
0.195	0.175	0.140
2.	2.	2.
1.25	1.25	1.25
0.379	0.340	0.270
3.	3.	3.
2.50	2.50	2.50
0.790	0.715	0.567
4.	4.	4.
3.50	3.50	3.50
1.085	0.973	0.770
5.	5.	5.
-0.0020	-0.0012	0.0013
0.3122	0.2805	0.2214
0.9998	0.9997	0.9996
0.0066	0.0044	0.0056
0.00025463	0.00037128	0.00025398
0.009213	0.011125	0.009201
0.003407	0.004114	0.003403
0.006901	0.008333	0.006892
0.007696	0.009293	0.007686

TABLA 74.- LEY DE BEER PARA EL SISTEMA In(III):BBPT

452 nm	475 nm	500 nm
0.25	0.25	0.25
0.045	0.038	0.020
1.	1.	1.
0.75	0.75	0.75
0.173	0.135	0.057
2.	2.	2.
1.25	1.25	1.25
0.278	0.216	0.087
3.	3.	3.
2.50	2.50	2.50
0.606	0.492	0.173
4.	4.	4.
3.80	3.80	3.80
0.899	0.735	0.264
5.	5.	5.
-0.0136	-0.0165	0.0033
0.2420	0.1987	0.0684
0.9996	0.9993	0.9999
0.0561	0.0832	0.0482
0.00041058	0.00043212	0.00001143
0.011699	0.012002	0.001952
0.004071	0.004177	0.000679
0.008709	0.008934	0.001453
0.009613	0.009862	0.001604

TABLA 75.- LEY DE BEER PARA EL SISTEMA In(III):MGBPT (CON ACETICO/ACETATO)

465 nm	480 nm	500 nm
1.06 0.260 1.	1.06 0.240 1.	1.06 0.160 1.
1.42 0.347 2.	1.42 0.317 2.	1.42 0.206 2.
1.77 0.440 3.	1.77 0.401 3.	1.77 0.261 3.
2.84 0.687 4.	2.84 0.628 4.	2.84 0.410 4.
3.55 0.847 5.	3.55 0.776 5.	3.55 0.507 5.
0.0149 0.2356 0.9997	0.0139 0.2155 0.9999	0.0105 0.1402 0.9999
0.0634	0.0645	0.0747
0.00012019	0.00005883	0.00002237
0.006330 0.003053 0.007086	0.004428 0.002136 0.004953	0.002730 0.001317 0.003057
0.007716	0.005398	0.003328

TABLA 75.- LEY DE BEER PARA EL SISTEMA In(III):MGBPT (CON TRIS).

465 nm	480 nm	500 nm
0.50 0.161 1.	0.50 0.149 1.	0.50 0.112 1.
1.00 0.314 2.	1.00 0.293 2.	1.00 0.224 2.
1.50 0.497 3.	1.50 0.464 3.	1.50 0.357 3.
2.50 0.813 4.	2.50 0.759 4.	2.50 0.580 4.
3.00 0.906 5.	3.00 0.852 5.	3.00 0.663 5.
3.50 1.062 6.	3.50 0.998 6.	3.50 0.779 6.
0.0251 0.3002 0.9978	0.0201 0.2829 0.9982	0.0094 0.2216 0.9989
0.0835	0.0711	0.0422
0.00277318	0.00207369	0.00078421
0.026330 0.009952 0.022621	0.022769 0.008606 0.019561	0.014002 0.005292 0.012029
0.024714	0.021371	0.013142

TABLA 77

Sistema	$\lambda_{\text{anal.}}$ (nm)	pH óptimo	ϵ ($l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	Estequ. M:L	pH desap. color	Ley de Beer (ppm)	Zona óptima Ringbom (ppm)
In(III):GBPT	477	4,5-6,5	27.000	1:1	3,5	0,25-3,50	0,63-3,50
		8-10	36.000	1:2	2,5*	0,25-3,50	0,63-2,50
In(III):BBPT	452	4-7	27.800	1:1	2,5	0,25-3,80	0,75-3,80
				1:2	1,5*		
In(III):MGBPT	465	4-6	27.100	1:1	3,0	1,06-3,55	1,06-2,84
		9-12	34.600	1:2	1,7*	0,50-3,50	0,50-2,50

(*) con ácido perclórico.

Un resumen de las características fotométricas de los tres sistemas estudiados se recoge en la Tabla 77 en la cual se muestra la longitud de onda analítica, coeficiente de absortividad molar, estequiometría, pH de desaparición del color, ley de Beer y zona óptima según Ringbom. En la citada tabla se puede comprobar que la sensibilidad obtenida es excelente si se compara con la de otros métodos espectrofotométricos propuestos en la determinación de trazas de In (Tabla 78).

Tras las experiencias previas realizadas, se ha elegido el sistema In(III):MGBPT para su posterior y más detallado estudio por dos motivos, en primer lugar porque se puede considerar como representante típico de estos tres sistemas y en segundo lugar por ser la MGBPT el reactivo que se va a proponer en esta Memoria para la determinación espectrofotométrica de trazas de In(III).

Influencia de la fuerza iónica en el sistema In(III):MGBPT.

La adición de diferentes cantidades de electrolitos (Figuras 109-110) tales como NaClO_4 (0-0,24M), KNO_3 (0-0,24M) y Na_2SO_4 (0-0,006) a un valor de pH próximo a 5,5 no ejerce efecto apreciable alguno sobre el desarrollo de la coloración, mientras que la adición de diferentes cantidades de tampon HAc/Ac^- , de solución de NaAc 0,5 M o de KCl 1 M, ejercen un efecto negativo sobre la absorbancia. El efecto más drástico se observa en el caso del KCl: con la adición de 1 ml 1 M de esta sal, la absorbancia de las muestras disminuye aproximadamente en un 50% mientras que el porcentaje de disminución de la absorbancia para la adición de 5 ml de NaAc 0,5 o de 9 ml de tampon HAc/Ac^- de pH=4,60 es del orden del 9% y del 23% respectivamente.

Reproducibilidad del sistema In(III):MGBPT.

Se ha realizado un estudio de la reproducibilidad de las muestras a un pH de 4,5 a 5,5 medidas frente a un blanco de solvente y medidas a cuatro longitudes de onda. Se han preparado tres series de siete muestras cada una, conteniendo 1, 1,5 y 2 ppm de In(III) respectivamente.

TABLA 78

Compuesto	Comentarios	$\lambda_{\text{max.}}$ (nm)	ϵ ($1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	Ref.
Oxina	en cloroformo	400	11.500	(180-181)
5,7-dibromo-Oxina	en cloroformo	415	8.900	(182-183)
PAN		545	24.500	(184)
PAN	en alcohol isoamílico	560	19.500	(184)
PAN	en cloroformo	560	19.600	(185)
Naranja de Xilenol		550	15.000	(184)
Naranja de Xilenol		560	18.000	(186)
Ditizona		510		(187)
Gallion		620	22.000	(188)
Cromazurol S y Bromuro de cetiltrimetil amonio		630	123.000	(189)
Tiotenoiltrifluor- acetona		480	6.700	(190)
Rojo de Pirogalol	en alcohol bencilico	540	46.000	(191)
Acido 2-(2-piridilazo)-1- naftol-4-sulfónico (1-PANS)	pH ~3,5 pH ~4,5	550	28.000 30.700	(192)

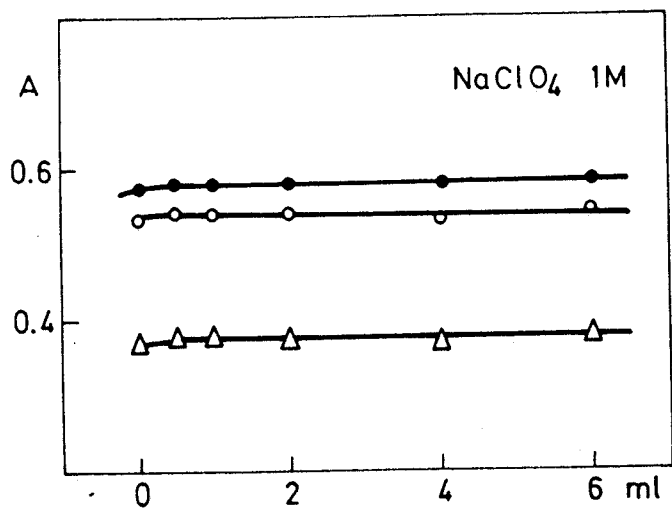
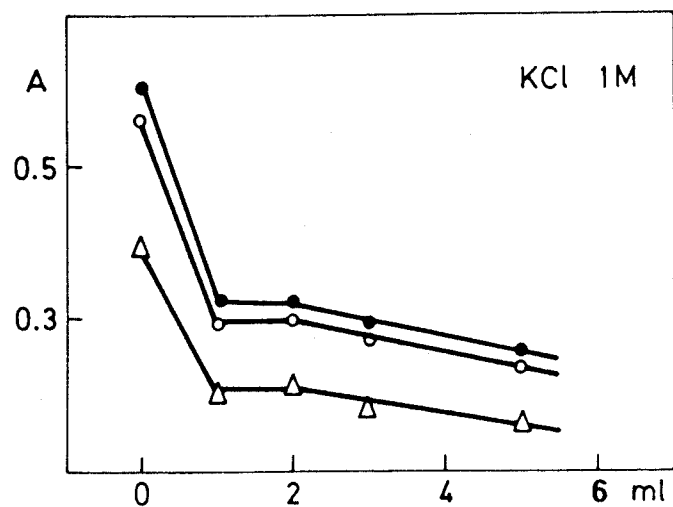
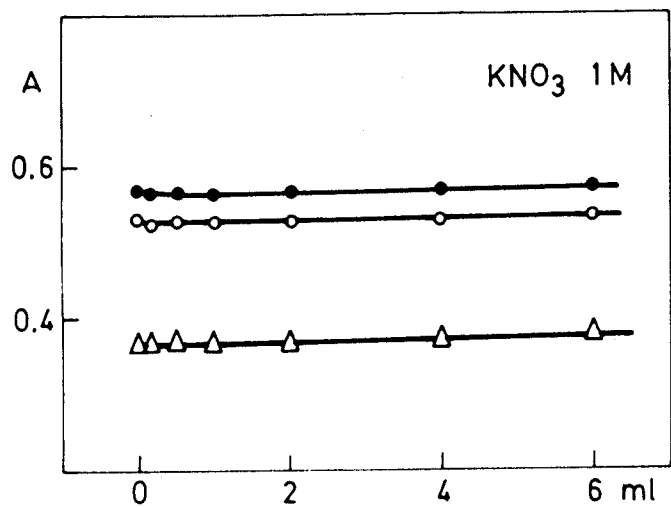


Figura 109.- Influencia del KNO_3 , KCl y Na_2ClO_4 en la absorbancia del sistema In(III) :
 MGBPT a pH 5,5 $|\text{In}|=2,5$ ppm.
 ● 465, ○ 480 y ▲ 500 nm.

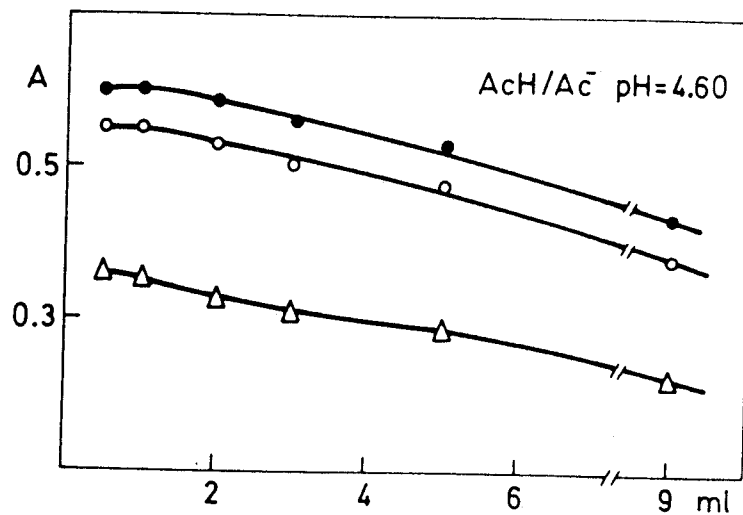
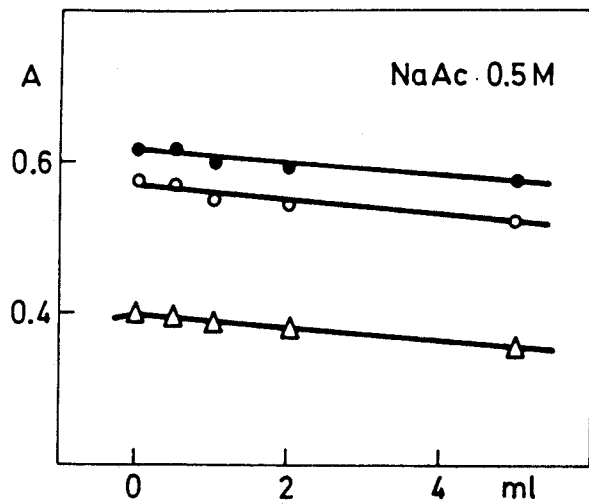
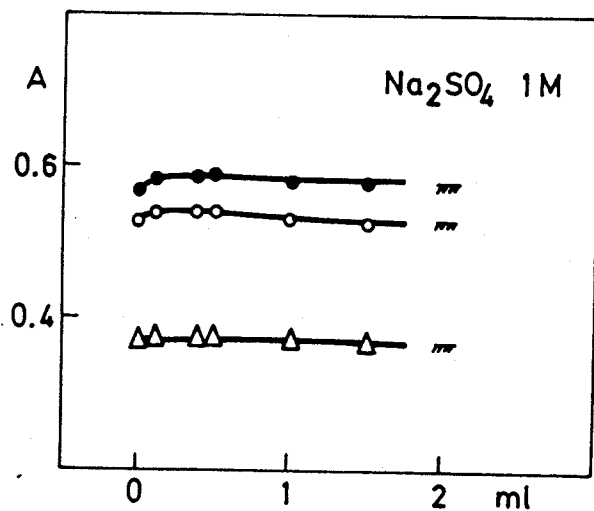


Figura 110.- Influencia del NaAc, Na₂SO₄ y tampon HAC/Ac⁻ de pH=4,60 en la absorbancia del sistema In(III):MGBPT a pH 5,5 |In|=2,5 ppm.
● 465, ○ 480 y ▲ 500 nm.



El análisis de los resultados obtenidos mediante el cálculo estadístico se recoge en la Tabla 79, donde se muestran los valores medios (\bar{x}); desviación estandar (s); desviación estandar relativa (s_r); desviación estandar de la media (s_m) y el porcentaje de error de la media (%E). Este estudio revela que la s_r es inferior en todos los casos al 3%, estando, por tanto, comprendido este intervalo de concentración dentro del rango de aplicación del método, ya que éste puede definirse como el rango de concentración correspondiente a absorbancias con una desviación estandar relativa inferior al 3% (193).

Para calcular el límite de detección del método, y teniendo en cuenta que éste se define como la cantidad de ión metálico correspondiente a tres veces la desviación estandar de la media de una serie de blancos (194), se han preparado siete blancos a un pH comprendido entre 4,5 y 5,5 y se ha calculado su media y su desviación estandar, encontrándose que el límite de detección es de 0,009 ppm, aproximadamente, a las longitudes de onda objeto de medida.

Estudio de las interferencias.

En la Tabla 80 a-b se muestran los resultados obtenidos al evaluar el efecto que produce la presencia de iones extraños sobre la medida de la absorbancia de las muestras que contienen una cantidad fija de In(III).

a) $|In|=1$ ppm y en presencia de 1 ml de tampon HAC/Ac⁻ de pH=4,60.

b) $|In|=1,42$ ppm y pH entre 5-5,5.

Estos datos nos permiten afirmar que los iones F⁻, Cl⁻, I⁻, SCN⁻, B₄O₇²⁻, BO₂⁻, tartrato, ftalato, Al(III), Tl(I), As(III), Be(II) y UO₂(II) no interfieren a nivel de 50 ppm. Sí producen, en cambio, una interferencia apreciable a este nivel los iones PO₄³⁻, Sn(II) y Mn(II); 5 ppm de éste último no interfieren, pero los otros dos siguen interfiriendo, fuertemente y por defecto, aún a este nivel.

Hay que hacer notar el diferente comportamiento seguido por la interferencia del Ga(III) en los distintos medios de pH; en medio tampon HAC/Ac⁻ de pH=4,6, 50 ppm de Ga(III) producen una fuerte interferencia por exceso y la absorbancia de las muestras no se estabiliza ya que con el tiempo ésta baja lenta pero continuamente. El mismo efecto se observa al probar con 5 ppm de Ga(III), aunque en este caso, como era de esperar, la interferencia es menor. A pH 5-5,5, el Ga(III) no interfiere a nivel de

TABLA 79.- ESTUDIO DE LA REPRODUCIBILIDAD DEL SISTEMA In(III):MGBPT.

	456 nm	465 nm	480 nm	500 nm
(a) rango	0,246-0,252	0,251-0,257	0,230-0,237	0,160-0,165
\bar{x}	0,247	0,252	0,232	0,162
s	$\pm 5,47 \times 10^{-3}$	$\pm 5,96 \times 10^{-3}$	$\pm 5,71 \times 10^{-3}$	$\pm 4,67 \times 10^{-3}$
s_r	2,22	2,37	2,46	2,88
s_m	$\pm 2,06 \times 10^{-3}$	$\pm 2,52 \times 10^{-3}$	$\pm 2,15 \times 10^{-3}$	$\pm 1,72 \times 10^{-3}$
%E	2,04	2,18	2,27	2,60
(b) rango	0,365-0,375	0,374-0,383	0,348-0,354	0,239-0,245
\bar{x}	0,370	0,379	0,350	0,243
s	$\pm 3,58 \times 10^{-3}$	$\pm 3,53 \times 10^{-3}$	$\pm 3,21 \times 10^{-3}$	$\pm 2,22 \times 10^{-3}$
s_r	0,97	0,93	0,92	0,92
s_m	$\pm 1,41 \times 10^{-3}$	$\pm 1,31 \times 10^{-3}$	$\pm 1,21 \times 10^{-3}$	$\pm 8,38 \times 10^{-3}$
%E	0,89	0,86	0,86	0,84
(c) rango	0,469-0,480	0,481-0,491	0,444-0,454	0,306-0,314
\bar{x}	0,474	0,484	0,448	0,311
s	$\pm 3,87 \times 10^{-3}$	$\pm 3,82 \times 10^{-3}$	$\pm 3,55 \times 10^{-3}$	$\pm 2,93 \times 10^{-3}$
s_r	0,82	0,79	0,79	0,94
s_m	$\pm 1,46 \times 10^{-3}$	$\pm 1,44 \times 10^{-3}$	$\pm 1,34 \times 10^{-3}$	$\pm 1,11 \times 10^{-3}$
%E	0,75	0,73	0,73	0,87

Series (a) 1,0 ppm

(b) 1,5 ppm

(c) 2,0 ppm

TABLA 80.- EFECTO DE LOS IONES EXTRAÑOS EN LA DETERMINACION DE In(III).

(a) |In|=1 ppm (b) |In|=1,42 ppm

Ión Extraño	ppm	In(III) encontrado	% Error
(a)			
F ⁻	50	0,97	-3
Cl ⁻	50	1,04	+4
Br ⁻	50	1,00	0
I ⁻	50	1,02	+2
SCN ⁻	50	1,02	+2
Tartrato	50	0,99	-1
Ftalato	50	0,99	-1
B ₄ O ₇ ³⁻	50	1,04	+4
PO ₄ ³⁻	50	0,07	-93
	5	0,07	-30
*UO ₂ (II)	50	0,99	-1
Al(III)	50	0,97	-3
Tl(I)	50	1,00	0
As(III)	50	1,04	+4
Be(II)	50	1,00	0
**Mn(II)	50	0,10	-90
	5	1,00	0
**Sn(II)	50	0,14	-86
	5	0,60	-40
***Ga(III)	50	1,17	+17
	5	1,04	+4
(b)			
BO ₂ ⁻	5	1,42	0
	10	1,42	0
	100	1,42	0
Ga(III)	10	1,42	0
	25	1,40	-1,41
	50	1,28	-9,57

*frente a un blanco con interferencia

**se enturbian

***medidas a los 30 min. porque la absorbancia no se estabiliza.

10 ni de 25 ppm, si interfiere a nivel de 50 ppm pero por defecto, en este caso.

Procedimiento recomendado para la determinación espectrofotométrica de In(III).

En matraces aforados de 25 ml se pipetea un volumen de muestra inferior a 9 ml que contenga de 12 a 75 μg de In(III). Se añaden a continuación 5 ml de MGBPT al 0,1% en DMF, 10 ml de DMF, 1 ml de tampon HAC/ Ac⁻ de pH=4,5 y agua destilada hasta la señal de enrase. Se mezclan bien y se deja en reposo la muestra durante unos minutos, midiéndose a continuación la absorbancia de las muestras a 465, 480 y 500 nm frente a un blanco de reactivo.

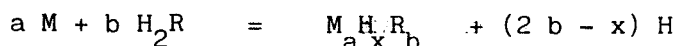
Calcular la concentración haciendo uso de una ecuación empírica o de una recta de calibrado trazada de acuerdo con el procedimiento recomendado.

Las constantes de estabilidad de los complejos metálicos pueden evaluarse a partir del análisis gráfico de las curvas absorbancia-pH. En esta Memoria vamos a aplicar dos tipos distintos de métodos: los logarítmicos, en los que la constante de estabilidad se evalúa gráficamente a partir de la ordenada en el origen de una línea recta, y aquellos otros métodos en los que la constante de estabilidad se evalúa a partir del cociente entre la ordenada en el origen y la pendiente, también de una línea recta, ambos tipos de métodos han sido estudiados y desarrollados por Sommer y col. (195). Betteridge y John (196) han reexaminado los mismos aplicándolos al estudio espectrofotométrico de la formación de complejos de los piridilazonaftol y piridilazofenoles.

Métodos logarítmicos.

En este tipo de métodos se supone conocida la absorbancia límite del complejo con lo cual, conocida la concentración de catión, se evalúa fácilmente su coeficiente de absorptividad molar, que con el valor de la absorbancia debida al complejo a diferentes valores de pH, y teniendo en cuenta los balances de masa del sistema, se llega a las expresiones que a continuación se indican:

Si se tiene en cuenta la siguiente reacción general:



con constante de equilibrio

$$K_{eq} = \frac{|M \underset{a}{H} \underset{x}{R} \underset{b}{b}| |H|^{2b-x}}{|M|^a |H_2R|^b} = \beta_{eq} \cdot |H|^{2b-x}$$

donde

$$\beta_{eq} = \frac{|M \underset{a}{H} \underset{x}{R} \underset{b}{b}|}{|M|^a |H_2R|^b}$$

tomando logaritmos y reagrupando términos

$$\log \beta_{\text{eq}} = \log K_{\text{eq}} + (2b-x) \text{ pH}$$

Si se representa $\log \beta_{\text{eq}}$ en función del pH se obtiene la ecuación de una línea recta cuya ordenada en el origen es el logaritmo de la constante de equilibrio de la reacción considerada y cuya pendiente es igual al número de protones liberados en la reacción de complejación.

Dados los balances de masa del sistema

$$C_M = |M| + a |M_a H_x R_b|$$

$$C_R = |H_2 R| + b |M_a H_x R_b|$$

y las absorbancias límites y la absorbancia de una solución

$$A_i = \epsilon C_M$$

$$A = \epsilon |M_a H_x R_b|$$

se tiene,

$$\beta_{\text{eq}} = \frac{\frac{A}{\epsilon}}{|C_M - a \frac{A}{\epsilon}|^a |C_R - b \frac{A}{\epsilon}|^b}$$

cuando $a=1$ y $b=1$, como es nuestro caso

$$\beta_{\text{eq}} = \frac{|M H_x R|}{|M| |H_2 R|} = \frac{A}{(C_M \epsilon_{MR} - A)} \frac{1}{C_R - A/\epsilon_{MR}}$$

En la Tabla 81 se recogen los datos de entrada pH, A, junto con los valores de $\log \beta_{\text{eq}}$, pH y número de punto, así como las ordenadas en el origen, pendiente, coeficiente de correlación y valor de K_{eq} para las diversas longitudes de onda de medida. Asimismo, en la Figura 111 se muestran las líneas rectas obtenidas. Para el $\log K_{\text{eq}}$ condicional, se obtiene un valor medio \pm desviación estandar de $-1,63 \pm 0,11$ y de $2,06 \pm 0,04$ para el número de protones liberados en la reacción de complejación.

TABLA 81.- CONSTANTE DE EQUILIBRIO DE LA REACCION DE COMPLEJACION
In(III):MGBPT (METODO LOGARITMICO). 465, 480, 500 nm

		2.27	
		0.119	
		2.27	
		2.916	
		1.	
		2.33	
		0.205	
2.27	2.33		
0.197	0.309		
		2.33	
		3.321	
		2.	
2.27	2.33		
2.936	3.368		
	1.		
1.			
		2.41	
		0.223	
2.41	2.41		
0.355	0.323		
		2.41	
		3.403	
		3.	
2.41	2.41		
3.397	3.412		
	2.		
2.			
		2.65	
		0.314	
2.65	2.10		
0.499	0.111		
		2.65	
		3.898	
		4.	
2.65	2.10		
3.880	2.664		
	3.		
3.			
		2.83	
		0.329	
2.10	2.85		
0.120	0.501		
		2.83	
		4.015	
		5.	
2.10	2.85		
2.647	4.213		
	4.		
4.			
		2.10	
		0.077	
2.85	2.27		
0.550	0.175		
		2.10	
		2.662	
		6.	
2.85	2.27		
4.149	2.931		
	5.		
5.			
		2.85	
		0.354	
-1.716	2.65		
	0.451		
2.084			
0.992	2.65		
	3.899		
	6.		
1.921-02			
		2.85	
		4.276	
		7.	
		-1.500	
	-1.669	2.007	
	2.088	0.980	
	0.982		
		3.160-02	
	2.143-02		

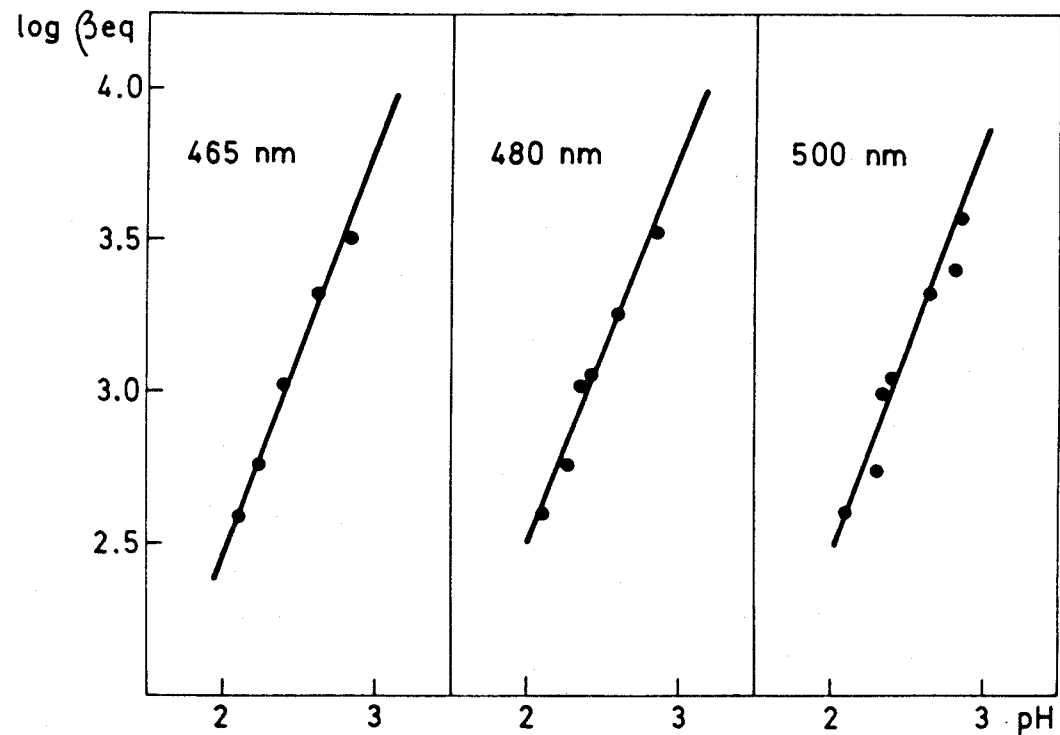


Figura 111.- Constante de equilibrio de la reacción de complejación In(III):MGBPT (método logarítmico).

Análisis gráfico de las curvas absorbancia-pH.

Como se ha indicado anteriormente, las reacciones de complejación se llevan a cabo, en esta Memoria, siempre con el reactivo en exceso. Puesto que la reacción de formación del complejo 1:1 transcurre con liberación de dos protones puede admitirse, como hemos visto anteriormente, que

$$K_{eq} = \frac{|MR| |H|^2}{|M| |H_2R|}$$

dado que

$$|M| = C_M - |MR| = \frac{C_M e_{MR} - A}{e_{MR}}$$

se sigue

$$\frac{|MR|}{|M|} = \frac{A}{C_M e_{MR} - A}$$

y sustituyendo el valor del cociente de concentraciones en la ecuación que nos da K_{eq} , multiplicando miembro a miembro por $1/(A e_{MR})$ y reordenando se tiene

$$\frac{C_M}{A} = \frac{1}{e_{MR}} + \frac{1}{K_{eq} C_R e_{MR}} |H|^2$$

Si se representa C_M/A frente a $|H|^2/C_R$, se tiene la ecuación de una línea recta de pendiente $(K_{eq} e_{MR})^{-1}$ y de ordenada en el origen $1/e_{MR}$.

Los resultados obtenidos en el análisis gráfico de las curvas absorbancia-pH a 465, 480 y 500 nm se encuentran en la Tabla 82 y su representación gráfica en la Figura 112. Los valores de las absorbancias límites evaluados coinciden, desde un punto de vista práctico, con los valores experimentales calculados a partir de la forma de las curvas, encontrándose que la diferencia es más pequeña a medida que la longitud de onda aumenta.

El valor evaluado para la constante condicional de la reacción de complejación es, ahora, de $-1,41 \pm 0,02$

TABLA 82.- ANALISIS GRAFICO DE LA CURVA A/pH DEL In(III):MGBPT
CONSTANTE DE EQUILIBRIO (METODO DE SOMMER).

465 nm	480 nm	500 nm
2.85 0.550	2.85 0.501	2.85 0.354
3.695-03 3.964-05 1.	3.695-03 4.351-05 1.	3.695-03 6.158-05 1.
2.65 0.499	2.65 0.451	2.65 0.314
9.281-03 4.369-05 2.	9.281-03 4.834-05 2.	9.281-03 6.943-05 2.
2.41 0.355	2.41 0.323	2.41 0.223
2.803-02 6.141-05 3.	2.803-02 6.749-05 3.	2.803-02 9.776-05 3.
3.584-05 9.075-04 0.999	3.952-05 9.946-04 1.000	5.585-05 1.493-03 1.000
27902. 3.949-02 -1.40	25304. 3.973-02 -1.40	17905. 3.741-02 -1.43
0.603	0.552	0.390

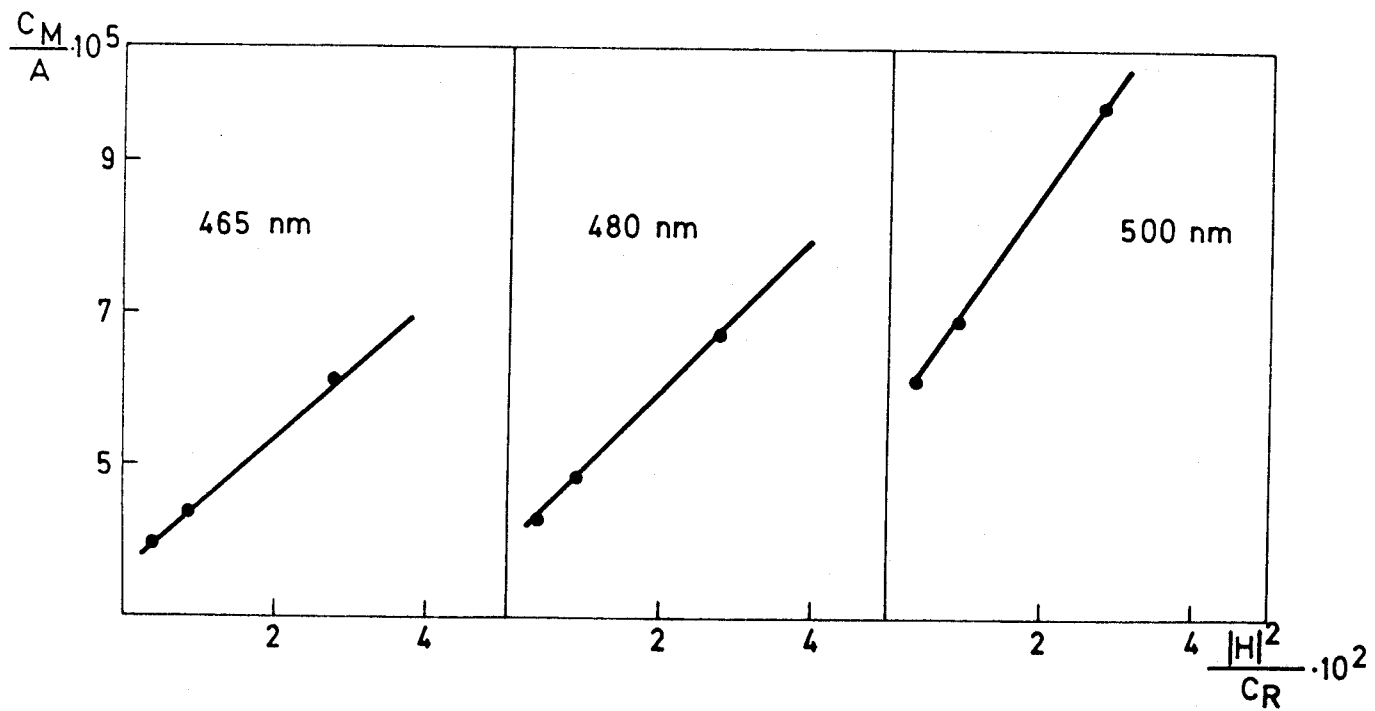


Figura 112.- Constante de equilibrio de la reacción de complejación
In(III):MGBPT (método de Sommer).

La concordancia obtenida entre el método logarítmico y el análisis gráfico de las curvas absorbancia-pH es buena.

Dado que no existen estudios espectrofotométricos de reacciones de complejación entre el In(III) y compuestos de tipo tiosemicarbazonas, las reacciones estudiadas en esta Memoria poseen un evidente interés teórico.

En adición y dado que generalmente el Indio se separa de los demás iones interferentes en muestras reales mediante técnicas de precipitación y extracción con solventes orgánicos, no cabe duda de que el procedimiento propuesto en esta Memoria, que goza de buena sensibilidad, podría adaptarse fácilmente a la determinación espectrofotométrica de trazas de Indio en muestras reales, y en este sentido van encaminadas actualmente nuestras investigaciones.

El único antecedente que hemos encontrado en la literatura analítica, con un reactivo de tipo tiosemicarbazona es una determinación cinética-fotométrica de In(III), basada en un efecto activador sobre la reacción de oxidación de la 4,4'-dihidroxibenzofenonatiosemicarbazona por H_2O_2 (197).

CAPITULO VI.- DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA
DE ZINC CON MGBPT.

Cuando se mezclan soluciones acuosas diluidas de Zn(II) con soluciones de MGBPT en DMF se observa, a valores de pH superiores a 4,0, la inmediata aparición de una coloración amarilla. Como ya se indicó en el Capítulo de esta Memoria que versaba acerca de la reaccionabilidad de la MGBPT con los iones metálicos, esta coloración muestra una absorbancia constante entre valores de pH comprendidos entre 6 y 8,5 y se debe a la formación de un complejo 1:1 ión metálico a reactivo. En el presente Capítulo, se estudian las variables experimentales que inciden sobre el desarrollo del sistema Zn(II):MGBPT con abjeto de proponer, si ha lugar, un método espectrofotométrico de determinación de trazas de Zn(II).

Espectros de absorción y efecto del pH.

Los espectros de absorción de una serie de muestras que contienen una cantidad fija de Zn(II) (2 ppm) y de reactivo (5 ml al 0,1 % en DMF) a diferentes valores de pH registrados frente a un blanco de solvente se encuentran recogidos en la Figura 113. Asimismo, en la Tabla 83 se recoge el efecto del pH sobre el complejo de Zn(II), a tres diferentes longitudes de onda, medida la absorbancia, de nuevo, frente a un blanco de solvente. El espectro de una muestra de complejo ($C_{Zn} = 2$ ppm) medido a un pH de 7,2, comprendido dentro de la zona óptima de formación del mismo, frente a un blanco de reactivo, se encuentra recogido en la Figura 114, donde se observa claramente cómo la zona donde existe la máxima absorción del complejo se encuentra situada a unos 450 nm, zona en la que la absorbancia del reactivo no es muy pronunciada. En todo caso esta absorbancia varía ligeramente según la remesa de reactivos empleados en el desarrollo de la coloración, siendo debida, en su mayor parte y al parecer, a impurezas introducidas con los reactivos.

Se ha aplicado el método de la recta única a la rama ascendente de la curva absorbancia-pH (Tabla 84). Los resultados obtenidos se en-

cuentran representados gráficamente en la Figura 115. El $\text{pH}_{1/2}$ se encuentra situado a un valor de 4,67.

Efecto del solvente.

Se han registrado los espectros del sistema Zn(II):MGBPT en presencia de varios solventes orgánicos miscibles con el agua tales como dimetilsulfóxido, dioxano y acetona (Figura 116); a la vista de los resultados obtenidos se ha elegido la dimetilformamida como solvente dada su menor volatilidad con respecto a la acetona y la escasa diferencia en los valores de absorptividad molar entre ambos solventes. Por lo que se refiere a la estabilidad de estas muestras con relación al tiempo, se observa una ligera turbidez en las muestras que contienen acetona, posiblemente debida a la lenta precipitación del reactivo en el medio de reacción (Tabla 85). El complejo Zn(II):MGBPT es estable en dimetilformamida-agua durante al menos 24 horas. En la Tabla 85 se incluye el porcentaje de variación de las absorbancias a la hora, a las 24 horas y a la semana de preparadas las muestras. En términos generales, la estabilidad de las mismas -excepto en dioxano como solvente- es excelente.

Efecto de la fuerza iónica y elección del tampón.

Se ha estudiado el efecto que diversas cantidades de soluciones de electrolitos, tales como Na_2SO_4 1 M, NaCH_3COO 1 M, NaClO_4 1M y KCl 1 M, ejercen sobre la absorbancia de las muestras, no encontrándose diferencias desde el punto de vista práctico.

Cantidades superiores a 3 ml de tampón HAc/Ac^- de $\text{pH}=4,75$ ejercen, en cambio, un efecto negativo sobre la formación del complejo, mientras que la presencia de cantidades variables de tampón TRIS de $\text{pH}=7,20$ no ejercen efecto alguno sobre la medida de las absorbancias (Figuras 117-118).

Estequiometría del complejo en disolución.

Se han aplicado los métodos de la razón molar (Tabla 86) y de las variaciones continuas (Tabla 87) en presencia de 2 ml de tampón HAc/Ac^-

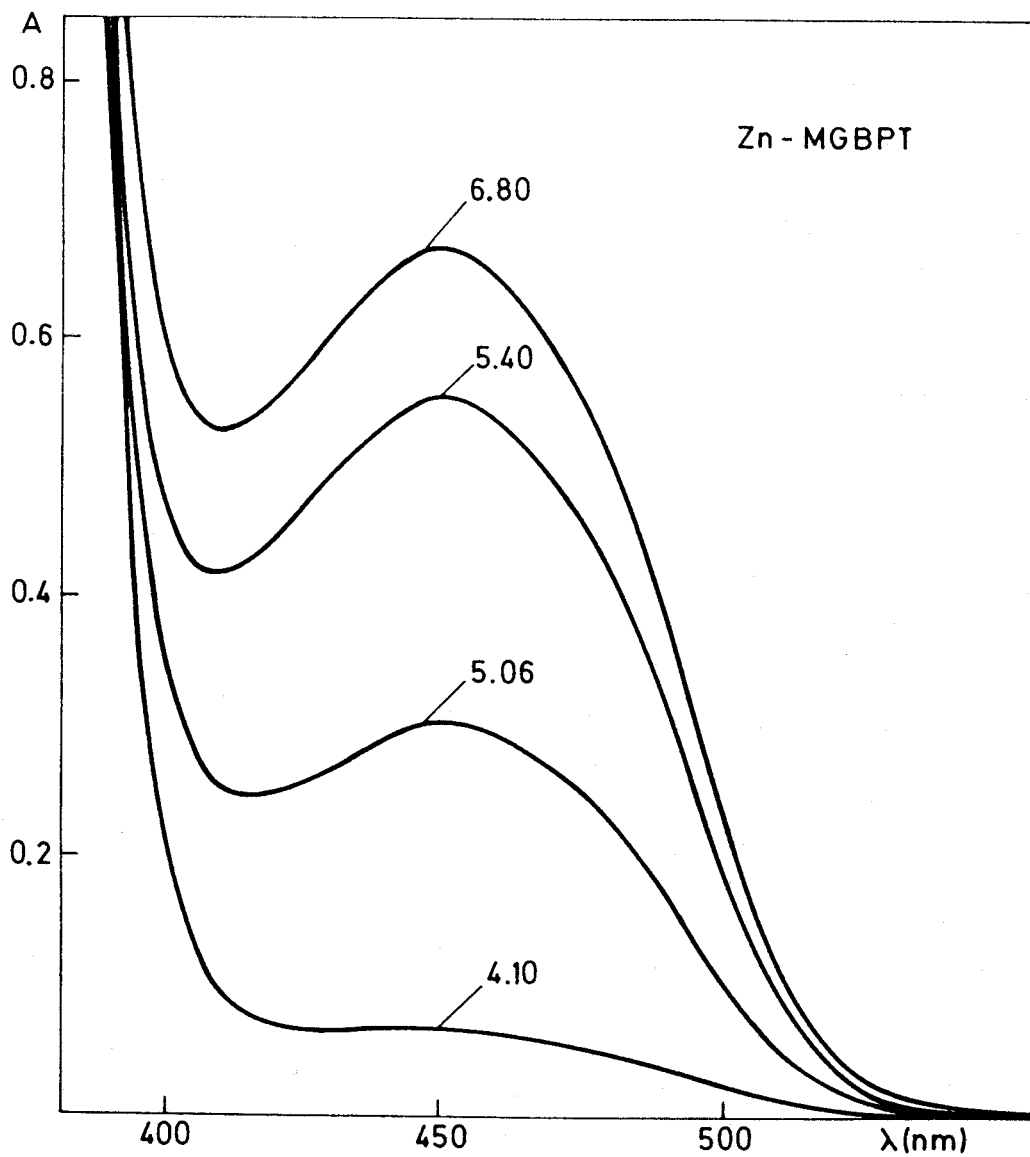


Figura 113.- Espectros de absorción del sistema Zn(II):MGBPT a distintos valores de pH y registrados frente a un blanco de solvente. $|\text{Zn}| = 2$ ppm.

TABLA 83.- EFECTO DEL pH EN LA ABSORBANCIA DEL COMPLEJO Zn(II):MGBPT

pH/ λ (nm)	455	475	500
3,38	0,014	0,014	0,017
4,22	0,126	0,118	0,058
4,40	0,184	0,159	0,083
5,00	0,552	0,475	0,238
5,30	0,647	0,556	0,278
5,80	0,692	0,598	0,300
6,20	0,698	0,603	0,303
6,53	0,708	0,610	0,307
7,92	0,709	0,607	0,304
8,04	0,708	0,608	0,308
8,37	0,706	0,600	0,296
9,31	0,749	0,626	0,312
9,80	0,837	0,656	0,322
10,20	0,984	0,678	0,320
10,86	--	0,738	0,325
11,41	--	0,801	0,337
12,14	--	0,835	0,339
12,66	--	0,840	0,323
13,00	--	0,821	0,306
13,68	--	0,756	0,246

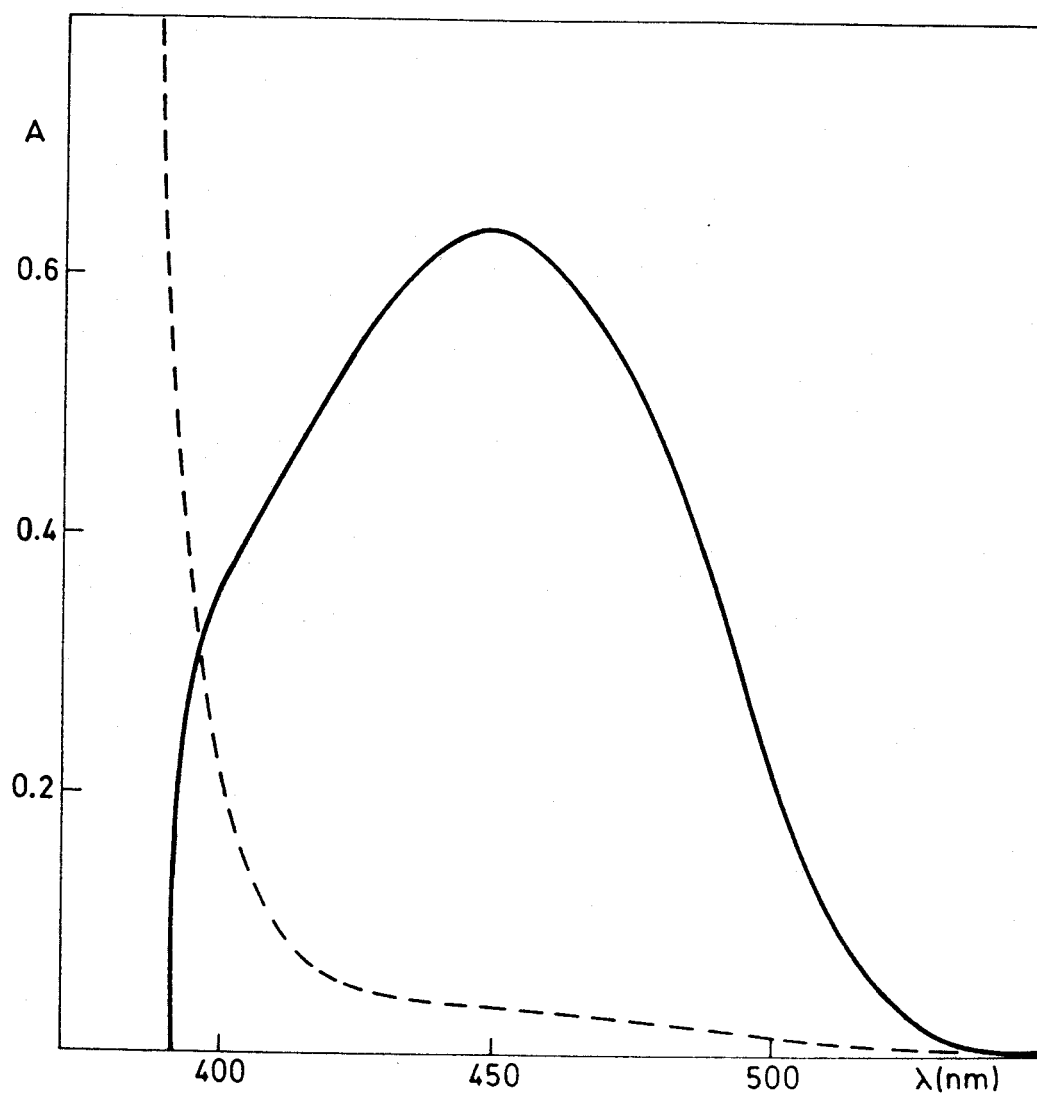


Figura 114.- Espectro de absorción del complejo Zn(II):MGBPT a pH=7,2 $[\text{Zn}]=2$ ppm. A trazos el blanco de reactivo.

TABLA 84.- METODO DE LA RECTA UNICA APLICADO AL SISTEMA Zn(II):MGBPT.

455 nm	475 nm	500 nm
0,700	0,600	0,300
0,000	0,000	0,000
	4.22	
4.22	0.108	4.22
0.126		0.058
	4.220	
4.220	0.659	4.220
0.659	1.	0.620
1.		1.
	4.40	
4.40	0.159	4.40
0.184		0.083
	4.400	
4.400	0.443	4.400
0.448	2.	0.417
2.		2.
	5.00	
5.00	0.475	5.00
0.552		0.238
	5.000	
5.000	-0.580	5.000
-0.572	3.	-0.584
3.		3.
	5.30	
5.30	0.556	5.30
0.647		0.278
	5.300	
5.300	-1.102	5.300
-1.087	4.	-1.102
4.		4.
	4.90	
4.90	0.385	4.90
0.470		0.210
	4.900	
4.900	-0.253	4.900
-0.310	5.	-0.368
5.		5.
	4.70 00	
4.70	2.900-01	4.70
0.350		0.150
	4.700	
4.700	0.029	4.700
0.000	6.	0.000
6.		6.
	7.608	
7.589	-1.629	7.491
-1.627	-0.992	-1.612
-0.996		-0.996
	4.67	
4.67	2.138-05	4.65
2.138-05		2.239-05

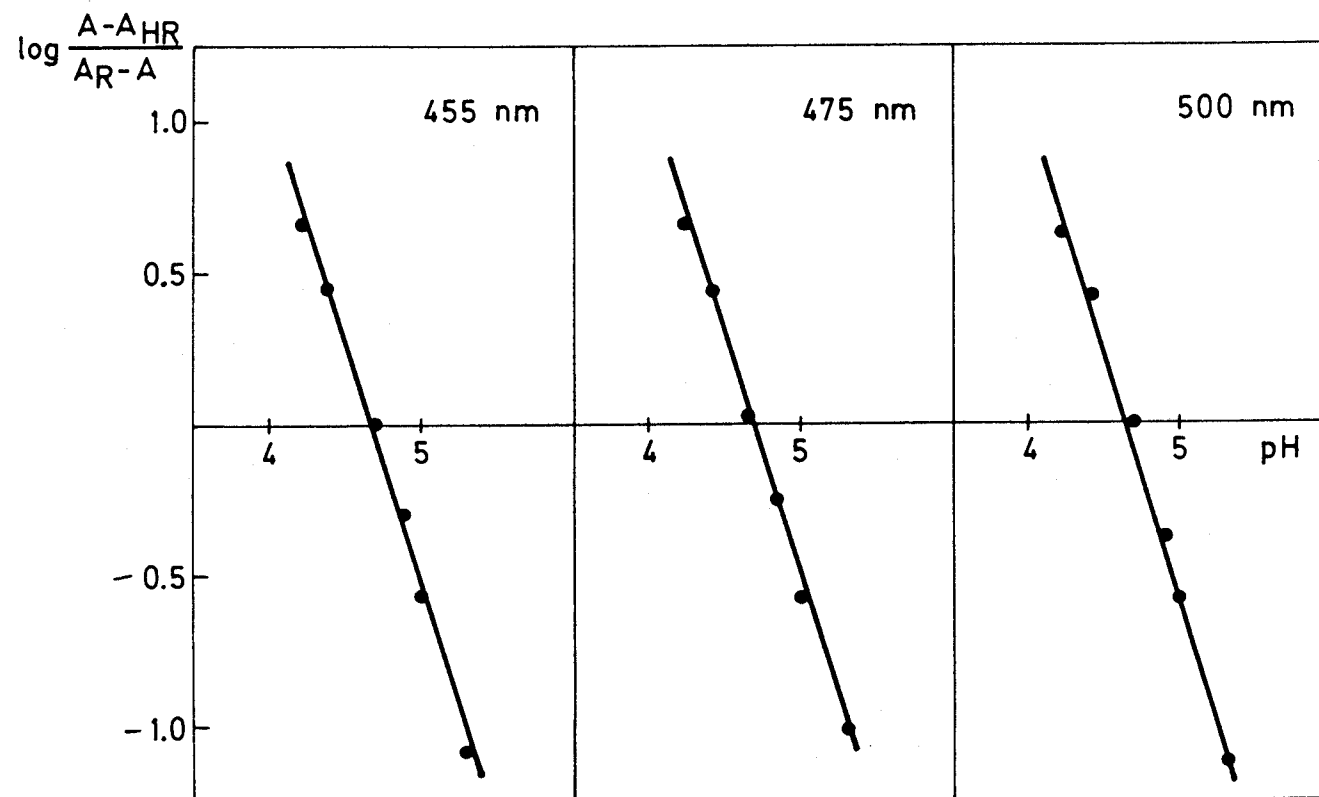


Figura 115.- Método de la recta única aplicado al sistema Zn(II):MGBPT.

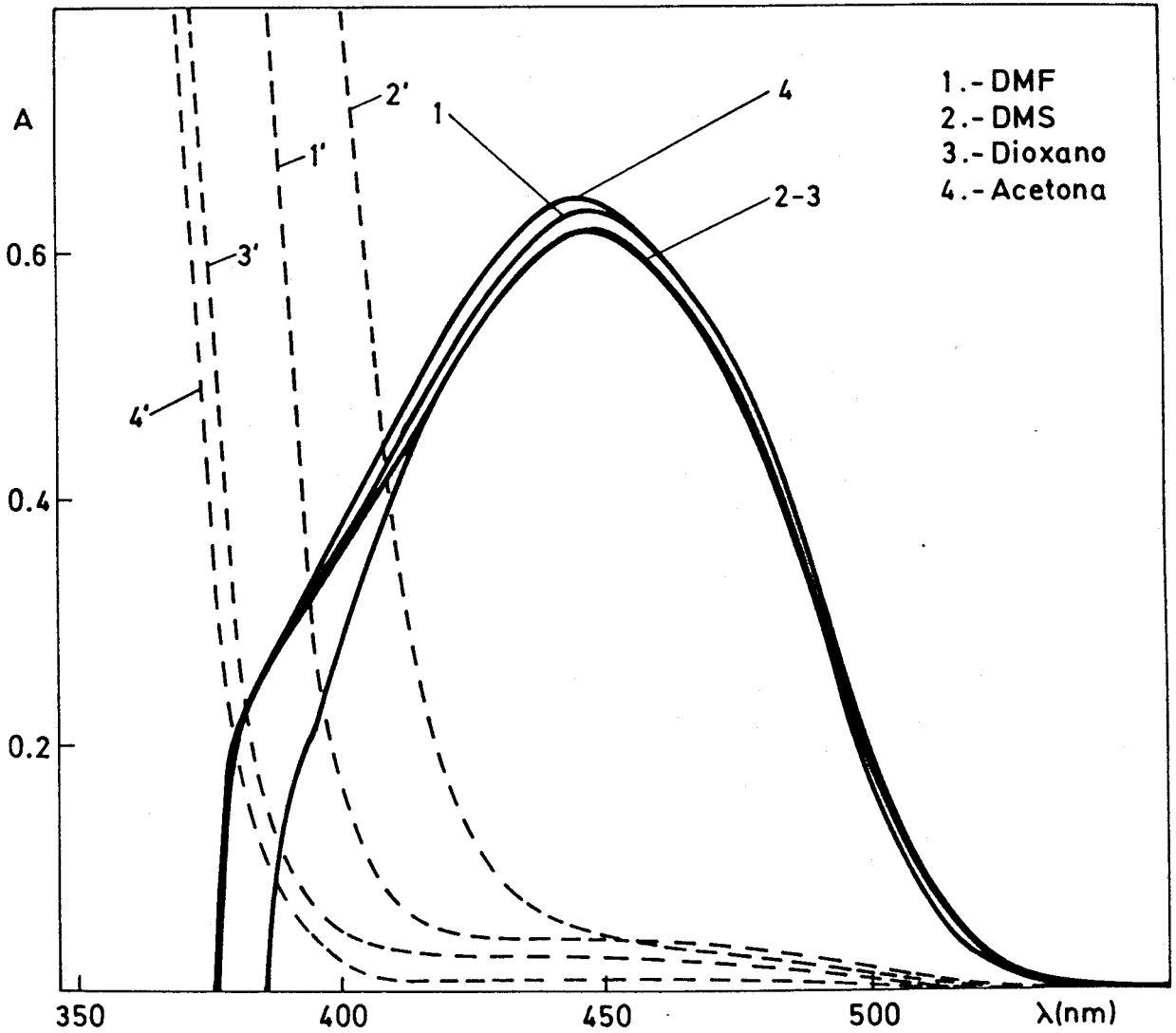


Figura 116.- Espectros de absorción del complejo Zn(II):MGBPT en distintos medios. $|\text{Zn}|=2$ ppm. A trazos los blancos correspondientes.

TABLA 85.- COMPORTAMIENTO DEL SISTEMA Zn(II):MGBPT EN DISTINTOS SOLVENTES

% Distintos Solventes	% DMF	$\lambda_{\text{max.}}$ (nm)	ϵ ($1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	pH
---	60	452	20.900	6,45
DMS(40)	20	454	20.300	6,70
Dioxano(40)	20	451	20.300	6,55
Acetona(40)	20	451	21.100	6,25

% VARIACION DE ABSORBANCIA

Medio	1 hora	24 horas	1 semana
DMF(60%)	-0,16	-1,26	-3,67
DMS-DMF(40-20%)	-0,48	-0,97	-3,23
Dioxano-DMF(40-20%)	-9,66	-89,53	-98,39
Acetona-DMF(40-20%)	+0,15	-1,70	-5,10*

(*) ligeramente precipitada

NOTA: El pH se ajustó con 1 ml de tampón HAc/Ac⁻ de pH=4,60

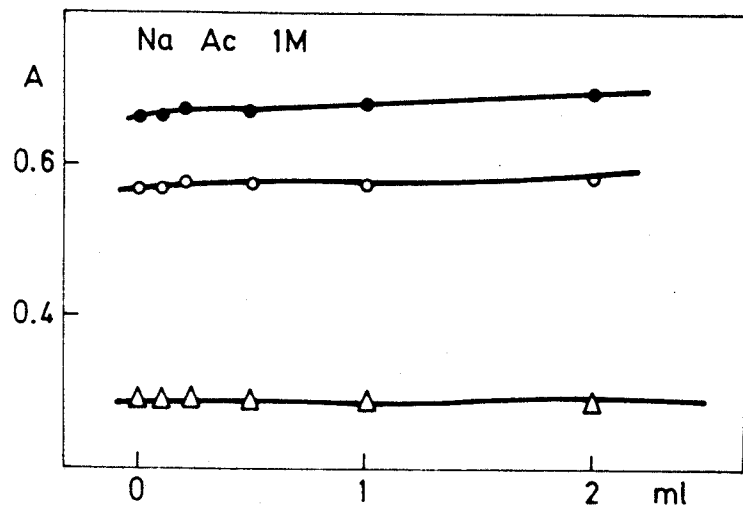
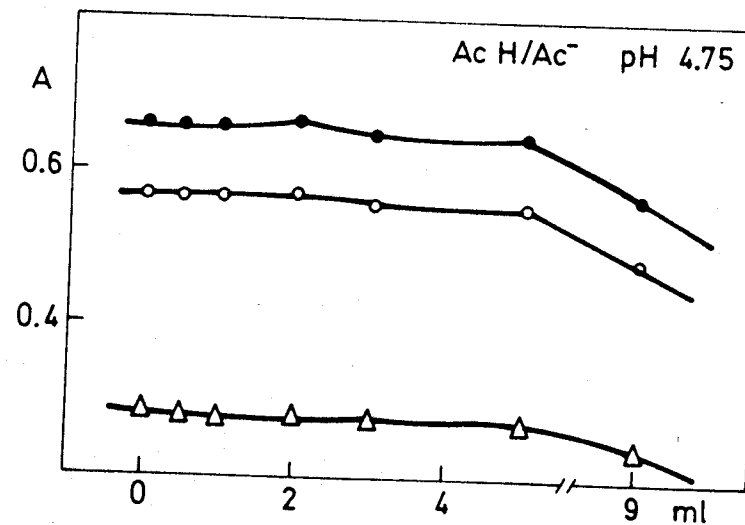
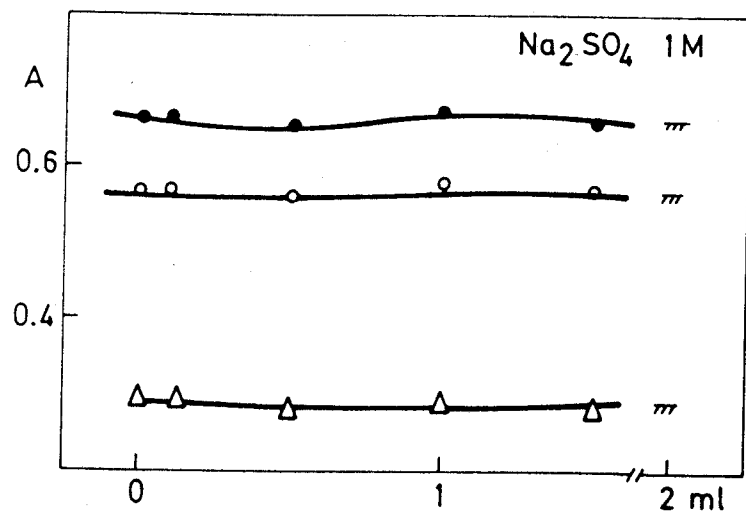


Figura 117.- Influencia del Na_2SO_4 , NaAc y tampón HAc/Ac^- de $\text{pH}=4,75$ en la absorbancia del complejo $\text{Zn(II)}:\text{MGBPT}$. $|\text{Zn}|=2$ ppm pH entre 6,5-8 ● 455 ○ 475 △ 500 nm.

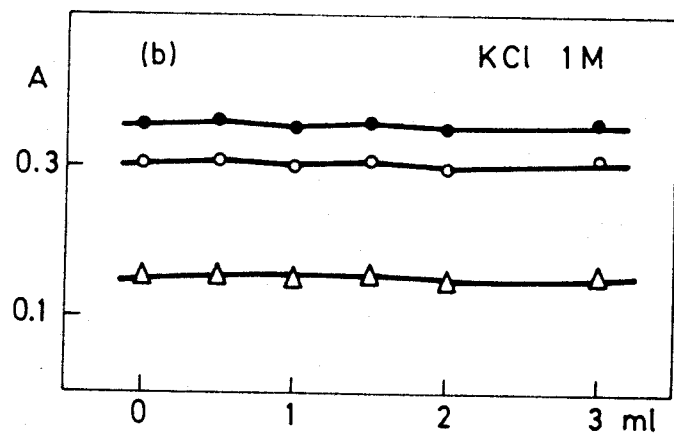
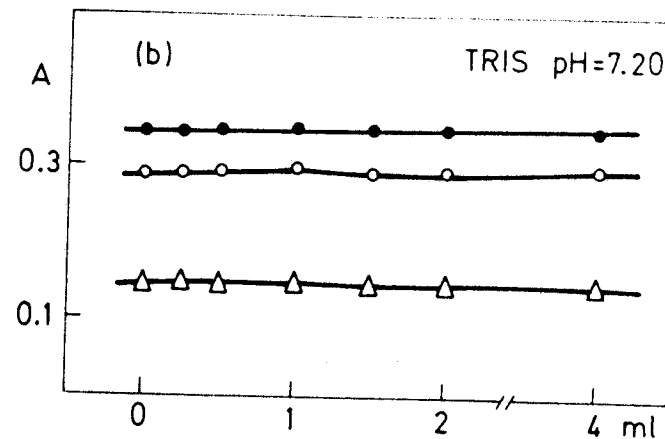
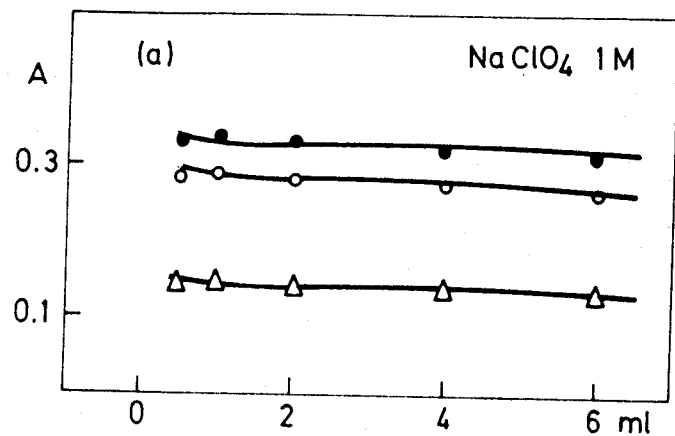


Figura 118.- Influencia de NaClO_4 , KCl y tampón TRIS de pH=7,20 en la absorbancia del complejo $\text{Zn(II)}:\text{MGBPT}$. (a) $|\text{Zn}|=2$ ppm pH 4,8 y (b) $|\text{Zn}|=1$ ppm pH entre 6,5-8
 ● 455 ○ 475 △ 500 nm.

TABLA 86.- RAZON MOLAR DEL COMPLEJO Zn(II):MGBPT. $|\text{Zn}| = 2 \text{ ppm}$.

Razón MGBPT/Zn	Absorbancia		
	455nm	475nm	500nm
0,20	0,147	0,121	0,057
0,50	0,293	0,245	0,117
0,80	0,461	0,386	0,187
1,00	0,585	0,500	0,247
1,20	0,656	0,556	0,271
1,50	0,651	0,556	0,271
2,00	0,655	0,557	0,274
2,50	0,659	0,560	0,273
3,00	0,650	0,553	0,271
3,50	0,655	0,557	0,273
4,00	0,665	0,566	0,277
6,00	0,661	0,556	0,283

TABLA 87.- ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO Zn(II):MGBPT (VARIACIONES CONTINUAS) |Zn(II):MGBPT|=6x10⁻⁵M.

ml de Zn 2,54x10 ⁻⁴ M	ml de MGBPT 2,54x10 ⁻⁴ M	Absorbancia		
		455nm	475nm	500nm
0,5	5,5	0,113	0,101	0,048
1,0	5,0	0,220	0,194	0,093
1,5	4,5	0,331	0,285	0,139
2,0	4,0	0,418	0,362	0,174
2,5	3,5	0,529	0,454	0,219
3,0	3,0	0,520	0,435	0,209
3,5	2,5	0,436	0,367	0,176
4,0	2,0	0,351	0,293	0,137
4,5	1,5	0,255	0,210	0,098
5,0	1,0	0,173	0,139	0,062
5,5	0,5	0,077	0,059	0,028

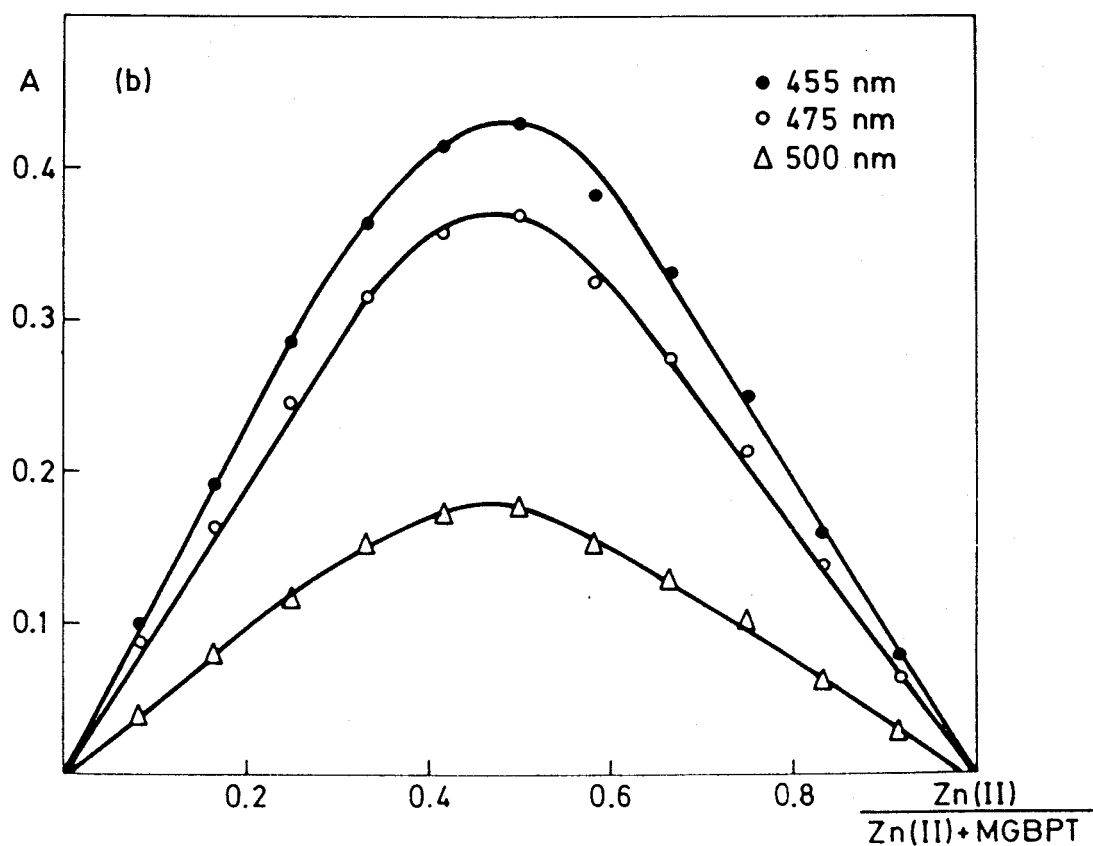
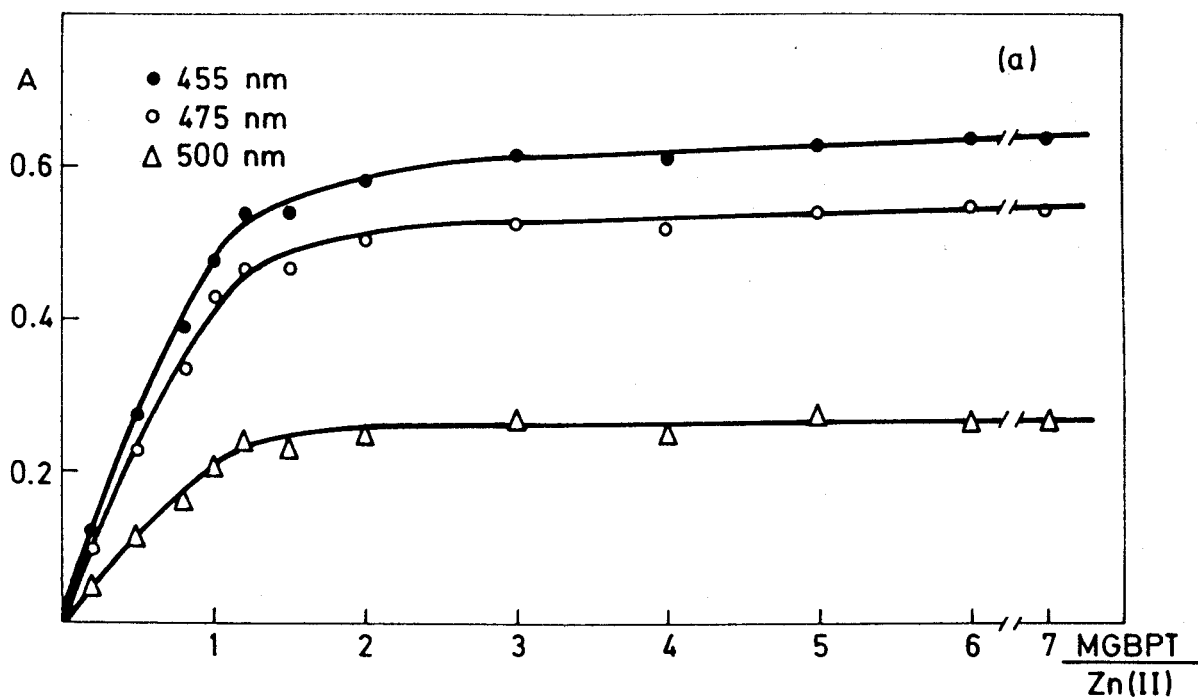
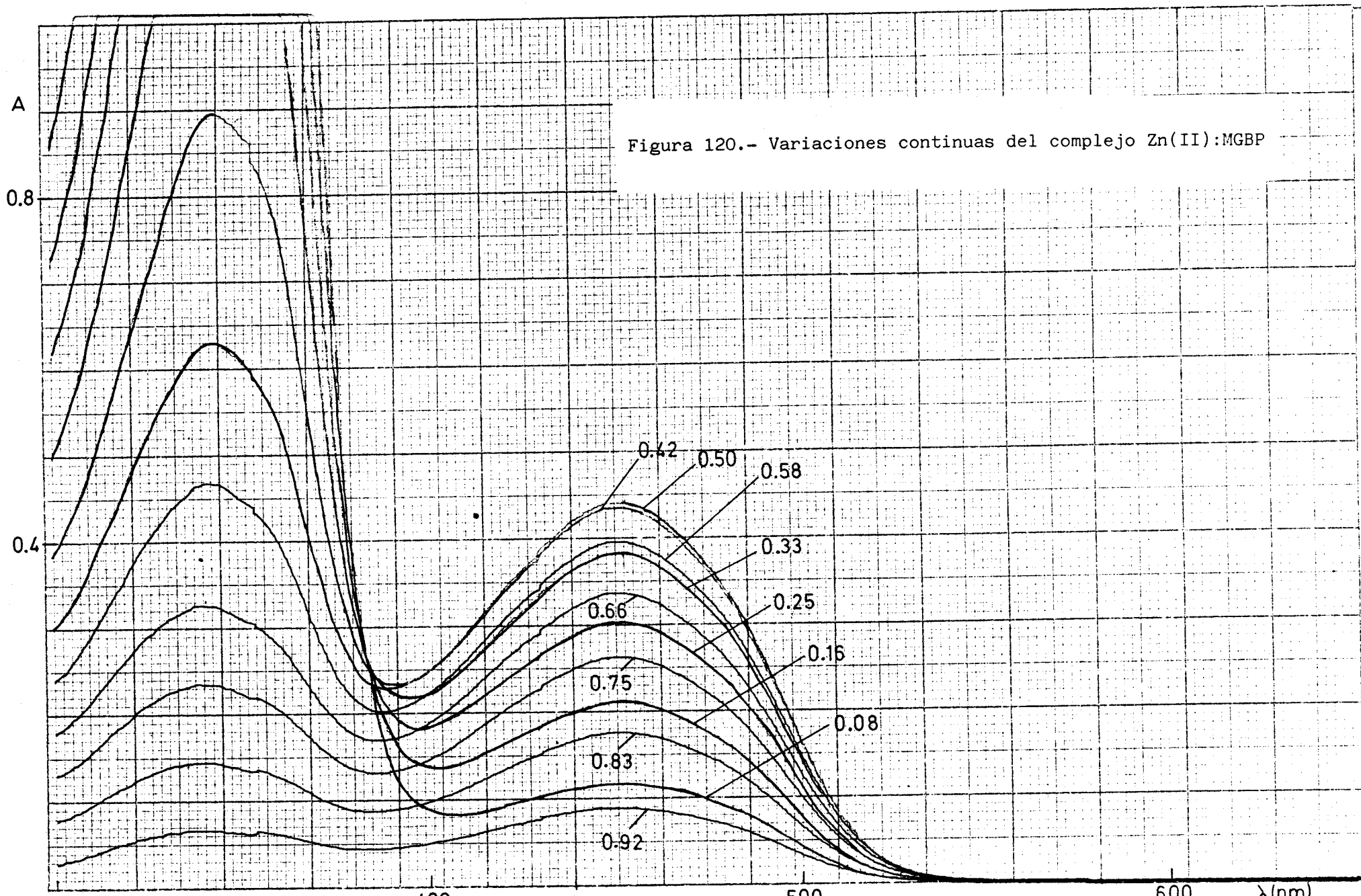


Figura 119.- Estequiometría del complejo Zn(II):MGBPT con 2 ml de tampón HAc/Ac⁻ pH=4,75 (a)método de la razón molar $[\text{Zn}]=2$ ppm. (b)método de Job $[\text{Zn(II)+MGBPT}]=6 \times 10^{-5}$ M.



de pH=4,75 (Figura 119). Ambos métodos parecen indicar la única presencia de un complejo de razón estequiométrica MGBPT:Zn(II) de 1 es a 1. Los espectros de absorción correspondientes a las muestras de las variaciones continuas se recogen en la Figura 120.

Análisis gráfico de la curva absorbancia-pH.

Como se ha visto en el Capítulo anterior, la representación de $\log \beta$ frente al pH origina una línea recta de ordenada en el origen igual a $\log K_{eq}$ y de pendiente igual al número de protones liberados en la reacción de complejación.

Tal como se observa en la Tabla 88, el número de protones liberados debe ser de 2, ya que, las pendientes de las curvas tienen un valor de 1,65; 1,65 y 1,63 respectivamente (Figura 121).

Si se supone una reacción 1:1 y dos protones liberados, la aplicación del método de Sommer (Figura 122) conduce a los valores de $\log K_{eq}$ incluidos en la Tabla 89 con un valor medio de $-6,12 \pm 0,02$; valor que difiere en 1,75 unidades del obtenido por el método logarítmico ($-4,37 \pm 0,06$).

Indudablemente, las constantes obtenidas son constantes condicionales.

Determinación de la constante de estabilidad del complejo Zn(II):MGBPT a partir de la curva de las variaciones continuas. (198)

Para un sistema en el que solamente se forme un complejo AB, se tiene:

$$K = \frac{|AB|}{|A| |B|} = \frac{|C|}{|C_A - |C|| |C_B - |C||}$$

puesto que

$$\begin{aligned} C_A &= |A| + |AB| \\ C_B &= |B| + |AB| \\ |AB| &= |C| \end{aligned}$$

TABLA 88.- CONSTANTE DE EQUILIBRIO DE LA REACCION DE COMPLEJACION
Zn(II):MGBPT-(MÉTODO LOGARITMICO).

455 nm	475 nm	500 nm
4.22 0.126	4.22 0.058	4.22 0.108
4.22 2.614 1.	4.22 2.652 1.	4.22 2.614 1.
4.40 0.184	4.40 0.083	4.40 0.159
4.40 2.826 2.	4.40 2.857 2.	4.40 2.831 2.
5.00 0.552	5.00 0.238	5.00 0.475
5.00 3.859 3.	5.00 3.872 3.	5.00 3.867 3.
5.30 0.647	5.30 0.278	5.30 0.556
5.30 4.378 4.	5.30 4.393 4.	5.30 4.393 4.
4.90 0.470	4.90 0.210	4.90 0.385
4.90 3.595 5.	4.90 3.653 5.	4.90 3.537 5.
4.70 0.350	4.70 0.150	4.70 0.290
4.70 3.280 6.	4.70 3.280 6.	4.70 3.251 6.
-4.393 1.645 0.996	-4.298 1.630 0.996	-4.412 1.647 0.992
4.050-05	5.039-05	3.874-05

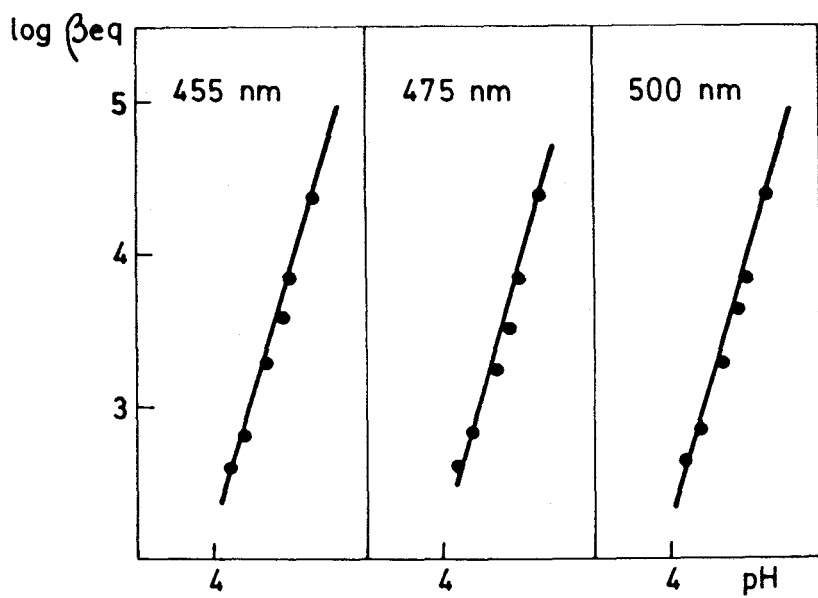


Figura 121.- Constante de equilibrio de la reacción de complejación Zn(II):MGBPT (método logarítmico).

TABLA 89.- CONSTANTE DE EQUILIBRIO DE LA REACCION DE COMPLEJACION
Zn(II):MGBPT (METODO DE SOMMER).

455 nm	475 nm	500 nm
5.00 0.552	5.00 0.475	5.00 0.238
1.852-07 5.543-05 1.	1.852-07 6.442-05 1.	1.852-07 1.286-04 1.
5.30 0.647	5.30 0.556	5.30 0.278
4.652-08 4.730-05 2.	4.652-08 5.504-05 2.	4.652-08 1.101-04 2.
4.90 0.470	4.90 0.385	4.90 0.210
2.935-07 6.511-05 3.	2.935-07 7.948-05 3.	2.935-07 1.457-04 3.
4.70 0.350	4.70 0.290	4.70 0.150
7.372-07 8.743-05 4.	7.372-07 1.055-04 4.	7.372-07 2.040-04 4.
4.558-05 5.778 01 0.995	5.310-05 7.292 01 0.988	1.042-04 1.360 02 1.000
21939. 7.889-07 -6.10	18833. 7.282-07 -6.14	9600. 7.660-07 -6.12
0.671	0.576	0.294

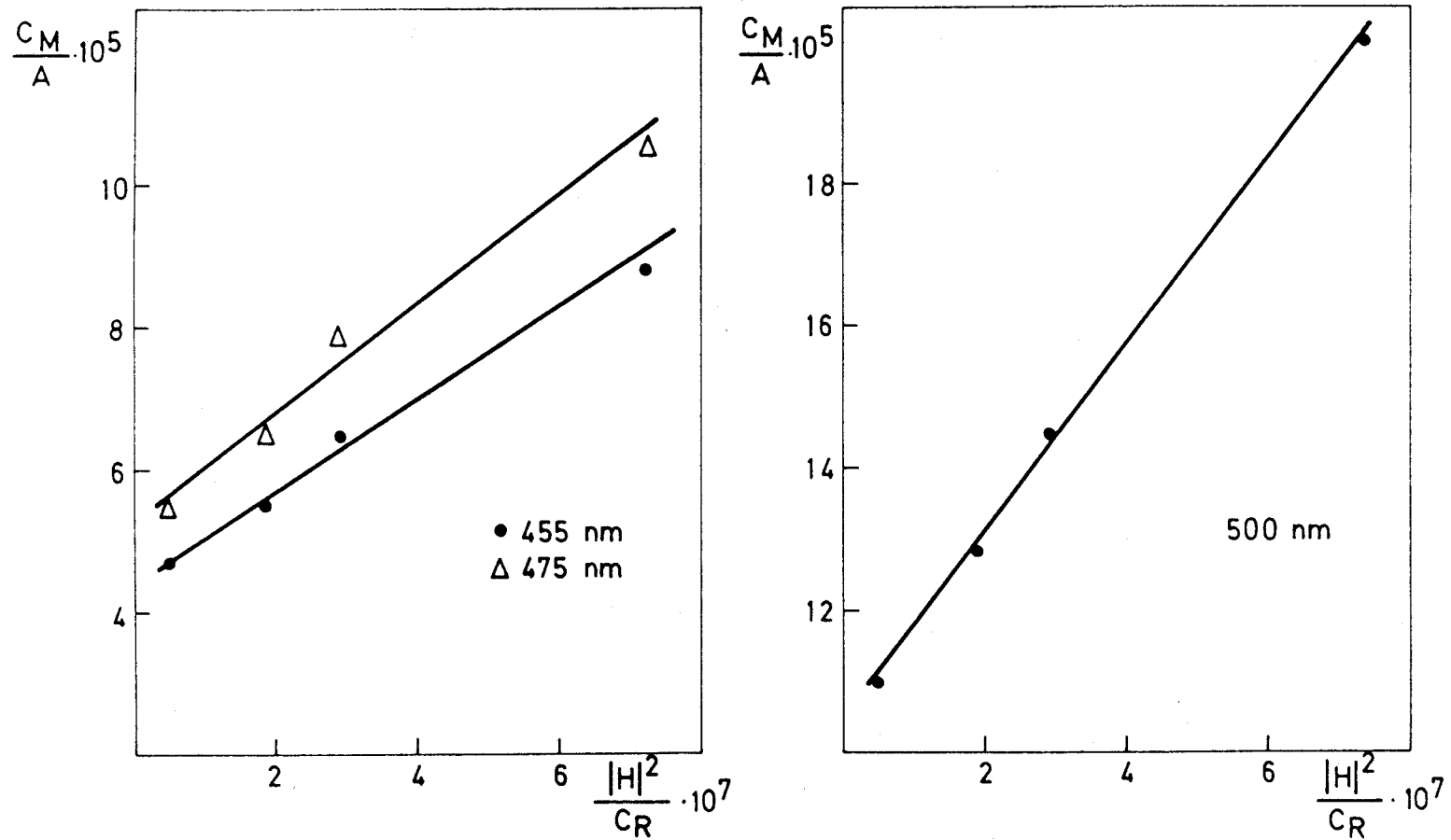


Figura 122.- Constante de equilibrio de la reacción de complejación Zn(II):MGBPT (método de Sommer).

Quitando denominadores y reagrupando términos se obtiene una ecuación de segundo grado en $|C|$

$$K |C|^2 - (KC_o + 1) |C| + K C_A C_B = 0$$

donde $C_o = C_A + C_B$

Dividiendo por $|C|$ y reordenando

$$K \frac{C_A C_B}{|C|} = (1 + KC_o) - K |C|$$

sustituyendo $|C|$ por A^*/ϵ^* y dividiendo por K y ϵ^* , se obtiene una forma alternativa de la ecuación propuesta por Heller y Schwarzenbach (199)

$$\frac{C_A C_B}{A^*} = \frac{1 + KC_o}{\epsilon^* K} - \frac{A^*}{\epsilon^{*2}}$$

Por otra parte, si hacemos $C_A = xC_o$; $C_B = (1-x)C_o$, se tiene que

$$C_A C_B = x(1-x) C_o^2$$

y por consiguiente

$$\frac{x(1-x)}{A^*} = \frac{1}{C_o^2 \epsilon^* K} + \frac{1}{C_o \epsilon^*} - \frac{A^*}{\epsilon^{*2} C_o^2}$$

ecuación de la forma

$$\frac{x(1-x)}{A^*} = Y_1 - \frac{A^*}{C_o^2 \epsilon^{*2}}$$

Se eligen, por tanto, puntos a un lado del máximo de una curva de variaciones continuas (A , fracción molar de ligando) y representando $x(1-x)/A^*$ frente a A^* se obtiene una línea recta de pendiente $1/C_o^2 \epsilon^{*2}$ y de ordenada en el origen igual a Y_1 .

De aquí se evalúa K según:

$$K = \frac{1}{C_0^2 \epsilon^* (Y_1 - \frac{1}{C_0 \epsilon^*})} = \frac{1}{C_0} \frac{\sqrt{-p}}{o.o. - \sqrt{-p}}$$

y

$$\epsilon^* := \frac{1}{C_0} \sqrt{\frac{-1}{p}}$$

Por otra parte, el reagrupamiento de la ecuación deducida anteriormente conduce a

$$Y_1 = \frac{x}{(1-x)A^*} + \frac{A^*}{C_0^2 \epsilon^{*2}}$$

Para cada punto seleccionado a partir de una curva de variaciones continuas sencilla de un complejo 1:1, se calculan valores para la función Y_1 , a partir de

- (i) los valores de x y A^* del punto elegido
- (ii) la concentración C_0 empleada para el experimento, y
- (iii) diferentes valores supuestos de ϵ

Cuando estos valores obtenidos de Y_1 se representan frente a los correspondientes valores de $1/\epsilon^{*2}$, la línea recta obtenida tendrá una pendiente igual a A^*/C_0^2 y una ordenada en el origen igual a $x/(1-x)A^*$

Resulta obvio que para cada punto elegido de la curva de las variaciones continuas puede obtenerse una línea recta. En la práctica, puede obtenerse un familia de rectas eligiendo varios puntos convenientemente. Todas estas líneas rectas se encontrarán en un punto. Los valores de Y_1 y de $1/\epsilon^{*2}$ correspondientes a este punto de intersección serán los valores que representen correctamente el sistema. ϵ y K pueden calcularse a partir de las coordenadas de este punto de intersección.

En la Tabla 90, se recogen (para 455, 475 y 500 nm) los datos de entrada (A,x) junto con los valores de A y $x(1-x)/A$ y el número de punto de la línea recta. A continuación del último punto se indica la or-

TABLA 90.- CONSTANTE DE ESTABILIDAD DEL COMPLEJO Zn(II):MGBPT
(DETERMINACION A PARTIR DE VARIACIONES CONTINUAS)

455 nm	475 nm	500 nm
0.192 0.830	0.167 0.830	0.079 0.830
0.192 0.735 1.	0.167 0.845 1.	0.079 1.786 1.
0.286 0.750	0.247 0.750	0.118 0.750
0.286 0.656 2.	0.247 0.759 2.	0.118 1.589 2.
0.365 0.670	0.317 0.670	0.153 0.670
0.365 0.606 3.	0.317 0.697 3.	0.153 1.445 3.
0.417 0.580	0.361 0.580	0.174 0.580
0.417 0.584 4.	0.361 0.675 4.	0.174 1.400 4.
0.428 0.500	0.367 0.500	0.177 0.500
0.428 0.584 5.	0.367 0.681 5.	0.177 1.412 5.
0.849 -0.641 -0.989	0.975 -0.836 -0.988	2.071 -3.883 -0.986
2.736 05 5.44 20822.	2.491 05 5.40 18230.	3.272 05 5.51 8458.

TABLA 91.- DETERMINACION DE LA CONSTANTE DE ESTABILIDAD DEL COMPLEJO Zn(II):MGBPT A PARTIR DE LA CURVA DE LAS VARIACIONES CONTINUAS.

455 nm	475 nm	500 nm
6.000-05 0.192 0.830	6.000-05 0.167 0.830	6.000-05 0.079 0.830
10000. 1.263	10000. 1.309	5000. 2.664
15000. 0.972	15000. 1.051	7500. 2.176
20000. 0.863	20000. 0.961	10000. 2.006
30000. 0.794	30000. 0.896	15000. 1.884
50000. 0.756	50000. 0.863	6.000-05 0.153 0.670
6.000-05 0.365 0.670	6.000-05 0.317 0.670	5000. 3.145
10000. 1.620	10000. 1.573	7500. 2.201
15000. 1.056	15000. 1.089	10000. 1.870
20000. 0.859	20000. 0.913	15000. 1.634
30000. 0.713	30000. 0.795	6.000-05 0.177 0.500
50000. 0.646	50000. 0.733	5000. 3.379
6.000-05 0.423 0.500	6.000-05 0.367 0.500	7500. 2.287
10000. 1.773	10000. 1.701	10000. 1.904
15000. 1.113	15000. 1.134	15000. 1.631
20000. 0.881	20000. 0.936	
30000. 0.716	30000. 0.794	
50000. 0.632	50000. 0.722	

denada en el origen, pendiente y coeficiente de correlación de las líneas rectas representadas en la Figura 123, junto con el valor de K , $\log K$ y ϵ_{AB} .

Aunque los valores obtenidos son algo más bajos que los calculados a partir del análisis gráfico de la curva absorbancia-pH mediante el método de Sommer, esta discrepancia se explica en base a que la curva A-pH no se ajusta idealmente al modo de reacción 1:1 con dos protones desprendidos.

Los valores de $\log \beta$ que se obtienen son de 5,44; 5,40 y 5,51 a 455, 475 y 500 nm, respectivamente, siendo el valor medio de $5,45 \pm 0,05$

En la Tabla 91 se recogen a cada longitud de onda, valores de C_0 , A y x que conducen a la obtención de diversos valores de Y_1 para valores supuestos de ϵ (10.000, 15.000, 20.000, 30.000 y 50.000 para 455 y 475 nm y 5.000, 7.500, 10.000 y 15.000 para 500 nm). Los resultados obtenidos se representan en las Figuras 124-125. A partir de los puntos de corte de las tres rectas se obtienen los valores de $\log \beta$ expuestos en la Tabla 92

TABLA 92

	455 nm	475 nm	500 nm
Y_1	0,875	1,000	2,100
ϵ	20.000	17.413	8.304
β	3,333 E05	3,722 E05	3,599 E05
$\log \beta$	5,52	5,57	5,56

$$C_0 = 6,00 \text{ E-05}$$

Los valores de $\log \beta$ obtenidos, aunque congruentes entre sí, conducen a valores de K_{eq} que difieren de los obtenidos a partir del análisis gráfico de las curvas absorbancia-pH, lo que puede justificarse en base a la diferencia en el diseño de las experiencias en ambos casos.

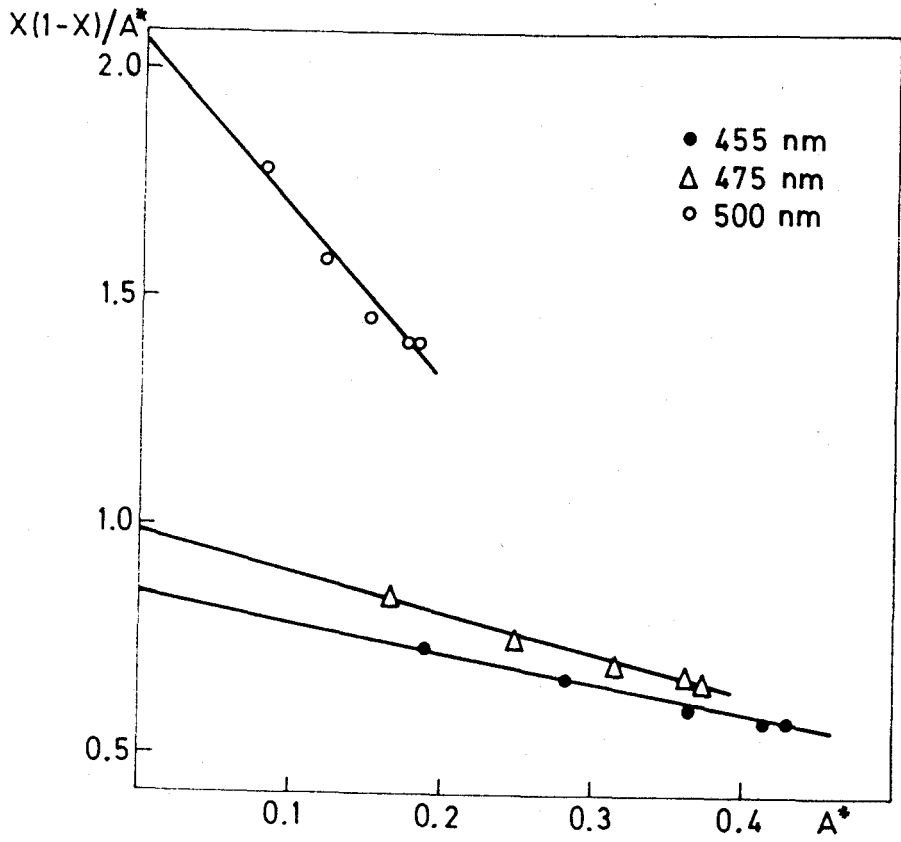


Figura 123.- Constante de estabilidad del complejo Zn(II):MGBPT (determinación a partir de la curva de las Variaciones Continuas.)

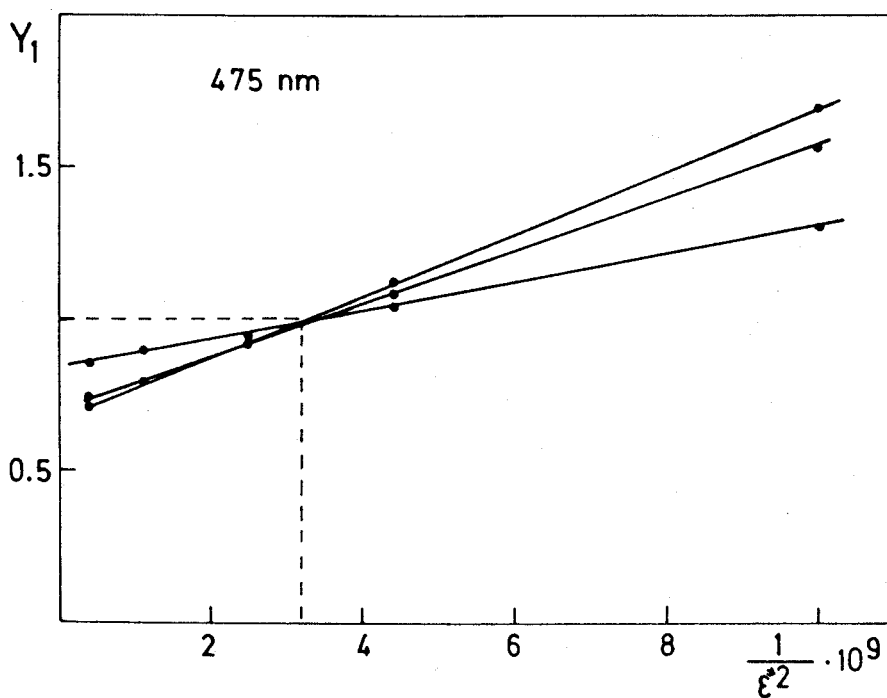
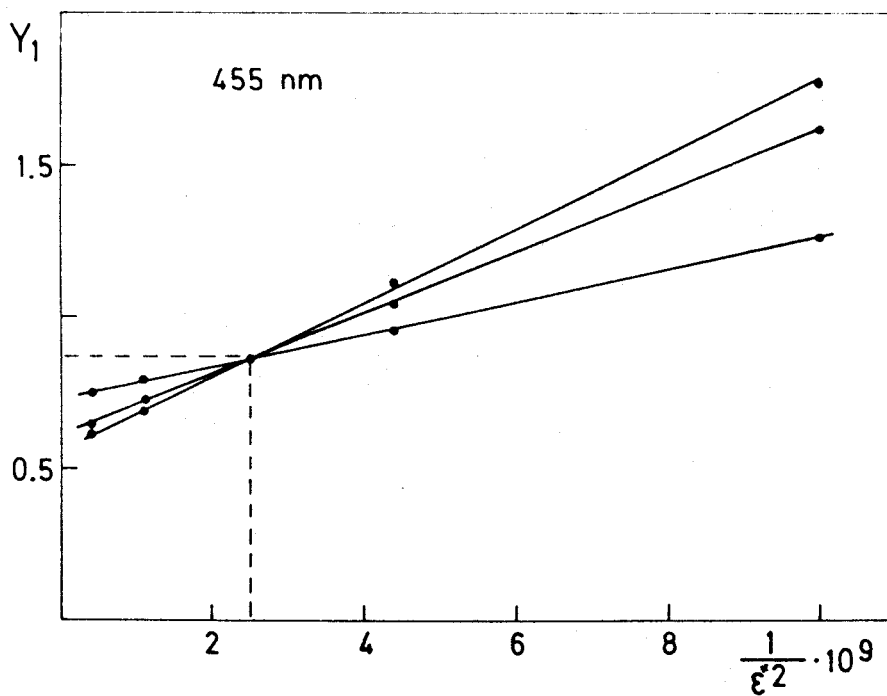


Figura 124.- Determinación de la constante de estabilidad del complejo Zn(II):MGBPT a partir de la curva de las variaciones continuas.

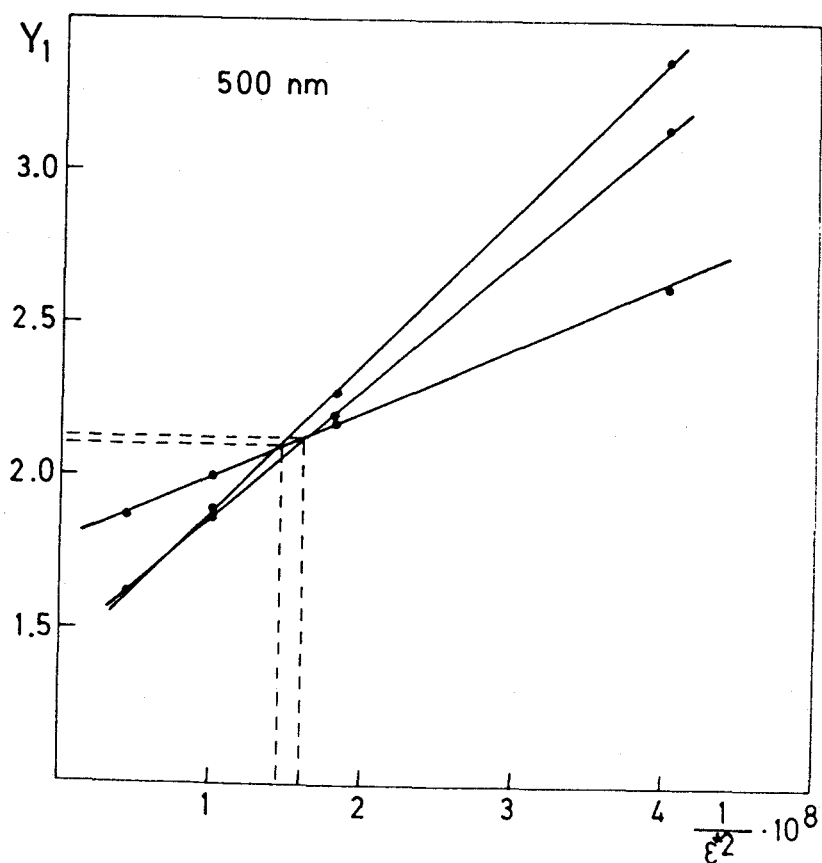


Figura 125.- Determinación de la constante de estabilidad del complejo Zn(II):MGBPT a partir de la curva de las Variaciones Continuas.

Procedimiento recomendado para la determinación espectrofotométrica de zinc con MGBPT.

En matraces aforados de 25 ml se introduce, con pipeta, un volumen de una solución de Zn(II) que contenga de 12 a 75 μg de Zn(II); se añade a continuación 5 ml de MGBPT al 0,1 % en dimetilformamida, 10 ml de dimetilformamida, 2 ml de tampón ácido acético/acetato sódico de pH=4,5 y agua destilada hasta la señal de enrase. Se homogeneiza la muestra y se mide la absorbancia a 455, 475 y 500 nm frente a un blanco de reactivo.

Se calcula la concentración desconocida de Zn(II) en la muestra a partir de una curva de calibrado construida siguiendo las indicaciones arriba descritas. En medidas rutinarias puede emplearse un blanco de solvente o agua destilada como blanco.

Ley de Beer. Reproducibilidad.

Con las condiciones descritas en el procedimiento recomendado, la ley de Beer (Figura 125) se cumple entre 0,5 y 3 ppm de Zn(II) a 455, 475 y 500 nm, siendo el intervalo de concentraciones para el cual el error fotométrico es mínimo de 1-2, 1-3 y 1-3 ppm para 455, 475 y 500 nm respectivamente. En la Tabla 93 se incluyen los resultados obtenidos de una recta de calibrado típica empleada en análisis de rutina (estudio de las interferencias). El coeficiente de absortividad molar, evaluado a partir de la pendiente de la curva de calibrado es de 20.300, 17.600 y 8.800 $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ a 455, 475 y 500 nm, respectivamente. El procedimiento recomendado es sensible y en este aspecto puede compararse favorablemente (Tabla 94) con otros reactivos de tipo tiosemicarbazonas empleados en la determinación espectrofotométrica de zinc.

Se ha realizado un estudio de la reproducibilidad que posee el procedimiento recomendado, a cuatro niveles de concentración diferentes (Tabla 95). La desviación estandar relativa (n=7) es inferior al 3 % en todos los casos, estando por tanto 0,5-2,0 ppm incluidas en el rango de aplicación del método.

Un estudio análogo al de la Tabla 95, realizado sobre 7 muestras conteniendo 1 ppm de Zn(II) preparadas en días diferentes, conduce a los datos incluidos en la Tabla 96. Aunque la variabilidad entre días es algo mayor que en el día, los resultados obtenidos indican nuevamen-

te la bondad del procedimiento propuesto.

El valor medio \pm desviación estandar de 7 blancos fue de $0,028 \pm 0,0026$, $0,024 \pm 0,0026$ y $0,017 \pm 0,0018$, a 455, 475 y 500 nm.

Interferencias.

Se ha realizado un estudio de las interferencias que originan la presencia de cationes (Tabla 97) y de aniones (Tabla 98) sobre el procedimiento recomendado. Los iones de transición que forman quelatos coloreados con la MGBPT interfieren fuertemente: 0,1 ppm de Cd(II), Ni(II), Cu(II) o Co(II) causan una interferencia positiva del 2%, 8%, 1% y 4% respectivamente, sobre 1 ppm de Zn(II). La interferencia para 0,01 ppm de Cd(II), Ni(II), Cu(II) y Co(II), es en cambio del 1%, 2%, 3% y 2% respectivamente.

Los iones alcalinos y alcalinotérreos, Al(III), As(III) y W(VI) no interfieren al nivel de 100 ppm, mientras que 15 ppm de Cr(III), 5 de Mn(II) o 3 de V(V) originan un error inferior al 3%.

La trietanolamina, tiosemicarbácida, tartrato, tiourea, ácido ascórbico, fosfato, tetraborato, Br^- , I^- y Cl^- no interfieren al nivel de 1000 ppm, mientras que 100 ppm de F^- o $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, 50 de NO_2^- , 10 ppm de SCN^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ o citrato, o 1 ppm de CrO_4^{2-} tampoco originan interferencia apreciable.

La tolerancia para los iones extraños puede aumentarse mediante la adición de agentes enmascarantes al medio de reacción, tales como tiosulfato (Tabla 99) o tiosemicarbácida, fluoruros, tartrato o tiourea (Tabla 100).

El tiosulfato, a nivel de 100 ppm, anula la interferencia causada por 10 ppm de Au(III), Hg(II), Pb(II) o Ag(I); la de 0,1 ppm de Bi(III) o la de 0,025 de Cu(II) y Cd(II).

En presencia de tiosemicarbácida como agente enmascarante la interferencia causada por 0,1 ppm de Cu(II), Cd(II) o Ni(II) es inferior al 5%.

El fluoruro, a la concentración de 100 ppm, anula la interferencia de 1 ppm de Fe(III), mientras que el tartrato, al nivel de 500 ppm anula la de 2 ppm de Fe(III).

La interferencia mostrada por 0,1 ppm de Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II) o Fe(III) en presencia de 1000 ppm de tiourea es del 5%, 6%, 0%, -2% y 3% respectivamente, mientras que la interferencia mostrada

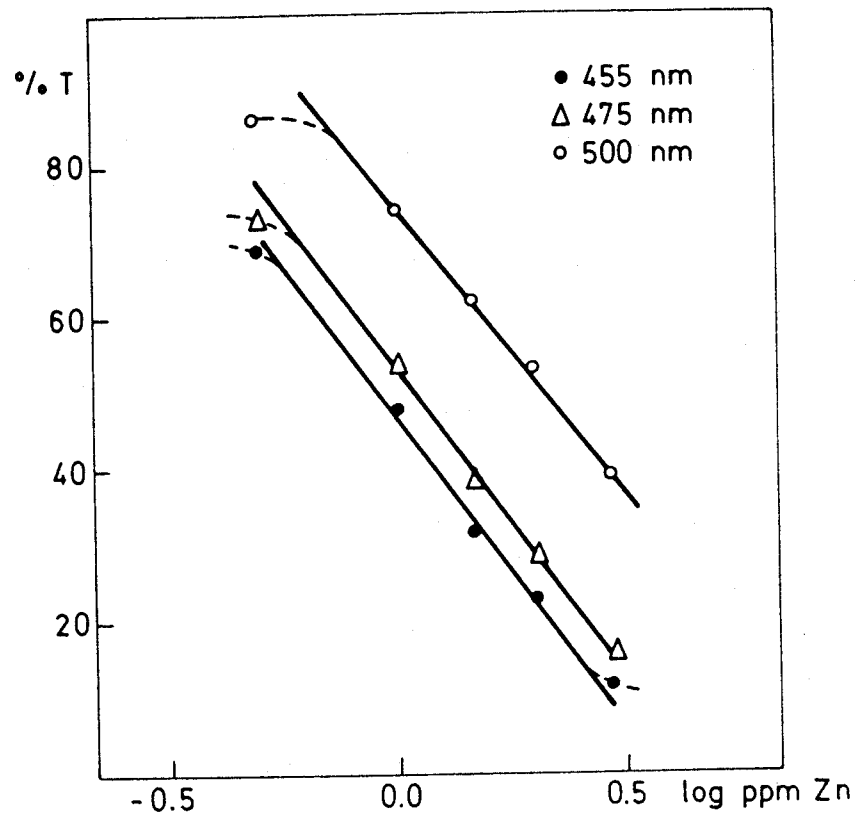
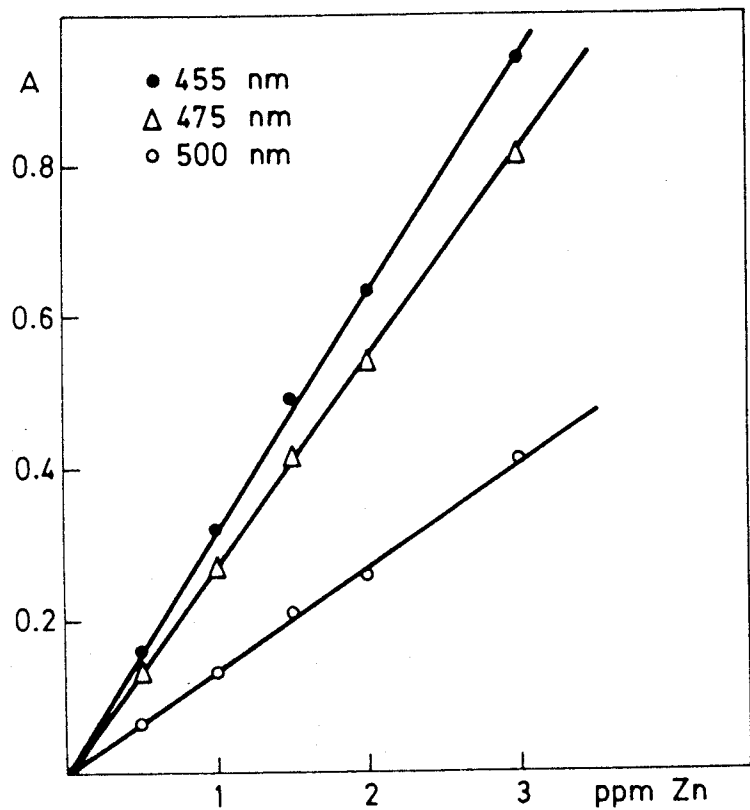


Figura 126.- Ley de Beer y gráfico de Ringbom del complejo Zn(II):MGBPT, con 2 ml de tampón HAC/Ac⁻ pH=4,75

TABLA 93.- LEY DE BEER PARA EL COMPLEJO Zn(II):MGBPT.

455 nm	475 nm	500 nm
0.50	0.50	0.50
0.159	0.137	0.067
1.	1.	1.
1.00	1.00	1.00
0.320	0.274	0.133
2.	2.	2.
1.50	1.50	1.50
0.493	0.422	0.207
3.	3.	3.
2.00	2.00	2.00
0.632	0.541	0.261
4.	4.	4.
3.00	3.00	3.00
0.937	0.811	0.404
5.	5.	5.
0.0116	0.0069	0.0000
0.3104	0.2688	0.1340
0.9995	0.9997	0.9993
0.0374	0.0258	0.0000
0.00034827	0.00018053	0.00009000
0.010775	0.007757	0.005477
0.005601	0.004033	0.002847
0.010175	0.007326	0.005173
0.011615	0.008363	0.005905

TABLA 94

Complejo	$\lambda_{\text{max.}}$ (nm)	ϵ ($1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	Ref.
1,2-ciclohexanodiona ditsc-Zn(II)	415		(55)
1,3-ciclohexanodiona ditsc-Zn(II)	510	14.200	(55)
1,2-naftoquinona-2-tsc- 4-sulfonico-Zn(II)	520	20.000	(55)
2-benzotiazolil-fenil- cetona-tsc-Zn(II)	420	35.000	(27)
Ftalimida ditsc-Zn(II)	450	12.000	(99)
Biacetil bis(4-fenil- 3-tsc)-Zn(II)	440	21.500	(1)
Glioxal bis(4-fenil- 3-tsc)-Zn(II)	464	19.800	(5)
Metilglioxal bis(4-fenil- 3-tsc)-Zn(II)	452	21.000	Esta Memoria

TABLA 95.- ESTUDIO DE LA REPRODUCIBILIDAD DEL SISTEMA Zn(II):MGBPT

	455 nm	475 nm	500 nm
(a) rango	0,162-0,175	0,137-0,148	0,062-0,068
\bar{x}	0,169	0,143	0,065
s	$\pm 4,99 \times 10^{-3}$	$\pm 3,99 \times 10^{-3}$	$\pm 2,19 \times 10^{-3}$
s_r	2,95	2,79	3,37
s_m	$\pm 1,88 \times 10^{-3}$	$\pm 1,50 \times 10^{-3}$	$\pm 8,26 \times 10^{-4}$
%E	2,72	2,57	3,11
(b) rango	0,317-0,329	0,272-0,280	0,128-0,134
\bar{x}	0,321	0,273	0,130
s	$\pm 4,04 \times 10^{-3}$	$\pm 3,48 \times 10^{-3}$	$\pm 2,30 \times 10^{-3}$
s_r	1,26	1,28	1,77
s_m	$\pm 1,52 \times 10^{-3}$	$\pm 1,31 \times 10^{-3}$	$\pm 8,68 \times 10^{-4}$
%E	1,16	1,17	1,63
(c) rango	0,473-0,490	0,407-0,418	0,193-0,204
\bar{x}	0,483	0,412	0,197
s	$\pm 6,03 \times 10^{-3}$	$\pm 5,28 \times 10^{-3}$	$\pm 3,21 \times 10^{-3}$
s_r	1,25	1,28	1,63
s_m	$\pm 2,28 \times 10^{-3}$	$\pm 1,99 \times 10^{-3}$	$\pm 1,21 \times 10^{-3}$
%E	1,15	1,18	1,50
(d) rango	0,620-0,636	0,531-0,545	0,258-0,265
\bar{x}	0,629	0,538	0,262
s	$\pm 6,95 \times 10^{-3}$	$\pm 5,76 \times 10^{-3}$	$\pm 3,08 \times 10^{-3}$
s_r	1,11	1,07	1,18
s_m	$\pm 2,62 \times 10^{-3}$	$\pm 2,17 \times 10^{-3}$	$\pm 1,16 \times 10^{-3}$
%E	1,02	0,99	1,08

Series (a) 0,5 ppm
 (b) 1,0 ppm
 (c) 1,5 ppm
 (d) 2,0 ppm

TABLA 96*

	455 nm	475 nm	500 nm
rango	0,316-0,330	0,271-0,283	0,134-0,140
\bar{x}	0,325	0,279	0,137
s	$\pm 4,48 \times 10^{-3}$	$\pm 3,89 \times 10^{-3}$	$\pm 2,27 \times 10^{-3}$
s_r	1,38	1,39	1,66
s_m	$\pm 1,69 \times 10^{-3}$	$\pm 1,47 \times 10^{-3}$	$\pm 8,55 \times 10^{-3}$
%E	1,27	1,49	1,53

(*) siete muestras preparadas en días diferentes con 1 ppm de Zn

por 0,05 ppm de los mismos iones es del orden de -1%, +3%, 0%, 0% y -1% respectivamente.

En la Tabla 101 se recoge un resumen del efecto de los iones extraños en la determinación de Zn(II), indicándose la tolerancia aproximada de los mismos.

Aunque el método no es excesivamente selectivo, su selectividad es razonablemente buena si se compara con la de otros métodos espectrofotométricos propuestos en la determinación de Zn(II) (200). Además, el método a aplicar en un determinado análisis depende más del tipo de muestra que de la sensibilidad y selectividad de un procedimiento particular. A este respecto, el presente método se muestra propicio para la determinación de Zn(II) en agua potable, en donde concentraciones del orden de 0,5-1,0 ppm son comunes.

TABLA 97.- EFECTO DE LOS IONES EXTRAÑOS EN LA DETERMINACION DE ZINC
($C_{Zn} = 1$ ppm)

Ión Extraño	Relación Ión extra./Zn	Zn encontrado (ppm)	% Error
Mg(II)	300	1,02	+2,0
	100	0,99	-1,0
Al(III)	100	1,02	+2,0
As(III)	100	0,99	-1,0
W(VI)	100	1,00	0,0
Mo(VI)	100	1,32	+32,0
	100	1,00	0,0 (a)
	2	0,99	+2,0
Ca(II)	500	1,02	+2,0
	100	0,98	-2,0
Ga(III)	100	1,30	+30,0
	50	1,11	+11,0
	50	0,98	-2,0 (a)
	10	1,05	+5,0
Mn(II)	25	ppdo	---
	20	ppdo	---
	10	1,05	+5,0
Cr(III)	50	1,12	+12,0
	50	1,01	+1,0 (a)
	25	1,04	+4,0
	15	0,99	-1,0
V(V)	10	1,31	+31,0
	5	1,07	+7,0
	3	1,02	+2,0
Cd(II)	0,25	1,05	+5,0
	0,1	1,02	+2,0
	0,05	0,99	-1,0
	0,01	1,01	+1,0

(a) medido frente a un blanco con interferencia

TABLA 97.- (CONTINUACION)

Ión Extraño	Relación Ión extr./Zn	Zn encontrado (ppm)	% Error
Ni(II)	0,1	1,08	+8,0
	0,05	1,03	+3,0
	0,01	1,02	+2,0
Fe(III)	0,025	1,06	+6,0
Ba(II)	150	1,02	+2,0
	100	1,01	+1,0
Cu(II)	0,1	1,01	+1,0
	0,05	1,03	+3,0
	0,025	1,04	+4,0
	0,01	0,97	-3,0
Co(II)	0,1	1,04	+4,0
	0,05	1,03	+3,0
	0,01	1,02	+2,0
NH ₄ ⁺	100	1,03	+3,00

TABLA 98.- EFECTO DE LOS IONES EXTRAÑOS EN LA DETERMINACION DE ZINC
($C_{Zn} = 1 \text{ ppm}$)

Ión Extraño	Relación Ión extraño/Zn	Zn encontrado (ppm)	% Error
F^-	100	1,02	+2,0
Cl^-	1000	0,97	-3,0
Br^-	1000	0,97	-3,0
I^-	1000	0,93	-7,0
	500	0,95	-5,0
SCN^-	100	0,94	-6,0
	50	0,94	-6,0
	10	1,00	0,0
$S_2O_3^{2-}$	250	0,94	-6,0
	200	0,96	-4,0
	150	0,96	-4,0
	100	1,00	0,0
$C_2O_4^{2-}$	100	ppdo	---
	50	0,82	-18,0
	10	1,00	0,0
PO_4^{3-}	1000	1,01	+1,0
	750	1,00	0,0
$B_4O_7^{2-}$	1000	1,00	0,0
SO_4^{2-}	1000	1,00	0,0 (a)
AsO_4^{3-}	100	1,03	+3,0
	50	1,02	+2,0
NO_2^-	50	1,01	+1,0
	25	1,01	+1,0
	10	1,00	0,0
CrO_4^{2-}	5	1,11	+11,0
	1	1,02	+2,0
Trietanolamina	1000	1,01	+1,0
Tiosemicarbacida	1000	1,03	+3,0
	100	1,00	0,0
Tartrato	1000	0,97	+3,0
	750	1,01	+1,0
Tiourea	1000	0,99	-1,0
Ac. Ascórbico	1000	1,00	0,0
Bicina	10	0,89	-11,0
	5	0,99	-1,0
Citrato	100	0,85	-15,0
	10	0,99	-1,0
NO_3^-	1000	0,97	-3,0

TABLA 99.- EFECTO DE LOS IONES EXTRAÑOS EN PRESENCIA DE TIOSULFATO*
 COMO AGENTE ENMASCARANTE.

Ión Extraño	Relación Ión extr./Zn	Zn encontrado (ppm)	% Error
Au(III)	10	1,01	+1,0
	5	1,00	0,0
Bi(III)	0,2	1,08	+8,0
	0,1	1,00	0,0
Cu(II)	0,1	1,04	+4,0
	0,025	1,01	+1,0
Cd(II)	0,1	1,08	+8,0
	0,025	0,98	-2,0
Ni(II)	0,1	1,11	+11,0
Co(II)	0,1	1,09	+9,0
	0,025	1,02	+2,0
Hg(II)	10	1,01	+1,0
	5	0,98	-2,0
Pb(II)	10	1,03	+3,0
	5	1,02	+2,0
Ag(I)	10	1,01	+1,0
	5	1,00	0,0

(*) 100 ppm

TABLA 100.- EFECTO DE LOS IONES EXTRAÑOS EN PRESENCIA DE (a)TIOSEMICAR-
BACIDA*, (b)FLUORUROS**, (c)TARTRATO*** (d)TIOUREA* COMO ENMASCARANTES.

Ión Extraño	Relación Ión extr./Zn	Zn encontrado (ppm)	% Error	
Cu(II)	0,1	1,05	+5,0	
Co(II)	0,1	1,00	0,0	(a)
Cd(II)	0,1	1,04	+4,0	
Ni(II)	0,1	1,05	+5,0	
Fe(III)	5	1,06	+6,0	(b)
	1	1,02	+2,0	
Cd(II)	5	1,05	+5,0	
	2,5	1,05	+5,0	
Fe(III)	5	1,13	+13,0	(c)
	2	1,01	+1,0	
	1	1,00	0,0	
Co(II)	0,1	1,05	+5,0	
	0,05	0,99	-1,0	
Cu(II)	0,1	1,00	0,0	
Ni(II)	0,1	1,06	+6,0	
	0,05	1,03	+3,0	(d)
Cd(II)	0,1	0,98	-2,0	
	0,05	1,00	0,0	
Fe(III)	0,1	1,03	+3,0	
	0,05	0,99	-1,0	

(*) 1000 ppm

(**) 100 ppm

(***) 500 ppm

TABLA 101.- EFECTO DE LOS IONES EXTRAÑOS EN LA DETERMINACION DE 1 ppm DE Zn(II).

Iones extraños	Tolerancia aproximada (ppm)
Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , B ₄ O ₇ ²⁻ , tiosemicarbacida, trietanolamina, tartrato, tiourea, y ácido ascórbico.	> 1000
As(III), Al(III), W(VI), Mo(VI)*, Mg(II), Ba(II), NH ₄ ⁺ , F ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , AsO ₄ ³⁻	> 100
Cr(III)*, Ga(II)*, NO ₂ ⁻	50
Mn(II), SCN ⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻ , citrato	10
bicina	5
CrO ₄ ²⁻	1
Cd(II)	0,25
Cu(II), Co(II)	0,1
Ni(II)	0,05

(*) medidos frente a un blanco con interferencia

Se han empleado métodos de análisis clásicos, tales como valoración con ferrocianuro o con AEDT, en la determinación de zinc en aguas. Durante la última década se han aplicado varios métodos, más a menos sofisticados, con el mismo fin (2). No obstante, es deseable, a ser posible, la aplicación de un método espectrofotométrico en el que la medida de la absorbancia se realice en la región visible del espectro dado que ningún equipo analítico -excepto los pH-metros- se encuentran tan ampliamente extendidos como los espectrofotómetros. Sin embargo, la extracción con solventes en el método de la ditizona, por ejemplo, y la rápida decoloración del sistema zinc-zincón son argumentos en contra de un método espectrofotométrico rápido en análisis rutinarios. Por tanto, y como apuntábamos más arriba, se ha investigado la aplicabilidad del procedimiento directo de la MGBPT a la determinación de Zn en muestras de agua de bebida, en las que se toleran cantidades de hasta 1,5 ppm (201); concentraciones superiores a 5 ppm afectan a la potabilidad del agua debido a la aparición de un sabor astringente o de opalescencia en el caso de las aguas alcalinas (202). Por otra parte, la cantidad de hierro + manganeso en aguas de abastecimiento no debe exceder de 0,3 ppm (201). El cobre es la única sustancia, de las normalmente presentes en agua de bebida, que puede contribuir significativamente a la absorbancia. No obstante, aunque las regulaciones higiénicas permiten un contenido de cobre en aguas de hasta 1,5 ppm (201), la mayor parte de las aguas de bebida contienen cantidades inferiores a 0,01 ppm. Otros iones presentes en agua potable como Ca(II), Mg(II), Al(III), Cr(VI), F^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} o Cl^- no interfieren en la determinación incluso cuando se encuentran presentes a niveles superiores a los normalmente encontrados en aguas.

Los resultados obtenidos en la determinación de Zn con MGBPT en diferentes muestras de aguas analizadas procedentes de núcleos urbanos de la provincia de Sevilla es la siguiente:

<u>muestra</u>	<u>ml. tomados</u>	<u>ppm encontrados</u>
1	8	1,92 ± 0,005
2	8	0,45 ± 0,004
3	8	0,28 ± 0,006
4	8	0,73 ± ---

Estas muestras se hacen por triplicado usando 1 ml de tampón HAC/Ac⁻ y 500 ppm de tartrato como agente enmascarante. Los resultados obtenidos usando 1 ml de TRIS pH=7,20 conducen a resultados similares a los arriba indicados.

RESUMEN Y CONCLUSIONES FINALES

- 1.- La síntesis de la metilglioxal bis(4-fenil-3-tiosemicarbazona) (MGBPT) se lleva a cabo fácilmente y tanto el análisis elemental como los espectros de IR y de RMN dan resultados acorde con la estructura de la molécula.
- 2.- Los espectros UV a diferentes valores de pH indican que existen dos equilibrios de ionización simultáneos en la región de pH alcalino, correspondientes a la desprotonación de los grupos tio-carbónicos a tiol. La determinación del número de especies absorbentes en disolución: dos (H_2R y HR) en el rango de pH 10-12 posibilita la aplicación de los métodos gráficos de extrapolación lineal en el cálculo del pK_{a1} .

- 3.- La aplicación de los métodos gráficos conduce a los siguientes valores de pK_{a1} :

Rectas concurrentes	$10,97 \pm 0,04$
Rectas paralelas	$10,98 \pm 0,05$
Agren-Sommer	$10,99 \pm 0,04$

estos métodos son comparables desde el punto de vista estadístico.

- 4.- Dado que las formas de las curvas A-pH dificultan la localización de las absorbancias límites correspondientes a la especie H_2R y que la de la especie R es también desconocida, se ha puesto a punto una nueva reformulación del método de las tres ecuaciones haciendo uso del método de eliminación de Gauss; obteniéndose unas expresiones más simples que las dadas previamente por Asuero y col. (Método de Igman extendido). Su aplicación a $\lambda < 360$ nm (en donde las curvas A-pH adoptan una forma sigmoide típica) conduce a un valor de pK_{a1} de $10,95 \pm 0,02$; valor que concuerda con el obtenido por los métodos gráficos para esas longitudes de onda ($10,95 \pm 0,01$) y a valores de absorbancia límite H_2R próximos a los elegidos a partir de las curvas A-pH para la aplicación de dichos métodos.
- 5.- Se ha reformulado el método de las tres ecuaciones para el caso de los ácidos dipróticos (Absorbancias límites correspondientes a las especies H_2R y R conocidas); aunque su aplicación al caso que nos ocupa no ha dado resultados congruentes. Las ecuaciones propuestas son más simples que las previamente dadas por Thamer.

- 6.- La aplicación del método de Thamer-Asuero a $\lambda > 380$ nm -en las que se hace patente el segundo equilibrio de desprotonación- conduce a valores de $10,90 \pm 0,04$ para pK_{a1} y $13,40 \pm 0,19$ para pK_{a2} . El valor de pK_{a1} difiere en 0,1 unidades de los encontrados por los métodos gráficos para esas longitudes de onda. Los valores de las absorbancias límites (H_2R) obtenidos son muy similares a los elegidos para la aplicación de los métodos gráficos, sin embargo, los valores de A_{HR} encontrados difieren de los obtenidos por los métodos gráficos -son del orden de 0,020 unidades de absorbancia inferiores-. Esta discrepancia es justificable en base a que los métodos gráficos tratan a la MGBPT como ácido monoprótico.
- 7.- Se ha realizado un estudio detallado de la reaccionabilidad del reactivo con los iones metálicos. El principal inconveniente de la MGBPT como reactivo analítico es su falta de selectividad. Ahora bien, la elevada absorptividad molar de las reacciones hace atractivo el establecimiento de métodos espectrofotométricos de análisis. Los quelatos son, en general, de estequiometría 1:1 -como era de esperar dado que es un ligando tetradentado-. Los iones níquel, cobalto, cobre y paladio dan reacciones en medio fuertemente ácido.
- 8.- El In(III) forma con GBPT, MGBPT y BBPT, a pH ácido, complejos amarillos de estequiometría 1:1; a pH alcalino; la GBPT y MGBPT forman en cambio, complejos naranjas de estequiometría 1:2 ión metálico/reactivo. Los tres sistemas se comportan de forma similar y cumplen la ley de Beer siendo por tanto aptos para la determinación espectrofotométrica de In(III).
- 9.- Se ha estudiado la formación del complejo In(III):MGBPT ($\epsilon=27.100$ $l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 465 nm y pH \approx 6) en presencia de iones extraños, comprobándose que el procedimiento propuesto en esta Memoria es razonablemente selectivo si se compara con otros métodos espectrofotométricos propuestos para la determinación de In(III); cantidades moderadas de boro, aluminio, galio, talio, berilio y arsénico no interfieren. El análisis gráfico de las curvas A-pH conducen a los valores de $\log K_{eq} = -1,63 \pm 0,11$ (método logarítmico) y $-1,41 \pm 0,02$ (método de Sommer) para la reacción de complejación.
- 10.- El Zn forma con la MGBPT un complejo amarillo ($\epsilon=20.900$ $l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 452 nm) que muestra una zona óptima de pH entre 6 y 8,5 y de estequiometría 1:1 que puede emplearse satisfactoriamente en la

determinación de Zn en aguas potables, en donde cantidades del orden de 1 ppm son corrientes. La aplicación del método de Adsul y Ramathan a las curvas de las variaciones continuas, conduce a un valor de $\log \beta$ de $5,45 \pm 0,05$.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1.- A.G. ASUERO, Estudio de la bis(4-fenil-3-tiosemicarbazona) del diacetilo como reactivo analítico. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias. Sevilla. 1976.
- 2.- M.M. RODRIGUEZ, Estudio de las piridilhidrazonas del diacetilo como reactivos analíticos. Determinación espectrofotométrica de cobalto, zinc, cobre y níquel con la diacetil mono(2-piridil)hidrazona. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias. Málaga. 1981.
- 3.- M.J. NAVAS SANCHEZ, Estudio de algunas bases de Schiff derivadas de la biacetilmonoxima como reactivos analíticos espectrofotométricos. Tesis Doctoral. Facultad de Farmacia. Sevilla. 1985.
- 4.- J.L. JIMENEZ TRILLO, Estudio de algunas acetil, benzoil y salicilhidrazonas derivadas del glioxal, metilglioxal, biacetilo y biacetilmonoxima. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias. Sevilla. 1985.
- 5.- A.M. JIMENEZ MORENO, Estudio de la bis(4-fenil-3-tiosemicarbazona) del glioxal como reactivo analítico espectrofotométrico. Tesis Doctoral (en realización).
- 6.- A.G. ASUERO, *Microchem. J.* 26, 527-556 (1981).
- 7.- M.L. MARQUEZ, Estudio de las monopiridilhidrazonas derivadas del fenilglioxal y dipiridilglioxal como reactivos analíticos espectrofotométricos. Tesis Doctoral (en realización).
- 8.- W.I. STEPHEN, *Analyst* 102, 793-803 (1977).
- 9.- Z. HOLZBECHER, *Chem. Listy* 66, 7-20 (1972).
- 10.- Z. HOLZBECHER, *Sb. Vys. SK. Chem. Technol. Praze, Anal. Chem.* 49, 45-59 (1953).
- 11.- A.W. SCOTT y M.A. CALL, *J. Am. Chem. Soc.* 67, 1767-1768 (1973).
- 12.- G. NILSSON, *Nature (London)* 157, 550-551 (1946).
- 13.- E.A. HAUGAS y B.W. MITCHELL, *J. Pharm. Pharmacol.* 2, 759-763 (1950).
- 14.- V. HOVORKA y Z. HOLZBECHER, *Collect. Czech. Chem. Comm.* 15, 437-444 (1950).
- 15.- V. HOVORKA y Z. HOLZBECHER, *Bull. Inst. Acad. Tcheque, Sci. Cl. Match; Natur et Med.* 51, 43 (1953).
- 16.- S.G. SIRCAR y S. SATPATHY, *J. Indian Chem. Soc.* 31, 450-454 (1954).
- 17.- G.N. MITRA y S.G. SIRCAR, *J. Indian Chem. Soc.* 32, 435-441 (1955).
- 18.- S. KOMATSU, T. KIDA y Z. HIROAKI, *Nippon Kagaku Zasshi*, 77, 1437-1438 (1956).
- 19.- T. NAITO, S. INA y S. SUGIURA, *Nagoya Shiritsu Daigaku Yakugakubu Kyo.* 5, 37-42 (1957)

- 20.- S. KOMATSU y Z. HIROAKI, *Nippon Kagaku Zasshi*, 78, 715-717 (1957).
- 21.- P.N. BHARGAVA y M.J. RAO, *J. Indian Chem. Soc.* 34, 568-572 (1957).
- 22.- S. KOMATSU, H. NISHIMURA y Z. HIROAKI, *Nippon Kagaku Zasshi* 79, 895-896 (1958).
- 23.- W. GORSKI, M. ZOLNIEROWICZ y T. LIPIEC, *Chem. Anal.* 3, 647-650 (1958).
- 24.- F. FUJIKAWA, *Japan 2.625 (62) May 25 Appl Feb. 28 (1959)*; 2 pp.
- 25.- G. BAILESCU, C. LAZAR y C. CRISTESCU, *Zhur. Anal. Khim.* 15, 505-506 (1960).
- 26.- R. RUSINA, *Chem. Zvesti* 15, 869-872 (1961).
- 27.- U. TOYOZO y A. SUMIYUKI, *Bunseki Kagaku* 10, 941-945 (1961).
- 28.- G. POPA, C. LAZAR, I.C. CIUREA y C. CRISTESCU, *Anal. Univ. Buc., Ser. Stiint. nat. Chim.* 12, 95-100 (1963).
- 29.- S. STANKOVIANSKY, J. CARSKY y S. HALADA, *Chem. Zvesti* 17, 411-418 (1963).
- 30.- V. P. KERENTSEVA, *Tr. Molodykh Uchenykh, Saratov sk, Univ., Vyp. Khim, Saratov.* 198-205 (1965).
- 31.- P. PEREZ BENDITO, *Aplicaciones analíticas de la diacetilmonoxima tiosemicarbazona. Tesis Doctoral. 1970. Publicaciones de la Universidad Hispalense.*
- 32.- M.J.M. CAMPBELL, *Coord. Chem. Rev.* 15, 279-319 (1975).
- 33.- G. DOMAGK, R. BEHNISCH, F. MIETZSCH y H. SCHMIDT, *Naturwissenschaften* 33, 315 (1946).
- 34.- K. LIEBERMEISTER, *Z. Naturforsch.* 56, 254-259 (1950).
- 35.- C.W. JHONSON, J.W. JOYNER y R.P. PENY, *Antibiotics and Chemotherapy* 2, 636-638 (1952).
- 36.- H.W. GAUSMANN, C.L. RHYKERD, H.R. HINDERLITER, E.S. SCOTT y L.F. AUDRIETH, *Botan Gaz.* 114, 292-296 (1953).
- 37.- B.G. BEUMS, B.A. GINGRAS y C.H. BALEY, *Appl. Microbiol.* 8, 353-356 (1960).
- 38.- D.J. BAUER, *Brit. J. Exptl. Pathol.* 44, 233-242 (1963).
- 39.- F.A. FRENCH y E.J. BLANZ, *J. Med. Chem.* 9, 585-589 (1966).
- 40.- F.A. FRENCH y E.J. BLANZ, *Cancer Chemother., Proc. Takeda Int. Conf. Osaka, 51-57, 1966 (Pub. 1967).*
- 41.- W. LEVINSON, B. WOODSON y J. JASSON, *Nature (London), New Biol.* 232, 116-118 (1971).

- 42.- R. FRANKE, D. LABER, M. TONEW, W. ZSCHIESCHE y L. HEINISCH, *Acta Biol. Med. Ger.* 34, 491-499 (1975).
- 43.- V.K. PANDEY y A.K. AGARWAL, *Acta Cienc. Indian [Sec] Chem.* 6, 166-168 (1980).
- 44.- M. GARMON, R.S. McELHINNEY, D. KESSEL, *Proc. R. Ir. Acad., Sect.* 80B, 107-116 (1980).
- 45.- R.S. VARMA y P.K. GARG, *Acta Pharm. Jugosl.* 30, 199-204 (1980).
- 46.- A. CHIARINI, G. GIOVANNINETTI, P. SINIBALDI y A. MANNINI PALENZONA, *Il Farmaco Ed. Sc.* 36, 33-37 (1981).
- 47.- V.K. PANDEY, A.K. AGARWAL, B.M. GUPTA y S.K. RAJ, *Indian Drugs* 20, 228-231 (1983).
- 48.- C.E. EMERY, F.A. STANCATO, R.E. BROWN, D.A. PRICHARD y A.D. WOLFE, *Life Sci.* 33, 1285-1294 (1983).
- 49.- H.D. TAYAL, A.K. GUPTA y D.R. GUPTA, *Bokin Bobai* 11, 99-102 (1983).
- 50.- A.S. DOBEK, D.L. KLAYMAN, E.T. DICKSON, J.P. SCOVILL y C.N. OSTER, *Arzneim-Forsch* 33, 1583-1591 (1983).
- 51.- S.P. SINGH y S.K. SHUKLA, *Bokin Bobai* 11, 15-19 (1983).
- 52.- L. HEINISCH, K. KRAMARCZYK, M. TONEW y G. HESSE, *Pharmazie* 36, 259-262 (1981).
- 53.- H. STUENSI, *Aust. J. Chem.* 34, 2549-2561 (1981).
- 54.- C.J. PFAU, *Handb. Exp. Pharmacol.* 61, 147-204 (1982). (Chemother. Viral Infect.).
- 55.- R.B. SINGH, B.S. GARG y R.P. SING, *Talanta* 25, 619-632 (1978).
- 56.- J.M. CANO PAVON, D. PEREZ BENDITO y M. VALCARCEL, *Quim. Anal.* 1, 118-135 (1982).
- 57.- M. AKBARALI y S.E. LIVINGSTONE, *Coord. Chem. Rev.*, 13, 101- (1974).
- 58.- I.P. RYAZANOV y I.V. LIZHENSKAYA, *Sb. Nauch. Trud. Magnitogorsk Gomometallurgs Inst.* 104-110 (1961).
- 59.- N.V. KOSHKIN y F.B. AGREST, *Izv. Vysch. ucheb. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 7, 910-913 (1964).
- 60.- C. NEUBERG y W. NEIMANN, *Ber.* 35, 2049-2056 (1902).
- 61.- R. KITAMUSA, *J. Pjarm. Sci. Jpn.* 57, 51-54 (1937).
- 62.- S.V. LUGONOI, T.M. CHERNOVA y V.D. CHISTOVA, *J. Anal. Chem. SSSR* 29, 1037-1042 (1974).
- 63.- M. TISLER, *Z. Anal. Chem.* 149, 164-172 (1958).

- 64.- M. TISLER, Z. Anal. Chem. 152, 187-191 (1958).
- 65.- T. NAITO, Y. KINOSHITA y J. HAYASHI, J. Pharm. Soc. Japan 69, 361-363 (1949).
- 66.- A.A. NEMODRUK, Trud. Kom. po. Aral. Khim. Akad. Nauk. SSSR 17, 90-99 (1965).
- 67.- S.B. SAVVIN, CRC Crit. Rev. Anal. Chem. 8, 55-109 (1979).
- 68.- G. BAHR y E. HESS, Z, anorg. u. alegem. Chem. 268, 351-363 (1952).
- 69.- G. BAHR, E. HESS, E. STEINKOPF y G. SCHLEITZER, Z. anorg. u. alegem. Chem. 273, 325-332 (1953).
- 70.- G. BAHR y E. SCHLEITZER, Z. anorg. u. alegem. Chem. 278, 136-154 (1955).
- 71.- G. BAHR y E. SCHLETIZER, Z. anorg. u. alegem. Chem. 280, 161-179 (1955).
- 72.- G. HENSEKE y V. KRUGER, Chem. Ber. 88, 1640-1646 (1955).
- 73.- G.R. GUMMERUS y T. ENKVIST, Acta Chem. Scand. 10, 459-465 (1956).
- 74.- B.A. GIMGRAS, T. SUPRUNCHUK y C.H. BAYLEY, Can. J. Chem. 40, 1053-1059 (1962).
- 75.- B.A. GINGRAS, T. SUPRUNCHUK y O. BERNARDINI y C.H. BAYLEY, Can. J. Chem. 41, 1629-1632 (1963).
- 76.- H.G. PETERING, H.H. BUSKUK y G.E. UNDERWOD, Cancer Res. 24, 367-372 (1964).
- 77.- K. BUTLER, U.S. 3, 382, 266 (Cl. 260-438.1), 07 May 1968 Appl. 28 Oct. 1964, 4 pp.
- 78.- M.R. TAULOR, E.J. GABE, J.P. GLUSKER, J.A. MINKIN, A.L. PATTERSON, J. Am. Chem. Soc. 88, 1845-1846 (1966).
- 79.- B.A. BOTH, T.E. DONNELLY, A. ZETTNER, A.C. SARTORELLY, Biochem. Pharmacol. 20, 3109-3118 (1971).
- 80.- B.W. BUDESINSKY y J. SVEC, Anal. Chim. Acta 55, 115-124 (1971).
- 81.- K.L. KUTTLER, Amer. J. Vet. Res. 32, 1349 (1971).
- 82.- M.J.M. CAMPBELL, R. GRZESKOWIAK, G.G. JENKINSON y I.D.M. TURNER, Analyst 97, 70-73 (1972).
- 83.- V.F. TOROPOVA, G.K. BUDNIKOV y F.A. AMIRKHANOVA, Zh. Obshch. Kim, 42, 732-739 (1972).
- 84.- L.E. WARREN, S.M. HORNER y W.E. HATFIELD, J. Am. Chem. Soc. 94, 6392-6396 (1972).

- 85.- D.G. DAVIS y P. ARMATIS, *Anal. Lett.* 6, 115-124 (1973).
- 86.- V.F. TOROPOVA, G.K. BUDNIKOV y F.A. AMIRKHANOVA, *Zh. Obshch. Khim.* 43, 711-714 (1973).
- 87.- V.F. TOROPOVA, G.K. BUDNIKOV y F.A. AMIRKHANOVA, *Zh. Obshch. Khim.* 44, 169-174 (1974).
- 88.- F.H.H. CARLSSON, A.J. CHALLSON y E.C. WATTON, *Carbohydr. Res.* 36, 359-368 (1974).
- 89.- S. HOSHI, T. UOTSUYANAGI y K. AOMURA, *Japan Analyst* 26, 592-597 (1977).
- 90.- P. GONZALEZ DUARTE, *An. Quim.* 73, 1149-1157 (1977).
- 91.- P. GONZALEZ DUARTE, *An. Quim.* 73, 1158-1163 (1977).
- 92.- P. HEIZMANN y K. BALLSCHMITER, *J. Chromat.* 137, 153-163 (1977).
- 93.- K.N. JOHRI, K.A. VENUGOPALAN y B.S. AROA, *Chromatographia* 12, 476-478 (1979).
- 94.- N.V. GERBELEN, K.M. INDRICHAN y M.V. STRATUCAT, *Koord. Khim.* 269-273 (1981).
- 95.- P. MARTINEZ, Estudio de la semicarbazona de la diacetilmonoxima y tiosemicarbazonas del diacetilo como reactivos analíticos. Tesis Doctoral. 1972. Publicaciones de la Universidad Hispalense.
- 96.- J.M. LOPEZ BAHAMONDE, Aplicaciones analíticas de la ditiosemicarbazona del dipiridilglioxal. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias. Sevilla. 1972.
- 97.- J.A. MUÑOZ LEYVA, Aplicaciones analíticas de la 1,2-ciclohexanodionaditiosemicarbazona. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias. Sevilla. 1973.
- 98.- M. RUEDA y J.A. MUÑOZ LEYVA, *Quim. Anal.* 29, 122-128 (1975).
- 99.- M. GUZMAN CHOZAS, La ditiosemicarbazona de la ftalimida como nuevo reactivo analítico. Determinación fotométrica de trazas de elementos de la familia del platino. Tesis Doctoral. 1975. Publicaciones de la Universidad Hispalense.
- 100.- M. BERZAS NEVADO, Aplicaciones analíticas del monoclórhidrato de la 1,3-ciclohexanodionaditiosemicarbazona. Tesis Doctoral. Facultad de Químicas. Badajoz. 1977.
- 101.- M. CALLEJON MOCHON, Utilización de ditiosemicarbazonas como reactivos fotométricos de yodatos. Su empleo en la determinación indirecta de sustancias orgánicas. Tesis Doctoral. Facultad de Farmacia. Sevilla. 1982.
- 102.- F. CATAÑEDA, A. GARCIA DE TORRES y J.M. CANO PAVON, *Microchem. J.* 28, 556-559 (1983).

- 103.- K.H. REDDY y D.V. REDDY, *Analyst* 108, 1247-1251 (1983).
- 104.- K.H. REDDY y D.V. REDDY, *Indian J. Chem. Sect. A* 22, 723-724 (1983).
- 105.- M. ROMAN LEBA, J.C. JIMENEZ SANCHEZ y T. GALEANO DIAZ, *Anal. Lett.* 16, 593-599 (1983).
- 106.- J. ROJAS, J.M. LOPEZ FERNANDEZ y M. VALCARCEL, *An. Quim. Sec B* 79, 397-400 (1983).
- 107.- J. LOPEZ PEÑALVER y J.A. MUÑOZ LEYVA, *Quim. Anal.* 3, 226-233 (1984).
- 108.- P. GRAMMATICAKIS, *Bull. Soc. Chem. France* 504-510 (1950).
- 109.- U. NIEDERSCHULTE y K. BALLSCHMITER, *Z. Anal. Chem.* 261, 191-197 (1972).
- 110.- K. BALLSCHMITER, *Z. Anal. Chem.* 263, 203-205 (1973).
- 111.- J.M. CANO PAVON y F. PINO, *Anal. Lett.* 7, 159-165 (1974).
- 112.- J.M. CANO PAVON, J.C.J. SANCHEZ y F. PINO, *Anal. Chim. Acta* 75, 335-342 (1975).
- 113.- Y.N. BHATT, K.K. PATEL, K.J. SHAH y R.S. PATEL, *J. Indian Chem. Soc.* 52, 1035-1036 (1975).
- 114.- Y.N. BHATT, K.K. PATEL, K.J. SHAH y R.S. PATEL, *J. Indian Chem. Soc.* 52, 1214-1216 (1975).
- 115.- J.M. CANO PAVON, *Microchem. J.* 26, 155-163 (1981).
- 116.- J.L. GOMEZ ARIZA, Estudio de la 4-fenil-3-tiosemicarbazona picolín aldehído como reactivo analítico. Tesis Doctoral. 1976. Publicaciones de la Universidad Hispalense.
- 117.- T. MARTINEZ AGUILAR, Estudio de las feniltiosemicarbazonas de la acetilpiridina, benzoilpiridina y dipiridilcetona como reactivos de hierro (II) y (III). Tesis Doctoral. Facultad de Químicas. Sevilla. 1977.
- 118.- M. GONZALEZ BALAIRON, Estudio de la bis-(4-fenil-3-tiosemicarbazona) del dipiridilglioxal y de sus quelatos metálicos. Aplicaciones analíticas a la determinación de trazas. Tesis Doctoral. Facultad de Químicas. 1977.
- 119.- J.M. BAUTISTA RODRIGUEZ, Estudio fotométrico de la tiosemicarbazona y 4-fenil-3-tiosemicarbazona de la 2(3'-sulfobenzoil)piridina y de sus quelatos metálicos. Aplicaciones analíticas en la determinación de trazas. Tesis Doctoral. Facultad de Químicas. 1979.
- 120.- J. RODRIGUEZ FERNANDEZ, Aplicaciones de la difeniltiosemicarbazona de la 1,3-ciclohexanodiona y sus 2-metil y 5,5'-dimetil derivados en análisis cinético. Tesis Doctoral. Facultad de Químicas. 1983

- 121.- J. RODRIGUEZ, A. GARCIA DE TORRES y J.M. CANO PAVON, *Talanta* 28 131-133 (1981).
- 122.- J. RODRIGUEZ, A. GARCIA DE TORRES y J.M. CANO PAVON, *Anal. Chim. Acta* 156, 319-322 (1984).
- 123.- G. BAHR y D. THIELE, *Chem. Tech. (Berlin)* 10, 402 (1958).
- 124.- P. HEIZMANN y BALLSCHMITER, *Z. Anal. Chem.* 259, 110-114 (1972).
- 125.- P. HEIZMANN y K. BALLSCHMITER, *Z. Anal. Chem.* 266, 206-207 (1973).
- 126.- H. JADAMUS, Q. FERNANDO y H. TREIZER, *J. Amer. Chem. Soc.* 86, 3056-3059 (1964).
- 127.- V.M. PESHKOVA y V.M. SAVOSTINA, "Analytical Chemistry of Nickel" Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem, 1967.
- 128.- N. MASUDA y M. KAJIWAHA, *Bunseki Kayatsu* 19, 1613-1618 (1970).
- 129.- E. VOTOCEK, *Coll. Czechoslov. Chem. Comm.* 2, 681-688 (1930).
- 130.- A.G. ASUERO, *Microchem. J.* 24, 217-233 (1979).
- 131.- E.K. LIEBERGOTT, C.L.S. ROQUETTE PINTO y P.L.A. AGUIAR NETO, *Anal. Chem. Acta* 101, 229-230 (1978).
- 132.- C.L.S. ROQUETTE PINTO y E.K. LIEBERGOTT, *Anal. Chim. Acta* 117, 349-351 (1980).
- 133.- M. LEVER, *Anal. Chim. Acta* 65, 311-318 (1973).
- 134.- A.G. ASUERO, Comunicación privada.
- 135.- B.L. FREEDLANDER y F.A. FRENCH, *Cancer Research* 18, 360-363 (1958).
- 136.- ALDRICH-CHEMIE, *Catalog Handbook of Fine Chemicals*, GmbH&Co. K.G. (1985).
- 137.- P. SEPPANEN, *Acta Chem. Scand.* B35, 731-736 (1981).
- 138.- A. GARCIA DE TORRES, *Aplicaciones analíticas de la acina del 3-hidroxi-picolinaldehído*. Tesis Doctoral. 1974. Publicaciones de la Universidad Hispalense.
- 139.- D.D. PERRIN y B. DEMPSEY, "Buffers for pH and Metal Ion Control" Chapman and Hall. 1983.
- 140.- R.B. FISCHER y D.G. PETERS, "A brief introduction to Quantitative Chemical Analysis" W.B. Saunders Company 1969.
- 141.- F. BERMEJO y A. PRIETO, "Aplicaciones Analíticas del AEDT y análogos" Departamento de Química Analítica, Santiago de Compostela, 1975.

- 142.- A.I. BUSEV, V.G. TRIPSOVA y V.M. IVANOV, "Analytical Chemistry of Rare Elements" Mir Publishers, Moscow, 1981, pg. 294-295.
- 143.- J.H. YOE y A.L. JONES, Ind. and Eng. Chem., Anal. Ed. 16, 111-115 (1944).
- 144.- P. JOB, Ann. Chim. 9, 113-203 (1928).
- 145.- W.C. VOSBURGH y G.R. COOPER, J. Am. Chem. Soc. 63, 437-442 (1941).
- 146.- A. RINGBOM, Z. Anal. Chem. 115, 332-343 (1939).
- 147.- Y. LACROIX, "Analyse Chimique. Interpretation des Resultats par le Calcul Statistique", Masson et Cie, Paris, 1962.
- 148.- P.A. BARRETT y D.E. BAYS, (Wellcome Foundation), Ltd. Brit. 966 849 (ClCOZ cd.) Aug. 19, 1364, Appl. Sep. 1, 1960.
- 149.- K.A. CONNORS, "Reaction Mechanisms in Organic Analytical Chemistry", Wiley-Interscience, 1973.
- 150.- B.A. GINGRAS, R.L. SOMORJAI y C.H. BAYLEY, Can. J. Chem. 39, 973-985 (1961).
- 151.- D.M. WILES, B.A. GINGRAS y T. SUPRUNCHUK, Canadian J. of Chem. 45 469-473 (1967).
- 152.- D.M. WILES y T. SUPRUNCHUK, Canadian J. of Chem. 45, 2258-2263 (1967).
- 153.- B.A. GINGRAS, R.W. HORNAL y C.H. BAYLEY, Canadian J. of Chem. 38, 712-719 (1960).
- 154.- M.J. CAMPBELL y R. GRZESKOWIAK, J. Chem. Soc. 396-401 (1967).
- 155.- K. NAKANISHI, "Infrared Absorption Spectroscopy -Practical-", Holden-Day, Inc., San Francisco, 2^a ed., 1964, pag. 54.
- 156.- R.T. CONLEY, "Espectroscopia Infraroja", Ed. Alhambra, 1979, pag. 195-197.
- 157.- F. SCHEIMMAMM, "An Introduction to Spectroscopic Methods for Identification of Organic Compounds" Vol.1, Pergamon Press, 1^a ed. 1970, pag. 189.
- 158.- D. BETTERIDGE y D. JOHN, Analyst 98, 377-389 (1973).
- 159.- J. POUPAERT y R. BOUCHE, J. Pharm. Sci. 65, 1258-1260 (1976).
- 160.- D.T. ELMORE, J. Chem. Soc. 3489 (1958).
- 161.- R. MECKE y R. MECKE (Sr.), Chem. Ber. 89, 343-355 (1956).
- 162.- The Aldrich Library Infrared Spectra. Edition III. Charles J. Pouchart, Aldrich Chemical Company, Inc. (1981).

- 163.- G.J. KARABAPSOS y R.A. TALLER, J. Am. Chem. Soc. 85, 3624-3629 (1963).
- 164.- F. SCHEINNMAN, "An Introduction to Spectroscopic Methods for the Identifications of Organic Compounds" Vol. 2, Pergamon Press New York, 1974.
- 165.- M. T. MARTINEZ AGUILAR y J.M. CANO PAVON, Mikrochim. Acta 1977 II 613-637.
- 166.- M.T. MARTINEZ AGUILAR y J.M. CANO PAVON, Anal. Let. (1978) ALL (5).
- 167.- M. GONZALEZ BALAIRON, J.M. CANO PAVON y F. PINO, Talanta 26, 71-73 (1978).
- 168.- A.G. ASUERO, M.J. NAVAS y J.L. J-TRILLO, enviado a publicación.
- 169.- J.L. GOMEZ ARIZA, J.M. CANO PAVON y F. PINO, Talanta 23, 460-462 (1976).
- 170.- J.S. COLEMAN, L.P. VARGA Y H. MASTIN, Inorg. Chem. 9, 1015-1020 (1970).
- 171.- J. REY PASTOR Y A. de CASTRO BVZEZICKI, "Elementos de Matemáticas" 3ª ed., Ed. Saeta, Madrid, 1964.
- 172.- D.H. ROSENBLATT, J. Phys. Chem. 58, 40-42 (1954).
- 173.- R. THEODOR, "Initiation a L'Analyse Numérique" C.N.A.M. Cours A Ed. Masson, Paris, 1982.
- 174.- D.D. McCracken y W.S. DORN, "Métodos Numéricos y Programación FORTRAN con Aplicaciones en Ingeniería y Ciencias", Ed. Limusa. México. 1977.
- 175.- B.J. THAMER, J. Phys. Chem. 59, 450-453 (1955).
- 176.- A.G. ASUERO, M.J. NAVAS y J.L. J-TRILLO, enviado a publicación.
- 177.- J.B. KENNEDY y A.M. NEVILLE, "Basic Statistical Methods for Engineers and Scientists", 2ª ed., Row Publishers, New York, 1976.
- 178.- B.A. GINGRAS, R.L. SOMORJAI y C.H. BAYLEY, Can. J. Chem. 39, 973-985 (1961).
- 179.- A.G. ASUERO y J.M. CANO PAVON, Microchem. J. 23, 142-150 (1978).
- 180.- T. MOELLER, Ind. and Eng. Chem., Anal. Ed. 15, 270 (1943).
- 181.- C.L. LUKE Y M.E. CAMPBELL, Anal. Chem. 28, 1340-1342 (1956).
- 182.- J.E. JOHNSON, M.E. LAVINE y A.J. ROSEMBERG, Anal. Chem. 30, 2055-2056 (1958).
- 183.- B.A. RABY y C.V. BANKS, Anal. Chim. Acta 29, 532-538 (1963).

- 184.- K.L. CHENG y B.L. GOYDISH, *Anal. Chim. Acta* 34, 154-164 (1966).
- 185.- S.S. BATA, *Anal. Chim. Acta* 23, 434-438 (1960).
- 186.- C.D. DWIVEDI y A.K. DEY, *Mikrochim. Acta* 708-711 (1968).
- 187.- V.T. ATHAVALE, T.P. RAMACHANDRAN, M.M. TILLU Y G.M. VAIDYA, *Anal. Chim. Acta* 22, 56-60 (1960).
- 188.- A.P. JOSHI y K.N. MUNSHI, *Mikrochim. Acta* 67 107-112 (1971).
- 189.- B. EVTIMOVA y D. NONOVA, *Anal. Chim. Acta* 67, 107-112 (1973).
- 190.- K.R. SOLANKE Y S.M. KHOPKAR, *Anal. Chim. Acta* 66, 307-310 (1973).
- 191.- S.G. JADHAN, P. MURUGAIYAN y CH. VENKATESWARLU, *Anal. Chim. Acta* 82, 391-399 (1976).
- 192.- L. SOMMER, V. KUBAN y M. LANGOVA, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 310, 51-61 (1982).
- 193.- R. DEAN y W.J. DIXON, *Anal. Chem.* 23, 636-638 (1951).
- 194.- Z. HOLZBECHR, L. KABRT y V. TOMAREK, *Sb. Vys. Sk. Chem. Technol. Praze, Anal. Chem. H11*, 161-167 (1976).
- 195.- L. SOMMER, *Folia Fac. Sci. Natn. Univ. Purkynianae Brno.*, 5, 1 (1964).
- 196.- D. BETTERIDGE y D. JOHN, *Analyst* 98, 390-411 (1973).
- 197.- J.L. FERRER HERRANZ y D. PEREZ BENDITO; *Quim. Anal. (Madrid)* 3, 40-49 (1984).
- 198.- J.S. ADSUL y P.S. RAMANATHAN, *Anal. Chim. Acta* 101, 157-167 (1978).
- 199.- J. HELLER y G. SCHWARZENBACH, *Helv. Chim. Acta* 34, 1876 (1951)
- 200.- G. ACKERMAN y J. KOTHE, *Talanta* 26, 693 (1979).
- 201.- F. MORENO MARTIN y M.C. TORRE BORONAT "Lecciones de Bromatología" Vol. 2, Universidad de Barcelona. Facultad de Farmacia. (1981).
- 202.- STANDARS METHODS For the Examination of Water and Wastewater, 5th ed., Boston, 1981.

FACULTAD DE FARMACIA

Reunido el Tribunal integrado por los abajo firmantes en el día de la fecha, para juzgar la Tesis Doctoral de D.^a María Angeles Herrador Morillo titulada "Estudio de la Metilglioxal Bis (4-fenil-3-Tiosemicarbazona como reactivo analítico. Determinación espectrofotométrica de indio y zinc." acordó otorgarle la calificación de _____

Apto "cum laude"

Sevilla, 15 de Julio de 1.985

El Vocal,

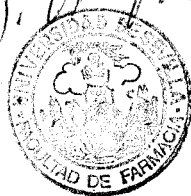
El Vocal,

El Vocal,

El Presidente,

El Secretario,

El Doctorado,



J. M. V. V. V. V.

Formentor

J. A. Herrador Morillo

J. V. V. V.

M. A. Herrador Morillo