R-2621 T. 33

UNIVERSIDAD DE SEVILLA FACULTAD DE FARMACIA

DEPARTAMENTO DE BROMATOLOGIA, TOXICOLOGIA

Y ANALISIS QUIMICO APLICADO

4-NITROFENILHIDRAZONAS DEL PIRIDIN-2-ALDEHIDO (PANPH) Y DEL 6-METIL-PIRIDIN-2-ALDEHIDO (6-Me-PANPH) COMO NUEVOS INDICADORES COLORIMETRICOS DEL pH.

TRABAJO PRESENTADO PARA ASPIRAR AL GRADO DE LICENCIADO EN FARMACIA POR ANA MARIA CAMEAN FERNANDEZ.

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
FACULTAD DE FARMACIA

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

CERTIFICO: Que la presente memoria, titulada: 4-NITROFENILHIDRAZONAS DEL PIRIDIN-2-ALDEHIDO (PANPH) Y DEL 6-METIL-PIRIDIN-2-ALDEHIDO (6-Me-PANPH) COMO NUEVOS INDICADORES COLORIMETRICOS DEL pH, que presenta Dª Ana María Cameán Fernández, ha sido realizada en el Departamento de Bromatología, Toxicología y Análisis Químico Aplicado, bajo la dirección del Profesor Adjunto-Encargado de Cátedra Dr. D. Matías Guzman Chozas, 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 dieciseis de Junio de mil novecientos ochenta y dos

MATIAS GUZMAN CHOZAS; PROFESOR ADJUNTO - ENCARGADO DE CATEDRA DEL DEPARTAMENTO DE BROMATOLOGIA; TOXICOLOGIA Y ANALISIS APLICADO DE LA FACULTAD DE FARMACIA DE LA UNIVERSIDAD DE SEVILLA,

CERTIFICO: Que la presente Tesina de Licenciatura, titulada 4-NITROFENILHIDRAZONAS DEL PIRIDIN-2-ALDEHIDO (PANPH) Y DEL 6-METIL-PIRIDIN-2-ALDEHIDO (6-Me-PANPH) COMO NUEVOS INDICADORES COLORIMETRICOS DEL pH, que presenta Dª Ana María Cameán Fernández, ha sido realizada en este Departamento bajo mi dirección, desde Enero de 1981 hasta Mayo de 1982, reuniendo a mi juicio, los requisitos exigidos en este tipo de trabajos.

Y para que conste, firmo la presente certificación en Sevilla, a dieciseis de Junio de mil novecientos ochenta y dos.

M. Guzmán

La autora de este trabajo desea expresar su agradecimiento:

Al Profesor Dr. D. José María Trillo de Leyva, por haber puesto a mi disposición los medios para la realización del presente trabajo.

Al Dr. D. Matías Guzmán Chozas, por su valiosa dirección, capacidad de trabajo y estímulo.

A todos mis compañeros del Departamento, especialmente a los Licenciados D. Francisco Javier Bautista Paloma y D. Miguel María Benítez Uceda por su amistad y cooperación.

A los compañeros y personal de otros Departamentos que nos han atendido en la realización de esta Tesina.

A mi familia.

A Juan José.

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

En muchas ramas del trabajo industrial o de investigación, desde la fabricación de azúcar al tratamiento de aguas residuales, el control de la acidez o de la alcalinidad resulta de capital importancia, ya que es un factor que afecta al rendimiento del proceso, la estabilidad, el control de calidad, etc. El azul de bromofenol, por ejemplo, se ha usado para la determinación colorimétrica del pH, recomendándose para la evaluación de la acidez de los fertilizantes (1) y para la valoración de alcaloides (2). El azul de timol se ha utilizado para medir pequeñas concentraciones de amoníaco en el aire (3). Tradicionalmente, para las mediciones experimentales, se ha seguido el método de Sorensen, Clark y Lubs (4), o el de Gillespie y Michaelis (5).

A pesar de la existencia y disponibilidad de un gran número de indicadores ácido - base, la información sobre sus propiedades es lo bastante insuficiente, en un gran número de ellos, como para poder realizar una selección adecuada sobre una base objetiva, para una aplicación particular. Este hecho se acrecienta para los indicadores que cubren el rango de pH de 10,0 a 14,0. Para contrastar su uso en la práctica, deben presentar una serie de cua-

lidades:

- cambio de color definido en un rango corto
- estabilidad del color
- parámetros cromáticos favorables

Poirrier's Blue e Indigosulfonato sódico son tan inestables en medio alcalino, que su valor práctico es dudoso (6); Tropeolina-O y Parazo Orange (6) exhiben en cambio moderado de la transmitancia con el pH, y $\lambda_{máx.}$ de la forma alcalina es 490 nm. Sólo algunos, muy pocos, indicadores han resultado adecuados para la determinación colorimétrica en los rangos extremos de pH (7, 8 9).

Consecuentemente, debe llevarse a cabo una investigación más o menos detallada para evaluar las posibilidades del indicador, que conlleva tres vías de aproximación:

- visualización del problema mediante el método potenciométrico (10), (11)
- definición del comportamiento de los indicadores con respecto al cambio de absorbancia medido a una cierta longitud de onda, en la zona de transición (12). Este método está estrechamente relacionado con el de las valoraciones fotométricas
- caracterización del cambio de color espectrofotométricamente en todo el rango de transición (13)

Esta última vía tiene su principal ventaja en el hecho de que permite la aplicación de los sistemas de cromaticidad -

C.I.E. ("Commision Internationale à l'Eclairage") y la utilización de todos los avances alcanzados en la ciencia del color. Pretendemos estudiar la teoría de la transición de las p-nitrofenilhidrazonas como indicadores colorimétricos del pH, con un intento de unificación de los dos últimos aspectos anteriormente mencionados de la calidad del cambio de color. A partir de los resultados experimentales se podrán deducir conclusiones que nos permitan evaluar sus posibilidades prácticas.

o o o

El color es un concepto psicofísico, no identificado con la energía radiante ni con la sensación, que puede definirse en base a una serie de atributos:

- "Luminosidad" o "brillo", relacionado con el aspecto cuantitativo de la cantidad fotométrica percibida, que nos permite distinguir el grado de claridad u oscuridad
- "Tonalidad" o "matiz", especificada por la longitud de onda dominante
- "Intensidad" o "saturación", directamente relacionada con la pureza del color

El color, pues, no es un atributo consustancial al objeto, sino una manifestación de su capacidad para modificar el color de la luz que incide sobre él, lo que depende, en definitiva, de la capacidad de absorción de dicho objeto, que no tiene un único co-

lor, sino que depende del tipo de iluminante considerado. La C.I.E. estableció 3 iluminantes estándar:

- Iluminante A: Lámpara incandescente (2854 K)
- Iluminante B: Luz solar del mediodía (5000 K)
- Iluminante C: Luz del norte (6800 K)

El iluminante "C" es el que proporciona la energía más estable e invariable a los largo de toda la zona del espectro visible, y es el que tomaremos como referencia en nuestro trabajo.

El sistema C.I.E. (14) es un sistema tricromático de la medida del color que presupone que cualquier color puede componerse por una adecuada mezcla de tres radiaciones o tres colores estándar. Se basa en las experiencias de Wright (15) que utilizó radiaciones monocromáticas de longitudes de onda 650 nm (rojo), 530 nm (verde) y 460 nm (azul). Estos tres colores de referencia se mezclan en determinadas proporciones para conseguir cualquier color, y en una representación gráfica, cada uno de ellos se puede situar en los vértices de un triángulo equilátero; cualquier punto de la superficie de este triángulo representa un color, mezcla de los tres primarios. Se observa, sin embargo, que existen colores en el espectro visible que no pueden representarse en el interior del triángulo. Como estos colores que caen fuera del triángulo no pueden obtenerse por mezclas positivas, el sistema C.I.E. adopta tres colores primarios imaginarios, que no pueden apreciarse por el ojo, y que son calificados como estímulos de referencia, designándose con las letras X, Y, Z, y que se sitúan como vértices de un triángulo rectángulo, de mane

ra que los lados ZX y ZY actúan como ejes de coordenadas cartesianas.

A partir de las propuestas de Judd (16), se designó al estímulo Y responsable de la luminosidad ; X, Z son responsables de la sensación de color. Las proporciones en que hay que mezclar los estímulos de referencia para obtener el color deseado nos definen las coordenadas de cromaticidad, $\bar{x} + \bar{y} + \bar{z} = 1$ (la noción de cromaticidad revela cualquier especificación físico - química del color que incorpore información sobre la longitud de onda dominante y la pureza). Los colores espectrales puros se encuentran sobre la periferia del diagrama de cromaticidad ; las mezclas de colores, en el interior del diagrama. La mayor brillantez se alcanza en el centro del diagrama de cromaticidad (líquido completamente transparente), pero en este punto no hay sensación de color, todos los colores están completamente de-saturados. Procediendo a partir de este punto, en línea recta, hacia la periferia, en cualquier dirección, el color se hace progresivamente más saturado , pero va disminuyendo la brillantez ; paralelamente, la pureza va aumentando, hasta llegar al monocromatismo de la periferia. Más allá de este límite los colores son hipotéticos. De acuerdo con el gráfico de MacAdam (17), que ofrece los máximos de brillantez para cualquier cromaticidad, los amarillos saturados son extremadamente brillantes, pero los violetas saturados están tan mitigados que se desvanece la sensación de color.

Los cambios de color al variar el pH pueden representarse en el diagrama de cromaticidad, en términos de las coordenadas correspondientes, ($\bar{x}$, $\bar{y}$). Pero la percepción del color varía considerablemente en distintas zonas del diagrama. Por eso se introdujo

el Sistema de Cromaticidad Uniforme Rectangular (R.U.C.S.), por Breckenridge y Schaub (18). La transferencia de las coordenadas C.I.E. a la escala R.U.C.S. se simplifica por las tablas de Judd (19).

o o o

Las osazonas y las fenilhidrazonas (20, 21) han demostrado ser indicadores adecuados de zona alcalina. En esta zona, con excepción de algunos como amarillo de alizarina, nitramina y tropeolina, no existen excelentes indicadores. Los que previamente se han propuesto, adolecen de poseer

- estrecho intervalo de transición
- pequeña estabilidad
- pérdida paulatina de la intensidad de los colores

Las características generales de las p-nitrofenilhidrazonas, hasta ahora estudiadas (21) son:

- Cambio de color: amarillo-rojo o púrpura
- Rango de pH: 10 - 14
- pK_a : 12 - 12,5
- Estabilidad: > 1 hora

El color que se obtiene en medio muy alcalino resulta de la separación del hidrógeno hidracínico (22, 23), seguido de un

reordenamiento estructural con la aparición de un cromóforo de tipo quinoidal. La producción del color rojo o púrpura parece que no implica la reacción del propio grupo $-NO_2$ con el álcali (24), lo que se demuestra por la ausencia de formación de color con la N-metil-p-nitrofenilhidrazona, hasta un incremento incluso de 1000 veces el pH.

A pesar de las características generales descritas, algunas p-nitrofenilhidrazonas, como la del benzaldehido (25), presentaban,

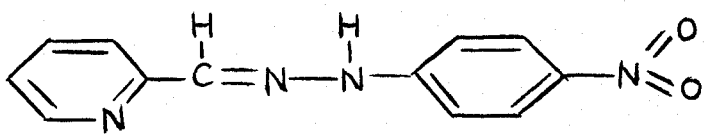
- poca estabilidad (30 minutos)
- estrecho intervalo de transición (pH 11 a 12)
- discreto desplazamiento espectral (415 nm a 515 nm)
- pérdida gradual de la intensidad de color por debajo de pH 12

Las modificaciones en la densidad electrónica alrededor del hidrógeno hidracínico pueden originar alteraciones estructurales que afecten al:

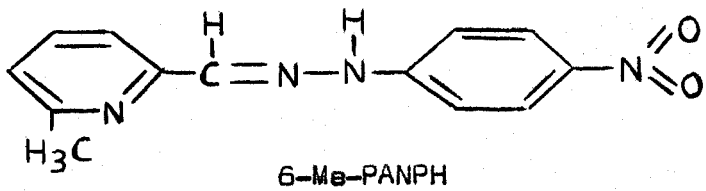
- intervalo de transición
- estabilidad
- características cromáticas
- otras propiedades

En este sentido, hemos iniciado la síntesis de p-nitrofenilhidrazonas de aldehidos piridínicos, y en este trabajo estudiamos las del piridín-2-aldehido (PANPH) y la del 6-metil-piridín-2-al-

dehido (6-Me-PANPH)



PANPH



6-Me-PANPH

Para evaluar sus posibilidades como indicadores colorimétricos del pH, hemos desarrollado un amplio estudio espectral y cromático, así como de sus propiedades y parámetros físico - químicos. El estudio comparativo nos permitirá conocer la influencia de la introducción de grupos aceptores o repelentes de electrones (efecto inductivo), sobre el intervalo de viraje y los atributos del indicador.

C A P I T U L O I

SINTESIS Y CARACTERISTICAS FISICO-QUIMICAS DE LAS 4-NITROFENILHIDRAZONAS DEL PIRIDIN-2-ALDEHIDO (PANPH) Y DEL 6-METIL-PIRIDIN-2-ALDEHIDO (6-Me-PANPH)

I.1. SINTESIS DE LOS REACTIVOS.

El procedimiento de obtención de las 4-nitrofenilhidrazonas del piridín-2-aldehido (PANPH) y del 6-metil-piridín-2-aldehido (6-Me-PANPH) es el usual descrito en la bibliografía para las nitrofenilhidrazonas (26). La reacción se lleva a cabo en medio etanólico, a reflujo, y el rendimiento suele ser alto.

> TECNICA: En un matraz de reacción de 500 ml se disuelven unos 2 gramos de 4-nitrofenilhidracina (B.D.H.) en 50 - 100 ml de etanol, calentando suavemente. A continuación se añade gota a gota, sobre la disolución caliente y agitando, entre 1,3-1,5 ml de solución del aldehido correspondiente. Calentar a reflujo, al baño de agua, durante media hora. Se deja enfríar a temperatura ambiente, y se filtra. Lavar varias veces con etanol. El producto obtenido se recristaliza en etanol. Se deja secar en un desecador, utilizando cloruro cálcico o gel de sílice (con sal de cobalto) como agente deshidratante.

Se obtiene en ambos casos un sólido cristalino de color amarillo-vivo (PANPH) o amarillo-ocre (6-Me-PANPH).

Se determinaron los puntos de fusión en un microscopio con platina de Kofler:

p.f. PANPH = 257-260ºC

p.f. 6-Me-PANPH = 222-225ºC

El análisis elemental de ambas p-nitrofenilhidrazonas arrojó los siguientes resultados, que se comparan con las previsiones teóricas:

ANALISIS ELEMENTAL (PANPH)

	Calculado	Encontrado
% C	59,50	59,57
% H	4,13	4,35
% N	23,14	23,45

Los resultados están de acuerdo con la fórmula empírica prevista: $C_{12} N_4 H_{10} O_2$.

ANALISIS ELEMENTAL (6-Me-PANPH)

	Calculado	Encontrado
% C	60,93	60,69
% H	4,68	4,90
% N	21,87	21,62

Estos resultados están de acuerdo con la fórmula empírica prevista: $C_{13} N_4 H_{12} O_2$.

I.2. SOLUBILIDAD.

Se determina la solubilidad de los indicadores en varios disolventes de acuerdo con los criterios de la Farmacopea Internacional (27)

TERMINOS DESCRIPTIVOS	NUMERO DE ml DEL DISOLVENTE REQUERIDOS PARA 1g DEL SOLIDO			
Muy soluble	Menos de			1
Fácilmente soluble	De	1	a	10
Soluble	De	10	a	30
Poco soluble	De	30	a	100
Ligeramente soluble	De	100	a	1000
Muy ligeramente soluble	De	1000	a	10000
Prácticamente insoluble	Más	de		10000

Los resultados de estos ensayos se reflejan en las Tablas I y II.

I.3. CARACTERISTICAS ESPECTRALES.

I.3.1. Espectro infrarrojo.

Se registra el espectro infrarrojo de ambas p-nitrofenilhidrazonas empleando como soporte una pastilla de KBr, suficientemente desecado, entre 625-3800 cm^{-1}.

El espectro I.R. proporciona una confirmación de la estructura del compuesto por la especificidad de las absorciones de los diferentes grupos atómicos. En las Tablas III y IV figuran las asignaciones de las bandas más características, y en las Figuras 1 y

TABLA I

SOLUBILIDAD DEL PANPH

DISOLVENTE		SOLUBILIDAD
Etanol	96%	Muy ligeramente soluble
DMF		Ligeramente soluble
Acetona		Muy ligeramente soluble
NaOH	0,1 N	Prácticamente insoluble
HCl	0,05 N	Prácticamente insoluble
$NH_4(OH)$	6 N	Prácticamente insoluble
H_2SO_4	6 N	Prácticamente insoluble

TABLA II

SOLUBILIDAD DEL 6-Me-PANPH

DISOLVENTE		SOLUBILIDAD
Etanol	96%	Ligeramente soluble
DMF		Poco soluble
Acetona		Ligeramente soluble
NaOH	0,1 N	Prácticamente insoluble
HCl	0,05 N	Prácticamente insoluble
$NH_4(OH)$	6 N	Prácticamente insoluble
H_2SO_4	6 N	Prácticamente insoluble

TABLA III

INTERPRETACION DEL ESPECTRO I.R. DEL PANPH

TIPOS DE VIBRACIONES	(cm^{-1})	ASIGNACION
Vibraciones de tensión	3000_w	-NH (hidracínico)
	1580-1330	$-NO_2$
	1630-1580	-CN (hidrazona)
	750_m y 780_m	Anillo de piridina
Vibración esqueletal	1600-1430	Anillo aromático
Vibración de flexión	1250-950	-CH (plano anillo aromático)

TABLA IV

INTERPRETACION DEL ESPECTRO I.R. DEL 6-Me-PANPH

TIPOS DE VIBRACIONES	(cm^{-1})	ASIGNACION
Vibraciones de tensión	3000_w	-NH (hidracínico)
	1620_w	-CN (hidrazona)
	1300_m, 1270_m	-CN (aromático)
	1170_m, 1110_s, 800_m	Anillo de piridina
	1510_s, 1330_s, 760_m	$-NO_2$
Vibración esqueletal	1610-1460	Anillo aromático
Vibraciones de flexión	1385_m, 1460_s	$-CH_3$
	855_s, 825_m, 700_w	-CH (plano anillo aromático)

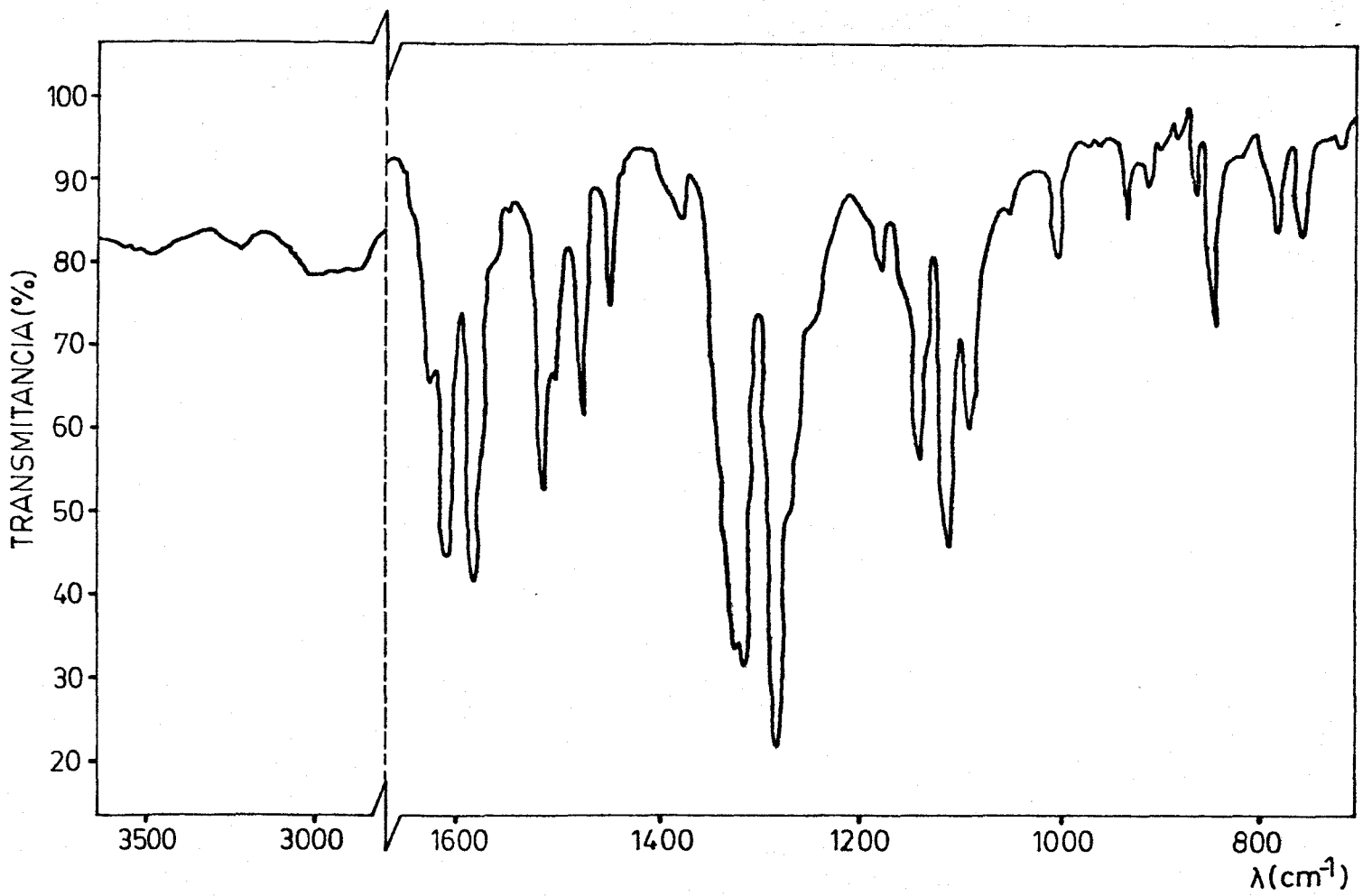


Fig.1.- Espectro I.R. del PANPH

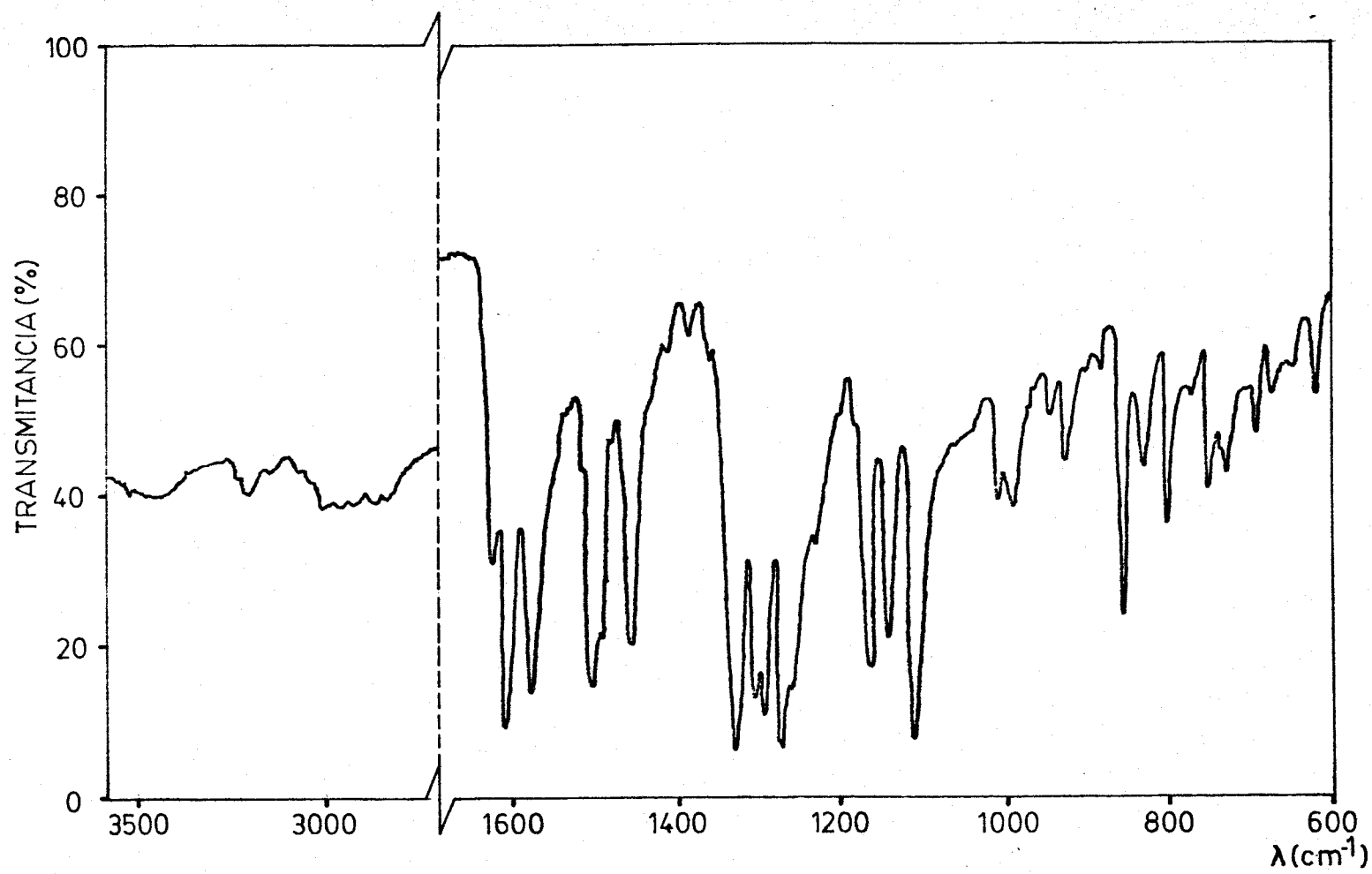


Fig.2.- Espectro I.R. del 6-Me-PANPH

2 se representan los espectros I.R. correspondientes. Las asignaciones se corresponden, en efecto, con la estructura de las p-nitrofenil hidrazonas sintetizadas.

I.3.2. Espectro U.V.-Visible a distintos pH .

En las Figuras 3 y 4 se representan los espectros de absorción de disoluciones $4{,}0 \cdot 10^{-5}$ M de PANPH y 6-Me-PANPH, respectivamente, en medio EtOH-Agua 2:3, a distintos pH. Utilizamos como blanco mezcla hidroalcohólica, EtOH-Agua 2:3.

Como se puede observar, a pH muy ácidos aparece una $\lambda_{máx.}$ = 422 nm (PANPH), $\lambda_{máx.}$ = 430 nm (6-Me-PANPH), que a pH débilmente ácido y neutro sufre un desplazamiento hipsocrómico e hipocrómico hasta una $\lambda_{máx.}$ = 405 nm (PANPH), $\lambda_{máx.}$ = 420 nm (6-Me-PANPH). Para pH progresivamente más alcalino, disminuye progresivamente la absorbancia de $\lambda_{máx.}$ = 405 nm (PANPH), $\lambda_{máx.}$ = 420 nm (6-Me-PANPH), apareciendo otra $\lambda_{máx.}$ =540 nm (PANPH), $\lambda_{máx.}$ = 550 nm (6-Me-PANPH) que va incrementando su intensidad de absorción conforme aumentamos el pH. En medio fuertemente alcalino, el color ha cambiado totalmente del amarillo al púrpura, y en los espectros de absorción sólo se recoge una curva con $\lambda_{máx.}$ = 540 nm (PANPH), $\lambda_{máx.}$ = 550 nm (6-Me-PANPH). Estos cambios de coloración y espectrales se corresponden con cambios estructurales que dan lugar a cromóforos típicos en medio alcalino (Esquema 1).

Es decir, tanto PANPH como 6-Me-PANPH se comportan como indicadores de pH, presentando (Figuras 3 y 4) sus puntos isosbésticos respectivos a $\lambda_{isosb.}$ = 450 nm (PANPH), $\lambda_{isosb.}$ = 450 nm (6-Me-PANPH). Los cambios espectrales se explican por las variacio

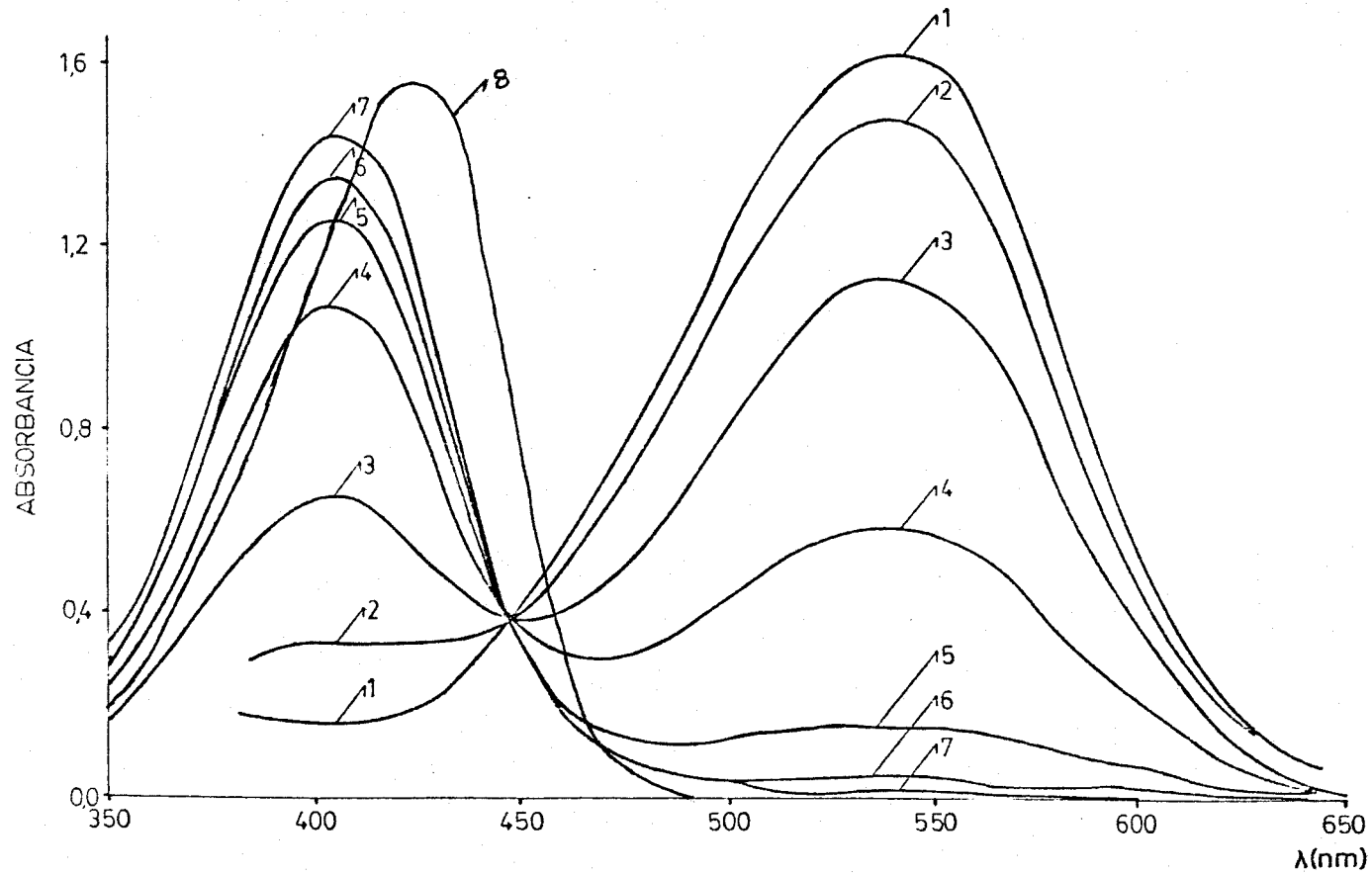


Fig.3.- Espectro U.V.-Visible del PANPH a distintos pH: 1.- pH = 14,00; 2.- pH = 13,50; 3.- pH = 12,85; 4.- pH = 12,30; 5.- pH = 12,00; 6.- pH = 10,80; 7.- pH = 10,20; 8.- pH = 2,50.

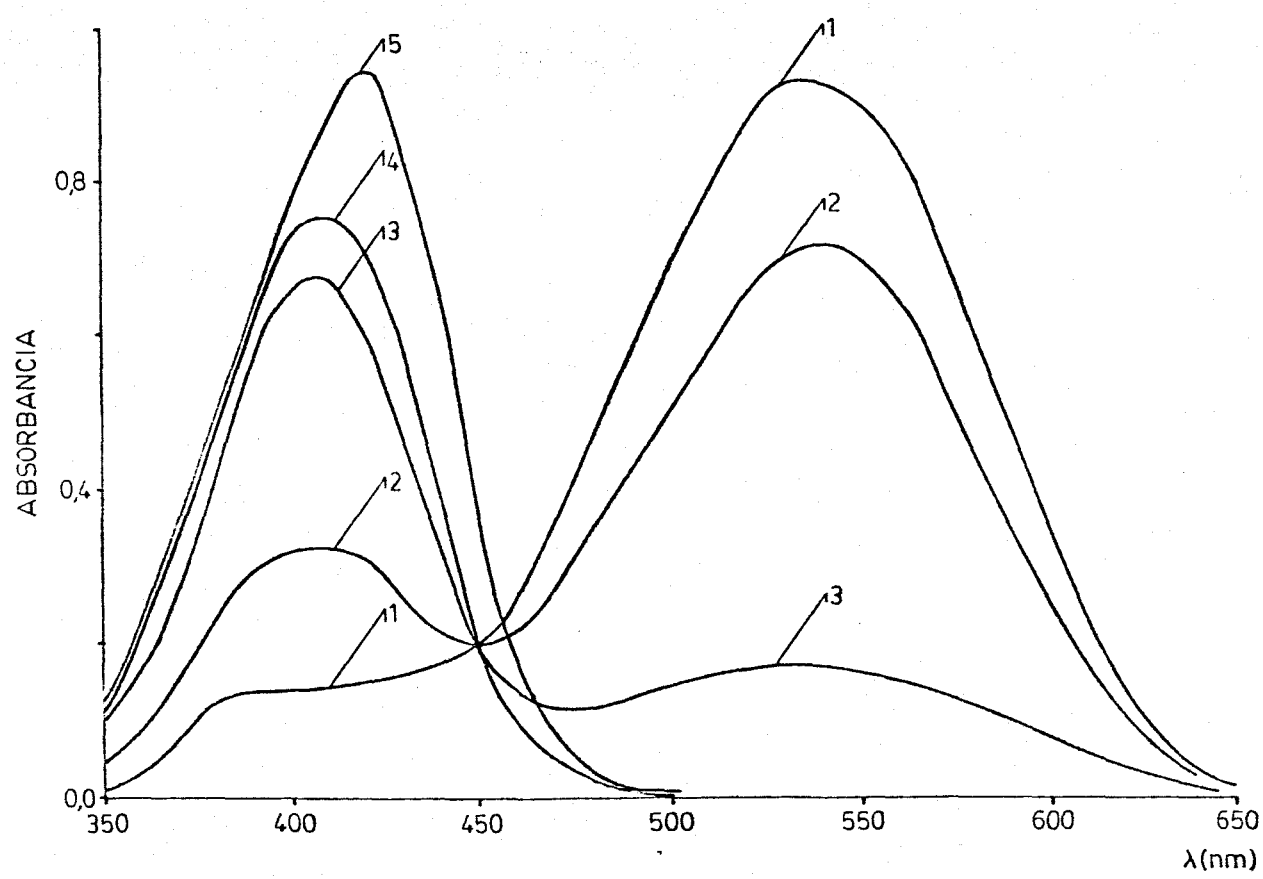
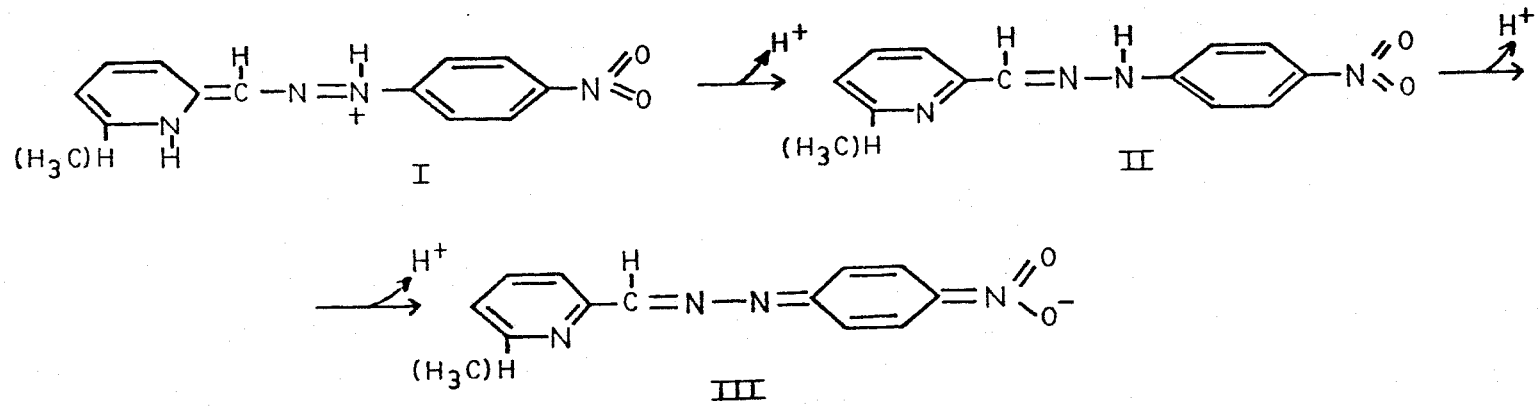


Fig.4.- Espectro U.V.-Visible del 6-Me-PANPH a distintos pH: 1.- pH = 13,0; 2.- pH = 12,5; 3.- pH = 11,4; 4.- pH = 10,2; 5.- pH = 2,5.



Esquema 1

nes estructurales que llevan consigo la protonización del nitrógeno - piridínico a pH ácido y la formación de un cromóforo típico quinoidal a pH francamente alcalino, como consecuencia del reajuste estructural tras la desprotonización del hidrógeno hidracínico.

I.4. CONSTANTES DE IONIZACION.

De acuerdo con el espectro U.V.-Visible, puede aventurarse la existencia de dos constantes de ionización para estos productos: una de ellas debido a la desprotonización del nitrógeno piridínico, y la otra correspondiente a la desprotonización del hidrógeno hidracínico.

Vamos a seguir varios procedimientos para el cálculo de estas constantes ácido-base, con el fin de contrastar luego los resultados obtenidos.

I.4.1. Método de HILDEBRAND y REILLEY (28)

Este procedimiento, y los demás que vamos a aplicar, se basan en el registro previo de la curva Absorbancia-pH. El pH se varía con disoluciones de HCl y NaOH de distintas concentraciones, y seguimos la siguiente

TECNICA : En una célula de valoraciones fotométricas de 100,0 ml de capacidad y 4,0 cm de paso de luz se vierten 0,5 ml de las 4-nitrofenilhidrazonas (PANPH y 6-Me-PANPH) al 0,1% en disolución EtOH--Agua 2:3, 39,5 ml de EtOH, 5 ml de --

KNO_3 0,5 M, para ajuste de la fuerza iónica, unas gotas de HCl concentrado y 55 ml de agua destilada, para que la concentración final de las 4-nitrofenilhidrazonas sea $2,0 \cdot 10^{-5}$ M. Se introduce la célula en un aparato de valoraciones fotométricas, se le incorpora un agitador mecánico y un electrodo de vidrio-calomelanos, conectado a un pHmetro de lectura digital. El pH se varía convenientemente con disoluciones de NaOH de distintas concentraciones, si partimos de un medio ácido, o con disoluciones de HCl de distintas concentraciones, si partimos de un medio alcalino; procuramos que el volumen final no exceda de 105 ml (error en las lecturas de la absorbancia menor del 5%). Medimos la absorbancia a las longitudes de onda más convenientes; en nuestro caso, elegimos 430 nm y 545 nm (PANPH), 550 nm (6-Me-PANPH).

En las Figuras 5, 6, 7, y 8 representamos las variaciones de la absorbancia con el pH, a la longitud de onda elegida. Mediante el procedimiento de Hildebrand y Reilley se calculan los puntos de inflexión en los que pH es igual a pK. En las Tablas V, VI, VII y VIII se recogen los datos calculados, que representamos en las Figuras 9 y 10.

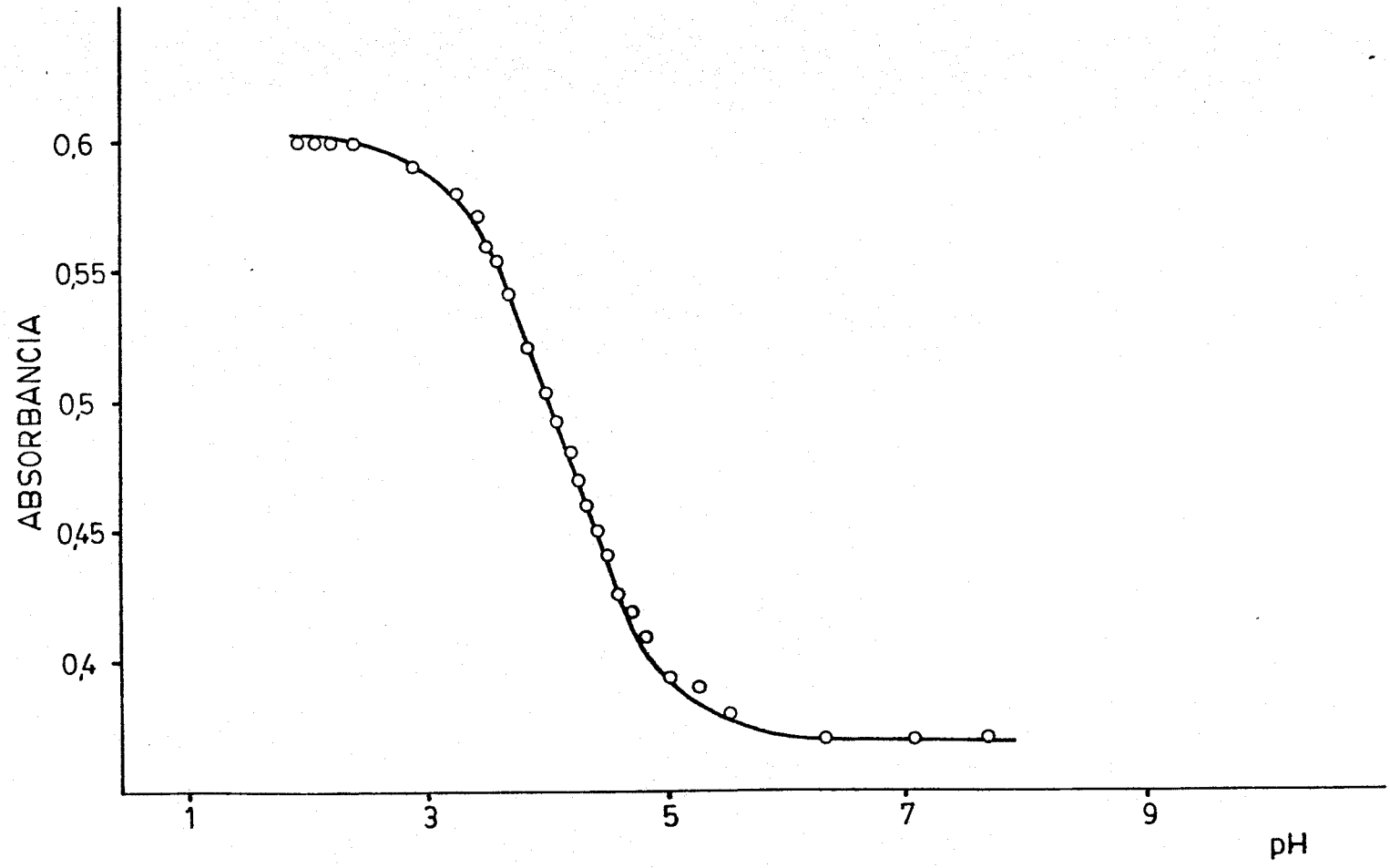


Fig.5.- Curva absorbancia - pH del PANPH (430 nm)

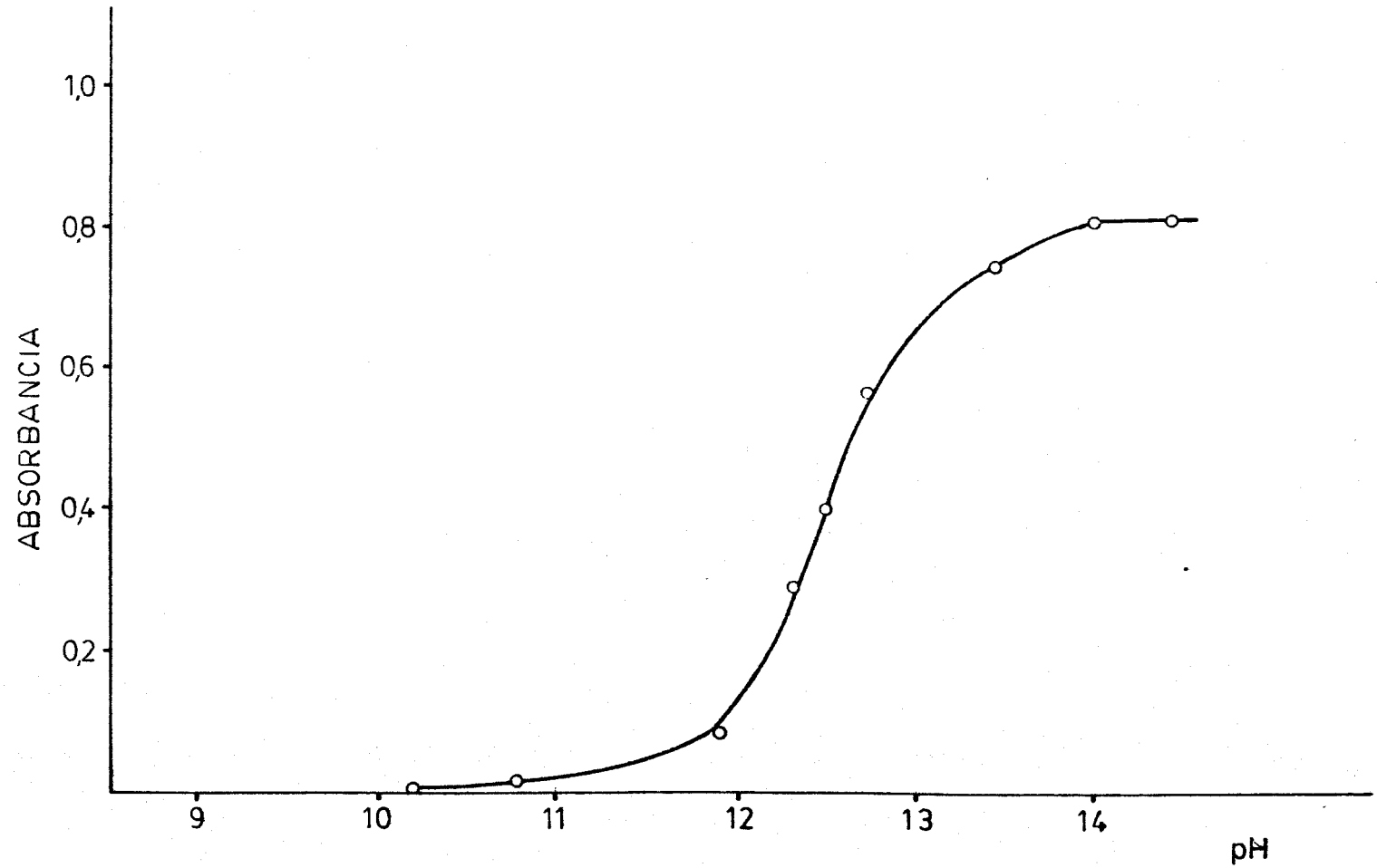


Fig.6.- Curva absorbancia - pH del PANPH (545 nm)

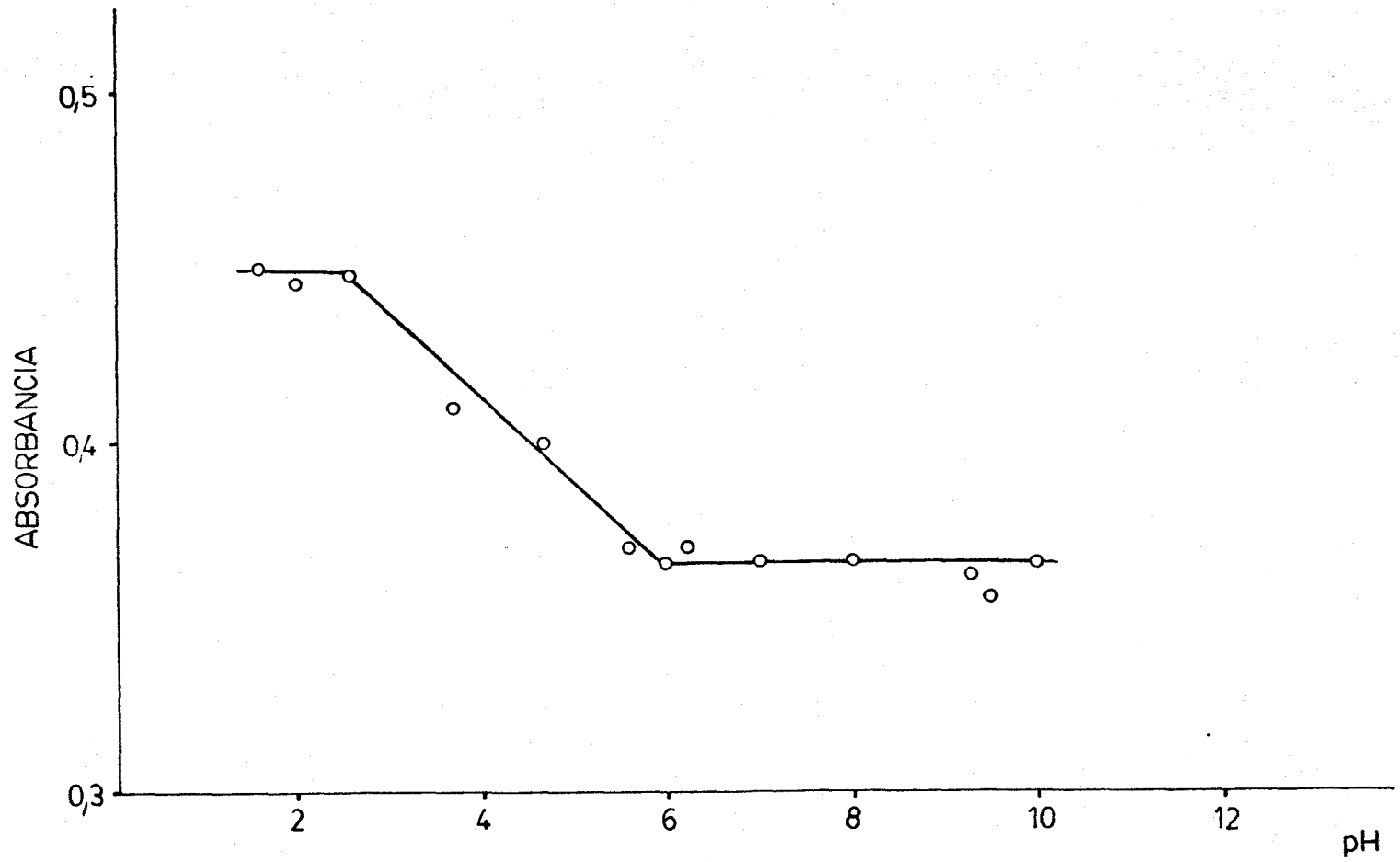


Fig.7.- Curva absorbancia - pH del 6-Me-PANPH (430 nm)

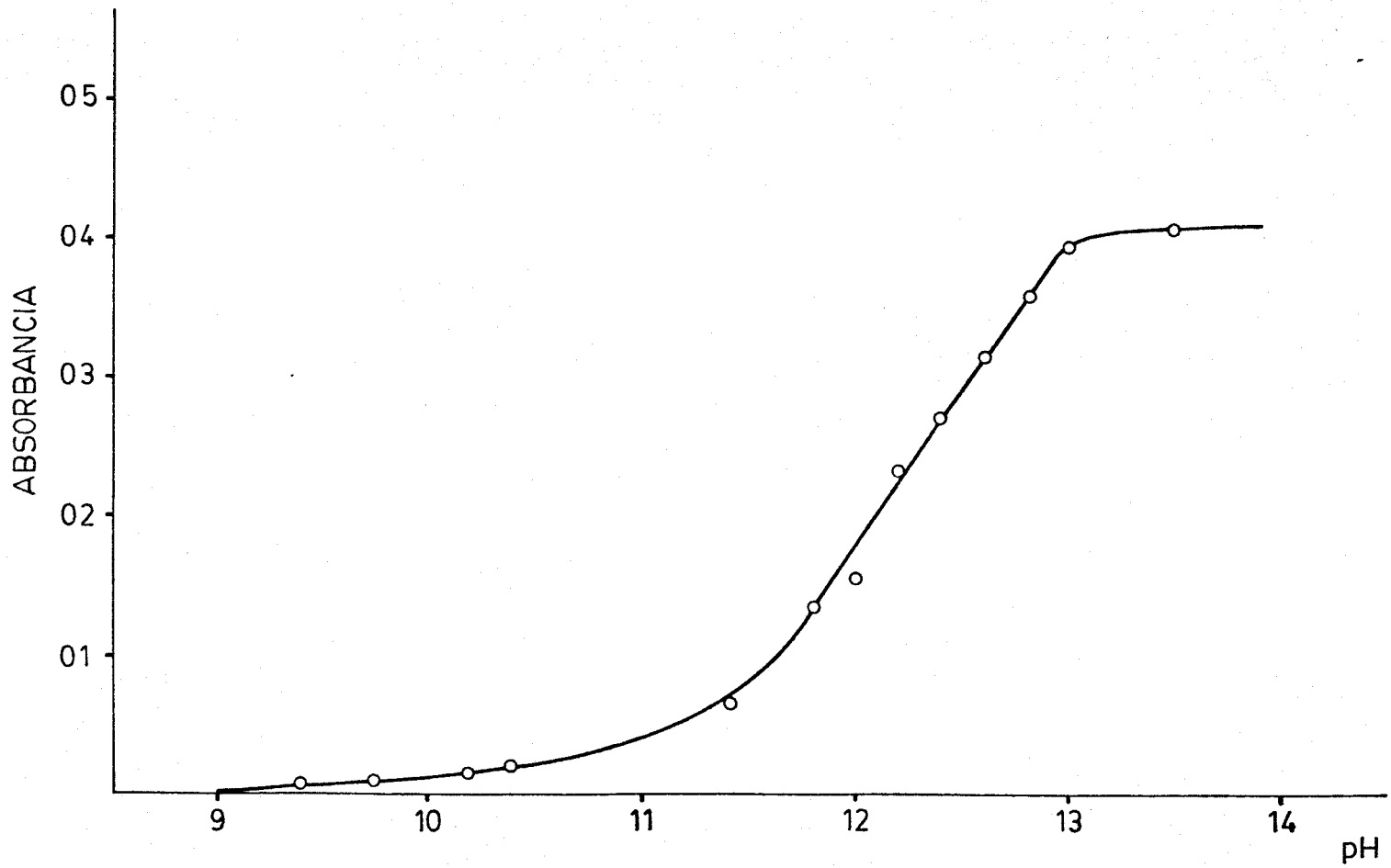


Fig.8.- Curva absorbancia - pH del 6-Me-PANPH (550 nm)

TABLA V

DETERMINACION DE LA PRIMERA CONSTANTE DE IONIZACION DEL PANPH

(HILDEBRAND Y REILLEY)

pH	A_1	A_2-A_1	$(A_2-A_1)/A_1$	$\log (A_2-A_1)/A_1$
3,5	0,185	0,045	0,243	-0,614
4,0	0,120	0,110	0,917	-0,038
4,5	0,057	0,172	3,000	0,477
5,0	0,022	0,207	9,222	0,965

TABLA VI

DETERMINACION DE LA SEGUNDA CONSTANTE DE IONIZACION DEL PANPH

(HILDEBRAND Y REILLEY)

pH	A_1	A_2-A_1	$(A_2-A_1)/A_1$	$\log(A_2-A_1)/A_1$
10,80	0,010	0,795	79,500	1,900
11,90	0,080	0,735	9,187	0,963
12,30	0,285	0,520	1,825	0,261
12,50	0,390	0,415	1,064	0,027
12,85	0,560	0,245	0,437	-0,359
13,45	0,735	0,070	0,095	-1,022

TABLA VII

DETERMINACION DE LA PRIMERA CONSTANTE DE IONIZACION DEL 6-Me-PANPH

(HILDEBRAND Y REILLEY)

pH	A_1	A_2-A_1	$(A_2-A_1)/A_1$	$\log (A_2-A_1)/A_1$
2,60	0,084	0,004	0,048	-1,319
3,75	0,050	0,038	0,760	-0,119
4,65	0,037	0,051	1,378	0,139
5,60	0,010	0,078	7,800	0,892

TABLA VIII

DETERMINACION DE LA SEGUNDA CONSTANTE DE IONIZACION DEL 6-Me-PANPH

(HILDEBRAND Y REILLEY)

pH	A_1	A_2-A_1	$(A_2-A_1)/A_1$	$\log (A_2-A_1)/A_1$
11,40	0,057	0,342	6,000	0,778
11,80	0,126	0,273	2,167	0,336
12,00	0,148	0,251	1,696	0,229
12,20	0,224	0,175	0,781	-0,107
12,40	0,262	0,137	0,523	-0,281
12,60	0,306	0,093	0,304	-0,517

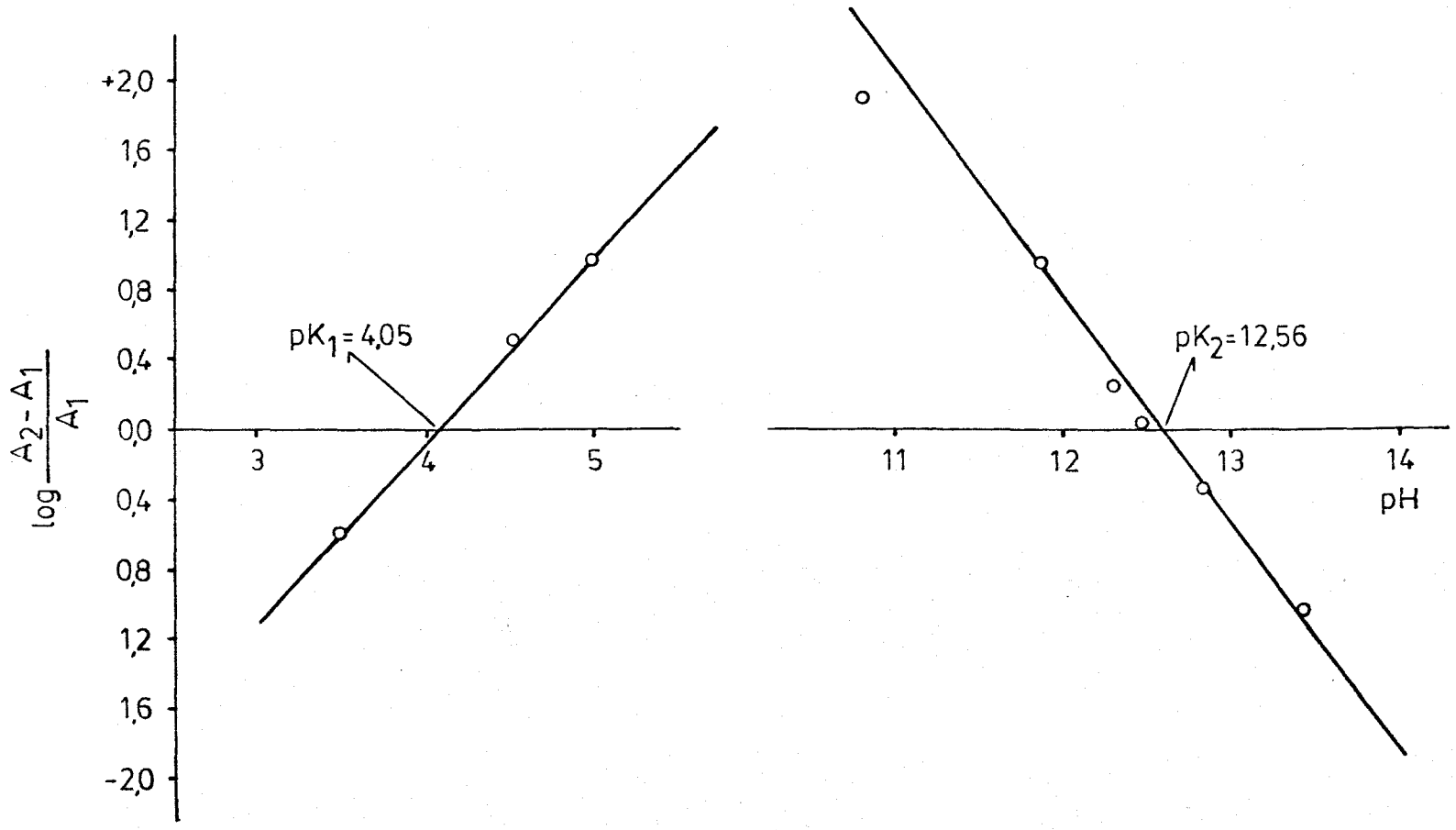


Fig.9.- Determinación de las constantes de ionización del PANPH por el método de Hildebrand y Reilley

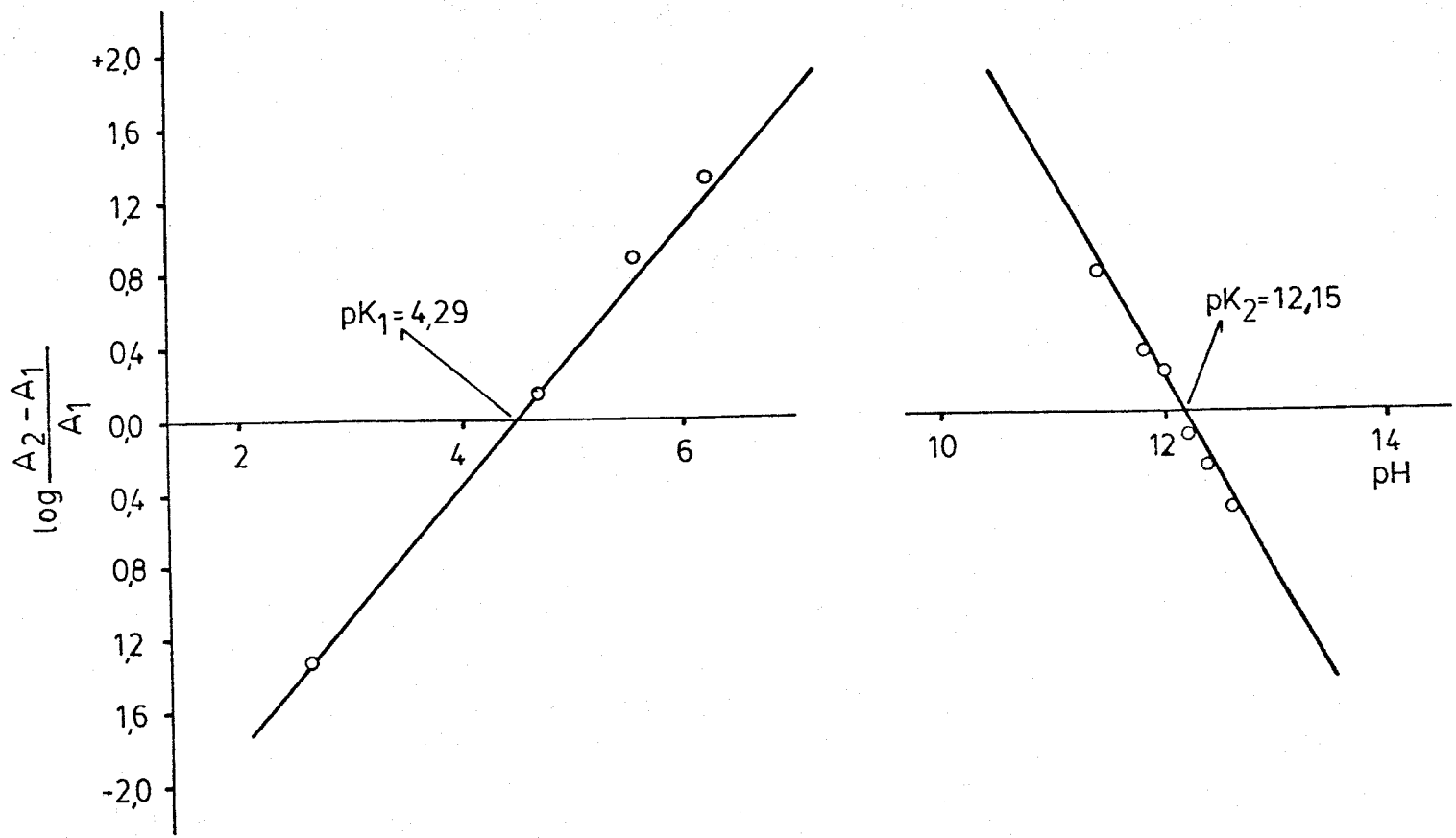


Fig.10.- Determinación de las constantes de ionización del 6-Me-PANPH por el método de Hildebrand y Reilley

Se han encontrado los valores de pK,

PANPH:

$pK_1 = 4,05 \pm 0.10$ $pK_2 = 12,56 \pm 0.10$

6-Me-PANPH

$pK_1 = 4,29 \pm 0.10$ $pK_2 = 12,15 \pm 0.10$

Hemos aplicado la correlación lineal en ambos casos. La pendiente y la ordenada en el origen fueron:

PANPH:

Para pK_1: Pendiente= 1,03 Ordenada en el origen= -4,18

Para pK_2: Pendiente= -1,13 Ordenada en el origen= 14,19

6-Me-PANPH:

Para pK_1: Pendiente= 0,70 Ordenada en el origen= -3,02

Para pK_2: Pendiente= -1,08 Ordenada en el origen= 13,08

El primer valor de la constante (pK_1) se atribuye a la desprotonización del nitrógeno piridínico, y el segundo valor (pK_2) a la pérdida del hidrógeno hidracínico, para dar lugar a la forma quinoidal, de color púrpura - rojizo.

I.4.2. Método de Hildebrand y Reilley modificado (29)

Puesto que nos interesa sobre todo el valor de la segunda constante (pK_2), dado el comportamiento como indicador de pH de zona alcalina de ambas p-nitrofenilhidrazonas, aplicamos un nuevo método de determinación de constantes para calcular pK_2, que es una modificación del de Hildebrand y Reilley.

Sabemos que

$$pK_2 = pH + \log \frac{A_{I^-} - A}{A - A_{HI}}$$

Habida cuenta que tanto I^- como HI contribuyen a la absorbancia en el rango de pH en que trabajamos, el valor de A_{I^-}(545 nm ó 550 nm) no puede ser determinado directamente. Si disponemos la fórmula anterior en la forma

$$A_{I^-} = A + \frac{1}{K_2} \left|H^+\right|(A - A_{HI})$$

$$A = A_{I^-} - \frac{1}{K_2} \left|H^+\right|(A - A_{HI})$$

y ahora representamos A como función de $\left|H^+\right|(A - A_{HI})$, a 545 nm ó 550 nm, para varios valores de pH de la zona alcalina (Figuras 11 y 12). Esta representación es lineal, y extrapolando hasta el valor de abscisas cero, tenemos,

$$A_{PANPH} = A_{I^-} = 0{,}900$$

$$A_{6\text{-}Me\text{-}PANPH} = A_{I^-} = 0{,}443$$

y, además, de las curvas Absorbancia-pH respectivas, sabemos que

$$A_{HI}^{PANPH} = 0{,}010 \quad (pH\ 10{,}2)$$

$$A_{HI}^{6\text{-}Me\text{-}PANPH} = 0{,}008 \quad (pH\ 9{,}4)$$

Si sustituímos todos estos valores en la expresión de pK_2, tenemos

$$pK_2^{PANPH} = pH + \log \frac{0{,}900 - A}{A - 0{,}010}$$

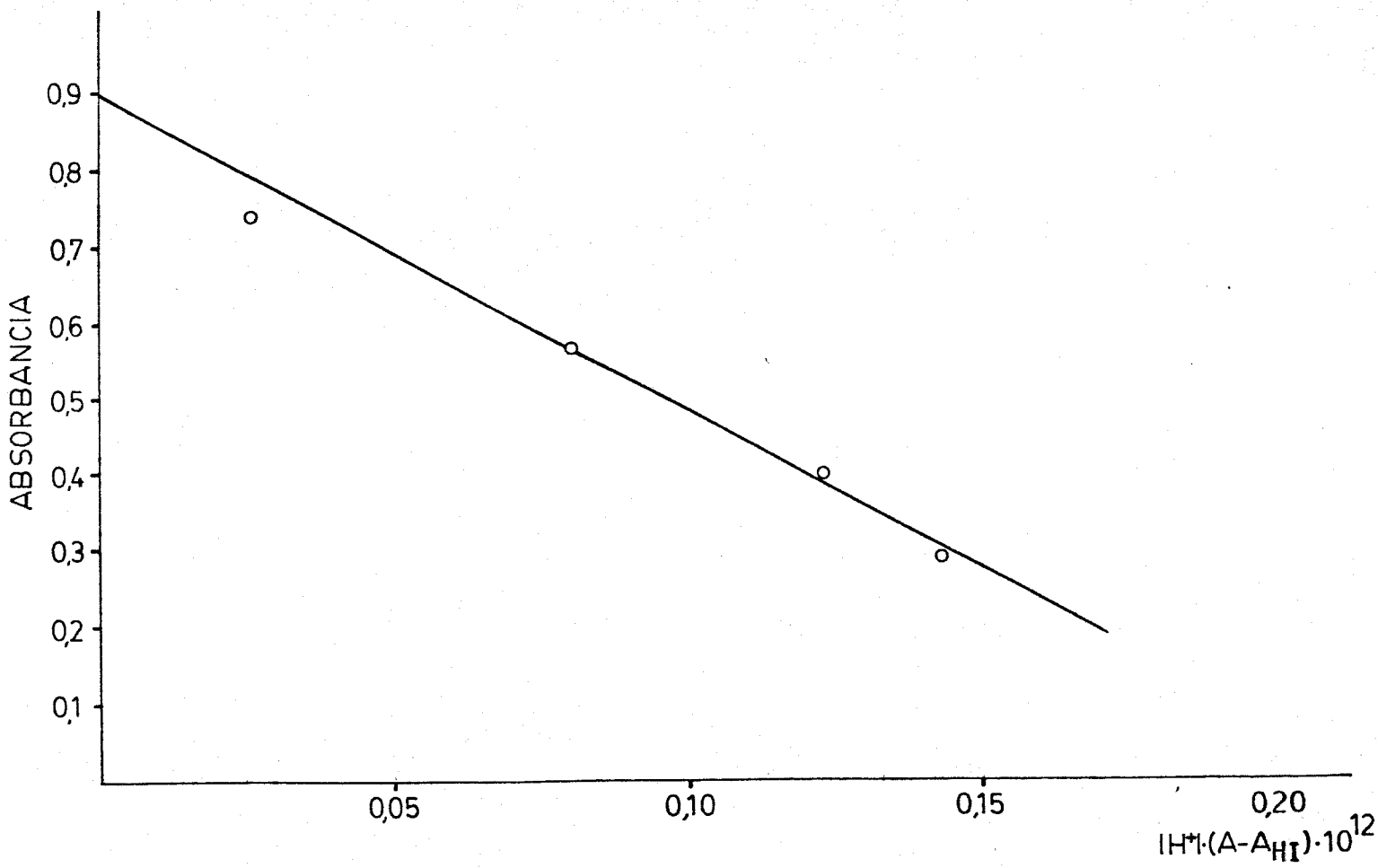


Fig.11.- Determinación del pK_2 del PANPH por el método de Hildebrand y Reilley modificado

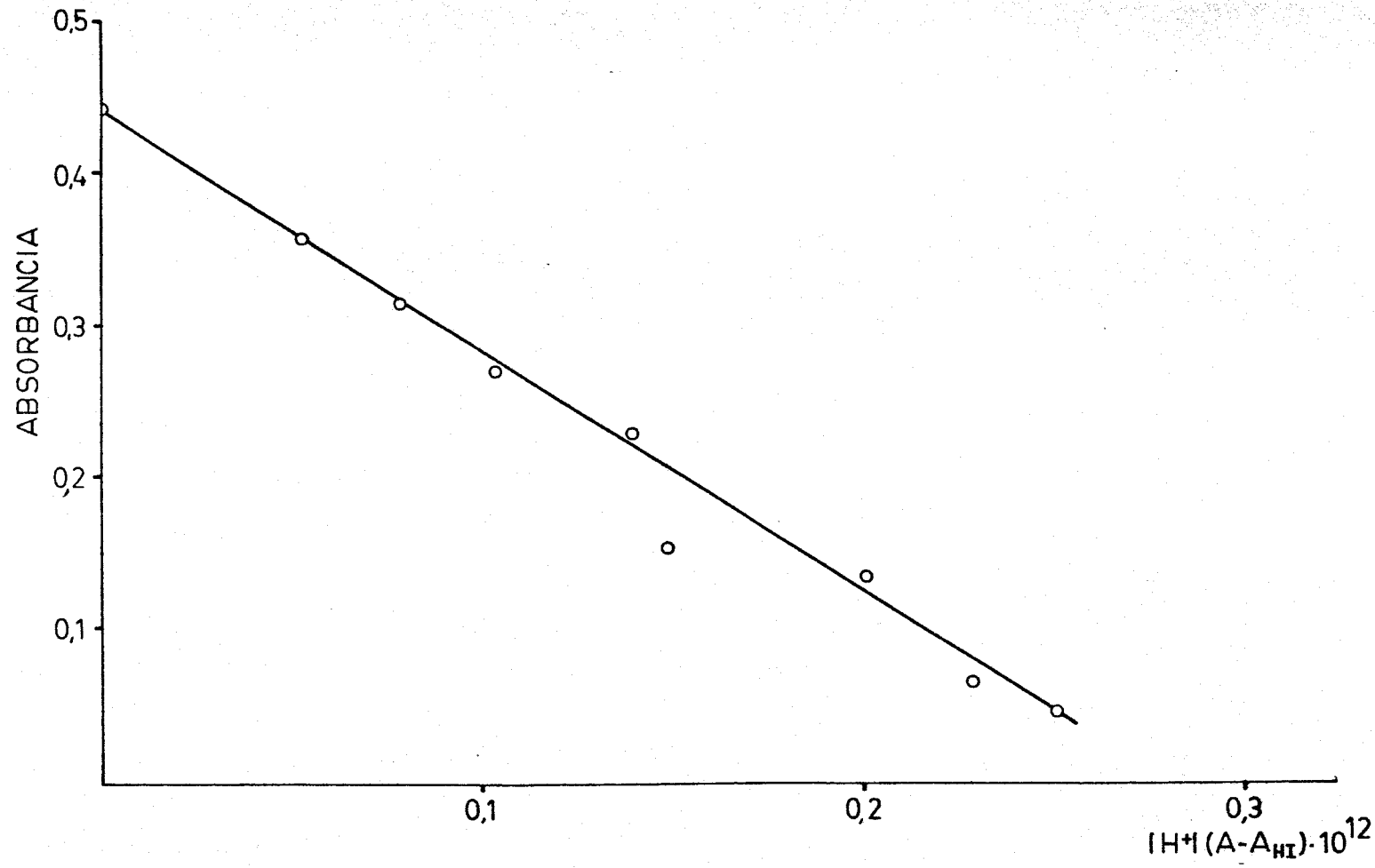


Fig.12.- Determinación del pK_2 del 6-Me-PANPH por el método de Hildebrand y Reilley modificado

$$pK_2^{6\text{-}Me\text{-}PANPH} = pH + \log \frac{0,443 - A}{A - 0,008}$$

El valor medio que se obtiene para la segunda constante del PANPH, después de cuatro determinaciones de Absorbancia entre pH 12,30 y 13,45 es

$$pK_2^{medio} = 12,66$$

El valor medio que se obtiene para la segunda constante del 6-Me-PANPH, después de seis determinaciones de Absorbancia entre pH 11,40 y 12,80 es

$$pK_2^{medio} = 12,20$$

Estos datos aparecen en las Tablas IX y X.

Con el objeto de contrastar los resultados de pK obtenidos por los dos métodos anteriores, aplicamos el método riguroso de Sommer (30) y un cuarto método, el de Hammet (31).

I.4.3. Método de Sommer

El método de Sommer se basa también en el estudio de las curvas Absorbancia-pH. Sea un equilibrio ácido-base del tipo

$$HB \rightleftharpoons B + H^+$$

(omitimos las cargas para simplificar)

cuya constante de equilibrio vendrá dada por:

$$K = \frac{|H^+| \cdot |B|}{|HB|} \qquad (I)$$

TABLA IX

DETERMINACION DE LA SEGUNDA CONSTANTE DE IONIZACION DEL PANPH

(HILDEBRAND Y REILLEY MODIFICADO)

λ = 545 nm $\quad A_{HI} = 0{,}010 \quad A_{I^-} = 0{,}900$

pH	A	$A_{I^-} - A$	$A - A_{HI}$	$\log \frac{A_{I^-} - A}{A - A_{HI}}$	pK_2
12,30	0,295	0,605	0,285	0,327	12,63
12,50	0,400	0,500	0,390	0,108	12,61
12,85	0,570	0,330	0,560	-0,230	12,62
13,45	0,745	0,155	0,735	-0,676	12,77

$pK_2^{medio} = 12{,}66$

TABLA X

DETERMINACION DE LA SEGUNDA CONSTANTE DE IONIZACION DEL 6-Me-PANPH

(HILDEBRAND Y REILLEY MODIFICADO)

λ = 550 nm $\qquad A_{HI} = 0,008 \qquad A_{I^-} = 0,443$

pH	A	$A_{I^-} - A$	$A - A_{HI}$	$\log \frac{A_{I^-} - A}{A - A_{HI}}$	pK_2
11,40	0,065	0,378	0,057	0,821	12,22
11,80	0,134	0,309	0,126	0,389	12,19
12,20	0,232	0,211	0,224	-0,026	12,17
12,40	0,270	0,173	0,262	-0,180	12,22
12,60	0,314	0,129	0,306	-0,376	12,22
12,80	0,358	0,085	0,350	-0,614	12,19

$pK_2^{medio} = 12,20$

A una determinada acidez del medio, corresponderá una absorbancia, que será suma de las absorbancias debidas a las especies en disolución, HB y B,

$$A = A_{HB} + A_B \qquad (II)$$

Aplicando un balance de materia tenemos

$$C_B = |HB| + |B| \qquad (III)$$

despejando HB de (I) y sustituyendo su valor en las expresiones (II) y (III) llegamos a la siguiente ecuación:

$$A = |B| \cdot \left[\varepsilon_{HB} \cdot \frac{|H^+|}{K} + \varepsilon_B \right] \qquad (IV)$$

Efectuando cálculos análogos llegamos a la expresión de C_B

$$C_B = |B| \left[\frac{|H^+|}{K} + 1 \right] \qquad (V)$$

despejando B de la expresión (V) y sustituyendo en (IV), obtenemos una nueva expresión para la absorbancia

$$A = \frac{C_B \left[\varepsilon_{HB} \cdot \frac{|H^+|}{K} + \varepsilon_B \right]}{\left(\frac{|H^+|}{K} + 1 \right)}$$

Reordenando términos

$$\frac{C_B}{A} \cdot \varepsilon_B = 1 + \frac{|H^+| \, (A - C_B \cdot \varepsilon_{HB})}{K \cdot A}$$

dividiendo cada miembro por ε_B

$$\frac{C_B}{A} = \frac{1}{\varepsilon_B} + \frac{|H^+| \cdot (A - C_B \cdot \varepsilon_{HB})}{\varepsilon_B \cdot K \cdot A} \qquad \text{(VI)}$$

De igual forma, en (I) podríamos haber trabajado con el valor de $|B|$, y efectuando el mismo tipo de operaciones obtendríamos la expresión

$$\frac{C_B}{A} = \frac{1}{\varepsilon_{HB}} + \frac{K \ (A - C_B \cdot \varepsilon_B)}{\varepsilon_{HB} \cdot A \cdot |H^+|} \qquad \text{(VII)}$$

Por tanto, para cada equilibrio ácido-base particular contamos con dos expresiones, que nos permite determinar el valor de la constante de disociación correspondiente.

De las ecuaciones reseñadas se desprende el conocimiento de los respectivos coeficientes de extinción molar ε_{HB} y ε_B, de las especies en equilibrio para el cálculo de las constantes de disociación. Necesitamos pares de valores de A y $|H^+|$, que los obtenemos de las curvas A=f(pH). Llevados estos datos a las ecuaciones (VI) y (VII), y representando en ordenadas C_B/A y en abscisas $|H^+| \cdot (A - C_B \cdot \varepsilon_{HB})/A$ ó $(A - C_B \cdot \varepsilon_B)/A \cdot |H^+|$, se obtendrán dos rectas de pendientes

$$m_1 = 1/K \cdot \varepsilon_B \qquad m_2 = K/\varepsilon_{HB}$$

y de ordenada en el origen

$$n_1 = 1/\varepsilon_B \qquad\qquad n_2 = 1/\varepsilon_{HB}$$

Por tanto, el valor de las constantes vendrá dado en cada caso por las expresiones:

$$K_1 = n_1/m_1 \qquad\qquad K_2 = m_2/n_2$$

En las Tablas XI, XII, XIII y XIV se detallan los resultados obtenidos al aplicar estos cálculos a nuestros datos. Su representación gráfica se recoge en las Figuras 13, 14, 15 y 16. Los valores de los pK calculados según este método resultan ser

PANPH :

$$pK_1 = 3{,}99 \pm 0{,}10 \qquad\qquad pK_2 = 12{,}65 \pm 0{,}10$$

6-Me-PANPH :

$$pK_1 = 4{,}31 \pm 0{,}10 \qquad\qquad pK_2 = 12{,}22 \pm 0{,}10$$

Como se puede observar, los valores concuerdan muy bien con los calculados por el método de G. P. Hildebrand y C. N. Reilley y por el mismo método modificado.

I.4.4. Método de Hammet

Para la determinación del pK por el método de Hammet consideremos el ácido

$$HA \rightleftharpoons A^- + H^+$$

TABLA XI

DETERMINACION DE LA PRIMERA CONSTANTE DE IONIZACION DEL PANPH (SOMMER)

$\lambda = 430$ nm

$C_B \cdot \varepsilon_{H_2B^+} = 0,60$

pH	$\lvert H^+\rvert \cdot 10^4$	A	$\frac{C_B}{A} \cdot 10^5$	$\frac{(A - C_B \cdot \varepsilon_{H_2B^+}) \cdot \lvert H^+\rvert}{A}$
3,59	2,57	0,54	3,70	$-2,85 \cdot 10^{-5}$
3,72	1,90	0,52	3,85	$-2,92 \cdot 10^{-5}$ •
4,00	1,00	0,49	4,08	$-2,24 \cdot 10^{-5}$
4,20	0,63	0,46	4,35	$-1,92 \cdot 10^{-5}$
4,57	0,27	0,42	4,76	$-1,16 \cdot 10^{-5}$
4,72	0,19	0,41	4,88	$-0,88 \cdot 10^{-5}$
5,07	0,08	0,39	5,13	$-0,43 \cdot 10^{-5}$

$n = 5,42 \cdot 10^{-5}$

$m = 0,52$

$pK_1 = 3,99$

• Puntos eliminados trás haber realizado una representación gráfica.

TABLA XII

DETERMINACION DE LA SEGUNDA CONSTANTE DE IONIZACION DEL PANPH (SOMMER)

$\lambda = 545$ nm

$C_B \cdot \varepsilon_{HB} = 0{,}010$

pH	$\lvert H^+ \rvert \cdot 10^{12}$	A	$\frac{C_B}{A} \cdot 10^5$	$\frac{(A - C_B \cdot \varepsilon_{HB}) \cdot \lvert H^+ \rvert}{A}$
10,80	15,849	0,020	100,000	$7{,}924\ 10^{-12}$
11,90	1,259	0,090	22,222	$1{,}119\ 10^{-12}$
12,30	0,501	0,295	6,780	$0{,}484\ 10^{-12}$
12,50	0,316	0,400	5,000	$0{,}308\ 10^{-12}$
12,85	0,142	0,570	3,509	$0{,}139\ 10^{-12}$
13,45	0,035	0,745	2,685	$0{,}034\ 10^{-12}$

$n = 2{,}775\ 10^{-5}$

$m = 12{,}345\ 10^{7}$

$pK_2 = 12{,}65$

TABLA XIII

DETERMINACION DE LA PRIMERA CONSTANTE DE IONIZACION DEL 6-Me-PANPH (SOMMER)

$\lambda = 430$ nm

$C_B \cdot \varepsilon_{H_2B^+} = 0,450$

pH	$\lvert H^+ \rvert \cdot 10^4$	A	$\frac{C_B}{A} \cdot 10^5$	$\frac{(A - C_B \cdot \varepsilon_{H_2B^+}) \cdot \lvert H^+ \rvert}{A}$
2,60	25,12	0,446	4,48	$-2,250 \cdot 10^{-5}$
3,75	1,78	0,412	4,85	$-1,640 \cdot 10^{-5}$
4,65	0,22	0,399	5,01	$-0,280 \cdot 10^{-5}$
5,60	0,02	0,372	5,38	$-0,042 \cdot 10^{-5}$
6,00	0,01	0,363	5,51	$-0,024 \cdot 10^{-5}$ •

$n = 5,27 \cdot 10^{-5}$

$m = 0,32$

$pK_1 = 4,31$

• Puntos eliminados trás haber realizado una representación gráfica.

TABLA XIV

DETERMINACION DE LA SEGUNDA CONSTANTE DE IONIZACION DEL 6-Me-PANPH (SOMMER)

λ = 550 nm

$C_B \cdot \varepsilon_{HB} = 0,008$

pH	$\lvert H^+ \rvert \cdot 10^{12}$	A	$\frac{C_B}{A} \cdot 10^5$	$\frac{(A - C_B \cdot \varepsilon_{HB}) \cdot \lvert H^+ \rvert}{A}$
11,40	3,98	0,065	30,77	$3,49\ 10^{-12}$
11,80	1,58	0,134	14,92	$1,49\ 10^{-12}$
12,00	1,00	0,156	12,82	$0,95\ 10^{-12}$
12,20	0,63	0,232	8,62	$0,60\ 10^{-12}$
12,40	0,39	0,270	7,41	$0,38\ 10^{-12}$
12,60	0,25	0,314	6,37	$0,24\ 10^{-12}$
12,80	0,15	0,358	5,59	$0,15\ 10^{-12}$

$n = 4,45\ 10^{-5}$

$m = 7,48\ 10^{7}$

$pK_2 = 12,22$

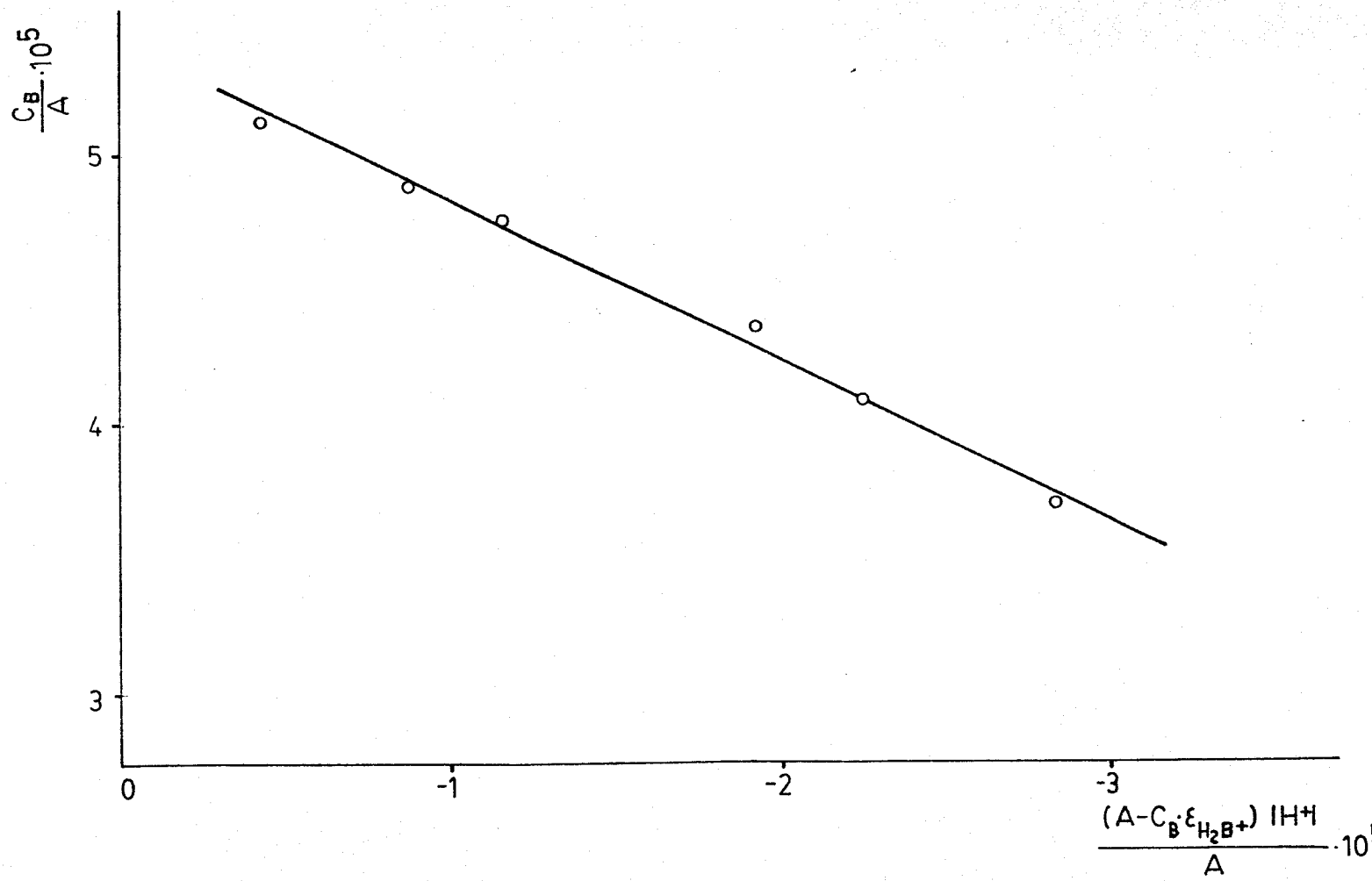


Fig.13.- Determinación del pK_1 del PANPH por el método de Sommer

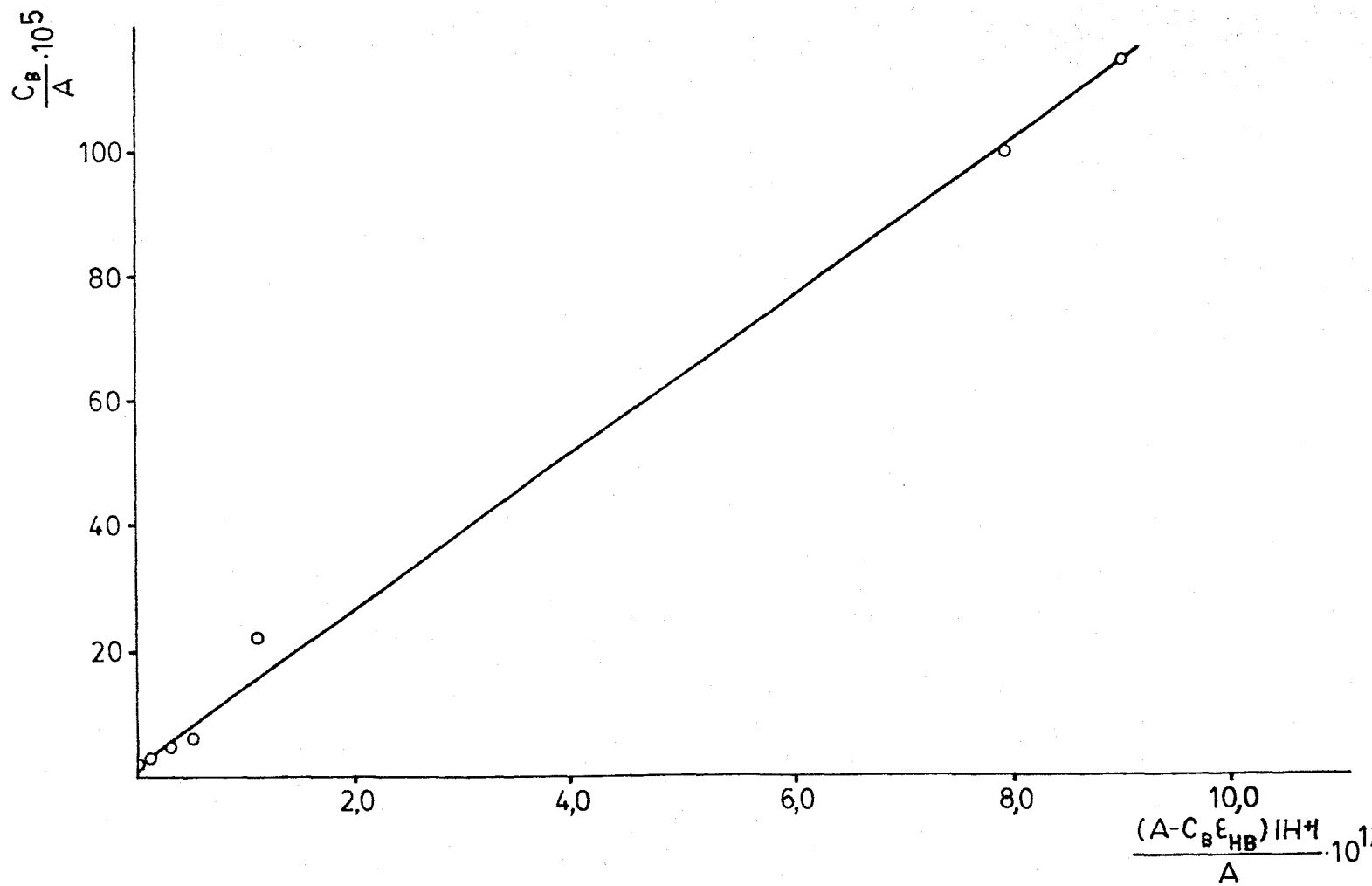


Fig.14.- Determinación del pK_2 del PANPH por el método de Sommer

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
FACULTAD DE FARMACIA
BIBLIOTECA

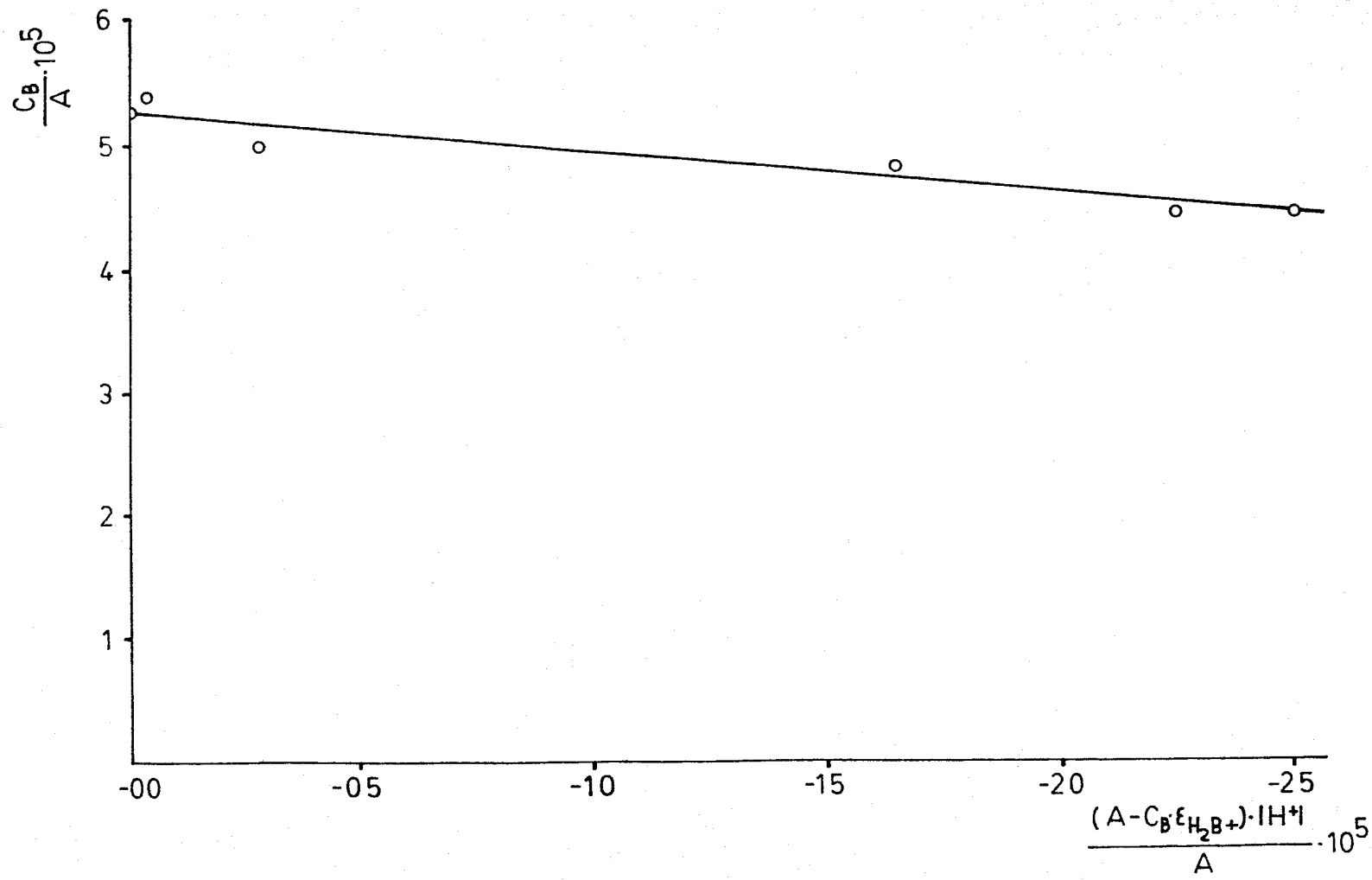


Fig.15.- Determinación del pK_1 del 6-Me-PANPH por el método de Sommer

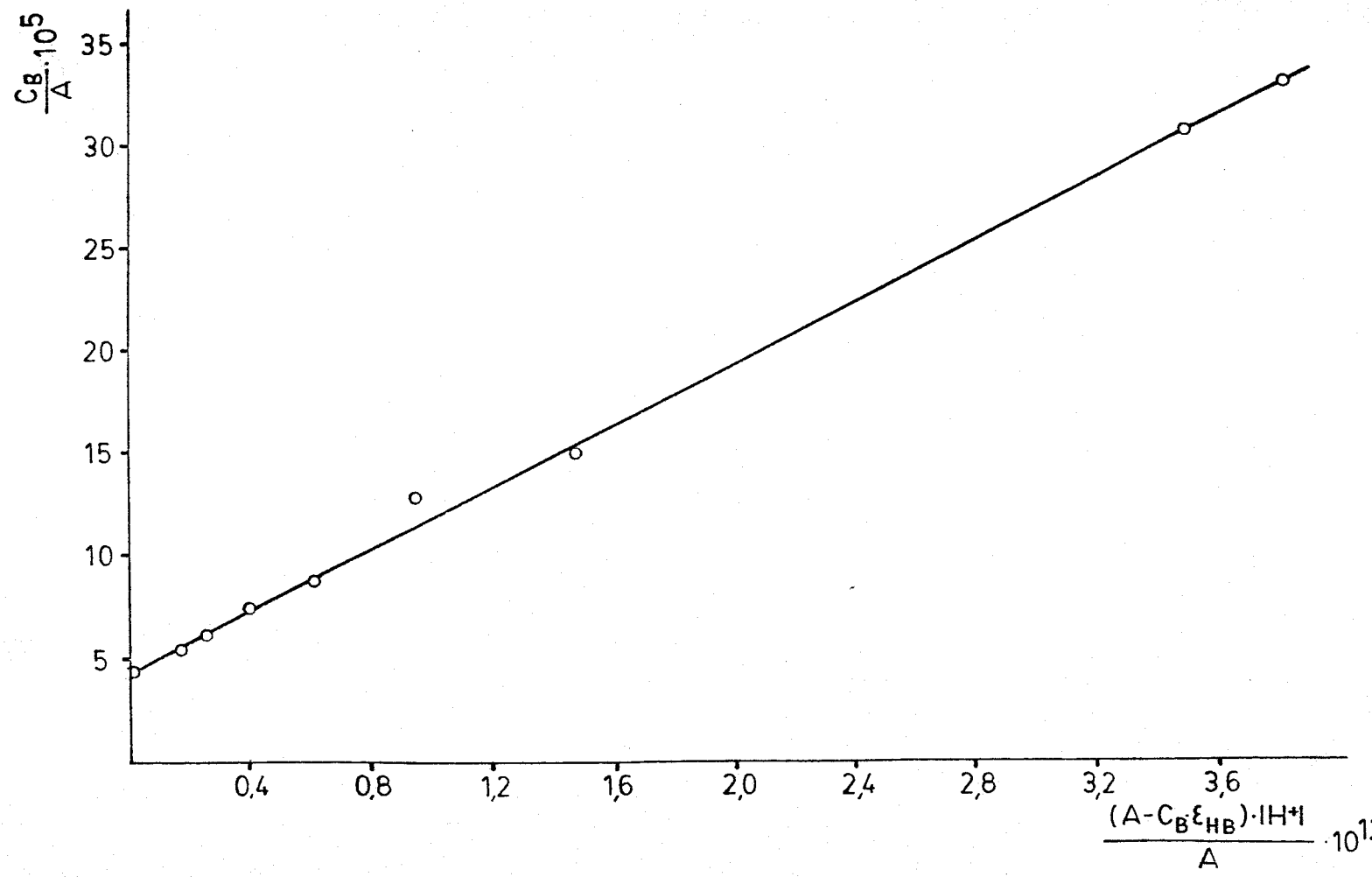


Fig.16.- Determinación del pK_2 del 6-Me-PANPH por el método de Sommer

de constante termodinámica

$$K_T = \frac{a_{H^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}}$$

A una determinada longitud de onda, la absorbancia de cada especie, ionizada y no ionizada, serán:

$$A_{A^-} = \varepsilon_{A^-} \cdot C_{A^-} \qquad A_{HA} = \varepsilon_{HA} \cdot C_{HA}$$

La absorbancia será, pues,

$$A = \varepsilon \cdot C = \varepsilon_{HA} \cdot C_{HA} + \varepsilon_{A^-} \cdot C_{A^-}$$

A pH muy ácido solo existirá la forma no disociada, y será

$$A = \varepsilon \cdot C = \varepsilon_{HA} \cdot C_{HA}$$

y a pH muy básico

$$A = \varepsilon \cdot C = \varepsilon_{A^-} \cdot C_{A^-}$$

Según se puede demostrar, la constante de acidez de Hammet H_o (análogo al pH) es:

$$H_o = pK_T - \log \frac{C_{HA}}{C_{A^-}} = pK_T - \log \frac{\varepsilon - \varepsilon_{A^-}}{\varepsilon_{HA} - \varepsilon}$$

despejando K_T queda,

$$K_T = 10^{-pK_T} = 10^{-H_o + \log \frac{\varepsilon_{HA} - \varepsilon}{\varepsilon - \varepsilon_{A^-}}} = h_o \cdot \frac{\varepsilon_{HA} - \varepsilon}{\varepsilon - \varepsilon_{A^-}}$$

por lo tanto,

$$\frac{1}{K_T} = \frac{\varepsilon}{h_o \cdot (\varepsilon_{HA} - \varepsilon)} - \frac{\varepsilon_{A^-}}{h_o \ (\varepsilon_{HA} - \varepsilon)}$$

Si consideramos

$$x = \frac{1}{h_o \cdot (\varepsilon_{HA} - \varepsilon)} \quad ; \quad y = \varepsilon \cdot x$$

nos queda

$$\frac{1}{K_T} = y - \varepsilon_{A^-} \cdot x$$

o sea,

$$y = \frac{1}{K_T} + \varepsilon_{A^-} \cdot x$$

Se representan los valores de "x" frente a los de "y". Para hallar "x" conocemos $h_o = 10^{-H_o}$, aproximadamente igual a 10^{-pH} en soluciones suficientemente diluídas; conocemos ε de $A = \varepsilon \cdot C$ ($C = 2{,}0 \cdot 10^{-5}$ M) y conocemos ε_{HA} de $A_{HA} = \varepsilon_{HA} \cdot C_{HA}$ (a pH suficientemente ácido).

Por el método de los mínimos cuadrados calculamos las constantes a partir de las gráficas respectivas.

En las Tablas XV, XVI, XVII y XVIII se muestran los resultados obtenidos al aplicar estos cálculos a nuestros datos, y en las Figuras 17, 18, 19 y 20 se expone su representación gráfica. Los valores de los pK calculados según este método han sido,

TABLA XV

DETERMINACION DE LA PRIMERA CONSTANTE DE IONIZACION DEL PANPH (HAMMET)

$$\varepsilon_{HA} = A_{HA} / C_{HA} = 3,00 \cdot 10^4$$

pH	$h_o \cdot 10^5$	A	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	$\frac{1}{h_o (\varepsilon_{HA} - \varepsilon)}$	$\frac{\varepsilon}{h_o (\varepsilon_{HA} - \varepsilon)}$
3,60	25,12	0,540	2,70	1,33	$3,58 \cdot 10^4$
3,72	19,05	0,520	2,60	1,31	$3,41 \cdot 10^4$
4,00	10,00	0,500	2,50	2,00	$5,00 \cdot 10^4$
4,20	6,31	0,480	2,40	2,64	$6,34 \cdot 10^4$
4,60	2,51	0,425	2,12	4,52	$9,59 \cdot 10^4$
4,72	1,90	0,420	2,10	5,83	$12,24 \cdot 10^4$
5,00	1,00	0,392	1,96	9,61	$18,84 \cdot 10^4$

TABLA XVI

DETERMINACION DE LA SEGUNDA CONSTANTE DE IONIZACION DEL PANPH (HAMMET)

$$\varepsilon_{A^-} = A_{A^-} / C_{A^-} = 0{,}05 \cdot 10^4$$

pH	$h_o \cdot 10^{13}$	A	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	$\frac{1}{h_o (\varepsilon - \varepsilon_{A^-})}$	$\frac{\varepsilon}{h_o (\varepsilon - \varepsilon_{A^-})}$
10,80	158,49	0,020	0,10	$1{,}26 \cdot 10^8$	$0{,}13 \cdot 10^{12}$
12,30	5,01	0,295	1,47	$1{,}40 \cdot 10^8$	$2{,}06 \cdot 10^{12}$
12,50	3,16	0,400	2,00	$1{,}62 \cdot 10^8$	$3{,}24 \cdot 10^{12}$
12,85	1,41	0,570	2,85	$2{,}53 \cdot 10^8$	$7{,}20 \cdot 10^{12}$
13,45	0,35	0,745	3,72	$7{,}68 \cdot 10^8$	$28{,}57 \cdot 10^{12}$

TABLA XVII

DETERMINACION DE LA PRIMERA CONSTANTE DE IONIZACION DEL 6-Me-PANPH

$$\varepsilon_{HA} = A_{HA} / C_{HA} = 2,25 \cdot 10^4$$

pH	$h_o \cdot 10^5$	A	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	$\frac{1}{h_o (\varepsilon_{HA} - \varepsilon)}$	$\frac{\varepsilon}{h_o (\varepsilon_{HA} - \varepsilon)}$
2,60	251,19	0,446	2,23	1,99	$4,44 \cdot 10^4$
3,75	17,78	0,412	2,06	2,96	$6,10 \cdot 10^4$
4,65	2,24	0,399	1,99	17,51	$34,94 \cdot 10^4$
5,60	0,25	0,372	1,86	102,07	$189,86 \cdot 10^4$
6,00	0,10	0,363	1,81	229,88	$417,23 \cdot 10^4$

TABLA XVIII

DETERMINACION DE LA SEGUNDA CONSTANTE DE IONIZACION DEL 6-Me-PANPH (HAMMET)

$$\varepsilon_{A^-} = A_{A^-} / C_{A^-} = 0{,}04 \cdot 10^4$$

pH	$h_o \cdot 10^{13}$	A	10^{-4}	$\frac{1}{h_o (\varepsilon - \varepsilon_{A^-})}$	$\frac{\varepsilon}{h_o (\varepsilon - \varepsilon_{A^-})}$
11,40	39,81	0,065	0,32	$0{,}88 \cdot 10^8$	$0{,}29 \cdot 10^{12}$
11,80	15,85	0,134	0,67	$1{,}00 \cdot 10^8$	$0{,}67 \cdot 10^{12}$
12,00	10,00	0,156	0,78	$1{,}35 \cdot 10^8$	$1{,}05 \cdot 10^{12}$
12,20	6,31	0,232	1,16	$1{,}41 \cdot 10^8$	$1{,}64 \cdot 10^{12}$
12,40	3,98	0,270	1,35	$1{,}92 \cdot 10^8$	$2{,}59 \cdot 10^{12}$
12,60	2,51	0,314	1,57	$2{,}60 \cdot 10^8$	$4{,}08 \cdot 10^{12}$
12,80	1,58	0,358	1,79	$3{,}60 \cdot 10^8$	$6{,}45 \cdot 10^{12}$

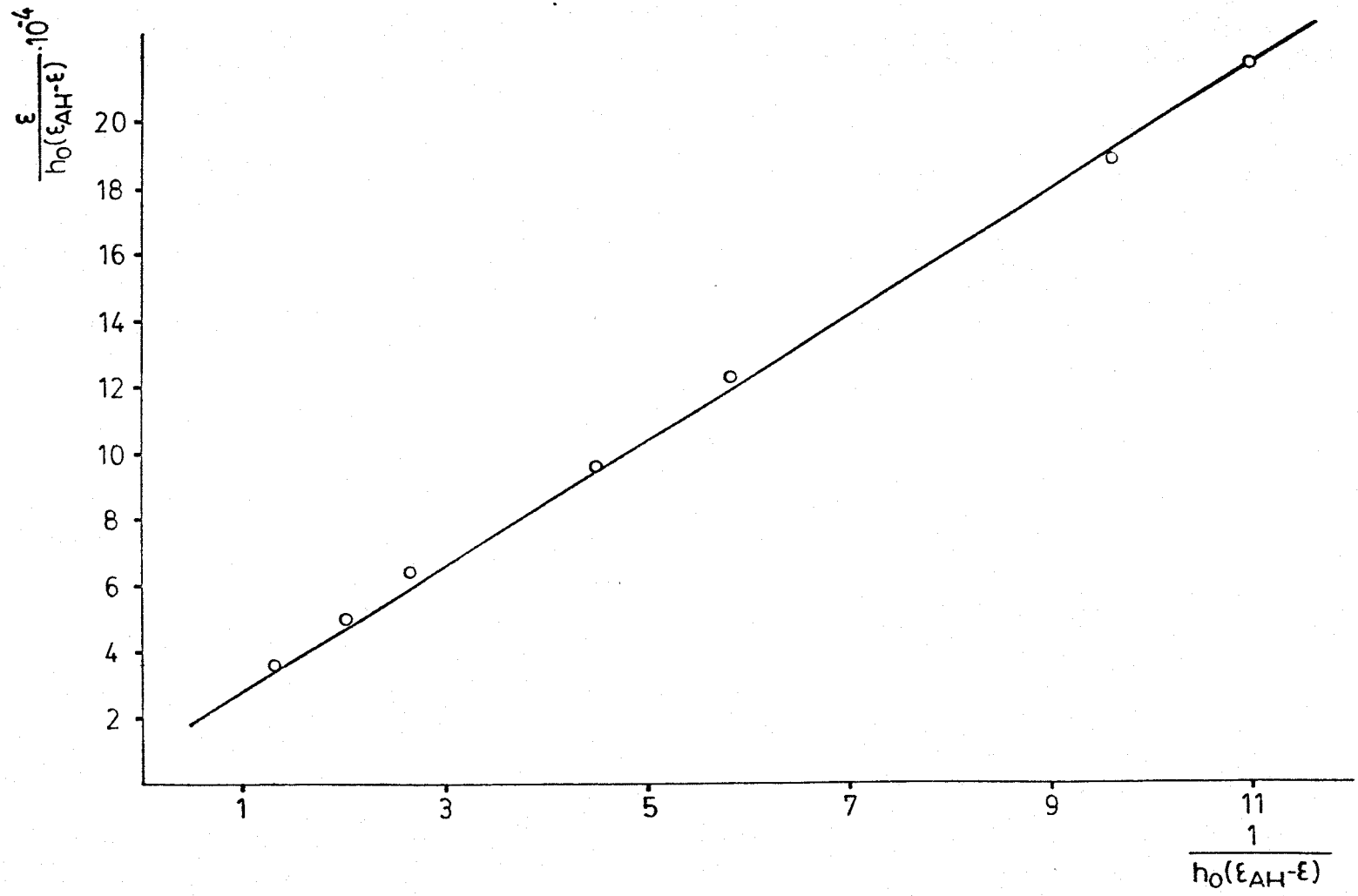


Fig.17.- Determinación del pK_1 del PANPH por el método de Hammet

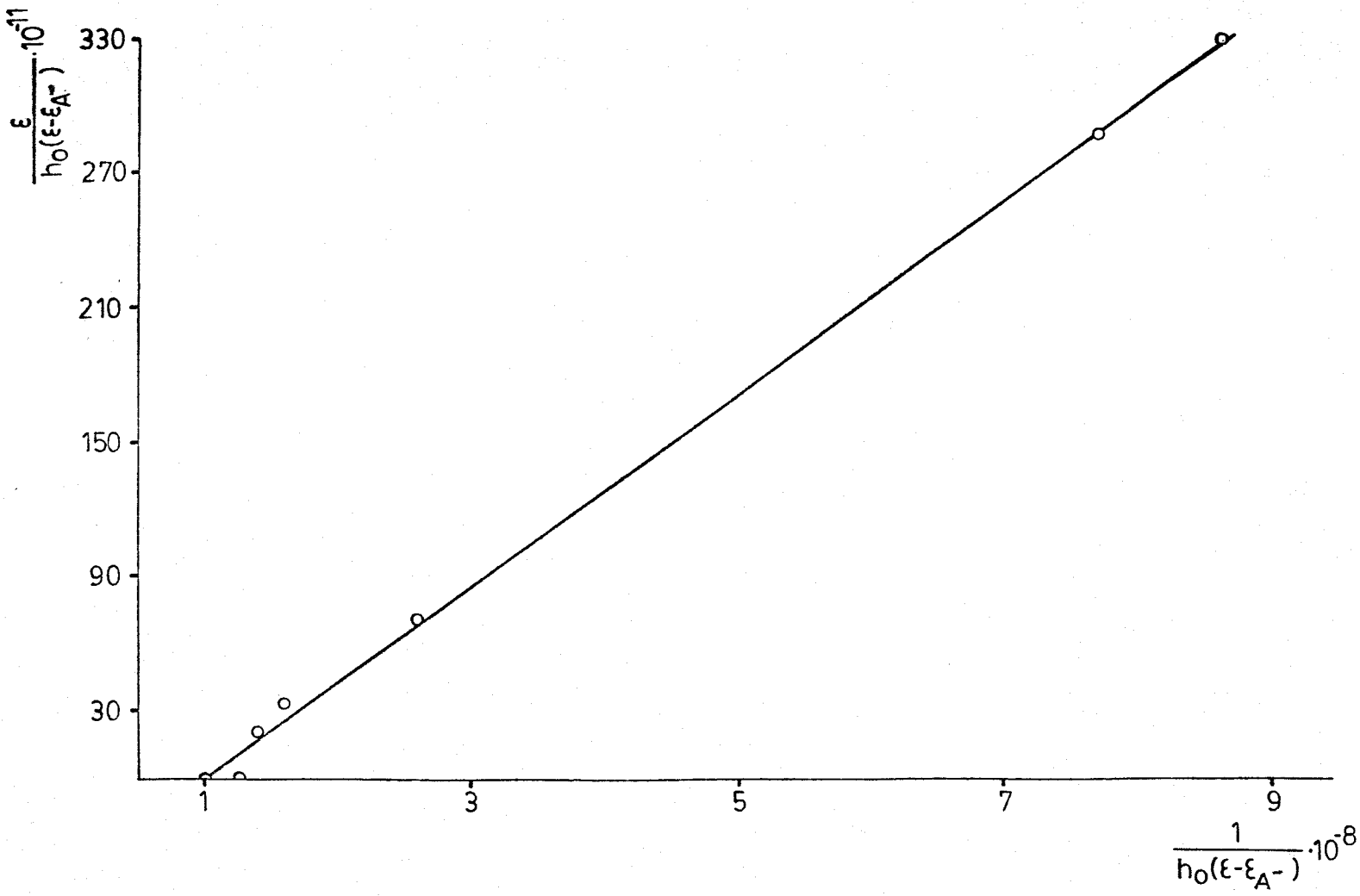


Fig.18.- Determinación del pK_2 del PANPH por el método de Hammet

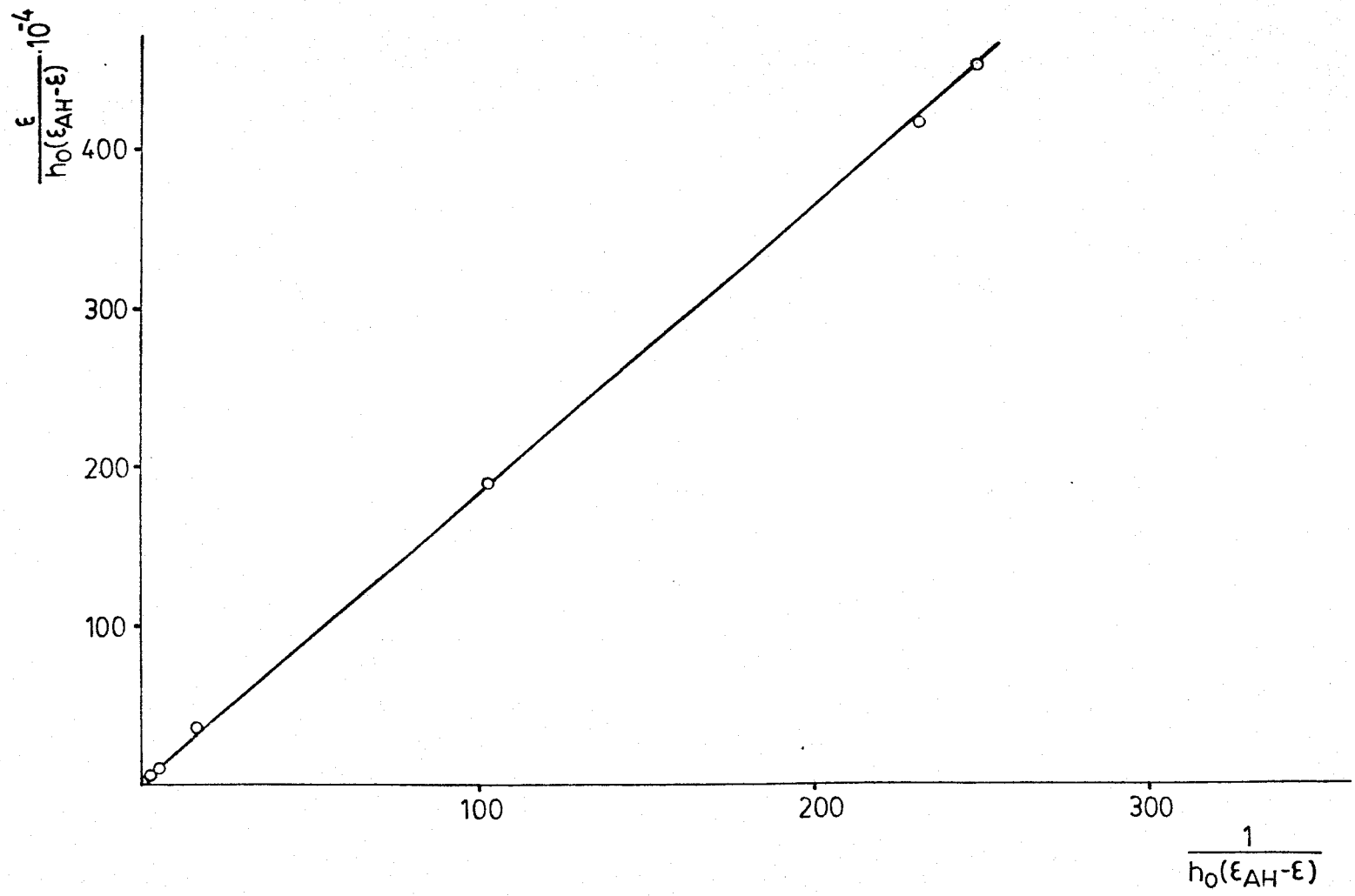


Fig.19.- Determinación del pK_1 del 6-Me-PANPH por el método de Hammet

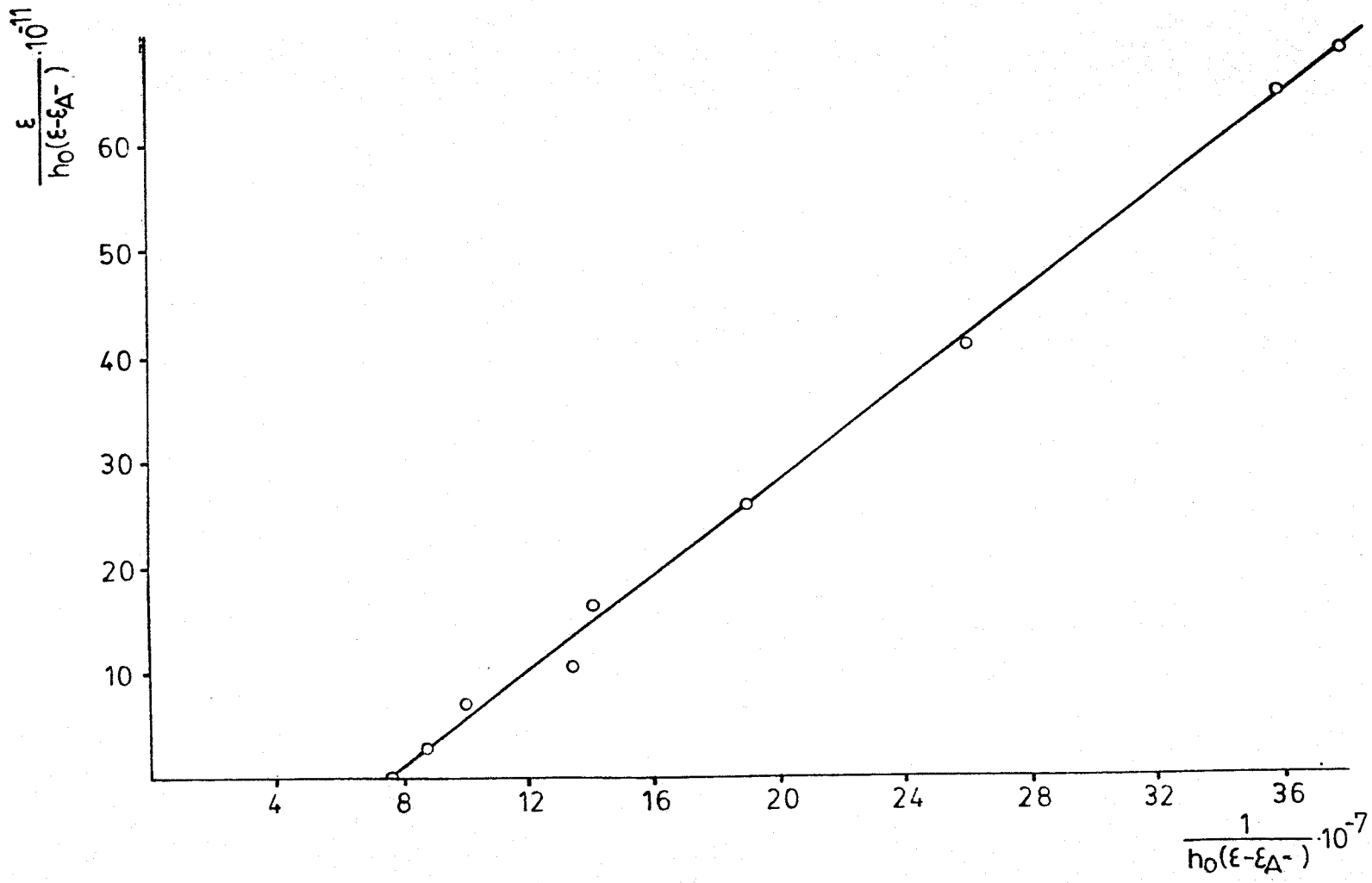


Fig.20.- Determinación del pK_2 del 6-Me-PANPH por el método de Hammet

PANPH:

$$pK_1 = 4,09 \pm 0,10 \quad ; \quad pK_2 = 12,62 \pm 0,10$$

6-Me-PANPH:

$$pK_1 = 4,32 \pm 0,10 \quad ; \quad pK_2 = 12,24 \pm 0,10$$

I.5. ZONAS DE EXISTENCIA DE LAS DIVERSAS FORMAS DEL PANPH Y 6-Me-PANPH EN DISOLUCION.

Se determinan en este apartado las zonas teóricas de existencia de las diversas especies del PANPH y 6-Me-PANPH en disolución frente al pH. Esto se consigue a partir de los valores experimentales de las constantes de ionización, determinadas por los métodos anteriores, y utilizamos un valor medio de las mismas.

Se deduce que las tres formas posibles de los indicadores en disolución (H_2B^+, HB y B^-) varían proporcionalmente con el pH de la disolución en que se encuentran. Es conveniente determinar las zonas en que existe preferentemente cada una de las especies, debido a su especial importancia en el estudio de los indicadores ácido-base. Para ello, representamos la variación del logaritmo de la concentración ($\log C = \log 10^{-m}$), en ordenadas, frente al pH, en abscisas, para cada una de las especies citadas. Esta representación es el resultado de un cálculo teórico a partir de los valores experimentales obtenidos de K_1 y K_2,

PANPH:

$$K_1 = \frac{|HB| \cdot |H^+|}{|H_2B^+|} = 1{,}00 \cdot 10^{-4}$$

$$K_2 = \frac{|B^-| \cdot |H^+|}{|HB|} = 2{,}51 \cdot 10^{-13}$$

6-Me-PANPH:

$$K_1 = \frac{|HB| \cdot |H^+|}{|H_2B^+|} = 4{,}90 \cdot 10^{-5}$$

$$K_2 = \frac{|B^-| \cdot |H^+|}{|HB|} = 6{,}31 \cdot 10^{-13}$$

El balance de materia será:

$$C = |H_2B^+| + |HB| + |B^-|$$

de esta última expresión deducimos

$$\alpha_o = \frac{|H_2B^+|}{C} = \frac{1}{1 + \frac{K_1}{|H^+|} + \frac{K_1 \; K_2}{|H^+|^2}}$$

y a partir de este sistema de ecuaciones podemos expresar cada una de las concentraciones en el equilibrio en función de la variable principal, $|H^+|$:

$$|H_2B^+| = C\alpha_o$$

$$|HB| = C \cdot \alpha_o \cdot K_1 \cdot |H^+|^{-1}$$

$$|B^-| = C \cdot \alpha_o \cdot K_1 \cdot K_2 \, |H^+|^{-2}$$

Cada expresión puede representarse gráficamente, en un diagrama log C = f (pH), dándole valores a $|H^+|$ de forma paulatina y sistemática. Sin embargo, es posible efectuar una representación aproximada, sin más que tener en cuenta el término del polinomio del denominador de α_o que tiene mayor valor en una zona dada.

- Para la zona de $|H^+| > K_1$, el término unidad del denominador de α_o es mucho mayor que los demás; luego, tenemos:

$$\log |H_2B^+| = \log C$$

$$\log |HB| = \log C - pK_1 + pH$$

$$\log |B^-| = \log C - pK_1 - pK_2 + 2 \cdot pH$$

- Cuando $|H^+| = K_1$, el valor de α_o es 1/2:

$$\log |H_2B^+| = \log C - 0{,}3$$

$$\log |HB| = \log C - 0{,}3$$

$$\log |B^-| = \log C + pK_1 - pK_2 - 0{,}3$$

- Para el rango $K_1 > |H^+| > K_2$, predomina en el denominador de α_o $K_1 \cdot |H^+|^{-1}$, y

$$\log |H_2B^+| = \log C + pK_1 - pH$$

$$\log |HB| = \log C$$

$$\log |B^-| = \log C - pK_2 + pH$$

- Cuando $|H^+| = K_2$ hay que considerar los dos últimos términos del denominador:

$$\alpha_o = \frac{1}{2 \cdot K_1/K_2}$$

$$\log |H_2B^+| = \log C + pK_1 - pK_2 - 0,3$$

$$\log |HB| = \log C - 0,3$$

$$\log |B^-| = \log C - 0,3$$

- Para $|H^+| < K_2$ predomina $K_1 \cdot K_2 \cdot |H^+|^{-2}$ en el denominador de α_o y por lo tanto:

$$\log |H_2B^+| = \log C + pK_1 + pK_2 - 2 \cdot pH$$

$$\log |HB| = \log C + pK_2 - pH$$

$$\log |B^-| = \log C$$

Las representaciones gráficas obtenidas según estos criterios, para cada especie, del PANPH y 6-Me-PANPH se recogen en las Figuras 21 y 22. Se deduce fácilmente que para el PANPH , la forma H_2B^+ existe preferentemente en el intervalo de pH 0,0 a 4,0; la HB entre 4,0 y 12,6; y la B^- desde 12,6 en adelante. En el caso del 6-Me-PANPH , la forma H_2B^+ existe preferentemente en el intervalo de pH 0,0 a 4,3; la HB entre 4,3 y 12,2; y la B^- desde 12,2 en adelante.

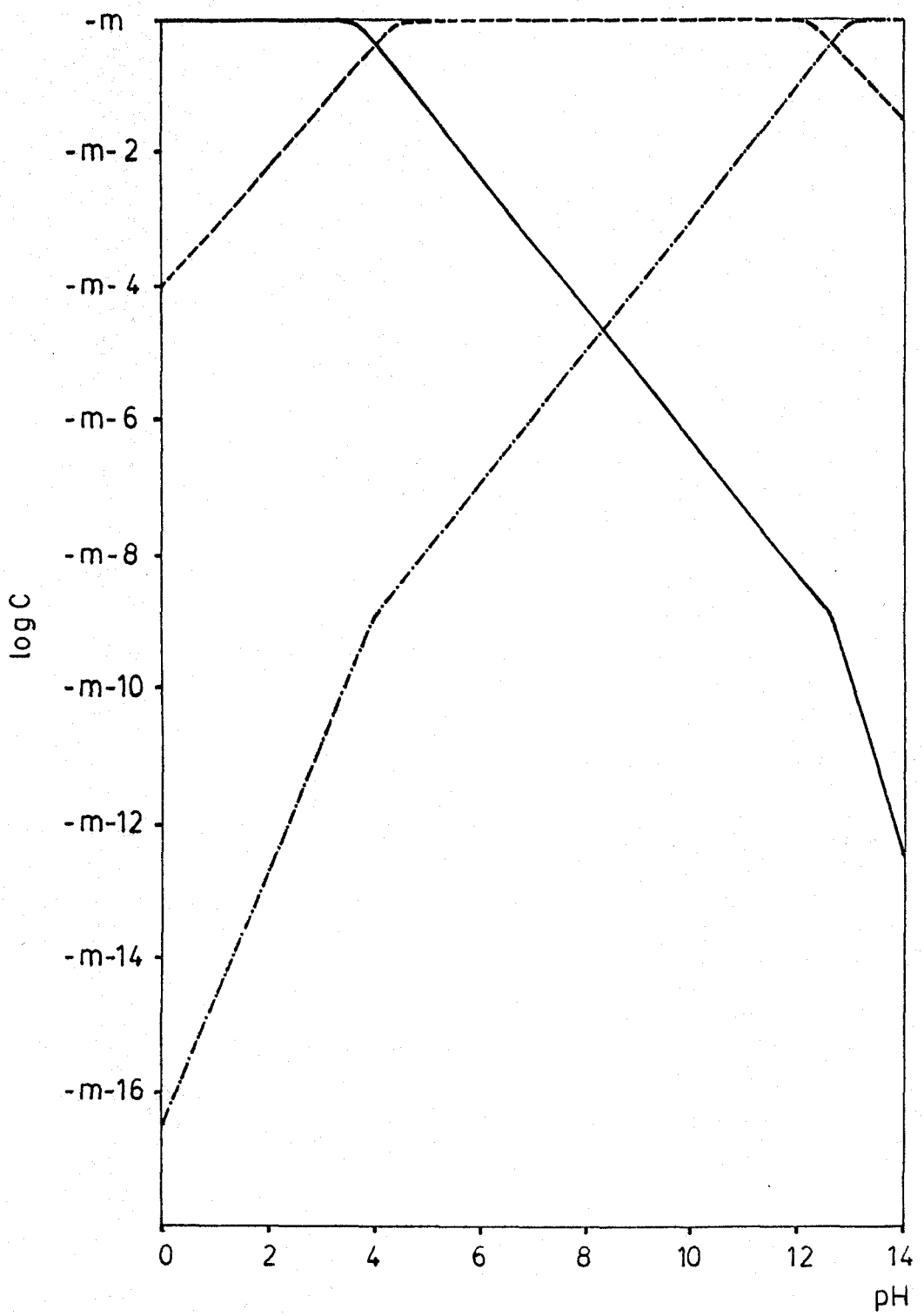


Fig.21.- Diagrama de la variable fundamental (PANPH):
(——) H_2B^+; (- - -) HB; (-·-·-) B^-.

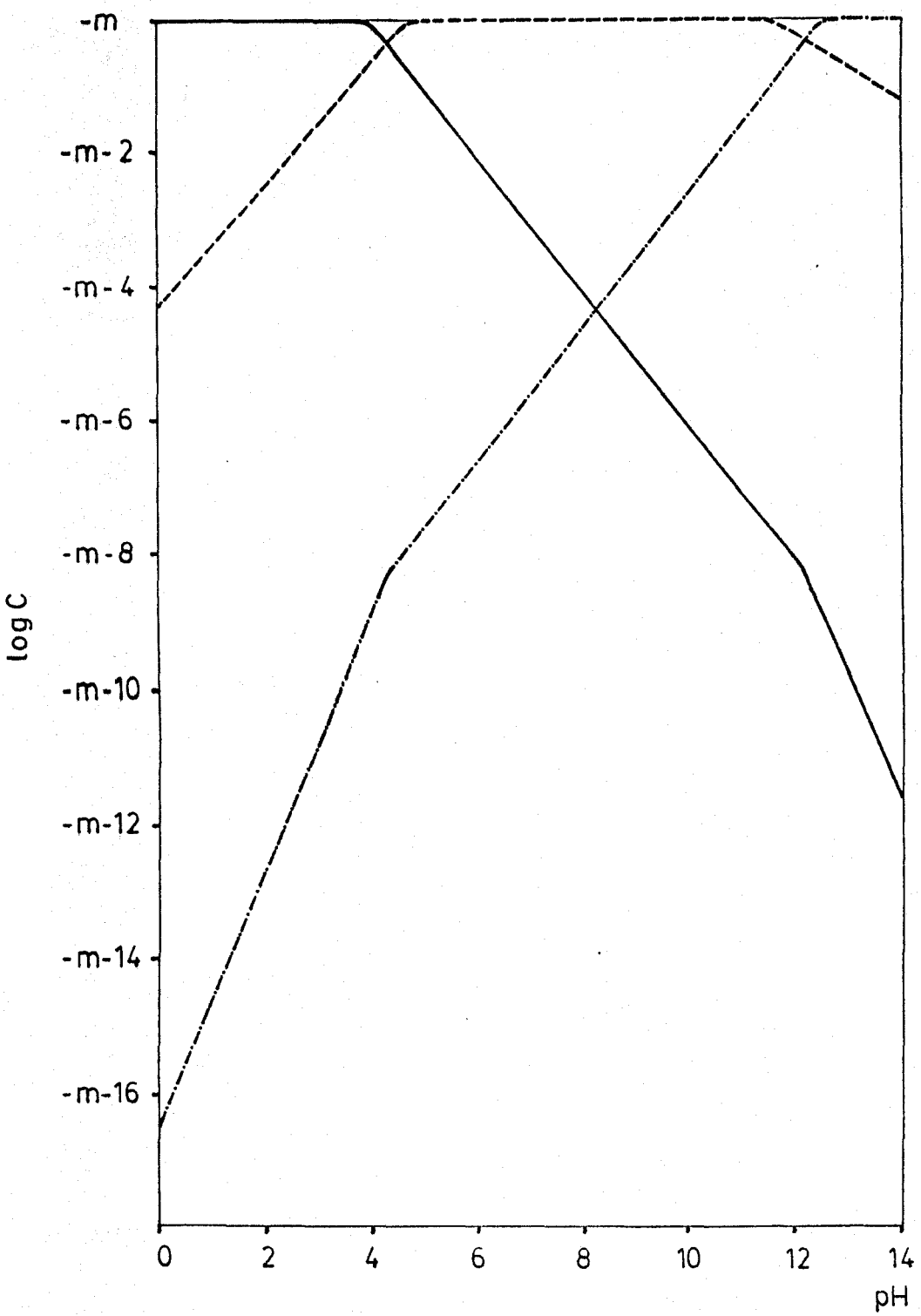


Fig.22.- Diagrama de la variable fundamental (6-Me-PANPH): (——) H_2B^+; (- - -) HB; (-·-) B^-.

Otra manera de ver las zonas de existencia de las distintas formas de un ácido en disolución consiste en representar las fracciones molares frente al pH.

La concentración total del ácido será:

$$C_a = |H_2B^+| + |HB| + |B^-| = |H_2B^+| + \frac{|H_2B^+|\ K_1}{|H^+|} + \frac{|H_2B^+|\ K_1 \cdot K_2}{|H^+|^2} =$$

$$= \frac{|H_2B^+|\ \left[|H^+|^2 + K_1 \cdot |H^+| + K_1\ K_2\right]}{|H^+|^2}$$

Podemos ahora calcular fácilmente las expresiones de las fracciones molares de las especies H_2B^+ (α_0), HB (α_1) y B^- (α_2):

$$\alpha_0 = \frac{|H_2B^+|}{C_a} = \frac{|H^+|^2}{|H^+|^2 + K_1 \cdot |H^+| + K_1 \cdot K_2}$$

$$\alpha_1 = \frac{|HB|}{C_a} = \frac{K_1 \cdot |H^+|}{|H^+|^2 + K_1 \cdot |H^+| + K_1 \cdot K_2}$$

$$\alpha_2 = \frac{|B^-|}{C_a} = \frac{K_1 \cdot K_2}{|H^+|^2 + K_1 \cdot |H^+| + K_1 \cdot K_2}$$

Para construir la gráfica x = f (pH) para cada especie basta con dar valores de $|H^+|$ a cada una de las expresiones algebraicas de las fracciones molares deducidas anteriormente, dibujando primero los llamados "puntos del sistema" , que son aquellos en que el pH se iguala al valor del pK, y en los cuales, las concentraciones de las dos especies implicadas en la correspondiente constante se igua

lan.

En las Figuras 23 y 24 se representan las fracciones molares de cada especie del PANPH y 6-Me-PANPH respectivamente, observándose que existen zonas de predominio para cada especie separadas entre sí por los puntos del sistema.

I.6. ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD.

A partir de una disolución matriz al 0,1% de las p-nitrofenilhidrazonas en etanol, se han preparado, diariamente al principio y cada dos días después, disoluciones diluídas de PANPH y de 6-Me-PANPH, de concentraciones $4,0 \cdot 10^{-5}$M y $2,0 \cdot 10^{-5}$M, respectivamente. Ambas disoluciones eran acuoso-orgánicas, con una proporción EtOH-Agua 2:3. Registramos sus espectros de absorción, frente a un blanco apropiado, periódicamente, durante un cierto tiempo, hasta que los valores de absorbancia registrados, a las longitudes de onda de máxima absorción, comiencen a decrecer. Se ha comprobado por estas experiencias que dichas disoluciones diluídas permanecían estables durante un mes, aproximadamente.

I.6.1. Estabilidad en distintos medios de pH.

Empleando disoluciones diluídas de PANPH y de 6-Me-PANPH , a las mismas concentraciones que en la experiencia anterior, hemos procedido a evaluar la estabilidad de estas p-nitrofenilhidrazonas en distintos medios de pH.

Se ha observado que el PANPH, en medio ácido ($pH < 1$), de acuerdo con la Figura 25, no sufre una desestabilización apreciable,

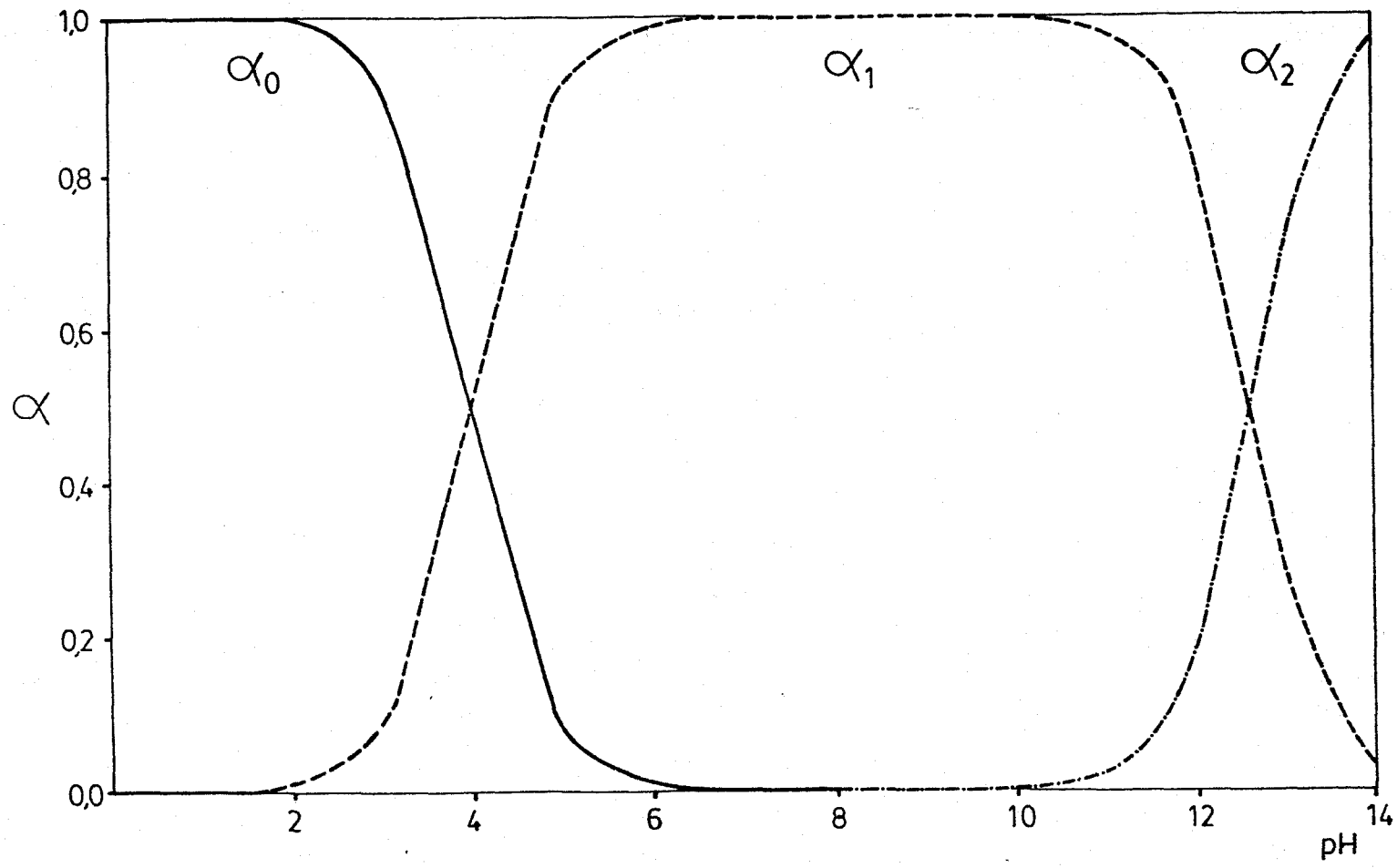


Fig.23.- Diagrama de distribución (PANPH)

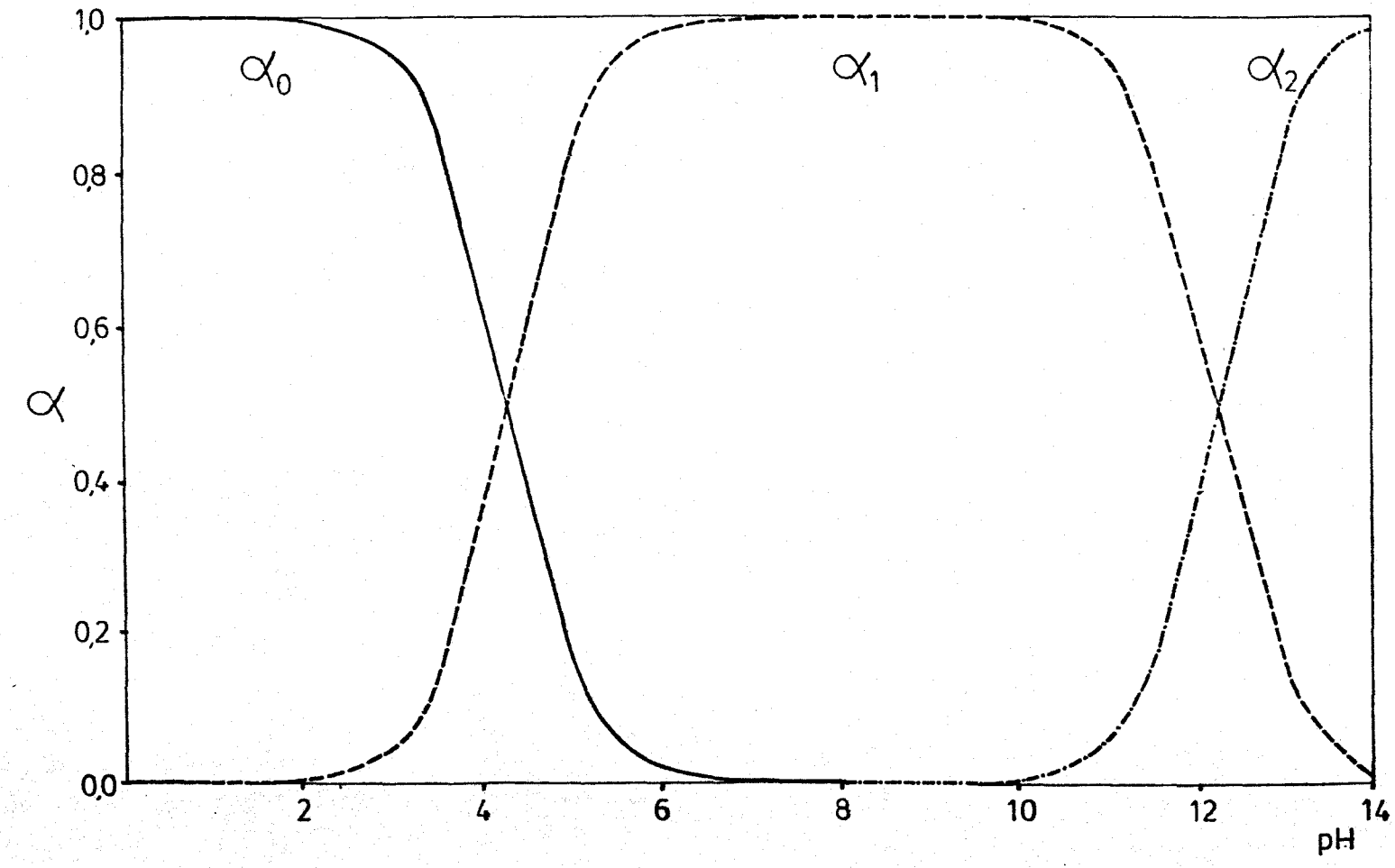


Fig.24.- Diagrama de distribución (6-Me-PANPH)

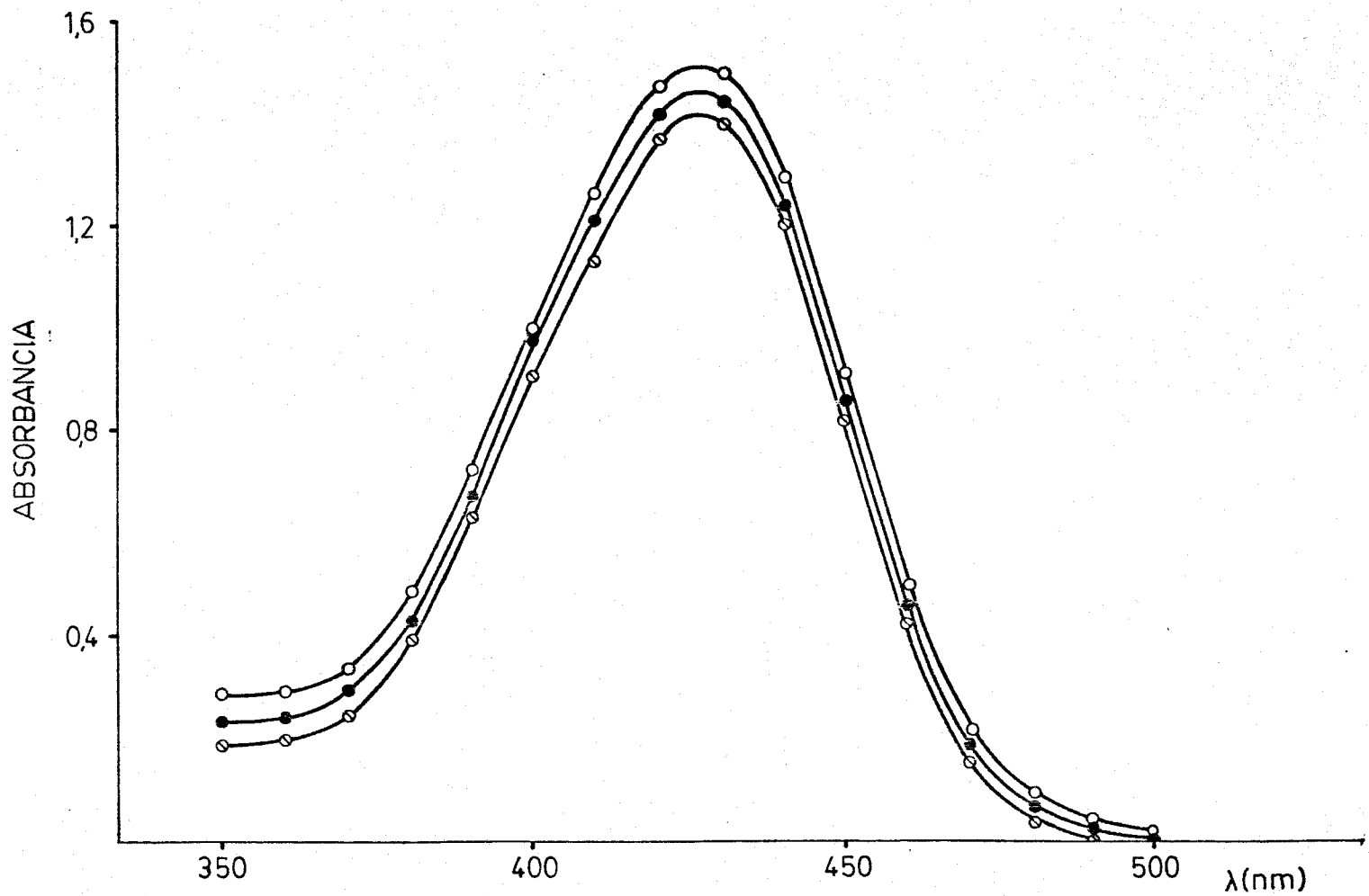


Fig.25.- Estabilidad del PANPH en medio ácido (pH<1): (•) inicio; (○) a las 5 hr.; (⊘) a las 24 hr.

y tan sólo a las 24 horas comienza a descender la absorbancia.

En cuanto al 6-Me-PANPH, en medio ácido (pH<1) se observa, de acuerdo con los espectros de absorción registrados (Figura 26), que las disoluciones se estabilizan aproximadamente a las 5 horas; a las 24 horas de preparadas, las disoluciones comienzan a desestabilizarse paulatinamente.

En medio alcalino (pH 12,50) el PANPH no es estable, y a la hora, aproximadamente, ha desaparecido el máximo de 545 nm (Figura 27); esto, por otra parte, es lógico, dado que estamos en pleno viraje. A pH = 13,00, permanece estable durante una hora, a 545 nm.

6-Me-PANPH, en medio fuertemente alcalino (pH = 13,95), se mantiene estable durante unas cuatro horas, al cabo de las cuales comienza a notarse un efecto hipocrómico a 550 nm, acompañado de un efecto hipercrómico a 420 nm (Figura 28).

Hemos hecho, también, un estudio de la estabilidad en la zona de viraje del 6-Me-PANPH. Para ello, hemos registrado periódicamente las absorbancias de disoluciones $2,0 \cdot 10^{-5}$ M de 6-Me-PANPH (Tabla XIX). Se observa que, al comienzo del viraje (pH = 10,10), las disoluciones tienen una gran estabilidad (incluso superior a 10 días); pero, conforme progresamos en la zona de viraje, las disoluciones son cada vez más inestables. En medio fuertemente alcalino (pH = 13,95), ya hemos visto cómo las disoluciones eran estables hasta cuatro horas. En definitiva, las disoluciones son más estables a los pH extremos del viraje (10,10 y 13,95), y más estable aún la forma

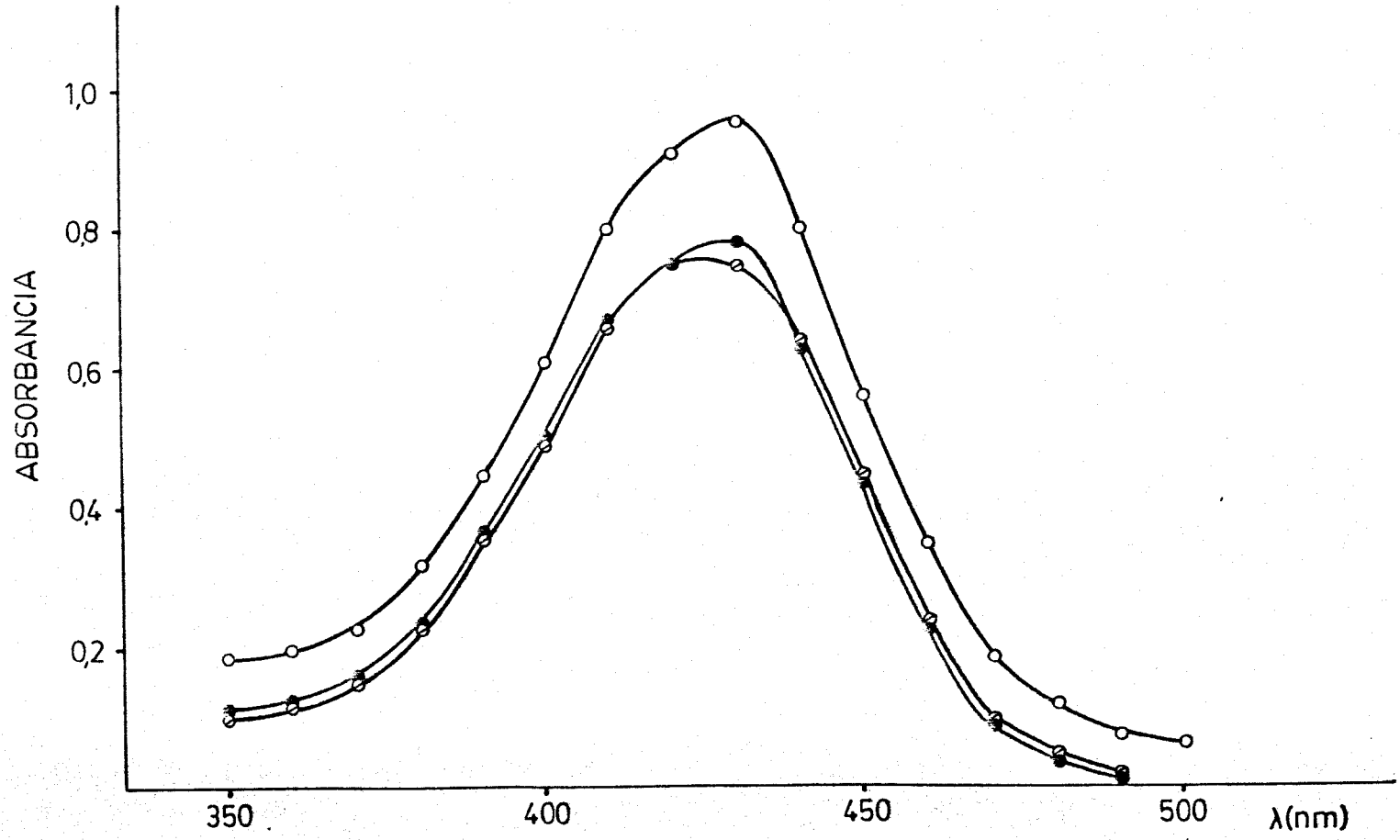


Fig.26.- Estabilidad del 6-Me-PANPH en medio ácido (pH <1): (●) inicio; (o) a las 5 hr.; (ø) a las 30 hr.

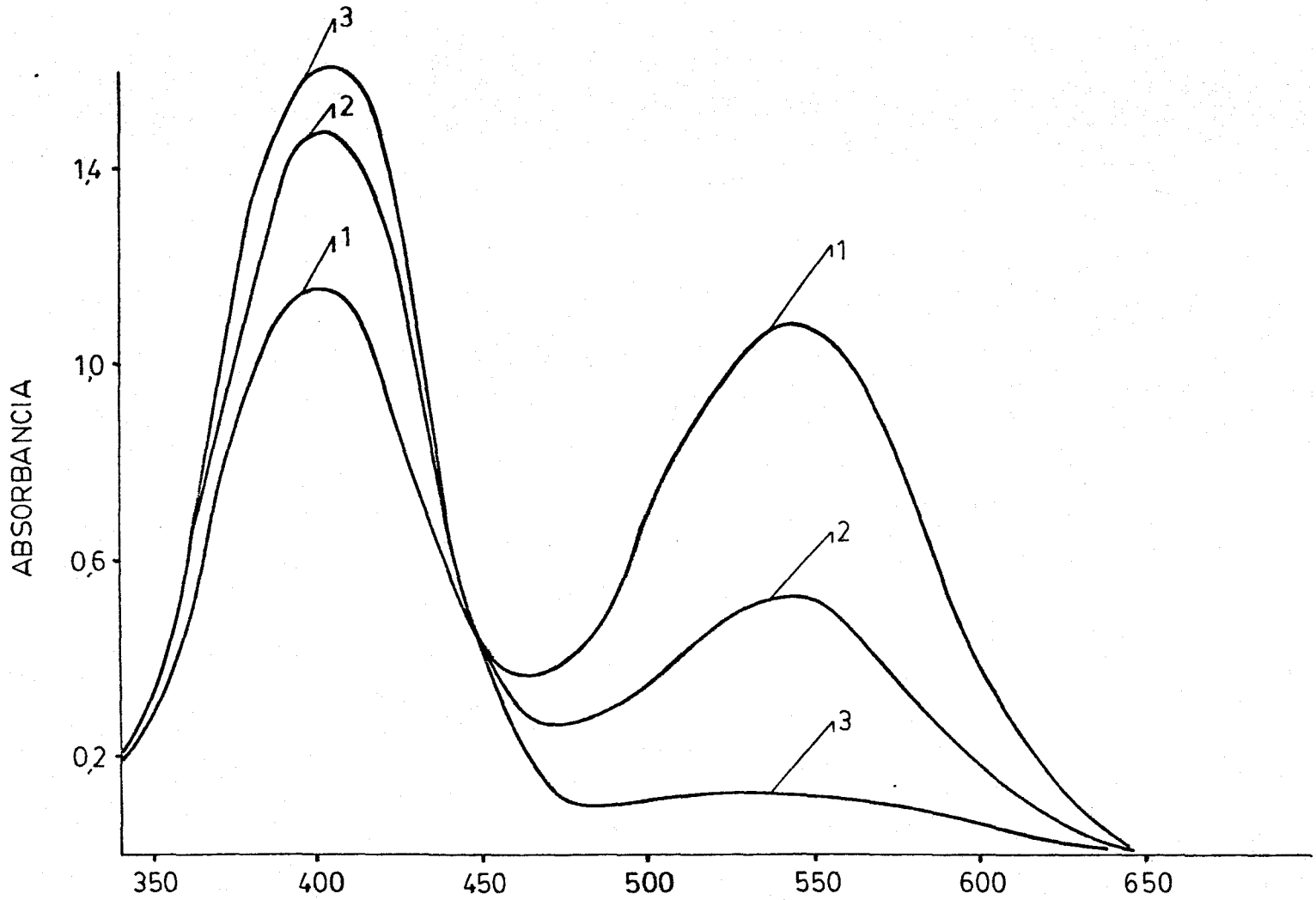


Fig.27.- Estabilidad del PANPH en medio alcalino (pH 12,50): 1.- inicio; 2.- a los 10 min.; 3.- a los 60 min.

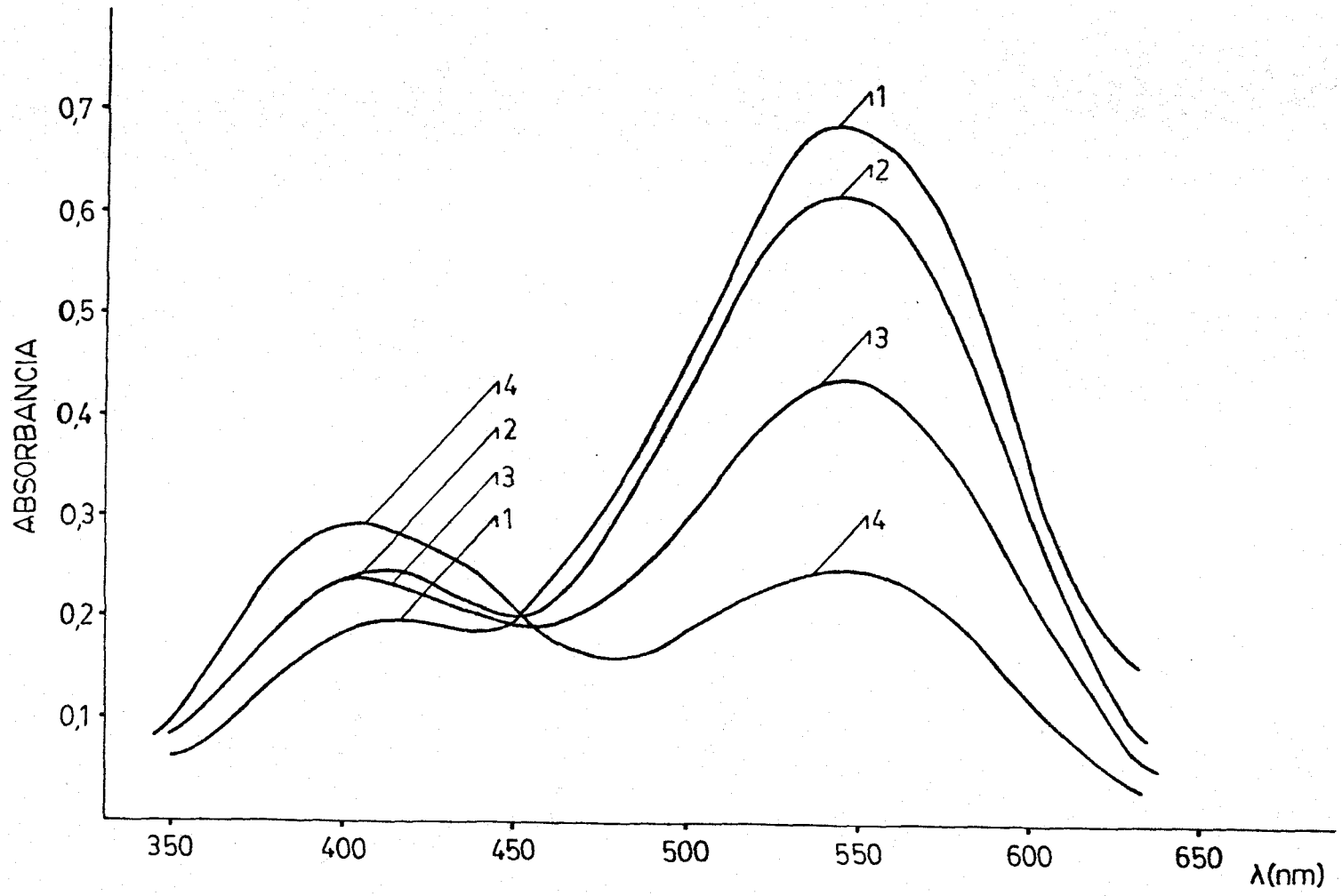


Fig.28.- Estabilidad del 6-Me-PANPH em medio alcalino (pH 13,95): 1.- inicio; 2.- a las 4 hr.; 3.- a las 6 hr.; 4.- a las 23 hr.

TABLA XIX

ESTABILIDAD EN LA ZONA DE VIRAJE DEL 6-Me-PANPH

pH		Tiempo						
		Inicial	1h	2h	3h	4h	6h	10 días
10,1	λ= 420 nm	0,650	0,670	0,680	0,690	0,700	0,700	0,660
	λ= 550 nm	0,018	0,015	0,015	0,013	0,012	0,010	0,015
10,5	λ= 420 nm	0,655	0,680	0,680	0,695	0,700	-	-
	λ= 550 nm	0,020	0,010	0,006	0,004	0,003	-	-
11,0	λ= 420 nm	0,630	0,660	0,680	0,695	0,700	-	-
	λ= 550 nm	0,060	0,040	0,028	0,022	0,019	-	-
11,7	λ= 420 nm	0,590	0,630	0,660	0,680	0,700	0,705	-
	λ= 550 nm	0,100	0,090	0,062	0,045	0,038	0,030	-
12,1	λ= 420 nm	0,490	0,550	0,610	-	-	-	-
	λ= 550 nm	0,230	0,170	0,110	-	-	-	-
12,7	λ= 420 nm	0,340	0,375	-	-	-	-	-
	λ= 550 nm	0,480	0,435	-	-	-	-	-

amarilla que la púrpura - rojiza.

I.6.2. ESTABILIDAD FRENTE A REACTIVOS OXIDANTES.

Para verificar el estudio del comportamiento de las p-nitrofenilhidrazonas frente a los agentes oxidantes y reductores, se emplea la siguiente técnica,

> TECNICA : En matraces aforados de 25 ml se añaden cantidad suficiente de p-nitrofenilhidrazonas, de manera que al diluir hasta la señal de enrase las concentraciones sean $4,0 \cdot 10^{-5}$ M de PANPH (en DMF:Agua 1:3) y $4,0 \cdot 10^{-5}$ M ó -- $2,0 \cdot 10^{-5}$ M de 6-Me-PANPH (en EtOH-Agua 2:3), disoluciones reguladoras del pH y 5,0 ml de disoluciones acuosas al 1% de agente oxidante o reductor. Se enrasa con agua destilada y se registra el espectro de absorción frente a un blanco adecuado.

En las Figuras 29 y 30 se observa claramente que el PANPH no se afecta visiblemente por la presencia de agente oxidante (agua oxigenada) a pH ácido y neutro, durante el tiempo normal en el que se va a hacer uso analítico de sus propiedades indicadoras. En medio alcalino, ya es más sensible la influencia del agente oxidante.

En las Figuras 31 y 32 se observa como el 6-Me-PANPH

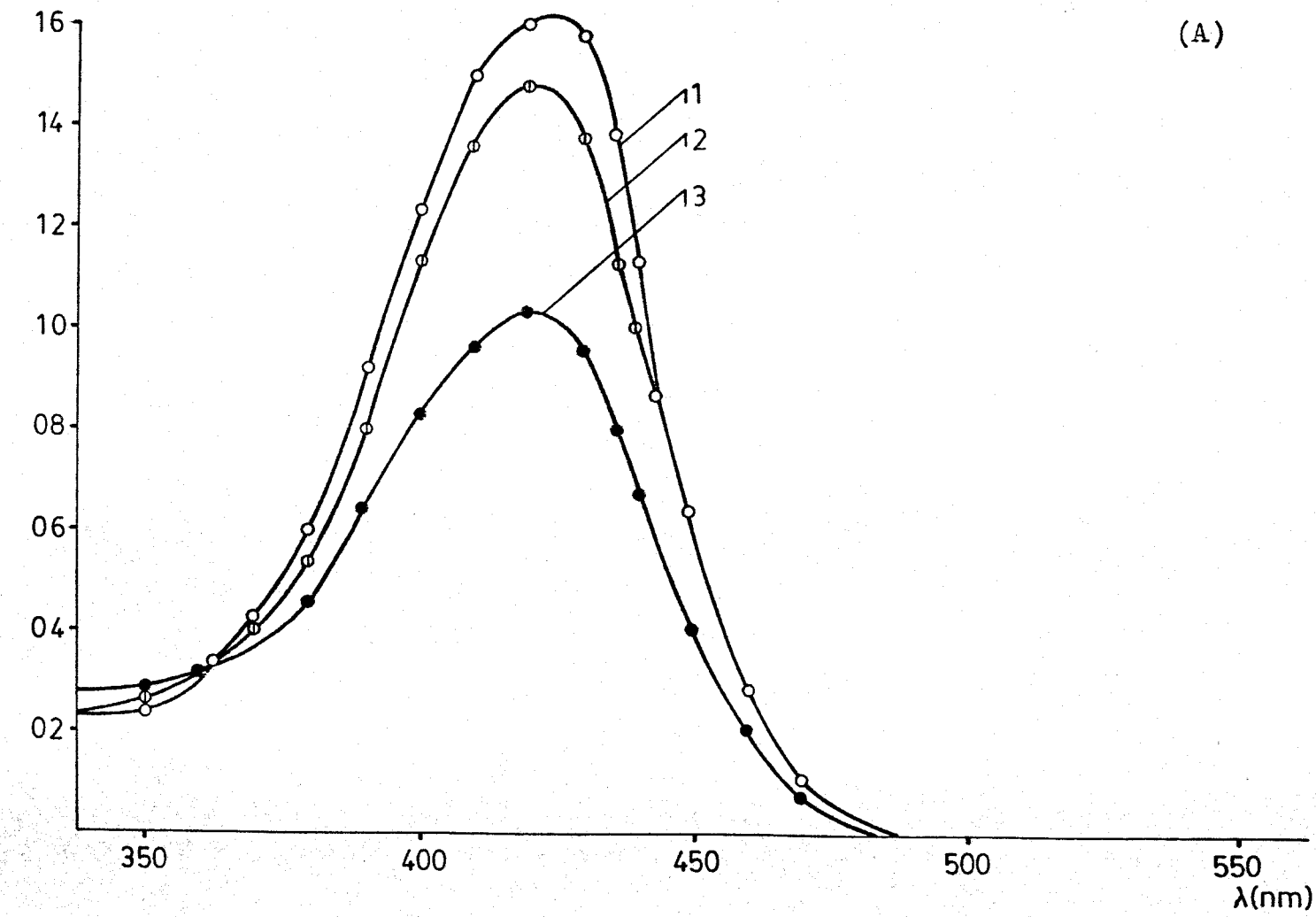


Fig.29.- (A)Comportamiento del PANPH frente a H_2O_2. Medio ácido(pH 1,5): 1.- inicio; 2.- a las 7 hr.; 3.- a las 22 hr.

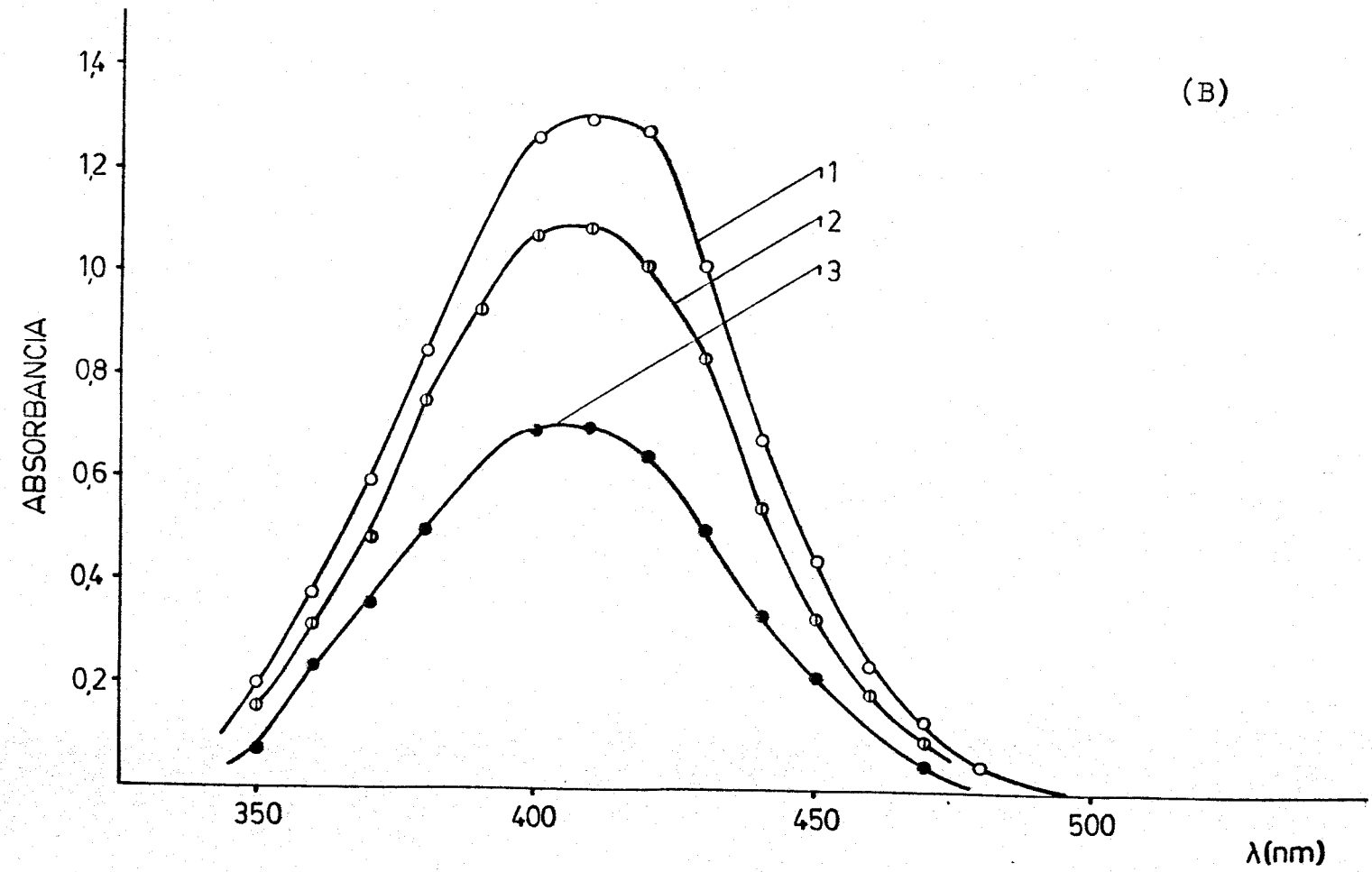


Fig.29.- (B)Comportamiento del PANPH frente a H_2O_2. Medio neutro (pH 6,5): 1.- inicio; 2.- a las 4 hr.; 3.- a las 20 hr.

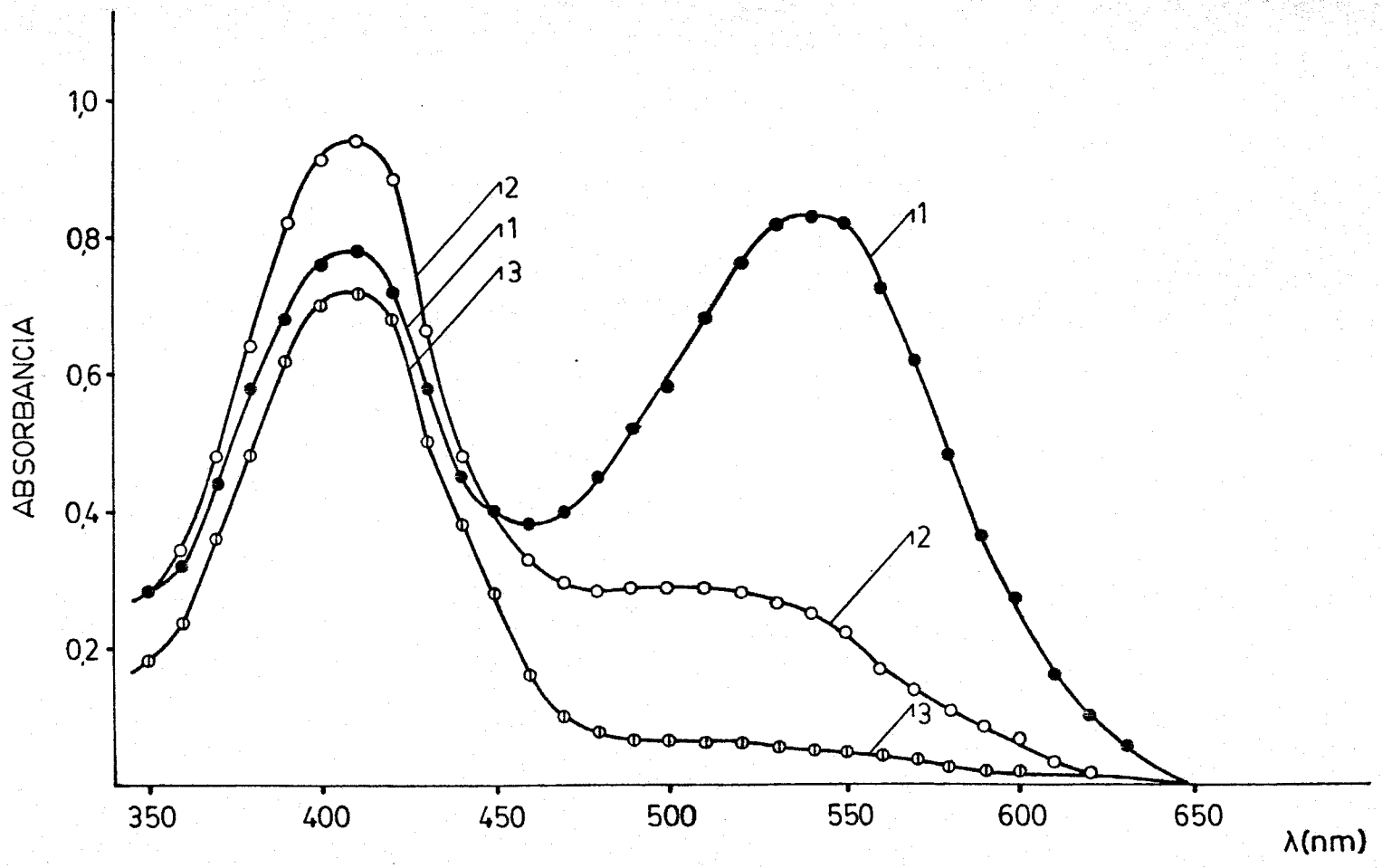


Fig.30.- Comportamiento del PANPH frente a H_2O_2. Medio alcalino (pH 12,2): 1.- inicio; 2.- a las 2 hr.; 3.- a las 17 hr.

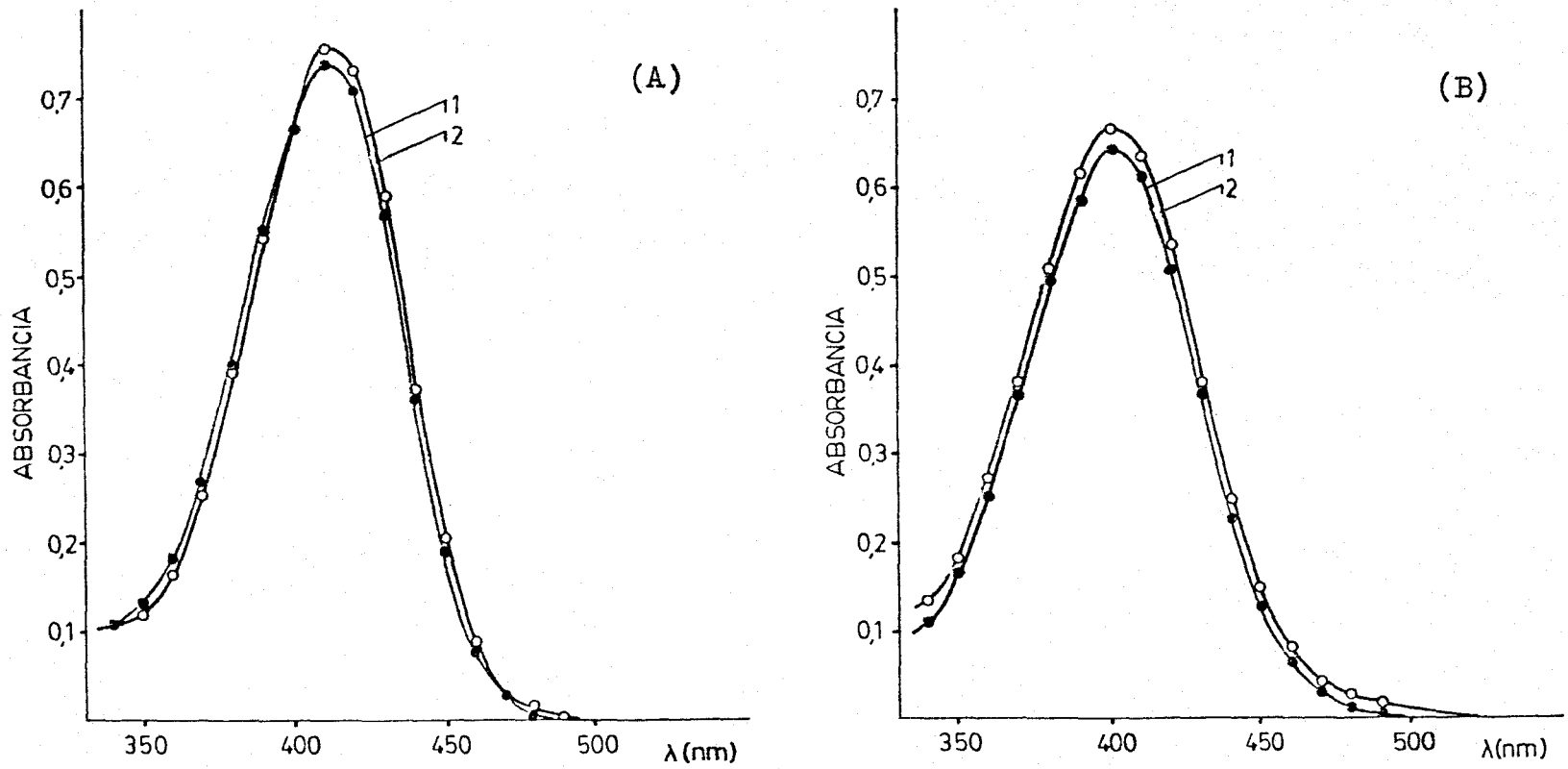


Fig.31.- Comportamiento del 6-Me-PANPH frente a H_2O_2. (A) Medio ácido (pH <1): 1.- inicio; 2.- a las 18 hr. (B) Medio neutro (pH 6,5): 1.- inicio; 2.- a las 20 hr.

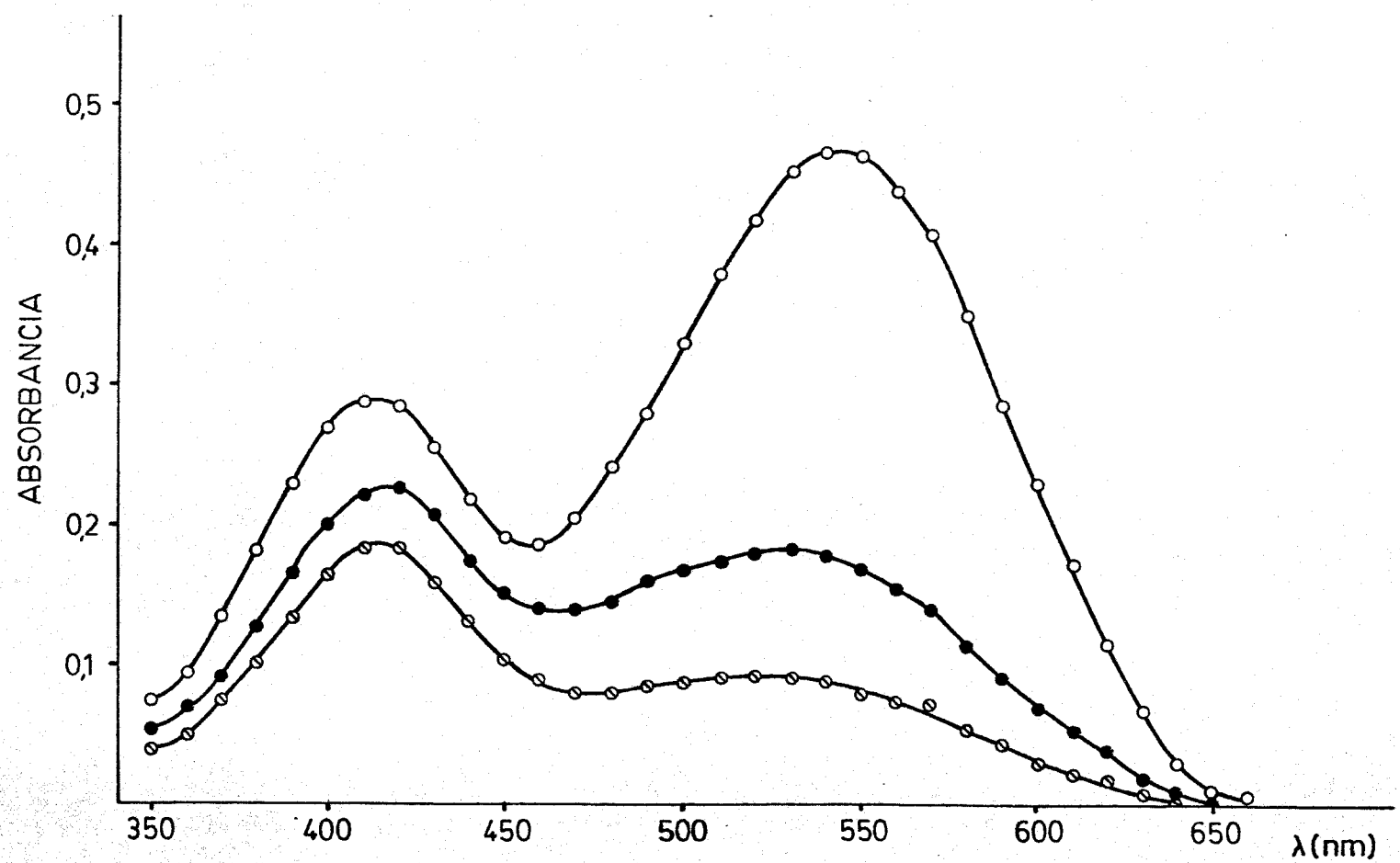


Fig.32.- Comportamiento del 6-Me-PANPH frente a H_2O_2. Medio alcalino (pH 13,6): (o) inicio; (•) a las 3 hr.; (⊘) a las 5 hr. 20 min.

es muy estable frente al agente oxidante, en medio ácido y neutro; en medio fuertemente alcalino, se observa un efecto hipocrómico notable, con el tiempo, de ambos máximos (420 nm y 550 nm).

I.6.3. ESTABILIDAD FRENTE A REACTIVOS REDUCTORES.

Utilizando la técnica ya descrita en el epígrafe anterior, procedimos a ensayar el efecto del agente reductor (ácido ascórbico).

En las Figuras 33 y 34 se observa que el PANPH no se afecta prácticamente por la presencia de agente reductor, a pH ácido y neutro; en medio alcalino, el efecto del reductor se concreta en la desaparición de la forma quinoide y su conversión en la forma neutra, hidracínica, que llega prácticamente a estabilizarse.

En las Figuras 35 y 36 se observa cómo el efecto del reductor sobre el 6-Me-PANPH no es sensible, en medio ácido y neutro; en medio fuertemente alcalino, se produce un efecto hipocrómico a -- 550 nm del 9% a las 6 horas, y del 27% a las 24 horas, que se acompaña también de un efecto hipocrómico a 420 nm, que pasa a ser hipsocrómico, hacia 390 nm, a las 24 horas.

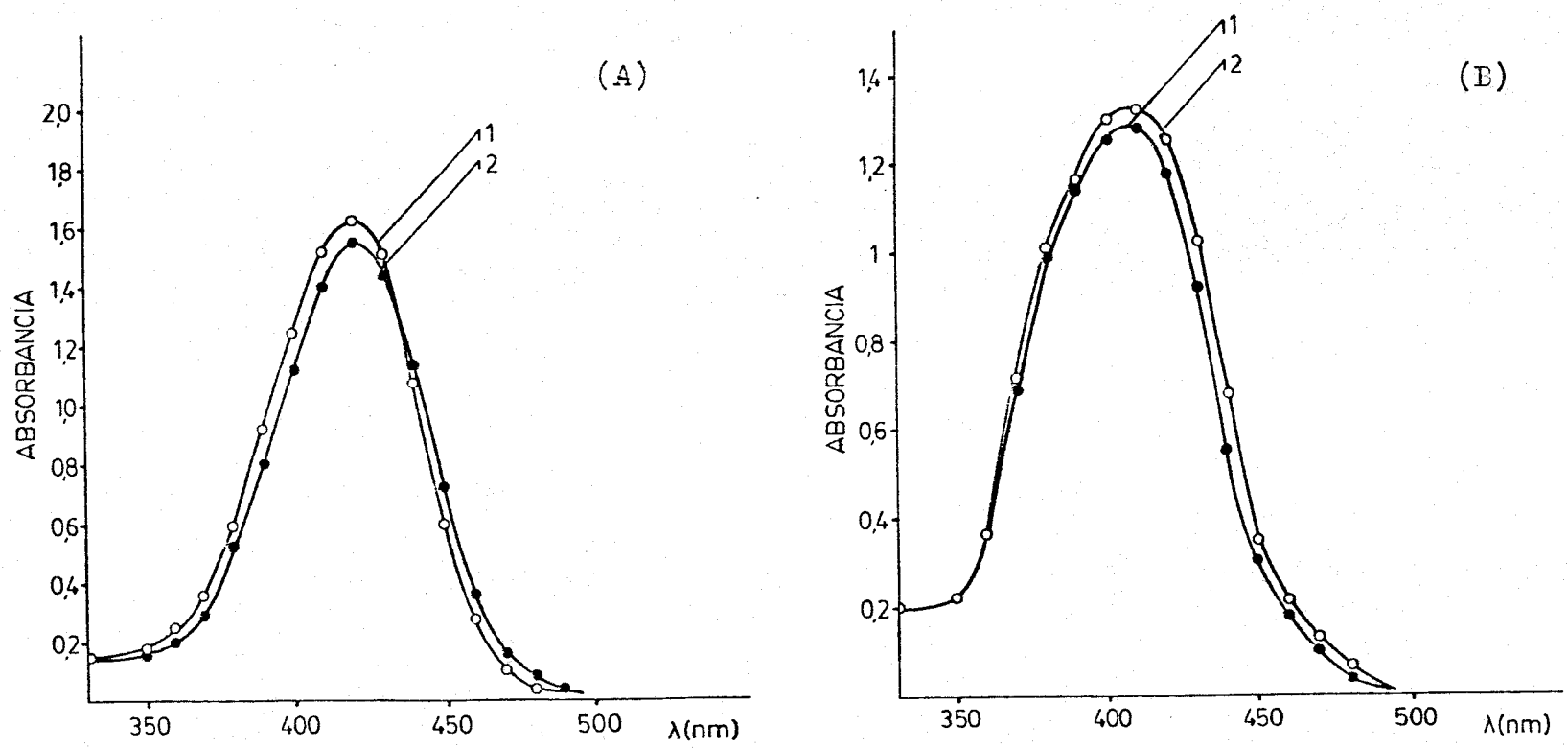


Fig.33.- Comportamiento del PANPH frente a ácido ascórbico. (A) Medio ácido (pH 1,7): 1.- inicio; 2.- a las 18 hr. (B) Medio neutro (pH 7,5): 1.- inicio; 2.- a las 18 hr.

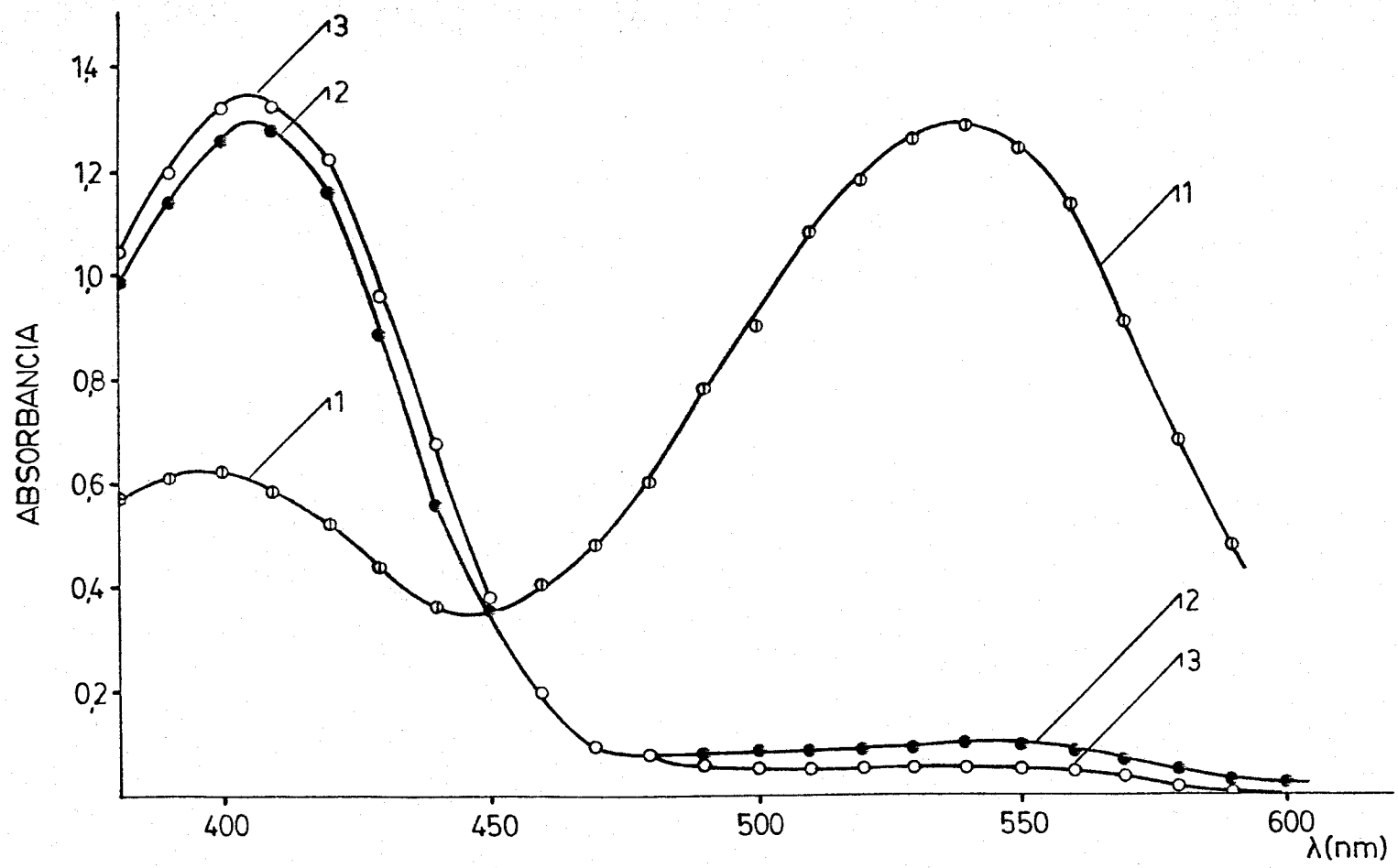


Fig.34.- Comportamiento del PANPH frente a ácido ascórbico. Medio alcalino (pH 12,7): 1.- inicio; 2.- a las 2 hr.; 3.- a las 17 hr.

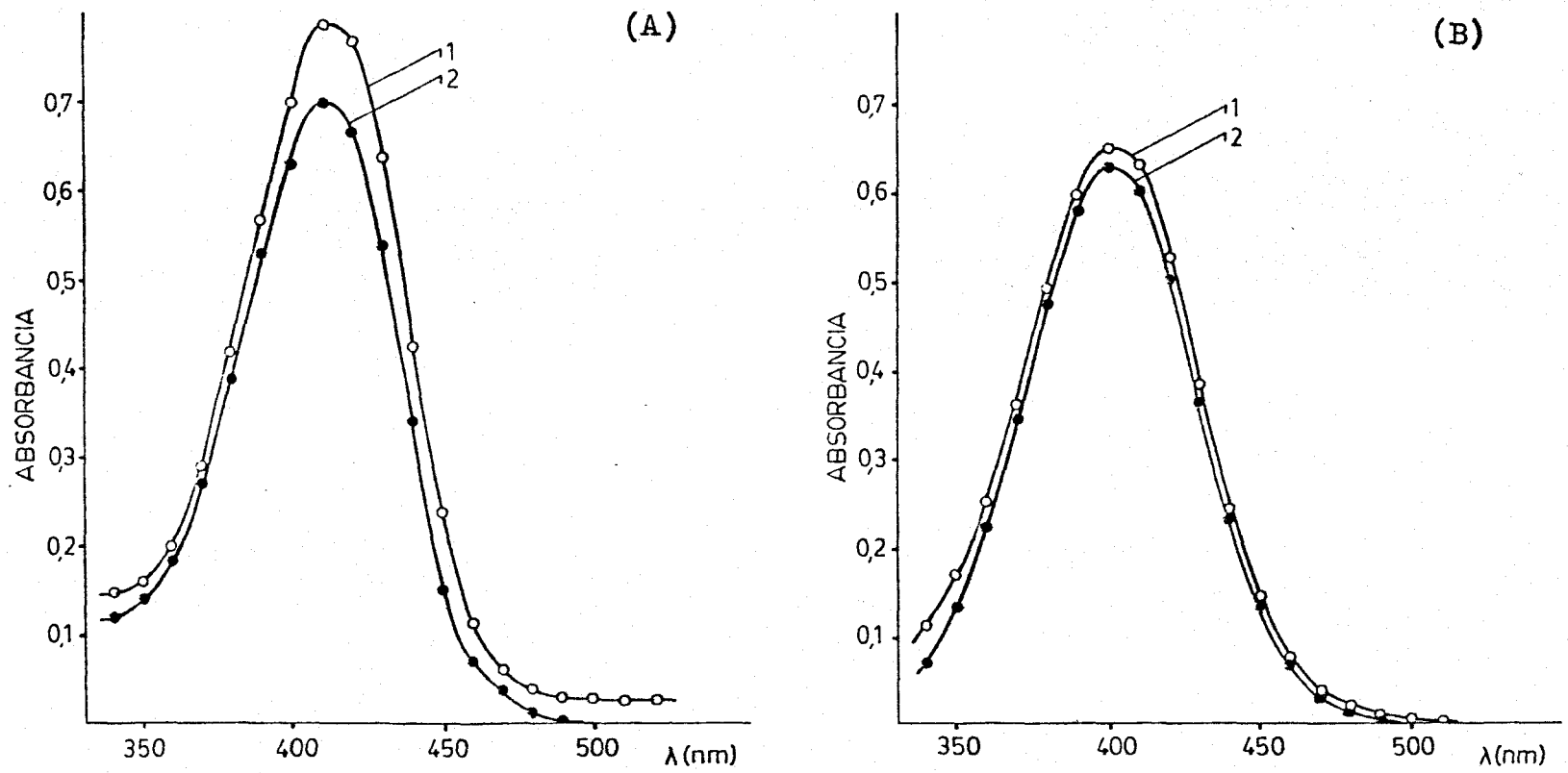


Fig.35.- Comportamiento del 6-Me-PANPH frente a ácido ascórbico. (A) Medio ácido (pH 1): 1.- a las 5 hr.; 2.- inicio y a las 20 hr.. (B) Medio neutro (pH 6,5): 1.- a las 7 hr.; 2.- inicio y a las 23 hr.

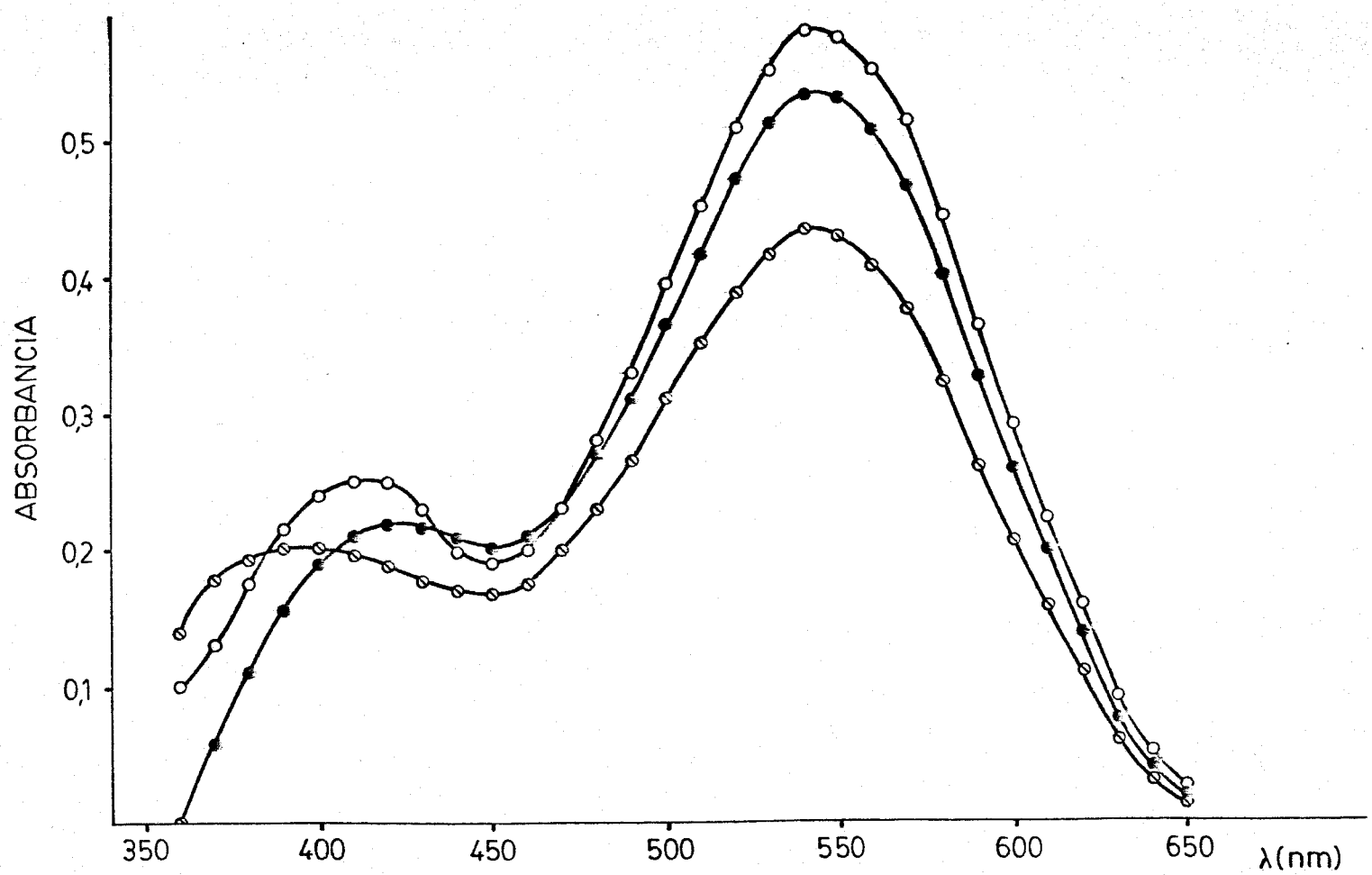


Fig.36.- Comportamiento del 6-Me-PANPH frente a ácido ascórbico. Medio alcalino (pH 13,8): (o) inicio; (●) a las 6 hr. (⊘) a las 24 hr.

C A P I T U L O I I

ESTUDIO CROMATICO DE LAS 4-NITROFENILHIDRA-ZONAS DEL PIRIDIN-2-ALDEHIDO (PANPH) Y DEL 6-METIL-PIRIDIN-2-ALDEHIDO (6-Me-PANPH)

Las tres características fundamentales del color, luminosidad, longitud de onda dominante y pureza se determinan a partir de las coordenadas C.I.E. (14). Por lo tanto, debemos proceder previamente al cálculo de las coordenadas de cromaticidad.

II.1. COORDENADAS DE CROMATICIDAD.

Trazamos el espectro U.V.-Visible de las p-nitrofenilhidrazonas a los dos pH extremos de la transición de los indicadores. A partir de estos espectros, consignamos los valores de absorbancias cada 10 nm, entre 380 y 770 nm (Tablas XX y XXI), tanto de la forma "ácida" (que vamos a llamar desde ahora HIn) como de la forma "básica" (que vamos a llamar desde ahora In^-). A partir de la relación

$$pH = pK' + \log \frac{\alpha}{1 - \alpha} \qquad (1)$$

donde $\alpha = \dfrac{|In^-|}{|In^-| + |HIn|}$, calculamos los valores del grado de disociación (α). Entonces,

$$\varepsilon_{HIn} = \frac{A_{HIn}}{c \cdot (1 - \alpha)} \qquad \varepsilon_{In} = \frac{A_{In^-}}{c \cdot \alpha} \qquad (2)$$

donde

$$c_{PANPH} = 4{,}0 \cdot 10^{-5}\ M = 9{,}68 \cdot 10^{-4}\ g/100ml$$

TABLA XX

DATOS ESPECTRALES PARA LAS FORMAS EXTREMAS DEL INDICADOR PANPHI

	HIn (pH 10,2)			In^- (pH 14,0)	
λ(nm)	A_{HIn}	ε_{HIn}	λ(nm)	A_{In^-}	ε_{In^-}
380	1,053	1092,324	380	0,158	169,710
390	1,307	1355,809	390	0,156	167,562
400	1,440	1493,776	400	0,146	156,821
410	1,427	1480,290	410	0,147	157,895
420	1,267	1314,315	420	0,160	171,858
430	0,933	967,842	430	0,210	225,564
440	0,580	601,660	440	0,270	290,011
450	0,387	401,452	450	0,360	386,681
460	0,180	186,722	460	0,480	515,575
470	0,107	110,996	470	0,620	665,951
480	0,067	69,502	480	0,815	875,403
490	0,040	41,494	490	1,010	1084,855
500	0,027	28,008	500	1,215	1305,048
510	0,013	13,485	510	1,400	1503,759
520	0,000	0,000	520	1,540	1654,135
530	0,013	13,485	530	1,610	1729,323
540	0,013	13,485	540	1,620	1740,064
550	0,013	13,485	550	1,580	1697,100
560	0,000	0,000	560	1,420	1525,242
570	0,000	0,000	570	1,180	1267,454

TABLA XX (Continuación)

HIn (pH 10,2)			In^- (pH 14,0)		
λ(nm)	A_{HIn}	ε_{HIn}	λ(nm)	A_{In^-}	ε_{In^-}
580	0,000	0,000	580	0,940	1009,667
590	0,000	0,000	590	0,670	719,656
600	0,000	0,000	600	0,470	504,833
610	0,000	0,000	610	0,310	332,975
620	0,000	0,000	620	0,190	204,082
630	0,000	0,000	630	0,110	118,152
640	0,000	0,000	640	0,050	53,706
650	0,000	0,000	650	0,020	21,482
660	0,000	0,000	660	0,000	0,000
670	0,000	0,000	670	0,000	0,000
680	0,000	0,000	680	0,000	0,000
690	0,000	0,000	690	0,000	0,000
700	0,000	0,000	700	0,000	0,000
710	0,000	0,000	710	0,000	0,000
720	0,000	0,000	720	0,000	0,000
730	0,000	0,000	730	0,000	0,000
740	0,000	0,000	740	0,000	0,000
750	0,000	0,000	750	0,000	0,000
760	0,000	0,000	760	0,000	0,000
770	0,000	0,000	770	0,000	0,000

TABLA XXI

DATOS ESPECTRALES PARA LAS FORMAS EXTREMAS DEL INDICADOR 6-Me-PANPH

HIn (pH 10,2)			In^- (pH 13,0)		
λ(nm)	A_{HIn}	ε_{HIn}	λ(nm)	A_{In^-}	ε_{In^-}
380	0,490	483,712	380	0,128	142,694
390	0,630	621,915	390	0,132	147,157
400	0,725	715,696	400	0,133	148,272
410	0,750	740,375	410	0,137	152,731
420	0,695	686,081	420	0,145	161,650
430	0,560	552,813	430	0,160	178,372
440	0,320	315,893	440	0,190	211,817
450	0,225	222,112	450	0,230	256,410
460	0,130	128,332	460	0,290	323,300
470	0,070	69,102	470	0,370	412,486
480	0,040	39,487	480	0,470	523,969
490	0,020	19,743	490	0,580	646,600
500	0,015	14,807	500	0,680	758,082
510	0,010	9,872	510	0,775	863,991
520	0,008	7,897	520	0,850	947,603
530	0,005	4,936	530	0,908	1012,263
540	0,003	2,961	540	0,918	1023,411
550	0,000	0,000	550	0,892	994,426
560	0,000	0,000	560	0,837	933,110
570	0,000	0,000	570	0,747	832,776

TABLA XXI (Continuación)

HIn (pH 10,2)			In^- (pH 13,0)		
λ(nm)	A_{HIn}	ε_{HIn}	λ(nm)	A_{In^-}	ε_{In^-}
580	0,000	0,000	580	0,600	668,896
590	0,000	0,000	590	0,460	512,820
600	0,000	0,000	600	0,335	373,467
610	0,000	0,000	610	0,230	256,410
620	0,000	0,000	620	0,130	144,927
630	0,000	0,000	630	0,065	72,464
640	0,000	0,000	640	0,025	27,871
650	0,000	0,000	650	0,007	7,804
660	0,000	0,000	660	0,000	0,000
670	0,000	0,000	670	0,000	0,000
680	0,000	0,000	680	0,000	0,000
690	0,000	0,000	690	0,000	0,000
700	0,000	0,000	700	0,000	0,000
710	0,000	0,000	710	0,000	0,000
720	0,000	0,000	720	0,000	0,000
730	0,000	0,000	730	0,000	0,000
740	0,000	0,000	740	0,000	0,000
750	0,000	0,000	750	0,000	0,000
760	0,000	0,000	760	0,000	0,000
770	0,000	0,000	770	0,000	0,000

$$c_{6\text{-Me-PANPH}} = 4{,}0\cdot10^{-5}\ M = 1{,}024\cdot10^{-3}\ g/100ml$$

Para $pH = 10{,}2$, $\alpha_{PANPH} = 0{,}004$

$pH = 14{,}0$, $\alpha_{PANPH} = 0{,}962$

Para $pH = 10{,}2$, $\alpha_{6\text{-Me-PANPH}} = 0{,}011$

$pH = 13{,}0$, $\alpha_{6\text{-Me-PANPH}} = 0{,}876$

Con todos estos datos, se determinan las absortividades ε_{HIn}, ε_{In^-} entre 380 y 770 nm (Tablas XX y XXI). Una vez calculados los coeficientes ε (ml g^{-1} cm^{-1}), se procede a calcular los grados de disociación, α, en las zonas de viraje (Tablas XXII y XXIII). Los valores de absorbancia a estos pH intermedios se obtienen de

$$A = A_{HIn} + A_{In^-} = \alpha\cdot c\ (\varepsilon_{In^-} - \varepsilon_{HIn}) + c\cdot\varepsilon_{HIn} \qquad (3)$$

Una vez que tenemos todos los valores de absorbancias computados, los pasamos a transmitancias. Aplicando el método de la C.I.E. (32), multiplicamos (para un iluminante estándar, fuente C) los valores de transmitancias por los flujos luminosos

$$\bar{x}\,P\ ,\ \bar{y}\,P\ ,\ \bar{z}\,P \qquad (4)$$

donde P = flujo radiante. Dado que estos productos se usan frecuentemente, se ofrecen Tablas (33) para aplicación del método de las ordenadas seleccionadas de evaluación de las integrales. Nos queda, en definitiva :

TABLA XXII

GRADO DE DISOCIACION Y COORDENADAS DE CROMATICIDAD

DEL INDICADOR PANPH

pH	α	$\bar{x}$	$\bar{y}$
10,2	0,004	0,35697	0,40010
11,0	0,024	0,35905	0,39411
11,5	0,073	0,36415	0,37898
12,0	0,201	0,37582	0,34075
12,5	0,443	0,38973	0,27612
13,0	0,715	0,38915	0,21627
13,5	0,888	0,37897	0,18419
14,0	0,962	0,37269	0,17167

TABLA XXIII

GRADO DE DISOCIACION Y COORDENADAS DE CROMATICIDAD

DEL INDICADOR 6-Me-PANPH

pH	α	$\bar{x}$	$\bar{y}$
10,2	0,011	0,34240	0,37422
11,0	0,066	0,34341	0,36153
11,5	0,183	0,34781	0,33815
12,0	0,414	0,35262	0,29174
12,5	0,691	0,34474	0,24441
13,0	0,876	0,34967	0,21116

$$X = \frac{\sum T\,\bar{x}\,P}{10^5} \quad ; \quad Y = \frac{\sum T\,\bar{y}\,P}{10^5} \quad ; \quad Z = \frac{\sum T\,\bar{z}\,P}{10^5} \qquad (5)$$

Las coordenadas de cromaticidad son:

$$\bar{x} = \frac{X}{X + Y + Z} \qquad \bar{y} = \frac{Y}{X + Y + Z} \qquad (6)$$

En las Tablas XXIV y XXV se ofrecen la forma de calcular las coordenadas de cromaticidad, para un pH dado. Con este modelo, se construirían Tablas similares para los demás pH del viraje. En las Figuras 37 y 38 se representan los diagramas de cromaticidad correspondientes. Trazando rectas desde el punto G (0,31010, 0,31630) que pasen por cada uno de los puntos del color, deducimos las longitudes de onda dominantes, que son los puntos en que estas rectas cortan a la periferia, a lo largo del viraje. La relación de distancias entre el punto G y los puntos del color y el punto G y la periferia, multiplicada por 100, nos da la pureza (%) de cada uno de los colores en la transición. Puesto que la luminosidad (Y) de cada indicador es tanto mayor cuanto más bajo sea el valor de α, ofrecemos la luminosidad como valor relativo, asignándosele arbitrariamente el valor 10,000 para α cercano a cero, y dándole valores proporcionales a los demás pH. Todos estos datos aparecen en las Tablas XXVI y XXVII.

II.2. CROMATICIDAD Y LUMINOSIDAD EN FUNCION DEL GRADO DE DISOCIACION.

La luminosidad relativa varía en función de la variación del grado de disociación a través del viraje. En las Figuras 39

TABLA XXIV

DISTRIBUCION ESPECTRAL DE LOS FLUJOS LUMINOSOS

PARA EL PANPH (pH = 11,0)

λ(nm)	A	T	$\bar{x}$ P	$\bar{y}$ P	$\bar{z}$ P
380	1,036	0,092	0,368	0,000	1,840
390	1,284	0,052	0,968	0,000	4,628
400	1,415	0,038	3,230	0,076	15,352
410	1,402	0,040	13,160	0,360	62,800
420	1,245	0,057	70,566	2,109	339,093
430	0,920	0,120	359,640	14,640	1755,360
440	0,575	0,266	1057,350	69,692	5303,508
450	0,389	0,408	1597,320	180,744	8420,304
460	0,189	0,647	2175,214	449,018	12486,453
470	0,120	0,759	1724,448	803,022	11363,748
480	0,086	0,820	911,840	1326,760	7758,020
490	0,064	0,863	313,269	2034,954	4551,462
500	0,057	0,877	45,604	2982,677	2511,728
510	0,048	0,895	79,655	4325,535	1360,400
520	0,038	0,916	527,616	5919,192	652,192
530	0,053	0,885	1347,855	7021,590	343,380
540	0,053	0,885	2464,725	8096,865	172,575
550	0,052	0,887	3798,134	8720,984	76,282
560	0,035	0,923	5427,240	9083,243	35,997
570	0,029	0,935	6846,070	8552,445	18,700

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
FACULTAD DE FARMACIA
BIBLIOTECA

TABLA XXIV (Continuación)

λ(nm)	A	T	$\bar{x}$ P	$\bar{y}$ P	$\bar{z}$ P
580	0,023	0,948	7979,316	7576,416	15,168
590	0,017	0,962	8642,608	6375,174	9,620
600	0,012	0,973	8707,377	5172,468	6,811
610	0,008	0,982	8175,150	4100,832	1,964
620	0,005	0,988	6985,160	3115,164	1,976
630	0,003	0,993	5271,837	2174,670	0,000
640	0,001	0,998	3685,614	1440,114	0,000
650	0,001	0,998	2346,651	885,114	0,000
660	0,000	1,000	1361,000	504,000	0,000
670	0,000	1,000	708,000	259,000	0,000
680	0,000	1,000	369,000	134,000	0,000
690	0,000	1,000	171,000	62,000	0,000
700	0,000	1,000	82,000	29,000	0,000
710	0,000	1,000	39,000	14,000	0,000
720	0,000	1,000	19,000	6,000	0,000
730	0,000	1,000	8,000	3,000	0,000
740	0,000	1,000	4,000	2,000	0,000
750	0,000	1,000	2,000	1,000	0,000
760	0,000	1,000	1,000	1,000	0,000
770	0,000	1,000	1,000	0,000	0,000

X = 0,83305 Y = 0,91439 Z = 0,57269

$\bar{x}$ = 0,35905 $\bar{y}$ = 0,39411

TABLA XXV

DISTRIBUCION ESPECTRAL DE LOS FLUJOS LUMINOSOS

PARA EL 6-Me-PANPH (pH = 11,0)

λ(nm)	A	T	$\bar{x}$ P	$\bar{y}$ P	$\bar{z}$ P
380	0,472	0,337	1,348	0,000	6,740
390	0,605	0,248	4,712	0,000	22,072
400	0,694	0,202	17,170	0,404	81,608
410	0,718	0,191	62,839	1,719	299,870
420	0,666	0,216	267,408	7,992	1284,984
430	0,540	0,288	863,136	35,136	4212,864
440	0,316	0,483	1919,925	126,546	9630,054
450	0,229	0,590	2309,850	261,370	12176,420
460	0,144	0,718	2413,916	498,292	13856,682
470	0,094	0,805	1828,960	851,690	12052,460
480	0,073	0,845	939,640	1367,210	7994,545
490	0,063	0,865	313,995	2039,670	4562,010
500	0,065	0,861	44,772	2928,261	2465,904
510	0,068	0,855	76,095	4132,215	1299,600
520	0,072	0,847	487,872	5473,314	603,064
530	0,073	0,845	1286,935	6704,230	327,860
540	0,072	0,847	2358,895	7749,203	165,165
550	0,068	0,855	3661,110	8406,360	73,530
560	0,063	0,865	5086,200	8512,465	33,735
570	0,057	0,877	6421,394	8021,919	17,540

TABLA XXV (Continuación)

λ(nm)	A	T	$\bar{x}$ P	$\bar{y}$ P	$\bar{z}$ P
580	0,045	0,902	7592,134	7208,784	14,432
590	0,035	0,923	8292,232	6116,721	9,230
600	0,025	0,944	8447,856	5018,304	6,608
610	0,017	0,962	8008,650	4017,312	1,924
620	0,010	0,977	6907,390	3080,481	1,954
630	0,005	0,988	5245,292	2163,720	0,000
640	0,002	0,995	3674,535	1435,785	0,000
650	0,001	0,998	2346,651	885,114	0,000
660	0,000	1,000	1361,000	504,000	0,000
670	0,000	1,000	708,000	259,000	0,000
680	0,000	1,000	369,000	134,000	0,000
690	0,000	1,000	171,000	62,000	0,000
700	0,000	1,000	82,000	29,000	0,000
710	0,000	1,000	39,000	14,000	0,000
720	0,000	1,000	19,000	6,000	0,000
730	0,000	1,000	8,000	3,000	0,000
740	0,000	1,000	4,000	2,000	0,000
750	0,000	1,000	2,000	1,000	0,000
760	0,000	1,000	1,000	1,000	0,000
770	0,000	1,000	1,000	0,000	0,000

X = 0,83646 Y = 0,88059 Z = 0,71868

$\bar{x}$ = 0,34341 $\bar{y}$ = 0,36153

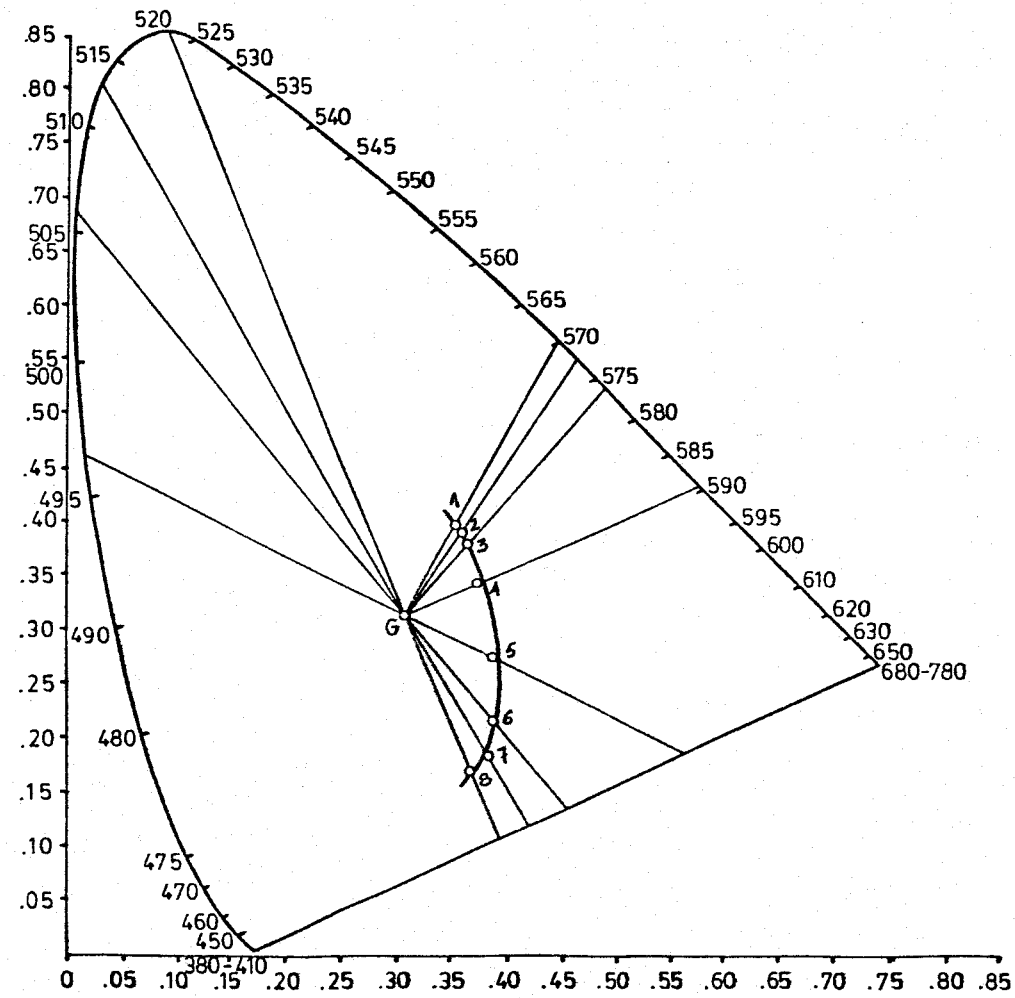


Fig.37.- Diagrama de cromaticidad del PANPH. Coordenadas de cromaticidad para los pH de transición: 1.- pH 10,2; 2.- pH 11,0; 3.- pH 11,5; 4.- pH 12,0; 5.- pH 12,5; 6.- pH 13,0; 7.- pH 13,5; 8.- pH 14,0.

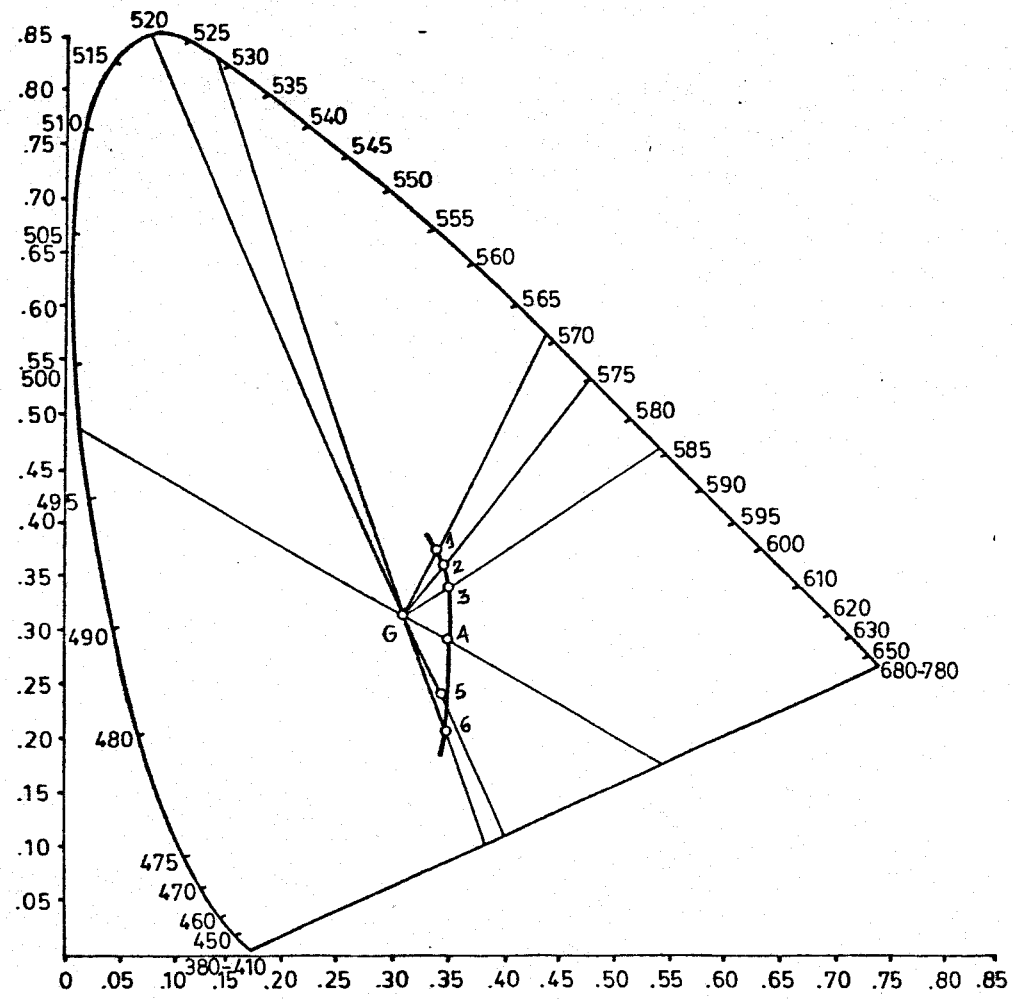


Fig.38.- Diagrama de cromaticidad del 6-Me-PANPH. Coordenadas de cromaticidad para los pH de transición: 1.- pH 10,2; 2.- pH 11,0 ; 3.- pH 11,5; 4.- pH 12,0; 5.- pH 12,5; 6.- pH 13,0.

TABLA XXVI

CARACTERISTICAS CROMATICAS DEL PANPH

pH	λ dominante (nm)	Pureza (%)	Y	Luminosidad relativa
10,2	570	32,76	0,96277	10,000
11,0	572	33,33	0,91439	9,497
11,5	576	30,91	0,80684	8,380
12,0	589	23,73	0,59205	6,149
12,5	497	31,58	0,35642	3,702
13,0	506	56,52	0,22716	2,359
13,5	513	66,67	0,18120	1,882
14,0	522	71,11	0,16672	1,732

TABLA XXVII

CARACTERISTICAS CROMATICAS DEL 6-Me-PANPH

pH	λ dominante (nm)	Pureza (%)	Y	Luminosidad relativa
10,2	569	22,41	0,96654	10,000
11,0	575	21,82	0,88059	9,111
11,5	584	16,36	0,72788	7,531
12,0	498	16,36	0,51067	5,283
12,5	520	35,55	0,34951	3,616
13,0	528	51,11	0,27967	2,893

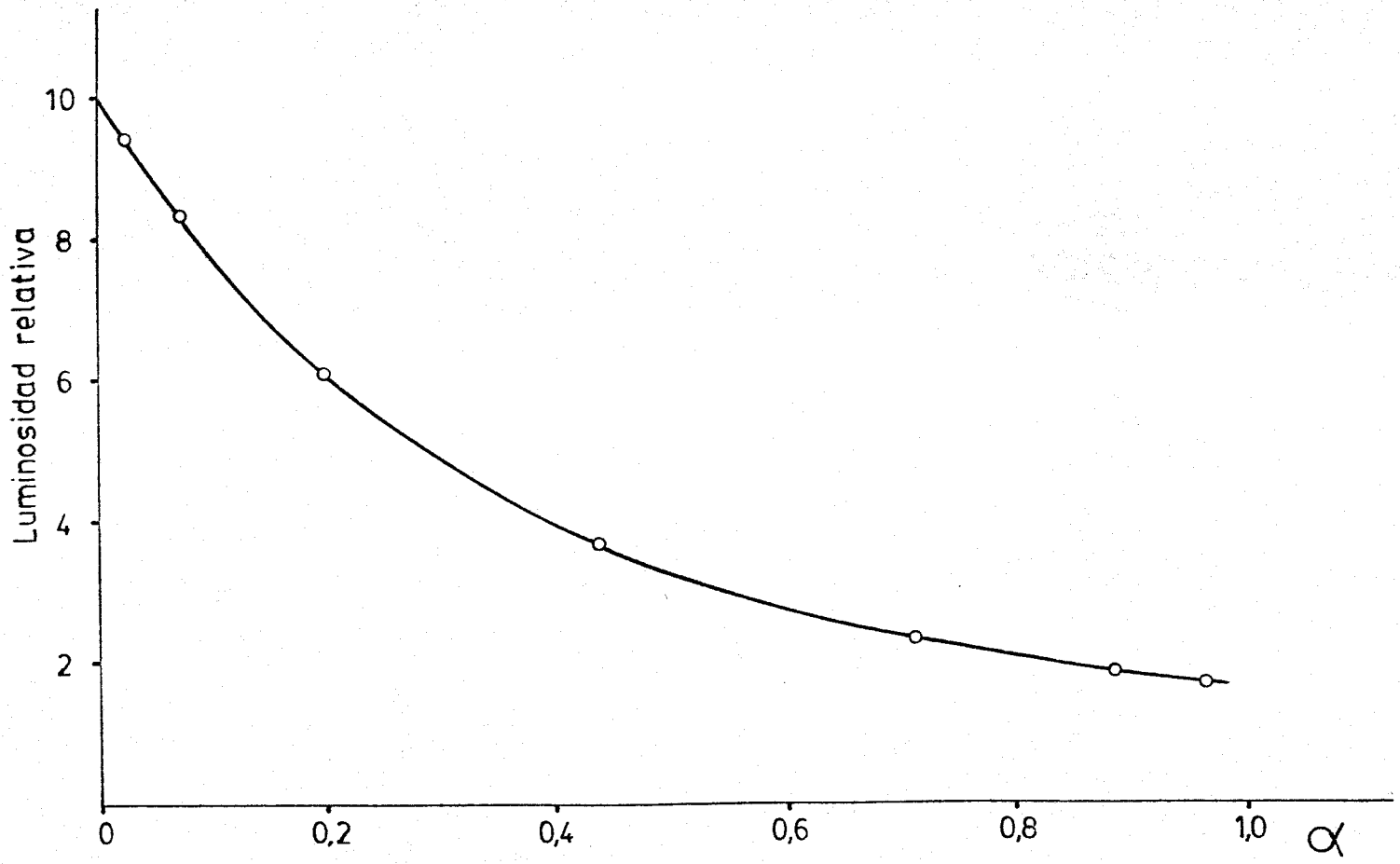


Fig.39.- Luminosidad relativa en función de α (PANPH).

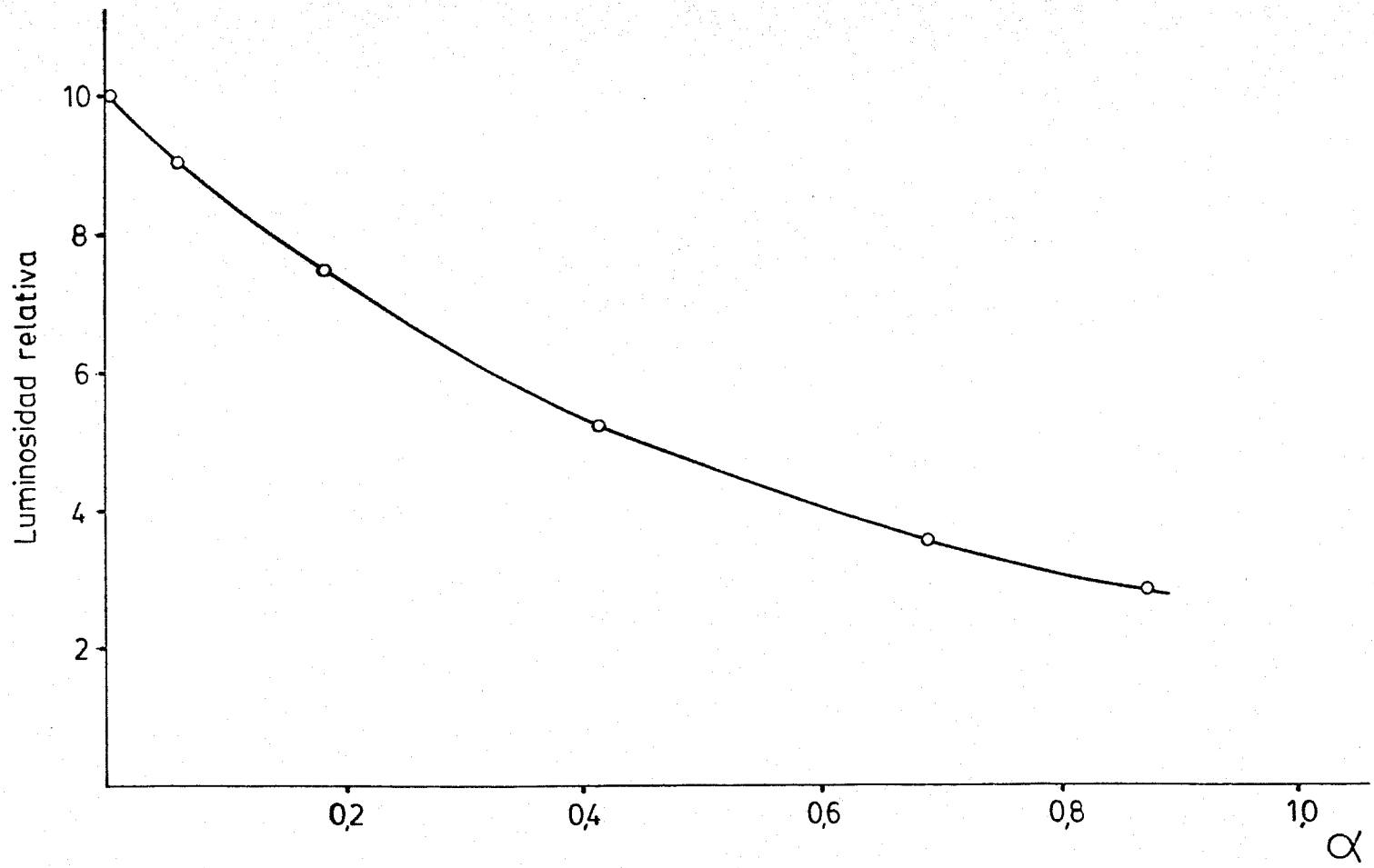


Fig.40.- Luminosidad relativa en función de α (6-Me-PANPH).

y 40 observamos cómo a medida que aumenta el grado de disociación, desciende la luminosidad; esto quiere decir que los colores amarillo son más luminosos que los púrpura rojizo del final del viraje.

La diferencia de cromaticidad lineal, Δc, entre puntos adyacentes $(\bar{x}_1, \bar{y}_1)$ y $(\bar{x}_2, \bar{y}_2)$, se calcula por la fórmula

$$\Delta c = \sqrt{(\bar{x}_2 - \bar{x}_1)^2 + (\bar{y}_2 - \bar{y}_1)^2} \qquad (7)$$

Los valores sucesivos de Δc se consideran de forma acumulativa y se representan frente al valor de α en el punto medio de cada intervalo de pH considerado (Figuras 41 y 42). Se observa en dichas figuras que existe el principio una variación lineal del Δc con α, pero, a partir de cierto valor de α, el Δc varía muy poco con el aumento de α; es decir, que las variaciones cromáticas son muy definidas hasta que llegamos al pH de transición, para luego ser ya dificultoso la distinción de tonalidades de púrpura rojizo.

Podemos, también, representar los cambios de cromaticidad o de luminosidad relativa por variación de 0,1 unidad de pH, frente a $pH - pK'$ (Figuras 43 y 44). Podemos observar en dichas figuras que los máximos incrementos de cromaticidad tienen lugar, para ambos indicadores, después de pasado el punto de transición; en cuanto a la luminosidad, el máximo se obtiene en el punto de transición ($pH = pK'$).

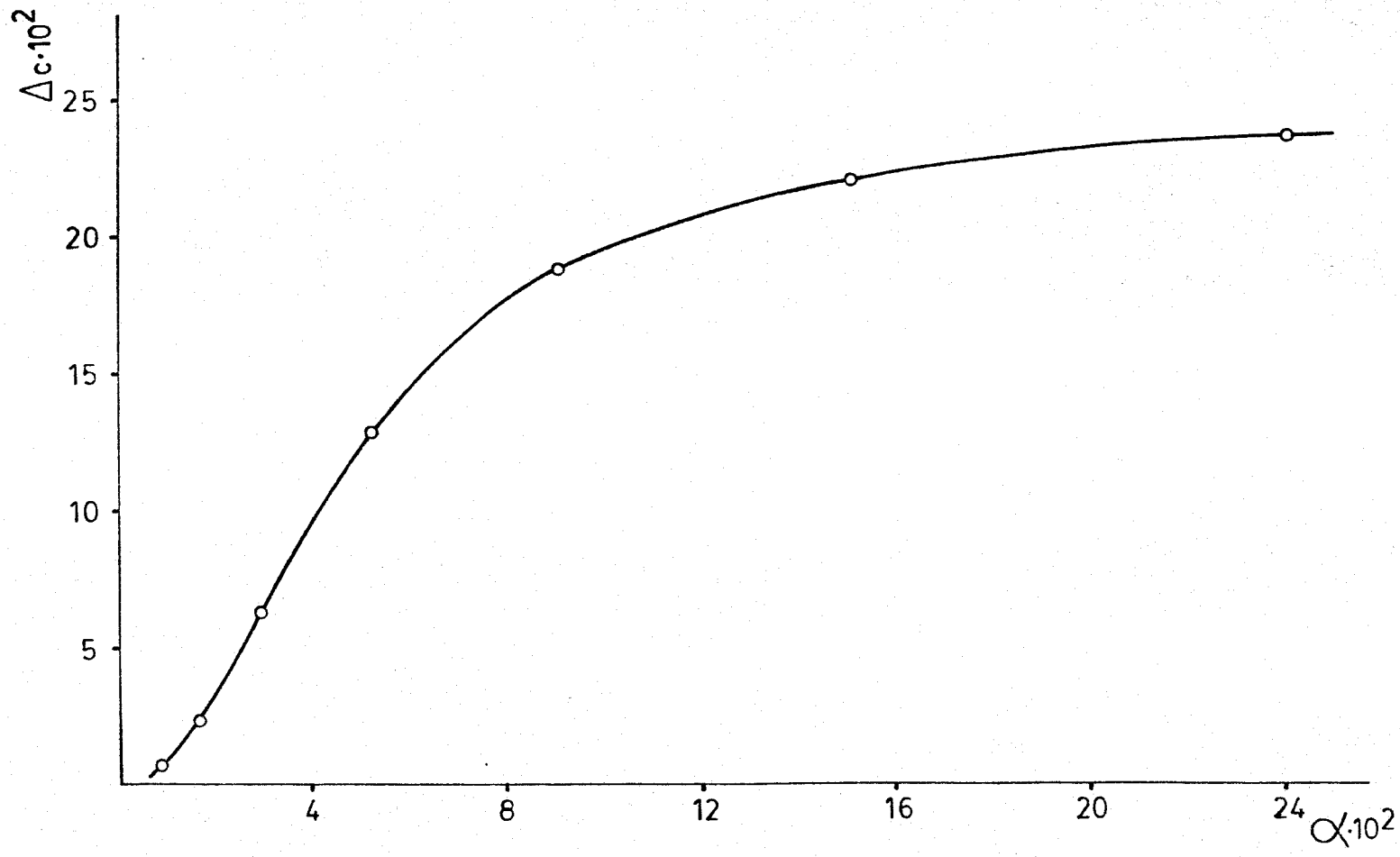


Fig.41.- Variación del Δc (cromaticidad) frente a α (PANPH).

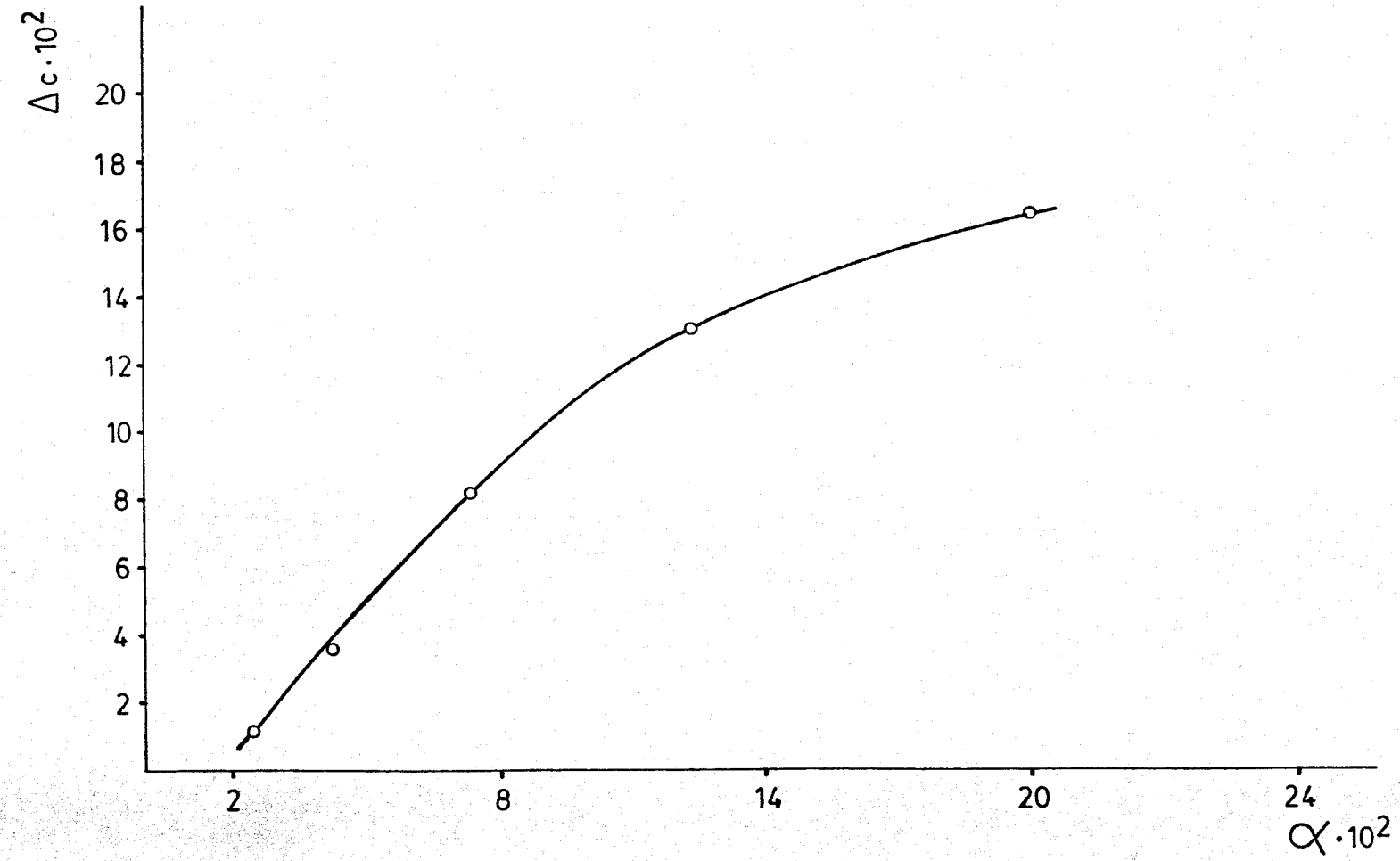


Fig.42.- Variación del Δc (cromaticidad) frente a α (6-Me-PANPH).

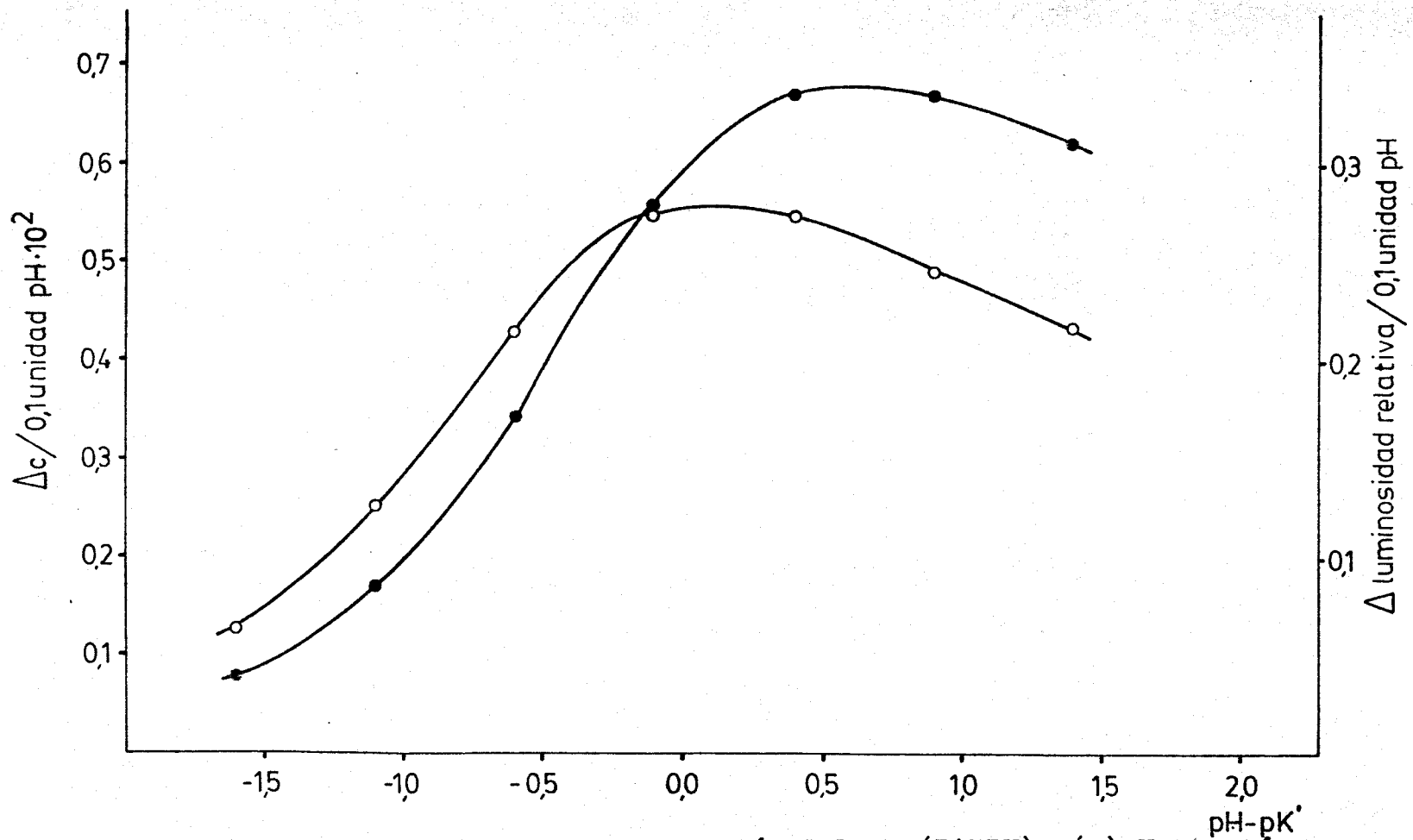


Fig43.- Cromaticidad y luminosidad en función del pH (PANPH): (•) Variación de Δc/0,1 unidad de pH frente a pH - pK'; (o) Variación de Δluminosidad relativa/0,1 unidad de pH frente a pH - pK'.

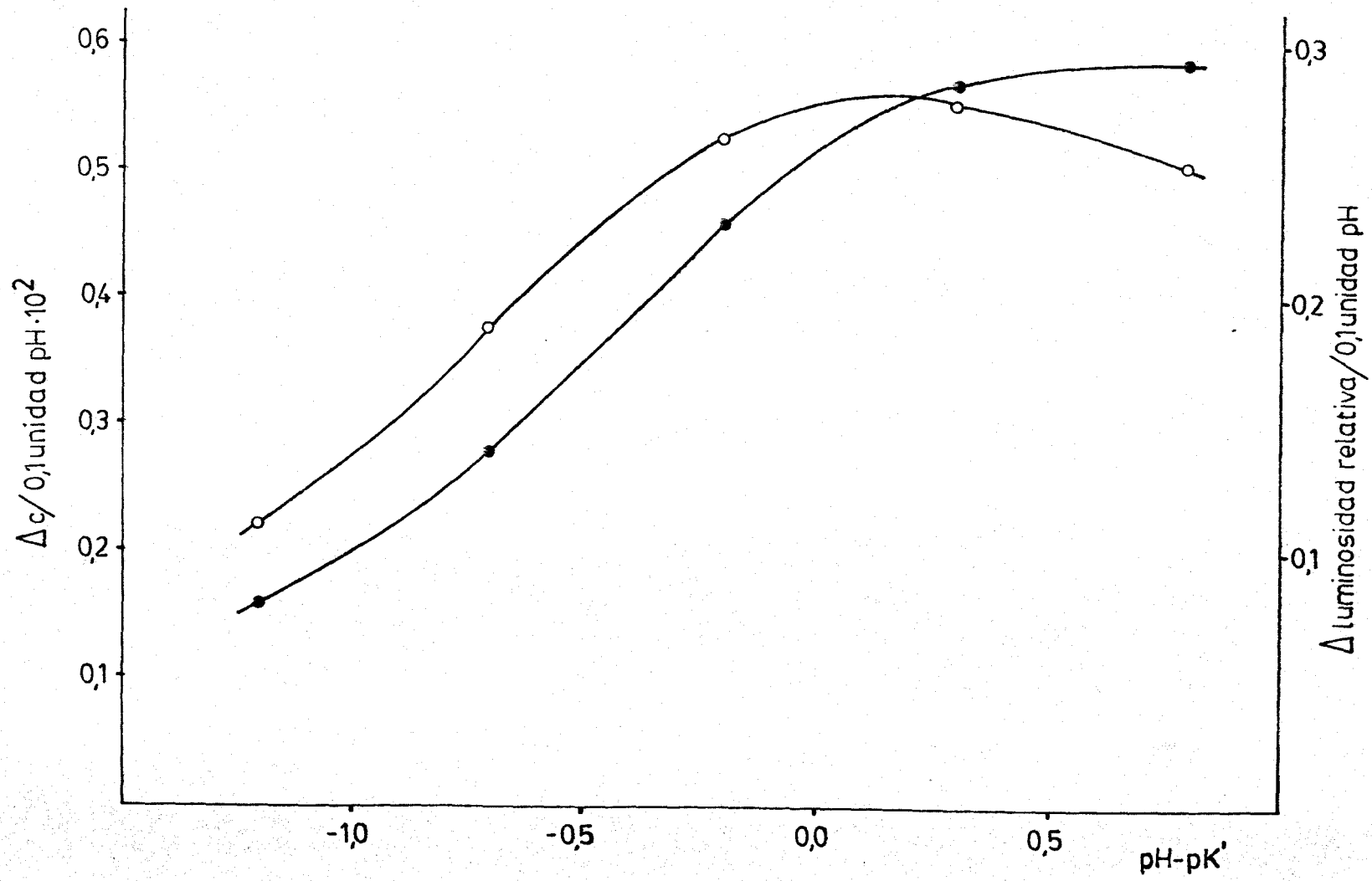


Fig.44.- Cromaticidad y luminosidad en función del pH (6-Me-PANPH): (•) Variación de Δc/0,1 unidad de pH frente a pH - pK'; (o) Variación de Δluminosidad relativa/0,1 unidad de pH frente a pH - pK'.

II.3. PARAMETROS CROMATICOS.

Cuando se describen los puntos finales en una valoración o cuando realizamos una correlación entre un color determinado y un valor de pH, podemos aplicar atributos tales como agudo, intenso, pobre, etc. . Pero estos términos son subjetivos y, en cualquier caso, inapropiados, debido a que la calidad global de un color particular es la síntesis de toda una serie de factores, químicos y cromáticos. En el capítulo primero, hemos desarrollado el estudio de las propiedades físico - químicas; en este segundo capítulo, vamos a tratar de los distintos parámetros que influyen en la calidad del color, a través de un tratamiento matemático, alejado por tanto de toda subjetividad.

En los epígrafes anteriores de este capítulo, hemos especificado el color del intervalo de transición en base a los valores de cromaticidad de la C.I.E. . Este método está ampliamente desarrollado, y se ha aplicado a la caracterización de colores aditivos (32 , 34). Pero en el caso de los indicadores que nos ocupan, están implicados colores sustractivos, es decir, que la intensidad de la luz que sale del matraz o de la cubeta se relaciona con la concentración de una forma exponencial (ley de Lambert - Beer). Por lo tanto, se hace necesario una combinación del esquema, ya conocido, del triestímulo con la ley de Lambert - Beer (33).

Puesto que en un indicador está presente más de un colorante, se emplea la siguiente fórmula general de la ley de Lambert-

- Beer

$$- \ln T = - 2{,}303 \log T = 2{,}303\ A = \sum_{i=1}^{n} c_i\ k_i\ (\lambda) \qquad (8)$$

donde k_i = absortividad$_i$ x l_i . Si expresamos la concentración de un color particular en términos de fracción molar

$$q_i = \frac{c_i}{c} \qquad (9)$$

donde $c = \sum_{i=1}^{n} c_i$ = concentración total.

Definiendo la absortividad total x l (paso de luz de la cubeta), para todos los componentes del color juntos

$$K\ (q, \lambda) = \sum_{i=1}^{n} q_i\ k_i(\lambda) \qquad (10)$$

y combinando las ecuaciones 8, 9 y 10

$$2{,}303\ A = \sum_{i=1}^{n} c_i \cdot \sum_{i=1}^{n} k_i \qquad (11)$$

$$A = \frac{c \cdot K}{2{,}303} \qquad (12)$$

De acuerdo con el procedimiento usual para la especificación del color por el esquema del triestímulo, se introducen las funciones $\Psi_1\ (\lambda)$, $\Psi_2\ (\lambda)$ y $\Psi_3\ (\lambda)$, y las coordenadas de cro-

maticidad

$$P_r = \frac{\int \Psi_r \cdot T \cdot d\lambda}{\sum_{r=1}^{3} \int \Psi_r \cdot T \cdot d\lambda} \qquad (13)$$

donde r = 1, 2 ó 3.

Combinando las ecuaciones 8 y 12

$$T(\lambda) = e^{-c\,K(\lambda)} \qquad (14)$$

y si sustiuimos en 13

$$P_r = \frac{\int \Psi_r \cdot e^{-c\,K'} \cdot d\lambda}{\sum_{r=1}^{3} \int \Psi_r \; e^{-c\,K} \cdot d\lambda} \qquad (15)$$

y aplicando una extensión de Taylor,

$$P_r = \frac{\int \Psi_r \cdot (1 - c\,K + \frac{1}{2}\,c^2 K^2 - \ldots\ldots)\, d\lambda}{\sum_{r=1}^{3} \int \Psi_r \cdot (1 - c\,K + \frac{1}{2}\,c^2 K^2 - \ldots)\, d\lambda} \qquad (16)$$

Con objeto de simplificar el manejo de la fórmula 16, se adopta el criterio de despreciar todos los términos superiores a los de segundo grado, lo que, por otra parte, está justificado en nuestro caso desde el punto de vista práctico.

En atención a la simplicidad, en ulteriores deriva

ciones introducimos las siguientes definiciones

$$\sigma_r = \int \psi_r \cdot d\lambda \qquad (17)$$

$$\alpha_r = \int \psi_r \cdot K \cdot d\lambda \qquad (18)$$

$$\beta_r = \int \psi_r \cdot K^2 \cdot d\lambda \qquad (19)$$

$$S_\sigma = \sum_{r=1}^{3} \sigma_r \quad (20) \qquad S_\alpha = \sum_{r=1}^{3} \alpha_r \quad (21) \qquad S_\beta = \sum_{r=1}^{3} \beta_r \quad (22)$$

y de esta manera, la ecuación 16 puede escribirse

$$P_r = \frac{\sigma_r - c\,\alpha_r + \frac{1}{2}\, c^2 \cdot \beta_r}{S_\sigma - c \cdot S_\alpha + \frac{1}{2}\, c^2\, S_\beta} \qquad (23)$$

Podemos cambiar la forma de cociente de la ecuación 23 en una forma (mediante transformaciones matemáticas) consistente en sumas de términos de concentración

$$P_r = \frac{\sigma_r}{S_\sigma} - c\,\frac{S_\alpha}{S_\sigma}\left[\frac{\alpha_r}{S_\alpha} - \frac{\sigma_r}{S_\sigma}\right] - c^2\left(\frac{S_\alpha}{S_\sigma}\right)^2 .$$

$$+\left[\frac{\alpha_r}{S_\alpha} - \frac{\sigma_r}{S_\sigma} + \frac{1}{2\cdot S_\alpha^2}\left(\sigma_r S_\beta - \beta_r S_\sigma\right)\right] \qquad (24)$$

Y esta ecuación 24 puede escribirse en la forma más simple

$$P_r = G_r - c\,E\left(Q_r - G_r\right) - c^2 E^2\left(Q_r - G_r + Q_r^{\,d}\right) \qquad (25)$$

donde se han usado las siguientes definiciones

$$G_r = \text{punto iluminante (punto gris)} = \frac{\sigma_r}{S_\sigma} \qquad (26)$$

$$Q_r = \text{punto del color complementario} = \frac{\alpha_r}{S_\alpha} \qquad (27)$$

$$Q_r^{\,d} = \text{punto que indica tendencia al dicromatismo} = \frac{1}{2\cdot S_\alpha^2}\left(S_\beta\cdot\sigma_r - S_\sigma\,\beta_r\right) \qquad (28)$$

$$E = \text{absortividad efectiva} \times \text{paso de luz} = \frac{S_\alpha}{S_\sigma} \qquad (29)$$

$$J = \text{absorbancia efectiva} = c\,E \qquad (30)$$

La ecuación 25 puede simplificarse introduciendo las siguientes definiciones

$$\vec{V}_r = Q_r - G_r \qquad (31)$$

$$\vec{W}_r = \vec{V}_r + Q_r^{\,d} \qquad (32)$$

y sustituyendo en la ecuación 25, tenemos

$$P_r = G_r - J\,\vec{V}_r - J^2\,\vec{W}_r \qquad (33)$$

donde P_r es el punto del color verdadero.

Para calcular las constantes del color de la ecuación 33, introducimos algunas modificaciones convenientes, con el auxilio de la ecuación 12, con lo que los parámetros del color pueden evaluarse directamente a partir de los datos de absorbancia. Estas cantidades se dan a continuación,

$$\sigma_r = \int \psi_r \cdot d\lambda \qquad (17)$$

$$A_r = \frac{c}{2{,}303} \cdot \alpha_r = \int \psi_r \cdot A \cdot d\lambda \qquad (34)$$

$$B_r = \left(\frac{c}{2{,}303}\right)^2 \cdot \beta_r = \int \psi_r \cdot A^2 \cdot d\lambda \qquad (35)$$

$$S_\sigma = \sum_{r=1}^{3} \sigma_r \qquad (20)$$

$$S_A = \sum_{r=1}^{3} A_r = \frac{c}{2{,}303} \cdot \sum_{r=1}^{3} \alpha_r \qquad (36)$$

$$S_B = \sum_{r=1}^{3} B_r = \left(\frac{c}{2,303}\right)^2 \sum_{r=1}^{3} \beta_r \qquad (37)$$

$$G_r = \frac{\sigma_r}{S_\sigma} \qquad (26)$$

$$Q_r = \frac{A_r}{S_A} \qquad (27)$$

$$Q_r^{\,d} = \frac{1}{2\,S_A^{\,2}} \left(S_\beta \cdot \sigma_r - S_\sigma \cdot \beta_r\right) \qquad (38)$$

$$J = c\,E = 2,303\,\frac{S_A}{S_\sigma} \qquad (39)$$

Vamos a proceder al cálculo de estos parámetros para el PANPH y 6-Me-PANPH. Primeramente, determinaremos A_r (A_1, A_2, A_3) por el método de las 10 ordenadas seleccionadas (35). Para ello, tomamos las absorbancias de los indicadores, a las 10 longitudes de onda elegidas por el método , en todo el intervalo de viraje. En las Tablas XXVIII a XL, aparecen estos datos y los resultados obtenidos para los principales parámetros.

Vamos a atribuir significado físico a los parámetros que hemos determinado. En la expresión 26, tanto numerador como denominador representan constantes que son independientes del sistema

TABLA XXVIII

METODO DE LAS 10 ORDENADAS SELECCIONADAS

(PANPH, pH 10,20)

λ (nm)	X(A)	λ (nm)	Y(A)	λ (nm)	Z(A)
435,5	0,720	489,4	0,040	422,2	1,213
461,2	0,160	515,1	0,000	432,0	0,867
544,3	0,013	529,8	0,010	438,6	0,613
564,1	0,000	541,4	0,013	444,4	0,427
577,3	0,000	551,8	0,006	450,1	0,333
588,7	0,000	561,9	0,000	455,9	0,240
599,6	0,000	572,5	0,000	462,0	0,160
610,9	0,000	584,8	0,000	468,7	0,107
624,2	0,000	600,8	0,000	477,7	0,067
645,9	0,000	627,3	0,000	495,2	0,040
	$\sum(X) = 0,893$		$\sum(Y) = 0,069$		$\sum(Z) = 4,067$

$Q_1 = 0,152$ $\quad Q_2 = 0,012$ $\quad Q_3 = 0,836$

$Q_1^d = 0,349$ $\quad Q_2^d = 0,615$ $\quad Q_3^d = -0,964$

$E = 0,433$ $\quad J = 0,419$

$V_1 = -0,158$ $\quad V_2 = -0,304$ $\quad V_3 = 0,462$

$W_1 = 0,191$ $\quad W_2 = 0,311$ $\quad W_3 = -0,502$

$P_1 = 0,343$ $\quad P_2 = 0,389$ $\quad P_3 = 0,269$

TABLA XXIX

METODO DE LAS 10 ORDENADAS SELECCIONADAS

(PANPH, pH 10,80)

λ (nm)	X(A)	λ (nm)	Y(A)	λ (nm)	Z(A)
435,5	0,667	489,4	0,040	422,2	1,120
461,2	0,160	515,1	0,040	432,0	0,800
544,3	0,047	529,8	0,040	438,6	0,587
564,1	0,023	541,4	0,047	444,4	0,453
577,3	0,020	551,8	0,040	450,1	0,333
588,7	0,020	561,9	0,027	455,9	0,240
599,6	0,013	572,5	0,020	462,0	0,160
610,9	0,013	584,8	0,027	468,7	0,107
624,2	0,000	600,8	0,013	477,7	0,067
645,9	0,000	627,3	0,000	495,2	0,040
	$\sum(X) = 0,963$		$\sum(Y) = 0,294$		$\sum(Z) = 3,907$

$Q_1 = 0,161$ $Q_2 = 0,050$ $Q_3 = 0,788$

$Q_1^d = 0,301$ $Q_2^d = 0,525$ $Q_3^d = -0,826$

$E = 0,440$ $J = 0,426$

$V_1 = -0,149$ $V_2 = -0,266$ $V_3 = 0,414$

$W_1 = 0,152$ $W_2 = 0,259$ $W_3 = -0,412$

$P_1 = 0,346$ $P_2 = 0,382$ $P_3 = 0,272$

TABLA XXX

METODO DE LAS 10 ORDENADAS SELECCIONADAS

(PANPH, pH 12,00)

λ (nm)	X(A)	λ (nm)	Y(A)	λ (nm)	Z(A)
435,5	0,627	489,4	0,107	422,2	1,020
461,2	0,193	515,1	0,147	432,0	0,733
544,3	0,147	529,8	0,157	438,6	0,533
564,1	0,127	541,4	0,147	444,4	0,427
577,3	0,107	551,8	0,147	450,1	0,333
588,7	0,080	561,9	0,133	455,9	0,253
599,6	0,067	572,5	0,107	462,0	0,187
610,9	0,040	584,8	0,080	468,7	0,153
624,2	0,013	600,8	0,067	477,7	0,120
645,9	0,000	627,3	0,000	495,2	0,120
	$\sum(X) = 1,401$		$\sum(Y) = 1,092$		$\sum(Z) = 3,879$

$Q_1 = 0,195$ $\quad Q_2 = 0,155$ $\quad Q_3 = 0,650$

$Q_1^d = 0,177$ $\quad Q_2^d = 0,292$ $\quad Q_3^d = -0,469$

$E = 0,530$ $\quad J = 0,513$

$V_1 = -0,115$ $\quad V_2 = -0,161$ $\quad V_3 = 0,276$

$W_1 = 0,061$ $\quad W_2 = 0,131$ $\quad W_3 = -0,193$

$P_1 = 0,353$ $\quad P_2 = 0,364$ $\quad P_3 = 0,283$

TABLA XXXI

METODO DE LAS 10 ORDENADAS SELECCIONADAS

(PANPH, pH 12,30)

λ (nm)	X(A)	λ (nm)	Y(A)	λ (nm)	Z(A)
435,5	0,573	489,4	0,373	422,2	0,880
461,2	0,307	515,1	0,533	432,0	0,667
544,3	0,587	529,8	0,587	438,6	0,520
564,1	0,493	541,4	0,587	444,4	0,427
577,3	0,360	551,8	0,560	450,1	0,373
588,7	0,273	561,9	0,507	455,9	0,333
599,6	0,200	572,5	0,400	462,0	0,307
610,9	0,120	584,8	0,307	468,7	0,300
624,2	0,067	600,8	0,200	477,7	0,320
645,9	0,001	627,3	0,050	495,2	0,407
	$\sum(X) = 2,981$		$\sum(Y) = 4,104$		$\sum(Z) = 4.534$

$Q_1 = 0,236$ $\quad Q_2 = 0,331$ $\quad Q_3 = 0,432$

$Q_1^d = 0,064$ $\quad Q_2^d = -0,007$ $\quad Q_3^d = -0,057$

$E = 0,932$ $\quad J = 0,902$

$V_1 = -0,074$ $\quad V_2 = 0,015$ $\quad V_3 = 0,058$

$W_1 = -0,010$ $\quad W_2 = 0,008$ $\quad W_3 = 0,002$

$P_1 = 0,385$ $\quad P_2 = 0,295$ $\quad P_3 = 0,320$

TABLA XXXII

METODO DE LAS 10 ORDENADAS SELECCIONADAS

(PANPH, pH 12,85)

λ (nm)	X(A)	λ (nm)	Y(A)	λ (nm)	Z(A)
435,5	0,447	489,4	0,667	422,2	0,547
461,2	0,413	515,1	1,000	432,0	0,480
544,3	1,113	529,8	1,120	438,6	0,427
564,1	0,944	541,4	1,120	444,4	0,400
577,3	0,687	551,8	1,067	450,1	0,387
588,7	0,500	561,9	0,967	455,9	0,400
599,6	0,360	572,5	0,787	462,0	0,413
610,9	0,240	584,8	0,560	468,7	0,453
624,2	0,093	600,8	0,347	477,7	0,533
645,9	0,013	627,3	0,080	495,2	0,747
	$\sum(X) = 4,810$		$\sum(Y) = 7,715$		$\sum(Z) = 4,787$

$Q_1 = 0,261$ $\quad Q_2 = 0,427$ $\quad Q_3 = 0,313$

$Q_1^d = 0,037$ $\quad Q_2^d = -0,140$ $\quad Q_3^d = 0,103$

$E = 1,361$ $\quad J = 1,317$

$V_1 = -0,049$ $\quad V_2 = 0,111$ $\quad V_3 = -0,061$

$W_1 = -0,012$ $\quad W_2 = -0,029$ $\quad W_3 = 0,041$

$P_1 = 0,396$ $\quad P_2 = 0,221$ $\quad P_3 = 0,383$

TABLA XXXIII

METODO DE LAS 10 ORDENADAS SELECCIONADAS

(PANPHI, pHI 13,50)

λ (nm)	X(A)	λ (nm)	Y(A)	λ (nm)	Z(A)
435,5	0,320	489,4	0,920	422,2	0,320
461,2	0,480	515,1	1,340	432,0	0,320
544,3	1,440	529,8	1,462	438,6	0,330
564,1	1,160	541,4	1,460	444,4	0,350
577,3	0,880	551,8	1,380	450,1	0,385
588,7	0,590	561,9	1,215	455,9	0,435
599,6	0,405	572,5	0,980	462,0	0,490
610,9	0,250	584,8	0,680	468,7	0,570
624,2	0,130	600,8	0,380	477,7	0,710
645,9	0,020	627,3	0,110	495,2	1,017
	$\sum(X) = 5,675$		$\sum(Y) = 9,927$		$\sum(Z) = 4,927$

$Q_1 = 0,261$ $\quad Q_2 = 0,466$ $\quad Q_3 = 0,273$

$Q_1^d = 0,044$ $\quad Q_2^d = -0,190$ $\quad Q_3^d = 0,145$

$E = 1,148$ $\quad J = 1,552$

$V_1 = -0,049$ $\quad V_2 = 0,150$ $\quad V_3 = -0,101$

$W_1 = -0,005$ $\quad W_2 = -0,040$ $\quad W_3 = 0,045$

$P_1 = 0,397$ $\quad P_2 = 0,180$ $\quad P_3 = 0,423$

TABLA XXXIV

METODO DE LAS 10 ORDENADAS SELECCIONADAS

(PANPH, pH 14,00)

λ (nm)	X(A)	λ (nm)	Y(A)	λ (nm)	Z(A)
435,5	0,240	489,4	1,000	422,2	0,176
461,2	0,490	515,1	1,480	432,0	0,220
544,3	1,600	529,8	1,608	438,6	0,265
564,1	1,320	541,4	1,615	444,4	0,310
577,3	1,010	551,8	1,540	450,1	0,360
588,7	0,700	561,9	1,380	455,9	0,430
599,6	0,480	572,5	1,120	462,0	0,500
610,9	0,300	584,8	0,800	468,7	0,600
624,2	0,150	600,8	0,450	477,7	0,763
645,9	0,030	627,3	0,130	495,2	1,120
	$\sum(X) = 6,320$		$\sum(Y) = 11,123$		$\sum(Z) = 4,744$

$Q_1 = 0,270$ $\quad Q_2 = 0,485$ $\quad Q_3 = 0,244$

$Q_1^d = 0,040$ $\quad Q_2^d = -0,210$ $\quad Q_3^d = 0,170$

$E = 1,725$ $\quad J = 1,670$

$V_1 = -0,040$ $\quad V_2 = 0,169$ $\quad V_3 = -0,129$

$W_1 = 0,000$ $\quad W_2 = -0,041$ $\quad W_3 = 0,041$

$P_1 = 0,376$ $\quad P_2 = 0,147$ $\quad P_3 = 0,477$

TABLA XXXV

METODO DE LAS 10 ORDENADAS SELECCIONADAS

(6-Me-PANPH, pH 10,20)

λ (nm)	X(A)	λ (nm)	Y(A)	λ (nm)	Z(A)
435,5	0,480	489,4	0,020	422,2	0,670
461,2	0,130	515,1	0,001	432,0	0,520
544,3	0,000	529,8	0,000	438,6	0,395
564,1	0,000	541,4	0,000	444,4	0,300
577,3	0,000	551,8	0,000	450,1	0,215
588,7	0,000	561,9	0,000	455,9	0,160
599,6	0,000	572,5	0,000	462,0	0,115
610,9	0,000	584,8	0,000	468,7	0,075
624,2	0,000	600,8	0,000	477,7	0,040
645,9	0,000	627,3	0,000	495,2	0,018
	$\sum(X) = 0,610$		$\sum(Y) = 0,021$		$\sum(Z) = 2,508$

$Q_1 = 0,167$ $\quad Q_2 = 0,006$ $\quad Q_3 = 0,827$

$Q_1^d = 0,271$ $\quad Q_2^d = 0,581$ $\quad Q_3^d = -0,853$

$E = 0,255$ $\quad J = 0,261$

$V_1 = -0,143$ $\quad V_2 = -0,310$ $\quad V_3 = 0,453$

$W_1 = 0,128$ $\quad W_2 = 0,271$ $\quad W_3 = -0,400$

$P_1 = 0,339$ $\quad P_2 = 0,379$ $\quad P_3 = 0,283$

TABLA XXXVI

METODO DE LAS 10 ORDENADAS SELECCIONADAS

(6-Me-PANPH, pH 11,40)

λ (nm)	X(A)	λ (nm)	Y(A)	λ (nm)	Z(A)
435,5	0,365	489,4	0,118	422,2	0,570
461,2	0,130	515,1	0,158	432,0	0,420
544,3	0,170	529,8	0,172	438,6	0,320
564,1	0,150	541,4	0,172	444,4	0,250
577,3	0,120	551,8	0,167	450,1	0,200
588,7	0,085	561,9	0,152	455,9	0,160
599,6	0,065	572,5	0,130	462,0	0,130
610,9	0,045	584,8	0,095	468,7	0,110
624,2	0,020	600,8	0,060	477,7	0,110
645,9	0,000	627,3	0,015	495,2	0,125
	$\sum(X) = 1,150$		$\sum(Y) = 0,791$		$\sum(Z) = 2,395$

$Q_1 = 0,237$ $\quad Q_2 = 0,167$ $\quad Q_3 = 0,596$

$Q_1^d = 0,132$ $\quad Q_2^d = 0,171$ $\quad Q_3^d = -0,303$

$E = 0,338$ $\quad J = 0,346$

$V_1 = -0,073$ $\quad V_2 = -0,149$ $\quad V_3 = 0,222$

$W_1 = 0,059$ $\quad W_2 = 0,022$ $\quad W_3 = -0,081$

$P_1 = 0,328$ $\quad P_2 = 0,365$ $\quad P_3 = 0,307$

TABLA XXXVII

METODO DE LAS 10 ORDENADAS SELECCIONADAS

(6-Me-PANPH, pH 11,90)

λ (nm)	X(A)	λ (nm)	Y(A)	λ (nm)	Z(A)
435,5	0,285	489,4	0,200	422,2	0,390
461,2	0,190	515,1	0,260	432,0	0,305
544,3	0,270	529,8	0,280	438,6	0,260
564,1	0,230	541,4	0,270	444,4	0,230
577,3	0,195	551,8	0,260	450,1	0,210
588,7	0,150	561,9	0,236	455,9	0,200
599,6	0,120	572,5	0,210	462,0	0,187
610,9	0,090	584,8	0,167	468,7	0,175
624,2	0,055	600,8	0,115	477,7	0,180
645,9	0,010	627,3	0,047	495,2	0,220
	$\sum(X) = 1,595$		$\sum(Y) = 2,045$		$\sum(Z) = 2,357$

$Q_1 = 0,245$ $\quad Q_2 = 0,320$ $\quad Q_3 = 0,435$

$Q_1^d = 0,055$ $\quad Q_2^d = 0,001$ $\quad Q_3^d = -0,056$

$E = 0,455$ $\quad J = 0,466$

$V_1 = -0,065$ $\quad V_2 = 0,004$ $\quad V_3 = 0,061$

$W_1 = -0,011$ $\quad W_2 = 0,005$ $\quad W_3 = 0,005$

$P_1 = 0,343$ $\quad P_2 = 0,313$ $\quad P_3 = 0,344$

TABLA XXXVIII

METODO DE LAS 10 ORDENADAS SELECCIONADAS

(6-Me-PANPH, pH 12,20)

λ (nm)	X(A)	λ (nm)	Y(A)	λ (nm)	Z(A)
435,5	0,250	489,4	0,323	422,2	0,330
461,2	0,208	515,1	0,460	432,0	0,270
544,3	0,488	529,8	0,500	438,6	0,238
564,1	0,398	541,4	0,493	444,4	0,218
577,3	0,315	551,8	0,463	450,1	0,210
588,7	0,225	561,9	0,420	455,9	0,207
599,6	0,165	572,5	0,346	462,0	0,210
610,9	0,115	584,8	0,260	468,7	0,215
624,2	0,065	600,8	0,158	477,7	0,250
645,9	0,010	627,3	0,570	495,2	0,365
	$\sum(X) = 2,239$		$\sum(Y) = 3,993$		$\sum(Z) = 2,513$

$Q_1 = 0,240$ $\quad Q_2 = 0,436$ $\quad Q_3 = 0,324$

$Q_1^d = 0,058$ $\quad Q_2^d = -0,137$ $\quad Q_3^d = 0,079$

$E = 0,651$ $\quad J = 0,667$

$V_1 = -0,070$ $\quad V_2 = 0,120$ $\quad V_3 = -0,050$

$W_1 = -0,012$ $\quad W_2 = -0,017$ $\quad W_3 = 0,029$

$P_1 = 0,362$ $\quad P_2 = 0,243$ $\quad P_3 = 0,394$

TABLA XXXIX

METODO DE LAS 10 ORDENADAS SELECCIONADAS

(6-Me-PANPH, pH 12,50)

λ (nm)	X(A)	λ (nm)	Y(A)	λ (nm)	Z(A)
435,5	0,220	489,4	0,400	422,2	0,270
461,2	0,230	515,1	0,610	432,0	0,230
544,3	0,698	529,8	0,690	438,6	0,215
564,1	0,615	541,4	0,700	444,4	0,206
577,3	0,480	551,8	0,680	450,1	0,207
588,7	0,340	561,9	0,630	455,9	0,215
599,6	0,245	572,5	0,508	462,0	0,230
610,9	0,160	584,8	0,380	468,7	0,257
624,2	0,075	600,8	0,240	477,7	0,310
645,9	0,010	627,3	0,060	495,2	0,450
	$\sum(X) = 3,073$		$\sum(Y) = 4,898$		$\sum(Z) = 2,590$

$Q_1 = 0,275$ $\quad Q_2 = 0,446$ $\quad Q_3 = 0,279$

$Q_1^d = 0,025$ $\quad Q_2^d = -0,161$ $\quad Q_3^d = 0,136$

$E = 0,778$ $\quad J = 0,797$

$V_1 = -0,335$ $\quad V_2 = 0,130$ $\quad V_3 = -0,095$

$W_1 = -0,010$ $\quad W_2 = -0,031$ $\quad W_3 = 0,041$

$P_1 = 0,344$ $\quad P_2 = 0,232$ $\quad P_3 = 0,424$

TABLA XL

METODO DE LAS 10 ORDENADAS SELECCIONADAS

(6-Me-PANPH, pH 13,00)

λ (nm)	X(A)	λ (nm)	Y(A)	λ (nm)	Z(A)
435,5	0,175	489,4	0,570	422,2	0,150
461,2	0,295	515,1	0,810	432,0	0,165
544,3	0,910	529,8	0,908	438,6	0,184
564,1	0,798	541,4	0,915	444,4	0,208
577,3	0,650	551,8	0,889	450,1	0,230
588,7	0,475	561,9	0,820	455,9	0,265
599,6	0,338	572,5	0,710	462,0	0,300
610,9	0,320	584,8	0,520	468,7	0,357
624,2	0,100	600,8	0,320	477,7	0,450
645,9	0,010	627,3	0,080	495,2	0,630
	$\sum(X) = 4,071$		$\sum(Y) = 6,542$		$\sum(Z) = 2,939$

$Q_1 = 0,285$ $\quad Q_2 = 0,467$ $\quad Q_3 = 0,248$

$Q_1^d = 0,022$ $\quad Q_2^d = -0,181$ $\quad Q_3^d = 0,159$

$E = 0,996$ $\quad J = 1,020$

$V_1 = -0,025$ $\quad V_2 = 0,151$ $\quad V_3 = -0,126$

$W_1 = -0,003$ $\quad W_2 = -0,030$ $\quad W_3 = 0,033$

$P_1 = 0,338$ $\quad P_2 = 0,193$ $\quad P_3 = 0,469$

coloreado; las coordenadas G_r definen el punto iluminante sobre el diagrama de cromaticidad, que también se denomina el punto gris. El cociente Q_r en la ecuación 27 es una constante que especifica, de una forma independiente de la concentración, la luz absorbida por la solución; consecuentemente el punto Q_r se localizará en el diagrama de cromaticidad en un lugar que corresponde al color complementario del verdadero punto del color, P_r. Este último parámetro es dependiente de la concentración y se desplaza desde el punto gris, G_r (a concentración cero) hacia la periferia del diagrama de cromaticidad, conforme aumenta la concentración. El parámetro Q_r^d es una medida de la tendencia al dicromatismo del sistema coloreado. Las dimensiones del parámetro E son las de una absortividad x paso de luz, y consecuentemente puede calificarse como una absortividad efectiva. No debemos confundir este término con el de luminosidad, en el sistema C.I.E.; la luminosidad está relacionada solamente con los términos Y, mientras que E contiene la suma $X + Y + Z$ de las tres integrales de cromaticidad. J puede considerarse como una absorbancia efectiva, teniendo en cuenta la absorbancia absoluta (objetiva) y la capacidad visual (subjetiva) para detectarla.

A través de la ecuación 33, hemos conseguido una interpretación de un sistema coloreado diluído, a través de una representación vectorial. El punto del color verdadero, P_r, depende de un término, J, que a su vez es dependiente de la concentración, y de dos cantidades vectoriales, $\vec{V}_r$ y $\vec{W}_r$.

II.4. ESTIMACION DE LA CALIDAD DEL CAMBIO DE COLOR.

Si designamos por $Q_{r,i}$ y $Q_{r,f}$ los puntos del color complementario al inicio y al final de la transición, respectivamente, o por sus vectores ($\overrightarrow{V_i}$ y $\overleftarrow{V_f}$), es obvio que la calidad del cambio de color en la zona de transición dependerá de la mayor o menor distancia entre estos dos puntos. Pero, además, también es importante la localización en el diagrama, así como la dirección y la "grayness".

Los puntos del color complementario para los valores extremos de la transición son,

- PANPH :

$$Q_{r,i}\ (\text{pH } 10{,}2) \begin{cases} 0{,}152 \\ 0{,}012 \\ 0{,}836 \end{cases} \qquad Q_{r,f}\ (\text{pH } 14{,}0) \begin{cases} 0{,}270 \\ 0{,}485 \\ 0{,}244 \end{cases}$$

- 6-Me-PANPH :

$$Q_{r,i}\ (\text{pH } 10{,}2) \begin{cases} 0{,}167 \\ 0{,}006 \\ 0{,}827 \end{cases} \qquad Q_{r,f}\ (\text{pH } 13{,}0) \begin{cases} 0{,}284 \\ 0{,}467 \\ 0{,}248 \end{cases}$$

En la Figura 45 se representa estos puntos, así como los vectores $\overrightarrow{V_i}$ y $\overleftarrow{V_f}$. A partir de esta representación, podemos deducir:

- la longitud de la transición es considerable en ambos indicadores

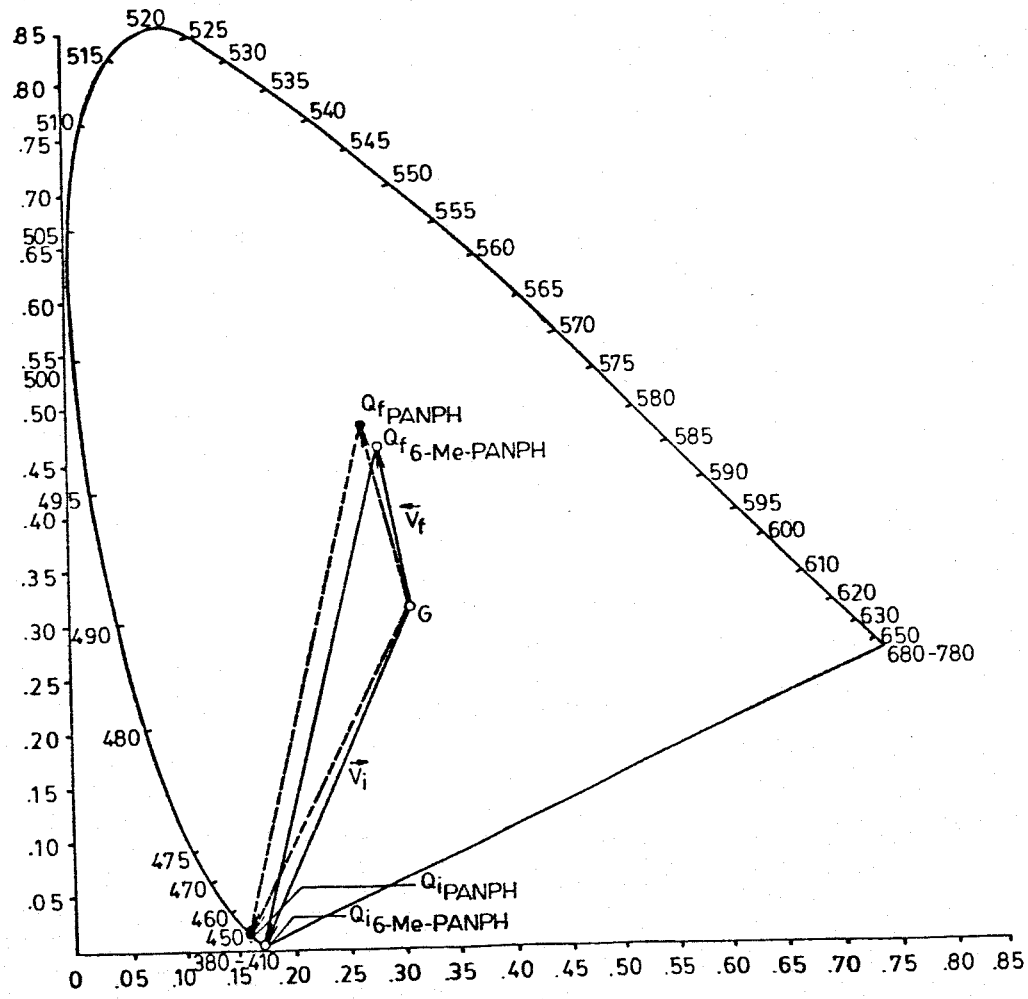


Fig.45.- Representación de los puntos del color complementario (Q_i, Q_f) para los valores extremos de la transición: (----)PANPH; (——)6-Me-PANPH.

- la localización va desde el púrpura rojizo hasta la periferia del diagrama, en la zona del 410 nm (6-Me-PANPH) ó 450 nm (PANPH).
- la transición coloreada atraviesa varios sectores coloreados, siendo máxima la brillantez de los colores amarillo para ambos indicadores; el color púrpura rojizo de final de la transición no es muy brillante, de acuerdo con su localización en el diagrama.

II.4.1. Factor distancia

Puesto que ambas formas de los indicadores no tienen la misma concentración óptica, sería más correcto evaluar la calidad del cambio mediante la utilización del producto $V_r \times E$.

En la Figura 46, representamos los puntos V_iE_i y V_fE_f para las dos p-nitrofenilhidrazonas; estos puntos se han calculado a partir de los datos que figuran en las Tablas XXVIII, XXXIV, XXXV y XL,

- PANPH :

V_i (- 0,158, - 0,304) E_i = 0,433

V_f (- 0,040, 0,169) E_f = 1,725

V_iE_i (- 0,068, - 0,131) V_fE_f (- 0,069, 0,292)

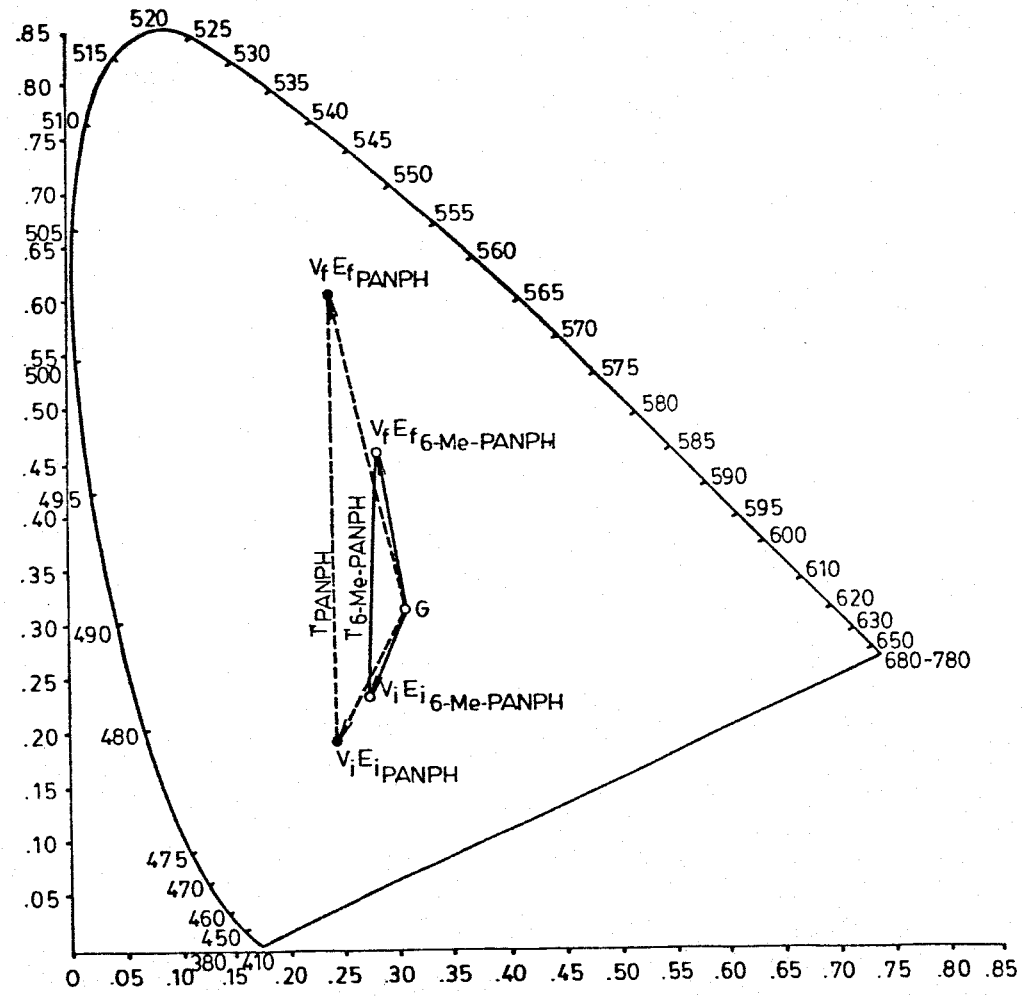


Fig.46.- Factor distancia para la transición coloreada: (----)PANPH; (——) 6-Me-PANPH.

- 6-Me-PANPH :

V_i (- 0,143, - 0,310) E_i = 0,255

V_f (- 0,025, 0,151) E_f = 0,996

V_iE_i (- 0,036, - 0,079) V_fE_f (- 0,025, 0,151)

La longitud de la línea que une estos puntos es el Factor distancia = Γ . Los valores de esta magnitud, medidos - sobre el diagrama (Figura 46) son

$$\Gamma_{PANPH} = 8,5 \text{ cm}$$

$$\Gamma_{6\text{-}Me\text{-}PANPH} = 4,7 \text{ cm}$$

El Factor distancia es doble en el caso del PANPH, con referencia al 6-Me-PANPH, lo que concuerda con el valor de sus respectivas absortividades.

Teniendo en cuenta que las mismas distancias no representan la misma calidad del color, si se sitúan en diferentes localizaciones, para caracterizar completamente la calidad de un cambio de color, respecto a la cromaticidad, sería necesario combinar el - Factor distancia con la anisotropía. Para ello introdujo MacAdam (36) el concepto de Indice de cromaticidad (I_{ch}) . Se demuestra que

$$I_{ch} = \sqrt{0,0332\,\Gamma_1^2 + 0,0138\,\Gamma_2^2 - 0,0268\,\Gamma_1\,\Gamma_2} \qquad (40)$$

$$T_1 = V_{1,f}\,E_f - V_{1,i}\,E_i \quad (41) \qquad T_2 = V_{2,f}\,E_f - V_{2,i}\,E_i \quad (42)$$

Los valores del índice de cromaticidad para las dos p-nitrofenilhidrazonas se calculan a partir de la ecuación 40,

- PANPH :

$$I_{ch} = \sqrt{(\ 0{,}033 + 2469{,}220 + 11{,}336\ )\cdot 10^{-6}} = 4{,}98\cdot 10^{-2}$$

- 6-Me-PANPH :

$$I_{ch} = \sqrt{(\ 4{,}017 + 730{,}020 + 67{,}804\ )\cdot 10^{-6}} = 2{,}83\cdot 10^{-2}$$

Estos valores de los índices de cromaticidad para las dos p-nitrofenilhidrazonas están próximos al de un indicador ácido - base tipo, el Rojo fenol (amarillo verdoso - púrpura rojizo)

$$I_{ch} = 4{,}28\cdot 10^{-2}$$

que es un valor intermedio entre los calculados para PANPH y 6-Me-PANPH.

II.4.2. Factor de memoria

Hemos juzgado (factor distancia, índice de cromaticidad) la calidad en base a los colores limitantes en la transición coloreada (amarillo, púrpura rojizo). Pero, en realidad, pasamos por toda una gama de matices. Si tenemos que especificar estos matices intermedios, tendremos que hacer uso de la "memoria del color" .

Comenzamos por representar el número de etapas de memoria frente a grados sexagesimales (Figura 47). Para evaluar esdependencia, se han asignado a cada campo coloreado 10 etapas de memoria (unidades arbitrarias). Teniendo en cuenta que hay 19 campos coloreados, el círculo total (360°) incluye 190 etapas de memoria (Figura 48). Partiendo de la "línea base", se miden ángulos (en sentido inverso al movimiento de las agujas de un reloj) hasta la recta que une el punto G con Q_i o Q_f. Con el valor de estos ángulos nos vamos a la Figura 47 y deducimos las etapas de memoria cubiertas para llegar al amarillo o al púrpura rojizo. Restando estas etapas de memoria, determinamos $\Delta f\ (\xi)$, parámetro que representa a las etapas de memoria cubiertas en la transición coloreada.

$$\Delta f\ (\xi)_{PANPH} = 58 \text{ etapas}$$

$$\Delta f\ (\xi)_{6\text{-}Me\text{-}PANPH} = 62{,}5 \text{ etapas}$$

Estos datos concuerdan con el valor obtenido para el caso del Rojo fenol, 82 etapas, que vira del amarillo verdoso (ácido) al púrpura rojizo (básico).

Podemos deducir, igualmente, cual es la <u>variación de las etapas de memoria al variar la fracción molar</u> de una de las formas (por ejemplo, la forma básica, púrpura rojiza). Esto es, $-d\xi/dq$. Se demuestra que

$$\frac{d\xi}{dq} = \frac{E_f\, E_i\, (V_{1,f}\, V_{2,i} - V_{1,i}\, V_{2,f})}{\left[E_i \cdot V_{1,i} \cdot (1-q) + E_f \cdot V_{1,f} \cdot q\right]^2 + \left[E_i \cdot V_{2,i} \cdot (1-q) + E_f \cdot V_{2,f} \cdot q\right]^2} \qquad (43)$$

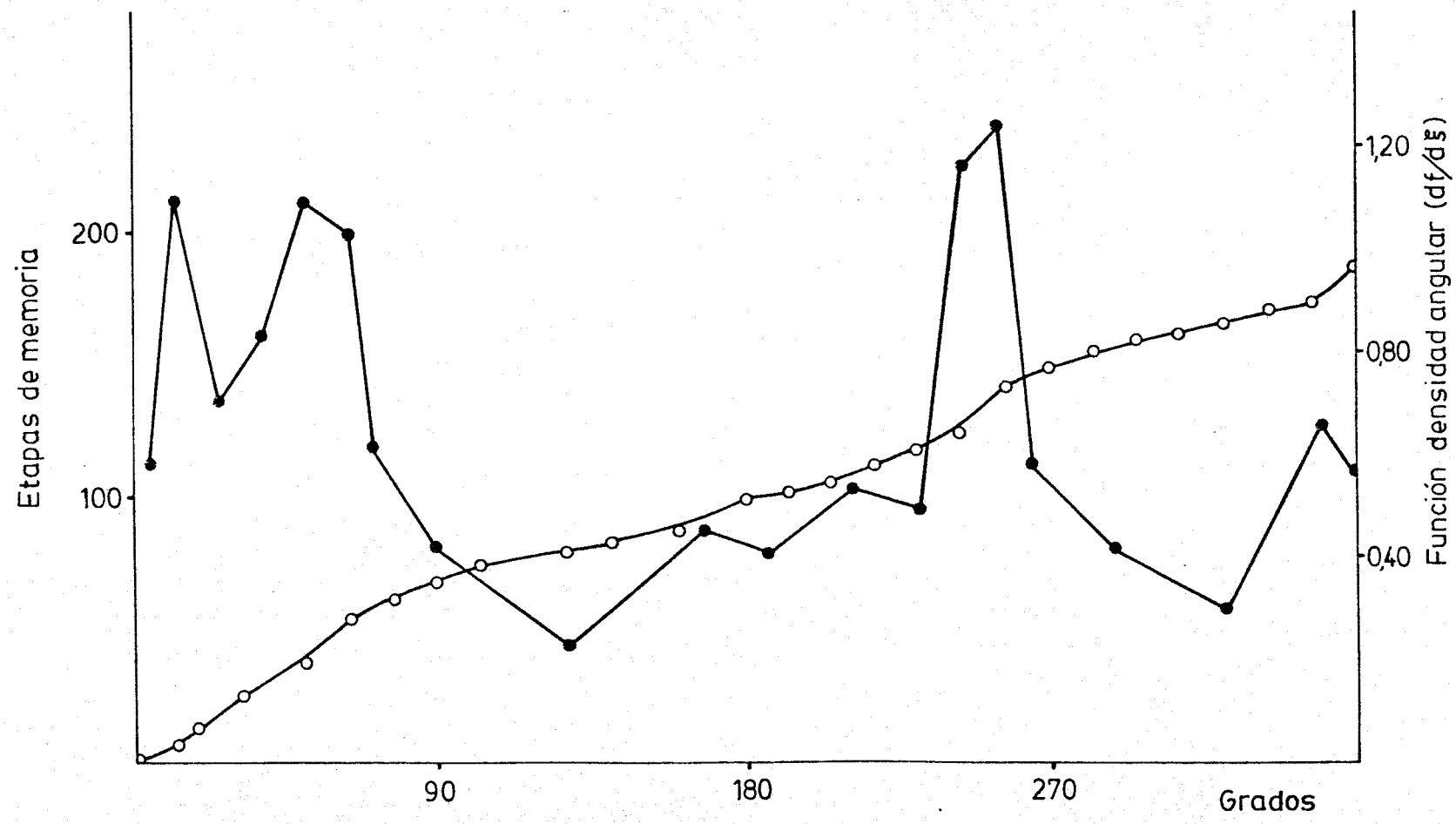


Fig.47.- Factor de memoria y función de densidad angular

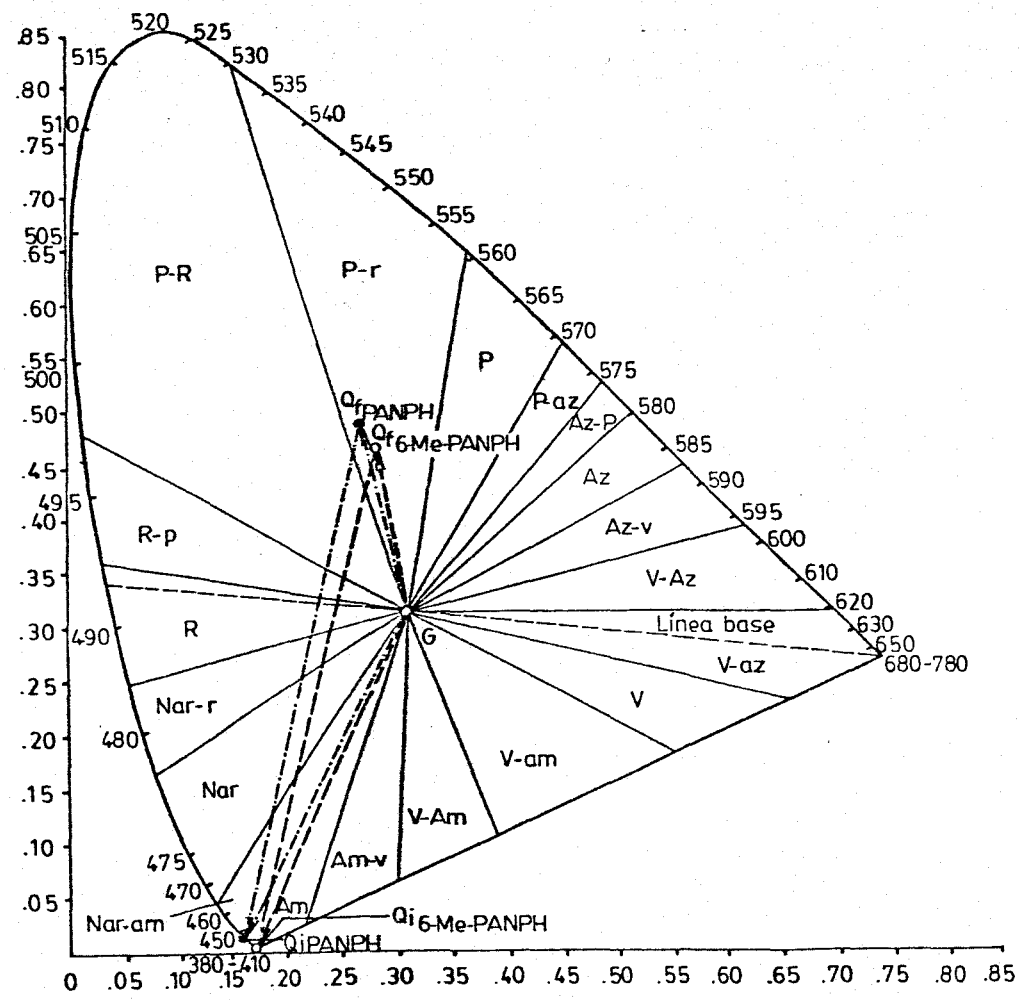


Fig.48.- Diagrama del color complementario (C.I.E.) con los distintos campos coloreados.Etapas de memoria: (-·-·-) PANPH; (- - -) 6-Me-PANPH. Lectura de los colores: 1.- Am (amarillo); 2.- am (amarillento); 3.- Az (azul); 4.- az (azulado); 5.- Nar (naranja); 6.- P (púrpura); 7.- p (purpúreo); 8.- R (rojo); 9.- r (rojizo); 10.- V (verde); 11.- v (verdoso).

donde q = fracción molar. Veamos cómo varía esta función al pasar del amarillo (q = 0) al púrpura rojizo (q = 1).

PANPH

- Para q = 0

$$\left(\frac{d\xi}{dq}\right)_{q=0} = \frac{E_f}{E_i} \times \frac{(V_{1,f}\,V_{2,i} - V_{1,i}\,V_{2,f})}{(V_{1,i}^2 + V_{2,i}^2)} = 1{,}318 \qquad (44)$$

- Para q = 1

$$\left(\frac{d\xi}{dq}\right)_{q=1} = \frac{E_i}{E_f} \times \frac{(V_{1,f}\,V_{2,i} - V_{1,i}\,V_{2,f})}{(V_{1,f}^2 + V_{2,f}^2)} = 0{,}322 \qquad (45)$$

6-Me-PANPH

- Para q = 0

$$\left(\frac{d\xi}{dq}\right)_{q=0} = 0{,}985$$

- Para q = 1

$$\left(\frac{d\xi}{dq}\right)_{q=1} = 0{,}321$$

Como podemos observar, la variación de las etapas de memoria con la fracción molar es más ostensible en el caso del -

PANPH que en el del 6-Me-PANPH.

II.4.3. Indice global

El Indice global, I_M , de la calidad de un cambio de color con respecto a la memoria, corresponde al producto

$$I_M = \left(\frac{d\xi}{dq} \right)_{q=1} \cdot \left(\frac{df}{d\xi} \right)_{q=1} \qquad (46)$$

donde la función $\frac{df}{d\xi}$ viene representada en la Figura 47, y su valor se tomará para el ángulo entre la línea base y la recta $\overline{G\,Q_f}$.

- PANPH :

$$I_M = 0{,}322 \times 1{,}187 = 0{,}382$$

- 6-Me-PANPH :

$$I_M = 0{,}321 \times 1{,}161 = 0{,}373$$

Como vemos, el Indice global de ambos indicadores es muy similar.

Comparativamente con el valor de $I_M = 0{,}214$ para Eriocromo T - Zn (púrpura rojizo), observamos que en nuestro caso ambos indicadores presentan un valor superior de este parámetro, lo que viene a significar que nuestro color púrpura rojizo presenta una mayor capacidad de memoria.

II.4.4. Brillantez del color

El término "grayness" empleado en la bibliografía anglosajona viene a definir la brillantez del color. Para cualquier solución coloreada, la distancia entre P_r y G_r es una medida de la cantidad relativa de colorante, la saturación, que depende de la concentración del indicador. La distancia entre Q_r y G_r es una medida de la brillantez. Por definición, un punto Q_r situado sobre la periferia tiene una "grayness" igual a cero, lo que indica una brillantez máxima. La "grayness", g, se calcula a través de la fórmula

$$g = \frac{\sigma_2}{S_\sigma \, Q_{2,p}} \times \frac{(Q_{2,p} - Q_r)}{(Q_r - G_r)} \qquad (47)$$

donde $Q_{2,p}$ es el punto de color complementario que resulta de la intersección con la periferia de la recta que une G_r con Q_r. También se puede determinar g gráficamente (Figuras 49 y 50), llamando $\overline{Q_{2,p}\,Q_f} \equiv a$, $\overline{G_r\,Q_f} \equiv b$, $\overline{Q_{2,p}\,Q_i} \equiv a'$ y $\overline{G_r\,Q_i} \equiv b'$

- PANPH :

$$g\ (pH = 10{,}2) = \frac{0{,}316}{0{,}012} \times \frac{0\ cm}{6{,}7\ cm} = 0{,}00$$

$$g\ (pH = 10{,}2) = \frac{1}{3{,}1616 \times 0{,}012} \times \frac{(0{,}012 - 0{,}012)}{(0{,}012 - 0{,}316)} = 0{,}00$$

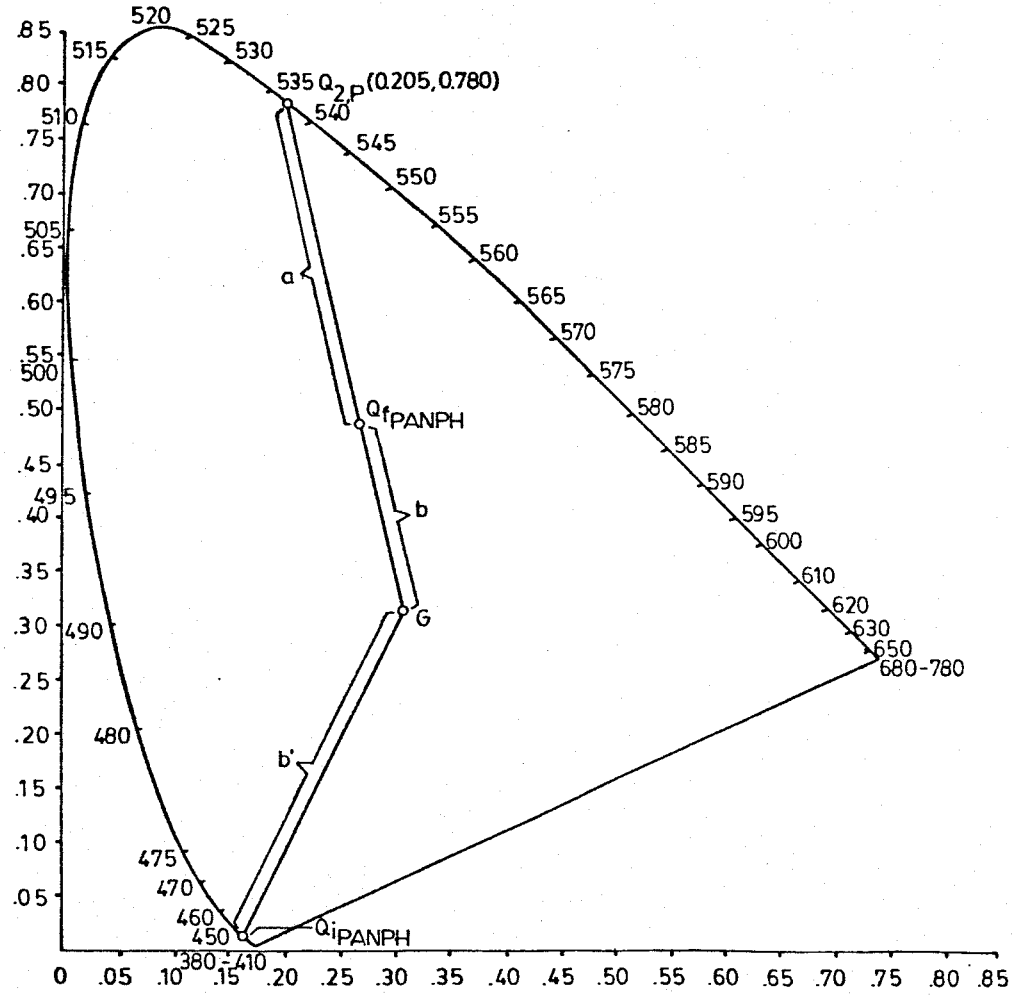


Fig.49.- Cálculo de la "grayness" (PANPH).

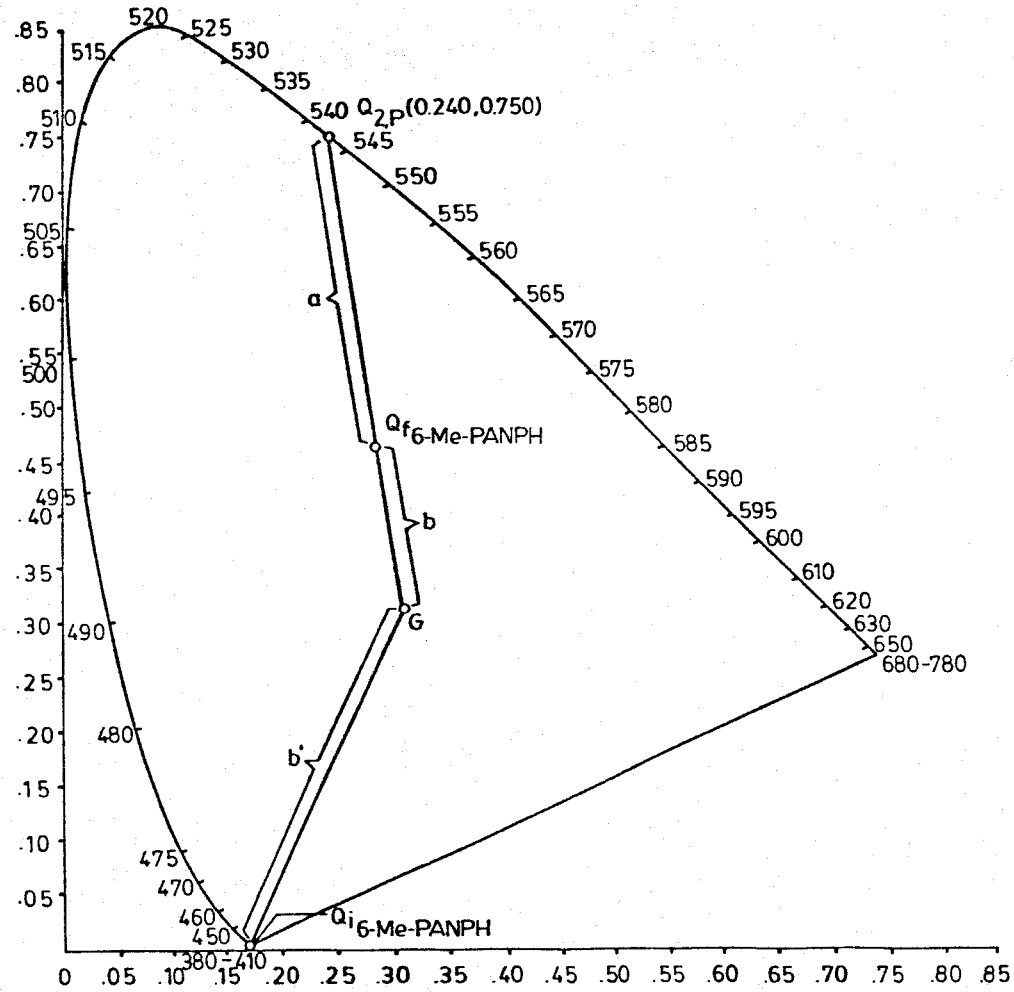


Fig.50.- Cálculo de la "grayness" (6-Me-PANPH).

$$g\ (pH = 14{,}0) = \frac{0{,}316}{0{,}780} \times \frac{6{,}1\ cm}{3{,}6\ cm} = 0{,}69$$

$$g\ (pH = 14{,}0) = \frac{1}{3{,}1616 \times 0{,}780} \times \frac{(0{,}780 - 0{,}485)}{(0{,}485 - 0{,}316)} = 0{,}71$$

- 6-Me-PANPH :

$$g\ (pH = 10{,}2) = \frac{0{,}316}{0{,}006} \times \frac{0\ cm}{7\ cm} = 0{,}00$$

$$g\ (pH = 10{,}2) = \frac{1}{3{,}1616 \times 0{,}006} \times \frac{(0{,}006 - 0{,}006)}{(0{,}006 - 0{,}316)} = 0{,}00$$

$$g\ (pH = 13{,}0) = \frac{0{,}316}{0{,}750} \times \frac{6\ cm}{3\ cm} = 0{,}85$$

$$g\ (pH = 13{,}0) = \frac{1}{3{,}1616 \times 0{,}750} \times \frac{(0{,}750 - 0{,}467)}{(0{,}467 - 0{,}316)} = 0{,}80$$

Por lo tanto, la brillantez de los colores amarillo es máxima (g = 0) por estar situados en la periferia.
Los colores púrpura rojizo, al estar situados más próximos al punto gris (G) que a la periferia, tienen menos brillantez, aunque la del PANPH, está un poco por encima de la del 6-Me-PANPH, lo que está de acuerdo con la situación de los puntos Q_p (Figura 48).

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
FACULTAD DE FARMACIA
BIBLIOTECA

II.5. DETERMINACION DE LAS CONSTANTES DE IONIZACION MEDIANTE EL USO DE LOS PARAMETROS CROMATICOS.

Reilley y Smith (37) representan $Q_x \cdot J$ frente a $Q_y \cdot J$ y obtienen una relación lineal entre

- la posición del punto de color complementario y,
- la relación de concentraciones de los componentes presentes.

A partir de esta relación, podemos obtener el valor de $pK_{a,2}$ para los dos indicadores (PANPH, 6-Me-PANPH), por interpolación de los valores de pH de dos puntos experimentales que sean colindantes (a uno y otro lado) del punto medio de la línea recta (Figuras 51 y 52).

Una evaluación matemática (38) requiere sustituir la relación de las concentraciones en equilibrio por una cantidad medible. Podemos considerar la constante de ionización, $K_{a,2}$, como una constante mixta

$$K_{a,2} = \frac{|I^-| \cdot a_{H^+}}{|HI|} \qquad (48)$$

donde las concentraciones las indicamos entre barras verticales paralelas, siendo a_{H^+} = actividad del hidrogenión. Tomando logaritmos y cambiando de signo,

$$pK_{a,2} = pH - \log \frac{|I^-|}{|HI|} \qquad (49)$$

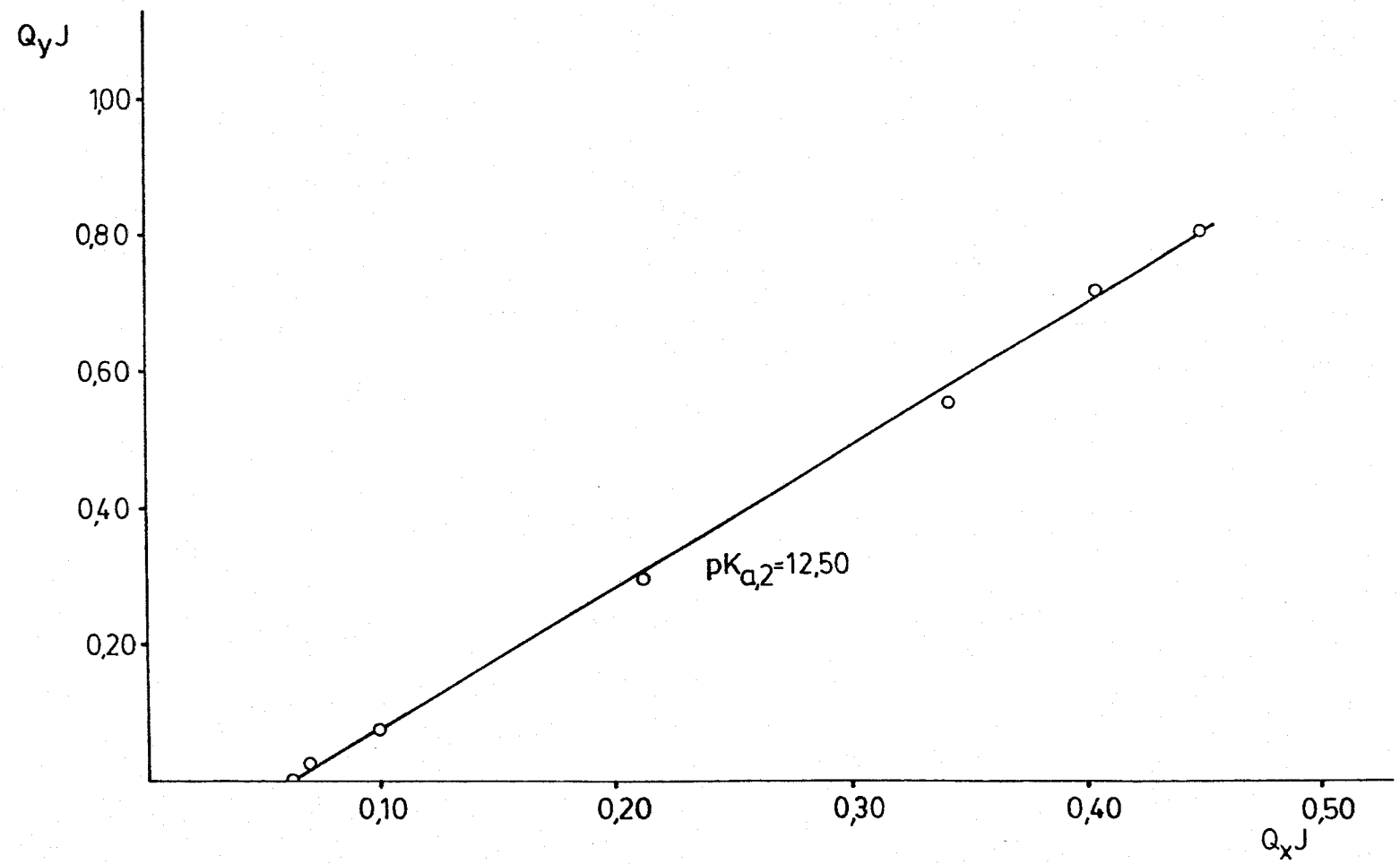


Fig.51.- Determinación gráfica del $pK_{a,2}$ del PANPH por el método de Reilley y Smith.

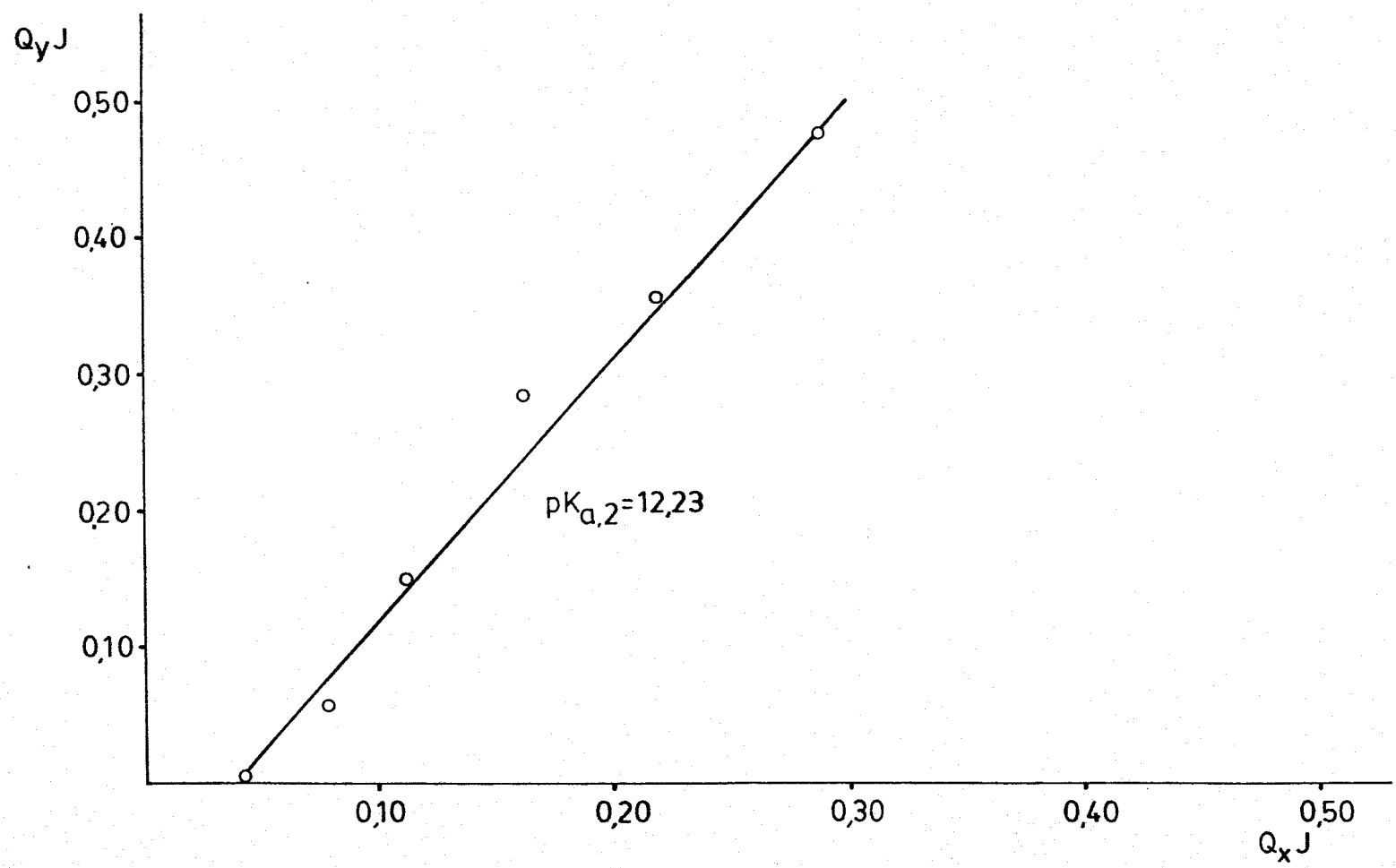


Fig.52.- Determinación gráfica del $pK_{a,2}$ del 6-Me-PANPH por el método de Reilley y Smith.

Por otro lado, la concentración óptica total del indicador en la solución, será

$$J = J_{HI}\,(1-\delta) + J_{I^-}\cdot\delta = J_{HI} - J_{HI}\cdot\frac{|I^-|}{|HI|+|I^-|} + J_{I^-}\cdot\frac{|I^-|}{|HI|+|I^-|} \qquad (50)$$

Eliminando denominadores y reordenando,

$$|HI|\cdot(J - J_{HI}) = |I^-|\cdot(J_{I^-} - J) \qquad (51)$$

$$\frac{|I^-|}{|HI|} = \frac{J - J_{HI}}{J_{I^-} - J} \qquad (52)$$

De donde,

$$pK_{a,2} = pH - \log\frac{J - J_{HI}}{J_{I^-} - J} \qquad (53)$$

Representando $\log\dfrac{J - J_{HI}}{J_{I^-} - J}$ frente a pH, obtenemos los valores de $pK_{a,2}$ (Figuras 53 y 54)

Reilley y Smith(37) emplean también la relación

$$pK_{a,2} = pH - \log\frac{y_{HI}\,J_{HI} - y\,J}{y\,J - y_{I^-}\,J_{I^-}} \qquad (54)$$

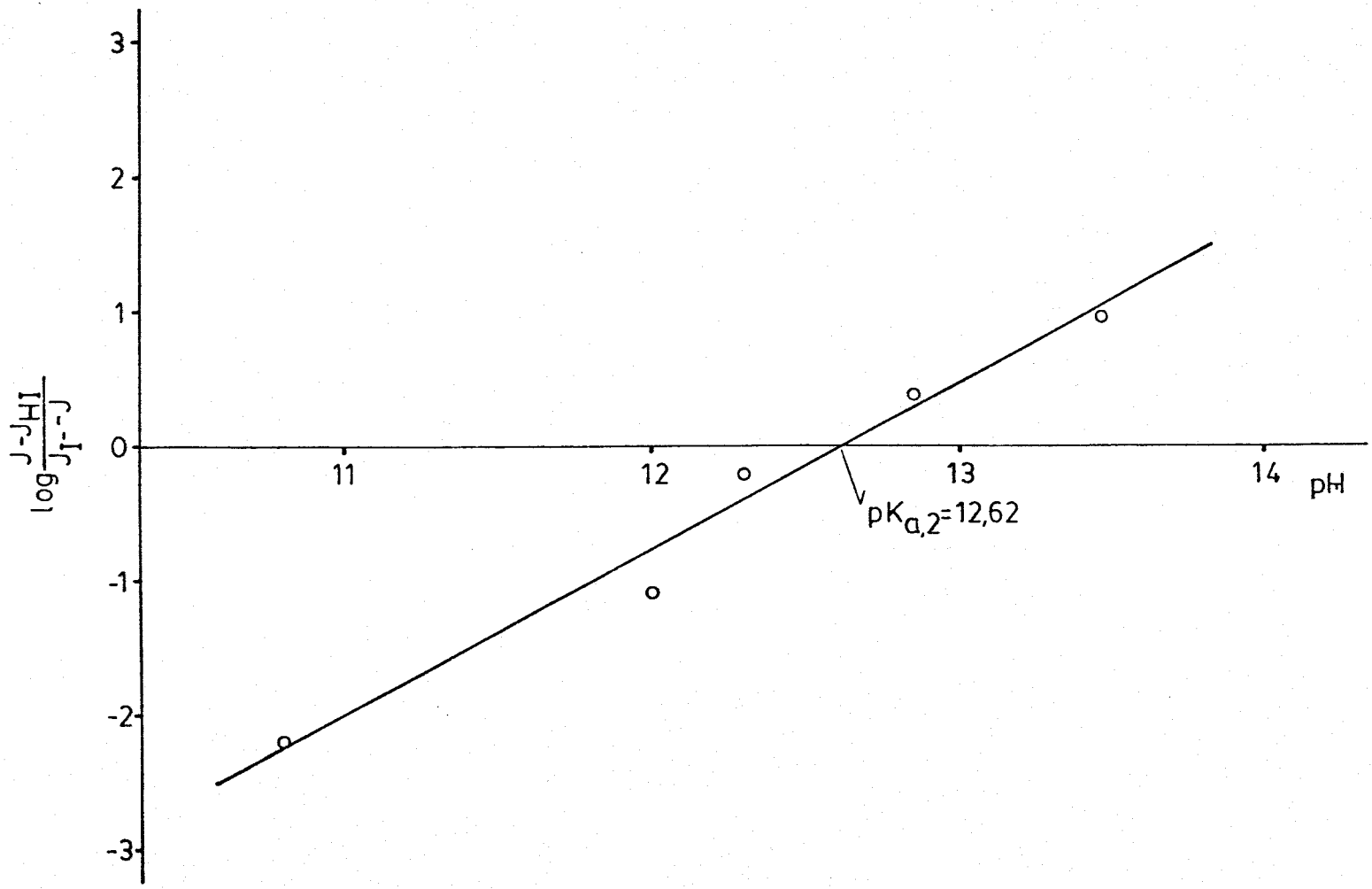


Fig.53.- Determinación gráfica del $pK_{a,2}$ del PANPH por el método de Vytras.

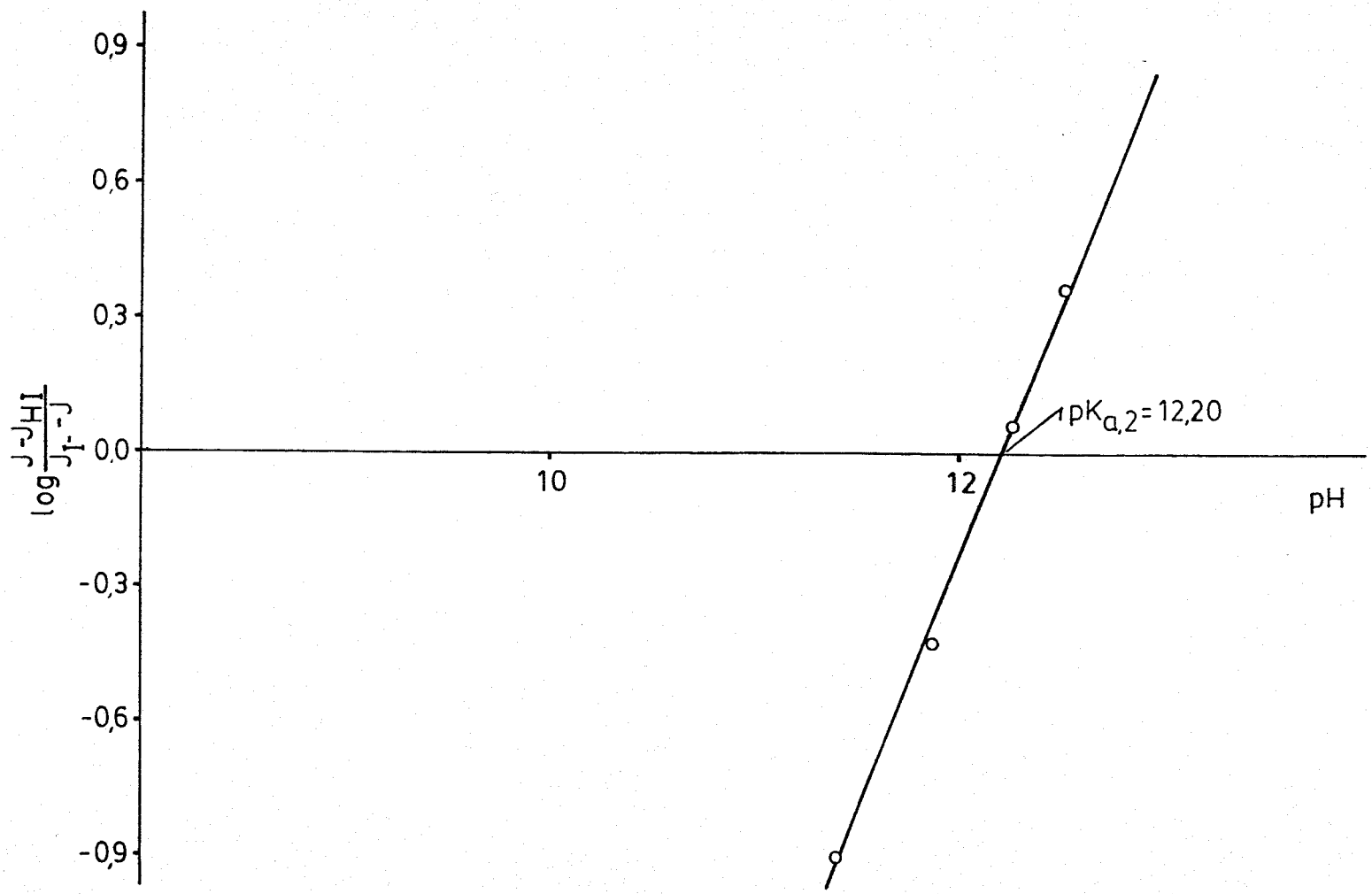


Fig.54.- Determinación gráfica del $pK_{a,2}$ del 6-Me-PANPH por el método de Vytras.

y mediante la representación gráfica (Figuras 55 y 56) se determinan los valores de $pK_{a,2}$.

Todos los valores obtenidos mediante la aplicación de estas relaciones, con parámetros cromáticos, concuerdan perfectamente con los ya ofrecidos anteriormente en el capítulo I.

II.6. SENSIBILIDAD VISUAL A PEQUEÑOS CAMBIOS DE COLOR: PERCEPTIBILIDAD

Desde un punto de vista subjetivo, en la percepción del color las mismas distancias en el diagrama C.I.E., pero en distintas localizaciones, no se corresponden a las mismas diferencias. Es por ello que el diagrama xy se transforma, de acuerdo con las recomendaciones de la C.I.E. (1964), en el espacio uniformemente coloreado UVW propuesto por Wyszecki (39), a través de las siguientes ecuaciones para la conversión de las coordenadas,

$$U = 0{,}075 - \frac{0{,}823\,(x+y-1)}{x - 7{,}05336y - 1{,}64023} \qquad (55)$$

$$V = \frac{3{,}69700x - 5{,}07713y - 1{,}36896}{x - 7{,}05336y - 1{,}64023} - 0{,}50000 \qquad (56)$$

$$W = 1 - (U+V) \qquad (57)$$

En este diagrama plano (Figura 57) podemoas hacer una representación de la transición coloreada en la que las distancias entre puntos vecinos es siempre la misma y corresponde a un de-

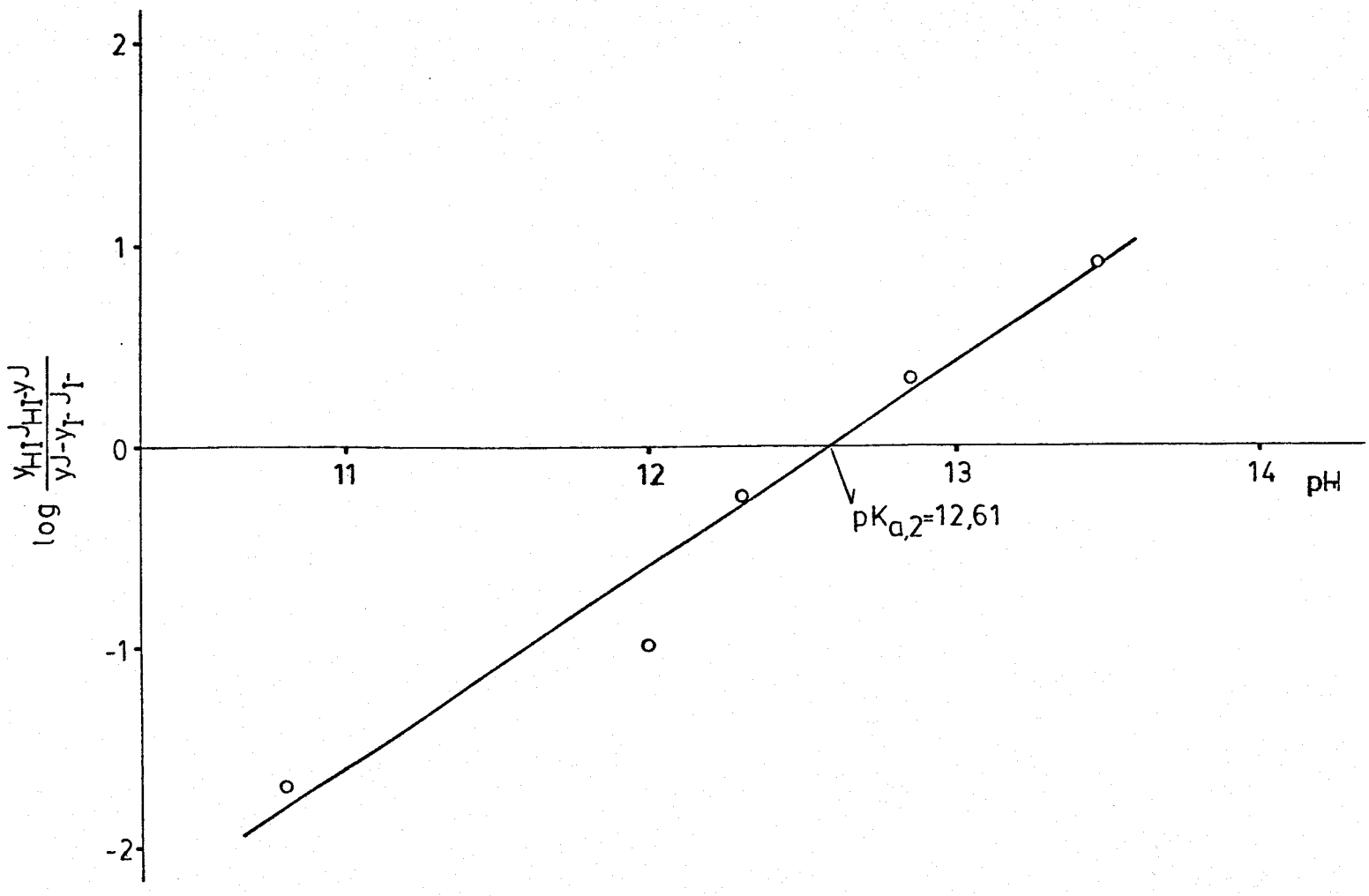


Fig.55.- Determinación gráfica del $pK_{a,2}$ del PANPH por el segundo método de Reilley y Smith.

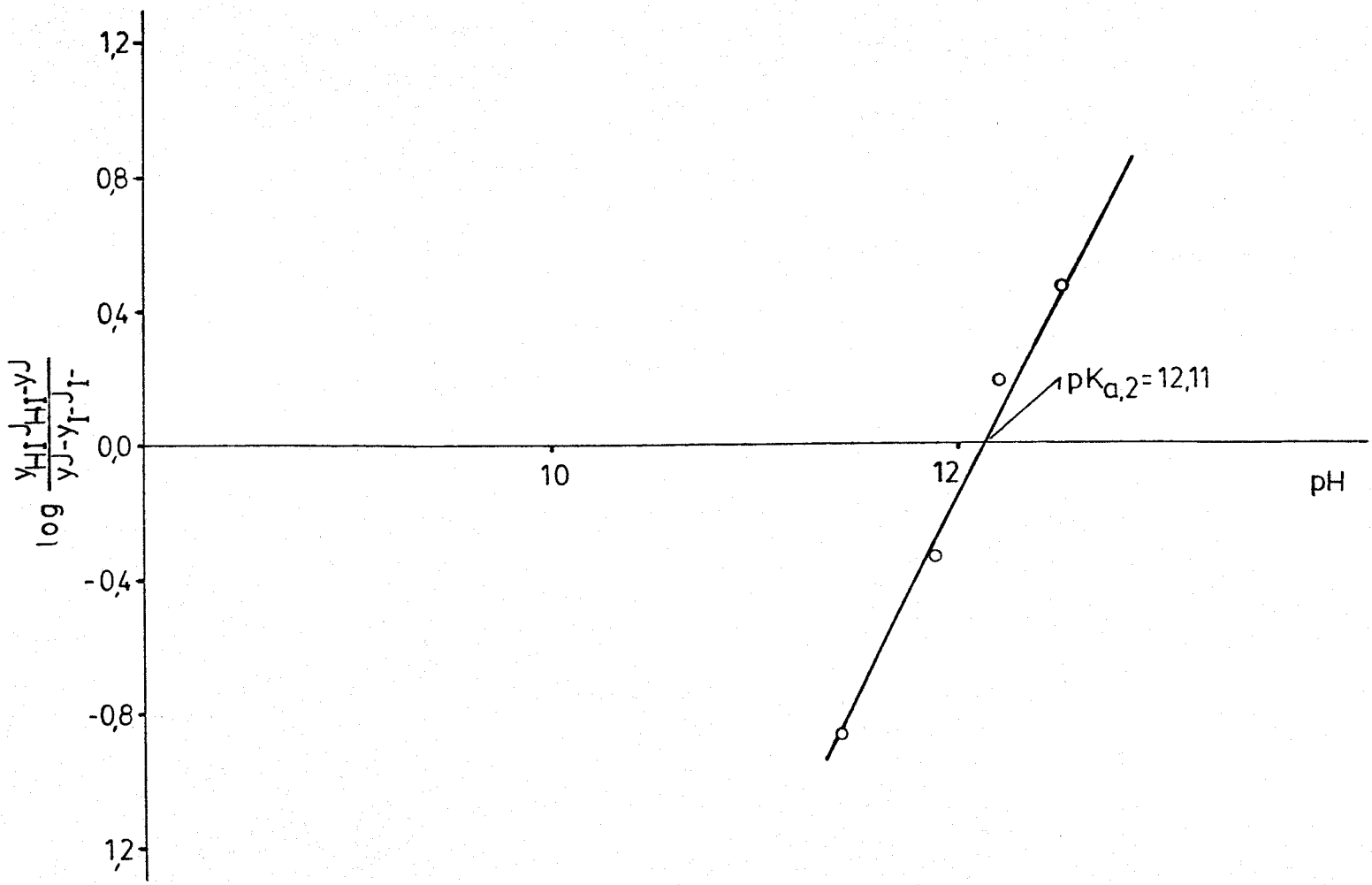


Fig.56.- Determinación gráfica del $pK_{a,2}$ del 6-Me-PANPH por el segundo método de Reilley y Smith.

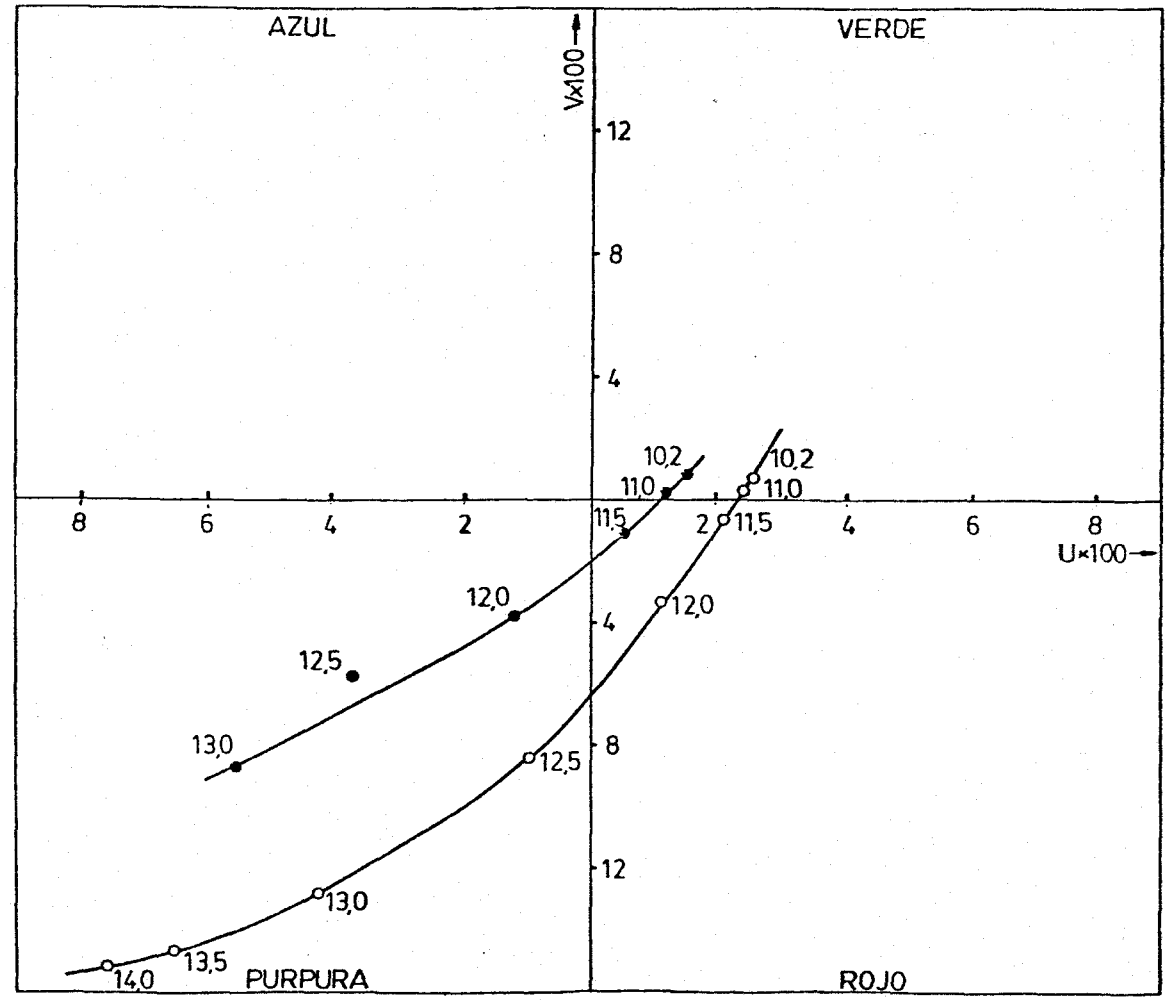


Fig.57.- Diagrama UV para ambos indicadores: (o) PANPH; (•) 6-Me-PANPH.

terminado valor de la fracción de concentración, o fracción molar; cada distancia representa también un cierto valor de la diferencia de pH y de la diferencia de color ΔE,

$$\Delta E = \left[(U_1 - U_2)^2 + (V_1 - V_2)^2 + (W_1 - W_2)^2 \right]^{1/2} \qquad (58)$$

entre dos puntos de coordenadas (U_1, V_1, W_1) y (U_2, V_2, W_2). Esta ecuación ofrece una estimación satisfactoria y realista de las diferencias de color subjetivas de dos áreas coloreadas de igual tamaño y forma, observadas en un campo blanco o gris brillante por un observador adaptado a la luminosidad usada, la composición espectral de la cual no es muy diferente de la composición media de la luz solar. De esta forma, podemos definir un parámetro válido para la comparación de dos soluciones que contienen la misma concentración de indicador; este parámetro es la perceptibilidad del cambio de color.

La perceptibilidad se puede definir como el cambio de la relación de concentración, o fracción molar (δ), por unidad de diferencia de color, $\frac{\Delta\delta}{\Delta E}$. También se puede definir como el cambio de pH por unidad de diferencia de color, $\frac{\Delta pH}{\Delta E}$, en el caso de los indicadores colorimétricos del pH.

En las Figuras 58 a 61 se representan los datos experimentales obtenidos. De la observación de las mismas podemos concluir que, para ambos indicadores, la perceptibilidad es máxima en la zona próxima al pK_i, decreciendo en una disposición casi simétrica conforme nos alejamos del pK_i.

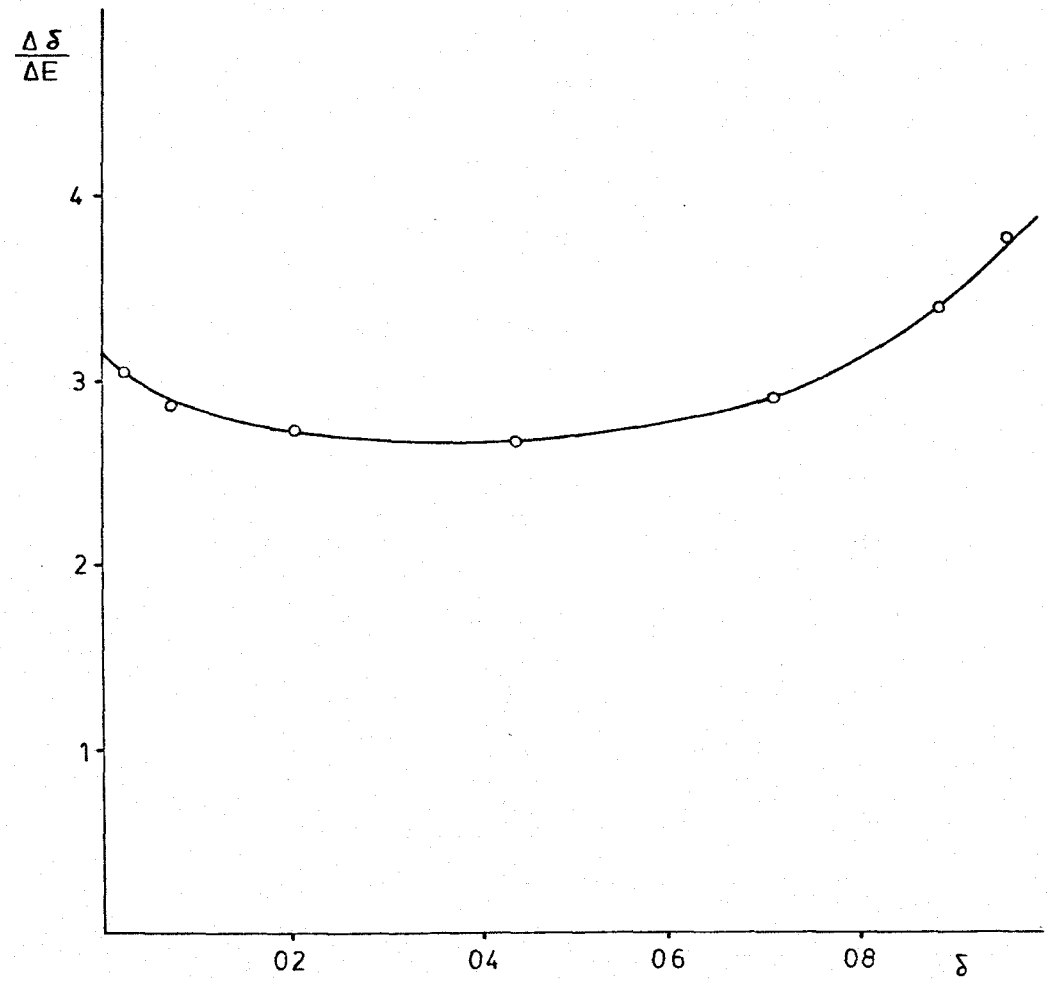


Fig.58.- Representación de $\frac{\Delta\delta}{\Delta E}$ frente a δ (PANPH).

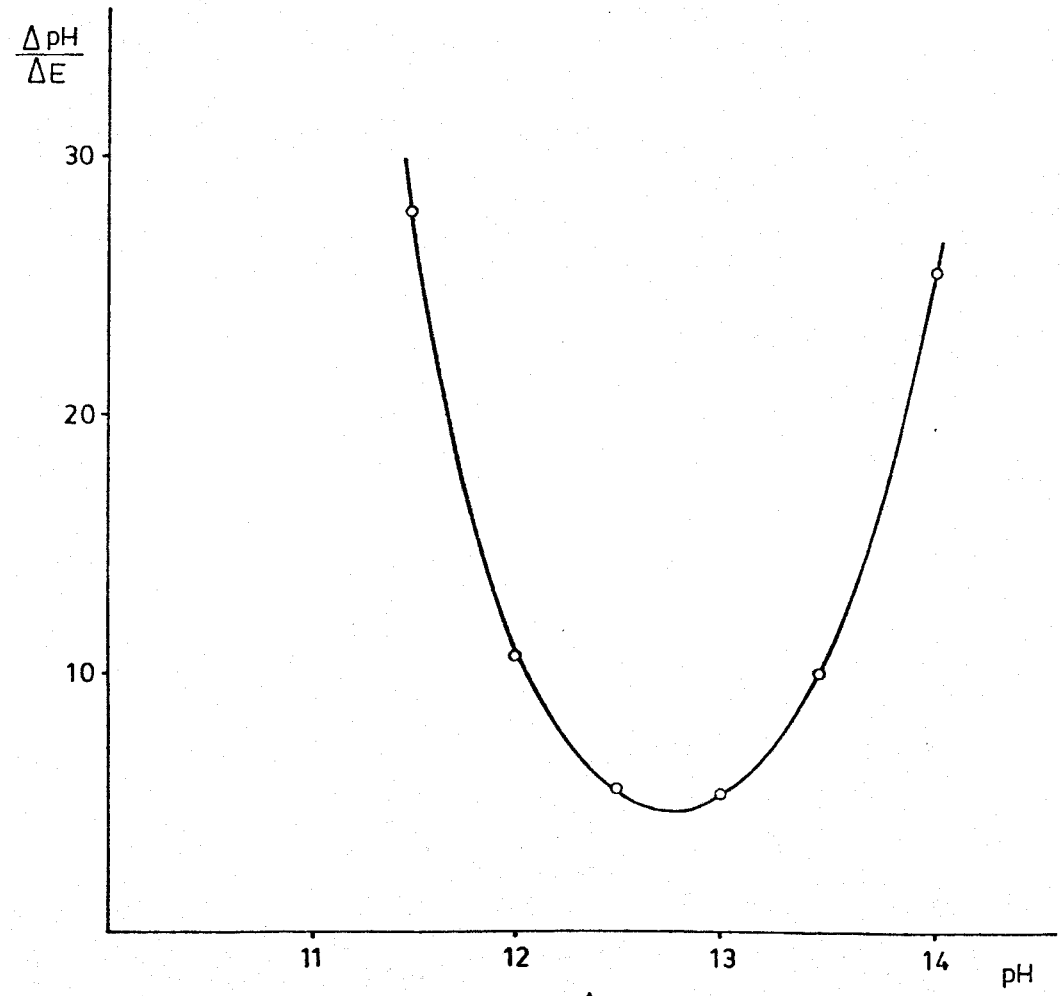


Fig.59.- Representación de $\frac{\Delta pH}{\Delta E}$ frente a pH (PANPH).

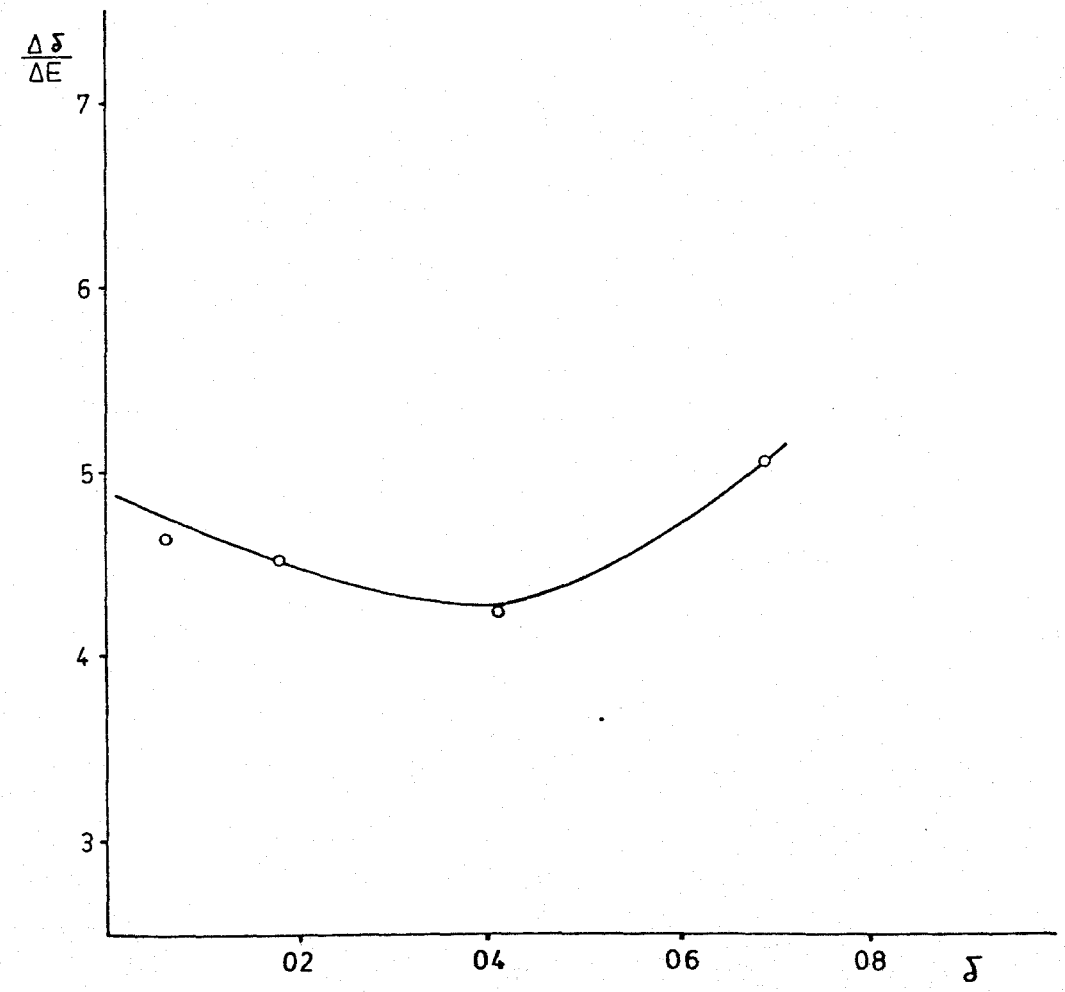


Fig.60.- Representación de $\frac{\Delta\delta}{\Delta E}$ frente a δ (6-Me-PANPH).

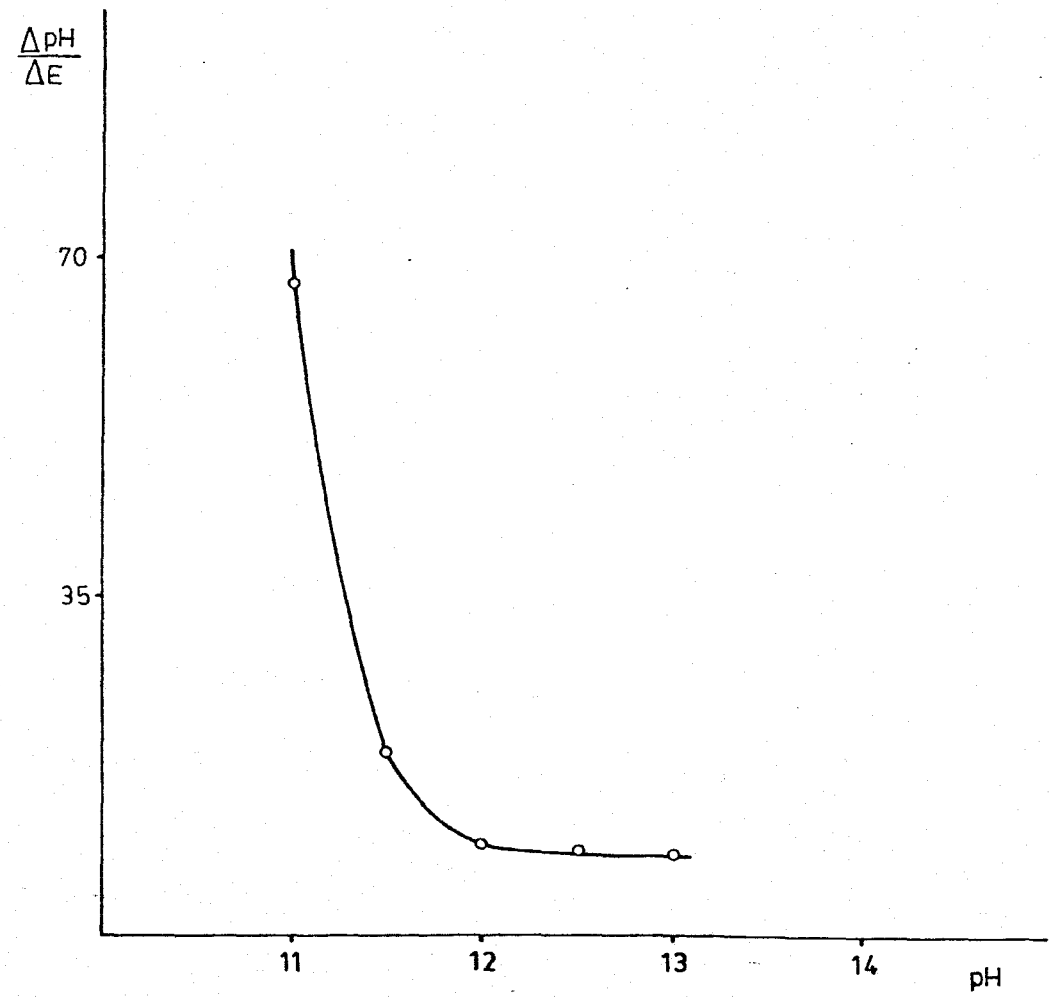


Fig.61.- Representación de $\frac{\Delta pH}{\Delta E}$ frente a pH (6-Me-PANPH).

C A P I T U L O I I I

INTERVALO DE TRANSICION DE LOS INDICADORES. INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES EXPERIMENTA - LES SOBRE EL CAMBIO DE COLOR DEL 6-Me-PANPH.

En este capítulo vamos a recoger las características cualitativas más notables del intervalo de transición del PANPH y del 6-Me-PANPH, junto con la influencia de las condiciones experimentales (concentración de indicador, sales extrañas, disolventes, temperatura, proteínas) sobre el cambio de color del 6-Me-PANPH.

En el capítulo I aparece el estudio completo de las propiedades físico - químicas de ambos indicadores, dentro del cual están incluídos:

- Espectros de absorción
- Puntos isosbésticos
- Esquema de la variación estructural en la transición coloreada
- Determinación experimental del pK_i y confirmación por varios métodos

En este capítulo, comentaremos las características que restan para completar el examen de los indicadores: intervalo de cambio de color, intensidad del color, reversibilidad y estabilidad de las soluciones de los indicadores.

III.1. DETERMINACION EXPERIMENTAL DEL INTERVALO DE CAMBIO DE COLOR DE LOS INDICADORES.

La determinación del intervalo de transición de los indicadores se llevó a cabo mediante el procesamiento de series de tampones, que se diferenciaban en 0,2 unidades de pH, unos de otros (40),

escogidos de acuerdo con el intervalo de transición que esperamos de antemano. En diez tubos de ensayo de igual color y diámetro, se añadían, en cada uno, 10,0 ml de tampón y 1,0 ml de solución etanólica del indicador al 0,05% (p/v). Se observa visualmente toda la série, sobre un fondo blanco, y con buena iluminación, y se anota los colores extremos, cuando ya no se aprecia ninguna variación visual del color con respecto al de pH inmediatamente inferior (zona ácida) o inmediatamente superior (zona alcalina). Estos colores extremos, se identifican con el valor de pH de las soluciones reguladoras contenidas en los tubos de ensayo correspondientes.

Encontramos que para el PANPH, el intervalo de transición se encontraba entre los valores de pH 10,2 (amarillo) y 13,5 (púrpura rojizo). En el caso del 6-Me-PANPH, la transición coloreada sucede entre los valores de pH 10,4 (amarillo) y 13,4 (púrpura rojizo). Este intervalo no es simétrico en torno al pK_i, lo cual es lógico dado que una de las formas se percibe de manera más sensible que la otra.

III.2. INTENSIDAD DEL COLOR.

La intensidad del color se mide determinando la extinción específica ($E_{1\%}^{1\,cm}$) en los límites extremos de los pH de transición.

Los resultados fueron,

- PANPH :

$E_{1\%}^{1\,cm}$ (405nm) = 1498 $E_{1\%}^{1\,cm}$ (545 nm) = 2256

- 6-Me-PANPH :

$$E_{1\%}^{1\,cm}\ (420nm) = 742 \qquad E_{1\%}^{1\,cm}\ (550nm) = 795$$

Se observa que la sensibilidad del PANPH con respecto al 6-Me-PANPH es aproximadamente el doble.

III.3. REVERSIBILIDAD Y ESTABILIDAD.

Comprobamos la reversibilidad del viraje del indicador, partiendo de color púrpura rojizo en medio alcalino, añadiendo gotas de ácido clorhídrico 0,1 M, hasta llegar al color amarillo. En este punto, añadimos ahora, paulatinamente, gotas de hidróxido sódico 0,1 M, hasta color púrpura rojizo.

Tanto para el PANPH como para el 6-Me-PANPH, se demostró que ambos indicadores eran reversibles.

Se almacenaron las soluciones de ambos indicadores durante un tiempo variable, expuestas a la luz solar difusa. Se llevó a cabo un registro periódico de los espectros de absorción a 545 nm (PANPH) y a 550 nm (6-Me-PANPH). Estas experiencias nos demostraron que las disoluciones púrpura rojizas del PANPH, a pH 13, permanecían estables durante una hora. Las disoluciones del 6-Me-PANPH, almacenadas en las mismas comdiciones y al mismo pH, se mantenían estables durante tres horas y media.

En comparación con la p-nitrofenilhidrazona del benzaldehido (25), que sólo ofrece una estabilidad de treinta minutos, el anillo piridínico de las p-nitrofenilhidrazonas estudiadas por nosotros

influye claramente en los atributos, como una mayor estabilidad del color púrpura rojizo, un cambio más notable en el intervalo de transición coloreado y un destacable desplazamiento (efecto batocrómico) de las longitudes de onda máximas.

III.4. INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES SOBRE EL VIRAJE DEL 6-Me-PANPH.

Establecido el intervalo de viraje, la intensidad del color, y la reversibilidad y estabilidad de los indicadores, procedamos, finalmente, a evaluar la influencia de las condiciones experimentales, sobre el viraje de uno de los indicadores, el 6-Me-PANPH, que reúne propiedades más favorables en cuanto a su estabilidad. El comportamiento, con respecto a estas variaciones experimentales, del PANPH debe ser enteramente similar al del 6-Me-PANPH.

Previamente, vamos a buscar la cantidad óptima de 6-Me-PANPH que nos ofrece una apreciación visual subjetiva de los pH extremos del viraje con una mayor reproducibilidad. Para ello, empleamos la siguiente técnica, que es la que se seguirá en los posteriores ensayos

TECNICA : En vasos de precipitado de 50 ml de capacidad, se ponen entre 1 y 3 ml de NaOH 0,01 N ó 0,03 N, o de disolución reguladora adecuada; 3,5 ml de etanol absoluto (DMF o acetona); entre 0,1 y 1,0 ml de disolución etanólica de 6-Me-PANPH $2,0 \cdot 10^{-3}$ M (o saturada). Se

añade, a continuación lentamente desde una microbureta, cantidad suficiente de HCl 0,01 N ó 0,03 N, para provocar el viraje hasta color amarillo; o cantidad suficiente de NaOH 1 N, para producir el viraje hasta color púrpura-rojizo. En ese momento, se mide el pH de la disolución, realizando la medida por triplicado, para comprobar la reproducibilidad.

Hemos comprobado que las condiciones de máxima reproducibilidad se dan para 0,5 ml de disolución etanólica de 6-Me-PANPH $2,0 \cdot 10^{-3}$ M, después de ensayar distintas cantidades de indicador, siguiendo la técnica descrita, en un medio alcohol - agua 2:3. Se obtiene,

$$pH_{HIn} \left\{ \begin{array}{l} 10,8 \\ 10,5 \\ 10,7 \\ 10,8 \end{array} \right. \quad pH_{HIn}^{medio} = 10,6 \qquad pH_{In} \left\{ \begin{array}{l} 13,5 \\ 13,5 \\ 13,5 \end{array} \right. \quad pH_{In}^{medio} = 13,5$$

$$\Delta pH_{viraje} = 13,5 - 10,6 = 2,9$$

III.4.1. Influencia de la concentración .

Siguiendo la técnica general expuesta, pero utilizando 0,5 ml de solución saturada de 6-Me-PANPH en etanol absoluto, comprobamos que el viraje tenía lugar entre pH 8,7 (HIn, amarillo) y pH 13,1 (In^-, púrpura-rojizo). Se produce un desplazamiento del viraje des-

de la zona alcalina a la zona ácida, y esto está de acuerdo con el comportamiento de otros indicadores, por ejemplo, la fenolftaleína. El cambio viene determinado por el límite de perceptibilidad de las formas coloreadas; mientras mayor es la concentración, más bajo es el valor de pH al cual se alcanza el límite de perceptibilidad.

III.4.2. Efecto salino.

Siguiendo la técnica descrita, hemos ensayado la influencia de electrólitos fuertes, que incide en una alteración de la fuerza iónica, sobre el viraje. Se han utilizado disoluciones de KCl, cuyas concentraciones finales eran 0,01 M y 0,25 M.

Los resultados fueron

- KCl 0,01 M

$$pH_{(amarillo)} = 9,4 \qquad pH_{(púrpura\text{-}rojizo)} = 13,6$$

- KCl 0,25 M

$$pH_{(amarillo)} = 9,1 \qquad pH_{(púrpura\text{-}rojizo)} = 13,6$$

En nuestro caso, y de acuerdo con el equilibrio

$$HIn \rightleftharpoons In^- + H^+$$

el pK_i se afecta según

$$pK_i' = pK_i - 0,5\sqrt{\mu}$$

donde μ = fuerza iónica. Esto es, la presencia de electrólitos neutros hace varíar el intervalo de los indicadores ácidos hacia valores

de pH más bajos, lo que está de acuerdo con los resultados obtenidos. Por otro lado, este efecto es directamente proporcional al valor de la fuerza iónica, lo que también se cumple.

Por otro lado, se observó que el color púrpura rojizo era menos intenso, lo que está de acuerdo con la influencia ejercida en este sentido por los electrólitos fuertes.

III.4.3. Influencia del disolvente.

De acuerdo con la técnica ya descrita, pero sustituyendo el etanol por otros disolventes no acuosos (DMF, acetona) ensayamos el efecto que sobre la transición coloreada ejercen estos dos disolventes de distintas propiedades.

Los resultados fueron

- DMF

$pH_{(amarillo)} = 10,8$ $pH_{(púrpura-rojizo)} = 13,4$

- Acetona

$pH_{(amarillo)} = 9,3$ $pH_{(púrpura-rojizo)} = 13,7$

A partir de estos resultados, deducimos que en un medio con DMF, se estrecha el intervalo de transición, desplazándose ligeramente el color ácido hacia la zona alcalina y el color alcalino hacia la zona ácida. Además,la presencia de DMF influye en la disminución de la intensidad y el brillo del indicador.

En el caso de la acetona, observamos que el color

ácido se desplaza hacia la zona ácida, mientras que el color alcalino se desplaza ligeramente hacia la zona alcalina; en definitiva, se produce un incremento en el intervalo de transición del 6-Me-PANPH.

Luego, concluímos que la utilización de disolventes protofílicos no favorece la zona de transición, todo lo contrario a lo que ocurre con la acetona.

III.4.4. Influencia de la temperatura.

Se sabe que la temperatura ejerce una cierta influencia en el intervalo de transición de algunos indicadores, como rojo de metilo, naranja de metilo, etc., todos ellos indicadores básicos, que cambian su intervalo de viraje desplazándose hacia la zona ácida. Sin embargo, también es conocido que la sensibilidad para el ión $|H^+|$ de ciertos indicadores de grupo de las ftaleínas y sulfoftaleínas es casi independiente de la temperatura.

En las condiciones establecidas, sometimos las disoluciones a un proceso de calefacción en baño de agua durante dos minutos, a temperatura de 50ºC y 85ºC. Los resultados fueron los siguientes

- A temperatura de 50ºC

$$pH_{(amarillo)} = 10,9 \qquad pH_{(púrpura-rojizo)} = 13,5$$

- A temperatura de 85ºC

$$pH_{(amarillo)} = 10,2 \qquad pH_{(púrpura-rojizo)} = 13,5$$

A la vista de estos resultados, convenimos en que

el efecto de la temperatura no es importante en el caso de este indicador, 6-Me-PANPH, ácido, pues sólo se afecta ligeramente el pH de la forma ácida.

III. 4.5. Influencia de las proteínas.

Las sustancias protéicas pueden influir en el viraje como consecuencia de un efecto de carga, que lleva implícito un proceso de adsorción. Es por ello que comprobamos el efecto que sobre la zona de viraje podría ejercer la albúmina.

Empleamos "Albumen EGG" (albúmina de huevo), en concentraciones al 0,25% y al 0,025%. Siguiendo la técnica descrita, se obtuvieron los siguientes resultados

- Disolución de albúmina al 0,25%

$pH_{(amarillo)} = 8,5$ $pH_{(púrpura-rojizo)} = 13,5$

- Disolución de albúmina al 0,025%

$pH_{(amarillo)} = 8,8$ $pH_{(púrpura-rojizo)} = 13,5$

De acuerdo con estos resultados, comprobamos que el viraje se afecta muy poco, y sólo el comienzo del mismo. En definitiva, el efecto no es tan significativo como el que ejercen las proteínas de la leche sobre el viraje del naranja de metilo (11).

RESUMEN Y CONCLUSIONES FINALES

RESUMEN Y CONCLUSIONES FINALES

1.- Se han sintetizado las 4-nitrofenilhidrazonas del piridín-2-aldehido (PANPH) y del 6-metil-piridín-2-aldehido (6-Me-PANPH), que se proponen, por primera vez, como indicadores colorimétricos del pH. Se han caracterizado ambas hidrazonas por su punto de fusión, y su análisis elemental coincide con las fórmulas empíricas previstas: $C_{12}N_4H_{10}O_2$ (PANPH) y $C_{13}N_4H_{12}O_2$ (6-Me-PANPH).

2.- Se ha estudiado las propiedades físico-químicas de ambos indicadores. Destaca la solubilidad en N, N'- dimetilformamida (DMF) y en etanol 96%. El registro del espectro I.R. confirma la estructura de los dos compuestos, por la especificidad de las absorciones de los diferentes grupos atómicos implicados.

3.- PANPH y 6-Me-PANPH se comportan como indicadores de pH en solución, originándose un viraje en medio alcalino del amarillo al púrpura rojizo. Esto se confirma por sus características espectrales en el visible, con puntos isosbésticos a 450 nm. Los cambios de coloración se corresponden con los cambios espectrales, desplazamiento batocrómico desde 405 nm hasta 540 nm (PANPH) y desde 420 nm hasta 550 nm (6-Me-PANPH). Se explican por las variaciones estructurales que llevan consigo la desprotonización del hidrógeno hidracínico en medio fuertemente alcalino que conduce a un reordenamiento estructural con la aparición de un cromóforo de tipo quinoidal (color púrpura-rojizo).

4.- Del estudio de la influencia del pH sobre el espectro U.V.-visible de los dos indicadores se deduce la existencia , en cada caso, de

tres formas en disolución y dos constantes de ionización. Se han determinado estas constantes por diversos métodos basados en la medida simultánea del pH y la absorbancia, y los valores obtenidos son concordantes,

- Método de Hildebrand y Reilley
  - PANPH:
    $pK_1 = 4,05$ $pK_2 = 12,56$
  - 6-Me-PANPH:
    $pK_1 = 4,29$ $pK_2 = 12,15$
- Método de Hildebrand y Reilley modificado
  - PANPH:
    $pK_2 = 12,66$
  - 6-Me-PANPH:
    $pK_2 = 12,20$
- Método de Sommer
  - PANPH:
    $pK_1 = 3,99$ $pK_2 = 12,65$
  - 6-Me-PANPH:
    $pK_1 = 4,31$ $pK_2 = 12,22$
- Método de Hammet
  - PANPH:
    $pK_1 = 4,09$ $pK_2 = 12,62$
  - 6-Me-PANPH:
    $pK_1 = 4,32$ $pK_2 = 12,24$

Hemos determinado la segunda constante de ionización de ambos indicadores, mediante el uso de los parámetros cromáticos. Los valores obtenidos concuerdan perfectamente con los ya ofrecidos.

5.- Las disoluciones acuoso-orgánicas (EtOH-Agua 2:3) de ambos indicadores son estables durante un mes aproximadamente. En medio francamente ácido, la estabilidad alcanza, incluso, las 24 horas. En medio alcalino, la forma púrpura rojiza es inestable y se transforma paulatinamente en la forma hidracínica, amarilla. Las disoluciones, sin embargo, son más estables a los pH extremos del viraje, y más estable aún la forma amarilla que la púrpura rojiza.

La presencia de agentes oxidantes y reductores no afecta visiblemente la estabilidad de ambos indicadores en medios ácido y neutro, pero ejercen una influencia desestabilizante en medio alcalino.

6.- Se ha procedido a un estudio cromático de ambas hidrazonas. Por el método de las ordenadas seleccionadas (C.I.E.), se determinan las coordenadas de cromaticidad para los pH del viraje. A partir de dichas coordenadas, se determinan las tres características fundamentales del color: luminosidad, longitud de onda dominante y pureza. Deducimos que la luminosidad relativa de ambos indicadores desciende al aumentar el grado de disociación (colores amarillo más luminosos que los púrpura rojizo), produciéndose el máximo incremento en el punto de transición. Los máximos incrementos de cromaticidad tienen lugar después de sobrepasado el punto de transición.

7.- Se ha determinado una serie de parámetros cromáticos en toda la zona de viraje: Q_r (color complementario), P_r (punto del color), E (absortividad efectiva) y J (absorbancia efectiva). A partir de estos parámetros, estimamos la calidad del cambio de color:

- la longitud de la transición es considerable

- los colores del inicio de la transición son brillantes
- la transición coloreada atraviesa un estimable número de sectores coloreados en el diagrama de cromaticidad, siendo máxima la brillantez de los colores amarillo saturados, mientras que los púrpura rojizo van siendo menos brillantes conforme aumenta la saturación.

8.- Los valores de Factor distancia e Indice de cromaticidad son aproximadamente el doble en el caso del PANPH, con referencia al 6-Me-PANPH, lo que concuerda con los valores de sus respectivas absortividades. La variación de las etapas de memoria con la fracción molar es más ostensible en el caso del PANPH que en el del 6-Me-PANPH. La brillantez de los colores amarillo es máxima ("grayness" = 0).

9.- Mediante la transformación del diagrama xy en el espacio uniformemente coloreado UVW evaluamos el parámetro perceptibilidad del cambio de color $\frac{\Delta S}{\Delta E}$ o $\frac{\Delta pH}{\Delta E}$. Concluímos que la perceptibilidad es máxima en las zonas próximas al punto de transición.

10.- De acuerdo con los valores de extinción específica en los límites extremos de los pH de transición se deduce que la sensibilidad del PANPH, con respecto al 6-Me-PANPH, es aproximadamente el doble. Los intervalos de transición visuales del PANPH (pH: 10,2-13,5) y del 6-Me-PANPH (pH: 10,4 - 13,4), no son simétricos en torno al pK_2, lo que explica que una de las formas se perciba de manera más sensible que la otra.

11.- Hemos comprobado la reversibilidad del viraje de ambos indicadores, así como la estabilidad de la forma púrpura rojiza. Deducimos que las disoluciones del PANPH a pH 13 permanecían estables durante 1 hora, y las del 6-Me-PANPH en las mismas condiciones se mantenían estables durante unas 4 horas, hecho destacable frente a, por ejemplo, la estabilidad de la p-nitrofenilhidrazona del benzaldehido (30 minutos). La introducción del nitrógeno piridínico influencia la densidad electrónica alrededor del hidrógeno hidracínico, que influye decisivamente en los atributos del indicador:

- mayor estabilidad de la forma básica
- más amplio intervalo de transición
- desplazamiento notable de la transición espectral (135 nm para el PANPH; 130 nm para el 6-Me-PANPH)

El grupo metilo en el anillo piridínico ejerce un efecto inductivo que incide en la zona de transición, aunque esta influencia sea leve. El efecto inductivo del $-CH_3$ así como el efecto inductivo y mesomérico del anillo de piridina ejerce una influencia positiva en la estabilidad de la forma básica.

12.- Se ha estudiado la influencia de las condiciones experimentales sobre el viraje del 6-Me-PANPH, de donde deducimos,

- Influencia de la concentración: mientras mayor es la concentración, más bajo es el valor de pH al cual se alcanza el límite de perceptibilidad

- Efecto salino: la presencia de electrólitos neutros (KCl) desvía el intervalo de transición hacia valores de pH más bajos. Los electrólitos fuertes disminuyen la intensidad del color

púrpura rojizo

- Influencia de la temperatura: un proceso de calefacción previa, no afecta de forma importante el viraje
- Influencia del disolvente: la utilización de disolventes protofílicos (DMF) no favorece la zona de transición, todo lo contrario a lo que ocurre con la acetona
- Influencia de las proteínas: comprobamos que el efecto de la albúmina de huevo sobre el viraje es poco significativo, en contraste con el efecto importante que ejercen las proteínas de la leche sobre el viraje del naranja de matilo.

D I S O L U C I O N E S , R E A C T I V O S

Y A P A R A T O S

DISOLUCIONES Y REACTIVOS

- 4-nitrofenilhidracina (B.D.H.).
- Piridín-2-aldehido (Ega - Chemie).
- 6-metil-piridín-2-aldehido (Ega - Chemie).
- Disoluciones de PANPH y 6-Me-PANPH, en etanol-agua 2:3, de concentraciones $4,0 \cdot 10^{-3}$ M, $4,0 \cdot 10^{-5}$ M y $2,0 \cdot 10^{-5}$ M.
- Disoluciones etanólicas de PANPH y 6-Me-PANPH de concentración $4,0 \cdot 10^{-3}$ M.
- Disoluciones etanólicas de 6-Me-PANPH de concentraciones $2,0 \cdot 10^{-3}$ M y saturada.
- Disoluciones reguladoras de fuerza iónica constante. Se prepararon utilizando mezclas apropiadas de borato sódico, ácido clorhídrico, hidróxido sódico y cloruro potásico.
- Disolución acuosa al 1% (P/V) de ácido ascórbico (Merck).
- Disolución acuosa al 1% (P/V) de peróxido de hidrógeno (Carlo Erba).
- Tanto los reactivos anteriores como los restantes reactivos utilizados (etanol, DMF, acetona, hidróxido sódico, ácido clorhídrico, cloruro potásico, etc.) son de pureza analítica, R.A.

APARATOS

- Balanza analítica de precisión Mettler tipo H6 digCap 160 g.

- Espectrofotómetro de I.R., Perkin - Elmer 621, con red de difracción (Dpto. Química Orgánica de la Universidad de Sevilla).
- Espectrofotómetros Unicam SP - 800 y SP - 8000, de registro automático, con cubetas de cuarzo y de vidrio de 1,0 cm. de paso de luz. Zonas U.V. y visible.
- Espectrofotómetro Perkin - Elmer Coleman 55 digital, con cubetas de cuarzo y de vidrio de 1,0 cm. de paso de luz. Zonas U.V. y visible.
- Espectrofotómetro Spectronic 70, Bausch and Lomb, con accesorio digital, provisto de cubetas de vidrio de 1,0 cm. de paso de luz. Zona visible.
- Medidor de pH Philips PW 9408, digital, con electrodo combinado vidrio - calomelanos.
- Medidor de pH Radiometer P - 28, con electrodos de vidrio - calomelanos.
- Medidor de pH Crison Digit 501, con electrodo combinado de vidrio - Ag/AgCl.
- Microscopio con platina de Kofler, calentada eléctricamente, para la determinación de los puntos de fusión.
- Placa calefactora con agitador magnético incorporado Selecta Agimatic 243.

B I B L I O G R A F I A

(1) L.E. Horat, J. Assoc. Off. Agr. Chem., 20, 264 (1937)

(2) M.G. Mellon y J. Tigelaar, J. Am. Pharm. Assoc., 21, 672 (1932)

(3) Y. Kobayashi, Kôgyô Kagaku Zasshi, 61, 525 (1958)

(4) W.M. Clark y H.A. Lubs, J. Bacter., 2, 1, 109, 191 (1917)

(5) L.J. Gillespie, J. Am. Chem. Soc., 42, 742 (1920)

(6) R.H.M. Simon, Anal. Chem., 24, 1215 (1952)

(7) M. Kambe, E. Shindo y M. Morito, Japan Anal., 16. 1015 (1967)

(8) N. Konopik y O. Leberl, Monatsh. Chem., 80, 420 (1949)

(9) L. Légrády, Magy. Kém. Foly., 73, 389 (1967)

(10) I.M. Kolthoff y V. A. Stenger, "Volumetric Analysis", Vol. I, Interscience, N.Y., 1942

(11) E. Bishop, "Indicators", Pergamon Press, Oxford, 1972

(12) S. Kotrlý y J. Vrestál, Coll. Czech. Chem. Commun., 25, 1148 (1960)

(13) F. Cůta y K. Kámen, Chem. Listy, 50, 227 (1956)

(14) International Commission on Illumination, Proceedings of 8th Session, Cambridge, 1931, Cambridge University Press, 1932

(15) W.D. Wright, Trans. Opt. Soc., 30, 141 (1928-9); 31, 201 (1929-30)

(16) D.B. Judd, J. Res. Nat. Bur. Stand., 4, 515 (1930)

(17) D.L. MacAdam, J. Opt. Soc. Amer., 25, 249, 361 (1935)

(18) F.C. Breckenridge y W.R. Schaub, J. Opt. Soc. Amer., 27, 226 (1937); 29, 370 (1939)

(19) D.B. Judd, "Tables for transforming chromaticity co-ordinates from the I.C.I. system to the R.U.C.S. system", Nat. Bur. Stand. Circular letter, LC 897, May, 1948

(20) N.V. Chugreeva, Zh. Anal. Khim., 15, 391 (1960)

(21) M. Kambe, Y. Hasegawa y E. Shindo, Japan Anal., 13, 1218 (1964)

(22) F. Bohlman, Chem. Ber., 84, 490 (1951)

(23) M. Ragno, Gazz. Chim. Ital., 75, 193 (1945)

(24) R.W. Bost y F. Nicholson, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 7, 190 (1935)

(25) R. O'Connor, W. Rosenbrook, Jr. y G. Anderson, Anal. Chem., 33, 1282 (1961)

(26) H.H. Szmant y C.M. Harmuth, J. Am. Chem. Soc., 81, 962 (1959)

(27) Farmacopea Internacional (3ª edición). Volumen 1: Métodos generales de análisis. Organización Mundial de la Salud. Ginebra. 1980.

(28) G.P. Hildebrand y C.N. Reilley, Anal. Chem., 29, 261 (1957)

(29) J. Clark, S.C. Berry y J.H. Hutchinson, Anal. Chem., 45, 1751 (1973)

(30) Sommer, L. Folia Fac. Sci. Nat. Univ. Purknianae, Brno, 5 (1964)

(31) D.A. Doornbos y R.A. Dezeeuw, Pharm. Weekbl., 104, 233 (1969)

(32) J.J. Van Wyk y W. Mansfield Clark, J. Am. Chem. Soc., 69, 1296 (1947)

(33) C.N. Reilley, H.A. Flaschka, S. Laurent y B. Laurent, Anal. Chem., 32 (10), 1218 (1960)

(34) J. King, Analyst, 77, 742 (1952)

(35) D.B. Judd, "Color in Business, Science and Industry", p. 115, Wiley, New York, 1952

(36) D.L. MacAdam, J. Opt. Soc. Am., 32, 247 (1942)

(37) C.N. Reilley y E.M. Smith, Anal. Chem., 32, 1233 (1960)

(38) K. Vytras, Chem. Zvesti, 28 (2), 252 (1974)

(39) G. Wyszecki, J. Opt. Soc. Am., 53, 1318 (1963)

(40) D.D. Perrin y B. Dempsey, "Buffers for pH and Metal Ion Control", Chapman and Hall Laboratory Manuals, London, 1974

I N D I C E

I N D I C E

INTRODUCCION 1

CAPITULO I

SINTESIS Y CARACTERISTICAS FISICO-QUIMICAS DE LAS 4-NITROFENILHIDRAZONAS DEL PIRIDIN-2-ALDEHIDO (PANPH) Y DEL 6-METIL-PIRIDIN-2-ALDEHIDO (6-Me-PANPH).

I.1. Síntesis de los reactivos 11

I.2. Solubilidad 13

I.3. Características espectrales

I.3.1. Espectro infrarrojo 13

I.3.2. Espectro U.V.-Visible a distintos pH 20

I.4. Constantes de ionización

I.4.1. Método de Hildebrand y Reilley 24

I.4.2. Método de Hildebrand y Reilley modificado 36

I.4.3. Método de Sommer 40

I.4.4. Método de Hammet 45

I.5. Zonas de existencia de las diversas formas del PANPH y 6-Me-PANPH en disolución 64

I.6. Estudio de la estabilidad

I.6.1. Estabilidad en distintos medios de pH 71

I.6.2. Estabilidad frente a reactivos oxidantes 80
I.6.3. Estabilidad frente a reactivos reductores 86

CAPITULO II

ESTUDIO CROMATICO DE LAS 4-NITROFENILHIDRAZONAS DEL PIRIDIN-2-ALDEHIDO (PANPH) Y DEL 6-METIL-PIRIDIN-2--ALDEHIDO (6-Me-PANPH).

II.1. Coordenadas de cromaticidad 92
II.2. Cromaticidad y luminosidad en función del grado de disociación 100
II.3. Parámetros cromáticos 116
II.4. Estimación de la calidad del cambio de color 137
II.4.1. Factor distancia 139
II.4.2. Factor de memoria 142
II.4.3. Indice global 147
II.4.4. Brillantez del color 148
II.5. Determinación de las constantes de ionización mediante el uso de los parámetros cromáticos 152
II.6. Sensibilidad visual a pequeños cambios de color: perceptibilidad 158

CAPITULO III

INTERVALO DE TRANSICION DE LOS INDICADORES. INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES SOBRE EL CAMBIO DE COLOR DEL 6-Me-PANPH.

III.1. Determinación experimental del intervalo de cambio de color de los indicadores 168

III.2. Intensidad del color 169

III.3. Reversibilidad y estabilidad 170

III.4. Influencia de las condiciones experimentales sobre el viraje del 6-Me-PANPH 171

III.4.1. Influencia de la concentración 172

III.4.2. Efecto salino 173

III.4.3. Influencia del disolvente 174

III.4.4. Influencia de la temperatura 175

III.4.5. Influencia de las proteínas 176

Resumen y conclusiones finales 177

Disoluciones, reactivos y aparatos 184

Bibliografía 187