

12073797x

NUEVAS BASES DE SCHIFF PARA EL ANALISIS
DE TRAZAS METALICAS

por

FERNANDO DE PABLOS PONS

+ / 12 / 18

EL DIRECTOR PONENTE

f. Pino Pérez

Fdo.: Francisco Pino Pérez
Catedrático Director del
Departamento de Química
Analítica de la Facultad de
Química de la Universidad
de Sevilla

Trabajo presentado para
aspirar al grado de
Doctor en Ciencias
Químicas por:

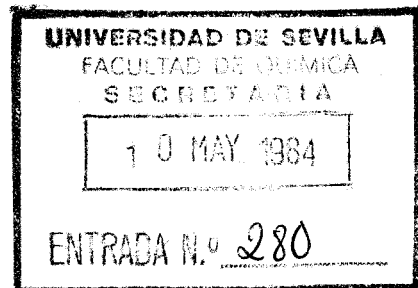
f. de Pablo

Fdo.: Fernando de Pablos Pons
Licenciado en Química

EL CO-DIRECTOR

J. L. Gómez Ariza

Fdo.: José Luis Gómez Ariza
Profesor Adjunto Numerario
del Departamento de Química
Analítica de la Facultad de
Química de la Universidad
de Sevilla



Visado en Sevilla, a 11 de Mayo de 1984

FRANCISCO PINO PEREZ, Catedrático Director del
Departamento de Química Analítica de la Facultad
de Química de la Universidad de Sevilla,

CERTIFICO: Que la presente Memoria titulada:
"NUEVAS BASES DE SCHIFF PARA EL ANALISIS DE
TRAZAS METALICAS" que presenta D. Fernando de
Pablos Pons para aspirar al grado de Doctor
en Ciencias Químicas, ha sido realizada en los
laboratorios de este Departamento bajo mi direc
ción y la co-dirección del Profesor Adjunto
Dr. D. José Luis Gómez Ariza.

Y para que conste, expido y firmo la
presente certificación en Sevilla, a 11 de Mayo
de mil novecientos ochenta y cuatro.

f. Pino Pérez

Fdo.: Francisco Pino Pérez



El autor de esta Memoria desea expresar su agradecimiento:

Al Profesor D. Francisco Pino Pérez por su constante apoyo y estímulo.

Al Dr. José Luis Gómez Ariza por su eficaz co-dirección.

Al Dr. Alfonso Guiraum Pérez por sus siempre amables consejos.

A Daniel Rosales Martínez por sus consejos y apoyo.

A Antonio Gustavo González González por su ayuda y colaboración en todo momento.

A todos los compañeros del Departamento por su ayuda y cordialidad.

A Rafael y Emilio Moreno por su siempre cordial y amable servicio

A MIS PADRES

O B J E T I V O S

Es ya conocida por todos la tradición de que goza la "escuela de Sevilla" en el análisis de trazas, y la extensión y amplitud de sus hallazgos y publicaciones en el campo espectrofotométrico. La labor de búsqueda ha sido enorme, y tras una etapa inicial en que se puso énfasis sobre las bases de Schiff de tiosemicarbácida con aldehidos y cetonas, especialmente de tipo piridínico, se fueron considerando bistiosemicarbazonas, feniltiosemicarbazonas, y otros análogos. Ya en fecha más reciente se ha abordado el estudio de piridil hidrazonas y de derivados de carbohidracida, tiocarbohidracida y diaminoguanidina.

Logicamente, han sido muy numerosos los reactivos propuestos hasta la fecha, así como la variedad de las determinaciones y problemas resueltos. La evolución que el tiempo

y la labor realizada han impuesto, nos han empujado a depurar y seleccionar, cada vez más, las variantes estructurales ensayadas y el propio campo de aplicación, y en este sentido pueden formularse los objetivos que subyacen en el presente trabajo.

Citemos tres planteamientos posibles:

- a) Sintetizar reactivos que reúnan en una misma molécula agrupaciones tipo, que previamente hubieran sido ensayadas y estudiadas por nosotros.
- b) Búsqueda de compuestos que permitieran la determinación de los diversos tipos de iones de la tabla periódica.
- c) Que los reactivos puedan utilizarse bajo metodología espectrofotométrica ó fluorimétrica.

Esta triple vía se ha intentado en la presente tesis, que explica, también, su división en dos partes ó apartados genéricos: El primero centrado sobre el uso de bases de Schiff dobles asimétricas, que intentan evaluar en un sólo compuesto dos agrupaciones de características analíticas diferentes. El segundo pretende, por una parte, disponer de reactivos de iones, que hasta ahora mostraban pocas reacciones coloreadas con tiosemicarbazonas, carbohidrazonas, etc.,

aprovechando al mismo tiempo que las citadas reacciones tienen propiedades fluorescentes. En la introducción se ven con más detalle los puntos antes citados.

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

El uso del diacetilo, especialmente de sus bases de Schiff con hidroxilamina, hidracinas, hidracidas y compuestos similares, como reactivos orgánicos, constituye un capítulo importante de esta parte del análisis. La introducción de la dimetilglioxima en 1905 constituye ya una buena prueba de ello, habiendo sido muy numerosas las variantes propuestas de esta α -dicetona y otras similares.

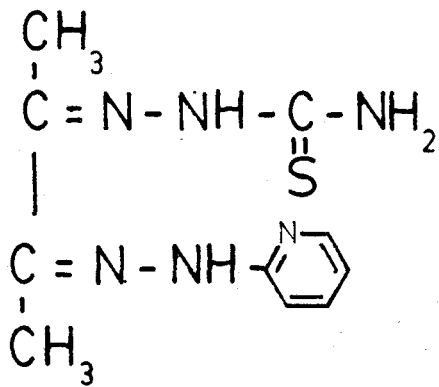
En realidad, el diacetilo constituye un buen soporte estructural para ensayar conjuntamente grupos atómicos activos, cuya reaccionabilidad y posibilidades analíticas hayan sido probadas y estudiadas previamente de una forma aislada.

Nuestro Departamento ha estudiado durante más de

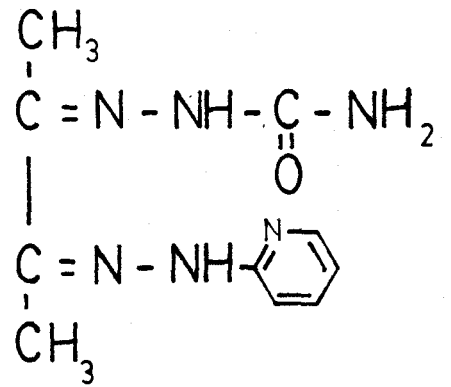
15 años las posibilidades como reactivos espectrofotométricos de numerosas tiosemicarbazonas y feniltiosemicarbazonas de aldehidos y cetonas piridínicos, también del diacetilo (como bistiosemicarbazonas), y de la diacetilmonoxima. Más recientemente, el campo se ha ampliado con la evaluación analítica de las carbohidracidas y tiocarbohidracidas, en asociación simétrica y asimétrica con aldehidos y cetonas.

Por otro lado, hay que considerar el amplio grupo de las piridilhidrazonas, también con tradición entre los reactivos fotométricos, y sobre el que también se ha trabajado en nuestro Departamento, aunque con mucha menos extensión.

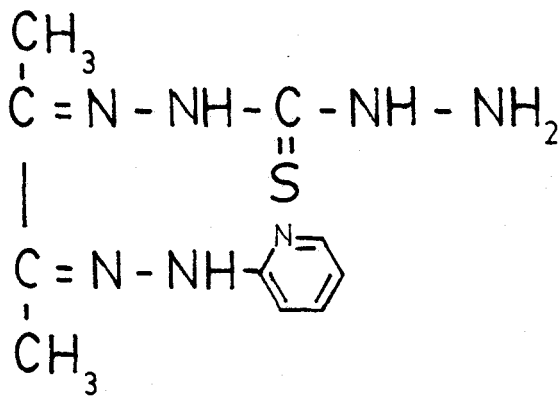
El interés de evaluar conjuntamente los grupos funcionales anteriores era evidente, objetivo que se ha propuesto el presente estudio. Haciendo uso de la molécula de diacetilo, se ha intentado obtener bases de Schiff asimétricas: piridilhidrazona - (tio)semicarbazona, piridilhidrazona - tiocarbohidrazona e incluso bis(diacetilpiridilhidrazona) (tio)carbohidrazona. No obstante la síntesis de estos derivados no es tarea fácil, consiguiéndose finalmente caracterizar cuatro: biacetil-monopiridilhidrazona-tiosemicarbazona (BPHT), biacetil-monopiridilhidrazona-semicarbazona (BPHS), biacetil-monopiridilhidrazona-tiocarbohidrazona (BPHTC) y bis-biacetilpiridilhidrazona-carbohidrazona (BBPHC).



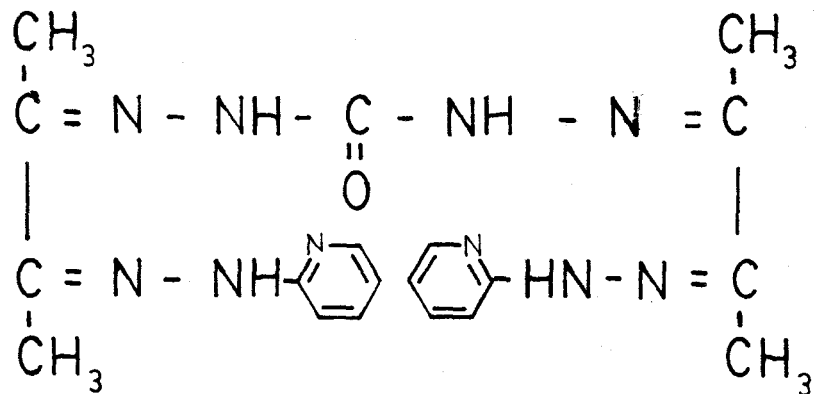
BPHT



BPHS



BPHTC



BBPHC

Aunque, como veremos más adelante, el estudio analítico amplio sólo se ha realizado con la BPHT, ya que las características de reaccionabilidad de la BPHTC eran muy semejantes, y los problemas de solubilidad que ocasionaba el uso de la BBPHC y BPHS eran enormes.

Pero antes de entrar en detalles sobre los resultados conseguidos, creemos conveniente revisar de forma breve los antecedentes que han determinado el interés y objeto del presente estudio.

I.- TIOSEMICARBAZONAS.-

Las tiosemicarbazonas han sido objeto de numerosos estudios y las posibilidades del tema no se han agotado todavía. En libros y trabajos de revisión se resumen parte de las investigaciones realizadas; así la obra de Sartorelli sobre quimioterapia del cáncer (1), la revisión efectuada por Campbell sobre los estudios estructurales de los complejos de metales de transición con tiosemicarbazonas (2), las de Singh y colaboradores (3) y Cano Pavón, Pérez Bendito y Valcárcel (4, 5) sobre aplicaciones analíticas de estos compuestos.

II.- CARBOHIDRAZONAS Y TIOCARBOHIDRAZONAS.-

Estrechamente relacionados con las tiosemicarbazonas y semi-

carbazonas, estos compuestos cuyo estudio analítico se ha iniciado recientemente en nuestro Departamento (6 - 12), ha mejorado las posibilidades como reactivos analíticos de las tiosemicarbazonas, especialmente los derivados asimétricos (13), tema en la actualidad.

III.- PIRIDILHIDRAZONAS.-

El interés de las piridilhidrazonas como reactivos analíticos parte del hecho de que la propia piridina ha sido utilizada como reactivo. El reemplazamiento en una molécula de un anillo de benceno por el de piridina proporciona una posición adicional de coordinación, incrementándose, además la solubilidad en agua, etanol y otros disolventes orgánicos. Por esta razón las piridilhidrazonas han encontrado muchas más aplicaciones como reactivos (14 - 20) que las fenilhidrazonas (21).

Aunque se han publicado trabajos sobre el empleo de la piridilhidracina como reactivo de metales (22), su uso importante en Química Analítica ha sido como bases de Schiff de aldehidos y cetonas piridínicos, actuando como quelatos tridentados que forman complejos con muchos metales pesados, que pueden emplearse para la determinación espectrofotométrica y espectrofluorimétrica de los mismos (23, 24, 25, 15, 26, 27, 28). Sería muy difícil, dar aquí una relación completa

de todos los trabajos publicados sobre estos compuestos; puede, sin embargo, citarse la revisión efectuada sobre el tema por Katyal y Dutt (14).

IV.- DIACETILO Y SUS DERIVADOS.-

El diacetilo es un compuesto enormemente reactivo, se combina con las proteínas en disolución originando color rosa, con fluorescencia verde, reacción que también se produce en presencia de arginina, creatina, dicianamida y ácido guanidinacético, aunque aunque en estos casos no se produce fluorescencia (29).

El diacetilo reacciona, también, con amidas ácidas originando una fluorescencia característica. Esta reacción, al igual que la del enlace peptídico en las proteínas, se ha estudiado por espectrometría de fluorescencia (30).

Por otra parte, pueden usarse como reactivos para la urea y guanidina soluciones muy ácidas de α -dicetonas (como el diacetilo) y carbacida ó 1-fenil-1,2-propanodiona con trazas de nitrato (31).

La hidroxilamina puede determinarse por su reacción con diacetilo para dar dimetilglioxima, que se hace reaccionar con níquel (32).

Pero sobre todo tiene interés su condensación con

tiosemicarbazonas y piridilhidrazonas para dar bases de Schiff que se han utilizado como reactivos espectrofotométricos.

IV.-1.- Derivados simétricos.-

Se ha comprobado que las α -dicetonas (diacetilo, metilglioxal, fenilglioxal y 1,2-ciclohexanodiona) producen una coloración roja al mezclarlas con metilamina y sales ferrosas (33). También se ha propuesto la diacetil bis (hidrazona) para la determinación colorimétrica de Fe(II) (34); esta reacción fue utilizada en nuestro Departamento para el desarrollo "in situ" del color (35) y aplicada de esta forma a la determinación colorimétrica de hierro (36).

Bistiosemicarbazonas.-

Las ventajas como reactivos cromogénicos de las bases de Schiff del diacetilo se apreciarán mejor al considerar derivados con átomos de S y N, dadores.

En general, la duplicación de un grupo funcional en una molécula orgánica mejora sus propiedades como reactivo analítico (37). De ahí el interés de las ditiosemicarbazonas, estudiadas por primera vez por Bähr (38). En 1962, Gingras y colaboradores (39), realizan un estudio sobre las ditiosemicarbazonas y sus complejos de cobre. La ditiosemicarbazona del glioxal ha sido propuesta para la determinación espectrofotométrica de plata(I) y mercurio(I) (40), paladio

(II) (41, 42), llevándose a cabo un estudio muy completo sobre ditiosemicarbazonas derivadas del glioxal, diacetilo y bencilo por González-Duarte (43, 44).

Las difeniltiosemicarbazonas han sido estudiadas por primera vez como reactivos analíticos por Niederschulte y Ballschmiter (45, 46), quienes sugirieron su uso en procedimientos fotométricos de extracción. Posteriormente, Heizman y Ballschmiter (47) han puesto de manifiesto la posibilidad de separación de varios quelatos metálicos a nivel de nanogramos por medio de cromatografía líquida de alta resolución, utilizando 1,2-dicetobistiosemicarbazona y 1,2-dicetobistiobenzihidrazona, como agentes quelatantes.

La diacetil bis (4-fenil-3-tiosemicarbazona) ha sido empleada en la determinación espectrofotométrica de cobre (48), cinc(49) y paladio (50). También existen antecedentes sobre el comportamiento como reactivo analítico de la dipiridil glioxal bis(4-fenil-3-tiosemicarbazona) (51) y su aplicación a la determinación espectrofotométrica de cinc, cadmio y cobre (52).

Bis(benzoilhidrazonas) y derivados.-

Se ha estudiado la capacidad quelatante de la diacetil bis(benzoilhidrazona) con Sn(IV), Pb(II) y (IV) (53), y la aplicación de la diacetil bis(saliciloilhidrazona) a la

determinación gravimétrica de cinc y cadmio. (54)

Las aroilhidrazonas del glioxal, diacetilo y otras α -dicetonas, se han probado en la determinación de calcio, cadmio y otros metales, siendo las reacciones sensibles y se lectivas mediante el uso de agentes enmascarantes, pudiendo destacarse como más ventajoso el derivado del glioxal (55).

Finalmente, se ha preparado la bis(2-piridilhidrazona) (56), aislándose los complejos de cobre(II) y cobalto (III), proponiéndose posteriormente como reactivo analítico (15).

IV-2.- Diacetilmonoxima y derivados.

La agrupación $-CO-C(=N-OH)-$ tiene importancia en análisis, por su poder complejante y la posibilidad de generar reacciones coloreadas; así, la llamada "reacción azul del hierro", observada por primera vez por Whiteley (57). Feigl relacionó la estructura de la molécula con su poder cromogénico frente a los iones ferrosos (58), debiéndose destacar la influencia que los factores estructurales, tales como, posibilidad de enolización, reordenamientos estéricos y la formación de una estructura cíclica por los dos átomos de carbono.

La diacetilmonoxima ha sido propuesta para la de-

terminación espectrofotométrica de Co(III), Mo(VI) y Pd(II) (59). Otras monoximas estructuralmente relacionadas con ella, han encontrado numerosas aplicaciones analíticas como reactivos para iones metálicos (59, 60 - 66). La diacetilmonoxima se ha aplicado también a la determinación fotométrica de compuestos orgánicos, como urea (67 - 71), así como para la evaluación de citrulina, alantoina, ácido alantoico, ácido carbonilaspártico y urea por condensación con diacetilmonoxima en medio $H_2SO_4-H_3AsO_4$ y H_3PO_4 formándose derivados fluorescentes (72).

La diacetilmonoxima 2,4-dinitrofenilhidrazona se ha usado en la detección cualitativa de cobalto, y la diacetilmonoxima p-nitrofenilhidrazona en su determinación espectrofotométrica (21); el método se ha aplicado a la determinación de cobalto en vegetales (73).

La diacetilmonoxima de la salicilalhidrazona ha sido, también, considerada en su reacción con Ni(II), y la diacetilmonoxima saliciloilhidrazona con Ni(II) y Ca(II), examinándose la influencia del átomo central en la estabilidad de los quelatos (74).

La hidrazona de diacetilmonoxima tiene un comportamiento parecido a la propia diacetilmonoxima, y a otros derivados de la misma utilizados por Hovorka y Vlacil (75) en estudios estructurales de sales de α -dioximas.

También se ha evaluado analíticamente la benzotiazolilhidrazona de la diacetilmonoxima, comprobándose la sensibilidad de la reacción de paladio y pudiéndose determinar el catión en medio ácido con pocas interferencias (77, 78).

La bisbiacetilmonoxima etilendiimina y bisbiacetilmonoxima o-fenilendiimina, actúan como ligandos tetradentados, formándose precipitados con níquel y paladio, que permiten la determinación gravimétrica de estos iones (76).

Por último, puede citarse la publicación de Lions y Martin (56) sobre la reacción de diacetilmonoxima piridilhidrazona con diversos metales.

Diacetilmonoxima tio- y feniltiosemicarbazona.-

La diacetilmonoxima tiosemicarbazona se ha utilizado para la detección de Mn(II) en placa de ensayo o papel (79), así como para la determinación fotométrica de dicho ión (80, 81).

La diacetilmonoxima y la tiosemicarbacida reaccionan "in situ" a temperatura de 50°C con Ni(II) en medio amoniacal originando un complejo rojo-anaranjado muy estable. Empleando el reactivo previamente sintetizado (BMT), se obtiene una absorbancia superior. Atendiendo a la estequiometría del compuesto (Ni:BMT es 1:2) se ha postulado que el componente "in situ" tiene la fórmula $Ni(BMT)NiX_2$. En el caso del

cobalto, la síntesis "in situ" de la BMT no es conveniente pues puede darse una reacción por separado entre cada reactivo y el cobalto (82).

También se ha utilizado en la determinación de trazas de oxígeno en gases y soluciones, aprovechando el cambio de color del quelato de Mn(II), por oxidación a Mn(III) (83).

Las propiedades quelatantes y ácido-base de la BMT han sido probadas de forma cuidadosa por Valentova y Sucha, comprobando que con Co(II) y Fe(III) se obtienen complejos MHL^{\ominus} y $M(H_2L)$, encontrándose que el primero lo forman también Cu(II), Ni(II) y Zn(II). El complejo $Co(HL)_2$ se convierte en $CoHL_2^-$ al desprotonarse. La estabilidad de los complejos del tipo MHL_2^{\ominus} varía en la secuencia $Zn < Fe < Ni < Co, Cu$ (84).

La BMT forma con el Fe(II) un complejo rojo en medio acuoso-etanólico para pH fuertemente ácido y en ausencia de aire ($\epsilon_{507} = 6250 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) (85), en presencia de ácido ascórbico se consigue la estabilización del quelato, aún en presencia de aire.

Otro derivado preparado, aunque no se ha propuesto como reactivo analítico, enfocándose su estudio sobre las propiedades fisico-químicas, es la acina de la diacetilmonoxima (86).

IV.-3.- Diacetil monoderivados.-

Se han mencionado previamente las aplicaciones analíticas de la propia diacetilmonoxima, pero pueden citarse otros monoderivados del diacetilo, propuestos por sus propiedades quelatantes y como reactivos analíticos.

La diacetilmonosemioxamazona y diacetilmonosaliciloilhidrazona (87); la diacetilmonotiosemicarbazona, usada en la determinación espectrofotométrica de níquel (88); la acina de la diacetilmonohidrazona, empleada en la determinación espectrofotométrica de Cu(I) (89).

La diacetil-mono(2-piridilhidrazona), que se ha propuesto como reactivo espectrofotométrico de cobalto, cinc, níquel y cobre (90).

A modo de resumen se recopilan en la tabla 1 las bases de Schiff derivadas del diacetilo, que se han utilizado como reactivos analíticos, así como, otros relacionados con los que se estudian en la presente memoria.

TABLA 1

Bases de Schiff derivadas del diacetilo como reactivos analíticos
y otros reactivos relacionados

Reactivo	Catión	λ_{max} (nm)	ϵ ($l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Comentarios	Ref.
Diacetil bis (hidrazona)	Fe	442	$6,90 \cdot 10^3$	Extracción con nitrobenceno	34
1,2-dicetobistio benzihidrazona	Pb, In Sb, Bi			Separación de quelatos en columna con sílica- gel	47
Diacetil bis(4- fenil-3-tiosemi carbazona)	Cu	485	$1,27 \cdot 10^4$	pH 1,8-11,9	48
		530	$8,20 \cdot 10^3$		
	Zn	440	$2,15 \cdot 10^4$	pH 5,5-9,9	49
	Hg	420	$1,45 \cdot 10^4$	pH 4,2-9,7	50
Dipiridilgloxal bis (4-fenil-3- tiosemicarbazona)	Zn	410	$4,01 \cdot 10^4$	pH 8,9	51,52
	Cd	400	$4,23 \cdot 10^4$	pH 9,3	
	Cu	400	$3,20 \cdot 10^4$	pH 8,7	
Diacetil bis(ben zoilhidrazona)				Quelatos con Sn(IV), Pb(II), Pb(IV)	53
Diacetilmono- xima	Ni			Precipitación homogénea	59

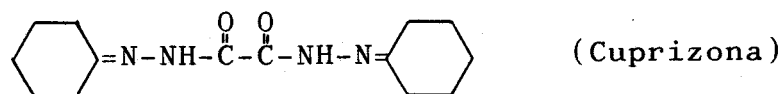
TABLA 1
(continuación)

Reactivo	Catión	λ_{\max} (nm)	ϵ ($l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)	Comentarios	Ref.
Diacetilmonoxima p-nitrofenilhi- drazona	Co	520			21
Diacetilmonoxima benzotiazolilhi- drazona	Pd	560	$5,11 \cdot 10^3$	Ext. en $CHCl_3$ a pH 1,8	77,78
Diacetilmonoxima tiosemicarbazona	Fe, Co Ni, Cu Bi, Mn				79,80 81
Diacetilmono tiosemicarbazona	Cu Ni	410 400	$6,30 \cdot 10^3$ $1,24 \cdot 10^4$	pH 5 pH 8	88
Diacetilditio- semicarbazona	Co	510 450	$1,71 \cdot 10^3$ $4,71 \cdot 10^3$	pH 10 pH 3	91
	Zn	420			43
	Cd	415			
Acina de diacetil monohidrazona	Fe	460	$5,58 \cdot 10^3$	Medio AcNa	89
Diacetil mono(2- piridilhidrazona)	Co Zn	505 440	$2,35 \cdot 10^4$ $5,21 \cdot 10^4$	Medio $HClO_4$ pH 10	90
Diacetil bis(2- piridilhidrazona)	Co	425	$1,35 \cdot 10^4$	Medio $NH_3 \cdot ClNH_4$	2

V.- DERIVADOS DE LA AGRUPACION OXALILHIDRACIDA.-

Existen numerosas bases de Schiff relacionadas con la agrupación estructural oxalilhidracida, pero son pocas las oxalilhidrazonas que se han empleado como reactivos analíticos.

Tal vez, el compuesto más conocido dentro de esta familia de reactivos sea la cuprizona, propuesta por Nilson (202) en 1950, y que es la oxalildihidrazona de ciclohexanona.

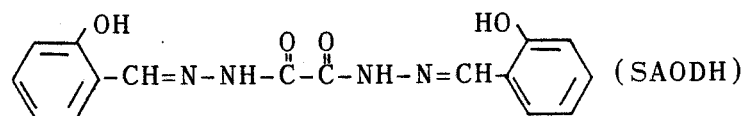


La cuprizona reacciona con Cu(II) en medio ligeramente alcalino (pH 8-9) para formar un complejo soluble en agua (203-206), que ha dado origen a un método espectrofotométrico muy selectivo para determinar cobre. La absorptividad molar del quelato a 595-600 nm es de $1,6 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. El cobre ha sido determinado con este reactivo en cast-iron y acero (205, 207, 208, 209), plomo y sus aleaciones (210), titanio y circonio (211, 212), rocas manganosas (213), aleaciones magnéticas de aluminio, cinc y cobalto (214), estaño (211), aleaciones de platino (215), sulfuro de cadmio (216), vidrio borificado (217), petróleo (218), materiales biológicos (219-221), alimentos y aguas (222-225). Finalmente, hay que señalar que la cuprizona, también, se ha propuesto como reactivo de cobalto y níquel (226).

Otro reactivo relacionado con la cuprizona, siendo además un derivado no aromático, es la BAOH (bis-acetaldehído oxalildihidrazona), que supera a la cuprizona como reactivo de cobre ($\epsilon = 2,4 \cdot 10^4$) (205, 206, 227-230), utilizándose para determinar cobre en uranio (228); aceros (205) y aguas (222-229).

También pueden citarse la bis(etil-acetoacetato)--oxalildihidrazona (neocuprizona), cuya reacción con cobre tiene una absorptividad molar de $1,39 \cdot 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ a 585 nm.

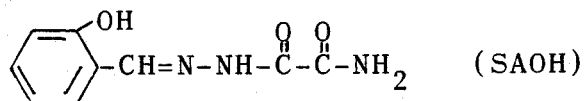
Recientemente se han estudiado bases de Schiff aromáticas de la oxalildihidracida, como la SAODH (oxalildihidrazona del salicilaldehído).



Este compuesto fue sintetizado por Narang (207, 231-234), quien se interesó por los parámetros inorgánicos de los quelatos que forma la SAODH, y otras bases de Schiff relacionadas, con cobre, níquel, cobalto, cinc, vanadio, cromo, hierro, titanio y aluminio; estudió la susceptibilidad magnética, espectros I.R. y electrónicos. Posteriormente, este compuesto se ha propuesto para la determinación espectrofotométrica y fluorimétrica de aluminio (235).

Los monoderivados del grupo oxalilhidracida no ha--

bían sido considerados hasta la fecha en estudios analíticos; de ahí, que el compuesto sintetizado por primera vez en el presente trabajo, la oxálilmonohidrazona del salicilaldehído (SAOH)



llene el hueco existente en este tipo de reactivos, siendo un compuesto estrechamente relacionado con la SAODH, y además, con un esquema de reaccionabilidad parecido. No obstante, la disminución de grupos atómicos reactivos en este nuevo compuesto, incrementa la selectividad de los ensayos, lo que indudablemente amplía las posibilidades de uso de este tipo de compuestos como reactivos fotométricos y fluorimétricos.

C A P I T U L O I

SINTESIS, CARACTERIZACION Y ESTUDIO
FISICO-QUIMICO DE LOS REACTIVOS

I-1.- Síntesis de los reactivos.-

Los reactivos se han obtenido mediante reacciones de condensación, entre la monopiridilhidrazona del biacetilo y la: tiosemicarbacida, semicarbacida, tiocarbohidracida y carbohidracida.

La monopiridilhidrazona del biacetilo (BPH) se ha sintetizado según la técnica descrita en la bibliografía (91), a la que se ha hecho algunas modificaciones, para mejorar el rendimiento, sin que por ello se altere el producto de la síntesis.

I-1.1.- Síntesis de BPH. Procedimiento.-

En un vaso de precipitado de 100 ml se ponen

1,00 g (0,0092 moles) de piridilhidracina y se disuelven en 15 ml de etanol. Se añaden 0,80 g (0,0093 moles) de biacetilo y unas gotas de ácido acético glacial. Se calienta durante 10 minutos, aproximadamente, en una placa calefactora, con agitación constante. Una vez pasado este tiempo se vierte gota a gota sobre unos 200 ml de hielo picado, que se agita constantemente; va apareciendo un precipitado amarillo, que es la BPH. Se enfría en la nevera durante 12 horas. Una vez filtrado y seco se utiliza para las posteriores síntesis.

I-1.2.- Síntesis de BPHT. Procedimiento.-

En un matraz de síntesis de 100 ml se ponen 1,00 g (0,0056 moles) de BPH y 0,68 g (0,0075 moles) de tiosemicarbacida; ambos se han disuelto antes de mezclarlos; la BPH se disuelve en 20 ml de etanol y la tiosemicarbacida en 20 ml de agua caliente. A la mezcla se le añaden unas gotas de ácido acético glacial, y se calienta a reflujo durante una hora. Se deja enfriar a temperatura ambiente y luego durante 12 horas en la nevera. Se obtiene un producto amarillo, que se filtra en una placa G-4 y se recristaliza en etanol.

I-1.3.- Síntesis de BPHS. Procedimiento.-

En un matraz de síntesis de 100 ml se ponen 1,00 g (0,0056 moles) de BPH y 0,84 g (0,0075 moles) de clorhidrato de semicarbácida; ambos se han disuelto antes de mezclarlos; la BPH en 20 ml de etanol y el clorhidrato de semicarbácida en 20 ml de agua destilada a los que se añaden 0,42 g de KOH, para neutralizar. Se añaden unas gotas de ácido acético glacial y se calienta a reflujo durante una hora, obteniéndose un producto blanco amarillento, que se filtra en una placa G-4 y se recristaliza en etanol.

I-1.4.- Síntesis de BPHTC. Procedimiento.-

En un matraz de síntesis de 250 ml se ponen 1,24 g (0,0070 moles) de BPH y 0,30 g (0,0028 moles) de tiocarbohidracida. Ambos se han disuelto previamente; la BPH en 25 ml de etanol y la tiocarbohidracida en 25 ml de agua caliente. Se añaden unas gotas de ácido acético glacial y se calienta a reflujo durante una hora. Se enfría en la nevera durante 12 horas. Se filtra en una placa G-4 y se recristaliza en etanol, obteniéndose un polvo amarillo.

La tiocarbohidracida se había obtenido previamente, mediante la técnica descrita por Bun-Hoñ y col. (92), a partir de hidrato de hidracina y sulfuro de carbono.

I-1.5.- Síntesis de BBPHC. Procedimiento.-

En un matraz de síntesis de 250 ml se ponen 1,17 g (0,0066 moles) de BPH y 0,25 g (0,0028 moles) de carbohidracida. Los dos compuestos están previamente disueltos, en 25 ml de etanol la BPH y en 20 ml de agua la carbohidracida. Se añaden unas gotas de ácido acético glacial y se calienta a reflujo durante una hora. Se enfría durante 12 horas en la nevera, obteniéndose un polvo blanco amarillento, que se filtra en una placa G-4 y se recristaliza en etanol.

Los análisis elementales se han realizado en el Instituto de Química Orgánica General (Sección de Microanálisis).

Las fórmulas, resultado de los análisis elementales, punto de fusión, rendimiento y color de los productos obtenidos se recogen en la tabla 2 .

Los resultados de los análisis elementales concuerdan bastante bien con los porcentajes calculados, por lo tanto, podemos afirmar que los productos sintetizados tienen la fórmula empírica propuesta.

TABLA 2

Síntesis y Análisis Elemental de los Reactivos

Reactivo	Fórmula empírica	Análisis elemental (%)		P. F. (°C)	Rendimiento (%)	Color	
		hallado	calculado				
BPHT	$C_{10}H_{14}N_6S$	C	48,17	47,98	236-238	60	amarillo
		H	5,79	5,64			
		N	33,76	33,57			
		S	12,57	12,81			
BPHS	$C_{10}H_{14}N_6O$	C	50,88	51,27	235-236	60	crema
		H	6,06	6,02			
		N	35,61	35,87			
BPHTC	$C_{10}H_{15}N_7S$	C	44,99	45,28	213-214	20	amarillo
		H	5,70	5,66			
		N	37,73	36,98			
		S	12,27	12,07			
BBPHC	$C_{19}H_{24}N_{10}O$	C	55,38	55,87	243-245	10	crema
		H	6,00	5,92			
		N	34,35	34,29			

I-2.- Espectro infrarrojo de los reactivos.-

Los espectros I.R. de los productos sintetizados se han realizado en pastilla de KBr. En las figuras 1, 2, 3 y 4 aparecen dichos espectros. En la tabla 3 se especifican las asignaciones de las bandas más importantes.

En los cuatro espectros aparece la banda debida a la tensión del enlace N-H ($3500-3300\text{ cm}^{-1}$), así como las bandas debidas a la tensión de los enlaces C=C del anillo aromático y a la flexión del enlace $C_{\text{arom}}-H$, tanto dentro como fuera del plano del anillo aromático; todas estas bandas características del anillo aromático deben aparecer respectivamente entre $1605-1440$, $1225-950$ y $900-690\text{ cm}^{-1}$. Lo que podríamos llamar bandas del anillo de piridina también aparecen en el espectro; así, encontramos la banda debida

a la tensión del enlace $C_{\text{arom}}-N$ ($\sim 1275 \text{ cm}^{-1}$) y dos bandas más, una a $\sim 990 \text{ cm}^{-1}$ y otra a $\sim 735 \text{ cm}^{-1}$, características de un anillo de piridina monosustituida. Todas estas señales también deben aparecer en el espectro de la BPH, como puede comprobarse en la tabla donde aparecen las bandas más interesantes de su espectro I.R.. La banda debida a la tensión del enlace $C=O$ también aparece en el espectro de la BPH (1680 cm^{-1}). En el caso de BPHS y BBPHC esta señal aparece, aunque algo más desplazada ($\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$). La señal de la tensión del enlace $C=N$ es difícil de asignar debido a su baja intensidad, y a que puede aparecer solapada con otras señales próximas. En el caso de BPHS y BBPHC esto último es lo que ocurre, ya que la señal se encuentra solapada con la señal debida a la tensión del enlace $C=O$. En la BPHT puede asignarse con más facilidad, apareciendo a 1675 cm^{-1} . En la BPHTC la señal está algo más desplazada y prácticamente no se aprecia, por estar solapada con la señal debida a la tensión del enlace $C=C$ del anillo aromático. En el espectro de la BPHT aparecen las dos bandas características de la tensión del enlace $N-H$ ($3500-3300 \text{ cm}^{-1}$), para aminas primarias, o sea del grupo $-NH_2$. En la BPHS también debería aparecer esta señal, pero en esta zona aparece un banda a 3480 cm^{-1} intensa y estrecha, que se debe a la formación de enlaces de hidrógeno intermoleculares.

TABLA 3

Espectros I.R. de los Reactivos

BPHT	BPHS	BPHTC	BBPHC	BPH	Asignación
3380w	3480m	3310m	3360m		tensión N-H (3500-3300 cm ⁻¹)
3327w				3160w	
	1700s		1705s	1680s	tensión C=O
1675w		1630w			tensión C=N
1605m	1605s	1610m	1600m	1600s	tensión C=C (anillo aromático) (varias bandas)
1585m	1585s	1585m	1585m	1580s	
1495m	1515m	1505s	1510s		
1445m	1470m	1455s	1445s	1430m	
1280m	1275m	1285m	1275m	1270s	tensión C _{arom} -N
1250m		1250m			tensión C=S
1145m	1145m	1145m	1140m		flexión C-H en el plano (anillo aromático) anillo de piridina
1115m	1115m	1090m	1115m		
995m	990m	1000m	990m	990m	
955m	965m	965m	960m		
855m	860m	850m			flexión C-H fuera del plano (anillo aromático)
770m	765m	775m	775m	770s	
735m	735m	740m	725m	740w	
					piridina monosustituida

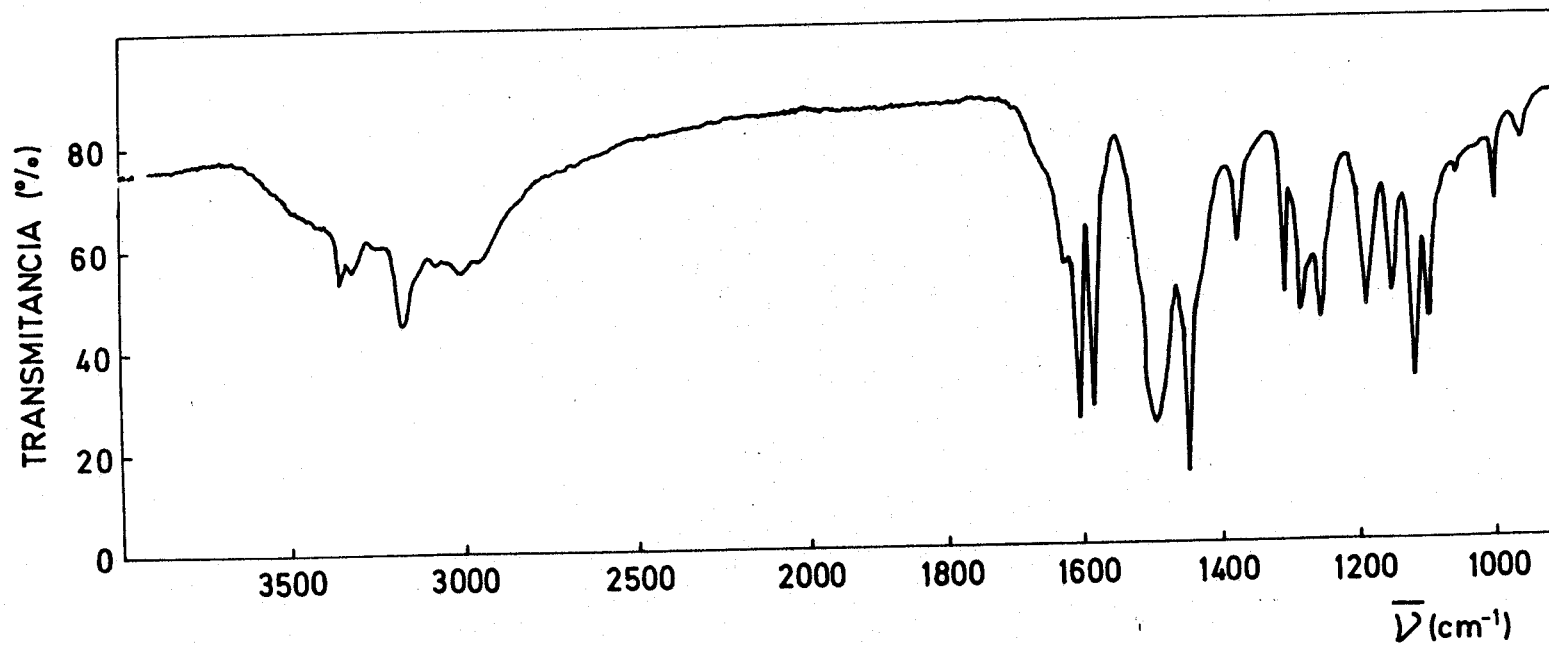


Figura 1. Espectro I. R. de BPHT.

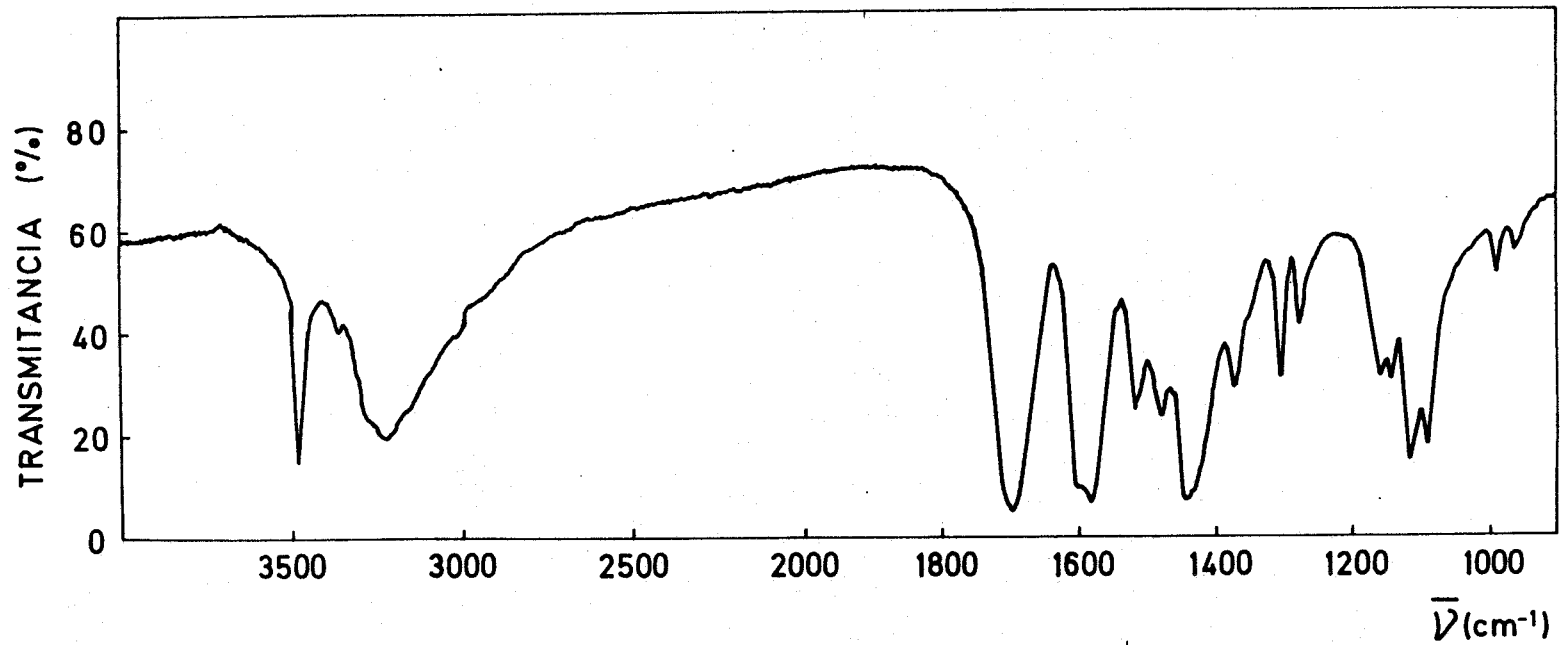


Figura 2.- Espectro I. R. de BPHS.

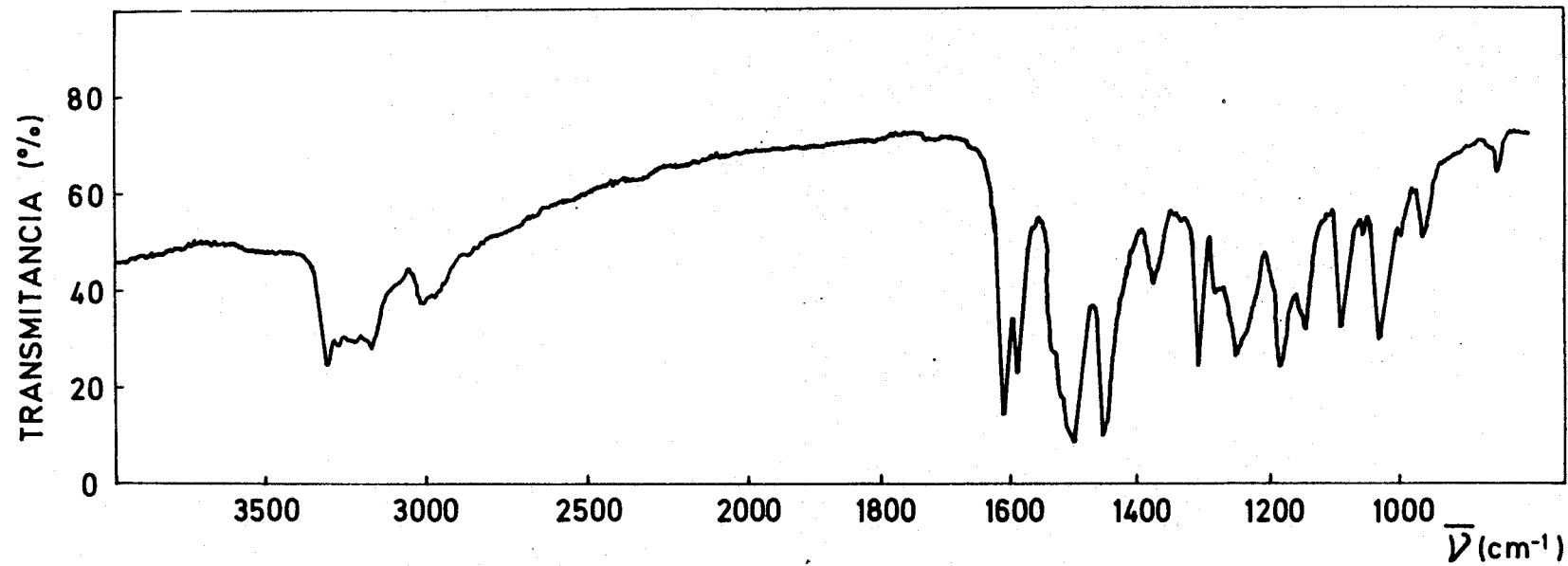


Figura 3.- Espectro I. R. de BPHTC.

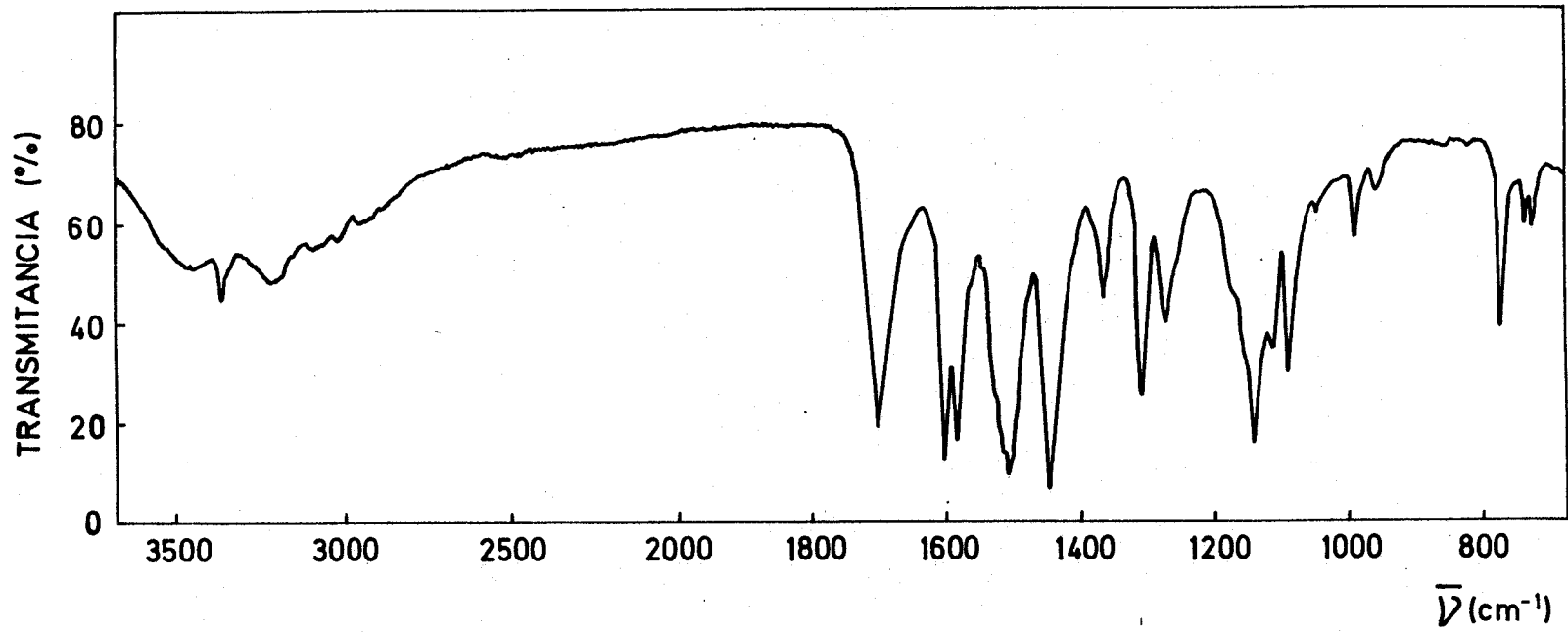


Figura 4.- Espectro I. R. de BBPHC

I-3.- Espectros ultravioleta en distintos disolventes.-

Se han registrado los espectros ultravioleta de los reactivos, en distintos disolventes, para estudiar el efecto de éstos sobre las características espectrales de los compuestos. Sólo se han registrado los espectros de BPHT y BPHTC, ya que, BPHS y BBPHC no se disuelven en una concentración adecuada, que nos permita trabajar satisfactoriamente.

Los espectros se han realizado según la técnica siguiente:

En matraces de 25 ml se ponen 1 ml de disolución de reactivo 10^{-3} M en DMF y se añade disolvente hasta el enrase. Se hace un barrido desde 450 hasta 250 nm, frente a un blanco de disolvente con mismo porcentaje de DMF que la muestra.

En las figuras 5,6,7,8 y 9 pueden verse los espectros y en la tabla 4 se recogen los valores de longitud de onda de máxima absorción y las absorptividades molares a esa longitud de onda, para los distintos disolventes.

La interpretación de los espectros ultravioleta de este tipo de compuestos es muy complicado, debido a que en su estructura aparecen varios grupos cromóforos, como son: el grupo tiocarbonilo ($=C=S$) y el grupo azometino ($=C=N-$), así como grupos auxocromos, por ejemplo el $-N-H-$. También puede influir la posibilidad de conjugación entre dobles enlaces, y el hecho de que en determinadas condiciones se de una tautomería que extienda aún más la conjugación.

El grupo tiocarbonilo posee una banda de absorción debida a la transición $n \rightarrow \pi^*$, similar a la encontrada en el grupo carbonilo, pero a longitudes de onda superiores. La transición intensa $\pi \rightarrow \pi^*$ se encuentra, también, a longitudes de onda superiores a las correspondientes de los grupos carbonilos. Esto es comprensible, ya que el potencial de ionización del par de electrones suelto del azufre es más pequeño que el correspondiente del oxígeno. Mientras que el nivel π^* , del grupo $C=S$, tiene una energía inferior a la del $C=O$, la energía del nivel n es inferior (93).

El carácter estructural y la posición de las ban

das de absorción dependen de la naturaleza del disolvente. En general los disolventes polares tienden a desviar la posición de las bandas y disminuir su estructura vibratoria. Según Kasha (94) y McConnell (95) los efectos del disolvente pueden ser de gran valor para la distinción de las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$, ya que las últimas sufren efectos hipsocrómicos de magnitud proporcional a la polaridad del disolvente; pero no siempre, los disolventes polares producen en las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ un desplazamiento hacia longitudes de onda más altas. Hirt y col. (96) han estudiado los espectros de absorción ultravioleta de los compuestos heteroatómicos conteniendo nitrógeno, tal como la piridina. Estos compuestos tienen bandas de longitudes de onda altas, debidas a las transiciones $n \rightarrow \pi^*$, además de las transiciones intensas a baja longitud de onda. En disolventes no polares las bandas $n \rightarrow \pi^*$ poseen estructura fina, que queda difuminada en los disolventes polares. Además, hay un corrimiento considerable de los máximos de absorción en disolventes polares, a longitudes de onda bajas.

Por otro lado, dos cromóforos o dos enlaces múltiples en conjugación dan lugar, casi siempre a bandas intensas, debidas a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ (93).

Los espectros de las tiosemicarbazonas y semicarbazonas difieren apreciablemente de los compuestos carbonílicos de la misma familia. Generalmente, las bandas son más

intensas y desplazadas a longitudes de onda mayores (93).

En nuestro caso, el espectro de BPHT presenta una banda muy intensa en el ultravioleta próximo, lo cual está de acuerdo con el hecho de que en la molécula exista un grupo tiosemicarbazona y que haya una conjugación elevada, ya que ambas causas hacen que las posibles bandas sufran un efecto batocrómico e hiperocrómico.

El hecho de que la banda se desplace batocrómicamente al aumentar la polaridad del disolvente, indica que se debe a una transición $\pi \rightarrow \pi^*$; la intensidad de la banda también tiende a favorecer esta hipótesis, ya que, las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ están permitidas, dando bandas intensas, mientras que las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ pueden estar prohibidas, y por eso, dan bandas de menor intensidad (93). No obstante sólo pueden establecerse conjeturas, dada la complicación de la estructura del compuesto, y que la banda sea resultante de otras.

Para la BPHTC, dada su similitud estructural, pueden esperarse resultados análogos.

TABLA 4

Longitudes de Onda de Maxima Absorción y Coeficientes de Absortividad Molar de los Reactivos en Distintos Disolventes

Disolvente	Constante dieléctrica	BPHT		BPHTC	
		λ (nm)	$\epsilon_1 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	λ (nm)	$\epsilon_1 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
dimetilforma- mida	37	345	$4,05 \cdot 10^4$	338	$3,75 \cdot 10^4$
etanol	24	336	$4,72 \cdot 10^4$	334	$4,18 \cdot 10^4$
alcohol isoamílico	14,7	348	$3,60 \cdot 10^4$	354 302	$2,58 \cdot 10^4$ $1,45 \cdot 10^4$
cloroformo	5	338	$4,80 \cdot 10^4$	338	$4,08 \cdot 10^4$
éter etílico	4,3	337 348h	$5,25 \cdot 10^4$ $4,75 \cdot 10^4$		
benceno	2,4	340	$4,60 \cdot 10^4$		
metilisobutil cetona		335 377h	$2,05 \cdot 10^4$ $6,00 \cdot 10^3$	335	$3,75 \cdot 10^4$
tetracloruro de carbono	2,2	342 353h	$4,37 \cdot 10^4$ $4,10 \cdot 10^4$	340	$3,93 \cdot 10^4$
dioxano	2,3	337	$4,80 \cdot 10^4$	337	$3,70 \cdot 10^4$

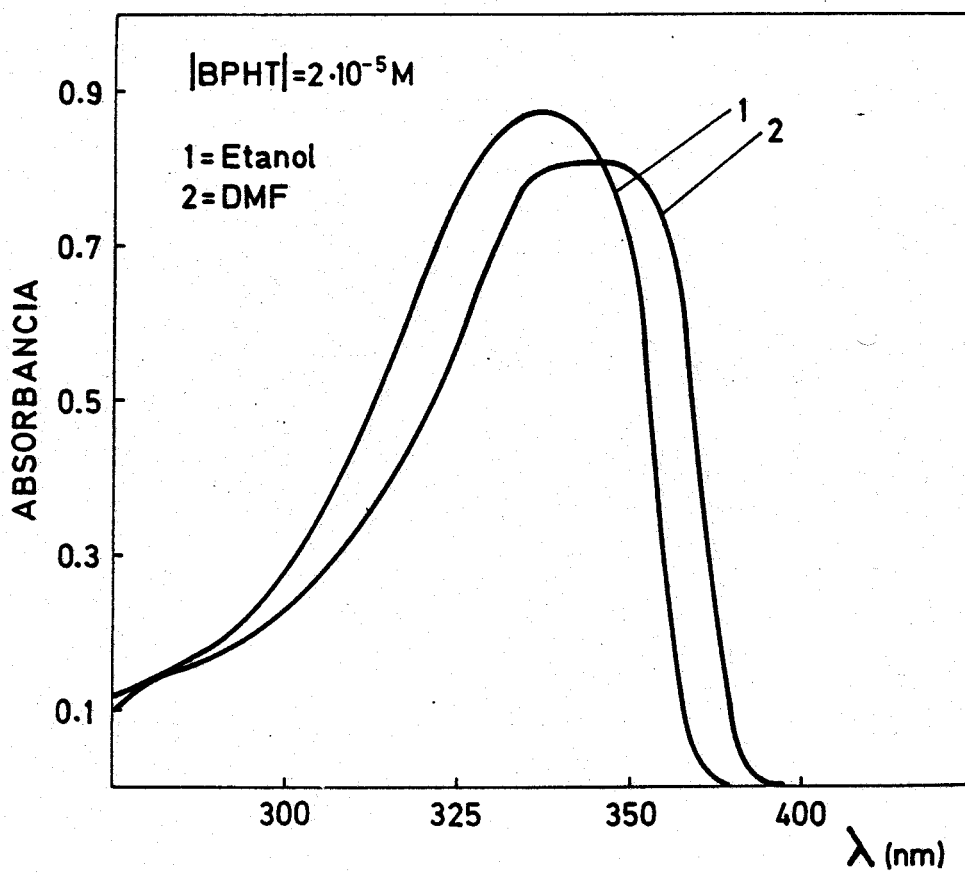


Figura 5.- Espectro U. V. BPHT

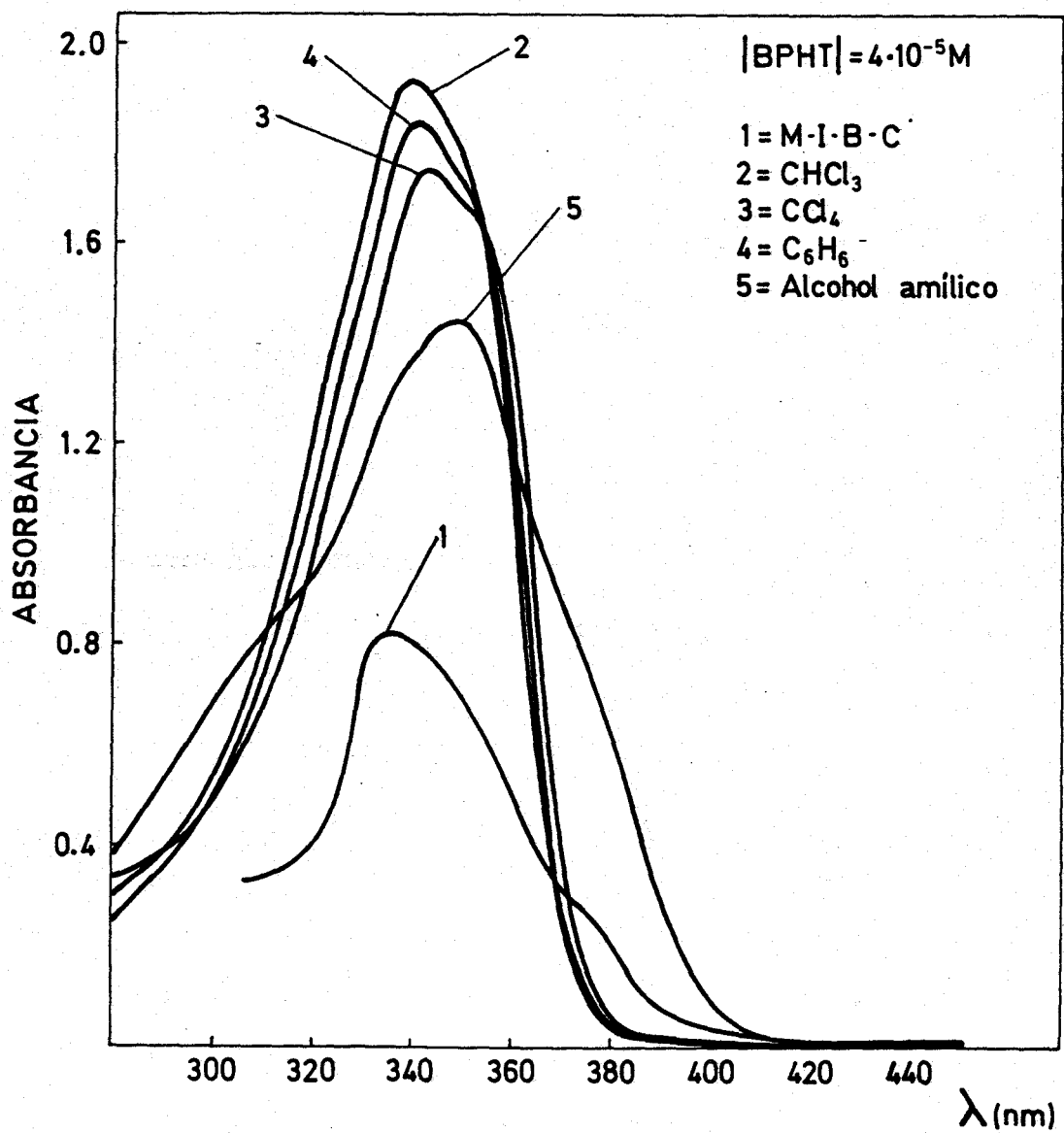


Figura 6.- Espectros U. V. BPHT

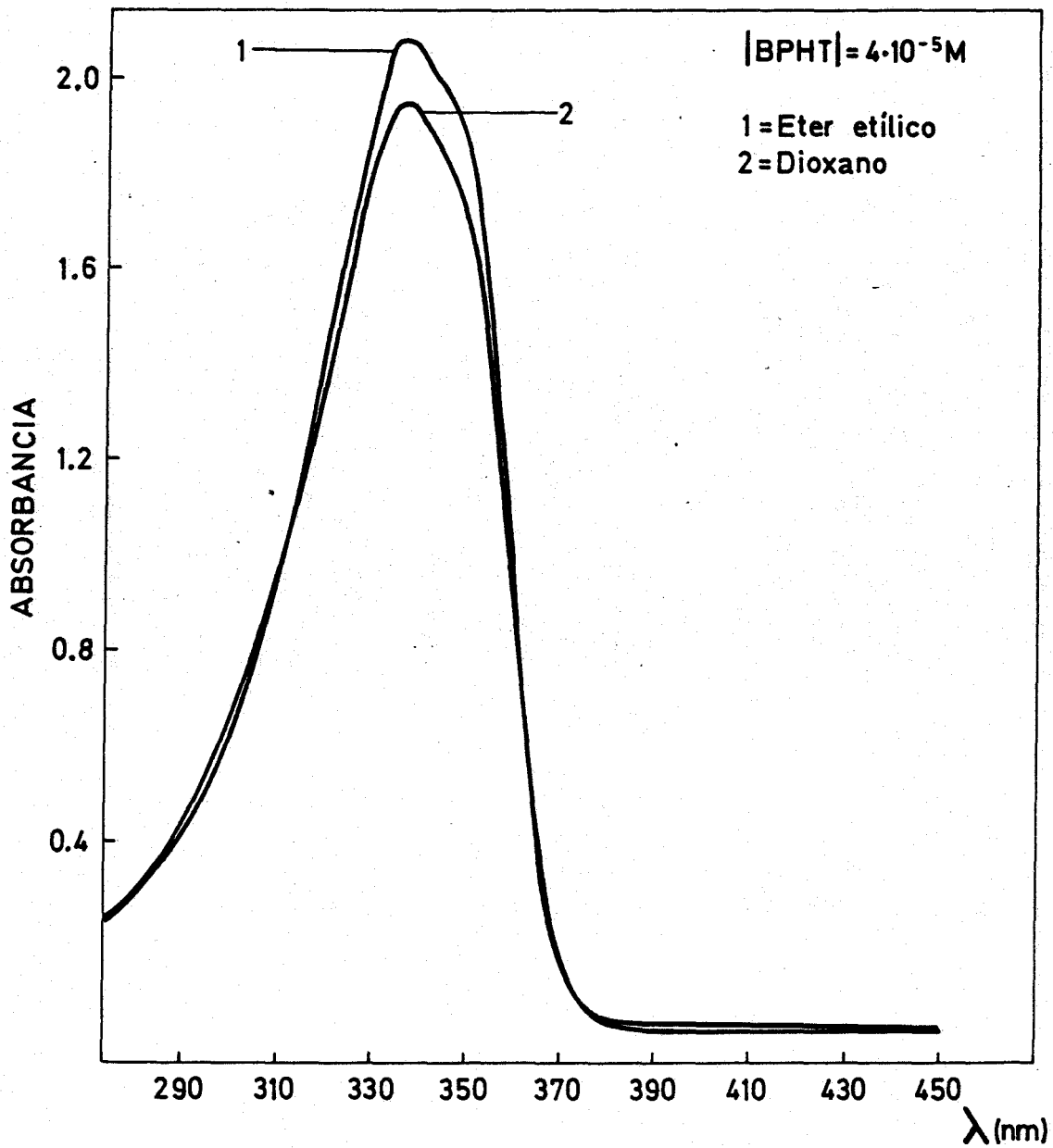


Figura 7.- Espectros U. V. BPHT

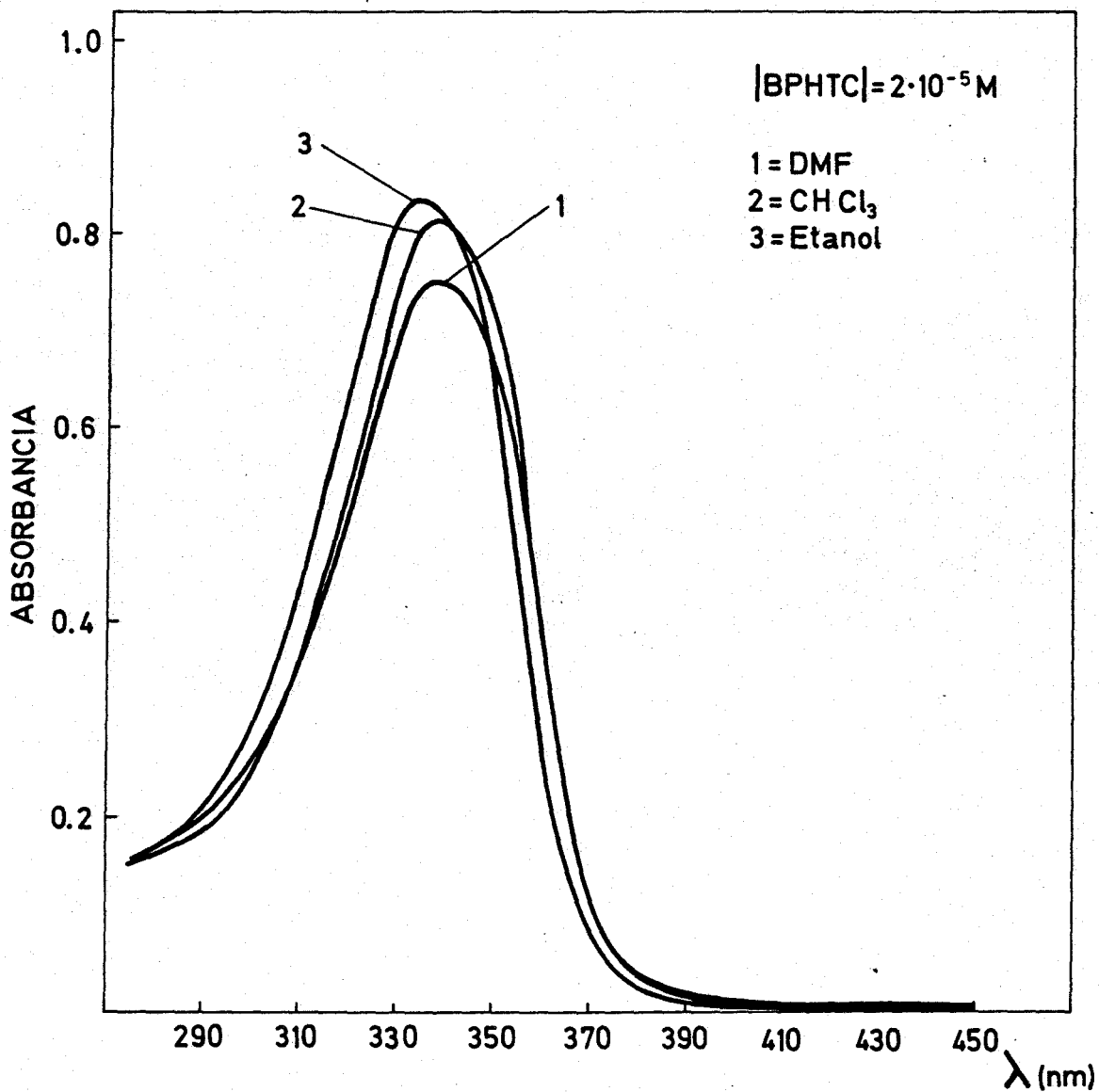


Figura 8.- Espectros U. V. BPHTC

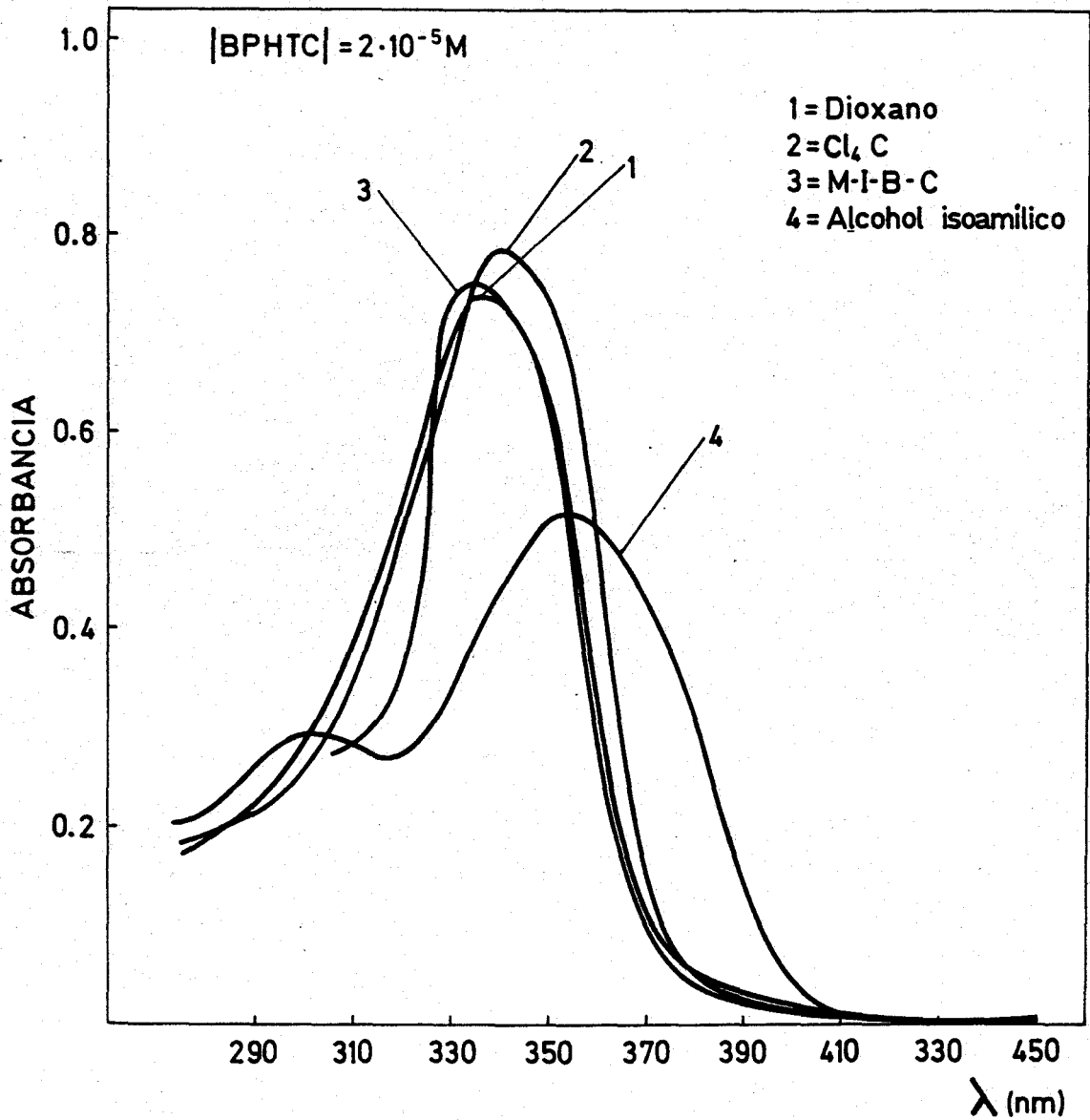


Figura 9.- Espectros U. V. BPHTC

I-4.- Solubilidad en diversos disolventes.-

Se ha estudiado la solubilidad de los reactivos en agua, etanol, dimetilformamida y cloroformo. La solubilidad no se ha determinado con exactitud por varias razones. En primer lugar, con vistas a su utilización como reactivos analíticos, lo que interesa es encontrar un disolvente en el cual los reactivos tengan una solubilidad elevada; una vez encontrado el disolvente con el que puedan prepararse disoluciones lo suficientemente concentradas, el tratar de determinar la solubilidad máxima resulta muy costoso, dado el elevado precio de los productos de partida, así como lo laborioso de la síntesis. Por otra parte, dado que este tipo de compuestos tiene una solubilidad muy baja, la utilización de métodos, como el conocido de Wittemberg(97) pueden dar lugar a resultados anómalos y poco precisos.

Por estas razones se ha utilizado la técnica siguiente:

Se pesa una cantidad de producto, y se lleva a un matraz aforado de un volumen comprendido entre 10 y 250 ml, según sea la solubilidad del reactivo. Cuanto más soluble es el reactivo mayor cantidad se pesa; nunca se pesa más de 100 mg o menos de 10 mg. Se mantiene en agitación, al menos cinco horas, para comprobar si se disuelve el producto.

Los resultados obtenidos se reflejan en la tabla 5.

La BPHS y BBPHC tienen una solubilidad prácticamente inapreciable en los cuatro disolventes ensayados. La BPHT y BPHTC son bastante solubles en DMF. En etanol son menos solubles, aunque en el caso de la BPHT puede obtenerse una disolución 10^{-3} M. En cloroformo son algo más solubles que en etanol. En agua son prácticamente insolubles.

A la vista de estos resultados se ha elegido la DMF como disolvente para llevar a cabo los posteriores estudios. A este criterio para seleccionar el disolvente habrá que añadir el de la estabilidad del reactivo en el disolvente.

La insolubilidad de la BPHS y BBPHC en disolventes comunes, prácticamente, va a impedir el estudio de sus posibilidades analíticas.

TABLA 5

Solubilidad de los Reactivos en Diversos Disolventes

Disolvente	BPHT		BPHS		BPHTC	
	(mol/l)	(g/l)	(mol/l)	(g/l)	(mol/l)	(g/l)
agua	$s < 1,6 \cdot 10^{-4}$	$s < 0,04$	$s < 1,7 \cdot 10^{-4}$	$s < 0,04$	$s < 1,5 \cdot 10^{-4}$	$0,04 > s$
etanol	$s = 10^{-3} M$	$s = 0,25$	$s < 1,7 \cdot 10^{-4}$	$s < 0,04$	$s = 3,8 \cdot 10^{-4}$	$s = 0,10$
dimetilformamida	$s > 4,6 \cdot 10^{-2}$	$s > 11,7$	$s < 1,7 \cdot 10^{-4}$	$s < 0,04$	$s > 1,5 \cdot 10^{-2}$	$s > 4,0$
cloroformo	$s = 4 \cdot 10^{-3}$	$s = 1,00$	$s < 1,7 \cdot 10^{-4}$	$s < 0,04$	$s = 7,5 \cdot 10^{-4}$	$s = 0,2$

s.- solubilidad

TABLA 5
(continuación)

Disolvente	BBPHC	
	(mol/l)	(g/l)
agua	s < $9,8 \cdot 10^{-5}$; s < 0,04	
etanol	s < $9,8 \cdot 10^{-5}$; s < 0,04	
dimetilformamida	s < $9,8 \cdot 10^{-5}$; s < 0,04	
cloroformo	s < $9,8 \cdot 10^{-5}$; s < 0,04	

s.- solubilidad

I-5.- Estabilidad en disolución.-

Se ha determinado la estabilidad en disoluciones de DMF y etanol, para los reactivos BPHT y BPHTC. Para ello se ha seguido la técnica siguiente:

En matraces de 25 ml se ponen 0,5 ml de disolución de reactivo 10^{-3} M en DMF ó etanol y se enrasa con DMF ó etanol. Se repiten espectros a intervalos de tiempo adecuados.

La BPHT en DMF estable, al menos, durante siete días. En etanol, al menos, durante 34 horas.

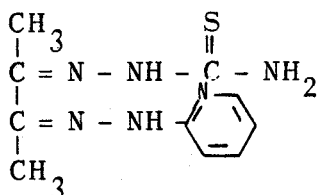
La BPHTC en DMF es estable, al menos, durante once días. En etanol al menos durante siete días.

Los dos reactivos son bastante estables, tanto en DMF como en etanol, pero dada su mayor solubilidad en DMF, será éste el disolvente usado, preferentemente, para el resto de la investigación.

I-6.- Comportamiento ácido-base de los reactivos.-

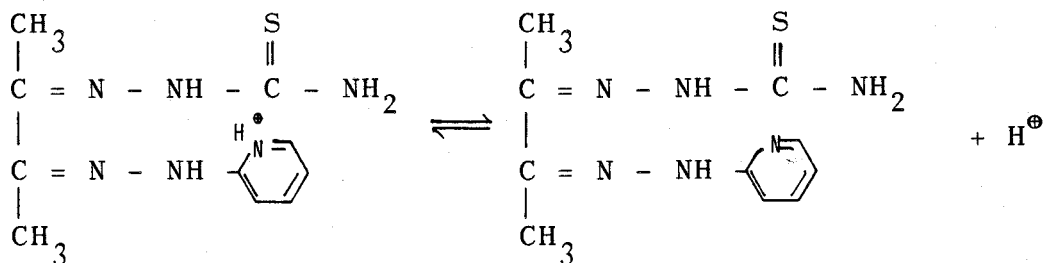
I-6.1.- Comportamiento ácido-base de la BPHT.-

Considerando la estructura del compuesto

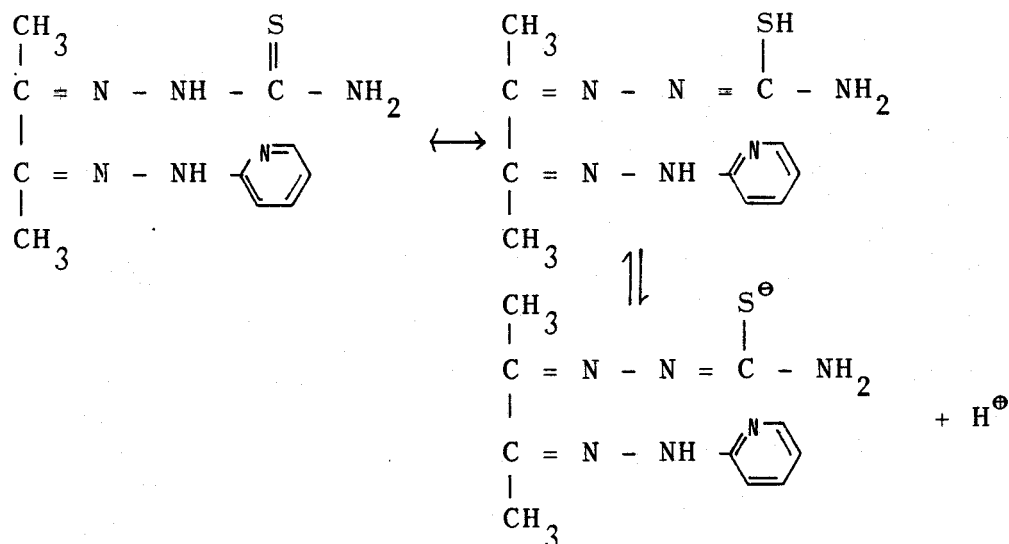


y a la vista de los equilibrios ácido-base, que ocurren en compuestos semejantes (98, 99, 5) , cabe esperar que sufra las siguientes desprotonaciones:

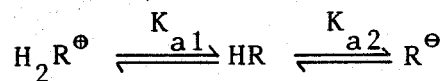
1ª desprotonación.-



2ª desprotonación.-



Por lo tanto la BPHT debe actuar en disolución acuosa como un poliprotolito $\text{H}_2\text{R}^\oplus$



Una prueba inicial, en favor de esta distribución de especies, nos lo da el hecho de que el reactivo se disuelve mejor en agua a pH ácidos y básicos, siendo más insoluble en medio neutro, lo que está de acuerdo con la existencia de una especie neutra en estas condiciones.

A pH muy alcalinos la disolución de reactivo se colorea de amarillo, hecho que puede explicarse por la tautomería tiol-tiona, ya que puede formarse un sistema de dobles enlaces conjugados, produciéndose un efecto batocrómico en las bandas del espectro ultravioleta.

I-6.1.1.-Espectros en disolución acuosa a distintos pH.-

Para estudiar las distintas formas que pueden existir en disolución acuosa, se han realizado los espectros a distintos pH. Se ha seguido la siguiente técnica:

En matraces de 25 ml se pone 1 ml de disolución de BPHT 10^{-3} M en etanol, una cantidad adecuada de agente regulador de pH y agua destilada hasta el enrase. Los barrios se hacen frente a un blanco de agua destilada.

En la figura 10 aparecen los espectros. Como era de esperar el espectro del reactivo está muy influenciado por la acidez del medio. A pH ácido presenta dos bandas, con máximos situados a 295 y 348 nm; a pH neutro desaparece la banda a 295 nm y la otra banda sufre un efecto hipsocrómico; en medio alcalino el máximo de absorción vuelve a desplazarse, en este caso batocrómicamente, apareciendo a 345 nm.

I-6.1.2.- Estabilidad en disolución acuosa a distintos pH.-

Para determinar la estabilidad se han preparado muestras siguiendo la técnica del apartado anterior, repitiendo los espectros a intervalos de tiempo adecuados.

Las estabilidades se han determinado a los siguientes pH:

<u>pH</u>	<u>agente de pH</u>
1,0	5 ml HCl 1 M
4,5	5 ml tampón AcH/AcNa
9,4	5 ml tampón $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$

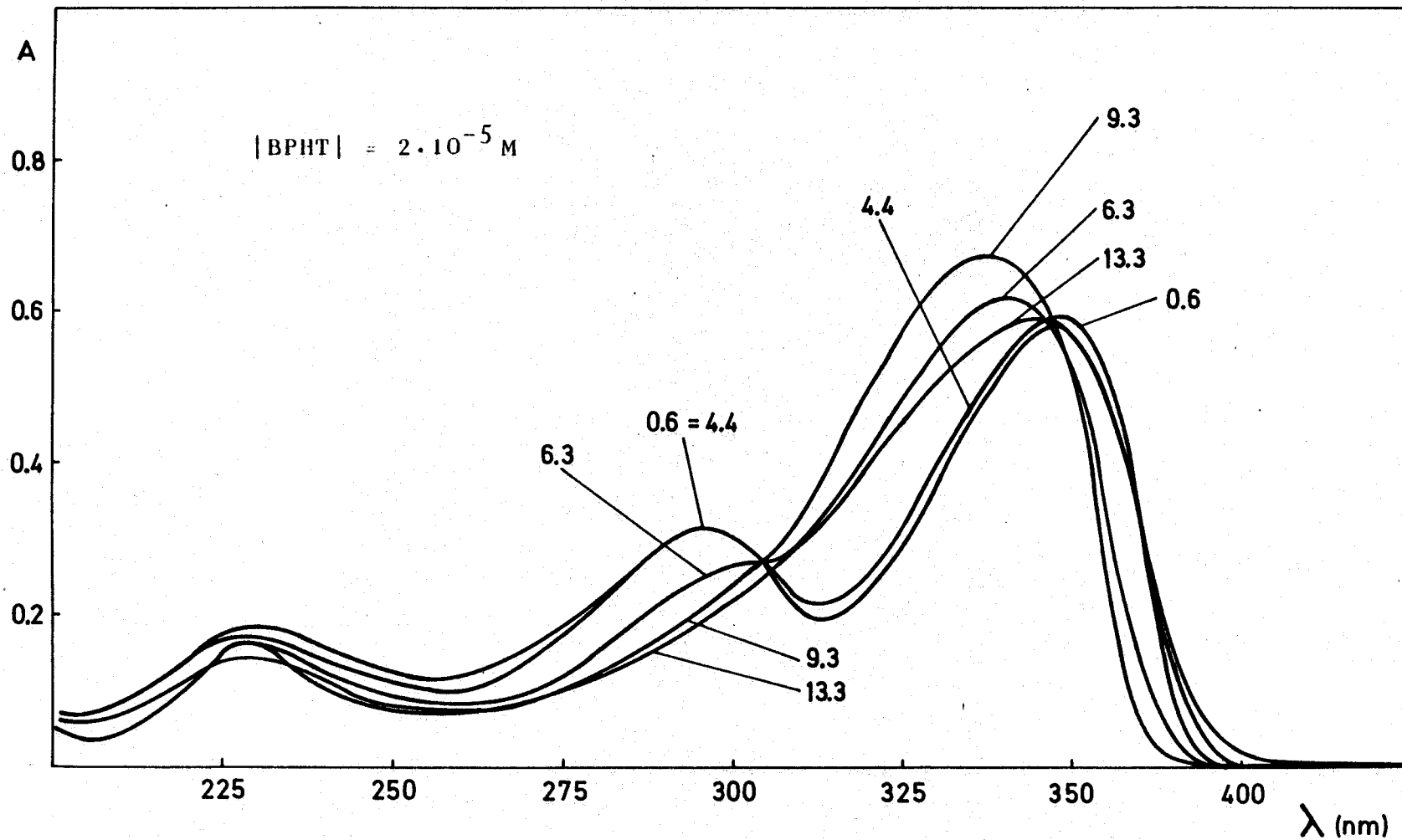


Figura 10.- Espectros en disolución acuosa a varios pH de BPHT.

A pH 1,0 el reactivo se hidroliza apreciablemente. A los 15 minutos la absorbancia ha disminuido un 5,6%. A los 50 minutos comienza a apreciarse un desplazamiento hipsocrómico del máximo a 348 nm, a la vez que sigue apreciándose el efecto hipocrómico; el máximo a 295 nm sufre un efecto hipocrómico y a las diez horas, prácticamente ha desaparecido. A las diez horas el máximo a 348 nm se ha desplazado batocrómicamente hasta 340 nm. En medio acético/acetato permanece estable mucho más tiempo, ya que hasta las quince horas no comienza a apreciarse un efecto hipocrómico en el máximo a 348 nm. En medio alcalino no muy fuerte (pH 9,5), la estabilidad es muy similar a la que tiene en medio acético/acetato.

I-6.1.2.1.- Estabilidad en disolución acuosa frente a oxidantes y reductores.-

Se ha determinado el efecto de agentes oxidantes y reductores sobre disoluciones acuosas diluidas de BPHT, de concentración $2 \cdot 10^{-5}$ M, en medio ácido fuerte, neutro y alcalino.

Los oxidantes ensayados han sido H_2O_2 (3 ml al 1% en cada matraz de 25 ml) y $(NH_4)_2S_2O_8$ (3 ml de disolución 0,1 M en cada matraz de 25 ml). Se han registrado los espectros a intervalos de tiempo adecuados. En medio fuertemente ácido (pH 1,7) con el H_2O_2 el espectro, prácticamente no se modifica, al menos durante dos horas. Con el $(NH_4)_2S_2O_8$

el máximo a 348 nm sufre un efecto hipocrómico, y el que aparece a 295 nm se desplaza batocrómicamente a 297 nm. En medio neutro (pH 6,0) tanto con el H_2O_2 como con el persulfato se produce un efecto hipocrómico, que es más apreciable con el $(NH_4)_2S_2O_8$; con el H_2O_2 el máximo a 348 nm se desplaza batocromicamente hacia los 380 nm, mientras que con el $(NH_4)_2S_2O_8$ se desplaza hipsocromicamente hacia los 325 nm. En medio alcalino (pH 10,0) con el $(NH_4)_2S_2O_8$ la banda desaparece casi totalmente a la media hora; con el H_2O_2 la banda sufre un efecto hipocrómico e hipsocrómico, desplazándose a los 320 nm.

La BPHT presenta carácter reductor, y éste es más apreciable en medio alcalino, ya que en ausencia de oxidantes el reactivo es estable en estas condiciones. Según la bibliografía (100,101,102), éste comportamiento puede atribuirse a la oxidación del grupo $=C=S$, que se dimeriza para formar la agrupación disulfuro.

Como agente reductor se ha ensayado el ácido ascórbico (2 ml de disolución de 5 g/l en cada matraz de 25 ml), comprobándose que tanto en los medios ácido fuerte, neutro y alcalino supresencia no influye en el espectro de la BPHT. Por lo tanto se podrá utilizar en las técnicas fotométricas que requieran su empleo.

I-6.1.3.- Curva absorbancia-pH de BPHT.-

Para obtener datos con los que poder calcular los pK_a , se ha realizado la curva A-pH. La técnica utilizada es la siguiente:

En matraces de 25 ml se ponen 0,5 ml de disolución 10^{-3} M de BPHT en etanol, 2,5 ml de KCl 1 M (para ajustar la fuerza iónica a 0,1), cantidades adecuadas de NaOH y HCl de diferentes concentraciones y agua destilada hasta el enrase. Se miden las absorbancias a 325, 335 y 360 nm frente a un blanco de agua destilada.

Las longitudes de onda han sido elejidas estudiando los espectros a distintos pH, y buscando las mayores diferencias de absorbancia, para los distintos pH.

Los resultados obtenidos aparecen en la tabla 6. En la figura 11 se representan las absorbancias frente al pH a las tres longitudes de onda. En ella se aprecia la existencia de tres zonas, lo cual coincide con las predicciones hechas inicialmente de que el reactivo podía presentar tres especies en disolución, y por tanto dos pK_a .

I-6.1.4.- Cálculo de pK_{a1} .

Método de Stenström y Goldsmith (103).-

Partiendo de la expresión de la constante de equilibrio para

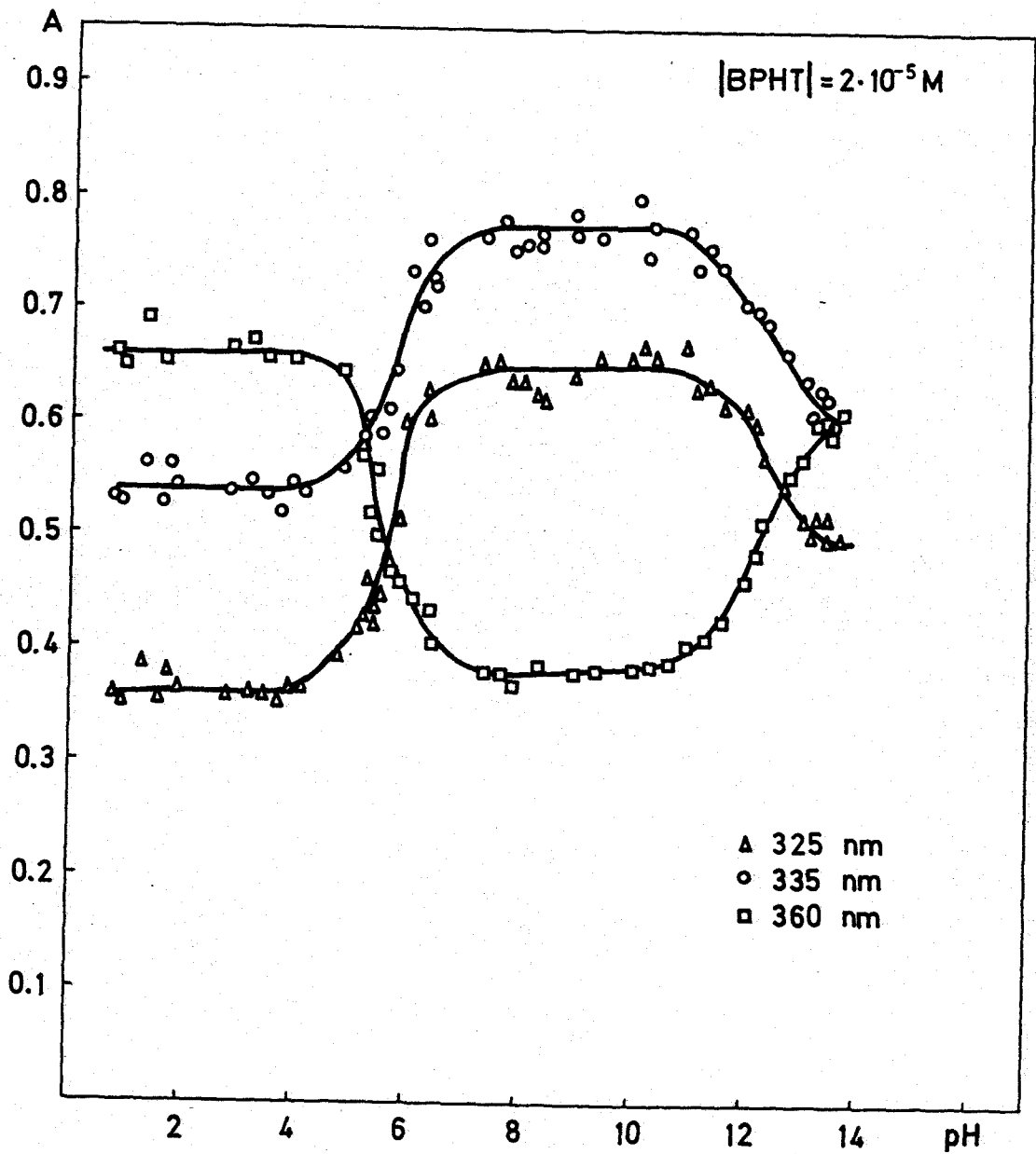


Figura 11.- Curva absorbancia-pH de BPHT.

TABLA 6

Influencia del pH en las Absorbancias de BPHT a varias Longitudes de Onda

pH	ABSORBANCIAS		
	325 nm	335 nm	360 nm
1,3	0,378	0,562	0,693
1,6	0,355	0,529	0,650
1,8	0,382	0,562	0,665
2,0	0,365	0,543	0,661
2,8	0,359	0,536	0,665
3,2	0,362	0,549	0,671
3,5	0,360	0,535	0,659
3,7	0,354	0,520	0,639
4,0	0,368	0,547	0,658
4,2	0,367	0,539	0,641
4,8	0,396	0,558	0,595
5,2	0,433	0,590	0,572
5,1	0,431	0,585	0,563
5,6	0,477	0,614	0,478
5,8	0,515	0,649	0,460
6,0	0,600	0,735	0,448
6,3	0,628	0,763	0,437
7,3	0,650	0,769	0,375
7,6	0,655	0,780	0,375
8,0	0,640	0,760	0,367
8,3	0,652	0,769	0,385
8,9	0,649	0,770	0,371
9,3	0,655	0,769	0,384
10,0	0,655	0,800	0,387
10,3	0,659	0,776	0,387

TABLA 6
(continuación)

10,9	0,670	0,770	0,408
11,2	0,632	0,758	0,408
11,6	0,618	0,740	0,426
11,9	0,610	0,715	0,463
12,3	0,573	0,690	0,513
13,0	0,529	0,640	0,570



$$K_a = \frac{|\text{H}^{\oplus}| |\text{R}^{\ominus}|}{|\text{RH}|}$$

puede deducirse que $\frac{|\text{R}^{\ominus}|}{|\text{RH}|} = \frac{A_{\text{HR}} - A}{A - A_{\text{R}}} = U$

donde A es la absorbancia medida a un valor de pH dado, A_{HR} y A_{R} son las absorbancias cuando $|\text{RH}| = C_{\text{T}}$ y $|\text{R}^{\ominus}| = C_{\text{T}}$, respectivamente. Esta expresión es válida para cubetas con un paso de luz igual a 1 cm.

Cuando $U=1$, $K_a = |\text{H}^{\oplus}|$ ó lo que es lo mismo $\text{pK}_a = \text{pH}$; para que esto se cumpla

$$A_{\text{HR}} - A = A - A_{\text{R}}$$

$$2A = A_{\text{HR}} + A_{\text{R}}$$

$$A = \frac{A_{\text{HR}} + A_{\text{R}}}{2}$$

el valor de pH al cual se cumple esto es el valor de pK_a . Phillips y Merrit (104) aplicaron este método para calcular los valores de pK_a de 8-hidroxiquinoleinas sustituidas.

En nuestro caso, este método sólo puede aplicarse para calcular pK_{a1} , ya que $A_{\text{H}_2\text{R}}$ y A_{HR} son conocidas, pero A_{R} no se conoce.

	360 nm	335 nm	325 nm
$A_{\text{H}_2\text{R}}$	0,660	0,537*	0,360
A_{HR}	0,380	0,775	0,650

(*) este dato no es muy fiable, debido a la dispersión de los puntos, por ello para calcular pK_{a1} a esta longitud de onda utilizaremos otro método.

Para 360 nm

$$A = \frac{0,660 + 0,380}{2} = 0,520 \quad \text{pH} \quad \text{pK}_{a1}$$

5,5	5,5
-----	-----

para 325 nm

$$A = \frac{0,360 + 0,650}{2} = 0,505 \quad 5,7 \quad 5,7$$

Método de la recta única(105).-

Si en la expresión

$$K_a = |H^{\oplus}| \frac{A_{H_2R} - A}{A - A_{HR}}$$

que también puede ponerse

$$K_a = |H^{\oplus}| \cdot U,$$

tomamos logaritmos

$$\log K_a = \log |H^{\oplus}| + \log U$$

cambiando signos y reordenando

$$-\log |H^{\oplus}| = -\log K_a + \log U$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log U$$

Cuando $U = 1$, $\log U = 0$ y por tanto $\text{pH} = \text{pK}_a$. Si representamos pH frente a $\log U$, obtenemos una recta de pendiente* igual a 1 y de ordenada en el origen igual a pK_a .

(*) la pendiente es igual a 1 cuando el medio es agua.

En las tablas 7 y 8 y en las figuras 12 y 13 apare-

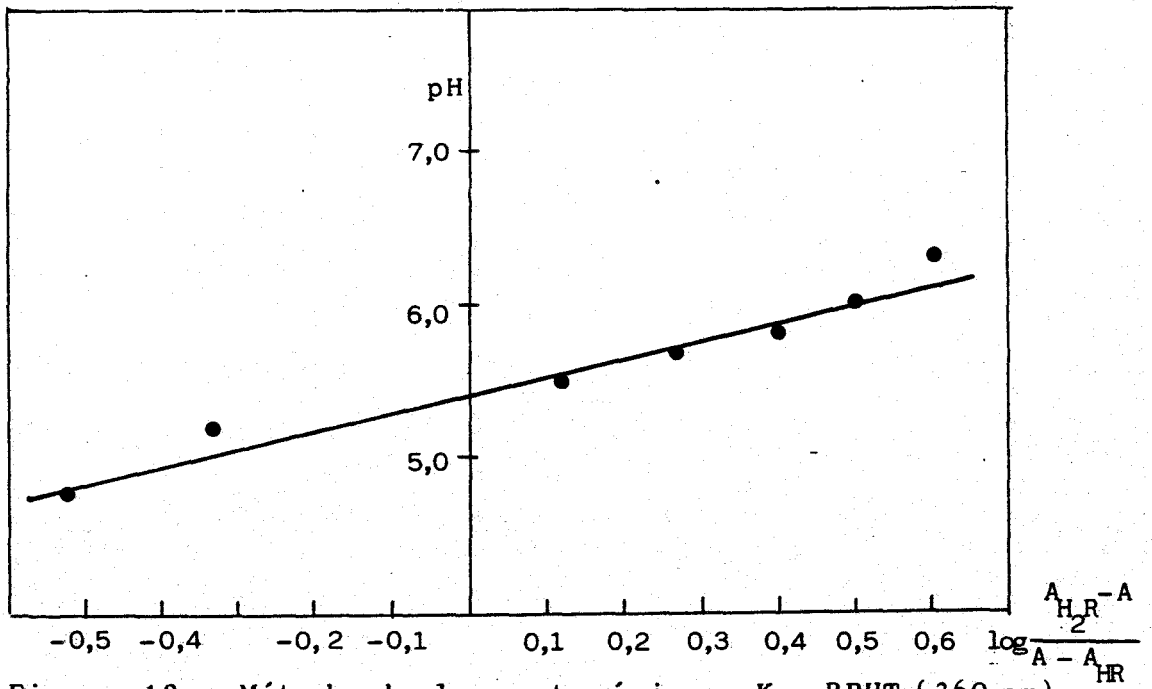


Figura 12.- Método de la recta única. pK_{a1} BPHT (360 nm)

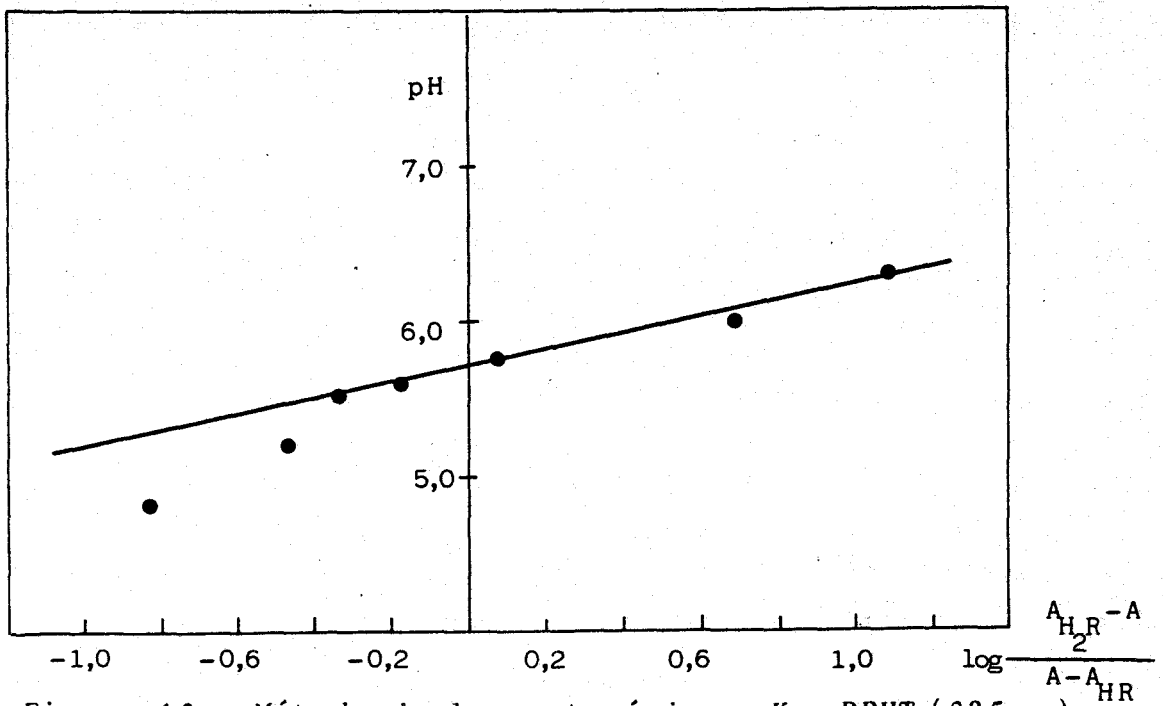


Figura 13.- Método de la recta única. pK_{a1} BPHT (325 nm)

cen los resultados de aplicar este método para 360 y 325 nm.

TABLA 7

Método de la Recta Unica (360 nm)

pH	A	U	log U
4,8	0,595	0,302	-0,520
5,2	0,572	0,458	-0,339*
5,5	0,501	1,314	0,119
5,6	0,478	1,857	0,269
5,8	0,460	2,500	0,398
6,0	0,448	3,118	0,494
6,3	0,437	3,912	0,592*

(*) puntos desechados

Haciendo la representación se obtiene una recta de pendiente 1,138, ordenada en el origen 5,4 y coeficiente de correlación 0,9964. El pK_{a1} es igual a la ordenada en el origen, 5,4.

TABLA 8

Método de la Recta Unica (325 nm)

pH	A	U	log U
4,8	0,396	0,142	-0,848*
5,2	0,433	0,336	-0,474*
5,5	0,450	0,450	-0,347
5,6	0,477	0,676	-0,170
5,8	0,515	1,148	0,060
6,0	0,600	4,800	0,681
6,3	0,628	12,182	1,086

(*) puntos desechados

Haciendo la representación se obtiene una recta de pendiente 0,512, ordenada en el origen 5,7 y coeficiente de correlación 0,9875. El pK_{a1} es igual a 5,7.

Método de Hildebrand y Reilley (106).-

Se trata en realidad del mismo método de la recta única, pero en el que el término $\frac{A_{H_2R} - A}{A - A_{RH}}$ se reordena de otra manera.

$$\frac{A_{H_2R} - A}{A - A_{RH}} = \frac{A_{H_2R} - A}{A - A_{RH} + A_{H_2R} - A_{H_2R}} = \frac{A_{H_2R} - A}{(A_{H_2R} - A_{RH}) - (A_{H_2R} - A)}$$

$$= \frac{A_I}{A_{II} - A_I}$$

siendo $A_I = A_{H_2R} - A$ y $A_{II} = A_{H_2R} - A_{RH}$

En las tablas 9 y 10 y en las figuras 14 y 15 aparecen los resultados de aplicar este método para 360 y 325 nm.

TABLA 9

Método de Hildebrand y Reilley (360 nm)

pH	A	A_I	$\frac{A_I}{A_{II} - A_I}$	$\log \frac{A_I}{A_{II} - A_I}$
4,8	0,595	0,065	0,302	-0,520
5,2	0,572	0,088	0,458	-0,339*
5,5	0,501	0,159	1,314	0,118
5,6	0,478	0,182	1,857	0,269

TABLA 9
(continuación)

5,8	0,460	0,200	2,500	0,398
6,0	0,448	0,212	3,118	0,494
6,3	0,437	0,223	3,912	0,592*

$$A_{II} = 0,280$$

(*) puntos desechados

Haciendo la representación se obtiene una recta de pendiente 1,138, ordenada en el origen 5,4 y coeficiente de correlación 0,9964. El pK_{a1} es igual a 5,4.

TABLA 10
Método de Hildebrand y Reilley (325 nm)

pH	A	A_I	$\frac{A_I}{A_{II} - A_I}$	$\log \frac{A_I}{A_{II} - A_I}$
4,8	0,396	-0,036	0,142	-0,848*
5,2	0,433	-0,073	0,336	-0,474*
5,5	0,450	-0,090	0,450	-0,347
5,6	0,477	-0,117	0,676	-0,170
5,8	0,515	-0,155	1,148	0,060
6,0	0,600	-0,240	4,800	0,681
6,3	0,628	-0,268	12,182	1,086

$$A_{II} = -0,290$$

(*) puntos desechados

Haciendo la representación se obtiene una recta de pendiente 0,512, ordenada en el origen 5,7 y coeficiente

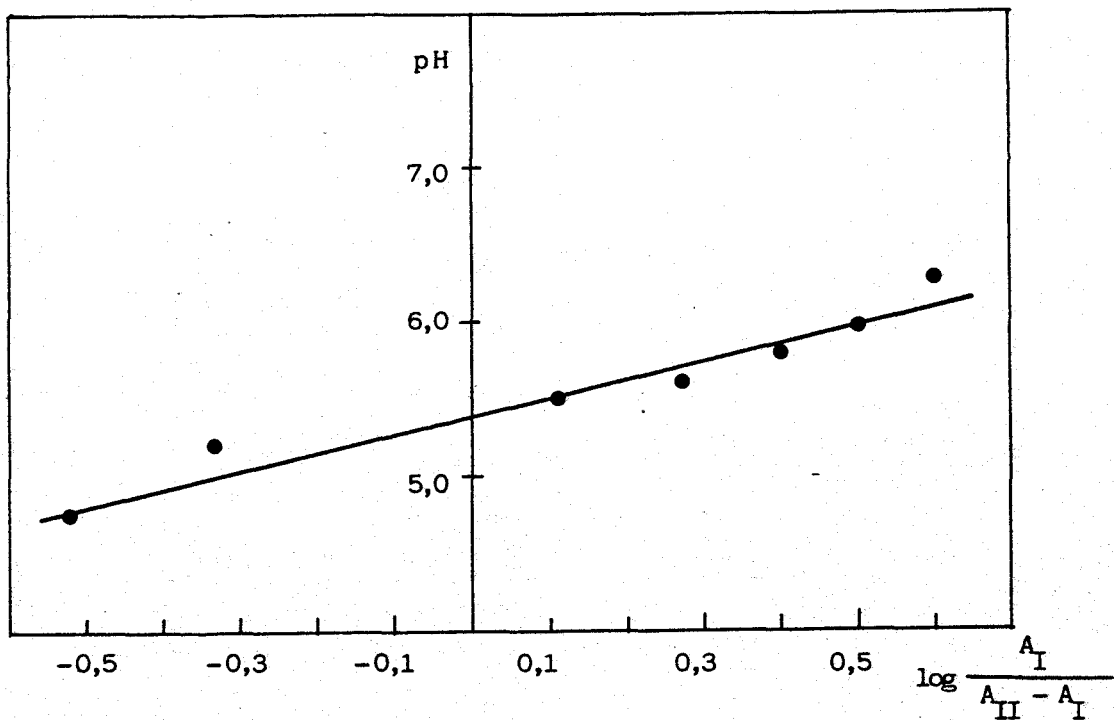


Figura 14.- Método de Hildebrand y Reilley. pK_{a1} BPHT (360 nm)

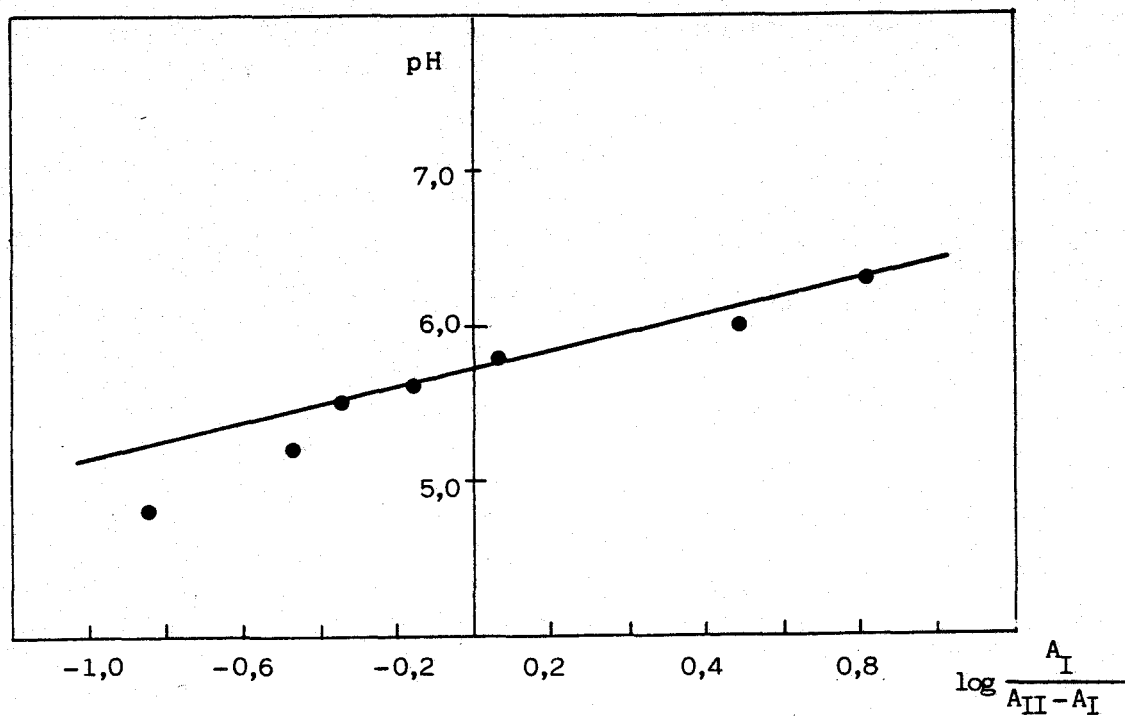


Figura 15.- Método de Hildebrand y Reilley. pK_{a1} BPHT (325nm)

de correlación 0,9875. pK_{a1} es igual a 5,7.

Para calcular pK_{a1} a partir de los datos de absorbancia-pH a 335 nm, se han utilizado métodos que prescinden del valor de A_{H_2R} , ya que debido a la dispersión de los puntos su valor no es fiable.

Método de Lunn y Morton(107).-

Partiendo de la expresión

$$K_a = |H^\oplus| \frac{A_{H_2R} - A}{A - A_{HR}}$$

y teniendo en cuenta que A_{H_2R} es desconocido, podemos poner

$$(A_{H_2R} - A) = \frac{K_a}{|H^\oplus|} (A - A_{HR})$$

$$A = A_{H_2R} + \frac{K_a}{|H^\oplus|} (A_{HR} - A)$$

que es la ecuación de una recta en la que A es la ordenada, $\frac{(A_{HR}-A)}{|H^\oplus|}$ es la abcisa, A_{H_2R} es la ordenada en el origen y K_a es la pendiente.

En la tabla 11 y en la figura 16 aparece el resultado de aplicar este método para 335 nm. Haciendo la representación da una recta de pendiente $2,38 \cdot 10^{-6}$, ordenada en el origen 0,525 y coeficiente de correlación 0,9959. Como K_a es la pendiente, pK_a es el logaritmo, cambiado de signo, de la

pendiente, y vale 5,6.

TABLA 11
Método de Lunn y Morton (335 nm)

pH	$ \text{H}^\oplus $	A	$A_{\text{RH}} - A$	$\frac{(A_{\text{HR}} - A)}{ \text{H}^\oplus }$
4,8	$1,585 \cdot 10^{-5}$	0,557	0,218	$1,375 \cdot 10^4$
5,1	$7,943 \cdot 10^{-6}$	0,585	0,190	$2,392 \cdot 10^4$
5,3	$5,012 \cdot 10^{-6}$	0,605	0,170	$3,392 \cdot 10^4$
5,6	$2,512 \cdot 10^{-6}$	0,614	0,161	$6,409 \cdot 10^4*$
5,8	$1,585 \cdot 10^{-6}$	0,649	0,126	$7,949 \cdot 10^4*$
6,0	$1,000 \cdot 10^{-6}$	0,735	0,040	$4,000 \cdot 10^4*$
6,3	$5,012 \cdot 10^{-7}$	0,763	0,012	$2,394 \cdot 10^4*$

$$A_{\text{HR}} = 0,775$$

(*) puntos desechados

Método de Agren - Sommer(108,110). -

Mediante este método también puede calcularse el pK_a prescindiendo de una de las absorbancias límite. Partiendo de la expresión:

$$K_a = \frac{A_{\text{H}_2\text{R}^-} - A}{A - A_{\text{HR}}} |\text{H}^\oplus|$$

y teniendo en cuenta que $A_{\text{H}_2\text{R}}$ es desconocido; podemos poner

$$(A - A_{\text{HR}}) K_a = |\text{H}^\oplus| (A_{\text{H}_2\text{R}} - A)$$

dividiendo a los dos términos por A

$$\frac{(A - A_{HR})}{A} K_a = \frac{|H^{\oplus}|}{A} (A_{H_2R} - A)$$

y reordenando

$$\frac{(A - A_{HR})}{A |H^{\oplus}|} K_a = \frac{A_{H_2R}}{A} - 1 = \frac{A_{H_2R}}{A} - \frac{A_{H_2R}}{A_{H_2R}} = A_{H_2R} \left(\frac{1}{A} - \frac{1}{A_{H_2R}} \right)$$

que puede resumirse así:

$$\frac{(A - A_{HR})}{A |H^{\oplus}|} \cdot \frac{K_a}{A_{H_2R}} = \frac{1}{A} - \frac{1}{A_{H_2R}}$$

reordenando términos se llega a la expresión:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{H_2R}} + \frac{K_a}{A_{H_2R}} \cdot \frac{A - A_{HR}}{A |H^{\oplus}|}$$

que es la ecuación de una recta, en la que $\frac{1}{A}$ es la ordenada, $\frac{A - A_{HR}}{A |H^{\oplus}|}$ es la abcisa, $\frac{1}{A_{H_2R}}$ es la ordenada en el origen, y la pendiente $\frac{K_a}{A_{H_2R}}$.

La relación pendiente/ordenada en el origen es igual a K_a .

En la tabla 12 y en la gráfica 17 se expresan los resultados de la aplicación de este método para 335 nm.

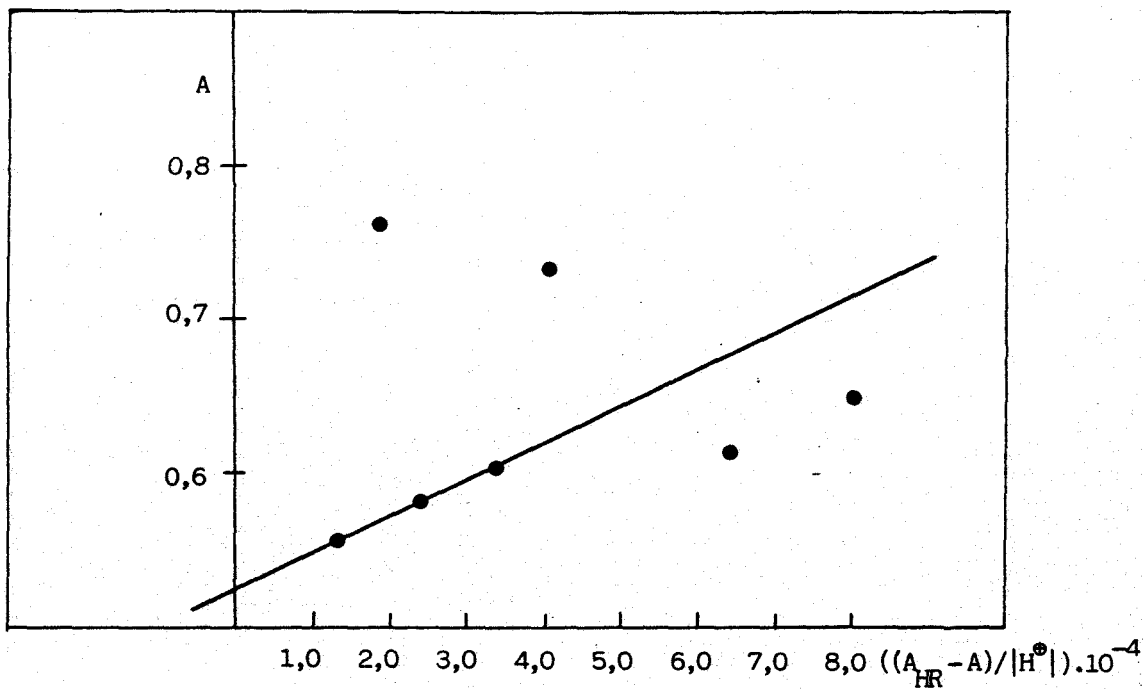


Figura 16.- Método de Lunn y Morton. pK_{a1} BPHT (335 nm)

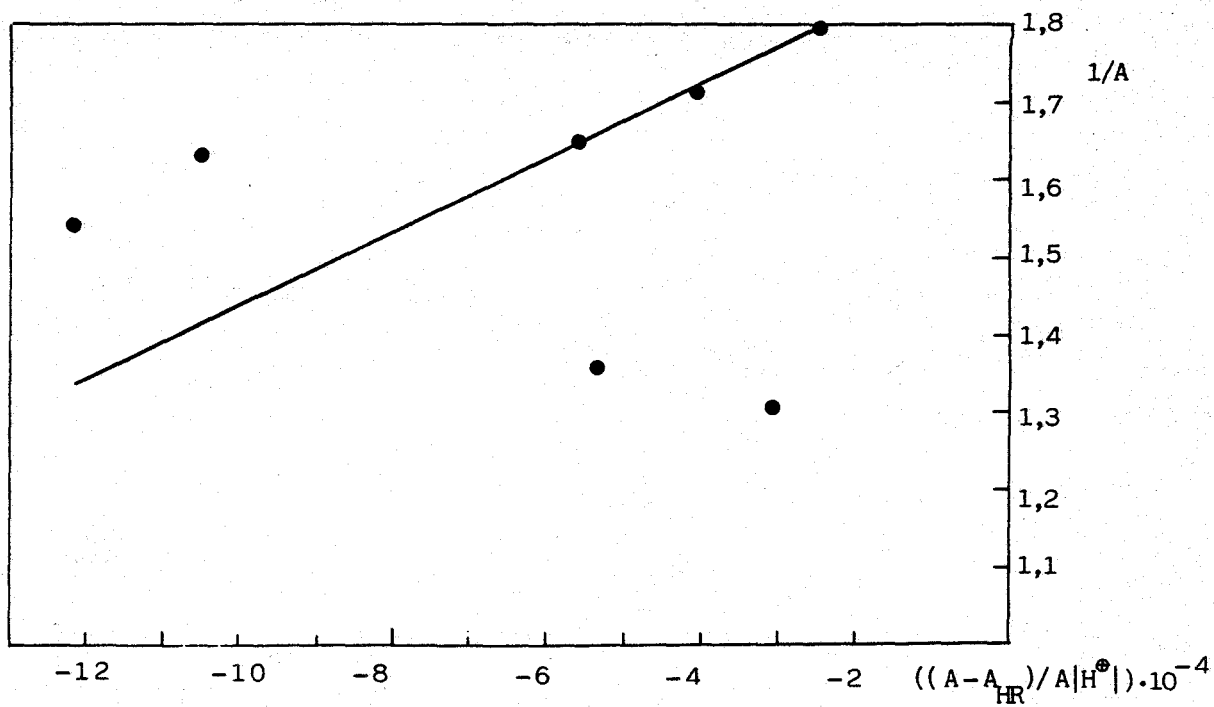


Figura 17.- Método de Ågren-Sommer. pK_{a1} BPHT (335 nm)

TABLA 12
Método de Ågren - Sommer (335 nm)

pH	A	1/A	A - A _{HR}	$\frac{A - A_{HR}}{A H^{\oplus} }$
4,8	0,557	1,795	-0,218	$-2,469 \cdot 10^4$
5,1	0,585	1,709	-0,190	$-4,089 \cdot 10^4$
5,3	0,605	1,653	-0,170	$-5,606 \cdot 10^4$
5,6	0,614	1,629	-0,161	$-10,438 \cdot 10^4*$
5,8	0,649	1,541	-0,126	$-12,249 \cdot 10^4*$
6,0	0,735	1,361	-0,040	$-5,442 \cdot 10^4*$
6,3	0,763	1,311	-0,012	$-3,138 \cdot 10^4*$

$$A_{HR} = 0,775$$

(*) puntos desechados

Representando los datos de la tabla se obtiene una recta de pendiente $4,53 \cdot 10^{-6}$, ordenada en el origen 1,903 y coeficiente de correlación 0,9948. Como K_{a1} es igual a la relación pendiente/ordenada en el origen, $K_{a1} = 2,383 \cdot 10^{-6} / 1,903 = 2,383 \cdot 10^{-6}$; $pK_{a1} = 5,6$.

I-6.1.5.- Cálculo de pK_{a2} .

Las medidas de de absorbancia a pH muy elevados (~12) vienen condicionadas por la limitación del electrodo de vidrio para medir esos pH, y por lo tanto las parejas de valores absorbancia-pH no son muy fiables para utilizarlas en el cálculo de pK_{a2} . Debido a esto utilizaremos métodos que prescindan de A_R para calcular pK_{a2}

Método de Maroni y Calmon. Rectas paralelas(109).-

Según este método, se representa la expresión

$$A = A_R + \frac{A_{HR} - A}{K_a} |H^{\oplus}|$$

que es la ecuación de una recta en la que A es la ordenada, $|H^{\oplus}| \cdot (A_{HR} - A)$ es la abcisa, A_R es la ordenada en el origen y $1/K_a$ es la pendiente. Para todas las longitudes de onda la pendiente vale $1/K_a$, y por lo tanto en la representación debe salir una serie de rectas paralelas, una por cada longitud de onda.

En las tablas 13, 14, y 15 aparecen los resultados de aplicar este método para el cálculo de pK_{a2} ; en la figura 18 aparece la representación gráfica.

Cuando se aplica el método para 325 nm y mediante el método de los mínimos cuadrados se obtienen los siguientes valores: pendiente igual a $1,226 \cdot 10^{12}$, ordenada en el origen 0,516 y coeficiente de correlación 0,9940. pK_{a2} es igual a menos el logaritmo del inverso de la pendiente, y vale 11,9. De manera análoga, para 335 nm se obtienen los siguientes resultados: pendiente igual a $1,504 \cdot 10^{12}$, ordenada en el origen 0,619 y coeficiente de correlación 0,9965; pK_{a2} vale 11,8.

Para 360 nm los resultados obtenidos son: pendiente igual a $1,522 \cdot 10^{12}$, ordenada en el origen igual a 0,609 y coeficiente de correlación igual a 0,9951; pK_{a2} vale 11,8

TABLA 13

Método de Maroni y Calmon. Rectas Paralelas (325 nm)

A	$ H^{\oplus} $	$ H^{\oplus} \cdot (A_{HR} - A)$
0,632	$5,370 \cdot 10^{-12}$	$9,666 \cdot 10^{-14}$
0,618	$2,630 \cdot 10^{-12}$	$8,416 \cdot 10^{-14}$
0,610	$1,122 \cdot 10^{-12}$	$4,488 \cdot 10^{-14}$
0,573	$5,012 \cdot 10^{-13}$	$3,859 \cdot 10^{-14}$ *
0,529	$1,000 \cdot 10^{-13}$	$1,210 \cdot 10^{-14}$
0,518	$3,981 \cdot 10^{-14}$	$5,255 \cdot 10^{-15}$

$$A_{HR} = 0,650$$

(*) puntos desechados

TABLA 14

Método de Maroni y Calmon. Rectas paralelas (335 nm)

A	$ H^{\oplus} $	$ H^{\oplus} \cdot (A_{HR} - A)$
0,758	$5,370 \cdot 10^{-12}$	$9,129 \cdot 10^{-14}$
0,740	$2,630 \cdot 10^{-12}$	$9,205 \cdot 10^{-14}$ *
0,715	$1,122 \cdot 10^{-12}$	$6,732 \cdot 10^{-14}$
0,690	$5,012 \cdot 10^{-13}$	$4,260 \cdot 10^{-14}$
0,640	$1,000 \cdot 10^{-13}$	$1,350 \cdot 10^{-14}$
0,626	$3,981 \cdot 10^{-14}$	$5,932 \cdot 10^{-15}$

$$A_{HR} = 0,775$$

(*) puntos desechados.

TABLA 15

Método de Maroni y Calmon. Rectas Paralelas (360 nm)

A	$ H^{\oplus} $	$ H^{\oplus} \cdot (A_{HR} - A)$
0,408	$5,370 \cdot 10^{-12}$	$-1,504 \cdot 10^{-13}$ *
0,426	$2,630 \cdot 10^{-12}$	$-1,210 \cdot 10^{-13}$
0,463	$1,122 \cdot 10^{-12}$	$-9,313 \cdot 10^{-14}$
0,513	$5,012 \cdot 10^{-13}$	$-6,666 \cdot 10^{-14}$
0,570	$1,000 \cdot 10^{-13}$	$-1,900 \cdot 10^{-14}$
0,603	$3,981 \cdot 10^{-14}$	$-8,878 \cdot 10^{-15}$

$$A_{HR} = 0,380$$

(*) puntos desechados

Método de Maroni y Calmon. Rectas concurrentes(109).-

Para A_R desconocido puede hacerse la siguiente deducción:

$$\frac{|R^{\ominus}|}{|RH|} = \frac{\alpha_R}{\alpha_{RH}} = \frac{A_{HR} - A}{A - A_R} = \frac{\alpha_R}{1 - \alpha_R} \quad (1)$$

donde α_R y α_{HR} son las fracciones molares de las especies R^{\ominus} y HR, respectivamente. De (1) puede deducirse que

$$\alpha_R = \frac{A_{HR} - A}{A_{HR} - A_R} = \frac{K_a}{|H^{\oplus}| + K_a}$$

reordenando términos

$$\frac{1}{A - A_{HR}} = \frac{1}{A_R - A_{HR}} + \frac{1}{A_R - A_{HR}} \cdot \frac{|H^{\oplus}|}{K_a}$$

que es la expresión de la ecuación de una recta, en la que $1/(A-A_{HR})$ es la ordenada, $|H^{\oplus}|$ es la abcisa, $1/(A_R-A_{HR})$ es la ordenada en el origen y $(1/(A_R-A_{HR})) \cdot (1/K_a)$ es la pendiente. La relación ordenada en el origen/pendiente es igual a K_a . De manera resumida, podemos poner que

$$y = a + (a/K_a)x$$

donde $a = 1/(A_R-A_{HR})$. Para $y = 0$, $x = -K_a$. Trazando las rectas para varias longitudes de onda, tenemos un haz de rectas, las cuales pasan, todas, por el punto $(-K_a, 0)$.

En las tablas 16, 17 y 18 y en la figura 19 aparecen los resultados de aplicar este método para el cálculo de pK_{a2} .

TABLA 16

Método de Maroni y Calmon. Rectas Concurrentes (325 nm)

A	$ H^{\oplus} $	$1/(A-A_{HR})$
0,632	$5,370 \cdot 10^{-12}$	-55,555
0,618	$2,630 \cdot 10^{-12}$	-31,250
0,610	$1,120 \cdot 10^{-12}$	-25,000*
0,573	$5,012 \cdot 10^{-13}$	-12,987
0,529	$1,000 \cdot 10^{-13}$	- 8,264
0,518	$3,981 \cdot 10^{-14}$	- 7,576

$$A_{HR} = 0,650$$

(*) puntos desechados

El valor obtenido para la pendiente es $-8,932 \cdot 10^{12}$, la ordenada en el origen vale $-7,690$ y el coeficiente de correlación $0,9997$. pK_{a2} es igual a menos el logaritmo de la relación ordenada en el origen/pendiente y vale $12,1$.

TABLA 17

Método de Maroni y Calmon. Rectas concurrentes (335 nm)

A	$ H^{\oplus} $	$1/(A-A_{HR})$
0,758	$5,370 \cdot 10^{-12}$	-58,823
0,740	$2,630 \cdot 10^{-12}$	-28,571
0,715	$1,120 \cdot 10^{-12}$	-16,666
0,690	$5,012 \cdot 10^{-13}$	-11,765
0,640	$1,000 \cdot 10^{-13}$	- 7,407
0,626	$3,981 \cdot 10^{-14}$	- 6,711

$$A_{HR} = 0,775$$

(*) puntos desechados

El valor obtenido para la pendiente es $-9,592 \cdot 10^{12}$, la ordenada en el origen vale $-6,052$ y el coeficiente de correlación $0,9975$. pK_{a2} es igual a menos el logaritmo de la relación ordenada en el origen/pendiente, y vale $12,2$.

Cuando se hace la representación para 360 nm se obtiene una recta de pendiente igual a $6,620 \cdot 10^{12}$, ordenada en el origen igual a $4,397$ y coeficiente de correlación $0,9996$.

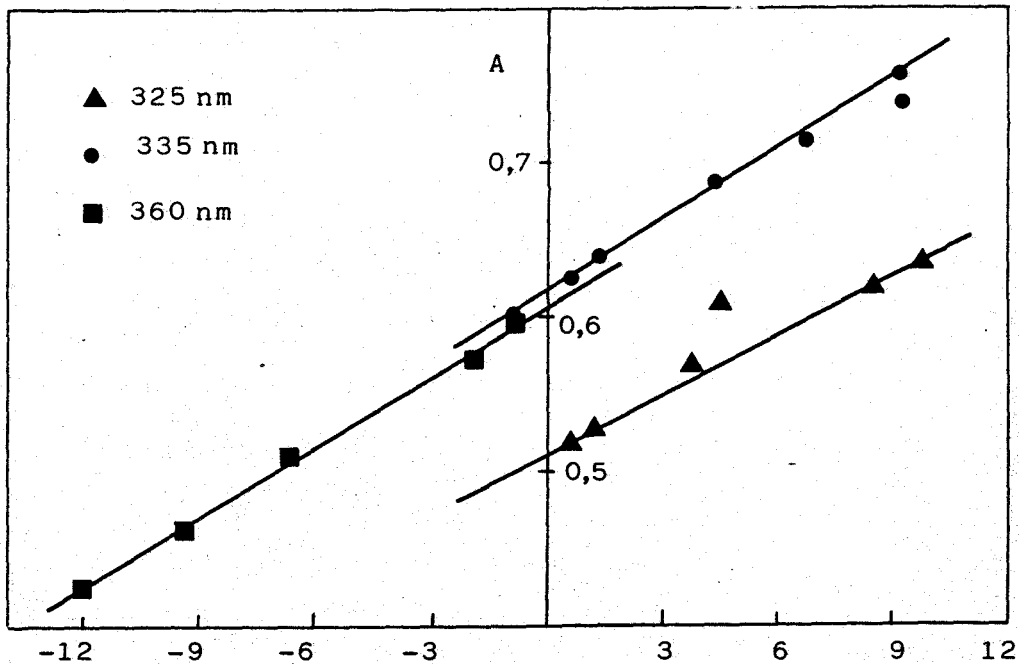


Figura 18. Método de Maroni y Calmon (Rectas paralelas) pK_{a2} BPHT.

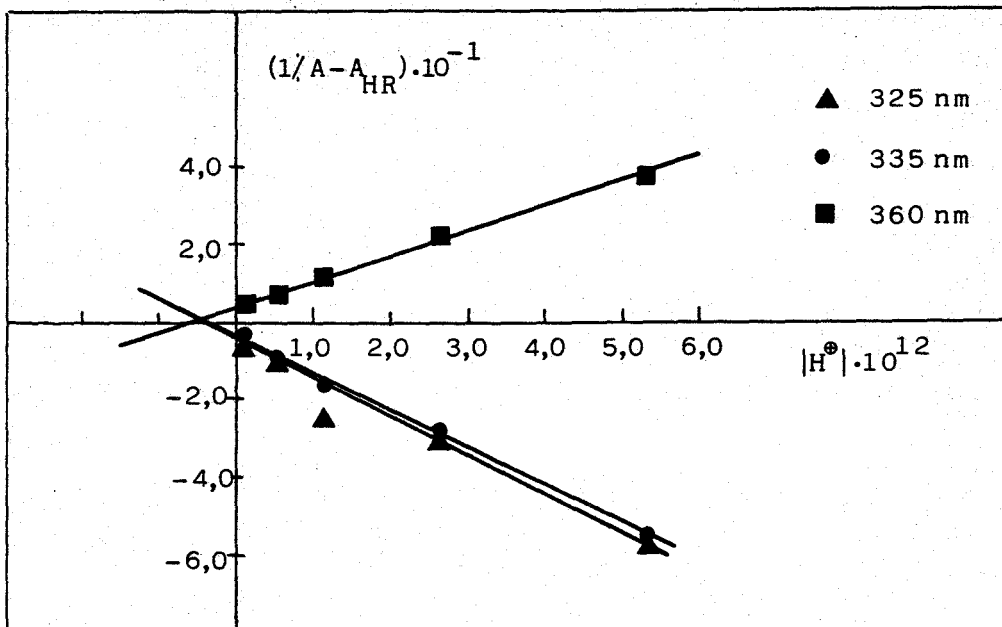


Figura 19.- Método de Maroni y Calmon (Rectas concurrentes) pK_{a2} BPHT.

TABLA 18

Método de Maroni y Calmon. Rectas Concurrentes (360 nm)

A	$ H^{\oplus} $	$1/(A-A_{HR})$
0,408	$5,370 \cdot 10^{-12}$	35,714*
0,426	$2,630 \cdot 10^{-12}$	21,739
0,463	$1,120 \cdot 10^{-12}$	12,048
0,513	$5,012 \cdot 10^{-13}$	7,519
0,570	$1,000 \cdot 10^{-13}$	5,263
0,603	$3,981 \cdot 10^{-14}$	4,484

$$A_{HR} = 0,380$$

(*) puntos desechados

El valor de pK_{a2} calculado para esta longitud de onda es igual a 12,2.

Método de Ågren - Sommer (108-110).

Considerando que A_R se desconoce, y haciendo una deducción análoga a la del apartado I-6.1.4 (Método de Ågren Sommer) se llega a la expresión

$$1/A = 1/A_R + |H^{\oplus}| \cdot (A - A_{HR}) / K_a \cdot A_R \cdot A$$

Representando esta expresión se obtiene una recta en la que $1/A$ es la ordenada, $|H^{\oplus}| \cdot (A - A_{HR}) / A$ es la abcisa, $1/A_R$ es la ordenada en el origen y $1/K_a A_R$ es la pendiente. La razón ordenada en el origen/pendiente nos da el valor de

K_a . En la figura 20 aparecen las representaciones para las tres longitudes de onda, y en las tablas 19, 20, 21, se exponen los resultados obtenidos.

TABLA 19

Método de Agren - Sommer (325 nm)

A	$ H^{\oplus} $	1/A	$ H^{\oplus} \cdot (A - A_{HR}) / A$
0,632	$5,370 \cdot 10^{-12}$	1,582	$-1,529 \cdot 10^{-13}$
0,618	$2,630 \cdot 10^{-12}$	1,618	$-1,362 \cdot 10^{-13}$
0,610	$1,120 \cdot 10^{-12}$	1,639	$-7,343 \cdot 10^{-14}*$
0,573	$5,012 \cdot 10^{-13}$	1,745	$-6,734 \cdot 10^{-14}*$
0,529	$1,000 \cdot 10^{-13}$	1,890	$-2,287 \cdot 10^{-14}$
0,518	$3,981 \cdot 10^{-14}$	1,931	$-1,015 \cdot 10^{-14}$

$$A_{HR} = 0,650$$

(*) puntos desechados

El valor de la pendiente es $2,427 \cdot 10^{12}$, la ordenada en el origen vale 1,951 y el coeficiente de correlación 0,9997. El pK_{a2} es igual a menos el logaritmo de la relación ordenada en el origen/pendiente y vale 12,1

Cuando se hace la representación para 335 nm se obtiene una recta cuya pendiente vale $2,163 \cdot 10^{12}$, la ordenada en el origen es igual a 1,611 y el coeficiente de correlación vale 0,9971. El valor de pK_{a2} obtenido es 12,1

TABLA 20
Método de Ågren - Sommer (335 nm)

A	$ H^{\oplus} $	1/A	$ H^{\oplus} \cdot (A - A_{HR}) / A$
0,758	$5,370 \cdot 10^{-12}$	1,319	$-1,204 \cdot 10^{-13}*$
0,740	$2,630 \cdot 10^{-12}$	1,351	$-1,243 \cdot 10^{-13}$
0,715	$1,120 \cdot 10^{-12}$	1,397	$-9,388 \cdot 10^{-14}$
0,690	$5,012 \cdot 10^{-13}$	1,449	$-6,173 \cdot 10^{-14}*$
0,640	$1,000 \cdot 10^{-13}$	1,562	$-2,109 \cdot 10^{-14}$
0,626	$3,981 \cdot 10^{-14}$	1,597	$-9,473 \cdot 10^{-15}$

TABLA 21
Método de Ågren - Sommer (360 nm)

A	$ H^{\oplus} $	1/A	$ H^{\oplus} \cdot (A - A_{HR}) / A$
0,408	$5,370 \cdot 10^{-12}$	2,451	$3,685 \cdot 10^{-13}*$
0,426	$2,630 \cdot 10^{-12}$	2,347	$2,840 \cdot 10^{-13}$
0,463	$1,120 \cdot 10^{-12}$	2,160	$2,008 \cdot 10^{-13}$
0,513	$5,012 \cdot 10^{-13}$	1,949	$1,299 \cdot 10^{-13}$
0,570	$1,000 \cdot 10^{-13}$	1,754	$3,332 \cdot 10^{-14}*$
0,603	$3,981 \cdot 10^{-14}$	1,658	$1,472 \cdot 10^{-14}$

$$A_{HR} = 0,380$$

(*) puntos desechados

La pendiente vale $2,590 \cdot 10^{12}$, la ordenada en el origen es igual a 1,621 y el coeficiente de correlación es igual a 0,9990. El valor de pK_{a2} obtenido es igual a 12,2.

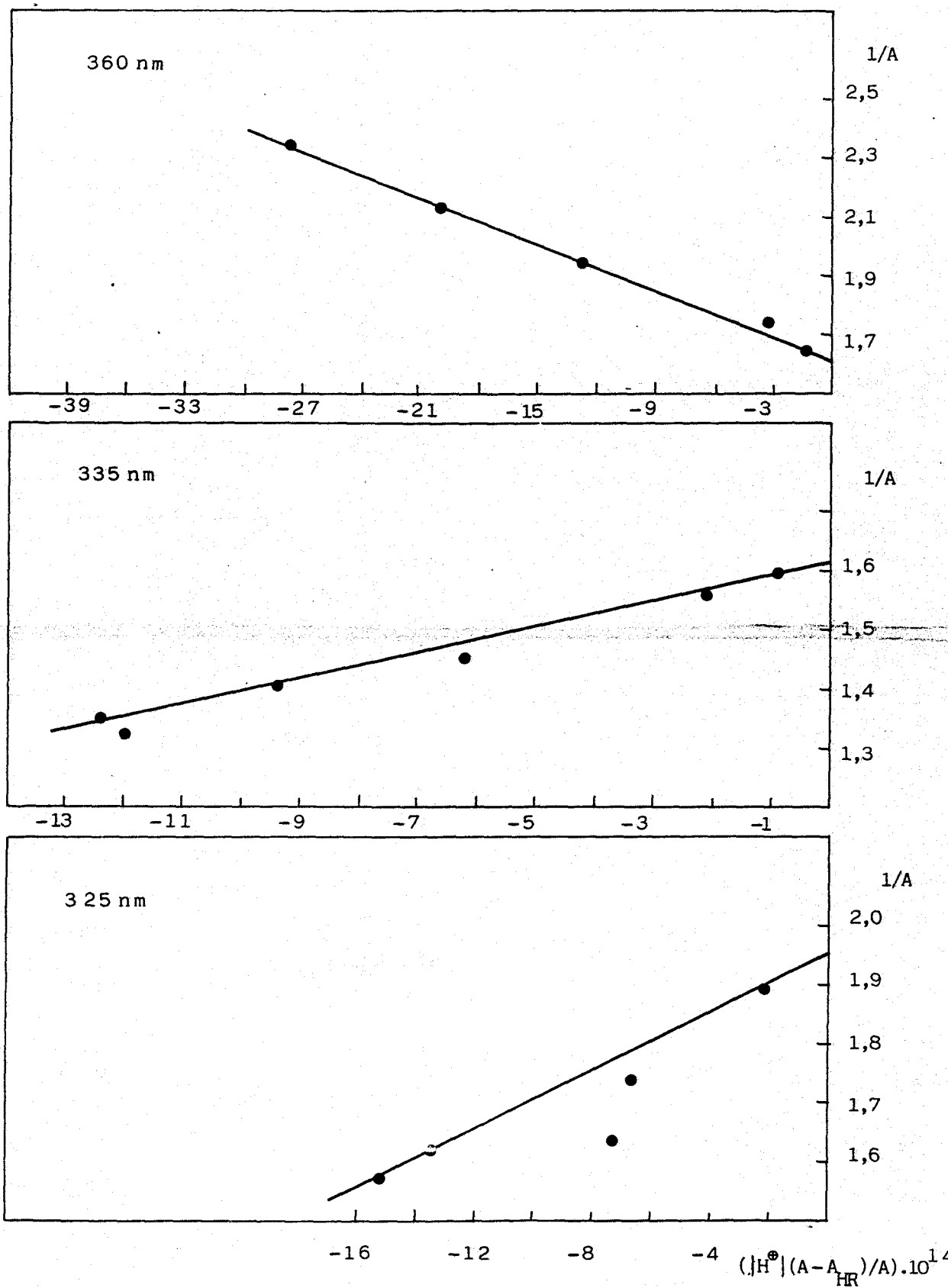


Figura 20.- Método de Ågren-Sommer. pK_{a2} BPHT.

En las tablas 22 y 23 se resumen los valores de pK_{a1} y pK_{a2} , respectivamente, encontrados por los distintos métodos.

TABLA 22
Valores de pK_{a1} de BPHT

Método	pK_{a1}		
	325 nm	335 nm	360 nm
Stenström y Goldsmith	5,7		5,5
Recta Unica	5,7		5,4
Hildebrand y Reilley	5,7		5,4
Lunn y Morton		5,6	
Ågren - Sommer		5,6	
$\overline{pK_{a1}}$	5,7	5,6	5,4

Haciendo la media de los valores medios obtenidos para cada longitud de onda se obtiene el siguiente valor de pK_{a1} :

$$pK_{a1} = \frac{5,7 + 5,6 + 5,4}{3} = 5,6$$

Este dato coincide con los encontrados en la bibliografía(98,99) para piridilhidrazonas de estructura similar a

la BPHT

TABLA 23
Valores de pK_{a2} de BPHT

Método	pK_{a2}		
	325 nm	335 nm	360 nm
Maroni y Calmon (Rectas paralelas)	11,9	11,8	11,8
Maroni y Calmon (Rectas concurrentes)	12,1	12,2	12,2
Ågren - Sommer	12,1	12,1	12,2
$\overline{pK_{a2}}$	12,0	12,0	12,1

Haciendo la media de los valores obtenidos para cada longitud de onda, se obtiene el siguiente valor de pK_{a2}

$$pK_{a2} = \frac{12,0 + 12,0 + 12,1}{3} = 12,0$$

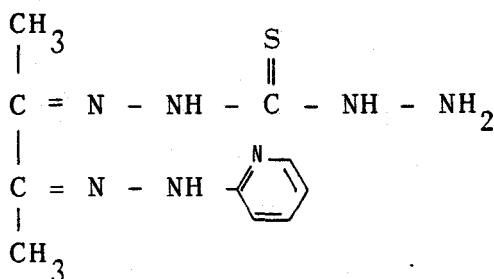
Este valor de pK_{a2} igual a 12,0, asignado a la des protonación del grupo tioimidólico, coincide bastante con los encontrados en la bibliografía (5) para tiosemicarbazonas de estructura similar a la BPHT; aunque sus valores están comprendidos entre 9 y 11,5, pero los hay superiores, tal es el caso de la bi-(4-fenil-3-tiosemicarbazona) di-piridilglio-xal (181), que vale 11,7; esto puede indicarnos que en com-

puestos con anillos de piridina en su molécula, la cesión del protón del grupo tioimidólico puede retrasarse.

Los valores de pK_a de la BPHT se han obtenido por un método espectrofotométrico, y en un medio acuoso con 2% de etanol. Este hecho es la causa de que las comparaciones con los pK_a de otros reactivos, obtenidos en otros medios, haya que hacerlas con ciertas reservas.

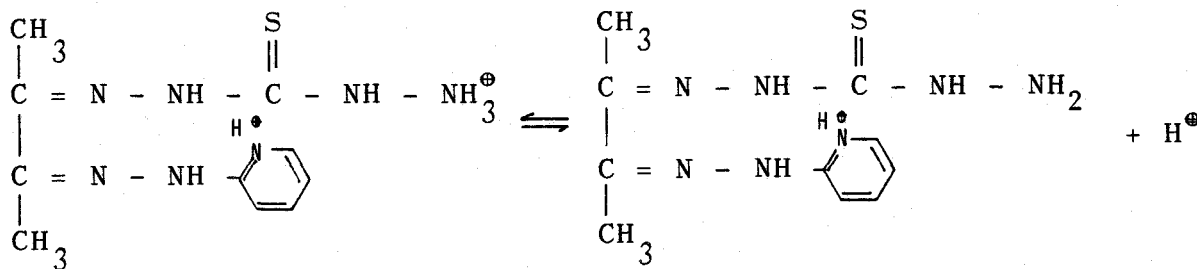
I-6.2.- Comportamiento ácido - base de la BPHTC.-

Teniendo en cuenta la estructura del compuesto



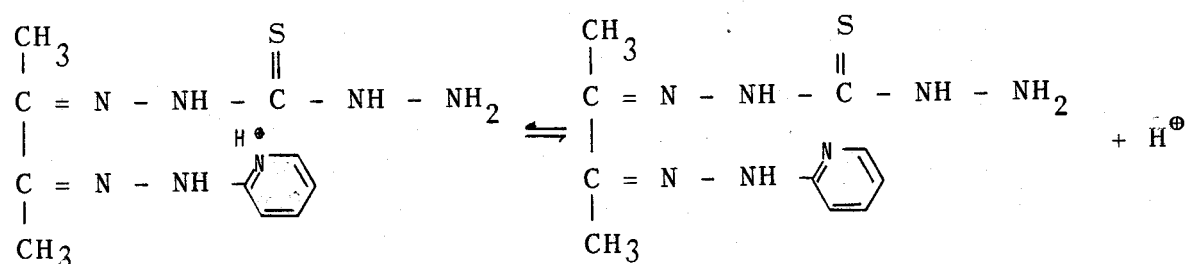
a priori, es de esperar, que tengan lugar las siguientes desprotonaciones:

1ª desprotonación.-



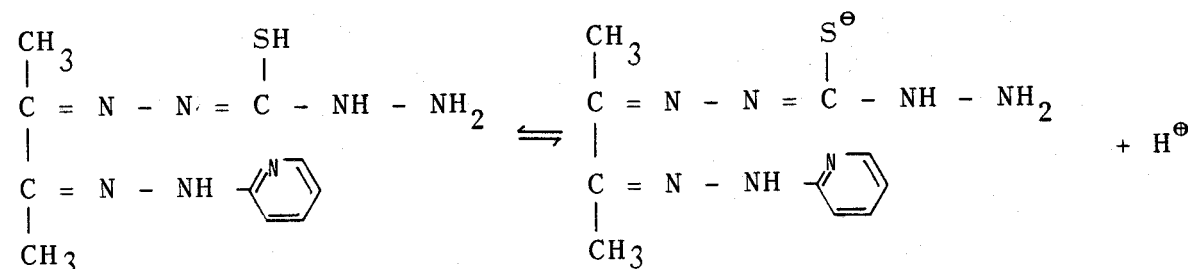
Esta desprotonación tendrá lugar a un pH muy ácido, inferior a 1, y por tanto no podrá detectarse utilizando un electrodo de vidrio.

2ª desprotonación.-



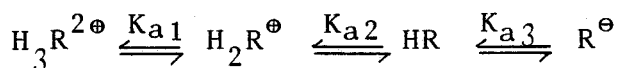
Desprotonación del nitrógeno piridínico.

3ª desprotonación.-



Desprotonación del grupo tioimidólico.

Según esto, el reactivo puede considerarse como un poliprotolito del tipo $\text{H}_3\text{R}^{2\oplus}$



En favor de este comportamiento pueden hacerse algunas apreciaciones de tipo cualitativo, como por ejemplo el hecho de que las disoluciones de reactivo se colorean de amarillo a pH alcalinos; esto puede explicarse por la tautomería

tiol-tiona, ya que al formarse un sistema de dobles enlaces conjugados, se produce un efecto batocrómico en las bandas del espectro ultravioleta del reactivo.

I-6.2.1.- Espectros en disolución acuosa a distintos pH.-

Para poner de manifiesto la existencia de las distintas formas del reactivo en disolución se han realizado espectros a distintos pH. Se ha seguido la técnica siguiente:

En matraces de 25 ml se pone 0,5 ml de disolución de BPHTC 10^{-3} M, una cantidad adecuada de agente regulador de pH y agua destilada hasta el enrase. Se registran los espectros frente a un blanco de agua destilada con la misma proporción de DMF.

En la figura 21 se representan los espectros obtenidos.

A pH 1,0 hay un máximo a 358 nm y otro a 290 nm. Al aumentar el pH, en ambos máximos tiene lugar un efecto hipocrómico; a pH 2,5 ya se aprecia este efecto. A pH 5,5 se aprecia el mismo efecto anterior y además, el máximo a 358 nm se desplaza hipsocrómicamente hasta 354 nm. A pH 11,9 el máximo a 290 nm casi ha desaparecido y el otro máximo ha sufrido un nuevo desplazamiento hipsocrómico hasta 333 nm. A pH 13,0 hay un desplazamiento batocrómico del máximo antes

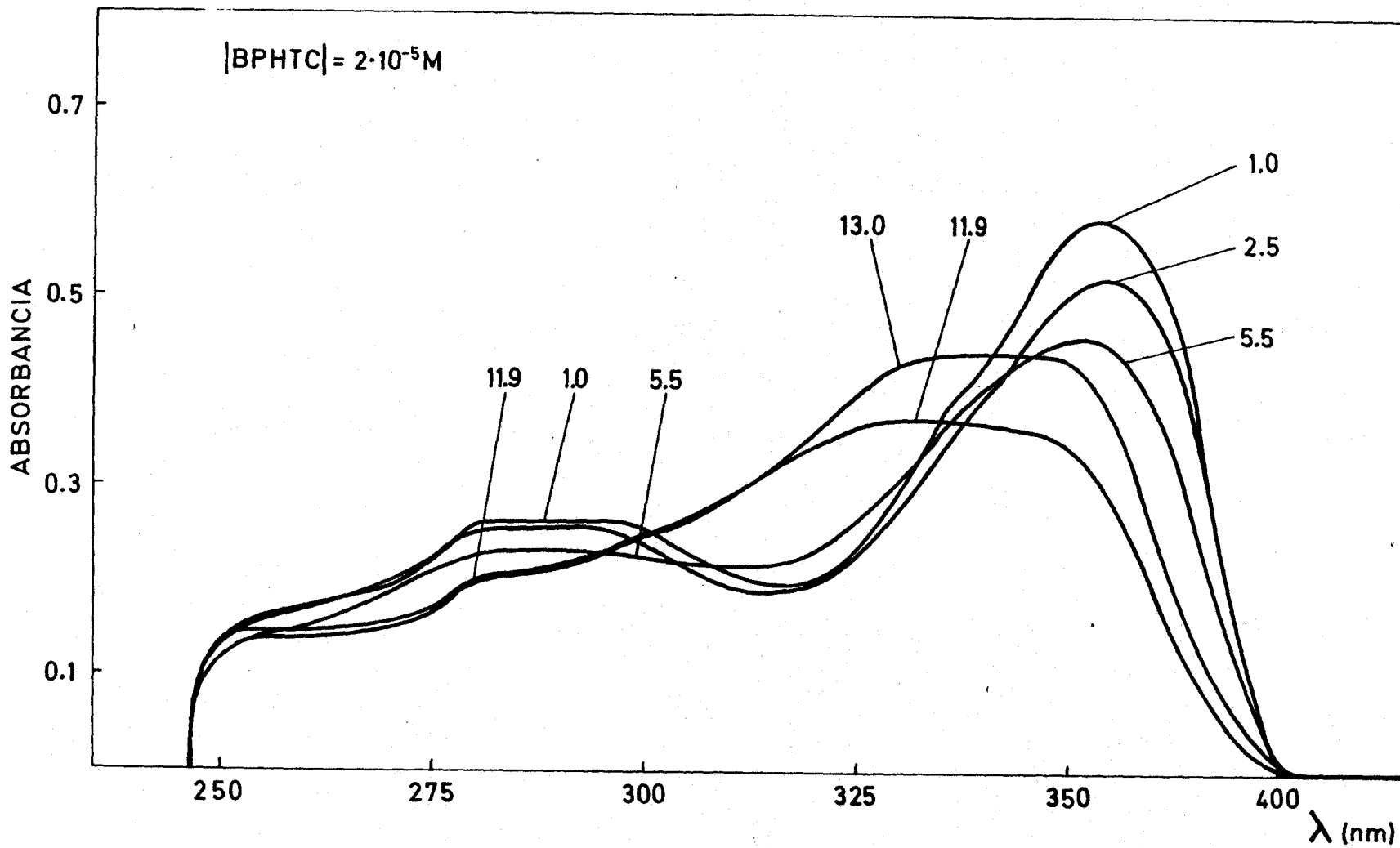


Figura 21.- Espectros en disolución acuosa a varios pH de BPHTC.

citado hasta 340 nm.

I-6.2.2.- Estabilidad en disolución a distintos pH.-

Se ha utilizado la siguiente técnica:

En matraces de 25 ml se pone 0,5 ml de disolución de BPHTC 10^{-3} M, 2,5 ml de KCl 1 M, una cantidad adecuada de agente de pH y agua destilada hasta el enrase. Se registran los espectros frente a un blanco de agua destilada con el mismo porcentaje de DMF, a intervalos de tiempo adecuados.

El reactivo no es muy estable en disolución acuosa.. A pH 1,0 la absorbancia a 358 nm disminuye un 6% cada 10 minutos, aunque la velocidad de disminución se atenúa a partir de la primera hora; el máximo se va desplazando hacia longitudes de onda inferiores. La absorbancia del máximo a 290 nm va disminuyendo y prácticamente desaparece a las 17 horas. Después de este tiempo el espectro del producto de hidrólisis a pH 1,0, presenta un solo máximo a 333 nm.

A pH 2,2 el comportamiento es muy parecido al anteriormente descrito, pero la velocidad de hidrólisis es mucho menor, ya que en la primera hora la disminución de la absorbancia es de un 10%, y en los primeros 10 minutos sólo disminuye un 1,5%.

A pH neutro la hidrólisis es mucho menor y pueden hacerse medidas estables durante la primera media hora.

A pH alcalino, también se hidroliza de una manera ostensible, siendo mayor la hidrólisis cuanto mayor sea el pH. A pH 10,8 la absorbancia disminuye un 2,7% en los primeros diez minutos y un 11,3% al cabo de una hora. A pH 12,6 disminuye un 6,5% en los primeros 10 minutos y un 27,1% en la primera media hora.

La inestabilidad de la BPHTC en disolución, sobre todo a pH muy ácido y muy alcalino, va a dificultar el cálculo de los pK_a .

I-6.2.3.- Curva absorbancia-pH de BPHTC.-

Para obtener datos con los que calcular los pK_a se ha realizado la curva absorbancia-pH. La técnica seguida ha sido la siguiente:

En matraces de 25 ml se ponen 0,5 ml de disolución de BPHTC 10^{-3} M en DMF, 2,5 ml de KCl 1 M (con lo que la fuerza iónica se ajusta a 0,1), cantidades adecuadas de NaOH y HCl de distintas concentraciones y agua destilada hasta el enrase. Se miden las absorbancias a 325, 345 y 360 nm frente a un blanco de agua destilada con el mismo porcentaje de DMF.

Estas longitudes de onda se obtienen a partir de los espectros a varios pH, eligiéndose aquellas en que las variaciones de absorbancia sean mayores al variar el pH.

Los resultados obtenidos aparecen en la tabla 24. En la figura 22 se representa la absorbancia frente al pH a las tres longitudes de onda. Se aprecian dos zonas planas en las que hay una constancia de la absorbancia al variar el pH; una entre los pH 3 y 4, y otra entre los pH 7,5 y 9,5. Hacia los valores de pH más ácidos comienza un salto, que puede asignarse a la protonación del grupo $-NH_2$; la protonación se produce totalmente a pH muy ácidos, pero como puede apreciarse en la figura, a partir de pH 1 comienza una gran dispersión de los puntos, debida a la fuerte hidrólisis que sufre la BPHTC, en esas condiciones. Esta circunstancia nos va a impedir la detección del pK_{a1} .

Las dos zonas planas, antes citadas, están separadas por un salto, que se debe a la protonación del nitrógeno piridínico, y que constituye el pK_{a2} ; esas dos zonas planas corresponden a dos formas en disolución, la primera con el nitrógeno piridínico protonado y la segunda sin protonar.

Entre los pH 9,5 y 12 se produce otro salto, que aunque no está bien definido por la dispersión de puntos, debida a la hidrólisis que sufre el reactivo, se puede apreciar bien; se asigna a la desprotonación del grupo tioimidólico.

A partir de pH 12,0 comienza otro salto, aunque dado que el reactivo sufre una fuerte hidrólisis a ese pH,

los datos obtenidos no son muy fiables. Este salto podría deberse a la desprotonación del grupo imino, aunque posiblemente debería detectarse cuando el medio fuera más básico.

TABLA 24

Influencia del pH en las Absorbancias de BPHTC a varias Longitudes de Onda

pH	ABSORBANCIAS		
	360 nm	325 nm	345 nm
0,7	0,522	0,280	0,515
0,8	0,435	0,276	0,469
1,1	0,573	0,284	0,545
1,4	0,557	0,277	0,525
2,0	0,548	0,266	0,502
2,6	0,524	0,259	0,480
3,0	0,509	0,258	0,462
3,3	0,511	0,261	0,466
3,5	0,507	0,284	0,467
3,8	0,513	0,272	0,474
4,1	0,500	0,277	0,465
4,9	0,475	0,302	0,476
5,3	0,460	0,328	0,495
5,7	0,419	0,382	0,525
6,4	0,379	0,430	0,552
7,0	0,334	0,510	0,610
8,1	0,336	0,515	0,620
8,9	0,334	0,525	0,622
9,5	0,338	0,530	0,622
10,2	0,307	0,476	0,535

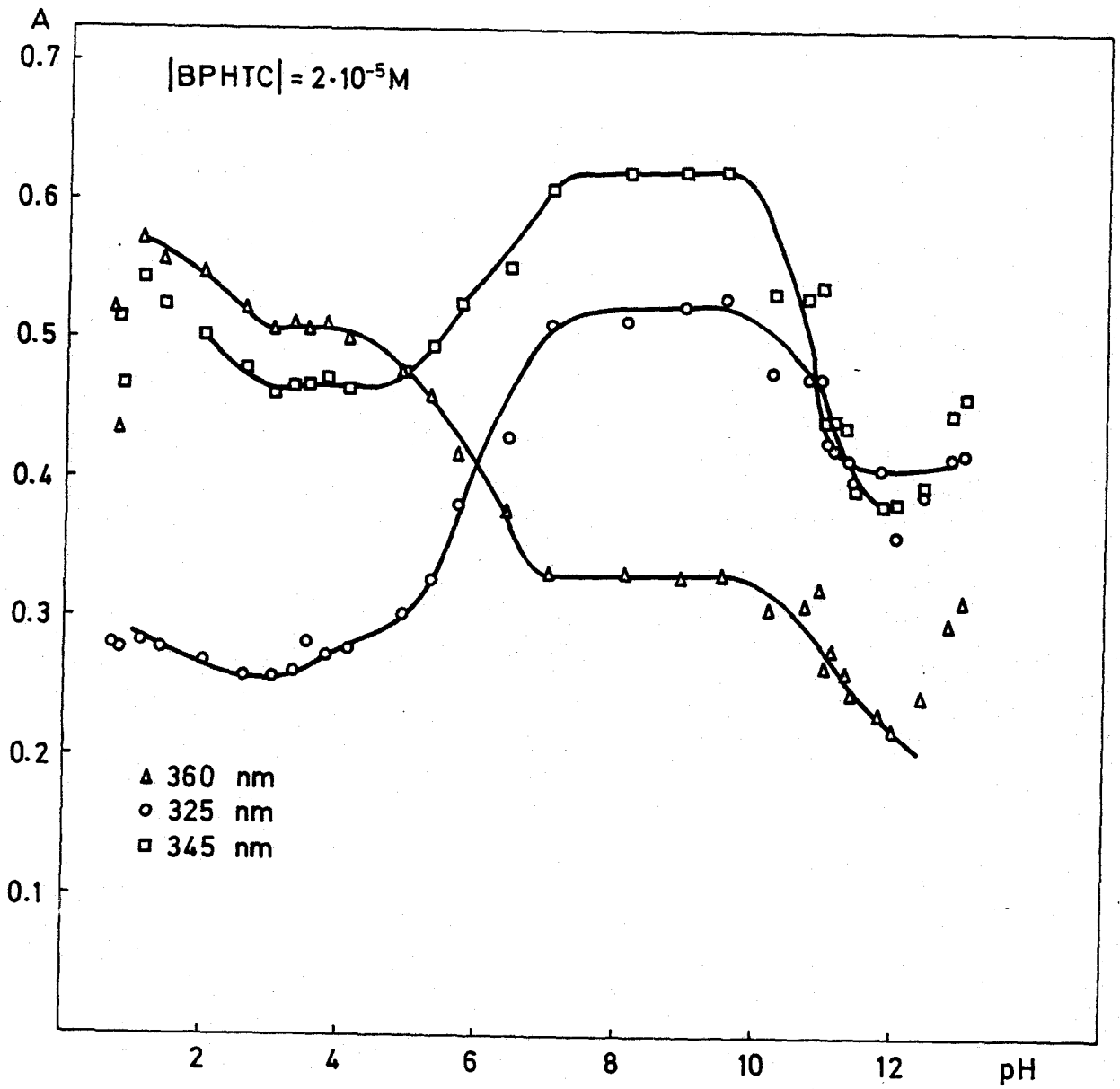


Figura 22.- Curva absorbancia-pH de BPHTC.

TABLA 24
(continuación)

10,7	0,312	0,474	0,536
10,9	0,324	0,474	0,540
11,0	0,267	0,429	0,444
11,1	0,276	0,423	0,444
11,3	0,264	0,416	0,435
11,4	0,248	0,400	0,395
11,8	0,233	0,407	0,384
12,0	0,220	0,360	0,385
12,4	0,247	0,390	0,398
12,8	0,298	0,419	0,448
13,0	0,313	0,420	0,460

I-6.2.4.- Cálculo de pK_{a2} .-

Método de Stenström y Goldsmith(103).-

Aplicando este método, ya descrito en el apartado I-6.1.4, se llega a los siguientes resultados.

	360 nm	345 nm	325 nm
A_{H_2R}	0,507	0,465	0,260
A_{HR}	0,335	0,620	*

(*) este dato es difícil de asignar

Para 360 nm

$$A_{\frac{1}{2}} = \frac{0,507 + 0,335}{2} = 0,421 \quad \frac{\text{pH}}{5,7} \quad \frac{\text{pK}_{a2}}{5,7}$$

Para 345 nm

$$A_{\frac{1}{2}} = \frac{0,465 + 0,620}{2} = 0,543 \quad \frac{\text{pH}}{6,0} \quad \frac{\text{pK}_{a2}}{6,0}$$

Método de la recta única (105).-

El fundamento ya se explicó en el apartado I-6.1.4 (recta única). Se llega a la expresión

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{A_{\text{H}_2\text{R}} - A}{A - A_{\text{HR}}} = \text{pK}_a + \log U$$

En las tablas 25 y 26 se expresan los resultados de aplicar este método para 360 nm y 345 nm; en las gráficas aparecen las representaciones correspondientes. Figuras 23,24.

Haciendo la representación para 360 nm y calculando los parámetros de la recta obtenida, por el método de los mínimos cuadrados se obtienen los siguientes valores: Pendiente 1,23, ordenada en el origen 5,8 y coeficiente de correlación 0,9963. Como pK_{a2} es igual al valor de la ordenada en el origen, $\text{pK}_{a2} = 5,8$.

TABLA 25

Método de la Recta Unica (360 nm)

pH	A	U	log U
4,1	0,500	0,042	-1,372
4,9	0,475	0,228	-0,641
5,3	0,460	0,376	-0,425
5,7	0,419	1,048	0,020
6,4	0,379	2,909	0,464

De manera análoga, para 345 nm se obtienen los siguientes valores: Pendiente igual a 1,48, ordenada en el origen igual a 6,1 y coeficiente de correlación 0,9700. El valor de pK_{a2} es igual al de la ordenada en el origen, 6,1

TABLA 26

Método de la Recta Unica (345 nm)

pH	A	U	log U
4,1	0,465	-	-
4,9	0,476	0,076	-1,117*
5,3	0,495	0,240	-0,620
5,7	0,525	0,632	-0,200
6,4	0,552	0,794	0,107

(*) puntos desechados

Debido a la inestabilidad del reactivo, en medio

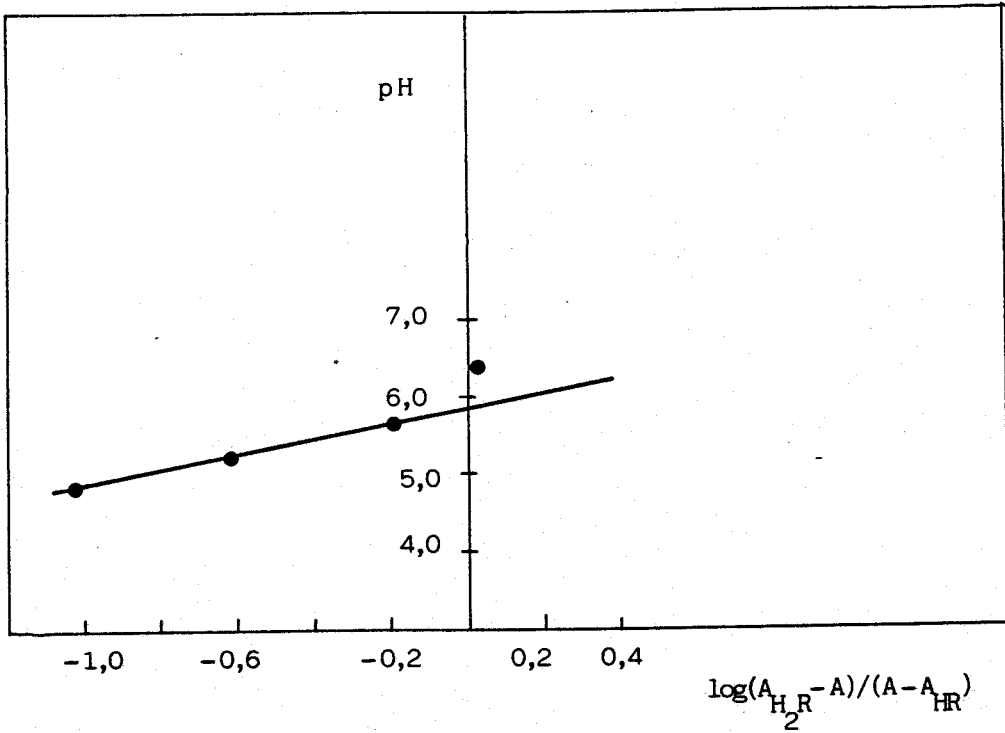


Figura 23.- Método de la recta única. pK_{a2} BPHTC (345 nm)

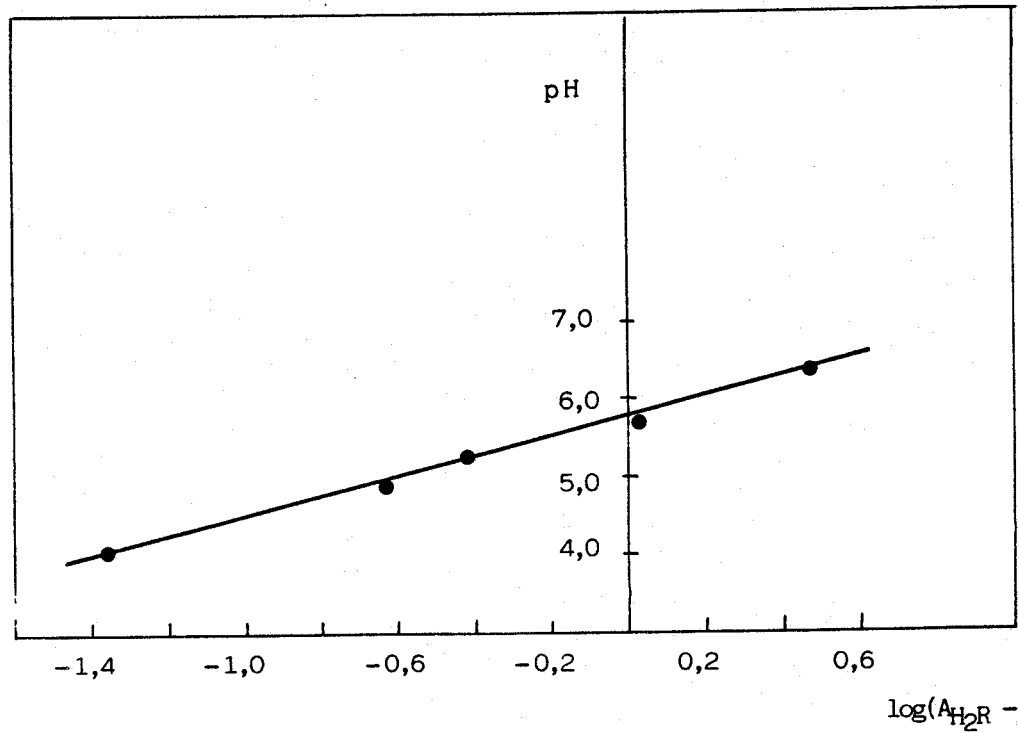


Figura 24.- Método de la recta única. pK_{a2} BPHTC (360 nm)

alcalino, pK_{a3} no puede calcularse. Aunque por la zona donde se produce el salto, cabe deducir que se debe a la desprotonación del grupo tioimidólico.

En la tabla 27 se resumen los valores de pK_{a2} encontrados por los distintos métodos.

TABLA 27
Valores de pK_{a2} de BPHTC

Método	pK_{a2}		
	325 nm	335 nm	360 nm
Stenström y Goldsmith	-	6,0	5,8
Recta Unica	-	6,1	5,8
$\overline{pK_{a2}}$		6,05	5,8

Haciendo la media de los valores medios obtenidos para cada longitud de onda, se obtiene el siguiente valor de pK_{a2} :

$$pK_{a2} = \frac{6,05 + 5,8}{2} = 5,9$$

Este dato coincide con los encontrados en la bibliografía (5) para piridilhidrazonas de estructura similar a la BPHTC.

I-7.- Reaccionabilidad.-

Se han ensayado las reacciones de los reactivos con numerosos iones metálicos, centrandó el estudio en la posibilidad de establecer alguna determinación fotométrica. La técnica utilizada ha sido la siguiente:

En matraces de 25 ml se pone una cantidad adecuada de disolución de catión, de tal manera que al enrasar haya una concentración del mismo, de aproximadamente 5 ppm; 0,5 ml de disolución de reactivo al 1%(p/v) en DMF, 2 ml de DMF, un volumen adecuado de disolución de agente regulador de pH y agua destilada hasta el enrase.

En el caso de la BPHTC, al ser menos soluble, se añaden 10 ml de disolución de reactivo al 0,05%(p/v) en DMF.

Cuando se considera interesante la reacción, se registra el espectro de absorción frente a un blanco preparado

de manera análoga, pero sin cationes Figuras 25 a 34.

En las tablas 28 y 29 se citan los cationes que dan reacción con BPHT y BPHTC, respectivamente; en las tablas 30 y 31 se detallan los valores de λ máxima y ϵ máxima de los complejos formados por ambos reactivos. Los valores de ϵ_{\max} nos dan una medida de la sensibilidad de la reacción, pero hay que tener en cuenta que no están calculados con las condiciones óptimas y por tanto son susceptibles de modificación, una vez que se hayan concretado las mismas. Cuando se ha estudiado la reaccionabilidad de la BPHTC el porcentaje de DMF en las muestras es mayor que cuando se preparan con BPHT; al ser más baja la constante dieléctrica del medio, la formación del quelato puede tener lugar en mayor extensión, y por tanto las absorptividades de los complejos formados por la BPHTC pueden ser mayores, sin que por ello se pueda afirmar que la reacción es más sensible.

Se han realizado las pruebas de extracción de los quelatos que forma la BPHT con los diversos iones metálicos; la técnica empleada ha sido la siguiente:

En matraces de 25 ml se pone una cantidad de disolución de catión, de manera que al enrasar quede una concentración entre 3 y 11,6 ppm, según los casos; 2 ml de disolución de BPHT al 0,25% (p/v) en DMF; un volumen adecuado de DMF, para que no precipiten las muestras; disolución regula-

dora de pH y agua destilada hasta el enrase. La muestra se vierte en un embudo de decantación de 100 ml al que previamente se han añadido 10 ml de disolvente orgánico. El embudo de decantación se agita durante dos minutos.

Los disolventes ensayados son cloroformo y metil-isobutilcetona. Los ensayos se realizan en ausencia y en presencia de NaClO_4 . Cuando la reacción se estima interesante se registra el espectro de absorción de la fase orgánica

En las figuras 35,36,37 se exponen los espectros más interesantes y en las tablas 32 y 33 aparecen los resultados obtenidos.

Ambos compuestos actúan como reactivos cromogénicos, dando reacciones coloreadas con numerosos iones metálicos. Esto aumenta su campo de aplicación, pero también aumenta el número de interferencias, por ello es una ventaja y un inconveniente, a la vez.

Desde el punto de vista cualitativo, ambos compuestos dan reacciones parecidas, lo cual no es de extrañar, ya que las dos moléculas son muy parecidas. La BPHTC da compuestos coloreados con Ag(I) , Pb(II) y Hg(II) , mientras que la BPHT no lo hace, aunque forma compuestos insolubles con estos cationes. Con U(VI) y V(V) la BPHTC da quelatos amarillos con el máximo situado a 385 y 383 nm, respectivamente; la BPHT no reacciona con estos cationes.

Ambos reactivos producen en medio ácido (pH 1,1) complejos amarillos y estables con Cu(II); tales espectros presentan máximos a longitudes de onda de 405 nm (BPHT) y 410 nm (BPHTC). En medio alcalino tiene lugar una modificación a 500 nm (BPHT) y 510 nm (BPHTC).

La BPHT da una reacción interesante con el paladio, formando en medio alcalino un complejo azul, que presenta un máximo situado a 620 nm. Es destacable la selectividad que puede presentar esta reacción, al no absorber en esta zona del espectro, la mayoría de los quelatos que forma la BPHT con otros iones metálicos. El complejo Pd(II)-BPHT se extrae completamente en cloformo, dando un máximo de absorción a 648 nm; con metilisobutilcetona también se extrae cuantitativamente, presentando un máximo de absorción a 652 nm.

BPHT y BPHTC dan complejos amarillos con Bi(III) en medio acético-acetato. Reactivos semejantes, tales como BPH, BBPH, BAMT y BADT no dan reacción con este catión

La BPHT produce con Fe(II), en medio acético-acetato, un quelato de color verde, que tiene un máximo de absorción a 565 nm; esta circunstancia puede permitir el establecer una determinación bastante selectiva de hierro.

BPHT y BPHTC forman con In(III), en medio acético-

acetato, quelatos amarillos, cuyos espectros presentan respectivamente un máximo a 407 y 414 nm; en medio amoniaco-cloruro amónico aparecen hombros a 480 y 495 nm, respectivamente, tomando la disolución un color naranja.

Con Co(II) ambos reactivos forman quelatos de color rojo pardo, estables en medio ácido (pH 1,1). Esta reacción puede ser interesante para la resolución de mezclas Co-Ni, ya que los complejos de Ni(II) no se forman a ese pH.

La BPHT da con Ni(II) un complejo de color verde, que en medio amoniacal, presenta un máximo de absorción a 674 nm; esta reacción presenta una gran selectividad. El quelato Ni(II)-BPHT se extrae completamente con cloroformo y metilisobutilcetona; en medio amoniacal el complejo Co(II)-BPHT no se extrae con metilisobutilcetona, y esto puede permitirnos una determinación de Ni(II) en presencia de Co(II).

TABLA 28

Reaccionabilidad de la BPHT

Grupos según la marcha del H ₂ S	Cationes ensayados	Cationes que reaccionan
I	Ag(I), Hg(I), Pb(II) Tl(I)	
II A	Hg(II), Bi(III), Cd(II), Cu(II), Pd(II)	Bi(III), Cd(II) Cu(II), Pd(II)
II B	As(III), Sb(III), Mo(VI), Os(VIII)	
III A	Fe(II), (III), V(V) Al(III), Cr(III), Ti(IV), U(VI), Zr(IV), La(III), Th(IV), Y(III) In(III), Ga(III), Ce(IV)	Fe(II), (III), In(III)
III B	Ni(II), Co(II), Mn(II) Zn(II)	Ni(II), Co(II), Mn(II), Zn(II)
IV - V	Rb(I), Ca(II), Ba(II) Mg(II), Li(I)	

TABLA 29

Reaccionabilidad de la BPHTC

Grupos según la marcha del H ₂ S	Cationes ensayados	Cationes que reaccionan
I	Ag(I), Hg(I), Pb(II) Tl(I)	Pb(II), Hg(I), Ag(I)
II A	Hg(II), Cu(II), (I), Bi(III), Cd(II), Pd(II)	Hg(II), Cu(II) (I), Bi(III), Cd(II), Pd(II)
II B	As(III), (V), Sb(III), Au(III), Mo(VI), Sn(II), Os(VIII)	
III A	Fe(II), (III), Cr(III), Ti(IV), U(VI), Al(III), In(III), Th(IV), Ga(III), Zr(IV), V(V), La(III), Ce(IV)	Fe(II), (III), U(VI), V(V), In(III)
III B	Co(II), Ni(II), Mn(II) Zn(II)	Co(II), Ni(II), Zn(II), Mn(II)
IV - V	Rb(I), Cs(I), Li(I) K(I), Ca(II), Sr(II) Ba(II), Mg(II)	

TABLA 30

Características de los Complejos formados por BPHT

Catión	pH	color disolución	λ_{max} (nm)	$\epsilon \cdot 10^{-3}$ ($l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
Bi(III)	4,5	amarillo	430	7,0
	9,5	amarillo	410	14,0
Cd(II)	9,5	amarillo	394	16,0
Cu(II)	1,1	amarillo	405	5,5
	4,5	amarillo	450	5,7
	9,5	rosa	383	9,7
			500	8,8
Cu(I)	1,1	amarillo	405	5,5
	4,5	amarillo	450	5,7
	9,5	rosa	386	15,0
			500	8,8
Pd(II)	4,5	azul	400	3,0
			600	3,9
	9,5	azul	400	2,1
			620	2,1
Fe(III)	4,5	rojo	400	17,0
			460h	14,0
	9,5	rojo	405	15,0
			485	13,0
Fe(II)	4,5	verde	400	14,0
			565	6,7
	9,5	verde	390	18,0
			565	8,3
In(III)	4,5	amarillo	407	17,0
	9,5	naranja	407	20,0
			480h	10,0

TABLA 30
(continuación)

Co(II)	1,1	rojo pardo	405	7,1
	4,5	rojo pardo	405	11,0
			490h	8,2
	9,5	rojo pardo	405	11,0
490h			7,5	
Ni(II)	4,5	verde	395	4,4
			630	1,4
	9,5	verde	390	5,0
			674	2,9
Zn(II)	4,5	amarillo	395	2,5
	9,5	amarillo naranja	405	13,0
			470h	3,8
Mn(II)	9,5	amarillo	395	2,9
Os(VIII)	4,5	amarillo	392	8,0
	9,5	amarillo	387	44,0

(h) hombro

TABLA 31

Características de los complejos formados por BPHTC

Catión	pH	color disolución	λ_{max} (nm)	$\epsilon \cdot 10^{-3}$ ($l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
Ag(I)	9,5	amarillo	396	3,8
Pb(II)	9,5	amarillo	405	3,1
Hg(II)	4,5	amarillo	394	10,0
	9,5	amarillo	398	9,9
Bi(III)	4,5	amarillo	420	21,0
	9,5	amarillo	420	17,0
Cd(II)	4,5	amarillo limón	400	15,0
	9,5	amarillo	394	24,0
Cu(II)	1,1	amarillo	405	3,3
			440h	3,2
	4,5	amarillo naranja	455	7,3
			400h	6,8
	9,5	púrpura	385	21,0
			510	11,0
Cu(I)	1,1	amarillo	410	4,9
			440h	4,7
	4,5	amarillo naranja	400	17,0
			450h	11,0
	9,5	púrpura	383	7,2
			500	7,0
Pd(II)	4,5	verde	396	19,0
			600	4,8
	9,5	amarillo	390	38,0

TABLA 31
(continuación)

Fe(III)	4,5	rojo pardo	400	19,0		
			520	6,6		
	9,5	rojo	394	18,0		
			500	10,0		
Fe(II)	4,5	marrón pardo	405	19,0		
			550	8,2		
	9,5	verde pardo	397	18,0		
			550	8,2		
U(VI)	9,5	amarillo	385	7,4		
V(V)	9,5	amarillo	383	3,5		
In(III)	4,5	amarillo	414	22,0		
	9,5	naranja	420	19,0		
			495h	10,0		
Co(II)	1,1	rojo naranja	400	8,4		
			490h	3,6		
	4,5	rojo pardo	402	13,0		
			9,5	marrón	386	18,0
					470h	8,5
Ni(II)	4,5	verde	400	9,1		
			690	2,4		
	9,5	marrón pardo	389	16,0		
			500	6,2		
Zn(II)	4,5	amarillo	408	10,0		
	9,5	amarillo naranja	406	9,8		
			470h	3,8		
Mn(II)	9,5	amarillo	390	7,8		
Os(VIII)	4,5	naranja	391	19,0		
	9,5	amarillo	390	65,0		

(h) hombro

TABLA 32

Color de los quelatos de BPHT Extraídos en Cloroformo

Cación	pH fase acuosa	color complejo	color del complejo extraído		λ_{max} (nm) f. orgánica
			fase acuosa	fase organica	
Cu(II)	3,6	amarillo	amarillo	amarillo*	583
	9,5	rosa	rosa débil	azul púrpura*	
Fe(II)	5,3	verde	verde	rojo débil*	404 488h 624h
	9,5	verde	verde débil	verde rojizo	
Ni(II)	3,6	verde	incolora	verde débil	
	9,0	verde	incolora	verde	
Co(II)	4,5	rojo pardo	rojo débil	rojo pardo*	500
	9,5	rojo pardo	rojo pardo	rojo pardo	
Zn(II)	12,0	naranja	amarillo	naranja*	
In(III)	6,0	amarillo	amarillo débil	amarillo*	
Cd(II)	10,2	amarillo	amarillo	amarillo* débil	
Pd(II)	3,0	verde	rosa	azul verdoso	648
	9,0	azul	incoloro	azul verdoso	

TABLA 33

Color de los Quelatos de BPHT Extraídos en Metilisobutilcetona

Cación	pH fase acuosa	color complejo	color del complejo extraído		λ_{max} (nm) f. orgánica
			fase acuosa	fase orgánica	
Cu(II)	9,5	rosa	rosa	azul*	583
Ni(II)	3,5	verde	incolora	verde	720
	9,0	verde	incolora	verde	
Co(II)	4,5	rojo pardo	rojo pardo	rojo pardo*	
Pd(II)	3,0	verde	rosa	verde	652
	9,0	azul	incolora	verde	652

(*) extracción en presencia de NaClO_4

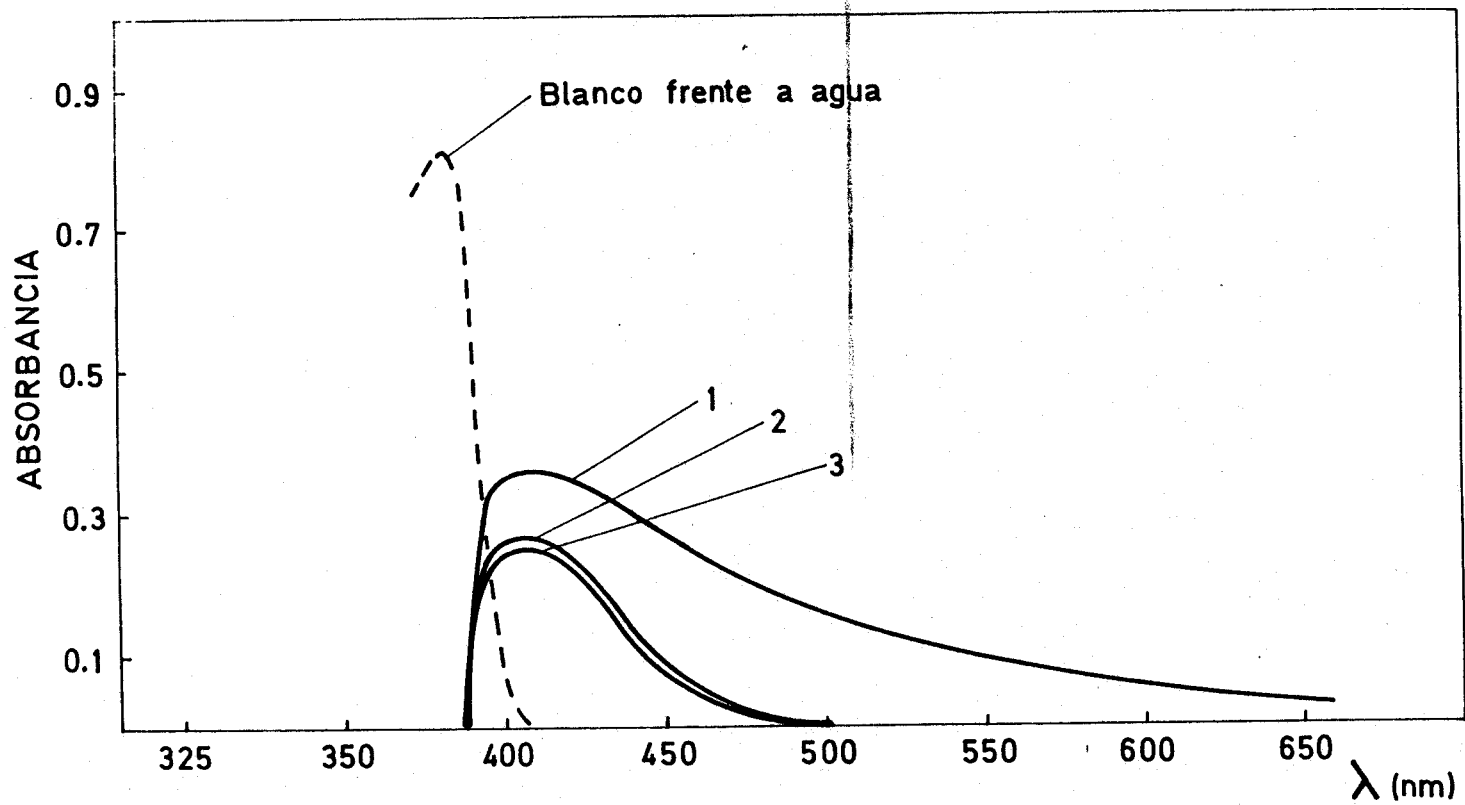


Figura 25.- Reaccionabilidad BPHT (medio ácido pH 1,1)
1.- Co(II) 6 ppm; 2.- Cu(II) 6 ppm; 3.- Cu(I) 6 ppm

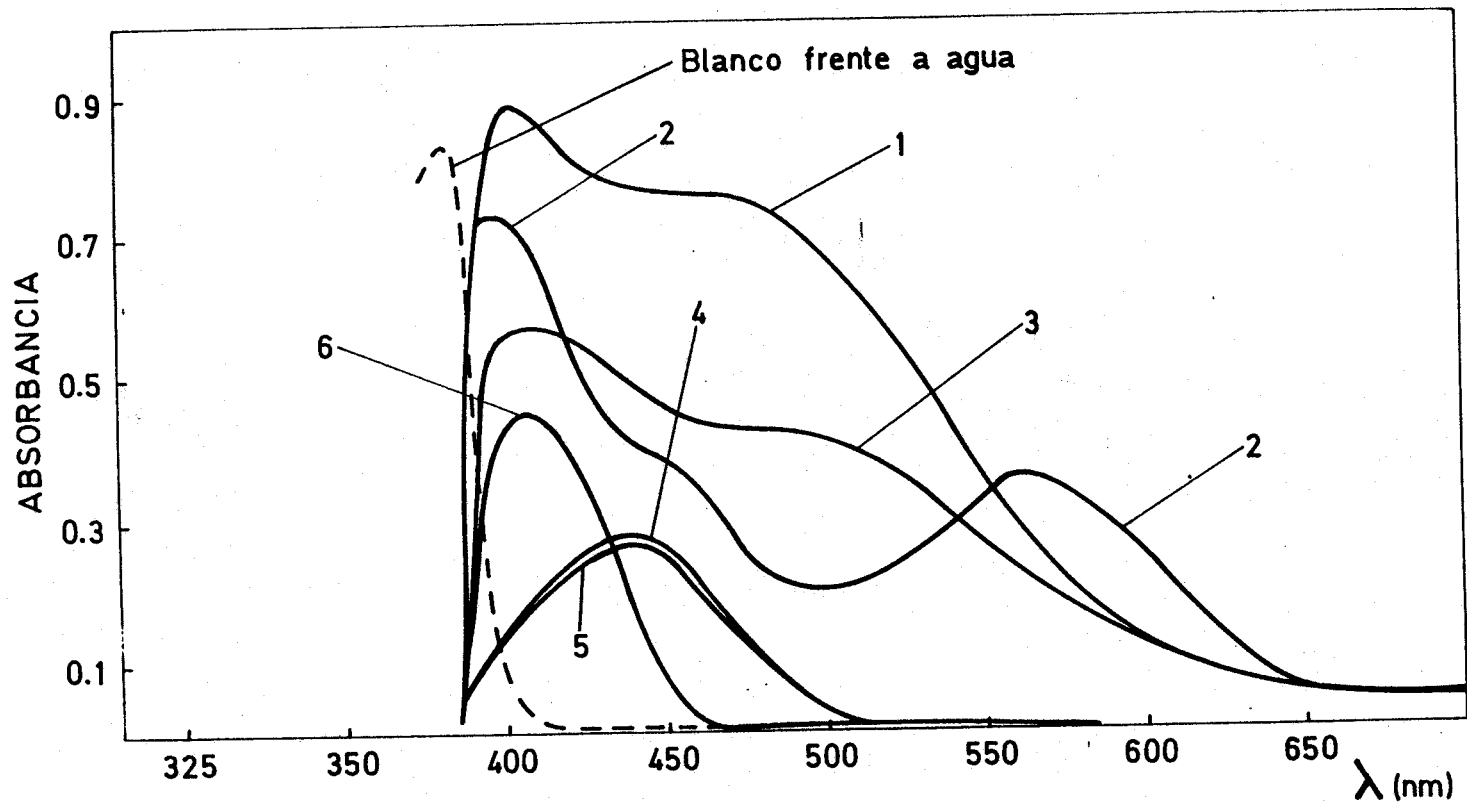


Figura 26.- Reaccionabilidad BPHT (medio acético-acetato pH 4,5)
 1.- Fe(III) 6 ppm; 2.- Fe(II) 6 ppm; 3.- Co(II) 6 ppm;
 4.- Cu(II) 6 ppm; 5.- Cu(I) 6 ppm; 6.- In(III) 6 ppm

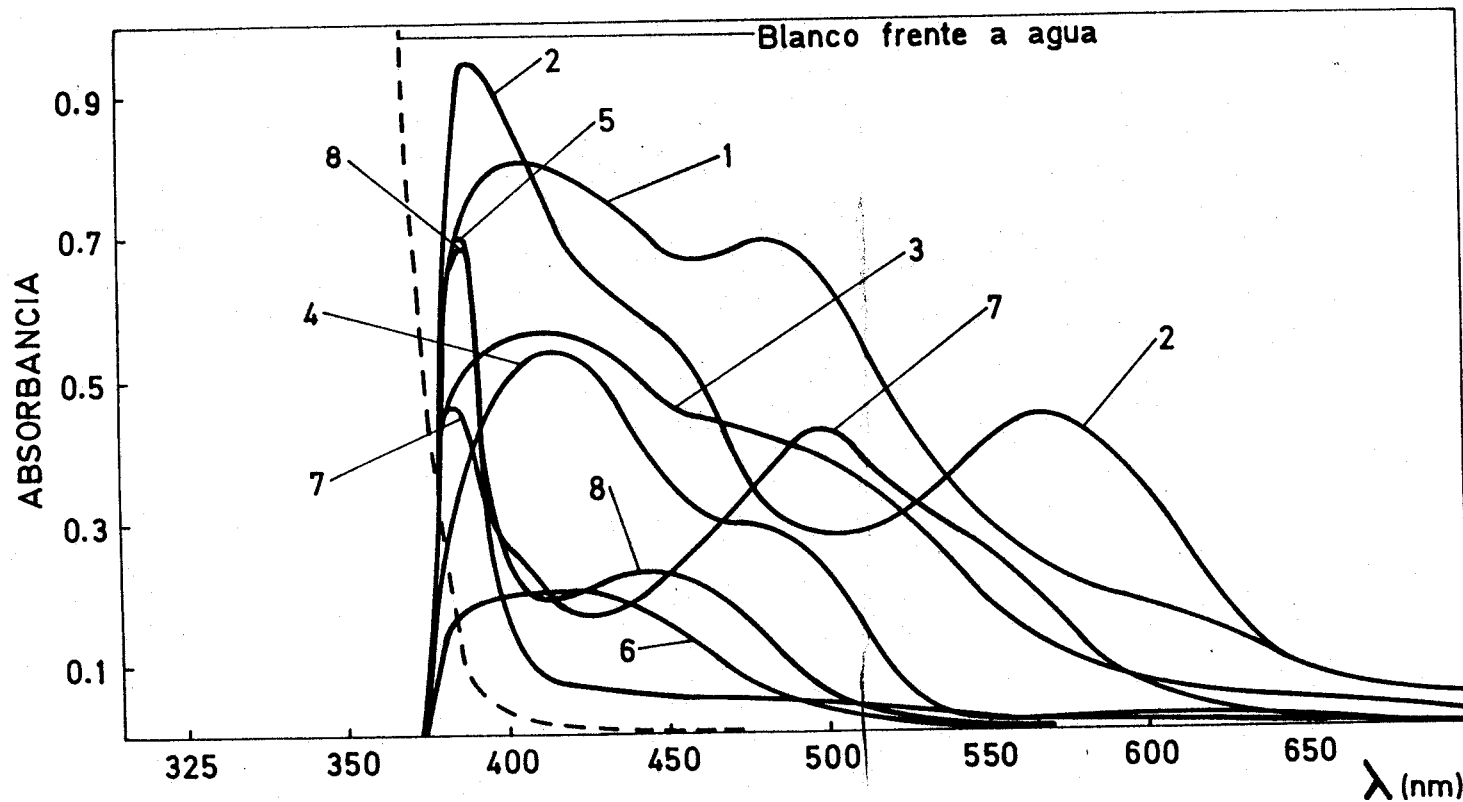


Figura 27.- Reaccionabilidad BPHT (medio amoniaco-cloruro amónico pH 9,5)
 1.- Fe(III) 6 ppm; 2.- Fe(II) 6 ppm; 3.- Co(II) 6 ppm ;
 4.- In(III) 6 ppm; 5.- Os(VIII) 6 ppm; 6.- Bi(III) 6 ppm;
 7.- Cu(II) 6 ppm; 8.- Cu(I) 6 ppm

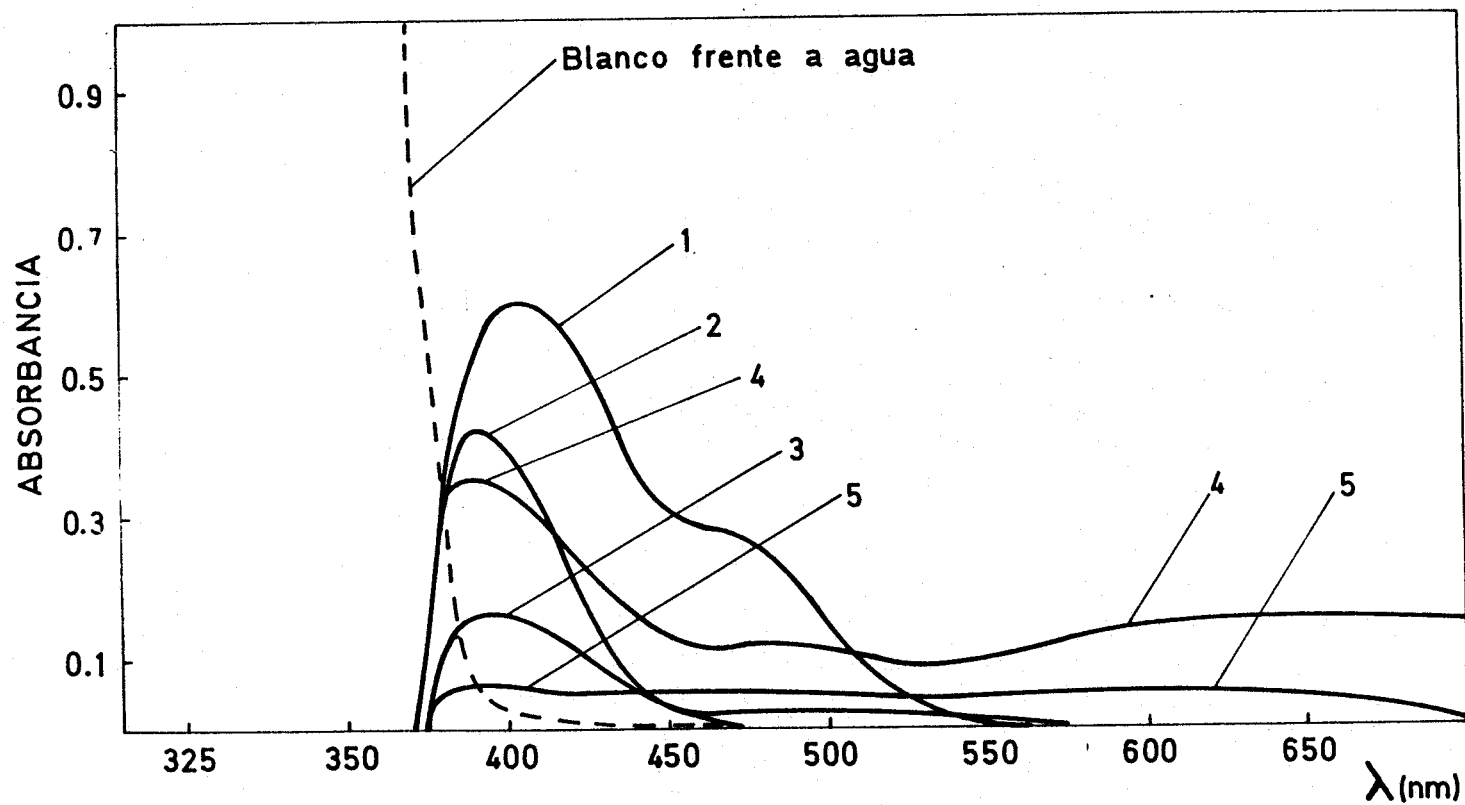


Figura 28.- Reaccionabilidad BPHT (medio amoniaco-cloruro amónico pH 9,5)
 1.- Zn(II) 6 ppm; 2.- Cd(II) 6 ppm; 3.- Mn(II) 6 ppm
 4.- Ni(II) 6 ppm; 5.- Pd(II) 6 ppm

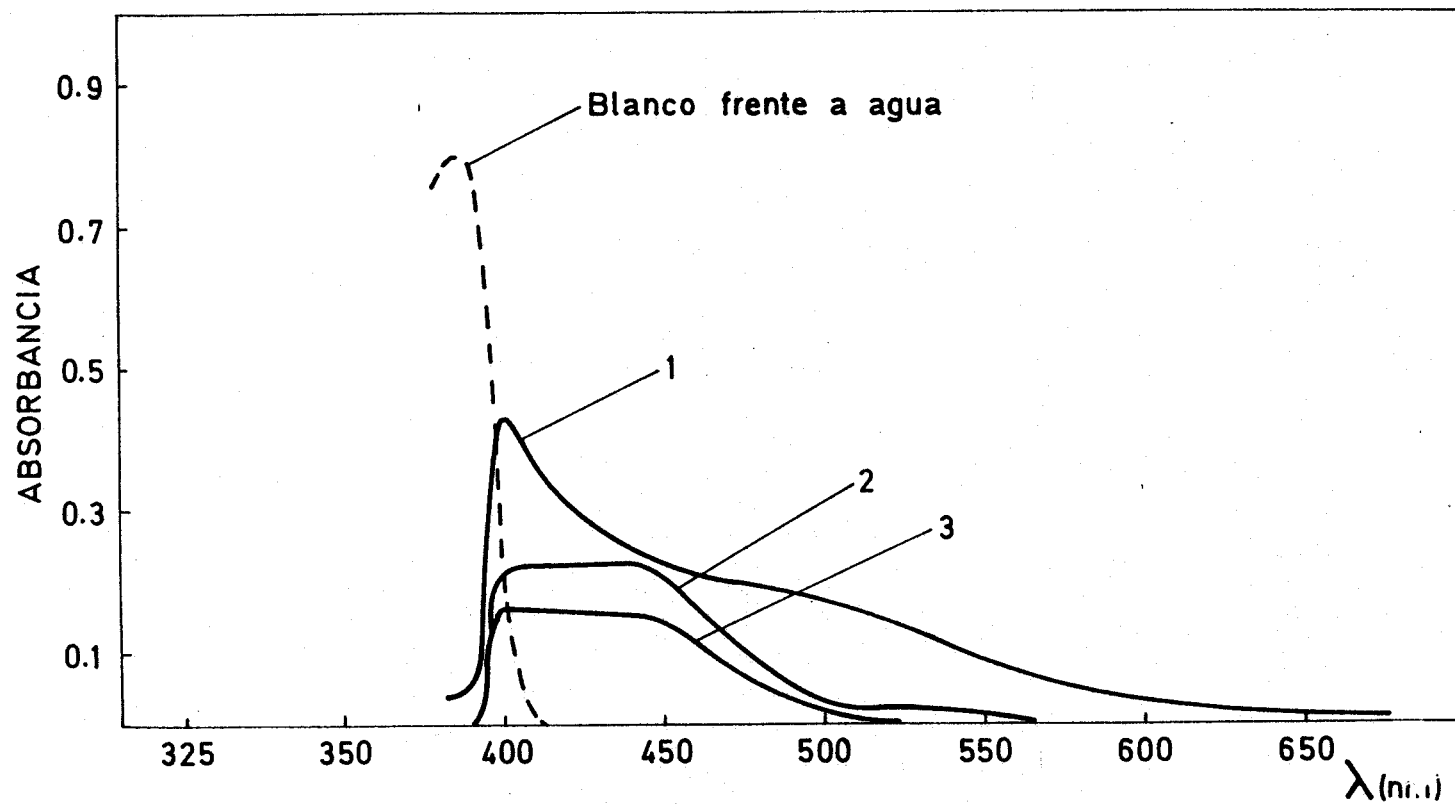


Figura 29.- Reaccionabilidad BPHTC (medio ácido pH 1,1)
1.- Co(II) 6ppm; 2.- Cu(I) 6 ppm; 3.- Cu(II) 6 ppm

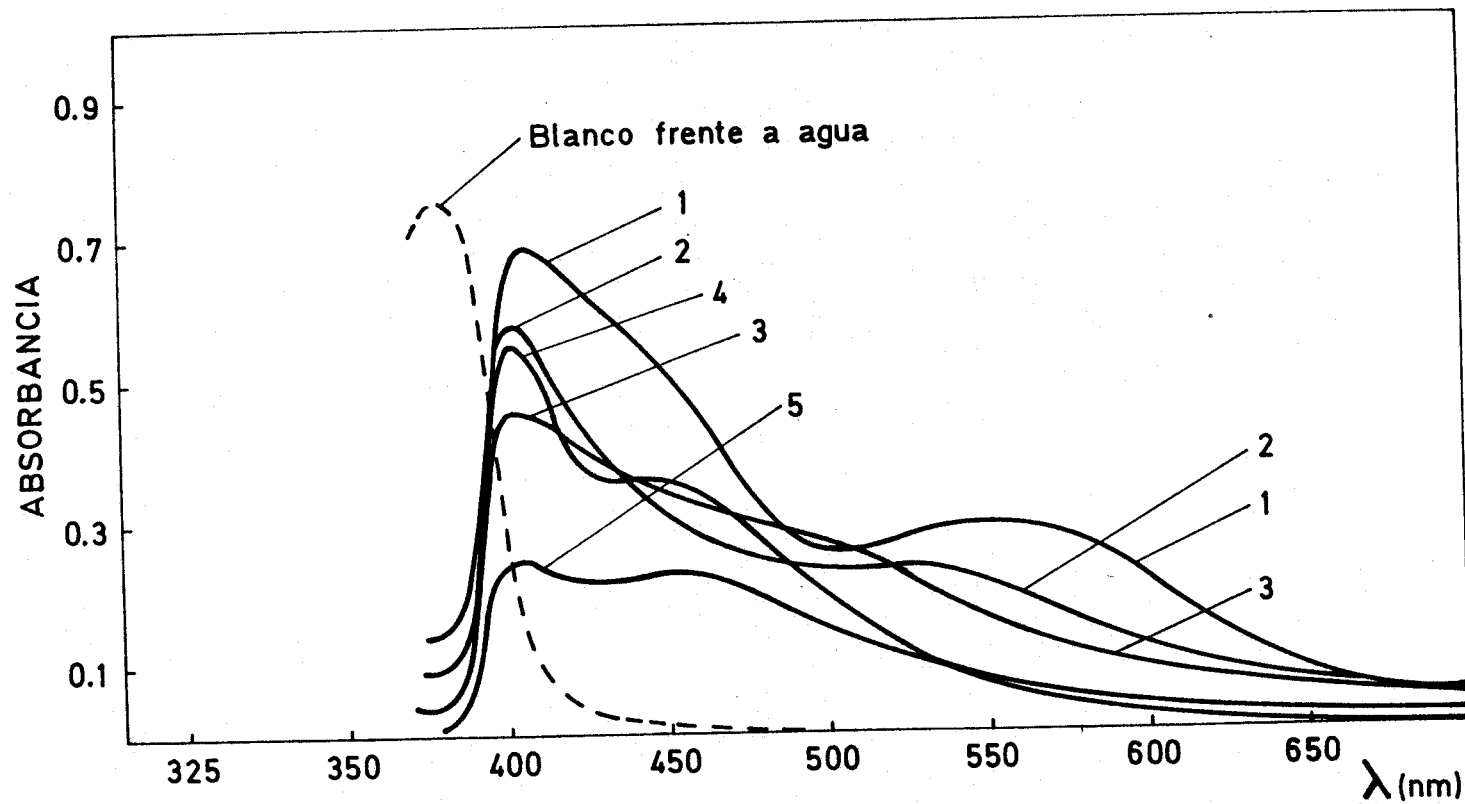


Figura 30.- Reaccionabilidad BPHTC (medio acético-acetato pH 5,8)
 1.- Fe(II) 4 ppm; 2.- Fe(III) 4 ppm; 3.- Co(II) 4 ppm;
 4.- Cu(I) 4 ppm; 5.- Cu(II) 4 ppm

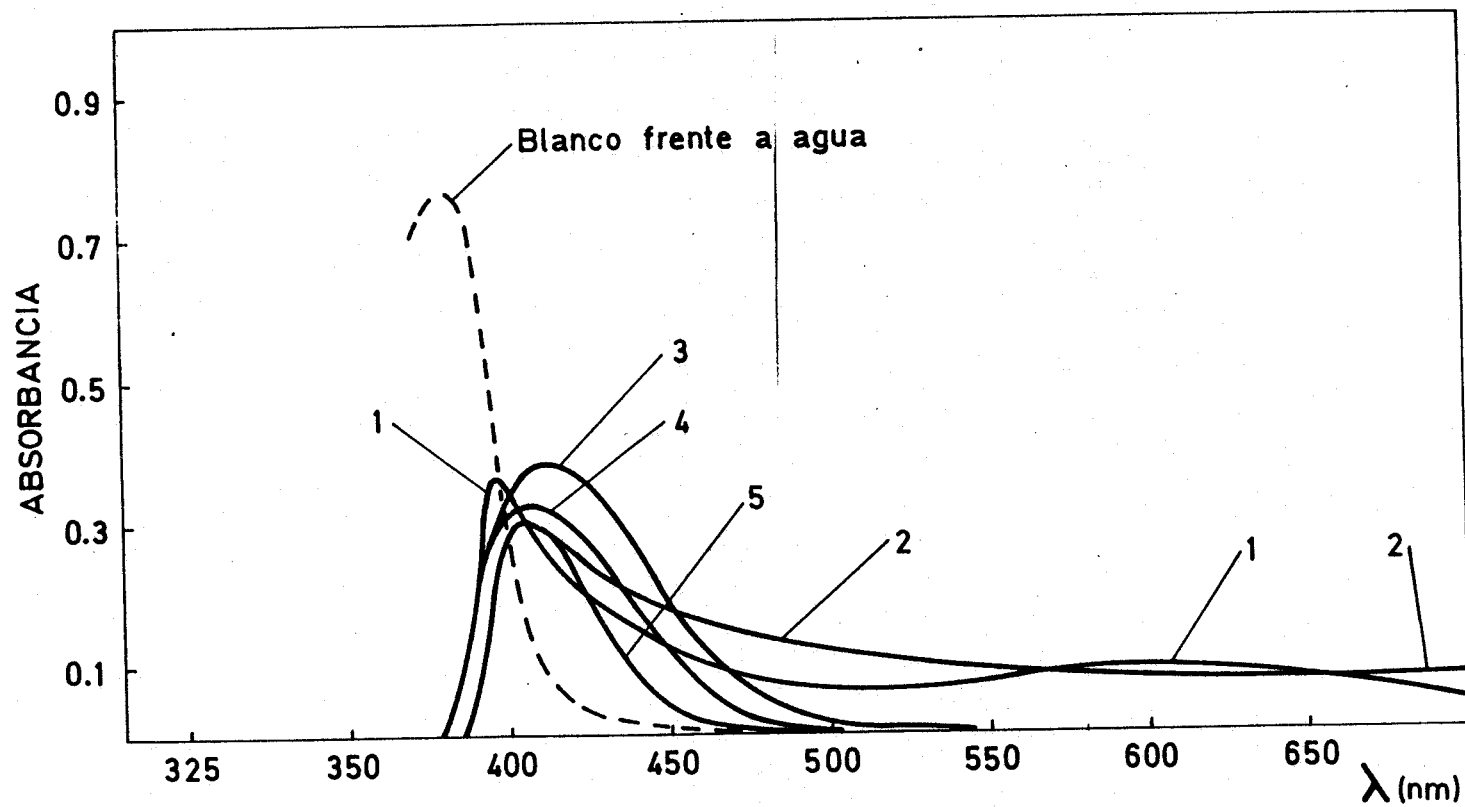


Figura 31.- Reaccionabilidad BPHTC (medio acético-acetato pH 5,8)
 1.- Pd(II) 4 ppm; 2.- Ni(II) 4 ppm; 3.- In(III) 4 ppm;
 4.- Zn(II) 4 ppm; 5.- Pb(II) 40 ppm.

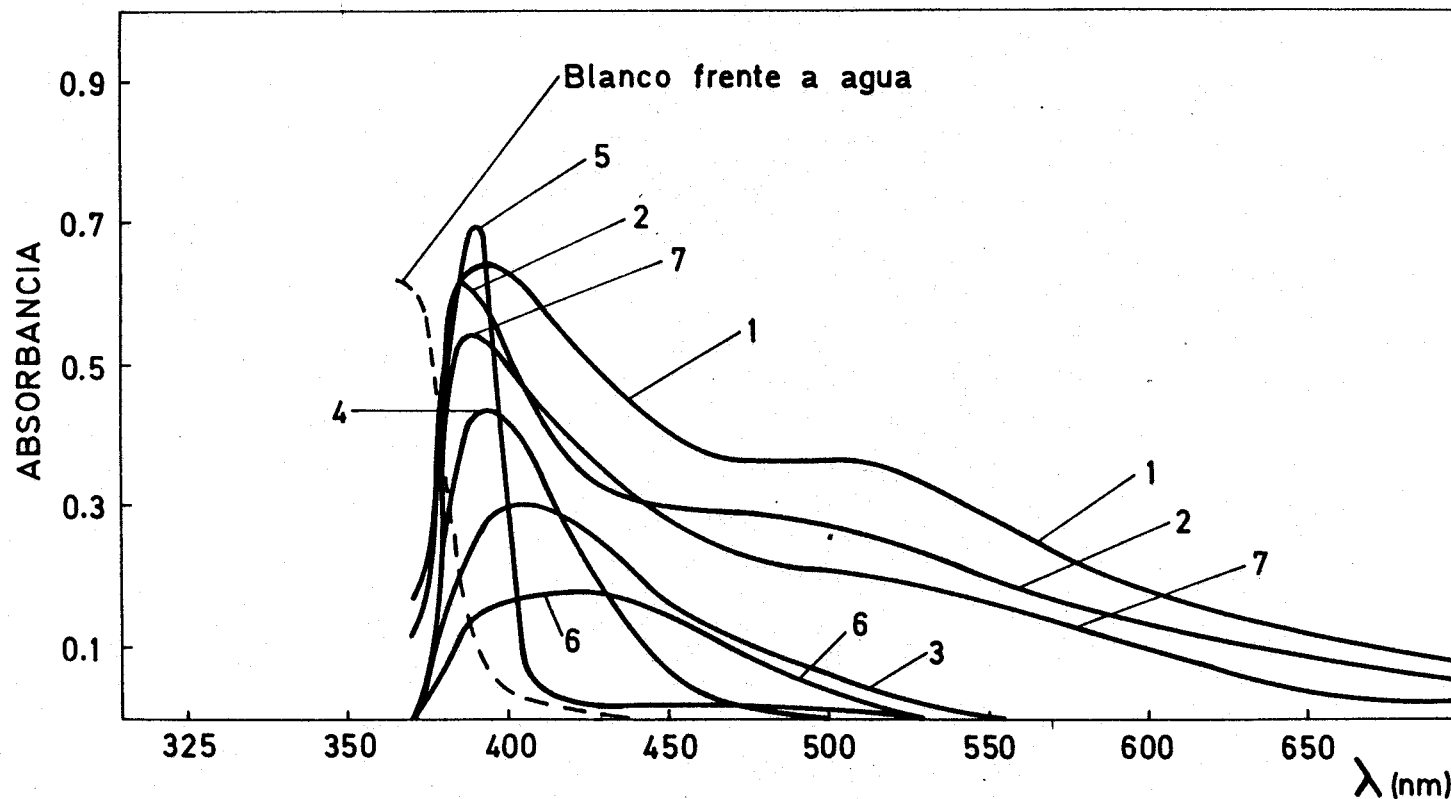


Figura 32.- Reaccionabilidad BPHTC (medio amoniaco-cloruro amónico pH 9,5)
 1.- Fe(III) 4 ppm; 2.- Co(II) 4 pp; 3.- Zn(II) 4 ppm;
 4.- Cd(II) 4 ppm; 5.- Os(VIII) 4 ppm; 6.- Bi(III) 4 ppm;
 7.- Ni(II) 4 ppm.

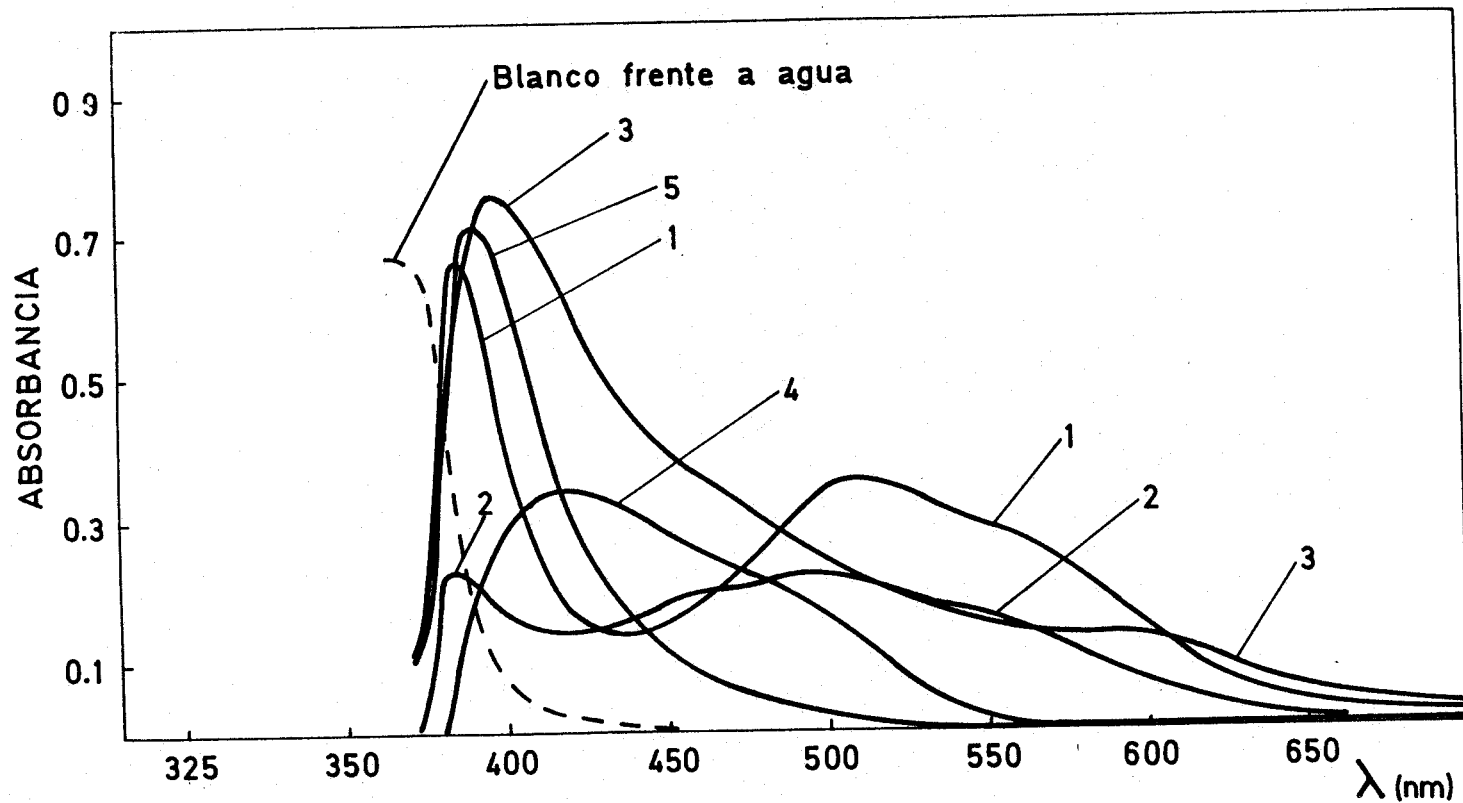


Figura 33.- Reaccionabilidad BPHTC (medio amoniaco-cloruro amónico pH 9,5)
 1.- Cu(II) 4 ppm; 2.- Cu(I) 4 ppm; 3.- Fe(II) 4 ppm;
 4.- In(III) 4 ppm; 5.- Pd(II) 4 ppm.

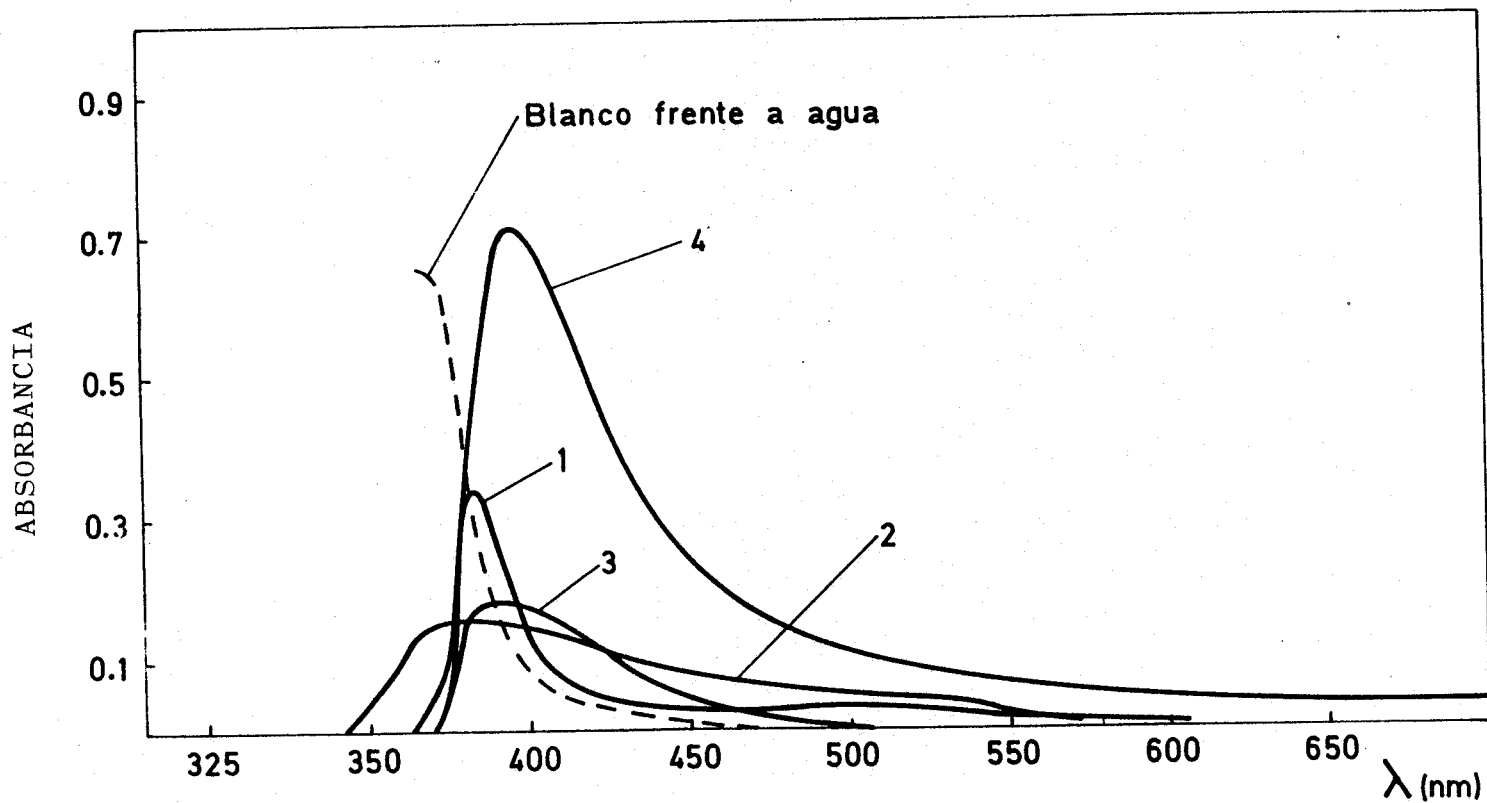


Figura 34.- Reaccionabilidad BPHTC (medio amoniaco-cloruro amónico pH 9,5)
 1.- V(V) 10 ppm; 2.- U(VI) 10 ppm; 3.- Mn(II) 4 ppm;
 4.- Ag(I) 40 ppm*

(*) se enturbia rapidamente.

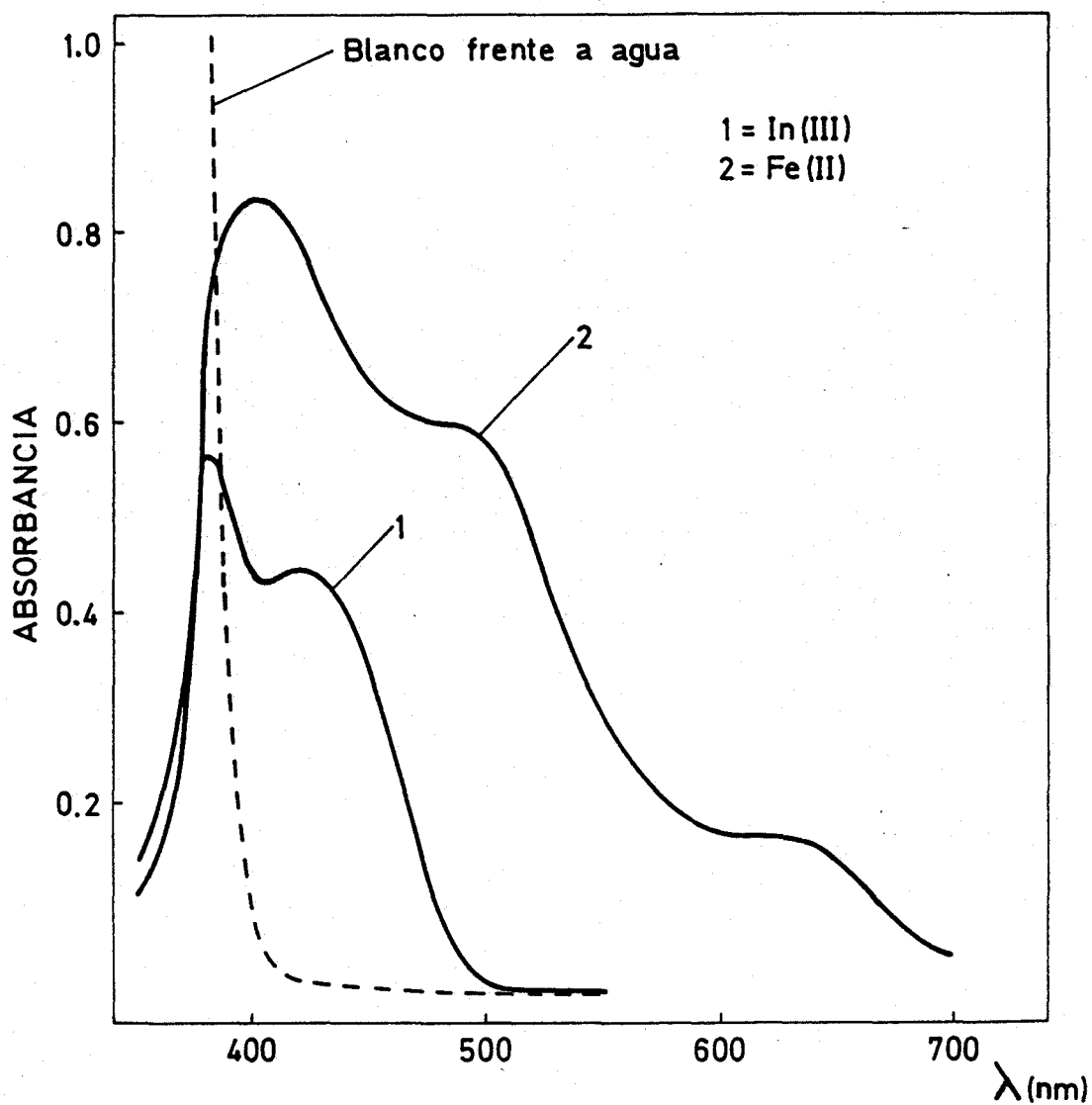


Figura 35.- Pruebas extracción BPHT.

- 1.- In(III) extraído con CHCl_3 en presencia de NaClO_4 , 7.5 ppm(f. org.)³
- 2.- Fe(II) extraído con CHCl_3 , 10 ppm(f. org.)

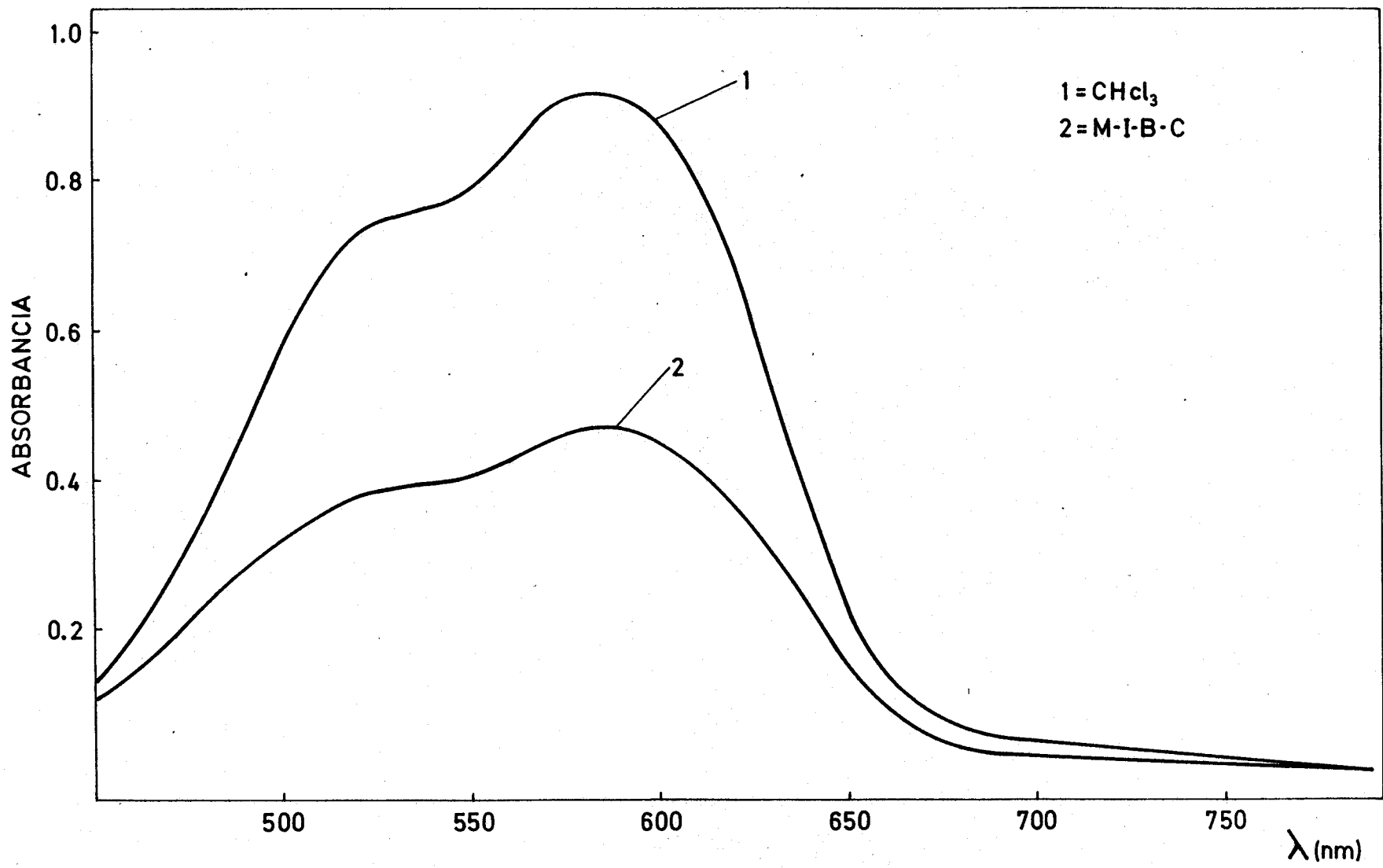


Figura 36.- Pruebas extracción BPHT.
1.- Cu(II) extraído con CHCl₃, 10 ppm (f. org.)
2.- Cu(II) extraído con M-I-B-C, 10 ppm (f. org.)

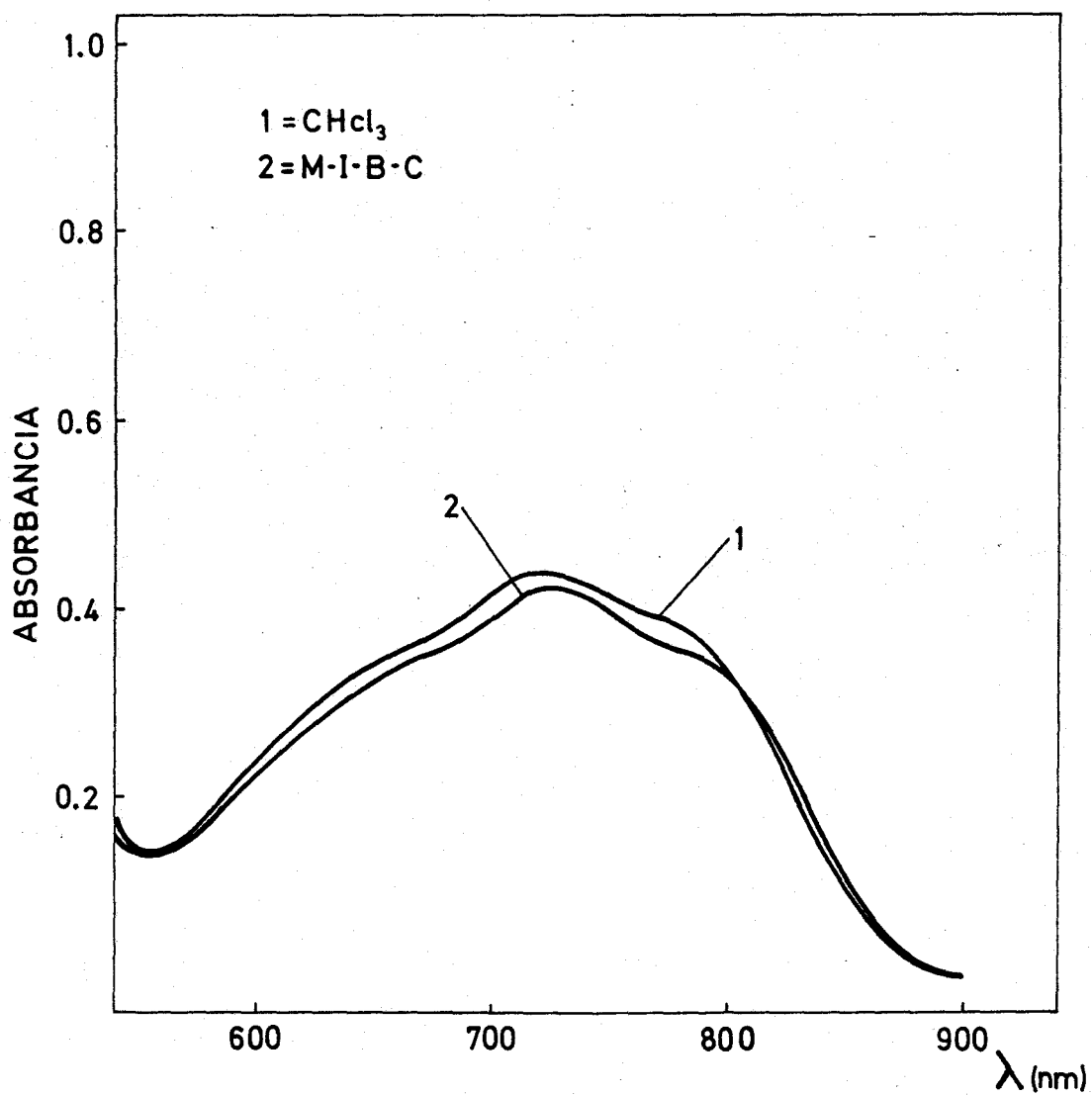


Figura 37.- Pruebas extracción BPHT
Ni(II) 11.2 ppm (f. org.)

En los siguientes capítulos se estudian las reacciones de complejación más interesantes, de las que tienen lugar entre la BPHT y los diversos iones metálicos. Se evalúan una serie de parámetros, tales como, estabilidad a lo largo del tiempo, influencia del pH, influencia de la fuerza iónica, orden de adición, cumplimiento de la ley de Beer y naturaleza de los complejos. El conocimiento de estos factores nos permitirá centrar en las mejores reacciones, un estudio más detallado de las aplicaciones analíticas, como reactivo cromogénico, de la BPHT.

C A P I T U L O I I

ESTUDIO DE LA REACCION DE COMPLEJACION
ENTRE EL Zn(II) Y LA BPHT

Cuando se mezclan disoluciones diluidas de Zn(II) con disoluciones de BPHT se origina un quelato de color amarillo; en medio ácido no se forma color y en medio alcalino se intensifica el color amarillo.

II- 1.- Espectros de absorción U. V.--visible del complejo.

Se han realizado según la técnica descrita en el apartado I-7. En la figura 38 aparecen los espectros en medio acético-acetato y amoniaco-cloruro amónico.

En medio acético-acetato el espectro presenta un máximo a 395 nm. En medio alcalino, además de producirse un efecto batocrómico, ya que el máximo aparece a 405 nm, se define un hombro a 470 nm; también se produce un efecto hiper-crómico, posiblemente debido a un aumento en la conjugación

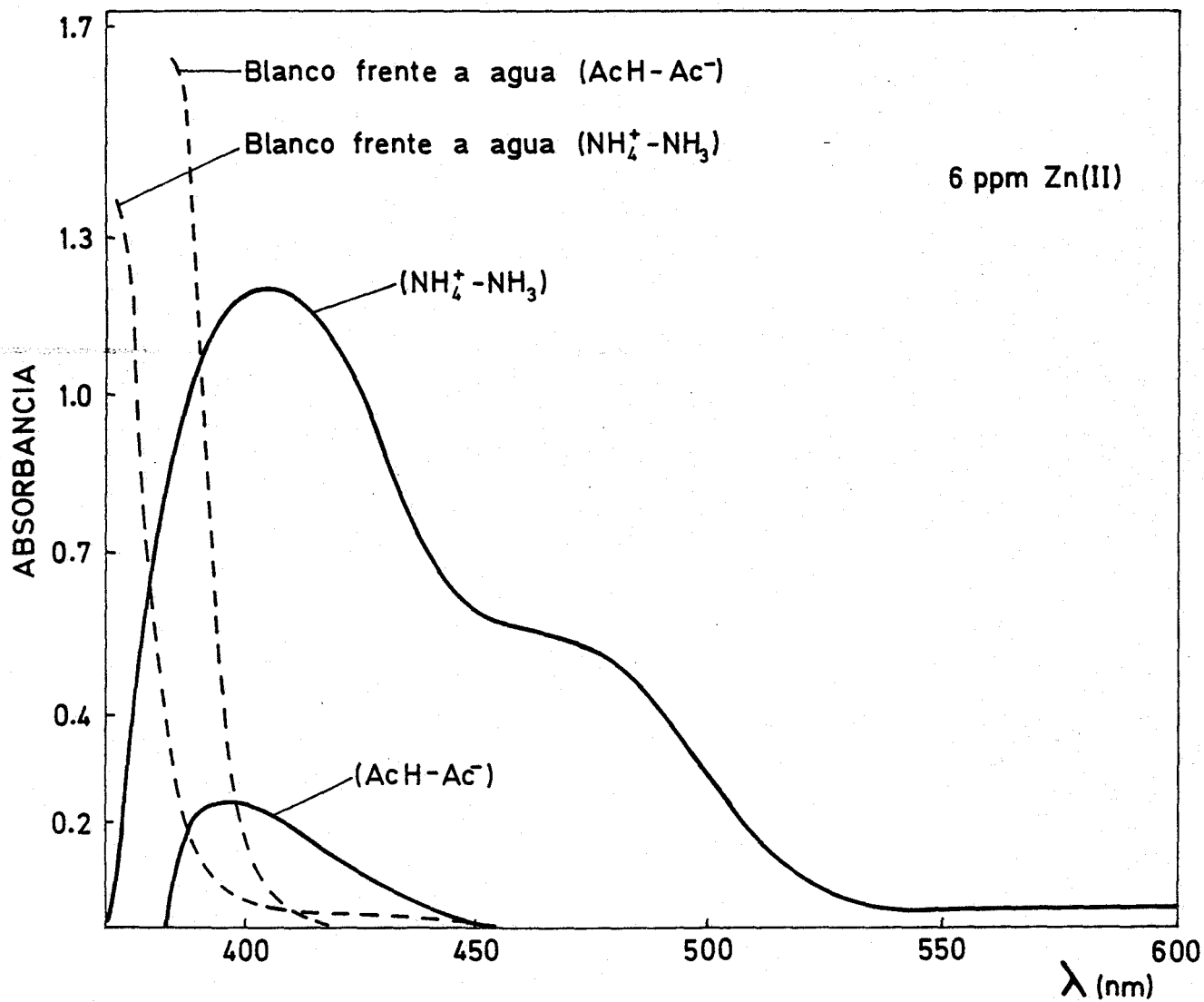


Figura 38.- Espectros a varios pH Zn(II)-BPHT

de la molécula de reactivo, al producirse la desprotonación del grupo tioimidólico.

II-2.- Estabilidad en el tiempo.-

Se preparan muestras según la siguiente técnica:

En matraces de 25 ml se pone 1 ml de disolución de Zn(II) de 100 ppm, 2 ml de disolución de BPHT al 0,2% (p/v) en DMF, 3 ml de DMF, 5 ml de tampón acético-acetato ó un volumen adecuado de NaOH, para ajustar el pH alcalino, y agua destilada hasta el enrase.

Se miden las absorbancias frente a blancos preparados de manera análoga, pero sin catión, y a intervalos de tiempo adecuados.

A pH 6 las muestras son estables durante una hora y las absorbancias pueden medirse inmediatamente después de preparar las muestras. A pH 12 las muestras son estables, al menos, durante tres horas, pero hay que esperar media hora para que la absorbancia alcance su valor máximo.

II-3.- Influencia del pH.-

Para estudiar esta importante variable se prepara una serie de muestras según la técnica descrita en el apartado II-2, pero ajustando el pH en cada caso con HCl ó NaOH.

Las absorbancias se miden a 405 y 470 nm, que son las longitudes de onda, que se juzgan más interesantes al estudiar los espectros del complejo a varios valores de pH.

En la tabla 34 se reflejan los resultados obtenidos.

TABLA 34

Curva Absorbancia-pH. Zn(II)-BPHT

pH	ABSORBANCIA	
	405 nm	470 nm
3,8	0,027	-
4,2	0,062	-
4,7	0,202	-
5,0	0,329	-
5,8	0,518	-
5,9	0,508	-
6,1	0,528	-
6,6	0,514	-
7,0	0,514	-
7,5	0,507	-
7,9	0,495	0,031
8,4	0,463	0,097
8,8	0,434	0,181
9,0	0,399	0,234
9,9	0,260	0,530
10,6	0,248	0,590
11,0	0,265	0,603
11,4	0,305	0,604
11,5	0,323	0,605
12,1	0,483	0,616

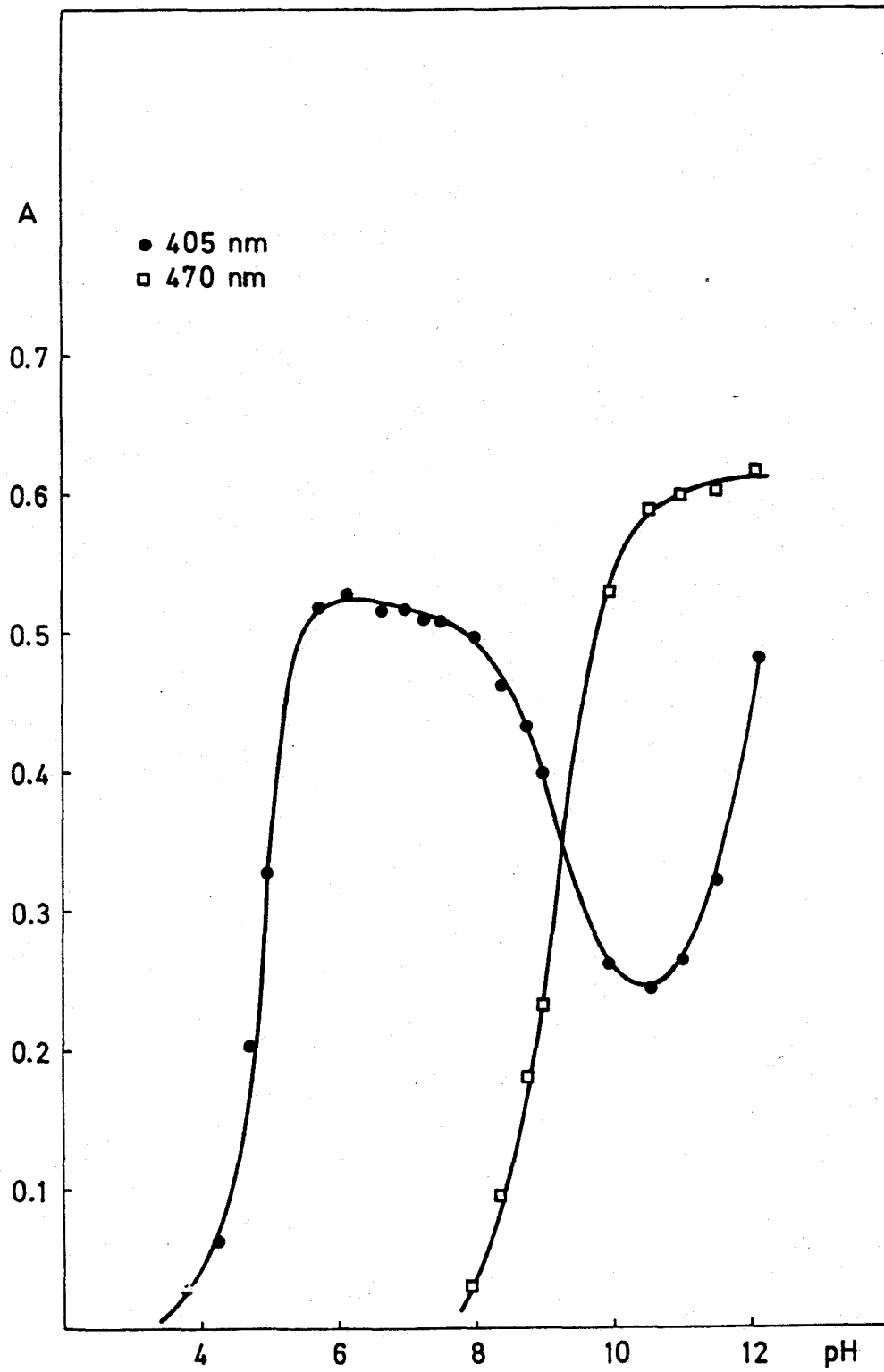


Figura 39.- Curva absorbancia-pH Zn(II)-BPHT

En la figura 39 se representan las absorbancias frente al pH. Entre los valores de pH 6 y 7, a 405 nm, la absorbancia no varía; a partir de pH 12 existe otra zona plana. Puede deducirse de estos datos, que se forman dos complejos, uno a un pH aproximado de 6 y otro a valores de pH muy alcalinos. Por lo tanto se estudian las variables citadas en el comentario que precede a este capítulo, a los dos valores de pH.

II-4.1.- Cantidad óptima de reactivo a pH 6.-

Se preparan muestras en las que haya una concentración de 4 ppm de Zn(II), y que vayan teniendo, cada vez, cantidades superiores de reactivo. Para que la proporción de DMF se mantenga constante en todas las muestras, hay que trabajar con disoluciones de reactivo de mayor concentración. Se añaden 5 ml de disolución tampón acético-acetato, a cada muestra de 25 ml. Se miden las absorbancias a 405 nm frente a blancos preparados de la misma manera, pero sin catión. Los resultados obtenidos aparecen en la tabla 35.

Se consigue la máxima absorbancia cuando se añaden 4 ml de disolución de reactivo al 0,2% (p/v), para cada muestra de 25 ml. En estas condiciones la relación $|BPHT|/|Zn|$ vale 21, y de ello se deduce que se necesita un gran exceso de reactivo para que el complejo se forme completamente.

TABLA 35

Cantidad Optima de Reactivo Zn(II)-BPHT. pH 6

ml disolución BPHT 0,2% (p/v)	ABSORBANCIA 405 nm
1	0,377
2	0,421
3	0,451
4	0,464
5	0,465

II-4.2.- Cantidad óptima de reactivo a pH 12.-

Se sigue la misma técnica que en el apartado anterior, con la modificación de añadir 3 ml de NaOH 0,1 M para ajustar el pH. Los resultados obtenidos se reflejan en la tabla 36 .

TABLA 36

Cantidad Optima de Reactivo Zn(II)-BPHT. pH 12

ml disolución BPHT 0,025% (p/v)	ABSORBANCIA 470 nm
0,5	0,202
1,0	0,415
1,5	0,629
2,0	0,708
2,5	0,715
3,0	0,715
3,5	0,714

La absorbancia alcanza su valor máximo, y permanece constante a partir de los 2,5 ml de disolución de reactivo 0,025% (p/v), en cada muestra de 25 ml; en estas condiciones la relación ligando/cación vale 1,6, por tanto no se necesita un gran exceso de ligando para formar completamente el quelato, a diferencia de lo que ocurre a pH 6; esto nos indica que a pH 12 el complejo que se forma es más fuerte.

II-5.1.- Influencia de la cantidad de tampón a pH 6.-

Se determina la influencia de cantidades variables de tampón acético-acetato; se ha elegido este tampón por ser fácil de preparar y mostrarse eficaz en la zona de pH, en la cual se trabaja.

La técnica seguida es la siguiente:

En matraces de 25 ml se pone 1 ml de disolución de 100 ppm de Zn(II), 5 ml de disolución de BPHT al 0,2% (p/v) en DMF, cantidades variables de tampón AcH-AcNa de pH 5,7 y agua destilada hasta el enrase. Se miden las absorbancias a 405 nm, frente a un blanco preparado de manera análoga, pero sin cation.

En la tabla 37, se recogen los resultados obtenidos.

Los resultados denotan la influencia de la canti-

TABLA 37

Influencia de la Cantidad de Tampón Zn(II)-BPHT. pH 6

ml tampón AcH-AcNa pH 5,7	ABSORBANCIA 405 nm
1	0,384
2	0,397
3	0,433
4	0,453
5	0,448
7	0,457

dad de tampón; esto puede deberse a que al variar la concentración salina en el medio, se modifique la absorbancia de las muestras.

II-5.2.- Influencia de la cantidad de tampón a pH 12.-

El estudio de esta variable se ha soslayado, ya que desde el punto de vista analítico la reacción, a este pH, no tiene un gran interés. Añadiendo una cantidad suficiente de NaOH 0,1M se asegura el que el pH de las muestras esté en la zona plana de la curva absorbancia-pH a 470 nm.

II-6.1.- Influencia de la fuerza iónica a pH 6.-

Para estudiar esta variable se ha preparado una serie de muestras según la técnica siguiente:

En matraces de 25 ml, con una concentración de 4 ppm de Zn(II), se ponen 5 ml de disolución de BPHT al 0,2% (p/v) en DMF, 2 ml de tampón AcH-AcNa de pH 5,7, cantidades variables de KCl 1 M y agua destilada hasta el enrase. Se miden las absorbancias a 405 nm frente a blancos preparados de manera análoga, pero sin catión.

En la tabla 38 aparecen los resultados obtenidos.

TABLA 38

Influencia de la Fuerza Iónica Zn(II)-BPHT. pH 6

ml KCl 1 M	ABSORBANCIA
-	0,364
1	0,384
2	0,420
3	0,453
4	0,448
5	0,452

La absorbancia que se alcanza con 3 ml de disolución de KCl 1 M es la misma que cuando se ponen 5 ml de tampón AcH-AcNa de pH 5,7, por ello podría deducirse que la influencia de la cantidad de tampón se debe a la variación de la concentración salina del medio.

II-6.2.- Influencia de la fuerza iónica a pH 12.-

Se sigue una técnica similar a la del apartado II-6.1, pero en este caso se ajusta el pH de las muestras añadiendo 3 ml de NaOH 0,1M. Se mide la absorbancia de las muestras a 470 nm frente a blancos preparados de manera análoga, pero sin catión. Los resultados obtenidos se reflejan en la tabla 39 .

TABLA 39

Influencia de la Fuerza Ionica Zn(II)-BPHT. pH 12

ml KCl 1 M	ABSORBANCIA 470 nm
-	0,684
1	0,670
2	0,681
3	0,652
4	0,663
5	0,671

Se puede comprobar que la variación de la fuerza iónica del medio no influye de manera muy apreciable en la absorbancia de las muestras.

II-7.1.- Influencia del orden de adición a pH 6.-

Se prepara una serie de muestras, que contienen: 4 ppm de Zn(II), 5 ml de disolución de BPHT al 0,2% (p/v), 5 ml de tampón AcH-AcNa de pH 5,7 y agua destilada hasta el en

rase. Se miden las absorbancias a 405 nm, frente a blancos preparados de manera análoga, pero sin catión. En la tabla se reflejan los resultados obtenidos, tabla 40.

TABLA 40

Influencia del Orden de Adición Zn(II)-BPHT. pH 6

Orden de adición	ABSORBANCIA 405 nm
catión, (reactivo + DMF), tampón	0,405
catión, tampón, (reactivo + DMF)	0,382
(reactivo + DMF), tampón, catión	0,376
(reactivo + DMF), catión, tampón	0,307
tampón, (reactivo + DMF), catión	0,371
tampón, catión, (reactivo + DMF)	0,371

II-7.2.- Influencia del orden de adición a pH 12.-

Se prepara una serie de muestras, en matraces de 25 ml, que contienen 4 ppm de Zn(II), 2 ml de disolución de BPHT al 0,2% (p/v) en DMF, 3 ml de DMF, 3 ml de NaOH 0,1 M y agua destilada hasta el enrase. Se miden las absorbancias a 470 nm frente a blancos preparado de manera análoga, pero sin catión. Los resultados obtenidos se reflejan en la tabla 41.

A pH 6 el orden más adecuado es catión, (reactivo + DMF), tampón. A pH 12 la absorbancia, prácticamente, no varía con los distintos órdenes, y se elige el más común de

cación, (reactivo+DMF), tampón.

TABLA 41

Influencia del Orden de Adición Zn(II)-BPHT. pH 12

Orden de adición	ABSORBANCIA 405 nm
cación, (reactivo + DMF), tampón	0,693
cación, tampón, (reactivo + DMF)	0,695
(reactivo + DMF), tampón, cación	0,702
(reactivo + DMF), cación, tampón	0,698
tampón, (reactivo + DMF), cación	0,697
tampón, cación, (reactivo + DMF)	0,697

Vistas las variables que pueden influir en la reacción de complejación del Zn(II) con la BPHT, a los dos pH, se propone el siguiente procedimiento:

A pH 6.-

En matraces aforados de 25 ml se dispone un volumen determinado de disolución diluida de Zn(II), 5 ml de disolución de BPHT al 0,2% (p/v) en DMF, 5 ml de tampón AcH-AcNa de pH 5,7 y agua destilada hasta el enrase. Se miden las absorbancias a 405 nm frente a un blanco preparado de manera análoga, pero sin cación.

A pH 12.-

En matraces aforados de 25 ml se dispone un volu-

men determinado de disolución diluida de Zn(II), 2 ml de disolución de BPHT al 0,2% (p/v) en DMF, 3 ml de DMF, 3 ml de NaOH 0,1 M y agua destilada hasta el enrase. Se miden las absorbancias a 470 nm frente a un blanco preparado de manera análoga, pero sin catión.

II-8.1.- Influencia de la concentración de Zn(II) sobre la absorbancia. Cumplimiento de la ley de Beer a pH 6.-

El cumplimiento de la ley de Beer se investiga mediante la técnica propuesta anteriormente, en el intervalo de concentraciones de Zn(II) comprendido entre 1 y 10 ppm. En la tabla 42 y en la figura 40 aparecen los resultados obtenidos.

TABLA 42

Ley de Beer Zn(II)-BPHT. pH 6

ppm Zn(II)	ABSORBANCIA 405 nm
1,0	0,137
2,0	0,231
3,0	0,342
5,0	0,529
6,0	0,634
7,0	0,721
8,0	0,805
9,0	0,894
10,0	0,988

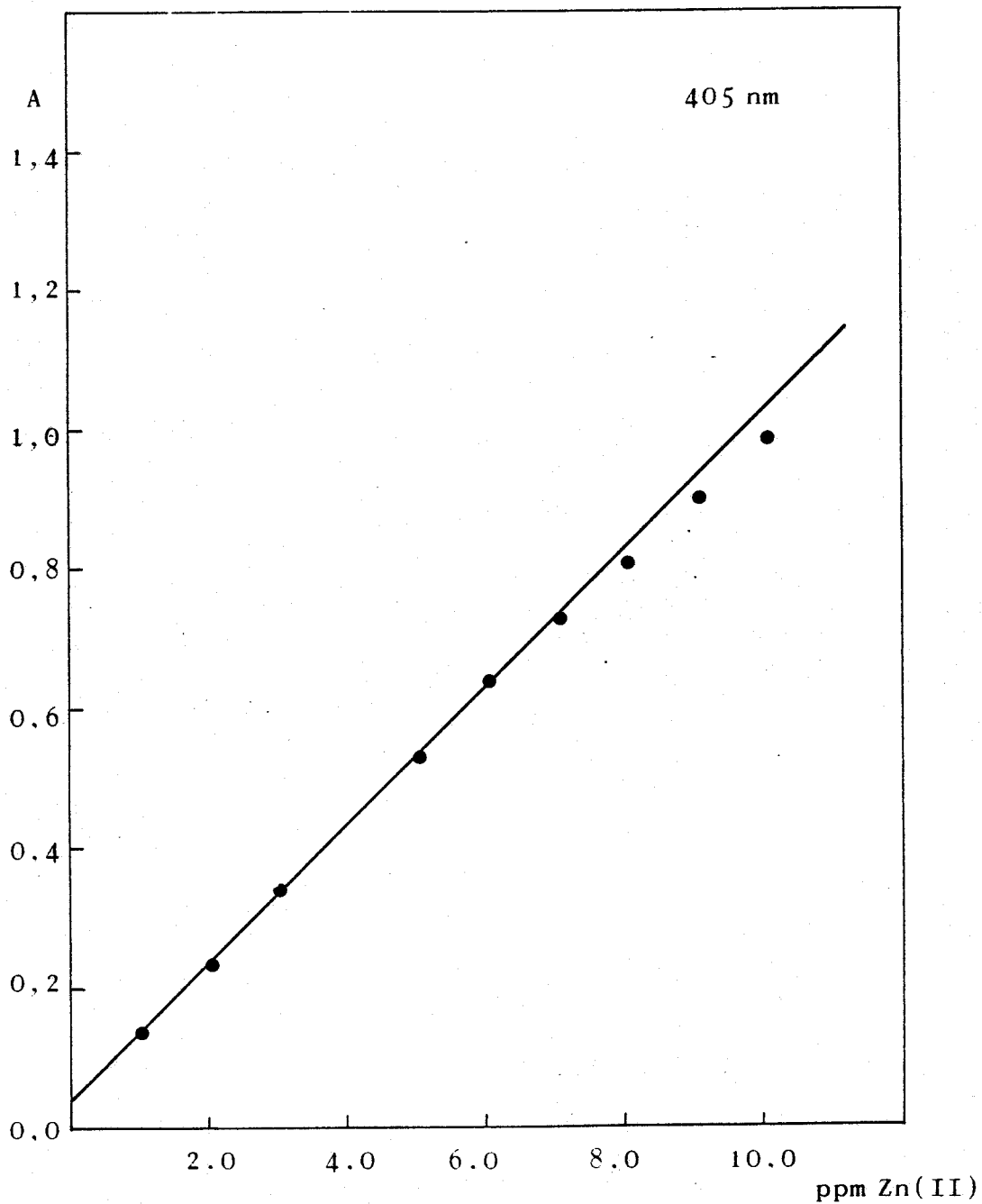


Figura 40.- Ley de Beer Zn(II)-BPHT. pH 6.

Al representar la absorbancia frente a la concentración de Zn(II), se comprueba que la ley de Beer sólo se cumple entre 1 y 7 ppm de catión. Aplicando el método de los mínimos cuadrados se obtiene la pendiente, ordenada en el origen y coeficiente de correlación de la recta; estos valores son 0,0980, 0,040 y 0,9997, respectivamente. La ordenada en el origen tiene un valor excesivamente alto. La absorptividad molar es igual a la pendiente de la recta, que expresada en $\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ vale 6.400.

II-8.2.- Influencia de la concentración de Zn(II) sobre la absorbancia. Cumplimiento de la ley de Beer a pH 12.-

Siguiendo la técnica propuesta para determinar Zn(II) a pH 12, se investiga el cumplimiento de la ley de Beer en el intervalo comprendido entre 0,8 y 7,2 ppm de catión. Los resultados obtenidos se reflejan en la tabla 43 .

En la figura 41 se representan las absorbancias obtenidas frente a las ppm de Zn(II). En el intervalo estudiado se conserva la linealidad entre la absorbancia y la concentración de catión. Mediante el método de los mínimos cuadrados se calculan los parámetros de la recta; la pendiente vale 0,1796, la ordenada en el origen -0,013 y el coeficiente de correlación 0,9999. Haciendo el cambio de unidades adecuado se obtiene el valor de la absorptividad molar que es

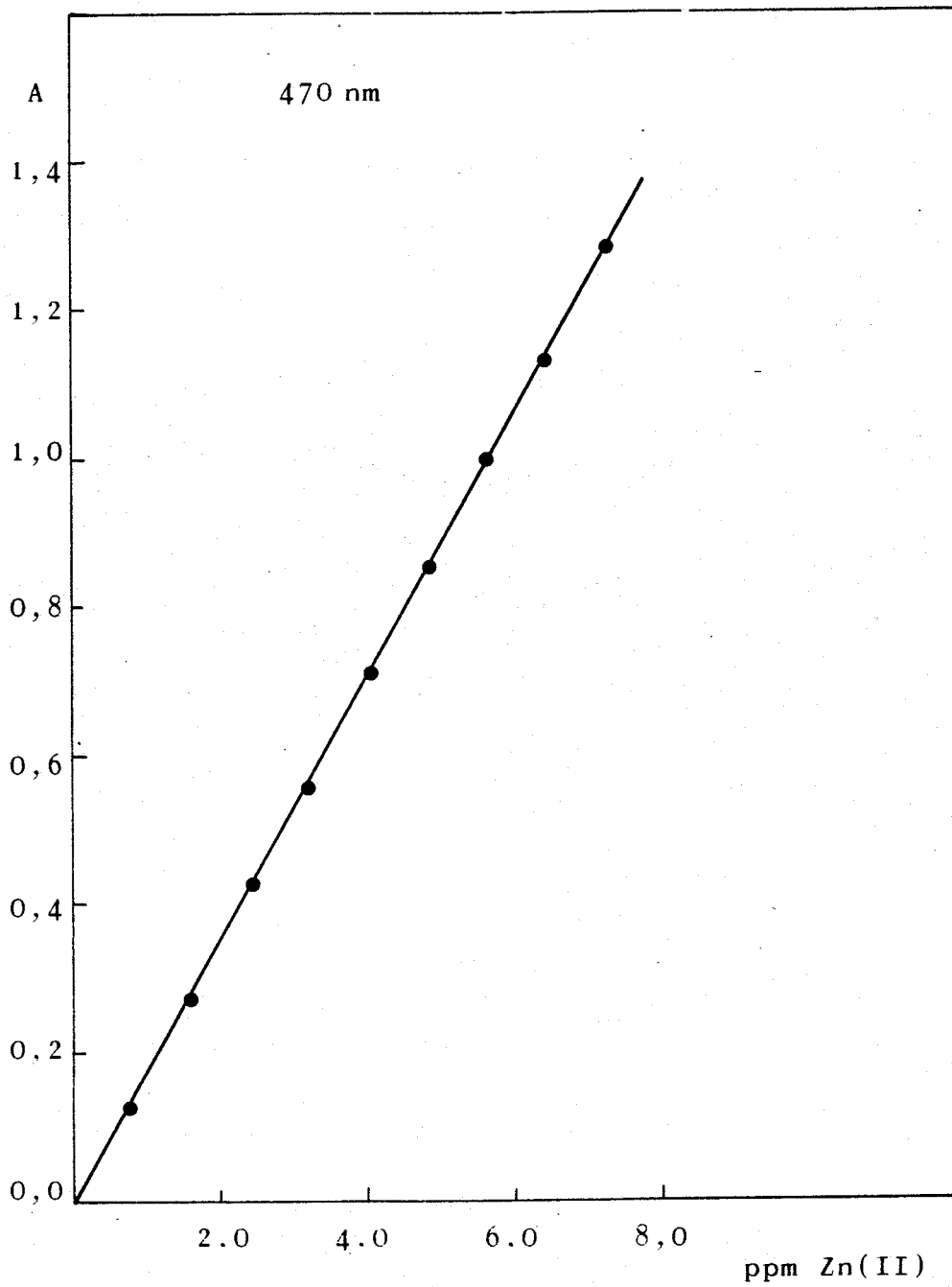


Figura 41. Ley de Beer Zn(II)-BPHT. pH 12.

igual a $11.700 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

TABLA 43

Ley de Beer Zn(II)-BPHT. pH 12

ppm Zn(II)	ABSORBANCIA 470 nm
0,8	0,129
1,6	0,271
2,4	0,421
3,2	0,557
4,0	0,707
4,8	0,856
5,6	1,000
6,4	1,131
7,2	1,275

II-9.1.- Determinación de la zona de mínimo error fotométrico a pH 6.-

Este parámetro se determina mediante el gráfico de Ringbom. Representamos el porcentaje de transmitancia (%T) frente a $\log \text{ ppm M}$; el intervalo de valores de $\log \text{ ppm M}$, en el que hay una relación lineal entre %T y $\log \text{ ppm M}$, nos delimita la zona de mínimo error.

Se utilizan los datos obtenidos en la ley de Beer, y a partir de ellos se obtienen %T y $\log \text{ ppm Zn}$. En la tabla 44 aparecen los datos obtenidos, y en la figura 42 se mues

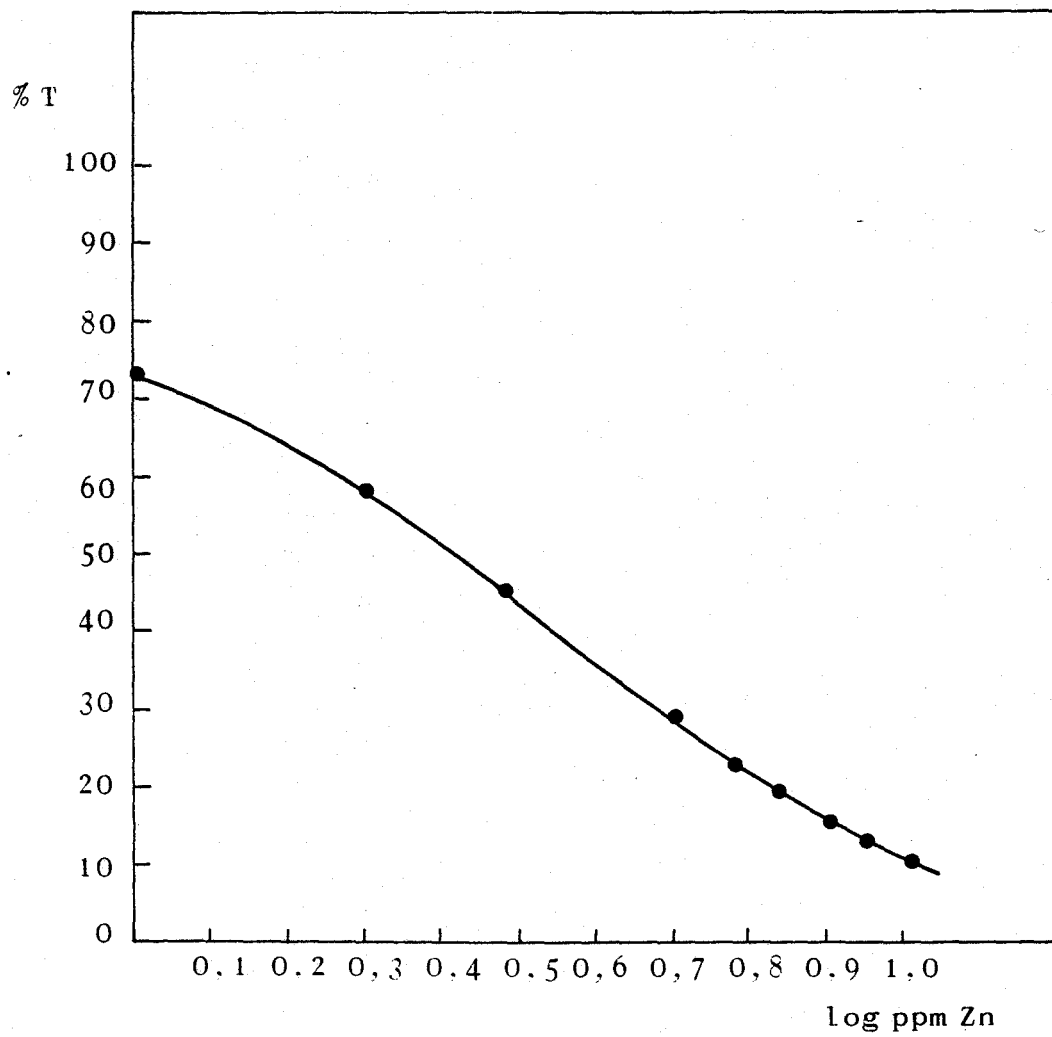


Figura 42.- Gráfico de Ringbom Zn(II)-BPHT. pH 6.

tra la representación.

TABLA 44

Gráfico de Ringbom Zn(II)-BPHT. pH 6

log ppm Zn	% T (405 nm)
0,000	73,2
0,301	58,7
0,477	45,4
0,602	40,9
0,699	29,8
0,778	23,1
0,845	19,1
0,903	15,6
0,954	12,7
1,000	10,2

El intervalo de concentraciones de Zn(II) en el que el error fotométrico es menor, está comprendido entre 2,0 y 6,3 ppm.

II-9.2.- Determinación de la zona de mínimo error fotométrico a pH 12.-

Mediante un procedimiento similar al del apartado II-9,1., se determina la zona de mínimo error fotométrico a pH 12. En la tabla 45 aparecen los datos obtenidos y en la figura 43 se representa el gráfico de Ringbom.

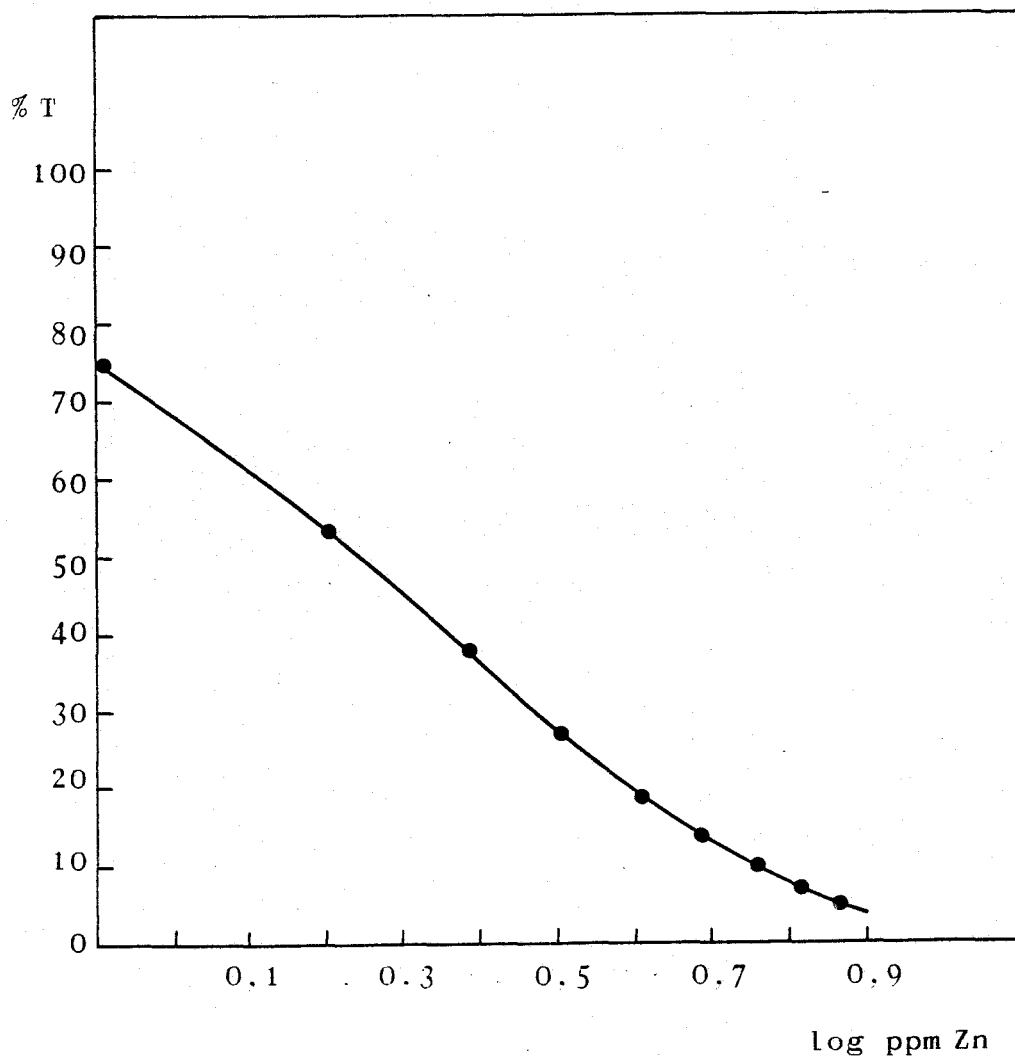


Figura 43.- Gráfico de Ringbom Zn(II)-BPHT. pH 12.

TABLA 45

Gráfico de Ringbom Zn(II)-BPHT. pH 12

log ppm Zn	% T (470 nm)
-0,097	74,7
0,204	53,5
0,380	38,0
0,505	27,8
0,602	19,7
0,681	13,9
0,748	10,0
0,806	7,5
0,857	5,4

El intervalo de concentraciones de Zn(II) en el que el error fotométrico es menor está comprendido entre 1,6 y 4,0 ppm.

II-10.- Determinación de la estequiometría de los complejos formados por BPHT con Zn(II).-

Un apartado importante dentro del estudio de la naturaleza de los quelatos formados por un compuesto y los iones metálicos, es la determinación de su estequiometría.

Los métodos utilizados para determinar la estequiometría han sido: Razón molar(111), variaciones continuas(112) y razón de las pendientes(113). Cuando los complejos son dé

biles los métodos citados no dan resultados satisfactorios, y se ha recurrido al método de las rectas de Asmus(114) y al de Holme y Langmyhr modificado(115). En los siguientes apartados se va detallando la manera de aplicar cada uno de los métodos a medida que se van aplicando.

II-10.1.- Determinación de la estequiometría del complejo Zn(II)-BPHT a pH 6.-

Método de la razón molar (111).-

Para aplicar este método se prepara una serie de matraces aforados de 25 ml, con una concentración de 4 ppm de Zn(II), se añaden cantidades variables de reactivo, 5 ml de disolución de tampón AcH-AcNa de pH 5,7 y se enrasan las muestras con agua destilada. El porcentaje de DMF en todas las muestras es constante e igual a un 20%. Las absorbancias se miden a 405 nm frente a blancos preparados de manera análoga, pero sin catión.

Se representan las absorbancias frente a las relaciones ligando/catión, obtenidas en cada una de las muestras. En la tabla 46 aparecen los datos obtenidos, y en la figura 44 la representación antes citada.

No aparece ninguna estequiometría definida, cosa que no debe sorprendernos, ya que al determinar la cantidad óptima de reactivo se comprobó, que se necesitaba un gran

TABLA 46

Razón Molar Zn(II)-BPHT. pH 6

BPHT / Zn	ABSORBANCIA 405 nm
0,13	0,015
0,33	0,052
0,46	0,073
0,65	0,104
0,98	0,150
1,11	0,166
1,31	0,194
1,63	0,224
1,96	0,256
2,29	0,274
2,62	0,282
2,95	0,310
3,27	0,327
5,23	0,377
7,85	0,444
10,46	0,421
15,69	0,451
20,92	0,464
26,15	0,465

exceso del mismo para formar totalmente el complejo. Por lo tanto para determinar la estequiometría habrá que recurrir a métodos adecuados para complejos débiles o medianamente fuertes.

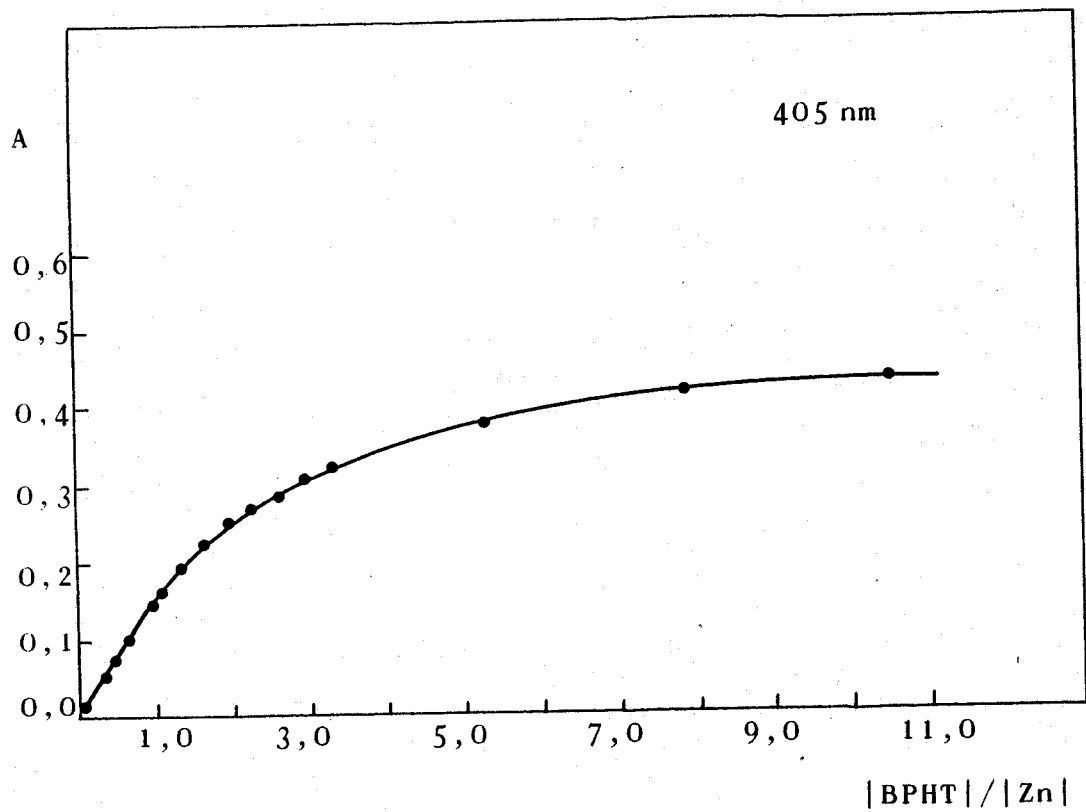
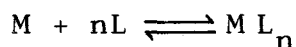


Figura 44.- Razón Molar Zn(II)-BPHT. pH 6.

Método de las Rectas de Asmus(114).-

Considerando la absorbancia de cada muestra como una función del volumen de disolución de ligando añadido, para una cantidad fija de catión, es posible deducir la estequiometría del complejo estudiado.

Sea el equilibrio



Tenemos dos disoluciones de los compuestos M y L de concentraciones C_M y C_L , respectivamente. En una serie de matraces aforados de volumen total V_T se añade el mismo volumen V_0 de disolución de M y volúmenes crecientes de la disolución de L. El volumen final es el de aforo de los matraces utilizados. Se mide la absorbancia del complejo formado a la longitud de onda característica del mismo. En todos los casos se cumple que:

$$|M|_T = C_M V_0 / V_T \quad (1)$$

$$|L|_T = C_L V / V_T \quad (2)$$

En el equilibrio se cumple que:

$$|M| = |M|_T - |ML_n| \quad (3)$$

$$|L| = |L|_T - n |ML_n| = |L|_T - n (|M|_T - |M|) \quad (4)$$

Teniendo en cuenta que

$$|ML_n| = A / \epsilon \quad (5)$$

siendo ϵ el coeficiente de absortividad molar del complejo

ML_n , a la longitud de onda característica. Sustituyendo (3) y (5) en la expresión de la constante de formación

$$\beta_n = \frac{A/\epsilon}{(|M|_T - A/\epsilon) |L|^n}$$

despejando A

$$A = \frac{|M|_T \epsilon |L|^n}{1/\beta_n + |L|^n}$$

y sustituyendo $|L|$ por su valor, expresado en (4)

$$A = \frac{\epsilon |M|_T (|L|_T - n(|M|_T - |M|))^n}{1/\beta_n + (|L|_T - n(|M|_T - |M|))^n}$$

Si $|M| \cong |M|_T$

$$A = \frac{|M|_T \epsilon |L|_T^n}{1/\beta_n + |L|_T^n}$$

esto ocurre cuando $|ML_n| = |M|_T$. Sustituyendo $|M|_T$ y $|L|_T$ por sus valores obtenidos en (1) y (2)

$$A = \frac{C_M V_o \epsilon / V_T}{1 + V_T^n / \beta_n C_L^n V^n}$$

Podemos simplificar esta expresión haciendo

$$K = C_M V_o \epsilon / V_T$$

$$B = \beta_n C_L^n / V_T^n$$

por tanto

$$A = \frac{K}{1 + 1/BV^n}$$

y reordenando

$$1/V^n = \frac{KB}{A} - B$$

Si representamos los valores de $1/V^n$ frente a $1/A$ se obtendrá una recta cuando la n elegida coincida con el coeficiente estequiométrico del complejo.

A los datos del método de la razón molar se les aplicó el método de las rectas de Asmus. En la tabla 47 se reflejan los resultados obtenidos y en la figura 45 aparece la representación antes citada.

TABLA 47

Método de las Rectas de Asmus Zn(II)-BPHT. pH 6

A	1/A	V	1/V	1/V ²	1/V ^{1/2}
0,015	66,66	0,2	5,00	25,00	2,23
0,052	19,23	0,5	2,00	4,00	1,41
0,073	13,70	0,7	1,43	2,04	1,20
0,104	9,61	1,0	1,00	1,00	1,00
0,150	6,66	1,5	0,66	0,44	0,81
0,166	6,02	1,7	0,59	0,35	0,77
0,194	5,15	2,0	0,50	0,25	0,71
0,224	4,46	2,5	0,40	0,16	0,63
0,256	3,91	3,0	0,33	0,11	0,58
0,274	3,65	3,5	0,28	0,08	0,53

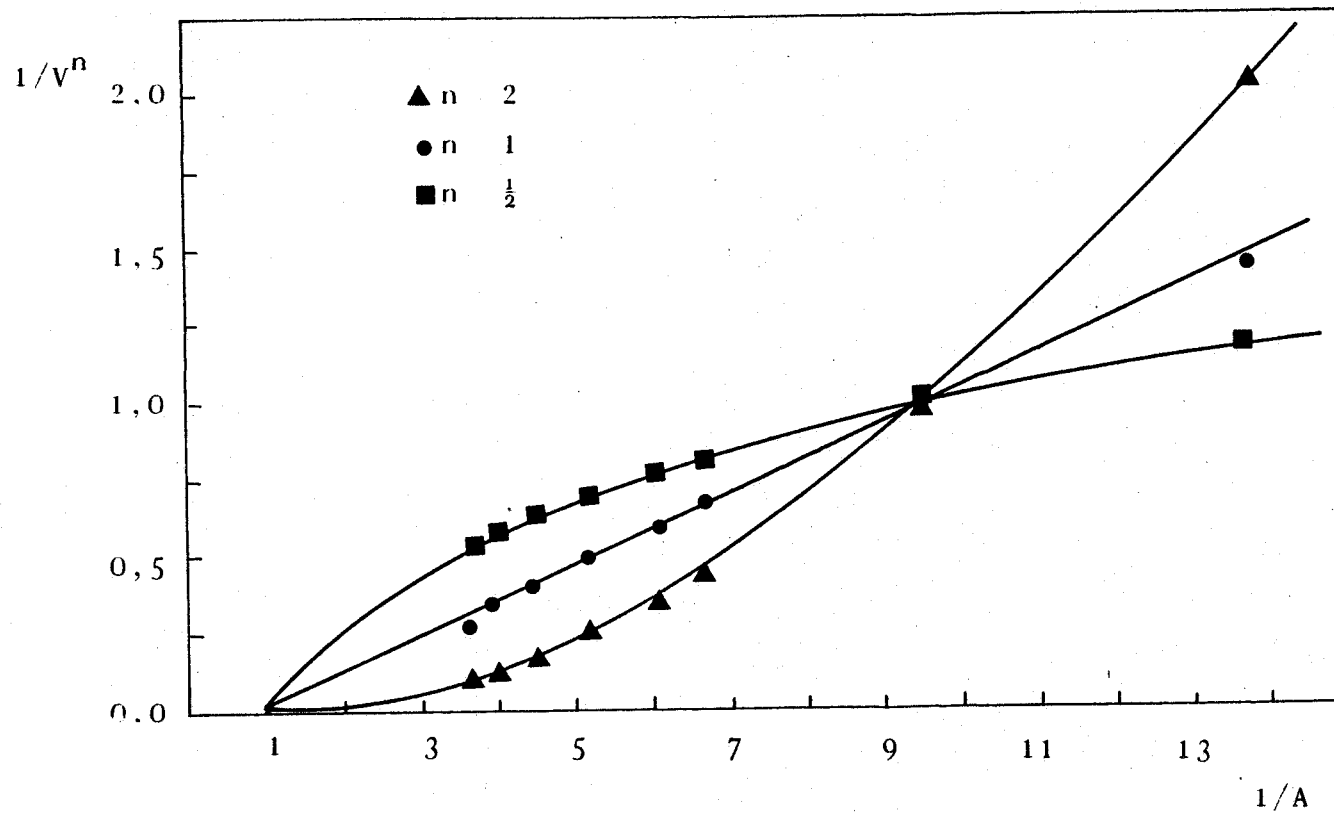
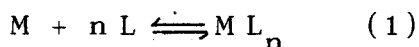


Figura 45.- Método de las Rectas de Asmus. Zn(II)-BPHT. pH 6.

Al aplicar el método se ha comprobado que la estequiometría es 1 : 1.

Método de Holme-Langmyhr modificado(115).-

Considerando el equilibrio de formación



cuya constante vale

$$\beta_n = \frac{|ML_n|}{|M| |L|^n}$$

$$\begin{aligned} C_M &= |M| + |ML_n| & |M| &= C_M - |ML_n| \\ C_L &= |L| + n |ML_n| & |L| &= C_L - n |ML_n| \end{aligned}$$

$$|ML_n| = \frac{A}{\epsilon \cdot l} \quad (2)$$

Cuando hay un exceso de ligando $|ML_n| = C_M$ y $A = A_0$ (valor máximo de absorbancia), y por tanto

$$C_M = \frac{A_0}{\epsilon \cdot l} \quad (3)$$

De las expresiones (2) y (3) puede deducirse

$$|ML_n|_i = C_M A_i/A_0$$

$$|M| = C_M - C_M A/A_0$$

$$|L| = C_L - n C_M A/A_0$$

y sustituyendo en la expresión de la constante de formación

$$\beta_n = \frac{C_M A/A_o}{(C_M - C_M A/A_o) (C_L^{-n} C_M A/A_o)^n} = \frac{C_M A/A_o}{C_M (1-A/A_o) |L|^n}$$

reordenando esta expresión

$$\frac{\beta_n C_M (1-A/A_o)}{C_M A/A_o} = \beta_n (1-A/A_o) \cdot \frac{A_o}{A} = 1 / |L|^n$$

$$1/|L|^n = (A_o/A - 1) \beta_n = (x - 1) \beta_n$$

siendo $x = A_o/A$.

Tomando logaritmos y reordenando

$$n \log (1/L) = \log (x - 1) + \log \beta_n$$

$$\log (1/L) = 1/n \log (x - 1) + 1/n \log \beta_n$$

se llega a esa expresión que es la ecuación de una recta, en la que $\log (1/L)$ es la ordenada, $\log (x - 1)$ la abcisa, $1/n$ la pendiente y $1/n \log \beta_n$ es la ordenada en el origen.

Mediante este método se obtiene la estequiometría y la constante de formación del complejo.

En la tabla 48 aparecen los valores de $\log (1/L)$ y de $\log (x - 1)$ aplicados al complejo Zn(II)-BPHT a pH 6. En la figura se representan los valores. Se obtiene una recta cuya ordenada en el origen vale 4,121, la pendiente 0,858 y el coeficiente de correlación 0,9995. La relación estequiométrica es el inverso de la pendiente y vale 1,16, con lo

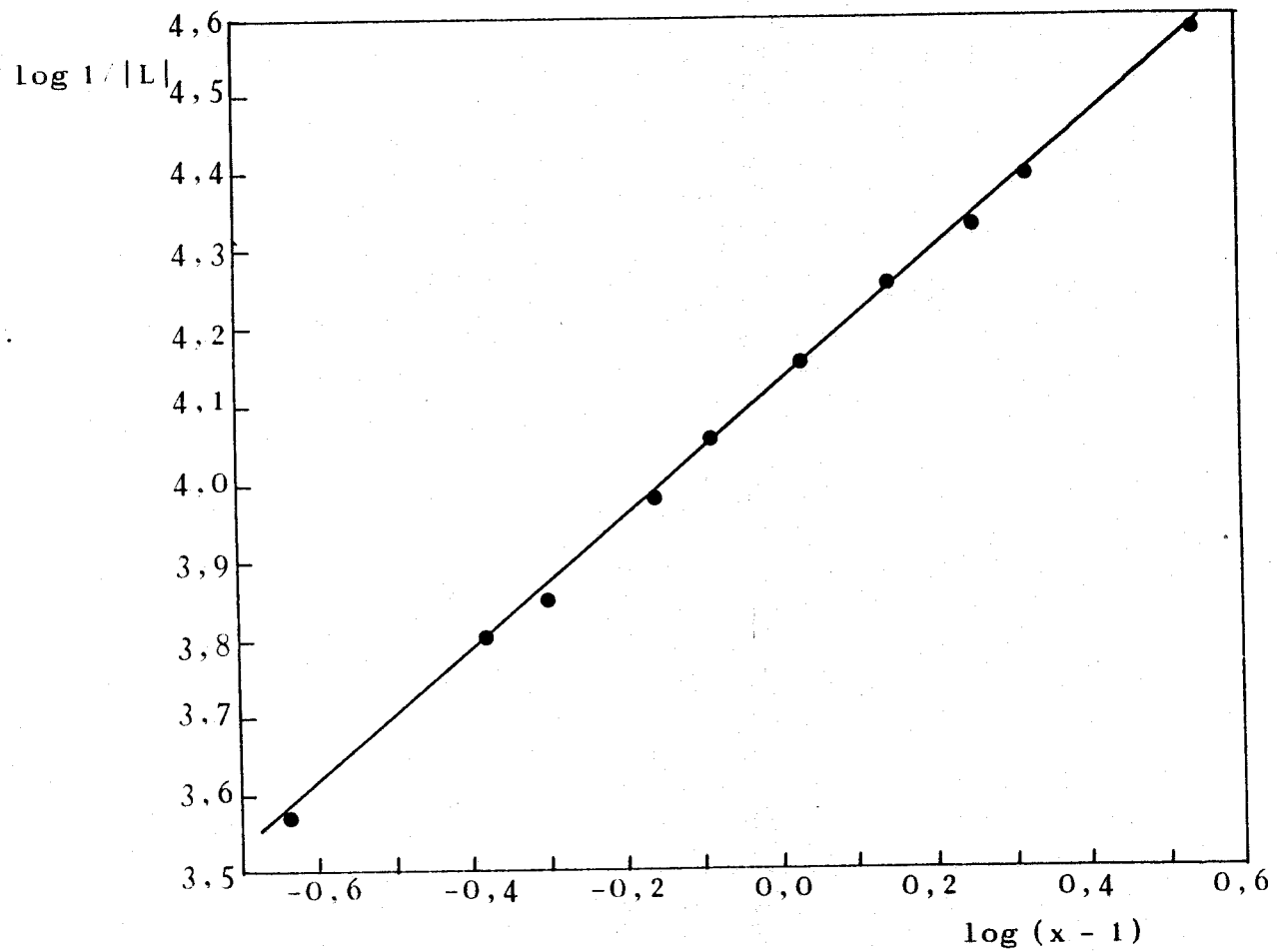


Figura 46.- Método de Holme-Langmhyr modificado Zn(II)-BPHT. pH 6

TABLA 48

Método de Holme-Langmyhr modificado Zn(II)-BPHT. pH 6

$\log (x - 1)$	$\log 1/ L $
0,539	4,58
0,321	4,39
0,254	4,33
0,143	4,26
0,029	4,15
-0,091	4,06
-0,159	3,98
-0,304	3,85
-0,376	3,80
-0,638	3,57

que se confirma que la estequiometría es 1:1. El pK_f es igual a la ordenada en el origen y vale 4,12, con lo que la constante de formación vale 13.200.

II-10.2.- Determinación de la estequiometría del complejo Zn(II)-BPHT a pH 12.-

Método de la Razón Molar (111) .-

Siguiendo una técnica similar a la del apartado II-10.1 (Razón Molar) y midiendo las absorbancias a 470 nm se obtienen los datos que aparecen en la tabla 49. En la figura 47 aparece la representación de las absorbancias frente a la relación $|BPHT|/|Zn|$. El punto de corte de las dos rec

tas definidas por los puntos experimentales nos da la estequiometría del quelato, 1:1.

TABLA 49

Razón Molar Zn(II)-BPHT. pH 12

BPHT / Zn	ABSORBANCIA 470 nm
0,13	0,075
0,33	0,202
0,46	0,288
0,65	0,415
0,98	0,629
1,11	0,684
1,31	0,708
1,63	0,715
1,96	0,715
2,29	0,714

Método de la Variaciones Continuas(112).-

Se prepara una serie de muestras según la siguiente técnica:

En matraces de 25 ml se añaden cantidades variables de disoluciones equimoleculares, de catión y de ligando, de tal manera que la suma de las concentraciones de catión y ligando sea constante en todas las muestras; se añade el agente regulador de pH, que en este caso son 3 ml de NaOH 0,1 M

y agua destilada hasta el enrase.

Se miden las absorbancias frente a blancos preparados de manera análoga, pero sin catión, a 470 nm. Las absorbancias se representan frente a las relaciones $|M|/|M|+|L|$ obteniéndose una curva con un máximo, que coincide con la relación estequiométrica.

En la tabla 50 y en la figura 48 aparecen los resultados obtenidos. Puede apreciarse que el máximo aparece para la relación $|Zn|/|Zn|+|BPHT|$ igual a 0,5, con lo que se confirma que la estequiometría del complejo es 1:1.

TABLA 50

Variaciones Continuas Zn(II)-BPHT. pH 12

$ Zn / Zn + BPHT $	ABSORBANCIA 470 nm
0,10	0,102
0,20	0,284
0,30	0,438
0,40	0,584
0,50	0,660
0,60	0,514
0,70	0,385
0,80	0,253
0,90	0,125
0,95	0,056

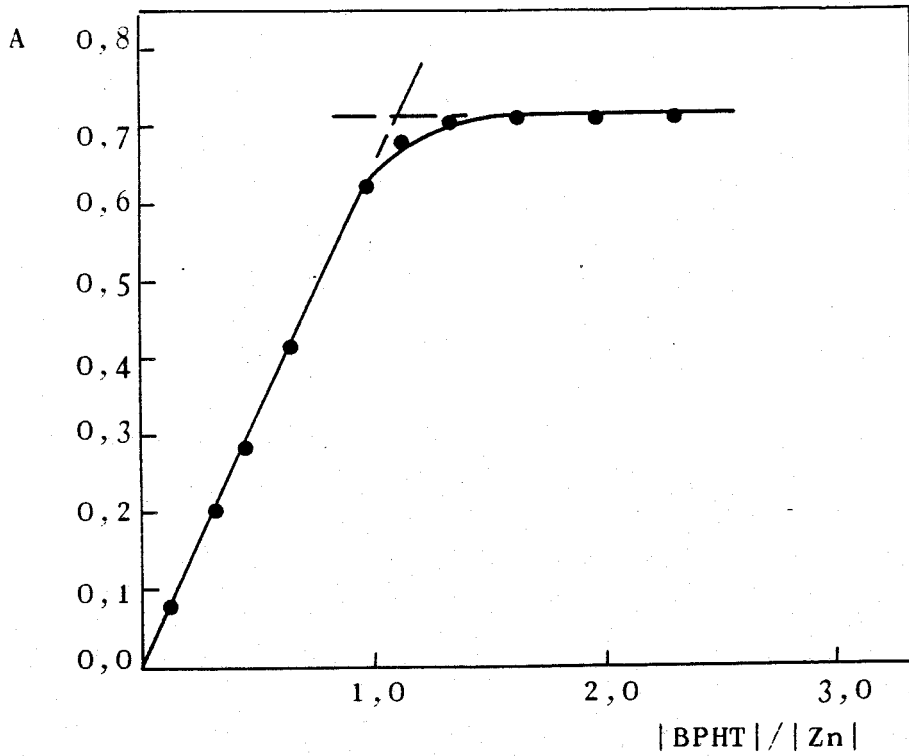


Figura 47.- Razón Molar Zn(II)-BPHT. pH 12

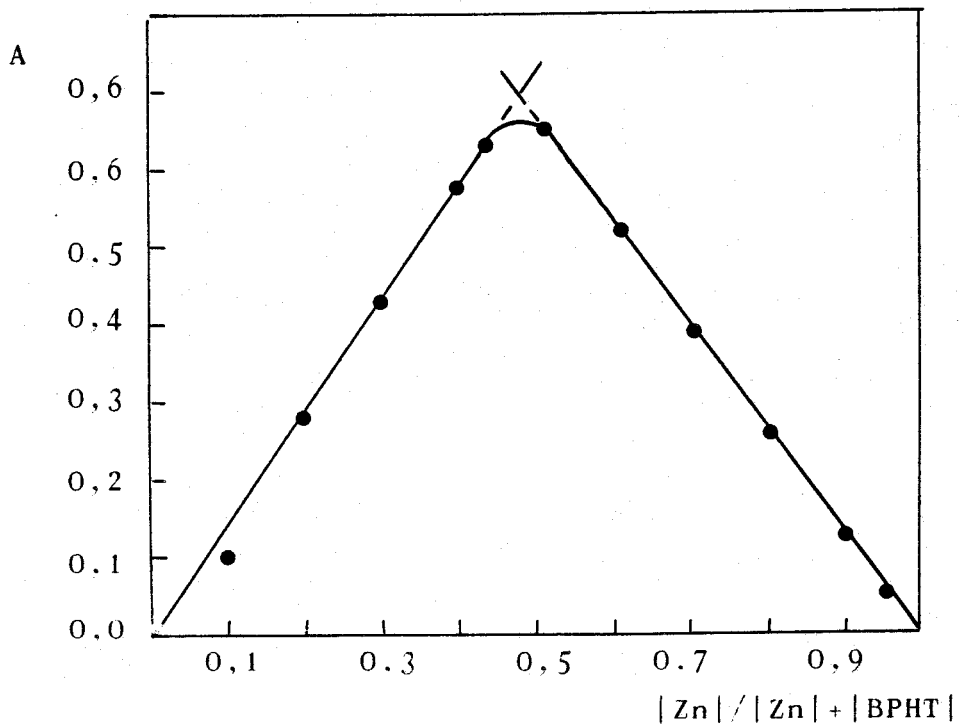


Figura 48.- Variaciones continuas Zn(II)-BPHT. pH 12

II-11.- Discusión de los resultados.-

En la tabla 51 se comparan los resultados obtenidos en la determinación de cinc con BPHT y las determinaciones fotométricas de este catión con otros reactivos frecuentemente utilizados.

Si exceptuamos la reacción con la oxina, la absorptividad obtenida con la BPHT es inferior en todos los casos. Si comparamos las longitudes de onda de máxima absorción, el resultado es el mismo, ya que para la oxina $\lambda_{\max} = 378$ nm, y para la BPHT $\lambda_{\max} = 405$ (pH 6), 470 (pH 12), y el resto de los reactivos dan una λ_{\max} superior. Podemos afirmar, por tanto, que la BPHT es un reactivo de cinc menos sensible que la mayoría de los reactivos comparados.

Con BPHT la determinación se realiza en medio homogéneo, mientras que con los otros reactivos comparados, excepción hecha del Zincon y el PADA, hay que hacer extracción, lo cual supone una gran simplificación en el procedimiento.

Utilizando la BPHT a pH 12 se alcanza la mayor sensibilidad, pero indudablemente este pH tan elevado haría que las interferencias del método fueran muy numerosas. Haciendo las medidas a pH 6 la acidez del medio es mayor que en los métodos propuestos con Bi-B-naftiltiocarbazona, PAN y Zincon,

pero no es una diferencia de pH muy acusada, y la absortividad molar es mucho menor.

En la tabla 52 se compara la BPHT con la biacetilmono(2-piridilhidrazona) y con la biacetil-bis-(4-fenil-3-tiosemicarbazona), que son dos reactivos de estructura afín con la BPHT. En ambos casos la absortividad molar es mayor que la obtenida con la BPHT; las determinaciones se hacen en medio homogéneo en todos los casos.

De todo lo anteriormente citado, puede verse que la BPHT no aporta una mejora apreciable sobre los reactivos con los que se le compara, debido a ello no se profundiza en su estudio como reactivo espectrofotométrico de cinc, aunque tiene un indudable interés el hecho de que haya pocas piridilhidrazonas y tiosemicarbazonas, derivadas del diacetilo, que den reacción con $Zn(II)$.

TABLA 51

Estudio comparativo de reactivos espectrofotométricos de cinc con la BPHT

Reactivo	M : L	Solvente	λ_{\max} (nm)	ϵ ($1.\text{mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	Ref.
Bi-B-naftiltiocarbazona	1 : 2	CHCl_3 8,3-10,5	650	4.10^4	119
Ditizona	1 : 2	CCl_4 4-11	538	$9,3.10^4$	182,183,184
Oxina	1 : 2	CHCl_3	378	$4,45.10^3$	120
PAN	1 : 1	a. isoamí lico.3,5-5	555	$2,7.10^4$	121
Zincon	1 : 1	H_2O 8,5-9,5	625	$2,0.10^4$	185,186
PADA	1 : 1	H_2O 6-6,5	538	$3,4.10^4$	122
BPHT	1 : 1	H_2O (20% DMF)			
		6	405	$6,4.10^3$	
		12	470	$1.17.10^4$	

TABLA 52

Estudio comparativo con bases de Schiff afines a la BPHT que reaccionan con cinc

Reactivo	M : L	Solvente	λ_{max} (nm)	ϵ ($1.\text{mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	Ref.
Biacetil mono- (2-piridilhidrazona)	1 : 2	H ₂ O(20%et.) 10	440	$5,2.10^4$	90
Biacetil bis (4-fenil- -3-tiosemicarbazona)	1 : 1	H ₂ O(60%DMF) 5,5-9,9	440	$2,15.10^4$	49
BPHT	1 : 1	H ₂ O(20%DMF) 6 12	405 470	$6,4.10^3$ $1,17.10^4$	

et...- etanol

C A P I T U L O III

ESTUDIO DE LA REACCION DE COMPLEJACION

ENTRE EL Cd(II) Y LA BPHT

Cuando se mezclan disoluciones diluidas de Cd(II) con disoluciones de BPHT se origina, en medio alcalino, un quelato de color amarillo.

III-1.- Espectros de absorción UV-visible del complejo.-

Los espectros se han realizado según la técnica descrita en el apartado I-7. Ya que el color sólo se genera, apreciablemente, en medio alcalino, en la figura 49 aparece el espectro realizado en medio alcalino (tampón $\text{NH}_3\text{-ClNH}_4$). El espectro presenta un máximo a 392 nm.

III-2.- Estabilidad a lo largo del tiempo.-

Para determinar este parámetro se prepara una mues

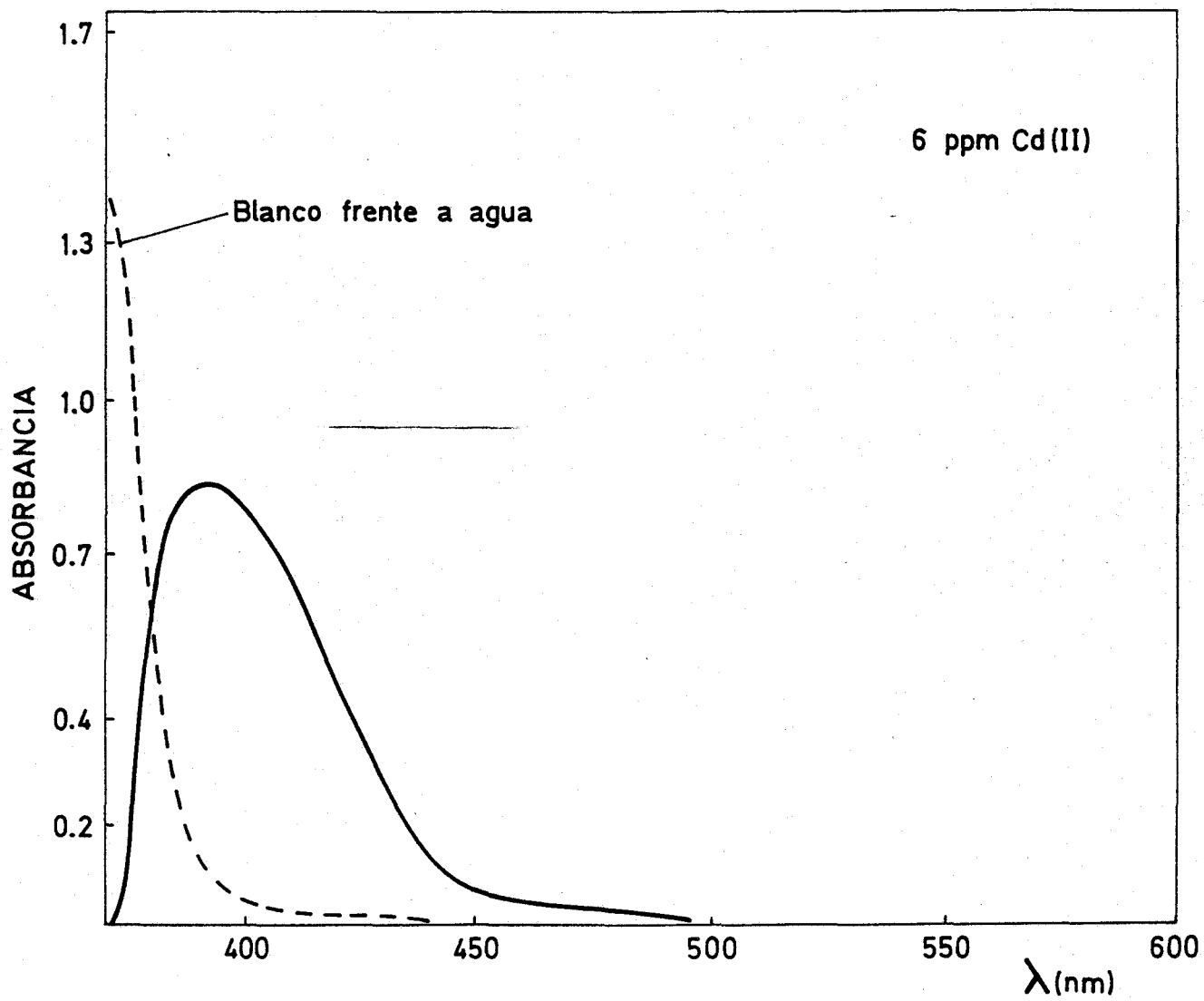


Figura 49.- Espectro Cd(II)-BPHT a pH 9.5.

tra según la técnica siguiente:

En un matraz de 25 ml se pone 1 ml de disolución de 100 ppm de Cd(II), 2 ml de disolución de BPHT al 0,2% (p/v) en DMF, 3 ml de DMF, 3 ml de tampón $\text{BO}_2\text{H-NaOH}$ de pH 9,8 y agua destilada hasta el enrase.

Se mide la absorbancia a 392 nm frente a un blanco preparado de manera análoga, pero sin catión, y a intervalos de tiempo adecuados. Después de 20 minutos la absorbancia alcanza su valor máximo y permanece estable, al menos, hasta las dos horas.

III-3.- Influencia del pH.-

Para estudiar la influencia de esta variable se prepara una serie de muestras según una técnica similar a la del apartado III-2, pero en lugar de tampón se añade ClH ó NaOH, para ir ajustando el pH de las muestras. Se miden las absorbancias a 392 nm, frente a blancos preparados de manera análoga, pero sin catión.

Los resultados obtenidos aparecen en la tabla 53 representándose en la figura 50 las absorbancias frente al pH.

En la figura puede apreciarse que hay un máximo de absorbancia a un valor de pH aproximado de 10. No es una

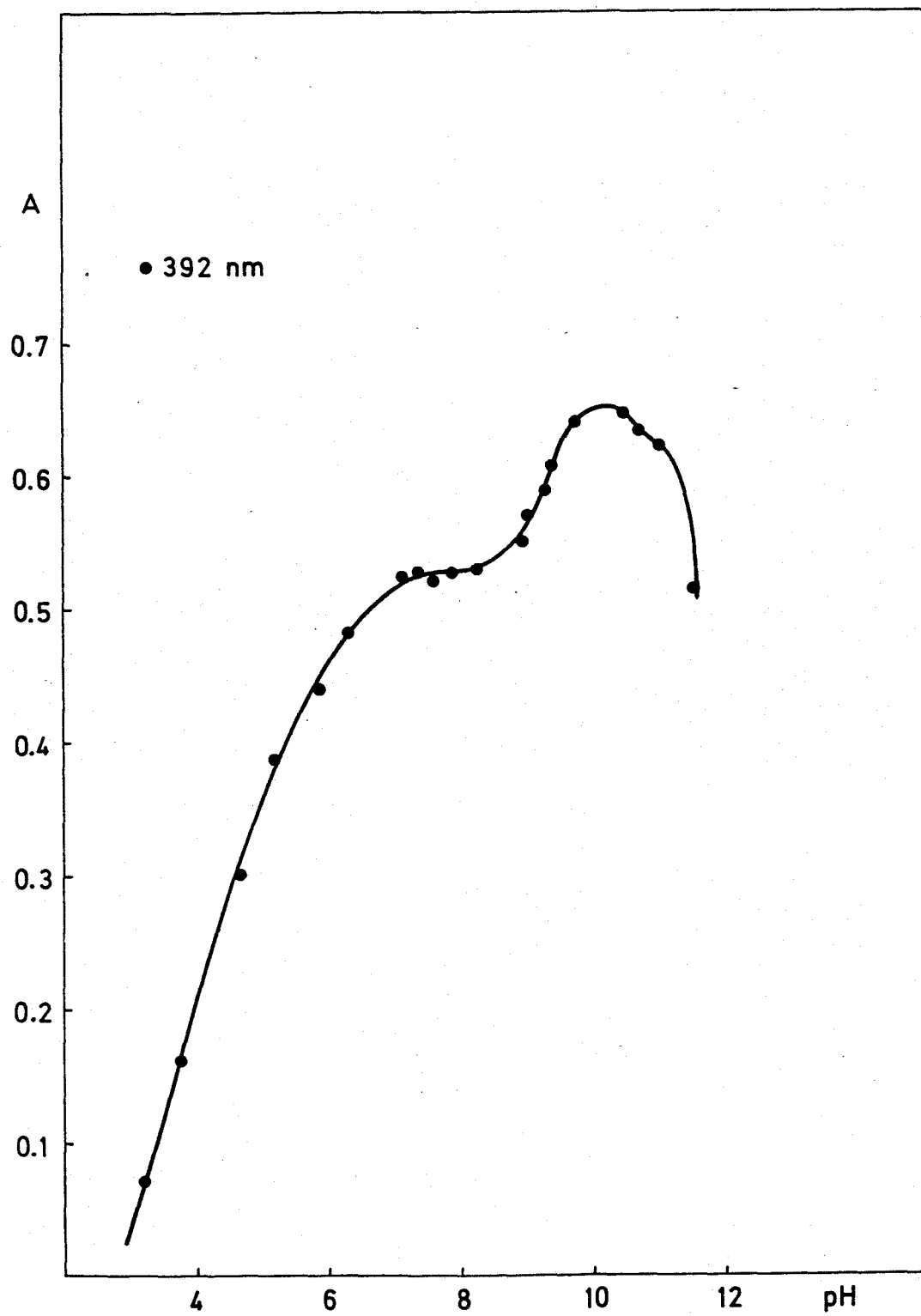


Figura 50.- Curva absorbancia-pH Cd(II)-BPHT

TABLA 53

Curva Absorbancia-pH Cd(II)-BPHT

pH	ABSORBANCIA 392 nm
3,2	0,071
3,7	0,150
4,6	0,301
5,2	0,386
5,8	0,441
6,3	0,483
7,1	0,522
7,4	0,527
7,6	0,522
7,9	0,527
8,2	0,531
8,9	0,551
9,0	0,570
9,3	0,590
9,4	0,608
10,5	0,648
10,7	0,635
11,0	0,621
11,5	0,515

zona plana, más o menos amplia, ya que la absorbancia comienza a disminuir a partir de pH 10,5; esto puede deberse a que a valores de pH muy alcalinos y a esa longitud de onda absorba mucho el reactivo presente en el blanco. Como a pH 10 se obtiene la máxima absorbancia, el estudio que sigue, para

determinar las condiciones óptimas, se realiza a este pH.

III-4.- Determinación de la cantidad óptima de reactivo.-

Se prepara una serie de muestras en las que haya una concentración de 3 ppm de Cd(II), y que vayan teniendo cantidades superiores de reactivo; se añaden 3 ml de tampón $\text{BO}_2\text{H-NaOH}$ de pH 9,8 a cada muestra de 25 ml. El porcentaje de DMF en todas las muestras es del 20%. Se miden las absor**ba**ncias a 392 nm, frente a blancos preparados de manera análoga, pero sin catión.

Los resultados obtenidos aparecen en la tabla 54 .

TABLA 54

Cantidad Optima de Reactivo Cd(II)-BPHT

ml disolución BPHT 0,2% (p/v)	ABSORBANCIA 392 nm
0,25	0,410
0,50	0,609
1,00	0,643
2,00	0,642
3,00	0,629

Se consigue la máxima absorbancia cuando se añade 1 ml de disolución de reactivo; en estas condiciones la relación reactivo/catión vale 12,0. Este dato puede indicarnos

que el quelato no es muy fuerte, ya que se necesita bastante exceso de reactivo para que se forme totalmente. Para los posteriores estudios se utilizarán 2 ml de disolución de reactivo al 0,2% (p/v), por cada muestra de 25 ml, ya que así se asegura un gran exceso de reactivo.

III-5.- Influencia del tipo y de la cantidad de tampón.-

Se prepara una serie de muestras según la técnica siguiente:

En matraces de 25 ml, que tengan 3 ppm de Cd(II), se añaden 2 ml de disolución de BPHT al 0,2% (p/v) en DMF, 3 ml de DMF, cantidades variables de tampón de pH 9,8 y agua destilada hasta el enrase. Se miden las absorbancias a 392 nm, frente a blancos preparados de manera análoga, pero sin catión.

Los tampones ensayados han sido $\text{BO}_2\text{H-NaOH}$ y $\text{NH}_3/\text{ClNH}_4$. Los resultados obtenidos aparecen en la tabla 55.

TABLA 55

Influencia del tipo y cantidad de tampón sobre Cd(II)-BPHT

ml tampón $\text{BO}_2\text{H-NaOH}$	ABSORBANCIA 392 nm
1	0,627
2	0,633
3	0,639
4	0,647
5	0,644

ml tampón $\text{NH}_3\text{-ClNH}_4$	ABSORBANCIA 392 nm
1	0,656
2	0,657
3	0,654
4	0,655
5	0,662

Se comprueba que la cantidad de tampón no influye apreciablemente, en ninguno de los casos. Se alcanza mayor absorbancia cuando se utiliza el tampón $\text{NH}_3\text{-ClNH}_4$, y por ello será el utilizado para los posteriores ensayos.

III-6.- Influencia de la fuerza iónica.-

Para estudiar esta variable se prepara una serie de muestras según la técnica siguiente:

En matraces de 25 ml con 3 ppm de Cd(II) se ponen 2 ml de disolución de BPHT al 0,2%(p/v) en DMF, 3 ml de DMF, 4 ml de tampón $\text{NH}_3\text{-ClNH}_4$, cantidades variables de disolución de KCl 1 M y agua destilada hasta el enrase.

Se miden las absorbancias a 392 nm frente a blancos preparados de manera análoga, pero sin catión.

En la tabla 56 se expresan los resultados obtenidos. Se comprueba que la concentración salina en el medio no influye apreciablemente en la absorbancia.

TABLA 56

Influencia de la fuerza iónica. Cd(II)-BPHT

ml KCl 1 M	ABSORBANCIA 392 nm
-	0,638
1	0,639
3	0,645
5	0,645

III-7.- Influencia del orden de adición.-

Se prepara una serie de muestras que tengan 3 ppm de Cd(II), 2 ml de disolución de BPHT al 0,2% (p/v) en DMF, 3 ml de DMF, 4 ml de tampón $\text{NH}_3\text{-ClNH}_4$ y agua destilada hasta el enrase. Se ensayan todos los órdenes de adición y se miden las absorbancias a 392 nm frente a un blanco preparado de manera análoga, pero sin catión. En la tabla 57 aparecen los resultados obtenidos.

TABLA 57

Influencia del orden de adición Cd(II)-BPHT

Orden de adición	ABSORBANCIA 392 nm
catión+(reactivo+DMF)+tampón	0,624
catión+tampón+(reactivo+DMF)	0,626
(reactivo+DMF)+catión+tampón	0,635
(reactivo+DMF)+tampón+catión	0,628
tampón+catión+(reactivo+DMF)	0,612
tampón+(reactivo+DMF)+catión	0,628

Como el orden de adición no influye apreciablemente, se elige el orden más normal, catión+(reactivo+DMF)+tampón.

Vistas las variables que pueden influir en la reacción de complejación entre el Cd(II) y la BPHT, se propone el siguiente procedimiento:

En matraces de 25 ml se pone una determinada cantidad de disolución diluida de Cd(II), 2 ml de disolución de BPHT al 0,2% (p/v) en DMF, 3 ml de DMF, 4 ml de tampón de pH 9,8 $\text{NH}_3\text{-ClNH}_4$ y agua destilada hasta el enrase. Se miden las absorbancias a 392 nm frente a blancos preparados de manera análoga, pero sin catión.

III-9.- Influencia de la concentración de Cd(II). Cálculo de la absorptividad molar.-

Según la técnica propuesta se prepara una serie de muestras, en las que la concentración de Cd(II) varía desde 0,4 a 5,6 ppm.

Los resultados obtenidos aparecen en la tabla 58 representándose en la figura 51 las absorbancias frente a la concentración de Cd(II).

Puede apreciarse que la ley de Beer se cumple en intervalo de concentraciones de Cd(II), que se ha ensayado.

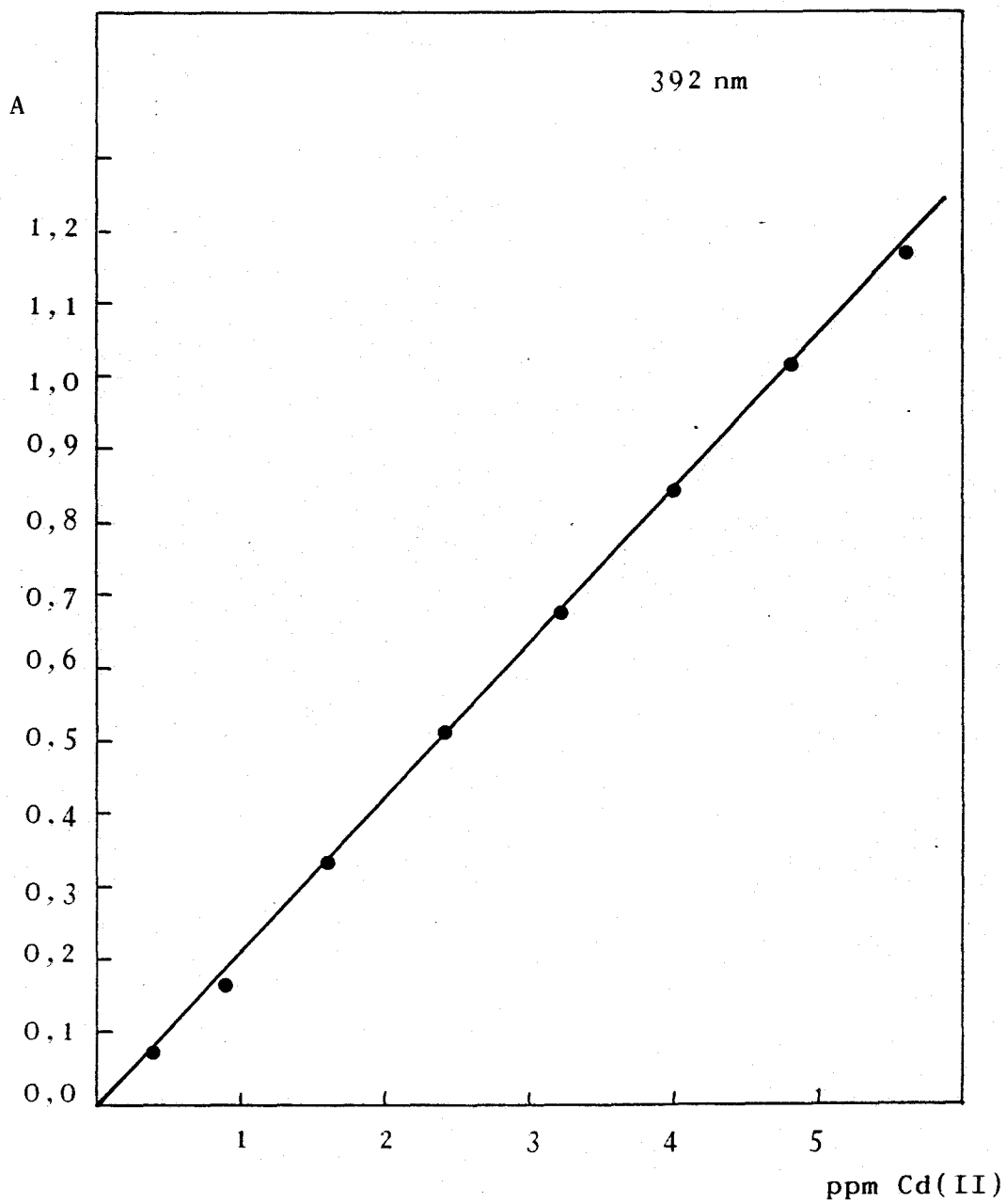


Figura 51.- Ley de Beer Cd(II)-BPHT

TABLA 58

Ley de Beer Cd(II)-BPHT

ppm Cd(II)	ABSORBANCIA 392 nm
0,4	0,074
0,8	0,161
1,6	0,331
2,4	0,511
3,2	0,680
4,0	0,849
4,8	1,022
5,6	1,166

La recta obtenida tiene una pendiente igual a 0,212 la ordenada en el origen vale -0,005 y el coeficiente de correlación 0,9997. Haciendo el cambio de unidades adecuado se obtiene el valor de la absorptividad molar, $23.800 \text{ l. mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

III-10.- Determinación de zona de mínimo error fotométrico.-

La zona de mínimo error se determina mediante el gráfico de Ringbom, en el que se representan el tanto por ciento de transmitancia frente a la concentración de catión expresada como el logaritmo de las partes por millón. En la tabla 59 se muestran los resultados, obtenidos a partir de los valores de absorbancia y concentración de la ley de Beer.

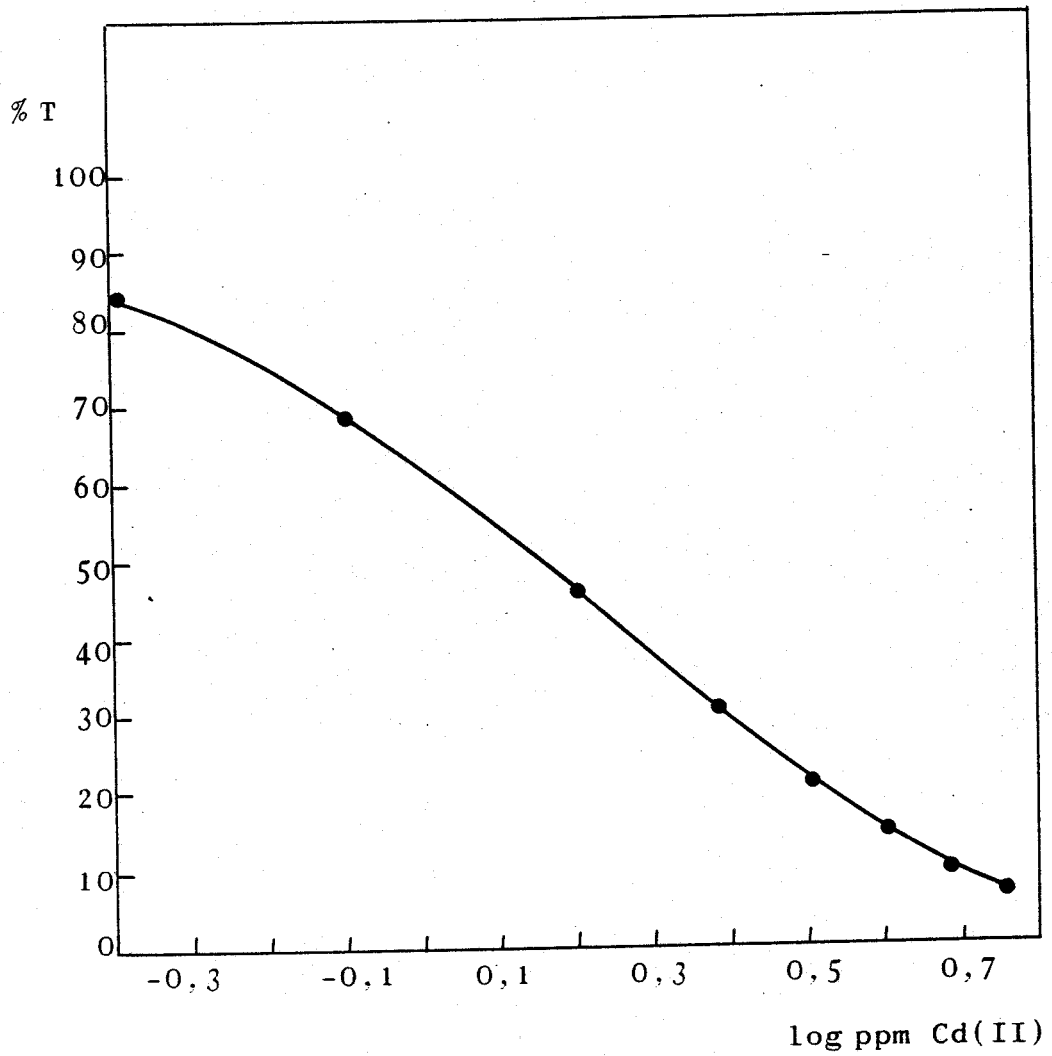


Figura 52.- Gráfico de Ringbom Cd(II)-BPHT

TABLA 59

Gráfico de Ringbom Cd(II)-BPHT

log ppm Cd(II)	% T
-0,398	84,1
-0,097	68,8
0,204	46,7
0,380	30,8
0,505	20,9
0,602	14,2
0,681	9,5
0,748	6,8

En la figura 52 se muestra la representación gráfica, y en ella se aprecia que la zona de mínimo error está comprendida entre 1,4 y 2,8 ppm de Cd(II).

III-11.- Determinación de la estequiometría del complejo Cd(II)-BPHT.-

Método de la Razón Molar(111).-

Se prepara una serie de muestras según la técnica siguiente:

En matraces de 25 ml, con una concentración de 3 ppm de Cd(II), se ponen cantidades variables de reactivo, 4 ml de tampón $\text{NH}_3\text{-ClNH}_4$ de pH 9,8 y agua destilada hasta el enrase. Todas las muestras tienen un 20% de DMF.

Se miden las absorbancias a 392 nm frente a blancos preparados de manera análoga, pero sin catión. En la tabla 60 se muestran los resultados obtenidos.

TABLA 60
Razón Molar Cd(II)-BPHT

BPHT / Cd	ABSORBANCIA 392 nm
0,15	0,026
0,30	0,070
0,45	0,107
0,60	0,144
0,75	0,179
1,05	0,252
1,35	0,286
1,65	0,307
1,95	0,319
2,25	0,334
2,55	0,345
3,00	0,361
3,45	0,379
3,75	0,386
4,50	0,410
5,99	0,609
11,99	0,643
23,98	0,642

En la figura 53 se representan las absorbancias frente a las relaciones ligando/catión. Como puede apreciarse

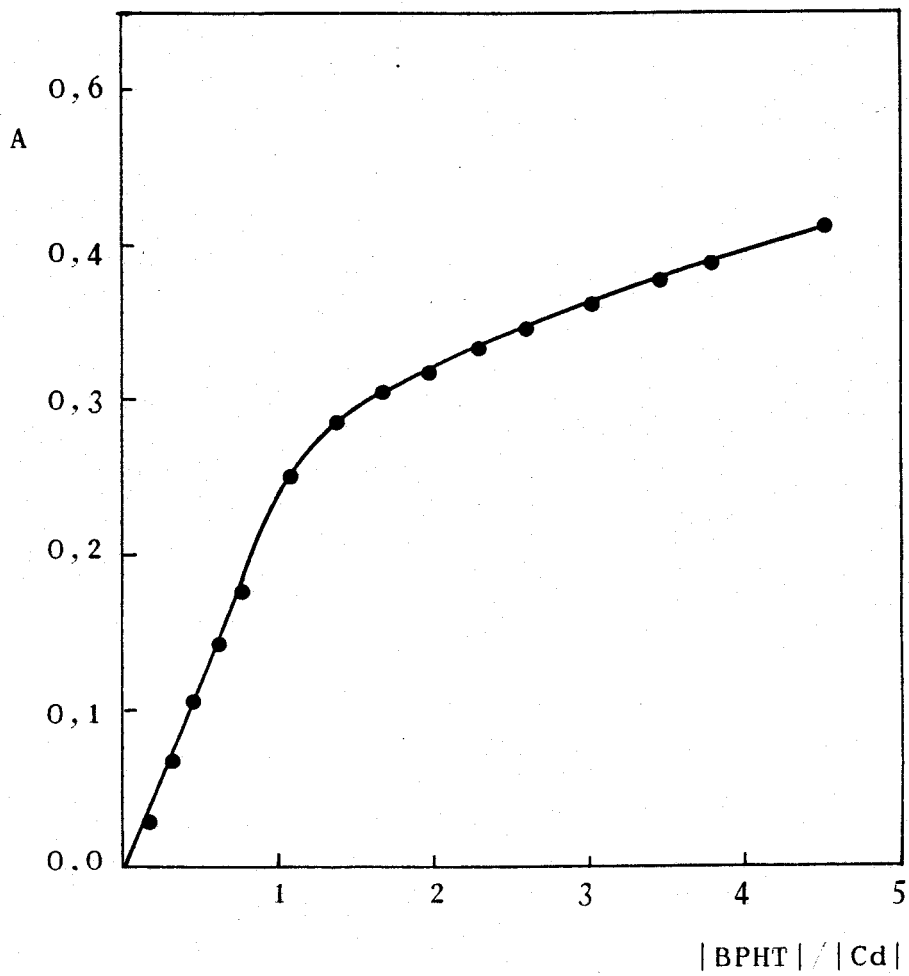


Figura 53.- Razón molar Cd-BPHT

se, es necesario una gran exceso de ligando para que el que lato se forme totalmente. Debido a ésto no aparece ninguna estequiometría definida, y hay que recurrir a métodos adecua dos para complejos débiles o medianamente fuertes.

Método de las Rectas de Asmus(114).-

Según la deducción que aparece en el apartado II-10 (Rectas de Asmus), se llega a la expresión

$$1/V^n = KB/A - B$$

que es la ecuación de una recta. Cuando n coincide con la relación estequiométrica y al representar $1/V^n$ frente a $1/A$ se obtiene una recta.

En la tabla 61 se reflejan los resultados obtenidos , y en la figura 54 la representación correspondiente.

TABLA 61

Rectas de Asmus Cd(II)-BPHT

A	1/A	V	1/V	1/V ²	1/V ^{1/2}
0,070	14,27	0,2	5,00	25,00	2,24
0,107	9,35	0,3	3,33	11,11	1,83
0,144	6,94	0,4	2,50	6,25	1,58
0,179	5,59	0,5	2,00	4,00	1,41
0,286	3,50	0,9	1,11	1,23	1,05
0,334	2,99	1,5	0,67	0,44	0,82
0,361	2,77	2,0	0,50	0,25	0,71
0,386	2,59	2,5	0,40	0,16	0,63

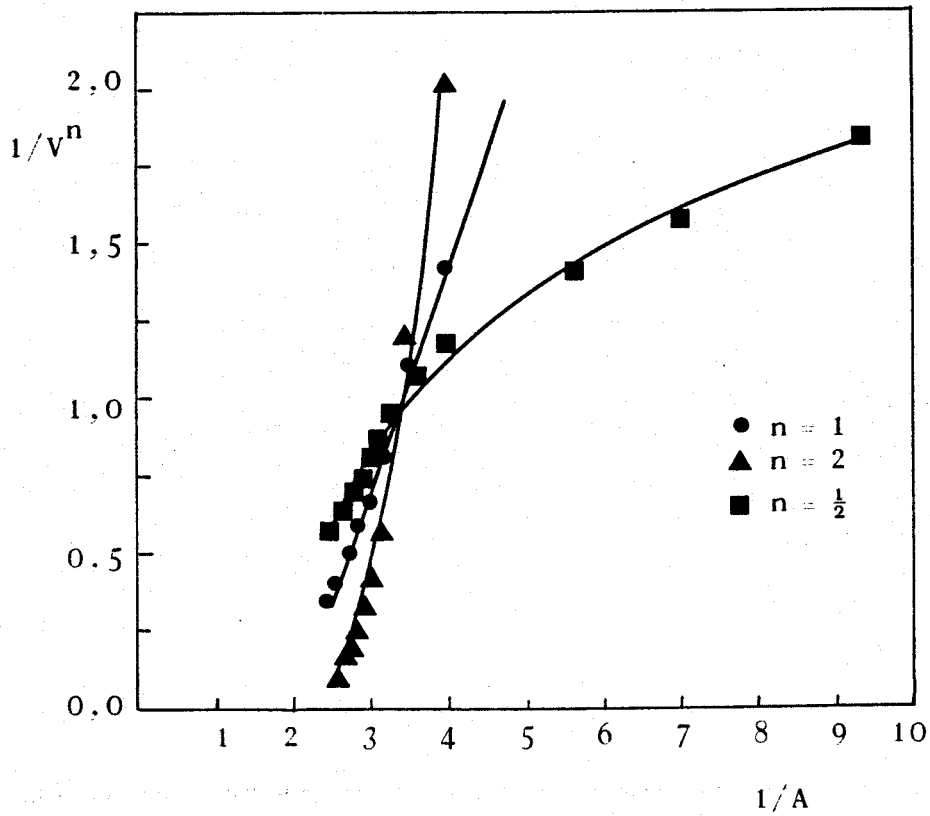


Figura 54.- Método de las Rectas de Asmus
Cd-BPHT

Puede apreciarse en la figura que para $n = 1$ se obtiene una recta de pendiente igual a 0,395, ordenada en el origen igual a -0,432 y coeficiente de correlación 0,991. Por lo tanto según este método la estequiometría es 1 : 1.

Método de Holme-Langmhyr modificado (115).-

De la manera expresada anteriormente en el apartado II-10 (Holme-Langmhyr modificado) se llega a la siguiente fórmula

$$\log (1/L) = 1/n \log (x - 1) + 1/n \log \beta_n$$

Representando $\log (1/L)$ frente a $\log (x - 1)$ se obtiene una recta cuya pendiente nos da la estequiometría. En la tabla 62 se exponen los datos obtenidos.

TABLA

Método de Holme-Langmhyr modificado Cd(II)-BPHT

$\log (x - 1)$	$\log 1/ L $
0,699	5,29
0,539	5,18
0,413	5,08
0,190	4,93
0,059	4,76

En la figura 55 aparece la representación gráfica.

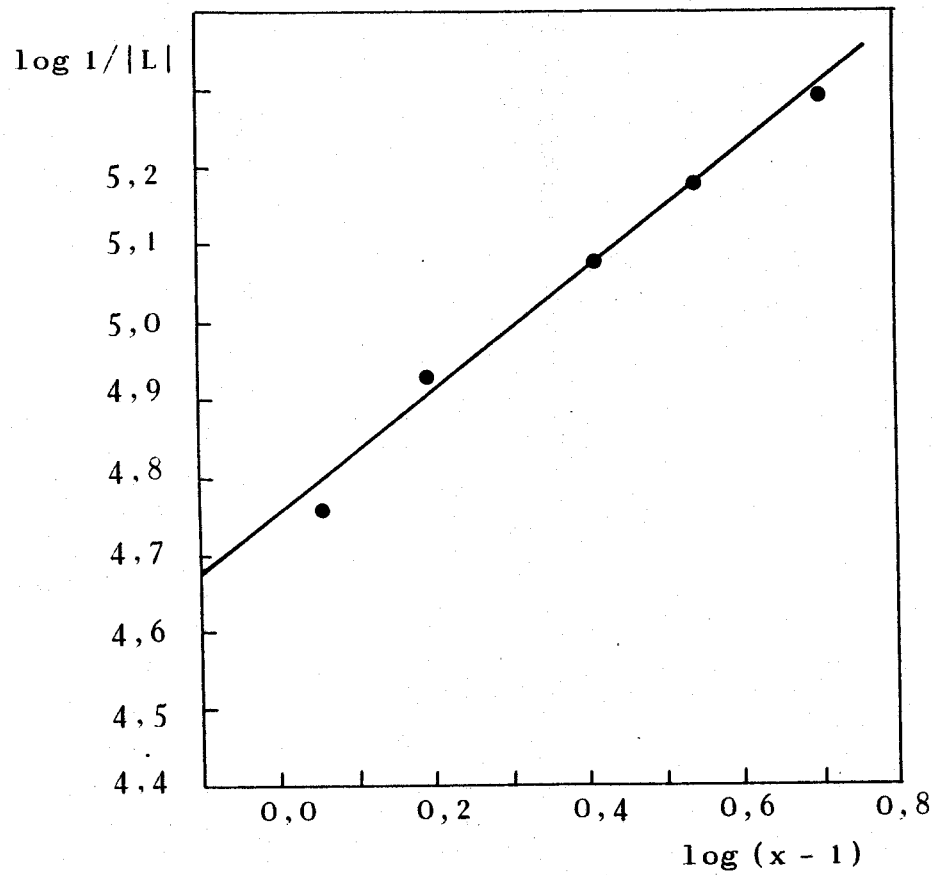


Figura 55.- Método de Holme-Langmhyr modificado
Cd(II)-BPHT

Se obtiene una recta a la que se le ha calculado la pendiente, ordenada en el origen y coeficiente de correlación por el método de los mínimos cuadrados. Los valores obtenidos son respectivamente 0,801, 4,743 y 0,9932. El coeficiente estequiométrico es igual al inverso de la pendiente, y vale 1,2, con lo que se confirma que la estequiometría es 1 : 1.

III-12.- Cálculo de la constante global de formación del complejo Cd(II)-BPHT.-

A partir del valor de la ordenada en el origen de la recta correspondiente al método Holme-Langmhyr modificado puede calcularse la constante global, aparente y condicional de formación del complejo Cd(II)-BPHT.

En este caso ordenada en el origen = $\log \beta_n$, e igual a 4,74; por tanto $\beta_n = 54.900$.

A partir del valor de la ordenada en el origen de la recta obtenida por el método de Asmus, puede deducirse el valor de la constante.

$$|\text{ordenada origen}| = B = \beta C_L / V_T$$

donde C_L (concentración disolución reactivo) = 10^{-3} M; V_T (volumen total de la muestra) = 25.

$$0,432 = \beta 10^{-3}/25$$

$$\beta = 1,08 \cdot 10^4$$

El pK_f obtenido por el método de Asmus vale 4,03, y el obtenido por el método de Holme-Langmhyr modificado es igual a 4,74. Indudablemente, la diferencia entre los valores obtenidos por los dos métodos, hace que haya que tomarlos con ciertas reservas.

III-13.- Discusión de los resultados.-

En la tabla 63 se comparan los resultados obtenidos en la determinación de cadmio con BPHT, y las determinaciones fotométricas de este catión con otros reactivos frecuentemente utilizadas.

Con la BPHT se obtiene una absortividad molar de $2,38 \cdot 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, que es superior a la obtenida con los otros reactivos, excepción hecha de la ditizona.

La longitud de onda es menos selectiva, para la BPHT, ya que la λ_{max} está situada por debajo de los 400 nm, mientras que en los demás reactivos aparece mucho más desplazada hacia el infrarrojo.

La BPHT presenta la ventaja de que la determinación se hace en medio homogéneo, mientras que con los otros reactivos hay que realizar extracción, con lo que el procedimiento operatorio se complica considerablemente.

Para la BPHT el pH óptimo es 10, por lo que el número de interferencias va a ser elevado; esta consideración unida a la de la baja selectividad de λ_{max} nos hace pensar que el método no sea muy adecuado, y por ello no se estudia con más detalle la determinación fotométrica de cadmio con BPHT.

TABLA 63

Estudio comparativo entre la BPHT y otros reactivos de Cadmio

Reactivo	M : L	Solvente	λ_{\max} (nm)	ϵ ($l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)	Ref.
Dietilditiocarbamato	1 : 2	CCl ₄ 5	440	$0,21 \cdot 10^3$	123
1,3 Diquinolilpropeno + I ⁻	1 : 1	Me ₂ CO	525	$1,7 \cdot 10^3$	124
Ditizona	1 : 2	CHCl ₃ 7-8	518	$7,8 \cdot 10^4$	125 -128
Tetrafenil-Porfina	1 : 1	C ₆ H ₆	605	$1,1 \cdot 10^3$	129
Tetrafenil-clorina	1 : 1	C ₆ H ₆	623	$4,5 \cdot 10^3$	130
BPHT	1 : 1	H ₂ O (20%DMF) 10	392	$2,38 \cdot 10^4$	

C A P I T U L O IV

ESTUDIO DE LA REACCION DE COMPLEJACION

ENTRE EL In(III) Y LA BPHT

Cuando se mezclan disoluciones diluidas de In(III) con disolución de BPHT, en medio acético-acetato se origina un complejo de color amarillo, que se torna naranja en medio amoniaco-cloruro amónico.

IV-1.- Espectros de absorción U. V. - visible del complejo.-

Se han realizado según la técnica siguiente:

En matraces de 25 ml se pone 1 ml de disolución de In(III) de 100 ppm, 2,5 ml de disolución de BPHT al 0,25% (p/v) en DMF, 2,5 ml de DMF, un volumen adecuado de agente de pH y agua destilada hasta el enrase. Se registran los espectros frente a blancos preparados de manera análoga, pero sin catión.

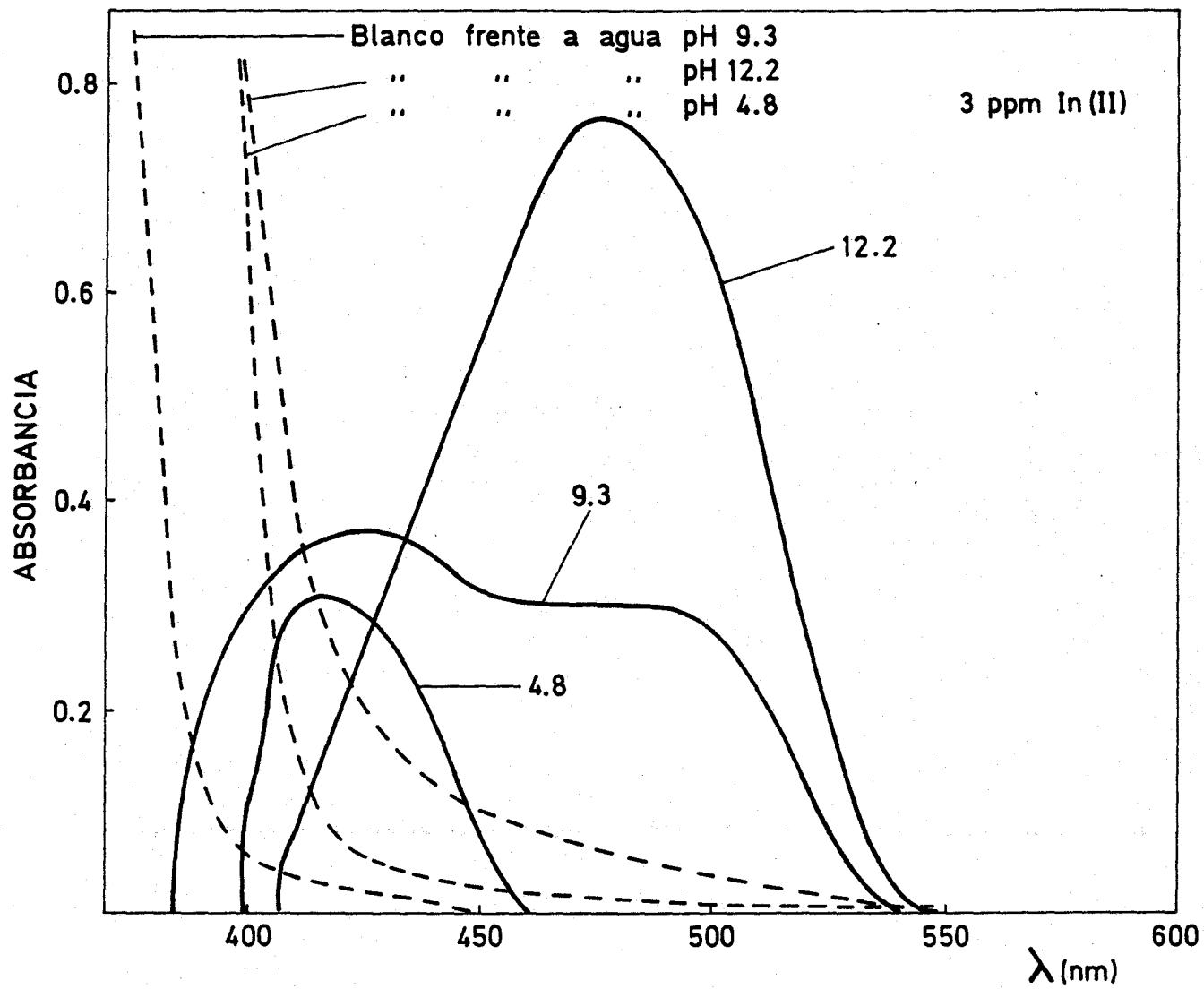


Figura 56.- Espectros a varios pH In(III)-BPHT

En la figura 56 se muestran los espectros realizados. En medio acético-acetato, pH ligeramente ácido, el espectro presenta un máximo a 408 nm, que se desplaza batocrómicamente hasta 412 nm en medio amoniacal-cloruro amónico, pH 9,3. Cuando el medio está más alcalino el máximo se desplaza hasta 472 nm. Esto parece indicar que se forman dos complejos, uno en medio, aproximadamente neutro y otro a pH muy alcalino; estas modificaciones en el espectro también pueden deberse a que el reordenamiento sufrido por el reactivo en medio alcalino, haga que se desplace la banda hasta los 472 nm.

IV-2.- Estabilidad a lo largo del tiempo.

Siguiendo una técnica similar a la del apartado anterior se ha estudiado la estabilidad de las muestras. A pH 6 la absor. las muestras son estables al menos durante una hora, lo que nos permite hacer las medidas necesarias para los posteriores estudios. A valores de pH más alcalinos las medidas muestran una gran dispersión, por lo tanto, las muestras se inestabilizan a valores de pH alcalinos.

IV-3.- Influencia del pH.

Para evaluar la influencia de esta variable se ha preparado una serie de muestras según la técnica:

En matraces de 25 ml, que tengan 3 ppm de In(III), se ponen 1,5 ml de disolución al 0,2% (p/v) de BPHT en DMF, 3,5 ml de DMF, cantidades variables de NaOH y ClH para ajustar el pH y agua destilada hasta el enrase.

Las absorbancias se miden a 412, 426 y 472 nm, frente a blancos preparados de manera análoga, pero sin catión. En la tabla 64 se muestran los resultados obtenidos.

TABLA 64

Influencia del pH. In(III)-BPHT

pH	ABSORBANCIA		
	412 nm	426 nm	472 nm
2,8	0,017	0,014	-
3,0	0,053	0,046	-
3,2	0,163	0,147	-
3,4	0,245	0,225	-
3,7	0,346	0,319	-
4,0	0,406	0,376	-
4,2	0,441	0,406	-
4,5	0,493	0,459	0,023
4,9	0,518	0,480	0,021
5,3	0,539	0,498	0,024
6,0	0,544	0,502	0,023
6,7	0,514	0,476	0,027
7,1	0,509	0,476	0,032
7,7	0,458	0,431	0,059
8,5	0,386	0,376	0,199
9,0	0,352	0,354	0,316
10,2	0,313	0,342	0,475
11,3	0,148	0,198	0,426
11,5	0,113	0,156	0,350

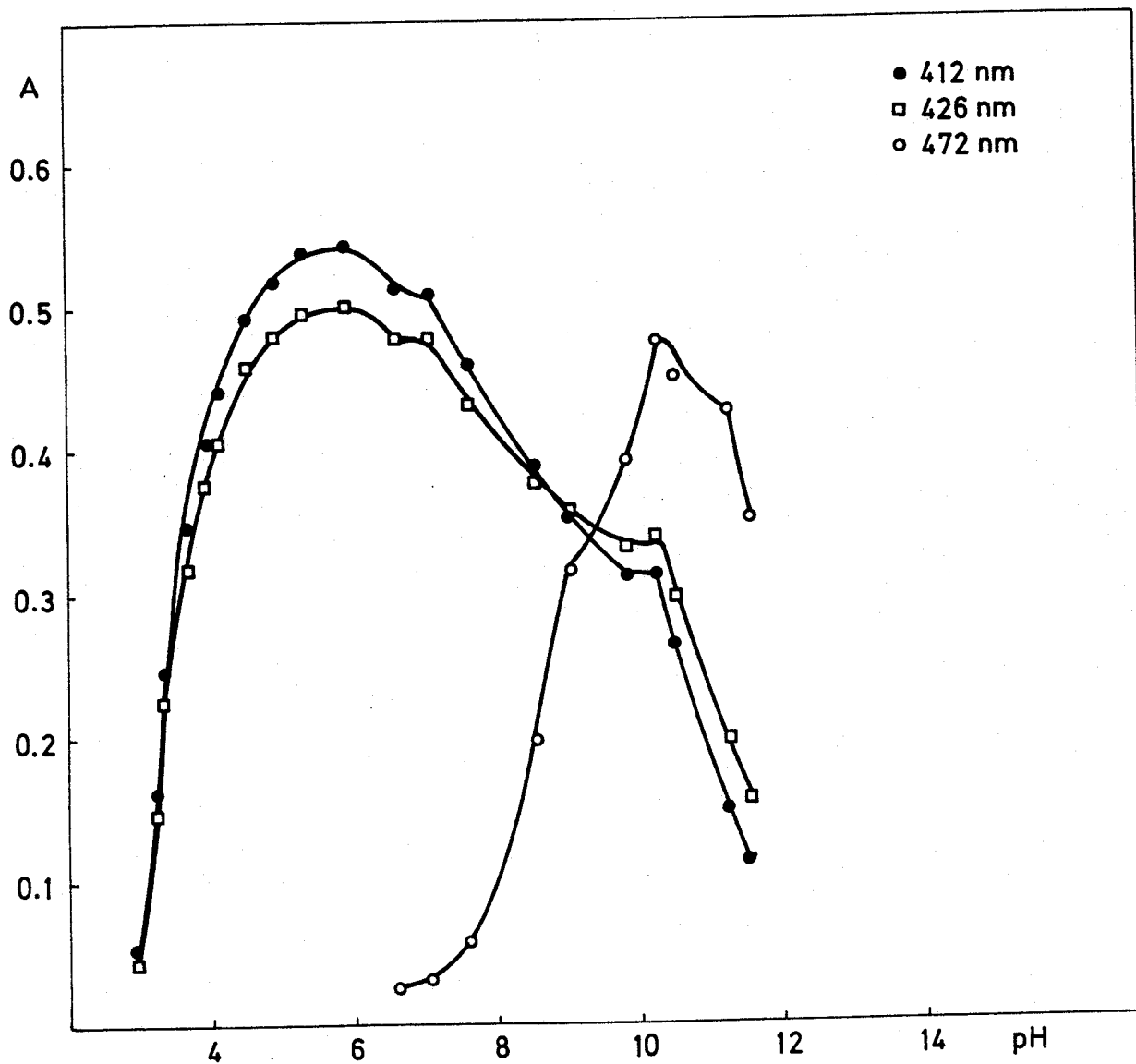


Figura 57.- Curva absorbancia-pH In(III)-BPHT

En la figura 57 se representan las absorbancias frente a los valores de pH. A 412 nm la absorbancia máxima se obtiene a pH 6,0 sin que, en realidad, haya una zona ancha en la que el pH no influya. Un resultado análogo se obtiene a 426 nm. A 472 nm la absorbancia va aumentando hasta un valor de pH aproximado a 11, disminuyendo bruscamente, por una posible hidrólisis del complejo.

IV-4.- Determinación de la cantidad óptima de reactivo.-

Se prepara una serie de muestras en matraces de 25 ml, que tengan 3 ppm de In(III), x ml de disolución de BPHT al 0,2%(p/v) en DMF, 5 - x ml de DMF y agua destilada hasta el enrase. Se miden las absorbancias a 412 nm y 426 nm frente a blancos preparados de manera análoga, pero sin catión.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 65.

TABLA 65

Cantidad óptima de reactivo. In(III)-BPHT

ml disolución BPHT 0,2%(p/v)	ABSORBANCIA	
	412 nm	426nm
0,5	0,480	0,432
1,0	0,523	0,482
1,5	0,540	0,500
2,0	0,538	0,495
3,0	0,545	0,501

En las posteriores experiencias se ponen en cada matraz de 25 ml. 1,5 ml de disolución de reactivo, ya que así se asegura un gran exceso de reactivo.

IV-5.- Influencia del tipo y de la cantidad de tampón.-

Se preparan series de muestras según la técnica siguiente:

En matraces de 25 ml se ponen 3 ppm de In(III), 1,5 ml de disolución de BPHT al 0,2%(p/v), 3,5 ml de DMF, tampón y agua destilada hasta el enrase.

Se miden las absorbancias a 412 y 426 nm frente a blancos preparados de manera análoga, pero sin catión.

Los tampones ensayados son los siguientes: Succínico-succinato, acético-acetato, cítrico-citrato, carbónico-bicarbonato, benzoico-benzoato. De todos ellos el único que produce resultados, relativamente satisfactorios es carbónico-bicarbonato. El resto de los tampones ensayados disminuye la absorbancia, posiblemente por formar complejos con el In(III), aunque también es posible que la concentración salina del medio influya en el quelato In(III)-BPHT.

En la tabla 66 se muestran los resultados obtenidos con el tampón carbónico-bicarbonato.

TABLA 66

Influencia del tampón. In(III)-BPHT

ml tampón $\text{CO}_3\text{H}_2/\text{CO}_3\text{H}^-$	ABSORBANCIA		pH
	412 nm	426 nm	
2	0,509	0,465	6,2
4	0,528	0,487	6,1
6	0,498	0,458	6,3
8	0,517	0,474	6,2

Las medidas de absorbancia presentan una dispersión elevada, posiblemente por una tamponización del pH insuficiente. Además existe el inconveniente de que la especie H_2CO_3 da lugar a un gran desprendimiento de burbujas de CO_2 , por lo que hay una gran dificultad para hacer medidas adecuadas.

Debido a lo anteriormente expuesto, el estudio de las condiciones óptimas es difícil de llevar a cabo.

IV-6.- Influencia de la fuerza iónica.-

Se preparan series de muestras con la técnica siguiente:

En matraces de 25 ml con 3 ppm de In(III) se ponen 1,5 ml de disolución de BPHT al 0,2%(p/v) en DMF, 3,5 ml de DMF, cantidades variables de agente salino y agua destilada

hasta el enrase.

Las absorbancias se miden a 412 y 426 nm frente a blancos preparados de manera análoga, pero sin catión.

Como agentes salinos se han ensayado KCl y KNO_3 .

En la tabla 67 se muestran los resultados obtenidos.

TABLA 67

Influencia de la fuerza iónica. In(III)-BPHT

ml KCl 1 M	ABSORBANCIA	
	412 nm	426 nm
-	0,547	0,501
1	0,542	0,494
2	0,545	0,498
3	0,550	0,503
4	0,551	0,505
5	0,555	0,507

ml KNO_3 1 M	ABSORBANCIA	
	412 nm	426 nm
1	0,523	0,480
2	0,533	0,490
3	0,498	0,458
4	0,496	0,455
5	0,422	0,399

Cuando se utiliza KCl como agente salino la absor**u** bancia no se modifica, pero al usar KNO_3 sí que disminuye. Cuando la concentración salina en el medio es elevada influ**u** yen otros efectos distintos de los puramente electrostáticos, y a esto puede deberse el que el KNO_3 influya sobre la for**u** mación del quelato, mientras que el KCl no lo hace.

IV-7.- Determinación de la estequiometría del quelato.-

Método de la Razón Molar (111).-

Se prepara una serie de muestras según la técnica siguiente:

En matraces de 25 ml con 3 ppm de In(III) se ponen cantidades variables de reactivo, y se enrasan con agua des**u** tilada.

El pH de las muestras así preparadas es 6. En todas ellas hay un 20% de DMF.

En la tabla 68 se muestran los resultados obtenidos. En la figura 58 se representan las absorbancias frente a las relaciones ligando/cati**u** ón.

Al aplicar este método no se aprecia ninguna este**u** quiometría definida, debido a que el complejo no es fuerte y se necesita un gran exceso de reactivo para que se forme totalmente. Por lo tanto habrá que recurrir a métodos que

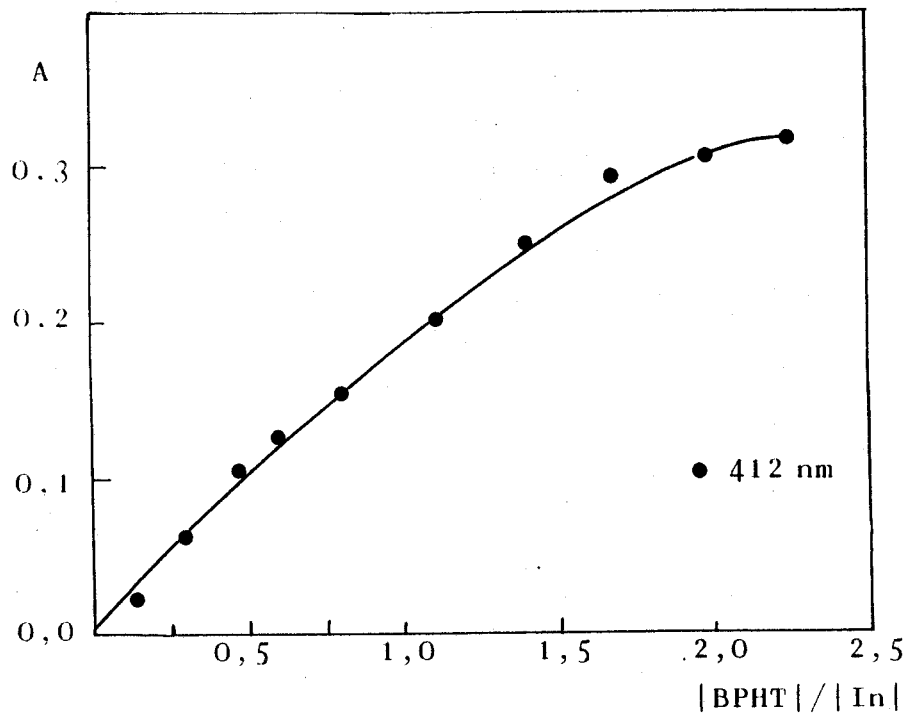


Figura 58.- Razón Molar In(III)-BPHT. pH 6

TABLA 68

Razón Molar. In(III)-BPHT

BPHT / In	ABSORBANCIA	
	412 nm	426 nm
0,15	0,022	0,018
0,30	0,062	0,055
0,46	0,106	0,097
0,61	0,126	0,111
0,76	0,151	0,134
1,10	0,202	0,181
1,40	0,253	0,226
1,67	0,296	0,250
1,98	0,306	0,266
2,28	0,320	0,278

sirvan para determinar la estequiometría de complejos que no sean fuertes.

Método de las Rectas de Asmus(114).-

Según la deducción que aparece en el apartado II-10 (Rectas de Asmus), se llega a la expresión

$$1/V^n = KB/A - B$$

que es la ecuación de una recta. Cuando n coincide con la relación estequiométrica, al representar $1/V^n$ frente a $1/A$ se obtiene una recta.

En la tabla 69 se muestran los resultados obtenidos, y en la figura 59 aparece la representación correspondiente. Las absorbancias se miden a 412nm

TABLA 69
Rectas de Asmus In(III)-BPHT

A	1/A	V	1/V	1/V ²	1/V ^{1/2}
0,022	45,45	0,1	10,00	100,00	3,16
0,062	16,13	0,2	5,00	25,00	2,24
0,106	9,43	0,3	3,33	11,09	1,82
0,126	7,94	0,4	2,50	6,25	1,58
0,151	6,62	0,5	2,00	4,00	1,41
0,202	4,95	0,7	1,43	2,04	1,19
0,253	3,95	0,9	1,11	1,23	1,05
0,296	3,38	1,1	0,91	0,83	0,95
0,306	3,27	1,3	0,77	0,59	0,88
0,320	3,12	1,5	0,67	0,45	0,82

Puede apreciarse en la figura que para $n = 1$ se obtiene una recta de pendiente igual a 0,393, ordenada en el origen igual a -0,504 y coeficiente de correlación 0,996. Por lo tanto según este método la estequiometría es 1 : 1.

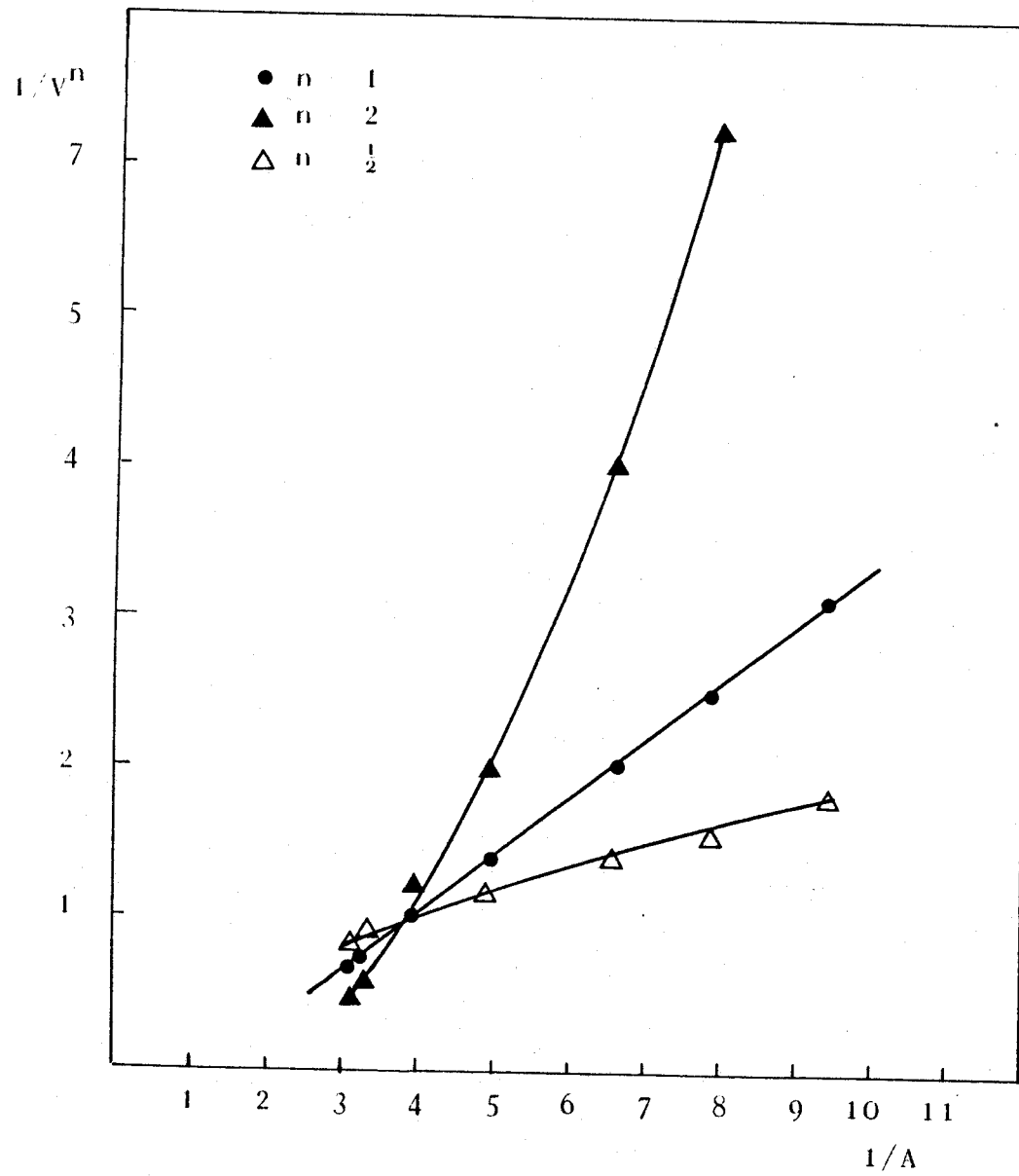


Figura 59.- Rectas de Asmus In(III)-BPHT. pH 6

IV-8.- Discusión de los resultados.-

La reacción que da la BPHT con el In(III) tiene una elevada sensibilidad ya que la absortividad molar vale $22000 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, que es comparable con la que da el Gallion. Hay que tener en cuenta que la reacción no se ha conseguido poner a punto, por lo que este dato es sólo aproximado.

Una ventaja que presenta la BPHT sobre la ditizona y la bromoxina se debe a que la determinación se realiza sin necesidad de extraer.

Las dos cuestiones citadas anteriormente nos indican que esta reacción tiene interés para estudiarla con más detalle, lo cual indudablemente se realizará en un futuro próximo.

En la tabla 71 se compara la BPHT con reactivos propuestos para determinar indio por métodos espectrofotométricos.

TABLA 71

Estudio comparativo entre la BPHT y reactivos de In(III)

Reactivo	M : L	Solvente	λ_{\max} (nm)	ϵ ($l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)	Interferen cias	Ref.
Salicilaldehido tiocarbhidrazona	1 : 1	H ₂ O (52%et.) 4,9	410	$5,39 \cdot 10^4$		196
Bromoxina		CHCl ₃ 3,5-4	415	$8,80 \cdot 10^3$	Al, Ga, Tl, Sn, Bi, Fe, V, Cu, Ni, Mo	187-189
PAR	1 : 2	H ₂ O 6	510	$4,30 \cdot 10^4$	Zn, Pb, Al, Cr, Sn Cd, Cu, Mn, AEDT	190- -194
Gallion			610	$2,20 \cdot 10^4$		195
Ditizona	1 : 3	CHCl ₃ 6,5-10,5	510	$6,90 \cdot 10^4$		197-200
BPHT	1 : 1	H ₂ O (20%DMF) 6	412	$2,22 \cdot 10^4$		

C A P I T U L O V

ESTUDIO DE LA REACCION DE COMPLEJACION

ENTRE EL Pd(II) Y LA BPHT

Cuando se mezclan disoluciones diluidas de paladio con disoluciones de BPHT se forma un quelato de color azul, tanto en medio ácido diluido, como en medio alcalino.

V-1.- Espectros de absorción U. V.- visible del quelato.-

En matraces de 25 ml con 12 ppm de Pd(II) se ponen 2 ml de disolución de BPHT al 0,25% en DMF, 0,5 ml de DMF, un volumen adecuado de disolución reguladora de pH y agua destilada hasta el enrase. Los barridos se hacen frente a blancos preparados de manera análoga, pero sin catión. Se han efectuado los espectros de muestras con los siguientes valores de pH: 1,6, 4,6 y 9,6.

En la figura 61 se muestran los espectros obtenidos.

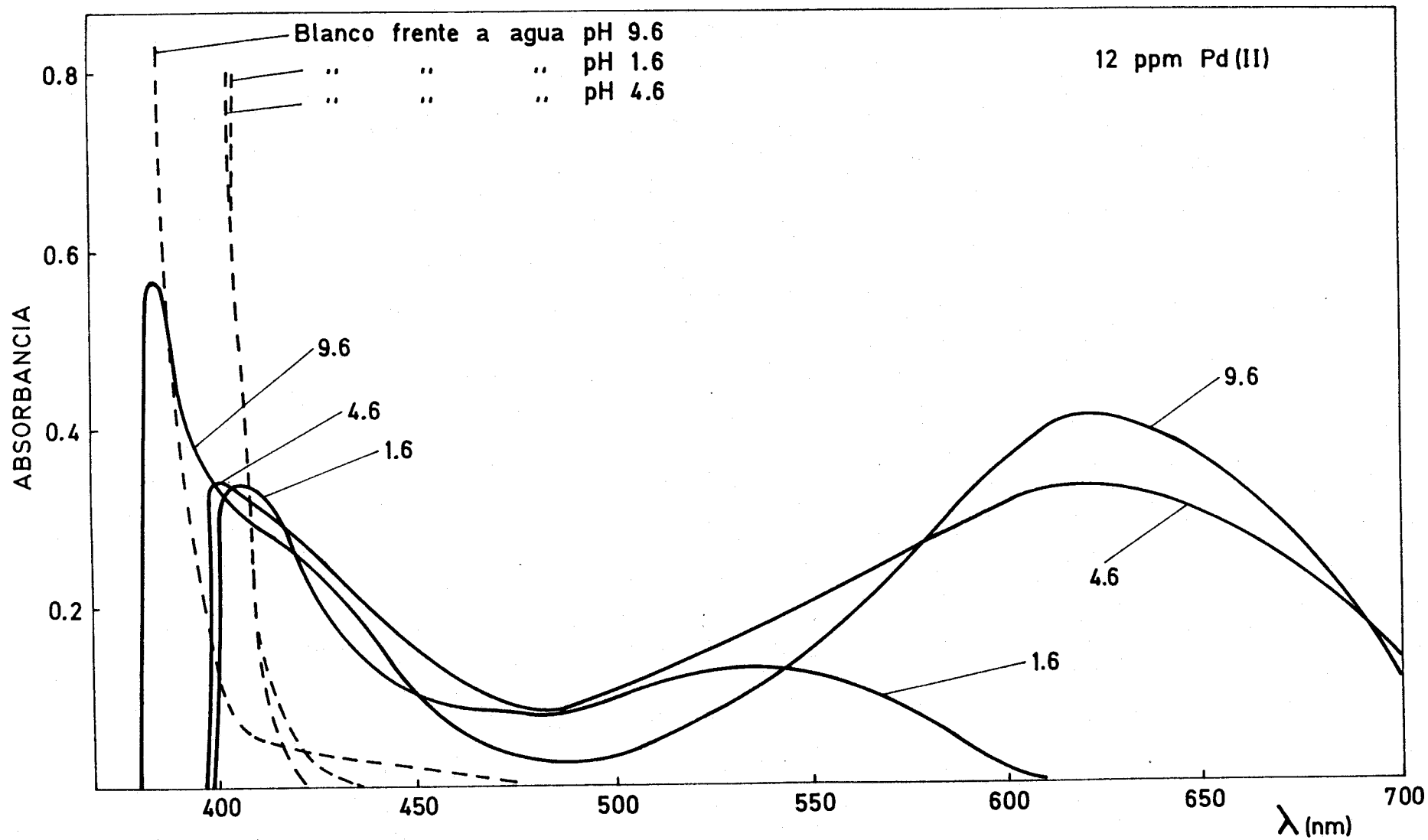


Figura 61.- Espectros a varios pH del quelato Pd(II)-BPHT.

A pH 1,6 aparecen dos máximos uno a 408 nm y otro a 536 nm; la disolución tiene color rojo. En medio ácido diluido, a pH 4,6, el máximo próximo a los 400 nm permanece casi invariable, mientras que el otro sufre un desplazamiento batocrómico apreciable, ya que se sitúa a 620 nm. En medio alcalino el máximo que aparece a 620 nm sufre un efecto hipercrómico; además aparece otro máximo a 384 nm.

Los máximo situados a 384, 400 y 408 nm, según que el pH de las muestras sea alcalino, ligeramente ácido ó ácido, respectivamente, están en la zona donde el reactivo absorbe muy apreciablemente. Esto va a influir mucho en la localización del verdadero máximo del quelato.

V-2.- Estabilidad del quelato a lo largo del tiempo.-

Para determinar la estabilidad se repiten los espectros realizados según la técnica del apartado anterior, a intervalos de tiempo adecuados. Se comprobó que las muestras eran estables, al menos, durante una hora, tiempo que nos permite hacer las medidas necesarias para continuar el estudio.

V-3.- Influencia del pH.-

Para estudiar esta importante variable se ha realizado una serie de muestras según la técnica siguiente:

En matraces de 25 ml se ponen 1,6 ml de disolución de Pd(II) de 187 ppm, por tanto la concentración de Pd(II) en cada muestra es de 12 ppm; 2 ml de disolución de BPHT al 0,25%(p/v) en DMF, 3 ml de DMF, ClH ó NaOH según el pH deseado y agua destilada hasta el enrase. En todas las muestras se añaden 0,5 ml de NaOH 1 M, para neutralizar la acidez de la disolución de Pd(II).

Se miden las absorbancias a 536 nm y 620 nm frente a un blanco de agua destilada. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 72 . En la figura 62 se representan las absorbancias frente al pH de las muestras.

TABLA 72

Influencia del pH. Pd(II)-BPHT

pH	ABSORBANCIA	
	536 nm	620 nm
2,0	0,185	0,022
2,3	0,188	0,027
2,6	0,187	0,040
2,8	0,191	0,054
3,2	0,191	0,103
3,5	0,191	0,146
3,8	0,193	0,242
3,9	0,199	0,279
4,4	0,201	0,383
5,0	0,208	0,467
5,4	0,209	0,500

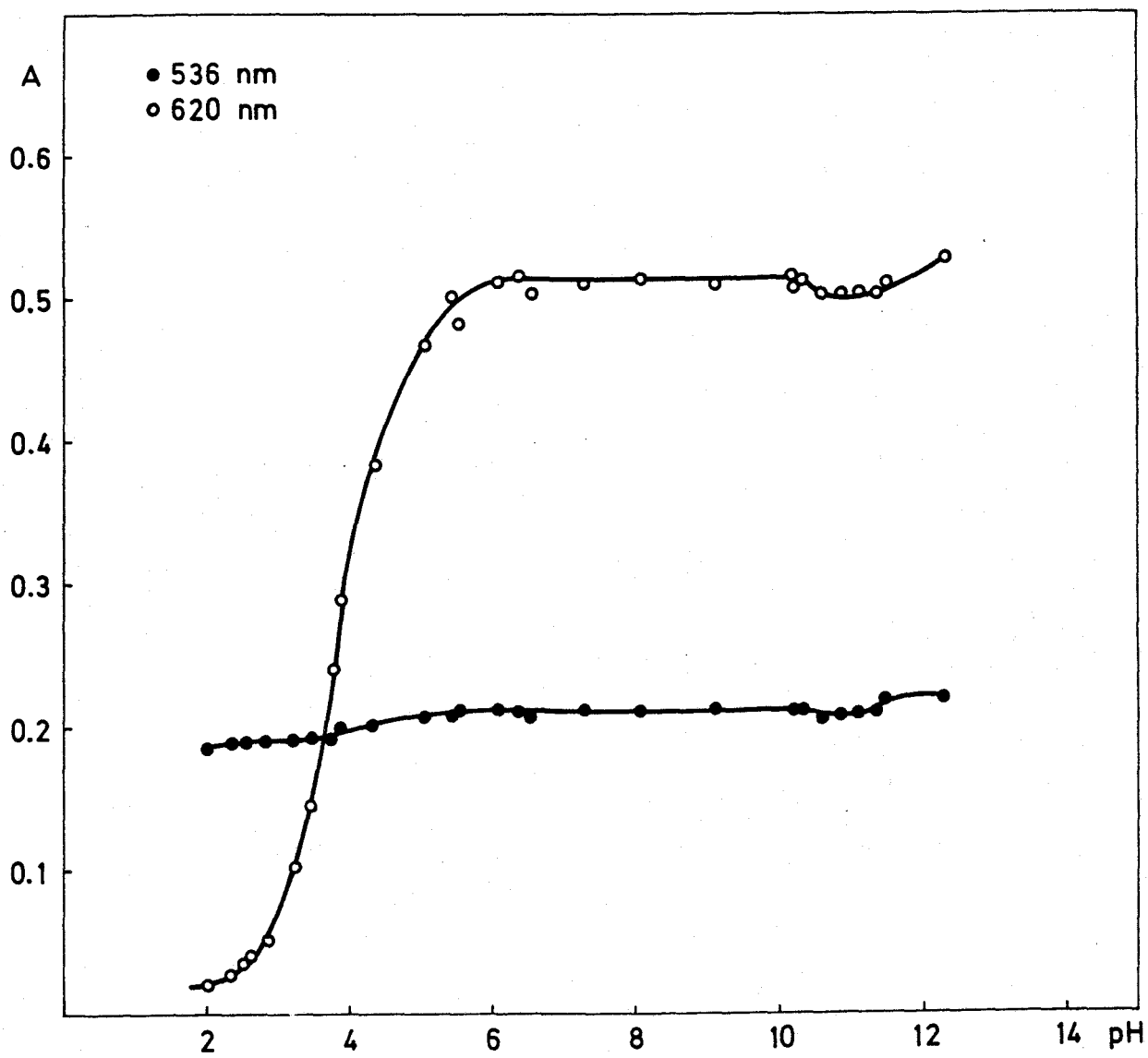


Figura 62.- Curva absorbancia-pH Pd-BPHT.

TABLA 72
(continuación)

pH	ABSORBANCIA	
	536 nm	620 nm
6,1	0,213	0,511
6,4	0,213	0,516
6,5	0,209	0,502
7,3	0,214	0,510
8,0	0,212	0,512
9,1	0,214	0,510
10,2	0,214	0,514
10,3	0,214	0,511
10,6	0,213	0,508
10,8	0,209	0,501
11,0	0,210	0,504
11,1	0,211	0,500
11,4	0,213	0,502
11,5	0,219	0,512
12,3	0,221	0,527

A 536 nm se aprecian dos zonas planas, una entre pH 2 y pH 3,5, y otra entre pH 5 y pH 12, separadas ambas por una ligera inflexión. A 620 nm se define una zona en la que la absorbancia es independiente del pH, entre los valores de pH 6 y 11,5.

Puede deducirse de ésto, que se forman dos complejos, uno a pH ácido y otro a pH neutro. El primero es el responsable del color rojo, en medio ácido, y el otro genera

un color azul a medida que va aumentando el pH.

Dada la mayor sensibilidad y selectividad de la reacción a 620 nm, es mucho más interesante esta longitud, para intentar proponer un método fotométrico.

V-4.- Determinación de la cantidad óptima de reactivo.-

Se prepara una serie de muestras según la técnica siguiente:

En matraces de 25 ml que tengan 11,6 ppm de Pd(II) se ponen x ml de disolución de BPHT al 0,2%(p/v) en DMF, 5 - x ml de DMF, 5 ml de tampón $\text{NH}_3\text{-ClNH}_4$ de pH 9, agua destilada hasta el enrase.

Se miden las absorbancias a 620 nm frente a agua destilada.

En la tabla 73 se recogen los resultados obtenidos.

TABLA 73

Cantidad óptima de reactivo. Pd(II)-BPHT

ml disolución BPHT 0,2%(p/v)	ABSORBANCIA 620 nm
1	0,433
2	0,440
3	0,435
4	0,433

El complejo no necesita un gran exceso de reactivo para formarse, ya que con 1 ml de disolución de reactivo alcanza su valor máximo. Para asegurar algo de exceso de reactivo se ponen 2 ml de disolución de reactivo en cada muestra de 25 ml.

V-5.- Influencia de la cantidad de tampón.-

Se há preparado una serie de muestras según la técnica siguiente:

En matraces de 25 ml que tengan 11,6 ppm de Pd(II) se ponen 2 ml de disolución de BPHT al 0,2%(p/v) en DMF, 3 ml de DMF, cantidades variables de tampón $\text{NH}_3\text{-ClNH}_4$ de pH 9 y agua destilada hasta el enrase.

Se miden las absorbancias frente a agua destilada a 620 nm.

En la tabla 74 se reflejan los resultados obtenidos.

TABLA 74

Influencia de la cantidad de tampón. Pd(II)-BPHT

ml tampón $\text{NH}_3\text{-ClNH}_4$ (pH 9)	ABSORBANCIA 620 nm
1	0,437
2	0,434
4	0,437
6	0,429

Puede apreciarse que no influye la absorbancia al variar la cantidad de tampón añadida; para los posteriores ensayos se ponen 5 ml de tampón $\text{NH}_3\text{-ClNH}_4$ de pH 9, para asegurar un buen ajuste del pH.

V-6.- Influencia del orden de adición.-

Para estudiar la influencia del orden de adición se prepara una serie de muestras que contengan: Una concentración de Pd(II) de 11,6 ppm, 2 ml de disolución de BPHT al 0,2%(p/v) en DMF, 3 ml de DMF, 5 ml de tampón $\text{NH}_3\text{-ClNH}_4$ y agua destilada hasta el enrase. Se ensayan todos los órdenes posibles. Las absorbancias se miden a 620 nm frente a agua destilada.

Los resultados obtenidos aparecen en la tabla 75.

TABLA 75

Influencia del orden de adición. Pd(II)-BPHT

Orde de adición	ABSORBANCIA
	620 nm
cación+(reactivo+DMF)+tampón	0,452
cación+tampón+(reactivo+DMF)	0,018
tampón+(reactivo+DMF)+cación	0,095
tampón+cación+(reactivo+DMF)	0,023
(reactivo+DMF)+tampón+cación	0,074
(reactivo+DMF)+cación+tampón	0,339

La mayor absorbancia se obtiene con el orden catión + (reactivo+DMF) + tampón, y por tanto éste será el elegido para proponer el método.

Vistas las variables que pueden influir en la reacción de complejación entre el Pd(II) y la BPHT se propone el siguiente procedimiento:

En matraces de 25 ml se pone una cantidad determinada de disolución diluida de Pd(II), se añaden 2 ml de disolución de BPHT al 0,2%(p/v) en DMF, 3 ml de DMF, 5 ml de tampón $\text{NH}_3\text{-ClNH}_4$ de pH 9 y se enrasan con agua destilada. Se miden las absorbancias a 620 nm frente a agua destilada.

V-7.- Influencia de la concentración de Pd(II). Cálculo de la absortividad molar.-

Siguiendo la técnica descrita en el apartado anterior se prepara una serie de muestras en las que la concentración de Pd(II) varía entre 2,9 y 29,0 ppm.

En la tabla 76 se expresan los resultados obtenidos, y la figura 63 se han representado las absorbancias frente a las concentraciones de paladio.

La ley de Beer se cumple en el intervalo 2,9-11,6 ppm de Pd(II). La recta obtenida tiene una ordenada en el origen igual 0,004; pendiente igual a 0,0385 y el coeficiente

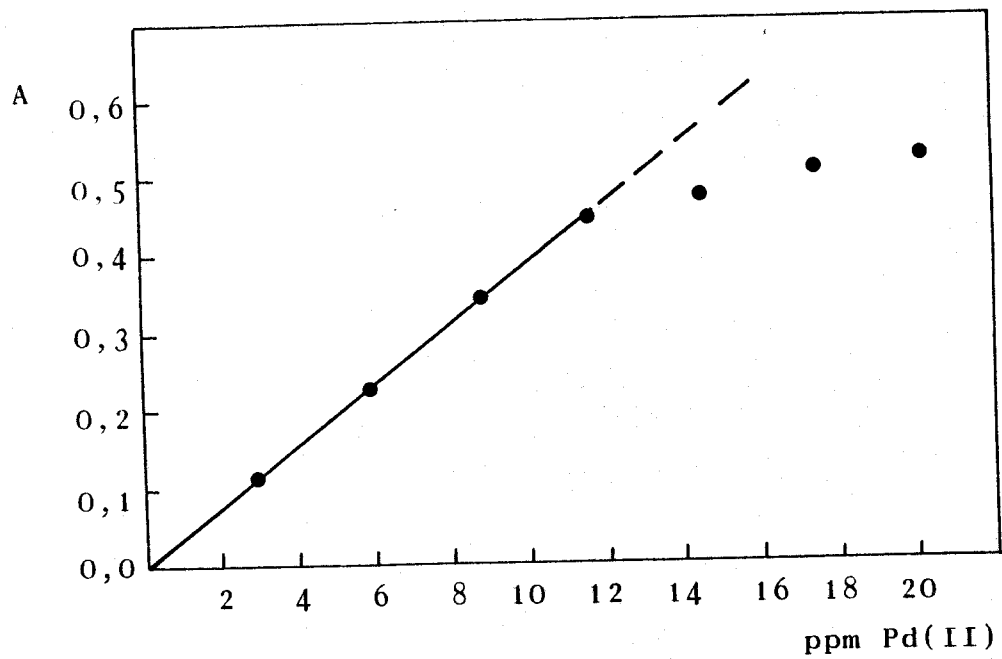


Figura 63.- Ley de Beer Pd(II)-BPHT

te de correlación es igual a 0,9989.

TABLA 76

Ley de Beer. Pd(II)-BPHT

ppm Pd(II)	ABSORBANCIA
	620 nm
2,9	0,112
5,8	0,230
8,7	0,348
11,6	0,445
14,5	0,474
17,4	0,505
20,3	0,520
23,2	0,550
26,1	0,576
29,0	0,582

Haciendo el cambio de unidades adecuado se obtiene el valor de la absorptividad molar, que es $4,1 \cdot 10^3 \text{ l. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

V-8.- Determinación de la zona de mínimo error fotométrico.-

Este parámetro se determina utilizando el gráfico de Ringbom. Los datos se obtienen a partir de los valores de absorbancia y concentración de la ley de Beer. En la tabla 77 aparecen los resultados obtenidos. En la figura 64 se representa el % T frente a la concentración de Pd(II) expresada en log ppm.

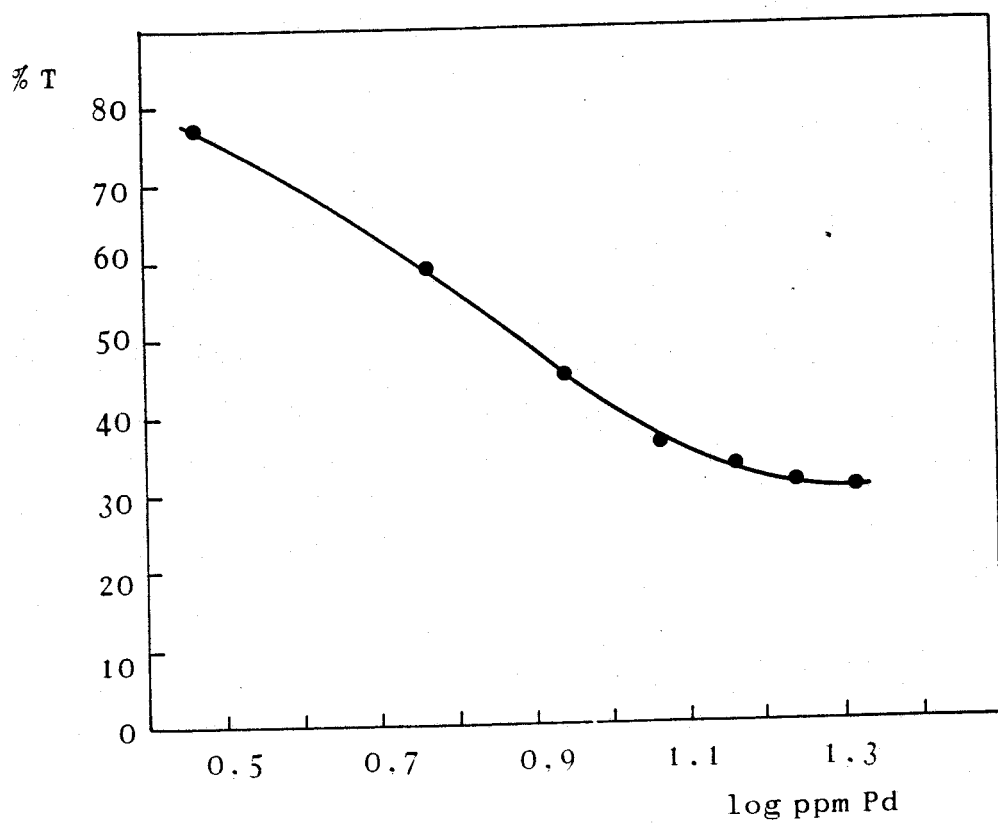


Figura 64.- Gráfico de Ringbom Pd(II)-BPHT

TABLA 77

Gráfico de Ringbom. Pd(II)-BPHT

log ppm Pd(II)	% T
0,462	77,3
0,763	58,9
0,939	45,0
1,161	36,0
1,240	31,3
1,307	30,2
1,365	28,1
1,417	26,5
1,462	26,2

La zona de mínimo error está comprendida entre 5,8 y 11,6 ppm de Pd(II).

V-9.- Determinación de la estequiometría del quelato.-

Método de la Razón Molar(111).-

Se aplica una técnica similar a la del apartado II-10.1 (Razón molar), pero en este caso las muestras contienen 11,6 ppm de Pd(II) y el pH se ajusta añadiendo 5 ml de tampón $\text{NH}_3\text{-ClNH}_4$ de pH 8,5. Las absorbancias se miden a 400, 536 y 620 nm, frente a un blanco preparado de manera análoga, pero sin catión.

En la tabla 78 aparecen los resultados obtenidos.

TABLA 78

Razón Molar. Pd(II)-BPHT

BPHT / Pd	ABSORBANCIA		
	400 nm	536 nm	620 nm
0,15	0,060	0,039	0,053
0,30	0,146	0,084	0,118
0,59	0,262	0,156	0,255
0,88	0,293	0,191	0,399
1,17	0,322	0,196	0,445
1,45	0,317	0,196	0,440
1,91	0,323	0,198	0,439
2,20	0,320	0,197	0,436
2,49	0,323	0,197	0,434
2,93	0,321	0,196	0,430

En la figura 65 se representan las absorbancias frente a las relaciones ligando/catión. La estequiometría obtenida a las tres longitudes de onda es 1 : 1.

Método de las variaciones continuas (112).-

Siguiendo una técnica similar a la del apartado II-10.2 (Variaciones continuas), se prepara una serie de muestras en las que las relaciones ligando/catión van variando, pero manteniendo constante la suma de las concentraciones de ligando y catión. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 79. En la figura 66 se representan las absor-

bancias frente a las relaciones $|M|/|M|+|L|$.

TABLA 79

Variaciones continuas. Pd(II)-BPHT

$ Pd / Pd + BPHT $	ABSORBANCIA		
	400 nm	536 nm	620 nm
0,12	0,079	0,046	0,100
0,19	0,121	0,072	0,159
0,25	0,161	0,099	0,217
0,37	0,234	0,144	0,329
0,50	0,304	0,184	0,440
0,62	0,301*	0,194*	0,320
0,67	0,344*	0,221*	0,266
0,75	0,311*	0,184*	0,211
0,87	0,186	0,117	0,110
0,94	0,111	0,064	0,059

(*) medidas anómalas, porque se enturbia la muestra; esto podría indicarnos que se forma un quelato insoluble en exceso de catión.

A 620 nm se obtiene una estequiometría 1 : 1, lo cual confirma el resultado obtenido con el método de la razón molar.

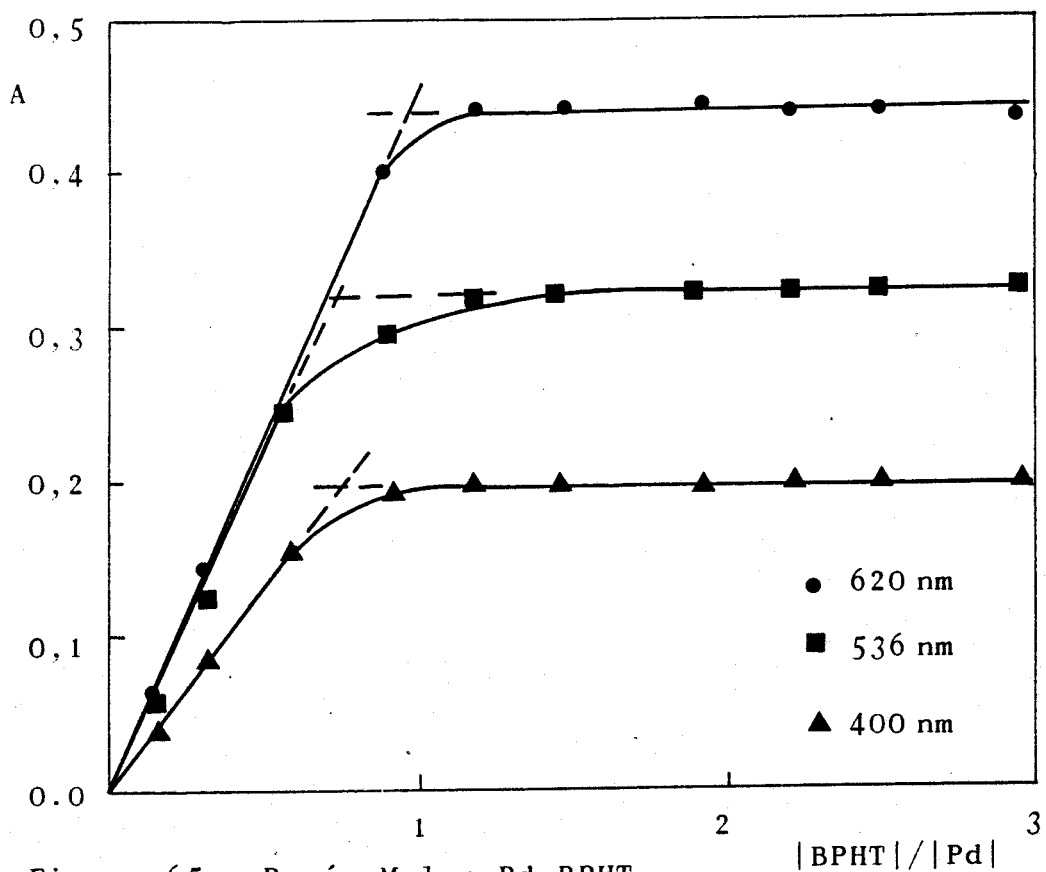


Figura 65.- Razón Molar Pd-BPHT.

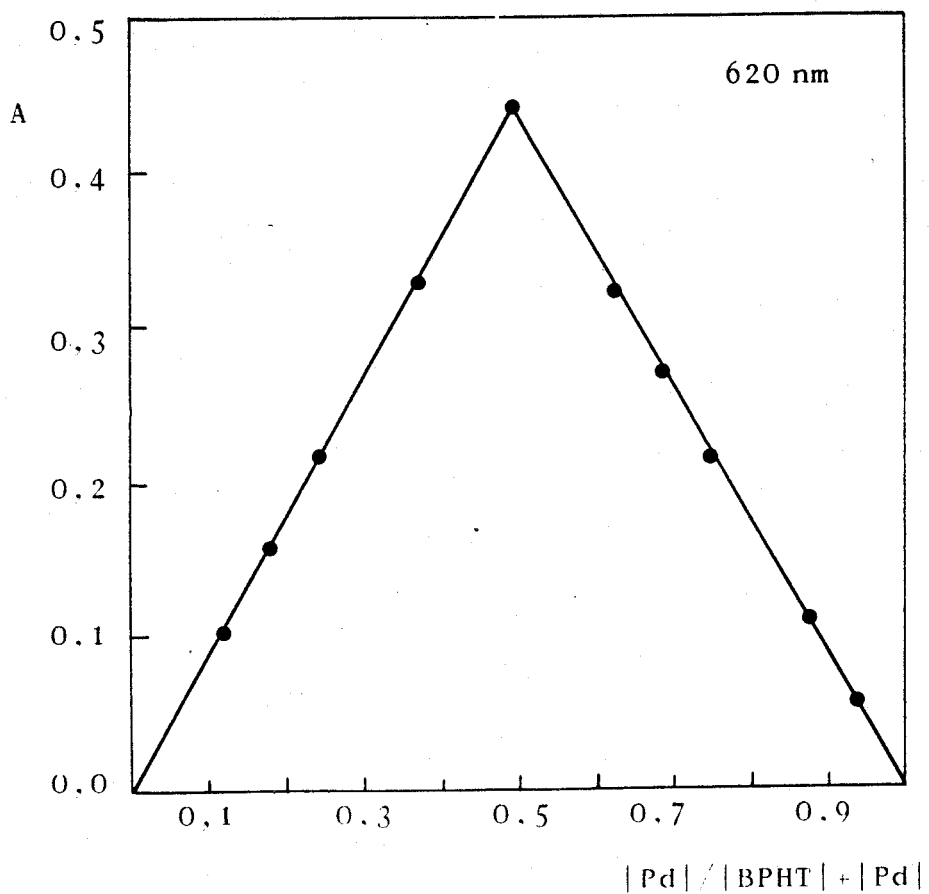


Figura 66.- Variaciones continuas Pd-BPHT

V-10.- Espectros del quelato Pd(II)-BPHT en distintos disolventes.-

Al estudiar la reaccionabilidad de la BPHT se comprobó, que el complejo formado por el paladio se extraía totalmente en cloroformo y metilisobutilcetona, siempre que se partiera de disoluciones alcalinas del quelato.

Se ha estudiado la influencia de algunos disolventes orgánicos sobre el espectro del quelato. Los disolventes ensayados han sido: Cloroformo, tetracloruro de carbono, metilisobutilcetona, clorobenceno. alcohol bencílico y alcohol isoamílico. La técnica utilizada ha sido la siguiente:

En matraces de 25 ml se ponen 2 ml de disolución de 145 ppm de Pd(II), 4 ml de disolución de BPHT al 0,1% (p/v) en DMF, 1 ml de DMF, 3 ml de tampón bórico-tetraborato y agua destilada hasta el enrase. La muestra homogeneizada se vierte en un embudo de decantación, que contiene 10 ml de disolvente, y se agita durante dos minutos. Los restos de agua que quedan en la fase orgánica se eliminan con SO_4Na_2 anhidro. El espectro se registra frente a un blanco de disolvente.

En la figura 66 se muestran los espectros obtenidos. En la tabla 80 se detallan los valores de λ_{max} , ϵ y color de las disoluciones.

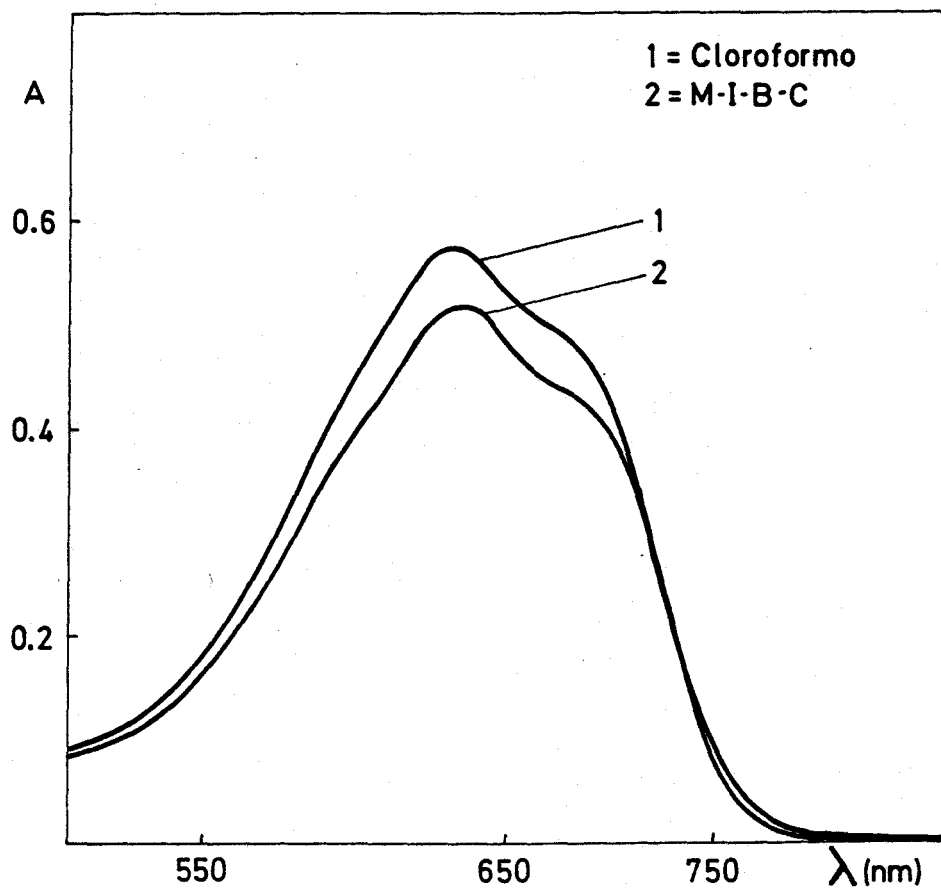


Figura 66-a.- Espectros Pd-BPHT en distintos disolventes.

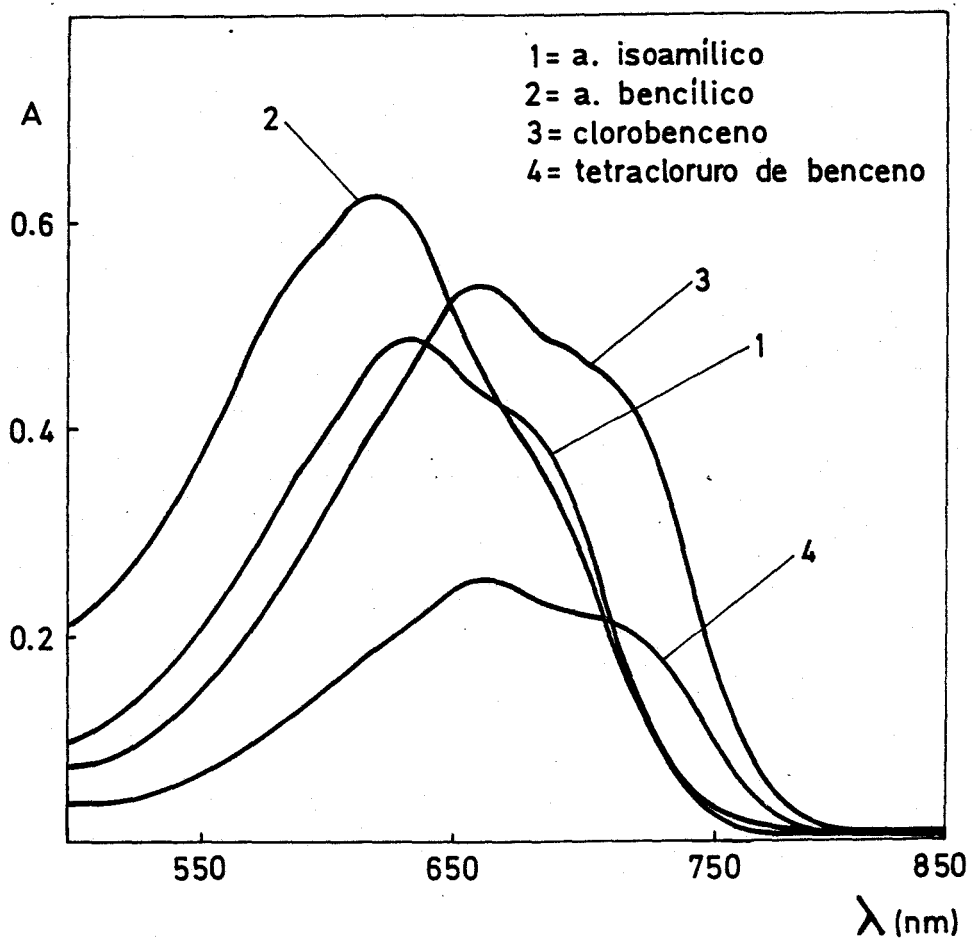


Figura 66-b.- Espectros Pd-BPHT en distintos disolventes.

TABLA 80

Espectros en varios disolventes. Pd(II)-BPHT

Disolvente	color		λ_{\max} (nm)	ϵ ($1 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
	f. acuosa	f. orgánica		
tetracloruro de carbono	azul	verde	660	$1,8 \cdot 10^3$
cloroformo	incolora	azul	648	$4,3 \cdot 10^3$
clorobenceno	incolora	verde	660	$3,9 \cdot 10^3$
alcohol bencílico	incolora	azul	620	$4,6 \cdot 10^3$
alcohol isoamílico	incolora	verde	632	$3,6 \cdot 10^3$
metilisobutil cetona	incolora	verde	652	$3,8 \cdot 10^3$

En cloroformo y alcohol bencílico se obtiene mayor absorptividad molar, pero dado que no hay mucha diferencia entre ambos valores, 4.300 y $4.600 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ respectivamente, se prefiere utilizar cloroformo por ser menos tóxico.

V-11.- Influencia del pH en la extracción del quelato.-

Se realiza una serie de muestras según la técnica siguiente:

En matraces de 25 ml se pone 1 ml de disolución de Pd(II) de 145 ppm, 4 ml de disolución de BPHT al 0,1%(p/v) en DMF, 1 ml de DMF, ClH ó NaOH para ajustar el pH y agua destilada hasta el enrase. Una vez homogeneizada la muestra se vierte en un embudo de decantación con 25 ml de cloroformo, agitándose durante dos minutos. La fase orgánica se vierte en un vaso de precipitado de 100 ml y se trata con SO_4Na_2 anhidro.

Se mide la absorbancia de la fase orgánica a 648 nm y 700 nm frente a un blanco de agua destilada.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 81 . En la figura 67 se representan las absorbancias frente a los pH de la fase acuosa.

TABLA 81

Influencia del pH en la extracción del complejo Pd(II)-BPHT

pH fase acuosa	ABSORBANCIA	
	648 nm	700 nm
1,3	0,028	0,017
1,4	0,034	0,024
2,3	0,147	0,118
2,6	0,177	0,141
3,3	0,203	0,161
3,5	0,201	0,160
4,4	0,207	0,166
5,1	0,215	0,171
5,9	0,205	0,164
8,2	0,204	0,162
11,2	0,216	0,172

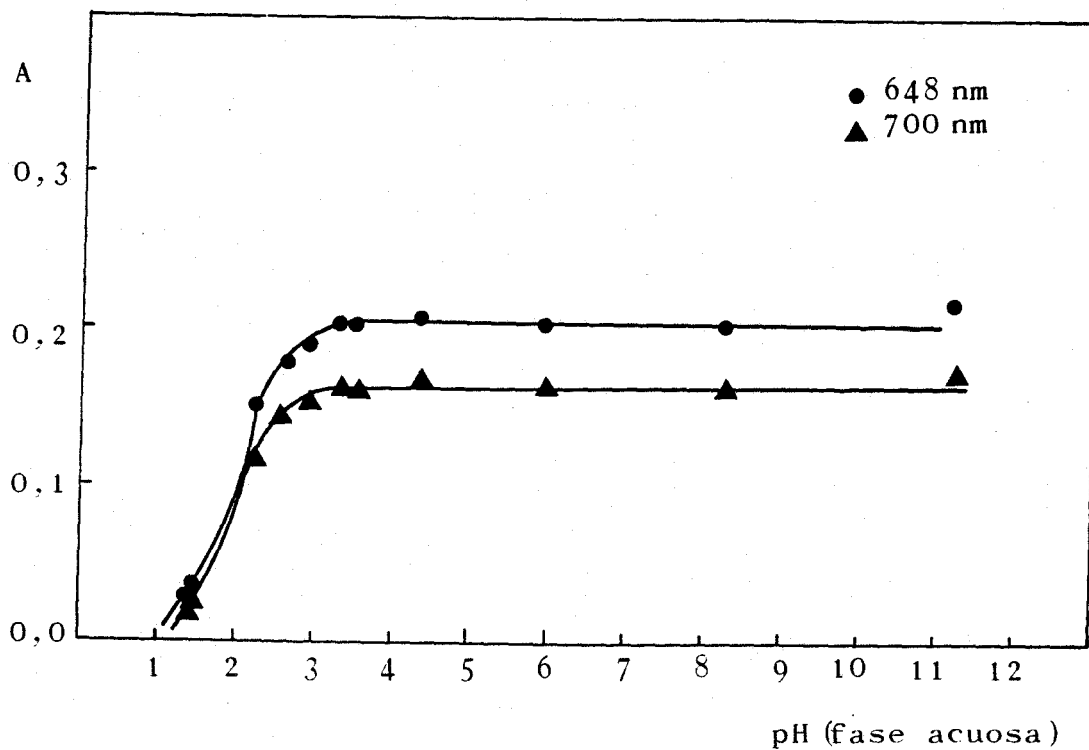


Figura 67.- Influencia del pH en la extracción de Pd-BPHT en CHCl_3

En el intervalo comprendido entre los valores de pH 3,5 y 11,2 se extrae totalmente el complejo.

V-12.- Determinación de la estequiometría del quelato Pd-BPHT en cloroformo.-

Método de la Razón Molar(111).-

Se prepara una serie de muestras, con una técnica similar a la utilizada en el apartado II-10.1 (Razón Molar), pero con una concentración de 11,6 ppm de Pd(II), y ajustando el pH con un tampón amoniacal-cloruro amónico de pH 8,6. La relación fase orgánica/fase acuosa, es uno. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 82. En la figura 68 se representan las absorbancias de la fase orgánica frente a las relaciones ligando/cación.

TABLA 82

Razón molar Pd(II)-BPHT en CHCl_3

BPHT / Pd	ABSORBANCIA	
	648 nm	700 nm
0,15	0,049	0,033
0,30	0,119	0,084
0,59	0,236	0,175
0,88	0,420	0,338
1,17	0,473	0,384
1,45	0,478	0,386
1,91	0,470	0,380
2,20	0,476	0,383
2,49	0,469	0,378
2,93	0,478	0,384

Se comprueba que la estequiometría es 1 : 1.

Método de las variaciones continuas (112).-

Siguiendo una técnica similar a la del apartado II-10.2 (Variaciones continuas), se prepara una serie de muestras en las que las relaciones ligando/catión van variando, pero manteniendo constante la suma de las concentraciones de ligando y catión. La relación fase orgánica/fase acuosa vale 1; las absorbancias de la fase orgánica se miden a 648 y 700 nm. En la tabla aparecen los datos obtenidos. Figura 69.

TABLA 83

Variaciones continuas Pd(II)-BPHT en CHCl_3

Pd / (BPHT + Pd)	ABSORBANCIA	
	648 nm	700 nm
0,12	0,108	0,086
0,19	0,164	0,131
0,25	0,226	0,181
0,37	0,348	0,280
0,50	0,454	0,366
0,62	0,311	0,236
0,69	0,208	0,143
0,75	0,145	0,091
0,87	0,045	0,015
0,94	0,025	0,004

Por este método también se obtiene una estequiometría 1 : 1. Por tanto se puede afirmar que la estequiometría del quelato en cloroformo es 1 : 1.

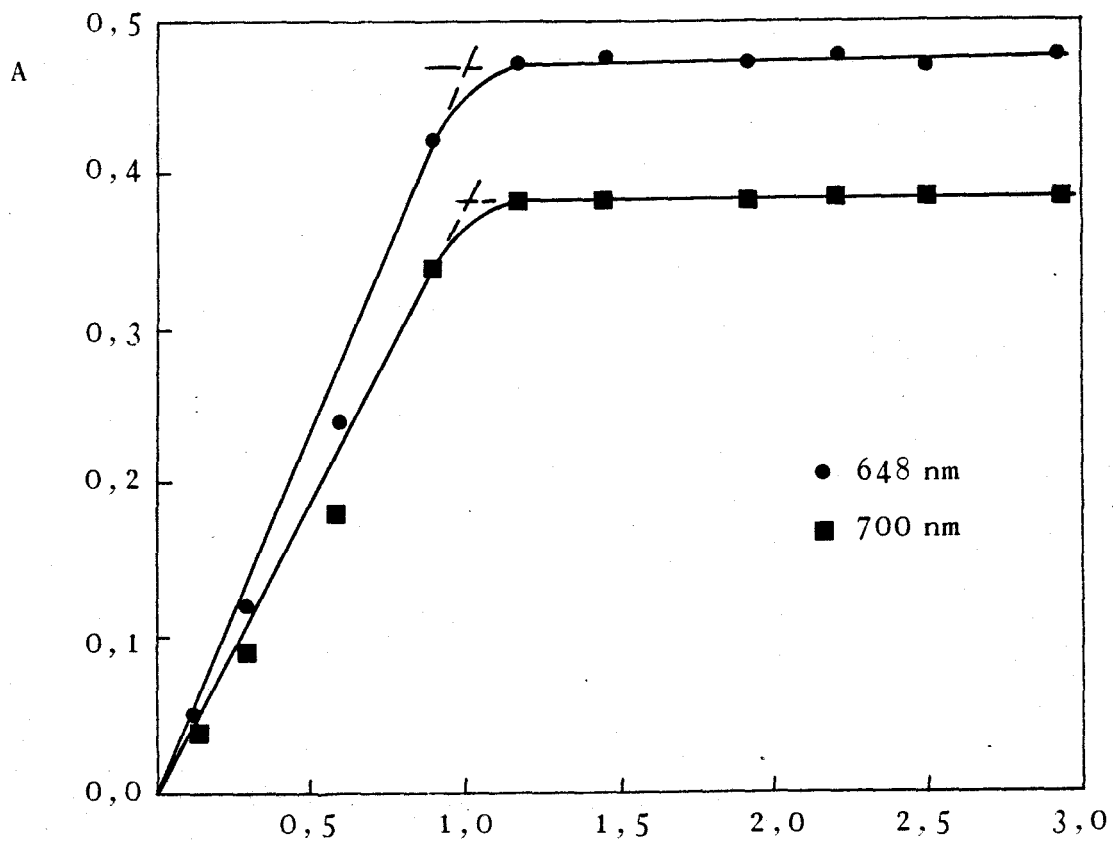


Figura 68.- Razón Molar. Pd-BPHT. $|BPHT|/|Pd|$

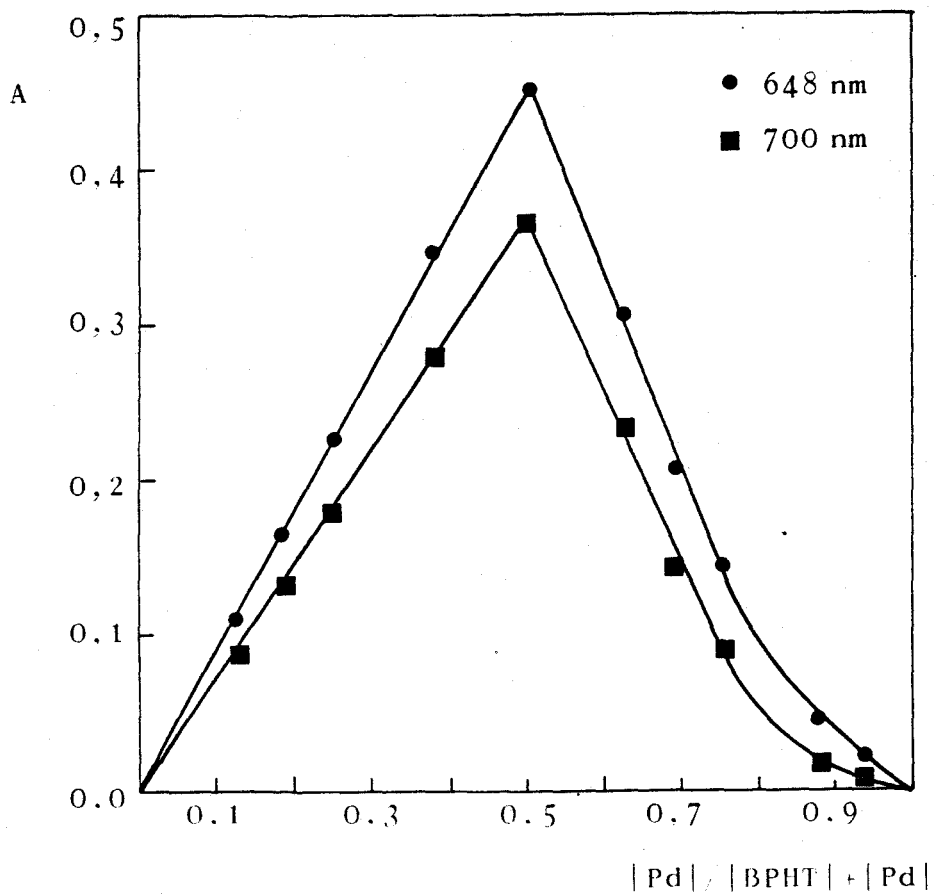


Figura 69.- Variaciones continuas Pd-BPHT en $CHCl_3$

V-13.- Discusión de los resultados.-

En la tabla 84 se resume un estudio comparativo entre la BPHT y una serie de reactivos de paladio.

La longitud de onda es más selectiva para la BPHT que para los otros reactivos, excepto en el caso de la ditizona; con BPHT se mide a 620 nm y con ditizona se mide a 640 nm. Si extraemos el quelato con cloroformo el máximo de absorción está situado a 648 nm; teniendo en cuenta, además, que el reactivo en cloroformo no absorbe a esa longitud de onda, es un dato interesante.

Al realizar la determinación mediante una técnica extractiva el modo operatorio se complica, por eso, siempre que las ventajas obtenidas no sean de gran peso, es preferible hacer la determinación en medio homogéneo. En nuestro caso la determinación se hace en medio homogéneo, con un intervalo óptimo de pH comprendido entre los valores 6 y 11,5. Exceptuando a la p-nitroso-dimetil-anilina, el resto de los métodos citados están basados en una técnica extractiva.

La absortividad molar obtenida con la BPHT es inferior a la obtenida con los otros reactivos, exceptuando a la dimetilglioxima.

Las condiciones de la reacción no son muy selectivas, ya que en la zona óptima de pH, de 6 a 11,5 en medio

homogeneo, y 3,5 a 11,2 extrayendo con cloformo, dan reaccion numerosos cationes. Esta causa, junto con la baja absor_utividad molar obtenida, es la responsable de que no se haya profundizado en el estudio del método propuesto para determinar paladio.

TABLA 84

Estudio comparativo entre la BPHT y reactivos de Pd(II)

Reactivo	M : L	Solvente	λ_{\max} (nm)	ϵ ($l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)	Ref.
Dietilditiocarbamato	1 : 2	CCl_4 (4-11)	350	$7,13 \cdot 10^3$	131
Dimetilglioxima	1 : 2	$CHCl_3$	383	$1,60 \cdot 10^3$	132
Ditizona	1 : 2	CCl_4 (H_2SO_4)	640	$2,80 \cdot 10^4$	127, 134, 135
Furildioxima	1 : 2	$CHCl_3$	380	$2,38 \cdot 10^4$	136
p-nitroso-dimetil-anilina	1 : 2	H_2O (4,4-5,2)	525	$6,50 \cdot 10^4$	137, 138
alfa- NO_2 -beta-naftol	1 : 2	toluol	370	$1,80 \cdot 10^4$	139
Salicilaldoxima	1 : 2	$CHCl_3$	275 376	$2,60 \cdot 10^4$ $6,60 \cdot 10^3$	132, 140
BPHT	1 : 1	H_2O (20%DMF)	620	$4 \cdot 10 \cdot 10^3$	
	1 : 1	$CHCl_3$ (3,5-11)	648	$4,30 \cdot 10^3$	

C A P I T U L O VI

ESTUDIO DE LA REACCION DE COMPLEJACION

ENTRE EL Ni(II) Y LA BPHT

DETERMINACION FOTOMETRICA DE NIQUEL

Cuando se mezclan disoluciones diluidas de Ni(II) con disoluciones de BPHT se origina un quelato de color verde, que se forma, tanto en medio neutro como en medio alcalino.

VI-1.- Espectros de absorción U. V.-visible del quelato.-

Se han realizado según la técnica siguiente:

En matraces de 25 ml se ponen 0,75 ml de disolución de Ni(II) de 200 ppm, por tanto al enrasar hay una concentración de 6 ppm de catión; 1,5 ml de disolución de BPHT al 0,2% (p/v) en DMF, 3,5 ml de DMF; un volumen adecuado de agente de pH y agua destilada hasta el enrase. Se registran los espectros frente a blancos preparados de manera análoga, pero sin catión.

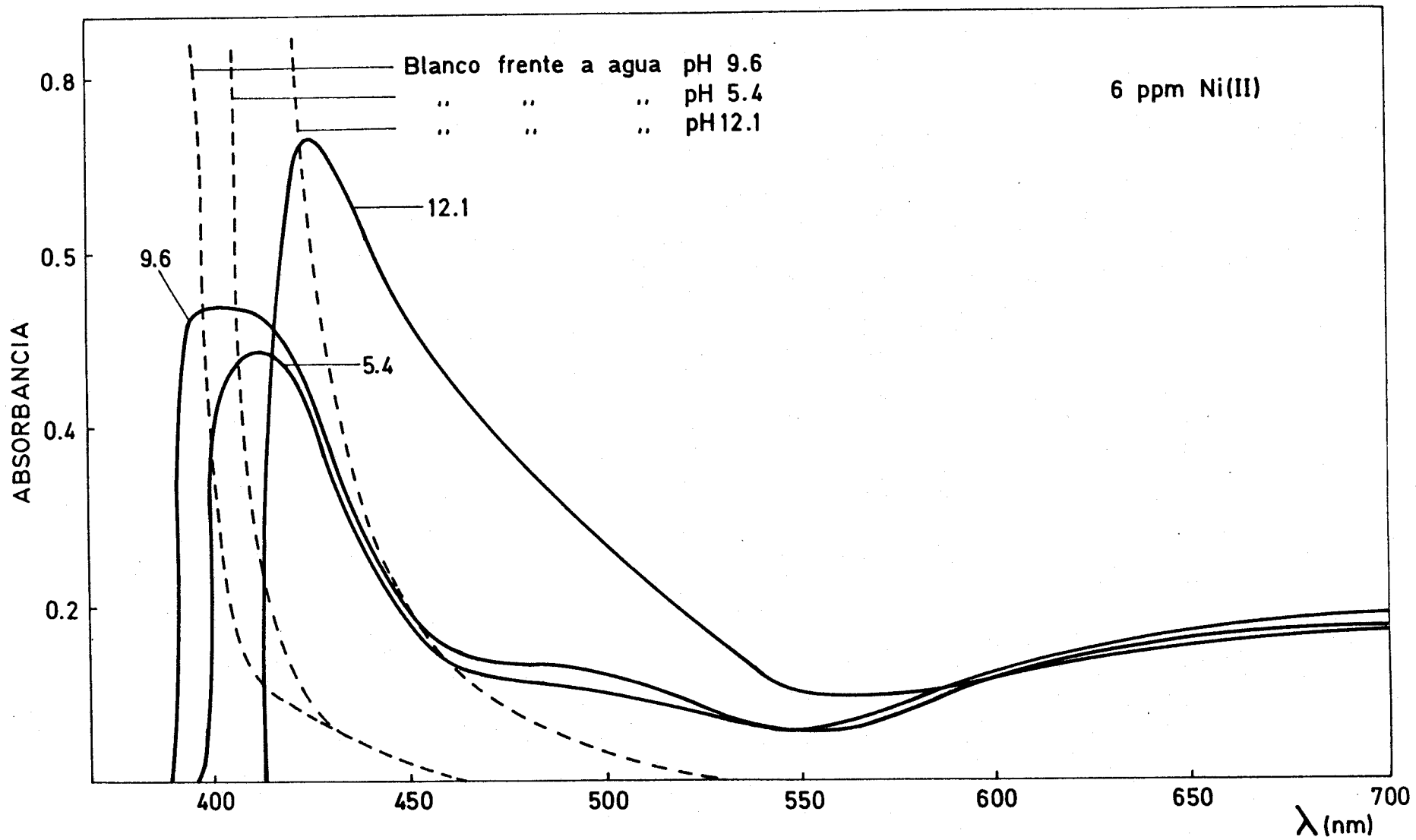


Figura 70.- Espectros a varios pH del quelato Ni(II)-BPHT

En la figura 70 se muestran los espectros obtenidos a varios pH.

Tanto a pH 5,4 como a pH 9,6 los espectros son casi similares; a pH 9,6 se aprecia un ligero efecto hipercrómico. Presentan un máximo a 408 nm y una banda amplia, pero poco intensa con un máximo a 680 nm. A pH 12,2 la banda a 680 nm no se afecta, mientras que la otra se desplaza, apareciendo el máximo a 418 nm; Indudablemente la localización de este máximo está influida por la absorbancia del reactivo.

VI-2.- Estabilidad a lo largo del tiempo.-

Para determinar la estabilidad se preparan muestras según la técnica descrita en el apartado anterior, midiendo las absorbancias a intervalos de tiempo. Se comprueba que las muestras son estables durante media hora, después de este tiempo las muestras comienzan a enturbiarse. La absorbancia máxima se alcanza inmediatamente después de preparar la muestra.

VI-3.- Influencia del pH.-

Debido a la diferencia de absorbancias existente entre las medidas realizadas a 400 nm, y las realizadas a 680 nm, se han realizado dos series de muestras con distinta concentración de catión. Una serie tiene 6 ppm de Ni(II), y las absorbancias se miden a 395, 408 y 418 nm. La otra serie tiene 12 ppm de Ni(II) y se miden las absorbancias a 680 nm.

En ambas series de muestras se ponen 5 ml de disolución de BPHT al 0,125% (p/v) en DMF, ClH ó NaOH y agua destilada hasta el enrase. Las absorbancias se miden frente a blancos preparados de manera análoga, pero sin catión.

Los resultados se exponen en las tablas 85 y 86.

TABLA 85

Influencia del pH. Ni(II)-BPHT. 6ppm Ni

pH	ABSORBANCIA		
	395 nm	408 nm	418 nm
2,4	0,200	0,195	0,147
2,7	0,298	0,263	0,194
3,4	0,381	0,307	0,233
3,6	0,374	0,307	0,237
3,8	0,411	0,321	0,250
4,2	0,496	0,356	0,275
4,6	0,575	0,411	0,315
4,9	0,660	0,452	0,341
5,3	0,717	0,491	0,365
6,1	0,660	0,509	0,383
6,6	0,603	0,510	0,395
7,2	0,541	0,510	0,395
8,4	0,522	0,493	0,388
9,7	0,528	0,495	0,392
10,3	0,503	0,484	0,380
10,5	0,491	0,465	0,363
11,2	0,480	0,507	0,418

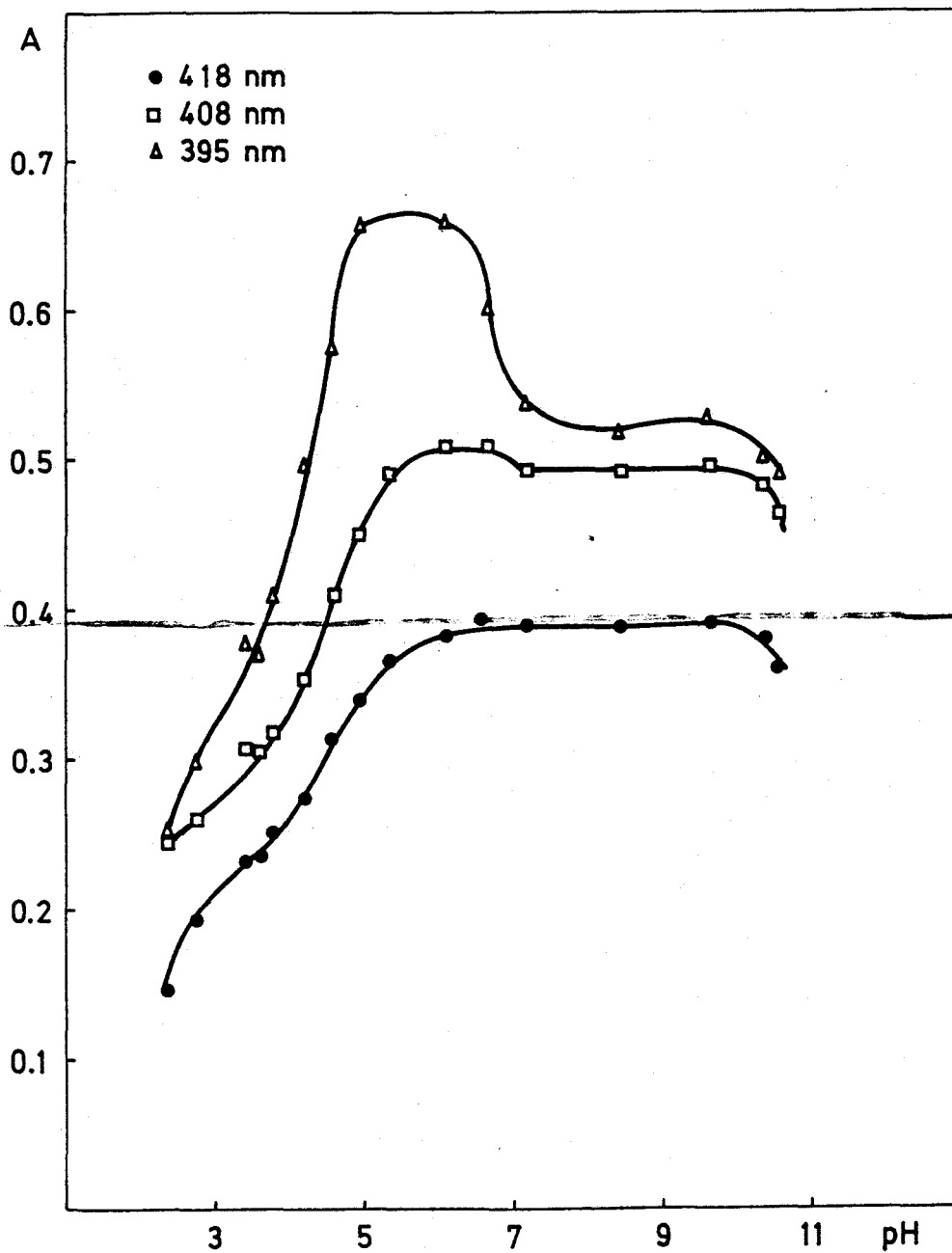


Figura 71.- Curva absorbancia pH Ni(II)-BPHT. 6 ppm Ni
20% DMF

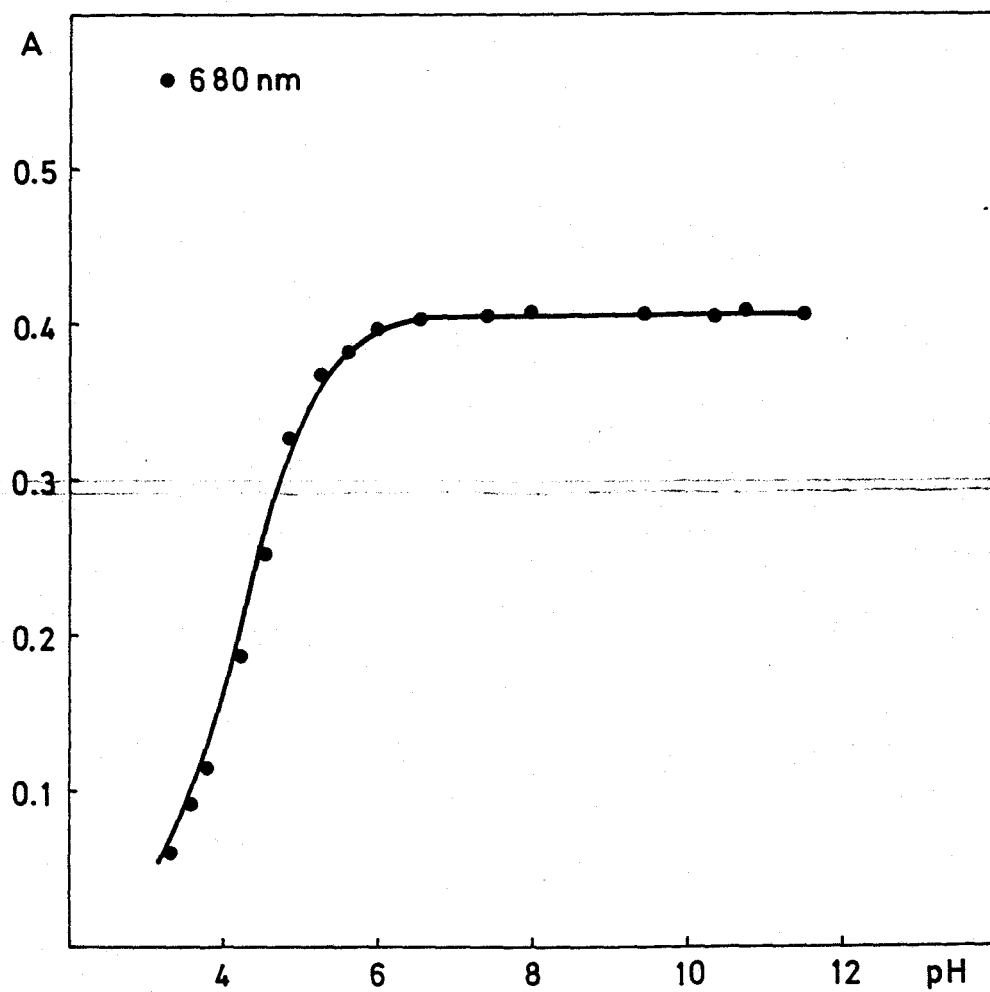


Figura 72.- Curva absorbancia-pH Ni(II)-BPHT. 12 ppm Ni
20% DMF

TABLA 86

Influencia del pH. Ni(II)-BPHT. 12 ppm Ni

pH	ABSORBANCIA 680 nm
3,3	0,063
3,5	0,091
3,8	0,115
4,2	0,187
4,5	0,254
4,9	0,325
5,3	0,366
5,6	0,382
6,0	0,398
6,6	0,405
7,4	0,406
8,0	0,408
9,4	0,406
10,3	0,407
10,7	0,409
11,5	0,406

En las figuras 71 y 72 se representan las absorban-
cias frente a los valores de pH.

Debido al interés que presenta el estudio de la
reacción Ni(II)-BPHT a 680 nm, se ha ensayado la influencia
del pH cuando las muestras tienen mayor porcentaje de DMF,
ya que en este caso la estabilidad de esas aumenta. Se com-

prueba que con un 40% de DMF las muestras son estables, al menos, durante 25 horas. Se ha preparado una serie de muestras según la técnica:

En matraces de 25 ml con 8 ppm de Ni(II) se ponen 5 ml de disolución de BPHT al 0,25%(p/v) en DMF, 5 ml de DMF, ClH ó NaOH para ajustar el pH y agua destilada hasta el enrase

Se miden las absorbancias a 680 nm frente a un blanco de agua destilada. Los resultados obtenidos se expresan en la tabla 87. En la figura 73 se representan las absorbancias frente a los valores de pH.

TABLA 87

Influencia del pH. Ni(II)-BPHT. 40% DMF

pH	ABSORBANCIA 680 nm
3,2	0,031
3,4	0,048
3,9	0,097
4,1	0,115
4,6	0,197
4,9	0,235
5,1	0,251
5,3	0,264
5,5	0,273
5,9	0,280
6,3	0,284
7,3	0,288
7,7	0,289
9,1	0,289
11,6	0,288

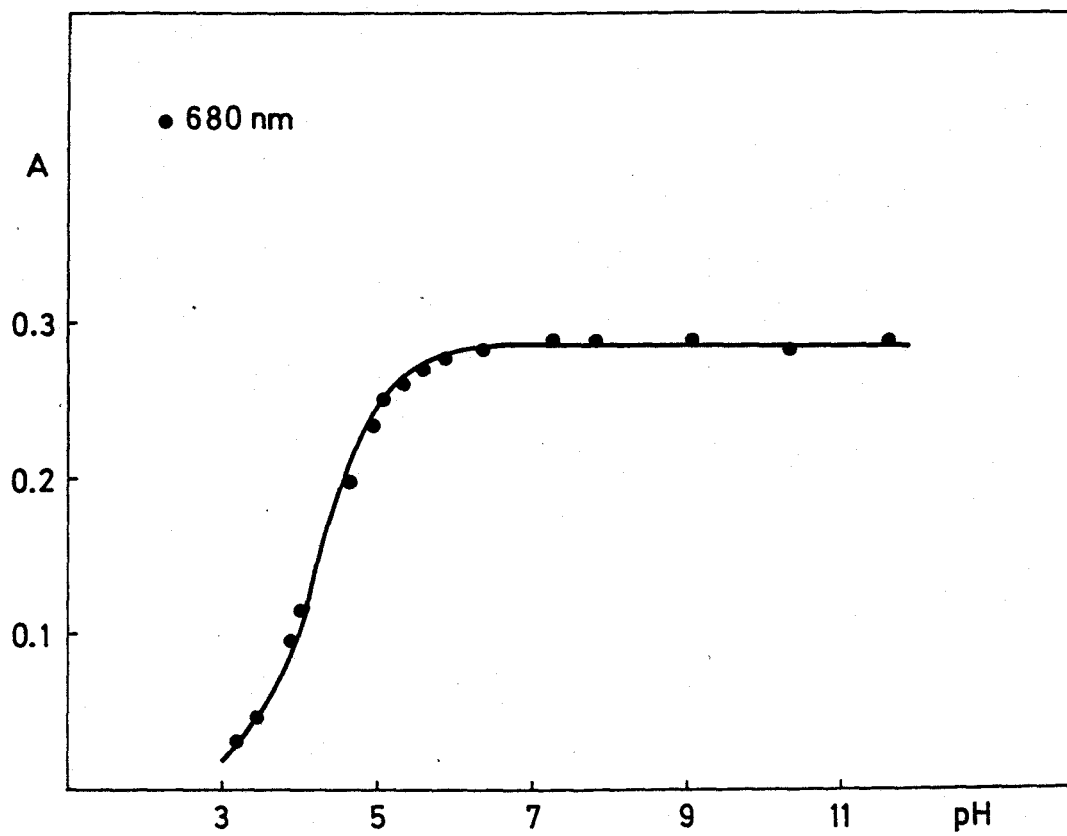


Figura 73.- Curva absorbancia-pH. Ni(II)-BPHT. 8 ppm Ni
40% DMF

A 680 nm, tanto con un 20% de DMF como con un 40% , se obtiene la absorbancia máxima a partir de pH 6,5 permaneciendo invariable hasta pH 11. A 418 nm entre pH 6,5 y 9,5 la absorbancia es independiente del pH y además alcanza su valor máximo. A 408 nm, entre pH 7 y 9,5 la absorbancia es independiente del pH, presentando la curva absorbancia-pH un hombro entre pH 5,5 y 7. A 395 nm la absorbancia es independiente del pH entre pH 8 y 9,5, presentando entre pH 4,5 y 7 un máximo, que puede deberse a la absorbancia del reactivo, ya que como puede apreciarse en la figura 70 el blanco frente a agua absorbe apreciablemente a esa longitud de onda.

El estudio de las condiciones óptimas se realiza a 680 nm y un medio agua:DMF(40%), ya que esta longitud de onda es interesante para una posible determinación de níquel. El estudio se realiza a pH 9.

VI-4.- Determinación de la cantidad óptima de reactivo.-

Se ha seguido la técnica:

En matraces de 25 ml se pone 1 ml de disolución de Ni(II) de 200 ppm, por tanto al enrasar hay 8 ppm de catión, x ml de disolución de BPHT al 0,25%(p/v) en DMF, 10 - x ml de DMF, 5 ml de tampón $\text{NH}_3\text{-ClNH}_4$ de pH 8,7 y agua destilada hasta el enrase.

Se miden las absorbancias a 680 nm frente a agua destilada. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 88.

TABLA 88

Cantidad óptima de reactivo. Ni(II)-BPHT

ml disolución BPHT 0,25%(p/v)	ABSORBANCIA 680 nm
1	0,280
2	0,286
3	0,287
4	0,288
5	0,288

No se necesita un gran exceso de reactivo para alcanzar la absorbancia máxima. Para los posteriores ensayos se utilizarán 5 ml de disolución de reactivo, en cada matraz de 25 ml, para asegurar que haya un exceso del mismo.

VI-5.- Influencia de la cantidad de tampón.-

Para determinar la influencia de la cantidad de tampón se prepara una serie de muestras, en matraces de 25 ml, que tengan una concentración de 8 ppm de Ni(II), 5 ml de disolución de BPHT al 0,25%(p/v) en DMF, 5 ml de DMF, cantidades variables de tampón $\text{NH}_3\text{-ClNH}_4$ de pH 8,7 y agua destilada hasta el enrase. Las absorbancias se miden frente a un

blanco de agua destilada , a 680 nm. Los resultados obtenidos aparecen en la tabla 89.

TABLA 89

Influencia de la cantidad de tampón. Ni(II)-BPHT

ml tampón NH ₃ -ClNH ₄ (pH 8,7)	ABSORBANCIA 680 nm
0,5	0,290
1,0	0,290
2,0	0,291
3,0	0,288
4,0	0,288
5,0	0,289

Puede apreciarse que la cantidad de tampón no influye. En los posteriores ensayos, y para asegurar un pH adecuado se añaden 5 ml de tampón en cada matraz de 25 ml.

VI-6.- Influencia del orden de adición.-

Se prepara una serie de muestras en matraces de 25 ml, que contengan 8 ppm de Ni(II), 5 ml de disolución de BPHT al 0,25%(p/v), 5 ml de tampón NH₃-ClNH₄ de pH 8,7 y agua destilada hasta el enrase. Se ensayan todos los órdenes de adición posibles. Las absorbancias se miden a 680 nm frente a agua destilada. En la tabla 90 se expresan los resultados obtenidos.

TABLA 90

Influencia del orden de adición Ni(II)-BPHT

Orden de adición	ABSORBANCIA
	680 nm
cación+(reactivo+DMF)+tampón	0,279
cación+tampón+(reactivo+DMF)	0,279
tampón+(reactivo+DMF)+cación	0,276
tampón+cación+(reactivo+DMF)	0,279
(reactivo+DMF)+cación+tampón	0,276
(reactivo+DMF)+tampón+cación	0,276

Puede comprobarse que la variación del orden de adición no influye en la absorbancia, por ello se elige el orden más lógico cación, reactivo+DMF,tampón.

Una vez fijadas las condiciones óptimas se propone el siguiente método:

En matraces de 25 ml se pone una determinada cantidad de disolución diluida de Ni(II), 5 ml de disolución de BPHT al 0,25%(p/v) en DMF, 5 ml de DMF, 5 ml de tampón $\text{NH}_3\text{-ClNH}_4$ de pH 8,7 y agua destilada hasta el enrase. Se miden las absorbancias a 680 nm frente a agua destilada.

VI-7 Influencia de la concentración de Ni(II). Calculo de la absortividad molar.-

Siguiendo la técnica descrita en el apartado anterior se prepara una serie de muestras en las que la concentración de níquel varía entre 0,8 y 28,0 ppm. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 91.

TABLA 91

Ley de Beer Ni(II)-BPHT

ppm Ni(II)	ABSORBANCIA 680 nm
0,8	0,022
1,6	0,052
2,4	0,082
3,2	0,113
4,8	0,173
5,6	0,202
6,4	0,231
7,2	0,261
8,8	0,317
9,6	0,347
11,2	0,406
14,4	0,518
17,6	0,636
20,8	0,756
24,0	0,866
28,0	1,015

En la figura 74 se muestra la representación de las absorbancias frente a la concentración de níquel.

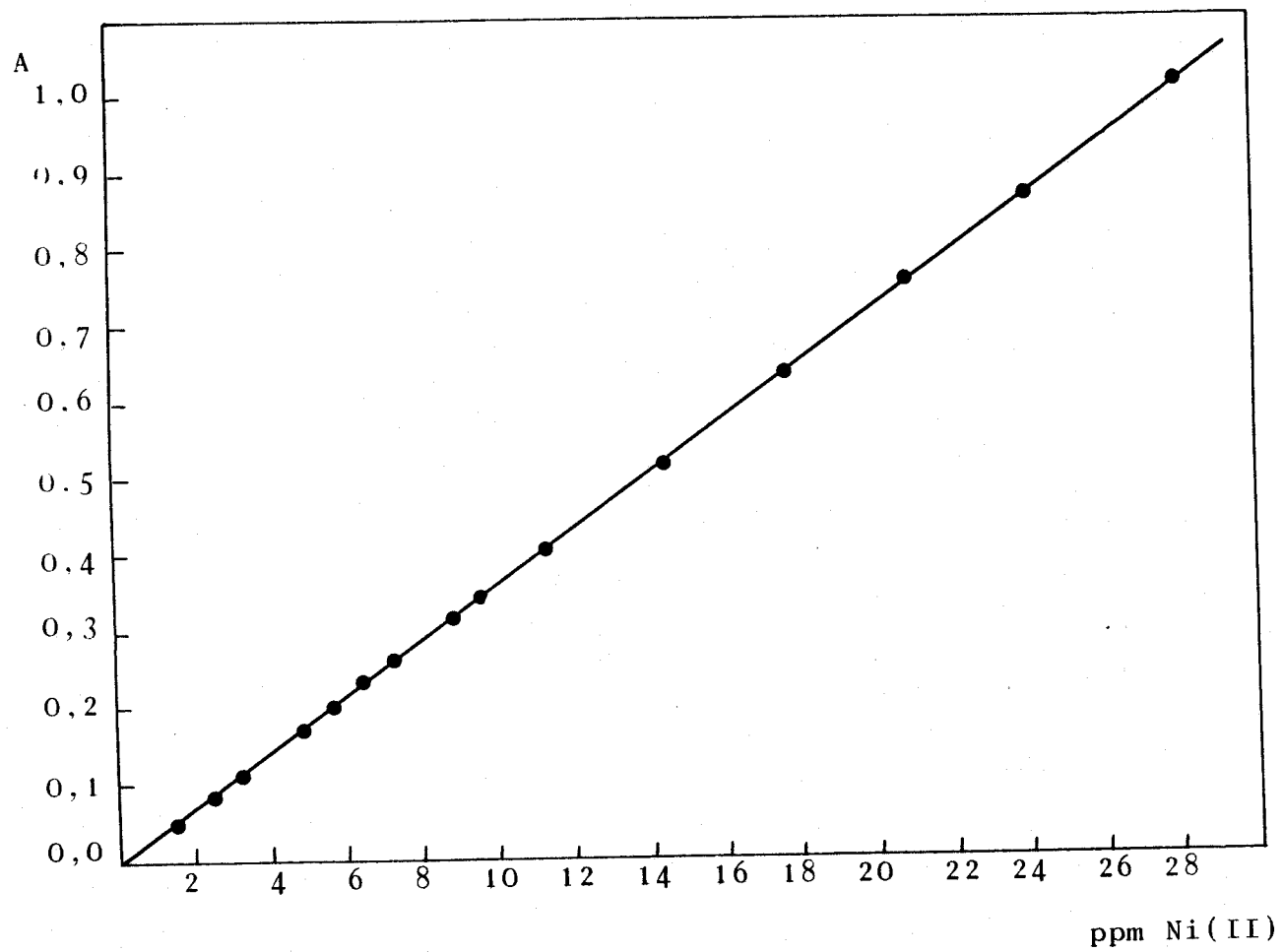


Figura 74.- Ley de Beer Ni(II)-BPHT

Haciendo la representación puede comprobarse que la ley de Beer se cumple en el intervalo de concentraciones estudiado. La recta obtenida tiene una pendiente igual a 0,0364, ordenada en el origen igual a -0,003 y coeficiente de correlación 0,9999. La absortividad molar calculada es igual a $2,1 \cdot 10^3 \text{ l.mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

VI-8.- Determinación de la estequiometría del complejo Ni(II)-BPHT.-

El estudio de las estequiometrías se ha realizado a pH 9.

VI-8.1.- Determinación de la estequiometría en H₂O:DMF(40%).-

Método de la Razón Molar(111).-

Se prepara una serie de muestras con 8 ppm de níquel y cantidades variables de reactivo; en cada muestra de 25ml hay un total de 10ml de DMF; el pH se ajusta con 5ml de tampón amoníaco-cloruro amónico de pH 8,7. Las absorbancias se miden a 680 nm frente a agua destilada. Representando las absorbancias frente a las relaciones $|reactivo|/|cat.|$ deben obtenerse dos tramos rectos cuya intersección nos define la estequiometría.

En la tabla 92 se muestran los resultados obtenidos, y en la figura 75 aparece la representación correspondiente.

TABLA 92

Razón Molar Ni(II)-BPHT. (40% DMF)

$ BPHT / Ni $	ABSORBANCIA 680 nm
0,29	0,060
0,58	0,129
0,88	0,194
1,47	0,264

TABLA 92
(continuación)

2,06	0,269
2,65	0,279
2,94	0,280
5,88	0,286
8,82	0,287

Por este método se obtiene una relación estequiométrica 1 : 1.

Método de las variaciones continuas (112).-

Se prepara una serie de muestras, en matraces de 25 ml, en las que varían las relaciones $|M|/|L|+|M|$; en todas ellas hay un total de 10 ml de DMF, 5 ml de tampón amoniacocloruro amónico de pH 8,7 y agua destilada hasta el enrase. Se miden las absorbancias a 680 nm frente a un blanco de agua destilada.

En la tabla 93 se muestran los resultados obtenidos, y en la figura 76 se representan las relaciones $|Ni|/|Ni|+|BPHT|$ frente a las absorbancias.

La relación para la que se obtiene la máxima absorbancia es la relación estequiométrica; en nuestro caso la relación vale 0,5, por lo que se confirma la estequiome-

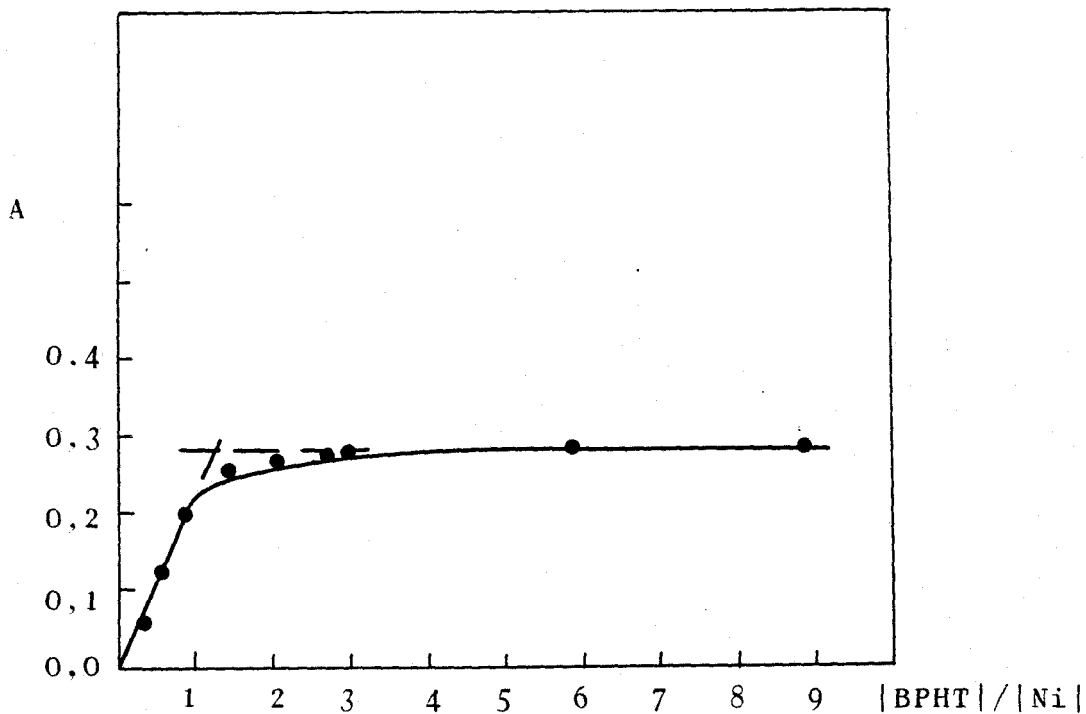


Figura 75.- Razón molar Ni-BPHT(40% DMF)

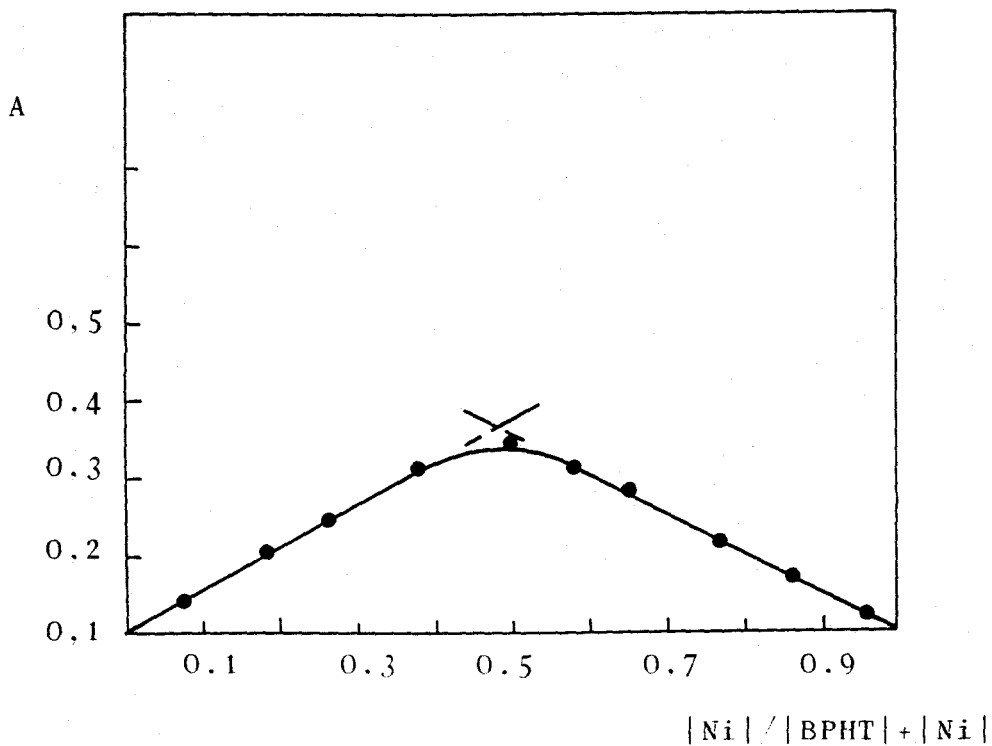


Figura 76.- Variaciones continuas Ni-BPHT(40% DMF)

tría 1 : 1.

TABLA 93
Variaciones continuas Ni(II)-BPHT

$ \text{Ni} / (\text{Ni} + \text{BPHT})$	ABSORBANCIA 680 nm
0,08	0,035
0,19	0,102
0,27	0,144
0,38	0,211
0,50	0,247
0,58	0,212
0,65	0,179
0,77	0,118
0,86	0,070
0,96	0,022

VI-8.2.- Determinación de la estequiometría en $\text{H}_2\text{O}:\text{DMF}(20\%)$.-

Método de la Razón Molar(111)-

Se sigue una técnica similar a la del apartado VI-8.1 (Razón molar), pero en este caso el porcentaje de DMF en las muestras es del 20%. Las absorbancias se miden a 395, 408, 418 y 680 nm frente a blancos preparados de manera análoga, pero sin catión.

En la tabla 94 se muestran los resultados obtenidos. En la figura 77 se representan las absorbancias frente

a las relaciones ligando/catión.

TABLA 94

Razón Molar Ni(II)-BPHT (20% DMF)

BPHT / Ni	ABSORBANCIA			
	395 nm	408 nm	418 nm	680 nm
0,12	0,080	0,079	0,067	0,022
0,24	0,169	0,162	0,141	0,050
0,36	0,264	0,255	0,224	0,081
0,48	0,351	0,339	0,295	0,108
0,72	0,533	0,512	0,444	0,166
1,10	0,750	0,687	0,555	0,256
1,44	0,766	0,684	0,532	0,270
1,80	0,772	0,692	0,539	0,276
2,41	0,759	0,680	0,531	0,271

La relación estequiométrica obtenida en todos los casos es igual a 1 : 1.

Método de las variaciones continuas (112).-

Se sigue la misma técnica del apartado VI-8.1 (Variaciones continuas), pero en este caso el porcentaje de DMF en las muestras es del 20%. Las absorbancias se miden a 395, 408, 418 y 680 nm frente a blancos preparados de manera análoga, pero sin catión.

En la tabla 95 se muestran los resultados. En la

figura 78 se representan las absorbancias frente a las relaciones $|Ni|/|Ni|+|BPHT|$.

TABLA 95

Variaciones continuas Ni(II)-BPHT (20% DMF)

$ Ni / Ni + BPHT $	ABSORBANCIA			
	395 nm	408 nm	418 nm	680 nm
0,08	0,107	0,096	0,072	0,034
0,19	0,281	0,251	0,193	0,098
0,27	0,410	0,368	0,283	0,144
0,38	0,588	0,525	0,407	0,208
0,50	0,722	0,674	0,563	0,240
0,58	0,639	0,612	0,532	0,205
0,65	0,545	0,528	0,464	0,172
0,77	0,380	0,370	0,330	0,117
0,86	0,232	0,226	0,201	0,070
0,96	0,083	0,081	0,073	0,020

En todas las longitudes de onda se detecta una estequiometría 1 : 1.

De todo lo anterior se puede concluir que el complejo Ni(II)-BPHT tiene una estequiometría 1:1 tanto, cuando el medio tiene 20% de DMF, como cuando tiene 40% de DMF.

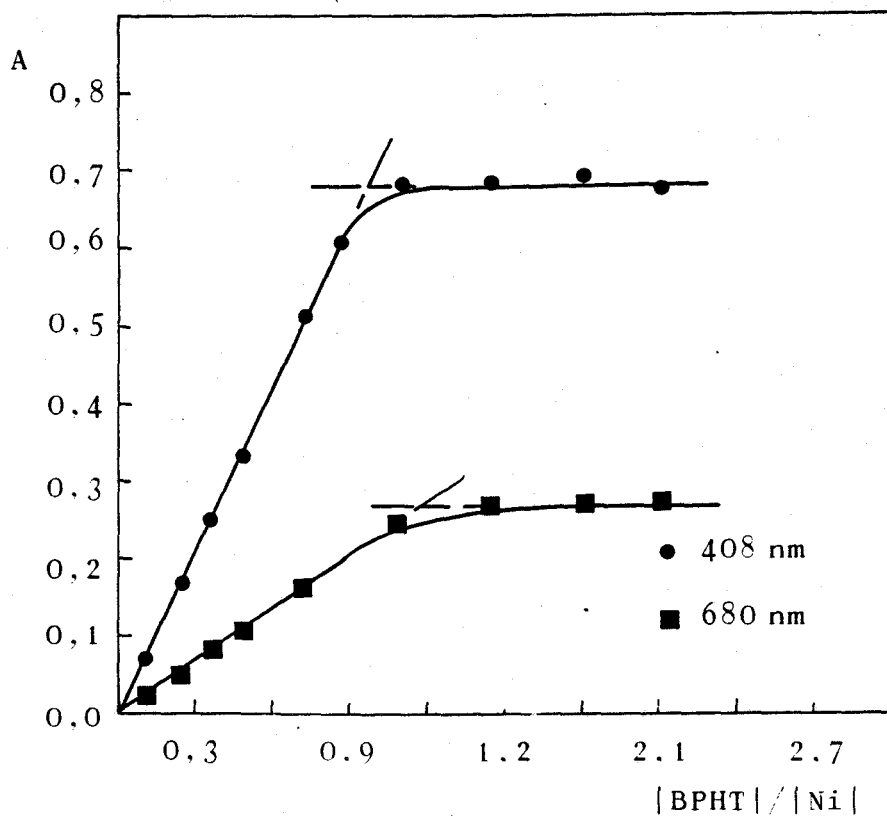
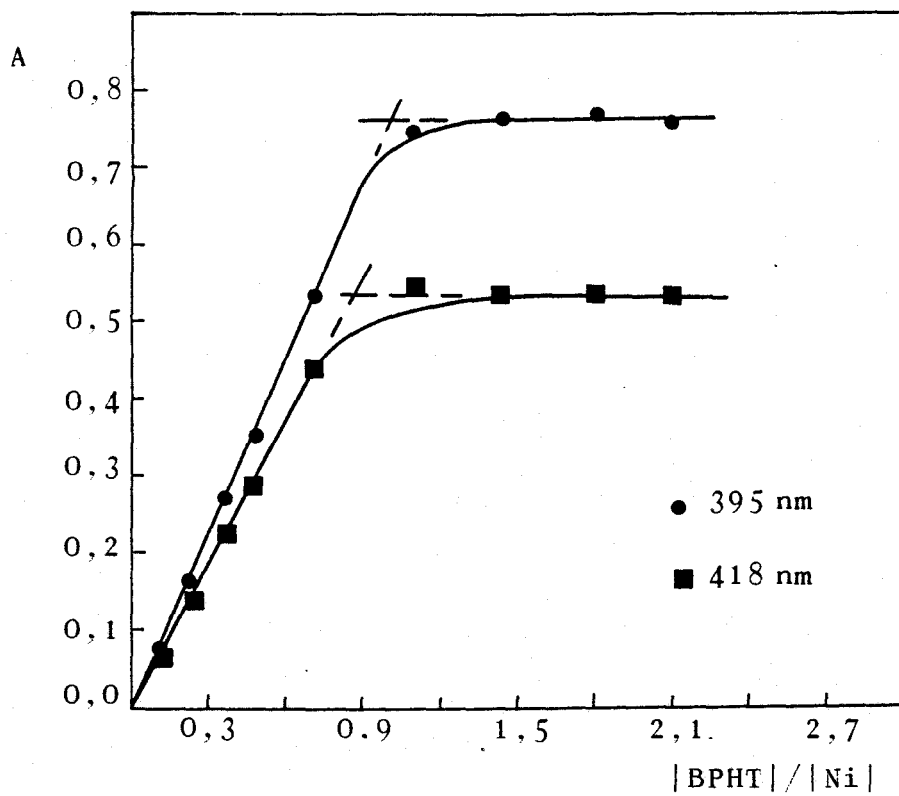


Figura 77.- Razón Molar Ni(II)-BPHT (20% DMF)

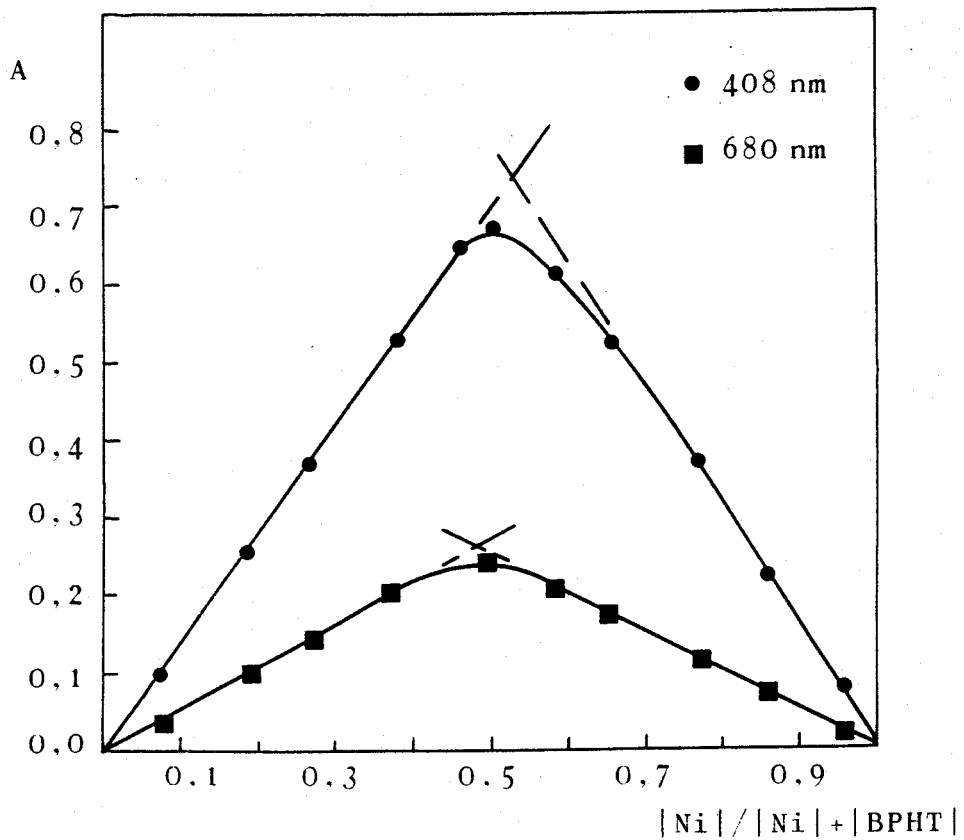
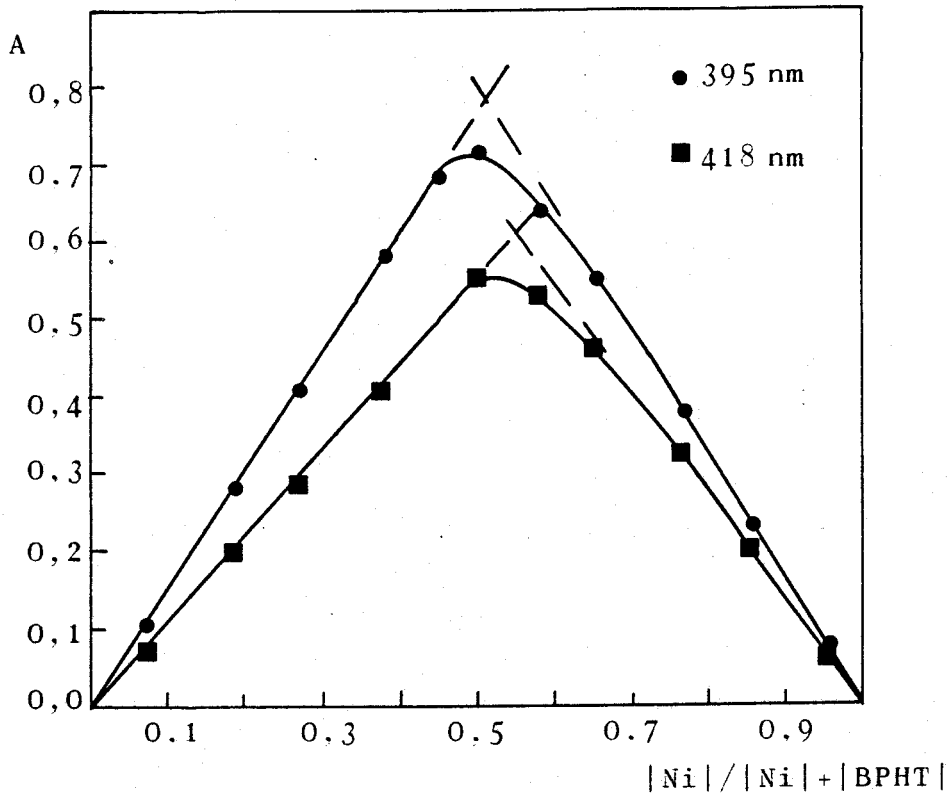


Figura 78.- Variaciones continuas Ni-BPHT (20% DMF)

VI- 9.- Determinación fotométrica de níquel con la BPHT.-

Una vez fijadas las condiciones óptimas para el desarrollo de la reacción del Ni(II) con la BPHT, se continúa el estudio para su aplicación a la determinación fotométrica del catión. Se estudian la zona de mínimo error, la reproductividad, el error del método y las interferencias. Posteriormente, y en función de los resultados obtenidos, se trata de aplicar el método a la determinación de níquel en aleaciones metálicas.

VI- 9.1.- Seguridad y precisión del método.-

La evaluación de la seguridad y precisión del método fotométrico se ha realizado mediante el gráfico de Ringbom y la curva de mínimo error.

Según Ringbom (116) si representamos el tanto por ciento de transmitancia frente a la concentración de catión expresada como $\log \text{ppm M}$, la zona de mínimo error corresponde al tramo recto obtenido.

A partir de los datos de la ley de Beer obtenemos el % T. En la tabla 97 aparecen los valores de $\log \text{ppm Ni}$ y % T; en la figura 80 se muestra la representación.

La zona de mínimo error está comprendida entre 5,6 y 14,4 ppm de Ni(II).

TABLA 97

Gráfico de Ringbom Ni(II)-BPHT

log ppm Ni	% T
-0,01	94,5
0,20	88,2
0,38	82,3
0,50	76,7
0,60	71,7
0,68	66,8
0,75	62,4
0,81	58,4
0,86	54,5
0,90	51,0
0,94	47,9
0,98	44,7
1,02	41,9
1,05	39,1
1,16	30,1
1,24	20,9
1,32	17,4
1,38	13,5
1,45	9,5

Charlot y Gauguin (117) representan el error fotométrico en porcentaje frente a la transmitancia, y obtienen una curva cuya zona mínima corresponde a aquellos valores de transmitancia donde las medidas están menos sujetas a error. En nuestro caso hemos representado el error fotométrico en por-

centaje frente a la transmisión.

Teniendo en cuenta que

$$\frac{\Delta C}{C} = + \frac{\Delta T \log e}{T \log T}$$

y en aparatos de calidad aceptable el error de transmitancia se evalúa en 0,005 unidades de transmisión.

En la tabla 98 se expresan los valores de $C/C(\%)$ y los de T ; en la gráfica 81 se representan uno frente al otro.

TABLA 98

Curva de mínimo error. Ni(II)-BPHT

$C/C(\%)$	T
9,35	0,945
3,12	0,823
2,10	0,717
1,70	0,624
1,51	0,545
1,42	0,479
1,37	0,419
1,38	0,301
1,64	0,174
2,23	0,095

Haciendo la representación se comprueba que la zona de mínimo error está comprendida entre 8 y 17,6 ppm de Ni(II).

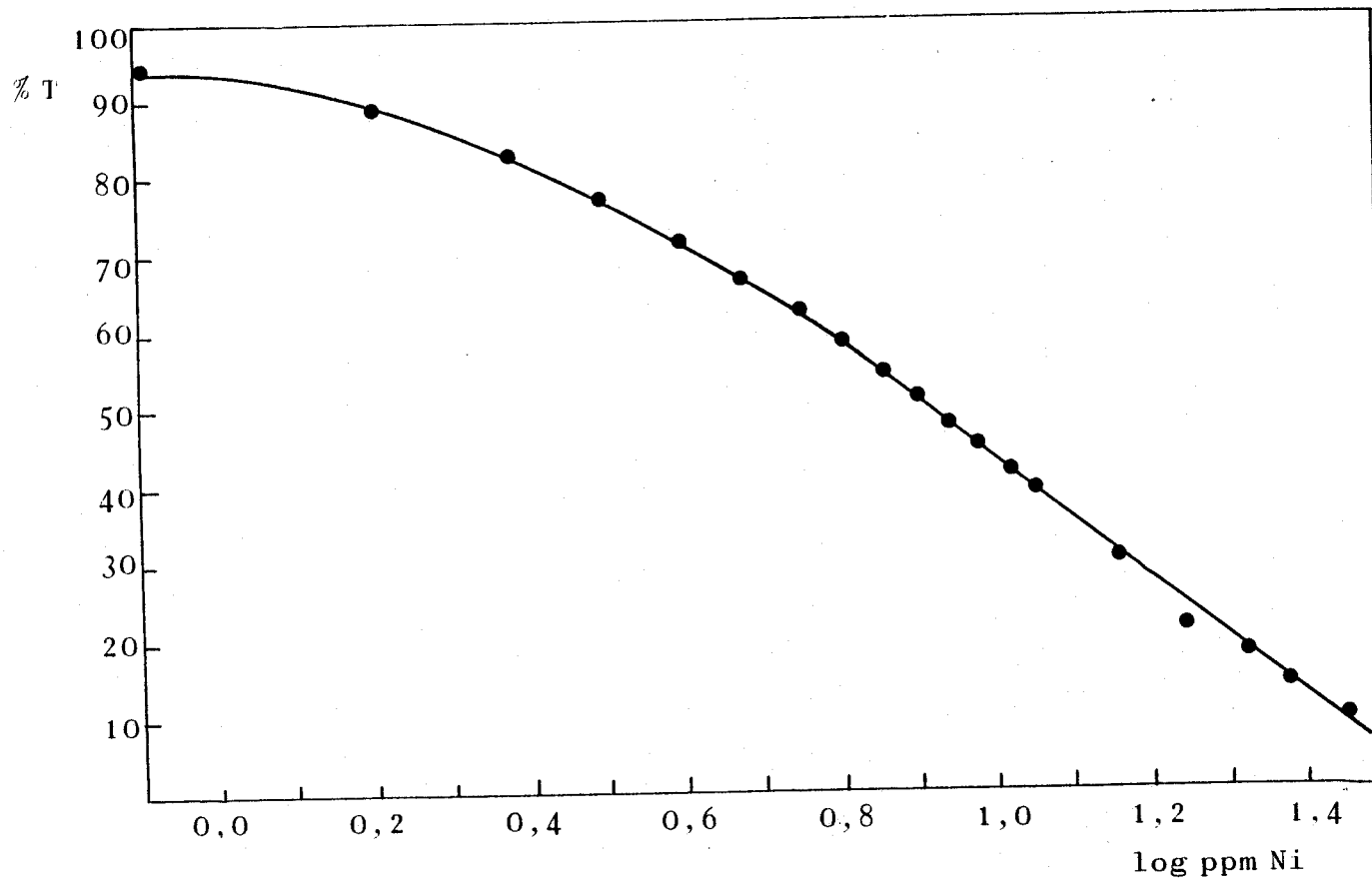


Figura 80.- Gráfico de Ringbom Ni-BPHT

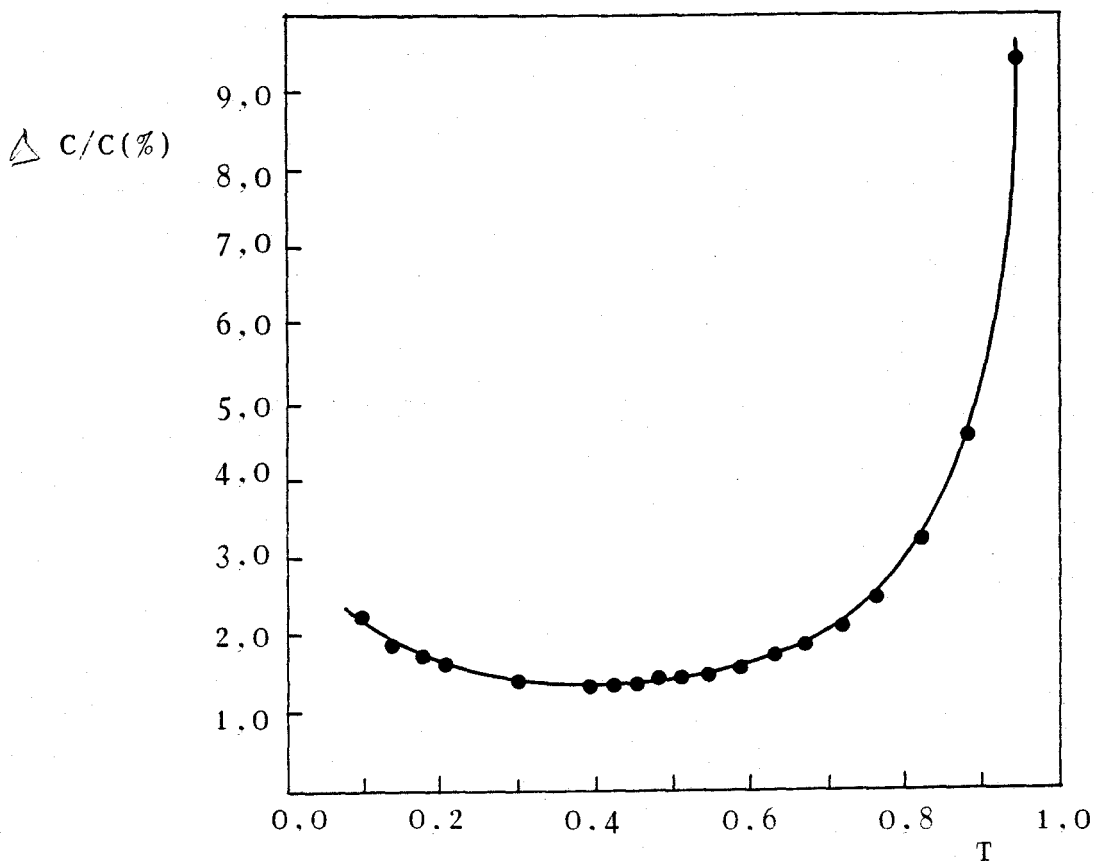


Figura 81.- Curva de mínimo error fotométrico
Ni(II)-BPHT

VI-9 .2.- Reproducibilidad del método.-

Se miden las absorbancias de 11 muestras, preparadas del mismo modo, según la técnica siguiente:

En matraces de 25 ml con 8 ppm de Ni(II) se ponen 5 ml de disolución de BPHT al 0,25%(p/v) en DMF, 5 ml de DMF, 5 ml de tampón $\text{NH}_3\text{-ClNH}_4$ de pH 8,7 y agua destilada hasta el enrase.

Las absorbancias se miden a 680 nm frente a agua destilada.

Según lo descrito por Youden (118) y representando por x los valores de absorbancia a 680 nm de cada muestra, por $(x - \bar{x})$ las diferencias que existen entre cada valor de x y la media aritmética (\bar{x}) de todos ellos, y por $(x - \bar{x})^2$ los cuadrados de estas diferencias, se construye la tabla 99.

De los valores de la tabla se deduce que:

$$\bar{x} = 0,287$$

$$(x - \bar{x})^2 = 2,4 \cdot 10^{-5}$$

La desviación estandar (s) viene dada por la expresión

$$s = \frac{\sqrt{(x - \bar{x})^2}}{n - 1} = 1,55 \cdot 10^{-3}$$

TABLA 99

Reproductividad del método

$x \cdot 10^3$	$ x - \bar{x} \cdot 10^3$	$ x - \bar{x} ^2 \cdot 10^6$
287	-	-
285	2	4
287	-	-
287	-	-
287	-	-
288	1	1
287	-	-
287	-	-
288	1	1
290	3	9
290	3	9

La desviación estandar de la media (s_m) es igual a:

$$s_m = s / n = 1,14 \cdot 10^{-3} / 11 = 3,43 \cdot 10^{-4}$$

El tanto por ciento de error se calcula mediante la expresión

$$\% \text{ error} = \pm \frac{100 \cdot t \cdot s_m}{\bar{x}}$$

donde t vale 2,228, para un límite de confianza del 95% y 10 grados de libertad. En nuestro caso el porcentaje de error será:

$$\% \text{ error} = \pm \frac{100 \cdot 2,228 \cdot 3,43 \cdot 10^{-4}}{0,287} = \pm 0,35 \%$$

Error que está dentro del límite permitido en fotometría.

VI- 9.3.- Estudio de las interferencias.-

Se estudia el orden de magnitud de la perturbación de iones extraños en la determinación fotométrica de níquel con BPHT. Las muestras se preparan según la técnica descrita en el apartado VI-10.2; en todas ellas hay 6 ppm de níquel y el ión interferente se añade antes que el reactivo. La interferencia de cationes se estudia hasta un límite máximo de 100 ppm y la de aniones hasta 1000 ppm. Las absorbancias se miden a 680 nm frente a agua destilada.

Los cationes se han utilizado en forma de nitratos, cloruros, sulfatos ó acetatos. Los aniones como sales sódicas, amónicas o potásicas.

En la tabla 100 se exponen los resultados obtenidos.

Los resultados se resumen tal como sigue:

Interferencias de cationes.-

No interfieren

- Hasta 100 ppm.- Mo(VI), Li(I), Sr(II), Rb(I), Cs(I), Be(II), Mg(II), Ca(II), Ba(II), La(III), Zn(II), Tl(I), Ce(VI), U(VI), Mn(II), V(V), Bi(III), Sn(II), Sb(III), Th(IV), In(III), Al(III).

- Hasta 80 ppm.- Cd(II), Pb(II), Y(III)
- Hasta 50 ppm.- Hg(II)
- Hasta 12 ppm.- Ti(IV), W(VI)
- Hasta 6 ppm.- Zr(IV), Ag(I), Ga(III)

Interfieren a una concentración de 6 ppm Fe(III), Co(II), Pd(II), Cu(II), Cr(III).

Interferencias de aniones.-

No interfieren

- Hasta 1000 ppm.- NO_3^- , $\text{SO}_4^{=}$, Ac^- , F^- , tartrato, citrato, tiosemicarbácida, $\text{C}_2\text{O}_4^{=}$, $\text{CO}_3^{=}$, Br^- , I^- , SCN^- , ClO_4^- , $\text{PO}_4^{=}$, ClO_3^- , $\text{SO}_3^{=}$, IO_3^- , BO_2^- , NO_2^- , BrO_3^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{=-}$
- Hasta 450 ppm.- AsO_2^- , AsO_4^{3-}
- Hasta 100 ppm.- IO_4^-
- Hasta 20 ppm.- $\text{S}^{=}$

Interfieren a una concentración de 6 ppm AEDT.

TABLA 100
Interferencias Ni(II)-BPHT. 6 ppm Ni

Ión extraño (ppm)	Relación ión extraño/Ni	Error (%)	Comentarios
100, Mo(VI)	16,6	-3,5	
100, Li(I)	16,6	-2,7	
100, Sr(II)	16,6	-0,4	turbidez*
100, Rb(I)	16,6	-1,7	
100, Cs(I)	16,6	-1,7	
100, Be(II)	16,6	-2,7	
100, Mg(II)	16,6	-2,2	
100, Ca(II)	16,6	-1,3	
100, Ba(II)	16,6	-0,3	
80, Y(III)	13,3	-4,8	
100, La(III)	16,6	-,03	
12, Ti(IV)	2,0	0,7	turbidez*
6, Zr(IV)	1,0	-2,9	"
100, V(V)	16,6	4,8	medido a $\frac{1}{2}$ h.
6, Cr(III)	1,0	13,1	turbidez*
12, W(VI)	2,0	-3,4	
100, Mn(II)	16,6	-3,5	
6, Fe(III)	1,0	36,0	
6, Co(II)	1,0	36,2	
6, Cu(II)	1,0	10,1	
6, Ag(I)	1,0	3,3	turbidez*

(*) medida hecha después de centrifugar

TABLA 100
(continuacion)

Interferencias Ni(II)-BPHT. 6 ppm Ni

Ión extraño (ppm)	Relación ión extraño/Ni	Error (%)	Comentarios
100, Zn(II)	16,6	-4,5	
80, Cd(II)	13,3	-3,4	
50, Hg(II)	8,3	-3,9	turbidez*
100, Al(III)	16,6	-2,9	turbidez*
6, Ga(III)	1,0	-7,3	
100, In(III)	16,6	-4,3	
100, Tl(I)	16,6	2,0	
100, Sn(II)	16,6	-4,8	turbidez*
80, Pb(II)	13,3	-4,4	turbidez*
100, Sb(III)	16,6	-2,4	turbidez*
100, Bi(III)	16,6	-0,9	turbidez*
100, Ce(IV)	16,6	-2,7	
100, U(VI)	16,6	0,2	
100, Th(IV)	16,6	0,2	
450, AsO_2^-	75,0	-2,4	
450, AsO_4^{3-}	75,0	5,0	
100, IO_4^-	16,6	-2,9	
20, $\text{S}^{=}$	3,3	-3,2	medido a 4 h.

(*) medidas hechas después de centrifugar

TABLA 100
(continuación)

Interferencias Ni(II)-BPHT. 6 ppm Ni

Ión extraño (ppm)	Relación ión extraño/Ni	Error (%)	Comentarios
1000, SO_4^-	166,6	-2,7	
1000, SO_3^-	166,6	0,7	
1000, S_2O_3^-	166,6	-3,4	medido a 1 h.
1000, CO_3^-	166,6	-3,5	
1000, BO_2^-	166,6	-0,8	
1000, F^-	166,6	-4,5	
1000, C_2O_4^-	166,6	-3,8	
1000, PO_4^{--}	166,6	0,2	
1000, ClO_4^-	166,6	0,2	
1000, IO_3^-	166,6	0,2	
1000, BrO_3^-	166,6	-0,8	
1000, Br^-	166,6	-0,3	
1000, I^-	166,6	-0,8	
1000, NO_3^-	166,6	-1,3	
1000, NO_2^-	166,6	-0,3	
1000, ClO_3^-	166,6	-2,2	
1000, tartrato	166,6	2,0	
1000, citrato	166,6	5,0	
1000, SCN^-	166,6	-0,8	
1000, tiosemicarbácida	166,6	1,4	
1000, Ac^-	166,6	2,5	
6, AEDT	1,0	-22,2	

Para utilizarlo como enmascarante se ha ensayado: tartrato, citrato y tiosemicarbacida, que no interfieren hasta un nivel de 20000 ppm.

En presencia de 20000 ppm de tartrato pueden determinarse 6 ppm de níquel frente a 400 ppm de Al(III). Además pueden hacerse las determinaciones en presencia de 100 ppm de los cationes Bi(III), Sn(II), Sb(III), Pb(II).

Pueden determinarse 6 ppm en presencia de 12 ppm de Cu(II), cuando se usa como enmascarante 10000 ppm de SCN^- , en presencia de ácido ascórbico.

VI-10.- Determinación de níquel en aleaciones metálicas.-

La BPHT se ha empleado para determinar el contenido de níquel en las siguientes aleaciones:

- * Níquel-Stone
- * Níquel-Raney
- * Aleación de aluminio 20 b (BAS)

Níquel-Stone.-

La composición en porcentaje es la siguiente:

- Ni.....	55,89
- Cu.....	30,03
- S	8,53
- As.....	0,04
- SiO ₂	0,53
- Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃	1,58

Disolución de la muestra.-

Un gramo de muestra se disuelve con 100 ml de agua regia - bromo (3 + 1), y la disolución se evapora a sequedad. El residuo se disuelve en 25 ml de HCl concentrado, se evapora a sequedad y el residuo se disuelve en agua. Se filtra y se diluye hasta 100 ml.

De esta disolución se tomaron 2 ml y se diluyeron hasta 50 ml, obteniéndose una disolución de la que se toman alícuotas de 1 ml para hacer las medidas. Se siguió la técnica:

En un matraz de 25 ml se pone 1 ml de aleación, 2,5 ml de disolución de ácido ascórbico de 10g/l, disolución de SCN^- para que al enrasar haya 10000 ppm, 5 ml de tampón $\text{NH}_3/\text{ClNH}_4$, 5 ml de disolución de BPHT al 0,25%, 5 ml de DMF y agua destilada hasta el enrase.

La experiencia se realizó cinco veces obteniéndose un porcentaje de níquel igual a 56,74%.

Níquel - Raney.-

El porcentaje de níquel en la muestra se ha obtenido haciendo una determinación gravimétrica con dimetilglioxima. El resto de la muestra está formado por aluminio.

Disolución de la muestra.-

Un gramo de muestra se disuelve en 50 ml de ácido clorhídrico (1+1). La solución se evapora a sequedad, y el residuo se disuelve en agua, diluyendo hasta 100 ml con agua.

De esta disolución se toman 2 ml y se diluyen hasta 50 ml, obteniéndose una disolución de la que se toman alícuotas de 1,5 ml. Las medidas se hacen según la técnica descrita en el apartado VI-10.2, habiéndose en las muestras una concentración de tartrato de 10000 ppm.

Las medidas se hacen por quintuplicado obteniéndose un porcentaje de níquel igual a 31,26%.

Aleación de aluminio 20 b (BAS).-

La composición de la muestra en porcentaje es:

Al.....	91,45
Fe.....	0,43
Ni.....	1,93
Mn.....	0,19
Mg.....	1,61
SiO ₂	0,29
Cu.....	4,10

Disolución de la muestra.-

Un gramos de muestra se trata con 100 ml de agua regia y pequeñas cantidades de agua oxigenada. La disolución

se evapora a sequedad y el residuo se disuelve en 25 ml de ácido clorhídrico concentrado y se evapora, de nuevo, a sequeudad. El residuo se disuelve en agua, se filtra y se diluye hasta 250 ml.

Se toman 2 ml de esta disolución y se hace la deteruminación según la técnica descrita en el apartado VI-10.2, habiéndolo en las muestras una concentración de tartrato de 20000 ppm; también hay en cada muestra 12400 ppm de SCN^- y una cierta cantidad de ácido ascórbico. Se añade el tampón hasta que el pH aparente es igual a 6,5. Se centrifuga para separar el CuSCN y se mide la absorbancia. Las medidas se haucen por triplicado y se obtiene un porcentaje de níquel 1,92%.

VI-11.- Discusión de los resultados.-

En la tabla 101 se resume un estudio comparativo entre la BPHT y reactivos con los que se han propuesto determinaciones fotométricas de Ni(II).

Con la BPHT las medidas se hacen a 680 nm, que es una longitud de onda muy selectiva.

Indudablemente el gran inconveniente del método propuesto es su baja sensibilidad, ya que la absortividad molar vale $2,1 \cdot 10^3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, aunque reactivos como la dimetilglioxima, oxina, ácido β -mercaptopropiónico ó heptoxima no la tienen mucho más elevada.

Es de destacar el hecho de que en el método propuesto las medidas se realizan en medio homogéneo, con lo cual éste resulta menos laborioso.

Al hacerse las medidas a pH neutro ó ligeramente alcalino, y dado que la BPHT reacciona con numerosos cationes, las interferencias son más numerosas que con otros reactivos, excepción hecha de la furildioxima.

TABLA 101

Estudio comparativo entre la BPHT y otros reactivos de Ni(II)

Reactivo	M : L	Solvente	λ_{\max} (nm)	ϵ ($l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)	Interferencias	Ref.
Ac. Rubeánico	1 : 1	H ₂ O 8,7-9,3	640	$8,93 \cdot 10^3$	Co, Cu	141
Dimetilglioxima	1 : 2	CHCl ₃	350	$3,50 \cdot 10^3$		142, 143
Furildioxima	1 : 2	o-dicloro benceno 7,5-8,3	438	$1,70 \cdot 10^4$	Be, Al, Sb, Bi, Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Hg, Th, Ti, Zn, Zr, Sn	144
Heptoxima	1 : 2	CHCl ₃ 3,8-11,7	377	$4,60 \cdot 10^3$	Co, Cu, Fe	145
PAN	1 : 2	alcohol isoamílico	560	$8,50 \cdot 10^3$	AEDT, CN ⁻	121
Oxina	1 : 2	CHCl ₃	395	$4,90 \cdot 10^3$		132, 146, 147
Ac. β -mercapto propiónico		H ₂ O 8,7-9,7	425	$2,10 \cdot 10^3$	Co, Fe	148, 149
Diacetilmonotio semicarbazona	1 : 2	H ₂ O 8	400	$1,24 \cdot 10^4$		150
BPH	1 : 2	H ₂ O (20% et.) 7	445	$2,38 \cdot 10^4$		90
BPHT	1 : 1	H ₂ O (40% DMF)	680	$2,10 \cdot 10^3$	Fe, Co, Pd, Cu, Cr, AEDT	

C A P I T U L O VII

ESTUDIO DE LA REACCION DE COMPLEJACION

ENTRE EL Cu Y LA BPHT

DETERMINACION FOTOMETRICA DE COBRE

Cuando se mezclan disoluciones diluidas de cobre con disoluciones de BPHT se obtienen distintos colores según el pH del medio. Cuando éste es ácido se forma un quelato de color amarillo, y cuando el medio es alcalino la disolución toma un color rosa, debido, posiblemente, a una mezcla de complejos amarillo y rojo.

VII-1.- Espectros de absorción U.V.-visible a varios pH.-

Se han realizado según la técnica siguiente:

En matraces de 25 ml se pone 1 ml de disolución de Cu(II) de 100 ppm, 2 ml de disolución de BPHT al 0,25%(p/v) en DMF, 3 ml de DMF, tampón y agua destilada hasta el enrase. Se realizan los barridos frente a blancos preparados de manera análoga, pero sin catión.

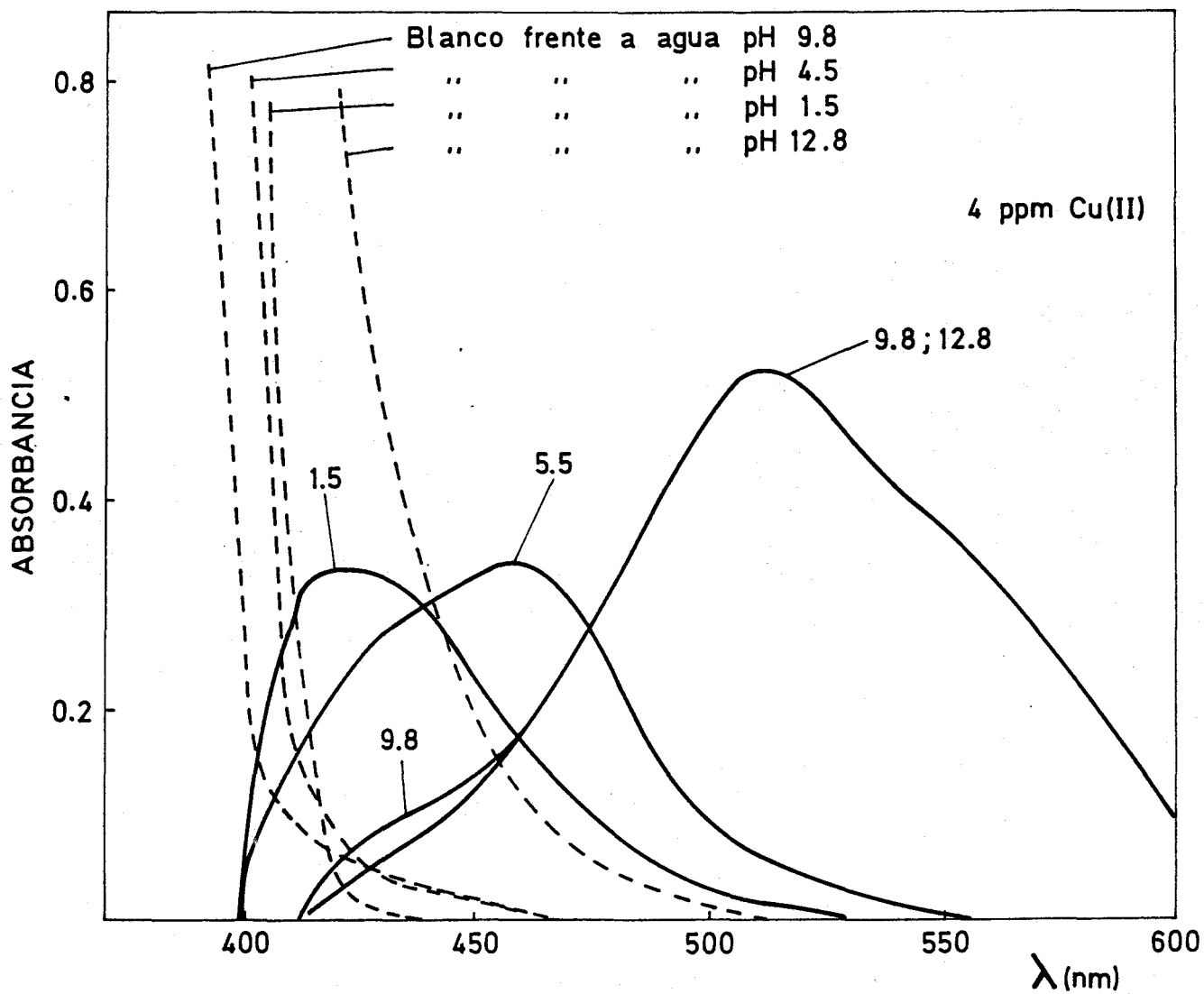


Figura 82.- Espectros a varios pH. Cu-BPHT

En la figura 82 se muestran los espectros obtenidos. En medio fuertemente ácido (pH 1,5) el máximo está situado a 410 nm, y se desplaza batocrómicamente a medida que el pH del medio aumenta; así, a pH 5,5 el máximo aparece a 450 nm y a pH 9,8 el máximo se sitúa a 500 nm, a la vez que se produce un efecto hipercrómico; a pH 12,8 el espectro es similar al que se obtiene a pH 9,8.

VII-2.- Estabilidad en el tiempo.-

Se comprueba que las muestras son estables, al menos, durante dos horas, alcanzándose la absorbancia máxima inmediatamente después de preparar las muestras.

VII-3.- Influencia del pH.-

Para determinar la influencia de esta importante variable se realiza una serie de muestras según la técnica siguiente:

En matraces de 25 ml , con una concentración de 4 ppm de Cu(II) se ponen 2 ml de disolución de BPHT al 0,25% (p/v) en DMF, 3 ml de DMF, HCl ó NaOH para ajustar el pH y agua destilada hasta el enrase.

Las absorbancias se miden a 410, 450 y 500 nm, frente a blancos preparados de manera análoga, pero sin catión.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 102, y en la figura 83 se representan las absorbancias frente al pH, a las tres longitudes de onda.

TABLA 102
Influencia del pH. Cu-BPHT

pH	ABSORBANCIA		
	410 nm	450 nm	500 nm
1,8	0,287	0,194	0,018
2,3	0,253	0,276	0,038
2,5	0,240	0,292	0,039
2,8	0,230	0,317	0,045
3,3	0,225	0,333	0,049
4,2	0,216	0,336	0,049
5,2	0,209	0,325	0,060
5,4	0,213	0,335	0,073
5,7	0,208	0,329	0,095
6,0	0,190	0,309	0,131
6,3	0,167	0,288	0,183
6,7	0,131	0,253	0,274
7,0	0,106	0,234	0,332
7,2	0,079	0,210	0,392
7,6	0,060	0,190	0,433
7,9	0,038	0,177	0,476
8,3	0,036	0,169	0,491
8,7	0,032	0,170	0,497
9,3	0,031	0,168	0,502
10,5	0,017	0,166	0,498
10,9	0,017	0,164	0,496
11,3	0,022	0,150	0,488
11,9	0,029	0,176	0,508

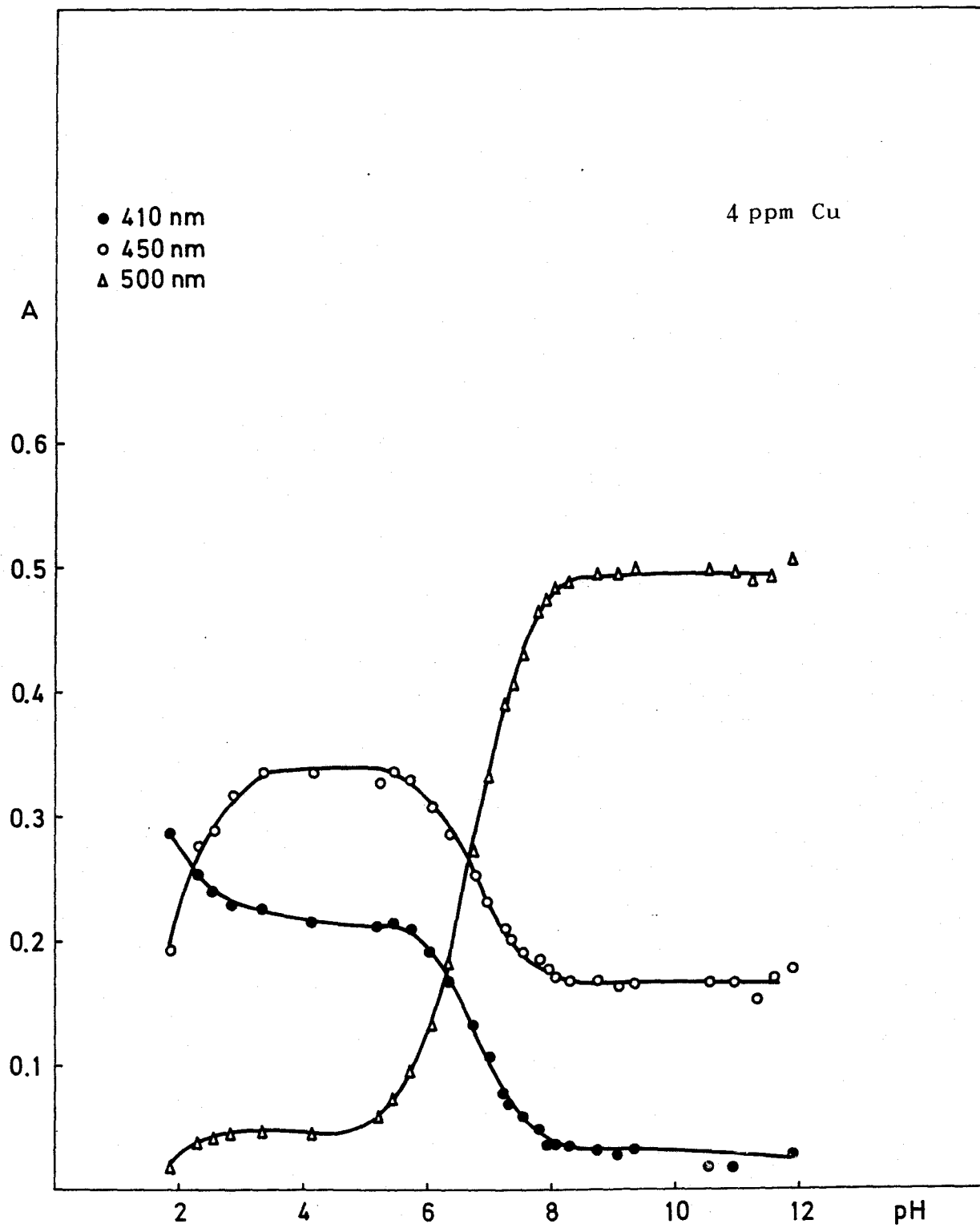


Figura 83.- Curva absorbancia-pH Cu-BPHT

A 410 nm se aprecia un intervalo de valores de pH entre 3 y 5, en el que la absorbancia está poco influida por el pH. A 450 y 500 nm la absorbancia permanece invariable al variar el pH entre 3,5 y 5; además a estas dos longitudes de onda, a partir de pH 9, hay otra zona plana, aunque la absorbancia, a este pH, es mayor a 500 nm.

La determinación de las condiciones óptimas se ha realizado a pH 4,5, por ser más interesante el estudio de una posible determinación fotométrica de cobre en medio ácido, que en medio alcalino.

VII-4.- Determinación de la cantidad óptima de reactivo.-

Se prepara una serie de muestras según la técnica siguiente:

En matraces de 25 ml, que tengan 4 ppm de Cu, se añaden volúmenes cada vez mayores de disolución de BPHT al 0,25%(p/v) en DMF, 5 ml de DMF menos el volumen de disolución de reactivo añadido, 5 ml de disolución de tampón acético-acetato de pH 4,2 y agua destilada hasta el enrase.

Se miden las absorbancias a 450 nm y 410 nm frente a blancos preparados de manera análoga, pero sin catión.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 103.

TABLA 103

Cantidad óptima de reactivo. Cu-BPHT

ml disolución BPHT 0,25%(p/v)	ABSORBANCIA	
	450 nm	410nm
1	0,345	0,225
2	0,346	0,220
3	0,346	0,227
4	0,347	0,227

Se elige como cantidad óptima de reactivo 2 ml de disolución al 0,25%(p/v), ya que así se asegura un exceso adecuado del mismo. Las condiciones óptimas se determinarán a 450 nm, ya que a esta longitud de onda se obtiene más absorbancia que a 410 nm.

VII-5.- Influencia de la cantidad de tampón.-

Se prepara una serie de muestras con la siguiente técnica:

En matraces de 25 ml con 4 ppm de Cu, se ponen 2 ml de disolución de BPHT al 0,25%(p/v) en DMF, 3 ml de DMF, x ml de tampón AcH-AcNa de pH 4,2 y agua destilada hasta el enrase. Se miden las absorbancias a 450 nm frente a un blanco preparado de manera análoga, pero sin catión.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla

TABLA 104

Influencia de la cantidad de tampón. Cu-BPHT

ml tampón AcH-AcNa pH 4,2	ABSORBANCIA 450 nm
1	0,341
2	0,341
3	0,341
4	0,344
5	0,344
6	0,343
7	0,343

Al variar la cantidad de tampón no se modifica la absorbancia de las muestras, y por tanto se elijen 5 ml de disolución reguladora para asegurar la eficacia del mismo.

Al variar la cantidad de tampón se modifica la concentración salina del medio, y al no variar la absorbancia puede deducirse que ésa no influye.

VII-6.- Influencia del orden de adición.-

Se prepara una serie de muestras en matraces de 25 ml, que contengan 4ppm de Cu, 2 ml de disolución de BPHT al 0,25%(p/v) en DMF, 3 ml de DMF, 5 ml de tampón AcH-AcNa de pH 4,2 y agua destilada hasta el enrase.

Se prueban todos los órdenes de adición posibles y

se miden las absorbancias a 450 nm frente a un blanco preparado de manera análoga, pero sin catión.

En la tabla 105 se muestran los resultados obtenidos.

TABLA 104

Influencia del orden de adición. Cu-BPHT

Orden de adición	ABSORBANCIA
	450 nm
catión+(reactivo+DMF)+tampón	0,345
catión+tampón+(reactivo+DMF)	0,345
(reactivo+DMF)+catión+tampón	0,345
(reactivo+DMF)+tampón+catión	0,345
tampón+catión+(reactivo+DMF)	0,345
tampón+(reactivo+DMF)+catión	0,345

La absorbancia de las muestras no varía al hacerlo el orden de adición; se elige el orden más lógico de catión, (reactivo+DMF), tampón.

Una vez fijadas las condiciones óptimas se propone el siguiente método:

En matraces de 25 ml se pone una cierta cantidad de de disolución diluida de Cu, 2 ml de disolución de BPHT al 0,25%(p/v), 3 ml de DMF, 5 ml de tampón AcH-AcNa y agua destilada hasta el enrase. Se mide la absorbancia a 450 nm frente

a un blanco preparado de manera análoga, pero sin catión.

VII-7.- Influencia de la concentración de cobre. Cálculo de la absortividad molar.-

Siguiendo la técnica del apartado anterior se prepara una serie de muestras en la que la concentración de cobre varía entre 1 y 10 ppm.

En la tabla 105 se muestran los resultados obtenidos, y en la figura 84 se representan las absorbancias frente a la concentración de cobre.

TABLA 105

Ley de Beer Cu-BPHT

ppm Cu	ABSORBANCIA 450 nm
1	0,080
2	0,169
3	0,256
4	0,347
5	0,431
6	0,520
7	0,608
8	0,700
9	0,779
10	0,868

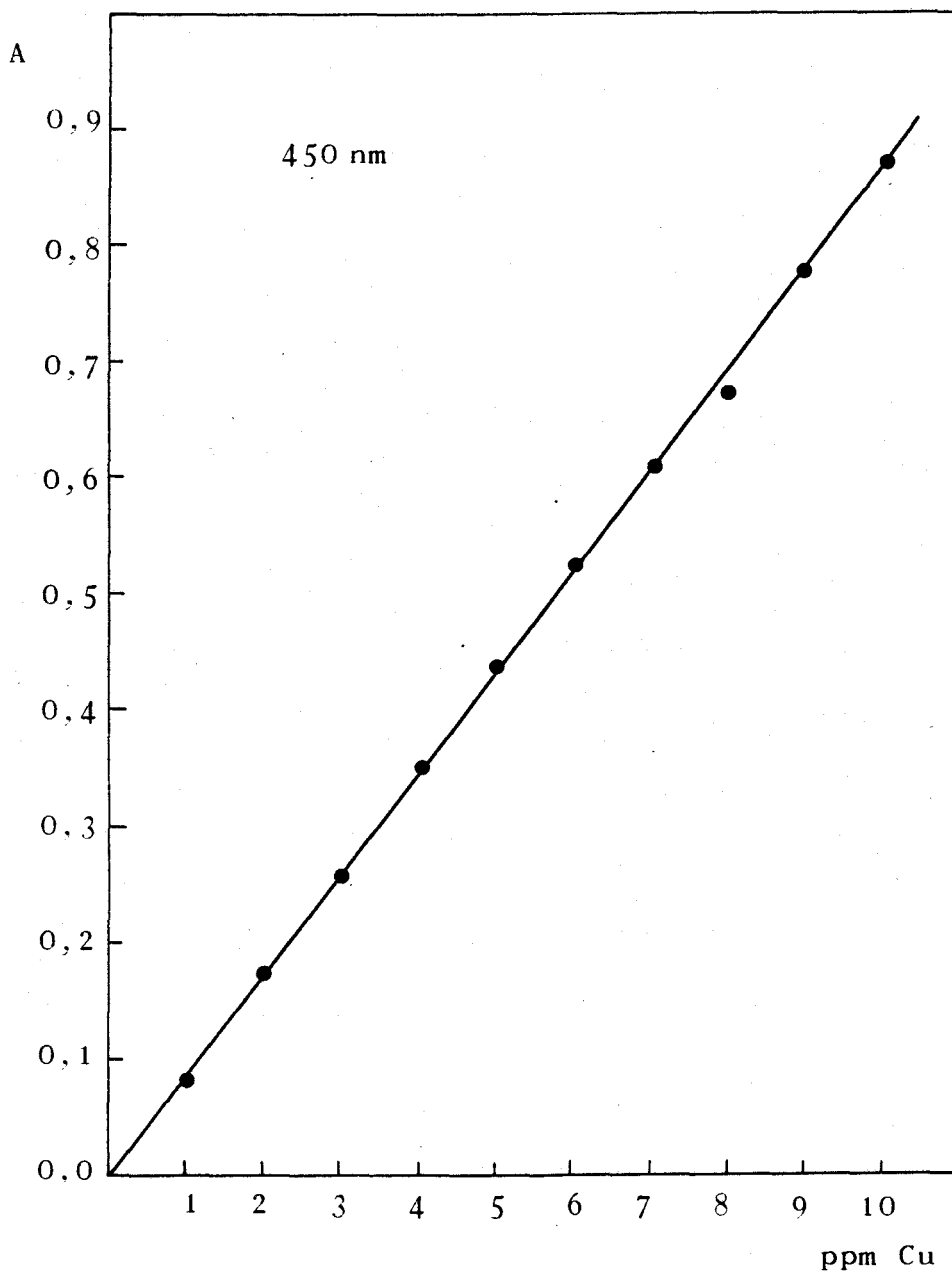


Figura 84.- Ley de Beer Cu-BPHT

Haciendo la representación se comprueba que la ley de Beer se cumple en el intervalo de concentraciones ensayado. Se obtiene una recta de pendiente 0,088, ordenada en el origen igual a -0,006 y coeficiente de correlación 0,9999. Haciendo el cambio de unidades adecuado en la pendiente se obtiene el valor de la absorptividad molar, que es igual a $5600 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

VII-8.- Determinación de la estequiometría del complejo Cu-BPHT.-

VII-8.1.- Determinación de la estequiometría del complejo Cu-BPHT a pH 4,5.-

Método de la Razón Molar (111).-

Se prepara una serie de muestras según la técnica siguiente:

En matraces de 25 ml que tengan 4 ppm de Cu se ponen x ml de disolución de BPHT 10^{-3} M en DMF, 5-x ml de DMF, 5 ml de tampón ACH-AcNa de pH 4,2 y agua destilada hasta el enrase.

Se miden las absorbancias a 410 y 450 nm frente a blancos preparados de manera análoga, pero sin catión. Las absorbancias se representan frente a las relaciones ligando/catión. En la tabla 106 aparecen los datos obtenidos y en la figura 85 la representación gráfica.

TABLA 106

Razón Molar Cu-BPHT. pH 4,5

BPHT / Cu	ABSORBANCIA	
	450 nm	410 nm
0,08	0,015	0,004
0,16	0,053	0,026
0,32	0,116	0,064
0,48	0,179	0,102
0,64	0,228	0,133
1,28	0,345	0,228
1,92	0,342	0,223
3,20	0,347	0,224
4,48	0,345	0,226

La estequiometría obtenida a ambas longitudes de onda es 1 : 1.

Método de las Variaciones Continuas(112).-

Se prepara una serie de muestras en matraces de 25 ml, en las que las relaciones $|Cu|/|Cu|+|BPHT|$ varían; en todas ellas hay un total de 5 ml de DMF, 5 ml de tampón AcH-AcNa de pH 4,2 y agua destilada hasta el enrase. Se miden las absorbancias a 410 y 450 nm frente a blancos preparados de manera análoga, pero sin catión.

En la tabla 107 se reflejan los resultados obtenidos. En la figura 86 se representan las absorbancias frente

a las relaciones $|Cu|/|Cu|+|BPHT|$.

TABLA 107

Variaciones Continuas Cu-BPHT. pH 4,5

$ Cu / Cu + BPHT $	ABSORBANCIA	
	450 nm	410 nm
0,09	0,171	0,111
0,18	0,343	0,224
0,27	0,513	0,335
0,36	0,686	0,449
0,45	0,866	0,571
0,54	0,921	0,550
0,64	0,772	0,448
0,73	0,592	0,343
0,82	0,390	0,221
0,91	0,188	0,105

La estequiometría obtenida es 1 : 1.

Método de la Razón de las pendientes(113).-

Se preparan dos series de muestras, una con concentración de reactivo en exceso y constante, siendo la otra con concentración de catión en exceso y constante; las concentraciones de catión y reactivo, respectivamente, van variando. Se representan las absorbancias obtenidas frente a la concentración de la especie en defecto. Se debe obtener una recta para cada una de las series; el punto de corte de las rectas

nos define la estequiometría.

En nuestro caso, una serie de muestras tiene una concentración de BPHT igual a $2,51 \cdot 10^{-4}$ M y las concentraciones de cobre varían entre $2,5 \cdot 10^{-5}$ y $1,56 \cdot 10^{-4}$ M. Otra serie tiene una concentración de cobre igual a $2,51 \cdot 10^{-4}$ M y las concentraciones de BPHT varían entre $1,60 \cdot 10^{-5}$ y $1,4 \cdot 10^{-4}$ M. Se miden las absorbancias a 410 y 450 nm frente a blancos preparados de manera análoga, pero sin catión.

En la tabla 108 aparecen los resultados, y en la figura 87 se representan las absorbancias frente a las concentraciones.

TABLA 108

Razón de las pendientes Cu-BPHT. pH 4,5

$ \text{Cu} = 2,51 \cdot 10^{-4}$ M			$ \text{BPHT} = 2,51 \cdot 10^{-4}$ M		
$ \text{BPHT} \cdot 10^5$	ABSORBANCIA		$ \text{Cu} \cdot 10^5$	ABSORBANCIA	
	410 nm	450 nm		410 nm	450 nm
1,6	0,054	0,096	2,5	0,084	0,131
3,2	0,110	0,196	5,0	0,174	0,270
4,0	0,135	0,243	6,2	0,219	0,341
6,0	0,211	0,371	9,4	0,337	0,517
8,0	0,286	0,500	12,5	0,451	0,688
10,0	0,359	0,628			
12,0	0,436	0,757			
14,0	0,503	0,869			

La estequiometría obtenida es 1 : 1.

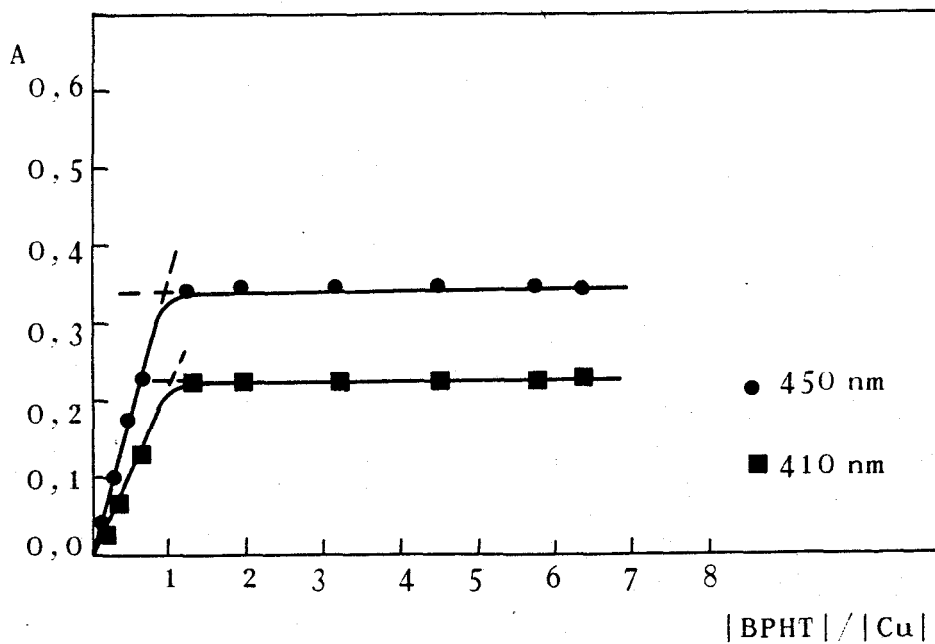


Figura 85.- Razón Molar Cu-BPHT. pH 4.5

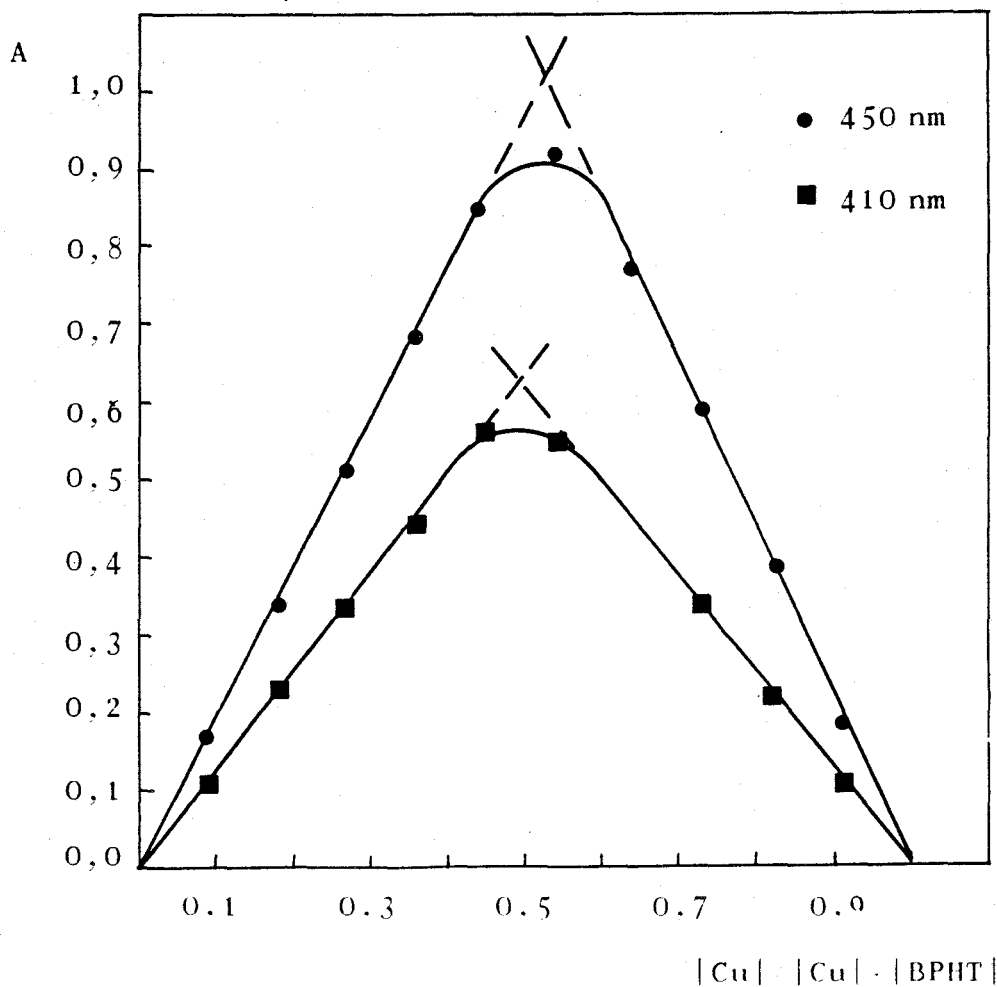


Figura 86.- Variaciones continuas Cu-BPHT. pH 4.5

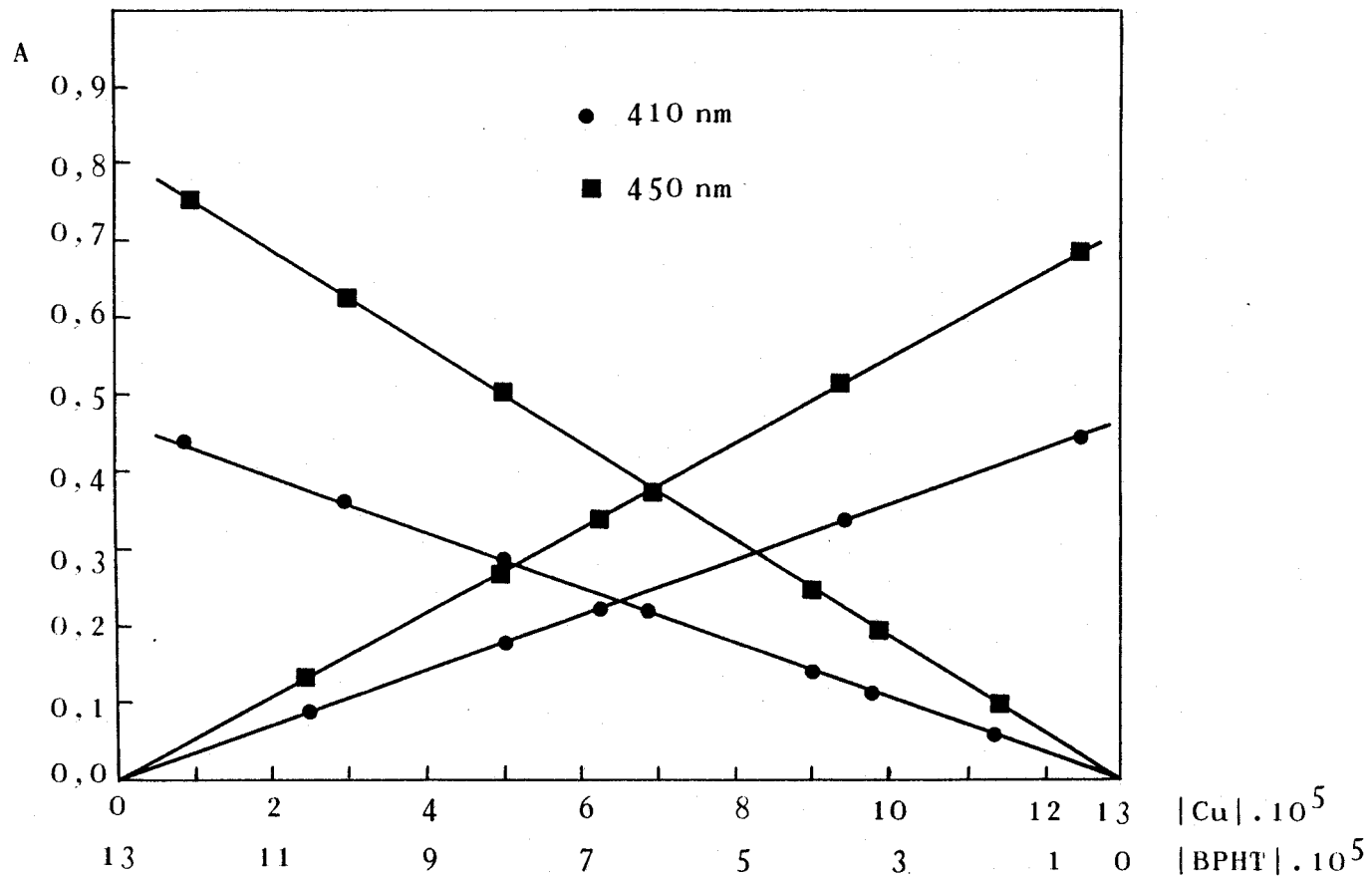


Figura 87.- Razón de las pendientes Cu-BPHT. pH 4,5

VII-8.2.- Determinación de la estequiometría del complejo Cu-BPHT a pH 9,5.-

Método de la Razón Molar (111).-

Se prepara una serie de muestras según la misma técnica del apartado VII-8.1 (Razón Molar), pero en las que el pH se ajusta a 9,5, añadiendo 5 ml de tampón $\text{NH}_3\text{-ClNH}_4$. Las absorbancias se miden a 500 nm frente a agua destilada.

En la tabla 109 se muestran los resultados obtenidos, y en la figura 88 se representan las absorbancias frente a las relaciones ligando/catión.

TABLA 9

Razón Molar Cu-BPHT. pH 9,5

BPHT / Cu	ABSORBANCIA 500 nm
0,20	0,087
0,40	0,180
0,60	0,270
0,80	0,358
1,00	0,441
1,20	0,504
1,40	0,509
1,60	0,511
1,80	0,512

La estequiometría obtenida es 1 : 1.

Método de las variaciones continuas(112).-

Se prepara una serie de muestras según la técnica del apartado VII-8.1 (variaciones continuas), pero el pH se ajusta a 9,5, añadiendo 5 ml de tampón $\text{NH}_3\text{-ClNH}_4$. Las absorbancias se miden a 500 nm frente a un blanco de agua destilada.

En la tabla 110 aparecen los resultados obtenidos. En la figura 89 se representan las absorbancias frente a las relaciones $|M|/|M|+|L|$

TABLA 110

Variaciones continuas Cu-BPHT. pH 9,5

$ Cu / Cu + BPHT $	ABSORBANCIA 500 nm
0,09	0,124
0,18	0,252
0,27	0,380
0,36	0,513
0,45	0,637
0,54	0,557
0,64	0,453
0,73	0,344
0,82	0,226
0,91	0,113

La estequiometría obtenida es 1 : 1.

Método de la Razón de las pendientes(113).-

Se aplica la misma técnica del apartado VII-8.1(Razón de las pendientes), pero el pH se ajusta a 9,5, añadiendo 5ml de tampón $\text{NH}_3\text{-ClNH}_4$ a cada muestra de 25ml. Las absorbancias se miden a 500 nm frente a agua destilada.

En la tabla 111 se muestran los resultados y en la figura 90 se representan las absorbancias frente a las concentraciones.

TABLA 111

Razón de las pendientes Cu-BPHT. pH 9,5

$ \text{Cu} = 2,51 \cdot 10^{-4} \text{ M}$		$ \text{BPHT} = 2,51 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	
$ \text{BPHT} \cdot 10^5$	ABSORBANCIA 500 nm	$ \text{Cu} \cdot 10^5$	ABSORBANCIA 500 nm
1,2	0,088	1,3	0,098
2,4	0,179	3,8	0,308
3,6	0,268	5,0	0,406
4,0	0,295	6,3	0,522
6,0	0,446	9,4	0,781
8,0	0,602	12,6	1,019
10,0	0,747	18,8	1,525
12,0	0,897		

La estequiometría obtenida es 1 : 1.

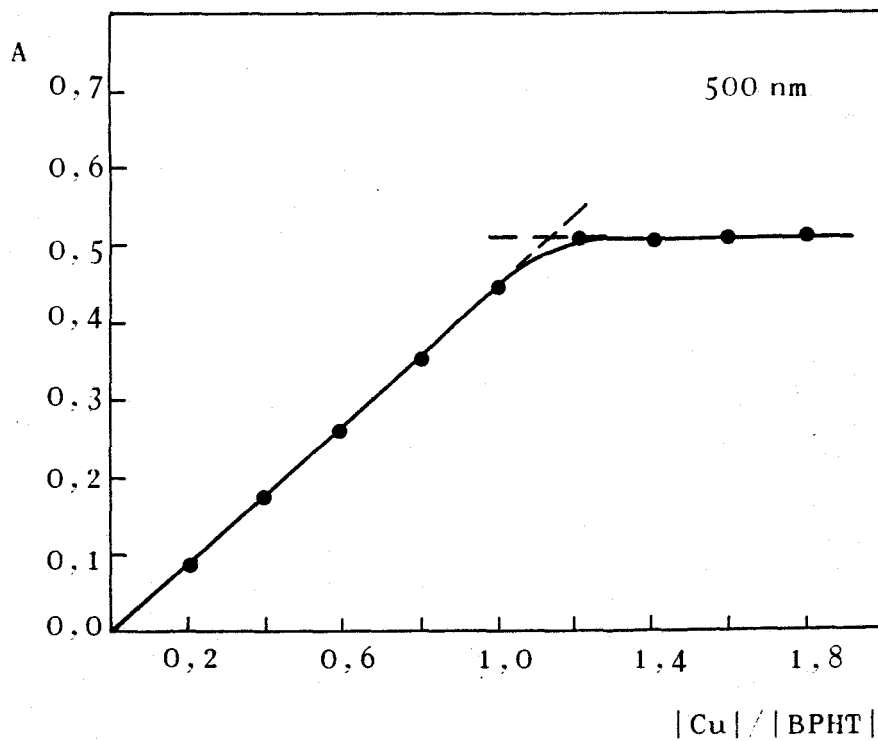


Figura 88.- Razón Molar Cu-BPHT. pH 9,5

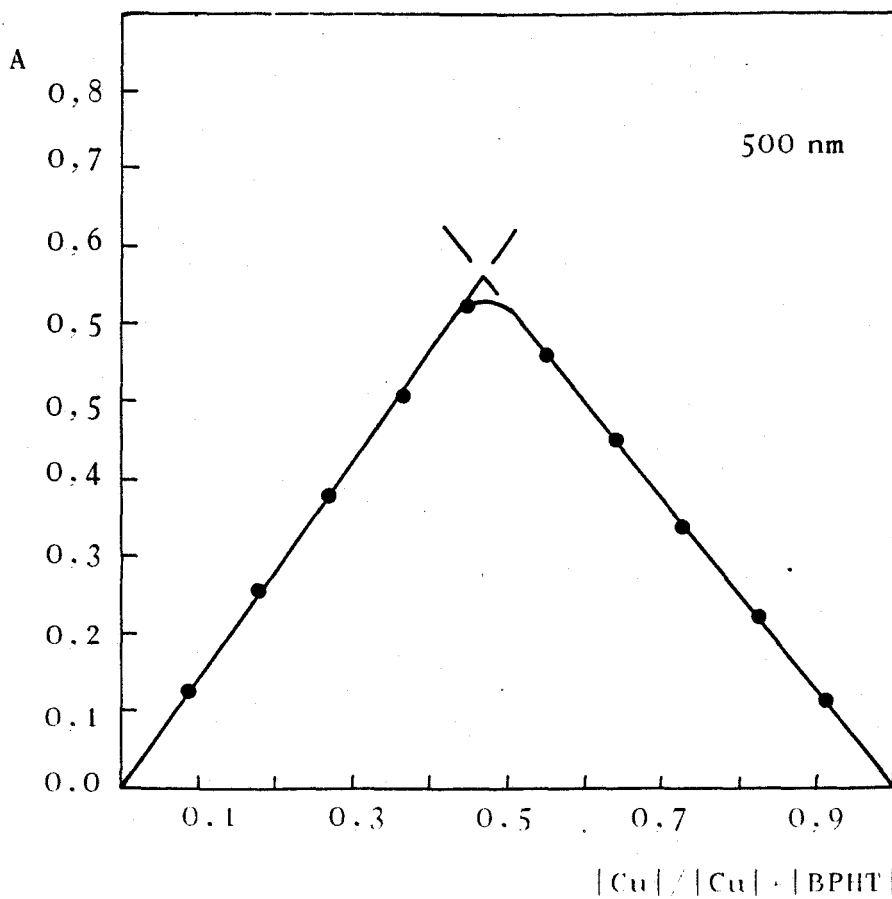


Figura 89.- Variaciones continuas Cu-BPHT. pH 9,5

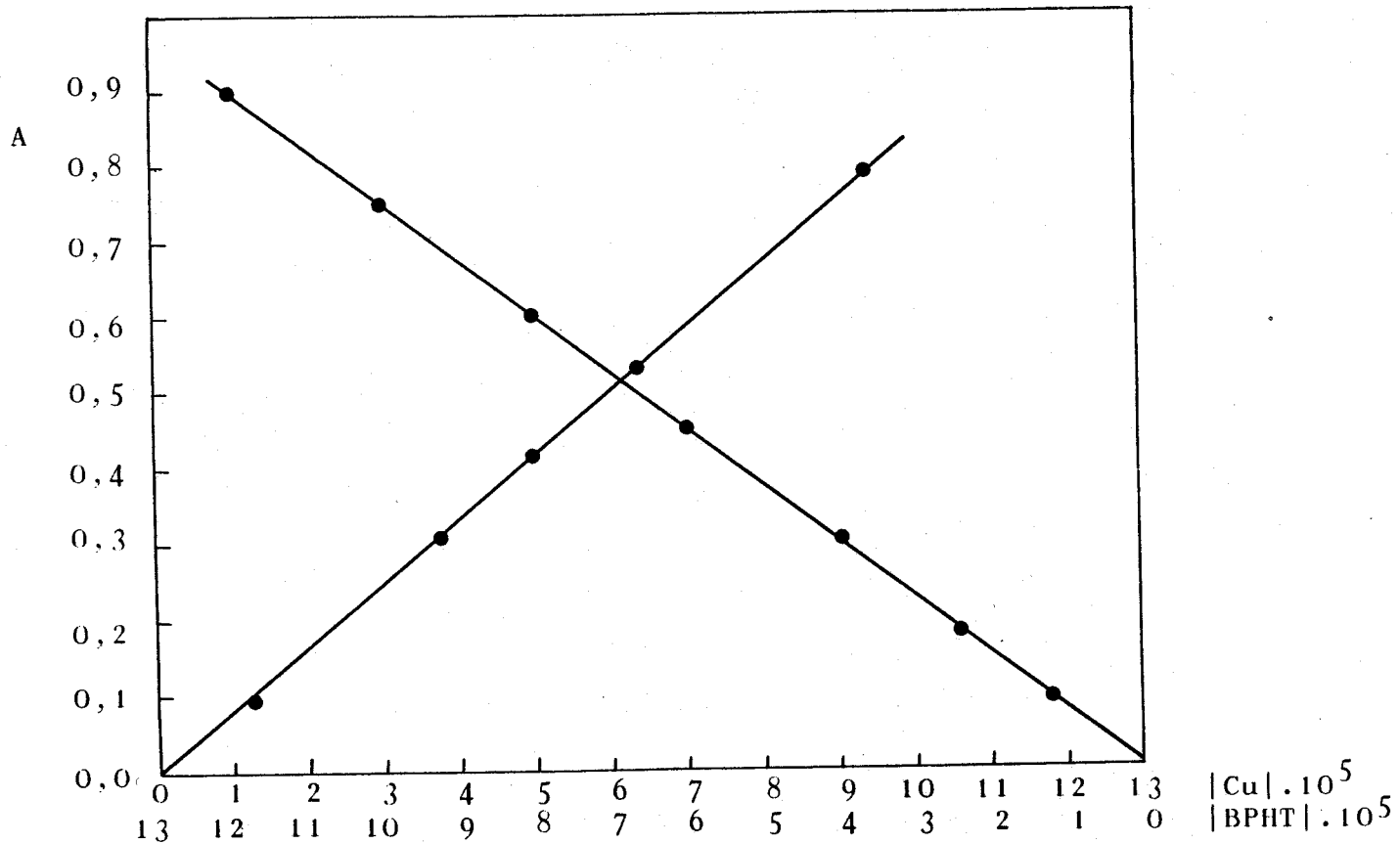


Figura 90.- Razón de las pendientes Cu-BPHT. pH 9,5

VII-9.- Determinación fotométrica de cobre con la BPHT.-

Una vez fijadas las condiciones óptimas para desarrollar la reacción del cobre con la BPHT, se continua el estudio para determinar cobre. Estudiaremos la zona de mínimo error, la reproductividad y las interferencias que presenta el método. Posteriormente, y en función de los resultados obtenidos, se trata de aplicar el método para determinar cobre en aleaciones metálicas.

VII-9.1.- Seguridad y precisión del método.-

La evaluación de la seguridad y precisión del método se ha realizado mediante el gráfico de Ringbom y la curva de mínimo error.

Según Ringbom (116) si representamos el tanto por ciento de transmitancia frente a $\log \text{ppm M}$, la zona de mínimo error corresponde al tramo recto obtenido.

En la tabla 112 se representan los datos obtenidos. En la figura 91 se representan $\% T$ frente a $\log \text{ppm M}$.

Entre 3 y 6,3 ppm de cobre se encuentra la zona de mínimo error.

Representando el error fotométrico frente a la transmitancia se obtiene una curva cuya zona mínima corresponde a aquellos valores de transmitancia donde las medidas están

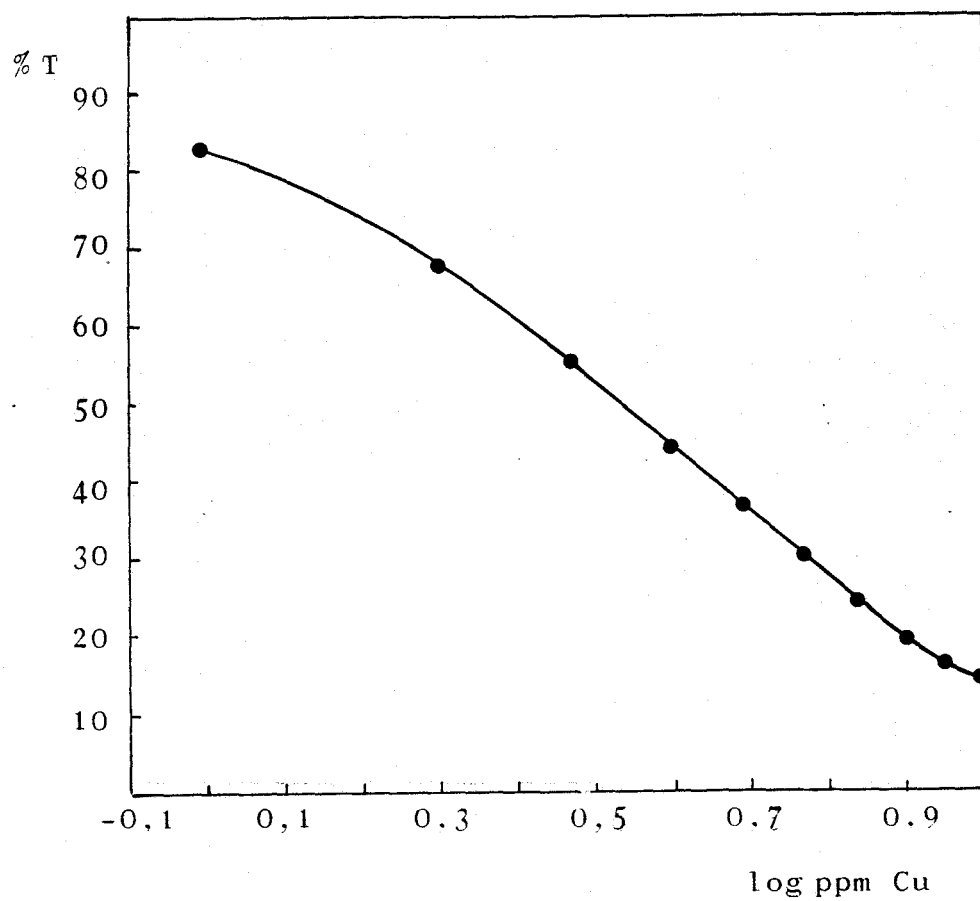


Figura 91.- Gráfico de Ringbom Cu-BPHT

TABLA 112

Gráfico de Ringbom Cu-BPHT

log ppm Cu	% T
0,00	83,0
0,30	67,6
0,47	55,2
0,60	44,3
0,69	36,8
0,77	30,0
0,84	24,4
0,90	19,7
0,95	16,5
0,99	13,4

menos sujetas a error. Teniendo en cuenta que

$$\Delta C/C = \pm \frac{\Delta T \log e}{T \log T}$$

podemos representar el error fotométrico en porcentaje frente a la transmisión. En aparatos de calidad aceptable el error de transmitancia se evalúa en 0,005 unidades de transmitancia.

En la tabla 113 se muestran los valores de $\Delta C/C(\%)$ y los de T. En la figura 92 se representan uno en función del otro.

A partir de la curva obtenida se deduce que la zona de mínimo error está comprendida entre 6 y 3 ppm de Cu.

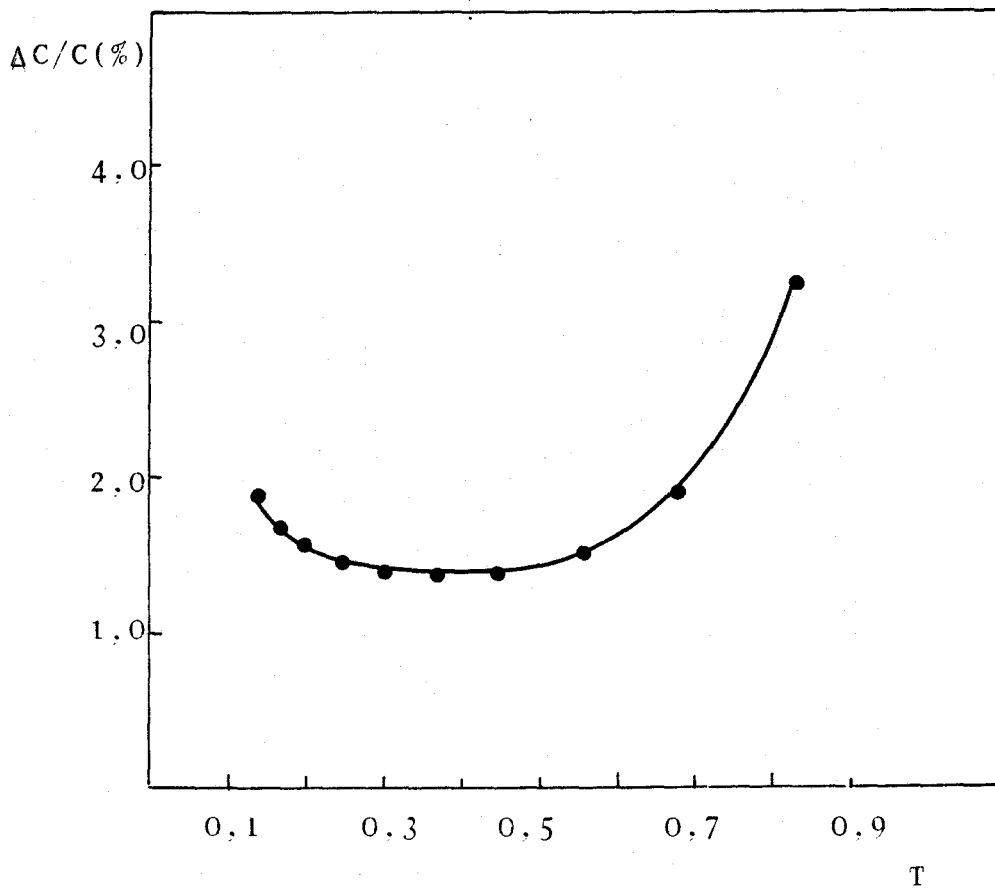


Figura 92.- Curva de mínimo error fotométrico. Cu-BPHT

TABLA 113

Curva de mínimo error Cu-BPHT

$\Delta C/C$ (%)	T
3,23	0,830
1,89	0,676
1,52	0,552
1,39	0,443
1,36	0,368
1,38	0,300
1,45	0,244
1,56	0,197
1,68	0,165
1,86	0,134

Se escogió un valor dentro de la zona de mínimo error para estudiar la reproducibilidad del método, 4 ppm Cu.

VII-9.2.- Reproducibilidad del método.-

Se midieron las absorbancias de 11 muestras preparadas del mismo modo y según la técnica siguiente:

En matraces de 25 ml con 4 ppm de Cu se ponen 2 ml de disolución de BPHT al 0,25% (p/v) en DMF, 3 ml de DMF, 5 ml de tampón AcH-AcNa de pH 4,2 y agua destilada hasta el enrase.

Se midieron las absorbancias a 450 nm frente a blancos preparados de manera análoga, pero sin catión.

Haciendo un tratamiento análogo al del apartado VI-9.2 se construye la tabla 114

TABLA 114
Reproducibilidad del método

$x \cdot 10^3$	$ x - \bar{x} \cdot 10^3$	$ x - \bar{x} ^2 \cdot 10^6$
341	2	4
342	1	1
342	1	1
344	1	1
343	-	-
343	-	-
343	-	-
343	-	-
342	1	1
345	2	4
344	1	1

De los valores de la tabla se deduce que:

$$\bar{x} = 0,343$$

$$(x - \bar{x})^2 = 1,3 \cdot 10^{-6}$$

La desviación estandar $s = 1,14 \cdot 10^{-3}$, y la desviación estandar de la media $s_m = 3,43 \cdot 10^{-4}$. El tanto por ciento de error de la media, para un límite de confianza del 95% y 10 grados de libertad ($t = 2,228$)

$$\% \text{ error} = \pm 100 \cdot 2,228 \cdot 3,43 \cdot 10^{-4} / 0,343 = \pm 0,22 \%$$

Este error está dentro del límite permitido en fotometría.

VII-9.3.- Estudio de las interferencias.-

Se estudia el orden de magnitud de la perturbación producida por iones en la determinación fotométrica de cobre con BPHT. Las muestras se preparan según la técnica descrita en el apartado VII-9.2; en todas ellas hay 4 ppm de cobre y el ión interferente se añade antes que el reactivo. La interferencia de cationes se estudia hasta un límite de 100 ppm y la de aniones hasta un límite de 1000 ppm. Los cationes se han utilizado en forma de nitratos, cloruros o acetatos, y los aniones como sales sódicas, amónicas o potásicas.

En la tabla 115 se exponen los resultados obtenidos. A continuación se hace un resumen de los mismos.

Interferencias de cationes.-

No interfieren

- Hasta 100 ppm.- NH_4 (I), Rb(I), Cs(I), Li(I), K(I), Be(II), Mg(II)
Ca(II), Sr(II), Ba(II), Ce(IV), Tl(I), La(III),
Th(IV), Mo(VI), Mn(II), Ti(IV), Y(III), Al(III)
- Hasta 80 ppm.- U(VI), W(VI)
- Hasta 60 ppm.- Ga(III)

- Hasta 50 ppm.- Cr(III)
- Hasta 40 ppm.- Cd(II), Sb(III)
- Hasta 20 ppm.- Zr(IV), Sn(II), Pb(II)
- Hasta 10 ppm.- Ag(I), V(V), Zn(II)

Interfieren a una concentración de 4 ppm: Fe(III), Ni(II), In(III), Co(II), Pd(II), Os(VIII), Bi(III), Hg(II).

Interferencias de aniones.-

No interfieren

- Hasta 1000 ppm.- Cl^- , Br^- , I^- , F^- , SCN^- , $\text{SO}_4^{=}$, $\text{B}_4\text{O}_7^{=}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{=}$, NO_3^- , ClO_4^- , IO_3^- , IO_4^- , PO_4^{3-} , BrO_3^- , AsO_2^- , NO_2^- , ClO_3^- , ac. ascórbico, citrato, tartrato, bicina, $\text{SO}_3^{=}$
- Hasta 100 ppm.- $\text{S}_2\text{O}_3^{=}$

Interfieren a una concentración de 4 ppm: AEDT, $\text{S}^{=}$

TABLA 115

Interferencias Cu-BPHT. 4 ppm Cu

Ión extraño (ppm)	Relación ión extraño/Cu	Error (%)	Comentarios
100, Li(I)	25	0,0	
100, K(I)	25	0,6	
100, Rb(I)	25	-0,6	
100, Cs(I)	25	-0,6	
100, Be(II)	25	4,4	
100, Mg(II)	25	0,9	
100, Ca(II)	25	-3,5	
100, Sr(II)	25	-2,6	
100, Ba(II)	25	-1,2	
100, Y(III)	25	2,0	
100, La(III)	25	1,2	
100, Ti(IV)	25	-1,7	precipita*
20, Zr(IV)	5	1,7	
10, V(V)	2	5,0	
50, Cr(III)	12,5	4,0	
100, Mo(VI)	25	0,0	
80, W(VI)	20	0,0	
4, Fe(III)	1	171,9	
4, Co(II)	1	175,4	
4, Ni(II)	1	27,8	
4, Pd(II)	1	9,1	

(*) medida realizada después de centrifugar

TABLA 115
(continuación)

Interferencias Cu-BPHT. 4 ppm Cu

Ión extraño (ppm)	Relación ión extraño/Cu	Error (%)	Comentarios
4, Os(VIII)	1	12,9	
10, Ag(I)	2,5	2,9	
10, Zn(II)	2,5	4,9	
40, Cd(II)	10	2,6	
4, Hg(II)	1	7,6	
100, Al(III)	25	3,7	
60, Ga(III)	15	3,2	
4, In(III)	1	19,6	
100, Tl(I)	25	3,0	
100, Mn(II)	25	4,4	
20, Sn (II)	5	-4,8	precipita*
20, Pb(II)	5	-4,1	"
40, Sb(III)	10	4,9	"
4, Bi(III)	1	37,6	
100, NH ₄ (I)	25	0,0	
100, Ce(IV)	25	-0,7	
80, U(VI)	20	5,0	
100, Th(IV)	25	0,0	
1000, SO ₄ ⁼	250	1,2	

(*) medida realizada después de centrifugar

TABLA 115
(continuación)

Interferencias Cu-BPHT. 4 ppm Cu

Ión extraño (ppm)	Relación ión extraño/Cu	Error (%)	Comentarios
1000, SO_3^-	250	0,9	
100, S_2O_3^-	25	-3,0	
1000, B_4O_7^-	250	-1,8	
1000, F^-	250	-0,6	
1000, C_2O_4^-	250	0,3	
1000, AsO_2^-	250	-1,5	
1000, PO_4^{---}	250	-1,5	
1000, IO_3^-	250	-2,3	
1000, ClO_4^-	250	-1,8	
1000, IO_4^-	250	-3,6	
1000, BrO_3^-	250	-1,5	
4, S^-	1	-37,6	
1000, SCN^-	250	-0,6	
1000, Cl^-	250	-0,3	
1000, Br^-	250	1,2	
1000, I^-	250	-1,8	
1000, NO_3^-	250	-0,3	
1000, NO_2^-	250	-1,5	
1000, ClO_3^-	250	-2,9	
1000, tartrato	250	0,0	
1000, citrato	250	2,7	
4, AEDT	1	-18,5	

Para ensayarlos como agentes enmascarantes se han ensayado las siguientes especies: tartrato, bicina, citrato y citrato. La bicina y el tartrato se han ensayado hasta una concentración de 30000 ppm, sin que influya en la determinación de cobre.

Con 30000 ppm de tartrato puede determinarse Cu en presencia de 100 ppm de Bi(III). Con 10000 ppm de tartrato puede determinarse 4 ppm de Cu en presencia de 100 ppm de Sn(II). Con 30000 ppm de bicina pueden determinarse 4 ppm de Cu en presencia de 60 ppm de Zn(II). Con 10000 ppm de tartrato pueden determinarse 4 ppm de Cu en presencia de 100 ppm de Pb(II). De manera análoga pueden determinarse 4 ppm de Cu en presencia de 100 ppm de Sb(III).

VII-10.- Determinación de cobre en aleaciones metálicas.-

La BPHT se ha empleado para determinar el contenido de cobre en las siguientes aleaciones:

- * Aleación de aluminio 20 b (BAS)
- * Metal blanco (8e)

Aleación de aluminio 20 b (BAS).-

La composición en porcentaje es la siguiente:

- Sn.....	82,62
- Pb.....	3,13
- Zn.....	0,04
- Sb.....	9,50
- Cd.....	0,14
- Cu.....	4,57

Disolución de la muestra.-

Se pesan 1,0083 gramos de aleación. En un vaso de precipitado de 400 ml se tratan con 100 ml de agua regia. Se calienta suavemente hasta disolución total. En un baño de arena se concentra hasta que el volumen sea la cuarta parte del volumen inicial. Una vez frío se filtra, para eliminar posibles impurezas, y se diluye hasta 250 ml con agua destilada.

Para hacer la determinación se utilizó la siguiente técnica:

En un matraz de 25 ml se ponen 0,5 ml de disolución de aleación, disolución de tartrato sódico para que al enrasar haya una concentración de 10000 ppm, 2 ml de disolución de BPHT al 0,25% (p/v), 3 ml de DMF, 5 ml de tampón AcH-AcNa y agua destilada hasta el enrase. Se mide la absorbancia a 450 nm frente a un blanco con reactivo.

La determinación se hizo por triplicado, obteniéndose 4,54% de cobre.

Aleación de aluminio 20 b (BAS).-

La composición en porcentaje es la siguiente:

- Al.....91,45
- Cu.....4,10
- Ni.....0,43
- Mn.....0,19
- SiO₂.....0,29
- Mg.....1,61

Disolución de la muestra.-

Ver apartado VI-10, disolución de aleación de aluminio 20 b (BAS).

Para hacer la determinación se utilizó la siguiente técnica:

En un matraz de 25 ml se ponen 0,5 ml de disolución de aleación (5,0031 g/l), disolución de bicina para que al enrasar haya 5000 ppm, disolución de NH₄F para que al enrasar haya 1000 ppm, 5 ml de tampón AcH-AcNa, 2 ml de disolución de BPHT al 0,25%(p/v), 3 ml de DMF y agua destilada hasta el enrase. Se mide la absorbancia a 450 nm frente a un blanco que contiene reactivo.

La determinación se hizo por triplicado, obteniéndose un porcentaje de 4,25% de cobre.

VII-11.- Discusión de los resultados.-

En la tabla 116 se resume el estudio comparativo entre la BPHT y otros reactivos propuestos para cobre.

La determinación de cobre con BPHT es menos sensible que las realizadas con los otros reactivos, excepción hecha de hidroxiquinaldina. La longitud de onda de medida es mayor que la utilizada en las determinaciones con dietilditiocarbamato, hidroxiquinaldina, oxina y diacetilmonotiosemicarbazona. Excepto con la cuprizona, todos los métodos se basan en técnicas por extracción; en el caso de la BPHT la determinación se realiza en un medio homogéneo $H_2O:DMF(20\%)$, lo que supone una gran simplificación.

Nuestro método presenta menos interferencias que el propuesto con batocuproina, cuproina y oxina.

TABLA 116

Estudio comparativo entre la BPHT y otros reactivos de cobre

Reactivo	M : L	Solvente	λ_{\max} (nm)	ϵ ($1.\text{mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	Interferencias	Ref.
Batocuproina	1 : 2	n-hexanol	479	$1,40.10^4$	Ag, Cd, Co, Hg, Sb Sn, Fe, oxalato	151
Cuproina	1 : 2	alc. isoamílico	546	$6,40.10^3$	Ag, Cd, Co, Hg, Sb, Sn, Fe, $\text{SO}_3^{=}$, $\text{PO}_4^{=}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{=}$, CN^- , SCN^- , I^-	152-154
Neocuproina	1 : 2	alc. isoamílico	454	$7,90.10^3$	Ag, Cd, Co, Hg, Sb, Sn, oxalato	155
Dietilditiocarbamato	1 : 2	CHCl_3	440	$1,20.10^4$	Bi, Ni, Co, Fe	156
Hidroxiquinaldina	1 : 2	$\text{C}_6\text{H}_6\text{-CHCl}_3$	400	$4,70.10^3$	Fe, Mo, V	157
Oxina	1 : 2	CHCl_3	412	$5,10.10^3$	Bi, Fe, Al, Ni, Co, In, Cd, Zn	132
PAN	1 : 1	alc. isoamílico	560	$2,20.10^4$	AEDT, CN^-	121
Cuprizona	1 : 2	H_2O	595	$1,50.10^4$	Cr, Co, Ni	158-162

TABLA 116
(continuación)

Estudio comparativo entre la BPHT y otros reactivos de cobre

Reativo	M : L	Solvente	λ_{max} (nm)	ϵ ($\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	Interferencias	Ref.
Diacetilmonotio semicarbazona	1 : 1	H_2O 7	410	$6,30.10^3$	Co, Pd, tartrato citrato	150
BPH	1 : 1	H_2O (20% et.) 7	450	$1,16.10^4$		90
BPHT	1 : 1	H_2O (20% DMF) 4	450	$5,60.10^3$	Fe, Ni, In, Co, Pd, Os, Hg, AEDT, $\text{S}^{=}$	

C A P I T U L O VIII

ESTUDIO DE LA REACCION DE COMPLEJACION

ENTRE EL HIERRO Y LA BPHT

DETERMINACION FOTOMETRICA DE HIERRO

Cuando se mezclan disoluciones diluidas de Fe(III) con disoluciones de BPHT se forma un quelato de color rojo, siempre que el medio no esté muy ácido. Cuando se usa Fe(II) y se añade ácido ascórbico, para asegurar la valencia 2 del hierro, se obtiene un quelato de color verde, que tampoco se forma si el medio es muy ácido.

VIII-1.- Espectros de absorción U.V.-visible de los quelatos.-

La técnica utilizada ha sido la siguiente:

En matraces de 25 ml se ponen disolución de hierro de tal manera que al enrasar haya 6 ppm (Fe(III) e Fe(II)+ ácido ascórbico, según los casos), 2,5 ml de disolución de BPHT al 0,125% (p/v) en DMF, 5 ml de tampón (AcH-AcNa de pH 4,6 ó $\text{NH}_3\text{-ClNH}_4$ de pH 9,5) y agua destilada hasta el enrase.

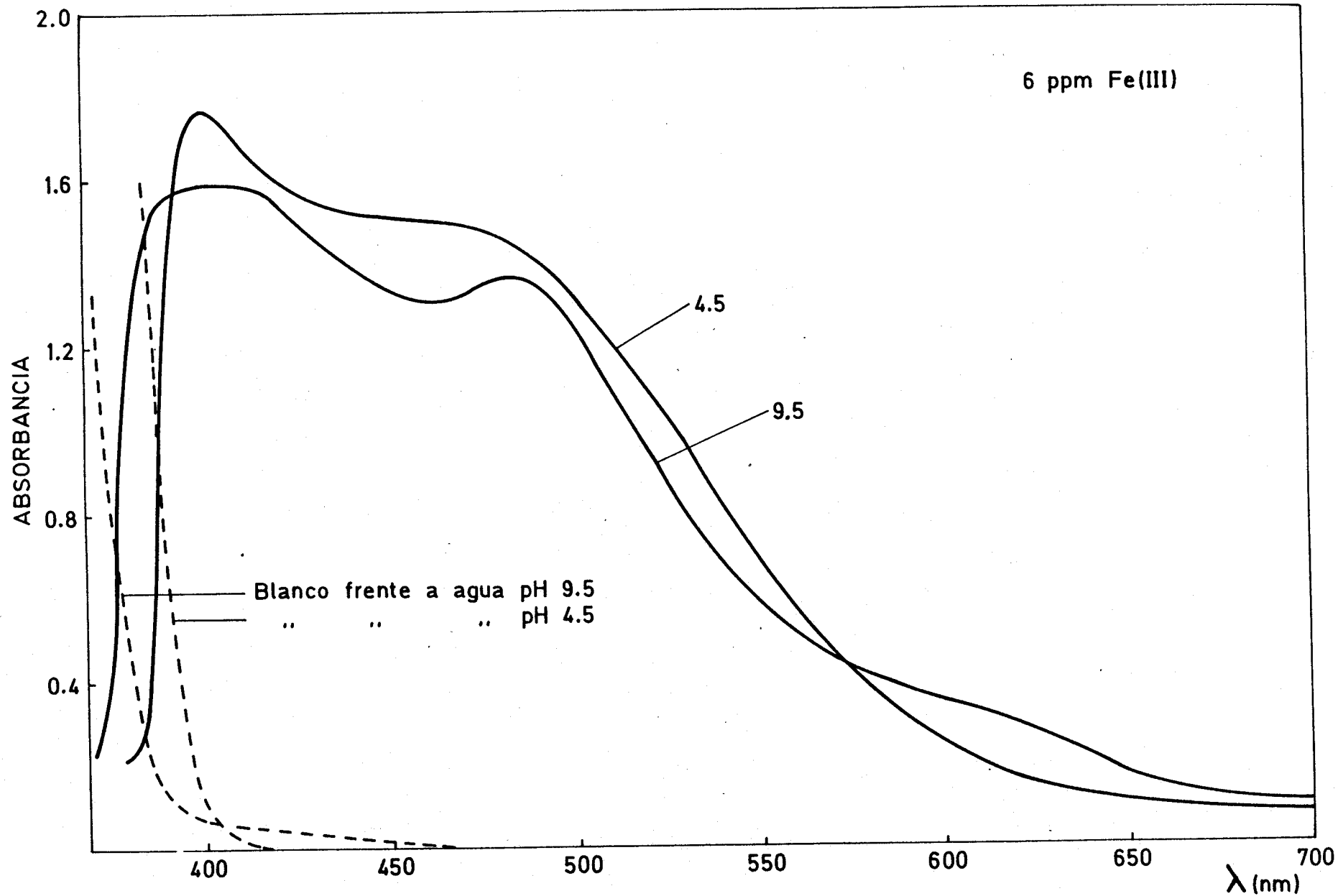


figura 93 .- Espectros a varios pH. Fe(III)-BPHT

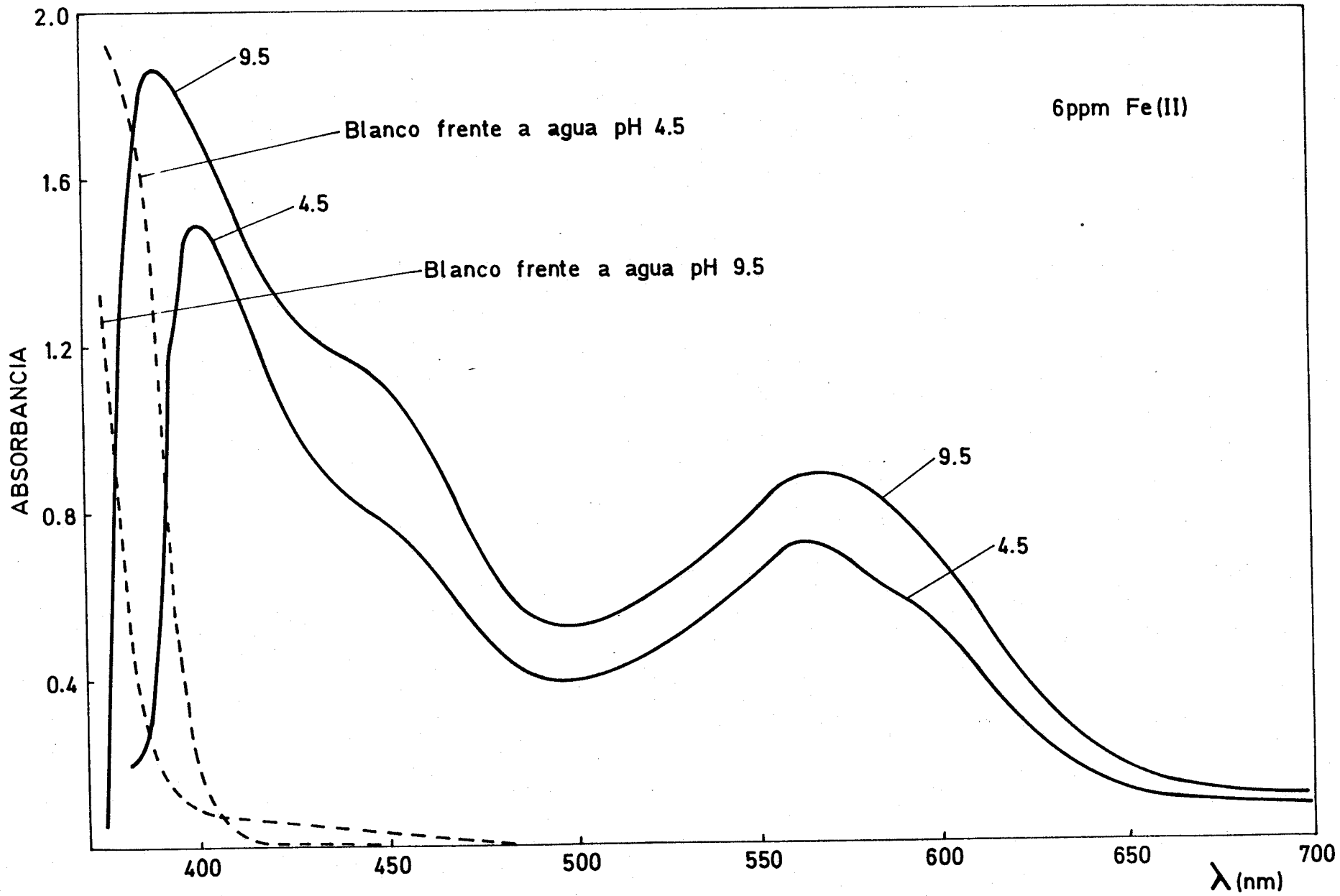


Figura 94 .- Espectros a varios pH Fe(II)-BPHT

Se registran los espectros frente a blancos preparados de manera análoga, pero sin catión.

En las figuras 93 y 94 se muestran los registros realizados.

El espectro del quelato formado por Fe(III), en medio acético-acetato, presenta una banda ancha, con el máximo situado a 400 nm y un hombro a 480 nm; en medio amoniaco-cloruro amónico el espectro es similar, con la única diferencia de que tanto el máximo como el hombro muestran un efecto hipercrómico.

El espectro del quelato formado por Fe(II), en medio acético-acetato, presenta una banda muy ancha con máximos a 570 y 400 nm, y un hombro a 450 nm; en medio amoniaco-cloruro amónico el espectro presenta dos máximos, uno a 395 nm y otros a 620 nm.

VIII-2.- Estabilidad de los quelatos.-

A las muestras preparadas anteriormente, se les registran los espectros a intervalos de tiempo adecuados, para determinar su estabilidad.

Los quelatos formados por Fe(II) son estables, tanto en medio acético-acetato como en medio amoniaco-cloruro amónico, al menos durante ocho horas.

La técnica seguida ha sido la siguiente:

En matraces de 25 ml se pone un volumen de disolución diluida de Fe(II); 0,75 ml de disolución de 100 ppm, en unos casos y 2,50 ml en otros casos, 1 ml de disolución de ácido ascórbico de 100 g/l, 2,5 ml de disolución de BPHT al 0,2%(p/V) en DMF, ClH ó NaOH para ajustar la acidez y agua destilada hasta el enrase. La acidez se ajusta después de haber añadido unas gotas de NaOH diluida, para generar el color, ya que el medio ácido impide la formación del complejo; esta acidez proviene de la disolución de hierro y de la disolución de ácido ascórbico.

Para las muestras más diluidas se preparan blancos con la misma técnica, pero sin catión, y se miden las absorbancias a 400 y 450 nm. A las muestras más concentradas se les mide las absorbancias a 622 y 570, 618 y 576 nm frente a agua destilada.

Los resultados obtenidos se expresan en la tabla 117. En las figuras 95 y 96 se representan las absorbancias frente a pH.

TABLA 117

Influencia del pH. Fe(II)-BPHT (3 ppm)

pH	ABSORBANCIA	
	400 nm	450 nm
3,8	0,013	0,010
4,1	0,030	0,025
4,3	0,050	0,042

TABLA 117
(continuación)

Influencia del pH. Fe(II)-BPHT (3 ppm)

pH	ABSORBANCIA	
	400 nm	450 nm
4,6	0,112	0,105
4,7	0,168	0,163
4,9	0,225	0,208
5,2	0,315	0,252
5,4	0,387	0,277
6,6	0,600	0,442
7,1	0,740	0,535
8,2	0,860	0,608
9,0	0,865	0,607
9,3	0,862	0,598
9,6	0,860	0,585
9,8	0,854	0,575
10,0	0,850	0,562
10,3	0,825	0,530
10,5	0,808	0,530
10,6	0,785	0,522
11,1	0,705	0,497
11,3	0,677	0,486
11,6	0,630	0,477
11,8	0,610	0,468

A 400 y 450 nm se obtiene un intervalo de pH comprendido entre 8,3 y 9,2, en el que la absorbancia permanece constante al variar el pH.

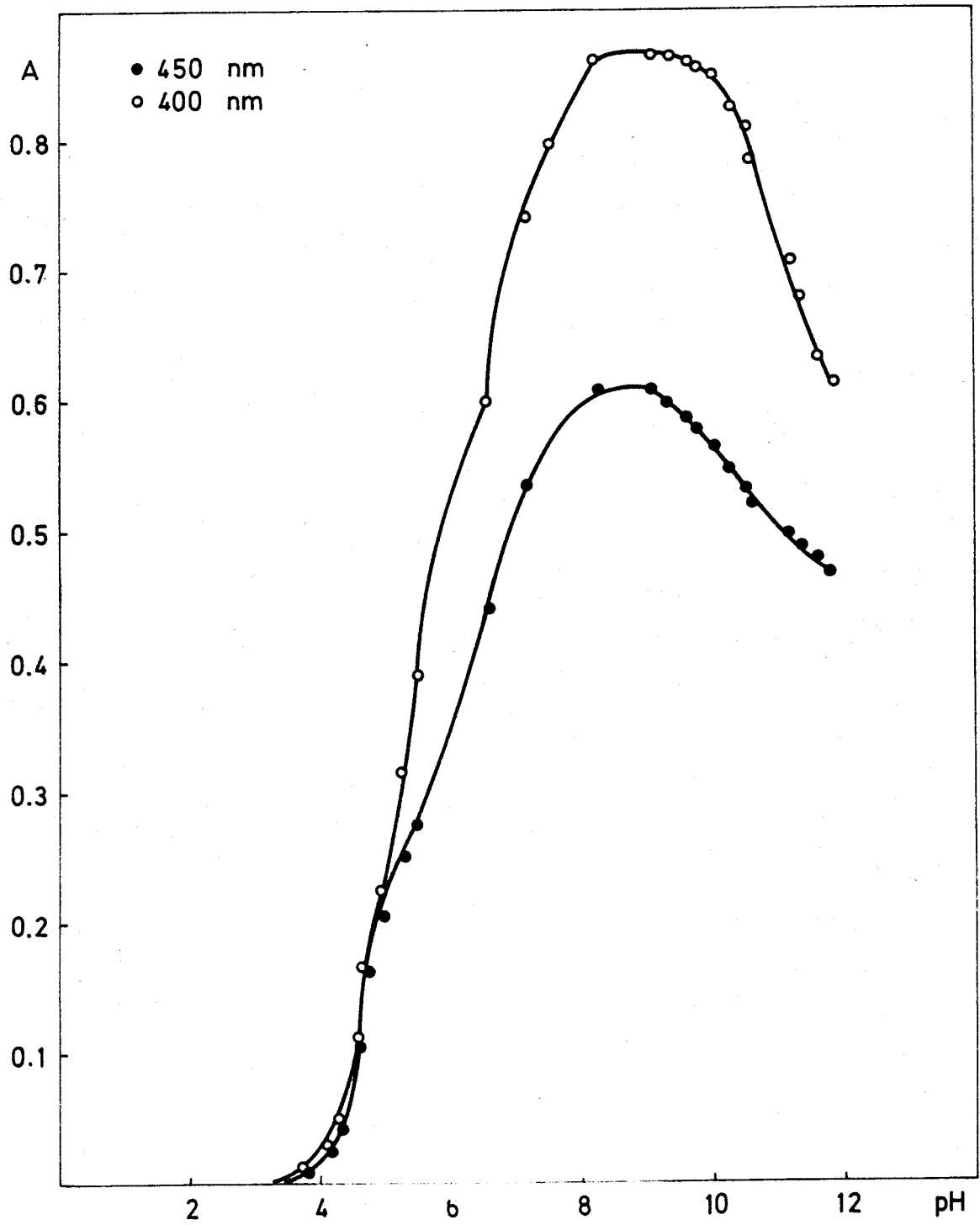


Figura 95.- Curva absorbancia-pH Fe(II)-BPHT (3 ppm Fe)

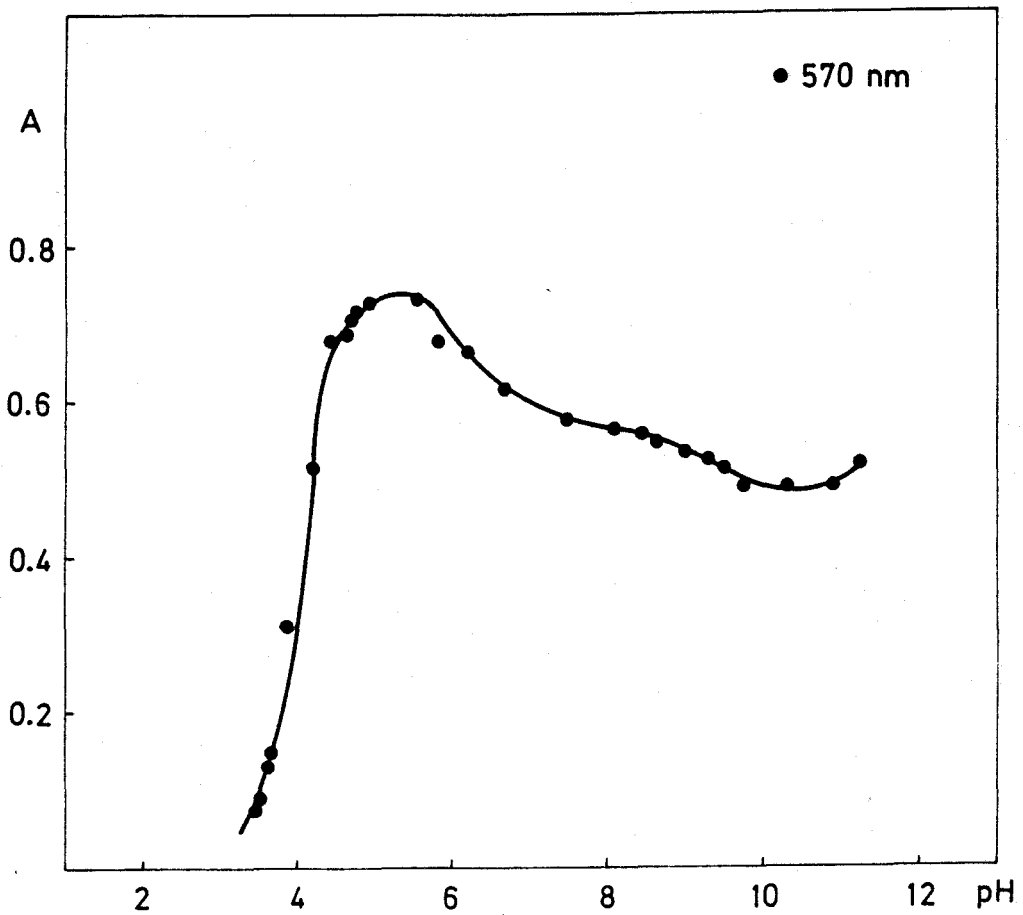
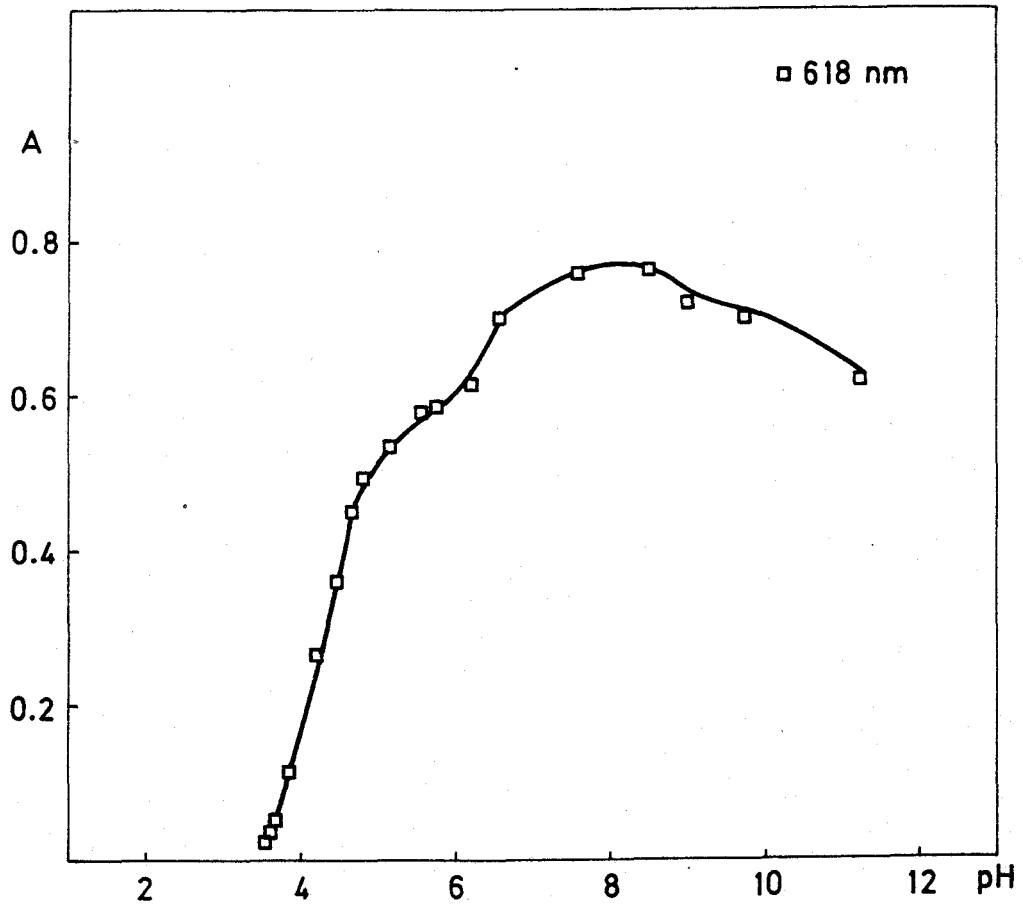


Figura 96.- Curva absorbancia-pH Fe(LL)-BPHT (10 ppm Fe)

TABLA 117
(continuación)

Influencia del pH. Fe(II)-BPHT (10 ppm)

pH	ABSORBANCIA			
	570 nm	576 nm	622 nm	618 nm
3,5	0,084	0,076	0,018	0,022
3,6	0,130	0,119	0,034	0,041
3,7	0,150	0,139	0,044	0,051
3,9	0,315	0,297	0,115	0,132
4,2	0,521	0,506	0,237	0,270
4,5	0,678	0,673	0,367	0,413
4,7	0,704	0,713	0,436	0,450
4,8	0,707	0,721	0,438	0,437
5,0	0,706	0,731	0,520	0,463
5,3	0,711	0,739	0,548	0,487
5,4	0,710	0,742	0,555	0,498
5,5	0,701	0,733	0,559	0,496
5,6	0,692	0,726	0,565	0,504
5,8	0,677	0,714	0,572	0,516
6,2	0,666	0,700	0,616	0,562
6,7	0,618	0,640	0,680	0,696
7,6	0,575	0,590	0,750	0,758
8,5	0,560	0,570	0,760	0,763
8,9	0,536	0,550	0,715	0,722
9,7	0,495	0,510	0,692	0,700
10,3	0,492	0,502	0,600	0,620

Tal como se puso de manifiesto en la reaccionabilidad, los complejos no se forman en medio ácido fuerte; a valores de pH inferiores a 3,5 la absorbancia es practica-

mente nula, a todas las longitudes de onda estudiadas. Anteriormente citamos que el intervalo óptimo de pH a 400 y 450 nm es 8,3 - 9,2. A 570 y 576 nm el pH óptimo está comprendido en el intervalo 5,0-5,5, y a 618 y 622 está comprendido entre 7,5 - 8,5.

La longitud de onda a la cual se obtiene la zona óptima de pH, en el medio más ácido, es 570 nm. Esta longitud de onda tiene el inconveniente de la baja absorptividad obtenida, pero tiene la ventaja de que el pH óptimo está en la zona ácida, además de ser una longitud de onda bastante alejada de la zona ultravioleta.

El estudio de las condiciones óptimas se continua a 570 nm y pH 5.

VIII-4.- Influencia de la cantidad de ácido ascórbico.-

Se prepara una serie de muestras según la técnica siguiente:

En matraces de 25 ml se ponen 0,6 ml de disolución de Fe(II) de 200 ppm, de manera que al enrasar la concentración de hierro sea 4,8 ppm, x ml de disolución de ácido ascórbico de 10 g/l, 2,5 ml de disolución de BPHT al 0,2% (p/v) en DMF, 5 ml de tampón AcH-AcNa de pH 5 y agua destilada hasta el enrase.

Las absorbancias se miden a 570 nm frente a agua destilada. En la tabla 118 se muestran los resultados obtenidos.

TABLA 118

Influencia de la cantidad de ácido ascórbico. Fe(II)-BPHT

ml disolución ac. ascórbico (10 g/l)	ABSORBANCIA 570 nm
0,2	0,336
0,6	0,338
1,0	0,335
1,4	0,338
2,0	0,335

Para los posteriores ensayos se fija la cantidad de 1 ml de disolución de ácido ascórbico de 10 g/l, en cada matraz de 25 ml; para 4,8 ppm de Fe(II) la concentración de reductor es 26 veces mayor que la de catión, con lo cual se asegura un exceso de reductor, para mantener fija la valencia dos del hierro.

VIII-5.- Determinación de la cantidad óptima de reactivo.-

Para estudiar este parámetro se prepara una serie de muestras según la técnica siguiente:

En matraces de 25 ml y con una concentración de 4,8 ppm de Fe(II), se ponen 1 ml de disolución de ácido ascórbico de 10 g/l, cantidades variables de disolución de BPHT al 0,4% (p/v) en DMF, DMF para mantener constante un 10% de la misma en cada muestra y agua destilada hasta el enrase.

Las absorbancias se miden a 570 nm, frente a un blanco de agua destilada.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 119.

TABLA 119

Cantidad óptima de reactivo Fe(II)-BPHT

ml disolución BPHT 0,4% (p/v)	ABSORBANCIA 570 nm
0,5	0,274
0,7	0,321
1,0	0,332
1,2	0,337
1,5	0,342
1,7	0,339
2,0	0,339
2,2	0,340

Se elije una cantidad de reactivo igual a 1,5 ml de disolución al 0,4% (p/v), ya que así se obtiene la máxima

y en estas condiciones la relación reactivo/cación vale 5,5.

VIII-6.- Influencia de la cantidad de tampón.-

Se prepara una serie de muestras según la técnica siguiente:

En matraces de 25 ml con 4,8 ppm de Fe(II), se pone 1 ml de disolución de ácido ascórbico de 10 g/l, 1,5 ml de disolución de BPHT al 0,4% (p/v), 1 ml de DMF, cantidades variables de tampón AcH-AcNa de pH 5 y agua destilada hasta el enrase.

Las absorbancias se miden a 570 nm frente a agua destilada.

En la tabla 120 se muestran los resultados obtenidos.

TABLA 120

Influencia de la cantidad de tampón. Fe(II)-BPHT

ml tampón AcH-AcNa pH 5	ABSORBANCIA 570 nm
2	0,336
4	0,338
5	0,337
6	0,335

Para los posteriores ensayos se toman 5 ml de disolución de tampón, para asegurar un buen ajuste del pH.

VIII-7.- Influencia del orden de adición.-

Se prepara una serie de muestras , en matraces de 25 ml, que contienen: 4,8 ppm de Fe(II), 1 ml de disolución de ácido ascórbico de 10 g/l, 1,5 ml de disolución de BPHT al 0,4 % (p/v) en DMF, 1 ml de DMF, 5 ml de tampón AcH-AcNa de pH 5 y agua destilada hasta el enrase. Se ensayan todos los órdenes posibles.

En la tabla 121 se muestran los resultados obtenidos.

TABLA 121

Influencia del orden de adición. Fe(II)-BPHT

orden de adición	ABSORBANCIA 570 nm
cación+ascórbico+(reactivo+DMF)+tampón	0,336
cación+ascórbico+tampón+(reactivo+DMF)	0,339
tampón+cación+ascórbico+(reactivo+DMF)	0,337
tampón+(reactivo+DMF)+cación+ascórbico	0,340
tampón+(reactivo+DMF)+ascórbico+cación	0,340
cación+(reactivo+DMF)+tampón+ascórbico	0,337
cación+tampón+(reactivo+DMF)+ascórbico	0,339

Como puede apreciarse, el orden de adición no influye, y por lo tanto se elige el orden más normal de catión, ac. ascórbico, (reactivo+DMF), tampón.

Una vez estudiadas las condiciones óptimas se propone el siguiente método:

En matraces de 25 ml se ponen disoluciones diluidas de Fe(II), 1 ml de disolución de ácido ascórbico de 10 g/l, 1,5 ml de disolución de BPHT al 0,4% (p/v) en DMF, 1 ml de DMF 5 ml de tampón AcH-AcNa de pH 5 y agua destilada hasta el enrase. Se miden las absorbancias a 570 nm frente a agua destilada.

VIII-8.- Influencia de la concentración de Fe(II). Cálculo de la absortividad molar.-

Siguiendo la técnica anteriormente propuesta, se prepara una serie de muestras en las que la concentración de Fe(II) varía entre 0,8 y 11,2 ppm. Los resultados obtenidos aparecen en la tabla 122. En la figura 97 se representan las absorbancias frente a la concentración de hierro expresada en partes por millón.

Haciendo la representación se comprueba que la ley de Beer se cumple en el intervalo de concentraciones ensayado. Por el método de los mínimos cuadrados se calculan la pen

diente, ordenada en el origen y el coeficiente de correlación. Los valores obtenidos son: Pendiente igual a 0,072, ordenada en el origen igual a -0,007 y coeficiente de correlación igual a 0,9999.

TABLA 122

Ley de Beer. Fe(II)-BPHT

ppm Fe(II)	ABSORBANCIA 570 nm
0,8	0,050
1,6	0,109
2,4	0,166
3,2	0,227
4,0	0,284
4,8	0,347
5,6	0,398
6,4	0,457
7,2	0,513
8,0	0,570
8,8	0,629
9,6	0,693
10,4	0,735
11,2	0,795

Haciendo el cambio de unidades adecuado en el valor de la pendiente se obtiene la absortividad molar, que es igual a $4050 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

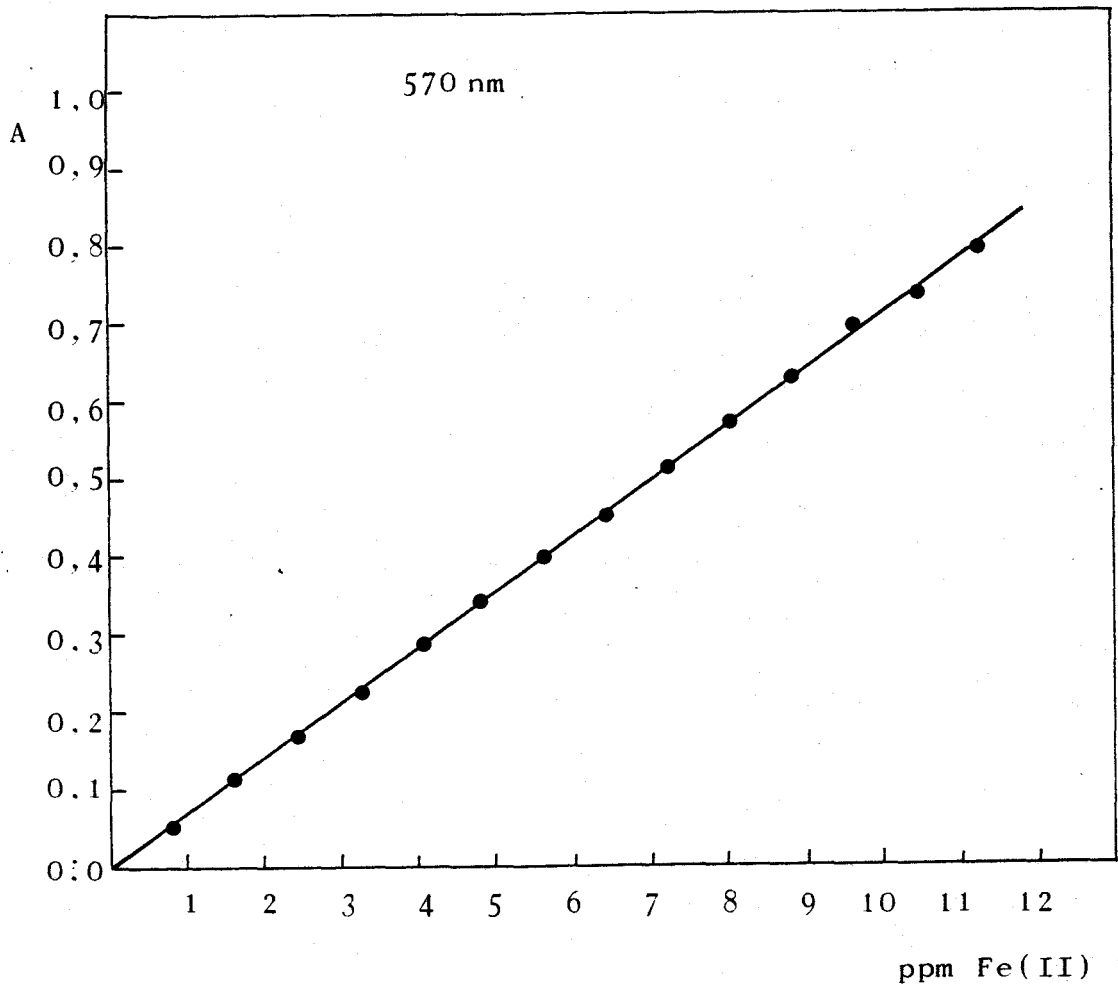


Figura 97 .- Ley de Beer Fe(II)-BPHT

VIII-9.- Determinación de la estequiometría del quelato
Fe(II)-BPHT.-

Las estequiometrías se han estudiado a pH 5 y a pH 8,5 que son los valores de pH donde se localizan los máximos de absorbancia.

VIII-9.1.- Determinación de la estequiometría del quelato
Fe(II)-BPHT a pH 5.-

Método de la Razón Molar (111).-

Se prepara una serie de muestras con 4,8 ppm de Fe en las que la relación $|BPHT|/|Fe|$ va variando; en cada muestra de 25 ml se pone 1 ml de disolución de ácido ascórbico de 10 g/l, y 5 ml de tampón AcH-AcNa.

En la tabla 123 se muestran los resultados obtenidos y en la figura 98 se representan las absorbancias frente a las relaciones ligando/cación

TABLA 123

Razón Molar Fe(II)-BPHT. pH 5

$ BPHT / Fe $	ABSORBANCIA 570 nm
0,37	0,014
0,74	0,050
1,11	0,084
1,48	0,122
1,85	0,160

TABLA 123
(continuación)

Razón Molar Fe(II)-BPHT. pH 5

BPHT / Fe	ABSORBANCIA 570 nm
2,22	0,197
2,96	0,245
3,70	0,274
4,44	0,306
5,55	0,321
7,40	0,332
9,25	0,337
11,10	0,341
13,00	0,340
14,80	0,340

La estequiometría no se define muy bien, ya que el punto de corte de los dos tramos rectos se sitúa entre las relaciones 3 y 4.

Método de las Variaciones Continuas(112).-

Se prepara una serie de muestras según la técnica descrita en el apartado II-10.2 (Variaciones Continuas), y en la que va variando la relación M/M+L. Las absorbancias se miden a 570 nm frente a un blanco de agua destilada.

Los resultados se muestran en la tabla 124, y en

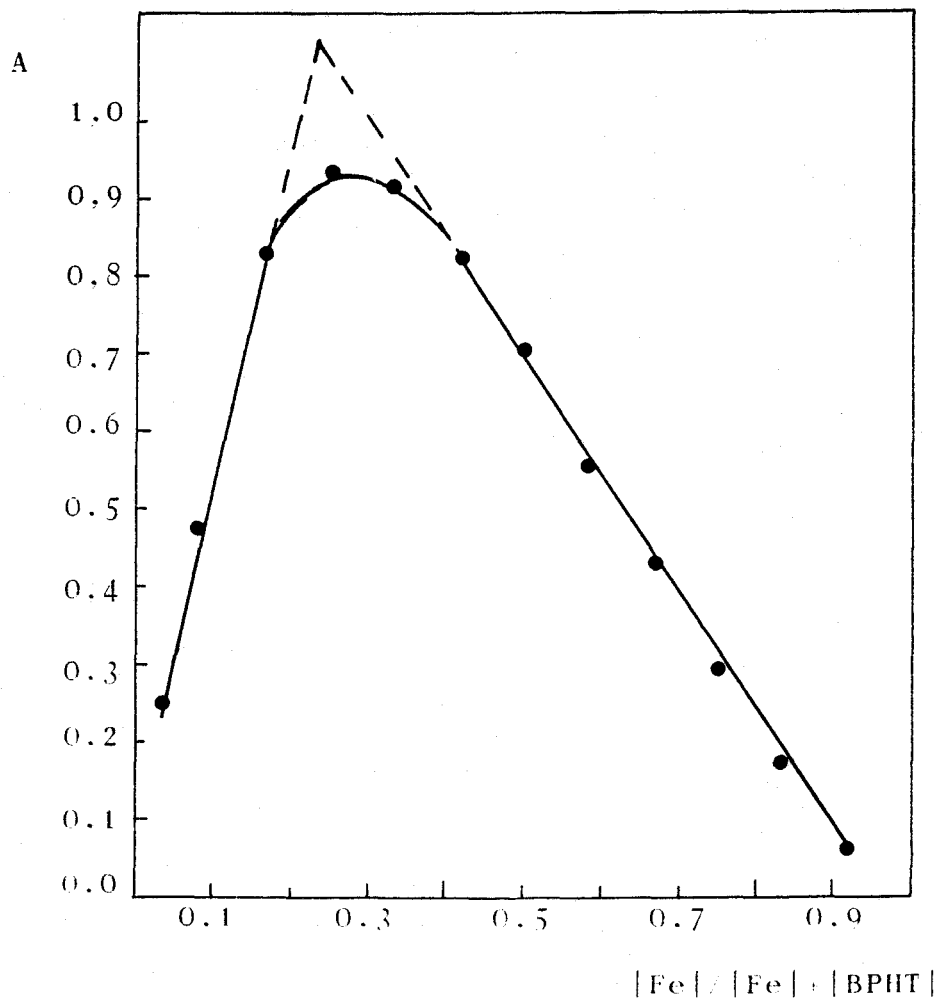
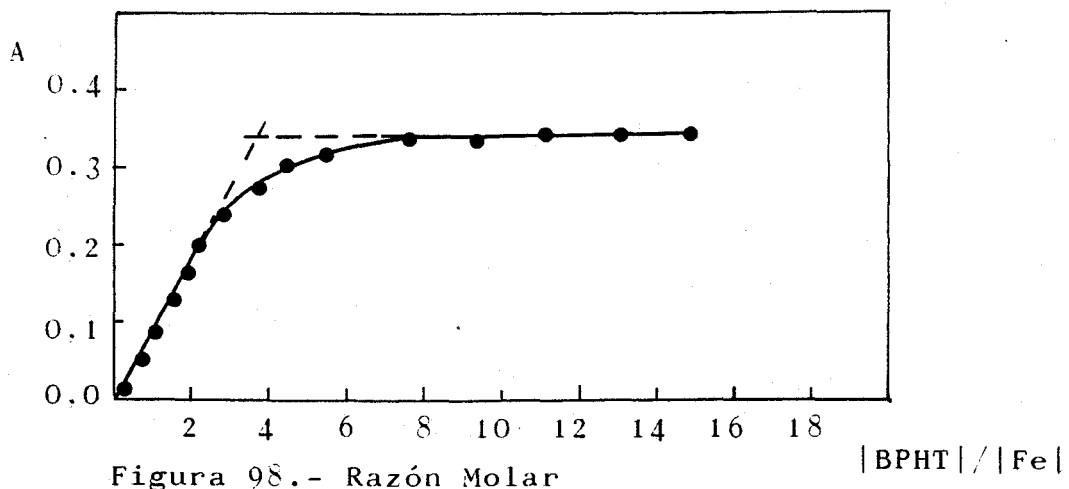


Figura 99.- Variaciones continuas

Estequiometría Fe(II)-BPHT. pH 5

la figura 99 se representan las absorbancias frente a las relaciones $|Fe|/|Fe|+|BPHT|$.

TABLA 124

Variaciones Continuas Fe(II)-BPHT. pH 5

$ Fe / Fe + BPHT $	ABSORBANCIA 570 nm
0,04	0,258
0,08	0,476
0,17	0,812
0,25	0,943
0,33	0,914
0,42	0,828
0,50	0,705
0,58	0,556
0,67	0,425
0,75	0,291
0,83	0,172
0,92	0,062

El máximo de la curva se obtiene para la relación Fe:BPHT 1:3, por tanto podemos concluir que la estequiometría del complejo es 1 : 3 catión : ligando.

VIII-9.2.- Determinación de la estequiometría del quelato Fe(II)-BPHT a pH 8,5.-

Método de la Razón Molar(111).-

Se preparan dos series de muestras. Una con una concentración de 5,2 ppm de Fe(II) y relaciones variables ligando/catión; las absorbancias se miden a 620 nm frente a un blanco de agua destilada. Otra serie de muestras con una concentración de 3 ppm de Fe(II), y relaciones variables ligando/catión; las absorbancias se miden a 400 y 450 nm frente a blancos preparados de manera análoga, pero sin catión. Para las dos series se añaden 1 ml de disolución de ácido ascórbico de 10 g/l y 5 ml de tampón $\text{NH}_3\text{-ClNH}_4$, en cada matraz de 25 ml.

Los resultados obtenidos se muestran en las tablas 125 y 126. En la figura 100 se representan las absorbancias frente a las relaciones ligando/catión.

TABLA 125

Razón Molar Fe(II)-BPHT. pH 8,5 (5,2 ppm Fe)

BPHT / Fe	ABSORBANCIA
	620 nm
0,43	0,069
0,86	0,135
1,29	0,206
1,72	0,278
2,15	0,346
2,56	0,390
3,44	0,400
4,30	0,395
5,16	0,393
6,44	0,395

TABLA 126

Razón Molar Fe(II)-BPHT. pH 8,5 (3 ppm Fe)

BPHT / Fe	ABSORBANCIA	
	400 nm	450 nm
0,37	0,131	0,082
0,75	0,249	0,163
1,50	0,580	0,382
2,23	0,876	0,583
3,00	1,022	0,664
3,72	1,041	0,669
4,47	1,038	0,668
6,00	1,038	0,668
7,45	1,036	0,666

Para ninguna de las longitudes de onda se obtiene una estequiometría definida, ya que sale intermedia entre 2 y 3.

Método de las Variaciones Continuas .-

Se preparan dos series de muestras. Una en la que las concentraciones de Fe sean mayores, y en la que las absorbancias se miden a 620 nm frente a un blanco de agua destilada. Otra serie con menores concentraciones de Fe, y en la que las absorbancias se miden a 400 y 450 nm frente a blancos preparados de manera análoga, pero sin catión. En todos los casos las muestras de 25 ml llevan 1 ml de disolución de

ácido ascórbico de 10 g/l, 5 ml de tampón $\text{NH}_3\text{-ClNH}_4$, y el porcentaje de DMF es el 10%.

Los resultados obtenidos se muestran en las tablas 127 y 128. En las figuras 101 y 102 se representan las absor**ba**ncias frente a las relaciones M/M+L.

TABLA 127

Variaciones Continuas Fe(II)-BPHT. pH 8,5

$ \text{Fe} / \text{Fe} + \text{BPHT} $	ABSORBANCIA 620 nm
0,08	0,248
0,17	0,520
0,25	0,771
0,33	0,914
0,42	0,860
0,50	0,716
0,58	0,473
0,67	0,273
0,75	0,137
0,83	0,053
0,92	0,010

La absorbancia máxima se obtiene para la relación catión:ligando 1:2.

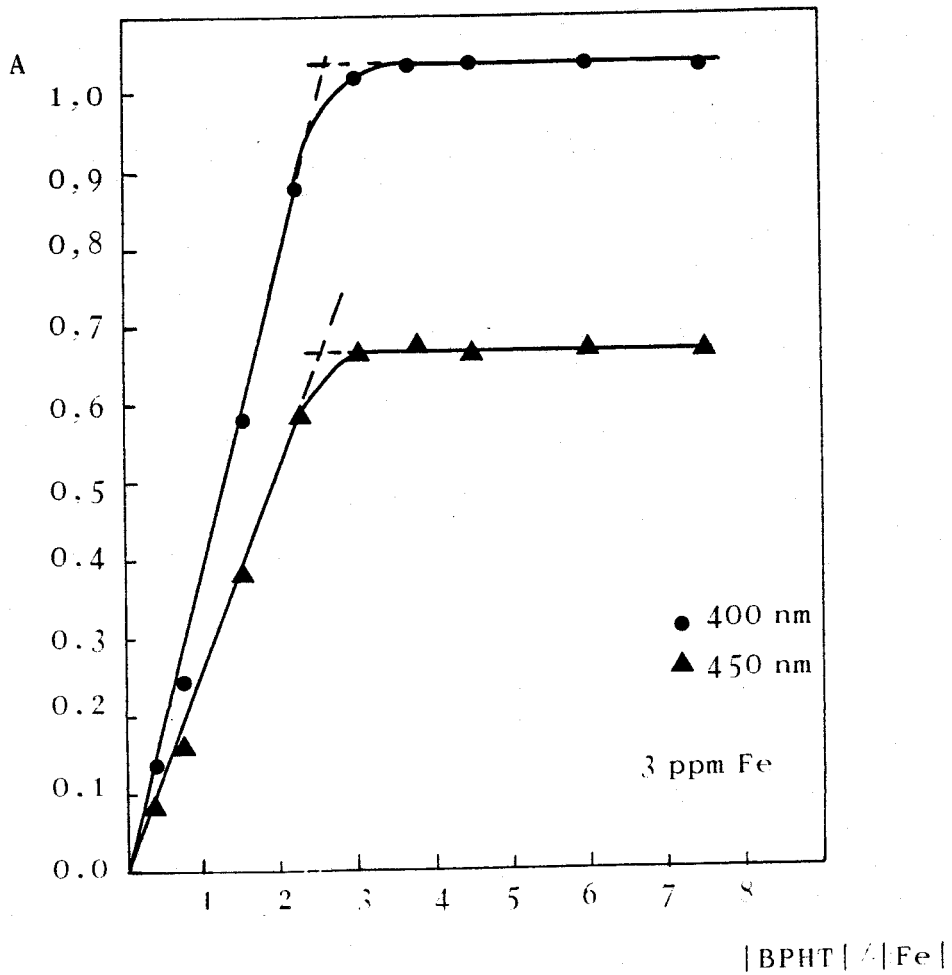
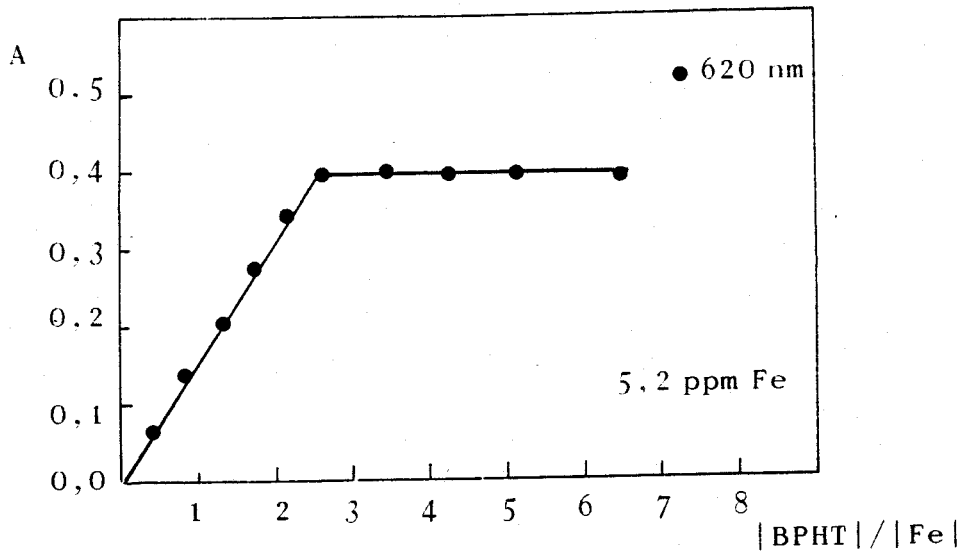


Figura 100.- Razón Molar Fe(II)-BPHT. pH 8.5

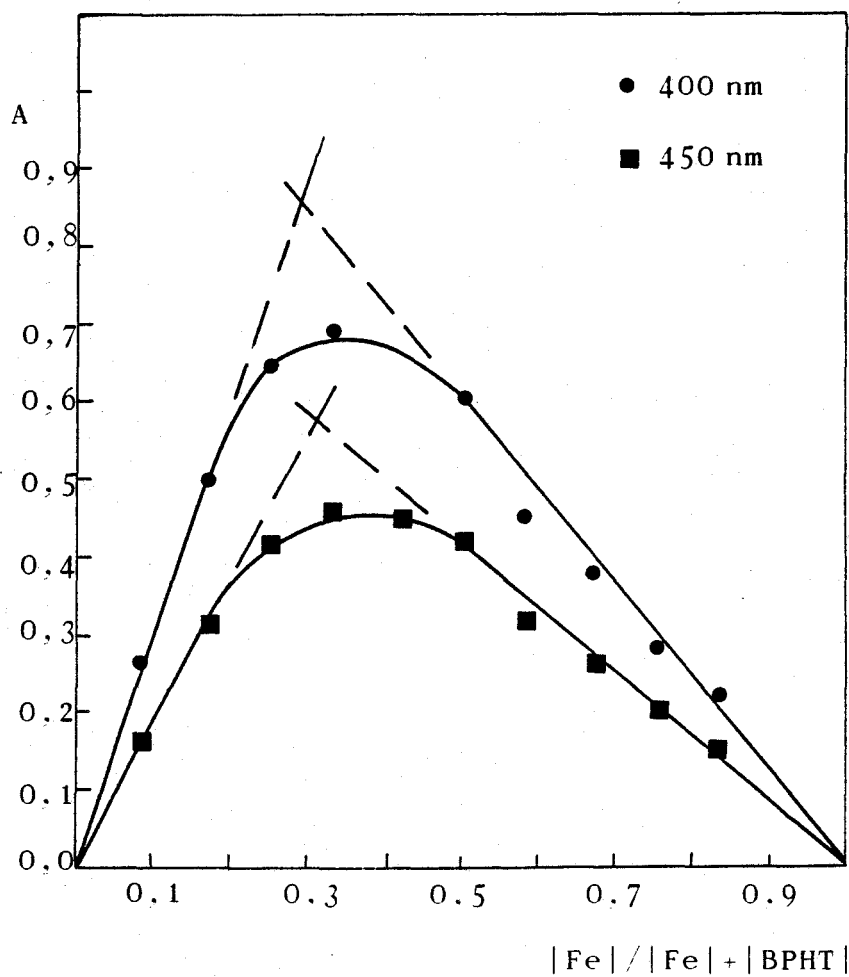


Figura 101.- Variaciones continuas
Fe(II)-BPHT. pH 8.5

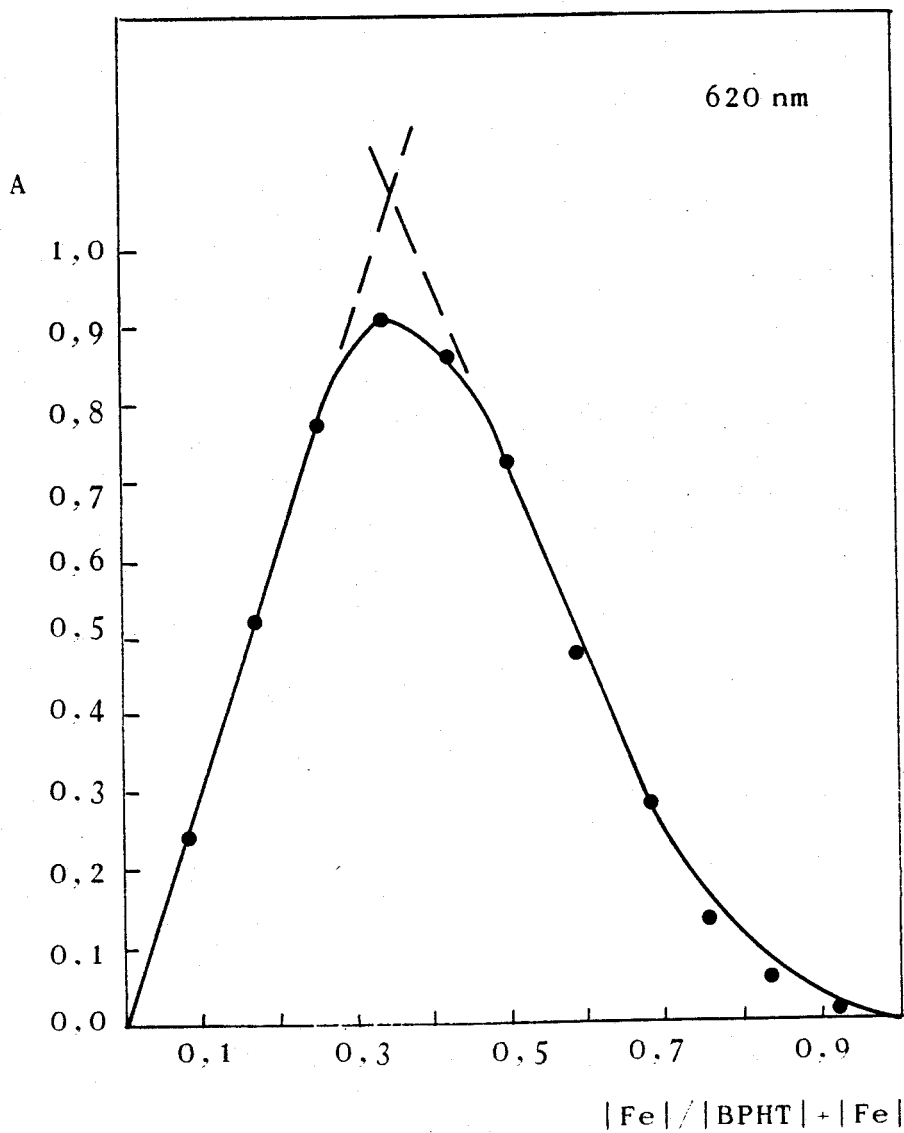


Figura 102.- Variaciones continuas
Fe(II)-BPHT pH 8.5

TABLA 128

Variaciones Continuas Fe(II)-BPHT. pH 8,5

Fe / Fe + BPHT	ABSORBANCIA	
	400 nm	450 nm
0,08	0,269	0,169
0,17	0,496	0,318
0,25	0,644	0,420
0,33	0,696	0,467
0,42	0,664	0,456
0,50	0,607	0,425
0,58	0,450	0,316
0,67	0,375	0,265
0,75	0,288	0,208
0,83	0,223	0,160
0,92	0,168	0,122

A estas dos longitudes de onda también se obtiene la máxima absorbancia para la relación 1 : 2 catión-ligando.

De todo lo anteriormente expuesto podemos concluir que el Fe(II) forma dos quelatos con la BPHT, uno a pH ligeramente ácido , de estequiometría 1 : 3, y otro a pH alcalino de estequiometría 1 : 2.

VIII-10.- Determinación fotométrica de hierro con la BPHT.-

Una vez fijadas las condiciones óptimas se continúa el estudio para determinar hierro. Se estudia la zona de mínimo error fotométrico, la reproducibilidad del método y el estudio de las interferencias. En función de éstas se aplicará el método a la determinación de hierro en muestras reales.

VIII-10.1.- Seguridad y precisión del método.-

La evaluación de la seguridad y precisión del método fotométrico se ha realizado mediante el gráfico de Ringbom y la curva de mínimo error fotométrico. Ambos métodos se describen en el apartado VI-9.1.

En la tabla 129 se muestran los datos para aplicar el método de Ringbom. En la figura 103 aparece la representación de $\log \text{ppm Fe}$ frente al tanto por ciento de transmitancia.

Según éste método la zona de mínimo error fotométrico está comprendida entre 3,5 y 9,6 ppm de Fe.

En la tabla 130 se muestran los datos para determinar la curva de mínimo error fotométrico. En la figura 104 se representa la transmisión frente al tanto por ciento de error en la concentración de catión. Según este método la zona de mínimo error se define entre 4 y 7,2 ppm de Fe.

TABLA 129

Gráfico de Ringbom Fe(II)-BPHT

log ppm Fe	% T
-0,097	88,5
0,204	77,3
0,380	67,9
0,505	58,9
0,602	51,8
0,681	44,7
0,748	39,7
0,806	34,7
0,857	30,5
0,903	26,7
0,944	23,3
0,982	20,1
1,017	18,3
1,049	15,9

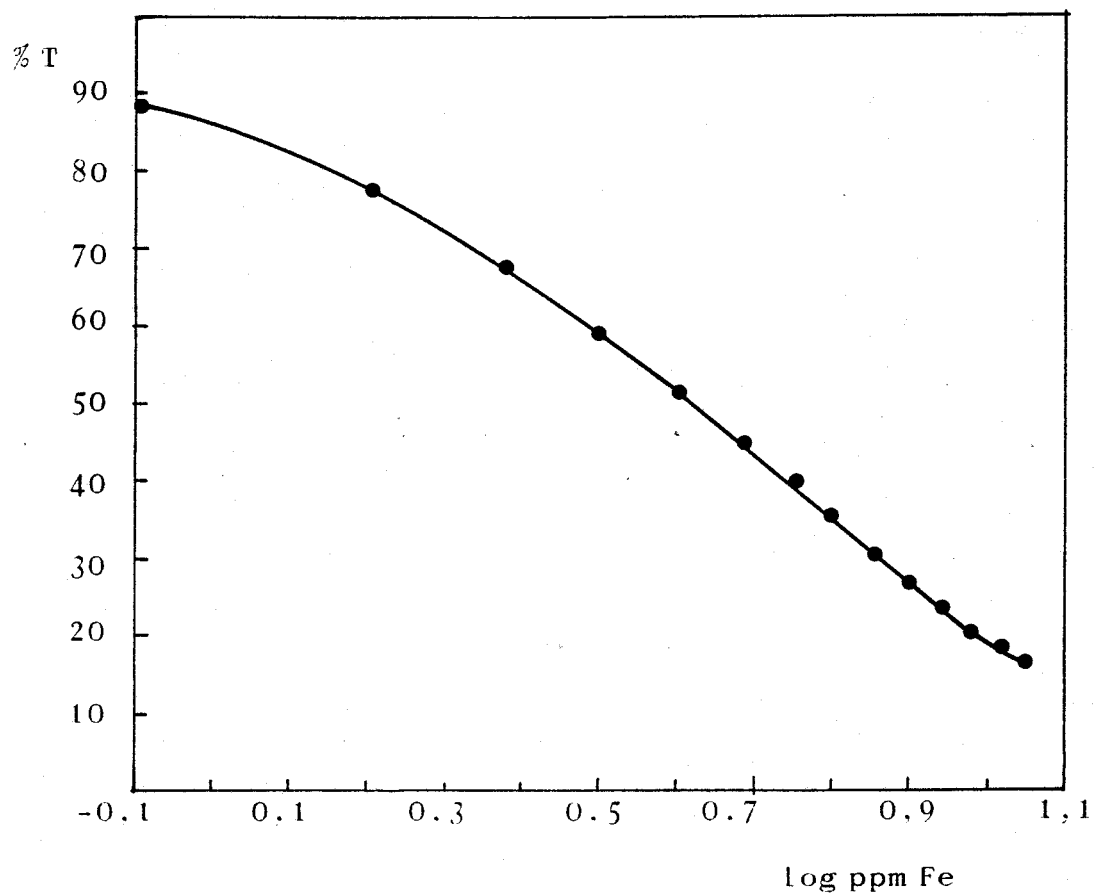


Figura 103.- Gráfico de Ringbom Fe(II)-BPHT

TABLA 130

Curva de mínimo error Fe(II)-BPHT

$\Delta C/C$ (%)	T
4,62	0,885
2,51	0,773
1,90	0,679
1,60	0,589
1,47	0,518
1,39	0,447
1,36	0,397
1,36	0,347
1,38	0,305
1,42	0,267
1,47	0,233
1,55	0,201
1,61	0,183
1,71	0,159

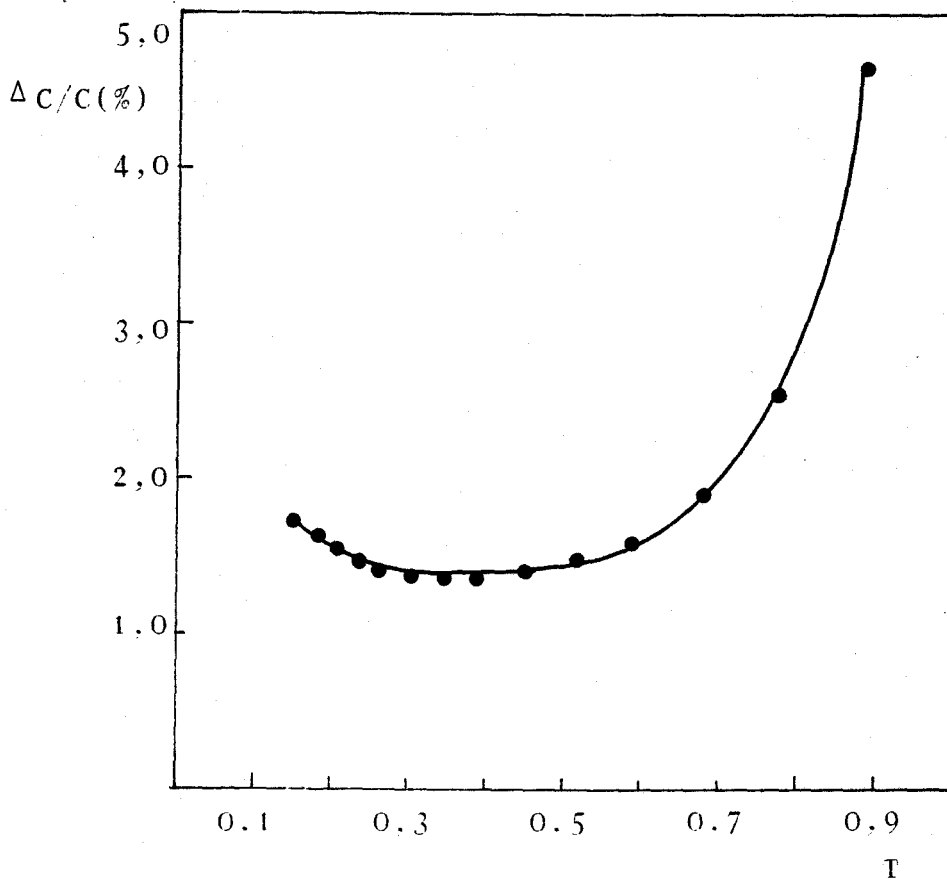


Figura 104.- Curva de mínimo error fotométrico
Fe(II)-BPHT

VIII-10.2.- Repetitividad del método.

Se midieron las absorbancias de 11 muestras preparadas del mismo modo, y según la técnica siguiente:

En matraces de 25 ml que tienen 4 ppm de Fe(II) se pone 1 ml de disolución de ácido ascórbico de 10 g/l, 1,5 ml de disolución de BPHT al 0,4%(p/v) en DMF, 1 ml de DMF, 5 ml de tampón AcH-AcNa de pH 5 y agua destilada hasta el enrase.

Se miden las absorbancias a 570 nm frente a un blanco de agua destilada.

Aplicando un tratamiento análogo al del apartado VI-9.2 puede construirse la tabla 131

TABLA 131
Repetitividad del método

$x \cdot 10^3$	$ x - \bar{x} \cdot 10^3$	$ x - \bar{x} \cdot 10^6$
283	3	9
287	1	1
283	3	9
287	1	1
284	2	4
288	2	4
286	-	-
283	3	9
288	2	4
284	2	4
289	3	9

De los valores de la tabla se deduce que:

$$\bar{x} = 0,286$$

$$\Sigma |x - \bar{x}|^2 = 5,4 \cdot 10^{-5}$$

La desviación estandar $s = 2,32 \cdot 10^{-3}$.

La desviación estandar de la media $s_m = 7,01 \cdot 10^{-4}$.

El tanto por ciento de error de la media, para un límite de confianza del 95% y 10 grados de libertad es igual a $\pm 0,54\%$, error que está dentro del límite permitido en fotometría.

VIII-10.3.- Estudio de las interferencias.

Se estudia el orden de magnitud de la perturbación producida por iones extraños en la determinación fotométrica de hierro con BPHT. Las muestras se preparan según la técnica descrita en el apartado VIII-10.2; en todas ellas hay 4 ppm de hierro y el ión interferente se añade antes que el reactivo. La interferencia de cationes se estudia hasta un límite de 100 ppm y la de aniones hasta un límite de 1000 ppm. Los cationes se han utilizado en forma de nitratos, cloruros ó acetatos, y los aniones como sales sódicas, amónicas ó potásicas.

En la tabla 132 se exponen los resultados obtenidos.

A continuación se hace un resumen de los mismos.

Interferencias de cationes.-

No interfieren

- Hasta 100 ppm.- Mn(II), Pb(II), Cd(II), Al(III), Be(II), Mg(II),
Ca(II), Sr(II), Ba(II), NH_4 (I), Li(I), K(I),
Cs(I), Tl(I), Th(IV), U(VI), Mo(VI), Ce(IV),
Y(III), As(III), As(V)
- Hasta 80 ppm.- Sn(II), La(III)
- Hasta 50 ppm.- V(V)
- Hasta 40 ppm.- Zn(II), Hg(II), Cr(III), W(VI)
- Hasta 20 ppm.- Os(VIII), In(III), Sb(III), Bi(III)
- Hasta 10 ppm.- Zr(IV) , Ga(III)
- Hasta 8 ppm.- Ti(IV)
- Hasta 4 ppm.- Pd(II), Cu(II), Ag(I).

Interfieren a una concentración de 4 ppm: Co(II),
Ni(II).

Interferencias de aniones.-

No interfieren

- Hasta 1000 ppm.- NO_3^- , Cl^- , $\text{SO}_4^{=}$, BO_2^- , $\text{SO}_3^{=}$, F^- , Br^- , I^- , $\text{CO}_3^{=}$, ClO_4^-
 ClO_3^- , BrO_3^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{=}$, SCN^- , citrato, tartrato, bici
na

- Hasta 100 ppm.- PO_4^{--}
- Hasta 70 ppm.- S^-
- Hasta 30 ppm.- $\text{C}_2\text{O}_4^{=}$

Interfieren a una concentración de 4 ppm: AEDT,
 NO_2^- , IO_4^- , IO_3^- .

TABLA 132

Interferencias Fe(II)-BPHT. 4 ppm Fe

Ión extraño (ppm)	Relación ión extraño/Fe	Error (%)	Comentarios
100, Li(I)	25	-2,8	
100, K(I)	25	-1,1	
100, Rb(I)	25	-0,4	
100, Cs(I)	25	-1,7	
100, Be(II)	25	-5,0	
100, Mg(II)	25	-1,4	
100, Ca(II)	25	-1,1	
100, Sr(II)	25	0,2	turbidez(*)
100, Ba(II)	25	5,0	"
100, Y(III)	25	-1,4	
80, La(III)	20	-4,8	
8, Ti(IV)	2	1,0	
10, Zr(IV)	2,5	-2,4	
50, V(V)	12,5	5,0	
40, Cr(III)	10	5,0	
100, Mo(VI)	25	4,9	
40, W(VI)	10	-4,7	
100, Mn(II)	25	-1,4	
4, Co(II)	1	51,3	
4, Ni(II)	1	23,4	

(*) medida hecha después de centrifugar

TABLA 132
(continuación)

Interferencias Fe(II)-BPHT. 4 ppm Fe

Ión extraño (ppm)	Relación ión extraño/Fe	Error (%)	Comentarios
4, Pd(II)	1	3,1	
4, Cu(II)	1	2,0	
4, Ag(I)	1	2,7	
40, Zn(II)	10	-4,8	
100, Cd(II)	25	0,7	
40, Hg(II)	10	2,0	
100, Al(III)	25	-1,7	
10, Ga(III)	2,5	-4,3	
20, In(III)	5	-0,5	
100, Tl(I)	25	-2,0	
80, Sn(II)	20	-2,8	
100, Pb(II)	25	-1,4	
100, As(III)	25	0,0	
100, As(V)	25	-2,4	
20, Sb(III)	5	-4,5	
20, Bi(III)	5	-0,7	
20, Os(VIII)	5	-4,7	
100, Ce(IV)	25	-2,0	
100, Th(IV)	25	-0,7	
100, U(VI)	25	0,7	

TABLA 132

Interferencias Fe(II)-BPHT. 4 ppm Fe

Ión extraño (ppm)	Relación ión extraño/Fe	Error (%)	Comentarios
1000, SO_4^-	250	-2,0	
1000, SO_3^-	250	-1,4	
1000, S_2O_3^-	250	-1,1	
1000, BO_2^-	250	-1,1	
1000, CO_3^-	250	-3,2	
1000, F^-	250	-4,2	
30, C_2O_4^-	7,5	-3,5	
1000, ClO_4^-	250	-1,7	
1000, ClO_3^-	250	-1,4	
1000, BrO_3^-	250	-2,4	
70, S^-	17,5	0,7	
1000, SCN^-	250	-1,1	
1000, Cl^-	250	-2,0	
1000, Br^-	250	-0,4	
1000, I^-	250	-1,4	
1000, NO_3^-	250	-2,4	
4, NO_2^-	1	-10,0	
2, AEDT	0,5	-8,2	
1000, citrato	250	-0,7	
1000, tartrato	250	-2,0	

Utilizando bicina a una concentración de 10000 ppm pueden determinarse 4 ppm de Fe en presencia de 300 ppm de Zn(II).

VIII-11.- Determinación de hierro en muestras reales.-

La BPHT se ha empleado para determinar el contenido de hierro en las siguientes muestras:

* Cere-Ore I

* Galmei I

Cere-Ore I.-

La composición en porcentaje es la siguiente:

- CeO ₂	29,60
- Oxidos T. Raras.....	30,60
- Fe ₂ O ₃	8,88
- Al ₂ O ₃	1,50
- MnO.....	0,47
- CaO.....	0,61
- CoO.....	0,03
- V ₂ O ₅	no medible
- P ₂ O ₅	10,50
- SiO ₂	3,74
- CO ₂	10,50
- F.....	3,66

Disolución de la muestra.-

Se sigue el método propuesto por Jeffery (P. J. Jeffery, "Chemical Methods of Rock Analysis", pag. 209, Pergamon Press, Oxford, 1970)

Para hacer la determinación se siguió la técnica propuesta. Las determinaciones se hicieron por triplicado. El porcentaje de Fe_2O_3 encontrado fue 8,88%.

Galmei I.-

La composición en porcentaje es la siguiente:

- ZnO.....	78,50
- PbO.....	0,54
- Fe_2O_3	10,78
- Mn_3O_4	0,12
- Al_2O_3	0,71
- MgO.....	0,82
- BaO.....	0,28
- SiO_2	6,29
- SO_3	0,46

Estos porcentajes son para muestra seca a 105°C.

Disolución de la muestra.-

1,1448 gramos de muestra secada a 105°C se ponen en un erlenmeyer de 300 ml y se tratan con 100 ml de HCl concentrado. Se calienta en un baño de arena y se lleva has

ta casi sequedad. Se diluye con agua destilada y 10 ml de HCl concentrado. Se filtra para eliminar la sílice y se diluye con agua hasta 250 ml.

Para hacer la determinación se siguió la técnica propuesta, y por triplicado. Se obtuvo un porcentaje de Fe_2O_3 de 10,64.

VIII-12.- Discusión de los resultados.-

En la tabla se resume el estudio comparativo realizado entre la BPHT y otros reactivos de hierro.

La reacción de la BPHT con el hierro tiene una sensibilidad no muy acusada. La absortividad molar del quelato es mayor que la obtenida con ferrón y ácido 5,6-benzoquináldico, pero es inferior a la del resto de los reactivos con los que se compara. Tiene la ventaja sobre la Batofenantrolina de que no necesita extracción, pero indudablemente su absortividad molar es muy inferior, aunque la longitud de onda de medida está más desplazada hacia el rojo. Es de destacar la fuerte interferencia que produce la presencia de oxidantes, tales como iodato y periodato.

TABLA 133

Estudio comparativo entre la BPHT y otros reactivos de Fe

Reactivo	M : L	Solvente	λ_{\max} (nm)	ϵ ($1.\text{mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	Interfe rencias	Ref.
Batofenantrolina	1 : 3	alc. isoa- mílico	535	$2,24.10^4$		173-174
Nitroso-R-sal	1 : 3	H ₂ O	640	$1,3.10^4$	CN ⁻ , F ⁻ , Co	175
		4-5	720	$2,4.10^4$	Cr, Cu, Ni, citr., oxala to.	165-166
Terpiridina	1 : 2	H ₂ O 3-10	552	$1,15.10^4$	Co, Cu, Ni, PO ₄ [≡] , W(VI), Mo(VI)	164
Acido 5,6-benzo- quináldico	1 : 2	H ₂ O KCN	515	$2,00.10^3$	Be, PO ₄ [≡] , W(VI)	163
Acido picolínico	1 : 2	H ₂ O KCN	440	$5,00.10^3$	Cu, Co, Mo, V, PO ₄ [≡] , Ac ⁻	165-166
Dipiridilo	1 : 3	H ₂ O 3-9	522	$8,60.10^3$	Cu, Hg, Ag	166-167
o-fenantrolina	1 : 3	H ₂ O 2-9	508		Bi, Cd, Hg, Ag Zn, Co, Cu, Ni	166 1

TABLA 133
(continuación)

Estudio comparativo entre la BPHT y otros reactivos de Fe

Reactivo	M : L	Solvente	λ_{\max} (nm)	ϵ ($1.\text{mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	Interfe- rencias	Ref.
Acido sulfosa- licílico	1 : 3	H ₂ O 8	420	$5,5.10^3$		168-169
Ferrón	1 : 3	H ₂ O 2,7-3,1	610	$3,6.10^3$	CN ⁻ , Cit., P ₂ O ₇ ⁼	170-171
Hidrazinafta- lazina	1 : 3	H ₂ O 11	535	$6,1.10^3$	Co, Ni, Cr, Mo, W, PO ₄ ⁼ , oxidan- tes.	172
BPHT	1 : 3	H ₂ O (10%DMF) 5	570	$4,0.10^3$	AEDT, Co, Ni, oxidantes, Cu, Pd	

C A P I T U L O IX

ESTUDIO DE LA REACCION DE COMPLEJACION
ENTRE EL COBALTO Y LA BPHT
DETERMINACION FOTOMETRICA DE COBALTO

Cuando se mezclan disoluciones diluidas de Co(II) con las disoluciones de BPHT se obtiene un color rojo pardo, que incluso se genera en medio ácido; cuando el medio está alcalino el color se intensifica, con respecto al formado en medio ácido.

IX-1.- Espectros de absorción U.V.-visible.-

Se han realizado según la técnica siguiente:

En matraces de 25 ml, se pone una cantidad de disolución de Co(II) de manera que al enrasar hay 3 ppm, se ponen 2,5 ml de disolución de BPHT al 0,125%(p/v) en DMF, 5 ml de agente de pH (5 ml HCl 1M, 5 ml tampón AcH- AcNa, 5ml tampón $\text{NH}_3\text{-ClNH}_4$) y agua destilada hasta el enrase. Los barridos se hacen entre 600 y 375 nm frente a un blanco preparado de manera análoga, pero sin catión.

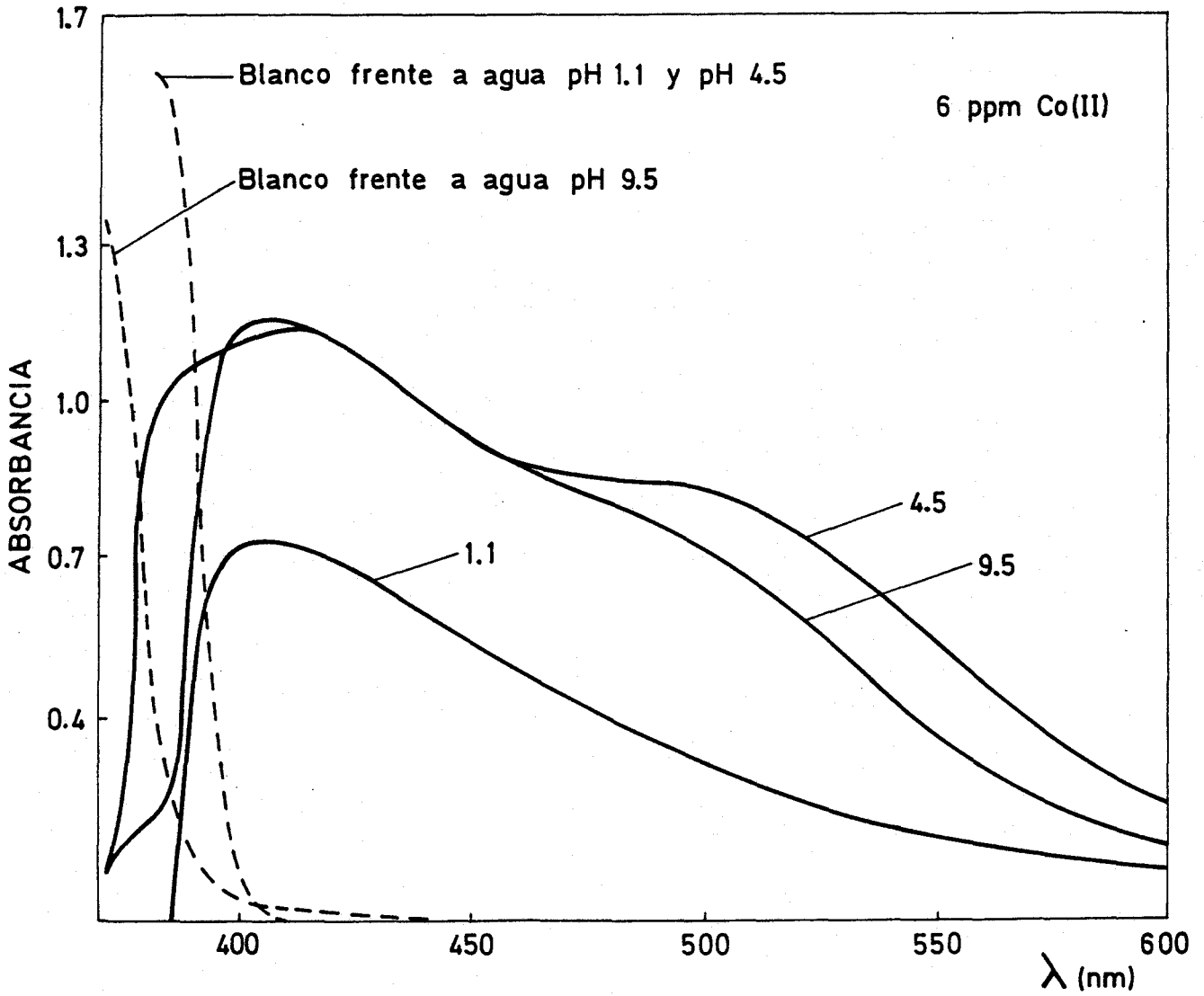


Figura 105 .- Espectros a varios pH Co-BPHT

En la figura 105 se muestran los registros obtenidos. A los tres valores de pH el espectro presenta una banda ancha con un máximo situado a 405 nm. En comparación con el espectro obtenido en medio ácido fuerte, los restantes registros muestran un efecto hipercrómico a todas las longitudes de onda, produciéndose un ligero desplazamiento batocrómico del máximo a 410 nm en medio amoniaco-cloruro amónico; además a valores de pH alcalinos se define un hombro a 500 nm.

IX-2.- Estabilidad.-

Se preparan muestras según la técnica del apartado anterior, repitiendo los registros a intervalos de tiempo adecuados.

A pH 0,6 la absorbancia de las muestras disminuye un 22% durante los primeros quince minutos, y posteriormente permanece estable, al menos, dos horas.

En medio acético-acetato, a pH 4,6, se obtiene el mismo espectro de las muestras durante, al menos, dos horas.

En medio alcalino, a pH 9,5, las muestras son estables durante un tiempo suficiente como para hacer medidas.

IX-3.- Influencia del pH.-

Para estudiar esta variable se prepara una serie de muestras según la técnica siguiente:

En matraces de 25 ml se ponen 0,75 ml de disolución de BPHT al 0,125% (p/v) en DMF, ClH ó NaOH, para ajustar el pH y agua destilada hasta el enrase. Se miden las absorbancias a 405 y 500 nm frente a blancos preparados de manera análoga, pero sin catión.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 134, y en la figura 106 se representan las absorbancias frente al pH.

TABLA 134

Influencia del pH sobre Co(II)-BPHT

pH	ABSORBANCIA	
	405 nm	500 nm
1,0	0,440	0,250
1,2	0,430	0,236
1,8	0,455	0,243
2,8	0,474	0,244
3,1	0,455	0,242
3,4	0,455	0,240
4,0	0,467	0,257
4,8	0,74	0,299
5,5	0,468	0,349
5,7	0,480	0,364
5,9	0,480	0,370
6,2	0,477	0,360

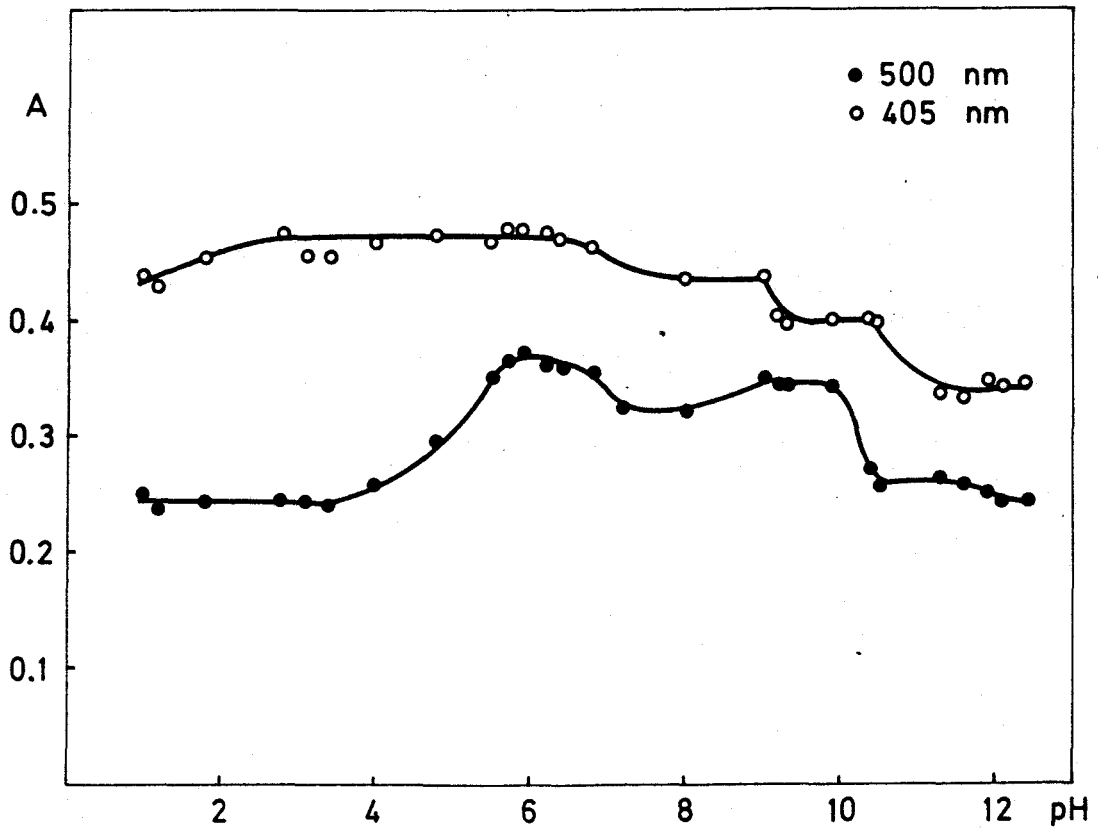


Figura 106.- Curva absorbancia-pH Co(II)-BPHT

TABLA 134
(continuación)

Influencia del pH sobre Co(II)-BPHT

pH	ABSORBANCIA	
	405 nm	500 nm
6,4	0,468	0,361
6,8	0,465	0,355
7,2	0,436	0,326
8,0	0,397	0,325
9,0	0,397	0,350
9,2	0,404	0,346
9,3	0,398	0,342
9,9	0,400	0,345
10,4	0,400	0,270
10,5	0,399	0,256
11,3	0,399	0,265
11,6	0,338	0,256
11,9	0,348	0,248
12,1	0,345	0,244
12,4	0,347	0,244

A 500 nm se obtienen varios intervalos de pH en los que la absorbancia no varía al hacerlo éste; uno está comprendido entre pH 1 y 3,5. A pH ligeramente alcalino, entre los valores 9 y 10, hay otro intervalo, y entre pH 10,5 y 11,5, otro.

A 405 nm se obtiene un intervalo de pH, en el que

no varía la absorbancia, comprendido entre los valores 3 y 6,4; zonas en las que no varía la absorbancia al hacerlo el pH se definen para los intervalos de pH 9,5-10,5 y 11,5-12,5.

El estudio de las condiciones óptimas para tratar de poner a punto una determinación fotométrica de cobalto, se realiza a 500 nm y en el intervalo de pH 1-3,5, ya que los valores de estos parámetros, en principio, parecen los más adecuados, al ser un medio ácido y una longitud de onda a la que no absorbe el reactivo, y por tanto permite medir las absorbancias frente a un blanco de agua destilada. El pH se ajusta con un tampón ftalato- NO_3H de pH 2,3.

IX-4.- Determinación de la cantidad óptima de reactivo.-

Se determina esta variable preparando una serie de muestras según la técnica siguiente:

En matraces de 25 ml, que tengan una concentración de cobalto de 3 ppm, se ponen cantidades cada vez superiores de disolución de BPHT al 0,13%(p/v) en DMF; si es necesario se añade DMF hasta que haya un 10% en cada matraz de 25 ml, 5 ml de tampón ftalato- NO_3H de pH 2,3 y agua destilada hasta el enrase.

Se miden las absorbancias frente a un blanco de

agua destilada . En la tabla 135 se muestran los resultados obtenidos.

TABLA 135

Cantidad óptima de reactivo Co(II)-BPHT

ml disolución BPHT 0,13%(p/v)	ABSORBANCIA 500 nm
0,75	0,224
1,00	0,237
1,25	0,247
1,50	0,254
1,75	0,256
2,00	0,248
2,25	0,252
2,50	0,251

A partir de 1,25 ml de disolución de reactivo, en cada muestra de 25 ml la absorbancia alcanza su valor máximo. Para los posteriores estudios se añadirán 2,5 ml de disolución de BPHT, para asegurar un exceso suficiente de reactivo.

IX-5.- Influencia del orden de adición.-

En matraces de 25 ml se prepara una serie de muestras que contenga: 0,75 ml de disolución de BPHT al 0,13% (p/v)

en DMF, 5 ml de tampón ftalato- NO_3H y agua destilada hasta el enrase. En la serie de muestras se ensayan todos los órdenes posibles. Las absorbancias se miden a 500 nm frente a un blanco de agua destilada.

En la tabla 136 se muestran los resultados obtenidos.

TABLA 136

Influencia del orden de adición Co(II)-BPHT

Orden de adición	ABSORBANCIA 500nm
catión+reactivo+tampón	0,276
catión+tampón+reactivo	0,215
tampón+catión+reactivo	0,214
tampón+reactivo+catión	0,223
reactivo+catión+tampón	0,225
reactivo+tampón+catión	0,215

Se elije el orden con el que mayor absorbancia se obtiene que es catión, reactivo, tampón.

Proponemos la determinación fotométrica de Co(II) con las siguientes condiciones:

En matraces de 25 ml se pone un volumen adecuado de disolución diluida de Co(II), 2,5 ml de disolución de

BPHT al 0,13%(p/v) en DMF, 5 ml de tampón ftalato- NO_3H de pH 2,3 y agua destilada hasta el enrase. Se miden las absorbancias a 500 nm frente a agua destilada.

IX-6.- Influencia de la concentración de Co(II). Cálculo de la absortividad molar.-

Siguiendo la técnica anteriormente descrita, se prepara una serie de muestras en la que las concentraciones de Co(II) varían entre 0,5 y 9,0 ppm. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 137. En la figura 107 se representan las absorbancias frente a la concentración de Co.

TABLA 137

Ley de Beer Co(II)-BPHT

ppm Co(II)	ABSORBANCIA
	500 nm
0,5	0,045
1,0	0,086
2,0	0,173
3,0	0,276
4,0	0,372
5,0	0,471
6,0	0,564
7,0	0,674
8,0	0,795
9,0	0,917

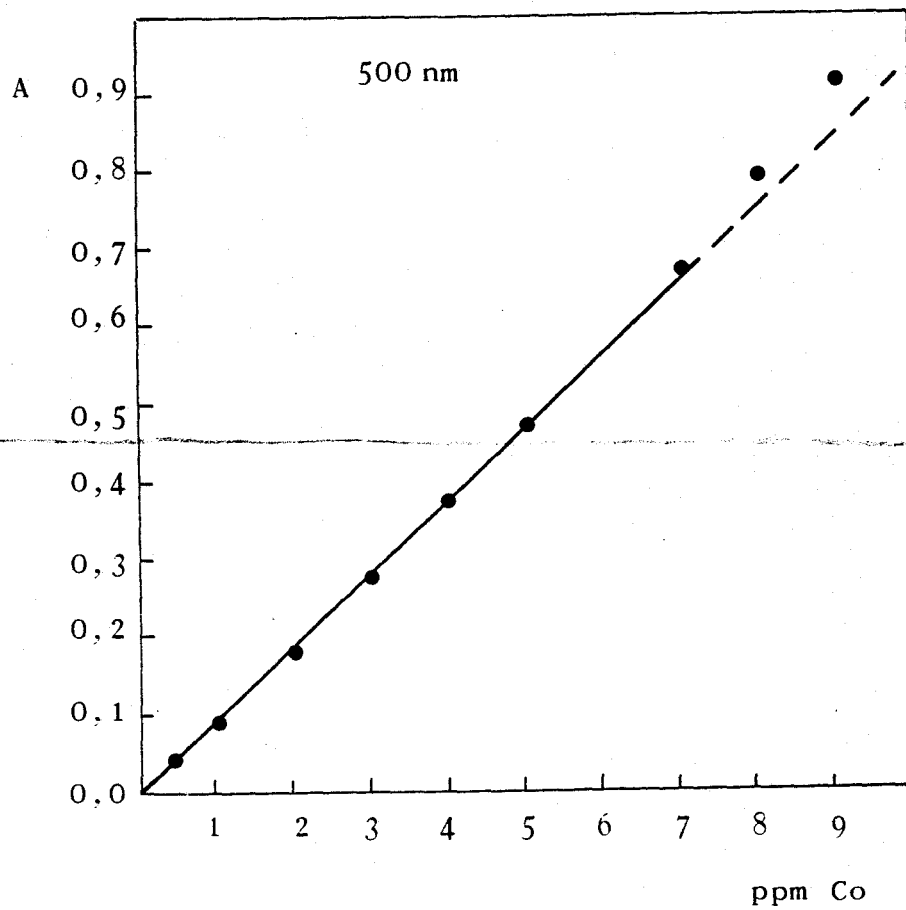


Figura 107.- Ley de Beer Co-BPHT

La ley de Beer se cumple en el intervalo de concentraciones 0,5 - 7,0 ppm de catión. Por el método de los mínimos cuadrados se obtienen los parámetros de la recta, que son: ordenada en el origen igual a -0,009, pendiente 0,0054 y coeficiente de correlación 0,9998. Haciendo el cam de unidades en el valor de la pendiente se obtiene el coe ficiente de absortividad molar, que vale $5600 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

IX-7.- Determinación de la estequiometría del quelato
Co-BPHT.-

IX-7.1.- Determinación de la estequiometría en medio ácido.-

Método de la Razón Molar(111).-

Se prepara una serie de muestras en las que las relaciones ligando/cación van tomando valores cada vez mayores. En la tabla 138 se expresan los resultados obtenidos. En la figura 108 se representan las absorbancias frente a las relaciones ligando/metal. El pH se ajusta a 3 con tampón ftalato- NO_3H .

TABLA 138

Razón Molar Co-BPHT. medio ácido

BPHT / Co	ABSORBANCIA 500 nm
0,25	0,059
0,50	0,125
0,75	0,164
1,00	0,215
2,00	0,280
3,00	0,321
4,00	0,337
5,00	0,354
6,00	0,369
7,00	0,371

Se obtiene una estequiometría 1 : 1.

Método de las Variaciones Continuas(112).-

Se prepara una serie de muestras en las que las relaciones M/M+L van variando. En todas ellas hay 10% DMF y el pH se ajusta a 3 añadiendo 5 ml de tampón ftalato-NO₃H. Las absorbancias se miden a 500 nm frente a un blanco de agua destilada.

En la tabla 139 se muestran los datos obtenidos. En la figura 109 aparece la representación correspondiente.

TABLA 139

Variaciones Continuas Co-BPHT. pH 3

$ Co / Co + BPHT $	ABSORBANCIA 500 nm
0,07	0,053
0,14	0,121
0,27	0,247
0,37	0,314
0,51	0,364
0,61	0,308
0,75	0,201
0,82	0,140
0,88	0,082
0,95	0,030

La absorbancia máxima se obtiene para la relación 0,51, que corresponde a una estequiometría 1 : 1. Podemos concluir que la estequiometría en medio ácido es 1 : 1.

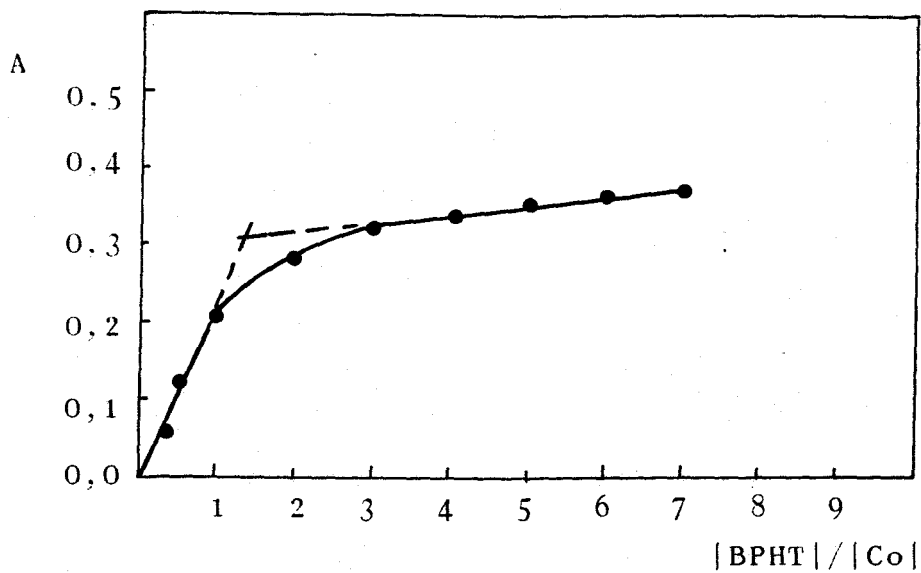


Figura 108.- Razón Molar Co-BPHT. pH 3

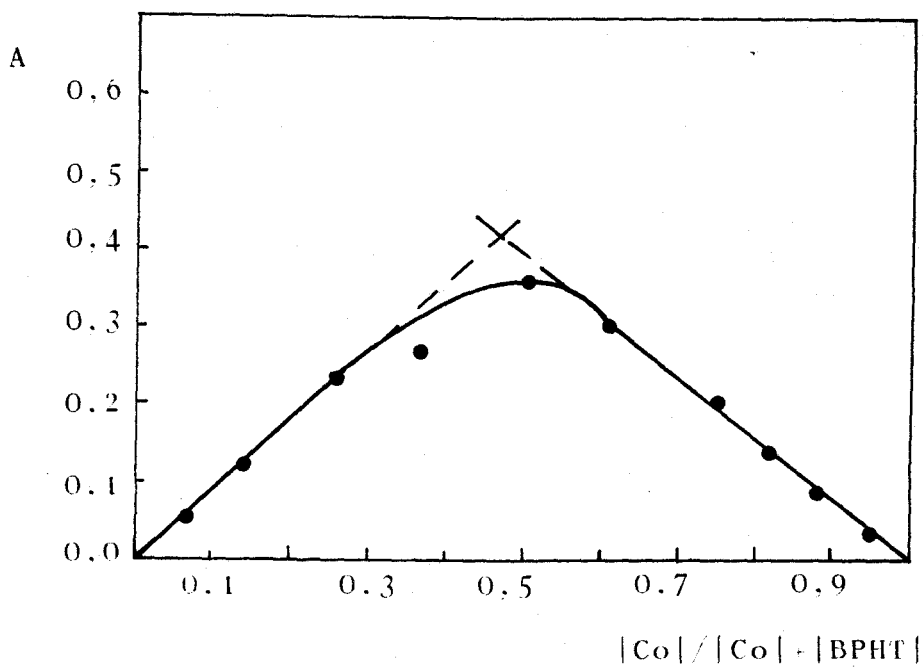


Figura 109.- Variaciones continuas Co-BPHT. pH 3

IX-7.2.- Determinación de la estequiometría en medio alcalino.-

Método de la Razón Molar(111).-

Se prepara una serie de muestras según una técnica similar a la del apartado IX-7.1 (Razón Molar), pero en este caso el pH se ajusta a 9,5 con 5 ml de tampón $\text{NH}_3\text{-ClNH}_4$. Las absorbancias se miden a 405 y 500 nm frente a blancos preparados de manera análoga, pero sin catión. En la tabla 140 se reflejan los resultados obtenidos. En la figura 110 se representan las absorbancias frente a las relaciones ligando/catión.

TABLA 140

Razón Molar Co-BPHT. pH 9,5

BPHT / Co	ABSORBANCIA	
	405 nm	500 nm
0,25	0,106	0,086
0,50	0,193	0,168
0,75	0,265	0,236
1,00	0,345	0,316
2,00	0,357	0,334
3,00	0,377	0,350
4,00	0,408	0,353
5,00	0,420	0,356
6,00	0,427	0,354
7,00	0,429	0,353

La estequiometría obtenida es 1 : 1.

Método de las Variaciones Continuas(112).-

Se prepara una serie de muestras según una técnica similar a la del apartado IX-7.1(Variaciones Continuas), pero en este caso el pH se ajusta a 9,5 con 5 ml de tampón $\text{NH}_3\text{-ClNH}_4$. Las absorbancias se miden a 405 y 500 nm frente a blancos preparados de manera análoga, pero sin catión. En la tabla 141 aparecen los resultados obtenidos. En la figura 111 se representan las absorbancias frente a las relaciones M/M+L.

TABLA 141

Variaciones continuas Co-BPHT. pH 9,5

Co / Co + BPHT	ABSORBANCIA	
	405 nm	500 nm
0,07	0,047	0,058
0,14	0,112	0,136
0,27	0,227	0,275
0,37	0,292	0,390
0,51	0,327	0,458
0,61	0,252	0,342
0,75	0,160	0,200
0,82	0,111	0,134
0,88	0,067	0,077
0,95	0,024	0,030

La máxima absorbancia se obtiene para la relación 0,51, que corresponde a una estequiometría 1 : 1.

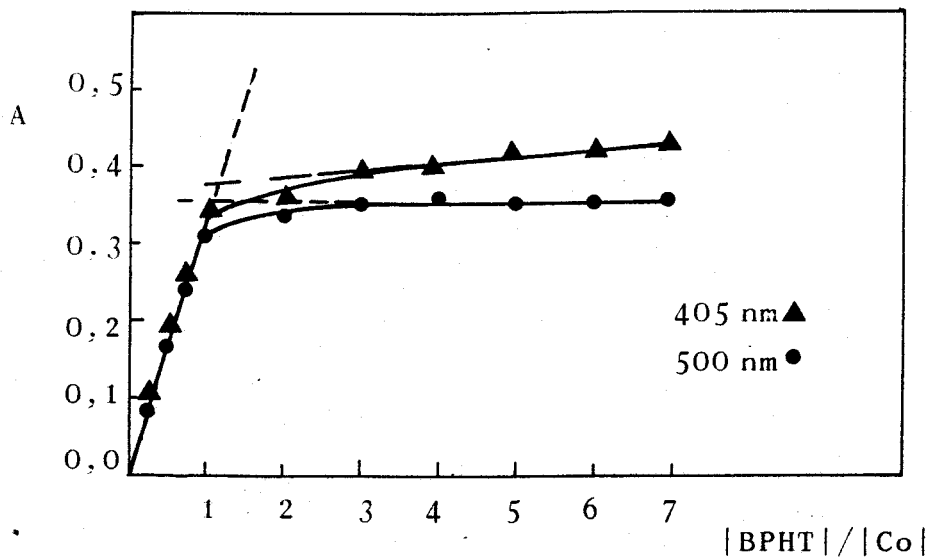


Figura 110.- Razón Molar Co-BPHT. pH 9,5

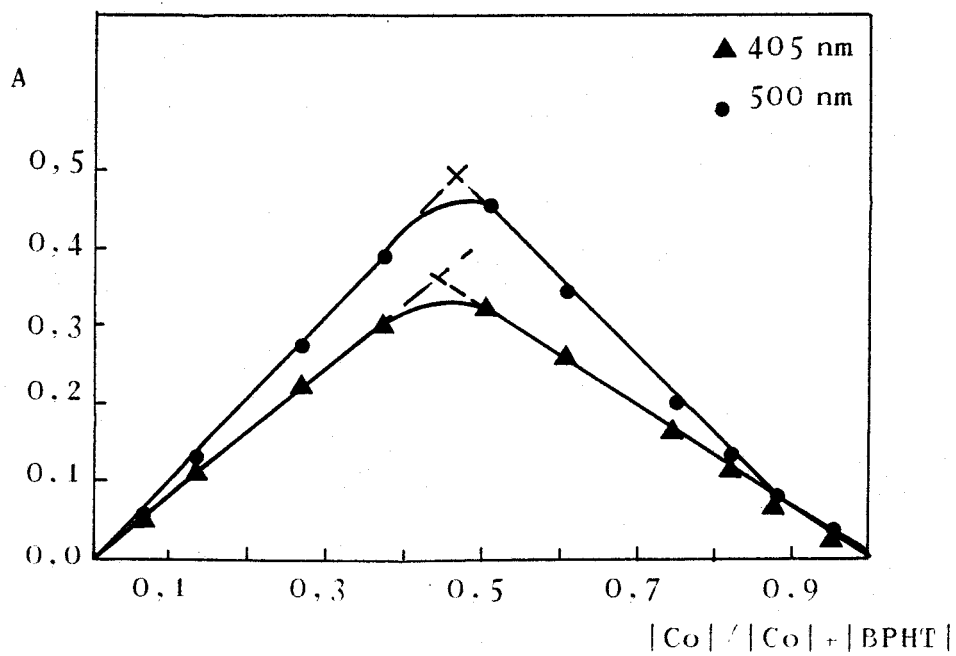


Figura 111.- Variaciones Continuas Co-BPHT
pH 9.5

IX-8.- Determinación fotométrica de cobalto con BPHT.-

Se estudia la zona de mínimo error fotométrico, la reproductividad del método y las interferencias.

IX-8.1.- Seguridad y precisión del método.-

Este parámetro se evalúa mediante el gráfico de Ringbom, que se detalla en el apartado VI-9.1.

En la tabla 142 aparecen los datos para aplicar el método. En la figura 112 se representa el log ppm Co frente al porcentaje de transmitancia.

La zona de mínimo error está comprendida entre 4 y 8 ppm.

TABLA 142

Gráfico de Ringbom Co-BPHT

log ppm Co	% T
-0,30	90,3
0,00	82,1
0,30	67,2
0,48	53,0
0,60	42,5
0,70	33,9
0,78	27,3
0,85	21,2
0,90	16,0
0,95	12,1

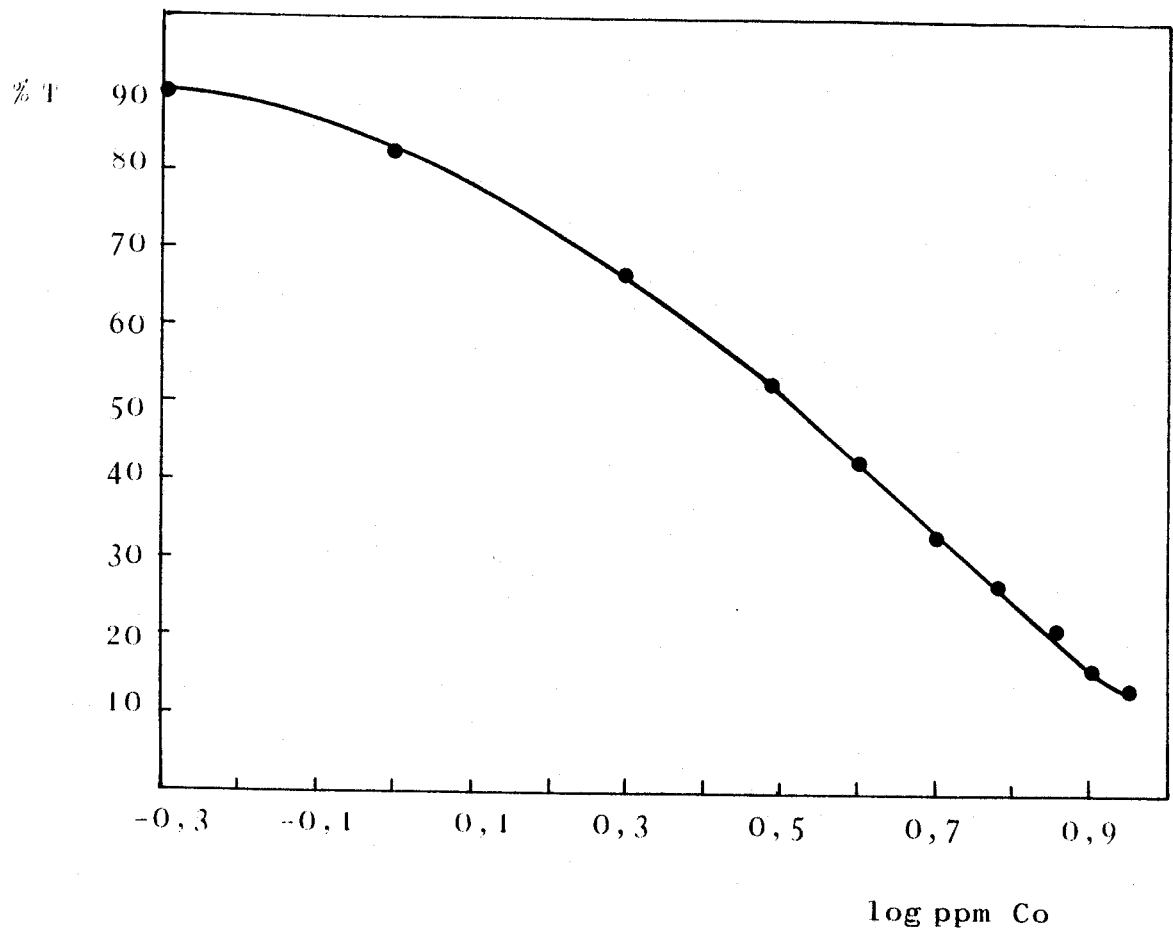


Figura 112.- Gráfico de Ringbom Co-BPHT

IX-8.2.- Reproductividad del método.-

Se midieron las absorbancias de 11 muestras preparadas del mismo modo y según la técnica siguiente:

En matraces de 25 ml con 4 ppm de Co se ponen 2,5 ml de disolución de BPHT al 0,13%(p/v) en DMF, 5 ml de tampón ftalato- NO_3H de pH 2,3 y agua destilada hasta el enrase. Se midieron las absorbancias a 500 nm frente a un blanco de agua destilada.

Haciendo un tratamiento análogo al del apartado VI-9.2 se construye la tabla 143.

TABLA 143

Reproductividad del método

$x \cdot 10^3$	$ x - \bar{x} \cdot 10^3$	$ x - \bar{x} \cdot 10^6$
359	7	49
368	2	4
362	4	16
354	12	144
368	2	4
364	2	4
374	8	64
373	7	49
375	9	81
368	2	4
367	1	1

De los valores de la tabla se deduce:

$$\bar{x} = 0,366$$

$$\Sigma |x - \bar{x}|^2 = 4,2 \cdot 10^{-4}$$

La desviación estandar $s = 6,5 \cdot 10^{-3}$

La desviación estandar de la media $s_m = 1,9 \cdot 10^{-3}$

El tanto por ciento de error de la media, para un límite de confianza del 95% y 10 grados de libertad es igual +1,15%, que está dentro del error permitido en fotometría.

IX-8.3.- Estudio de las interferencias.-

Se ha ensayado la influencia sobre la absorbancia ejercida por numerosos iones extraños. Se ha encontrado un elevadísimo número de interferencias. A nivel de 500 ppm pueden detectarse 4 ppm de Co en presencia de Ca(II), Cl⁻, Br⁻, SO₄⁼, SO₃⁼, PO₄⁻⁻⁻, NO₂⁻ y alcalinos. A nivel de 100 ppm de ión interferente pueden determinarse 4 ppm de Co en presencia de As(V), I⁻, C₂O₄⁼. Interfieren al mismo nivel de concentración que el cobalto gran catidad de especies, de las que indudablemente hay que resaltar : Ni, Fe, Cr, Cd, Cu, Os, Ti, Al; entre los aniones : AEDT, tartrato, citrato, SCN⁻.

IX-9.- Determinación de cobalto en el catalizador Filtrol-475-8.-

El porcentaje de cobalto en el catalizador se ha obtenido por absorción atómica, y es igual a 2,07%.

Disolución de la muestra.-

Se pesan 2,0290 gramos de catalizador y se tratan con ácido clorhídrico concentrado. Se calienta suavemente y se concentra. Después se diluye con agua y se filtra diluyéndose hasta un litro. De esta disolución se toman alícuotas para preparar las muestras.

Las muestras se preparan según la técnica descrita anteriormente y se mide la absorbancia a 500 nm frente a un blanco de agua destilada. La determinación se hace por triplicado obteniéndose un 2,05% de cobalto.

TABLA 144

Estudio comparativo entre la BPHT y otros reactivos de Co

Reactivo	M : L	Solvente	λ_{max} (nm)	ϵ ($1.\text{mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	Interfe- rencias	Ref.
Benzilmonoxima	1 : 2	CCl_4	386	$2,1.10^4$	Ni, Al, Fe	176
Oxina	1 : 2	CHCl_3	420	$7,8.10^3$	Ni, Cu	132, 146
PAR		H_2O 7-9	510	$4,5.10^4$	Fe, Ni, Cu Zn, Sn, V, Pb, Ti	177
Nitroso-R-sal	1 : 3	H_2O 4	500	$1,4.10^4$	CN^- , H_2O_2 $\text{S}_2\text{O}_3^{=}$	201
α - NO_2 - β -naftol	1 : 3	CHCl_3	420	$3,4.10^4$	Cu, Fe	178
PAN	1 : 2	alc. isoa- mílico	640	$1,7.10^4$	AEDT, CN^- Pd	121
Diacetilmonotio- semicarbazona	1 : 3	H_2O 5	430	$5,0.10^3$	Cu, Pd, Ni	179
Diacetilditiose- micarbazona	1 : 1	H_2O 3	450	$4,71.10^3$	Ni, Cu, Pd AEDT	179
BPH	1 : 2	$2-10^{-6}\text{M}$ HCL	505	$2,3.10^4$		90

TABLA 144
(continuación)

Estudio comparativo entre la BPHT y otros reactivos de Co

Reactivo	M : L	Solvente	λ_{\max} (nm)	ϵ ($l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)	Interfe- rencias	Ref.
BMPH		H ₂ O(20%DMF)	480	$9,2 \cdot 10^3$		180
BPHT	1 : 1	H ₂ O(10%DMF)	500	$5,6 \cdot 10^3$		

C A P I T U L O X

SINTESIS, CARACTERIZACION Y ESTUDIO

FISICO-QUIMICO DE LA SAOH

X -1.- Síntesis del reactivo.-

La síntesis del reactivo se ha realizado empleando el procedimiento convencional de condensación de carbonilos con hidrazidas, obteniéndose bases de Schiff.

Procedimiento.-

En un matraz de síntesis de 500 ml se ponen 1,00 g. (0,0097 moles) de oxalilmonohidracida y 450 ml de etanol calentándose a reflujo hasta disolución. Después se añade 1 ml de salicilaldehído (0,0094 moles) y la mezcla se calienta a reflujo durante una hora. El producto obtenido se filtra en una placa G-4 y se recristaliza en etanol. El producto es un sólido de aspecto pulverulento y de color blanco, algo amarillento.

El análisis elemental ha sido realizado en el Instituto de Química Orgánica General (Sección de Microanálisis). En la tabla 145 se reflejan los resultados del análisis elemental, así como unos datos de interés en la síntesis. Los resultados del análisis elemental concuerdan bastante bien con los porcentajes calculados, por lo tanto podemos afirmar que el producto sintetizado tiene la fórmula empírica propuesta.

TABLA 145

Síntesis y Análisis Elemental de la SAOH

Reactivo	Fórmula empírica	Análisis elemental (%)		P. F. (°C)	Rendimiento (%)	Color
		hallado	calculado			
SAOH	$C_9H_9N_3O_3$	C 51,70 H 3,94 N 20,49 O	52,17 4,34 20,28 23,18	277-280	50	blanco-amarillo

X-2.- Espectro infrarrojo de la SAOH.-

El espectro I.R. de la SAOH se ha realizado en pastilla de KBr. En la figura 113 aparece dicho espectro, y en la tabla 146 se recogen las asignaciones de las bandas principales.

A 3400 cm^{-1} aparece una banda que se asigna como tensión del enlace N-H. La banda debida a la tensión del enlace O-H fenólico se asigna a 3250 cm^{-1} . Una serie de bandas características del grupo amida $1665, 1535, 1270\text{ cm}^{-1}$ aparecen en el espectro, así como la debida a la tensión del enlace C=N. La vibración de tensión de los enlaces C=C en el anillo aromático, da lugar a una serie de bandas, que aparecen entre 1610 y 1475 cm^{-1} . Las vibraciones de flexión de los enlaces C-H, dentro y fuera del plano del anillo, son las responsa--

bles de las bandas que aparecen entre $1220-960\text{ cm}^{-1}$ y entre $890-670\text{ cm}^{-1}$.

TABLA 146
Espectro I.R. de SAOH

Bandas (cm^{-1})	Asignación
3400 s	tensión N-H amida
3250 s	tensión O-H fenólico
1665 s	banda de amida I y tensión C=N
1610-1475	tensión C=C aromático
1535 s	banda de amida II
1270	banda de amida III
1220-960	flexión C-H en el plano del anillo aromático
890-670	flexión C-H fuera del plano del anillo aromático

s.- fuerte

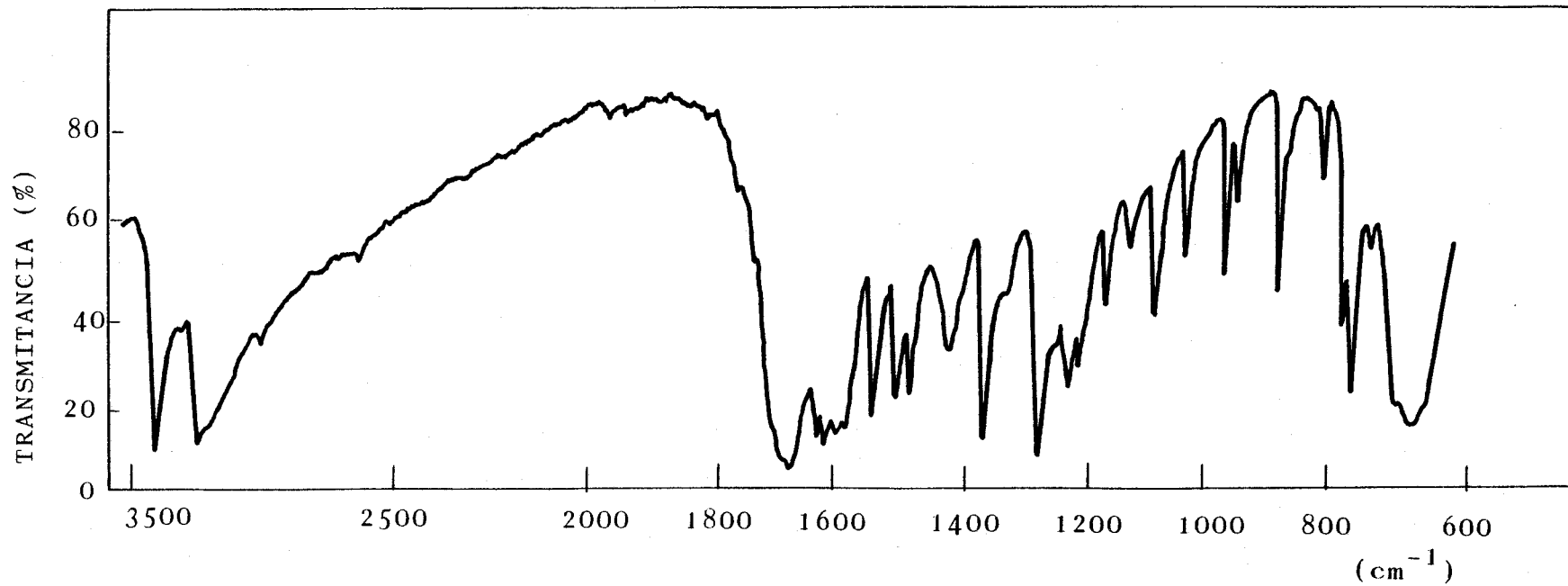


Figura 113.- Espectro I.R. de SAOH

X-3.- Espectros ultravioleta-visible en distintos disolventes.

Se han registrado los espectros de absorción UV-visible de la SAOH, en distintos disolventes, para estudiar el efecto de éstos sobre las características espectrales del reactivo.

Los espectros se han realizado según la técnica siguiente:

En matraces de 25 ml se pone 1 ml de disolución de SAOH 10^{-3} M en DMF, y se enrasa con disolvente. Se registra el espectro frente a un blanco de disolvente con el mismo porcentaje de DMF que la muestra.

En las figuras 114 y 115 se muestran dichos espectros y en la tabla 147 se resumen los valores de la longitud de onda de máxima absorción y las absortividades molares a

dichas longitudes de onda.

Dado que la SAOH presenta en su estructura varios grupos cromóforos (grupos carbonilo y azometino), así como auxocromos (grupo fenólico), resulta bastante complicado interpretar los espectros. El hecho de que las bandas sean intensas y estén situadas en la zona del ultravioleta próximo, se debe a la elevada conjugación que existe en la molécula; al haber una elevada conjugación las bandas sufren efectos batocromicos e hiperchromicos.

El benceno presenta dos bandas de absorción intensa en las proximidades de 180 y 200 nm, y una banda débil a 260 nm, aproximadamente (255). Las tres bandas están asociadas con el sistema de electrones del benceno. Los sustituyentes del anillo afectan la posición e intensidad de estas bandas. Con la sustitución las bandas se desvían hacia longitudes de onda superiores. La banda que aparece a 330 nm deriva de la banda de 260 nm del benceno, que al tener dos sustituyentes sufre un efecto batocromico y además un aumento en la intensidad de la banda. Las otras bandas pueden deberse a las absorciones de los grupos carbonilo; debido al entorno químico de estos grupos funcionales, las bandas se desplazan con relación a su posición habitual.

TABLA 147

Longitudes de Onda de Maxima Absorción y Coeficientes de Absortividad
Molar del Reactivo en Distintos Disolventes

Disolvente	Constante dieléctrica	SAOH	
		λ (nm)	$(1.\text{mol}^{-1}.\text{cm}^{-1})$
dimetilformamida	37	328	$1,80.10^4$
		296	$1,50.10^4$
		286	$1.60.10^4$
etanol	24	330	$1,10.10^4$
		298	$1,50.10^4$
		286	$1,65.10^4$
alc. isoamílico	14,7	328	$1,00.10^4$
		295	$1,35.10^4$
		284	$1,50.10^4$
cloroformo	5	332	$9,75.10^3$
		298	$1,45.10^4$
		288	$1,63.10^4$
metilisobutilcetona		330	$1,05.10^4$
dioxano	2,3	328	$1,00.10^4$
		295	$1,43.10^4$
		285	$1,50.10^4$
tetracloruro de carbono	2,2	330	$1,05.10^4$
		296	$1,35.10^4$
		285	$1,50.10^4$

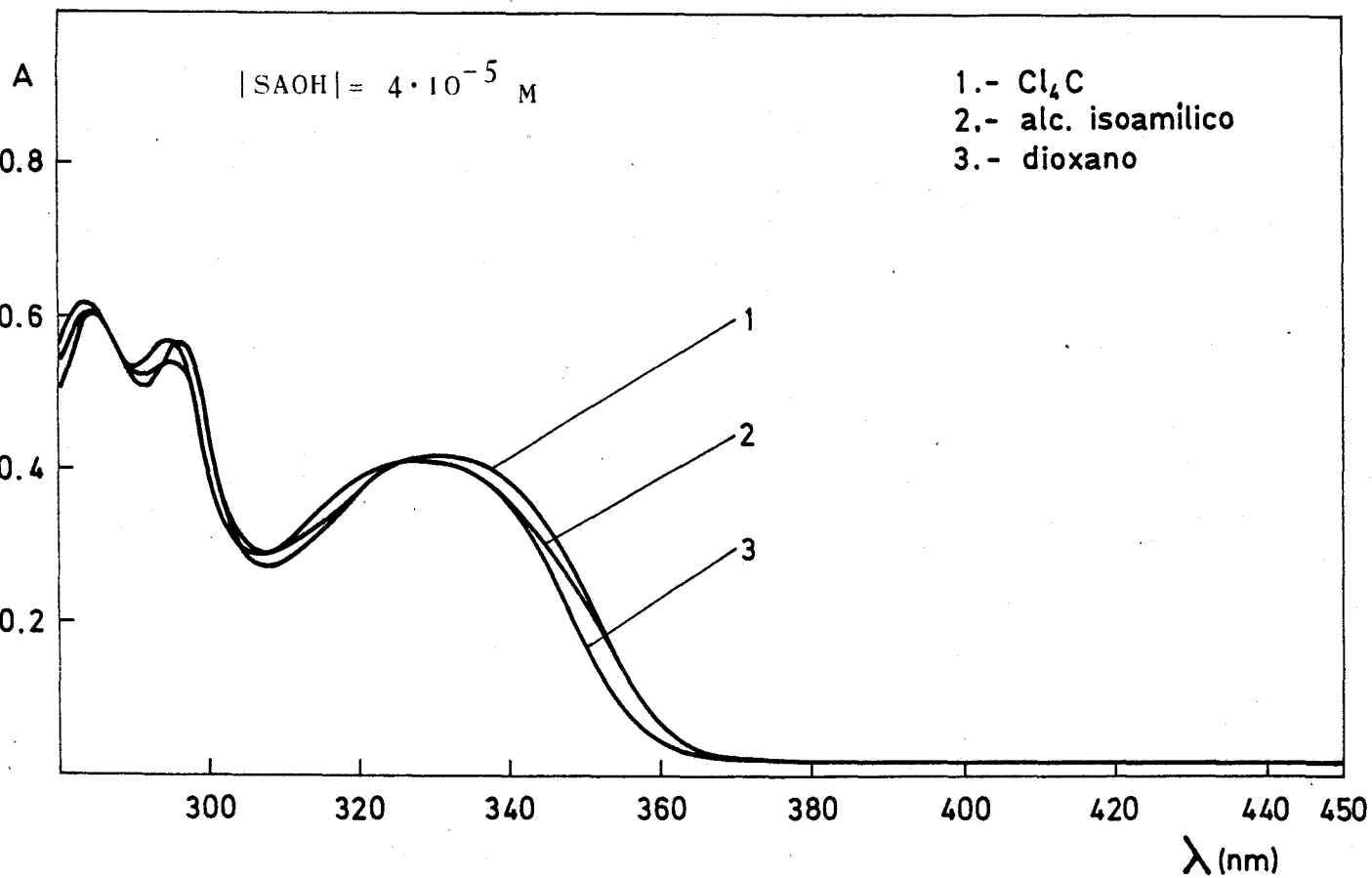


Figura 114.- Espectro UV-visible de SAOH

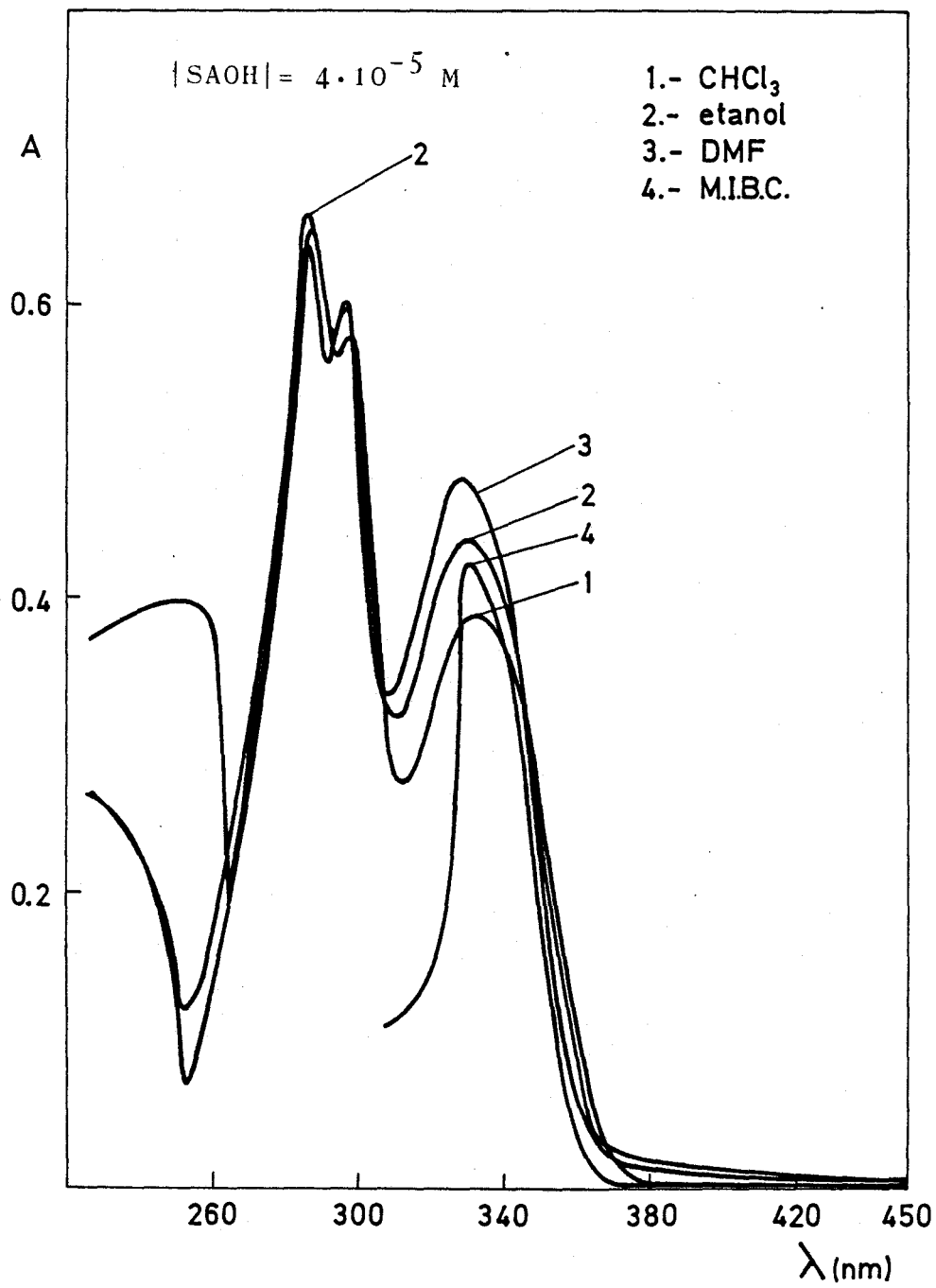


Figura 115.- Espectros UV-visible SAOH

X-4.- Solubilidad en diversos disolventes.-

Se ha estudiado la solubilidad del reactivo en agua, etanol, dimetilformamida y cloroformo. Los datos obtenidos son valores aproximados, ya que lo que se ha comprobado es si el reactivo se disuelve en unas concentraciones adecuadas para trabajar comodamente. También se pretende evitar un gasto excesivo de reactivo, dado el elevado coste de los productos de partida y el rendimiento no muy elevado de la síntesis. Se ha seguido la técnica citada en el apartado I-4.

En la tabla 148 se exponen los resultados obtenidos.

Debido a la mayor solubilidad en dimetilformamida se prefiere este disolvente para los posteriores ensayos.

TABLA 148

Solubilidad de SAOH

Disolvente	Solubilidad	
	mol/l	g/l
agua	$< 1,93 \cdot 10^{-4}$	$< 0,04$
etanol	$2,08 \cdot 10^{-3}$	0,43
dimetilformamida	$> 4,83 \cdot 10^{-2}$	$> 10,00$
cloroformo	$1,93 \cdot 10^{-4}$	0,04

X-5.- Estabilidad en disolución.-

Se determina la estabilidad del reactivo en dimetil formamida, ya que ha sido este disolvente el elegido, puesto que la solubilidad en él es mayor.

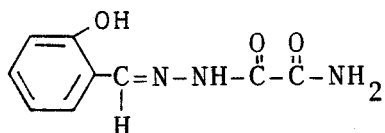
La técnica utilizada ha sido la siguiente:

En un matraz de 25 ml se pone un ml de disolución de SAOH 10^{-3} M en DMF y se enrasa con DMF. Se registran los espectros de absorción UV-visible frente a un blanco de DMF, a intervalos de tiempo adecuados. La estabilidad viene dada por el tiempo que se repite el mismo espectro.

La disolución permanece estable, al menos, durante siete días.

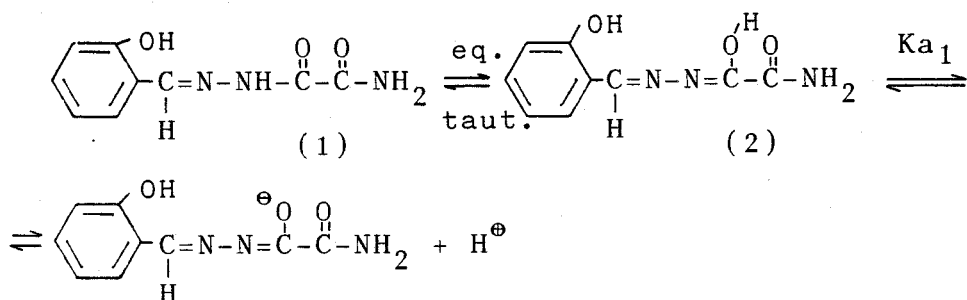
X-6.- Comportamiento ácido base de la SAOH.-

En función de la estructura del reactivo,



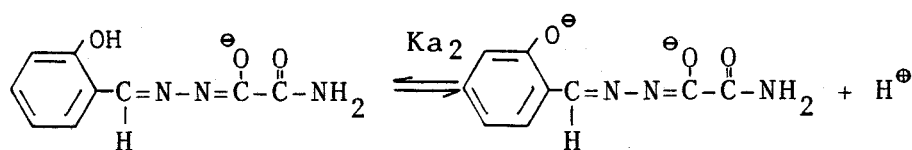
a priori, pueden hacerse una serie de consideraciones sobre cuáles serán las desprotonaciones que sufra, cuando esté en disolución acuosa y varíe el pH desde la zona ácida a la alcalina. Teniendo en cuenta los equilibrios ácido-base, que tienen lugar en compuestos semejantes, cabe esperar que sufra las siguientes desprotonaciones:

1ª desprotonación.-



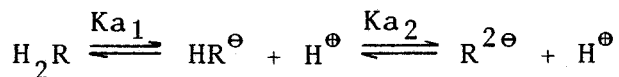
La forma 2 del equilibrio tautómero está favorecida por la formación de puentes de hidrógeno y por la existencia de un sistema de dobles enlaces conjugados, que estabiliza la molécula.

2ª desprotonación.-



Desprotonación del grupo fenólico.

Según esto consideraremos al reactivo como un poliprotolito H_2R



Por lo tanto pueden existir tres especies en disolución. A la luz de los criterios de proximidad y estadístico podemos afirmar que ambos pKa no estarán solapados

X-6.1.- Espectros en disolución acuosa a distintos pH.-

Haciendo espectros a varios valores de pH comprobamos la existencia de tres posibles especies en disolución, según el pH de la misma.

Los espectros se han realizado según la técnica siguiente:

En matraces de 25 ml se pone 1 ml de disolución 10^{-3} M de SAOH en DMF, un volumen adecuado de agente de pH, y agua destilada hasta el enrase. Los barridos se hacen frente a blancos de agua destilada con el mismo porcentaje de DMF que la muestra.

En la figura 116 se muestran los espectros obtenidos.

A valores de pH muy ácidos (pH 2,1) son destacables los máximos situados a 325 y 280 nm. Estos máximos sufren un efecto hiperocrómico al aumentar el pH, lo cual está de acuerdo con el hecho de que la forma que debe existir en estas condiciones tenga una conjugación mayor, circunstancia que da lugar a un efecto hiperocrómico. El espectro se modifica a valores de pH más alcalinos (pH 11,7); los máximos sufren un desplazamiento batocrómico, ya que se sitúan a 374 y 292 nm, respectivamente. Esto parece confirmar las dos desprotonaciones que puede sufrir el reactivo, ya que aparecen tres espectros distintos, que se corresponden con las tres posibles formas en disolución.

X-6.2.- Estabilidad en disolución acuosa a distintos pH.-

Para evaluar la influencia del pH en la estabilidad de las disoluciones acuosas del reactivo se utilizó la siguiente técnica:

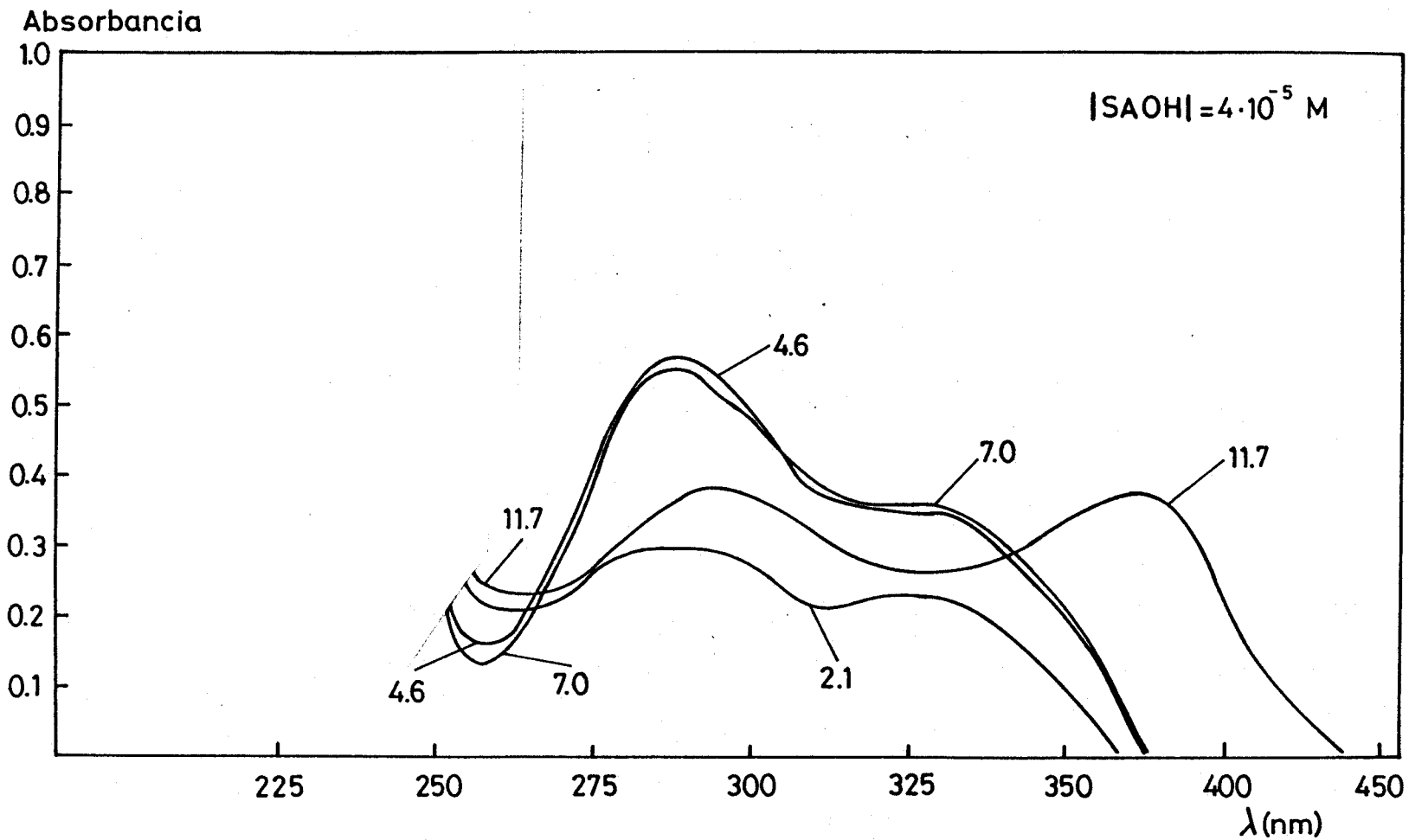


Figura 116.- Espectros en disolución acuosa a varios pH de SAOH

En matraces de 25 ml se ponen 1 ml de disolución de SAOH en DMF, un volumen adecuado de agente regulador de pH y agua destilada hasta el enrase. Se repiten los espectros a intervalos de tiempo adecuados, frente a un blanco de agua destilada.

En medio ácido el reactivo permanece estable el tiempo suficiente como para realizar unas medidas de absorbancia que sean fiables. A pH 6,1 el reactivo permanece estable en disolución acuosa, al menos, durante 16 horas. A partir pH 8 el reactivo es inestable. A pH 10 el espectro se va repitiendo, por lo que cabría decir que el reactivo permanece estable, pero, posiblemente, lo que en realidad ocurre, es que el reactivo sufre una hidrólisis muy rápida, permaneciendo estable el espectro una vez que se ha descompuesto el reactivo.

X-6.2.1.- Estabilidad frente a oxidantes y reductores.-

Se ha determinado el efecto de agentes oxidantes y reductores sobre disoluciones acuosas diluidas de SAOH, de concentración $4 \cdot 10^{-5}$ M, en medio ácido fuerte, neutro y alcalino.

Los oxidantes ensayados han sido H_2O_2 (1 y 3 ml al 1% en cada matraz de 25 ml) y $(NH_4)_2S_2O_8$ (3 ml de disolución 0,1 M en cada matraz de 25 ml). Se han registrado los espectros a intervalos de tiempo adecuados.

En medio ácido (pH 1,5 y 3,5) con el H_2O_2 las variaciones que sufre el espectro son prácticamente análogas a las que ocurren en ausencia del H_2O_2 . Cuando el oxidante es persulfato amónico las bandas del reactivo decrecen más rápidamente, y aparecen unas nuevas bandas a 260 y 375 nm, que deben corresponder a los productos de oxidación.

En medio neutro y ligeramente alcalino los oxidantes no influyen. En medio alcalino (pH 10,1) la oxidación es muy rápida.

Como agente reductor se ha ensayado el ácido ascórbico (1 ml de disolución de 10 g/l en cada matraz de 25 ml), comprobándose que en medio ácido, neutro y alcalino su presencia no influye en los espectros de la SAOH a los mismos valores de pH.

X.6-3.- Curva absorbancia-pH de SAOH.-

La curva A-pH se ha realizado según la técnica siguiente:

En matraces de 25 ml se pone 1 ml de disolución 10^{-3} M de SAOH en DMF, cantidades adecuadas de HCl ó NaOH, 2,5 ml de disolución 1 M de KCl (con lo que la fuerza iónica queda fijada en 0,1) y agua destilada hasta el enrase. Las absorbancias se miden a 290, 330 y 370 nm frente a un blanco de agua.

En la tabla 149 aparecen los datos, y en la figura 117 se representan las absorbancias frente al pH.

TABLA 149

Influencia del pH en las Absorbancias de SAOH a varias Longitudes de Onda

pH	ABSORBANCIAS		
	290 nm	330 nm	370 nm
1,1	0,058	0,130	0,015
1,2	0,061	0,132	0,015
1,5	0,075	0,138	0,015
1,7	0,093	0,149	0,015
2,4	0,185	0,196	0,019
2,7	0,262	0,240	0,022
2,9	0,324	0,268	0,024
3,2	0,424	0,327	0,028
3,4	0,474	0,348	0,029
3,6	0,530	0,385	0,034
3,9	0,567	0,401	0,033
4,1	0,598	0,420	0,034
4,2	0,615	0,429	0,035
4,9	0,637	0,441	0,037
5,7	0,635	0,439	0,039
6,4	0,636	0,438	0,041
7,0	0,635	0,443	0,047
7,3	0,600	0,429	0,068
8,0	0,522	0,424	0,135
8,3	0,515	0,434	0,155

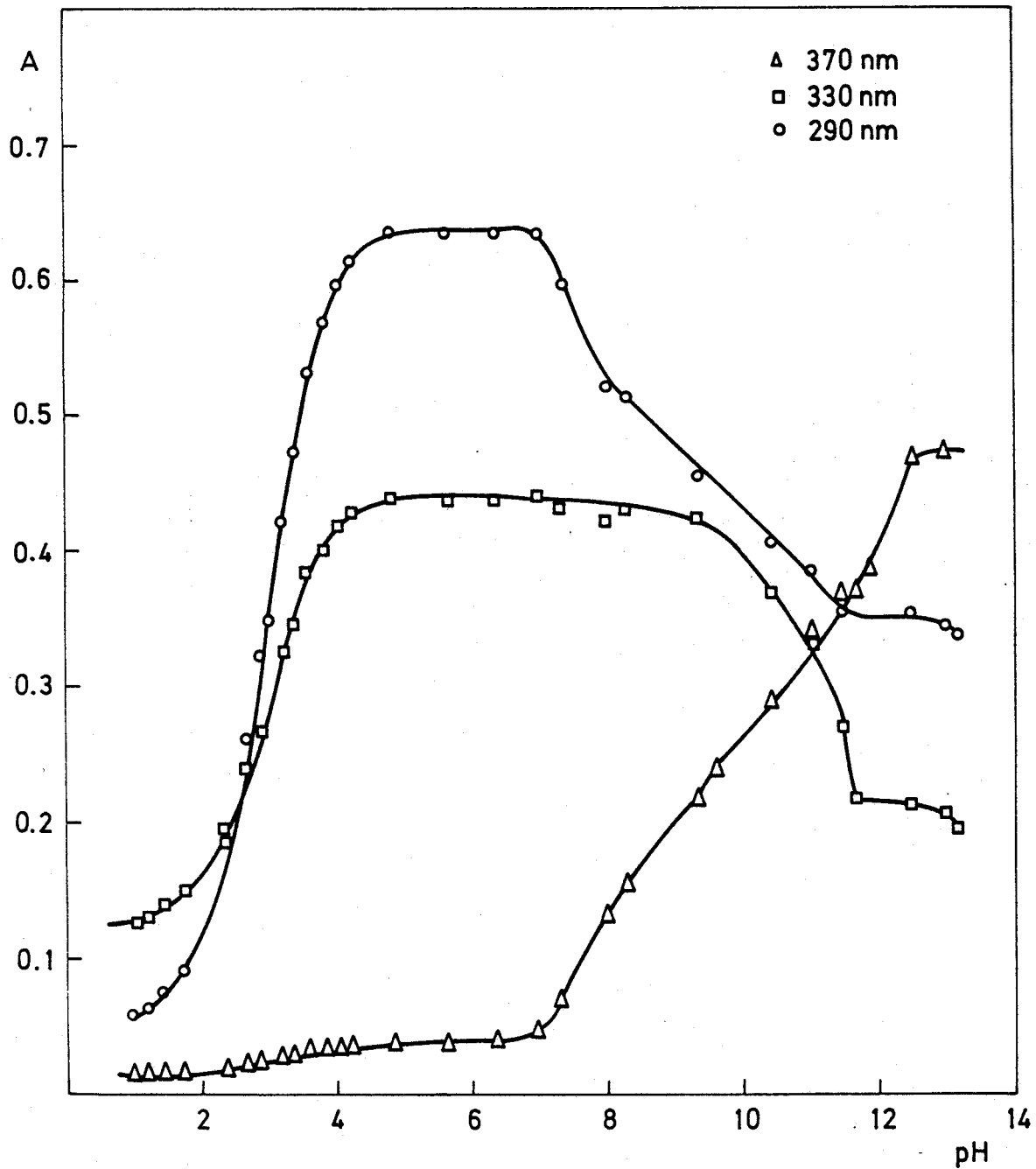


Figura 117.- Curva A-pH de SAOH

TABLA 149
(continuación)

Influencia del pH en las Absorbancias de SAOH a varias Longitudes de Onda

pH	ABSORBANCIAS		
	290 nm	330 nm	370 nm
9,4	0,455	0,426	0,217
9,6	0,460	0,430	0,240
10,5	0,408	0,370	0,289
11,1	0,388	0,332	0,336
11,7	0,292	0,218	0,373
11,9	0,280	0,192	0,383
12,5	0,238	0,164	0,382
13,0	0,313	0,218	0,480

En la curva absorbancia-pH se aprecian, claramente, tres zonas, que corresponden a otras tantas formas que pueden existir en disolución acuosa, según el pH del medio.

El segundo salto, que corresponde a la desprotonación del grupo fenólico, no aparece muy definido, en su forma; se aprecia una dispersión de los puntos, que deforma la curva sigmoide, que teóricamente debería aparecer. Esta dispersión se debe a que en medio alcalino el reactivo es inestable; la hidrólisis es considerable incluso a pH 8,1.

X-6.4.- Cálculo de pK_{a1} .

Debido a que no se conoce una de las absorbancias límite, la de la especie H_2R , para calcular pK_{a1} hay que utilizar métodos que prescindan de A_{H_2R} . Los métodos utilizados son los de Maroni & Calmon y Ågren-Sommer.

Método de Maroni & Calmon. Rectas paralelas (109).

Siendo A_{H_2R} desconocida, y a partir de la expresión

$$K_a = |H^{\oplus}| \frac{A_{H_2R} - A}{A - A_{HR}}$$

puede deducirse que

$$A = A_{H_2R} - \frac{K_a (A - A_{HR})}{|H^{\oplus}|}$$

que tiene la forma de la ecuación de una recta, en la que A es la ordenada, $(A - A_{HR})/|H^{\oplus}|$ es la abcisa, K_a es la pendiente, A_{H_2R} es la ordenada en el origen. Para todas las longitudes de onda la pendiente vale K_a , y por lo tanto en la representación debe salir una serie de rectas paralelas, una por cada longitud de onda.

En las tablas 150 y 151 aparecen los resultados de aplicar este método para el cálculo de pK_{a1} ; en la figura

TABLA 150

Método de Maroni y Calmon. Rectas Paralelas (330 nm)

A	$ \text{H}^{\oplus} $	$(A-A_{\text{HR}})/ \text{H}^{\oplus} $
0,149	$1,99 \cdot 10^{-2}$	-14,573
0,196	$5,01 \cdot 10^{-3}$	-48,503
0,240	$1,99 \cdot 10^{-3}$	-100,503
0,268	$1,26 \cdot 10^{-3}$	-136,508
0,401	$1,58 \cdot 10^{-4}$	-253,164

$$A_{\text{HR}} = 0,440$$

Al hacer la representación se obtiene una recta de pendiente igual a $1,02 \cdot 10^{-3}$, ordenada en el origen 0,138 y coeficiente de correlación 0,9974. El $\text{pK}_{\text{a}1}$ es igual a $-\log p$, y por tanto $\text{pK}_{\text{a}1} = 3,0$

TABLA 151

Método de Maroni y Calmon. Rectas paralelas (290 nm)

A	$ \text{H}^{\oplus} $	$(A-A_{\text{HR}})/ \text{H}^{\oplus} $
0,061	$6,31 \cdot 10^{-2}$	- 9,08
0,075	$3,55 \cdot 10^{-2}$	-15,77
0,093	$1,78 \cdot 10^{-2}$	-30,50
0,262	$1,99 \cdot 10^{-3}$	-187,44
0,324	$1,26 \cdot 10^{-3}$	-247,62
0,424	$6,31 \cdot 10^{-4}$	-335,97
0,567	$1,41 \cdot 10^{-4}$	-468,08

$$A_{\text{HR}} = 0,635$$

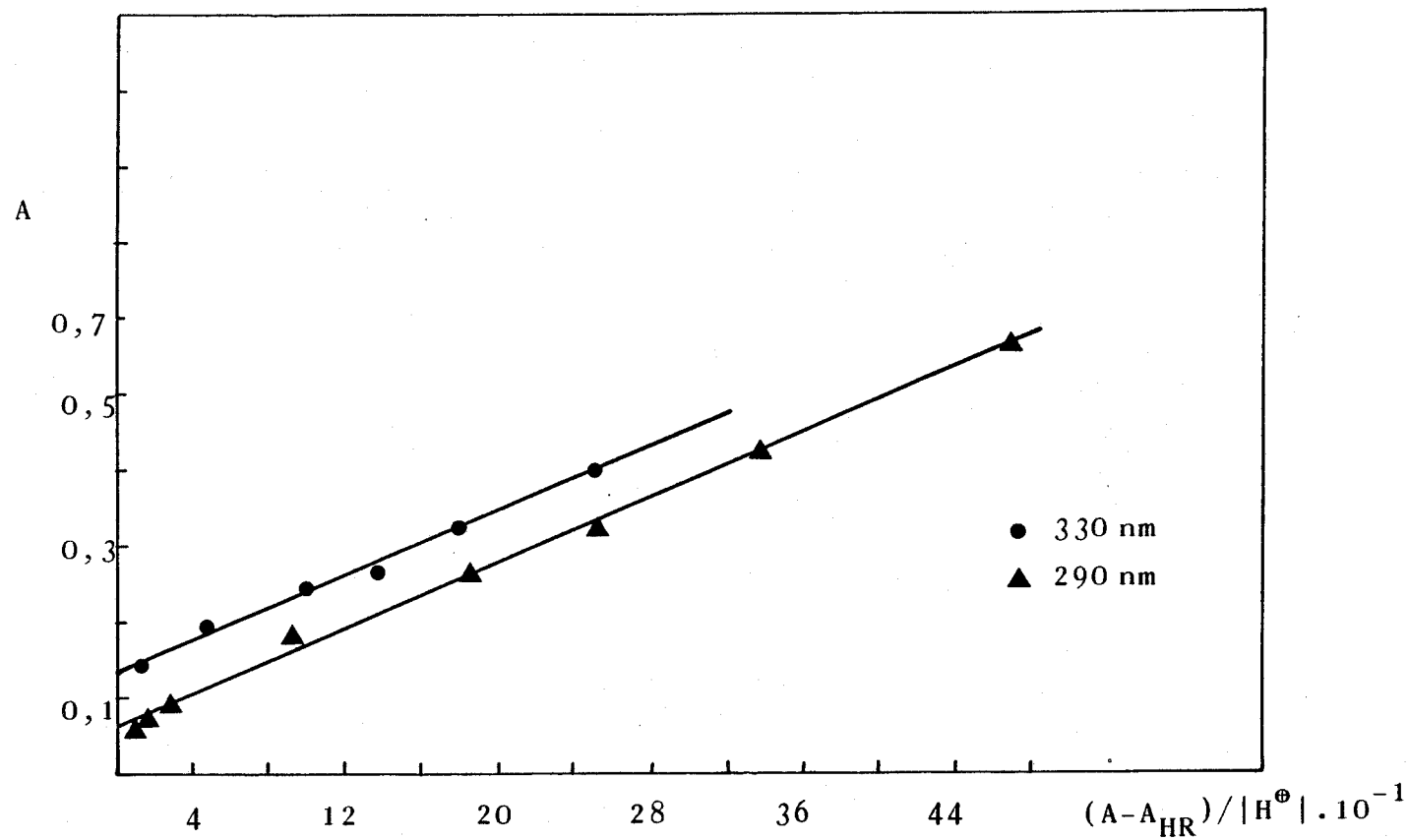


Figura 118.- Método de Maroni y Calmon (Rectas paralelas). pK_{a1} SAOH

Al hacer la representación se obtiene una recta de ordenada en el origen igual a 0,056, pendiente $1,09 \cdot 10^{-3}$ y coeficiente de correlación 0,9999. El $pK_{a1} = -\log p = 3,0$.

Método de Maroni y Calmon. Rectas Concurrentes (109).-

Siendo A_{H_2R} desconocida, y siguiendo la deducción detallada en el apartado I-6.1.5 puede llegarse a la expresión:

$$\frac{1}{A_{HR}-A} = \frac{1}{A_{HR}-A_{H_2R}} + \frac{K_a}{|H^{\oplus}|(A_{HR}-A_{H_2R})}$$

que tiene la forma de la ecuación de una recta en la que la ordenada es $1/(A_{HR}-A)$, $1/|H^{\oplus}|$ es la abcisa, $K_a/(A_{HR}-A_{H_2R})$ es la pendiente y $1/(A_{HR}-A_{H_2R})$ es la ordenada en el origen. La razón entre la pendiente y la ordenada en el origen nos da el valor de K_a .

En las tablas 152 y 153 se muestran los datos obtenidos. En la figura 120 se muestra la representación correspondiente.

TABLA 152

Método de Maroni y Calmon. Rectas Concurrentes (330 nm)

A	$ H^{\oplus} $	$1/(A_{HR}-A)$
0,268	794,33	5,814
0,327	1584,89	8,850

TABLA 152
(continuación)

A	$ H^{\oplus} $	$1/(A_{HR}-A)$
0,348	2511,89	10,869
0,386	3981,07	18,519
0,401	6309,57	25,641
0,420	12589,25	50,000

$$A_{HR} = 0,440$$

Ajustando la recta por el método de los mínimos cuadrados se obtienen los parámetros de la misma: ordenada en el origen = 2,57, pendiente = $3,75 \cdot 10^{-3}$, coeficiente de correlación 0,9989. $Ka1 = \text{pendiente}/\text{o. origen} = 1,46 \cdot 10^{-3}$; $pKa1 = 2,8$.

TABLA 153

Método de Maroni y Calmon. Rectas Concurrentes (290 nm)

A	$ H^{\oplus} $	$1/(A_{HR}-A)$
0,093	50,12	1,845
0,185	251,19	2,222
0,262	501,19	2,681
0,324	794,33	3,215
0,424	1584,89	4,739
0,474	2511,89	6,211
0,530	3981,07	9,524
0,567	6309,57	14,706
0,598	12589,25	27,027

$$A_{HR} = 0,635$$

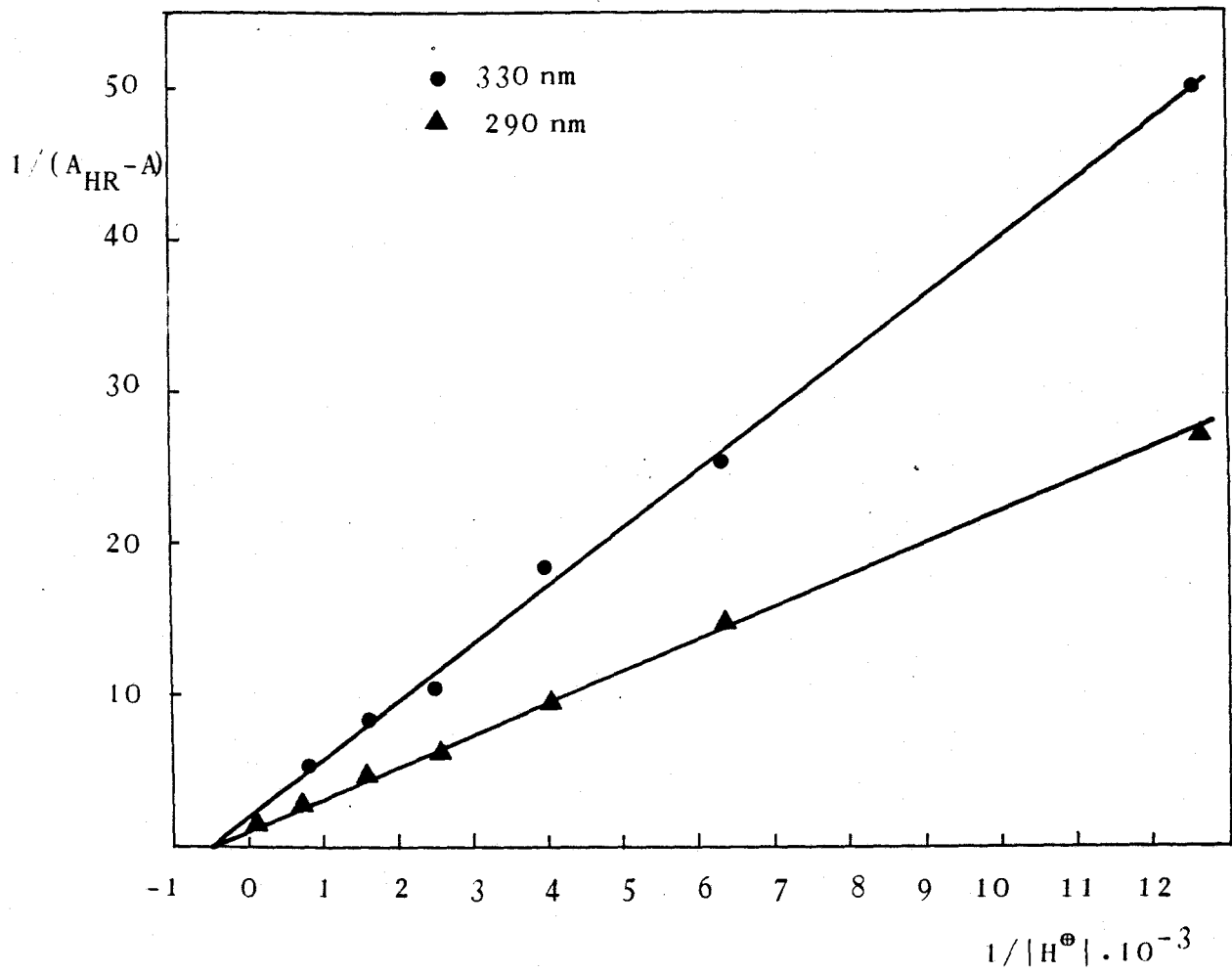


Figura 120.- Método de Maroni y Calmon. Rectas concurrentes.
pKa1 SAOH.

Los parámetros de la recta, obtenidos por el método de los mínimos cuadrados son los siguientes: Ordenada en el origen 1,59, pendiente $2,02 \cdot 10^{-3}$ y coeficiente de correlación 0,9996. pendiente/o. origen = $1,27 \cdot 10^{-3}$; $pK_{a1} = 2,9$.

Método de Ågren-Sommer (108,110).-

Considerando que A_{H_2R} se desconoce, y haciendo una deducción análoga a la del apartado I-6.1.4 (Método de Ågren-Sommer) se llega a la expresión

$$1/A = 1/A_{H_2R} + \frac{K_a(A-A_{HR})}{A_{H_2R}} \cdot \frac{1}{A|H^{\oplus}|}$$

que tiene la forma de la ecuación de una recta en la que $1/A$ es la ordenada, $1/A_{H_2R}$ es la ordenada en el origen, K_a/A_{H_2R} es la pendiente y $(A-A_{HR})/A|H^{\oplus}|$ es la abcisa.

En las tablas 154 y 155 se muestran los datos obtenidos para dos longitudes de onda, y en las figuras 121 y 122 las representaciones de las rectas.

TABLA 154

Método de Ågren-Sommer (330 nm)

A	$ H^{\oplus} $	1/A	$(A-A_{HR})/A H^{\oplus} $
0,130	$1,00 \cdot 10^{-1}$	7,692	-23,845
0,132	$6,31 \cdot 10^{-2}$	7,576	-36,979
0,138	$3,98 \cdot 10^{-2}$	7,246	-54,982
0,196	$3,98 \cdot 10^{-3}$	5,102	-312,786
0,327	$6,31 \cdot 10^{-4}$	3,058	-547,629
0,401	$1,58 \cdot 10^{-4}$	2,494	-615,607

$$A_{HR} = 0,440$$

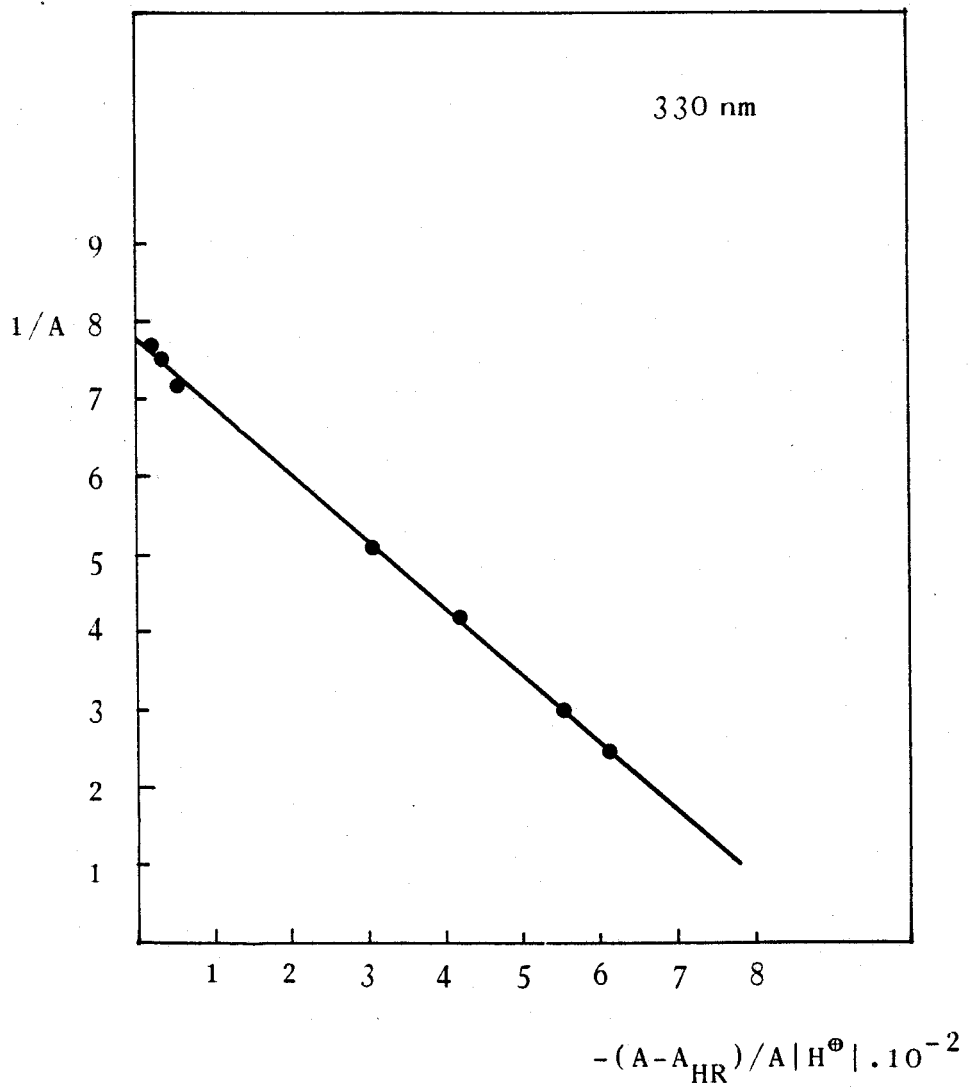


Figura 121.- Método de Ågren-Sommer. pK_{a1} SAOH

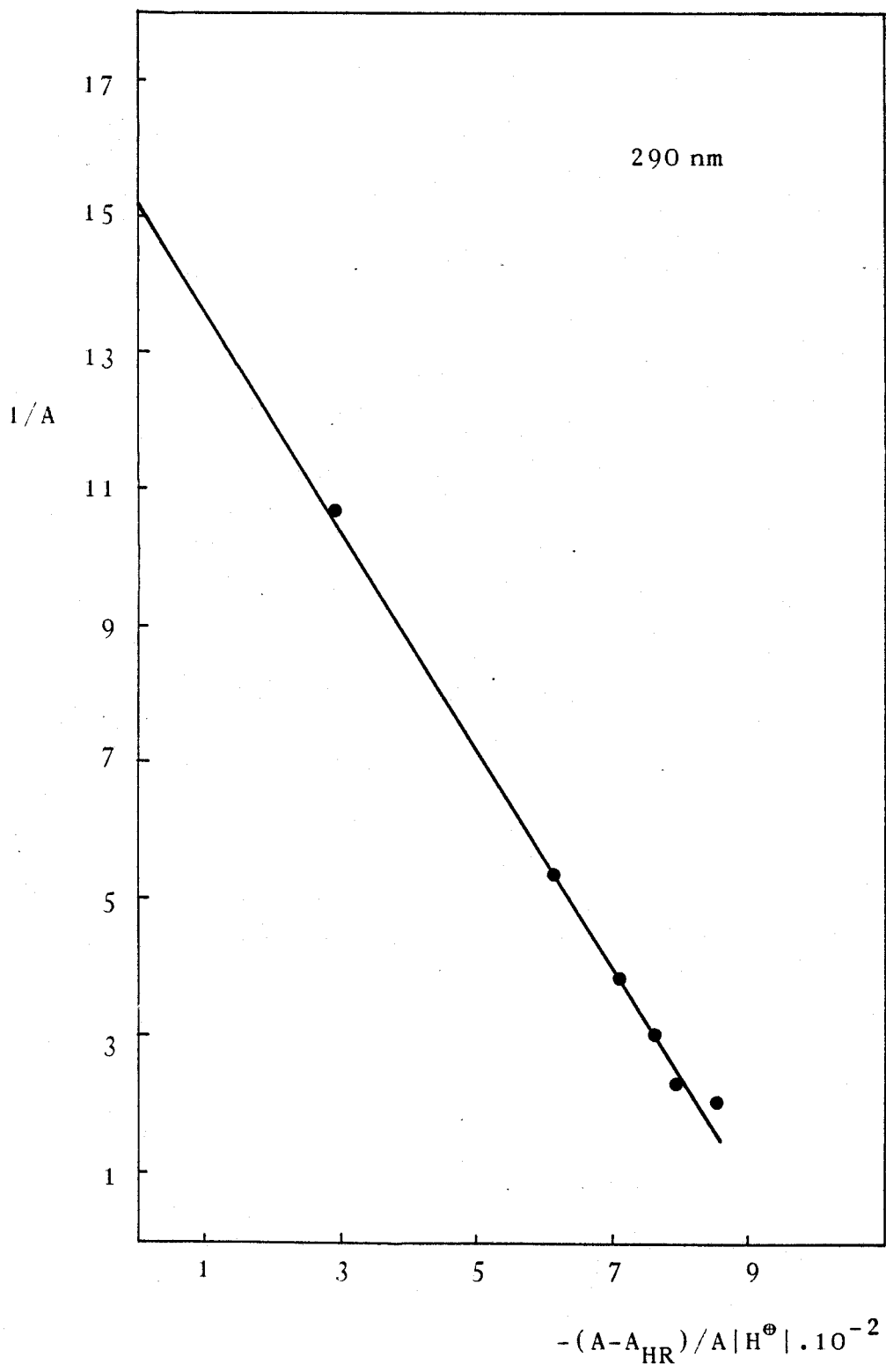


Figura 122.- Método de Ågren-Sommer. pK_{a1} SAOH

Aplicando el método de los mínimos cuadrados se obtienen los valores de los parámetros de la recta, que son o. origen = 7,854, pendiente 0,00878, coeficiente de correlación 0,9962. El valor de K_{a1} es $1,11 \cdot 10^{-3}$; $pK_{a1} = 3,0$.

TABLA 155

Método de Ågren-Sommer (290 nm)

A	$ H^{\oplus} $	1/A	$(A-A_{HR})/A H^{\oplus} $
0,093	$1,99 \cdot 10^{-2}$	10,753	-292,871
0,185	$3,98 \cdot 10^{-3}$	5,405	-611,118
0,262	$1,99 \cdot 10^{-3}$	3,817	-715,448
0,324	$1,26 \cdot 10^{-3}$	3,086	-761,703
0,424	$6,31 \cdot 10^{-4}$	2,358	-788,491
0,474	$3,98 \cdot 10^{-4}$	2,109	-853,138

$$A_{HR} = 0,635$$

Los parámetros de la recta obtenidos por el método de los mínimos cuadrados son: o.origen 15,329, pendiente 0,016 coeficiente de correlación 0,9967. $K_{a1} = 1,04 \cdot 10^{-3}$; $pK_{a1} = 3,0$.

X-6.5.- Cálculo de pK_{a2}

Debido a la inestabilidad del reactivo en medio alcalino los datos de la curva absorbancia-pH no son muy fiables, y por ello no puede calcularse pK_{a2} por un método espec

trofotométrico. De todas maneras, según puede verse en la curva A-pH, el valor de pK_{a2} está próximo a 10, dato que concuerda con el hecho de que pK_{a2} se deba a la desprotonación del grupo fenólico.

En la tabla 156 se resumen los valores de pK_{a1} encontrados por los distintos métodos.

TABLA 156
Valores de pK_{a1} de SAOH

Método	pK_{a1}	
	330 nm	290 nm
Maroni & Calmon (Rectas paralelas)	3,0	3,0
Maroni & Calmon (Rectas concurrentes)	2,8	2,9
Ågren-Sommer	3,0	3,0
$\overline{pK_{a1}}$	2,9	3,0

Haciendo la media de los valores medios obtenidos para cada longitud de onda obtenemos el valor de pK_{a1} :

$$pK_{a1} = \frac{2,9 + 3,0}{2} = 2,9$$

Este dato concuerda con los encontrados en la bibliografía de compuestos similares (236).

X-7.- Estudio de la fluorescencia de la SAOH.-

Para evaluar las características fluorescentes de la SAOH se han registrado los espectros de excitación y emisión. Dichos espectros se han realizado en medio etanol y en medio agua:etanol(4 %) a varios valores de pH.

Los espectros se han realizado según la técnica siguiente:

En matraces de 25 ml se pone 1 ml de disolución de SAOH 10^{-3} M en etanol, y se añade tampón adecuado más agua destilada, ó se enrasa directamente con etanol, según los casos.

En las figuras 123, 124 y 125 se muestran los espectros.

Los valores de longitud de onda de excitación y emisión en los distintos medios son:

Medio	exc	em
etanol	385	470
H ₂ O (pH 5)	370	470
H ₂ O (pH 9)	385	480

Estudiando los espectros se aprecia que es mayor la fluorescencia de la SAOH en medio acuoso; en estas condiciones el reactivo flourece más cuando el medio es ligeramente ácido (pH 5,0).

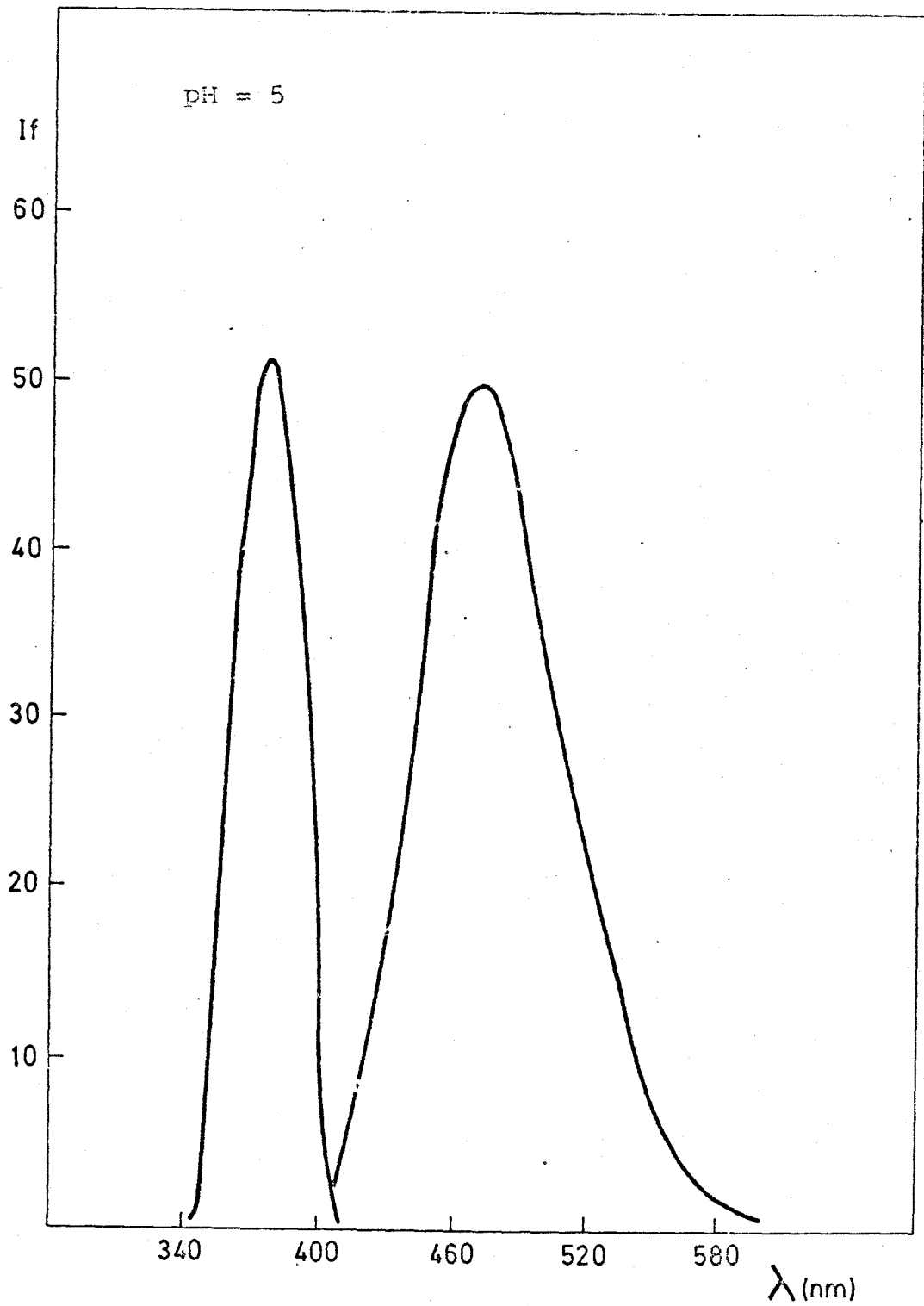


Figura 123.- Espectros de fluorescencia SAOH
medio acuoso pH 5

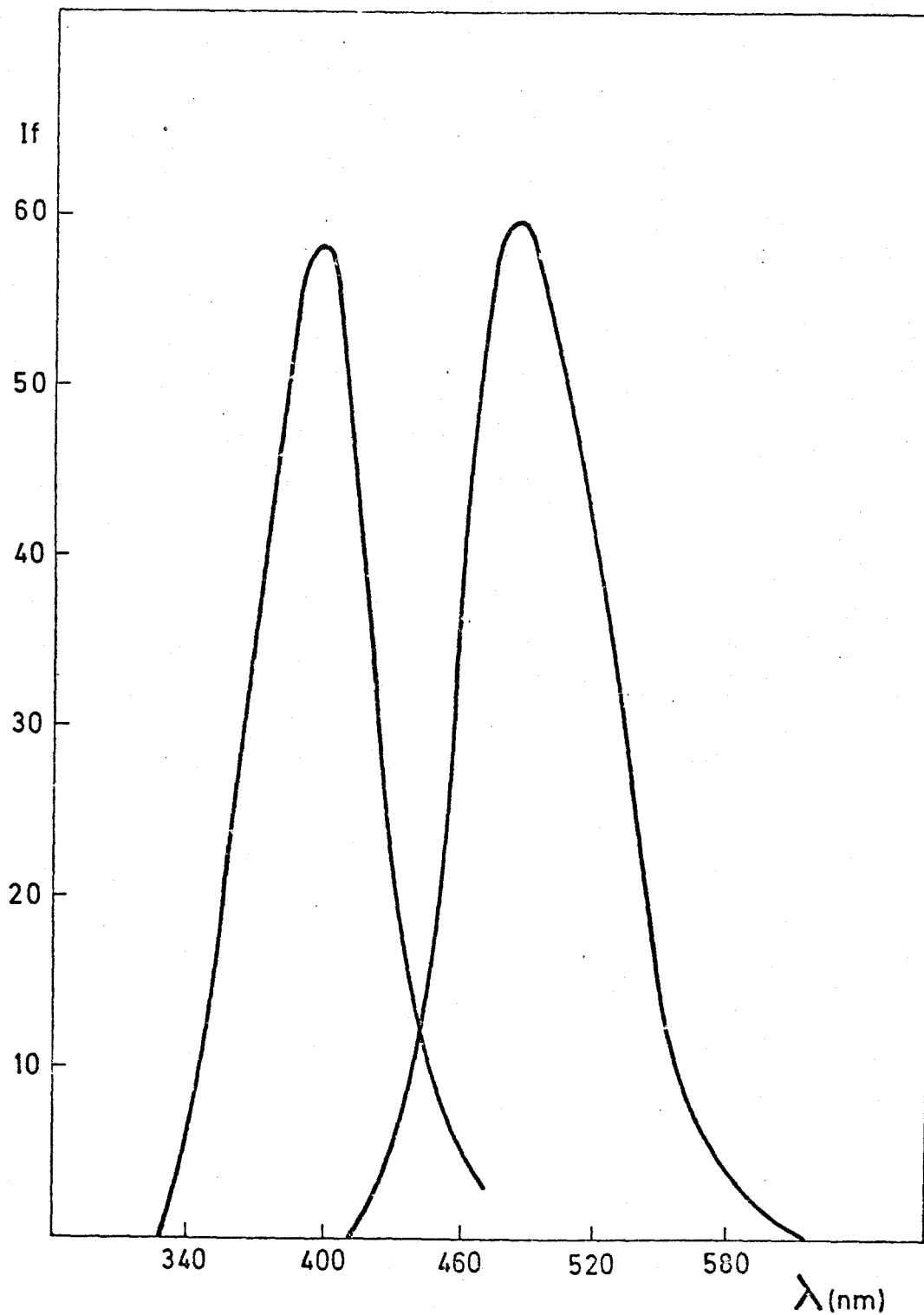


Figura 124.- Espectros de fluorescencia SAOH
medio acuoso pH 9

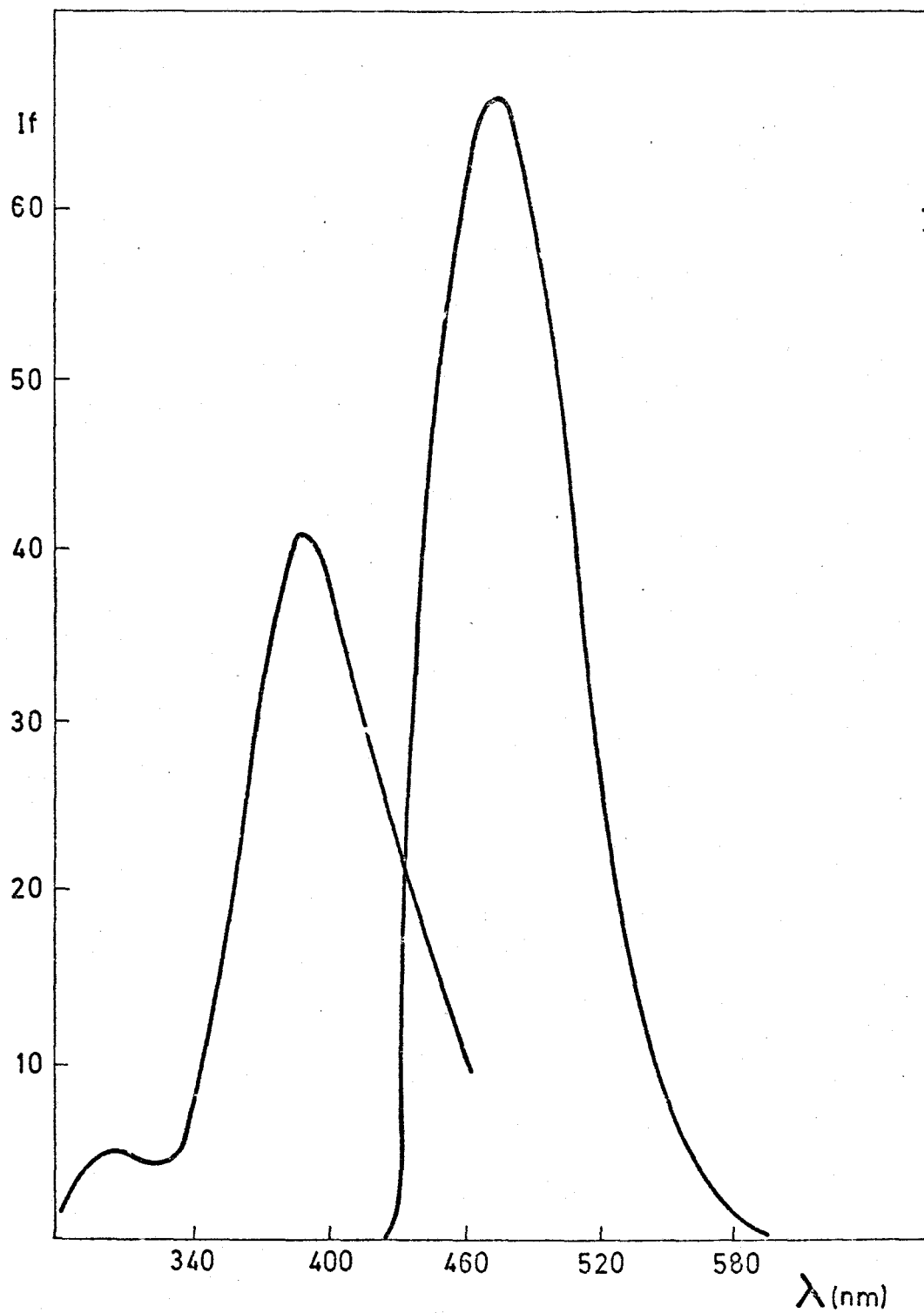


Figura 125.- Espectros de Fluorescencia SAOH
en etanol

X-8.- Reaccionabilidad.-

El estudio de las posibilidades analíticas de la SAOH como reactivo para determinar trazas de iones metálicos, se ha realizado con vistas a poder proponer algún método fotométrico ó fluorimétrico.

La técnica seguida ha sido la siguiente:

En matraces de 25 ml se ponen cantidades de disolución de catión, de manera que al enrasar su concentración sea 4 ppm; 2,5 ml de disolución de SAOH al 0,2% en DMF; un volumen adecuado de disolución reguladora de pH y agua destilada hasta el enrase. Cuando la reacción es interesante se registra el espectro de absorción frente a un blanco preparado de manera análoga, pero sin catión. Se comprueba si al exponer las muestras a una lámpara de luz ultravioleta emiten fluorescencia.

A las muestras que emiten fluorescencia se les registran los espectros de excitación y emisión.

En las tablas 157 , 158 se resumen los datos obtenidos; en las figuras 126-132 se muestran los espec--tros de las reacciones más interesantes.

En medio ácido ($\text{pH} \approx 1$) ninguna de las reacciones tiene interés, ya que el máximo de absorción de los quelatos es--tá en el ultravioleta y la absortividad molar no es muy elevada.

En medio ácido débil (5 ml de tampón AcH/AcNa en cada muestra de 25ml) los máximos de absorción para los distintos quelatos siguen estando próximos a la zona ultravioleta, pero las absortividades aumentan considerablemente. Fe(III), In(III), Ni(II), Zr(IV), Ga(III) y Al(III) son los cationes que dan las reacciones más sensibles.

En medio alcalino (5 ml de tampón $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ en cada muestra de 25 ml) dan reacción algunos cationes que no lo hacen en medio alcalino: Mn(II), Bi(III), W(VI), Cd(II), Zn(II), Pb(II) y Th(IV). Los cationes que dan las reacciones más sensibles en medio alcalino son: Th(IV), Ga(III), Pb(II), Zn(II) e In(III).

Mucho más interesantes desde el punto de vista analítico, son los quelatos que presentan fluorescencia; los foror

mados por Al(III), Ga(III) e In(III). De todos ellos el Al(III) es el que da la reacción más interesante, por su mayor sensibilidad, por lo que se va a centrar en él la posibilidad de establecer un método fluorimétrico.

TABLA 157

Reaccionabilidad de la SAOH

Cationes ensayados	Cationes que reaccionan	Fluorescencia
Ag(I), Hg(I), Pb(II) Tl(I), W(VI)	W(VI), Hg(I)	
Hg(II), Cu(II), Bi(III) Cd(II), Pb(II), Pd(II) Cu(I)	Cu(II), (I), Pd(II) Bi(III), Cd(II), Pb(II)	
Sn(II), (IV), Sb(III), Mo(VI), Au(III)		
Fe(III), (II), Cr(III), Al(III), Ti(IV), U(VI), Zr(IV), Th(IV), In(III), Ga(III), Ce(IV), La(III), V(V)	Fe(III), (II), V(V), In(III), Ga(III), Al(III), Ti(IV), U(VI), Th(IV)	Al(III) (verde) In(III) (verde) Ga(III) (verde)
Co(II), Ni(II), Mn(II), Zn(II)	Co(II), Ni(II), Mn(II), Zn(II)	
Ca(II), Sr(II), Ba(II), Y(III), Os(VIII)		

TABLA 158

Características Fotométricas de los Complejos formados por SAOH

Catión	pH	color disolución	λ_{\max} (nm)	$\epsilon \cdot 10^{-3}$ ($l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)
Cu(II)	1,0		352	6,5
	4,5	verde claro	380	9,7
	9,5	amarillo	375	3,6
Cu(I)	1,0		352	4,9
	4,5	verde claro	380	9,7
	9,5	amarillo		
Fe(III)	1,0		352	11,0
	4,5	amarillo sucio	372	3,6
			456	4,5
	9,5	amarillo sucio	365	13,0
440h			5,4	
Fe(II)	1,0		352	5,7
	4,5	amarillo sucio	365	7,3
			440h	2,9
	9,5	amarillo sucio		
V(V)	4,5	amarillo	392	8,7
	9,5	amarillo	412	4,9
			380h	3,3
In(III)	4,5		380	16,0
	9,5	amarillo	374 400h	12,0 6,3
Co(II)	4,5		380	3,2
	9,5	amarillo	372	7,2
			408	4,3
Ni(II)	4,5	amarillo débil	382	10,0
	9,5	amarillo	372	7,2
			408	4,3

TABLA 158
(continuación)

Cación	pH	color disolución	λ_{max} (nm)	$\epsilon \cdot 10^{-3}$ ($\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
Zr(IV)	4,5	amarillo débil	380	12,0
Ga(III)	4,5	amarillo	382	17,0
	9,5	amarillo	404 373	6,3 11,0
Al(III)	4,5		373	12,0
	9,5	amarillo	371 408	2,6 1,9
Ti(IV)	4,5	amarillo	362	3,7
U(VI)	4,5	amarillo débil	375	5,8
Pd(II)	4,5	amarillo débil	392	4,8
Mn(II)	9,5	amarillo	375	5,6
			402h	3,4
Bi(III)	9,5	amarillo	410	4,7
W(VI)	9,5	amarillo	410	4,8
Cd(II)	9,5	amarillo	376	7,2
			400h	4,1
Zn(II)	9,5	amarillo	374	12,0
			400h	6,3
Pb(II)	9,5	amarillo	376	10,0
			408	9,8
Hg(I)	9,5	amarillo	408	5,5
Th(IV)	9,5	amarillo	400	7,8
			372	17,0

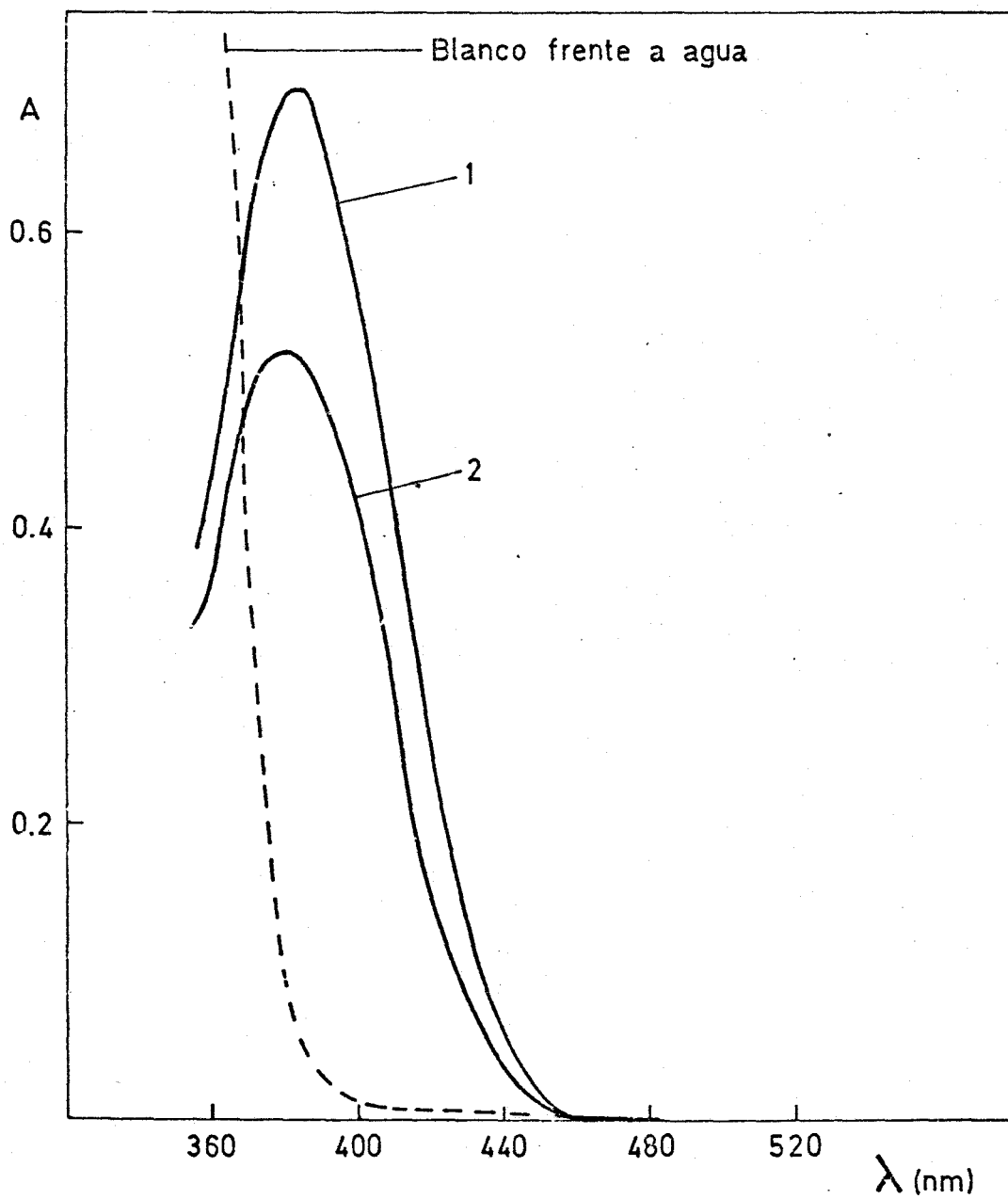


Figura 126.- Reaccionabilidad SAOH en medio AcH-AcNa.

1.- Ni(II); 2.- Zr(IV); (4 ppm en ambos casos)

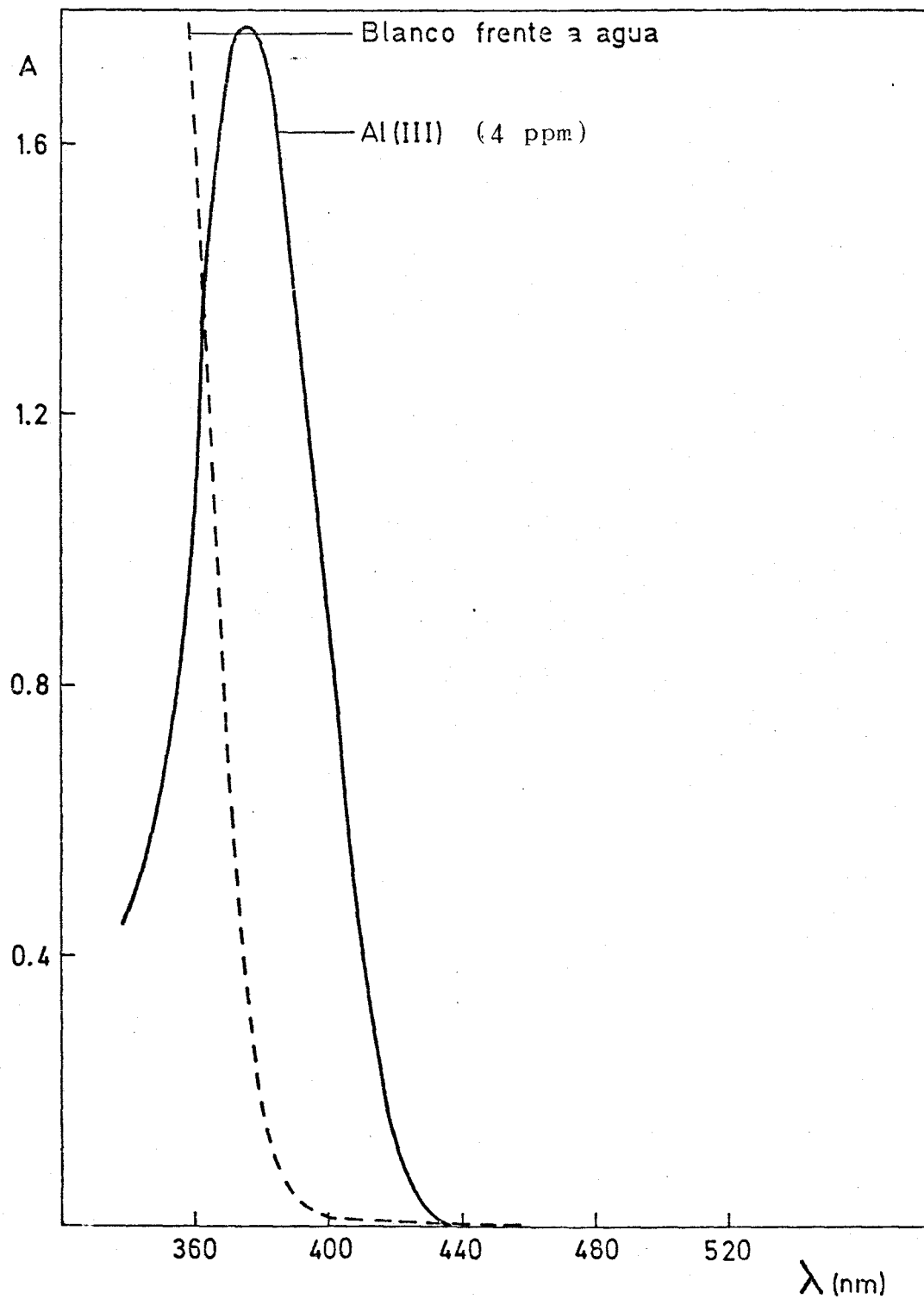


Figura 127.- Reaccionabilidad SAOH en medio AcH-AcNa

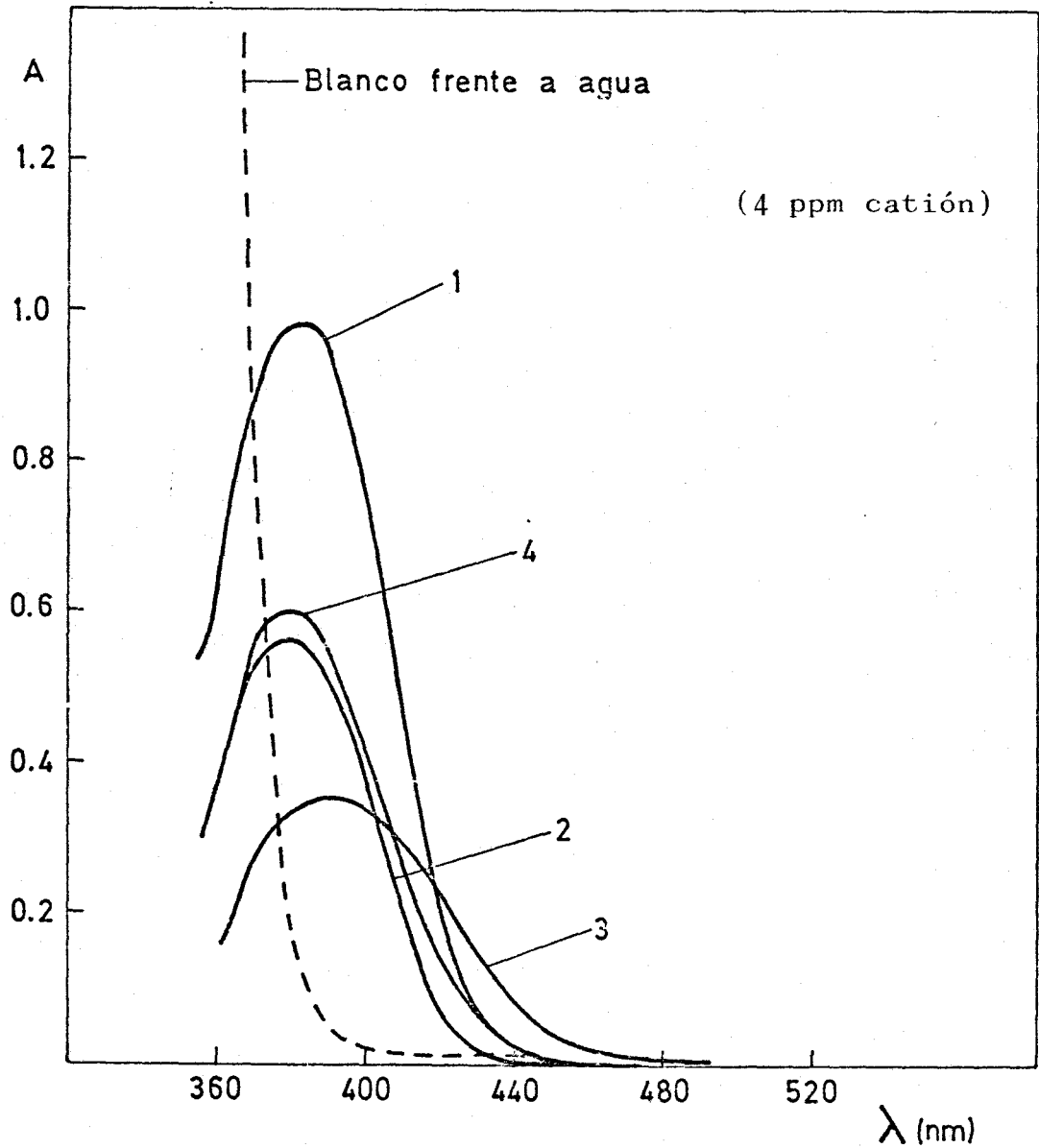


Figura 128.- Reaccionabilidad de SAOH en medio AcH-AcNa

1.- Ga(III); 2.- In(III); VO_3^- ; 4.- Cu(I) y (II)

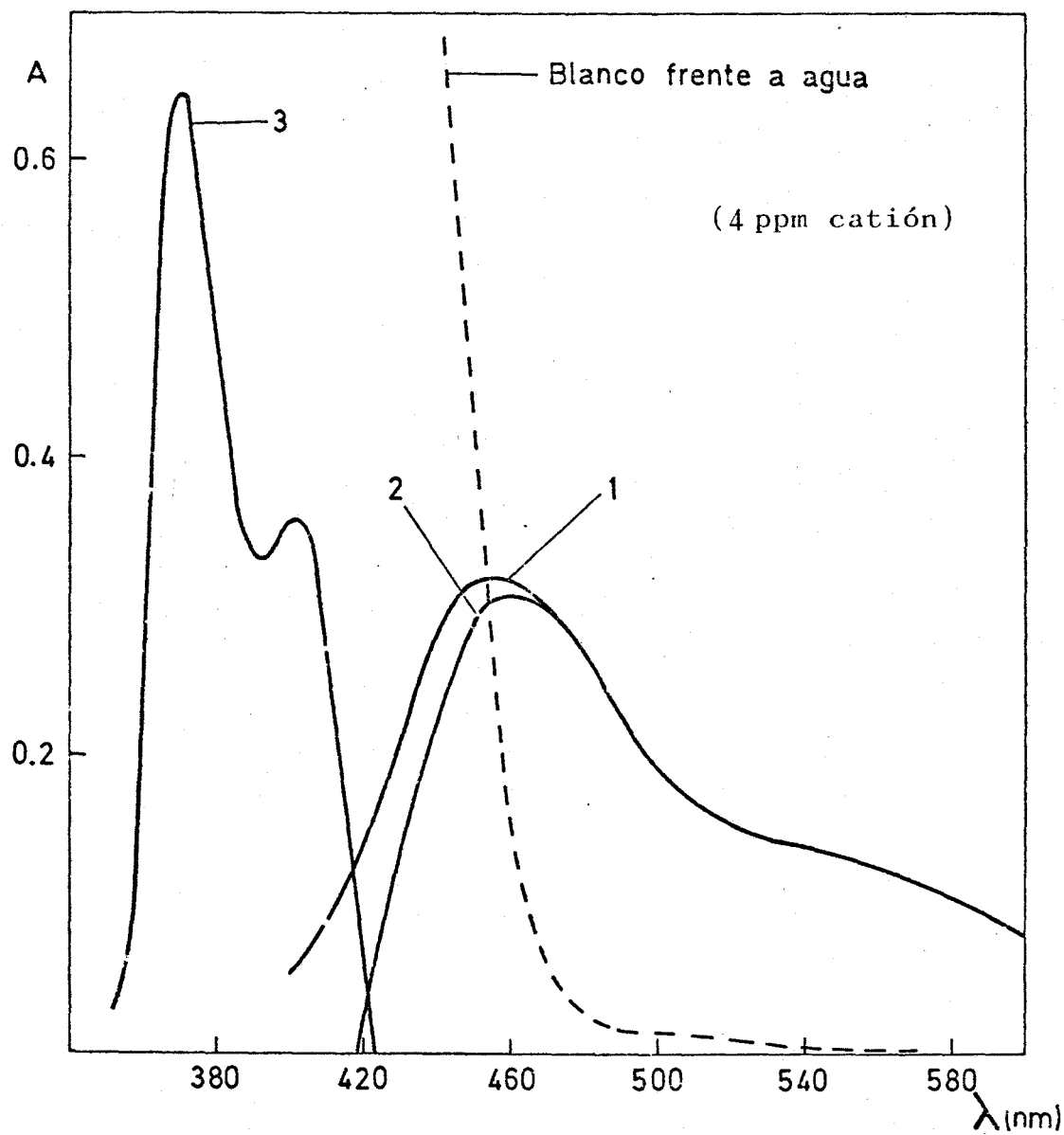


Figura 129.- Reaccionabilidad SAOH en medio $\text{NH}_3\text{-ClNH}_4$
1.- Fe(III); 2.- Fe(II); 3.- Ga(III)

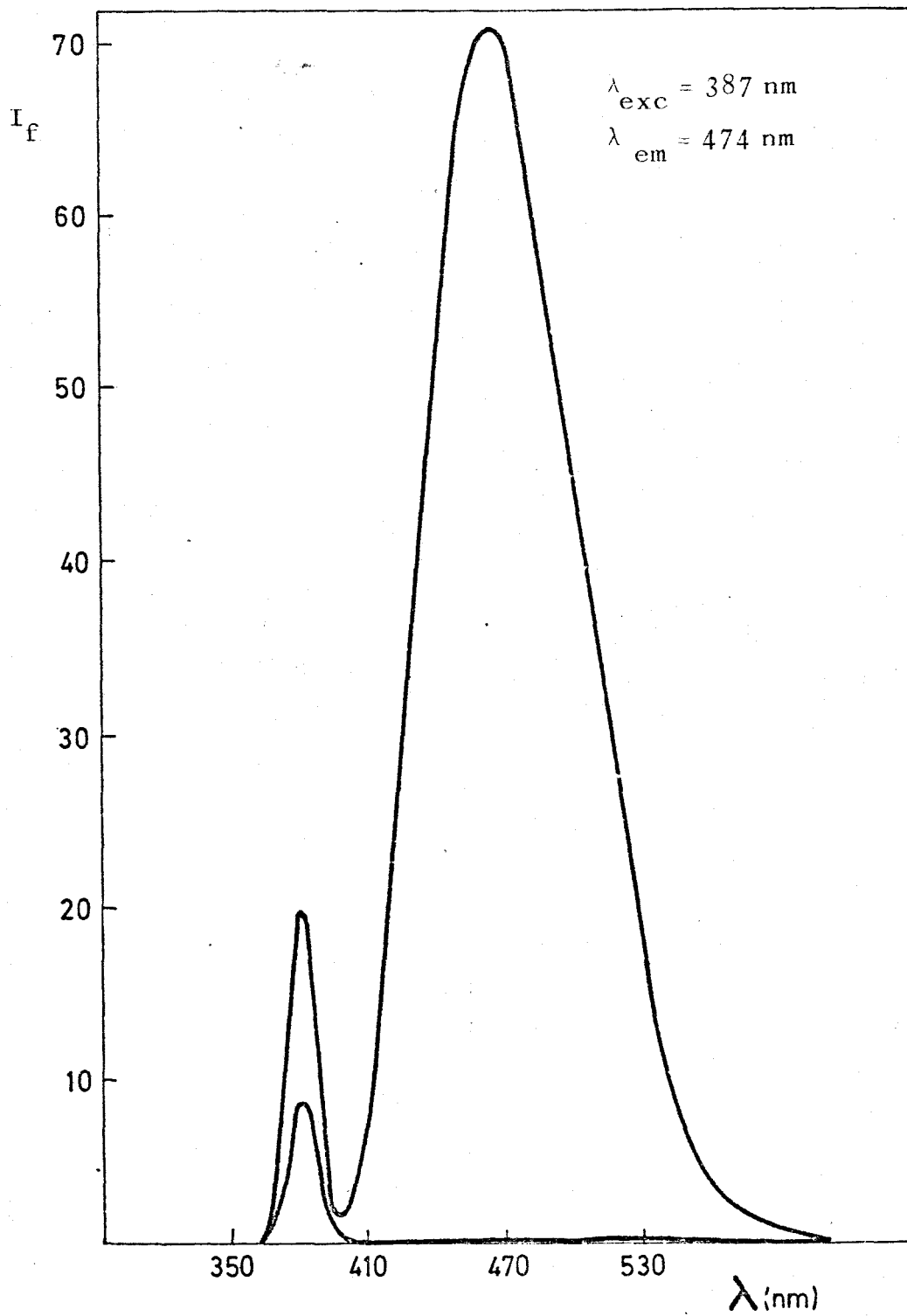


Figura 130.- Espectro emisión Al(III)-SAOH
(medio acético-acetato)

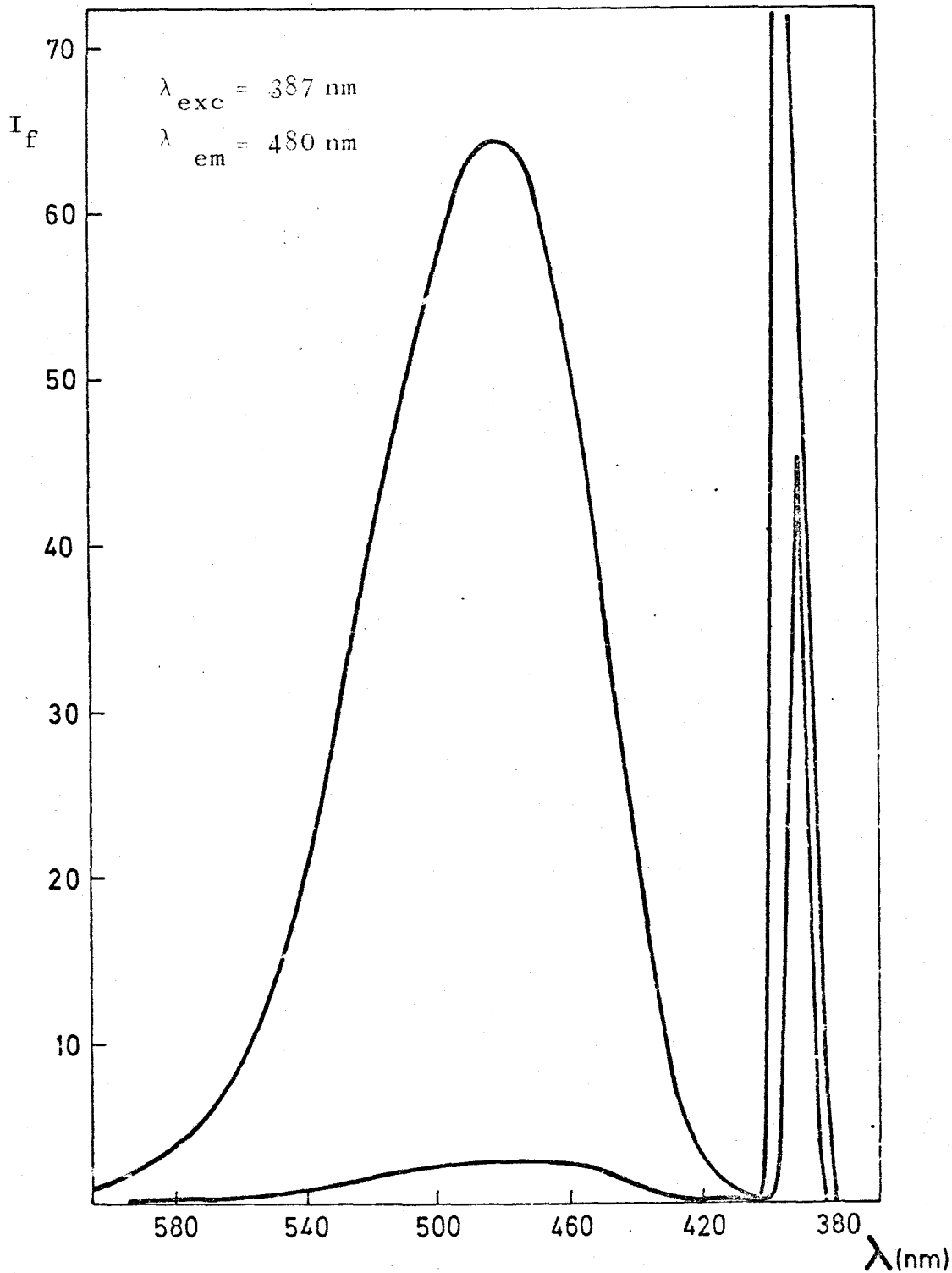


Figura 131.- Espectro emisión In(III)-SAOH
(medio acético-acetato)

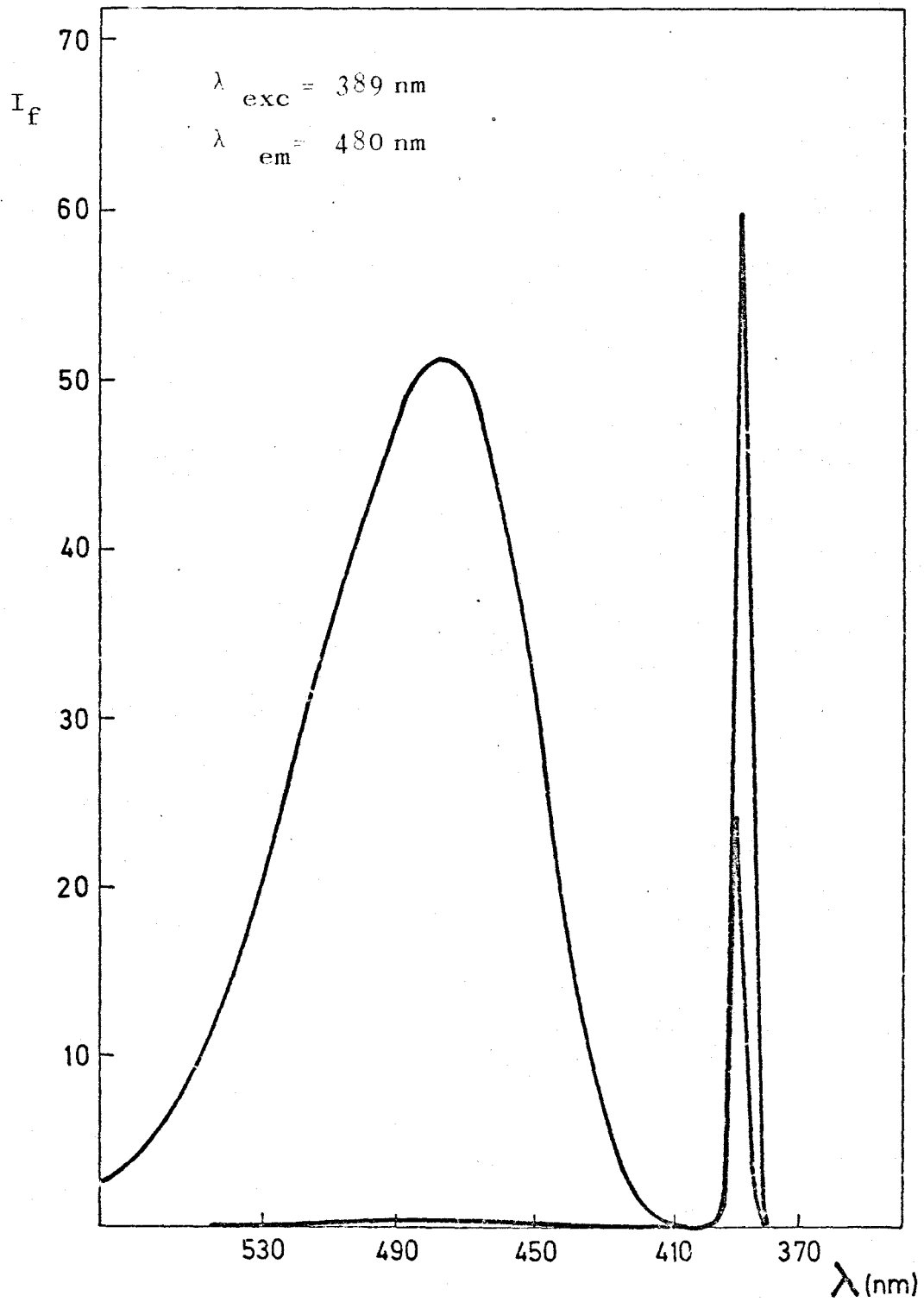


Figura 132.- Espectro emisión Ga(III)-SAOH
(medio acético-acetato)

C A P I T U L O X I

ESTUDIO FISICO-QUIMICO DEL COMPLEJO

Al-SAOH.

DETERMINACION FLUORIMETRICA DE ALUMINIO

Como ya se vió en el estudio de la reaccionabilidad de la SAOH, el Al(III) forma un quelato, que presenta la interesante propiedad de emitir fluorescencia verde cuando se excita con una radiación ultravioleta.

XI-1.- Espectros de absorción U.V.-visible del complejo.-

Se han realizado según la técnica siguiente:

En matraces de 25 ml se ponen 0,25 ml de disolución de 99 ppm de Al(III), 2,5 ml de disolución de SAOH al 0,2% en DMF, 7,5 ml de DMF, 5 ml de tampón de pH adecuado y agua destilada hasta el enrase. Los pH se ajustan con tampones de pH 3,5, 5,5 y con agua destilada. Se registran los espectros frenu

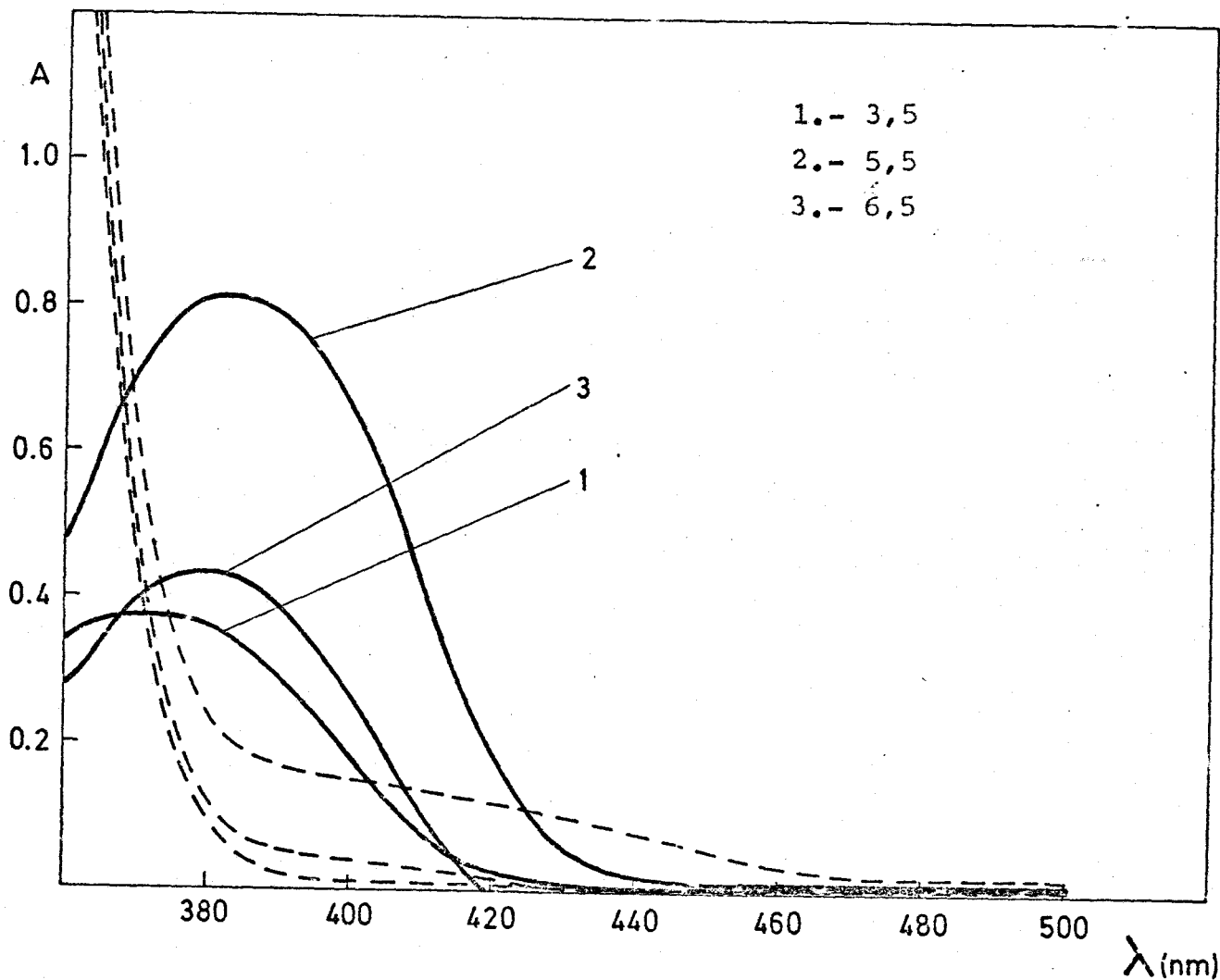


Figura 133.- Espectros Al-SA0H a varios pH

te a blancos preparado de manera análoga, pero sin catión.

En la figura 133 se muestran los espectros obtenidos.

A pH 3,5 el espectro presenta un máximo situado a 372 nm, que se desplaza batocromicamente hasta 382 nm al aumentar el pH. La mayor absorbancia se obtiene a pH 5,5, y ya a pH 6,5 la absorbancia va disminuyendo.

XI-2.- Estabilidad del complejo.-

Se comprueba que las muestras alcanzan su máxima absorbancia 20 minutos después de preparadas, y permanecen estables hasta las dos horas. Este intervalo de tiempo nos permite realizar las medidas con comodidad; las medidas se realizarán a partir de los 20 minutos.

XI-3.- Influencia del pH.-

Para estudiar la influencia de esta importante variable se prepara una serie de muestras según la técnica siguiente:

En matraces de 25 ml se ponen 0,25 ml de disolución de Al(III) de 99 ppm, 2,5 ml de disolución de SAOH al 0,2% en DMF, 7,5 ml de DMF, 5 ml de tampón de pH adecuado y agua destilada hasta el enrase.

TABLA 159

Curva A-pH Al(III)-SAOH

pH	ABSORBANCIA		
	380 nm	390 nm	400 nm
3,8	0,118	0,095	0,057
3,9	0,220	0,185	0,109
4,6	0,370	0,311	0,195
5,3	0,417	0,359	0,237
6,0	0,641	0,627	0,511
7,2	0,748	0,763	0,653
7,7	0,762	0,788	0,606
8,0	0,756	0,772	0,667
8,3	0,707	0,732	0,638
8,6	0,698	0,723	0,638
8,9	-	0,723	0,632

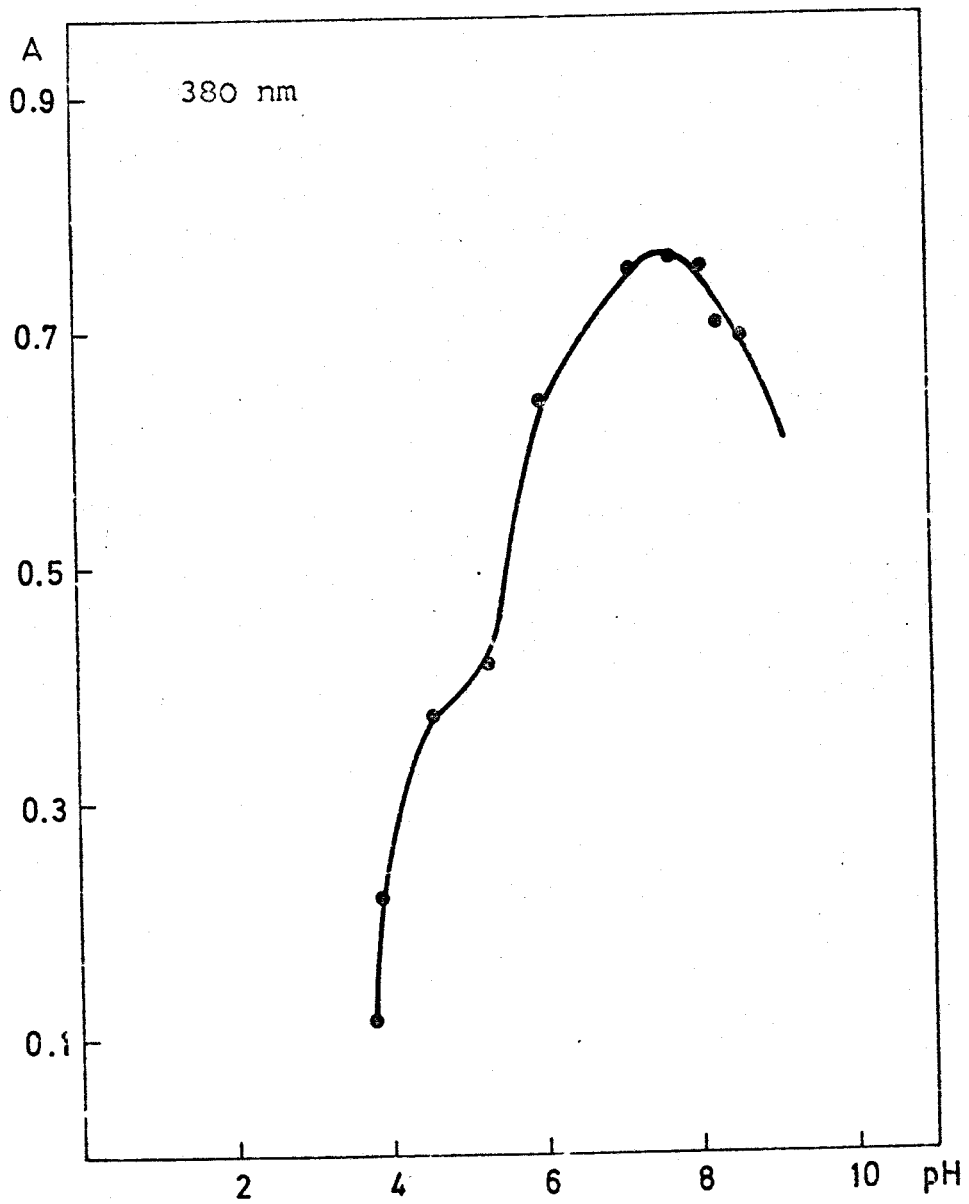


Figura 134.- Curva A-pH Al-SAOh

Se miden las absorbancias a 380, 390 y 400 nm frente a blancos preparados de manera análoga, pero sin catión.

En la tabla 159 se muestran los resultados obtenidos y en la figura 134 se representan las absorbancias frente a los pH de los tampones utilizados.

Como puede apreciarse en la figura, cuando se añaden tampones cuyos pH están comprendidos entre 6,0 y 7,0 se obtienen las absorbancias máximas.

La estequiometría del estado fundamental del complejo se determina añadiendo un tampón de pH 6,3.

XI-5.- Determinación de la estequiometría del complejo

Al(III)-SAOH.-

Método de la Razón Molar (111).-

La técnica aplicada ha sido la siguiente:

En matraces de 25 ml se ponen 0,25 ml de disolución de Al(III) de 99 ppm, cantidades variables de disolución 10^{-3} M de SAOH en DMF, DMF hasta un porcentaje total en cada muestra del 40%, 5 ml de disolución tampón succínico-potasa de pH 6,3 y agua destilada hasta el enrase. Se miden las absorbancias a 380 nm frente a blancos preparados de manera análoga, pero sin catión.

En la tabla 160 se muestran los resultados obtenidos y en la figura 135 se representan las absorbancias frente a las relaciones $|SAOH|/|Al|$.

TABLA 160

Razón Molar Al(III)-SAOH

$ SAOH / Al $	ABSORBANCIA 380 nm
0,27	0,042
0,54	0,128
0,82	0,202
1,09	0,286
1,63	0,409
1,91	0,493
2,18	0,511
3,27	0,611
4,36	0,642
5,45	0,66
10,53	0,698
21,06	0,741
31,59	0,754

Al aplicar el método de la razón molar se comprueba que el complejo es medianamente fuerte, ya que no aparece ninguna estequiometría definida. Debido a esto se aplican los métodos de las rectas de Asmus y el de Holme-Langmhyr modificado.

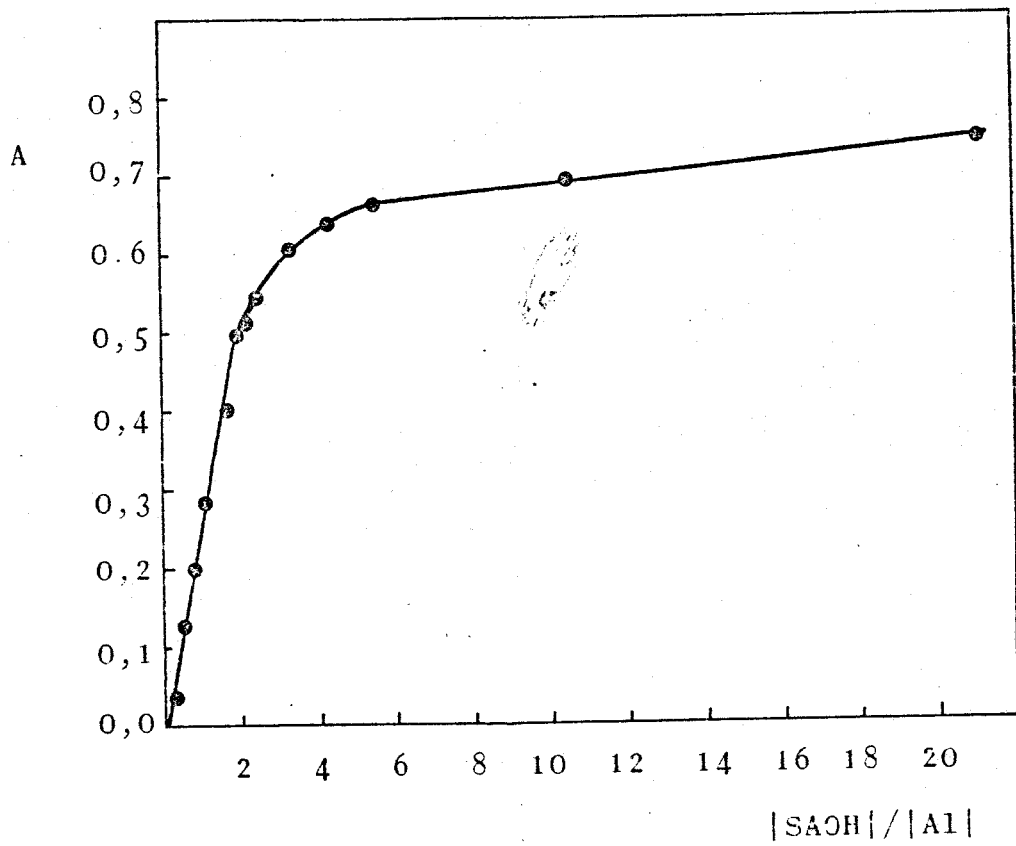


Figura 135.- Razón Molar Al(III)-SAOH

Método de las Rectas de Asmus (114).-

Según la deducción que aparece en el apartado II-10 (Rectas de Asmus), se llega a la expresión

$$1/V^n = KB/A - B$$

que es la ecuación de una recta. Cuando n coincide con la relación estequiométrica y al representar $1/V^n$ frente a $1/A$ se obtiene una recta.

En la tabla 161 se reflejan los resultados obtenidos, y en la figura 136 la representación correspondiente.

TABLA 161
Rectas de Asmus Al(III)-SAOH

A	1/A	V	1/V	1/V ²	1/V ^{1/2}
0,042	23,81	0,25	4,00	16,00	2,00
0,128	7,81	0,50	2,00	4,00	1,41
0,202	4,95	0,75	1,33	1,77	1,15
0,286	3,50	1,00	1,00	1,00	1,00
0,409	2,44	1,50	0,67	0,45	0,82
0,493	2,03	1,75	0,57	0,32	0,75
0,511	1,96	2,00	0,500	0,25	0,71

Para $n = 1$ se obtiene una recta de pendiente 0,252, ordenada en el origen 0,058 y coeficiente de correlación 0,998. Por lo tanto, según este método se deduce que la estequiometría del complejo es igual a 1 : 1.

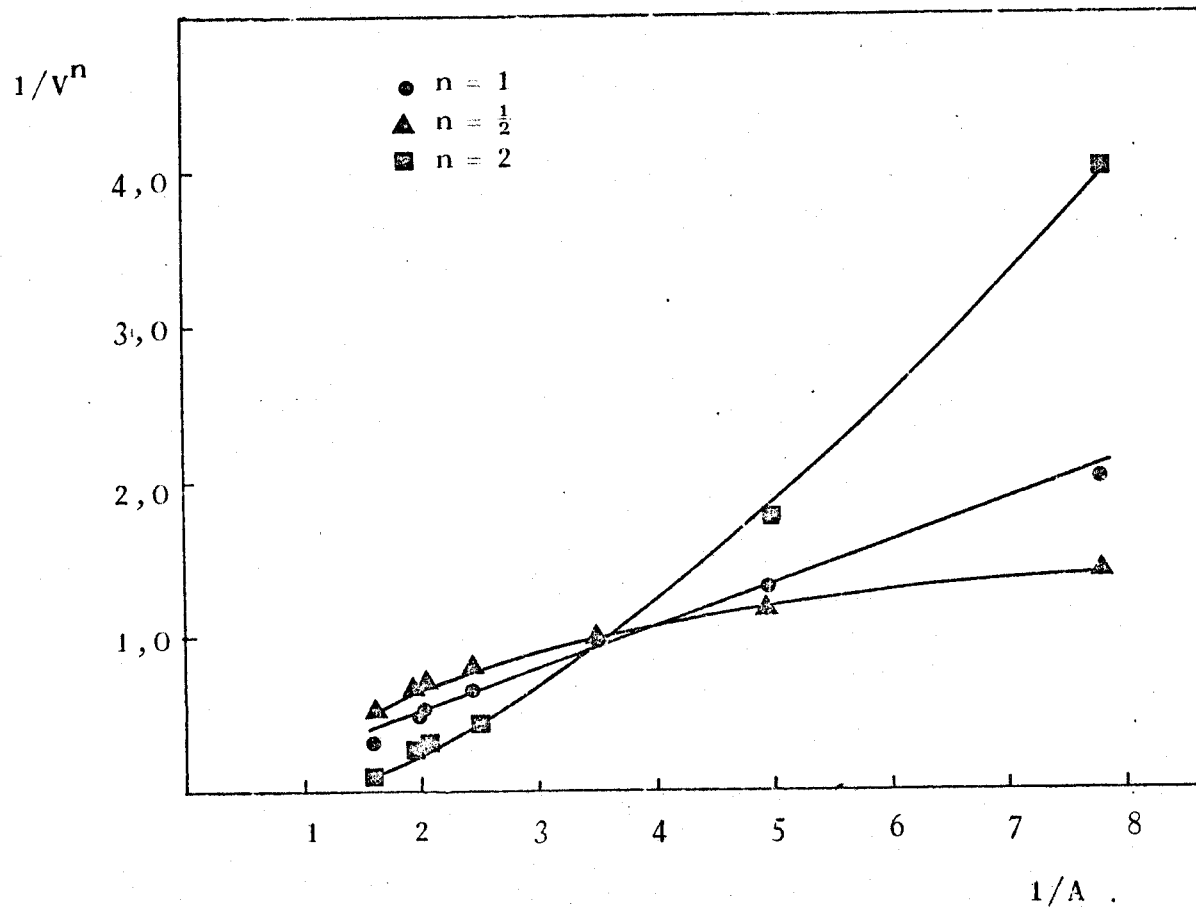


Figura 136.- Rectas de Asmus Al(III)-SAOH

Método de Holme-Langmhyr modificado(115).-

De la manera expresada anteriormente en el apartado II-10 (Holme-Langmhyr modificado) se llega a la siguiente expresión

$$\log (1/|L|) = 1/n \log (x - 1) + 1/n \log \beta_n$$

Representando $\log (1/|L|)$ frente a $\log (x - 1)$ se obtiene una recta cuya pendiente nos da la estequiometría. En la tabla 162 se exponen los resultados obtenidos

TABLA 162

Método de Holme-Langmhyr modificado Al(III)-SAOH

$\log (x - 1)$	$\log 1/ L $
0,44	4,78
0,21	4,58
-0,07	4,40
-0,28	4,34
-0,32	4,26
-0,63	4,04

En la figura 137 aparece la representación correspondiente. Mediante el método de los mínimos cuadrados se obtienen los parámetros de la recta, que son: pendiente 0,66, ordenada en el origen 4,47 y coeficiente de correlación igual a 0,9926.

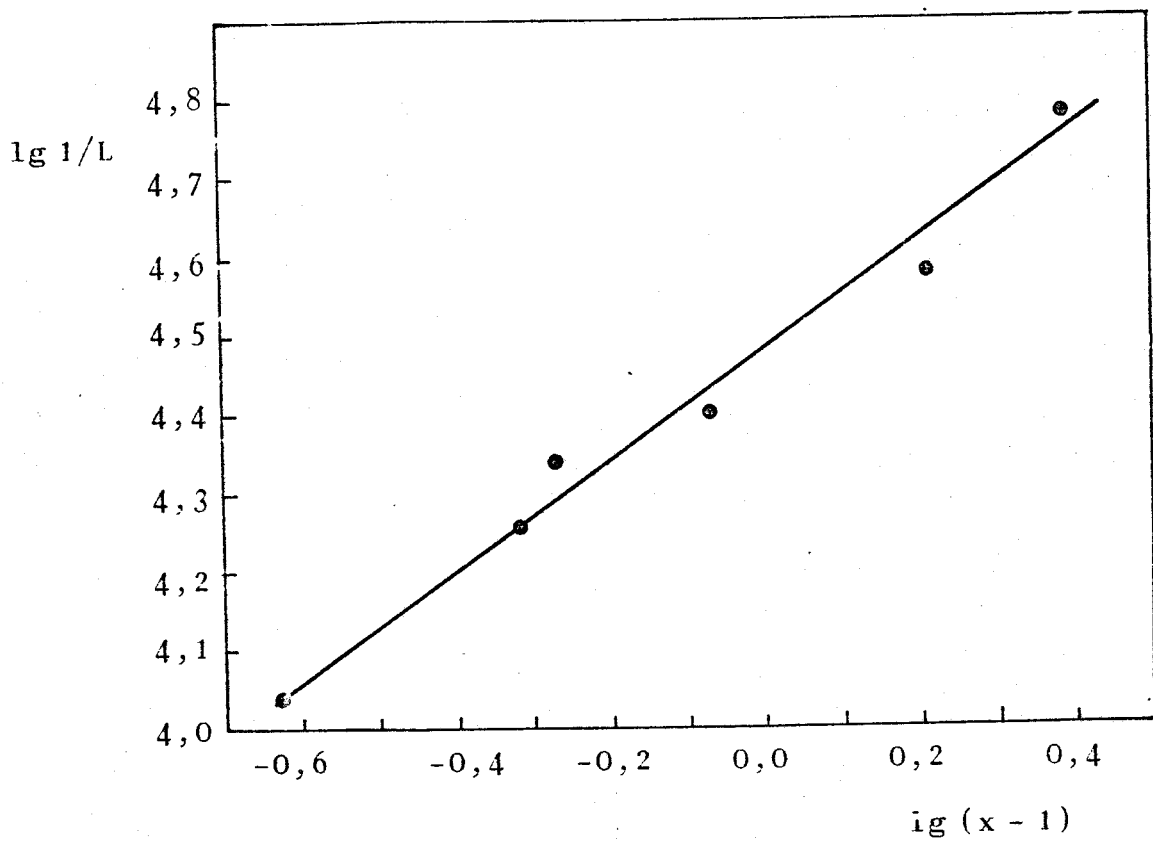


Figura 137.- Holme-Langmhyr modificado Al(III)-SAOH

De la pendiente obtenida se deduce un valor de n igual a 1,5.

XI-6.- Espectros de fluorescencia del complejo Al(III)-SAOH.-

Se han realizado según la técnica siguiente:

En matraces de 25 ml se ponen 0,5 ml de disolución de 99 ppm de Al(III), 2,5 ml de disolución de SAOH al 0,2% en DMF, HCl ó NaOH según el pH deseado y agua destilada hasta el enrase. Se preparan blancos con la misma técnica, pero sin catión. Se registran los espectros de excitación y emisión de las muestras y los blancos.

En la figura 138 se muestran los espectros.

Sólo se obtiene fluorescencia significativa cuando las muestras tienen un pH de aproximadamente 3,5. Los máximos de excitación y emisión se localizan a 387 nm y 474 nm, respectivamente.

XI-6.- Influencia del tiempo en la intensidad de fluorescencia.-

A intervalos de tiempo adecuados se mide la intensidad de fluorescencia de una muestra preparada según la técnica del apartado anterior, y que tenga el pH al cual la emisión sea máxima. Las medidas se realizan con $\lambda_{exc} = 387 \text{ nm}$ y $\lambda_{em} = 474 \text{ nm}$.

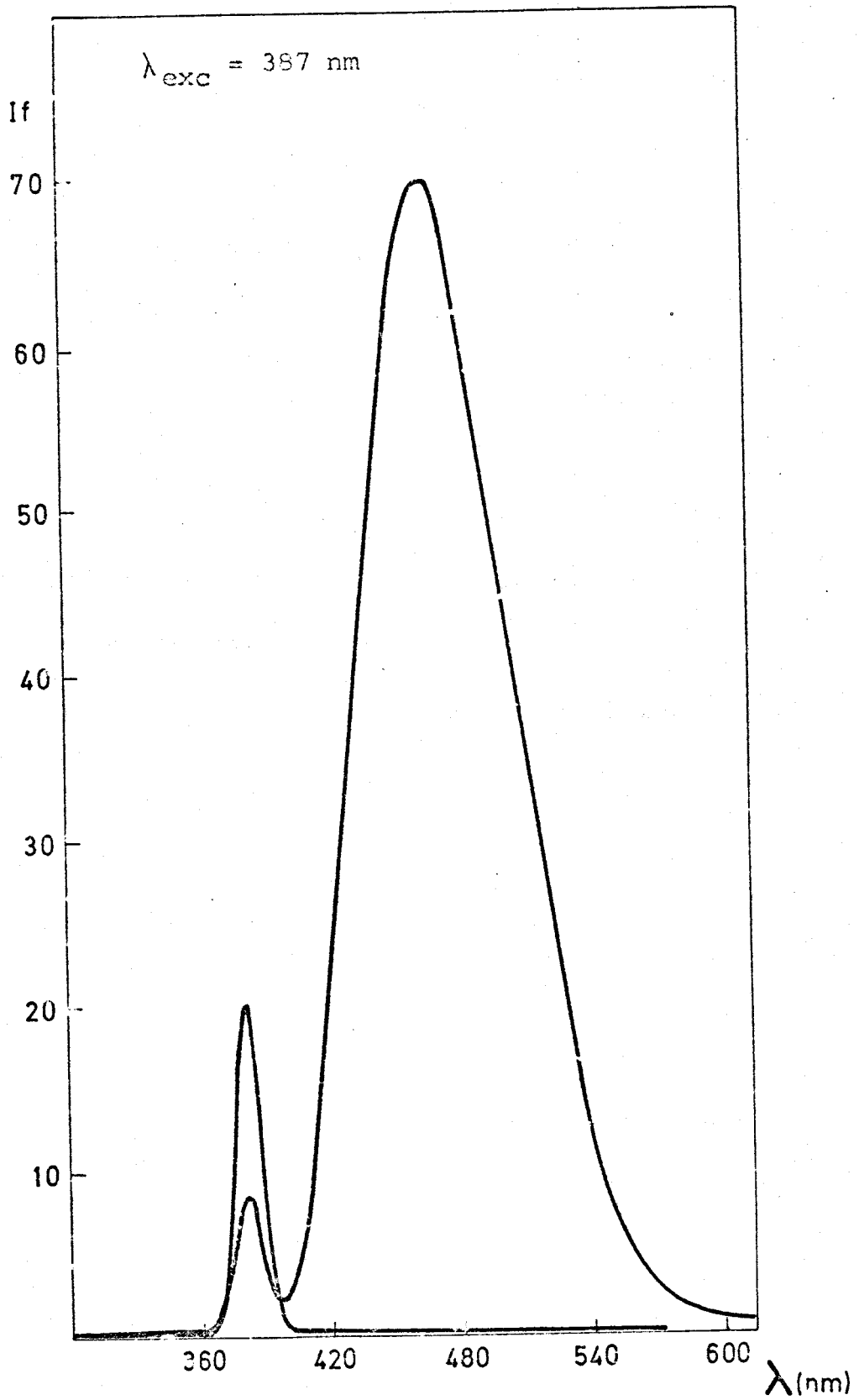


Figura 138.- Espectro de emisión del complejo
Al-SAOH

XI-7.- Influencia del pH en la intensidad de fluorescencia.-

Para estudiar la influencia del pH sobre la intensidad de fluorescencia se prepara una serie de muestras según la técnica siguiente:

En matraces de 25 ml se ponen 0,25 ml de disolución de Al(III) de 99 ppm, 2,5 ml de disolución de SAOH al 0,2% en DMF, 3 ml de tampón adecuado y agua destilada hasta el enrase.

Se mide I_f a $\lambda_{exc} = 387 \text{ nm}$ y $\lambda_{em} = 474 \text{ nm}$ frente a blancos preparados de manera análoga, pero sin catión. En la tabla 163 se muestran los resultados obtenidos, y en la figura 139 se representa I_f frente al pH de las muestras.

TABLA 163

Influencia del pH sobre I_f

pH	I_f
2,7	6,5
3,1	28,5
3,4	42,5
3,7	65,5
4,2	70,0
4,8	55,0
5,2	32,5
5,5	7,0
5,8	2,5
6,1	2,0

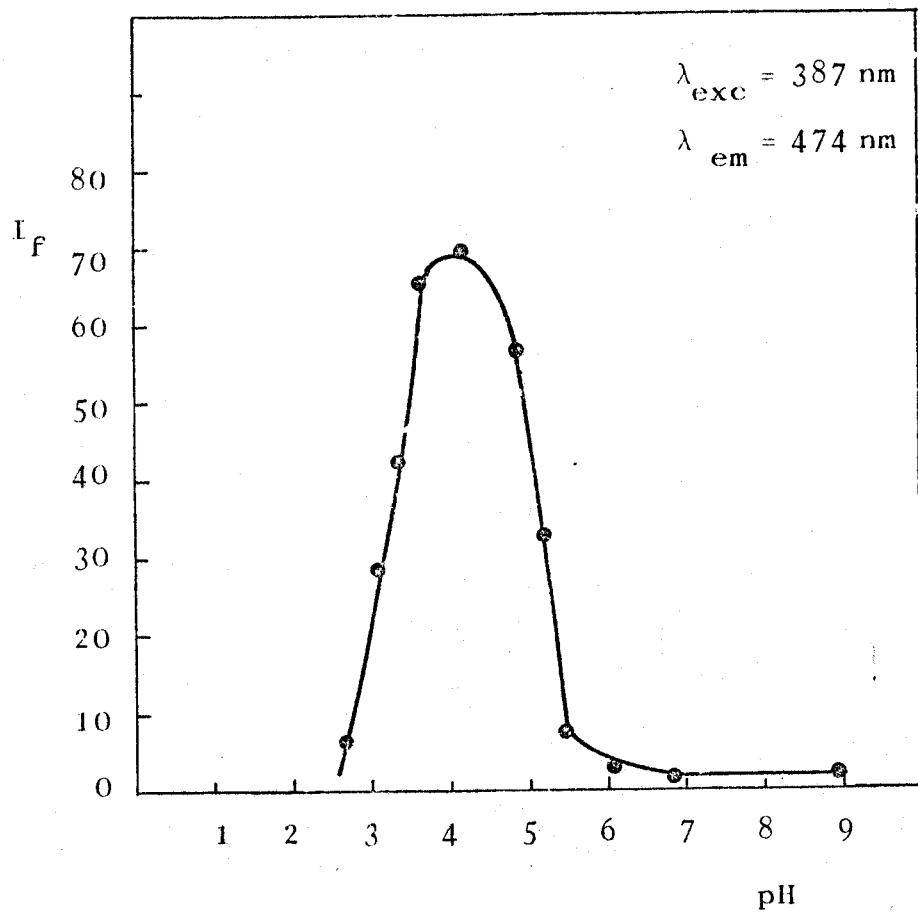


Figura 139.- Influencia pH sobre I_f Al(III)-SAOH

XI-8.- Influencia de la cantidad de DMF y de etanol en la intensidad de fluorescencia.-

Al variar el tipo y la cantidad de disolvente no acuoso la intensidad de fluorescencia se modifica, por lo tanto, éste es un parámetro que hay que fijar antes de seguir con el estudio de las condiciones óptimas.

Se prepara una serie de muestras según la técnica siguiente:

En matraces de 25 ml se ponen 0,25 ml de disolución de 99 ppm de Al(III), 2,5 ml de disolución de SAOH al 0,2% en DMF, DMF hasta alcanzar el porcentaje deseado, 5 ml de tampón AcH-AcNa de pH 3,7 y agua destilada hasta el enrase. En el caso del etanol, las muestras se preparan de manera análoga, pero se utiliza una disolución de reactivo al 0,04%.

Se registran los espectros de excitación y emisión de las muestras. También se registran los espectros de los blancos.

Se comprueba que la localización de los máximos de excitación y emisión no se modifica, pero la intensidad de fluorescencia va aumentando a medida que lo hace el porcentaje de DMF. En el caso del etanol se llega a resultados análogos, pero a igualdad de porcentaje se obtiene mayor intensidad de fluorescencia con la DMF, por tanto éste es el disol-

vente elegido. Aunque la intensidad de fluorescencia aumenta al ir haciéndolo el porcentaje de DMF, las experiencias sucesivas se realizan con un 50% de DMF:H₂O, ya que así se consigue un aumento considerable de I_f , y queda un volumen conveniente para que la preparación de las muestras no sea problemática.

XI-9.-Determinación de la cantidad óptima de reactivo.-

Para determinar este parámetro se prepara una serie de muestras según la técnica siguiente:

En matraces de 25 ml se ponen 0,5 ml de disolución de 9,9 ppm de Al(III), cantidades variables de disolución de SAOH en DMF, DMF hasta un total de 12,5 ml, 5 ml de tampón de pH 3,7 (AcH-AcNa) y agua destilada hasta el enrase. Se preparan blancos de manera análoga, pero sin catión.

Se mide I_f a $\lambda_{exc} = 387 \text{ nm}$ y $\lambda_{em} = 474 \text{ nm}$.

En la tabla 164 se muestran los resultados obtenidos.

Para escoger la cantidad óptima de reactivo nos limitamos a la zona donde hay linealidad entre la intensidad de emisión y la concentración de reactivo. En fluorimetría esta cantidad corresponde a la concentración máxima de reactivo que continúa siendo proporcional a la intensidad de emisi

TABLA 164

Cantidad Optima de Reactivo Al(III)-SAOH

$ \text{SAOH} / \text{Al} $	I_f
0,26	3,0
0,52	5,0
1,06	13,5
2,10	25,0
3,20	36,4
4,20	49,4
6,30	68,0
10,60	91,6
15,90	106,0
21,20	128,9
31,80	147,3
37,00	165,5
42,30	172,9
52,90	185,1
79,40	192,1
105,90	198,4
132,30	200,0
158,80	201,4
211,80	177,4
238,20	173,4
264,70	172,9
291,2	172,0
370,6	171,6
423,5	169,2
529,4	160,1
582,3	155,1

sión, es decir, que se encuentra dentro de la zona lineal. En nuestro caso se elige un exceso de aproximadamente 50 veces, que se obtiene con 1 ml de disolución de SAOH al 0,2 % en DMF, para matraces de 25 ml y con 198 ppb de Al(III).

XI-10.- Influencia del pH sobre I_f para 50% DMF : H₂O.-

Para comprobar si se modifica la zona óptima de pH al variar el % de DMF se prepara una serie de muestras según la técnica siguiente:

En matraces de 25 ml se ponen 0,5 ml de disolución de 9,9 ppm de Al(III), 1 ml de disolución de SAOH al 0,2% en DMF, 11,5 ml de DMF, 4 ml de tampón de pH adecuado y agua destilada hasta el enrase.

Se mide I_f con $\lambda_{exc} = 387 \text{ nm}$ y $\lambda_{em} = 474 \text{ nm}$. Se utiliza un blanco de reactivo preparado de manera análoga, pero sin catión.

En la tabla 165 se muestran los resultados y en la figura 140 se representa I_f frente al pH de los tampones usados para cada muestra.

Se comprueba que no se modifica la zona óptima de pH, ya que la máxima I_f se obtiene cuando el pH se ajusta utilizando tampones entre 3,7 y 4,0.

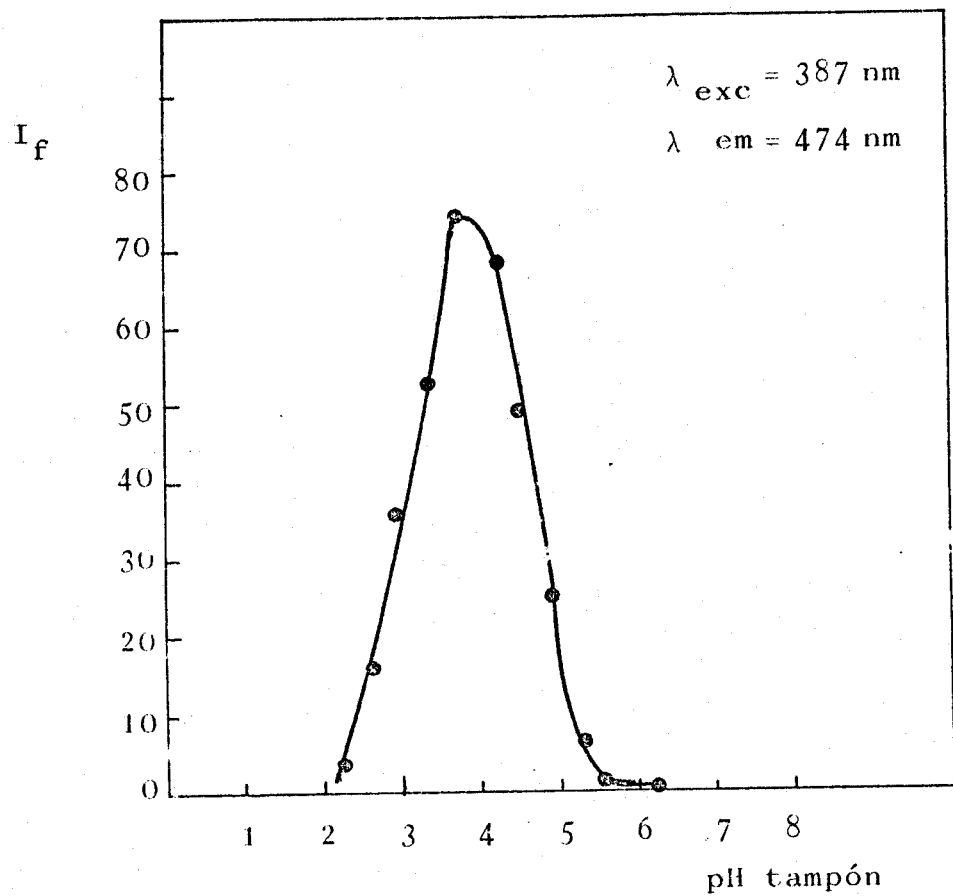


Figura 140.- Influencia pH sobre I_f Al(III)-SAOH (50%)

TABLA 165

Influencia del pH sobre I_f (50% DMF)

pH(tampón)	pH(exp.)	I_f
2,2	3,6	3,2
2,6	4,1	16,2
2,8	4,3	36,1
3,4	4,7	52,5
3,7	5,1	74,5
4,2	5,7	68,7
4,5	6,2	49,2
4,9	6,6	25,6
5,3	7,1	6,5
5,5	7,5	1,7
6,3	8,3	0,3

XI-11.- Influencia de la cantidad y el tipo de tampón sobre

I_f .-

Se preparan muestras según una técnica similar a la del apartado anterior, pero en las que se ponen cantidades variables de los tampones ensayados, que son acético-acetato y fórmico-potasa, ambos de pH 3,7

En la tabla 166 se exponen los resultados obtenidos.

Al aumentar la cantidad de tampón disminuye I_f , posiblemente por efecto matriz, ya que al aumentar la concentración salina la desactivación por colisiones aumenta mucho, y

TABLA 166

Influencia del tampón sobre I_f

ml HAc-NaAc	I_f	ml HCOOH-KOH	I_f
0,5	90,5	0,5	93,6
1,0	89,3	1,0	92,4
2,0	84,1	2,0	90,0
3,0	83,0	3,0	87,6

esto hace disminuir la fluorescencia. Con el tampón fórmico-potasa se obtiene mayor I_f , por tanto se elige este tampón. Se pone 1 ml de tampón en cada matraz de 25 ml, ya que así se asegura el pH deseado, sin que I_f disminuya mucho.

XI-12.- Influencia de la fuerza iónica.-

Se prepara una serie de muestras con la técnica siguiente:

En matraces de 25 ml se ponen 0,5 ml de disolución de 9,9 ppm de Al(III), 1 ml de disolución de SAOH al 0,2% en DMF, 11,5 ml de DMF, 1 ml de tampón fórmico-potasa de pH 3,7, cantidades variables de disolución 1 M de KCl y agua destilada hasta el enrase.

Se mide I_f con $\lambda_{exc} = 387 \text{ nm}$ y $\lambda_{em} = 474 \text{ nm}$; se preparan blancos, de manera análoga pero sin catión.

En la tabla 167 se muestran los resultados obtenidos.

TABLA 167

Influencia de la fuerza iónica sobre I_f (Al-SAOH)

ml KCl 1 M	I_f
-	89,8
2	88,0
4	85,0
5	84,0

Al aumentar la concentración salina en el medio disminuye I_f ; esto se justifica por las mismas consideraciones que se vieron en el apartado anterior.

XI-13.- Influencia de la concentración de Al(III).-

Para estudiar la influencia de esta variable se prepara una serie de muestras con la técnica siguiente:

En matraces de 25 ml se ponen cantidades variables de disolución de 9,9 ppm de Al(III), 1 ml de disolución de SAOH al 0,2 % en DMF, 11,5 ml de DMF, 1 ml de tampón fórmico-potasa de pH 3,7, agua destilada hasta el enrase.

Se mide I_f con $\lambda_{exc} = 387 \text{ nm}$ y $\lambda_{em} = 474 \text{ nm}$, utilizando un blanco de reactivo. En la tabla 168 se reflejan los resultados obtenidos.

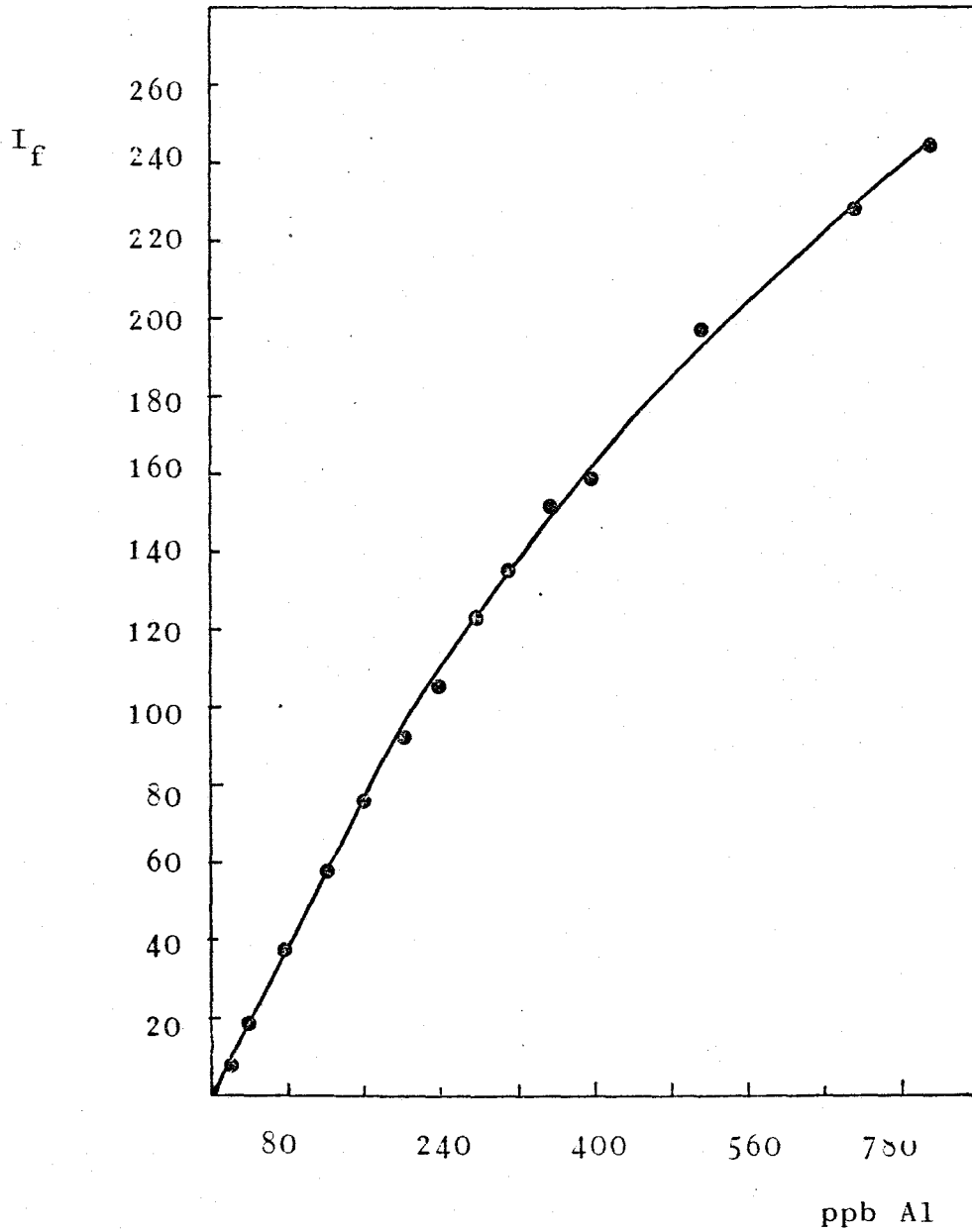


Figura 141.- Influencia |Al| sobre I_f

TABLA 168

Influencia de $|Al|$ sobre I_f

$ Al $ (ppb)	I_f
19,8	6,8
39,6	18,6
79,2	37,0
118,2	58,1
158,4	77,3
198,0	93,7
237,6	106,6
277,2	124,5
316,8	137,0
356,4	152,2
396,0	159,3
435,6	175,7
514,8	198,5
594,0	213,9
673,2	229,8
752,4	245,7
792,0	251,5

En la figura 141 se representa I_f frente a $|Al|$.

A partir de 160 ppb de Al empieza a detectarse el quenching y no hay linealidad entre I_f y la concentración de aluminio. Los sucesivos ensayos se harán con muestras que tienen una $|Al| = 29,7$ ppb, ya que puede conseguirse una medida fiable de I_f y es una concentración que está dentro de la zona lineal.

XI-14.- Influencia del orden de adición.-

Se prepara una serie de muestras en las que hay: 0,75 ml de disolución de 990 ppb de Al(III), 1 ml de disolución de SAOH al 0,2 % en DMF, 11,5 ml de DMF, 1 ml de tampón fórmico-potasa de pH 3,7 y agua destilada hasta el enrase. Se ensayan todos los órdenes de adición posibles, y se mide I_f para $\lambda_{exc} = 387 \text{ nm}$ y $\lambda_{em} = 474 \text{ nm}$ frente a blancos preparados de manera análoga, pero sin catión.

En la tabla 169 se expresan los resultados obtenidos:

TABLA 169

Influencia del Orden de Adición

Orden de Adición	I_f
catión+(reactivo+DMF)+tampón	29,1
catión+tampón+(reactivo+DMF)	27,9
(reactivo+DMF)+catión+tampón	16,2
(reactivo+DMF)+tampón+catión	16,7
tampón+(reactivo+DMF)+catión	18,1
tampón+catión+(reactivo+DMF)	25,5

La I_f máxima se obtiene con el orden catión+(reactivo+DMF)+tampón, por lo que éste es el orden elegido.

XI-15.- Influencia de la temperatura.-

Generalmente, al aumentar la temperatura disminuye I_f , ya que aumenta la desactivación por colisiones y baja la emisión de fluorescencia.

Se prepara una serie de muestras según la técnica siguiente:

En matraces de 25 ml se ponen 1 ml de disolución de 990 ppb de Al(III), 1 ml de disolución de SAOH al 0,2% en DMF, 11,5 ml de DMF, 1 ml de disolución tampón fórmico-potasa de pH 3,7 y agua destilada hasta el enrase.

Se mide I_f con $\lambda_{exc} = 387 \text{ nm}$ y $\lambda_{em} = 474 \text{ nm}$, frente a un blanco preparado de manera análoga, pero sin catión. Las medidas se realizan después de esperar 10 minutos, para que la muestra se termostaticice. En la tabla 170 se expresan los resultados obtenidos.

TABLA 170

Influencia de la temperatura

temperatura (°C)	I_f
25	41,7
35	41,4
45	41,3
55	40,7
65	39,7
75	38,9

Se comprueba que al ir aumentando la temperatura I_f disminuye.

XI-16.- Determinación de la estequiometría del complejo activado Al(III)-SAOH.-

Se prepara una serie de muestras con cantidades fijas de Al(III) y cantidades variables de reactivo. Se mide I_f a $\lambda_{exc} = 387 \text{ nm}$ y $\lambda_{em} = 474 \text{ nm}$. En la tabla 171 se muestran los resultados y en la figura 142 se representa I_f frente a $|SAOH|/|Al|$.

TABLA 171

Razón Molar Complejo Activado Al(III)-SAOH

$ SAOH / Al $	I_f
0,26	3,0
0,52	5,0
1,06	13,5
2,10	25,0
3,20	36,4
4,20	49,4
5,30	57,6
6,30	68,0

Debido a que el complejo no es muy fuerte no aparece

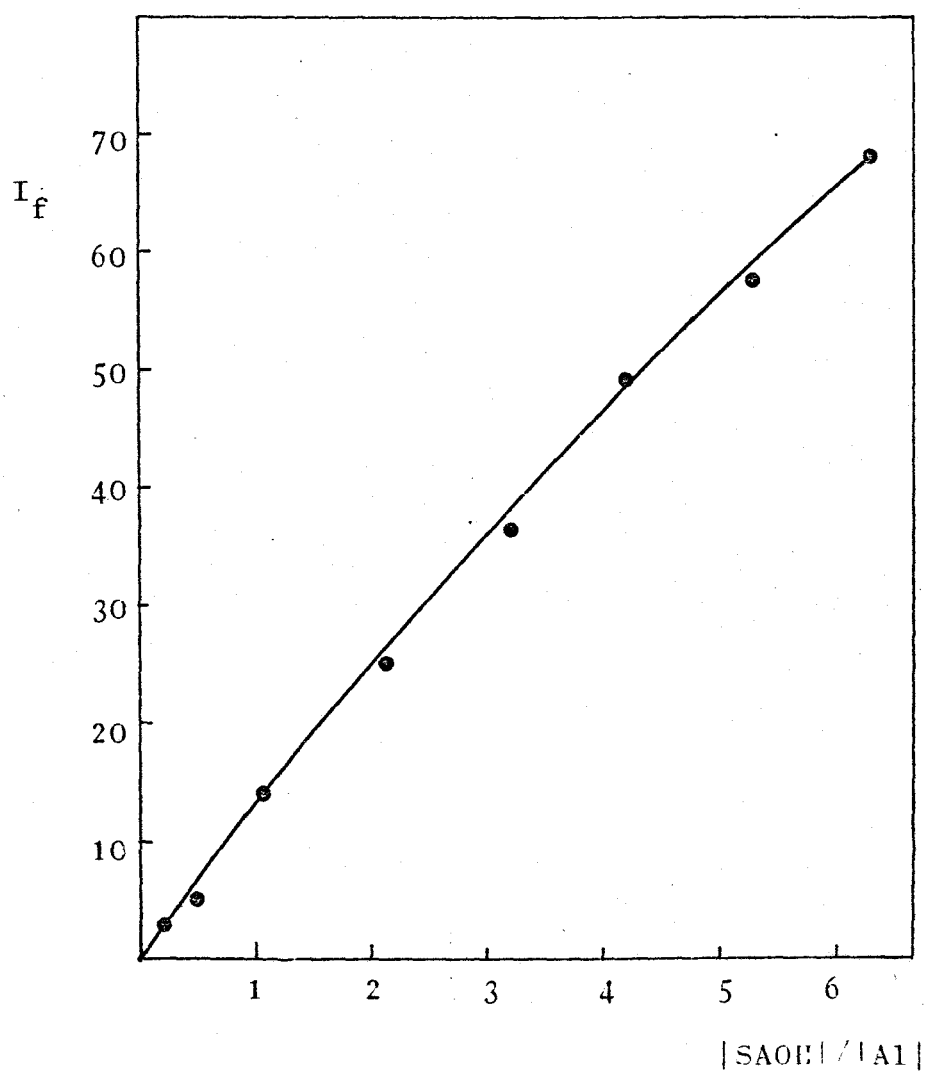


Figura 142.- Razón Molar Complejo Activado
Al(III)-SAOH

ce ninguna estequiometría definida, por ello hay que aplicar métodos adecuados para complejos débiles ó medianamente fuertes.

Método de las Rectas de Asmus (114).-

Según la deducción que aparece en el apartado II-10 (Rectas de Asmus), se llega a la expresión

$$1/V^n = KB/A - B$$

que es la ecuación de una recta. Cuando n coincide con la relación estequiométrica y representamos $1/V^n$ frente a $1/A$ se obtiene una recta.

En la tabla 172 se reflejan los resultados obtenidos, y en la figura 143 la representación correspondiente.

TABLA 172

Rectas de Asmus Complejo Activado Al(III)-SAOH

I_f	$1/I_f$	V	$1/V$	$1/V^2$	$1/V^{1/2}$
3,0	0,333	0,50	2,000	4,000	1,414
5,0	0,200	1,00	1,000	1,000	1,000
13,5	0,074	2,00	0,500	0,250	0,707
25,0	0,040	4,00	0,250	0,068	0,500
36,4	0,027	6,00	0,167	0,028	0,408
49,4	0,020	8,00	0,125	0,016	0,353
57,6	0,017	10,00	0,100	0,010	0,316
68,0	0,015	12,00	0,083	0,007	0,289

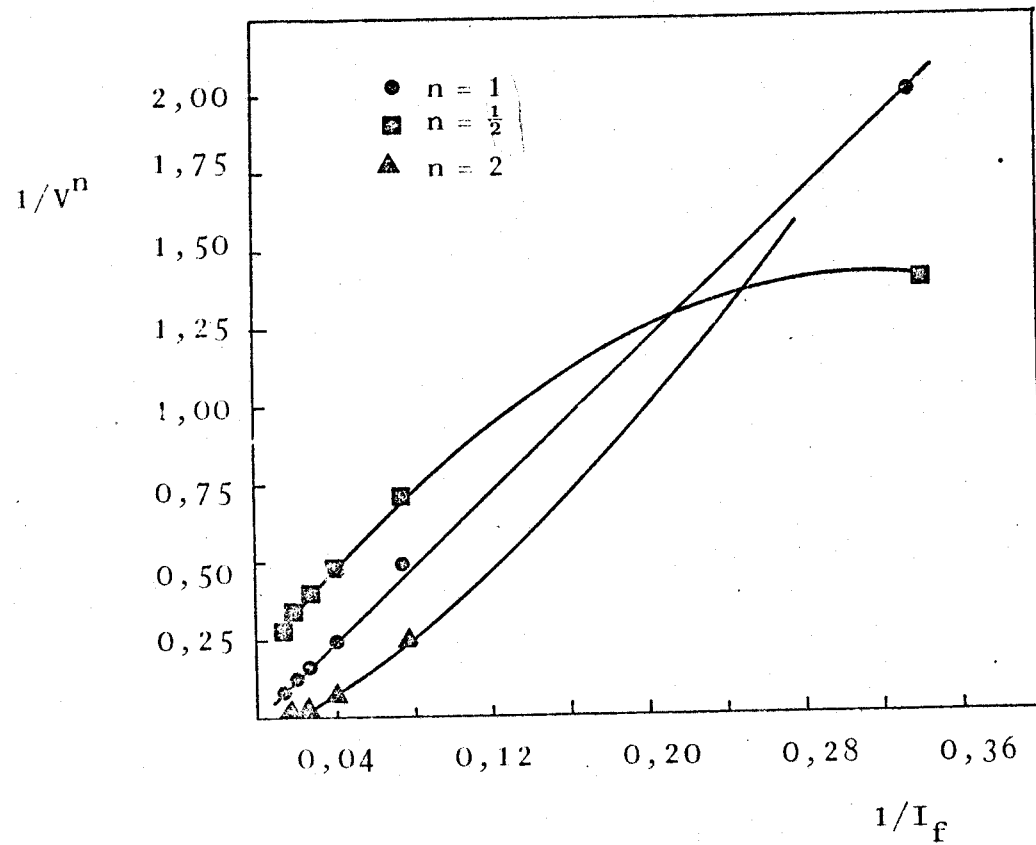


Figura 143.- Rectas de Asmus Complejo Activado
Al(III)-SAOH

Para $n = 1$ se obtiene una recta de pendiente 6,001, ordenada en el origen 0,0097 y coeficiente de correlación 0,9995; de esto puede deducirse que la estequiometría es 1:1.

Método de Holme-Langmhyr modificado (115).-

Tal como se deduce en el apartado II-10 (Holme-Langmhyr modificado) se llega a la siguiente expresión

$$\log (1/|L|) = 1/n \log(x - 1) + 1/n \log \beta_n$$

Representando $\log (1/|L|)$ frente a $\log (x - 1)$ se obtiene una recta cuya pendiente nos da la estequiometría. En la tabla 173 se exponen los resultados obtenidos, y en la figura 144 aparece la representación correspondiente.

TABLA 173

Método de Holme-Langmhyr modificado Complejo Activado
Al(III)-SAOH

$\log (x - 1)$	$\log 1/ L $
1,820	5,74
1,594	5,43
1,143	5,14
0,848	4,84
0,656	4,66
0,488	4,53
0,397	4,44
0,293	4,36

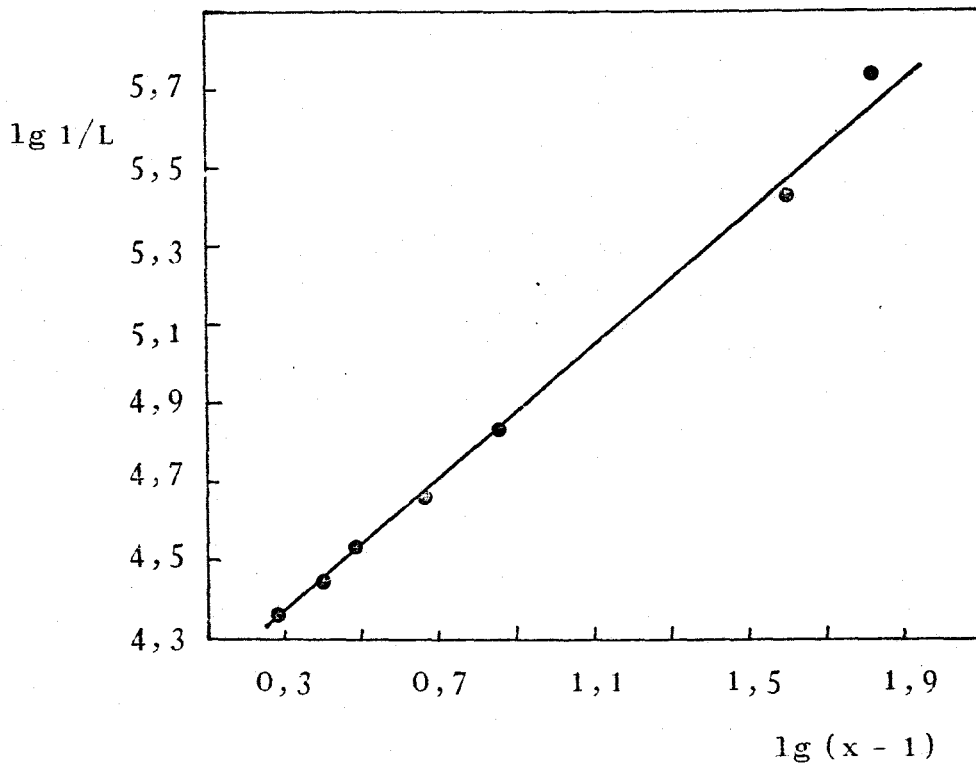


Figura 144.- Holme-Langmhyr modificado
Complejo Activado Al(III)-SAOH

Haciendo la representación se obtiene una recta de pendiente 0,880, ordenada en el origen 4,096 y coeficiente de correlación 0,9976. Del valor de la pendiente se deduce una estequiometría 1 : 1, con lo que se confirma el dato obtenido por el método de Asmus.

XI-17.- Determinación fluorimétrica de aluminio.-

Una vez fijadas las condiciones óptimas para el desarrollo de la reacción fluorescente entre Al(III) y SAOH se propone este método para determinar Al(III) al nivel de partes por billón.

Se determina la recta de calibrado, el error del método, y se estudian las interferencias del mismo.

XI-17.1.- Recta de calibrado.-

Se prepara una serie de muestras según la técnica siguiente:

En matraces de 25 ml se ponen cantidades variables de Al(III), 1 ml de disolución de SAOH al 0,2 % en DMF, 11,5 ml de DMF, 1 ml de tampón fórmico-potasa de pH 3,7 y agua destilada hasta el enrase.

se mide I_f con $\lambda_{exc} = 387 \text{ nm}$, $\lambda_{em} = 474 \text{ nm}$, rendija de excitación 10, rendija de emisión 10 y sensibilidad x1 (fluorimetro)

rímetro Perkin-Elmer LS-5), frente a un blanco preparado de manera análoga, pero sin catión.

En la tabla 174 se muestran los resultados obtenidos y en la figura 145 se representa I_f frente a la concentración de Al(III).

TABLA 174

Recta de Calibrado

Al (ppb)	I_f
11,9	11,1
19,8	18,1
31,7	30,3
39,6	37,7
51,5	50,0
59,4	58,1
71,3	71,7
79,2	79,0

Por el método de los mínimos cuadrados se calculan, la pendiente, ordenada en el origen y el coeficiente de correlación, que valen respectivamente 1,019, -1,9 y 0,9996.

XI-17.2.- Reproducibilidad del método.

Se midió la intensidad de fluorescencia de once muestras preparadas del mismo modo, y según la técnica siguiente:

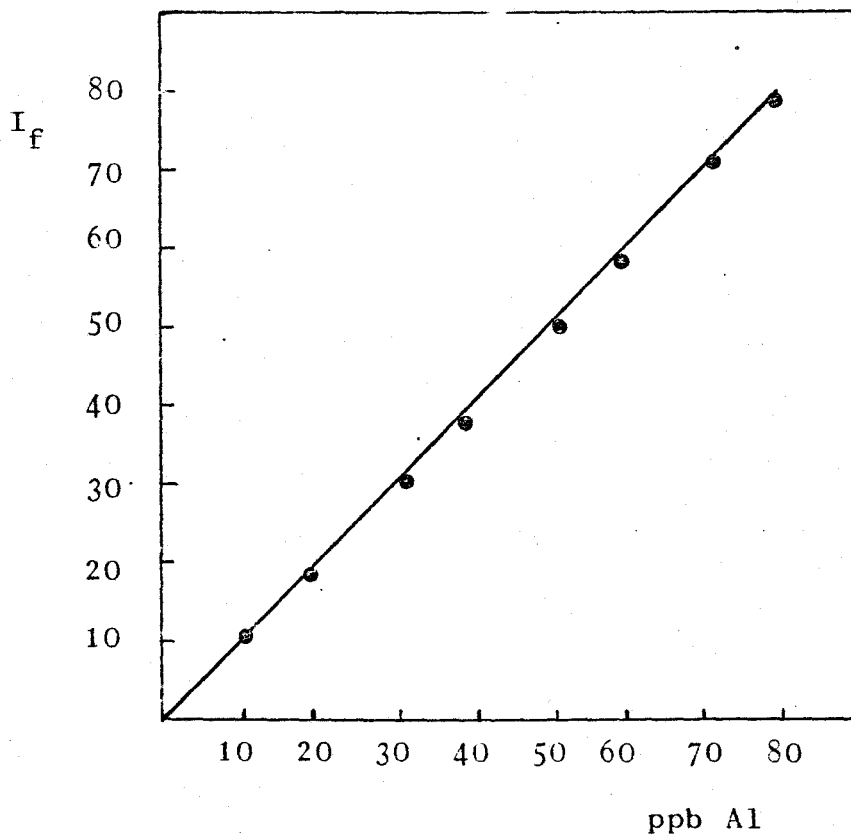


Figura 145.- Recta de calibrado
Fluorimetría de Al con SAOH

En matraces de 25 ml que tienen 39,6 ppb de Al(III) se pone 1 ml de disolución de SAOH al 0,2 % en DMF, 11,5 ml de DMF, 1 ml de tampón fórmico-potasa de pH 3,7 y agua destilada hasta el enrase.

Se mide I_f a $\lambda_{exc} = 387 \text{ nm}$, $\lambda_{em} = 474 \text{ nm}$ con sensibilidad x1, frente a blancos preparados de manera análoga, pero sin catión.

Aplicando un tratamiento análogo al del apartado VI-9.2 puede construirse la tabla 175

TABLA 175

Repetitividad del método

I_f	$ I_f - \bar{I}_f $	$ I_f - \bar{I}_f ^2$
38,7	1,0	1,00
37,6	2,1	4,41
39,2	0,5	0,25
39,4	0,3	0,09
37,6	2,1	4,41
38,3	1,4	1,96
41,4	1,7	2,89
41,2	1,5	2,25
42,0	2,3	5,29
41,5	1,8	3,24
39,7	0,0	0,00

De los valores de la tabla se deduce que:

$$I_f = 39,7$$

$$\Sigma |I_f - \bar{I}_f|^2 = 25,79$$

La desviación estandar $s = 0,5078$

La desviación estandar de la media $s_m = 0,1531$

El tanto por ciento de error de la media, para un límite de confianza del 95% y 10 grados de libertad, es igual a $\pm 0,86\%$, error que está dentro del límite permitido en fluorimetría.

XI-17.3.- Estudio de las interferencias.-

Se estudia el orden de magnitud de la perturbación producida por iones extraños en la determinación fluorimétrica de aluminio con SAOH. Las muestras se prepararon según la técnica descrita en el apartado XI-17.2; en todas ellas hay 39,7 ppb de aluminio y el ión interferente se añade antes que el reactivo. La concentración máxima de interferencia, que se ensaya es de 1000 ppb. Los cationes se han utilizado en forma de nitratos, cloruros ó acetatos, y los aniones como sales sódicas, amónicas ó potásicas.

En la tabla 176 se resumen los resultados obtenidos.

TABLA 176

Interferencias Fluorimetría de Al(III) con SAOH

Concentración máxima (ppb)	Interferencia
1000	NO_3^- , I^- , SCN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{=}$, $\text{B}_4\text{O}_7^{=}$, BrO_3^- , $\text{SO}_4^{=}$, $\text{SeO}_3^{=}$, $\text{SO}_3^{=}$, IO_4^- , IO_3^- , Ac^- , VO_3^- , ClO_3^- , Br^- , $\text{CO}_3^{=}$, ClO_4^- , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{=}$, $\text{NH}_4(\text{I})$, $\text{Y}(\text{III})$, $\text{Mn}(\text{II})$
500	$\text{C}_2\text{O}_4^{=}$, $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Cr}(\text{III})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Hg}(\text{II})$, $\text{Bi}(\text{III})$, $\text{Ca}(\text{II})$, $\text{Ba}(\text{II})$, $\text{UO}_2(\text{II})$, $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Sr}(\text{II})$, $\text{Tl}(\text{I})$, $\text{La}(\text{III})$, $\text{Ti}(\text{IV})$, $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Th}(\text{IV})$, $\text{Ni}(\text{II})$
100	$\text{Mg}(\text{II})$, $\text{Au}(\text{III})$, $\text{W}(\text{VI})$, $\text{S}^{=}$, $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Mo}(\text{VI})$, citrato, $\text{Ag}(\text{I})$, $\text{Pd}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{=}$, AsO_2^- , $\text{Cd}(\text{II})$,
40	$\text{Sn}(\text{II})$, tartrato, NO_2^-

Interfieren a una concentración inferior a 40 ppb las siguientes especies:

F^- , $P_2O_7^{=}$, $AsO_4^{=}$, $Zr(IV)$, $Ga(III)$, $In(III)$, $Sb(III)$, $Be(II)$, $Os(VIII)$, $Ce(IV)$.

XI-18.- Discusión de los resultados.-

Se ha empleado un gran número de reactivos orgánicos para la determinación fluorimétrica de aluminio.

El saliciliden-o-aminofenol produce con aluminio una fluorescencia verdosa (238,241), y puede llegar a detectarse 0,27 ppb de catión. La morina da fluorescencia azul verdosa ($\lambda_{em} = 525 \text{ nm}$), habiéndose propuesto un método (237) para la determinación fluorimétrica de aluminio a $pH = 3$.

La sal sódica del ácido 2,4,2'-trihidroxiazobenceno-5'-sulfónico, llamada comunmente ácido alizarina Garnet R da una fluorescencia amarilla brillante cuando se compleja con aluminio ($\lambda_{em} = 580 \text{ nm}$) (239). El Pontachrome Blue Black Red da fluorescencia roja con el aluminio ($\lambda_{em} = 640 \text{ nm}$) (240).

El N-saliciliden-2-amino-3-hidroxi fluoreno forma una quelato amarillo con aluminio, y es uno de los reactivos más sensibles para la determinación de aluminio, ya que pueden detectarse 0,8 ppb (242-244).

El quelato que forma el aluminio con 2-hidroxi-5-clorofenilazo-2-hidroxinaftaleno (Flazo Orange) (245) presenta una fluorescencia roja . Con el ácido 3-hidroxi-2-naftoico el quelato presenta fluorescencia azul (246, 247).

Con el ácido 6-(5-cloro-2-hidroxi-3-sulfofenilazo)-5-hidroxi-1-naftalensulfónico, derivado comercial conocido como Mordant Blue 9, pueden detectarse 0,5 ppb de aluminio (248). La quercetina ha sido propuesta por algunos autores (249) como reactivo para determinar aluminio).

Hoy día, la oxina es muy empleada en la determinación de aluminio (250), y se han descrito métodos para determinar aluminio en aceros (251), rocas fosfatadas (252) y en magnesio metal (253).

El lumogallion, a pH 5, da un complejo con aluminio, que presenta fluorescencia verde (254).

La oxalildihidrazona del salicilaldehído (SAODH), que prácticamente es el duplicado molecular de la SAOH, ha sido propuesta como reactivo fluorimétrico y fotométrico de aluminio (236). El quelato presenta una fluorescencia verde ($\lambda_{em} = 475 \text{ nm}$), y la intensidad de emisión es proporcional a la cantidad de complejo formado en un amplio margen de concentraciones, que van desde 5 a 25 ppb de Al(III). El rango

de pH de trabajo oscila entre 4,6 y 5,2, bastante amplio si se compara con los que habitualmente se dan en fluorimetría.

Con la SAOH puede detectarse una concentración de aluminio similar a la que se consigue con SAODH, con lo que supera a la mayoría de los reactivos citados anteriormente. El rango de linealidad entre I_f y $|Al|$ va desde 0 a 80 ppb, lo cual permite una gran versatilidad en las determinaciones. El pH de trabajo, 3,7, es relativamente ácido debido a lo cual el número de interferencias no es muy elevado. Como inconveniente del reactivo hay que citar su baja solubilidad en agua y etanol, por lo que el medio de trabajo DMF:H₂O (50%) lleva un porcentaje elevado de un disolvente, relativamente caro como la dimetilformamida, aunque como contrapartida hay que citar la exaltación de la fluorescencia del quelato por la presencia del disolvente no acuoso.

En la tabla 177 se resumen los reactivos utilizados en la determinación fluorimétrica de aluminio.

TABLA 177

Reactivos usados en la determinación fluorimétrica
de Al

Reactivo	Sensibilidad (ppb)	Ref.
Saliciliden o-aminofenol	0,3	238,241
Mordant Blue 9	0,5	248
Flazo Orange	1	245
N-saliciliden-2-amino- 3-hidroxifluoreno	1	242,243, 244
Acido Alizarin Garnet R	7	239
Acido 3-hidroxi-2-naftoico	10	246,247
Lumogallion	14	254
Pontachrome BBR	20	240
Morina	50	237
Quercetina	50	249
Oxina	100	250,251, 252,253
SAODH	5	236
SAOH	5	

RESUMEN Y CONCLUSIONES

- 1.- En la presente memoria se recogen las investigaciones realizadas para evaluar las posibilidades analíticas de derivados asimétricos del diacetilo: Diacetil-2-piridilhidrazona, tiosemicarbazona (BPHT); diacetil-2-piridilhidrazona, semicarbazona (BPHS); diacetil-2-piridilhidrazona, tiocarbhidrazona (BPHTC); bis(diacetil-2-piridilhidrazona), carbhidrazona (BBPHC).

- 2.- Las síntesis se han realizado según métodos descritos en la bibliografía, con ciertas modificaciones. Los análisis elementales y los espectros I.R. confirmaron las estructuras propuestas.

- 3.- La solubilidad de BPHT y BPHTC en dimetilformamida es alta. En etanol y cloroformo la solubilidad es menor. En agua la solubilidad es prácticamente inapreciable. La solubilidad de BPHS y BBPHC en dimetilformamida, etanol, cloroformo y agua es inferior al 0,004%; este hecho condiciona profundamente el estudio de los reactivos, y nos hace abandonar, esperando que en un futuro pueda llevarse a cabo, ya sea modificando la síntesis ó introduciendo modificaciones en la molécula, que aumenten la solubilidad de los reactivos sin influir en sus propiedades quelatantes.

- 4.- La estabilidad de las disoluciones de BPHT y BPHTC en dimetilformamida y etanol es constante, al menos, durante una semana. Se elige como disolvente la dimetilformamida, ya que la solubilidad es mayor.
- 5.- Se han realizado los espectros U.V. de BPHT y BPHTC en distintos medios orgánicos, y en medio acuoso a varios pH.
- 6.- Se han estudiado las estabilidades de BPHT y BPHTC en disolución acuosa a distintos pH. También se ha determinado la estabilidad de BPHT en disolución acuosa en presencia de agentes oxidantes y reductores.
- 7.- Se han calculado las constantes de ionización de BPHT y BPHTC por espectrofotometría, utilizando diversos métodos analíticos con los que se han encontrado resultados concordantes. La desprotonación del grupo tioimidólico y la protonación del nitrógeno piridínico son los responsables de las ionizaciones que sufren los reactivos al variar el pH del medio.
- 8.- El estudio de la reaccionabilidad de la BPHT pone de manifiesto que actúa como reactivo cromogénico frente a numerosos cationes. La selectividad se incrementa en medio ácido, donde Co(II) y Cu(II) dan las reacciones más interesantes. Las reacciones con Ni(II) y Pd(II) son destaca-

bles, ya que forman quelatos verdes y azules, respectivamente. Los ensayos de extracción no dan resultados dignos de mención, excepción hecha, de que son metilisobutilcetona se extrae el complejo de níquel, mientras que el de cobalto no lo hace.

- 9.- La reaccionabilidad de la BPHTC da resultados muy parecidos a los de la BPHT, dada la similitud estructural de ambos compuestos.
- 10.- Se ha estudiado la reacción de complejación entre Zn(II) y BPHT. A pH 6 se forma un quelato 1 : 1, e igualmente a pH 12 la estequiometría también es 1 : 1. A pH 6 y midiendo a 405 nm la ley de Beer se cumple entre 1 y 7 ppm de Zn(II), y la absortividad molar vale $6.400 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. A pH 12 y midiendo a 470 nm la ley de Beer se cumple entre 0,8 y 7,2 ppm de Zn(II), y la absortividad molar vale $11.700 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.
- 11.- Se ha estudiado la reacción de complejación entre Cd(II) y BPHT. A pH 9,8 se forma un quelato de estequiometría 1 : 1. Midiendo a 392 nm la ley de Beer se cumple entre 0,4 y 5,6 ppm de Cd(II), y la absortividad molar vale $23.800 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

- 12.- Se ha estudiado la reacción de complejación entre In(III) y BPHT, cuyo espectro de absorción presenta un máximo a pH 6, midiendo a 412 nm. La estequiometría es 1 : 1.
- 13.- El Pd(II) forma con BPHT un quelato 1 : 1, que es extraíble en varios disolventes orgánicos. El complejo extraído en cloroformo tiene una estequiometría 1 : 1. La absorptividad molar a 620 nm y pH 9 vale $4.100 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.
- 14.- Se ha puesto a punto la determinación fotométrica de Ni(II) con BPHT, estudiando las condiciones óptimas, ley de Beer zona de mínimo error fotométrico e interferencias del método. La ley de Beer se cumple entre 0,8 y 28 ppm de Ni(II). La zona de mínimo error fotométrico está comprendida entre 5,6 y 14,4 ppm de Ni(II). El error del método vale $\pm 0,35\%$. El método se aplica a la determinación de níquel en aleaciones metálicas. La estequiometría del complejo es 1 : 1.
- 15.- Se ha puesto a punto la determinación fotométrica de Cu(II) con BPHT, estudiando las condiciones óptimas, ley de Beer zona de mínimo error fotométrico e interferencias del método. La ley de Beer se cumple entre 1 y 10 ppm de cobre y la absorptividad molar vale $5600 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Entre 3 y 6,3 ppm de Cu(II) se encuentra la zona de mínimo error fo

tométrico. El error del método vale $\pm 0,22\%$. El método se aplica a la determinación de cobre en aleaciones metálicas. La estequiometría del complejo es 1 : 1.

16.- Se ha puesto a punto la determinación fotométrica de Fe(II) con BPHT, estudiando las condiciones óptimas, cumplimiento de la ley de Beer, zona de mínimo error fotométrico e interferencias del método. La ley de Beer se cumple entre 0,8 y 11,2 ppm de Fe(II). La absorptividad molar vale $4050 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. La zona de mínimo error fotométrico está comprendida entre 4 y 7,2 ppm de catión. El error del método vale $\pm 0,54\%$. El método se aplica a la determinación de hierro en minerales.

17.- Se ha puesto a punto la determinación fotométrica de Co con BPHT, estudiando las condiciones óptimas, cumplimiento de la ley de Beer, zona de mínimo error fotométrico e interferencias del método. La ley de Beer se cumple entre 0,5 y 7,0 ppm de catión. La absorptividad molar vale $5600 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. La zona de mínimo error fotométrico está comprendida entre 4 y 7 ppm y el error del método vale $\pm 1,15\%$. Se aplica el método a la determinación de cobalto en un catalizador. La estequiometría del quelato es 1 : 1.

constantes de disociación, que se han evaluado por espectrofotometría.

23.- La desprotonación del grupo oxalil y del grupo fenólico son las responsables de las ionizaciones que sufre el reactivo al variar el pH del medio.

El valor de la constante para la ionización del grupo fenólico no ha podido evaluarse exactamente por la inestabilidad de la SAOH en esas condiciones.

24.- Se han registrado los espectros de excitación y emisión de fluorescencia de la SAOH.

25.- Se ha estudiado la reaccionabilidad de la SAOH frente a iones metálicos. Con Al(III), Ga(III), In(III) forma complejos que emiten fluorescencia verde.

26.- Se ha estudiado la reacción de complejación entre el Al(III) y la SAOH. Forman un quelato de estequiometría 1 : 1. La estequiometría del complejo activado Al(III)-SAOH es 1 : 1.

27.- Se ha puesto a punto un método para la determinación fluorimétrica de Al(III). El medio de trabajo es una

- 18.- Se han realizado investigaciones para evaluar las posibilidades analíticas de la oxalilmonohidrazona del salicilaldehído (SAOH), como reactivo para iones que den pocas reacciones coloreadas con tiosemicarbazonas, semicarbazonas, carbohidrazonas y tiocarbohidrazonas.
- 19.- La SAOH se ha sintetizado según los métodos descritos en la bibliografía. El análisis elemental y los espectros I.R. confirmaron la estructura propuesta.
- 20.- Se ha estudiado la solubilidad de la SAOH en los disolventes: agua, etanol, dimetilformamida y cloroformo. El disolvente en el que la solubilidad es mayor es la dimetilformamida; estas disoluciones son estables, al menos , durante siete días.
- 21.- Se han realizado los espectros de absorción UV-visible de la SAOH en dimetilformamida, etanol, alcohol isoamílico, cloroformo, metilisobutilcetona, dioxano y tetracloruro de carbono.
- 22.- Se ha estudiado el comportamiento ácido-base de la SAOH, evaluándose su estabilidad en disolución a distintos pH y frente a oxidantes y reductores. La SAOH tiene dos

mezcla DMF : H₂O (1:1); el pH se ajusta con tampón fórmico-potasa de pH 3,7; $\lambda_{exc} = 387 \text{ nm}$ y $\lambda_{em} = 474 \text{ nm}$. La recta de calibrado se cumple entre 0 y 79,2 ppb de Al. El error del método vale $\pm 0,86 \%$. Se han estudiado las interferencias debidas a la presencia de iones extraños.

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

- 1.- SARTORELLI, A. C., AGRAWAL, K. C.; "Cancer Chemoterapy"
Cap. I. Ed. American Chemical Society (1976).
- 2.- CAMPBELL, M. J. M.; Coord. Chem. Reviews; 15, 279 (1975).
- 3.- SINGH, R. B., GARG, B. S. y SINGH, R. P.; Talanta 25, 619
(1978).
- 4.- CANO PAVON, J. M.; Microchem. J. 26, 155 (1981).
- 5.- CANO PAVON, J. M., PEREZ BENDITO, D. y VALCARCEL, M.;
Química Analítica I(2), 118 (1982).
- 6.- BARRAGAN, F. J., GOMEZ ARIZA, J. y PINO, F.; Talanta 30,
555 (1983).
- 7.- GOMEZ ARIZA, J., MONTAÑA GONZALEZ, M. T.; Microchem. J.
27, 290 (1982).
- 8.- BARRAGAN, F. J., GOMEZ ARIZA, J. y Pino, F.; Microchim.
Acta II, 455 (1983)
- 9.- BARRAGAN, F. J., GOMEZ ARIZA, J. y PINO, F.; Microchim.
Acta III, 159 (1983).
- 10.- BARRAGAN, F. J., GOMEZ ARIZA, J. y PINO, F.; Microchim.
Acta, en prensa.
- 11.- MONTAÑA GONZALEZ, M. T., GOMEZ ARIZA, J. y GARCIA DE TO-
RRES, A.; An. Quim., en prensa.
- 12.- GOMEZ ARIZA, J., BARRAGAN, F. J. y MONTAÑA GONZALEZ, M. T.;
Microchim. Acta, en prensa.
- 13.- ROSALES, D., GOMEZ ARIZA, J. y DE PABLOS, F.; IX Reunión
Nacional de Espectroscopía, Salamanca 2 - 5 Octubre (1983)
EQ 64.
- 14.- KATYAL, M., DUTT, Y.; Talanta 22, 151 (1975).
- 15.- ASUERO, A. G.; Microchem. J. 23, 390 (1978).

- 16.- LEET, A. M., LEE, K. T.; *Mikrochim. Acta* 235 (1974).
- 17.- LEE, K. T., CHANG, Y. F. y TAN, F. S.; *Mikrochim. Acta* 505 (1976).
- 18.- ALEXAKI-TZIVANIDOV, H., KUONENIS, G. y ELEZOGLUO, B.; *Microchem. J.* 23, 329 (1978).
- 19.- ALEXAKI-TZIVANIDOU, H.; *Microchem. J.* 22, 388 (1977).
- 20.- ALEXAKI-TZIVANIDOU, H., KUONENIS, G.; *Microchem. J.* 23, 530 (1978).
- 21.- ASUERO, A. G.; *Microchem. J.* 24, 217 (1979).
- 22.- CHISWELL, B., LIONS, F.; *Aust. J. Chem.* 22, 71 (1969).
- 23.- GELDARD, J., LIONS, F.; *J. Am. Chem. Soc.* 84, 2262 (1962).
- 24.- CAMERON, A. J., GIBSON, N. A. y ROPER, R.; *Anal. Chim. Acta* 29, 73 (1963).
- 25.- SIMS, G. G., RYAN, D. E.; *Anal. Chim. Acta* 44, 139 (1969).
- 26.- OTOMO, M.; *Anal. Chim. Acta* 116, 161 (1980).
- 27.- KULSHRESHTHA, H., SINGH, R. P.; *Talanta*
- 28.- SINGH, R. B., RAY, H. L., GARG, B. S. y SINGH, R. P.; *Talanta*
- 29.- HARDEN, A., NORRIS, D.; *J. Physiol.* 42, 332 (1911).
- 30.- FUJIMORI, E.; *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.* 72, 417 (1951).
- 31.- STEIGMANN, A.; *J. Soc. Chem. Ind.* 65, 233 (1946).
- 32.- PITTWELL, L. R.; *Mikrochim. Acta* II, 425 (1975).
- 33.- KRUMHOLZ, P.; *J. Am. Chem. Soc.* 75, 2163 (1953).
- 34.- BUSCH, D. H., BAILAR, J. C.; *J. Am. Chem. Soc.* 78, 1137 (1956).

- 35.- CASTRO, J. N., GRACIANI, E., GASCH, J. y PINO, F.; *Quim. Anal.* 20, 128 (1966).
- 36.- GRACIANI, E., JIMENEZ, J.; *An. Quim.* 67, 615 (1971).
- 37.- NEMODRUK, A. A.; *Trud. kom. po. Anal. Khim. Akad. Nauk. URSS* 17, 90 (1965).
- 38.- BAHR, G., HESS, E.; *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 208, 351 (1952).
- 39.- GINGRASS, B. A., SUPRUNCHUK, T. y BAILEY, C. H.; *Canad. J. Chem.* 40, 1053 (1962).
- 40.- BUDESINSKI, B. W., SVEC, J.; *Anal. Chim. Acta* 55, 115 (1971).
- 41.- Comunicación privada.
- 42.- SUWARU, H., TAKAO, Y. y KAZNO, A.; *Bunseki Kagaku* 26, 592 (1977).
- 43.- GONZALEZ-DUARTE, P.; *An. Quim.* 73, 1149 (1977).
- 44.- GONZALEZ-DUARTE, P.; *An. Quim.* 73, 1158 (1977).
- 45.- NIEDERSCHULTE, U., BALLSCHMITER, K.; *Z. Anal. Chem.* 261, 191 (1972).
- 46.- BALLSCHMITER, K.; *Z. Anal. Chem.* 263, 203 (1973).
- 47.- HEIZMANN, P., BALLSCHMITER, K.; *J. Chromatogr.* 137, 153 (1977).
- 48.- ASUERO, A. G., CANO, J. M.; *Analyst* 103, 140 (1978).
- 49.- ASUERO, A. G., CANO, J. M.; *Microchem. J.* 23, 142 (1978).
- 50.- GONZALEZ-BALAIRON, M., CANO, J. M. y PINO, F.; *Quim. Anal.* 30, 411 (1978).
- 51.- GONZALEZ-BALAIRON, M., CANO, J. M. y PINO, F.; *Talanta* 26, 71 (1978).
- 52.- GONZALEZ-BALAIRON, M., CANO, J. M. y PINO, F.; *An. Quim.*

- 53.- CEFALU, R., NAGGIO, F., PELLERIT, L. y ROMANO, V.; *Inorg. Nucl.* 10, 529 (1974).
- 54.- SCHWARTZ, W., DIECKMANN, U.; *Wiss. Z. Tech. Hochsch. Otto von Guericke, Magdeburg* 13, 173 (1969).
- 55.- LEVER, M.; *Anal. Chim. Acta* 65, 311 (1973).
- 56.- LIONS, F., MARTIN, K.V.; *J. Am. Chem. Soc.* 80, 3858(1958).
- 57.- WELCHER, F. J.; "Organic Analytical Reagents" vol. III. van Nostrand, New York, 1947.
- 58.- FEIGL, F.; "Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions". Academic Press Inc., New York, 1949.
- 59.- SINGH, R. B., GARG, B. S. y SINGH, R. P.; *Talanta* 26,425, (1979).
- 60.- BORISOVA, T., STAMLER, A. B., ZINKOVA, E. V. y MARKMAN, A. L.; *Tr. Tashk Politek. Inst.* 90, 24 (1972).
- 61.- ICHLIKOVA, A., VLACIL, F.; *Collect. Czech. Chem. Commun.* 38, 1027 (1973).
- 62.- SCHILT, A. A., QUINN, P.C. y JOHNSON, C. L.; *Talanta* 26, 373 (1979).
- 63.- SHLENSKAYA, V. I., BIRYUKOV, A. A., TIKHNINSKAYA, T.I. y VORONINA, L. N.; *Z. Neorgan. Chim.* 14, 2331 (1969).
- 64.- SINGH, R. P. y TRIKHA, R. G.; *Indian J. Appl. Chem.* 29, 54 (1966).
- 65.- VLACIL, F.; *Collect. Czech. Commun.* 32, 33 (1967).
- 66.- CASTRO, J. M., PALADINO, N. y BANDIERA, T.; *Arquiv. Biol. (Sao Paulo)* 35, 108 (1951).
- 67.- BOHUON, C., DELARVE, J. C. y COMOY, F.; *Clin. Chim. Acta* 18, 417 (1967).

- 68.- VIGNERON, C., SREST, C.; Bull. Soc. Pharm. Nancy 39-46, (1967).
- 69.- BOUSQUET, B., AUBRY, J. P., BOUVIER, J. L. y DREUX, C.; Ann. Biol. Clin. (Paris), 29, 415 (1971).
- 70.- BOUSQUET, B., FIET, J., JULIEN, R., Bon, R. y DREUX, C.; Pathol. Biol., 20, 213 (1972).
- 71.- OHKUMA, S., KOYO, M. y AKUTAGAW, K.; Japan Analyst, 22, 1075 (1973).
- 72.- FUJIMORI, E.; J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. 72, 417 (1951).
- 73.- PEARSON, R. M., SEIM, H. J.; Anal. Chem. 49, 580 (1977).
- 74.- VLACIL, F.; Collect. Czech. Chem. Commun. 40, 539 (1975).
- 75.- HOVORKA, V., VLACIL, F.; Collect. Czech. Chem. Commun. 28, 539 (1963).
- 76.- MATHUR, N. K., NARANG, C. M.; Talanta 11, 647 (1964).
- 77.- GOLDSTEIN, D., LIBERGOTT, E. K.; Anal. Chim. Acta 51, 126, (1970).
- 78.- ARIDE, D. M. T., SILVA, G. B. T. C. y GOLDSTEIN, D.; Anal. Chim. Acta 57, 435 (1971).
- 79.- HOVORKA, V., HOLZBECHER, Z.; Collect. Czech. Chem. Commun. 15, 281 (1950).
- 80.- NAITO, T., UNA, S.; Nagoya Shiritsu Daigaku Yakugakubu Kyo. 5, 37 (1957).
- 81.- HOLZBECHER, Z., JEZEK, J.; Sb. Vys. Sk. Chem. Technol. Praze, H 1, 53 (1967).
- 82.- BENDITO, D. P., PINO, F.; Quim. Anal. 21, 31 (1967); 22, 1 (1968); 22, 177 (1968).

- 83.- VALENTOVA, M., SUCHA, L.; Sb. Vys. Sk. Chem. Technol. Praze, Anal. Chem., H 8, 25 (1972).
- 84.- VALENTOVA, M., SUCHA, L.; Sb. Vys. Sk. Chem. Technol. Praze, Anal. Chem., H 10, 145 (1974).
- 85.- VALENTONVA, M., SUCHA, L.; Collect. Czech. Chem. Commun. 38, 1497 (1972).
- 86.- STRATTON, W. J., OGREN, P. I.; Inorg. Chem. 9, 2588 (1970).
- 87.- HOVORKA, V., VLACIL, F.; Collect. Czech. Chem. Commun. 28, 134 (1963).
- 88.- SANCHEZ BURGOS, F., MARTINEZ, P. y PINO, F.; Quim. Anal. 23, 17 (1969).
- 89.- TORIBIO, F., LOPEZ-FERNANDEZ, J. M. y VALCARCEL, M.; Quim. Anal. 31, 281 (1977).
- 90.- RODRIGUEZ, M.; Tesis Doctoral
- 91.- CHISWELL, B., LIONS, F. y TOMLINSON, M. L.; Inorg. Chem. 3 492 (1964).
- 92.- BUN-HOI, N. P., LOC, T. B. y XUONG, N. D.; Bull. Soc. Chim. 134, 694 (1955).
- 93.- RAO, C. N.; "Espectroscopía Ultravioleta y Visible". Ed. Alhambra (1970).
- 94.- KASHA, M.; Discussions Faraday Soc. 9, 14 (1950).
- 95.- McCONNELL, H.; J. Chem. Phys. 20, 700 (1952).
- 96.- HALVERSON, F. y HIRT, R. C.; J. Chem. Phys. 19, 711 (1951).
- 97.- WITTEMBERG, CH.; Labor. Techn. pag. 101 (1950).
- 98.- GINGRAS, B. A., SOMORJAI, R. L. y BAYLEY, C. H.; Can. J. Chem. 39, 973 (1961).

- 99.- RODRIGUEZ, M., ASUERO, A. G.; *Microchem. J.* 25, 309 (1980).
- 100.- CANO PAVON, J. M., PINO, F.; *Talanta* 19, 1659 (1972).
- 101.- RAMAKRISHNA, R. S., IRVING, H. M. N. H.; *Anal. Chim. Acta* 48, 251 (1969).
- 102.- CHIESI, A., GROSSONI, G., NARDELLO, M. y VIDONI, M. E.; *Chem. Commun. D* 8, 404 (1969).
- 103.- STENSTROM, W., Goldsmith, N.; *J. Phys. Chem.* 30, 1683 (1926).
- 104.- PHILLIPS, J. P., MERRIT, L. L. Jr.; *J. Am. Chem. Soc.* 70, 410 (1948).
- 105.- FLEXSER, L. A., Hammet, L.P. y DINGWALL, A.; *J. Am. Chem. Soc.* 57, 2103 (1935).
- 106.- HILDEBRAND, G. P., REILLEY, C. N.; *Anal. Chem.* 29, 258 (1957).
- 107.- LUNN, A. K., MORTON, R. A.; *Analyst*, 718 (1952).
- 108.- AGREN, A.; *Acta Chem. Scand.* 9, 49 (1955).
- 109.- MARONI, P.; CALMON, J. P.; *Bull. Soc. Chim. Fr.* 519 (1964).
- 110.- SOMMER, L.; *Folia, Fac. Sci. Natur. Univ. Purkynianae Brno.* 5, part I, 1 (1964).
- 111.- Yoe y Jones; *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 16, 111 (1944).
- 112.- JOB, P.; *Ann. Chim. (France)* 9, 113 (1928).
- 113.- HARVEY, A.E., MANNING, D. L.; *J. Am. Chem. Soc.* 72, 4488 (1950).
- 114.- ASMUS, E.; *A. Anal. Chem.* 178, 104 (1960).
- 115.- JIMENEZ SANCHEZ, J. C., MUÑOZ LEYVA, J. A. y ROMAN CEBA, M. *Anal. Chim. Acta* 90, 223, (1977).
- 116.- RINGBOM, A.; *Z. Anal. Chem.* 115, 332 (1939).
- 117.- CHARLOT y GAUGUIN; *Chim. Anal.* 36, 94 (1954).

- 118.- YODEN, W. J.; "Statistical Methods for Chemists", John Wiley and Sons. New York (1951).
- 119.- Cholak, Hubbard, Burkey; Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 15, 754 (1943).
- 120.- BORREL, M.; Thèse n° 64 Universidad Lyon (1952).
- 121.- CHENG, K. L. y BRAY, R. H.; Anal. Chem. 27, 782 (1955).
- 122.- KLOTZ, J. M. y LOH MING, W. C.; J. Am. Chem. Soc. 75, 4159 (1953).
- 123.- SUDO, E.; Sci. Repts. Research Inst. Tohoku Univ. Ser. A 6, 142 (1954).
- 124.- GINA, M., CARPIGNANO, R.; Gazz. Chim. ital. 83, 840 (1953).
- 125.- FISCHER, H. y LEOPOLDI, G.; Mikrochim. Acta 1, 30 (1937).
- 126.- FISCHER, H. y WEYL, W.; Wiss Verofflntl. Siemens-Werken 14, 41 (1935).
- 127.- IWANTSCHIEFF, G.; Das Dithizon und seine Anwendung in Mikro und Spurenanalyse Verlag Chemie, p. 31 (1958).
- 128.- SALTZMAN, B. E.; Anal. Chem. 25, 493 (1953).
- 129.- DOROUGH, G. D., MILLER, J. R. y HUENEKENS, F. M.; J. Am. Chem. Soc. 73, 4315 (1951).
- 130.- DOROUGH, G. D., HUENEKENS, F. M.; J. Am. Chem. Soc. 74, 3974 (1952).
- 131.- BODE, H.; Z. Anal. Chem. 144, 183 (1955).
- 132.- SONE, K.; J. Am. Chem. Soc. 75, 5207 (1953).
- 134.- LEOPOLDI, G.; Privatmitteilung vom 18. 10. (1951). Siemens U. Halske A G., WHL, Berlin-Siemensstadt.
- 135.- YOUNG, R. S.; Analyst 76, 49 (1951).

- 136.- MENIS, O., RAINS, T. C.; Anal. Chem. 27, 1932 (1955).
- 137.- OVERHOLSER, L. G., YOE, J. H.; Virginia J. Sci. 1, 162 (1940).
- 138.- OVERHOLSER, L. G., YOE, J. H.; J. Am. Chem. Soc. 63, 3224 (1941).
- 139.- CHENG, K. L.; Anal. Chem. 26, 1894 (1954).
- 140.- TYSON, G. N., Adams, S.; J. Am. Chem. Soc. 62, 1228 (1940).
- 141.- JACOBS, W. D. y YOE, J. H.; Anal. Chim. Acta 20, 332 (1959).
- 142.- NIELSCH, W.; Z. Anal. Chem. 140, 267 (1953).
- 143.- Nielsch, W.; Z. Anal. Chem. 143, 272 (1954).
- 144.- GAHLER, A. R., MITCHELL, A. M., MELLON, M. G.; Anal. Chem. 23, 500 (1951).
- 145.- GILLIS, J., HOSTE, J. y VAN MOFFAERT, Y.; Chim. Anal. 36, 43 (1954).
- 146.- MOELLER, TH.; Ind. Eng. Chem. And. Ed. 15, 346 (1943).
- 147.- BERG, R.; Die Analytische Verwendung von 8-oxychinolin oxin und siener Derivate, Ferdinand Euke, Stuttgart (1938).
- 148.- LEAR, J. B. Y MELLON, M. G.; Anal. Chem. 25, 1411 (1953).
- 149.- UHLIG, L. J. y FREISER, H.; Anal. Chem. 23, 1014 (1951).
- 150.- SANCHEZ-BURGOS, F., MARTINEZ, M. P. y PINO, F.; Inf. Quim. Anal. 23, 17 (1969).
- 151.- SMITH, G. F. y WILKINS, D. H.; Anal. Chem. 25, 510 (1953).
- 152.- HOSTE, J.; Anal. Chim. Acta 4, 23 (1950).
- 153.- HOSTE, J., HEIREMANS, A. y GILLIS; J.; Mikrochemie ver. Mikrochim. Acta 36, 394 (1951); 37, 361(1951).
- 154.- HOSTE, J., EECKHOUT, J. y GILLIS, J.; Anal. Chim. Acta 9, 263 (1953).

- 155.- SMITH, F. H. y McCURDEY, W. H.; Anal. Chem. 24, 171 (1952).
- 156.- LACOSTE, R. J., EARING, M. H. y WIBERLEY, S. E.; Anal. Chim. Acta 23, 871 (1951).
- 157.- BLAIR, A. J. y PANTONY, D. A.; Anal. Chim. Acta 16, 121 (1957).
- 158.- PETERSON, R. E. y BOLLIER, M. E.; Anal. Chem. 27, 1195 (1955).
- 159.- HAYWOOD, L. J. y SUTCLIFFE, P.; Analyst 81, 651 (1956).
- 160.- WETLESEN, C. U.; Anal. Chim. Acta 16, 268 (1957).
- 161.- CAPELLE, R.; Chim. Anal.; 42, 69, 127, 181 (1960).
- 162.- JACOBSEN, E., LANGMHYR, F. J. y SELMER-OLSEN, A. R.; Anal. Chim. Acta 24, 579 (1961).
- 163.- MAJUNDAR, A. K., SEN, B.; Anal. Chim. Acta 6, 369 (1953).
- 164.- MAJUNDAR, A. K., SEN, B.; Anal. Chim. Acta 9, 529 (1953).
- 165.- MOSS, M. L. y MELLON, M. G.; Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 14, 826 (1942).
- 166.- SEMITH, G. F. y RICHTER, F. P.; Phenanthroline and Substituted Phenanthroline Indicators, G. Frederick Smith Chemical Company Columbus, Ohio (1944).
- 167.- FORTUNE, W. B. y MELLON, M. G.; Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 10, 60 (1938).
- 168.- KENNARD, M., JOHNSON, C. R.; Proc. Trans. Texas Acad. Sci. 27, 45 (1944).
- 169.- KNIPHORST, L. C.; E. Chem. Weekblad 42, 311 (1946).
- 170.- SWANK, H. W. y MELLON, M. G.; Ing. Eng. Chem. Anal. Ed. 9, 406 (1937).
- 171.- Yoe, J. H., HALL, R. T.; J. Am. Chem. Soc. 59, 873 (1937),
- 172.- RUGGIERI, R.; Anal. Chim. Acta 16, 242 (1957).

- 173.- SMITH, G. F., McCURDY, W. H. y DIEHL, H.; *Analyst* 77, 418 (1952).
- 174.- PETERSON, R. E.; *Anal. Chem.* 25, 1337 (1953).
- 175.- GRIFFING, M. y MELLON, M. G.; *Anal. Chem.* 19, 1014 (1947).
- 176.- CALZOLARI, C. y DONDA, D.; *Ann. Chim. (Rome)* 44, 280 (1954).
- 177.- POLLARD, F. H., HANSON, P., GEARY, W. J.; *Anal. Chem. Acta* 20, 26 (1959).
- 178.- LUNDQUIST, R., MARKLE, G. D. y BOLTZ, D. F.; *Anal. Chem.* 27, 1731 (1955).
- 179.- MARTINEZ, P.; Tesis Doctoral, Fac. Quim. Sevilla (1972).
- 180.- Comunicación privada.
- 181.- GONZALEZ BALAIRON, M.; Tesis Doctoral Fac. Química Sevilla (1977).
- 182.- SCHWEITER, G. K. y HONAKER, C. B.; *Anal. Chim. Acta* 19, 224 (1958).
- 183.- STARY, J. y RUZICKA, J.; *Talanta* 8, 296 (1961).
- 184.- SUBBARAMAN, P. R., CORDES, S. M. y FREISER, H.; *Anal. Chem.* 41, 1878 (1969).
- 185.- YOE, J. H. y RUSH, R. M.; *Anal. Chim. Acta* 6, 526 (1952).
- 186.- RUSH, R. M. y YOE, J. H.; *Anal. Chem.* 26, 1345 (1954).
- 187.- JOHNSON, J. E., LAVINE, M. C. y ROSENBERG, A. J.; *Anal. Chem.* 30, 2055 (1958).
- 188.- MINCZEWSKI, J., STOLARCZYK, U. y MARCZENKO, Z.; *Chem. Anal. (Warsaw)* 6, 51 (1961).
- 189.- NGUYEN SHI ZUONG y ZHAROVSKII, F. G.; *Ukr. khim.* 36, 1159, 1273 (1970).

- 190.- NAGIWARA, K. y MURAKI, J.; Japan Analyst 10, 1022 (1961)
- 191.- KISH, P. P. y ORLOVSKII, S. T.; Zh. Analit. Khim. 17, 1057 (1962).
- 192.- HNILICKOVA, M.; Collection Czech. Chem. Commun. 29, 1424 (1964).
- 193.- BUSEV, A. J., IVANOV, V. M. y KHLIBOVA, N. S.; Zh. Analit. Khim. 22, 547 (1967).
- 194.- BIRYUK, E. A. y RAVITSKAYA, R. V.; Zh. Analit. Khim. 26, 735 (1971).
- 195.- JOSHI, A. P. y MUNSHI, K. N.; Mikrochim. Acta 526 (1971).
- 196.- BARRAGAN, F. J.; Tesis Doctoral Univ. Sevilla (1982).
- 197.- COLLINS, T. A., KAUZELMEYER, J. M.; Anal. Chem. 33, 245 (1961).
- 198.- MAY, J. y HOFFMANN, J. J.; J. Washington Acad. Sci. 38, 329 (1948).
- 199.- ATHAVALE, V. T., RAMACHANDRAN, T. P., TILLU, M. M. y VAIDA, G. M.; Anal. Chim. Acta 22, 56 (1960).
- 200.- KOSTA, L. y HOSTE, J.; Mikrochim. Acta 790 (1956).
- 201.- McNAUGHT, K. J.; Analyst 67, 97 (1942).
- 202.- NILSON, G.; Acta. Chem. Scand. 4, 205 (1950).
- 203.- PETTERSON, R. E. y BOILLIER, M. E.; Anal. Chem. 27, 1195 (1955).
- 204.- HAYWOOD, L. J. y SUTCLIFE, P.; Analyst 81, 651 (1956).
- 205.- WETLESEN, C. U.; Anal. Chim. Acta 16, 268 (1957).
- 206.- CAPELLE, R.; Chim. Anal. (Paris) 42, 69, 127, 181 (1960).
- 207.- NARANG, K. K. y YADAV, U. S.; Indian J. Chem. Sect. A 1980 19(A (7), 697-9.

- 208.- MEYER, S. y KOCH, O.G.; Arch. Eisenüttenw. 32, No 2, 67-70 (1961).
- 209.- FREEGARDE, M. y JONES, B.; Analyst 84 716-19 (1959).
- 210.- ROHDE, R.K.; Anal. Chem. 38, 911 (1966).
- 211.- WOOD, D. F. y CLARCK, R.T.; Analyst 83, 509 (1958).
- 212.- MURRAY, W.K.; U.S.Dept.Com.Office Tech.Serv. PB. Rept. 138591, 12pp (1958).
- 213.- KAMAEVA, L.V., ZOBRINA, N.A., CHECHULINA, L.V. y MAKHENA, V.P.; Obraztsy V.Chern. Metallurgii, (5), 63-6 (Russ.) (1967).
- 214.- HO-CHEN-HUA; Fen Hsi Hua Hsueh 6(3), 240 (1978).
- 215.- FORBES, J.S. y DALLADAY, D.B.; Analyst 83, 418 (1961).
- 216.- CANABE-BROUTY, F.; Anal. Chim. Acta 47, 511 (1969).
- 217.- BARNEJEE, S. y PAUL, A.; ibid. 68, 226 (1974).
- 218.- LAMBDIN, C.E. y TAYLOR, W.V.; Anal. Chem. 40, 2196 (1968).
- 219.- MIDDELTON, K.R.; Analyst 90, 243 (1965).
- 220.- BUTLER, E.J. y FORBES, D.H.; Anal. Chim. Acta 33, 59 (1965).
- 221.- ROSHER, EGON, HIHOK, ILONA; Orv. Hetil., 112(39), 2355-7 (Hong) (1971).
- 222.- TUCH, B. y OSBORN, E.M.; Analyst 85, 105 (1960).
- 223.- COSTACHE, C.; Igienia 15(12), 747-50 (1960).
- 224.- HENNING, K. y LAY, A.; Weinberg Keller 11(12), 585-8 (1984).
- 225.- HO-KOU-CHUNG; Chung-Hua Yu Fang I Hsueh Tsa Chic. 14(4) 247-8 (1980).

- 226.- OMANG, S.H. y OLSEN, A.R.S.; Anal.Chim.Acta 27, 335-8 (1962).
- 227.- GRAN, G.; Ibid. 14, 150 (1956).
- 228.- STEVANČEVIČ, D.B.; Z. Anal. Chem. 165, 384 (1959).
- 229.- CAPELLE, R.; Chim. Anal. (Paris), 43,280 (1961) y 48, 498 (1966).
- 230.- LAFRANCO, G.; Met. Ital. 55(8), 365-70 (1963).
- 231.- NARANG, K.K. y BINDAL, A.; J. Sci. Res. Banaras. Hindu Univ. 28(2), 1-6 (1978).
- 232.- NARANG, K.K. y YADAV, U.S.; Curr. Sci. 49(22), 852-5 (1980).
- 233.- NARANG, K.K. y LAL, R.A.; Ibid. 46(12), 401-3 (1977).
- 234.- NARANG, K.K. y DUBEY, R.M.; J. Sci.Res. Banaras Hindu Univ. 1979 (Publ. 1980),30(2), 173-84.
- 235.- GOMEZ ARIZA, J.L., MARQUES GONZALEZ, M.L. y MONTAÑA GONZALEZ, M.T.; Analyst (en prensa).
- 236.- MARQUES GONZALEZ, M.L.; Tesina Fac. Química Univ. Sevilla (1983).
- 237.- WILL III, F.; Anal. Chem. 10(33) (1961).
- 238.- JACOBSEN, E., LANGMHYR, F.J. y SELMER-OLSEN, A.R.; Anal. Chim. Acta 24-25, 579-588 (1961).
- 239.- POWELL, W. y SAYLOR, J.; Anal. Chem. 25, 960 (1953).
- 240.- WEISSLER, A. y WHITE, C.E.; Anal. Chem. 18,530 (1946).
- 241.- DAGNALL, R.M., SMITH, R. y WEST, T.S.; Talanta 13,609 (1966).

- 242.- WHITE, C.E., McFARLANE, H., FOGT, J., FUCHS, R.; Anal. Chem. 39, 367 (1967).
- 243.- HOLBECHER, Z.; Chem. Listy 47, 680, 1023 (1953).
- 244.- DABE, A., JONES, P. y RADLEY, J.; Inst. Rept., U.S. Dept. of Army Contract DA 91-591-3309 (1965).
- 245.- WHITE, C.E.; in Fluorescence, Theory, Instrumentation, and Practice (G.G. Guilbault, ed) Dekker, New York P-281 (1976).
- 246.- CHERKESOV, I. y ZHEGALKENA, V.; Dokl. Akad. Nank. SSSR, 118, 309 (1958).
- 247.- KIRKBRIGHT, G.F., WEST, T.S. y WOODWARD, C.; Anal. Chem. 37,137 (1965).
- 248.- ALBINATI, J. de; Anales , Assoc. Quim. Argentina, 53, 61 (1965).
- 249.- DAVYDOV, A. y DVEKKI, A.; Zavod. Lab. 10, 134 (1941).
- 250.- GENTRY, C. y SCHERRINGTON, L.; Analyst 71, 432 (1946).
- 251.- GOON, E., PETLEY, J., McMULLEN, W. y WIBERLEY, S.; Anal. Chem. 25, 608 (1953).
- 252.- GRIMALDI, F. y LEVINE, G.; U.S. Geological Survey Trace Elements Inv. Rest. 60 (1950).
- 253.- FIOLETOVA, A.; Zh. Anal. Khim. 14,739 (1959).
- 254.- NISHIKAWA, Y., HIRAKI, K., MORISHIGE, M. y SHIGEMATSU, T.; Japan Analyst 16, 692 (1967).
- 255.- PLATT, J.R. y KLEVENS, H.B.; Chem. Rev. 41, 301 (1947); J. Chem. Phys. 16, 832 (1948); 17, 480-481 (1949).

REACTIVOS Y DISOLUCIONES.-

Todos los reactivos empleados son de grado analítico, perteneciendo a la denominación "para análisis" ó mejores.

Los productos que se usaron en la síntesis de los reactivos se han adquirido comercialmente, excepto la tiocarbhidracida que se sintetizó previamente a partir de sulfuro de carbono e hidrato de hidracina (92).

Se han preparado disoluciones de cationes:

- Disolución de Zn(II) ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$), valorada volumétricamente con AEDT usando murexida como indicador.
- Disolución de Cd(II) ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$), valorada volumetricamente usando negro de eriocromo T como indicador.
- Disolución de In(III) ($\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) valorada volumetricamente con AEDT en presencia de etilendiamina, usando negro de eriocromo T como indicador.
- Disolución de Pd(II) (PdCl_2), valorada gravimetricamente con dimetilglioxima.
- Disolución de Ni(II) ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$), valorada gravimetricamente con dimetilglioxima.
- Disolución de Cu(II) ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$), valorada volumetricamente por el método Haen-Low.

- Disolución de Fe(II) ($\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), valorada gravimetricamente como $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y Fe_2O_3 de forma de pesada.
- Disolución de Co(II) ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), valorada volumetricamente usando murexida como indicador.
- Disolución de Al(III) ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), valorada gravimetricamente con oxina.

Otras disoluciones de cationes y aniones usadas en el presente trabajo, estaban disponibles en nuestro Departamento procedentes de investigaciones anteriores. Por dilución apropiada de las anteriores, se prepararon disoluciones diluidas, que se renovaron con frecuencia adecuada.

Se ha usado agua destilada ó destilada-desionizada, según los casos.

A P A R A T O S

- * Espectrofotometro IR Perkin Elmer 1310
- * Espectrofotómetro UV-V Unicam SP 8000
- * Espectrofotómetro UV-V Perkin Elmer 554
- * Espectrofotómetro Perkin Elmer Coleman 55
- * Peachímetro Crison con electrodo de vidrio combinado Ag/AgCl
- * Medidor de puntos de fusión Buchi 510
- * Espectrofluorímetro Perkin Elmer LS-5
- * Ultratermostato Colora K 5

I N D I C E

	<u>Página</u>
<u>OBJETIVOS</u>	I
<u>INTRODUCCION</u>	1
<u>CAPITULO I.- Síntesis, caracterización y estudio físico-químico de los reactivos.....</u>	18
I-1.- Síntesis de los reactivos.....	18
I-1.1.- Síntesis de BPH. Procedimiento.....	18
I-1.2.- Síntesis de BPHT. Procedimiento.....	19
I-1.3.- Síntesis de BPHS. Procedimiento.....	20
I-1.4.- Síntesis de BPHTC. Procedimiento.....	20
I-1.5.- Síntesis de BBPHC. Procedimiento.....	21
I-2.- Espectro I. R. de los reactivos.....	23
I-3.- Espectros U. V. en distintos disolventes	30
I-4.- Solubilidad en diversos disolventes.....	40
I-5.- Estabilidad en disolución.....	44
I-6.- Comportamiento ácido-base de los reactivos.....	45
I-6.1.- Comportamiento ácido-base de la BPHT..	45
I-6.1.1.- Espectros en disolución acuosa a distintos pH.....	47
I-6.1.2.- Estabilidad en disolución acuosa a distintos pH.....	47
I6.1.2.1.- Estabilidad en disolución acuosa frente a oxidantes y reductores.....	49
I-6.1.3.- Curva absorbancia-pH de la BPHT.....	51
I-6.1.4.- Cálculo de pK_{a1}	51

	<u>Página</u>
I-6.1.5.- Cálculo de pK_{a2}	66
I-6.2.- Comportamiento ácido-base de BPHTC....	79
I-6.2.1.- Espectros en disolución acuosa a dis- tintos pH.....	81
I-6.2.2.- Estabilidad en disolución acuosa a distintos pH.....	83
I-6.2.3.- Curva absorbancia-pH de BPHTC.....	84
I-6.2.4.- Cálculo de pK_{a2}	88
I-7.- Reaccionabilidad.....	93
<u>CAPITULO II.- Estudio de la reacción de comple-</u> <u>jación entre Zn(II) y BPHT.....</u>	120
II-1.- Espectros de absorción UV-visible del complejo.....	121
II-2.- Estabilidad en el tiempo.....	123
II-3.- Influencia del pH.....	123
II-4.1.- Cantidad óptima de reactivo a pH 6...	126
II-4.2.- Cantidad óptima de reactivo a pH 12..	127
II-5.1.- Influencia de la cantidad de tampón a pH 6.....	128
II-5.2.- Influencia de la cantidad de tampón a pH 12.....	129
II-6.1.- Influencia de la fuerza iónica a pH 6	129
II-6.2.- Influencia de la fuerza iónica a pH 12	130
II-7.1.- Influencia del orden de adición a pH 6	131
II-7.2.- Influencia del orden de adición a pH 12	132

Página

II-8.1.- Influencia de la concentración de Zn sobre la absorbancia. Cumplimiento de la ley de Beer a pH 6	134
II-8.2.- Influencia de la concentración de Zn sobre la absorbancia. Cumplimiento de la ley de Beer a pH 12.....	136
II-9.1.- Determinación de la zona de mínimo error fotométrico a pH 6.....	138
II-9.2.- Determinación de la zona de mínimo error fotométrico a pH 12.....	140
II-10.- Determinación de la estequiometría de los complejos formados por BPHT con Zn(II)....	142
II-10.1.- Determinación de la estequiometría del complejo Zn(II)-BPHT a pH 6.....	143
II-10.2.- Determinación de la estequiometría del complejo Zn(II)-BPHT a pH 12.....	153
II-11.- Discusión de los resultados.....	157
<u>CAPITULO III.- Estudio de la reacción de complejación entre Cd(II) y BPHT.....</u>	161
III-1.- Espectros de absorción U.V.-visible del complejo.....	162
III-2.- Estabilidad a lo largo del tiempo.....	162
III-3.- Influencia del pH.....	164
III-4.- Determinación de la cantidad óptima de reactivo.....	167

	<u>Página</u>
III-5.- Influencia del tipo y de la cantidad de tampón.....	168
III-6.- Influencia de la fuerza iónica.....	169
III-7.- Influencia del orden de adición.....	170
III-9.- Influencia de la concentración de Cd Cálculo de la absortividad molar.....	171
III-10.- Determinación de la zona de mínimo error fotométrico.....	173
III-11.- Determinación de la estequiometría del complejo Cd(II)-BPHT.....	175
III-12.- Cálculo de la constante global de formación.....	182
III-13.- Discusión de los resultados.....	184
 <u>CAPITULO IV.- Estudio de la reacción de complejación entre In(III) y BPHT.....</u>	 186
IV-1.- Espectros de absorción U.V.-visible del complejo.....	187
IV-2.- Estabilidad a lo largo del tiempo.....	189
IV-3.- Influencia del pH.....	189
IV-4.- Determinación de la cantidad óptima de reactivo.....	192
IV-5.- Influencia del tipo y de la cantidad de tampón.....	193
IV-6.- Influencia de la fuerza iónica.....	194
IV-7.- Determinación de la estequiometría del quelato.....	196

	<u>Página</u>
IV-8.- Discusión de los resultados.....	201
<u>CAPITULO V.- Estudio de la reacción de comple-</u> <u>jación entre Pd(II) y BPHT.....</u>	203
V-1.- Espectros de absorción U.V.-visible del quelato.....	204
V-2.- Estabilidad del quelato a lo largo del tiempo.....	206
V-3.- Influencia del pH.....	206
V-4.- Determinación de la cantidad óptima de reactivo.....	210
V-5.- Influencia de la cantidad de tampón.....	211
V-6.- Influencia del orden de adición.....	212
V-7.- Influencia de la concentración de Pd(II) Cálculo de la absortividad molar.....	213
V-8.- Determinación de la zona de mínimo error fotométrico.....	215
V-9.- Determinación de la estequiometría del quelato.....	217
V-10.- Espectros del quelato Pd-BPHT en distin- tos disolventes.....	221
V-11.- Influencia del pH en la extracción del quelato.....	224
V-12.- Determinación de la estequiometría del quelato Pd-BPHT en cloroformo.....	227
V-13.- Discusión de los resultados.....	231

<u>CAPITULO VI.- Estudio de la reacción de complejación entre Ni(II) y BPHT. Determinación fotométrica de níquel.....</u>	234
VI-1.- Espectros de absorción U.V.-visible del quelato.....	235
VI-2.- Estabilidad a lo largo del tiempo.....	237
VI-3.- Influencia del pH.....	237
VI-4.- Determinación de la cantidad óptima de reactivo.....	244
VI-5.- Influencia de la cantidad de tampón....	245
VI-6.- Influencia del orden de adición.....	246
VI-7.- Influencia de la concentración de Ni. Cálculo de la absortividad molar.....	247
VI-8.- Determinación de la estequiometría del quelato.....	251
VI-8.1.- Determinación de la estequiometría en H ₂ O:DMF (40%).....	251
VI-8.2.- Determinación de la estequiometría en H ₂ O-DMF (20%).....	254
VI-9.- Determinación fotométrica de níquel con BPHT.....	259
VI-9.1.- Seguridad y precisión del método.....	259
VI-9.2.- Reproductividad del método.....	264
VI-9.3.- Estudio de las interferencias.....	266
VI-10.- Determinación de Ni en aleaciones metálicas.....	271

	<u>Página</u>
VI-11.- Discusión de los resultados.....	275
 <u>CAPITULO VII.- Estudio de la reacción de complejación entre Cu(II) y BPHT. Determinación fotométrica de cobre.....</u>	 277
VII-1.- Espectros de absorción U.V.-visible a varios pH.....	278
VII.- Estabilidad en el tiempo.....	280
VII-3.- Influencia del pH.....	280
VII-4.- Determinación de la cantidad óptima de reactivo.....	283
VII-5.- Influencia de la cantidad de tampón...	284
VII-6.- Influencia del orden de adición.....	285
VII-7.- Influencia de la concentración de Cu. Cálculo de la absorptividad molar.....	287
VII-8.- Determinación de la estequiometría del complejo.....	289
VII-8.1.- Determinación de la estequiometría del complejo a pH 4,5.....	289
VII-8.2.- Determinación de la estequiometría del complejo a pH 9,5.....	295
VII-9.- Determinación fotométrica de cobre con BPHT.....	300
VII-9.1.- Seguridad y precisión del método....	300
VII-9.2.- Reproductividad del método.....	304
VII-9.3.- Estudio de las interferencias.....	306

	<u>Página</u>
VII-10.- Determinación de cobre en aleaciones metálicas.....	311
VII-11.- Discusión de los resultados.....	314
<u>CAPITULO VIII.- Estudio de la reacción de complejación entre Fe y BPHT. Determinación fotométrica de hierro.....</u>	<u>317</u>
VIII-1.- Espectros de absorción U.V.-visible..	318
VIII-2.- Estabilidad de los quelatos.....	321
VIII-3.- Influencia del pH.....	322
VIII-4.- Influencia de la cantidad de ácido ascórbico.....	328
VIII-5.- Determinación de la cantidad óptima de reactivo.....	329
VIII-6.- Influencia de la cantidad de tampón..	331
VIII-7.- Influencia del orden de adición.....	332
VIII-8.- Influencia de la concentración de Fe Cálculo de la absortividad molar.....	333
VIII-9.- Determinación de la estequiometría del quelato.....	336
VIII-9.1.- Determinación de la estequiometría del quelato Fe(II)-BPHT a pH 5.....	336
VIII-9.2.- Determinación de la estequiometría del quelato a pH 8,5.....	339
VIII-10.- Determinación fotométrica de Fe con BPHT.....	347

	<u>Página</u>
VIII-10.1.- Seguridad y precisión del método..	347
VIII-10.2.- Reproductividad del método.....	352
VIII-10.3.- Estudio de las interferencias.....	353
VIII-11.- Determinación de hierro en muestras reales.....	359
VIII-12.- Discusión de los resultados.....	361
CAPITULO IX.- Estudio de la reacción de complejación entre Co y BPHT. Determinación fotométrica de cobalto.....	364
IX-1.- Espectros de absorción U.V.-visible....	365
IX-2.- Estabilidad de los quelatos.....	367
IX-3.- Influencia del pH.....	367
IX-4.- Determinación de la cantidad óptima de reactivo.....	371
IX-5.- Influencia del orden de adición.....	372
IX-6.- Influencia de la concentración Co. Cálculo de la absortividad molar.....	374
IX-7.- Determinación de la estequiometría del quelato.....	377
IX-7.1.- Determinación de la estequiometría en medio ácido.....	377
IX-72.- Determinación de la estequiometría en medio alcalino.....	380
IX-8.- Determinación fotométrica de Co con BPHT	383

	<u>Página</u>
IX-8.1.- Seguridad y precisión del método.....	383
IX-8.2.- Reproductividad del método.....	385
IX-8.3.- Estudio de las interferencias.....	386
IX-9.- Determinación de Co en un catalizador..	387
<u>CAPITULO X.- Síntesis, caracterización y estudio</u> <u>físico-químico de la SAOH.....</u>	 390
X-1.- Síntesis del reactivo.....	391
x-2.- Espectro infrarrojo de la SAOH.....	394
X-3.- Espectros UV-visible en distintos disol- ventes.....	 398
X-4.- Solubilidad en diversos disolventes.....	403
X-5.- Estabilidad en disolución.....	405
X-6.- Comportamiento ácido-base de la SAOH....	406
X-6.1.- Espectros en disolución acuosa a dis- tintos pH.....	 407
X-6.2.- Estabilidad en disolución acuosa a dis- tintos pH.....	 408
X-6.2.1.- Estabilidad frente a oxidantes y re- ductores.....	 410
X-6.3.- Curva absorbancia-pH de SAOH.....	411
X-6.4.- Cálculo de pK_{a1}	415
X-6.5.- Cálculo de pK_{a2}	424
X-7.- Estudio de la fluorescencia de la SAOH..	426

	<u>Página</u>
XI-14.- Influencia del orden de adición.....	472
XI-15.- Influencia de la temperatura.....	473
XI-16.- Determinación de la estequiometría del complejo activado Al(III)-SAOH.....	474
XI-17.- Determinación fluorimétrica de Al.....	480
XI-17.1.- Recta de calibrado.....	480
XI-17.2.- Reproducibilidad del método.....	481
XI-17.3.- Estudio de las interferencias.....	484
XI-18.- Discusión de los resultados.....	486
<u>RESUMEN Y CONCLUSIONES</u>	490
<u>BIBLIOGRAFIA</u>	499
<u>REACTIVOS Y DISOLUCIONES</u>	515
<u>APARATOS</u>	517
<u>INDICE</u>	518

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

Reunido el Tribunal integrado por los abajo firmantes
en el día de la fecha, para juzgar la Tesis Doctoral de
D. Fernando de Pablos Pous
titulada "Nuevas bases de Schiff para el
análisis de tazas metálicas."

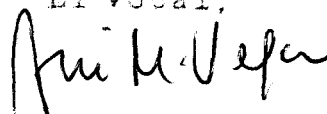
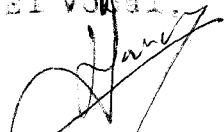
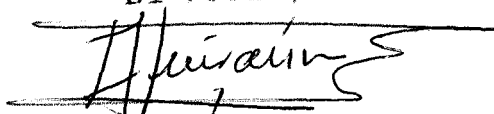
acordó otorgarle la calificación de
Sobresaliente cum laude

Sevilla, 4 de junio 1984

El Vocal,

El Vocal,

El Vocal,



El Presidente,

El Secretario,

El Doctorado,

F. Pius Pius

