



UNIVERSIDAD DE SEVILLA

QUIMICA ANALITICA

ESTUDIO DE LA CARBOHIDRAZONA,
TIOCARBOHIDRAZONA Y
CARBONIMIDOHIDRAZONA DEL
PICOLINALDEHIDO COMO REACTIVOS
ANALITICOS FOTOMETRICOS.

AUTOR: Francisco José Barragán de la Rosa

DIRECTORES: José Luis Gómez Ariza

Vicente Flores Luque

14 de Julio de 1982

i 26672871

+1169

ESTUDIO DE LA CARBOHIDRAZONA ,
TIOCARBOHIDRAZONA Y
CARBONIMIDOHIDRAZONA DEL
PICOLIN ALDEHIDO COMO REACTIVOS
ANALITICOS FOTOMETRICOS .

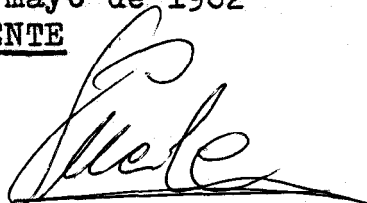
"ESTUDIO DE LA CARBOHIDRAZONA, TIOCARBOHIDRAZONA Y
CARBONIMIDOHIDRAZONA DEL PICOLINALDEHIDO COMO
REACTIVOS ANALITICOS FOTOMETRICOS"

por

F.J. Barragán de la Rosa

Visado en Sevilla a
26 de mayo de 1982

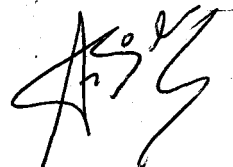
EL PONENTE



Fdo.: Vicente Flores Luque

Catedrático-Director del
Departamento de Química
Técnica de la Facultad
de Química de la Univer-
sidad de Sevilla

TRABAJO presentado
para aspirar al gra-
do de Doctor en Cien-
cias Químicas
Sevilla 26 de mayo 1982



EL DIRECTOR



Fdo.: José Luis Gómez Ariza

Profesor Adjunto Numerario
del Departamento de Química
Analítica de la Facultad de
Química de la Universidad
de Sevilla

Fdo.: F.J. Barragán de
la Rosa
Licenciado en QUÍMICA

DON FRANCISCO PINO PEREZ .CATEDRATICO-DIRECTOR DEL DEPARTAMENTO
DE QUIMICA ANALITICA DE LA FACULTAD DE QUIMICAS DE LA UNIVERSI
DAD DE SEVILLA

CERTIFICO : Que el presente trabajo de
investigación titulado "Estudio de la
carbohidrazona , tiocarbohidrazona y
carbonimidohidrazona del picolinaldehi
do como reactivos analíticos fotométri
cos" que constituye la memoria que pre
senta D. Francisco José Barragán de la
Rosa para aspirar al grado de Doctor en
Ciencias Químicas , Ha sido realizado en
los laboratorios de este Departamento
bajo mi dirección y co-dirección del
Prof. Adjunto adscrito al mismo Dr.D.
José Luis Gómez Ariza .

Y para que conste expido y firmo el
presente certificado en Sevilla a de
Mayo de 1982 .



Deseo expresar mi agradecimiento más sincero:

A D. Francisco Pino Pérez por su constante interés y estímulo , por sus inestimables consejos y singular ejemplo.

A D. José Luis Gómez Ariza por su desinteresado apoyo, por su entrega total a una valiosa labor directora y eficaz colaboración.

A la Doctora Maria Teresa Montaña y Guillermina Galán por su generosa y siempre solícita ayuda, por toda su afabilidad.

A Agustin Garcia y Juan Antonio Muñoz por su aliento, por sus oportunas y beneficiosas indicaciones.

A Rosario Escobar, Manuel Callejón, Fernando de Pablo y Daniel Rosales , compañeros todos muy queridos, por su comprensión y trato optimista.

A Rafael y Emilio Moreno por su cordial apoyo les expreso mi gratitud y reconocimiento.

A José y Antonio Rúaiz su amable servicio , por haber ofrecido con entusiasmo lo mejor de sus aptitudes para el desarrollo del presente trabajo.

a mis padres y hermanos

INDICE

| | Pag. |
|--|------|
| <u>INTRODUCCION</u> | |
| ANTECEDENTES | 22 |
| Nomenclatura y estructura | 23 |
| PROPIEDADES FISICO-QUIMICAS | 25 |
| Espectro infrarrojo | 27 |
| Propiedades ácido-base | 28 |
| Reacciones hidrolíticas | 28 |
| CONDENSACION DE LOS COMPUESTOS CARBONILICOS | 29 |
| 1.Mono- y dicarbohidrazonas | 29 |
| 2.Mono- y ditiocarbhidrazonas | 31 |
| 3.Mono- y dicarbonimidahidrazonas | 32 |
| REACCIONES DE LAS CARBOHIDRAZONAS Y TIOCAR BOHIDRAZONAS | 32 |
| a.Descomposición térmica | 33 |
| b.Reducción y oxidación | 34 |
| APLICACIONES BIOLOGICAS Y USOS INDUSTRIALES | 36 |
| a.Carbohidrazida, tiocarbhidrazida y sus derivados | |
| a.1.Bioquímica | 36 |
| a.2.Farmacología | 36 |
| a.3.Histoquímica | 39 |
| a.4.Usos industriales y análogos | 40 |
| b.Diaminoguanidina y sus derivados | 42 |
| LOS DERIVADOS DE LA CARBOHIDRAZIDA, TIOCAR BOHIDRAZIDA Y DIAMINOGUANIDINA EN EL AREA ANALITICA | |
| Uso de la carbohidrazida, tiocarbhidrazida y diaminoguanidina, y de sus derivados como reac- tivos analíticos. | 46 |

| | |
|---|------|
| | Pag. |
| Naturaleza de los quelatos de carbohidrazida tiocarbohidrazida y diaminoguanidina y de sus derivados con iones metálicos. | 48 |

CAPITULO I

EXAMEN ESPECTRAL DE LOS REACTIVOS Y ESTUDIO DE SUS COMPLEJOS DE HIDROGENO

I.1. ESPECTROS INFRARROJOS

| | |
|---|----|
| Espectro de la 1,5-carbohidrazona del picolin aldehido. | 58 |
|---|----|

| | |
|--|----|
| Espectro de la 1,5-tiocarbohidrazona del picolinaldehido | 59 |
|--|----|

| | |
|--|----|
| Espectro de la 1,5-carbonimidohidrazona del picolinaldehido. | 60 |
|--|----|

| | |
|--|----|
| I.2. ESPECTROS DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR DE LOS REACTIVOS. | 62 |
|--|----|

| | |
|-----------------------------|----|
| I.3. ESPECTROS ULTRAVIOLETA | 67 |
|-----------------------------|----|

| | |
|---------------------------|----|
| Influencia del disolvente | 71 |
|---------------------------|----|

| | |
|--|----|
| Control espectral de las disoluciones diluidas de los reactivos. | 71 |
|--|----|

| | |
|---------------------------------------|----|
| Influencia del pH en los espectros UV | 72 |
|---------------------------------------|----|

| | |
|---|----|
| I.4. EQUILIBRIO DE LOS REACTIVOS EN AUSENCIA DE IONES METALICOS | 78 |
|---|----|

| | |
|--|----|
| Cálculo de las constantes de protonación de los reactivos. | 85 |
|--|----|

CAPITULO II

ESTUDIO DE LAS REACCIONES CON LOS IONES METALICOS

| | Pag. |
|--|------|
| II.1. ESPECTROS DE LOS COMPLEJOS METALICOS | 95 |
| Estabilidad de los espectros , caso especial de los complejos de Fe(II). | 107 |
| II.2. INFLUENCIA DEL PH SOBRE LA ABSORCION DE LOS QUELATOS | |
| Cobalto, niquel, cobre y zinc con PATCH y PADAG. | 112 |
| Hierro con PATCH y PADAG. | 117 |
| Calcio con PACH | 119 |
| II.3. ESTEQUIOMETRIA DE LOS QUELATOS | 122 |
| II.4. CARGA DE LOS COMPLEJOS EN SOLUCION | 129 |
| II.5. NATURALEZA DE LOS COMPLEJOS | 130 |

CAPITULO III

REACCIONES Co(II)-PATCH Y Co(II)-PADAG.

DETERMINACION FOTOMETRICA DE COBALTO.

| | |
|--|-----|
| III.1. REACCION DE Co(II) CON LA PATCH. | 136 |
| III.2. DETERMINACION DE LAS CONDICIONES OPTIMAS DE OPERACION PARA LA DETERMINACION FOTOMETRICA DE COBALTO. | 138 |
| III.2.1. Influencia de la cantidad de ácido y etanol | 138 |
| III.2.2. Influencia de la fuerza iónica y del orden de adición. | 140 |
| III.2.3. Cantidad de reactivo. | 140 |
| III.2.4. Ley de Beer. Absortividad molar. | 142 |
| III.2.5. Seguridad y precisión del método. | 145 |
| III.2.6. Estudio de las interferencias. | 148 |
| a) Interferencias de cationes | 147 |
| b) Interferencias de aniones | 151 |

| | Pag. |
|---|------|
| III.3.REACCION DEL COBALTO CON LA PADAG. | 160 |
| III.4.ESTUDIO DE LAS CONDICIONES OPTIMAS DE OPERACION PARA LA DETERMINACION FOTOMETRICA DEL COBALTO CON LA PADAG. | 162 |
| III.4.1.Influencia de la fuerza iónica y del orden de adición. | 163 |
| III.4.2.Cantidad óptima de reactivo. | 163 |
| III.4.3.Ley de Beer. Absortividad molar. | 166 |
| III.4.4.Seguridad y precisión del método. | 168 |
| III.4.5.Interferencias del método. | 168 |
| III.5.DETERMINACION DEL CONTENIDO DE COBALTO EN UN CATALIZADOR. | 173 |

CAPITULO IV

ESTUDIO DE LOS SISTEMAS Fe(II)-PATCH Y Fe(II)-PADAG.DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE HIERRO.

| | |
|---|-----|
| IV.1.ESTUDIO DE LA REACCION HIERRO-PATCH. | 177 |
| IV.1.Influencia de la extracción en el sistema Fe(II)-PATCH. | 178 |
| IV.2.ADECUACION DEL SISTEMA Fe(II)-PATCH A LA DETERMINACION FOTOMETRICA DE HIERRO. DETERMINACION DE LAS CONDICIONES FOTOMETRICAS OPTIMAS. | 182 |
| IV.2.1.Fotometría en medio ácido(pH 2.2) | 182 |
| IV.2.1.1.Influencia de la fuerza iónica . Orden de adición óptimo. | 182 |

| | Pag. |
|---|------|
| IV.2.1.2.Cantidad óptima de reactivo. | 185 |
| IV.2.1.3.Ley de Beer a 590 nm.Absortividad molar | 187 |
| IV.2.1.4.Seguridad y precisión del método. | 187 |
| IV.2.2.Determinación fotométrica de Fe(II) (pH7.6) | 190 |
| IV.2.2.1.Influencia de la fuerza iónica y del orden de adición . | 191 |
| IV.2.2.2.Cantidad óptima de reactivo. | 194 |
| IV.2.2.3.Ley de Beer. Absortividad molar. | 196 |
| IV.2.2.4.Seguridad y precisión del método. | 196 |
| IV.2.2.5.Estudio de las interferencias (pH 2.3 y 7.6). | 199 |
| IV.3.CARACTERISTICAS DE LA REACCION HIERRO- PADAG. | 206 |
| IV.4.INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DEL MEDIO EN LA REACCION Fe(II)-PADAG.DETERMINACION FOTOMETRICA DE HIERRO. | |
| IV.4.1.Fuerza ionica y orden óptimo de adición. | 207 |
| IV.4.2.Cantidad de reactivo. | 209 |
| IV.4.3.Construcción de la recta de calibrado. | 212 |
| IV.4.4.Seguridad y precisión del método. | 214 |
| IV.4.5.Interferencias . | 214 |
| IV.5.DETERMINACION DE HIERRO EN DIVERSAS MUESTRAS REALES. | 222 |
| IV.5.1.Eliminación de la interferencia de Cu(II) | 224 |
| IV.5.2.Eliminación de la interferencia de Ni(II) | 226 |
| IV.5.3.Disolución de las muestras . | 226 |

| | |
|--|------|
| | Pag. |
| IV.5.4.Determinación del contenido de hierro en las muestras | 228 |

CAPITULO V

ESTUDIO DEL SISTEMA Ca(II)-PACH. DETERMINACION FOTOMETRICA DE CALCIO.

| | |
|--|-----|
| V.1.CARACTERISTICAS DE LA REACCION Ca(II)-PACH. | 233 |
| V.1.2.DETERMINACION FOTOMETRICA DE CALCIO | |
| V.1.2.1.Estabilidad del complejo. | 234 |
| V.2.2.Influencia de la fuerza iónica. | 236 |
| V.2.3.Cantidad óptima de reactivo. | 236 |
| V.2.4.Proporcionalidad entre la absorbancia y concentración. | 239 |
| V.2.5.Seguridad y precisión del método. | 241 |
| V.2.6.Interferencias. | 241 |
| V.2.6.1.Eliminación de interferencias. | 244 |
| V.2.7.Determinación de calcio en muestras reales | 246 |
| V.2.7.1.Preparación de las muestras. | 246 |
| V.2.7.2.Análisis de las muestras. | 247 |

CAPITULO VI

ESTUDIO DE LA REACCION In(III)-PATCH. DETERMINACION FOTOMETRICA DE INDIO.

| | |
|-----------------------------------|-----|
| VI.1.FORMACION DEL COMPLEJO. | 258 |
| VI.2.CARACTERISTICAS DEL COMPLEJO | |
| VI.2.1.Influencia del pH. | 258 |

| | Pag. |
|--|------|
| VI.2.2. Estabilidad del complejo. Estequiometría. | 260 |
| VI.3. DETERMINACION FOTOMETRICA DE INDIO. | 262 |
| VI.3.1. Influencia del tipo y cantidad de disolución reguladora. | 262 |
| VI.3.2. Influencia de la fuerza iónica y del orden de adición. | 264 |
| VI.3.3. Cantidad óptima de reactivo. | 267 |
| VI.3.4. Ley de Beer. Absortividad molar. | 267 |
| VI.3.5. Seguridad y precisión del método. | 270 |
| VI.3.6. Interferencias del método. | 270 |
| VI.3.7. Evaluación del PATCH como reactivo fotométrico de In(III). | 276 |

PARTE EXPERIMENTAL

| | |
|--|-----|
| <u>SINTESIS DE LOS REACTIVOS.</u> | 279 |
| <u>SINTESIS DE LA TIOCARBOHIDRAZIDA.</u> | 280 |
| <u>PROCEDIMIENTOS.</u> | |
| Determinación espectrofotométrica de las constantes de disociación de los reactivos. | 282 |
| Determinación de los espectros de absorción de los quelatos. | 282 |
| Determinación de las cargas de los complejos mediante resinas de cambio iónico. | 283 |
| -Preparación de las columnas. | 283 |
| -Preparación y elución de los complejos. | 283 |
| Determinación de la carga de los quelatos por electroforesis. | 284 |
| <u>APENDICE</u> | 285 |

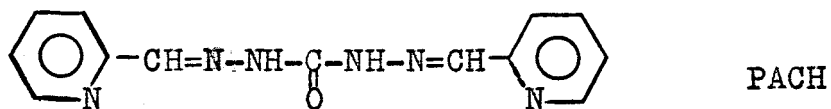
| | Pag. |
|---------------------------------------|------|
| <u>RESUMEN Y CONCLUSIONES FINALES</u> | 325 |
| <u>DISOLUCIONES Y REACTIVOS</u> | 338 |
| <u>APARATOS</u> | 342 |
| <u>REFERENCIAS</u> | 343 |

OBJETO DE LA TESIS

Hace ya tiempo que nuestro Departamento comenzó a examinar las posibilidades analíticas de las Bases de Schiff de la semicarbazida, tiosemicarbazida y feniltio semicarbazida con diversos aldehidos y cetonas piridínicos. Se han ido publicando numerosos trabajos, de modo que en la actualidad este tipo de reactivos se encuentran ampliamente estudiados, y han sido ya objeto de recopilaciones bibliográficas que analizan sus ventajas e inconvenientes como reactivos fotométricos.

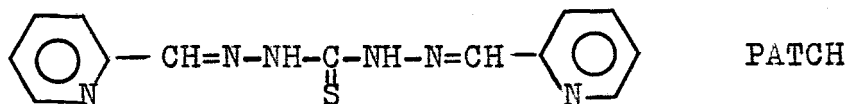
Como la semicarbazida y tiosemicarbazida son derivados hidrazínicos del ácido carbónico y tiocarbónico respectivamente. Es importante, en ésta misma línea de trabajo considerar otros derivados hidrazínicos de dichos ácidos como son la carbohidrazida y tiocarbohidrazida, y probar las posibilidades analíticas de sus bases de Schiff.

Este es el objetivo general de la presente Memoria, en la que se prueban tres reactivos:



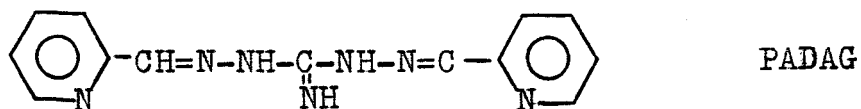
PACH

1,5-bis(piridinmetilene)carbohidrazida



PATCH

1,5-bis(piridin metilene)tiocarbohidrazona



PADAG

1,5-bis(piridin metilene)diaminoguanidina

Este último debido a la semejanza estructural de la diaminoguanidina (carbonimidohidrazida) con la carbohidrazida y con la tiocarbohidrazida .

Estos compuestos han sido sintetizado por primera vez y por tanto pueden ser propuestos como nuevos reactivos analíticos .

Al no estar descrita su síntesis , aunque sí la de las carbohidrazonas en general, se ha realizado un amplio trabajo de caracterización, y se han estudiado sus propiedades físico-químicas (Capítulo I).

El Capítulo II aborda un problema crucial para el

analista, la reaccionabilidad de estos compuestos. Son sustancias que dan numerosas reacciones coloreadas, con gran diversidad de iones metálicos, sobre todo la PATCH. Lógicamente no cae dentro del objetivo de ésta Memoria estudiar exhaustivamente todas las reacciones, ni todas las posibilidades determinativas que se deducen de este estudio general de reaccionabilidad, sino de aquellas que hemos creído más interesantes, y sobre todo las que definen el "carácter" como reactivos de estos compuestos.

Por eso se ha seleccionado la reacción de cobalto con la PADAG y con la PATCH, ésta última llevada a cabo a pH fuertemente ácido y está dotada de elevada selectividad (Capítulo III). La de Fe(III) con PATCH y PADAG también muy selectivas por la coloración roja y verde de los complejos formados (Capítulo IV). La reacción de calcio con PACH la única estudiada con éste reactivo, a pesar de tener otras importantes, por el interés que siempre tiene, proponer nuevos reactivos fotométricos para el calcio (Capítulo V). Y finalmente la reacción de PATCH con In(III), catión que tampoco posee muchos reactivos en fotometría, y que con $53900 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ es una de las más sensibles para éste ión (Capítulo VI).

Además nunca se ha perdido de vista el objetivo último de un químico analítico, el resolver problemas, el aplicar los métodos a las muestras reales. Por eso, siempre que se ha podido se han abordado análisis de este tipo, como la determinación de cobalto en cataliza-

dores, de hierro en aleación de aluminio, en bronce y en cinc-blenda III, y de calcio en medicamentos, leche, agua y tabaco.

INTRODUCCION

ANTECEDENTES

La carbohidrazida y tiocarbohidrazida comenzaron a usarse con cierto retraso en el campo de las investigaciones químicas, especialmente si se considera su estrecha relación estructural con la urea. Ello se debe a que el descubrimiento de la hidrazina por Curtius en 1887, fue un requisito previo para la síntesis de la carbohidrazida.

La primera síntesis de la carbohidrazida fue descrita por Curtius en 1894 (1,2) como resultado de la hidrazinólisis de derivados del ácido carbónico (concretamente por la hidrazinólisis del dietilcarbonato). También en el mismo trabajo (2) se describe la condensación de sulfuro de carbono con hidrazina para obtener la sal hidrazínica del ácido ditiocarbáxico (es decir, $\text{NH}_2\text{NHCSSH} \cdot \text{NH}_2\text{NH}_2$), finalmente Stollé (3) en 1908 completa esta serie de reacciones descubriendo la tiocarbohidrazida.

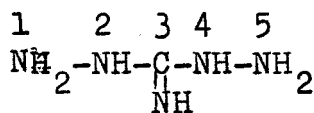
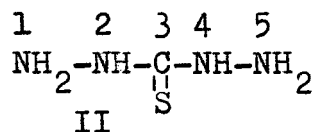
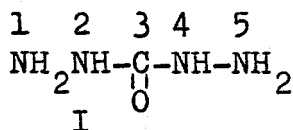
En época más reciente el interés por la química de la carbohidrazida, tiocarbohidrazida y sus derivados, ha ido aumentando progresivamente. Los primeros estudios extensos fueron realizados por Wilson y colaboradores en Glasgow y Guha y su escuela en la Universidad de Dacca. Posteriormente se han publicado numerosas publicaciones procedentes de diversos centros, siendo la contribución más notable la de Andrieth, que ha reinvestigado de forma cuidadosa la síntesis de la tiocarbo__

hidrazida , mejorandola; también hay que destacar los trabajos de Sandström y de Beger y col. que han considerado la posibilidad de utilizar estos compuestos nitrogenados en la síntesis de heterocíclicos.

Finalmente hay que decir que la diaminoguanidina fue preparada por primera vez por Stollé y Hofmann(4) en 1904, y más tarde por Pellizari y Roncagliolio (6) por reacción de cloruro o bromuro de cianógeno con hidrazina en solución acuosa o etérea. Y, que el estudio de su química junto con el de la monoaminoguanidina ha contribuido mucho al conocimiento de los compuestos heterocíclicos.

Nomenclatura y estructura.-

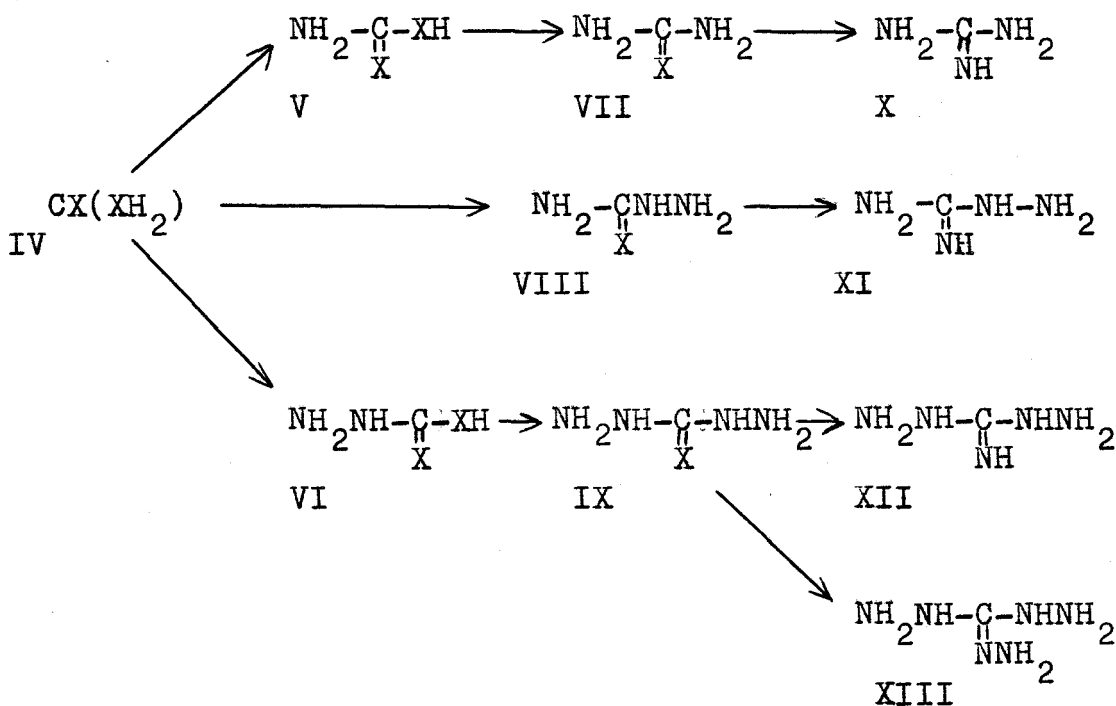
Estos compuestos no presentan problemas de nomenclatura. El termino carbohidrazida fue sugerido primeramente por Curtius (2,3) y ha servido como nombre genérico a esta familia de compuestos, siendo adoptado inicialmente por el "Chemical Abstracts" (carbohidrazide, tio-carbohidrazide y diaminoguanidine), hasta 1972, en que el "Index Guide" de dicha revista comienza a nombrarlos como dihidrazida carbónica, dihidrazida tiocarbónica y dihidrazida carbonimídica. Además , la forma convencional de numerar su estructura I,II y III, hace que los nombres de sus derivados carezcan de ambigüedad .



La carbohidrazida y tiocarbohidrazida son derivados son derivados hidrazínicos de los ácidos carbónico y tiocarbónico IV (X= O , S), Esquema I. La secuencia que se observa en dicho esquema ilustra la relación entre algunos derivados importantes del ácido carbónico y resalta el grado de semejanza estructural entre los miembros individuales , lo que permite visualizar posibles síntesis y predecir propiedades con una mayor facilidad. La carbo y tiocarbohidrazida son los miembros finales de la secuencia estructural urea/tiourea VII , semicarbazida/tiosemicarbazida VIII, y además están estructuralmente relacionados con los ácidos carbámicos y tiocarbámicos V , y carbazicos y tiocarbazicos VI, así como con las amino guanidinas X-XIII .

Esquema I

Interrelación entre los derivados del ácido carbónico.



PROPIEDADES FISICO-QUIMICAS

La carbohidrazida y tiocarbohidrazida son sólidos blancos cristalinos con puntos de fusión 153-154°C (7) y 168°C (3,8,9), respectivamente. La carbohidrazida es muy soluble en agua, prácticamente insoluble en los solventes usuales de tipo orgánico (1,7) y poco soluble en dimetilformamida y dimetilsulfóxido. La solubilidad de la tiocarbohidrazida puede verse en la Tabla 1 (10).

TABLA 1
Solubilidad de la tiocarbhidrazida

| solvente | temp., °C | solubilidad g/100 g |
|----------------------------|-----------|------------------------|
| Agua | 0 | 0.18 |
| Agua | 24.7 | 0.55 |
| Etenol | 24.7 | 0.26 |
| Cloroformo | 24.7 | 0.05 |
| Tetracloruro de carbono | 24.7 | 0.03 |
| Hidrato de hidrazina | 27.7 | 13.60 |

Las propiedades y reacciones de las aminoguanidinas son muy diferentes de las de la guanidina, de hecho muchas propiedades de estas sustancias estan más proxima las de la hidrazina, de manera que pueden considerarse más como derivados de la hidrazina que de la guanidina. Sin embargo, la agrupación guanidina incluida en las moléculas modifica las propiedades de las moléculas sobre todo las características ácido-base, ya que las aminoguanidinas son bases mucho más fuertes que la hidrazina.

Espectros Infrarrojo.-

El espectro i.r. de la carbohidrazida está en el "Standard Spectra Catalogue" del "Sadtlar Research Laboratory" (II), y tiene ciertas características comunes con el de la tiocarbohidrazida que presenta los siguientes picos principales

| <u>Asignación</u> | <u>$\bar{\nu}$ (cm⁻¹)</u> |
|---------------------------|---|
| ν -NH- | 3280 s |
| δ -NH ₂ | 3200 s |
| δ -NH- | 1645 s |

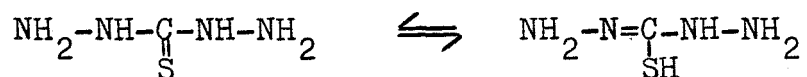
Los espectros i.r. de las carbohidrazonas han sido estudiados por Supurunchuck (12) que ha indicado su similitud con el de las amidas secundarias. Muestran una fuerte absorción debida al modo de vibración ν^{NH} a 3260-3240 cm⁻¹, con un sobretono débil a 3100-3090 cm⁻¹. La "región del doble enlace" (1700-1500 cm⁻¹) contiene cuatro bandas; de ellas el fuerte pico a 1670-1660 cm⁻¹ puede atribuirse a la vibración $\nu^{\text{C=O}}$ la de 1560-1550 cm⁻¹ a la vibración $\nu^{\text{C=N}}$. Una banda débil en la región 1635 cm⁻¹ puede deberse a la vibración $\nu^{\text{N-C-N}}$ (12). El espectro infrarrojo de las dicarbohidrazonas de aldehidos aromáticos y cetonas simples muestra las características descritas anteriormente, pero aún no han sido estudiados con extensión (12).

El espectro i.r. de la 1,5-bis(metilcarbamoil)car

bohidrazida $[(MeNH-CO-NHNH)_2CO]$ también ha sido descrito (13).

Propiedades ácido-base.-

La carbohidrazida es una base diácida que forma mono-(7) y diclorhidrato (1,14), sulfato (1), y oxalato (7). La tiocarbohidrazida posee en su estructura las funciones ácidas y básicas, es un anfótero, siendo soluble en ácidos y bases diluidas. El pH de una solución saturada de tiocarbohidrazida es debilmente ácido (pH 6.95). Esto se debe al hidrogeno movil adyacente al grupo tiocarbonilo que permite la formación de la función mercapto ácida †



La diaminoguanidina al albergar la agrupación guanidina fuertemente básica, también adquiere dicho caracter y suele aislarse como clorhidrato o en otra forma salina.

Reacciones hidrolíticas.-

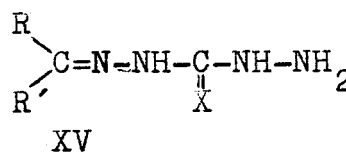
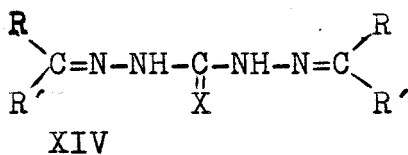
La carbohidrazida es algo inestable en solución ácida o alcalina (1). Un tratamiento prolongado con estos reactivos rompe la molécula originando dióxido de carbono e hidrazida.

La diaminoguanidina está aun poco estudiada y es de su homologo monoaminado del que se describe la hidrólisis. Así Thiele (15) ha comprobado que la hidrólisis

de la aminogunidina transcurre en dos etapas: en la primera se forma semicarbazida y posteriormente la hidrólisis de este compuesto origina hidrazina, amoniac y dióxido de carbono .

CONDENSACION CON COMPUESTOS CARBONILICOS

Ambos grupos hidrazina de la carbohidrazida y tío carbohidrazida presentan su reactividad habitual frente a los grupos carbonílicos y dan lugar a una gran variedad de mono- y dihidrazonas. En general los productos de diadición se forman tan rapidamente que los monoadductos solo se obtienen en condiciones especiales (XIV y XV respectivamente).



1. Mono-y dicarbohidrazonas .-

La preparación de 1,5-dicarbohidrazonas (XIV, X=O) está extensamente descrita (2,12,16-19) y no necesita comentarios. En la Tabla II se muestra una lista de monocarbohidrazonas Xv, X=O (10,17,20-23) que han sido descritas.

2. Mono- y ditiocarbhidrazonas

La tiocarbhidrazida reacciona facilmente con dos moléculas de aldehido y cetona para dar 1,5-bistiocarbhidrazonas (XIV, X=S) (8,24-29). Estos compuestos son generalmente muy cristalinos y se ha sugerido que podian ser útiles para caracterizar aldehidos y cetonas (27). En algunos casos, existe sinembargo una diferencia en la reactividad del primer grupo hidrazida respecto al segundo en relación a los grupos carbonilos. Las hidrazonas derivadas de la acetona, acetofenona, y dibencilcetona se forman solo despues de una ebullición prolongada, en exceso de la cetona (26)

Un método efectivo para preparar monotiocarbhidrazonas (XV, X=S), bsado en un método descrito previamente por Stolle (9), ha sido desarrollado por Sandström (30) : se añade un 50% en exceso de aldehido o cetona en etanol a una solución caliente de tiocarbhidrazida en acético 1N ; el producto se separa rapidamente enfriando. La Tabla 3 muestra los derivados que se han preparado por este método (9,30,31).

TABLA 3
Monotiocarbhidrazonas (XIV, X=S)

| R | R' | pf; °C | referencia |
|----|-----------------|--------|------------|
| Ph | H | 193 | 9 |
| Me | Me | 195 | 30 |
| Me | Ph | 170 | 30 |
| | ciclohexilidene | 166 | 30 |
| Ph | Ph | 213 | 31 |

3. Mono- y dicarbonimidahidrazonas.-

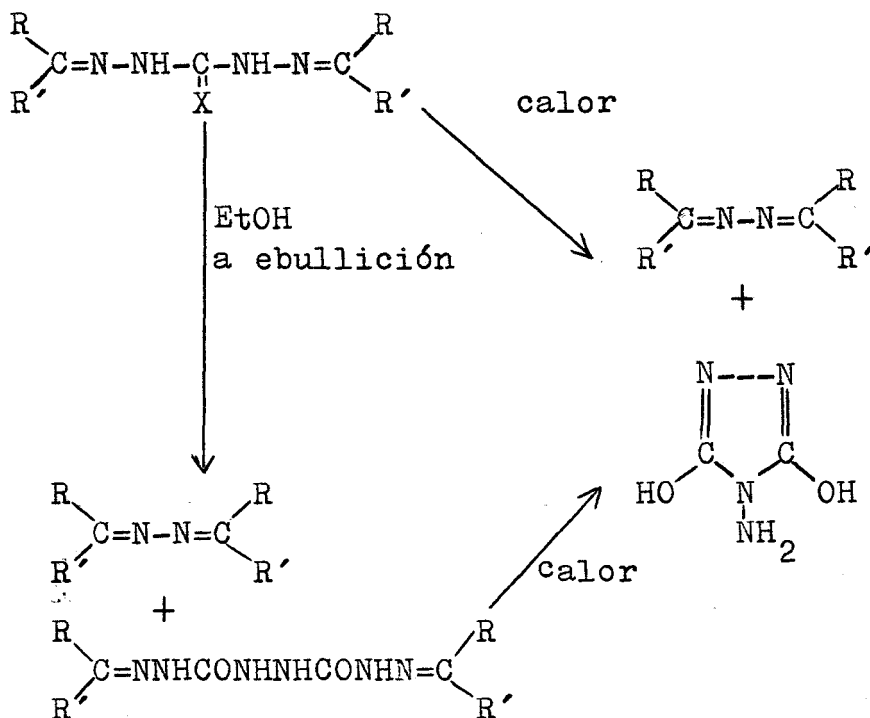
Los productos de condensación de las aminoguanidinas han sido muy estudiados, sobre todo los de la monoaminoguanidina. Thiele fue el primero en preparar un compuesto de este tipo sintetizando el derivado de benzaldehído y monoaminoguanidina (32) en solución concentrada de hidróxido potásico, aunque más tarde Thiele y Bihan (33) encontraron que estas condensaciones transcurren mejor en medio ácido. La sal de la monoaminoguanidina es tratada con una solución acuosa o alcohólica del compuesto carbonílico al que se añaden unas gotas de ácido mineral, separándose la sal del producto de condensación en estado de gran pureza. Debido a esta fácil condensación, puede pensarse en el uso de la nitroaminoguanidina como reactivo para la identificación de aldehídos y cetonas.

REACCIONES DE LAS CARBOHIDRAZONAS Y TIOCARBOHIDRAZONAS

Las monocarbohidrazonas y tiocarbohidrazonas poseen características estructurales análogas a la carbohidrazida y tiocarbohidrazida por eso conservan a grandes rasgos su comportamiento químico en general. Sin embargo las dihidrazonas son ya completamente distintas y algunas de sus reacciones tienen características totalmente diferentes.

a. Descoposición térmica.-

La termolisis de las dicarbohidrazonas y ditiocarbhidrazonas parece que ocurre en etapas, dependiendo estas de las condiciones en que se efectue. Así, el etanol a ebullición no afecta a las ditiocarbhidrazonas (34) pero sí a los derivados con oxígeno desproporcionandolos hasta azinas e hidrazidicarbhidrazonas(17, 18).



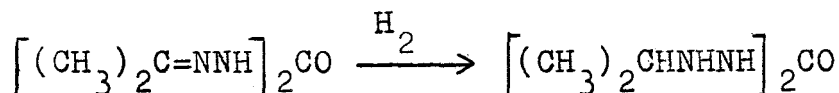
Las dicarbohidrazonas (X=O) se descomponen antes de su punto de fusión (17) dando 4-aminourazol y la correspondiente azina. El derivado análogo de azufre experimenta descomposición más extensa y solo se aisla

la azina como producto final (34).

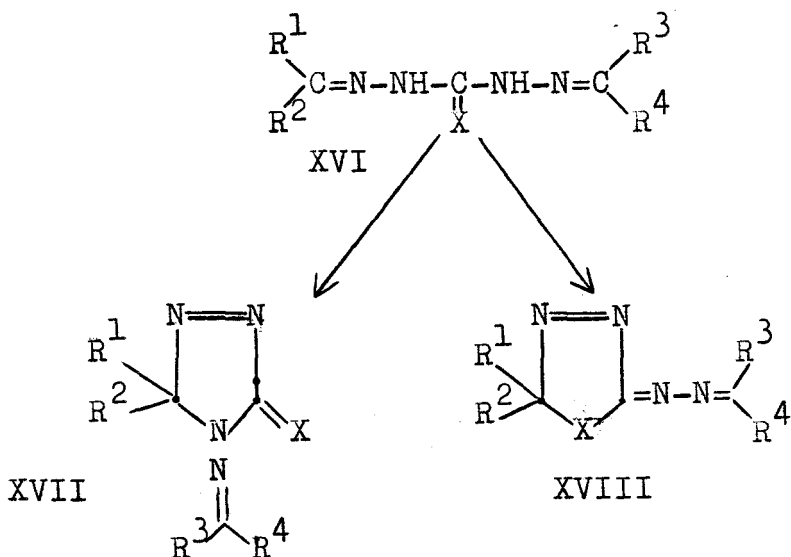
Las hidrazidicarbohidrazonas se descomponen antes de su punto de fusión en los mismos productos que las di-carbohidrazonas y se pueden por lo tanto considerar como productos intermedios de la termolisis de los anteriores (18).

b. Reducción y oxidación.-

La reducción de estos compuestos ha sido poco estudiada, pudiéndose citar la hidrogenación catalítica sobre platino de la 1,5-diisopropilidenecarbohidrazona (19)



Sin embargo, las reacciones de oxidación han sido tratadas con extensión. Las dicarbohidrazonas (y sus tio-análogos) de cetonas se oxidan, ciclándose, con tetraacetato de plomo en cloruro de metileno (24,35)



Los derivados alquílicos originan compuestos del tipo XVIII rápidamente a 0°C, pero los compuestos de arilo análogos evolucionan hacia XVIII con mucha más lentitud y rendimiento escaso, debido probablemente a efectos polares y estéricos (36). La influencia de estos efectos se aprecia con claridad en el caso de carbohidrazonas asimétricas (si XVI ; X=O; R¹=R²= Me; R³=R⁴= Ph), en las que la ciclación se produce selectivamente en la terminación alquidínica de la molécula, produciendo XVIII exclusivamente. El proceso inverso que se consigue por reducción catalítica de los productos heterocíclicos XVIII, origina la carbohidrazona de origen lo que demuestra la ausencia de migración de los grupos alquilos o arilos durante el proceso de ciclación.

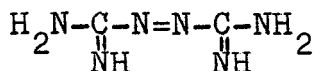
La reacción de ciclación propuesta no parece, sin embargo, que pueda ser la única posible, y los mismos autores (35) han formulado también la estructura XVII como producto de oxidación de las dicetocarbohidrazonas.

Se ha comprobado que la 1,5-dibenzilidenecarbohidrazona(37) resiste la acción de hipoclorito sódico en medio ácido y básico, pero que el monobenciliden-derivado se descompone hasta nitrógeno y dióxido de carbono.

Oxidación de las aminoguanidinas

La mayoría de los estudios se han realizado con la monoaminoguanidina, así Thiele (32) oxidó el nitrato de la aminoguanidina en ácido nítrico diluido con permanganato potásico obtuvo una sustancia básica ama

-rilla de composición $C_2H_6N_6$, al reducir esta sustancia se obtiene otra base, $C_2H_8N_6$ y Thiele asignó al producto de oxidación la siguiente estructura



llamandole "azodicarbamidina".

No existe sin embargo, información en la bibliografía sobre el camino que sigue la oxidación de los compuestos de condensación con aldehidos y cetonas.

APLICACIONES BIOLÓGICAS Y USOS INDUSTRIALES

a. Carbohidrazida, tiocarbohidrazida y sus derivados.

a.1. Bioquímica.-

La carbohidrazida actúa como un agente desnaturante de la albumina del suero bovino (38) y del ADN (39). El efecto se atribuye a la estabilización del ADN desnaturizado por la disminución del poder de solvatación de los iones y el aumento del carácter hidrofóbico del disolvente.

La tiocarbohidrazida produce la inhibición irreversible de las preparaciones de catalasa del hígado en presencia de peróxido de hidrógeno (40) y la 1-(fenilmetileno)-5-(2-piridil)-dihidrazida carbónica de la tromboxa sintetasa (41).

a.2. Farmacología.-

Existen trabajos que enjuician desde un punto de vista

general las propiedades farmacológicas de estos compuestos (42), pero la mayoría de los estudios realizados son de carácter mucho más específico y pueden agruparse en algunos de estos campos.

Actividad Convulsivante

Las hidrazidas no sustituidas como carbohidrazida y tiocarbohidrazida son agentes fijadores de los grupos carbonílicos, inhibidores de la diamina oxidasa, e inhibidores de los sistemas enzimáticos y producen convulsiones después de 1 hora de administración (43-47). Por otro lado, los 2,6-diclorobenzal derivados de la carbohidrazida y carbohidrazidas sustituidas actúan como depresores del sistema nervioso central (48-51).

Propiedades Anticancerígenas

Se ha comprobado que la carbohidrazida carece de actividad frente a la leucemia mielóide C1498 en ratas (52). También se ha efectuado un estudio comparativo de los efectos de la tiocarbohidrazida y el ADN químicamente modificados sobre el retículo sarcoma ST4 y leucemia L1210 en ratones. El tiempo de supervivencia que se obtenía con la tiocarbohidrazida alcanzaba y a veces superaba al del ADN (53). Además se ha comprobado que las tiocarbohidrazonas de aldehídos aromáticos también tienen actividad antineoplásica (54-56).

Propiedades Antibacterianas

La tiocarbohidrazida es un agente activo in vitro frente al bacilo de la tuberculosis en concentración

10^{-5} M, frente al Micrococcus pyogenes y frente al Escherichia coli (57). Sin embargo, su actividad tuberculostática no es aplicable in vivo, pero sí in vitro frente al Micobacterium tuberculosis (58).

Los derivados de la carbohidrazida y de la tiocarbohidrazida presentan una eficacia probada como antibacterianos y antiviricos, así la 1-(2-oxo-3(2H)-benzofurilidene tiocarbohidrazona (59) y la 1-benzoil-, 1-benzoil-5-(p-sulfamofenil)-carbohidrazidas(60).

Así mismo se ha demostrado que la 1-(1-isoquinolilmetilidene)-5-metil-tiocarbohidrazida tiene acción frente a Escherichia coli por inhibir la actividad de los enzimas que metabolizan el ARN (61,62), y que la 1,5-bis(1,2-dihidro-2oxo-3H-indol-3-ilidene)-tiocarbohidrazona es un agente tuberculostático (63).

Propiedades fungicidas

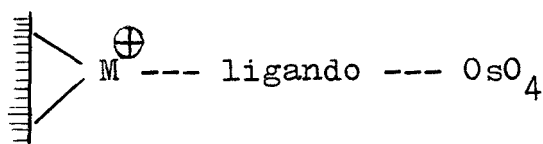
Se han probado las propiedades fungicidas de numerosos derivados de la hidrazina, y entre ellos la carbohidrazida y la tiocarbohidrazida, los compuestos actúan frente al Helminthosporium salivum y especies de Pythium en cultivos de agar(64). La tiocarbohidrazida y su 1-fenil derivado inhiben el desarrollo de colonias en concentraciones inferiores a 500 ppm. Parece que la actividad se exalta por la presencia del grupo tiocarbo nilo y los grupos hidrazina libres. Las carbohidrazonas y tiocarbohidrazonas también son agentes fungicidas frente al Chaetomium globosum y el Aspergillus niger, Wiles

ha probado numerosos derivados de formula general $RCH:NNHCSNH_2$, $RR^1C:NNHCSNH:CRR^1$, $RR^1C:NNHCSNHNR^2R^3$, y $RR^1C:NNHCSNH:CR^2R^3$ donde R, R^1, R^2 y $R^3 = H$, alquilo o arilo, proponiendo algunos de ellos para el tratamiento de las fibras textiles (64-66).

a.3. Histoquímica.-

La tiocarbhidrazida reacciona con el osmio y por ello se le usa para demostrar la presencia de aldehidos en las macromoléculas, que se originan por oxidación del tejido con ácido iódico, y para determinar el contenido de lípidos en las membranas debido a la fijación del tetróxido de osmio (67,68). La carbhidrazida tiene un uso muy limitado, pero la tiocarbhidrazida es un reactivo histoquímico muy bueno, superior a la tiosemicarbazida, para demostrar la presencia de una amplia variedad de moléculas oxidadas.

El osmio, que se usa mucho en las preparaciones citológicas tanto para microscopía óptica como electrónica, se deposita selectivamente sobre los centros activos de los tejidos los cuales suelen contener otro ion metálico. Para unir el tetróxido de osmio a estos iones es necesario un ligando bidentado como la tiocarbhidrazida, la técnica está ya muy desarrollada (69-71).



El osmio, por ejemplo se une a través de la tio-carbohidrazida al uranio, el cual se ha añadido al sistema como marcador de un anticuerpo y con él se fija en determinados sitios de los tejidos (72), de esta forma se consigue un mayor contraste. De forma análoga se puede localizar microscópicamente los centros en que actúa el enzima γ -glutamyltranspeptidasa, uniendo el tetróxido de osmio via tiocarbohidrazida a un átomo de cobre quelatado a un azocolorante que se acopla al enzima (73).

a.4. Usos industriales y análogos.-

La carbohidrazida, tiocarbohidrazida y sus derivados han encontrado numerosas aplicaciones en la industria, que podemos agrupar en los siguientes apartados

Formación de Polimeros

La carbohidrazida condensa con un gran número de diisocianatos aromáticos, hidroxisocianatos, o mezclas poliéster-isocianato formando poliuretanos elásticos, fibras y láminas plásticas (74-85). También pueden obtenerse polímeros similares con carbohidrazida y ácidos carboxílicos (86), dicarboxílicos (87) y carboxílicos α, β - insaturados (88).

Un punto importante en la química de los polímeros es la estabilización de los compuestos obtenidos. Estabilidad del color que se logra por incorporación de 0.5-5% en peso de carbohidrazida, tiocarbohidrazida (89) o de algún derivado de ellos con la 1,5-bis(fenilmetil)carbohidrazida (90). O bien resistencia a la oxi-

-dación, que se consigue con derivados de la carbohidrazida como el 1,5-bis(saliciloil)carbohidrazida (90), o de la tiocarbohidrazida como el 1,5-bis[2-tiazolil -(tiocarbamoil)]-tiocarbohidrazida(92).

Fotografia

La carbohidrazida se ha utilizado en la preparación de emulsiones para fotografia en blanco y negro, empleandose de 1-10 Kg de emulsión (93-94). También se han empleado para estabilizar los reveladores de fotografia en color adicionandose en este caso de 0.1-20 g/l de carbohidrazida (95). La tiocarbohidrazida y algunos de sus derivados han encontrado aplicación en la fotografia en color agregandose a los líquidos de revelado (96-97). Finalmente hay que citar de la carbohidrazida como agente generador de amoniaco en aquellas técnicas cromatográficas en que el color se desarrolla por calor y que requieren la presencia de amoniaco (98).

Otros Usos

La carbohidrazida se ha utilizado como antioxidante del caroteno (99). Así mismo se agrega en pequeñas proporciones a los jabones con bactericidas fenólicos para estabilizar el color y evitar que se enrancien(100).

La tiocarbohidrazida se usa como aditivo para evitar la perdida excesiva de celulosa durante el tratamiento alcalino de la pulpa de madera (101). Y la feniltiocarbohidrazida como agente homogeneizador y abrillantador en la tecnologia de recubrimientos electrolíticos

de cobre (102).

La carbhidrazida se ha empleado tambien en la composici3n de una mezcla propulsora de proyectiles (carbhidrazida 34-64 partes, 1cido n1tico 22-55 y agua 75-16 (103). Finalmente es interesante el caso de la 1,5-bis(salicilidene)tiocarbhidrazida como colorante de fibras textiles (104).

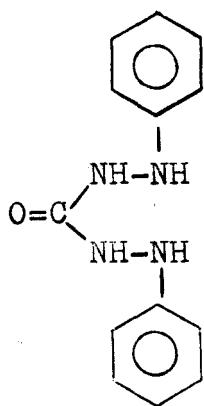
b. Diaminoguanidina y sus derivados

Los derivados de la diaminoguanidina han sido objeto de numerosos trabajos los cuales consideran sus propiedades farmacol3gicas en general (105) o bien aplicaciones m1s concretas : inhibici3n de la actividad de la adenosilmetionina descarboxilasa (106) y la fosforilaci3n oxidativa (107), actividad mutag3nica (108) ; uso como agentes hipotensivo (109), inmunodepresivos (110) y antiinflamatorios(111). Adem1s numerosos derivados de la aminoguanidina son utiles como bactericidas (112) , fungicidas y antiviricos(113), y antiamebicos (114); y otros han sido propuestos como agentes contra la malaria y la coccidiosis (115-117). Quiz1 su uso en el tratamiento de la coccidiosis sea la aplicaci3n m1s importante , por lo menos , es la que comprende mayor n1mero de referencias , as1 los estudios efectuados sobre la 1,5-bis[(4-clorofenil)metilene]diaminoguanidina (denominada "Robenidine") y sobre sus numerosas modificaciones son tan abundantes y los compuestos han sido pro-

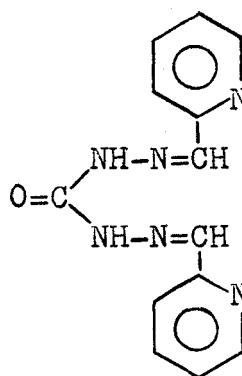
-puestos como aditivos para los alimentos de animales con el fin de prevenir la coccidiosis que sería largo referir y comentar la bibliografía sobre el tema . Las diaminoguanidinas se han utilizado también con fines industriales como estabilizadores frente a la acción de la luz de las poliolefinas (118) y como anti-oxidante (119).

LOS DERIVADOS DE LA CARBOHIDRAZIDA , TIOCARBOHIDRAZI
DA Y DIAMINOGUANIDINA EN EL AREA ANALITICA

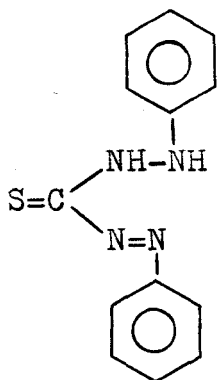
El interés de los derivados que estudiamos en el campo analítico se debe en primer lugar a su relación estructural con reactivos fotométricos tan clásicos como la difenilcarbazida (1,5-difenilcarbohidrazida) y la ditizona (1,5-difenil-tiocarbazona)



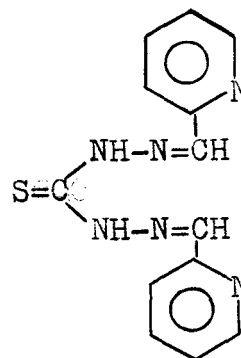
Difenilcarbazida



PACH



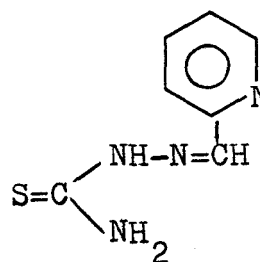
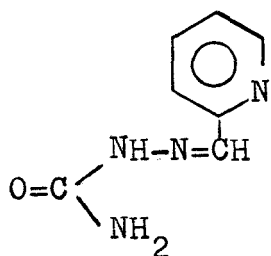
Ditizona



PATCH

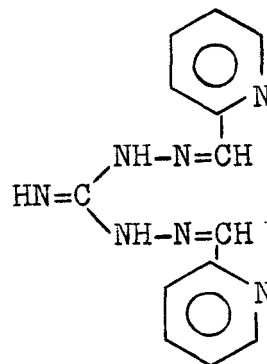
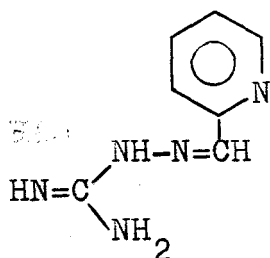
Por un lado la cadena lineal se alarga en los nuevos reactivos en las posiciones y los radicales fenilos se sustituyen por piridínicos , por otro se altera la distribución de los dobles enlaces.

Además los derivados están extremadamente relacionados con la semicarbazona y tiosemicarbazona del picolinaldehido (120,121) :



que han sido objeto de estudio muy detallado en nuestro Departamento.

Y el derivado de la diaminoguanidina (PADAG) con la guanilhidrazona del picolinaldehido (PAG) (122) .:



que ha sido tambien ampliamente estudiada por M. Román Cebas y col.

Uso de la carbohidrazida, tiocarbohidrazida y diamino guanidina, y de sus derivados como reactivos analíticos.

Resulta sorprendente el que reactivos tan ampliamente utilizados en reacciones de síntesis orgánica (10) y de tan extenso uso en otros áreas científicas y tecnológicas, como se ha visto en las páginas precedentes, hayan sido tan escasamente estudiados en Química Analítica, sobre todo como reactivos analíticos.

La tiocarbohidrazida ha sido propuesta para la estimación de compuestos orgánicos e inorgánicos (27, 124-126); ya que precipita cuantitativamente los aldehídos y cetonas dando productos de punto de fusión bien definido, que resultan idóneos para la identificación de los compuestos carbonílicos de partida, además se ha propuesto también como reactivo gravimétrico.

La carbohidrazida y la tiocarbohidrazida forman precipitados muy característicos con algunos iones metálicos como: U (VI), Mo(VI), Ni(II), Bi(III) y Cu (II), cuyas curvas termogravimétricas han sido construidas y estudiadas (27,125). De esta forma se ha propuesto la determinación del molibdeno en presencia de wolframio y uranio. De la misma forma se ha descrito la precipitación de calcio y bario con tiocarbohidrazida (8).

Por otro lado, la carbohidrazida y tiocarbohidrazida han sido empleadas, por su poder de formación de complejos, como reactivos para la identificación cua--

-litativa de cationes con los que dan reacciones coloreadas. Así la carbohidrazida (C) forma un complejo (MC_n) (127,128) con iones como Cu(II), Ni(II), Co(II) y Ru(II) en soluciones ácidas, estableciéndose la quelación a través de dos átomos de nitrógeno. Debido a estas reacciones coloreadas con metales se han empleado para análisis cualitativo (129), y para la separación de Zn(II), Cd(II), y Hg(II), por extracción benceno, cloroformo, acetato de etilo y otros solventes previa formación de complejo con la tiocarbohidrazida (130).

La diaminoguanidina aún ha sido menos estudiada que las anteriores, solo podemos citar una comunicación (131) sobre la reacción del níquel con la diaminoguanidina y con sus homólogos amino y triaminoguanidina. Y el estudio ya mencionada, de la guanilhidrazona del picolin aldehído como reactivo analítico (122).

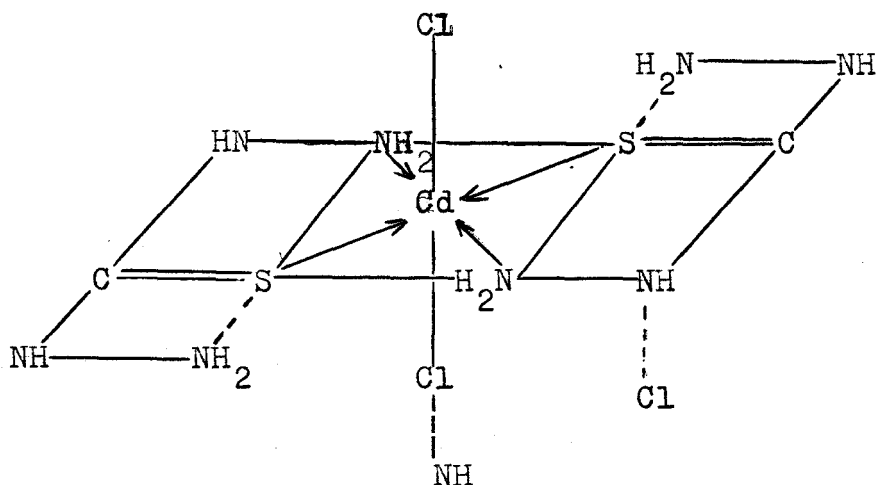
En cuanto a los derivados de la carbohidrazida y tiocarbohidrazida, solo podemos insistir en la difenilcarbazida, difeniltiocarbazida y ditizona, ya citados antes, que son reactivos fotométricos clásicos muy extensamente estudiados, con numerosas aplicaciones pero quizá los únicos claramente introducidos en el "arsenal" analítico. La mayoría de los restantes trabajos sobre otros derivados de la (tio)carbohidrazidas están dedicados a la localización de los centros de unión reactivo \rightarrow metal y a caracterizar las estructuras moleculares de los complejos que forman, pero ninguno

estudia ni considera su posible uso como reactivos analíticos . No obstante, dado su indudable interés vamos a referir en el siguiente apartado estudios que consideramos más relacionados con los reactivos de esta memoria.

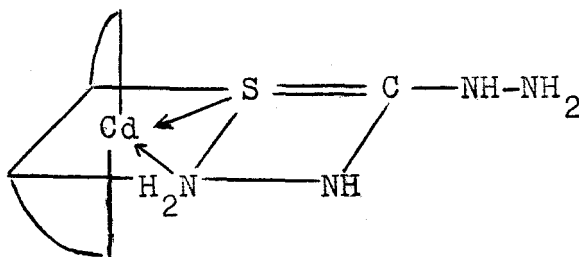
Naturaleza de los quelatos de carbohidrazida , tiocarbohidrazida y diaminoguanidina , y de sus derivados con iones metálicos.-

Quizá la tiocarbohidrazida y sus derivados sean los compuestos más estudiados en este sentido y por eso la consideraremos primero.

La estructura molecular del complejo de tiocarbohidrazida con Cd(II) ha sido estudiada por Bigoli y col. (132), y proponen una estructura trans-octaédrica en la que la molécula de ligando forma anillos pentagonales con N y S como átomos dadores , el complejo aislado en forma sólida es $\text{Cd}[\text{S}:\text{C}(\text{NHNH}_2)_2]_2 \cdot \text{Cl}_2$ y los iones cloruro se encuentran en la normal al plano del complejo. Siendo la distancia Cd-Cl próxima a la suma de los radios iónicos . Además según estos autores el grupo l-NH_2 se encuentra dirigido hacia el enlace S=C . los complejos se encuentran agrupados en capas paralelas unidas por puentes de hidrógeno NH----Cl .



Posteriormente los mismos autores (133) propusieron una segunda estequiometria para el complejo Cd-tiocarbohidrazida, $[\text{Cd}((\text{NH}_2\text{NH})_2\text{S})_3]^{2+}$ que aislaron en forma cristalina con perclorato que presenta una estructura octaedrica uniendose por el S y el NH₂



El complejo Cd(II)-bis(tiocarbohidrazida) en forma de cloruro y su análogo deuterado han sido también estudiados (134) por espectroscopia IR y Raman.

La misma estequiometria ML_2X_2 (L= tiocarbohidrazida; X= ClO_4^- , NO_3^-) se ha encontrado en los complejos de Zn(II), Pd(II) y Hg(II). Pero otros iones metá-

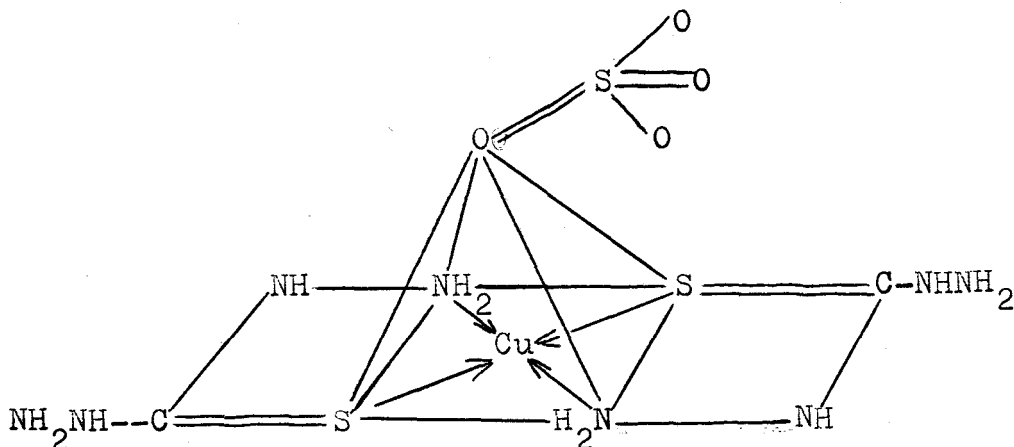
-licos originan quelatos de estructura diferente :

$\text{CrL}_2(\text{NO}_3)_3$, $\text{PbL}(\text{NO}_3)_2$, $[\text{MnL}_3]\text{X}_3$, pero en todos ellos pero en todos ellos la tiocarbhidrazida se coordina por el azufre y el 1- NH_2 (135).

Savel'eva y col. (136) han estudiado los complejos de Co(II), Ni(II) y Cu(II) con tiocarbhidrazida y han preparado compuestos de formula ML_3X_2 (M= Cu y Ni; X= ClO_4^- , NO_3^- ; L=TSC) y $\text{M}(\text{TCH})_3\text{X}_2$ (M= Co; X= ClO_4^- , NO_3^- , Cl^-). El complejo de Co es diamagnético y tiene una estructura pseudooctaédrica, los complejos de Ni(II) y Cu(II) son paramagnéticos en todos ellos la tiocarbhidrazida se une también por el S y el $-\text{NH}_2$.

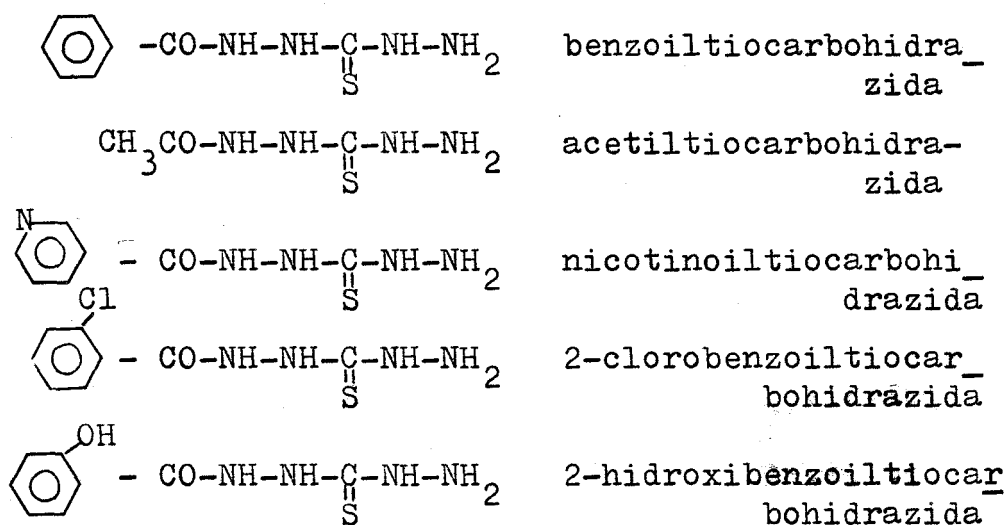
También se han estudiado los espectros IR de los complejos CoL_2X_2 y NiL_2Cl_2 , X= SCN^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- (137) .

Finalmente, se ha considerado la estructura molecular del complejo $\text{Cu}[\text{SC}(\text{NHNH}_2)_2]_2\text{SO}_4$, comprobándose que es una pirámide de base cuadrada, estando formada ésta última por dos azufres y dos nitrógenos de los quelatos tiocarbhidrazida, y estando el vértice ocupado por un oxígeno del ion sulfato (138)



Entre los derivados de la tiocarbo-hidrazida cuyas reacciones se han estudiado pueden citarse :

a)

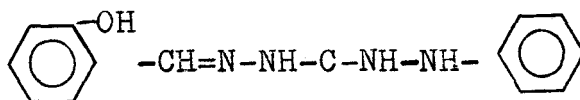


Que forman complejos con Ni(II), estos complejos son del tipo $[\text{NiL}_2\text{Cl}_2]$, $[\text{NiLCl}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y NiL_2 , habiéndose registrado sus espectros i.r., estos datos junto con los parametros del campo de ligando D_q , B' y β , indican que los complejos del tipo NiL_2Cl_2 tienen estructura pseudotetraedrica, actuando el ligando como monodentado y coordinándose por el S. Los complejos $[\text{NiLCl}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ son octaédros polimerizados por las uniones a través de átomos de halogeno, en este caso el ligando actúa como bidentado coordinándose a través del átomo de azufre y uno de los nitrógenos finales. Los quelatos neutros son paramagnéticos y se les ha asignado una estructura polimérica con uniones a través de los átomos de azufre (139,140).

Estos mismos reactivos reaccionan con Co(II)(141) habiendose caracterizado y preparado cuatro tipos de complejos : (i) $[\text{CoL}_2\text{Cl}_2]$, (ii) $[\text{CoL}_2\text{NO}_3]\text{NO}_3$, (iii) $\text{CoL}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{dioxano}$, y (iv) CoL_2 . Los tres primeros son octaédricos, los complejos neutros (tipo (iv)) son paramagnéticos y octaédricos con estructura polimérica debido a los puentes a través del átomo S, de forma análoga a los quelatos de Ni(II) vistos previamente.

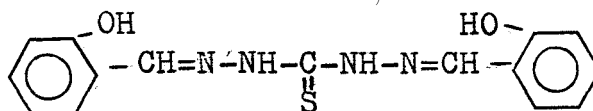
b) 1-benzoil,1-acetil y 1-nicotinoiltiocarbohidrazida que forman quelatos con Cu(I) y Ag(I)(142) habiendose aislado dos tipos de complejos cuprosos $\text{CuL}_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ y CuL , y uno solo de plata AgL . En el complejo $\text{CuL}_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ los ligandos actúan como monodentados coordinándose por el átomo de azufre, mientras que en los otros complejos los ligandos actúan como tridentados, coordinándose por el S, el N hidrazínico y el N amido.

c) 1-saliciloil-5-fenil-tiocarbohidrazida (143)



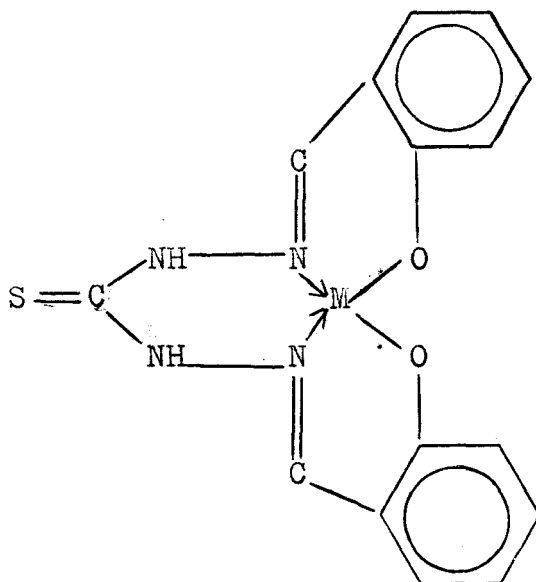
con el que se han aislado complejos de fórmula $\text{TiL}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{FeL}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, NiL_2 , y $\text{CuL}(\text{OH})$. El estudio de los mismos revela que el ligando es tridentado, coordinado por el O fenólico, N amido y S ceto. El complejo de cobalto es tetraédrico, el de cobre plano cuadrado y los de Ti, Fe y Ni octaédricos.

d) 1,5-bis[salicilidene]tiocarbhidrazona (144)

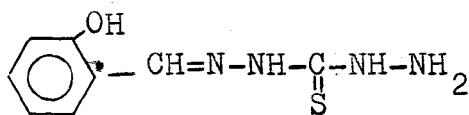


con la que se han preparado complejos de Mn(II), Ni(II), Cu(II), Pd(II), Cd(II) y Pb(II), que pueden presentar distintas formulas moleculares : $ML \cdot nH_2O$, $M_2LAc_2 \cdot nH_2O$ ($M = Cd(II)$ y $Pb(II)$; $n = 2$ ó 0). Estos complejos se han caracterizado por análisis elemental, estudios de los espectros y de los datos del momento magnético. El complejo de $NiL \cdot nH_2O$ fue aislado en dos formas , una tetracoordinada diamagnética, y la otra hexacoordinada paramagnética. A la forma diamagnética de Ni(II) , así como a la de Pd(II) análoga se le ha asignado una estructura plana cuadrada, al complejo de Zn(II) tetraédrica, Cu(II) octaédrica distorsionada , y a los acetato complejos de Pb(II) y Cd(II) estructuras diméricas.

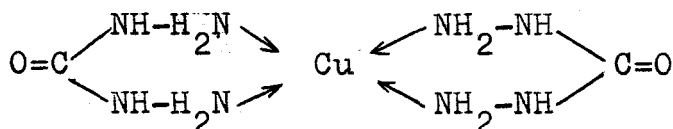
Gerbelén y col.(145) han trabajado también con este reactivo preparando complejos con VO(II), Ni(II) y Cu(II). Según estos autores el ligando actúa como tetradentado coordinándose por los dos átomos de oxígeno y los dos de nitrógeno de los grupos azometino, y los complejos son del tipo ML.



e) salicilmetilenetiocarbohidrazona(126)



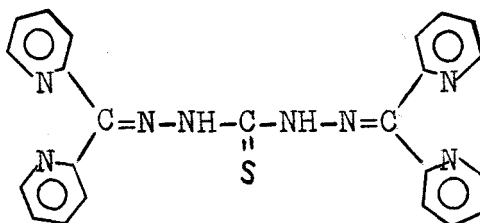
que forma complejos de los tipos $MLCl_2$ ($M= Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Hg, Pd$), $ML_2(SCN)_2$ ($M= Co, Ni$) y $NiLSO_4$. Estos complejos se han caracterizado por análisis químicos y térmicos y por sus espectros electrónicos e IR. la carbohidrazida y la 1,5-bis(1-metiletidene)carbohidrazona (147) reacciona vigorosamente con haluros de $Cu(II)$ formando soluciones azules $[CuL_2]^{2+}$, y sus parámetros de RPE indican la presencia de un cromóforo del tipo CuN_4 , además se ha comprobado que el complejo de carbohidrazida es planocuadrado



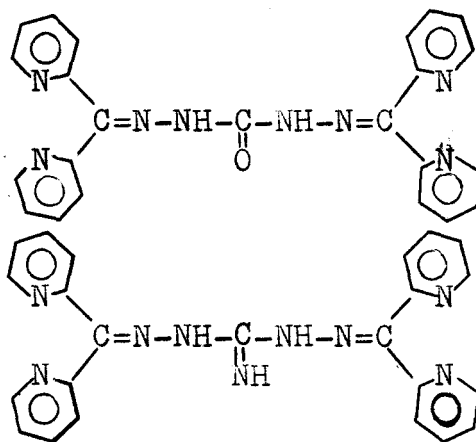
También se han estudiado complejos de carbohidrazida con Fe-nitrosilo, $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{L}$ (148,149), con el fin de aclarar sus estructuras.

Por fin, solo hemos encontrado un trabajo (131) sobre reacción diaminoguanidina-ion metálico, según Jensen y Nygaard la diamino guanidina forma con el Ni (II) un complejo rojo, $\text{Ni}(\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_5)_2$ que se oxida con facilidad. Este compuesto es diamagnético y se supone que su estructura tiene configuración plano cuadrada.

Como se ha visto la mayoría de los trabajos sobre este tipo de compuestos (a excepción de la difenil carbazida y de la ditizona) están centrados sobre reacciones con los metales, los átomos que participan en la quelación y configuración de sus estructuras. La mayoría son estudios inorgánicos o fisico-químicos, tanto en su planteamiento como en la metodología empleada. Quizá sea en nuestro departamento donde se ha comenzado a explorar el uso analítico. Así se han estudiado los derivados de la dipiridilcetona con la tiocarbohidrazida (150).



y de esta misma cetona con la carbohidrazida y diamino-
guanidina (151)



Sin embargo a pesar de antecederles estas publicaciones en el tiempo, los reactivos considerados como pioneros en la proyeccion analítica de las (tio)carbohidrazonas son los que nos ocupan en la presente memoria.

CAPITULO I

EXAMEN ESPECTRAL DE LOS REACTIVOS
Y ESTUDIO DE SUS COMPLEJOS DE
HIDROGENO

I.1. ESPECTROS INFRARROJOS

Los espectros infrarrojos de los reactivos son complicados debido a que la posición aromática de la molécula origina numerosas bandas en el espectro y el solapamiento que se produce entre ellas hace difícil asignarlas de forma precisa. Sin embargo, el espectro de la piridina está descrito detalladamente (152-154) así como el de la carbohidrazida (11) y tiocarbohidrazida (10); además se han discutido y estudiado los espectros infrarrojos dicarbohidrazonas (12) y tiocarbohidrazonas (146), estableciéndose sus analogías con los de las amidas secundarias. De esta manera resulta mucho más fácil asignar las distintas bandas encontradas experimentalmente; relacionándolas con las de las moléculas de partida.

Espectro de la 1,5-carbodihidrazona del picolinaldehído.-

En la Tabla 1 puede verse la localización de las bandas más importantes y de los modos de vibración a los que se asignan.

Las absorciones fundamentales que aparecen en el espectro se deben a los enlaces N-H, C-H aromático y C=C; junto con las de los dobles enlaces C=O y C=N. Como es lógico, muchas de las bandas originales, por estas absorciones estarán inevitablemente solapadas, y de ahí la complejidad observada en el espec

-tro .

La banda bien definida a 3050 cm^{-1} es característica de las frecuencias de tensión del enlace C-H aromático. Acopladas con esta banda se encuentran las frecuencias de vibración C=C del anillo a 1590, 1475 y 1440 cm^{-1} , y en la "región del doble enlace" ($1700-1450 \text{ cm}^{-1}$), además de las bandas ya citadas se detecta la presencia de la frecuencia de tensión del C=O (banda I de amida) a 1700 cm^{-1} , así como la del C=N del anillo piridínico y del grupo azometino a $1690-1640 \text{ cm}^{-1}$; un pico a $1570-1560 \text{ cm}^{-1}$ que puede atribuirse a la vibración de tensión N-C-N; todas estas absorciones complican enormemente esta parte del espectro.

En la región de 1200 a 900 cm^{-1} se observan las bandas de respiración del anillo y las de deformación del C-H piridínico en el plano, estas últimas se extienden hasta la zona de frecuencias inferiores del espectro de 1000 a 600 cm^{-1} . La mayoría de las otras bandas que aparecen en el espectro se encuentran solapadas con las mencionadas y su asignación resultaría demasiado especulativa.

Espectro de la 1,5-tiocarbodihidrazona del picolinaldehído.-

Las bandas se han asignado en la Tabla 2. El espectro muestra grandes analogías con el anterior y las únicas diferencias importantes son la ausencia de la banda de tensión de C=O y la aparición de una fuerte

banda debida a la tensión del C=S a 1250 cm^{-1} .

Espectro de la 1,5-carbonimidihidrazona del picolinal dehidro.-

Como cabe esperar , el espectro de la espectro de la PADAG es semejante en naturaleza y complejidad a los de la PACH y PATCH. La identificación de las bandas individuales es también complicada por las razones antes expuestas , y tan solo la ausencia de las frecuencias de tensión del C=O y del C=S son las diferencias más importantes. La asignación de bandas puede observarse en la Tabla 3 .

En las Figs. I-1 a la I-3 del APENDICE pueden verse los gráficos correspondientes a los espectros IR de los reactivos .

TABLA 1
ESPECTRO INFRARROJO DE LA PACH

| Pico/cm ⁻¹ | Intensidad | Asignación |
|-----------------------|-------------|---|
| 3440 | m | tensión del N-H |
| 3050 | m | tensión del C-H aro - mático |
| 1700 | s | tensión del C=O |
| 1680-1400 | s(multiple) | tensión C=N, C=C, CNH, NCN. |
| 1200- 900 | s(multiple) | deformación del C-H piridínico en el plano |

TABLA 2
ESPECTRO INFRARROJO DE LA PATCH

| Pico/cm ⁻¹ | Intensidad | Asignación |
|-----------------------|-------------|--|
| 3440 | m | tensión del N-H |
| 3050 | m | tensión del C-H aro- mático |
| 1625-1400 | s(múltiple) | tensión C=N, C=C, CNH, NCN. |
| 1300-1200 | s | tensión C=S, deforma- ción C-H piridínico |
| 900-600 | s(múltiple) | deformación C-H aroma- tico, en el plano |

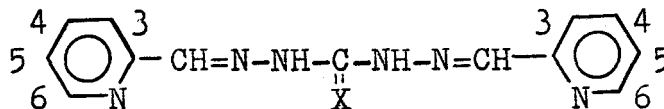
TABLA 3
ESPECTRO INFRARROJO DE LA PADAG

| Pico/cm ⁻¹ | Intensidad | Asignación |
|-----------------------|-------------|--|
| 3440 | m | tensión N-H |
| 3030 | m | tensión C-H aromático |
| 1640-1400 | s(múltiple) | tensión C=N, C=C, CNH, NCN. |
| 1200-900 | s(múltiple) | deformación C-H piri- dínico en el plano. |

I.2. ESPECTROS DE RESONANCIA MAG-
NETICA NUCLEAR DE LOS REACTIVOS*

Para completar la caracterización de los reactivos se han registrado los espectros RMN de los mismos, disueltos en DMSO deuterado, observandose en ellos una buena resolución de las señales y ausencia de señales extrañas lo que demuestra la pureza de los mismos.

Para facilitar la interpretación de los espectros designaremos a los protones del anillo piridínico con los números siguientes :



y los restantes protones de la molécula se designarán en cada caso por la función a la cual van unidos.

PACH.-

Las señales de los protones obtenidas en el espectro y sus valores de δ , así como las asignaciones efectuadas pueden verse en la Tabla 4 .

Como puede apreciarse las señales correspondientes a los nitrógenos piridínicos están perfectamente definidas y pueden calcularse sus constantes de acoplamiento, las cuales coinciden con las descritas por W. Brügel(155) para las oximas del picolinaldehído. Además, la señal

del -CH metilénico aparece incluida entre los picos del anillo piridínico como un singulete muy agudo, lo que por otra parte está de acuerdo con el desplazamiento del protón unido a carbono con doble enlace hacia valores mayores de δ . Finalmente, el espectro muestra un singulete agudo a $\delta = 11.15$ cuya integración es la correspondiente a dos protones y que puede atribuirse al grupo NH- extensamente tautomerizado a la forma imidólica por la basicidad del DMSO, esto se confirma porque al agregar D_2O desaparece la resonancia de estos protones debido a que se intercambian con el deuterio del agua pesada.

PATCH.-

En esta caso (Tabla 5) la asignación de los protones del anillo piridinico y del =CH-Py coincide con el reactivo anterior en cambio se puede destacar la presencia entre ellas de un multiplete ancho debido a la resonancia del protón $NH-\overset{||}{C}-$ con integración de uno, y de los singuletes situados en campo bajo ($\delta = 12.4$ y 12.7) uno de ellos debido al protón del $NH-\overset{||}{C}=N$ y otro al del grupo $\overset{SH}{\underset{|}{C}}=N$ con una integración global de uno, pero repartida 0.66 para el primero y 0.44 para el segundo pico.

PADAG.-

En la Tabla 6 se han asignado las señales de su

TABLA 4
ESPECTROS DE RMN DE LA PACH

| δ | Pico | Integración | Asignación |
|----------|-----------|-------------|--|
| 7.4 | Triplete | 2 | H(5) |
| 7.9 | Triplete | 2 | H(4) |
| 8.2 | Doblete | 2 | H(3) |
| 8.3 | Singulete | 2 | =CH-Py |
| 8.6 | Doblete | 2 | H(6) |
| 11.15 | Singulete | 2 | $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ -\text{C}=\text{N}- \end{array}$ |

TABLA 5
ESPECTRO RMN DE LA PATCH

| δ | Pico | Integración | Asignación |
|----------|------------|-------------|--|
| 7.5 | Triplete | 2 | H(5) |
| 7.6 | Multiplete | 1 | NH-C- |
| 7.9 | Multiplete | 2 | H(4) |
| 8.2 | Singulete | 2 | =CH-Py |
| 8.3 | Multiplete | 2 | H(3) |
| 8.7 | Multiplete | 2 | H(6) |
| 12.4 | Singulete | 0.66 | $\begin{array}{c} \text{NH}-\text{C}=\text{N} \\ \\ \text{S}- \end{array}$ |
| 12.7 | singulete | 0.44 | $\begin{array}{c} -\text{C}=\text{N} \\ \\ \text{SH} \end{array}$ |

TABLA 6
 ESPECTRO DE RMN DE LA PADAG

| δ | Pico | Integración | Asignación |
|----------|------------------|-------------|--------------------------------------|
| 4.75 | Multiplete ancho | 3 | $C=NH \cdot H_2O$ |
| 6.9 | Multiplete | 2 | $-NH-\overset{H}{\underset{ }{C}}-$ |
| 7.35 | Triplete | 2 | H(5) |
| 7.8 | Triplete | 2 | H(4) |
| 8.15 | Singulete | 2 | $=CH-Py$ |
| 8.25 | Doblete | 2 | H(3) |
| 8.6 | Doblete | 2 | H(6) |

espectro coincidiendo en líneas generales con las de los anteriores . Destaca, sin embargo, la presencia de un multiplete cuya integración corresponde a 2 protones, a $\delta = 6.9$ asignando a la agrupación $-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ que en este reactivo parece no sufrir tautomeria, (ausencia de señal para valores de δ mayores de 10), como se observaba en los reactivos anteriores. Además aparece un multiplete muy ancho aislado del resto de las señales a $\delta = 4.75$ que hemos atribuido a $\text{C}=\text{NH}$.

En las Figs. de I-4 a I-6 del APENDICE I pueden verse representados los gráficos de los tres espectros RMN comentados.

*) Agradecemos al Dto. de Química Orgánica de esta Facultad y en especial a J.M^e Fdez.-Bolaños Guzmán por la realización de los espectros RMN.

I.3. ESPECTROS ULTRAVIOLETA

Debido a la semejanza estructural de la PACH y PATCH con la semicarbazona y tiosemicarbazona del picolin aldehído (120,121) y la PADAG con la guanilhidrazona del picolinaldehído (122) es interesante el estudiar de forma comparativa los espectros electrónicos de todos estos reactivos. Como antecedente tenemos los trabajos de Grammaticakis (156) sobre los espectros UV de la carbohidrazona que según este autor presentan desplazamientos batocrómicos e hipercrómicos respecto a los de la semicarbazona de dicho aldehído. En las Figs. 1 y 2 se han registrado los espectros de absorción de los tres reactivos en solución etanólica y acuosa respectivamente y en la Tabla 7 se comparan sus características espectrales con las de los compuestos citados (120-122). En todos ellos se cumplen las predicciones de Grammaticakis, pero el desplazamiento batocrómico experimentado por el espectro de la diaminoguanidinahidrazona respecto a la guanilhidrazona en etanol, del orden de 70 nm, es mucho más marcado que en los otros dos reactivos que con máximos a 333 nm (PATCH) y a 311 nm (PACH) solo se desplazan 20 y 15 nm respectivamente.

Se han registrado los espectros UV de los reactivos en diferentes disolventes de polaridad decreciente: dimetilformamida, agua, etanol, cloroformo, benceno y tetracloruro de carbono; para una concentración de los mismos 2×10^{-5} M usando el disolvente como blanco.

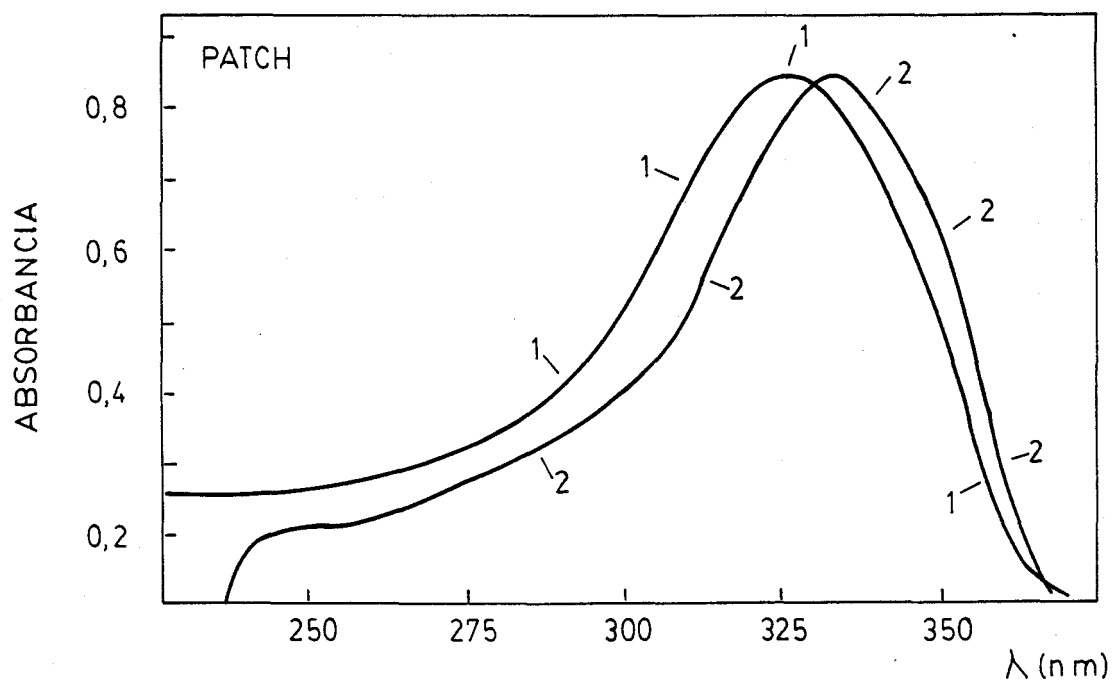
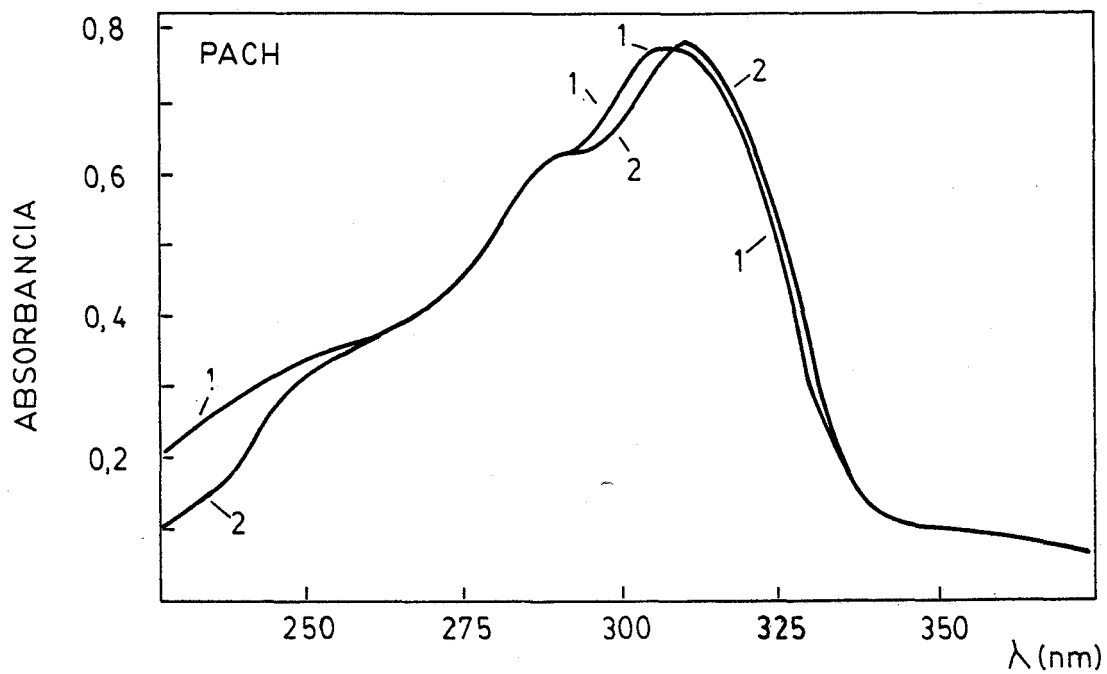


Fig. 1.- Espectros U.V. de la PACH y PATCH. 1) Agua
2) Etanol

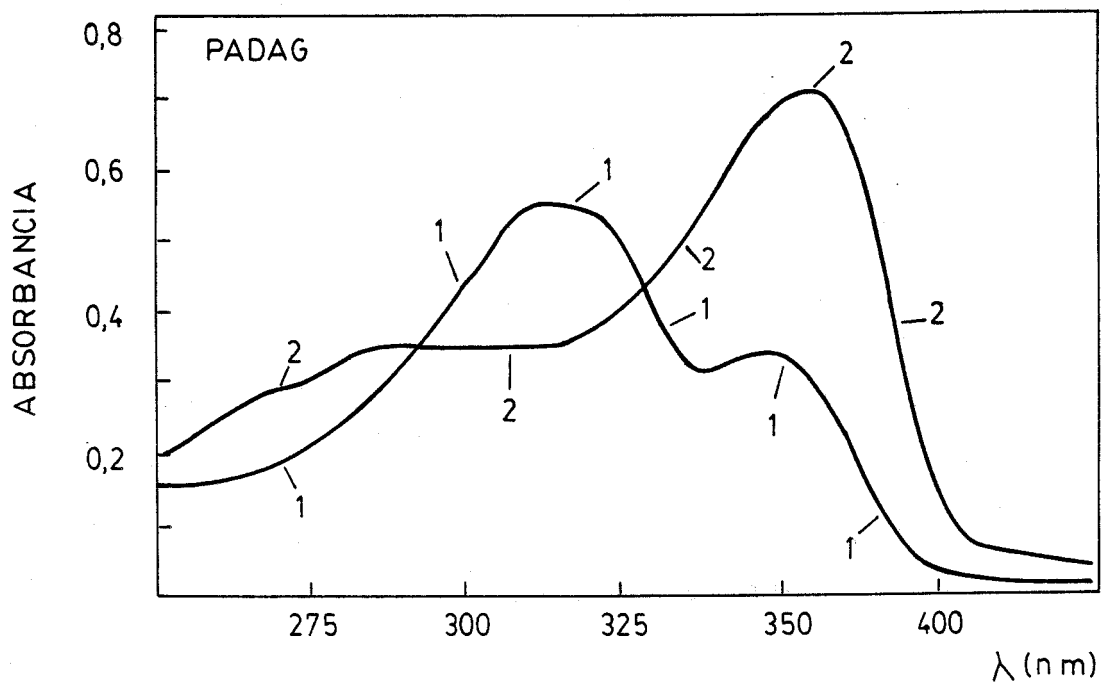


Fig. 2.- Espectros U.V. de la PADAG. 1) Agua, 2) Etanol

TABLA 7. Características de los espectros UV de los reactivos y algunos compuestos análogos.

| COMPUESTO | Etanol | | Agua (pH 6.1) | |
|-----------|-----------------------|--|-----------------------|--|
| | λ_{\max} (nm) | ϵ_{\max} (l.mol ⁻¹ .cm ⁻¹) | λ_{\max} (nm) | ϵ_{\max} (l.mol ⁻¹ .cm ⁻¹) |
| PACH | 311 | 39000 | 309 | 39000 |
| PATCH | 333 | 42500 | 327 | 42500 |
| PADAG | 360 | 35000 | 310 348h | 27500 16500 |
| PAS (a) | 295 | - | - | - |
| PAT (b) | 320 | 22500 | 312 | 24100 |
| PAG (c) | 300 | 14900 | 294 | 18500 |

- (a) semicarbazona del picolinaldehído.
- (b) tiosemicarbazona del picolinaldehído.
- (c) guanilhidrazona del picolinaldehído.

Los resultados obtenidos se muestran en las Figs. I-7, I-8 y I-9 del APENDICE I, y las características de los espectros se resumen en la Tabla I-1.

Influencia del disolvente.-

A partir de la Tabla I-1 antes citada se comprueba que al aumentar la polaridad del disolvente (tetracloruro de carbono, benceno, cloroformo, DMF, etanol, agua) se produce un desplazamiento de los máximos de absorción de los espectros hacia longitudes de ondas menores (corrimiento hacia el azul), desplazamiento que es característico de las transiciones $n \rightarrow \pi^*$, y que por tanto permite asignar dichas bandas a las transiciones citadas.

Control espectral de las disoluciones diluidas de los reactivos.-

Se ha comprobado la estabilidad de las disoluciones etanólicas de los reactivos durante una semana, y de las disoluciones acuosas a distintos pH. En este último caso hay que indicar que, en general los reactivos son menos estables en soluciones fuertemente ácidas; las soluciones neutras o alcalinas no experimentan cambios detectables durante varios días. Además, excepto para el caso de la PACH cuyos espectros sufren alteraciones apreciables en medio ácido, los otros reactivos en tales condiciones son estables al menos durante varias horas.

Influencia del pH en los espectros UV.-

Los espectros de las soluciones acuosas de los reactivos son afectados de forma notable por el pH del medio.

El espectro de la PATCH presenta un máximo de absorción a 327 nm en el intervalo de pH de 4.0 a 9.30 (Fig. 4), espectro que puede asignarse a la especie neutra (RH). De la misma manera el espectro a pH 1.0 ($\lambda_{\max} = 360 \text{ nm}$) puede atribuirse a la especie totalmente protonada (RH_3^{2+}), y el de pH 10.51 al anión R^- . Resulta mucho más difícil relacionar los cambios espectrales experimentados por el reactivo en el intervalo de pH 4.0 a 8.0, en el cual tiene lugar la protonación de ambos átomos de nitrógeno piridínico, ya el solapamiento entre los valores de las constantes de los dos equilibrios, produce un desplazamiento progresivo del máximo de absorción del espectro con el pH, por lo cual no es posible el establecer una hipótesis sobre cual es el espectro de la especie ácida monoprotónada (RH_2^+).

El compuesto oxigenado, PACH, tiene un comportamiento análogo al anterior (Fig. 3), aunque el espectro de la especie aniónica tiene el máximo mejor definido ($\lambda_{\max} = 355 \text{ nm}$). Al disminuir el pH la banda se desplaza hipsocrómicamente para originar el máximo de absorción de la especie neutra ($\lambda_{\max} = 308 \text{ nm}$), y a pH ácidos la banda se desplaza de nuevo, dando lugar a un máximo a 345 nm que corresponde a la especie totalmente proto-

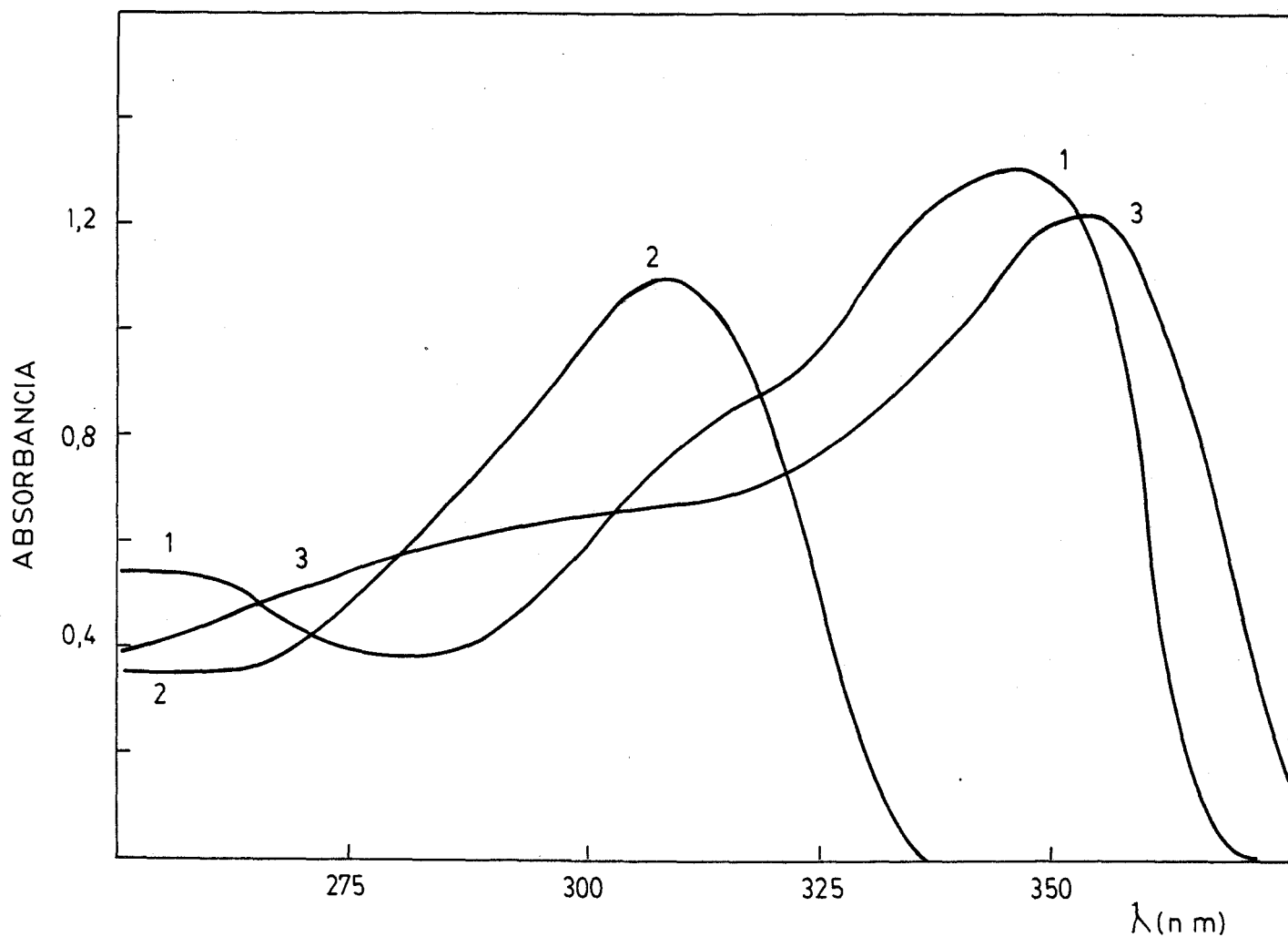


Fig. 3.- Espectros U.V. de la PACH en medio auoso a distintos pH:
1) pH 0.9; 2) pH 5.4; 3) pH 13.1

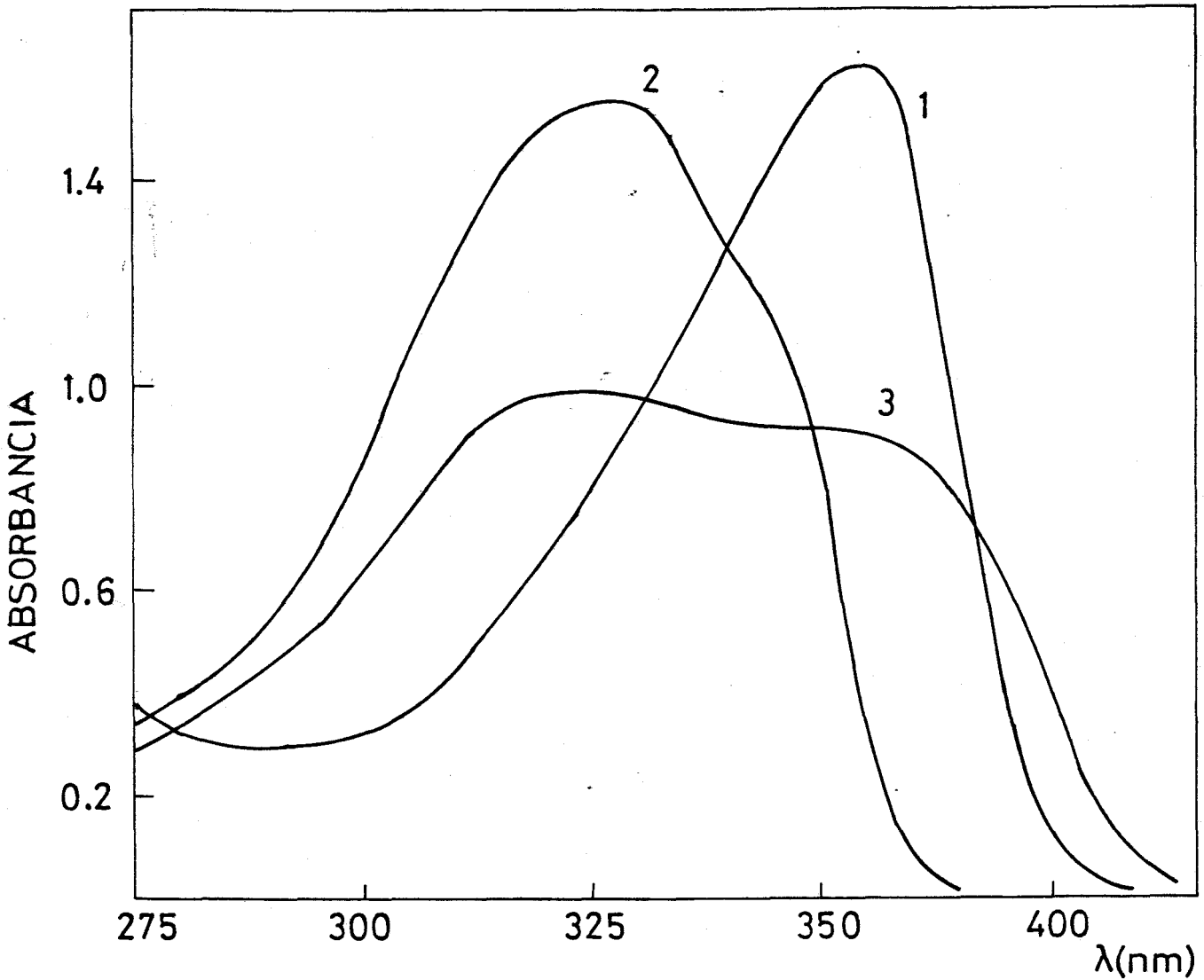


Fig. 4.- Espectros U.V. de la PATCH en medio acuoso a distintos pH:
1) pH 1.6; 2) pH 5.3; 3) pH 10.3

-nada (RH_3^+).

La influencia del pH sobre el espectro de la PADAG en solución acuosa es aún más marcada. Así como se ve en la Fig. 5, es posible apreciar las curvas espectrales correspondientes a los cuatro complejos hidrogenados que estructuralmente pueden suponerse (RH_3^{3+} ; RH_2^{2+} , RH y R con λ_{max} a 335, 310, 348 y 414 nm, respectivamente); por tanto, el reactivo exhibirá tres constantes de estabilidad que no se solapan entre sí. Además, la protonación del segundo átomo de nitrógeno piridínico tiene lugar (como se verá en la sección siguiente) a un pH más alto que el de la PATCH y PACH. Sería interesante el establecer una hipótesis que explicara la distinta dependencia espectros-pH de los tres reactivos, así vamos a suponer que la basicidad de los átomos de nitrógeno piridínico de la PADAG son afectados de forma diferente por el grupo >C=NH_2^+ debilmente ácido, mientras que el grupo >C=O ó >C=S no ejercen una influencia análoga.

Consideremos esta hipótesis con más detalle :

En el intervalo de pH en que tiene lugar la protonación de los átomos de nitrógeno piridínico, el grupo imino de la PADAG se encontraba como >C=NH_2^+ debido a su fuerte carácter básico ($\text{pK}_a = 13.6$, para la guanidina), y la carga positiva localizada sobre el grupo imino podría transferirse parcialmente a uno de los átomos de nitrógeno piridínico estableciéndose entre ellos un

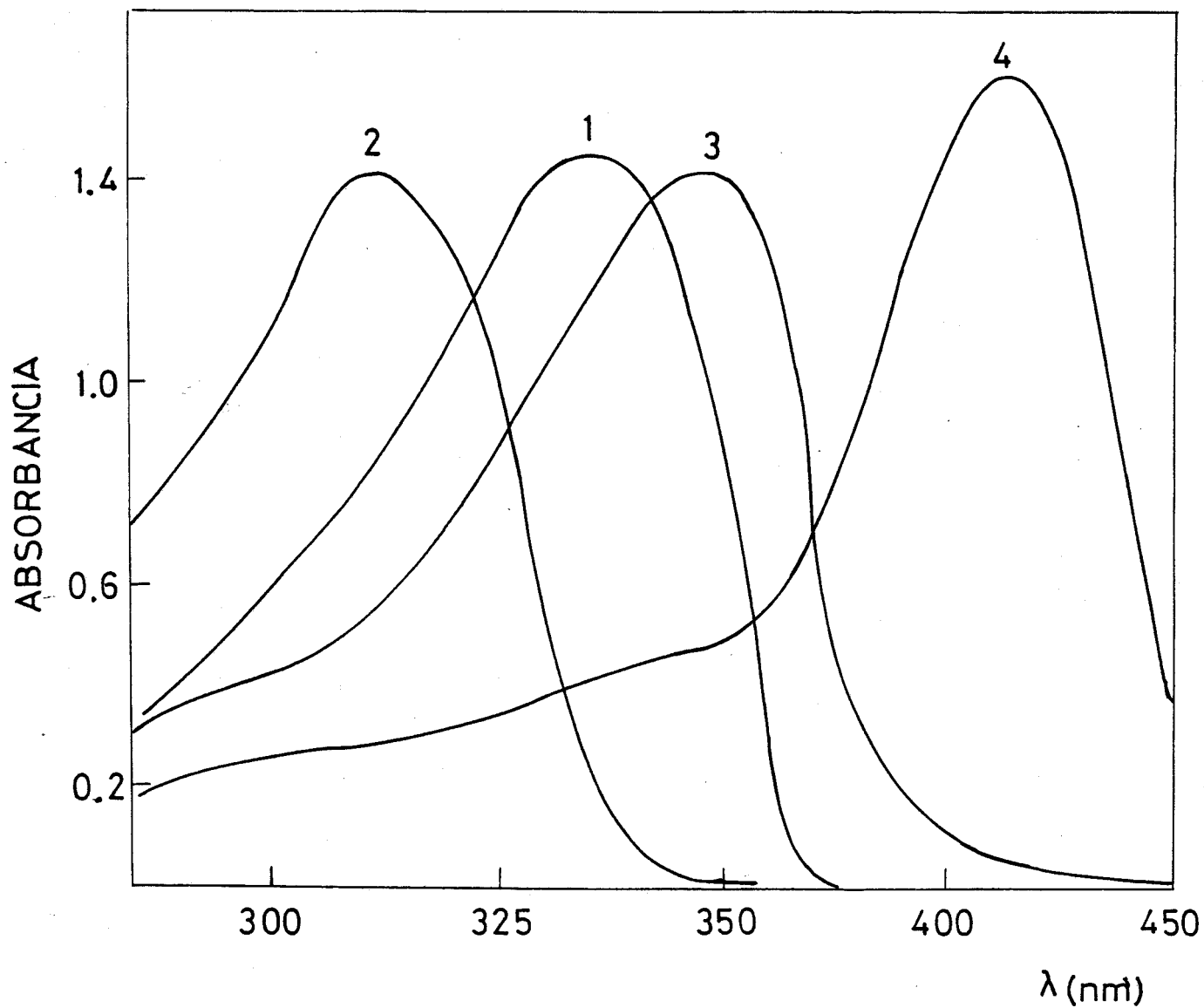
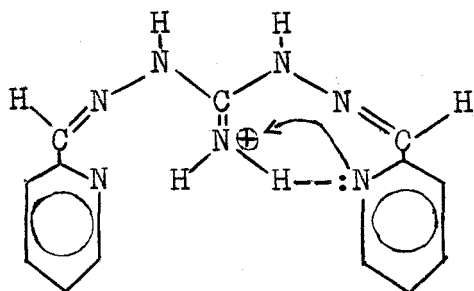


Fig. 5.- Espectros U.V. de la PADAG en medio acuoso a distintos pH:
1) pH 1.0; 2) pH 4.5; 3) 10.6; 4) pH 15.0

puente de hidrógeno intramolecular .



Puesto que la deslocalización de las cargas contribuye a la mayor estabilidad de una molécula y , al mismo tiempo, disminuye el valor de los niveles de energía electrónica de la molécula ; la estructura propuesta permite explicar : primero, la diferencia entre las constantes de estabilidad de los complejos protónicos de los dos átomos de nitrógeno piridínico; y segundo, los desplazamientos hipsocrómicos de los espectros al pasar de la forma RH_3^{3+} a la forma RH_2^{2+} en la que ya se ha formado el anillo.

I.4. EQUILIBRIOS DE LOS REACTIVOS EN AUSENCIA DE IONES METALICOS

Curvas absorbancia-pH.-

Las curvas absorbancia-pH de los reactivos se han construido utilizando los datos obtenidos en la PARTE EXPERIMENTAL . En las Fig. 6 y 7 se reúnen los resultados obtenidos.

Con frecuencia el calculo preciso de las absortividades molares de los complejos hidrogenados de un reactivo ϵ_n y de su constante global de estabilidad β_n implica la resolución de $2(N-n+1)$ ecuaciones lineales del tipo :

$$\sum_n^N (A - C_R \epsilon_n) [H]^n \beta_n = 0$$

utilizando una computadora y un adecuado programa de cálculo . Esta ecuación se obtiene por combinación de un balance de masas y las expresiones de la absorbancia del sistema

$$C_R = [R] \sum_n^N [H]^n \beta_n \quad \text{donde } 0 \leq n \leq N \text{ y } \beta_0 = 1$$

$$A = [R] \sum_n^N \epsilon_n [H]^n \beta_n$$

Sin embargo en la mayoría de los casos suele resultar satisfactorio un procedimiento más simple que es el que nosotros usaremos. Para aquellos reactivos en que puede suponerse la presencia aislada de la forma R o

del complejo totalmente protonado $H_n R$ en solución extremadamente alcalina o ácida, respectivamente; la absorbancia molar puede calcularse con facilidad por medio de las ecuaciones

$$\epsilon_0 = A_0 / C_R \quad \text{o} \quad \epsilon_N = A_N / C_R$$

donde C_R es la concentración total de ligando y A_0 o A_N es la absorbancia medida; pero para un rango de acidez comprendido entre ambos extremos, la absorbancia vendrá dada por

$$A_n = \epsilon_n C_R = \text{const} \quad 0 \leq n \leq N \quad (I)$$

En este caso la constante de estabilidad $K_n = \frac{[H_n R]}{[H]^{-1} [H_{n-1} R]^{-1}}$ se puede calcular cuando $[H_n R] = [H_{n-1} R]$, siendo $K_n = [H]_{1/2}$. La acidez $[H]_{1/2}$ corresponde a la absorbancia

$$A_{1/2} = (A_n + A_{n-1}) / 2$$

En estos postulados se basan los métodos de Strenstom y Goldsmith(157) y Hildebrand y Reilley(158) desarrollados en la PARTE EXPERIMENTAL de la presente Tesis para calcular los valores de los pK_a de los reactivos.

La posibilidad de aplicar estos métodos viene dada por dos condiciones:

- (i) Que solo existan dos complejos $H_n R$ y $H_{n-1} R$, como especies principales, en solución para el rango de acidez en el que ambas absorbancias A_n y A_{n-1} cumplen la ecuación (I).

- (ii) La existencia de puntos isosbéticos cuando se registran una serie de curvas espectrales a diferentes valores de pH, condición que es en realidad una consecuencia de la anterior .

Por todo esto es necesario analizar gráficamente la curva absorbancia-pH para saber si solo uno o más protones participan en cada uno de los equilibrios ácido-base.

Estudio de las reacciones de protonación.-

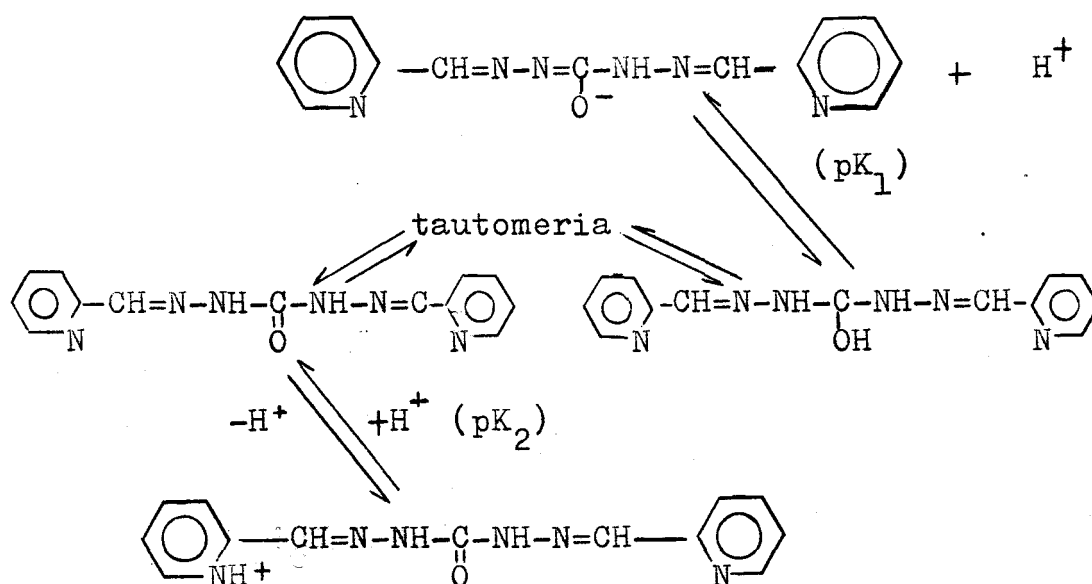
Este método fue examinado por Budesinsky (159) en 1969 , y se basa en la transformación gráfica de la curva absorbancia-pH en su forma incremental ($A - A_{n-a}$ frente a pH) y en el calculo de la pendiente de estas curvas para sustituirla en la ecuación

$$\Delta A / \Delta \text{pH} = -0.575 a (A_n - A_{n-a})$$

Donde $\Delta A / \Delta \text{pH}$ es el valor de la pendiente gráficamente calculado y a indica el número de protones que se intercambia en la reacción, de forma que el método simplificado solo puede usarse cuando $a=1$, cuando se intercambia un solo protón.

En las Figs. 6-b, 7-c y 7-d pueden verse las curvas incrementales para la PACH , PATCH y PADAG, respectivamente.

Para la PACH la curva absorbancia-pH se ha dibujado a 308, 342 y 356 nm, Fig. 6-a y las correspondientes curvas incrementales en la Fig. 6-b. Al analizar los valores correspondientes a los dos saltos bruscos de A representada frente al pH, se observa la liberación de un protón a pH básico correspondiente al grupo imidol $-N=C-NH-$ y de otro a pH debilmente ácido debido a la protonación de uno de los protones piridínicos. Como se esquematiza en el siguiente diagrama:



El hecho de que la curva incremental, Fig. 6-b, dé un valor de $a \simeq 1$, sobre todo para 308 y 342 nm, en la zona de pH ácido, permite suponer que solo se aprecia mediante el método fotométrico usado la protonación de uno de los nitrógenos piridínicos.

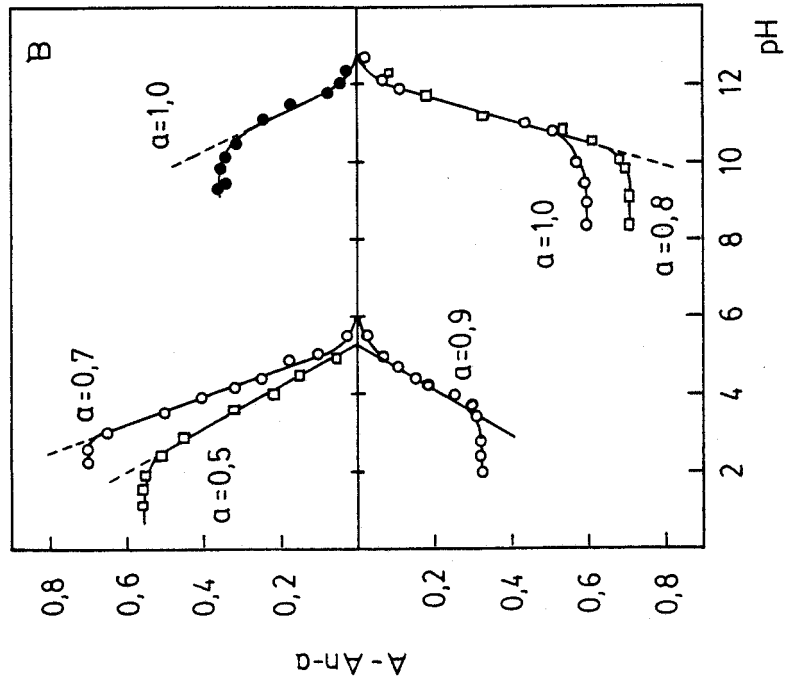
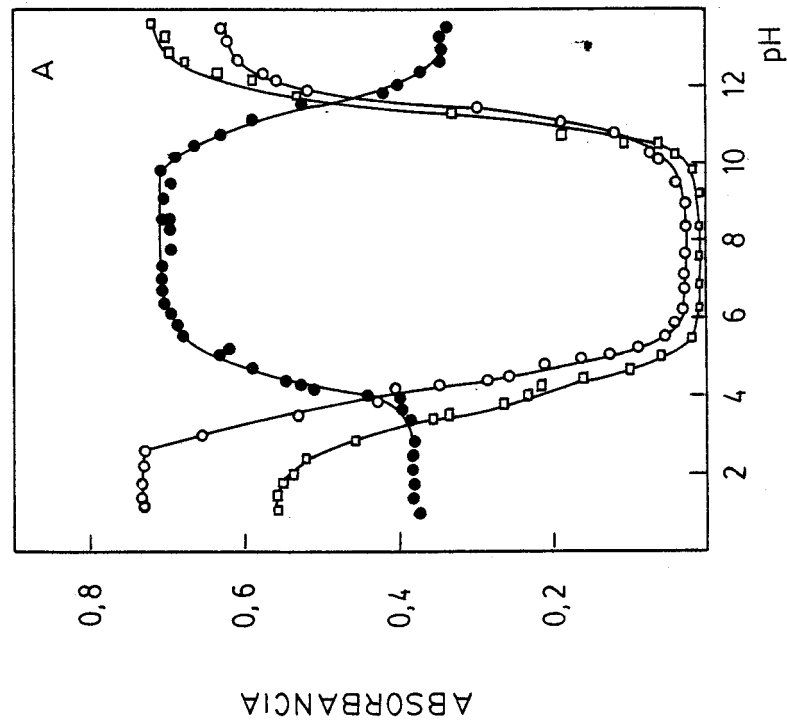


Fig. 6.- Efecto del pH sobre la absorbancia de la PACH. A) Curva absorbancia-pH. B) Gráfico $A-A_{n-a}/pH$.

Las gráficas de absorbancia-pH para la PATCH se ha representado a 360 y 325 nm ; y en ambos casos se obserban dos saltos bruscos , uno para valores de pH ácidos y otro para pH alcalino; además , en el salto a pH ácido se obserba un punto de inflexión que divide el lado izquierdo de la gráfica (sobre todo a 325 nm) en dos ramas con diferente pendiente (Fig. 7-a). Esto puede explicarse por la desprotonación consecutiva de los dos átomos de nitrógeno piridínicos como puede verse en la Fig. 7-c, ya que los valores de \underline{a} calculados en la curva $A-A_{n-a}/pH$, antes y despues del punto de inflexión están próximos a 1 (para 325 nm). Para 360 nm el cambio de pendiente es menos marcado y los resultados que se obtienen mediante el estudio de la representación incremental están en desacuerdo con lo que estructuralmente podía suponerse, así , si repetimos para esta longitud de onda el mismo estudio que se hizo antes a 325 nm, los valores de \underline{a} (que se representan en la Fig. 7-c como \underline{a}' son 1 y 2, lo que no es posible ya que solo dos protones pueden participar en el equilibrio y si se prescinde de la existencia del punto de inflexión y se considera todo el salto como una sola rama \underline{a}' en este caso es aproximadamente 1 .Por tanto , las medidas realizadas a 325 nm nos proporcionan resultados mucho más adecuado. De ahí, que se haya usado esta longitud de onda para la determinación de las constantes de estabilidad de los complejos hidrogenados del reactivo, que , al tener

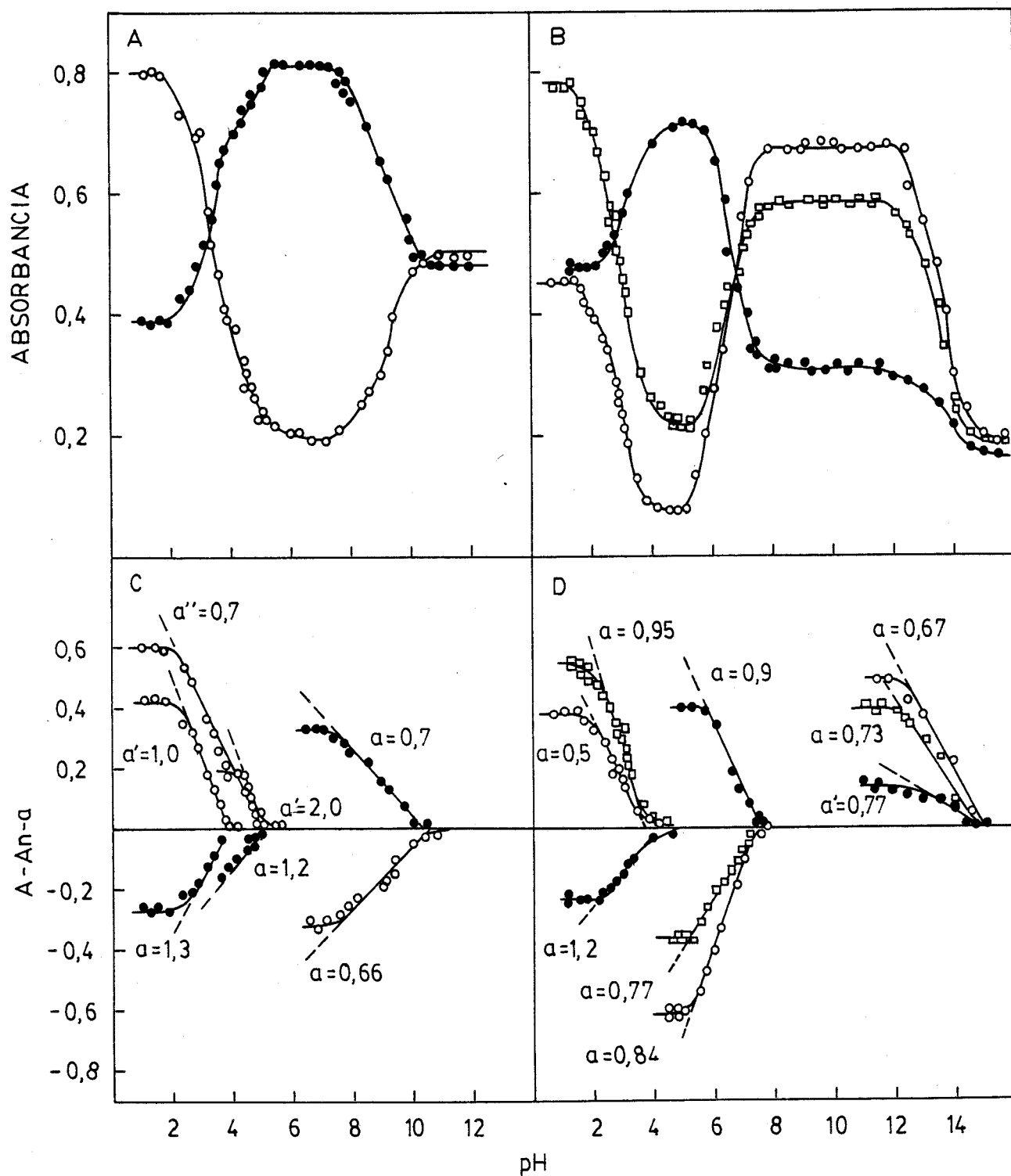


Fig. 7.- Efecto del pH sobre la absorción de los reactivos. A y B curvas absorbancia-pH para la PATCH y PADAG. C y D, Gráficos $A - A_{n-a}/pH$ para la PATCH y PADAG. A y C, \circ 360 nm, \bullet 325 nm; B y D, \bullet 310 nm, \square 335 nm, \circ 350 nm.

valores muy próximos , $pK_3 = 3.2$ y $pK_2 = 4.5$, no pueden determinarse con demasiada exactitud mediante el procedimiento utilizado. En el caso de la PADAG, como se vió previamente , hay que admitir, aunque solo sea como hipótesis de trabajo, la existencia de puentes de hidrógenos para explicar la mayor diferencia en los valores de las constantes de estabilidad de los complejos hidrogenados de los dos nitrógenos piridinicos , y la curva absorbancia-pH (Fig. 7-b) muestra tres saltos perfectamente apreciables (a 310, 335 y 350 mn) cada uno para una reacción de desprotonación, las cuales, además no se encuentran solapadas como era el caso de la PATCH . Además , esto está de acuerdo con los resultados de la Fig. 7-d (gráfica $A-A_{n-a}/pH$), estando los valores consecutivos de a próximos a 1 .

La Tabla 8 muestra las longitudes de ondas de los puntos isosbesticos de la parejas de complejos que coexisten en solución a los distintos intervalos de pH. La Tabla 9 reúne los valores de la absorptividad molar máxima de las diversas especies complejas.

Calculo de las constantes de protonación de los reactivos .-

Para determinar de forma más precisa el valor numérico de las constantes de protonación, se han trazado las curvas absorbancia-pH mediante el método gráfico de Stentrom y Goldsmith (157), basado en el empleo de

TABLA 8 . Punto isosbesticos en los espectros de absorción de los reactivos.

| Reactivo | Complejos | Δ pH | λ_{iso} (nm) |
|----------|---------------------------|-------------|----------------------|
| PACH | R^- , HR | 13.0-10.0 | 321 |
| | HR, H_2R^+ | 6.0- 3.0 | 318 |
| PATCH | R^- , HR | 10.0- 7.0 | 348 |
| | HR, H_3R^{2+} | 5.0- 2.0 | 340 |
| PADAG | R, HR^+ | 15.0-12.0 | 370 |
| | HR^+ , H_2R^{2+} | 8.0- 5.0 | 326 |
| | H_2R^{2+} , H_3R^{3+} | 4.5- 1.5 | 322 |

TABLA 9. Absortividades molares máximas de los complejos de hidrógeno individuales.

| REACTIVO | $\epsilon \cdot 10^{-4}, 1.\text{mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ para la longitud de onda λ_{nm} . | | | |
|----------|---|---------------|------------------|------------------|
| | R * | HR | H ₂ R | H ₃ R |
| PACH | 3.00 (355) | 2.75 (308) | 3.25 (340) | |
| PATCH | 2.25 (356) | 3.85 (327) | | 3.90 (360) |
| PADAG | 4.00 (414) | 3.50 (348) | 3.55 (310) | 3.60 (335) |

* Las cargas no se tendran en cuenta.

la ecuación :

$$\log \frac{C_R \xi_n - A}{A - C_R \xi_{n-1}} = \text{pH} - \text{pK}_n \quad (\text{a})$$

donde A = absorbancia calculada experimentalmente

C_R = concentración analítica

ξ_n = absortividad molar de la especie RH_n

ξ_{n-1} = absortividad molar de la especie RH_{n-1}

La expresión (a) puede ponerse en una forma más sencilla , si se tiene en cuenta que $C_R \xi_{n-1}$ y $C_R \xi_n$ son las absorbancias de las especies RH_{n-1} y RH_n , respectivamente, cuando están en la concentración analítica , y por tanto son valores experimentales que corresponden a las zonas planas de la curva absorbancia-pH , anterior y posterior a la reacción de protonación. Así si llamamos $C_R \xi_{n-1}$, A_{n-1} , y a $C_R \xi_n$, A_n la ecuación A se transforma en

$$\log \frac{A_n - A}{A - A_{n-1}} = \text{pH} - \text{pK}_n \quad (\text{b})$$

al representar gráficamente $\log (A_n - A)/(A - A_{n-1})$ frente al pH se obtendrá el valor de pK_n cuando $\log (A_n - A)/(A - A_{n-1}) = 0$ ya que en este punto $\text{pH} = \text{pK}_n$.

Los resultados obtenidos en cada caso se encuentran representados en las Fig. 8-10 , y los valores numéricos necesarios para construir dichas figuras

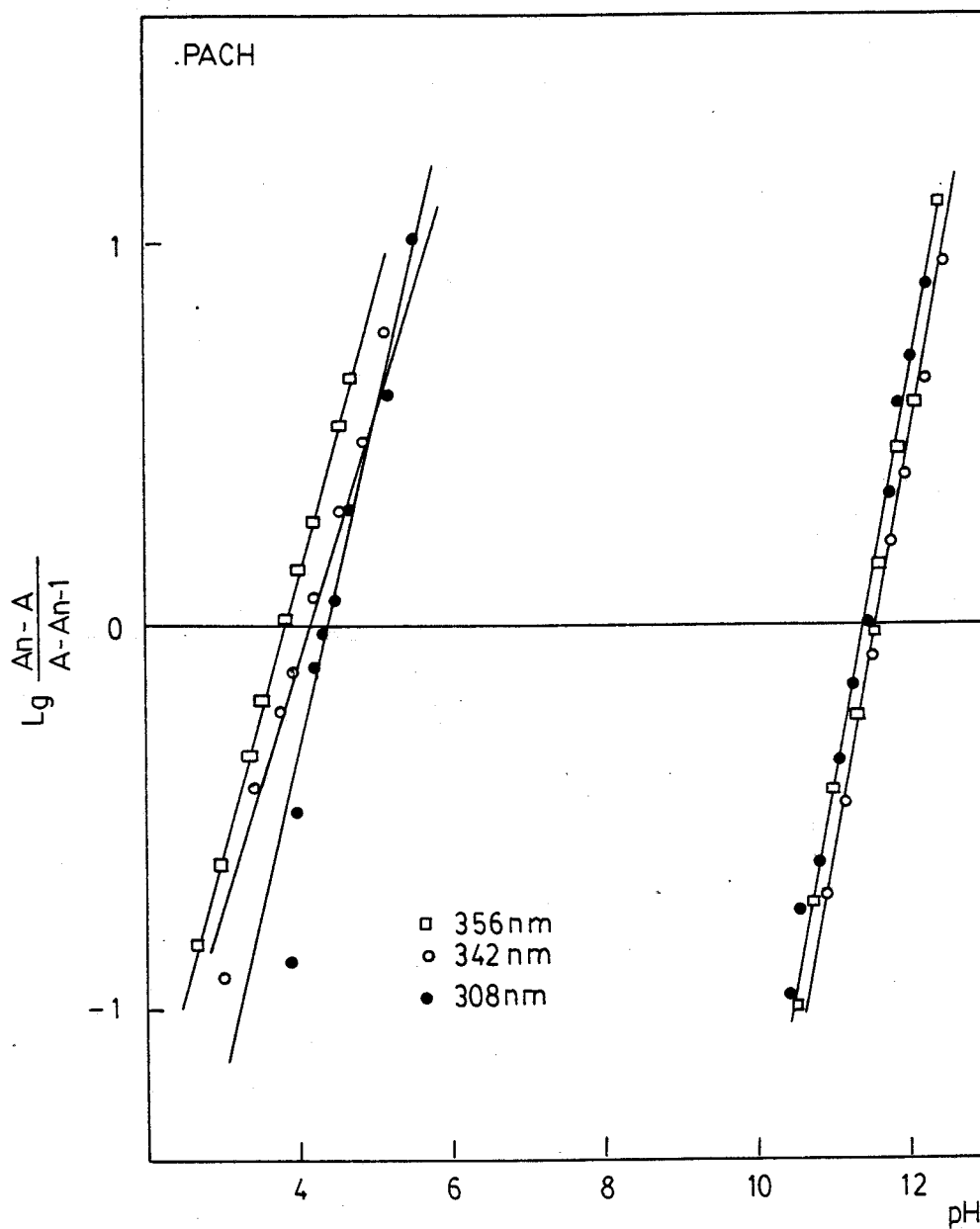


Fig. 8.- Metodo de Stentrom y Goldsmith para la determinación de las constantes de protonación.

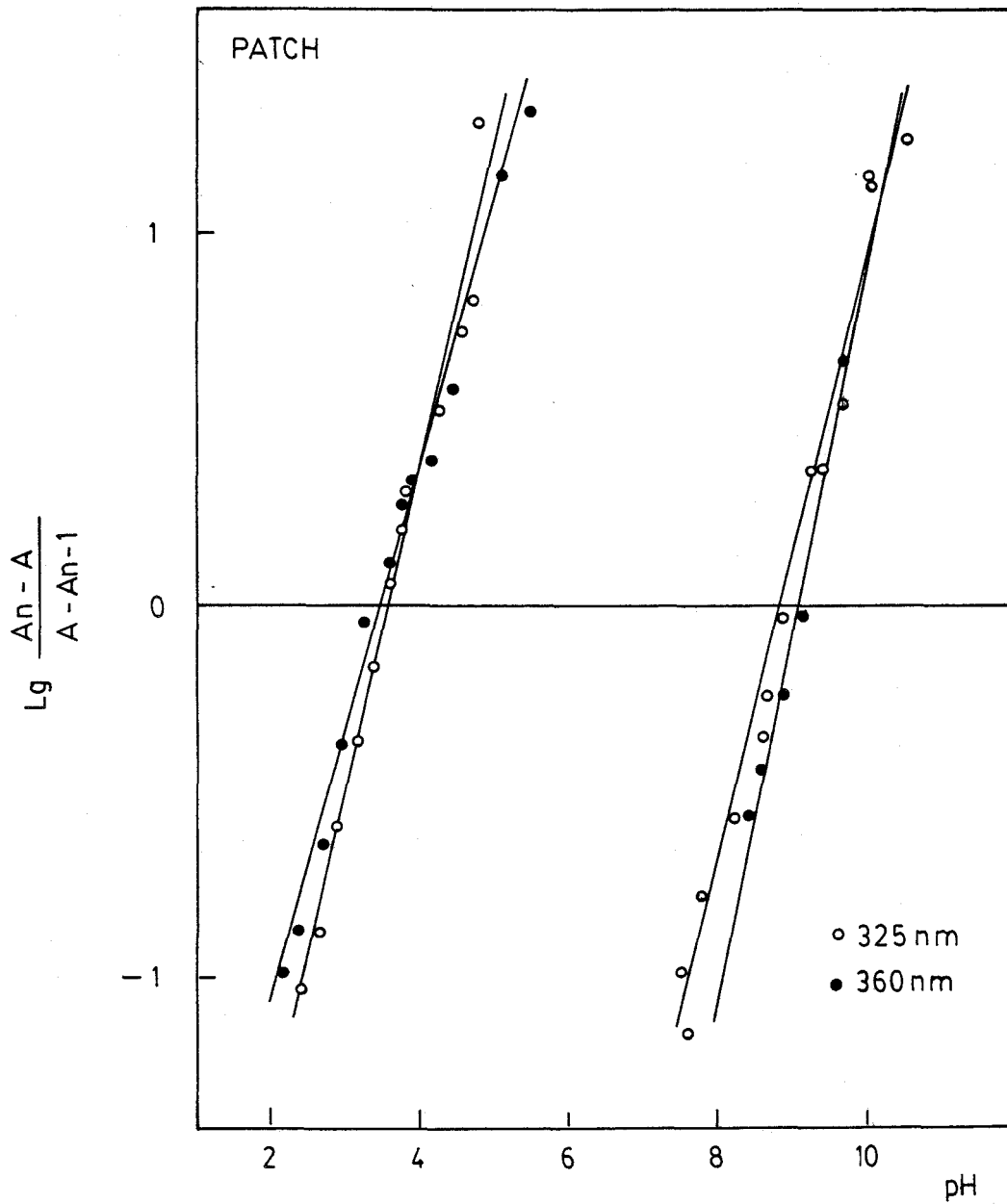


Fig. 9.- Método de Stentrom y Golsmith para la determinación de las constantes de protonación.

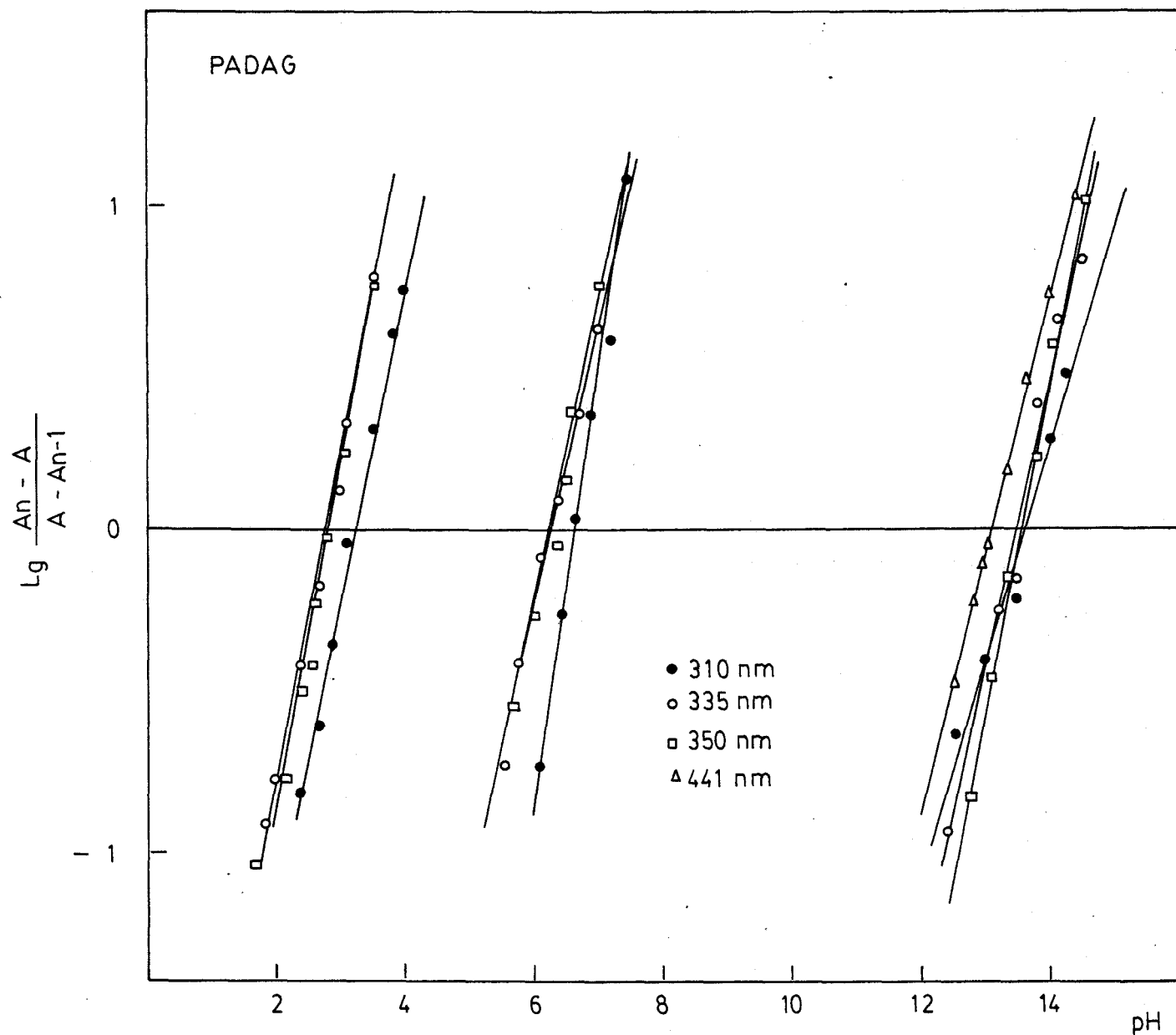


Fig. 10.- Método de Stentrom y Goldsmith para la determinación de las constantes de protonación.

se han reunido en las Tablas I-2 a I-10 del APENDICE . Losvalores de las constantes de estabilidad se han reunido en la Tabla 10.

TABLA 10 . Constantes de estabilidad sucesivas de los complejos hidrogenados.


| REACTIVO | $\log K_n = \log(H_n R)(H)^{-a}(H_{n-a} R)^{-1}$ | | | |
|----------|--|-------|-------|-------|
| | $n=1$ | $n=2$ | $n=3$ | $n=3$ |
| | $a=1$ | $a=1$ | $a=1$ | $a=2$ |
| PACH | 11.5 | 4.1 | - | - |
| PATCH | 9.1 | - | - | 3.6 |
| PADAG | 13.6 | 6.4 | 2.8 | - |

CAPITULO II

ESTUDIO DE LAS REACCIONES
CON LOS IONES METALICOS

Ya se indicó en la Introducción el interés analítico que el estudio de los reactivos propuestos podía tener, y se hizo hincapié en que, a pesar de existir antecedentes del empleo de la carbohidrazida y tiocarbohidrazida para la identificación de aldehído y cetonas , para la determinación de molibdeno, y la identificación de cationes y aniones por el color de sus complejos , no habian sido objeto todavía , sobre todo sus productos de condensación en 1,5 , de un estudio analítico amplio ni se le habia dado una proyección analítica autentica. Todo esto será objeto de este capítulo.

II.1. ESPECTROS DE LOS COMPLEJOS METALICOS

Debido a la semejanza estructural , ya apuntada en el capítulo de INTRODUCCION , entre la PATCH y la tiosemicarbazona del picolinaldehído (PAT) (121), y entre la PADAG y la guanilhidrazona del picolinaldehído (PAG) (122) ; parece obligado que al estudiar la reacionabilidad de los nuevos reactivos , las caracteristicas espectrales de las disoluciones metal-reactivo se muestren de forma comparativa. Ello permitiría tener una base cuantitativa para poder establecer las diferencias de reaccionabilidad y de sensibilidad ocasionadas por la presencia de la agrupación $-NH-N=CH-$  ,

que los nuevos reactivos aportan respecto a los prece-

TABLA 11. Características fotométricas de los complejos en solución

| CATION | PACH | | PATCH | | PAT(a) | |
|---------|-----------------------------|---------------------|-----------------------------|---------------------|-----------------------------|---------------------|
| | $\lambda_{\max}(\text{nm})$ | ϵ_{\max}^b | $\lambda_{\max}(\text{nm})$ | ϵ_{\max}^b | $\lambda_{\max}(\text{nm})$ | ϵ_{\max}^b |
| Cu(II) | 366 | 16.0×10^3 | 400 | 16.5×10^3 | 360 | 22.0×10^3 |
| Co(II) | 356 | 18.8×10^3 | 395 | 58.8×10^3 | 410 | 7.4×10^3 |
| | 430 | 15.3×10^3 | | | | |
| Ni(II) | 368 | 27.4×10^3 | 410 | 21.1×10^3 | 385 | 19.0×10^3 |
| Fe(III) | | | 405 | 10.7×10^3 | 360 | 14.0×10^3 |
| Fe(II) | 384 | 10.0×10^3 | 384 | 34.4×10^3 | 360 | 16.8×10^3 |
| | 504 | 2.8×10^3 | 550-570h | 3.3×10^3 | 610 | 5.8×10^3 |
| | | | 620 | 4.5×10^3 | | |
| Zn(II) | 363 | 20.4×10^3 | 394 | 11.2×10^3 | (c) | |
| Cd(II) | | | 400 | 34.6×10^3 | (c) | |
| Hg(II) | | | 396 | 57.7×10^3 | (c) | |
| Hg(I) | 374 | 15.2×10^3 | 390 | 18.4×10^3 | (c) | |
| Pd(II) | 350 | 11.9×10^3 | 392 | 23.4×10^3 | (c) | |
| | 430 | 8.5×10^3 | | | | |
| Bi(III) | | | 400 | 12.6×10^3 | (c) | |
| In(III) | | | 410 | 37.2×10^3 | | |
| Ca(II) | 430 | 10.0×10^3 | (pH 12.8) | | | |

(a) Ver referencia (121)

(b) $1. \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

(c) Presentan reacción coloreada pero los valores de absorptividad molar no aparecen en (121).

TABLA 12. Características fotométricas de los complejos en solución

| CATION | PADAG | | PAG(a) | |
|---------|-----------------------------|---------------------|-----------------------------|--|
| | $\lambda_{\max}(\text{nm})$ | ϵ_{\max}^b | $\lambda_{\max}(\text{nm})$ | ϵ_{\max}^b |
| Cu(II) | 430 | 15.2×10^3 | 380 | 13.0×10^3 (NaOH) |
| Co(II) | 450 | 37.5×10^3 | 390 | 9.9×10^3 ($\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$) |
| Ni(II) | 435 | 16.4×10^3 | 375 | 16.6×10^3 (NaOH) |
| Fe(III) | 450 | 45.7×10^3 | 380 | 11.8×10^3 ($\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$) |
| Fe(II) | 420 | 31.3×10^3 | | |
| | 570 | 13.6×10^3 | | |
| Cd(II) | 405 | 28.7×10^3 | | |
| Pd(II) | 414 | 7.2×10^3 | | |
| | 480 | 5.9×10^3 | 440 | 3.4×10^3 (AcH/Ac ⁻) |

(a) Ver referencia (122)

(b) $1. \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

-dentes . Además , también resulta interesante comparar las reacciones de las dihidrazonas entre sí para comprobar la influencia del átomo de O,S , ó N , unido por un doble enlace al carbono-3, sobre las reacciones de coordinación.

Las Figs. 11-17 reúne los espectros de absorción de aquellos quelatos que tienen mayor interés, y la Tabla 11 y 12 comparan los valores de las absorptividades molares de los máximos de absorción en medio acético-acetato. A partir de ellos se pueden establecer las siguientes obserbaciones:

1) La PACH presenta reacciones muy interesantes entre las que podemos destacar la de Co(II) cuyo espectro tiene dos máximos , uno a 356 nm zona en la que están también localizados la mayoría de los máximos de absorción de los otros complejos de este reactivo y otro a 430 nm que confiere estabilidad a la reacción. La reacción con Zn(II) debido a que el reactivo no reacciona con Cd(II), y por tanto sería posible la resolución de mezclas de estos dos elementos. Y sobre todo la reacción con Ca(II) a pH basico, que presenta una absortividad molar de $10.000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 430 nm que ofrece un interés indudable dado la escasez de reactivos fotométricos para este catión.

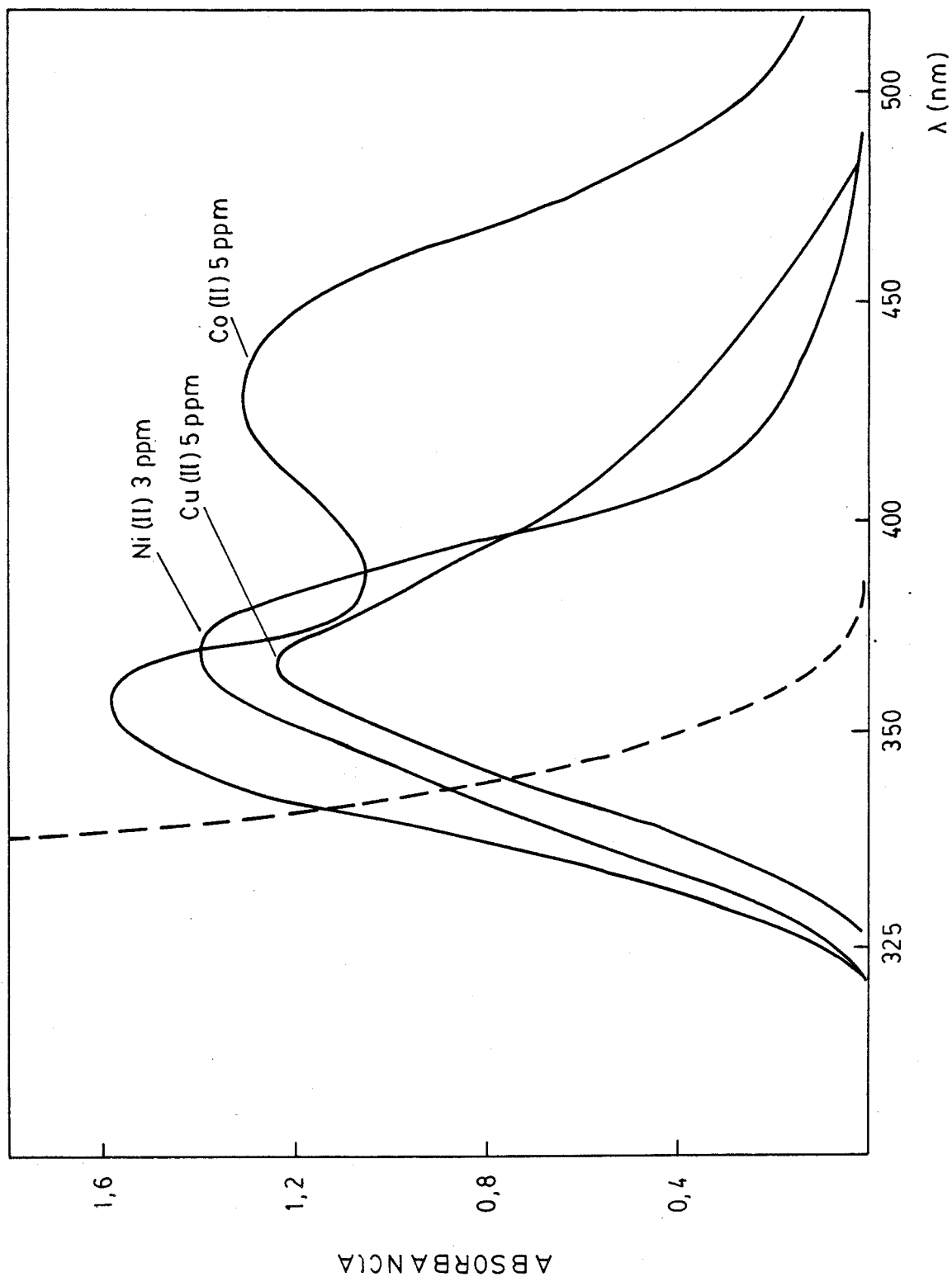


Fig. 11.- Espectros de absorción de los complejos metálicos de la PACH en medio acético-acetato

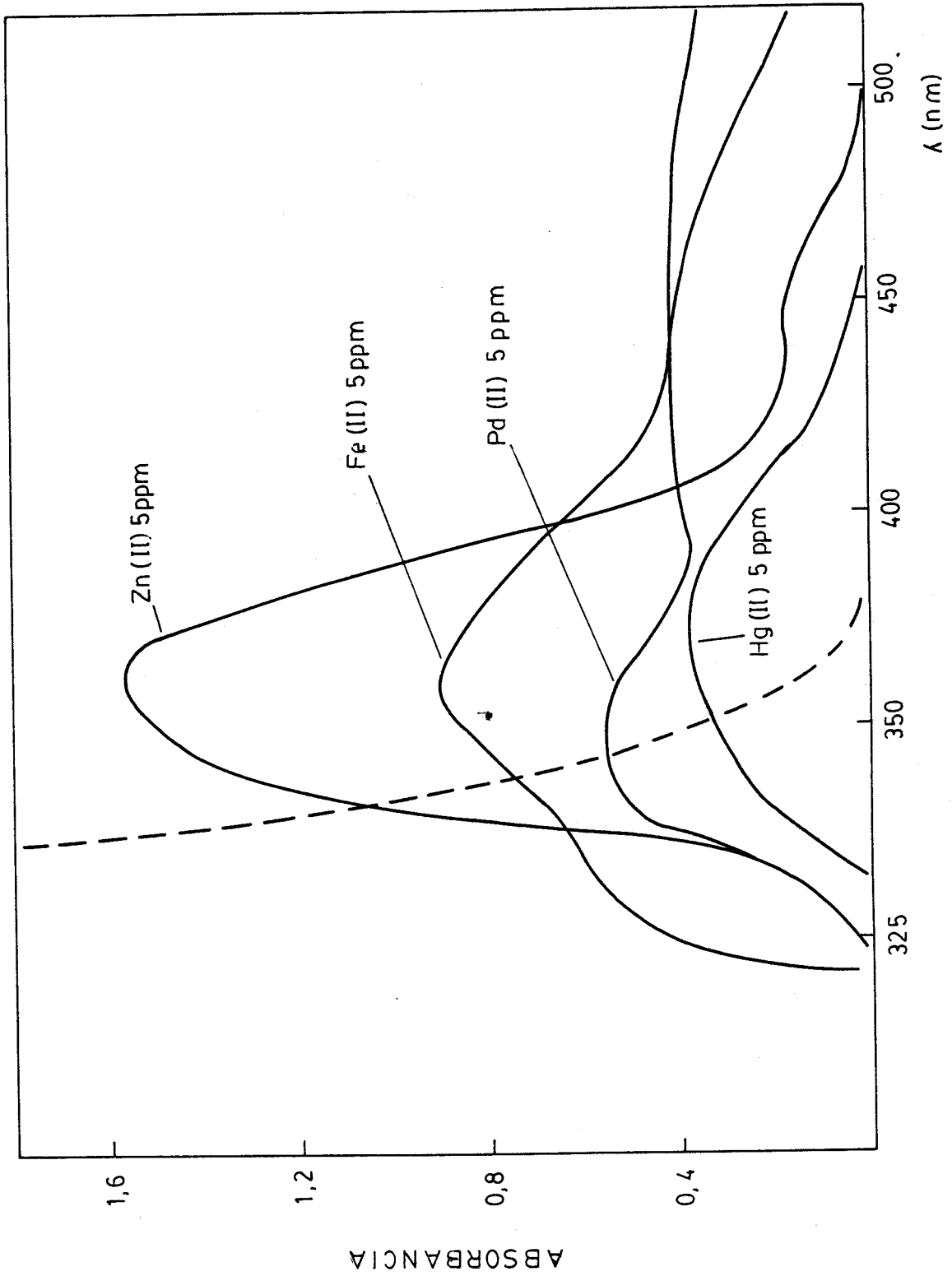


Fig. 12.- Espectros de absorción de los complejos metálicos de la PACH en medio acético-acetato.

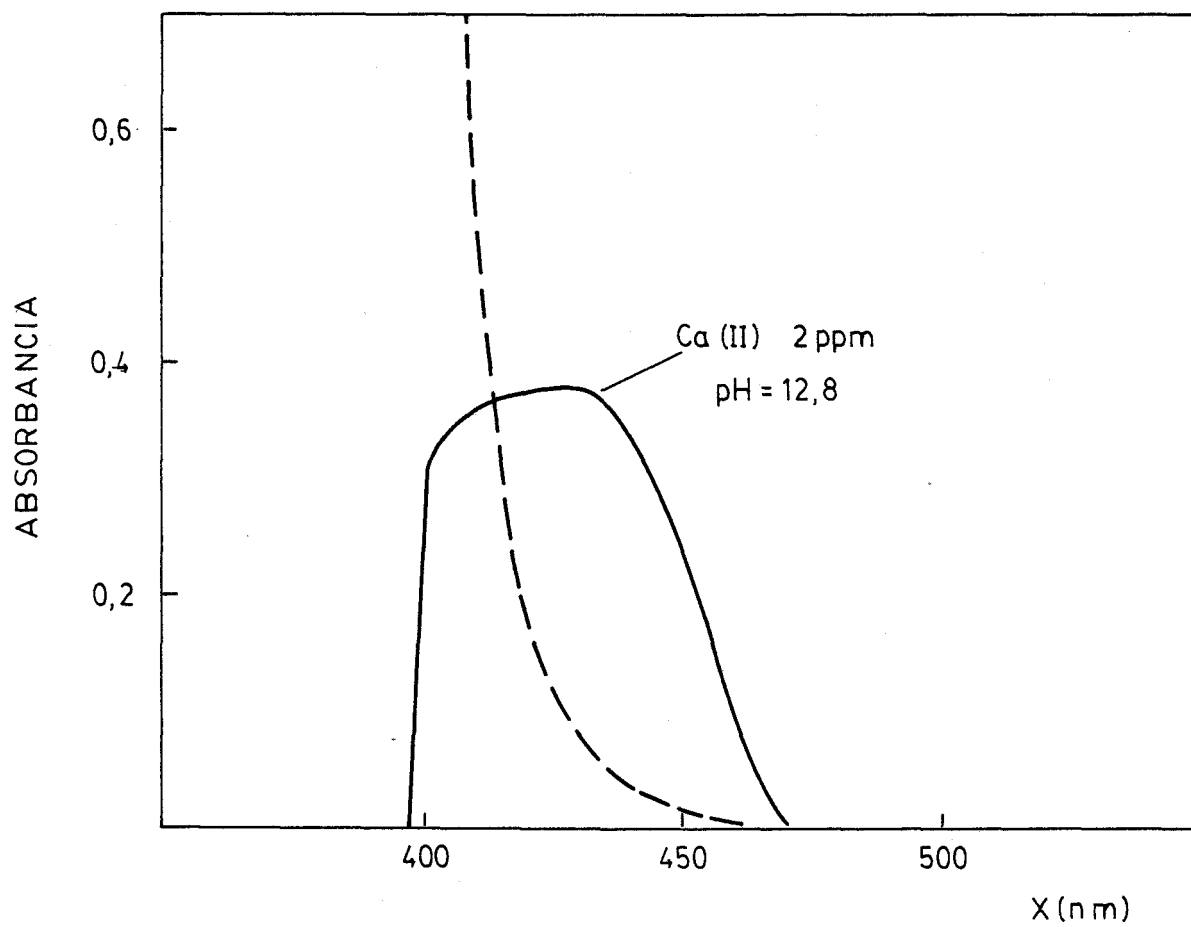


Fig. 13.- Espectro de absorción del complejo de calcio con PACH.

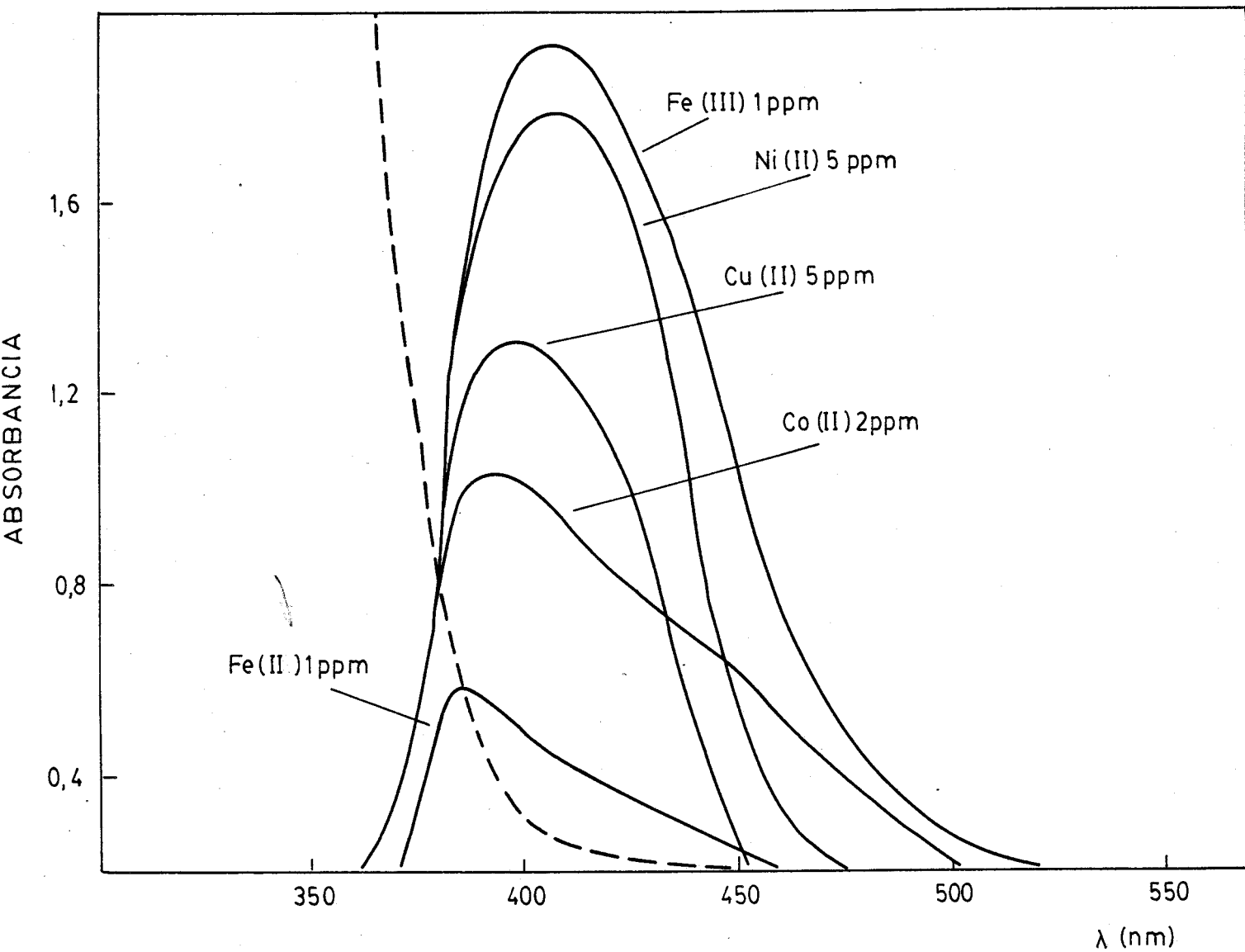


Fig. 14.- Espectros de absorción de los complejos metálicos de la PATCH en medio acético-acetato.

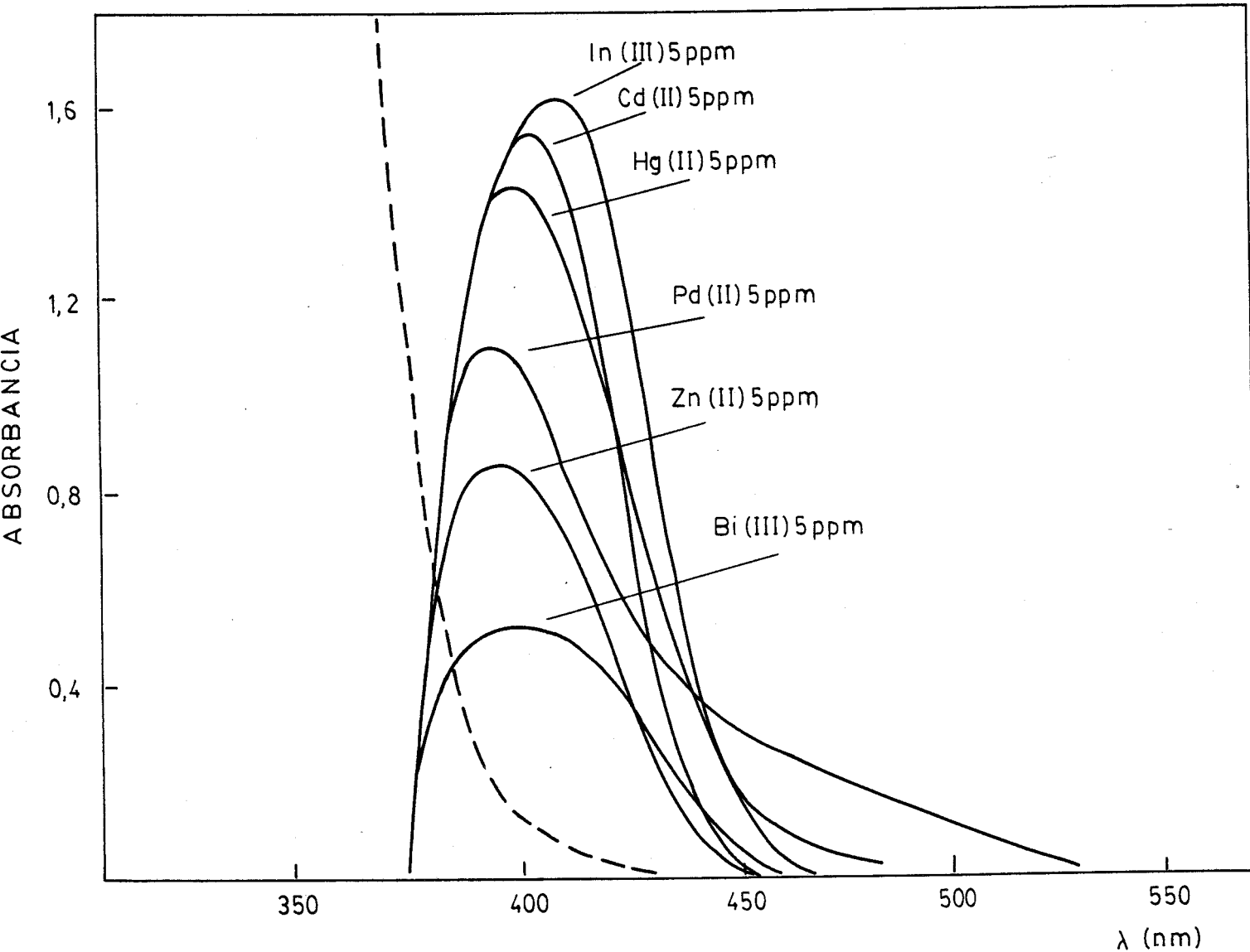


Fig. 15.- Espectros de absorción de los quelatos metálicos de la PATCH en medio acético-acetato.

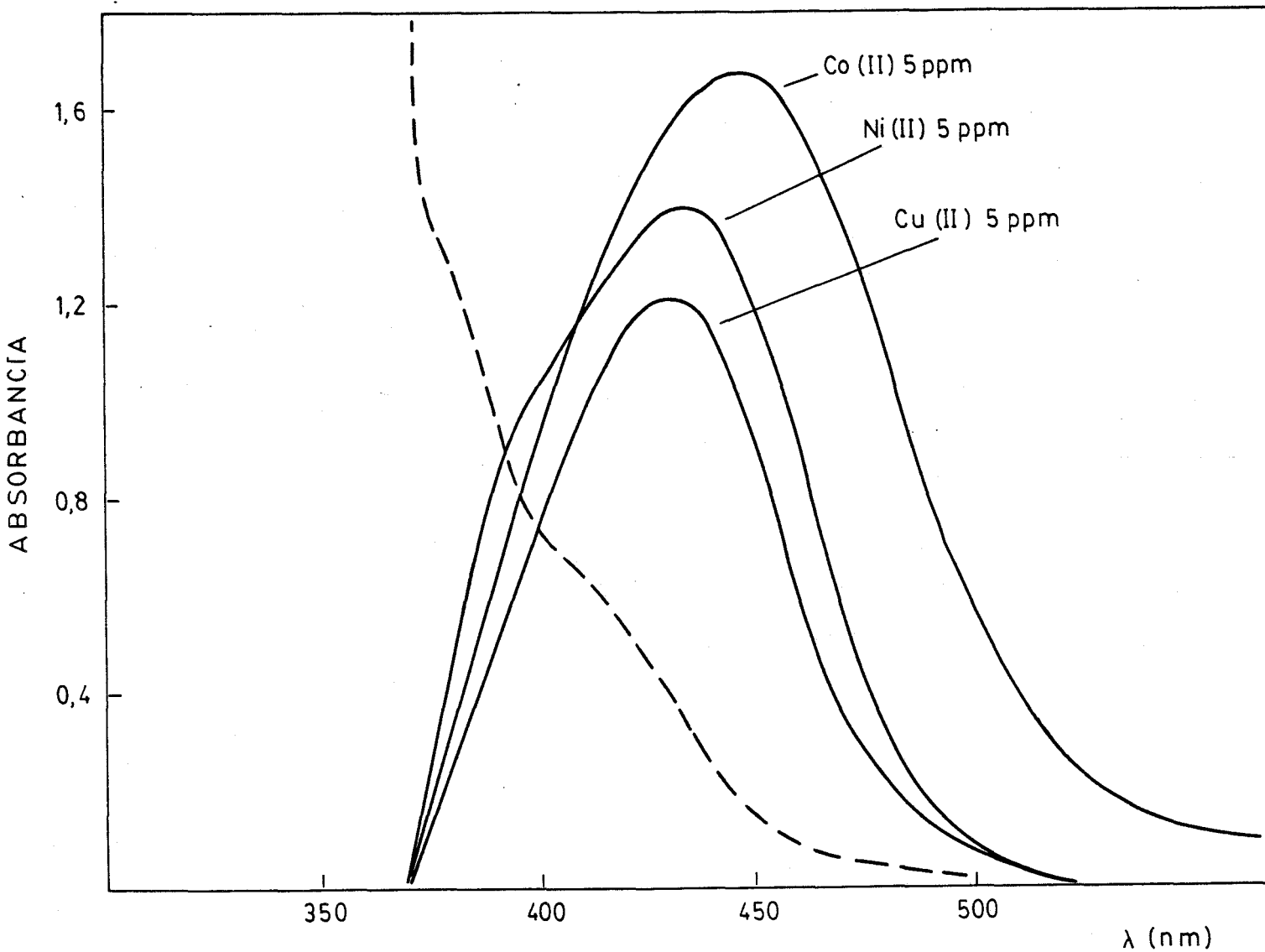


Fig. 16.- Espectros de absorción de los complejos metálicos de la PADAG en medio acético-acetato.

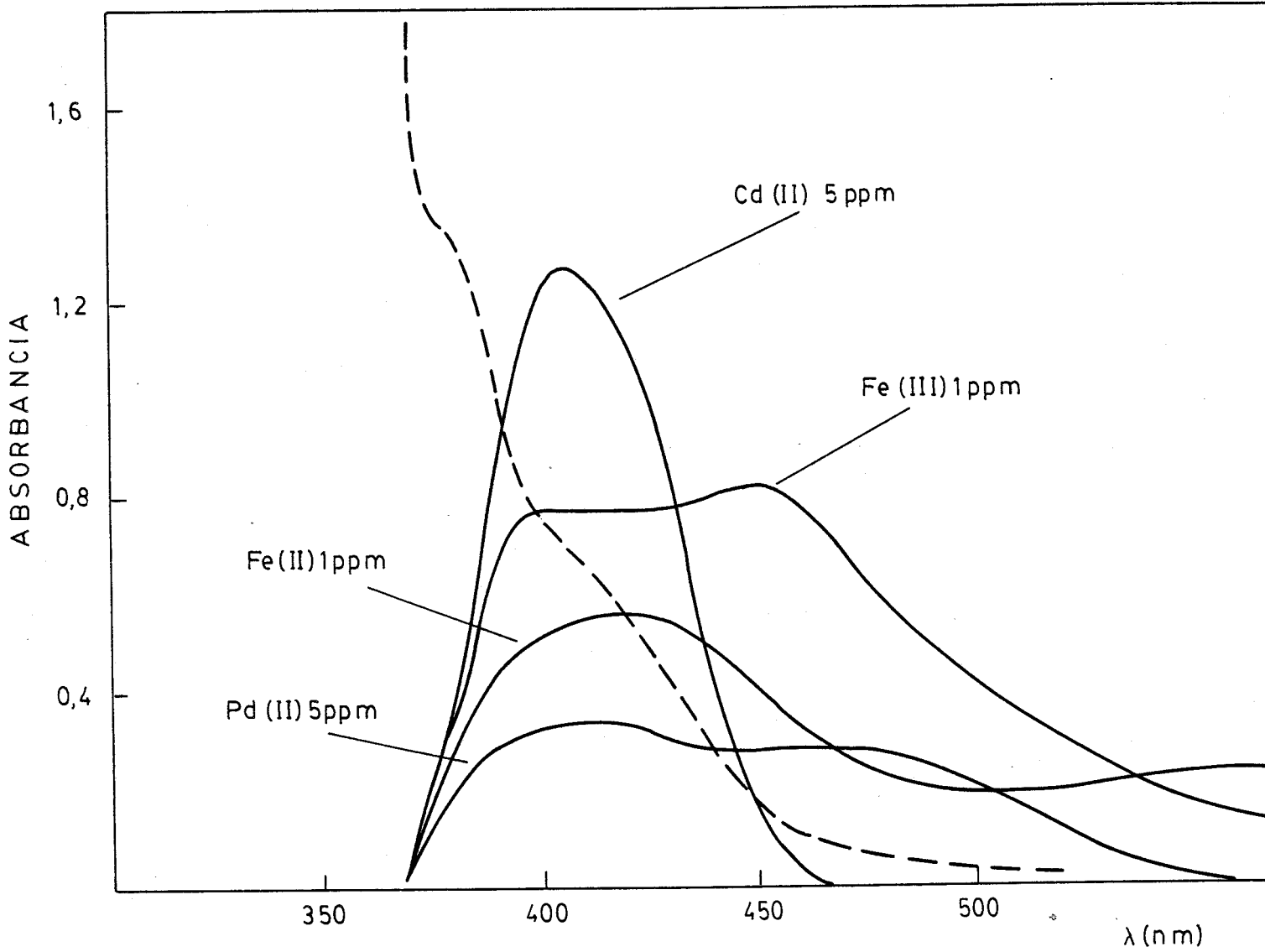


Fig. 17.- Espectros de absorción de los complejos metálicos de la PADAG en medio acético-acetato.

2) La PATCH posee una reaccionabilidad muy amplia, originando soluciones de color amarillo-naranja con la mayoría de los cationes ensayados. Hay que tener en cuenta una excepción, la del Fe(II) que al complejarse con el reactivo forma un quelato de color verde al pH del ensayo en realidad el color del complejo de hierro, está muy influenciado por el pH (como se verá más adelante) evolucionando de rosa a verde pasando por el púrpura cuando el pH cambia de 1.2 a 9.0. Además el color del que lato solo es estable en presencia del ácido ascórbico que asegura su estado de oxidación. Debemos destacar la reacción de Co(II) $\epsilon_{395} = 58.800 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, la de Fe(III) $\epsilon_{405} = 107.700 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, la de Cd(II) $\epsilon_{400} = 34.600$ y la de In(III) $\epsilon_{410} = 37.200 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. La PATCH es quizá mejor reactivo fotométrico que la tiosemicarbazona del picolinaldehído, ya que los máximos de absorción están desplazados hacia longitudes de onda mayores y los valores de absorptividad molar son similares o mayores.

3) La PADAG es también mejor reactivo fotométrico que la PAG, por las mismas razones aducidas en el párrafo anterior para la PATCH, además el color de los complejos metal-PADAG se desarrolla en medio más ácido que el de los quelatos de la PAG.

4) La PATCH es más reactiva que la PACH y la sensibilidad de las reacciones es mayor, pero PACH presenta

reacciones tan interesantes como la del calcio y otras de una selectividad apreciable como la del cobalto a 430 nm.

5) La PATCH presenta también una reaccionabilidad mucho más amplia que la PADAG con sensibilidades mucho más intensas ; sin embargo, los máximos de absorción de los complejos de PADAG están mucho más desplazados a longitudes de ondas mayores, con el consecuente aumento de selectividad de la determinaciones.

Estabilidad de los espectros, caso especial de los complejos de hierro(II).-

Aunque los espectros que se muestran en las Figs. se han registrado a pH 4.5 (tampón acético-acétato), con la única excepción del complejo de calcio-PACH, se han obtenido también los espectros de todos los quelatos en medio debilmente básico (pH 7.65) y en todos los casos se ha seguido la estabilidad con el tiempo , para asegurar al mismo tiempo la estabilidad de los complejos.

En todos los casos excepto en los complejos de Fe (II) se ha comprobado que los espectros no experimentan cambios de importancia, al menos durante 24 horas .

El comportamiento del Fe(II) frente a los reactivos es diferente al de los otros iones, pero era de esperar. Si se tiene en cuenta los estudios análogos realizados con la tiosemicarbazona del picolinaldehido

(121) o la feiltiosemicarbazona del picolinaldehido (160), reactivos estructuralmente muy relacionados con los que ahora se consideran, nos encontramos con que to dos ellos originan quelatos con el hierro (II) de colores , y por tanto , de espectros de absorción, diferentes a los otros iones metálicos; además , estos complejos no son estables intercambiándose uno en otro según el valor del pH, y condicionados por la presencia o ausencia de agentes reductores (como el ácido ascorbico).

Los reactivos que ahora estudiamos guardan cierta analogía con los citados previamente, pero en realidad u comportamiento es ya diferente. Veamos de forma resumida estas analogias y diferencias.

a) La tiosemicarbazona y feniltiosemicarbazona del picolin aldehido oroginaban con Fe(II) un complejo rojo en que se transformaba en otro verde -azulado en presencia de tampón acético-acetato y permanecía ya en esta forma hasta pH alcalino. Sin embargo, estos complejos no eran estables y evolucionaban rapidamente a una forma amarilla, transformación que se atribuyó a una oxidación del Fe(II) a su estado superior de valencia por ac ción del oxígeno disuelto y que se evitaba con la presencia del ácido ascórbico .

La PATCH presenta equilibrio semejante entre una especie complejo roja y otra verde controladas por el pH del medio, pero estos quelatos son mucho más esta-

bles que los anteriores y solo evolucionan muy lentamente hasta el complejo amarillo, no obstante todos los estudios posteriores se han realizado en presencia de ácido ascórbico para más seguridad .

La PADAG solo presenta una especie compleja roja , y además esta es perfectamente estable con el tiempo.

La Fig 18 y 19 reúne los espectros de los complejos de Fe(II) . Como puede verse el sistema Fe(II)-PATCH-ácido ascórbico (Fig 18) presenta dos espectros el 2 corresponde al complejo verde formado al pH del tampón acético-acetato y superiores , con un máximo a 620 nm y hombro entre 550 y 570 nm , el 1 pertenece al complejo rojo que se forma en medio más ácido y exhibe un máximo a 590 nm y hombro entre 530-550 nm ; además , los espectros de ambos complejos poseen otro máximo de absorción a 385 y 410 nm respectivamente.

Las características del sistema Fe(II)-PADAG son diferentes del anterior, Fig. 19 porque solo se forma un complejo a pH alrededor de 4 y su espectro tiene un máximo a 570 y otro a 420 nm (espectro 1). Al elevar el pH, espectro 2, los máximos se desplazan batocromicamente e hipocromicamente, λ_{\max} 590 y 430 nm; finalmente el complejo se destruye en medio más ácido.

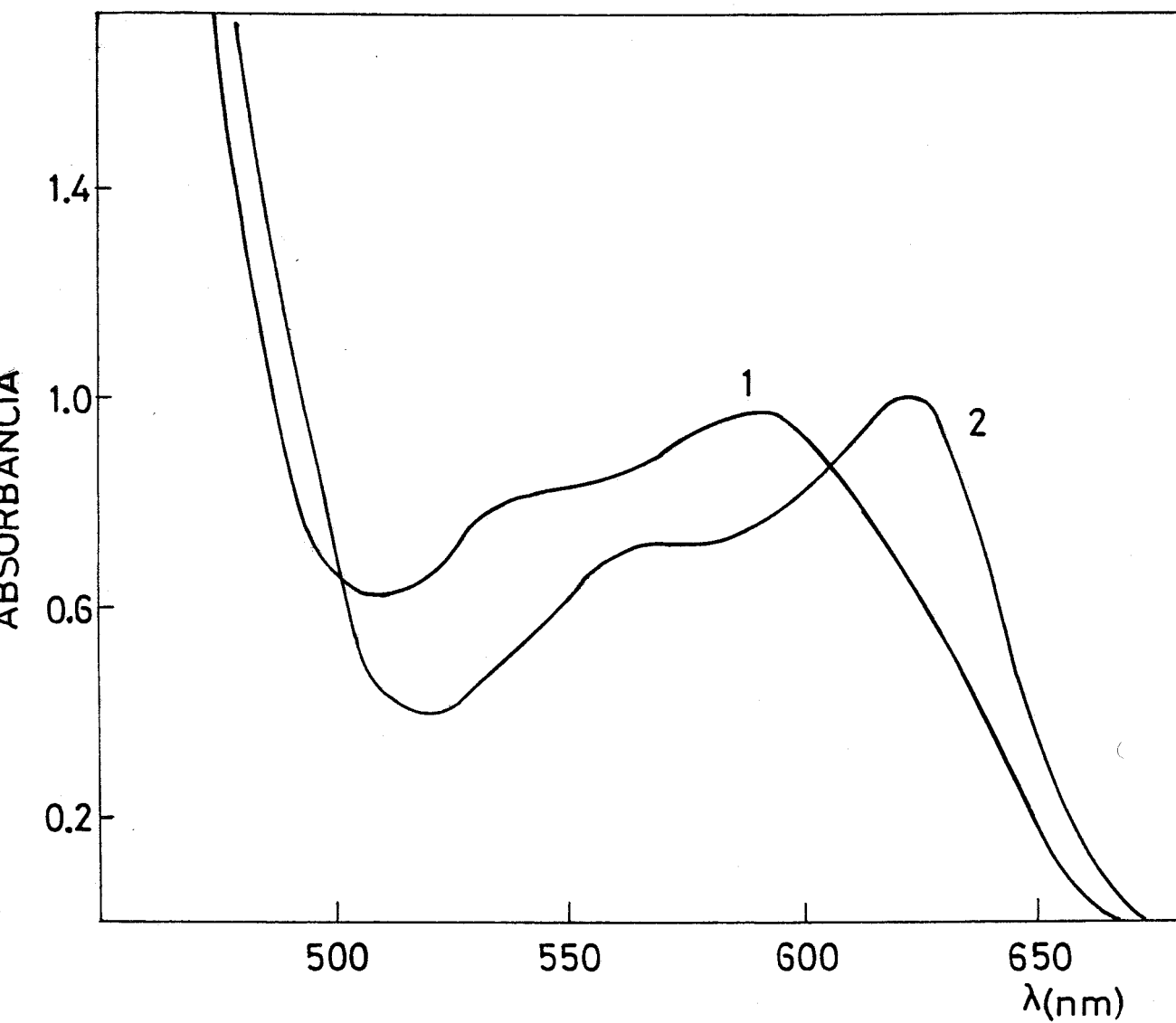


Fig. 18.- Espectros de absorción de los complejos de Fe(II) y PATCH. 1) pH 2.7; 2) pH 8.4. $C_{Fe} = 5$ ppm.

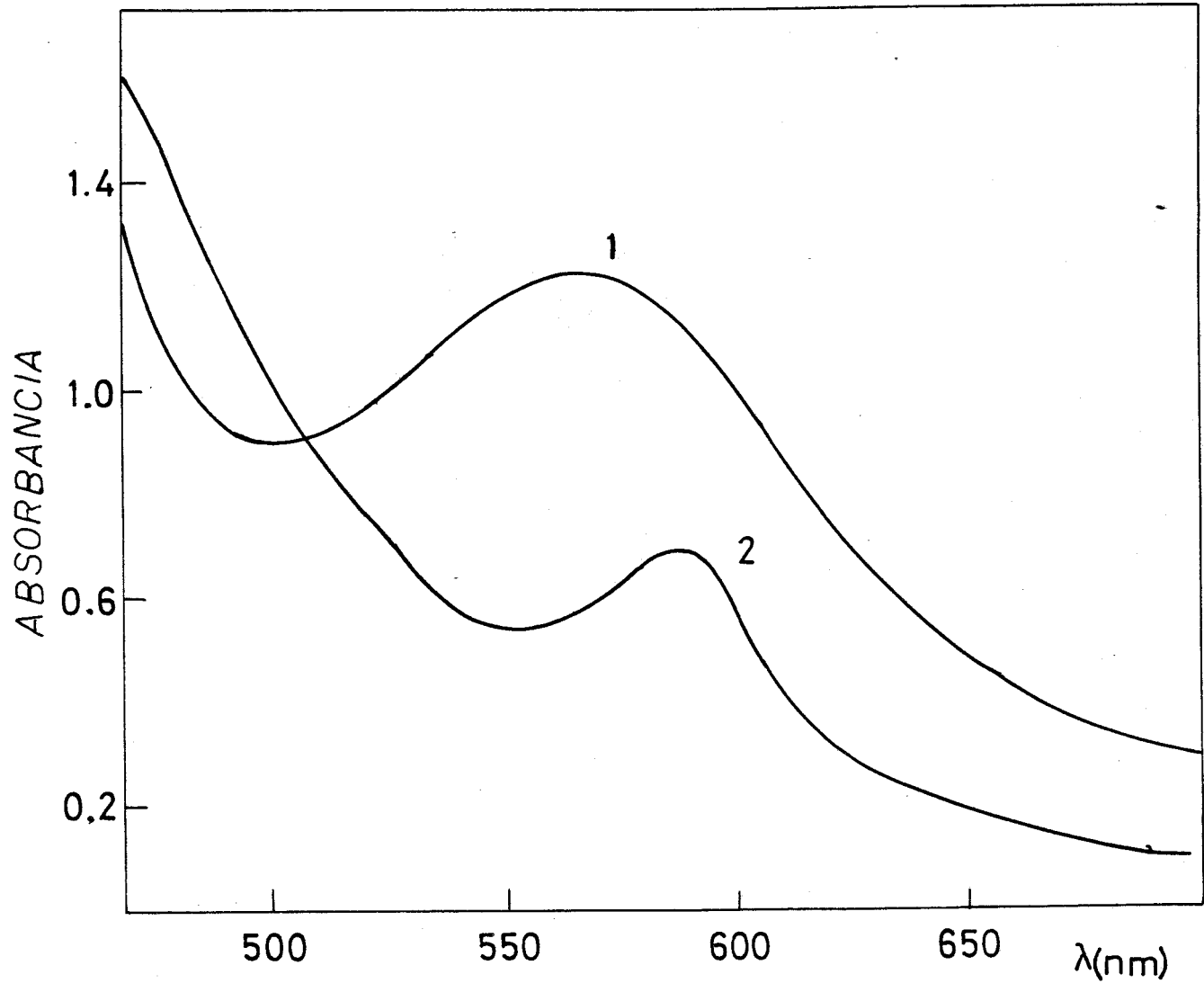


Fig. 19.- Espectros de absorción de los complejos de Fe(II) con PADAG. 1) pH 5.4; 2) pH 9.2. $C_{\text{Fe}} = 5 \text{ ppm}$

II.2. INFLUENCIA DEL PH SOBRE LA ABSORCION DE LOS QUELATOS

El estudio del valor de la absorbancia como una función del pH para los sistemas metal-reactivo es una evaluación preliminar necesaria de cualquier reacción de complejación para su aplicación posterior a la determinación fotométrica de dichos metales. El examen cuantitativo de las curvas absorbancia-pH permite realizar un juicio rápido sobre el posible uso del reactivo y las condiciones experimentales en que la reacción debe optimizarse; su estudio cuantitativo nos informa de las especies que participan en la reacción de la estequiometría de la misma y del valor de la constante del equilibrio que se establece.

La representación de la absorbancia frente al pH para varios de los sistemas de interés en este trabajo se ha recogido en las Figs. 20 y 21 para la PATCH y en la Fig. 22 para la PADAG, además la Fig. 23 muestra las correspondientes al Fe(II) y la Fig. 24 al Ca(II) con la PACH .

Cobalto, níquel, cobre y zinc con PATCH y PADAG.-

Para los complejos de PATCH con Co(II), Ni(II), Cu(II) y Zn(II) se han representado las curvas absorbancia-pH a la longitud de onda de los máximos de absorción Fig. 20 y a otra algo superior (420 nm), Fig.

21 que evita la influencia del reactivo. Todos los metales estudiados tienen un perfil semejante

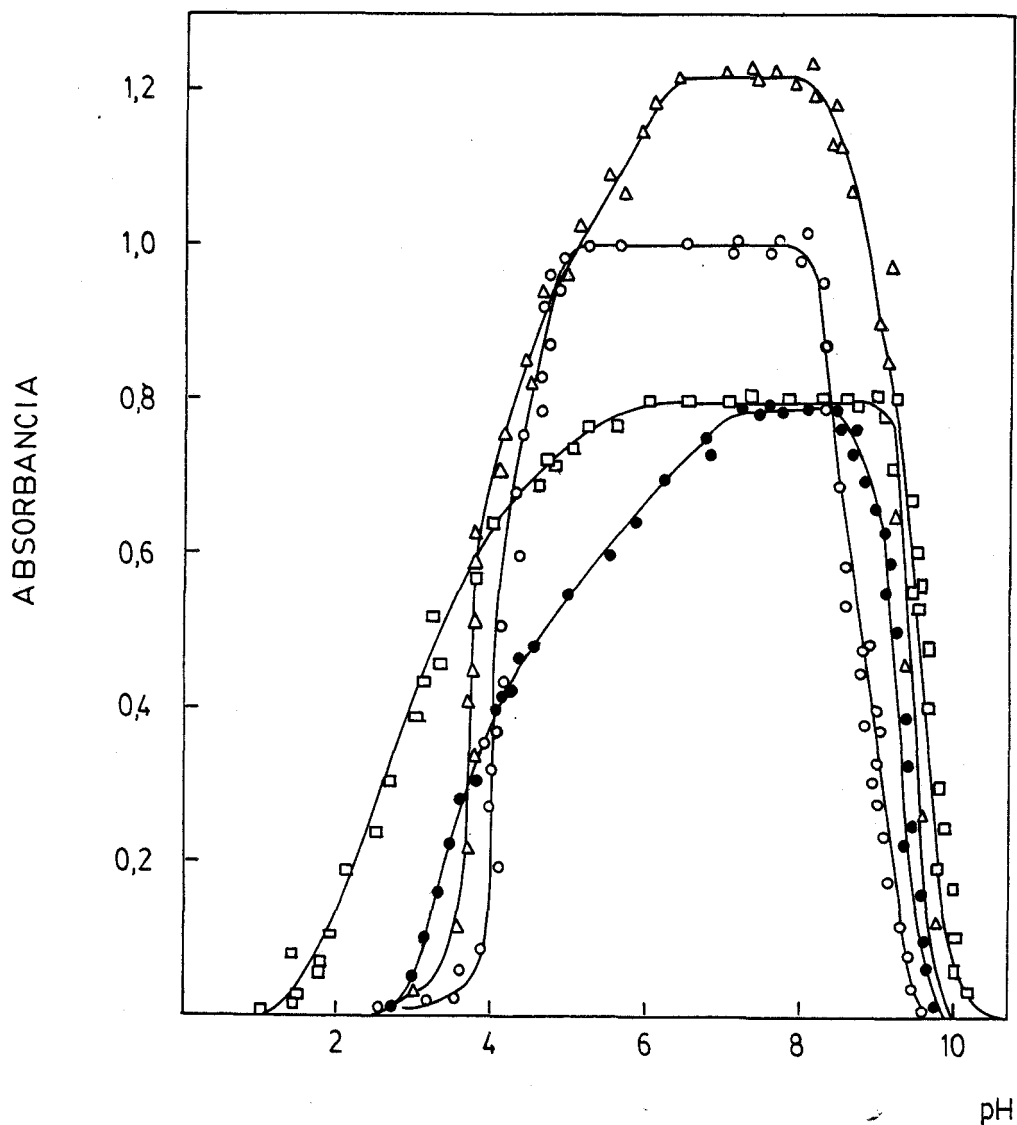


Fig. 20.- Curvas absorbancia pH para los complejos de PATCH. o, Co(II) (400 nm); □, Ni(II) (410 nm); Δ, Zn(II) (430 nm); ●, Cu(II) (400 nm). $C_M = 2$ ppm Cu(II), Ni(II) y Zn(II) 1 ppm Co(II).

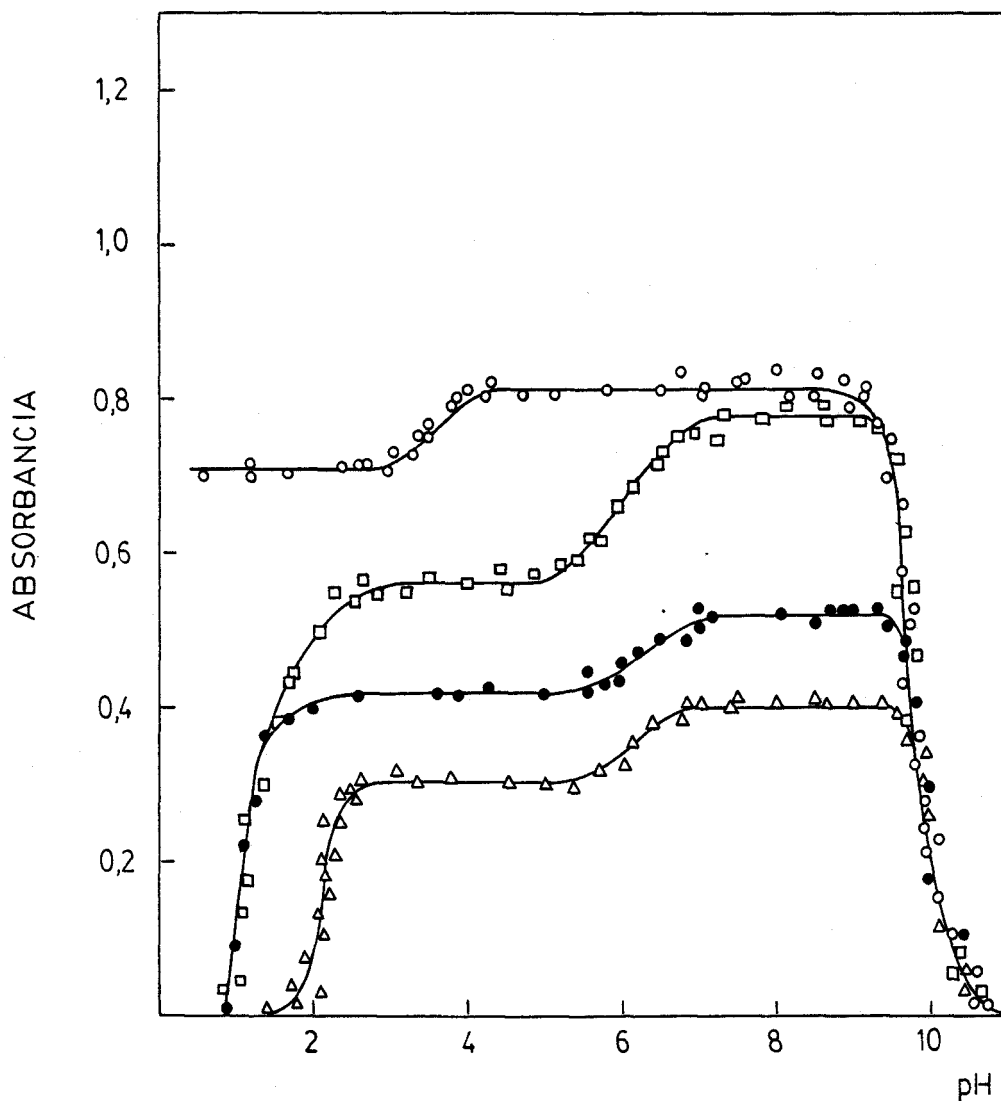


Fig. 21.- Curvas absorbancia-pH para los complejos de PATCH. o, Co(II) (420 nm); ●, Cu(II) (420 nm); □, Ni(II) (420 nm); Δ, Zn(II) (430 nm). C_M : 2 ppm Cu(II), Ni(II) y Zn(II); 1 ppm Co(II).

A-pH para la longitud de onda más baja, las medidas de absorbancias son influidas por la absorción del reactivo y las curvas solo presentan una región independiente del pH que coincide con el intervalo de pH en que el reactivo está en su forma neutra (RH) con lo que su máximo de absorción se desplaza hipsocrómicamente (Fig. 4).

Las otras representaciones a 420 nm muestran dos zonas de absorbancia independientes del pH que posiblemente se deben a que sea la especie neutra o la mono protonada la que participe en la reacción de complejación, ya que como se vé va en la sección siguiente, el estudio de las estequiometrias en los dos tramos horizontales de las curvas A-pH revela que el complejo presenta en ambos la misma relación catión:reactivo.

Hay que llamar la atención sobre la reacción del cobalto y la PATCH a 420 nm, ya que el valor de la absorbancia permanece constante a pH inferiores a 1 para los que el perfil A-pH de los otros iones han sufrido ya un brusco descenso, lo que indudablemente incrementa la selectividad de la reacción.

Para los complejos metal-PADAG las curvas A-pH difieren de las anteriores Fig. 22. Las medidas de las absorbancias se han llevado a cabo a longitudes de onda próximas a los máximos de absorción de los espectros de los quelatos y puede observarse un comportamiento distinto de los sistemas de Ni(II) y Cd(II) frente a Cu(II) y Co(II). Los dos primeros muestran valores

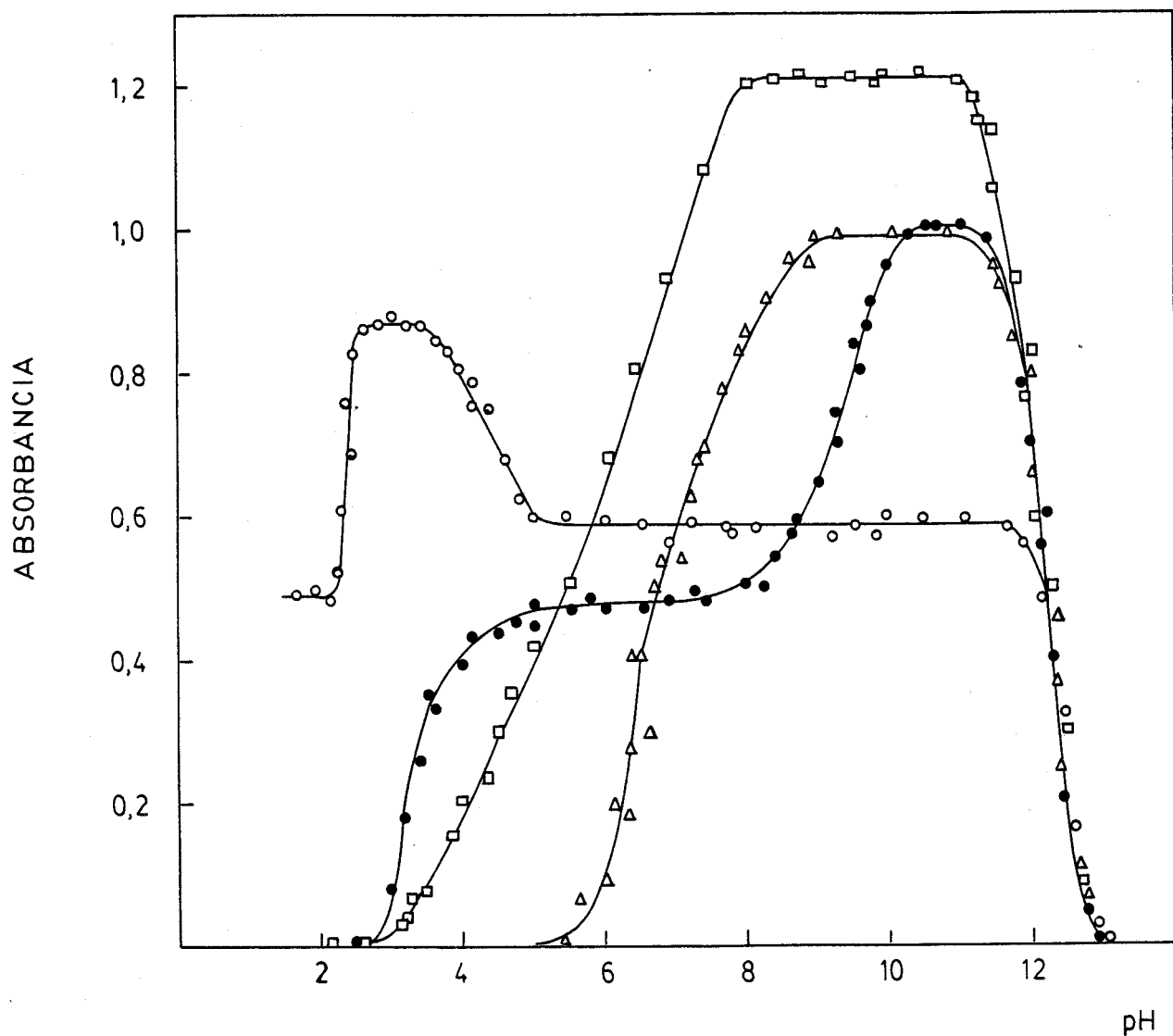


Fig. 22.- Curvas absorbancia-pH para los complejos de PADAG.
 ○ , Co(II) (450 nm; 1 ppm); ● , Cu(II) (430 nm, 3 ppm);
 □ , Ni(II) (435 nm, 2 ppm); Δ , Cd(II) (405 nm, 3 ppm).

de absorbancia constantes entre pH 8 y 11, y a pH mayores y menores disminuye drásticamente; además según la Fig 7-b la PADAG está en forma monoprotonada precisamente en este intervalo de pH, por lo que puede suponerse que los complejos formados son del tipo RH^+ -metal.

La forma de la curva A-pH para el complejo Cu(II)-PADAG muestra dos zonas planas, pero en ambos casos la relación molar catión-reactivo es siempre la misma 1:2 (ver sección siguiente). Por tanto las dos zonas independientes del pH de la gráfica pueden deberse a la mayor o menor protonación del reactivo. El quelato Co(II)-PADAG tiene una curva A-pH semejante a la anterior pero la estequiometría del sistema metal-ligando varía según el valor del pH: 1:2 en la zona plana de pH inferior y 1:1 para pH elevado.

Hierro con PATCH y PADAG.-

Las curvas A-pH para el Fe(II), Fig. 23, confirman la existencia de varios complejos como se deducía del estudio de los espectros de absorción. El perfil de las representaciones A-pH para los complejos de PATCH a 590 y 560 nm es análogo, y lo mismo le ocurre a la PADAG a 570 y 590 nm; esto confirma la naturaleza análoga de los complejos formados por ambos reactivos y que hemos denominado genéricamente como complejo rojo.

Sin embargo la curva para la PATCH medida a 620

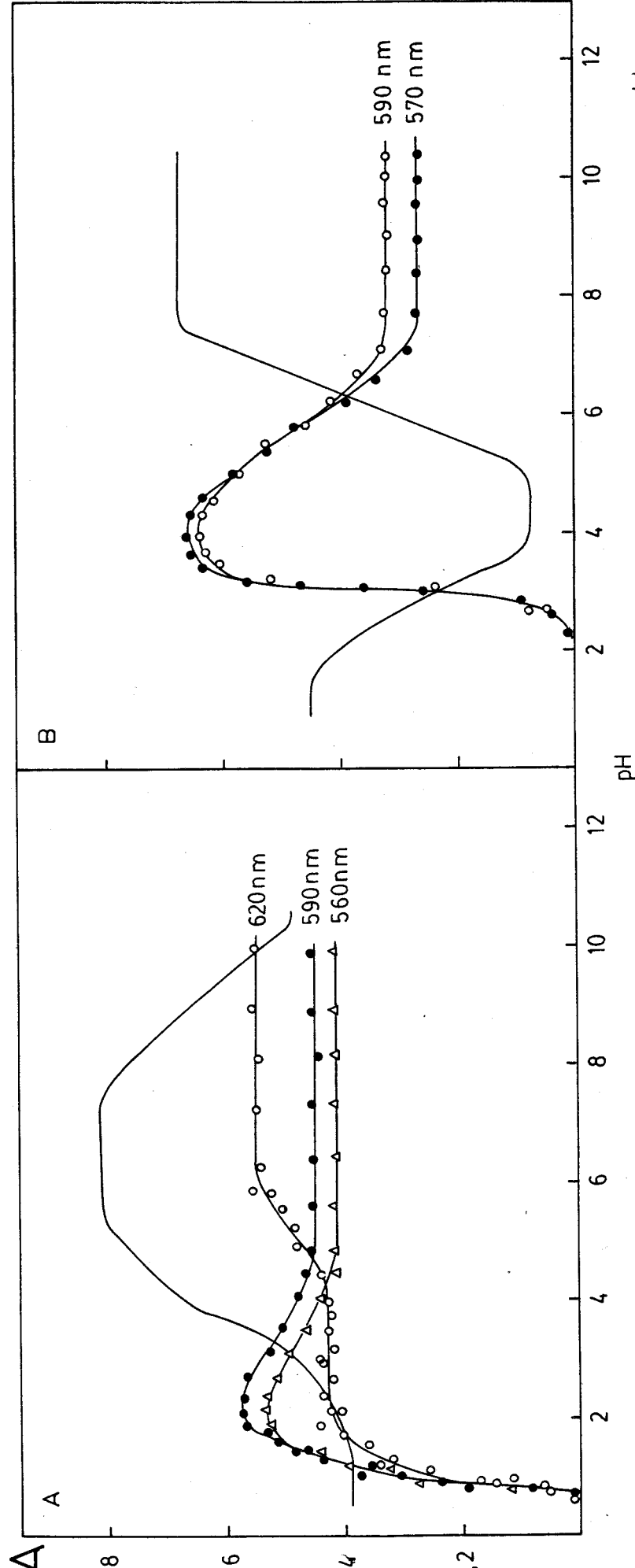


Fig. 23.- Curvas absorbancia-pH para los complejos de Fe(II). A) PATCH; B) PADAG. Las líneas continuas corresponden a las graficas absorbancia-pH para los reactivos solos.

A) $\lambda = 325 \text{ nm}$; B) $\lambda = 350 \text{ nm}$.

nm muestra otra forma, lo que marca un cambio en la especie compleja formandose la especie verde. En la Fig.

23 se han representado también las curvas de variación de la absorbancia-pH de la PATCH y PADAG , y esta representación conjunta parece esclarecer el mecanismo del equilibrio entre las distintas especies complejas. Así, el complejo rojo se forma cuando se ha desprotonado uno de los nitrogénos piridinicos , de ahí que la zona de absorbancia independiente del pH para dicho complejo sea muy estrecha para Fe(II)-PATCH la zona está situada entre pH 3 y 2, es decir , cuando el reactivo pierde el primer protón ; y lo mismo puede afirmarse para el complejo Fe(II)-PADAG entre pH 3-4.5 de acuerdo con la curva de A-pH para este reactivo. Siguiendo un razonamiento análogo podemos afirmar que en el complejo verde el Fe(II) se coordina con la especie neutra del reactivo (Fig. 23a)

Calcio con PACH.-

El comportamiento del sistema Ca(II)-PACH frente a la variación del pH es quizá el más singular de todos los considerados . Así la curva absorbancia-pH (Fig.24) nos indica que el complejo no se forma en gran parte de la escala de pH , y que la absorbancia mantiene valor cero hasta pH 11.5 en que comienza a crecer pro

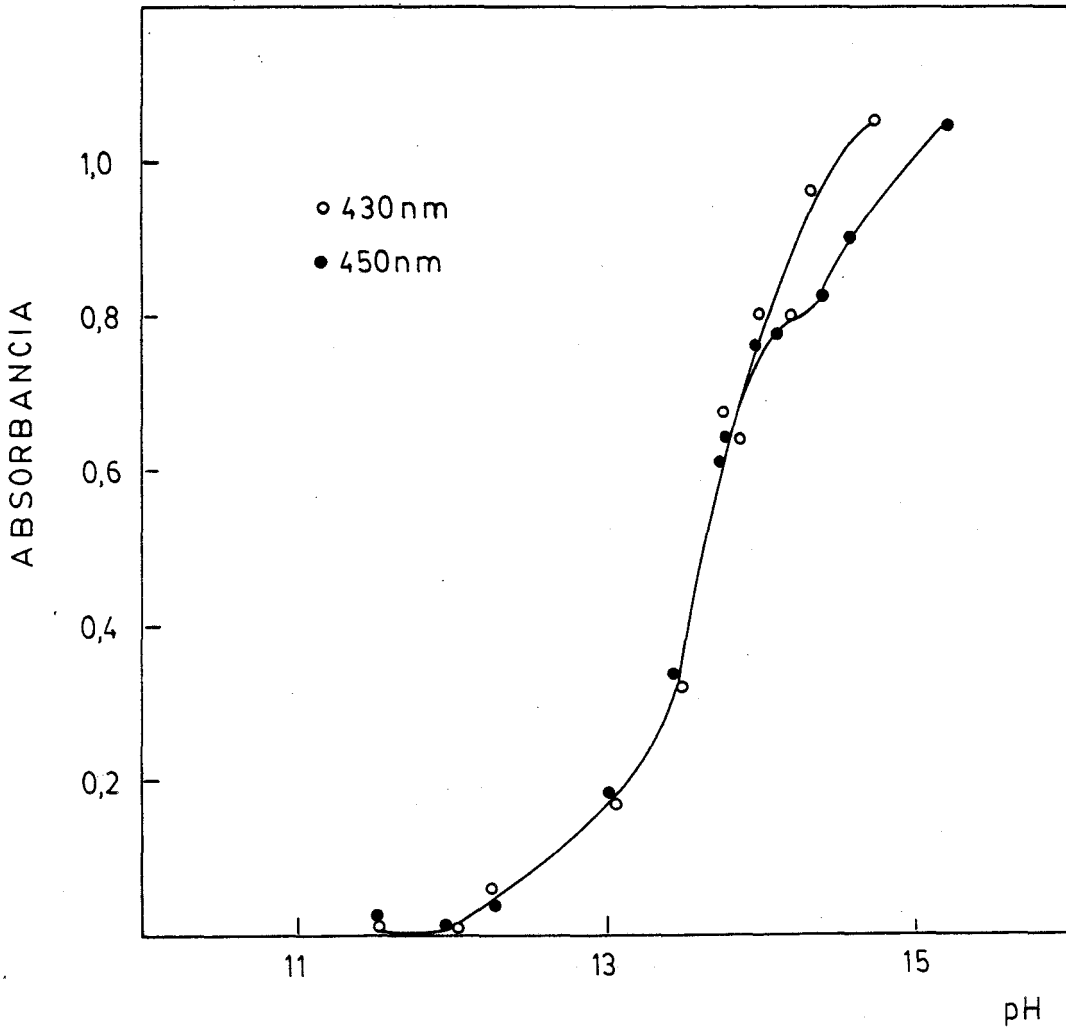


Fig. 24.- Curva absorbancia-pH del complejo de Ca(II) con PACH

gresivamente . A pH 15 , se da por concluido el estudio del pH por las limitaciones de trabajar en medios más básicos y la curva que resulta tiene forma de "S" .

II.3. ESTEQUIOMETRIA DE LOS QUELATOS

La estequiometria de los complejos se ha estudiado por el método de Job(161) . Se ha considerado primero la reacción de la PATCH con Co(II), Ni(II), Cu(II) y Zn(II) , y para la elección de las longitudes de onda y el pH de las medidas , se ha tenido en cuenta dos características experimentales importantes que presentan los sistemas y que se han visto en las dos secciones precedentes : (a) La forma simétrica de los espectros de absorción especialmente el del cobalto que sugiere la existencia de un segundo complejo en disolución que provoca una segunda absorción adicional en la rama derecha de las bandas ;(b) las dos zonas de absorbancia independientes del pH separadas por un escalón, que las curvas A-pH presentan para algunas longitudes de onda. Debido a estos dos motivos , se ha aplicado el método de las variaciones continuas a dos valores de pH diferentes , 4.5 y 7.6 , y a dos longitudes de onda.

Los resultados obtenidos pueden verse en la Fig.

25 , los valores contradictorios o inaceptables debidos a una elección inadecuada de la longitud de onda han sido rechazados .Co(II) y Ni(II) muestran una relación molar 1:2 (catión-reactivo) para la longitud de onda de absorción del máximo del espectro y otra 4:1 a 450 y 464 mn, respectivamente . Zn (II) también presenta una estequiometría 1:2 en el máximo de absorción

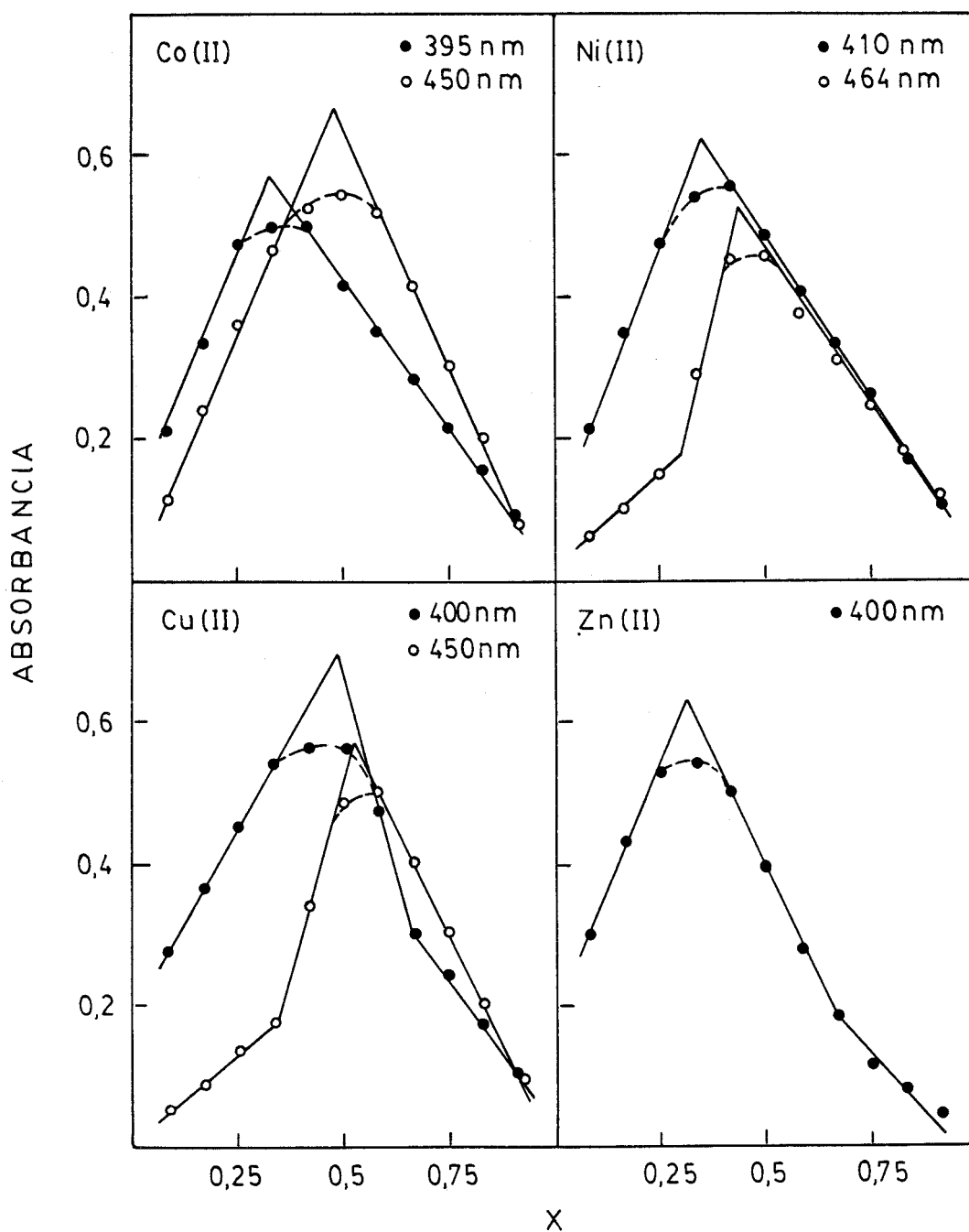


Fig. 25.- Método de las variaciones continuas para distintos quelatos. $X = C_M / C_M + C_R$. pH 7.6
R=PATCH

, pero los resultados obtenidos a longitudes de onda superiores no son seguros . Finalmente el complejo de Cu(II) muestra la misma razón molar 1:1 a las dos longitudes de onda estudiadas , pero la representación a 450 nm presenta además un punto de inflexión para un valor de abcisa de 0.33 correspondiente a la estequiometría 1:2 .

En los sistemas PADAG-M (M= Ni(II), Cu(II) o Cd(II)) las medidas se han efectuado a pH 10.3 y en la longitud de onda del máximo de absorción siendo la razón molar 1:2 (metal-reactivo) en todos los casos, Fig.

26 . El comportamiento del cobalto es diferente ya que presenta dos estequiometrías , 1:1 a pH 10.3 y 1:2 para pH 2.5 , es decir, en la otra meseta de la curva absorbancia-pH.

En esta sección el equilibrio Fe(II)-PATCH y Fe(II)-PADAG se han considerado también un poco aparte de los otros equilibrios ; en todo caso se estudian las estequiometrías a los pH correspondientes a las zonas planas de las curvas A-pH y longitudes de ondas correspondientes a los distintos máximos de los espectros de absorción . De esta manera se ha aplicado el método de Job al sistema Fe(II)-PATCH a pH 7.6 y 2.2 efectuando las medidas de absorbancia a 385, 560, 590 , y 620 nm los resultados se han reunido en la Fig. 27 observándose en ella una estequiometría 1:1 par 560nm (complejo rojo) y 620 nm (complejo verde), la medida

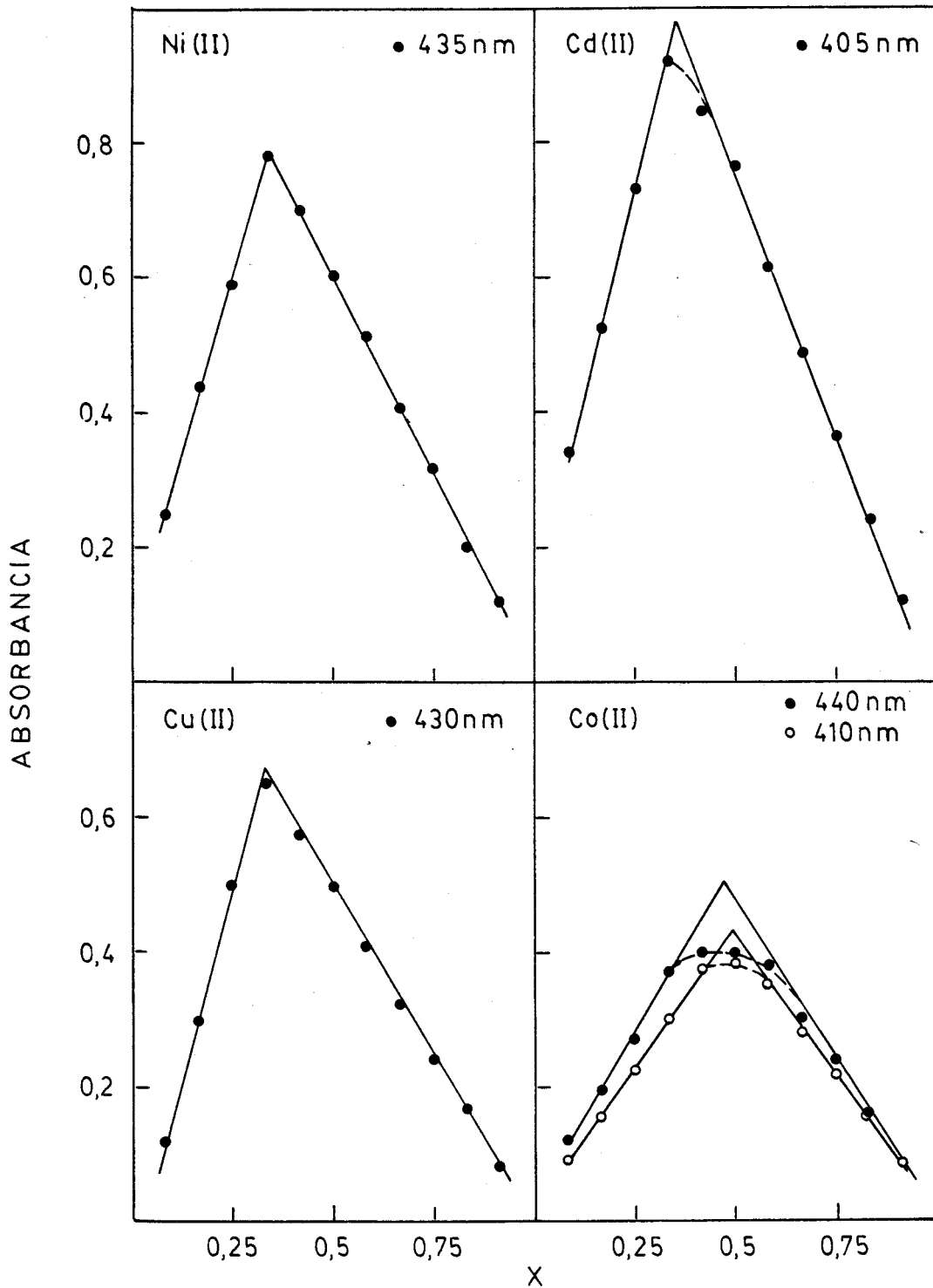


Fig. 26.- Método de las variaciones continuas para distintos quelatos. $X = C_M / C_M + C_R$. pH= 10.3.
R= PADAG

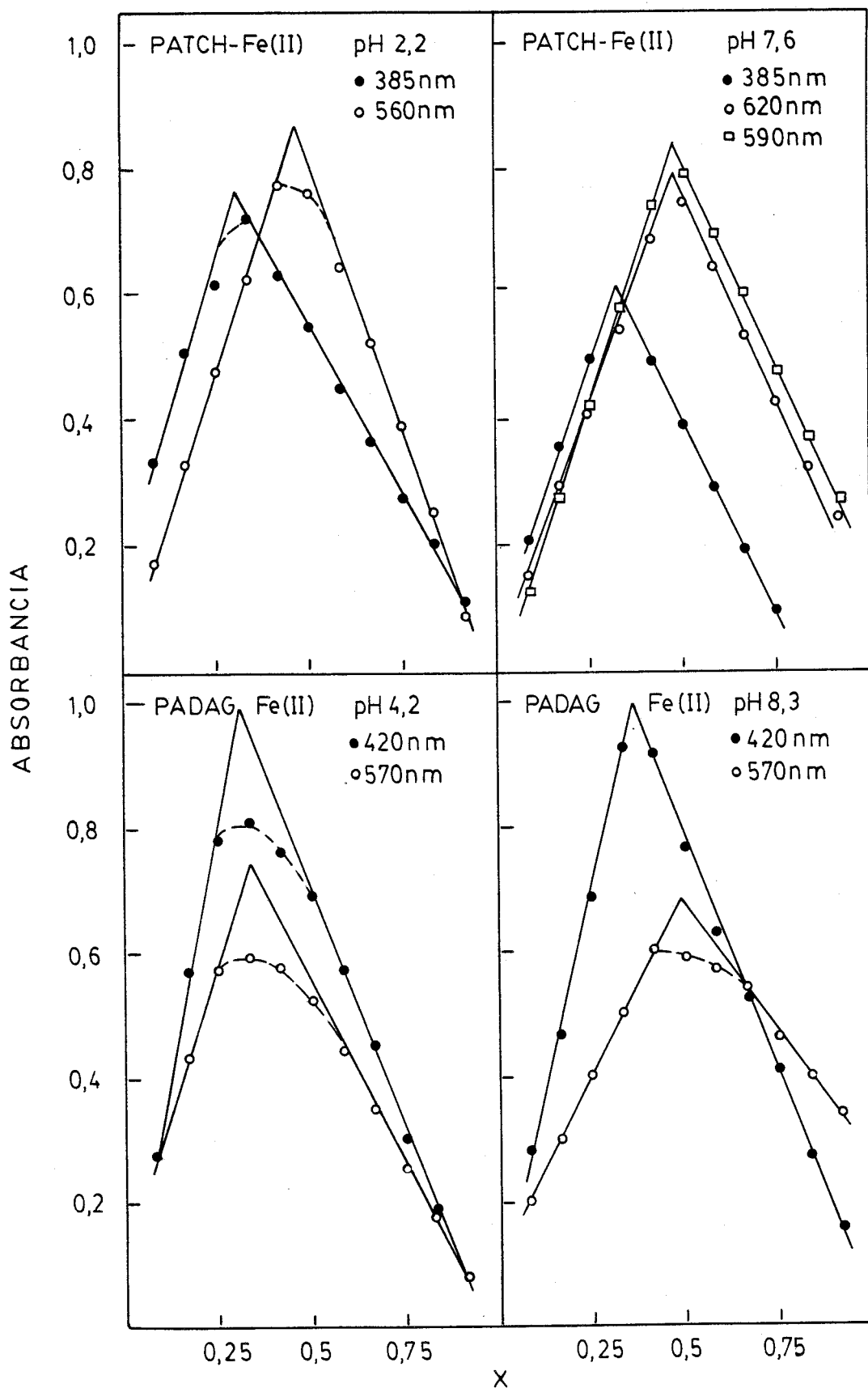


Fig. 27.- Método de las variaciones continuas para distintos quelatos. $X = \frac{C_M}{C_M + C_R}$

a 385 nm corresponden a una estequiometría 1:2 (cación-reactivo) lo que hace pensar que quizá exista un tercer complejo amarillo en el sistema .

El quelato Fe(II)-PADAG se ha estudiado a pH 8.3 y 4.2 , a 420 y 570 nm ; en la Fig. 27 se muestra que las medidas a las dos longitudes de onda permiten dibujar curvas de Job correspondientes a la misma estequiometría 1:2 a pH 4.2, mientras que al subir el pH a 8.3 el gráfico a 570 nm cambia localizándose el máximo en la estequiometría 1:1 .

Finalmente se estudia la reacción del Ca(II) con PACH y del In(III) con PATCH , Fig. 28, la medidas se han realizado a pH = 13.8 con $\lambda = 430$ y 450 nm para el complejo de calcio , y a pH 4.5 y $\lambda = 410$ nm para el de indio . Los resultados en ambos casos son los mismos los dos complejos presentan una estequiometría 1:1 cation-reactivo .

Conviene señalar , que se intentó calcular los valores de las constantes aparentes de formación de los complejos , a partir de las gráficas de sus estequiometrias , pero en casi todos los casos los complejos formados son sumamente estables y la diferencia entre la absorbancia teórica y al real es muy pequeña , por lo que se renunció a dicho cálculo que en nuestro caso originaría valores de constantes poco precisos .

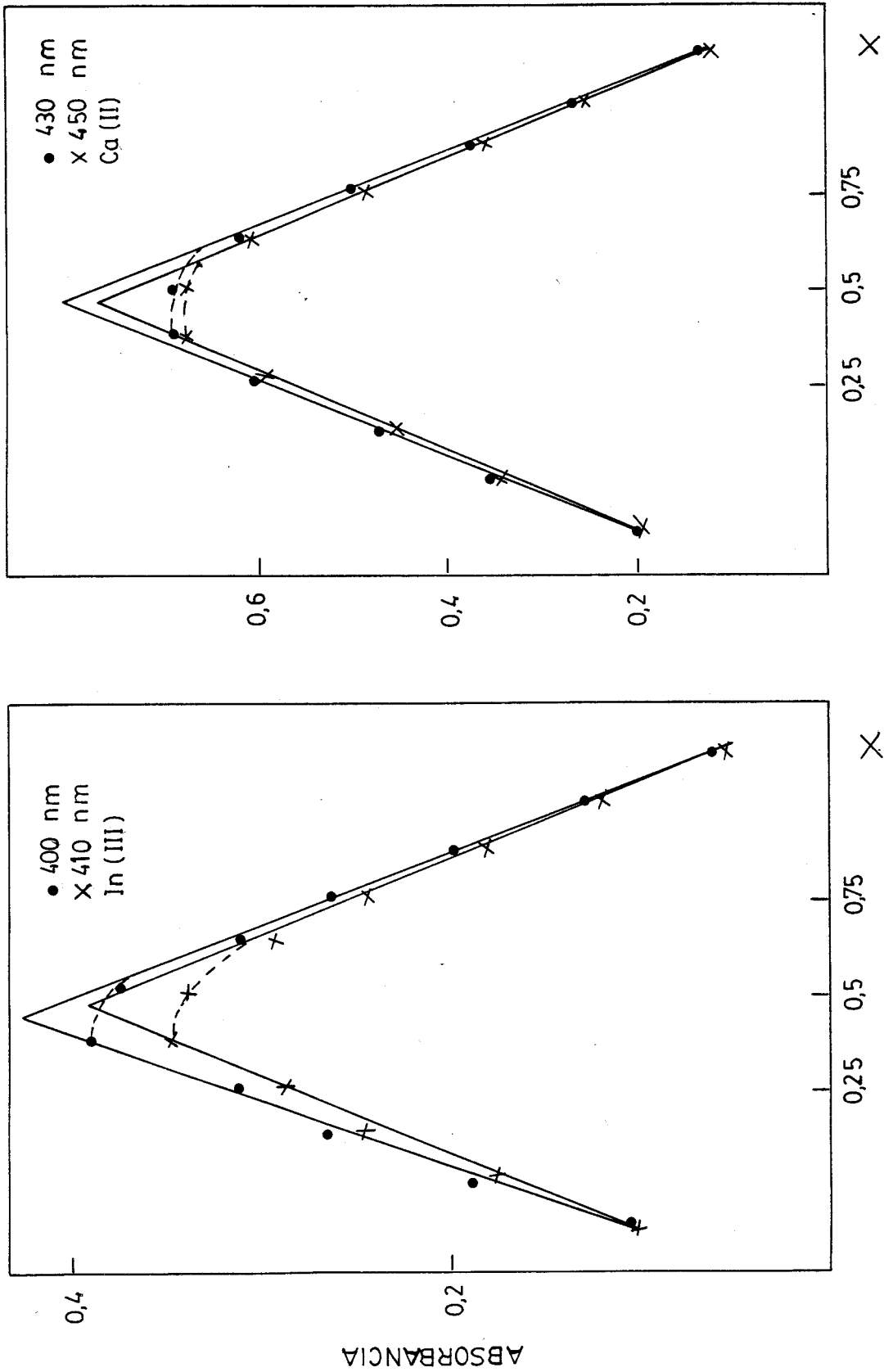


Fig. 28.- Método de las variaciones continuas para determinar la estequiometría de los complejos de In(III) con PATCH y Ca(II) con PACH

II.4. CARGA DE LOS COMPLEJOS EN SOLUCION

Se ha estudiado la carga de algunos quelatos: Co(II), Fe(II) e In(III) con PATCH y de Co(II) y Fe(II) con PADAG . Estos complejos son, como se verá más adelante, los que se han propuesto como base de los métodos fotométricos desarrollados . Para ello se ha seguido su fijación a resinas de intercambio catiónico y aniónico y su desplazamiento por electroforesis.

El procedimiento empleado se describe de forma detallada en la parte experimental. En todos los casos se hacen pasar por las correspondientes columnas los complejos preparados a dos pH diferentes , los de las zonas planas de las curvas absorbancia-pH, y se realizan los ensayos por duplicado en presencia y ausencia de fuerza iónica . Además en todos los casos se realiza un ensayo paralelo con un blanco sin catión para evitar confusiones respecto a la elución del reactivo. Para electroforesis se utiliza procedimientos semejantes que también pueden verse en la parte experimental.

En todos los casos los resultados obtenidos por ambas técnicas son idénticos : todos los quelatos se eluyen en todas las condiciones de pH excepto el de Fe(II)-PADAG a pH 4.5 que queda retenido en una resina catiónica ; en la electroforesis , lógicamente ninguno de los quelatos sufre desplazamiento, y el de Fe(II) - PADAG se traslada hacia el polo negativo .

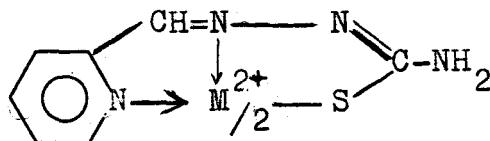
Por tanto, parece que todos los complejos estudiados son neutros y esto también explica la necesidad de añadir cierta cantidad de etanol en la preparación de las muestras, con objeto de evitar la precipitación de los mismos .

II.5. NATURALEZA DE LOS COMPLEJOS

Como se vió en la INTRODUCCION , la mayoría de los trabajos publicados con anterioridad sobre los derivados de la carbohidrazida y tiocarbohidrazida estaban dedicados a estudiar la naturaleza de los complejos que estos reactivos forman con los iones metálicos (átomos coordinantes de los mismos, estequiometrías , estructura de los complejos , etc.). Por eso resulta interesante usando la información que hasta ahora tenemos de la PACH² , PATCH y PADAG ; y los datos de la bibliografía establecer algunas hipótesis sobre la naturaleza de los complejos metálicos de estos reactivos.

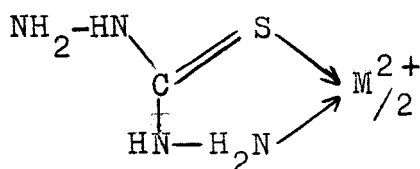
Como antecedentes , hay que considerar la composición de los quelatos formados por las tiosemicabazonas piridínicas y los metales de transición (120,121, 162-164), los cuales forman generalmente complejos mononucleares de estequiometría 1:2 (metal-ligando). Además Ablov y col. (164) afirma que la tiosemicarbazono--

-na del picolinaldehído actúa como quelato tridentado con los iones metálicos formando complejos octaédricos en que los centros de coordinación están localizados como muestra la siguiente estructura.



Por otro lado , los estudios sobre los complejos metálicos de la tiocarbhidrazida (132,135 ,137,138) y sus derivados , especialmente la mono- y bis-salicilmetilenetiocarbhidrazona (145-147) y la nicotinoil y benzoiltiocarbhidrazida (139-141) nos dicen los átomos o agrupaciones que son responsable de la capacidad coordinadora de los reactivos .

La tiocarbhidrazida se quelata a través de los átomos S y N (del grupo 1-amino) formando anillos pentagonales presentando una estequiometria 1:2 con Co(II), Cu(II) , Cd(II), Ni(II) y Zn(II).



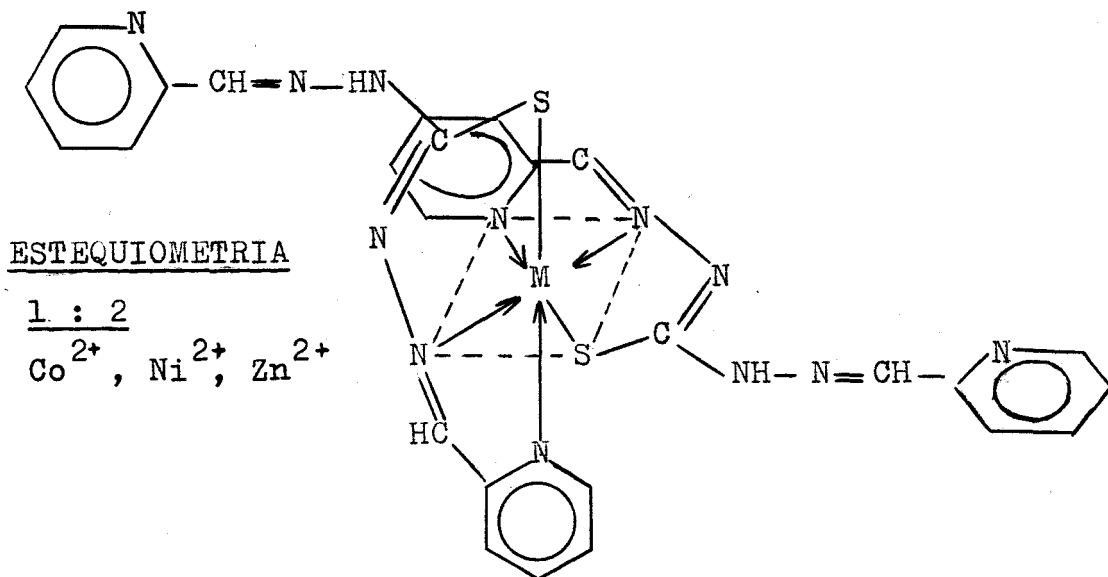
Sin embargo los derivados de la tiocarbhidrazida tienen un comportamiento mucho más complejo , ya que el de los derivados simétricos difiere del de los

asimétricos, pudiéndose distinguir tres tipos fundamentales de comportamiento para los compuestos asimétricos :

(i) como monodentados coordinándose a través de los átomos de azufre (139-142) y formando complejos del tipo $[M^{n+}R_2Cl_n]$ ($M= Ni(II), Cu(I)$); (ii) como ligandos bidentados, llevándose a cabo la coordinación a través del S y del átomo de nitrógeno final de la cadena lineal originando quelatos $[NiRCl_2] \cdot 4H_2O$ (139) o $[M^{n+}(HR)_2Cl_n]$ ($M= Co(II)$ (141), $Ni(II)$ (140), $Cu(I)$ (142)); y (iii) como tridentado cuando la cadena lateral tiene un centro de coordinación adicional; como el O del grupo fenólico en la l-saliciloil-5-fenil-tiocarbohidrazida (143). Por su parte los derivados simétricos de tiocarbohidrazida, tal como la bis(salicilmetilene)tiocarbohidrazona (144,145), forman complejos de estequiometría 1:1 en los que el quelato actúa como tetradentado, uniéndose por los átomos de oxígeno de los grupos fenol y por los dos átomos de nitrógeno azometínicos.

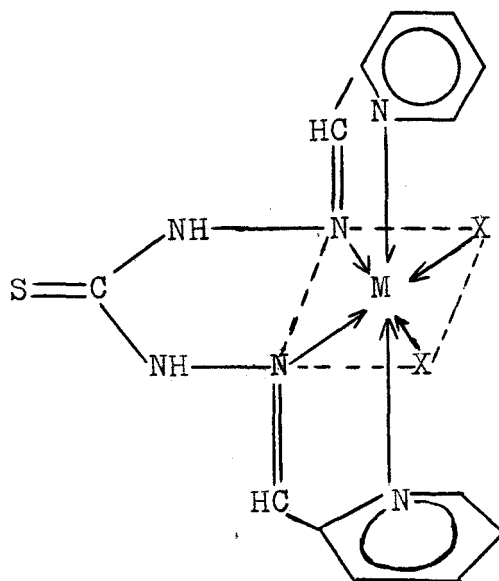
Por todo ello, teniendo en cuenta los resultados obtenidos en la sección II.2, sobre la estequiometría de los complejos de PACH, PATCH y PADAG, y las estructuras comentadas previamente, parece probable que los quelatos de los reactivos estudiados presenten las siguientes estructuras, que solo se consideran como hipotéticas. En ellas solo se representan la PATCH; pero por analogía se pueden suponer estructuras semejantes para la PACH.

Para la PADAG no se proponen estructuras de este tipo debido a la ausencia de datos bibliográficos que permitan fundamentarlos .



ESTEQUIOMETRIA

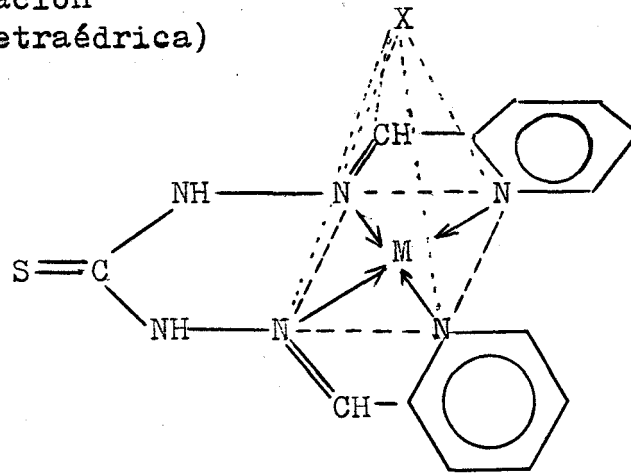
1 : 1
(configuración octaédrica)
 Co^{2+} , Ni^{2+}



ESTEQUIOMETRIA 1 : 1

(configuración
tetraédrica)

Cu^{2+}



CAPITULO III

REACIONES Co(II)-PATCH Y

Co(II)-PADAG . DETERMINACION

FOTOMETRICA DE COBALTO .

III.1. REACCION DEL Co(II) CON LA PATCH

Muchas de las características de la reacción del Co(II) con la PATCH ya han sido descritas en el capítulo anterior. El quelato Co(II)-PATCH se forma rápidamente por simple mezcla de la disolución de catión con una disolución etanólica de PATCH, tiene color amarillo-anaranjado y el espectro de sus disoluciones presenta un máximo de absorción a 393 nm a pH 5.2 , que se desplace batocromicamente tanto al elevar el pH como al disminuirlo, Fig. 29.

La curva absorbancia-pH (Fig. 21) muestra dos zonas de absorbancia independientes del pH , una entre pH 4 y 8 y otra desde pH 2.5 hasta pH inferior a 1, esta última zona tiene un indudable valor analítico, dado que la mayoría de las curvas absorbancia-pH de los otros quelatos metálicos sufren una drástica disminución de absorbancia a partir de pH 2, lo que repercute en la selectividad de la determinación de cobalto a pH ácido.

No obstante es necesario un conocimiento más completo de la reacción para poder proponerla para la determinación fotométrica de cobalto . Esta optimización del sistema junto con el estudio de las interferencias que el método final presente y su posible campo de aplicación es lo que se propone el presente capítulo.

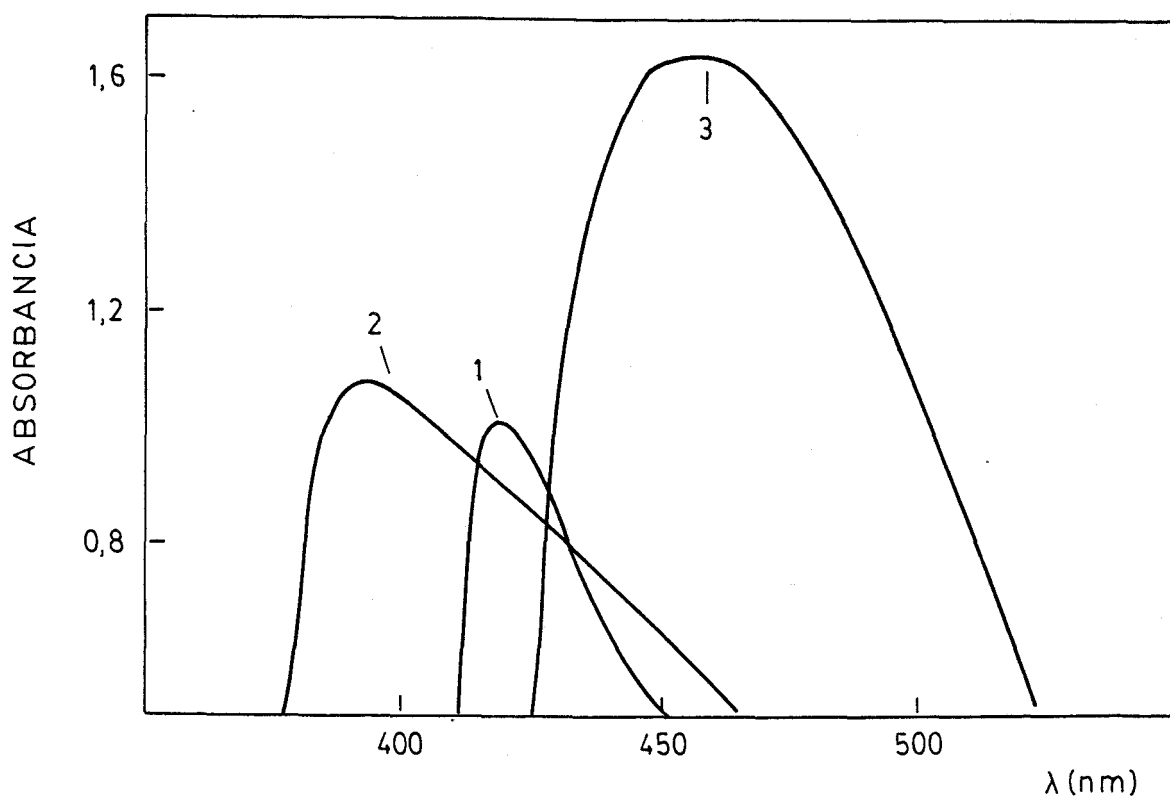


Fig. 29.- Espectros de absorción del complejo de Co(II) PATCH a distintos pH. 1) pH 1.3; 2) pH= 5.2
3) pH 10.8

III.2. DETERMINACION DE LAS CONDICIONES OPTI-
MAS DE OPERACION PARA LA DETERMINACION
FOTOMETRICA DE COBALTO

III.2.1. Influencia de la cantidad de ácido y etanol.-

Ya se ha comentado antes el valor constante de la absorbancia del quelato Co(II)-PATCH para valores ácidos de pH. No obstante conviene ensayar hasta que punto el sistema resiste la presencia de concentraciones altas de ácido, que indudablemente eliminarían las posibles interferencias del método.

Para ello se preparan una serie de muestras con cantidades variables de ácido nítrico siguiendo la siguiente técnica

Técnica.- En matraces de 25 ml se colocan 25 μ g de cobalto (10 ppm). Se añade 5 ml de reactivo al 0,1 % en etanol, 5 ml de etanol y cantidades variables de HNO₃ 2N, enrasando finalmente con agua destilada. La absorbancia de las muestras se mide frente a un blanco preparado de la misma forma, pero sin catión a 420 y 460 nm.

En la Tabla 13 se muestran los resultados obtenidos. Como se observa el complejo resiste perfectamente la presencia de hasta 10 ml de HNO₃ 2 N, que es la cantidad de ácido que agregaremos en todas las muestras posteriores.

TABLA 13

Influencia de la cantidad de ácido

| HNO ₃ 2N | Absorbancia | | pH |
|---------------------|-------------|----------|------|
| | 420 (nm) | 460 (nm) | |
| 1.0 | 0.690 | 0.390 | 1.0 |
| 1.5 | 0.686 | 0.387 | 0.85 |
| 3.0 | 0.696 | 0.405 | 0.57 |
| 5.0 | 0.678 | 0.410 | 0.5 |
| 10.0 | 0.685 | 0.415 | 0.5 |

TABLA 14

Influencia de la fuerza ionica (K NO₅)

| μ | Absorbancia | |
|-------|-------------|----------|
| | 420 (nm) | 460 (nm) |
| 0 | 0.483 | 0.233 |
| 0.04 | 0.465 | 0.277 |
| 0.1 | 0.554 | 0.233 |
| 0.2 | 0.528 | 0.228 |

Se ha comprobado también que la cantidad mínima de etanol que evita la presipitación de las muestras es de 5 ml. Por eso nosotros fijaremos la cantidad de este disolvente en 7 ml (28 %).

III.2.2. Influencia de la fuerza iónica y del orden de adición.-

Se ha estudiado la influencia de la fuerza iónica sobre la formación del complejo, para ello se preparan una serie de muestras mediante la técnica antes descrita con 1 ppm de cobalto y cantidades variables de KNO_3 .

En la Tabla 14 se resumen los resultados del ensayo, que demuestran la influencia positiva del KNO_3 sobre la absorbancia de las muestras, que alcanza un valor máximo para fuerza iónica 0,1 y luego desciende ligeramente.

En la Tabla 15 se encuentran los resultados de una serie de muestras en las cuales se prueban distintos órdenes de adición observándose que el más adecuado es: cación, tampón, reactivo. Lo que por otra parte es muy conveniente con vista a eliminar las interferencias.

III.2.3. Cantidad de reactivo.-

Con objeto de conocer la cantidad necesaria de reactivo para la formación completa del complejo, se prepara una serie de muestras en las que se mantiene constante la concentración de cobalto, 1ppm, y se varía el

TABLA 15
Influencia del orden de adición

| Orden de adición | Absorbancia | |
|--------------------------------|-------------|----------|
| | 420 (nm) | 460 (nm) |
| Co , H NO ₃ , PATCH | 0.436 | 0.220 |
| H NO ₃ , Co , PATCH | 0.433 | 0.220 |
| H NO ₃ , PATCH , Co | 0.420 | 0.210 |
| PATCH , H NO ₃ , Co | 0.416 | 0.208 |
| PATCH , Co , H NO ₃ | 0.427 | 0.230 |
| Co , PATCH , H NO ₃ | 0.424 | 0.219 |

volumen de reactivo (al 0,1 %). Los resultados obtenidos a 420 y 460 nm figuran en la Tabla 16 . Como puede verse el valor de la absorbancia disminuye al aumentar la cantidad de reactivo especialmente a 420 nm, probablemente porque aumenta la absorción del blanco. También se observa que bastan 2,5 ml de reactivo para la formación total del complejo, no obstante se fijará la cantidad de reactivo agregado en 5 ml.

Considerando de forma conjunta todas las variables anteriores, se propone el siguiente procedimiento para la determinación fotométrica de cobalto:

Técnica.- En matraces de 25 ml se ponen 25 μ g de cobalto, 5 ml de HNO₃ 4 N, 5 ml de reactivo al 0,1 % en etanol, 7 ml de etanol y 2,5 ml de KNO₃ 1 M (μ = 0,1), enrasando finalmente con agua destilada y midiendo la absorbancia a 420 ó 460 nm frente a un blanco preparado de la misma manera pero sin catión.

III.2.4. Ley de Beer. Absortividad molar.-

Utilizando la técnica propuesta en el apartado anterior, se prepara una serie de muestras en las que se varía la cantidad de catión, midiendo la absorbancia a 420 y 460 nm, los resultados se exponen en la Fig.30 , en la que se observa el cumplimiento de la ley de Beer entre 0,2 y 1,4 ppm de cobalto para 420 nm, y entre 0,2 y 2 ppm para 460 nm.

TABLA 16
Cantidad óptima de reactivo

| Reactivo al 0.1 % ml | Absorbancia | |
|-------------------------|-------------|----------|
| | 420 (nm) | 460 (nm) |
| 2.5 | 0.504 | 0.224 |
| 5.0 | 0.500 | 0.235 |
| 7.5 | 0.440 | 0.230 |
| 10.0 | 0.300 | 0.240 |

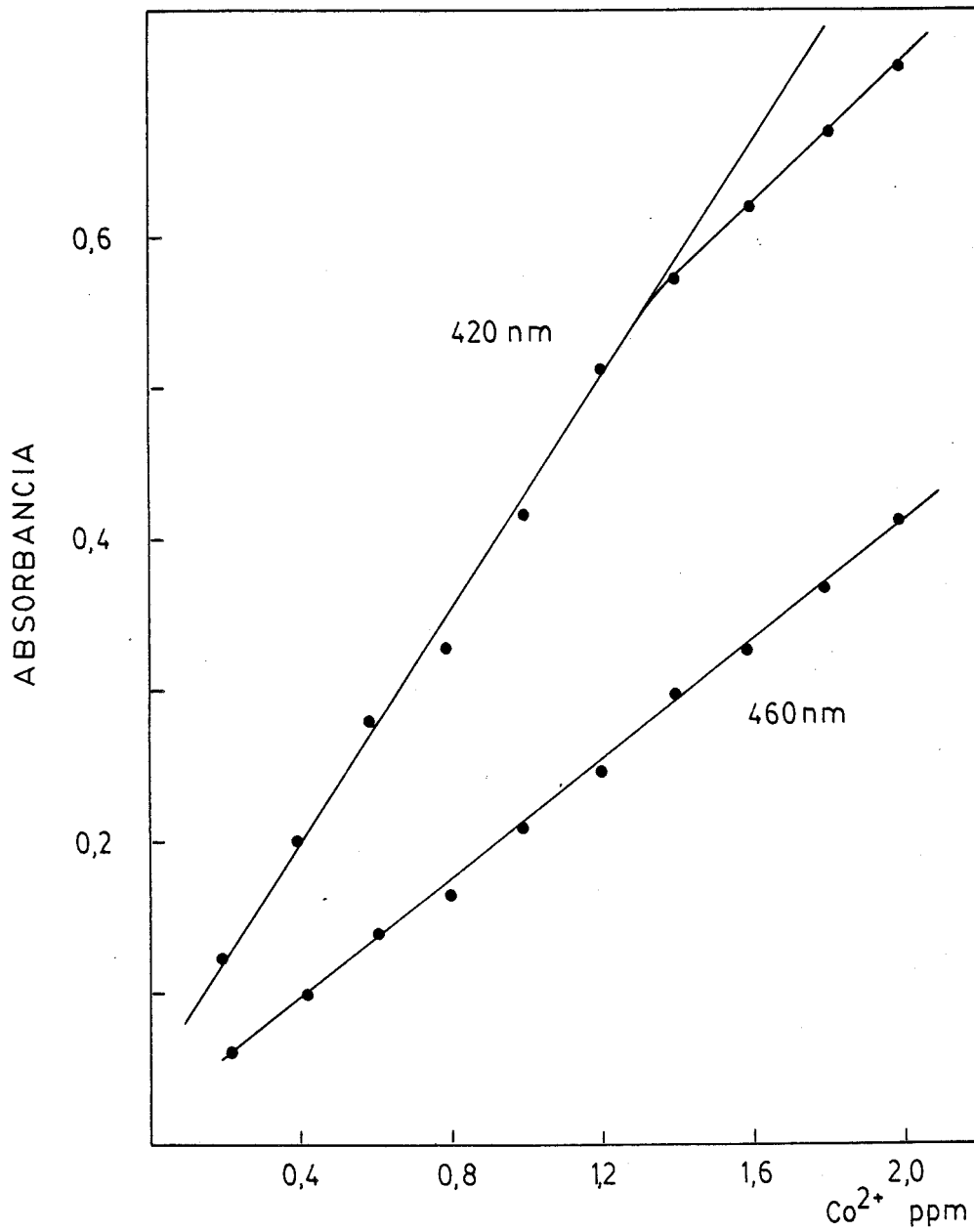


Fig. 30.- Cumplimiento de la ley de Beer para la determinación de cobalto con PATCH en medio fuertemente ácido.

Las pendientes de las rectas se calculan por el método de los mínimos cuadrados (165). Los valores hallados son:

$$b_{420} = 0,374 \qquad b_{460} = 0,195$$

Considerando que las rectas pasan por el origen de coordenadas ($n=0$) la expresión matemática de las rectas es $y = b \cdot x$. La absorptividad molar (ϵ) se deduce de la expresión de la ley de Beer

$$y = A = \epsilon \cdot l \cdot c = b \cdot x$$

$$\epsilon = \frac{b \cdot x}{l \cdot c} = \frac{b \cdot 58,9}{1,0} \cdot 10^3$$

Sustituyendo ésta fórmula por los correspondientes valores numéricos, se obtienen las absorptividades molares:

$$\epsilon_{420} = 22000 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\epsilon_{460} = 11500 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

III.2.5. Seguridad y precisión del método.-

Para calcular el intervalo de concentración en el cual el error es mínimo seguiremos las indicaciones de Ringbom (166), representando las variaciones del tanto por ciento de la transmisión frente al logaritmo de la concentración del ion metálico Fig. 31 . A través del

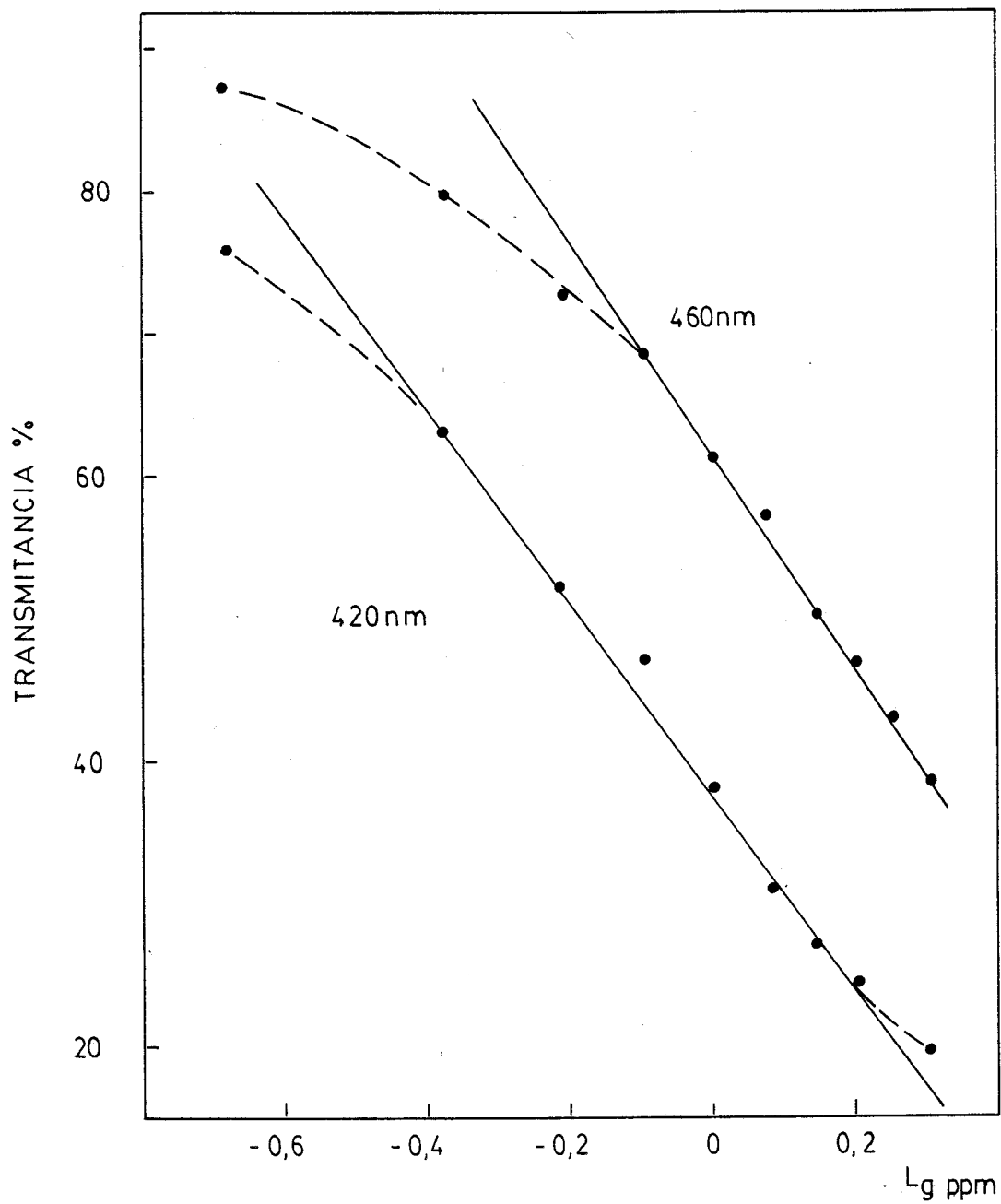


Fig. 31.- Grafico de Ringbom para la determinación de Co(II) con PATCH, medio fuertemente ácido.

gráfico de Ringbom podemos comprobar que la zona de mínimo error está comprendida entre 0.4 y 1.6 ppm para 420nm , y entre 0.8 y 2 ppm para 460 nm, que corresponde al tramo recto de las líneas representadas. los resultados numéricos aparecen en la Tabla III.1 .

Para estudiar la reproductividad del método se han preparado 11 muestras siguiendo la técnica descrita en III.2.3 con 1 ppm de catión, cantidad comprendida en la zona de mínimo error .

Según lo descrito por Youden (167), representando por x los valores de la absorbancia a 420 y 460 nm de cada disolución , por $(x-\bar{X})$ las diferencias que existen entre cada valor de x y la media aritmética de todos ellos , y por $(x-\bar{X})^2$ a los cuadrados de las diferencias, se obtienen las Tablas III.2 y III.3 .

De los valores de las mismas se deduce que:

$$\begin{aligned} \bar{X}_{420} &= 0.420 & \sum (x-\bar{X})_{420}^2 &= 293 \cdot 10^{-6} \\ \bar{X}_{460} &= 0.210 & \sum (x-\bar{X})_{460}^2 &= 178 \cdot 10^{-6} \end{aligned}$$

La desviación estandar s , viene dada por la expresión

$$s = \pm \sqrt{\frac{\sum (x-\bar{X})^2}{n-1}} \quad \begin{aligned} s_{420} &= \pm 5.41 \times 10^{-3} \\ s_{460} &= \pm 4.21 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

La desviación estandar de la media, s_m :

$$s_m = \pm \frac{s}{\sqrt{n}}$$

$$s_{m\ 420} = \pm 1.63 \times 10^{-3} \qquad s_{m\ 460} = \pm 1.26 \times 10^{-3}$$

El tanto por ciento de error de la medida se calcula por la expresión

$$\% \text{ error} = \pm \frac{100 \cdot t \cdot s_m}{\bar{X}}$$

donde t tiene el valor 2.23 para unos límites de confianza del 95% y con diez grados de libertad ; el porcentaje de error será :

$$\% \text{ error}_{420} = 0.8$$

$$\% \text{ error}_{460} = 1.3$$

que están dentro de lo admitido en fotometría .

III.2.6. Estudio de las interferencias.-

Se han estudiado las interferencias que en la determinación fotométrica ocasionan un gran número de cationes y aniones . Para ello se preparan las muestras siguiendo el procedimiento establecido , con 1 ppm de cobalto y cantidades variables de los distintos iones , hasta un límite máximo de 100 ppm para los cationes y 750 ppm para los aniones. Las ppm encontradas se calcu-

-lan utilizando la recta de calibrado. Los resultados se muestran en las Tablas 17 y 18, donde tambien figuran los errores provocados en la determinación del cobalto por los distintos iones. Las medidas se han realizado a dos longitudes de onda , 420 nm y 460 nm (Tablas 17 y 18 respectivamente) , con el objeto de comprobar si una adecuada selección de la longitud de onda de medida puede eliminar determinadas perturbaciones.

a) Interferencias de cationes.-

En general algunos iones de la serie de transición como Ni(II), Cu(II), Fe(II) y (III) , Hg(I) y (II), Ag(I) y Pd(II) perturban ya de forma notable desde concentraciones 5 veces mayores que la de cobalto, para las dos longitudes de onda ensayadas . Otros como Zn(II), Cd(II), Sn(II) , Sb(III), y Ti(IV) presentan una mayor tolerancia , siendo posible la determinación de 1 ppm de cobalto en presencia de 10 ppm de cualquiera de ellos ; sin embargo, se ha comprobado que para algunos de los iones anteriores (Zn(II), Cd(II), Sn(II), Sb(III)) la presencia de concentraciones mucho mayores, hasta 100 ppm, solo introduce ligeros errores por defecto; por ello se pensó que esta interferencia era causada por el reactivo consumido por la especie interferente y se repitieron los ensayos usando doble cantidad de reactivo (previa construcción de una nueva recta de calibrado y estudio de la reproducibilidad). De esata forma se con-

-siguen algunas mejoras notables :

| | Limite de tolerancia/ ppm | |
|--------|---------------------------|----------------|
| | PATCH al 0.02% | PATCH al 0.04% |
| Zn(II) | 10 | 100 |
| Sn(II) | 10 | 50 |
| Sb(II) | 10 | 50 |

Se ha estudiado la posible eliminación o disminución de la interferencia provocada por los iones que hemos visto hasta ahora, mediante el uso de agentes enmascarantes como citrato y pirofosfato, en cantidades de 100 y 500 ppm respectivamente, pero se han mostrado ineficaces en todos los casos . También se ha probado la influencia del AEDT que no afecta a la absorbancia del complejo Co-PATCH una vez que este ha sido formado; se han preparado de nuevo todas las muestras fijando la concentración de AEDT en 0.04 M obteniéndose en este caso resultado positivo , como puede verse en la Tabla 19 , aumentando el límite de tolerancia para Ni(II), Zn (II) , Cd(II) y disminuyendo el error introducido por la presencia de Fe(II), Hg(II), Bi(III) e In(III).

Finalmente se pensó que al subir el valor del pH de las muestras, fijando este con tampón AcH/Ac⁻ se in-

-crementaría la acción enmascarante del AEDT, aunque se disminuyera el efecto selectivo del medio ácido. Por ello, se realizaron una serie de experiencias para comprobar si el uso de este sistema de pH 4.5 en presencia de AEDT era más adecuado. Se volvió a construir una recta de calibrado y a comprobar la reproductibilidad de la técnica y se ensayaron todos los cationes citados hasta ahora , pero los resultados son muy inferiores a los que ya se habían logrado.

Mn(II), Cr(III) , La(III), Th(IV), W(VI) y Mo(VI) no interfieren a niveles de 50 ppm. As(V) cuando está en concentraciones de 75ppm y Ti(IV) y Zr(IV) para 100 ppm.

b) Interferencias de aniones.-

Aunque se han ensayado la mayoría de los aniones más frecuentes solo se recojen en las Tablas solo aquellos que por su acción enmascarante o su poder de formación de complejos puedan perturbar más en la determinación, comprbandose que el método presenta una buena tolerancia para todos ellos en especial $S_2O_3^{=}$ y $P_2O_7^{=}$.

Finalmente es interesante indicar que aunque las medidas realizadas a 460 nm presentan una menor sensibilidad , aumenta en muchos casos el límite de tolerancia de la reacción para muchos iones extraños, lo cual es un factor a tener en cuenta en aquellos casos en los que la sensibilidad no sea un factor limitante.

TABLA 17

Interferencias en la determinación de Co(II) con PATCH (pH < 1)

| ION EXTRAÑO ppm | SAL EMPLEADA | ABSORBANCIA 420 (nm) | Co(II) ENCONTRADO | % ERROR |
|--------------------|---|-------------------------|----------------------|---------|
| 5, Pd(II) | PdCl_2 | 0.755 | --- | > 100 |
| 5, Ag(I) | AgNO_3 | 0.420 | 1.00 | 0 |
| 50, Pb(II) | $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ | 0.420 | 1.00 | 0 |
| 5, Hg(I) | HgNO_3 | 0.572 | 1.40 | + 40.0 |
| 5, Hg(II) | HgCl_2 | 0.614 | 1.50 | + 50.0 |
| 5, Bi(III) | $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ | 0.590 | 1.42 | + 42 |
| 10, Sb(III) | SbCl_3 | 0,423 | 1.0 | 0 |
| 75, As(V) | Na_3AsO_4 | 0.450 | 1.08 | + 8 |
| 10, Sn(II) | $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 0.419 | 1.00 | 0 |
| 10, Zn(II) | $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 0.418 | 1.00 | 0 |
| 10, Cd(II) | $\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | 0.410 | 0.98 | - 2.0 |
| 50, Mn(II) | MnCl_2 | 0.420 | 1.00 | 0 |
| 2, Cu(II) | $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 0.542 | 1.32 | + 32.0 |
| 5, Fe(II) | $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 0.549 | 1.34 | + 34.0 |
| 5, Fe(III) | FeCl_3 | 0.865 | --- | > 100 |
| 1, Ni(II) | $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 0.448 | 1.08 | + 8.0 |

TABLA 17 (Continuaci3n)

Interferencias en la determinaci3n de Co(II) con PATCH (pH < 1)

| ION EXTRAÑO ppm | SAL EMPLEADA | ABSORBANCIA 420 (nm) | Co(II) ENCONTRADO | % ERROR |
|--|---|-------------------------|----------------------|---------|
| 200, F ⁻ | NaF | 0.420 | 1.0 | 0 |
| 200, Br ⁻ | KBr | 0.420 | 1.0 | 0 |
| 200, I ⁻ (a) | KI | 0.421 | 1.0 | 0 |
| 500, ClO ₃ ⁻ | KClO ₃ | 0.422 | 1.0 | 0 |
| 750, S ₂ O ₃ ²⁻ (b) | Na ₂ S ₂ O ₃ | 0.420 | 1.0 | 0 |
| 750, P ₂ O ₇ ⁴⁻ | Na ₂ P ₂ O ₇ | 0.420 | 1.0 | 0 |
| 200, tartrato | Sal sodica | 0.421 | 1.0 | 0 |
| 100, citrato | " | 0.422 | 1.0 | 0 |
| 500, acetato | " | 0.421 | 1.0 | 0 |

(a) la acidez del medio se ajusta con HCl

(b) precipita con el tiempo

TABLA 17 (Continuación)

Interferencias en la determinación de Co(II) con PATCH (pH < 1)

| ION EXTRAÑO ppm | SAL EMPLEADA | ABSORBANCIA 420 (nm) | Co(II) ENCONTRADO | % ERROR |
|--------------------|--|-------------------------|----------------------|---------|
| 10, Al(III) | $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | 0.425 | 1.0 | 0 |
| 50, Cr(III) | $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 0.420 | 1.0 | 0 |
| 10, In(III) | InCl_3 | 0.430 | 1.04 | + 4 |
| 10, Ga(III) | GaCl_3 | 0.420 | 1.00 | 0 |
| 50, La(III) | $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ | 0.430 | 1.04 | + 4 |
| 100, Ti(IV) | TiO_2 | 0.421 | 1.00 | 0 |
| 100, Zr(IV) | ZrO_2 | 0.420 | 1.00 | 0 |
| 50, Th(IV) | $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 0.440 | 1.08 | + 8 |
| 10, U(VI) | $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 0.440 | 1.08 | + 8 |
| 50, W(VI) | Na_2WO_4 | 0.475 | 1.14 | + 14 |
| 50, Mo(VI) | Na_2MoO_4 | 0.450 | 1.08 | + 8 |
| alcalinos | | NO INTERFIEREN | | |
| alcalinotérreos | | NO INTERFIEREN | | |

TABLA 18

Interferencias en la determinación de Co(II) con PATCH (pH < 1)

| ION EXTRAÑO ppm | SAL EMPLEADA | ABSORBANCIA 460 (nm) | Co(II) ENCONTRADO | % ERROR |
|--------------------|--|-------------------------|----------------------|---------|
| 5, Pd(II) | PbCl ₂ | 0.497 | --- | > 100 |
| 5, Ag(I) | AgNO ₃ | 0.285 | 1.38 | + 38 |
| 50, Pb(II) | Pb(NO ₃) ₂ | 0.212 | 1.00 | 0 |
| 1, Hg(I) | HgNO ₃ | 0.292 | 1.40 | + 40 |
| 5, Hg(II) | HgCl ₂ | 0.268 | 1.30 | + 30 |
| 5, Bi(III) | Bi(NO ₃) ₃ | 0.250 | 1.20 | + 20 |
| 50, Sb(III) | SbCl ₃ | 0.210 | 1.0 | 0 |
| 75, As(V) | Na ₃ AsO ₄ | 0.212 | 1.0 | 0 |
| 50, Sn(II) | SnCl ₂ .2H ₂ O | 0.212 | 1.0 | 0 |
| 10, Zn(II) | ZnSO ₄ .7H ₂ O | 0.186 | 0.86 | - 14 |
| 10, Cd(II) | CdSO ₄ .8H ₂ O | 0.200 | 0.94 | - 6 |
| 50, Mn(II) | MnCl ₂ | 0.205 | 1.0 | 0 |
| 2, Cu(II) | CuSO ₄ .5H ₂ O | 0.237 | 1.12 | + 12 |
| 5, Fe(II) | (NO ₃) ₂ Fe(SO ₄).6H ₂ O | 0.316 | 1.52 | + 52 |
| 5, Fe(III) | FeCl ₃ | 1.466 | --- | > 100 |
| 1, Ni(II) | NiSO ₄ .6H ₂ O | 0.223 | 1.04 | + 4 |

TABLA 18 (Continuación)

Interferencias en la determinación de Co(II) con el PATCH (pH < 1)

| ION EXTRAÑO ppm | SAL EMPLEADA | ABSORBANCIA 460 (nm) | Co(II) ENCONTRADO | % ERROR |
|--------------------|--|-------------------------|----------------------|---------|
| 50, Al(III) | $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | 0.210 | 1.0 | 0 |
| 50, Cr(III) | $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 0.209 | 1.0 | 0 |
| 10, In(III) | InCl_3 | 0.210 | 1.0 | 0 |
| 50, Ga(III) | GaCl_3 | 0.210 | 1.0 | 0 |
| 50, La(III) | $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ | 0.210 | 1.0 | 0 |
| 10, Ti(IV) | TiO_2 | 0.200 | 0.94 | - 6 |
| 100, Zr(IV) | ZrO_2 | 0.210 | 1.0 | 0 |
| 50, Th(IV) | $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 0.210 | 1.0 | 0 |
| 10, U(VI) | $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 0.220 | 1.4 | + 4 |
| 50, W(VI) | Na_2WO_4 | 0.238 | 1.14 | + 14 |
| 50, Mo(VI) | Na_2MoO_4 | 0.220 | 1.4 | + 4 |
| alcalinos | | NO INTERFIEREN | | |
| alcalino terreos | | NO INTERFIEREN | | |

TABLA 18 (Continuaci3n)

Interferencias en la determinaci3n de Co(II) con PATCH (pH<1)

| ION EXTRAÑO ppm | SAL EMPLEADA | ABSORBANCIA 460 (nm) | Co(II) ENCONTRADO | % ERROR |
|--|---|-------------------------|----------------------|---------|
| 200, F ⁻ | NaF | 0.210 | 1.0 | 0 |
| 300, Br ⁻ | KBr | 0.210 | 1.0 | 0 |
| 200, I ⁻ (a) | KI | 0.210 | 1.0 | 0 |
| 200, ClO ₃ ⁻ | KClO ₃ | 0.211 | 1.0 | 0 |
| 500, S ₂ O ₃ ²⁻ (b) | Na ₂ S ₂ O ₃ | 0.210 | 1.0 | 0 |
| 500, P ₂ O ₇ ⁴⁻ | Na ₂ P ₂ O ₇ | 0.209 | 1.0 | 0 |
| 200, tartrato | Sal s3dica | 0.210 | 1.0 | 0 |
| 200, citrato | " | 0.210 | 1.0 | 0 |
| 500, acetato | " | 0.211 | 1.0 | 0 |

(a) la acidez del medio se ajusta con HCl

(b) precita con el tiempo

TABLA 19

Influencia del AEDT sobre las interferencias del sistema Co(II) - PATCH
(pH < 1)

| CATION EXTRAÑO ppm | AEDT 0.04 M | ABSORBANCIA 420 (nm) | Co(II) ENCONTRADO | % ERROR |
|-----------------------|-------------|-------------------------|----------------------|---------|
| 1, Ni(II) | sin | 0.448 | 1.08 | + 8 |
| 5, Ni(II) | con | 0.420 | 1.0 | 0 |
| 10, Zn(II) | sin | 0.418 | 1.0 | 0 |
| 50, Zn(II) | con | 0.421 | 1.0 | 0 |
| 10, Cd(II) | sin | 0.410 | 0.98 | - 2,0 |
| 50, Cd(II) | con | 0.420 | 1.0 | 0 |
| 5, Fe(II) | sin | 0.549 | 1.34 | + 34.0 |
| 5, Fe(II) | con | 0.472 | 1.12 | + 12.0 |
| 5, Hg(II) | sin | 0.614 | 1.50 | + 50 |
| 5, Hg(II) | con | 0.473 | 1.13 | + 13 |
| 5, Bi(III) | sin | 0.590 | 1.42 | + 42 |
| 5, Bi(III) | con | 0.445 | 1.07 | + 7 |
| 10, In(III) | sin | 0.430 | 1.04 | + 4 |
| 10, In(III) | con | 0.420 | 1.00 | 0 |

TABLA 19 (Continuaci3n)

Influencia del AEDT sobre las interferencias del sistema Co(II) - PATCH
(pH < 1)

| CATION EXTRAÑO ppm | AEDT 0.04 M | ABSORBANCIA 460 (nm) | Co(II) ENCONTRADO | % ERROR |
|-----------------------|-------------|-------------------------|----------------------|---------|
| 1, Ni(II) | sin | 0.223 | 1.04 | + 4 |
| 5, Ni(II) | con | 0.248 | 1.18 | + 18 |
| 10, Zn(II) | sin | 0.186 | 0.86 | - 14 |
| 50, Zn(II) | con | 0.210 | 1.0 | 0 |
| 10, Cd(II) | sin | 0.200 | 0.94 | - 6 |
| 50, Cd(II) | con | 0.210 | 1.0 | 0 |
| 5, Fe(II) | sin | 0.316 | 1.52 | + 52 |
| 5, Fe(II) | con | 0.216 | 1.02 | + 2 |
| 5, Hg(II) | sin | 0.268 | 1.30 | + 30 |
| 5, Hg(II) | con | 0.214 | 1.01 | + 1 |
| 5, Bi(III) | sin | 0.250 | 1.20 | + 20 |
| 5, Bi(III) | con | 0.224 | 1.07 | + 7 |

III.3. REACCION DEL COBALTO CON LA PADAG

El Co(II) reacciona con la PADAG formando un quelato amarillo , cuyas disoluciones acuoso-eténólicas presentan un espectro de absorción con máximos a 450 nm para pH debilmente ácido , que se desplaza hasta 430nm al elevar el valor del pH (Fig. 32). La curva absorbancia-pH que ya hemos estudiado junto con la reaccionabilidad Fig. 22 presenta dos tramos en que la absorbancia se mantiene independiente del pH, y que por lo tanto, se pueden considerar como zonas óptimas para las determinaciones fotométricas : una de 2.5 a 3.5 y otra mucho más amplia desde pH 5 a 11.5 , siendo en ambos casos la absorbancia estable con el tiempo al menos durante 24 horas.

Además el perfil de esta curva absorbancia pH refleja un comportamiento bastante diferente del complejo Co-PADAG respecto a los otros quelatos , como puede verse en la misma Figura, presentando todos ellos una caída brusca desde pH 5 o antes de este valor , lo que da interés a la reacción desde el punto de vista analítico, por el aumento de selectividad que se puede conseguir a pH bajo. Es por esta razón por lo que se ha escogido para su estudio fotométrico detallado. También se ha visto en el apartado II.3 , que el sistema Co(II)-PADAG presenta dos estequiometrías una para pH 2.5 , 1:2 , y la otra 1:1 para 10.3 , esto es, diferentes en las dos zonas pla

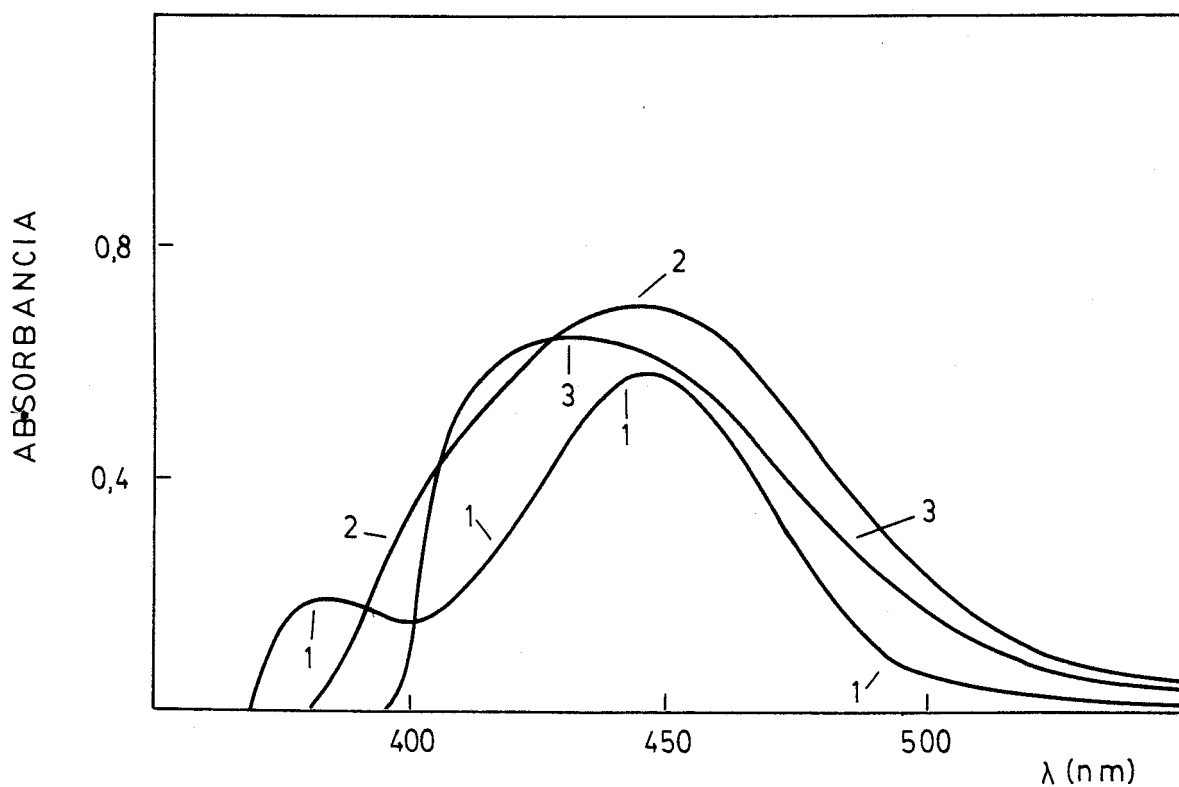


Fig. 32.- Espectros de absorción del complejo Co(II)-PADAG para distintos valores de pH. 1) pH 2.2; 2) pH 5.5; 3) pH 9.0

-nas de la curva A-pH , y esto puede ser la causa de su comportamiento singular frente al pH con relación a los otros iones metálicos que solo muestran estequiometría 1:2.

Veamos ahora de forma detallada la influencia de otras variables del equilibrio en disolución que pueden influir sobre el sistema, así como los datos estadísticos y de exactitud de la determinación fotométrica de cobalto con este reactivo.

III.4. ESTUDIO DE LAS CONDICIONES OPTIMAS DE OPERACION PARA LA DETERMINACION FOTOMETRICA DE COBALTO CON LA PADAG.

En el apartado anterior se han detallado las características de la reacción de cobalto(II) con la PADAG , las cuales nos permiten establecer un procedimiento de partida para la preparación de las muestras y su posterior estudio fotométrico, este guión experimental es el siguiente :

Técnica.-En mataces de 25 ml se introducen 25 μ g de Co(II) , se añade 5ml de reactivo disuelto en etanol al 0.1% , 5ml de etanol, 5 ml de tampón ácido ftálico/ftalato potásico (pH = 2.45), y se enrasa finalmente con agua destilada . La absorbancia de las muestras se mide a 450 nm frente a un blanco.

III.4.1. Influencia de la fuerza iónica y del orden de adición.-

Se ha probado la influencia del KCl como agente de fuerza iónica, utilizando para ello la técnica descrita previamente y concentraciones variables de la sal. Los resultados pueden verse en la Tabla 20, la fuerza iónica produce un efecto positivo en los valores de absorbancia, produciéndose un incremento en esta magnitud de 0.1, desde la muestra con fuerza iónica cero hasta la de $\mu = 0.12$, en la que se alcanza un valor máximo, que ya se mantiene aunque se siga aumentando la concentración de KCl.

En la Tabla 21 pueden observarse los valores de absorbancia para una serie de muestras en las cuales se ensayan distintos ordenes de adición. De ellos el más adecuado es : catión, reactivo, tampón.

III.4.2. Cantidad óptima de reactivo.-

En la Tabla 22 pueden verse los valores de absorbancia de las muestras que contienen cantidades variables de reactivo al 0.1 % en etanol. Se comprueba que la absorbancia disminuye a medida que se aumenta la concentración del reactivo, posiblemente porque la absorción del blanco repercute en la de la muestra. Por tanto, la cantidad óptima de reactivo sería 2 ml, pero la cantidad conveniente debe de ser algo mayor para que evite las posibles interferencias de otros cationes, que establezcan

TABLA 20
Influencia de la fuerza ionica (Co - PADAG)

| μ (K Cl) | Absorbancia |
|--------------|-------------|
| | 450 (nm) |
| 0 | 0.456 |
| 0.04 | 0.522 |
| 0.08 | 0.534 |
| 0.10 | 0.548 |
| 0.12 | 0.560 |
| 0.16 | 0.563 |
| 0.20 | 0.561 |

TABLA 21
Influencia del orden de adiciòn (Co - PADAG)

| Orden de adiciòn | Absorbancia |
|-------------------|-------------|
| | 450 (nm) |
| Co, tampòn, PADAG | 0.496 |
| tampòn, Co, PADAG | 0.500 |
| tampòn, PADAG, Co | 0.530 |
| PADAG, tampòn, Co | 0.536 |
| PADAG, Co, tampòn | 0.546 |
| Co, PADAG, tampòn | 0.542 |

TABLA 22
Cantidad óptima de reactivo (Co - PADAG)

| Reactivo al 0.1% ml | Absorbancia |
|------------------------|-------------|
| | 450 (nm) |
| 1 | 0.560 |
| 2 | 0.560 |
| 3 | 0.538 |
| 4 | 0.548 |
| 5 | 0.540 |
| 6 | 0.536 |
| 7 | 0.530 |
| 8 | 0.520 |

con equilibrio competitivo con el cobalto por el reactivo , por ello hemos elegido 5ml de reactivos para preparar las muestras , cantidad que evita el inconveniente anterior y que, sin embargo no produce todavia una disminuci3n apreciable de la absorbancia.

Propondremos por tanto el siguiente procedimiento:

T3cnica.- En matraces de 25 ml se pone una cantidad de muestra que contenga del orden de 25 μ g de Co(II) , 5 ml de PADAG al 0.1% en etanol, 5 ml de etanol, 5 ml de etanol, 5 ml de disoluci3n reguladora de 3cido ft3lico/ftalato pot3sico de pH 2.45 , y 3 ml de KCl M , finalmente se enrasa con agua destilada y se mide la absorbancia de las muestras a 450 nm frente a un blanco .

III.4.3. Ley de Beer . Absortividad molar.-

Utilizando la t3cnica propuesta se preparan una serie de muestras en las que se varía la concentraci3n de cobalto. La Ley de Beer se cumple (Fig.33) entre 0.25 y 2.2 ppm de cati3n. Y el valor de absortividad molar a la longitud de onda empleada es :

$$\epsilon_{450} = 31.100 \text{ l.mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

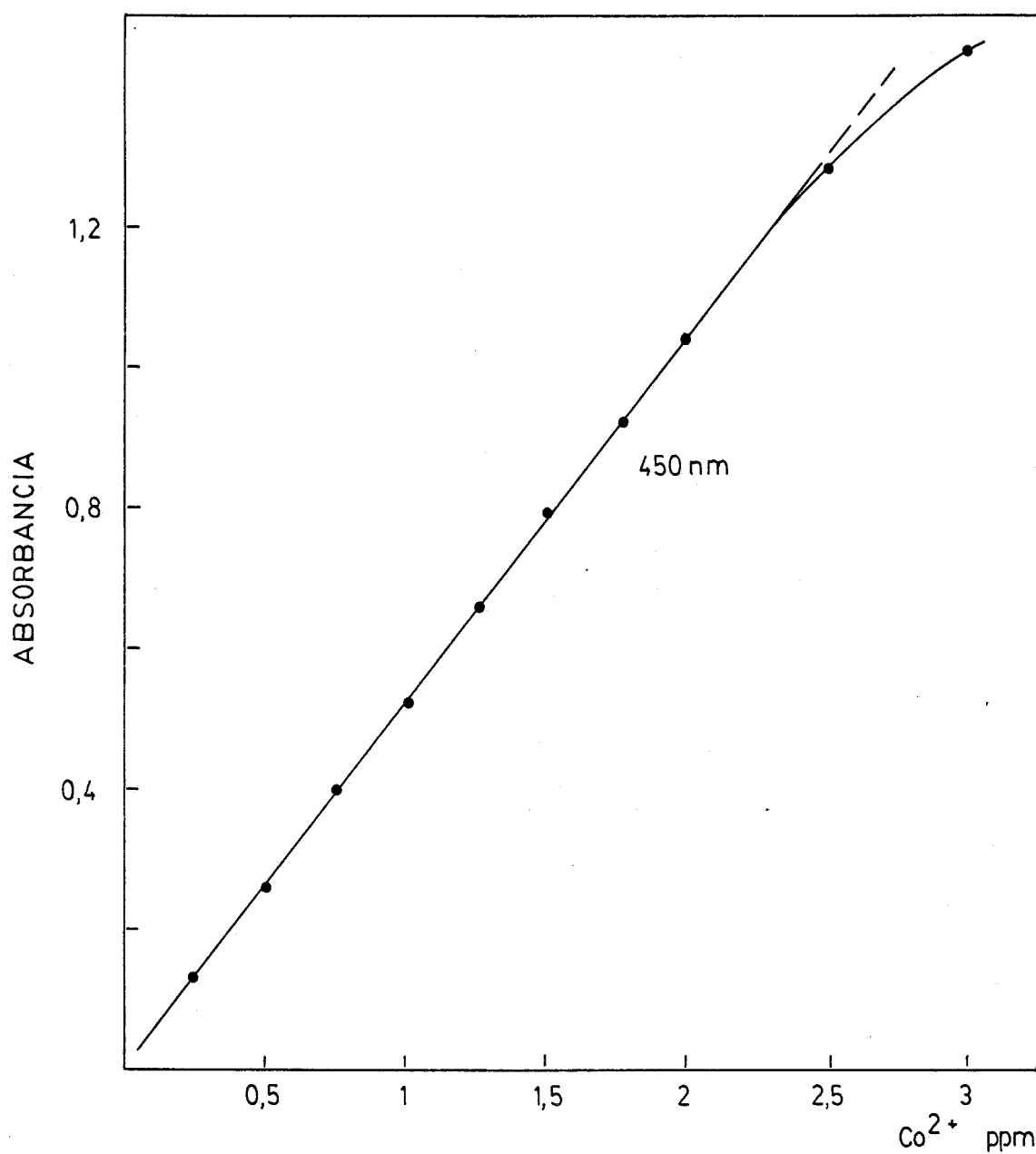


Fig. 33.- Cumplimiento de la ley de Beer para la determinación de $\text{Co}(\text{II})$ con PADAG.

III.4.4. Seguridad y precisión del método.-

Construyendo el gráfico de Ringbom (Fig. 34) a partir de los valores de transmitancia de la Tabla III.4 (APENDICE) podemos determinar la zona de concentración para la cual el error es mínimo. Esta zona está comprendida entre 0.5 y 1.5 ppm de cobalto.

El error del método, para 1ppm se calcula como en el apartado III.2.5. a partir de los valores numéricos de la Tabla III.5 (APENDICE).

La desviación estandar será :

$$s = \pm 4.2 \times 10^{-3}$$

y la desviación estandar de la media

$$s_m = \pm 1.26 \times 10^{-3}$$

por tanto el error del método para unos límites de confianza del 95 % será :

$$\% \text{ error} = \pm 0.5$$

III.4.5. Interferencias del método.-

Se estudian las interferencias de la misma forma que en el apartado III.2.6., esto es, siguiendo el procedimiento fotométrico establecido y fijando el límite máximo ensayado en 100 ppm para los cationes y 1000 ppm para los aniones.

Los resultados se reúnen en la Tabla 23, compro-

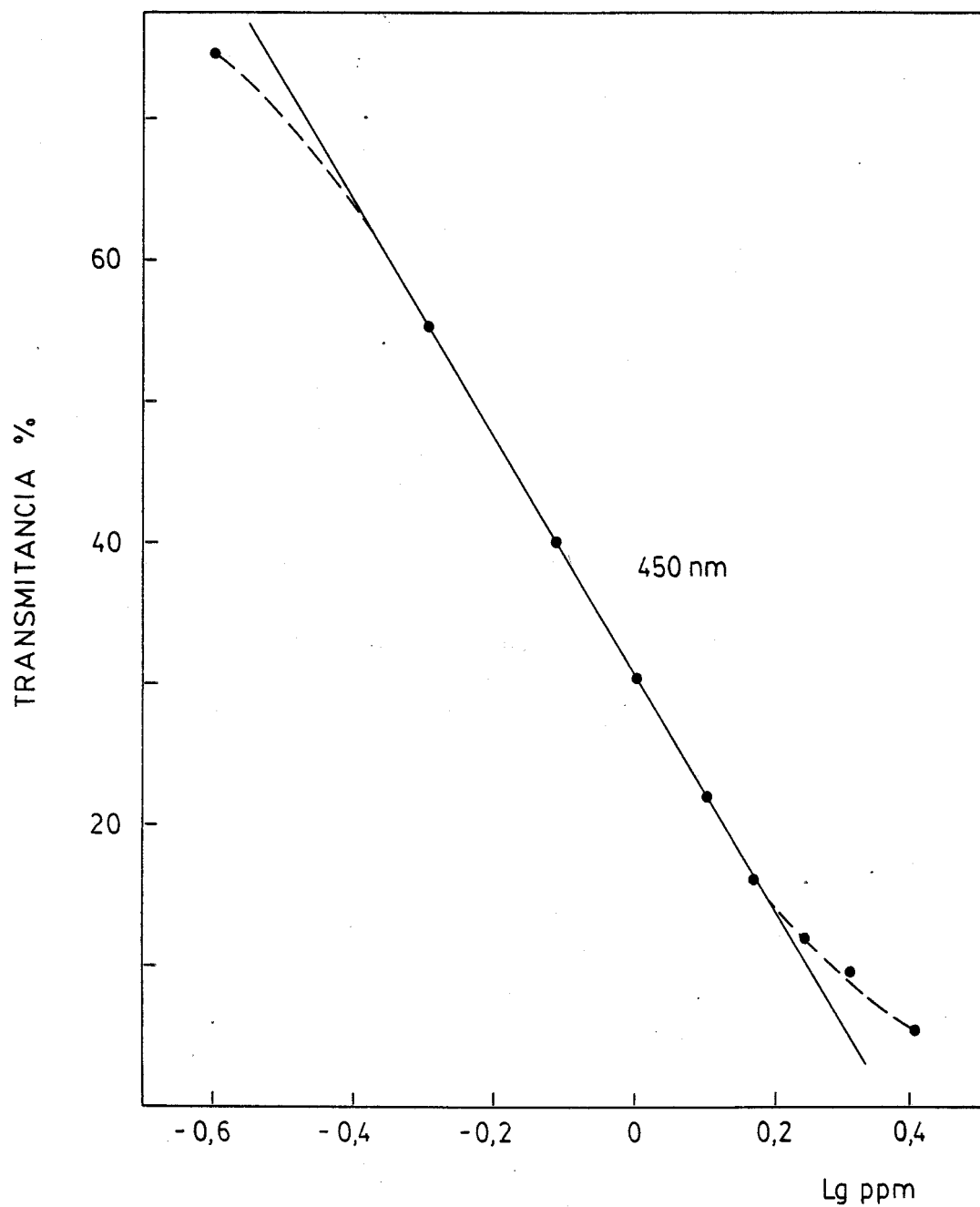


Fig. 34.- Gráfico de Ringbom en la determinación de Co(II) con PADAG

comprobandose que en general , la selectividad del método es inferior a la determinación de cobalto con PATCH vista en la parte III.3.

La mayoría de los iones de transición interfieren y solo se puede el nivel de tolerancia del método para cationes como Pb(II) 40 ppm, Sb(III) 20 ppm , Sn(II) 30 ppm , Zn(II) 40 ppm y Cd(II) 40 ppm; y que el método es poco perturbado por la presencia de aniones.

Finalmente conviene indicar que algunos cationes pueden estar presentes en mayor concentración en presencia de doble cantidad de reactivo , como Mn(II) y Sn(II) que no interieren cuando se encuentran en concentraciones de 50 y 40 ppm , respectivamente .

TABLA 23

Interferencias en la determinación de Co(II) con PADAG (pH = 3.2)

| ION EXTRAÑO ppm | SAL EMPLEADA | ABSORBANCIA 450 (nm) | Co(II) ENCONTRADO | % ERROR |
|--------------------|--|-------------------------|----------------------|---------|
| 1, Pd(II) | PdCl | 0.525 | 1.0 | 0 |
| 5, Ag(I) | AgNO ₃ | 0.522 | 1.0 | 0 |
| 40, Pb(II) | Pb(NO ₃) ₂ | 0.525 | 1.0 | 0 |
| 10, Hg(II) | HgCl ₂ | 0.529 | 1.01 | + 1 |
| 5, Bi(III) | Bi(NO ₃) ₃ | 0.600 | 1.12 | + 12 |
| 20, Sb(III) | SbCl ₃ | 0.520 | 1.0 | 0 |
| 100, As(III) | As ₂ O ₃ | 0.458 | 0.87 | - 13 |
| 30, Sn(II) | SnCl ₂ ·2H ₂ O | 0.500 | 0.99 | - 1 |
| 40, Zn(II) | ZnSO ₄ ·7H ₂ O | 0.520 | 1.0 | 0 |
| 40, Cd(II) | CdSO ₄ ·8H ₂ O | 0.530 | 1.01 | + 1 |
| 100, Mn(II) | MnCl ₂ | 0.370 | 0.54 | - 46 |
| 1, Cu(II) | CuSO ₄ ·5H ₂ O | 0.632 | 1.20 | + 20 |
| 1, Fe(II) | (NH) ₄ Fe(SO ₄) ₂ | 0.830 | 1.57 | + 57 |
| 1, Fe(III) | FeCl ₃ | 0.945 | 1.80 | + 80 |
| 1, Ni(II) | NiSO ₄ ·6H ₂ O | 0.730 | 1.37 | + 37 |
| 10, Al(III) | Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O | 0.527 | 1.0 | 0 |
| 30, Cr(III) | CrCl ₃ ·6H ₂ O | 0.517 | 1.0 | 0 |
| 10, In(III) | InCl ₃ | 0.603 | 1.15 | + 15 |
| 40, U(VI) | UO ₂ (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | 0.560 | 1.05 | + 5 |
| alcalinos | | NO INTERFIEREN | | |
| alcalinoterreos | | NO INTERFIEREN | | |

TABLA 23 (Continuación)

Interferencias en la determinación de Co(II) con PADAG (pH = 3.2)

| ION EXTRAÑO ppm | SAL EMPLEADA | ABSORBANCIA 450 (nm) | Co(II) ENCONTRADO | % ERROR |
|---|---|-------------------------|----------------------|---------|
| 100, F ⁻ | NaF | 0.520 | 1.0 | 0 |
| 200, Br ⁻ | KBr | 0.521 | 1.0 | 0 |
| 300, I ⁻ (a) | KI | 0.520 | 1.0 | 0 |
| 200, ClO ₃ ⁻ | KClO ₃ | 0.522 | 1.0 | 0 |
| 200, S ₂ O ₃ ⁼ (b) | Na ₂ S ₂ O ₃ | 0.521 | 1.0 | 0 |
| 400, P ₂ O ₇ ⁼ | K ₂ P ₂ O ₇ | 0.520 | 1.0 | 0 |
| 200, PO ₄ ³⁻ | Na ₃ PO ₄ | 0.522 | 1.0 | 0 |
| 100, citrato | sódico | 0.520 | 1.0 | 0 |
| 100, tartrato | sódico | 0.521 | 1.0 | 0 |
| 100, C ₂ O ₄ ⁼ | Na ₂ C ₂ O ₄ | 0.522 | 1.0 | 0 |
| 300, acetato | NaAcO | 0.520 | 1.0 | 0 |

III.5. DETERMINACION DEL CONTENIDO DE COBALTO EN UN CATALIZADOR

Como aplicación práctica de los métodos fotométricos descritos en los apartados anteriores , se ha estudiado el contenido de cobalto en un catalizador empleado en la industria petroquímica , el FILTROL 475-8, que contiene pequeñas cantidades de cobalto sobre un soporte de alúmina. La muestra es interesante porque permite comprobar la aplicabilidad del método para resolver muestras reales. Hay que tener en cuenta que ambos métodos admiten la presencia de aluminio hasta diez veces mayor que la de cobalto.

La muestra consiste en pequeños cilindros de 2 mm de diámetro que se someten al siguiente tratamiento :

Técnica.- En un matraz de fondo redondo se coloca una cantidad de catalizador del orden de 0.2 g, exactamente pesada, se la añaden 40 ml de HCl 1:1 y se calienta a reflujo durante 1 hora , concentrando finalmente la disolución hasta sequedad. El residuo , se recoge con agua y se filtra la disolución resultante a través de un papel Albet 238, recogiendo el filtrado y

los líquidos de lavado en un matraz de 100 ml, enrasando con agua destilada . De esta disolución se toman alícuotas de 0.75 ml en las cuales se determina el cobalto por las técnicas fotométricas descritas previamente.

En la Tabla 24 se recogen los resultados obtenidos , comparandolos con los procedentes del análisis por absorción atómica . Los porcentajes de cobalto se obtienen como media de cinco determinaciones y los datos de s_m se refieren a ellas . Como puede verse la exactitud que se consigue es muy apreciable.

TABLA 24

Determinación de cobalto en el catalizador FILTROL 478-8

| METODO | %cobalto | s _m * |
|-------------------|----------|------------------|
| Absorción atómica | 2.16 | -- |
| PATCH | 2.06 | 0.01 |
| PADAG | 2.12 | 0.01 |

* calculada para 5 determinaciones.

CAPITULO IV

ESTUDIO DE LOS SISTEMAS Fe(II)-
PATCH Y Fe(II)-PADAG . DETERMI _
NACION ESPECTROFOTOMETRICA DE
HIERRO .

Como ya se ha visto al estudiar la reaccionabilidad , el comportamiento de las disoluciones de hierro frente a estos reactivos tienen características singulares . Esto no es extraño si se tiene en cuenta la relación estructural, ya mencionada , de los reactivos con las semicarbazonas y tiosemicarbazonas , y si se considera la bibliografía también citada (120, 121 , 160) , en relación con los equilibrios en disolución del hierro con las tiosemicarbazonas . Se estudian aquí las reacciones Fe(II)-PATCH y Fe(II)-PADAG con objeto de establecer métodos fotométricos para dicho elemento en condiciones de alta selectividad y se aplican dichos métodos a la determinación del contenido de hierro en diversas aleaciones ferrosas con resultados muy satisfactorios.

IV.1. ESTUDIO DE LA REACCION HIERRO-PATCH

Ya se comentó en el capítulo II el equilibrio entre los quelatos rojo y verde del sistema Fe(II)-PATCH controlado por el pH .

Ambos complejos son bastante estables y solo muy lentamente se transforman en un complejo amarillo , a pesar de ello el sistema se estudia en presencia de ácido ascórbico para evitar esta lenta evolución a la forma amarilla , posiblemente debida a la oxidación del

hierro divalente a trivalente, por el oxígeno del aire.

También se vió al considerar la reaccionabilidad la gran sensibilidad de la reacción de hierro (III), del orden de $100.000 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, pero su selectividad es escasa. Por eso el sistema que nos interesa es el de Fe(II) que con máximo de absorción a 620 nm a pH 5.2 (complejo verde) o a 590 nm a pH 2.7 (complejo rojo) es mucho más selectivo, y por tanto más adecuado para la determinación de dicho metal.

El valor del pH determina la evolución del equilibrio por eso el estudio de las zonas óptimas de pH para uno u otro complejo es fundamental. El complejo rojo se forma preferentemente entre pH 3 y 2, presentando la curva absorbancia-pH una zona estrecha de absorbancia constante, el complejo verde se forma totalmente desde pH 5 y la zona óptima comprende desde dicho valor hasta pH alcalino. Así mismo se sabe, II.3, que ambos complejos de hierro tienen estequiometría 1:1.

IV.1.1. Influencia de la extracción en el sistema Fe(II)-PATCH.-

La interconvertibilidad entre los quelatos rojo y verde de Fe(II) con PATCH controlada por el pH, parece indicar, ya que se ha comprobado que ambos tienen la misma estequiometría, que el color de estos quelatos está relacionado con la carga de los mismos. Esto contradice los resultados obtenidos en el estudio de las cargas, II.4, puesto que las experiencias con las resi-

nas indicaban que tanto el complejo verde como el rojo ca_{recían} de cargas. No obstante, esto no es extraño ya que la determinación de las cargas con resinas es un método poco preciso, en el que están implicados otros muchos factores además de la simple atracción de cargas.

La introducción de una segunda fase poco polar, puede ser un instrumento que aclare el mecanismo de éste equilibrio, ya que el medio apolar representa una barrera para el paso de especies cargadas.

Las experiencias se han realizado utilizando cloroforma como fase apolar; ya que en diversas experiencias ha demostrado ser más idóneo que otros medios de características semejantes como benceno o tetracloruro de carbono. Como agente salino el perclorato sódico, cuyo anión voluminoso ha dado mejores resultados que el cloruro o nitrato, y como ácido fuerte para lograr el intercambio de la forma verde en roja el HCl 2N, más adecuado que el sulfúrico 2N.

Se han realizado numerosas experiencias alterando todas estas variables, utilizando diversos órdenes de operación y volúmenes diferentes de fase acuosa y no acuosa. Los resultados más significativos los resumimos en los siguientes apartados:

- (i) Al extraer cualquiera de los quelatos rojo o verde con cloroformo, son extraídos por dicho medio, aunque siempre en forma de complejo verde (Fig. 35a).

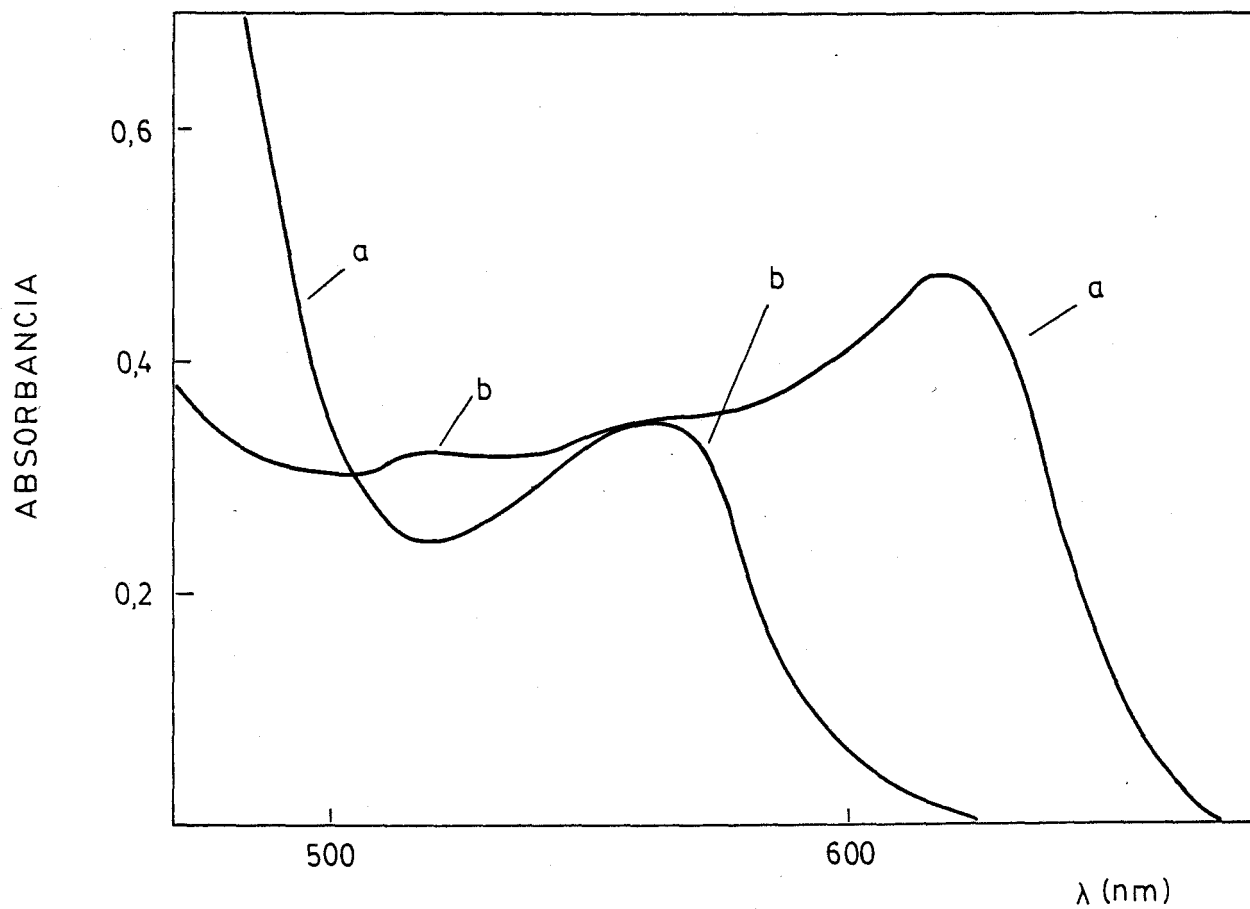


Fig. 35.- Espectros de absorción de los quelatos de Fe(II)-
PATCH extraídos en cloroformo. a) complejo verde;
b) complejo rojo.

- (ii) Al agitar la fase clorofórmica que contiene el complejo verde con agua o con solución alcalina, no se produce alteración de dicho complejo.
- (iii) Si se agita el complejo verde extraído en clorformo con un pequeño volumen de HCl 2N (0.5ml) en presencia de 1 g de NaClO_4 , el complejo verde revierte a rojo quedando este último extraído en la fase orgánica (Fig. 35b), por lo que el equilibrio según se observa, está mediatizado por la presencia de dicha fase.

Todo esto parece indicar que el complejo verde es neutro y por ello es extraído por la fase apolar, y el rojo está cargado y necesita la presencia de un agente como el ClO_4^- de carga opuesta que se asocia a la molécula del quelato y le confiere estabilidad en la fase orgánica.

IV.2. ADECUACION DEL SISTEMA Fe(II)-PATCH
A LA DETERMINACION FOTOMETRICA DE
HIERRO. DETERMINACION DE LAS CONDI-
CIONES FOTOMETRICAS OPTIMAS

IV.2.1. Fotometría en medio ácido (pH 2.2).-

Debido al conocimiento que tenemos de la reacción del Fe(II) con la PATCH, se pueden establecer unas condiciones de partida para la preparación de las muestras y la determinación de las características fotométricas del sistema.

Las muestras se preparan con una concentración de Fe(II) de 5 ppm al que se le agrega 1 ml de ascórbico al 4% para fijar la valencia, se forma entonces el quelato con 5 ml de reactivo al 0.1 % en etanol más 5 ml de etanol para evitar la precipitación del quelato, se fija el pH en 2.2 con 2 ml de HCl 0.1N y se enrasan las muestras en matraces de 25 ml y se mide la absorbancia a 590 nm, longitud de onda del máximo de absorción del complejo rojo. No es necesario en este caso preparar blanco fotométrico debido al alejamiento de la banda de absorción del reactivo.

IV.2.1.1. Influencia de la fuerza ionica. Orden de adición
Óptimo.-

Se utiliza KCl como agente salino, los valores de absorbancia frente a los distintos valores de μ pueden verse en la Tabla 25. La absorbancia crece ligeramente

TABLA 25
Influencia de la fuerza ionica sobre el
complejo Fe(II) - PATCH , pH 2.2

| μ (KCl) | Absorbancia |
|-------------|-------------|
| | 590 (nm) |
| 0 | 0.640 |
| 0.04 | 0.644 |
| 0.08 | 0.646 |
| 0.1 | 0.675 |
| 0.14 | 0.676 |
| 0.16 | 0.670 |
| 0.2 | 0.675 |

TABLA 27

Cantidad optima de reactivo (PATCH - Fe(II), pH 2.2)

| Volumen de PATCH al 0.1 % ml | Absorbancia |
|------------------------------------|-------------|
| | 490 (nm) |
| 1.0 | 0.471 |
| 2.0 | 0.583 |
| 4.0 | 0.637 |
| 5.0 | 0.641 |
| 6.0 | 0.642 |
| 8.0 | 0.635 |
| 10.0 | 0.645 |

con la concentración del agente salino hasta $\mu = 0.1$ a partir del cual permanece constante. Se escoge por tanto este valor de fuerza iónica para preparar las muestras.

Como en los otros casos que ya hemos visto se prueban distintos ordenes de adición, ensayando en este equilibrio la influencia de una variable más, el ácido ascórbico, además del reactivo, el catión y el agente de pH. En la Tabla 26 pueden comprobarse algunos de los resultados obtenidos. Se observa que existen varios órdenes de adición que dan valores análogos de absorbancia, aquellos en que se pone el catión en primer lugar, pero que resulta desventajoso poner el reactivo en primer lugar y agregar el tampón o el ascórbico antes que el catión.

IV.2.1.2. Cantidad óptima de reactivo.-

En la Tabla 27 pueden verse los valores de absorbancia de las muestras que contienen cinco partes por millón de hierro y a los que se han agregado diversas cantidades de reactivo al 0,1% en etanol. Las medidas se efectúan a 490 nm. La absorbancia adquiere un valor constante desde 5 ml de reactivo que es el volumen que se propone como óptimo.

Proponemos como conclusión de los apartados anteriores el siguiente método experimental:

TABLA 26

Influencia del orden de adiciòn Fe(II) - PATCH , pH 2.2

| Orden de adiciòn | Absorbancia |
|----------------------------------|-------------|
| | 490 (nm) |
| Fe(II), ascòrbico, PATCH, tampon | 0.680 |
| Fe(II), ascòrbico, tampon, PATCH | 0.677 |
| Fe(II), PATCH, ascòrbico, tampon | 0.684 |
| Fe(II), PATCH, tampòn, ascòrbico | 0.687 |
| Fe(II), tampòn, PATCH, ascorbico | 0.687 |
| Fe(II), tampòn, ascorbico, PATCH | 0.699 |
| PATCH, ascòrbico, tampòn, Fe(II) | 0.656 |
| PATCH, ascòrbico, Fe(II), tampòn | 0.652 |
| PATCH, tampòn, Fe(II), ascòrbico | 0.655 |

Técnica.- En matraces de 25 ml se colocan unos 124 μg de Fe(II), 1 ml de ácido ascórbico al 4% en agua, preparado diariamente, 5 ml de reactivo al 0.1% en etanol, 5 ml de etanol, 2 ml de HCl 0.1N y 2.5 ml de KCl M, enrasando con agua destilada y midiendo las muestras a 590 nm frente a agua destilada.

IV.2.1.3. Ley de Beer a 590 nm. Absortividad molar.-

Se utiliza la técnica que acabamos de detallar para la construcción de la correspondiente recta de calibrado, que puede verse en la Fig. 36. La ley de Beer se cumple entre 1 y 7 ppm y el valor de la absortividad molar, que se ha calculado a partir de ella es

$$\epsilon_{590} = 7200 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$$

IV.2.1.4. Seguridad y precisión del método.-

A partir de los datos de transmitancia del apatado anterior se construye el gráfico de Ringbom (Fig. 37). Con el que se comprueba que la zona de mínimo error está comprendida entre 2 y 6 ppm, correspondiendo al tramo recto de dicha gráfica. La Tabla IV-1 del APENDICE reúne los valores log ppm- transmitancia que se han utilizado para trazar el gráfico de Ringbom.

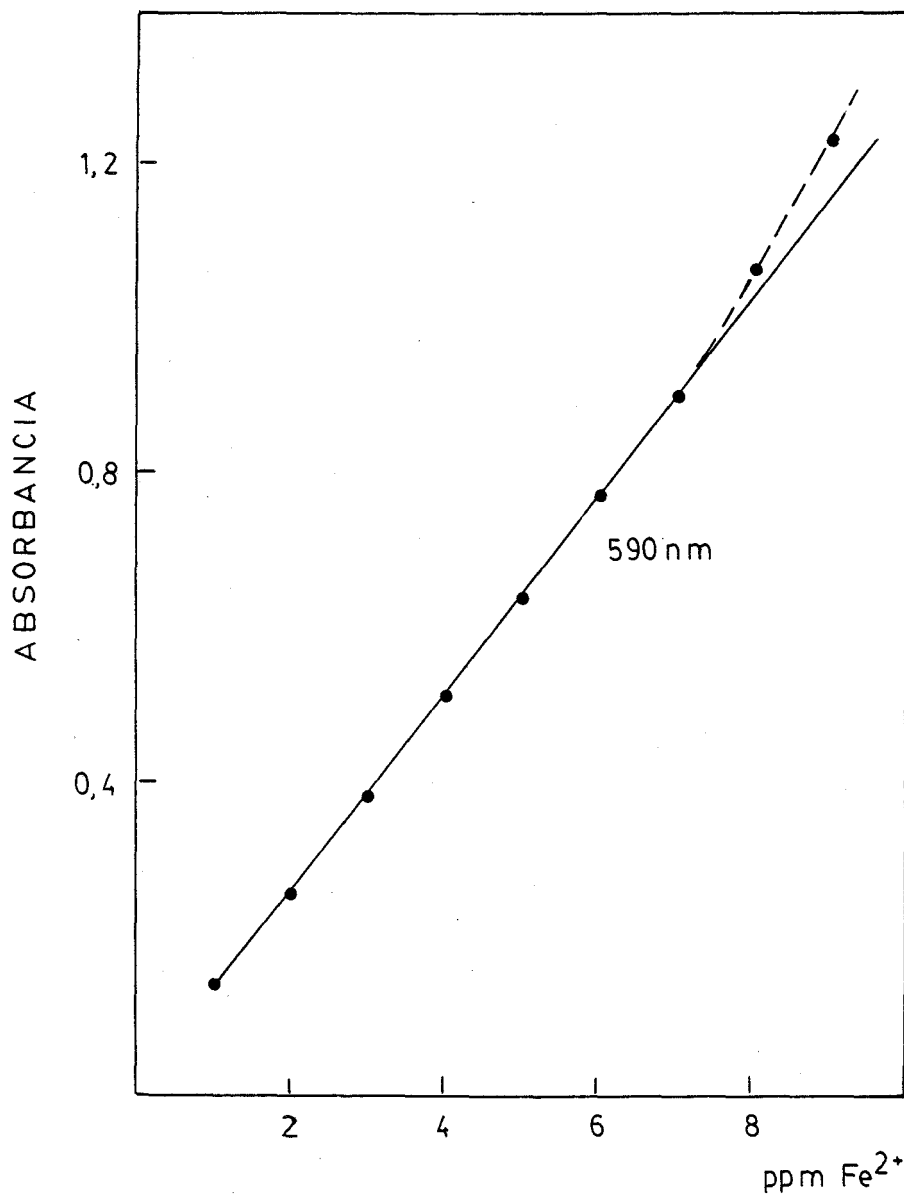


Fig. 36.- Cumplimiento de la ley de Beer para la determinación de Fe(II) con PATCH a pH 2.2.

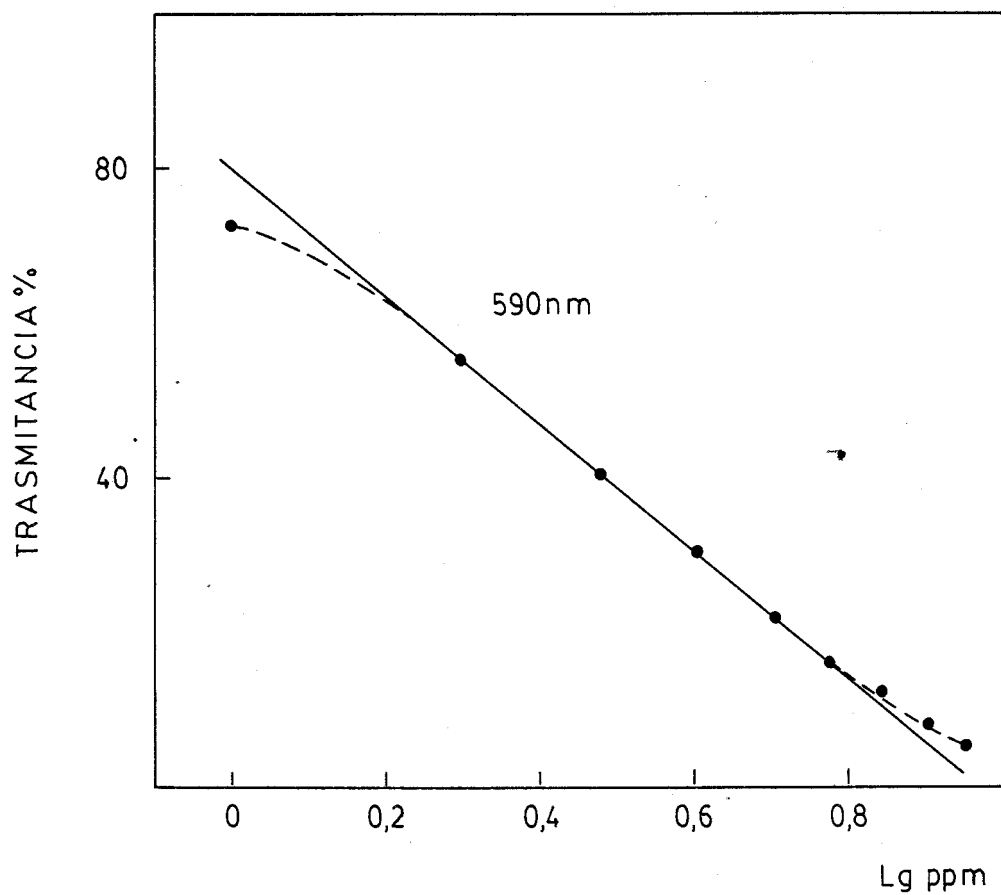


Fig. 37.- Gráfico de Ringbom en la determinación de Fe(II) con PATCH a pH 2.2

El error del método se calcula a partir de los datos numéricos de la Tabla IV.2. (APENDICE) , correspondientes a 11 muestras preparadas de forma similar .

La desviación estandar vale

$$s_{590} = \pm 5.17 \times 10^{-3}$$

La desviación estandar de la media

$$s_{m590} = \pm 1.55 \times 10^{-3}$$

y el error para límites de confianza del 95% será :

$$\% \text{ error} = \pm 0.7$$

IV.2.2. Determinación fotométrica de hierro a pH 7.6.-

La determinación fotométrica propuesta en el apartado anterior utilizaba la formación del complejo rojo en medio ácido y realizaba las medidas a 590 nm . Pero y a sabemos que para pH más elevado este complejo rojo se transforma en el verde y aparece en el espectro una banda con máximo a 620 nm .

Dado que los complejos que absorben a longitudes de ondas elevadas permiten establecer métodos fotométricos muy selectivos , se han estudiado las condiciones experimentales necesarias para la determinación del hierro usando como base el complejo verde . Aunque la medi-

ción de absorbancia al probar la influencia de las distintas variables se hace también a 560 nm debido al hombro que en esa zona presenta el espectro del complejo verde .

Además las muestras se preparan en presencia de 1 ml de ácido ascórbico en agua , preparado recientemente, y el pH se ajusta a 7.6 con 5 ml de $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ de pH = 8.5 .

IV.2.2.1. Influencia de la fuerza iónica y del orden de adición.-

La influencia de la fuerza iónica se ha estudiado de forma análoga al apartado IV.2.1.1. . En la Tabla 28 se han recogido los resultados experimentales , que nos indican la influencia positiva de la fuerza iónica sobre la absorbancia , hasta $\mu = 0.08$, a partir del cual desciende de nuevo , por lo que se tomará este valor utilizando KCl como agente salino en la preparación de las muestras subsiguientes.

En la Tabla 29 se muestran algunos de los resultados obtenidos de las 24 permutaciones posible del sistema base : Fe(II), ascórbico, PATCH, tampón. Como se ve el orden de adición no influye mucho, siempre que el tampón se agregue al final , ya que es necesario formar el quelato para evitar la precipitación del hierro con el tampón amoniacal/ cloruro amónico.

TABLA 28

Influencia de la fuerza ionica
Fe(II) - PATCH (pH 7.6)

| μ (KCl) | Absorbancia | |
|-------------|-------------|----------|
| | 560 (nm) | 620 (nm) |
| 0 | 0.517 | 0.640 |
| 0.04 | 0.510 | 0.646 |
| 0.08 | 0.560 | 0.650 |
| 1.00 | 0.538 | 0.638 |
| 1.04 | 0.511 | 0.636 |
| 1.08 | 0.516 | 0.637 |
| 2.00 | 0.512 | 0.655 |

TABLA 29

Influencia del orden de adiciòn en la determinaciòn
de Fe(II) con PATCH (pH 7.6)

| Orden de adiciòn | Absorbancia | |
|-------------------------------|-------------|----------|
| | 560 (nm) | 620 (nm) |
| Fe(II),ascòrbico,PATCH,tampòn | 0.514 | 0.638 |
| Fe(II),ascòrbico,tampòn,PATCH | 0.412 | 0.524 |
| Fe(II),PATCH,ascòrbico,tampòn | 0.516 | 0.635 |
| Fe(II),PATCH,tampòn,ascòrbico | 0.511 | 0.646 |
| Fe(II),tampòn,PATCH,ascòrbico | | ppta |
| Fe(II),tampòn,ascòrbico,PATCH | | ppta |
| PATCH,ascòrbico,tampòn,Fe(II) | | ppta |
| PATCH,ascòrbico,Fe(II),tampòn | 0.527 | 0.635 |
| PATCH,tampòn,Fe(II),ascòrbico | | ppta |

IV.2.2.2. Cantidad óptima de reactivo.-

Fijando la cantidad de hierro en 5 ppm se estudió la influencia de volúmenes variable de reactivo al 0.1 % en etanol sobre la formación del complejo. Las medidas se hacen a 560 y 620 nm y los resultados aparecen en la Tabla 30 . En presencia de poca concentración de reactivo la solución se enturbia por la precipitación del hierro y la absorbancia es anormalmente alta. Este efecto se inhibe con más concentración de PATCH ya que la reacción de formación de complejo prevalece sobre la precipitación . En las muestras se agregarán 4 ml de reactivo.

Proponemos la siguiente técnica fotométrica :

Técnica.- En matraces de 25 ml se coloca la disolución de Fe(II), que contenga aproximadamente 125 μ g del ion. Se le agrega 1 ml de disolución de ácido ascórbico en agua al 4% , 4 ml de PATCH al 0.1 % en etanol y 7 ml de dicho solvente , se añaden 5 ml de tampón $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ de pH 8.5 y 2 ml de KCl M . Finalmente se enrasan los matraces y se mide la absorbancia a 560 y 620 nm frente a agua destilada como blanco.

TABLA 30

Cantidad óptima de reactivo (Fe(II) - PATCH, pH 7.6)

| Volumen de PATCH al 0.1 % ml | Absorbancia | |
|------------------------------------|-------------|----------|
| | 560 (nm) | 620 (nm) |
| 2.0 | 0.726 | 0.734 |
| 3.0 | 0.662 | 0.733 |
| 4.0 | 0.530 | 0.670 |
| 5.0 | 0.503 | 0.654 |
| 6.0 | 0.482 | 0.635 |
| 8.0 | 0.484 | 0.621 |
| 10.0 | 0.476 | 0.613 |

IV.2.2.3. Ley de Beer . Absortividad molar .-

Usando la técnica escrita en el párrafo anterior , y preparando una serie de muestras en el intervalo de 1 a 9 ppm en hierro, se observa el cumplimiento de la ley de Beer a 560 y 620 nm. Los valores de absorbancia obtenidos (Fig. 38) nos indican que se mantiene una proporcionalidad entre absorbancia y concentración desde 1 a 6 ppm.

Las absortividades molares para las dos longitudes de onda ensayadas son :

$$\epsilon_{560} = 6.000 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\epsilon_{620} = 7.400 \text{ l.mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

IV.2.2.4. Seguridad y precisión del método.-

Como en los casos anteriores se construye el gráfico de Ringbom, con los datos de logaritmo de la concentración del catión-transmitancia que se calculan de la recta de calibrado y que hemos reunido en la Tabla IV-4 del APENDICE . La Fig. 39 , nos indica que la zona de mínimo error está comprendida entre 2 y 5 ppm .

Por todo ello para calcular la precisión del método se preparan muestras con 4 ppm y con los valores de de absorbancia se calculan los valores de las desviaciones y de los cuadrados de las mismas , estos datos se han reunido en el apendice en las Tablas IV-5 y 6 para 560 y 620nm y a partir de ellos calculamos los valores de la desviación estandar y de la desviación estandar de la

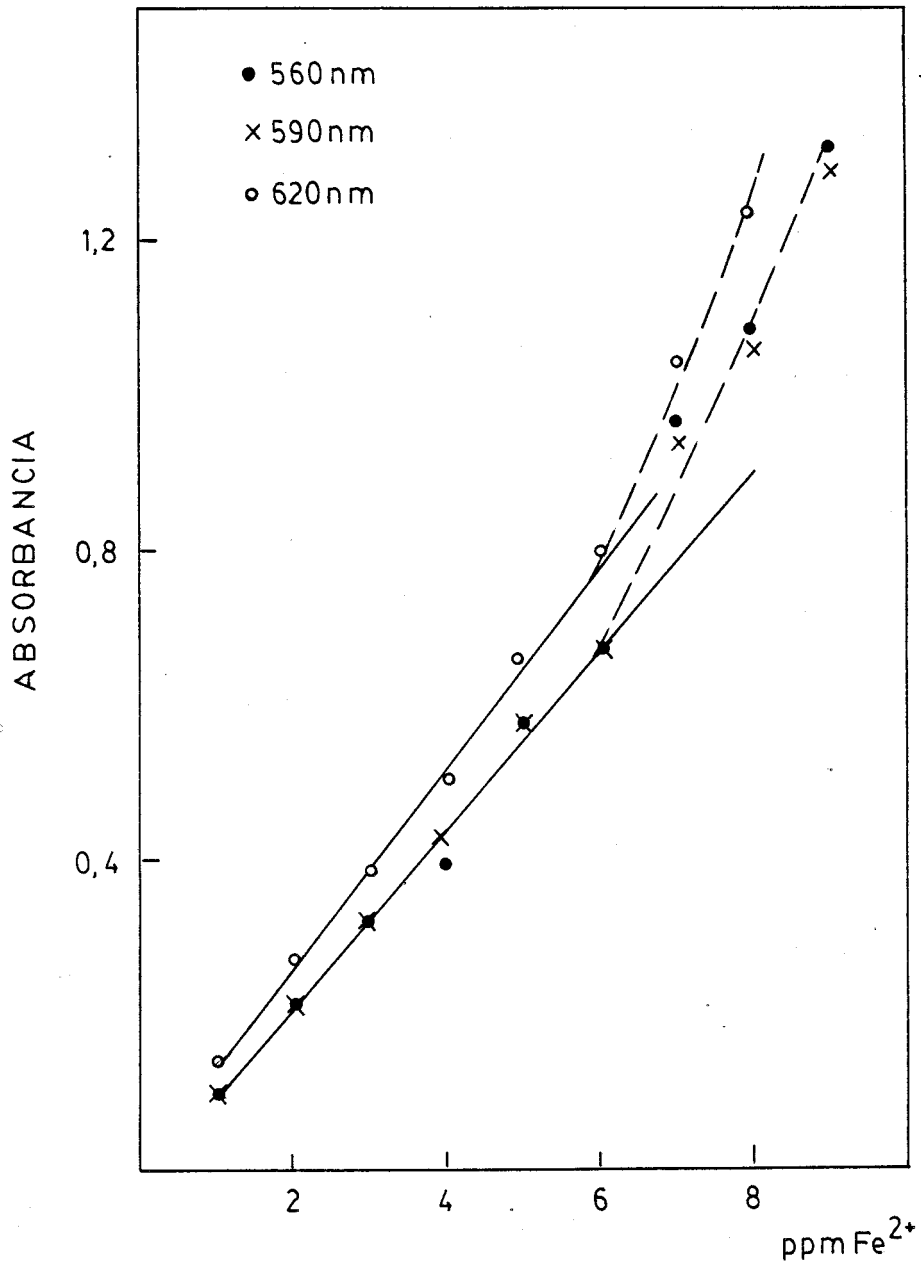


Fig. 38.- Cumplimiento de la ley de Beer para la determinación de Fe(II) con PATCH a pH 7.6

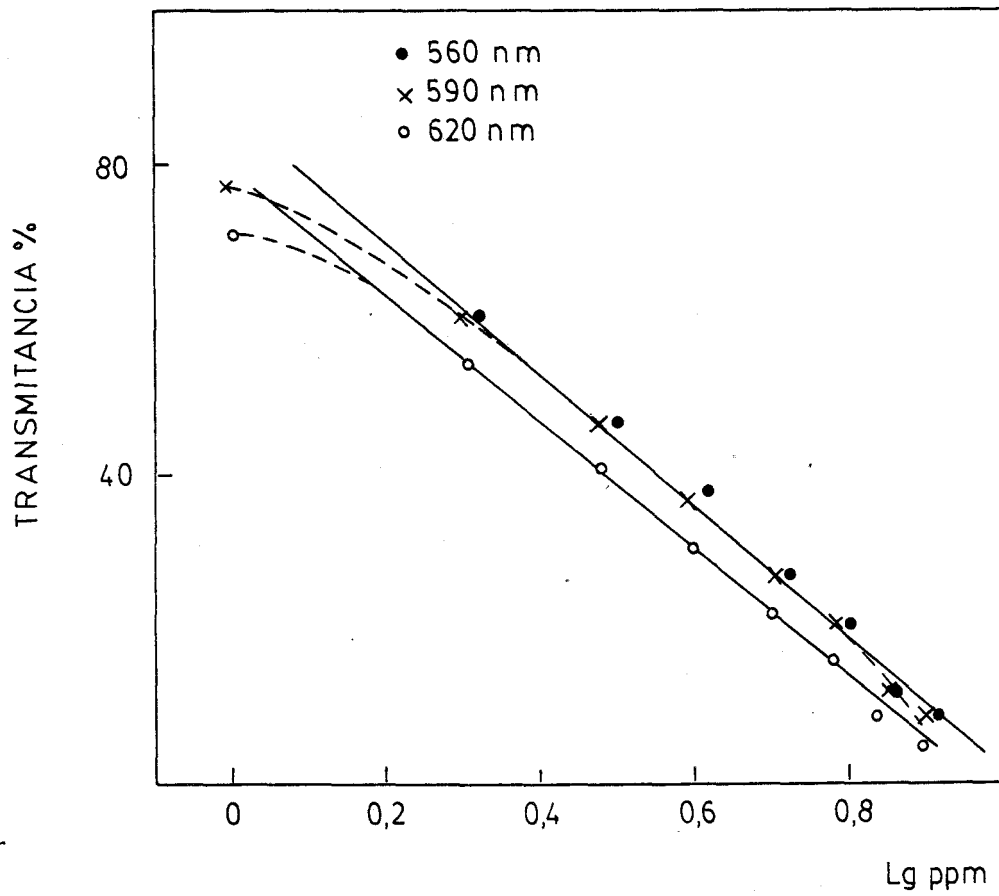


Fig. 39.- Gráfico de Ringbom en la determinación de Fe(II) con PATCH a pH 7.6

media

$$s_{560} = \pm 10.4 \times 10^{-3} \quad s_{m560} = \pm 3.13 \times 10^{-3}$$

$$s_{620} = \pm 6.5 \times 10^{-3} \quad s_{m620} = \pm 1.95 \times 10^{-3}$$

Por lo que el error analítico para cada una de las longitudes de onda es

$$\% \text{ error}_{560} = 1.8$$

$$\% \text{ error}_{620} = 0.8$$

IV.2.2.5. Estudio de las interfeerencias a pH 2.3 y 7.6 .-

Se ha dejado para el final , el estudio conjunto de las perturbaciones que origina la presencia de cationes y aniones extraños en la determinación de hierro, por cualquiera de los dos métodos propuestos con la PATCH para dicho metal .

Las muestras se preparan con 4 ppm de Fe(II) y los niveles de tolerancia máximos son 100 ppm para cationes y 1000 para aniones .

El estudio se realiza a pH 2.3 midiendose a 590 nm y a pH 7.6 , pero en este último caso solo se mide la absorbancia a 600 nm ; ya que la otra longitud de onda (560 nm) a la que se realizó esta segunda fotometría lleva implícito un mayor error , y un estudio preliminar de sus interfeerencias se reveló como muy inferior a los

otros dos métodos considerados . Los resultados se muestran en las Tablas 31 y 32 , junto con los errores provocados por las distintas interferencias .

Como puede verse , con el uso de longitudes de onda más selectivas , y sobre todo el empleo conjunto de un pH ácido elimina numerosas interferencias o eleva de forma notable el nivel de tolerancia de muchas de ellas .

a) Con la fotometría a pH 2.3 y $\lambda = 590$ nm se pueden determinar las 4 ppm de hierro en presencia de 40 ppm de Ag(I), Pb(II), Bi(III), Zn(II) y Cr(III) ; Hg(I) y Sb(III) son tolerados hasta 60 ppm ; Hg(II) hasta 50 ppm ; Sn(II) , Cd(II) y U(VI) hasta 30 ppm; Pd(II) 20ppm ; y Mn(II), Al(III) e In(III) Llegan al nivel máximo fijado de 100 ppm . Los cationes que realmente perturban son Cu(II), Ni(II), y Co(II) que solo pueden estar presentes en concentraciones iguales a las de Fe(II) .

Se ha intentado eliminar alguna de estas interferencias o elevar el límite de tolerancia de algunos de los iones que perturban menos aumentando la concentración de reactivo , ya que se comprobó en la mayoría de los casos que el error que se cometía era por defecto, posiblemente porque los iones extraños consumían reactivo y se impedía la formación del complejo de hierro. Los resultados más interesantes son los siguientes :

TABLA 31

Interferencias en la determinación de Fe(II) con PATCH (pH 2.3)

| ION EXTRAÑO ppm | SAL EMPLEADA | ABSORBANCIA 590 (nm) | Fe(II) ENCONTRADO | % ERROR |
|--------------------|--|-------------------------|----------------------|---------|
| 20, Pd(II) | PdCl_2 | 0.502 | 4 | 0 |
| 40, Ag(I) | AgNO_3 | 0.503 | 4 | 0 |
| 40, Pb(II) | $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ | 0.510 | 4.1 | + 2.5 |
| 60, Hg(I) | HgNO_3 | 0.505 | 4 | 0 |
| 50, Hg(II) | HgCl_2 | 0.503 | 4 | 0 |
| 40, Bi(III) | $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ | 0.490 | 3.9 | - 2.5 |
| 60, Sb(III) | SbCl_3 | 0.502 | 4 | 0 |
| 200, As(V) | Na_3AsO_4 | 0.501 | 4 | 0 |
| 30, Sn(II) | $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 0.510 | 4.1 | + 2.5 |
| 40, Zn(II) | $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 0.498 | 4 | 0 |
| 30, Cd(II) | $\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | 0.503 | 4 | 0 |
| 100, Mn(II) | MnCl_2 | 0.500 | 4 | 0 |
| 4, Cu(II) | $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 0.500 | 4 | 0 |
| 4, Ni(II) | $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 0.500 | 4 | 0 |
| 4, Co(II) | $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 0.510 | 4.1 | + 2.5 |
| 100, Al(III) | $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | 0.503 | 4 | 0 |
| 40, Cr(III) | $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 0.498 | 4 | 0 |
| 100, In(III) | InCl_3 | 0.504 | 4 | 0 |
| 30, U(VI) | $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 0.505 | 4 | 0 |
| alcalinos | | NO INTERFIEREN | | |
| alcalinoterreos | | NO INTERFIEREN | | |

TABLA 31 (Continuaci3n)

Interferencias en la determinaci3n de Fe(II) con PATCH (pH 2.3)

| ION EXTRAÑO ppm | SAL EMPLEADA | ABSORBANCIA 590 (nm) | Fe(II) ENCONTRADO | % ERROR |
|--|---|-------------------------|----------------------|---------|
| 300, F ⁻ | NaF | 0.506 | 4 | 0 |
| 400, Br ⁻ | KBr | 0.500 | 4 | 0 |
| 400, I ⁻ | KI | 0.504 | 4 | 0 |
| 500, ClO ₃ ⁻ | KClO ₃ | 0.502 | 4 | 0 |
| 500, ClO ₄ ⁻ | NaClO ₄ | 0.501 | 4 | 0 |
| 200, S ₂ O ₃ ²⁻ | NaS ₂ O ₃ | 0.510 | 4.1 | + 2.5 |
| 500, SO ₄ ²⁻ | Na ₂ SO ₄ | 0.500 | 4 | 0 |
| 200, PO ₄ ³⁻ | Na ₃ PO ₄ | 0.495 | 4 | 0 |
| 500, P ₂ O ₇ ⁴⁻ | K ₂ P ₂ O ₇ | 0.503 | 4 | 0 |
| 300, citrato | sodico | 0.502 | 4 | 0 |
| 400, tartrato | sodico | 0.503 | 4 | 0 |
| 200, C ₂ O ₄ ²⁻ | Na ₂ C ₂ O ₄ | 0.501 | 4 | 0 |
| 500, acetato | sodico | 0.500 | 4 | 0 |

TABLA 32

Interferencias en la determinación de Fe(II) con PATCH (pH 7.6)

| ION EXTRAÑO ppm | SAL EMPLEADA | ABSORBANCIA 620 (nm) | Fe(II) ENCONTRADO | % ERROR |
|--------------------|--|-------------------------|----------------------|---------|
| 20, Pd(II) | PdCl_2 | 0.497 | 4.0 | 0 |
| 40, Ag(I) | AgNO_3 | 0.495 | 3.9 | - 2.5 |
| 40, Pb(II) | $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ | 0.498 | 4.0 | 0 |
| 10, Hg(I) | HgNO_3 | 0.475 | 3.7 | - 7.5 |
| 10, Hg(II) | HgCl_2 | 0.468 | 3.6 | - 10 |
| 40, Bi(III) | $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ | 0.510 | 4.1 | + 2.5 |
| 40, Sb(III) | SbCl_3 | 0.498 | 4.0 | 0 |
| 40, As(III) | Na_3AsO_4 | 0.495 | 3.9 | - 2.5 |
| 20, Sn(II) | $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 0.486 | 3.8 | - 5 |
| 40, Zn(II) | $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 0.510 | 4.1 | + 2.5 |
| 20, Cd(II) | $\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | 0.473 | 3.7 | - 7.5 |
| 10, Mn(II) | MnCl_2 | 0.496 | 4.0 | 0 |
| 4, Cu(II) | $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 0.470 | 3.6 | - 10 |
| 4, Ni(II) | $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 0.480 | 3.8 | - 5 |
| 4, Co(II) | $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 0.488 | 3.8 | - 5 |
| 30, Al(III) | $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | precipita | -- | -- |
| 40, Cr(III) | $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 0.513 | 4.1 | + 2.5 |
| 20, In(III) | InCl_3 | 0.472 | 3.7 | - 7.5 |
| U(VI) | $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | precipita | -- | -- |
| alcalinos | | NO INTERFIEREN | | |
| alcalinoterreos | | NO INTERFIEREN | | |

TABLA 32 (Continuaci3n)

Interferencias en la determinaci3n de Fe(II) con PATCH (pH 7.6)

| ION EXTRAÑO ppm | SAL EMPLEADA | ABSORBANCIA 620 (nm) | Fe(II) ENCONTRADO | % ERROR |
|---|---|-------------------------|----------------------|---------|
| 300, F ⁻ | NaF | 0.495 | 4 | 0 |
| 500, Br ⁻ | KBr | 0.501 | 4 | 0 |
| 500, I ⁻ | KI | 0.498 | 4 | 0 |
| 500, ClO ₃ ⁻ | KClO ₃ | 0.496 | 4 | 0 |
| 500, ClO ₄ ⁻ | NaClO ₃ | 0.505 | 4 | 0 |
| 300, S ₂ O ₃ ⁼ | NaS ₂ O ₃ | 0.496 | 4 | 0 |
| 500, SO ₄ ⁼ | Na ₂ SO ₄ | 0.506 | 4 | 0 |
| 100, P ₂ O ₇ ⁼ | K ₂ P ₂ O ₇ | 0.494 | 4 | 0 |
| 300, citrato | sodico | 0.498 | 4 | 0 |
| 300, tartrato | sodico | 0.499 | 4 | 0 |
| 400, C ₂ O ₄ ⁼ | Na ₂ C ₂ O ₄ | 0.500 | 4 | 0 |
| 500, acetato | sodico | 0.500 | 4 | 0 |

Límite de tolerancia/ppm (Fe(II) con PATCH,
pH 2.3)

| | PATCH al 0.02% | PATCH al 0.04% |
|--------|----------------|----------------|
| Ni(II) | 4 | 25 |
| Zn(II) | 40 | 50 |
| Cd(II) | 30 | 40 |
| Pb(II) | 40 | 50 |
| Sn(II) | 30 | 40 |

Finalmente se finalmente se puede apreciar la tolerancia del método a la presencia de aniones , no interfieren por ejemplo 300 ppm de F^- y citrato, ni 400 ppm de tartrato ó 500 ppm de pirofosfato entre otros .

b) En lafotometría a pH 7.6 con $\lambda = 620$ nm los resultados , aunque buenos son inferiores al caso anterior , a pesar de usarse una longitud de onda más idonea, pero aquí es el pH ligeramente básico el factor limitante de la tolerancia del método hacia los iones extraños , ya que provoca la precipitación de los mismos , a partir de determinadas concentraciones. Puede citarse como excepción el caso del Al(III) que puede estar presente hasta concentraciones de 100 ppm, en presencia de 300 de fluoruro que evita su precipitación.

IV.3. CARACTERISTICAS DE LA REACCION HIERRO-PADAG.

A pesar de que las reacciones del Fe(II) con la PACTH y la PADAG presentan semejanzas notables, no puede decirse que el quelato Fe(II)-PADAG reproduzca exactamente todas las características de la tiocarbhidrazona ferrosa. Si releemos el capítulo de reaccionabilidad se comprueba que el Fe(II) sólo forma un complejo rojo con la PADAG cuyo espectro presenta máximos de absorción a 570 y 420 nm (pH 4.5); los cuales se desplazan a 590 y 430 nm al elevar el pH y desaparecen por destrucción del complejo en medio ácido.

El pH óptimo para la formación del complejo está comprendido entre 3 y 4.5 ya que en este intervalo es donde presenta la curva absorbancia-pH (Fig. 22) la zona de perfil horizontal con mayor absorbancia.

Por otro lado la estabilidad del complejo Fe(II)-PADAG está perfectamente comprobada, aunque se conserva la precaución de agregar ácido ascórbico a las muestras como simple medida de seguridad.

Finalmente, se ha comprobado que el complejo tiene estequiometría 1:2 catión:reactivo a pH débilmente ácido y 1:1 a pH alcalino.

IV.4. INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DEL
MEDIO EN LA REACCION Fe(II)-PADAG.
DETERMINACION FOTOMETRICA DE HIERRO.

A la vista de lo que ya conocemos de la reacción Fe(II)-PADAG puede elaborarse un procedimiento que permita la determinación de hierro con el reactivo, aunque la técnica se transforme cuando se consideran otras variables que hasta ahora no hemos tenido en cuenta.

Técnica.- En matraces de 25 ml se pone la disolución de hierro cuya concentración se quiere determinar ($50 \mu\text{g}$) y se le va agregando sucesivamente: 1 ml de ácido ascórbico al 4 % en agua, 5 ml de etanol, 5 ml de PADAG al 0,1 % en etanol, 5 ml de tampón acético/acetato de pH 3.79 y se en rasa con agua destilada con lo que las muestras adquieren un pH final de 4.2. Las medidas de absorbancia se efectúan a 570 y 590 nm frente a agua como blanco.

IV.4.1. Fuerza iónica. Orden óptimo de adición.-

El valor de la fuerza iónica tiene una pequeña influencia sobre la absorbancia de las muestras (Tabla 33). Se utiliza el KCl como agente salino y se comprueba que la absorbancia crece hasta $\mu = 0.1$ y luego vuelve a decrecer ligeramente.

Se ha probado también la influencia de los órdenes

TABLA 33

Influencia de la fuerza ionica sobre la
reacciòn Fe(II) - PADAG

| μ (KCl) | Absorbancia | |
|-------------|-------------|----------|
| | 570 (nm) | 590 (nm) |
| 0 | 0.671 | 0.616 |
| 0.04 | 0.705 | 0.630 |
| 0.08 | 0.738 | 0.677 |
| 0.10 | 0.762 | 0.698 |
| 0.14 | 0.750 | 0.680 |
| 0.18 | 0.746 | 0.672 |
| 0.2 | 0.756 | 0.678 |

de adición que se obtienen por permutación de los reactivos: catión, ascórbico, PADAG y tampón. Algunos de los resultados más significativos se incluyen en la Tabla 34 y demuestran que el orden en que se mezclan los reactivos no tiene una importancia decisiva sobre los resultados obtenidos. No obstante se elige la secuencia: catión, ascórbico, PADAG, tampón para la preparación de las muestras.

IV.4.2. Cantidad de reactivo.-

La Tabla 35 contiene los resultados que se obtienen con la adición de volúmenes recientes de PADAG disuelta al 0.1 % en etanol, fijada la concentración de Fe(II) en 2 ppm. Exceptuando el primer dato, para 1 ml de reactivo, los restantes valores de absorbancia están muy próximos, rápidamente se alcanza la formación total del complejo, pero como en otras veces se fija un exceso de reactivo (5 ml) para evitar errores por defecto cuando la PADAG sea consumida por los iones que acompañen al hierro en las muestras reales.

Se propone, por tanto, el siguiente procedimiento fotométrico:

TABLA 34

Influencia del orden de adici3n en la reacci3n
Fe(II) - PADAG , pH 4.2

| Orden de adici3n | Absorbancia | |
|--------------------------------|-------------|----------|
| | 570 (nm) | 590 (nm) |
| Fe(II),asc3rbico,PADAG,tamp3n | 0.762 | 0.698 |
| Fe(II),asc3rbico,tamp3n,PADAG | 0.753 | 0.685 |
| Fe(II),PADAG,asc3rbico,tamp3n | 0.754 | 0.688 |
| Fe(II),PADAG,tamp3n,asc3rbico | 0.762 | 0.687 |
| Fe(II),tamp3n,PADAG,asc3rbico | 0.755 | 0.689 |
| Fe(II),tamp3n,asc3rbico,PADAG | 0.780 | 0.707 |
| PADAG,asc3rbico,tamp3n,Fe(II) | 0.745 | 0.675 |
| PADAG,asc3rbico,Fe(II),tamp3n | 0.759 | 0.689 |
| PADAG,tamp3n, Fe(II),asc3rbico | 0.759 | 0.687 |

TABLA 35

Influencia de la concentración de reactivo
Fe - PADAG, pH 4.2

| PADAG al 0.1 % ml | Absorbancia | |
|----------------------|-------------|----------|
| | 570 (nm) | 590 (nm) |
| 1.0 | 0.660 | 0.603 |
| 2.0 | 0.742 | 0.673 |
| 3.0 | 0.755 | 0.684 |
| 4.0 | 0.740 | 0.676 |
| 5.0 | 0.755 | 0.685 |
| 6.0 | 0.756 | 0.690 |
| 7.0 | 0.746 | 0.679 |
| 8.0 | 0.738 | 0.673 |

Técnica.- En matraces de 25 ml se coloca la disolución de hierro a determinar (conteniendo unos 50 μg de Fe(II)), Se le agrega 1.0 ml de disolución de ácido ascórbico en agua al 4 %, 5 ml de etanol, 5 ml de PADAG al 0.1 % en etanol, 5 ml de tampón acético-acetato de pH 3.79 y 5 ml de KCl M, enrasando con agua destilada. Se mide la absorbancia a 570 ó 590 nm frente a agua destilada.

IV.4.3. Construcción de la recta de calibrado.-

Se confirma la linealidad de la absorbancia a 570 y 590 nm en el intervalo de concentración comprendido entre 0.25 y 2.0 ppm (Fig. 40).

Las absortividades molares respectivas son:

$$\epsilon_{570} = 20900 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$$

$$\epsilon_{590} = 18900 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$$

Poseyendo, por tanto, la reacción Fe(II)-PADAG una buena sensibilidad.

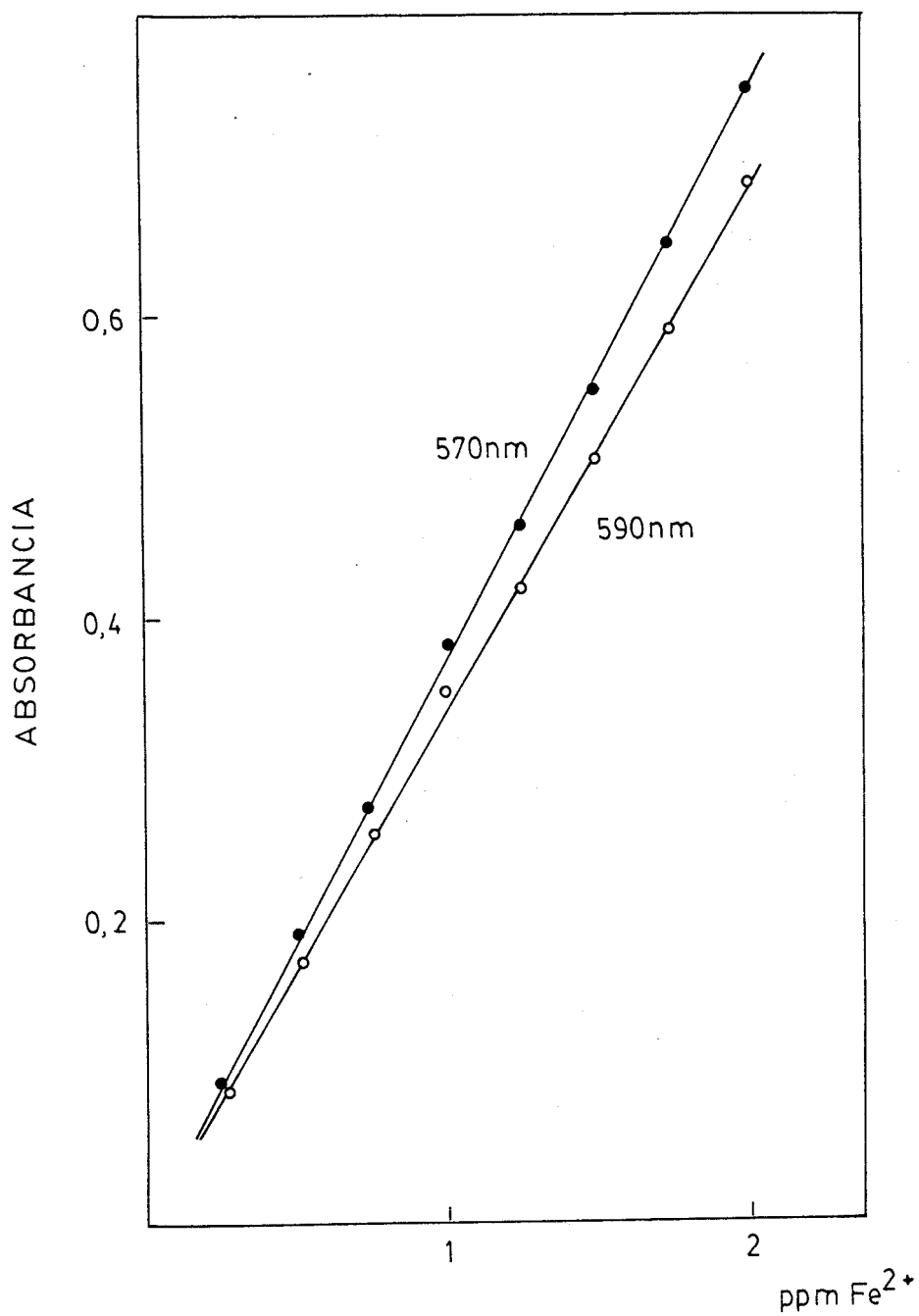


Fig. 40.- Ley de Beer en la determinación de Fe(II) con PADAG a pH 4.2

IV.4.4. Seguridad y precisión del método.-

El gráfico de Ringbom (Fig. 41) nos indica que las muestras se pueden preparar con una concentración de Fe(II) entre 0.5 y 1.75 ppm, que corresponde a la zona de mayor seguridad. En la Tabla IV-7 del APENDICE pueden encontrarse los datos para la representación de la figura mencionada.

El error del método propuesto se hace también aquí, por tratamiento estadístico de 11 muestras con una ppm de Fe(II), para que las medidas de absorbancia resultantes se encuentren en la zona de máxima seguridad discutida antes. Las Tablas IV-8 y IV-9 reúnen los datos que utilizamos para calcular el error a las dos longitudes de onda estudiadas.

$$\% \text{ error}_{570} = 0.7$$

$$\% \text{ error}_{590} = 0.5$$

IV.4.5. Interferencias.-

Siguiendo el procedimiento propuesto vamos a establecer la influencia de un gran número de cationes y aniones que ocasionalmente pudieran acompañar como interferencias a las muestras de hierro. Las Tablas 36 y 37 reúnen los resultados obtenidos a las dos longitudes de onda ensayadas.

En general se observa que el nivel de tolerancia es

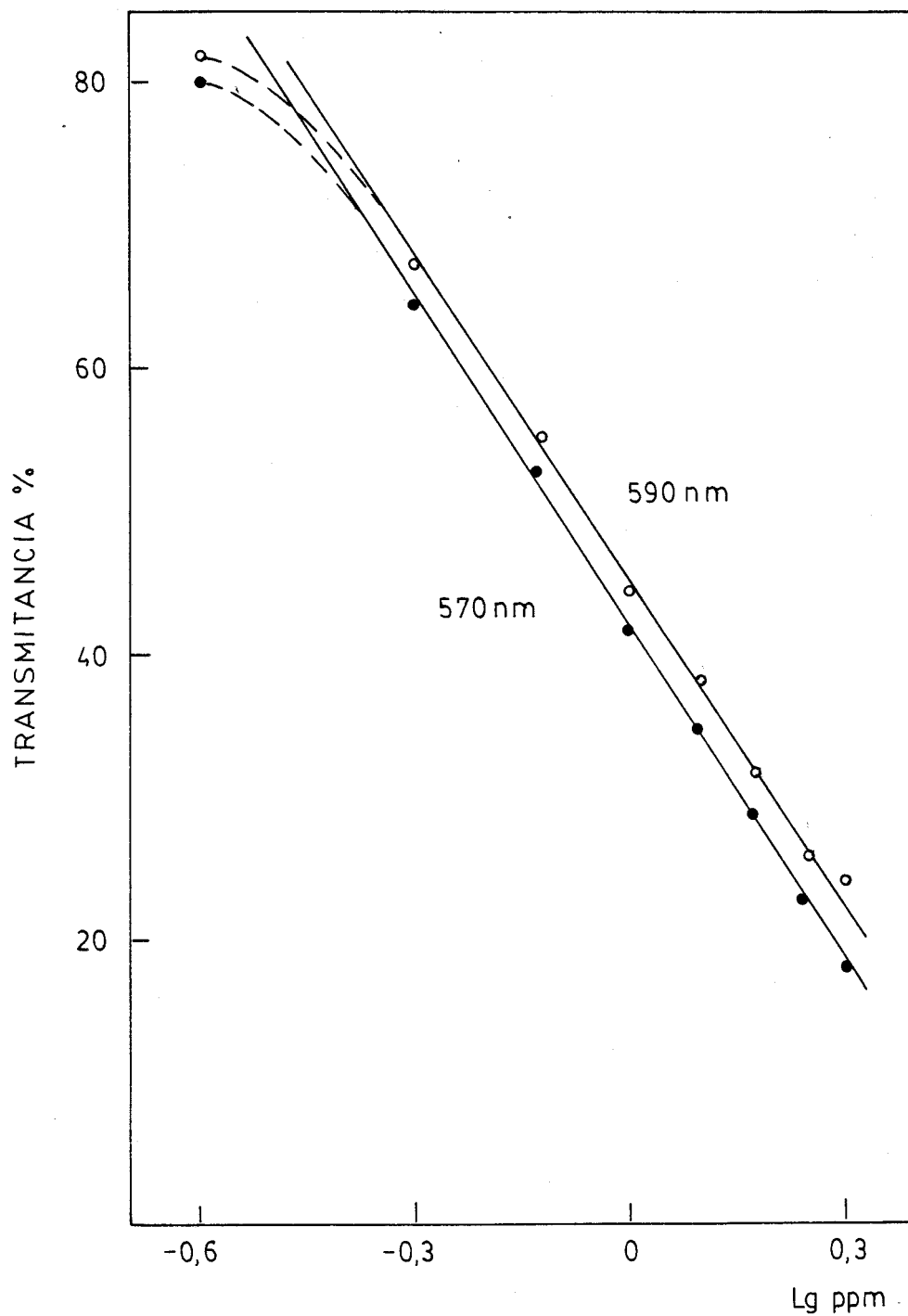


Fig. 41.- Gráfico de Ringbom para la determinación de Fe(II) con PADAG a pH 4.2

TABLA 36

Interferencias en la determinación de Fe(II) con PADAG

| ION EXTRAÑO ppm | SAL EMPLEADA | ABSORBANCIA 570 (nm) | Fe(II) ENCONTRADO | % ERROR |
|--------------------|--|-------------------------|----------------------|---------|
| 2, Pd(II) | PdCl_2 | 0.370 | 1.02 | + 2 |
| 10, Ag(I) | AgNO_3 | precipita | -- | -- |
| 50, Pb(II) | $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ | 0.360 | 1.0 | 0 |
| 40, Hg(II) | HgCl_2 | 0.361 | 1.0 | 0 |
| 40, Sn(II) | $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 0.359 | 1.0 | 0 |
| 80, Zn(II) | $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 0.360 | 1.0 | 0 |
| 80, Cd(II) | $\text{CdSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 0.360 | 1.0 | 0 |
| 100, As(III) | As_2O_3 | 0.360 | 1.0 | 0 |
| 10, Sb(III) | SbCl_3 | 0.370 | 1.02 | + 2 |
| 5, Bi(III) | $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ | 0.370 | 1.02 | + 2 |
| 5, Cu(II) | $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 0.363 | 1.0 | 0 |
| 2, Ni(II) | $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 0.370 | 1.02 | + 2 |
| 2, Co(II) | $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 0.380 | 1.04 | + 4 |
| 80, Mn(II) | MnCl_2 | 0.360 | 1.0 | 0 |
| 80, Al(III) | $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | 0.362 | 1.0 | 0 |
| 15, Cr(III) | $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 0.361 | 1.0 | 0 |
| 100, In(III) | InCl_3 | 0.361 | 1.0 | 0 |
| 40, U(VI) | $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 0.362 | 1.0 | 0 |

TABLA 36 (Continuaci3n)

Interferencias en la determinaci3n de Fe(II) con PADAG

| ION EXTRAÑO ppm | SAL EMPLEADA | ABSORBANCIA 570 (nm) | Fe(II) ENCONTRADO | % ERROR |
|---|--------------|-------------------------|----------------------|---------|
| 300, F ⁻ | NaF | 0.359 | 1.0 | 0 |
| 500, Br ⁻ | KBr | 0.361 | 1.0 | 0 |
| 500, I ⁻ | KI | 0.358 | 1.0 | 0 |
| 300, PO ₄ ³⁻ | sodico | 0.362 | 1.0 | 0 |
| 500, P ₂ O ₇ ⁼ | " | 0.361 | 1.0 | 0 |
| 500, ClO ₃ ⁻ | " | 0.361 | 1.0 | 0 |
| 500, ClO ₄ ⁻ | " | 0.360 | 1.0 | 0 |
| 500, SO ₄ ⁼ | " | 0.363 | 1.0 | 0 |
| 300, S ₂ O ₃ ⁼ | " | 0.361 | 1.0 | 0 |
| 300, citrato | " | 0.360 | 1.0 | 0 |
| 500, tartrato | " | 0.361 | 1.0 | 0 |
| 500, acetato | " | 0.360 | 1.0 | 0 |

TABLA 37

Interferencias en la determinación de Fe(II) con PADAG

| ION EXTRAÑO ppm | SAL EMPLEADA | ABSORBANCIA 590 (nm) | Fe(II) ENCONTRADO | % ERROR |
|--------------------|--|-------------------------|----------------------|---------|
| 2, Pd(II) | PdCl_2 | 0.330 | 1.0 | 0 |
| 10, Ag(I) | AgNO_3 | precipita | — | — |
| 50, Pb(II) | $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ | 0.332 | 1.0 | 0 |
| 20, Hg(II) | HgCl_2 | 0.331 | 1.0 | 0 |
| 40, Sn(II) | $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 0.332 | 1.0 | 0 |
| 80, Zn(II) | $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 0.331 | 1.0 | 0 |
| 80, Cd(II) | $\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | 0.330 | 1.0 | 0 |
| 100, As(III) | As_2O_3 | 0.330 | 1.0 | 0 |
| 20, Sb(III) | SbCl_3 | 0.331 | 1.0 | 0 |
| 5, Bi(III) | $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ | 0.330 | 1.0 | 0 |
| 10, Cu(II) | $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 0.331 | 1.0 | 0 |
| 5, Ni(II) | $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 0.331 | 1.0 | 0 |
| 2, Co(II) | $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 0.331 | 1.0 | 0 |
| 100, Mn(II) | MnCl_2 | 0.330 | 1.0 | 0 |
| 80, Al(III) | $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | 0.331 | 1.0 | 0 |
| 20, Cr(III) | $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 0.331 | 1.0 | 0 |
| 100, In(III) | InCl_3 | 0.329 | 1.0 | 0 |
| 40, U(VI) | $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 0.330 | 1.0 | 0 |

TABLA 37 (Continuaci3n)

Interferencias en la determinaci3n de Fe(II) con PADAG

| ION EXTRAÑO ppm | SAL EMPLEADA | ABSORBANCIA 590 (nm) | Fe(II) ENCONTRADO | % ERROR |
|---|--------------|-------------------------|----------------------|---------|
| 300, F ⁻ | NaF | 0.330 | 1.0 | 0 |
| 500, Br ⁻ | KBr | 0.331 | 1.0 | 0 |
| 500, I ⁻ | KI | 0.330 | 1.0 | 0 |
| 300, PO ₄ ³⁻ | s3dico | 0.331 | 1.0 | 0 |
| 500, P ₂ O ₇ ⁼ | " | 0.330 | 1.0 | 0 |
| 500, ClO ₃ ⁻ | " | 0.330 | 1.0 | 0 |
| 500, ClO ₄ ⁻ | " | 0.330 | 1.0 | 0 |
| 500, SO ₄ ⁼ | " | 0.331 | 1.0 | 0 |
| 300, S ₂ O ₃ ⁼ | " | 0.330 | 1.0 | 0 |
| 300, citrato | " | 0.331 | 1.0 | 0 |
| 500, tartrato | " | 0.330 | 1.0 | 0 |
| 500, acetato | " | 0.330 | 1.0 | 0 |

bueno aunque algo menor que en la fotometría con PATCH como reactivo, vista previamente. Sin embargo, hay que apuntar ventajas indudables de la PADAG frente a la PATCH, en primer lugar la mayor sensibilidad del método (20900 de absorptividad molar frente a los 7200 de la PATCH); además la interferencia de Cu(II) y Ni(II) que con frecuencia pueden acompañar al hierro en muestras reales es algo menor con el método ahora considerado, así:

| Reactivo | Relación tolerada | |
|----------|-------------------|---------------|
| | Fe(II):Cu(II) | Fe(II):Ni(II) |
| PATCH | 1:1 | 1:61 |
| PADAG | 1:10 | 1:5 |

Se puede indicar también que de las dos longitudes de onda consideradas con la PADAG la de 590 nm tolera en algunos casos niveles mayores de interferencia y por tanto se recomienda su uso. Finalmente, tanto a 570 como a 590 nm la determinación es muy poco perturbada por la presencia de aniones.

Para concluir se puede comentar el comportamiento, de las muestras que contienen Ag(I) representado en las Tablas 36 y 37 como formación de un precipitado, en realidad este precipitado, tiene el aspecto de plata reducida por lo que puede pensarse que el ión no se

compleja con el exceso de reactivo, y por tanto se reduce con el ácido ascórbico presenta.

IV.5. DETERMINACION DE HIERRO EN DI-
VERSAS MUESTRAS REALES

La utilidad de un método analítico no queda demostrada hasta que permita la resolución de muestras con que el analista se enfrenta en su labor diaria. Hasta que nos permita resolver problemas reales.

Se ha ponderado en las secciones previas las posibilidades de la PATCH y de la PADAG como reactivos del hierro, se ha comentado su alto nivel de tolerancia, para con iones extraños, pero es ahora cuando realmente se comprobará si son buenos reactivos analíticos fotométricos.

Como casos prácticos se han escogido tres muestras:

- Bronce de aluminio(32a) del "Bureau of Analysed Samples"
- Aleación de Aluminio(20b) "
- Cinc-Blenda III de Hoepfner Gebr.

cuyas composiciones según certificado, son las siguientes:

| <u>Bronce de aluminio (32a)</u> | | <u>Aleación de aluminio(20b)</u> | |
|---------------------------------|-------|----------------------------------|-------|
| Cu | 85.9% | Cu | 4.10% |
| Al | 8.8% | Fe | 0.43% |
| Fe | 2.67% | Mn | 0.19% |
| Zn | 0.94% | SiO ₂ | 0.29% |
| Mn | 0.27% | Mg | 1.61% |
| Ni | 1.16% | Ni | 1.93% |

| Cinc-Blenda III | | | |
|-----------------|---------|----|--------|
| Zn | 52.99% | Fe | 6.59% |
| Pb | 3.89% | Mn | 1.45% |
| Cu | 0.12% | Cd | 0.17% |
| Sn | 0.0018% | Ge | 0.004% |
| Hg | 0.039% | Ag | 0.005% |
| As | 0.13% | S | 30.04% |

Como puede verse cada una de ellas presenta un problema analítico diferente, a la vista de los procedimientos fotométricos desarrollados en las secciones anteriores, especialmente en relación con las interferencias. Así en el bronce destaca el alto contenido de cobre, 32 veces más concentrado que el hierro, siendo el Cu(II) una de las interferencias más importantes del método; también es destacable la presencia de níquel pero su concentración respecto a la de hierro no supera el nivel permitido de interferencia.

Aún más problemática es la aleación de aluminio, en la que tanto el cobre como el níquel se aproximan o superan el nivel de tolerancia de los métodos.

Finalmente, la blenda no presenta, por su composición ninguna de las importantes interferencias de los dos casos anteriores, pero es un ejemplo típico de muestra con numerosos componentes, que puede servir para poner a prueba la aplicabilidad de los métodos.

IV.5.1. Eliminación de la interferencia de cobre .-

Ya se ha dicho antes que el contenido de cobre del bronce y la aleación era un grave inconveniente para poder determinar su contenido de hierro. Según las Tablas 32,36 y 37, el nivel máximo de tolerancia para el cobre era el siguiente :

| <u>PATCH (pH 2.3)</u> | <u>PADAG(=570nm)</u> | <u>PADAG(=590nm)</u> |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Cu 4 ppm | Cu 5 ppm | Cu 10 ppm |
| Fe 4 ppm | Fe 1 ppm | Fe 1 ppm |

esto es, no podría analizarse con resultados satisfactorios el bronce y la aleación de aluminio. Por eso se ha realizado un estudio detallado con objeto de eliminar dicha interferencia.

Se han probado los siguientes agentes enmascarantes : tiourea, tartrato, citrato, ácido tioglicólico, tio semicarbazida, y $S_2O_3^{=}$. Determinandose para ellos el nivel de tolerancia en los tres procedimientos fotométricos propuestos . Los resultados pueden verse en la Tabla 38 .

Es evidente que la tiourea es el agente más idoneo ya que el nivel de tolerancia tolerancia es muy elevado . Así usando cantidades de hasta 8000 ppm de tiourea en el método con PATCH y 4000 ppm con la PADAG se consigue determinar hierro en concentraciones 40 veces superiores de cobre .

TABLA 38

Nivel de tolerancia para diversos agentes enmascarantes

| AGENTE ENMASCARANTE | PATCH ppm | PADAG(=570(nm) ppm | PADAG(=590(nm) ppm |
|------------------------|--------------|------------------------|------------------------|
| tiourea | 8000 | 4000 | 4000 |
| tartrato | 400 | 500 | 500 |
| cittrato | 300 | 300 | 300 |
| acido tioglicolico | 400 | 400 | 400 |
| tiosemicarbazida | ppta | ppta | ppta |
| $S_2O_3^{=}$ | 200 | 300 | 300 |

IV.5.2. Eliminación de la interferencia de níquel.-

En este caso la resolución del problema es más fácil ya que el nivel de tolerancia aumenta notablemente en los procedimientos al (PATCH y PADAG($\lambda=570\text{nm}$)) al elevar al doble la concentración de reactivo, y para el tercer procedimiento usado, PADAG($\lambda=590\text{nm}$) el níquel no interfiere tanto y pueden resolverse las muestras estudiadas .

IV.5.3. Disolución de las muestras.-

Se han seguido dos procedimientos diferentes para disolver las tres muestras estudiadas . Uno común para el bronce de aluminio y la aleación de aluminio adecuado para disolver una muestra de carácter metálico, y el segundo algo diferente para la disolución de un sulfuro como es el caso de la Cinc-Blenda III.

Técnica A.- En un vaso de precipitado de 250ml se colocan unos 10 g de muestra problema (bronce o aleación), y se le agregan 100 ml de agua regia más unas gotas de H_2O_2 . Se cubre el vaso con un vidrio de reloj y se calienta durante 1h. Transcurrido este tiempo se retira el vidrio de reloj y se evapora la disolución a sequedad; al residuo se le añaden 25 ml de HCl concentrado y se disuelve el residuo resul-

stante con agua destilada , y la disolución más los líquidos de lavados se transfieren a un matraz de 100 ml, que se enrasa.

Técnica B.- En un vaso de precipitado de 100ml se colocan 0.7715 g de la blenda exactamente pesados , y se tratan con una mezcla de HNO_3 conc. y bromo en la relación 2:1 (V/V) calentando suavemente (esta operación se realiza en vitrina) durante 1 h y agregando a lo largo de este tiempo nuevas porciones de bromo para evitar su pérdida por evaporación . A la disolución resultante se le agregan 20 ml HNO_3 1:1 y se vuelve a calentar para completar la disolución y eliminar los óxidos de nitrógeno y el exceso de Br_2 , el líquido resultante se concentra para insolubilizar la sílice , y finalmente se diluye el residuo con 20 ml de agua destilada. La disolución se filtra con un papel ALBET 238 y los filtrados , junto con los líquidos de lavados se enrasan en un matraz de 100ml.

IV.5.4. Determinación del contenido de hierro en las muestras.-

Para hallar el contenido de hierro en las tres muestras descritas utilizaremos el método fotométrico descritos para la PATCH a pH 2.3 , apartado IV.2.1.2. y el de la PADAG a pH 4.2, apartado IV.4.2. Convenientemente modificados según lo visto en IV.5.1. y IV.5.2. para la eliminación de las interferencias de cobre y níquel respectivamente. Con todo esto se han reelaborado dos nuevos métodos que sintetizamos a continuación.

Con PATCH pH 2.2

Método.- En matraces de 25 ml se colocan sucesivamente la alícuota de la solución problema que contenga de 75 a 80 μg de Fe, 1 ml de ácido ascórbico al 4% en agua , 0.25 ml de solución de tiourea al 40% en DMF ,5 ml del reactivo al 0.1% en etanol, 5 ml de etanol, 2 ml de HCl 0.1 N y 2.5 ml de KCl M, enrasando con H_2O destilada y midiendo las muestras a 590 nm frente a agua destilada.

Con PADAG pH 4.2

Método.- En matraces de 25 ml se va agregando, en el siguiente orden : la solución problema con una cantidad de hierro comprendida entre 40 y $55\mu\text{g}$, 1 ml de ácido ascórbico al 4% en agua, 0.12 de solución de tiourea al 40% en DMF, 10 ml de PADAG al 0.1% en etanol, 5 ml de etanol, 5 ml de tampón acético/acetato, y 2.5 de KCl M, enrasando con agua destilada y midiendo la absorción a 570 y 590 nm frente a agua destilada.

Los dos métodos previamente propuestos se han aplicado la bronce de aluminio y a la aleación de aluminio que contienen cobre y níquel y requieren la eliminación de estas interferencias. Sin embargo, la blenda contiene poco cobre y nada de níquel y en este caso se usarán los métodos descritos en IV.5.1. y en IV.5.2., sin ninguna modificación .

Los resultados obtenidos pueden verse en la Tabla 39, siendo en general bastante próximos a los previstos por la carta de certificación de las muestras . Los dos métodos modificados descritos pueden aplicarse a la resolución del bronce especialmente el de PADAG a pH 4.2 lo contrario ocurre con la aleación de aluminio en la

que se obtienen mejores resultados con PATCH a pH 2.3.

Finalmente solo se muestran los porcentajes obtenidos para el Cinc-Blenda III con PATCH ya que del otro método no dio resultados satisfactorios.

TABLA 39
Determinación de hierro en muestras reales

| Muestra | Método | | | |
|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|----------------|-----------------|
| | PATCH, pH 2.3 | | PADAG, pH 4.2 | |
| | % Fe existente ^a | % Fe encontrado ^b | % Fe existente | % Fe encontrado |
| Bronce de aluminio (32a) | 2.67 | 2.57 | 2.67 | 2.68 |
| Aleación de aluminio (20b) | 0.43 | 0.46 | 0.43 | 0.37 |
| Cinc-Blenda III | 6.59 | 6.41 | --- | --- |
| a) Según certificado | | b) Media de cinco determinaciones | | |

CAPITULO V

ESTUDIO DEL SISTEMA Ca(II)-PACH.
DETERMINACION FOTOMETRICA DE
CALCIO.

V.1. CARACTERISTICAS DE LA REACCION Ca(II)-
PACH.

El complejo PACH-Ca(II) solo constituye un sistema de interes fotométrico en medio fuertemente básico. Si a pH 12.8 se mezcla la disolución de calcio y del reactivo, se desarrolla una coloración amarilla y el espectro de absorción de la disolución presenta un máximo de absorción a 430 nm. (Fig. 13).

Los ensayos iniciales se realizan paralelamente con los restantes metales alcalinoterreos (Mg(II), Sr(II) y Ba(II)) , lo que hizo cobrar más interés a la reacción del calcio con la carbohidrazona ante la ausencia de reacción coloreada por parte de dichos iones .

No hay duda de que para el reactivo dé color con calcio tiene que estar en forma de anión, así en la curva de absorbancia-pH (Fig. 24) el complejo empieza a absorber a partir de pH 11.5 que coincide con el valor del pK del reactivo. Como se observa en esta curva A-pH el quelato no presenta ninguna zona de absorbancia independiente del pH, aumentando constantemente a medida que el medio se hace más básico, habiéndose registrado los valores solo hasta pH 15 , por un lado por el inconveniente de trabajar con pH más elevado y por otro por el escaso intefes práctico de esta zona . Se tuvo la precaución de estudiar simultaneamente la curva

absorbancia-pH del blanco fotométrico, ahora frente a a gua , y se comprobó que este absorbe muy poco y que el valor de absorbancia permanece constante hasta pH alrededor de 14 . A partir de este valor el blanco ya empieza a absorber apreciablemente , posiblemente porque se produce la hidrólisis del reactivo.

También se ha observado que a partir de pH 14 comienza a precipitar el complejo y esto inestabiliza las disoluciones , por eso se suelen preparar las muestras a pH 13 .8 . De todas maneras las muestras conviene prepararlas con un 40% de etanol con objeto de evitar la precipitación del quelato.

Finalmente conviene recordar que en el capítulo de reaccionabilidad se estudió la estequiometría del complejo.(Fig. 28), que resultó ser 1:1.

V1.2. DETERMINACION FOTOMETRICA DE CALCIO

V1.2.1. Estabilidad del complejo.-

Ya se ha comentado algo de la estabilidad de las disoluciones del quelato amarillo de calcio, y de la hidrólisis del reactivo en medio muy básico. Era necesario , por tanto, comprobar cuidadosamente la evolución con el tiempo de la absorbancia de estos sistemas para fijar el tiempo óptimo de medida .

En la Tabla 40 se observa que la absorbancia del

TABLA 40
Estabilidad del complejo Ca(II) - PACH

| tiempo min. | Absorbancia |
|----------------|-------------|
| | 430 (nm) |
| 0 | 0.775 |
| 1 | 0.778 |
| 2 | 0.777 |
| 4 | 0.780 |
| 5 | 0.779 |
| 10 | 0.778 |
| 15 | 0.776 |
| 20 | 0.776 |
| 25 | 0.770 |
| 30 | 0.768 |
| 45 | 0.754 |
| 60 | 0.745 |

complejo es perfectamente estable durante los primeros 30 min , luego desciende pero muy lentamente.

El sistema reúne por tanto las condiciones de estabilidad para los requerimientos prácticos de la fotometría . Se tendrá la precaución de realizar las medidas en la primera media hora .

V.2.2. Influencia de la fuerza iónica.-

Tiene interés comprobar la influencia sobre la absorbancia de la concentración salina del medio, recuerdese que se trabaja en etanol al 40% . Por eso en esta reacción se estudia la influencia de dos sales diferentes : KCl y KNO_3 . Las Tablas 41 y 42 presentan los resultados obtenidos . Las muestras sin fuerza iónica presentan una mayor absorbancia pero el valor de esta se estabiliza desde $\mu = 0.1$ valor que se fijará en las muestras , ya que las disoluciones que se analizan siempre contendrán sales disueltas.

V.2.3. Cantidad óptima de reactivo.-

En la Tabla 43 se aprecia que con 3 ml de PACH al 0.1% en etanol ya se alcanza un valor estable de Absorbancia . No obstante las muestras se preparan con 5 ml para asegurar un exceso del reactivo.

Vamos a establecer , por tanto, el siguiente método de determinación fotométrica de calcio.

TABLA 41

Influencia de la fuerza ionica (Ca(II) - PACH)

| μ (KCl) | Absorbancia |
|-------------|-------------|
| | 430 (nm) |
| 0 | 0.850 |
| 0.04 | 0.837 |
| 0.08 | 0.818 |
| 0.10 | 0.800 |
| 0.14 | 0.795 |
| 0.16 | 0.784 |
| 0.2 | 0.768 |

TABLA 42

Influencia de la fuerza ionica (Ca(II) - PACH)

| μ (KNO ₃) | Absorbancia |
|---------------------------|-------------|
| | 430 (nm) |
| 0 | 0.851 |
| 0.04 | 0.816 |
| 0.08 | 0.810 |
| 0.10 | 0.812 |
| 0.14 | 0.831 |
| 0.16 | 0.804 |
| 0.20 | 0.825 |

TABLA 43

Cantidad óptima de reactivo (Ca(II) - PACH)

| PACH al 0.1 % ml | Absorbancia | |
|---------------------|-------------|----------|
| | 430 (nm) | 450 (nm) |
| 2 | 0.766 | 0.745 |
| 3 | 0.792 | 0.767 |
| 4 | 0.800 | 0.775 |
| 5 | 0.797 | 0.766 |
| 6 | 0.791 | 0.769 |
| 7 | 0.788 | 0.755 |
| 8 | 0.820 | 0.794 |
| 10 | 0.840 | 0.793 |

Técnica.- En matraces de 25 ml , se po
la disolución problema de calcio con
unos 75 μ g de dicho ion . Se añaden 5
ml del reactivo, 5ml de etanol, 2 ml
de disolución de KOH M y 2.5 ml de di
solucion de KCl o KNO₃ M. El matraz
se enrasa y la muestra se mide a 430
ó 450 nm frente a un blanco sin catión.

V.2.4. Proporcionalidad entre absorbancia y concentración.

Para comprobar el cumplimiento de la ley de Beer se preparan 8 muestras usando la técnica descrita anteriormente y variando las concentraciones de calcio entre 0.5 y 4 ppm. La ley de Beer se cumple en todo el rango de concentraciones . Las medidas se realizan a 430 y 450 nm y debido al perfil achatado del espectro de absorción la absorbancia es casi análoga alas dos longitudes de onda , resultando dos rectas de calibrado casi coincidentes (Fig. 42).

Las pendientes de ambas rectas se calculan por el método de los mínimos cuadrados y con estos valores y el peso del calcio obtenemos los correspondientes valores de absortividad molar.

$$\epsilon_{430} = 10.000 \text{ l.mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\epsilon_{450} = 9.600 \text{ l.mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

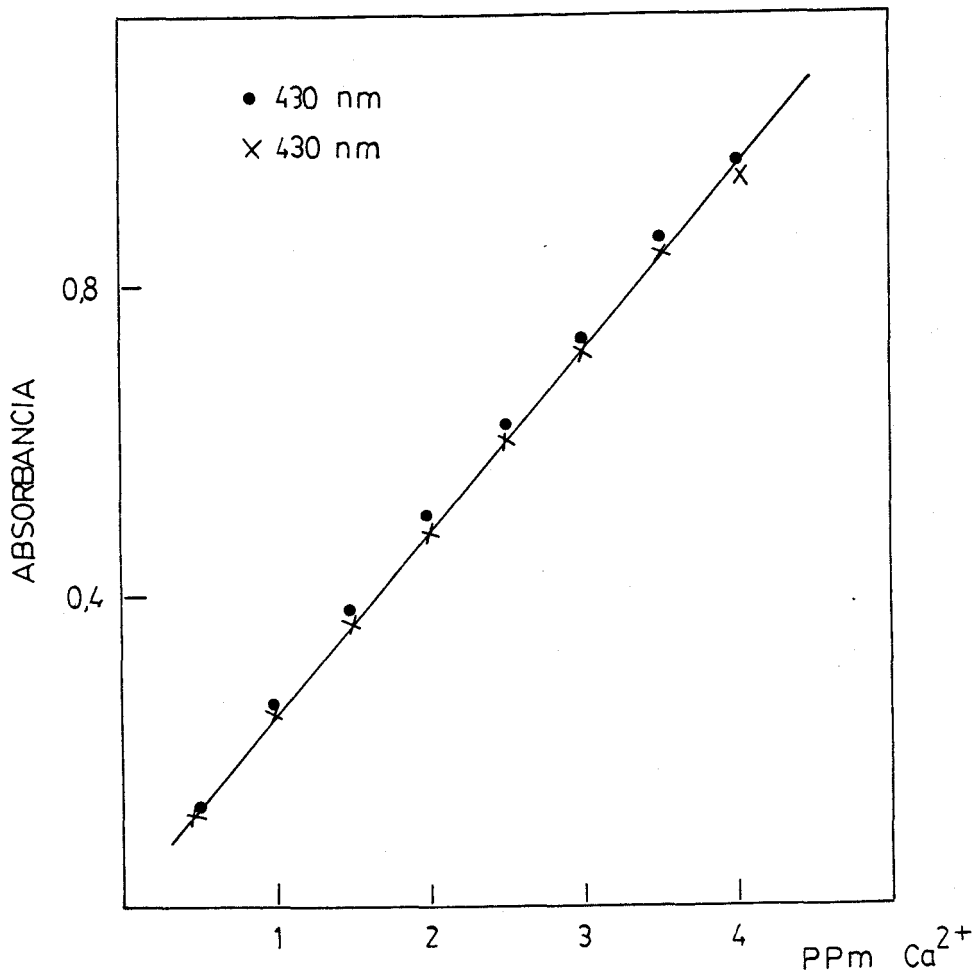


Fig. 42.- Ley de Beer en la determinación de Ca(II) con PACH

V.2.5. Seguridad y precisión del método.-

La Fig. 43 nos indica que la zona de concentraciones en la cual se puede aplicar el método propuesto con mayor seguridad está comprendida entre 1 y 3.5 ppm. Los datos utilizados para representar la figura se encuentran en la Tabla V-1 del APENDICE .

También se calcula la precisión preparando muestras de 3 ppm y realizando un estudio estadístico de las mismas .

$$s_{430} = \pm 6.8 \times 10^{-3} \quad s_{m430} = \pm 2.0 \times 10^{-3}$$

$$s_{450} = \pm 7.5 \times 10^{-3} \quad s_{m450} = \pm 2.26 \times 10^{-3}$$

Y el error del método :

$$\% \text{ error}_{430} = 0.6$$

$$\% \text{ error}_{450} = 0.7$$

Los datos utilizados para el cálculo del error pueden verse en las Tablas V-2 y V-3.

V.2.6. Interferencias.-

Debido al valor elevado del pH en que se trabaja el método propuesto tiene muchas limitaciones . En primer lugar interfieren numerosos metales de la serie de transición que precipitan a este pH como: Fe(II) y (III) , Cr(III), Co(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II)

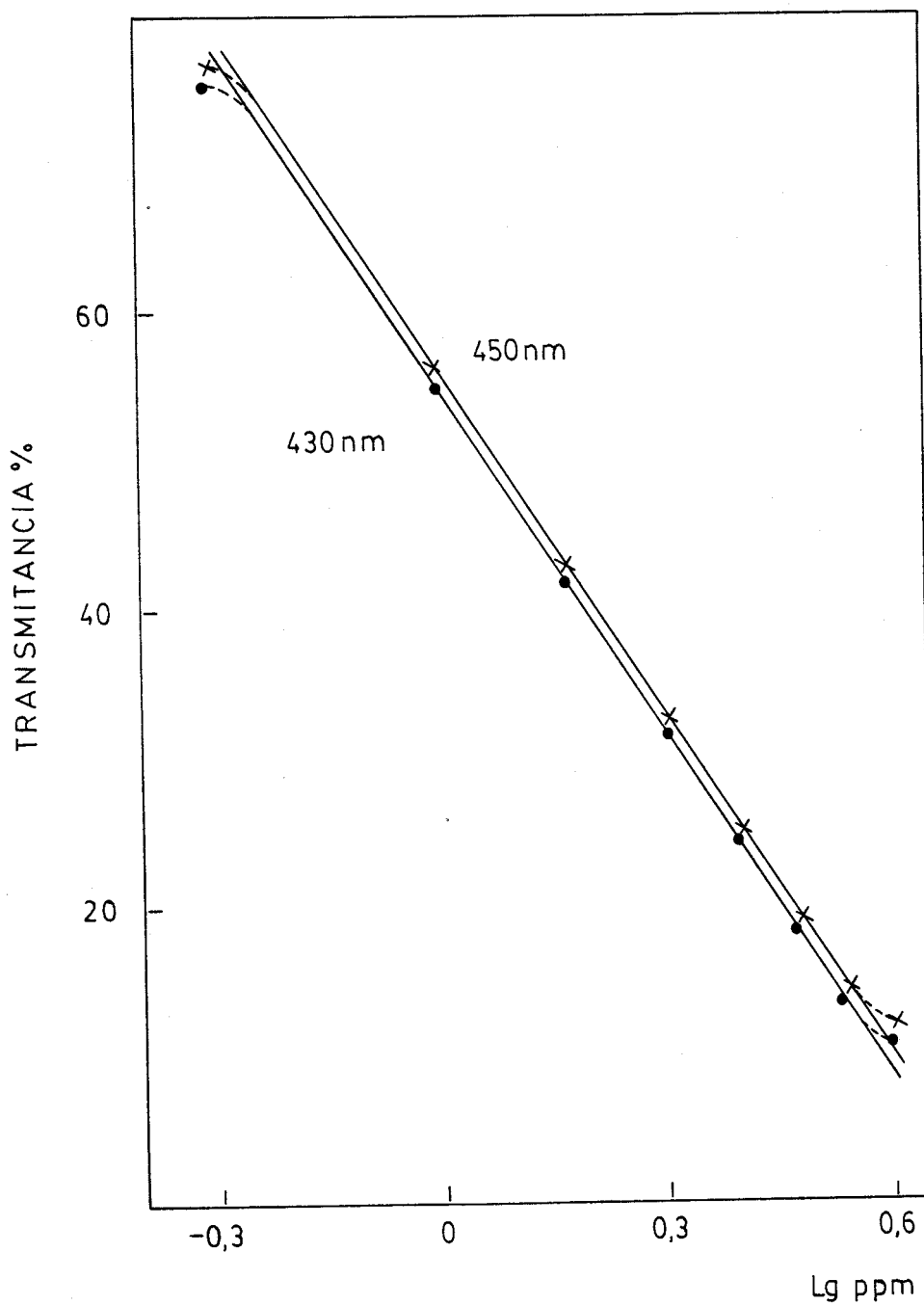


Fig. 43.- Gráfico de Ringbom para la determinación de Ca(II) con PACH

Mn(II), Ag(I), Hg(I) y Hg(II), y La(III); también interfiere el In(III).

En la Tabla 44 y 45 se muestra la influencia de otros cationes y aniones :

- Los metales alcalinos no interfieren.
- Los alcalinoterreos interfieren algo ya que las muestras presentan turbidez, sin embargo, en algunos casos como Mg(II) la perturbación disminuye empleando doble cantidad de reactivo, o centrifugando la muestra antes de realizar la medida como en Sr(II). Sin embargo la eliminación de interferencia de alcalinoterreos se verá más adelante.
- Tl(I), As(III) y Al(III) no interfieren o, interfieren poco en niveles en niveles de 50 ppm; Sn(II), Sb(III) y Pb(II) en 20 ppm, y Ce(IV) y Mo(VI) en concentraciones de 100ppm .
- A excepción de algunos aniones como F^- , $CO_3^{=}$, $C_2O_4^{=}$ y PO_4^{3-} que precipitan el calcio, los restantes iones no perturban la reacción. Se toleran 300ppm de I^- , Cl^- y Br^- ; y 500 ppm de NO_3^- , $S_2O_3^{=}$, SCN^- , tartrato, citrato y el ión sulfato, este último es muy importante, ya que como veremos permite eliminar la interferencia de los alcalinoterreos.

V.2.6.1. Eliminación de interferencias.-

Hemos visto que el método propuesto presenta algunas interferencias importantes, fundamentalmente metales de transición y cierta perturbación de los alcalioterreos que frecuentemente acompañarán al calcio en las muestras que tengamos que estudiar. Por eso se ha probado la influencia de ciertos agentes enmascarantes sobre el sistema Ca(II)-PACH con el fin de eliminar o disminuir en lo posible estas perturbaciones del método. Las Tablas 46 y 47 reúnen la influencia sobre la absorbancia media del sistema a 430 y 450 nm de cuatro agentes enmascarantes: CN^- , ácido tioglicólico, bicina y tiourea; que junto al $\text{SO}_4^{=}$ y al citrato ya considerados en las interferencias de aniones, se van a estudiar de forma sistemática para que el método fotométrico tenga una mayor aplicabilidad.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

- a) Con ácido tioglicólico (200 ppm), bicina (300 ppm) y tiourea (1600 ppm) no se consigue eliminar ninguna de las interferencias antes mencionadas.
- b) Con 200 ppm de CN^- , se elimina totalmente la interferencia de 20 ppm de Ag(I), Hg(I) y (II), Cu(II) y Pb(II).

c) Con 200 ppm de $\text{SO}_4^{=}$ desaparecen las perturbaciones de

30 ppm de Mg(II)

50 ppm de Sr(II)

30 ppm de Ba(II)

d) 400 ppm de citrato eliminan completamente la interferencia de 20 ppm de Bi(III) y Sb(III).

V.2.7.Determinación de calcio en muestras reales.-

También se ha precedido a la evaluación práctica del procedimiento fotométrico de calcio desarrollado. Pues contrastando su aplicabilidad es como únicamente puede tenerse en consideración un reactivo analítico. En el caso de la PACH se ha determinado el contenido de calcio en muestras muy diversas como en el agua de un río , en leche , en tabaco y en medicamentos como : "Calcio-Crisina"(del laboratorio LATINO), "Calcio BC"(de J. URIACH & Cia.S.A.) y "CALCINATAL" (de GAYOSO WELLCOME, S.A.) .

V.2.7.1.Preparación de las muestras.-

Debido a la distinta naturaleza de las muestras empleadas en este estudio , el tratamieto a que se somete cada una de ellas será muy diferente :

El agua de río solo fue necesario filtrarla para eliminar la materia en suspensión. Se han utilizado muestras de tres puntos diferentes del río , todas tomadas en pleamar.

La leche se ha tratado según el siguiente procedimiento:

En un vaso de precipitado de 50 ml se ponen se ponen 10 ml de leche y se mezclan con igual volumen de tricloroacético al 20% , se deja la mezcla en reposo durante 10 minutos. Calentar luego 15 min., se deja enfriar , se filtra , y se lava el residuo depositado sobre el papel de filtro, recogiendo el filtrado y los líqui--

dos de lavado en un matraz de 100 ml que finalmente se enrasa.

Para el tratamiento de la muestra de tabaco se ha seguido el procedimiento descrito por J.T. Dobbins (170)

: En un vaso de 250 ml se mezclan 1.4781 g de tabaco con 1 g de celita y 40 ml de HCl 3N. Se agita la mezcla durante 15 min. se filtra y los líquidos obtenidos más los de lavados posteriores se llevan a 100ml en un matraz.

Los tres medicamentos estudiados se tratan de la misma manera , variando tan solo el peso de muestra utilizado : se moltura la cantidad apropiada de comprimido y en un crisol de porcelana , el producto pulverizado. Se calienta primero suavemente a la llama para continuar con una calcinación intensa durante 1 h a 850°C. El residuo se deja enfriar y se le añade unos 10 ml de HClO₄ 1:1 evaporandose hasta sequedad . Se añaden 5 ml de HNO₃ conc. y se calienta a 100°C durante 10 min. ; diluyendo finalmente con agua destilada y enrasando hasta 100 ml en un matraz.

V.2.7.2.Análisis de las muestras.-

En las muestras disueltas se ha determinado el contenido de calcio según el procedimiento descrito en V.2.3. pero utilizando el reactivo en concentración doble por si la presencia de algun ion supusiera alguna interferencia por defecto.

En la Tabla 48 pueden verse los resultados ob-

TABLA 45

Interferencias en la determinación de calcio con PACH

| ION EXTRAÑO ppm | SAL EMPLEADA | ABSORBANCIA 450 (nm) | Ca(II) ENCONTRADO | % ERROR |
|-------------------------|--|-------------------------|----------------------|---------|
| 100, Na(I) | NaCl | 0.740 | 3 | 0 |
| 100, K(I) | KCl | 0.739 | 3 | 0 |
| 100, Rb(I) | RbCl | 0.737 | 3 | 0 |
| 100, Cs(I) | CsCl | 0.738 | 3 | 0 |
| 50, Mg(II) ^a | MgCl ₂ | 0.682 | 2.8 | - 6.6 |
| 50, Sr(II) | Sr(NO ₃) ₂ | 0.755 | 3.08 | + 2.5 |
| 50, Sr(II) ^b | Sr(NO ₃) ₂ | 0.725 | 2.95 | - 1.5 |
| 50, Ba(II) | BaCl ₂ | 0.563 | 2.35 | -21.6 |
| 50, Al(III) | Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O | 0.742 | 3 | 0 |
| 50, Tl(I) | TlCl | 0.738 | 3 | 0 |
| 100, Ce(IV) | CeO ₂ | 0.755 | 3.05 | +1.5 |
| 50, As(III) | As ₂ O ₃ | 0.825 | 3.35 | + 11.6 |
| 20, Sn(II) | SnCl ₂ ·2H ₂ O | 0.710 | 2.90 | - 3.3 |
| 20, Sb(III) | SbCl ₃ | 0.720 | 2.95 | - 1.5 |
| 20, Pb(II) | Pb(NO ₃) ₂ | 0.755 | 3.08 | -12.5 |
| 100, Mo(VI) | Na ₂ MoO ₄ | 0.738 | 3 | 0 |

a) Empleando doble cantidad de reactivo

b) La muestra se centrifuga antes de medir

TABLA 45 (Continuación)
Interferencias en la determinación de calcio con PACH

| ION EXTRAÑO ppm | SAL EMPLEADA | ABSORBANCIA 450 (nm) | Ca(II) ENCONTRADO | % ERROR |
|---|------------------|-------------------------|----------------------|---------|
| 300, I ⁻ | KI | 0.720 | 3 | 0 |
| 300, Cl ⁻ | NaCl | 0.719 | 3 | 0 |
| 300, Br ⁻ | KBr | 0.720 | 3 | 0 |
| 500, NO ₃ ⁻ | KNO ₃ | 0.718 | 3 | 0 |
| 500, SO ₄ ⁼ | sódico | 0.719 | 3 | 0 |
| 500, S ₂ O ₃ ⁰ | " | 0.721 | 3 | 0 |
| 500, SCN ⁻ | " | 0.719 | 3 | 0 |
| 50, P ₂ O ₇ ⁼ | " | 0.719 | 3 | 0 |
| 500, tartrato | " | 0.720 | 3 | 0 |
| 500, citrato | " | 0.719 | 3 | 0 |

TABLA 44

Interferencias en la determinación de calcio con PACH

| ION EXTRAÑO ppm | SAL EMPLEADA | ABSORBANCIA 430 (nm) | Ca(II) ENCONTRADO | % ERROR |
|-------------------------|--|-------------------------|----------------------|---------|
| 100, Na(I) | NaCl | 0.740 | 3 | 0 |
| 100, K(I) | KCl | 0.739 | 3 | 0 |
| 100, Rb(I) | RbCl | 0.737 | 3 | 0 |
| 100, Cs(I) | CsCl | 0.738 | 3 | 0 |
| 50, Mg(II) ^a | MgCl ₂ | 0.682 | 2.8 | - 6.6 |
| 50, Sr(II) | Sr(NO ₃) ₂ | 0.755 | 3.08 | + 2.5 |
| 50, Sr(II) ^b | Sr(NO ₃) ₂ | 0.725 | 2.95 | - 1.5 |
| 50, Ba(II) | BaCl ₂ | 0.563 | 2.35 | - 21.6 |
| 50, Al(III) | Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O | 0.742 | 3 | 0 |
| 50, Tl(I) | TlCl | 0.738 | 3 | 0 |
| 100, Ce(IV) | CeO ₂ | 0.755 | 3.05 | + 1.5 |
| 50, As(III) | As ₂ O ₃ | 0.825 | 3.35 | + 11.6 |
| 20, Sn(II) | SnCl ₂ ·2H ₂ O | 0.710 | 2.90 | - 3.3 |
| 20, Sb(III) | SbCl ₃ | 0.720 | 2.95 | - 1.5 |
| 20, Pb(II) | Pb(NO ₃) ₂ | 0.755 | 3.08 | - 12.5 |
| 100, Mo(VI) | Na ₂ MoO ₄ | 0.738 | 3 | 0 |

a) Empleando doble cantidad de reactivo

b) La muestra se centrifuga antes de medir

TABLA 44 (Continuación)

Interferencias en la determinación de calcio con PACH

| ION EXTRAÑO ppm | SAL EMPLEADA | ABSORBANCIA 430 (nm) | Ca(II) ENCONTRADO | % ERROR |
|---|------------------|-------------------------|----------------------|---------|
| 300, I ⁻ | KI | 0.740 | 3 | 0 |
| 300, Cl ⁻ | NaCl | 0.739 | 3 | 0 |
| 300, Br ⁻ | KBr | 0.742 | 3 | 0 |
| 500, NO ₃ ⁻ | KNO ₃ | 0.740 | 3 | 0 |
| 500, SO ₄ ⁼ | sodico | 0.741 | 3 | 0 |
| 500, S ₂ O ₃ ⁼ | " | 0.741 | 3 | 0 |
| 500, SCN ⁻ | " | 0.740 | 3 | 0 |
| 50, P ₂ O ₇ ⁼ | " | 0.739 | 3 | 0 |
| 500, tartrato | " | 0.740 | 3 | 0 |
| 500, citrato | " | 0.738 | 3 | 0 |

TABLA 46

Influencia de los agentes enmascarantes sobre el sistema
Ca(II) - PACH (430 nm)

| ENMASCARANTE ppm | Ca(II) AGREGADO | ABSORBANCIA 430 nm | Ca(II) ENCONTRADO |
|----------------------------|--------------------|-----------------------|----------------------|
| 200, acido tioglicolico | 3 | 0.739 | 3 |
| 200, CN ⁻ | 3 | 0.740 | 3 |
| 400, Bicina | 3 | 0.739 | 3 |
| 1600, tiourea | 3 | 0.740 | 3 |

TABLA 47

Influencia de los agentes enmascarantes sobre el sistema
Ca(II) - PACH (450 nm)

| ENMASCARANTE ppm | Ca (II) AGREGADO | ABSORBANCIA 430 nm | Ca(II) ENCONTRADO |
|----------------------------|---------------------|-----------------------|----------------------|
| 200, acido tioglicolico | 3 | 0.720 | 3 |
| 200, CN ⁻ | 3 | 0.718 | 3 |
| 400, Bicina | 3 | 0.719 | 3 |
| 1600, tiourea | 3 | 0.718 | 3 |

tenidos . Los cuales se han contrastado aplicando a las muestras de agua leche y tabaco , dos procedimientos fotométricos clásicos el del glioxal bis(2-hidroxianil) (GBHA) y el de la murexida (169) y utilizando para los comprimidos la composición declarada por los laboratorios de origen :

| | <u>contenido por comprimido</u> |
|---------------------------------|-------------------------------------|
| <u>CALCIO-CRISINA</u> | |
| -Pirrolidón carboxilato calcico | 100mg |
| -Acetopropionato calcico | 125mg |
| -Carbonato calcico | 242mg |
| -Vitamina C | 1100mg |
| -Vitamina D ₂ | 500U.I. |
| -Excipiente | ----- |
| <u>CALCIO BC</u> | |
| -Calcio(expresado en elemento) | 300mg |
| -Fosforo(" " ") | 150mg |
| -Vitamina C | 1000mg |
| -Vitamina D ₃ | 500U.I. |
| -Vitamina B ₁ | 50mg |
| -Vitamina B ₂ | 5mg |
| -Vitamina B ₆ | 15mg |
| -Vitamina B ₁₂ | 20mg |
| -Vitamina PP | 25mg |
| -Excipiente | ----- |

CALCINATAL (composición por comprimido)

| | | |
|-----------------------|----------|---|
| -Vit. A | 5000U.I. | -Calcio 100mg $(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3$ y CO_3Ca |
| -Vit. D ₃ | 400U.I. | -Fosforo 30mg $(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3$ |
| -Vit. B ₁ | 5mg | -Hierro 1.83mg $\text{SO}_4\text{Fe} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ |
| -Vit. B ₂ | 2mg | -Cobre 0.19mg $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ |
| -Vit. B ₆ | 10mg | -Manganeso 0.02mg $\text{SO}_4\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ |
| -Vit. PP | 15mg | -Estroncio 0.14mg SO_4Sr |
| -Vit. B ₁₂ | 5mg | -Cinc 0.02mg $\text{SO}_4\text{Zn} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ |
| -Vit. E | 5mg | -Iodo 0.21mg INa |
| -Ac. fólico | 75mg | -Magnesio 4.52mg MgO |
| -Vit. C | 50mg | -Molibdeno 0.04mg $\text{MoO}_4\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ |
| -Pantotenato calcico | 3mg | -Fluor 0.12mg F_2Ca |
| | | -Excipiente ----- |

Por tanto podemos concluir que con el método propuesto se obtienen una buena concordancia con los valores obtenidos por los procedimientos clásicos citados.

TABLA 48

Determinación de calcio en muestras reales

| Tipo de muestra | Ca(II) encontrado (a) | | | Ca(II) * garantizado por laboratorio |
|-----------------|-----------------------|--------------|------------|--|
| | GBHA | Murexida | PACH | |
| Agua de río 1 | 98.2 ppm | 97.1 ppm | 99.0 ppm | ---- |
| " 2 | 91.1 ppm | 90.6 ppm | 91.8 ppm | ---- |
| " 3 | 59.9 ppm | 59.7 ppm | 60.0 ppm | ---- |
| Leche | 117mg/100g | 117.2mg/100g | 118mg/100g | ---- |
| Tabaco | 3.16% | 3.10% | 3.33% | |
| CALCIO-CRISINA | ---- | ---- | 125.6mg | 128.2mg |
| CALCIO BC | ---- | ---- | 298.2mg | 300 mg |
| CALCINATAL | ---- | ---- | 102.0mg | 100 mg |

*) Todas los productos han sido adquiridos en el mercado.

CAPITULO VI

ESTUDIO DE LA REACCION

In(III)-PATCH .

DETERMINACION FOTOMETRICA

DE INDIO .

VI.1. FORMACION DEL COMPLEJO

Al mezclar disoluciones diluidas de In(III) con PATCH disuelto en etanol se desarrolla una coloración amarilla cuyo espectro de absorción presenta un máximo a 410 nm para pH 4.5 , como puede verse en la Fig.44 . Esta banda se deforma en medio alcalino, pH 9.4, apareciendo un hombro entre 450 y 480 nm que acompaña al máximo antes descrito para originar finalmente a pH fuertemente alcalino un desplazamiento batocrómico del máximo situado a 410 nm que se traslada a 470 nm.

VI.2. CARACTERISTICAS DEL COMPLEJO

VI.2.1. Influencia del pH.-

Para comprobar la acción del pH sobre el quelato In(III)-PATCH y localizar posibles zonas de pH en las que la absorbancia se mantenga constante se preparan una serie de muestras siguiendo la siguiente técnica .

Técnica.- En matraces de 25 ml se ponen 50 μ g de In(III), se añaden 5 ml de PATCH al 0.1% en etanol , 5ml de etanol, cantidades variables de hidróxido sódico o ácido clorhídrico para fijar el pH y se enrasa finalmente con

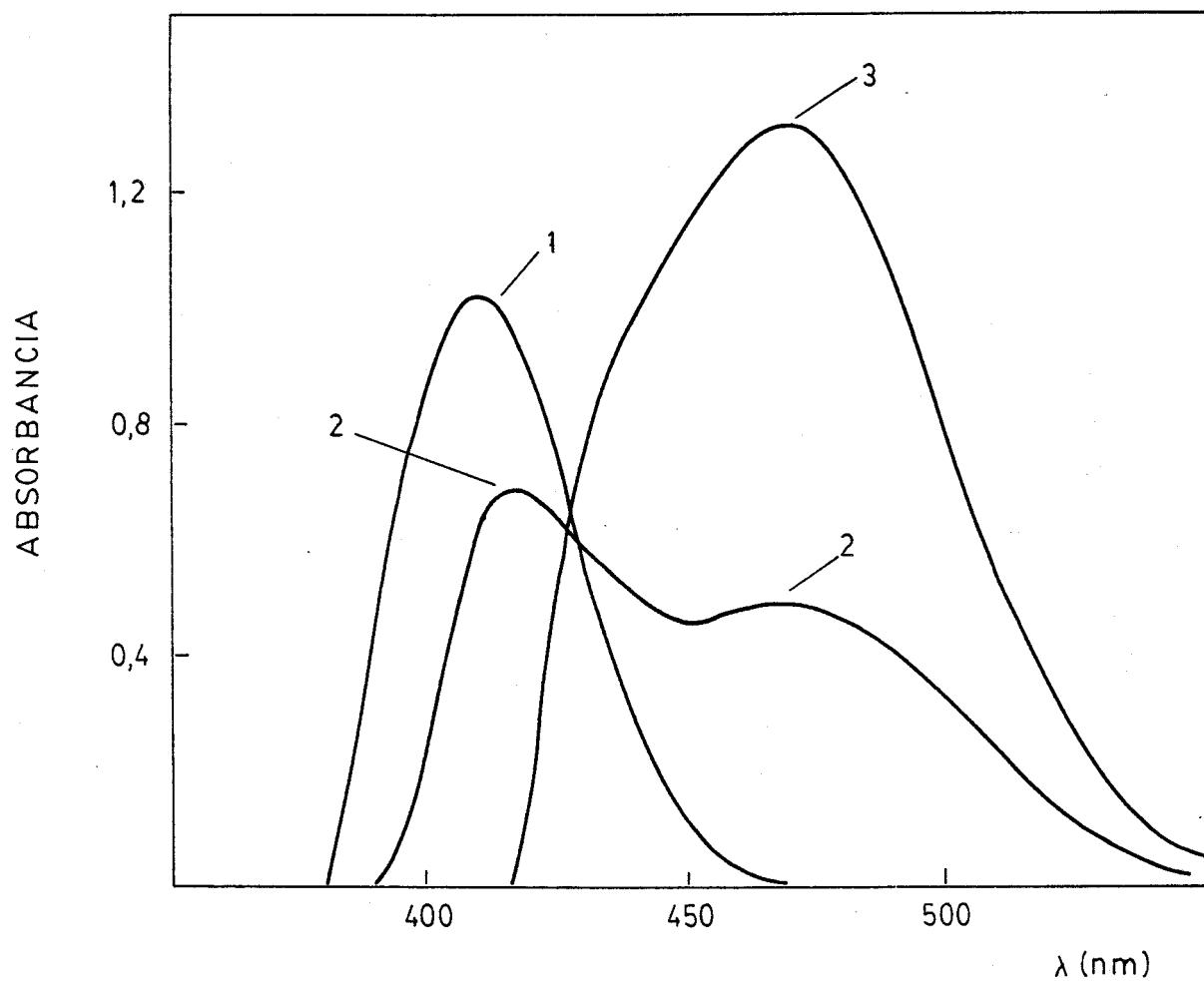


Fig. 44.- Espectros de absorción del complejo In(III)-PATCH a distintos pH. 1) pH 4.4; 2) pH 9.4; 3) pH 11.4

agua destilada. La absorbancia de las muestras se mide a 400, 410 y 470 nm frente a blancos preparados de la misma forma pero sin catión.

En la Fig. 45 se muestran los resultados obtenidos. El quelato In(III)-PATCH presenta dos zonas de absorbancia independientes del pH a 400 y 410 nm: entre 4.5 y 5.5, y entre 6.0 y 8.0, separadas por un pequeño salto. A 470 nm la absorbancia de la muestra es nula hasta pH 8.5 en que sufre un brusco incremento, alcanzando el valor 1.4 para pH 12.

Las muestras se preparan sobre pH 4.9 aprovechando el efecto regulador del tampón acético-acetato. De esta manera se hace las medidas de absorbancia en una zona de absorbancia constante, y al mismo tiempo a un pH debilmente ácido siempre más selectivo.

VI.2.2. Estabilidad del complejo. Estequiometría.-

La constancia de la absorbancia de las muestras es una condición fundamental que determina en muchos casos la aplicabilidad de los métodos fotométricos. Por eso se controla durante cierto tiempo el valor de la absorbancia de las disoluciones de In(III)-PATCH preparadas según la técnica antes descrita comprobándose que el sistema es sumamente estable y las medidas permanecen

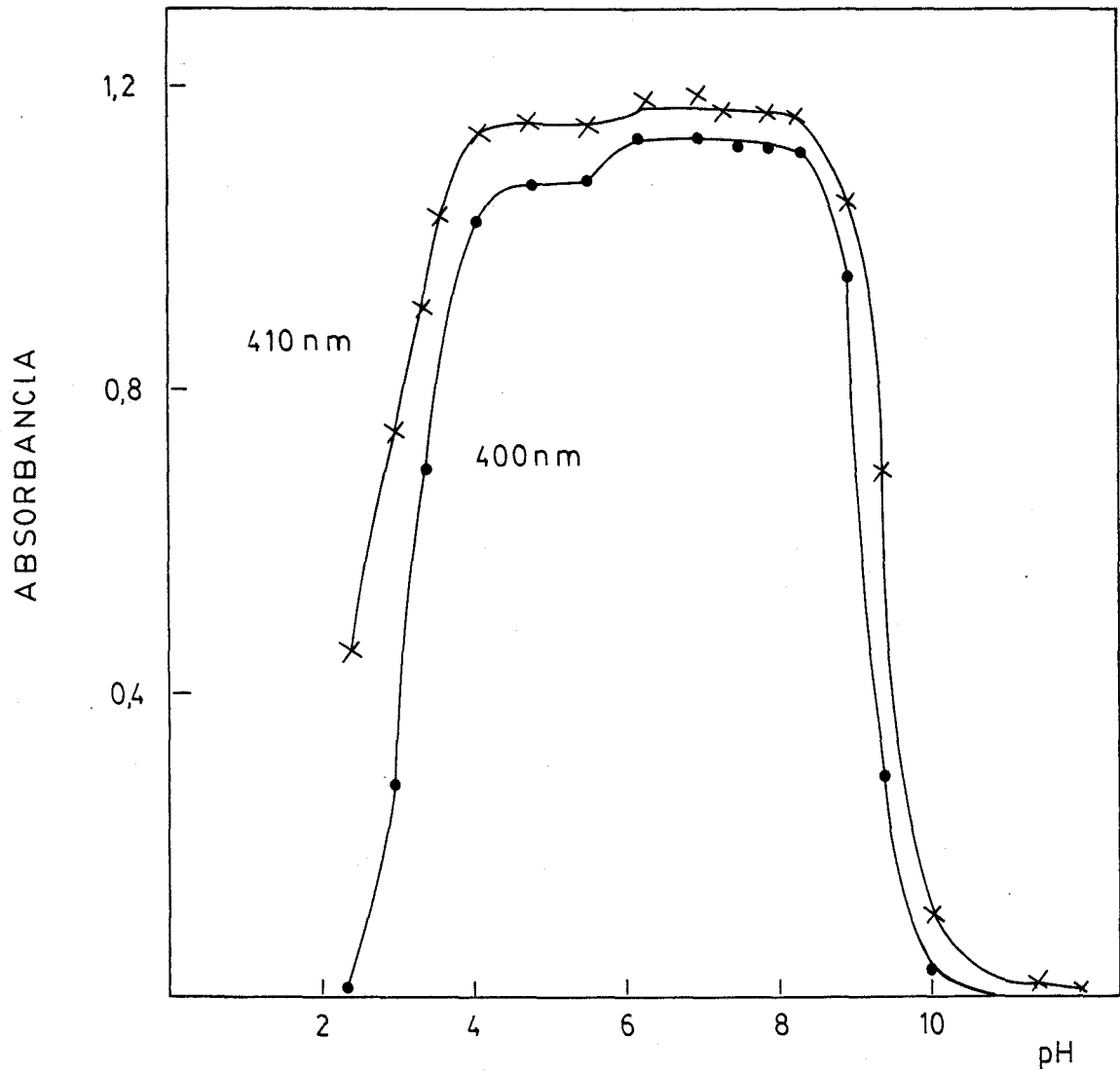


Fig. 45.- Curva absorbancia-pH del complejo In(III)-PATCH

inalteradas practicamente durante varios dias .

La estequiometría del complejo ya se consideró al estudiar la reaccionabilidad (Fig. 28) . Baste recordar aquí que la relación catión:reactivo era 1:1.

VI.3. DETERMINACION FOTOMETRICA DE INDIO.

La adecuación de la reacción de indio, que hemos visto a grandes rasgos en los apartados anteriores como método fotométrico requiere un estudio más detallado de las variable que condicionan la sensibilidad y reproductibilidad de las medidas .

Tomando como base la técnica, que hemos descrito en VI.2.1. para la preparación de las muestras, vamos a tratar precisamente, todos los detalles prácticos que hacen que un método fotométrico sea útil.

VI.3.1. Influencia del tipo y cantidad de disolución reguladora.-

Se ha mencionado antes el uso del acético-acetato como agente regulador del pH de las muestras In(III)-PATCH , pero es necesario el asegurar el carácter inerte del tampón respecto a la reacción considerada .En la Tabla 49 se consideran los valores de absorbancia a 410 nm en distintas muestras que contienen volúmenes diversos del tampón citado .

TABLA 49

Influencia del volumen de AsH/As^-

| Volumen de tampon (ml) | Absorbancia |
|---------------------------|-------------|
| | 410 (nm) |
| 3 | 0.450 |
| 4 | 0.421 |
| 5 | 0.354 |
| 6 | 0.340 |
| 7 | 0.330 |
| 8 | 0.308 |
| 10 | 0.274 |

TABLA 50

Influencia del volumen de succinico/succinato

| Volumen de tampon (ml) | Absorbancia |
|---------------------------|-------------|
| | 410 (nm) |
| 3 | 0.564 |
| 4 | 0.570 |
| 5 | 0.570 |
| 6 | 0.562 |
| 7 | 0.570 |
| 8 | 0.571 |
| 10 | 0.570 |

Se observa una influencia negativa del tampón acético-acetato sobre la absorbancia de las muestras, posiblemente por formarse el complejo indio-acetato. Por eso, fue necesario seleccionar un nuevo tampón y en la Tabla 50 se comprueba la acción de concentraciones creciente de succínico/succinato de pH 4.0, que se confirma como un buen tampón ya que controla el pH pero no afecta al sistema catión-reactivo.

VI.3.2. Influencia de la fuerza iónica y del orden de adición .-

Como en los anteriores métodos fotométricos estudiados, veremos también aquí la influencia de la concentración de sales sobre la formación del complejo. Se utiliza como sal el KCl M y se ensayan diversos valores de μ . La Tabla 51 reúne los resultados que muestran una diferencia de absorbancia entre la muestra sin fuerza iónica y las que contienen KCl, estabilizándose el valor de la absorbancia a partir de $\mu = 0.08$, que es el valor de fuerza iónica que se selecciona para muestras posteriores.

Se han probado 6 ordenes de adición diferentes sobre el esquema básico catión, reactivo, tampón, y cuyos valores de absorbancia se ven en la Tabla 52. Aunque no hay grandes diferencias el orden que se propone es catión, tampón, reactivo.

TABLA 51

Influencia de la fuerza ionica (In(III)-PATCH)

| μ (KCl) | Absorbancia |
|-------------|-------------|
| | 410 (nm) |
| 0 | 0.614 |
| 0.04 | 0.610 |
| 0.08 | 0.580 |
| 0.10 | 0.576 |
| 0.14 | 0.581 |
| 0.18 | 0.582 |
| 0.20 | 0.581 |

TABLA 52

Influencia del orden de adición (In(III)-PATCH)

| Orden de adición | Absorbancia |
|------------------------|-------------|
| | 410 (nm) |
| In(III), PATCH, tampon | 0.570 |
| In(III), tampon, PATCH | 0.590 |
| PATCH, In(III), tampon | 0.569 |
| PATCH, tampon, In(III) | 0.572 |
| tampon, In(III), PATCH | 0.550 |
| tampon, PATCH, In(III) | 0.564 |

VI.3.3. Cantidad óptima de reactivo.-

Hay que fijar una cantidad de reactivo que permita la formación completa del quelato y si es posible agregarlo en exceso para evitar posibles interferencias. La Tabla 53 nos indica que hay que añadir un mínimo de 7 ml de PATCH al 0.1 % para estabilizar el valor de la absorbancia se establece el siguiente procedimiento :

Técnica .- En matraces de 25 ml se colocan las muestras que contienen indio, 5ml de tampón succínico/succinato de pH 4.2 , 6 ml de etanol , 7 ml de disolución de PATCH al 0.1% en etanol y 2 ml de KCl M , enrasando finalmente las muestras con agua destilada y midiendo la absorbancia a 410 nm frente a un blanco sin catión.

VI.3.4. Ley de Beer . Absortividad molar .-

En la Fig.46 se observa el cumplimiento de la ley de Beer para la técnica experimental propuesta. La proporcionalidad entre concentración y absorbancia existe entre 0.2 y 1.8 ppm .

La sensibilidad de la reacción es muy elevada

$$\epsilon_{410} = 53.900 \text{ l.mol.}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

TABLA 53

Cantidad óptima de reactiva (In(III) - PATCH)

| PATCH al 0.1 % ml | Absorbancia |
|----------------------|-------------|
| | 410 (nm) |
| 1 | 0.399 |
| 2 | 0.472 |
| 3 | 0.506 |
| 4 | 0.520 |
| 5 | 0.536 |
| 6 | 0.552 |
| 7 | 0.570 |
| 8 | 0.568 |

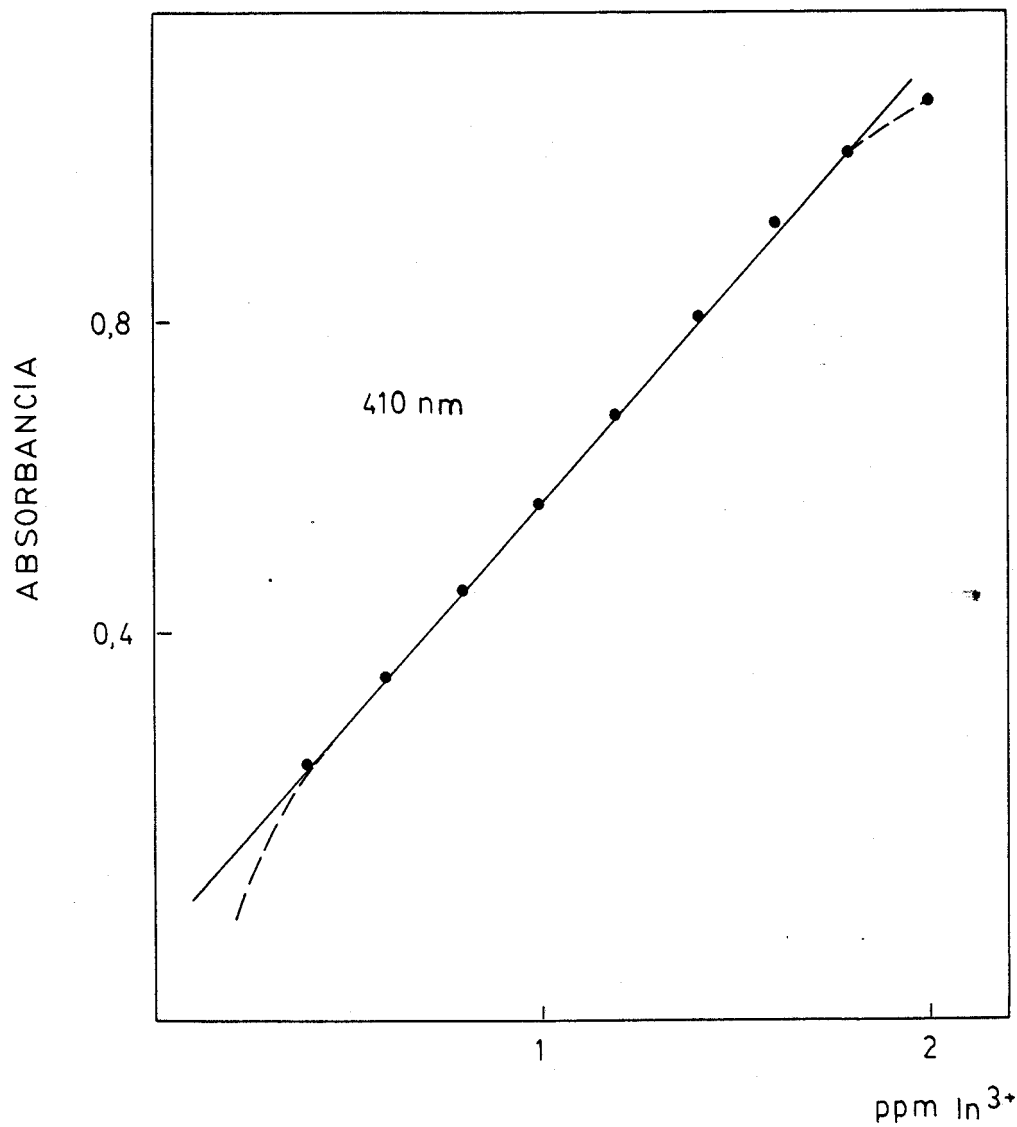


Fig. 46.- Cumplimiento de la ley de Beer en la determinación de $\text{In}(\text{III})$ con PATCH

VI.3.5. Seguridad y precisión del método.-

Con el gráfico de Ringbom determinamos que la zona de máxima seguridad del método está comprendida entre 0.4 y 1.4 ppm (Fig. 47). En el APENDICE Tabla VI-1 se tienen los datos numéricos para la elaboración de dicha figura.

Para determinar la precisión del método se utilizan las absorbancias de 11 muestras iguales, como se ha hecho en los otros procedimientos previamente descritos (Tabla VI-2), los valores de la desviación estandar y desviación estandar de la media son los siguientes :

$$s = \pm 4.6 \times 10^{-3} \quad s_m = \pm 1.4 \times 10^{-3}$$

y a partir del último se calcula el tanto por ciento del error ($t = 2.23$ para 95% de límite de confianza y $n = 11$)

$$\% \text{ error}_{410} = 0.5$$

VI.3.6. Interferencias del método.-

Para establecer la perturbación de otros iones en el método propuesto, se preparan muestras que contienen 1 ppm de In(III) y se altera la concentración de los iones de prueba. La Tabla 54 contiene los resultados ob-

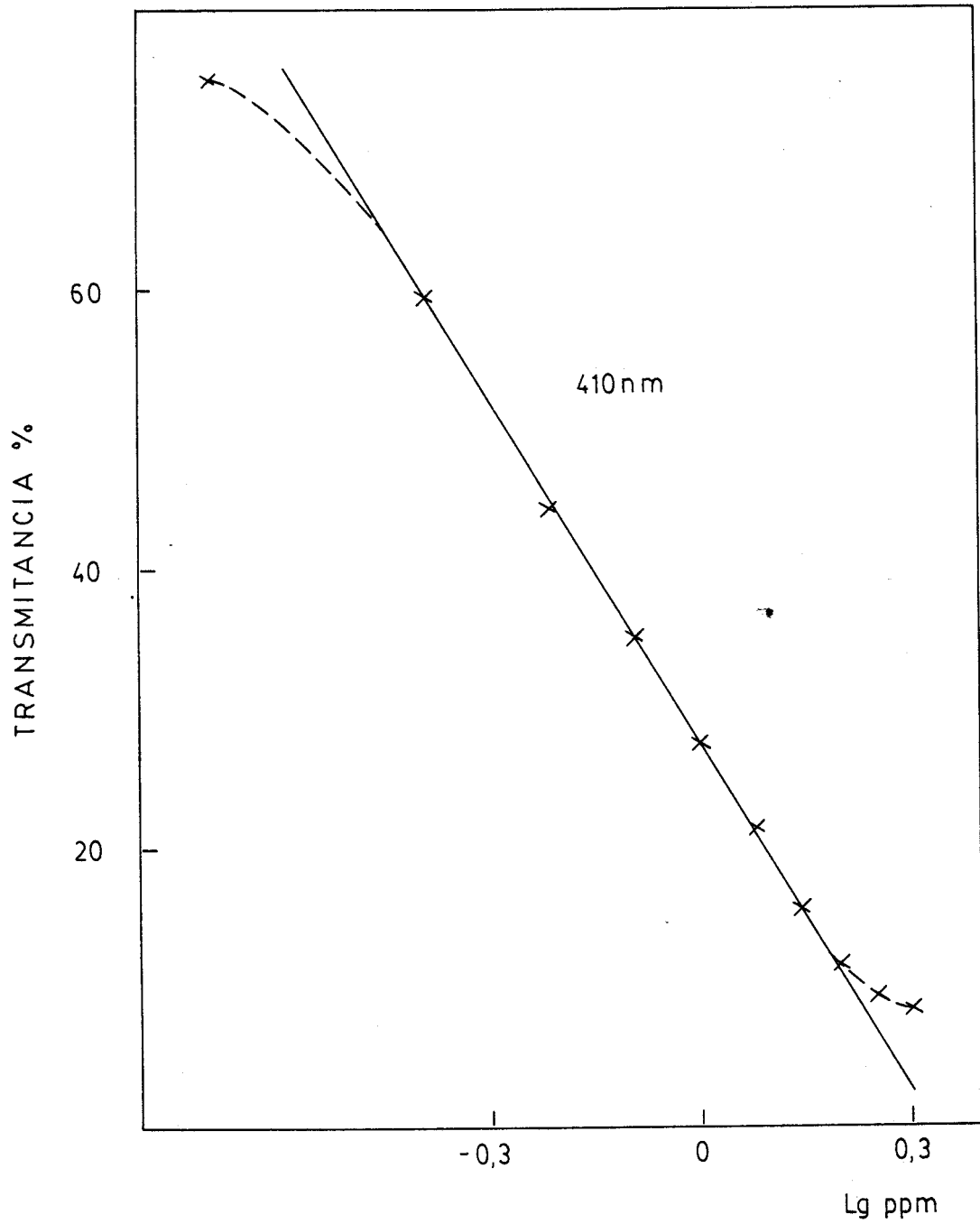


Fig. 47.- Gráfico de Ringbom en la determinación de In(III) con PATCH

dos.

Como puede verse la determinación es muy interferida por los metales de las series de transición : Co(II) , Ni(II), Cu(II), Fe(II) y (III), Zn(II), Pd(II). Sin embargo presenta un mayor margen de tolerancia para cationes que habitualmente pueden acompañar al In(III) , como Al(III) que no interfiere en concentraciones 10 veces superiores, en presencia de F^- que lo enmascara , lo mismo puede decirse del Ga(III) ; además el Cr(III) y La(III) no perturban en niveles de 100 ppm e Y(III) en 40 ppm .

Th(IV), Ce(IV), W(VI) y Mo(VI) no interfieren o lo hacen en pequeña extensión cuando están presentes en concentraciones de 100 ppm , y Tl(I) hasta 80 ppm.

Aniones como F^- , Br^- y el $SO_4^{=}$ pueden estar presentes en 200 ppm, y I^- , Cl^- , ClO_3^- , ClO_4^- , $CO_3^{=}$ y SCN^- en 500 ppm .

TABLA 54

Interferencias en la determinación de In(III) con PATCH

| ION EXTRAÑO ppm | SAL EMPLEADA | ABSORBANCIA 410 (nm) | In(III) ENCONTRADO | % ERROR |
|-------------------------|---|-------------------------|-----------------------|---------|
| 1, Pd(II) | PdCl_2 | 0.850 | 1.50 | + 50 |
| 5, Ag(I) | AgNO_3 | 0.601 | 1.0 | 0 |
| 1, Pb(II) | $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ | 0.640 | 1.12 | + 12 |
| 2, Hg(II) | HgCl_2 | 0.590 | 1.0 | 0 |
| 1, Hg(I) | HgNO_3 | 0.602 | 1.0 | 0 |
| 10, Sb(III) | SbCl_3 | 0.570 | 0.95 | - 5 |
| 1, Bi(III) | $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ | 0.900 | 1.58 | + 58 |
| 100, As(III) | As_2O_3 | 0.595 | 1.0 | 0 |
| 100, Sn(II) | $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 0.595 | 1.0 | 0 |
| 2, Zn(II) | $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 1.500 | --- | >100 |
| 2, Cd(II) | $\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | 1.300 | --- | >100 |
| 10, Mn(II) ^a | MnCl_2 | 0.600 | 1.0 | 0 |
| 2, Cu(II) | $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 1.200 | --- | >100 |
| 1, Fe(II) | $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 1.030 | " | >100 |
| 1, Fe(III) | FeCl_3 | 1.200 | " | >100 |
| 2, Ni(II) | $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 1.900 | " | >100 |
| 1, Co(II) | $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 1.120 | " | >100 |

a) La muestra se centrifuga antes de medir.

TABLA 54 (Continuación)

Interferencias en la determinación de In(III) con PATCH

| ION EXTRAÑO ppm | SAL EMPLEADA | ABSORBANCIA 410 (nm) | In(III) ENCONTRADO | % ERROR |
|--|--|-------------------------|-----------------------|---------|
| 10, Al(III) ^b | Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O | 0.602 | 1.0 | 0 |
| 100, Cr(III) | CrCl ₃ ·6H ₂ O | 0.596 | 1.0 | 0 |
| 10, Ga(III) ^b | GaCl ₃ | 0.550 | 0.96 | - 4 |
| 40, Y(III) | YCl ₃ | 0.575 | 0.98 | - 2 |
| 100, La(III) ^a | La(NO ₃) ₃ | 0.600 | 1.0 | 0 |
| Ti(IV) | TiO ₂ | precipita | --- | --- |
| Zr(IV) | ZrO ₂ | precipita | --- | --- |
| 100, Th(IV) ^a | Th(NO ₃) ₄ ·5H ₂ O | 0.530 | 0.94 | - 6 |
| 100, Ce(IV) | CeO ₂ | 0.575 | 0.96 | - 4 |
| 10, U(VI) | UO ₂ (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | 0.598 | 1.0 | 0 |
| 100, W(VI) ^a | Na ₂ WO ₄ | 0.520 | 0.92 | - 8 |
| 100, Mo(VI) | Na ₂ MoO ₄ | 0.601 | 1.0 | 0 |
| 80, Tl(I) | TlCl | 0.601 | 1.0 | 0 |
| 20, Be(II) | Be(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O | 0.600 | 1.0 | 0 |
| alcalinos | | NO INTERFIEREN | | |
| alcalinoterreos | | NO INTERFIEREN | | |
| a) la muestra se centrifuga antes de medir | | | | |
| b) en presencia de 200 ppm de F ⁻ | | | | |

TABLA 54 (continuación)

Interferencias en la determinación de In(III) con PATCH

| ION EXTRAÑO ppm | SAL EMPLEADA | ABSORBANCIA 410 (nm) | In(III) ENCONTRADO | % ERROR |
|--|--------------|-------------------------|-----------------------|---------|
| 200, F ⁻ | NaF | 0.600 | 1.0 | 0 |
| 200, Br ⁻ | KBr | 0.602 | 1.0 | 0 |
| 500, I ⁻ | KI | 0.601 | 1.0 | 0 |
| 500, Cl ⁻ | NaCl | 0.602 | 1.0 | 0 |
| 500, ClO ₃ ⁻ | sodico | 0.601 | 1.0 | 0 |
| 500, ClO ₄ ⁻ | " | 0.600 | 1.0 | 0 |
| 200, SO ₄ ⁼ | " | 0.601 | 1.0 | 0 |
| 50, S ₂ O ₃ ⁼ | " | 0.830 | 1.36 | + 36 |
| 500, CO ₃ ⁼ | " | 0.600 | 1.0 | 0 |
| 500, SCN ⁻ | " | 0.601 | 1.0 | 0 |
| 500, ftalato | " | 0.601 | 1.0 | 0 |
| 300, citrato | " | 0.602 | 1.0 | 0 |
| 300, tartrato | " | 0.600 | 1.0 | 0 |
| 300, acetato | " | 0.601 | 1.0 | 0 |

VI.3.7. Evaluación del PATCH como reactivo fotométrico de In(III).-

Es interesante considerar, aunque sea brevemente si la PATCH aporta alguna mejora al conjunto de reactivos fotométricos de indio propuestos hasta la fecha, y por tanto, si el trabajo realizado en esta memoria con el complejo PATCH-In(III) merece un estudio futuro más exhaustivo.

Si se consulta la bibliografía especializada en relación al Tema (168,169), se comprueba que existe alrededor de 60 reactivos fotométricos de indio de los cuales al menos un 40 % tienen valores de absorptividad molar inferiores a $30.000 \text{ l.mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, y solo en el caso del 4-(5-bromo-2-piridilazo)resorcinol; 2-(5-bromo-2-piridilazo)-5-etilamino-p-cresol; 5-dietilamino-2-(2-piridilazo)fenol; 5-bromo-2-(2-piridilazo)fenol; 3,5-dibromo-2-(2-piridilazo)fenol y el "Janus Green" se superan los $50.000 \text{ l.mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Además en muchos casos se requiere el uso de disolvente no acuoso.

Por tanto la PATCH es un buen reactivo de indio, y el método reúne sensibilidad $\epsilon = 53.900$ y condiciones experimentales simples (el medio empleado es H_2O -etanol al 50%). El inconveniente más grave es la interferencia de los metales de transición y si un estudio futuro más detallado consiguiera su eliminación situaría

a la fotometría en un buen lugar en la química del indio .

PARTE EXPERIMENTAL

SINTESIS DE LOS REACTIVOS

Los reactivos se han preparado siguiendo los metodos usuales para las bases de Schiff. En un vaso de precipitado se mezclan 0.01 mol de hidrazida disuelta en 40 ml de agua destilada y 0.02 moles de picolinaldehido disueltos en 10 ml de etanol , agitando la mezcla durante 1h a temperatura ambiente .

Para la obtención del derivado de la diaminoguanidina .Se neutraliza la solución acuosa de la dihidrazida con KOH antes de llevar a cabo la condensación. .

Las reacciones se lleva a cabo a temperatura ambiente para evitar la posible termolisis de los compuestos, ya que según se vió en la introducción, los compuestos son afectados por los tratamientos térmicos.

Los compuestos resultantes son de color amarillo , muy debil el de la PACH, más intenso la PATCH, y aún más la PADAG, y tienen aspecto cristalino. Se purifican lavandolos con etanol , obteniendose en la sintesis un rendimiento superior al 80%. Los puntos de fusión y los resultados del microanálisis elemental son los siguientes :

| <u>PACH</u> (p.f. 204-5°C) | C | H | O |
|---|------|-----|------|
| Calculado para $C_{13}H_{12}N_6O \cdot 2H_2O$ | 51.6 | 4.6 | 27.8 |
| Hallado, por ciento | 51.1 | 4.2 | 27.5 |

| PATCH (p.f. 200-1°C) | C | H | N | S |
|-----------------------------------|------|-----|------|------|
| Calculado para $C_{13}H_{12}N_6S$ | 54.9 | 4.2 | 29.5 | 11.3 |
| Hallado, por ciento | 54.6 | 4.4 | 29.3 | 11.4 |

| PADAG (p.f. 208-9°C) | C | H | N |
|----------------------------------|------|-----|------|
| Calculado para $C_{13}H_{13}N_7$ | 58.4 | 4.5 | 36.7 |
| Hallado, por ciento | 58.2 | 4.9 | 36.6 |

SINTESIS DE LA TIOCARBOHIDRAZIDA

Aunque la tiocarbhidrazida existe como producto comercial, es muy costoso. Por eso se procedió a su síntesis según el procedimiento de Audrieth (171)

Técnica.- En un matraz de fondo redondo de tres bocas, se colocan 2,5 g de hidrato de hidracina del 100 % de riqueza, disueltos en 15 ml de agua. Esta disolución se calienta alrededor de 62°C agitando simultaneamente, con un dispositivo adecuado y añadiendo gota a gota 1,9 g de S_2C . Asegurar que todo el dispositivo está cerrado hermeticamente dado la inflamabilidad del sulfuro de carbono. Una vez agregado totalmente el S_2C se somete la

mezcla a reflujo durante 120 min., transcurrido los cuales se enfría el matraz en baño de hielo durante 30 min., precipitando el producto que se filtra y lava con etanol y éter. El producto obtenido se seca al aire y se recristaliza en la mínima cantidad de agua acidificada con unas gotas de HCL.

El producto obtenido fue caracterizado mediante el punto de fusión que coincidía con el descrito por Audrieth (171°C), así como por el espectro IR y el análisis elemental.

PROCEDIMIENTOS

Determinación espectrofotométrica de las constantes de disociación de los reactivos.

En matraces de 25 ml se colocan alícuotas de 1 ml de solución de los reactivos en etanol de concentración 10^{-3} M, con lo que al enrasar la muestra la concentración final será $4 \cdot 10^{-5}$ M. Se ajusta el pH de las muestras con soluciones tampón de fuerza iónica constante 0.1, el pH de las muestras extremadamente básicas fue ajustado por el procedimiento de Schwarzenbach y Sulzberger (172), finalmente se enrasan las muestras con agua destilada y se miden las absorbancias a las longitudes de onda adecuadas, usando agua como blanco excepto cuando se use ftálico/ftalato como tampón, que se incluye también en el blanco.

Determinación de los espectros de absorción de los quelatos.

Todas las muestras se preparan en exceso de reactivo (unas 100 veces más concentrado). El procedimiento general consiste en colocar en matraces de 25 ml la cantidad adecuada de catión, 5 ml de reactivo al 0.1 %, 10 ml de etanol y 5 ml de solución amortiguadora de pH 4.6 enrasando con agua destilada. Estas soluciones se dejan en reposo 5 min. para que se desarrolle el color y se registra el espectro frente a un blanco.

Determinación de las cargas de los complejos mediante resinas de cambio iónico.

Preparación de las columnas.

Se pesan 5 g de cada una de las resinas:

Dowex 50x-8 (1,5meq-cc) catiónica.

Dowex 1x-8 (1,2meq-cc) aniónica.

y se hinchan con HCl 0,1 M y NaOH 0,1 M, respectivamente. Con ellas se llenan columnas de 10 cm de alto por 1 cm de diámetro. Se lavan con agua destilada hasta que el pH es completamente neutro (se verifica con papel indicador). Para ajustar el pH de la columna al de las muestras, se hace pasar un volumen triple al de la columna de la misma solución reguladora que se usa en la preparación de las muestras.

Preparación y elución de los complejos.

Los quelatos se preparan en condiciones adecuadas de pH, fuerza iónica y porcentaje de etanol y reductor en el caso del Fe(II). En todos los casos se fija la concentración de catión en 4 ppm y la de reactivo en 0.02 %. Se añade a la columna una alícuota de 5 ml de estas muestras que se eluyen con una disolución contiene todos los componentes de la muestra excepto reactivo y catión, a una velocidad de 1 gota/2seg., tomando fracciones de 2,5 ml. Paralelamente se realiza un ensayo análogo, en otra columna, con una disolución de un

blanco sin catión.

Determinación de la carga de los quelatos por electroforesis.

La preparación de las muestras a emplear es análogo al caso anterior. Como tampón electroforético se usaba la misma disolución-blanco que se usaba para la elución en el cambio iónico con $\mu = 0,1$ y en ausencia de catión y reactivo. La aplicación de la muestra se efectuó en el centro de la tira de papel a igual distancia de los extremos y se sometió a 100 v durante 30 min. El desplazamiento de los quelatos se puede seguir por su color.

APENDICE

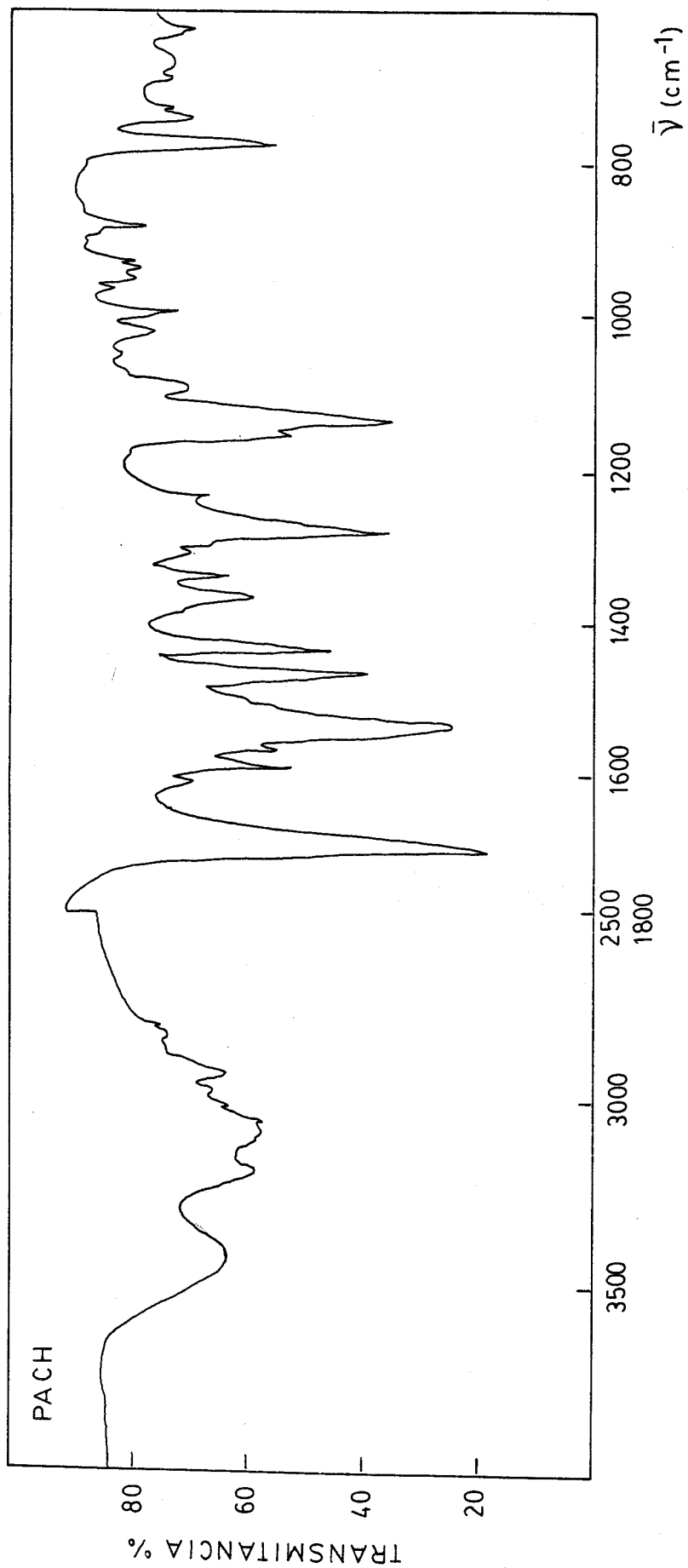


Fig. I-1.- Espectro IR de la PACH

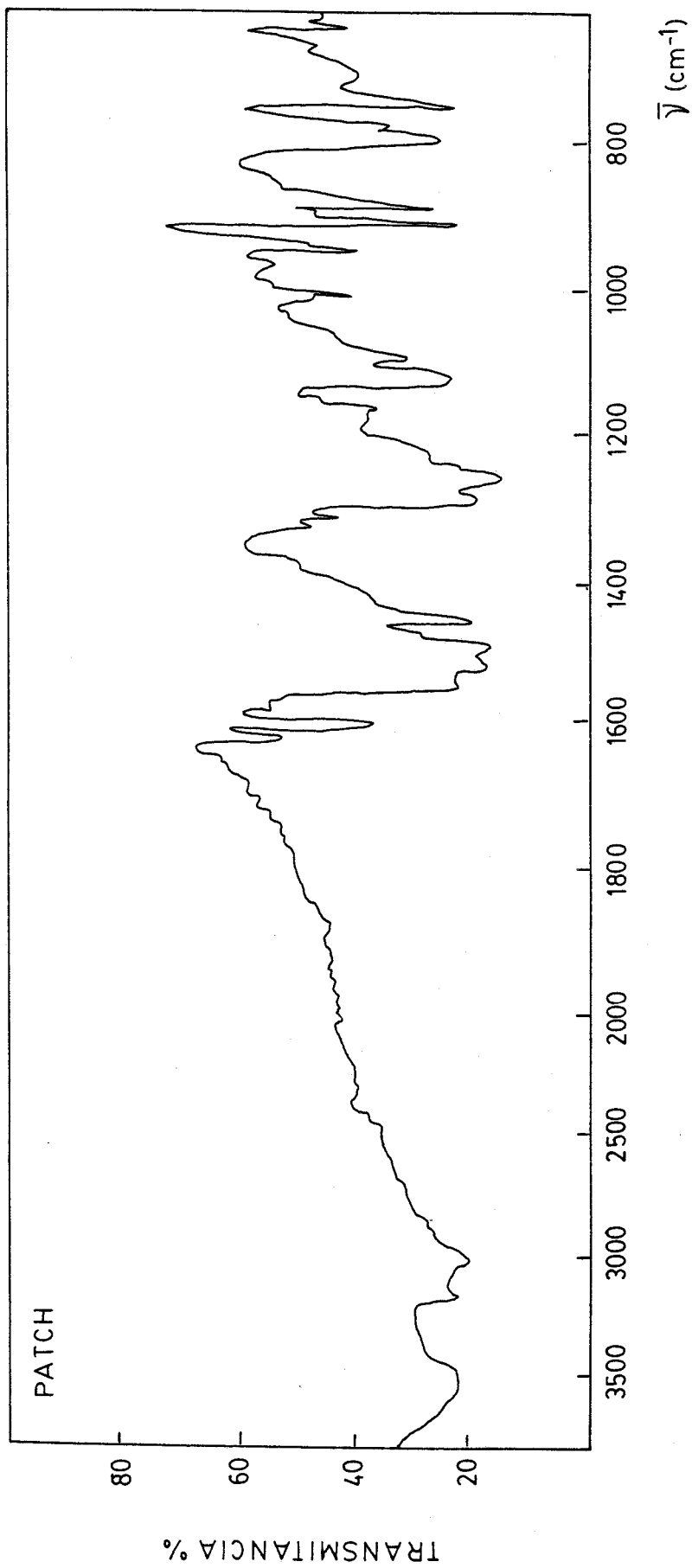


Fig. I-2.- Espectro IR de la PATCH

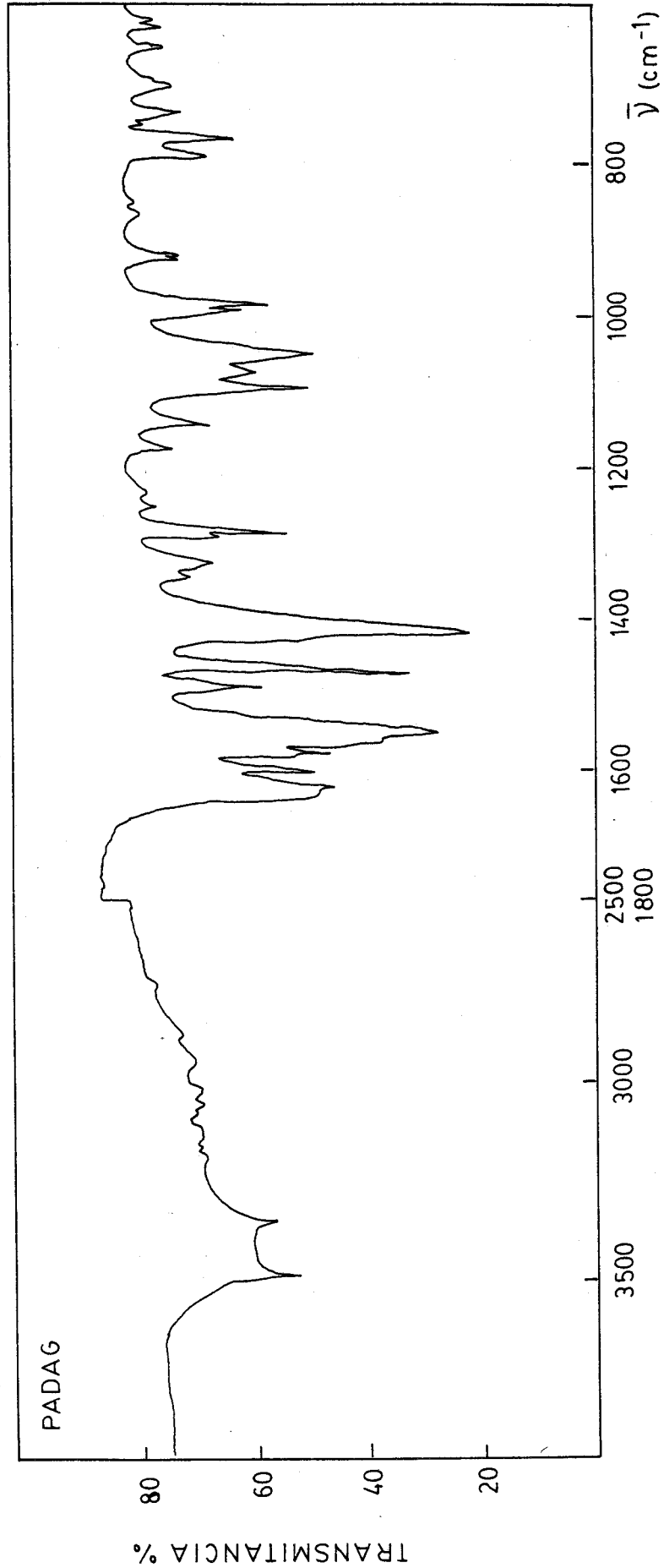


Fig. I-3.- Espectro IR de la PADAG

288 b

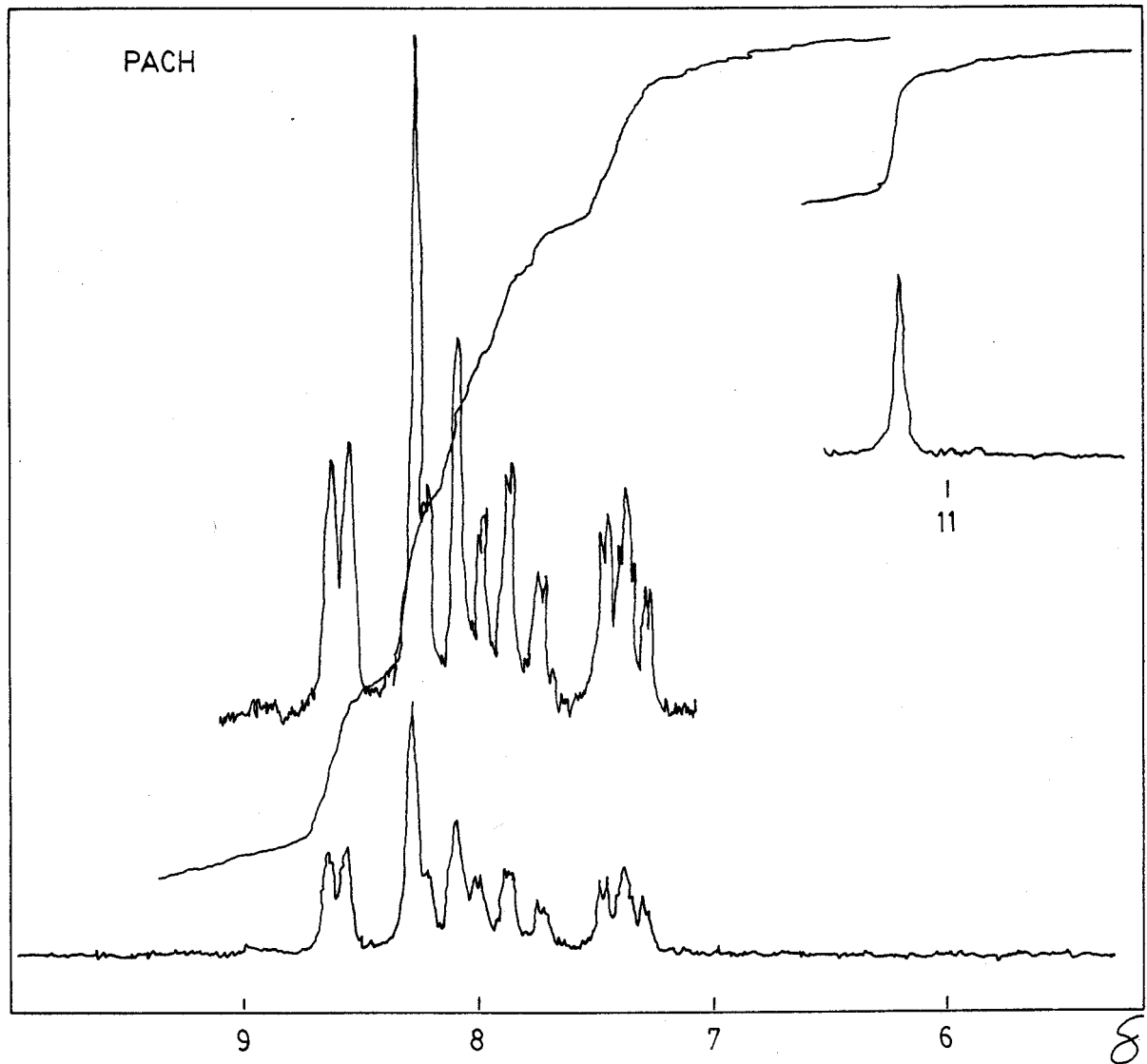
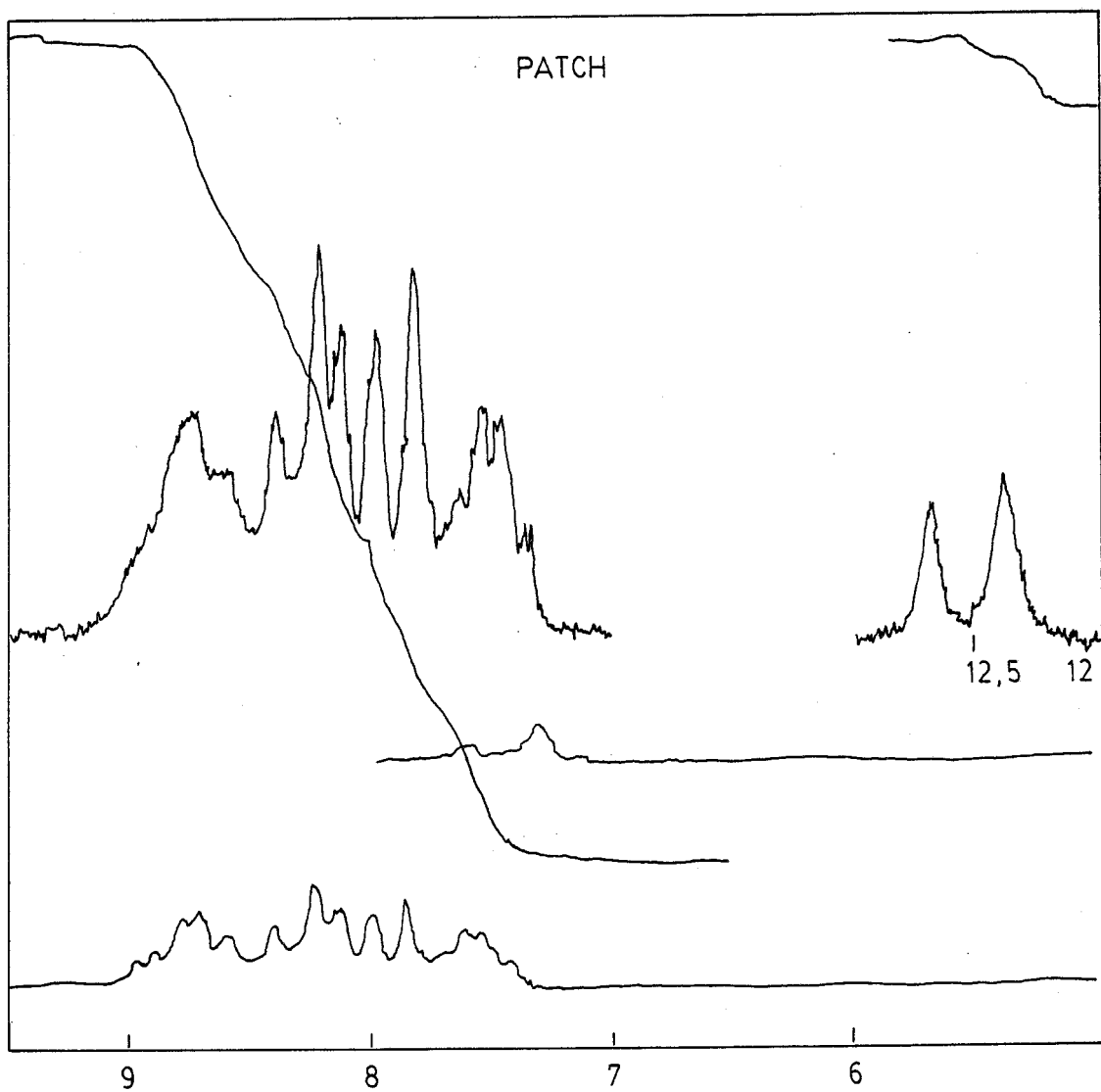


Fig. I-4.- Espectro RMN de la PACH



S

Fig. I-5.- Espectro RMN de la PATCH

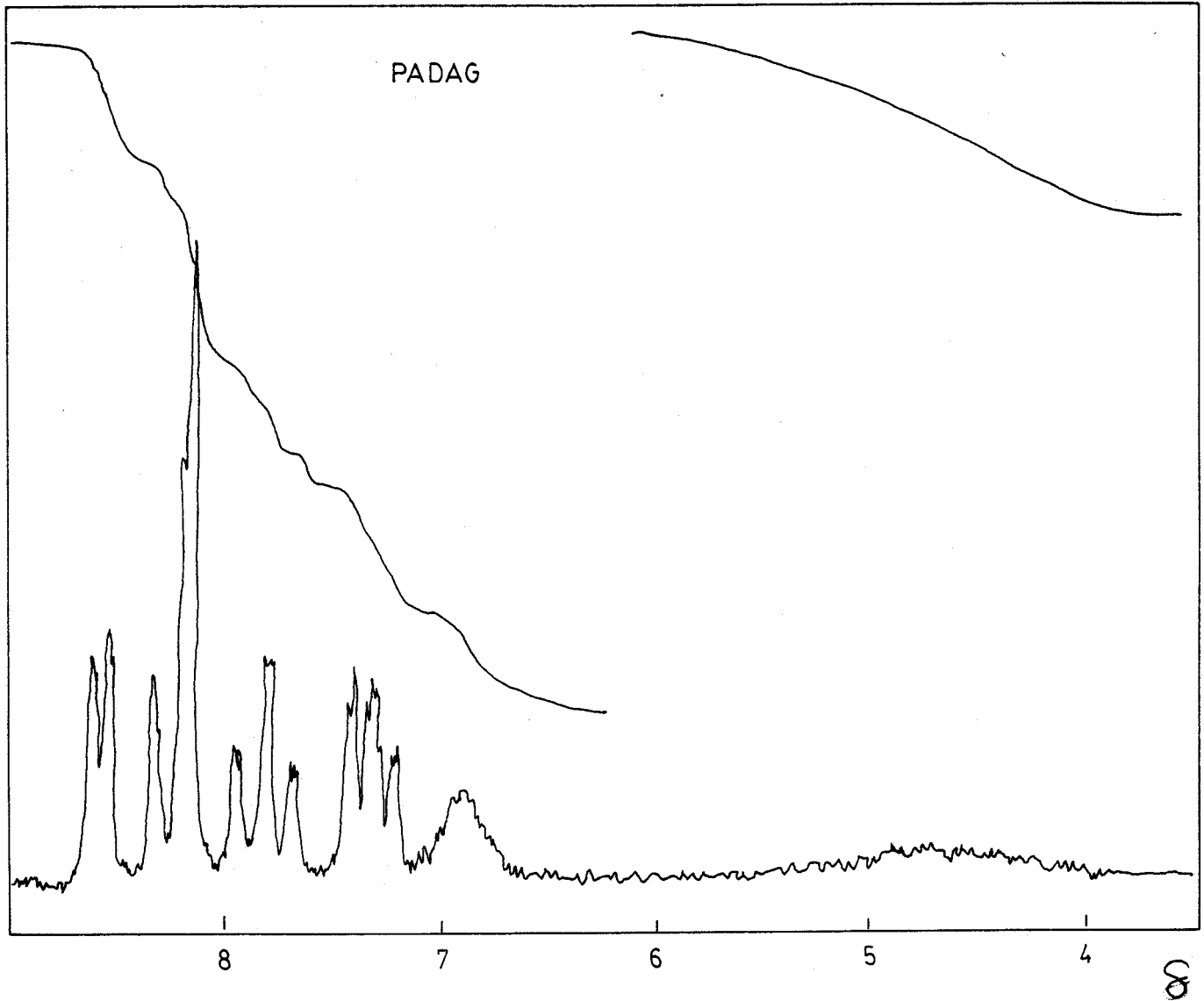


Fig. I-6.- Espectro RMN de la PADAG

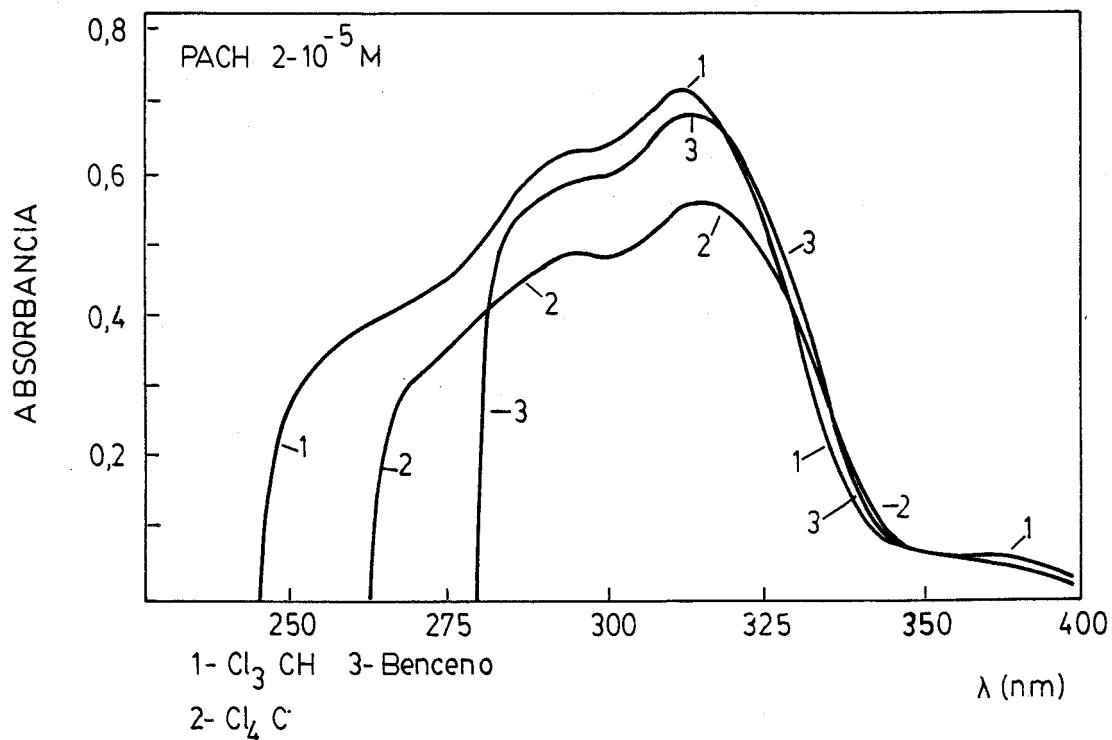
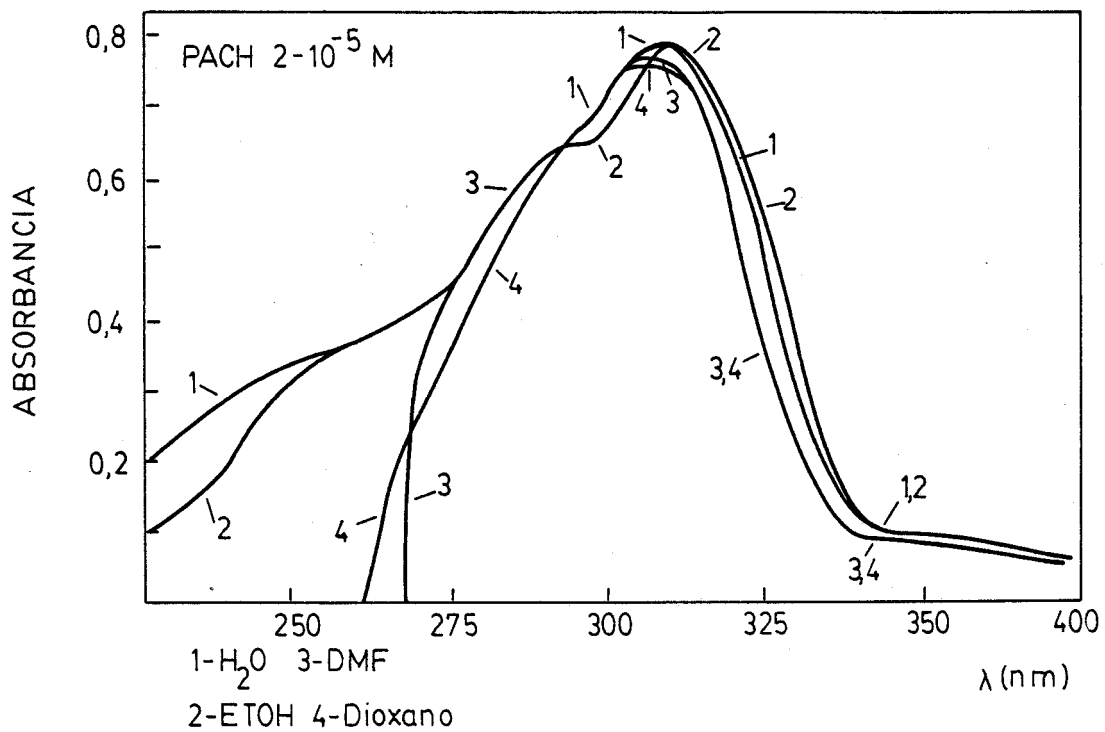


Fig. I-7.- Espectros UV de la PACH en distintos disolventes

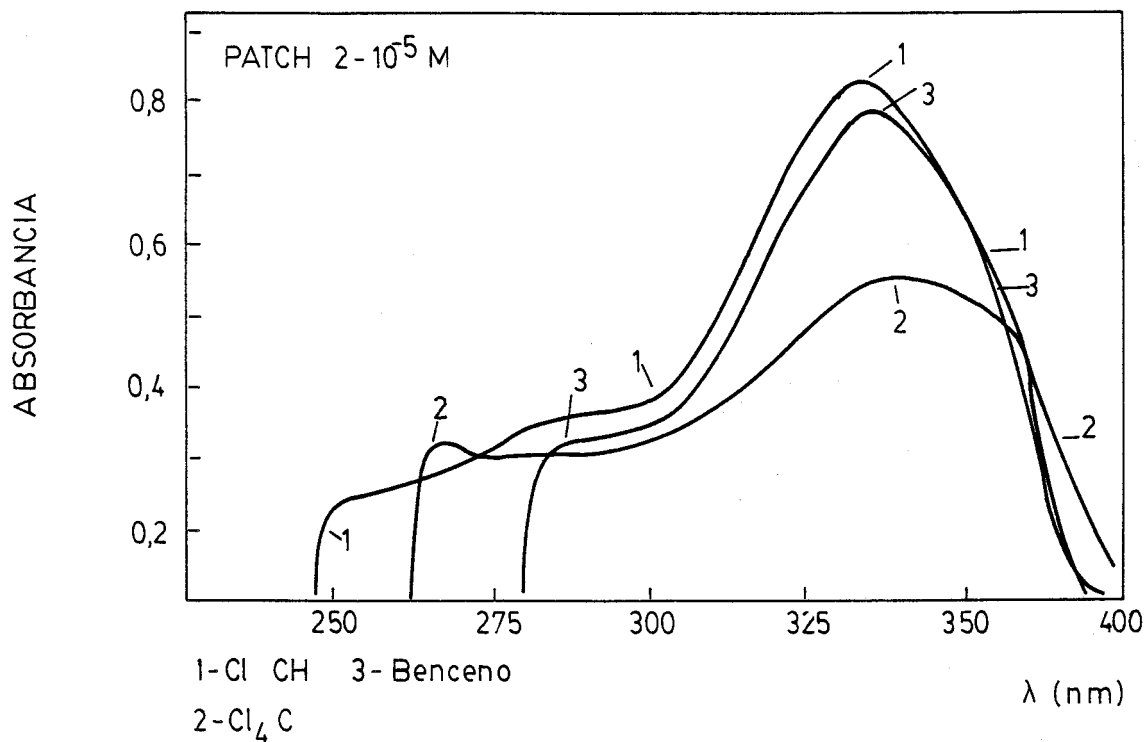
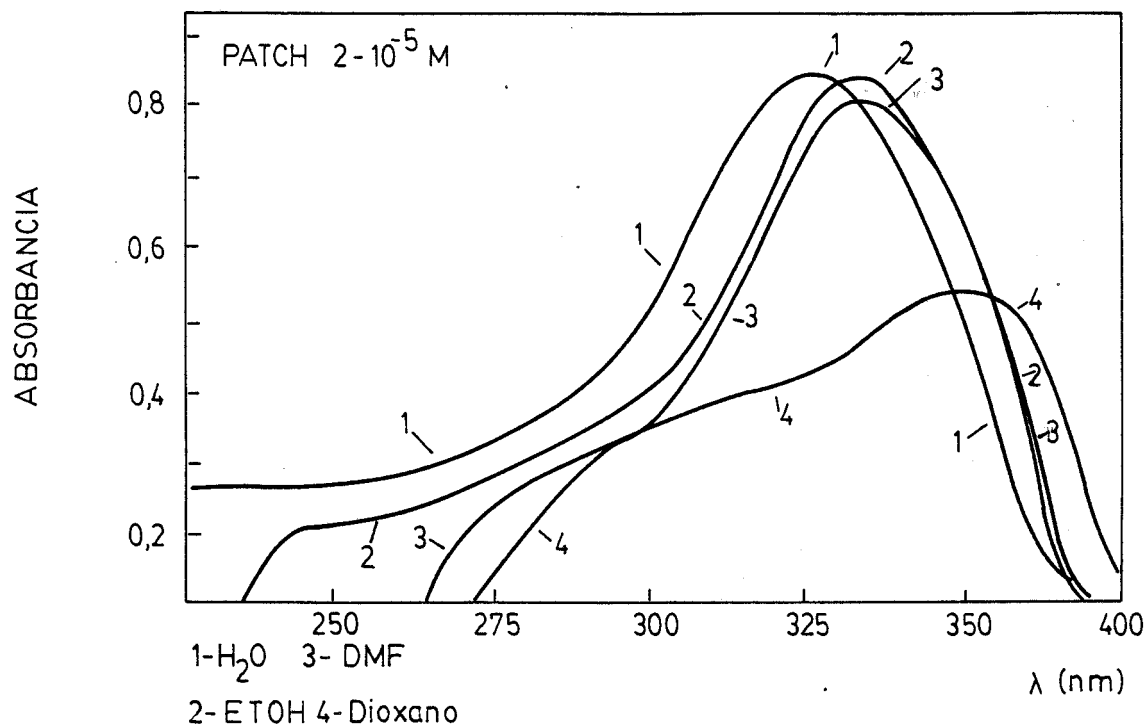


Fig. I-8.- Espectros UV de la PATCH en distintos disolventes.

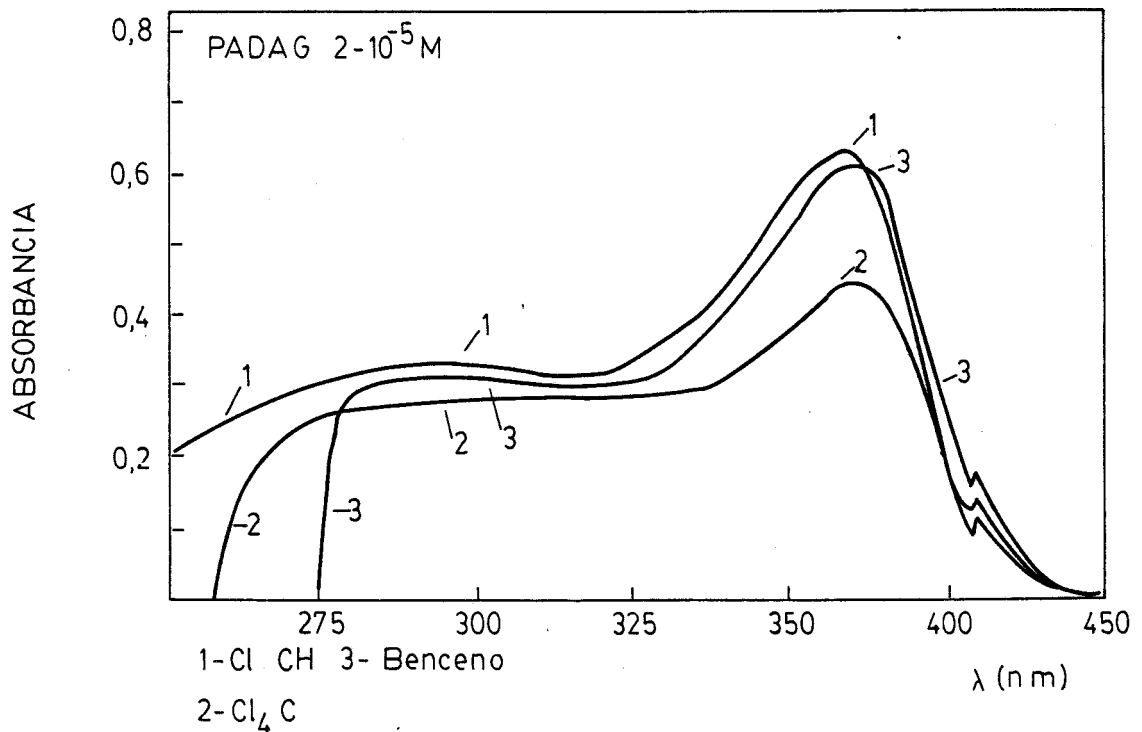
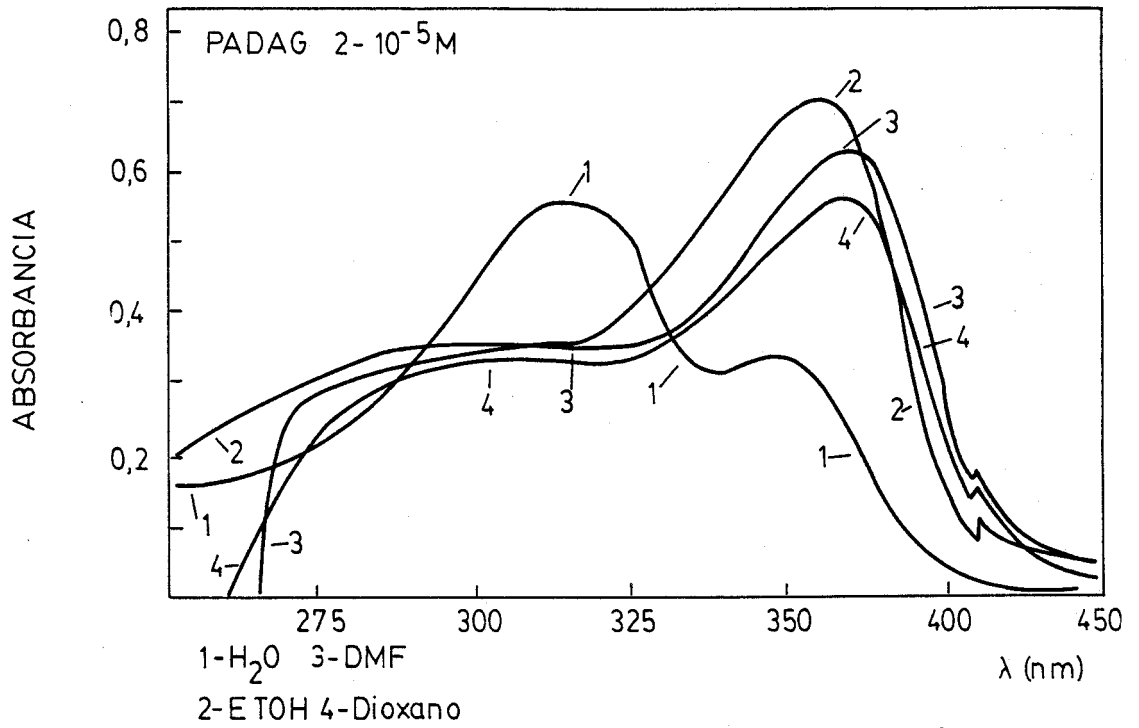


Fig. I-9.- Espectros UV de la PADAG en distintos disolventes

TABLA I-I
 Características de los espectros U.V. de
 los reactivos en los disolventes usuales

| DISOLVENTE | PACH | | PATC | | PADAG | |
|-------------------------|--------------------------|---------------------|--------------------------|---------------------|--------------------------|---------------------|
| | λ_{\max} (nm) | ϵ^*_{\max} | λ_{\max} (nm) | ϵ^*_{\max} | λ_{\max} (nm) | ϵ^*_{\max} |
| Agua | 309 | 39.000 | 327 | 42.500 | 310 | 27.500 |
| Etanol | 311 | 39.000 | 333 | 42.500 | 360 | 35.000 |
| D M F | 302 | 38.500 | 334 | 40.500 | 370 | 31.500 |
| Dioxano | 302 | 38.000 | 350 | 27.500 | 368 | 28.000 |
| Cloroformo | 312 | 36.000 | 335 | 41.700 | 366 | 31.500 |
| Benceno | 313 | 34.500 | 336 | 39.000 | 372 | 31.000 |
| Tetracloruro de Carbono | 315 | 28.000 | 340 | 27.500 | 370 | 22.500 |

* $l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

TABLA E-2 PACH ($\lambda = 308 \text{ nm}$)

Método de Stentrom y Goldsmith

| pH | A | | $\log \frac{A_n - A}{A - A_{n-1}}$ |
|-------|-------|---------------|------------------------------------|
| -- | 0.355 | (A_n) | -- |
| 3.9 | 0.395 | | - 0.89 |
| 4.0 | 0.440 | | - 0.49 |
| 4.2 | 0.510 | | - 0.1 |
| 4.3 | 0.525 | | - 0.02 |
| 4.5 | 0.545 | | 0.07 |
| 4.65 | 0.590 | | 0.31 |
| 5.20 | 0.635 | | 0.6 |
| 5.50 | 0.675 | | 1.03 |
| -- | 0.705 | (A_{n-1}) | -- |
| -- | 0.705 | (A_n) | -- |
| 10.50 | 0.645 | | - 0.74 |
| 10.80 | 0.630 | | - 0.61 |
| 11.10 | 0.590 | | - 0.35 |
| 11.30 | 0.550 | | - 0.15 |
| 11.50 | 0.520 | | 0 |
| 11.70 | 0.450 | | 0.35 |
| 11.80 | 0.415 | | 0.58 |
| 12.00 | 0.400 | | 0.70 |
| 12.2 | 0.380 | | 0.90 |
| -- | 0.370 | (A_{n-1}) | -- |

TABLA I-3 PACH ($\lambda = 342 \text{ nm}$)

Método de Stentrom y Goldsmith

| pH | A | log | $\frac{A_n - A}{A - A_{n-1}}$ |
|-------|-------|---------------|-------------------------------|
| — | 0.730 | (A_n) | — |
| 3.00 | 0.655 | | - 0.92 |
| 3.40 | 0.535 | | - 0.42 |
| 3.70 | 0.470 | | - 0.23 |
| 3.90 | 0.430 | | - 0.13 |
| 4.20 | 0.340 | | 0.09 |
| 4.50 | 0.260 | | 0.30 |
| 4.85 | 0.200 | | 0.48 |
| 5.00 | 0.125 | | 0.78 |
| — | 0.025 | (A_{n-1}) | — |
| — | 0.025 | (A_n) | — |
| 10.85 | 0.125 | | - 0.70 |
| 11.10 | 0.180 | | - 0.46 |
| 11.50 | 0.300 | | - 0.079 |
| 11.70 | 0.400 | | 0.21 |
| 11.90 | 0.455 | | 0.39 |
| 12.20 | 0.520 | | 0.65 |
| 12.40 | 0.570 | | 0.96 |
| — | 0.630 | (A_{n-1}) | — |

TABLA I-4 PACH ($\lambda = 356 \text{ nm}$)

Método de Stentrom y Goldsmith

| pH | A | | $\log \frac{A_1 - A}{A - A_2}$ |
|------|-------|---------------|--------------------------------|
| -- | 0.550 | (A_n) | -- |
| 2.7 | 0.480 | | - 0.84 |
| 3.0 | 0.445 | | - 0.63 |
| 3.3 | 0.375 | | - 0.33 |
| 3.5 | 0.335 | | - 0.19 |
| 3.8 | 0.265 | | 0.03 |
| 4.0 | 0.225 | | 0.16 |
| 4.2 | 0.190 | | 0.27 |
| 4.5 | 0.125 | | 0.53 |
| 4.7 | 0.100 | | 0.65 |
| -- | 0.000 | (A_{n-1}) | -- |
| -- | 0.000 | (A_n) | -- |
| 10.7 | 0.115 | | - 0.706 |
| 11.0 | 0.190 | | - 0.43 |
| 11.3 | 0.260 | | - 0.23 |
| 11.5 | 0.340 | | - 0.02 |
| 11.6 | 0.420 | | 0.17 |
| 11.9 | 0.520 | | 0.46 |
| 12.1 | 0.555 | | 0.58 |
| 12.4 | 0.650 | | 1.11 |
| -- | 0.700 | (A_{n-1}) | -- |

TABLA I-5 PATCH ($\lambda = 325 \text{ nm}$)
 Método de Stentrom y Goldsmith

| pH | A | | $\log \frac{A_{\max} - A}{A - A_{\min}}$ |
|------|-------|---------------|--|
| — | 0.390 | (A_n) | — |
| 2.65 | 0.440 | | - 0.87 |
| 2.90 | 0.475 | | - 0.60 |
| 3.20 | 0.515 | | - 0.37 |
| 3.40 | 0.560 | | - 0.17 |
| 3.75 | 0.650 | | 0.21 |
| 3.85 | 0.670 | | 0.30 |
| 4.30 | 0.715 | | 0.53 |
| 4.60 | 0.745 | | 0.74 |
| 4.70 | 0.755 | | 0.82 |
| — | 0.810 | (A_{n-1}) | — |
| — | 0.810 | (A_n) | — |
| 7.80 | 0.765 | | - 0.78 |
| 7.95 | 0.750 | | - 0.63 |
| 8.50 | 0.710 | | - 0.34 |
| 8.90 | 0.665 | | - 0.08 |
| 8.00 | 0.650 | | 0.00 |
| 8.20 | 0.620 | | 0.16 |
| 8.35 | 0.500 | | 1.49 |
| — | 0.490 | (A_{n-1}) | — |

TABLA I-6 PATCH ($\lambda = 360 \text{ nm}$)

Método de Stentrom y Goldsmith

| pH | A | | $\log \frac{A_{\max} - A}{A - A_{\min}}$ |
|------|-------|---------------|--|
| -- | 0.800 | (A_n) | -- |
| 2.20 | 0.745 | | - 0.99 |
| 2.40 | 0.730 | | - 0.88 |
| 2.75 | 0.690 | | - 0.65 |
| 3.00 | 0.625 | | - 0.39 |
| 3.25 | 0.520 | | - 0.06 |
| 3.60 | 0.465 | | 0.10 |
| 3.75 | 0.410 | | 0.27 |
| 4.20 | 0.375 | | 0.38 |
| 4.50 | 0.325 | | 0.58 |
| 4.70 | 0.280 | | 0.81 |
| -- | 0.200 | (A_{n-1}) | -- |
| -- | 0.190 | (A_n) | -- |
| 7.90 | 0.240 | | - 0.70 |
| 8.4 | 0.255 | | - 0.56 |
| 8.60 | 0.270 | | - 0.44 |
| 8.90 | 0.300 | | - 0.24 |
| 9.20 | 0.335 | | - 0.03 |
| 9.40 | 0.400 | | 0.37 |
| 9.70 | 0.435 | | 0.65 |
| -- | 0.490 | (A_{n-1}) | -- |

TABLA I-7 PADAG ($\lambda = 310 \text{ nm}$)

Método de Stentrom y Goldsmith

| pH | A | | $\log \frac{A_1 - A}{A - A_2}$ |
|------|-------|---------------|--------------------------------|
| — | 0.480 | (A_n) | — |
| 2.4 | 0.510 | | - 0.82 |
| 2.7 | 0.525 | | - 0.61 |
| 2.9 | 0.550 | | - 0.36 |
| 3.1 | 0.590 | | - 0.04 |
| 3.5 | 0.635 | | 0.31 |
| 3.8 | 0.665 | | 0.61 |
| 4 | 0.675 | | 0.74 |
| — | 0.710 | (A_{n-1}) | — |
| — | 0.710 | (A_n) | — |
| 6.1 | 0.650 | | - 0.74 |
| 6.4 | 0.575 | | - 0.27 |
| 6.6 | 0.510 | | 0.02 |
| 6.8 | 0.440 | | 0.35 |
| 7.2 | 0.400 | | 0.58 |
| 7.5 | 0.350 | | 1.08 |
| — | 0.320 | (A_{n-1}) | — |
| — | 0.320 | (A_n) | — |
| 12.0 | 0.300 | | - 0.85 |
| 12.5 | 0.290 | | - 0.63 |
| 13.0 | 0.275 | | - 0.41 |

TABLA I-7 (Continuaci3n) PADAG ($\lambda = 310 \text{ nm}$)
Método de Stentrom y Goldsmith

| pH | A | $\log \frac{A_1 - A}{A - A_2}$ |
|------|---------------------|--------------------------------|
| 13.2 | 0.266 | - 0.28 |
| 13.5 | 0.260 | - 0.22 |
| 14.0 | 0.215 | 0.28 |
| 14.2 | 0.200 | 0.48 |
| 14.5 | 0.180 | 0.84 |
| -- | 0.160 (A_{n-1}) | -- |

TABLA I-8 PADAG ($\lambda = 335 \text{ nm}$)
 Método de Stentrom y Goldsmith

| pH | A | | $\log \frac{A_1 - A}{A - A_2}$ |
|------|-------|---------------|--------------------------------|
| — | 0.780 | (A_n) | — |
| 2.0 | 0.700 | | - 0.78 |
| 2.4 | 0.630 | | - 0.43 |
| 2.7 | 0.560 | | - 0.19 |
| 2.8 | 0.500 | | 0.00 |
| 3.0 | 0.460 | | 0.12 |
| 3.2 | 0.400 | | 0.32 |
| 3.5 | 0.300 | | 0.78 |
| — | 0.220 | (A_{n-1}) | — |
| — | 0.220 | (A_n) | — |
| 5.5 | 0.275 | | - 0.74 |
| 5.8 | 0.320 | | - 0.41 |
| 6.1 | 0.380 | | - 0.09 |
| 6.4 | 0.420 | | 0.09 |
| 6.8 | 0.470 | | 0.35 |
| 7.0 | 0.510 | | 0.62 |
| — | 0.580 | (A_{n-1}) | — |
| — | 0.580 | (A_n) | — |
| 12.4 | 0.540 | | - 0.94 |
| 12.9 | 0.480 | | - 0.46 |
| 13.2 | 0.440 | | - 0.26 |

TABLA I-8 (Continuaci3n) PADAG ($\lambda = 335 \text{ nm}$)
M3todo de Stentrom y Goldsmith

| pH | A | | $\log \frac{A_1 - A}{A - A_2}$ |
|-------|-------|---------------|--------------------------------|
| 13.5 | 0.420 | | 0.16 |
| 13.8 | 0.300 | | 0.40 |
| 14.05 | 0.260 | | 0.66 |
| -- | 0.190 | (A_{n-1}) | -- |

TABLA I-9 PADAG ($\lambda = 414 \text{ nm}$)
 Método de Stentrom y Goldsmith

| pH | A | $\log \frac{A_n - A}{A - A_{n-1}}$ |
|------|---------------------|------------------------------------|
| — | 0.000 | — |
| 12.5 | 0.240 | - 0.47 |
| 12.8 | 0.350 | - 0.23 |
| 12.9 | 0.410 | - 0.12 |
| 13.0 | 0.450 | - 0.05 |
| 13.4 | 0.575 | 0.18 |
| 13.6 | 0.700 | 0.45 |
| 14.0 | 0.800 | 0.72 |
| 14.5 | 0.870 | 1.04 |
| — | 0.950 (A_{n-1}) | — |

TABLA I-10 PADAG ($\lambda = 350 \text{ nm}$)

Método de Stentrom y Goldsmith

| pH | A | | $\log \frac{A_1 - A}{A - A_2}$ |
|-----|-------|---------------|--------------------------------|
| -- | 0.450 | (A_n) | -- |
| 1.7 | 0.425 | | - 1.15 |
| 1.9 | 0.410 | | - 0.93 |
| 2.1 | 0.395 | | - 0.77 |
| 2.4 | 0.360 | | - 0.51 |
| 2.5 | 0.340 | | - 0.42 |
| 2.6 | 0.310 | | - 0.23 |
| 2.8 | 0.265 | | - 0.02 |
| 3.1 | 0.210 | | 0.23 |
| 3.5 | 0.125 | | 0.77 |
| -- | 0.070 | (A_{n-1}) | -- |
| -- | 0.070 | (A_n) | -- |
| 5.7 | 0.200 | | - 0.56 |
| 6.0 | 0.275 | | - 0.28 |
| 6.3 | 0.345 | | - 0.07 |
| 6.5 | 0.420 | | 0.14 |
| 6.7 | 0.490 | | 0.37 |
| 7.0 | 0.580 | | 0.75 |
| -- | 0.670 | (A_{n-1}) | -- |
| -- | 0.670 | (A_n) | -- |

TABLA I-10 (Continuación) PADAG ($\lambda = 350 \text{ nm}$)
 Método de Stentrom y Goldsmith

| pH | A | $\log \frac{A_1 - A}{A - A_2}$ |
|------|---------------------|--------------------------------|
| 12.7 | 0.610 | - 0.83 |
| 13.0 | 0.550 | - 0.46 |
| 13.5 | 0.475 | - 0.15 |
| 13.8 | 0.375 | 0.22 |
| 14.0 | 0.300 | 0.57 |
| 14.5 | 0.240 | 1.03 |
| — | 0.200 (A_{n-1}) | — |

TABLA III.1

Gráfico de Ringbom (PATCH - Co(II), pH < 1)

| log. de la conc. de Co(II) | % Transmitancia | |
|-------------------------------|-----------------|----------|
| | 420 (nm) | 460 (nm) |
| - 0.69 | 76.0 | 87.1 |
| - 0.39 | 62.9 | 79.8 |
| - 0.22 | 52.5 | 72.7 |
| - 0.10 | 47.4 | 69.0 |
| 0 | 38.8 | 61.9 |
| 0.08 | 30.9 | 57.8 |
| 0.14 | 27.0 | 50.0 |
| 0.20 | 24.3 | 47.3 |
| 0.25 | 21.7 | 43.1 |
| 0.30 | 19.7 | 38.7 |

TABLA III.2

Reproductividad del método (Cobalto - PATCH; 420 nm)

| $x \cdot 10^3$ | $(x - \bar{x}) \cdot 10^3$ | $(x - \bar{x})^2 \cdot 10^6$ |
|-------------------|----------------------------|------------------------------|
| 422 | + 2 | 4 |
| 419 | + 1 | 1 |
| 424 | + 4 | 16 |
| 415 | - 5 | 25 |
| 428 | + 8 | 64 |
| 426 | + 6 | 36 |
| 423 | + 3 | 9 |
| 412 | - 8 | 64 |
| 423 | + 3 | 9 |
| 413 | - 7 | 49 |
| 424 | + 4 | 16 |
| $\bar{x} = 0.420$ | | |

TABLA III.3

Reproductividad del método (Cobalto - PATCH; 460 nm)

| $x \cdot 10^3$ | $(x - \bar{x}) \cdot 10^3$ | $(x - \bar{x})^2 \cdot 10^6$ |
|-------------------|----------------------------|------------------------------|
| 205 | - 5 | 25 |
| 210 | 0 | 0 |
| 205 | - 5 | 25 |
| 206 | - 5 | 16 |
| 210 | 0 | 0 |
| 212 | + 2 | 4 |
| 220 | + 10 | 100 |
| 210 | 0 | 0 |
| 212 | + 2 | 4 |
| 210 | 0 | 0 |
| 212 | + 2 | 4 |
| $\bar{x} = 0.210$ | | |

TABLA III-4

Gráfico de Ringbom (Co(II) - PADAG, pH 3.2)

| log. de la conc. de Co(II) | % Transmitancia |
|-------------------------------|-----------------|
| | 450 (nm) |
| - 0.6 | 74.3 |
| - 0.3 | 55.1 |
| - 0.12 | 39.7 |
| 0 | 30.2 |
| 0.10 | 22.2 |
| 0.17 | 16.0 |
| 0.24 | 11.8 |
| 0.40 | 5.3 |

TABLA III.5

Reproductividad del método (Cobalto - PADAG; 450 nm)

| $x \cdot 10^3$ | $(x - \bar{x}) \cdot 10^3$ | $(x - \bar{x})^2 \cdot 10^6$ |
|----------------|----------------------------|------------------------------|
| 525 | + 5 | 25 |
| 522 | + 2 | 4 |
| 518 | - 2 | 4 |
| 516 | - 4 | 16 |
| 520 | 0 | 0 |
| 523 | + 3 | 9 |
| 525 | + 5 | 25 |
| 512 | - 8 | 64 |
| 515 | - 5 | 25 |
| 522 | + 2 | 4 |
| 520 | 0 | 0 |

$\bar{x} = 0.520$

TABLA IV-1

Gráfico de Ringbom (Fe(II) - PATCH, pH 2.3)

| log. de la conc. de Fe(II) | % Transmitancia |
|-------------------------------|-----------------|
| | 590 (nm) |
| 0 | 72.6 |
| 0.30 | 55.1 |
| 0.47 | 41.3 |
| 0.60 | 30.5 |
| 0.70 | 22.5 |
| 0.78 | 16.6 |
| 0.84 | 12.3 |
| 0.90 | 8.4 |
| 0.95 | 5.8 |
| 1.0 | 3.4 |

TABLA IV-2

Reproductividad del método (Fe(II) - PATCH, pH 2.3)

| $x \cdot 10^3$ | $(x - \bar{x}) \cdot 10^3$ | $(x - \bar{x})^2 \cdot 10^6$ |
|-------------------|----------------------------|------------------------------|
| 494 | - 4 | 16 |
| 493 | - 5 | 25 |
| 504 | + 6 | 36 |
| 490 | - 8 | 64 |
| 499 | + 1 | 1 |
| 504 | + 6 | 36 |
| 495 | - 3 | 9 |
| 499 | + 1 | 1 |
| 502 | + 4 | 16 |
| 498 | 0 | 0 |
| 506 | + 8 | 64 |
| $\bar{x} = 0.498$ | | $\lambda = 590$ |

TABLA IV-4

Gráfico de Ringbom (Fe(II)- PATCH, pH 7.6)

| log. de la conc. de Fe(II) | % Transmitancia | |
|-------------------------------|-----------------|----------|
| | 560 (nm) | 620 (nm) |
| 0 | 76.7 | 71.4 |
| 0.3 | 60.3 | 53.9 |
| 0.48 | 47.4 | 40.7 |
| 0.60 | 38.2 | 30.9 |
| 0.70 | 26.4 | 21.9 |
| 0.78 | 20.4 | 15.8 |
| 0.84 | 11.4 | 9.0 |
| 0.90 | 8.6 | 5.8 |

TABLA IV-5

Reproductividad de la determinación de Fe(II) con
PATCH (pH 7.6). $\lambda = 560 \text{ nm}$

| $x \cdot 10^3$ | $(x - \bar{x}) \cdot 10^3$ | $(x - \bar{x})^2 \cdot 10^6$ |
|-------------------|----------------------------|------------------------------|
| 394 | 0 | 0 |
| 386 | - 8 | 64 |
| 393 | - 1 | 1 |
| 417 | + 23 | 529 |
| 385 | - 9 | 81 |
| 380 | - 13 | 169 |
| 392 | - 1 | 1 |
| 392 | - 1 | 1 |
| 409 | + 15 | 225 |
| 391 | - 3 | 9 |
| 394 | 0 | 0 |
| $\bar{x} = 0.394$ | | |

TABLA IV-6

Reproductividad de la determinación de Fe(II) con
PATCH (pH 7.6). $\lambda = 620 \text{ nm}$

| $x \cdot 10^3$ | $(x - \bar{x}) \cdot 10^3$ | $(x - \bar{x})^2 \cdot 10^6$ |
|-------------------|----------------------------|------------------------------|
| 0.499 | + 2 | 4 |
| 0.496 | - 1 | 1 |
| 0.490 | - 7 | 49 |
| 0.497 | 0 | 0 |
| 0.495 | - 2 | 4 |
| 0.490 | - 7 | 49 |
| 0.501 | + 4 | 16 |
| 0.502 | + 5 | 25 |
| 0.490 | - 7 | 49 |
| 0.505 | + 8 | 81 |
| 0.509 | + 12 | 144 |
| $\bar{x} = 0.497$ | | |

TABLA IV-7

Gráfico de Ringbom (Fe(II) - PADAG, pH 4.2)

| log. de la conc. de Fe(II) | % Transmitancia | |
|-------------------------------|-----------------|----------|
| | 570 (nm) | 590 (nm) |
| - 0.60 | 80.1 | 81.8 |
| - 0.30 | 64.6 | 67.1 |
| - 0.12 | 53.1 | 54.9 |
| 0 | 41.3 | 44.5 |
| 0.1 | 34.7 | 37.8 |
| 0.17 | 28.2 | 31.2 |
| 0.24 | 22.5 | 25.6 |
| 0.30 | 17.7 | 20.4 |

TABLA IV-8

Reproductividad del método Fe(II) - PADAG (pH 4.2, $\lambda = 570$ nm)

| $x \cdot 10^3$ | $(x - \bar{x}) \cdot 10^3$ | $(x - \bar{x})^2 \cdot 10^6$ |
|-------------------|----------------------------|------------------------------|
| 366 | + 5 | 25 |
| 355 | - 6 | 36 |
| 365 | + 4 | 16 |
| 359 | - 5 | 25 |
| 360 | - 1 | 1 |
| 360 | - 1 | 1 |
| 366 | + 5 | 25 |
| 360 | - 1 | 1 |
| 362 | + 1 | 1 |
| 363 | + 2 | 4 |
| 361 | 0 | 0 |
| $\bar{x} = 0.361$ | | |

TABLA IV-9

Reproductividad del método Fe(II) - PADAG (pH 4.2, $\lambda=590$ nm)

| $x \cdot 10^3$ | $(x - \bar{x}) \cdot 10^3$ | $(x - \bar{x})^2 \cdot 10^6$ |
|-------------------|----------------------------|------------------------------|
| 335 | + 4 | 16 |
| 330 | - 1 | 1 |
| 335 | + 4 | 16 |
| 329 | - 2 | 4 |
| 333 | + 2 | 4 |
| 328 | - 3 | 9 |
| 332 | + 1 | 1 |
| 332 | + 1 | 1 |
| 332 | + 1 | 1 |
| $\bar{x} = 0.331$ | | |

TABLA V-1

Gráfico de Ringbom (fotometria Ca(II)-PACH) $\lambda = 430 \text{ nm}$

| log. de la conc. de Ca(II) | % Transmitancia | |
|-------------------------------|-----------------|----------|
| | 430 (nm) | 450 (nm) |
| - 0.30 | 75.2 | 75.7 |
| 0 | 55.1 | 56.1 |
| 0.18 | 41.8 | 42.8 |
| 0.30 | 31.3 | 32.4 |
| 0.40 | 24.3 | 25.1 |
| 0.48 | 18.4 | 19.1 |
| 0.54 | 13.6 | 14.2 |
| 0.60 | 10.8 | 11.5 |

TABLA V-2

Reproductividad del sistema Ca(II) - PACH ($\lambda = 430 \text{ nm}$)

| $x \cdot 10^3$ | $(x - \bar{x}) \cdot 10^3$ | $(x - \bar{x})^2 \cdot 10^6$ |
|-----------------|----------------------------|------------------------------|
| 733 | - 6 | 36 |
| 746 | + 7 | 49 |
| 732 | - 7 | 49 |
| 746 | + 7 | 49 |
| 731 | - 8 | 64 |
| 743 | + 5 | 25 |
| 748 | + 9 | 81 |
| 736 | - 3 | 9 |
| 746 | + 7 | 49 |
| 731 | - 8 | 64 |
| 736 | - 3 | 9 |
| $\bar{x} = 739$ | | |

TABLA V-3

Reproductividad del sistema Ca(II) - PACH ($\lambda=450$ nm)

| $x \cdot 10^3$ | $(x - \bar{x}) \cdot 10^3$ | $(x - \bar{x})^2 \cdot 10^6$ |
|-------------------|----------------------------|------------------------------|
| 713 | - 6 | 36 |
| 727 | + 8 | 64 |
| 710 | - 9 | 81 |
| 725 | + 6 | 36 |
| 710 | - 9 | 81 |
| 725 | + 6 | 36 |
| 724 | + 5 | 25 |
| 728 | + 9 | 81 |
| 724 | + 5 | 25 |
| 709 | - 10 | 100 |
| 718 | - 1 | 1 |
| $\bar{x} = 0.719$ | | |

TABLA VI -1

Gráfico de Ringbom (In(III) - PATCH)

| log. de la conc. de In(III) | % Transmitancia |
|--------------------------------|-----------------|
| | 410 (nm) |
| - 0.69 | 75.0 |
| - 0.39 | 59.7 |
| - 0.22 | 44.6 |
| - 0.09 | 34.9 |
| 0 | 27.5 |
| 0.08 | 21.4 |
| 0.14 | 15.5 |
| 0.20 | 11.7 |
| 0.25 | 9.5 |
| 0.30 | 8.2 |

TABLA VI-2

Reproductividad de la determinación de In(III)

| $x \cdot 10^3$ | $(x - \bar{x}) \cdot 10^3$ | $(x - \bar{x}) \cdot 10^6$ |
|-------------------|----------------------------|----------------------------|
| 594 | - 2 | 4 |
| 595 | - 1 | 1 |
| 605 | + 9 | 81 |
| 596 | 0 | 0 |
| 594 | - 2 | 4 |
| 590 | - 6 | 36 |
| 597 | + 1 | 1 |
| 595 | - 1 | 1 |
| 602 | + 6 | 36 |
| 590 | - 6 | 36 |
| 600 | + 4 | 16 |
| $\bar{x} = 0.596$ | | |

RESUMEN Y CONCLUSIONES FINALES

- 1.- En el presente trabajo se han estudiado las posibilidades analíticas de tres reactivos: carbohidrazona del picolinaldehído (PACH), tiocarbohidrazona del picolinaldehído (PATCH) y carbonimido hidrazona del picolinaldehído (PADAG), los cuales pueden considerarse como diversas variantes de bases de Schiff del picolinaldehído y la cadena-base carbohidrazida. Procurándose en todo momento establecer una relación experimental o bibliográfica entre ellos y otros reactivos de marcada semejanza como semicarbazonas, tiosemicarbazonas y guanilhidrazonas.
- 2.- La síntesis de los reactivos se ha llevado a cabo mediante el método general de preparación de las bases de Schiff, pero con la precaución de no someter a reflujo la mezcla de reacción y de neutralizar con potasa el clorhidrato de la carbonimido hidrazida antes de llevar a cabo la condensación. Los rendimientos de las condensaciones son elevados y los análisis elementales coinciden con los valores previstos teóricamente.
- 3.- Se han estudiado las características espectrales de los reactivos: espectros IR, RMN y UV en distintos disolventes, asignándose las frecuencias de los distintos modos de vibración, los valores de δ de los espectros de resonancia y las longitudes de onda y

ξ de los máximos de absorción de los espectros electrónicos, que permiten una perfecta caracterización de los compuestos.

- 4.- Se han estudiado los espectros de los reactivos en medio acuoso a distintos pH, evaluando sus desplazamientos y previendo los equilibrios ácido-base de los compuestos. Se ha estudiado así mismo en este medio acuoso las estabilidades de los compuestos a diversos pH y la acción de agentes oxidantes y reductores.
- 5.- Las constantes de disociación se han determinado espectrofotométricamente por el método gráfico de Stenstrom y Goldsmith, basado en el análisis de las curvas absorbancia-pH de los reactivos, precediendo a este estudio la evaluación del orden de protonación siguiendo el procedimiento descrito por Budesinsky.
- 6.- Se ha efectuado un estudio detallado de la reaccionabilidad de los reactivos que incluye: estudio de los espectros de los quelatos; influencia del pH sobre la absorbancia de numerosos sistemas: Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Fe(II) y (III) con PATCH y PADAG y de Ca(II) con PACH; caracterización de las estequiometrías en todos los casos anteriores a va-

rios pH ; para finalizar con el estudio de la carga de los complejos. Basándonos en los datos experimentales obtenidos y en el estudio de la bibliografía se han propuesto como hipótesis las estructuras de algunos de estos quelatos.

- 7.- En general son reactivos de amplia reaccionabilidad , que dan reacciones coloreadas con numerosos cationes . De la PACH se puede destacar la reacción con Co(II) cuyo espectro tiene dos máximos , uno a 356 nm , zona en la que están localizado la mayoría de los máximos de absorción de los otros complejos de este reactivo y otro a 430nm más selectivo que tiene un indudable valor práctico. La reacción con Zn(II), debido a que el reactivo no reacciona con Cd(II). Y sobre todo , la reacción con Ca(II), a pH básico, por el interés que tienen todas las determinaciones fotométricas de este ion.
- 8.- La PATCH es el compuesto que forma quelatos con mayor número de cationes, originando soluciones de color amarillo-naranja en todos los casos, con la única excepción del Fe(II) que origina un complejo verde a pH 4.5, pero el color es muy influenciado por el pH , evolucionando de rosa a verde pasando por el púrpura cuando el pH cambia de 1.2 a 9.0 . También debe destacarse la reacción con Co(II), con Cd(II) y con In(III).

- 9.- La PADAG reacciona con un número menor de cationes que el compuesto anterior , pero los máximos de absorción están desplazado a longitudes de onda aún mayores, y por tanto los métodos que se elaboren con estas reacciones deben de ser más selectivos.
- 10.- Se ha estudiado la influencia del pH sobre la absorción de los quelatos, realizando las medidas a la longitud del máximo de absorción y a otra algo superior , los quelatos de PATCH y Co(II), Cu(II), Ni(II) y Zn(II) para λ_{max} una zona de absorbancia independiente del pH que coincide con el intervalo en que el reactivo está en su forma neutra ; para la segunda longitud de onda se observan dos zonas de absorbancia constante , destacando el comportamiento del quelato de cobalto que no se destruye a pH fuertemente ácido lo que incrementa la selectividad de la reacción .
- 11.- Las formas de las curvas A-pH de los complejos metal -PADAG difieren de las anteriores . Las medidas se realizan a longitud de onda próximas a los máximos de absorción , obserbandose que el Ni(II) y Cd (II) presentan una zona de absorbancia constante entre pH 8 y 11, mientras que Cu(II) y Co(II) muestran dos zonas pero el primero tiene en ambos la misma estequiometría 1:1, mientras que el quelato de

cobalto(II) presenta estequiometría 1:2 en el intervalo de pH más bajo y 1:1 para pH elevado.

12.- Las curvas absorbancia-pH para el Fe(II) con PATCH y PADAG confirman la existencia de varios complejos. Si las medidas de absorbancia se realizan a las longitudes de onda del hombro y máximo del complejo que hemos denominado rojo (560 y 590 nm para Fe-PATCH y 570 y 590 nm para el análogo de la PADAG). Se observa en todos los casos el perfil A-pH muy parecido. Con una pequeña zona de absorbancia constante para pH ácido. En cambio si se efectúan las medidas a 620 nm, longitud de onda propia del complejo verde, cambia completamente la forma de la curva y la absorbancia permanece constante desde pH 5 hasta pH alcalino.

13.- El comportamiento del sistema Ca(II)-PACH frente a la variación del pH es el más singular, el complejo solo se forma a pH fuertemente alcalino y la absorbancia solo adquiere un valor medible a pH 11.5, creciendo entonces progresivamente desde este pH hasta 15 en que se da por concluido el estudio del pH por las limitaciones que impone el trabajar en un medio tan básico.

- 14.- Se ha estudiado la estequiometría de los complejos por el método de Job. Para la PATCH y Co(II), Ni(II), Cu(II) y Zn(II), se ha determinado la estequiometría a dos longitudes de onda diferentes y a dos valores de pH 4.5 y 7.6, observándose dos relaciones estequiométricas (1:2 y 1:1) para Co(II) y Ni(II), según la longitud de onda utilizada. Mientras que los quelatos de Zn(II) y Cu(II) solo muestran con seguridad una relación estequiométrica 1:2 y 1:1, respectivamente.
- 15.- En los sistemas PADAG-metal se estudia la estequiometría a pH 10.3 y la longitud de onda del máximo de absorción, siendo la razón molar 1:2 (metal-reactivo) en todos los casos. El comportamiento del quelato de cobalto es diferente, ya que muestra estequiometría 1:1 a pH 10.3 y 1:2 para pH 2.5, este último correspondiente a la otra meseta de la curva absorbancia-pH.
- 16.- En el estudio de las estequiometrías de los complejos de hierro, también se han realizado numerosas representaciones que combinan los pH interesantes de la curva absorbancia-pH y las diversas longitudes de onda de los máximos de los complejos. PATCH-Fe(II) presenta la misma estequiometría 1:1 para el complejo rojo y verde, mientras que el sistema PADAG-Fe(II)

que solo forma el complejo rojo presenta estequiometría 1:2 a pH 4.2 y 1:1 a pH 8.3.

- 17.- Se ha determinado finalmente, la estequiometría de Ca(II) con PACH e In(III) con PATCH, a pH 13.8 y $\lambda = 430$ nm para el complejo de calcio y pH 4.5 con $\lambda = 410$ nm para el indio. En ambos casos la estequiometría calculada es 1:1.
- 18.- Se han establecido dos métodos fotométricos para la determinación de cobalto basados en la reacción de dicho metal con la PATCH a pH fuertemente ácido y con PADAG a pH 2.45. Se ha comprobado la influencia de diversas variables sobre los equilibrios como fuerza iónica, orden de adición de los reactivos, cantidad óptima de reactivo. Para el primer método (Co-PATCH) las medidas se realizan a 420 y 460 nm y se observa el cumplimiento de la ley de Beer entre 0.2 y 1.4 ppm de cobalto para 420 nm y entre 0.2 y 1.6 ppm para 460 nm. Las absortividades molares encontradas son $\epsilon_{420} = 22000 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ y $\epsilon_{460} = 11500 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. La zona de mínimo error está comprendida entre 0.4 y 1.6 ppm para 420 nm y entre 0.8 y 2 ppm para 460 nm. El error del método es 0.8% y 1.3%, respectivamente. Las interferencias del método son pequeñas, se ha realizado además un estudio adicional que comprende la eliminación de interferencias por enmascaramiento con AEDT.

- 19.- La determinación de Co(II) con PADAG a pH 2.45 presenta una absorptividad molar de $31100 \text{ l. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ a 450 nm, y la proporcionalidad de absorbancia y concentración se cumple entre 0.25 y 2.2 ppm. La zona de mínimo error calculada con el gráfico de Ringbom se encuentra entre 0.5 y 1.5 ppm y el error del método es de $\pm 0.5 \%$. La selectividad de este método es menor que el descrito en la conclusión anterior, no obstante hay que destacar su tolerancia para la interferencia de Pb(II), Sb(III), Sn(II), Zn(II), Cd(II) y Mn(II).
- 20.- Los dos procedimientos descritos se han aplicado a la resolución del contenido de cobalto en el catalizador FILTROL 475-8 con muy buenos resultados.
- 21.- Se ha estudiado el sistema Fe(II)-PATCH y se ha aplicado a la determinación fotométrica de hierro. Se han propuesto dos métodos fotométricos uno a pH 2.2 midiendo a 590 nm y aprovechando la formación del complejo rojo, y otro a pH 7.6 pero realizando las medidas a 560 y 620 nm haciendo uso del complejo verde.
- 22.- En ambos se comprueba la influencia sobre el sistema, de la fuerza iónica, orden de adición y cantidad óptima de reactivo. La fotometría a pH 2.3, $\lambda = 590 \text{ nm}$ presenta una absorptividad molar de $7200 \text{ l. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, cumpliéndose la ley de Beer entre 1 y 7 ppm. El méto-

do puede aplicarse entre 2 y 6 ppm con plena seguridad y un error de $\pm 0.7\%$. Análogamente el método para pH 7.6, $\lambda = 560$ y 620 nm, cumple la ley de Beer entre 1 y 6 ppm con absortividades molares: $\epsilon_{560} = 6000$ y $\epsilon_{620} = 7400 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. El error del método es 1.8 y 0.8 % para cada longitud de onda antes citada y se puede aplicar entre 2 y 5 ppm.

23.- El estudio de las interferencias revela la mayor aplicabilidad del método a pH 2.3 que es el que se recomienda, por su amplia tolerancia a la presencia de iones extraños. El método puede aplicarse en presencia de cantidades 10 veces mayores de numerosos metales pesados e interferencias como las del Ni(II), Zn(II) ó Cd(II) se disminuyen considerablemente a concentraciones doble del reactivo. La fotometría a pH 7.6 presenta mayores interferencias que la anterior a pesar que las medidas se hacen a 620 nm, pero el pH ligeramente básico produce la precipitación de numerosos iones.

24.- Se ha estudiado también la reacción Fe(II)-PADAG a pH 4.2, desarrollándose un procedimiento fotométrico en el que se mide la absorbancia a 570 y 590 nm. Se considera la influencia de las distintas variables: fuerza iónica, orden de adición y cantidad óptima de reactivo, y se calculan los parámetros fotométricos. Las absortividades molares: $\epsilon_{570} = 20900$, $\epsilon_{590} = 18900$

$1. \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; el error: $\pm 0.7\%$ ($\lambda = 570 \text{ nm}$), $\pm 0.5\%$ ($\lambda = 590 \text{ nm}$) y el intervalo de concentraciones en que puede aplicarse 0.5 y 1.75 ppm. Al estudiar las interferencias del método se observa un buen nivel de tolerancia aunque menos que la fotometría con PATCH vista en el apartado anterior. No obstante la PADAG presenta ventajas indudables como una mayor sensibilidad y nivel de tolerancia frente a Ni(II) y Cu(II).

25.- Los métodos descritos se han aplicado a la determinación de hierro en dos muestras metálicas (Bronce de aluminio (32a) y Aleación de aluminio (20b)) y a un sulfuro cinc-blenda III, con resultados plenamente satisfactorios.

26.- La PACH desarrolla con Ca(II) una coloración amarilla en medio fuertemente básico, cuyo espectro de absorción presenta un máximo a 430 nm. Tomando como base este sistema y a pH 13.8 se ha desarrollado un método fotométrico para la determinación de calcio. El quelato presenta la suficiente estabilidad como para llevar a cabo las medidas de absorbancia. Se ha estudiado así mismo la influencia de la fuerza iónica y la cantidad óptima de reactivo. La ley de Beer se cumple entre 0.5 y 4 ppm y la absortividad molar vale $\epsilon_{430} = 10000 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ y $\epsilon_{450} = 9600 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

La zona de máxima seguridad está comprendida entre 1 y 3.5 ppm y el error es de 0.6 y 0.7 % para 430 y 450 nm respectivamente.

- 27.- El método desarrollado a un pH fuertemente básico, está lógicamente acompañado de numerosas interferencias, sobre todo por parte de metales pesados que precipitan. Sin embargo, parte de estas interferencias disminuyen por el uso de CN^- . Además los metales alcalino-térreos interfieren poco sobre todo en presencia de sulfato y Bi(III) y Sb(III) en presencia de citratos.
- 28.- Como aplicación práctica del método propuesto se ha determinado el contenido de calcio en muestras de distinta naturaleza como aguas de río, leche, tabaco, y varios medicamentos (CALCIO-CRISINA, CALCIO BC y CALCIONATAL). En todos los casos los resultados obtenidos son satisfactorios.
- 29.- Al mezclar disoluciones de In(III) con PATCH disuelto en etanol se desarrolla una coloración amarilla cuyo espectro de absorción presenta un máximo a 410 nm para pH 4.5. Esta banda se deforma en medio alcalino, pH 9.4, apareciendo un hombro entre 450 y 480 nm que acompaña al máximo antes descrito. Finalmente a pH fuertemente alcalino se produce el desplazamiento total del máximo de 410nm hasta 470 nm.

30.- El estudio de la curva absorbancia-pH revela la existencia de una zona de absorbancia constante entre pH 4.5 y 5.5 y otra entre 6.0 y 8.0 separadas por un pequeño salto. El complejo es perfectamente estable durante varios días. Se ha estudiado la influencia del tipo y cantidad de solución reguladora sobre el sistema, fijándose el pH en 4.9 con tampón ácido succínico/succinato, se comprueba así mismo la influencia de la fuerza iónica y del orden de adición, así como la cantidad óptima de reactivo. La ley de Beer se cumple entre 0.2 y 1.8 ppm con una absorptividad molar de $53900 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. El método puede aplicarse entre 0.4 y 1.4 ppm con un error del 0.5%. El método es interferido sobre todo por metales de transición, pero no se ha estudiado la eliminación de los mismos que se deja para el futuro. El método puede incluirse entre los más sensibles para la determinación del indio.

31.- Para concluir puede decirse que en la presente memoria solo se han estudiado algunos de los numerosos métodos y aplicaciones que con los reactivos propuestos, y según lo visto en el capítulo de reaccionabilidad, pueden llevarse a cabo. No se ha tratado de ser exhaustivos, y la idea seguida ha sido más bien la de ofrecer una idea general del juego analítico que estos compuestos pueden ofrecer.

DISOLUCIONES Y REACTIVOS

- Disoluciones de los reactivos al 0.1% y/o 0.2% en etanol.
- Disolución acuosa de NaOH 12.240N estandarizada con HKftalato frente a fenolftaleína, para fijar la función de acidez H_+ ($pH > 14$), en la determinación de los pK_a de los reactivos.
- Tampones preparados con fuerza iónica constante $\mu = 0.1$ mediante mezclas en proporciones adecuadas de:

Zona de pH

| | |
|----------|----------------------------------|
| 1.0-2.0 | HCl(0.2 M)/KCl(0.2 M) |
| 2.1-3.8 | HCOOH(2 M)/NaOH(1 M) |
| 4.4-5.1 | HKftalato(0.25 M)/NaOH(0.2 M) |
| 5.5-7.0 | H_2KPO_4 (0.34 M)/NaOH(0.2 M) |
| 7.4-9.0 | H_3BO_3 (0.77 M)/NaOH(1 M) |
| 9.3-11.3 | HNa_2PO_4 (0.23 M)/NaOH(0.2 M) |

- Disoluciones de cationes metálicos en agua, utilizadas y empleadas en la variación A-pH de los complejos, estequiometrías y fotometrías.

De Cu(II), que contiene 3.116 g/l de catión, valorada volumetricamente (método de Haen-Low).

De Zn(II), que contiene 3.699 g/l de catión, valorada complexometricamente con AEDT frente a neT.

De Cd(II), que contiene 2.877 g/l de catión, valorada con AEDT frente al indicador neT.

- De Hg(II), que contiene 2.741 g/l de catión, valorada volumetricamente, por complexometría indirecta con disolución de Zn(II) previamente estandarizada.
- De Pd(II), que contiene 0.580 g/l de catión, valorada gravimetricamente con dimetilglioxima.
- De Ni(II), que contiene 8.454 g/l de catión, valorada con AEDT usando como indicador murexida.
- De Co(II), que contiene 1.295 g/l de catión, determinados con AEDT frente a murexida.
- De Fe(II), que contiene 3.935 g/l de catión, preparada a partir de sal de Mohr, y valorada gravimetricamente mediante la precipitación del Fe como Fe_2O_3 en medio $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$.
- De Ca(II), que contiene 2.474 g/l de catión, preparada mediante pesada de CaCO_3 patron purísimo y desecado por 1h a 120°C , disuelto luego en HCl N y sometido a posterior ebullición.
- De In(III), que contiene 4.741 g/l de catión, valorada con AEDT en presencia de etilendiamina frente a neT como indicador.
- Tampónes fotométricos diversos, para regular el pH de las muestras:
- ACETICO/ACETATO pH= 4.66 preparado con 33 g de acetato sódico anhidro y 20 ml de ac. acético, llevados a 1 L con agua destilada.

ACETICO/ACETATO pH= 3.79 preparado con 5.74 g de acetato sódico anhidro y 25 ml de ac. acético glacial, llevados a 1 L con agua destilada.

H₂FOSFATO/HFOSFATO

pH= 7.68 preparado con 13.6 g de H₂KPO₄ y 3.2 de NaOH purisima y llevados a 1 L con agua destilada.

pH= 7.03 preparado con 13.6 g de H₂KPO₄ y 2.6 de NaOH purisima y llevados a 1 L con agua destilada.

BORICO/BORATO pH= 9.18 preparado con ac. bórico ,6.2g ,y 1.63 g de NaOH purisima y llevados a 1 L con agua destilada.

SUCCINICO/SUCCINATO

pH= 4.40 preparado con 9 g de C₄H₆O₄ y 3 g de KOH purisimo , llevados a 1 L con agua destilada.

H₂FTALATO/HFTALATO

pH= 2.50 preparado con 6ml de HCl del 35% y 20.4 g de HKftalato purisimo , llevados a 1 L con agua destilada.

AMONIACO/NH₄Cl pH= 9.02 preparado con 7 ml de NH₃ al 25% y 17 g de NH₄Cl , llevados a 1 L con agua destilada.

pH= 8.60 preparado con 6 ml de NH₃ del 25% y 38 g de NH₄Cl, llevados a 1 L con agua destilada.

- Se ha empleado, por otra parte para fijar el pH en los extremos de la escala, cuando así lo exigían las fotometrías disoluciones de KOH N, HCl 0.1 N y HNO₃ 4N.
- Disoluciones acuosas de ac. ascórbico preparadas inmediatamente antes de su uso, del 4%, disolviendo 1 g del mismo en 25 ml de agua .
- Disoluciones de diversos agentes enmascarantes empleadas para intentar eliminar las interferencias:
AEDT 0.1 M, ac. tioglicólico 10 g/l (0.56ml de uno del 70%, d=1.24 , levados a 100ml con H₂O), CN⁻ 5 g/l , C₂O₄⁼ 5 g/l , P₂O₇⁼ 5 g/l , SO₄⁼ 10 g/l, citrato 10 g/l , bicina 1.0% en DMF, tiosemicarbazida 1.0% en DMF y tio_urea 40% en DMF .

APARATOS

- Microscopio con platina Kofler , para las medidas de los puntos de fusión.
- Espectrofotómetro de I.R. , PERKIN-ELMER 621 , con red de difracción del Dpto. de Q. Orgánica de Sevilla.
- Aparato de RMN, Espectrometro PERKIN ELMER R-12B, del Dpto. de Química Orgánica de Sevilla.
- Espectofotómetros de barrido y registro automático con cubetas de cuarzo de 1 cm de paso de luz, UNICAM SP800 y 8000 .Zona UV y visible.
- Espectrofotómetro BECKMAN DU con cubetas de cuarzo de 1 cm de paso de luz. Zona UV .
- Espectrofotómetro PERKIN-ELMER Coleman 55, digital, con cubetas de vidrio de 1 cm de paso de luz. Zona visible.
- Medidor de pH PHILLIS PW 9408, con electrodo de vidrio -calomelanos.
- Centrífuga EMAS (750-5000 RPM).

REFERENCIAS

- 1.- T. Curtius y K. Heideureide, Chem. Ber., 27, 55(1894)
- 2.- idem., J.Prakt. Chem., 52(2), 454(1895).
- 3.- R. Stollé y P.E. Bowles, Chem. Ber., 41, 1099(1908).
- 4.- R. Stollé y K. Hofmann, Ber., 37, 4524(1904).
- 5.-G. Pellizzari y C. Cantoni, Gazz. Chim. Ital., 35, I, 291(1905).
- 6.- G. Pellizzari y C. Roncagliolio, Gazz. Chim. Ital., 37, II, 319(1907).
- 7.- E.B. Mohr, J.J. Brezinski, y L.F. Audrieth, Inorg. Syn., 4, 32(1953).
- 8.- P.C. Guha y S.C. De, J. Chem. Soc., 125, 1215(1924).
- 9.- R. Stollé y E. Gaertner, J. Prakt. Chem., 132, 209 (1931).
- 10.- F. Kurzer y M. Wilkinson, Chem. Rev., 70, 111(1970).
- 11.- Sadtler Research Laboratories Inc., "Sadtler's Standard Spectra Catalogue", Nº 5701, Filadelfia Pa.
- 12.- D.M. Wiles y T. Suprunchuck, Can. J. Chem., 46, 701 (1968).
- 13.- C.M. Kraebel, S.M. Davis, y M.J. Landon, Spectrochim. Acta, 23A, 2511(1963).
- 14.- T. Lieser y G. Nischk, Chem. Ber., 82, 527(1949).
- 15.- J. Thiele, Ann., 271, 127(1892).
- 16.- W. Borsche, W. Müller, y C.A. Bodenstein, Ann., 475, 120(1929).
- 17.- A.C. Brown, E.C. Pickering, y F.J. Wilson, J. Chem. Soc., 107(1927).
- 18.- A.M. Munro y F.J. Wilson, idem., 1257(1928).
- 19.- J. Szmuszkowicz y M.E. Greig, J. Med. Pharm. Chem., 4, 259(1961).
- 20.- R.G. Haber, U.S. Patent 3,231,570(1966); Chem. Abstr. 64, 9685(1966).
- 21.- P. Koschucharov y Harisanova, Pharmazie, 15, 492(1960).

- 22.- R.G. Haber, Belgian Patent Cl8,951; Chem. Abstr., 58, 11334(1963).
- 23.- ABIC Chemical Laboratories Ltd., British Patent, 959, 130(1964); Chem. Abstr., 61, 9467(1964).
- 24.- P.W. West y J. Warkentiar, J. Org. Chem., 33, 2089 (1968).
- 25.- P.C. Guha y S.C. De, J. Indian Chem. Soc., 2, 225 (1926).
- 26.- H.W. Stephen y F.J. Wilson, J. Chem. Soc., 2531 (1926).
- 27.- N.P. Bun-Hoi, T.B. Loc, y N.D. Xuong, Bull. Soc. Chim. France, 694(1955).
- 28.- W.Ried y Oertel, Ann., 590, 136(1954).
- 29.- C. Runti, Ann. Chim. (Rome), 46, 731(1956).
- 30.- J. Sandström, Acta Chem. Scand., 14, 1037(1960).
- 31.- idem., ibidem., 14, 1939(1960).
- 32.- J. Thiele, Ann., 270, 1(1892).
- 33.- J. Thiele y R. Bihan, Ann., 302, 299(1898).
- 34.- H.W. Stephen y F.J. Wilson, J.Chem. Soc., 1415(1928).
- 35.- J. Warkentin y P.R. West, Tetrahedron Letters, 5815 (1966).
- 36.- M.J. Jarrison, R.O. Norman y W.A.F. Gladstone, J. Chem. Soc., C, 735(1967).
- 37.- F. Fehér y K.H. Linke, J. Prakt. Chem., 32, 190(1966).
- 38.- J.A. Gordon y W.P. Jencks, Biochemistry, 2, 47(1963).
- 39.- L. Levine, J.A. Gordon, y W.P. Jencks, idem., 2, 168(1963).
- 40.- E.Mangoliash, A. Novogrodsky, y A. Schejter, Biochem. J., 74, 339(1960).
- 41.- S. Moncada, S. Bunting, K. Mullane, P. Thorogood, J.R. Vane, A. Raz y P. Needleman, Prostaglandins,

- B(4), 611-18(1977); Chem. Abstr., 87, 95474(1977).
- 42.- P. Oehme, A. Wergin, y J. Jung, Acta Biol. Med. Ger., 21(5), 635(1963).
- 43.- C.C. Pfeiffer, K.F. Killam, E.H. Jenney, y W.H. Marshal, Epilepsia, 3, 121(1954).
- 44.- E.H. Jenney y C.C. Pfeiffer, J. Pharmacol. Exptl. Therap., 122, 110(1958).
- 45.- E.W. Maynert y H.K. Kaji, J. Pharmacol. Exptl. Therap., 137, 114(1962).
- 46.- D. E. Abrahams y J.D. Wood, J. Neurochem., 17(8), 1197(1970).
- 47.- idem., ibidem., 18(6), 1017(1971).
- 48.- W.L. Bruce, U.S. Patent, 3,746,703(1973); Chem. Abstr., 79, 78422(1973).
- 49.- idem., U.S. Patent, 3,775,405(1973); Chem. Abstr., 80, 59693(1974).
- 50.- idem., U.S. Patent, 3,836,580(1974); Chem. Abstr., 81, 151818(1974).
- 51.- idem., U.S. Patent, 3,859,291(1975); Chem. Abstr., 82, 98016(1975).
- 52.- B.L. Freedlander y A. Furst, Proc. Soc. Exptl. Biol. Med., 81, 638(1952).
- 53.- P.T. B. Loc, Compt. Rend. Soc. Biol., 160, 36(1966).
- 54.- K.C. Agrawal y A.C. Sartorelli, J. Med. Chem., 12(5), 771(1969).
- 55.- A. Dauvarte, A. Zidermane, R. Kalubergs, M. Lidaks, B. Kurgane, N.M. Sukhova, y S. Hillers, Protivoopukho-levye Soedin. 5-nitrofuranov ys Ryade 1972; Chem. Abstr. 78, 92412(1973).
- 56.- S. Rhee, Yakhak Hveji, 16(4), 162(1972); Chem. Abstr. 81, 21791(1972).

- 57.- N.P. Bun-Hoi, T.B. Loc, y N.D. Xuong, Bull. Soc. Chim. France, 694(1955).
- 58.- R. Donovanick, E. Pansy, G. Stryker, y J. Bernstein, J. Bacteriol., 59, 667(1950).
- 59.- C. Runti, y F. Collino, Farmaco, Ed. Sci., 24(6), 577(1969).
- 60.- E.P. Nesynov, P.S. Pel'kismoshvaiger, y T.P. Mandriki, Fiziol. Aktiv. Veshchestva, 2, 61(1969); Chem. Abstr., 73, 74153(1970).
- 61.- H.I. Hochman y K.C. Agrawal, Biochem. Pharmacol., 21(24), 3213(1972).
- 62.- H.I. Hochman, K.C. Arawal, y A.C. Sartorelli, Biochem. Pharmacol., 21(24), 3223(1972).
- 63.- I.S. Offe, A.B. Tonichin, V.A. Dobrega, y L.N. Erttertsean, Khim. Farm. Zh., 7(8), 7(1973); Chem. Abstr., 80, 10724(1974).
- 64.- D.M. Wiles y T. Suprunchuck, J. Med. Chem., 13(2), 323(1970).
- 65.- idem., Ger. Patent, 2,040,014(1971); Chem. Abstr., 75, 47840(1971).
- 66.- idem., U.S., 3.734,757(1973); Chem. Abstr., 79, 101697(1973).
- 67.- A.M. Seligman, J.S. Hauker, H.L. Wasserkrug, y H. Dmochonski, J. Histochem. Cytochem., 13, 629(1965).
- 68.- A.M. Seligman, H.L. Wasserkrug, y J.S. Hauker, J. Cell Biol., 30, 424(1966).
- 69.- J.S. Hauker, C. Deb, H.L. Wasserkrug, y A. Seligman, Science, 152, 1631(1966).
- 70.- R.O. Kelley, A.F. Ronald, y J.G. Bluemink, J. Ultrastrut. Res., 45(3-4), 254(1973).
- 71.- G. Geyer, Acta Histochem., 47(2), 273(1973).
- 72.- L.A. Sternberger, J.S. Hauker, E.J. Donati, J.P.

- Petralli, y A.M. Seligman, J. Histochem. Cytochem., 14, 711(1966).
- 73.- A. Rutenburg, H. Kim, J.W. Fischbein, J.S. Hauker, H.L. Wasserkrug, y A.M. Seligman, J. Histochem. Cytochem., 17(8), 517(1969).
- 74.- T.W. Campbell, V.S. Foldi, y J. Farago, J. Appl. Polymer Sci., 2, 155(1959).
- 75.- H. Oertel y H. Rinke, Belgian Patent 621,379(1962); Chem. Abstr., 54, 11541(1963).
- 76.- W. Thoma, H. Rinke, y H. Oertel, German Patent 1, 150,517(1963); Chem. Abstr., 59, 8946(1963).
- 77.- Farbenfabriken Bayer A.G., Netherlands Appl., 6,508, 384(1965); Chem. Abstr., 63, 13519(1965).
- 78.- Farbenfabriken Bayer A.G., Netherlands Appl., 6,412, 962(1965); Chem. Abstr., 63, 13528(1965).
- 79.- E.I. Du Pont de Nemours and Co., Netherlands Appl., 6,508,384(1965); Chem. Abstr., 64, 16051(1966).
- 80.- H. Oertel, H. Rinke, F.K. Rosendahl, y H. Kleiner, Belgian Patent 648,812(1964); Chem. Abstr., 64, 19903(1966).
- 81.- Farbenfabriken Bayer A.G., Netherlands Appl., 6,510, 890(1966); Chem. Abstr., 65, 5639(1966).
- 82.- Farbenfabriken Bayer A.G., Netherlands Appl., 6,515, 899(1966); Chem. Abstr., 65, 17179(1966).
- 83.- A. Reischl, German Patent, 2,345,256(1975); Chem. Abstr., 83, 80732(1975).
- 84.- H. Reiff, H. Witt, y D. Dieterich, German Patent, 2,226,526(1973); Chem. Abstr., 80, 121729(1974).
- 85.- K.H. Hilterhans, German Patent, 2,355,073(1975); Chem. Abstr., 83, 115719(1975).
- 86.- W.R. Grace and Co., British Patent, 1,019,947(1966); Chem. Abstr., 64, 11386(1966).

- 87.- Phrix Arbitzgemeinschaft, Belgian Patent, 443,954 (1942); Chem. Abstr., 39, 646(1945).
- 88.- Y. Inaba, K. Kimoto, Y. Miyake, S. Hamatani, Japanese Patent 10,046(1957); Chem. Abstr., 53, 8652 (1959).
- 89.- R.J. Thurmaier, U.S. Patent, 3,149,998(1964); Chem. Abstr., 62, 734(1965).
- 90.- H. Ono, y K. Watanabe, Japanese Patent, 7131,747(1971); Chem. Abstr, 77, 49561(1972).
- 91.- K. Schwarzenbach, H. Mueller, y S. Rosemberger, U.S. Patent, 4,012,360(1977); Chem. Abstr., 86, 190882 (1977).
- 92.- M. Minagawa y K. Nakagawa, German Patent, 1,927,447 (1970); Chem. Abstr., 72, 67724(1970).
- 93.- Gevaert Photo-Production N.V., German Patent, 1,023,969(1958); Chem. Abstr., 54, 15038(1960).
- 94.- Gevaert Photo-Production N.V., Belgian Patent 542,151(1956); Chem. Abstr., 54, 19244(1960).
- 95.- J.W. Britain, U.S. Patent 2,772,973(1956); Chem. Abstr., 51, 4188(1957).
- 96.- Anon., Res. Disd., 157, 54(1977); Chem. Abstr., 87, 60694(1977).
- 97.- H. Odenwalder y U. Wernicke, German Patent, 2,719,371 (1978); Chem. Abstr., 90, 160103(1979).
- 98.- J. Kosar, U.S. Patent, 3,157,503(1964); Chem. Abstr. 62, 2404(1965).
- 99.- E.M. Bickoff, A.L. Livingston, J. Guggolz y C.R. Thompson, J. Am. Oil Chemists' Soc., 29, 445(1952); Chem. Abstr., 47, 829(1953).
- 100.- R.C. Harshman y V.C. Fusco, U.S. Patent, 2,963,438 (1960); Chem. Abstr., 55, 5997(1961).
- 101.- D.W. Clayton y L.M. Marraccini, Svensk Papperstid., 69, 311(1966); Chem. Abstr., 65, 9160(1966).

- 102.- Riedel and Co., British Patent 985,316(1965); Chem. Abstr., 63, 1558(1965).
- 103.- D.V. Riker, U.S. Patent, 2,970,899(1961); Chem. Abstr., 55, 10892(1961).
- 104.- L. Tokarzewski y J. Borek, P.R. Nauk. Univ. Slask. Katowicach, 27, 135(1972); Chem. Abstr., 78, 112658 (1973).
- 105.- M. Konieczny, J. Teodorczyk, D. Birerowska, y J. Gioldanowsky, Arch. Immunol. Ther. Exp., 20(3), 385(1972).
- 106.- A.E. Pegg, J.Biol. Chem., 253(2), 539(1978).
- 107.- D.T. Wong, J. Horng y J.R. Wilkinson, Biochem. Biophys. Res. Commun., 46(2), 621(1972)
- 108.- T. M. Lachowicz, M. Konieczny, y R. Witkowska, Acta Microbiol. Pol., Ser. A6(2), 147(1974)
- 109.- W.J. Houlihan, y R. F. Manning, US Patent, 3,657, 337(1972); Chem. Abstr., 77, 48073(1972).
- 110.- J. Gioldanowski, M. Konieczny, J. Teodorczyk, y D. Bierowsk, Immunol. Pharmacol., 23(4), 335(1971)
- 111.- D. Bierowska-Charytonowicz y M. Konieczny, Rocz. Chem., 47(11), 2199(1973); Chem. Abstr., 81, 3903 (1974).
- 112.- T. Yamasaky, Sh. Nagay, Y. Hirota, H. Nagay, T. Yovie, y T. Ibi, Japanese Patent, 77, 136,164(1977); Chem. Abstr., 88, 105123(1978).
- 113.- K.J. Bent y I.A. Dobson, German Patent, 2,029,707 (1975); Chem. Abstr., 74, 63479(1971)
- 114.- M. Seth, A. P. Bhađuri, N.M. Khanna, y M.L. Dhar, Indian J. Chem., 12(2), 124(1974).
- 115.- A.S. Tonicufeik, German Patent, 2,109,340(1972); Chem. Abstr., 77, 139655(1972).
- 116.- American Cyanamid Co., France Patent, 2,122,362(1972); Chem. Abstr., 78, 110975(1973).

- 117.- A.S. Tonicufeik, S. African Patent, 08,675(1971); Chem. Abstr., 76, 153318(1972)
- 118.- W.B. Hardy, U.S. Patent, 4,046,736(1977); Chem. Abstr., 87, 202575(1977).
- 119.- H.J. Address, U.S. Patent 3,809,719(1974); Chem. Abstr., 81, 66128(1974)
- 120.- M.P. Martinez Martinez, D, Perez Bendito y F. Pino, An. Real Soc. Española de Fis. y Quim., 69, 747(1978)
- 121.- J.M. Cano Pavón, Tesis Doctoral, Anales de la Universidad Hispalense, Serie Ciencias nº 12(1971).
- 122.- M. Román Ceba, J.J. Berzas Nevado, y A. Espinosa Mansilla, Talanta, 28, 134(1981).
- 123.- E. Lieber y G.B.L. Smith, Chem. Rev., 25, 213(1939)
- 124.- C. Duval y N.D. Xuong, Mikrochim. Acta, 747(1956)
- 125.- C. Duval y T.B. Loc, idem., 458(1956).
- 126.- C. Duval y T.B. Loc, Comp. Rend., 240, 1097(1955).
- 127.- E. Campi, G. Ostacoli, A. Vanni, y F. Casorati, Ric. Sci., Rend. Ser., A,6, 341(1964); Chem. Abstr., 62, 15490(1965).
- 128.- B. Stiger, Mikrochem., 16, 193(1934)
- 129.- D. Williams y F.M. Nakhla, Bull. Inst. Mining Met., 533, 257(1951); Chem. Abstr., 45, 6956(1951).
- 130.- S.R. Joshi, P.K. Srivastara, y S.N. Tandon, J. Radioanal. Chem., 13(3), 343(1973).
- 131.- K.A. Jensen y B.Nygaard, Acta Chem. Scand., 3, 481-6 (1949).
- 132.- F. Bigoli, A. Bracabanti, A.M. Manotti Lanfredi, A. Tiripiccio, y M. Tiripiccio Camellini, Inorg. Chim. Acta, 5(3), 392(1971).
- 133.- F. Bigoli, E. Leporati, y M.A. Pellinghelli, Cryst. Struct. Commun., 5(3), 593(1976).

- 134.- K. Dwarakanath, D.N. Sathganorayana, y K. Volka, Bull. Soc. Chim. Belg., 87(9), 677(1978).
- 135.- Z.A. Saveléva, S.V. Larionov, A.V. Nicolaev, L.I. Nasonova, y G.N. Dolenko, Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk, (4), 73 (1977); Chem. Abstr., 87, 192993 (1977).
- 136.- Z.A. Savrléva, Z.A. Larionov, A.V. Nicolaev, T.I. Kolomiets, y A.A. Shklyayev, Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk, (5), 69 (1973); Chem. Abstr., 79, 152376 (1973).
- 137.- B.Singh, y K.P. Thakur, J.Inorg. Nucl. Chem., 36 (8), 1735 (1974).
- 138.- F. Bigoli, M. A. Pellinghelli, A.Tiripicchio, y M. Tiripicchio Camellini, Acta Crystallogr., Sect. B, B 31, (1), 55 (1975).
- 139.- N.R. Dutt, y N.C. Chakder, J. Inorg. Nucl. Chem., 32 (7), 2303 (1970).
- 140.- Idem, Inorg. Chim. Acta, 5 (2), 188 (1971).
- 141.- Idem, J. Inorg. Nucl. Chem., 33 (2), 393 (1971).
- 142.- Idem, Inorg. Chim. Acta, 5 (4), 536 (1971).
- 143.- A.K. Srivastara, V.B. Rana, M.Mohan, J. Inorg. Nucl. Chem., 36 (9), 2118 (1974).
- 144.- R. Sing, J.P. Srivastava, y L.K. Mishra, Indian J. Chem. Sect. A., 15 A (9), 805 (1977).
- 145.- N.V. Gerbelen, K.M. Indrichan, Koord. Khim, 3 (10), 1527 (1977); Chem. Abstr., 88, 15268 (1978).
- 146.- C.G. Macarovici, y S.Barbu, Rev. Ronm. Chim., 23

- (7), 1035 (1978).
- 147.- M.J.M. Campbell, y R.Grzeskowiak, Inorg. Nucle. Chem. Lett, 12 (7), 545 (1976).
- 148.- G.Martini y E. Tiezzi, Z. Naturforschung, Teil B, 28 (5-6), 300(1973).
- 149.- G.Martini , y N.Niccolai y E.Tiezzi, J. Physc. Chem. , 79(16), 1721(1975).
- 150.- J. Bonilla Abascal, A.Garcia de Torresy J.M.Cano, Microchem. J., en prensa.
- 151.- J.L.Gómez Ariza y M.T.Montaña Gonzalez, Microchem. J., en prensa.
- 152.- C.H.Klim y J.Turkevich, J.Chem. Phys. 12, 300(1944)
- 153.- L. Corssin, B.J. Fax y R.C. Lord, ibid., 21, 1170(1953)
- 154.- J.K.Winshurst y H.J. Bernstein, Can.J.Chem., 35, 1185(1957).
- 155.- W.Brügel, "Kernresonanz-spektrum und Chemische Konstitution", Band I , pp 153 Ed. D. SteinKopff ,Verlag,Darmstadt(1967).
- 156.- P.Grammaticakis, C.R. Acad. Sci., Ser C, 270(1), 76(170)
- 157.- W.Stentrom y N.Goldsmith, J.Phys. Chem., 30, 1683(1926)
- 158.- G.P. Hildebrand y C.N.Reilley, Anal. Chem., 29, 261(1957)

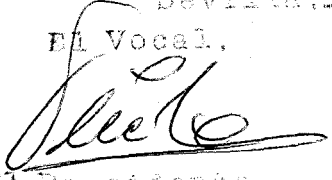
- 159.- B.Budesisky, *Talanta*, 16, 1277(1969)
- 160.- J.L.Gómez Ariza , Tesis Doctoral, *Anales de la Univ. Hispalense*.
- 161.- P.Job, *Ann. de Chim.*, 8, 113(1928)
- 162.- D.J. Leggett y W.A.E. McBryde , *Talanta*, 21, 1005(1974)
- 163.- *ibid.*, *ibidem.* , 22, 781(1975).
- 164.-A.V. Ablov y N.I. Belichuk, *Zh.Neorgan.Khim.*, 14, 179
(1969)
- 165.-A.Castro y J. Rey Pastor, "Elementos de Matemáticas"
, Madrid 1963, p.153.
- 166.- A.Ringbom, *Z.Anal.Chem.*, 115, 332(1939).
- 167.- W.J. Youden, "Statistical methods for chemists", J.
Wiley & Sos, N.Y. 1951.
- 168.- Sandell, E.B., "Colorimetric Determination of Trace
of Metal". Interscience, New York, 1959.
- 169.- D.E. Snell, "Photometric and Fluorimetric Methods of
Analysis", Wiley-Interscience, New York, 1978
- 170.-J.T. Dobbins, Jr., *J. Assoc. off. Agric. Chem.*, 46,
418-24(1963).
- 171.-L.F.Audrieth, E.S. Scott, y P.S.Kippur, *J.Org.Chem.*,
19, 733(1954).
- 172.- G.Schwarzenbach y R.Sulzberger, *Helv.Chim.Acta*, 27
348(1944).

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. Francisco José Bonañón de la Rosa
titulada: Estudio de la consolidación, tiocanoli-
deza y canoinidolideza del picolinal-
dehído con reactivos cualitativos y cuantitativos
acordó otorgarle la calificación de SOBRESALIENTE CON LAUDE

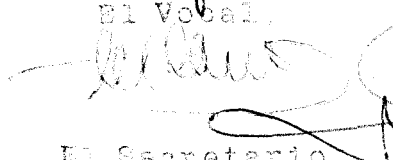
Sevilla, 14 de julio 1.982

El Vocal,



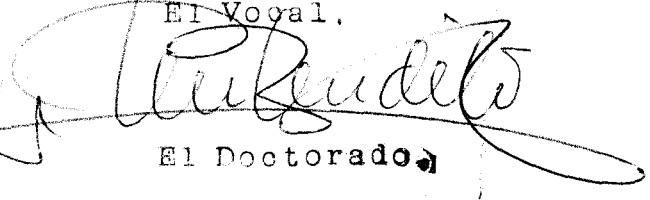
El Presidente,

El Vocal,



El Secretario,

El Vocal,



El Doctorado,



44907

