

" APLICACIONES ANALITICAS DE LA ACINA E HIDRAZONA DEL  
6-METIL PICOLINALDEHIDO. DETERMINACION FOTOMETRICA DE COBRE"

Miguel Valcárcel Cases

Sevilla, 1971

R. 11911

19124740

" APLICACIONES ANALITICAS DE LA ACINA E HIDRAZONA DEL 6-METL  
PICOLINALDEHIDO . DETERMINACION FOTOMETRICA DE COBRE "

X/855

por

Miguel Valcárcel Cases

Visado en Sevilla, a 1  
de Junio de 1971 .

EL DIRECTOR DE LA TESIS

Francisco Pino Pérez

Fdo : Francisco Pino Pérez, Ca-  
tedrático-Director del Dptº de  
Q. Analítica de la Facultad de  
Ciencias de la Universidad de  
Sevilla

Trabajo presentado para aspirar al  
Grado de Doctor en Ciencias, Sección  
de Químicas.

Sevilla, 1 de Junio de 1971

~~Miguel Valcárcel Cases~~  
Fdo. Miguel Valcarcel Cases, Licen-  
ciado en Ciencias Químicas.

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

CERTIFICO : Que el presente trabajo de investigación  
titulado "Aplicaciones analíticas de la acina e hidra-  
zona del 6-metil picolinaldehído. Determinación foto-  
métrica de cobre" , que constituye la Memoria que pre-  
senta Don Miguel Valcárcel Cases para aspirar al Grado  
de Doctor en Ciencias, Sección Químicas, ha sido di-  
rigido por mí y realizado en los Laboratorios de este  
Departamento.

Sevilla, 1 de Junio de 1971.

F. Pino Pérez



A mi Maestro, Prof. Dr. D. Francisco Pino Pérez,  
a quien debo mi formación científica, por su generosa  
ayuda en la dirección y realización de esta Tesis.

A los Drs. D. P. Bendito y J. M. Cano Pavon,  
Lda. P. Martínez y demás compañeros de Laboratorio.

A D. R. y E. Moreno.

A la Dirección General de Enseñanza Superior e  
Investigación del Ministerio de Educación y Ciencia por  
la concesión de una Beca.

Mi más sincera gratitud.

A mis padres

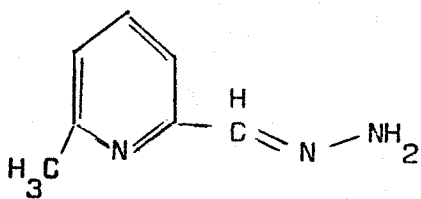
CAPITULO I

INTRODUCCION

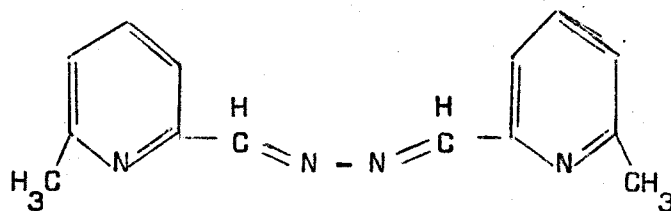
## I.1. OBJETO E INTRODUCCION BIBLIOGRAFICA

La condensación de compuestos carbonílicos con ciertas aminas ( hidracina, semicarbacida, tiosemicarbacida , selenosemicarbacida ) , conduce a la formación de unos compuestos orgánicos , cuya aplicación a la determinación fotométrica de trazas de metales por formación de quelatos, constituye el tema general objeto de investigación en nuestro Departamento. Las características estructurales del aldehído ó cetona y de la amina condicionan la capacidad de formación de complejos del ligando resultante, por lo que un estudio que abarque una gran variedad de compuestos carbonílicos y aminas permitirá deducir interesantes conclusiones generales acerca del uso de estos compuestos como reactivos analíticos.

Esta Tesis constituye una nueva aportación en esta línea de investigación : Se estudian las posibilidades analíticas de la HIDRAZONA y ACINA del 6-METIL PICOLINALDEHIDO ( 6-Me-PAH y 6-Me-PAA , respectivamente).



6-Me-PAH

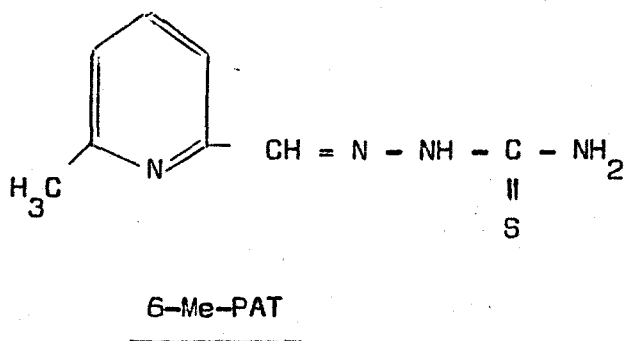


6-Me-PAA

Estos compuestos no han sido utilizados con fines fotométricos. La selectividad de sus reacciones con el ion cuproso, hace que sean éstas el objeto principal de este trabajo. Su comparación con otros reactivos semejantes nos permitirá hacer interesantes deducciones.

Como el Cu(I) no es estable en disolución es necesario obtenerlo por la acción de reductores sobre el Cu(II) , ya que los compuestos estudiados contienen el grupo específico "cuproina" , que lo es del ion cuproso. Al ensayar como reductores la hidracina y la hidroxilamina se ha comprobado una reacción entre éstos y el reactivo, que transforma la acina en hidrazona u oxima, modificando profundamente la reacción con el Cu(I). Estos cambios se han estudiado con cierto detalle porque arrojan mucha luz sobre el mecanismo de estas reacciones, que hay que conocer para realizar los procesos "in situ" , técnica explicada en trabajos anteriores.

También se ha preparado la TIOSEMICARBAZONA del 6-METILPICOLINALDEHIDO (6-Me-PAT) para poder comparar sus propiedades con las de la PAT , extensamente estudiadas en nuestro Departamento ( 71) y determinar la



la influencia del grupo - CH<sub>3</sub> en posición contigua al N piridínico.

. . .



Puede afirmarse que el cobre es un elemento "afortunado" si se considera que se dispone de casi un centenar de reactivos para su determinación fotométrica (1). Algunos, ditizona y dietilditiocarbamatos, son excelentes desde varios puntos de vista (2). Pero desde que, en 1950, J. Hoste (4) propuso un nuevo reactivo, la 2-2'-biquinoleína, portador de la agrupación específica del cobre(I), que llamó "cuproina", muy semejante estructuralmente a la del Fe(II), "ferroina", la mayor parte de los investigadores en este campo se han dedicado a este tipo de compuestos que, si son más selectivos que otros reactivos del mismo elemento, tienen, sin embargo, una sensibilidad menor, aunque suficiente en muchas aplicaciones.

El desarrollo de compuestos orgánicos con la unidad estructural  $\alpha$ -diimina (5) como reactivos fotométricos selectivos y sensibles para la determinación de Fe(II) y Cu(I), es un ejemplo excelente de como una agrupación atómica característica puede ser modificada en sus propiedades esenciales por cambios mínimos en sus rasgos estructurales, en virtud de efectos estéricos, electrónicos, polares y de masa (6).

Los compuestos con la agrupación  $\alpha$ -diimina reaccionan con las sales ferrosas originando disoluciones intensamente coloreadas, por formación de complejos del tipo  $(\text{Fe}(\text{ligando})_3)^{++}$ , en los que existen seis enlaces hierro-nitrógeno dirigidos octaédricamente. Entre ellos se encuentran la 1-10-fenantrolina, 2-2'-dipiridilo y compuestos relacionados.

Entre los cambios estructurales que pueden experimentar los compuestos con la agrupación "ferroina", los más importantes consisten en la introducción de radicales capaces de producir "impedimento estérico". Según la posición en que se sitúan estos radicales, la reacción de estos

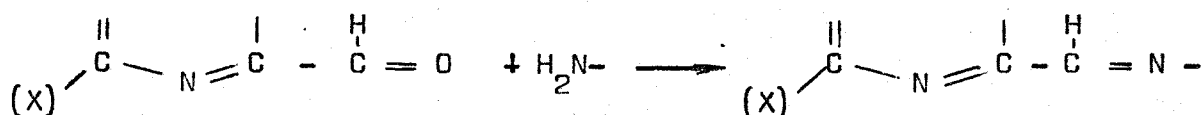


sido establecida. Diehl y Smith (10) consideran que los cuatro enlaces cobre-nitrógeno están distribuidos tetraedricamente de tal forma que se producen dos anillos pentagonales en angulo recto, mientras que Faye (11) en 1966, basandose en una prueba espectroscópica situa al átomo de cobre (I) en el centro de una bipirámide trigonal.

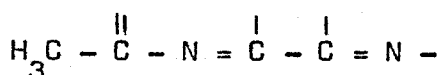
La presencia de un grupo insaturado es decisiva en la formación de este tipo de cromógenos (12). D. H. Busch y colab. (7) justifican esta necesidad por la presencia de enlaces  $\pi$  entre el metal y los átomos de N. Si el grupo cromóforo no está incorporado en un sistema aromático, al menos en parte, los quelatos metálicos tienden a ser menos estables y no tan intensamente coloreados. Así, la diacetil dihidrazona (7), la bismetilimina del glioxal (5), y la 2-3'-bipiperidina (5) no han sido utilizados en Análisis, aunque dan la reacción "ferroina" con las sales ferrosas. Lógicamente, si existe una participación parcial en un sistema aromático, por ejemplo la metil imina del picolinaldehido (7), la estabilidad se incrementa por contribuciones de la energía de resonancia. Si el grupo atómico está por entero incorporado a un sistema aromático (1-10-fenantrolina), la estabilidad es máxima. El tipo de anillo aromático que contiene el grupo cromóforo es también un importante factor; los resultados de muchos estudios (6) sugieren que un anillo heterocíclico pentagonal es menos favorable que un anillo piridínico para la incorporación de la agrupación atómica.

Un último detalle que caracteriza a este tipo de sustancias orgánicas es su laboriosa obtención (13) y precio elevado. Este es un inconveniente para su uso como reactivos analíticos (14).

Durante mucho tiempo fue difícil obtener los aldehidos de la piridina, pues aquí fracasaban completamente los métodos de obtención ordinarios de la serie carbonílica. A partir de 1950 se consiguieron preparar por oxidación de las correspondientes picolinas con aire, en presencia de catalizadores de molibdeno y vanadio (Rasching 1950) y mediante el empleo de  $\text{SeO}_2$  como agente oxidante (15). Así se abrió un interesante campo para la obtención de compuestos con las agrupaciones mencionadas, pues al reaccionar con aminas los aldehidos en posición 2, se obtienen los grupos cromóforos con facilidad



La amina más utilizada hasta la fecha ha sido la hidroxilamina. En 1959 H. Hartkamp (16) usó la picolinaldoxima (PAO) para determinar fotométricamente trazas de Fe(II), al igual que A. N. Baht et al. (17); también ha sido utilizada para determinar trazas de cobre (18), oro(III) (19), Co(II) (19) y Pd(II) (20). Los complejos metálicos de la PAO han sido estudiados con extensión (de Cu(I) (25), de Cu(II) (23,24,25), de Ni(II) (26,27), de Fe(II) y Fe(III) (28), de paladio (26,29) y de platino (26)). La oxima del 6-metil picolinaldehído (6-Me-PAO) fue utilizada por H. Hartkamp (30) para determinar trazas de Cu(I), siendo la primera oxima con la agrupación "cuproina" utilizada como reactivo fotométrico. No obstante, también ha sido descrita su reacción con el Fe(II) (31) (absorción máxima a 520 mμ., ley de Beer se cumple entre 1 y 28 ppm. de hierro, la reacción es poco sensible) lo cual es una anomalía. Esto nos hace suponer que la agrupación que contiene



no es la agrupación "cuproina" propiamente dicha, ya que uno de los N no está bloqueado por un grupo voluminoso; otros ejemplos son la quinolin-2-aldehído oxima (35) y la 6-metil piridincarboxamida oxima (36). De la misma forma, la metil 2-piridil cetoxima (32), la fenil-2-piridil cetoxima (33), y la n-pentil 2-piridil cetoxima (34) han sido propuestos para la determinación del ión cuproso, a pesar de que debe eliminarse la pequeña interferencia del hierro por extracción; en ellos, el grupo que causa el impedimento estérico está adyacente al otro N y sustituido directamente a uno de los C del grupo cromóforo. Si el bloqueo tiene lugar por ambos lados, como en la fenil-2-(6-metil-piridil) cetoxima (37), la selectividad es ya comparable a la de los reactivos "cuproina" habituales.

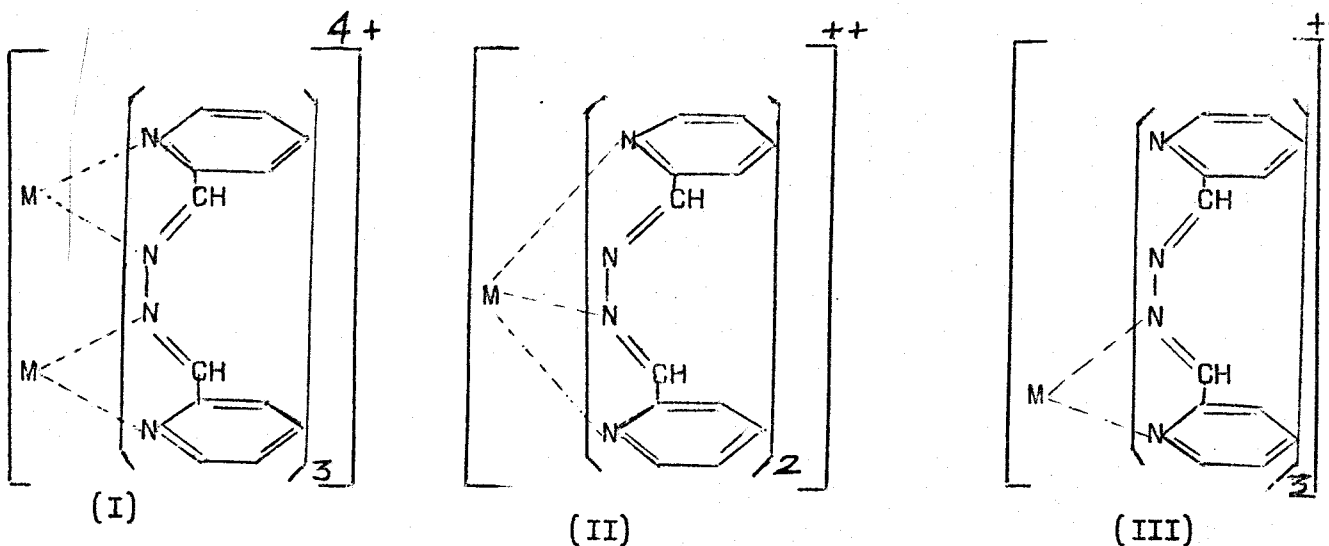
La utilización de las hidracinas para obtener bases de Schiff con los aldehídos de la piridina, con vistas a su utilización como ligandos formadores de complejos, es muy extensa en el caso de hidracinas sustituidas  $H_2N-NH-X$  (siendo X = fenilo, piridilo, quinolein etc.) y son numerosas las descripciones de complejos metálicos de este tipo. En la búsqueda de estos ligandos se han distinguido Daryle H. Busch de la Universidad de Ohio y Francis Lions de la Universidad de Sídney.

Son pocos los trabajos que se han encontrado referidos a hidrazonas sin sustituir. Los quelatos de hierro(II), níquel(II) y cobalto(II) de la hidrazona del picolimaldehído y de las hidrazonas del diacetilo y del piridil 2-6-dialdehído fueron aisladas y descritos por primera vez por R. C. Stoufer (38) y posteriormente D. H. Busch et al. (39) estudiaron los diversos complejos que forma la hidrazona del picolinaldehído con los metales de transición. Estas hidrazonas difieren poco de las correspondientes oximas y constituyen un campo poco explorado en Análisis, seguramente porque su obtención no es tan fácil como la de las oximas e hidrazonas sustituidas.

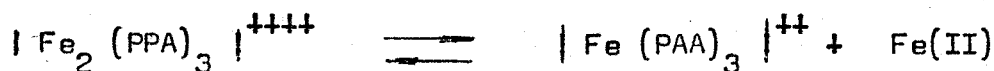
Así pues, la hidracina es una de las aminas más utilizadas en nuestro Departamento en la síntesis de nuevos reactivos analíticos. No se han encontrado aplicaciones analíticas de la hidrazona del 6-metil picolinaldehído, ni se han descrito sus complejos metálicos, por lo que nos ha parecido interesante abordar su estudio, dada la presencia del grupo metilo contiguo a uno de los nitrógenos de la agrupación  $-N=\overset{|}{C}-\overset{|}{C}=N-$ , que teóricamente debe originar una reacción selectiva con el Cu(I). Este compuesto posee el grupo cromóforo incluido en un sistema aromático, aunque no en su totalidad, por lo que las disoluciones de sus complejos serán lo suficientemente estables para su aplicación fotométrica. De cualquier forma, es de esperar una reacción débil con el Fe(II), ya que su homólogo, la 6-Me-PAO, la presenta.

Las acinas acíclicas pueden considerarse ligandos del tipo anterior. La picolinacina (PAA) ha sido utilizada para la determinación de trazas de Fe(II) (4a), y sus complejos con Fe(II), y Ni(II) han sido estudiados extensamente. También se han citado los de Co(II), Cu(II) y Cu(I). El gran número de átomos de nitrógeno que contiene, le permite actuar como ligando di, tri y tetrafuncional en la formación de estos quelatos metálicos. Son interesantes estos complejos para deducir, por analogía, los de la 6-Me-PAA.

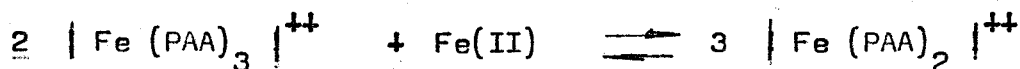
La PAA reacciona con disoluciones de Fe(II) a temperatura ambiente, dando compuestos sólidos del tipo  $(M_2(PAA)_3)_4 X_4$  (I); si se calienta la disolución acuosa se obtienen compuestos de fórmula  $(M(PAA)_2)_2 X_2$  (II). Por el método de Job y por medidas de susceptibilidad magnética se ha demostrado que en disolución existe el tri-quelato habitual  $(M(PAA)_3)^{++}$  (III), que ha sido imposible aislar en estado sólido. Las estructuras de estos compuestos se han determinado después de minuciosos estudios:



En todos los casos, el Fe(II) está coordinado octaédricamente con seis enlaces Fe - N . Indudablemente debe existir un equilibrio entre esas formas. Al disolver el compuesto sólido (I) , el incremento del paramagnetismo de la disolución corresponde a la disociación del catión dinuclear.



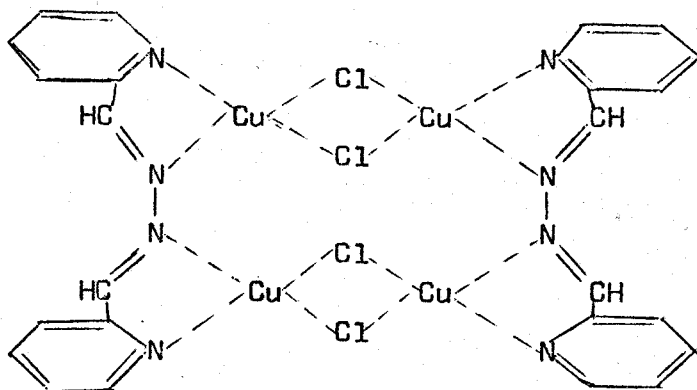
No se ha logrado establecer en disolución la relación 3 : 2 , ni haciendo las medidas inmediatamente de preparadas las muestras. Además de este equilibrio ocurre otro al cabo del tiempo, de acuerdo con la ecuación



que ha sido demostrado por medidas espectrales.

Los complejos de níquel se comportan de manera análoga. Se han descrito dos quelatos de Cu(II) :  $|\text{Cu}_2(\text{PAA})|\text{Cl}_4$  , en el que la PAA actúa tetrafuncionalmente y en posición trans, y otro  $|\text{Cu}(\text{PAA})|\text{Cl}_2 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$  que presenta un problema estructural , ya que puede tratarse de una coordinación tridentada , ó tetradentada si se trata de un dímero.

Los quelatos con Cu(I) no han sido estudiados con profundidad. Los trabajos preliminares ponen de manifiesto un compuesto con la fórmula empírica  $(Cu_2(PAA))Cl_2$  ó  $(Cu_2(PAA))Br_2$ . La única posibilidad estructural es que los haluros estén colocados entre los átomos de cobre



Así pues, es posible que se trate de un dímero, pero un mayor grado de polimerización es factible. Estos autores no insisten en este estudio.

La acina del 6-metil picolinaldehído ( 6-Me-PAA ) es la que se estudia en este trabajo. Posee dos de las agrupaciones descritas en las 6-metil-picolin-aldoximas ó cetoximas , que se comportan como selectivas para el Cu(I) por impedimentos estéricos para formar tri-quelatos. Se establecen las condiciones para la determinación fotométrica de cobre y se aísla el complejo metálico en estado sólido, a fin de compararlo con el estudio anterior.

Tanto la 6-Me-PAA como la 6-Me-PAH poseen una cualidad que las distingue de la mayoría de los reactivos "cuproina" : su facilidad de obtención . Esta gran ventaja es común a todos los compuestos orgánicos estudiados en nuestro Departamento , y constituye una característica muy valiosa, ya que carece de valor práctico proponer nuevos reactivos fotométricos que sean difícilmente asequibles.



I.2. REACTIVOS , DISOLUCIONES Y APARATOS UTILIZADOS  
EN LA PARTE EXPERIMENTAL

I.2.1. Disoluciones y reactivos

- Disolución etanólica de la acina del 6-metil-picolinaldehído al 0,1%
- Disolución de la acina del 6-metil-picolinaldehído al 0,05 % en nitrobenceno
- Disolución acuosa neutralizada del clorhidrato de la hidrazona del 6-metil-picolinaldehído al 0,1 % .
- Disolución de la tiosemicarbazona del 6-metil-picolinaldehído al 0,1 % en etanol
- Disoluciones acuosas de hidrato de hidracina, Fluka, de varias concentraciones.
- Disolución etanólica del 6-metil-picolinaldehído  $5 \cdot 10^{-2}$  M.
- Disoluciones acuosas del clorhidrato de hidroxilamina , de diferentes concentraciones.
- Disolución de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  , Mallinckrodt , que tiene 1,957<sub>5</sub> gr. por litro de cobre. Dicha concentración se determina iodométricamente. Por dilución de ésta, se preparan diariamente otras con 97,9 y 195,7 ppm. de cobre.
- Disolución reguladora de pH 8,60 . Se prepara disolviendo en un litro de agua destilada 6,3 gr. de ácido bórico y 1,4 gr, de NaOH. Se controla el pH en cada preparación y se ajusta en caso necesario.

- Disolución reguladora de pH 4,87 . Se prepara disolviendo 56 gr, de  $\text{NaAcO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  en 25 ml. de ácido acético glacial, llevando esta disolución a un litro con agua destilada.
- Disolución reguladora de pH 2,84 . Se disuelve en un litro 10,21 gr. de ptalato ácido de potasio y 3,4 ml. de ácido clorhídrico 12N
- Acido ascórbico, Carlo Erba r.p.
- Sulfato sódico anhidro , Carlo Erba r.p.
- $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  , Riedel

Los demás reactivos utilizados ( sulfito sódico , metanol , alcohol amílico , benceno, isobutil-metil-cetona etc. son de pureza analítica ).

#### I.2.2. Aparatos

- Espectrofotómetro de I.R. , PERKIN-ELMER 621 , con red de difracción del Departamento de Química Orgánica de Sevilla.
- Espectrofotómetro UNICAM SP 800 , de registro automático, con cubetas de cuarzo de 1,0 cm. de paso de luz. Zona U.V. y visible.
- Espectrofotómetro BECKMAN DU , con cubetas de cuarzo de 1,0 cm. de paso de luz. Zona U.V.
- Espectrofotómetro UNICAM SP 600 , con cubetas de vidrio de 1,0 cm. de paso de luz. Zona visible.
- Medidor de pH RADIOMETER , con electrodos de vidrio-calomelanos.
- Microscopio con platina de Kofler , para las medidas de puntos de fusión.

CAPITULO II

APLICACIONES ANALITICAS DE LA ACINA  
DEL 6-METIL PICOLINALDEHIDO

## II.1. CARACTERISTICAS FISICO-QUIMICAS DE LA 6-Me-PAA

### II.1.1. SINTESIS

Se sigue la técnica descrita por F. J. Allan y G. G. Allan (45) para la obtención de la acina del picolinaldehído. Las únicas variantes introducidas son la disolución del aldehído en agua, pues el 6-Me-PA es sólido, mientras que el PA es líquido, y la proporción de hidracina-aldehído. Estos autores hacen reaccionar el aldehído y la hidracina en la relación molar 1:1, lo que favorece la formación de la hidrazona. Poniendo los reactivos en la proporción 1:2, que es la teórica, se ha conseguido mejorar el rendimiento en un 32%. He aquí el modo operatorio:

Técnica.- Se disuelven 2,6 gr. de 6-metil picolinaldehído en 10 ml. de agua destilada y se añaden gota a gota sobre una disolución de 0,6 gr. de hidrato de hidracina en 90 ml. de agua destilada y 15 ml. de amoníaco concentrado, mientras se agita. Aparecen casi inmediatamente cristales amarillos del producto, que es muy insoluble en agua. La agitación continua durante tres horas a la temperatura del laboratorio. Se recogen los cristales por filtración, se lavan con agua destilada y se recristalizan dos veces

en metanol-agua. Los cristales que se obtienen (1,85 gr.) son alargados, de color amarillo intenso con un punto de fusión de 156-60°C , que coincide con el de la bibliografía( 42, 43 ).

El análisis elemental de esta sustancia ha dado los siguientes resultados, que se comparan con los calculados teóricamente:

Análisis Elemental

	<u>Calculado</u>	<u>Encontrado</u>	<u>Diferencia</u>
% C	70,59	70,36	+ 0,23
% H	5,88	6,00	+ 0,12
% N	23,52	23,79	+ 0,27

---

Estos datos , unidos a los espectros U.V. e I.R. , confirman la pureza del producto obtenido.

II.1.2. SOLUBILIDAD

Se ha seguido la tecnica de Wittenberger (46) para determinar la solubilidad de la 6-Me-PAA en varios disolventes. Estos datos son necesarios para elegir el disolvente mas apropiado. En la Tabla nº 1 se exponen los resultados para nueve disolventes ensayados. Es insoluble en agua, soluble en alcoholes y cetonas , y mas soluble en benceno y nitrobenzeno.

II.1.3. CARACTERES ESPECTRALES

II.1.3.1. Espectro infrarrojo

Se ha registrado el espectro I. R. de la 6-Me-PAA desde 4000 hasta 200  $\text{cm}^{-1}$ . Se utiliza como fase una pastilla de KBr obtenida prensando a vacío y a 10  $\text{Tm/cm}^2$  bromuro potásico con la acina.

Para su interpretación se ha buscado en la bibliografía los datos espectrográficos de la acina del benzaldehído ( BA ) (47) y de la acina del picolinaldehído ( PAA ) (41c). Su comparación nos resulta muy valiosa para la caracterización de las bandas.

El espectro presenta numerosas bandas de absorción que se reseñan a continuación ( Gráficas I y II ) :

Localización de las  
bandas características  
en  $\text{cm}^{-1}$ .

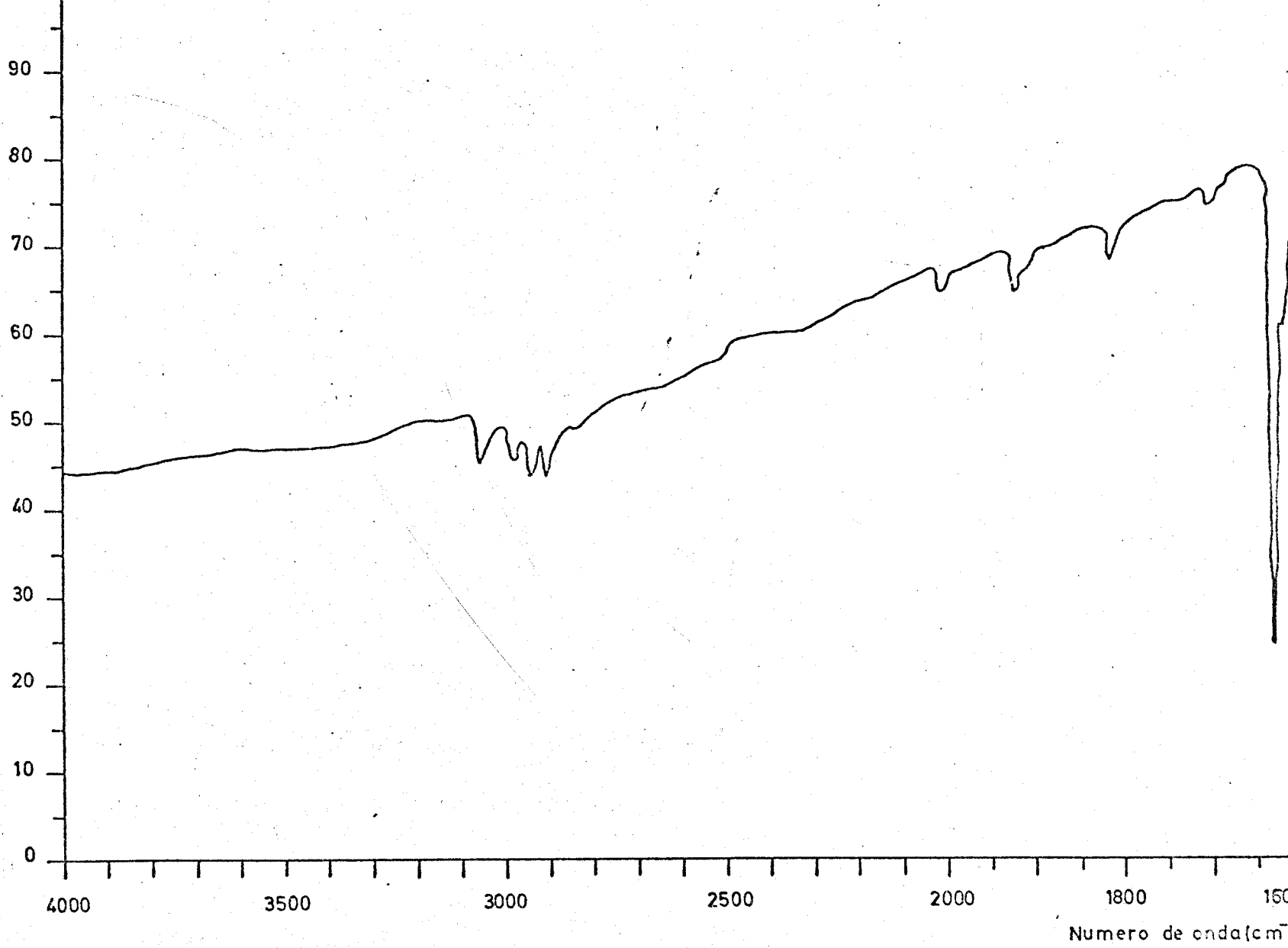
Asignación de las bandas

3029	Se atribuye al grupo $=\text{C} - \text{H}$
2960	Se atribuye al grupo metilo
2010, 1932, 1825, 1720	Bandas que aparecen raramente. Son debidas al sobretono del núcleo aromático.
1631	Corresponde a la agrupación $\text{C} = \text{N}$ . Esta banda aparece en la BA (1630) y en la PAA (1631).
1586, 1569	Bandas asignables a los dobles enlaces entre carbonos aromáticos. En la BA aparece una sola a $1580 \text{ cm}^{-1}$ y en la PAA aparecen las dos a $1570$ y $1580 \text{ cm}^{-1}$ .
1454	Banda asimétrica fuerte. Se puede atribuir al solapamiento de dos de ellas, una debida a los grupos metilo y la otra a los anillos aromáticos, que en la BA aparece a $1451 \text{ cm}^{-1}$ y en la PAA a $1454 \text{ cm}^{-1}$ .
1370	Asignable a los grupos metilo.

T A B L A      N°    1

SOLUBILIDAD    DE    LA      6-Me-PAA

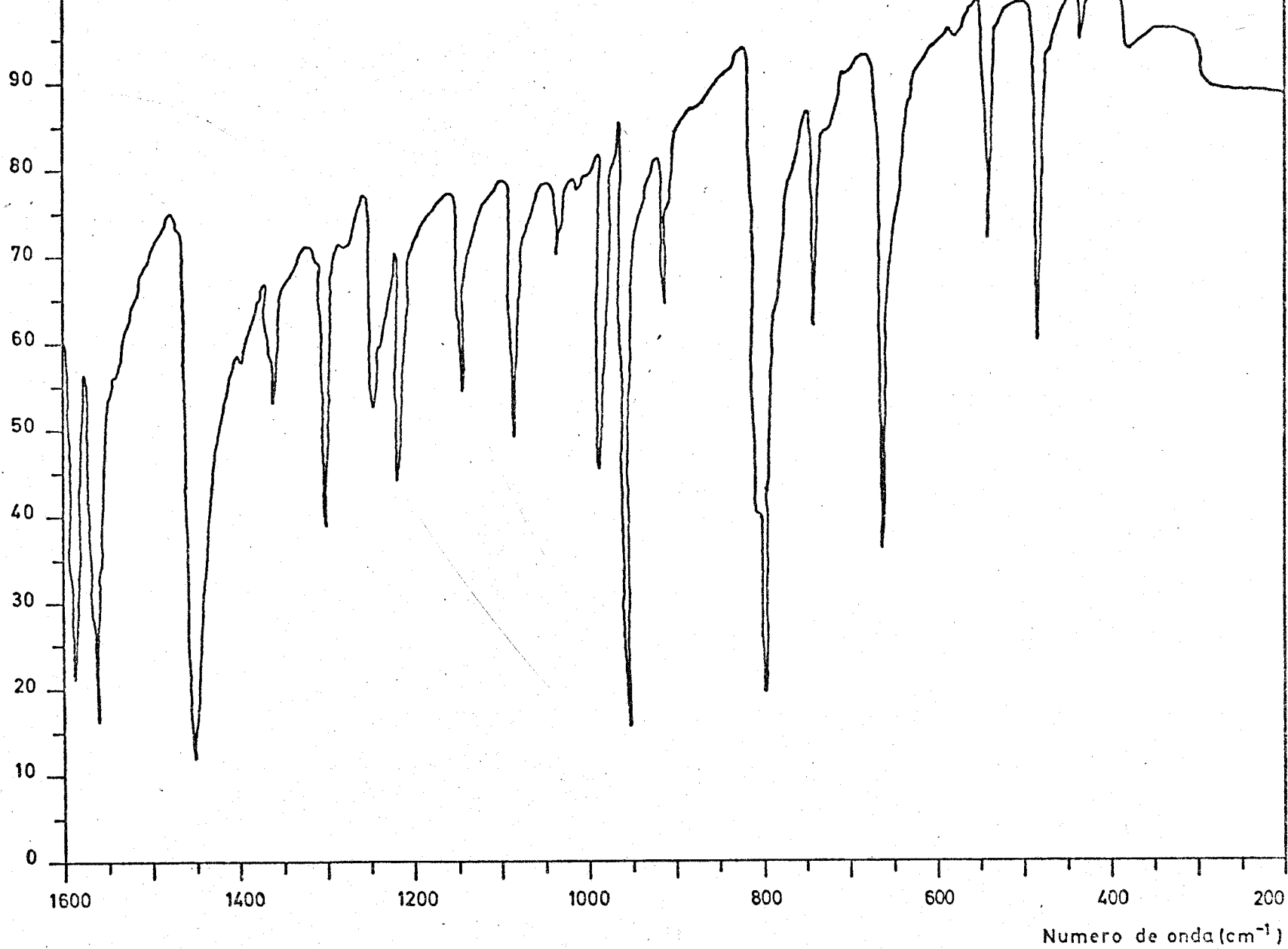
DISOLVENTE	SOLUBILIDAD en gr./l.
Agua	inapr.
Metanol	6,10
Etanol	3,92
n-Butanol	3,94
Alcohol Amílico	3,66
Acetona	4,64
Isobutil-metil-cetona	4,64
Benceno	9,85
Nitrobenceno	19,23



ESPECTRO I.R. DE LA 6Me-PAA

GRAFICA I





ESPECTRO I.R. DE LA 6Me-PAA

GRAFICA II

### II.1.3.2. Absorción en el U.V. de la 6-Me-PAA en etanol

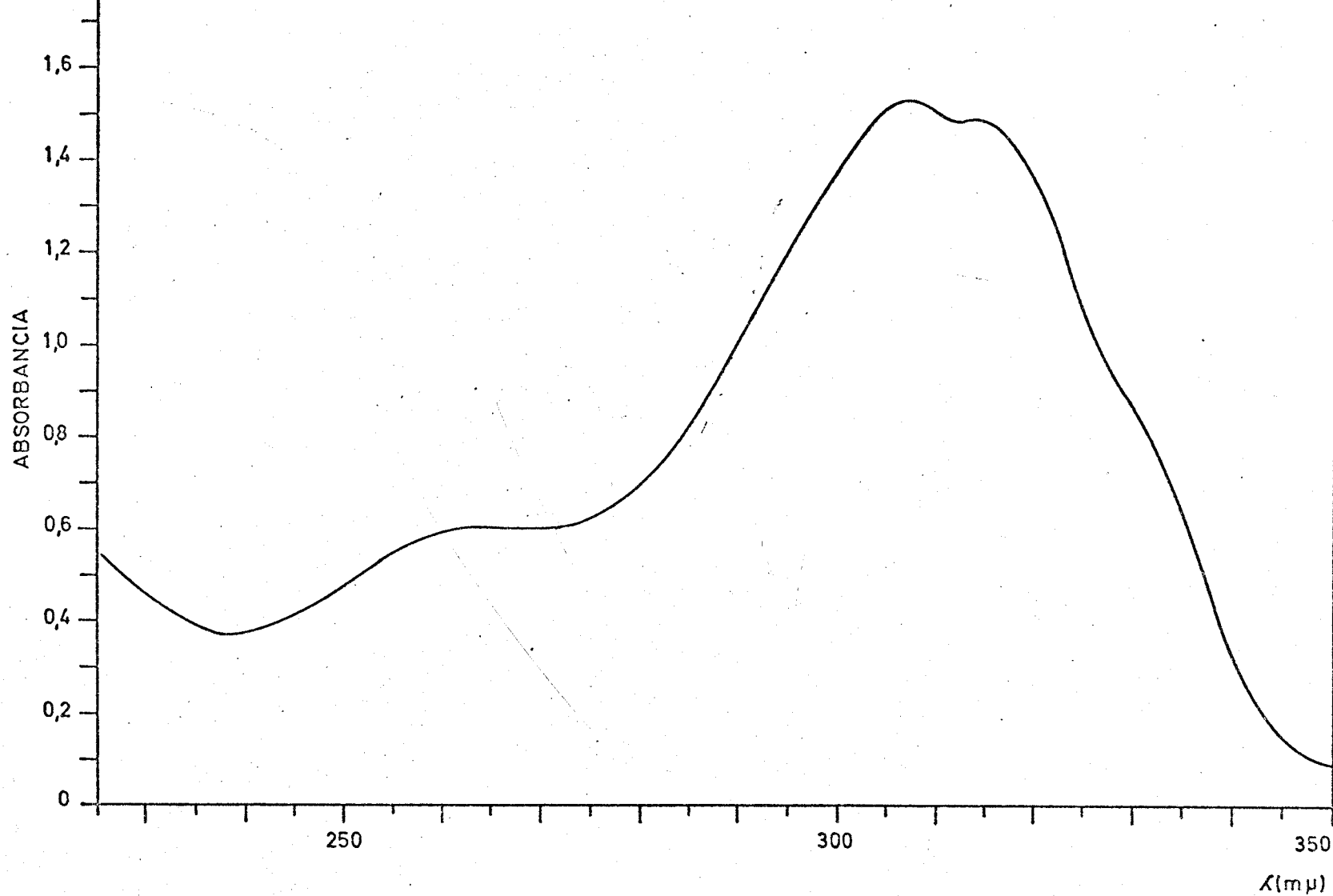
Se ha registrado el espectro de la disolución etanólica  $5 \cdot 10^{-5}$  M de la 6-Me-PAA, en el intervalo 200-450  $\mu$ . , frente a etanol absoluto como blanco. El espectro presenta dos máximos de absorción a 306 y 314  $\mu$ . , un "hombro" a 265-70  $\mu$ . y un mínimo a 240  $\mu$ . ( Gráfica III ).

Consultada la bibliografía se comprueba que este espectro es característico del grupo cromóforo constituido por el sistema peculiar de enlaces conjugados existentes en la molécula. En efecto Barany et al. (48) han realizado el espectro de absorción de la acina del benzaldehído, cuyo grupo cromóforo es parecido al de la 6-Me-PAA, pues tiene igual cadena central y dos anillos aromáticos en sus extremos. Este espectro, presenta dos máximos a 300 y 308  $\mu$ . y un mínimo de absorción a 240  $\mu$ . , análogos a los de la 6-Me-PAA. A igual conclusión se llega estudiando el espectro de absorción de la PAA.

### II.1.3.3. Absorción de la 6-Me-PAA en medio acuoso a distintos pH

El pH constituye una variable importante en la formación de los complejos; su influencia es grande sobre el reactivo complejante, que puede adoptar formas distintas según el pH del medio. Su estudio es necesario no solo para establecer las condiciones más favorables para la formación del complejo, sino para esclarecer el tipo de complejo formado entre el ión metálico y el reactivo. De ahí, que se empiece por estudiar las propiedades ácido-base de la 6-Me-PAA.

En matraces aforados de 50 ml. se añaden 1,5 ml. de una disolución etanólica de reactivo  $2 \cdot 10^{-3}$  M, volúmenes variables de disoluciones reguladoras de pH, y se diluye hasta la señal de enrase con agua destilada, (concentración final  $6 \cdot 10^{-5}$  M) y se mide la absorbancia en la zona U.V. Las curvas obtenidas para varios pH ( 0,7, 3,6, 8,3, y



ESPECTRO DE ABSORCION U.V. DEL REACTIVO EN ETANOL

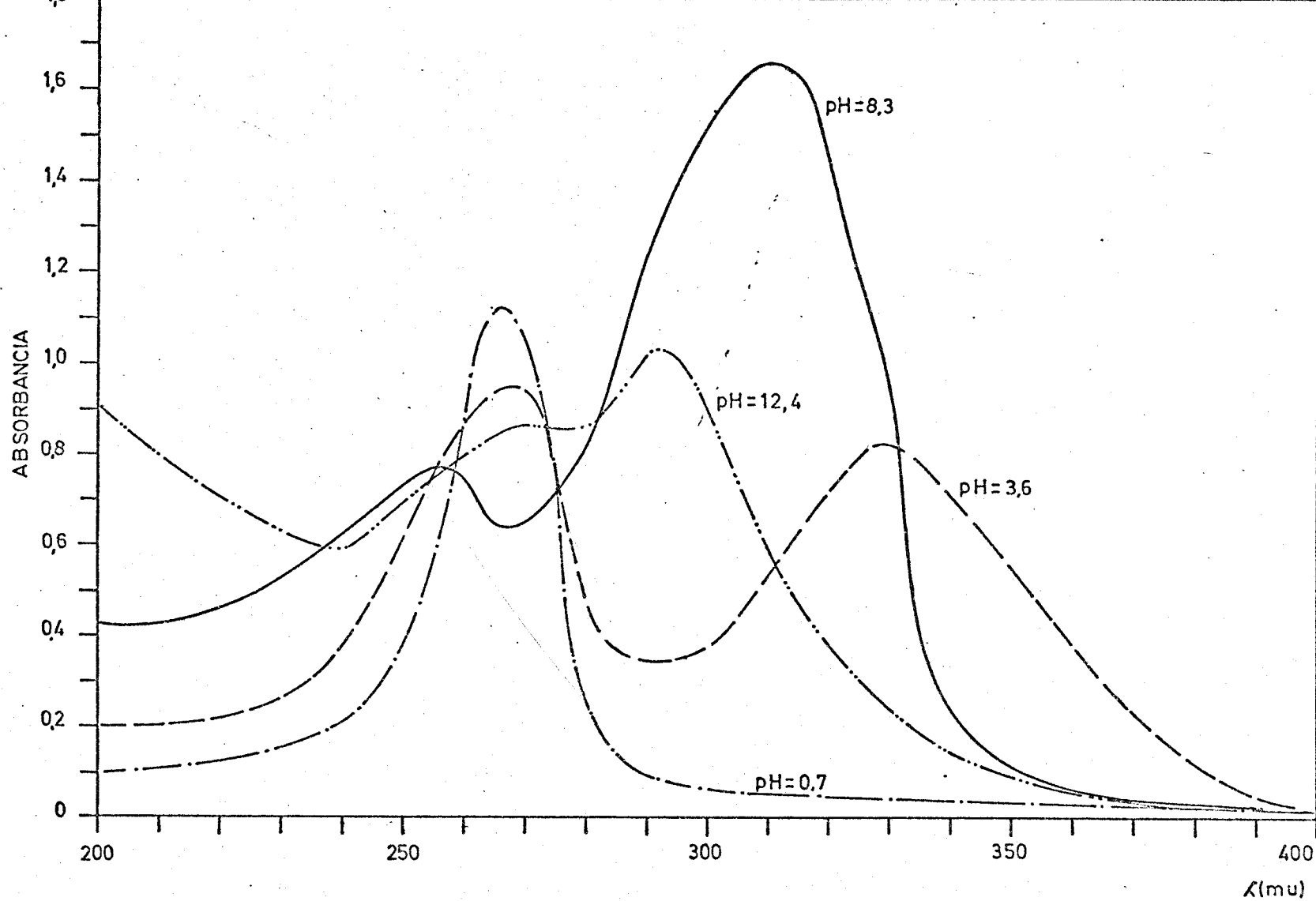
GRAFICA III

12,4 ) están representadas en la Gráfica IV .

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que existen cuatro formas en disolución de la 6-Me-PAA . Entre pH 0 y 7 hay dos formas básicas, una ( a pH 0,7 ) que tiene un máximo de absorción a 268 mu. , y otra ( a pH 3,60 ) con dos bandas : a 335 mu y otra a 268 mu. comun a la anterior, pero con menor absorptividad . Entre pH 7 y 14 aparecen dos formas ácidas, una ( a pH 8,60 ) cuyo espectro de absorción coincide casi por completo con el espectro del reactivo en etanol, con dos máximos a 309 y 318 mu y un mínimo de absorción a 268 mu. Por último , otra forma ( a pH 12,4 ) con una banda a 295 mu. La existencia de todas ellas se confirma a continuación al estudiar las constantes de ionización del reactivo.

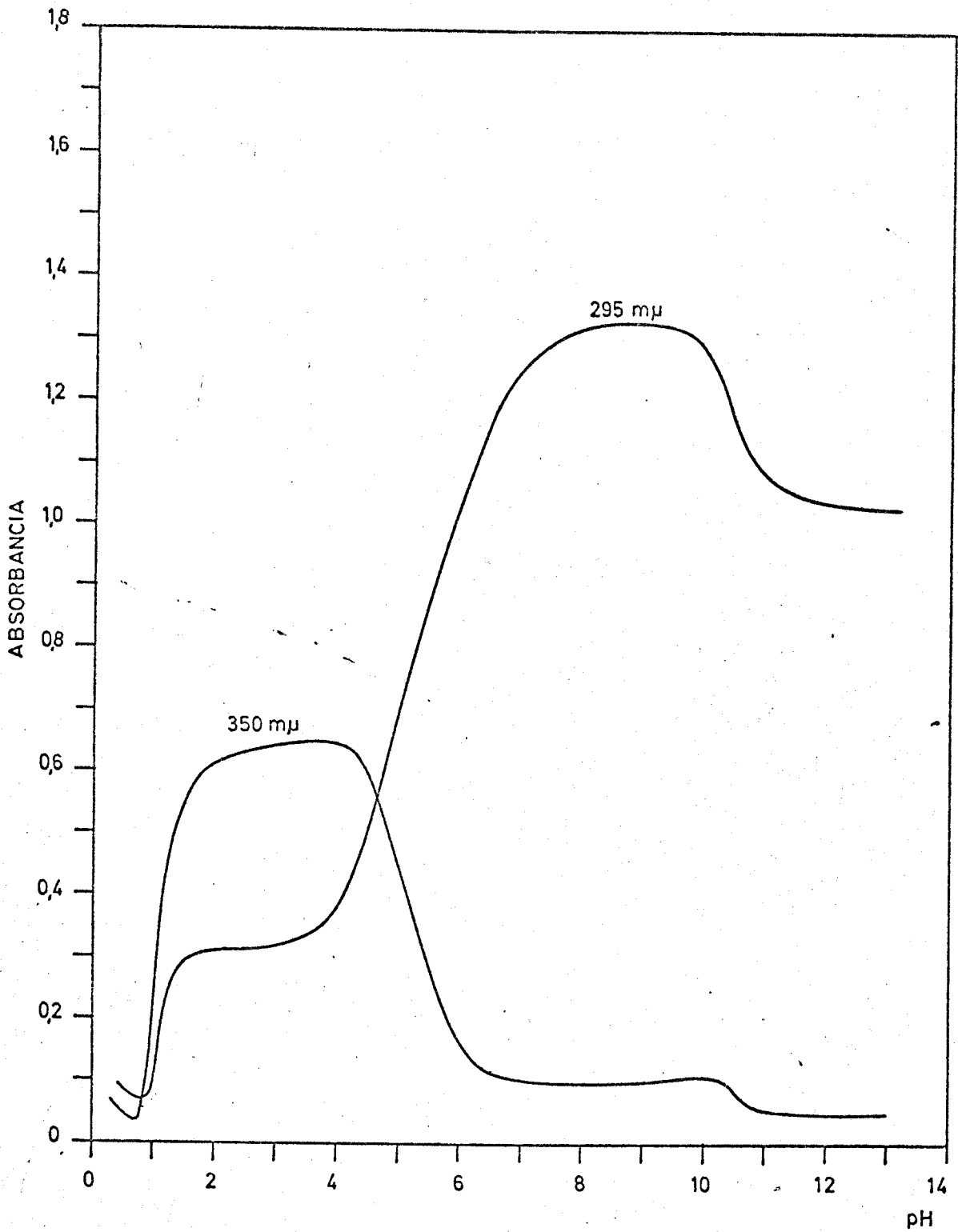
#### II.1.4. CONSTANTES DE IONIZACION DEL REACTIVO

Se usa la técnica siguiente (49) : En matraces aforados de 50 ml. se añaden 1,5 ml. de disolución etanólica de la 6-Me-PAA de concentración  $2 \cdot 10^{-3}$  M , volúmenes variables de disoluciones reguladoras de pH y se enrasa con agua destilada. La concentración final es  $6 \cdot 10^{-5}$  M . Se eligen las longitudes de onda mas adecuadas, es decir, aquellas en que la diferencia de absorptividad entre las formas es mayor (51) . Se hacen las medidas a 290 , 295 , 300 y 350 mu. de 27 muestras con diferentes pH . Con los resultados obtenidos se construye la Gráfica V que muestra los valores de la absorbancia a 295 y 350 mu. en función del pH. Se aplica el metodo óptico-geométrico de Stremston y Goldsmith ( 50 ) para calcular gráficamente el pK . Se han tenido en cuenta tambien las curvas trazadas a 300 y 290 mu. , a fin de calcular éste con mayor exactitud. En la Tabla nº 2 se indican los valores encontrados a cada longitud de onda. El valor medio para la 1ª constante es  $pK_1 = 1,15$  , para la 2ª  $pK_2 = 5,30$  y para la 3ª  $pK_3 = 10,52$  . Las medidas se hacen a las tres horas de preparadas las muestras.



ABSORCION DE LA 6 Me PAA A DISTINTOS pH

GRAFICA IV



CONSTANTES DE IONIZACION DEL REACTIVO

GRAFICA V

T A B L A      N° 2

CONSTANTES DE IONIZACION DEL REACTIVO (III)

$\lambda$ ( mu. )	$\left[ pK_1 \right]$	$pK_2$	$pK_3$
290	1,15	5,10	10,50
295	1,15	5,30	10,60
300	1,15	5,55	10,45
350	1,20	5,25	10,55

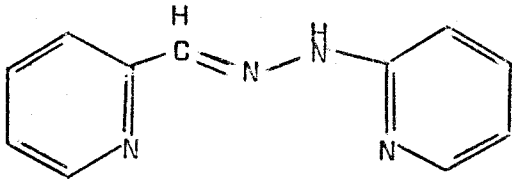
VALOR MEDIO:

$\left[ pK_1 = 1,15 \right]$

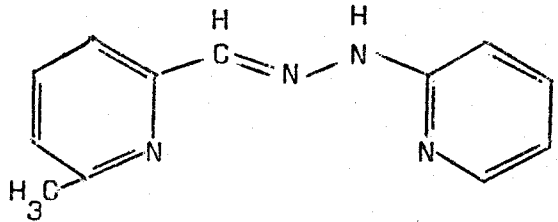
$pK_2 = 5,30$

$pK_3 = 10,52$

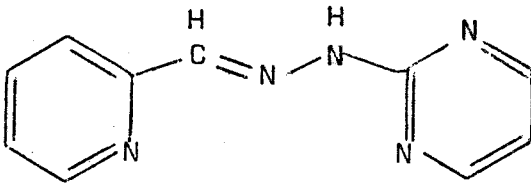
F. Lions y colaboradores ( 52 , 53 ) han estudiado las constantes de equilibrio ácido-base de cuatro ligandos polidentados que guardan relación estructural con la 6-Me-PAA



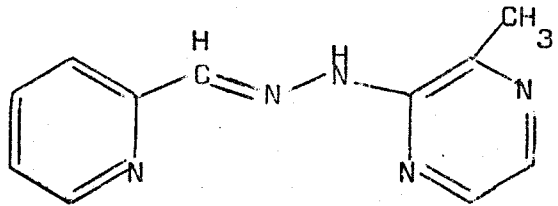
Picolinaldehido-2-piridil hidrazona



6-Metil picolinaldehido-2-piridil hidrazona

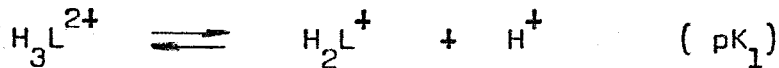


Picolinaldehido-2-pirimidil hidrazona



Picolinaldehido-(3'- metil-2'-pirimidil) - hidrazona

En todos ellos se han encontrado cuatro formas en disolución y tres equilibrios entre sí , con sus correspondientes constantes





Dada la semejanza estructural, la 6-Me-PAA debía comportarse igual, como lo confirman en principio las experiencias descritas. No obstante, se ha comprobado que el espectro de la 6-Me-PAA en medio muy ácido coincide exactamente con el del 6-metil picolinaldehído (máximo de absorción a 268  $\mu$ ). Esto nos hace suponer que la acina se hidroliza en estas condiciones transformándose en hidracina y aldehído, tal como ocurre con otros compuestos relacionados (oximas, hidrazonas, semicarbazonas) (44). La lentitud en alcanzar este máximo y la desaparición del máximo característico a 335  $\mu$ . de la acina en medio ácido se debe a que la hidrólisis no es inmediata. Al cabo de tres horas es completa, pues las absorbancias de las muestras anteriores son ya estables con el tiempo.

Así pues, el reactivo no es estable en medio fuertemente ácido (de pH 0 a 2). Por lo tanto, el  $pK_1$  encontrado no corresponde a una constante de equilibrio ácido-base, sino a la desaparición del reactivo. Esto está en desacuerdo con lo encontrado por Lions y col., y posiblemente en sus compuestos (hidrazonas), ocurra también la hidrólisis en medio fuertemente ácido.

#### II.1.5. COMPORTAMIENTO FRENTE A REDUCTORES

Es el ión cuproso el que reacciona con la 6-Me-PAA, como se verá más adelante, por lo que la presencia de un reductor es necesaria para formar el complejo, si se parte de disoluciones de Cu(II), que es lo habitual. En nuestro caso, el reactivo se ve afectado por el reductor. De ahí la necesidad de este estudio previo.

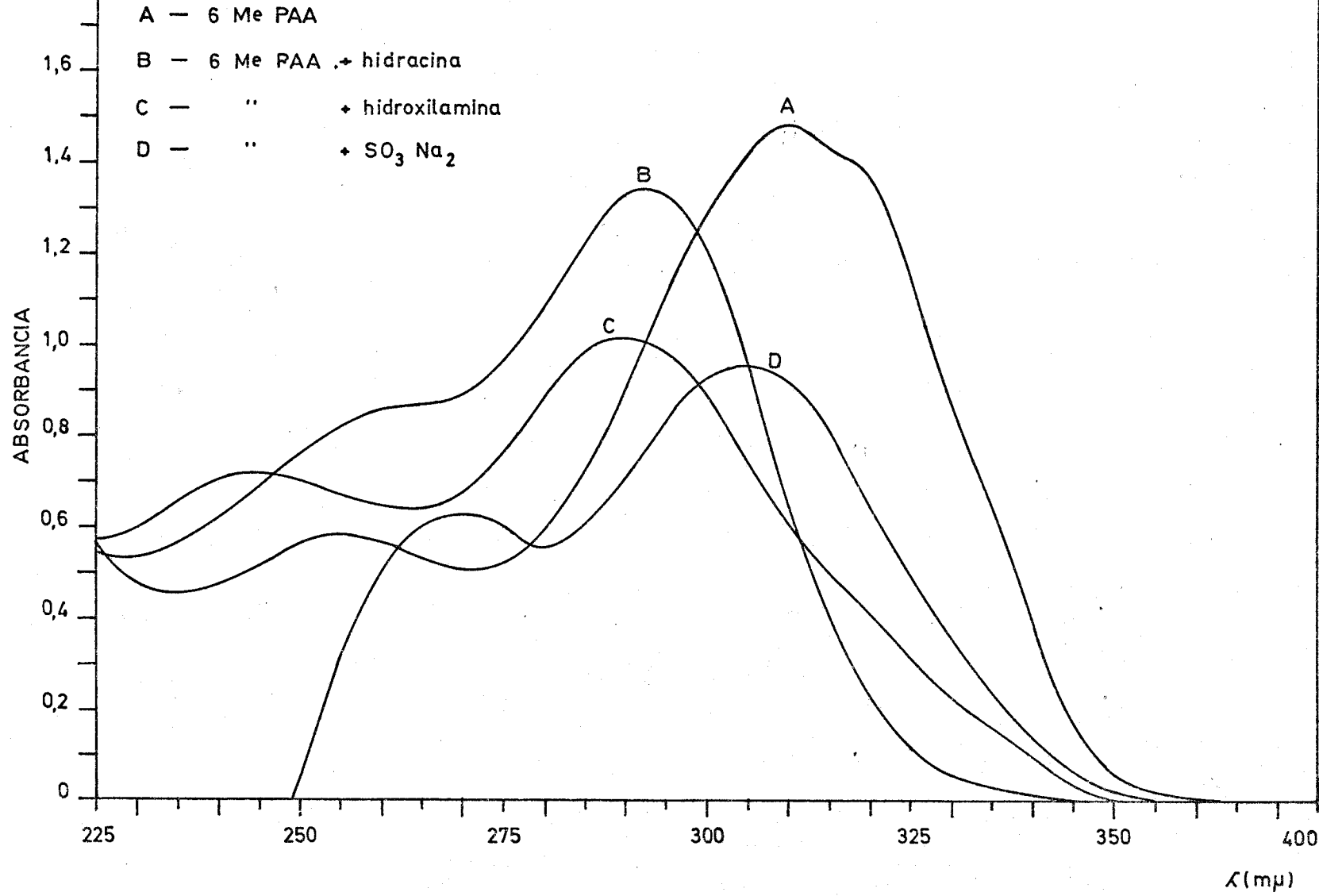
Desde el principio de nuestras experiencias se ha observado que las disoluciones amarillas de la acina en medio básico se decoloran al añadir un reductor. El color amarillo es característico de los sistemas conjugados, cuya banda de absorción experimenta un desplazamiento batocrómico al aumentar los eslabones de la cadena.

### II.1.5.1. Estudio espectral

En la Gráfica VI se ha trazado el espectro de absorción en el U.V. de la 6-Me-PAA en medio tampón ácido bórico-NaOH de pH 8,55 y en presencia de diversos reductores : clorhidrato de hidroxilamina, hidrato de hidracina y sulfito sódico . Las muestras se han preparado añadiendo 0,6 ml. de una disolución de la acina al 0,1 % en etanol en matracas de 50 ml. , 10 ml. de disolución reguladora y 1 ml. de disolución 0,25 M de cada uno de ellos. Se miden las cuatro muestras al cabo de una hora frente a blancos preparados de igual forma pero sin reactivo. Se observa que en presencia de reductor desaparecen los máximos característicos de la acina a 310 y 318  $\mu$ . , originándose espectros distintos según el reductor empleado. Aparecen desplazamientos hipo e hipsocrómicos. El de la 6-Me-PAA +  $\text{NH}_2\text{OH}$  y el de la 6-Me-PAA +  $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$  coinciden con los de la oxima e hidrazona del 6-metil picolinaldehído , respectivamente.

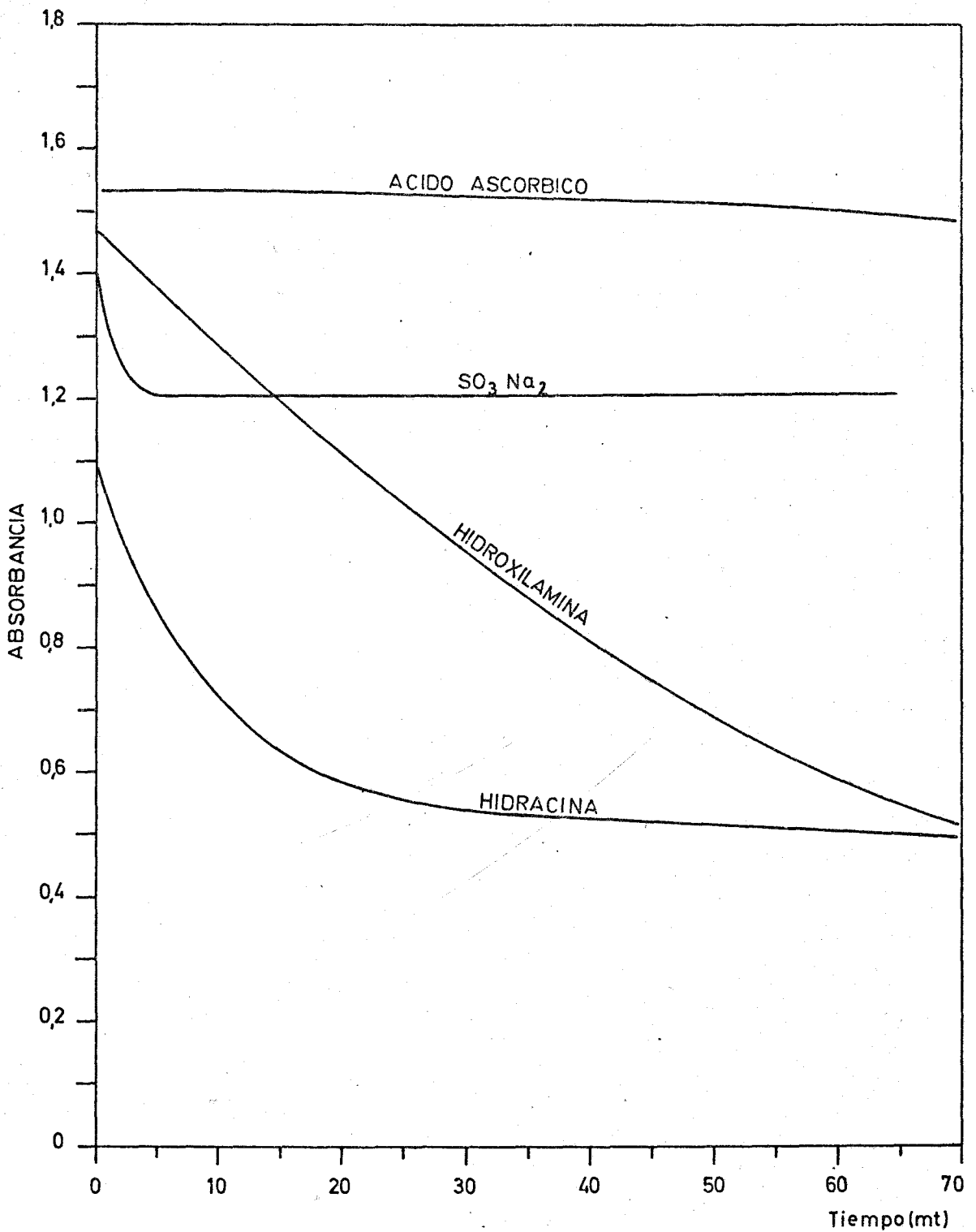
A continuación se ha estudiado la velocidad de transformación de la 6-Me-PAA frente a cada uno de los reductores ensayados. El criterio empleado consiste en seguir el curso de la reacción observando como desaparece la banda a 310  $\mu$ . de la 6-Me-PAA que es la de mayor absorptividad. Se mide la absorbancia de cinco en cinco minutos a esta longitud de onda. La primera medida se hace inmediatamente de preparada la muestra. La temperatura del laboratorio era de 20°C. Las curvas absorbancia-tiempo, se representan en la Gráfica VII . Además de los reductores anteriores se emplea el ácido ascórbico que no se incluye en la Gráfica VI , ya que empieza a absorber a partir de 310  $\mu$ . , aunque el estudio a esta longitud de onda se puede realizar pues se ha utilizado como blanco la vitamina C .

Para que los resultados sean comparables entre sí la relación molar reductor:acina es 100:1 en todos los casos. El sulfito reacciona con mayor rapidez que la hidracina, y ésta a su vez lo hace más rápidamente que la hidroxilamina . El ácido ascórbico en la relación citada no al-



ACCION DE DIVERSOS REDUCTORES SOBRE LA 6 Me-PAA

GRAFICA VI



DESAPARICION DE LA BANDA DE MAXIMA ABSORCION A 310 mμ DE LA 6 Me PAA POR LA ACCION DE DIVERSOS REACTIVOS

GRAFICA VII

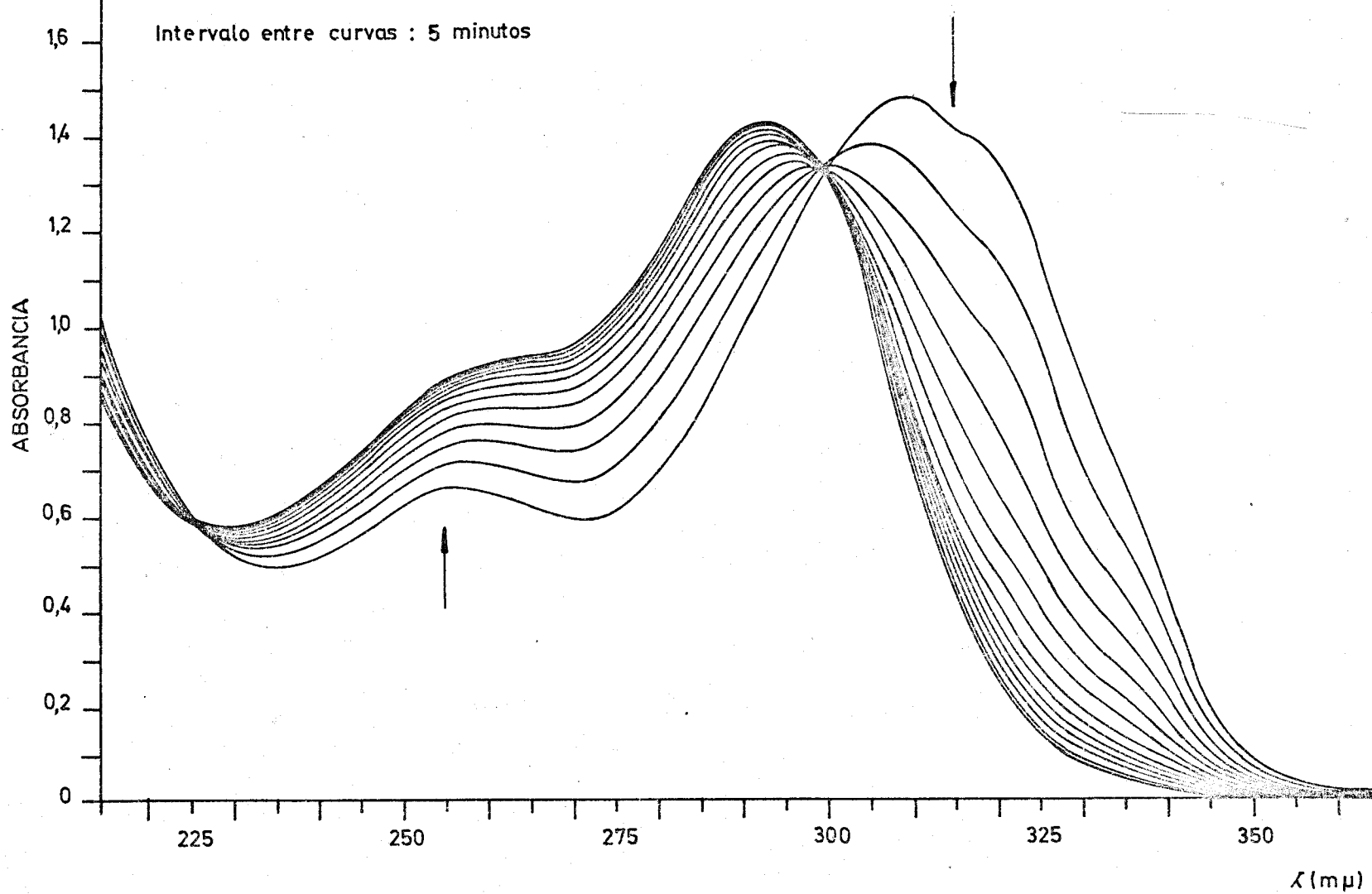
tera a la 6-Me-PAA , pero aumentando cinco veces la relación anterior , la absorbancia a 310  $\mu$ . disminuye lentamente.

En las Gráficas VIII y IX se representan los espectros de absorción desde 220 a 420  $\mu$ . de las disoluciones anteriores, en los casos de la hidracina e hidroxilamina, medidas inmediatamente de preparadas y a intervalos regulares de tiempo de cinco minutos. En el caso de la hidroxilamina se obtienen dos puntos isobésticos a 293 y 224  $\mu$ . , desapareciendo las bandas características de la acina y apareciendo las de la 6-Me-PAO a 280-6  $\mu$ . y a 243-5  $\mu$ . Cuando se trata de la hidracina, se obtienen dos puntos isobesticos a 299 y 226  $\mu$ . y se observa que los máximos del producto de la reacción concuerdan con los encontrados para la hidrazona del 6-metil-picolinaldehído ( máximo a 293  $\mu$ . y "hombro" a 260-5  $\mu$ . ). Se comprueba de nuevo que la reacción transcurre más rápidamente en el caso de la hidracina.

La reacción se ha estudiado a la temperatura ambiente pues será en estas condiciones en las que se utilizará la 6-Me-PAA como reactivo analítico.

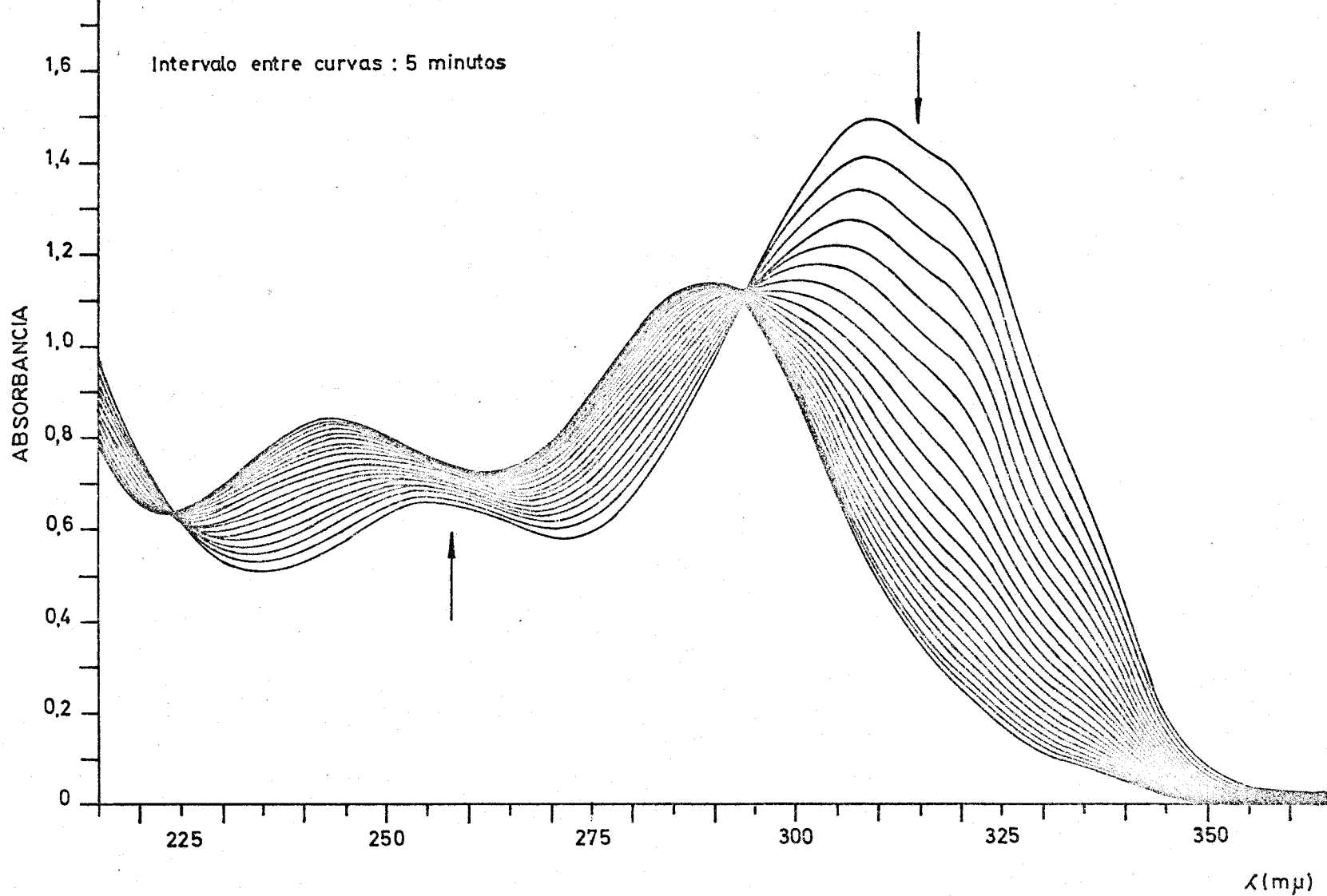
Estos reductores se estudiaran de nuevo con el cobre presente en la disolución (II.3.2.) para comprobar si su comportamiento es análogo. El hidrosulfito sódico, reductor fuerte empleado en la escisión de compuestos con el grupo azo (  $-N=N-$  ), no ha podido emplearse en este estudio espectral pues absorbe intensamente en la zona U.V.

La 6-Me-PAA no se altera por la presencia de reductores si se disuelve en un extractante organico y se agita con una disolución acuosa que los contenga. Varias experiencias basadas en estudios espectrales lo demuestran .



ESTUDIO ESPECTRAL DE LA REACCION 6 Me PAA + HIDRACINA

GRAFICA VIII



ESTUDIO ESPECTRAL DE LA REACCION 6 Me PAA + HIDROXILAMINA

GRAFICA IX

### II.1.5.2. Aislamiento de los productos de la reacción

De los datos espectrográficos anteriores se puede suponer que se obtienen compuestos distintos según sea el reductor empleado. Se intenta ahora el aislamiento de los mismos. Para ello se utiliza la siguiente

Técnica.- En un matraz aforado de 100 ml. se añaden 20 ml. de tampón bórico-NaOH de pH 8,55 y un gran exceso de reductor :

- a) 2 ml. de hidrato de hidracina al 80%
- b) 2 gr. de clorhidrato de hidroxilamina, disueltos y neutralizada la disolución.

Se añade a continuación la 6-Me-PAA ( 0,2 gr.) que es insoluble en agua, pero que al calentar durante 10 minutos se disuelve, quedando la disolución incolora. Esta es la primera prueba de la desaparición de la acina, dada su insolubilidad y su intensa coloración amarilla en medio básico. A partir de aquí se procede de forma distinta según el reductor.

a) Enfriada la disolución, se agita con 40 ml. de éter etílico. Se seca éste durante 24 horas con KOH. Se evapora a sequedad obteniéndose un sólido blanco, que recristalizado en benceno-éter de petróleo presenta las mismas propiedades ( punto de fusión, espectro U.V., reaccionabilidad con el Cu(I) ) que el producto de la reacción entre el 6-Me-PA y la hidracina en exceso. Se trata la hidrazona del mencionado aldehído.

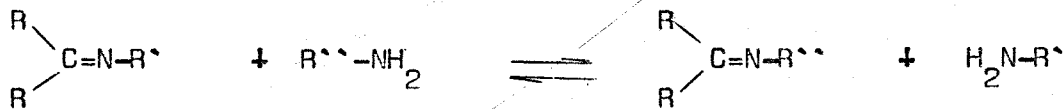
b) Al enfriar la disolución aparece un precipitado blanco, que recristalizado en etanol-agua, presenta el espectro <sup>misimo</sup> U.V. ( en medio básico dos máximos a 240-3 y 283-5  $\mu$ . ),



punto de fusión y reaccionabilidad con el ion cuproso que la oxima del 6-Me-PA, aislada por nosotros según una técnica general de obtención de oximas descrita (54).

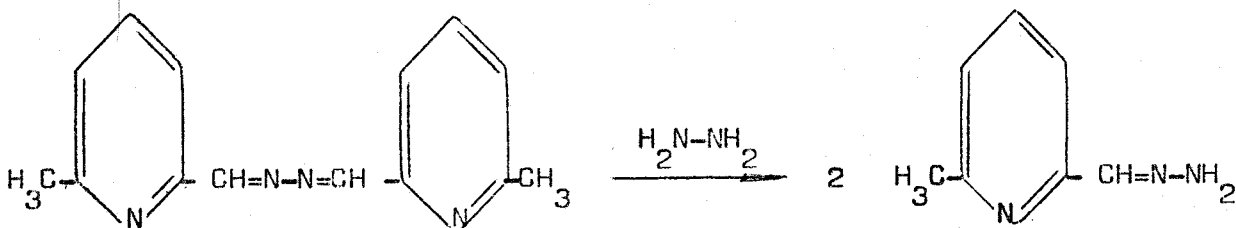
### II.1.5.3. Interpretación de los resultados

Existen datos bibliográficos (55) que ponen de manifiesto el intercambio entre enlaces  $>C=N-$  ya formados, por otros del mismo tipo pero con una amina primaria distinta de la que proceden. En estas reacciones la formación de un nuevo enlace  $>C=N-$  depende del equilibrio:



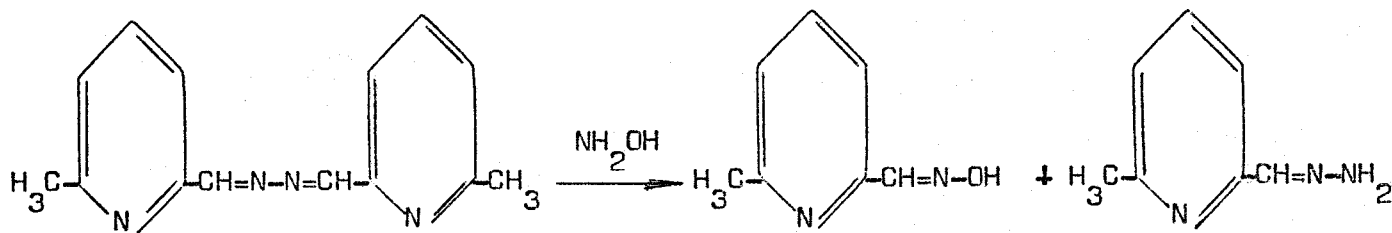
Puede desplazarse el equilibrio si existe un exceso de una de las sustancias reaccionantes ó también si puede separarse fácilmente de la mezcla uno de los productos de la reacción. Así, la hidroxilamina, hidracina, y semicarbácida dan buenos rendimientos de oximas, hidrazonas y semicarbazonas al reaccionar con diversos compuestos de adición de anilina a aldehídos aromáticos ( 56, 57, 58 ). Las hidrazonas se forman igualmente a partir de las oximas e hidracinas.

La conversión de las acinas en hidrazonas por la acción de las hidracinas, es conocida desde antiguo ( 59, 60 ). Las experiencias anteriores confirman la obtención de la 6-Me-PAH a partir de la 6-Me-PAA

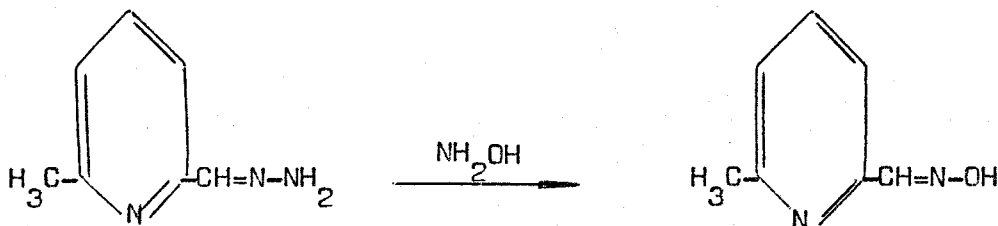


La reacción de la hidroxilamina con la acina conduce a la formación de la oxima : mediante pruebas espectrales y su aislamiento en estado sólido a partir de la acina, se llega a esta conclusión. El intercambio existente entre los grupos  $>C = N -$  , nos hace suponer que la reacción transcurre en dos fases :

a) Desaparición de la acina y formación de la hidrazona y oxima



b) Formación de otra molécula de oxima, por reacción de la hidrazona formada con exceso de hidroxilamina



Esta puede ser la causa de la mayor lentitud de la reacción de formación de la oxima respecto a la de la hidrazona, que se realiza en una sola fase.

La necesidad de la presencia de un reductor en la reacción entre el Cu(II) y la 6-Me-PAA, nos ha abierto un campo interesante de trabajo: Estas reacciones en presencia de iones metálicos ofrecen perspectivas interesantes, tanto teóricas como prácticas, como se verá mas adelante. Constituyen una variedad de las reacciones "in situ" puestas a punto en nuestro Departamento, y de las que se hace aplicación en esta Tesis ( IV. )

Otro tipo de acción ejercen otros reductores que no poseen el grupo amino. Su estudio no posee interés especial, porque para fines analíticos su reacción no tiene interes. Se puede suponer que hidrogenan la molécula de la 6-Me-PAA.

## II.2. REACCIONABILIDAD DE LA 6-Me-PAA CON LOS IONES METALICOS

La finalidad perseguida con el estudio fisico-químico de la acina del 6-metil picolinaldehido es la aplicación de la misma como reactivo en análisis inorgánico, cuyo estudio se inicia a continuación.

La acina del picolinaldehido y los complejos metálicos que forma con el Fe(II) , Co(II) , Ni(II) y Cu(II) y Cu(I) , han sido descritos por D. S . Busch y colaboradores (41). La presencia de un grupo metilo contiguo al N piridínico en la 6-Me-PAA supone una modificación pequeña de la molécula con respecto a la acina del picolinaldehido , pero desde el punto de vista analítico es muy importante porque altera la reactividad del compuesto y le convierte en un reactivo selectivo del cobre. La presencia del grupo "cuproina" ha orientado nuestras investigaciones sobre la aplicaciones analíticas de la 6-Me-PAA.

### II.2.1. ESTUDIO CUALITATIVO

En tubos de ensayo se ponen dos ml. de disolución etanólica de reactivo al 0,1 % y tres ml. de mezcla tampón ( ptalato ácido de potasio-HCl y ácido bórico-NaOH para pH ácido y debilmente alcalino , res-

pectivamente ). Se añaden luego pequeñas cantidades de los diversos cationes en disolución acuosa al 0,1 %, observando los cambios que se producen sobre un fondo blanco bien iluminado.

Los cationes investigados, la forma en que se encuentran y los resultados obtenidos se detallan en la Tabla nº 3 .

Con los cationes cuyas disoluciones están hidrolizadas y presentan reacción fuertemente ácida , no basta el tampón bórico-NaOH , se neutraliza con NaOH 0,2 N , hasta pH 8 - 9 .

Solo dan reacción positiva los cationes incluidos en la Tabla nº 4 , en la que se expresa la naturaleza de la reacción, el pH y la sensibilidad.

El cobre forma un complejo soluble de color rojo-pardo, cuya coloración se intensifica en presencia de un reductor como el ácido ascórbico; la reacción es muy sensible. El oro, plata , mercurio , originan una intensificación del color amarillo, que es especialmente sensible en el caso de la plata. Esto ocurre si los cationes se encuentran en pequeña cantidad , porque al poner un exceso de los mismos se forma un precipitado negro, coloidal, dado el caracter reductor del reactivo. El paladio da una reacción parecida a la del cobre, pero la sensibilidad es menor. Es interesante hacer constar que las reacciones de la 6-Me-PAA se producen en medio debilmente básico y neutro, en la zona de pH en la que el reactivo está en forma neutra, como se ha visto en II.1.4.

## II.2.2. ESTUDIO CUANTITATIVO

La observación visual se ha completado con el estudio fotométrico de las disoluciones que se describen a continuación.

En matraces aforados de 50 ml. se ponen 5 ml de disolución etanólica del reactivo al 0,1 % , 15 de disolución reguladora de pH ácido

T A B L A N° 3

REACCIONABILIDAD DE LA 6-Me-PAA

CATIONES ENSAYADOS		REACCIONAN
Grupo a que pertenecen	Sal de que proceden	
I	$\text{AgNO}_3$ , $\text{HgNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , $\text{Ti}_2\text{SO}_4$ , $(\text{NH}_4)_2\text{W}_{13}\text{O}_{42} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Ag(I) y Hg(I)
II	$\text{HgCl}_2$ , $\text{AuCl}_3$ , $\text{H}_2(\text{Cl}_6\text{Pt})$ , $\text{Pd}(\text{Cl})_2$ $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , $\text{CdSO}_4$ , $\text{AsO}_3$ , $\text{SbCl}_3$ , $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Hg(II) Cu(I) , Au(III) , Pd(II)
III	$(\text{NH}_4)_2(\text{Fe}(\text{SO}_4)_2) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , $\text{MnCl}_2$ , $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , $\text{NaVO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .	
IV y V	$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{-COO})_2$ , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , $\text{SrCl}_2$ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ , $\text{KCl}$ , $\text{NaCl}$ .	

T A B L A      N° 4

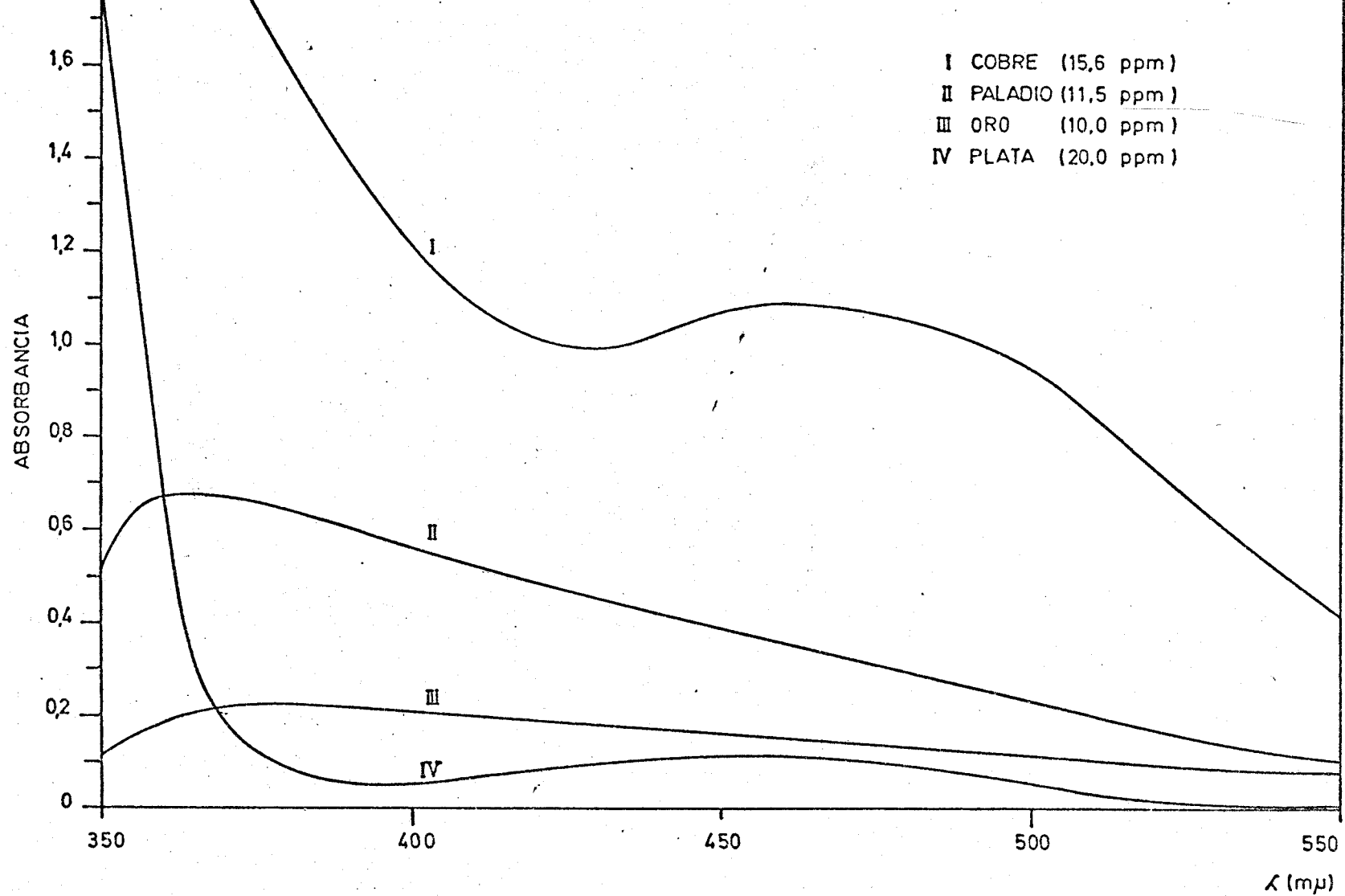
REACCIONABILIDAD    DE    LA    6-Me-PAA

CATION	TIPO DE REACCION	MEDIO	SENSIBILIDAD (pD)
Cu(I)	coloración rojo- -parda	pH = 8,6	6,7
Ag(I)	intensificación co- lor amarillo	"	6,7
Hg(I)	"        "	"	4,8
Au(III)	"        "	"	5,0
Pd(II)	coloración amarillo parda	"	5,6

bórico-NaOH y disolución de cationes ( Cu(II) , Pd(II), Ag(I), Au(III), Pt(IV), Hg(I), Ni(II), Co(II), Fe(II) y (III) , Cd(II) , y Zn(II), cuya concentración está comprendida entre 10 y 25 ppm. , después de la dilución final. Al cabo de media hora se enrasan las muestras y se mide la absorbancia desde 350 a 500 mu, frente a un blanco preparado de igual forma pero sin catión. El pH de las muestras está comprendido entre 8,50 y 8,75 ; en el caso del hierro se ha tenido que añadir NaOH 0,2 M , ya que el medio de que provenia era fuertemente ácido y el tampón añadido era incapaz de regular el pH convenientemente.

En la Gráfica X se representan los espectros correspondientes a las muestras con cobre, paladio, plata y oro , ya que las otras no presentan absorción . Destaca la reacción con el cobre , cuyas disoluciones coloreadas tienen un máximo de absorción a 470-80 mu. y un mínimo a 425 mu. El producto de la reacción con el Pd(II) presenta su máxima absorción en la zona U.V. , 355 mu. , pero absorbe bastante en la zona visible, aunque la sensibilidad es menor a la del cobre. La plata origina disoluciones con un máximo de absorción a 460 mu. y el máximo de las disoluciones con el oro está en 380-90 mu. Al preparar muestras con mayor concentración de Ag y Au (40 ppm), aparece primero un color amarillo intenso , que vira a verde olivá y , a los quince minutos, se transforma en un precipitado negro coloidal, que queda adherido a las paredes del matraz. Esto nos hace suponer que el color amarillo de las disoluciones de estos metales en presencia de la 6-Me-PAA se debe a las disoluciones coloidales de plata, oro , y mercurio , que floculan cuando la disolución es mas concentrada. Se explicaria así la contradicción existente en la sensibilidad visual de la reacción con la plata ( pD = 6,7 ) , y su espectro, que muestra una absorción pequeña.





REACCIONABILIDAD DE LA 6 Me PAA

GRAFICA X

### II.2.3. CONCLUSIONES

La 6-Me-PAA solo forma complejos con el cobre y el Paladio, originando disoluciones coloreadas. Se comporta como un reactivo con la agrupación "cuproina", es decir, selectivo para el Cu(I), cuya reacción es la mas sensible. La reacción del paladio con reactivos que poseen esta agrupación no es exclusiva de la 6-Me-PAA, sino que se ha encontrado en otros ( 35 ,36 , 37 ).

La reacción con el cobre es interesante por ser la mas sensible y por la zona de máxima absorción, 470-80  $\mu$ , que es muy buena para realizar la determinación fotométrica del ion metálico.

### II.3. ESTUDIO DEL PRODUCTO DE LA REACCION ENTRE EL COBRE Y LA 6-Me-PAA

#### II.3.1. FORMACION DEL COMPLEJO EN DISOLUCION

La acina del 6-metil picolinaldehido que posee el grupo específico del cobre(I) forma con él un complejo coloreado soluble que tiene un máximo de absorción a 470-80  $\mu$ . Se puede extraer el cobre de una disolución acuosa con el reactivo disuelto en nitrobenzono en presencia de ácido ascórbico y  $\text{NaClO}_4$  como agente salino. El complejo formado en la fase orgánica absorbe a la misma longitud de onda que la disolución acuosa del mismo.

##### II.3.1.1. Estado de oxidación del cobre : Presencia de un reductor

La bibliografía referente a los complejos cobre-reactivos "cuproina" coincide en atribuirlos al cobre monovalente. En la mayoría de las técnicas analíticas descritas, se añade un reductor además del reactivo, generalmente hidroxilamina ó ácido ascórbico y solo entonces se desarrolla el color de la disolución.

En el caso de la 6-Me-PAA el color aparece en medio básico

en ausencia de un reductor, lo que nos hace suponer que parte del reactivo actúa como tal, previamente a la formación del complejo. Esta suposición se basa en los siguientes hechos :

a) Al mezclar las disoluciones etanólica del reactivo y acuosa de Cu(II) aparece una coloración rojiza débil, que se intensifica al añadir una disolución reguladora de pH básico. Esta coloración es inmediata si se añade previamente a la disolución de Cu(II) un poco de ácido ascórbico. Parece evidente que el reactivo actúa como reductor previo en medio básico, aunque lo haga lentamente.

b) Al estudiar la reacción cuantitativamente para calcular la cantidad óptima de reactivo ( II.4.1.1.3. y II.4.1.2.1. ) y en el estudio de la estequiometría del complejo ( II.3.3. ) se pone de manifiesto que en presencia de ácido ascórbico, la cantidad necesaria de reactivo es menor.

c) Cuando se practica la extracción del Cu(II) de la fase acuosa con disolución de 6-Me-PAA en nitrobenceno , es precisa la adición de un reductor a la fase acuosa, porque el reactivo no puede actuar como tal en estas condiciones.

d) En la bibliografía se encuentran algunos casos análogos. D. K. Banerjee y K. K. Tripathi ( 32 ) han comprobado que en la determinación de Cu(I) con piridil-metil-cetona oxima juegan el mismo papel la adición de un reductor ó la presencia de un exceso de reactivo . Dichos autores encuentran que el medio básico es imprescindible para esta reacción previa, al igual que con la 6-Me-PAA

Cuando se trabaja en medio homogéneo no es necesaria la adición de un reductor . No obstante , se ha estudiado la influencia de los mismos , por las implicaciones analíticas que puedan tener.

### II.3.1.2. Influencia del pH

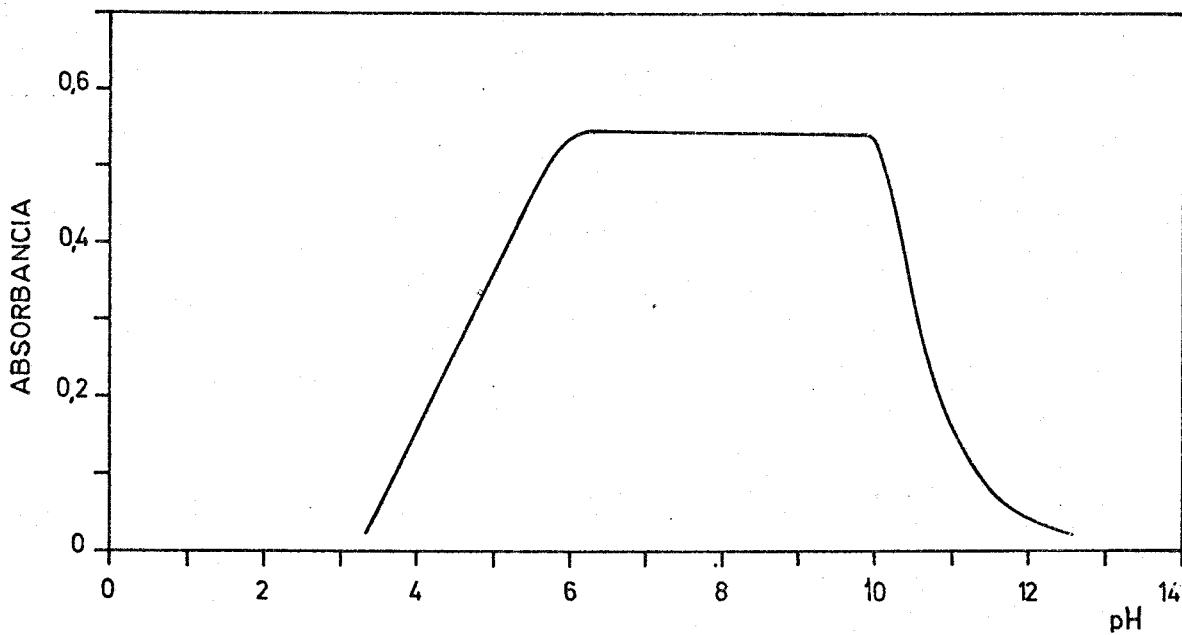
Como se ha indicado en II.1.3.3. , la 6-Me-PAA presenta tres formas en disolución según el pH del medio. Indudablemente éstas no deben

comportarse de la misma manera frente al  $\text{Cu(I)}$ , y tampoco es igual la capacidad reductora de la acina, que varia con el pH. En el apartado anterior se ha comprobado que la reacción no tiene lugar en medio ácido y que el color se desarrolla en medio básico. Es conveniente delimitar empíricamente la zona óptima de pH para la formación del complejo entre el cobre y la 6-Me-PAA, utilizando el reactivo como reductor previo.

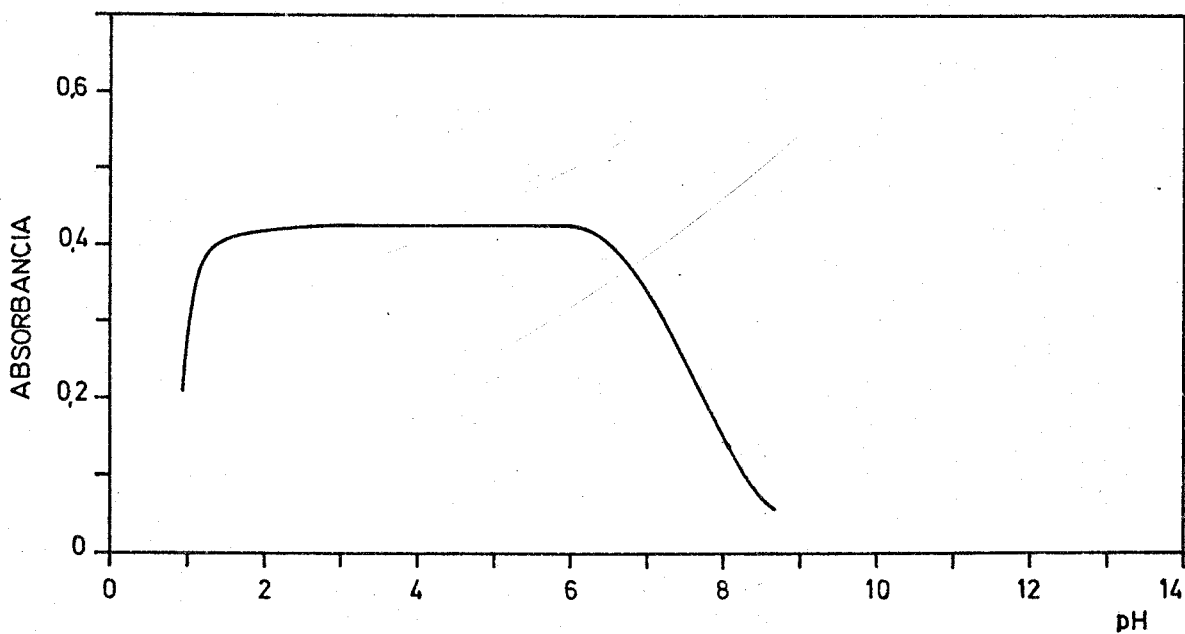
En matraces aforados de 50 ml. se añaden 2 ml. de una disolución de  $\text{Cu(II)}$  de 195,7 ppm. ( 7,8 ppm. ), 10 ml. de una disolución reguladora de pH y 5 ml. de disolución etanólica de reactivo al 0,1 %. Se diluye con agua destilada al cabo de una hora y se mide la absorbancia a 480 mu. frente a blancos preparados de igual forma, pero sin cobre. Las disoluciones reguladoras se preparan a partir de disoluciones 0,2 M de NaOH, HCl, ácido bórico y ptalato ácido de potasio ( 61 ). Los resultados obtenidos se representan en la Gráfica XI.

La zona óptima de pH para el máximo desarrollo del color está comprendida entre 6 y 10 aproximadamente. Entre estos valores de pH la acina se encuentra en forma neutra (  $\text{pK}_2 = 5,30$  y  $\text{pK}_3 = 10,35$  ), que parece ser la forma reactiva frente al  $\text{Cu(I)}$ . En ella los nitrógenos piridínicos están sin protonizar; sus dos electrones no compartidos están libres y aptos para la formación de complejos. El pH neutro ó básico débil favorece también la reducción del cobre por el reactivo.

Cuando se extrae el  $\text{Cu(I)}$  con la 6-Me-PAA disuelta en nitrobenzono, la zona óptima de pH es distinta a la encontrada en medio homogéneo. En ampollas de decantación de 50 ml. se ponen cantidades variables de HCl y NaOH, 0,15 gr. de ácido ascórbico, 0,6 ml. de disolución de 97,9 ppm. de  $\text{Cu(II)}$ , 0,3 gr. de  $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y se añaden 10 ml. de una disolución de 6-Me-PAA al 0,05 % en nitrobenzono. Se agita durante un minuto, se decanta la fase orgánica coloreada sobre sulfato sódico anhidro, y se mide la absorbancia a 480 mu. frente a la disolución de la acina en nitrobenzono.



EN MEDIO HOMOGENEO



EXTRACCION EN NITROBENCENO

INFLUENCIA DEL pH EN LA FORMACION DEL COMPLEJO Cu(II)-6 Me PAA

GRAFICA XI

Los resultados obtenidos se representan en la Gráfica XI . La zona de pH en que se obtiene máxima absorbancia está comprendida entre 2 y 6 . Se elige la disolución reguladora de pH 2,84 pthalato-HCl.

II.3.2. AISLAMIENTO DEL COMPLEJO Cu(I) - 6-Me-PAA EN ESTADO SOLIDO , COMO PERCLORATO

Se disuelven 0,3 gr. de 6-Me-PAA en 30 ml. de etanol caliente se filtra y se lleva a un erlenmeyer de 100 ml. que contiene 25 ml. de disolución de Cu(II) de 1,95 gr./l. , 10 ml. de una disolución de ácido ascórbico al 2 % y 30 ml. de disolución reguladora de pH 8,6 ácido bórico-NaOH. Aparece un color rojo muy intenso, que se convierte en un precipitado de color rojo-burdeos al añadir un gramo de  $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  . Se deja reposar en frío durante tres horas, se filtra y se lava varias veces con etanol-agua, secando se durante dos días sobre cloruro cálcico.

El análisis elemental de esta sustancia y los datos correspondientes a las posibles fórmulas del complejo, se encuentran en la siguiente tabla :

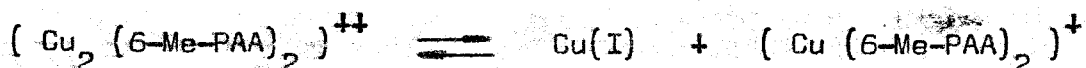
ANALISIS ELEMENTAL

	ENCONTRADO	CALCULADO		
		$(\text{Cu}(\text{lig.})_2)\text{ClO}_4$	$(\text{Cu}_2(\text{lig.}))(\text{ClO}_4)_2$	$(\text{Cu}(\text{lig.}))\text{ClO}_4$
% C	41,65	52,62	29,78	41,89
% H	3,49	4,38	2,48	3,49
% N	13,81	17,53	9,92	13,96

De su examen se deduce que el quelato aislado en estado sólido responde a la fórmula empírica  $(\text{Cu}(\text{6-Me-PAA}))\text{ClO}_4$ .

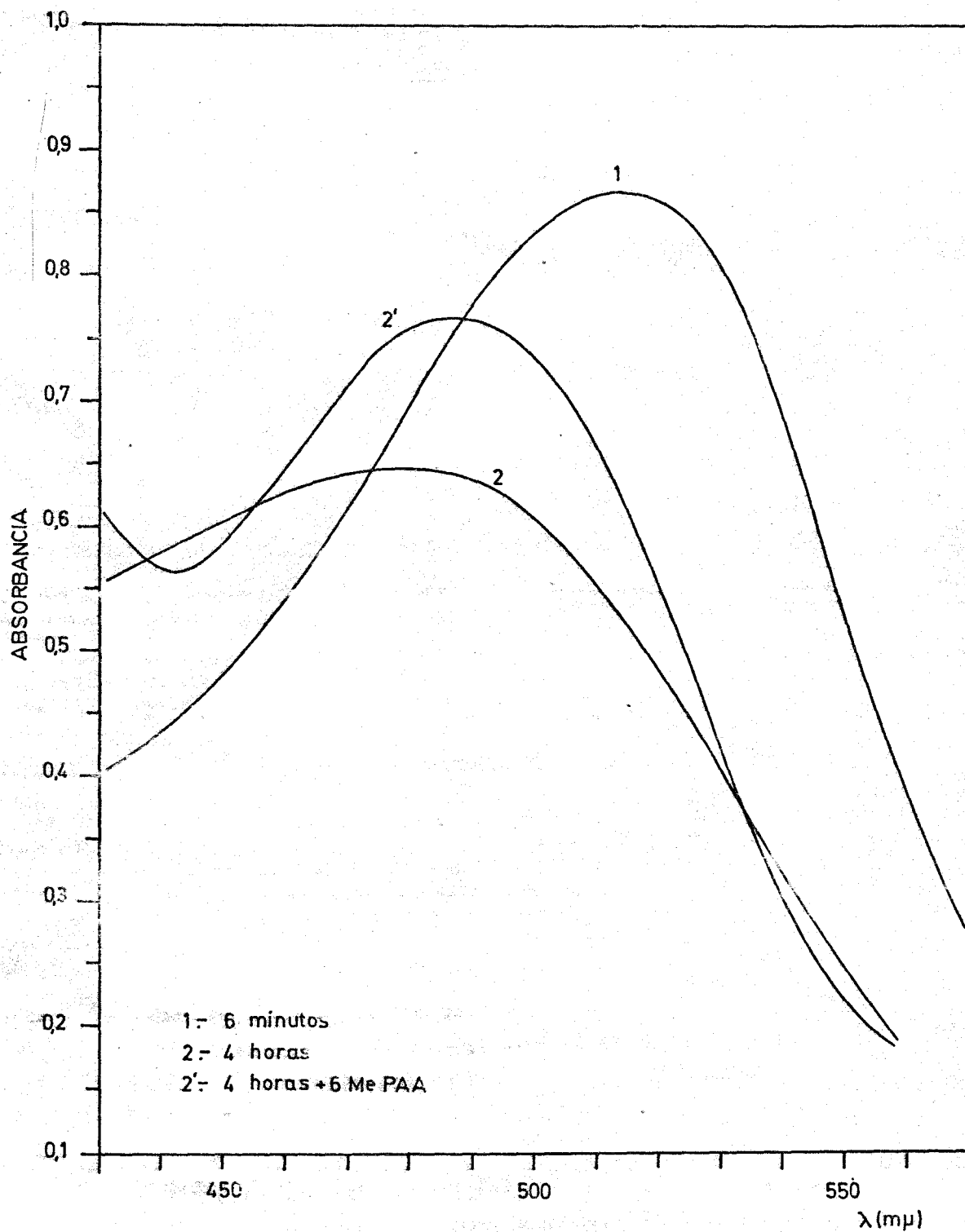
Al disolver el complejo sólido en nitrobenzono se obtienen disoluciones coloreadas, con un máximo de absorción a 510-15  $\mu$ , pero en el curso del tiempo, su espectro sufre un desplazamiento hipso e hipocrómico con un máximo de absorción a 480  $\mu$ , que coincide con el obtenido al extraer el Cu(I) con la disolución de la acina en nitrobenzono, en presencia de perclorato sódico. Este hecho, unido a los datos aportados por D. S. Busch et al. sobre los complejos de la PAA con el Fe(II) citados en la Introducción de esta Tesis, nos ha llevado a suponer su posible estructura.

En II.3.4. se demuestra que la fórmula del complejo en disolución, es análoga a la de otros reactivos portadores del grupo "cuproina":  $(\text{Cu}(\text{6-Me-PAA})_2)^+$ , distinta a la encontrada en estado sólido, que tiene una molécula de ligando por cada cobre. Dado el paralelismo existente entre los compuestos "ferroina" y "cuproina", se puede admitir la existencia del equilibrio



que se produce lentamente en la disolución del complejo en nitrobenzono. El desplazamiento del máximo de absorción puede ser debido a esta transformación de las especies químicas presentes, como ocurre con los complejos entre el Fe(II) y la PAA. Al quedar libre el Cu(I), si se añade más cantidad de 6-Me-PAA a la disolución del complejo en nitrobenzono aumenta la absorbancia del máximo a 480  $\mu$ . Todas estas transformaciones se producen más rápidamente si, en lugar de nitrobenzono puro, se emplea como disolvente del complejo sólido una disolución de la acina en nitrobenzono; pues la acina al formar complejo con el Cu(I) liberado desplaza al equilibrio anterior, formándose más complejo 1 : 2. (Gráfica XII)

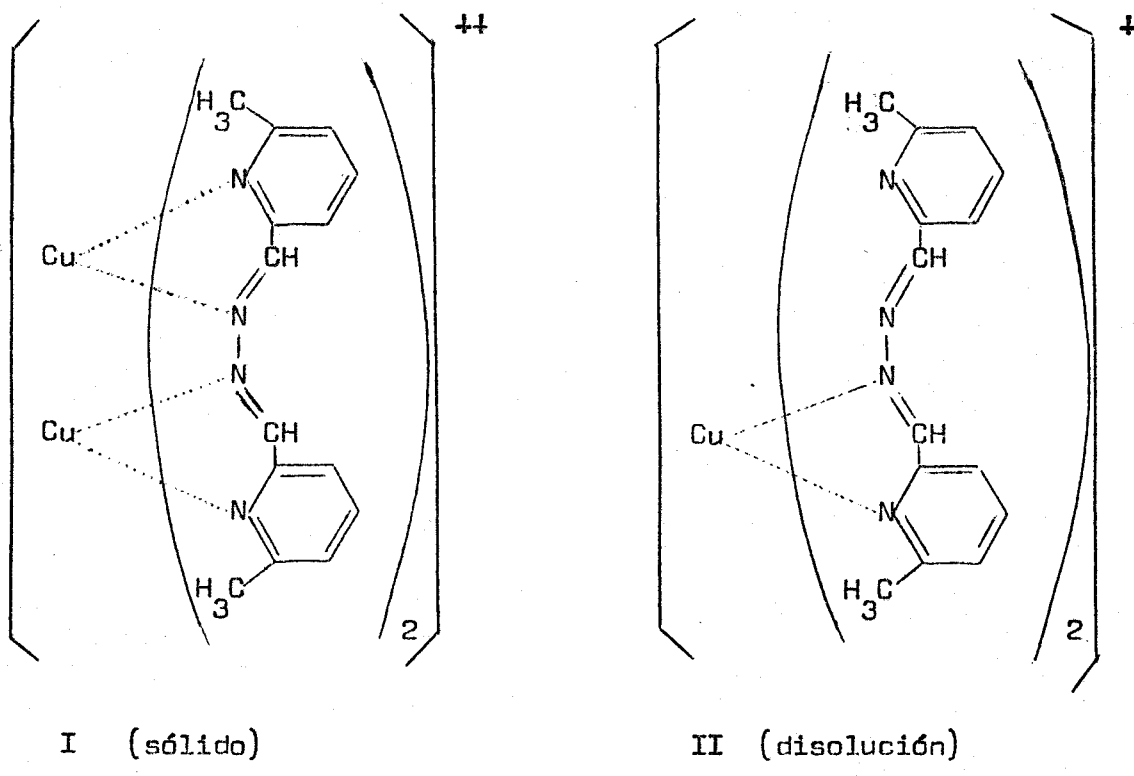




ESPECTRO DE ABSORCION DE UNA DISOLUCION  $1,5 \cdot 10^{-4}$  M DEL COMPLEJO  $[Cu_2(6 Me PAA)_2] (ClO_4)_2$  EN NITROBENCENO

GRAFICA XII

Basandose en la coordinación tetraédrica admitida para los complejos de Cu(I), en contraste con la octaédrica de los del Fe(II) con el mismo tipo de ligandos, se puede admitir las estructuras I y II para los complejos de Cu(I) con la 6-Me-PAA



Las diferencias que existen entre los quelatos de Cu(I) con la PAA y la 6-Me-PAA en forma sólida, pueden ser debidas a que el complejo Cu(I) - PAA se ha aislado en forma de cloruro y bromuro, aniones que quedan incluidos dentro de la esfera de coordinación del metal, mientras que el Cu(I) - 6-Me-PAA se ha aislado en forma de perclorato, a fin de hacerlo comparable con los complejos Fe(II) - PAA, que se han obtenido en forma de perclorato, (cap. I).

### II.3.3. INFLUENCIA DE LOS REDUCTORES

Experimentalmente se ha comprobado que al añadir como reductor  $\text{H}_2\text{N-NH}_2$  ó  $\text{NH}_2\text{OH}$  a una disolución acuosa del complejo Cu(I) - 6-Me-PAA de color rojo-pardo, éste evoluciona rápidamente a amarillo-naranja. Al medir después de una hora la absorbancia de una disolución acuosa del complejo en presencia de estos reductores, el máximo de absorción se desplaza de 470-80 mu. a 425 mu., aumentando la extinción.

El reductor no actúa sobre el cobre, que se encuentra ya en su estado monovalente, lo hace sobre el reactivo como se ha visto en II.1.5. Así, la reacción de intercambio de enlaces  $>\text{C} = \text{N}-$  presenta un interés especial, ya que los complejos formados con los productos de estas reacciones tienen características distintas a los originalmente formados. Otros reductores como el sulfito sódico, se comportan igual. El color resultante no puede atribuirse a la acina, que es alterada por la acción de los reductores.

#### II.3.3.1. Estudio de los reductores

Se ensayaron los mismos reductores que en II.1.5., pero ahora en presencia de cobre. Se mantiene la relación molar 1 : 100 entre el reactivo y el reductor, y se intentan conseguir las condiciones óptimas para el desarrollo del color en medio homogéneo, que se describen en II.4.

Técnica.- En matraces aforados de 50 ml. se añaden 5 ml. de una disolución de 97,8 ppm. de Cu(II), ( 9,8 ppm. ), y 5 ml. de una disolución etanólica de 6-Me-PAA al 0,1 %. Aparece un color rojizo que se intensifica a rojo-pardo al añadir 10 ml. de tampón bórico-NaOH de pH 8,6 ( en el caso del ácido ascórbico y del clorhidrato de hidroxilamina se añaden 0,8 ml. de NaOH 2 N, pues el tampón era incapaz de regular el pH ). Se adicionan a continuación 5 ml. de una disolución 0,46 M de cada uno de los reductores. Se

diluye inmediatamente a 50 ml. con agua destilada y con rapidez se miden las absorbancias de estas disoluciones acuosas a intervalos regulares de tiempo, que no son los mismos pues cada reductor se comporta de manera distinta. Los blancos se preparan igual, pero sin cobre. Los resultados se representan en las Gráficas XIII, XIV, XV y XVI. En ellas se ha registrado en línea de trazos el espectro de absorción de una muestra exactamente igual pero sin la presencia del reductor, que muestra un máximo a 470-80  $\mu$ . y un mínimo a 418  $\mu$ .

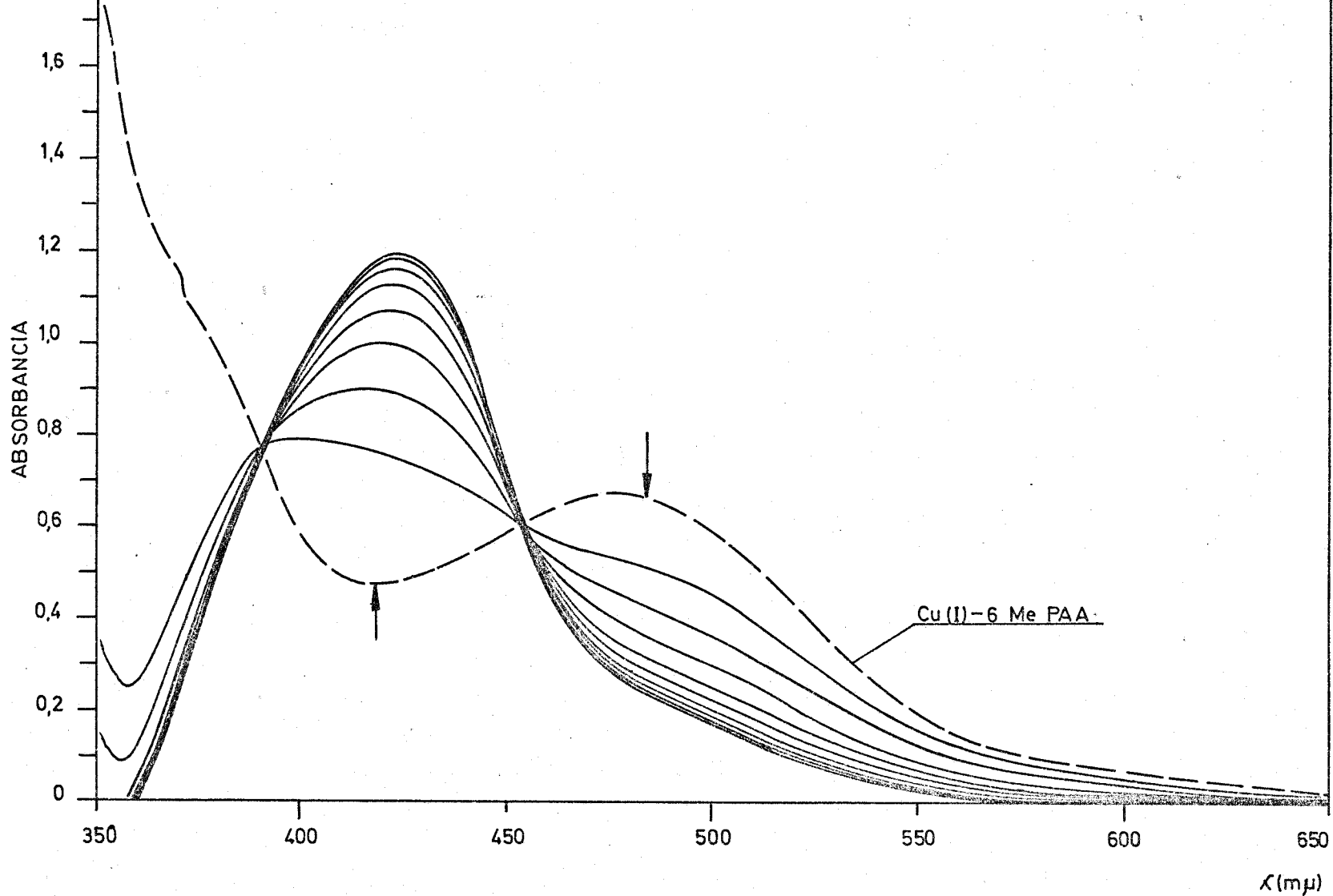
He aquí las particularidades de cada caso :

Hidroxilamina.- El pH de la muestra es de 8,68. El intervalo de tiempo entre las curvas es de 1 minuto 45 segundos. De la observación de la Gráfica XIII se deduce la desaparición de la banda a 470-80  $\mu$  y al mismo tiempo la aparición de otra a 425  $\mu$ . con extinción mayor. Las curvas presentan dos puntos isobésticos a 454  $\mu$ . y 391  $\mu$ . Al cabo de 11 minutos se alcanza la estabilidad de la banda a 425  $\mu$ , que es la del complejo Cu(I)-oxima.

Hidracina.- El pH de la muestra es de 8,75. El intervalo de tiempo entre las curvas es de 1 minuto 45 segundos. ( Gráfica XIV ). Las curvas presentan dos puntos isobesticos a 462 y 391  $\mu$ . , pero por ellos no pasa la curva inicial sin reductor, como en el caso anterior. Al final se obtiene el espectro de la disolución amarilla del complejo Cu(I)-hidrazona.

Acido ascórbico.- El pH de la muestra es 8,75. El intervalo entre las curvas es de 10 minutos. La alteración del máximo a 470-80  $\mu$  es lentísima, pero no aparece el otro máximo a 425  $\mu$ . , sino que en el mínimo de absorción aumenta ligeramente la absorbancia, pero sin perder su carácter de mínimo. (Gráfica XV ).

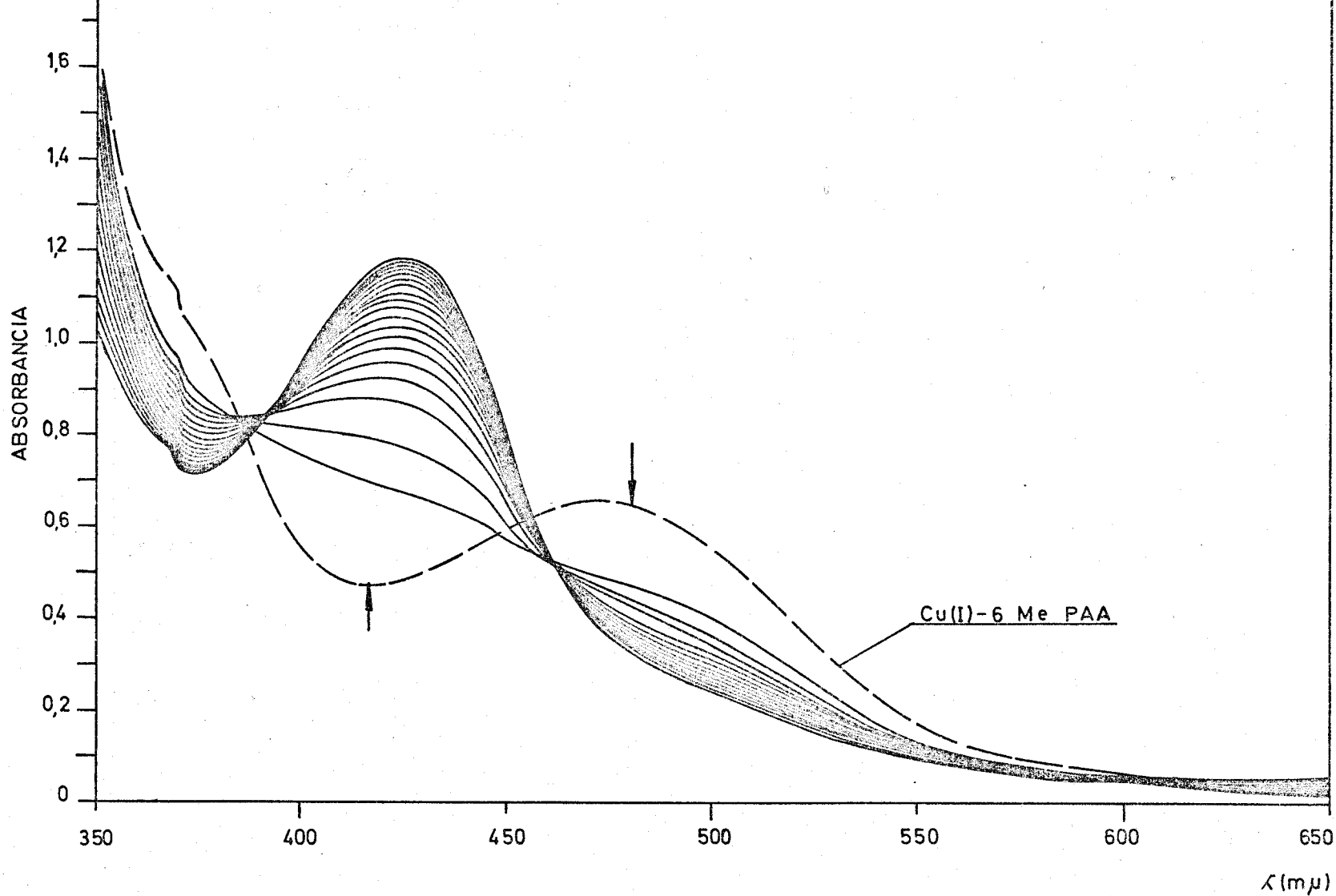
Sulfito sódico.- El pH de la muestra es de 8,80. El intervalo de tiempo entre las curvas es de 15 minutos. ( Gráfica XVI ). El comportamiento es totalmente distinto al de los otros reductores. El máximo a 470-80  $\mu$ . desaparece bruscamente, apareciendo el de 425  $\mu$ . inmediatamente, pero con una



ACCION DE DIVERSOS REDUCTORES SOBRE EL COMPLEJO Cu(I)-6 Me PAA

I HIDROXILAMINA

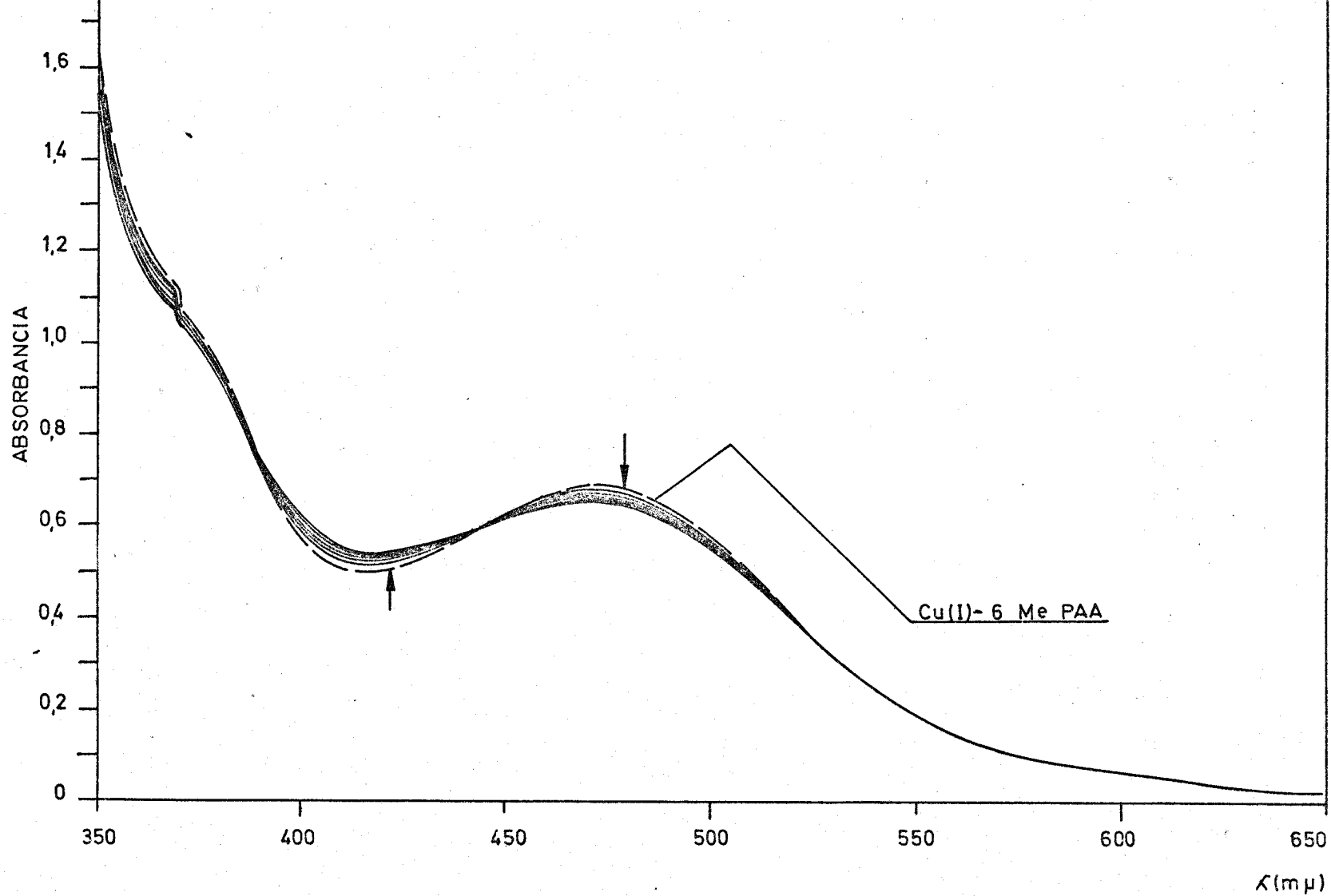
GRAFICA XIII



ACCION DE DIVERSOS REDUCTORES SOBRE EL COMPLEJO Cu(I)-6 Me PAA

II HIDRACINA

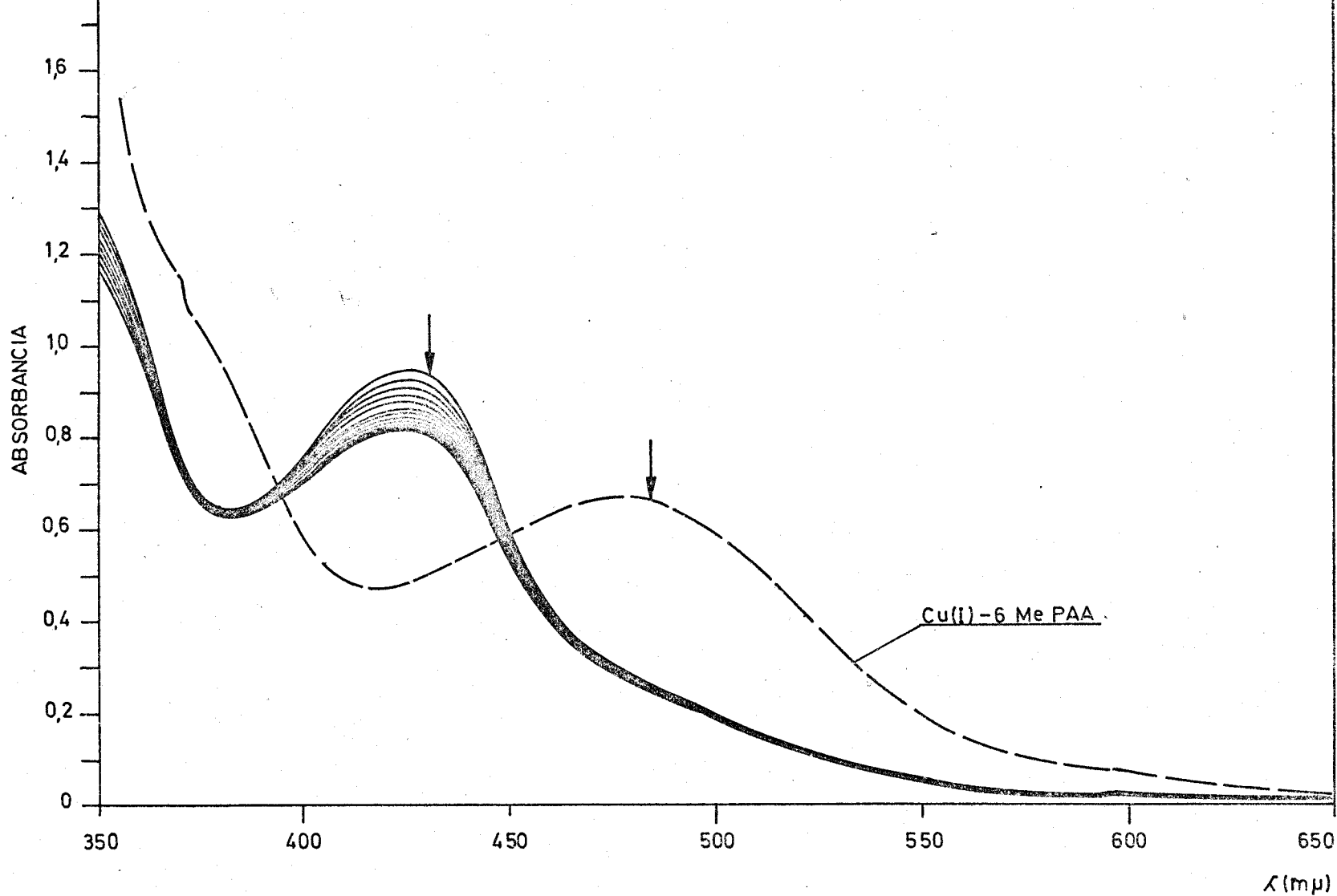
GRAFICA XIV



ACCION DE DIVERSOS REDUCTORES SOBRE EL COMPLEJO Cu(I)-6 Me PAA.

III ACIDO ASCORBICO

GRAFICA XV



ACCION DE DIVERSOS REDUCTORES SOBRE EL COMPLEJO Cu(I)-6 Me PAA

IV SO<sub>3</sub> Na<sub>2</sub>

GRAFICA XVI



absorbancia menor ( 0,950 ) que en el caso de la hidroxilamina e hidracina ( 1.190 ). Pero éste máximo tan prontamente formado no es estable con el tiempo, sino que va desapareciendo. No presenta en principio interés analítico.

Al realizar la extracción del cobre con la 6-Me-PAA disuelta en nitrobenceno, la presencia previa de un reductor es imprescindible y además se comprueba que no importa cual de ellos se use ( vitamina C , hidroxilamina, hidracina ) , pues se obtienen resultados identicos. El reactivo no se afecta al no estar en contacto directo con el reductor y la posición del máximo de absorción se mantiene a 480 mu. , sin experimentar cambio. Solo en estas condiciones se obtiene el espectro correspondiente al complejo de la 6-Me-PAA y el Cu(I).

### II.3.3.2. Discusión de los resultados

Tal como se ha visto en II.1.5. la acción de la hidracina e hidroxilamina sobre la 6-Me-PAA conduce a la formación de la hidrazona ( 6-Me-PAH ) y oxima ( 6-Me-PAO ) , por lo que son estos compuestos los responsables de la formación de los complejos de Cu ( I ) . En efecto, la 6-Me-PAO origina disoluciones amarillas al reaccionar con el Cu(I) , cuyo espectro de absorción presenta un máximo a 425 mu. En III.3. se estudia la reacción entre el Cu(I) y la 6-Me-PAH . Llegandose a análogos resultados, ya que las oximas y las hidrazonas presentan en general una reaccionabilidad semejante. En el caso de emplear  $SO_3Na_2$  , se llegará probablemente a la formación de iminas, que debeb presentar una reaccionabilidad (  $\lambda_m$  ) análoga a la de la oxima e hidrazona.

Existe una contradicción entre la velocidad de formación de estos complejos y la formación previa de la oxima e hidrazona. En ausencia de cobre, la formación de la 6-Me-PAH es más rápida. En cambio el com-

plejo Cu(I) - 6-Me-PAO se forma antes que el correspondiente al de hidrazona -Cu(I). Esto nos hace suponer que la hidracina forma complejos con el cobre en estas condiciones, tal como está descrito en la bibliografía (62). Así se explicaría la mayor lentitud en alcanzar la estabilidad y la no coincidencia en el punto isobéptico de la curva sin reductor, que corresponde al tiempo 0. En el caso de la formación del complejo Cu(I) - 6-Me-PAO la coincidencia es perfecta. Otra posibilidad que podía aclarar esta diferencia de velocidad podía ser la mayor estabilidad del complejo de la oxima.

Estas reacciones de formación de complejos con un reactivo que se sintetiza en presencia del ión metálico, han sido estudiadas extensamente en nuestro Departamento en el caso de que los elementos de que se parte sean los componentes básicos del reactivo: generalmente un aldehído ó cetona y una amina (tiosemicarbacida ó hidracina). En algunos casos han dado buenos resultados.

En cambio las reacciones estudiadas aquí constituyen una variedad de las reacciones "in situ" anteriores, de las que se diferencian en que:

a) No se parte de los elementos básicos del reactivo, sino que se basan en el intercambio entre los enlaces  $>C = N-$ , como se ha demostrado en el estudio de la influencia de reductores en la acina.

b) Uno de los reaccionantes, la acina, presenta ya reacción con el ión metálico, por lo que, en realidad, se forma un complejo a partir de otro previamente formado.

Un posible mecanismo de la reacción es el siguiente: 1º) Desaparición del complejo Cu(I)-acina, 2º) Reacción de la 6-Me-PAA con la amina, 3º) Formación del complejo con el Cu(I) liberado en 1º).

Así pues, la necesidad de la presencia de un reductor para obtener disoluciones de Cu(I), nos ha abierto por azar un interesante cam-

po de trabajo, cuyas dimensiones son difíciles de prever. Se ha consultado la bibliografía al respecto y se puede afirmar que está en la línea de originalidad de los trabajos "in situ" de nuestro Departamento.

La presencia de un reductor más potente, como el  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , afecta con gran rapidez a las disoluciones rojizas del complejo, originando una coloración amarilla inestable. La naturaleza de la reacción impide su utilización para fines analíticos, de ahí que no se profundice en su estudio.

#### II.3.4. ESTEQUIOMETRIA EN DISOLUCION DE LOS PRODUCTOS DE LAS REACCIONES

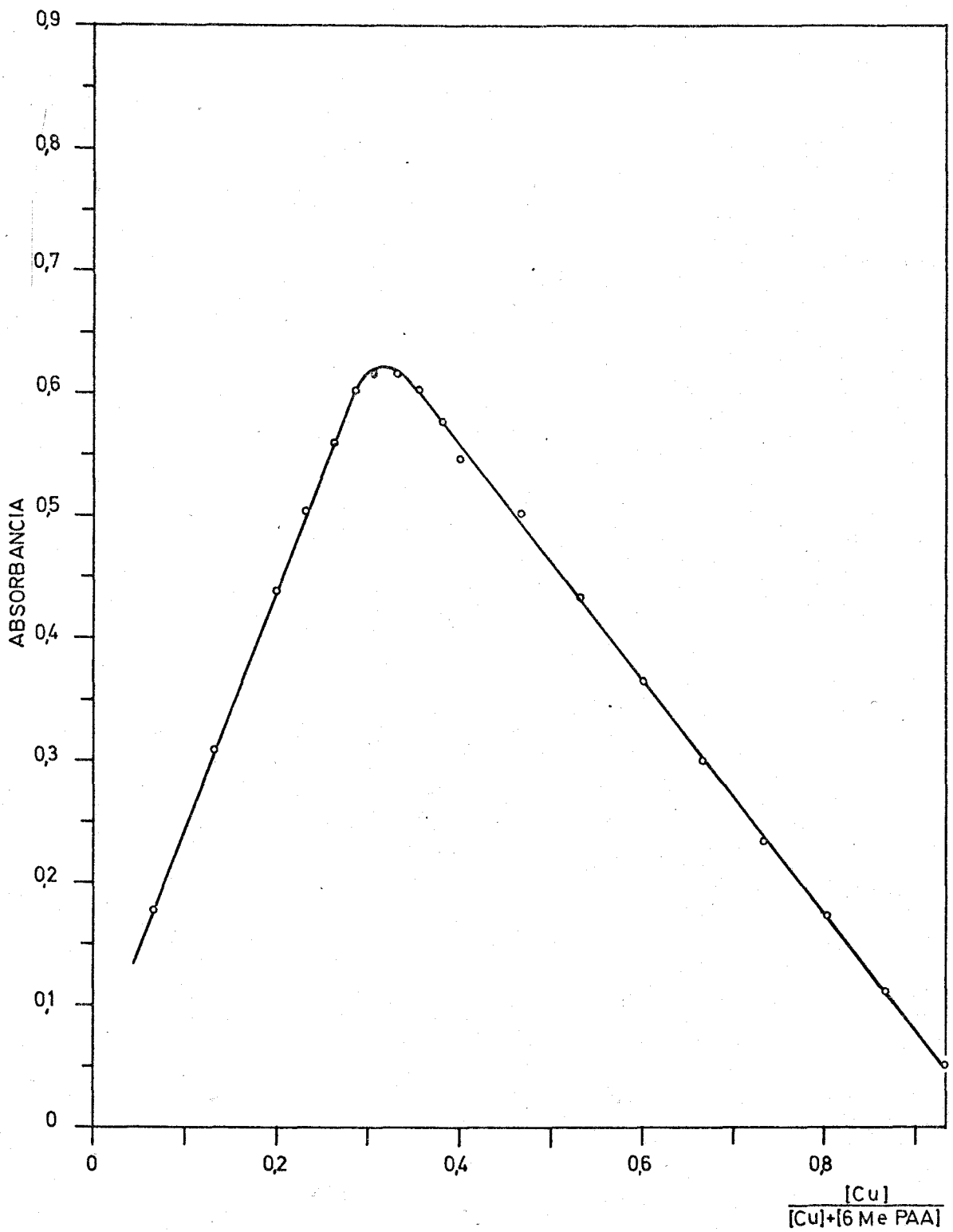
Mediante el estudio de la variación de la absorbancia con la fracción molar, se determinan las fórmulas de los complejos en disolución (método de las variaciones continuas). Se aplicará en cuatro casos: sin reductor, con ácido ascórbico, con hidroxilamina y con hidracina.

##### II.3.4.1. Sin reductor

Se utilizaban dos disoluciones equimoleculares  $1,6 \cdot 10^{-3}$  M. de Cu(II) y de 6-Me-PAA. Las muestras se preparan en matraces de 50 ml. añadiendo volúmenes variables de cada disolución, pero siendo su suma igual a 15 ml., y 10 ml. de tampón ácido bórico-NaOH. Al cabo de media hora se enrasan los matraces con agua destilada, y se mide su absorbancia a 480 mμ. frente a blancos preparados de igual forma en cada caso, pero sin cobre. Los resultados se representan en la Gráfica XVII. La máxima absorbancia corresponde a la fracción molar 0,313, que está cerca de la relación cobre:acina 1 : 2 (0,333), por lo que parece ser ésta la relación estequiométrica.

##### II.3.4.2. En presencia de ácido ascórbico

El ácido ascórbico en concentración baja, no afecta al reactivo, como se ha indicado anteriormente. Se preparan una serie de muestras



ESTEQUIOMETRIA DEL PRODUCTO DE LA REACCION ENTRE Cu Y 6 Me PAA  
SIN REDUCTOR

GRAFICA XVII

con igual técnica que en el apartado anterior, añadiendo 0,1 ml. de vitamina C al 2%. De los resultados se deduce que la fracción molar que origina mayor absorbancia es 0,380, que difiere de la anterior. Oscilan ambas alrededor de la relación 1 : 2 , que es 0,333. En presencia de reductor no se consume reactivo para la reducción de Cu(II) a Cu(I) , por lo que se precisa menos acina y la relación molar es mayor. Esto se confirma de nuevo al estudiar la cantidad óptima de reactivo ( II.4.) con y sin ácido ascórbico. Así pues, se puede concluir que la estequiometría del complejo en disolución es 1 : 2 , que está de acuerdo con la bibliografía, que asigna a los complejos en disolución del tipo Cu(I)-"cuproina" la fórmula  $( Cu (ligando)_2 )^{\pm}$  .

#### II.3.4.3. En presencia de hidroxilamina e hidracina

Se preparan varias nuestras en matraces aforados de 50 ml. con volúmenes variables de disoluciones equimoleculares de acina y Cu(II)  $1,6 \cdot 10^{-3}$  M , pero su suma<sup>es</sup> constante e igual a 10 ml. , 3 ml. de disolución molar de clorhidrato de hidroxilamina y 10 ml. de tampón ácido acético-acetato sódico. Se enrasan a la media hora y se mide su absorbancia a 425 mu. frente a blancos idénticos, pero sin el ión metálico. Al haber exceso de cobre, aparece un precipitado marrón debido probablemente al óxido cuproso, cuyo color varia según el método de preparación y se describe variadamente como amarillo, naranja, rojo y pardo oscuro ( 63 ). Este precipitado desaparece inmediatamente al añadir un exceso de reactivo, intensificandose el color de la disolución. Al representar gráficamente los resultados obtenidos, se encuentra que la relación estequiométrica cobre:acina 1 : 2.

Se han repetido las muestras anteriores en medio tampón bórico-NaOH y 3 ml. de disolución molar de hidrato de hidracina. La relación estequiométrica encontrada es también 1 : 2 :

#### II.4. DETERMINACION FOTOMETRICA DEL COBRE CON LA 6-Me-PAA

Como se ha comprobado al estudiar la reaccionabilidad de la 6-Me-PAA con los iones metálicos , éste es, practicamente, un reactivo específico del cobre ; solo interfiere el paladio , aunque la reacción con este ión es mucho menos sensible. En el apartado II.3. se estudian las condiciones en que debe desarrollarse la reacción : pH , influencia de diversos reductores zona de máxima absorbanca, etc. Aquí haremos aplicación de la información reunida para la determinación fotométrica de trazas de cobre.

Son posibles dos técnicas : la fotometría homogénea en medio acuoso, ó en presencia de un disolvente inmiscible con el agua, que se añade como disolvente del reactivo. La primera se realiza en medio debilmente alcalino, usando un reductor débil (ácido ascórbico) , ó dejando que el mismo reactivo haga el papel de reductor. La segunda emplea nitrobenceno como agente extractante, en las condiciones descritas a continuación.

Al emplear hidroxilamina ó hidracina como reductores en medio homogéneo , se obtienen la 6-Me-PAO ó 6-Me-PAH "in situ" respectivamente, cambiando las características espectrales de la disolución y mejorando la sensibilidad. Su estudio se incluye al final de este apartado.

## II.4.1. EN MEDIO ACUOSO

La fotometría homogénea tiene la ventaja de su sencillez, especialmente cuando se emplea el propio reactivo como reductor. El único inconveniente se debe a la necesidad de operar en medio alcalino.

### II.4.1.1. EL REACTIVO EN EXCESO SIRVE COMO REDUCTOR

El carácter reductor del reactivo es suficiente para llevar el cobre a su estado monovalente, estabilizándose esta valencia al formar el complejo con la 6-Me-PAA.

#### II.4.1.1.1. Orden de adición de los reactivos

El orden de mezcla de los reactivos no es indiferente. Conviene que al ajustar el pH en el valor óptimo, el Cu(II) se encuentre reducido, para lo cual debe añadirse el reactivo al ión metálico antes que la mezcla reguladora. Numerosas experiencias confirman que así se consigue la absorbancia máxima más rápidamente. En efecto, en matraces aforados de 50 ml. se preparan varias muestras que contienen 7,8 ppm. de Cu(II) 5 ml. de disolución etanólica de 6-Me-PAA al 0,1 % y 10 ml. de tampón ácido bórico-NaOH, en el orden indicado. Se enrasan con agua destilada y se mide su absorbancia a 480 m $\mu$ . frente a blancos iguales exentos de cobre. Los resultados se comparan con los de otras muestras análogas en las que solo se varió el orden de mezcla, como aparece en la Tabla nº 5, en la que puede apreciarse la enorme influencia del orden en que se adicionan los reactivos.

En todas las experiencias que se describen a continuación se sigue la técnica de preparación de muestras aquí descrita.

T A B L A N° 5

ORDEN DE ADICION DE LOS REACTIVOS

Orden	Absorbancia a 480 mu.		
	0 horas	1 horas	5 horas
cobre(II) Tampón Reactivo	0,355	0,475	0,485
Cobre(II) Reactivo Tampón	0,525	0,522	0,520

T A B L A N° 6

CANTIDAD OPTIMA DE REACTIVO

ml. disol. 6-Me-PAA al 0,1 % etanol	Absorbancia a 480 mu.
0,5	0,073
1,0	0,168
2,0	0,336
3,0	0,484
3,3	0,515
3,6	0,515
4,0	0,515
5,0	0,520
6,0	0,525
8,0	0,545
10,0	0,559



#### II.4.1.1.2. Cantidad óptima de reactivo

Para determinar la cantidad necesaria de reactivo se preparan doce muestras de igual forma que en II.4.1.1.1. , con volúmenes crecientes de la disolución del reactivo al 0,1 % en etanol . En la Tabla nº 6 se reseñan los resultados de medir la absorbancia de éstas a 480  $\mu$ . con blancos adecuados. A la vista de los mismos, se concluye que 3,3 ml. es la cantidad necesaria, pero se toma un exceso como cantidad óptima ( 5 ml. ) pues la reacción se favorecerá con el exceso de reactivo al desplazarse el equilibrio químico hacia la formación del complejo coloreado.

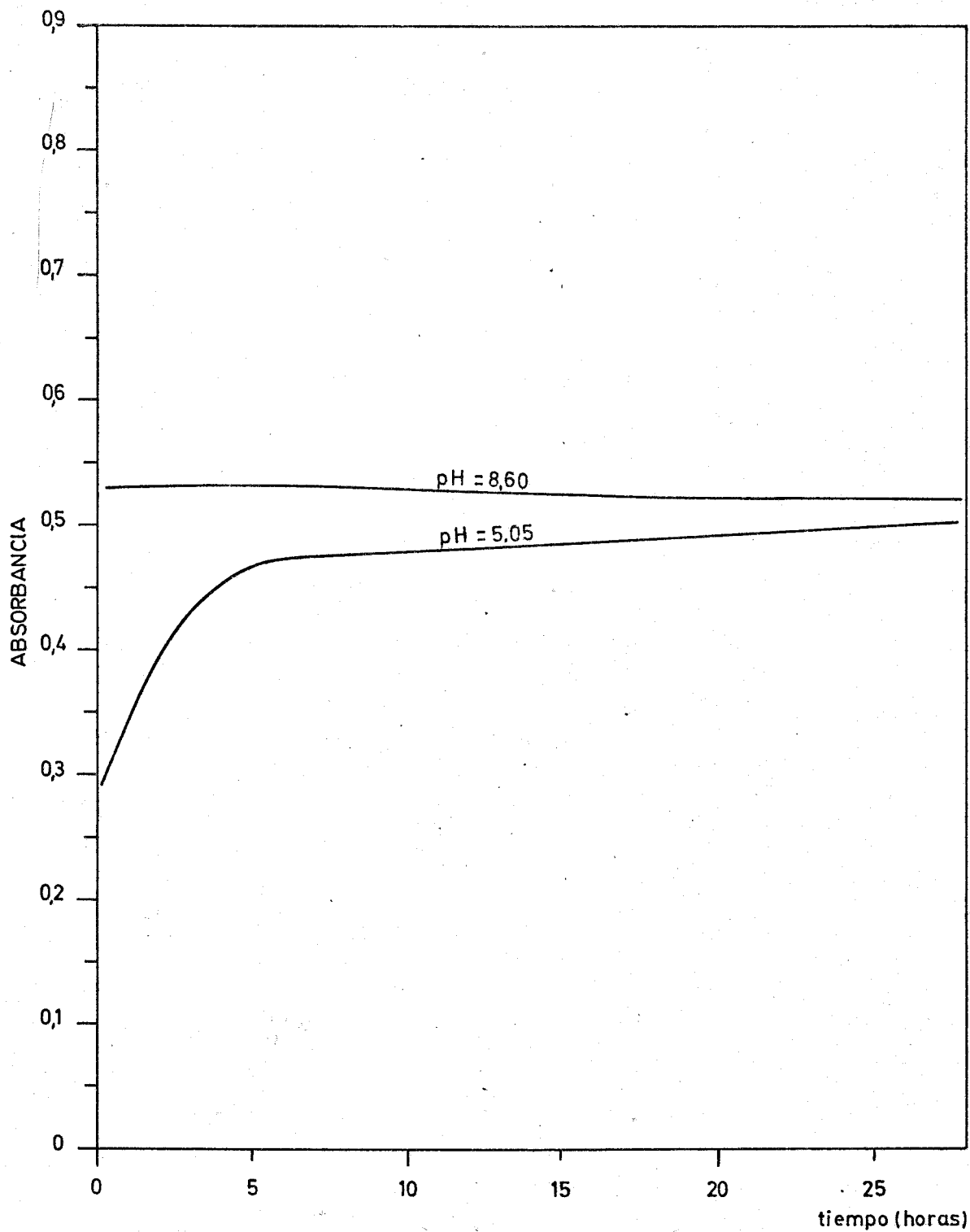
#### II.4.1.1.3. Estabilidad con el tiempo y en función del pH

Para comprobar la estabilidad de las disoluciones coloreadas se preparan dos muestras con la técnica descrita, a dos pH distintos ( pH 8,6 con 10 ml. de tampón ácido bórico-NaOH y pH 5,05 con 10 ml. de tampon ácido acético-acetato sódico) . Se mide su absorbancia a 480  $\mu$ . frente a blancos sin cobre, a intervalos regulares de tiempo. En la Gráfica XVIII se exponen los resultados obtenidos.

A pH 8,6 la absorbancia máxima se alcanza inmediatamente, y permanece constante durante 24 horas, por lo menos . A pH 5,05 , próxima al  $pK_2$  de la 6-Me-PAA , hay coexistencia de dos formas del reactivo por lo que la absorbancia aumenta con el tiempo al desplazarse lentamente el equilibrio hacia la forma neutra, responsable de la formación del complejo con el Cu(I). La absorbancia a pH 5,05 tiende al valor alcanzado inmediatamente a pH 8,6 .

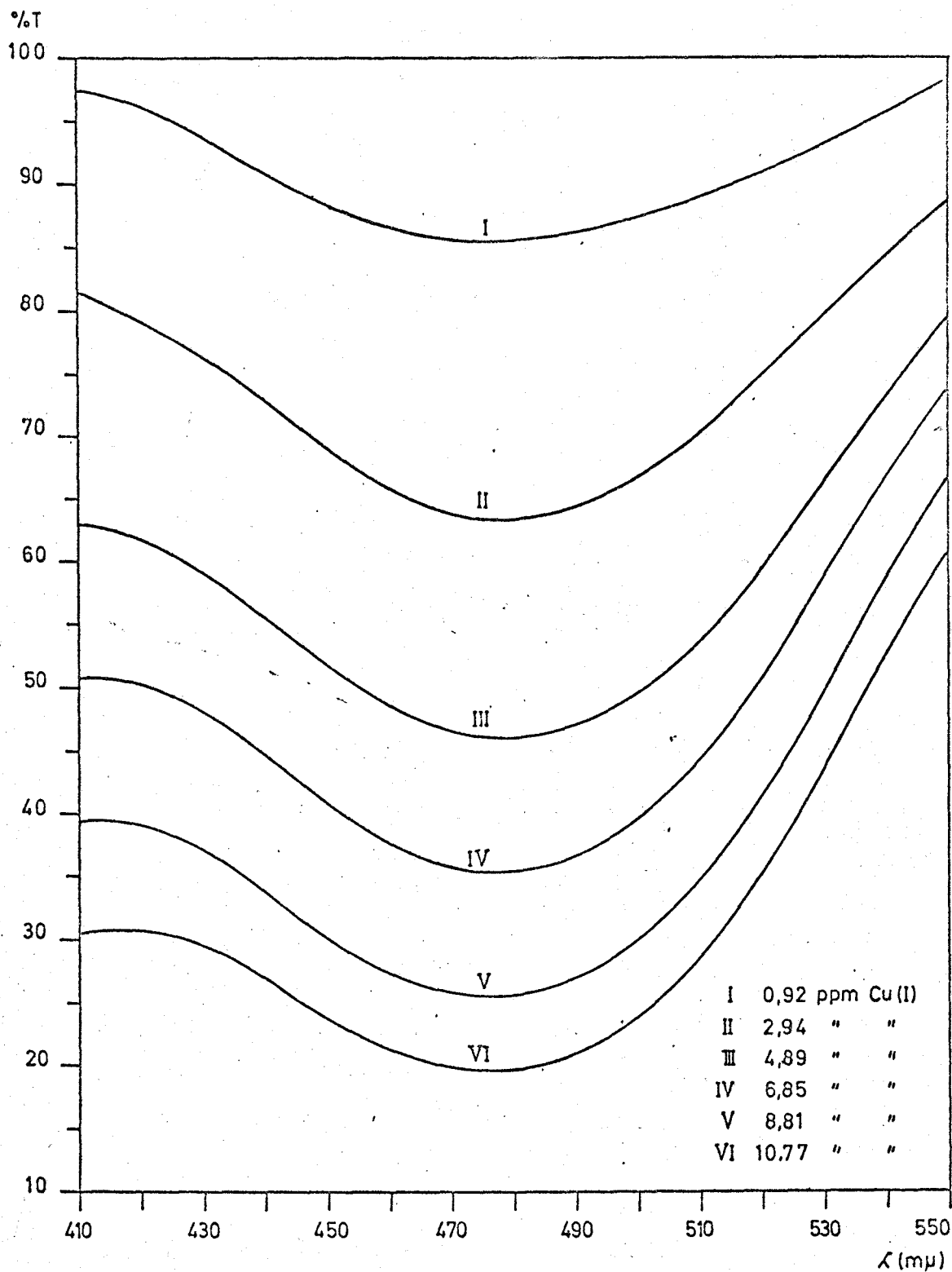
#### II.4.1.1.4. Espectro de absorción del complejo

En la Gráfica XIX se representan las curvas % Trasmisión - longitud de onda de los complejos formados como se indica en el apartado siguiente. Todas las curvas tienen un mínimo de trasmisión a 470-80  $\mu$ .



ESTABILIDAD CON EL TIEMPO DE LA ABSORBANCIA DEL COMPLEJO  
Cu-6 Me PAA A DISTINTOS pH

GRAFICA XVIII



ESPECTRO DE ABSORCION DEL COMPLEJO Cu(I)-6 Me PAA

GRAFICA XIX

#### II.4.1.1.5. Cumplimiento de la ley de Beer. Absortividad molar

Una vez fijadas las condiciones óptimas para el desarrollo del color en medio homogéneo, se estudia el cumplimiento de la linealidad entre la concentración de cobre y la absorbancia de las disoluciones del complejo en el máximo de absorción. Se sigue el procedimiento descrito en los apartados anteriores, pero variando la concentración de cobre desde 1 a 12 ppm., aproximadamente. En la Gráfica XX -(I) se representan los datos obtenidos, observándose el cumplimiento de la ley de Beer entre 1 y 12 ppm. de cobre.

De estos valores se puede calcular la pendiente  $b$  de la recta anterior y la ordenada en el origen  $n$ , por el método de los mínimos cuadrados ( 64 ). Los valores encontrados son

$$b = 0,066$$

$$n = 0,004$$

Si consideramos que la recta pasa por el origen,  $y = b \cdot x = 0,066 \cdot x$  y aplicando la expresión matemática de la ley de Beer

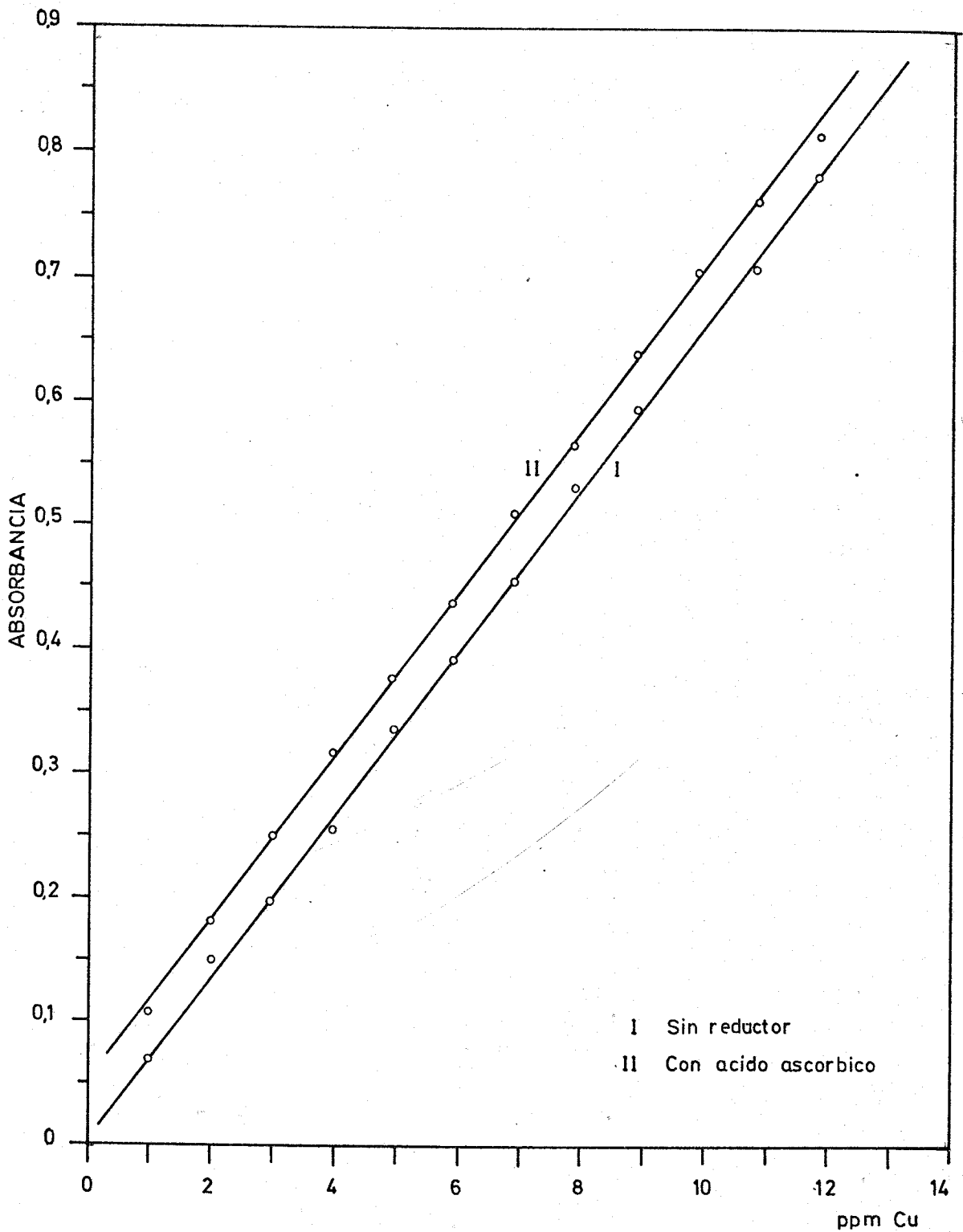
$$y = A = \epsilon \cdot l \cdot c = 0,066 \cdot x$$

siendo  $\epsilon$  = absortividad molar,  $l$  = paso de luz de las cubetas ( 1,0 cm. y  $c$  = concentración en moles por litro .

La absortividad molar vale

$$\epsilon = \frac{0,066 \cdot x}{l \cdot c}$$

Si se expresa  $x$  (ppm.) en moles por litro, y teniendo en cuenta el peso atómico del cobre, el valor de la absortividad molar es



CUMPLIMIENTO DE LA LEY DE BEER A 480 m $\mu$  PARA EL COMPLEJO  
Cu(I)-6 Me PAA EN MEDIO HOMOGÉNEO

GRAFICA XX

$$\underline{\xi = 4.190}$$

La sensibilidad de la reacción no es muy alta. Es del mismo orden de magnitud que la de la reacción del cobre(I) con la cuproina cuyo coeficiente de extinción molar vale 5.490 ; ó con los derivados de la quinoxalina con el grupo específico del cobre ( 14 ) , cuyos coeficientes de extinción oscilan entre 2,700 y 6.500 .

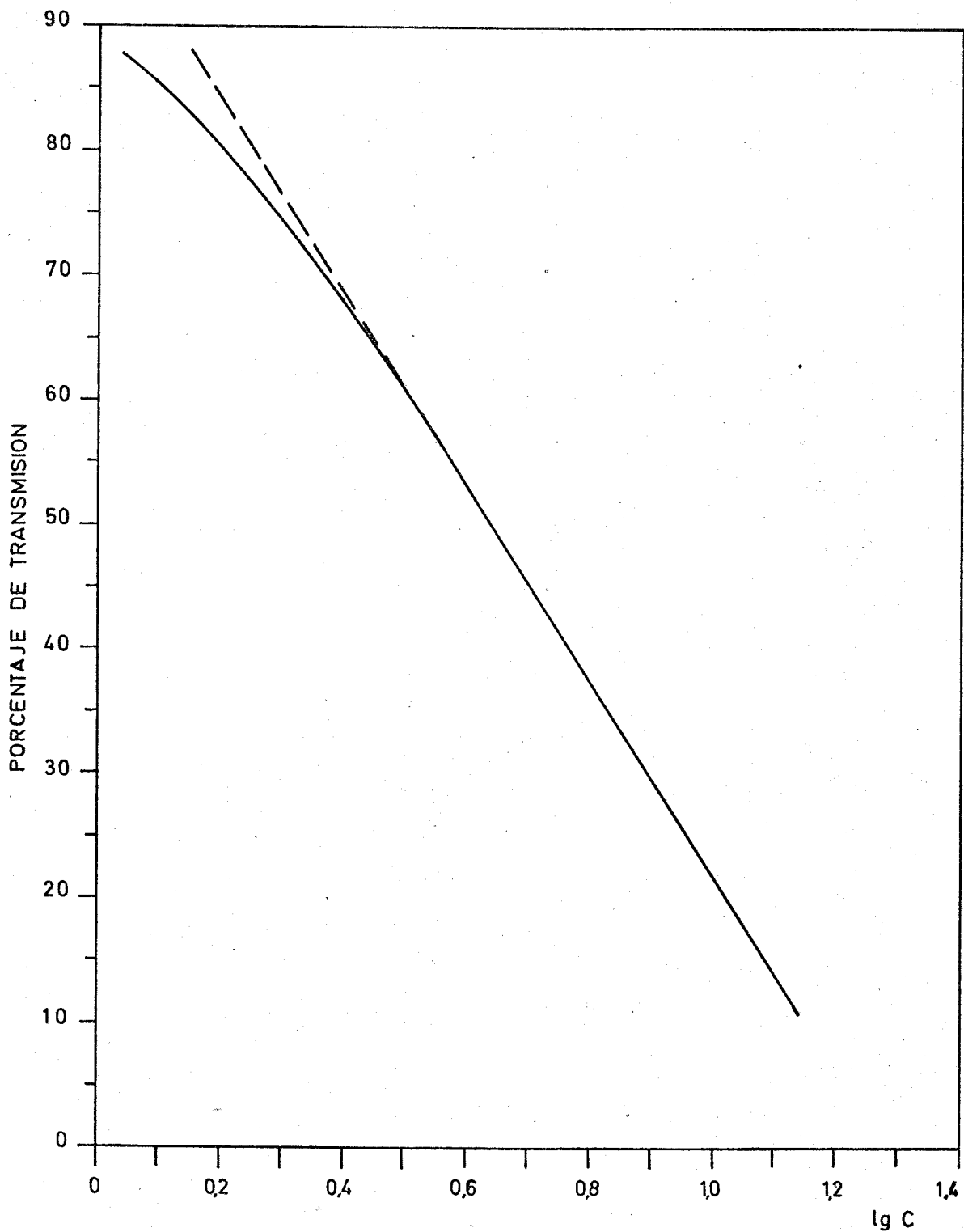
#### II.4.1.1.6. Seguridad del método. Gráfico de Ringbom.

Representando en la Gráfica XXI la variación del % de trasmisión frente al logaritmo de la concentración de cobre ( los datos se calculan a partir de los de la ley de Beer ) , se observa que están en línea recta los valores comprendidos entre  $\log. (Cu) = 0,59$  y  $1,068$  , que es la zona de mínimo error para la determinación fotométrica de trazas de cobre, comprendida entre 4 y 12 ppm. de Cu(II) ( 65 ).

#### II.4.1.1.7. Precisión del método

Segun la técnica descrita en II.4.1.1.5. se preparan once muestras en ocasiones distintas, con 5,9 ppm. de cobre, esto es , dentro de la zona de mínimo error , a fin de estudiar la reproductividad del método. Se han seguido los cálculos descritos por W. J. Yonden ( 66 ). Representando por  $x$  los valores de la absorbancia a 480 mu. de cada disolución, por  $(x - \bar{X})$  las diferencias que existen entre cada valor de  $x$  y la media aritmética  $\bar{X}$  de todos ellos , y por  $(x - \bar{X})^2$  los cuadrados de estas diferencias , se obtiene la Tabla nº 7 . De los valores de ésta se deduce que

$$\bar{X} = 0,383 \quad \text{y} \quad \sum (x - \bar{X})^2 = 71 \cdot 10^{-6}$$



GRAFICA DE RINGBOM  
TECNICA EN MEDIO ACUOSO SIN REDUCTOR

GRAFICA XXI

T A B L A    N° 7

ESTUDIO    ESTADISTICO    DEL    METODO

$x \cdot 10^3$	$(x - \bar{x}) \cdot 10^3$	$(x - \bar{x})^2 \cdot 10^6$
384	1	1
384	1	1
387	4	16
382	-1	1
386	3	9
380	-3	9
380	-3	9
383	0	0
383	0	0
380	-3	9
387	4	16



La desviación standard , S , viene dada por la expresión

$$S = \pm \sqrt{\frac{(\sum x - \bar{X})^2}{n - 1}} = \pm 2,66 \cdot 10^{-3}$$

y la desviación standard de la media , S<sub>m</sub> , es

$$S_m = \pm \frac{S}{\sqrt{n}} = 0,806 \cdot 10^{-3}$$

El porcentaje de error de la media se calcula a partir de la expresión

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

Fijando como límite de confianza el 95 % , el valor de t para diez grados de libertad vale 2,23 ; así pues el porcentaje de error será

$$\% \text{ error} = \pm 0,49$$

Por tanto, el 95 % de la serie de once medidas estará comprendido entre 0,383  $\pm$  0,002 , lo que representa un porcentaje de error pequeño comparado con el de otras muchas determinaciones fotométricas.

#### II.4.1.1.8. Interferencias

Como se dice en II.4.1.1.1. se preparan numerosas muestras para estudiar la perturbación de cationes metálicos y aniones enmascarantes en la reacción entre el Cu(I) y la 6-Me-PAA . Para cada ión es-

tudiado se ha investigado la influencia de su presencia hasta una concentración cien veces superior a la de cobre ( unas 600 ppm. ). En ausencia del ion extraño, la absorbancia que corresponde a 5,9 ppm. de cobre es 0,383 , a partir de este dato y de las absorbancias obtenidas en el estudio de cada ion, se calcula el porcentaje de error debido a su presencia. En la Tabla nº 8 se consignan los resultados de los ensayos realizados.

El caracter reductor de la 6-Me-PAA hace que algunos metales precipiten a su estado elemental ( plata, mercurio, platino , oro ).

El pH básico en que debe verificarse la reacción da lugar a que muchos metales ( cadmio, bismuto, titanio, hierro, aluminio, antimonio, torio, lantano etc. ) precipiten en forma de hidróxidos ó sales básicas.

El Pd(II) y el Hg(I) , aun en defecto, perturban la reacción aumentando la absorbancia.

De los aniones enmascarantes estudiados, interfieren sulfocianuros, tiosulfatos, citratos , oxalatos y en especial el AEDT .

T A B L A N° 8

INTERFERENCIA DE IONES EXTRAÑOS EN LA FORMACION DEL COMPLEJO  
EN MEDIO HOMOGENEO

Cu en ppm.	ion extraño en ppm.	sal empleada	Absorbancia a 480 mu.	Cu(I) encontrado	% error
5,9	10 Ag(I)	AgNO <sub>3</sub>	0,392	6,02	2,50
"	20 "	"	ppdo. negro	-	-
"	6 Hg(I)	HgNO <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O	0,386	5,93	1,02
"	10 "	" "	0,410	6,14	4,59
"	20 "	" "	0,515	7,91	34,75
"	20 As(III)	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,392	6,02	2,50
"	100 "	"	0,350	5,38	-8,34
"	11 Sb(III)	SbCl <sub>3</sub>	0,371	5,70	-2,89
"	12 Pt(IV)	H <sub>2</sub> [ PtCl <sub>6</sub> ]	0,396	6,08	3,57
"	120 "	"	ppdo. negro	-	-
"	5,8 Pd(II)	PdCl <sub>2</sub>	0,476	5,90	24,53
"	100 Se(IV)	Na <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> .xH <sub>2</sub> O	0,384	5,90	0,51
"	600 "	"	0,407	6,25	6,47
"	29,8 Co(II)	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,367	5,63	-4,08
"	20 Zn(II)	ZnSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	0,364	5,59	-4,77
"	100 CrO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	0,422	6,48	10,39

T A B L A N° 8 (continuación)

INTERFERENCIA DE IONES EXTRAÑOS EN LA FORMACION DEL COMPLEJO

EN MEDIO HOMOGENEO

Cu en ppm.	ion extraño en ppm.	sal empleada	Absorbancia a 480 mu.	Cu(I) encontrado	% error
5,9	100 V (V)	$\text{NaVO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,383	5,88	0,17
"	600 "	"	0,386	5,93	1,02
"	600 Ca(II)	$\text{Ca}(\text{Ac})_2$	0,372	5,71	-2,72
"	600 Sr(II)	$\text{SrCl}_2$	0,384	5,90	0,51
"	600 Ba(II)	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	0,375	5,76	-1,87
"	600 Mg(II)	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	0,380	5,83	-0,68
"	600 Rb(I)	RbCl	0,381	5,85	-0,34
"	600 $\text{PO}_4^{3-}$	$\text{NaH}_2\text{PO}_4$	0,383	5,88	0,17
"	600 $\text{SCN}^-$	sódica	ppdo.	-	-
"	600 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	"	0,222	3,41	-41,90
"	600 citrat	"	0,305	4,68	-20,27
"	600 tartra	"	0,381	5,85	-0,34
"	200 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	"	0,370	5,68	-3,23
"	600 "	"	0,327	5,02	-14,48
"	6 AEDT	"	0,311	4,77	-18,73

#### II.4.1.2. FOTOMETRIA HOMOGENEA EN PRESENCIA DE ACIDO ASCORBICO

El ácido ascórbico no actúa sobre el reactivo, pero realiza la función previa de éste al reducir el Cu(II) a ión cuproso. Se ha considerado interesante ensayar su comportamiento, con fines comparativos.

Dado su carácter ácido, su uso plantea un problema, ya que es necesario usar una mezcla reguladora más concentrada, formada por  $H_3BO_3 - NaOH$  0,2M en la relación 5 : 1. En cada ensayo se añaden 10 ml. de la misma.

##### II.4.1.2.1. Cantidad óptima de ácido ascórbico

Se ha determinado empíricamente, preparando según la técnica usual varias muestras de cobre-reactivo-tampón, con cantidades variables de ácido ascórbico, en disolución acuosa al 2%. La concentración de cobre en todos los casos es de 7,8 ppm. Al cabo de media hora se mide la absorbancia a 480 mμ. frente a blancos adecuados. El pH, que baja con la adición de ácido ascórbico, es un factor importante, por lo que se reseña en la Tabla nº 9 junto a los datos de cada muestra. A la vista de éstos, la cantidad óptima de reductor está comprendida entre 0,002 y 0,060 gr. Se toman 0,3 ml. de disolución de ácido ascórbico al 2% reciente, para todas las muestras posteriores.

##### II.4.1.2.2. Determinación empírica de la cantidad de reactivo

De modo análogo, se ha calculado la cantidad necesaria de reactivo. en la técnica con reductor débil, y se ha encontrado (Tabla

nº 10 ) que oscila entre 2,5 y 3,0 ml. de la acina del 6-Me-PA en disolución etanólica al 0,1 % , pero un exceso de éste mejora sensiblemente la reacción , lo cual puede deberse a la inestabilidad del complejo. Es interesante observar que con ácido ascórbico la cantidad necesaria de reactivo es menor, lo que demuestra una vez más que en ausencia de éste , una parte del reactivo es empleada en reducir el Cu(II) a Cu(I) . En la Gráfica XXII se representa la determinación de la cantidad óptima de reactivo con y sin reductor ( II.4.1.1.3. ) . Aquí se corroboran estas consideraciones de nuevo.

#### II.4.1.2.3. Estabilidad con el tiempo

Su estudio se lleva a cabo como en II.4.1.1.2. Los resultados indican que las disoluciones coloreadas son estables al menos durante siete horas, tiempo mas que suficiente para llevar a cabo una fotometria.

#### II.4.1.2.4. Cumplimiento de la ley de Beer. Absortividad molar

Se preparan doce muestras con diferentes cantidades de cobre, desde 1 a 12 ppm. aproximadamente , y con las cantidades de reactivo, reductor y tampón expuestas en los anteriores apartados. Al cabo de media hora se miden las citadas muestras a 480 mμ. , frente a un blanco común sin cobre. De la observación de los resultados obtenidos ( Gráfica XX - (II) ) se deduce que el sistema cobre-ácido ascórbico-acina cumple la ley de Lambert-Beer para concentraciones crecientes de cobre desde 2 hasta 10 ppm. aproximadamente.

La absortividad molar vale

$$\underline{\underline{\epsilon = 4.130}}$$

T A B L A N° 9

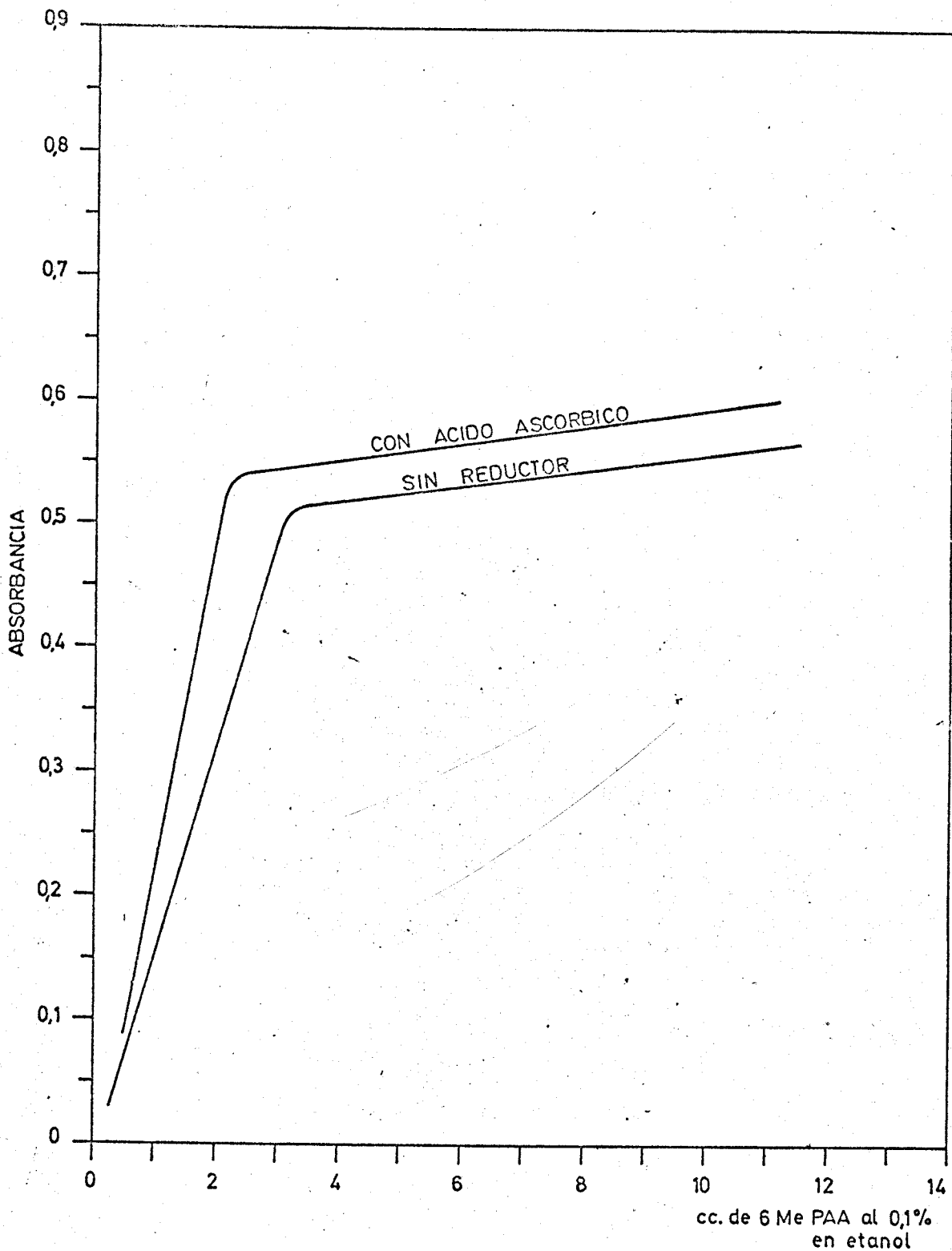
CANTIDAD OPTIMA DE ACIDO ASCORBICO

gramos a. ascorbico	Abosorbancia a 480 mu.	pH
0,000	0,550	8,75
0,002	0,565	8,70
0,005	0,570	8,63
0,010	0,565	8,60
0,040	0,565	8,05
0,050	0,565	7,43
0,060	0,565	7,10
0,080	0,529	5,30
0,120	0,514	4,95
0,200	0,509	4,80

T A B L A N° 10

DETERMINACION EMPIRICA DE LA CANTIDAD DE REACTIVO

ml. de reac. al 0,1% etanol	Absorbancia a 480 mu.
0,5	0,122
1,0	0,190
1,5	0,395
2,0	0,490
2,5	0,540
3,0	0,542
5,0	0,560
10,0	0,680



DETERMINACION EMPIRICA DE LA CANTIDAD OPTIMA DE REACTIVO

GRAFICA XXII



#### II.4.1.2.5. Discusión de los resultados

La presencia de un reductor débil ( ácido ascórbico ) en la reacción de la 6-Me-PAA y el cobre(I) en medio homogéneo no introduce ninguna modificación respecto a la utilización de un exceso de reactivo como reductor previo para la obtención de Cu(I) , responsable de la formación del complejo.

Se obtiene casi idéntica absortividad molar , aunque los valores de la absorbancia son mayores en presencia del reductor debil para una misma cantidad de cobre. Esto es debido al paralelismo entre las rectas de calibrado, situandose la correspondiente al ácido ascórbico por encima de la otra, que pasa por el origen.

Por tanto, se propone el uso de la misma 6-Me-PAA en exceso como reductor previo para la determinación de trazas de cobre en medio acuoso.

## II.4.2. EXTRACCION DEL COMPLEJO EN NITROBENCENO

La mayoría de las técnicas propuestas para el análisis fotométrico del Cu(I) con reactivos que tienen semejanza estructural con la 6-Me-PAA , utilizan la extracción del complejo en disolventes orgánicos, generalmente el alcohol amílico. De ahí este estudio , para comparar sus ventajas con la técnica en medio homogéneo .

### II.4.2.1. Elección del extractante orgánico

Se ensayan doce extractantes para comprobar su eficacia en la extracción del complejo Cu(I)- 6-Me-PAA del medio acuoso.

Se disuelve el reactivo en el extractante orgánico para evitar el empleo de etanol que dificulta la separación de las fases. El reactivo no puede emplearse disuelto en agua , dada su insolubilidad.

La técnica es la siguiente : Se disuelven 0,01 gr. de 6-Me-PAA en 10 ml. de cada extractante orgánico ensayado. Se preparan disoluciones con 5 ml. de tampón  $H_3BO_3 - NaOH$  , 0,2 gr, de vitamina C y 2 ml de una disolución de 195,7 ppm. de cobre(II). En ellas se ensaya la extracción del cobre con el reactivo disuelto en el disolvente orgánico, agitando energicamente en ampollas de decantación durante un minuto. Si la extracción no es satisfactoria, se añaden 0,5 gr. de  $NaClO_4 \cdot H_2O$  y de nuevo se agita durante un minuto . Los resultados obtenidos con los extractantes utilizados se encuentran en la Tabla nº 11 . De su observación se desprende

T A B L A N° 11

ELECCION DEL EXTRACTANTE ADECUADO

EXTRACTANTE (*)	EXTRACCION	
	Sin perclorato	Con perclorato
Fosfato de tributilo	Negativa	Completa
Tetracloruro de carbono	Negativa	Ppdo. rojo interfase
Cloroformo	Parcial, ambas fases coloreadas	Parcial, pero mejor
Sulfuro de carbono	Negativa	Ppdo. rosa interfase
n-Butanol	Parcial	Completa
Alcohol amílico	Parcial	Completa
Isobutil-metil-cetona	Negativa	Completa
Acetato de etilo	Negativa	Parcial
Benceno	Negativa	Ppdo. rojo interfase
Tolueno	Negativa	Ppdo. rojo interfase
Nitrobenceno	No se separan fases	Completa
Alcohol bencílico	Negativa	No se separan fases

- (\*) - Se verifica una sola extracción  
 - La relación  $V : V'$  se mantiene constante  
 - La concentración del reactivo en la fase orgánica es al 0,1 %

que el  $\text{NaClO}_4$  es imprescindible para la extracción en los cinco casos en que ésta es positiva. Sin perclorato sódico la capa acuosa se colorea levemente, prueba que parte del reactivo pasa a la disolución acuosa y allí se forma el complejo con el cobre, pero éste solo pasa a la fase orgánica en forma de perclorato. En el caso de que el perclorato del complejo no sea soluble en el disolvente orgánico usado como extractante (  $\text{Cl}_4\text{C}$  ,  $\text{S}_2\text{C}$  , benceno , tolueno ) , al ser también insoluble en agua, queda como precipitado rojo-ladrillo en la interfase.

Después de este examen cualitativo , se procede a comprobar cual de los cinco extractantes ( alcohol amílico, isobutil-metil-cetona, n-butanol, fosfato de tributilo y nitrobenceno ) lo hace de forma mas completa . Para ello, se utilizan dos procedimientos

Técnica A.- En ampollas de decantación de 50 ml. se añaden 5 ml. de disolución tampon ácido bórico- $\text{NaOH}$  ( que no regula el pH , pues el ácido ascórbico lo rebaja a 3,83 pero está dentro de la zona óptima puesta de manifiesto en II.3.1.2. ) , 0,4 gr. de  $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  , 3 ml. de una disolución de 97,8 ppm. de cobre(II) y 0,1 gr. de ácido ascórbico. A continuación se añaden 10 ml. del extractante orgánico que lleva disuelta al 0,1 % la 6-Me-PAA . Se agita vigorosamente durante dos minutos y se deja en reposo hasta que la separación de las fases sea completa. Si la fase orgánica es menos densa que el agua, hay que retirarla de la ampolla después de ésta y queda humedecida. Para obtener un sistema homogéneo , se diluye con etanol hasta 50 ml. y se mide la absorbancia a 480 mu. frente a las disoluciones de 10 ml. de cada extractante con la acina al 0,1 % en 50 ml. con etanol.

Técnica B.- Cuando se usa nitrobenceno, mas denso que el agua, la decantación de la fase orgánica es mas rápida y no arrastra agua de la ampolla. Se puede medir directamente el color de la disolución del complejo en nitrobenceno, secandolo sobre sulfato sódico anhidro . Como el volumen de nitrobenceno es de 10 ml. , la cantidad de cobre debe ser 5 veces menor : 0,6 ml. de

de la disolución anterior para obtener la misma concentración y que los datos sean comparables. Se mide la absorbancia a 480  $\mu$ . frente a la disolución de la acina al 0,1 % en nitrobenceno.

En la Tabla nº 12 se expresan los resultados obtenidos, de los que se deduce que el nitrobenceno es el extractante con el que se obtiene mayor absorbancia. Para confirmar que esto se debe al disolvente y no a la técnica empleada, que es algo distinta, se ha aplicado el método B a una muestra, usando alcohol amílico. Se toma la fase orgánica con una pipeta evitando así la decantación, se seca sobre sulfato sódico anhidro y se mide la absorbancia a 480  $\mu$ . Se obtienen los mismos resultados que en la técnica A.

Como conclusión de las experiencias anteriores, se propone la extracción usando como segundo disolvente el nitrobenceno, que además de ofrecer la ventaja mencionada, simplifica la técnica haciéndola más rápida.

#### II.4.2.2. Necesidad de la presencia de un reductor

Cuando se trabaja en medio acuoso se usa el propio reactivo como reductor. El empleo de otros reductores ó no ofrece ninguna ventaja, como en el caso del ácido ascórbico, ó produce alteraciones del sistema coloreado, como en el caso de la hidracina, hidroxilamina y otros reductores.

En el caso de la extracción, al no estar el reactivo en contacto directo con el  $\text{Cu(II)}$ , éste no se reduce, por lo que es precisa la presencia de un reductor en la disolución acuosa.

Además no importa el reductor utilizado, pues en II.1.5. .1. , se demuestra que el reactivo disuelto en la fase orgánica no se alte-

ra al agitar sus disoluciones con otras de reductores fuertes en agua.

Para confirmar estos extremos se preparan cuatro muestras con la siguiente técnica : En ampollas de decantación de 50 ml. se añaden 5 ml. de tampón borico-NaOH , 0,6 ml. de una disolución de Cu(II) de 97,8 ppm., 1 ml. de una disolución 0,35 M de cada uno de los reductores ( vitamina C , hidroxilamina, hidracina ) ó sin reductor y 0,4 gr. de perclorato sódico . El pH de las muestras está dentro de la zona óptima. Se añaden 10 ml. exactamente medidos de una disolución de 6-Me-PAA al 0,1 % en nitrobenzono . Se agita vigorosamente durante dos minutos . Una vez separadas las fases ( dos minutos ) , se decanta la orgánica, se seca sobre sulfato sódico anhidro y se mide su absorbancia a 480 mu. frente a la disolución de la acina al 0,1 % en nitrobenzono. Los resultados se reseñan en la Tabla nº 13 . Cuando no hay reductor presente, la absorbancia es mucho menor y además las fases tardan mucho en separarse de forma satisfactoria. Así pues, la presencia de un reductor es imprescindible en el caso de la extracción y no importa el que se emplee , ya que con los tres se consiguen resultados análogos, al contrario de lo que ocurría en medio acuoso . En este estudio se usa ácido ascórbico, por razón de uniformidad por ser el que se emplea en la técnica en medio homogéneo.

A continuación se determina la cantidad necesaria de reductor. Para ello se preparan cinco muestras segun la técnica anterior, añadiendo cantidades crecientes de ácido ascórbico, utilizando la disolución reciente 0,35 M del mismo . Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla nº 14 ; se comprueba que a partir de 2 ml. se obtiene una absorbancia constante. Es preferible utilizar el ácido ascórbico sólido dadas sus características, y se añadiran en cada muestra 0,15 gr., pues un exceso de reductor no perturba. De nuevo se comprueba que cuando hay defecto de reductor las fases son difíciles de separar.

T A B L A N° 12

ELECCION DEL EXTRACTANTE ORGANICO ADECUADO ( I I )

EXTRACTANTE	ABSORBANCIA A 480 mu.	
	TECNICA A	TECNICA B
Alcohol amílico	0,409	0,407
Isobutil-metil-cetona	0,414	-
n-Butanol	0,346	-
Fosfato de tributilo	0,337	-
Nitrobenceno	-	0,455

T A B L A N° 13

NECESIDAD DE LA PRESENCIA DE UN REDUCTOR EN LA EXTRACCION

REDUCTOR	Sin reductor	Hidroxilamina	Hidracina	a. ascórbico
ABSORBANCIA a 480 mu.	0,260	0,414	0,410	0,414

T A B L A N° 14

CANTIDAD OPTIMA DE REDUCTOR EN LA TECNICA DE LA EXTRACCION

ml. A. ASCORBICO 0,35 M	0,5	1,0	2,0	3,0	5,0
ABSORBANCIA A 480 mu.	0,363	0,414	0,428	0,430	0,428

#### II.4.2.3. Efecto "salting out"

Al ensayar los diferentes extractantes ya se demostró la necesidad de la presencia de perclorato sódico para la extracción del complejo. Se va a poner de manifiesto este hecho de forma cuantitativa, al mismo tiempo que se determina la cantidad óptima del mismo para la preparación de las muestras.

Para ello se utiliza la técnica explicada en el apartado II.4.2.2., añadiendo 0,15 gr. de vitamina C, y cantidades crecientes de perclorato sódico, detallándose en la Tabla nº 15 estas cantidades y los resultados obtenidos. Sin perclorato, se alcanza una débil absorbancia y las capas se separan muy lentamente. A la vista de los resultados se elige 0,3 gr. como cantidad óptima a emplear en cada muestra.

#### II.4.2.4. Cantidad óptima de reactivo

En ampollas de decantación de 50 ml. se añaden 5 ml. de una disolución tampón ácido bórico-NaOH, 0,15 gr. de vitamina C, 0,6 ml. de una disolución de 97,8 ppm. de Cu(II), 0,3 gr. de  $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y cantidades crecientes de disolución de 6-Me-PAA al 0,1 % en nitrobenceno, completándose el volumen hasta 10 ml. con nitrobenceno puro. Se decanta la fase sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro después de agitar durante un minuto la ampolla. La absorbancia de la disolución coloreada de nitrobenceno se mide frente a las disoluciones empleadas en cada caso. Los resultados se reseñan en la Tabla nº 16, de los que se desprende que con 1 ml. de 6-Me-PAA al 0,1 % en nitrobenceno es suficiente para el máximo desarrollo del color y un exceso del mismo reactivo no mejora la absorbancia, lo cual está en contradicción con lo encontrado en medio homogéneo, en que un exceso de reacti-



vo la aumentaba de forma notable.

Ahora bien, al tener que añadir exactamente 10 ml. de nitrobenzeno y para evitar medir el volumen dos veces para conseguir estos ml. , se opta por preparar una disolución al 0,05 % y usar 10 ml. de la misma, evitando así este inconveniente. Este volumen debe medirse exactamente, pues determina la concentración de cobre.

#### II.4.2.5. Estabilidad con el tiempo

Siguiendo la técnica descrita en el apartado II.4.2.4. y usando 10 ml. de tampón ptalato-HCl de pH 2,84 y 10 ml. de disolución al 0,05 % de 6-Me-PAA en nitrobenzeno, se preparan dos muestras, A y B , midiéndose la absorbancia de las disoluciones orgánicas a intervalos regulares de tiempo. La Tabla nº 17 muestra que las disoluciones son estables al menos durante siete horas.

#### II.4.2.6. Técnica propuesta.-

A fin de evitar la adición por separado de cada uno de los reactivos ( agente salino, reductor, tampón ) , se prepara una disolución que los contiene a todos. Se procura que 10 ml. de esta disolución contengan las cantidades óptimas de reductor y agente "salting out" calculadas empíricamente. Se añade un exceso de vitamina C ya que sus disoluciones acuosas se conservan mal.

La " disolución de reactivos " se prepara así :  
Se disuelven cinco gramos de ácido ascórbico y 8 gramos de  $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en 250 ml. de disolución amortiguadora ptalato-HCl .

Esta disolución es bastante estable ; a los cuatro días amarillea ligeramente, pero se obtienen resultados satisfactorios con su

T A B L A N° 15

CANTIDAD OPTIMA DE AGENTE "SALTING AUT" EN LA EXTRACCION

GRAMOS DE $\text{ClO}_4 \text{Na} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 4 2	0,0	0,05	0,1	0,3	0,5	0,7
ABSORBANCIA a 480 mu.	0,183	0,419	0,428	0,432	0,428	0,430

T A B L A N° 16

CANTIDAD OPTIMA DE REACTIVO

ml. 6-Me-PAA al 1% NITROBENCENO	0,5	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
ABSORBANCIA A 480 mu.	0,408	0,430	0,430	0,430	0,424	0,428	0,430

T A B L A N° 17

ESTABILIDAD DE LAS DISOLUCIONES DEL COMPLEJO EN NITROBENCENO

TIEMPO en horas	ABSORBANCIA A480 mu.	
	muestra A	muestra B
0	0,423	0,418
1	0,423	0,418
2	0,423	0,421
3	0,422	0,423
4	0,425	0,427
5	0,427	0,427
7	0,431	0,433

empleo. La extracción de una muestra idéntica, preparada diariamente durante siete días, dió los mismos resultados.

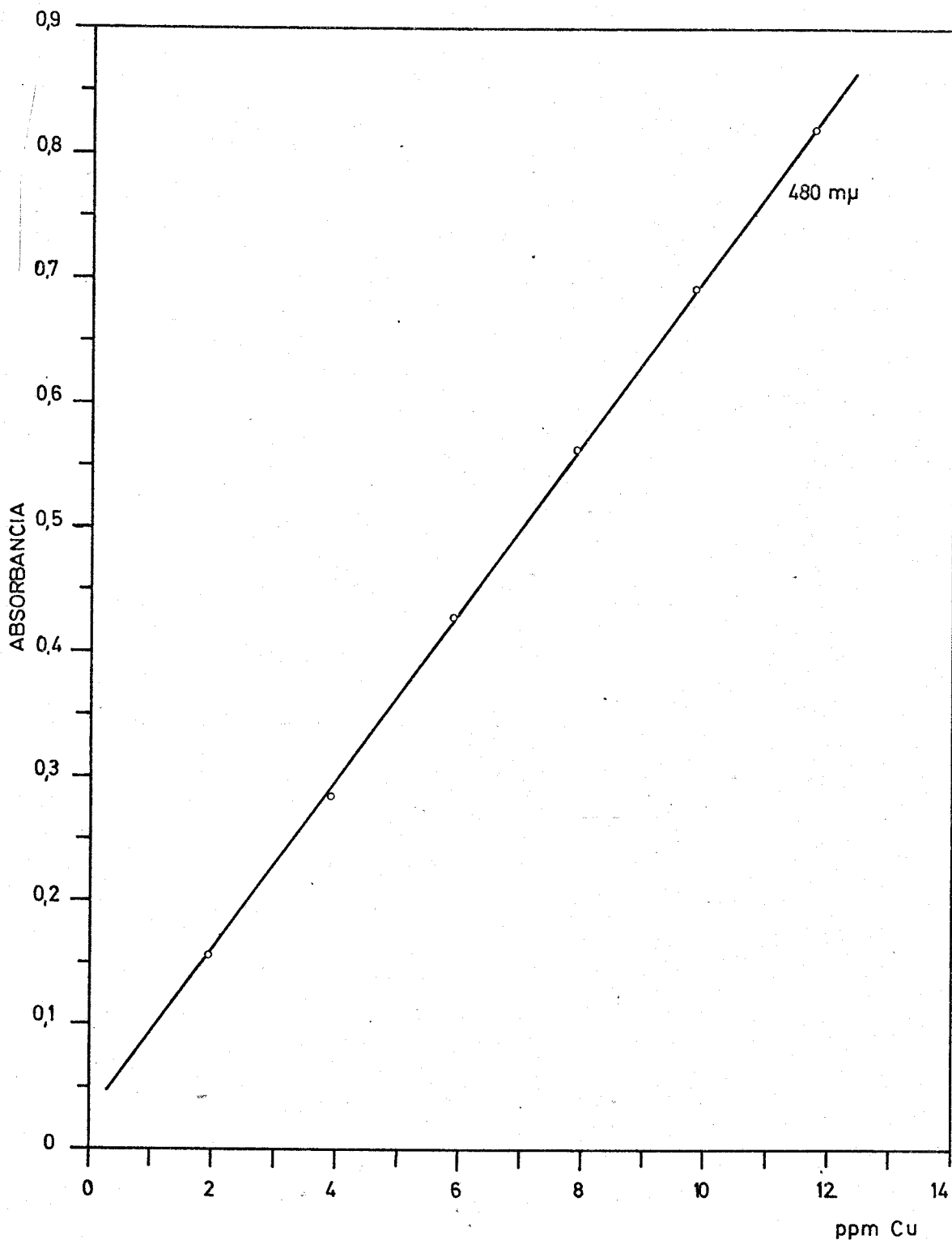
Así pues, se propone la siguiente :

TECNICA : En ampollas de decantación de 50 ml. se añaden 10 ml. de la "disolución de reactivos" y la disolución de Cu(II) que contenga de 10 a 120  $\mu$ . Se añaden 10 ml. de disolución al 0,05 % de 6-Me-PAA en nitrobenzono , exactamente medidos, Se agita durante un minuto. Al separarse las fases, se decanta la capa orgánica sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro. Una vez seca, se mide su absorbancia a 480  $\mu$ . frente a la disolución de la acina en nitrobenzono como blanco.

Empíricamente se ha demostrado que triplicando el volumen de la disolución acuosa se obtienen los mismos resultados. Asimismo , se comprueba el efecto de la concentración salina aumentando la concentración de la disolución reguladora de pH y la absorbancia obtenida permanece constante.

#### II.4.2.7. Lev de Beer. Absortividad molar

Con la técnica propuesta, se preparan seis muestras variando la concentración de cobre desde 2 hasta 12 ppm. aproximadamente. Los resultados que se obtienen se muestran en la Gráfica XXIII , , donde se comprueba la linealidad existente entre la concentración de cobre y la absorbancia de las disoluciones coloreadas de nitrobenzono a 480  $\mu$ .



CUMPLIMIENTO DE LA LEY DE BEER DEL COMPLEJO Cu(I)-6 Me PAA  
EXTRAIDO EN NITRO-BENCENO

GRAFICA XXIII

Se calcula la pendiente de la recta (  $b = 0,076$  ). Mediante este valor y aplicando los cálculos que se describen en II.4.1.1.5. se obtiene la absorptividad molar

$$\underline{\epsilon = 4.830}$$

que es algo superior al encontrado en medio acuoso.

#### II.4.2.8. Seguridad del método. Gráfico de Ringbom

De la Grafica de Ringbom ( G. XXIV ) se deduce que la zona de mínimo error para la determinación fotométrica de trazas de cobre mediante la técnica de la extracción está comprendida entre 4 y 10 ppm.

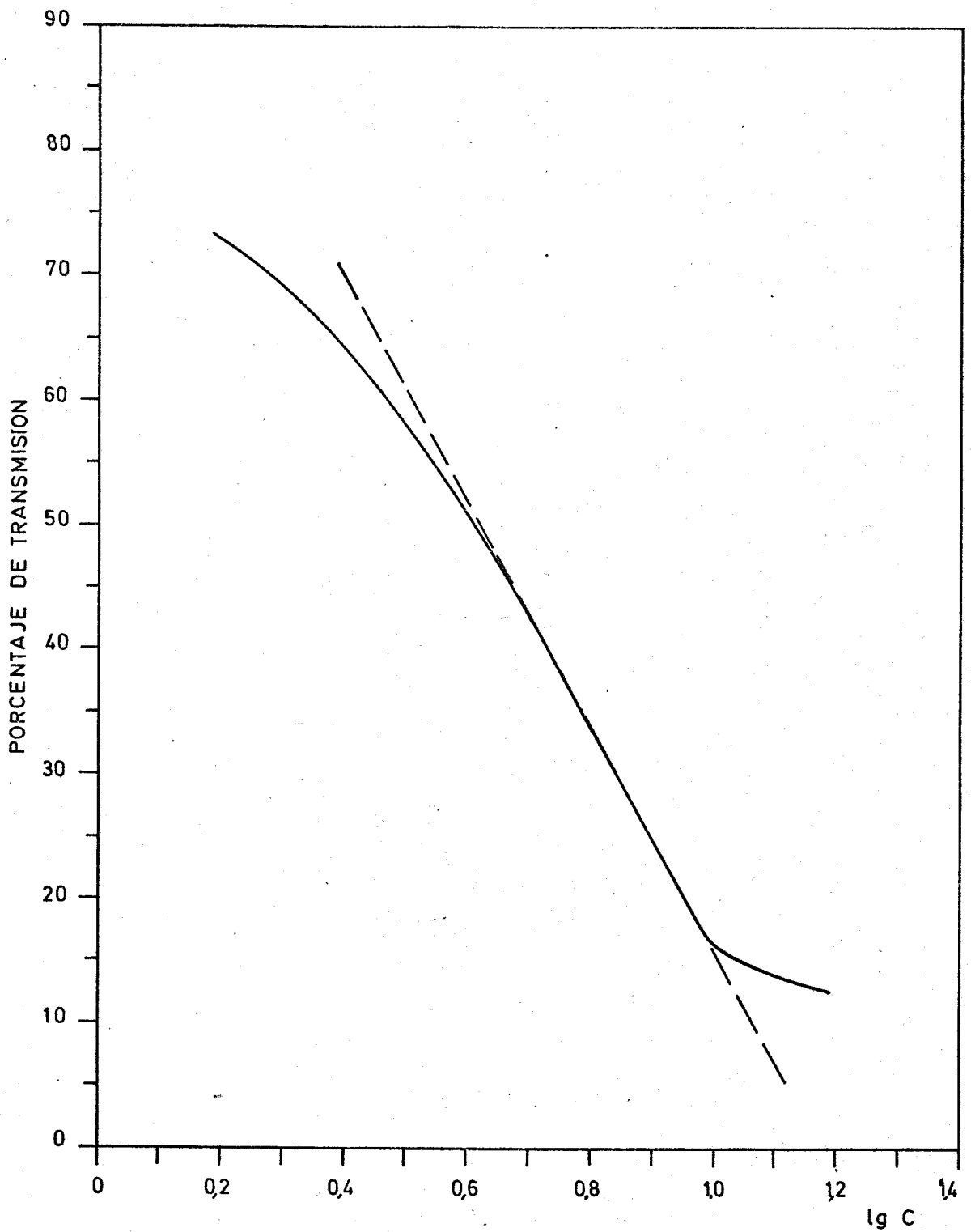
#### II.4.2.9. Reproductividad del método

Se mide la absorbancia a 480 m $\mu$ . de once muestras preparadas en ocasiones distintas segun la técnica propuesta, con 5,87 ppm. de cobre. En la Tabla n $^{\circ}$  18 se detallan los resultados de éstas medidas, su diferencia con la media aritmética de ellas, y el cuadrado de estas diferencias. De los valores de esta Tabla, y aplicando los cálculos descritos en II.4.1.1.7. , se obtiene un error del método de  $\pm 0,49 \%$  .

Por tanto , el 95 % de la serie de onde medidas estarán comprendidas entre  $0,424 \pm 0,002$  ; lo que representa un porcentaje pequeño de error.

#### II.4.2.10. Interferencias

Al estudiar la reaccionabilidad de la acina del 6-metil



GRAFICA DE RINGBOM  
TECNICA DE EXTRACCION CON NITROBENCENO

GRAFICA XXIV

T A B L A      N°    18

REPRODUCTIVIDAD DEL METODO DE EXTRACCION

$x \cdot 10^{+3}$	$(x - \bar{X}) \cdot 10^3$	$(x - \bar{X})^2 \cdot 10^6$
426	2	4
427	3	9
426	2	4
422	-2	4
427	3	9
425	1	1
427	3	9
423	-1	1
418	-6	36
425	1	1
420	-4	16

picolinaldehído se ha visto que son muy pocos los iones metálicos que forman complejos con ella , por ello cabe esperar que las interferencias de su reacción con el cobre sean escasas. Recordemos que en medio acuoso, dado el carácter reductor de la 6-Me-PAA y el medio alcalino e hidroalcohólico, numerosos iones presentaban interferencias, no ya por formación de complejos con la acina, sino por reducirse al estado elemental ó precipitar sus hidróxidos ó sales básicas. Al extraer el cobre del medio acuoso por formación del complejo en medio nitrobenzono se eliminan estos inconvenientes y las interferencias son menores.

Siguiendo la técnica propuesta, se procede a estudiar la presencia de cationes y aniones enmascarantes en la disolución acuosa, junto al Cu(II). El criterio que se sigue es poner como límite superior cien veces más concentración del ión a estudiar frente a la de cobre que es siempre 5,9 ppm. En la Tabla nº 19 se detallan los resultados obtenidos. El error en cada caso se calcula teniendo en cuenta el valor medio de la absorbancia de once muestras ( II.4.2.9. ) con la misma cantidad de cobre, que es 0,424 .

En la fase acuosa tiene lugar la precipitación de ciertos metales al estado elemental, dado el medio reductor ; precipitan los metales del primer grupo por la presencia del HCl en la composición del tampón , pero el Cu(I) se extrae completamente de esta fase , y así estas reacciones no perturban . Las únicas interferencias encontradas son : 600 ppm. de Ag(I) , 600 ppm. de Hg(I) , 600 ppm. de Au(III) , 58 ppm. de Pd(II), y 100 ppm. de Se(IV). De los aniones interfiere el AEDT y un gran exceso de oxalato ( 1000 ppm. ) , en contraste con el medio acuoso.



T A B L A N° 19

INTERFERENCIA DE IONES EXTRAÑOS EN LA EXTRACCION DEL COMPLEJO  
EN NITROBENCENO

Cu en ppm.	ion extraño en ppm.	sál empleada	Absorbancia a 480 mu.	Cu(I) encontrado	% error
5,9	10 Ag(I)	AgNO <sub>3</sub>	0,424	5,87	0,00
"	100 "	"	0,430	5,95	1,32
"	300 "	"	0,435	6,02	2,50
"	600 "	"	0,480	6,64	13,10
"	100 Pb(II)	PbNO <sub>3</sub>	0,430	5,95	1,32
"	600 "	"	0,409	5,66	3,50
"	100 Hg(I)	HgNO <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O	0,427	5,91	0,68
"	300 "	"	0,432	5,98	1,80
"	600 "	"	0,533	7,37	25,55
"	600 de W	W <sub>4</sub> O <sub>13</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O	0,426	5,89	0,54
"	100 Hg(II)	HgCl <sub>2</sub>	0,435	6,02	2,50
"	600 "	"	0,437	6,04	2,89
"	100 Cd(II)	CdSO <sub>4</sub>	0,424	5,87	0,00
"	600 "	"	0,425	5,88	0,17
"	100 Bi(III)	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O	0,424	5,87	0,00
"	600 "	"	0,434	6,01	2,38
"	100 As(III)	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,425	5,88	0,17
"	600 "	"	0,425	5,88	0,17

T A B L A N° 19 (continuación)

INTERFERENCIA DE IONES EXTRAÑOS EN LA FORMACION DEL COMPLEJO  
EN NITROBENCENO

Cu en ppm.	ion extraño en ppm.	sal empleada	Absorbancia a 480 mu.	Cu(I) encontrado	% error
5,9	100 Sn(II)	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	no sep. fases	-	-
"	600 "	"	"	-	-
"	100 Sb(III)	$\text{SbCl}_3$	0,423	5,85	-0,34
"	600 "	"	0,395	5,46	-6,98
"	600 Mo	$\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,418	5,78	-1,53
"	100 Pt(IV)	$(\text{PtCl}_6) \text{H}_2$	0,410	5,67	-3,40
"	100 Au(III)	$\text{AuCl}_3$	0,418	5,78	-1,53
"	600 "	"	0,323	4,47	-23,85
"	5,8 Pd(II)	$\text{PdCl}_2$	0,410	5,67	-3,40
"	57,9 "	"	0,700	9,69	65,09
"	100 Se(IV)	$\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	0,154	2,13	-63,81
"	119 Fe(III)	$\text{FeCl}_3$	0,418	5,78	-1,53
"	714 "	"	0,429	5,88	0,17
"	119 Fe(II)	sal de Mohr	0,418	5,78	-1,53
"	714 "	"	0,428	5,93	1,02
"	148 Co(II)	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	0,424	5,87	0,00
"	888 "	"	0,425	5,88	0,17

T A B L A N° 19 (continuación)

INTERFERENCIA DE IONES EXTRAÑOS EN LA EXTRACCION DEL COMPLEJO  
EN NITROBENCENO

Cu en ppm.	ion extraño en ppm.	sal empleada	absorbancia a 480 mu.	Cu(I) encontrado	% error
5,9	165 Ni(II)	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,426	5,89	0,34
"	990 "	"	0,419	5,80	-1,19
"	100 Zn(II)	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,421	5,82	-0,82
"	600 "	"	0,425	5,88	0,17
"	100 Mn(II)	$\text{MnCl}_2$	0,410	5,67	-3,40
"	600 "	"	0,420	5,81	-1,02
"	100 Al(III)	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	0,426	5,89	0,34
"	600 "	"	0,480	6,64	13,10
"	100 $\text{CrO}_4^{2-}$	$\text{K}_2\text{CrO}_4$	0,424	5,87	0,00
"	600 "	"	0,424	5,87	0,00
"	600 Th(IV)	$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,385	5,33	-9,20
"	600 $\text{UO}_2(\text{II})$	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,419	5,80	-1,19
"	600 La(II)	$\text{La}(\text{NO}_3)_2$	0,424	5,87	0,00
"	600 Ti(IV)	$\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$	0,421	5,82	-0,85
"	600 V(V)	$\text{NaVO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,425	5,88	0,17
"	600 Ca(II)	$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{-COO})_2$	0,423	5,85	-0,34
"	600 Ba(II)	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	0,427	5,91	0,68
"	600 Sr(II)	$\text{SrCl}_2$	0,423	5,85	-0,34

T A B L A N<sup>o</sup> 19

INTERFERENCIA DE IONES EXTRAÑOS EN LA FORMACION DEL COMPLEJO  
EN NITROBENCENO

Cu en ppm.	ion extraño en ppm.	sal empleada	absorbancia a 480 mμ.	Cu(I) encontrado	% error
5,9	600 Mg(II)	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,420	5,81	-1,02
"	600 Rb(I)	RbCl	0,409	5,66	-3,50
"	600 Li(I)	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,420	5,81	-1,02
"	600 PO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	sódica	0,424	5,87	0,00
"	600 SCN <sup>-</sup>	"	0,428	5,92	0,85
"	600 S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>=</sup>	"	0,431	5,96	1,53
"	600 citratos	"	0,426	5,89	0,34
"	600 tartratos	"	0,420	5,81	-1,02
"	200 C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>=</sup>	"	0,425	5,88	0,17
"	500 "	"	0,405	5,60	-4,59
"	1000 "	"	0,395	5,46	-6,98
"	3000 "	"	0,275	3,80	-35,26
"	6 AEDT	"	0,395	5,46	-4,59
"	10 "	"	0,360	4,99	-14,98

II.4.3. EN PRESENCIA DE HIDROXILAMINA : CON LA 6-Me-PAO OBTENIDA

" IN SITU "

En II.3.2. se estudia el efecto de un reductor fuerte en el sistema cobre - 6-Me-PAA . La acción del reductor consiste, además de reducir al cobre a su estado cuproso, en reaccionar con la acina, como se ha visto en II.1.5.

Es particularmente interesante la acción de la hidroxilamina y de la hidracina, que reaccionan con la 6-Me-PAA originando la 6-Me-PAO y 6-Me-PAH respectivamente, en virtud de la reacción de intercambio de enlaces  $>C = N-$ . Estos compuestos se comportan como reactivos con el grupo "cuproina", y originan disoluciones coloreadas con el Cu(I) con un máximo de absorción a 425  $\mu$ . , en contraste con la absorción de las disoluciones del complejo Cu(I) - 6-Me-PAA , que presenta su máxima a 470-80  $\mu$ . Pueden considerarse estas reacciones como una modalidad de las reacciones " in situ " , ya que el reactivo que forma el complejo con el cobre se sintetiza en su presencia. La diferencia es que se destruye un complejo previamente formado.

Su estudio tiene interés analítico ya que , además de un sugestivo aspecto teórico , mejoran la sensibilidad de la reacción del cobre y la 6-Me-PAA , doblando el valor de la absorptividad .

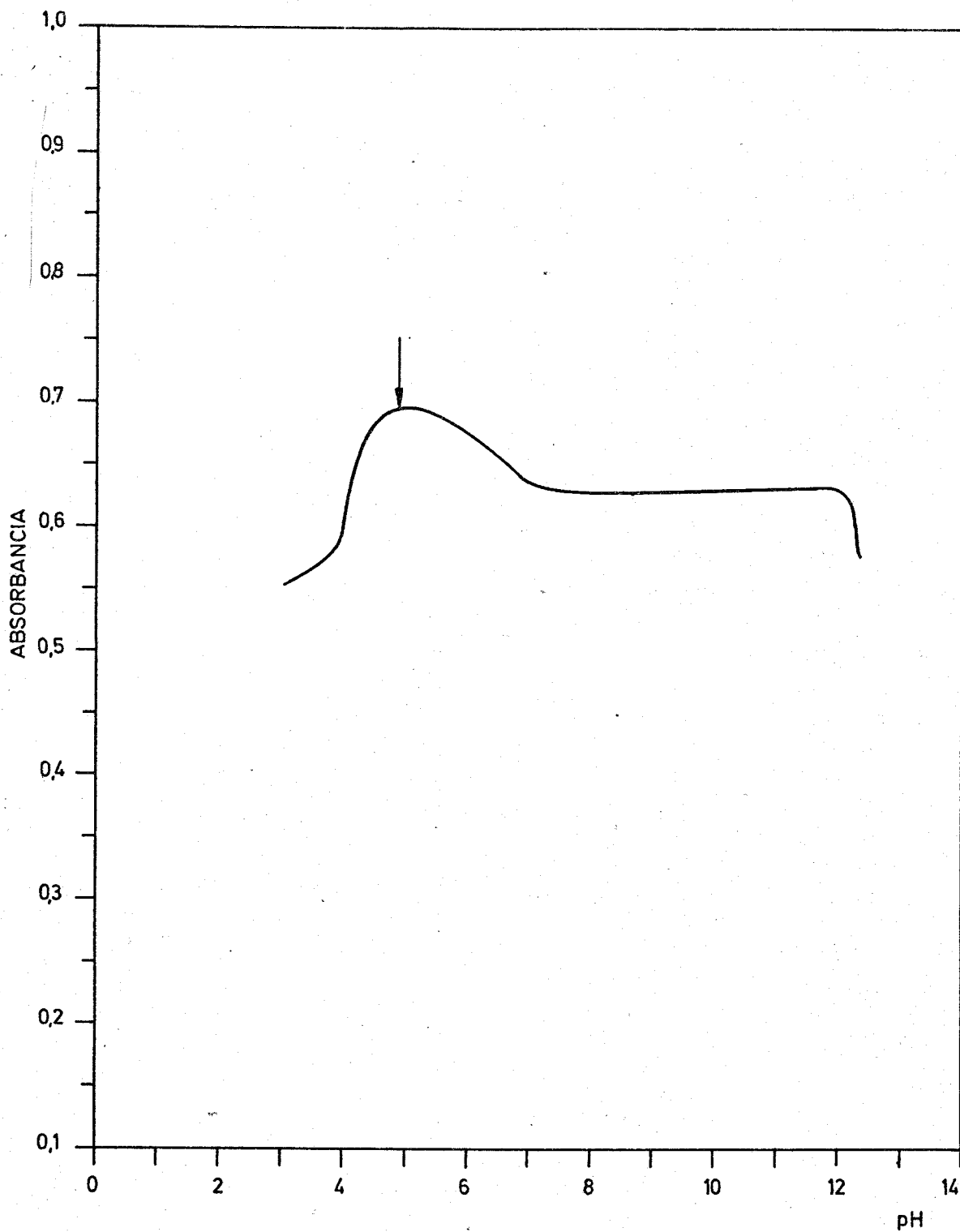
#### II.4.3.1. Influencia del pH

Se preparan 32 muestras en matraces de 50 ml. con 5,9 ppm. de Cu(II) , 5 ml. de disolución al 0,1 % de 6-Me-PAA en etanol, 3 ml. de disolución M de clorhidrato de hidroxilamina y diversas disoluciones reguladoras de pH . Al cabo de media hora se diluyen con agua destilada y se mide su absorbancia a 425 mu. frente a blancos preparados idénticamente , pero sin cobre . En la Gráfica XXV se registran los resultados obtenidos.

La zona óptima de pH para el máximo desarrollo del color está comprendida entre 4,5 y 5,3 . No obstante también existe una amplia zona en que la absorbancia es estable con el pH ( desde pH 7 hasta 12 ). aunque ésta es ligeramente inferior. Se elige la zona de pH débilmente ácido para el estudio fotométrico, pues la sensibilidad es mayor y en general las interferencias son menores en este medio. El pH de las muestras se consigue fácilmente con el tampón ácido acético-acetato sódico.

#### II.4.3.2. Cantidad óptima de hidroxilamina

En matraces aforados de 50 ml. se preparan ocho muestras con 3,9 ppm. de cobre(II), 5 ml. de disolución etanólica de la 6-Me-PAA al 0,1 % , 10 ml. de tampón acético-acetato y volúmenes variables de una disolución molar de clorhidrato de hidroxilamina . Se enrasan al cabo de media hora y se mide su absorbancia a 425 mu. frente a blancos preparados de forma análoga, pero sin cobre. Los resultados se expresan en la Tabla nº 20 ; en ella se incluyen los datos obtenidos al medir las muestras al cabo de dos y cuatro horas. A la vista de éstos, se toman 3 ml de disolución M de  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  como cantidad óptima, aunque con 2 ml. es suficiente. Un exceso de reductor ( cinco veces más de lo necesario ) no afecta a la reacción. Es interesante observar que con 0,5 y 1,0 ml. se alcanza al cabo



INFLUENCIA DEL pH EN LA FORMACION DEL COMPLEJO ENTRE EL COBRE (II)  
Y LA 6 Me-PAO OBTENIDA "IN SITU" A PARTIR DE LA HIDROXILAMINA + ACINA

GRAFICA XXV

del tiempo la misma absorbancia que añadiendo un exceso de reductor. Las demás muestras , incluso en presencia de un gran exceso de reductor, son estables.

Se han preparado varias muestras a diferentes temperatura y tiempos de calentamiento y se han obtenido los mismos resultados que cuando se realiza la reacción a la temperatura ambiente.

#### II.4.3.3. Cantidad óptima de reactivo

La determinación empírica de la cantidad óptima de reactivo se realiza como se indica en II.4.3.2. , con 3 ml. de hidroxilamina M y variando los ml. de la disolución de la acina al 0,1 % en etanol. Los resultados se expresan en la Tabla nº 21 . A la vista de éstos, se toma 5 ml. de 6-Me-PAA al 0,1 % en etanol como cantidad óptima. Un exceso de reactivo no mejora la reacción de forma notable , lo que indica que se trata de un complejo estable.

#### II.4.3.4. Estabilidad con el tiempo

En un matraz aforado de 100 ml. se prepara una muestra con 5,9 ppm. de cobre , 10 ml. de disolución etanólica de reactivo al 0,1 % , 6 ml. de disolución de clorhidrato de hidroxilamina molar y 20 ml. de disolución amortiguadora acético-acetato. Al cabo de media hora se enrasa con agua destilada y se mide su absorbancia a 425 mu. a intervalos regulares de tiempo. Se ha comprobado la estabilidad de la disoluciones coloreadas al menos durante 48 horas.

#### II.4.3.5. Orden de adición de los reactivos

Se estudian todos los posibles órdenes de mezcla del



T A B L A N° 20

CANTIDAD OPTIMA DE HIDROXILAMINA

. disol . M NH <sub>2</sub> OH.HCl	ABSORBANCIA A 425 mu.						
	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	7,0	10,0
1/2 hora	0,435	0,450	0,465	0,465	0,462	0,463	0,465
2 horas	0,452	0,463	0,464	0,466	0,463	0,460	0,463
4 horas	0,460	0,463	0,467	0,465	0,464	0,463	0,465

T A B L A N° 21

CANTIDAD OPTIMA DE 6-Me-PRA EN PRESENCIA DE HIDROXILAMINA

reactivo % etanol	1,0	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	5,0	6,0	10,0
ABSORBANCIA mu.	0,284	0,564	0,636	0,660	0,667	0,680	0,690	0,689	0,698

cobre, reductor, reactivo, y tampón. Los resultados indican que es indiferente el orden de adición.

#### II.4.3.6. Técnica establecida

Con objeto de simplificar la preparación de las muestras para el análisis de trazas de cobre, se intenta preparar una disolución que contenga el reactivo, reductor y el tampón en proporción adecuada, a fin de evitar la adición de estos por separado, ya que el orden de adición no influye.

Se disuelven 4,17 gramos de clorhidrato de hidroxilamina en 200 ml. de disolución amortiguadora de ácido acético-acetato sódico ( 0,3 M en  $\text{NH}_2\text{OH}$  ) y se mezclan con 100 ml. de disolución de 6-Me-PAA al 0,1 % en etanol. Al añadir 15 ml. de esta mezcla, se adicionan los reactivos en la misma cantidad y proporción que en las muestras anteriores.

Se comprueba la estabilidad de esta disolución, utilizándola en la preparación diaria de una muestra; se observa su invariabilidad al menos durante 10 días, y así se puede utilizar con fines prácticos.

Se propone la siguiente

TECNICA. - En un matraz aforado de 50 ml. se añade la disolución problema que contenga de 50 a 400  $\lambda$  de cobre ( de 1 a 8 ppm. ) y 15 ml. de la "disolución de reactivos". Al cabo de media hora se diluye con agua destilada hasta la señal de enrase y se mide la absorbancia a 425 mu. frente a un blanco preparado diluyendo a 50 ml. , 15 ml de la disolución de reactivos.

#### II.4.3.7. Ley de Beer. Absortividad molar

Con la técnica propuesta, se preparan seis muestras, en las que se varia la cantidad de cobre ( de 1,0 a 7,8 ppm. ). En la Gráfica XXVI se representa la variación del % de trasmisión con la longitud de onda. Las curvas presentan un mínimo de trasmisión a 425  $\mu$ .

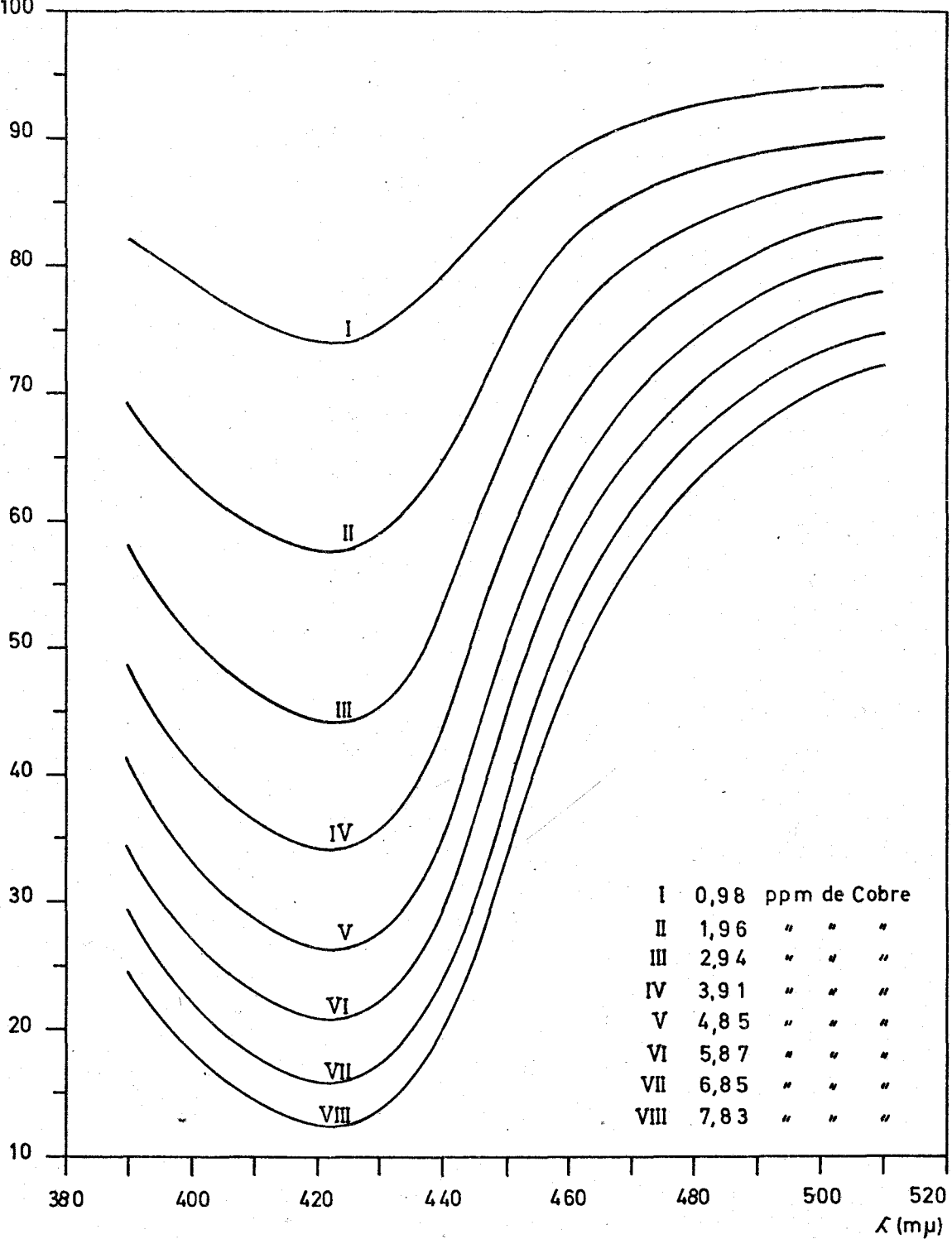
Se ha observado el cumplimiento de la ley de Beer en el máximo de absorción, para ese intervalo de concentración de cobre ( Gráfica XXVII ).

El valor de la absortividad molar es

$$\underline{\epsilon'' = 7.240}$$

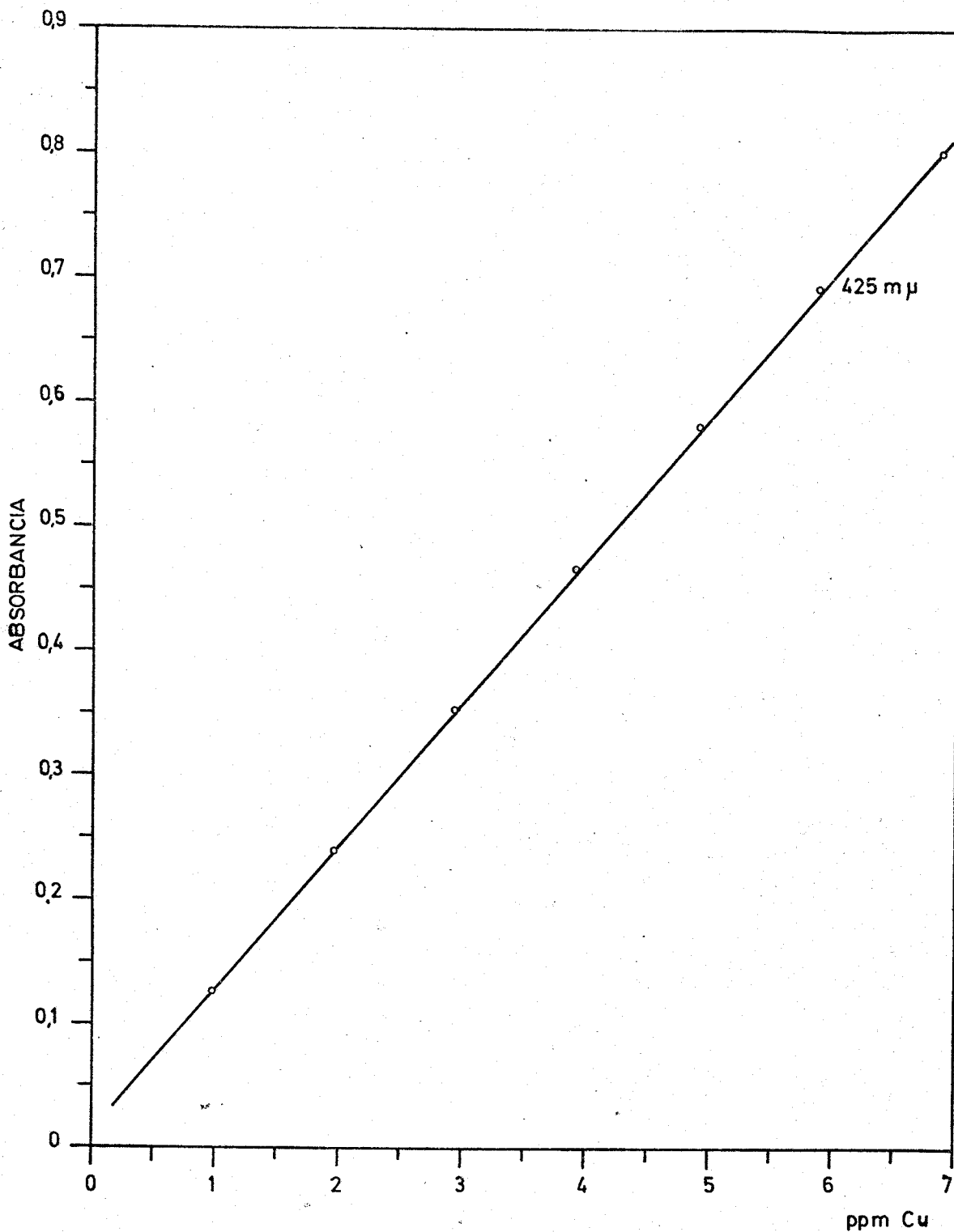
La sensibilidad se ha hecho casi el doble , en relación a las técnicas de determinación de cobre con la 6-Me-PAA , ya descritas. Es del mismo orden de los reactivos relacionados, como la oxima del picolin aldehido (  $\epsilon = 7.300$  a 420  $\mu$  ) y la 6-Me-PAH (  $\epsilon = 6.950$  a 425  $\mu$ . ). No se ha encontrado en la bibliografía la absortividad molar de la reacción del cobre con la 6-Me-PAO (30) , pero no debe diferir mucho al de la PAO.

%T  
100



ESPECTROS DE ABSORCION DEL COMPLEJO ENTRE EL COBRE Y LA 6Me-PAO OBTENIDA "IN SITU" A PARTIR DE LA HIDROXILAMINA + ACINA

GRAFICA XXVI



LEY DE BEER DEL COMPLEJO ENTRE EL COBRE Y LA 6 Me-PAO OBTENIDA  
"IN SITU" A PARTIR DE LA HIDROXILAMINA + ACINA

GRAFICA XXVII

II.4.4. EN PRESENCIA DE HIDRACINA : CON LA 6-Me-PAH OBTENIDA

" IN SITU "

La acción de la hidracina sobre las disoluciones pardo-rojizas del complejo Cu(I)- 6-Me-PAA conduce a la formación de disoluciones amarillas del complejo Cu(I) - 6-Me-PAH , como se ha demostrado con anterioridad. Un estudio similar al llevado a cabo con la hidroxilamina se aborda aquí. Quizas este estudio , a fines prácticos, sea más interesante , dado que la síntesis de la hidrazona del 6-metil-picolinaldehído es complicada y difícil, en contraste con la de la acina. La 6-Me-PAH se sintetiza "in situ" , previa desaparición del complejo entre la acina y el Cu(I) , formándose el complejo Cu(I) - 6-Me-PAH, cuyas disoluciones presentan un máximo de absorción a 425 m $\mu$ .

Como se comprobará en el Capítulo III de esta Tesis, la reacción de la 6-Me-PAH previamente sintetizada y el Cu(I) tiene una zona óptima de pH entre 6 y 10 , por lo que se elige el tampón ácido bórico-NaOH de pH 8,6 para llevar a cabo estas experiencias.

#### II.4.4.1. Cantidad óptima de hidracina

En matraces aforados de 50 ml. se preparan siete muestras con 3,9 ppm. de cobre(II), 5 ml. de disolución etanólica del reactivo 6-Me-PAA al 0,1 % en etanol , 10 ml. de disolución reguladora ácido bórico -NaOH de pH 8,6 y volúmenes variables de una disolución de hidrato de hidracina M . Se enrasan las muestras al cabo de una hora y se mide su absorbancia a 425 mu. frente a blancos preparados de forma análoga, pero sin cobre. Los resultados se expresan en la Tabla nº 22 , donde se incluyen los datos obtenidos al medir las muestras al cabo de cuatro horas . Cuando han transcurrido estas cuatro horas, las muestras con defecto de hidracina , tienen ya la misma absorbancia que las demás. A la vista de estos resultados, se concluye que con 1 ml. es suficiente, pero se toman dos como cantidad óptima. Es interesante resaltar que se precisa menos hidracina que hidroxilamina, para llevar a cabo la reacción "in situ" , debido probablemente a que, como se indicó en II.1.5.3. , la generación de la 6-Me-PAO tiene lugar a través de dos pasos, y así un exceso de  $\text{NH}_2\text{OH}$  es necesario.

#### II.4.4.2. Cantidad óptima de 6-Me-PAA

La determinación empírica se realiza con la misma técnica que en el apartado anterior, con 5,8 ppm. de cobre , 2 ml. de hidrato de hidracina M y cantidades variables de disolución del reactivo al 0,1 % en etanol. En la Tabla nº 23 se expresan los resultados obtenidos, que justifican la elección de 5 ml. como cantidad óptima.

#### II.4.4.3. Estabilidad con el tiempo

Se aplica la técnica anterior, con 3,9 ppm. de cobre(II)

según el procedimiento habitual para el estudio de esta variable. En la Tabla nº 24 se detallan los datos obtenidos. Se observa que a la media hora no se ha alcanzado la máxima absorbancia; de nuevo se comprueba que la acción de la hidracina es más lenta que la de la hidroxilamina, Las disoluciones coloreadas son estables a partir de la hora hasta ocho horas, aproximadamente, en contraste con las del complejo Cu(I) -6-Me-PAO obtenido de igual forma, que son estables por lo menos durante 48 horas.

#### II.4.4.4. Orden de adición de los reactivos.

Se han preparado seis muestras por el procedimiento anterior, variando el orden de adición de los reactivos ( cobre, hidracina, 6-Me-PAA y tampón bórico-NaOH ). Al medir la absorbancia de las mismas al cabo de una hora, se comprueba que es indiferente el orden con que se mezclen los reactivos en la elaboración de las muestras.

#### II.4.4.5. Ley de Beer . Absortividad molar

En matraces de 50 ml. se preparan siete muestras con cantidades crecientes de cobre (II) desde 1 a 7 ppm. aproximadamente, con 5 ml. de 6-Me-PAA al 0,1 % en etanol, 2 ml. de hidrato de hidracina M, y 10 ml. de disolución amortiguadora ácido bórico-NaOH. Se enrasan al cabo de una hora y se mide su absorbancia a 425 mμ. frente a un blanco apropiado. Los resultados se representan en la Gráfica XXVIII, donde se comprueba la linealidad existente entre los valores de la absorbancia y la concentración de cobre, es decir, se cumple la ley de Beer.

La absortividad molar encontrada es

$$\epsilon'' = 6.350$$



T A B L A N° 22  
CANTIDAD OPTIMA DE HIDRACINA

		ABSORBANCIA A 425 mu.						
ml. disol. M de $H_2N-NH_2 \cdot H_2O$		0,25	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
Tiempo	1 hora	0,335	0,377	0,400	0,400	0,403	0,410	0,404
	4 horas	0,410	0,399	0,405	0,405	0,405	0,405	0,403

T A B L A N° 23  
CANTIDAD OPTIMA DE 6-Me-PAA

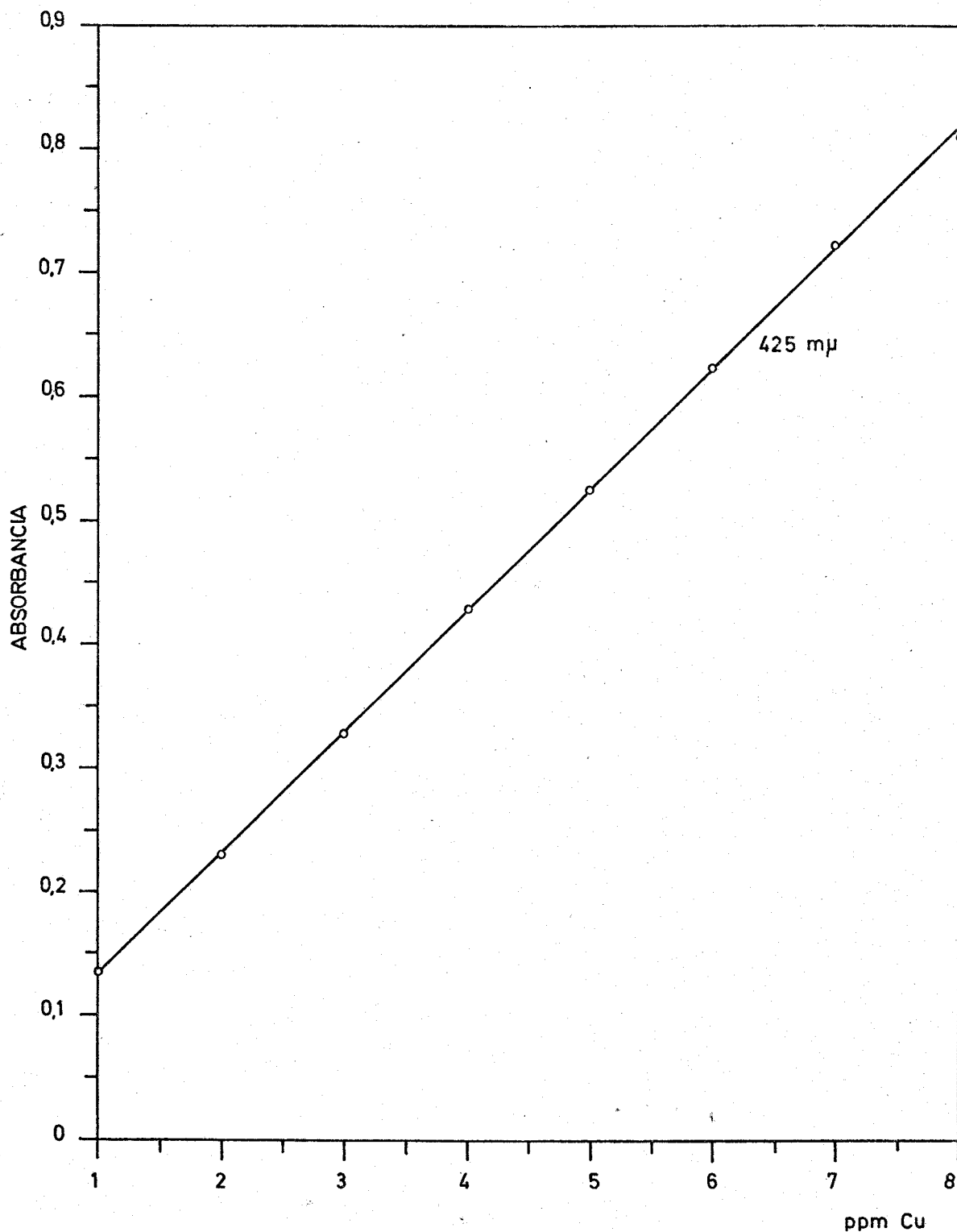
ml. al 0,1 % et.	0,25	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0
ABSORBANCIA a 425 mu.	0,095	0,144	0,274	0,489	0,571	0,620	0,620	0,620

T A B L A N° 24

ESTABILIDAD CON EL TIEMPO

TIEMPO ( horas )	ABSORBANCIA a 425 mu:
0,5	0,402
1	0,429
2	0,427
3	0,427
4	0,425
5	0,412

TIEMPO ( horas )	ABSORBANCIA a 425 mu.
6	0,415
7	0,412
8	0,410
10	0,400
24	0,275
48	0,032



LEY DE BEER DEL COMPLEJO Cu(II) 6 MePAH OBTENIDO "IN SITU" A  
PARTIR DE Cu(II) + 6 MePAA + HIDRACINA

GRAFICA XXVIII

Si se compara este dato con el obtenido con la hidrazona previamente sintetizada ( $\epsilon = 6.950$ ) (capítulo III), podemos afirmar que la reacción ha sido bastante completa.

En la reacción "in situ" normal, entre el Cu(II), 6-metil picolinaldehído y la hidracina en exceso, la absorptividad molar alcanza un valor más aproximado al anterior ( $\epsilon' = 6.850$ ) (capítulo IV), y superior al que se acaba de calcular, debido probablemente a que la competencia entre complejos está acentuada por ser el Cu(I)-acina, del que se parte, un complejo ya estable.

Estas reacciones "in situ" no poseen un gran interés práctico, ya que con la modalidad normal se obtienen mejores resultados y se evita la síntesis de la 6-Me-PAA. Se han estudiado principalmente por el interés teórico que presentan.

CAPITULO III

APLICACIONES ANALITICAS DE LA HIDRAZONA  
DEL 6-METIL PICOLINALDEHIDO

### III.1. CARACTERISTICAS FISICO-QUIMICAS DE LA 6-Me-PAH

#### III.1.1. SINTESIS

La síntesis de la hidrazona del 6-Me-PA no ha sido descrita en la bibliografía. De este aldehído se han preparado la oxima, semi y tiosemicarbazonas, hidrazonas sustituidas y la acina, pero no la 6-Me-PAH debido, quizás, a la dificultad de su obtención. Siguiendo técnicas análogas a las de la síntesis de la hidrazona del picolinaldehído ( 67 , 68 ) no se ha logrado aislarla. No obstante, se ha obtenido en forma de clorhidrato. El procedimiento es el siguiente :

Técnica.- A 10 ml. de hidrato de hidracina del 99,9 % , se añaden 5 gr. de 6-metil-picolinaldehído líquido ( 40°C ) y se calienta la mezcla a baño maría durante una hora. Una vez enfriada la disolución, se adicionan 10 ml. de hidroxido sódico al 30 % , apareciendo un precipitado blanco. Se agita la mezcla anterior con 250 ml. de éter etílico. Una vez decantada la fase orgánica

se seca durante 24 horas sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro. Se filtra y se pasa una corriente de HCl seco. Aparece un abundante precipitado, que se recristaliza dos veces en alcohol amílico. Se obtiene así el clorhidrato de la 6-Me-PAH, con un punto de fusión de  $140-2^\circ\text{C}$ .

Los resultados del análisis elemental de esta sustancia, se comparan con los datos teóricos ;

Análisis Elemental

	<u>Calculado</u>	<u>Encontrado</u>
% H	5,83	5,87
% C	48,97	48,42
% N	24,41	23,43

III.1.2. CARACTERES ESPECTRALES

III.1.2.1. Espectro infrarrojo (X)

Se ha registrado el espectro I. R. del clorhidrato de la 6-Me-PAH desde  $200$  a  $4000 \text{ cm}^{-1}$ , en fase bromuro potásico.

Desde  $1700$  a  $200 \text{ cm}^{-1}$  aparecen bandas comunes a las de la 6-Me-PAA y que han sido ya descritas, por ejemplo la de  $1630 \text{ cm}^{-1}$  de-

---

(X) Agradecemos al Dr. Gomez Guillen del Dto. de Q. Orgánica de Sevilla la ayuda prestada en la realización e interpretación del espectro.

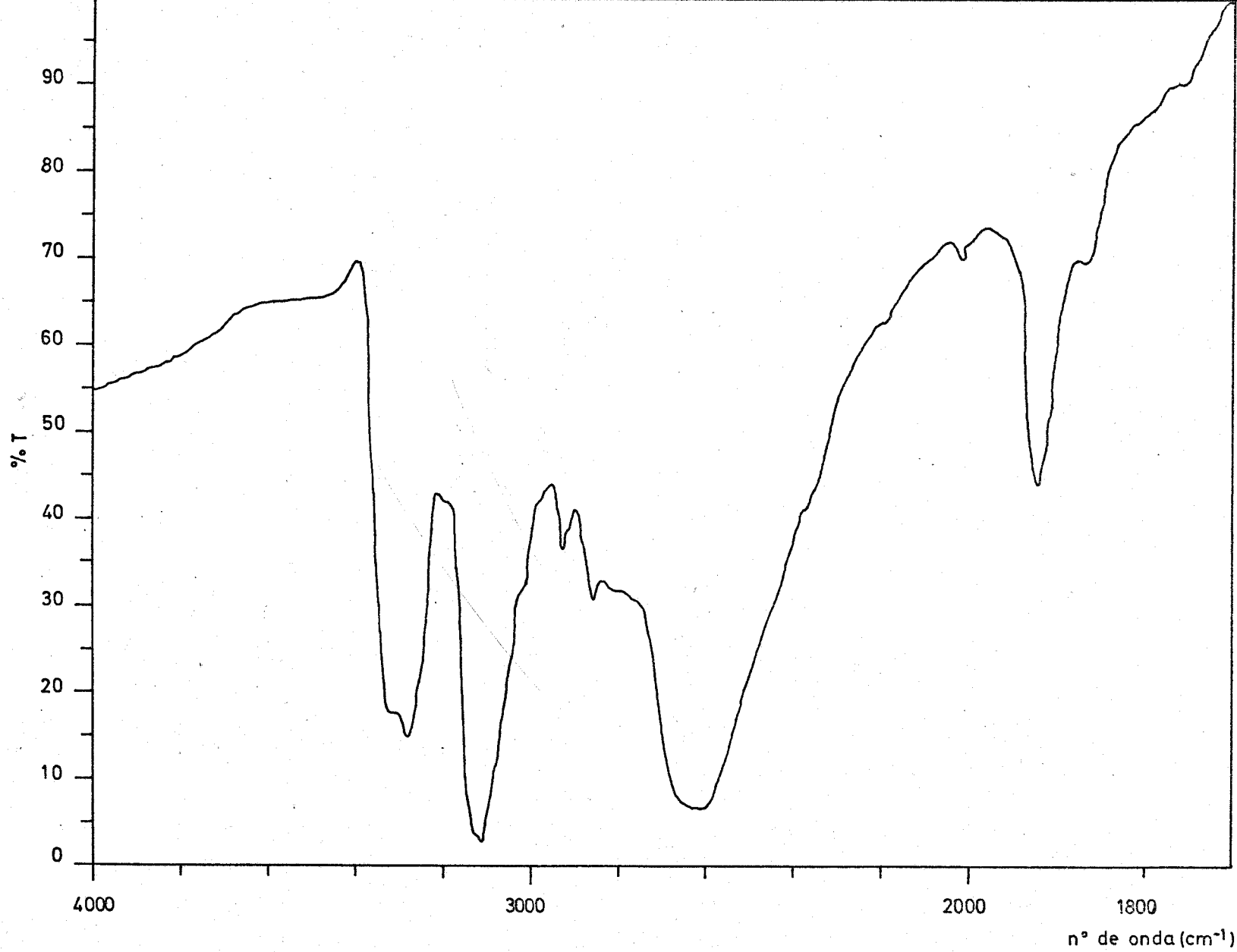
bida a la agrupación C = N - , la de los metilos a 1400 y 1285  $\text{cm}^{-1}$  , etc. además de una banda ancha a 1520-50  $\text{cm}^{-1}$  debida probablemente al solapamiento de dos bandas atribuibles a vibraciones  $\int_{\text{as}}$  del  $-\text{NH}_3^+$  .

La parte mas interesante del espectro, desde 1700 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  se ha representado en la Gráfica XXIX. Además de las bandas atribuibles a los C - H alifáticos ( 1930  $\text{cm}^{-1}$  ) y aromáticos (3120  $\text{cm}^{-1}$  ) y la del N - H (3280  $\text{cm}^{-1}$  ) , se encuentran dos bandas muy interesantes : una ancha y fuerte a 2600-40  $\text{cm}^{-1}$  y otra media a 1918  $\text{cm}^{-1}$  que deciden si se trata de un grupo  $\text{NH}_3^+$  ó de un grupo  $\text{NH}^+$  , es decir, determinan cual de los dos nitrógenos de la cadena lateral se ha protonizado al formarse el clorhidrato. Estos dos grupos tienen en comun una banda ancha y fuerte alrededor de 2500  $\text{cm}^{-1}$  , pero la forma  $\text{NH}^+$  no posee la banda media a 1920  $\text{cm}^{-1}$  , por lo que se concluye que es el nitrógeno del grupo terminal  $-\text{NH}_2$  el que se protoniza con el  $\text{H}^+$  procedente del ácido clorhídrico.

Estas bandas se usan para identificar una amina mediante el tratamiento con un ácido mineral : debe aparecer una banda ancha y fuerte de "amonio" en el intervalo de 3000 a 2200  $\text{cm}^{-1}$  ( 69 ) . En nuestro caso, al tratarse de un clorhidrato aparece la citada banda.

### III.1.2.3. Absorción en el U.V. de la 6-Me-PAH en medio acuoso a distintos pH .

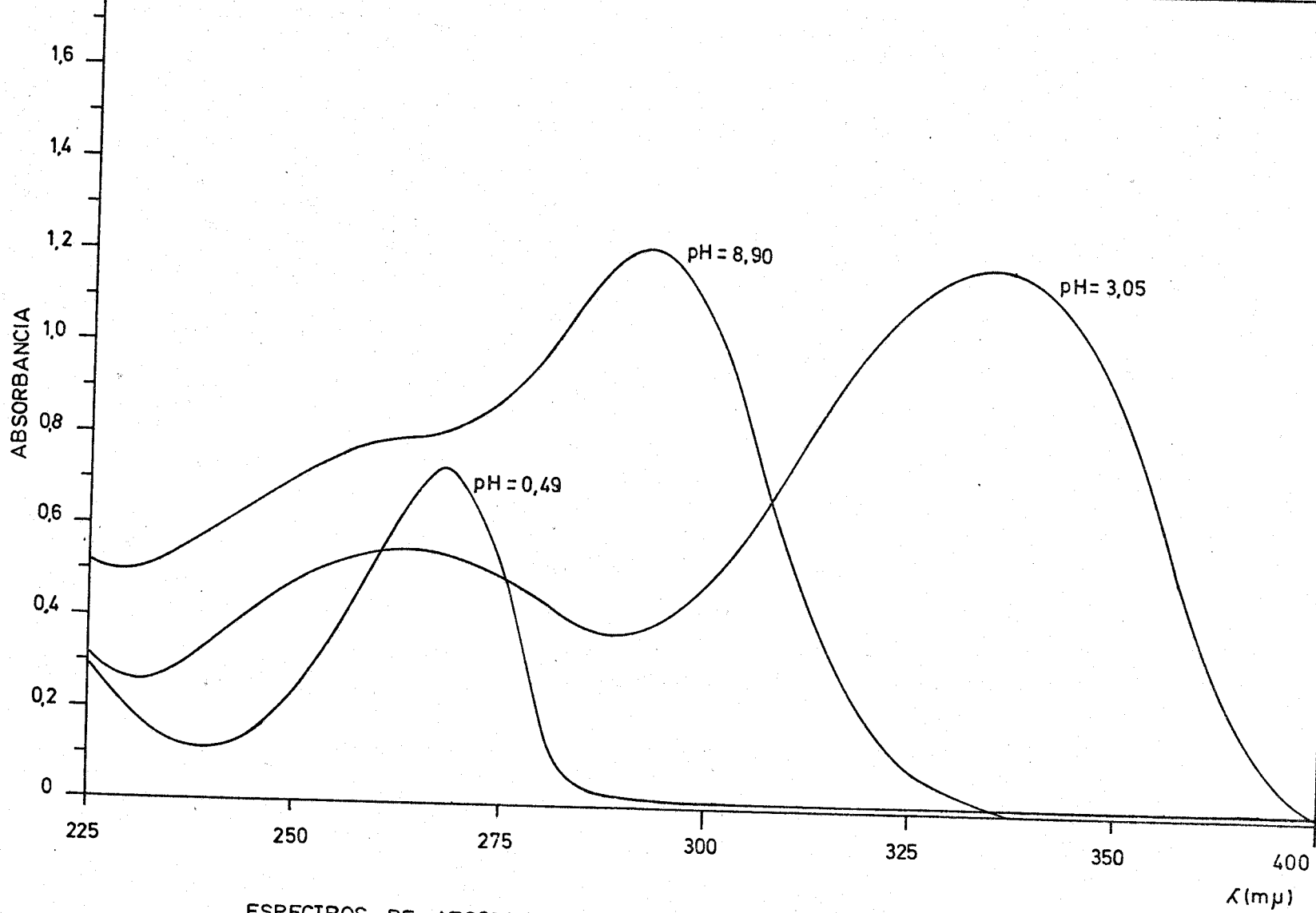
Se han realizado los espectros de absorción en medio acuoso y a distintos pH del clorhidrato de la 6-Me-PAH de concentración  $9,2 \cdot 10^{-5}$  M . ( Gráfica XXX ) . A pH 0,49 aparece una sola banda a 268  $\mu$  . ; a pH 3,05 se observa un máximo de absorción ancho a 335  $\mu$  . y un mínimo a 285  $\mu$  . , ; a pH 8,90 aparece un máximo a 293  $\mu$  . y "hombro" a 265  $\mu$  . Los dos primeros espectros son casi análogos a los encontrados en las disoluciones acuosas de la 6-Me-PAA a esos pH. El de pH



ESPECTRO I.R. DEL CLORHIDRATO DE LA 6 Me-PAH

GRAFICA XXIX





ESPECTROS DE ABSORCION EN EL U.V. DE LA 6 Me-PAH A DISTINTOS pH

GRAFICA XXX

0,49 corresponde al espectro del 6-metil picolinaldehído, ya que en medio ácido fuerte la 6-Me-PAH se hidroliza transformándose en sus componentes. Se ha comprobado que, si se mide inmediatamente esta muestra, se observa el máximo a 335  $\mu$ , que desaparece al cabo de una hora aproximadamente, al mismo tiempo que se forma y estabiliza el correspondiente al aldehído a 268  $\mu$ .

### III.1.3. CONSTANTES DE IONIZACION DEL REACTIVO

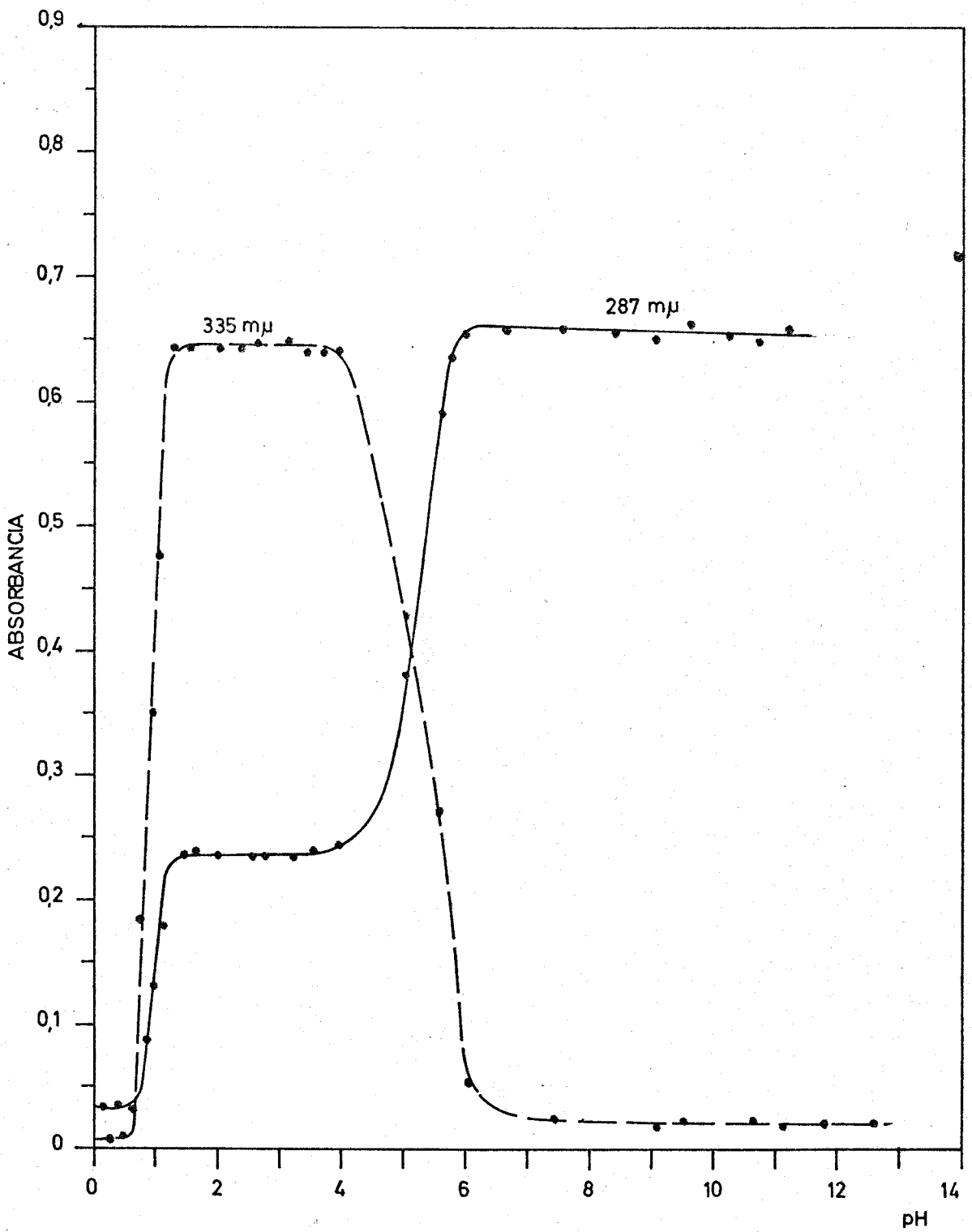
Mediante el procedimiento descrito en II.1.4. se han determinado las constantes de ionización del reactivo. Se preparan treinta muestras en matraces aforados de 25 ml. , donde se añaden 0,25 ml. de disolución de clorhidrato de la 6-Me-PAH al 0,1 % en agua ( concentración final  $5,7 \cdot 10^{-5}$  M ) , y ml.variables de disoluciones reguladoras de pH , y se enrasan con agua destilada. Al cabo de tres horas se mide su absorbancia a las longitudes de onda ( 287 y 335  $\mu$  ) en que las diferencias de absorptividad entre las formas es máxima. Los resultados se representan en la Gráfica XXXI , de la que se deduce , aplicando el método óptico de Strempton y Goldsmith, el pK del reactivo encontrado a las dos longitudes de onda :

	<u>a 287 <math>\mu</math>.</u>	<u>a 335 <math>\mu</math></u>
pK ....	5,25	5,32

y su valor medio

$$\underline{\underline{\text{pK} = 5,28}}$$

Este valor es semejante al encontrado para la piridina



DETERMINACION DE LAS CONSTANTES DE IONIZACION DE LA 6 MePAH

GRAFICA XXXI

(  $pK = 5,17$  ) ( 70 ) , la tiosemicarbazona del picolinaldehido (  $pK_1 = 4,10$  ) ( 71 ) , y para la 6-Me-PAA (  $pK_1 = 5,30$  ) ( cap. II ) . Debe corresponder a la protonización del nitrógeno piridínico.

Estas experiencias demuestran que existen solo dos formas de la hidrazona del 6-metil picolinaldehido en disolución, en contraste con la acina, que presenta tres. Ambas se hidrolizan en medio fuertemente ácido, por lo que la primera zona de las curvas anteriores ( pH 0 a 1,8 ) corresponde a la desaparición del reactivo y no a su comportamiento ácido-base.

### III.2. REACCIONABILIDAD DE LA 6-Me-PAH CON LOS IONES METALICOS

Dada la analogia estructural entre hidrazonas y oximas, es de suponer que la 6-Me-PAH y la 6-Me-PAO se comporten de manera análoga frente a los iones metálicos.

Para determinar el campo de aplicación de la 6-Me-PAH se sigue un esquema semejante al utilizado para el estudio de la reaccionabilidad de la 6-Me-PAA.

#### III.2.1. ESTUDIO CUALITATIVO

En tubos de ensayo se ponen 2 ml. de disolución acuosa del reactivo al 0,1 % y 3 ml. de mezcla tampón ( ptalato ácido de potasio-HCl y ácido bórico-NaOH para pH ácido y debilmente alcalino). Se añaden luego pequeñas cantidades de los diversos cationes en disolucion acuosa al 0,1 % , observando los cambios que se producen. Los cationes investigados y la sal de que proceden son los mismos que en el caso de la 6-Me-PAA (II.2.1). La reactividad tambien es parecida ( Tabla nº 3 ), pero hay que añadir a los cationes con los que se observa reacción, el Fe(II) que origina disolu-

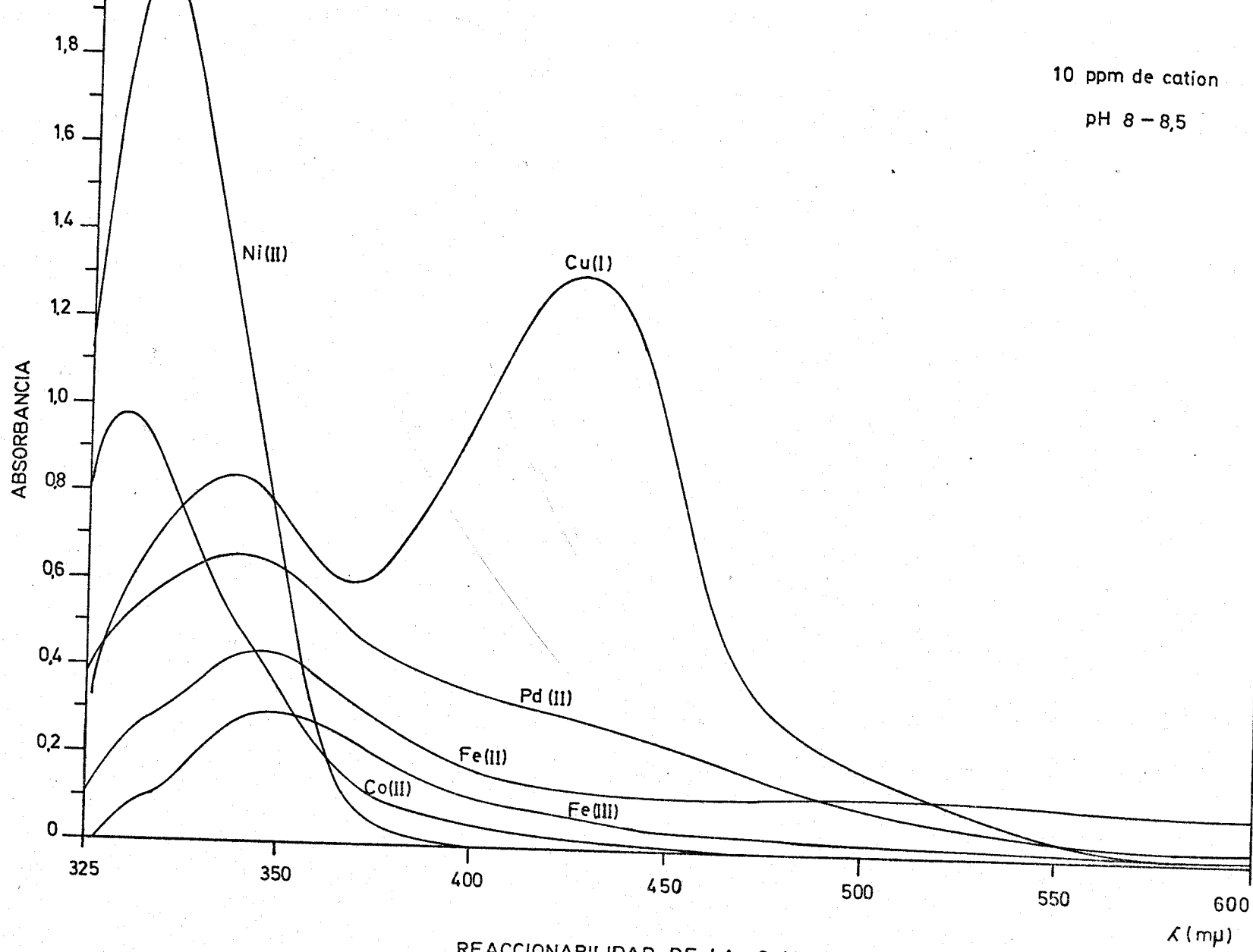
ciones debilmente violaceas con un pD de 5,2 .

La Ag(I) y el Hg(I) precipitan en forma de cloruros ya que el reactivo está en forma de clorhidrato. Un exceso de los mismos origina un precipitado negro de metal al igual que el Au(III), que inicialmente da disoluciones violáceas. El Hg(II) inicialmente da disoluciones amarillas en medio básico con un pD de 4,6 , pero con el tiempo aparece un precipitado.

El Cu(I) colorea de amarillo las disoluciones de la hidrazona mas intensamente en medio básico con un pD de 6,7 , análogo al de la 6-Me-PAA. El Pd(II) origina disoluciones amarillo-naranja con un pD de 5,2 .

### III.2.2. ESTUDIO CUANTITATIVO

En matraces aforados de 50 ml. se ponen 5 ml. de disolución del clorhidrato de la 6-Me-PAH neutralizada con NaOH, 15 ml. de disolución reguladora de pH 8,6 á. bórico-NaOH y 10 ppm. aproximadamente de los siguientes cationes : Fe(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cu(I), Cd(II), y Pd(II). El pH de las muestras está comprendido entre 8 y 8,5. Al cabo de una hora se enrasan con agua destilada y se mide su absorbancia desde 325 a 500 mu. frente a un blanco preparado de igual forma, pero sin catión. En la Gráfica XXXII se representan los resultados obtenidos. En la zona visible destaca la gran absorbancia del Cu(I) con un máximo de absorción a 425 mu. , los productos de la reacción con Pd(II) y Fe(II) absorben ligeramente en esta zona, pero sus máximos de absorción están en la zona U.V. ( 345-50 mu. ). Las muestras con Ni(II) y Co(II) no absorben casi nada en la zona visible, en cambio presentan máximos a 330-25 mu. con absortividad elevada. El Fe(III) origina disoluciones con un máximo de absorción a 355 mu., pero con poca sensibilidad.



REACCIONABILIDAD DE LA 6 Me-PAH

GRAFICA XXXII

### III.2.4. CONCLUSIONES

La reaccionabilidad de la 6-Me-PAH difiere poco de la de la acina del mismo aldehído. Las disoluciones del complejo con Cu(I) tienen su máximo de absorción a 425  $\mu$ . con absorptividad mayor a la de las disoluciones del complejo Cu(I)- 6-Me-PAA , que presentan su máximo a 470-80  $\mu$ . Este fenómeno ya ha sido observado al estudiar la reacción del Cu(II) con la 6-Me-PAA y utilizar la hidracina como reductor ( pag. 54 ) . El Pd(II) origina espectros muy análogos . Con la acina no se detecta reacción con Fe(III) y Fe(II) , Ni(II), y Co(II) ; en cambio sí con el Au(III) y Ag(I) al igual que con la hidrazona.

En resumen , la 6-Me-PAH es selectiva para el Cu(I), pero en menor grado que la 6-Me-PAA. No obstante, a 425  $\mu$ . , zona de máxima absorbancia para el complejo con el cobre, solo perturba de forma notable el Pd(II).

Así pues, se propone este reactivo para la determinación fotométrica de trazas de cobre; y al estudiar las interferencias de los iones metálicos en la formación del complejo Cu(I) - 6-Me-PAH , se podrá deducir con mayor rigor, cual de los dos reactivos , acina ó hidrazona, es mas selectivo.



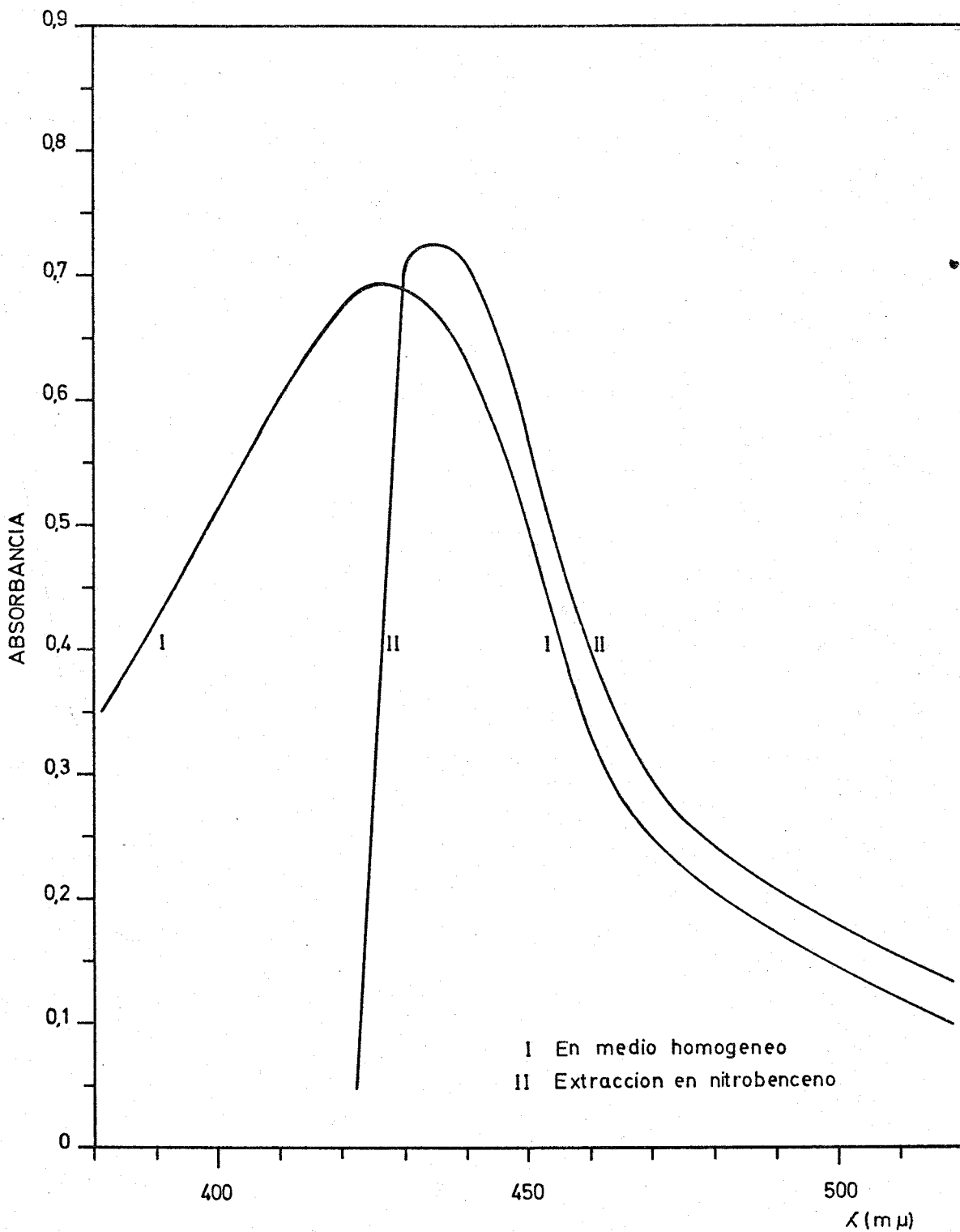
### III.3. ESTUDIO DE LA REACCION ENTRE EL COBRE Y LA 6-Me-PAH

#### III.3.1. FORMACION DEL COMPLEJO

De las dos agrupaciones atómicas características  
(  $\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{N} = \overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}} - \overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}} = \text{N} -$  ) que la 6-Me-PAA tiene en su molécula,  
la hidrazona del 6-metil picolinaldehído posee una, por lo que forma un complejo con el Cu(I) originando disoluciones amarillas con un máximo de absorción a 425 m $\mu$ .

Las disoluciones de los complejos de Cu(I) con la acina e hidrazona presentan características espectrales distintas : su máximo de absorción está a 470-80 m $\mu$ . y a 425 m $\mu$ . respectivamente. El desplazamiento de la longitud de onda de este máximo se debe probablemente a la disminución del sistema conjugado al pasar de la acina a la hidrazona.

Las disoluciones del complejo Cu(I) - 6-Me-PAH en nitrobencono presentan el máximo de absorción a 435 m $\mu$ . , un poco diferente del valor obtenido en medio homogéneo. En la Gráfica XXXIII se representan los espectros en la zona visible de dos muestras, en medio acuoso y extrayendo



ESPECTRO DE ABSORCION DEL COMPLEJO Cu(II)-6 Me PAH

GRAFICA XXXIII

el complejo en nitrobenceno, preparadas segun técnicas que se describen mas adelante , con 6 ppm. de cobre y medidas frente a blancos apropiados. Es de suponer que el desplazamiento del máximo sea debido a la intensa absorción del nitrobenceno en esta zona. De su observación también se desprende que con la técnica de la extracción se obtiene mayor absorbancia para una misma concentración de cobre.

### III.3.1.1. Presencia de un reductor

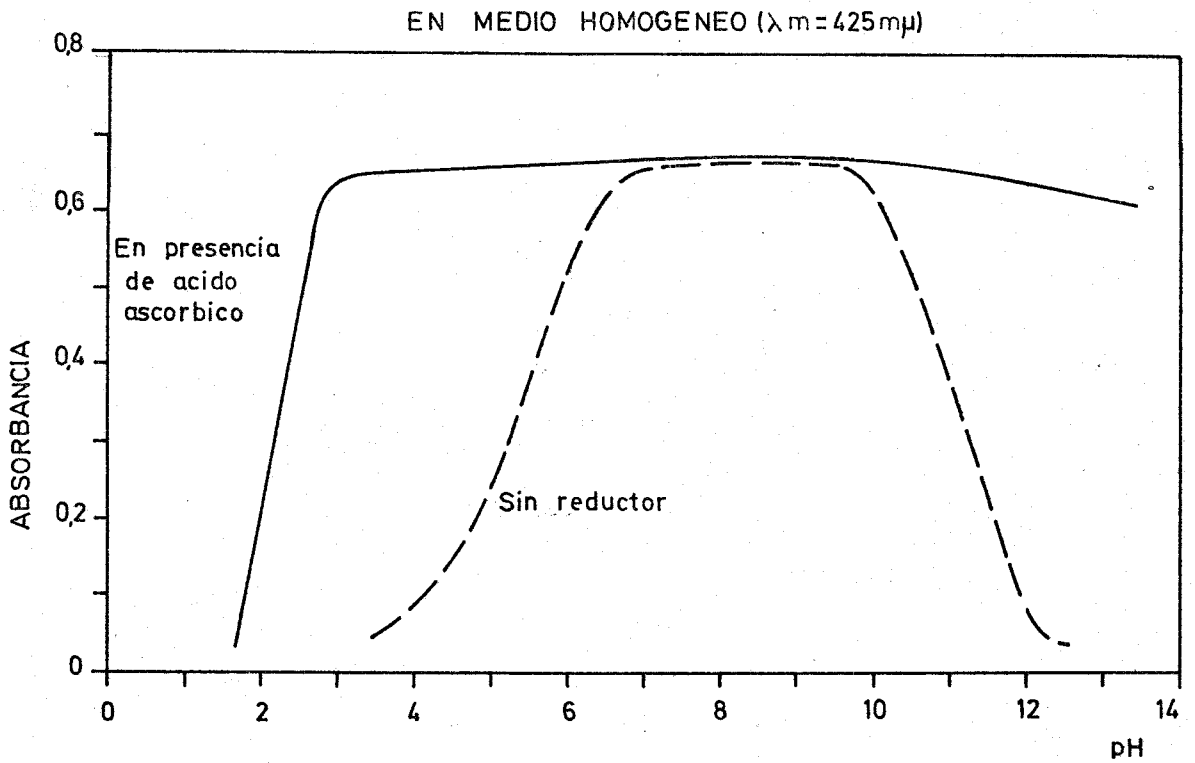
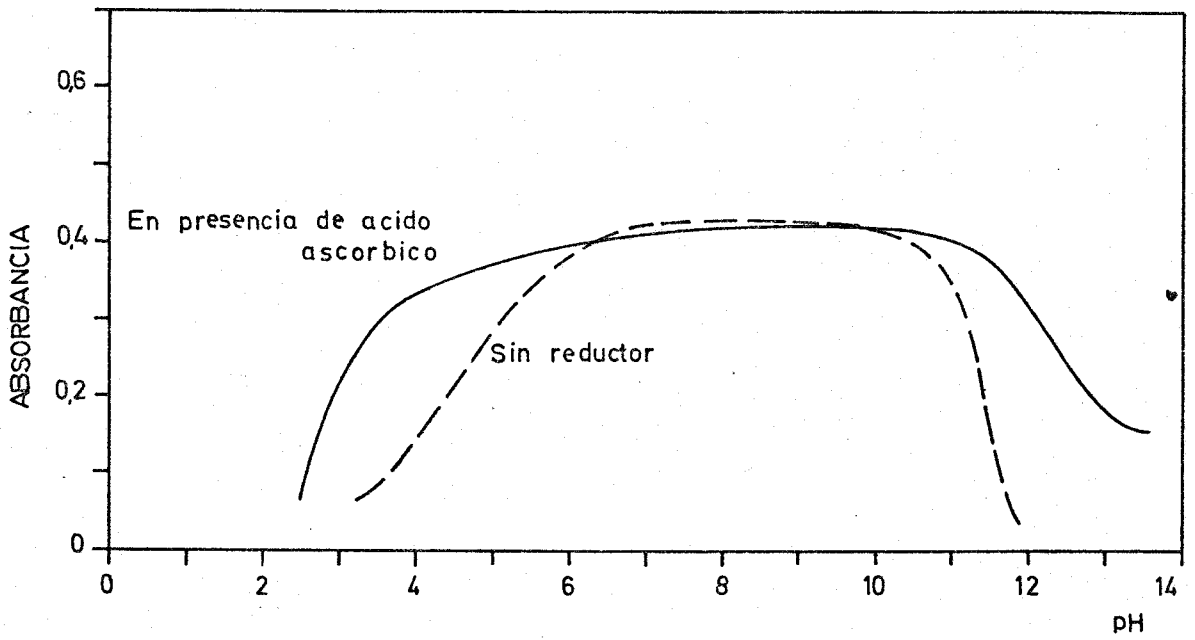
En medio homogéneo la presencia de un reductor no es imprescindible, pues el mismo reactivo reduce al Cu(II) del que se parte, a Cu(I) , y luego forma el complejo. Lo mismo ocurre en el caso de la acina.

Como el clorhidrato de la 6-Me-PAH es soluble en agua, se puede añadir al problema disolución acuosa del reactivo y luego extraer con nitrobenceno, previa adición de  $\text{NaClO}_4$  . Así se evita la adición de un reductor en la técnica de la extracción. En el caso de la acina esto no era posible, porque ésta no es soluble en agua y no conviene usarla en disolución etanólica, para facilitar la separación de las fases.

### III.3.1.2. Influencia del pH

En la Gráfica XXXIV se han representado los diferentes valores de la absorbancia en función del pH a 425 y 435 mu. valores de máxima absorción en medio acuoso y en nitrobenceno .

La preparación de las muestras se hace así : En medio acuoso : En matraces aforados de 25 ml. se ponen 4 ml. de disolución acuosa del clorhidrato de la 6-Me-PAH neutralizado con NaOH, un ml. de disolución de Cu(II) con 100 mg de este ión , y volúmenes variables de disoluciones reguladoras de pH. Al cabo de una hora se diluyen hasta la se-



INFLUENCIA DEL pH EN LA FORMACION DEL COMPLEJO Cu(I)-6 MePAH

GRAFICA XXXIV

ñal de aforo con agua destilada y se mide su absorbancia a 425 mu. frente a blancos idénticos sin cobre. Otra serie de muestras se preparan de la misma forma pero añadiendo 0,25 ml. de disolución reciente de ácido ascórbico 0,25 M. Se extrae el complejo con nitrobenceno en ampollas de decantación de 50 ml. a las que se añaden 2 ml. de disolución acuosa de 6-Me-PAH.HCl al 0,1 % , 0,6 ml. de disolución de Cu(II) con 60 mg. del ión, volúmenes variables de disoluciones reguladoras de pH, 0,3 gr. de  $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  , y 10 ml. de nitrobenceno. Se agita vigorosamente durante un minuto, la fase orgánica se seca sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro y se mide su absorbancia a 435 mu. frente a nitrobenceno como blanco. Con igual técnica se preparan muestras con 0,25 ml. de disolución de ácido ascórbico 0,25 M.

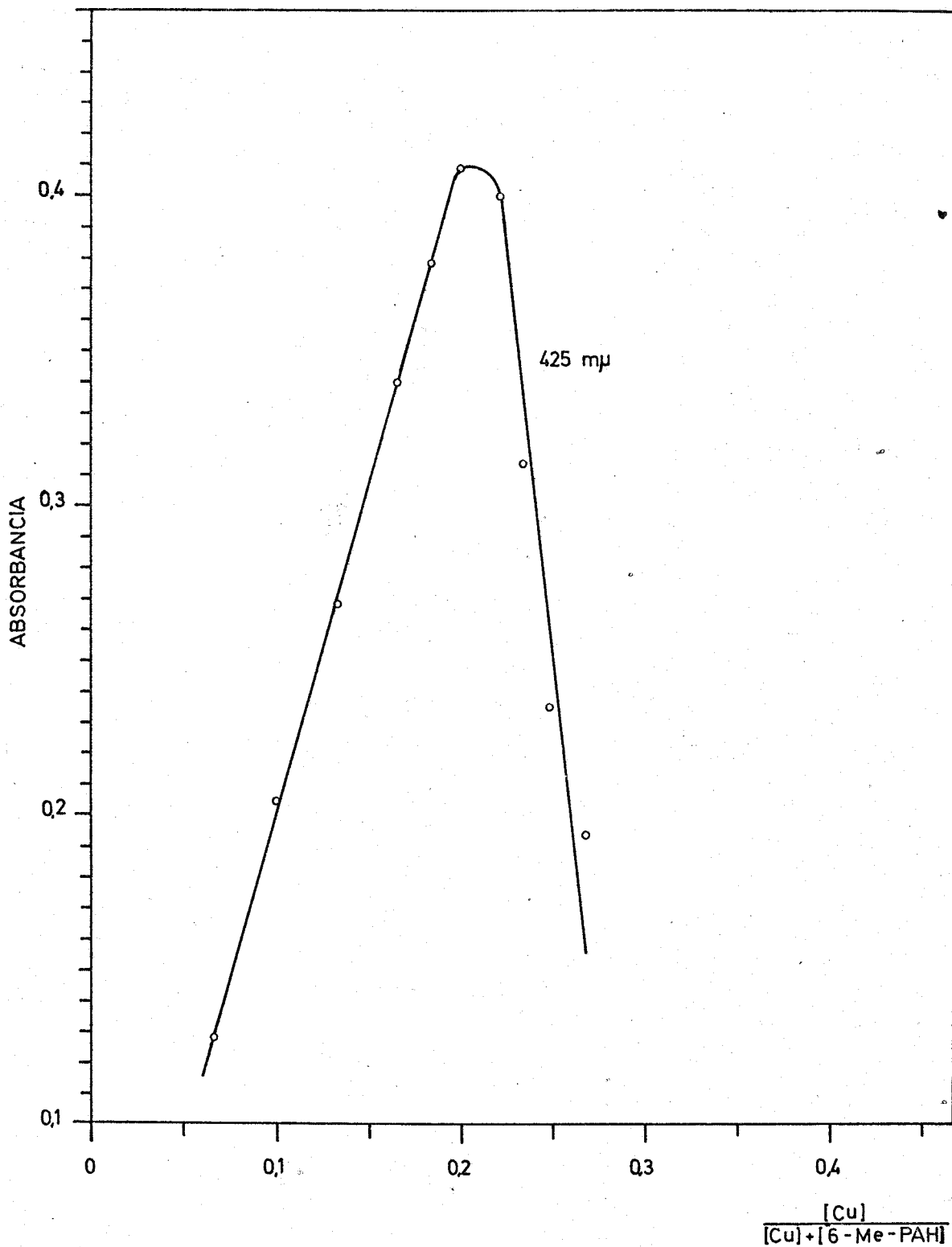
La zona de pH mas conveniente , para conseguir mayor absorbancia, se encuentra en el intervalo de pH 6,5 - 10 . Esta zona es prácticamnete la misma cuando se trabaja en medio homogéneo que, cuando despues de añadir el reactivo a la fase acuosa, se realiza la extracción con nitrobenceno. Esto es diferente de lo que ocurría con la acina.

En ambos casos puede emplearse un reductor, ó usarse como tal el exceso de reactivo, pero se ha observado la conveniencia de añadir un reductor cuando se opera en mediodebilmente ácido, mientras que el exceso de reactivo es suficiente en medio básico débil, dado que en estas condiciones, se exalta el poder reductor del mismo.

### III.3.1.3. Estequiometría del producto de la reacción

Siguiendo el método de las variaciones continuas , se preparan dos disoluciones  $4,3 \cdot 10^{-4}$  M de 6-Me-PAH.HCl y Cu(II) que se mezclan en diferentes proporciones en matraces de 25 ml. a los que se añade tambien 5 ml. de tampón ácido bórico-NaOH de pH 8,6 . Se mide la

absorbancia de estas muestras a 425  $\mu$ . frente a blancos idénticos, pero sin el cobre. En la Gráfica XXXV se representan los resultados obtenidos. De ellos se deduce que la relación reactivo:cobre es 4:1. Si se preparan muestras análogas a las anteriores pero con 0,25 ml. de disolución de ácido ascórbico 0,25 M, se obtiene idéntico resultado. Esta estequiometría contrasta con la relación habitual existente entre los reactivos "cuproina" y el cobre, que es 2 : 1. Al estudiar la estequiometría del compuesto Cu(I)-6-Me-PAH, obtenido por reacción "in situ" a partir del complejo Cu(I)-acina e hidracina en exceso, se comprobó que la relación acina:cobre era 2 : 1. Como por cada mol de acina se obtienen dos de hidrazona, la relación acina:hidrazona:cobre es 2 : 4 : 1, que concuerda con la encontrada aquí.



DETERMINACION DE LA FORMULA DEL COMPLEJO ENTRE EL Cu(II) Y LA 6Me PAH

GRAFICA XXXV

### III.4. DETERMINACION FOTOMETRICA DE TRAZAS DE COBRE CON LA 6-Me-PAH

La reacción estudiada en el apartado anterior se aplica a la determinación fotométrica de trazas de cobre. Se ensayan diferentes técnicas, en medio homogéneo ó extrayendo el complejo en nitrobenceno, con ó sin reductor, a fin de proponer la mas indicada a efectos prácticos: rapidez, sensibilidad, interferencias etc.

#### III.4.1. EN MEDIO HOMOGENEO

Como se ha visto en III.3.3. la zona óptima de pH para alcanzar la máxima absorbancia a 425 m $\mu$ . en medio acuoso está comprendida entre 6,5 y 10; por lo que se elige el tampón ácido bórico-NaOH para llevar a cabo las experiencias. El estudio empírico de las variables que influyen en la reacción Cu(II) - 6-Me-PAH se ha ce siempre en dos series de muestras: unas con ácido ascórbico y otras sin reductor, comparandose los resultados en cada caso.



#### III.4.1.1. Cantidad óptima de reactivo

En matraces aforados de 25 ml. se añaden 5 ml. de tampón ácido bórico-NaOH de pH 8,6 , 1 ml. de disolución de Cu(II) de 100 ppm. ( concentración final 4 ppm.) y ml. variables de disolución acuosa de 6-Me-PAH al 0,1 % . Al cabo de una hora se diluye hasta la señal de aforo con agua destilada y se mide su absorbancia a 425 mu. frente a blancos idénticos , pero sin cobre. Se ha preparado otra serie de muestras análogas a las anteriores pero con 0,5 ml. de disolución acuosa de ácido ascórbico 0,25 M,

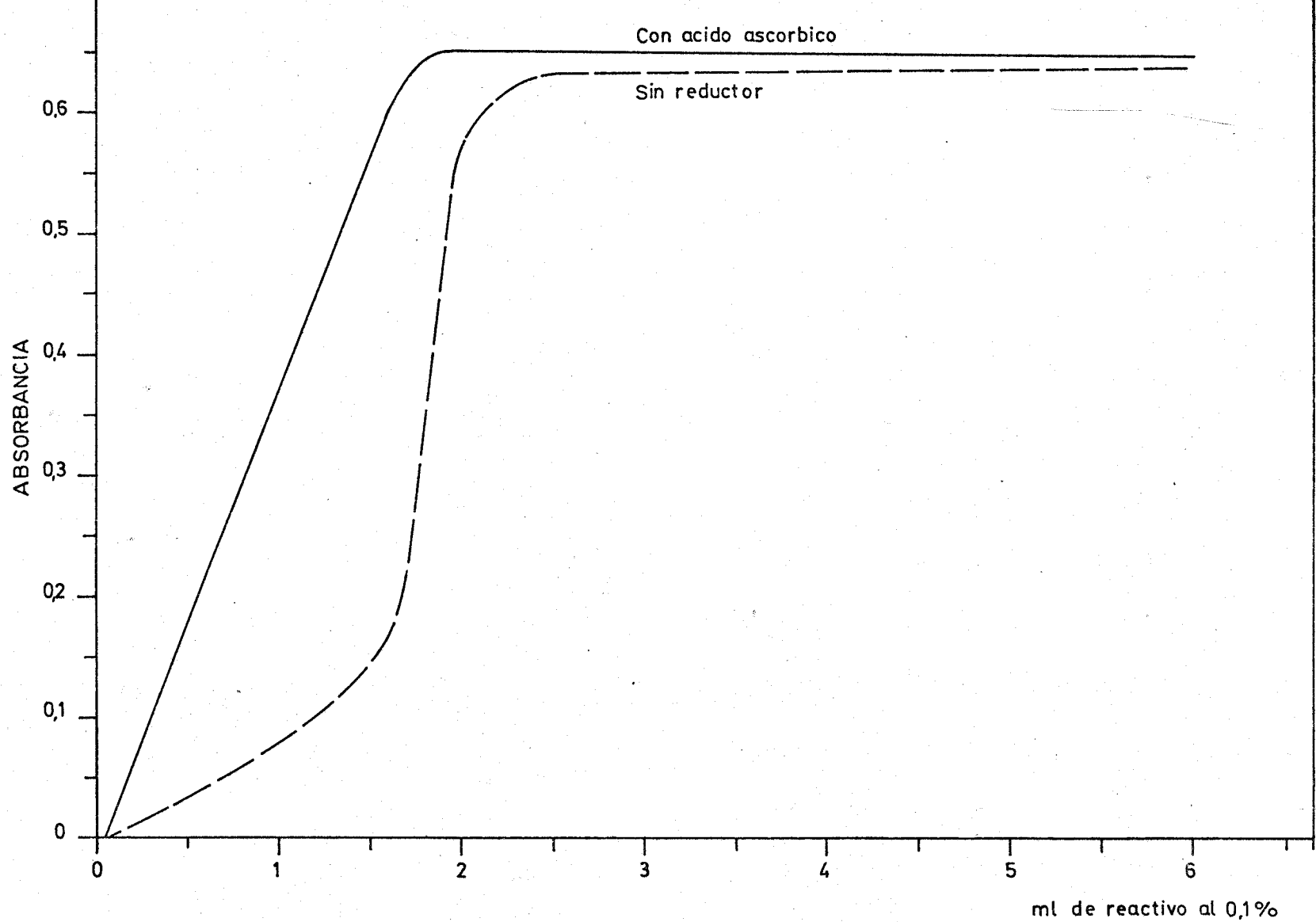
En la Gráfica XXXVI se representan los resultados obtenidos. En presencia de ácido ascórbico la cantidad necesaria de reactivo es 1,9 ml. , y utilizando el propio reactivo como reductor 2,6 ml. Se eligen 4 ml. de la disolución de 6-Me-PAH.HCl neutralizada con NaOH , al 0,1 %, como cantidad óptima. Se observa experimentalmente que hace falta mayor cantidad de reactivo, unos 0,7 ml , cuando el reactivo mismo hace de reductor, cosa lógica dado que cierta cantidad del mismo debe consumirse en la reducción del Cu(II) a Cu(I).

#### III.4.1.2. Orden de adición de los reactivos

Con el procedimiento anterior se han preparado varias muestras variando el orden de mezcla de los reactivos, comprobándose que es indiferente éste , pues se obtienen resultados idénticos. A igual conclusión se llega en presencia de ácido ascórbico.

#### III.4.1.3. Estabilidad con el tiempo

Se ha comprobado la estabilidad de las disoluciones coloreadas durante siete horas, tanto en presencia de reductor como sin él.



CANTIDAD OPTIMA DE REACTIVO

GRAFICA XXXVI

#### III.4.1.4. Cumplimiento de la ley de Beer. Absortividad molar.

Se han preparado siete muestras con cantidades crecientes de cobre , desde 1 a 7 pmm. , siguiendo la técnica descrita anteriormente, con 4 ml. de disolución acuosa del reactivo. En la Gráfica XXXVII - (I) se comprueba la linealidad de la absorbancia a 425 mu. con la concentración del ión cuproso. En presencia de ácido ascórbico se obtienen resultados idénticos. En el caso de la acina, a pesar de que la absortividad es idéntica, la recta en presencia de ácido ascórbico se sitúa paralelamente por encima de la que no tiene reductor.

La absortividad molar, calculada de manera análoga a II.4.1.1.5. , vale

$$\underline{\underline{\epsilon = 6.950}}$$

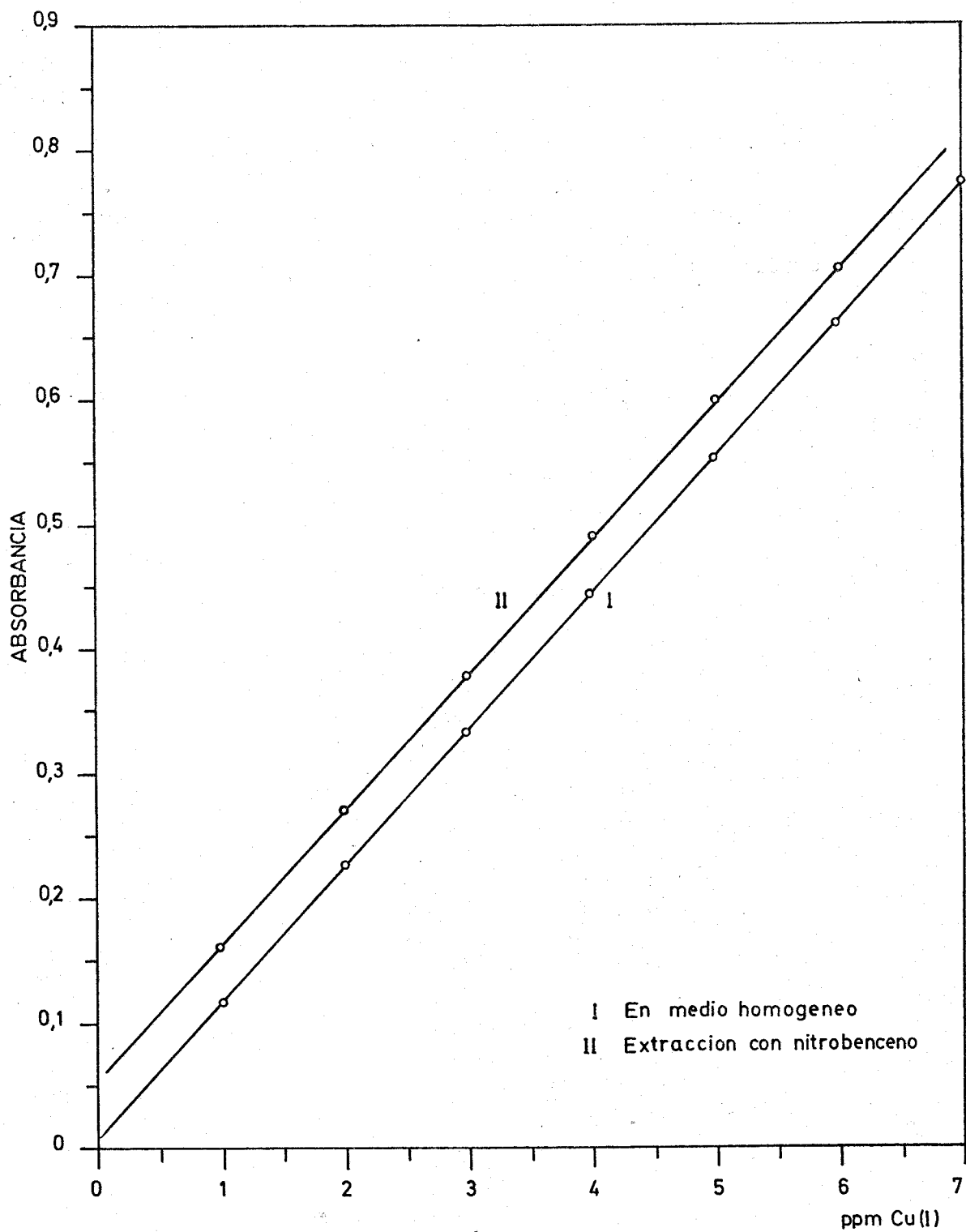
#### III.4.1.5. Reproductividad del método

Siguiendo el mismo procedimiento que en el caso de la acina, se encuentra, que para once medidas con 4 ppm. de cobre , y realizadas en ocasiones distintas :

La desviación standar es  $3,1 \cdot 10^{-3}$  , la desviación standar de la media es  $\pm 0,91 \cdot 10^{-3}$  , y el porcentaje de error  $\pm 0,45 \%$  .

#### III.4.1.6. Interferencias

En medio homogéneo las interferencias son grandes, no por formación de complejos , sino por el pH y el carácter reductor del medio en que debe realizarse la reacción. Interfieren , por tanto , los metales que precipitan en forma de hidróxidos y sales básicas, y otros son reducidos a



CUMPLIMIENTO DE LA LEEY BEER A 425 m $\mu$  DEL COMPLEJO Cu(I)-6MePAH

GRAFICA XXXVII

su estado elemental.

Las perturbaciones son parecidas a las encontradas en la reacción de la acia con el cobre en medio homogéneo, por lo que no se exponen en forma de Tabla.

### III.4.2. EXTRACCION DEL COMPLEJO EN NITROBENCENO

El comportamiento del complejo Cu(I) - 6-Me-PAH en los diversos disolventes ensayados para verificar la extracción, es parecido al del complejo Cu(I) - 6-Me-PAA. Así pues, se elige el nitrobenzono como segundo disolvente en la extracción.

Dada la solubilidad en agua del reactivo, no es preciso disolverlo en la fase orgánica, como en el caso de la acina. El pH óptimo para que la extracción sea completa está comprendido entre 6,5 y 10. El empleo de ácido ascórbico, no supone ninguna modificación, ya que al estar el reactivo en contacto con el cobre(II) en la fase acuosa, lo reduce previamente. No obstante, su uso amplía la zana de pH ( III-3.2. ), por lo que, al contrario que en medio homogéneo, se propone su empleo en la extracción. La longitud de onda de máxima absorción se desplaza un poco, a 435 mu., y puede usarse como blanco nitrobenzono puro.

#### III.4.2.1. Cantidad óptima de los reactivos

En ampollas de decantación de 100 ml. se preparan seis muestras con 60 ugr. de cobre(II), 10 ml. de tampón ácido bórico-NaOH de pH 8,6, 0,3 gr. de  $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 0,25 ml. de disolución acuosa de ácido ascórbico 0,25 M y ml. variables ( desde 0,1 hasta 5,0 ) de disolución acuosa de la 6-Me-PAH al 0,1 %. Se añaden ahora 10,0 ml. exactamente medidos de nitrobenzono y se agita la ampolla durante un minuto. Una vez separadas ambas fa-

ses , se decanta la orgánica sobre sulfato sódico anhidro y se mide su absorbancia a 435 mu. frente a nitrobenceno como blanco. De la observación de los datos, ( Tabla nº 25 ) , se deduce que 1 ml. es la cantidad necesaria, aunque se eligen 2 ml. de disolución acuosa del reactivo al 0,1 % como cantidad óptima.

La cantidad de perclorato sódico se ha calculado empíricamente, y la extracción es completa desde 0,1 gr. ( Tabla nº 26 ). Se añadirá un exceso , 0,3 gr. , en la preparación de las muestras.

#### III.4.2.2. Estabilidad con el tiempo

Se ha medido la absorbancia de varias disoluciones coloreadas obtenidas según la técnica anterior, y se comprueba que son estables al menos durante 36 horas, y que la absorbancia puede ser medida inmediatamente después de prepararlas.

#### III.4.2.3. Técnica

Con objeto de simplificar la preparación de las muestras, se disuelve el perclorato sódico, la hidrazona y el ácido ascórbico en la mezcla tampón, de tal forma que al añadir 10 ml. de la misma se introduzcan todas las cantidades necesarias de estos reactivos, empíricamente calculadas.

Para preparar la disolución de reactivos se disuelven en 250 ml. de disolución tampón ácido bórico-NaOH , 0,5 gr. de ácido ascórbico, 0,05 gr. de 6-Me-PAH.HCl , y 7,5 gr. de  $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  .

Así pues , se propone la siguiente

TECNICA .- En ampollas de decantación de 100 ml. se añaden 10 ml. de la "disolución de reactivos" y la disolución problema de Cu(II) que contenga de 10 a 70 ug.

T A B L A N° 25

CANTIDAD OPTIMA DE 6-Me-PAH EN LA EXTRACCION

ml. disol. 0,1% 6-Me-PAH.HCl	0,1	0,5	1,0	1,5	2,0	5,0
ABSORBANCIA a 435 mu.	0,040	0,625	0,650	0,650	0,652	0,653

T A B L A N° 26

CANTIDAD OPTIMA DE AGENTE SALINO EN LA EXTRACCION

GRAMOS $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,0	0,05	0,1	0,2	0,3	0,5
ABSORBANCIA a 435 mu.	0,185	0,650	0,665	0,670	0,668	0,670



del mismo. Se agragan 10 ml. de nitro-  
benceno exactamente medidos y se agi-  
ta la ampolla durante un minuto. La fa-  
se orgánica se seca sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhí-  
dro y se mide su absorbancia a 435 mμ  
frente a nitrobenceno como blanco.

Se ha comprobado que triplicando el volumen de la fase  
acuosa se obtienen resultados idénticos. Tampoco se produce alteración alguna  
al variar la fuerza iónica de la disolución,

#### III.4.2.4. Cumplimiento de la ley de Beer. Absortividad molar

Con la técnica propuesta, se preparan siete muestras  
con cantidades crecientes de cobre(II), desde 10 a 70 μg. En la Gráfica  
XXXVII - (II) se representan los resultados obtenidos, de los que se deduce  
que se cumple la ley de Beer respecto a la concentración de cobre ( de 1  
a 7 ppm. , referida al nitrobenceno )

La absortividad molar vale

$$\underline{\epsilon = 6.990}$$

valor que es muy parecido al encontrado en medio homogéneo. La extracción no  
aumenta, pues, la sensibilidad de la reacción.

#### III.4.2.5. Seguridad del método. Zona de mínimo error

Segun la Gráfica de Rignbom , se encuentra que la zona  
de error mínimo está comprendida entre 20 y 70 μg. de cobre en cada  
muestra.

#### III.4.2.6. Precisión del método

Para once medidas con 4 ppm. de cobre, realizadas en ocasiones distintas, se encuentra que la desviación standard es  $\pm 2 \cdot 10^{-3}$  y la desviación standard de la media  $\pm 0,6 \cdot 10^{-3}$ . El porcentaje de error para las once medidas  $\pm 0,3 \%$ .

#### III.4.2.7. Interferencias

Se estudia la perturbación que introducen cationes metálicos y aniones enmascarantes en la determinación de trazas de cobre. Se preparan numerosas muestras con 4 ppm. de cobre(II), y cantidades hasta cien veces superiores de los mismos. En la Tabla nº 27 se expresan los resultados obtenidos. El porcentaje de error se calcula a partir de la media aritmética de once muestras, que es 0,483.

El Pd(II) perturba fuertemente, incluso a igual concentración de cobre. También interfiere el Au(III), a partir de 100 ppm., y el Ni(II) que produce errores por defecto. Entre los aniones es de destacar la fuerte interferencia del AEDT.

La mayoría de los elementos que acompañan normalmente al cobre en las muestras no originan perturbación, por lo que, éste método se propone para la determinación de trazas del mismo, dada la sencillez de la técnica y la sensibilidad.

T A B L A N° 27

INTERFERENCIA DE IONES EXTRAÑOS EN LA EXTRACCION DEL COMPLEJO

Cu en ppm.	ion extraño en ppm.	sal empleada	Absorbancia a 435 mu.	Cu(I) encontrado	% error
4,0	100 Ag(I)	Ag(NO <sub>3</sub> )	0,483	4,80	-
"	400 "	"	0,486	4,02	0,5
"	100 Hg(I)	Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	0,486	4,02	0,5
"	400 "	"	0,480	3,97	-0,7
"	400 W	W <sub>4</sub> O <sub>13</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O	0,478	3,95	-1,2
"	100 Hg(II)	HgCl <sub>2</sub>	0,483	4,00	-
"	400 "	"	0,473	3,91	-2,2
"	400 Bi(III)	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O	0,480	3,97	-0,7
"	400 Sb(III)	SbCl <sub>3</sub>	0,481	3,98	-0,5
"	100 Au(III)	AuCl <sub>3</sub>	0,532	4,40	10,0
"	400 "	"	0,545	4,55	13,7
"	400 Mo	Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> .4H <sub>2</sub> O	0,488	4,04	1,0
"	4 Pd(II)	PdCl <sub>2</sub>	0,570	4,72	18,0
"	10 "	"	0,780	6,45	61,2
"	400 Se(IV)	Na <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> .xH <sub>2</sub> O	0,475	3,93	-1,7
"	200 Cd(II)	CdSO <sub>4</sub>	0,480	3,98	-0,5
"	400 "	"	0,473	3,91	-2,2
"	100 Fe(II)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0,485	4,00	-
"	400 "	.6H <sub>2</sub> O	0,490	4,05	1,2

T A B L A    N<sup>o</sup> 27    (continuación)

Cu n ppm.	ion extraño en ppm.	sal empleada	Absorbancia a 435 mμ.	Cu(I) encontrado	% error
4,0	100 Co(II)	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,483	4,00	-
"	400 "	"	0,483	4,00	-
"	100 Ni(II)	NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,467	3,86	-4,0
"	400 "	"	0,435	3,56	-11,5
"	200 Zn(II)	ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	0,480	3,97	-0,7
"	400 "	"	0,480	3,97	-0,7
"	400 UO <sub>2</sub> (II)	UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,475	3,93	-1,7
"	400 Al(III)	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,532	4,40	10,0
"	400 V(V)	NaVO <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,480	3,97	-0,7
"	400 Ce(IV)	Ce(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	0,480	3,97	-0,7
"	400 La (III)	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,480	3,97	-0,7
"	400 Zr (IV)	ZrOCl <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	0,483	4,00	-
"	400 Th(IV)	Th(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,481	3,98	-0,5
"	400 Be(II)	Be(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,479	3,96	-1,0
"	400 PO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	sal sódica	0,483	4,00	-
"	400 SCN <sup>-</sup>	" "	0,480	3,97	-0,7
"	400 S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>=</sup>	" "	0,483	4,00	-
"	400 citrato	" "	0,483	4,00	-

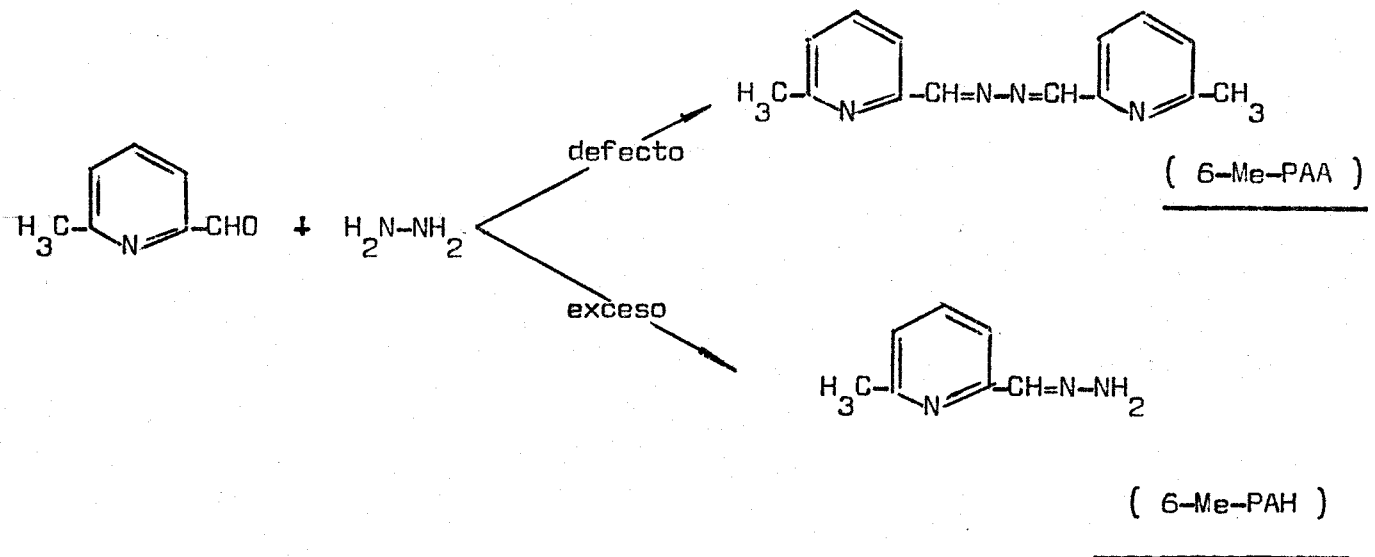
T A B L A N° 27 ( continuación )

Cu en ppm.	ion extraño en ppm.	sal empleada	Absorbancia a 435 mu.	Cu(I) encontrado	% error
4,0	400 tartrato	sal sódica	0,486	4,02	0,5
"	400 $C_2O_4^{2-}$	" "	0,483	4,00	-
"	4 AEDT	" "	0,474	3,92	-2,0
"	10 "	" "	0,450	3,51	-12,2
"	40 "	" "	0,195	1,61	-59,7

CAPITULO IV

OBTENCION DE LOS COMPLEJOS COBRE - 6-Me-PAH  
Y COBRE - 6-Me-PAA POR REACCION DEL Cu(II),  
HIDRACINA Y 6-METIL-PICOLINALDEHIDO .  
TECNICA " IN SITU "

La reacción entre el aldehído ( 6-Me-PAA ) y la hidrazina conduce a la formación de la acina ó de la hidrazona, según la proporción en que se mezclen



Ambos compuestos reaccionan con el Cu(I) , dando complejos coloreados, cuyos espectros difieren notablemente. Las disoluciones rojo-pardas del complejo cobre(I) - acina presenta una banda característica a 470-80 mμ. , y las del complejo cobre(I)- hidrazona , de color amarillo , a 425 mμ.

La formación de estos complejos han sido estudiadas en

los capítulos anteriores. El objeto de éste consiste en investigar el comportamiento del sistema cobre-hidracina-aldehído , esto es , la formación de los complejos coloreados con el cobre partiendo de los componentes del reactivo, que se obtiene "in situ". La hidracina además realiza la función de reducir el Cu(II) a Cu(I). Esta técnica , poco usada con anterioridad ( 72 ), ha sido establecida en nuestro Departamento en los últimos años ( 71 , 73 , 74 ), y en ciertos casos constituye una ventaja práctica, aparte del interés teórico que en sí supone.

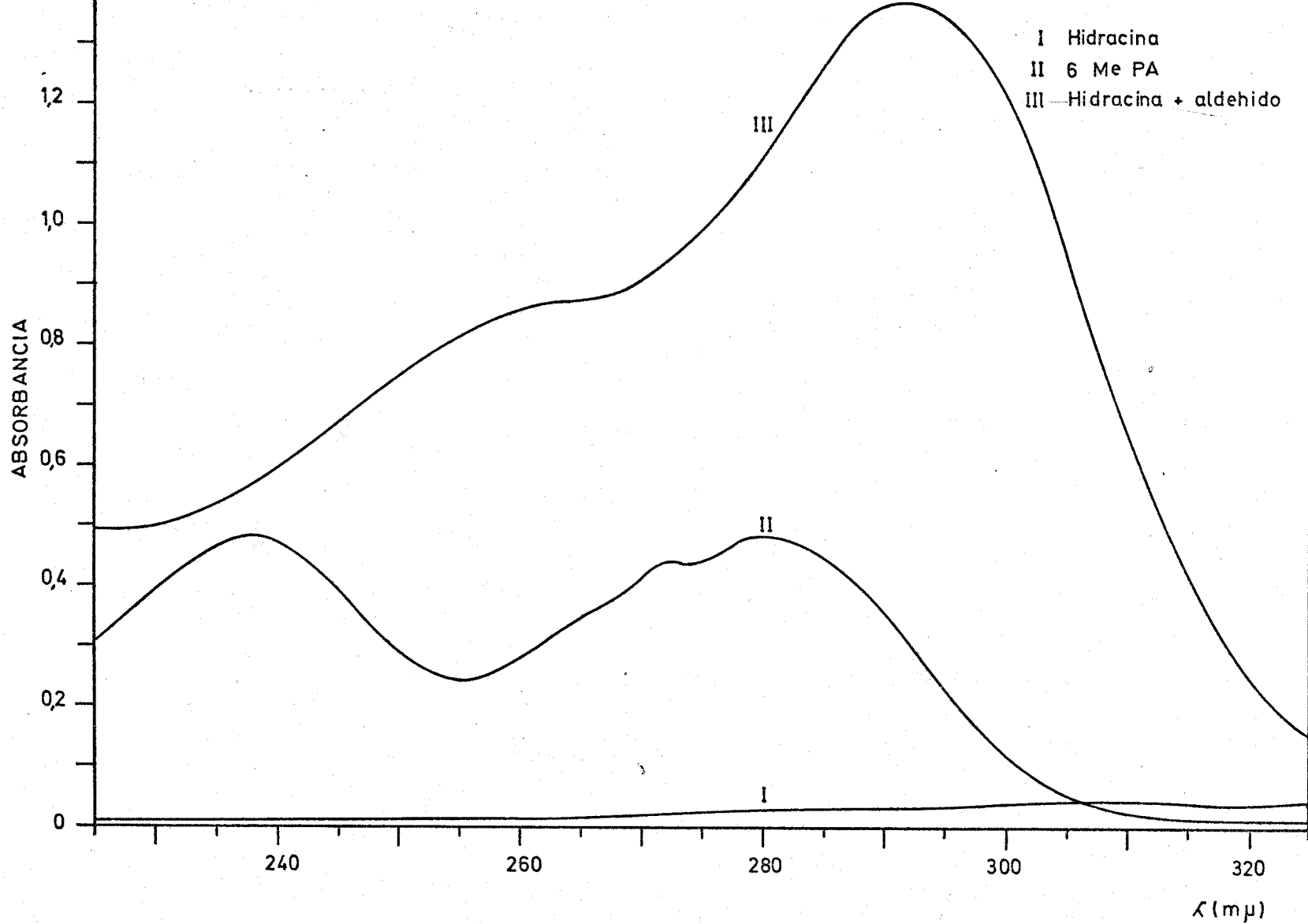
#### IV.1. ABSORCIÓN DEL 6-Me-PA , HIDRACINA Y DEL PRODUCTO DE SU REACCIÓN

En erlenmeyers de 100 ml. se calientan a 55°C durante quince minutos las siguientes muestras

- I.- 2 ml. de disolución acuosa de hidrato de hidracina  $5,0 \cdot 10^{-2}$  M y 10 ml. de disolución amortiguadora ácido bórico-NaOH
- II.- 2 ml. de disolución etanólica del 6-Me-PA  $5,0 \cdot 10^{-2}$  M y 10 ml de disolución tampón bórico-NaOH
- III.- 2 ml. de disolución etanólica del 6-Me-PA  $5,0 \cdot 10^{-2}$  M , 2 ml. de disolución acuosa de hidrato de hidracina  $5,0 \cdot 10^{-2}$  M y 10 ml. de tampón ácido bórico-NaOH

Una vez enfriadas, se trasvasan a matraces aforados de 50 ml. a los que se añaden los líquidos de lavado de los erlenmeyers y se llenan hasta la señal de enrase con agua destilada. La concentración de los reactivos, que es la que se emplea en la fotometría del cobre, origina unas bandas demasiado intensas en la zona U.V. , por lo que se han diluído las muestras veinte veces, hasta una concentración final de  $1,0 \cdot 10^{-4}$  M . En la Gráfica XXXVIII se representan los espectros de absorción de las muestras diluídas.





REACCION "IN SITU"  
ABSORCION DEL 6 Me PA E HIDRACINA Y DEL PRODUCTO DE SU REACCION

GRAFICA XXXVIII

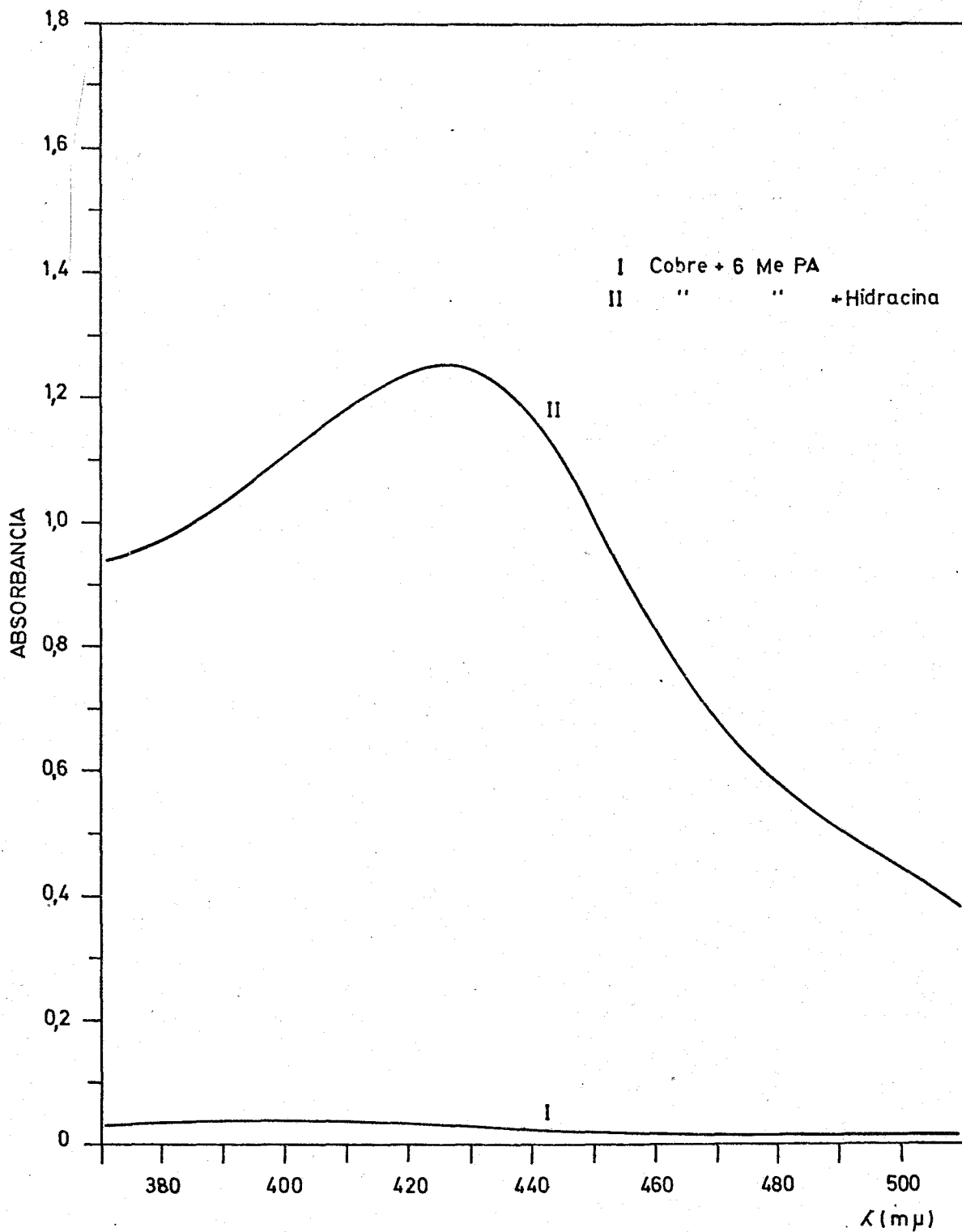
La hidracina prácticamente no absorbe en esta zona (I). El espectro de absorción del aldehído (II) se ve profundamente modificado por la presencia de la hidracina (III), la banda a 284  $\mu$ . se desplaza a 293  $\mu$ . aumentando de forma notable la absorptividad, desaparece la banda a 238  $\mu$ . y el pequeño máximo a 280  $\mu$ . Este espectro coincide con el della hidrazona del 6-metil-picolinaldehído en este medio de pH ( III.1.2.3 ).

#### IV.2. COMPORTAMIENTO DEL SISTEMA COBRE - HIDRACINA - 6-Me-PA

Se preparan tres muestras exactamente iguales a las anteriores, pero añadiendo una cantidad de cobre(II) que, después de diluir queda una concentración de 11,8 ppm. Se mide la absorción desde 370 a 500  $\mu$ . , utilizando como blancos las muestras anteriores sin diluir. Los espectros están representados en la Gráfica XXXIX .

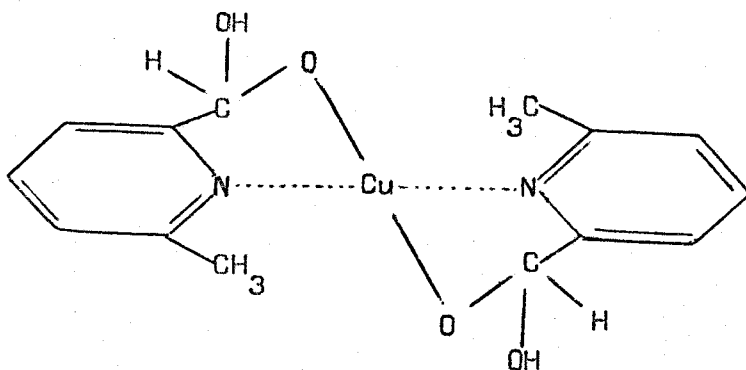
La hidracina sola reacciona con el Cu(II) dando disoluciones de Cu(I) que, en ausencia de un medio complejante como el amoníaco ( 75 ), precipita como óxido. El color de éste es distinto según el método de preparación. En nuestro caso se forman disoluciones coloidales de color pardo. Al añadir aldehído a estas disoluciones, desaparece el ppdo. y aparece el color del complejo Cu(I) - 6-Me-PAH .

El 6-Me-picolinaldehído no parece reaccionar con el cobre(II) en estas condiciones, aunque a pH 4 está descrita una reacción ( 76 ) de liberación de  $H^+$  y formación del pseudocomplejo bidentado débil entre el cobre y el hidrato del aldehído. No obstante a pH 8,5 la disolución que contiene Cu(II) y aldehído muestra solo el espectro de este último.



REACCION "IN SITU"  
ABSORCION DE LOS PRODUCTOS DE REACCION DEL COBRE CON HIDRACINA  
Y 6 Me PA

GRAFICA XXXIX



Al mezclar el Cu(II) con el aldehído y la hidracina en proporciones equimoleculares, aparece inmediatamente una coloración amarillo-naranja que se intensifica ligeramente al calentar (II). Esta disolución presenta el espectro característico del complejo Cu(I) - 6-Me-PAH con un máximo de absorción a 425 m $\mu$ . , lo que prueba que, en las condiciones señaladas, se sintetiza la hidrazona y se forma su complejo con el Cu(I).

#### IV.3. FORMACION DE LA ACINA Y LA HIDRAZONA EN PRESENCIA DE COBRE

Como se indica en la introducción, la proporción en que se mezclen el 6-metil-picolinaldehído y la hidracina determina la formación de la acina ( 6-Me-PA/hidracina 2:1 ) ó de la hidrazona ( 6-Me-PA/hidracina 1:1 ).

Como los espectros de absorción de sus complejos con el Cu(I) son distintos, se puede saber el compuesto formado en cada caso con su ayuda. Se preparan ocho muestras variando la proporción de aldehído e hidracina, en presencia de cobre, y se mide la absorbancia a 480 y 425 m $\mu$ . En erlenmeyers de 100 ml. se añaden 2,5 ml. de disolución etanólica de 6-Me-PA

$5,0 \cdot 10^{-2}$  M , volúmenes variables de una disolución acuosa de hidrato de hidracina de igual molaridad, y 290  $\gamma$  de cobre(II) ( concentración final 5,9 ppm.), y 10 ml. de disolución reguladora ácido bórico-NaOH; se calientan al baño maría a 60°C durante 15 minutos. Se dejan enfriar y se trasvasan a matraces aforados de 50 ml. que se enrasan con el agua de lavado de los erlenmeyers. Al cabo de una hora se mide la absorbancia de cada muestra a 425 y 480 mu. frente a blancos preparados de igual forma pero sin cobre, y que han recibido idéntico tratamiento. En la Tabla nº 28 se exponen los resultados obtenidos, de los que se deduce la desaparición de la absorbancia a 480 mu. ( máximo característico del complejo de la acina ) y el aumento de la misma a 425 mu. ( máximo característico del complejo de la hidrazona ) , a medida que aumenta la proporción de hidracina en las muestras. Para una mejor comprensión de lo expuesto se ha registrado ( Grafica XL ) el espectro de las dos muestras características, en que la relación molar es 2:1 ( formación de la acina ) y 1:1 ( formación de la hidrazona ). No se representan las demás por ser intermedias entre ambas.

Es interesante observar que los blancos son intensamente amarillos cuando la proporción de hidracina es pequeña, lo que demuestra la formación de la acina, cuyas disoluciones amarillas contrastan con las soluciones incoloras de la hidrazona que se forman cuando la proporción de hidracina aumenta. Así ocurre cuando se preparan las disoluciones de los reactivos previamente sintetizados.

#### IV.4. INFLUENCIA DEL pH

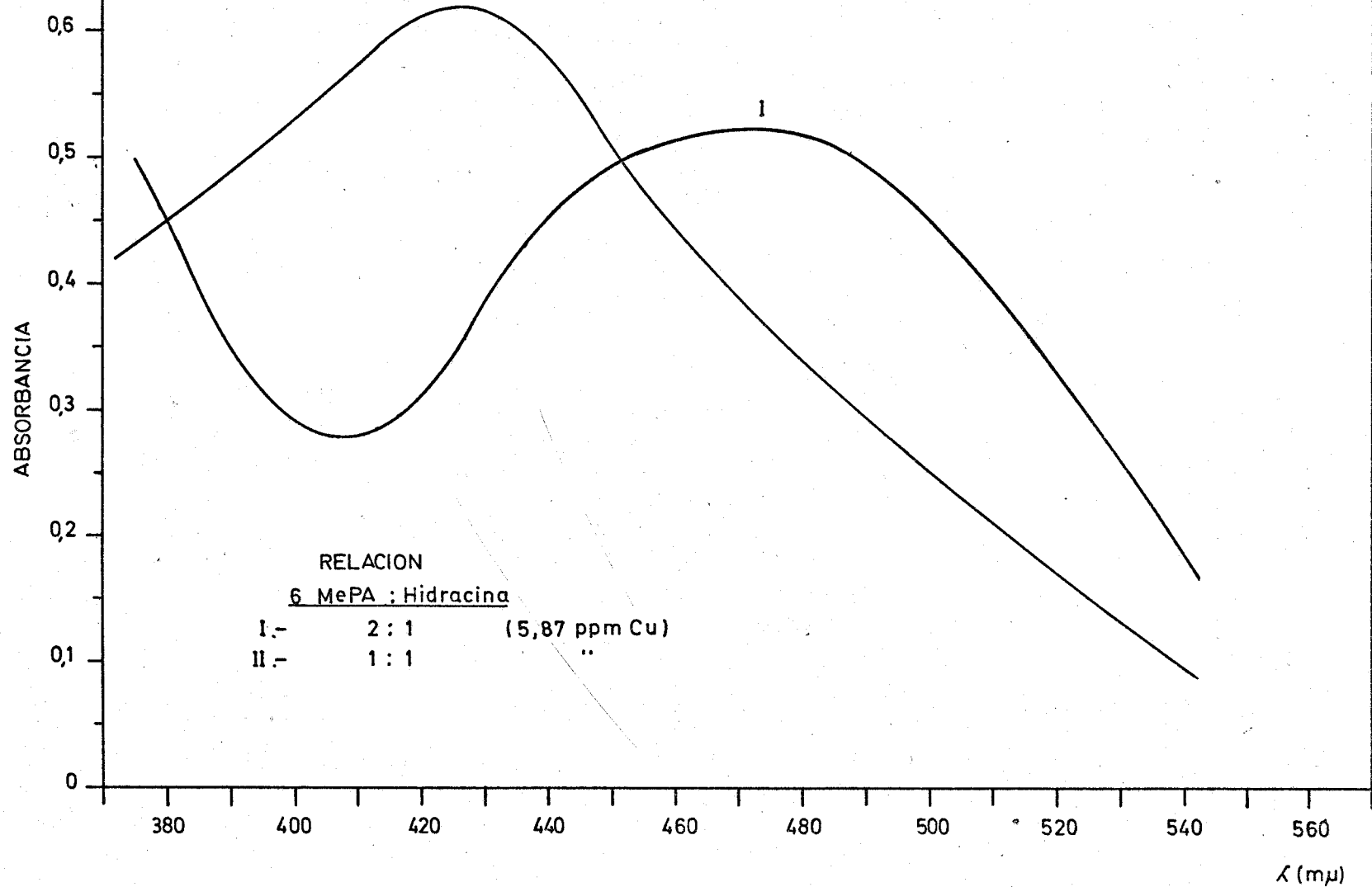
La formación de los complejos cuprosos de la 6-Me-PAA y la 6-Me-PAH depende del pH, como se ha descrito en los capítulos anteriores. Para desarrollar el color siguiendo la técnica "in situ" hay que fijar el pH en el intervalo 6 - 10, con una disolución  $\text{BO}_3\text{H}_3$  - NaOH, que hemos elegido

T A B L A      N°    28

TECNICA      " IN    SITU "

FORMACION DE LA ACINA E HIDRAZONA EN PRESENCIA DE COBRE

RELACION MOLAR 6-Me-PRA / HIDRACINA	ABSORBANCIA	
	A    480 mu	A    425 mu.
5,00	0,500	0,338
2,00	<u>0,520</u>	0,325
1,66	0,510	0,360
1,42	0,490	0,380
1,25	0,450	0,430
1,11	0,415	0,507
1,00	0,320	<u>0,620</u>
0,83	0,240	0,630



REACCION "IN SITU"  
FORMACION DE LOS COMPLEJOS Cu(I)-6 Me PAA Y Cu(I)-6 Me PAH

GRAFICA XL

por ser completamente transparente espectrograficamente tanto en la zona visible como U.V.

#### IV.5. FORMACION DEL COMPLEJO COBRE - 6-Me-PAA , "IN SITU"

##### IV.5.1. Preparación de las muestras

Como se ha indicado antes, al preparar las muestras con la relación molar aldehído:hidracina 2:1 se forma la acina, que es poco soluble en agua, por lo que, al enrasar las muestras con agua destilada, aparecen las agujas amarillas características de la 6-Me-PAA. Para evitarlo se utiliza como líquido de lavado una mezcla 1 : 1 agua-etanol.

##### IV.5.2. Temperatura y tiempo óptimo de calentamiento

En erlenmeyers de 100 ml. se preparan cuatro muestras con 290  $\gamma$  de cobre , 2,5 ml. de una disolución etanólica de 6-Me-PA 0,05 M , 1,25 ml. de una disolución acuosa de hidrato de hidracina 0,05 M y 10 ml. de tampón bórico-NaOH . En baño maría se someten a distintas temperaturas de calentamiento durante 15 minutos. Enfriadas las disoluciones, se trasvasan a matraces aforados de 50 ml. , que se enrasan con los líquidos de lavado (etanol-agua) de los erlenmeyers. Al cabo de una hora se mide su absorbancia a 480 mu. frente a blancos preparados de igual forma pero sin cobre, que han recibido igual tratamiento. En la Tabla nº 29 se expresan los resultados obtenidos. Al aumentar la temperatura se favorece la formación del complejo



Cu(I) - 6-Me-PAA "in situ" , por lo que hemos elegido el calentamiento a 60°C como uno de los pasos preliminares en la formación del sistema coloreado.

Con la misma técnica explicada , y los mismos componentes reactivos, se ha preparado otras cuatro muestras, que se calientan a 60°C durante tiempos distintos, que se indican en la Tabla nº 30 junto con las absorbancias de cada muestra a 480 mμ. A diferencia de lo que ocurre con la hidrazona, basta calentar cinco minutos para obtener la absorbancia máxima pero, para mayor seguridad , calentamos de 10 a 15 minutos.

#### IV.5.3. Estabilidad con el tiempo

Se emplea la técnica descrita en el apartado anterior. Se mide la absorbancia a intervalos regulares de tiempo a 480 mμ. frente a un blanco sin cobre , que ha recibido igual tratamiento. De la observación de los datos de la Tabla nº 31 se deduce la estabilidad de las disoluciones coloreadas del complejo Cu(I) - acina, obtenido "in situ", al menos durante ocho horas , tiempo suficiente para llevar a cabo la fotometría.

#### IV.5.4. Ley de Beer. Absortividad molar

En erlenmeyers de 100 ml. se preparan siete muestras , con 2,5 ml. de disolución etanólica de 6-Me-PA 0,05 M , 1,25 ml. de una disolución acuosa de hidrato de hidracina 0,05 M , y 10 ml. de tampón ácido bórico-NaOH y cantidades variables de Cu(II) . Se calientan a 60°C durante 15 minutos en baño maría . Enfriadas las disoluciones, se trasvasan a matraces aforados de 50 ml. que se enrasan con la mezcla de etanol:agua 1:1, que ha servido de líquido de lavado de los erlenmeyers. La concentración final de cobre oscila entre 2 y 12 ppm. Al cabo de una hora se mide la absorban-

T A B L A N° 29

TECNICA " IN SITU " : FORMACION DEL COMPLEJO 6-Me-PAA - COBRE

TEMPERATURA DE CALENTAMIENTO

TEMPERATURA	23°C	40°C	50°C	60°C
ABSORBANCIA A 480 mu.	0,536	0,527	0,550	0,563

T A B L A N° 30

TECNICA " IN SITU " : FORMACION DEL COMPLEJO 6-Me-PAA - COBRE

TIEMPO DE CALENTAMIENTO

TIEMPO DE CALENTAMIENTO A 60°C , en minutos	5'	15'	30'	45'
ABSORBANCIA A 480 mu.	0,562	0,558	0,563	0,562

T A B L A N° 31

TECNICA " IN SITU " : FORMACION DEL COMPLEJO 6-Me-PAA - COBRE

ESTABILIDAD CON EL TIEMPO

TIEMPO (horas)	ABSORBANCIA A 480 mu.
1	0,567
2	0,569
3	0,565
4	0,565
5	0,567
8	0,567

cia a 480 mu. frente a un blanco común con la hidracina, el aldehído y el tampón, que ha sido tratado igual que las muestras. En la Gráfica XLI se comprueba la linealidad existente entre la concentración de cobre y la absorbancia de las disoluciones coloreadas.

Aplicando el método de los mínimos cuadrados a estos datos, se obtiene

pendiente de la recta  $b = 0,062$

ordenada en el origen  $n = 0,181$

El coeficiente de extinción molar, calculado a partir de estos datos, es

$$\underline{\epsilon' = 3.970}$$

#### IV.5.5. Comparación con la reacción del reactivo previamente sintetizado

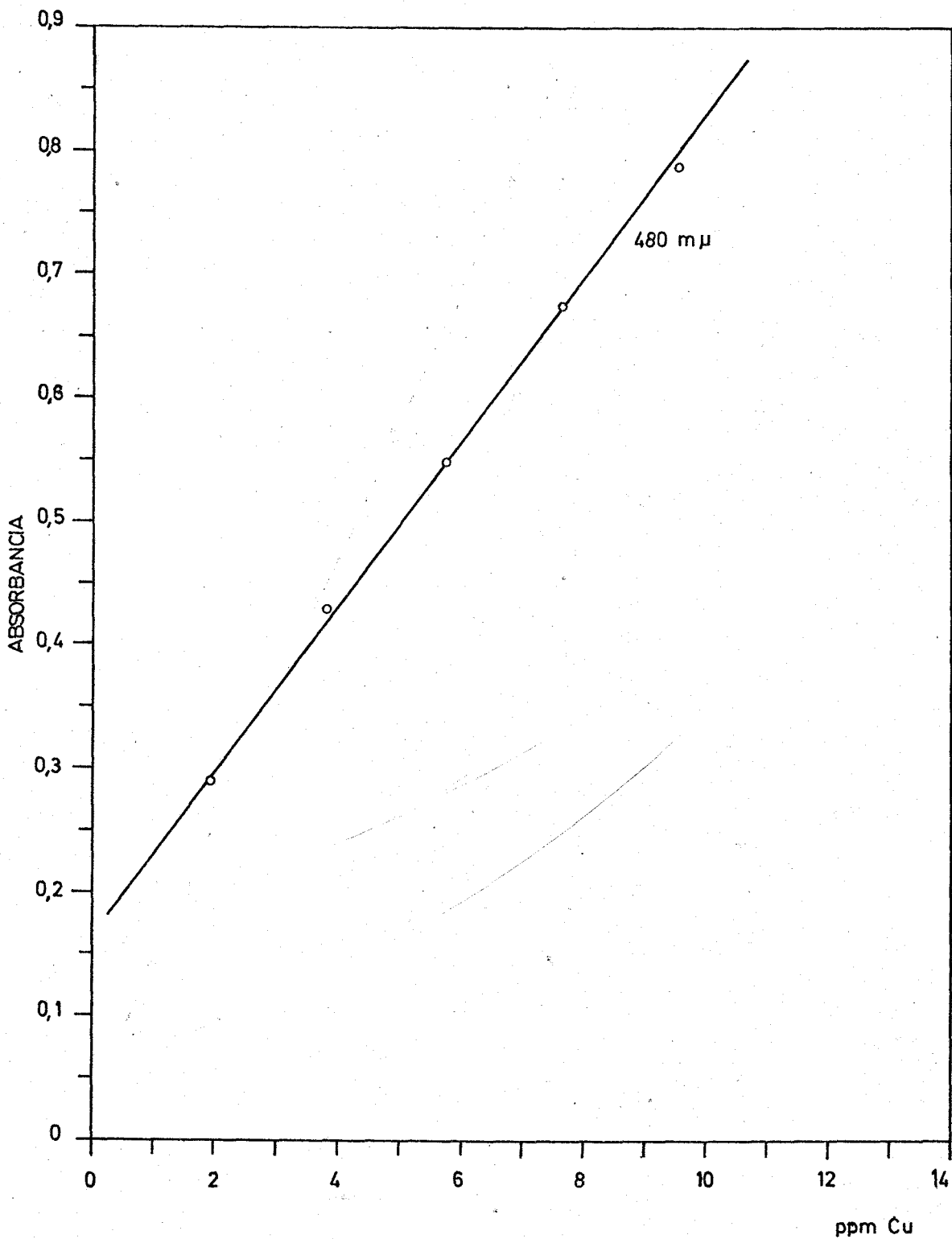
Las disoluciones coloreadas presentan una banda común a 470-80 mu. Para comparar cuantitativamente ambas reacciones se utiliza el coeficiente de extinción

REACTIVO PREVIAMENTE SINTETIZADO  $\epsilon = 4.190$

REACTIVO OBTENIDO "IN SITU"  $\epsilon' = 3.970$

Es interesante hacer constar que en la reacción normal la recta de la ley de Beer pasa por el origen ( $n = 0,001$ ), en cambio en la reacción "in situ" no ( $n' = 0,181$ ).

En la numerosas experiencias con reactivos preparados "in situ", realizadas en nuestro Departamento, se ha observado siempre que las absortividades conseguidas eran un poco inferiores a las obtenidas con el



REACCION "IN SITU"  
FORMACION DEL COMPLEJO Cu(I) - 6 MePAA. CUMPLIMIENTO DE LA LEY DE  
BEER A 480 mμ

GRAFICA XLI

con el reactivo previamente sintetizado.

Aun no se ha encontrado una explicación satisfactoria a este hecho. Una síntesis de reactivo en menor cantidad no parece posible, pues las cantidades de los componentes del reactivo se calculan empíricamente para obtener un exceso de éste.

Como los ingredientes del reactivo son capaces, en todos los casos estudiados, de formar complejos menos estables con los iones cuya fotometría se estudia, creemos que el catión se reparte entre los dos complejos, proporcionalmente a la estabilidad de los mismos. Se trata, en resumen, de un equilibrio competitivo entre los ligandos de dos complejos y aunque el formado por el reactivo con el Cu(I) es menos estable, resta una pequeña cantidad de catión para la formación del complejo "in situ". Como además, el complejo entre el catión y el componente del reactivo es transparente en la zona que nos interesa, disminuye ligeramente la absorbancia.

#### IV.6. FORMACION DEL COMPLEJO COBRE - 6-Me-PAH , "IN SITU"

Se sigue un procedimiento análogo al caso de la acina, solo se varía la proporción de los reactivos.

##### IV.6.1. Temperatura de calentamiento

Se preparan cinco muestras con 290  $\mu$ g de cobre(II) , 2 ml. de disolución etanólica del 6-Me-PA y 2 ml. de  $H_2N-NH_2 \cdot H_2O$  (acuosa) ambas de concentración 0,05 M , y 10 ml. de disolución reguladora ácido bórico-NaOH de pH 8,5 en erlenmeyers de 100 ml. Se someten a diferentes temperaturas de calentamiento en baño maría durante 15 minutos. Una vez

enfriadas las disoluciones coloreadas, se trasvasan a matraces aforados de 50 ml. , que se enrasan con los líquidos de lavado de los erlenmeyers. Se preparan cinco blancos sin cobre, que reciben igual tratamiento que las muestras. Al cabo de una hora se ha medido su absorbancia a 425 m $\mu$ . Los resultados se expresan en la Tabla n $^{\circ}$  32 . A medida que la temperatura es mayor, aumenta ligeramente la absorbancia, lo que nos hace elegir 60 $^{\circ}$ C como temperatura óptima.

#### IV.6.2. Tiempo de calentamiento. Estabilidad

Una vez elegida la temperatura óptima ( 60 $^{\circ}$ C ) , se preparan cuatro muestras con la misma técnica que en el apartado anterior, pero calentandolas a 60 $^{\circ}$ C durante tiempos distintos. De igual forma se preparan los blancos. Se ha medido la absorbancia a 425 m $\mu$ . , a intervalos regulares de tiempo. Los resultados se expresan en la Tabla n $^{\circ}$  33 . De su observación se desprende que un exceso de tiempo de calentamiento ( 45 minutos ) no favorece la estabilidad de las disoluciones coloreadas, con 15-30 minutos se obtienen disoluciones estables al menos durante siete horas, tiempo suficiente para fines prácticos.

#### IV.6.3. Cantidad óptima de reactivo

Empleando la técnica descrita en IV.6.1. se preparan ocho muestras, con cantidades variables de los reactivos, manteniendo la proporción 1:1 , 290  $\mu$  de Cu(II) , y 10 ml. de disolución amortiguadora de pH bórico-NaOH. Las muestras se calientan a 60 $^{\circ}$ C durante quince minutos. Los resultados se expresan en la Tabla n $^{\circ}$  34 . La cantidad necesaria de los reactivos es 2 ml. , pero se toman 2,5 ml. para que haya un peque-

T A B L A N° 32

TECNICA "IN SITU" : FORMACION DEL COMPLEJO COBRE - 6-Me-PAH  
TEMPERATURA OPTIMA DE CALENTAMIENTO

TEMPERATURA	22°C	30°C	40°C	50°C	60°C
ABSORBANCIA 425 mu	0,615	0,608	0,618	0,620	0,635

T A B L A N° 33

TECNICA "IN SITU" : FORMACION DEL COMPLEJO COBRE - 6-Me-PAH  
TIEMPO DE CALENTAMIENTO Y ESTABILIDAD

TIEMPO DE CALENTAMIENTO DE LAS MUESTRAS	ABSORBANCIA a 425 mu. a diferentes tiempos				
	1 hora	2 horas	3 horas	4 horas	7 horas
5'	0,628	0,628	0,630	0,630	0,622
15'	0,638	0,638	0,638	0,636	0,628
30'	0,648	0,648	0,646	0,640	0,633
40'	0,638	0,629	0,619	0,617	0,610

T A B L A N° 34

TECNICA "IN SITU" : FORMACION DEL COMPLEJO COBRE - 6-Me-PAH  
CANTIDAD OPTIMA DE LOS REACTIVOS

ml. de 6-Me-PA y de hidracina 0,05 M	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	4,0
ABSORBANCIA A 425 mu.	0,232	0,520	0,608	0,637	0,635	0,640	0,66

ño exceso y favorecer el desplazamiento del equilibrio hacia la formación del compuesto coloreado.

Es interesante anotar que se ha intentado llevar a cabo la reacción a la temperatura del laboratorio ( unos 20°C ) , a fin de evitar complicaciones en la técnica. Aparte de que se obtiene menor sensibilidad, se comprobó que la cantidad de reactivo necesario era mayor ( 3 ml. ), por lo que es recomendable el calentamiento previo.

#### IV.6.4. Cumplimiento de la ley de Beer. Absortividad molar

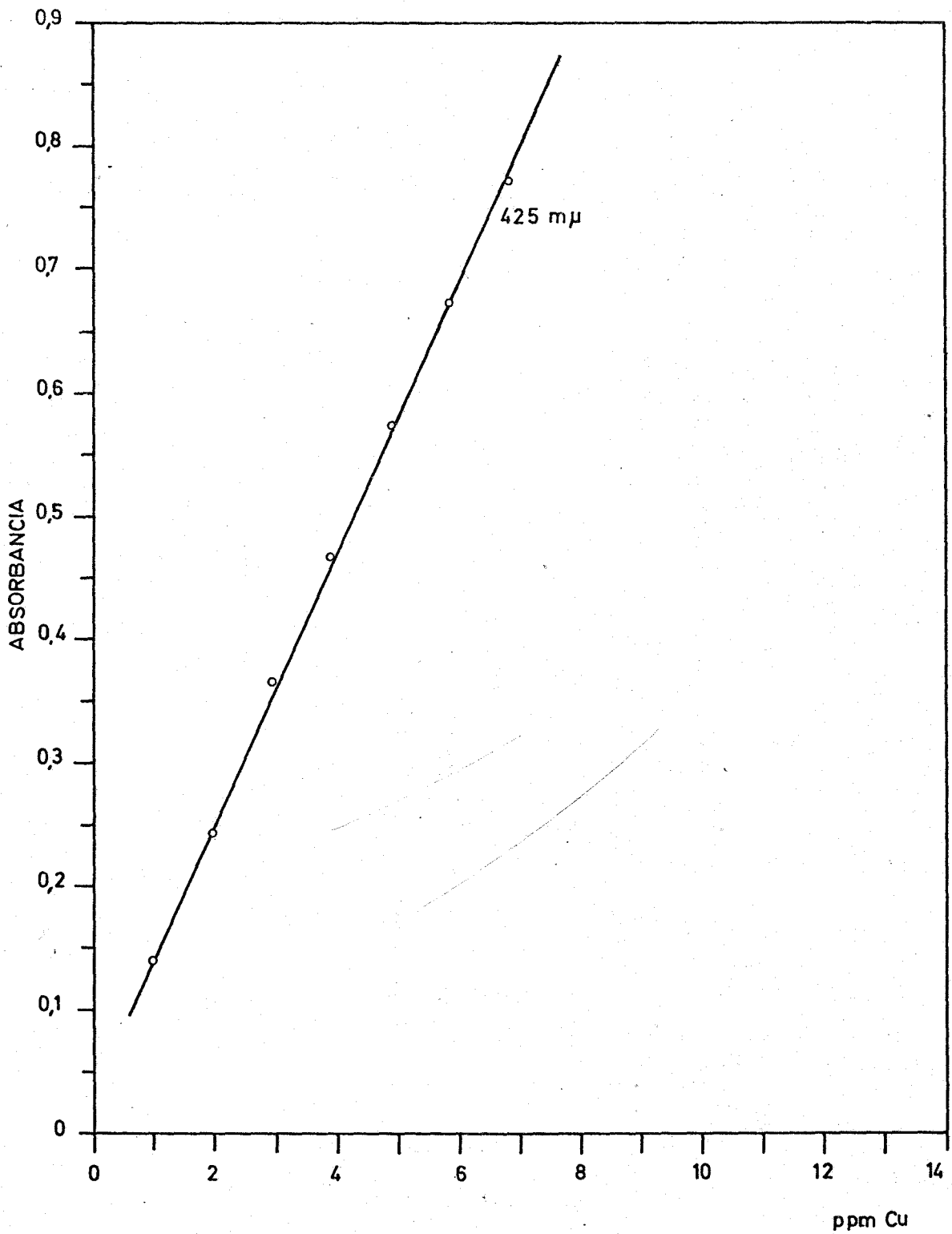
Con la técnica señalada en IV.6.2. se preparan siete muestras en las que se varia la concentración de cobre ( de 1 a 7 ppm. aproximadamente ) y empleando 2,5 ml. de cada una de las disoluciones 0,05 M de los reactivos. Los resultados se representan en la Gráfica XLII , de ella se concluye el cumplimiento de la ley de Beer con la concentración de cobre.

Aplicando el metodo de los mínimos cuadrados, a los datos anteriores, se encuentra una pendiente de la reacta ,  $b = 0,108$  y una ordenada en el origen  $n = 0,043$  . La absortividad molar encontrada es

$$\underline{\underline{\epsilon' = 6.860}}$$

Este valor es algo inferior al obtenido con el reactivo previamente sintetizado (  $\epsilon = 6.950$  ) , por las razones que hemos dado en el apartado IV.5.6.





REACCION "IN SITU"  
FORMACION DEL COMPLEJO Cu(I)-6 Me PAH. CUMPLIMIENTO DE LA LEY DE  
BEER A 425 mμ

GRAFICA XLII

#### IV.7. OTRA MODALIDAD DE LA TECNICA "IN SITU"

La forma ya clásica de producir un sistema coloreado por reacción de los componentes básicos del ligando y el ion metálico es la estudiada en el presente Capítulo.

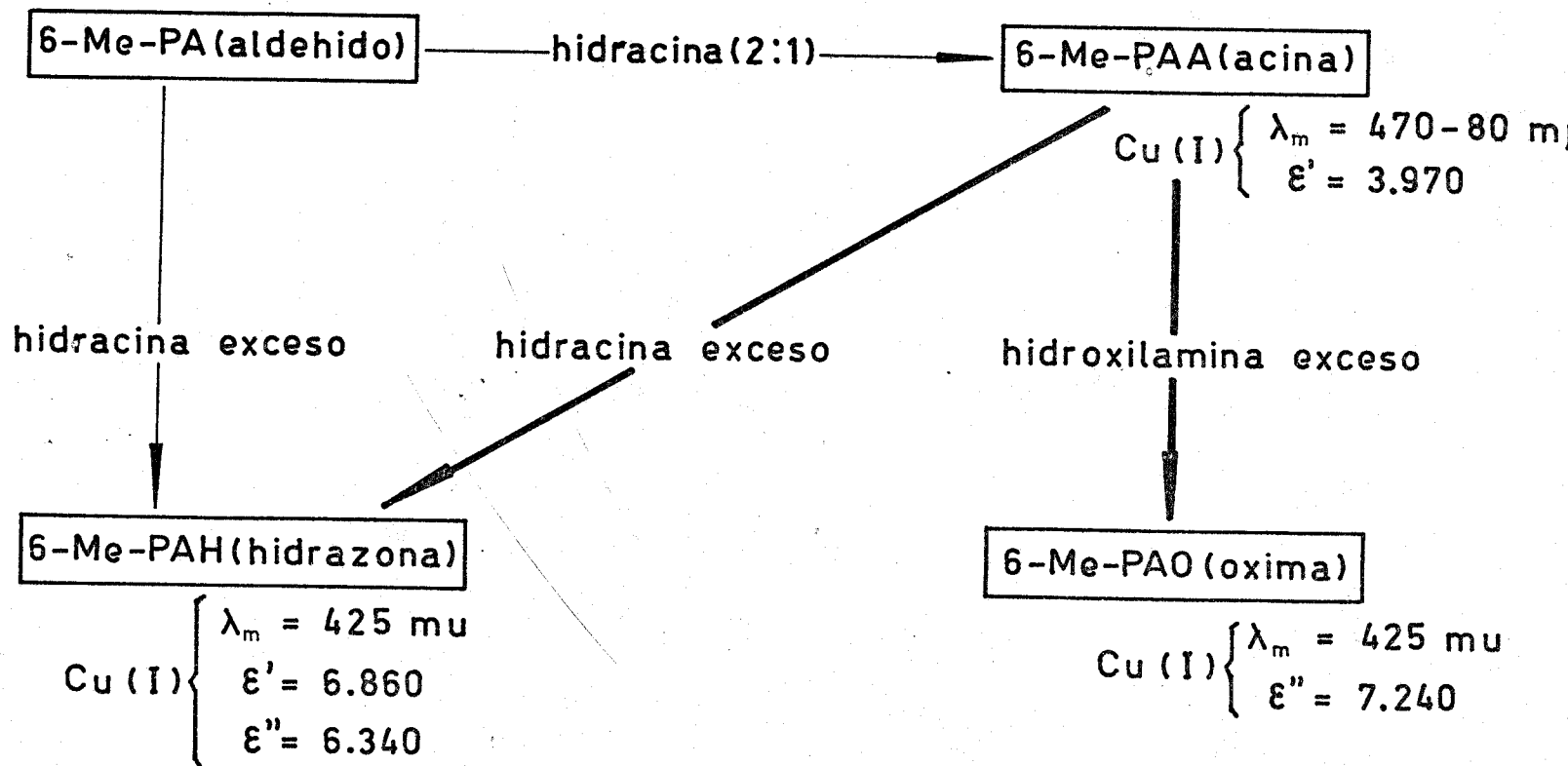
La presencia de un reductor en la reacción entre el cobre(II) y la acina, nos llevó a estudiar un nuevo tipo de reacciones "in situ": las basadas en el intercambio de los grupos  $>C = N -$ . Así, la acción de la hidroxilamina y la hidracina sobre las disoluciones rojo-pardas del complejo Cu(I)-acina conduce a la formación de disoluciones amarillas de los complejos Cu(I)-oxima y Cu(I)-hidrazona, tal como se ha descrito en II.4.3. y II.4.4.

En el esquema adjunto ( Grafico XLIII ) se representan los dos tipos de reacciones "in situ" estudiadas en esta Tesis: Con trazo fino aparecen las reacciones "in situ" normales, y con trazo grueso las basadas en el intercambio de grupos  $>C=N-$ .

#### IV.8. DISCUSION DE LOS RESULTADOS

En el esquema anterior se representan los valores de las absorptividades molares de todas las reacciones en él indicadas ( $\epsilon'$  = reacción "in situ" normal,  $\epsilon''$  = reacción "in situ" basada en el intercambio de grupos  $>C = N -$ ). Estos valores son todos inferiores a los que se obtienen cuando se usa el reactivo previamente sintetizado ( $\epsilon$ ). Además, el valor de la absorptividad correspondiente al nuevo tipo "in situ" es inferior al del tipo normal. Esquemáticamente,

$$\underline{\underline{\epsilon > \epsilon' > \epsilon''}}$$



SISTEMA COBRE : HIDRACINA (hidroxilamina) : 6-METIL -PICOLINALDEHIDO

La segunda desigualdad viene a confirmar lo supuesto en IV.5.6. para la primera. En el caso de las reacciones "in situ" basadas en el intercambio de grupos  $>C = N -$ , se parte de un complejo ya formado, el Cu(I)-acina, por lo que la competencia entre complejos es aun mayor, pues el de partida es bastante estable, De ahí que la segunda desigualdad sea mas pronunciada que la primera.

APENDICE

APLICACIONES ANALITICAS DE LA TIOSEMICARBAZONA  
DEL 6-METILPICOLINALDEHIDO

APLICACIONES ANALITICAS DE LA TIOSEMICARBAZONA DEL  
6-METIL PICOLINALDEHIDO

Dado que en nuestro Departamento se viene realizando un estudio sistemático del empleo de tiosemicarbazonas como reactivos analíticos, se incluye en este apéndice el estudio de la tiosemicarbazona del 6-metil picolinaldehido ( 6-Me-PAT ). Aunque esta Tesis aborda fundamentalmente el estudio de la acina e hidrazona del mismo aldehido, no ha parecido interesante estudiar las posibilidades de la 6-Me-PAT como reactivo por dos razones :

a) Con el fin de comparar los resultados con los de la tiosemicarbazona del picolinaldehido ( PAT ), cuyas reacciones con los iones metálicos han sido estudiadas con detenimiento, y ver la influencia del grupo metilo en posición 6 .

b) Para contrastar la reaccionabilidad de la 6-Me-PAT con las de la 6-Me-PAA y 6-Me-PAH , ya que proceden de igual aldehido, y poseen la agrupación "cuproina" en su molécula.

A) Preparación del reactivo

El procedimiento seguido es análogo al de la preparación de la PAT . Se mezclan 3,9 gr. de Tiosemicarbacida disueltos en 100 ml. de

agua destilada caliente con 4 gr, de 6-metil picolinaldehido disueltos en 50 ml. de etanol. Se calienta a reflujo durante dos horas. Enfriada la disolución, se obtiene un polvo amarillo que se recristaliza por dos veces en etanol-agua (1:1). El punto de fusión,  $199^{\circ}\text{C}$ , coincide con el encontrado en la bibliografía ( 78 ). Su aspecto pulverulento contrasta con el de la PAT, que se obtiene en forma de cristales alargados.

### B) Reaccionabilidad

Con una técnica análoga a la seguida para el estudio cualitativo de las reacciones de la 6-Me-PAA y 6-Me-PAH, se han obtenido los resultados que aparecen en la Tabla nº 35, en la que se incluyen cationes ensayados agrupados según el esquema clásico, la sal de que proceden, y los que presentan reacción con la 6-Me-PAT. De su observación se deduce que presenta una reaccionabilidad idéntica a la de la PAT. No obstante, se ha hecho un estudio fotométrico con los iones que dan reacciones más interesantes. En la Gráfica XLIV se representan los espectros de absorción de los complejos de la 6-Me-PAT con el Fe(II) (medio amoniacal), Fe(III) (medio ácido débil), Co(II) (medio ácido débil), Ni(II) y Cu(II) (medio tampón ácido bórico-NaOH). La concentración de los cationes es de 2 ppm. Se comprueba lo encontrado en los ensayos cualitativos: estos espectros coinciden con los que originan los complejos de estos cationes con la PAT. Solo se observa un ligero aumento de la sensibilidad de la reacción con el Cu(II), aunque la banda de absorción se encuentra a la misma longitud de onda ( 360  $\mu$  ).

### C) Reacción con el cobre.

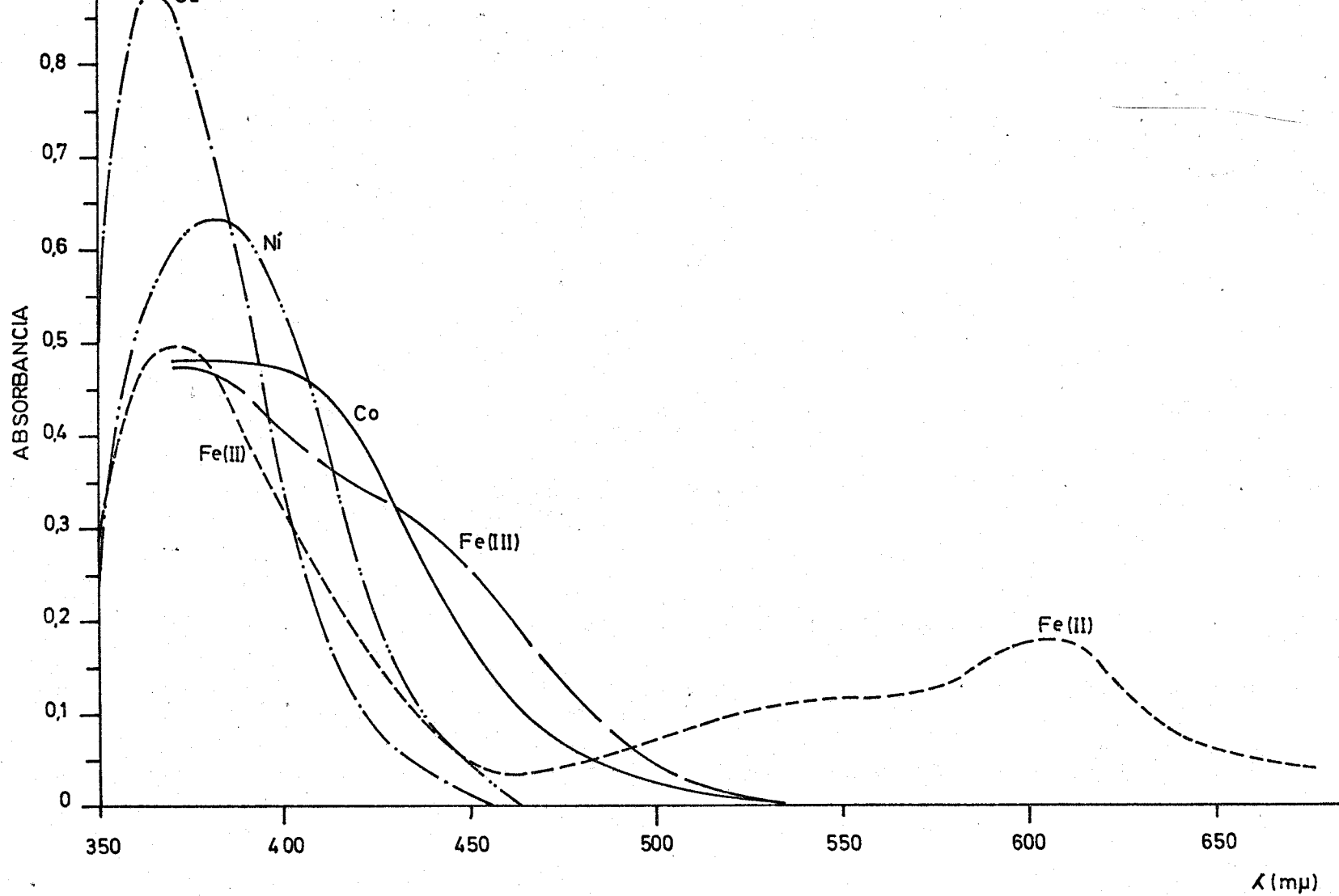
Siguiendo el procedimiento establecido en los capítulos anteriores, se ha puesto a punto la reacción de la 6-Me-PAT con el cobre.

T A B L A N O

REACCIONABILIDAD DE LA 6-Me-PAT

CATIONES ESTUDIADOS	REACCIONAN VISIBLEMENTE
Sal de que proceden	
$\text{AgNO}_3$ , $\text{HgNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , $\text{PbNO}_3$ , $\text{Tl}_2\text{SO}_4$ , $(\text{NH}_4)_2\text{W}_{12}\text{O}_{42} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ag}^+$ , $\text{Pb}^{++}$ , $\text{Hg}_2^{++}$
$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ $\text{PdCl}_2$ , $\text{AsCl}_3$ , $\text{SbCl}_3$ , $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$	$\text{Cu}^{++}$ , $\text{Hg}^{++}$ , $\text{Cd}^{++}$ , $\text{Pd}^{++}$ $\text{Bi}^{+++}$ , $\text{Au}^{+++}$
$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , $\text{MnCl}_2$ , $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ $\text{FeCl}_3$ , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , $\text{NaVO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ ,	$\text{Fe}^{++}$ , $\text{Fe}^{+++}$ , $\text{V}^{5+}$ $\text{Zn}^{++}$ , $\text{Co}^{++}$ , $\text{Ni}^{++}$ ,
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ , $\text{KCl}$ , $\text{NaCl}$ , $\text{Rb}(\text{NO}_3)$ , $\text{LiCl}$	





ESPECTROS DE ABSORCION DE ALGUNOS COMPLEJOS METALICOS DE LA 6 Me-PAT

GRAFICA XLIV

La cantidad óptima de reactivo se ha fijado en 10 ml. de la tiosemicarbazona al 0,1 % en etanol. La curva absorbancia-pH tiene una gran semejanza con la encontrada para la reacción entre el Cu(II) y la PAT. La zona óptima de pH para el máximo desarrollo del color está comprendida entre 8,5 y 10. Las disoluciones son estables con el tiempo. La ley de Beer se cumple entre 0,5 y 2 ppm., si se miden las absorbancias en el máximo de absorción (360 mu.). En la zona visible (410 mu.) se cumple la ley de Beer entre 1 y 7 ppm. Las absortividades molares son : 26.000 (360 mu.) y 6.100 (410 mu.).

#### D) Discusión de los resultados

Como se ha demostrado en los capítulos anteriores, la presencia del grupo metilo en las moléculas de la 6-Me-PAH y 6-Me-PAA hacen a estos dos reactivos selectivos para el Cu(I). Al llevar a cabo el estudio de la reacciónabilidad de la 6-Me-PAT se ha encontrado que desaparece la selectividad para este ion, a pesar de que dicho compuesto contiene la agrupación "cuproina" (  $\text{CH}_3 - \overset{\text{H}}{\text{C}} - \text{N} = \overset{\text{I}}{\text{C}} - \overset{\text{I}}{\text{C}} = \text{N} -$  ). Esta diferencia en el comportamiento de dichas sustancias se puede explicar por la presencia de la cadena de la tiosemicarbacida en la molécula de la 6-Me-PAT. En efecto, la existencia del grupo



comun a todas las tiosemicarbazonas no sustituidas, nos hace suponer que sea el responsable de la formación del complejo con el cobre, con un máximo de absorción en la zona U.V. próxima, típico de estos compuestos. También se comporta como ligando tridentado, al igual que la PAT.

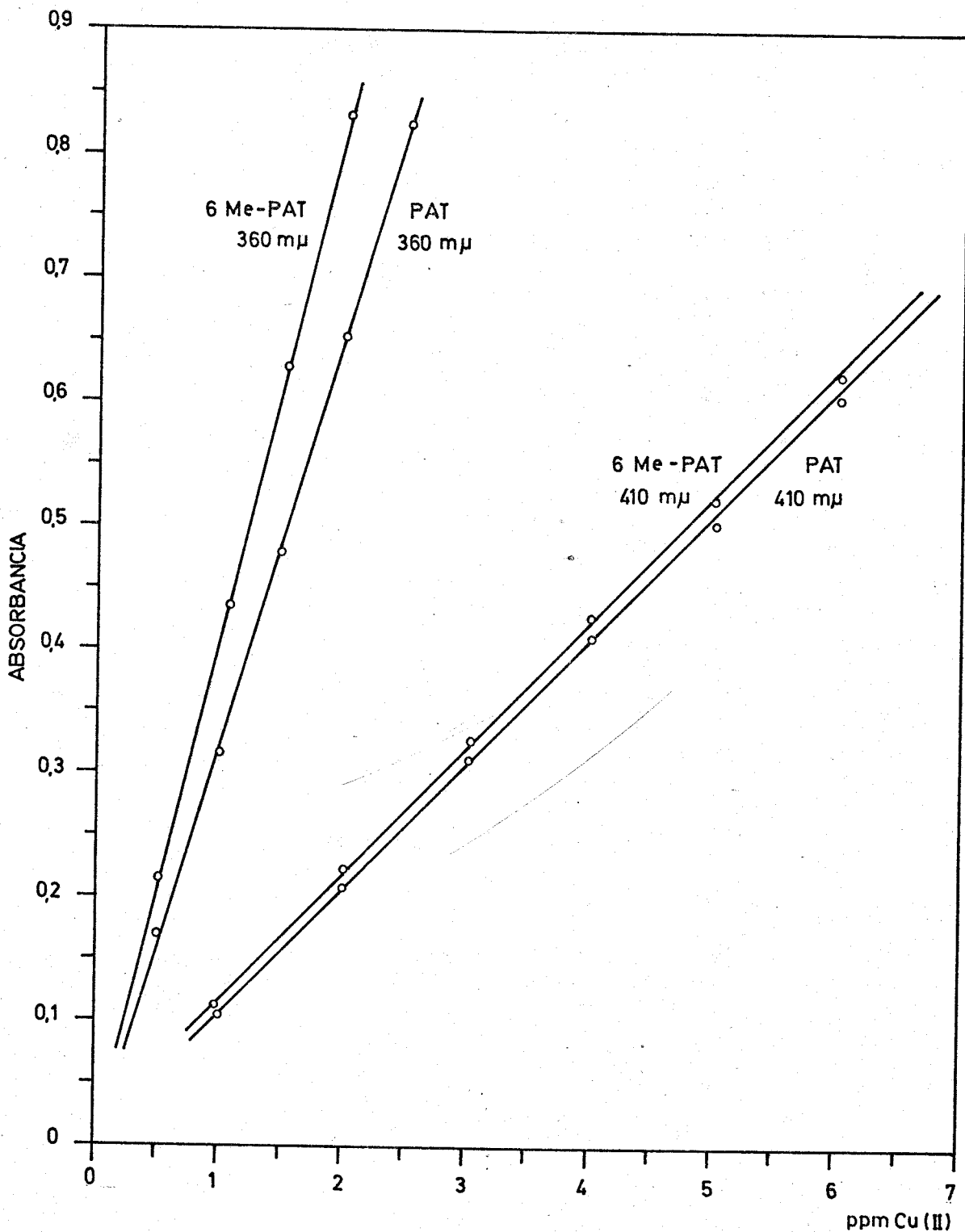
A efectos comparativos, se han trazado en la Gráfica XLV las leyes de Beer a 360  $\mu$ . y 410  $\mu$ . de las reacciones de la PAT y la 6-Me-PAT con el cobre. Se observa un aumento de la sensibilidad en el máximo de absorción en el caso de la 6-Me-PAT ; en cambio en la zona visible la pendiente de las rectas casi coincide. Esto se confirma comparando los coeficientes de extinción

	<u>PAT</u>	<u>6-Me-PAT</u>
360 $\mu$ .	22.000	26.000
410 $\mu$ .	6.300	6.100

El comportamiento distinto en la reaccionabilidad de estas dos tiosemicarbazonas no es un hecho nuevo. F.A. French y colab. ( 79 ) han buscado la posible relación entre la capacidad de formación de complejos metálicos de algunas tiosemicarbazonas procedentes de aldehidos con nucleos piridínicos con sus efectos antileucémicos, y han encontrado que la sustitución del H en la posición 6 en el nucleo piridínico por un grupo voluminoso origina un cambio en su acción terapeutica.

A pesar de su mayor sensibilidad, no se propone la determinación fotométrica del cobre con este reactivo, pues además de que la reacción carece de selectividad, la zona en que absorbe el complejo ( 360  $\mu$ . ) es menos indicada a efectos practicos que en la que lo hacen los complejos del cobre con la hidrazona y acina.

De todo lo expuesto se deduce que un extenso estudio sobre la 6-Me-PAT carece de interés, ya que todas las reacciones que origina con los iones metálicos son muy parecidas a las que se obtienen con la PAT , que han constituido el tema de una Tesis Doctoral ( 71 ).



LEY DE BEER DE LOS COMPUESTOS Cu(II) - PAT Y Cu(II) - 6 MePAT

GRAFICA XLV

RESUMEN Y CONCLUSIONES FINALES

1.- Dentro del esquema general de investigación del Departamento de Química Analítica de la F. de Ciencias de la Universidad de Sevilla, se han estudiado las posibilidades analítico-fotométricas de la hidrazona y acina del 6-metil picolinaldehído, así como su tiosemicarbazona. Estos compuestos orgánicos no han sido utilizados con fines analíticos, y en el caso de la hidrazona se ha aislado por primera vez en nuestro laboratorio, ya que su síntesis no se describe en la bibliografía.

2.- Se han estudiado las propiedades de la acina del 6-metil-picolinaldehído ( 6-Me-PAA ). Se detalla su síntesis, a partir del aldehído e hidracina en defecto, así como su solubilidad, caracteres espectrales ( I.R. , U.V. en medio orgánico y acuoso a distintos pH ), constantes de ionización, cuyos valores son  $pK_2 = 5,30$ ,  $pK_3 = 10,52$  , y su especial comportamiento frente a reductores.

3.- Las disoluciones amarillas de la acina se alteran por la presencia de hidracina e hidroxilamina, que la transforman en hidrazona y oxima respectivamente. Se han aislado estos compuestos sólidos a partir de la acina. Asimismo se ha llevado a cabo un estudio espectral de estas reacciones. El sulfito sódico afecta a sus disoluciones. El ácido ascórbico no las perturba y

puede ser empleado como reductor del Cu(II) en presencia de la 6-Me-PAA.

4.- La 6-Me-PAA posee la agrupación "cuproina" en su molécula, por lo que origina una reacción coloreada con el Cu(I). Además se ha observado que reacciona con el Pd(II), Ag(I), Hg(I), Au(III), de los treinta y seis cationes estudiados. Fotométricamente se comprueba que las únicas reacciones importantes de la 6-Me-PAA son con el Cu(I), y con Pd(II). Es probable que con los otros cationes citados origine disoluciones coloidales amarillas dado su carácter reductor.

5.- Se ha estudiado la reacción del cobre con la 6-Me-PAA. En disolución el Cu(I) forma un complejo 1:2 con la 6-Me-PAA, con un máximo de absorción a 470-80 mμ. El propio reactivo actúa como reductor en medio básico, si se parte de disoluciones de Cu(II), que es lo habitual. El ácido ascórbico, al no afectar al reactivo, reduce al cobre y puede ser utilizado como tal. El pH influye en la formación del complejo, en la zona de 6 a 10 se obtiene la máxima absorbancia. En ella, existe el reactivo en forma neutra, que es la que da lugar a la formación del complejo.

6.- El Cu(I) puede extraerse empleando una disolución de la acina en nitrobenceno. El extracto orgánico, desecado con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , presenta un máximo de absorción a 480 mμ. La zona de pH en que la extracción es completa, está comprendida entre 2 y 6, distinta a la encontrada en medio homogéneo, y más favorable porque permite trabajar en medio ácido débil.

7.- Se ha aislado el complejo sólido en forma de perclorato. El análisis elemental confirma la fórmula  $(\text{Cu}(6\text{-Me-PAA}))\text{ClO}_4$ , distinta a la encontrada en disolución. Al disolver el complejo en nitrobenceno, su espectro presenta un máximo a 510-15 mμ., pero al cabo de cuatro horas se transforma en otro a 480 mμ. con menor extinción. Basandonos en datos bibliográficos se supone que tiene lugar la reacción  $(\text{Cu}_2(6\text{-Me-PAA})_2)(\text{ClO}_4)_2 \rightleftharpoons (\text{Cu}(6\text{-Me-PAA})_2) - \text{ClO}_4 + \text{Cu(I)}$ , lo que explica la evolución del espectro de absorción

en la zona visible.

8.- La 6-Me-PAA se aplica a la determinación fotométrica de trazas de cobre. En medio homogéneo el propio reactivo actúa como reductor previo en medio básico, utilizándose para conseguirlo 10 ml. de disolución reguladora ácido bórico-NaOH de pH 8,6. El orden de adición de los reactivos es importante: deben mezclarse previamente la acina y el Cu(II). Las disoluciones son estables con el tiempo. Utilizando 5 ml. de disolución etanólica de 6-Me-PAA al 0,1 %, se comprueba el cumplimiento de la ley de Beer entre 1 y 12 ppm. de cobre. La absorptividad molar es de 4.130. El % de error para once determinaciones es de  $\pm$  0,49 %. Las interferencias son numerosas por el pH del medio y el carácter reductor del reactivo.

9.- El ácido ascórbico, que reduce el Cu(II) a Cu(I) sin afectar a la acina, no introduce ninguna modificación respecto a la utilización de un exceso de reactivo como reductor previo. No obstante, se han determinado las condiciones experimentales óptimas en su presencia. La absorptividad molar encontrada es de 4.190.

10.- Se han ensayado varios disolventes orgánicos para extraer al Cu(I) de la disolución acuosa. El alcohol amílico, n-butanol, isobutil-metil-cetona, fosfato de tributilo y nitrobenzono pueden usarse para realizar esta extracción con la acina disuelta en la fase orgánica. Se elige el nitrobenzono, porque con él se obtienen mayores absorbancias e introduce ventajas técnicas.

11.- La presencia de un reductor es imprescindible en la extracción. Además se comprueba que es indiferente el reductor empleado, ya que la acina no se afecta en estas condiciones. Se elige el ácido ascórbico, del que determina su cantidad óptima. La presencia de perclorato sódico es necesaria para que la extracción sea completa. Una vez fijada la cantidad óptima de 6-Me-PAA, se comprueba el cumplimiento de la ley de Beer, y la absorptividad molar calculada es ligeramente superior a la encontrada en medio acuoso.

El error del método es de  $\pm 0,49\%$ . Las interferencias son escasas; de los treinta y seis cationes estudiados solo perturban 600 ppm. de Ag(I), 600 ppm. de Hg(I), 600 ppm. de Au(III), 58 ppm. de Pd(II) y 100 ppm. de Se(IV). De los aniones, interfiere el AEDT y un gran exceso de oxalato.

12.- La hidroxilamina transforma al complejo Cu(I)-acina en Cu(I)-oxima. Las disoluciones rojo-pardas con un máximo a 470-80  $\mu$ . evolucionan a amarillo-naranja con un máximo a 425  $\mu$ . y una absorptividad mayor. Se trata de un nuevo tipo de reacciones "in situ": las basadas en la reacción de intercambio de grupos  $>C = N -$ . Una vez determinadas las condiciones experimentales óptimas, se comprueba el cumplimiento de la ley de Beer, midiendo la absorbancia a 425  $\mu$ ., para una concentración de cobre desde 1 a 7 ppm. La absorptividad molar es 7.240, del orden de las de las oximas del picolinaldehído y su 6-metil derivado. Con esta reacción se ha doblado prácticamente la sensibilidad de la reacción de la acina.

13.- La hidracina ejerce una acción semejante a la hidroxilamina: transforma al complejo Cu(I)-acina en Cu(I)-hidrazona en disolución. El máximo a 470-80  $\mu$ . desaparece, y se forma el de 425  $\mu$ ., con una extinción mayor. Determinadas las condiciones experimentales óptimas, se comprueba el cumplimiento de la ley de Beer a 425  $\mu$ ., para una concentración de cobre de 1 a 7 ppm. La absorptividad molar de la reacción es 6.350, inferior a la correspondiente al reactivo previamente sintetizado.

14.- Se ha llevado a cabo la síntesis de la hidrazona del 6-metil picolinaldehído (6-Me-PAH) en forma de clorhidrato. Se estudian sus caracteres espectrales, comportamiento ácido-base, y su constante de ionización ( $pK = 5,28$ ). Al estudiar la reaccionabilidad con los iones metálicos, se comprueba que la 6-Me-PAH se comporta como un reactivo "cuproina", es decir, selectivo para el cobre, de forma casi análoga a la 6-Me-PAA.



15.- La 6-Me-PAH reacciona con el ión cuproso originando disoluciones amarillas estables, con un máximo de absorción a 425 m $\mu$ . El reactivo puede ser usado en exceso como reductor previo, si se parte de disoluciones de Cu(II). La zona óptima de pH para el máximo desarrollo del color está comprendida entre 6,5 y 10. Si se usa ácido ascórbico se obtiene mayor absorbancia a pH entre 3 y 5. La relación estequiométrica encontrada entre el cobre y la hidrazona es 1:4.

16.- Se determinan las condiciones experimentales óptimas para aplicar esta reacción a la determinación de trazas de cobre. La ley de Beer se cumple entre 1 y 7 ppm. del ion metálico. La absortividad molar es 6.950. El error del método es de  $\pm$  0,45 %. Muchos iones interfieren por el pH del medio y el carácter reductor del reactivo.

17.- El complejo Cu(I)-hidrazona puede extraerse de la disolución acuosa utilizando nitrobenceno como segunda fase. El máximo de absorción se desplaza a 435 m $\mu$ . Una vez estudiadas empíricamente las variables que influyen en la extracción, se comprueba el cumplimiento de la ley de Beer entre 1 y 7 ppm. de cobre. La absortividad molar es 6.990, ligeramente superior a la del medio homogéneo. El error del método es de  $\pm$  0,3 %. Las interferencias son escasas; el Pd(II) y el AEDT perturban en pequeña concentración; el Ni(II) y el Au(III) interfieren a partir de 100 ppm.

18.- Se ha ensayado la técnica "in situ" en el sistema cobre(II)-hidracina-6-metilpicolinaldehído. Se ha comprobado que la hidracina reduce el Cu(II) a Cu(I) y no se ha detectado espectrográficamente la reacción del Cu(II) y el aldehído. Si se mezclan los tres ingredientes, aparecen dos coloraciones estables distintas, según la proporción de la mezcla.

19.- Si la proporción de 6-Me-PA/hidracina es 2:1, en presencia de cobre se sintetiza el complejo Cu(I)-acina. Una vez estudiadas las condiciones

óptimas de trabajo, se comprueba el cumplimiento de la ley de Beer de 1 a 12 ppm. de cobre, a 480 mμ. La absorptividad molar encontrada, 3970, es ligeramente inferior a la obtenida con el reactivo previamente sintetizado.

20.- Si la relación 6-Me-PA/hidracina es 1:1, en presencia de cobre se obtienen disoluciones amarillas del complejo Cu(I)-hidrazona, con un máximo de absorción a 425 mμ. Se estudian las variables que influyen en la elaboración de las muestras. La ley de Beer se cumple entre 1 y 7 ppm. de cobre. La absorptividad molar, 6.860, es casi del mismo orden que la encontrada con el reactivo previamente sintetizado.

21.- Se han estudiado las posibilidades analíticas de la tiosemicarbazona del 6-metil-picolinaldehído (6-Me-PAT). Se ha encontrado una gran diferencia de reaccionabilidad respecto a la 6-Me-PAA y 6-Me-PAH; a pesar de tener la agrupación "cuproina" en su molécula, su reacción con el cobre no es selectiva. Se comporta de forma análoga a la PAT y reacciona con el Fe(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II). Parece indudable que la cadena de la tiosemicarbazona imprime otra reactividad al compuesto.

BIBLIOGRAFIA

- (1) K. KODAMA . Methods of Quantitative Inorganic Analysis. Interscience. N.Y. 1963 , pp. 174-8
- (2) E.B. SANDELL Colorimetric Determination of Traces of Metals. 3<sup>rd</sup> Ed. Interscience, N.Y. 1959 , pp.443
- (3) G.F. SMITH y D.H. WILKINS Anal. Chem. 25(3) 510 , (1953)
- (4) J. HOSTE Anal.Chim.Acta 4,(1950), 23-7
- (5) P. KRUMHOLZ , J.Am.Chem.Soc. 75,2163 (1953)
- (6) A.A. SHILT Analytical Applications of 1-10 fenanthroline and Related Compounds. Pergamon Press 1969, pp. 59
- (7) D.H. BUSCH y J.C. BAILAR Jr. J.Am.Chem.Soc. 78,1137 (1956)
- (8) F.H. BURSTALL J.Chem.Soc. 1938,1664
- (9) W.H. McCURDY y G.F. SMITH Anal.Chem. 24,371 (1952)
- (10) H. DIEHL y G.F. SMITH The Copper Reagents: Cuproine, Neocuproine and Bathocuproine . G.F. Smith Chemical Co. Columbus Ohio , 1958
- (11) G.H. FAYE Can.J.Chem. 44 (1966) 2729
- (12) W.A. BRAND , F.P. DWYER y E.C. GYARIAS Chem.Revs. 54,959(1954)
- (13) F.H. CASE A Review of Synthesis of organic compounds containing the ferriin group . G.F. Smith Chemical Co. Columbus Ohio , 1960
- (14) W.I. STEPHEN y P.C. UDEN Anal.Chim.Acta. 39(1967),357-368
- (15) W. MATHES, W. SAUERMILCH y T. KLEIN Chem.Ber. 92,584 (1953)
- (16) H. HARTKAMPF Z.Anal.Chem. 170,399(1959)
- (17) A.N. BHAT y B.D. JAIN J.Sci In.Res. 21B,576-7 (1962)
- (18) A. DOADRIO y C.B. MARONE An.Soc.Esp.FyQ . 63B, 557 (1967)
- (19) E. GAGLIARDI y P. PRESINGER Mikrochim.ichnoanalyt.Acta (4)791-7 (1965)
- (20) R.T. PFLAUM , M.W. WEBKING y R.E. JENSEN Talanta,11(8),1193-6 (1964)
- (21) S. BOLTON y R.I. ELLIN J.Pharm.Sc. 51,533,9 (1962)

- (22) R.A. KRAUSE, N.B. COLTHUP y D.S. BUSCH J.Phys.Chem. 65, 2216-19 (1961)
- (23) R.W. GREEN y M.C.K. SRASTI Australian.J.Chem. 16(3), 356-9 (1963)
- (24) C.H. LIU y C.F. LIU J.Am.Chem.Soc. 83, 4167-9 , (1961)
- (25) A. DOADRIO y M. ABROYO An.Soc.Esp.F.y.Q. 61B, 971 , (1965)
- " " Ibid 62B, 371 , (1966)
- A. DOADRIO y C.B. MARONE Ibid 63B, 537 , (1967)
- " " Ibid 63B, 566 , (1967)
- (26) R.A. KRAUSE y D.H. BUSCH J.Am.Chem.Soc. 82, 4830-4 , (1960)
- (27) R.A. KRAUSE y C. GUY , y M.L. HOOKER, Inorg.Chem. 5(10), 1825-7 (1966)
- (28) G.I.H. HANNANIA y B.H. IRWINE J.Chem.Soc. 1962, 2745-9
- (29) C.F. LIU y C.H. LIU Inorg.Chem. 2(4), 706-7 (1963)
- (30) H. HARTKAMPF Z.Anal.Chem. 176,185, (1960)
- (31) A.N. BHAT y B.D. JAIN Proc.Indian.Acad.Soc.Sect.A,56, 285-90 (1962)
- (32) BANARGEA D.K. y TRIPATHI K. Anal.Chem. 32, 1196, (1960)
- (33) TRUSSELL F. y DIEHL H. Anal. Chem. 31, 1978, (1959)
- (34) TRUSSELL F. y LIEBELMANN K. Anal.Chim.Acta 30, 269 , (1964)
- (35) NOBUCHI OI f.Chem.Soc.Japan.Pure.Chem.Sect. 1958,79(11),1327-30
- " Ibid 1958,79(11),1331-33
- (36) J.R. PEMBERTON y H. DIEHL Talanta (1969), 16, 542
- (37) J.R. PEMBERTON y H. DERHL Ibid (1969), 16, 393-8
- (38) R.C. STOUFER, D.W. SMITH, E.E. CLAVENGER y T.E. NORRIS Inorg.Chem. 5(2), 1167 . R.C.STOUFER y D.H. BUSCH J.Am.Chem.Soc. 78, 6016,(1956)
- (39) M.A. ROBINSON y D.H. BUSCH Inorg.Chem. 2(6),1171-7 (1963)
- (40) A. SUGII, M. DAN y H. OKAZAWA Japan Analyst 14(121),1133-7 (1965)
- (41)a W.J. STRATTON y D. H. BUSCH J.Am.Chem.Soc. 80, 1296 (1958)
- b " " Ibid 80, 3191 (1958)
- c " " Ibid 82, 4834 (1960)
- (42) H.L. BRADLOW y C.A. VAUDER Werf. J.Org.Chem. 16,1143-52 (1951)
- (43) W. BAKER, K.M. BUGGE, J.F.W. McOMIE, D.A.M. WATKINS , J.Chem.Soc. 1958, 3594-603

- (44) N.D. CHERENOIS ,J.B. ENTRINKIN y E.M. HODNETT "Semimicro Qualitative Organic Analysis" . / 3<sup>er</sup> Ed. , Interscience Pu. , N.Y. 1965, p.406
- (45) F.J. ALLAN y G.G. ALLAN J.Org.Chem. 23,639-40 (1958)
- (46) WITTENBERGER Chemis.Labor.Techn. pag. 101 , ( Ed. 1950)
- (47) R.G.R. BACON y W.S. LINDSAY J.Chem.Soc. 1958,1382
- (48) H.C. BARANY , E.A. BRAUDE y M. PIANKA J.Chem.Soc. 1949, 1898
- (49) J.P. PHILLIPS y L.L. MERRITT J.Am.Chem.Soc. 70, 410 (1948)
- (50) W. STENSTROM y N. GOLDSMITH , J.Phys.Chem. 30, 1683 (1926)
- (51) G. CHARLOT y R. GAUGUIN "Les Methodes d'analyse des reactions en solution" Masson et C<sup>e</sup>, 1951 , p. 87
- (52) R.W. GREEN, P.S. HALLMAN y F. LIONS Inorg. Chem. 3,376, (1964)
- (53) R.W. GREEN, P.S. HALLMAN y F. LIONS Ibid 3,1541, (1964)
- (54) S. GINSBURG y I=B. WILSON J.Am.Chem.Soc. 79, (1957), 481
- (55) S. PATAI "The chemistry of de carbon-nitrogen double bound". Interscience Pu. , 1970, pp. 81
- (56) E.H. CORDES y W.P. JENCKINS J.Am.Chem.Soc. 84, 826, (1962)
- (57) S. BODFORSS Ann.Chem. 445, 41 (1927)
- (58) F. KNOTZ Monats.Chem. 89, 718 (1958)
- (59) T. CURTIUS y A. LUBIN Ber. 33, 2460 (1900)
- (60) R.L. HINMAN J.Org.Chem. 25, 1775 (1960)
- (61) TOMICEK "Chemical Indicators" Solutions Clark and Lubs, pp. 69
- (62) T. IREDALE y G. MALLEEN J.Chem.Soc. 1930, 395-7
- (63) N.V. SIDGWICK "Los elementos químicos y sus compuestos"(I) . Ed. Aguilar, 1954 , pag. 153
- (64) A. CASTRO y J. REY PASTOR "Elementos de Matemáticas", Madrid, 1962 pag. 732
- (65) A. RINGBOM Z.anal.Chem. 115, 332, (1939)
- (66) W.J. YONDEN "Statistical Methods for Chemists" J. Wiley & Sons,N.Y.1951
- (67) H.H. SZMANT y C.M. HARMITH J.Am.Chem.Soc. 81, 962-6 , (1959)
- (68) J.D. BOWER y G.R. RAMAGE J.Chem.Soc. 1957,4506-10

- (69) K. NAKANISHI "Infrared Absorption Spectroscopy" , Nakado Comp.Limt. Tokyo, 1962 , pp. 41
- (70) H.C. BROWN y D.H. McDANIEL J.Am.Chem.Soc. 77, 3752-5 (1955)
- (71) J. M. CANO PAVON . Tesis Doctoral. Comunicación privada
- (72) B. KIRSON y S. YARIV Bull.Soc.Chim.France 476, 2969-72 (1964)
- (73) I.N. de CASTRO, E. GRACIANI, J. GASCH y F. PINO Infor,Quim.Anal.20, 128 (1966)
- (74) D.P. BENDITO. Tesis Doctoral. Anales de la Universidad Hispalense. Serie "Ciencias" nº 5 ( 1969 )
- (75) E. CATTELAIN J.Pharm.Chim. (8), 3 , 321-2 (1926)
- (76) P. HEMMERICH y S. FALLAB Helv.Chim.Acta 41,498-513 (1958)
- (77) Y. IREDALE y C. MALLEEN J.Chem.Soc. 1930, 395-7
- (78) R.E. HAGEN-BACH y H. GYSIN Experimenta 8, 184-5 (1952)
- (79) F.A. FRENCH y E.J. BLANZ Journ. of Med. Chem. 9, 585, (1966)

I N D I C E

CAPITULO I

Página

INTRODUCCION

I.1. Objeto e introducción bibliográfica	1
I.2. Reactivos, disoluciones y aparatos utilizados en la parte experimental.	11

CAPITULO II

APLICACIONES ANALITICAS DE LA ACINA DEL 6-METIL-PICOLIN-

ALDEHIDO

II.1. <u>CARACTERISTICAS FISICO-QUIMICAS DE LA 6-Me-PAA</u>	
II.1.1. Síntesis	13
II.1.2. Solubilidad	14
II.1.3. Caracteres espectrales	
II.1.3.1. Espectro infrarrojo	16
II.1.3.2. Absorción en el U.V. en etanol	19
II.1.3.3. Absorción de la 6-Me-PAA en medio acuoso a distintos pH	19

	<u>Página</u>
II.1.4. Constantes de ionización del reactivo	21
II.1.5. Comportamiento frente a reductores	
II.1.5.1. Estudio espectral	27
II.1.5.2. Aislamiento de los productos de la reacción	33
II.1.5.3. Interpretación de los resultados	34
II.2. <u>REACCIONABILIDAD DE LA 6-Me-PAA CON LOS IONES METALICOS</u>	36
II.2.1. Estudio cualitativo	36
II.2.2. Estudio cuantitativo	37
II.2.3. Conclusiones	42
II.3. <u>ESTUDIO DEL PRODUCTO DE LA REACCION ENTRE EL COBRE Y</u> <u>LA 6-Me-PAA</u>	
II.3.1. Formación del complejo en disolución	43
II.3.1.1. Estado de oxidación del cobre: presencia de un reductor	43
II.3.1.2. Influencia del pH	44
II.3.2. Aislamiento del complejo Cu(I)-acina en estado sólido, como perclorato	47
II.3.3. Influencia de los reductores	51
II.3.3.1. Estudio de los reductores	51
II.3.3.2. Discusión de los resultados	57
II.3.4. Estequiometría en disolución de los productos de las reacciones	59
II.3.4.1. Sin reductor	59
II.3.4.2. En presencia de ácido ascórbico	59
II.3.4.3. En presencia de hidroxilamina e hidracina	61



II.4. <u>DETERMINACION FOTOMETRICA DEL COBRE CON LA 6-Me-PAA</u>	62
II.4.1. <u>EN MEDIO ACUOSO</u>	
II.4.1.1. El reactivo en exceso sirve como reductor	63
II.4.1.1.1. Orden de adición de los reactivos	63
II.4.1.1.2. Cantidad óptima de reactivo	65
II.4.1.1.3. Estabilidad con el tiempo y en función del pH	65
II.4.1.1.4. Espectro de absorcion del complejo	65
II.4.1.1.5. Cumplimiento de la ley de Beer. Absortividad molar	68
II.4.1.1.6. Seguridad del método. Gráfico de Ringbom	70
II.4.1.1.7. Precisión del método	70
II.4.1.1.8. Interferencias	73
II.4.1.2. Fotometria homogenea en presencia de ácido ascórbico	
II.4.1.2.1. Cantidad óptima de ácido ascórbico	77
II.4.1.2.2. Determinación empírica de la cantidad de reactivo	77
II.4.1.2.3. Estabilidad con el tiempo	78
II.4.1.2.4. Cumplimiento de la ley de Beer. Absortividad molar	78
II.4.1.2.5. Discusión de los resultados	81
II.4.2. <u>EXTRACCION DEL COMPLEJO EN NITROBENCENO</u>	
II.4.2.1. Elección del extractante orgánico	82
II.4.2.2. Necesidad de la presencia de un reductor	85
II.4.2.3. Efecto "salting out"	88
II.4.2.4. Cantidad óptima de reactivo	88
II.4.2.5. Estabilidad con el tiempo	89

	<u>Página</u>
II.4.2.6. Técnica propuesta	89
II.4.2.7. Ley de Beer. Absortividad molar	91
II.4.2.8. Seguridad del método. Gráfico de Ringbom	93
II.4.2.9. Reproductividad del método	93
II.4.2.10. Interferencias	93
II.4.3. <u>EN PRESENCIA DE HIDROXILAMINA : CON LA 6-Me-PAO</u>	
<u>OBTENIDA "IN SITU"</u>	101
II.4.3.1. Influencia del pH	102
II.4.3.2. Cantidad óptima de hidroxilamina	102
II.4.3.3. Cantidad óptima de reactivo	104
II.4.3.4. Estabilidad con el tiempo	104
II.4.3.5. Orden de adición de los reactivos	104
II.4.3.6. Técnica establecida	106
II.4.3.7. Ley de Beer . Absortividad molar	107
II.4.4. <u>EN PRESENCIA DE HIDRACINA : CON LA 6-Me-PAH</u>	
<u>OBTENIDA "IN SITU"</u>	110
II.4.4.1. Cantidad óptima de hidracina	111
II.4.4.2. Cantida óptima de 6-Me-PAA	111
II.4.4.3. Estabilidad con el tiempo	111
II.4.4.4. Orden de adición de los reactivos	112
II.4.4.5. Ley de Beer. Absortividad molar	112

CAPITULO III

APLICACIONES ANALITICAS DE LA HIDRAZONA DEL 6-Me-PA

III.1.	<u>CARACTERISTICAS FISICO-QUIMICAS DE LA 6-Me-PAH</u>	
III.1.1.	Síntesis	116
III.1.2.	Caracteres espectrales	
III.1.2.1.	Espectro infrarrojo	117
III.1.2.2.	Absorción en el U.V. en medio acuoso a distintos pH	118
III.1.3.	Constantes de ionización del reactivo	121
III.2.	<u>REACCIONABILIDAD DE LA 6-Me-PAH CON LOS IONES METALICOS</u>	
III.2.1.	Estudio cualitativo	124
III.2.2.	Estudio cuantitativo	125
III.2.3.	Conclusiones	127
III.3.	<u>ESTUDIO DE LA REACCION ENTRE EL COBRE Y LA 6-Me-PAH</u>	
III.3.1.	Formación del complejo	128
III.3.1.1.	Prsencia de un reductor	130
III.3.1.2.	Influencia del pH	130
III.3.1.3.	Estequiometria del producto de la reacción	132
III.4.	<u>DETERMINACION FOTOMETRICA DE TRAZAS DE COBRE CON LA 6-Me-PAH</u>	
III.4.1.	<u>EN MEDIO HOMOGENEO</u>	
III.4.1.1.	Cantidad óptima de reactivo	136

	<u>Página</u>
III.4.1.2. Orden de adición de los reactivos	136
III.4.1.3. Estabilidad con el tiempo	136
III.4.1.4. Cumplimiento de la ley de Beer. Absortividad molar	138
III.4.1.5. Reproductividad del método	138
III.4.1.6. Interferencias	138
<u>III.4.2. EXTRACCION DEL COMPLEJO EN NITROBENCENO</u>	
III.4.2.1. Cantidad óptima de los reactivos	141
III.4.2.2. Estabilidad con el tiempo	142
III.4.2.3. Técnica	142
III.4.2.4. Cumplimiento de la ley de Beer. Absortividad molar	144
III.4.2.5. Seguridad del método. Zona de mínimo error	144
III.4.2.6. Precisión del método	145
III.4.2.7. Interferencias	145

#### CAPITULO IV

#### OBTENCION DE LOS COMPLEJOS COBRE- 6-Me-PAA y COBRE- 6-Me-PAH POR REAC- CION DEL Cu(II) HIDRACINA y 6-METIL PICOLINALDEHIDO. TECNICA IN SITU

IV.1. ABSORCION DEL 6-Me-PA , HIDRACINA Y DEL PRODUCTO DE SU REACCION	150
IV.2. COMPORTAMIENTO DEL SISTEMA COBRE-HIDRACINA- 6-METIL PICOLINALDEHIDO	152

	<u>Página</u>
IV.3. FORMACION DE LA ACINA E HIDRAZONA EN PRESENCIA DE COBRE	154
IV.4. INFLUENCIA DEL pH	155
IV.5. FORMACION DEL COMPLEJO COBRE- 6-Me-PAA, "in situ"	
IV.5.1. Preparacion de las muestras	158
IV.5.2. Temperatura y tiempo de calentamiento	158
IV.5.3. Estabilidad con el tiempo	159
IV.5.4. Ley de Beer. Absortividad molar	159
IV.5.5. Comparación con la reacción del reactivo previamente sintetizado	161
IV.6. FORMACION DEL COMPLEJO COBRE - 6-Me-PAH , "IN SITU"	163
IV.6.1. Temperatura de calentamiento	163
IV.6.2. Tiempo de calentamiento. Estabilidad	164
IV.6.3. Cantidad óptima de reactivo	164
IV.6.4. Cumplimiento de la ley de Beer. Absortividad molar	166
IV.7. OTRA MODALIDAD DE LA TECNICA "IN SITU"	168
IV.8. DISCUSION DE LOS RESULTADOS	168

APENDICE

<u>APLICACIONES ANALITICAS DE LA TIOSEMICARBAZONA DEL 6-Me-PA</u>	171
---	-----

RESUMEN Y CONCLUSIONES FINALES	178
BIBLIOGRAFIA	184
INDICE	188

Tesis n.º 93

UNIVERSIDAD DE SEVILLA  
FACULTAD DE CIENCIAS

Reunido el Tribunal integrado por los abajo firmantes  
en el día de la fecha, para juzgar la Tesis Doctoral del

D. Miguel Valcarlos Cases

titulada Aplicaciones analíticas de la Azina e Hidrazona  
del 6-metil picalindoluido. Determinación fotométrica  
de cobre.

acordó otorgarle la calificación de  Sobresaliente cum  
laude

Sevilla, 25 de Septiembre 1.971

El Vocal,

El Vocal,

El Vocal,

Francisco Bonuci Herrera

F Pius Teis

El Presidente,

El Secretario,

El Doctorado,

[Signature]

[Signature]

[Signature]

