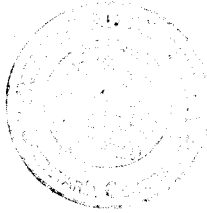


R. 4297



Queda registrada esta Tesis Doctoral
al folio 1 número 6 del libro
correspondiente.

Sevilla, 19 DIC. 1986

El Jefe del Negociado de Tesis,

Yrabel González

APLICACIONES ANALITICAS DE NUEVOS DERIVADOS ASIMETRICOS
DE LA TIOCARBOHIDRACIDA

371

por

Fernando Alvarez Márquez

EL DIRECTOR

JLGA

Fdo.: José Luis Gómez Ariza

Profesor Titular del Departamento
de Química Analítica de la
Facultad de Química de la Universidad
de Sevilla.

Trabajo presentado para aspirar
al grado de Doctor en Química
por el Licenciado

EL CO-DIRECTOR

F de Pablos

Fdo.: Fernando de Pablos Pons

Profesor Colaborador del Departamento
de Química Analítica de la Facultad de
Química de la Universidad de Sevilla

Fernando Alvarez Márquez

Fdo.: Fernando Alvarez Márquez

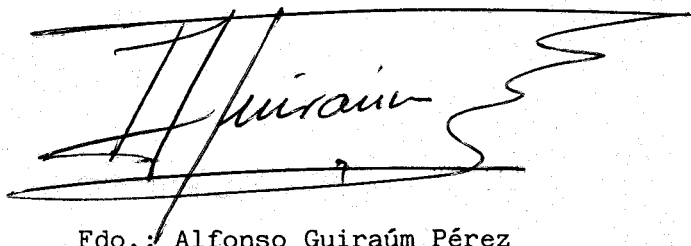


APLICACIONES ANALITICAS
DE
NUEVOS DERIVADOS ASIMETRICOS
DE LA
TIOCARBOHIDRACIDA

ALFONSO GUIRAUM PEREZ, CATEDRATICO-DIRECTOR DEL DEPARTAMENTO
DE QUIMICA ANALITICA DE LA FACULTAD DE QUIMICA DE LA UNIVERSIDAD
DE SEVILLA

CERTIFICO: Que la presente memoria, titulada: "Aplicaciones
Analíticas de Nuevos Derivados Asimétricos de la Tiocarbohidracida",
que presenta D. Fernando Alvarez Márquez, ha sido realizada en los
laboratorios de este Departamento, durante el tiempo exigido y reu-
niendo los requisitos necesarios para este tipo de trabajo.

Y para que conste, expido y firmo la presente certificación,
en Sevilla, a quince de Diciembre de mil novecientos ochenta y seis.



Fdo.: Alfonso Guiraúm Pérez

El autor de esta Memoria desea expresar su agradecimiento:

Al Profesor D. Francisco Pino Pèrez, por permitirme comenzar este trabajo.

Al Profesor D. Alfonso Guiraum Pèrez, por darme la oportunidad de seguir estas investigaciones y por sus consejos.

Al Dr. J. L. Gòmez Ariza, por su acertada direcciòn y por el interès que siempre mostrò.

Al Dr. F. de Pablo Pons, por su eficaz Co-direcciòn y por la inestimable ayuda prestada en todo momento, por la que ha podido llevarse a cabo este trabajo.

A los Profesores Dra. M. D. Pèrez Bendito y Dr. M. Valcárcel Cases, que siempre creyeron en este momento de mi Tesis Doctoral, lo que me supuso un constante estímulo.

A todos los compañeros del Departamento, que tanto han facilitado mi labor, con su ayuda y cordialidad.

A Rafael Moreno por su amable y eficaz servicio.

A Celia y a nuestros hijos

INTRODUCCION

El desarrollo prodigioso de la tecnología ha multiplicado el empleo de materiales que incorporan a su composición trazas de elementos, los cuales influyen de forma determinante en sus propiedades físicas y químicas. Además, la presencia de metales en depósitos de rocas, y sobre todo la presencia de trazas en los diferentes componentes del medio ambiente, hace que un conocimiento detallado de los mismos y de sus concentraciones características, sea un campo de estudio floreciente que atrae la atención de numerosos investigadores.

Los elementos traza participan en diferentes ciclos biogénicos, ya que la presencia de estos elementos está íntimamente asociada a diversos procesos, siendo muy ténue el límite que separa el umbral beneficioso del tóxico; entre estos metales esenciales tenemos Cu, Cr, Zn, Co, Ni, V, Se.

Otro grupo de trazas metálicas puede etiquetarse claramente como tóxico; a este pertenecen As, Sb, Bi, Tl, e In, las cuales no obstante, son toleradas por los organismos vivos a muy bajas concentraciones. Finalmente, puede obtenerse un apartado de elementos altamente tóxicos como Cd, Hg y Pb.

La problemática actual del análisis de trazas se aborda desde dos puntos de vista: (a) evolución de las concentraciones totales de un elemento en la muestra o sistema estudiado, y (b) la caracterización y evaluación de las diversas formas fisicoquímicas en que el elemento se reparte en la muestra (especiación). Este último enfoque reviste especial interés en los estudios de biodisponibilidad y toxicidad relacionadas con el medio ambiente.

Entre las metodologías más frecuentemente utilizadas en el análisis de trazas está la espectroscopía de absorción atómica, que acoplada con alguna técnica de separación como cromatografía de gases o cromatografía líquida de alta resolución permite la especiación de trazas(1-3). Otras técnicas como la polarografía y voltametría permiten también el análisis y especiación de microcantidades de metales(4). No obstante, las armas puestas al servicio del analista son muy numerosas y poderosas. Entre las técnicas más clásicas

se encuentra la espectroscopía UV-visible, que con el concurso de reactivos orgánicos, que originan con las trazas metálicas quelatos coloreados, ha puesto al alcance del analista un equipo barato y relativamente sencillo, y cuyo mantenimiento esta al alcance de los laboratorios modestos. De ahí su atractivo, y el que se haya impuesto a otras técnicas más sofisticadas pero costosas. También por este motivo se sigue trabajando profusamente en el tema, a pesar del enorme número de compuestos que actualmente integran el catálogo de reactivos orgánicos usados en análisis. La enorme importancia de los reactivos orgánicos está fuera de dudas, teniendo como punto de partida la admirable obra de Feigl. Estos compuestos han multiplicado enormemente los procedimientos espectrofotométricos y fluorimétricos, han ampliado las posibilidades de los métodos de separación, constituyen un buen auxiliar en la espectroscopia de absorción atómica, complementan los métodos electroanalíticos, y se utilizan en análisis gravimétricos y volumétricos, compitiendo con los reactivos tradicionales.

Debido a que las propiedades de un reactivo orgánico pueden modificarse mediante sustituciones apropiadas, el diseño y preparación de nuevos reactivos analíticos sigue gozando de actualidad. En el presente, las tendencias en este campo se centran en la obtención de reactivos más sensibles y selectivos, el empleo de quelatos en espectroscopía de absorción atómica, la adecuación de métodos espectrofotométricos y fluorimétricos a los sistemas de análisis continuo, al análisis cinético y al empleo de dispositivos robotizados. Pero sobre todo, los reactivos orgánicos a través de la espectrofotometría siguen siendo un auxiliar insustituible en análisis de rutina y control industrial, y actualmente en los estudios de medio ambiente.

Por otro lado, el uso de reactivos orgánicos será un apoyo insustituible en la especiación química. La espectrofotometría y fluorimetría junto con los métodos electroanalíticos, espectroscopía atómica y otros métodos, complementados con las técnicas de separación, van a originar procedimientos híbridos de análisis, con los que se podrá abordar con seguridad el complejo problema del aná

de especies, respecto al que puede afirmarse, que solo conoce como límite la propia imaginación del investigador.

CARBOHIDRACIDAS Y TIOCARBOHIDRACIDAS

La carbohidracida y tiocarbohidracida son reactivos clásicos dada su relación estructural con la urea. La carbohidracida fué sintetizada por Curtius en 1.894(5), seguida por la tiocarbohidracida catorce años después(6). Desde entonces, han sido muy numerosos los trabajos y estudios que han considerado la (tio)carbohidracida así como sus derivados, desde el punto de vista de sus propiedades fisico-químicas, reacciones y síntesis orgánica en las que se encuentran implicadas, con su empleo en bioquímica, farmacología, y de sus usos industriales. La revisión de Kurzer y Wilkinson(7) considera estos aspectos hasta 1.969, quedando las aportaciones posteriores regidas en un trabajo procedente de este Departamento(8).

CARBOHIDRACIDA Y TIOCARBOHIDRACIDA, Y SUS DERIVADOS EN EL AREA ANALITICA

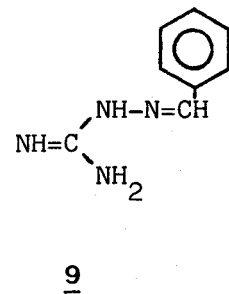
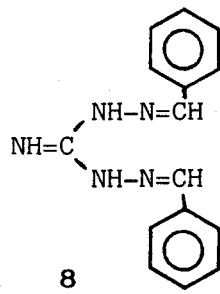
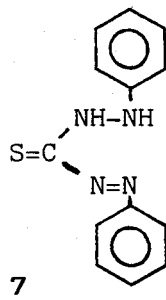
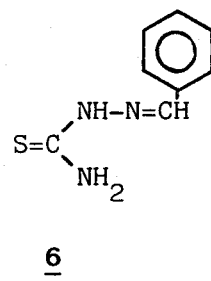
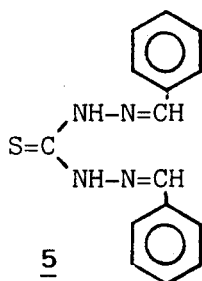
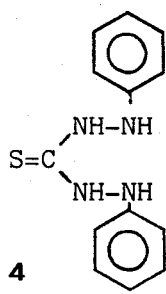
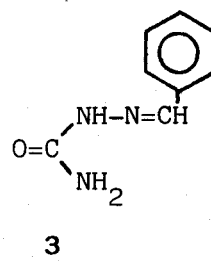
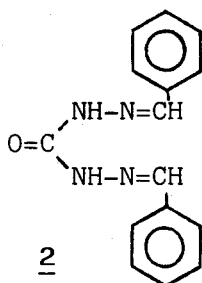
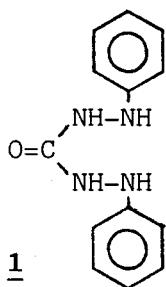
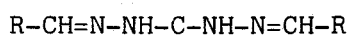
La importancia de estos reactivos en Química Analítica es indudable; es suficiente citar el extenso uso en análisis espectrofotométrico de la difenilcarbocida (1,5- difenilcarbohidracida) y de la ditizona (1,5- difeniltiocarbazona), los cuales pueden considerarse como reactivos de tipo carbohidracida. Además, reactivos tan profusamente estudiados como las semicarbazonas y tiosemicarbazonas(9,10) tienen también una estrecha relación estructural con estos compuestos, habiéndose estudiado las bases de Schiff de todos estos compuestos con picolinaldehído (ver esquema I).

A excepción de los compuestos antes mencionados los derivados de (tio)carbohidracida han sido poco estudiados como reactivos analíticos, especialmente desde un punto de vista espectrofotométrico. Las principales aportaciones en este sentido proceden de trabajos anteriores realizados por Gómez Ariza y col., (8,12-29), habiéndose con-

seguido resultados muy interesantes para la determinación espectrofotométrica de trazas.

Análisis Cualitativo

Desde que se publicó el trabajo de Stolle y Bowles (6) se sabía que la tiocarbohidracida reacciona con dos moléculas de un aldéhido determinado para originar la tiocarbohidrazona



ESQUEMA I

ESQUEMA I.- 1, difenilcarbocido; 2, di[(2-piridil)metilidene]carbohidrazona; 3, [(2-piridil)metilidene]-semicarbazona; 4, difenil-tiocarbocido; 5, di[(2-piridil)-metilidene]-tiocarbocido; 6, [(2-piridil)metilidene]-tiosemicarbazona; 7, difeniltiocarbocido (ditizona); 8, di[(2-piridil)-metilidene]-guanil-dihidrazona; 9, [(2-piridil)metilidene]-guanilhidrazona.

Esta propiedad permite la caracterización y aislamiento de aldehidos y cetonas, debido al alto valor del punto de fusión y la baja solubilidad de las tiocarbocidos. Algunos datos de punto de fusión han sido publicados por Duval y col. (30), el cual estudia además su estabilidad térmica y las temperaturas óptimas de secado con fines gravimétricos.

La tiocarbocido se ha propuesto para la caracterización cualitativa de numerosos cationes y aniones (31, 32) sobre la base de su capacidad para la formación de complejos o reacciones de precipitación; los ensayos se han propuesto en microtubo y para reacciones a la gota, obteniéndose reacción positiva en los casos siguientes

Fe ²⁺	ppdo	violeta	Cd ²⁺	ppdo	blanco
Fe ³⁺	"	pardo	Cu ²⁺	"	verde-grisáceo
Li ⁴⁺	"	blanco	Pb ²⁺	"	amarillo
Li ⁶⁺	"	rojo	Bi ³⁺	"	naranja
Ti ⁴⁺	"	amarillo	Hg ⁺	"	gris
Ce ⁴⁺	"	blanco	Hg ²⁺	"	blanco
Zr ⁴⁺	"	gris	Ag ⁺	"	amarillo
Th ⁴⁺	"	blanco	Tl ³⁺	"	blanco-amarillento
Ni ²⁺	"	pardo	Pd ²⁺	"	plomo
Co ²⁺	"	rosa	Pt ⁴⁺	"	amarillento
Zn ²⁺	"	blanco	Sb ⁵⁺	"	blanco
Mo ³⁺	color	rosa	V ⁵⁺	color	violeta
Mo ⁴⁺	ppdo	pardo	V ⁴⁺	"	azul que evoluciona a amarillo
As ³⁺	"	blanco			
As ⁵⁺	"	blanco			

Además, la tiocarbhidracida se ha propuesto para la estimación cualitativa de algunos aniones (32), así:

fosfomolibdato amónico	ppdo pardo
dicromato potásico	ppdo gris
selenito potásico	color melocotón
telurito potásico	ppdo negro
telurato potásico	ppdo negro

Análisis gravimétrico

Las numerosas reacciones de precipitación que la (tio)carbhidracida origina con las soluciones de iones metálicos han sido consideradas por Duval y col. (30, 31), con objeto de desarrollar mé todos gravimétricos de análisis. Así, se han obtenido las curvas ter mogravimétricas de los precipitados de U(VI), Mo(IV), Ni(II), Bi(III) y Cu(II) con tiocarbhidracida, y se ha propuesto la determinación de molibdeno en presencia de wolfranio y uranio apoyándose en estos estudios.

Espectrofotometria

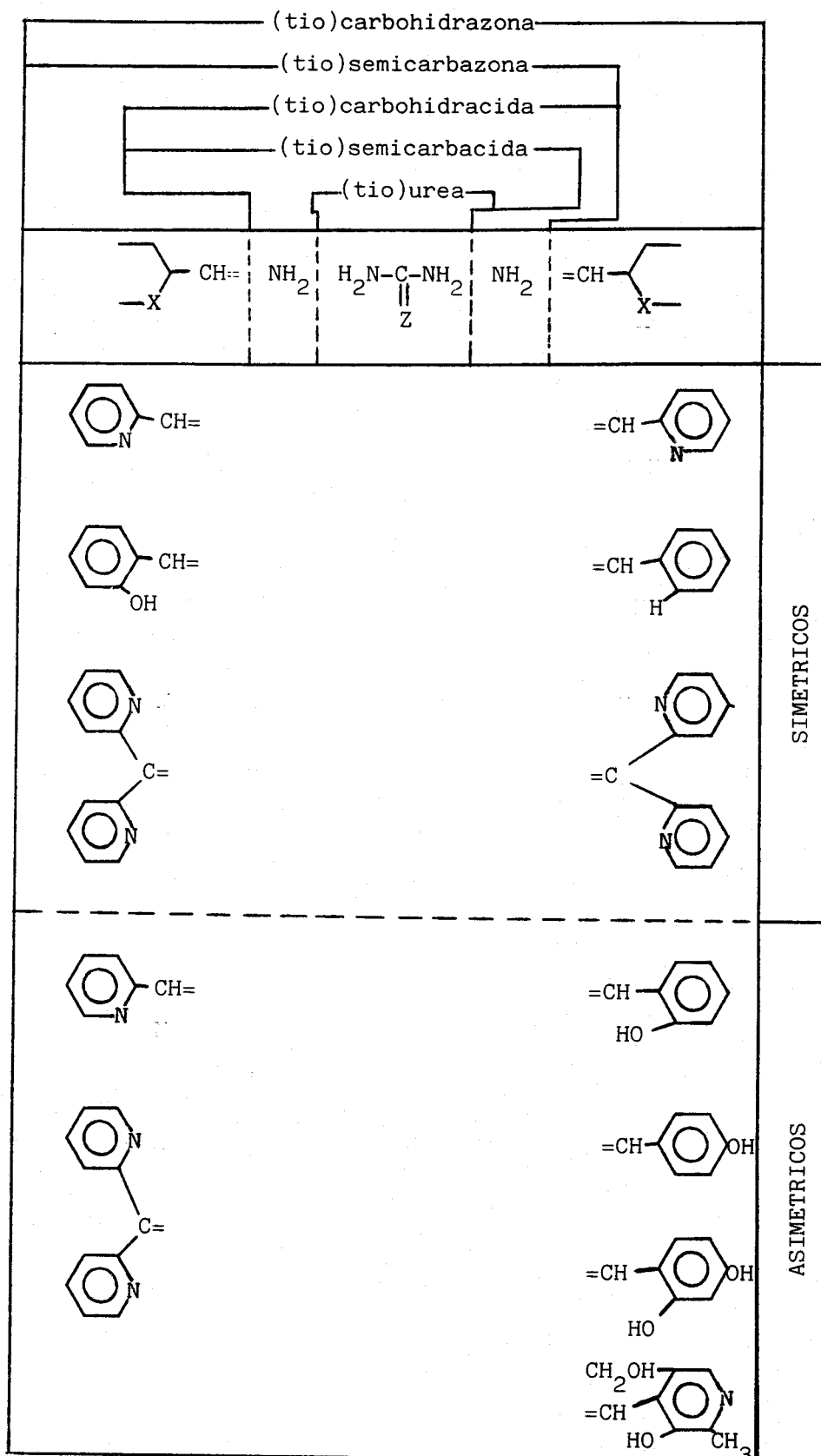
Como ya se comentó previamente, el número de trabajos dedicados a la determinación de metales con estos reactivos, sobre todo desde un punto de vista espectrofotométrico es muy escaso, y en este sentido los estudios realizados en nuestro Departamento pueden consi derarse como pioneros en este campo, habiéndose publicado hasta la fe cha casi una veintena de trabajos sobre las posibilidades analíticas y aplicaciones de esta familia de reactivos.

Los compuestos sintetizados y estudiados pertenecen a dos grandes grupos según que la estructura del reactivo resultante sea simétrica o asimétrica. En el ESQUEMA II se resumen todas las posibi lidades ensayadas hasta la fecha, ya que solo se han utilizado aldehidos o cetonas aromáticas (con algún grupo activo de reacción como nitrógeno o hidróxilo). Aún no se han probado aldéhidos o cetonas no

aromáticas, lineales o alicíclicas, así como α - y β -dicetonas.

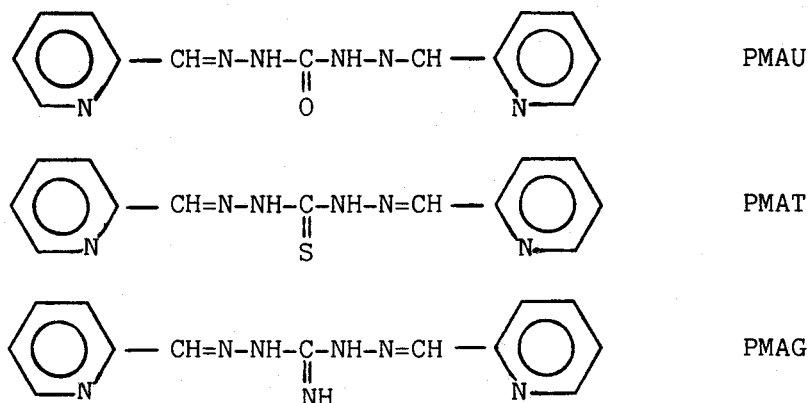
a) Derivados simétricos.- Hasta ahora se ha abordado el estudio de los derivados del picolínaldéhido, salicilaldéhido, piridoxal, 3-hidroxipicolinaldehido y dipiridilcetona.

Con picolinaldéhido (8,13) se lograron reactivos con mayores ventajas, desde un punto de vista analítico, que con la tiosemicarbazona y guanilhidrazona análogas. Ya que los quelatos con inones metálicos tienen los máximos de absorción desplazados a longitudes de onda mayores y las absortividades molares son más elevadas.



Z= S,O

ESQUEMA II

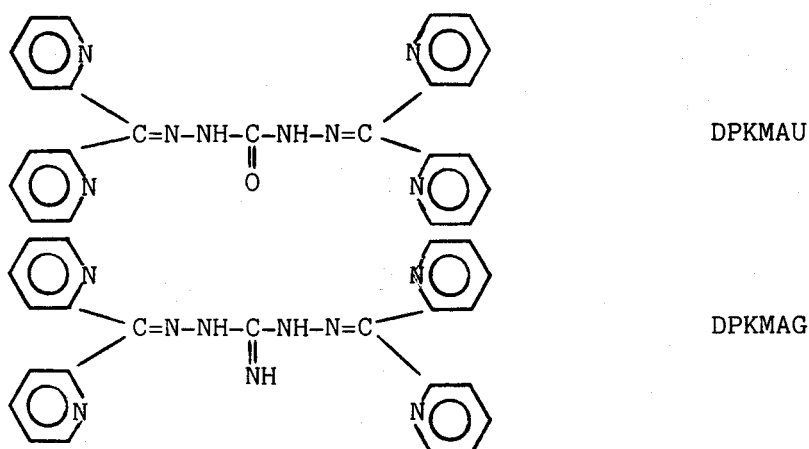


Estos reactivos originan reacciones coloreadas sensibles con Cu(II), Co(II), Ni(II), Fe(II) y (III), Zn(II), Cd(II), Bi(III), In(III), Hg(I) y (II), y Ca(II). Entre ellos las más notables son las de Co(II) y Fe(II) con PMAT y PMAG. Las reacciones con cobalto se desarrollan en medio ácido (14), lo que incrementa la selectividad de los métodos fotométricos propuestos, los cuales presentan una mayor tolerancia hacia las interferencias con ayuda de agentes enmascarantes.

La determinación de hierro con PMAT y PMAG (15), especialmente con la última, posee una sensibilidad comparable con la orto-fenantrolina y la tripiridiltriacina, pero con mayor selectividad que estos reactivos.

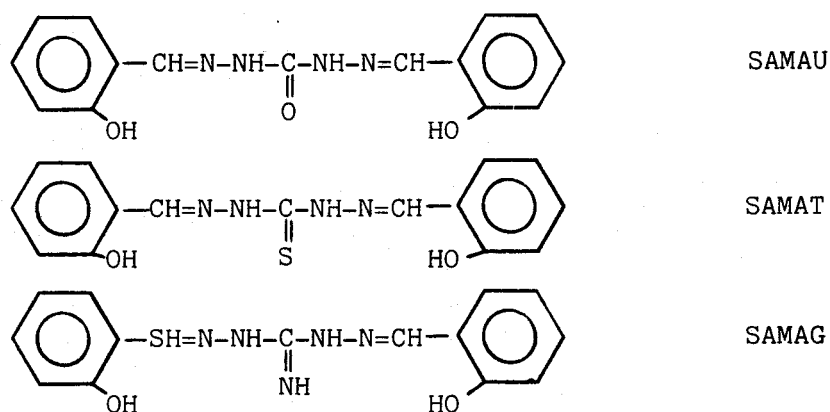
El derivado de carbohidrácida con picolinaldéhido, PMAU, origina un quelato amarillo con calcio, con máximo a 430 nm y absorptividad molar de $10.000 \text{ l.mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (17). Esta reacción debe desarrollarse en medio alcalino, pero este es un inconveniente común a otros reactivos clásicos de calcio. El método ha podido aplicarse en la evaluación del contenido de calcio en preparados farmacéuticos polivitamínicos (donde estaban presentes otros muchos metales pesados) aguas, tabaco y leche.

También se han estudiado los derivados simétricos de dipiridilcetona (12).



pudiendo destacarse, por su selectividad, la reacción del cobre con DPKMAU a pH 1 (18), También es destacable la reacción de DPKMAU con calcio en medio alcalino, con $\epsilon = 18.300 \text{ l.mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 400 nm, que supera a otros métodos clásicos para la determinación de calcio como la o-resolftaleincomplexona o el purparato amónico, y supera además los resultados logrados con el derivado análogo de picolinaldéhido (PMAU). Posiblemente, la contribución adicional de dos nuevos anillos de piridina es la que origina el incremento de sensibilidad del ensayo.

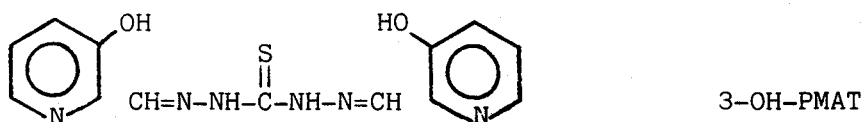
Con salicilaldéhido:



La reaccionabilidad de estos reactivos es más limitada que en los casos anteriores (16), por la ausencia de nitrógeno piridínico, no obstante la presencia de oxígeno permite la determinación

de elementos con configuración electrónica de pseudo gas noble, según la clasificación de Ringom, como Ga(III) y Al(III). Además los reactivos y algunos quelatos tienen propiedades fluorescentes, pudiendo determinarse hasta 2 ng/ml de Ga con SAMAT en condiciones de elevada selectividad, lo que permite el análisis de dicho elemento en material biológico (23).

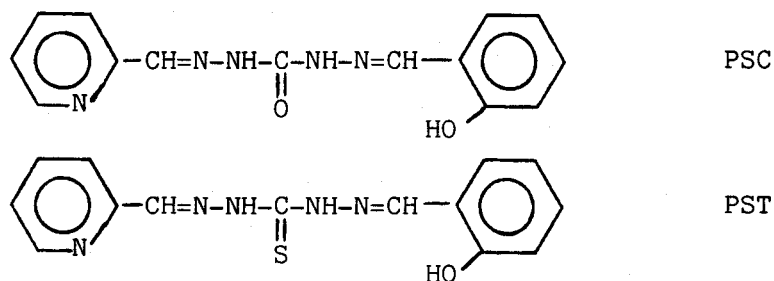
El derivado simétrico de 3-hidroxipicolinaldéhido con tio semicarbacida:



reune en una sola molécula grupos reactivos (N piridínico, y OH fenólico) que se habían ensayado independientemente en los reactivos anteriores. Así la 3-OH-PMAT origina con los iones metálicos reacciones fotométricas y fluorimétricas de gran sensibilidad (29). No obstante, lo más importante de este nuevo reactivo es la posibilidad de llevar a cabo con él determinaciones cinéticas de trazas de metales fundamentalmente de manganeso, en niveles del orden del ng (33).

b) Derivados asimétricos.— Los derivados asimétricos permiten reunir en una sola molécula agrupaciones, que antes se habían estudiado separadamente (anillos de piridina y o-fenol ó p-fenol, ó piridina con 2,4-dihidroxibenceno, etc.). El resultado podría ser unos reactivos que sumaran las propiedades de los derivados simétricos, o bien unos compuestos totalmente nuevos, con características propias, que es lo que a nuestro juicio se ha logrado, ya que el aumento de sensibilidad en las reacciones ha sido espectacular.

Los primeros reactivos estudiados son los de picolinaldéhido y salicilaldéhido con carbohidracida y tiocarbohidracida:



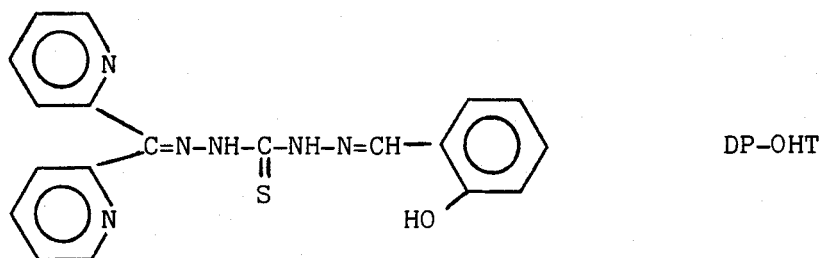
cuyas reacciones, especialmente las de la PST recuerda las de la ditizona. Obervándose un comportamiento algo atípico si se le compara con las tiocarbhidrazonas citadas previamente. Siendo las reacciones con Zn(II), Hg(II) y Bi(III) auténticos hallazgos entre las determinaciones espectrofotométricas.

Se ha conseguido determinar hasta 0,2 ppm de Zn con PST en condiciones de gran selectividad, gracias al uso de agentes enmascarantes, analizándose dicho elemento en aguas (19). El mercurio puede determinarse en niveles de 0,75 ppm, en presencia de concentraciones elevadas de AEDT, en un claro paralelismo con el clásico procedimiento para mercurio con ditizona. De esta forma la reacción de mercurio se hace practicamente selectiva. El método se ha probado en numerosos mercuriales farmacológicos en un total de 18 muestras (22).

La PST se ha propuesto también para la determinación de Fe(II) (21), In(III) (26) y Bi(III) (34).

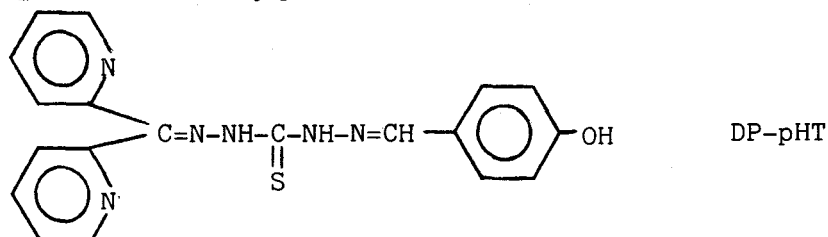
Se han probado otros reactivos asimétricos:

- El derivado de dipiridilcetona y salicilaldéhid^o con tiocarbhidrazida



de gran sensibilidad, especialmente en la determinación de Zn(II) (35)

- El pH dipiridilacetona y p-hidroxibenzolaldéhid \acute{o} :



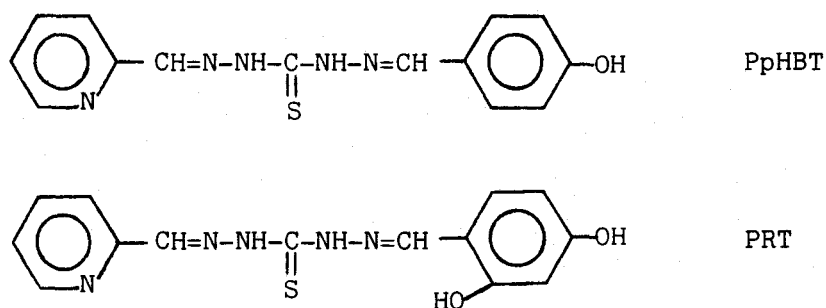
que permite la determinación de Zn(II), Bi(III) y Hg(II) (24).

Y más recientemente los análogos de fenilpiridil-cetona-salicilaldéhid \acute{o} (36) y fenilpiridilcetona-p-hidroxibezaldehido (37) con tiocarbohidracida.

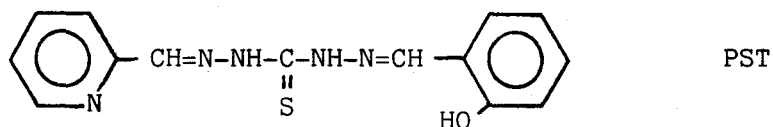
OBJETO DEL PRESENTE TRABAJO

Con los reactivos que se estudian en la presente memoria se da un paso más en el conocimiento de las posibilidades de los derivados asimétricos de la tiosemicarbocida como reactivos analíticos.

Los resultados obtenidos con las primeras tiocarbohidrazonas asimétricas, especialmente con la PST, antes comentados, fueron tan prometedores, que era necesario seguir ahondando en el tema, y diseñar nuevas tiocarbohidrazonas asimétricas, que mejoraran y perfeccionaran las propiedades analíticas que habíamos comprobado en los reactivos anteriores. Se han sintetizado los dos reactivos siguientes:

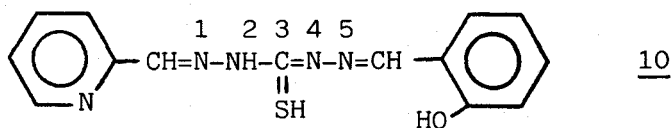


que se diferencian en la posición y en el número de grupos OH unidos al anillo bencénico terminal, respecto a la PST:



En relación a las propiedades de este reactivo se habían establecido las siguientes hipótesis (II):

- 1º) Que la PST sólo se coordinaba con los iones metálicos por el nitrógeno piridínico, y por la agrupación tioimidol. contigua (estructura 10). Esta hipótesis surgió al comparar las propiedades espectrales de los quelatos metálicos de PST con los del derivado simétrico de picolinaldéhido y tiosemicarbacida (PMAT). La PST originaba complejos con máximos desplazados batocrómica e hiperocrómicamente respecto a los correspondientes con PMAT. Este hecho se atribuyó a que la PMAT no siempre utiliza los dos nitrógenos piridínicos en la coordinación, solo lo hace con Co(II), Fe(II) y Cu(II) resultando quelatos de estequiometría 1:1 (13) y absorptividades molares análogas a los de PST, con los otros iones metálicos la sensibilidad de la PMAT es menor.
- 2º) La segunda hipótesis, estrechamente relacionada con la anterior, consiste en suponer el anillo fenólico solo ejerce en la molécula de PST, al actuar como quelatante, efecto cromóforo, y no coordinante. Sin embargo, para explicar la magnitud del efecto hiperocrómico que experimentalmente se observa, es necesario suponer que en la forma tiolizada, el doble enlace se produce con el nitrógeno 4 (estructura 10) y no con el 2 (o al menos que se produce preferentemente con el nitrógeno 4), lo cual da



lugar a que la conjugación de la molécula se extienda hasta el anillo fenólico, comportándose entonces el reactivo como ligando tridentado a través del nitrógeno piridínico, el nitrógeno 1 y el átomo de azufre, y actuando por tanto el resto de la molécula como cromóforo.

En definitiva la mitad de la molécula actuaría de coordinante, y la otra mitad sería la responsable del color. Para confirmar estas hipótesis, era necesario diseñar y sintetizar nuevos reactivos, en los que la porción coordinante de la molécula se mantuviese, pero modificando el extremo cromogénico de la PST.

En función de todo lo anterior se prepararon los dos reactivos estudiados en el presente trabajo. El derivado con p-hidroxibenzaldéhidido, por que alejaba el grupo OH de la posición coordinante que poseía en la PST, con lo que se iba a demostrar la necesidad de su presencia en la formación de los quelatos; poseyendo además el grupo OH en posición idónea para dar un mayor efecto inductivo y cromóforo sobre el resto de la molécula de reactivo, por lo que debía incrementarse la sensibilidad de las reacciones.

Con el derivado de resorcilaldéhidido (PRT) se comprobaría el efecto de múltiples grupos OH, que con un efecto inductivo mayor, deberían incrementar también el poder cromóforo de la molécula, y por tanto la sensibilidad de las reacciones.

Como se verá a largo de la memoria estas predicciones se cumplen en muchos casos. Así las reacciones de PpHBT presentan generalmente sensibilidades superiores a la PST. Con la PRT, con un poder cromogénico aún mayor, habría que esperar sensibilidades también mayores, y efectivamente así ocurre con iones concretos, como Pd(II) Ga(III) e In(III), pero la mayor absorción de los blancos impone un límite a esta tendencia.

Con estos dos reactivos, se aporta por tanto nuevos datos al conocimiento de esta familia de reactivos fotométricos, la cual se potencia de forma clara con esta nueva aportación. No olvidemos que la absorptividades molares que se logran con estos derivados asimétricos de la tiocarbohidracida pueden compararse con los de la ditizona, y todos los analistas sabemos el interés y la exigencia que impone la comparación con ese clásico y altamente sensible reactivo.

CAPITULO I

SINTESIS, CARACTERIZACION Y ESTUDIO
FISICO-QUIMICO DE LOS REACTIVOS

I.1 Síntesis de los reactivos.-

Se ha realizado en dos pasos, obteniéndose, en primer lugar, los correspondientes monoderivados de la tiocarbohidracida (RT, pHBT), según la técnica descrita por Brown y col.(38) para la condensación de benzaldéhdidos con tiocarbohidracida.

La tiocarbohidracida se había obtenido previamente, mediante la técnica descrita por Buh-Hoī y col. (32), partiendo de hidrato de hidracina y sulfuro de carbono.

I.1.1 Síntesis de RT y pHBT.-

Procedimiento: En un matraz de síntesis de 500 ml se ponen 2,00 g. de tiocarbohidracida y se disuelven a reflujo en la mínima cantidad de etanol (unos 200 ml.). Se añade con agitación, y gota a gota, la cantidad estequiométrica del benzaldéhdido correspondiente (2,4-dihidroxibenzaldéhdido para RT y p-hidroxibenzaldéhdido para pHBT), disueltos en la mínima cantidad de etanol. La mezcla se calienta a reflujo durante una hora. Se deja enfriar a temperatura ambiente y luego en nevera durante 12 horas, precipitando un polvo amarillo, más claro en el caso del RT, que en el del pHBT.

A continuación se reúnen los puntos de fusión de los monoderivados y los rendimientos obtenidos.

	<u>Rendimiento (%)</u>	<u>P.Fusión °C</u>
RT	74,91	205
pHBT	87,30	219

I.1.2 Síntesis de PRT y PpHBT.-

Los monoderivados obtenidos, se condensan con picolinaldéhido, siguiendo la técnica descrita en la bibliografía (39), para la obtención de bases de Schiff, con pequeñas modificaciones, para mejorar el rendimiento, sin que por ello se altere el producto de síntesis.

Procedimiento.-

En un matraz de síntesis de 500 ml se disuelven 1,0 g. de monoderivado (0,0040 moles de RT o 0,0047 moles de pHBT) calentando a reflujo en 100 ml de etanol. Se añaden, gota a gota y con agitación 0,7 ml. (0,006 moles) de piridin-2-aldéhid, 2 ml. de ácido acético glacial, y la mezcla se calienta a reflujo durante 45 minutos. Se deja enfriar a temperatura ambiente, y se agrega el doble de volumen de agua (200 ml). Se enfria en nevera durante una noche, obteniéndose un precipitado que se filtra en placa G-4. El producto obtenido se recristaliza en etanol: agua (1:1).

Las fórmulas empíricas, resultado de los análisis elementales, punto de fusión, rendimiento y color de los productos obtenidos se recogen en la Tabla 1

Los resultados de los análisis elementales concuerdan bien con los porcentajes calculados, pudiéndose afirmar, que los productos sintetizados tienen la fórmula empírica propuesta.

TABLA 1

Síntesis y Análisis Elemental de los reactivos

Reactivo	Fórmula Empírica	Análisis Elemental (%) hallado	Calculado	P.F.(°C)	Rend. (%)	Color
PRT	$C_{14}H_{13}N_5O_2S$	C 53.28	53.38	209	40	amari- llo- ocre
		H 3.89	4.17			
		N 22.08	22.23			
		S 9.48	10.18			
PpHBT	$C_{14}H_{13}N_5O_2S$	C 56.38	56.19	215	80	amari- llo- oscuro
		H 4.60	4.35			
		N 23.70	23.44			
		S 10.21	10.70			

I.2. Espectro infrarrojo de los reactivos.-

Los espectros I.R. de los reactivos se han realizado en pastilla de KBr. En las figuras 1 y 2 se muestran dichos espectros.

En la tabla 2 se asignan las bandas más importantes.

Los espectros infrarrojos de PRT y PpHBT son complejos, debido a la presencia en sus moléculas de los anillos aromáticos sustituidos, no obstante, puede asignarse una serie de bandas, que nos permite confirmar la estructura de los reactivos sintetizados (40).

Se han asignado las bandas debidas a la tensión del enlace O-H fenólico ($3.200-2.500\text{ cm}^{-1}$), las debidas a la tensión de los enlaces H-H ($3.500-3.300\text{ cm}^{-1}$), así como las debidas a la tensión de los enlaces C=N ($1.690-1.640\text{ cm}^{-1}$).

También se han asignado las bandas características del anillo aromático, tensión de los enlaces C=C (respiración del anillo) ($1.600-1.440\text{ cm}^{-1}$), flexión de los enlaces C-H, dentro ($1.225-950\text{ cm}^{-1}$) y fuera del plano del anillo ($900-690\text{ cm}^{-1}$).

La banda debida a la tensión del enlace C=S ($1.200-1.050\text{ cm}^{-1}$) también se ha asignado.

TABLA 2

Espectros I.R. de los Reactivos

Bandas (cm^{-1})		Asignación
PRT	PpHBT	
3440 f	3370 f	$\nu_{\text{N-H}}$
3150 f	3120 f	$\nu_{\text{O-H}}$ fenólico
3000 f	3000 f	$\nu_{\text{C-H}}$ anillo aromático
1640 f	1620 f	$\nu_{\text{C=N}}$
1595-144 f	1570-1440	$\nu_{\text{C=C}}$ anillo aromático
1170	1170	$\nu_{\text{C=S}}$
1230-98 f	1250-1010	$\delta_{\text{C-H}}$ en el plano del anillo aromático
885-68 f	905-690	$\delta_{\text{C-H}}$ fuera del plano del anillo aromático

f= Fuerte

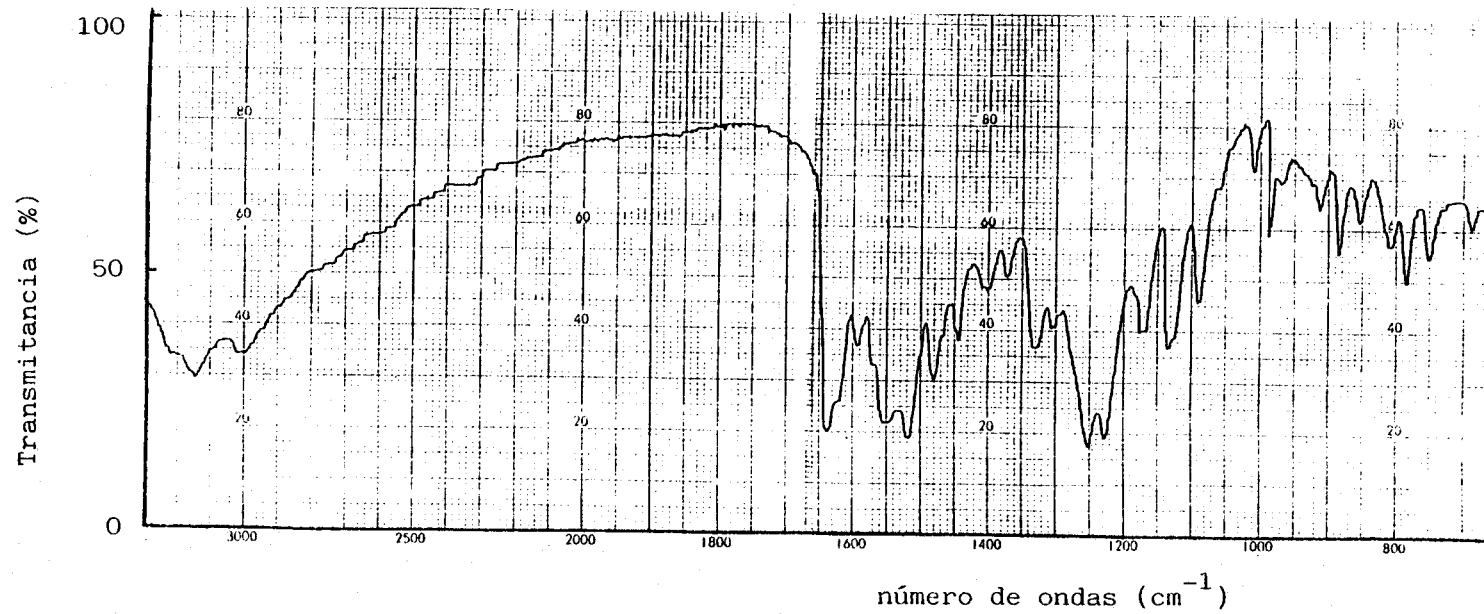


Fig. 1.- Espectro I.R. de PRT.

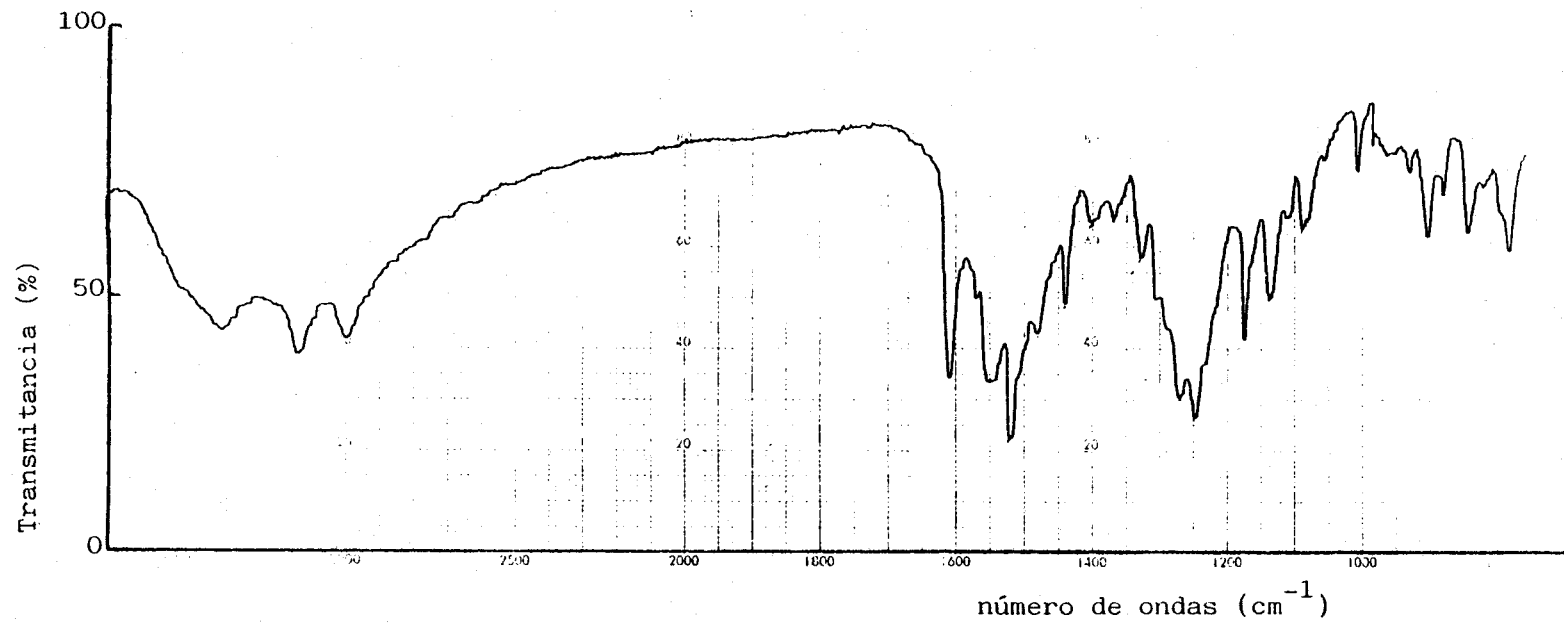


Fig. 2.- Espectro I.R. de PpHBT

I.3 Espectros de Ultravioleta-visible en distintos disolventes.-

Para estudiar el efecto, que sobre las características espectrales de los reactivos, ejercen disolventes con distinta constante dieléctrica, se han registrado los espectros de absorción ultravioleta-visible de PRT y PpHBT en diversos disolventes.

Los espectros se han realizado según la técnica:

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

En las figuras 3, 4, 5 y 6 se presentan los espectros de los reactivos en los distintos disolventes estudiados, y en la tabla 3 se recogen los valores de las longitudes de onda de máxima absorción y las absortividades molares a esa longitud de onda, para los distintos disolventes estudiados, ordenados según su constante dieléctrica.

Las longitudes de onda de máxima absorción se ven poco afectadas por el disolvente, aunque, en general, aumentan al disminuir la polaridad del disolvente. Asimismo, se aprecia una disminución en el valor de las absortividades molares al disminuir la polaridad del disolvente. Este comportamiento es típico de las transiciones $n \longrightarrow \pi^*$.

Comparando los espectros de PRT y PpHBT, se aprecia claramente el efecto cromóforo debido a la presencia del grupo -OH adicional en la molécula de PRT, ya que sus absortividades molares son mayores para los espectros obtenidos con el mismo disolvente.

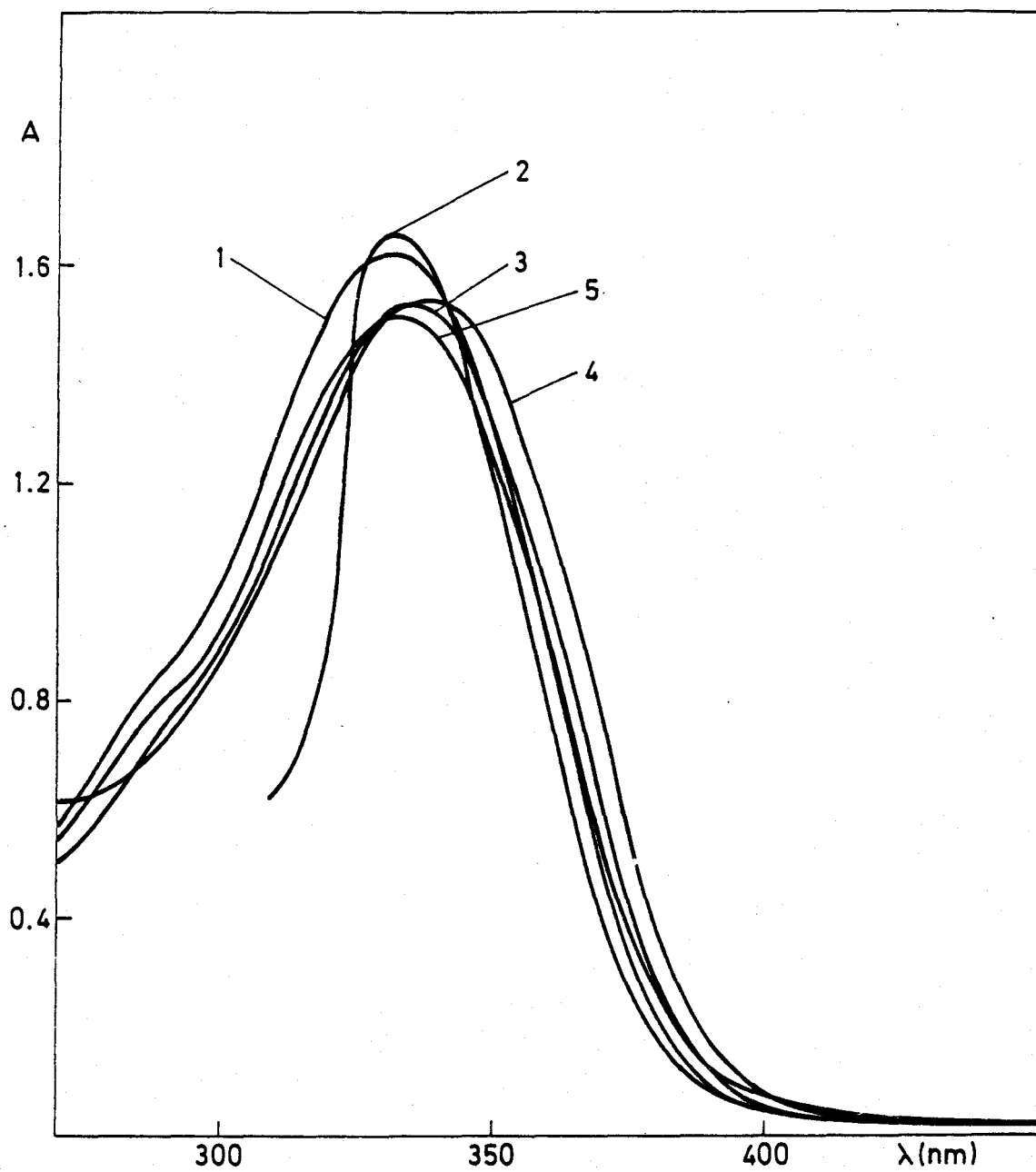


Fig. 3.- Espectros UV-V PpHBT en distintos disolventes. 1.- metanol; 2.- acetona; 3.- cloroformo; 4.- tetracloruro de carbono; 5.- etanol.

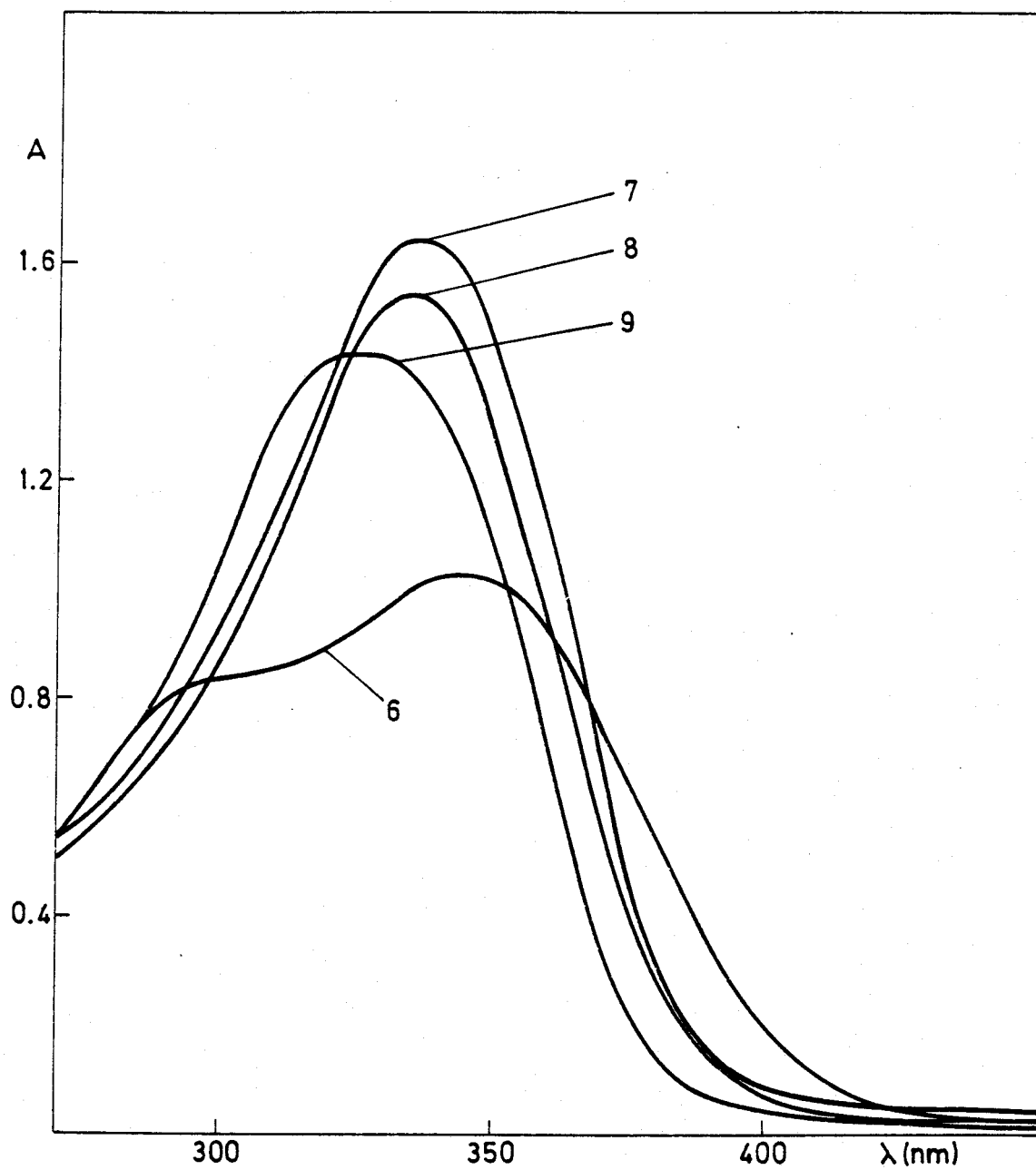


Fig. 4.- Espectros UV-V de PpHBT en distintos disolventes. 6.- dioxano; 7.- benceno; 8.- DMF; 9.- agua.

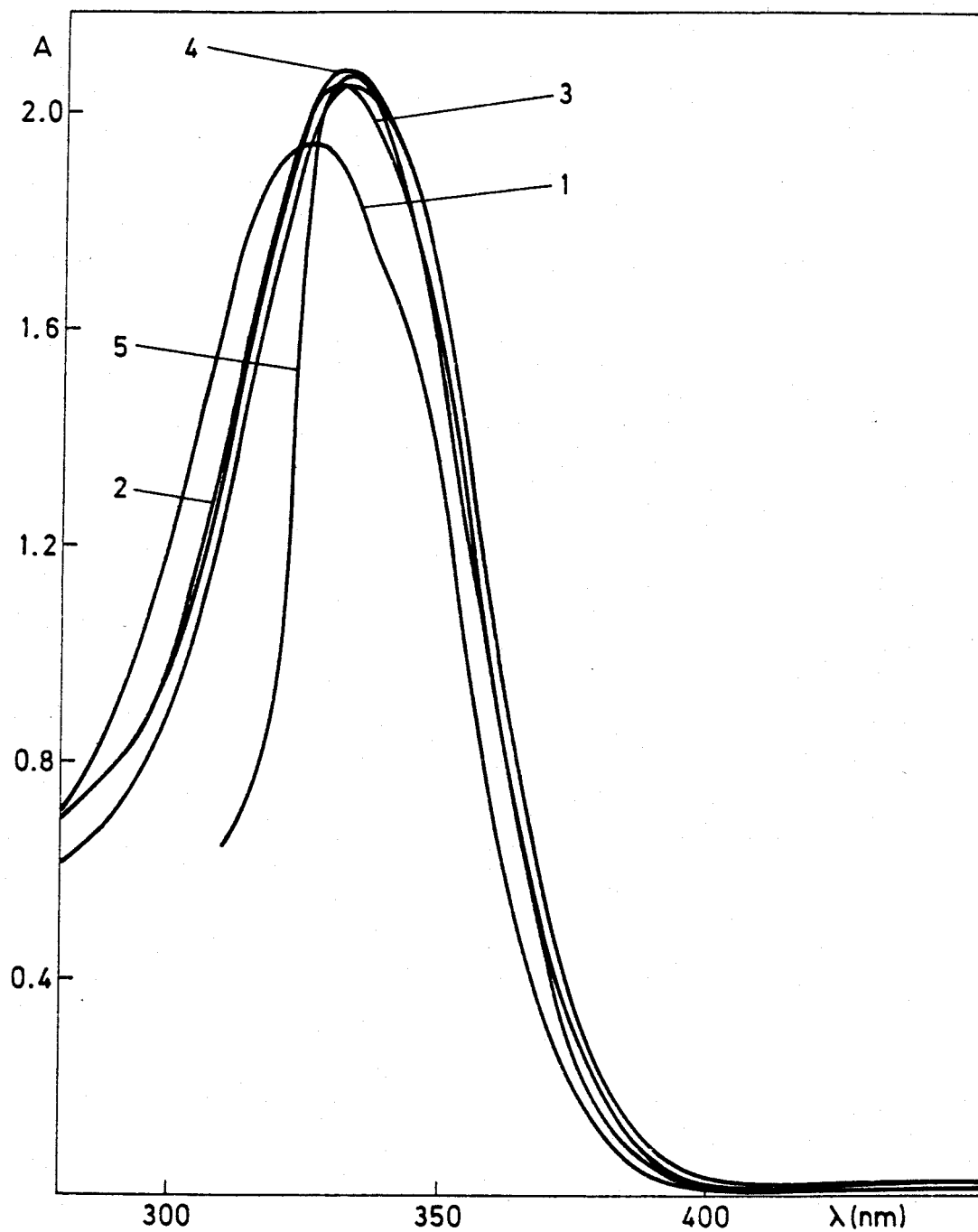


Fig. 5.- Espectros UV-V de PRT en distintos disolventes. 1.- agua; 2.- DMF; 3.- metanol; 4.- etanol; 5.- acetona.

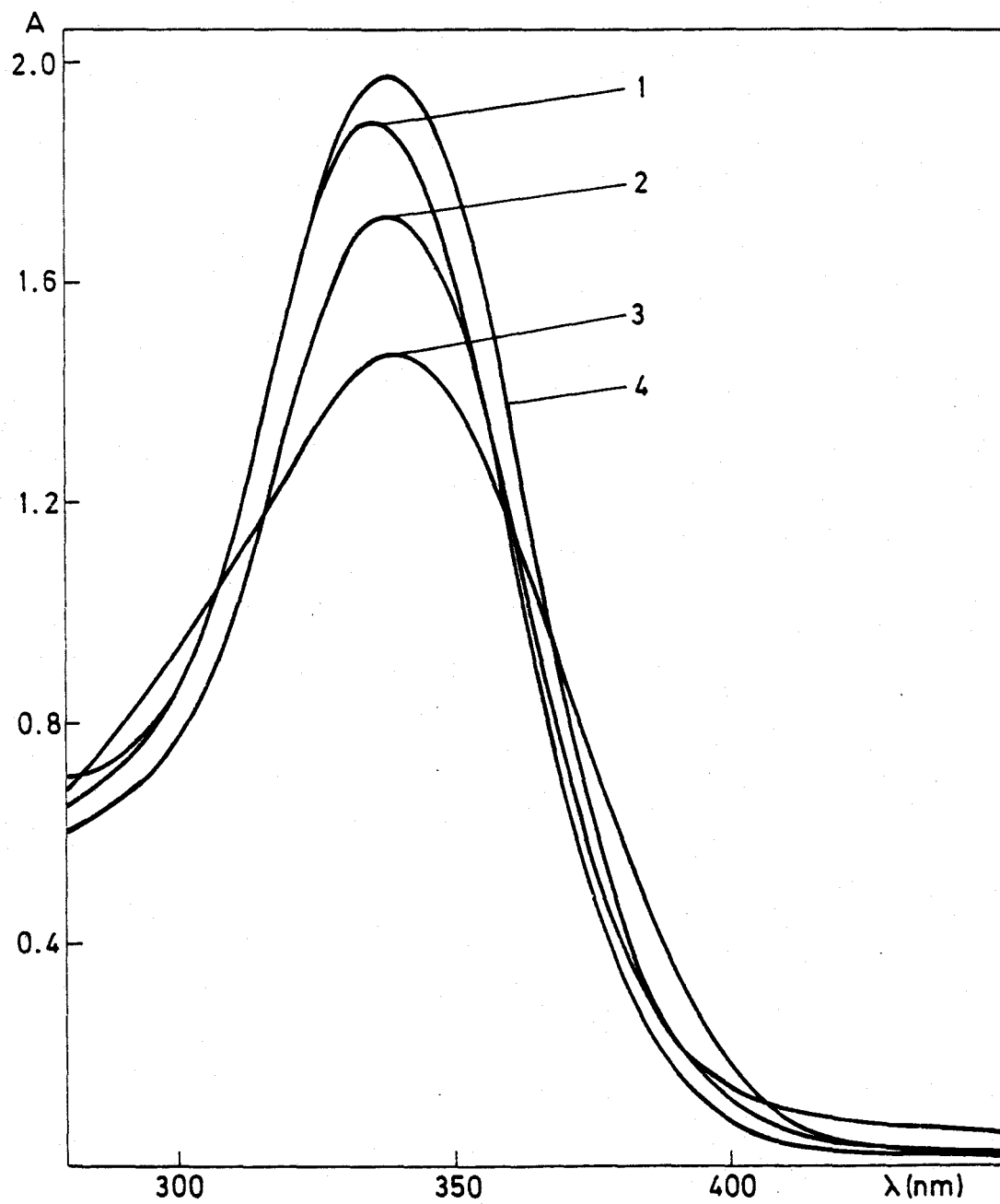


Fig. 6.- Espectros UV-V de PRT en distintos disolventes. 1.- cloroformo; 2.- benceno; 3.- dioxano; 4.- tetracloruro de carbono.

TABLA 3

Longitudes de onda de máxima absorción y coeficientes de absortividad de los reactivos en distintos disolventes

Disolvente	Constante dielectrica	PRT		PpHBT	
		$\lambda_{\text{max.}}$ (nm)	$\epsilon \cdot 10^4$ ($l \cdot \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	$\lambda_{\text{max.}}$ (nm)	$\epsilon \cdot 10^4$ ($l \cdot \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)
Agua	78.5	326	4.85	326	2.60
Dimetilformamida	37.6	334	6.25	335	2.85
Metanol	32.6	332	6.50	332	4.05
Etanol	24.3	333	7.00	333	3.75
Acetona	20.7	333	6.25	332	4.15
Cloroformo	4.8	336	4.70	335	3.80
Benceno	2.4	338	4.30	336	4.10
Dioxano	2.2	340	3.65	345	2.55
Tetracloruro de Carbono	2.2	338	4.95	338	3.85

I.4 Solubilidad en diversos disolventes.-

Se ha estudiado la solubilidad de los reactivos en agua, cloroformo, dimetilformamida y etanol.

Para esta determinación, la técnica utilizada es la siguiente:

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

Con la técnica descrita no se determinó la solubilidad con exactitud, no obstante hay varias razones que aconsejan seguir el procedimiento citado.

En primer lugar, con vista a su utilización como reactivo analítico, lo que interesa es encontrar un disolvente en el cual los reactivos tengan una elevada solubilidad; una vez encontrado el disolvente con el que puedan prepararse disoluciones lo suficientemente concentradas, el tratar de determinar la solubilidad máxima resulta muy costoso, dado el elevado precio de los productos de partida, así como, lo laborioso de la síntesis. Por otra parte, dado que este tipo de compuestos tiene una solubilidad muy baja en los disolventes más usuales, la utilización de métodos, como el conocido de Wittemberg (41), pueden dar lugar a resultados anómalos y poco precisos.

Los resultados obtenidos se reflejan en la tabla 4.

Se aprecia que los reactivos son bastante solubles en DMF; en etanol son menos solubles, presentando una solubilidad prácticamente inapreciable en agua y cloroformo.

TABLA 4

Solubilidad de los reactivos en distintos disolventes

Disolvente	PRT		PpHBT	
	(g/l)	(mol/l)	(g/l)	(mol/l)
Agua	S < 0.02	S < $6.3 \cdot 10^{-5}$	S < 0.02	S < $6.7 \cdot 10^{-5}$
Cloroformo	S = 0.02	S = $6.3 \cdot 10^{-5}$	S < 0.04	S < $1.3 \cdot 10^{-4}$
Dimetilformamida	S > 10	S > $3.2 \cdot 10^{-2}$	S > 10	S > $3.3 \cdot 10^{-2}$
Etanol	S = 0.4	S = $1.3 \cdot 10^{-3}$	S = 0.4	S = $1.3 \cdot 10^{-4}$

S= Solubilidad

I.5 ESTABILIDAD DE LOS REACTIVOS EN DISOLUCION

I.5.1 Estabilidad de las disoluciones en DMF

Se estudia la estabilidad de las disoluciones de PpHBT y PRT en DMF, siguiendo la metodología descrita a continuación:

En matraces de 25 ml. se pone 1 ml. de disolución de reactivo 10^{-3} M en DMF y se enrasa con DMF. Se registran espectros a intervalos de tiempo adecuados, usando como blanco DMF.

Se aprecia que las disoluciones de ambos reactivos en DMF son estables, al menos, durante siete días.

A la vista de estos resultados y atendiendo, además, a la solubilidad de los reactivos, se ha elegido la DMF como disolvente para llevar a cabo los posteriores estudios

I.5.2 Estabilidad de las disoluciones acuosas a distintos pH

Se ha estudiado el comportamiento de los reactivos en medio agua-DMF (4%) a distintos pH. Para ello se ha empleado la siguiente técnica:

En matraces de 25 ml. se pone 1 ml. de disolución de reactivo 10^{-3} M en DMF, cantidad adecuada de agente regulador de pH, y se enrasa con agua destilada. Los barridos se hacen frente a un blanco de agua destilada con el mismo porcentaje de DMF, repitiendo los espectros a intervalos de tiempo adecuados.

Las estabilidades se han determinado a los siguientes pH:

<u>pH</u>	<u>agente regulador de pH</u>
1.5	1 ml HCl 1M
5.0	5 ml tampón AcH/AcNa
8.5	5 ml tampón $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$

Las disoluciones acuosas (4% DMF) diluidas ($4 \cdot 10^{-5}$ M) de RPT y PpHBT son estables, al menos, durante dos horas en medio ácido débil (pH=5.0) y moderadamente alcalino (pH=8.5). En medio ácido fuerte (pH=1.5), ambos reactivos sufren una hidrólisis moderada lo cual es un comportamiento típico de las hidrazonas.

I.5.3 Estabilidad en disolución acuosa frente a oxidantes y reductores

Se ha estudiado el efecto de agentes oxidantes y reductores sobre disoluciones diluidas de los reactivos de concentración $2 \cdot 10^{-5}$ M, en medio ácido fuerte, ácido débil y alcalino.

Para comprobar la estabilidad de las disoluciones se han registrado los espectros de absorción UV-V de las muestras frente a blancos adecuados.

Los oxidantes ensayados fueron peróxido de hidrógeno (1ml al 3% en cada matraz de 25 ml.) y persulfato amónico (3 ml de disolución 0.1 M en cada matraz de 25 ml.).

Tanto en el caso de PRT como en el de PpHBT los dos agentes oxidantes ensayados, producen una fuerte oxidación sobre los reactivos, a los tres valores de pH ensayados. El persulfato produce una mayor oxidación.

Como agente reductor se ha ensayado el ácido ascórbico (2 ml. 0.5% en cada matraz de 25 ml.). No produce ningún efecto sobre la estabilidad de las disoluciones de PRT y PpHBT; incluso disminuye, en cierto grado, la inestabilidad en medio ácido fuerte.

I.6 Espectros de fluorescencia

Se ha estudiado la emisión de fluorescencia de ambos reactivos en DMF y en agua-DMF (4%) a distintos pH (4'8, 6'4, 8'9, 12'4).

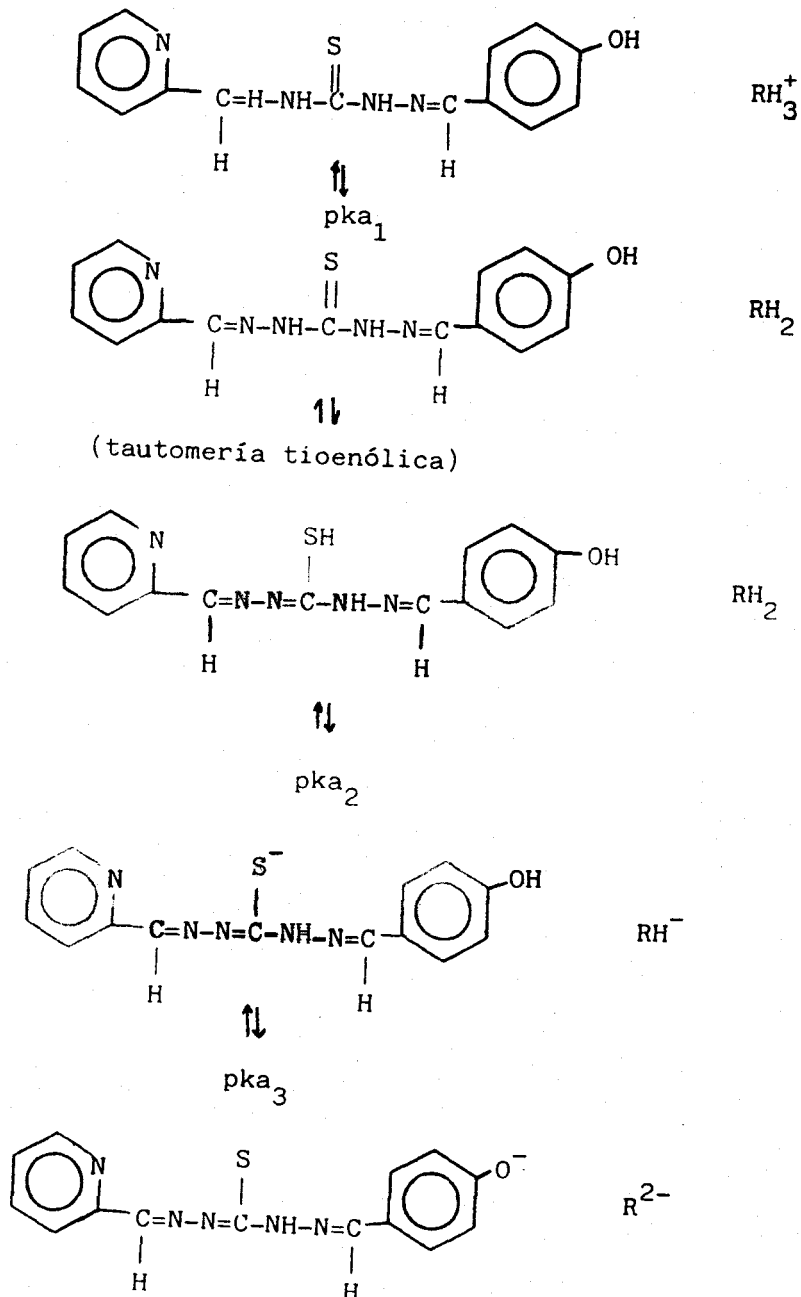
Se ha comprobado la no emisión de fluorescencia en ninguna de las condiciones antes mencionadas, tanto para PRT como para PpHBT.

I.7 Comportamiento ácido-base

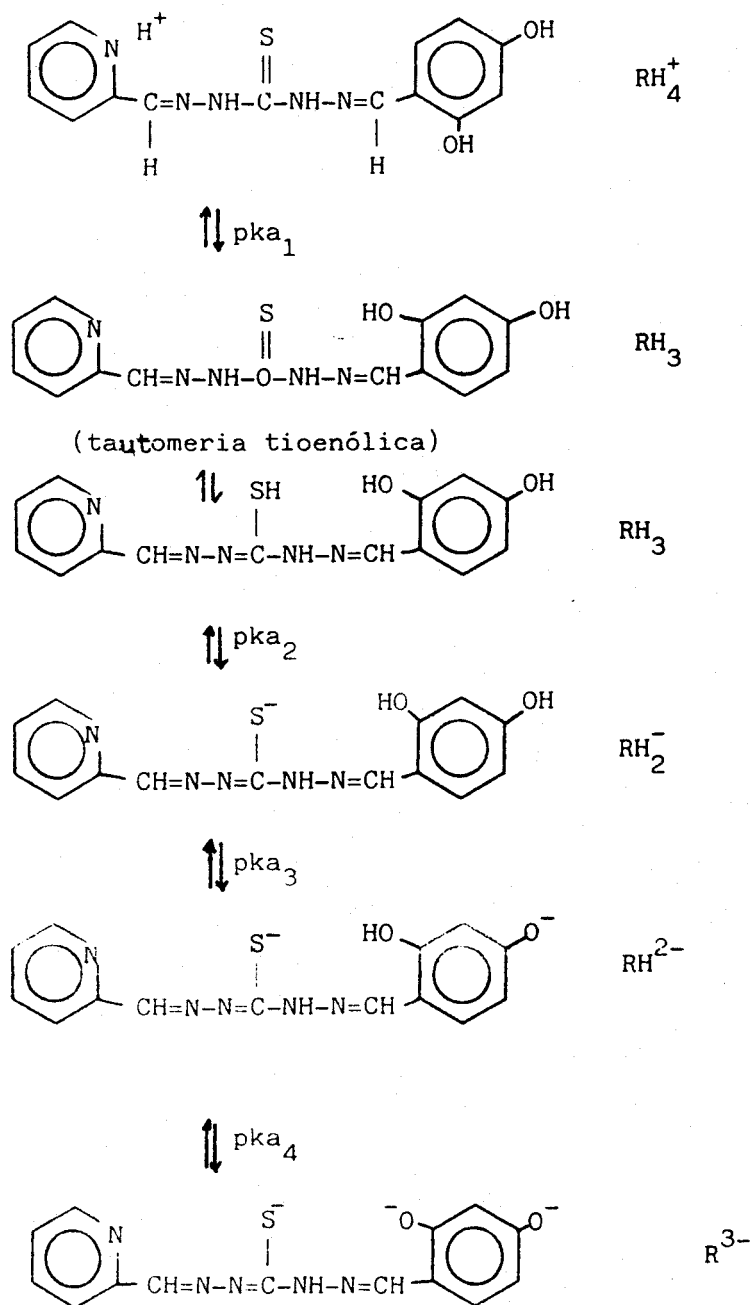
Como ya se ha comprobado en reactivos de este tipo, anteriormente estudiados, (13, 20), PRT y PpHBT tienen carácter ácido débil, y actúan como poliprotolitos, debido a que en sus moléculas hay varios grupos ionizables en disolución acuosa. En ambos compuestos hay un nitrógeno piridínico que se protona en medio ácido fuerte. Asimismo, también existen en ambas moléculas un grupo tioimidólico $-\text{NH}-\overset{\text{S}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-$, y dos grupos fenólicos para el caso de la PRT y uno en el caso de la PpHBT, todos estos grupos se desprotonaron a valores de pH suficientemente básicos.

En consecuencia, las diversas formas ácido-base, que pueden presentar los reactivos en disolución, son:

Para PpHBT



Para PRT



Por tanto, PpHBT y PRT en disolución deben comportarse como poliprotolitos capaces de sufrir tres y cuatro desprontaciones, respectivamente.

I.7.1 Espectros en disolución acuosa con distintos pH

Se han registrado los espectros de los reactivos, PRT y PpHBT, en medio agua-DMF (4%) a distintos pH, para ello se siguió la técnica:

En matraces de 25 ml se pone 1 ml. de disolución de reactivo 10^{-3} M en DMF, cantidad adecuada de agente regulador de pH, y se enrasa con agua destilada.

Los espectros se registran frente a blancos de agua destilada con el mismo porcentaje de DMF entre 450 y 250 nm.

Los espectros obtenidos se muestran en las figuras 7 y 8, resumiéndose, seguidamente, las longitudes de onda de máxima absorción y las absortividades molares correspondientes, para cada reactivo:

PRT:

	pH 1,3	pH 4,8	pH 6,7	pH 8,8	pH 12,4
λ_{\max} .	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ_{\max} .	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ_{\max} .	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
350	3,35	326	3,80	326	3,99
268	1,57			324	3,32
					364
					2,05
					324
					2,00

(λ_{\max} =nm ; $\epsilon = \text{l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

En medio ácido fuerte (pH= 1.3) el espectro de absorción del PRT presenta dos máximos a 350 y 268 nm. Cuando sube el pH del medio el máximo a 268 nm. sufre un efecto hipocrómico, llegando a desaparecer a pH 4.8; el máximo que permanece se desplaza batocrómicamente

hasta 326 nm, sufriendo, además, un efecto hipercrómico.

A pH 8.8 el máximo se desplaza ligeramente a 324 nm, sufriendo un efecto hipocrómico; también se aprecia que el reactivo comienza a absorber en la zona del visible, pero sin que todavía se defina ningún máximo.

A pH 12.4 se acentúa mucho más el efecto hipocrómico a 324 nm, definiéndose un máximo a 364 nm.

PpHBT

pH 1.5		pH 4.8		pH 6.4		pH 8.9		pH 12.6	
$\lambda_{\text{max.}}$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda_{\text{max.}}$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda_{\text{max.}}$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda_{\text{max.}}$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda_{\text{max.}}$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
345	2.20	325	3.45	325	3.35	320	2.95	376	2.45
272	1.90							318	2.60

Debido a que los grupos ionizables que tiene la PpHBT son los mismos que presenta la molécula de PRT, a excepción de un grupo -OH fenólico, los espectros de absorción a distintos pH que presenta la PpHBT son muy similares a los de la PRT.

Considerando las absorptividades molares, en general se aprecia un mayor efecto hipercrómico en los espectros de PRT, pudiéndose explicar esto por la presencia de un grupo cromóforo más (-OH) en la molécula de PRT.

En ambos casos se aprecian tres tipos de espectros lo cual parece que está en contradicción con el número de desprotonaciones que pueden sufrir los reactivos. Las desprotonaciones de los grupos tioimidólico y fenólico ocurren a valores de pH parecidos, y puede ocurrir que se solapen, como ya se ha comprobado en reactivos de estructura similar (20). En el caso del PRT la desprotonación del segundo grupo -OH del anillo resorcílico puede retrasarse más de lo esperado, debido a consideraciones electrostáticas, ya que no supone el mismo esfuerzo desprender una carga positiva de una especie neutra, que de una especie que tenga una ó más cargas negativas.

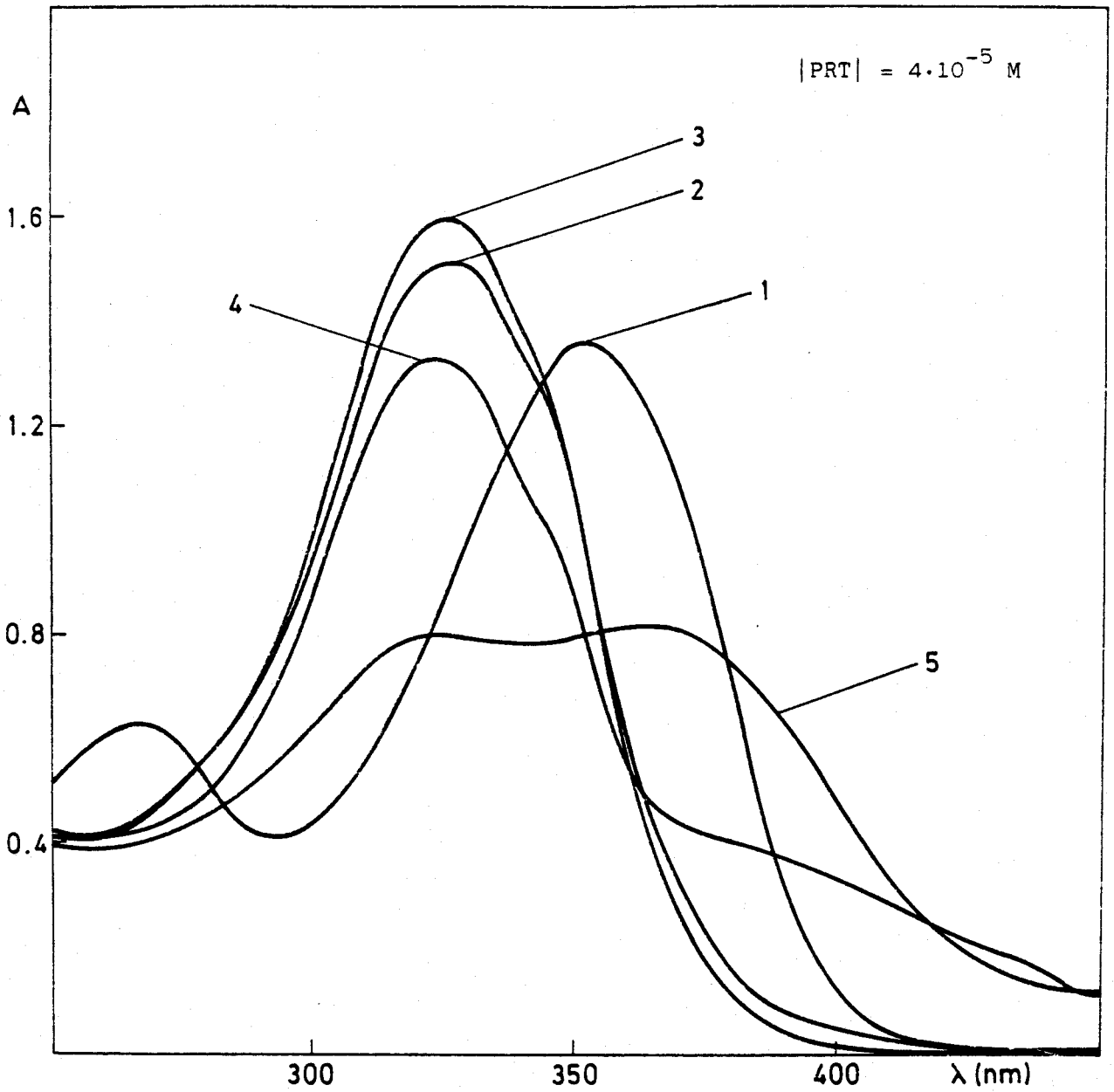


Fig. 7.- Espectros a varios pH de PRT. Agua-DMF (4%). Valores de pH: 1.- 1,3; 2.- 4,8; 3.- 6,7; 4.- 8,8; 5.- 12,4.

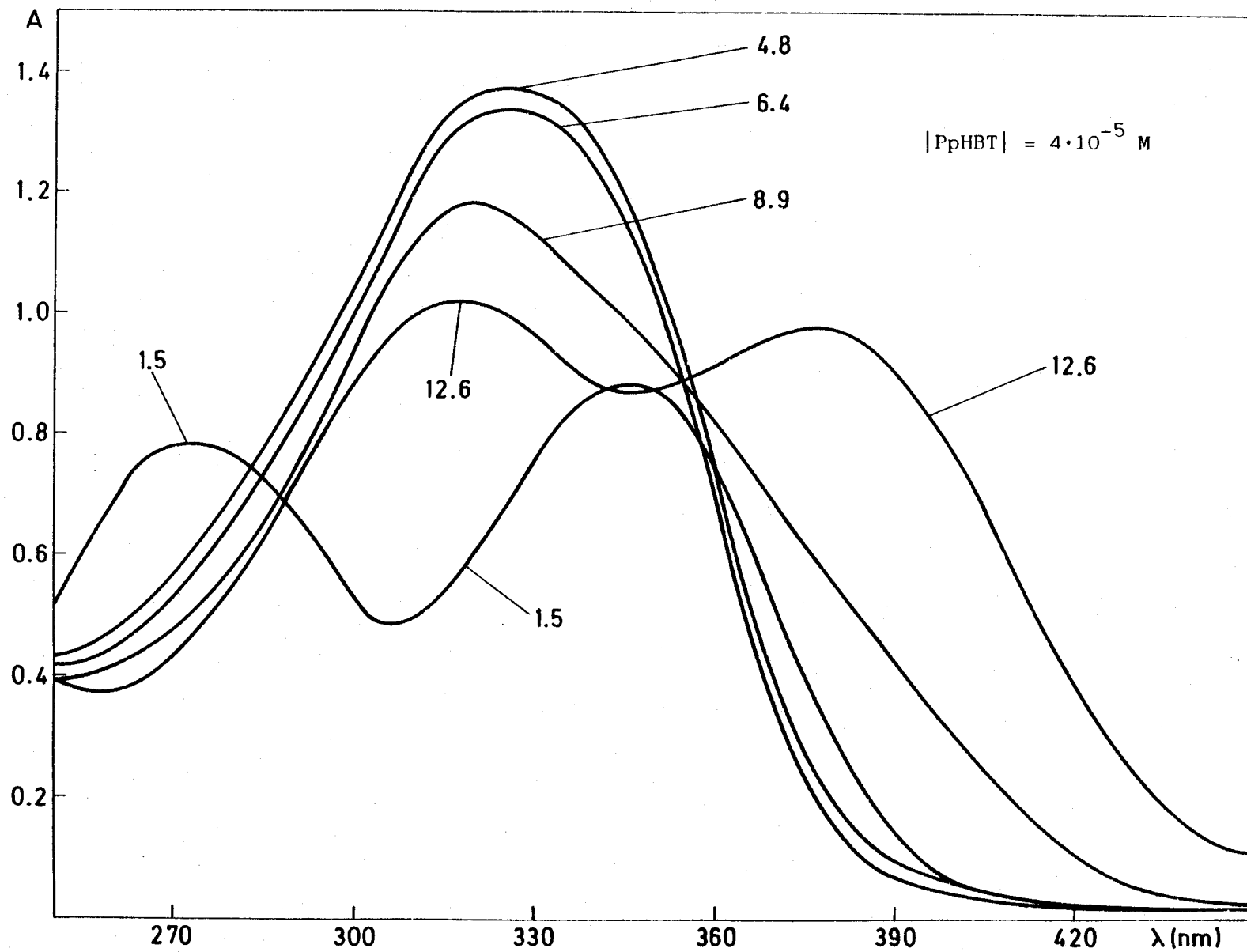


Fig. 8.- Espectros a varios pH de PpHBT. Agua-DMF (4%).

I.7.2 Curvas absorbancia-pH de PRT y PpHBT

La evaluación de las constantes de disociación de los reactivos en estudio se ha realizado mediante técnicas espectrofotométricas, realizándose para ello la curva A-pH. La técnica utilizada es la siguiente:

En matraces de 25 ml. se ponen 0.5 ml. de disolución $10^{-3}M$ de reactivo en DMF, 2.5 ml. de KCl 1M (para ajustar la fuerza iónica a 0.1), cantidades adecuadas de NaOH ó HCl de diferentes concentraciones (para ajustar el pH al valor deseado) y agua destilada hasta el enrase. Se miden las absorbancias a 320, 330, 360 y 380 nm para PRT y 272, 320, 325, 376 y 380 nm para PpHBT. Estas longitudes de onda han sido elejidas estudiando los espectros a distintos pH, y buscando las mayores diferencias de absorbancia, para los distintos pH.

Los resultados obtenidos aparecen en las tablas 5y6. En las figuras 9 a 11 se representan las absorbancias frente al pH a las longitudes de onda arriba mencionadas.

Para ambos reactivos aparecen dos saltos en las curvas A-pH; uno en la zona ácida, en el intervalo de pH 2-5, y otro en la zona alcalina en el intervalo 6-11.

El primer salto corresponde al pka_1 , y se debe a la desprotonación del nitrógeno piridínico, asignación esta, que se realiza en función del comportamiento de otros reactivos de estructura similar (13,20).

En el segundo salto, para el caso de PpHBT, deben estar involucradas la desprotonación del grupo tioimidólico y del grupo fenólico. Debido a que se producen a valores de pH parecidos, en la curva A-pH se aprecia la forma sigmoide, pero deformada por la solapación de las desprotonaciones.

Comportamiento similar se aprecia con la PRT, aunque hay que tener en cuenta que tiene otro grupo ionizable (-OH resorcílico) más en su molécula, y ya comentamos anteriormente que la liberación de este último protón, debido a consideraciones electrostáticas, puede quedar muy retrasada.

TABLA 5

Influencia del pH en las Absorbancias de PpHBT
a varias longitudes de Onda.

pH	ABSORBANCIAS			
	320 nm	325 nm	376 nm	380 nm
1.2	0.299	0.342	0.244	0.191
1.5	0.305	0.346	0.243	0.192
2.4	0.322	0.341	0.253	0.213
2.6	0.347	0.364	0.265	0.225
3.0	0.405	0.418	0.293	0.252
3.2	0.489	0.499	0.327	0.285
3.5	0.556	0.565	0.295	0.255
3.7	0.567	0.574	0.265	0.226
4.0	0.630	0.638	0.219	0.182
4.5	0.692	0.701	0.163	0.127
4.7	0.705	0.713	0.142	0.107
5.0	0.697	0.707	0.124	0.091
5.7	0.697	0.706	0.121	0.088
6.0	0.686	0.698	0.109	0.076
6.1	0.684	0.695	0.131	0.100
6.6	0.679	0.689	0	0.100
6.8	-	-	0.156	0.125
6.9	0.663	0.673	0.157	0.127
7.2	-	-	0.199	0.179
7.5	-	0.626	0.250	
7.8	0.636	-	0.316	0.290
8.0	0.617	0.611	0.340	0.315
8.2	-	0.590	0.337	0.313
8.6	0.601	-	-	0.348
9.0	0.581	0.583	0.472	0.422
9.4	0.586	0.572	0.492	0.472
9.8	0.567	0.556	0.517	0.501
10.2	0.537	0.525	0.531	0.519
10.8	0.521	0.512	0.542	0.538
10.9	0.518	0.510	0.528	0.525
11.2	0.515	0.508	0.528	0.525
11.6	0.531	0.524	0.543	0.547
11.9	0.509	0.503	0.518	0.520
12.6	0.544	0.534	0.520	0.529
12.9	0.543	0.535	0.527	0.529

TABLA 6

Influencia del pH en las Absorbancias de PRT
a varias longitudes de Onda

pH	ABSORBANCIAS			
	320 nm	330 nm	360 nm	380 nm
1.0	0.309	0.408	0.601	0.376
1.1	0.300	0.401	0.591	0.369
1.2	0.295	0.394	0.571	0.349
1.4	0.298	0.400	0.576	0.341
2.0	0.306	0.397	0.554	0.332
2.3	0.319	0.406	0.542	0.323
2.4	0.333	0.417	0.540	0.322
2.8	0.383	0.461	0.521	0.294
3.1	0.453	0.534	0.546	0.301
3.5	0.499	0.570	0.492	0.240
3.6	0.526	0.591	0.471	0.217
3.8	0.591	0.647	0.441	0.181
4.1	0.615	0.661	0.379	0.131
4.2	-	-	0.288	0.080
4.5	0.655	0.690	0.339	0.105
4.9	-	-	0.288	0.080
5.0	-	-	0.286	0.079
5.6	0.682	0.707	0.289	0.070
5.9	0.686	0.710	0.291	0.081
6.0	-	0.675	0.265	0.061
6.1	-	0.656	0.266	0.070
6.5	-	0.652	0.267	0.077
6.6	0.641	0.662	0.271	0.081
6.7	0.630	0.652	0.272	0.100
7.0	0.604	0.621	0.273	0.154
7.4	0.572	0.587	0.284	0.191
7.7	0.536	0.545	0.299	0.232
8.5	0.511	0.516	0.329	0.284
8.9	0.499	0.505	0.364	0.337
9.1	0.472	0.475	0.365	0.339
9.4	0.451	0.453	0.390	0.383
9.6	0.438	0.440	0.394	0.388
10.0	0.431	0.432	0.408	0.410
10.2	0.433	0.430	0.408	0.410
10.5	0.434	0.434	0.421	0.426
10.7	0.418	0.415	0.410	0.415
11.0	0.427	0.421	0.412	0.422
11.3	0.422	0.416	0.409	0.420
12.0	0.409	0.408	0.413	0.414
12.3	0.415	0.412	0.410	0.420

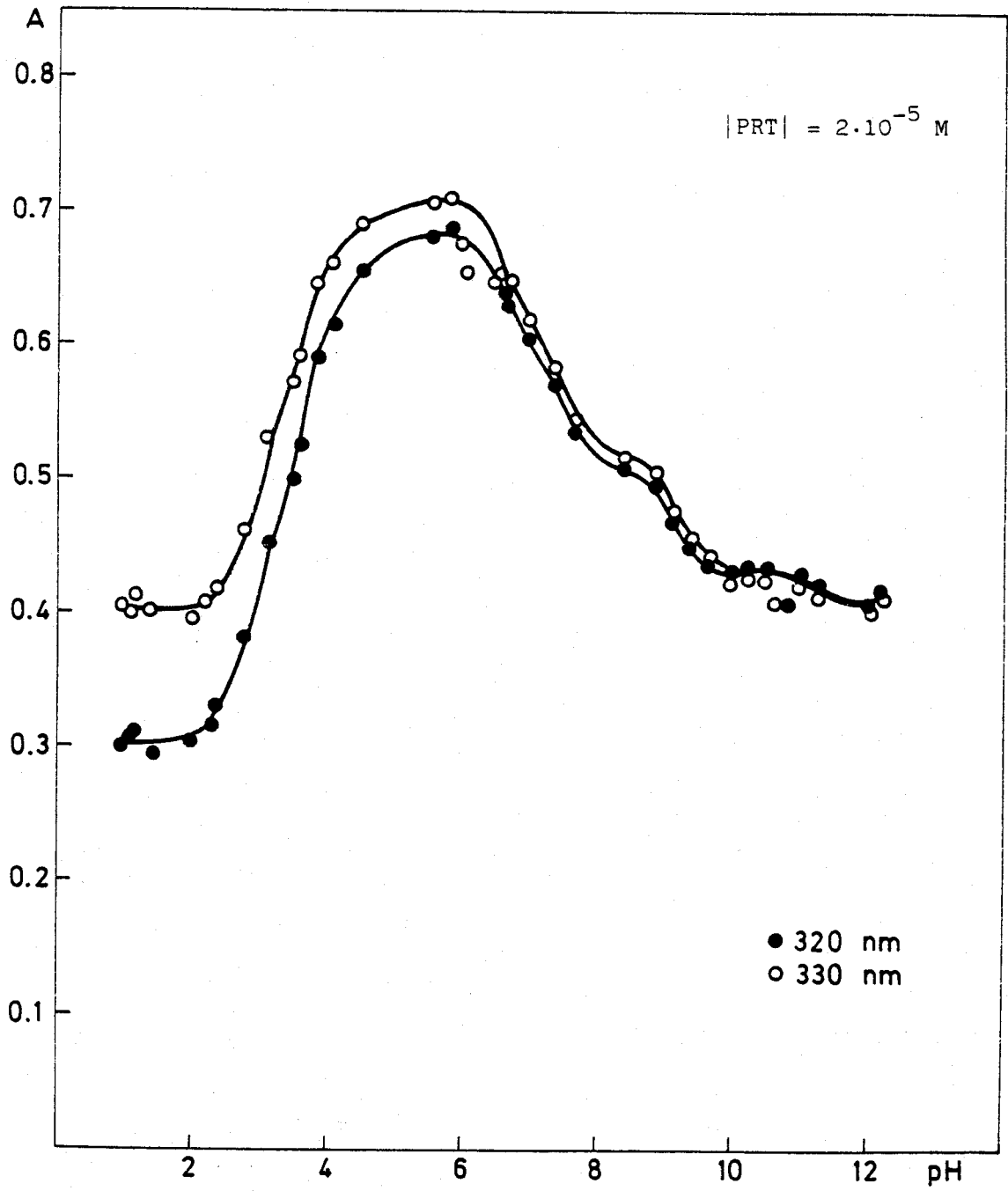


Fig. 9.- Curvas A-pH de PRT.

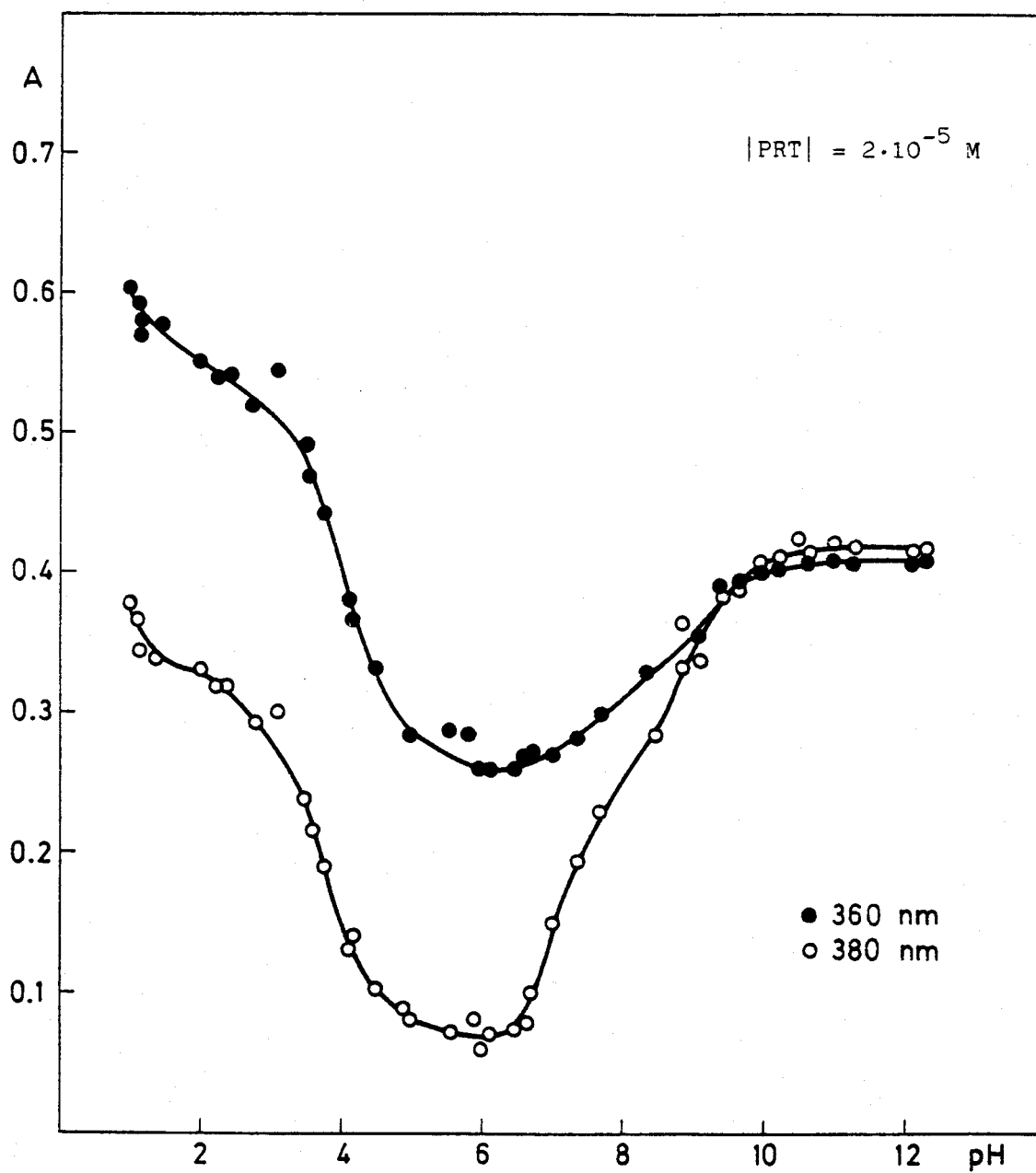


Fig. 10.- Curvas A-pH de PRT.

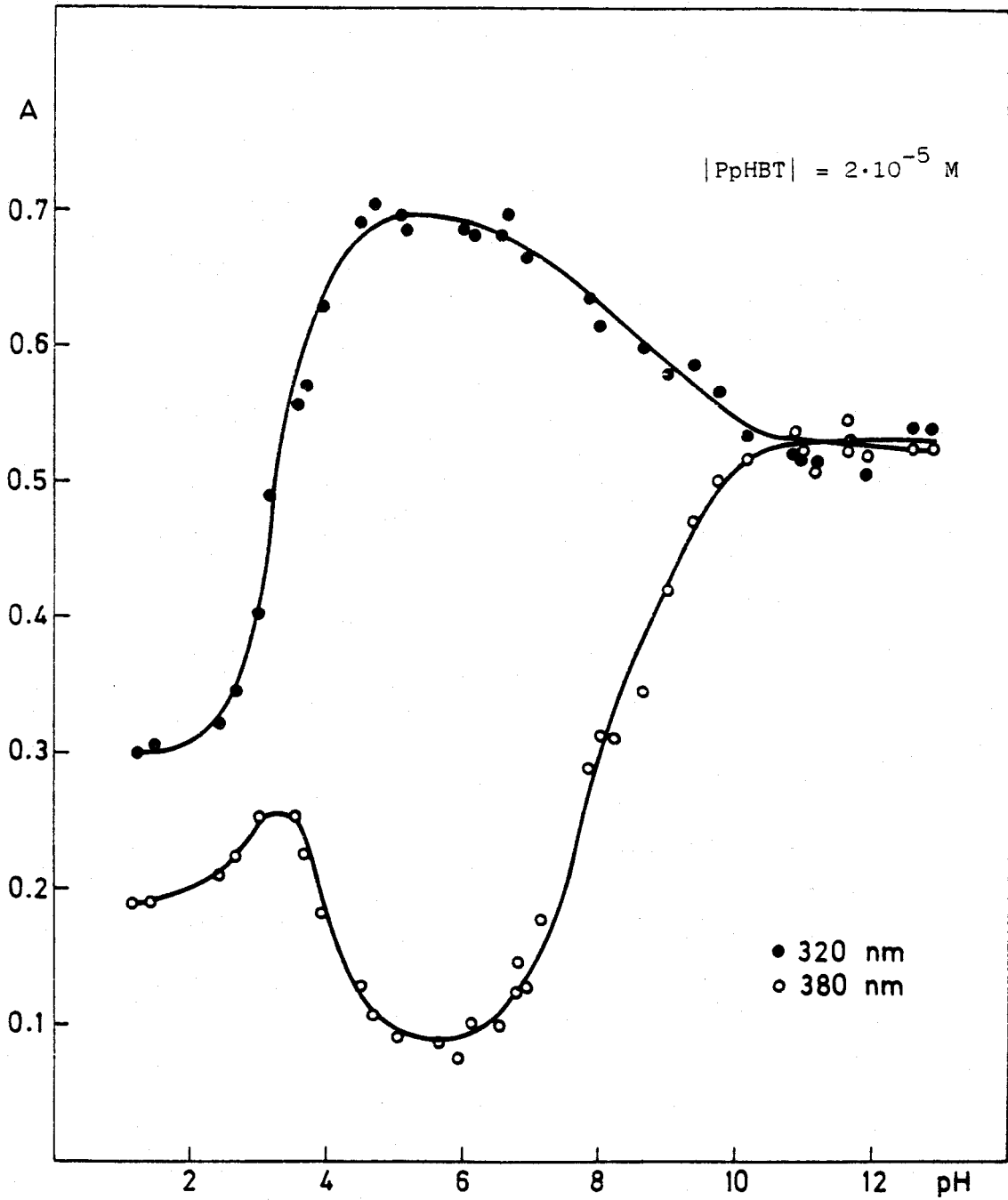


Fig. 11.- Curvas A-pH de PpHBT.

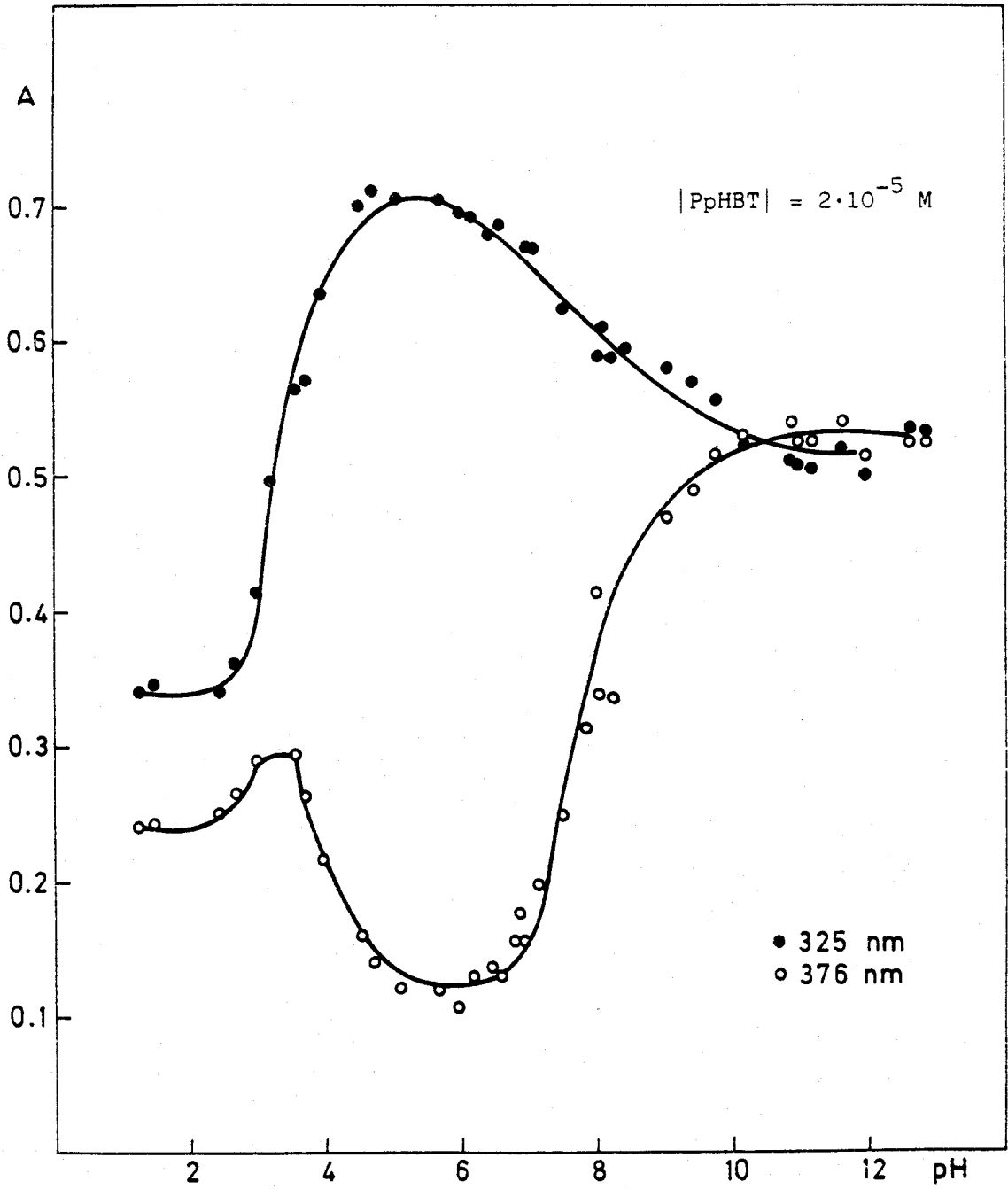


Fig. 12.- Curvas A-pH de PpHBT.

I.7.3 Cálculo de las constantes de ionización de PRT y PpHBT

I.7.3.1 Cálculo de pK_{a1}

Debido a que no se conocen las absorbancias límites (H_4R^+ para PRT y H_3R^+ para PpHBT) de las especies protonadas, para calcular pK_{a1} , se han utilizado los métodos de Lunn-Morton y Maroni-Calmon que permiten hacer el cálculo prescindiendo de una de las absorbancias límite. Los métodos se han aplicado para los datos de absorbancia obtenidas a las longitudes de onda antes citadas.

Las absorbancias límites conocidas son:

<u>PpHBT</u>	<u>λ(nm)</u>			
	320,	325,	376,	380
$A_R(A_{H_2R})$	0.690	0.705	0.124	0.090

<u>PRT</u>	<u>λ(nm)</u>			
	320,	330,	360,	380
$A_R(A_{H_3R})$	0.675	0.710	0.260	0.070

Método de Lunn-Morton (43)

Partiendo de la expresión $K_{a1} = [H^+] \frac{A_{HR} - A}{A - A_{HR}} [I]$ y teniendo en

cuenta que A_{HR} es desconocido, al reorganizar la expresión anterior, se obtiene:

$$A = A_{HR} + \frac{K_{a1}}{[H^+]} (A_R - A)$$

que es la ecuación de una recta en la que A es la ordenada, $(A_{HR} - A)/[H^+]$ es la abscisa, A_{HR} es la ordenada en el origen y K_{a1} la pendiente. Tablas 7 a 14, Figuras 13 a 19.

TABLA 7

Método de Lunn-Morton (320 nm) pka_1 PpHBT

pH	A	$(A_R - A) / [H^+]$
2.4	0.322	94.36
2.6	0.347	149.78
3.0	0.405	285.00
3.5	0.556	465.28*
3.7	0.567	618.09

ordenada en el origen: 0.276
 pendiente : $4.7 \cdot 10^{-4}$
 coeficiente de correlación: 0.9996
 $Ka_1 = 4.7 \cdot 10^{-4}$
 $A_{HR}(A_{H_3R^+}) = 0.276$
 $pka_1 = 3.3$
 (*) valores desechados

TABLA 8

Método de Lunn-Morton (325 nm) pka_1 PpHBT

pH	A	$(A_R - A) / [H^+]$
2.1	0.295	57.91
2.4	0.341	91.46
2.6	0.364	148.91
3.0	0.418	287.00
3.5	0.565	486.11
4.0	0.638	609.09

ordenada en el origen: 0.269
 pendiente : $6.0 \cdot 10^{-4}$
 coeficiente de correlación: 0.9947
 $Ka_1 = 6.0 \cdot 10^{-4}$
 $A_{HR}(A_{H_3R^+}) = 0.269$
 $pka_1 = 3.2$

TABLA 9

Metodo de Lunn-Morton (376 nm) pK_{a1} PpHBT

pH	A	$(A_R - A) / [H^+]$
3.5	0.295	-541.14
3.7	0.265	-708.50
4.0	0.219	-950.00
4.5	0.163	-1234.18
4.7	0.3,5	-904.00*

ordenada en el origen: 0.399
 pendiente : $1.91 \cdot 10^{-4}$
 coeficiente de correlación: 0.9998

$$K_{a1} = 1.91 \cdot 10^{-4}$$

$$A_{HR} (A_{H_3R^+}) = 0.399$$

$$pK_{a1} = 3.7$$

(*) valores desechados

TABLA 10

Método de Lunn-Morton (380 nm) pK_{a1} PpHBT

pH	A	$(A_R - A) / [H^+]$
3.5	0.255	-522.10
3.7	0.226	-683.40
4.0	0.182	-920.00
4.5	0.127	-1170.89
4.7	0.107	-854.27*

ordenada en el origen: 0.360
 pendiente : $1.97 \cdot 10^{-4}$
 coeficiente de correlación: 0.9989

$$K_{a1} = 1.97 \cdot 10^{-4}$$

$$A_{HR} (A_{H_3R^+}) = 0.360$$

$$pK_{a1} = 3.7$$

(*) valores desechados

TABLA 11

Método de Lunn-Morton (320 nm) pK_{a_1} PRT

pH	A	$(A_R - A) / [H^+]$
1.2	0.295	6.02
2.4	0.333	85.91
2.8	0.383	184.24
3.1	0.453	279.48
3.8	0.591	530.00

ordenada en el origen: 0.281
 pendiente : $5.87 \cdot 10^{-4}$
 coeficiente de correlación: 0.9986

$$K_{a_1} = 5.87 \cdot 10^{-4}$$

$$A_{HR}^1(A_{H_4R^+}) = 0.281$$

$$pK_{a_1} = 3.2$$

TABLA 12

Método de Lunn-Morton (360 nm) pK_{a_1} PRT

pH	A	$(A_R - A) / [H^+]$
2.8	0.521	-164.68
3.5	0.492	-733.65
3.6	0.471	-840.00
3.8	0.441	-1142.03
4.1	0.379	-1498.12

ordenada en el origen: 0.553
 pendiente : $1.05 \cdot 10^{-4}$
 coeficiente de correlación: 0.9631

$$K_{a_1} = 1.05 \cdot 10^{-4}$$

$$A_{HR}^1(A_{H_4R^+}) = 0.553$$

$$pK_{a_1} = 3.9$$

TABLA 13

Método Lunn-Morton (380 nm) pK_{a1} PRT

pH	A	$(A_R - A)/[H^+]$
2.8	0.294	-141.33
3.5	0.240	-537.59*
3.6	0.217	-585.22
3.8	0.181	-700.36
4.1	0.131	-767.94*

ordenada en el origen: 0.330
 pendiente : $2 \cdot 10^{-4}$
 coeficiente de correlación: 0.9941

$$K_{a1} = 2 \cdot 10^{-4}$$

$$A_{HR} (A_{H_4R^+}) = 0.330$$

$$pK_{a1} = 3.7$$

(*) valores desechados

TABLA 14

Método de Lunn-Morton (330 nm) pK_{a1} PRT

pH	A	$(A_R - A)/[H^+]$
2.4	0.417	73.60
2.8	0.461	157.11
3.5	0.570	442.72
3.6	0.591	473.75
4.1	0.661	616.87

ordenada en el origen: 0.387
 pendiente : $4.34 \cdot 10^{-4}$
 coeficiente de correlación: 0.9979

$$K_{a1} = 4.34 \cdot 10^{-4}$$

$$A_{HR} (A_{H_4R^+}) = 0.387$$

$$pK_{a1} = 3.4$$

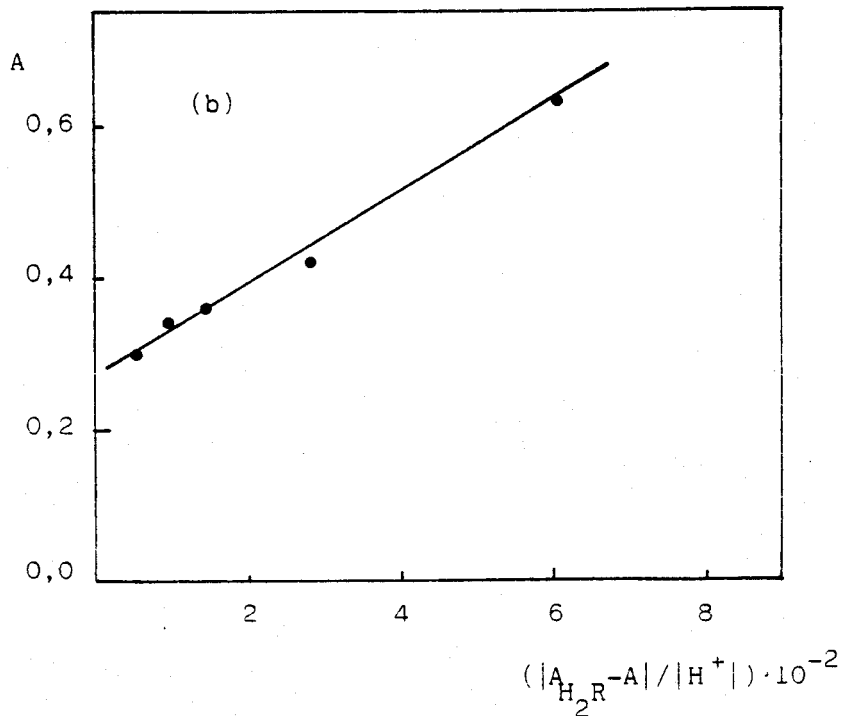
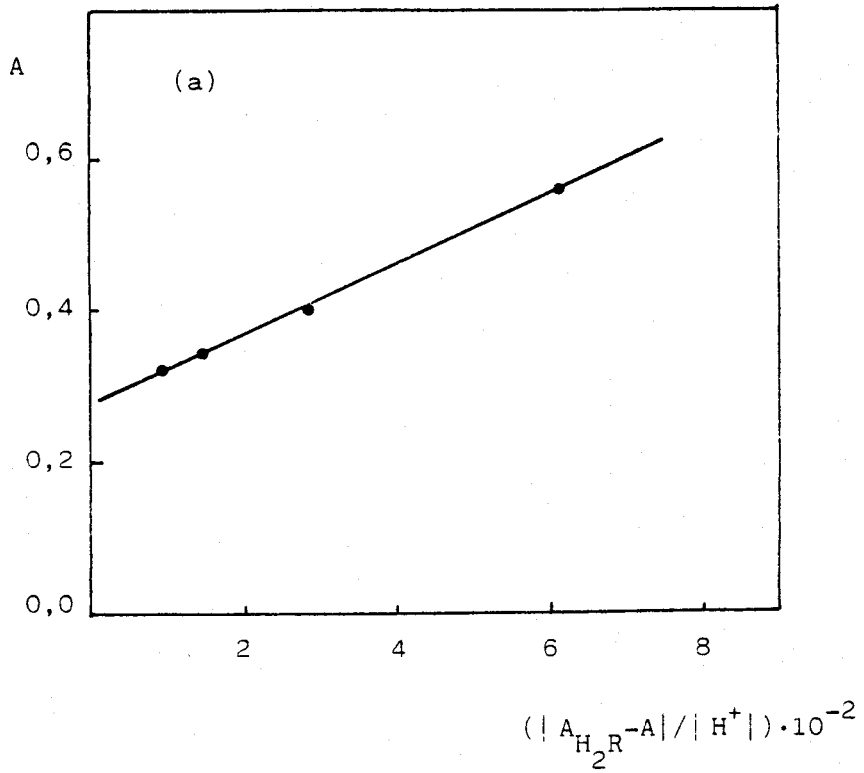


Fig. 13.- Cálculo de pK_{a1} de PpHBT. Método de Lunn-Morton.
 (a) 320 nm. (b) 325 nm.

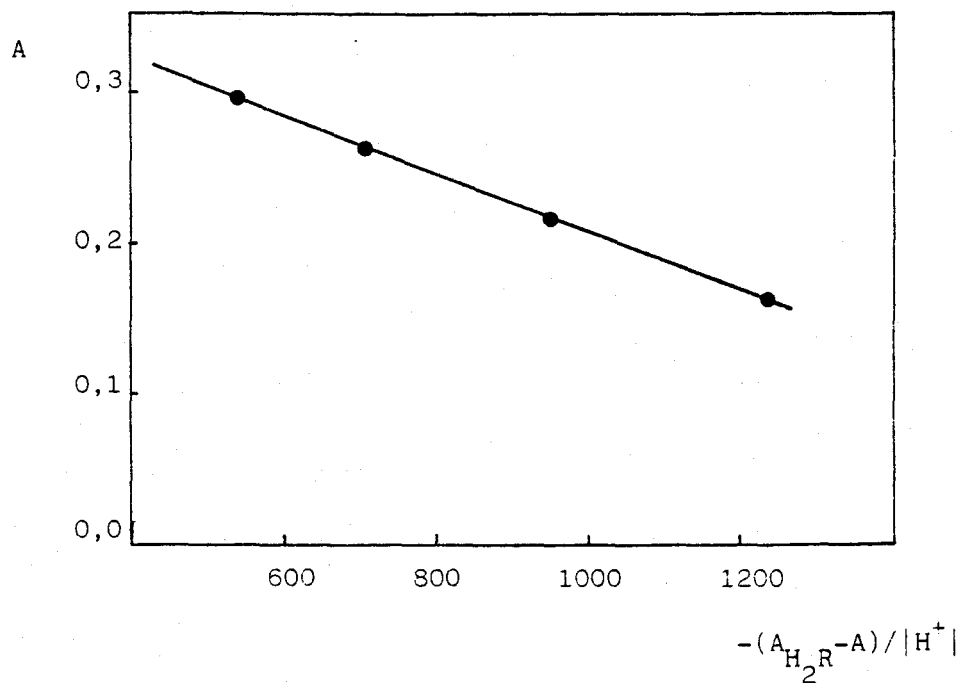


Fig. 14.- Cálculo de pK_{a1} de PpHBT. Método de Lunn-Morton. 376 nm.

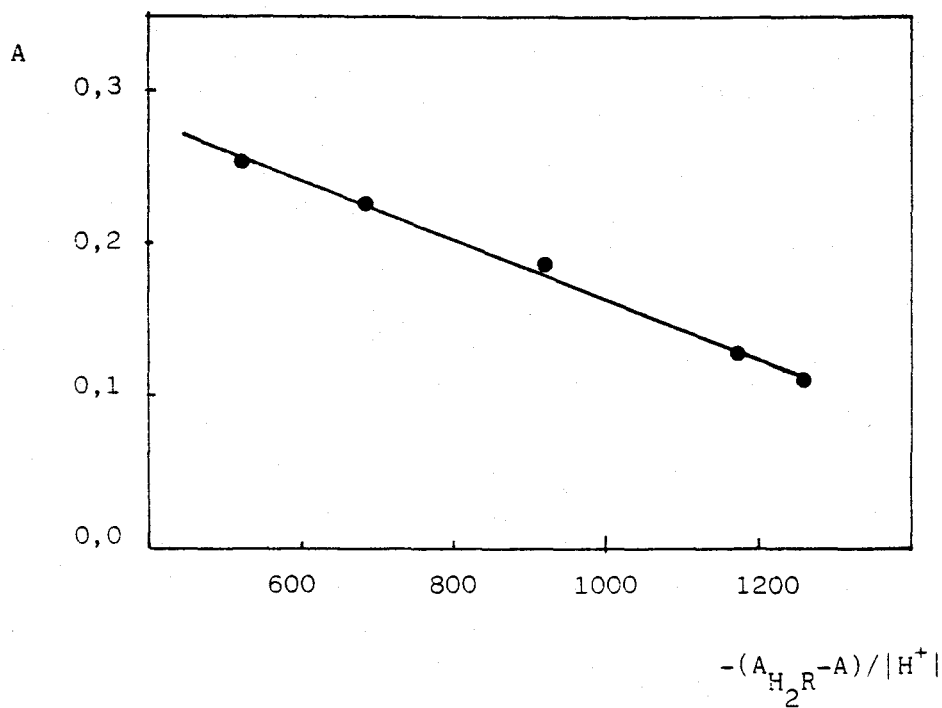


Fig. 15.- Cálculo de pK_{a1} de PpHBT. Método de Lunn-Morton. 380 nm.

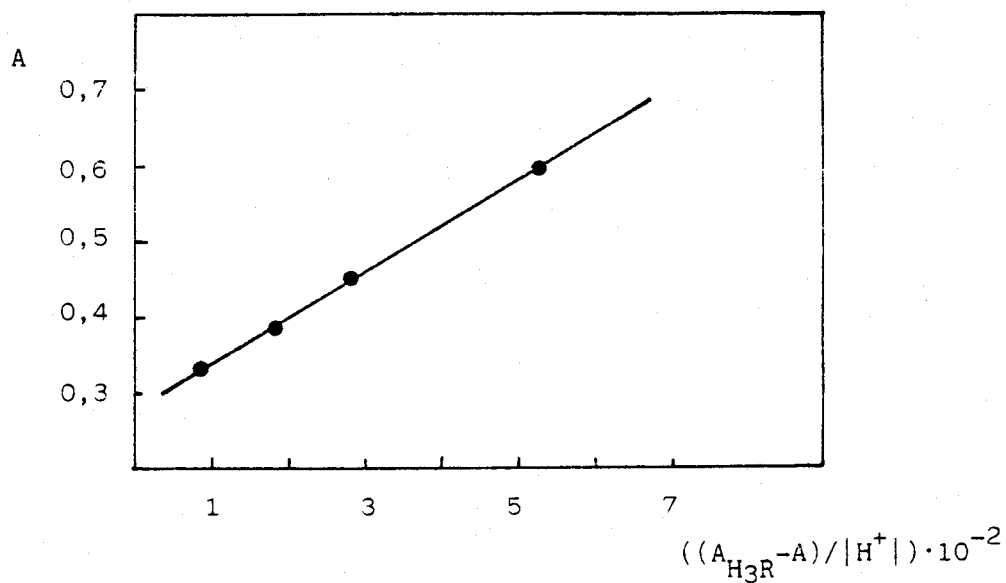


Fig. 16.- Cálculo de pK_{a1} de PRT. Método de Lunn-Morton. 320 nm.

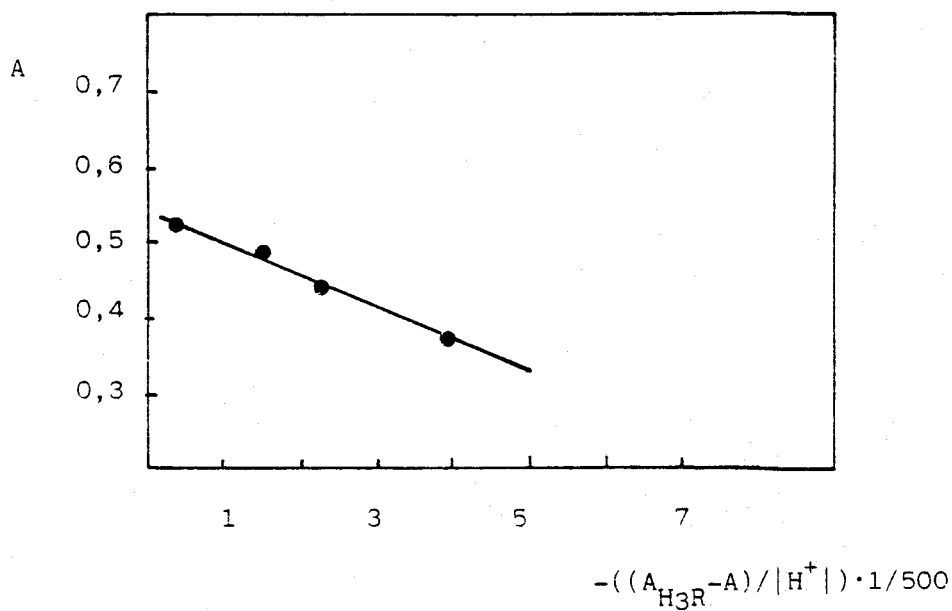


Fig. 17.- Cálculo de pK_{a1} de PRT. Método de Lunn-Morton. 360 nm.

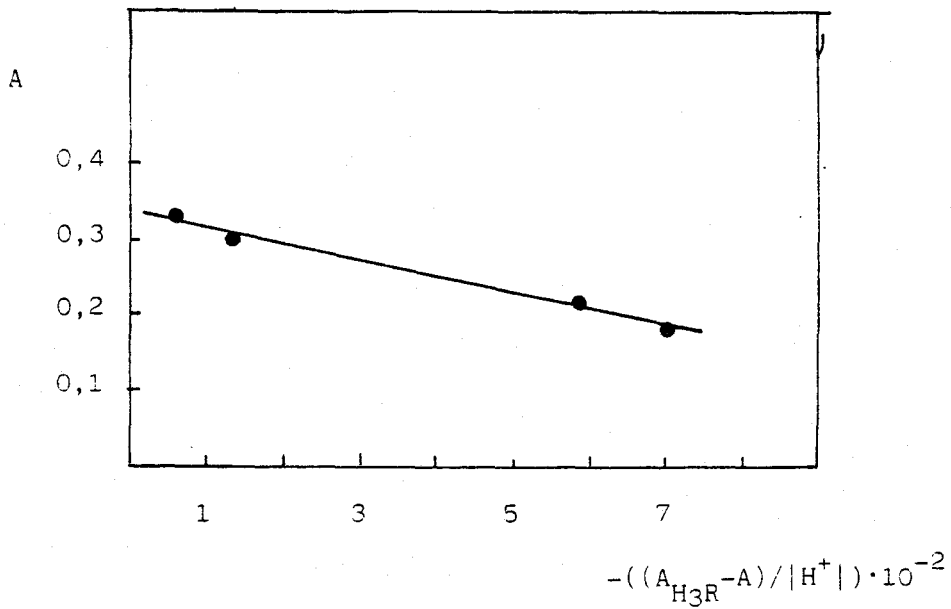


Fig. 18.- Cálculo de pK_{a1} de PRT. Método de Lunn-Morton. 380 nm.

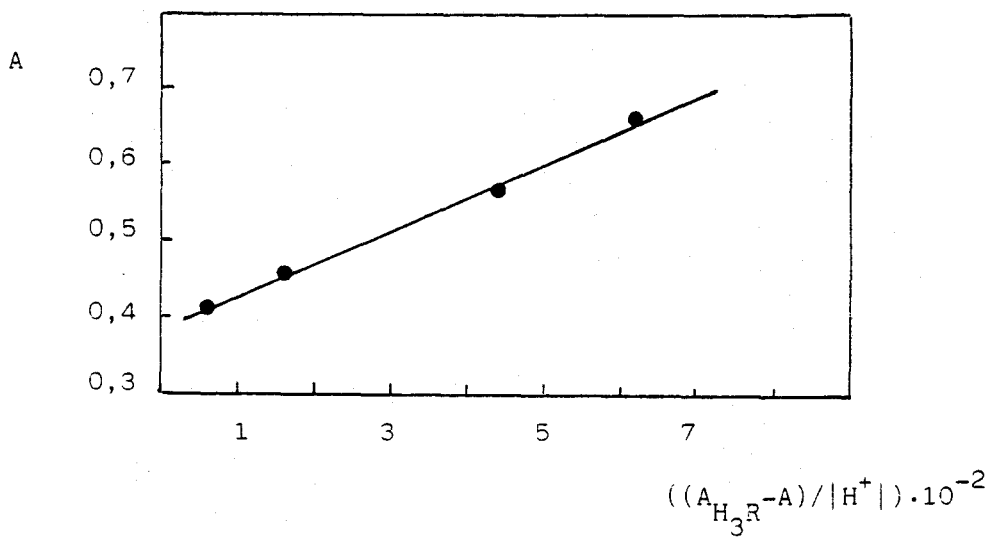


Fig. 19.- Cálculo de pK_{a1} de PRT. Método de Lunn-Morton. 330 nm.

Método de Maroni-Calmon (44)

Rectas concurrentes:

Partiendo de la expresión [I], se puede deducir:

$$\frac{1}{A_R - A} = \frac{1}{A_R - A_{HR}} + \frac{K_{a1}}{[H^+](A_R - A_{HR})}$$

que es la expresión de una recta, donde $\frac{1}{A_R - A}$ representa la ordenada y $1/[H^+]$ es la abcisa. Al representar $\frac{1}{A_R - A}$ frente a $1/[H^+]$, se obtiene una recta de pendiente $K_{a1}/(A_R - A_{HR})$, y de ordenada en el origen $1/(A_R - A_{HR})$.

La relación pendiente/ordenada en el origen es igual a K_{a1} . Por otra parte, cuando la ordenada es cero, la abcisa vale $-1/K_{a1}$. Al trazar las rectas para varias longitudes de onda, se obtiene un haz de rectas que se cortan en el punto $(-1/K_{a1}, 0)$.

Tablas 15 a 22; figuras 20 a 23.

TABLA 15

Método de Maroni-Calmon (320 nm) pK_{a1} PpHBT

pH	A	$\frac{1}{A_R - A}$
2.4	0.322	2.72
2.6	0.347	2.91
3.0	0.405	3.51
3.2	0.489	4.97
3.5	0.556	7.46
3.7	0.567	8.13

ordenada en el origen: 2.61
 pendiente : $1.23 \cdot 10^{-3}$
 coeficiente de correlación: 0.9689

$$K_{a1} = 4.71 \cdot 10^{-4}$$

$$A_{HR}(A_{H_3R^+}) = 0.306$$

$$pK_{a1} = 3.3$$

TABLA 16

Método de Maroni-Calmon (325 nm) pK_{a1} PpHBT

pH	A	$\frac{1}{A_R - A}$
2.1	0.295	2.44
2.4	0.341	2.74
2.6	0.364	2.93
3.0	0.418	3.48
3.5	0.565	7.14
4.0	0.638	14.92

ordenada en el origen: 2.45
 pendiente : $1.26 \cdot 10^{-3}$
 coeficiente de correlación: 0.9975

$$K_{a1} = 5.14 \cdot 10^{-4}$$

$$A_{HR}(A_{H_3R^+}) = 0.297$$

$$pK_{a1} = 3.3$$

TABLA 17

Método de Maroni-Calmon (376 nm) pK_{a1} PpHBT

pH	A	$\frac{1}{A_R - A}$
3.5	0.295	-5.85
3.7	0.265	-7.09
4.0	0.219	-10.53
4.5	0.163	-25.64

ordenada en el origen: -3.61
 pendiente : $-6.96 \cdot 10^{-4}$
 coeficiente de correlación: 0.9999

$$K_{a1} = 1.93 \cdot 10^{-4}$$

$$A_{HR}(A_{H_3R^+}) = 0.401$$

$$pK_{a1} = 3.7$$

TABLA 18

Método de Maroni-Calmon (380 nm) pK_{a_1} PpHBT

pH	A	$\frac{1}{A_R - A}$
3.5	0.255	-6.06
3.7	0.226	-7.35
4.0	0.182	-10.87
4.5	0.127	-27.03

ordenada en el origen: -3.62
 pendiente : $-7.39 \cdot 10^{-4}$
 coeficiente de correlación: 0.9999

$$K_{a_1} = 2.04 \cdot 10^{-4}$$

$$A_{HR} (A_{H_3R^+}) = 0.366$$

$$pK_{a_1} = 3.7$$

TABLA 19

Método de Maroni-Calmon (320 nm) pK_{a_1} PRT

pH	A	$\frac{1}{A_R - A}$
1.2	0.295	2.63
2.4	0.333	2.92
2.8	0.383	3.42
3.1	0.453	4.50
3.8	0.591	11.90

ordenada en el origen: 2.57
 pendiente : $1.48 \cdot 10^{-3}$
 coeficiente de correlación: 0.9999

$$K_{a_1} = 5.76 \cdot 10^{-4}$$

$$A_{HR} (A_{H_4R^+}) = 0.286$$

$$pK_{a_1} = 3.2$$

TABLA 20

Método de Maroni-Calmon (360 nm) pK_{a_1} PRT

pH	A	$\frac{1}{A_R - A}$
2.8	0.521	-3.83
3.5	0.492	-4.31
3.6	0.471	-4.74
3.8	0.441	-5.52
4.1	0.379	-8.40

ordenada en el origen: -3.25
 pendiente : $-3.95 \cdot 10^{-4}$
 coeficiente de correlación: 0.9910

$$K_{a_1} = 1.22 \cdot 10^{-4}$$

$$A_{HR}^1(A_{H_4R^+}) = 0.567$$

$$pK_{a_1} = 3.9$$

TABLA 21

Método de Maroni-Calmon (380 nm) pK_{a_1} PRT

pH	A	$\frac{1}{A_R - A}$
2.8	0.294	-4.46
3.5	0.240	-5.88
3.6	0.217	-6.80
3.8	0.181	-9.01
4.1	0.131	-16.39

ordenada en el origen: -3.01
 pendiente : $-1.03 \cdot 10^{-3}$
 coeficiente de correlación: 0.9926

$$K_{a_1} = 3.42 \cdot 10^{-4}$$

$$A_{HR}^1(A_{H_4R^+}) = 0.402$$

$$pK_{a_1} = 3.5$$

TABLA 22

Método de Maroni-Calmon (330 nm) pK_{a_1} PRT

pH	A	$\frac{1}{A_R - A}$
2.4	0.417	3.41
2.8	0.461	4.02
3.5	0.570	7.14
3.6	0.591	8.40
4.1	0.661	20.41

ordenada en el origen: 2.99
 pendiente : $1.39 \cdot 10^{-3}$
 coeficiente de correlación: 0.9998

$K_{a_1} = 4.59 \cdot 10^{-4}$
 $A_{HR} (A_{H_4R^+}) = 0.376$
 $pK_{a_1} = 3.3$

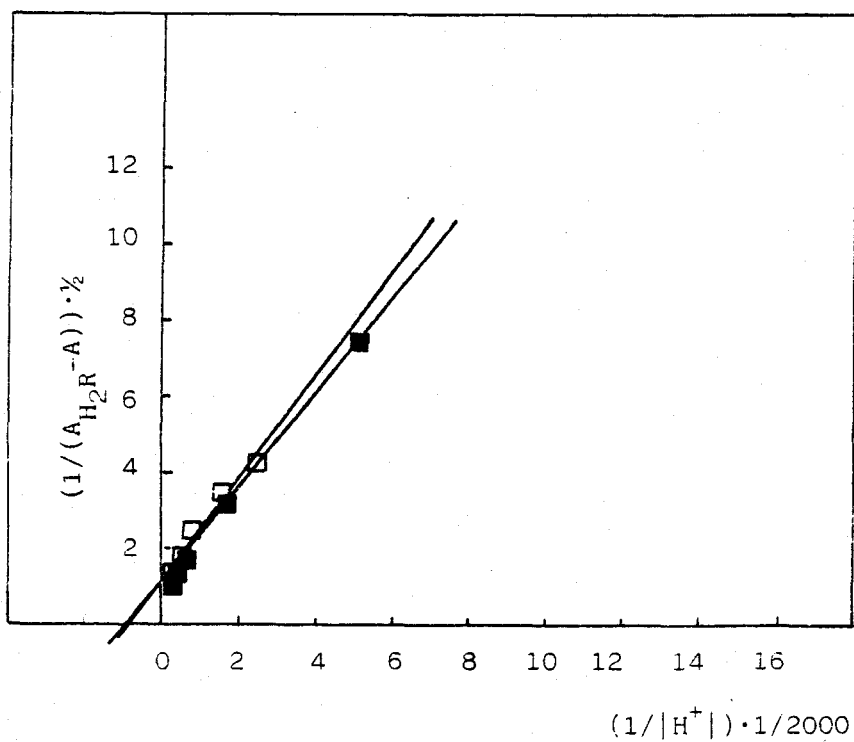


Fig. 20.- Cálculo de pK_{a1} de PpHBT. Método de Maroni-Calmon, (rectas concurrentes). \square 320 nm, \blacksquare 325 nm.

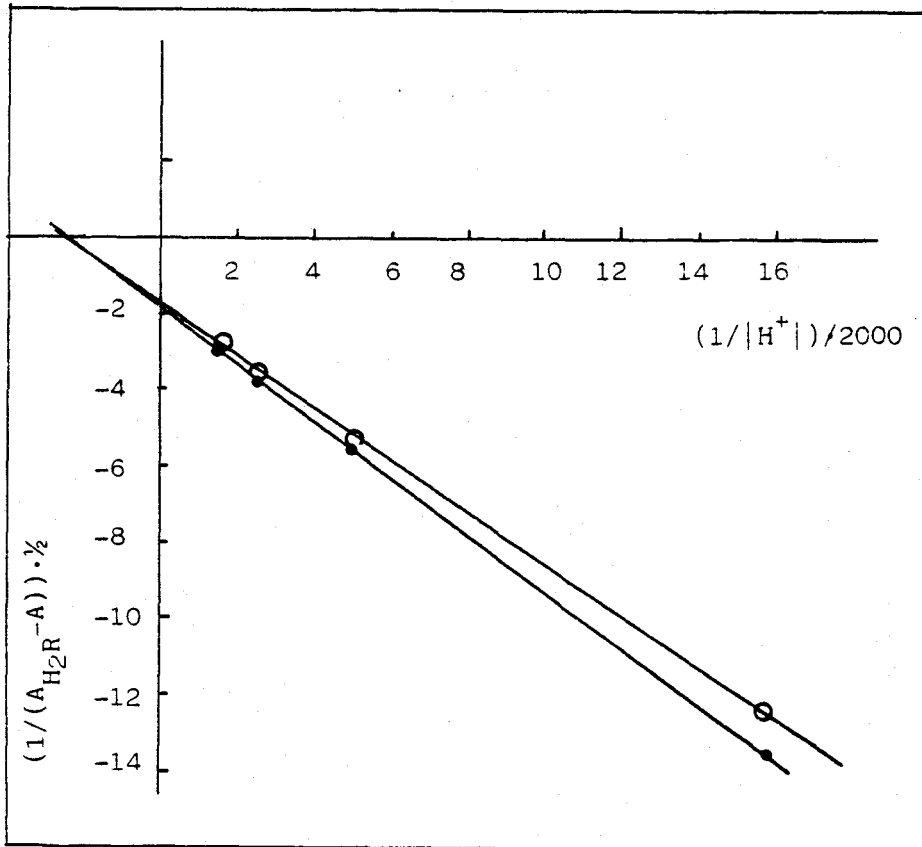


Fig. 21.- Cálculo de pK_{a1} de PpHBT. Método de Maroni-Calmon.
(rectas concurrentes). \circ 376 nm, \bullet 380 nm.

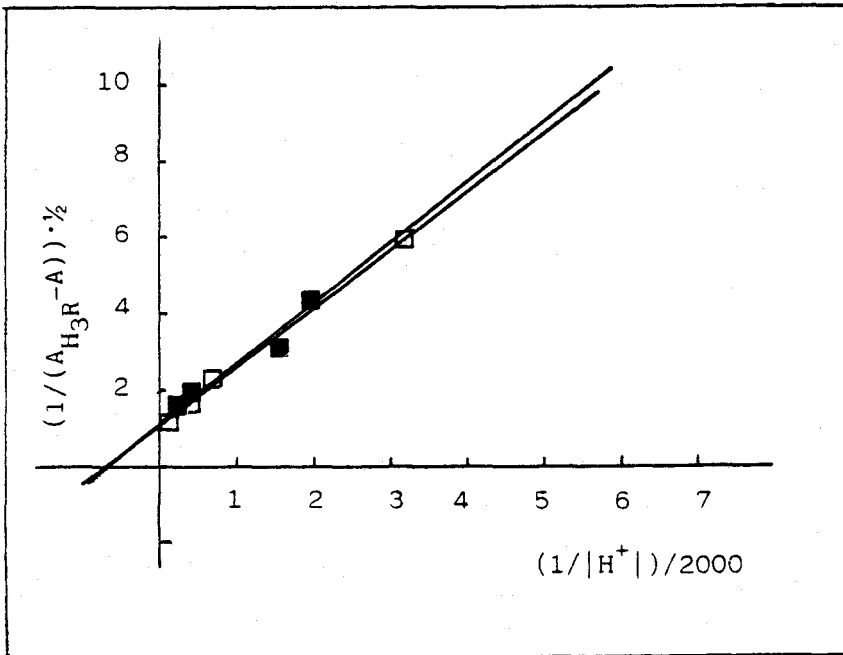


Fig. 22.- Cálculo de pK_{a1} de PRT. Método de Maroni-Calmon.
(rectas concurrentes). □ 320 nm, ● 330 nm.

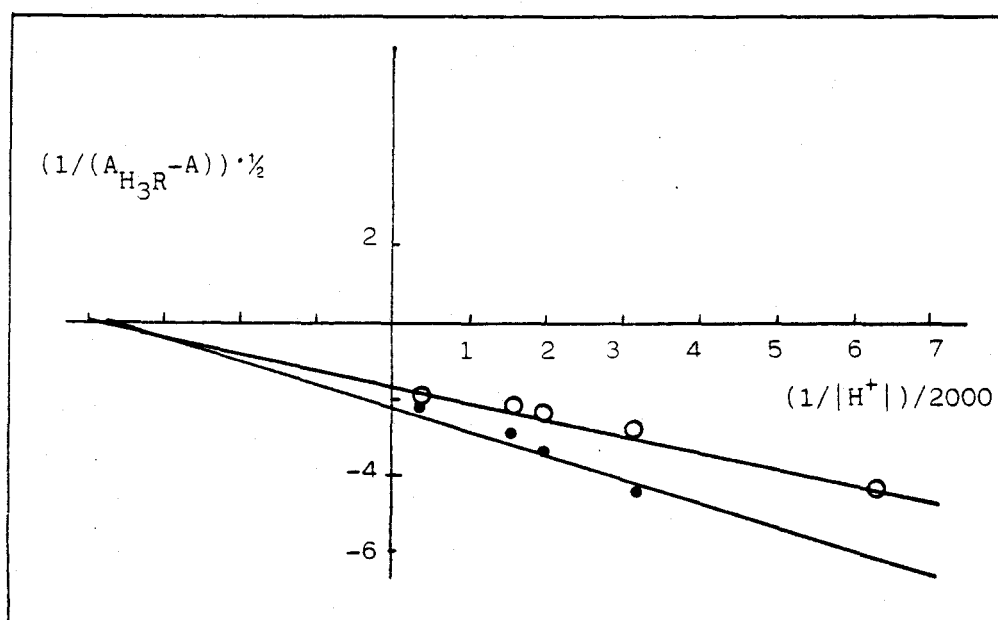


Fig. 23.- Cálculo de pK_{a1} de PRT. Método de Maroni-Calmon.
(rectas concurrentes). ○ 360 nm, ● 380 nm.

En las tablas 23 y 24 se resumen los valores de pK_{a1} encontrados para PpHBT y PRT, respectivamente, a las distintas longitudes de onda estudiadas.

TABLA 23
Valores de pK_{a1} de PpHBT

Método	pK_{a1}			
	320	325	376	380
Lunn-Morton	3.3	3.2	3.7	3.7
Maroni-Calmon	3.3	3.3	3.7	3.7
R. concurrentes				

TABLA 24
Valores de pK_{a1} de PRT

Método	pK_{a1}			
	320	330	360	380
Lunn-Morton	3.2	3.4	3.9	3.7
Maroni-Calmon	3.2	3.3	3.9	3.5
R. concurrentes				

Longitudes de onda en nm.

Los valores promedios de pK_{a1} , para un medio H_2O -DMF (2%) son:

para PpHBT 3.5 ± 0.2
para PRT 3.5 ± 0.3

I.7.3.2 Cálculo de pK_{a2} y pK_{a3}

Del estudio de las curvas absorbancia-pH de PpHBT y PRT se aprecia que la forma de las mismas es una sigmóide deformada.

Este hecho, y la comparación con reactivos de estructura similar (11), nos indican que existen dos desprotonaciones solapadas la del grupo tioimidólico, en ambos reactivos, y el -OH fenólico de PpHBT y uno de los grupos -OH del grupo resorcílico de PRT.

Para el cálculo de estas constantes de acidez, no pueden usarse los métodos usados anteriormente, porque la tercera desprotonación empieza a producirse cuando no ha terminado la segunda.

Método de Roth y Bunnett (120)

Partiendo de las expresiones propuestas por Thamer y Voigt (45), los autores de este método proponen el cálculo de valores de pKa que difieren aproximadamente en dos unidades, mediante la resolución de un sistema de cinco ecuaciones.

La expresión general de las ecuaciones es:

$$a_i v + b_i w + c_i x + d_i y + e_i z = f_i$$

donde

$$a_i = [H^+]_i \cdot A_i$$

$$b_i = A_i$$

$$c_i = -1$$

$$d_i = -[H^+]_i$$

$$e_i = -[H^+]_i^2$$

$$f_i = -[H^+]_i^2 \cdot A_i$$

$$v = K_{a2}$$

$$w = K_{a2} \cdot K_{a3}$$

$$x = A_3 \cdot K_{a2} \cdot K_{a3}$$

$$y = A_2 \cdot K_{a2}$$

$$z = A_1$$

$[H^+]_i$ y A_i son las concentraciones de protones y la absorbancia de cualquier punto de la curva A-pH.

A_1 y A_3 son los valores de absorbancia antes y después de las desprotonaciones, respectivamente.

A_2 es el valor de la absorbancia en el punto de inflexión de la curva A-pH, que aparece, aproximadamente, cuando comienza la

tercera desprotonación.

Elijiendo cinco pares de valores A_i - pH_i , se definen cinco ecuaciones lineales, que nos permiten realizar el cálculo. Tanto para PpHBT como para PRT se han elegido pares de valores A_i - pH_i dentro del intervalo de pH 6-10.

Los sistemas de ecuaciones obtenidos se han resuelto mediante el método de Gauss, con el uso de un ordenador personal Toshiba T-100(*).

Los valores de pKa_2 y pKa_3 obtenidos son los siguientes.

reactivo	pKa_2	pKa_3
PpHBT	7.0	8.1
PRT	7.1	8.4

A continuación se resumen (Tabla 25) los valores de pKa obtenidos para ambos reactivos.

TABLA 25
Valores de pKa

reactivo	pKa_1	pKa_2	pKa_3
PpHBT	3.5	7.0	8.1
PRT	3.5	7.1	8.4

El valor de pKa_4 del PRT no se ha calculado, ya que se encuentra muy desplazado hacia la zona alcalina, sobrepasando el límite de trabajo del electrodo de vidrio para medir los valores de pH.

Este retraso puede explicarse por consideraciones electrostáticas, ya que es difícil separar un protón de una especie que ya tiene dos cargas negativas.

(*) Mi agradecimiento a D. Manuel León Camacho por facilitarme el programa de cálculo.

CAPITULO II

ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE LOS REACTIVOS
FRENTE A LOS IONES METALICOS

II.1 Reaccionabilidad de PpHBT y PRT frente a los iones metálicos.

Se han ensayado las reacciones con numerosos iones metálicos, centrandó el estudio en la posibilidad de establecer alguna de terminación fotométrica.

La técnica empleada fué la siguiente:

En matraces de 25 ml. se pone una cantidad adecuada de disolución de catión, de tal manera que al enrasar su concentración sea de aproximadamente 2ppm; 2ml de disolución de reactivo al 0.2% (P/V) en DMF, 8 ml. de DMF, 5 ml. de disolución de agente regulador de pH y agua destilada hasta el enrase. Se ensayaron las reacciones en medio ac. fuerte, acético-acetato y amoniaco-cloruro amónico.

Cuando se considera interesante una reacción, se registra el espectro de absorción frente a un blanco preparado de manera análoga, pero sin catión.

Figuras 24 a 29.

En las tablas 26 y 27 se citan los cationes que dan reacciones con PpHBT y PRT, respectivamente. En la tabla 28 se resumen las características fotométricas de los complejos más interesantes, en medio acético-acetato, y se comparan con los que forma la tiocarbhidrazona asimétrica del picolinaldehido-salicilaldehido (PST). Los valores de absorbitividad molar máxima nos dan una idea de la sensibilidad de la reacción, pero hay que tener en cuenta que no están calculados con las condiciones óptimas y por tanto son susceptibles de modificación, una vez que se hayan establecido las mismas.

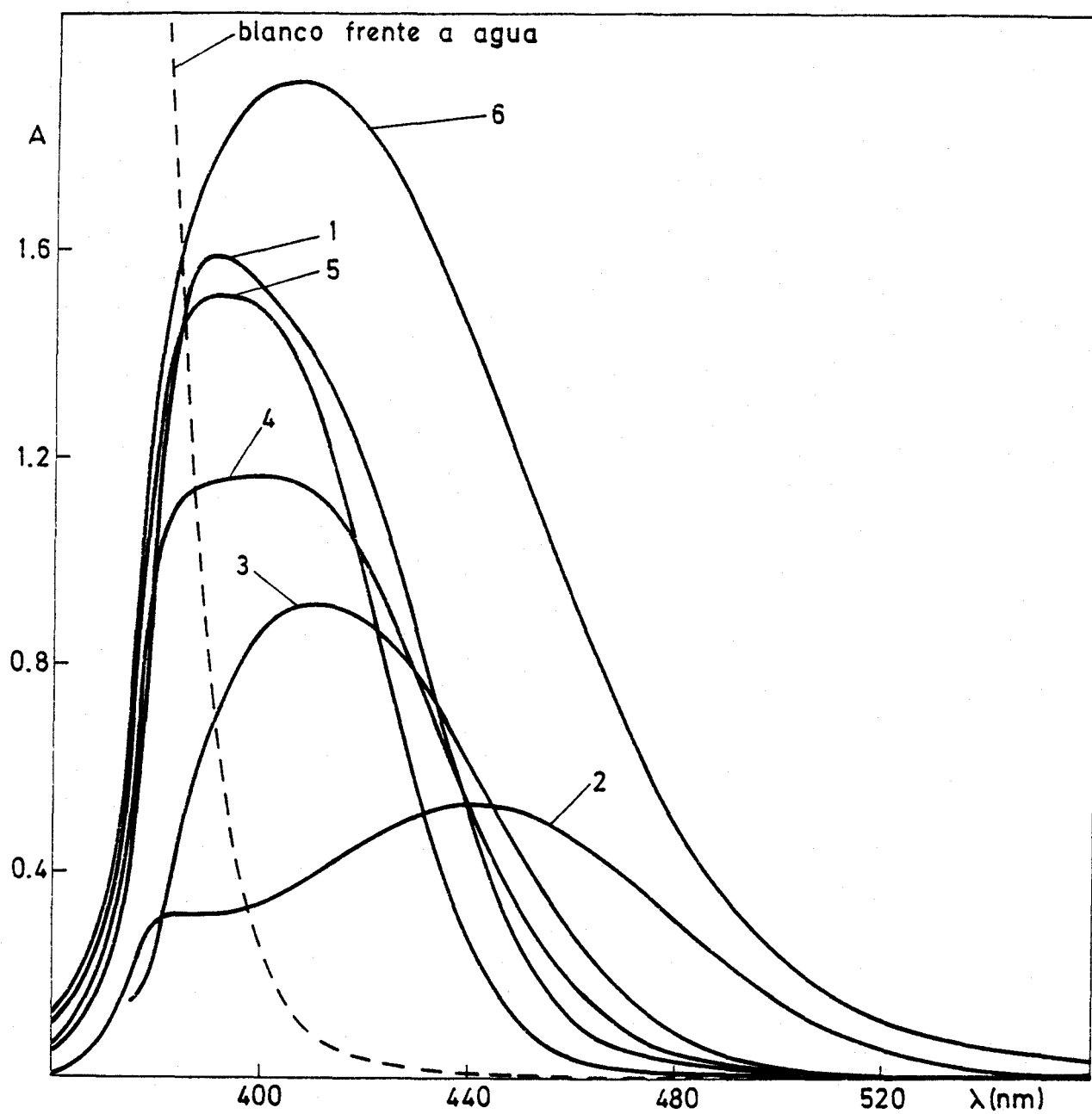


Fig. 24.- Reaccionabilidad de PpHBT a pH 4,8. 2 ppm de catión.

1.- Ni(II); 2.- V(V); 3.- Ga(III); 4.- In(III); 5.- Zn(II); 6.- Co(II).

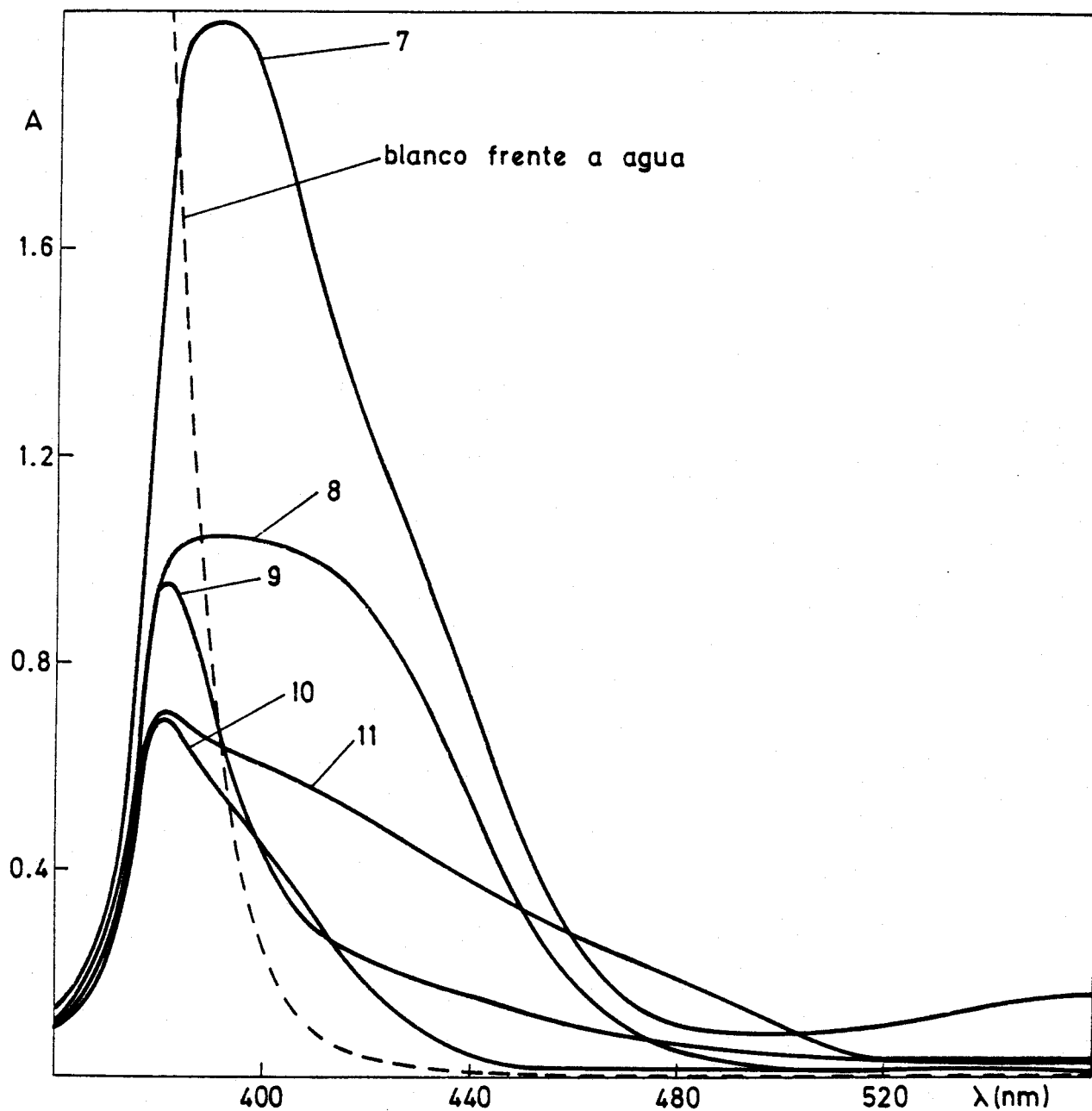


Fig. 25.- Reaccionabilidad de PpHBT a pH 4,8. 2 ppm de catión.
7.- Fe(II); 8.- Cu(II); 9.- Fe(III); 10.- Hg(II); 11.- Pd(II).

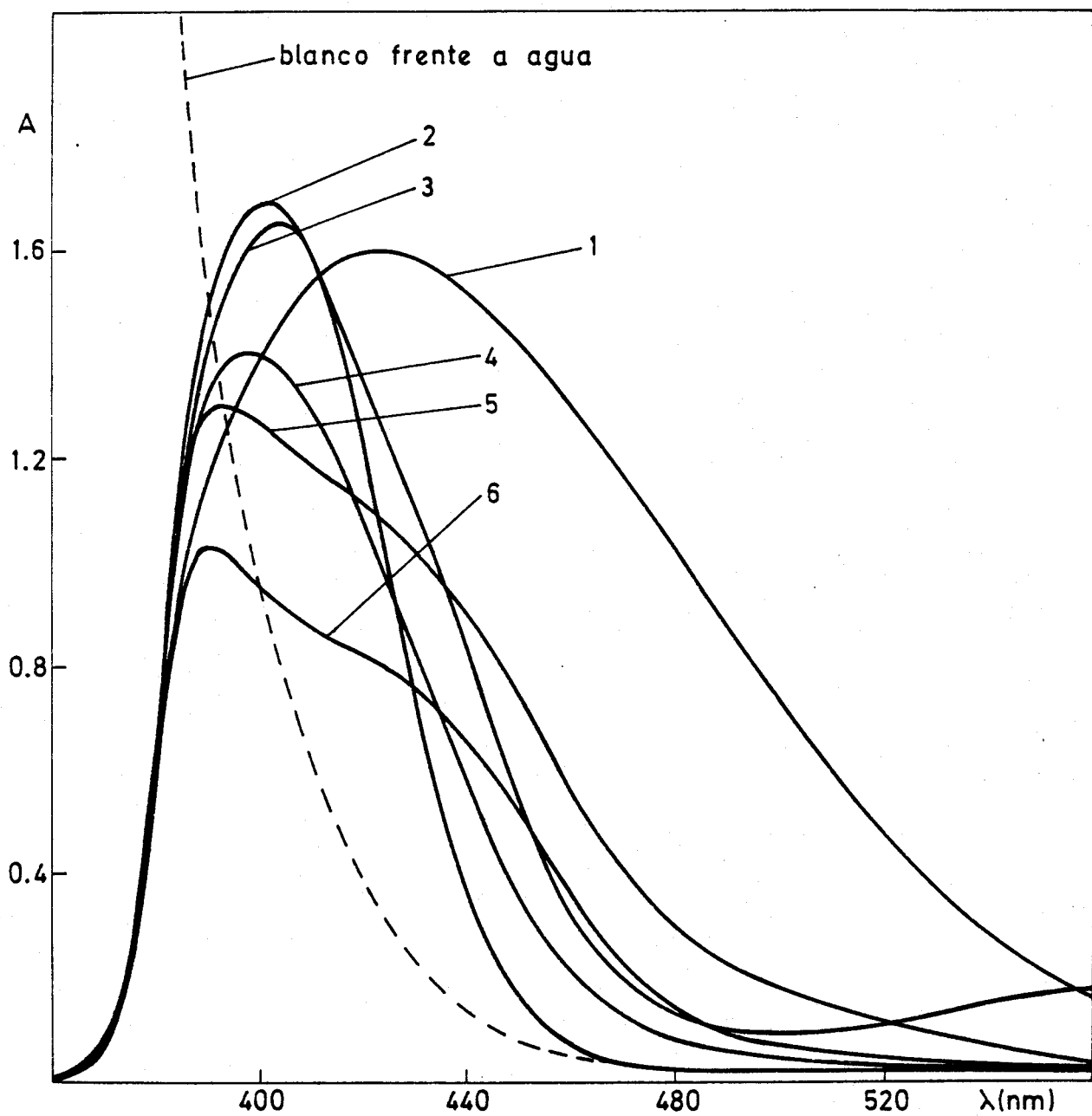


Fig. 26.- Reaccionabilidad de PpHBT a pH 9,1. 2 ppm de catión.

1.- Co(II); 2.- Fe(II); 3.- Zn(II); 4.- Cu(II); 5.- Pd(II); 6.- In(III).

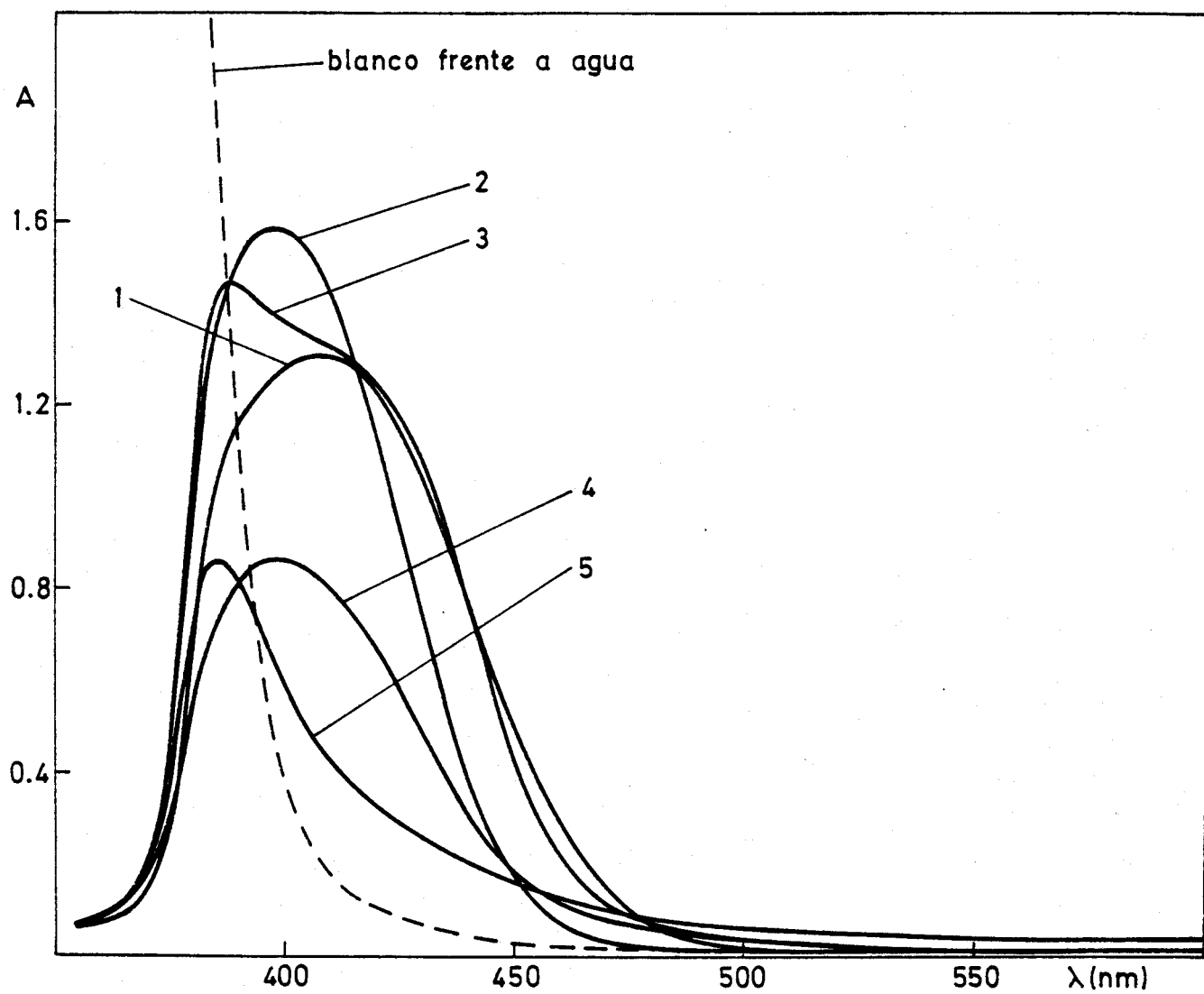


Fig.- 27.- Reaccionabilidad de PRT a pH 4,8. 2 ppm de catión.

1.- Bi(III); 2.- Zn(II); 3.- Ni(II); 4.- V(V); 5.- Fe(III).

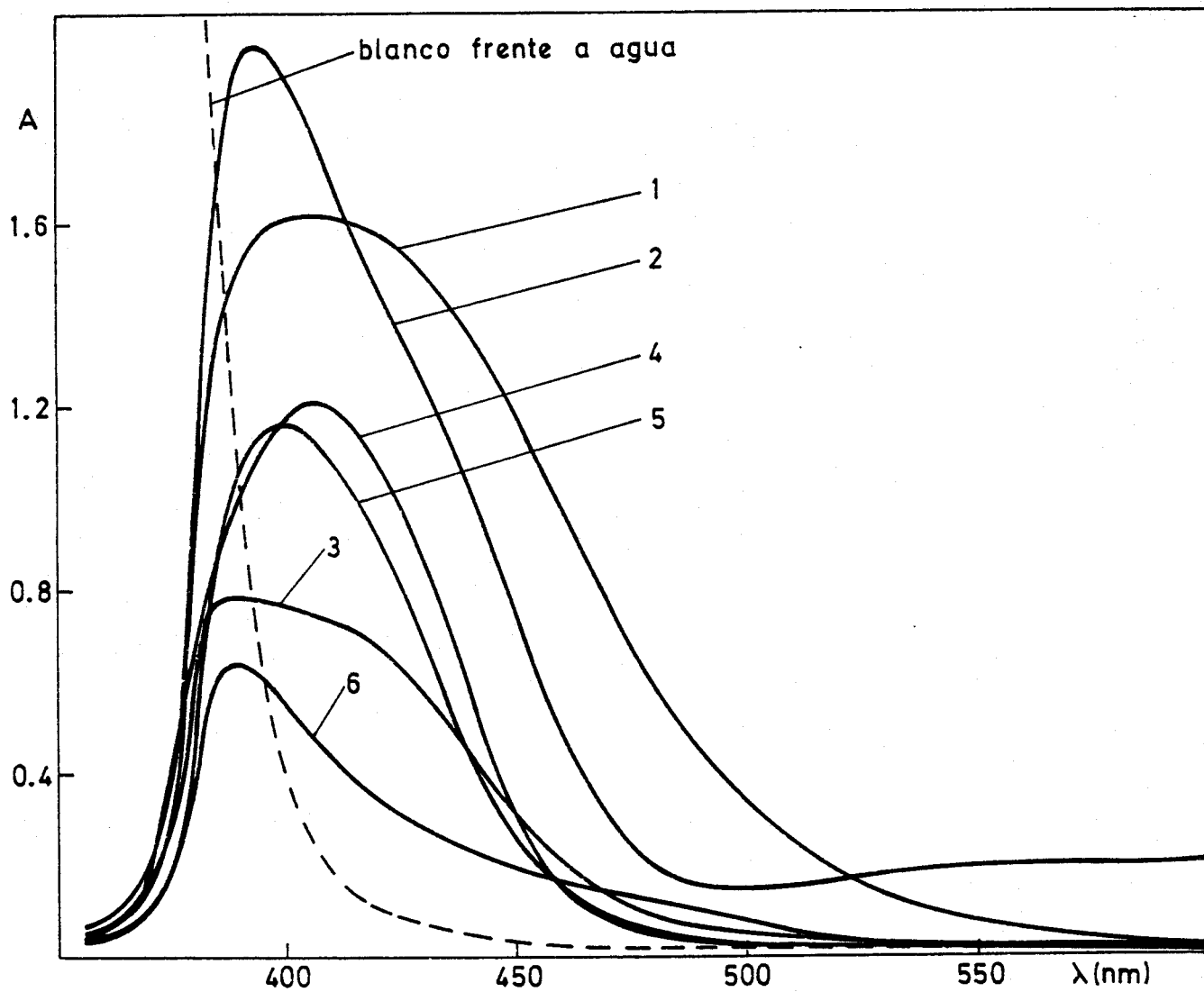


Fig. 28.- Reaccionabilidad de PRT a pH 4,8. 2 ppm de catión.

1.- Co(II); 2.- Fe(II); 3.- Cu(II); 4.- Ga(III); 5.- In(III); 6.- Pd(II).

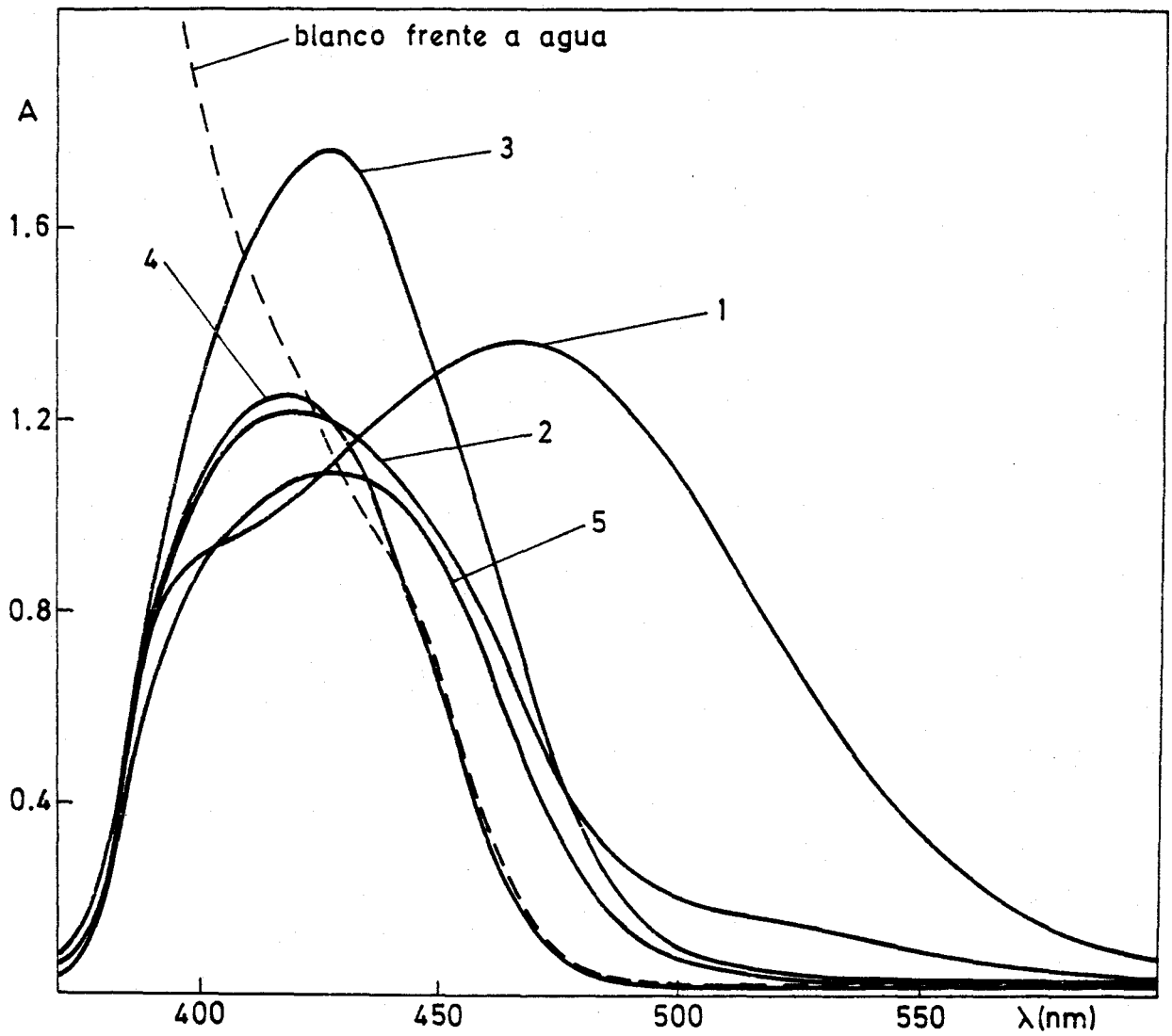


Fig. 29.- Reaccionabilidad de PRT a pH 9,1. 2 ppm de catión.

1.- Co(II); 2.- Pd(II); 3.- In(III); 4.- Ni(II); 5.- Al(III).

TABLA 26
Reaccionabilidad de PpHBT

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

TABLA 27

Reaccionabilidad de RPT

Grupos según la marcha del H_2S	Cationes ensayados	Cationes que reaccionan
I	Ag(I), Pb(II), Tl(I)	
IIA	Hg(II), Bi(III), Cd(II), Cu(II), Pd(II)	Bi(III), Cu(II), Pd(II)
IIB	As(III), Mo(VI), W(VI) Sb(III), Sn(II)	
IIIA	Fe(II), (III), In(III) Ga(III), Al(III), Cr(III), Ti(IV), U(VI) Zr(IV), V(V), La(III), Th(IV), Y(III), Ce(IV)	Fe(II), (III) Ga(III), In(III) V(V)
IIIB	Ni(II), Co(II), Mn(II) Zn(II)	Ni(II), Co(II), Zn(II)
IV-V	Rb(I), Ca(II), Sr(II), Ba(II), Mg(II)	

TABLA 28

Características fotométricas de los complejos en medio acético-acetato.

Cation	PpHBT		PRT		PST(a)	
	$\lambda_{\max}(b)$	$\epsilon \times 10^{-3}(c)$	$\lambda_{\max}(b)$	$\epsilon \times 10^{-3}(c)$	$\lambda_{\max}(b)$	$\epsilon \times 10^{-3}(c)$
Co(II)	408	56.6	405	47.7	410	50.9
Cu(II)	394	36.2	388	24.9	410	18.0
Ni(II)	392	47.8	487	43.2	405	51.7
Zn(II)	393	49.0	398	51.6	410	67.5
Pd(II)	382	46.6	390	63.8	400	24.5
Bi(III)	406	69.0	406	68.2	415	50.2
Hg(II)	380	69.2	-	-	400	64.2
Ga(III)	415	31.2	422	42.3	-	-
In(III)	392	59.7	408	66.6	415	63.4

(a) Tiocarbhidrazona asimétrica del picolinaldéhido-salicilaldéhido (11)

(b) nm

(c) $l \cdot \text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

En general, ambos reactivos actúan como compuestos cromogénicos frente a numerosos iones metálicos. Las absorptividades molares de los complejos formados son muy elevadas. En el caso de la PRT, la presencia de un grupo cromóforo más (-OH resorcílico) da lugar a que las absorptividades sean mayores, como ocurre con las reacciones con Pd(II), Bi(III), In(III).

Por otro lado, la presencia en la molécula de RPT de un grupo cromóforo más puede producir inconvenientes. Las disoluciones de RPT absorben a longitudes de onda mayores, dando lugar a una elevada absorbancia de los blancos de reactivo.

La mayoría de los complejos tienen máximos de absorción, alrededor de los 400 nm, debido a lo cual las reacciones son poco selectivas, pero hay muchas reacciones de una elevada sensibilidad, que pueden permitir proponer métodos fotométricos con unos límites de detección muy bajos, son destacables las reacciones de PpHBT con Co(II), Bi(III), In(III), y las de PRT con Zn(II), Pd(II), Bi(III), e In(III).

II.2 Ensayos de extracción

Se han realizado las pruebas de extracción de los quelatos que forman los reactivos con los diversos iones metálicos; la técnica empleada fué la siguiente:

En matraces de 25 ml se pone una cantidad de disolución de catión, de manera que al enrasar quede una concentración de unas 2 ppm, 2 ml de solución de reactivo al 0.2% (p/V) en DMF, 8 ml de DMF, 5 ml de agente regulador de pH y agua destilada hasta el enrase. La muestra se vierte en un embudo de decantación de 100 ml que contiene 10 ml. de disolvente orgánico. El embudo de decantación se agita durante dos minutos.

Los disolventes ensayados son cloroformo y metilisobutilcetona. Las pruebas se realizan en presencia y en ausencia de NaClO₄. Cuando la reacción se estima interesante, se registra el espectro de absorción de la fase orgánica frente a blancos de reactivo extraído con el disolvente.

Los ensayos de extracción se han realizado con todos los cationes que dan reacción coloreada con PpHBT y PRT. En las tablas 29 y 30 se muestran aquellos que se extraen completamente en el disolvente empleado y en las figuras(30 - 33) aparecen los espectros más interesantes de los obtenidos.

Los complejos se extraen, fundamentalmente cuando el pH es ligeramente ácido (medio tamponado con un buffer ácido acético-acetato).

El complejo Fe(II)-PpHBT se extrae quedando la fase orgánica con un color verde.

La metilisobutilcetona no consigue extraer totalmente ninguno de los complejos ensayados.

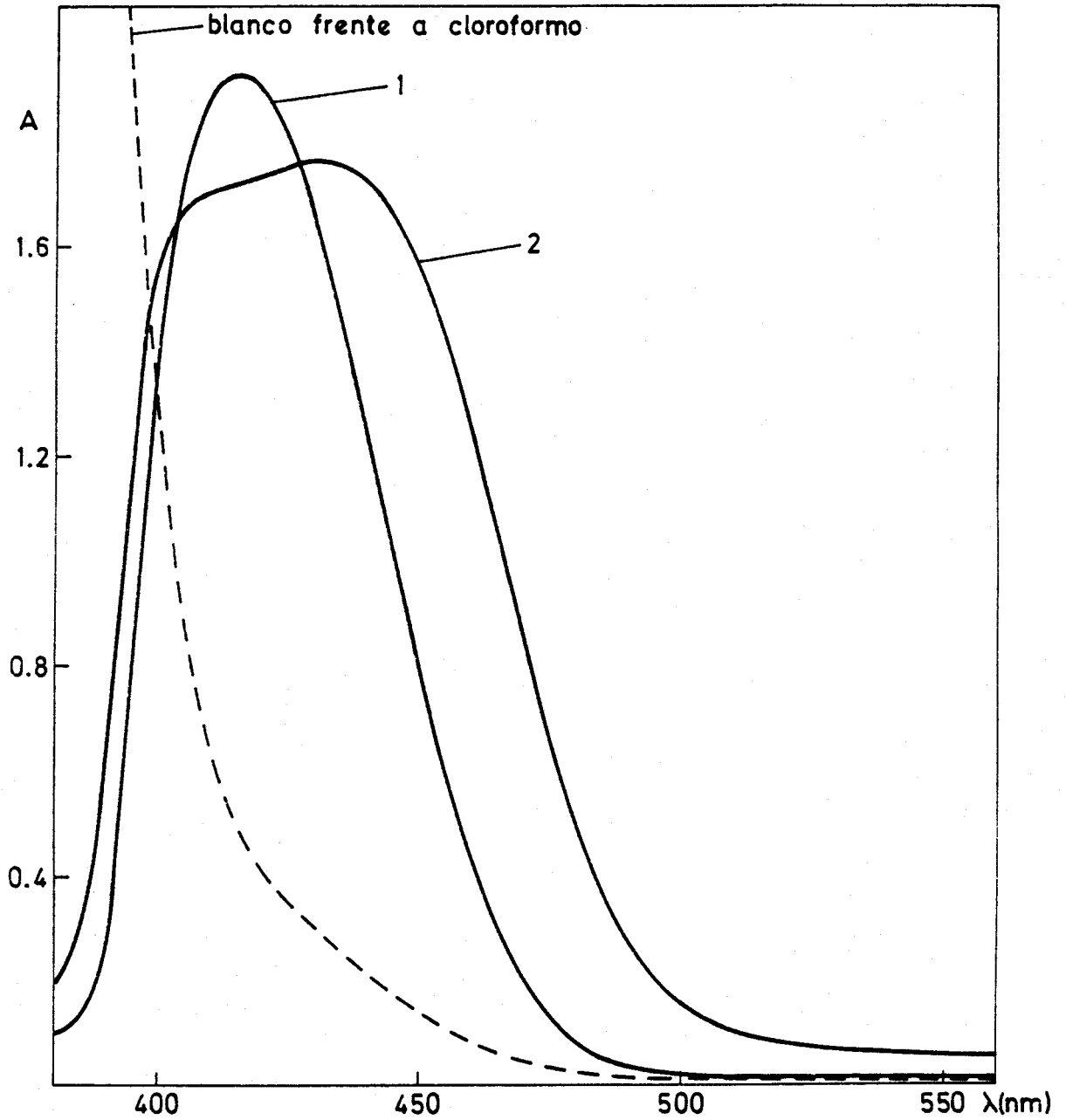


Fig. 30.- Ensayos de extracción de PpHBT a pH 4,8, con cloroformo.
1.- In(III) con NaClO₄; 2.- Cu(II).

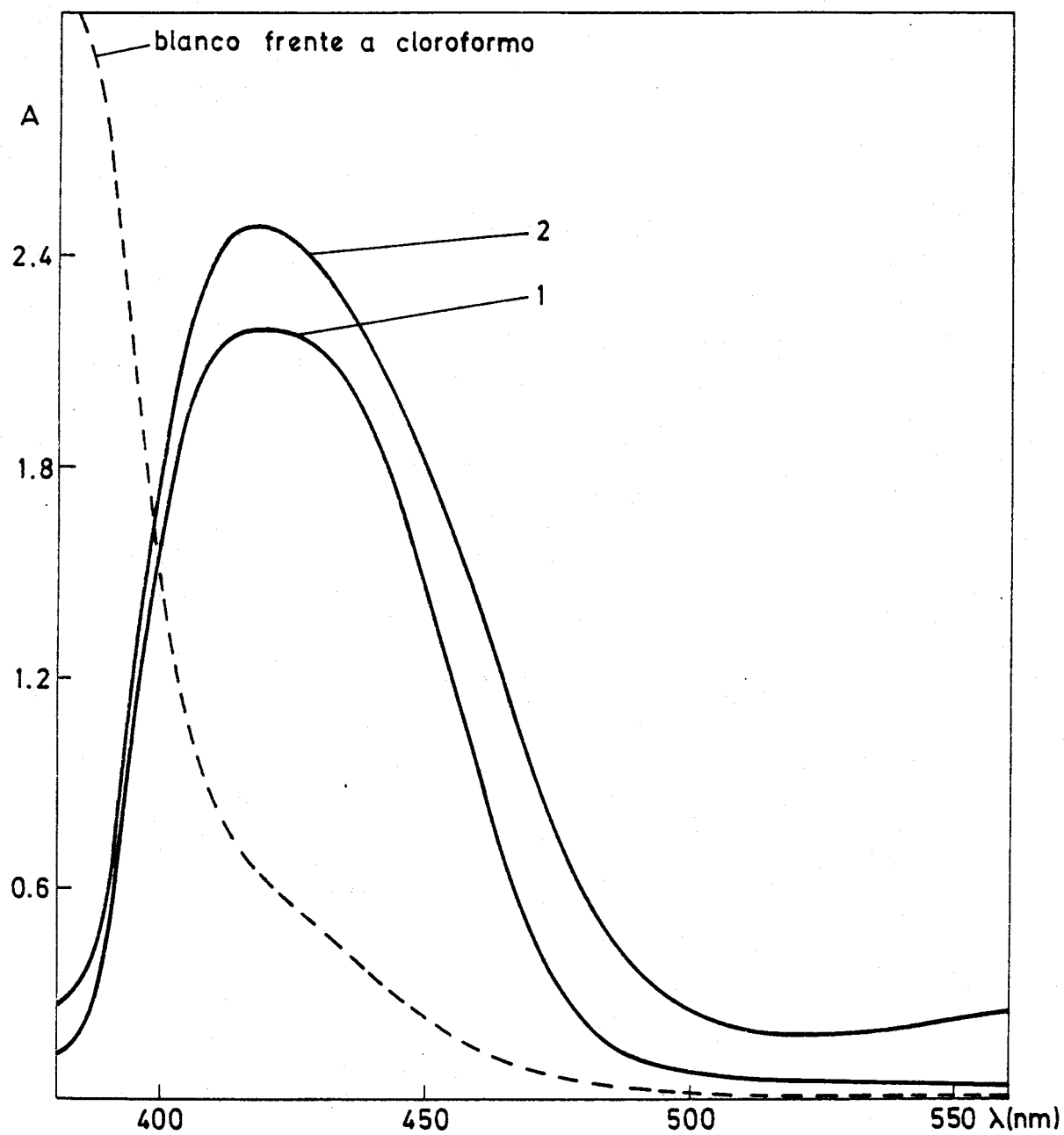


Fig. 31.- Ensayos de extracción de PpHBT a pH 4,8, con cloroformo.
1.- Ni(II) con NaClO_4 ; 2.- Fe(II).

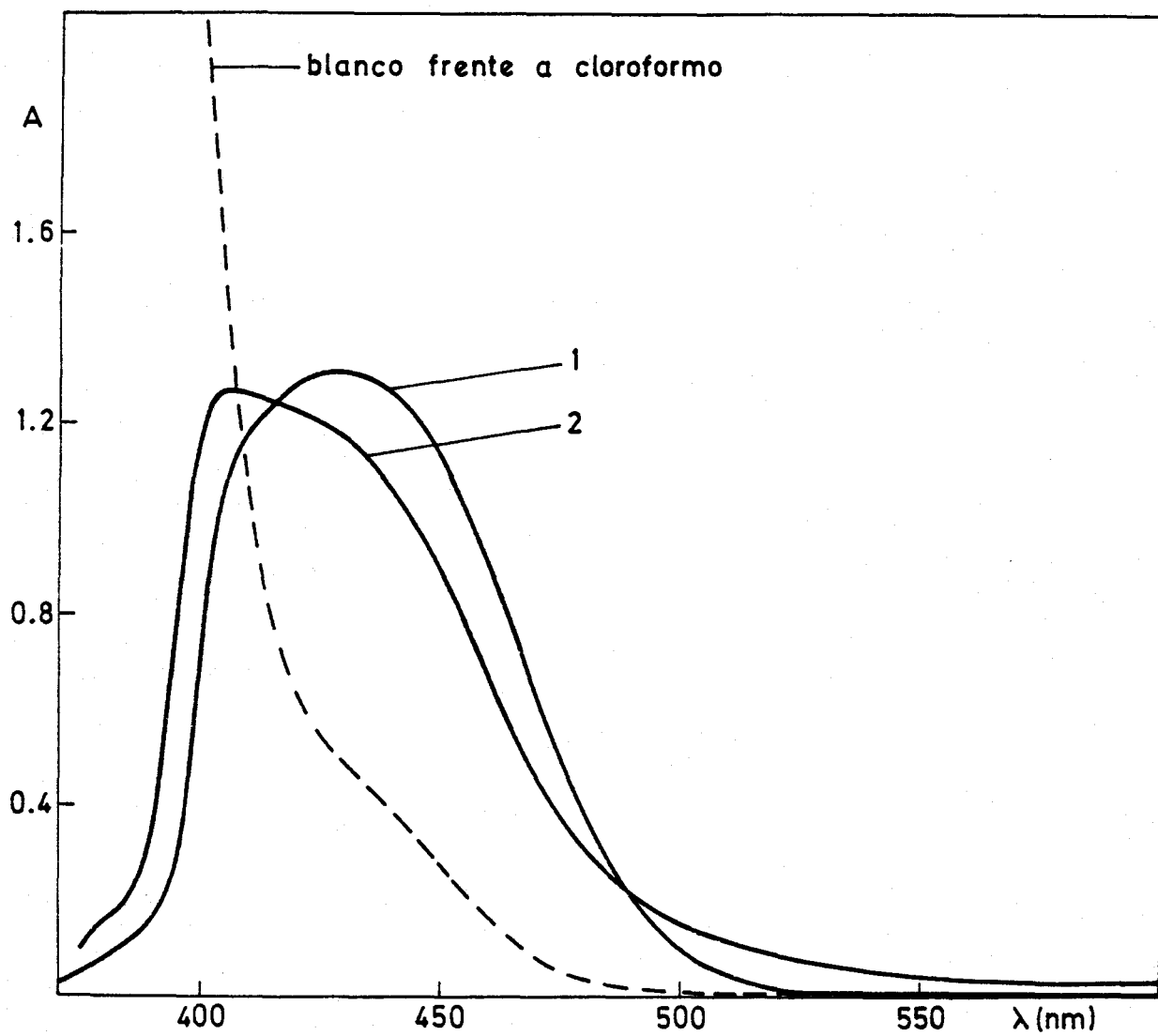


Fig 33.- Ensayos de extracción de PRT a pH 4,8, con cloroformo.
1.- Bi(III) con NaClO_4 ; 2.- Cu(II).

TABLA 29

Ensayos de extracción con cloroformo de los quelatos de PpHBT

cación	pH fase acuosa	λ max(nm) fase orgánica	$10^{-3} \cdot \epsilon_{\text{aparente}}$ ($l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) **
Pd(II)	4.8	401*	97.0
Cu(II)	4.8	430*	55.8
	9.1	414	68.6
Ga(III)	4.8	450*	44.5
Fe(II)	4.8	646	11.2
		417	23.4
	9.1	645	13.5
		417	74.5
Ni(II)	4.8	420*	66.3
Pb(II)	4.8	408	41.5
Zn(II)	4.8	415*	63.0

(*) extracción en presencia de perclorato sódico.

(**) Volumen fase orgánica: Volumen fase acuosa= 2.5

TABLA 30

Ensayos de extracción con cloroformo de los quelatos de PRT

Catión	pH fase acuosa	λ_{\max} (nm) fase orgánica	$10^{-3} \cdot \epsilon_{\text{aparente}}^{**}$ ($l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
Pd(II)	4.8	408	137.0
Co(II)	4.8	422*	79.6
Cu(II)	4.8	406	40.0
Bi(III)	4.8	427*	136.9
Zn(II)	4.8	427*	47.7

(*) Extracción en presencia de perclorato sódico.

(**) Volumen fase orgánica: Volumen fase acuosa=2.5

II. 3. Influencia del pH sobre los complejos metálicos de PpHBT y PRT.

El pH es una variable que tiene una marcada influencia sobre la formación de complejos con ligandos como PpHBT y PRT, que tienen carácter ácido débil en disolución.

En general, cuanto mayor sea la acidez del medio, las interferencias del método analítico serán menores, por ello interesa proponer el método que permita hacer determinaciones en el medio más ácido posible. Por ello, es necesario acometer el estudio de la influencia del pH sobre la formación de los complejos de aquellos cationes, que presentan mayor absorptividad molar, cuando se hizo el estudio de su reaccionabilidad.

Los cationes elegidos fueron: Cu(II), Ni(II), Zn(II), Ga(III), Bi(III), Hg(II) y Co(II), para el primero de los reactivos PpHBT, y para el segundo, PRT, se estudiaron los quelatos con Ga(III), Bi(III) e In(III).

Se midieron las absorbancias, frente a un blanco de reactivo preparado de forma idéntica pero sin contener catión, de una serie de muestras con distintos pH, preparadas según la técnica siguiente:

En matraces de 25 ml se pone una cantidad de disolución de catión, de forma que al diluir haya entre 0.5 y 1.5 ppm de este, 2 ml de disolución de reactivo al 0.2% (p/V) en DMF, 8 ml de DMF, agente regulador de pH y agua destilada hasta enrase.

En las tablas 31 a 40 se muestran los resultados obtenidos y en las figuras 34 a 43, se representa la absorbancia de los distintos complejos frente a valores del pH aparente de la disolución.

A continuación se resumen las características espectrofotométricas de los complejos y los intervalos óptimos de pH aparente.

Reactivo	Catión	λX (nm)	pH óptimo	$\epsilon \times 10^{-3}$ ($l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
PpHBT	Bi(III)	408	4.0-4.5	73.1
		Zn(II)	394	7-7.5
		400	"	57.2
	Ga(III)	415	3.7-4.0	58.5
	Hg(II)	380	6.5-7.0	58.4
	Ni(II)	390	6.8-7.6	55.7
		400	"	52.7
		408	"	44.2
	Co(II)	396	3.5-5.5	46.7
		406	"	46.7
		400	4.0-6.0	44.2
	Cu(II)	404	4.3-5.2	28.6
7.3-7.8			37.2	
PRT	In(III)	408	5.8-6.5	66.6
	Bi(III)	412	5.8-6.4	57.1
	Ga(III)	413	6.0-7.0	57.4

Los complejos de la PpHBT con Zn(II), Hg(II), Ni(II) presentan los máximos de absorción a valores de pH aparente próximos a 7. Los complejos con Co(II), Ga(III) y Bi(III) tienen los máximos en medios más ácidos, 3.5-5.5, 3.7-4.0 y 4.0-4.5, respectivamente. El complejo Cu(II)-PpHBT presenta dos máximos, uno en el intervalo 4.3-5.2 y otro entre los valores de pH 7.3-7.8.

Para los complejos de la PRT con Ga(III), In(III) y Bi(III) los intervalos de pH en los que las absorbancias son máximas son, respectivamente, 6.0-7.0, 5.8-6.5 y 5.8-6.4.

Los datos que se resumen en el cuadro anterior nos indican que todas las reacciones son muy sensibles. Son destacables las reacciones de PpHBT con Bi(III), Zn(II), y las reacciones de PRT con In(III).

De acuerdo con estos resultados se han elegido una serie de reacciones para estudiarlas en detalle y optimizar las variables y establecer una metodología analítica, que permita determinar trazas de dichos cationes.

Por su elevada absorptividad se han juzgado interesantes los complejos de Bi(III) y Zn(II) con PpHBT y Ga(III) con PRT. También se han elegido los complejos de Co(II) y Cu(II) con PpHBT debido a que alcanzan su absorptividad máxima a valores de pH más acidos, con lo cual las interferencias del método deben ser menores.

Debido a la alta absorptividad molar, que presenta el complejo Bi(III)-PpHBT se abordó el estudio de sus posibilidades analíticas. Se optimizaron la cantidad de reactivo, cantidad de tampón, fuerza iónica y orden de adición. El complejo tiene una estequiometría 1:2 (metal:ligando), calculada por los métodos de Asmus (52) y Holme-Langmyr modificado (53). Debido a la poca estabilidad del quelato, es necesario un gran exceso de reactivo, para formarlo, influyendo, además, la concentración salina del medio; gran número de iones extraños influyen en la absorbancia del complejo. Por todo ello, aún teniendo una elevada absorptividad molar, se estimó conveniente no continuar el estudio del sistema Bi(III)-PpHBT.

TABLA 31

Influencia del pH en las Absorbancias del
quelato Bi(III)-PpHBT

pH	Absorbancia 408 nm
2.0	0.145
2.7	0.178
3.2	0.225
3.3	0.268
3.9	0.331
4.2	0.355
4.3	0.346
5.6	0.339
6.9	0.322
7.8	0.287
8.6	0.258
8.9	0.201
9.1	0.000
10.4	0.000

TABLA 32

Influencia del pH en las Absorbancias del quelato Zn(II)-PpHBT

pH	ABSORBANCIA	
	400 nm	394 nm
2.96	0.022	0.012
3.23	0.181	0.198
4.20	0.508	0.541
4.36	0.565	0.675
5.15	0.713	0.744
5.35	0.737	
5.40	0.790	0.804
6.09	0.852	0.830
6.51	0.941	
6.85	0.958	0.959
7.30	0.945	0.943
7.32	0.973	
7.67	0.953	0.974
7.87	0.854	0.830
8.55	0.644	0.518
9.15	0.013	0.006
9.51	0.005	0.001
10.51	0.006	0.006

TABLA 33

Influencia del pH en las Absorbancias
del quelato Ga(III)-PpHBT

pH	Absorbancia 415 nm
2.9	0.147
3.1	0.350
3.4	0.644
3.8	0.931
3.9	0.977
4.0	0.947
4.1	0.867
4.2	0.740
4.5	0.577
5.5	0.364
6.0	0.183
7.2	0.052

TABLA 35
Influencia del pH en las Absorbancias del
Complejo Ni(II)-PpHBT

pH	ABSORBANCIAS		
	390 nm	400 nm	408 nm
2.9	0.069	-	-
3.2	0.133	0.310	0.311
3.3	0.416	0.422	0.386
4.1	0.625	0.585	0.529
4.4	0.655	0.620	0.569
5.2	-	-	-
5.8	0.861	0.789	-
6.8	0.922	0.871	0.806
7.4	0.976	0.900	0.837
7.7	0.934	0.885	0.825
7.9	0.856	0.828	0.782
8.3	0.507	0.568	0.590
8.8	0.319	0.452	0.515
8.9	0.314	0.375	0.427
9.8	0.036	0.063	-

TABLA 34

Influencias del pH en las Absorbancias del
quelato Hg(II)-PpHBT

pH	ABSORBANCIA	
	380 nm	384 nm
3.4	0.000	0.000
3.9	0.105	0.075
4.7	0.160	0.191
5.5	0.228	0.268
7.0	0.281	0.291
7.3	0.166	0.191
8.0	0.121	0.158
8.6	0.087	0.117
9.1	0.047	0.083

TABLA 36
 Influencia del pH en las Absorbancias
 del complejo Co(II)-PpHBT

pH	ABSORBANCIA			
	396 nm	400 nm	406 nm	500 nm
1.7	0.124	0.227	0.354	0.051
1.9	0.141	0.252	-	0.054
2.1	0.162	0.275	0.408	0.050
2.4	0.260	0.323	0.435	0.048
3.0	0.444	0.477	0.487	0.014
3.4	0.451	0.467	0.470	0.053
3.7	0.476	0.479	0.474	0.054
4.6	0.483	0.483	0.474	0.051
4.9	0.455	0.458	0.453	0.056
5.4	0.479	0.480	0.472	0.054
6.2	0.469	0.469	0.459	0.055
6.6	0.466	0.466	0.458	0.059
7.3	0.410	0.415	0.417	0.065
8.0	0.402	0.410	0.413	0.097
8.6	0.393	0.399	0.403	0.132
9.3	0.337	0.348	0.360	0.200
9.4	0.246	0.259	0.275	0.229
9.5	0.216	0.242	0.280	0.286
10.0	0.180	0.210	0.246	0.350
10.5	0.173	0.186	0.208	0.380
11.2	0.174	0.186	0.206	0.406
11.5	0.176	0.190	0.210	0.416
12.3	0.154	0.166	0.182	0.381

TABLA 37
Influencia del pH en las Absorbancias
del quelato Cu(II)-PpHBT

pH	Absorbancia 404 nm
2.6	0.032
3.8	0.269
4.0	0.385
4.3	0.436
4.5	0.425
4.7	0.475
5.1	0.447
5.2	0.443
5.6	0.478
6.1	0.506
6.6	0.537
7.0	0.570
7.7	0.590
8.4	0.560
8.6	0.532
9.0	0.449
9.8	0.018

TABLA 38
Influencia del pH en las Absorbancias
del quelato In(III)-PRT

pH	Absorbancia 408 nm
2.3	0.011
3.2	0.131
3.9	0.242
5.0	0.287
6.5	0.290
6.9	0.281
7.1	0.286
8.7	0.249
9.1	0.166
10.4	0.015

TABLA 39
Influencia del pH en las Absorbancias
del complejo Bi(III)-PRT

pH	Absorbancias 412 nm
1.5	0.019
1.8	0.081
2.2	0.156
3.0	0.250
3.3	0.285
3.7	0.321
4.6	0.384
5.2	0.384
5.7	0.391
6.4	0.408
6.9	0.407
7.1	0.363
8.4	0.269
8.6	0.255
10.0	0.040

TABLA 40
Influencia del pH en las Absorbancias
del complejo Ga(III)-PRT

pH	Absorbancias 413 nm
2.1	0.098
3.6	0.131
4.0	0.178
4.4	0.210
4.7	0.238
5.3	0.379
5.7	0.356
6.7	0.412
7.4	0.367
8.1	0.341
8.7	0.253
9.0	0.054
9.9	0.000

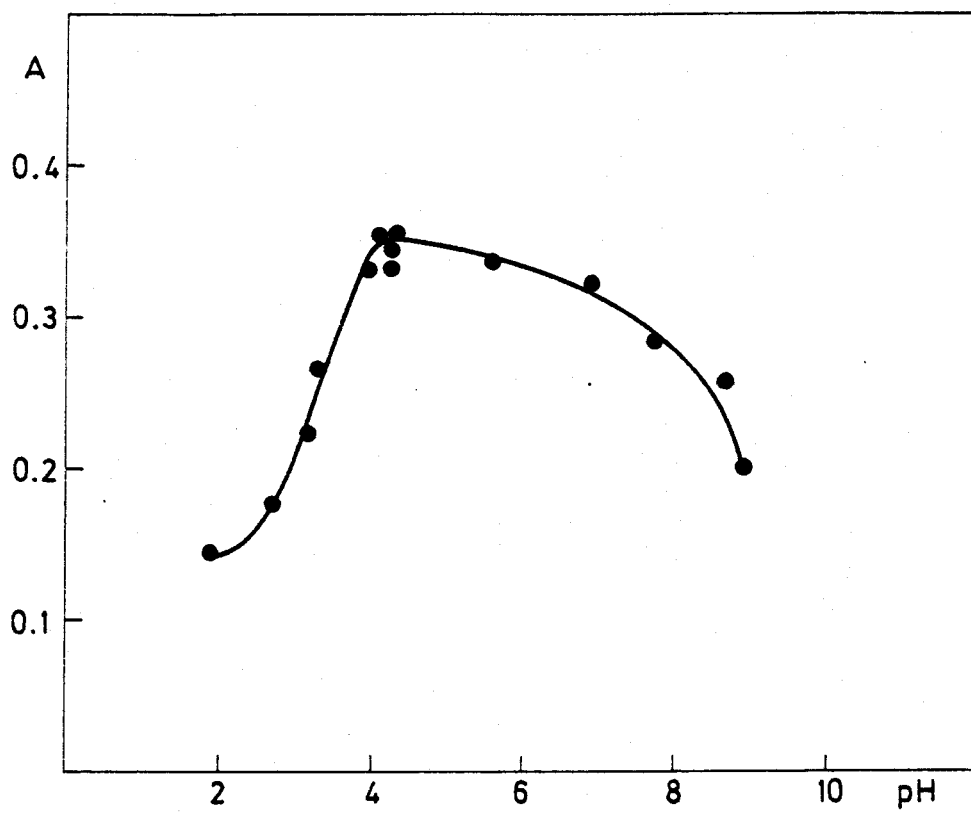


Fig.- 34.- Curva A-pH del complejo Bi(III)-PpHBT.
408 nm. 1 ppm de Bi(III).

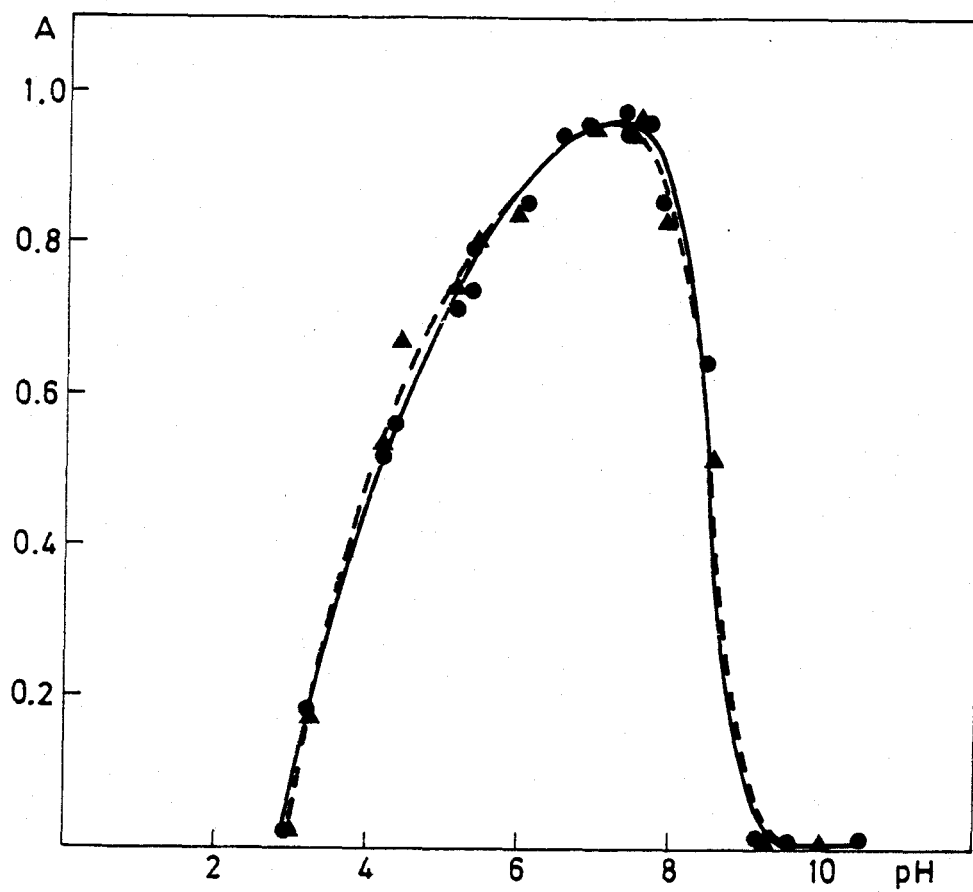


Fig. 35.- Curva A-pH del complejo Zn(II)-PpHBT.

● 400 nm, ▲ 394 nm. 1 ppm de Zn(II).

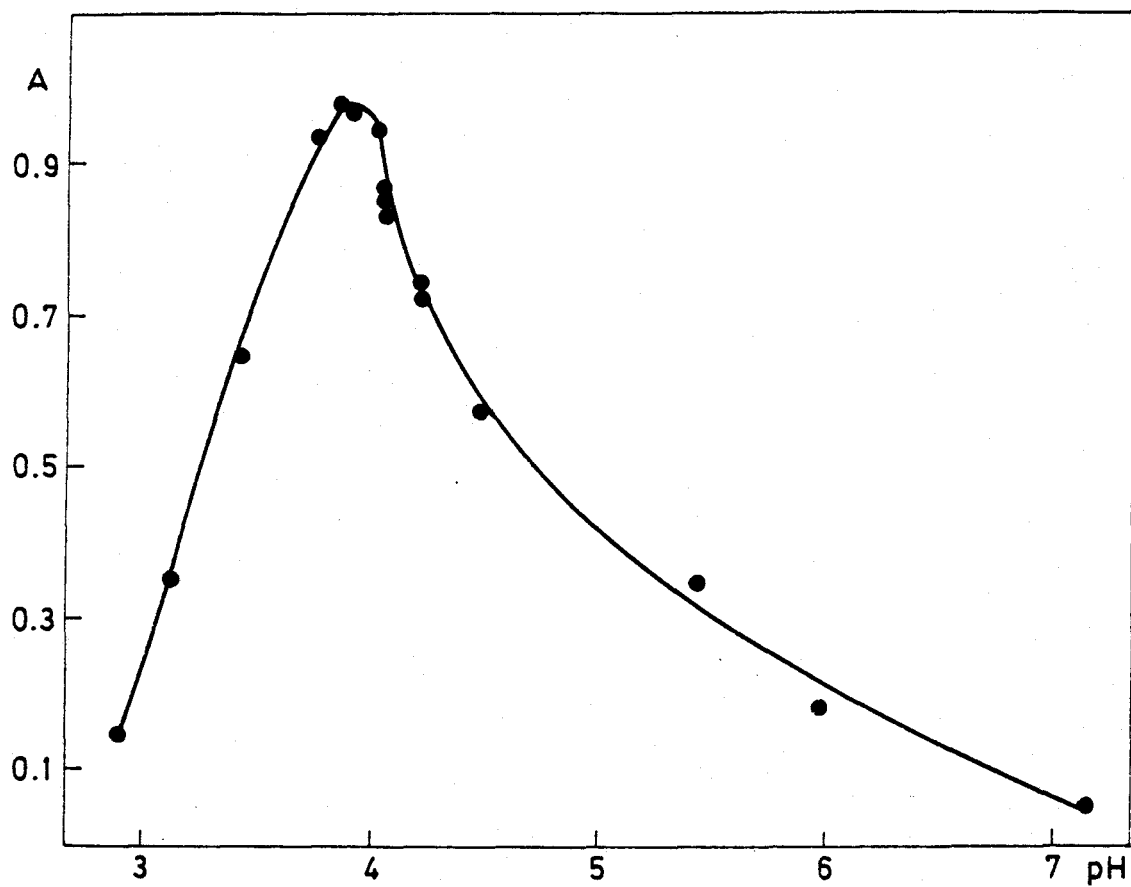


Fig. 36.- Curva A-pH del complejo Ga(III)-PpHBT.
415 nm. 1 ppm de Ga(III).

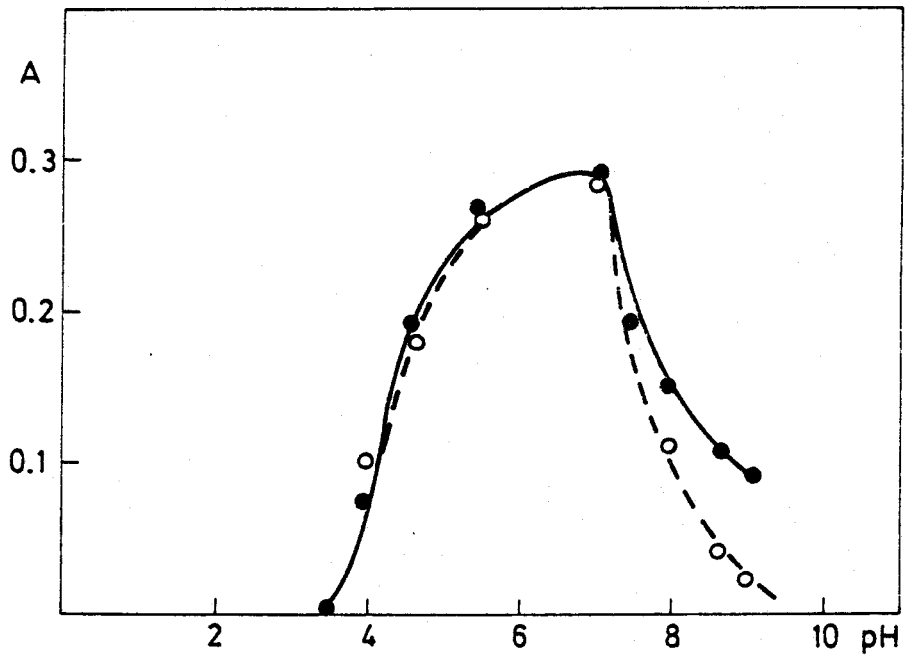


Fig. 37. Curvas A-pH del complejo Hg(II)-PpHBT.
○ 380 nm, ● 384 nm. 1 ppm de Hg(II).

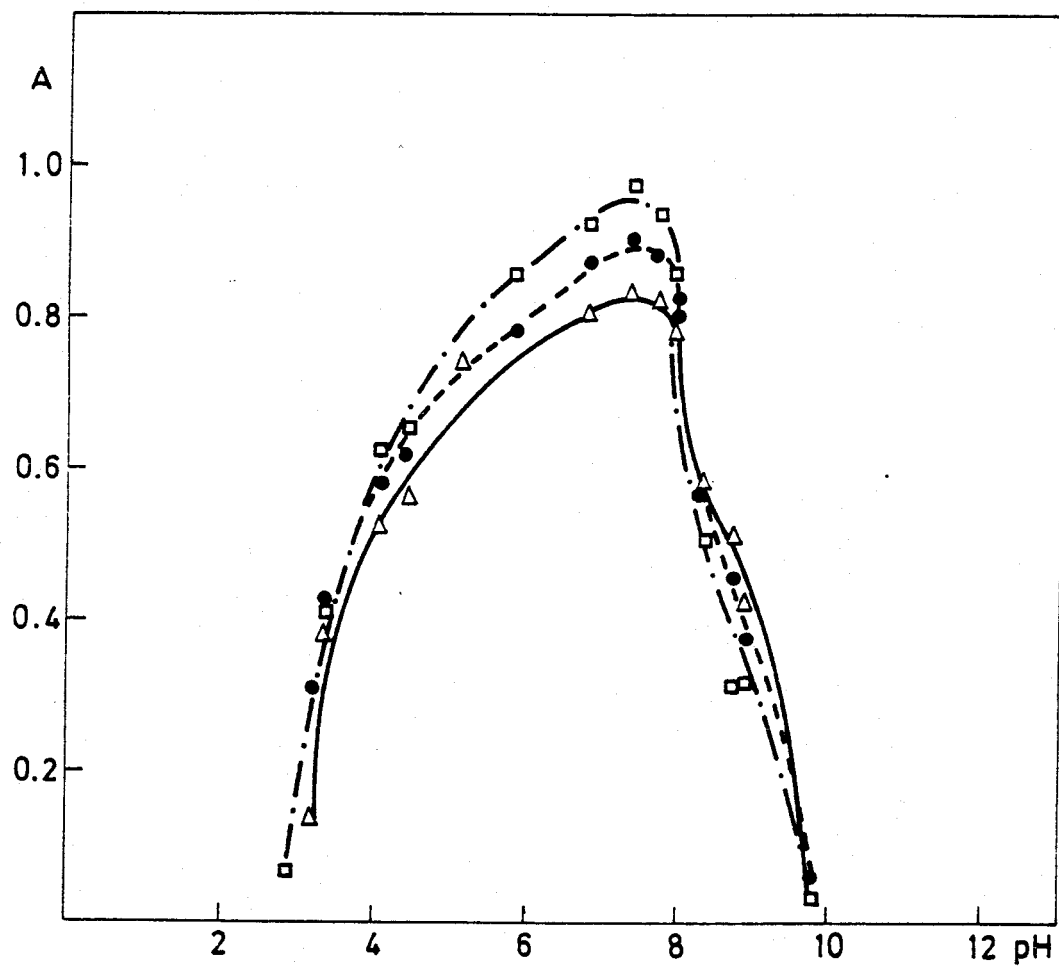


Fig. 38.- Curvas A-pH del complejo Ni(II)-PpHBT.

□ 390 nm, ● 400 nm, △ 408 nm. 1 ppm de Ni(II).

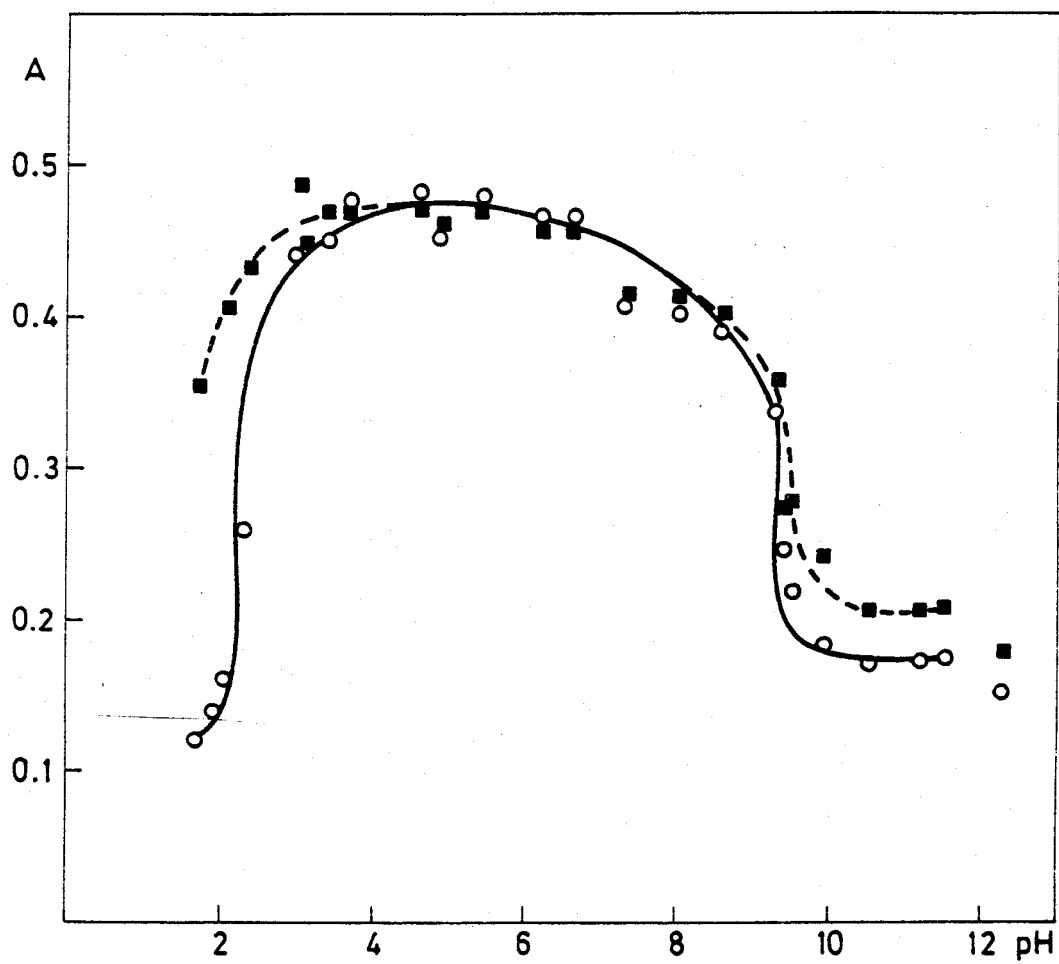


Fig. 39.a.- Curvas A-pH del complejo Co(II)-PpHBT.

○ 396 nm, ■ 406 nm. 0,6 ppm de Co(II).

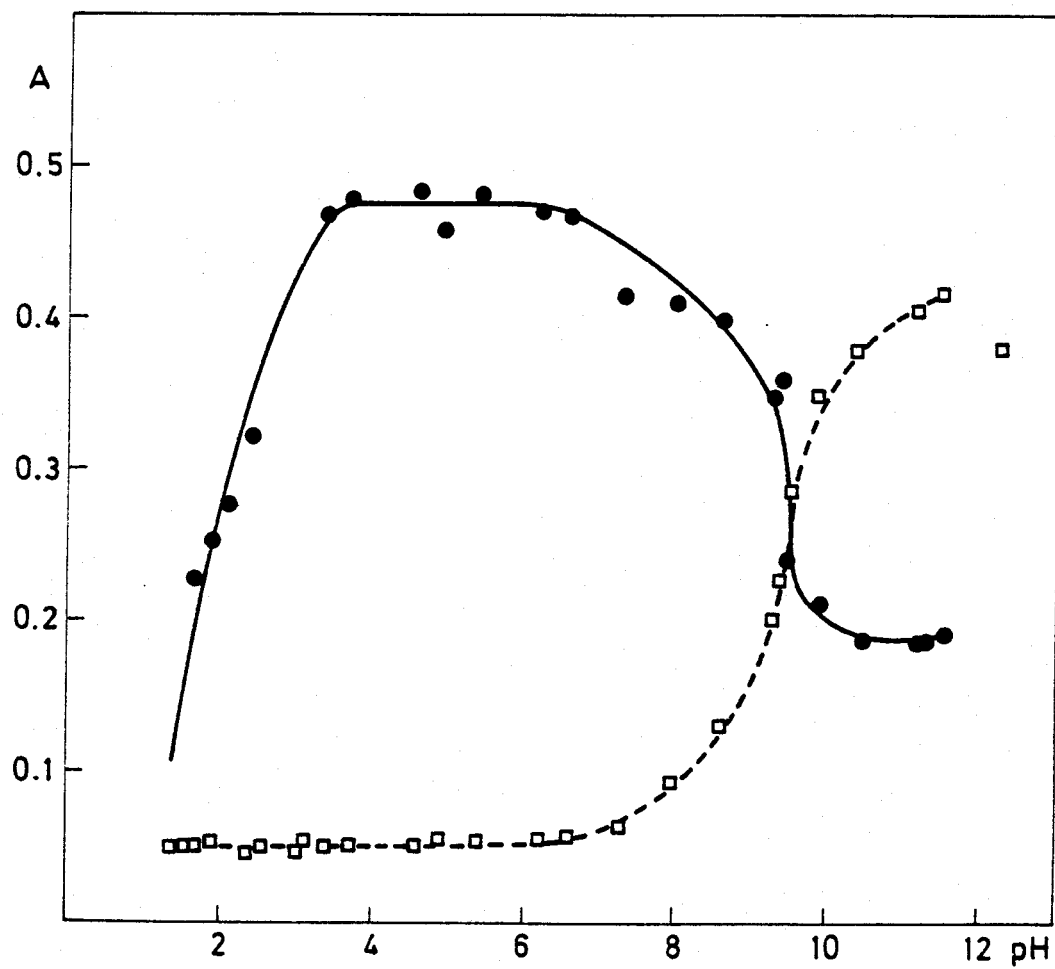


Fig. 39.b.- Curvas A-pH del complejo Co(II)-PpHBT.

● 400 nm, □ 500 nm. 0,6 ppm de Co(II).

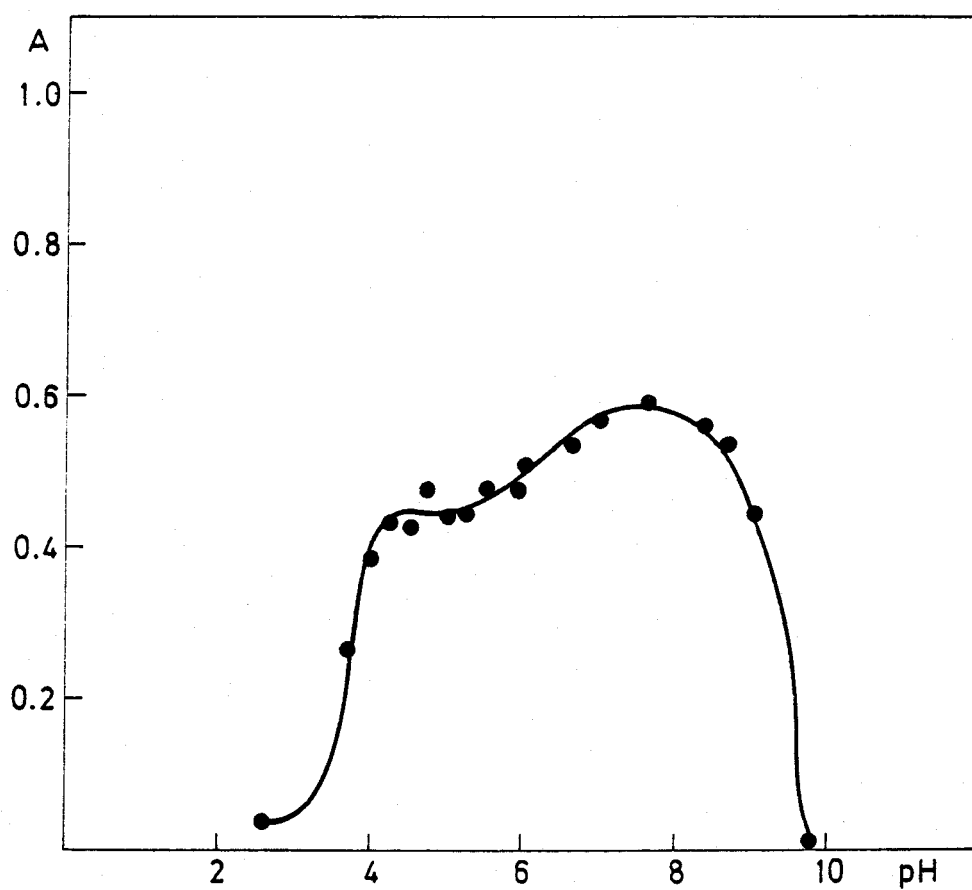


Fig. 40.- Curva A-pH del complejo Cu(II)-PpHBT.
404 nm. 1 ppm de Cu(II).

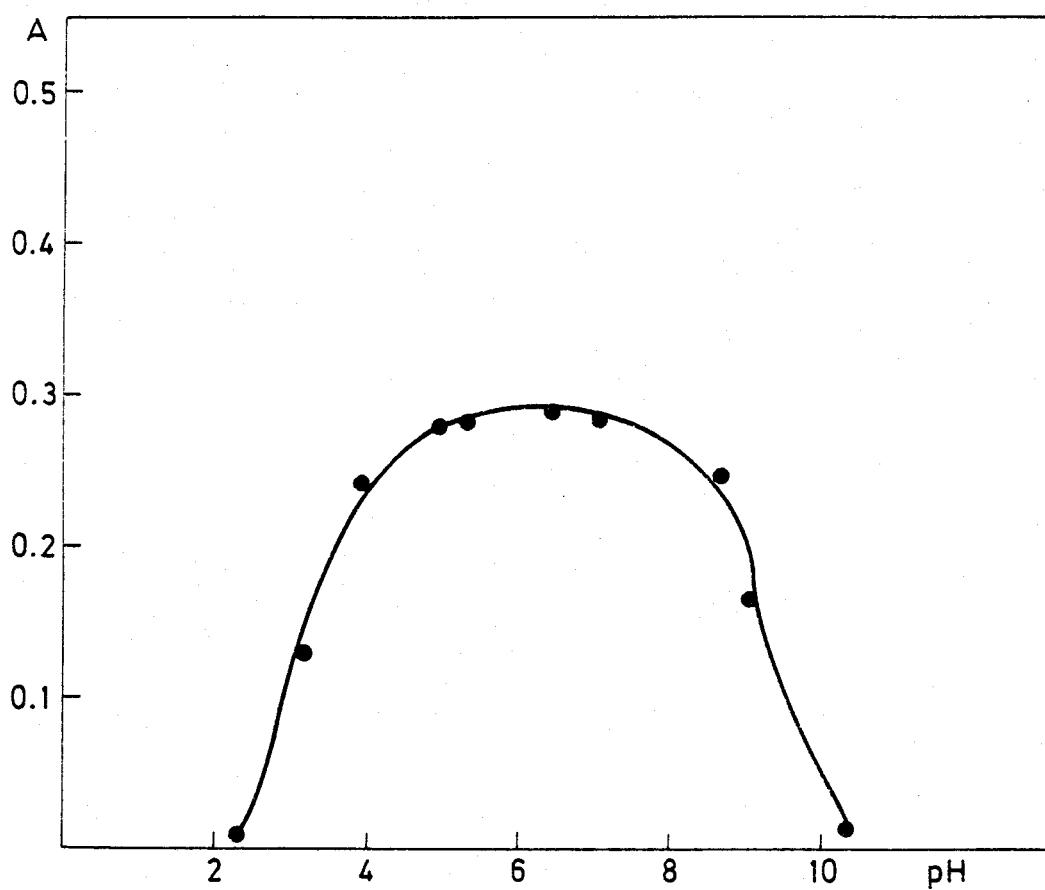


Fig. 41.- Curva A-pH del complejo In(III)-PRT.
408 nm. 0,5 ppm de In(III).

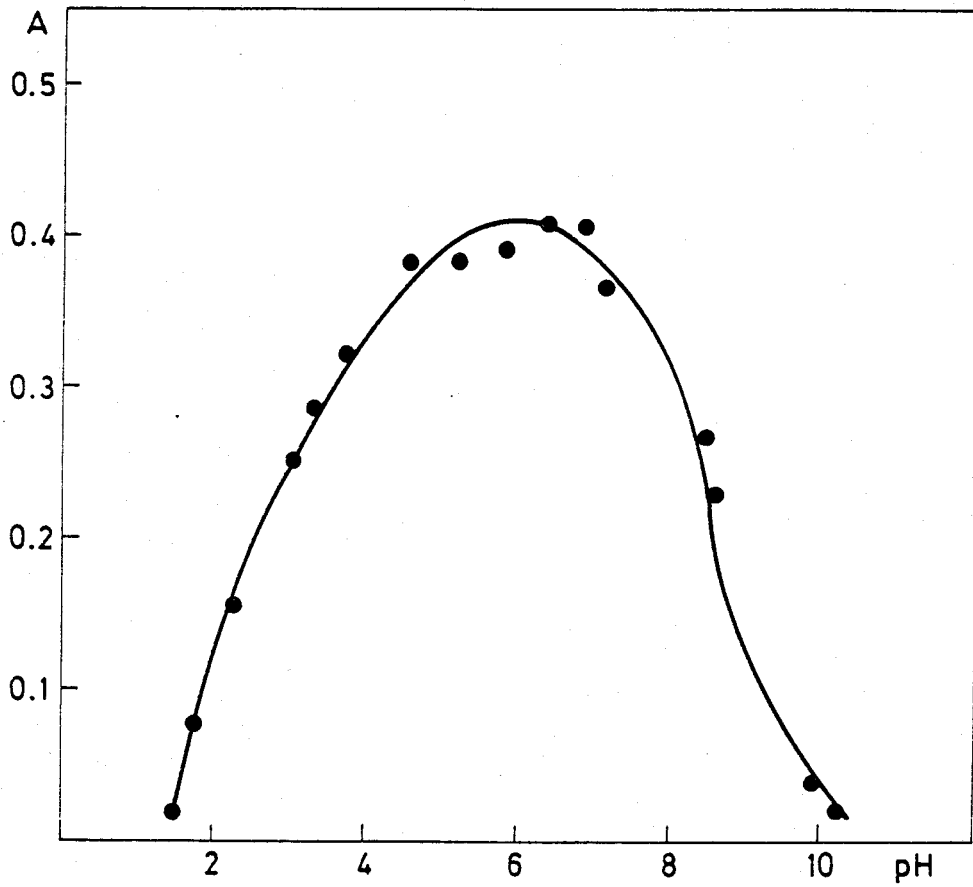


Fig. 42.- Curva A-pH del complejo Bi(III)-PRT.
412 nm. 1,5 ppm de Bi(III).

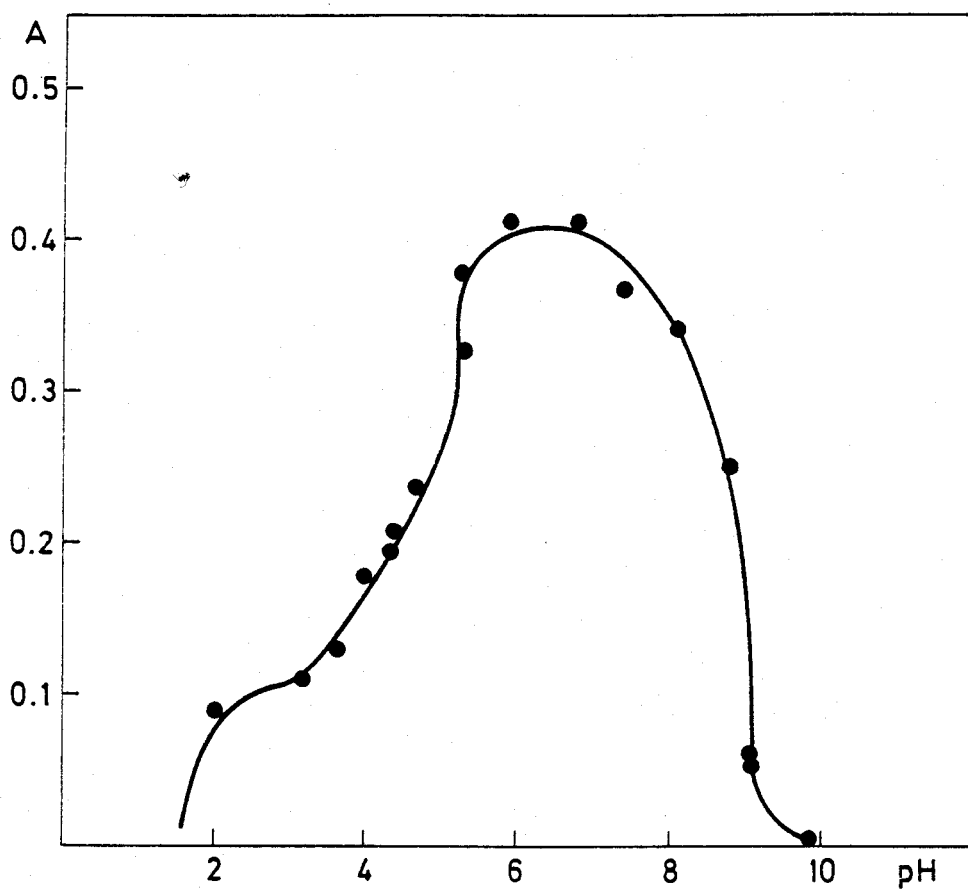


Fig. 43.- Curva A-pH del complejo Ga(III)-PRT.
413 nm. 0,5 ppm de Ga(III).

Capítulo III

REACCION DE PpHBT CON ZINC.

DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE ZINC.

La determinación espectrofotométrica del Zinc presenta es casa información en la literatura analítica. Pocos de los reactivos propuestos se recomiendan en los manuales (46, 47, 48), y mucho de ellos no son comerciales. De todos los reactivos propuestos, la ditizona es, sin duda, el más ampliamente utilizado, pudiéndose conseguir que la determinación de zinc sea selectiva, utilizando mezclas de agentes enmascarantes. Sin embargo, el método es muy laborioso y tedioso, obteniéndose desviaciones estandar superiores al 10%.

La gran sensibilidad que presenta el reactivo PpHBT al reaccionar con Zn(II), justifica el que en la presente Memoria se optimice la determinación espectrofotométrica de zinc.

En el capítulo anterior, se estudiaron algunas de las características del sistema Zn(II)-PpHBT. El complejo se forma inmediatamente al añadir disolución del reactivo en DMF sobre la disolución de Zn(II), en medio acético-acetato el espectro presenta un máximo a 394 nm.

A continuación se estudian las distintas variables que puedan afectar a la reacción, para determinar las condiciones óptimas del método.

III.1 Estabilidad en el tiempo

Se preparan muestras según la técnica:

En matraces aforados de 25 ml. se pone 0.15 ml de disolución de Zn(II) de 100 ppm, 2 ml. de disolución de PpHBT al 0.2% (P/V) en DMF, 8 ml. de DMF, agente regulador de pH y agua destilada hasta el enrase.

Se miden las absorbancias frente a blancos preparados igual pero sin catión y a intervalos de tiempo adecuados, apreciándose que las absorbancias pueden medirse inmediatamente después de preparar las muestras, y que estas son estables, al menos, durante 40 minutos.

III.2 Influencia del pH

En el apartado II.3., se estudió la influencia de esta variable y se dedujo que la absorbancia es máxima para los valores de pH aparente entre 7-7.5.

III.3 Cantidad óptima de reactivo

Para este estudio se preparan muestras en las que haya una concentración de 0.6 ppm de Zn(II), y que vayan teniendo, cada vez, cantidades crecientes de reactivo. Se añade DMF para que su proporción sea del 40%, 5 ml de disolución tampón succinico-succinato y se enrasa con agua destilada. Se miden las absorbancias a 394 y 400 nm frente a blancos preparados de la misma manera, pero sin catión. Los resultados obtenidos se reflejan en la tabla 41.

TABLA 41

Influencia de la cantidad de reactivo en la absorbancia del complejo Zn(II)-PpHBT

ml. disolución PpHBT 0.2% pV en DMF	<u>Absorbancia</u>	
	394 nm	400 nm
1.5	0.488	0.490
2.0	0.500	0.503
3.0	0.569	0.560
4.0	0.572	0.573
5.0	0.540	0.546
6.0	0.547	0.550

Se consigue la máxima absorbancia cuando se añaden 4ml. de disolución de reactivo al 0.2% (p/V), para cada muestra de 25 ml. En estas condiciones la relación $|\text{PpHBT}|/|\text{Zn}|$ vale 116, lo cual significa que se necesita un gran exceso de reactivo para que se forme completamente el complejo

III.4 Influencia de la cantidad de tampón

Para conseguir un pH comprendido en la zona óptima (7-7.5), se eligió la disolución reguladora succinico-succinato de pH 5.2 descrita en el apartado "Reactivos y disoluciones".

La técnica seguida fué:

En matraces de 25 ml se pone 0.6 ppm de Zn(II), 2 ml de PpHBT al 0.2% (p/V) en DMF, 8 ml de DMF, cantidad variable de la solución tampón en estudio, completando hasta el enrase con agua destilada. Se miden las absorbancias a 394 nm y 400 nm, frente a un blanco preparado de manera análoga, pero sin catión.

En la tabla 42, se recogen los resultados obtenidos en las dos longitudes de ondas estudiadas.

TABLA 42

Influencia de la cantidad de tampón en la absorbancia del complejo Zn(II)-PpHBT

ml de tampón	<u>Absorbancia</u>	
	394 nm	400 nm
2	0.477	0.498
3	0.485	0.500
4	0.487	0.502
5	0.496	0.510
6	0.491	0.491

Los resultados denotan como al incrementar la cantidad de tampón añadida, la absorbancia aumenta hasta alcanzar un valor máximo, lo que se consigue con 5 ml de disolución tampón, cantidad que se usará en el estudio posterior.

III.5 Influencia de la fuerza iónica

La influencia de esta variable se estudia preparando una serie de muestras según la técnica:

En matraces de 25 ml., con una concentración de 0.6 ppm de Zn(II), se ponen 5 ml. de PpHBT al 0.240 (p/V) en DMF, 5 ml de DMF, 5 ml de tampón succinico-succinato de pH 5.2, cantidades variables de KCl 1 M y agua destilada hasta el enrase. Se miden las absorbancias a 394 y 400 nm frente a blancos y preparados de igual manera, pero

sin catión.

En la tabla 43 aparecen los resultados obtenidos.

TABLA 43

Influencia de la fuerza iónica en la absorbancia del complejo Zn(II)-PpHBT

m KCl 1M	<u>Absorbancia</u>	
	344 nm	400 nm
-	0.500	0.495
1	0.510	0.511
3	0.490	0.508
5	0.502	0.506

A la vista de estos resultados se puede afirmar, que la adición de cantidades crecientes de disolución de KCl 1M, no ejerce influencia significativa en la absorbancia del quelato, por lo que la fuerza iónica no es variable crítica, no siendo necesario añadir agente salino

III. 6 Influencia del orden de adición.

Se prepararon una serie de muestras, en las cuales se varió en todas las formas posibles el orden de adición del Zinc, reactivo y tampón, empleándose la técnica siguiente: En matraces de 25 ml se ponen 0.6 ppm de Zn(II), 5 ml de disolución de PpHBT al 0.2%. (p/V) en DMF, 5 ml de DMF, 5 ml de tampón succinico-succinato de pH 5.2 y agua destilada hasta el envase. Se miden las absorbancias a 400 y 394 nm, frente a blancos preparados de manera análoga, pero sin catión. En la tabla 44, se reflejan los resultados obtenidos.

TABLA 44

Influencia del orden de adición en la Absorbancia del complejo Zn(II)-PpHBT

Orden de adición	Absorbancia	
	394 nm	400 nm
C, R, T	0.473	0.476
C, T, R	0.476	0.480
R, C, T	0.479	0.481
R, T, C	0.468	0.470
T, C, R	0.475	0.480
T, R, C	0.484	0.487

C= disolución de catión

R= disolución de PpHBT en DMF más 5 ml de DMF

T= disolución tampón

No se aprecian variaciones significativas en la absorción del complejo al modificar el orden de adición, por ello, se eligió la secuencia más usual: catión, reactivo más DMF, tampón.

III. 7 Procedimiento recomendado

Una vez fijadas las condiciones óptimas en los apartados anteriores se propone el siguiente procedimiento para la determinación espectrofotométrica de Zn(II) con PpHBT.

Técnica.- En un matraz de 25 ml, se pone una alícuota de la disolución de Zn(II), 5 ml de PpHBT al 0.2% (p/V) en DMF, 5 ml de DMF, 5 ml de tampón succínico-succinato potásico de pH 5.2. Se enrasa con agua destilada y se mide la absorbancia a 394 ó 400 nm, frente a un blanco preparado de igual forma pero sin catión.

III. 8 Influencia de la concentración de Zn(II) en la absorbancia del complejo. Cumplimiento de la ley de Beer.

El cumplimiento de la ley de Beer se estudia siguiendo el procedimiento recomendado en el apartado anterior, se prepararon una serie de muestras con cantidades variables de Zn(II) comprendidas entre 0.1 y 1.3 ppm. Los resultados obtenidos se recogen en la tabla 45, y están representados en la figura 44.

TABLA 45

Ley de Beer para el complejo Zn(II)-PpHBT

ppm de Zn(II)	Absorbancia	
	394 nm	400 nm
0.1	0.071	0.081
0.2	0.164	0.167
0.3	0.262	0.261
0.4	0.341	0.342
0.5	0.403	0.415
0.6	0.489	0.494
0.7	0.538	0.557
0.8	0.635	0.648
0.9	0.709	0.724
1.0	0.793	0.806
1.1	0.857	0.873

La ley de Beer se cumple entre 0.1 y 1.1 ppm de Zn(II).

Aplicando el método de los mínimos cuadrados se obtiene la ecuación de la recta $y = 0.7872 X + 0.015$, con un coeficiente de correlación de 0.9995. La absortividad molar es la pendiente de la recta que expresada en $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ presenta el valor de 51.500.

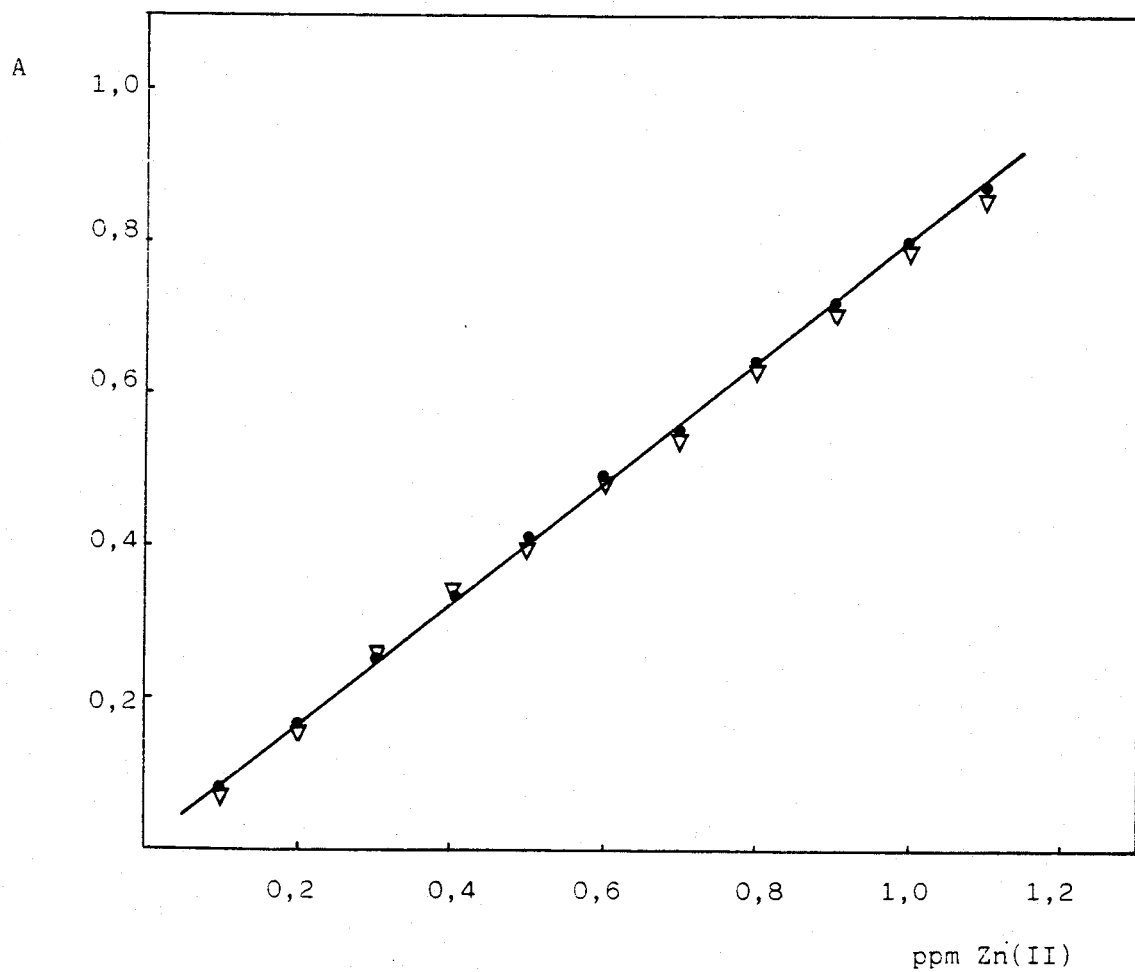


Fig. 44.- Ley de Beer Zn(II)-PpHBT. ∇ 394 nm, \bullet 400 nm.

III. 9 Determinación de la zona de mínimo error fotométrico.

Este parámetro se determina mediante el gráfico de Ringbom (49), para ello se representa el porcentaje de transmitancia (%T) frente al logaritmo decimal de la concentración de catión expresada en ppm, la zona de mínimo error corresponde al tramo recto de la gráfica obtenida.

Se utilizan los datos obtenidos en la ley de Beer, y a partir de ellos se calcula %T y log. ppm Zn. En la tabla 46 aparecen los datos obtenidos y su representación gráfica se indica en la fig. 45.

TABLA 46

Gráfico de Ringbom para el quelato Zn(II)-PpHBT

log ppm Zn	% T	
	394 nm	400 nm
-1.000	85.0	83.4
-0.699	69.2	68.5
-0.523	54.6	55.0
-0.398	46.1	45.8
-0.301	39.7	38.7
-0.222	32.6	32.2
-0.155	29.1	27.9
-0.097	23.3	22.6
-0.046	19.6	19.0
-0.000	16.2	15.8
-0.041	13.9	13.5

El gráfico de Ringbom indica que la zona de mínimo error está comprendida entre 0.2 y 1 ppm de Zn para ambas longitudes de onda estudiadas.

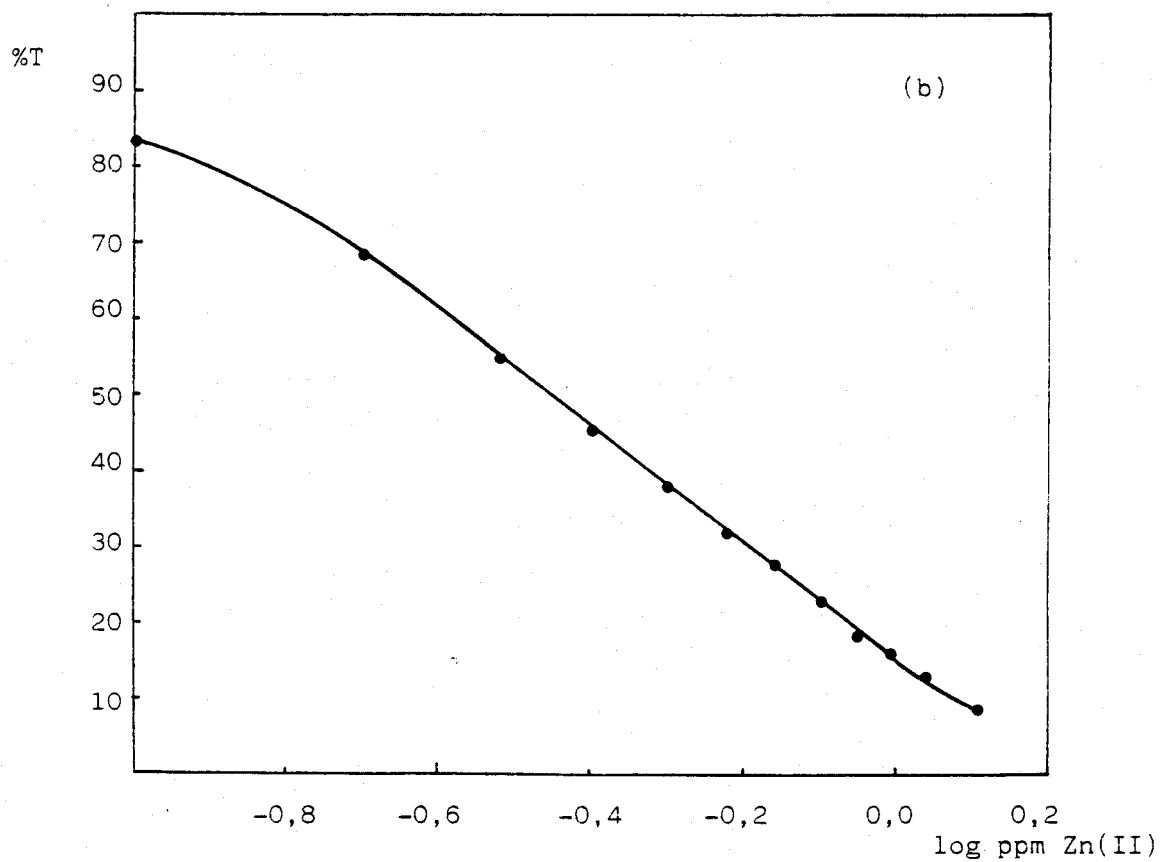
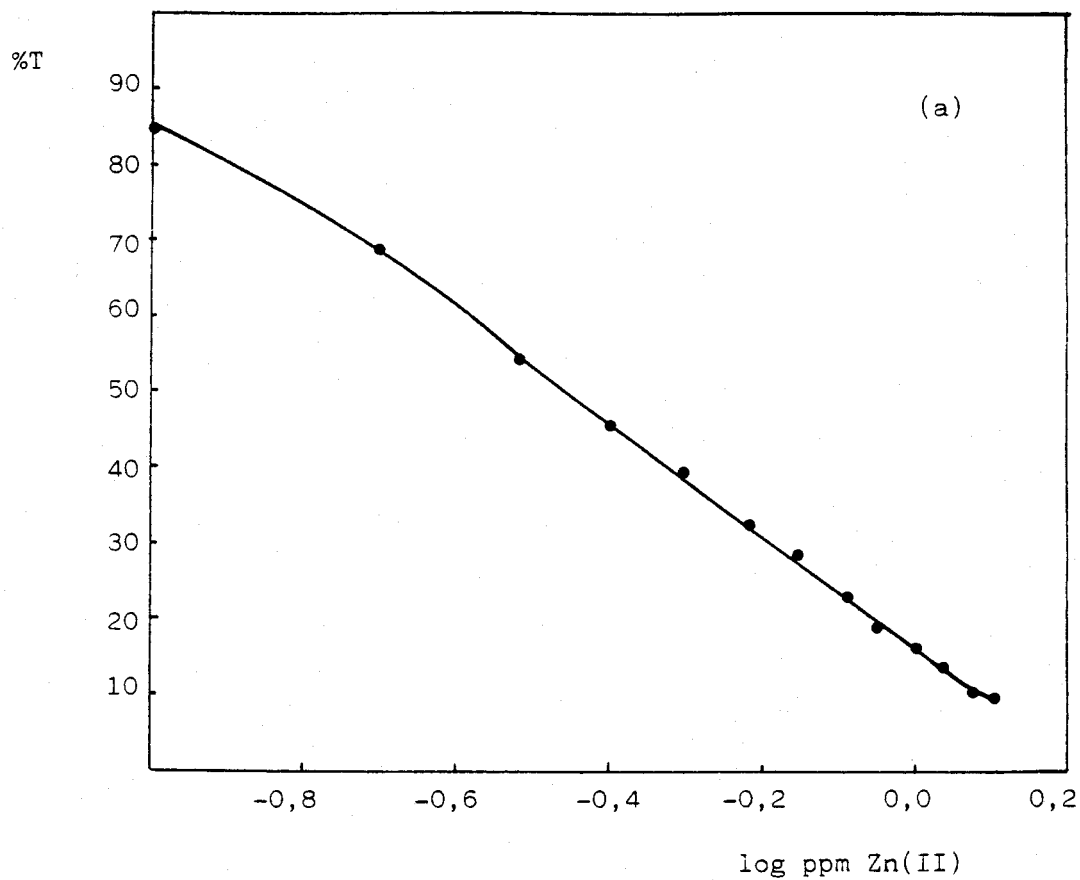


Fig. 45.- Zona de mínimo error fotométrico, Zn(II)-PpHBT.

Método de Ringbom. (a) 394 nm, (b) 400 nm.

III. 10 Determinación de la estequiometría del complejo Zn(II)- PpHBT.

La determinación de la estequiometría de los quelatos formados por un compuesto y los iones metálicos es de gran información dentro de su estudio. Por esta causa, abordamos seguidamente su cálculo, valiéndonos para ello de los métodos de la razón molar (50) y variaciones continuas (51), excepto en el caso de complejos débiles en que se han aplicado los métodos de las rectas de Asmus (52) y de Holme-Langmyhr modificado (53). En los siguientes apartados se detalla la aplicación de estos métodos.

Método de la razón molar (50)

Para aplicar este método se prepara una serie de matraces aforados de 25 ml, con una concentración de Zn(II) de 0.6 ppm, se añaden cantidades variables de reactivo y DMF, 5 ml de disolución tampón succínico-succinato de pH 5,2 y se enrasa con agua destilada. El porcentaje de DMF es constante en todas las muestras e igual a un 40%. Las absorbancias se miden frente a blancos preparados de manera análoga, pero sin catión. En la tabla 47 aparecen los datos obtenidos y su representación gráfica se puede ver en la figura 46.

A la vista de los resultados antes mencionados, se puede afirmar que no aparece ninguna estequiometría definida, lo que no debe sorprendernos, ya que al determinar la cantidad óptima de reactivo, se comprobó, que se necesitaba un gran exceso del mismo para formar totalmente el complejo. Esto nos lleva a tener que emplear otros métodos de cálculo, útiles para complejos débiles o medianamente fuertes.

TABLA 47

Razòn Molar Zn(II)-PpHBT

PpHBT / Zn	Absorbancia	
	394 nm	400 nm
0.29	0.090	0.08
0.58	0.029	0.029
0.73	0.059	0.063
0.87	0.048	0.049
1.16	0.064	0.064
1.74	0.088	0.088
2.0	0.104	0.104
2,91	0.211	0.217
5.82	0.280	0.280
7.28	0.340	0.342
8.73	0.352	0.357
11.64	0.405	0.407
17.46	0.421	0.423
20.37	0.430	0.434
23.28	0.481	0.482
26.19	0.463	0.464
29.13	0.486	0.487
43.70	0.488	0.490
58.26	0.500	0.503
87.39	0.569	0.560
116.52	0.572	0.573
145.65	0.540	0.546
174.76	0.547	0.550

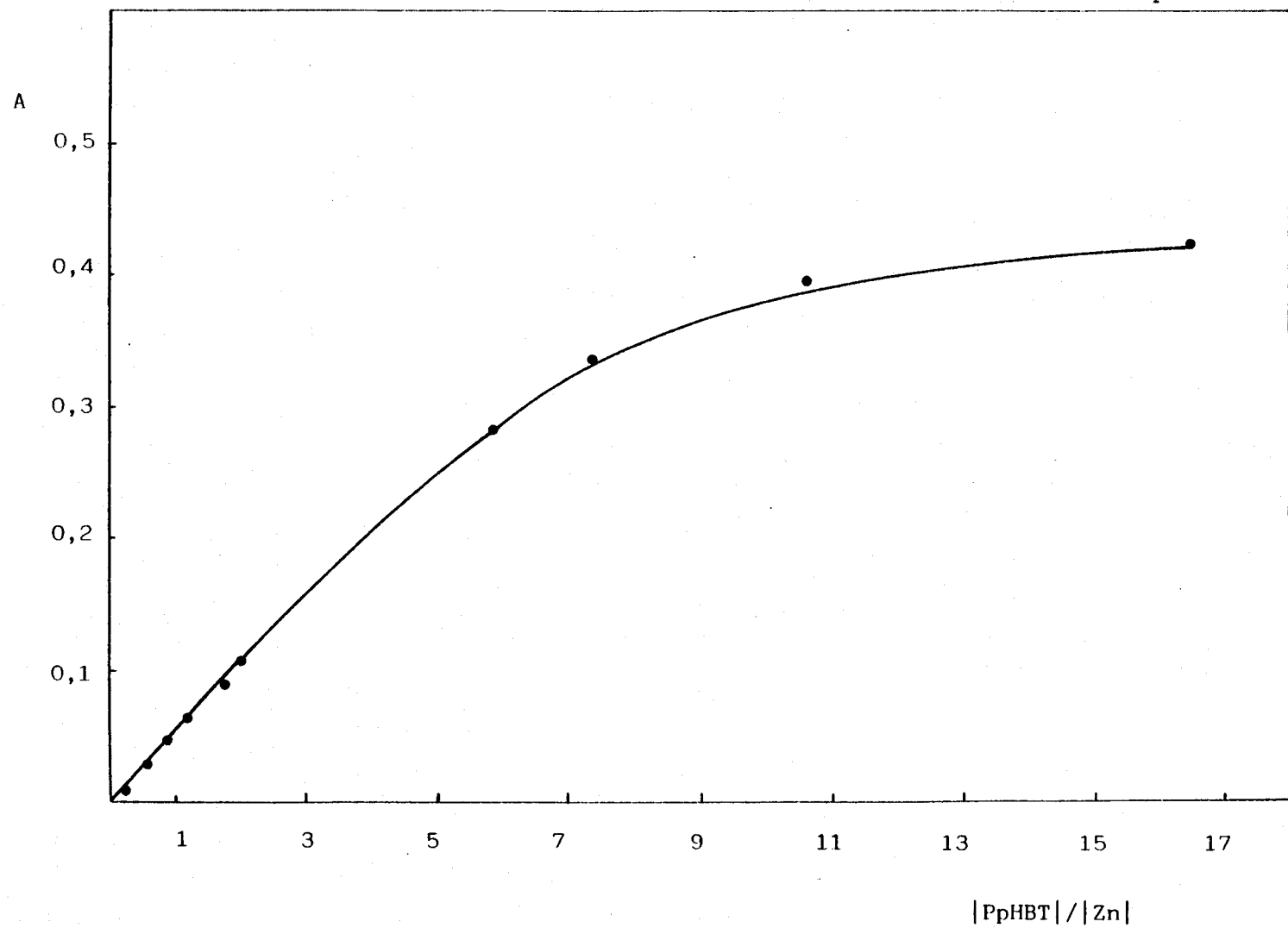


Fig. 46.- Razón molar Zn(II)-PpHBT.

Método de las rectas de Asmus (52)

A los datos experimentales obtenidos en el método de la razón molar, se les aplicó el tratamiento de las rectas de Asmus. Los valores de Absorbancia a 400 nm(A), de volumen de reactivo (V), así como las relaciones $1/A$, $1/V$, $1/V^2$ y $1/V^{1/2}$, se reflejan en la tabla - 48.

Tabla 48

Estequiometría del complejo Zn(II)-PpHBT por el método de Asmus

A	1/A	V	$(1/V)^n$		
			n=1	n=2	n=1/2
0.049	20.4	0.3	3.33	11.1	1.82
0.064	15.6	0.4	2.50	6.25	1.58
0.088	11.4	0.6	1.67	2.77	1.29
0.104	9.6	0.7	1.42	2.04	1.19
0.357	2.8	3.0	0.33	0.11	0.57
0.407	2.5	4.0	0.25	0.06	0.50
0.423	2.36	6.0	0.17	0.03	0.40

En la fig. 47 se representa $1/V^n$ para $n=1,2,1/2$, frente a $1/A$.

Para $n=1$, se obtiene una recta, $y=0,1718 x - 0,2054$ con un coeficiente de correlación de 0,9992.

Esto indica que la estequiometría del complejo es 1:1 ligando: metal.

Método de Holme-Langmyr modificado(53)

Segun este método, puede proponerse la expresión

$$\log. \frac{1}{|L|} = \frac{1}{n} \log.(x-1) + \frac{1}{n} \log. Bn$$

$$\text{siendo } x = \frac{A_0}{A}$$

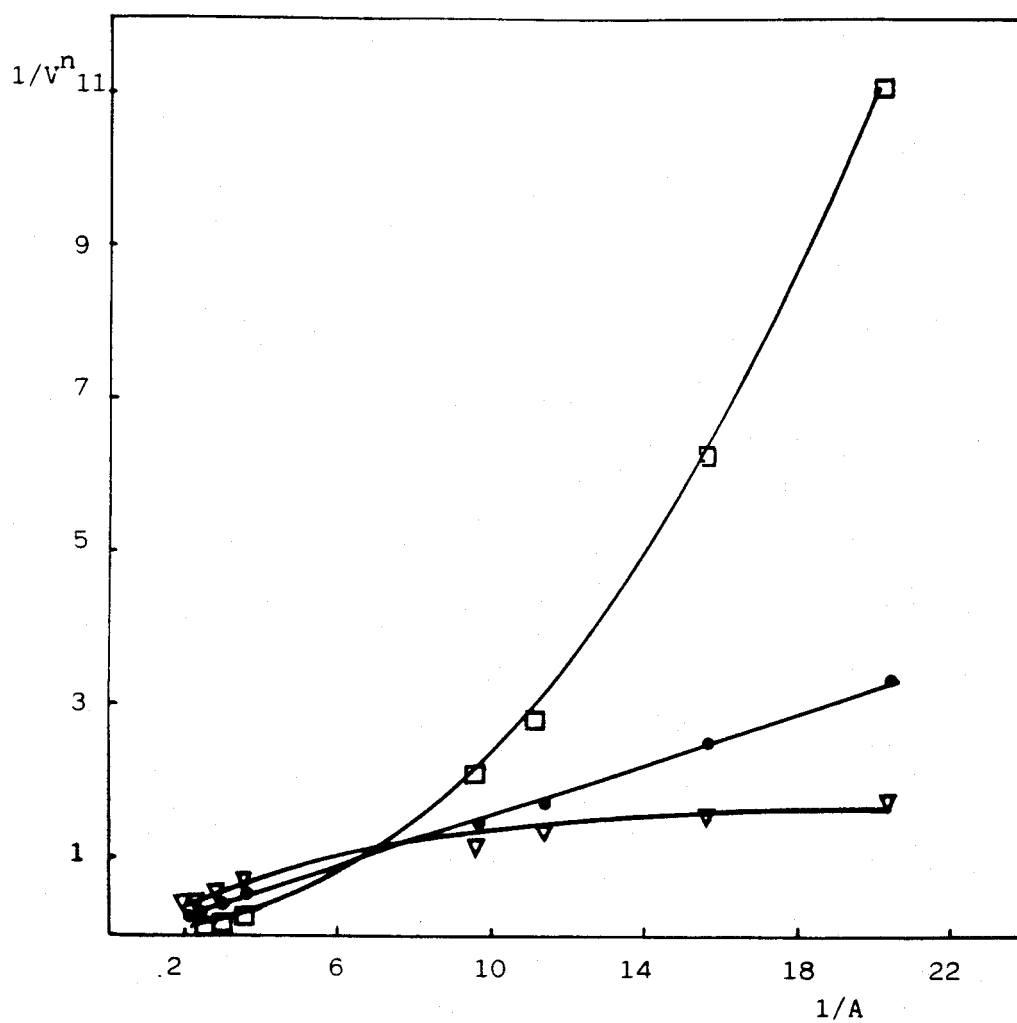


Fig. 47.- Método de las rectas de Asmus. Zn(II)-PpHBT.

● $n=1$, □ $n=2$, ▽ $n=1/2$

donde:

$|L|$ representa la concentración de ligando libre en cada muestra

n es el coeficiente estequiométrico

B_n constante de formación

A_0 = Absorbancia máxima

A = Absorbancia de la muestra

se representa $\log. \frac{1}{|L|}$ frente

a $\frac{1}{n} \log.(x-1)$, se obtiene una recta cuando n coincide con el verdadero coeficiente estequiométrico.

En la tabla 49 aparecen los valores de las coordenadas antes mencionadas.

TABLA 49

Método Holme-Lanmhyr modificado
para Zn(II)-PpHBT

$\log.(x-1)$	$\log. \frac{1}{ L }$
1.02	3.09
0.89	2.97
0.73	2.79
0.64	2.73
-0.25	2.10
-0.43	1.97
-0.49	1.79

Aplicando el método de los mínimos cuadrados a los valores de la tabla anterior se obtiene una recta de ecuación

$$y = 0,79 x + 2,25$$

que presenta un coeficiente de correlación de 0.9956, ver figura 48.

El hecho de que aparezca una recta ($n=1$), confirma que la es estequiometría del complejo es 1:1 ligando:metal.

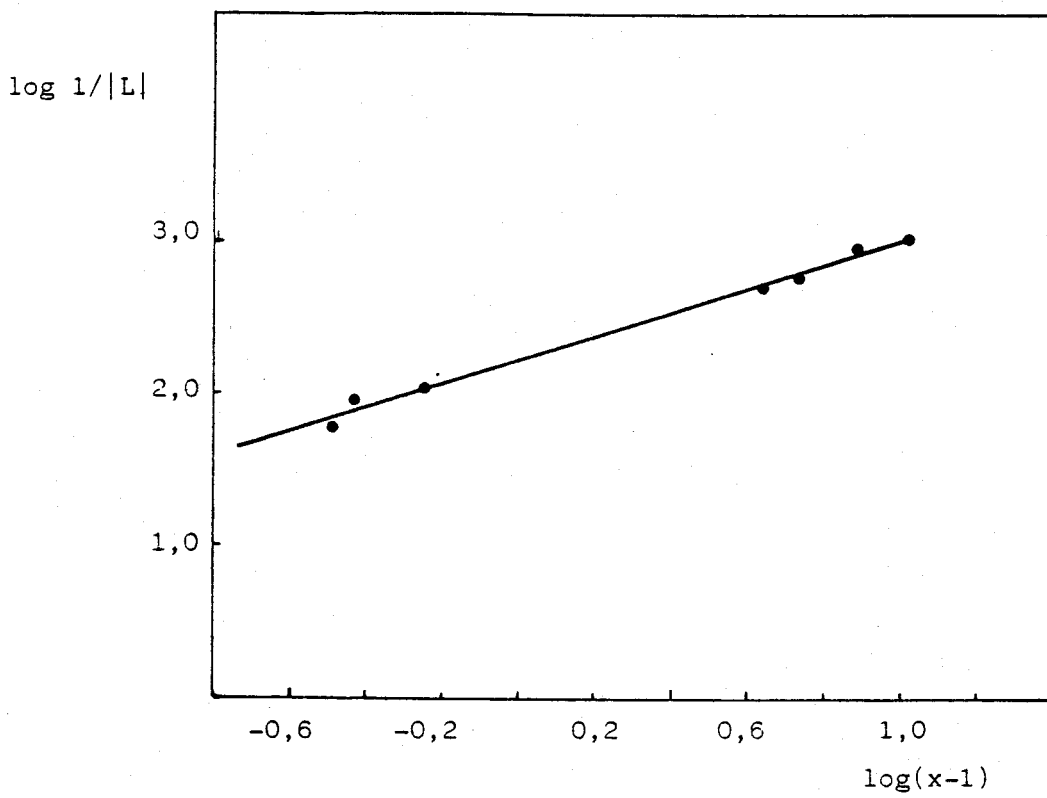


Fig.48.- Método de Holme-Langmhyr modificado. Zn(II)-PpHBT.

III. 11 Reproducibilidad del método

En orden a establecer la precisión de las medidas de absorbancia, se prepararon 11 muestra del mismo modo, según la técnica:

En matraces de 25 ml. que contienen 0.5 ppm. de Zn(II) se -- agregan 3 ml. de PPHBT al 0.2% (P/V) en DMF, 7 ml. de DMF, 5 ml. de tampòn succinico - succinato de pH 5,2 y agua destilada hasta el envase.

Las absorbancias se miden a 400 y 394 nm frente a un blanco preparado de identica forma pero sin catión. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 50.

TABLA 50

Estudio de la reproducibilidad del método

Nº ensayo	Absorbancia	
	300 nm	400nm
1	0.387	0.391
2	0.388	0.393
3	0.392	0.396
4	0.389	0.394
5	0.388	0.393
6	0.386	0.394
7	0.389	0.394
8	0.386	0.393
9	0.386	0.394
10	0.386	0.394
11	0.392	0.396

De los datos de la tabla 50 se deducen, para las dos longitudes de onda estudiadas, los valotes medios de la absorbancia (\bar{x}), desviación estándar (S), desviación estándar de la media (Sm) y porcentaje de error de la media (%E) (54), que se refleja a continuación:

$\lambda(\text{nm})$	\bar{X}	S	Sm	%E
394	0.388	$2.26 \cdot 10^{-3}$	$6.81 \cdot 10^{-4}$	± 0.40
400	0.394	$1.40 \cdot 10^{-3}$	$4.22 \cdot 10^{-4}$	± 0.23

Ambos errores estàn dentro del límite permitido en fotometría, aunque el valor obtenido a 400 nm es menor, de aquí que en lo sucesivo se trabaje a esta longitud de onda.

III.12 Estudio de las interferencias

El estudio de la magnitud de las perturbaciones que iones extraños causan en la determinación espectrofotométrica de 0.5 ppm de Zn (II) con PpHBT, se realizó según el método propuesto en el apartado III.6. El ión interferente se añade siempre antes que el reactivo. La interferencia de cationes se estudia hasta un límite máximo de 100 ppm y la de aniones hasta 1.000 ppm. Las absorbancias se miden a 400 nm frente a un blanco preparado de la misma forma, pero sin cati n ni interferente.

Los cationes se han utilizado en forma de nitratos, cloruros, sulfatos o acetatos. Los aniones como sales sódicas, amónicas o potásicas. Los resultados se recogen en la tabla 51, cuyo resumen es el siguiente

Interferencias de cationes

No interfieren

- Hasta 100 ppm (200/1) K(I), Rb(I), Cs(I), Be(II), Mg(II), Sr(II), Ba(II), La(III), Zr(II), Mo(VI), Ag(I), Al(III), Sb(III), Ce(VI), Th(IV)
- Hasta 50 ppm (100/1) Cr(III)
- Hasta 25 ppm (50/1) Ca(II), Sn(II)
- Hasta 10 ppm (20/1) U(VI)
- Hasta 4 ppm (8/1) W(VI)

Interfieren a una concentración de 0.5 ppm

Co(II), Fe(II), Y (III), Pd(II), In(III), Cu(II), Ga(III), Bi(III)
Cd(II), Hg(II), V(V), Pb(II), Ni(II), Mn(II)

Interferencias de aniones

No interfieren

- Hasta 1000 ppm (2000/1) SO_4^{2-} ; NO_3^- , Ac^- , F^- , Br^- , I^- , Cl^- , SO_3^{2-} , ClO_4^- ,
 ClO_3^- , BrO_3^- , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, PO_4^{3-} , SCN^- , Ac^- .
- Hasta 500 ppm (1000/1) CO_3^{2-} , tartratos, AsO_2^- , AsO_4^{3-}
- Hasta 100 ppm (200/1) NO_2^-
- Hasta 20 ppm (40/1) $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
- Hasta 10 ppm (20/1) citratos
- Hasta 0.5 ppm (1/1) IO_4^-

Interfieren a una concentración de 0.5 ppm: S^{2-} , IO_3^- , AEDT, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$,
 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$.

Tabla 51

Efecto de los iones extraños en la determinación de Zn(II) 0.5 ppm Zn

Iòn extraño ppm	Relaciòn iòn extraño/ Zn	Error %	comentario
100, K(I)	200	-0.2	
100, Rb(I)	200	0.2	
100, Cs(I)	200	+1.0	
100, Be(II)	200	-0.7	
100, Mg(II)	200	-0.2	
100, Sr(II)	200	-2.2	
100, Ba(II)	200	+0.2	
100, La(II)	200	+1.2	
25, Ca(II)	50	+2.7	
100, Zr(IV)	200	+2.6	precipita (a)
10, U(VI)	20	+2.8	
100, Mo(VI)	200	-0.5	
100, Al(III)	200	+2.1	precipita (a)
100, Ce(IV)	200	0	
100, Th(IV)	200	-1.5	
4, W(VI)	8	+2.3	
100, Sb(III)	200	-1.2	
25, Sn(II)	50	-1.2	
50, Cr(III)	100	2.3	
100, Ag(I)	200	1.4	
0.5, Co(II)	1	107.0	
0.5, Fe(II)	1	113.7	
0.5, F(III)	1	121.4	
0.5, Pd(II)	1	37,2	
0.5, In(III)	1	55.4	
0.5, Cu(II)	1	58.6	
0.5, Ga(III)	1	5.5	
0.5, Bi(III)	1	52.9	
0.5, Cd(II)	1	30.2	

Tabla 51
(continuaciòn)

Iòn extraño ppm	Relaciòn iòn extraño/Zn	Error %	Comentario
0.5, Hg(II)	1	27.2	
0.5, V(V)	1	17.4	
0.5, Pb(II)	1	13.5	
0.5, Ni(II)	1	104.6	
0.5, Mn(II)	1	5.3	
1000, NO ₃ ⁻	2000	-0.7	
1000, Ac ⁻	2000	-0.5	
1000, F ⁻	2000	0.8	precipita (a)
1000, Br ⁻	2000	-0.3	
1000, I ⁻	2000	-0.5	
1000, SO ₃ ⁼	2000	0.2	
1000, SO ₄ ⁼	2000	0.0	
500, CO ₃ ⁼	1000	-0.5	
100, NO ₂ ⁻	200	-0.2	
1000, ClO ₄ ⁻	2000	-0.7	
1000, ClO ₃ ⁻	2000	0.0	
1000, BrO ₃ ⁻	2000	-0.7	
10, citrato	20	-0.7	
0.5, IO ₄ ⁻	1	-1.9	
1000, Cl ⁻	2000	-0.2	
500, tartrato	1000	2.1	
500, AsO ₂ ⁻	1000	2.0	
500, AsO ₄ ³⁻	1000	0.0	
1000, B ₄ O ₇ ⁼	2000	1.5	
10.000, S ₂ O ₃ ²⁻	20.000	-2.2	
1300, PO ₄ ⁼	2600	0.8	
1000, SCN ⁻	2000	-1.3	
0.5, S ⁼	1	-35.8	
0.5, IO ₃ ⁻	1	+11.2	

Tabla 51
(continuaci3n)

I3n extra3o ppm	Relaci3n i3n extra3o/Zn	Error %	Comentario
0.5, IO_3^-	1	+11.2	
0.5, AEDT	1	-12.7	
10.000, Tiosemi- carbaci	20.000	2.7	
0.5, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	1	-68.0	
0.5, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	1	-36.3	

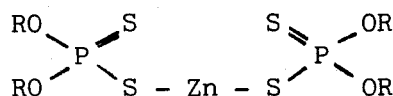
(a): medidas hechas despu3s de centrifugar.

Se han ensayado como enmascarantes tiosulfato, tiosemicarbaci da y ioduro.

En presencia de 10.000 ppm de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ pueden determinarse 0.5ppm de Zn(II) estando presente igual cantidad de Cu(II), con tise^{mi}carbaci da no se lograron resultados satisfactorios. Igual le sucede al ioduro que no elimina la interferencia del plomo.

III. 13. APLICACIONES DE LA METODOLOGIA PROPUESTAIII. 13. 1 Determinación de Zinc en Aceites minerales y aditivos.

Los aditivos para aceites minerales y combustibles pueden utilizarse para eliminar o reducir al máximo los problemas relacionados con la herrumbre. Están constituidos por moléculas orgánicas polares, que forman una fina capa protectora de tipo monomolecular sobre las superficies metálicas. Las muestras que hemos analizado contienen dialquilfosfato de Zinc.



R: Radicales alquílicos de 6 a 8 carbonos.

Una cantidad adecuada de aceite lubricante se disuelve en éter de petróleo, extrayendo el Zinc con una disolución de PpHBT en H₂O-DMF (40%) tamponada con succinico-succinato a pH 5.2. La Absorbancia se mide a 400 nm frente a un blanco de reactivo.

El aditivo 1 se disuelve en una mezcla de alcohol n-amílico e isopropílico (3:10), extrayendo y determinando el Zinc de manera análoga a la anterior.

Para determinar el Zinc en el aditivo 2 fuè necesario hacer un tratamiento previo con HNO₃-HClO₄, obteniendo una disolución acuosa de la que se tomaron alicuotas adecuadas para hacer las determinaciones según el método propuesto en el apartado III. 7.

Los resultados obtenidos se reflejan en la tabla 52.

Tabla 52
determinación de Zinc en varias muestras

Muestra	% Zn (Hallado)*	% Zn (A.A.)
Aceite lubricante de automoción	0.051 _± 0.003	0.046
Aditivo 1	10.54 _± 0.06	10.59
Aditivo 2	1.33 _± 0.02	1.26

* Media de tres determinaciones.

III. 13. 2. Determinación de Zinc en preparaciones farmacéuticas

Los compuestos de Zinc, al igual que los de otros metales pesados como mercurio, plata y cobre, destruyen a los microorganismos ya que precipita y desnaturalizan las proteínas bacterianas. Por tanto, pueden actuar como antisépticos y desinfectantes, siendo ampliamente utilizados en dermatología.

Son de uso frecuente en preparados oftálmicos, así como en higiene de la boca y profilaxis de las infecciones. En soluciones concentradas pueden producir irritaciones e incluso ulceraciones sobre la piel; por tanto, es interesante disponer de métodos que nos permitan una rápida y precisa determinación de Zinc en estas preparaciones.

En las dos últimas décadas, se han descrito sofisticados métodos para determinar Zinc en preparaciones farmacéuticas; por ejemplo: métodos radioquímicos (55), de dispersión de rayos- β (56), de activación neutrónica (57), de fluorescencia de rayos X (58). Pero la mayoría de estos métodos no pueden aplicarse en análisis rutinarios, siendo los métodos fotométricos y de absorción atómica los más empleados, obteniéndose además los mejores resultados en cuanto a sensibilidad, exactitud y reproducibilidad. En este momento, es interesante resaltar que el precio de un equipo medio para determinaciones fotométricas es bastante inferior al que tienen los aparatos de absorción atómica, así como, los costes de mantenimiento son también inferiores en la primera técnica citada que en la segunda. Todo ello nos debe impulsar a poner a punto métodos fotométricos sensibles para el mayor número posible de elementos.

Para determinar Zinc en las preparaciones farmacéuticas analizadas, se diluyeron las muestras con agua o con agua:alcohol (4:1), para aquellas preparaciones cuya disolución es hidroalcohólica, tomando, luego, alícuotas adecuadas para hacer las determinaciones, según el procedimiento propuesto.

Los resultados obtenidos se detallan en la tabla 53.

Tabla 53

Determinación de Zinc en preparaciones farmacéuticas

Muestra	% Zn (a) (hallado)	% Zn (presente)
Oculos	0.507 \pm 0.005 b	0.50 b
Cloram-Zinc	0.32 \pm 0.01 b	0.45 b
Colirio-Llorens	0.50 \pm 0.001 b	0.50 b
Odomida	0.19 \pm 0.006 c	0.20 c
Kemphor	0.36 \pm 0.006 c	0.20 c

(a) determinaciones por triplicado.

(b) expresado como $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

(c) expresado como ZnCl_2

III. 14. Discusión de los resultados.

En la tabla 54 se resume un estudio comparativo entre el PpHBT y otros reactivos propuestos para la determinación fotométrica de Zinc.

El método propuesto en la presente Memoria es altamente sensible, simple y no utiliza sustancias tóxicas.

Otros reactivos han sido utilizados para la determinación de Zinc, sin embargo, algunos de ellos presentan inconvenientes, como pueden ser baja sensibilidad, inestabilidad del complejo, o complicación del método debido a la necesidad de extracción.

En otro orden de cosas, conviene comentar que el método propuesto para determinar Zinc en aditivos, sobre todo en el aditivo 2, sustancia de intenso color oscuro y muy viscosa, simplifica sustancialmente la metodología existente (59), ya que en ella se recomienda, una vez disuelta la muestra, una extracción del Zinc con AEDT- Na_2 , valoración con MgCl_2 , por último, extracción del Zinc con KCN y nueva valoración con MgCl_2 .

Tabla 54

Estudio comparativo entre PpHBT y otros reactivos de Zn(II)

Reactivo	pH òptimo	λ_{\max} (nm)	$\epsilon \cdot 10^{-3}$ ($l \cdot mol^{-1} cm^{-1}$)	Comentarios	Ref.
Ditizona	6.5-9.5	540	95.0	Extracciòn en cloroformo ò Cl_4C .	47, 60
Zincon	8.5-9.5	625	24.0	Concentraciòn y aislamiento del Zn por extracciòn con dietilditiocarbamato sòdico.	(61)
5-Cl-PAN	8.0-11.0	570	84.0	Extracciòn en èter	(62)
2-2 dipiridil-2-quinolil-hidrazona	11.5-12.7	480	63.0	Estable solo 25 min.	(63)
2-(5-bromo-2-piridilazo)-5-dietilaminofenol	8.5	565	120.0		(64)
di- β -naftiltiocarbazona	9.5	560	113.0	Extracciòn con cloroformo	(65)
Diacetil mono(2-piridil)hidrazona	9.8-10.7	440	52.0		(66)
Piridin-2-aldehido saliciloilhidrazona	5.0-6.3	365	48.0	40% de etanol	(67)
PST	4.5-6.7	410	68	40% de dimetilformamida	(11)
PpHBT	7-7.5	400	51.5	40% de dimetilformamida	--

Capítulo IV

REACCION DE PpHBT CON COBRE.

DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE COBRE.

La importancia del cobre en la industria moderna, justifica el estudio de métodos analíticos para este metal, encaminados a un mejor control de su producción, así como, su estudio en minerales y rocas, que puedan ser aprovechables industrialmente. Se han propuesto numerosos procedimientos analíticos para la determinación de cobre en suelos y rocas silíceas, la mayoría basados en la necesidad de proporcionar métodos faciales, rápidos y de bajo coste (68).

IV. 1. Estabilidad en el tiempo.

Siguiendo una técnica similar a la descrita en el apartado III. 1, se ha estudiado la estabilidad del complejo, que resulta ser estable al menos durante una hora.

IV. 2. Influencia del pH.

Como ya comentamos en el apartado II.3., la absorbancia máxima del complejo se alcanza cuando el pH aparente del medio está comprendido entre 4.3 y 5.2.

IV. 3. Cantidad óptima de reactivo.

Se preparan una serie de muestras en matraces de 25 ml. que contienen 1.04 ppm de Cu(III), V ml de disolución de PpHBT al 0.2 % (p/V) en DMF, 10-V ml. de DMF, 5 ml. de tampón fórmico-formiato pH 3.8, enrasando con agua destilada. Se miden las absorbancias a 404 nm frente a un blanco preparado de igual manera, pero sin catión.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 55.

Tabla 55

Influencia de la cantidad de reactivo en la Absorbancia del complejo
Cu(II)-PpHBT

ml. disoluciòn de PpHBT al 0.02%(PV)	Absorbancia 404 nm
1.0	0.380
2.5	0.410
3.0	0.411
4.0	0.414
6.0	0.411
8.0	0.411

En posteriores experiència pondremos, en cada matraz de 25 ml, 1 ml de reactivo al 0.24 (p/V), para asegurarnos un gran exceso de este.

IV. 4. Influencia del tipo y de la cantidad de tampòn.

Se preparan una serie de muestras segùn la tècnica:

En matraz aforado de 25 ml se ponen 1.04 ppm de Cu(II), 1.0 ml de PpHBT al 0.2 % (p/V) en DMF, 9 ml de DMF, cantidad variable del tampòn en estudio y se enrasa con agua destilada.

Se miden las absorbancias a 404 nm frente a blancos preparados de anàloga forma pero sin catiòn.

Los tampones ensayados son: Acètico-Acetato pH 3.8 y fòrmico-formiato pH 3.8.

En la tabla 56 se anotan los resultados obtenidos, con ambos tampones ensayados.

Tabla 56
Influencia del tampòn Cu(II)- PpHBT

Tampòn: Acético- Acetato			Tampòn: fòrmico- formiato		
ml	pH*	Absorbancia 404nm	ml	pH*	Absorbancia 404 nm
2	4.9	0.442	2	4.6	0.430
3	4.8	0.438	3	4.5	0.432
4	4.9	0.450	4	4.6	0.453
5	4.9	0.450	5	4.7	0.446
6	4.9	0.441	6	4.5	0.451

* pH aparente

A la vista de los resultados de la tabla 56 se elije el tampòn fòrmico-formiato, ya que su capacidad reguladora es superior a la del acético-acetato en el intervalo de pH de trabajo, siendo 5 ml la cantidad de solución a emplear.

IV. 5. Influencia de la fuerza iónica.

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

En matraces de 25 ml, que contienen 1.04 ppm de Cu(II), se ponen 1.0 ml de PpHBT al 0.2% (p/V) en DMF, 9 ml de DMF, 5 ml de tampòn fòrmico-formiato pH 3.8, cantidades variables de agente salino y agua destilada hasta el enrase.

Las absorbancias se miden a 404nm frente a blancos preparados de manera análoga, pero sin catión.

Como agente salino se ensaya con KCl.

En la tabla 57 aparecen los resultados obtenidos.

Tabla 57
Influencia de la fuerza ionica en la Absorbancia del
complejo Cu(II)-PpHBT

ml KCl 1M	Absorbancia 404 nm
1	0.445
3	0.450
5	0.453
6	0.448

El uso de agente salino no modifica significativamente la Absorbancia del quelato por lo que en el posterior estudio se prescindirá de su adición.

IV. 6. Influencia del orden de adición

Para estudiar la influencia del orden de adición se preparan una serie de muestras que contengan en un matraz aforado de 25 ml:

Una concentración de Cu(II) de 1.04 ppm, 1 ml de PpHBT al 0.2% (p/V) en DMF, 9 ml de DMF, 5 ml de tampón fórmico-formiato pH 3.8 y agua destilada hasta el enrase, se ensayan todos los órdenes posibles. Las absorbancias se miden a 404 nm frente a blancos preparados de igual manera, pero sin catión.

Los resultados obtenidos aparecen en la tabla 58.

Tabla 58
Influencia del orden de adiciòn en la Absorbancia
del quelato Cu(II)-PpHBT

orden de adiciòn	Absorbancia 404 nm
C,R,T	0.417
C,T,R	0.414
R,C,T	0.413
R,T,C	0.409
T,C,R	0.415
T,R,C	0.420

C= disoluciòn de Cu(II)

R= disoluciòn de PpHBT al 0.2% (p/V) en DMF más 9 ml de DMF

T= disoluciòn de tampòn fòrmico - formiato

Estos resultados nos indican, que el orden de adiciòn no influye en los mismos, por ello en los posteriores ensayos seguiremos el orden de adiciòn mäs lògico, es decir, disoluciòn de catiòn, reactivo, DMF y tampòn.

IV. 7. Procedimiento recomendado

En los apartados anteriores se ha optimizado la determinaciòn espectrofotomètrica de Cu(II) con PpHBT, para la cual proponemos:

La Tècnica: En matraz aforado de 25 ml, se pone una de disoluciòn de Cu(II), 1 ml de PpHBT al 0.2% (p/V) en DMF, 9 ml de DMF, 5 ml de tampòn fòrmico-formiato potàsico pH 3.8. Se enrasa con agua destilada, midiendo la Absorbancia a 404 nm frente a un blanco preparado de identica forma pero sin contener catiòn.

IV. 8. Influencia de la concentración de Cu(II) en la Absorbancia del complejo. Cálculo de la Absortividad molar.

Siguiendo la técnica descrita en el apartado anterior se preparan una serie de muestras en las que la concentración de Cu(II) varia entre 0.26 y 4.68 ppm.

En la tabla 59 se expresan los resultados obtenidos, y en la fig. 49 se han representado las Absorbancias frente a la concentración de Cobre.

Tabla 59

Ley de Beer para el complejo Cu(II)-PpHBT

ppm Cu(II)	Absorbancia 404 nm
0.26	0.109
0.78	0.306
1.30	0.525
1.82	0.729
2.34	0.940

La ley de Beer se cumple en el intervalo de 0.26 a 2.34 ppm de Cu(II). La recta obtenida responde a la ecuación $y=0.4025x+0.0002$, con un coeficiente de correlación de 0.9999. Haciendo el cambio de unidades oportunas, se obtiene el valor de la absortividad molar, que es de $25.6 \cdot 10^3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

IV. 9. Determinación de la zona de mínimo error fotométrico

Este parámetro se determina haciendo uso del Gráfico de Ringbom (15). Los datos se calculan a partir de los valores de absorbancia y concentraciones obtenidos para determinar la ley de Beer.

En la tabla 60 se señalan los resultados obtenidos. En la fig. 50 se representan los mismos

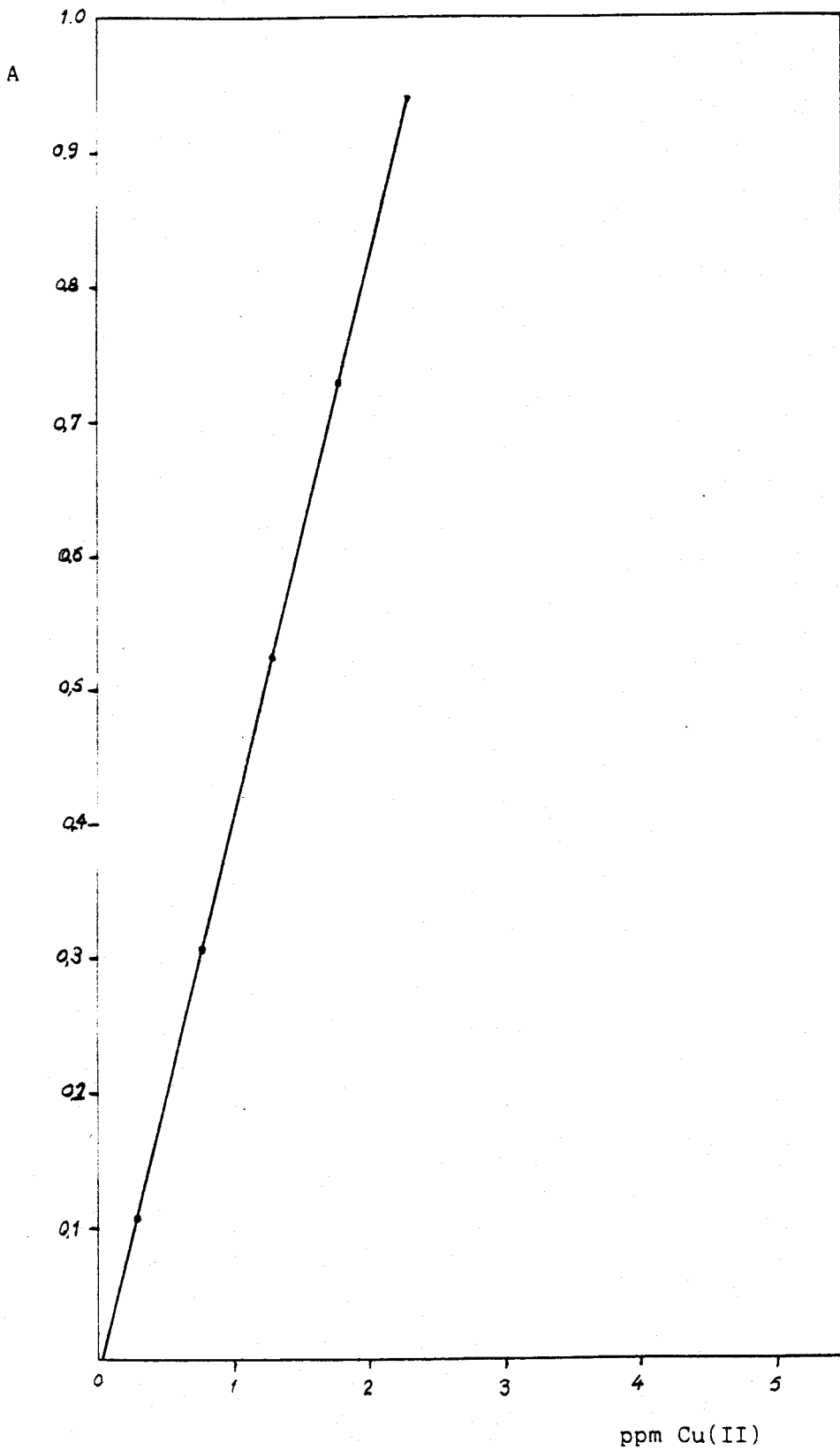


Fig. 49.- Ley de Beer Cu(II)-PpHBT. 404 nm.

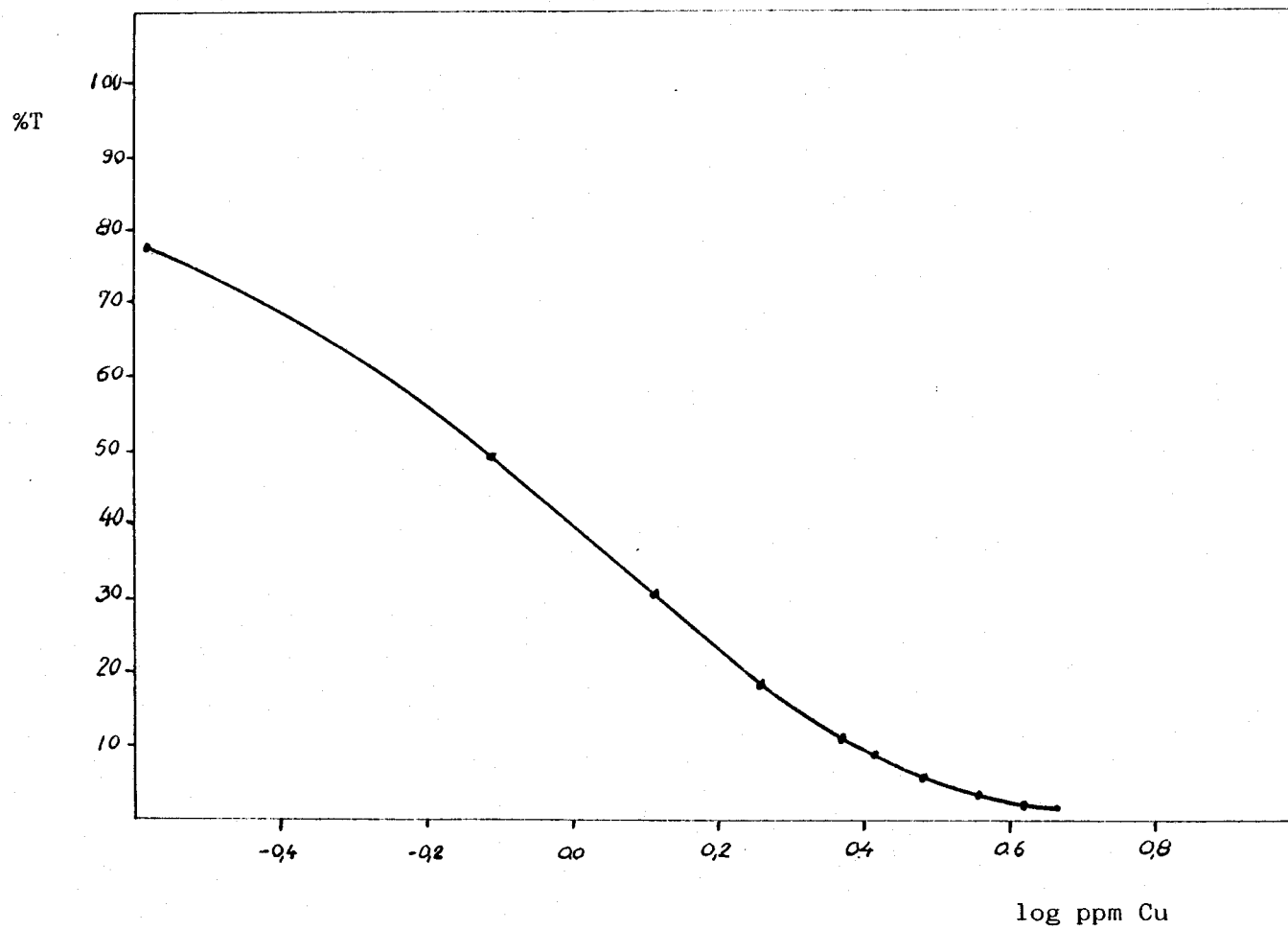


Fig. 50.- Zona de mínimo error fotométrico, Cu(II)-PpHBT. Método de Ringbom.

Tabla 60
Gráfico de Ringbom Cu(II)-PpHBT

Log. ppm Cu(II)	% T
-0.585	78.0
-0.108	49.7
0.114	30.0
0.260	18.8
0.369	11.5
0.415	9.4
0.494	6.0
0.561	4.0
0.619	2.5
0.670	1.7

La zona de mínimo error fotométrico, zona recta del gráfico, está comprendido entre 0.78 y 1.8 ppm de Cu(II).

IV. 10. Determinación de la estequiometría del quelato. Método de la razón molar (50)

Se aplica una técnica similar a la requerida en el apartado III. 10 (Razón molar), pero aquí las muestras contienen 1.06 ppm de Cu(II) y el pH se ajusta añadiendo 5 ml de solución tampón fórmico-formiato pH 3.8. Las absorbancias se miden a 404 nm, frente a blancos preparados de igual forma pero sin catión.

En la tabla 61 se muestran los valores obtenidos al realizar los ensayos con la técnica antes mencionada.

Tabla 61
Razòn molar Cu(II)-PpHBT

$ \text{PpHBT} / \text{Cu} $	Absorbancia 404 nm
0.16	0.036
0.33	0.083
0.41	0.101
0.49	0.120
0.65	0.166
0.98	0.260
1.31	0.366
1.63	0.380
3.27	0.422
4.09	0.410
4.90	0.411
6.54	0.414
9.80	0.411
13.07	0.411

En la figura 51, se representan las absorbancias frente a la relación ligando/catiòn. A la vista del gràfico obtenido la estequiometria puede ser 1:1 ò 1:2. Esto nos indica que debemos acudir a otro mètodo, que decida por una de las dos posibilidades.

Mètodo de las variaciones contìnuas (51)

Se preparan una serie de muestras segùn la tècnica:

En matraces de 25 ml se añaden cantidades variables de disoluciones equimolares, de catiòn y de ligando de tal manera que la suma de las concentraciones de catiòn y ligando permanezca constante en todas las muestras preparadas, DMF en cantidad necesaria para que su proporciòn sea del 40%, 5 ml de tampòn fòrmico-formiato pH= 3.8 y agua destilada hasta el enrase.

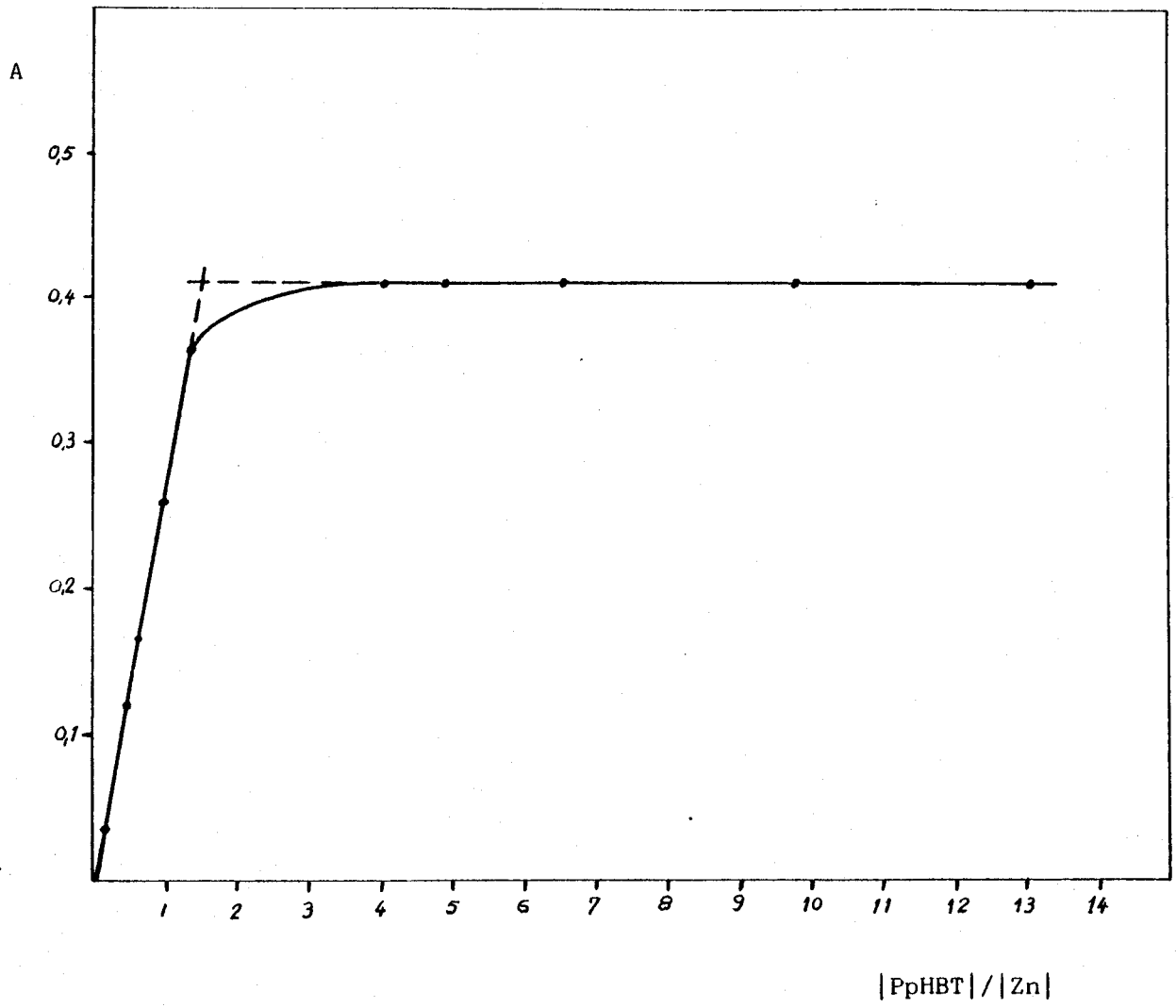


Fig. 51.- Método de la Razón molar, Zn(II)-PpHBT.

Las absorbancias se miden a 404 nm frente a blancos preparados de idéntica manera, pero sin añadir catión.

En la tabla 62 se relacionan los resultados obtenidos y en la fig. 52 se representan las absorbancias frente a la relación $|Cu|/|Cu|+|PpHBT|$, apreciándose que la estequiometría es 1:1.

Tabla 62
Variaciones continuas Cu- PpHBT

$ Cu / Cu + PpHBT $	Absorbancia 404 nm
0.1	0.210
0.2	0.414
0.3	0.621
0.4	0.776
0.5	0.642
0.6	0.508
0.7	0.371
0.8	0.244
0.9	0.116
0.95	0.058

IV. 11 Reproducibilidad del método

Se midieron las absorbancias de 11 muestras preparadas del mismo modo, siguiendo la técnica:

En matraces de 25 ml que contienen 1.04 ppm de Cu(II) se ponen 1 ml de PpHBT al 0.2% (p/V) en DMF, 9 ml de DMF, 5 ml de tampón fórmico-formiato pH 3.8 y agua destilada hasta el enrase

Las Absorbancias se miden a 404 nm frente a blancos preparados de manera análoga, pero sin catión.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 63

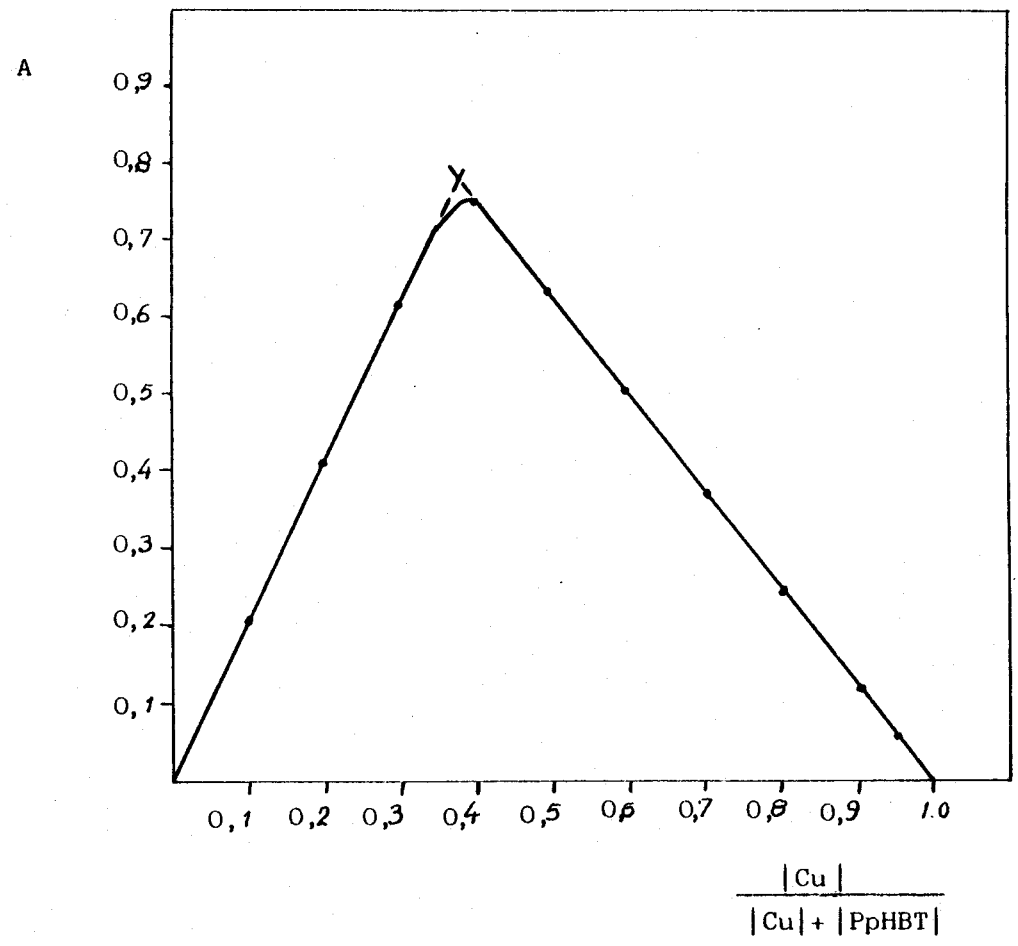


Fig. 52.- Variaciones continuas Cu(II)-PpHBT.

Tabla 63

Estudio de la reproducibilidad del método

nº ensayo	Absorbancia 404 nm
1	0.418
2	0.415
3	0.404
4	0.418
5	0.406
6	0.404
7	0.404
8	0.407
9	0.412
10	0.418
11	0.407

Realizando un tratamiento análogo al del apartado III.11, se obtienen los valores de desviación estandar $S = 6.02 \cdot 10^{-3}$, de absorbancia media $\bar{X} = 0.410$ y la desviación estandar de la media $S_m = 1.81 \cdot 10^{-3}$. El tanto por ciento de error de la media $\% E = 0.98\%$.

Error que esta dentro del limite permitido en la fotometría.

IV.12 Estudio de las interferencias

Para estudiar el orden de magnitud en que se afecta la formación del quelato Cu-PpHBT por la presencia de iones extraños, se preparan muestra según la técnica descrita en el apartado IV.7; en todas ellas hay 1.04 ppm de Cu(II) y el ión interferente se añade antes que el reactivo. Los cationes se estudian hasta un máximo de 100 ppm, mientras que los aniones se investigan hasta un limite superior de 1000ppm. Los aniones se han utilizado como sales amónicas, potásicas o sódicas, y los cationes como acetatos, cloruros o nitratos.

En la tabla 64 se exponen los resultados obtenidos y seguidamente, se hace un resumen de los mismos.

Interferencias de cationes

No interfieren

- Hasta 100 ppm.- Li(I), K(I), Rb(I), Cs(I), Be(II), Mg(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II), La(III), Th(IV), Tl(I).
- Hasta 50 ppm Cr(III)
- Hasta 25 ppm Al(III) U(VI)
- Hasta 10 ppm. Mn(II), Sn(II)
- Hasta 1 ppm. Sb(III)

Interfieren al mismo nivel (1 ppm). Co(II), Fe(III), Pd(II), - In(III), Bi(III), Ga(III), Hg(II), Ni(II), V(V), Pb(II), Cd(II), Zn(II).

Interferencia de aniones

No interfieren:

- Hasta 10.000 ppm Bicina, SCN^-
- Hasta 1000 ppm $\text{SO}_4^{=}$, Cl_4^- , NO_3^- , $\text{B}_4\text{O}_7^{=}$, $\text{PO}_4^{=}$, ClO_3^- , Ac^- , I^- , $\text{CO}_3^{=}$, $\text{SO}_3^{=}$, BrO_3^- , AsO_4^- , citrato,
- Hasta 400 ppm. $\text{C}_2\text{O}_4^{=}$
- Hasta 200 ppm. tartratos.
- Hasta 100 ppm. F^- , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$.
- Hasta 5 ppm. $\text{S}_2\text{O}_3^{=}$.
- Hasta 2 ppm. AEDT
- Hasta 1 ppm. NO_2^- , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, IO_3^- .

Interfieren al mismo nivel 1 ppm:

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, IO_4^- .

Tabla 64

Efecto de los iones en la determinaci3n de 1 ppm de Cu(II)

I3n extra3o ppm	Relaci3n i3n extra3o/Cu	Error %	Comentarios
100, Li(I)	100	-0.6	
100, K(I)	100	-0.5	
100, Rb(I)	100	+0.7	
100, Cs(I)	100	+0.6	
100, Be(II)	100	-0.7	
100, Mg(II)	100	0.9	
100, Ca(II)	100	0.4	
100, Sr(II)	100	1.0	
100, Ba(II)	100	0.6	
100, La(III)	100	0.0	
100, Th(IV)	100	-0.2	
100, Tl(I)	100	-0.7	
25, Al(III)	25	+1.6	
1, Co(II)	1	190	
1, Fe(III)	1	211.3	
1, Pd(II)	1	54.6	
1, In(III)	1	87.0	
1, Bi(III)	1	55.3	
1, Ga(III)	1	90.1	
1, Hg(II)	1	30.0	
1, Ni(II)	1	136.7	
1, Pb(II)	1	6.0	
1, V(V)	1	46.4	
1, Cd(II)	1	76.0	
10, Mn(II)	10	2.0	
25, U(VI)	25	1.7	
1, Zn(II)	1	104.3	
1, Sb(III)	1	2.1	
10, Sn(II)	10	1.6	
1000, SO ₄ ⁼	1000	0.3	

Tabla 56 (continuaci3n)

I3n extra3o ppm	relaci3n i3n extra3o/ Cu	error %	comentario
1000, CO ₃ ⁼	1000	2.0	
1000, ClO ₄ ⁻	1000	0.9	
1000, NO ₃ ⁻	1000	0	
1000, B ₄ O ₇ ⁼	1000	0.8	
1000, PO ₄ ⁼	1000	-0.5	
1000, ClO ₃ ⁻	1000	0.3	
1000, Ac ⁻	1000	0.5	
1000, SCN ⁻	10.000	-0.9	
1000, I ⁻	1000	0.5	
100, F ⁻	100	1.5	
1000, SO ₃ ⁼	1000	-0.3	
1000, BrO ₃ ⁻	1000	-1.3	
1000, AsO ₄ ⁻	1000	1.2	
1, NO ₂ ⁻	1	1.3	
400, C ₂ O ₄ ⁼	400	-1.4	
5, S ₂ O ₃ ⁻	5	-0.5	
200, tartratos	200	1.3	
1, Fe(CN) ₆ ³⁻	1	0.72	
1, Fe(CN) ₆ ⁴⁻	1	-55.1	
1000, citrato	1000	0.9	
2, AEDT	2	-1.3	
1, IO ₃ ⁻	1	0.9	
1, IO ₄ ⁻	1	6.0	
10.000, Bicina	10.000	-1.3	
100, P ₂ O ₇ ⁴⁻	100	0.0	

(a) medida efectuada despu3s de centrifugar.

Se han ensayado como agentes enmascarantes las siguientes especies: citrato, bicina, AEDT y SCN^- .

Con 1000 ppm de citrato se ha intentado eliminar las interferencias de cada uno de estos iones por separado.

1 ppm de Fe(III) , 100 ppm de Al(III) , 10 ppm de Sb(III) , -
20 ppm de Sn(II) , en todos los casos habia siempre presente 1,0 ppm de -
 Cu(II) .

Con 10.000 ppm de bicina y 2 ppm de AEDT se intenta eliminar la interferencia de 1 ppm de Zn(II) .

Por último, se emplearon 10.000 ppm de SCN^- para eliminar -
1 ppm de Zn(II) .

Con los agentes enmascarantes ensayados no se consiguiò subir el nivel de tolerancia para los cationes antes citados.

IV. 13 Determinaciòn de Cu(II) en aguas industriales.

El cobre puede presentarse en el agua procedente del contacto con minerales que contienen cobre, o de las gangas de producciòn de -
cobre. Pero es màs frecuente que el cobre encontrado en el agua sea un -
producto de la corrosiòn del cobre o de tubenas de aleaciones de este
metal. Las regulaciones de potabilidad limitan su concentraciòn a 1 ppm,
como màximo. En suministros industriales, la presencia de cobre puede ser
problemàtica porque corroe el aluminio, (69), por otra parte, es neces-
ario conocer cualitativa y cuantitativamente los iones presentes en el -
agua, para asi, darle el tratamiento màs adecuado, en orden a eliminar -
no solo los sòlidos en suspensiòn, sino tambièn la mayor parte de los -
iones presentes. Las aguas analizadas, se tomaron en dias distintos en -
el canal de abastecimiento de agua a la Fabrica de la Empresa Nacional de
Celulosas, S.A.

En la tabla 65, se muestran los resultados obtenidos. El co-
bre en las 3 últimas muestras tabuladas, se determinò por el mètodo de -
la adiciòn estandar (70) y en todos los casos, el resultado anotado es
la media de tres determinaciones.

Tabla 65

Determinación de Cu en aguas Industriales

Muestra	Cu(ppm) presente (a)	Cu(ppm) hallado
1	0.98	0.90 \pm 0.015
2	0.16	0.15 \pm 0.004
3	0.18	0.20 \pm 0.015
4	0.14	0.14 \pm 0.005

(a) Resultados determinados por A.A.

* queremos hacer constar nuestro agradecimiento al Ldo. F. Castro Valerio, por su colaboración en la toma de muestras y su posterior análisis por A.A.

IV. 14 Discusión de los resultados

En la tabla 66 se ha comparado la PpHBT como reactivo espectrofotométrico de Cu(II), con otros reactivos ya propuestos.

En el método propuesto presenta una elevada sensibilidad, superando a los que aparecen en la tabla, incluso a los que utilizan azoderivados como por ejemplo el PAN.

En la mayoría de los métodos descritos en la bibliografía, es necesario extraer el complejo con un disolvente apolar para estabilizarlo, mientras que en nuestro caso se trabaja en un medio homogéneo, con lo cual hay un ahorro evidente de tiempo y reactivos.

La selectividad de los procedimientos antes mencionados no es muy elevada.

Cabe resaltar que debido a la gran sensibilidad del reactivo propuesto se han podido determinar en aguas, concentraciones muy bajas de cobre, del orden de 0.1 ppm, que es el nivel máximo admitido para que no existan problemas de corrosión en tanques de hierro galvanizado (81).

Tabla 66

Estudio comparativo entre PpHBT y otros reactivos de cobre

Reactivo	pH óptimo	$\lambda_{\text{max.}}$ (nm)	$\cdot 10^{-3}$ ($1 \cdot \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	comentarios	REF.
Batacuproina	4-10	479	14.0	n-hexanol	(71)
Cuproina	4-7-5	546	6.4	alc. isoamílico	(72-73)
Cuprizona	7-10	595	15.0	Agua	(74-75)
Dietilditiocarbamato	4-11	440	12.0	Cloroformo	(76)
Hidroxiquinaldina	6	400	4.7	benceno-cloroformo	(77)
Neocuproina	3-10	454	7.9	alc. isoamílico	(78)
Oxina	3.1-3.3	412	5.1	cloroformo	(79)
PAN	3-4	560	22.0	alc. isoamílico	(80)
PpHBT	4.3-5.2	404	25.6	Agua(40% DMF)	----

Capítulo V

REACCION DE PpHBT CON COBALTO.

DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE COBALTO.

El cobalto tiene un uso amplio en la industria, variando sus aplicaciones desde las aleaciones en metalurgia, hasta como acelerador en la oxidación de aceites y resinas de poliéster. También tiene aplicaciones en las industrias de pinturas y barnices.

El cobalto es un elemento traza esencial y su determinación es de gran importancia en suelos, plantas y piensos compuestos, así como, en materiales biológicos.

V.1. Estabilidad en el tiempo

Para estudiar la estabilidad hemos seguido una técnica similar a la descrita en II.1.

Se pudo comprobar que las absorbancias de las muestras permanecen invariables durante al menos una hora. Las experiencias se realizaron con tres valores de pH, 1.9, 6.2, y 8.6.

V.2. Influencia del pH

Ya se comentó en el apartado II.3. que la absorbancia máxima del quelato se alcanza para valores de pH aparentes, comprendidos entre 3.5-5.5

V.3. Cantidad óptima de tampón

Para estudiar la influencia de esta variable se preparan muestras siguiendo la técnica:

En matraces de 25 ml que contienen 0.6 ppm de Co(II), se ponen 2 ml de PpHBT al 0.2 % (p/V) en DMF, 8 ml de DMF y cantidad variable de tampón acético-acetato pH 3.5 y agua destilada hasta el enrase

Las absorbancias se miden a 406 nm frente a blancos preparados de forma idéntica, pero sin catión.

La tabla 67, muestra los resultados obtenidos.

Tabla 67

Influencia de la cantidad de tampón
en la Absorbancia del quelato Co(II)-PpHBT

ml tampón AcH-AcNa pH 3.76	Absorbancia 406 nm
2	0.442
3	0.410
4	0.452
5	0.409
6	0.422

Para posteriores ensayos se tomarán 4 ml de tampón y así asegurar un buen ajuste del pH.

V.4. Influencia de la fuerza iónica

El estudio de esta variable nos lleva a preparar una serie de muestras con la técnica siguiente:

En matraces de 25 ml con 0.6 ppm de Co(II), se ponen 2 ml. de PpHBT al 0.2% (p/V) en DMF, 8 ml de DMF, cantidad variable de KCl 1M ó KNO₃ 1M, 4 ml de disolución tampón acético-acetato pH 3.5, enra_sando con agua destilada.

Se miden las Absorbancias a 406 nm frente a blancos preparados de manera análoga, pero sin catión.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 68.

Tabla 68

Influencia de la fuerza iónica en la
Absorbancia del complejo Co(II)-PpHBT

ml KCl 1M	Absorbancia 406 nm
-	0.389
2	0.417
4	0.435
5	0.504
6	0.480

ml KNO_3 1M	Absorbancia 406 nm
2	0.432
4	0.425
6	0.421

Al adicionar KCl como agente salino la absorbancia se eleva alcanzando un máximo al añadir 5 ml de esta sal 1M. El KNO_3 , por el contrario, no modifica el mencionado parámetro, por ello pondremos 5 ml de KCl 1M en los posteriores ensayos.

Cuando la concentración salina en el medio es elevada influyen otros efectos distintos a los puramente electrostáticos, y a esto puede deberse el que el KCl influya sobre la formación del que lato, mientras no lo hace el nitrato potásico.

V.5. Cantidad óptima de reactivo

Para optimizar esta variable se han preparado una serie de muestras según la técnica:

En matraces de 25 ml, que contienen 0.6 ppm de Co(II), se ponen cantidades cada vez mayores de PpHBT al 0.2 % (p/V) en DMF, DMF hasta alcanzar el 40%, 5 ml de KCl 1M, 4 ml de solución tampón acético-acetato pH 3.5, completando con agua destilada hasta el enrase.

Las absorbancias se miden a 406 nm frente a blancos preparados de forma análoga, pero sin catión.

Los resultados obtenidos se consignan en la tabla 69.

Tabla 69

Cantidad óptima del reactivo para el quelato en estudio

$ \text{PpHBT} / \text{Co} $	Absorbancia 406 nm
0.79	0.086
1.58	0.170
2.6	0.340
5.3	0.413
6.6	0.412
7.9	0.418

A partir de la relación 5.3 la absorbancia alcanza su máximo valor, por lo cual, y para asegurarnos un exceso de reactivo suficiente, en los posteriores estudios se añadirán 1.5 ml de disolución de PpHBT al 0.1 % (p/V) en DMF.

V.6. Influencia del orden de adición

En matraces de 25 ml se preparan una serie de muestras que contengan: 0.6 ppm de Cobalto, 1.5 ml de PpHBT al 0.1% (p/V) en DMF, 8.5 ml de DMF 5 ml de KCl 1M y 4 ml de tampón acético-acetato pH 3.5. Se ensayaron todos los órdenes posibles, midiéndose la absorbancia a 406 nm frente a un blanco preparado de idéntica forma, pero sin catión.

Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 70.

Tabla 70
Influencia del orden de adición

orden de adición	Absorbancia 406 nm
C, R, T	0.422
C, T, R	0.487
R, C, T	0.382
R, T, C	0.390
T, C, R	0.483
T, R, C	0.382

C= Cación

R= reactivo más 8.5 ml DMF

T= 5 ml KCl 1M más 4 ml tampón acético-acetato.

Por los resultados se ve que el orden de adición influye en la absorbancia del quelato, se elige el orden con el que se obtenga mayor valor para la absorbancia, que es: Cación, KCl 1M, tampón acético-acetato, reactivo y DMF.

V.7. Procedimiento recomendado

De acuerdo con lo dicho en los apartados anteriores de este capítulo, proponemos para la determinación fotométrica del Co(II) la técnica:

En matraces aforados de 25 ml poner y por este orden, un volumen adecuado de disolución de Co(II), 5 ml de disolución 1M de KCl, 4 ml de tampón acético-acetato pH 3.5, 1.5 ml de disolución de PpHBT al 0.1% (p/V) en DMF y agua destilada hasta el enrase. Se miden las Absorbancias a 406 mn, frente a un blanco preparado de forma idéntica, pero sin cación.

V.8. Influencia de la concentración de Co(II). Cálculo de la Absor- tividad molar.

Siguiendo la técnica descrita en el anterior apartado, se preparan una serie de muestras en las que las concentraciones de Co (II), varían entre 0.2 y 1.4 ppm. En la tabla 71 se anotan los resultados obtenidos. En la fig. 53 se representan los valores de Absorbancia frente a la concentración de cobalto.

Tabla 71

Cumplimiento de la Ley de Beer
en el quelato Co(II)-PpHBT

ppm Co(II)	Absorbancia 406 nm
0.2	0.170
0.4	0.333
0.6	0.485
0.8	0.652
1.0	0.799
1.2	0.944
1.4	1.112

La ley de Beer se cumple para un intervalo de concentraciones de 0.2 a 1.4 ppm de cobalto. Por el método de los mínimos cuadrados, y con estos valores, se obtiene la recta de regresión

$$y = 0.7805 x + 0.019$$

que presenta un coeficiente de correlación de 0.9998.

Con el valor de la pendiente y haciendo los cambios de unidades pertinentes se obtiene el coeficiente de absortividad molar que vale $46.000 \text{ l.mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

V.9. Determinación de la zona de mínimo error fotométrico.

Como ya indicamos en el apartado III.9., este parámetro

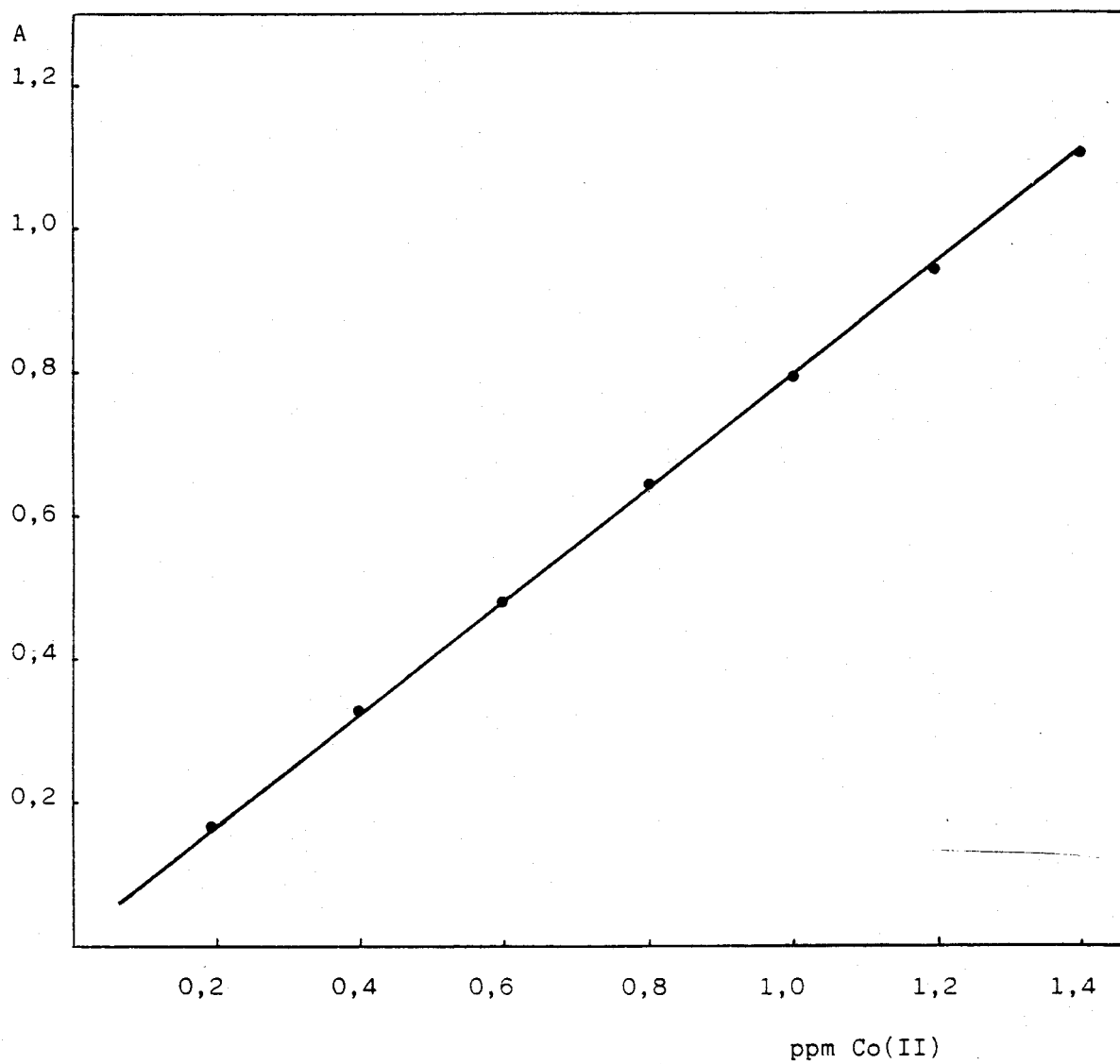


Fig. 53.- Ley de Beer Co(II)-PpHBT. 406 nm.

se determina haciendo uso del gráfico de Ringbom.

En la tabla 72 aparecen los datos necesarios para aplicar este método y en la figura 54 se representa gráficamente.

La zona de mínimo error fotométrico está comprendida entre - 0.2 y 1.4 ppm de Co(II)

Tabla 72

Gráfico de Ringbom Co-PpHBT

log. ppm Co	% T
- 0.6998	67.6
- 0.3988	46.5
- 0.2227	32.7
- 0.0978	22.3
- 0.0009	15.9
0.0783	11.4
0.1453	7.7

V. 10 Determinación de la estequiometría del complejo

Se preparan una serie de muestras siguiendo la técnica: En matraces aforados de 25 ml, se pone y por este orden, 0.6 ppm de Co(II), 5 ml KCl 1M, 4 ml tampón acético-acetato pH 3.5, cantidad variable de reactivo para alcanzar la reacción molar deseada, DMF para que su proporción alcance el 40 % y agua destilada hasta el enrase.

Se mide la Absorbancia a 406 nm frente a blanco preparado de forma análoga, pero sin catión.

En la tabla 73 se reflejan los resultados obtenidos. En la figura 55 se representan las Absorbancias frente a las relaciones ligando/catión.

A la vista de estos resultados se deduce que la estequiometría es 1:3.

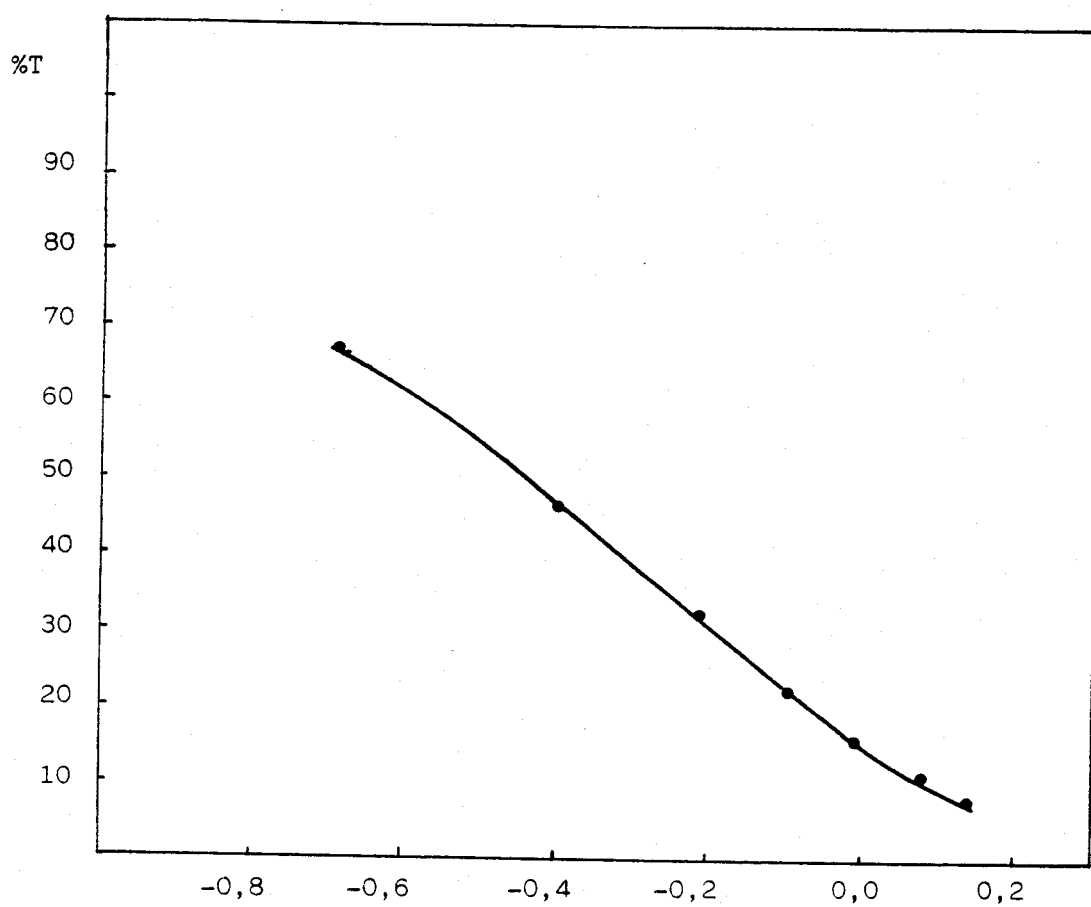


Fig. 54.- Zona de mínimo error fotométrico Co(II)-PpHBT.
Método de Ringbom.

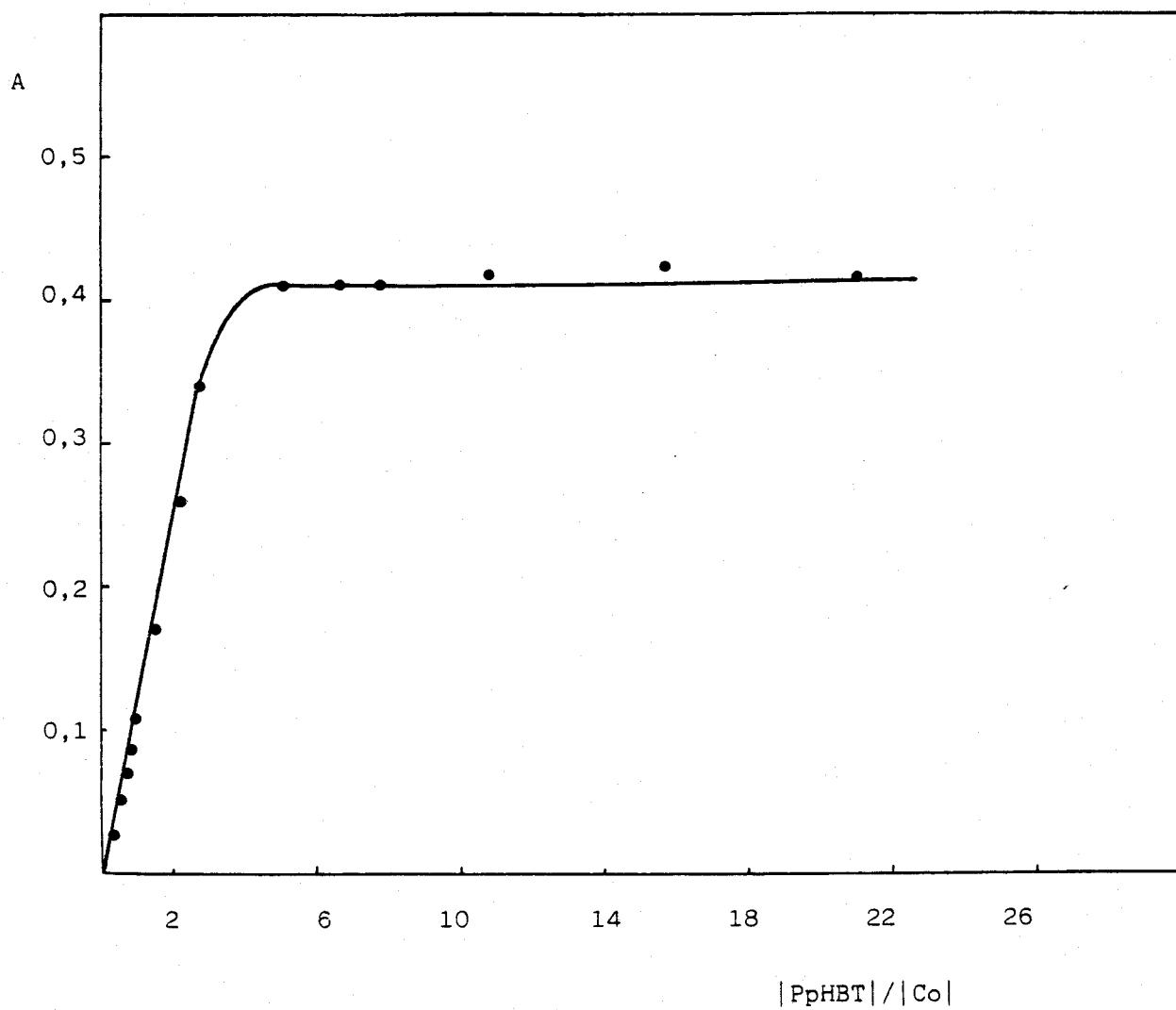


Fig. 55.- Razón molar Co(II)-PpHBT.

Tabla 73

Razòn Molar CoPpHBT

$ \text{PpHBT} /\text{Co}$	Absorbancia 406nm.
0.26	0.028
0.53	0.051
0.66	0.071
0.79	0.086
1.06	0.110
1.58	0.170
2.11	0.260
2.60	0.340
5.30	0.413
6.60	0.412
7.90	0.418
10.60	0.431
15.80	0.441
21.10	0.417

Mètodo de las variaciones Continuas (51)

Se prepara una serie de muestras en las que las relaciones $M/M+L$ va variando.

En todas ellas se sigue el orden de adiciòn recomendado en V.6, añadiendo 5 ml de KCl 1M, 4 ml de tampòn acètico-acetato pH 3.5 y DMF hasta alcanzar el 40%, por ùltimo, se enrasa con agua destilada la Absorbancia se mide frente a blancos preparados igual, pero sin cation.

En la tabla 74 se muestran los resultados obtenidos y su representaciòn grafica se puede ver en la fig. 56.

Tabla 74

Variaciones continuas Co-PHBPT

$ Co / Co + PpHBT $	Absorbancias 406nm
0.05	0.135
0.1	0.280
0.2	0.513
0.4	0.564
0.5	0.477
0.6	0.370
0.7	0.278
0.8	0.183
0.9	0.089

Al aplicar este método se obtiene una estequiometría 1:3.

Por ambos métodos nos da el mismo resultado, luego se puede concluir que la estequiometría es 1:3.

V. 11 Reproducibilidad del Método

Se preparan, de idéntica forma, y siguiendo la técnica descrita en V.7, 11 muestras; que contienen cada una 0.6 ppm de Co(II).

Los resultados obtenidos se reflejan en la tabla 75.

Mediante un tratamiento análogo al realizado en III.11 se obtienen los valores de Absorbancia media $\bar{X}=0.490$, desviación estandar $S=8,71 \cdot 10^{-3}$, desviación estandar de la media $S_m=2,63 \cdot 10^{-3}$ y tanto porcentaje de error de la media $\%E=+1,19\%$. Error que está dentro de los límites permitidos por la fotometría.

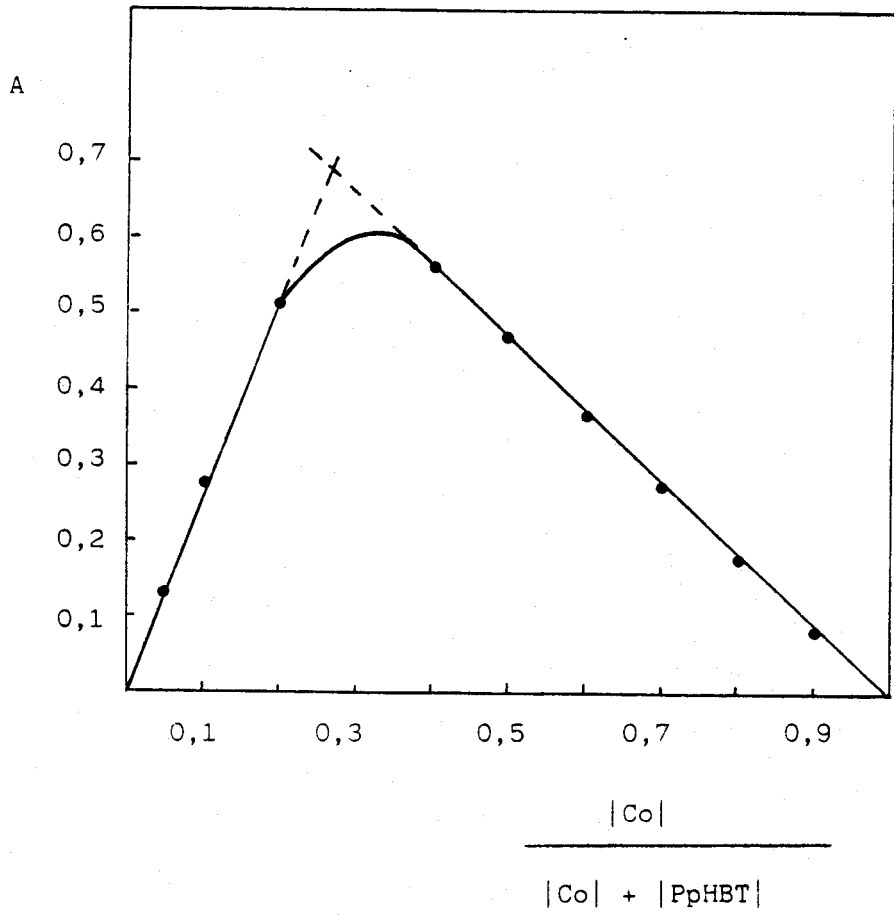


Fig. 56.- Variaciones continuas Co(II)-PpHBT.

Tabla 75

Reproducibilidad del Método

Nº ensayo	Absorbancia 406nm
1	0.489
2	0.494
3	0.486
4	0.480
5	0.486
6	0.488
7	0.498
8	0.481
9	0.511
10	0.486
11	0.488

V.12 Estudio de las interferencias

Es necesario estudiar, como los iones extraños afectan la formación del quelato Co(II)-PpHBT, para ello se preparan muestras que contienen todas ellas 0.6 ppm de cobalto y a las que se les adiciona, antes que los reactivo, disolución del ión interferente en estudio, por lo demás, la técnica seguida es idéntica en la descrita en el apartado V.7. - Los cationes se estudian hasta un máximo de interferencia de 100 ppm y - los aniones hasta 1.000 ppm.

En la tabla 76 se reflejan los resultados obtenidos, cuyo resumen es el siguiente:

Interferencias de cationes:

No interfieren

- Hasta 100 ppm (166/1) Li(I), K(I), Rb(I), Cs(I), Be(II), Mg(II), Ca(II), Sr(II), La(III), Zr(IV), Th(IV), Te(I), U(VI), Ag(I).
- Hasta 50 ppm (83/1) Cr(III)
- Hasta 25 ppm (42/1) Al(III), Sb(III)

- Hasta 10 ppm (17/1) Mn(II)
- Hasta 3 ppm (5/1) Pb(II)
- Hasta 0.6 ppm (1/1) Hg(II)
- Interfieren a una concentraciòn de 0.6 ppm (1/1)
Fe(III), Pd(II), In(III), Bi(III), Ga(III), Ni(II), V(V), Zn(II),
Cd(II), Sn(II).

Interferencia de aniones

No interfieren

- Hasta 10.000 ppm (16.700/1) $S_2O_3^{=}$
- Hasta 8.400 ppm (14.000/1) $C_2O_4^{=}$
- Hasta 5.000 ppm (8.300/1) Bicina, SCN^-
- Hasta 1.000 ppm (1.700/1) $SO_4^{=}$, $CO_3^{=}$, ClO_4^- , NO_3^- , $B_4O_7^{=}$, $PO_4^{=}$, ClO_3^- ,
 Ac^- , $SO_3^{=}$, $AsO_4^{=}$, I^- , Br^-
- Hasta 400 ppm (700/1) tartratos
- Hasta 100 ppm (170/1) citratos, F^-
- Hasta 50 ppm (80/1) $P_2O_7^{=}$, Mo_4^-
- Hasta 1.2 ppm (2/1) IO_4^-
- Hasta 0.6 ppm (1/1) AEDT

Interfieren al mismo nivel (0.6 ppm).

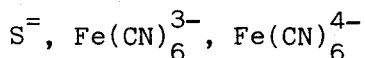


Tabla 76

Efecto de los iones extraños en la determinación de 0.6 ppm de Co(II)

Iòn extraño (ppm)	Relaciòn iòn extraño/Co	Error (0/0)	Comentarios
100, Li(I)	170/0	0.2	
100, K(I)	170/0	0.3	
100, Rb(I)	170/0	0.8	
100, Cs(I)	170/0	0.3	
100, Be(II)	170/0	0.2	
100, Mg(II)	170/0	0.1	
100, Ca(II)	170/0	0.3	
100, Sr(II)	170/0	0.0	
100, La(III)	170/0	1.2	
100, Zr(IV)	170/0	- 0.2	
100, Th(IV)	170/0	1.2	
100, Tl(I)	170/0	0.5	
25, Al(III)	42/1	1.2	
0.6, Sb(III)	42/0	0.2	
0.6, Fe(III)	1	87.6	
0.6, Pd(II)	1	29.1	
0.6, In(III)	1	31.8	
0.6, Bi(III)	1	14.9	
0.6, Ga(III)	1	22.4	
0.6, Ni(II)	1	60.9	
0.6, V(V)	1	23.4	
0.6, Hg(II)	1	2.8	
1.2, Hg(II)	2	14.1	
0.6, Zn(II)	1	18.1	
3, Pb(II)	5	1.3	
10, Mn (II)	17	2.0	
0.6, Cd(II)	1	8.0	
100, Ag(I)	170	1.0	

Tabla 76 (Continuación)

Ión extraño (ppm)	Relación ión extraño/Co	Error %	Comentarios
100, U(VI)	170	-1.6	
50, Cr(III)	83	2.3	
0.6, Sn(II)	1	9.7	
1000, $\text{SO}_4^{=}$	1700	0.2	precipita(a)
1000, $\text{CO}_3^{=}$	1700	-0.6	
1000, ClO_4^-	1700	1.2	
1000, NO_3^-	1700	0.7	
1000, $\text{B}_4\text{O}_7^{=}$	1700	-2.5	
1000, $\text{PO}_4^{=}$	1700	-2.3	
1000, ClO_3^-	1700	2.4	
1000, Ac^-	1700	-1.3	
1000, $\text{SO}_3^{=}$	1700	0.3	precipita(a)
100, F^-	170	-1.1	
1000, SCN^-	1700	1.4	
1000, $\text{S}_2\text{O}_3^{=}$	1700	-0.6	precipita(a)
1000, $\text{AsO}_4^{=}$	1700	-0.4	
1000, $\text{C}_2\text{O}_4^{=}$	1700	-0.2	
400, tartratos	700	2.6	
50, $\text{MoO}_4^{=}$	80	1.0	
100, citratos	170	0.0	
50, $\text{P}_2\text{O}_7^{=}$	80	2.0	
1.2, IO_4^-	2	2.1	
0.6, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	1	-48.1	
0.6, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	1	-5.3	
1000, I^-	1700	1.2	
1000, Br^-	1700	1.0	
0.6, $\text{S}^{=}$	1	-12.6	
0.6, AEDT	1	-1.4	
8400, $\text{C}_2\text{O}_4^{=}$	1400	-0.2	precipita(a)

(a) medida realizada después de centrifugar.

Para eliminar 0.6 ppm de Niquel, se han ensayado, por separado, los siguientes agentes enmascarantes: 5000 ppm de Bicina, 10.000 ppm. de SCN^- , 8.400 ppm. de $\text{C}_2\text{O}_4^{=}$, 6.0.6 ppm de AEDT, en ninguno de los casos - se consigue aumentar el nivel de tolerancia para dicho catiòn.

Con 8.400 ppm de oxalato puede determinarse 0.6 ppm de Co(II) en presencia de 100 ppm de Al(III), previa separaciòn por centrifugaciòn del precipitado existente.

V.13 Determinaciòn de Co(II) en resinas de Polièster.

Las resinas de polièster estudiadas es un fumarato de bisfenol A propoxilado, disuelto en estireno y preacelerada para su polimerizaciòn a temperatura ambiente. Para que la resina polimerice deben añadirse acelerantes de cobalto y peròxidos cetònicos.

La cantidad de cobalto influye en el tiempo de Gel (polimerizaciòn); niveles bajos de este elemento, pueden ocasionar productos acabados defectuosos, si la temperatura de trabajo es baja. (menor de 15°C)(112).

Determinaciòn de Co en Resina ATLAC 382-05 AD

Le pesan, con aproximaciòn de decimas de miligramo, 1,5 g de resina y se calcinan sobre 1000°C durante media hora, comenzando a elevar suavemente la temperatura para evitar perdidas por presencia de llama.

El residuo de la calcinaciòn, se somete a sucesivos tratamientos con 5 ml de HCl concentrado, 5 ml de HNO_3 concentrado y por ùltimo 3 ml HCl concentrado màs 3 ml HNO_3 concentrado, despuès de cada una de estas adiciones de acido serà necesario evaporar a sequedad.

Por ùltimo el residuo resultante, se disuelve en agua y se lleva a un matraz aforado de 100 ml. De aqui se toma la alicuatre adecuada y se determina el cobalto segùn la metodologia propuesta en V.7.

Determinaciòn de Co en Naftenato de cobalto:

Como acelerante se suele emplear Naftenato de cobalto, que - contiene un 6% de este elemento segùn especificaciones del fabricante. - Este producto es soluble en etanol y en DMF, se prepara una disoluciòn en estos disolventes, pero observò que la disoluciones alcoholica no eran estable, ya que aparecia un pricipitado al cabo de unas horas, por esta causa,

se emplea la DMF como disolvente del producto.

Tomando una alimota adecuada de la disolución del producto en DMF y siguiendo la metodología señalada en V.7, se determina el porcentaje de cobalto en el producto analizado.

Los resultados obtenidos figuran en la tabla 77.

Tabla 77

Determinación de Co en muestras

Muestra	Cobalto (%) (a)	Co presente (%) (b)
Resina Atlac382-05AD	0,0495 [±] 0+0004	0.048
Naftenato de cobalto	5,47 [±] 0.003	5.45

(a) Determinación por triplicado.

(b) Efectuado por A.A.

V.14 Discusión de los resultados

Cabe destacar la elevada sensibilidad del método propuesto - para la determinación espectrofotométrica de cobalto con PpHBT, que compete favorablemente con varios de los reactivos más utilizados en el análisis de este elemento (Tabla 78); supera en absorptividad molar al PAM, PAR y nitroso-R-sal.

El medio de trabajo es homogéneo, agua (40% DMF), lo cual simplifica en gran medida las manipulaciones que hay que realizar, con el consiguiente ahorro de tiempo. Los métodos que utilizan Benzilmonoxima, 1-nitroso, 2-neftol, PAM y oxina, implican extracción del complejo, todo lo cual, unido a la mayor sensibilidad del PpHBT nos permite indicar la superioridad del mismo sobre los reactivos antes citados.

El pH aparente del medio es bajo, 3.5-5.5, siendo este un comportamiento similar al que presentan otros reactivos de estructura parecida (13).

Tabla 78

Estudio comparativo entre PpHBT y otros reactivos del cobalto

Reactivo	pH optimo	$\lambda_{\text{max.}}$ (nm)	$\epsilon \cdot 10^{-3}$ ($\text{1ml}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	Comentarios	REF
Benzilmonoxima	-	386	21	CCl_4	(82)
Nitroso-R-sal	5,0-6,0	500	14	agua	(83)
1-nitroso-2-naftol	4,0-5,0	420	34	CHCl_3	(84)
PAN	-	640	17	alc. isoamilico	(80)
Oxina	-	420	7,8	CHCl_3	(79-85)
PAR	7,0-9,0	510	45	agua	(86)
PpHBT	3,5-5,5	406	46,7	agua (40%DMF)	--

Capítulo VI

REACCION DE RPT CON GALIO.

DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE GALIO

El Galio suele recuperarse como sub-producto de la obtención industrial del Zinc y aluminio (87). Está considerado como un elemento raro, su abundancia relativa en la Litosfera es 0.0015 %, apareciendo en rocas silíceas y en ciertos minerales, donde, como consecuencia de la similitud de los radios iónicos y potenciales de ionización tiende a presentarse junto al Aluminio.

El aumento del uso de compuestos de galio en la industria electrónica y su actividad antitumoral (88-90), son ejemplos interesantes de la importancia que tiene proponer métodos analíticos sensibles para su determinación.

VI. 1. Estabilidad en el tiempo

Por un procedimiento similar al descrito en el apartado III. 1, se ha estudiado la estabilidad del complejo con el paso del tiempo; resultado ser estable al menos durante media hora.

VI. 2. Influencia del pH

Esta variable fué comentada en el apartado II. 3, donde se dijo, que el complejo presenta máxima Absorbancia para valores de pH aparente comprendidos entre 6.0 y 7.0.

VI. 3. Cantidad óptima de reactivo

Se preparan una serie de muestras según la técnica:

En matraces de 25 ml, que contengan 0.5 ppm de Ga(III), se pone cantidad variable de disolución de reactivo, DMF para alcanzar el 40%, 5 ml de tampón acético-acetato pH 5.2 y agua destilada hasta el enrase.

Se miden las Absorbancias a 413 nm frente a blancos preparados de forma análoga, pero sin contener Galio.

En la tabla 79 se recogen los resultados obtenidos.

Tabla 79
Cantidad óptima de reactivo Ga(III)-PRT

$ PRT / Ga $	Absorbancia 413 nm
3.35	0.212
6.70	0.275
10.05	0.360
26.8	0.392
30.2	0.376
33.5	0.399

La última relación molar se consigue poniendo 1 ml de PRT al 0.2% (p/V) en DMF, esta cantidad será empleada en lo sucesivo en el presente trabajo.

VI. 4. Cantidad óptima de tampón

Para optimizar esta variable se preparan una serie de muestras según la técnica:

En matraces de 25 ml poner 0.5 ppm de Ga(III), 1 ml de disolución PRT al 2% en DMF, 9ml de DMF, cantidad variable del tampón en estudio.

Se miden las Absorbancias a 413 nm frente a blancos preparados de igual manera pero sin catión.

Se probaron dos tipos de tampones: succínico-succinato pH 4.8 y acético-acetato pH 5.2.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 80, donde se aprecia claramente la mayor Absorbancia obtenida con el segundo tampón de los empleados, por esta causa en los posteriores ensayos de esta Memoria, se emplearán 5 ml de tampón acético-acetato pH 5.", como agente regulador del pH.

Tabla 80
Cantidad óptima de tampón PRT-Ga(III)

ml Tampón succínico-succinato	Absorbancia a 413 nm
2	0.283
4	0.276
5	0.133
6	0.073

ml Tampón acético-acetato	Absorbancia a 413 nm
2	0.384
3	0.473
5	0.478

VI. 5. Influencia de la fuerza iónica

Para realizar este estudio se preparan muestras según la técnica:

En matraces de 25 ml que contienen 0.5 ppm de Ga(III) se ponen 1 ml de PRT al 0.2 % (p/V) en DMF, 9 ml de DMF, cantidad variable de KCl 1M, 5 ml de tampón acético-acetato pH 5.2.

Las Absorbancias se miden a 413 nm frente a blancos preparados de igual forma, pero sin contener Galio.

Los resultados obtenidos aparecen en la tabla 81.

A la vista de estos valores, se puede afirmar, que la fuerza iónica no influye apreciablemente .

Tabla 81
Influencia de la fuerza iónica PRT-Ga(III)

ml KCl 1M	Absorbancia 413 nm
-	0.470
1	0.472
3	0.475
5	0.480
6	0.477

VI. 6. Influencia del orden de adición

Se ensayaron todos los órdenes posibles de las tres variables: catión, reactivo+DMF y tampón, para ello se preparan muestras, en matraces aforados de 25 ml, que contengan 0.5 ppm de Ga(III), 1ml de PRT al 0.2 % (p/V) en DMF, 9 ml de DMF, y 5 ml tampón acético-acetato pH 5.2 y enrasados con agua destilada.

Las Absorbancias se miden a 413 nm frente a blancos preparados de igual manera pero sin catión.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 82; en ellos se aprecia, que el orden en el que se añaden los reactivos es crítico, observándose que el máximo desarrollo del color se obtiene cuando se sigue la secuencia: Galio, reactivo, tampón.

Este será el orden que se seguirá en el posterior estudio.

Tabla 82
Influencia del orden de adición Ga(III)-PRT

orden de adición	Absorbancia 413 nm
C, R, T	0.460
C, T, R	0.290
R, C, T	0.446
R, T, C	0.297
T, C, R	0.303
T, R, C	0.290

C= Cación
R= reactivo más 9 ml de DMF
T= Tampón.

VI. 7. Procedimiento recomendado

Vistas las variables que pueden influir en la reacción de complejación entre el Ga(III) y PRT, se propone para la determinación fotométrica de Galio con PRT la técnica:

En matraces aforados de 25 ml poner y por este orden, un volumen adecuado de disolución de Ga(III), 1 ml de PRT al 0.2 % (p/V) en DMF, 9 ml de DMF, 5 ml de tampón acético-acetato pH 5.2, enrasado con agua destilada. Se miden las Absorbancias a 413 nm frente a blancos preparados de igual forma, pero sin catión.

VI. 8. Influencia de la concentración de Ga(III). Cumplimiento de la Ley de Beer.

Siguiendo la técnica propuesta en el apartado anterior, se preparan una serie de muestras en la que va variando la concentración de Ga(III) entre 0.1 y 1.1 ppm.

La tabla 83 recoge los resultados obtenidos y en la figura 57 se aprecia la representación gráfica de los mismos.

Tabla 83

Ley de Beer para el complejo-Ga(III)-PRT

ppm de Ga(III)	Absorbancia 413 nm
0.10	0.071
0.20	0.158
0.31	0.232
0.41	0.310
0.51	0.410
0.65	0.512
0.81	0.638
1.02	0.791
1.12	0.879

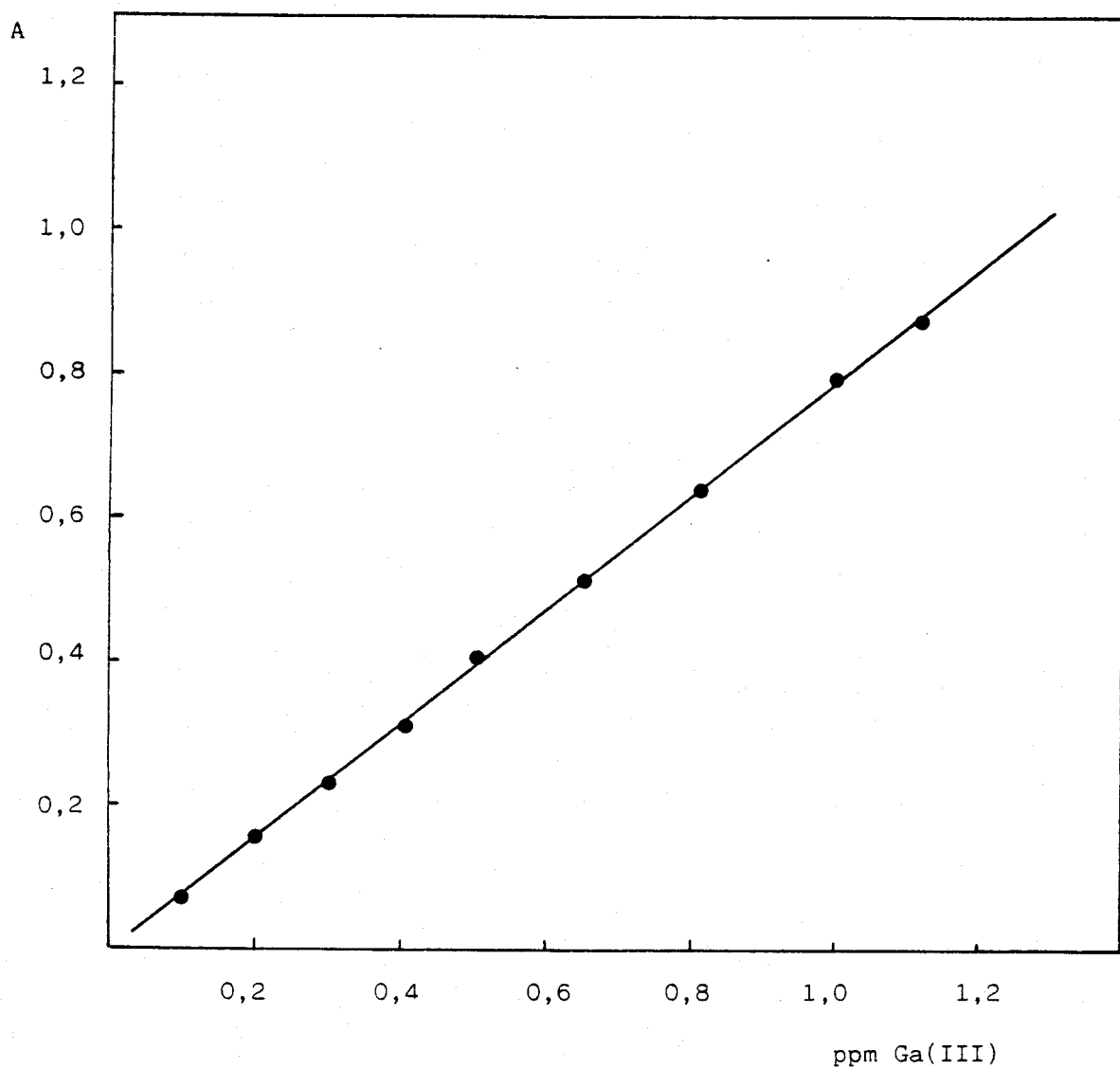


Fig. 57.- Ley de Beer Ga(III)-PRT. 413 nm.

La ley de Beer se cumple en el intervalo 0.1 a 1.1 ppm de Ga(III). La recta obtenida responde a la ecuación:

$$y = 0.7899 x - 0.005$$

y su coeficiente de correlación es de 0.9997.

Tras los oportunos cambios de unidades, se obtiene la absorbividad molar, cuyo valor es de $55.100 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

VI. 9. Determinación de la zona de mínimo error fotométrico

Procediendo de igual manera que en el apartado III. 9, se determina este parámetro haciendo uso del gráfico de Ringbom.

Los datos necesarios se obtienen a partir de los valores de Absorbancia y concentración de la ley de Beer.

En la tabla 84, se recogen los valores necesarios para construir el mencionado gráfico, cuya representación se puede ver en la figura 58.

Tabla 84

Gráfico de Ringbom-Ga(III)-PRT

log ppm Ga(III)	% T
-0.991	84.7
-0.693	69.5
-0.516	58.8
-0.391	49.1
-0.294	39.0
-0.187	30.9
-0.090	23.1
0.007	16.3
0.048	13.2
0.086	10.0
0.121	7.8

La zona de mínimo error fotométrico está comprendida entre 0.35 y 1.0 ppm de Galio.

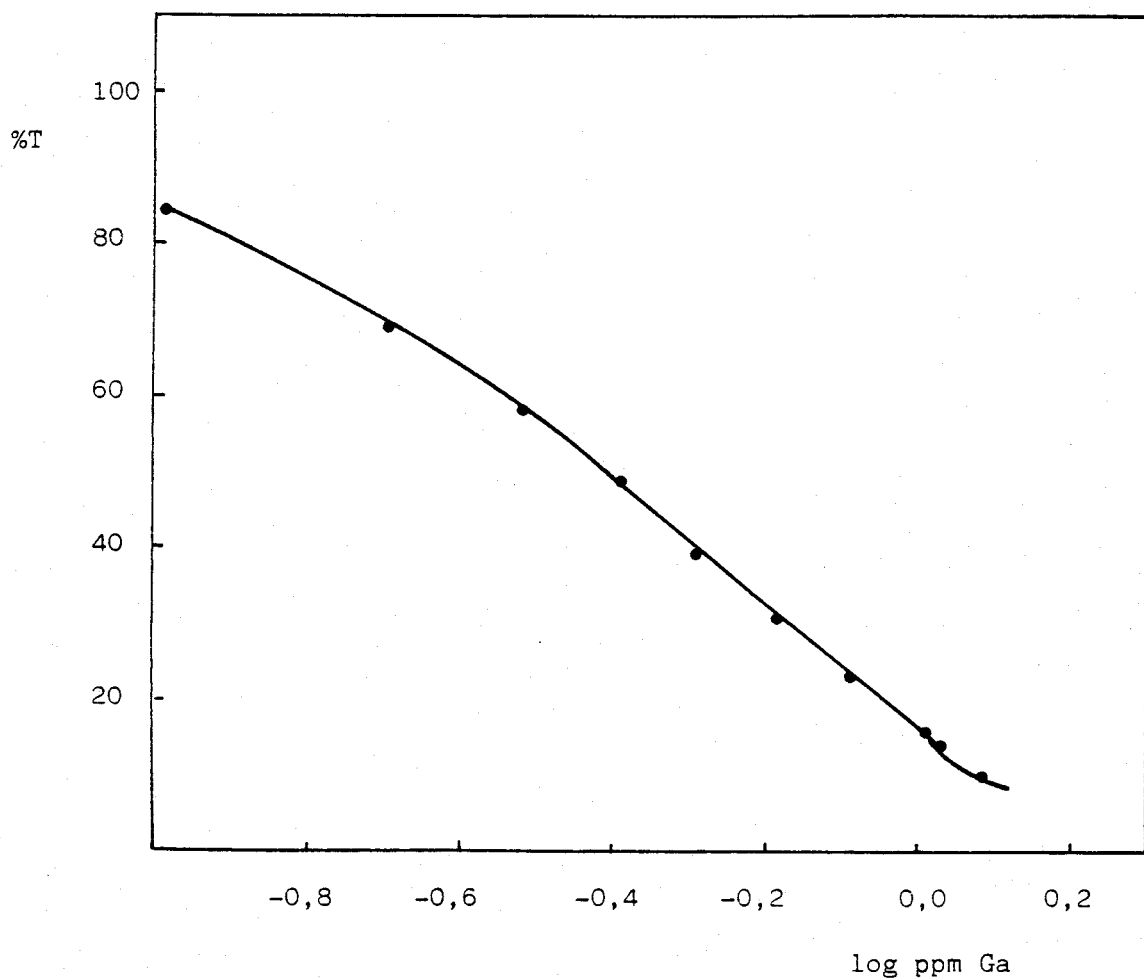


Fig. 58.- Zona de mínimo error fotométrico. Ga(III)-PRT.
Método de Ringbom.

VI. 10. Determinación de la estequiometría del quelato.

Método de la Razón Molar (50)

Seguiremos una técnica similar a la del apartado III.10 (Razón Molar), pero en el caso que nos ocupa las muestras contienen una cantidad de Galio tal que su concentración en el matraz de 25 ml sea $7.17 \cdot 10^{-6}$ M, cantidad variable de reactivo para que resulte la razón molar deseada, DMF hasta alcanzar el 40%, 5 ml de tampón acético-acetato pH 5.2 y agua destilada hasta el enrase.

Las Absorbancias se miden a 413 nm frente a blancos preparados de igual forma pero sin catión, al que se le ponen 2 gotas de HCl 0.1 M.

En la tabla 85 aparecen los resultados obtenidos.

Tabla 85
Razón Molar Ga(III)-PRT

$ PRT / Ga $	Absorbancia 413nm
0.34	0.015
0.67	0.028
0.84	0.033
1.01	0.043
1.34	0.051
2.00	0.095
2.35	0.110
3.35	0.212
6.70	0.275
8.36	0.297
20.10	0.380
26.80	0.392
30.20	0.376
33.50	0.399

En la figura 59, se representan las Absorbancias frente a las relaciones ligando/catión. La estequiometría no queda definida, por lo que se recurrirá a otro método.

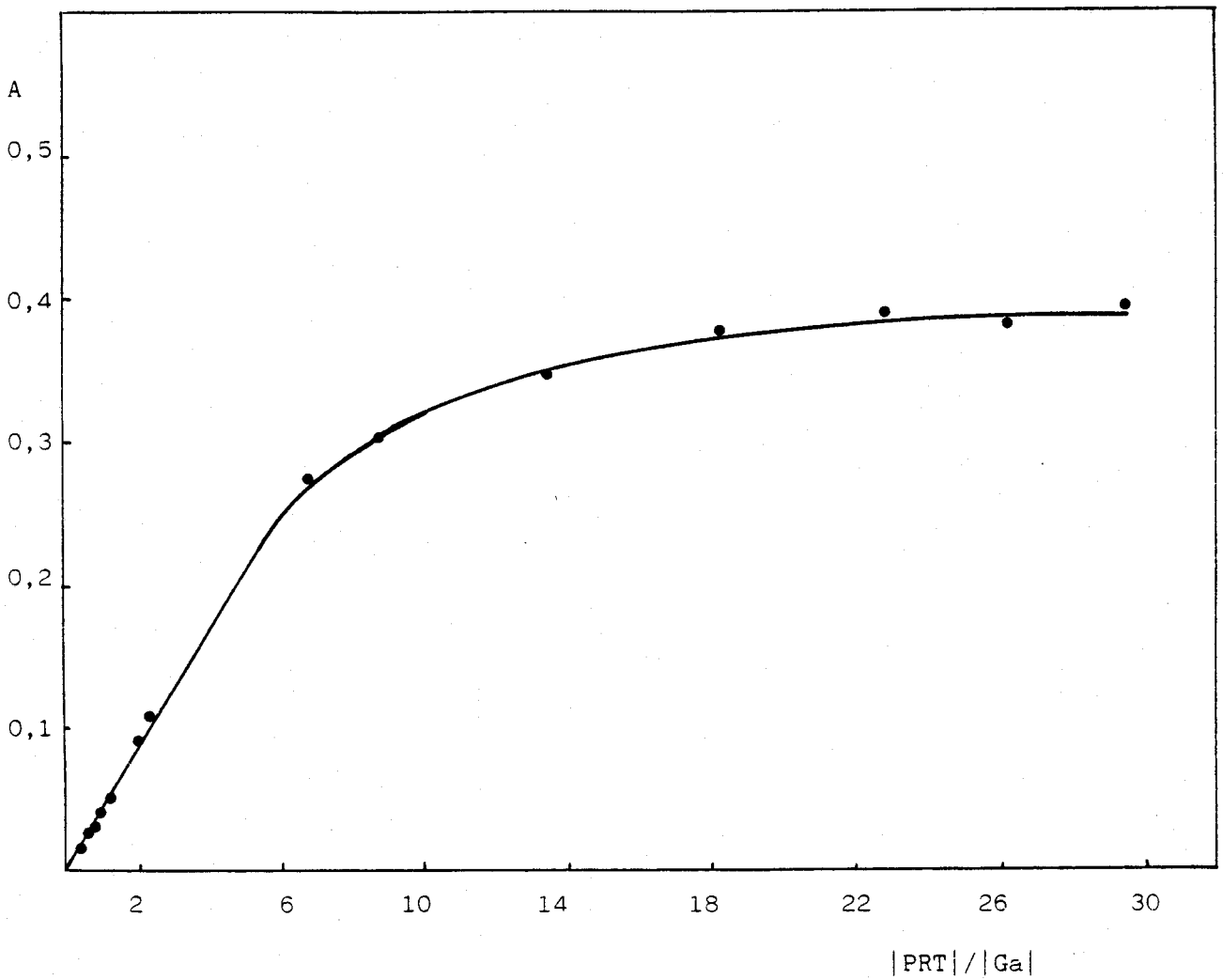


Fig. 59.- Método de la Razón molar. Ga(III)-PRT.

Método de las rectas de Asmus (52)

Procederemos de modo similar al indicado en el apartado III. 10 (Rectas de Asmus), para ello los valores obtenidos en el apartado anterior, se les aplicó el tratamiento de las rectas de Asmus. Los valores de Absorbancia a 413 nm (A), de volumen de reactivo (V), así como las relaciones $1/A$, $1/V$, $1/V^2$, $1/V^{1/2}$, se reflejan en la tabla 86.

Tabla 86
Rectas de Asmus - Ga(III)-PRT

A	1/A	V	$(1/V)^n$		
			$n=1/2$	$n=1$	$n=2$
0.015	66.67	0.1	3.16	10.0	100.00
0.028	35.71	0.2	2.24	5.0	25.00
0.033	30.30	0.25	2.00	4.0	16.00
0.043	23.20	0.3	1.83	3.3	10.90
0.051	19.60	0.4	1.58	2.5	6.25
0.095	10.50	0.6	1.29	1.7	2.89
0.110	9.09	0.7	1.19	1.4	1.96
0.212	4.72	1.0	1.00	1.0	1.00
0.275	3.64	2.0	0.71	0.5	0.25
0.297	3.37	2.5	0.63	0.4	0.16
0.360	2.78	3.0	0.58	0.3	0.09
0.380	2.63	4.0	0.50	0.25	0.06

En la figura 60 se representa $(1/V)^n$ para $n=1/2$, 1, 2 frente a $1/A$, apareciendo para $n=1$ una recta

$$y = 0.1465 x - 0.062$$

cuyo coeficiente de correlación es de 0.9967.

Esto indica que la estequiometría del complejo es 1:1.

Método de Holme-Langmhyr modificado (53)

Según se dijo en el apartado II. 10 y para una expresión

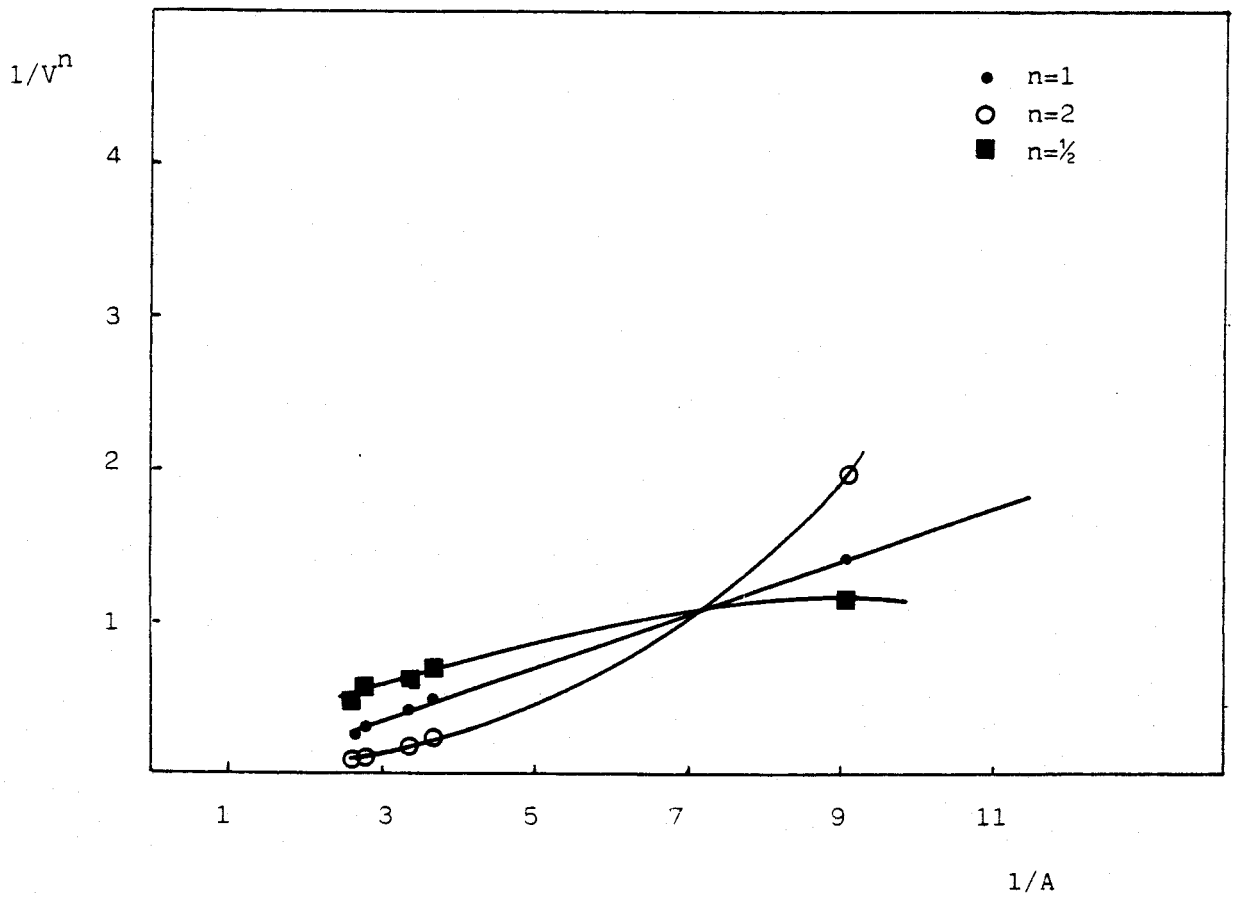


Fig. 60.- Método de las Rectas de Asmus, Ga(III)-PRT.

idéntica a la allí reseñada, construiremos la tabla 87, donde se anotan las variables necesarias para llevar a cabo este método.

Tabla 87

Método de Holme-Langmhyr modificado para Ga(III)-PRT

$\log (x-1)$	$\log 1/ L $
1.40	5.67
1.11	5.37
1.04	5.27
0.91	5.19
0.83	5.06

Por aplicación del método de los mínimos cuadrados a los valores de la tabla anterior, se obtiene la ecuación de una recta, que se representa en la figura 61, $y = 1.04 x + 4.21$, de coeficiente de correlación de 0.9957.

El que aparezca una recta ($n=1$) nos confirma que la estequiometría del complejo es 1:1.

VI. 11. Reproducibilidad del método

Se miden las Absorbancias de 11 muestras, frente a un blanco preparado del mismo modo, pero sin catión, y según la técnica:

En matraces aforados de 25 ml que contienen 0.5 ppm de Ga(III) se añaden 1 ml de PRT al 0.2% (p/V) en DMF, 9 ml de DMF, 5 ml de tampón acético-acetato de pH 5.2 y se enrasa con agua destilada.

En la tabla 88 se anotan los resultados obtenidos.

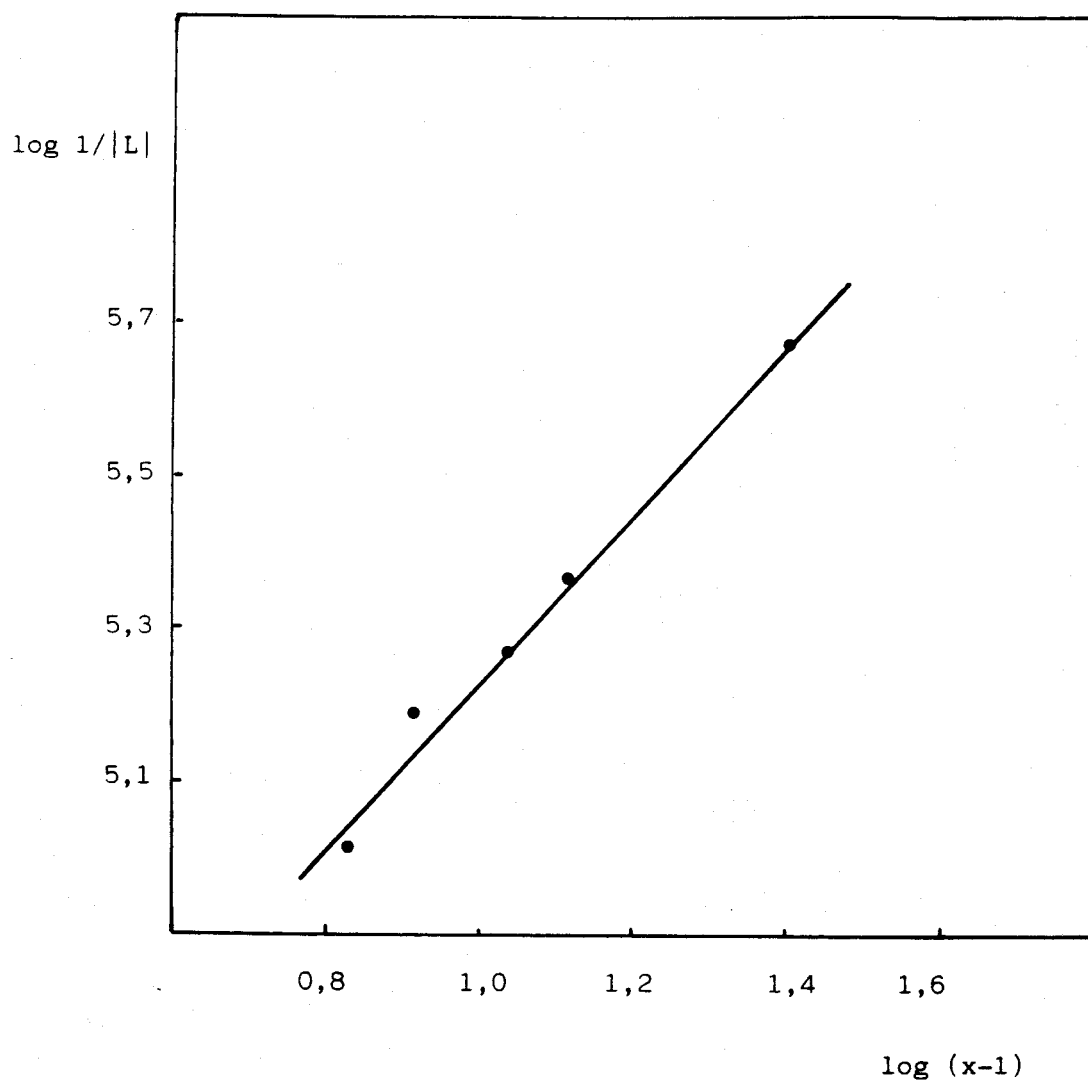


Fig. 61.- Método de Holme-Langmhyr. Ga(III)-PRT.

Tabla 88

Estudio de la Reproducibilidad del método

Nº ensayo	Absorbancia 413 nm
1	0.475
2	0.481
3	0.476
4	0.473
5	0.484
6	0.471
7	0.471
8	0.491
9	0.492
10	0.486
11	0.471

De los datos de esta tabla se deducen, por aplicación de los métodos citados en III. 11, los valores medios de Absorbancia $\bar{X} = 0.479$; desviación estandar $S = 8.02 \cdot 10^{-3}$; desviación estandar de la media $S_m = 2.41 \cdot 10^{-3}$ y porcentaje de error de la media $\%E = \pm 1.1\%$. Error que está dentro de los límites permitidos en fotometría.

VI. 12. Estudio de las interferencias

En el presente apartado abordamos la magnitud de las perturbaciones que iones extraños originan sobre la Absorbancia del complejo en estudio. Para este propósito se sigue una metodología similar a la propuesta en VI. 7. El ión interferente se añade siempre antes que el reactivo. Las Absorbancias se miden 413 nm frente a blancos preparados de igual forma, pero sin catión ni interferente.

Los resultados obtenidos se recogen en la tabla 89, cuyo resumen es el siguiente:

Interferencia de cationes

No interfieren

- Hasta 100 ppm (200/1) Li(I), K(I), Rb(I), Cs(I), Be(II), Mg(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II), La(III), Zr(IV), Th(IV), Al(III), Mo(III).
- Hasta 5 ppm (10/1) U(VI).
- Hasta 1 ppm (2/1) Hg(II).

Interfieren a una concentración de

- Hasta 0.5 ppm (1/1) Bi(III), In(III), Zn(II), Pd(II), Ni(II), V(V), Pb(II), Cu(II), Cd(II), Co(II), Fe(III), Ag(I), Sb(III), Sn(II).

Interferencia de aniones

No interfieren

- Hasta 10.000 ppm (20.000/1) $S_2O_3^{=}$.
- Hasta 20.000 ppm (40.000/1) $1e^-$ Tiosemicarbácida.
- Hasta 1000 ppm (2000/1) $SO_4^{=}$, NO_3^- , Cl^- , Br^- , I^- , SO_3^- , ClO_4^- , $AsO_4^{=}$, $B_4O_7^{=}$, SCN^- .
- Hasta 400 ppm (800/1) $CO_3^{=}$.
- Hasta 100 ppm (200/1) $PO_4^{=}$.
- Hasta 50 ppm (100/1) ClO_3^- , tartratos.
- Hasta 10 ppm (20/1) F^- .
- Hasta 0.5 ppm (1/1) NO_2^- , citratos, $S^{=}$.

Interfieren al mismo nivel

- $C_2O_4^{=}$, AEDT, $Fe(CN)_6^{=}$, IO_3^- .

Tabla 89

Estudio de las interferencias en el quelato Ga(III)-PRT

Ión extraño ppm	Relación ión extraño/(Ga(III))	Error (%)	Comentarios
100 Li(I)	200	-0.7	
100 K(I)	200	0.3	
100 Rb(I)	200	-1.0	
100 Cs(I)	200	0.6	
100 Be(II)	200	-0.8	
100 Mg(II)	200	-0.3	
100 Ca(II)	200	0.2	
100 Sr(II)	200	-0.6	
100 Ba(II)	200	0.8	
100 La(III)	200	2.0	
100 Zr(IV)	200	-0.2	
100 Th(IV)	200	-0.6	
100 Al(III)	200	-0.8	
100 Mo(VI)	200	1.6	
0.5 Bi(III)	1	61.0	
0.5 In(III)	1	82.3	
0.5 Zn(II)	1	76.7	
0.5 Pd(II)	1	83.4	
0.5 Ni(II)	1	46.8	
0.5 V(V)	1	27.3	
0.5 Cu(II)	1	20.8	
0.5 Cd(II)	1	11.4	
0.5 Co(II)	1	95.1	
0.5 Fe(II)	1	91.3	
0.5 Pb(II)	1	11.8	
1 Hg(II)	2	-1.6	
5 U(VI)	10	1.8	
0.5 Fe(III)	2	89.7	
0.5 Ag(I)	2	8.5	
0.5 Sn(II)	2	14.3	
0.5 Sb(III)	2	27.5	

Tabla 89 (continuación)

Ión extraño ppm	Relación ión extraño/Ga(III)	Error (%)	Comentarios
1000 $\text{SO}_4^{=}$	2000	1.5	
1000 NO_3^-	2000	-0.2	
40000 Ac^-	80000	0.6	
1000 Cl^-	2000	0.0	
1000 Br^-	2000	0.5	
1000 I^-	2000	0.8	
1000 $\text{SO}_3^{=}$	2000	-0.2	
0.5 $\text{C}_2\text{O}_4^{=}$	1	1.7	
10 F^-	20	-2.1	
0.5 NO_2^-	1	-0.4	
0.5 Citrato	1	2.0	
1000 ClO_4^-	2000	2.2	
0.5 IO_3^-	1	10	
50 ClO_3^-	100	2.7	
1000 $\text{AsO}_4^{=}$	2000	-1.7	
1000 $\text{S}_2\text{O}_3^{=}$	20000	0.4	
1000 SCN^-	2000	0.0	
100 $\text{PO}_4^{=}$	200	-0.6	
0.5 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{=}$	1	-6.5	
0.5 AEDT	1	-14.2	
20000 Tiosemicarbacida	40000	2.0	
1000 Bicina	2000	-62.0	

0.5 ppm de Ga(III) se pueden determinar en presencia de igual cantidad de In(III), por adición de 40000 ppm de acetato y ajustando convenientemente el pH con HCl.

$\text{S}_2\text{O}_3^{=}$ (10.000 ppm) y tiosemicarbacida (20.000 ppm) se han ensayado como agentes enmascarantes de Cu(II) y Fe(III), respectivamente, sin que se consiguiera subir el nivel de tolerancia para estos cationes.

VI. 13 Determinación de Ga(III) en aleaciones metálicas.

Para analizar Galio, se han propuesto diversos métodos como: Activación neutrónica para el análisis de metales puros y muestras geológicas (91), carbón y espinacas (92), bauxita (93, 94), cenizas de carbón (94), semiconductores (95). Polarografía para el análisis en menas metálicas y metales (96). Potenciometría de barrido para materiales biológicos (97). También se ha usado voltametría de redisolución anódica de pulso diferencial para determinar galio en minerales (98).

Se han analizado mezclas sintéticas cromo-galio por fluorescencia de rayos X (99). La espectroscopia de emisión de plasma inducido acoplado se empleó para la detección de galio en mezclas de silicio-germanio-galio (100) y en aleaciones de aluminio (101). La espectroscopia de absorción atómica también ha sido utilizada en el análisis de galio en aleaciones de hierro y níquel (102), minerales (103), aluminio y aleaciones de este metal (104), semiconductores (105), hojas de orquideas, sedimentos de río, suelos y rocas (106).

Cabe destacar que en muchos de los métodos antes citados hay que separar el galio de los otros elementos interferentes, que lo acompañan en las muestras. El método más usado es la extracción del galio como complejo clorurado de soluciones de HCl 6M (110) con disolvente orgánico adecuado. Entre los disolventes propuestos se pueden mencionar el éter dietílico (107, 108), éter di-isopropílico (109), metilisobutilcetona (111) y acetato de n-butilo (110).

El método propuesto en la presente memoria se ha utilizado para determinar galio en dos aleaciones: aluminio BCS 195 g. y níquel BCS 346. Debido a la complejidad de las muestras y al bajo nivel de concentración del galio se ha utilizado el método propuesto por Busev y Col. (110) para la separación previa del galio.

Determinación de Galio en Aluminio BCS 195 g.

Se pesa con exactitud aproximadamente 1 g de aleación y se disuelve en 30 ml HCl 6M. Enfriar la disolución y añadir gota

a gota disolución de cloruro de titanio al 15%, hasta que aparezca un color violeta permanente. Dejar en reposo durante unos 5 minutos. Transferir a un embudo de decantación de 100 ml y extraer el galio agitando, durante 1 minuto, con 25 ml de acetato de n-butilo. Deshechar la fase acuosa, lavando el extracto, dos veces, con dos porciones de 3 ml de HCl 6M. El galio se extrae de la fase orgánica con dos porciones de 15 ml de agua destilada. La fase acuosa, que se ha puesto en un erlenmeyer de 50 ml, se trata con 0.1 g de NaCl y se evapora a sequedad. El residuo obtenido, se disuelve en agua y se lleva a un matraz aforado de 25 ml.

De este matraz tomar la cantidad de disolución adecuada y siguiendo el procedimiento recomendado en VI. 7, determinar el contenido en galio.

El certificado de composición de la aleación es:

Aluminio 99.85%, Silice 0.03%, Hierro 0.08%, Cobre 0.001%, Manganeso 0.001%, Titanio 0.002%, Vanadio 0.004%, Zinc 0.015%, Galio 0.009%.

Determinación de Galio en Niquel BCS 346.

Aproximadamente un gramo de aleación, pesados exactamente, se tratan con una mezcla formada por 5 ml de HCl concentrado, 10 ml de HNO₃ concentrado y 2 ml de bromo, evaporando casi a sequedad en baño de arena. Una vez frio, se añaden 2 ml de H₂SO₄ concentrado, calentado hasta humos blancos. El residuo frio, se trata con unos 25 ml de HCl 1.5M, la disolución se filtra a través de papel de filtro Whatman 41, recogiendo el filtrado en un matraz aforado de 100 ml. Lavar el vaso de precipitado y el papel de filtro con HCl 1.5M, completando con agua hasta el enrase. De aqui se toma una alicuota de 50 ml y en un vaso de precipitado, se evapora casi hasta sequedad. Una vez frio se trata con 30 ml de HCl 6M y se añade disolución de tricloruro de titanio al 15%, gota a gota, hasta ligero exceso y se deja reposar unos minutos. La disolución se pone en un embudo de decantación de 100 ml, agregando 25 ml de acetato de n-butilo, agitar durante un minuto.

Desechar la fase acuosa, lavando el extracto dos veces, con dos porciones de 3 ml de HCl 6M. El galio se extrae de la fase orgánica con dos porciones de 15 ml de agua destilada. Llevar la disolución de galio a un vaso de precipitado, agregando 0.1 gr de NaCl y evaporar a sequedad. Disolver el residuo en agua y transferir a un matraz aforado de 25 ml. Determinar el contenido de galio siguiendo el procedimiento propuesto en VI. 7.

El certificado de composición de la aleación, es: Plomo 0.0021%, Bismuto 0.0010%, Plata 0.0035%, Selenio 0.0009%, Teluro 0.0012%, Antimonio 0.0047%, Arsénico 0.0050%, Cadmio 0.00004%, Estaño 0.0091%, Zinc 0.0029%, Magnesio 0.014%, Talio 0.0002%, Galio 0.005%, Calcio 0.0036%, Indio 0.0019% (valores aproximados de: Carbono 0.15%, Cromo 10%, Molibdeno 3%, Aluminio 5.5%, Cobalto 15%, Titanio 5%, Vanadio 1%, Niquel 60.2%).

Los resultados obtenidos se recogen en la tabla 90.

Tabla 90

Determinación de Galio en aleaciones

Muestra	Ga hallado(a) %	Ga certificado %
Aluminio BCS 195g.	0.00915 [±] 0.00007	0.009
Niquel BCS 346	0.00632 [±] 0.00016	0.005

(a) determinación por triplicado.

VI. 14. Discusión de los resultados

En la tabla 91 se compara la PRT, como reactivo espectrofotométrico de Ga(III), frente a otros reactivos propuestos anteriormente.

Son varios los puntos a destacar del método propuesto en la presente memoria. La absorptividad molar del complejo (55.100 $\text{l x mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) supera a la de muchos reactivos, ya clásicos, como el Galión, verde brillante y verde malaquita, y puede compararse con la que se obtiene con la Rodamina B.

Asimismo, es destacable el hecho de que no se necesita extraer para estabilizar el complejo, con lo cual pueden hacerse las determinaciones en medio homogéneo, alcanzando considerable ahorro de tiempo.

En la determinación de galio, en aleaciones, usando PRT, hemos realizado una separación previa, para evitar interferencias. Esto no va en detrimento del método propuesto, ya que la grán mayoría de los métodos descritos en la bibliografía adolecen de falta de selectividad, siendo necesaria la separación del galio de sus interferentes.

Tabla 91

Estudio comparativo de PRT y otros reactivos del Galio

Reactivo	pH óptimo	$\lambda_{\text{max.}}$ (nm)	$\epsilon \cdot 10^{-3}$ ($l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	Comentarios	Referencia
Rodamina	6.0-6.5	562	55.7	Extracción en ClCH_3 - $\text{Cl}_4\text{C}(4:1)$	(109)
Galión	2.4-3.2	600	23.2	Agua	(113)
Naranja de xilenol	3.7-4.2	560	18.6	Agua	(114)
Oxina	3.0-6.0	392	6.5	Extracción en Cl_3CH	(115,116)
Verde brillante 4(4-bifenilazo)	HCl 6N	640	37.1	Extracción en benceno	(113)
catecol	4.0-6.0	530	28.0	8% Etanol 0.02% gelatina	(113)
Verde malaquita	6.0-6.5	660	50.0	Extracción en benceno	(117)
5,7 Dibromo-8-hidro- xiquinoleina	4.7-5.2	410	8.8	Extracción Cl_3CH	(116,118)
PRT	6.0-7.0	413	55.1	Agua(40% DMF)	-----

CONCLUSIONES

- 1.- En la presente Memoria se abordó el estudio de las posibilidades analíticas de los derivados asimétricos de la tiocarbohidrazida: PpHBT y PRT.

La síntesis de los reactivos se ha realizado en dos pasos, obteniéndose en primer lugar el monoderivado correspondiente.

Los reactivos se caracterizan por análisis elemental y espectros de infrarrojo y ultravioleta

- 2.- Se han estudiado las solubilidades de PpHBT y PRT en agua, etanol, cloroformo y dimetilformamida, siendo este último el disolvente elegido para los posteriores estudios.
- 3.- Se ha estudiado la estabilidad de las disoluciones de ambos reactivos en varios disolventes, en agua a distintos pH, y en presencia de distintos agentes oxidantes y reductores.
- 4.- Se han determinado las constantes de ionización de ambos reactivos, a partir de medidas de absorción UV-V utilizando los métodos de Lunn-Morton, Maroni-Calmon y Roth-Bunnet.
- 5.- El estudio de la reaccionabilidad de estos reactivos pone de manifiesto que actúan como reactivos cromogénicos frente a numerosos iones metálicos originando reacciones muy sensibles, lo cual se comprueba por los elevados valores de los coeficientes de Absortividad molar, que presentan los complejos.
- 6.- Se ha estudiado la influencia del pH sobre los complejos que forma la PpHBT con Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Bi(III), Ga(III), Hg(II) y la PRT con Ga(III), In(III) y Bi(III).
- 7.- Se han establecido las condiciones fotométricas óptimas para la determinación de Zn(II) con PpHBT. En la metodología propuesta se trabaja a un pH aparente entre 7-7.5, en medio que contiene el 40% de dimetilformamida. La Absorbancia máxima se

- obtiene a 400 nm, y la ley de Beer se cumple entre 0.1 y 1.1 ppm de Zn(II). La Absortividad molar es de 51.500 litros. mol⁻¹ cm⁻¹. El método se ha aplicado a la determinación de Zinc en productos farmacéuticos y en aditivos para aceites minerales, así como, en aceites lubricantes de automoción.
- 8.- Se ha puesto a punto la determinación fotométrica de Cu(II) con PpHBT, estudiando las condiciones óptimas, cumplimiento de la ley de Beer, zona de mínimo error fotométrico e interferencias del método. La ley de Beer se cumple en un amplio intervalo de concentración de Cu(II) entre 0.26 y 2.34 ppm. La Absortividad molar, trabajando a 404 nm, es de 25.600 litros. mol⁻¹ cm⁻¹. El método se aplica a la determinación Cu(II) en aguas de suministro industrial, que presentaban concentraciones muy bajas de Cu(II) (del orden de 0.1 ppm).
- 9.- Se ha estudiado el complejo Co(II)-PpHBT, que presenta máximo de absorción a 406 nm. La determinación espectrofotométrica de cobalto se realizó a pH aparentes entre 3.5-5.5, cumpliendo la ley de Beer entre 0.2 y 1.4 ppm de Co(II). El quelato presenta un coeficiente de absortividad molar de 46.000 litros. mol⁻¹. cm⁻¹. El procedimiento recomendado se aplicó a la determinación de cobalto en resinas de poliéster y en acelerantes de estas.
- 10.- El Ga(III) forma con PRT un quelato que presenta máxima absorción a 413 nm, trabajando a un pH aparente de 6.0-7.0. La ley de Beer se cumple para concentraciones de galio comprendidas entre 0.1 y 1.1 ppm, y el coeficiente de Absortividad molar es de 55.100 litros. mol⁻¹. cm⁻¹.
- El método propuesto se ha aplicado con éxito a la determinación de galio en aleaciones metálicas.
- 11.- Los reactivos estudiados muestran un alto interés desde el punto de vista analítico, ya que forman complejos con elevadas absortividades molares, realizándose las determinaciones en medio homogéneo, lo cual simplifica en gran manera la metodología del análisis.

BIBLIOGRAFIA

- 1- Van Loon, J. C., *Anal. Chem.*, 51, 1139A (1979).
- 2- Ebdon, L., Ward, R. W., *Anal. Proc.*, 19, 110 (1982).
- 3- Hill, S. Ebdon, L., Jones, P. *Anal. Proc.* 23, 6 (1982).
- 4- Florence, T. M., *Analyst*, III, 489 (1986).
- 5- Curtins, T. Heidenreich, K. *Chem. Ber.*, 27, 55 (1894).
- 6- Stollé, R. Bowles, P. F., *Chem. Ber.* 41, 1099 (1908).
- 7- Kurzev, F. Wilkuison, M., *Chem. Rev.*, 70, 111 (1970).
- 8- Barragán de la Rosa, F., Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla, Julio 1982.
- 9- Sing, R. B., Garz, B. S., Suig, R. P., *Talanta*, 25, 619 (1978).
- 10- Cano Pavón, J. M., Pérez Bendito, D., Valcárcel, M., *Química Analítica*, 1, 118 (1982).
- 11- Rosales Martínez, D., Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla, Junio de 1984.
- 12- Gómez Ariza, J. L., Montaña González, M. T., *Microchem. j.*, 27, 290 (1982).
- 13- Barragán de la Rosa, F. J., Gómez Ariza, J. L., Pino, F., *Talanta*, 30, 555, (1983).
- 14- Barragán de la Rosa, F. J., Gómez Ariza, J. L., Pino, F., *Mikrochim. Acta*, II, 455 (1983).
- 15- Barragán de la Rosa, F. J., Gómez Ariza, J. L., Pino, F., *Mikrochim. Acta*, III, 159 (1983).
- 16- Montaña González, M. T., Gómez Ariza, J. L., García de Torres, A., *Anales de Química, Ser. B*, 80, 129 (1984).
- 17- Barragán de la Rosa, F. J., Gómez Ariza, J. L., Pino, F., *Mikrochim. Acta*, I, 171, (1984).
- 18- Gómez Ariza, J. L., Barragán de la Rosa, F. J., Montaña, M. T., *Mikrochim. Acta*, II, 407 (1984).
- 19- Rosales, D., Gómez Ariza, J. L., *Anal. Chim. Acta*, 169, 467 (1985).
- 20- Rosales, D., González G., Gómez Ariza, J. L., *Talanta*, 32, 467 (1985).
- 21- Rosales, D., Gómez Ariza, J. L., Muñoz Leyva, J. A., *Mikrochim. Acta*, I, 77 (1985).

- 22- Rosales, D., Gómez Ariza, J. L., Anal. Chem., 57, 1411, (1985).
- 23- Ureña, E., García de la Torre, A., Cano, J. M., Gómez Ariza, J. L., Anal. Chem., 57, 2309 (1985).
- 24- Galán, G., Morales, M. T., Montaña, M. T., Gómez Ariza, J. L., J. Mol. Struct., 143, 517, (1986).
- 25- Rosales, D., Gómez Ariza, J. L., García Asuero, A., Analyst, III, 449 (1986).
- 26- Rosales, D., I. Millán, Gómez Ariza, J. L., Talanta, 33, 607 (1986).
- 27- Pastor, E., De Pablos, F., Gómez Ariza, J. L., J. Mol. Struct., 143, 513 (1986).
- 28- Escobar, R., Barragán de la Rosa, F. J., Gómez Ariza, J. L., J. Mol. Struct., 143, 505 (1986).
- 29- Sánchez Romero, E., Gómez Ariza, J. L., Guiraum, A., J. Mol. Struct., 143, 509 (1986).
- 30- Duval, C., Xuong, N. D., Mikrochim. Acta, 747, (1956).
- 31- Duval, C., Loc, T. B., Mikrochim. Acta, 458 (1956).
- 32- Bun-Hoï, N. P., Loc, T. B., Xuong, N. D., Bull. Soc. Chim. France, 694 (1955).
- 33- Sánchez Romero, E., Gómez Ariza, J. L., Guiraum, A., Comunicación privada.
- 34- Rosales Martínez, D., Gómez Ariza, J. L., Química Analítica en prensa.
- 35- Morales, M. T., Montaña, M. T., Galán, G., Gómez Ariza, J. L., SAC 86/BRNASS, Anal. Proc.
- 36- Fuentes, A., Gómez Ariza, J. L., Comunicación privada.
- 37- Beltrán, R., Gómez Ariza, J. L., Guiraum, A., Comunicación privada.
- 38- Brown, A. C., Pickering, E. C., Wilson, F. J., J. Chem. Soc., 107, (1927).
- 39- Chiswell, B., Lions, F., Tomlinson, M. L.; Inorg. Chem., 3, 492 (1964).
- 40- "An Introduction to Spectroscopic Methods for the identification of Organic Compounds: Volumen 1". Scheinmann, F., Pergamon Press, (1970).

- 41- Wittember, C. M., Labor, Techn 101 (1950).
- 42- Halverson, F., Wirst, R. C., S. Chem. Phys, 19, 711 (1951).
- 43- Lunn, A. K., Morton, R. A., Analyst, 718 (1952).
- 44- Maroni, P., Calmon, J. P., Bull. Soc. Chim. France, 519 (1964).
- 45- Thamer, B.J., Voigt, A. F., I. Phys. Chem., 56, 225 (1952).
- 46- "Colorimetric Determination of Trace Metals", 3^a Ed. Sandell, E. B., Interscience, New York.
- 47- "Organic Reagents for Trace Analysis", Fries, J. y Getrost, H., Ed. Merck, Darmstadt, (1977).
- 48- "Spectrophotometric Determination of Elements", Marczenko, Z., Ellis Horwood Ed., Westergate, England, (1976).
- 49- Ringbom, A., Z. Anal. Chem., 115, 332, (1939).
- 50- Yoe y Jones; Ind. Eng. Chem. Ed. 16, 111 (1944).
- 51- Job, P.; Ann. Chim. (France) 9, 113 (1928).
- 52- Asmus, E.; A. Anal. Chem. 178, 104 (1960).
- 53- Jiménez Sánchez, J. C., Muñoz Leyva, J. A. y Román Ceba, M.; Anal. Chim. Acta, 90, 223 (1977).
- 54- "Analyse Chimique. Interpretation des Resultats par le Calcul Statistique", Lacroix, Y.; Masson et Cie, Paris, (1962).
- 55- Tölgyessy, J., Sarsuhova, M. y Majer, J., Radiometric Analysis of some pharmacopeial ointments and dusting powders. Determination of Zinc. Cesk. Farm. 8,565-566 (1959).
- 56- Sarsuhova, M., Klas, J. y Tölgyessy, J., Determination of copper and Zinc in some pharmaceuticals by γ -ray barck-scattering. Chem. Zvesti. 17, 504-509 (1963).
- 57- Margosis, M. y Lambert, P. F., Determination of Zinc in pharmaceutical products by atomic absorption spectrophotometry, J. Pharm. Pharmacol. 24, 848-852 (1972).
- 58- Jombik, T., Solhova, M. and Fuchsova, O. Determination of Zinc in medicinal powders by radioisotope X-ray fluorescence analysis. Effect of homogeneity on measured values. Farm. obz. 37,307-402 (1977).
- 59- Lubricol Española, S. A., Comunicación privada.
- 60- Commite on Methods for the Analysis of Trade Efluents, Analyst, 82, 443, (1957).

- 61- Sadilkova, M. *Mikrochim. Acta*, 5, 934, (1968).
- 62- Shibata, S., Furukama, M. y Sasaki, S., *Anal. Chim. Acta*, 51, 271 (1970).
- 63- Singh, R. D., Jain, P., Garg, B. S. y Singh, R. P., *Analyst*, 104, 1188 (1979).
- 64- Lin, X., *Fen Hsi Hua Hsuch*, 9, 198, (1981).
- 65- Karcezewski, J. y Januszko, T., *Rocz, Paustw. Zakl., Hig.*, 28, 107 (1977).
- 66- Rodríguez Martínez, M. M. Tesis Doctoral, Universidad de Málaga (1982).
- 67- Gallego, M., García Vargas M., Pino, F. y Valcarcel, M., *Mikrochem.* 23, 313 (1978).
- 68- "Chemical Methods of Rock Analysis". Jeffery, P. G., Pergamon Press, New York (1970).
- 69- "Agua, el disovente universal", Kemmer, F. N. Ed. Nalco Española S.A.
- 70- Bader, M., *J. Chem. Educ.*, 97, 703 (1980).
- 71- Smith, G. F. y Wilkins, D. H., *Anal. Chem.* 25, 510 (1953).
- 72- Hoste, J., *Anal. Chim. Acta* 4, 23 (1950).
- 73- Hoste, J. Eeckhout, J. y Gillis, J., *Anal Chim. Acta*, 9, 263 (1953).
- 74- Peterson, R. E. y Bollier, M. E., *Anal. Chem.* 27, 1195 (1955).
- 75- Jacobsen, E., Langmyr, F. J. y Selmer-Olsen, A. R., *Anal. Chim. Acta* 24, 579 (1961).
- 76- Lacoste, R. J., Earing, M. H. y Wiberley, S. E., *Anal. Chim. Acta* 23, 871 (1951).
- 77- Blair, A. J. y Pantony, D. A., *Anal. Chim. Acta* 16, 121 (1957).
- 78- Smith, F. H. y McCurdy, W. H., *Anal. Chem.* 24, 171 (1952).
- 79- Sone, K., *J. Am. Chem.* 144, 183 (1953).
- 80- Cheng., K. L. y Bary, R. H.. *Anal Chem. Soc.* 75, 4159 (1953).
- 81- "Colorimetric Chemical Analytical Methods", Thomas, L. C., Chamberlin, G. J., John Wiley and Sons, London (1974).
- 82- Calzolari, C., Donda, D., *Aun. Chim. (Rome)* 44, 280 (1954).
- 83- McNaught, K. J., *Analyst* 67, 97 (1942).
- 84- Lundquist, R., Markle, G. D. y Boltz, D. F., *Anal. Chem.* 27, 1731 (1955).

- 85- Moeller, Th., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 15, 346 (1.943).
- 86- Pollard, F. H., Hanson, P., Glary, W. J. Anal. Chem. Acta 20, 26 (1.959).
- 87- "Treatise on analytical Chemistry" Vol. 2, Kolthott, I. M., Elving, P. J. Interscience Publishers New York (1.962).
- 88- Hart, M. M., Adamson, R. H. Proc. Natl. Acad. Sci., U.S.A., 68, 1623 (1.971).
- 89- Hayes, R.C.; J. Nuc. Med., 18, 740, (1.970).
- 90- Zweidinger, R.A., Barnett, L., Anal. Chem. 45, 1563 (1.973).
- 91- Alimaria, J.P., Yakovlev, Y.V. Kolotov, V.P., Zn. Anal. Khim., 38, 208 (1.983).
- 92- St-Pierre J., Zikovskyl., Can. J. Chem. 60, 2278 (1.982).
- 93- Chem., S.G., Tsai, H. T., J. Radioanal. Chem. 78, 263 (1.983).
- 94- Wu, H. C., Dhen, S. G., Tsai, H. T., J. Chin. Chem. Soc.(Taipei), 30, 235 (1.983); Anal. Abstr. 46, 8B47 (1.984).
- 95- Rudolph, K. P., Flachowski, J. Lange, A., Dubnack, J. Isotopenpraxis, 19, 225 (1.982).
- 96- Chen, J. Deng, Y., Fenxi Huaxue, 10, 495, Anal. Abstr. 44, 6B76 (1.982).
- 97- Jagner, D. TrAc, Trends Anal. Chem., 2, 53 (1.983).
- 98- Han, K., Fenxi Huaxue, 10, 558 (1.980), Anal. Abstr., 44, 6B77 (1.983).
- 99- Govil, R., Kataria, S. K., X-ray Spectrom, 11, 144 (1.982).
- 100- Hayashi, I., Hara H., Goshi, Y., Bunseki Kagaku, 33, T9 (1.984).
- 101- BraeKaert, J. A. C., Leis, F., Dincler, G., Analyst 108, 717 (1.983).
- 102- Rybina, T. F., Dymova, M. S., Alekseeva, N. N., Zavod. Lab., 49, 40 (1.983).
- 103- Huang, C., Tenxi Huaxue, 11, 135, (1.983), Anal. Abstr. 45 6B150 (1.983).
- 104- Gorlova, M. N., Veller, N.D., Zavod. Lab. 48, 31 (1.982).
- 105- Kuga, K., Ooyu, S., Kitazume, F., Tsujii, K., Bunseki Kagaku, 33, E29 (1.984).
- 106- Han, H., Ni, Z., Fenxi Huaxue, 11, 571 (1.983), Anal. Abstr., 46, 7H4 (1.984).

- 107- Luke, C. L., Campbell, M. E., Anal. Chem., 28, 1340, (1.956).
- 108- Geilmann, W., Bode, H., Kukel, E., Fresenius Z. Anal. Chem., 48, 161 (1.955).
- 109- Ohishi, H., Sandell, E. B., Anal. Chim. Acta, 13, 159 (1.955).
- 110- Busev, A. I., Tipsova, V. G., Ivahov, "Analytical Chemistry of Rare Elements" p.p. 276-290, Mir Moscow (1.981).
- 111- Henning, K., Specker, H., Anal. Chem., 241, 81 (1.968).
- 112- Publicación comercial "Resinas de Poliester", ICI., Speciality Chemicals.
- 113- "Photometric and Fluorimetric Methods of Analysis", Part I, Sneld, F. D., Wiley, New York (1.978).
- 114- Dwivedi, Ch. D., Dey, A. K., Mikrochim. Acta, 4, 708 (1.968).
- 115- Moeller, T., Cohen, A. J., Anal. Chem., 22, 686 (1.950).
- 116- Moeller, T., Cohen, A. J., J. Am. Chem. Soc. 72, 3546 (1.950).
- 117- Iankousky, J., Talanta, 2, 29 (1.959).
- 118- Moeller, T., Cohen, A. J., Anal. Chem. Acta, 4, 316 (1.950).
- 119- "Aplicaciones Analíticas del AEDT y similares", 339, Bermejo Martinez, F., Prieto Bouza, A. (1.960).
- 120- Roth, B., Bunnett, J.F., J. Am. Chem. Soc., 87, 334 (1.965).

REACTIVOS Y DISOLUCIONES

Todos los reactivos empleados son de grado analítico, perteneciendo a la denominación "para análisis" o mejores.

Los productos que se usaron en las síntesis de los reactivos se han adquirido de las casas suministradoras, excepto la tiocarbhidracida que se sintetizó previamente a partir de sulfuro de carbono e hidrato de hidracina (32).

Se han preparado, las siguientes disoluciones tampón:

- Succínico-succinato: de pH 5.2.- Se prepara mezclando 59.04 g. de ácido succínico con 27.36 g de hidróxido sódico, completando hasta un litro con agua destilada.
- Fórmico-formiato de pH 3.8.- en un matraz aforado de 1 L. poner 6.7 ml de ac. fórmico del 85% de riqueza y 5.5 g de hidróxido potásico. Completar con agua destilada hasta el enrase.
- Acético-acetato de pH 3.5.- Se prepara mezclando 84 cc. de ácido acético glacial del 99.7% ($d = 1.051 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) y 1.6 g de acetato sódico trihidrato, completando con agua destilada hasta un litro.
- Acético-acetato de pH 5.2.- Se prepara mezclando 1.2 ml de ácido acético glacial del 99.7% de riqueza ($d = 1.051 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) y 6.48 g de acetato sódico anhidro, completando con agua destilada hasta un litro.

Se han preparado disoluciones de cationes:

- Disolución de Zn(II) ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), valorado volumétricamente con AEDT usando Murexida como indicador.
- Disolución de Cu(II) ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), valorado volumétricamente por el método Haen-Low.
- Disolución de Co(II) ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), valorado volumétricamente con AEDT usando muxerida como indicador.
- Disolución de Ga(III) (GaCl_3), valorado por retroceso con AEDT (119).

Otras disoluciones de aniones y cationes usadas en el presente trabajo, estaban disponibles en nuestro Departamento procedentes de investigaciones anteriores. Por disolución apropiada de las anteriores, se prepararon disoluciones diluidas. que se renovaron con la frecuencia adecuada. Se ha usado agua destilada desionizada, en todos los ensayos realizados.

APARATOS

Se han utilizado los siguientes aparatos:

- * Espectrofotómetro IR Perkin Elmer 1310.
- * Espectrofotómetro UV-V Perkin Elmer 554.
- * Espectrofotómetro UV-V Perkin Elmer Coleman 55.
- * Medidor de pH Beckman \emptyset 70.
- * Medidor de punto de fusión Büchi 510.
- * Espectrofluorímetro Perkin Elmer LS-5.

INDICE

	<u>pag</u>
INTRODUCCION	5
CAPITULO I: Síntesis, caracterización y estudio	
Físico-Químico de los reactivos	
I. 1 Síntesis de los reactivos	21
I. 1.1 Síntesis de RT y pHBT	
I. 1.2 Síntesis de PRT y PpHBT	
I. 2 Espectros I.R. de los reactivos	23
I. 3 Espectros U.V. en distintos disolventes	26
I. 4 Solubilidad en diversos disolventes	32
I. 5 Estabilidad de los reactivos	34
I. 5.1 Estabilidad de las disoluciones en DMF	
I. 5.2 Estabilidad de las disoluciones acuosas en distinto pH	34
I. 5.3 Estabilidad de las disoluciones acuosas frente a oxidantes y reductores	35
I. 6 Espectros de fluorescencia	35
I. 7 Comportamiento ácido-base	36
I. 7.1 Espectros en disolución acuosa a distintos pH	38
I. 7.2 Curvas Absorbancia-pH de PRT y PpHBT	42
I. 7.3 Cálculo de las constantes de ionización de PRT y PpHBT	49
I. 7.3.1 Cálculo de pK_{a1}	49
I. 7.3.2 Cálculo de pK_{a2} y pK_{a3}	68
CAPITULO II: Estudio del comportamiento de los reactivos	
frente a los iones metálicos	
II. 1 Reaccionabilidad de PpHBT y PRT frente a los iones metálicos	71
II. 2 Ensayos de extracción	81
II. 3 Influencia del pH sobre los complejos metálicos de PpHBT y PRT	88

	<u>pag</u>
CAPITULO III: Reacción de PpHBT con Zinc. Determinación espectrofotométrica de Zinc.	
III. 1	Estabilidad con el tiempo 113
III. 2	Influencia del pH 113
III. 3	Cantidad óptima de reactivo 114
III. 4	Influencia de la cantidad de tampón 114
III. 5	Influencia de la fuerza iónica 115
III. 6	Influencia del orden de adición 116
III. 7	Procedimiento recomendado 117
III. 8	Influencia de la concentración de Zinc en la Absorbancia del complejo. Cumplimiento de la ley de Beer 118
III. 9	Determinación de la zona de mínimo error fotométrico 120
III. 10	Determinación de la estequiometria del complejo Zn(II)-PpHBT
III. 11	Reproducibilidad del método 130
III. 12	Estudio de las interferencias 131
III. 13	Aplicaciones de la metodología propuesta
III. 13.1	Determinación de Zn en aceites minerales y aditivos
III. 13.2	Determinación de Zn en preparaciones farmacéuticas 137
III. 14	Discusión de los resultados 138
CAPITULO IV: Reacción de la PpHBT con cobre. Determinación espectrofotométrica de cobre	
IV. 1	Estabilidad en en tiempo 141
IV. 2	Influencia del pH 141
IV. 3	Cantidad óptima de reactivo 141
IV. 4	Influencia del tipo y cantidad de tampón 142
IV. 5	Influencia de la fuerza iónica 143
IV. 6	Influencia del orden de adición 144
IV. 7	Procedimiento recomendado 145

		<u>pag</u>
IV. 8	Influencia de la concentración de Cu(II) en la Absorbancia del complejo. Cumplimiento de la ley de Beer	146
IV. 9	Determinación de la zona de mínimo error fotométrico	146
IV. 10	Determinación de la estequiometria del quelato. Método de la razón molar	149
IV. 11	Reproducibilidad del método	152
IV. 12	Estudio de las interferencias	154
IV. 13	Determinación de cobre en aguas industriales	158
CAPITULO V:	Reacción de la PpHBT con cobalto. Determinación espectrofotométrica de cobalto.	
V. 1	Estabilidad en el tiempo	162
V. 2	Influencia del pH	162
V. 3	Cantidad óptima de tampón	162
V. 4	Influencia de la fuerza iónica	163
V. 5	Cantidad óptima de reactivo	164
V. 6	Influencia del orden de adición	165
V. 7	Procedimiento recomendado	166
V. 8	Influencia de la concentración de Co(II). Cálculo de la Absortividad molar	167
V. 9	Determinación de la zona de mínimo error fotométrico	167
V. 10	Determinación de la estequiometria del complejo	169
V. 11	Reproducibilidad del método	173
V. 12	Estudio de las interferencias	175
V. 13	Determinación de cobalto en resinas de poliester	179
V. 14	Discusión de los resultados	181

pag

CAPITULO VI: Reacción de PRT con galio. Determinación espectrofotométrica de galio		
VI. 1	Estabilidad en el tiempo	183
VI. 2	Influencia del pH	183
VI. 3	Cantidad óptima de reactivo	183
VI. 4	Cantidad óptima de tampón	184
VI. 5	Influencia de la fuerza iónica	185
VI. 6	Influencia del orden de adición	187
VI. 7	Procedimiento recomendado	187
VI. 8	Influencia de la concentración de Ga(II). Cumplimiento de la ley de Beer	187
VI. 9	Determinación de la zona de mínimo error fotométrico	189
VI. 10	Determinación de la estequiometria del quelato	191
VI. 11	Reproducibilidad del método	195
VI. 12	Estudio de las interferencias	197
VI. 13	Determinación de galio en aleaciones metálicas	201
VI. 14	Discusión de los resultados	203
	Conclusiones	207
	Bibliografía	210
	Reactivos y disoluciones	216
	Aparatos	217
	Indice	219