

APLICACIONES ANALITICAS DE DERIVADOS

ASIMETRICOS DE LA CARBOHIDRACIDA Y

TIOCARBOHIDRACIDA

APLICACIONES ANALITICAS DE DERIVADOS ASIMETRICOS
DE LA CARBOHIDRACIDA Y TIOCARBOHIDRACIDA

por

J. DANIEL ROSALES MARTINEZ

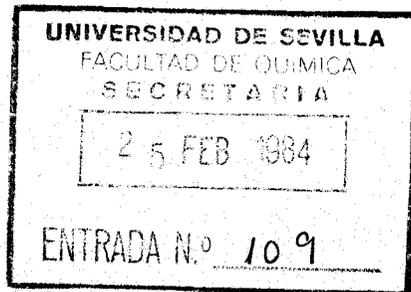
+11220

EL PONENTE

F. Pino Pérez

Fdo: Francisco Pino Pérez

Catedrático Director del
Departamento de Química
Analítica de la Facultad de
Química de la Universidad
de Sevilla.



Trabajo presentado para
aspirar al grado de
Doctor en Ciencias
Químicas.

EL DIRECTOR

J. L. Gómez Ariza

Fdo: José Luis Gómez Ariza

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

J. D. Rosales

Fdo: J.D. Rosales Martinez
Licenciado en Química.

Visado en Sevilla, a 20 de Febrero de 1984

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

CERTIFICO: Que la presente Memoria titulada:
"APLICACIONES ANALITICAS DE DERIVADOS ASIMETRICOS
DE LA CARBOHIDRACIDA Y TIOCARBOHIDRACIDA" que
presenta D. J. Daniel Rosales Martinez para
aspirar al grado de Doctor en Ciencias Químicas,
ha sido realizada en los laboratorios de este
Departamento bajo la dirección del Profesor
Adjunto Dr. D. José Luis Gómez Ariza

Y para que conste, expido y firmo la
presete certificación en Sevilla, a veinte
de Febrero de mil novecientos ochenta y
cuatro.

F. Pino Pérez

Fdo: Francisco Pino Pérez

El autor de esta Memoria desea expresar su agradecimiento:

Al Profesor D. Francisco Pino Perez por darme la oportunidad de realizar este trabajo.

Al Dr. José Luis Gómez Ariza por su dirección.

Al Dr. Alfonso Guiraun Pérez por sus consejos.

Al Dr. Agustín García Asuero por su inestimable ayuda en la búsqueda de bibliografía.

A la Srta María de Gracia García Martín del Departamento de Química Orgánica de la Facultad de Farmacia por sus consejos sobre la síntesis de los reactivos y por la realización de los espectros de infrarrojo.

A la Srta Teresa Ruiz Abrio del Departamento de Química Inorgánica de esta Facultad por los análisis por absorción atómica.

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

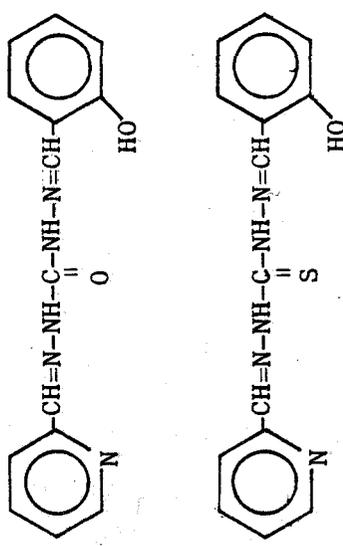
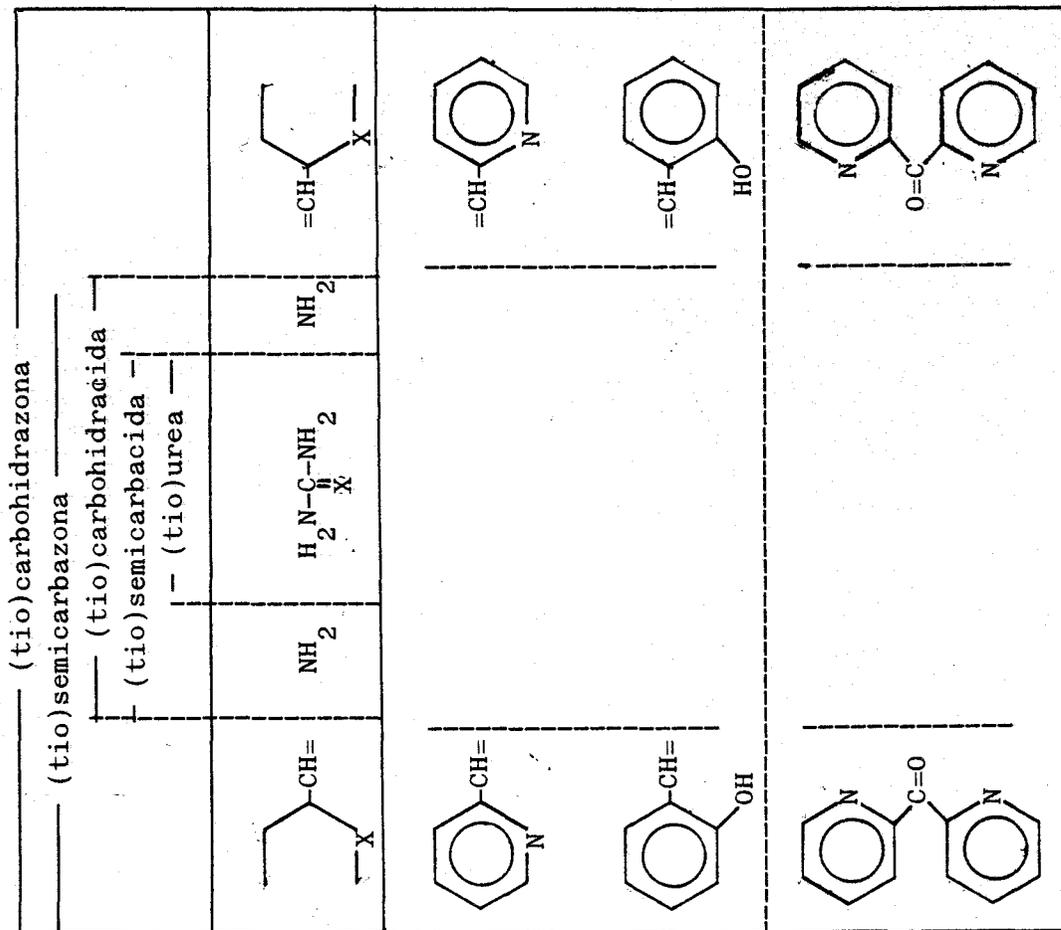
A Rafael y Emilio Romero por su amable servicio en todo momento.

INTRODUCCION

El estudio de reactivos orgánicos derivados de la urea y tiourea goza ya de amplia tradición e importancia en Química Analítica; la lista sería interminable y podemos remitirnos a la bibliografía especializada (1-3). No obstante, si se concreta un poco más el campo de estos derivados, y se consideran únicamente las bases de Schiff de la monoaminourea (semicarbacida) y monoaminotiourea (tiosemicarbacida), pueden citarse numerosos compuestos que han gozado de amplia tradición en la línea de trabajo de este Departamento (4-7), dando excelentes resultados en la determinación espectrofotométrica de microcantidades de metales.

En fecha más reciente, se ha partido de la base de la diaminourea (carbohidracida) y diaminotiourea (tiocarbohidracida), condensandolas con aldehídos y cetonas aromáticas (8-16), como puede verse en el Esquema I.

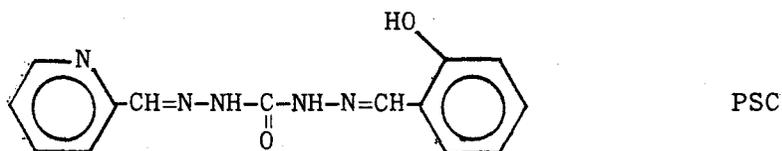
Hasta ahora solo se han estudiado reactivos de estructura simétrica, y la presente Memoria inicia la serie de derivados asimétricos, gracias a los dos extremos activos a la condensación que poseen la carbohidracida y la tiocarbohidracida, centrandose en los dos compuestos que reúnen en una sola molécula el anillo de piridina y el de fenol, que previamente se habían considerado de forma separada (8-10).



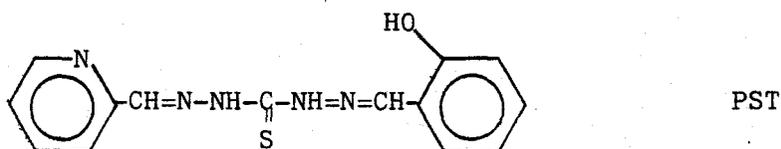
DERIVADOS ASIMÉTRICOS

DERIVADOS SIMÉTRICOS

Los reactivos estudiados en la presenta Memoria son:



1-(2-piridilmetilen)-5-(salicilmetilen)-carbohidrazona



1-(2-piridilmetilen)-5-(salicilmetilen)-tiocarbhidrazona

ANTECEDENTES

Existen numerosos estudios sobre la carbohidracida y tiocarbhidracida, considerando sus síntesis, propiedades físico-químicas, comportamiento ácido-base, reacciones hidrolíticas, reacciones de condensación con aldehidos y cetonas, descomposición térmica, reducción y oxidación, aplicaciones biológicas y usos industriales; no obstante, la bibliografía y consideración detallada de los mismos fue recogida en un trabajo anterior (8) y nos remitimos a él. Tan solo destacar que la síntesis de monocarbhidrazonas y monotiocarbhidrazonas, etapa previa en la obtención de derivados asimétricos, ya había sido objeto de trabajos anteriores (17-25), lo cual ha facilitado las tareas de síntesis.

Mucho más interesante son los trabajos sobre las características de los quelatos metálicos de la (tio)carbhidracida y sus derivados. La estructura molecular del complejo de la tiocarbhidracida con cadmio (II) ha sido estudiada por Biboli y col. (26), los cuales proponen una estructura trans-octaédrica en la que las moléculas del ligando forman anillos pentagonales, usando el nitrógeno y el azufre como átomos dadores. El complejo aislado en forma sólida corresponde a la fórmula $\text{Cd}(\text{S}=\text{C}(\text{NH}-\text{NH}_2)_2)_2 \cdot \text{Cl}_2$, encontrándose los iones cloruros perpendicularmente al plano del complejo, siendo la distancia Cd-Cl próxima a la suma de los radios iónicos.

Según estos autores, el grupo $\overset{1}{\text{NH}}_2$ se encuentra dirigido hacia el enlace C=S, agrupándose las moléculas en capas paralelas unidas por puentes de hidrógeno N...H...Cl. Estos mismos autores aíslan posteriormente un complejo Cd-tiocarbohidracida de estequiometría 1:3, separándolo en forma de perclorato (27), revelando su estudio que posee estructura octaédrica.

Asimismo, se ha aislado el complejo de cadmio-tiocarbohidracida-cloruro en forma deuterada (28), estudiándose por espectroscopía IR y Raman.

La misma estequiometría ML_2X_2 (L=tiocarbohidracida; $\text{X}=\text{ClO}_4^-, \text{NO}_3^-$) se ha encontrado en los complejos de Zn(II), Pd(II) y Hg(II), pero otros iones metálicos originan quelatos de estructura diferente: $\text{CrL}_2(\text{NO}_3)_3$, $\text{PbL}(\text{NO}_3)_2$, $(\text{MnL}_3)\text{X}_3$, pero en todos ellos la tiocarbohidracida se coordina por el átomo de azufre y el nitrógeno-1(29).

Savel'eva y col. (30) han estudiado los quelatos de Co(II), Ni(II) y Cu(II) con tiocarbohidracida, obteniendo compuestos de fórmula ML_3X_3 ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Ni}$; $\text{X}=\text{ClO}_4^-, \text{NO}_3^-$) y CoL_3X_2 ($\text{X}=\text{ClO}_4^-, \text{NO}_3^-, \text{Cl}^-$). El complejo de cobalto es diamagnético y tiene estructura pseudooctaédrica, mientras que los de níquel y cobre son paramagnéticos, uniéndose en todos ellos la tiocarbohidracida por el azufre y el nitrógeno-1. Se han estudiado también los espectros IR de los complejos NiL_2Cl_2 y CoL_2X_2 ($\text{X}=\text{SCN}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{NO}_3^-$)(31).

Finalmente, se ha considerado la estructura molecular del complejo $\text{Cu}(\text{S}=\text{C}(\text{NH}-\text{NH})_2)_2\text{SO}_4$, comprobándose que es una pirámide de base cuadrada (32), estando el vértice ocupado por un oxígeno del ión sulfato, y la base integrada por dos azufres y dos nitrógenos de las moléculas de tiocarbohidracida.

Se han aislado y caracterizado los quelatos metálicos de algunos derivados mono y disustituídos de la tiocarbohidracida, e incluso de bases de Schiff de dicho compuesto. Dutt y Chakder (33,34) han estudiado los complejos de la benzoil-, acetil-, nicotinoil-, 2-clorobenzoil-, y 2-hidroxibenzoil-tiocarbohidracida con níquel (II), aislando especies de fórmulas NiL_2 , NiL_2Cl_2 y $\text{NiLCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, registrando los espectros IR y calculando los parámetros característicos del campo del ligando, que indican que los complejos del tipo NiL_2Cl_2 presentan estructura pseudooctaédrica, actuando el ligando como monodentado a través del átomo de azufre. Los complejos $\text{NiLCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

son octaédricos, polimerizados a través de los átomos de halógeno, actuando en este caso el ligando como bidentado, coordinándose mediante el átomo de azufre y uno de los nitrógenos finales. Los quelatos neutros son paramagnéticos, y se les ha asignado una estructura polimérica con uniones a través de los átomos de azufre.

Se han aislado y caracterizado los complejos de los cinco ligandos anteriores con cobalto (II) (35), obteniéndose cuatro tipos de complejos: CoL_2Cl_2 , $(\text{CoL}_2(\text{NO}_3))\text{NO}_3$, $\text{CoL}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{dioxano}$, y CoL_2 . Los tres primeros son octaédricos, con puentes a través de los átomos de azufre que le confieren una estructura polimérica. Los complejos neutros son paramagnéticos.

La 1-benzoil, 1-acetil y 1-nicotinoiltiocarbohidracida forman quelatos con Cu(I) y Ag(I), habiéndose aislado dos tipos de complejos cuprosos $\text{CuL}_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ y CuL , y uno solo de plata AgL . En el complejo $\text{CuL}_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, los ligandos actúan como monodentados, coordinándose a través de átomo de azufre, mientras que en los otros complejos, los ligandos actúan como tridentados a través del átomo de azufre, el nitrógeno hidracínico y el nitrógeno amido. (36).

La 1-saliciloil-5-feniltiocarbohidracida (37) forma complejos con Ti(III) ($\text{TiL}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Fe(II) ($\text{FeL}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), Ni(II) (NiL_2), y Cu(II) ($\text{CuL}(\text{OH})$). El estudio de los mismos revela que el ligando actúa como tridentado, coordinándose por el oxígeno fenólico, el nitrógeno amido y el azufre. El complejo de cobalto es tetraédrico, el de cobre plano cuadrado, y los de titanio, hierro y níquel octaédricos.

Con la 1,5-bis(saliciliden)tiocarbohidrazona (38), se han aislado los complejos con Mn(II), Ni(II), Cu(II), Pd(II), Cd(II) y Pb(II), que pueden presentar distintas fórmulas moleculares: $\text{ML} \cdot \text{nH}_2\text{O}$, $\text{M}_2\text{LAc}_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Cd}(\text{II}), \text{Pb}(\text{II}); \text{Ac}=\text{acetato}; \text{n}=0,2$). Estos complejos se han caracterizado por análisis elemental, estudio espectral y estudios magnéticos. El complejo de níquel $\text{NiL} \cdot \text{nH}_2\text{O}$, fue aislado en dos formas: una tetraédrica diamagnética y otra hexacoordinada paramagnética. Al complejo diamagnético de níquel, así como al de Pd(II) análogo, se le ha asignado una estructura plana cuadrada; al complejo de zinc, tetraédrica; al de cobre, octaédrica distorsionada; y a los acetatos complejos de plomo y cadmio, estructuras

diméricas.

Gerbelen y col. (39) han preparado y estudiado los complejos entre este reactivo y VO(II), Ni(II), y Cu(II). Según estos autores, el ligando actúa como tetradentado a través de los dos átomos de oxígeno y los dos nitrógenos de los grupos azometinos, siendo los complejos de tipo ML.

Macarovici y Barbu (40) estudian los complejos de la salicilmetilnetiocarbohidracida de fórmula: $MLCl_2$ (M=Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Hg, Pd); $ML_2(SCN)_2$ (M=Co, Ni); y $NiL(SO_4)$, caracterizándolos por análisis químicos y térmicos, y por los espectros electrónicos e IR.

Finalmente, la carbohidracida y la 1,5-bis(metiletiliden)carbohidrazona (41), reaccionan vigorosamente con los haluros de Cu(II), formando soluciones azules $(CuL_2)^{2+}$, indicándose la presencia de un cromóforo CuN_4 . El complejo es plano cuadrado.

CARBOHIDRAZONAS Y TIOCARBOHIDRAZONAS COMO REACTIVOS ANALITICOS

Aunque la carbohidracida, tiocarbohidracida y sus derivados son compuestos de uso común en síntesis orgánica, y a pesar de la amplitud de los estudios realizados sobre las características y estructura de sus complejos metálicos aislados en estado sólido, son contados los antecedentes de su empleo como reactivos analíticos.

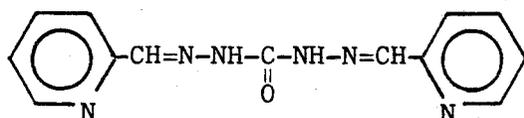
La tiocarbohidracida ha sido propuesta para la determinación de compuestos orgánicos e inorgánicos (42-45), ya que precipita cuantitativamente aldehidos y cetonas, dando productos de punto de fusión bien definidos, por lo que, al mismo tiempo, resulta idónea para la identificación de los compuestos carbonílicos de partida. También se ha propuesto como reactivo gravimétrico.

La carbohidracida y tiocarbohidracida forman precipitados muy característicos con algunos iones metálicos, tales como U(VI), Mo(VI), Ni(II), Bi(III), y Cu(II), cuyas curvas termogravimétricas han sido objeto de estudio (42,44). De esta forma, se ha propuesto la determinación de molibdeno en presencia de wolframio y uranio. De la misma forma, se ha descrito la precipitación de calcio y bario con tiocarbohidracida (46).

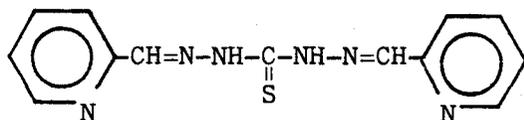
La carbohidracida y tiocarbohidracida han sido empleadas, por su poder complejante, como reactivos para la determinación cualitativa de cationes con los que dan reacciones coloreadas. Así, la carbohidracida forma complejos coloreados con Cu(II), Ni(II), y Co(II) en solución ácida (47,48), que se han utilizado en análisis cualitativo (49), y la tiocarbohidracida se ha usado para la separación de Zn(II), Cd(II), y Hg(II) por extracción en benceno, cloroformo, acetato de etilo y otros solventes (50).

No pueden citarse claros antecedentes del uso de los derivados de la carbohidracida y tiocarbohidracida como reactivos analíticos; solo señalar la relación estructural de sus bases de Schiff con reactivos tan clásicos y de tan amplio uso en el análisis de trazas metálicas como la difenilcarbocida, la difeniltiocarbocida, y la ditizona.

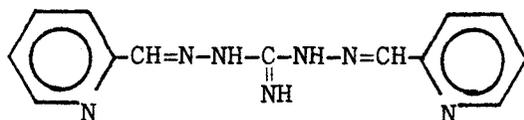
La mayoría de los trabajos sobre las posibilidades analíticas de las bases de Schiff derivadas de estos reactivos, proceden de nuestro Departamento, y se centran sobre derivados simétricos de la carbohidracida, tiocarbohidracida y diaminoguanidina. Así, las bases de Schiff con picolin aldehído (11), se han propuesto como reactivos fotométricos de Co(II) (12), Fe(II) (13), y Ca(II) (15), entre otros.



PACH

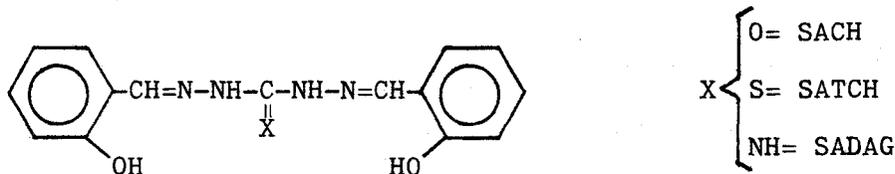


PATCH



PADAG

También se han estudiado las bases de Schiff derivadas del salicilaldehído (10) como reactivos analíticos espectrofotométricos y espectrofluorimétricos.



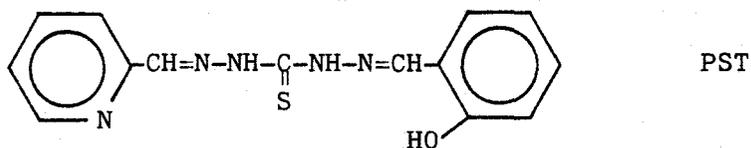
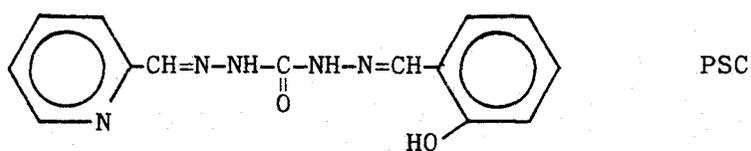
Se han estudiado las posibilidades analíticas de los derivados con di(2-piridil)cetona (9,14). La 1,5-bis(di(2-piridil)metilén)tiocarbohidrazona ha dado excelentes resultados en la determinación espectrofotométrica de Co(II), Fe(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II), y Cd (II) (51). El correspondiente derivado de la carbohidracida, es un reactivo fotométrico muy selectivo de Cu(II) en medio ácido, y ha sido propuesto para la determinación de dicho elemento en aleaciones, alimentos, fármacos, etc. (16). Este último reactivo también da una sensible reacción con calcio en medio alcalino (52).

OBJETO DEL TRABAJO

Con los derivados asimétricos estudiados en la presente Memoria, se da un nuevo paso. Al reunir en una sola molécula agrupaciones que antes se habían estudiado separadamente (anillos de piridina y de fenol), el resultado podría ser unos reactivos que sumaran, en forma mas o menos independiente, las propiedades de los correspondientes derivados, o bien, unos reactivos con características propias, que es lo que a nuestro juicio se ha logrado, concretamente en el caso del 1-(2-piridilmetilén)-5-(salicilmetilén)-tiocarbohidrazona, con la circunstancia adicional de ser un buen reactivo. En efecto, se ha observado un claro aumento de la sensibilidad de las reacciones, hasta el punto de que en algunos casos recuerda a la ditizona por los valores de absortividad molar obtenidos. Además, la reaccionabilidad se hace algo atípica, si se compara con la de las tiocarbohidrazonas citadas previamente, y reacciones como las de Zn(II), Hg(II),

y Bi(III) se convierten en auténticos hallazgos que son objeto de estudio cuidadoso en la Memoria.

Por todo ello, pensamos que los dos reactivos propuestos no solo son dos derivados más dentro de este campo de estudio, sino que representan un paso importante en esta familia de reactivos fotométricos, la cual se potencia de forma clara con esta nueva aportación; hasta el punto de que la evaluación de algunos de los procedimientos propuestos puede hacerse de forma comparativa con 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.- METODOS EXPERIMENTALES

Reactivos y disoluciones empleadas

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

Los productos que se usaron en la síntesis de los reactivos se han adquirido comercialmente, excepto la tiocarbhidracida que ha sido previamente sintetizada en nuestro Departamento a partir de sulfuro de carbono e hidrato de hidracina (8).

En todo el trabajo experimental se han usado disoluciones de los reactivos al 0.1% (p/v) en dimetilformamida y 10^{-3} M en etanol, si bien en casos aislados se han usado otras de concentración distinta que se indican en cada caso.

Las disoluciones reguladoras usadas en el estudio de las curvas absorbancia-pH de los quelatos son las mismas que previamente han sido descritas por M.L. Marqués González (53). Para el ajuste del pH en las determinaciones espectrofotométricas que se estudian detalladamente, se han usado otras disoluciones reguladoras cuya composición se describe a continuación.

- Tampón para Zn(II) y Fe(II) de pH 4.8.- Se prepara mezclando 42.5 ml de ácido acético glacial y 28.0 g de hidróxido potásico, completando hasta 1 litro con agua destilada.
- Tampón para Hg(II) de pH 4.7.- Se prepara disolviendo 56.0 g de hidróxido potásico y 37.0 g de $\text{AEDTNa}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en aproximadamente 500 ml de agua. Una vez obtenida una disolución transparente, se añaden 100 ml de ácido acético glacial y se lleva a 1 litro con agua destilada.
- Tampón para Bi(III) de pH 3.6.- Se prepara mezclando 25.0 ml de ácido fórmico glacial y 17.0 g de hidróxido potásico, completando hasta 1 litro con agua destilada.
- Tampón para In(III) de pH 4.5.- Se prepara disolviendo 12.0 g de ácido succínico y 4.5 g de hidróxido potásico, llevando hasta 1 litro con agua destilada.

También se han preparado disoluciones de distintos cationes:

- Disolución de Zn(II) de 4.5168 g/l, valorada volumétricamente con AEDT usando murexida como indicador.
- Disolución de Fe(III) de 4.9657 g/l valorada gravimetricamente por precipitación como hidróxido y pesado como Fe_2O_3 .
- Disolución de Hg(II) de 4.6940 g/l en medio HCl 1M, valorada volumetricamente por complexometría indirecta con AEDT, usando disolución de Zn(II) previamente estandarizada.
- Disolución de Bi(III) de 3.5425 g/l en medio HNO_3 1M, valorada volumetricamente con AEDT usando violeta de brenzocatequina como indicador.
- Disolución de In(III) de 4.7415 g/l valorada volumetricamente con AEDT en presencia de etilendiamina, usando negro de eriocromo T como indicador.
- Disolución de Ni(II) de 4.8525 g/l valorada gravimetricamente con dimetilglioxima, y volumetricamente con AEDT usando murexida como indicador.
- Disolución de Co(II) de 4.9319 g/l valorada volumetricamente con AEDT usando murexida como indicador.
- Disolución de Cu(II) de 5.0090 g/l valorada volumetricamente por el método de Haen-Low.
- Disolución de V(V) de 1.3573 g/l, obtenida por disolución de 3.2490 g exactamente pesados de Na_2VO_3 anhidro en 1 litro de agua destilada.
- Disolución de Pd(II) de 0.9379 g/l valorada gravimetricamente con dimetilglioxima.

Otras disoluciones de cationes y aniones usadas en el presente trabajo, estaban disponibles en nuestro Departamento procedentes de investigaciones previas. Por dilución apropiada de las anteriores, se prepararon disoluciones diluídas que se renovaron con frecuencia adecuada.

Se ha usado agua destilada, destilada-desionizada o bidestilada en todas las experiencias.

Aparatos

Se han utilizado los siguientes aparatos:

- Espectrofotómetro de IR Perkin-Elmer modelo 621, del Dpto de Q. Orgánica de la Universidad de Sevilla. Se ha usado en todos los casos la técnica del KBr.
- Espectrofotómetro Unicam SP 8000, de doble haz y registro automático, con cubetas de cuarzo de 1 cm de paso de luz.
- Espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo 554 programable, de doble haz y registro automático, equipado con accesorios para determinaciones cinéticas.
- Espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo Coleman 55 digital, con cubetas de vidrio de 1 cm para medidas puntuales en la zona visible.
- Espectrofluorímetro Perkin-Elmer, con lámpara de Xenon y ultratermostato Colora K-5
- Potenciómetros-medidor de pH Orion modelo 501 y Beckman modelo 70, con electrodos combinados de vidrio-calomelanos. Todos los valores de pH indicados en la presente Memoria están corregidos.
- Calculadora Texas Instruments programable 58C de memoria constante, con módulo general incorporado.
- Medidor de puntos de fusión Büchi modelo 510.
- En los casos en que fue necesario centrifugar, se utilizó una centrífuga EMAS, con rango entre 750 y 5000 rpm.

Metodos experimentales

La síntesis de los reactivos se describe detalladamente en el Capítulo II.

Los espectros de los reactivos en distintos solventes se realizaron a partir de disoluciones 10^{-3} M en etanol. Por dilución adecuada se dispusieron en matraces de 25 ml otras de concentración 2×10^{-5} M. Las muestras contenían un 2% de etanol y el resto del disolvente estudiado. Los espectros se registraron frente a blanco del correspondiente disolvente que contenía un 2% de etanol.

Los espectros de los reactivos a distintos pH y la estabilidad se han registrado a concentración 4×10^{-5} M en agua con un 4% de etanol para el

reactivo PSC, y a concentración 2×10^{-5} M en agua con 10% de etanol para el reactivo PST. Los distintos pH se obtuvieron con disoluciones reguladoras o, en los pH extremos, con disoluciones de ácido clorhídrico e hidróxido potásico. No se usó agente salino. El registro gráfico de los espectros se llevó a cabo frente a blancos preparados de igual forma pero sin reactivo.

La estabilidad en presencia de oxidantes y reductores se estudió en medio acuoso con 10% de etanol y concentración de reactivo 3×10^{-5} M en el caso de la PSC, y 2×10^{-5} M para la PST. El pH se fijó con disoluciones reguladoras acético-acetato y amónico-amoniaco. La cantidad de oxidante y reductor empleada se especifica en cada caso. Como en el caso anterior, los espectros se registraron frente a blancos de igual composición pero sin reactivo. En el estudio del efecto catalítico ejercido por cationes, las muestras se prepararon de igual forma, adicionandoles 1 ppm del catión cuyo efecto se investigaba. En el blanco correspondiente, no se incluía ni el reactivo ni el catión.

Los espectros de fluorescencia de los reactivos se realizaron a concentración 3×10^{-5} M para la PSC y 2×10^{-5} M para la PST. Cuando dichos espectros se realizaron en medio acuoso, este contenía un 10% de etanol y el pH se ajustó con hidróxido potásico.

El cálculo de las constantes de disociación se realizó a concentración 4×10^{-5} M para el reactivo PSC y 3×10^{-5} M para el PST. En ambos casos, el medio contenía un 10% de etanol y era 0.1M en KCl. El pH se ajustó con disoluciones de ácido clorhídrico e hidróxido potásico. Para la obtención de pH superiores a 13, se utilizó disolución valorada aproximadamente 5M en hidróxido potásico, usando la función de Hammet para convertir concentración en pH. La absorbancia correspondiente se obtuvo como media de tres determinaciones. La absorbancia se midió frente a un blanco preparado de igual forma pero que no contenía reactivo ni agente de pH, y a longitudes de onda en las que las absorbancias de las distintas formas de los reactivos presentaban mayores diferencias.

La reaccionabilidad de los reactivos con iones metálicos por espectrofotometría se realizó en matraces de 25 ml, con cantidades variables de

ion metálico, 2ml de disolución de reactivo al 0.2% en dimetilformamida, de 1 a 3 ml de disolución reguladora, 8ml de dimetilformamida y agua destilada hasta enrase, registrándose el espectro de absorción en el rango 300-700 nm frente a blanco que se preparaba de igual forma pero sin catión. La reaccionabilidad por espectrofluorimetría se realizó de igual forma, con la excepción de que se usó 1ml de disolución de reactivo al 0.1% y 1 ppm de catión.

Resultaría muy extenso enumerar las técnicas y cantidades de reactivos usadas en el estudio de las curvas absorbancia-pH y estequiometrías de los complejos, así como en las determinaciones espectrofotométricas de zinc, mercurio, hierro, bismuto e indio estudiadas. Por otra parte, muchos de estos datos se incluyen junto con los resultados de las experiencias, o bien, con las tablas y graficas correspondientes, por lo que solo nos limitamos a indicar aquí algunas consideraciones generales.

Se ha utilizado en todo el trabajo matraces de 25ml, midiendose la absorbancia en cubetas de vidrio de 1.0 cm de paso de luz, frente a blancos preparados de igual forma pero sin catión, o en el caso del Fe(II), frente a blanco de agua destilada.

En el estudio de la estequiometría de los quelatos, el orden usado fue el de ion, reactivo, disolvente, tampón y agua hasta enrase, dejandose reposar las muestras durante unos 30 min. antes de medir la absorbancia. En el caso del reactivo PSC, el medio contenía un 32% de dimetilformamida, y en el caso del PST, un 40% del mismo solvente.

En el estudio de interferencias, estas se añadían inmediatamente despues del catión, y en el de eliminación de interferencias, el enmascarante se añadía inmediatamente despues de la interferencia a eliminar.

Los estudios de la ley de Beer, seguridad y precisión del método y aplicaciones se realizaron siguiendo el procedimiento recomendado. En las experiencias en que se introdujeron modificaciones sobre dicho procedimiento, se indican detalladamente en cada caso.

Todos los valores de longitud de onda λ indicados en la presente Memoria se expresan en nanometros (nm), y todos los valores de absortividad molar ϵ están dados en litros mol⁻¹ cm⁻¹, aunque no se especifique.

Por último, conviene indicar que se han utilizado algunas abreviaturas en la exposición de los datos estadísticos. Estas son:

n .- Número de puntos usados en el tratamiento estadístico

\bar{x} .- Valor medio

O.O. .- Ordenada en el origen

P. .- Pendiente

C.C. .- Coeficiente de correlación

s .- Desviación estandar de n-1 valores

sm .- Desviación estandar de la media

En los casos en que se da un valor medio de varias determinaciones, siempre se expresa como $\bar{x} \pm s$.

CAPITULO II.- ESTUDIO DE LOS REACTIVOS

Síntesis y análisis elemental de los reactivos

La síntesis de los reactivos se ha realizado en dos pasos, obteniéndose en primer lugar el correspondiente monoderivado con salicilaldehído, siguiendo la técnica descrita por Brown y col. (18) para la monocondensación entre el benzaldehído y la tiocarbohidracida, tal como se detalla a continuación.

En un matraz de síntesis se disuelven a reflujo 2 g de la correspondiente hidracida en la mínima cantidad de etanol (aproximadamente 100 ml para la carbohidracida y 200 ml para la tiocarbohidracida), y se añaden con agitación 2.0 g (1.75 ml) de salicilaldehído. Se calienta a reflujo durante una hora. Se enfría a temperatura ambiente, precipitando los reactivos en forma de polvo de color amarillo, mas intenso en el caso del monoderivado con tiocarbohidracida (MST) que en el correspondiente con carbohidracida (MSC). Los productos se recrystalizaron en etanol. Los rendimientos de síntesis, con respecto al salicilaldehído, fueron superiores al 80%. Los resultados de los análisis elementales son los siguientes:

	%C	%H	%N	%S
MSC (p.f. 183-5 °C)				
Calculado para $C_8H_{10}N_4O_2$	49.48	5.19	28.85	-
Hallado	49.85	5.24	28.52	-
MST (p.f. 185-7 °C)				
Calculado para $C_8H_{10}N_4OS$	45.70	4.79	26.65	15.25
Hallado	45.73	4.85	26.72	15.35

Una vez obtenidos los correspondientes monoderivados, se condensaron con picolinaldehído, siguiendo los métodos usuales para la obtención de bases de Schiff (54) con algunas modificaciones.

PSC.— Se disuelve a reflujo 1 g de MSC en 100 ml de etanol absoluto y se añaden con agitación 2 ml de ácido clorhídrico concentrado. A continuación se añade gota a gota 0.8 ml de picolinaldehído, precipitando

inmediatamente el reactivo como clorhidrato, en forma de polvo de color amarillo. Se filtra y lava, en primer lugar, con 10 ml de etanol absoluto, y luego con 10 ml de eter etílico. El producto obtenido dio una sola mancha en cromatografía. La base libre no pudo obtenerse pura, ni directamente ni a partir del clorhidrato puro, posiblemente porque precipita en forma de hidrato no estequiométrico, comportandose de forma analoga a la carbohidrazona del picolinaldehido, previamente sintetizada (8), que se obtiene como dihidrato. El punto de fusión del clorhidrato es 241-3 °C (desc.), y el resultado del análisis elemental es:

	%C	%H	%N	%Cl
Calculado para $C_{14}H_{13}N_5O_2.HCl$	52.60	4.41	21.90	11.09
Hallado	52.90	4.54	22.04	10.74

PST.- Se disuelve a reflujo 1 g de MST en 100 ml de etanol, se añaden 2 ml de ácido acético glacial y 0.7 ml de picolinaldehido. Se deja 45 min. a reflujo y se añaden aproximadamente 200 ml de agua caliente hasta aparición de turbidez persistente. Se deja otros 15 min. a reflujo y se enfría a temperatura ambiente, precipitando el producto en forma de polvo amarillo, el cual se recristaliza en etanol. El reactivo se obtiene como monohidrato con un punto de fusión de 180-2 °C (desc.). El resultado del análisis elemental es el siguiente:

	%C	%H	%N	%S
Calculado para $C_{14}H_{13}N_5OS.H_2O$	52.98	4.76	22.07	10.10
Hallado	52.73	4.51	22.21	10.32

El correspondiente derivado asimétrico de la diaminoguanidina no pudo obtenerse debido a que, en la etapa previa de obtención del monoderivado con salicilaldehido, se obtuvo, en todas las condiciones ensayadas, el diderivado de salicilaldehido. La misma dificultad se observó al intentar obtener el monoderivado con picolinaldehido.

Espectros infrarrojos

Los espectros infrarrojos de los reactivos PSC y PST son complejos (Fig. 2 y 4), debido a que los dos anillos aromáticos de la molécula originan numerosas bandas, sin embargo, son susceptibles de interpretación gracias a que los espectros de la carbohidracida (55) y tiocarbohidracida (17) están descritos detalladamente. Si además se comparan con los espectros de los correspondientes monoderivados (Fig. 1 y 3), puede observarse la existencia de varias bandas de absorción en regiones similares.

El espectro de absorción de los anillos aromáticos es bien conocido, presentando bandas en la zona de $1600-1450\text{ cm}^{-1}$ (56-60).

Las bandas correspondientes a los enlaces N-H y C=N aparecen en la zona esperada de 3300 y 1600 cm^{-1} respectivamente (61-63).

La absorción correspondiente al enlace C=O aparece en la zona de 1700 cm^{-1} , y la del enlace C=S en la de 1150 cm^{-1} , tal como indica la bibliografía (59).

La asignación de las principales bandas se detallan en la Tabla 1.

Espectros U.V. en distintos solventes

En las Figuras 5 a 8 (en el Apendice) se recogen los espectros de los reactivos en distintos solventes, y en la Tabla 2 se indican los valores de las longitudes de onda de máxima absorción y coeficientes de absortividad molar, ordenados según la constante dieléctrica del disolvente.

Puede observarse que las longitudes de onda de máxima absorción se ven poco afectadas por el disolvente (variaciones inferiores a 15 nm), aunque, en general, aumentan al disminuir la polaridad del disolvente, lo cual es característico de las transiciones $n \rightarrow \pi^*$. Este efecto ya había sido observado en la carbohidracida y tiocarbohidracida del picolinaldehído (8).

La absortividad molar disminuye en general al disminuir la constante dieléctrica del disolvente, al igual que ocurre con los diderivados con picolinaldehído, aunque estos reactivos poseen absortividades molares superiores a las que presentan los reactivos PSC y PST.

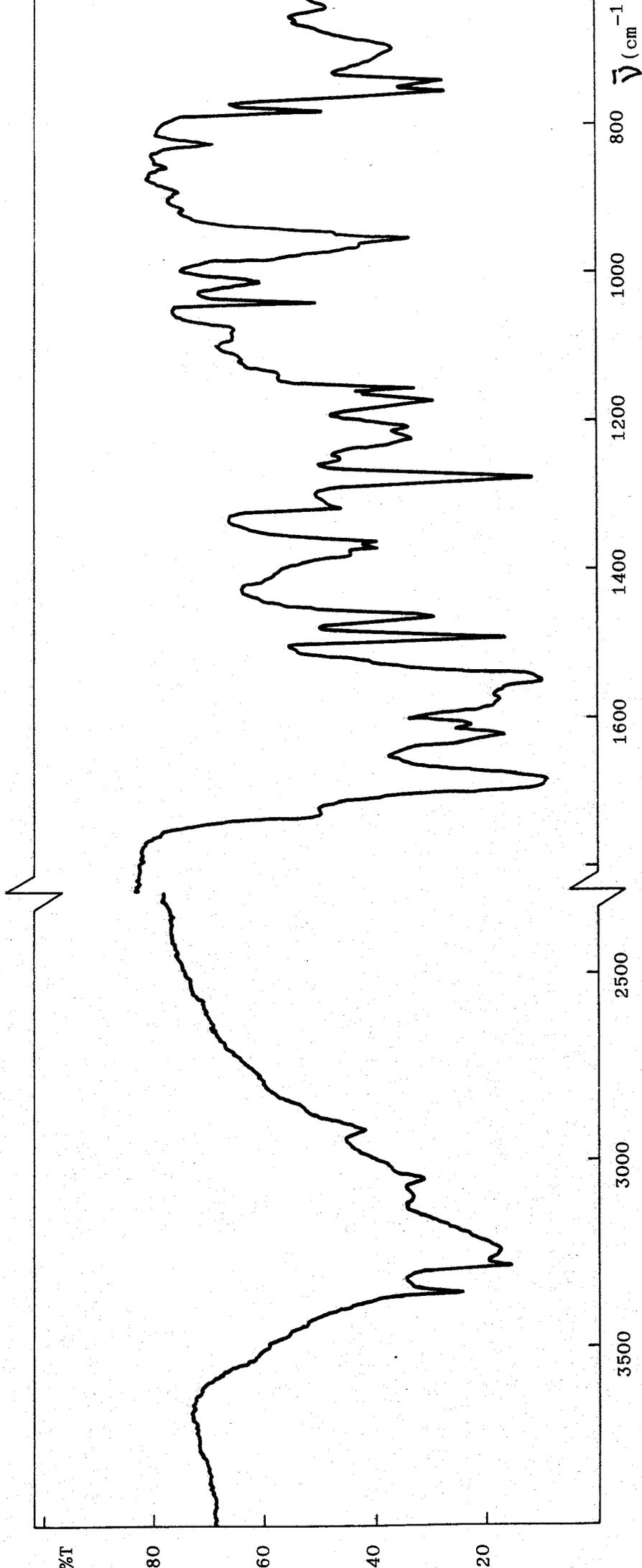


Figura 1.- Espectro infrarrojo del 1-mono(salicylmetileno)-carbohidrazona (MSC).

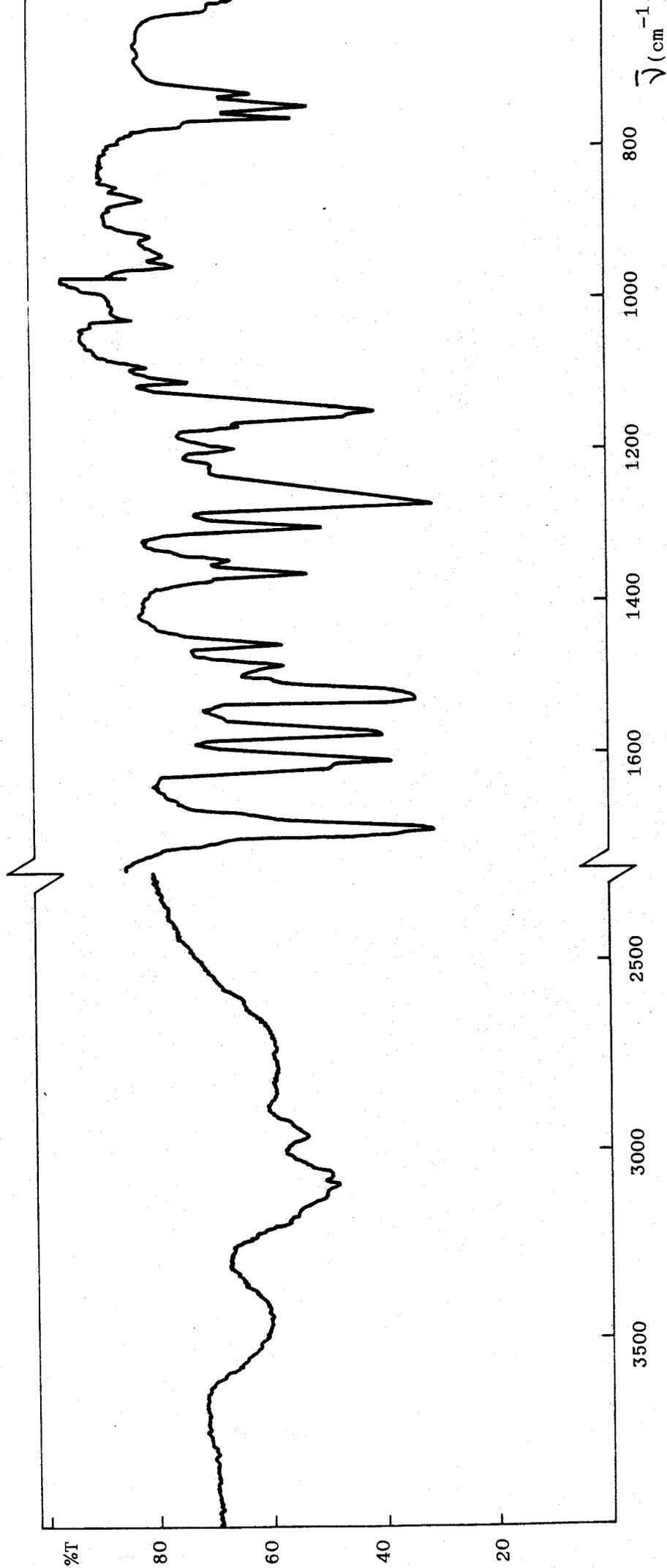


Figura 2.- Espectro infrarrojo del clorhidrato de la 1-(2-piridilmetilen)-5-(salicilmetilen)-carbohidrazona (PSC).

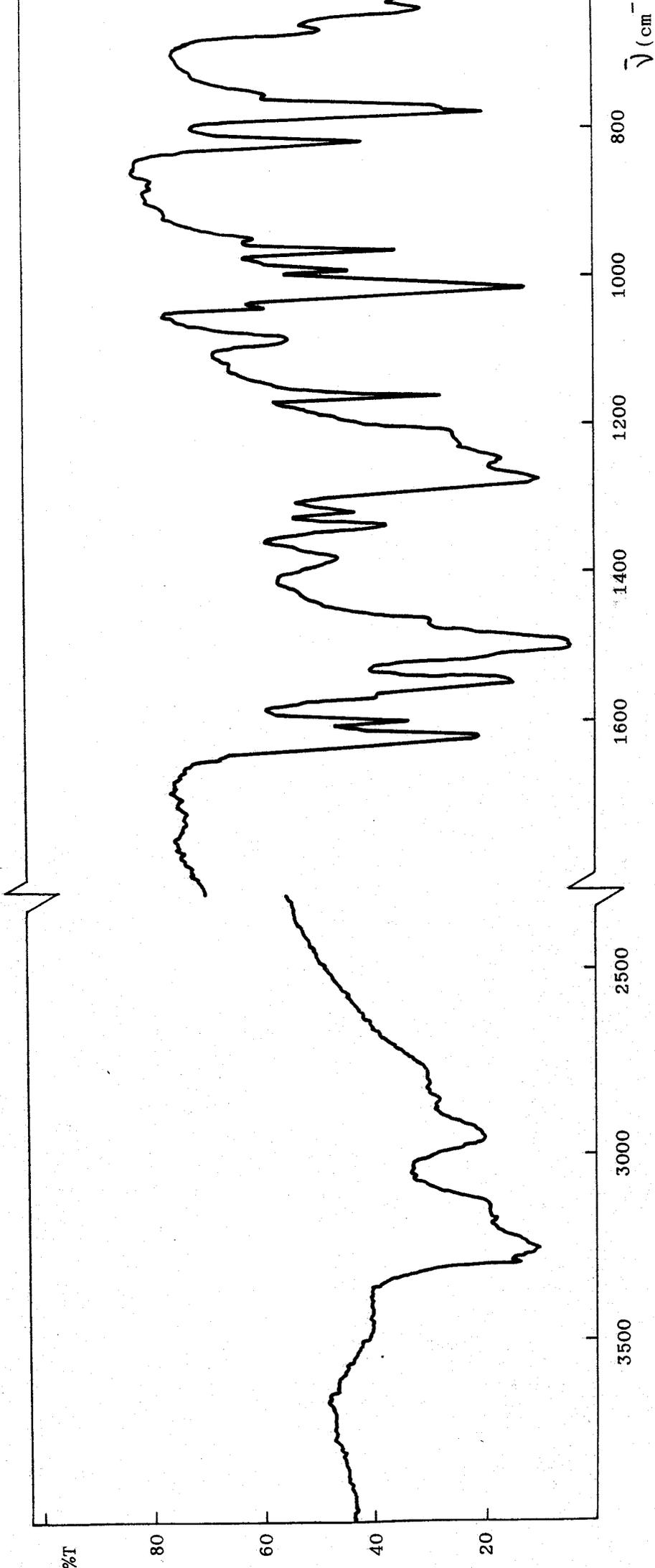


Figura 3.- Espectro infrarrojo de la 1-mono(salicylmethyl)-thiocarbohidrazona (MST).

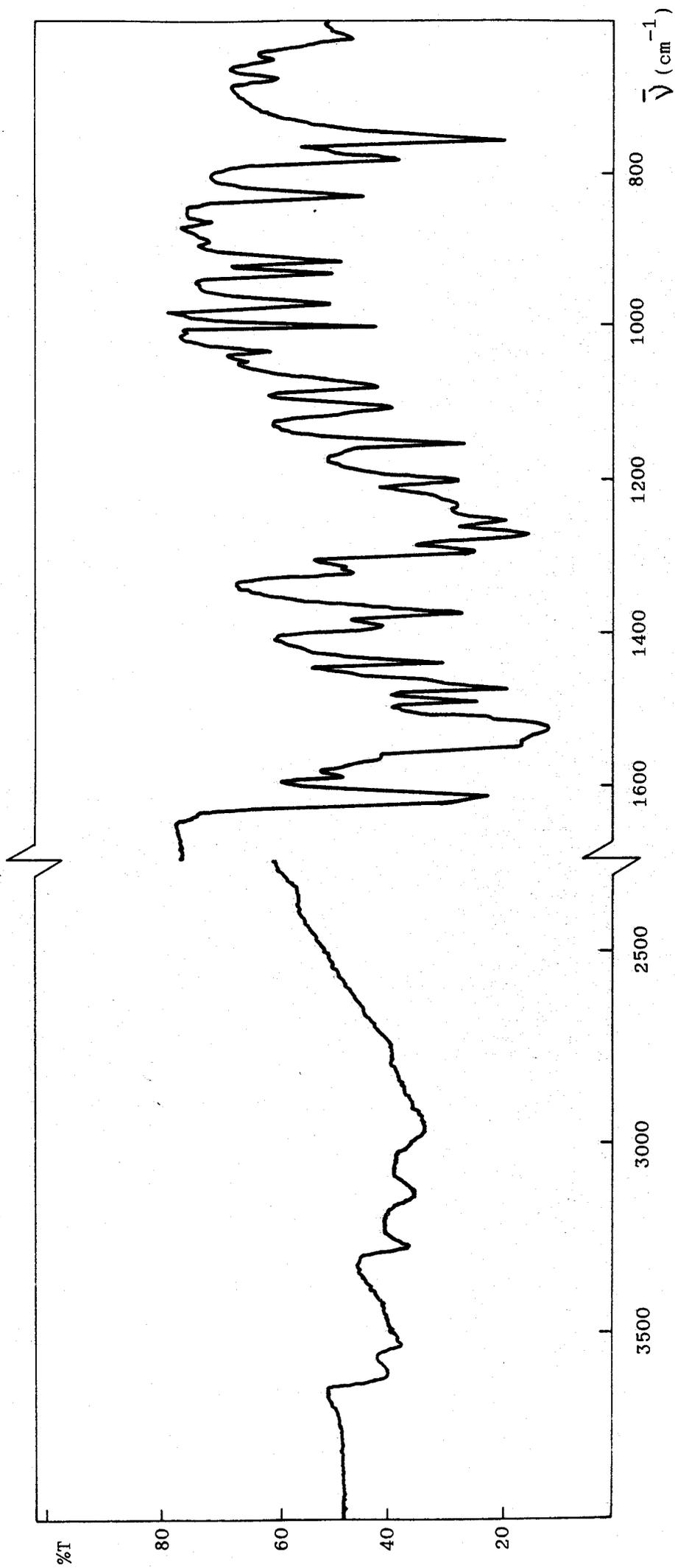


Figura 4.- Espectro infrarrojo del monohidrato de la 1-(2-piridilmetileno)-5-(salicilmetileno)-tiocarbonylhidrazona (PST).

Tabla 1.- Espectros infrarrojos de los reactivos.

MSC	PSC.ClH	MST	PST.H ₂ O	Asignación
			3620 w 3540 w	Agua de cristalización
3350 m	3450 w	3280 s	3280 w	Vibración N-H y N=H ₂
3050 w	3070 w	3140 w	3120 w	Puente de hidrógeno intramolecular
2920 w	2960 w	2960 w	2960 w	Vibración C-H aromático
1685 s	1700 s			Vibración C=O
1640 s	1620 s	1640 s	1630 s	Vibración C=N
1580 s	1580 s	1595 m	1590 m	Vibración de enlace C=C
1550 s	1530 s	1550 m	1530 s	aromático
1490 s	1490 s	1500 s	1490 s	
	1460 s	1460 m	1470 s	
		1160 s	1150 s	Vibración C=S
755 s	765 s	770 s	780 s	Flexión C-H aromático
	750 m		750 s	fuera del plano
	730 s			

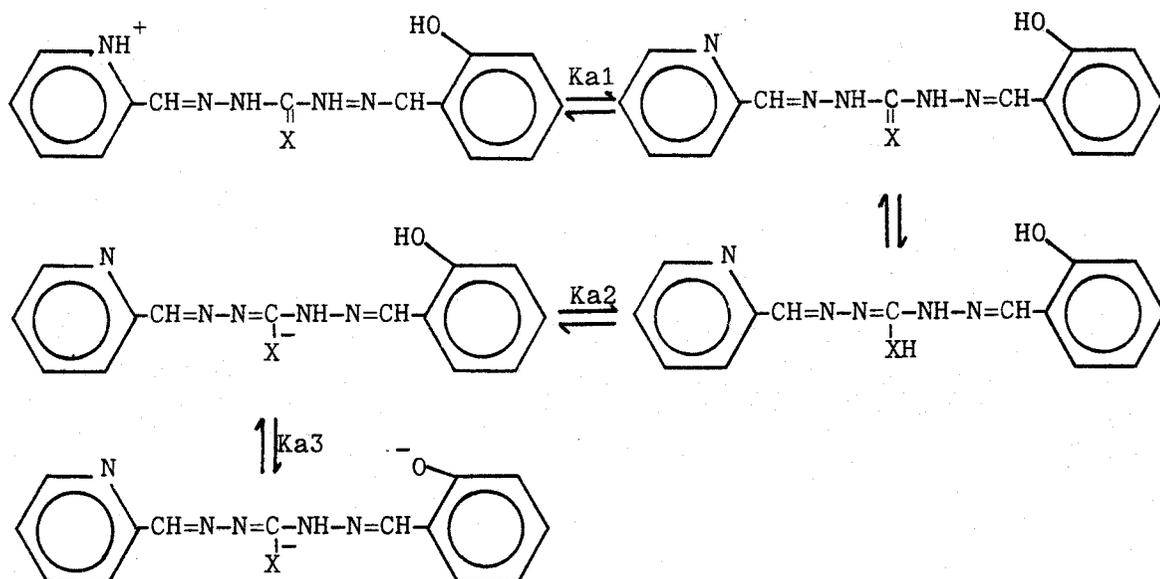
Tabla 2.- Longitudes de onda de máxima absorción y coeficientes de absorptividad molar de los reactivos en distintos solventes.

Disolvente	Constante dielectrica	PSC		PST	
		λ_{\max}	$\epsilon \times 10^{-4}$	λ_{\max}	$\epsilon \times 10^{-4}$
Agua	78.5	320	2.40	335	3.05
Dimetilsulfoxido	46.7	318	2.25	338	3.00
Dimetilformamida	37.6	318	2.45	338	3.60
Metanol	32.6	320	2.50	336	3.85
Etanol	24.3	320	2.50	338	3.85
Acetona	20.7	326	2.00	350	1.50
Metil-iso-butil cetona	13.1	330	2.10	340	3.50
Cloroformo	4.8	322	2.15	340	3.50
Eter etílico	4.3	318	2.35	340	4.20
Benceno	2.4	324	1.95	344	3.65
Dioxano	2.2	318	2.35	356	2.70
Tetracloruro de carbono	2.2	328	1.75	345	2.55

Espectros U.V. a distintos pH

Se han registrado los espectros de los reactivos PSC y PST en medio agua-etanol a distintos pH. Los resultados obtenidos se muestran en las Figuras 9 y 10, y las características de los espectros se resumen en la Tabla 3.

Las variaciones en los espectros son debidas a la protonación del nitrógeno piridínico en medio ligeramente ácido, la desprotonación del grupo enólico o tiólico en medio neutro y, por último, la desprotonación del grupo fenólico en medio alcalino, tal como se muestra a continuación.



Los reactivos se comportan como indicadores ácido-base; son incoloros en medio neutro y amarillos en medio ácido y alcalino, siendo las diferencias más marcadas en el caso del reactivo PST.

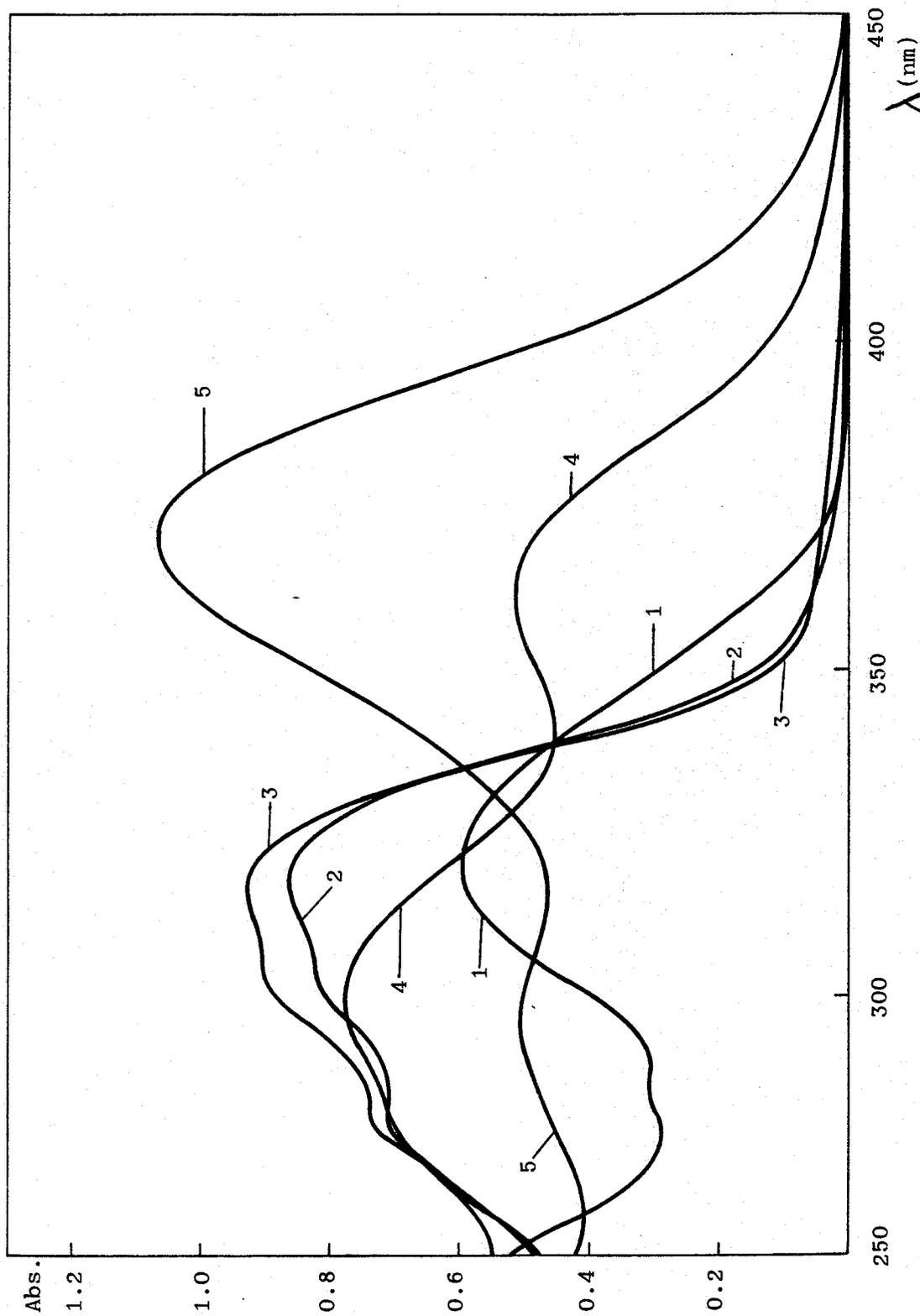


Figura 9.- Espectros del reactivo PSC a varios pH. $C_R = 4 \times 10^{-5} M$; 4% de etanol. 1.- pH 1.5; 2.- pH 4.7; 3.- pH 7.4; 4.- pH 9.8; 5.- pH 12.6.

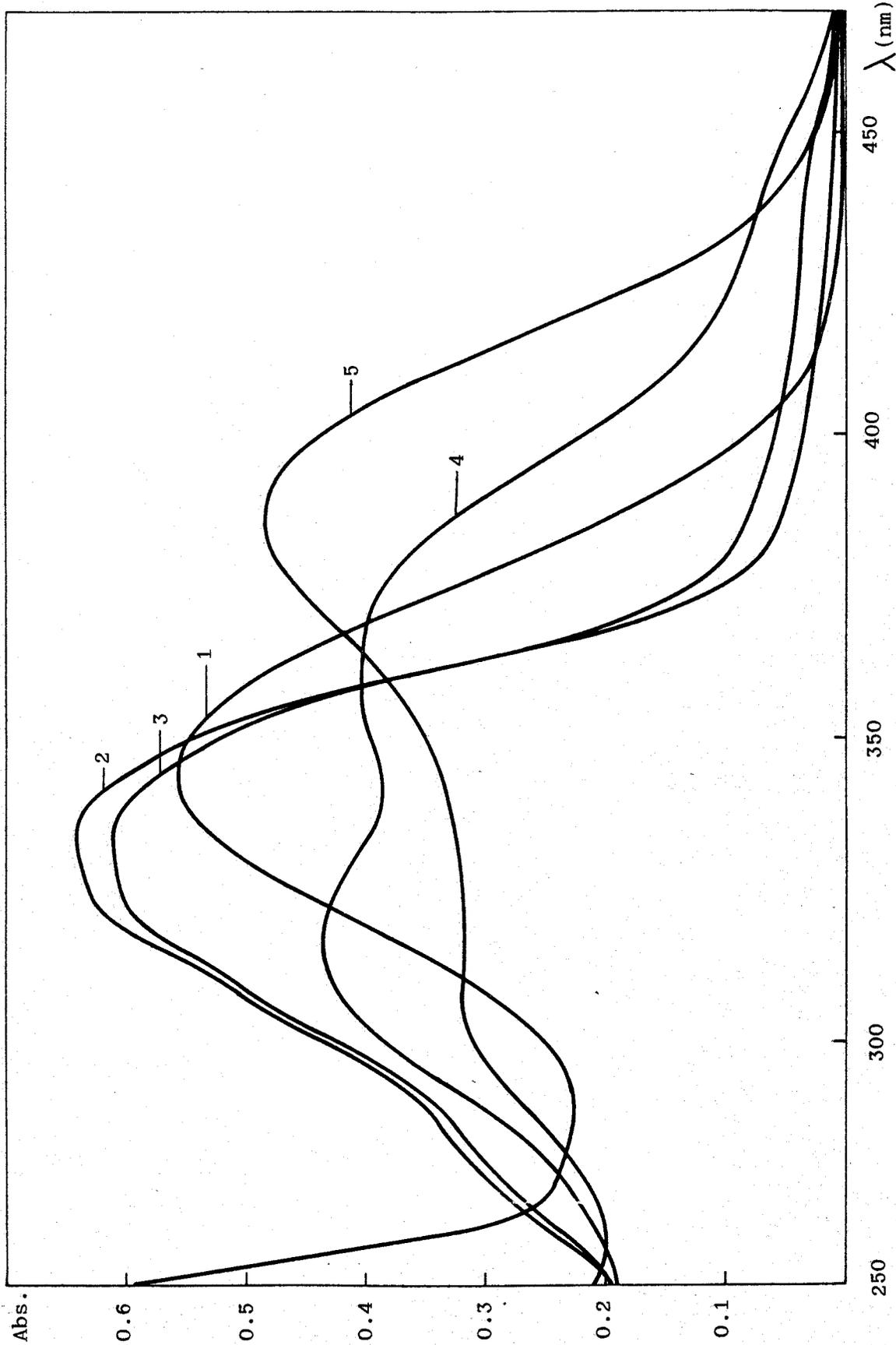


Figura 10.- Espectros del reactivo PST a varios pH. $C_R = 2 \times 10^{-5} M$; 10% de etanol. 1.- pH 1.5; 2.- pH 4.7; 3.- pH 7.4; 4.- pH 9.8; 5.- pH 12.6.

Tabla 3.- Longitudes de onda de máxima absorción y coeficientes de absorptividad molar de los reactivos a distintos pH.

Reactivo	pH 1.5		pH 7.4		pH 12.6	
	λ_{\max}	$\epsilon \times 10^{-4}$	λ_{\max}	$\epsilon \times 10^{-4}$	λ_{\max}	$\epsilon \times 10^{-4}$
PSC	320	1.50	320	2.30	300(a)	1.25
					370	2.70
PST	345	2.80	335	3.20	310(a)	1.60
					385	2.45

(a).- hombro.

Estabilidad a distintos pH

Se ha estudiado el comportamiento de los reactivos en medio etanol-agua a distintos pH. En las Figuras 11-14 (en el Apendice) se representan en función del tiempo los espectros del reactivo PSC, y en las Figuras 15-18 (en el Apendice) los del reactivo PST.

En general, ambos reactivos son moderadamente estables a pH neutro y alcalino, aumentando la inestabilidad en medio ácido, lo cual es típico del comportamiento de las hidrazonas.

Igualmente, se ha comprobado la estabilidad de disoluciones 10^{-3} M de ambos reactivos en dimetilformamida, observándose que son estables al menos una semana. En las Figuras 19 y 20 (en el Apendice) se muestran los espectros en función del tiempo de disoluciones acuosas obtenidas por dilución de otra 10^{-3} M en dimetilformamida.

Estabilidad en presencia de oxidantes y reductores

Se ha estudiado el efecto de agentes oxidantes y reductores sobre disoluciones diluidas de los reactivos (3×10^{-5} M para PSC y 2×10^{-5} M para PST) a dos pH. La concentración de los agentes rédox ensayados fue del 0.12%, excepto para el persulfato amónico que fue del 1.4%.

De los agentes oxidantes investigados, el peróxido de hidrógeno a pH básico es el que ejerce un mayor efecto. Entre los reductores, el sulfato de hidroxilamina es el que produce mayores variaciones en la absorbancia a ambos pH, debido a que se producen reacciones de intercambio de grupos C=N, que son bien conocidas (64-67).

La variación del espectro de los reactivos en presencia de persulfato amónico y sulfato de hidroxilamina, en función del tiempo a pH 4.5, se recogen en las Figuras 21-24 (en el Apendice). En la Tabla 4 se recogen los porcentajes de decrecimiento de la absorbancia, medida a la longitud de onda de máxima absorción, de todas las experiencias realizadas.

Asimismo, se han realizado experiencias con el fin de observar si algún catión catalizaba la oxidación de los reactivos con peróxido de hidró-

geno a pH 4.7. Los cationes ensayados fueron Fe(III), V(V), Cu(II), Zn(II), Co(II), Ni(II), UO_2 (II), Mn(II), y Ti(IV) a concentración de 1 ppm, siendo los ensayos negativos en todos los casos y para los dos reactivos.

Tabla 4.- Porcentaje de decrecimiento de la absorbancia de disoluciones diluidas de los reactivos por acción de oxidantes y reductores.

Agente	pH	PSC		PST	
		1 h	24 h	1 h	24 h
$(NH_4)_2S_2O_8$	4.7	7.1	40.0	31.1	95.1
	10.5	12.7	44.4	31.1	100
H_2O_2	4.7	4.0	21.6	14.1	81.2
	10.5	25.0	78.6	65.8	100
$NH_2OH.H_2SO_4$	4.7	21.7	47.8	16.9	58.5
	10.5	3.3	25.0	44.2	86.0
A. ascórbico	4.7	5.0	21.1	3.1	16.9
	10.5	2.9	17.1	13.6	36.4

Espectros de fluorescencia

Ambos reactivos presentan una débil fluorescencia en etanol y en medio acuoso a pH básico, siendo más intensa en el caso del reactivo PSC.

En etanol, ambos reactivos presentan dos máximos de excitación, aunque los correspondientes espectros de emisión presentan máximos en zonas muy próximas (entre 355 y 375 nm), posiblemente debido a que es el grupo fenólico, común para ambos reactivos, el responsable de dicha fluorescencia. En las Figuras 25 y 26 (en el Apéndice) se recogen los espectros de ambos reactivos en etanol.

En medio etanol-agua a pH 13, los reactivos presentan también dos máximos de excitación, aunque se diferencian claramente los correspondientes espectros de emisión. En las Figuras 27 y 28 (en el Apéndice) se recogen dichos espectros.

Cálculo de las constantes de disociación

La evaluación de estas constantes se ha llevado a cabo mediante técnicas espectrofotométricas. Las gráficas absorbancia-pH de los dos reactivos se recogen en las Figuras 29 a 32. Puede observarse que la absorptividad molar de la especie HR^- de ambos reactivos no puede hallarse experimentalmente, así como la de la especie H_3R^+ del reactivo PSC, debido a su inestabilidad en medio ácido, por lo que se ha recurrido a métodos gráficos de evaluación de pKa que no necesiten conocer dichas absorptividades molares.

Los métodos utilizados en la presente Memoria han sido los dos propuestos por Maroni y Calmon (métodos de las rectas paralelas y de las rectas concurrentes)(68), y el método de Sommer (69). Estos métodos permiten igualmente evaluar los valores de los coeficientes de absorptividad molar desconocidos.

En los tres métodos y para ambos reactivos, el criterio que se siguió para desechar un punto experimental en el cálculo de las constantes y de las absorptividades molares, fue que dicho punto hiciese bajar el coeficiente de correlación de la recta obtenida a un valor inferior a 0.990.

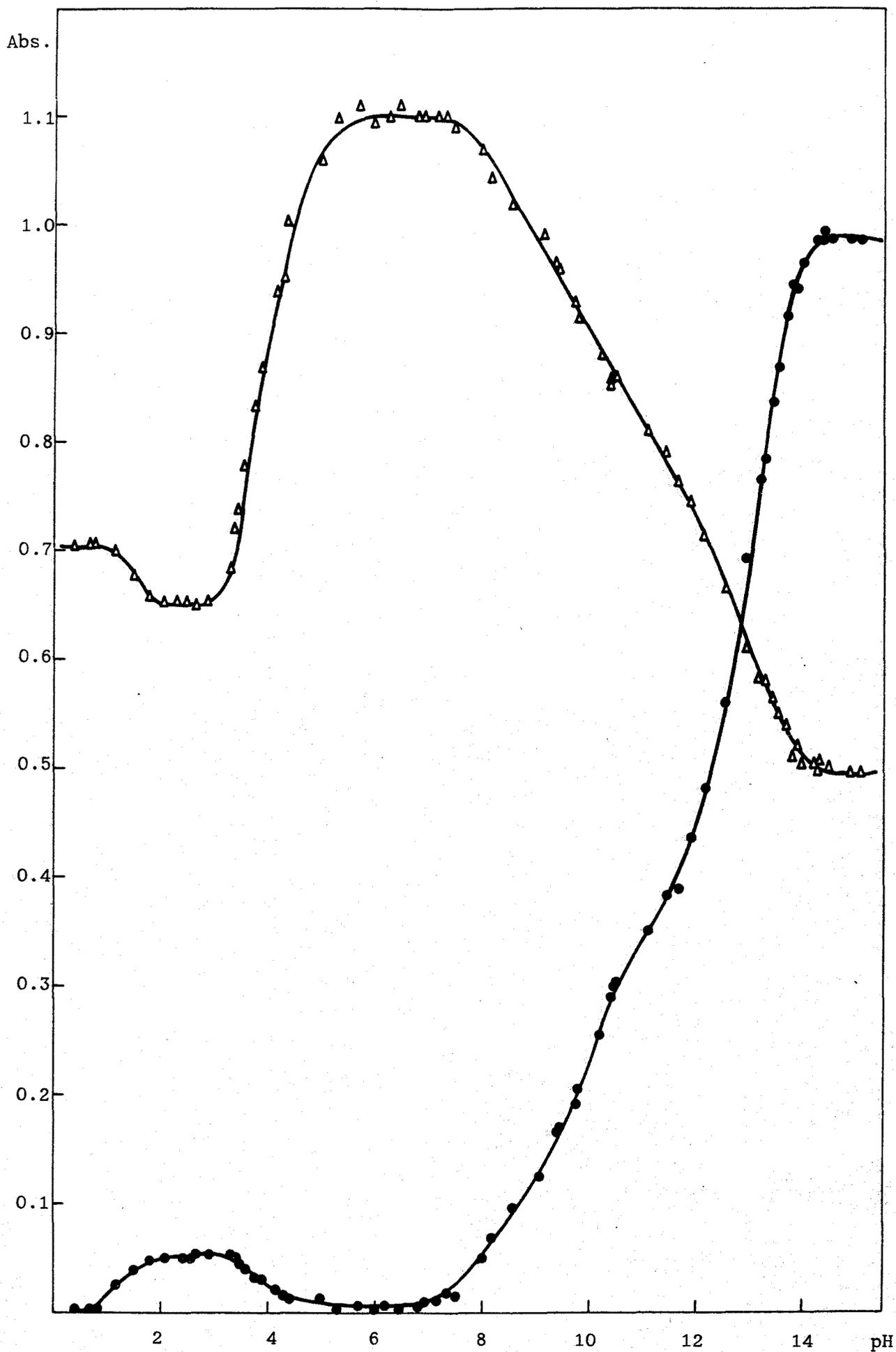


Figura 29.- Curva absorbancia-pH de PSC a: ● 385 nm; Δ 310 nm. $C_{PSC} = 4 \times 10^{-5} M$.

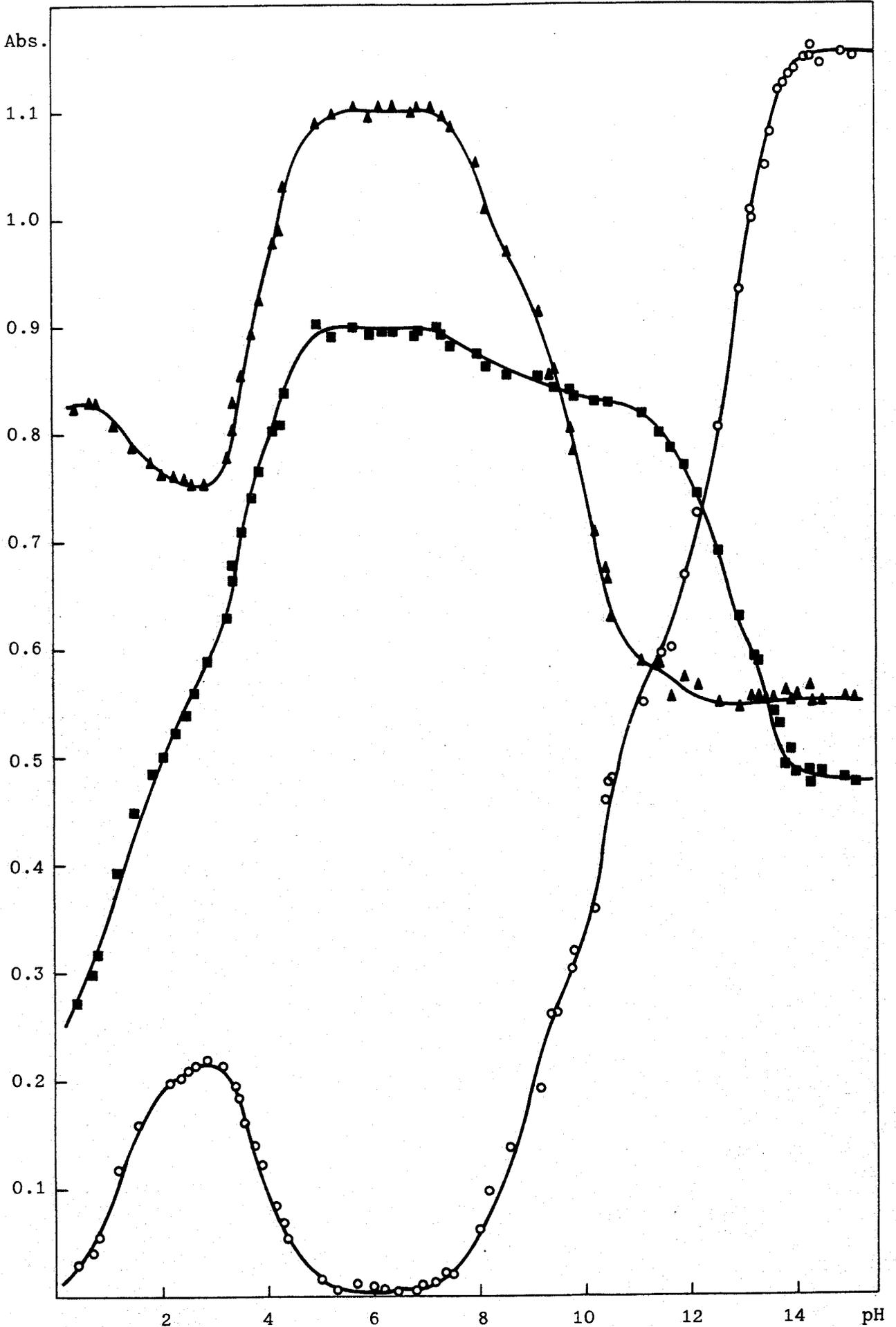


Figura 30.- Curva absorbancia-pH de PSC a: o 370 nm; ▲ 320 nm; ■ 290 nm.

$$C_{\text{PSC}} = 4 \times 10^{-5} \text{ M.}$$

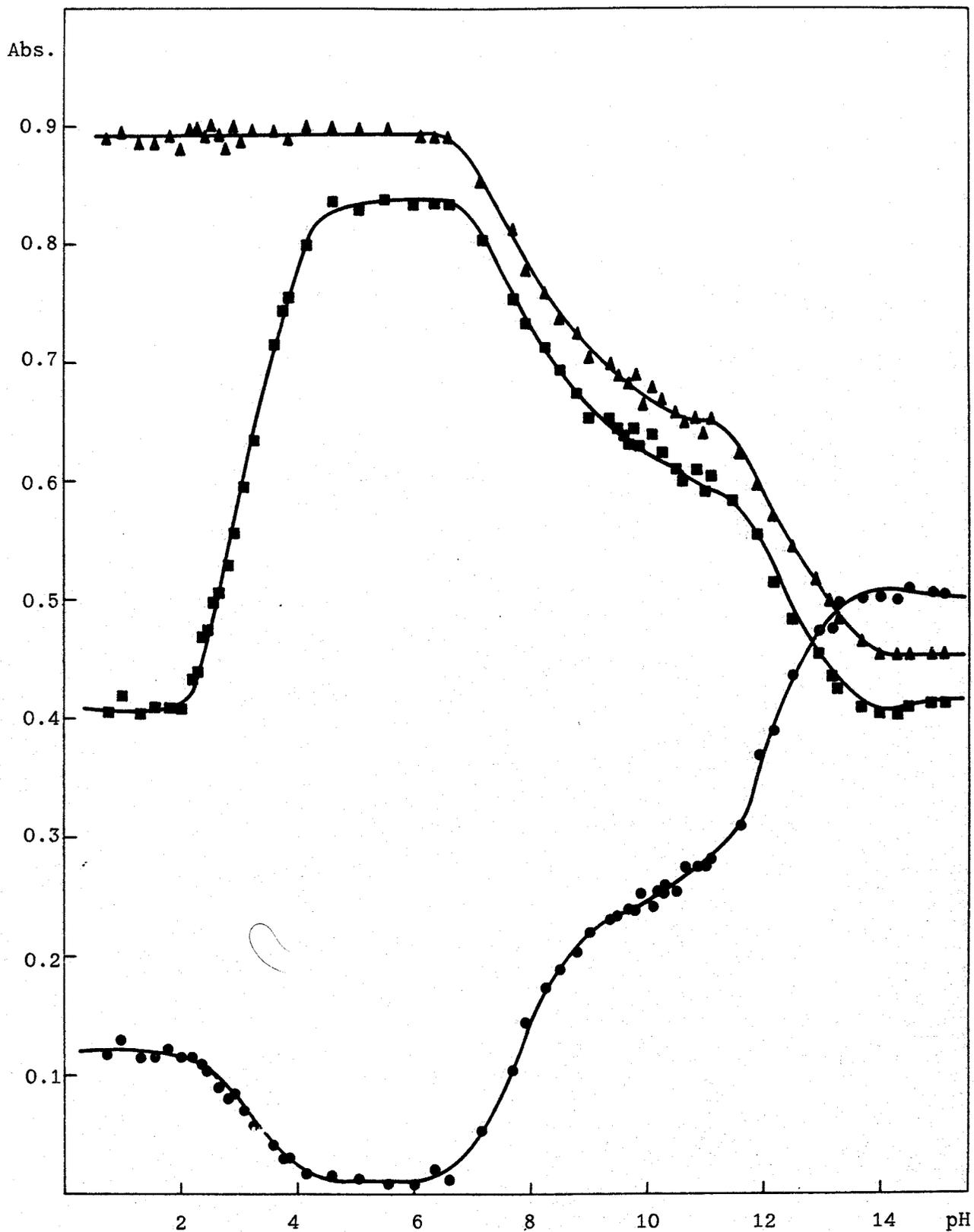


Figura 31.- Curva absorbancia-pH de PST a: ● 410 nm; ▲ 350 nm; ■ 310 nm.

$$C_{\text{PST}} = 3 \times 10^{-5} \text{ M.}$$

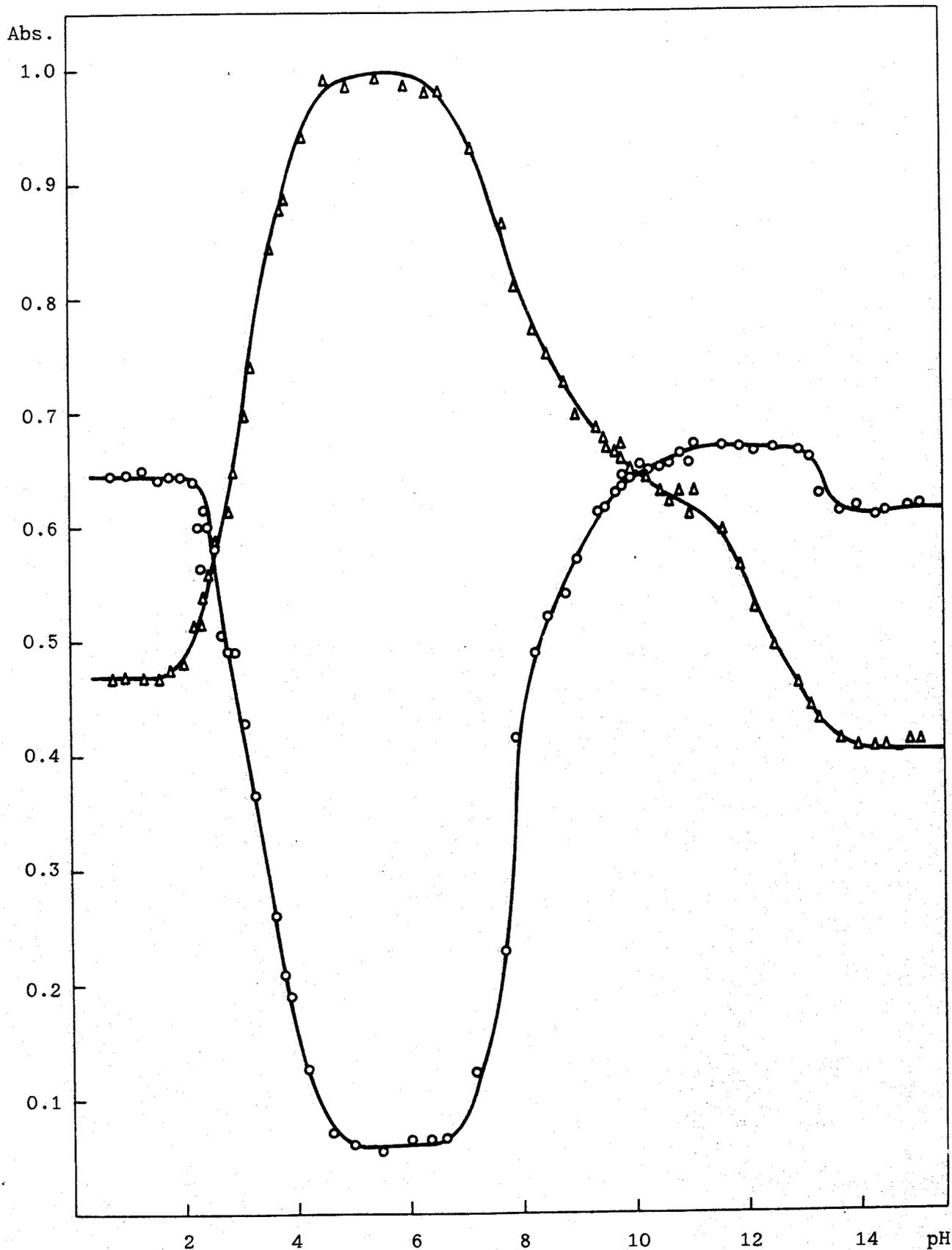


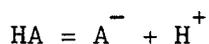
Figura 32.- Curva absorbancia-pH de PST a: o 380 nm; Δ 320 nm. $C_{PST} = 3 \times 10^{-5}$ M.

Los programas de cálculo utilizados para la obtención de los puntos a representar, fueron realizados en una calculadora TI-58C, y están descritos en el Apéndice.

Los datos estadísticos de las rectas se calcularon con el módulo que dicha calculadora incorpora.

Método de las rectas concurrentes

Considerando el equilibrio ácido-base:



la constante de disociación, escrita en términos de coeficientes de absorción molar, viene dada por:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+](\epsilon_{\text{HR}} - \epsilon_{\text{R}^-})}{(\epsilon_{\text{R}^-} - \epsilon)} \quad (\text{I})$$

expresión que puede escribirse en la forma:

$$\frac{1}{(\epsilon_{\text{HR}} - \epsilon)} = \frac{1}{(\epsilon_{\text{R}^-} - \epsilon_{\text{HR}})} + \frac{\text{H}^+}{K_a(\epsilon_{\text{R}^-} - \epsilon_{\text{HR}})} \quad (\text{II})$$

o bien

$$\frac{1}{(\epsilon_{\text{R}^-} - \epsilon)} = \frac{1}{(\epsilon_{\text{R}^-} - \epsilon_{\text{HR}})} + \frac{K_a}{(\epsilon_{\text{R}^-} - \epsilon_{\text{HR}})\text{H}^+} \quad (\text{III})$$

Si se desconoce ϵ_{R^-} , según la expresión II, representando $1/(\epsilon_{\text{HR}} - \epsilon)$ frente a H^+ , se obtiene una recta de pendiente $1/K_a(\epsilon_{\text{R}^-} - \epsilon_{\text{HR}})$, y de ordenada en el origen $1/(\epsilon_{\text{R}^-} - \epsilon_{\text{HR}})$.

Si el valor desconocido es ϵ_{HR} , según la expresión III, representando $1/(\epsilon_{\text{R}^-} - \epsilon)$ frente a $1/\text{H}^+$, se obtiene una recta de pendiente $K_a/(\epsilon_{\text{R}^-} - \epsilon_{\text{HR}})$, y de ordenada en el origen $1/(\epsilon_{\text{R}^-} - \epsilon_{\text{HR}})$.

Tanto a partir de la ecuación II, como a partir de la III, se obtiene a varias longitudes de onda un haz de rectas que concurren en un punto del eje de abscisas, que corresponde con el valor $-Ka$ o $-1/Ka$.

En las Tablas 5 a 10 (en el Apéndice) se indican los valores obtenidos, los cuales se han representado en las Figuras 33 a 35 para el reactivo PSC, y en las Figuras 36 a 39 para el PST.

En la Tabla 11 se han recopilado los valores obtenidos a las distintas longitudes de onda para ambos reactivos por este método.

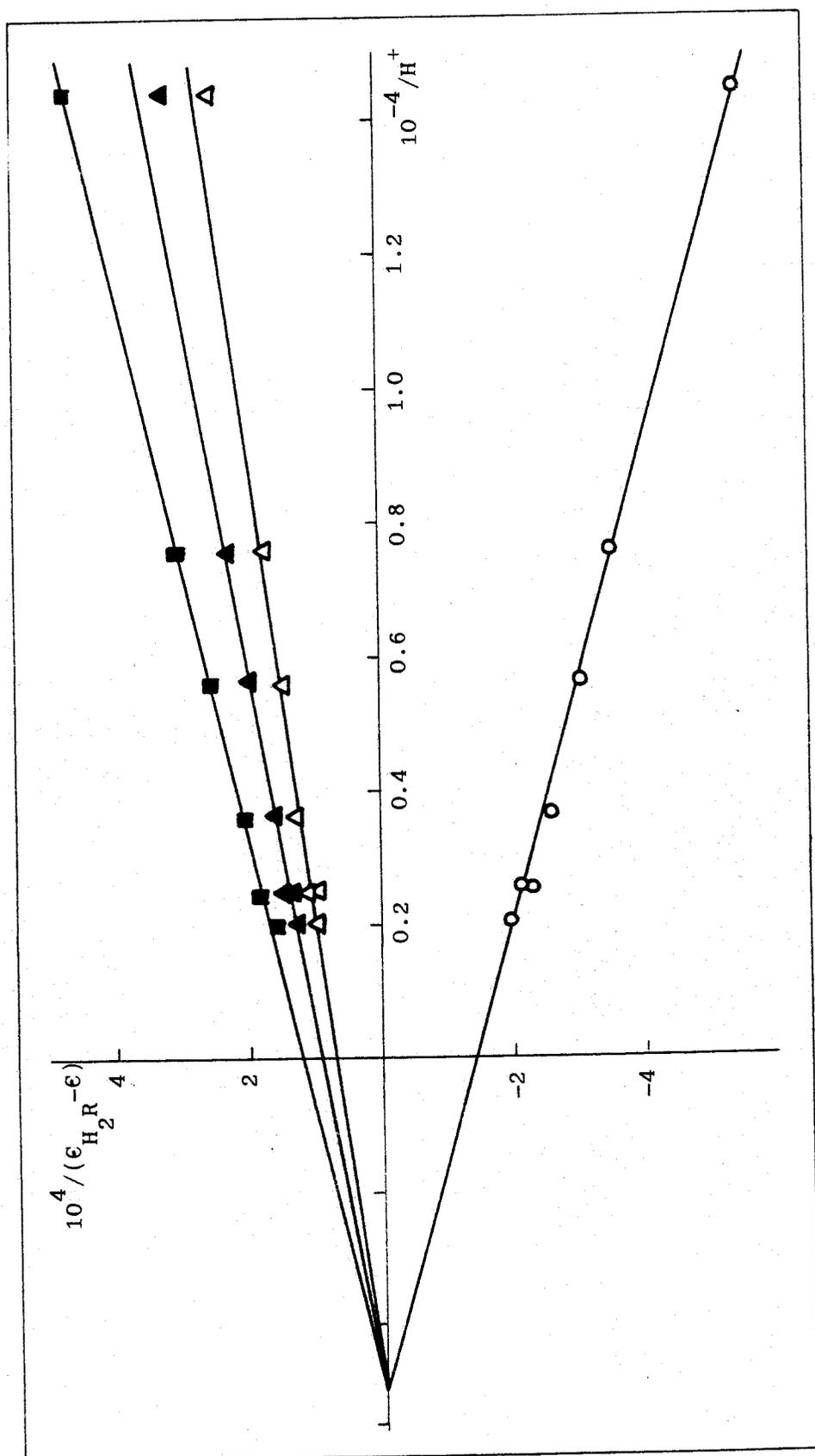


Figura 33.- Determinación del pK_{a1} de PSC por el método de las rectas concurrentes. ○ 370 nm; ▲ 320 nm; △ 310 nm; ■ 290 nm.

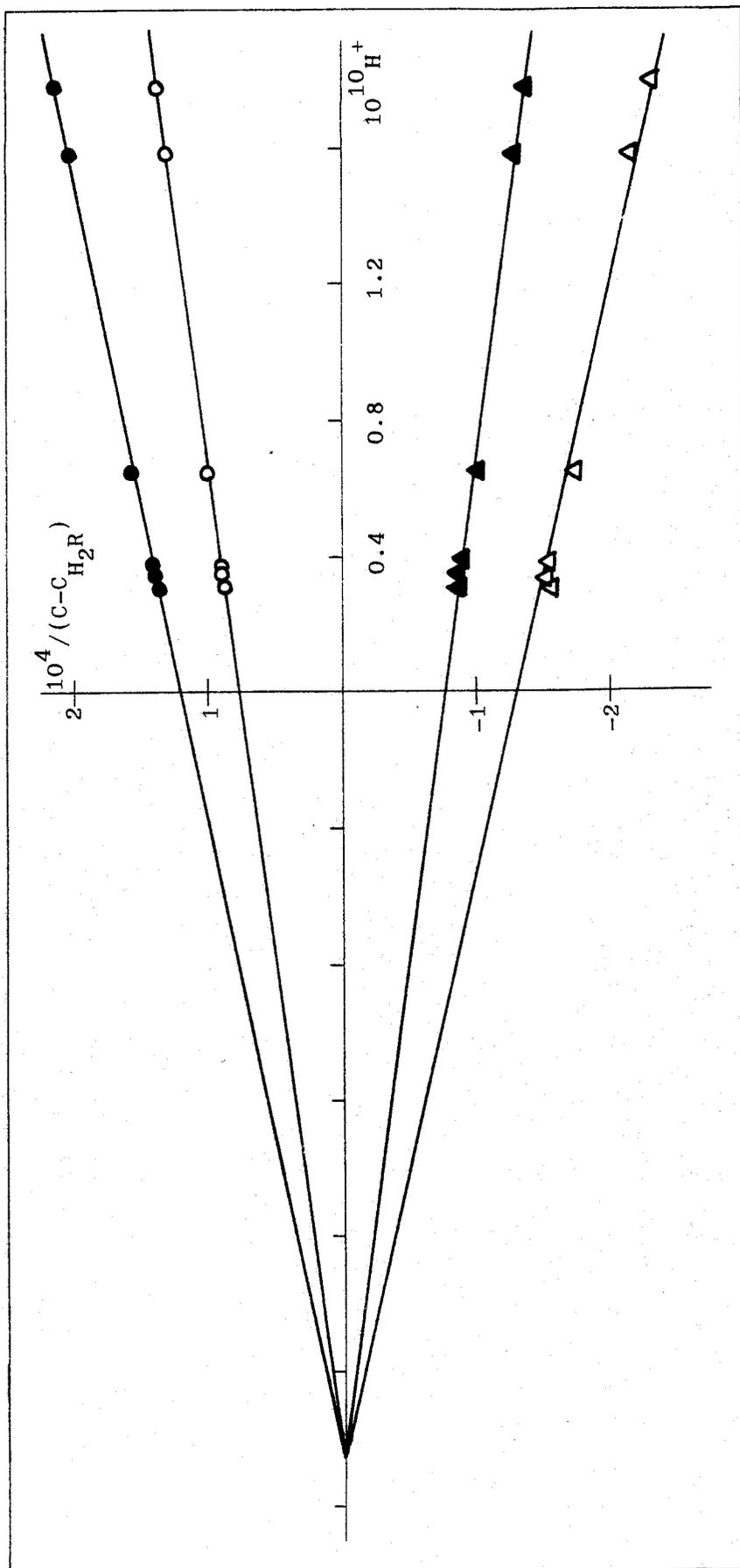


Figura 34.- Determinación del pK_{a2} de PSC por el método de las rectas concurrentes. ● 385 nm; ○ 370 nm; ▲ 320 nm; △ 310 nm.

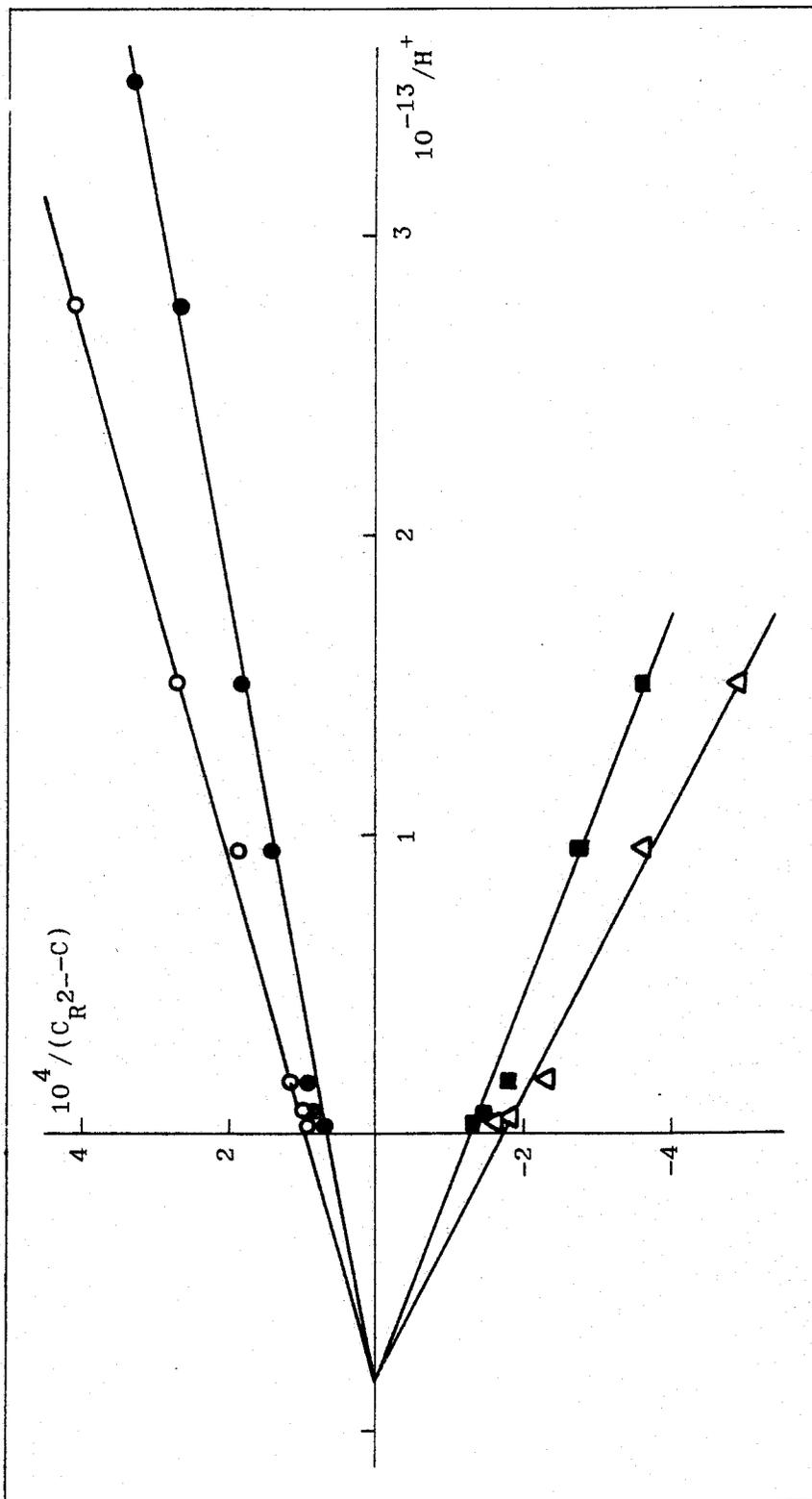


Figura 35.- Determinación del pK_{a3} de PSC por el método de las rectas concurrentes. ● 385 nm; ○ 370 nm; △ 310 nm; ■ 290 nm.

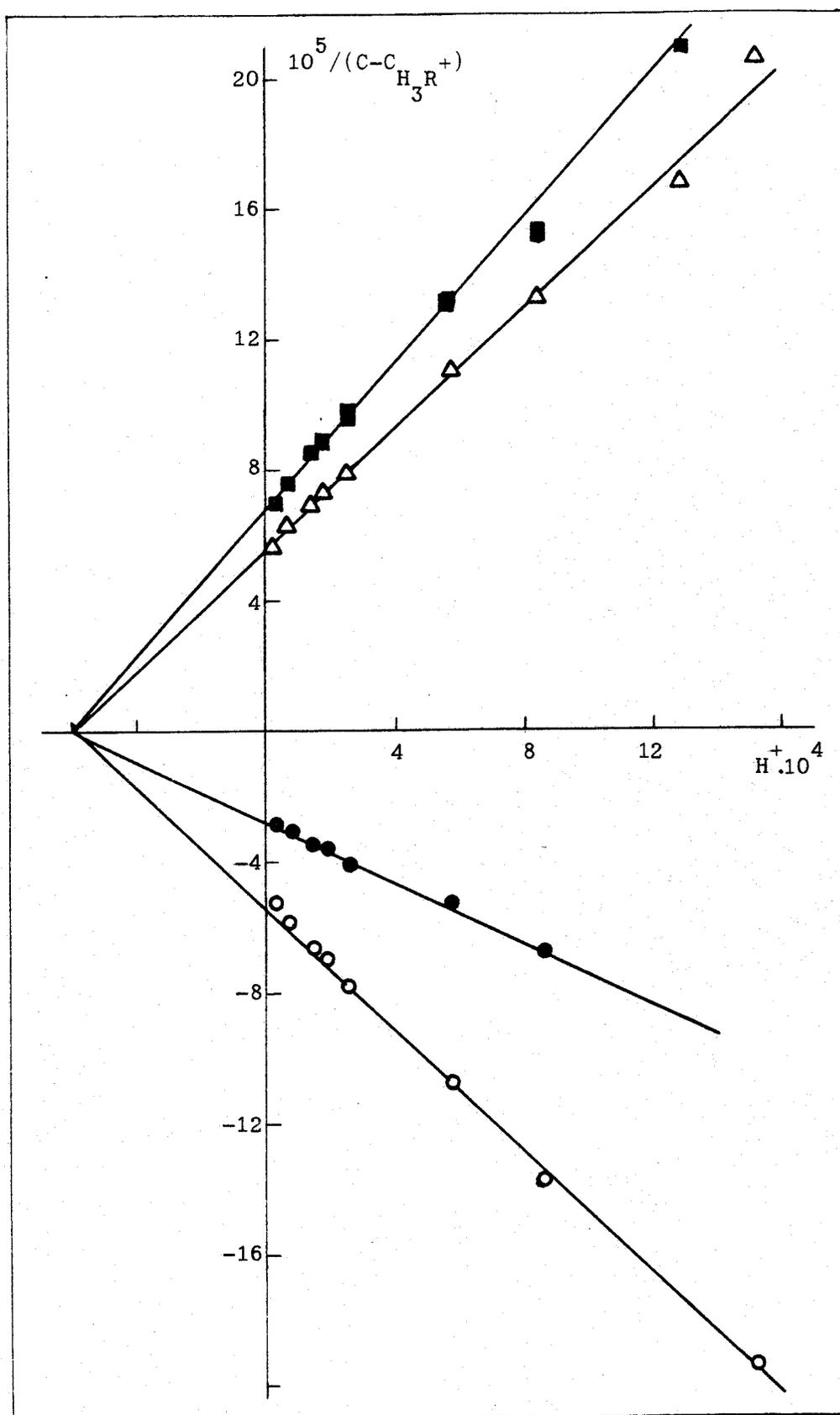


Figura 36.- Determinación del pK_{a1} de PST a partir de $\epsilon_{H_3R^+}$ por el método de las rectas concurrentes. ● 410 nm; ○ 380 nm; △ 320 nm; ■ 310 nm.

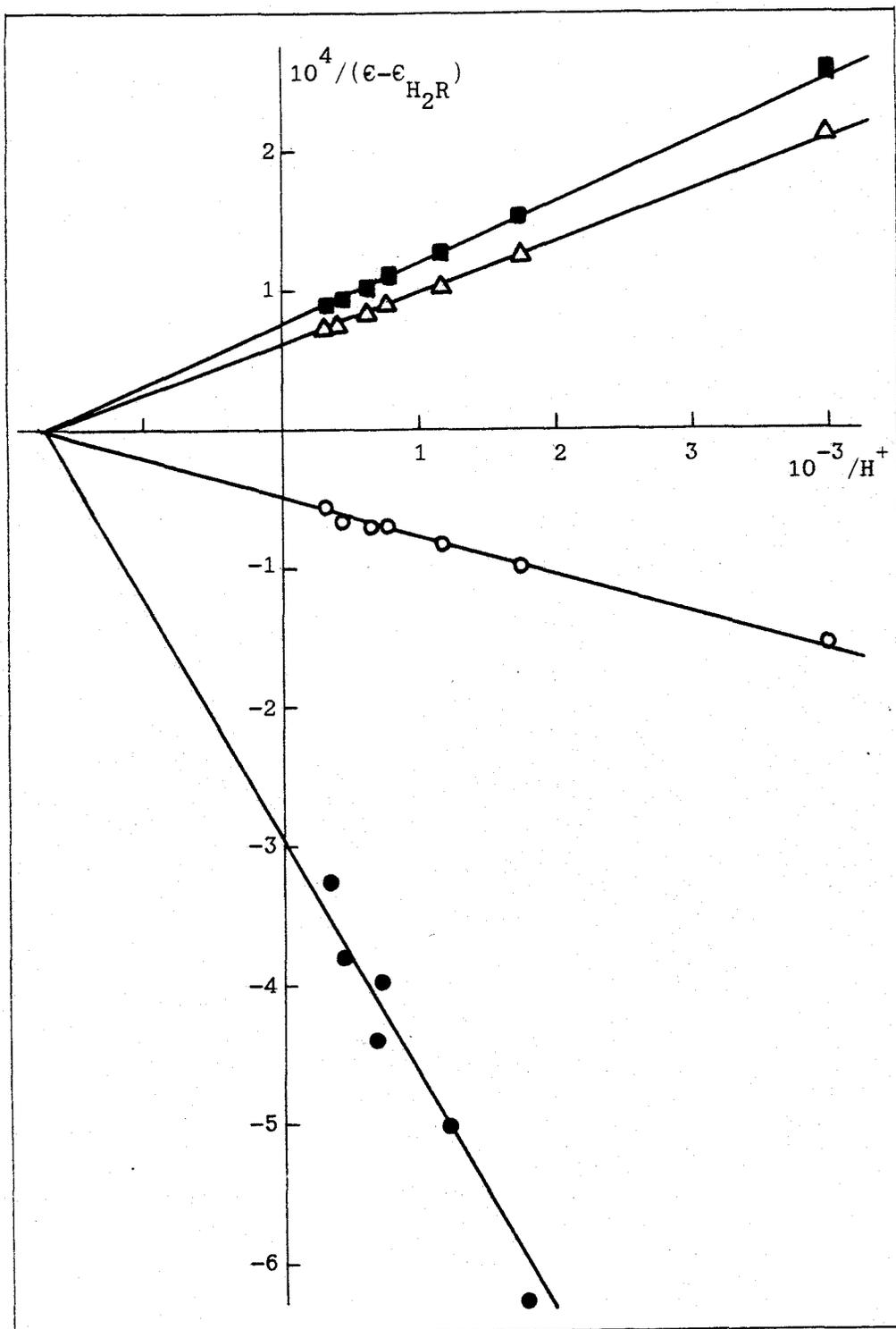


Figura 37.- Determinación del pK_{a1} de PST a partir de ϵ_{H_2R} por el método de las rectas concurrentes. ● 410 nm; ○ 380 nm; △ 320 nm; ■ 310 nm.

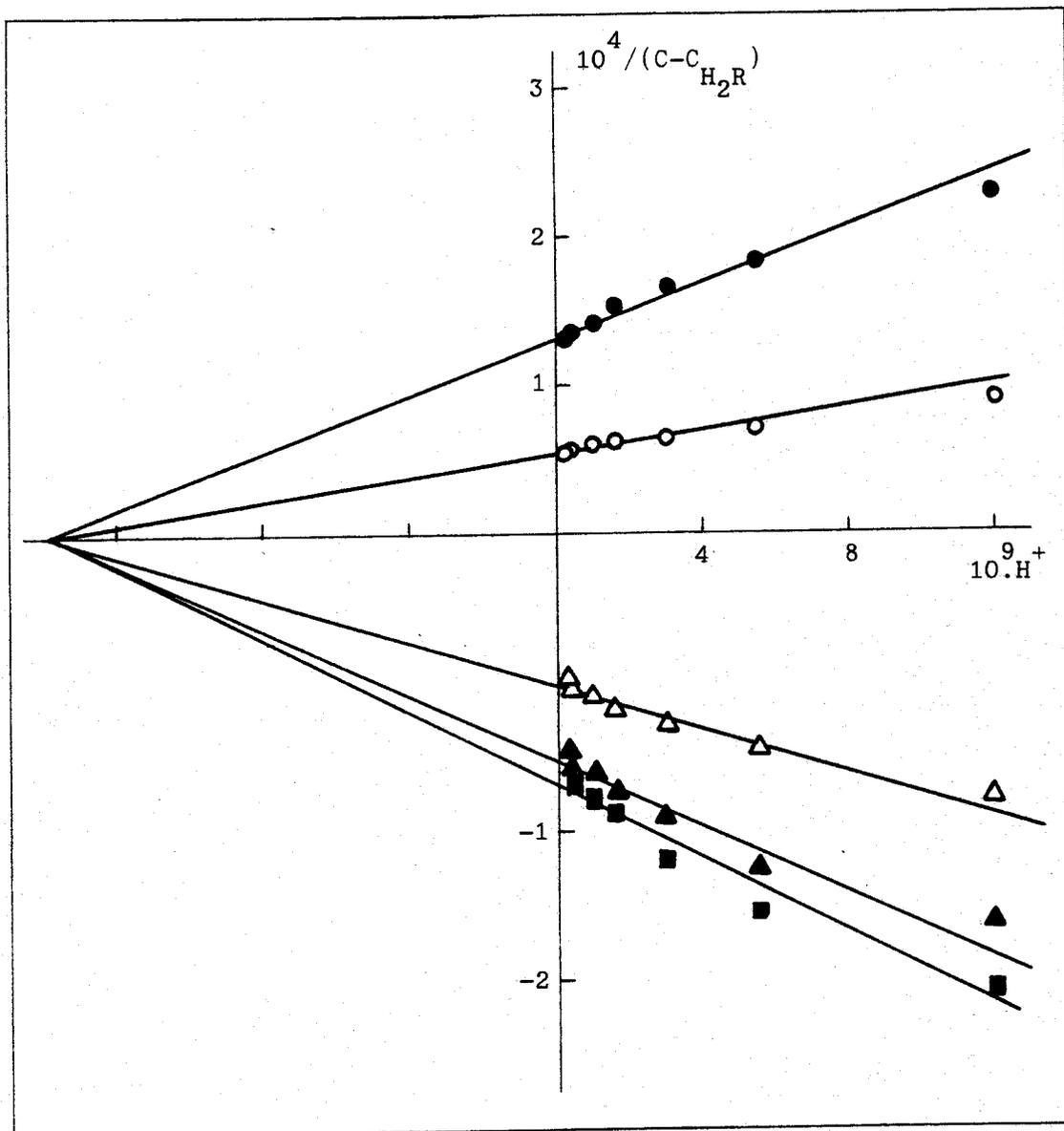


Figura 38.- Determinación del pK_{a2} de PST por el método de las rectas concurrentes. ● 410 nm; ○ 380 nm; ▲ 350 nm; △ 320 nm; ■ 310 nm.

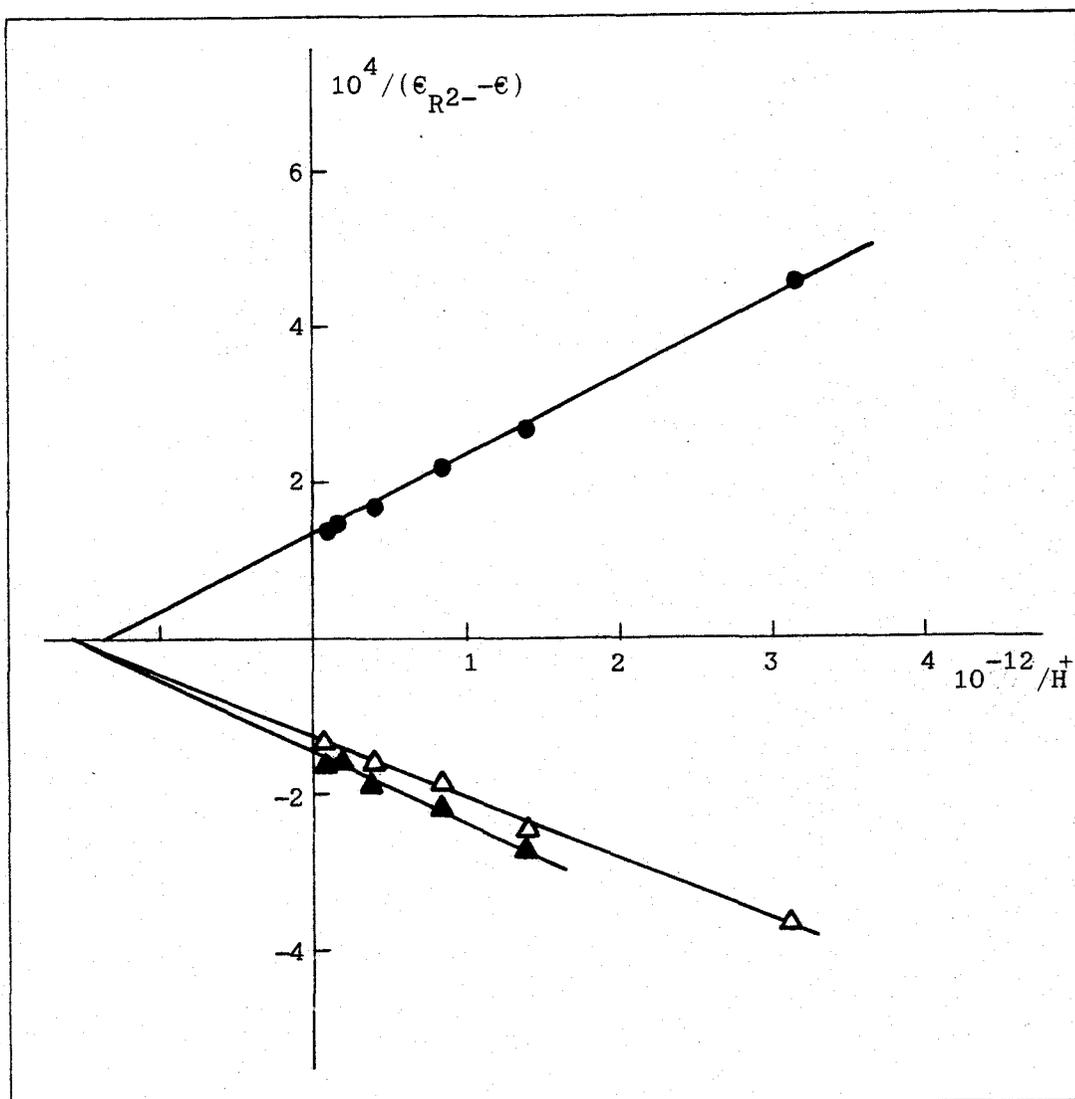


Figura 39.- Determinación del pK_{a3} de PST por el método de las rectas concurrentes. ● 410 nm; ▲ 350 nm; △ 320 y 310 nm.

Tabla 11.- Valores de los pKa obtenidos por el método de las rectas concurrentes

Reactivo	λ (nm)	pKa ₁	pKa ₂	pKa ₃
PSC	385	--	9.64	12.97
	370	3.74	9.65	12.81
	320	3.81	9.51	---
	310	3.81	9.46	12.83
	290	3.71	--	12.94
PST	410	3.22	7.77	12.08
	380	3.22	7.75	---
	350	--	7.75	12.26
	320	3.18	7.83	12.30
	310	3.19	7.93	12.27

Método de las rectas paralelas

La expresión I anteriormente expuesta, puede escribirse en la forma:

$$\epsilon = \epsilon_{R^-} - H^+(\epsilon - \epsilon_{HR})/Ka \quad (IV)$$

o bien

$$\epsilon = \epsilon_{HR} + Ka(\epsilon_{R^-} - \epsilon)/H^+ \quad (V)$$

Si se desconoce ϵ_{R^-} , según la expresión IV, representando ϵ frente a $H^+(\epsilon - \epsilon_{HR})$, se obtiene una recta de ordenada en el origen ϵ_{R^-} , y de pendiente $-1/Ka$.

Si se desconoce ϵ_{HR} , según la expresión V, al representar ϵ frente a $(\epsilon_{R^-} - \epsilon)/H^+$, se obtendrá una recta de ordenada en el origen ϵ_{HR} , y de pendiente Ka .

Tanto por la expresión IV como por la V se obtiene al representar los valores obtenidos a varias longitudes de onda, un haz de rectas paralelas cuya pendiente es, según IV, $-1/Ka$, o según V, Ka .

En las Tablas 12 a 14 (en el Apéndice) se indican los valores obtenidos para el reactivo PSC, los cuales se han representado en las Figuras 40 a 42; y en las Tablas 15 a 17 (en el Apéndice) se recogen los valores para el reactivo PST, que se han representado en las Figuras 43 a 46. En la Tabla 18 se recopilan todos los valores obtenidos por este método.

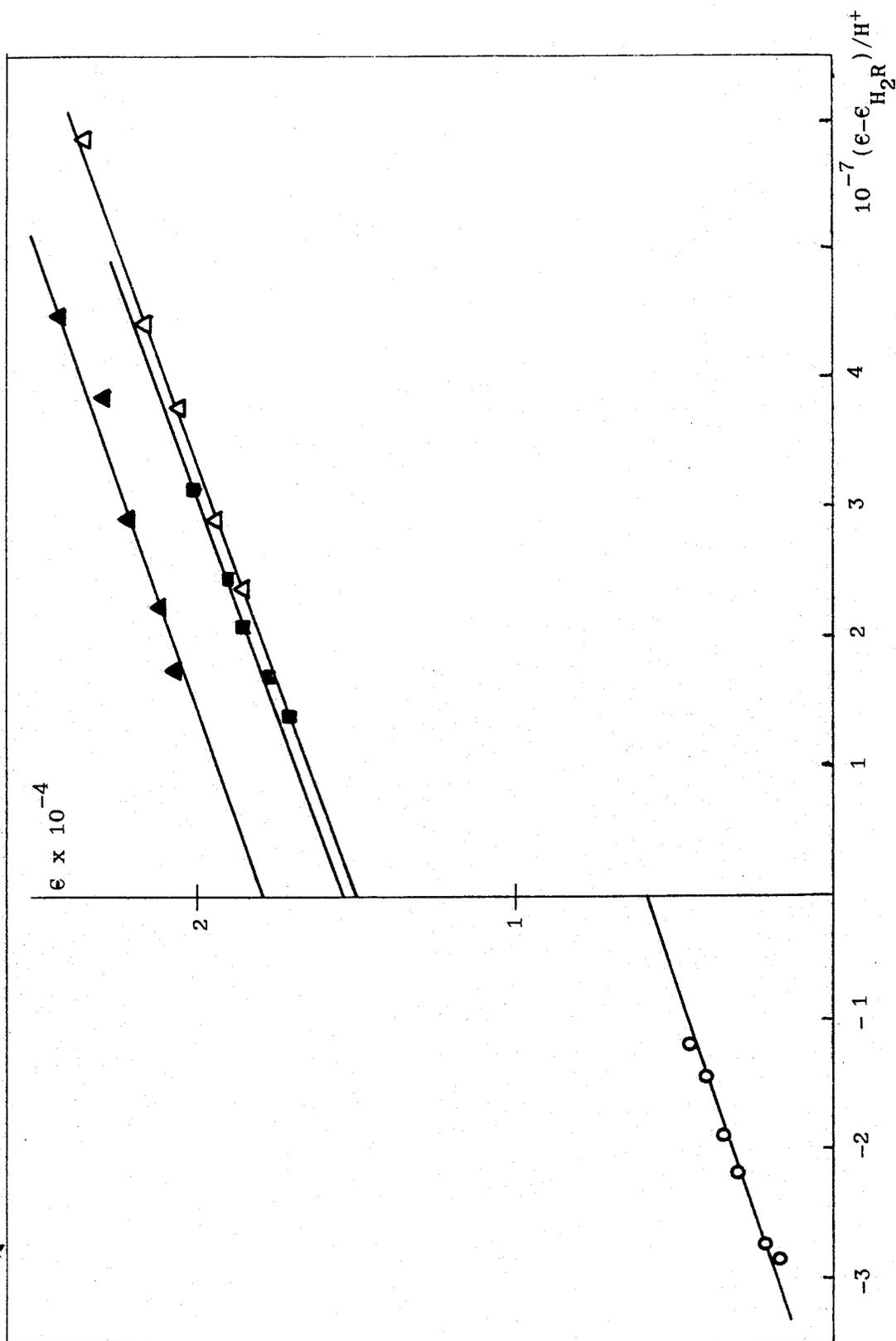


Figura 40.- Determinación del pK_{a1} de PSC por el método de las rectas paralelas. ○ 370 nm;

▲ 320 nm; △ 310 nm; ■ 290 nm.

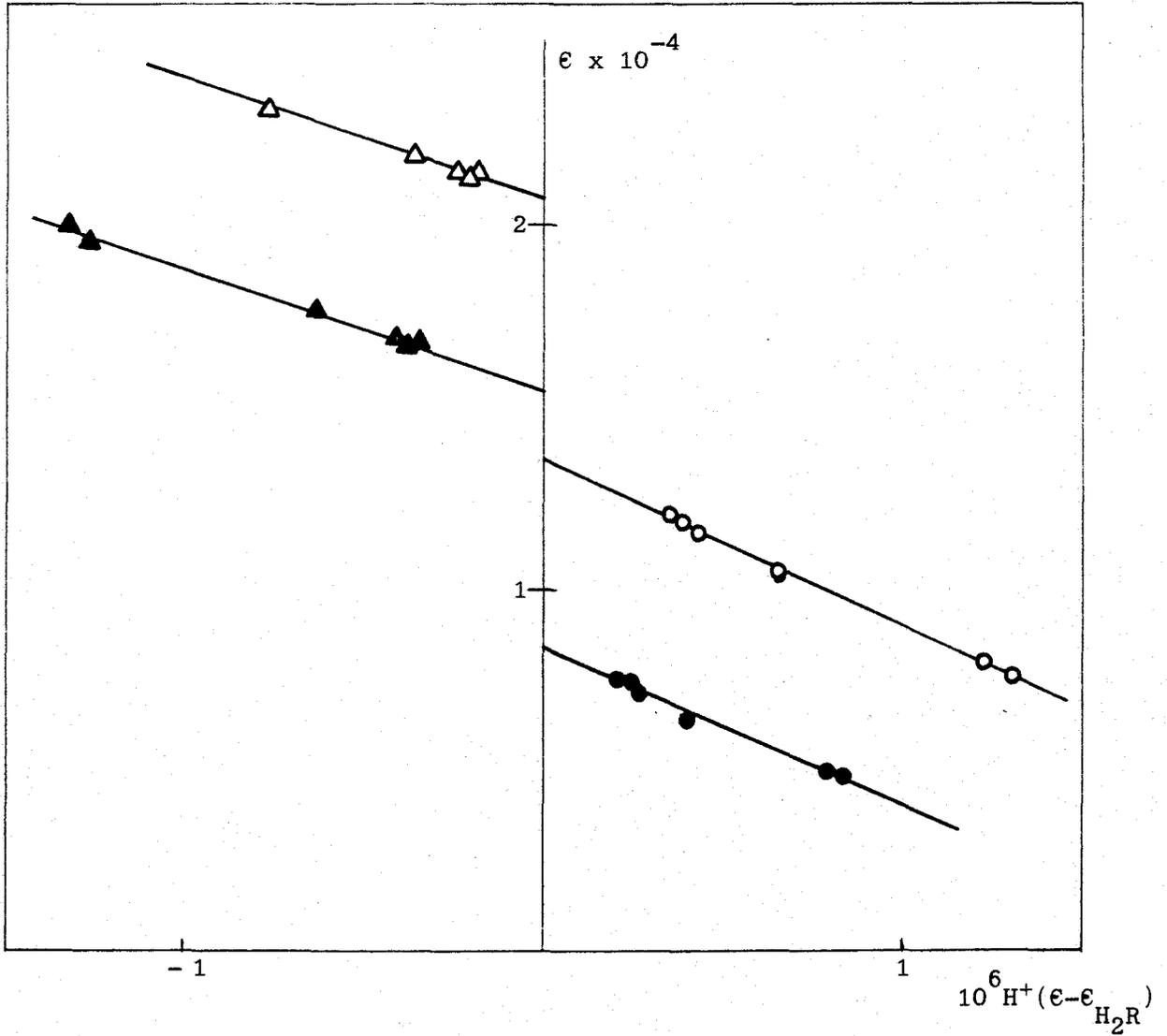


Figura 41.- Determinación del pK_{a_2} de PSC por el método de las rectas paralelas. ● 385 nm; ○ 370 nm; ▲ 320 nm; △ 310 nm.

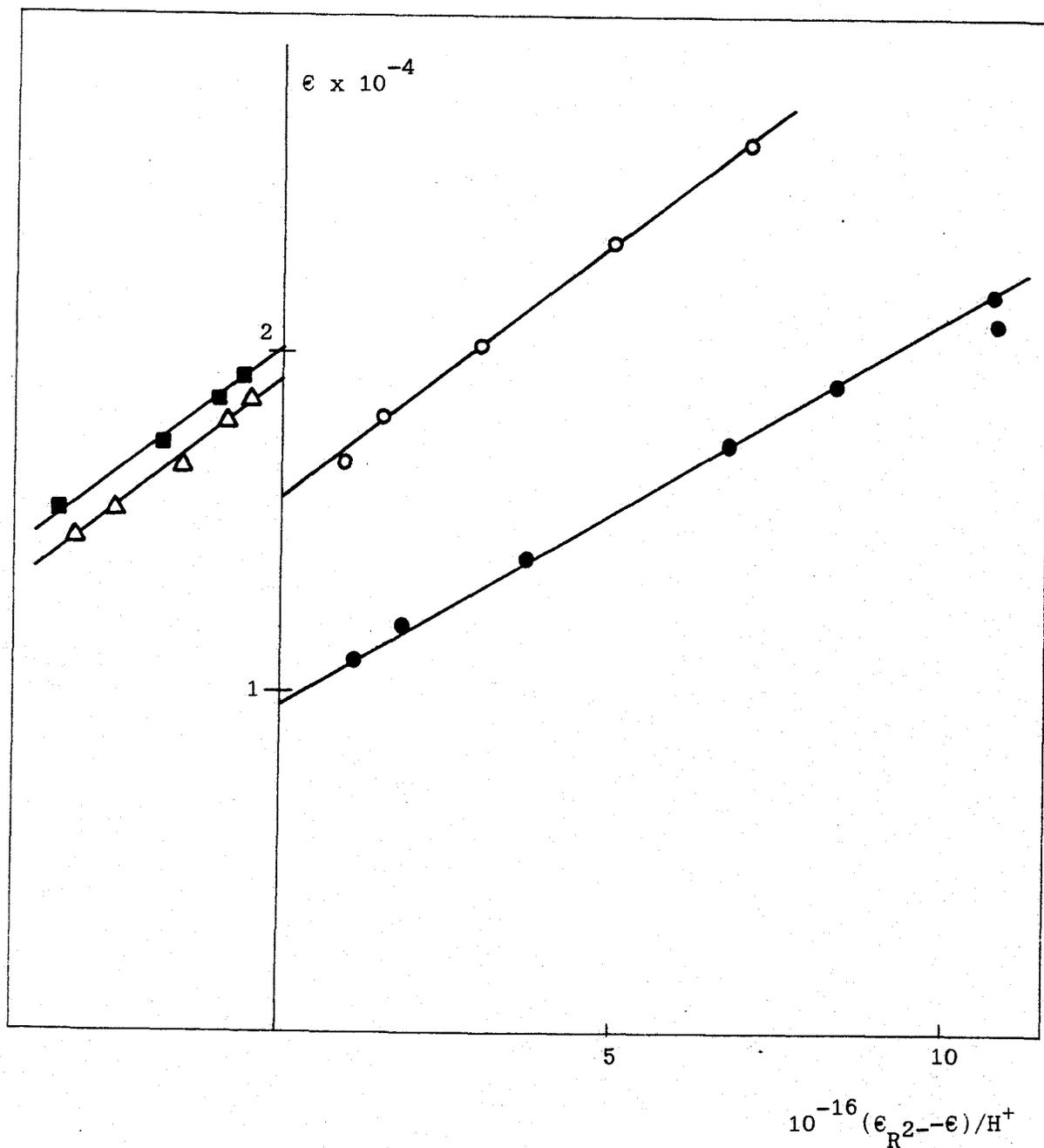


Figura 42.- Determinación del pK_{a3} de PSC por el método de las rectas paralelas. ● 385 nm; ○ 370 nm; △ 310 nm; ■ 290 nm.

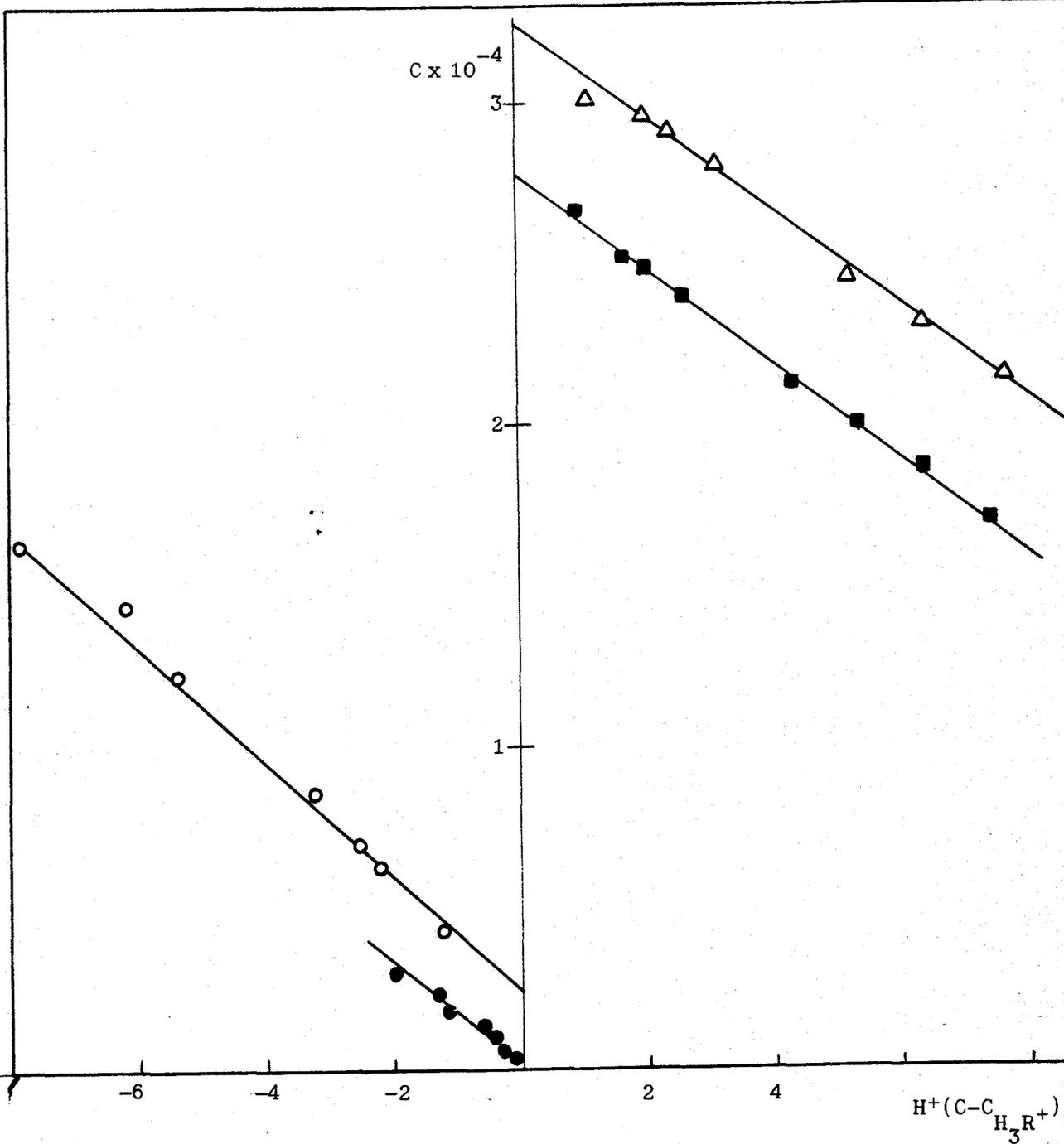


Figura 43.- Determinación del pK_{a1} de PST a partir de $C_{H_3R^+}$ por el método de las rectas paralelas. ● 410 nm; ○ 380 nm; △ 320 nm; ■ 310 nm.

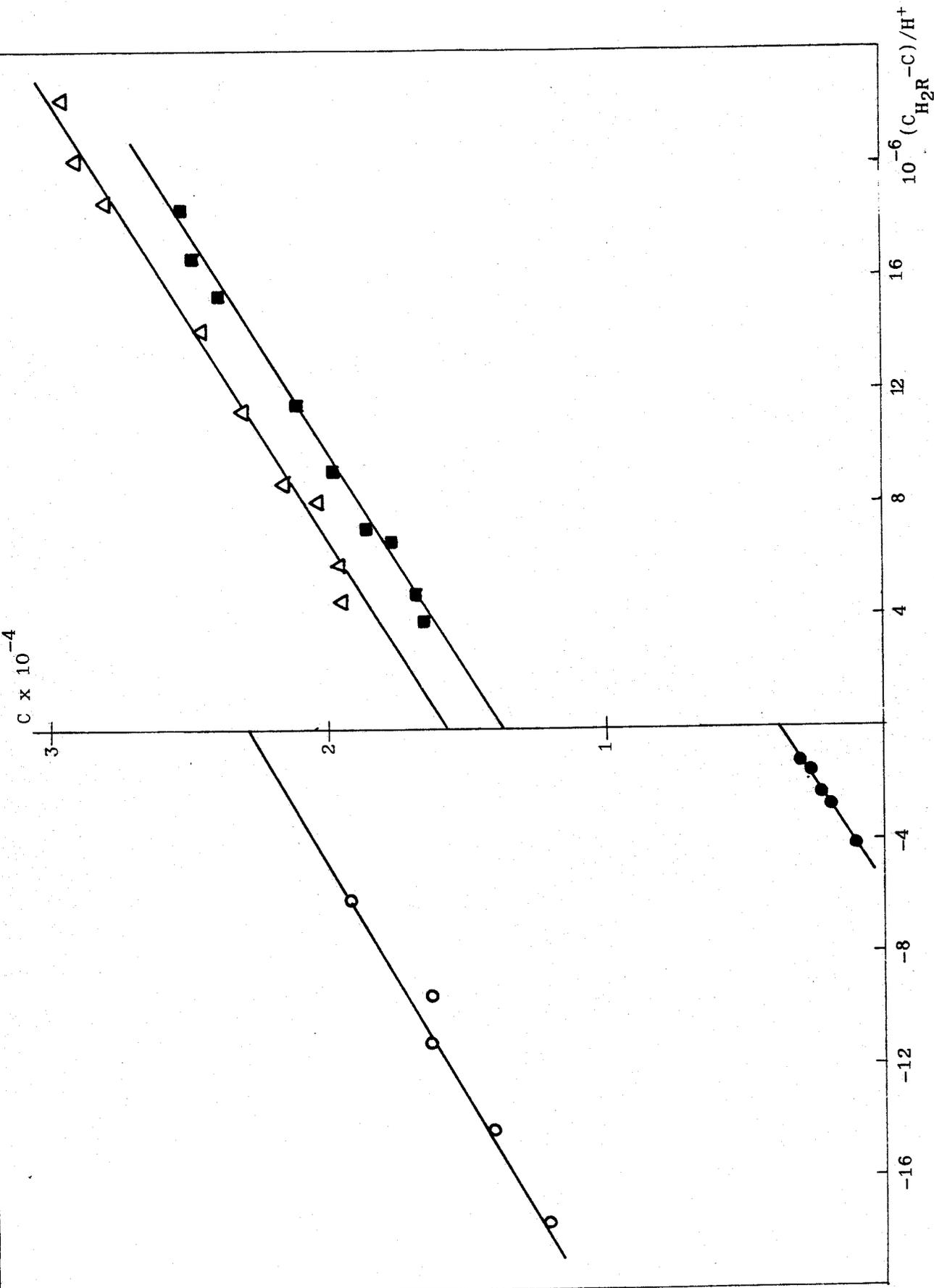


Figura 44.- Determinación del pK_{a1} de PST a partir de C_{H_2R} por el método de las rectas paralelas.

○ 410 nm; △ 380 nm; △ 320 nm; ■ 310 nm.

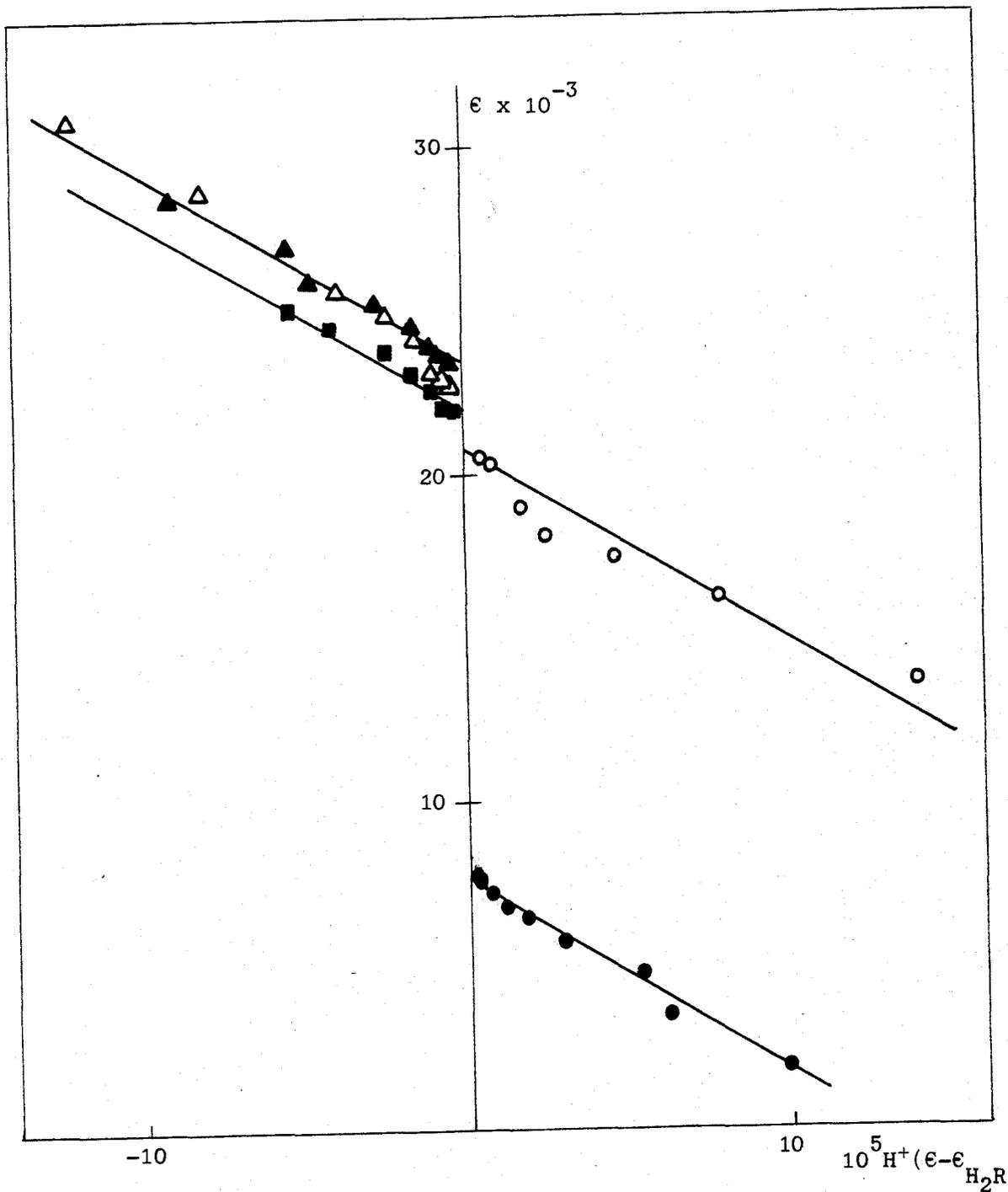


Figura 45.- Determinación del pK_{a_2} de PST por el método de las rectas paralelas. ● 410 nm; ○ 380 nm; ▲ 350 nm; △ 320 nm; ■ 310 nm.

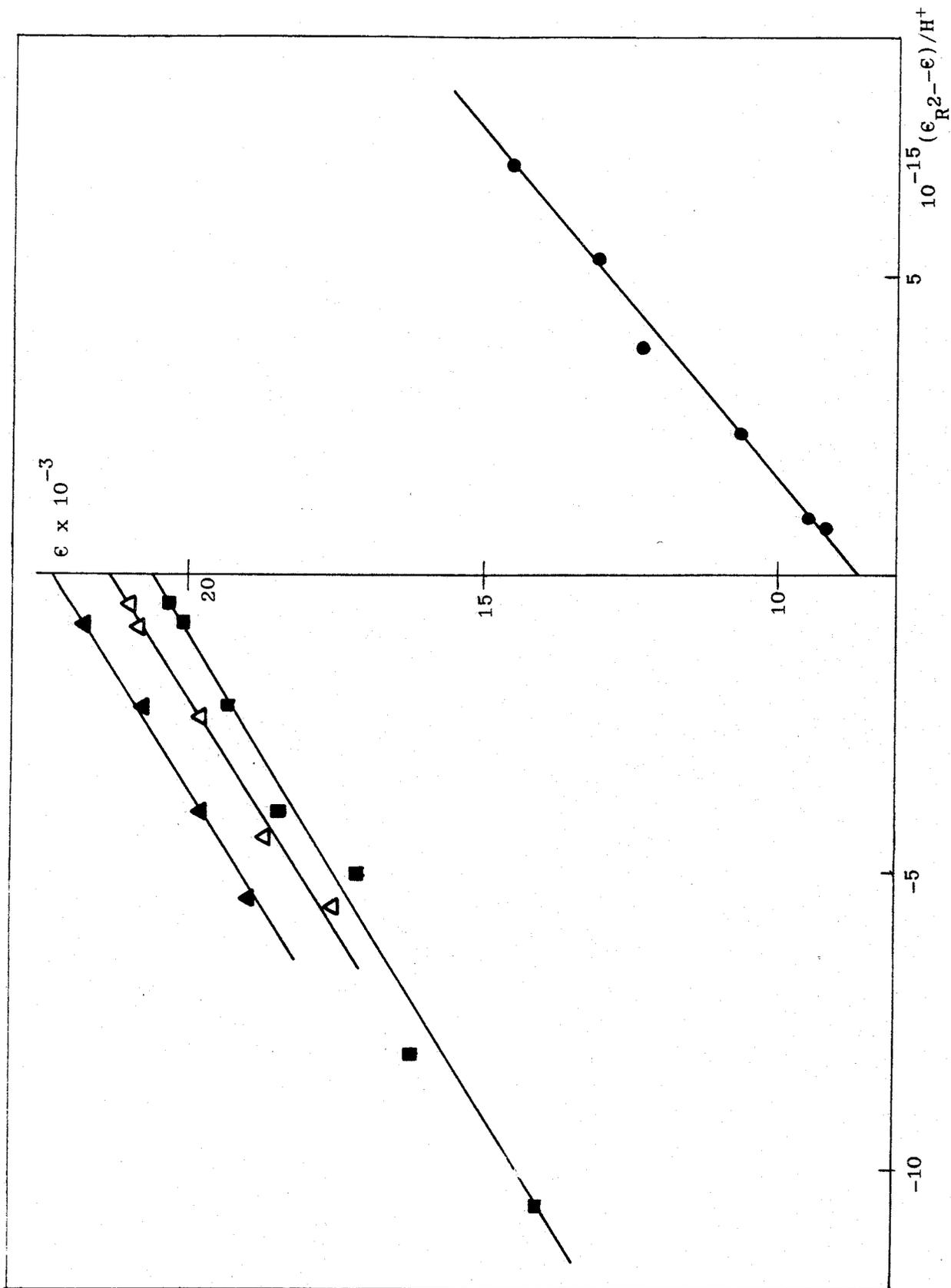


Figura 46.- Determinación del pK_{a3} de PST por el método de las rectas paralelas. ● 410 nm; ▲ 350 nm;

Tabla 18.- Valores de pKa obtenidos por el método de las rectas paralelas.

Reactivo	λ (nm)	pKa ₁	pKa ₂	pKa ₃
PSC	385	--	9.65	12.97
	370	3.79	9.66	12.79
	320	3.86	9.51	---
	310	3.85	9.49	12.80
	290	3.76	--	12.89
PST	410	3.16	7.79	12.06
	380	3.26	7.75	---
	350	--	7.75	12.23
	320	3.17	7.86	12.17
	310	3.18	7.85	12.22

Método de Sommer

Considerando el equilibrio: $HA = A^- + H^+$, se puede escribir que:

$$K_a = \frac{|A^-| |H^+|}{|HA|}$$

Si la celda utilizada en la medida tiene 1.0 cm de paso de luz, se cumple que: $A = \epsilon_{HR} |HR| + \epsilon_{R^-} |R^-|$; y como además $C_T = |HR| + |R^-|$, combinando adecuadamente estas ecuaciones se llega a:

$$\frac{C_T}{A} = \frac{1}{\epsilon_{R^-}} + \frac{H^+(A - \epsilon_{HR} C_T)}{A K_a \epsilon_{R^-}} \quad (VI)$$

o bien

$$\frac{C_T}{A} = \frac{1}{\epsilon_{HR}} + \frac{K_a(A - \epsilon_{R^-} C_T)}{A H^+ \epsilon_{HR}} \quad (VII)$$

siendo C_T la concentración total de reactivo añadido.

Si ϵ_{R^-} es desconocido, según VI, representando C_T/A frente a $H^+(A - \epsilon_{HR} C_T)/A$, se obtiene una recta de ordenada en el origen $1/\epsilon_{R^-}$ y de pendiente $1/\epsilon_{R^-} K_a$.

Si ϵ_{HR} es desconocido, según VII, representando C_T/A frente a $(A - \epsilon_{R^-} C_T)/A H^+$, se obtiene una recta de ordenada en el origen $1/\epsilon_{HR}$ y de pendiente K_a/ϵ_{HR} .

En las Tablas 19 a 21 (en el Apéndice) se recogen los valores obtenidos para el reactivo PSC, los cuales se han representado en las Figuras 47 a 52. En las Tablas 22 a 24 (en el Apéndice) se recogen los valores obtenidos para el PST, que se han representado en las Figuras 53 a 60.

En la Tabla 25 se recopilan todos los valores obtenidos por este método para ambos reactivos.

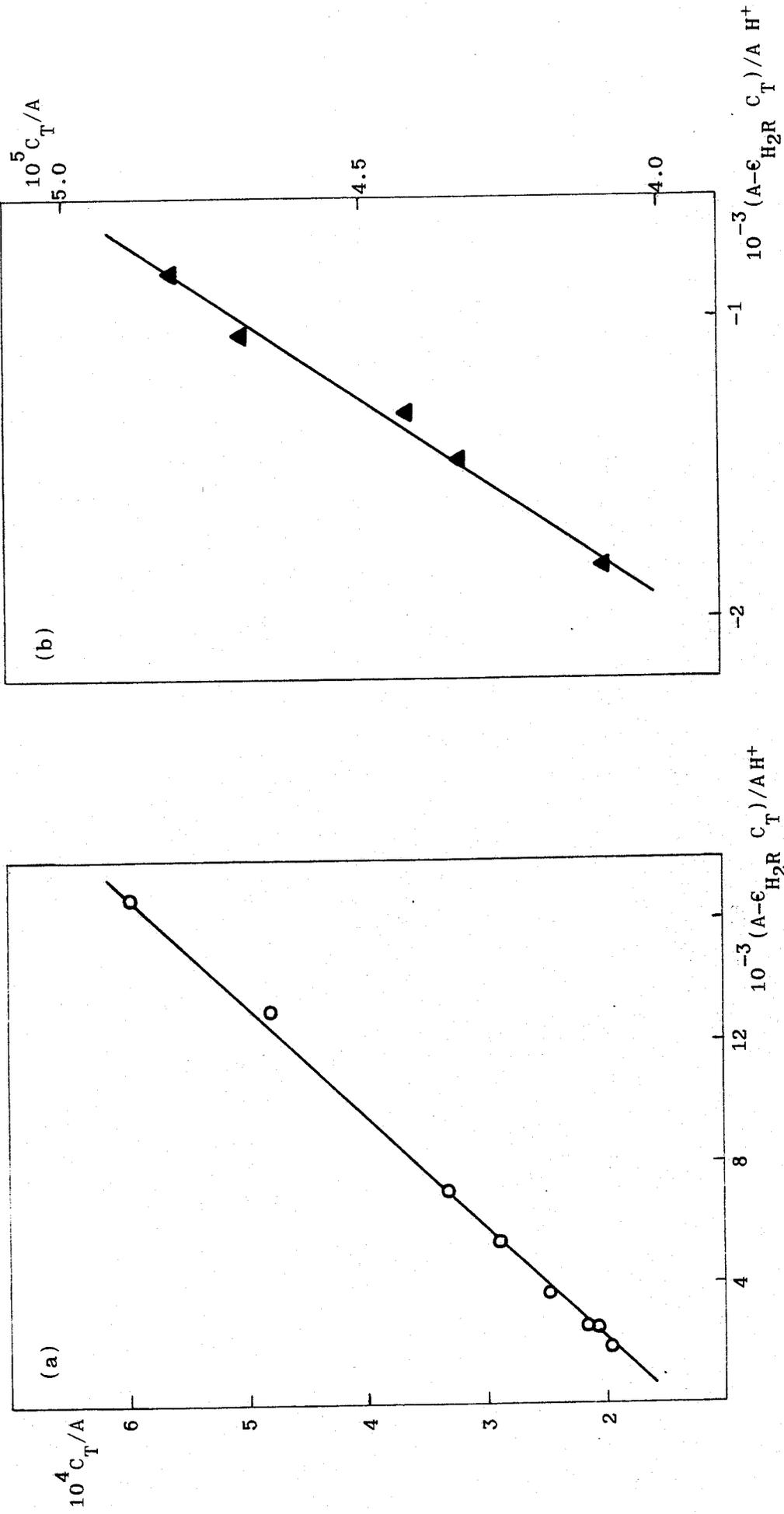


Figura 47.- Determinación del pK_{a1} de PSC por el método de Sommer. (a) 370 nm; (b) 320 nm.

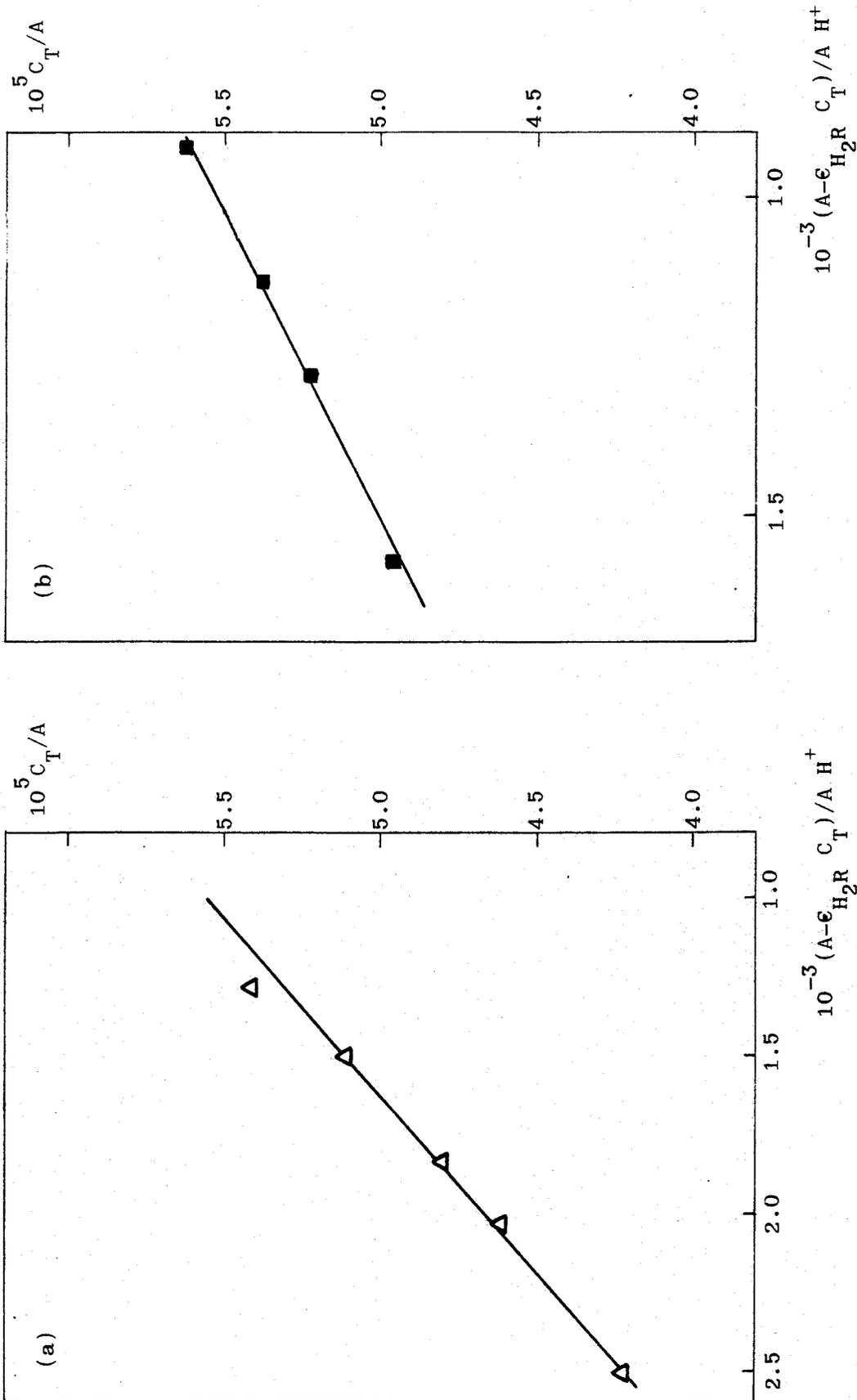


Figura 48.- Determinación del pK_{a1} de PSC por el método de Sommer. (a) 310 nm; (b) 290 nm.

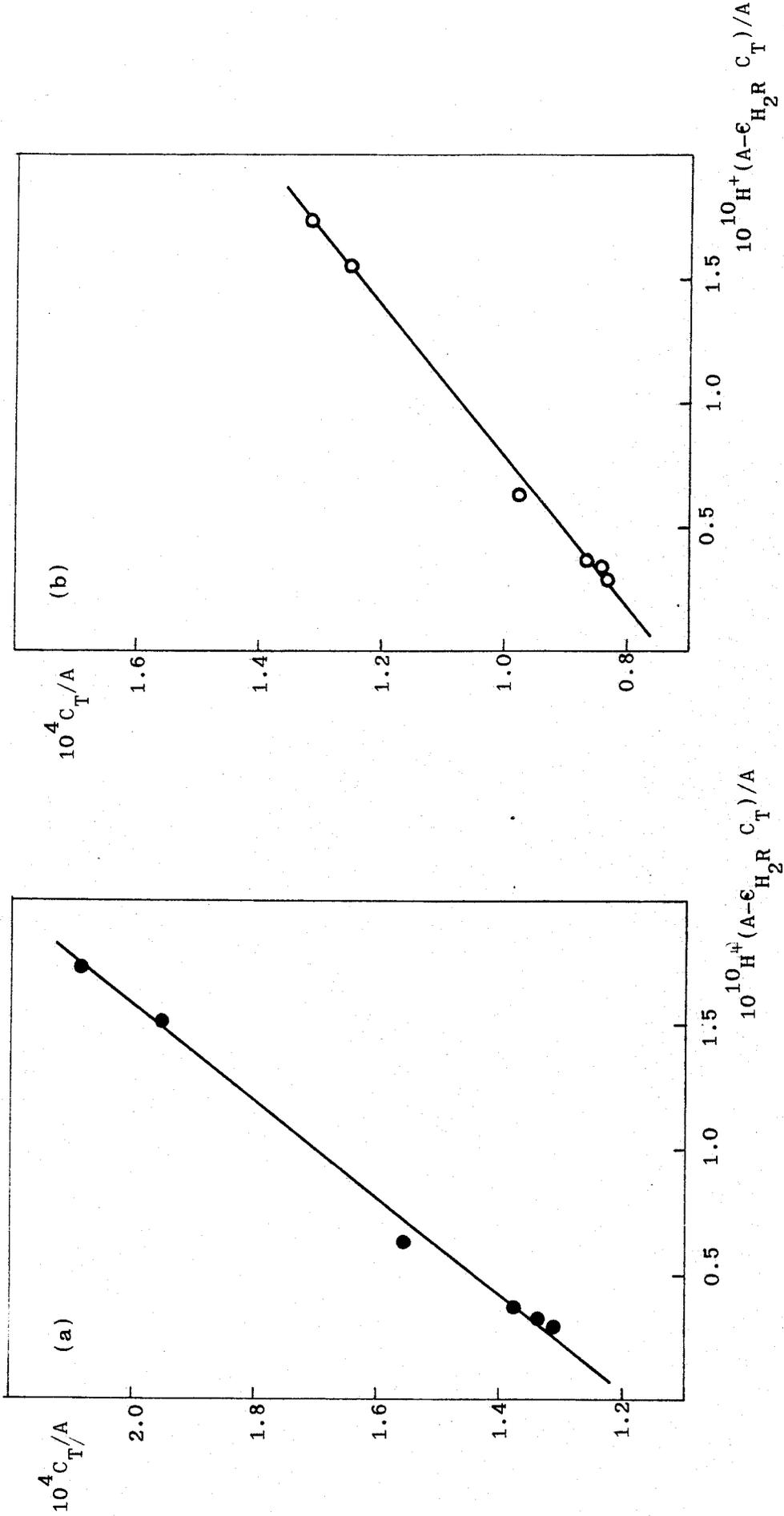


Figura 49.- Determinación del pK_{a2} de PSC por el método de Sommer. (a) 385 nm; (b) 370 nm.

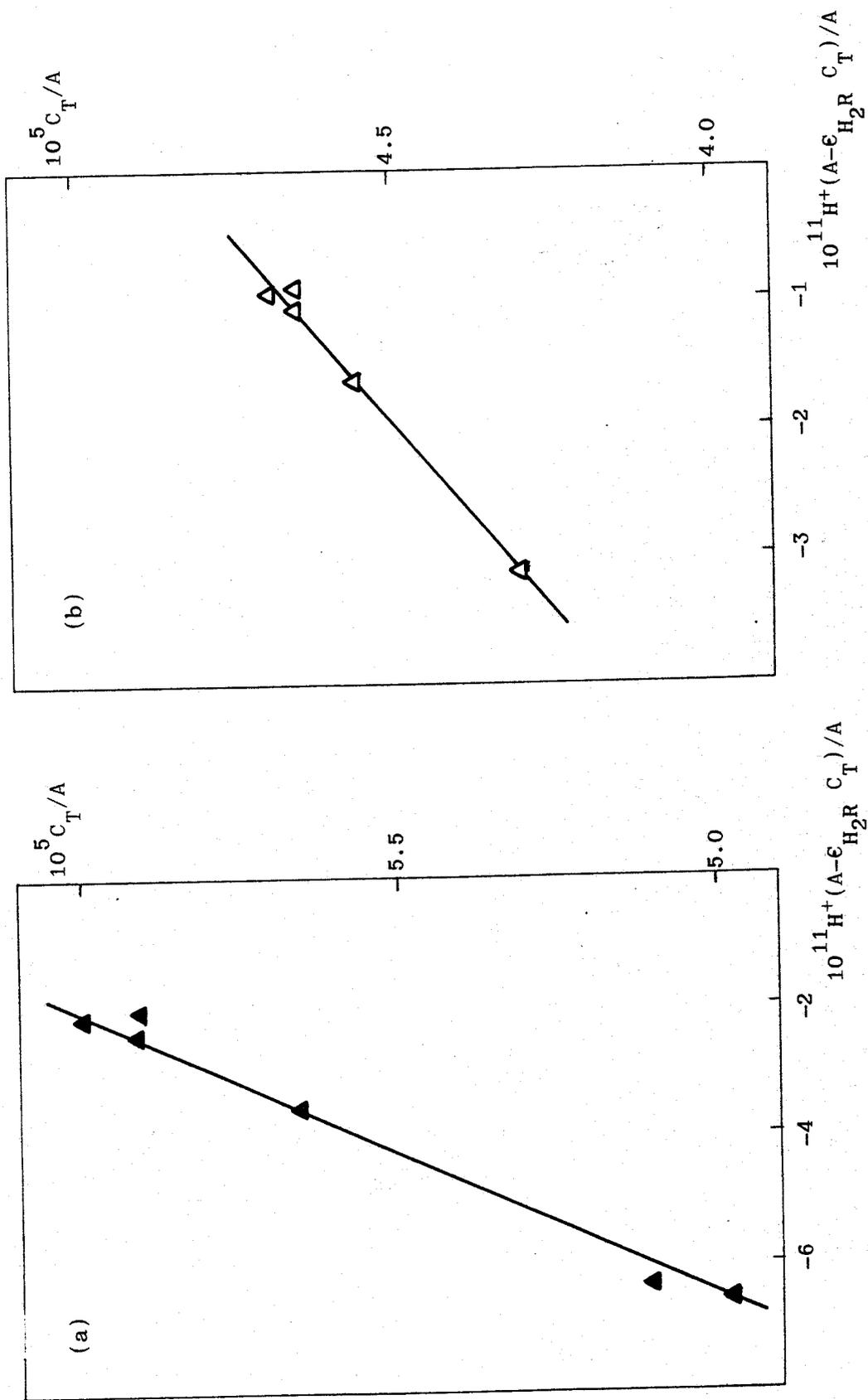


Figura 50.- Determinación del pK_{a2} de PSC por el método de Sommer. (a) 320 nm; (b) 310 nm.

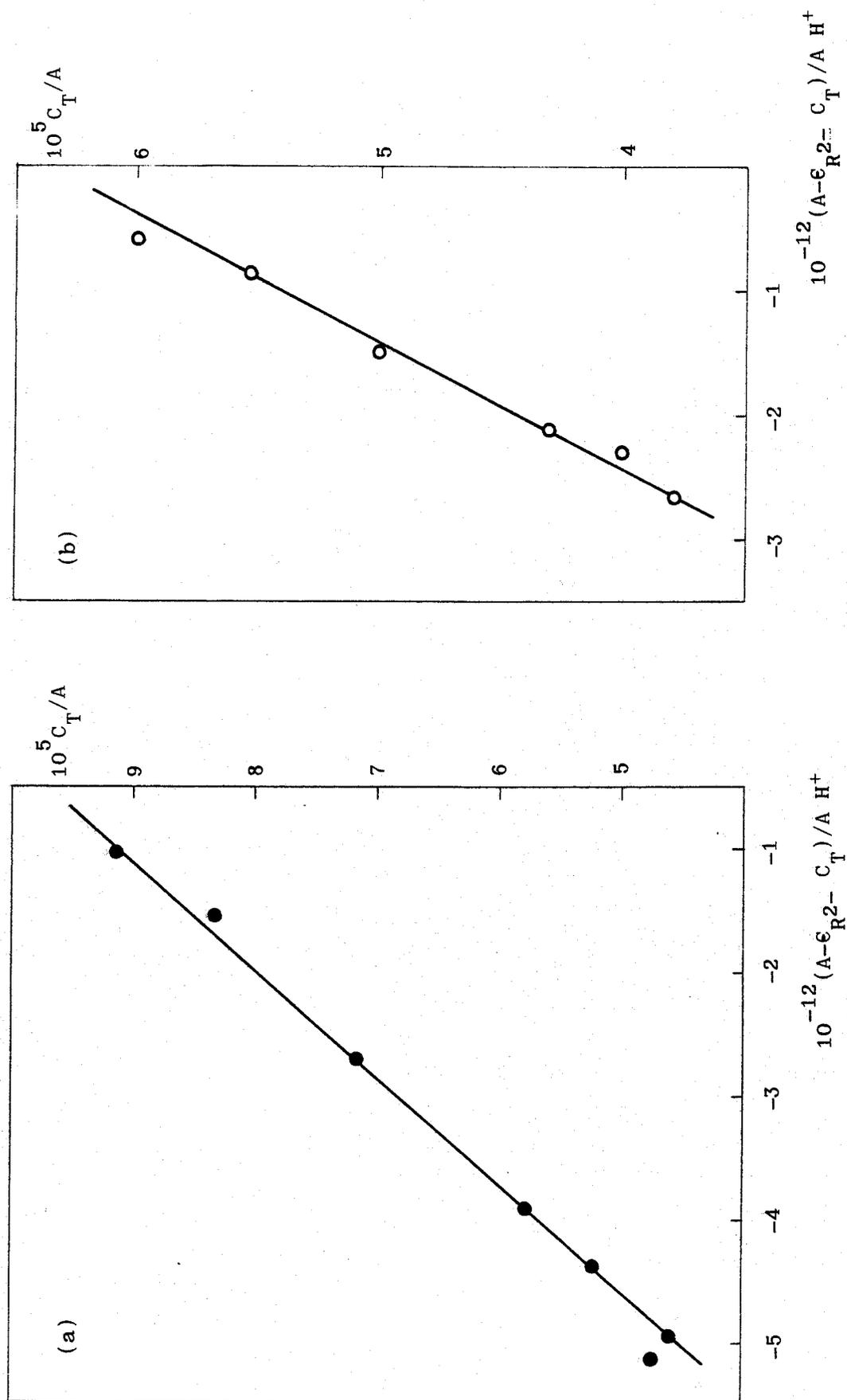


Figura 51.- Determinación del pK_{a3} de PSC por el método de Sommer. (a) 385 nm; (b) 370 nm

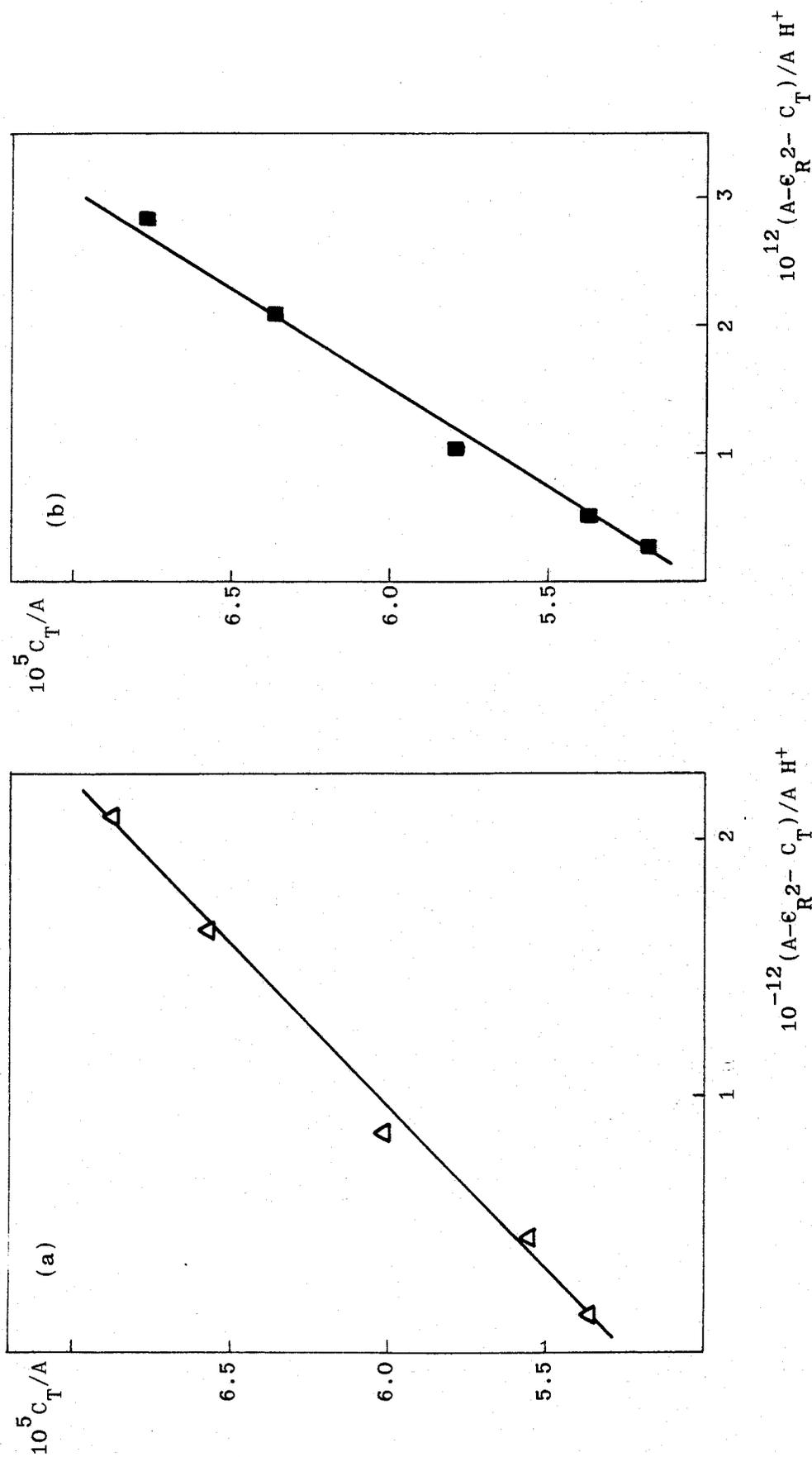


Figura 52.- Determinación del pK_{a3} de PSC por el método de Sommer. (a) 310 nm; (b) 290 nm.

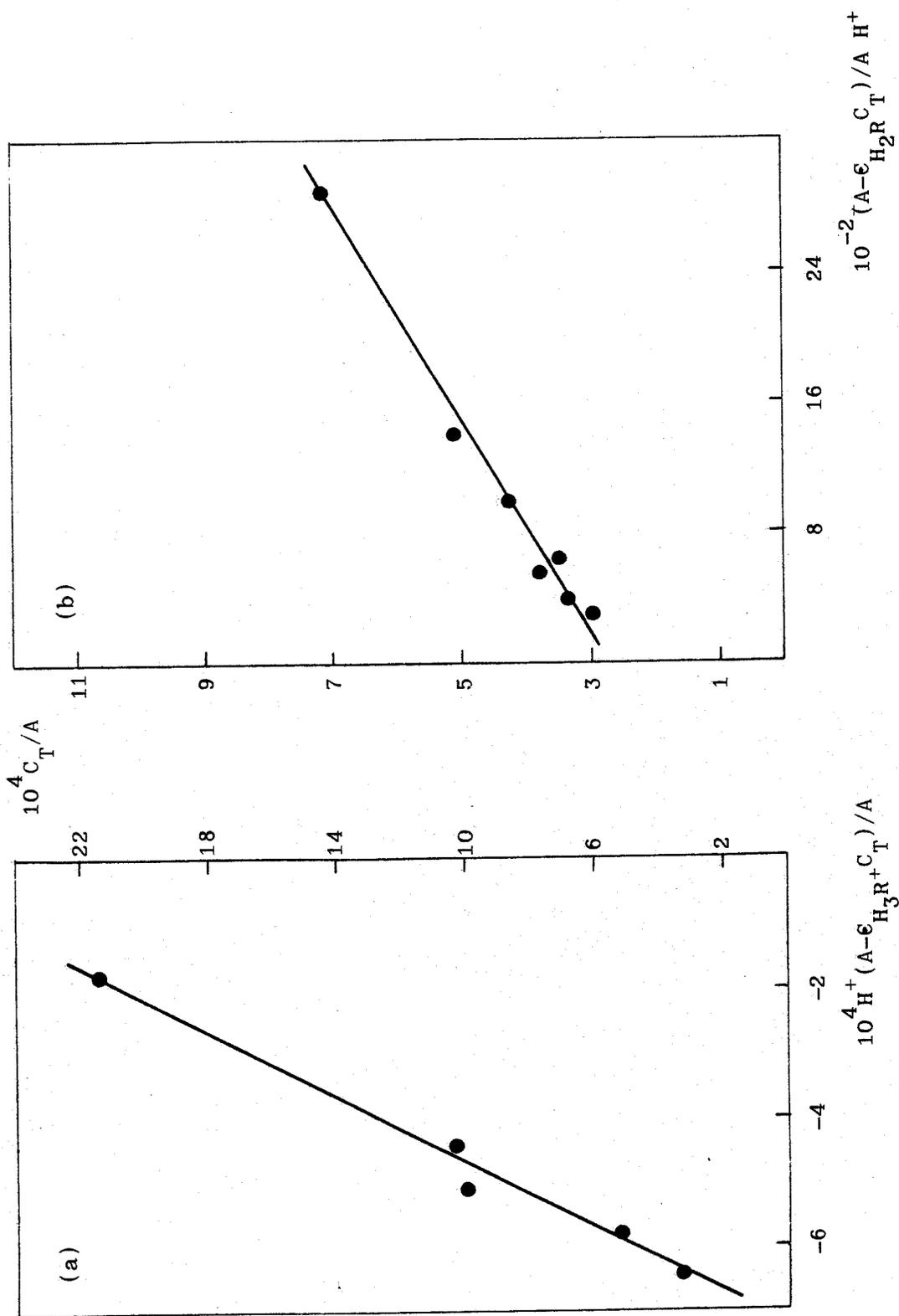


Figura 53.- Determinación del pKa₁ de PST a 410 nm por el método de Sommer.

(a) A partir de $\epsilon_{H_3R^+}$; (b) A partir de $\epsilon_{H_2R^+}$.

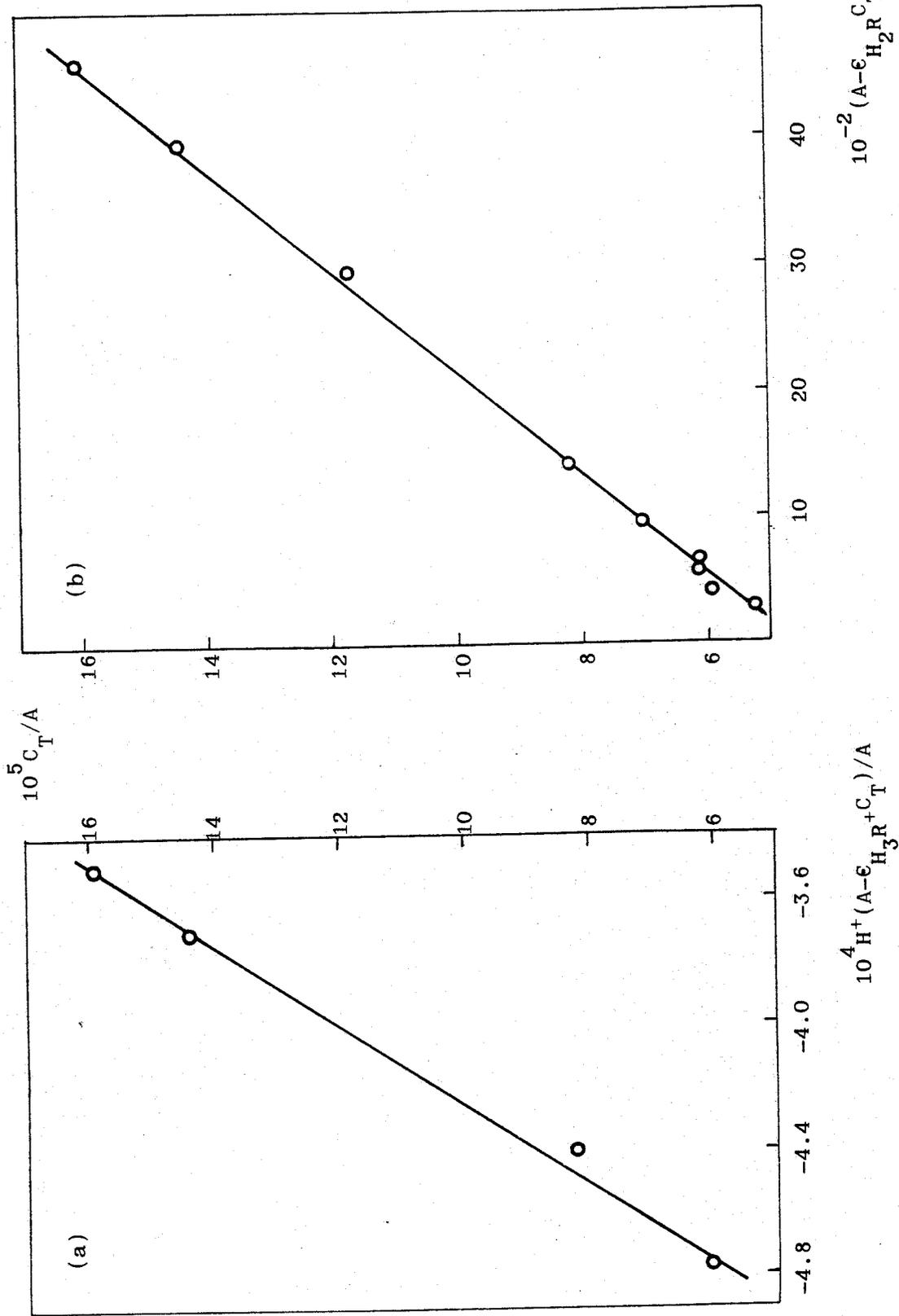


Figura 54.- Determinación del pK_{a1} de PST a 380 nm por el método de Sommer. (a) A partir de $\epsilon_{H_3R^+}$; (b) A partir de ϵ_{H_2R} .

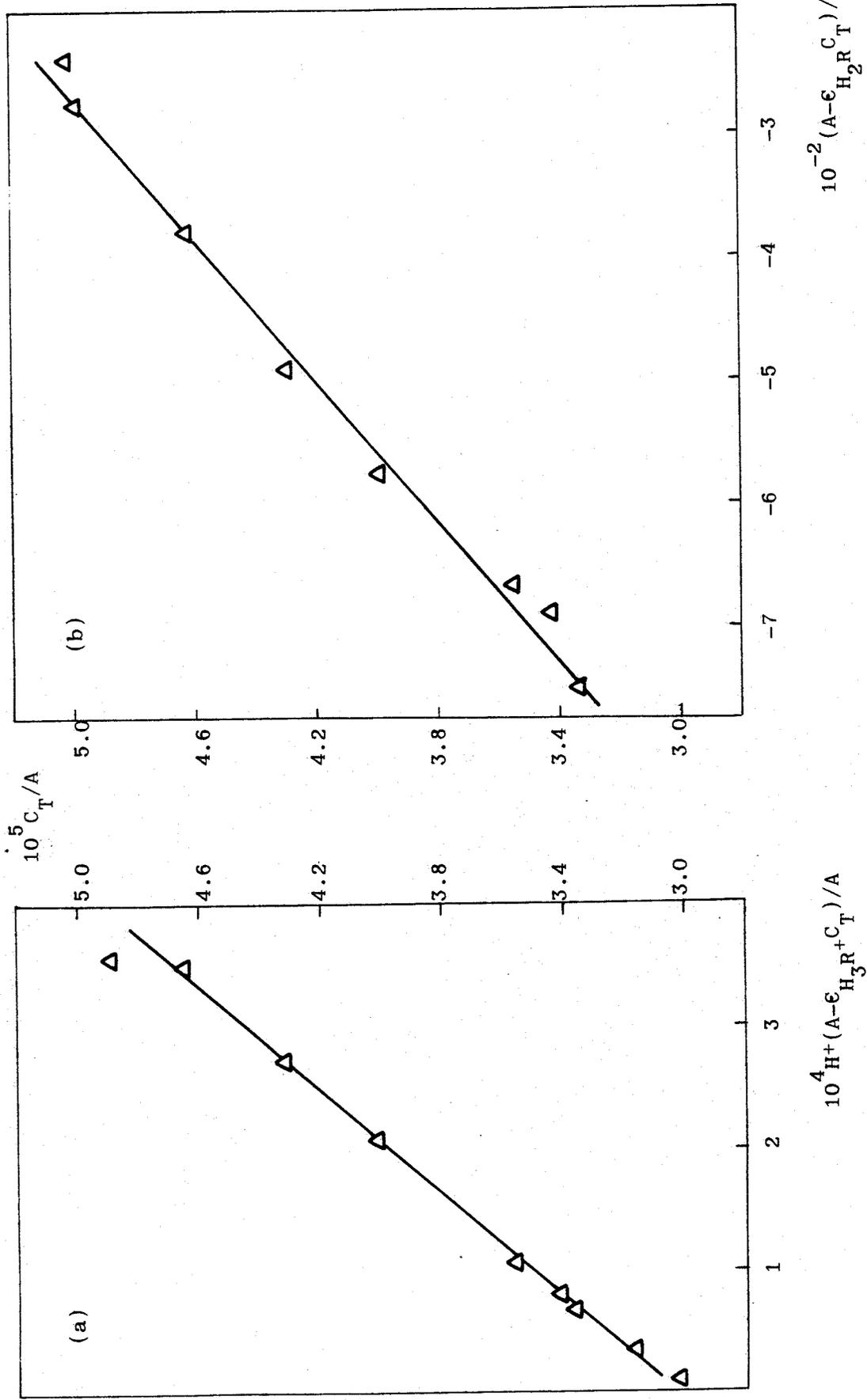


Figura 55.- Determinación del pKa₁ de PST a 320 nm por el método de Sommer. (a) A partir de $\epsilon_{H_3R^+}$; (b) A partir de ϵ_{H_2R} .

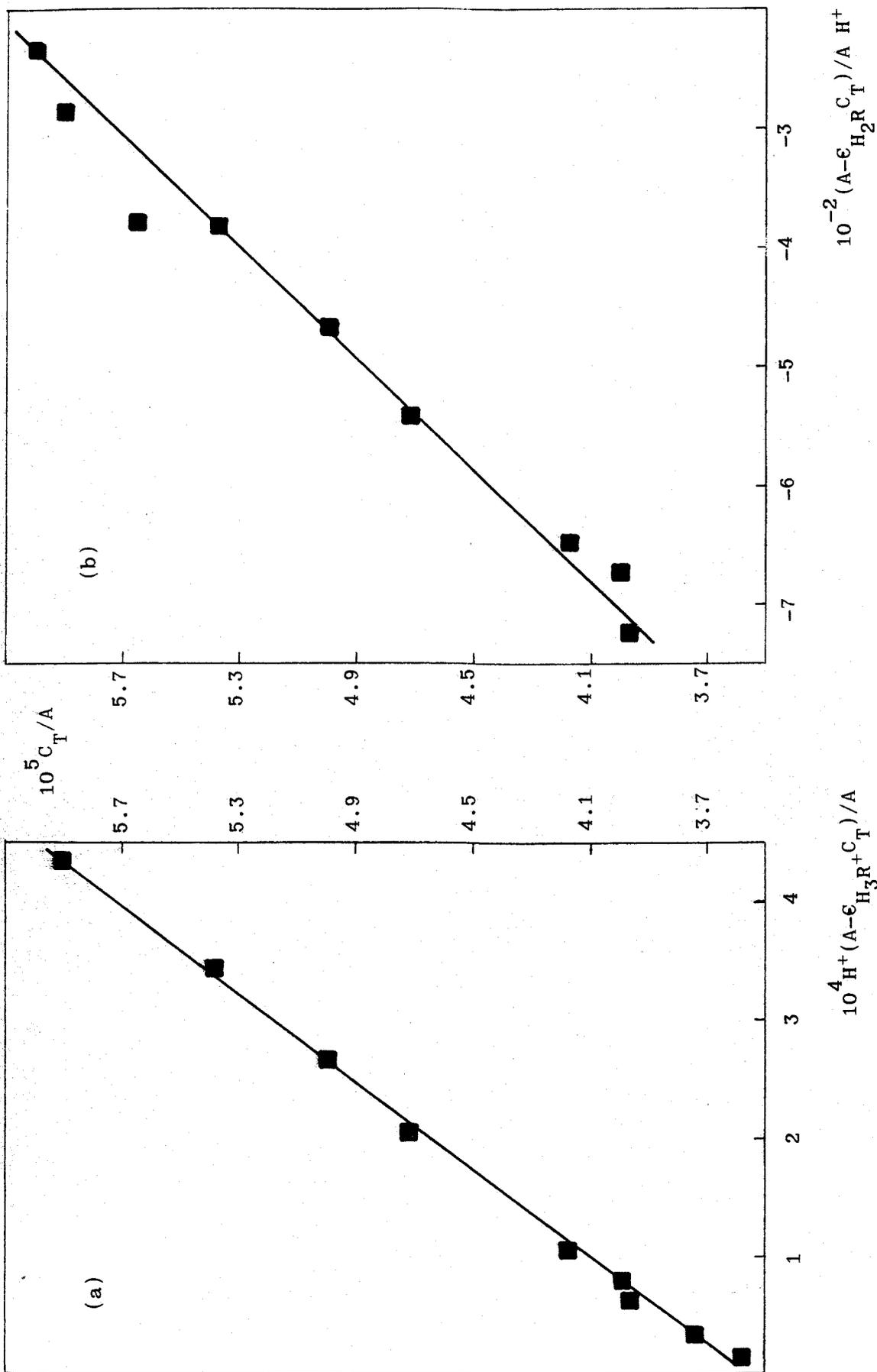


Figura 56.- Determinación del pKa₁ de PST a 310 nm por el método de Sommer. (a) A partir de $\epsilon_{H_3R^+}$; (b) A partir de ϵ_{H_2R} .

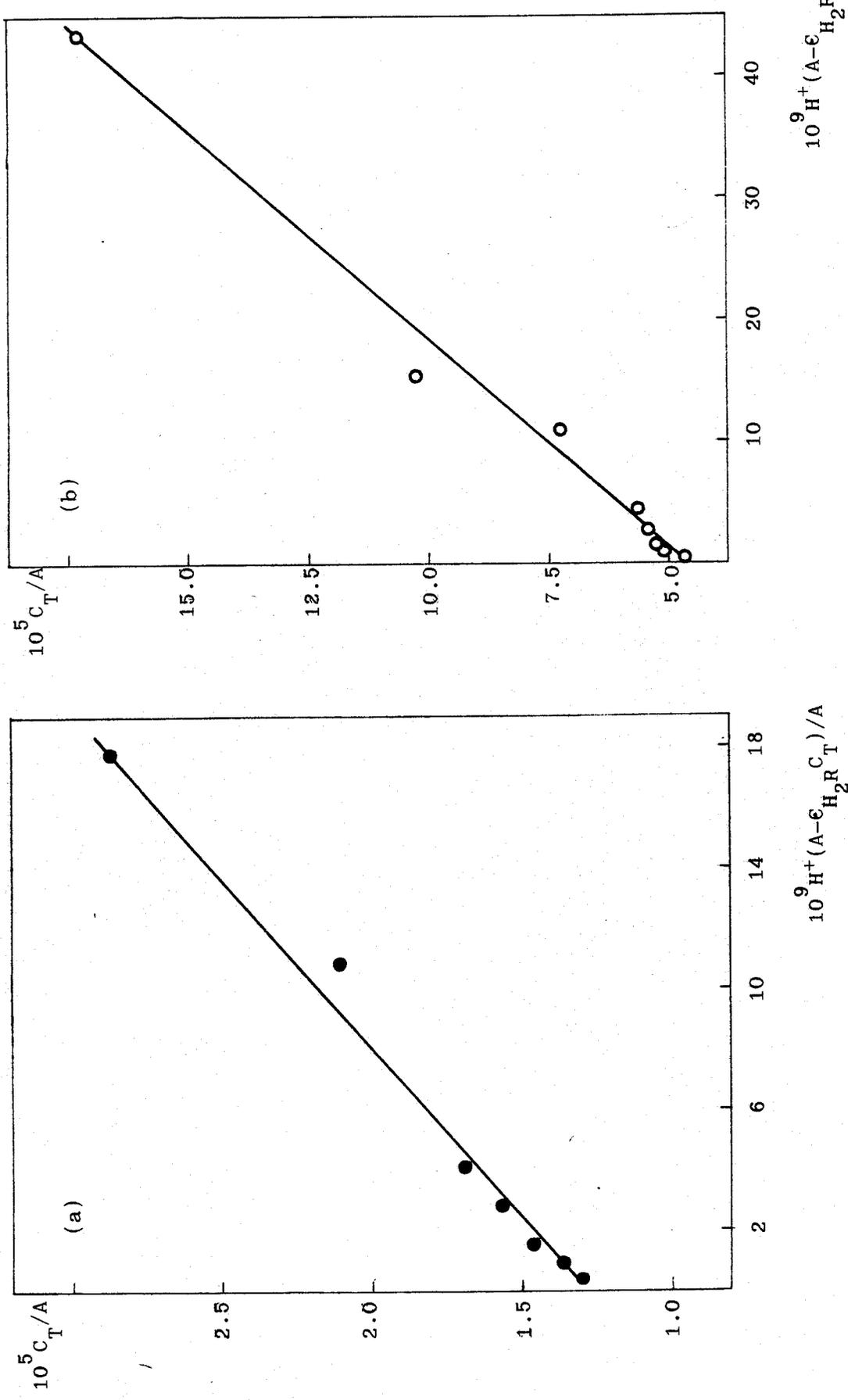


Figura 57.- Determinación del pKa₂ de PST por el método de Sommer. (a) 410 nm; (b) 380 nm.

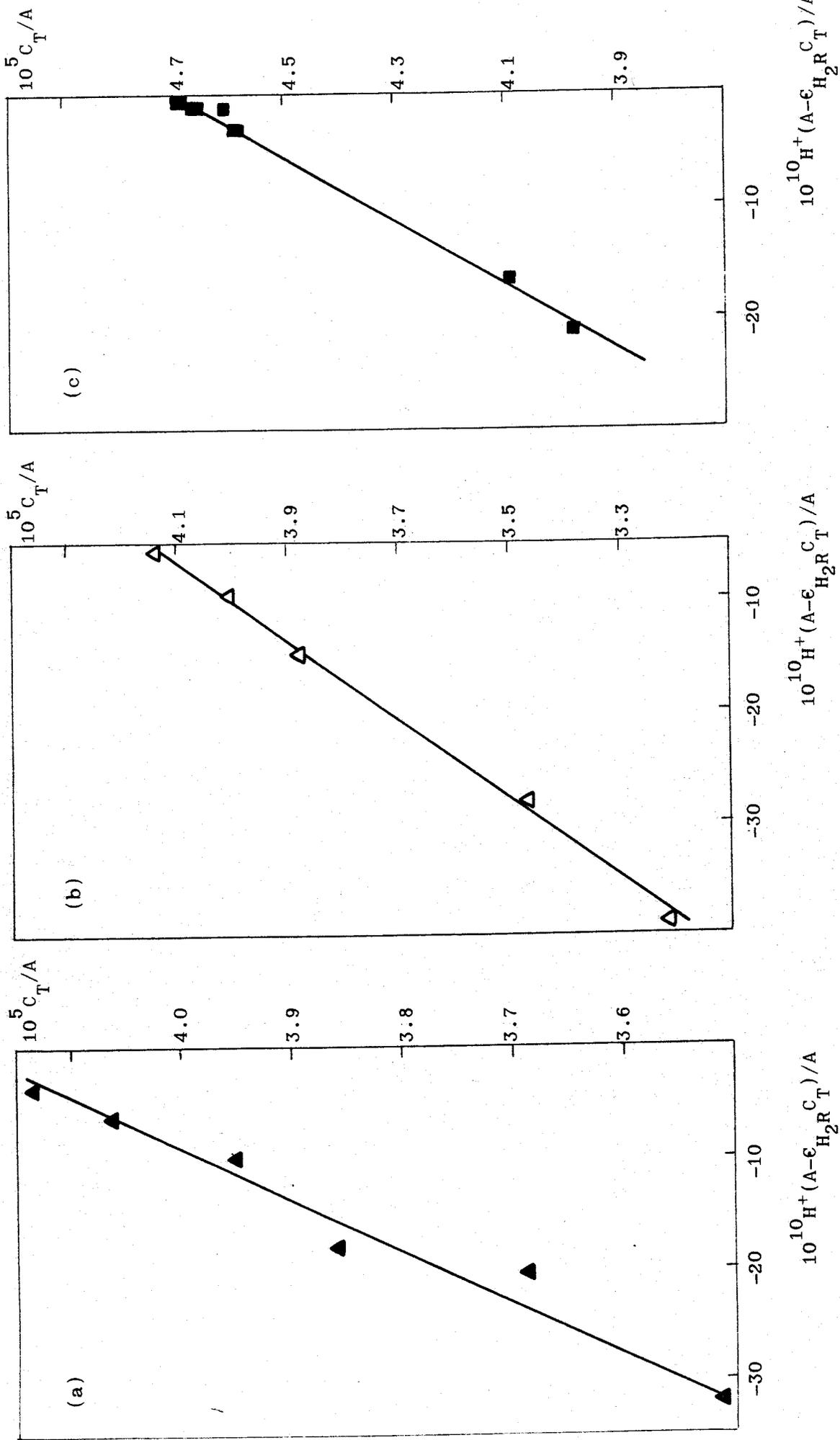


Figura 58.- Determinación del pK_{a2} de PST por el método de Sommer. (a) 350 nm; (b) 320 nm; (c) 310 nm.

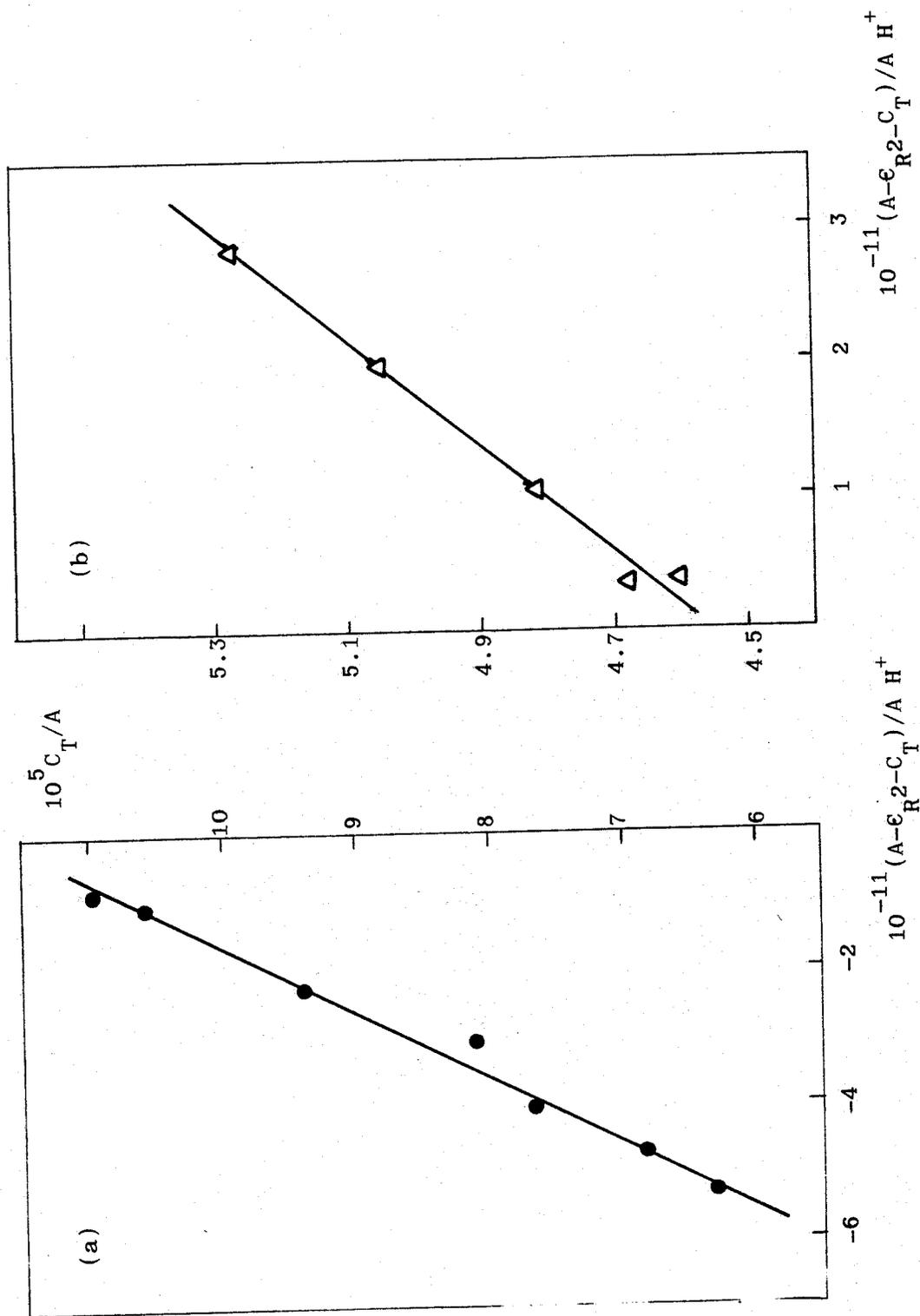


Figura 59.- Determinación del pKa₃ de PST por el método de Sommer. (a) 350 nm;

(b) 410 nm.

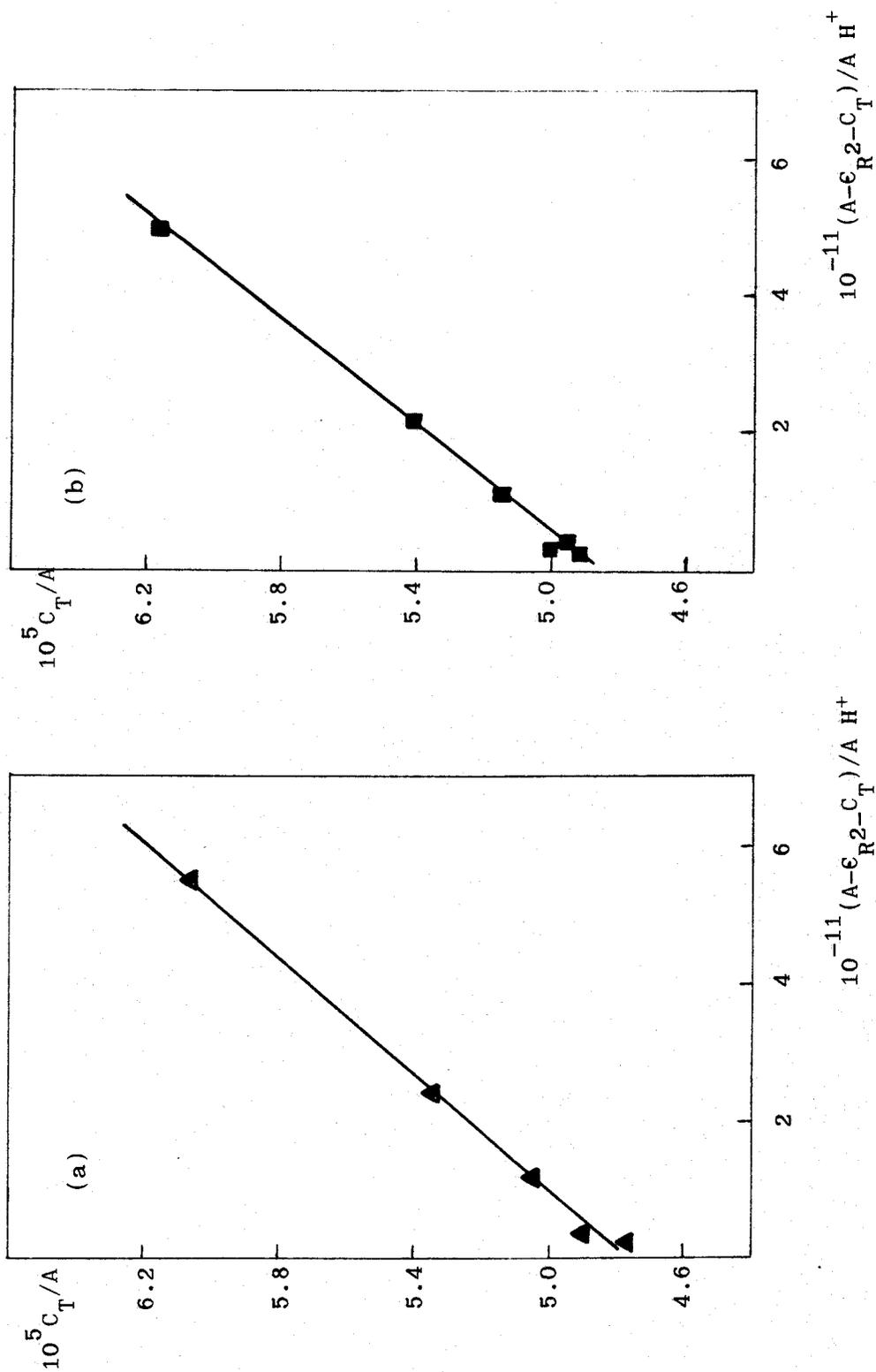


Figura 60.- Determinación del pK_{a3} de PST por el método de Sommer. (a) 320 nm;

(b) 310 nm.

Tabla 25.- Valores de los pKa obtenidos por el método de Sommer

Reactivo	λ (nm)	pKa ₁	pKa ₂	pKa ₃
PSC	385	--	9.64	12.97
	370	3.73	9.65	12.79
	320	3.86	9.51	---
	310	3.84	9.49	12.81
	290	3.80	--	12.93
PST	410	3.14	7.78	12.06
	380	3.26	7.76	---
	350	--	7.73	12.26
	320	3.20	7.81	12.31
	310	3.18	7.86	12.29

En la Tabla 26 se recopilan los valores de los pKa obtenidos por los tres métodos, así como el valor medio, para ambos reactivos. En la Tabla 27 se indican los valores hallados de la absorptividad molar de la especie H_3R^+ del reactivo PSC, y en la Tabla 28, los de la especie HR^- del mismo reactivo. Los valores de la absorptividad molar de la especie HR^- del reactivo PST, se indican en la Tabla 29.

Tabla 26.- Resumen de los valores de los pKa para ambos reactivos obtenidos por los tres métodos.

Reactivo	Método	pKa ₁	pKa ₂	pKa ₃
PSC	R. paralelas	3.81±0.05	9.58±0.09	12.86±0.08
	R. concurrentes	3.77±0.05	9.56±0.09	12.89±0.08
	Sommer	3.81±0.06	9.57±0.08	12.87±0.09
	Valor medio	3.80±0.05	9.57±0.08	12.87±0.08
PST	R. paralelas	3.19±0.04	7.80±0.05	12.17±0.08
	R. concurrentes	3.20±0.03	7.81±0.08	12.23±0.10
	Sommer	3.20±0.05	7.79±0.05	12.23±0.11
	Valor medio	3.20±0.04	7.80±0.06	12.21±0.09

Tabla 27.- Valores de $\epsilon_{H_3R^+}$ de la PSC obtenida por los tres métodos

Método	370 nm	320 nm	310 nm	290 nm
R. paralelas	6405	18255	15260	14700
R. concurrentes	6910	18180	14650	14070
Sommer	6970	18230	15210	15160
Valor medio	6760 \pm 310	18230 \pm 45	15040 \pm 340	14645 \pm 545

Tabla 28.- Valores de ϵ_{HR^-} de la PSC obtenida por los tres métodos

Método	385 nm	370 nm	320 nm	310 nm	290 nm
R. paralelas	9220	14440	15620	19995	19825
R. concurrentes	9215	14575	15605	19950	19635
Sommer	9180	14440	15625	19995	19825
Valor medio	9205 \pm 20	14485 \pm 80	15615 \pm 10	19980 \pm 25	19760 \pm 110

Tabla 29.- Valores de ϵ_{HR} de la PST obtenida por los tres métodos

Método	410 nm	380 nm	350 nm	320 nm	310 nm
R. paralelas	8216	20490	22878	22091	21063
R. concurrentes	8214	20086	22739	21805	20891
Sommer	8152	20202	22888	22165	20930
Valor medio	8195 \pm 35	20260 \pm 210	22835 \pm 85	22020 \pm 190	20960 \pm 90

Reaccionabilidad

Ambos reactivos actúan como ligandos cromogénicos generales, siendo más amplia la reaccionabilidad en el caso del reactivo PST, como era de esperar debido a la presencia del átomo de azufre. En las Figuras 61-64 se muestran los espectros de absorción de aquellos quelatos que presentan mayor interés.

Los espectros muestran que los complejos absorben en la misma zona, lo que confiere a las reacciones poca selectividad, excepto en el caso del quelato de Fe(II) con PST, que absorbe a una longitud de onda de 635 nm, zona donde los demás complejos no absorben.

Los complejos de Fe(III) son inestables a todos los pH, dando lugar a los correspondientes de Fe(II) en relativamente poco tiempo, por lo que no ha podido calcularse sus características fotométricas.

Debido a que la estructura de estos reactivos es intermedia entre las correspondientes carbo y tiocarbhidrazonas del picolinaldehído (8) y del salicilaldehído (10), es interesante realizar un estudio comparativo con estos reactivos, sintetizados con anterioridad en nuestro Departamento.

En las Tablas 30 y 31 se comparan los valores del máximo de absorción y de absorptividad molar de los quelatos en medio acético-acetato. Puede observarse que, en general, el reactivo PST forma quelatos con absorptividades molares similares a los correspondientes con los derivados simétricos del picolinaldehído (PACH) y salicilaldehído (SACH), sin embargo, el reactivo PST da lugar a quelatos más intensamente coloreados que las tiocarbhidrazonas del picolinaldehído (PATCH) y del salicilaldehído (SATCH), siendo de destacar las elevadas absorptividades molares de los complejos de Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II), Bi(III), In(III), y Hg(II); este último, junto con el de Pd(II), capaz de formarse en disoluciones saturadas de AEDT, lo cual confiere una gran selectividad a la reacción.

El reactivo PST posee, en medio debilmente ácido, un grupo coordinante adicional con respecto a la SATCH: el nitrógeno piridínico, lo cual hace que los complejos sean, en general, más intensamente coloreados y pre-

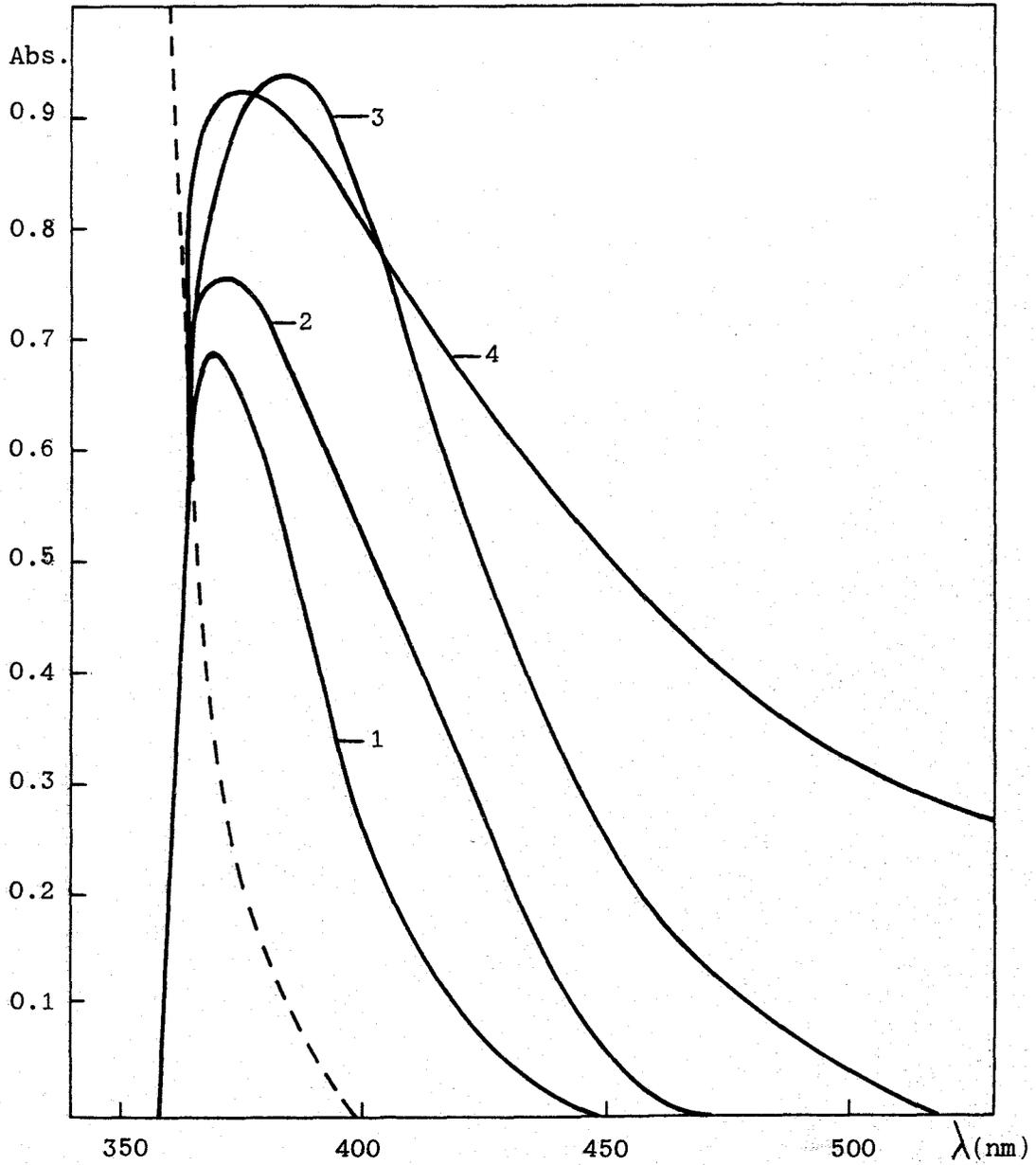


Figura 61.- Reaccionabilidad de PSC en medio acético-acetato de pH 4.7.

2 ml de PSC.HCl al 0.2%; 32% de dimetilformamida.

1.- Cu(II) 6 ppm; 2.- V(V) 4 ppm; 3.- Ni(II) 4 ppm;

4.- Fe(III) 4 ppm (a los 5 min. de añadir el reactivo)

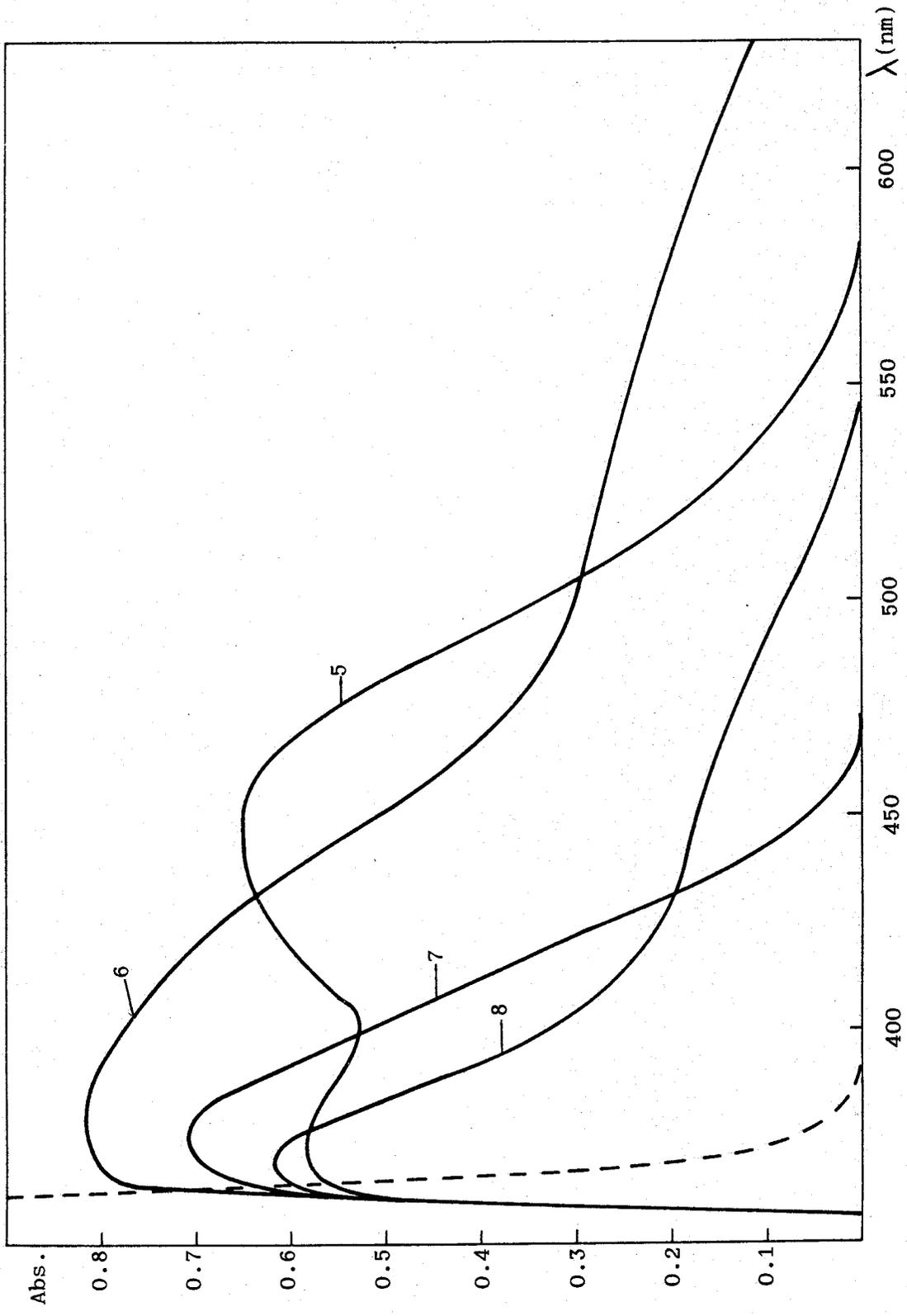


Figura 61 (continuación).- 5.- Co(II) 3 ppm; 6.- Fe(II) 4 ppm; 7.- Zn(II) 4 ppm; 8.- Pd(II) 4 ppm.

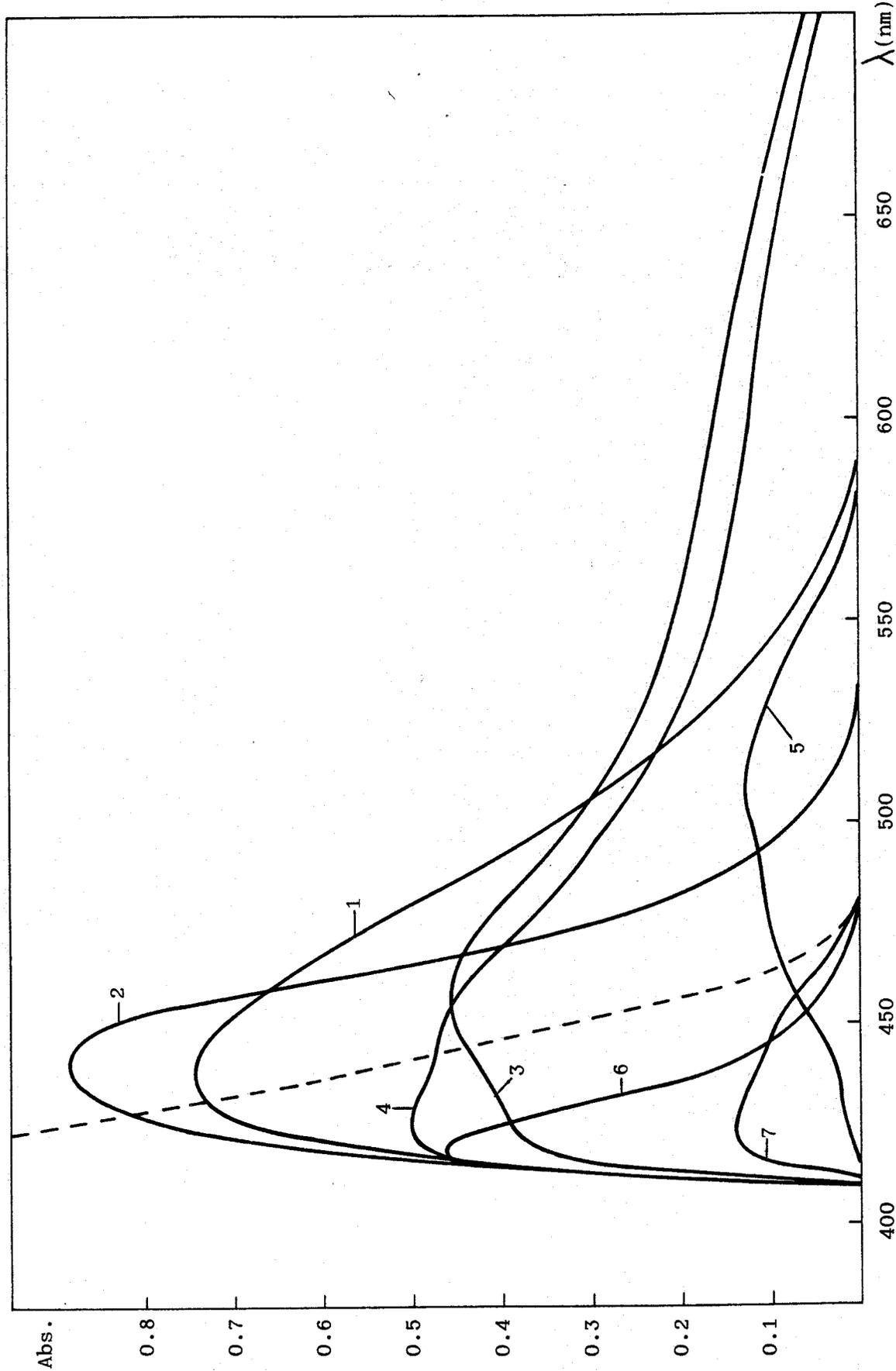


Figura 62.- Reaccionabilidad de PSC en medio amónico-amoniaco de pH 9.7. 2 ml de PSC.HCl al 0.2%; 32% de dimetilformamida. 1.- Co(II); 2.- Ni(II); 3.- Fe(II); 4.- Fe(III); 5.- Pd(II); 6.- Zn(II);

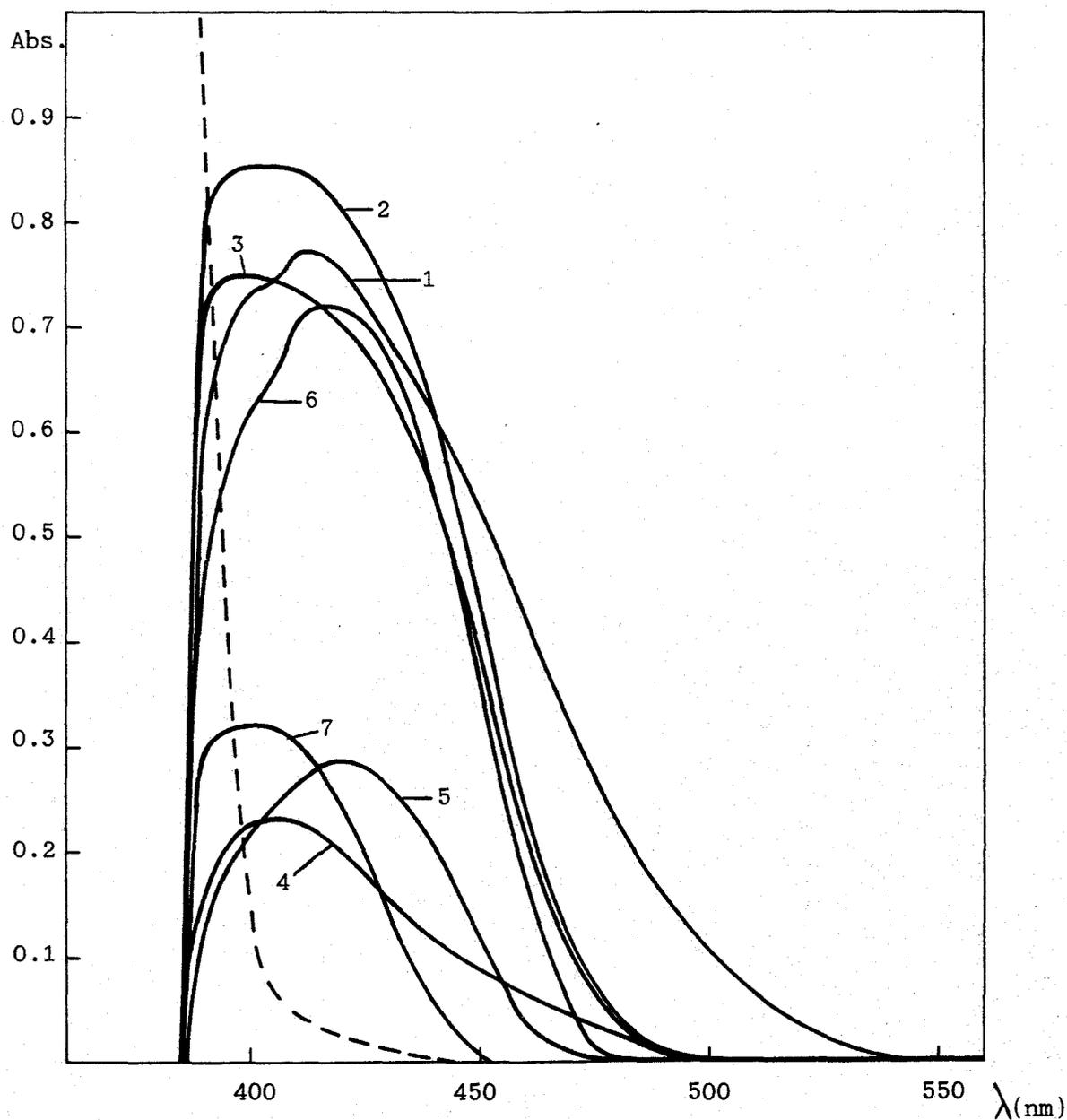


Figura 63.- Reaccionabilidad de PST en medio acético-acetato de pH 4.7.

2 ml de PST.H₂O al 0.2%; 40% de dimetilformamida.

1.- Co(II) 1 ppm; 2.- Cu(II) 3 ppm; 3.- Cu(I) 2 ppm;

4.- Pd(II) 1 ppm; 5.- In(III) 0.5 ppm; 6.- Bi(III) 3 ppm;

7.- Hg(II) 1 ppm.

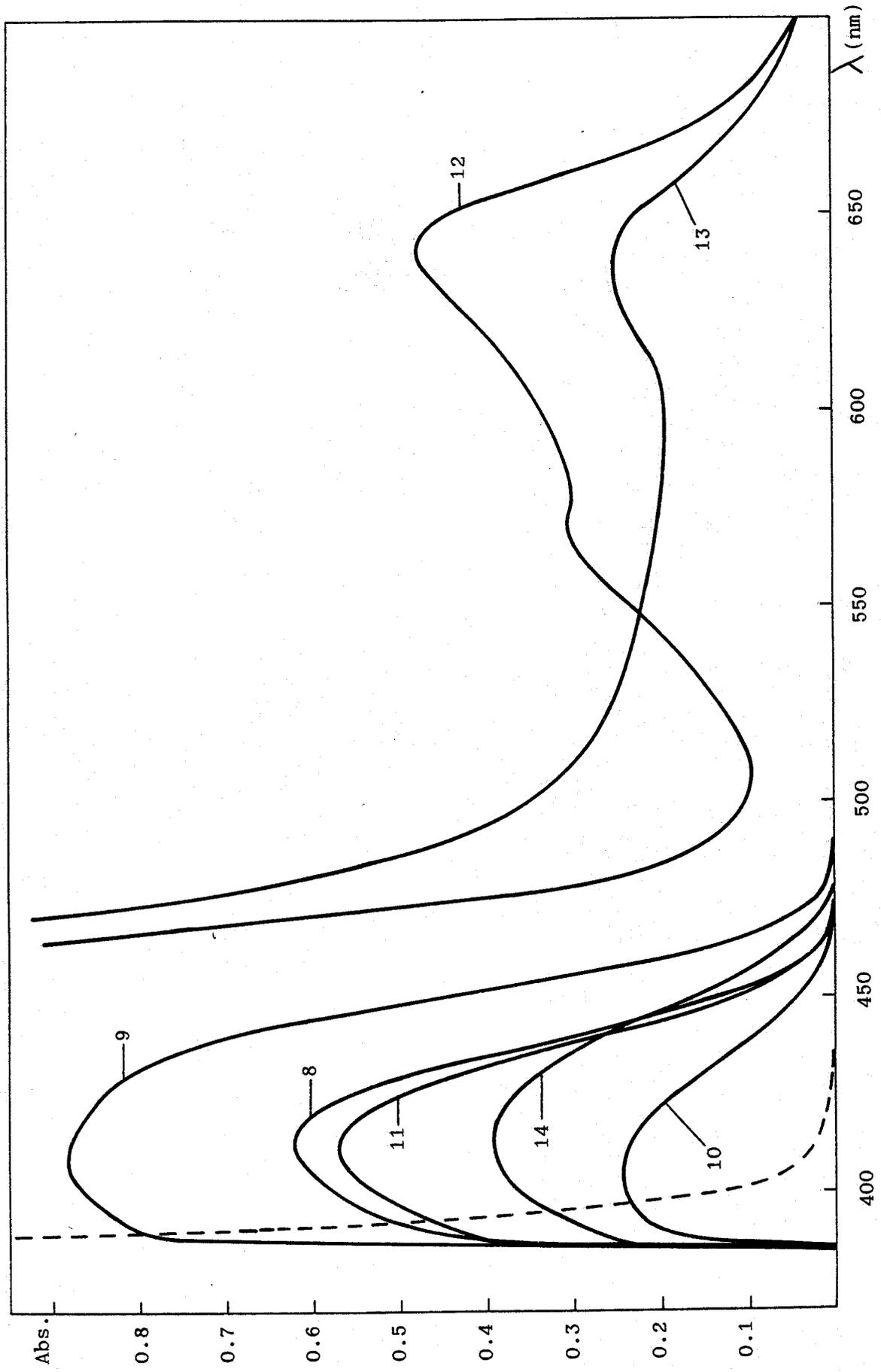


Tabla 63 (continuación).- 8.- Zn(II) 0.6 ppm; 9.- Ni(II) 1 ppm; 10.- V(V) 0.8 ppm; 11.- Cd(II) 1 ppm;

12.- Fe(II) 4 ppm; 13.- Fe(III) 4 ppm (a los 5 min. de añadir el reactivo);

14.- Ph(II) 5 ppm.

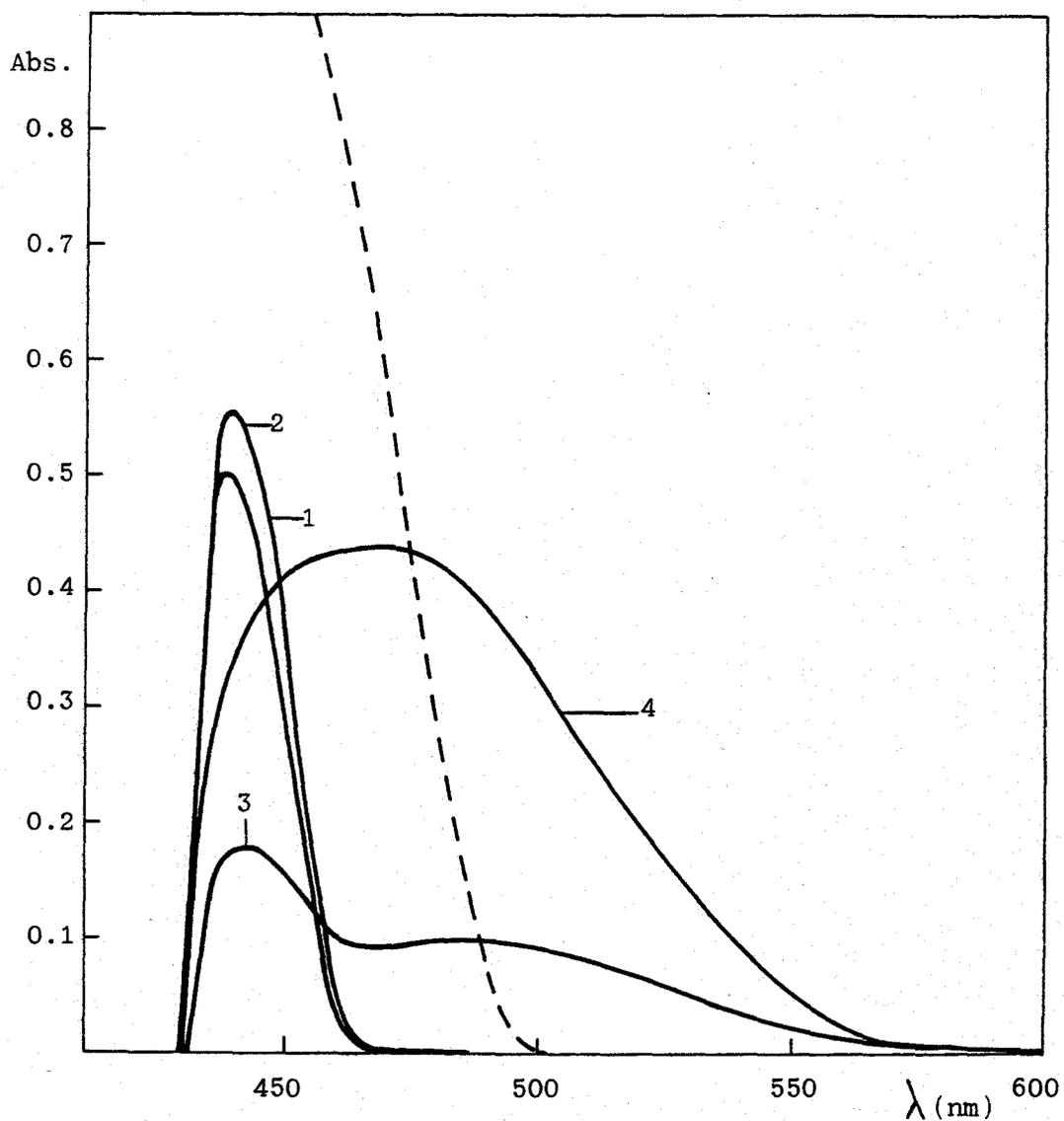


Figura 64.- Reaccionabilidad de PST en medio amónico-amoniaco de pH 9.7. 2 ml de PST.H₂O al 0.2%; 40% de dimetilformamida.
 1.- Zn(II) 1 ppm; 2.- In(III) 4 ppm; 3.- Bi(III) 2 ppm;
 4.- Fe(III) 0.5 ppm (a los 5 min. de añadir el reactivo).

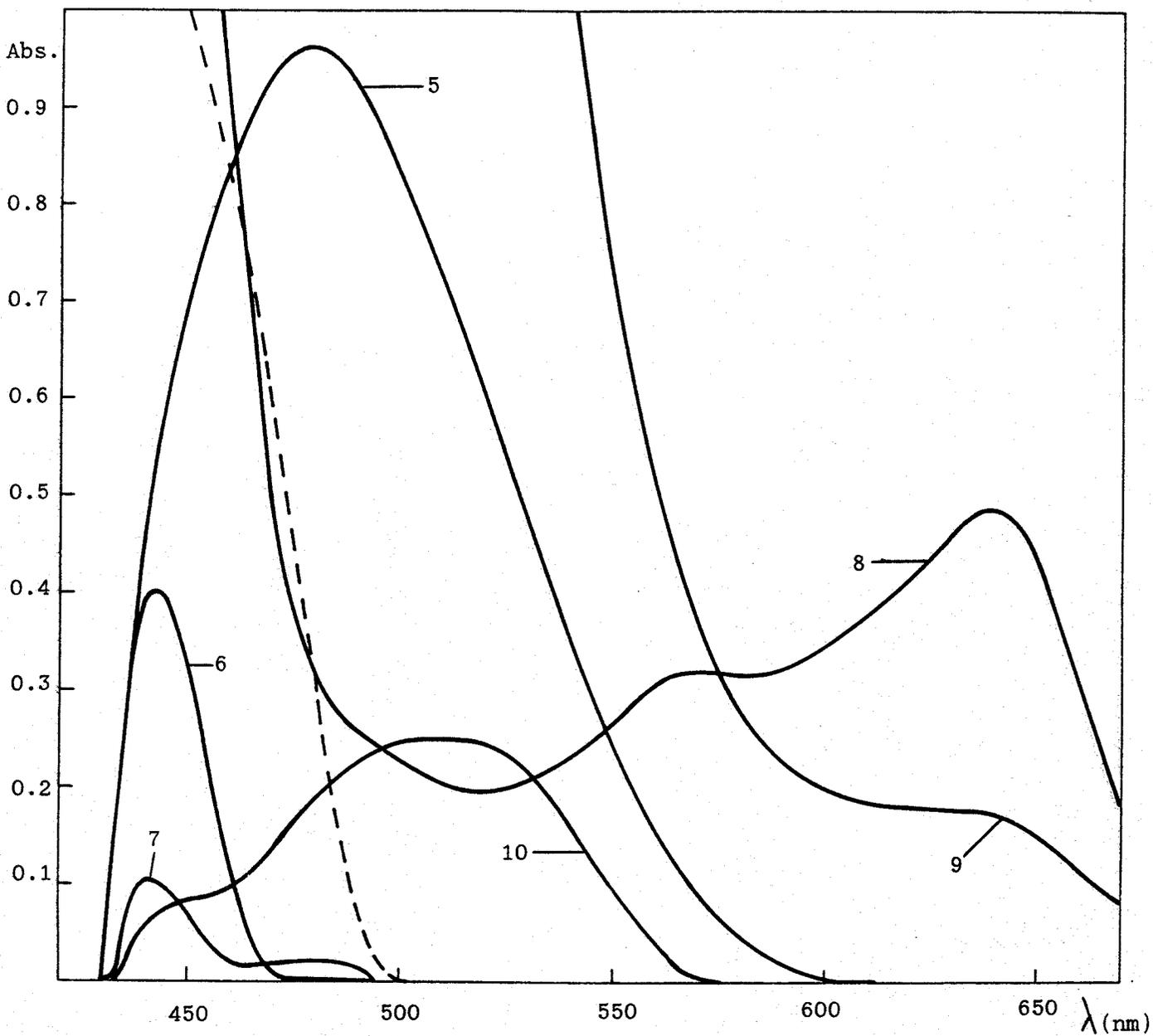


Figura 64 (continuación).— 5.— Co(II) 1 ppm; 6.— Ni(II) 1 ppm; 7.— Cu(II) 2 ppm;
8.— Fe(II) 4 ppm; 9.— Fe(III) 4 ppm; 10.— Pd(II) 8 ppm.

Tabla 30.- Características fotométricas de los complejos en medio acético-acetato

Cación	PSC		PACH(a)		SACH(b)	
	λ_{\max}	$\epsilon \times 10^{-3}$	λ_{\max}	$\epsilon \times 10^{-3}$	λ_{\max}	$\epsilon \times 10^{-3}$
Fe(II)	380	12.5	384	34.4	550	4.4
Co(II)	445	12.5	430	15.3	380	7.6
Ni(II)	380	14.7	368	27.4	384	14.6
Cu(II)	370	7.3	366	16.0	380	8.2
Zn(II)	385	11.6	363	20.4	386	13.0
Pd(II)	370	16.5	350	11.9	394	8.5
V(V)	380	9.6	-	--	388	14.2

(a) Carbohidrazona del picolinaldehído (Ref. 8)

(b) Carbohidrazona del salicilaldehído (Ref. 10)

Tabla 31.- Características fotométricas de los complejos en medio acético-acetato

Cación	PST		PATCH(a)		SATCH(b)	
	λ_{\max}	$\epsilon \times 10^{-3}$	λ_{\max}	$\epsilon \times 10^{-3}$	λ_{\max}	$\epsilon \times 10^{-3}$
Fe(II)	635 (c)	5.6	560 (c)	3.3	550 (c)	4.0
Co(II)	410	50.9	395	58.8	410	27.3
Ni(II)	405	51.7	410	21.1	420	18.4
Cu(II)	410	18.0	400	16.5	400	22.2
Zn(II)	410	67.5	394	11.2	390	19.6
Cd(II)	410	64.0	400	34.6	-	--
Pd(II)	400	24.5	392	23.4	390	12.0
V(V)	400	15.9	-	--	396	19.3
Hg(II)	400	64.2	396	57.7	382	37.1
Bi(III)	415	50.2	400	12.6	-	--
In(III)	415	63.4	410	37.2	404	47.6
Pb(II)	410	16.6	-	--	-	--

(a) Tiocarbhidrazona del picolinaldehido (Ref. 8)

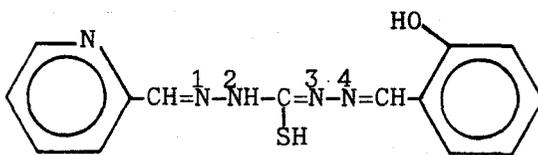
(b) Tiocarbhidrazona del salicilaldehido (Ref. 10)

(c) Máximo secundario.

senten máximos de absorción a longitudes de onda algo superiores, como se observa experimentalmente.

Si se compara con la tiocarbhidrazona del picolinaldehido (PATCH), el reactivo PST posee un grupo coordinante menos, lo cual, de acuerdo con la hipótesis anterior, debía ir en detrimento de las propiedades espectrofotométricas de los complejos, sin embargo se observa experimentalmente que no es así. El reactivo PST da lugar a complejos con máximos desplazados batocrómicamente e hipercrómicamente con respecto a los correspondientes con PATCH. La explicación de este hecho podría atribuirse a dos causas:

- a) Que la PATCH no siempre utiliza los dos nitrógenos piridínicos en la coordinación. En efecto, solo lo hace en el caso de los complejos de Co(II) y Fe(II), de estequiometría 1:1 y configuración octaédrica, y en el caso del complejo de Cu(II), de estequiometría también 1:1 pero de configuración tetraédrica (11); y son precisamente estos complejos los que presentan absorptividades molares del mismo orden que los correspondientes con PST, siendo inferiores en el caso de los otros complejos si se exceptúan los de Hg(II) y Pd(II), de los cuales no hay datos estructurales en Ref. 11.
- b) La otra causa podría ser la presencia del anillo fenólico en la molécula, el cual es más cromóforo que el piridínico. Sin embargo, para explicar la magnitud del efecto hipercrómico que experimentalmente se observa, es necesario suponer que en la forma tiolizada, el doble enlace se produce con el nitrógeno 3 y no con el 2 (o al menos que se produce preferentemente con el nitrógeno 3), lo cual da lugar a que la conjugación de la molécula se extienda hasta el anillo fenólico, comportandose 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 grupo cromóforo.



Aunque no se poseen datos experimentales que confirmen estas hipótesis, es indudable que el reactivo PST, que estructuralmente es intermedio entre los correspondientes derivados con salicil y picolinaldehído, es superior, desde el punto de vista analítico, a ambos, y esto solo puede explicarse suponiendo que el reactivo reúne las mejores propiedades de la PATCH y de la SATCH: los grupos quelatantes del primero y las propiedades cromóforas del segundo.

En el caso del reactivo PSC, las características fotométricas de los complejos que forma son análogas a los correspondientes con PACH y SACH, posiblemente debido a que la forma enolizada no se alcanza hasta pH superiores.

Influencia del pH sobre la absorción de los quelatos

Es interesante el estudio de las curvas absorbancia-pH de los complejos, ya que permite realizar un estudio preliminar sobre la posible aplicabilidad del reactivo en la determinación de iones.

El estudio se ha realizado con los dos reactivos generalmente a tres longitudes de onda: una de máxima absorción (excepto en el caso del Fe(II)) y otras dos a longitudes de onda mayores que disminuye la absorción del reactivo.

Ambos reactivos absorben fuertemente a longitudes de onda bajas, en medio ácido ($\text{pH} < 3$), y ligeramente alcalino ($\text{pH} > 7$), por lo que aquellos casos en que los complejos presentan máximos alrededor de los 400 nm, el estudio se ha restringido a la zona de pH comprendida entre 2 y 8.

Todo el estudio se ha realizado utilizando tampones, con el fin de asegurar una exacta concordancia de pH entre la muestra y el blanco correspondiente. Con ambos reactivos, el orden de adición usado fue el de: catión, reactivo y tampón, dejándose reposar las muestras entre 15 y 30 minutos después de enrasadas.

El estudio con el reactivo PSC se hizo en un medio que contenía un 32% de dimetilformamida, lo cual evita la precipitación tanto del reactivo como de los complejos, y se utilizaron 4 ml de disolución de PSC.HCl

al 0.1% en agua-dimetilformamida 1+3; lo cual supone un exceso, como mínimo, cinco veces superior al estequiométrico.

Con el reactivo PST, el estudio se hizo en un medio con un 40% de demetilformamida, y se usaron 3 ml de disolución de $\text{PST.H}_2\text{O}$ al 0.1% en dimetilformamida.

En las Figuras 65-71, se muestran las curvas absorbancia-pH de los quelatos con PSC. Todos los complejos se destruyen total o parcialmente por debajo de pH 3, posiblemente debido a la protonación del nitrógeno piridínico.

El anómalo comportamiento del complejo Cu(II)-PSC parece indicar la presencia de varias estequiometrías, aunque la forma del espectro no varía desde pH 4.5 a 7.0, solo se observa un efecto hipercrómico.

Puede observarse que el complejo Ni(II)-PSC presenta absorbancia constante a 380 nm desde pH 4, sin embargo a longitudes de onda superiores la absorbancia aumenta constantemente (Fig. 71). En la Figura 72 se ha registrado el espectro de dicho complejo a pH 4.7 y 7.1, observándose la formación de una banda sobre 440 nm, que no afecta a la absorbancia del máximo a 380 nm, y que posiblemente sea debida a un cambio en la coordinación del complejo, al enolizarse y desprotonarse el reactivo y dar lugar a un enlace oxígeno-níquel.

En las Figuras 73-82 se han representado las curvas absorbancia-pH de los quelatos con PST. En general, las absorbancias disminuyen bruscamente por encima de pH 7, posiblemente debido a la fuerte absorción del reactivo a esos pH. Puede observarse que los complejos se destruyen a pH inferiores que los correspondientes con PSC, siendo de destacar los quelatos de Co(II) , Bi(III) y Cu(II) , cuya absorbancia permanece constante por debajo de pH 2, aunque desde un punto de vista práctico, poseen poco interés debido a la fuerte absorción del reactivo, que imposibilita su utilización analítica por debajo de pH 3 para complejos con máximo de absorción alrededor de los 400 nm.

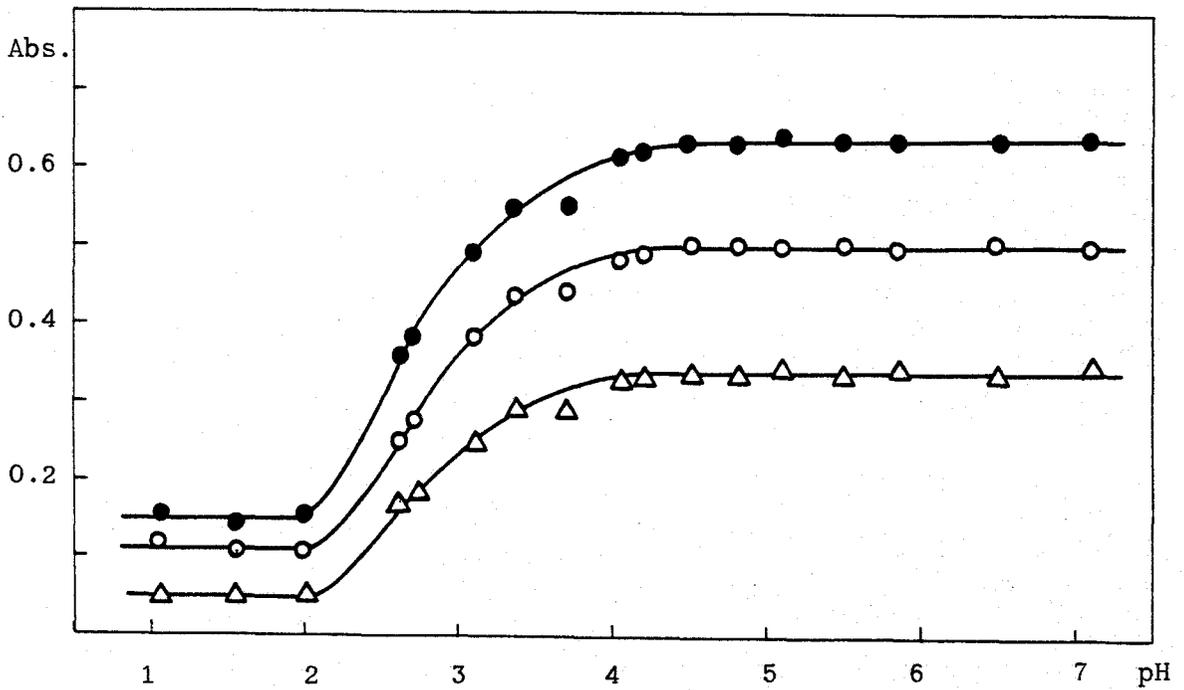


Figura 65.- Curva absorbancia-pH del complejo Co(II)-PSC. Co(II)= 3.0 ppm

● 445 nm; ○ 470 nm; ▲ 490 nm;

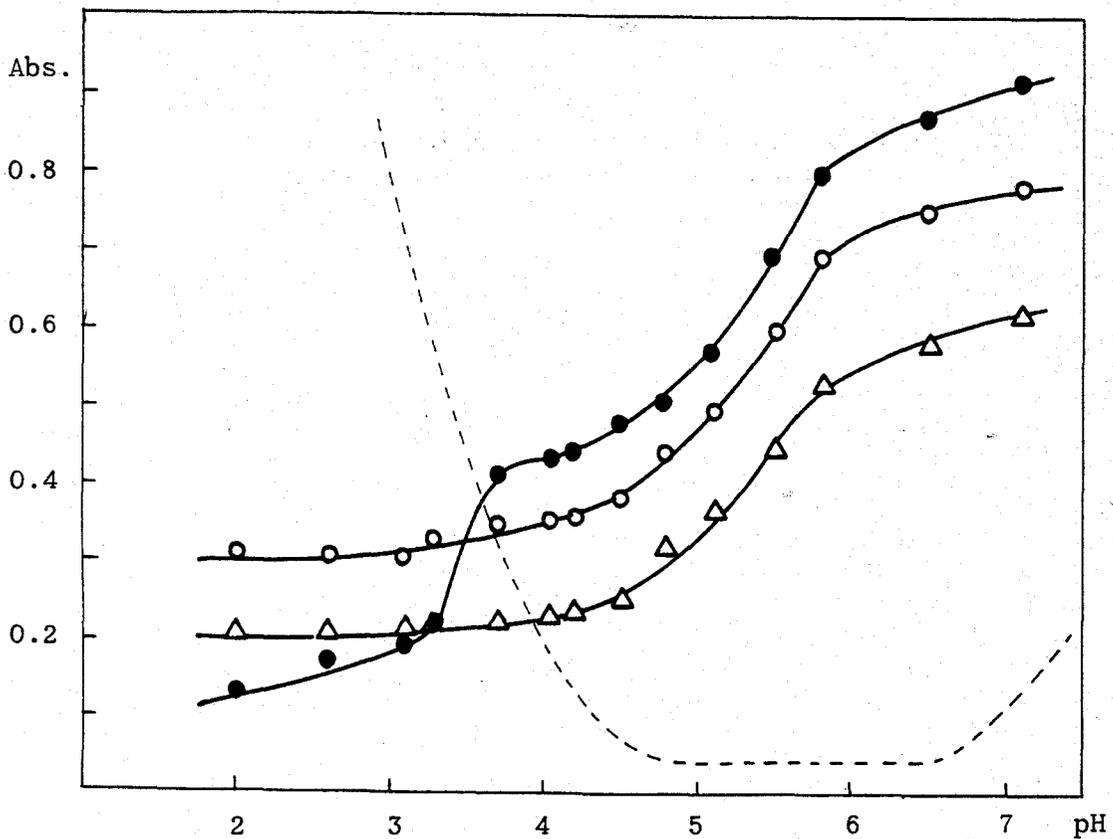


Figura 66.- Curva absorbancia-pH del complejo Cu(II)-PSC. Cu(II)= 4.0 ppm

● 370 nm; ○ 390 nm; ▲ 415 nm; línea discontinua: blanco frente a agua a 370 nm.

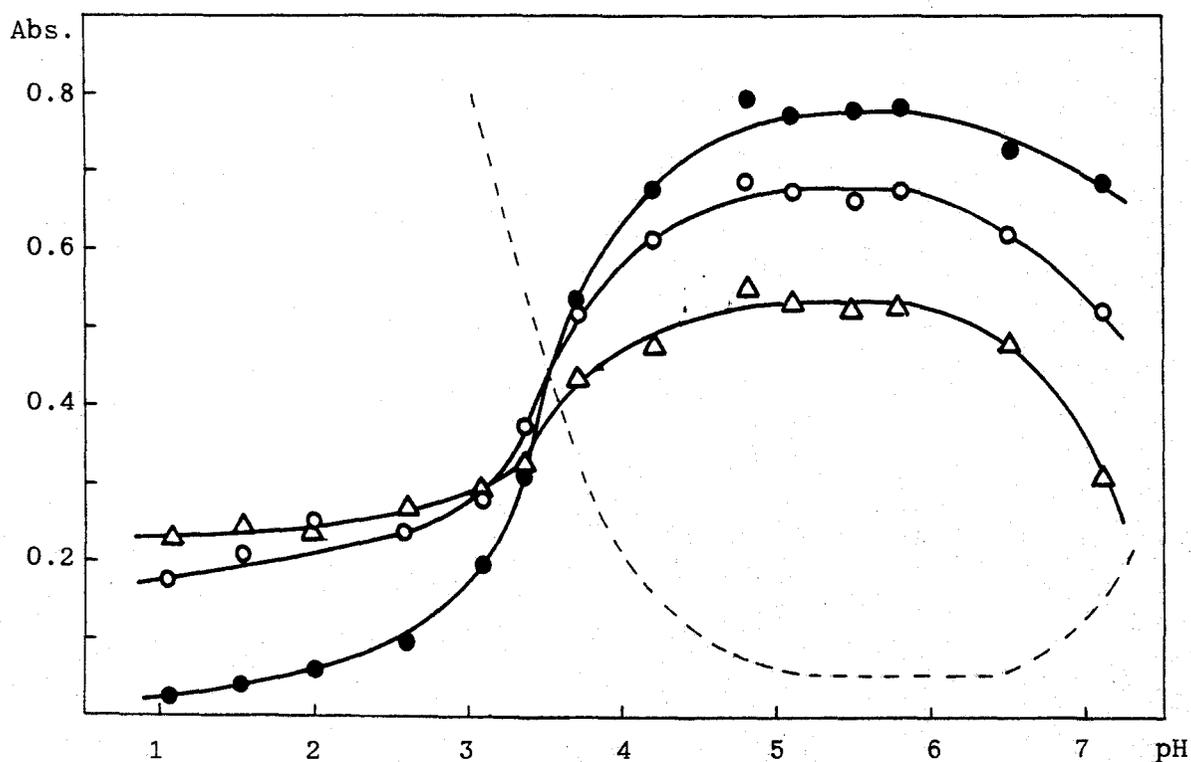


Figura 67.- Curva absorbancia-pH del complejo Pd(II)-PSC. Pd(II)= 5.8 ppm.
 ● 370 nm; ○ 380 nm; △ 390 nm; línea discontinua: blanco frente a agua a 370 nm.

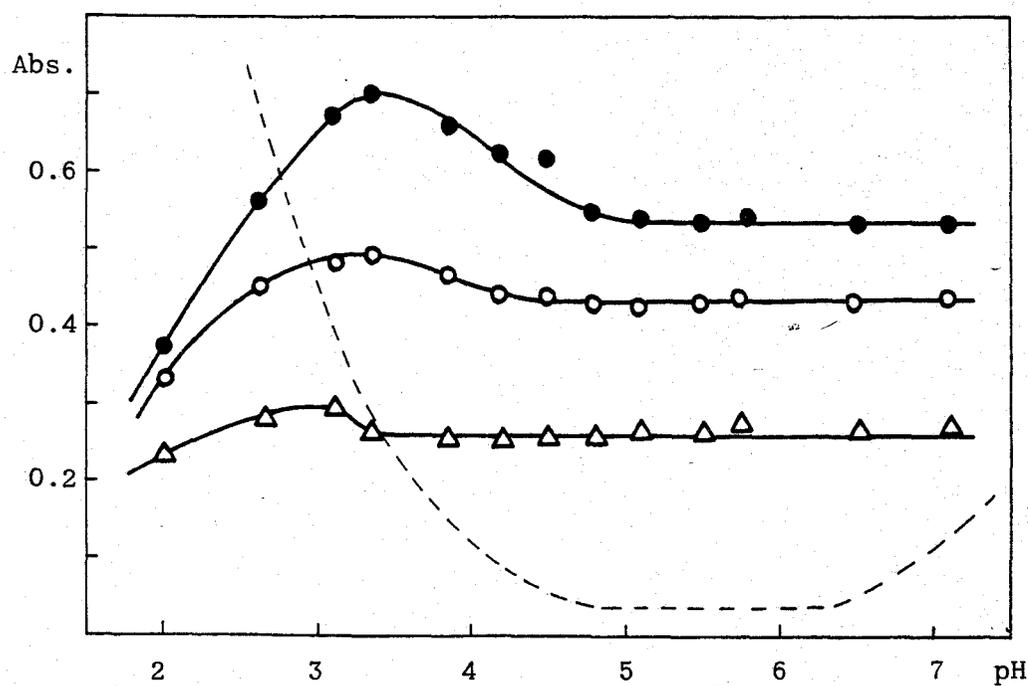


Figura 68.- Curva absorbancia-pH del complejo V(V)-PSC. V(V)= 3.3 ppm.
 ● 380 nm; ○ 400 nm; △ 415 nm; línea discontinua: blanco frente a agua a 380 nm.

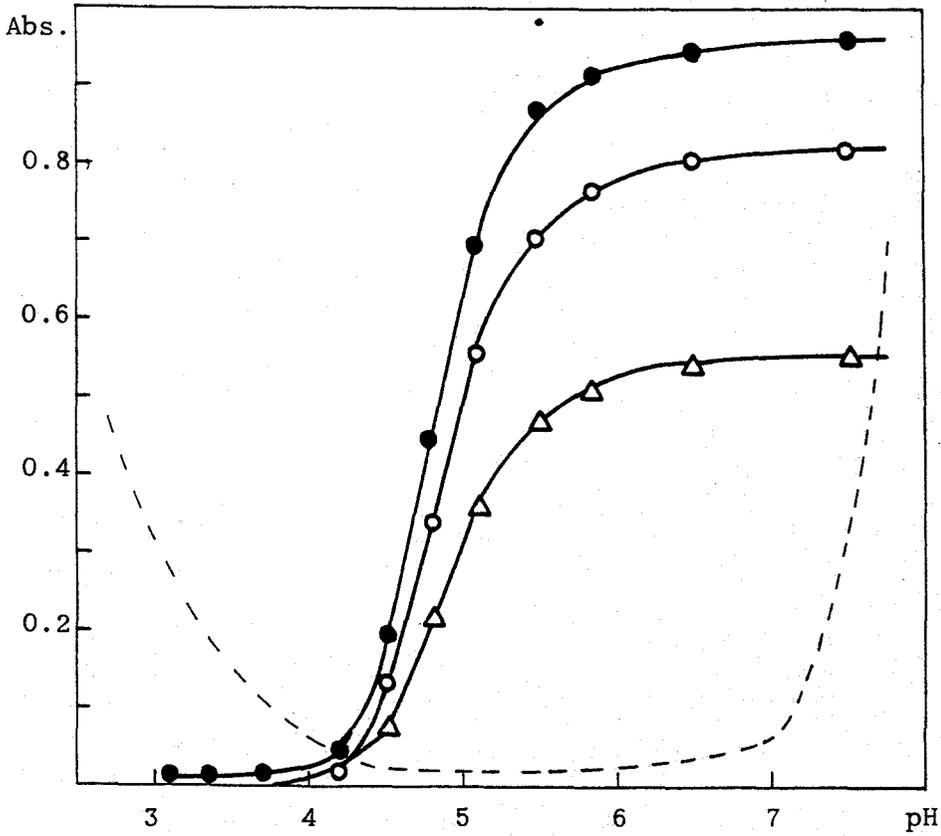


Figura 69.- Curva absorbancia-pH del complejo Zn(II)-PSC. Zn(II)= 2.9 ppm.
 ● 385 nm; ○ 400 nm; △ 415 nm; línea discontinua: blanco frente a agua a 385 nm.

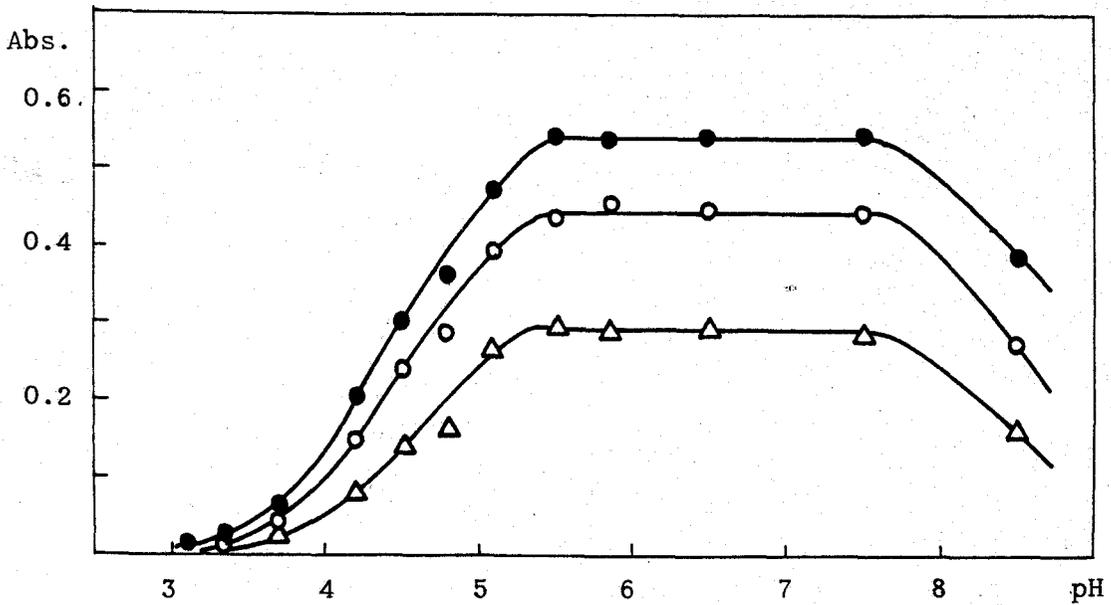


Figura 70.- Curva absorbancia-pH del complejo Fe(II)-PSC. Fe(II)= 8.0 ppm.
 ● 500 nm; ○ 550 nm; △ 600 nm.

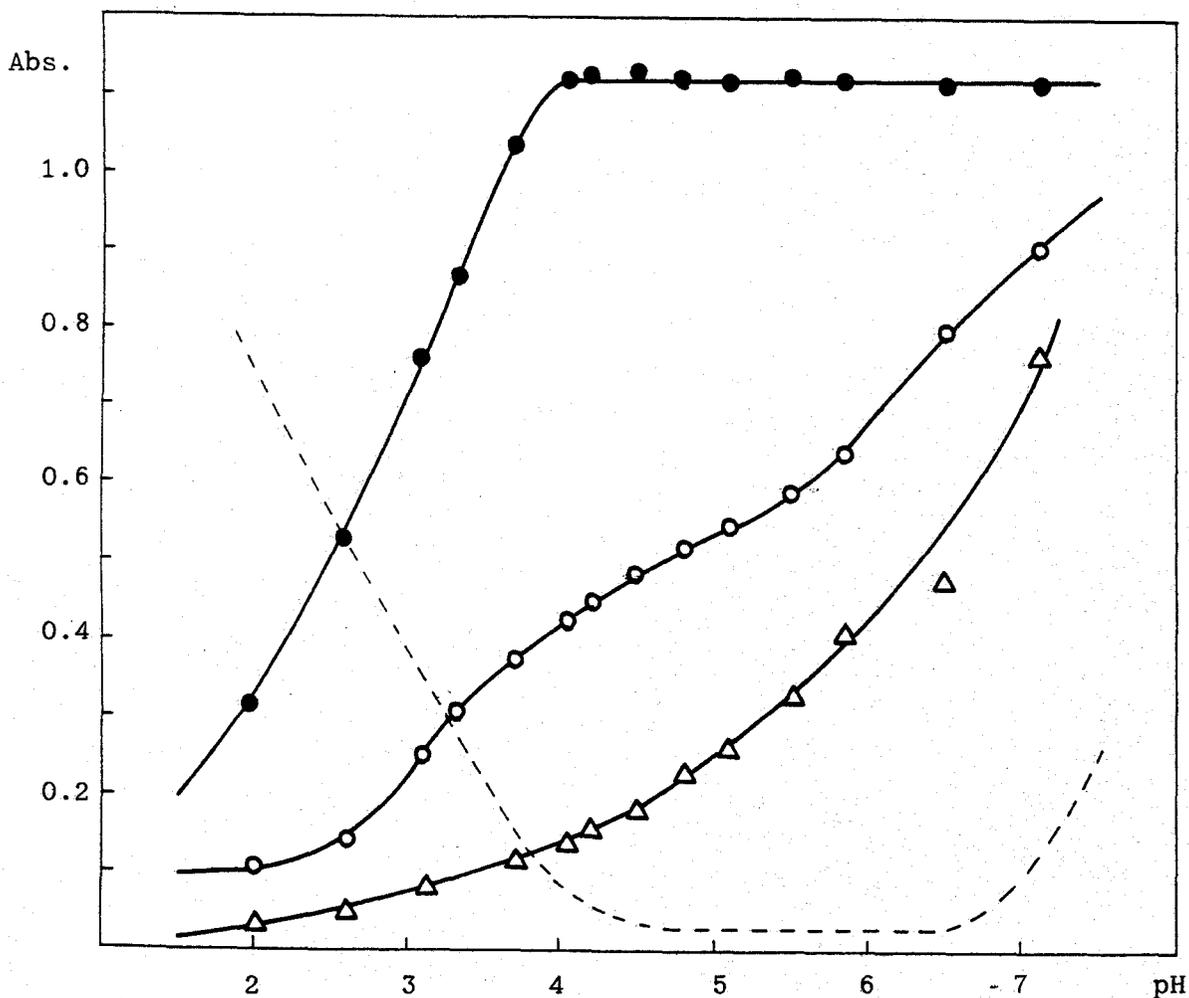


Figura 71.- Curva absorbancia-pH del complejo Ni(II)-PSC. Ni(II)= 3.9 ppm.

● 380 nm; ○ 400 nm; Δ 415 nm; línea discontinua: blanco frente a agua a 380 nm.

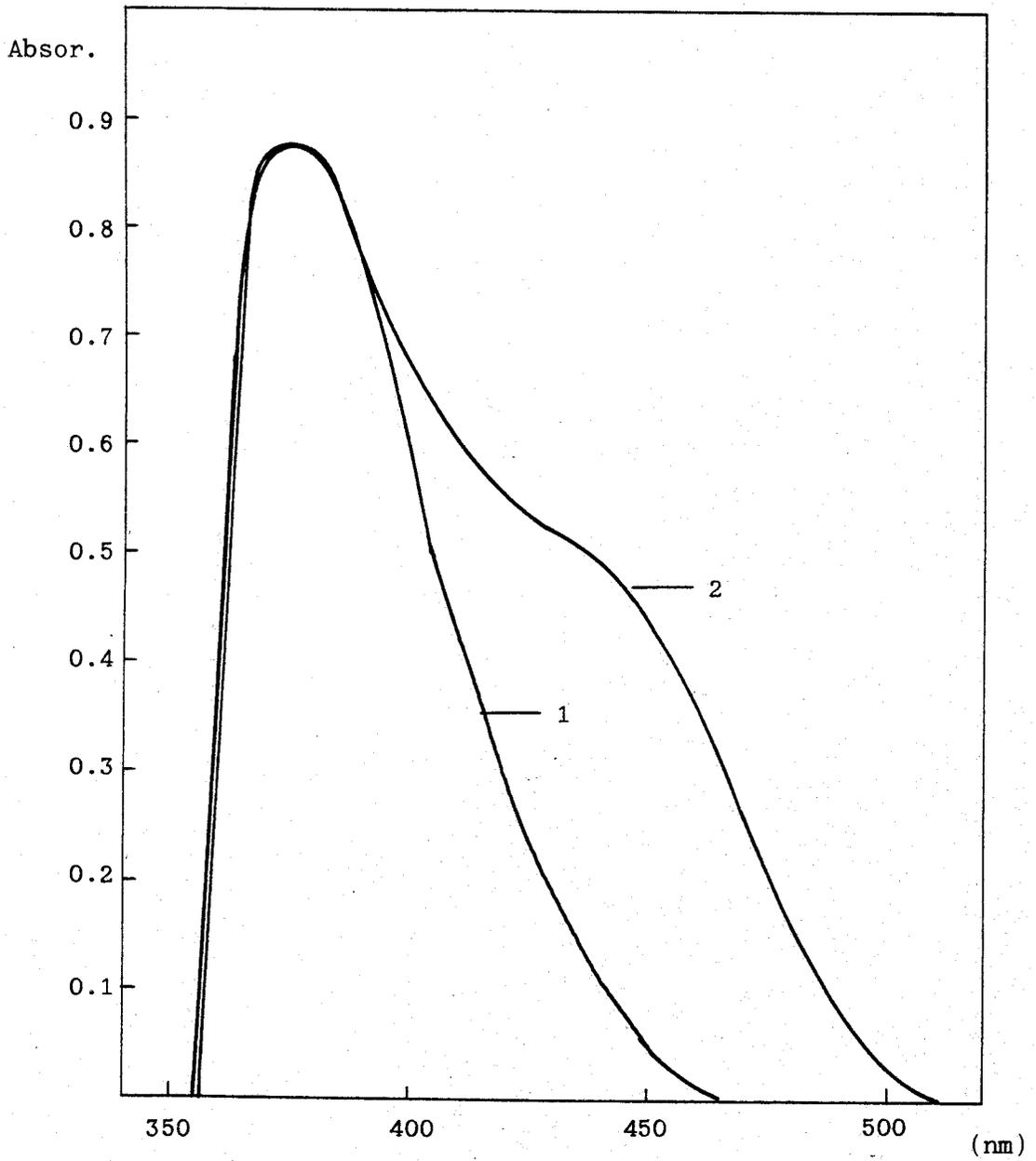


Figura 72.- Espectro de absorción del complejo Ni(II)-PSC.

Ni(II) = 2.9 ppm. (1) pH 4.5; (2) pH 7.1.

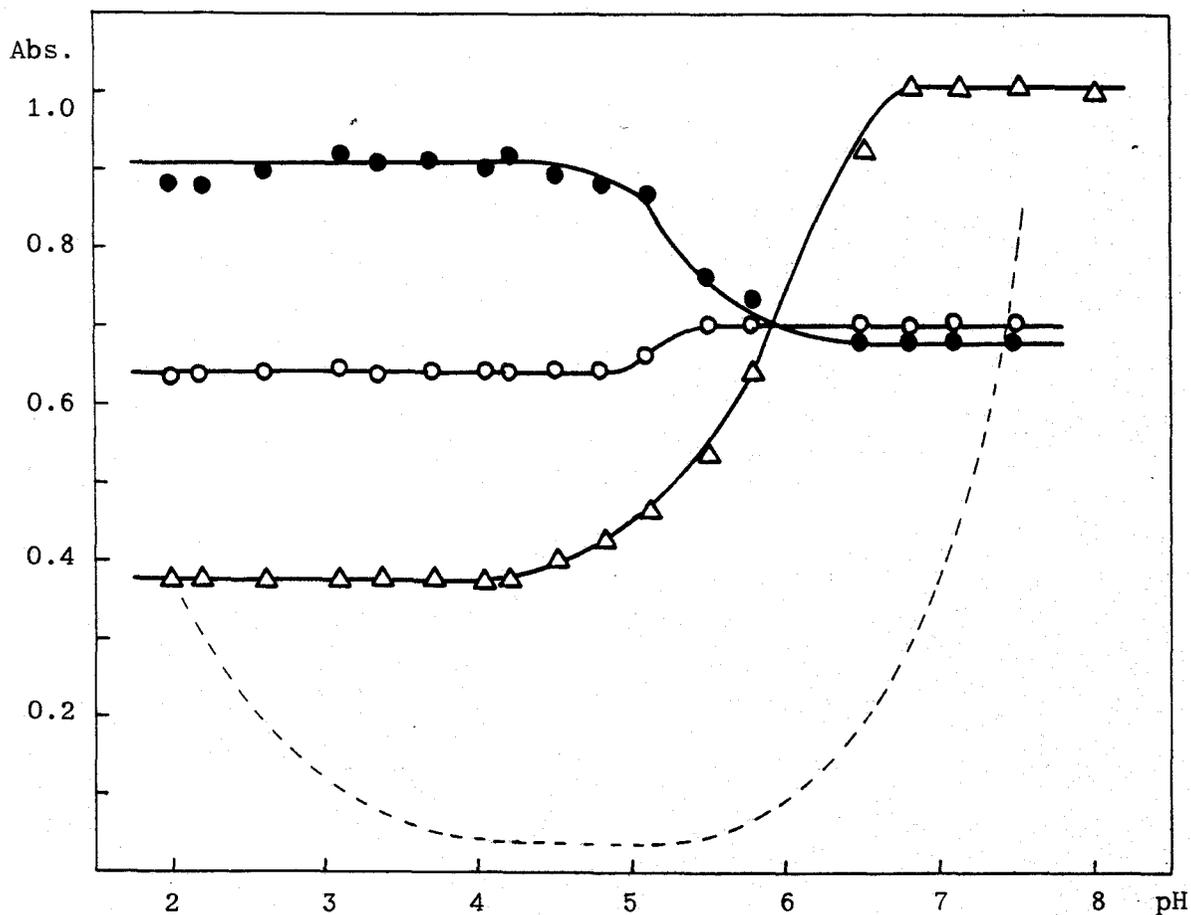


Figura 73.- Curva absorbancia-pH del complejo Co(II)-PST. Co(II)= 1.0 ppm.

● 410 nm; ○ 440 nm; Δ 460 nm; línea discontinua: blanco frente a agua a 410 nm.

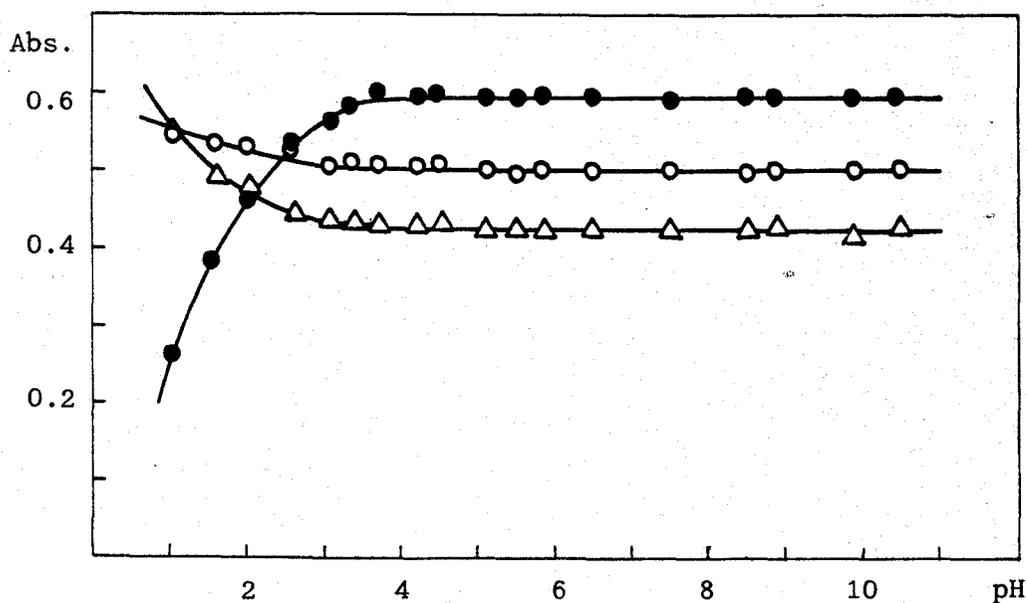


Figura 74.- Curva absorbancia-pH del complejo Fe(II)-PST. Fe(II)= 6.0 ppm.

● 635 nm; ○ 610 nm; Δ 580 nm.

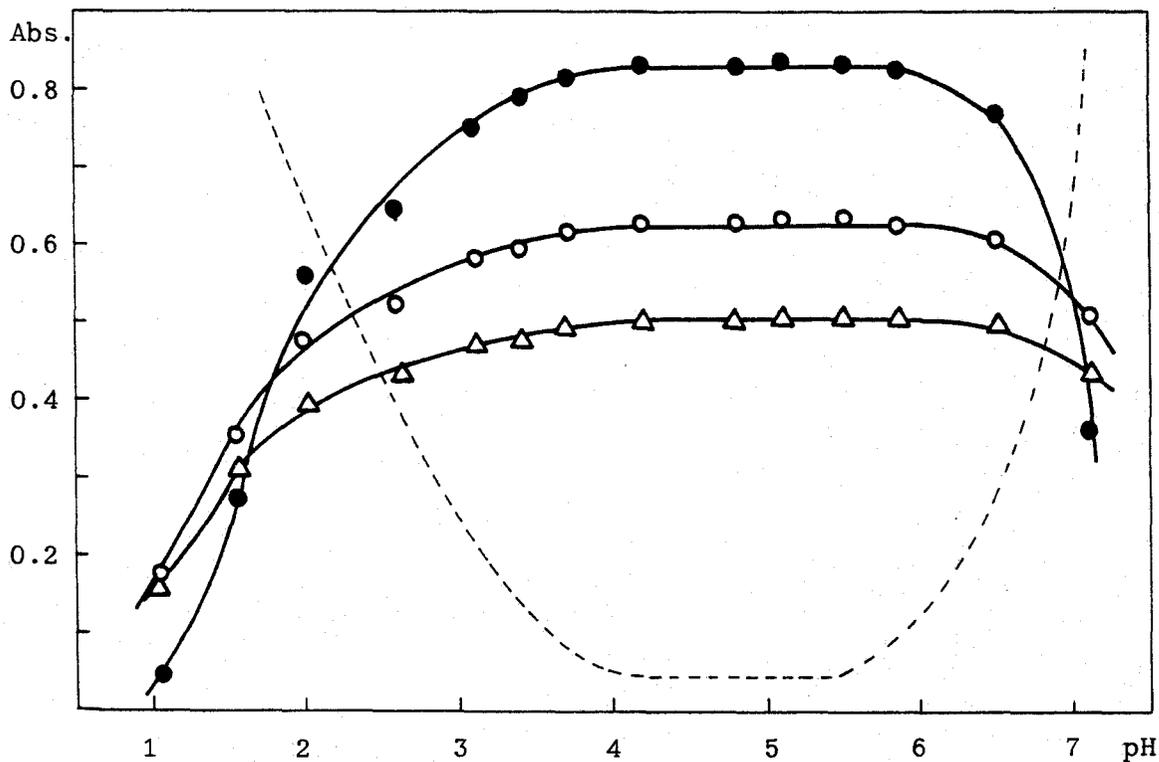


Figura 75.- Curva absorbancia-pH del complejo Hg(II)-PST. Hg(II)= 2.8 ppm.
 • 400 nm; o 415 nm; Δ 420 nm; línea discontinua: blanco frente a agua a 400 nm.

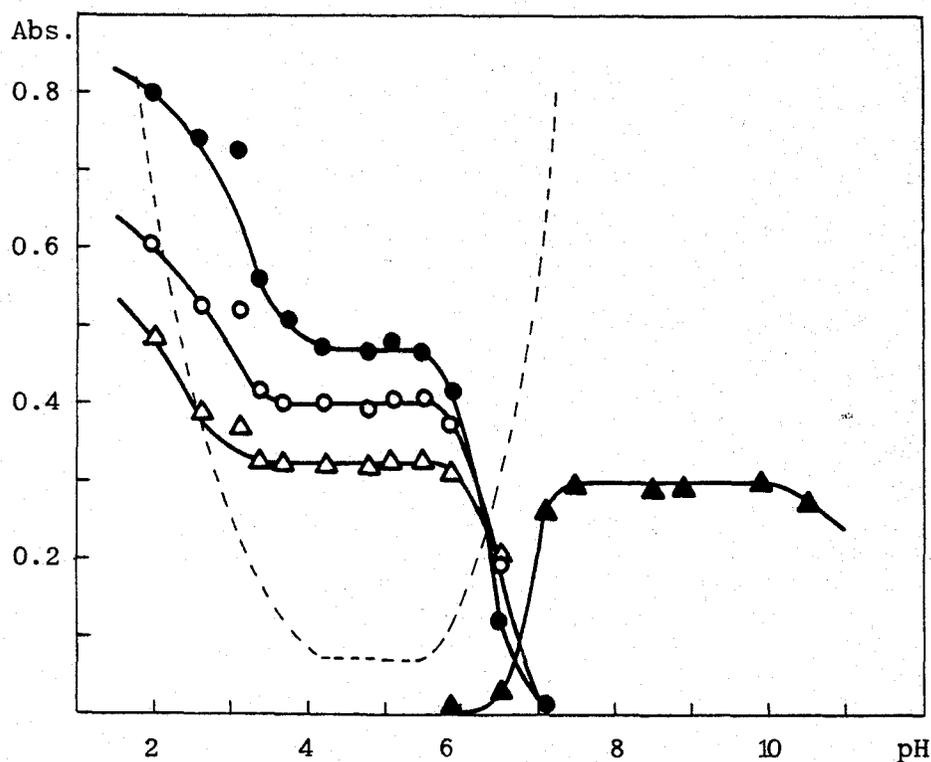


Figura 76.- Curva absorbancia-pH del complejo Pd(II)-PST. Pd(II)= 1.8 ppm.
 • 400 nm; o 410 nm; Δ 420 nm; ▲ 500 nm; línea discontinua: blanco frente a agua a 400 nm.

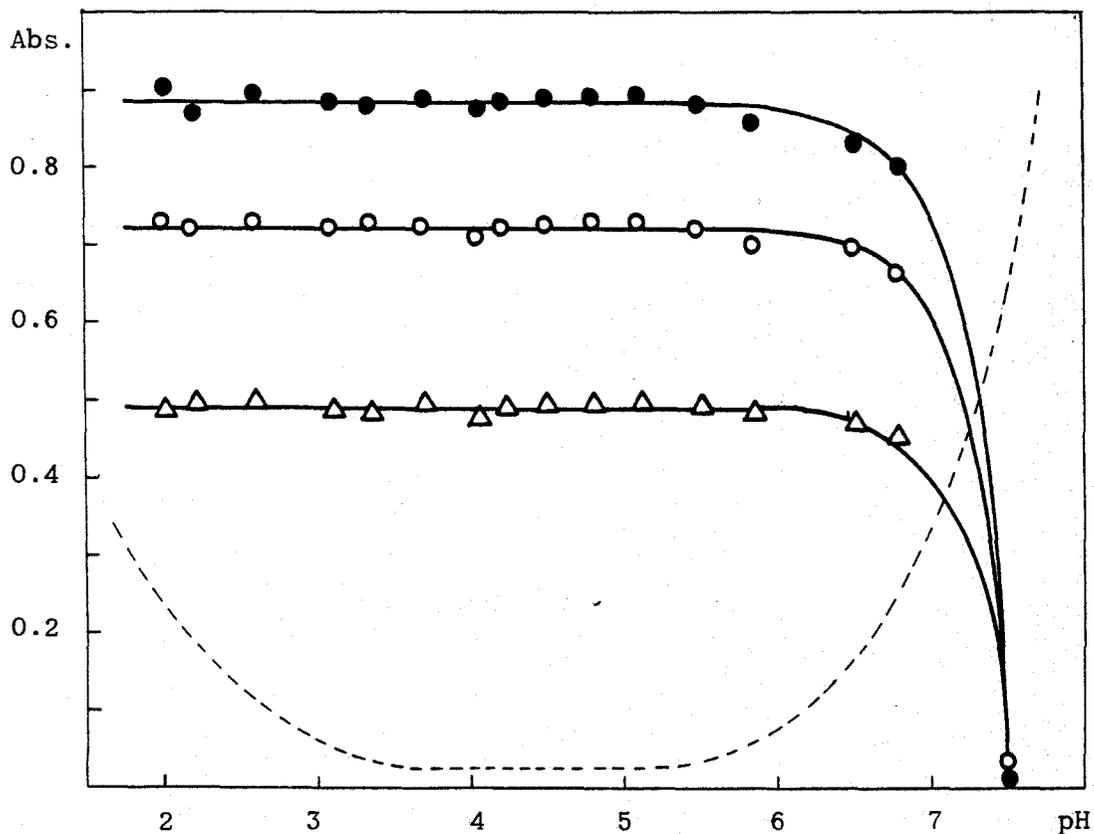


Figura 77.- Curva absorbancia-pH del complejo Bi(III)-PST. Bi(III)= 2.4 ppm.
 ● 415 nm; ○ 430 nm; △ 440 nm; línea discontinua: blanco frente a agua a 415 nm.

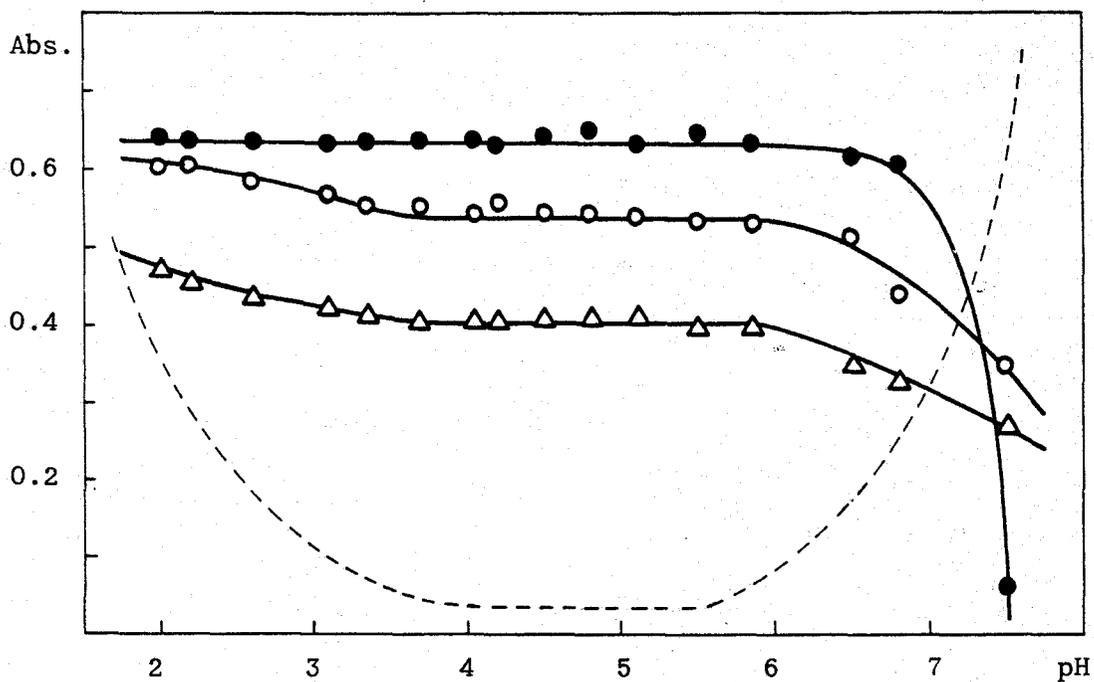


Figura 78.- Curva absorbancia-pH del complejo Cu(II)-PST. Cu(II)= 2.0 ppm.
 ● 410 nm; ○ 430 nm; △ 440 nm; línea discontinua: blanco frente a agua a 410 nm.

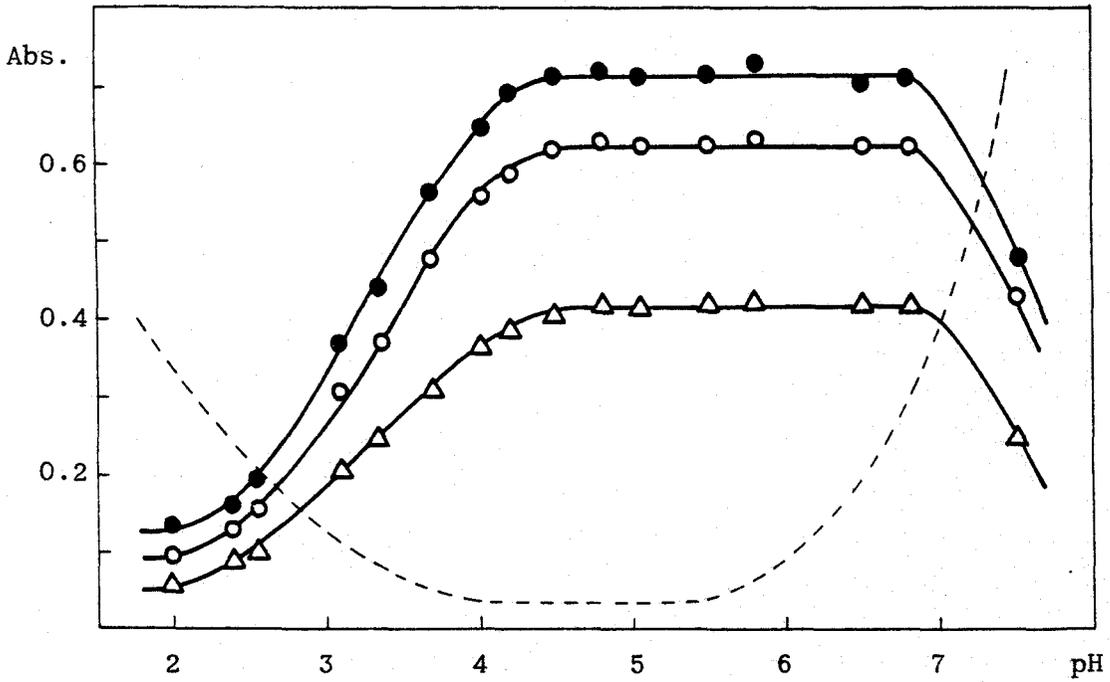


Figura 79.- Curva absorbancia-pH del complejo Zn(II)-PST. Zn(II)= 0.72 ppm.
 ● 410 nm; ○ 420 nm; △ 430 nm; línea discontinua: blanco frente a agua a 410 nm.

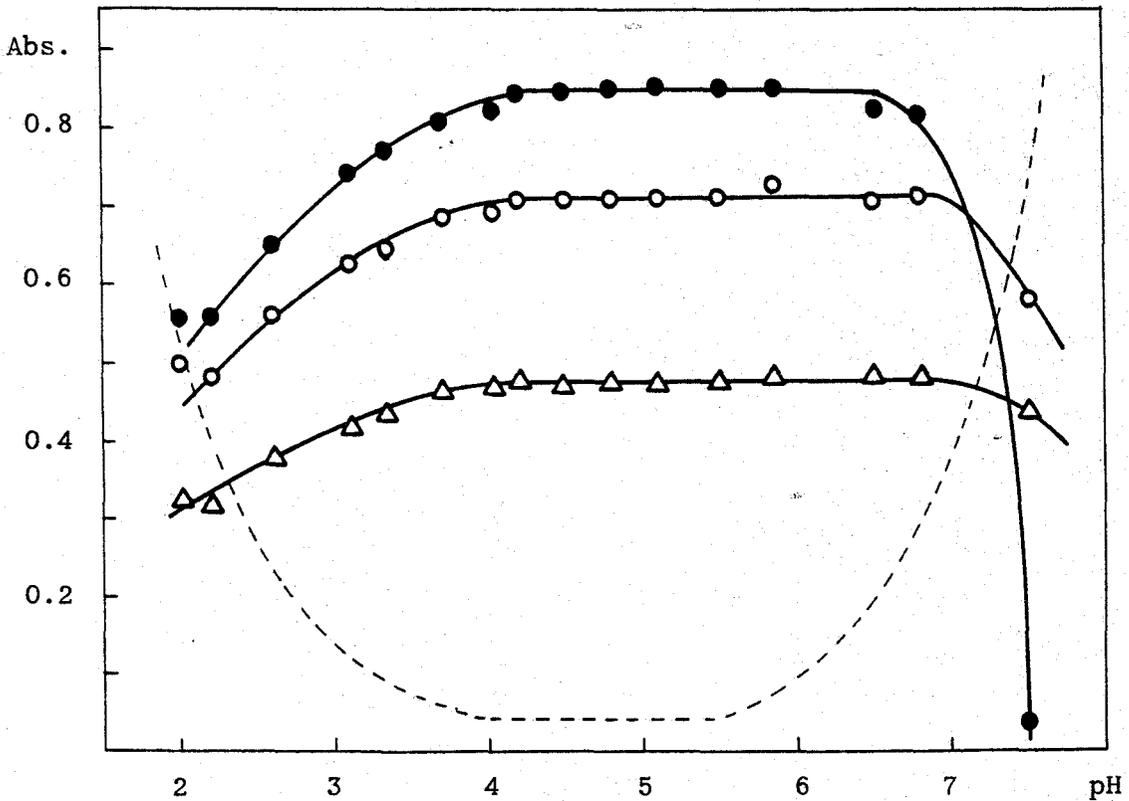


Figura 80.- Curva absorbancia-pH del complejo Ni(II)-PST. Ni(II)= 0.97 ppm.
 ● 405 nm; ○ 430 nm; △ 440 nm; línea discontinua: blanco frente a agua a 405 nm.

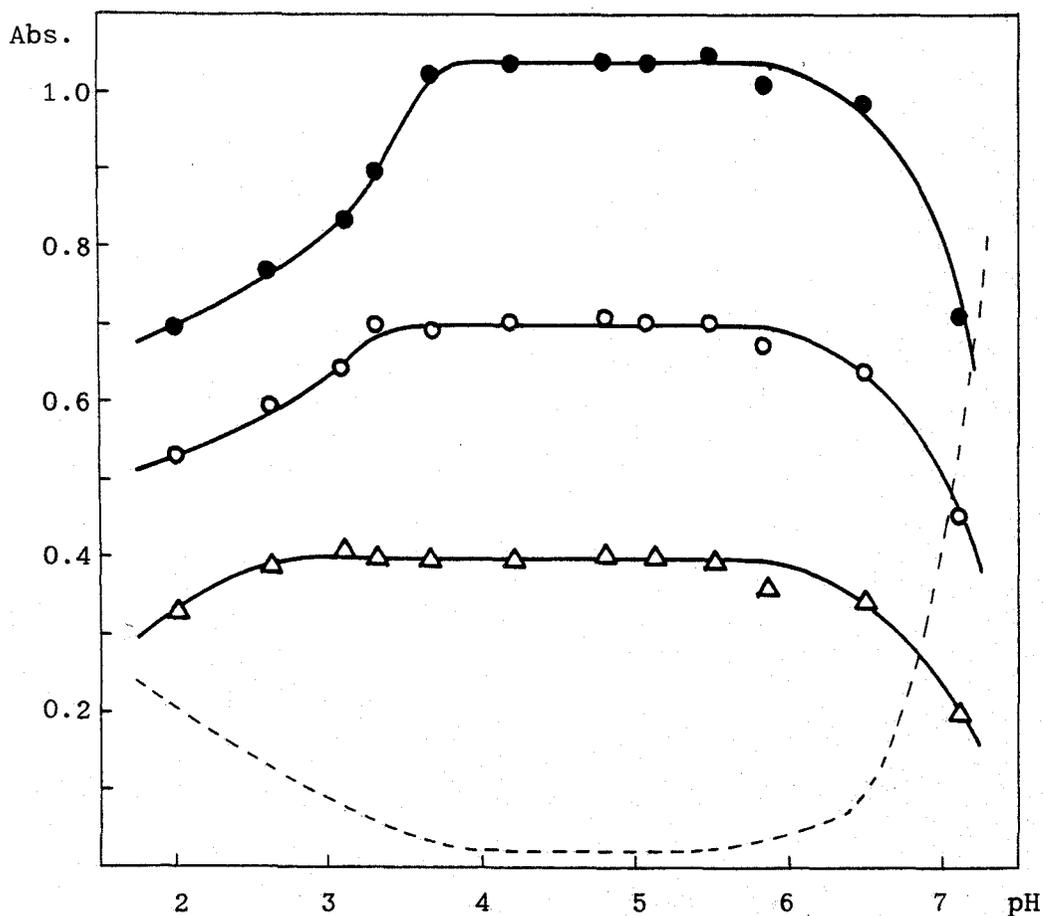


Figura 81.- Curva absorbancia-pH del complejo In(III)-PST. In(III)= 1.9 ppm

● 415 nm; ○ 435 nm; △ 445 nm; línea discontinua: blanco frente a agua a 415 nm.

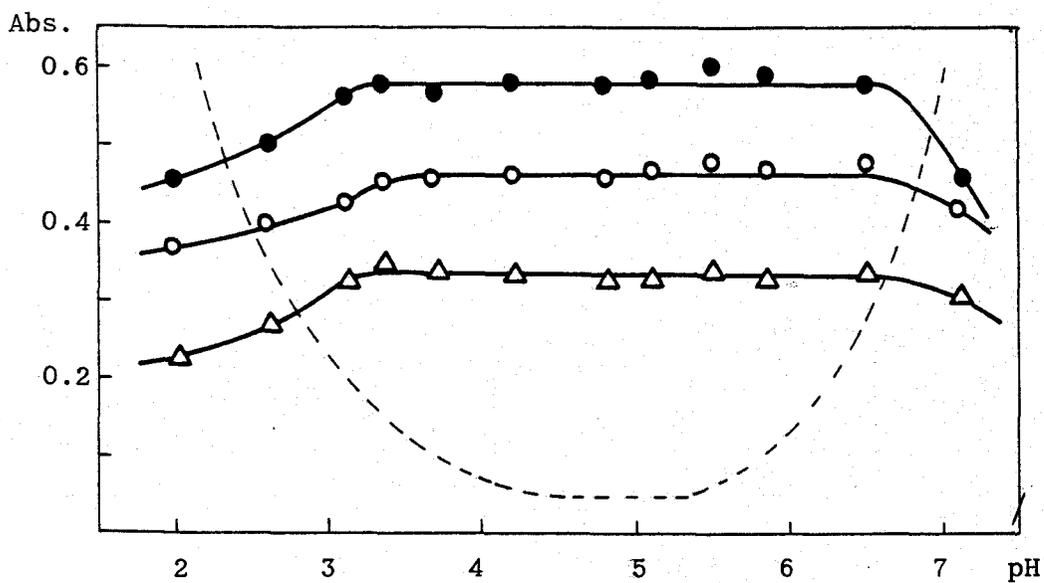


Figura 82.- Curva absorbancia-pH del complejo V(V)-PST. V(V)= 1.6 ppm.

● 400 nm; ○ 415 nm; △ 425 nm; línea discontinua: blanco frente a agua a 400 nm.

Estequiometría de los quelatos

Se ha determinado la estequiometría de los quelatos por los métodos de la razón molar y de las variaciones continuas o de Job (70), excepto en el caso de complejos débiles, en que se han aplicado los métodos de Asmus (71) y de Langmyhr modificado (72). Los programas de cálculo correspondientes a estos métodos se encuentran descritos en el Apéndice.

Este estudio se ha realizado a, en general, tres longitudes de onda, una de las cuales es siempre la de máxima absorción (excepto en el caso del Fe(II)), y siempre en la zona de pH óptima de cada complejo.

A continuación se comentan los resultados obtenidos en la determinación de las estequiometrías.

Co(II) y Fe(II) con PSC.— Ambos cationes dan lugar a complejos de estequiometría 1:1 y 1:2 (M:L), como puede observarse en las Figuras 83 y 84.

Cu(II) con PSC.— Este catión da lugar a una única estequiometría 2:1 (M:L) por ambos métodos (Fig. 85), sin embargo, los espectros realizados para varias relaciones estequiométricas muestran un punto de corte a 430 nm (Fig. 86) lo cual es indicativo de dos complejos de diferente estequiometría, sin embargo, ambos espectros son muy parecidos, lo que hace que las experiencias realizadas no sean concluyentes con respecto a la presencia de otra estequiometría.

Ni(II) con PSC.— Este complejo débil presenta estequiometría 1:1 (Fig. 87) por los métodos de la razón molar y de las variaciones continuas. El método de Asmus (Tabla 32) confirmó dicha estequiometría a las tres longitudes de onda estudiadas (Fig. 88), obteniéndose un valor para el logaritmo de la constante de formación global de 3.67 ± 0.25 . El método de Langmyhr modificado no fue definitivo.

Zn(II) con PSC.— Los métodos de la razón molar y de las variaciones conti-

nuas aplicado a este complejo a pH 6.5 indica que es débil, aunque no son concluyentes con respecto a la estequiometría (Fig. 89). Los métodos de Asmus (Tabla 33, Fig. 90) y de Langmyhr modificado (Tabla 34) indican que el complejo es de estequiometría 1:2 (M:L), resultando un valor medio para el logaritmo de la constante de formación global ($\log \beta$) de 9.13 ± 0.02 . Los mismos métodos aplicados a este complejo a pH 5.7 confirmaron dicha estequiometría.

V(V) con PSC.— El método de la razón molar (Fig. 91) indica que este complejo es débil. Los métodos de Asmus (Tabla 35, Fig. 93) y de Langmyhr modificado (Tabla 36) indican que es de estequiometría 1:1. Por ambos métodos, se obtuvo un valor medio para el $\log \beta$ de 4.15 ± 0.15 .

Pd(II) con PSC.— El método de la razón molar (Fig. 92) indica que este complejo es también débil. Los métodos de Asmus (Tabla 37, Fig. 94) y de Langmyhr modificado (Tabla 38), indican que es de estequiometría 1:1. El valor medio del $\log \beta$ es de 4.68 ± 0.09 .

Co(II) con PST.— En la Figura 73 se observaba la presencia de dos zonas en la curva absorbancia-pH de este complejo, por lo que la determinación de la estequiometría se ha realizado a dos pH incluidos dentro de estas zonas. Tanto a pH 4.5 (Fig. 95) como a pH 7.1 (Fig. 96), el cobalto da lugar a dos complejos de estequiometría 1:1 y 1:2 (M:L). Ambos complejos aparentan ser fuertes.

Cu(II) con PST.— Los métodos de la razón molar y de las variaciones continuas (Fig. 97) indican que el cobre forma dos complejos, de estequiometrías 1:1 y 1:2 (M:L). Los espectros realizados para ambas relaciones estequiométricas presentan un punto de corte a 465 nm.

Pd(II) con PST.— Se ha estudiado la estequiometría de este sistema a pH 4.5

y 9.0, de acuerdo con la curva absorbancia-pH anteriormente expuesta (Fig.76). En ambos casos las estequiometrías resultantes fueron 1:1 y 1:2 (M:L)(Fig.98 y 99). A pH 4.5 los espectros presentan punto de corte a 460 nm.

Zn(II) con PST.- El método de la razón molar aplicado a este complejo indica que es débil (Fig. 100). Los métodos de Asmus (Tabla 39, Fig. 101) y de Langmyhr modificado (Tabla 40) indican que es de estequiometría 1:1, con un valor del logaritmo de la constante de formación global de 4.42 ± 0.15 . Asimismo, se repitió la experiencia manteniendo fija la cantidad de reactivo y aumentando progresivamente la de zinc. El método de Asmus aplicado a este caso confirmó la estequiometría 1:1, con un valor de $\log \beta$ de 5.04 ± 0.06 .

Ni(II) , Fe(II) y Hg(II) con PST.- Los tres cationes dan con el reactivo dos complejos de estequiometrías 1:1 y 1:2 (M:L)(Fig. 102-104)

V(V) con PST.- Los métodos de la razón molar y de Job indican que el complejo es de estequiometría 1:1 (Fig. 105).

Bi(III) con PST.- Ambos métodos indican que el bismuto forma un complejo fuerte de estequiometría 1:3 (M:L)(Fig. 106).

In(III) con PST.- Los métodos de la razón molar y de las variaciones continuas aplicado a este complejo en medio acético-acetato de pH 4,5, indican que es de estequiometría 1:1 (Fig. 107). Los métodos de Asmus (Tabla 41, Fig. 108) y de Langmyhr modificado (Tabla 42) confirman esta estequiometría, y evalúan un valor para el $\log \beta$ de 4.78 ± 0.08 . Debido a la tendencia del In(III) a formar complejos con el anión acetato, se repitió el método de la razón molar en medio succínico-succinato de pH 4.1 (Fig. 109). Los métodos de Asmus (Tabla 43, Fig. 110) y de Langmyhr modificado (Tabla 44) aplicados a estos nuevos datos confirmaron la estequiometría 1:1, y dieron un valor de $\log \beta$ de 4.66 ± 0.12 .

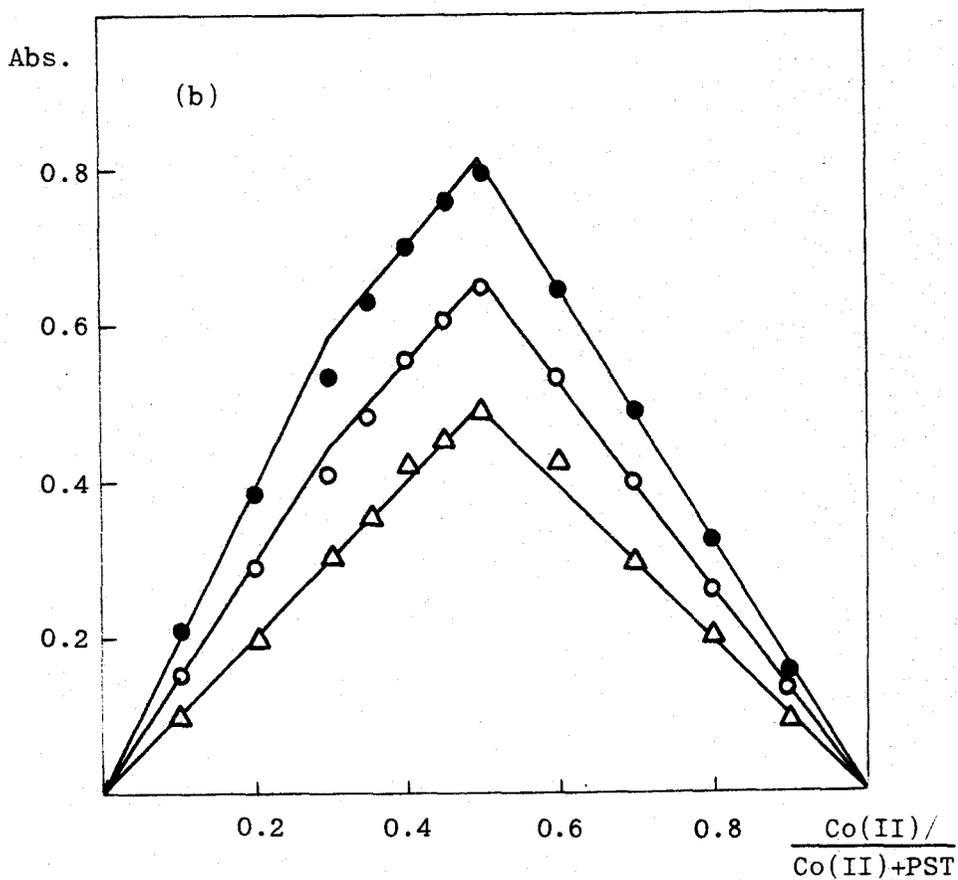
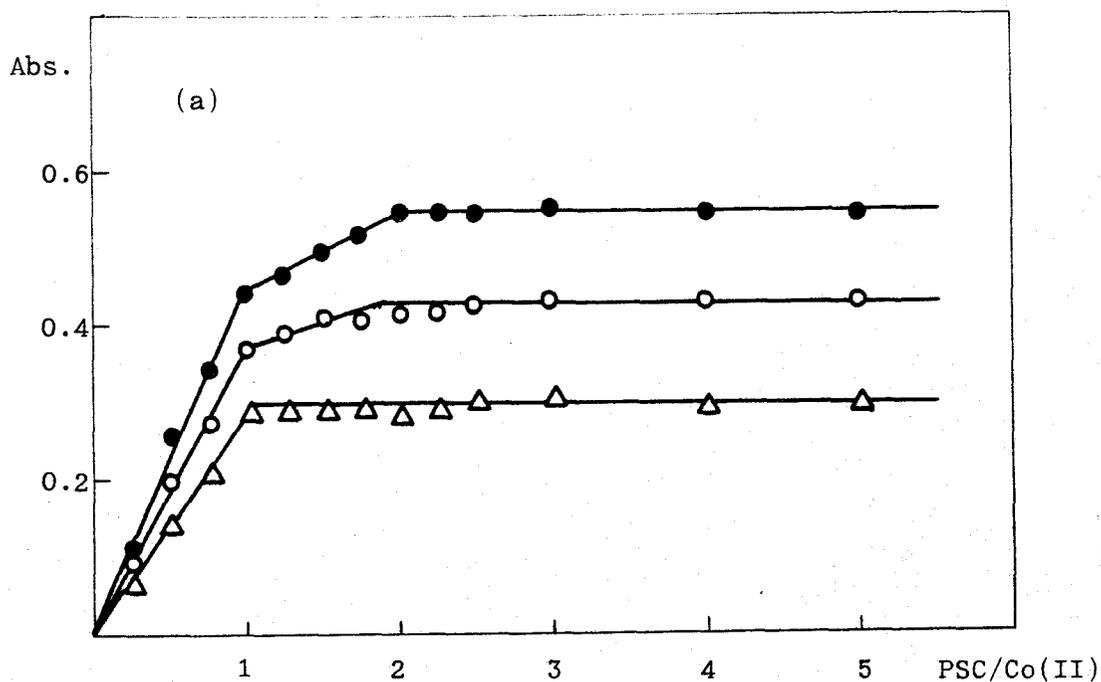


Figura 83.- Determinación de la estequiometría del complejo Co(II)-PSC a pH 5.1. ● 445 nm; ○ 470 nm; △ 490 nm. (a) Por el método de la razón molar, Co(II)= 3.0 ppm. (b) Por el método de Job, Co(II)+PSC= 1.69×10^{-4} M.

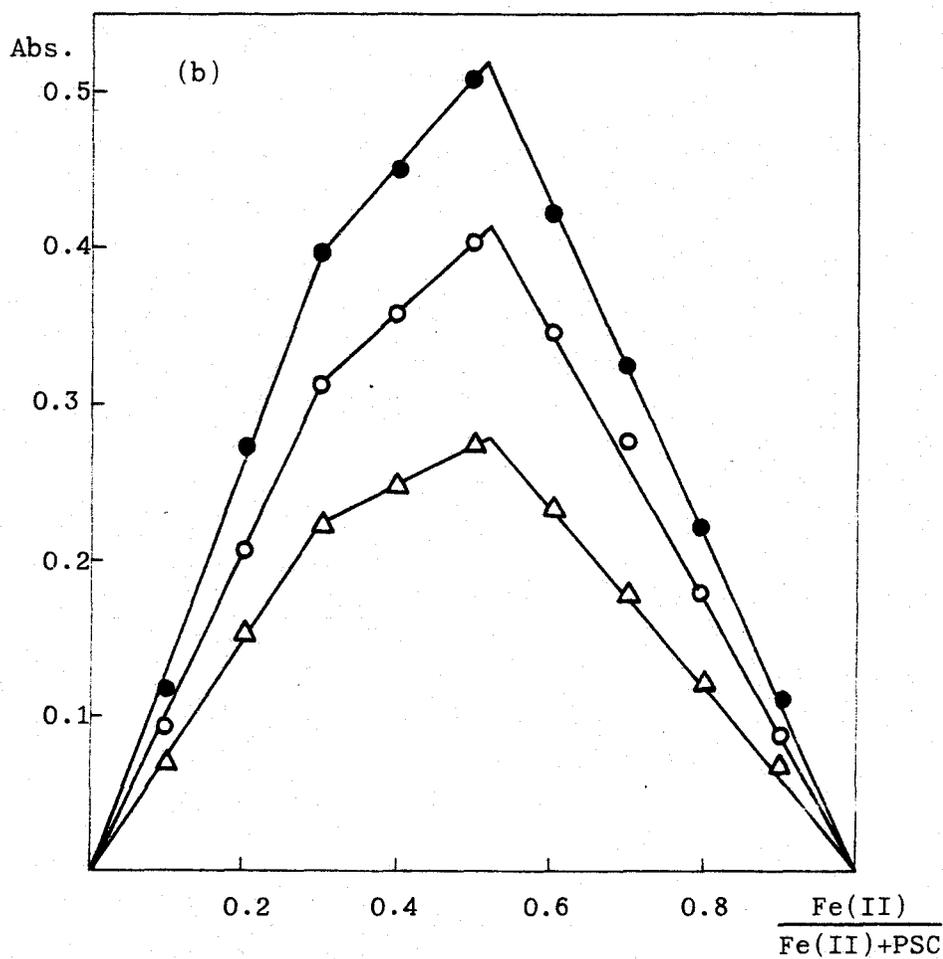
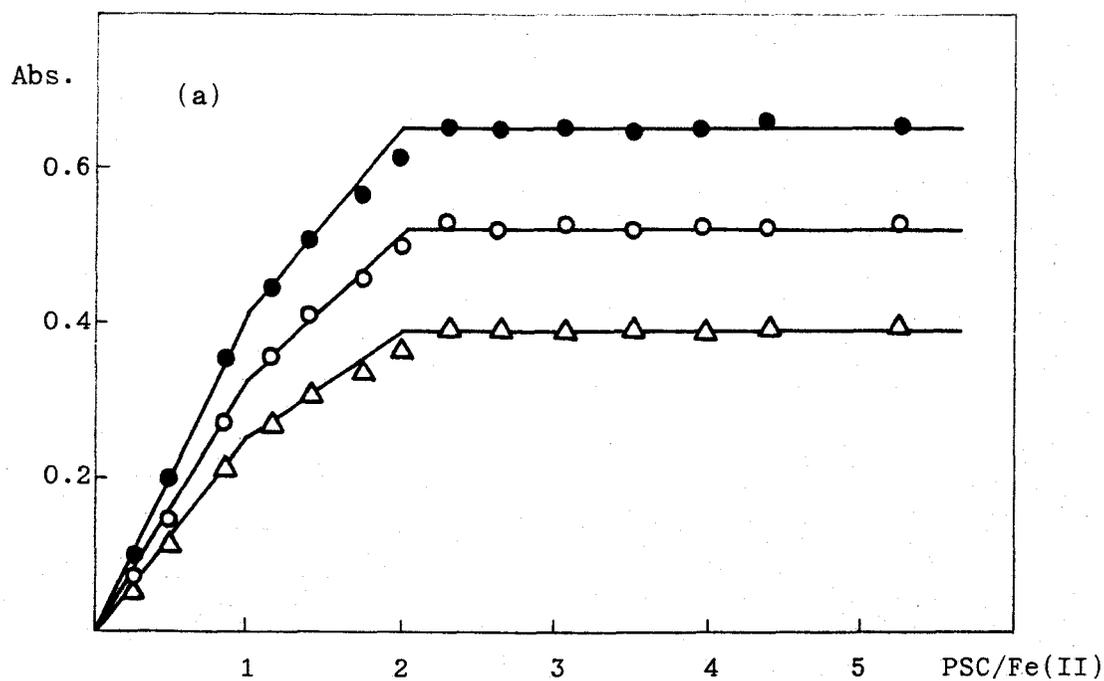


Figura 84.- Determinación de la estequiometría del complejo Fe(II)-PSC a pH 5.5. ● 500 nm; ○ 550 nm; ▲ 600 nm. (a) Por el método de la razón molar, Fe(II)= 8.0 ppm. (b) Por el método de Job, Fe(II)+PSC= 3.58×10^{-4} M.

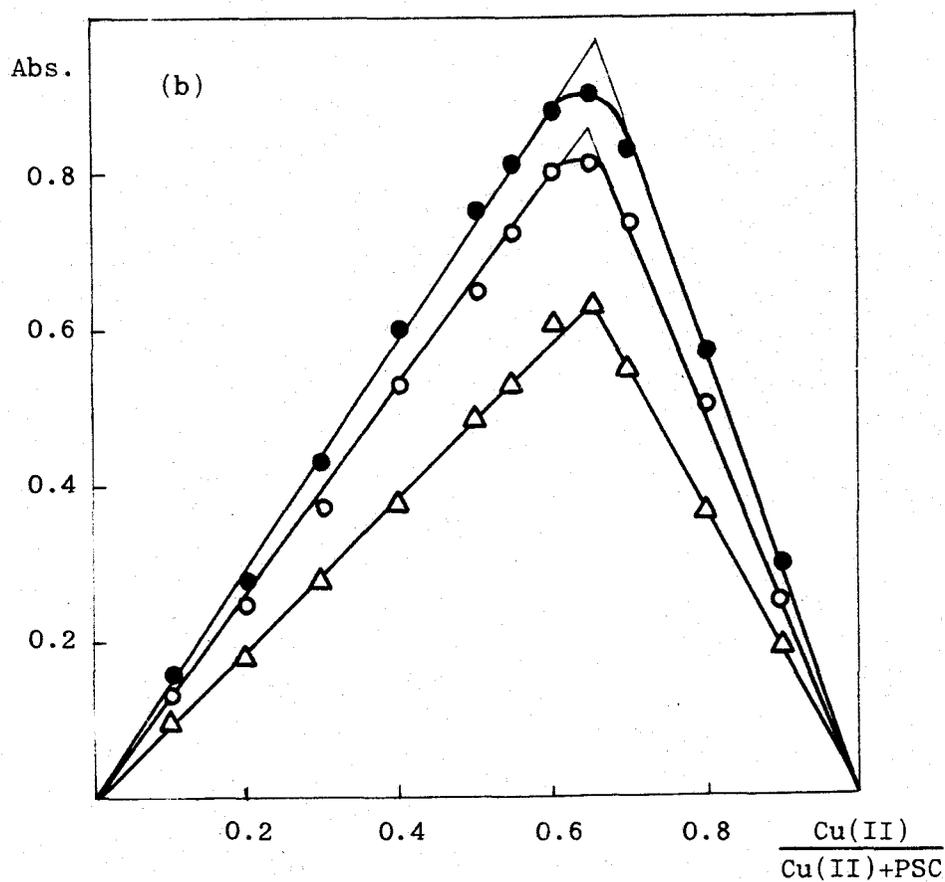
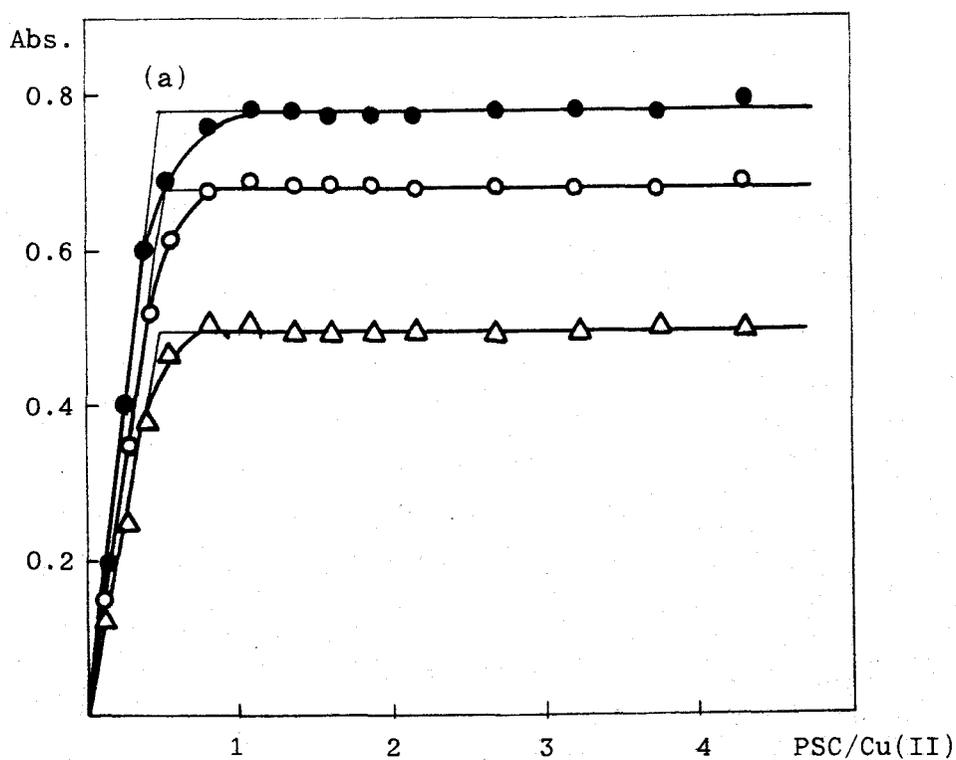


Figura 85.- Determinación de la estequiometría del complejo Cu(II)-PSC a pH 4.8. ● 370 nm; ○ 390 nm; △ 410 nm. (a) Por el método de la razón molar, Cu(II)= 6.0 ppm. (b) Por el método de Job, Cu(II) +PSC= $1.89 \times 10^{-4}M$.

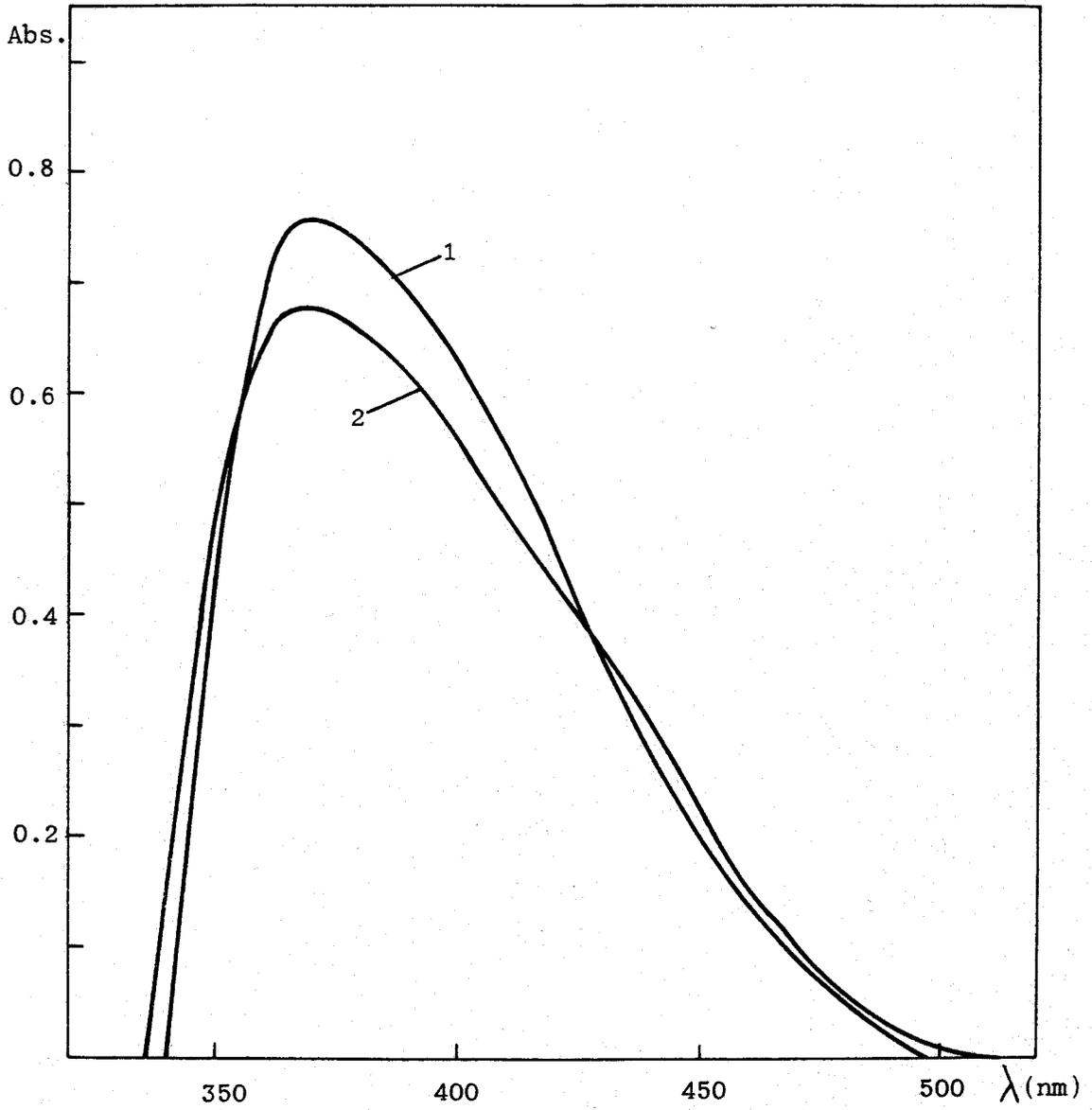


Figura 86.- Espectro del complejo Cu(II)-PSC a relaciones molares:
1.- 1:1; 2.- 2:1 (M:L).

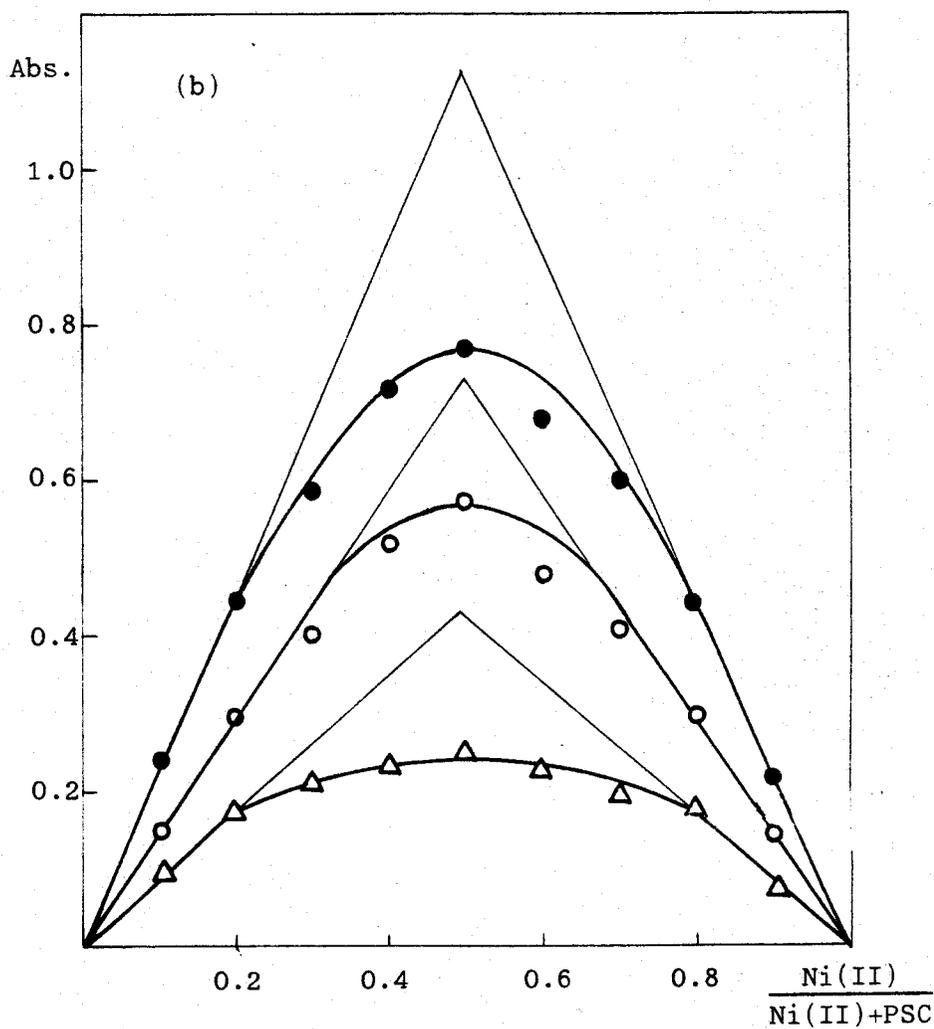
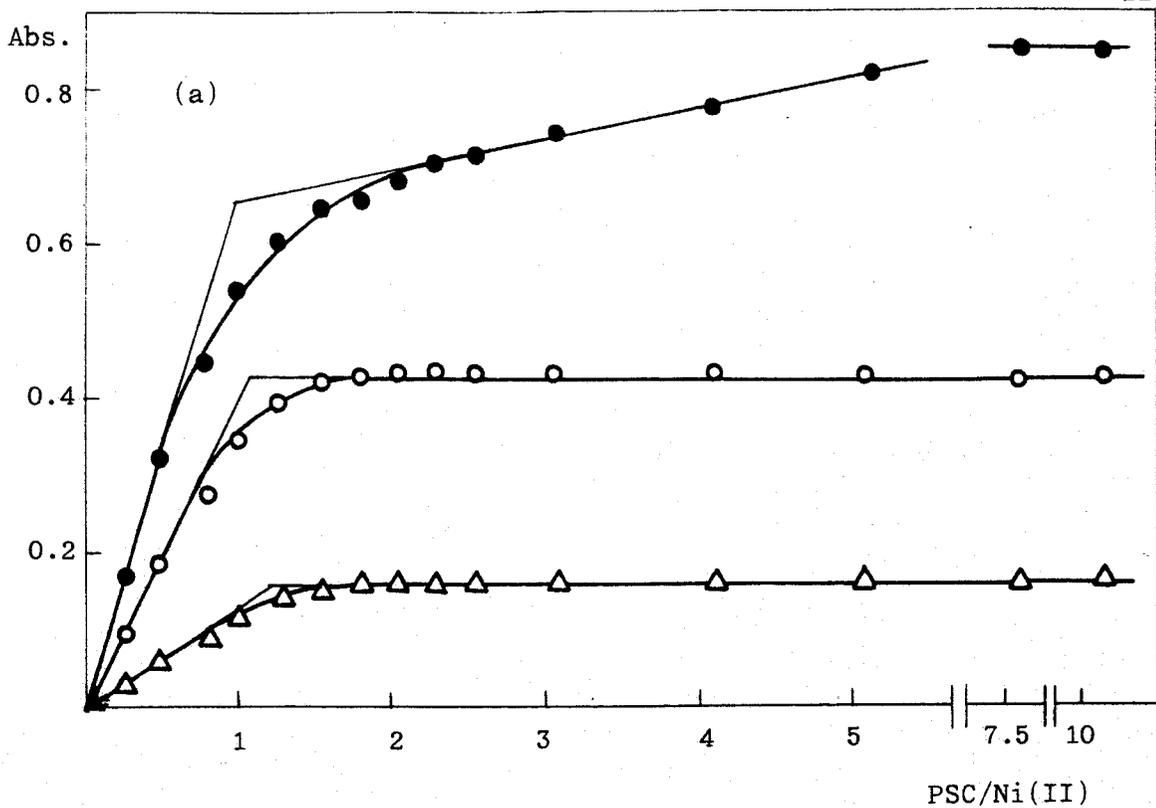


Figura 87.- Determinación de la estequiometría del complejo Ni(II)-PSC a pH 4.8. ● 380 nm; ○ 410 nm; △ 440 nm. (a) Por el método de la razón molar, Ni(II) = 2.9 ppm. (b) Por el método de Job, Cu(II)+PSC = 1.32×10^{-4} M.

Tabla 32.- Estequiometría del complejo Ni(II)-PSC por el método de Asmus

Vol. añadido (ml) ($C_R = 1.27 \times 10^{-3} M$)	Absorbancias			(Absorbancias) ⁻¹			(V) ⁻ⁿ	
	380 nm	410 nm	440 nm	380 nm	410 nm	440 nm	n=1	n=2
0.25	0.172	0.094	0.024	5.184	10.638	41.667	4.00	16.00
0.50	0.324	0.187	0.058	3.086	5.348	17.241	2.00	4.00
0.75	0.445	0.275	0.090	2.247	3.636	11.111	1.33	1.78
1.00	0.540	0.345	0.117	1.852	2.899	8.547	1.00	1.00
1.25	0.603	0.395	0.139	1.658	2.532	7.194	0.80	0.64

Linealidad para n=1			
	<u>380 nm</u>	<u>410 nm</u>	<u>440 nm</u>
	0.0. = -0.408	0.0. = -0.128	0.0. = -0.268
	P. = 0.762	P. = 0.390	P. = 0.091
	C.C. = 0.999	C.C. = 0.999	C.C. = 0.996
	log β = 3.90	log β = 3.40	log β = 3.72

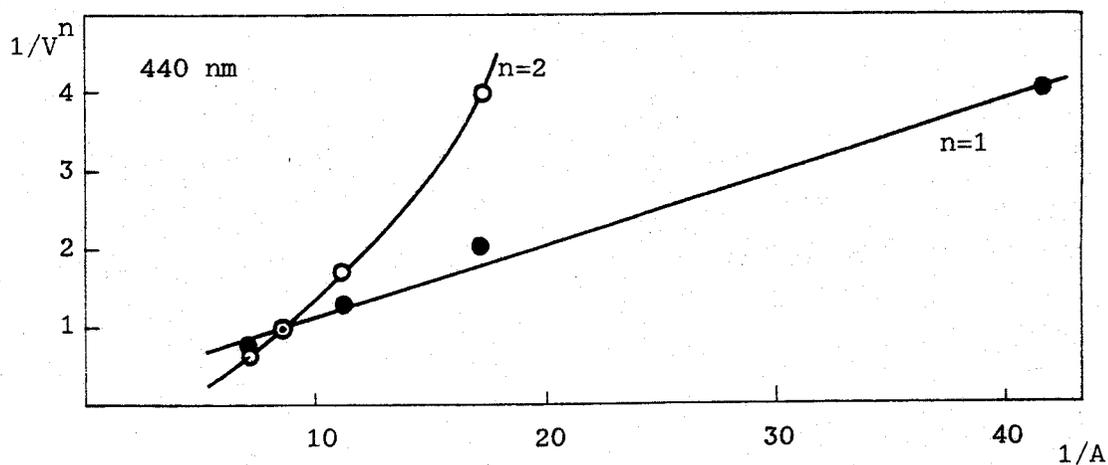
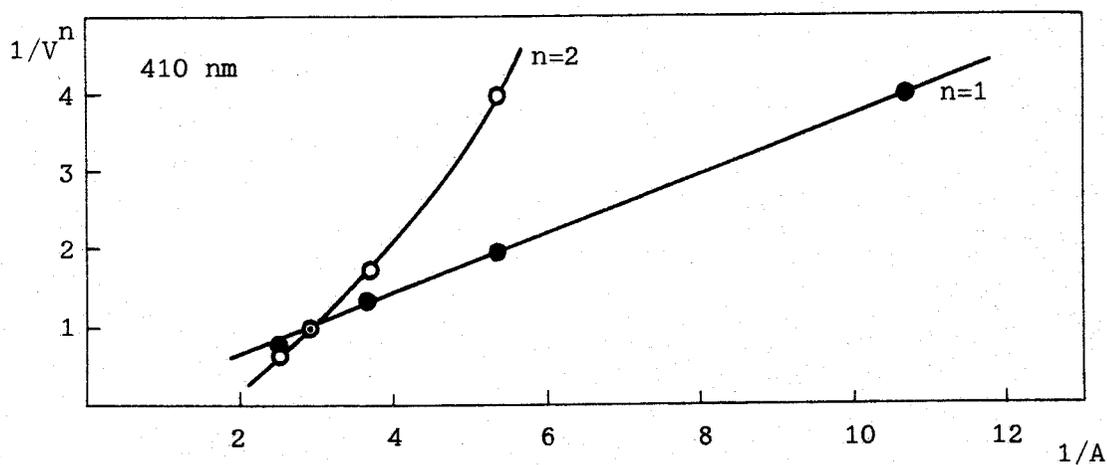
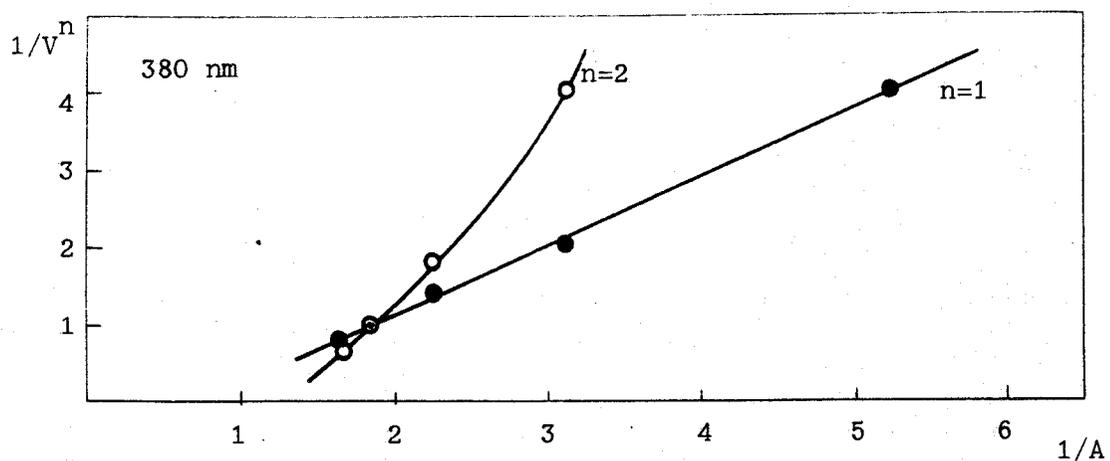


Figura 88.- Estequiometría del complejo Ni(II)-PSC a pH 4.8 por el método de Asmus. Linealidad para estequiometría 1:1.

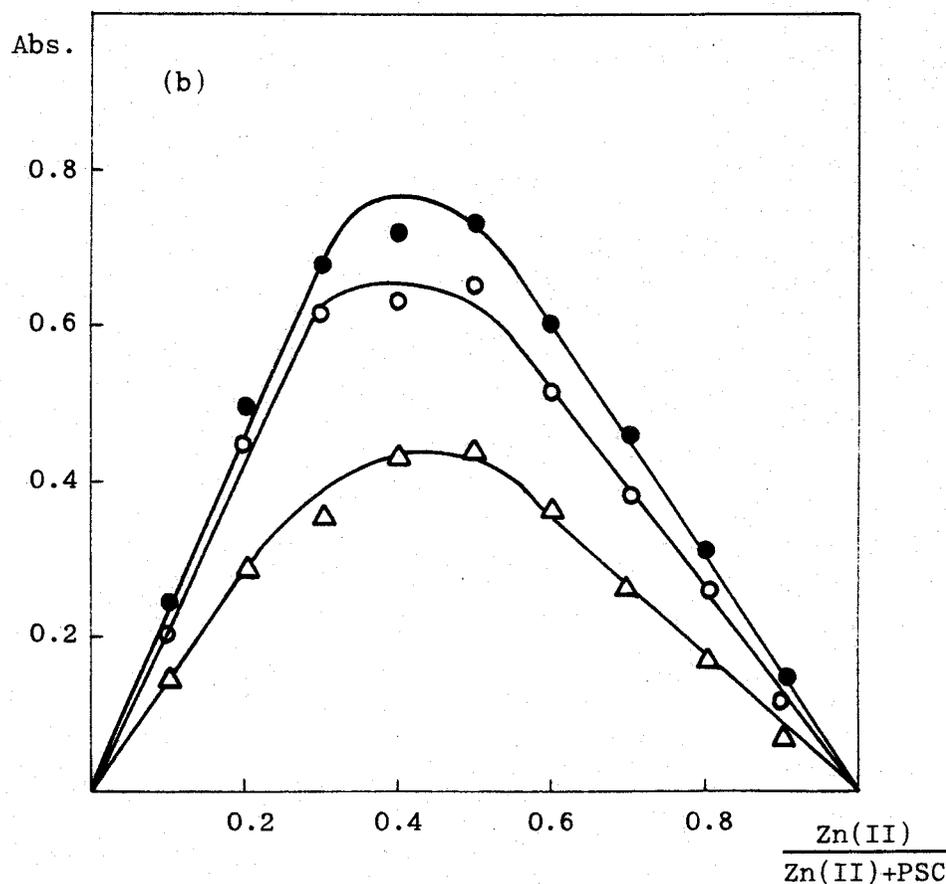
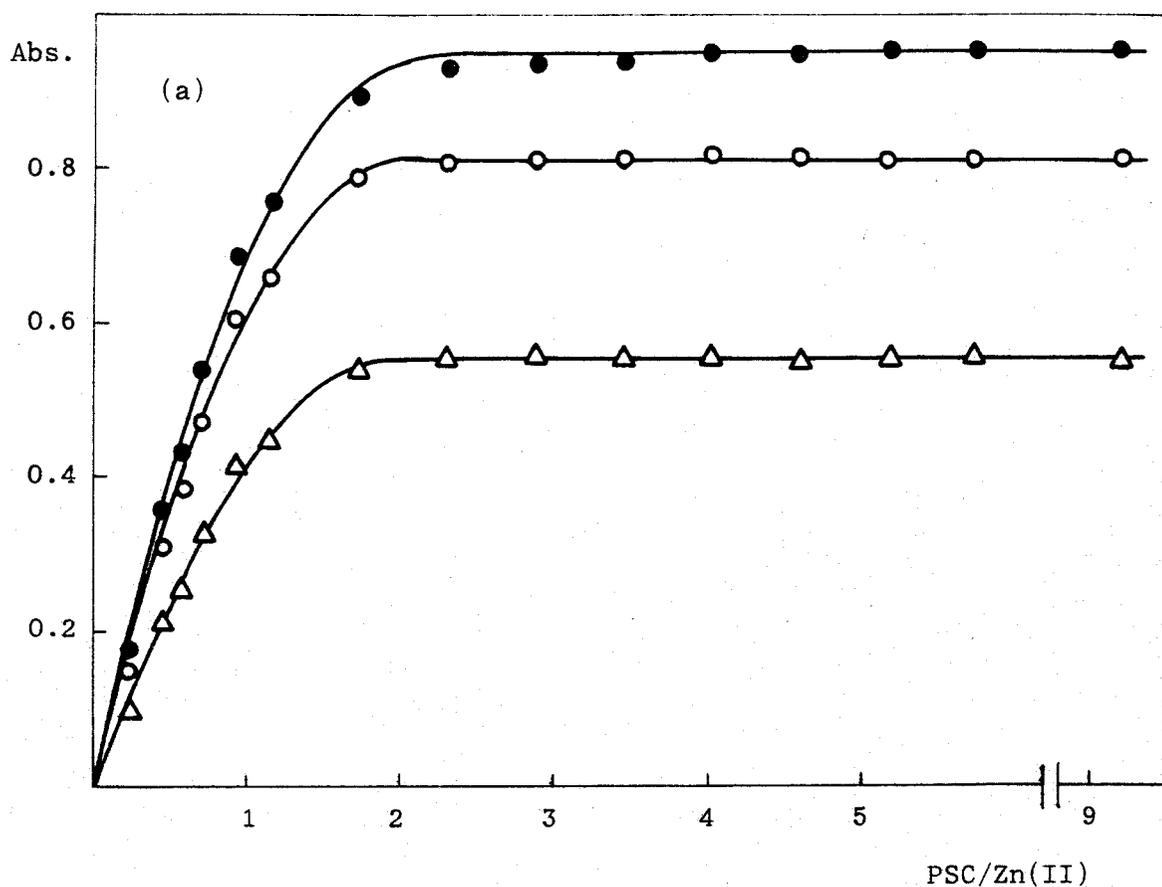


Figura 89.- Determinación de la estequiometría del complejo Zn(II)-PSC a pH 4.8
 ● 385 nm; ○ 400 nm; △ 415 nm. (a) Por el método de la razón molar, Zn(II)= 2.9 ppm. (b) Por el método de Job, Zn(II)+PSC= 8.84×10^{-5} M.

Tabla 33.- Estequiometría del complejo Zn(II)-PSC por el método de Asmus

Vol. añadido (ml) ($C_R = 1.27 \times 10^{-3} M$)	Absorbancias			(Absorbancias) ⁻¹			(V) ⁻ⁿ		
	385 nm	400 nm	415 nm	385 nm	400 nm	415 nm	n=1	n=2	n=3
0.20	0.175	0.149	0.099	5.714	6.711	10.101	5.00	25.00	125.00
0.40	0.360	0.312	0.213	2.778	3.205	4.695	2.50	6.25	15.60
0.50	0.430	0.377	0.253	2.326	2.652	3.953	2.00	4.00	8.00
0.60	0.540	0.472	0.327	1.852	2.119	3.058	1.67	2.78	4.63
0.80	0.685	0.606	0.414	1.460	1.650	2.415	1.25	1.56	1.95
1.00	0.754	0.655	0.450	1.326	1.527	2.222	1.00	1.00	1.00
1.50	0.890	0.783	0.539	1.124	1.277	1.855	0.67	0.44	0.30

Linealidad para n=2	
$\frac{385 \text{ nm}}{n=7}$	$\frac{415 \text{ nm}}{n=7}$
0.0. = -3.46	0.0. = -3.28
P. = 3.39	P. = 1.96
C.C. = 0.994	C.C. = 0.992
$\log \beta = 9.13$	$\log \beta = 9.10$

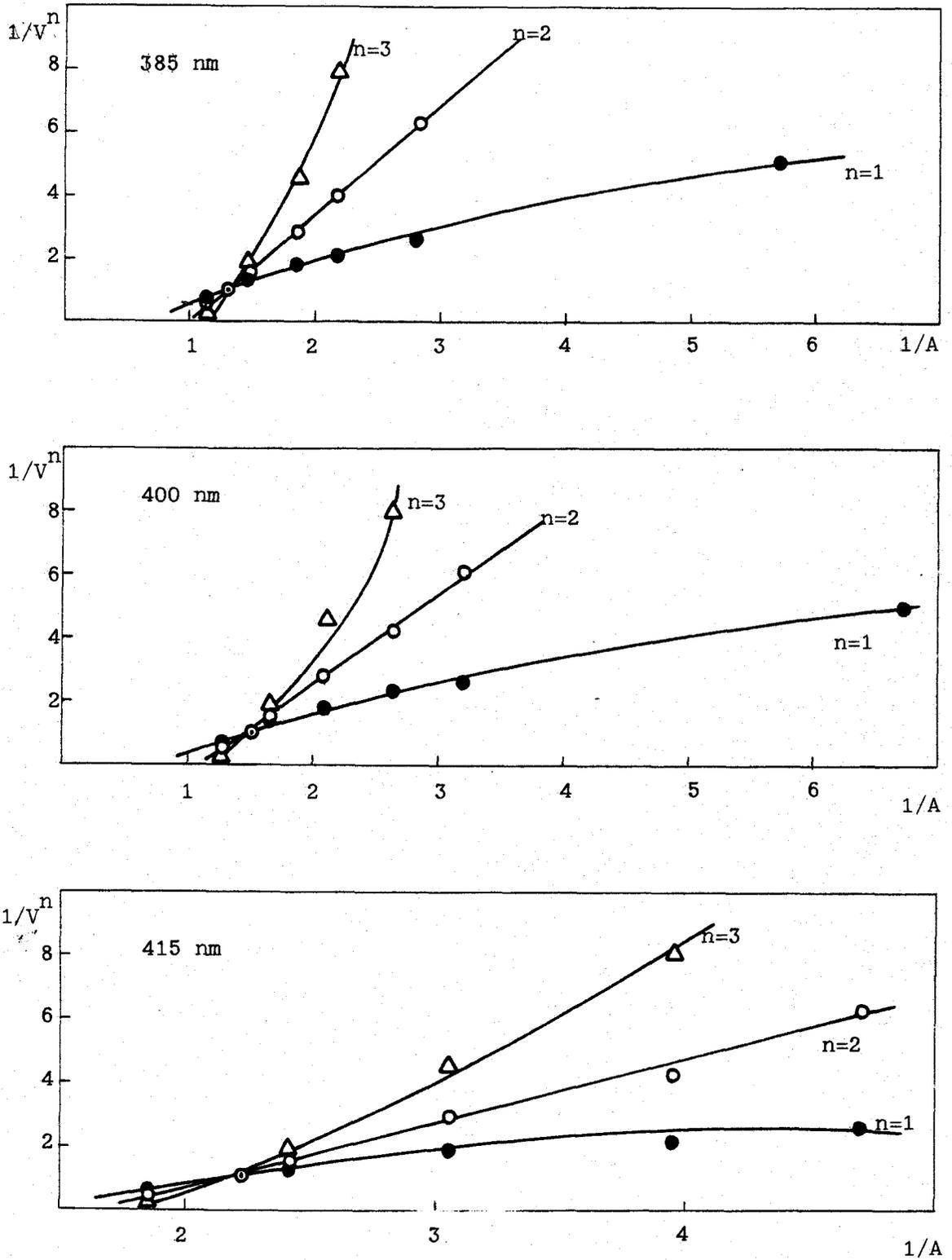


Figura 90.- Estequiometría del complejo Zn(II)-PSC a pH 6.5 por el método de Asmus. Linealidad para $Zn(PSC)_2$.

Tabla 34.- Determinación de estequiometría del complejo Zn(II)-PSC por el método de Langmyhr modificado.

-log C _R	Log($\frac{A_0}{A} - 1$)			A ₀
	385 nm	400 nm	415 nm	
	0.950	0.808	0.553	A ₀
4.69	0.214	0.201	0.203	
4.59	0.082	0.058	0.074	
4.51	-0.120	-0.148	-0.160	
4.39	-0.412	-0.477	-0.474	
4.29	-0.585	-0.631	-0.640	
	n=5	n=5	n=5	
	O.O.= 4.57	O.O.= 4.58	O.O.= 4.58	
	P.= 0.47	P.= 0.45	P.= 0.44	
	C.C.= 0.995	C.C.= 0.994	C.C.= 0.993	
	m= 2.1	m= 2.2	m= 2.3	
	log β = 9.14	log β = 9.16	log β = 9.16	

m.- número de ligandos coordinados al catión.

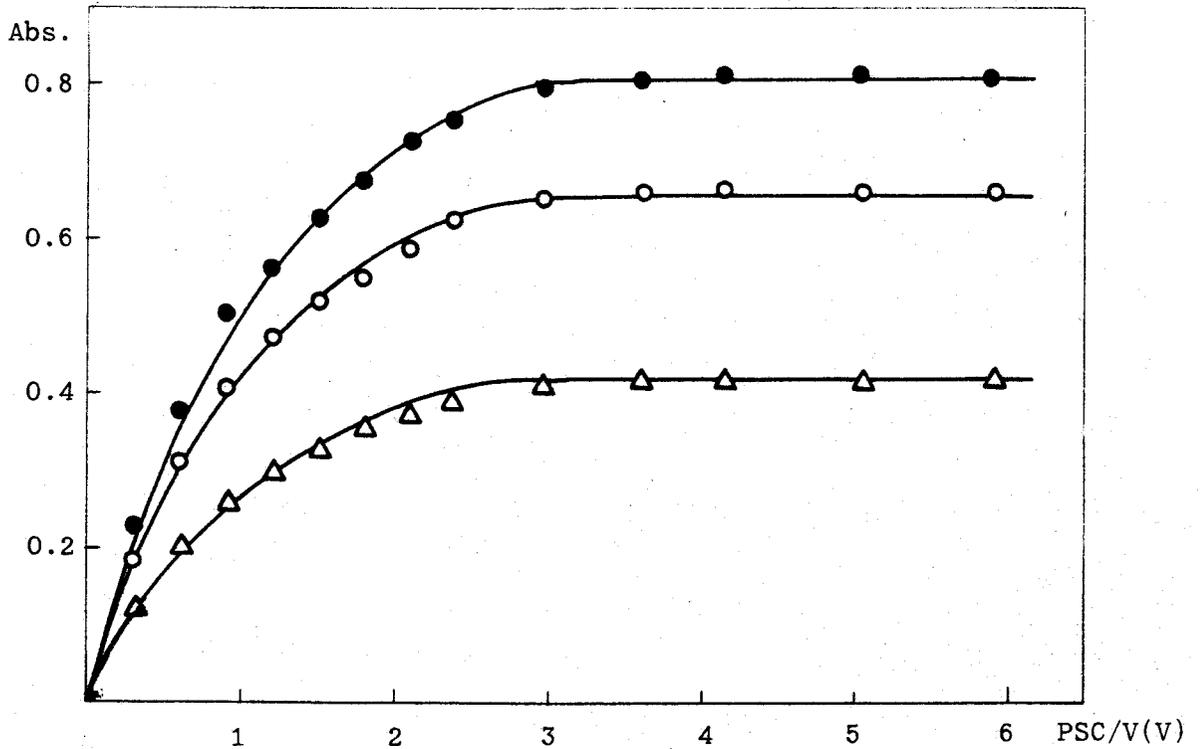


Figura 91.- Método de la razón molar para el complejo V(V)-PSC
a pH 5.5, V(V)= 4.3 ppm. ● 380 nm; ○ 400 nm; △ 415 nm.

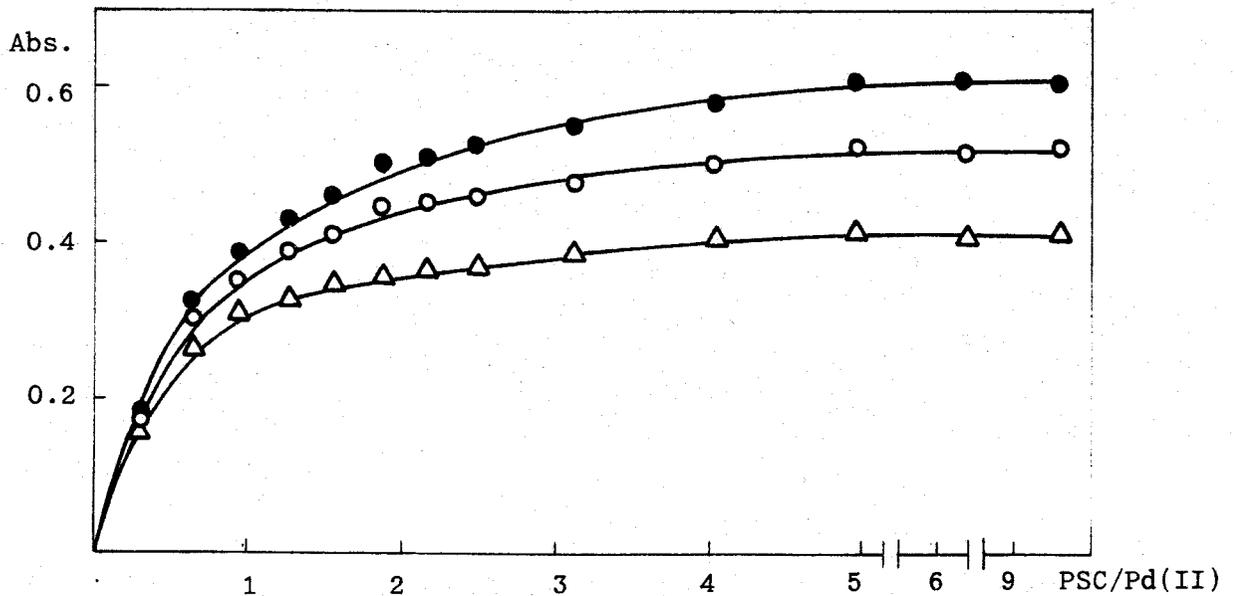


Figura 92.- Método de la razón molar para el complejo Pd(II)-PSC
a pH 5.5, Pd(II)= 4.3 ppm. ● 370 nm; ○ 380 nm;
△ 390 nm.

Tabla 35.- Estequiometría del complejo V(V)-PSC por el método de Asmus

Vol. añadido (ml) ($C_R = 3.16 \times 10^{-3} M$)	Absorbancias			(Absorbancias) ⁻¹			(V) ⁻ⁿ	
	380 nm	400 nm	415 nm	380 nm	400 nm	415 nm	n=1	n=2
0.20	0.230	0.184	0.118	4.348	5.435	8.475	5.00	25.00
0.40	0.380	0.309	0.200	2.632	3.236	5.000	2.50	6.25
0.60	0.502	0.407	0.261	1.992	2.457	3.831	1.67	2.78
0.80	0.560	0.463	0.301	1.786	2.160	3.322	1.25	1.56
1.00	0.627	0.517	0.327	1.595	1.934	3.058	1.00	1.00
1.20	0.668	0.545	0.354	1.497	1.835	2.825	0.83	0.69
1.40	0.720	0.581	0.370	1.389	1.721	2.703	0.71	0.51
1.60	0.756	0.620	0.395	1.323	1.613	2.532	0.62	0.39
2.00	0.790	0.643	0.408	1.266	1.555	2.451	0.50	0.25

Linealidad para n=1

380 nm	400 nm	415 nm
n=9	n=9	n=9
O.O. = -1.32	O.O. = -1.25	O.O. = -1.26
P. = 1.45	P. = 1.03	P. = 0.743
C.C. = 1.000	C.C. = 1.000	C.C. = 0.999
log β = 4.02	log β = 4.00	log β = 4.00

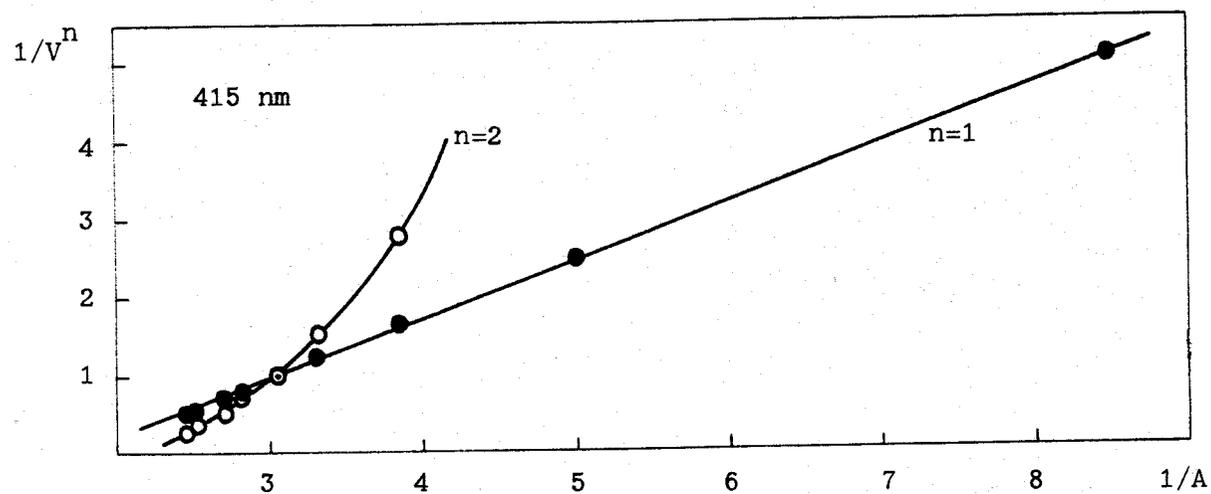
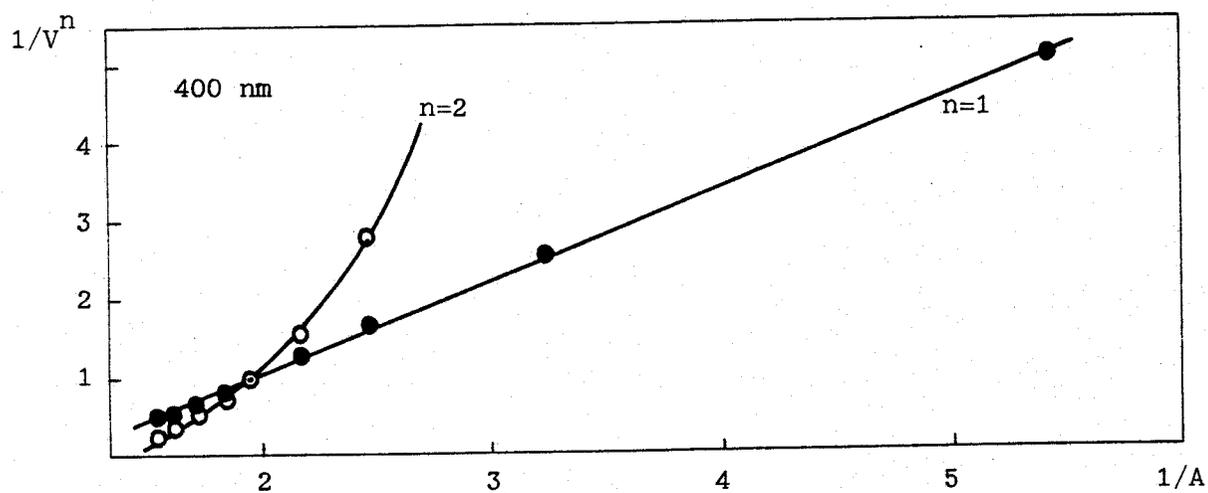
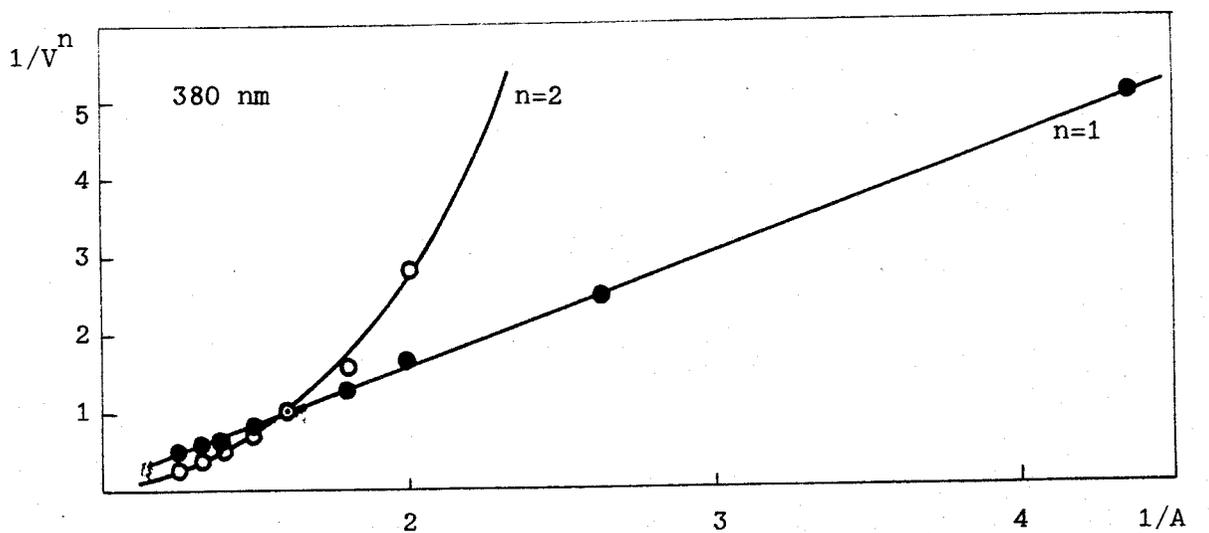


Figura 93.- Estequiometría del complejo V(V)-PSC a pH 5.5 por el método de Asmus. Linealidad para estequiometría 1:1.

Tabla 36.- Determinación de la estequiometría del complejo V(V)-PSC por el método de Langmyhr modificado.

- log C _R	Log($\frac{A_0}{A} - 1$)			A ₀
	380 nm	400 nm	415 nm	
	0.809	0.656	0.412	A ₀
4.60	0.401	0.409	0.396	
4.30	0.053	0.050	0.025	
4.12	-0.214	-0.213	-0.238	
3.99	-0.352	-0.380	-0.433	
3.90	-0.537	-0.570	-0.585	
	n=5	n=5	n=5	
	O.O.= 4.28	O.O.=4.28	O.O.= 4.30	
	P.= 0.76	P.= 0.72	P.= 0.71	
	C.C.= 0.997	C.C.= 0.997	C.C.= 0.998	
	m= 1.3	m= 1.4	m= 1.4	
	logβ = 4.28	logβ = 4.28	logβ = 4.30	

m.- número de ligandos coordinados al catión.

Tabla 37.- Estequiometría del complejo Pd(II)-PSC por el método de Asmus

Vol. añadido (ml) ($C_R = 3.16 \times 10^{-3} M$)	Absorbancias			$(\text{Absorbancias})^{-1}$			$(V)^{-n}$	
	370 nm	380 nm	390 nm	370 nm	380 nm	390 nm	n=1	n=2
0.20	0.324	0.300	0.266	3.086	3.333	3.759	5.00	25.00
0.30	0.387	0.351	0.310	2.584	2.849	3.226	3.33	11.11
0.40	0.431	0.384	0.330	2.320	2.604	3.030	2.50	6.25
0.50	0.460	0.410	0.342	2.174	2.439	2.924	2.00	4.00
0.60	0.500	0.442	0.363	2.000	2.262	2.755	1.67	2.79
0.70	0.503	0.442	0.368	1.988	2.262	2.717	1.43	2.04
0.80	0.526	0.453	0.370	1.901	2.207	2.703	1.25	1.56
1.0	0.545	0.474	0.389	1.835	2.110	2.571	1.00	1.00
1.3	0.580	0.497	0.404	1.724	2.012	2.475	0.80	0.59

Linealidad para n=1

	370 nm	380 nm	390 nm
n=9			
	0.0. = -4.67	0.0. = -5.73	0.0. = -7.73
P. =	3.11	3.19	3.38
C.C. =	0.998	0.988	0.996
$\log \beta =$	4.57	4.66	4.78

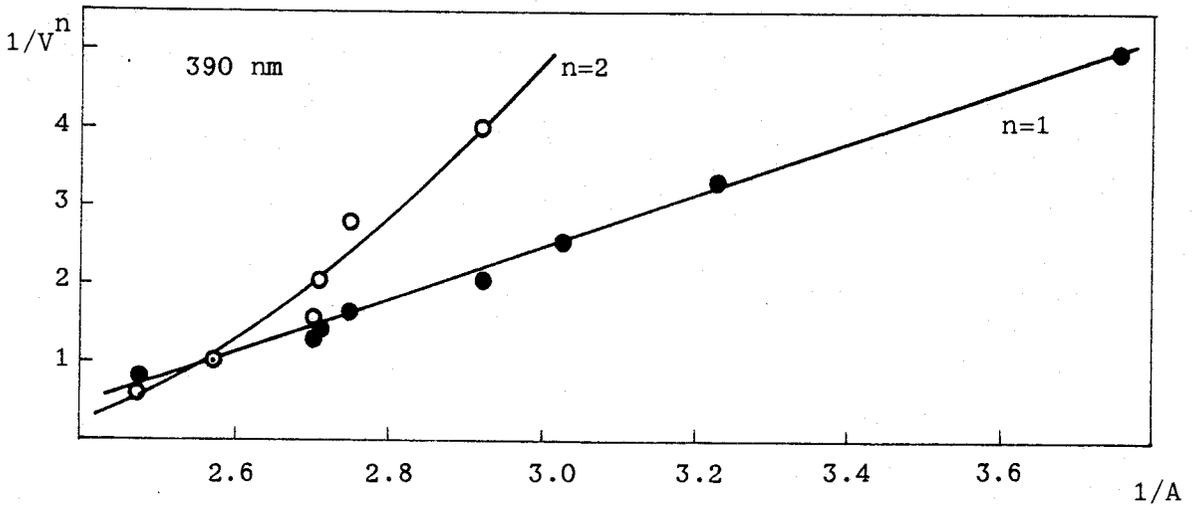
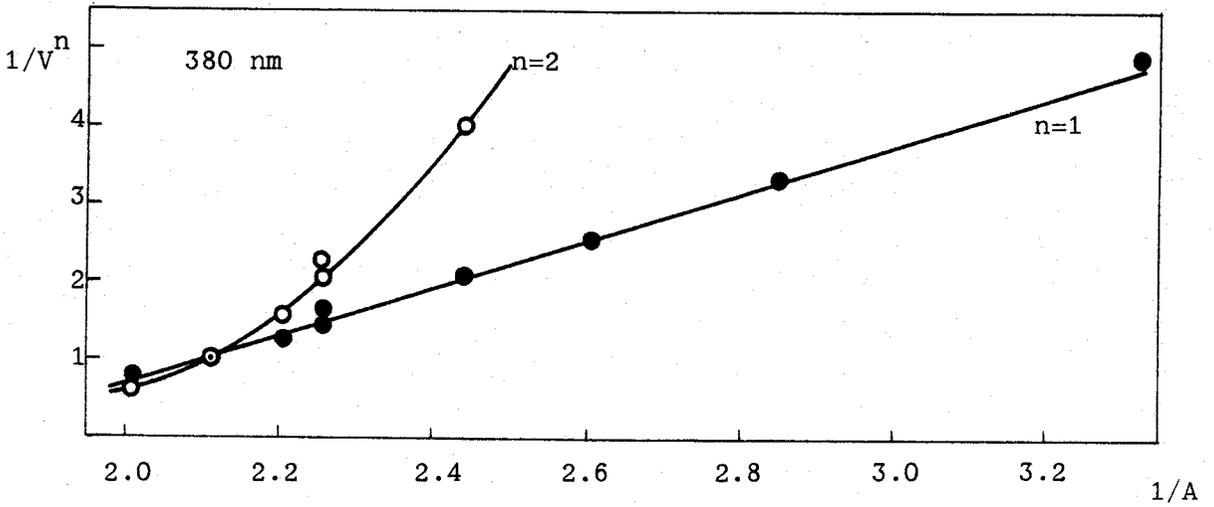
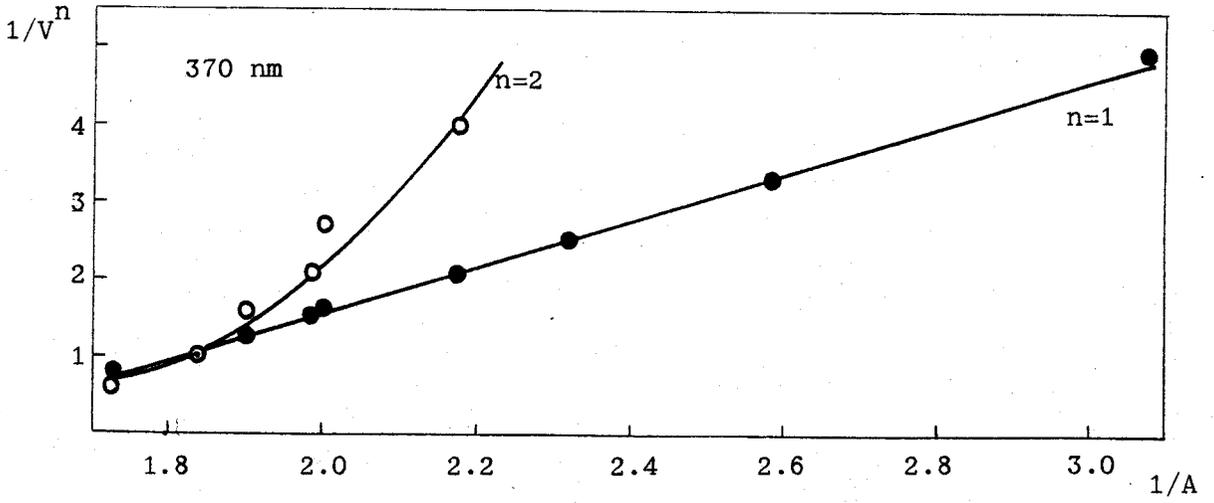


Figura 94.- Estequiometría del complejo Pd(II)-PSC a pH 5.5 por el método de Asmus. Linealidad para estequiometría 1:1.

Tabla 38.- Determinación de la estequiometría del complejo Pd(II)-PSC por el método de Langmyhr modificado.

-log C _R	log($\frac{A_0}{A} - 1$)			A ₀
	370 nm	380 nm	390 nm	
	0.607	0.519	0.409	A ₀
4.90	0.355	0.275	0.131	
4.60	-0.059	-0.137	-0.270	
4.42	-0.245	-0.320	-0.496	
4.30	-0.389	-0.454	-0.621	
4.20	-0.495	-0.575	-0.708	
4.12	-0.670	-0.759	-0.897	
4.05	-0.685	-0.759	-0.953	
3.99	-0.813	-0.837	-0.977	
	n=8	n=8	n=8	
	O.O.= 4.62	O.O.= 4.68	O.O.= 4.80	
	P.= 0.79	P.= 0.81	P.= 0.80	
	C.C.= 0.997	C.C.= 0.997	C.C.= 0.997	
	m= 1.3	m= 1.2	m= 1.2	
	log β = 4.62	log β = 4.68	log β = 4.80	

m.- número de ligandos coordinados al catión.

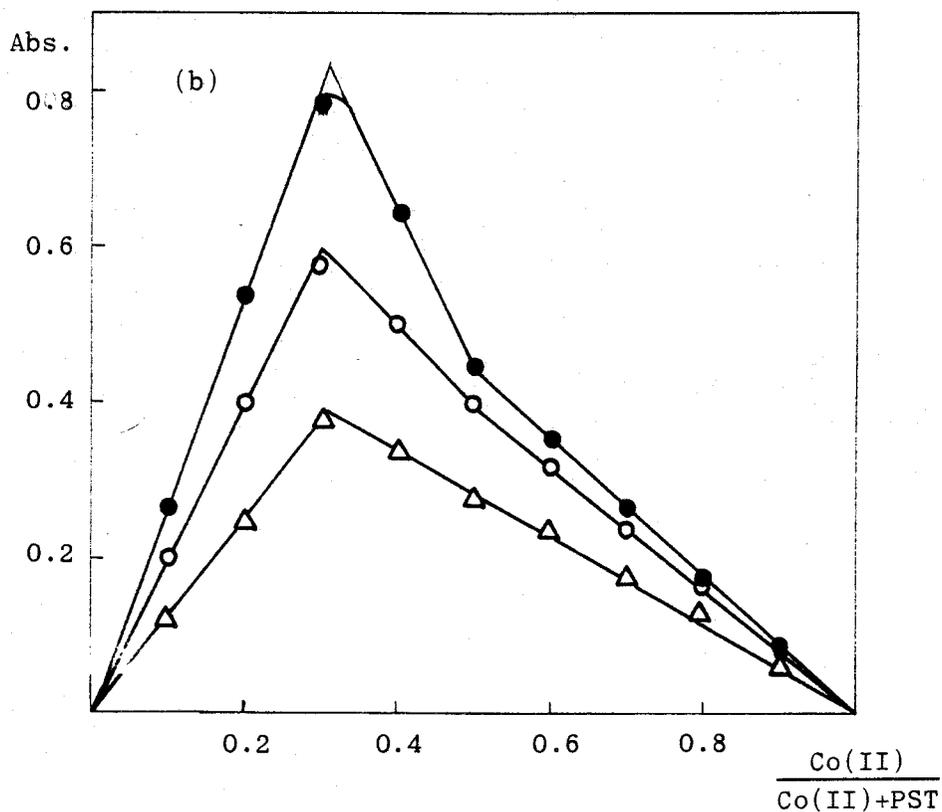
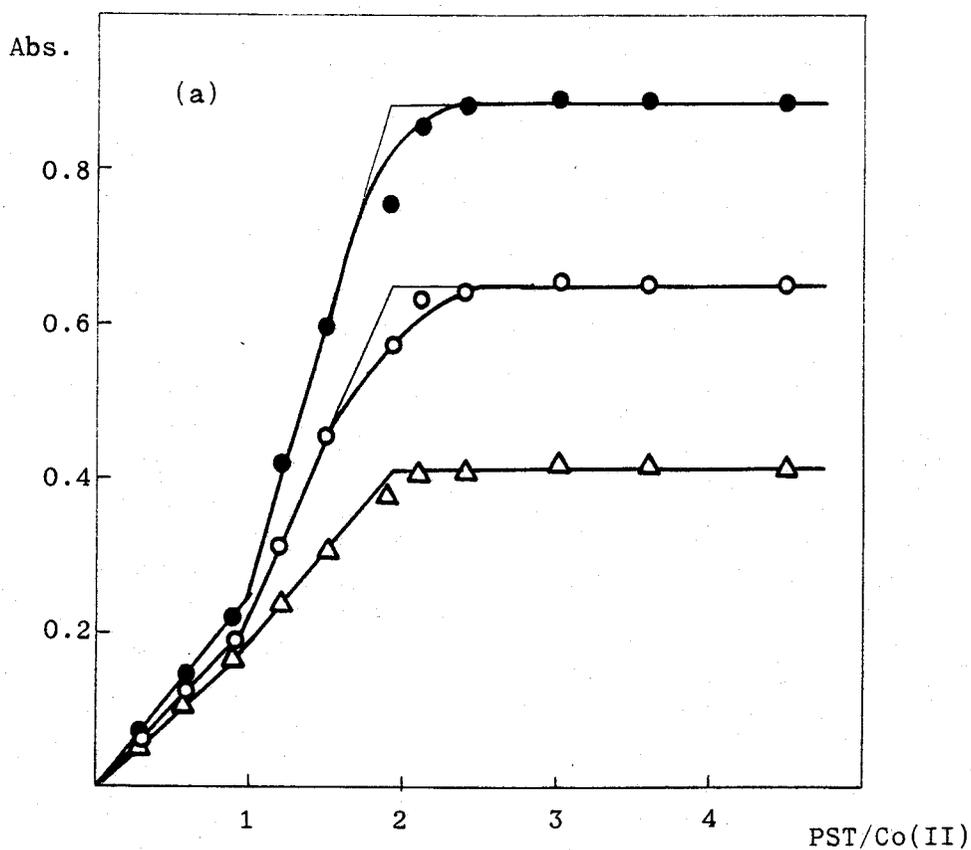


Figura 95.- Estequiometría del complejo Co(II)-PST a pH 4.5. ● 410 nm; ○ 440 nm; △ 460 nm. (a) Método de la razón molar, Co(II)= 1.0 ppm. (b) Método de Job, Co(II)+PST= 5.10×10^{-5} M.

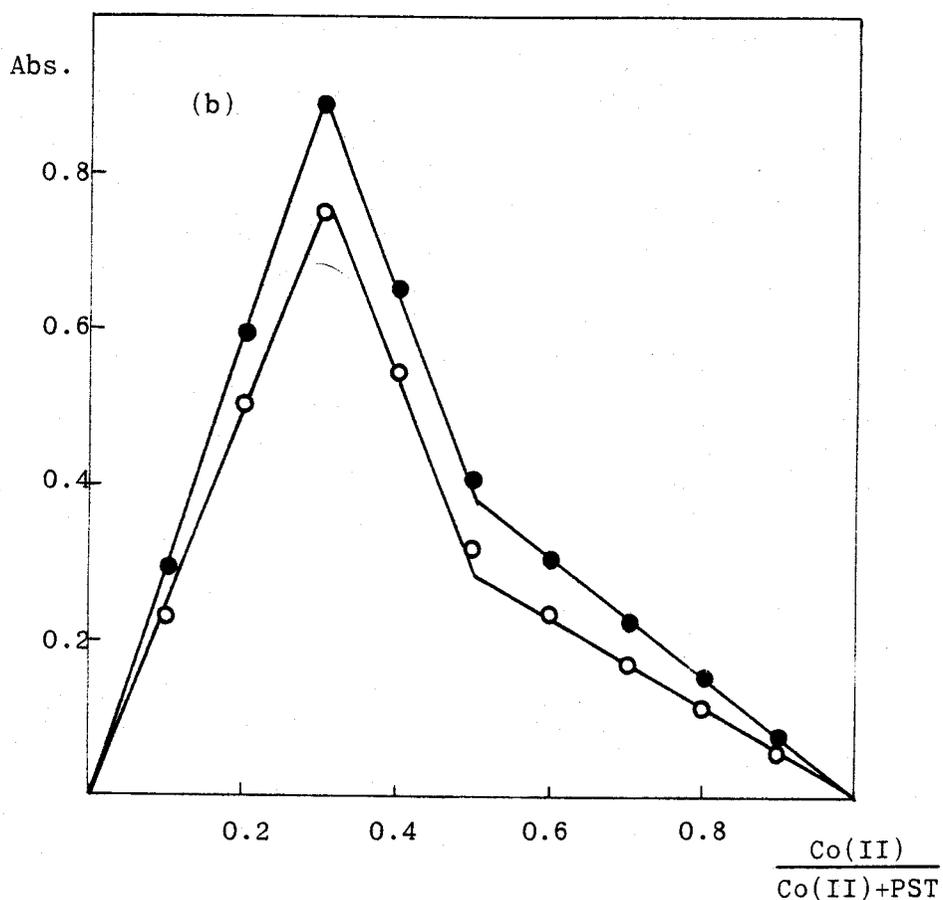
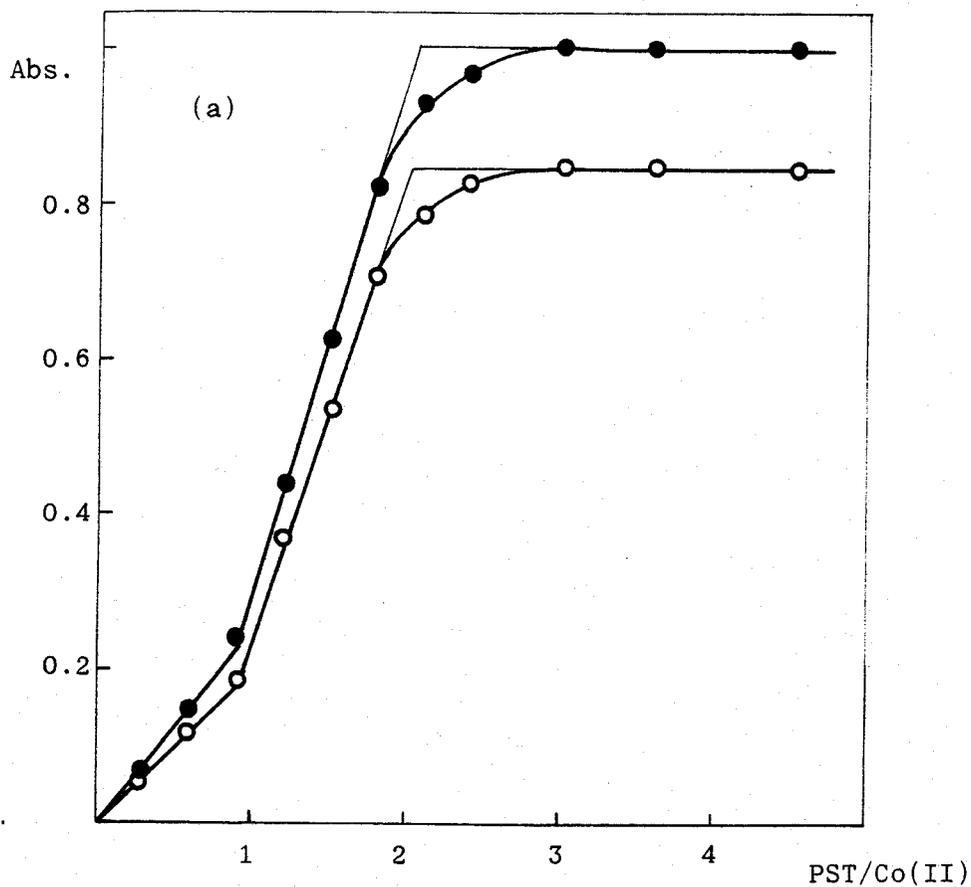


Figura 96.- Estequiometría del complejo Co(II)-PST a pH 7.1. ● 460 nm; ○ 490 nm. (a) Método de la razón molar, Co(II)= 1.0 ppm. (b) Método de Job, Co(II)+PST= $5.10 \times 10^{-5}M$.

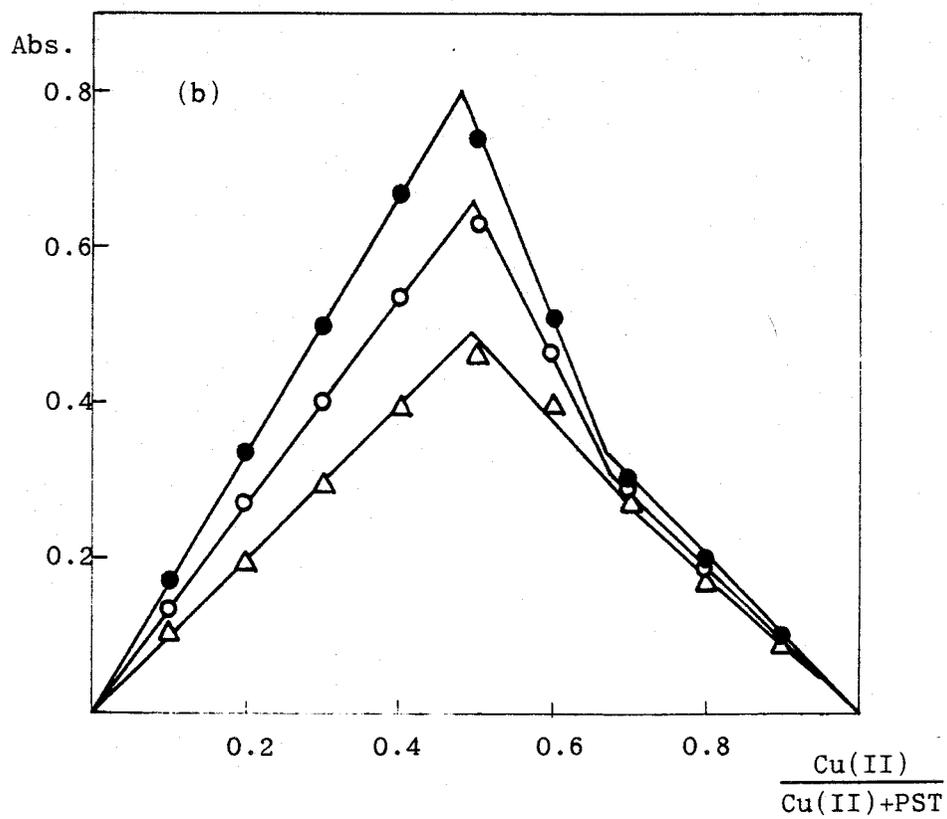
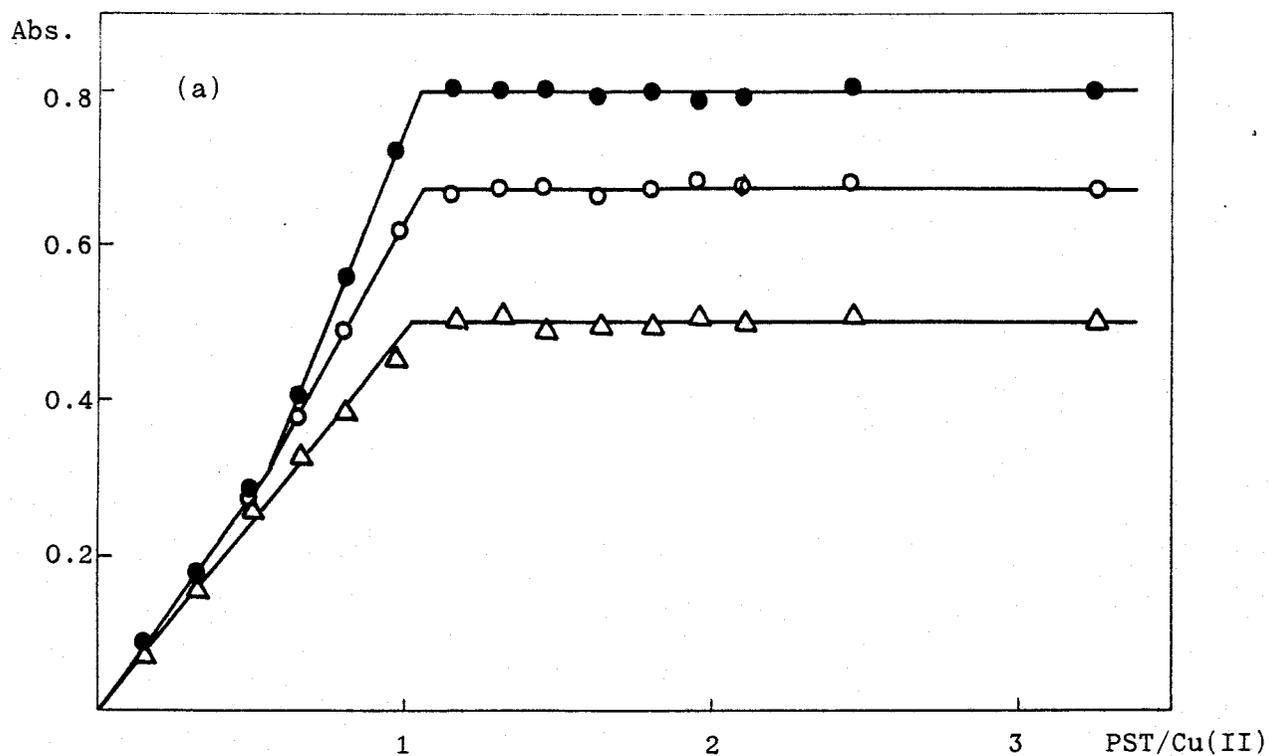


Figura 97.- Estequiometría del complejo Cu(II)-PST a pH 4.5. ● 410 nm; ○ 430 nm; △ 440 nm. (a) Método de la razón molar, Cu(II)= 2.0 ppm. (b) Método de Job, Cu(II)+PST= 6.28×10^{-5} M.

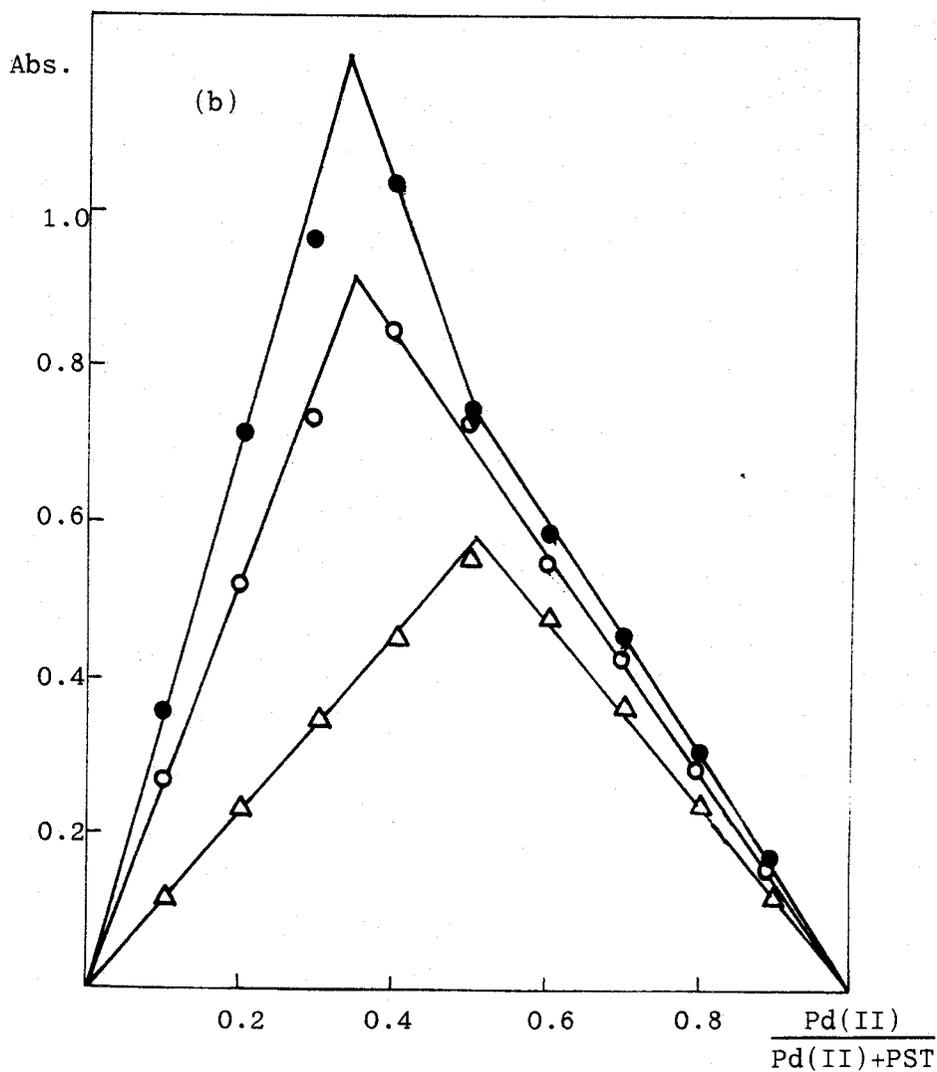
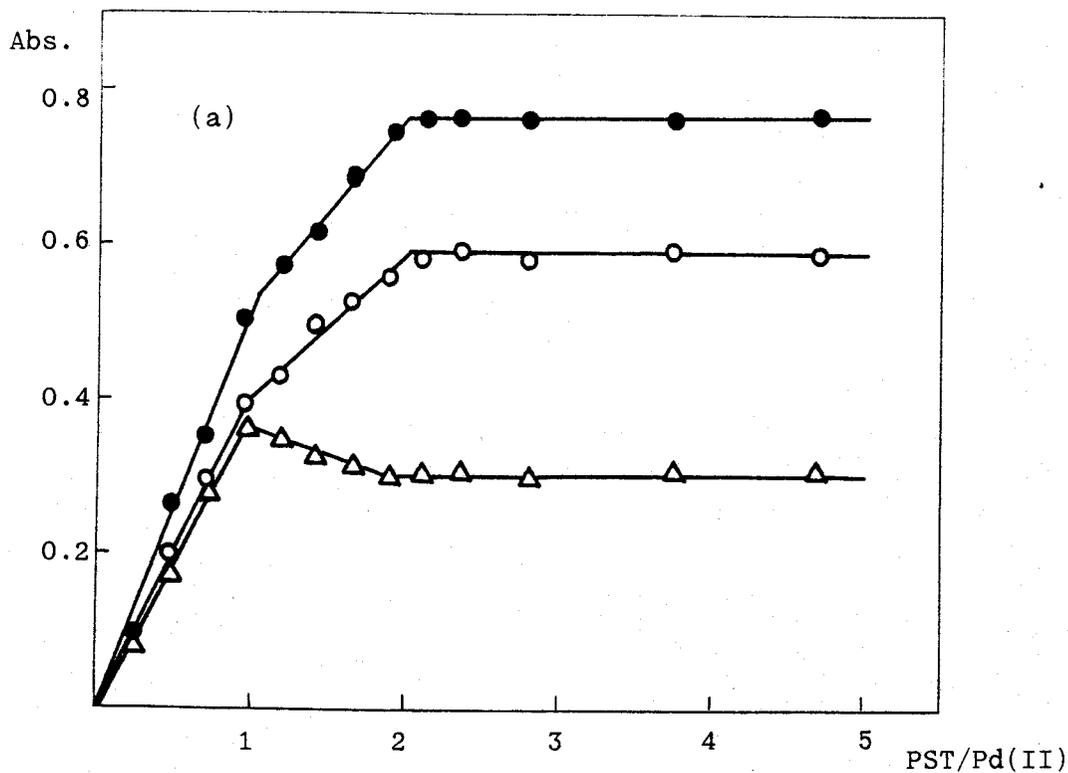


Figura 98.- Estequiometría del complejo Pd(II)-PST a pH 4.5. ● 400 nm; ○ 420 nm; △ 470 nm. (a) Método de la razón molar, Pd(II) = 2.9 ppm. (b) Método de Job, Pd(II)+PST = 1.09×10^{-4} M.

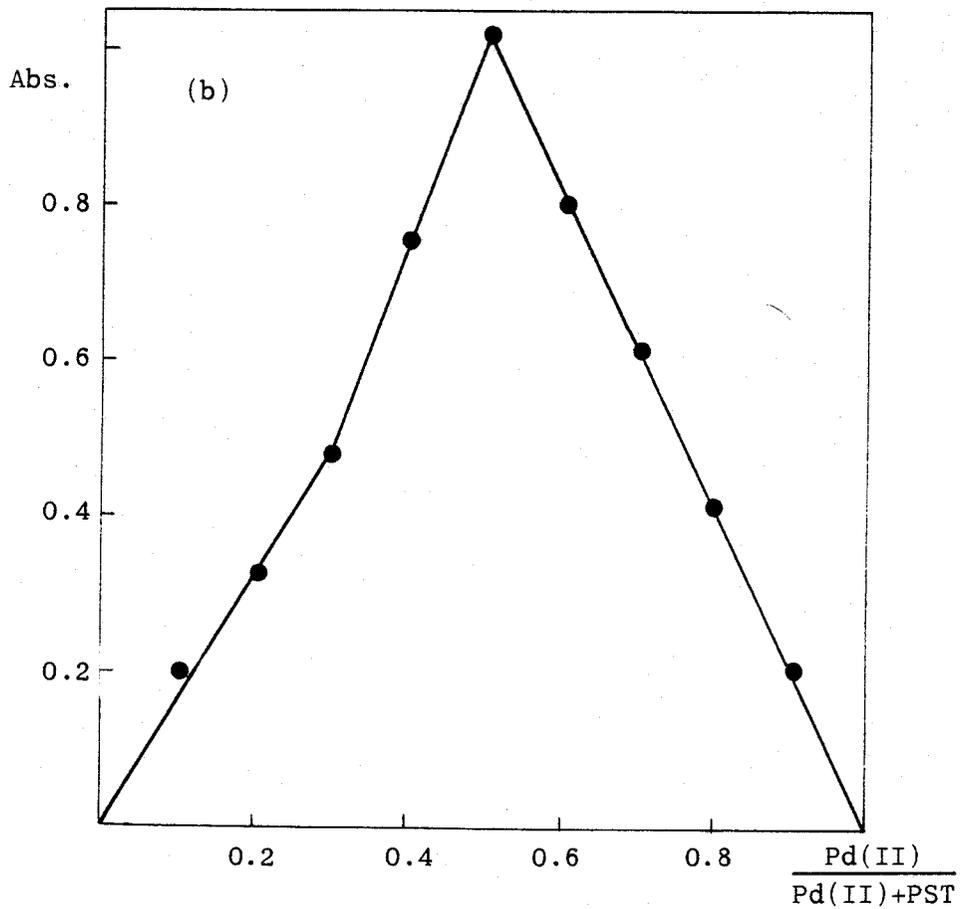
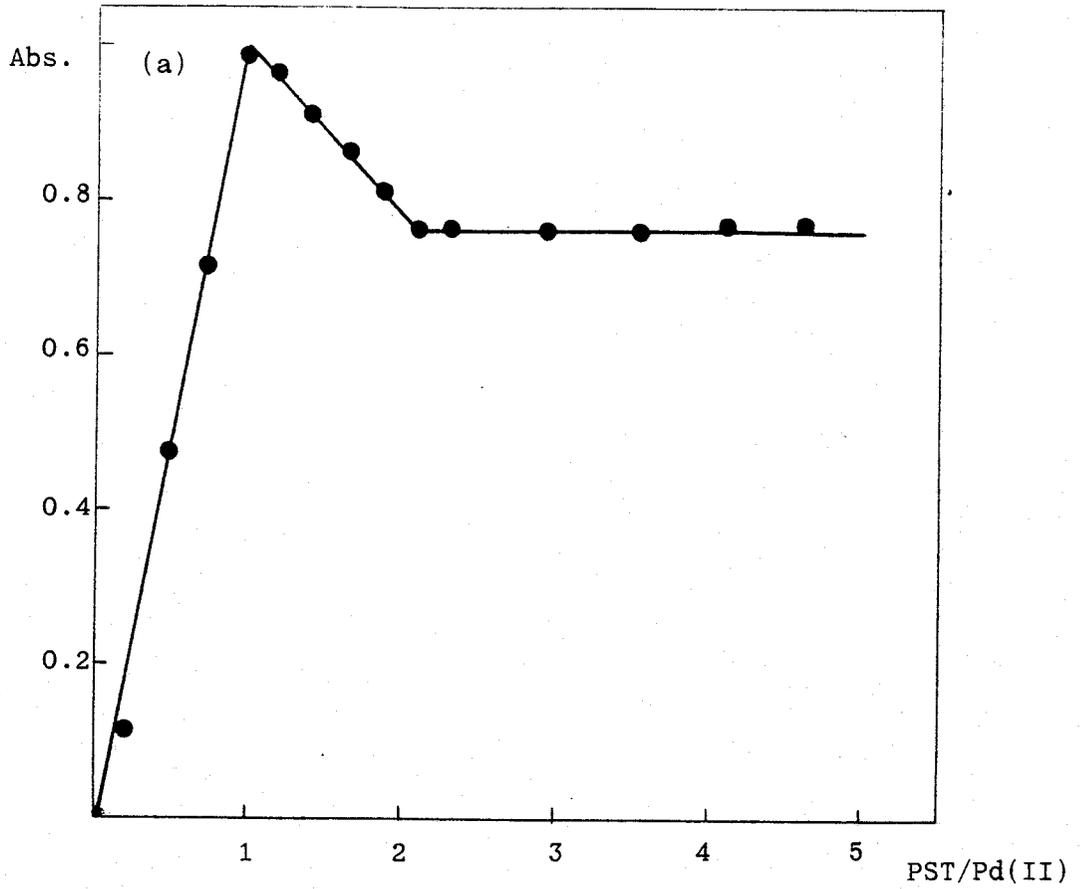


Figura 99.- Estequiometría del quelato Pd(II)-PST a 500 nm y pH 9.0.

(a) Método de la razón molar, Pd(II)= 5.8 ppm.

(b) Método de Job, Pd(II)+PST= 1.09×10^{-4} M.

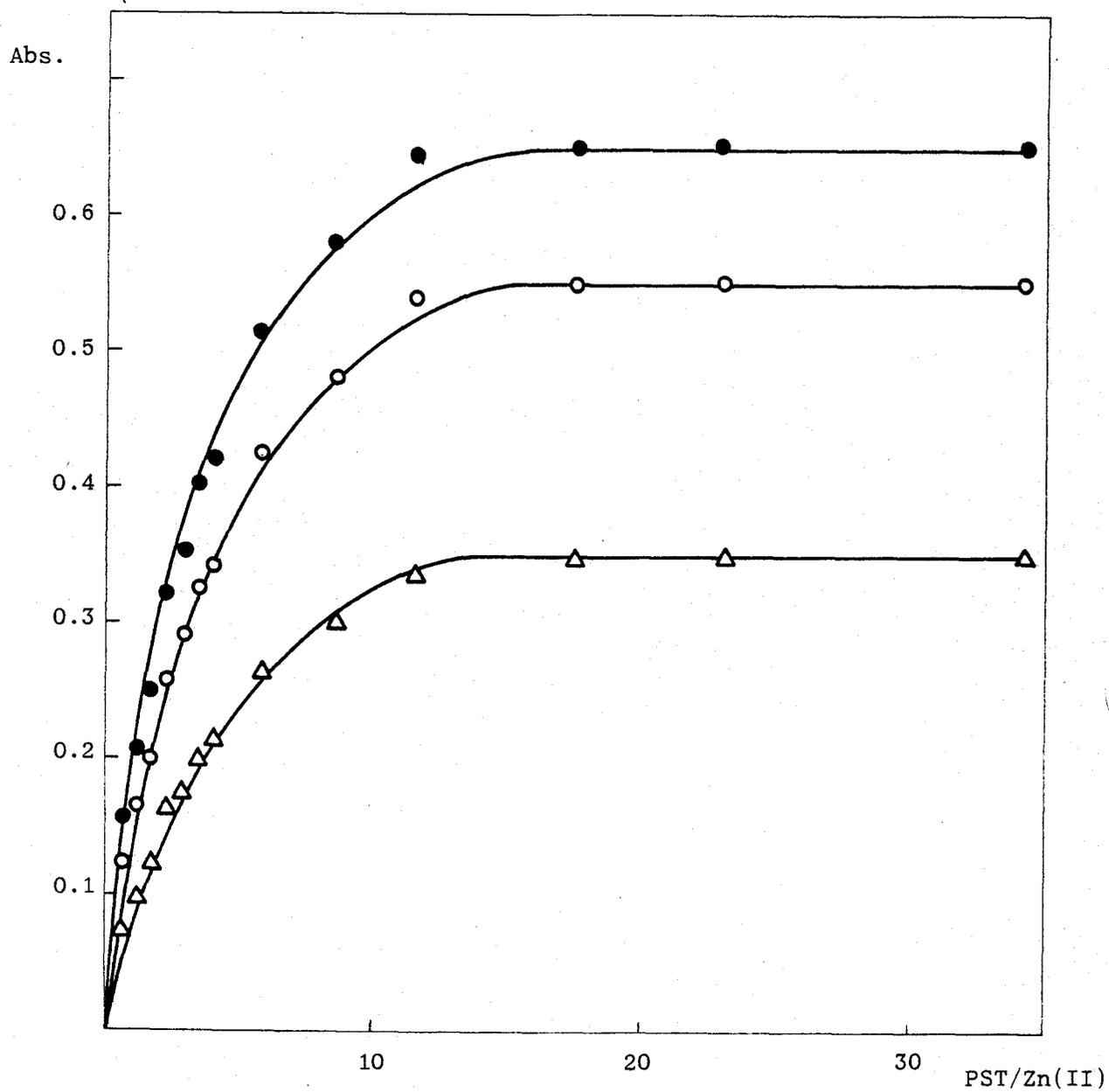


Figura 100.- Método de la razón molar para el complejo Zn(II)-PST
a pH 4.7, Zn(II)= 0.72 ppm. ● 410 nm; ○ 420 nm;
△ 430 nm.

Tabla 39.- Estequiometría del complejo Zn(II)-PST por el método de Asmus

Vol. añadido (ml) ($C_R = 3.15 \times 10^{-3} M$)	Absorbancias			(Absorbancias) ⁻¹			(V) ⁻ⁿ		
	410 nm	420 nm	430 nm	410 nm	420 nm	430 nm	n=1	n=2	n=3
0.15	0.248	0.200	0.122	4.03	5.00	8.20	6.67	44.44	296.30
0.20	0.319	0.257	0.162	3.13	3.89	6.17	5.00	25.00	125.00
0.25	0.354	0.291	0.176	2.82	3.44	5.68	4.00	16.00	64.00
0.30	0.403	0.325	0.200	2.48	3.08	5.00	3.33	11.11	36.93
0.35	0.420	0.341	0.215	2.38	2.93	4.65	2.86	8.18	23.39
0.50	0.514	0.425	0.265	1.95	2.35	3.77	2.00	4.00	8.00
0.75	0.580	0.477	0.300	1.72	2.10	3.33	1.33	1.77	2.35
1.00	0.639	0.537	0.335	1.56	1.86	2.98	1.00	1.00	1.00

Linealidad para n=1	
$\frac{410 \text{ nm}}{420 \text{ nm}}$	$\frac{430 \text{ nm}}{420 \text{ nm}}$
n=8	n=8
0.0. = -2.65	0.0. = -2.43
P. = 2.35	P. = 1.85
C.C. = 0.997	C.C. = 0.998
$\log \beta = 4.32$	$\log \beta = 4.29$
	$\log \beta = 4.26$
	0.0. = -2.27
	P. = 1.11
	C.C. = 0.997

Linealidad para n=1

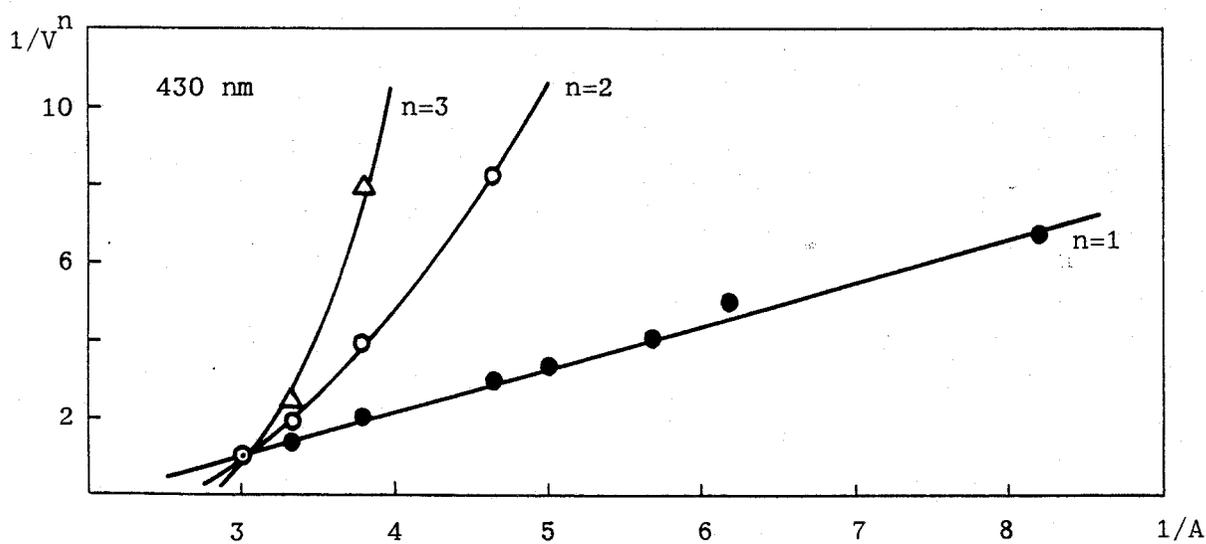
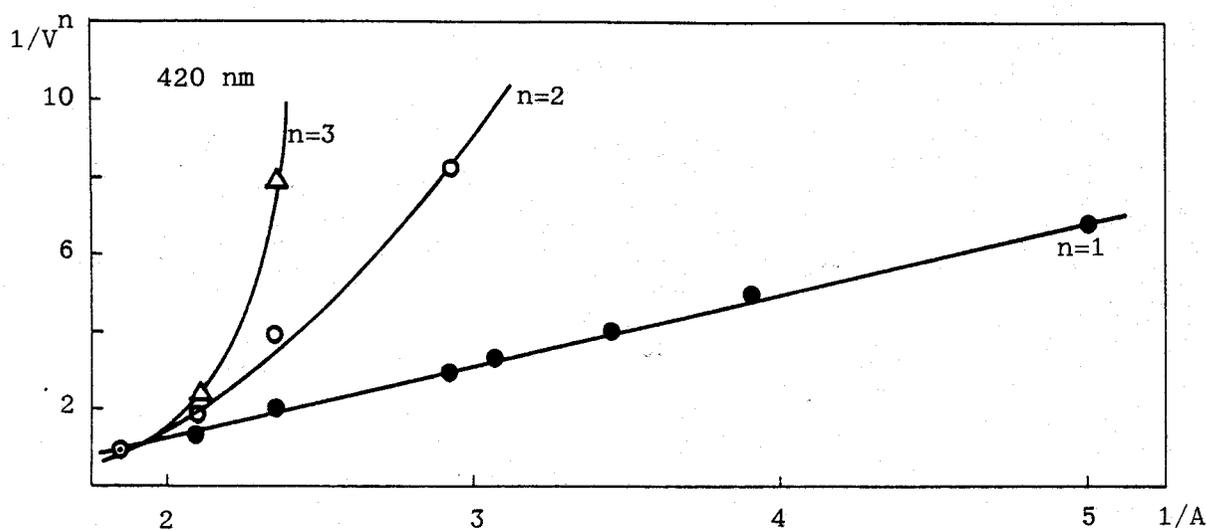
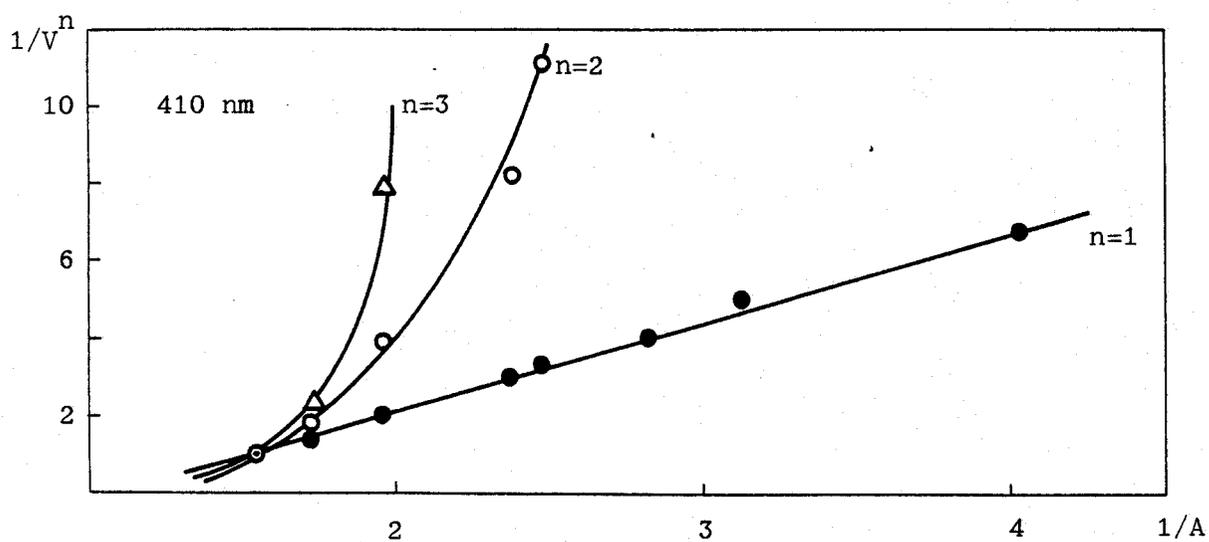


Figura 101.- Estequiometría del complejo Zn(II)-PST a pH 4.7 por el método de Asmus. Linealidad para estequiometría 1:1.

Tabla 40.- Determinación de la estequiometría del complejo Zn(II)-PST por el método de Langmyhr modificado.

-log C _R	log($\frac{A_0}{A} - 1$)			A ₀
	410 nm	420 nm	430 nm	
	0.652	0.550	0.347	
5.20	0.502	0.540	0.567	
4.90	0.332	0.364	0.393	
4.72	0.212	0.243	0.266	
4.60	0.019	0.057	0.058	
4.50	-0.075	-0.051	-0.012	
4.42	-0.209	-0.160	-0.134	
4.36	-0.258	-0.213	-0.212	
	n=7	n=7	n=7	
	O.O.= -4.59	O.O.= -4.55	O.O.= -4.53	
	P.= 1.02	P.= 1.04	P.= 1.02	
	C.C.= 0.980	C.C.= 0.983	C.C.= 0.982	
	m= 0.98	m= 0.96	m= 0.98	
	log β = 4.59	log β = 4.55	log β = 4.53	

m.- número de ligandos coordinados a un catión.

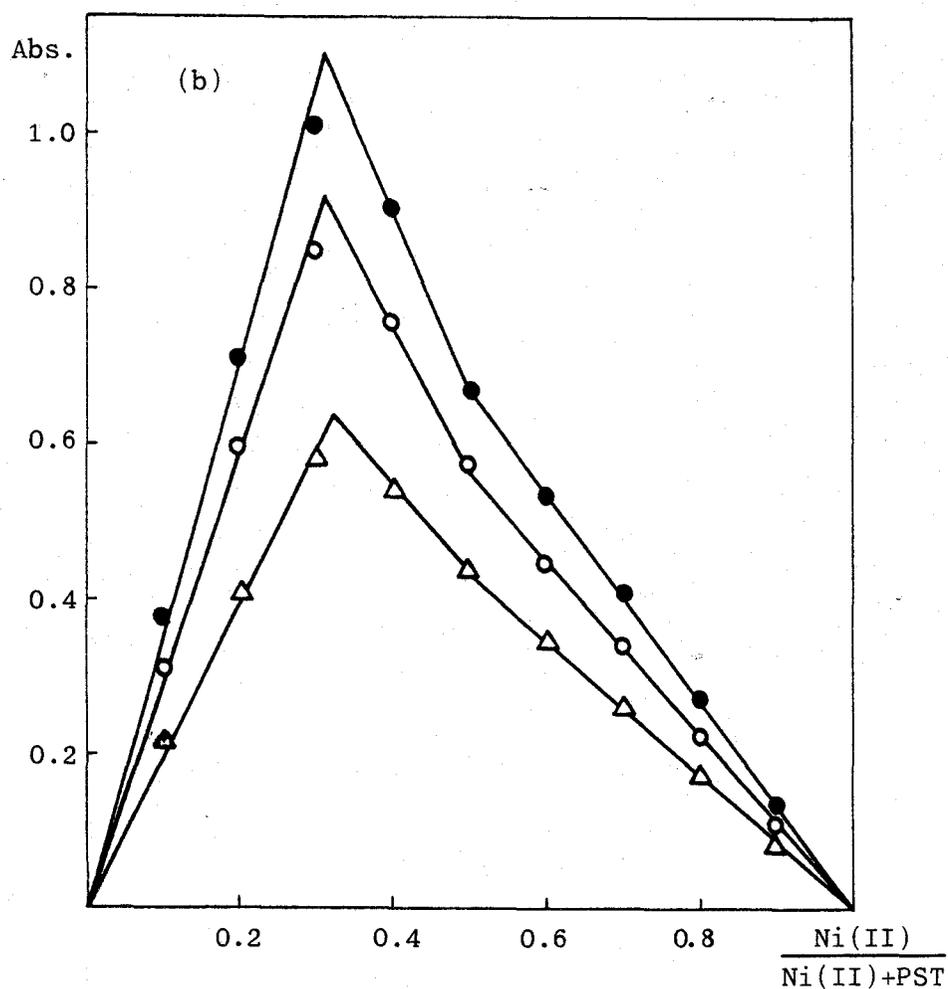
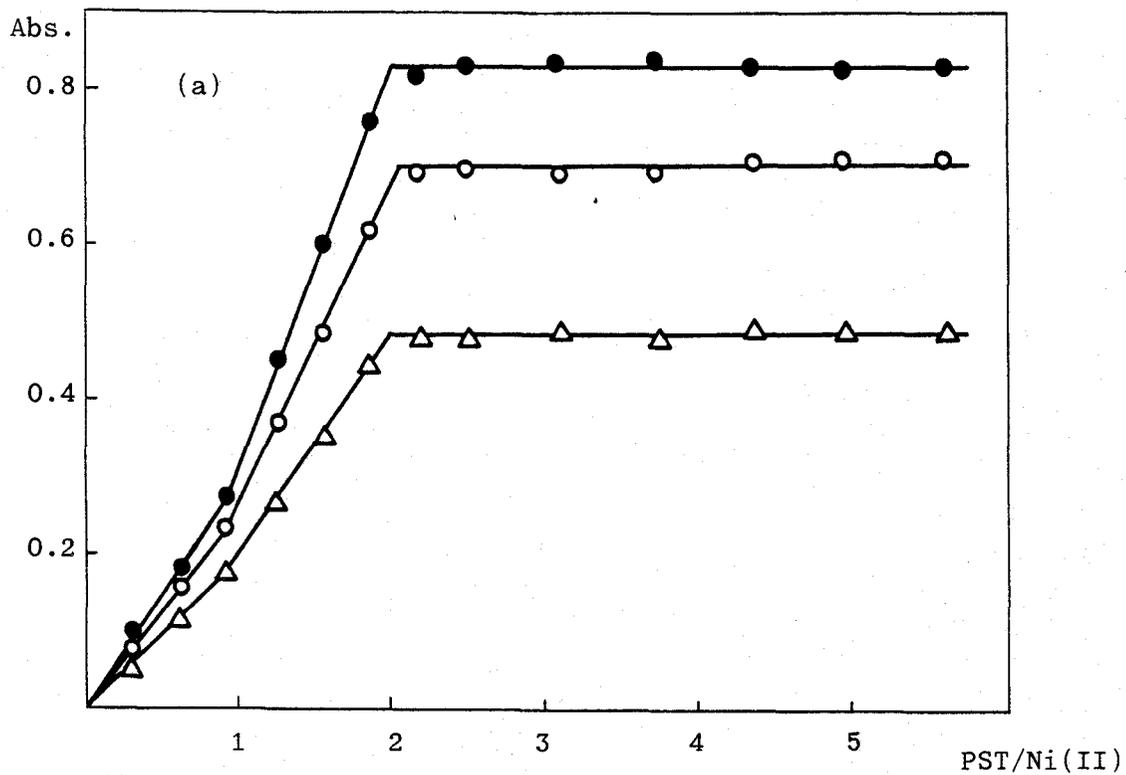


Figura 102.- Estequiometría del complejo Ni(II)-PST a pH 4.5. o 405 nm;
 o 430 nm; 440 nm. (a) Método de la razón molar, Ni(II)= 0.97 ppm.
 (b) Método de Job, Ni(II)+PST= 1.65×10^{-5} M.

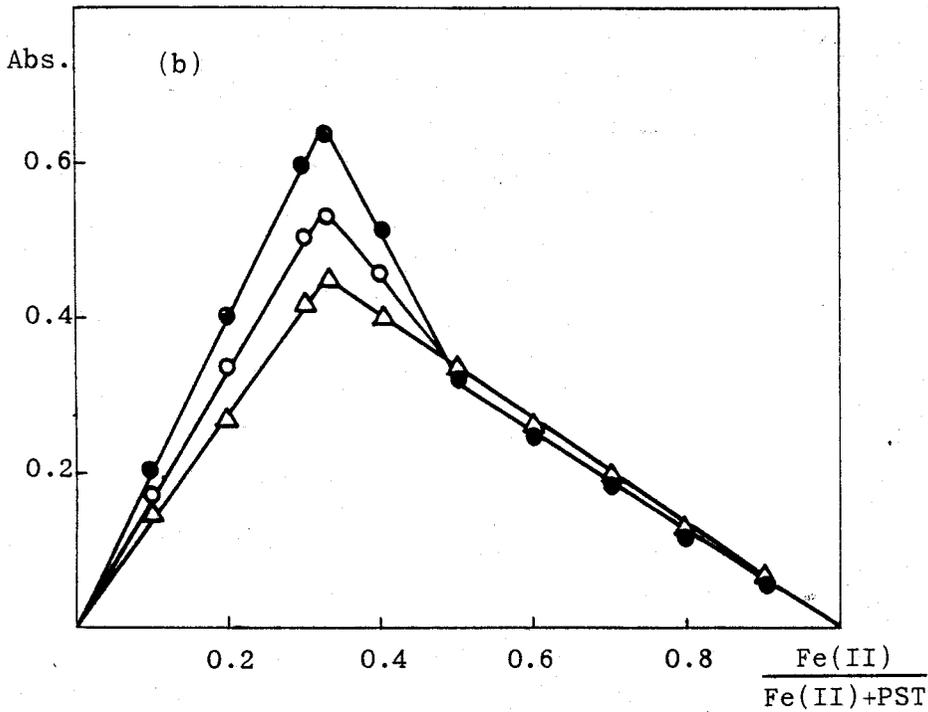
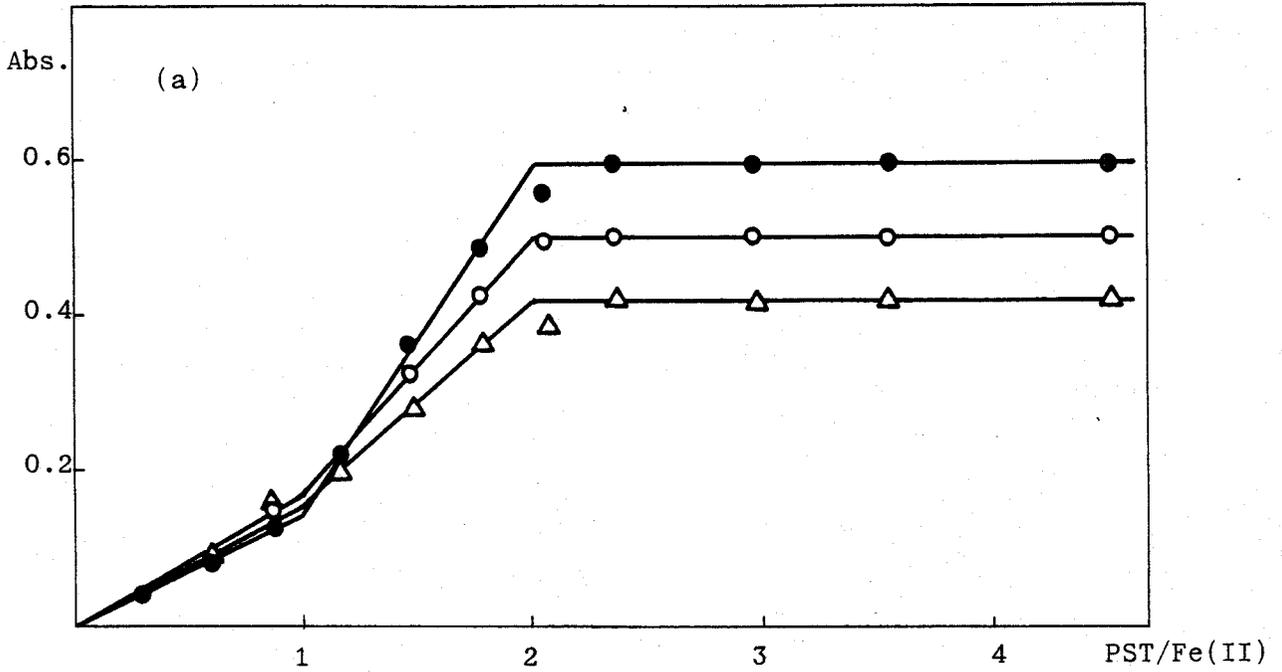


Figura 103.- Estequiometría del complejo Fe(II)-PST a pH 4.5. o 635 nm;
o 610 nm; 580 nm. (a) Método de la razón molar. Fe(II)= 6.0 ppm.
(b) Método de Job, Fe(II)+PST= 3.58×10^{-4} M.

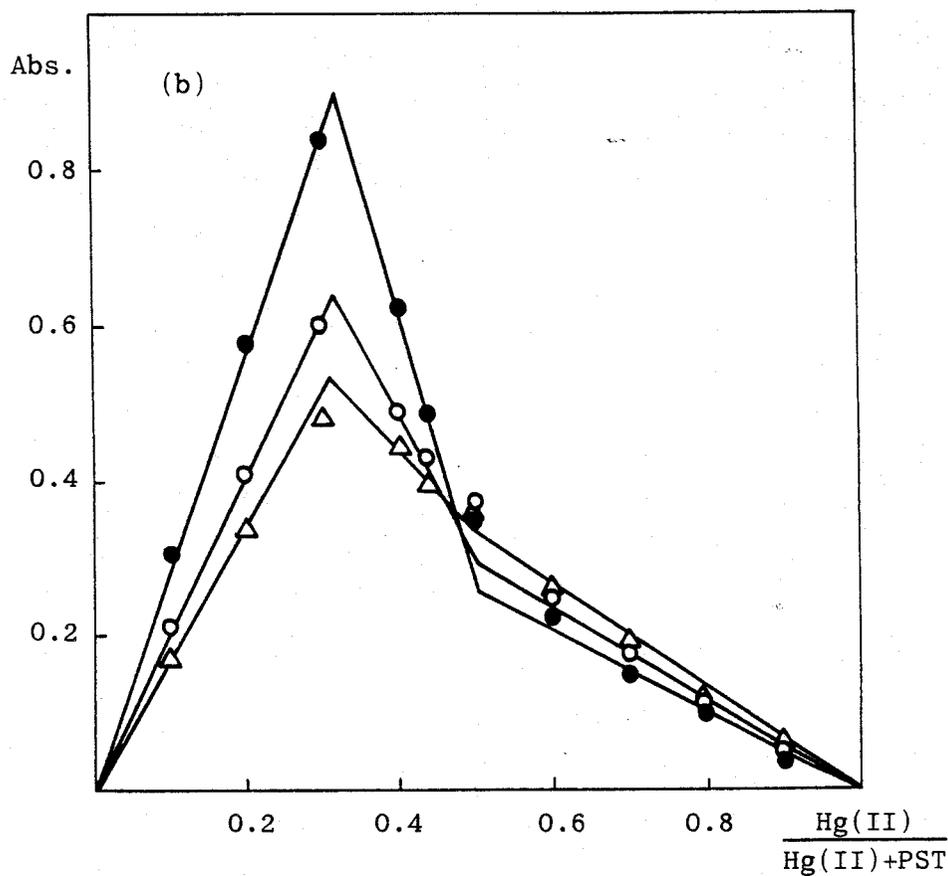
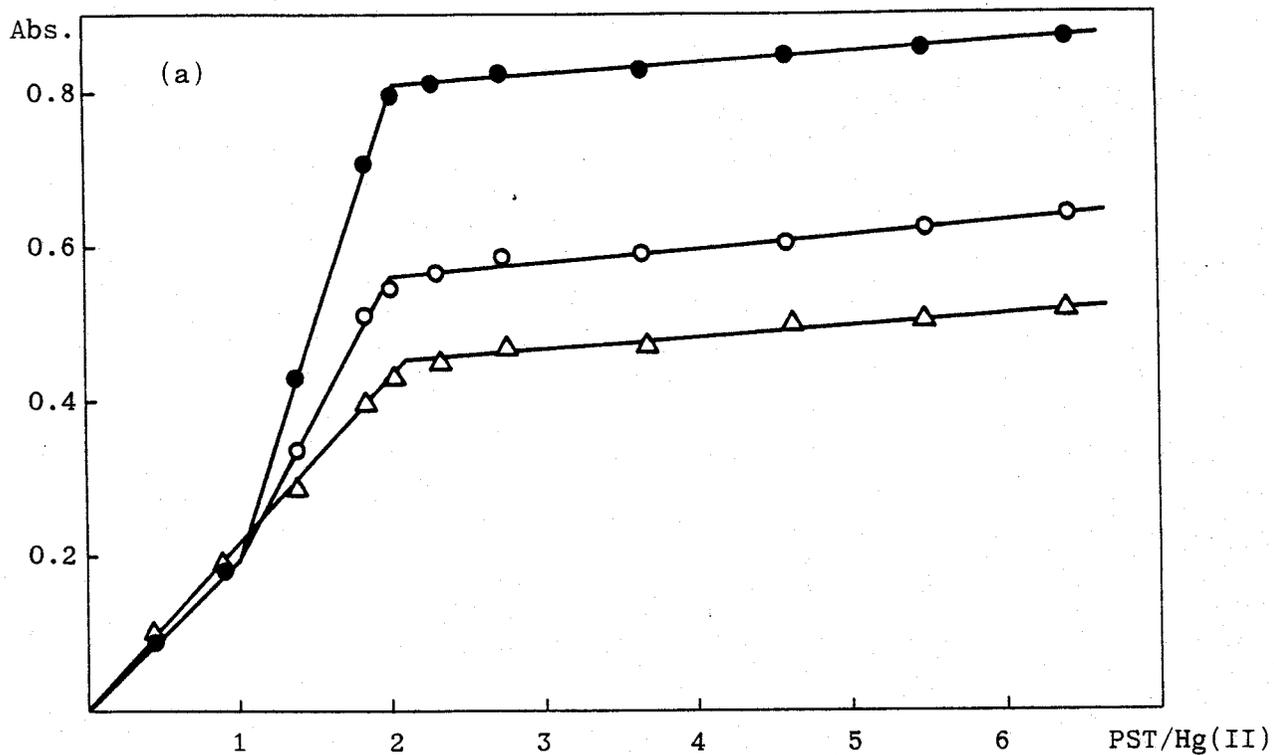


Figura 104.- Estequiometría del complejo Hg(II)-PST a pH 4.5. o 400 nm; o 415 nm; 420 nm. (a) Método de la razón molar, Hg(II)= 2.8 ppm. (b) Método de Job, Hg(II)+PST= 4.67×10^{-5} M.

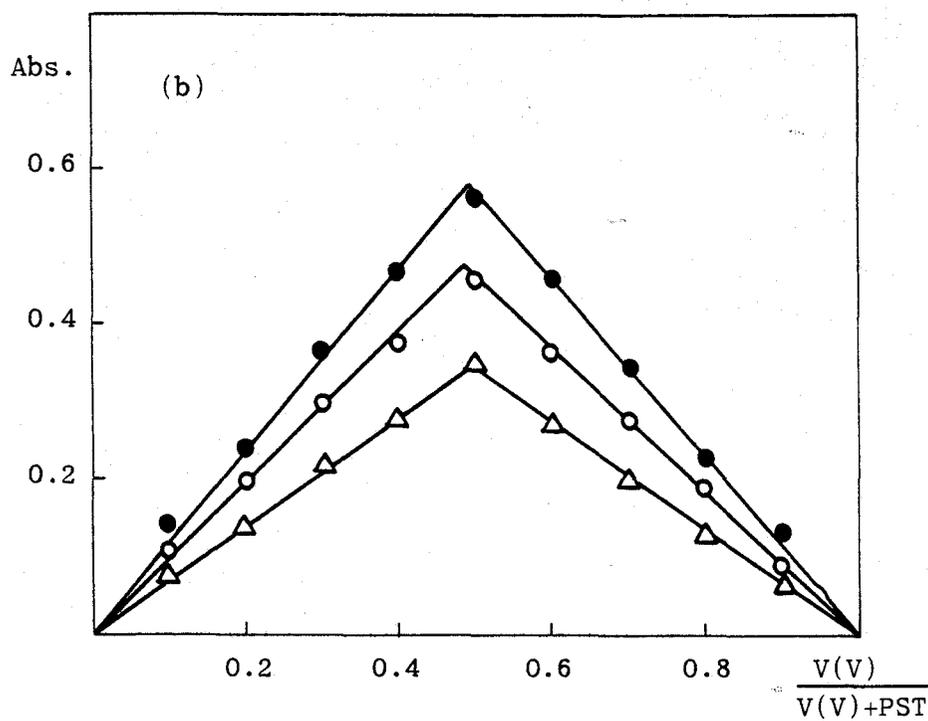
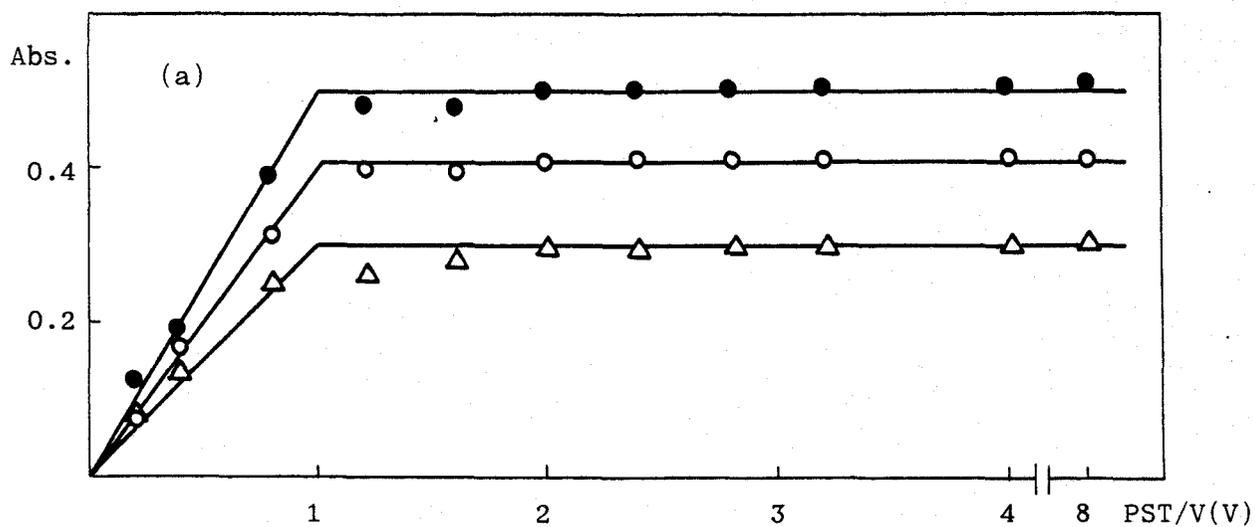


Figura 105.- Estequiometría del complejo V(V)-PST a pH 4.5. o 400 nm; o 415 nm; 425 nm. (a) Método de la razón molar, V(V)= 1.6 ppm. (b) Método de Job, V(V)+PST= 8.59×10^{-5} M.

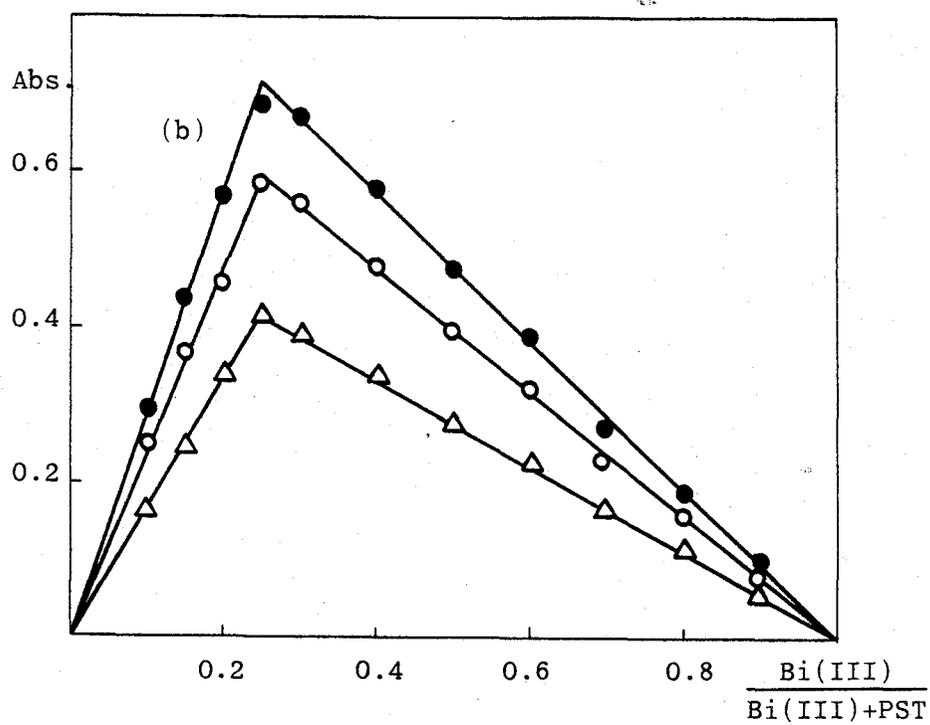
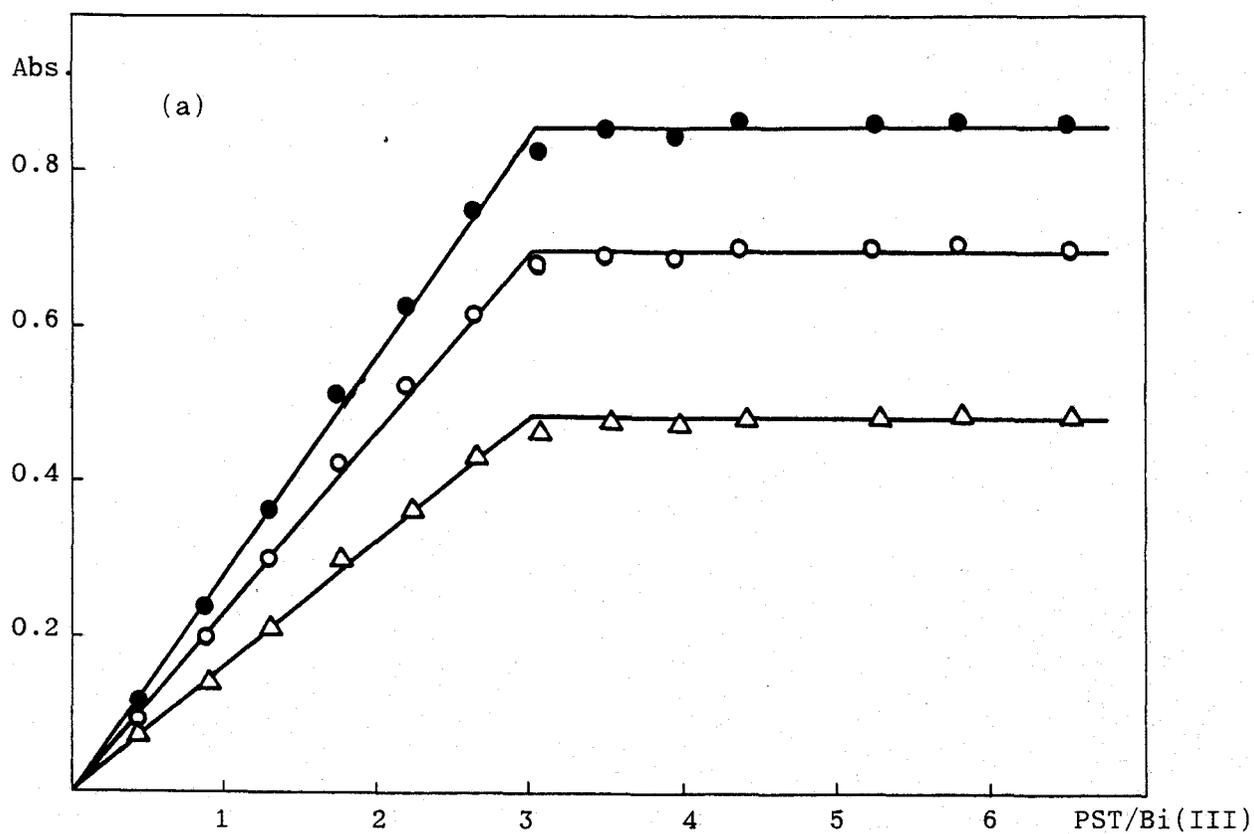


Figura 106.- Estequiometría del complejo Bi(III)-PST a pH 4.5. o 415 nm;
 o 430 nm; 440 nm. (a) Método de la razón molar, Bi(III)=2.0 ppm.
 (b) Método de Job, Bi(III)+PST= 1.17×10^{-5} M.

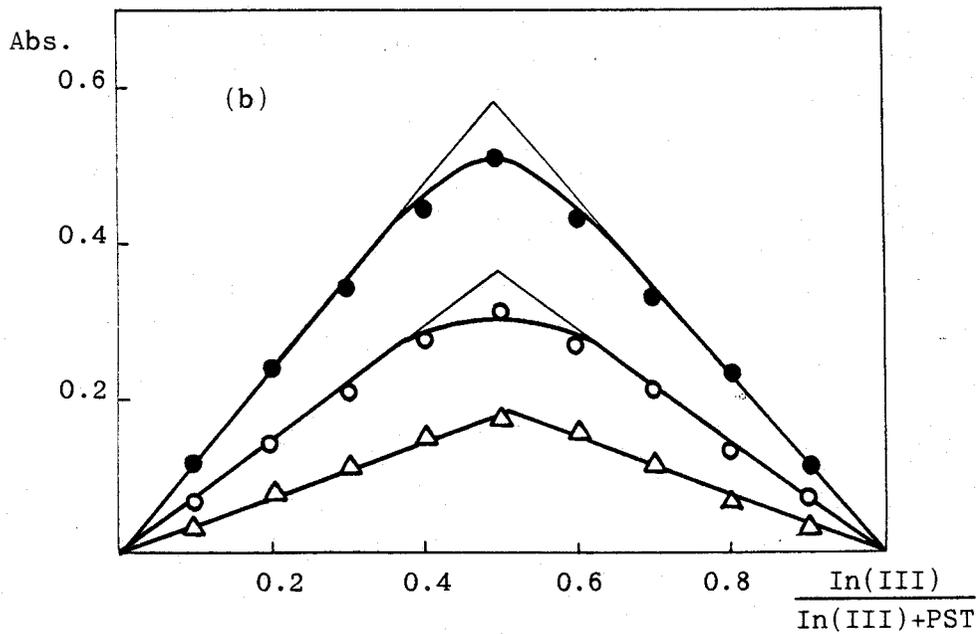
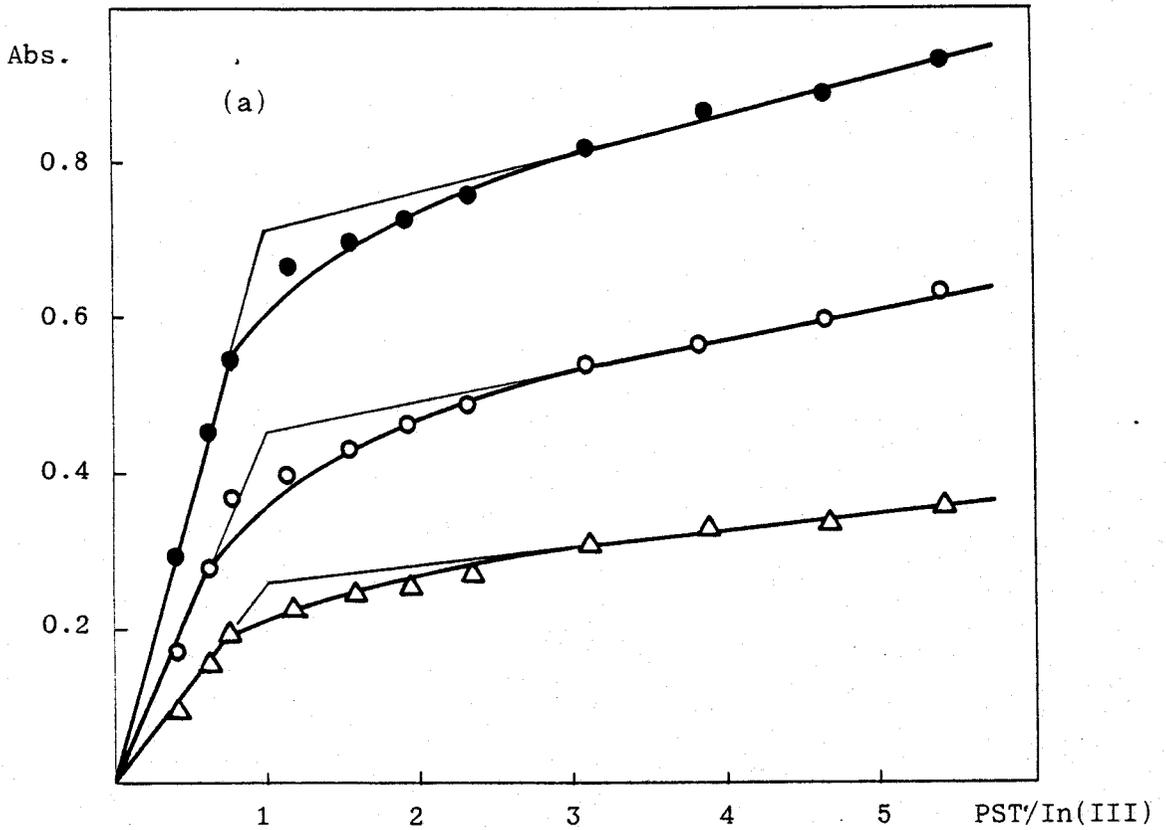


Figura 107.- Estequiometría del complejo In(III)-PST en medio acético

acetato de pH 4.5. o 415 nm; o 435 nm; 445 nm.

(a) Método de la razón molar, In(III) = 1.9 ppm.

(b) Método de Job, In(III)+PST = 3.29×10^{-5} M.

Tabla 41.- Estequiometría del complejo In(III)-PST en medio acético-acetato de pH 4.5 por el método de Asmus

Vol. añadido (ml)	Absorbancias			(Absorbancias) ⁻¹			(V) ⁻ⁿ	
	415 nm	435 nm	445 nm	415 nm	435 nm	445 nm	n=1	n=2
(C _R = 3.19 x 10 ⁻³ M)								
0.25	0.727	0.458	0.256	1.376	2.183	3.906	4.00	16.00
0.30	0.755	0.486	0.270	1.325	2.058	3.704	3.33	11.11
0.40	0.820	0.540	0.306	1.220	1.852	3.268	2.50	6.25
0.50	0.864	0.567	0.322	1.157	1.764	3.106	2.00	4.00
0.60	0.887	0.590	0.336	1.127	1.695	2.976	1.67	2.78
1.00	0.987	0.660	0.385	1.053	1.555	2.697	1.00	1.00
Linealidad para n=1								
	<u>415 nm</u>	<u>435 nm</u>	<u>445 nm</u>				<u>445 nm</u>	
	n=6	n=6	n=6				n=6	
	0.0. = -7.46	0.0. = -6.54	0.0. = -6.54				0.0. = -6.00	
	P. = 8.21	P. = 4.88	P. = 4.88				P. = 2.61	
	C.C. = 0.994	C.C. = 0.995	C.C. = 0.995				C.C. = 0.991	
	log = 4.77	log = 4.71	log = 4.71				log = 4.67	

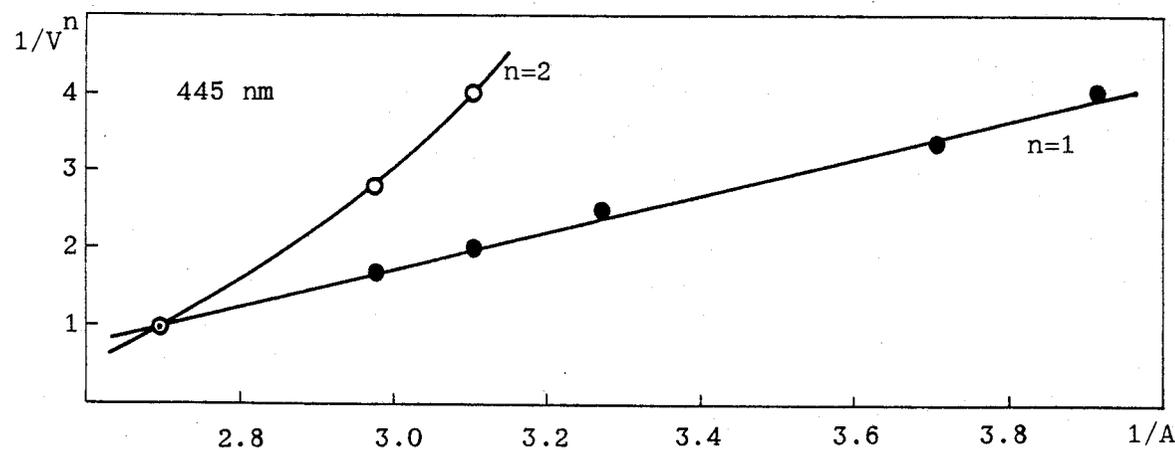
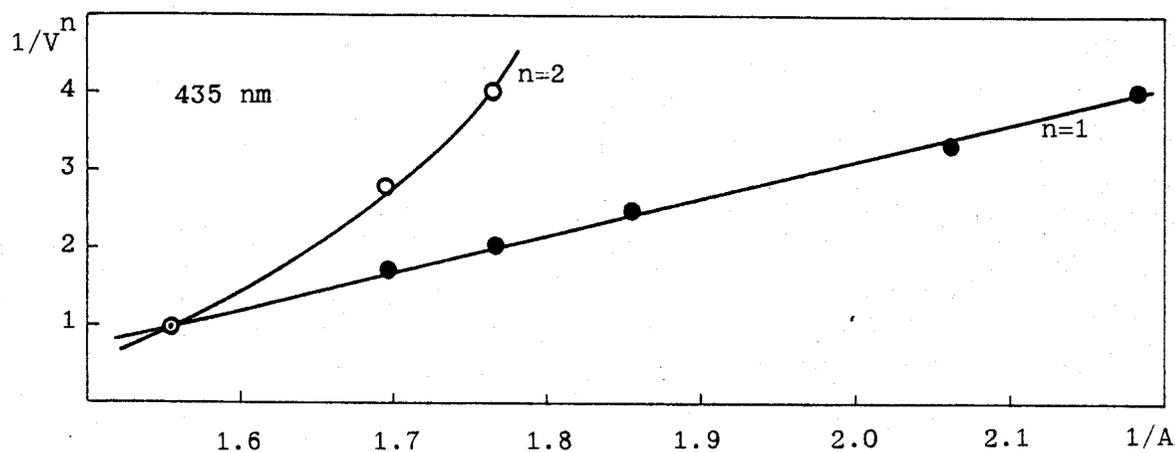
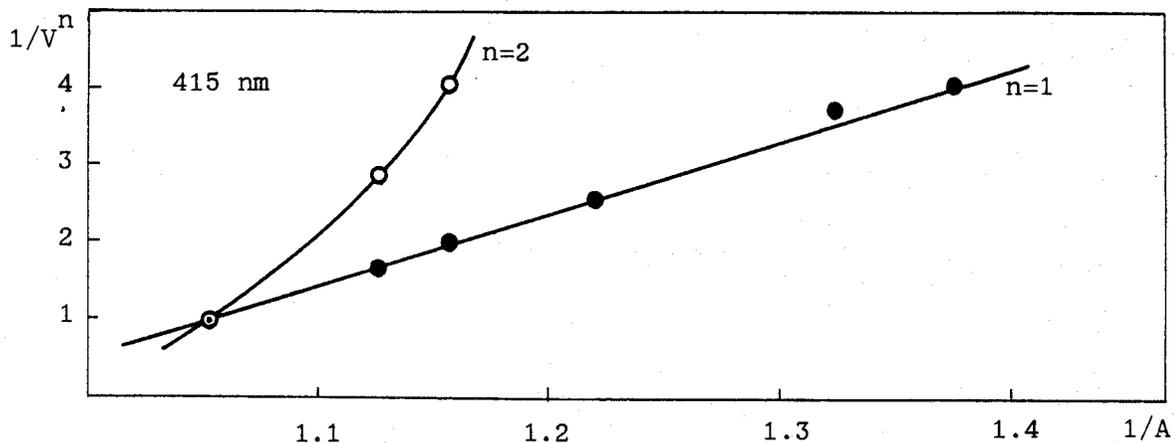


Figura 108.- Estequiometría del complejo In(III)-PST en medio acético-acetato de pH 4.5 por el método de Asmus. Linealidad para estequiometría 1:1.

Tabla 42.- Determinación de la estequiometría del complejo In(III)-PST por el método de Langmyhr modificado.

- log C _R	log($\frac{A_0}{A} - 1$)			A ₀
	415 nm	435 nm	445 nm	
	0.990	0.660	0.385	A ₀
5.19	0.382	0.465	0.485	
4.99	0.075	0.146	0.148	
4.72	-0.240 *	-0.172	-0.153	
4.59	-0.384	-0.273	-0.258	
4.50	-0.450	-0.353	-0.298	
4.42	-0.516	-0.444	-0.371	
4.29	-0.696	-0.650	-0.589	
4.19	-0.854	-0.780	-0.708	
	n=7	n=8	n=8	
	O.O.= 4.89	O.O.= 4.83	O.O.= 4.80	
	P.= 0.84	P.= 0.84	P.= 0.89	
	C.C.= 0.997	C.C.= 0.996	C.C.= 0.992	
	m= 1.2	m= 1.2	m= 1.1	
	log β = 4.89	log β = 4.83	log β = 4.80	

m.- número de ligandos coordinados a un catión

* Valor desechado.

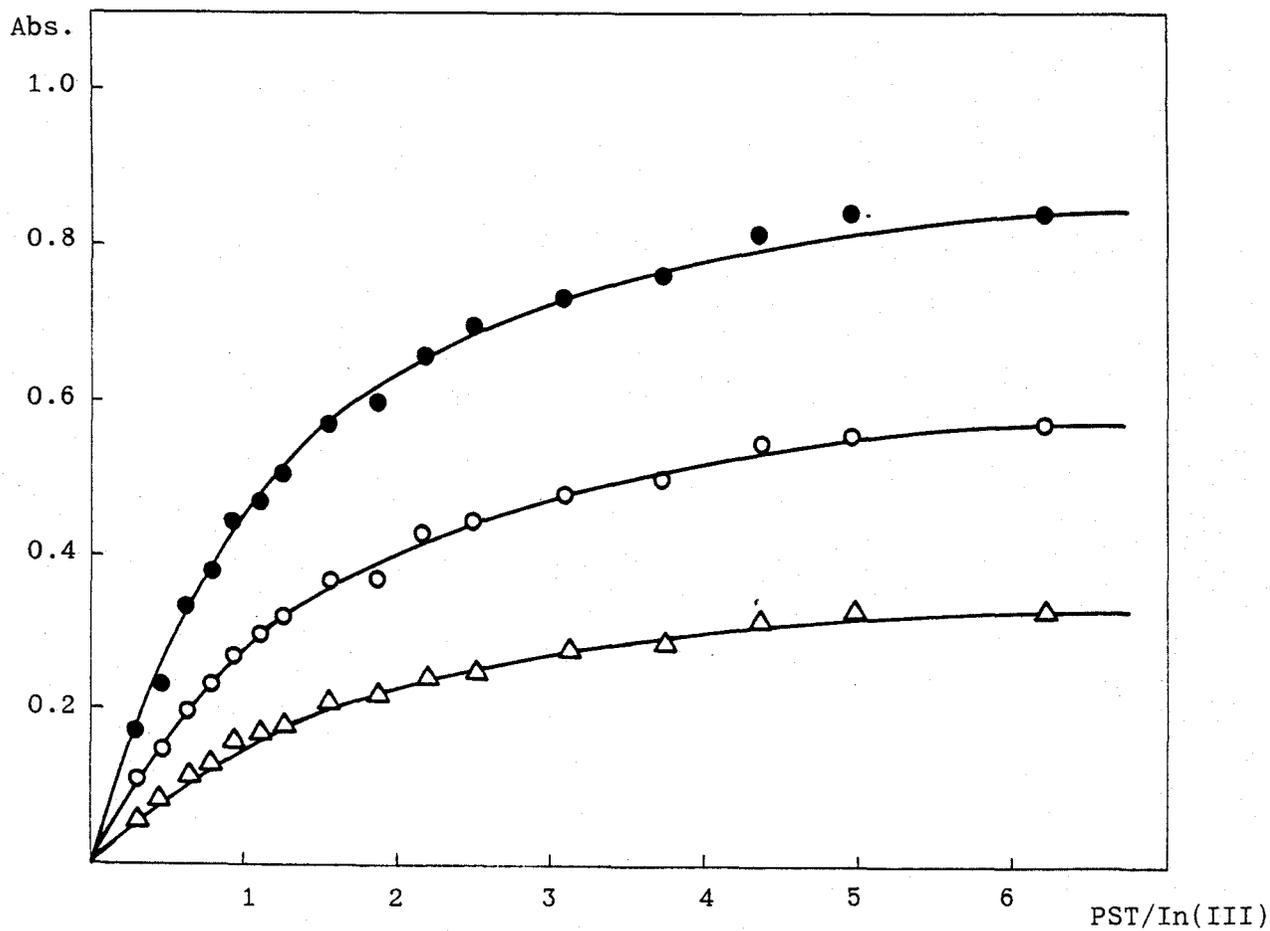


Figura 109.- Método de la razón molar para el complejo In(III)-PST en medio succínico-succinato de pH 4.1. In(III)= 1.9 ppm.
 o 415 nm; o 435 nm; 445 nm.

Tabla 43.- Estequiometría del complejo In(III)-PST en medio succínico-succinato de pH 4.1 por el método de Asmus

Vol. añadido (ml) ($C_R = 1.28 \times 10^{-3} M$)	Absorbancias			(Absorbancias) $^{-1}$			(V) $^{-n}$	
	415 nm	435 nm	445 nm	415 nm	435 nm	445 nm	n=1	n=2
0.20	0.335	0.193	0.110	2.985	5.181	9.091	5.00	25.00
0.25	0.374	0.231	0.130	2.674	4.329	7.692	4.00	16.00
0.30	0.445	0.267	0.155	2.247	3.745	6.452	3.33	11.11
0.35	0.470	0.296	0.165	2.128	3.378	6.061	2.86	8.12
0.40	0.507	0.313	0.176	1.972	3.195	5.682	2.50	6.25
0.50	0.564	0.359	0.202	1.773	2.786	4.950	2.00	4.00
0.60	0.588	0.370	0.212	1.701	2.703	4.717	1.67	2.78
0.70	0.657	0.425	0.239	1.522	1.353	4.184	1.43	2.04
0.80	0.693	0.438	0.250	1.442	2.283	4.000	1.25	1.56
1.00	0.728	0.477	0.273	1.374	2.096	3.663	1.00	1.00
Linealidad para n=1								
	n=10		n=10			n=10		
	0.0.= -2.30		0.0.= -1.72			0.0.= -1.73		
	P.= 2.42		P.= 1.32			P.= 0.75		
	C.C.= 0.997		C.C.= 0.997			C.C.= 0.997		
	$\log \beta = 4.65$		$\log \beta = 4.52$			$\log \beta = 4.53$		

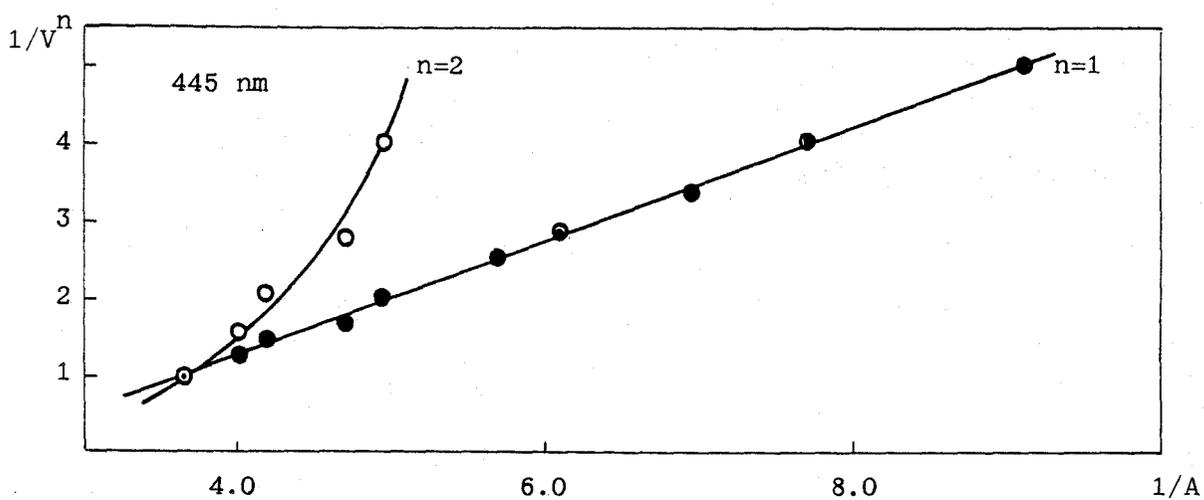
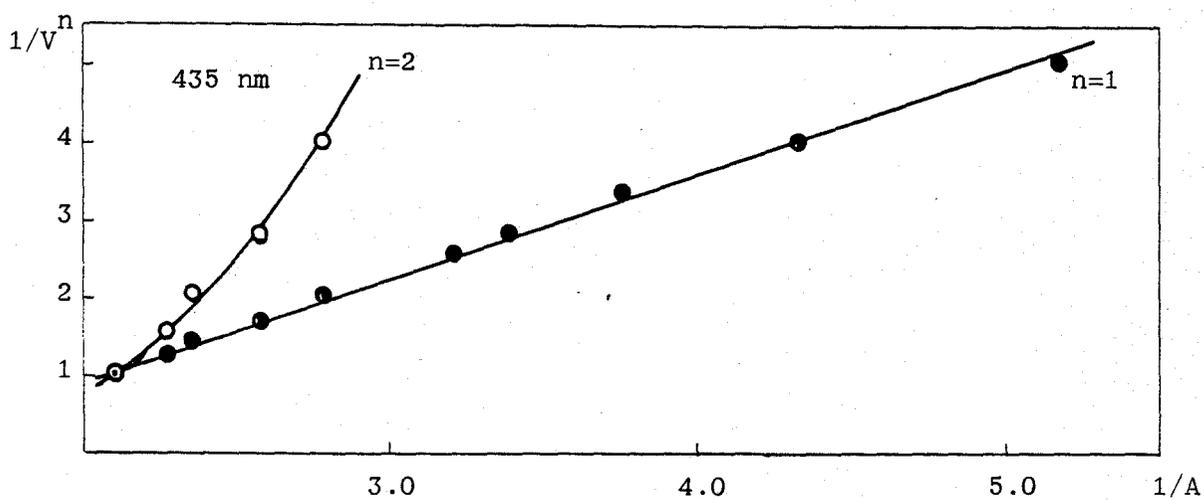
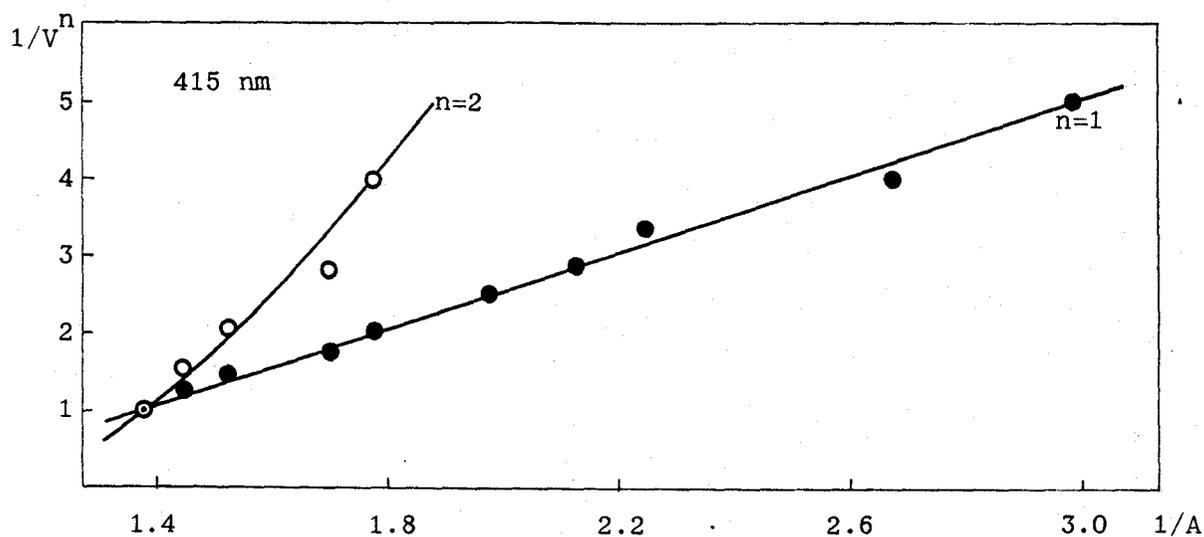


Figura 110.- Estequiometría del complejo In(III)-PST en medio succínico succinato de pH 4.1 por el método de Asmus. Linealidad para estequiometría 1:1.

Tabla 44.- Determinación de la estequiometría del complejo In(III)-PST en medio succínico-succinato de pH 4.1 por el método de Langmyhr modificado.

-log C _R	log($\frac{A_0}{A} - 1$)			A ₀
	415 nm	435 nm	445 nm	
	0.864	0.585	0.347	A ₀
5.29	0.614	0.655	0.669	
5.15	0.440	0.482	0.522	
4.99	0.198	0.308	0.331	
4.89	0.117	0.185	0.220	
4.81	-0.026	0.076	0.091	
4.75	-0.077	-0.010	0.040	
4.69	-0.152	-0.061	-0.015	
4.59	-0.274	-0.201	-0.147	
4.51	-0.328	-0.236	-0.199	
4.44	-0.502	-0.424	-0.349	
	n=10	n=10	n=10	
	O.O.= 4.81	O.O.= 4.75	O.O.= 4.71	
	P.= 0.79	P.= 0.81	P.= 0.85	
	C.C.= 0.997	C.C.= 0.997	C.C.= 0.998	
	m= 1.2	m= 1.2	m= 1.2	
	log β = 4.81	log β = 4.75	log β = 4.71	

m.- número de ligandos coordinados a un catión.

Resumen de las características de los quelatos

Los resultados obtenidos en las experiencias anteriormente descritas, se han recopilado en la Tabla 45 para el reactivo PSC, y en la Tabla 46 para el PST.

De estas tablas se deduce que el reactivo PST es muy superior al PSC, fundamentalmente por tres razones:

- a) Sus complejos presentan máximos de absorción a longitudes de onda más altas.
- b) Los complejos se forman a pH inferiores, lo cual repercute en una mayor selectividad en las reacciones.
- c) Es mucho más sensible en su reacción con iones metálicos.

Todos estos factores aconsejan su elección para el estudio de las aplicaciones analíticas, objeto del resto de la presente Memoria.

La gran sensibilidad que presenta el reactivo PST en su reacción con iones metálicos es análoga a la que presenta la ditizona, un reactivo ya clásico en la determinación de cationes. En la Tabla 47 se exponen las características fotométricas de algunos ditizonatos extraídos en tetracloruro de carbono (73). Puede observarse que las absorptividades molares de los quelatos son, en general, del mismo orden para ambos reactivos, sin embargo, los quelatos con PST no necesitan ser extraídos ya que son solubles en mezcla agua-dimetilformamida, siendo por otra parte la absorbancia del reactivo mínima a las longitudes de onda de máxima absorción de los quelatos. Téngase en cuenta que después de extraer los ditizonatos, generalmente es necesario reextraer el exceso de ditizona con el fin de que no perturbe en la medida de la absorbancia del complejo. Por otra parte, el reactivo PST es más selectivo que la ditizona, ya que no reacciona con cationes tales como Mn(II), Ag(I), Tl(I) y Sn(II).

Tabla 45.- Características fotométricas de los quelatos con PSC

Catión	λ_{\max}	$\epsilon \times 10^{-3}$	pH óptimo	Esteq. (M:L)
Co(II)	445	11.0	4.5-7.0	1:1, 1:2
Cu(II)	370	8.0	3.8-4.7	2:1
Pd(II)	370	14.5	4.7-6.0	1:1
Zn(II)	385	21.0	6.7-7.5	1:2
Ni(II)	380	17.0	4.0-7.0	1:1
V(V)	380	9.0	5.0-7.0	1:1
Fe(II)	550(a)	3.0	5.5-7.5	1:1, 1:2

(a) hombro

Tabla 46.- Características fotométricas de los quelatos con PST

Catión	λ_{\max}	$\epsilon \times 10^{-3}$	pH óptimo	Esteq. (M:L)
Co(II)	410	53.0	2.0-4.5	1:1, 1:2
	460	59.0	6.5-8.0	1:1, 1:2
Cu(II)	410	20.0	2.0-6.0	2:1, 1:1
Pd(II)	400	28.0	4.2-5.5	1:1, 1:2
	500	16.0	7.5-10.0	1:1, 1:2
Zn(II)	410	65.0	4.5-6.7	1:1
Ni(II)	405	51.0	4.2-6.5	1:1, 1:2
V(V)	400	16.0	3.5-6.5	1:1
Fe(II)	635(b)	5.6	4.0-10.5	1:1, 1:2
Bi(III)	415	57.5	2.0-6.0	1:3
In(III)	415	63.0	4.0-5.5	1:1
Hg(II)	400	60.0	4.0-6.0	1:1, 1:2

(b) máximo secundario.

Tabla 47.- Características fotométricas de algunos ditizonatos extraídos en tetracloruro de carbono.

Catión	λ_{\max}	$\epsilon \times 10^{-3}$	pH óptimo	Esteq. (M:L)
Co(II)	542	59.2	6.5-10.5	1:2
	465	9.2	13.0-14.5	1:1
Cu(II)	550	45.2	2.0-5.0	1:2
	450	20.0	7.0-14.0	1:1
Pd(II)	640	28.8	1.0-4.0	1:2
Zn(II)	538	92.0	6.5-9.5	1:2
Ni(II)	665	19.2	6.0-9.0	1:2
Bi(III)	490	80.0	3.0-8.0	1:3
In(III)	510	87.0	5.0-6.0	1:3
Hg(II)	485	68.0	1.0-4.0	1:2
	515	33.6	7.0-14.0	1:1

CAPITULO III.- DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE

Zn(II) CON PST.

Existe en la literatura analítica escasa información referente a la determinación espectrofotométrica de zinc. Pocos de los reactivos propuestos se recomiendan en los manuales (1,73,74), y muchos 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 mediante la utilización de 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 PST en la reacción con zinc(II) justifica el que en la presente Memoria se determinen las condiciones óptimas para la determinación espectrofotométrica de zinc.

Algunas de las características del sistema Zn(II)-PST ya han sido descritas en el capítulo anterior. El quelato se forma inmediatamente al añadir disolución de PST en etanol o dimetilformamida sobre disolución de zinc(II), presentando máxima absorción a 410 nm. El desarrollo de la coloración es máxima cuando la relación PST/Zn(II) es igual o superior a 15, por lo que en todas las experiencias posteriores se usó 3 ml de disolución de PST.H₂O al 0.1%, lo cual supone una relación PST/Zn(II) superior a 30. En estas condiciones, la zona óptima de pH esta comprendida entre 4.5 y 6.7.

A continuación se estudian las distintas variables que puedan afectar a la reacción, con vistas a la optimización del método.

Influencia de la cantidad de tampón y de la fuerza iónica

Para conseguir un pH comprendido en la zona óptima, se eligió la disolución reguladora acético-acetato potásico de pH 4.8 descrita en el Capítulo I. Cantidades variables de dicho tampón (0.1-5 ml) no ejerce influencia sobre la absorbancia.

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 una variable crítica.

En el estudio posterior, se usaron 2 ml de disolución reguladora y no se añadió agente salino.

Elección del disolvente

Se han registrado los espectros del complejo Zn(II)-PST en varios disolventes miscibles con agua (Fig. 111), siguiendo la estabilidad del quelato en los distintos medios (Tabla 48). Aunque la máxima absorptividad molar se obtiene en etanol, se eligió la mezcla agua-dimetilformamida 3+2, debido a que es en ella donde el quelato se muestra más estable.

El porcentaje de dimetilformamida afecta a la medida de la absorbancia, sin embargo, esta se mantiene constante en medios que contienen desde el 32% al 52% (máxima cantidad ensayada) de dicho solvente, como puede observarse en la Tabla 49. Asimismo, se siguió la estabilidad de estas muestras que contenían distintos porcentajes de dimetilformamida. Puede observarse que las muestras con bajo contenido del solvente precipitan con el tiempo, sin embargo, estas muestras centrifugadas seguían mostrando similares valores de absorbancia, lo cual indica que es el reactivo el que precipita y no el quelato, lo cual es lógico en vista de los datos de la estequiometría obtenidas en el capítulo anterior: el complejo Zn(II)-PST presenta estequiometría 1:1 y por tanto debe estar cargado positivamente y ser soluble en agua.

Se ha elegido un 40% de dimetilformamida como proporción más conveniente, pues resulta suficiente para impedir la precipitación del reactivo y de otros posibles complejos neutros que formasen iones extraños. Por otra parte, el complejo es estable en dicho medio más de dos semanas. El pH aparente en esta mezcla, correspondiente a un pH real de 4.8, es de 5.7 ± 0.1 .

A este pH, un blanco que contiene 3 ml de disolución de reactivo al 0.1%, y un 40% de dimetilformamida, presenta una absorbancia frente a agua a 410 nm de 0.030 ± 0.010 .

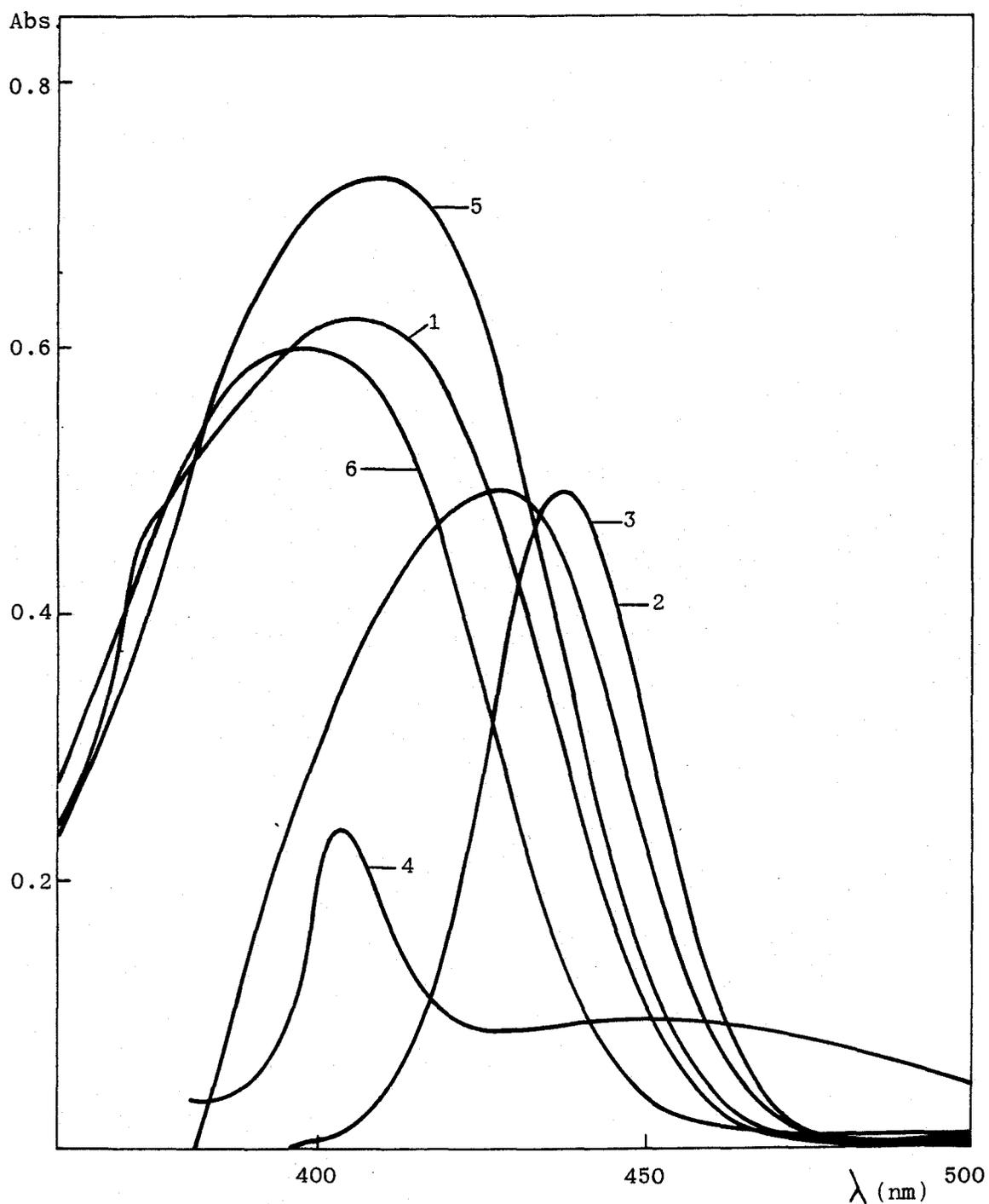


Figura 111.- Espectros del complejo Zn(II)-PST en distintos solventes.
0.63 ppm de zinc. 1.- Agua-dimetilformamida 2+3; 2.- dime-
tilformamida; 3.- dimetilsulfoxido; 4.- dioxano; 5.- etanol;
6.- metanol.

Tabla 48.- Características fotométricas y estabilidad del complejo

Zn(II)-PST en distintos solventes.

Solvente	λ_{\max}	$\epsilon \times 10^{-3}$	% variación de absorbancia	
			1 día	1 semana
Agua-dimetilformamida 4+1	400	62.2	ppta	--
Agua dimetilformamida 3+2	410	68.1	-0.9	1.2
Dimetilformamida	428	51.8	-1.0	-61.5
Dimetilsulfóxido	436	50.8	-8.0	-87.7
Dioxano	402	24.9	-100.0	--
Etanol	410	75.7	-5.5	-11.8
Metanol	408	64.0	-3.3	-10.2

Tabla 49.- Influencia de la proporción de dimetilformamida en la absorbancia del complejo Zn(II)-PST a 410 nm y estabilidad (a).

tiempo	% dimetilformamida								
	20	30	28	32	36	40	44	48	52
0	0.381	0.400	0.408	0.415	0.423	0.430	0.426	0.430	0.429
15 min.	0.380	0.395	0.404	0.413	0.423	0.429	0.431	0.437	0.436
30 min.	0.382	0.397	0.406	0.417	0.426	0.432	0.436	0.433	0.433
1 hora	0.383	0.395	0.410	0.418	0.428	0.426	0.435	0.440	0.428
2 horas	0.377	0.397	0.406	0.419	0.430	0.425	0.440	0.434	0.429
3 horas	0.374	0.396	0.408	0.417	0.428	0.428	0.434	0.436	0.432
12 horas	ppdo	ppdo	0.386	0.409	0.430	0.425	0.431	0.432	0.426
1 día	--	--	ppdo	0.413	0.435	0.439	0.434	0.437	0.436
7 días	--	--	--	0.410	0.434	0.435	0.432	0.435	0.430
14 días	--	--	--	ppdo	0.436	0.440	0.440	0.438	0.435

(a) 0.45 ppm de zinc.

Orden de adición

En experiencias en las cuales se varió en todas las formas posibles el orden de adición del zinc, reactivo y tampón, se observó que dicho orden es indiferente en la medida de la absorbancia. Se eligió la secuencia: zinc, tampón y reactivo.

Procedimiento recomendado

En vista de los resultados anteriormente expuestos, se propone el siguiente procedimiento para la determinación de zinc con PST:

Técnica.— En un matraz de 25 ml, se pipetea la disolución de zinc a determinar. Se añaden 2 ml de disolución reguladora acético-acetato potásico de pH 4.8 y 3 ml de disolución de $\text{PST.H}_2\text{O}$ al 0.1% en dimetilformamida. Se agregan 7 ml de dimetilformamida y se enrasa con agua, midiéndose la absorbancia a 410 nm frente a blanco preparado de igual forma pero sin catión.

Ley de Beer. Seguridad y precisión del método

Seguendo el procedimiento descrito, se prepararon una serie de muestras con cantidades variables de zinc (II). Los resultados se recogen en la Tabla 50 y están representados en la Figura 112, donde puede observarse el cumplimiento de la ley de Beer desde 0 a 0.90 ppm de zinc. El tratamiento estadístico indica que la recta responde a la ecuación $y = 1.042x - 0.008$, con un coeficiente de correlación de 0.9999; el coeficiente de absorptividad molar resultante es de 6.8×10^4 litros $\text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$, valor que puede compararse favorablemente con el de otros complejos de zinc usados en análisis espectrofotométrico (Tabla 54). La sensibilidad, según Sandell (1), es de 0.96 ng cm^{-2} .

El gráfico de Ringbom (75) (Tabla 50, Fig. 113) muestra que el rango óptimo de concentración se encuentra entre 0.20 y 0.80 ppm de zinc.

Tabla 50.- Ley de Beer y gráfico de Ringbom para el complejo Zn(II)-PST

ppm Zn(II)	Absorbancia	log ppm Zn(II)	%T
0.09	0.090	-1.05	81.3
0.18	0.182	-0.74	65.8
0.27	0.269	-0.57	53.8
0.36	0.356	-0.44	44.0
0.45	0.461	-0.35	34.6
0.54	0.556	-0.27	27.8
0.63	0.650	-0.20	22.4
0.72	0.740	-0.14	18.2
0.81	0.840	-0.09	14.5
0.90	0.927	-0.05	11.8

Tabla 51.- Reproducibilidad del método

Absorbancias de la serie preparada en el mismo día (a)		Absorbancias de la serie preparada en diferentes días (a)	
0.266	0.271	0.270	0.277
0.273	0.272	0.267	0.280
0.266	0.267	0.265	0.276
0.269	0.270	0.268	0.280
0.271	0.270	0.270	0.261
0.269	0.267	0.265	0.271
		0.257	0.263
n=12	$\bar{x} = 0.269$	n=14	$\bar{x} = 0.269$
s= 2.34×10^{-3}		s= 7.02×10^{-3}	
sm= 6.75×10^{-4}		sm= 1.88×10^{-3}	
error= $\pm 0.55\%$		error= $\pm 1.52\%$	

(a) 0.27 ppm de zinc.

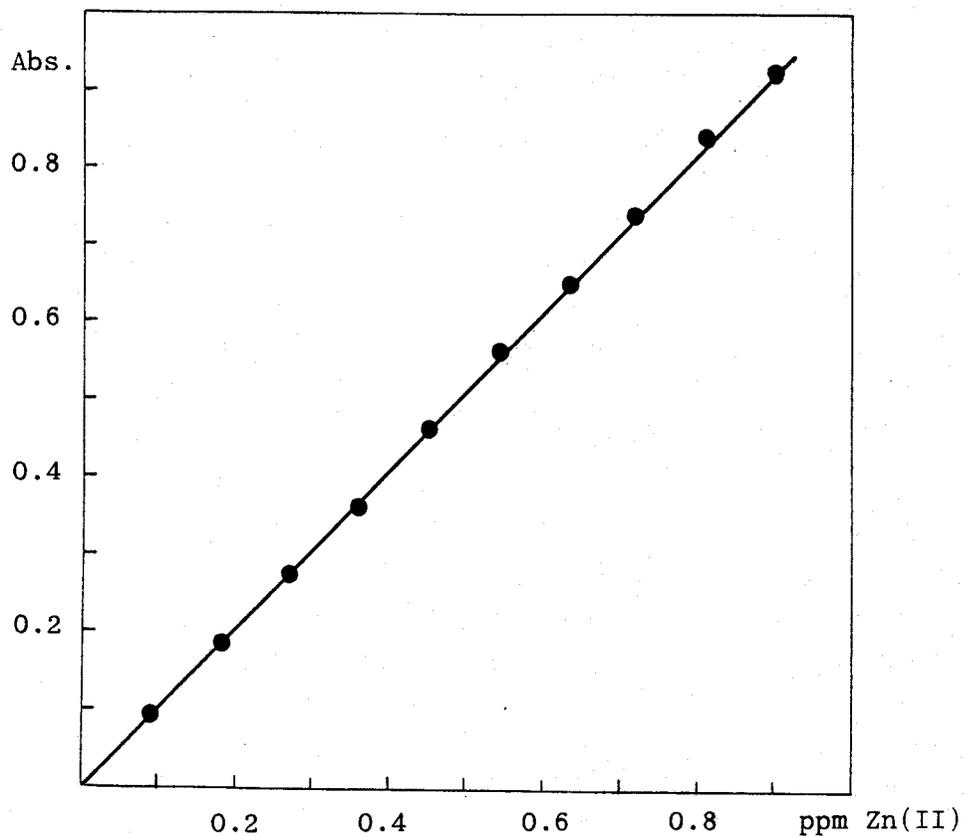


Figura 112.- Ley de Beer para el complejo Zn(II)-PST a pH 4.8

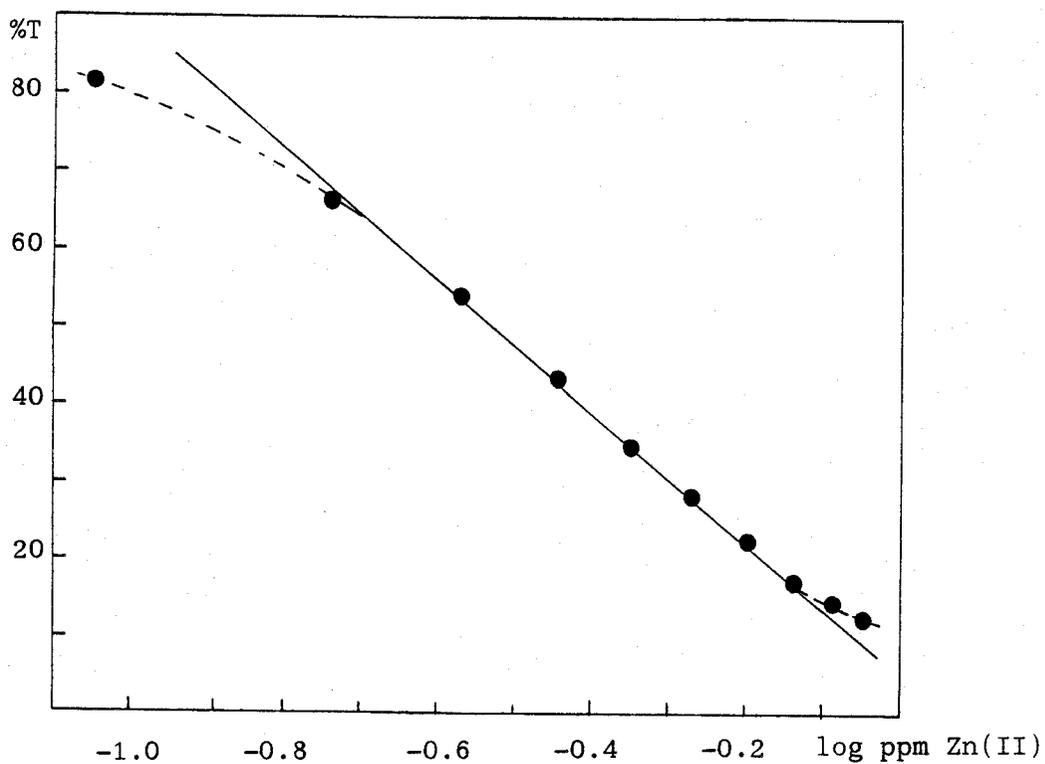


Figura 113.- Gráfico de Ringbom para el complejo Zn(II)-PST a pH 4.8

La reproducibilidad del método se hizo de dos formas distintas. En un caso, se prepararon doce muestras con 0.27 ppm de zinc, el mismo día y usando las mismas disoluciones. El porcentaje de error del método resultó ser de $\pm 0.55\%$, para un intervalo de confianza del 95%. Alternativamente, se prepararon catorce muestras en días distintos y usando diferentes disoluciones; el porcentaje de error del método en estas condiciones para 0.27 ppm de zinc y el mismo intervalo de confianza fue de $\pm 1.52\%$ (Tabla 51).

Interferencias

Siguiendo el método propuesto, se ha estudiado la influencia de iones extraños en la determinación espectrofotométrica de 0.27 ppm de zinc con PST. Los resultados se recogen en la Tabla 52. Puede observarse que el método es bastante selectivo si se compara con otros reactivos clásicos de zinc, no interfiriendo iones tales como Mn(II), Cr(III), Al(III), Sn(II), carbonatos o fosfatos, que suelen hacerlo en otras determinaciones propuestas. Los cationes que interfieren a la misma o menor concentración que el zinc son aquellos que forman complejos coloreados con el reactivo: Co(II), Ni(II), Cu(II), Pd(II), Hg(II), Bi(III), Pb(II), In(III), Fe(II) y (III), y V(V). Con respecto a los aniones, interfieren aquellos que complejan fuertemente al zinc: oxalato, pirofosfato y AEDT, o bien aquellos que destruyen al reactivo: iodato y periodato, sin embargo, un gran número de especies de gran poder complejante no interfieren, como tiosulfato, citrato, cianuro, tiosemicarbácida, tiourea, etc, por lo que se abordó el estudio de la eliminación de interferencias debidas a cationes, con el fin de hacer el método más selectivo (Tabla 53).

En general, los agentes enmascarantes más eficaces son el tiosulfato y el citrato. El primero elimina la interferencia debida a pequeñas cantidades de Cu(II) y Bi(III), y de hasta 25 ppm de Hg(II) o 10 ppm de Pb(II). Por su parte, el citrato enmascara pequeñas cantidades de Fe(II) y (III), Ni(II), y Co(II), aunque este último es más eficazmente enmascarado con tiosemicarbácida, la cual también enmascara al Hg(II), pero no tan eficazmente como el tiosulfato.

Tabla 52.- Estudio de las interferencias del sistema Zn(II)-PST

Ión extraño ppm	Relación ión extraño/Zn	Zn hallado ppm	Error %
1000 Li(I)	3700	0.27	0.0
1000 Na(I)	3700	0.27	0.0
1000 Rb(I)	3700	0.26	-3.7
1000 Cs(I)	3700	0.28	3.7
1000 Be(II)	3700	0.28	3.7
1000 Mg(II)	3700	0.26	-3.7
1000 Ca(II)	3700	0.26	-3.7
1000 Sr(II)	3700	0.26	-3.7
1000 Ba(II)	3700	0.27	0.0
100 Al(III)	370	0.29	7.4
1000 Al(III)	3700	0.27	0.0
100 Ga(III)	370	0.28	3.7
0.10 In(III)	0.37	0.28	3.7
0.25 In(III)	0.9	0.36	33.3
1000 Tl(I)	3700	0.28	3.7
20 Sn(II)	74	0.27	0.0
30 Sn(II)	110	0.26	-3.7
50 Sn(II)	185	ppdo	---
0.5 Pb(II)	1.8	0.27	0.0
1.0 Pb(II)	3.7	0.29	7.4
20 Sb(III)	74	0.27	0.0
30 Sb(III)	110	0.26	-3.7
50 Sb(III)	185	ppdo	---
0.10 Bi(III)	0.37	0.26	-3.7
0.25 Bi(III)	0.9	0.33	22.2
1000 NH ₄ (I)	3700	0.28	3.7
100 Y(III)	370	0.29	7.4
100 La(III)	370	0.28	3.7
100 Ce(IV)	370	0.28	3.7
100 Th(IV)	370	0.28	3.7

Tabla 52.- Continuación

Ión extraño	Relación	Zn hallado	Error
ppm	ión extraño/Zn	ppm	%
100 UO ₂ (II)	370	0.28	3.7
20 Ti(IV)	74	0.26	-3.7
30 Ti(IV)	110	0.30	11.1
20 Zr(IV)	74	0.27	0.0
50 Zr(IV)	185	0.29	7.4
100 Zr(IV)	370	0.25	-7.4
0.25 V(V)	0.9	0.28	3.7
0.50 V(V)	1.8	0.34	25.9
20 Cr(III)	74	0.29	7.4
30 Cr(III)	110	0.30	11.1
30 Mo(VI)	110	0.28	3.7
50 Mo(VI)	185	0.32	18.5
50 W(VI)	185	0.26	-3.7
100 W(VI)	370	0.25	-7.4
30 Mn(II)	110	0.26	-3.7
50 Mn(II)	185	ppdo	---
0.05 Fe(III)	0.18	0.30	11.1
0.10 Fe(III)	0.37	0.35	29.6
0.05 Fe(II)	0.18	0.30	11.1
0.10 Fe(II)	0.37	0.36	33.3
6 Os(VIII)	22	0.30	11.1
0.05 Co(II)	0.18	0.27	0.0
0.10 Co(II)	0.37	0.28	3.7
0.25 Co(II)	0.9	0.34	25.9
0.05 Ni(II)	0.18	0.28	3.7
0.10 Ni(II)	0.37	0.30	11.1
0.25 Ni(II)	0.9	0.40	48.2
0.10 Pd(II)	0.37	0.27	0.0
0.25 Pd(II)	0.9	0.30	11.1
0.50 Pd(II)	1.8	0.34	25.9
0.05 Cu(II)	0.18	0.27	0.0
0.10 Cu(II)	0.37	0.29	7.4
0.50 Cu(II)	1.8	0.39	44.4
3 Ag(I)	11	0.28	3.7

Tabla 52.- Continuación

Ión extraño	Relación	Zn hallado	Error
ppm	ión extraño/Zn	ppm	%
3. Au(III)	11	0.27	0.0
10. Au(III)	37	0.31	14.8
0.10 Cd(II)	0.37	0.28	3.7
0.25 Cd(II)	0.9	0.37	37.0
0.10 Hg(II)	0.37	0.26	-3.7
0.25 Hg(II)	0.9	0.32	18.5
1000 $B_4O_7^{2-}$	3700	0.27	0.0
1000 NO_3^-	3700	0.26	-3.7
10 NO_2^-	37	0.26	-3.7
100 NO_2^-	370	0.40	48.1
1000 PO_4^{3-}	3700	0.27	0.0
10 $P_2O_7^{4-}$	37	0.26	-3.7
25 $P_2O_7^{4-}$	90	0.24	-11.1
100 $P_2O_7^{4-}$	370	0.21	-22.2
1000 AsO_4^{3-}	3700	0.27	0.0
1000 AsO_3^{3-}	3700	0.29	7.4
1000 SO_4^{2-}	3700	0.26	-3.7
1000 SO_3^{2-}	3700	0.27	0.0
1000 $S_2O_3^{2-}$	3700	0.26	-3.7
1000 $S_2O_3^{2-}$	8150	0.27	0.0
1000 SCN^-	3700	0.25	-7.4
1 S^{2-}	3.7	0.24	-11.1
100 SeO_3^{2-}	370	0.27	0.0
1000 SeO_3^{2-}	3700	0.25	-7.4
1000 F^-	3700	0.28	3.7
2000 F^-	7400	0.27	0.0
1000 Cl^-	3700	0.27	0.0
1000 ClO_3^-	3700	0.26	-3.7
1000 ClO_4^-	3700	0.27	0.0

Tabla 52.- Continuación

Ión extraño	Relación	Zn hallado	Error
ppm	ión extraño/Zn	ppm	%
1000 Br ⁻	3700	0.26	-3.7
1000 BrO ₃ ⁻	3700	0.26	-3.7
1000 I ⁻	3700	0.27	0.0
31000 I ⁻	115000	0.27(a)	0.0
10 IO ₃ ⁻	37	0.30	11.1
100 IO ₃ ⁻	370	0.53	96.3
10 IO ₄ ⁻	37	0.27	0.0
100 IO ₄ ⁻	370	0.37	37.0
1000 CO ₃ ²⁻	3700	0.26	-3.7
1000 Tartrato	3700	0.26	-3.7
1000 Citrato	3700	0.26	-3.7
10 Oxalato	37	0.27	0.0
100 Oxalato	370	0.23	-14.8
1000 Ascorbato	3700	0.27	0.0
10000 Tiosemicarbacida	37000	0.26	-3.7
10000 Tiourea	37000	0.28	3.7
10 Tioglicolato	37	0.28	3.7
100 Tioglicolato	370	0.24	-11.1
10000 Etilendiamina	37000	0.25	-7.4
1000 Trietanolamina	3700	0.27	0.0
1000 Tricloroacetato	3700	0.27	0.0
400 CN ⁻	1480	0.28	3.7
1 AEDT	3.7	0.00	-100.0

(a) medido frente a blanco con yoduro.

Puede observarse el comportamiento totalmente análogo que muestran los iones Fe(II) y Fe(III) , posiblemente debido a que, como se apuntó en el capítulo anterior, el reactivo reduce al Fe(III) en un tiempo relativamente corto, por lo que, estrictamente, no se puede hablar de la interferencia debida al Fe(III) .

El aluminio, en concentraciones superiores a 1000 ppm, precipita en el medio, y la centrifugación no es efectiva ya que el precipitado absorbe pequeñas cantidades de zinc, lo que induce a errores por defecto. El uso de fluoruro impide dicha precipitación y aumenta por tanto el nivel de tolerancia para el Al(III) .

El cianuro fue totalmente ineficaz para la eliminación de cualquier interferencia, posiblemente debido a que el pH de trabajo no es el óptimo para la formación de los correspondientes complejos cianurados.

Por último cabe señalar que la interferencia del Cd(II) puede evitarse mediante el uso de yoduro potásico, y que la debida al Hg(II) también puede eliminarse, hasta el nivel de 10 ppm, con ácido ascórbico, ya que el ión Hg(I) no da reacción coloreada con el reactivo. La interferencia debida a cantidades mayores de mercurio no se puede evitar con ácido ascórbico, porque da lugar a la aparición de mercurio elemental.

Tabla 53.- Eliminación de interferencias

Ión extraño	Relación	Zn hallado	Error	Enmascarante
ppm	ión extraño/Zn	ppm	%	ppm
2000 Al(III)	7400	0.27	0.0	2000 F ⁻
0.10 Fe(III)	0.37	0.27	0.0	1000 Citrato
0.25 Fe(III)	0.9	0.29	7.4	" "
0.50 Fe(III)	1.8	0.32	18.5	" "
0.10 Fe(II)	0.37	0.28	3.7	" "
0.25 Fe(II)	0.9	0.28	3.7	" "
0.50 Fe(II)	1.8	0.33	22.2	" "
0.25 Co(II)	0.9	0.27	0.0	" "
0.50 Co(II)	1.8	0.26	-3.7	" "
1.0 Co(II)	3.7	0.33	22.2	" "
1.0 Co(II)	3.7	0.28	3.7	1000 Tiosemicarbacida
0.25 Ni(II)	0.9	0.27	0.0	1000 Citrato
0.50 Ni(II)	1.8	0.29	7.4	" "
1.0 Ni(II)	3.7	0.50	85.2	" "
5 Pb(II)	18	0.25	-7.4	" "
5 Pb(II)	18	0.26	-3.7	2200 Tiosulfato
10 Pb(II)	37	0.29	7.4	" "
20 Pb(II)	74	0.34	25.9	" "
1 Hg(II)	3.7	0.25	-7.4	" "
5 Hg(II)	18	0.26	-3.7	" "
10 Hg(II)	37	0.27	0.0	" "
25 Hg(II)	90	0.28	3.7	" "
50 Hg(II)	180	ppdo	---	" "
0.25 Cu(II)	0.9	0.28	3.7	" "
0.50 Cu(II)	1.8	0.31	14.8	" "
0.75 Cu(II)	2.7	0.34	25.9	" "
0.50 Bi(III)	1.8	0.28	3.7	" "
1.0 Bi(III)	3.7	0.30	11.1	" "
1 Cd(II)	3.7	0.33	22.2	15000 I ⁻
1 Cd(II)	3.7	0.27(a)	0.0	30000 I ⁻
3 Cd(II)	9	0.31(a)	14.8	" "

(a) medido frente a blanco con yoduro.

Tabla 54.- Estudio comparativo de varios reactivos propuestos para la determinación espectrofotométrica de zinc

Reactivo	λ_{\max}	$\epsilon \times 10^{-4}$	pH óptimo	Comentarios	Ref.
Ditizona	540	9.5	6.5-9.5	Extracc. en Cl_4C . Usado en la det. de zinc en agua.	73,79
Dietilditiocarbamato sódico	434	no dado	4-11	Extracción en cloroformo.	1
Verde brillante+ SCN^-	640	---	1.7	Colorimétrico. Usado en análisis de agua.	80
Fenantridina-6-carboxal dehidro-2-piridilhidrazona	533	6.4	9.0	Extracc. en benceno-hexano	81
4-(2'-tiazolilazo)-resorcinol	530	3.7	7.5	Propuesto en el análisis de agua. Interfieren Mn(II), Pb(II)	82
5-Cl- β -PAN	570	8.4	8.0-11.0	Extracc. en eter	83
Diacetil mono(2-piridil)hidrazona	440	5.2	9.8-10.7	Propuesto en el análisis de agua. 20% de etanol	84
Sulfarsazen	500	no dado	amoniacal	Propuesto en el análisis de agua. Preconcentra y aísla el zinc por extracc. con dietil ditiocarbamato sódico.	85
Naranja de xilenol	570	no dado	5.5-5.7	Usado en análisis de agua. Interfieren Fe, Mn, Cu, Pb.	86
5-nitro- β -PAN	623	7.8	8.0-8.8	Det. de zinc en agua embotellada. Interfieren Co, Ni, Cu, Mn, y Fe(II).	87

Tabla 54.- Continuación

Reactivo	λ_{max}	$\epsilon \times 10^{-4}$	pH óptimo	Comentarios	Ref.
2-(5-bromo-2-piridilazo)-5-dietilaminofenol	565	12.0	8.5	Det. de zinc en agua de río. Interfieren Al, Fe, Mn, Cu y otros	88
2-2'-dipiridil-2-quinolilhidrazona	480	6.3	11.5-12.7	Estable solo 25 minutos	89
4-(6-metoxi-3-metilbenzo tiazolilazo)-N-metildifenil amina+SCN ⁻	640	no dado	6-7	Propuesto en el análisis de agua. Extracc. en benceno-fosfato de butilo 28+1	90
Zincon	625	2.4	9	Usado en análisis de agua. Se concentra y aísla el zinc por extracc. con dietilditio carba mato sódico.	91
di- β -naftiltiocarbazona	560	11.3	9.5	Usado en análisis de agua potable. Extracc. en cloroformo.	92
$\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -tetrakis(1-metil piridina-3-yl)porfina	434	18.6	9.5-13.2	Det. indirecta de zinc en agua embotellada.	93
Piridin-2-aldehido saliciloilhidrazona	365	4.8	5.0-6.3	40% de etanol	94
PST	410	6.8	4.5-6.7	40% de dimetilformamida	--

Determinación de zinc en aguas de suministro doméstico

La determinación de zinc en agua potable exige la utilización de un método altamente sensible, que evite la necesidad de una etapa de pre-concentración, o bien la utilización del método de adición estándar. Por otra parte, los sistemas rutinarios de análisis de aguas deben ser sencillos, dignos de confianza y, a ser posible, baratos. Por todo ello, los métodos espectrofotométricos resultan los más convenientes, ya que se encuentran ampliamente extendidos y son fácilmente automatizables (76,77).

El código alimentario español (78) permite un máximo de 1.5 ppm de zinc en aguas potables, como se indica en la Tabla 55, en la que también se encuentran indicados los máximos tolerables de otras especies. Por tanto, los métodos de análisis de zinc en agua debe poder determinar cantidades inferiores a 1 ppm, y estar libre de la interferencia debida a pequeñas cantidades de Cu(II), Fe(II), Mn(II), Cr(III), Pb(II), y otros.

El método propuesto en la presente Memoria reúne los requisitos exigidos en este tipo de análisis: es altamente sensible, simple, no utiliza sustancias tóxicas, y es suficientemente selectivo para el nivel usual de interferencias. Por otra parte, la utilización de mezclas de tiosulfato y citrato permite determinar pequeñas cantidades de zinc en presencia de concentraciones de iones interferentes muy por encima a lo que habitualmente se encuentra en aguas potables. Por todo ello, se abordó el análisis de doce aguas de suministro doméstico de la provincia de Sevilla, comparándose los resultados obtenidos con los hallados por absorción atómica (Tabla 57). Puede observarse una exacta concordancia por ambos métodos.

Otros reactivos han sido propuestos para la determinación de zinc en agua (Tabla 54), sin embargo todos presentan algún inconveniente: poca sensibilidad, inestabilidad del complejo, interferencias o complicación del método debido a la necesidad de extracción. Por otra parte, una de las ventajas que presenta el reactivo PST en la determinación espectrofotométrica de zinc en agua, es que el método se aplica en medio debilmente ácido (pH 4.8), lo cual evita que, en aguas especialmente duras, se produzca

Tabla 55.- Concentración máxima permitida en agua potable de algunas especies, según el código alimentario español.

Especie	max. tolerable	Especie	max. tolerable
Calcio	200 ppm	Arsénico	0.2 ppm
Magnesio	100 ppm	Plomo	0.1 ppm
Hierro+Manganeso	0.3 ppm	Selenio	0.05 ppm
Cobre	1.5 ppm	Cromo	0.05 ppm
Zinc	1.5 ppm	Cianuro	0.01 ppm

Tabla 56.- Determinación de zinc en muestras sintéticas.(a).

Composición ppm	Zn añadido ppm	Zn hallado(b) ppm
0.1 Fe(III)+ 0.3 Cu(II)+ 1 Pb(II)+ 1 Hg(II)	0.27	0.285±0.005
	0.18	0.195±0.005
	0.14	0.162±0.003
0.1 Fe(III)+ 0.1 Cu(II)+ 0.1 Co(II)+ 0.1 Mn(II)	0.27	0.310±0.006
	0.18	0.204±0.006
	0.14	0.165±0.007
0.1 Fe(III)+ 0.3 Cu(II)+ 1 Mn(II)+ 0.1 Pb(II)	0.27	0.276±0.006
	0.18	0.194±0.010
	0.14	0.152±0.009

(a).- Todas las muestras contenían 1000 ppm de citrato y 2000 ppm de tiosulfato.

(b).- Determinación por triplicado.

turbidez debida a la precipitación de carbonato cálcico, el cual por otra parte, secuestraría parte del zinc. En todos los métodos en que la determinación se realiza en medio básico (pH 8), es necesario acidular el agua con ácido nítrico o clorhídrico y hervir, con el fin de eliminar el carbonato como CO_2 .

Tabla 57.- Determinación de zinc en aguas de suministro doméstico

Agua	Dilución	Zn hallado (ppm)	
		con PST(a)	por AAS(b)
1	10/25	0.42±0.03	0.43
2	14/25	0.16±0.01	0.15
3	5/25	1.08±0.03	0.99
4	14/25	0.011±0.007	0.01
5	10/25	0.57±0.01	0.56
6	10/25	0.27±0.02	0.28
7	10/25	0.30±0.02	0.30
8	10/25	1.23±0.01	1.19
9	14/25	0.027±0.007	0.02
10	14/25	0.25±0.01	0.24
11	14/25	<0.01	<0.01
12	14/25	0.105±0.005	0.09

(a).- Determinación por triplicado.

(b).- Determinación simple.

Determinación de zinc en aleaciones

Aunque el procedimiento descrito no es selectivo, el reactivo PST puede aplicarse a la determinación espectrofotométrica de zinc en ciertas aleaciones y minerales que presenten bajo contenido en metales interferentes. Por otra parte, la utilización de resinas de intercambio aniónico permite separar el zinc de un gran número de otros iones, basándose en las distintas constantes de formación de los complejos con el ión cloruro, y aplicar el método a muestras en las que los iones perturbadores se encuentren en una proporción elevada.

Se ha determinado el contenido de zinc en cinco muestras que abarcan un amplio rango de concentración de dicho metal. En tres de ellas, la relación entre el zinc y los metales interferentes era adecuada como para poder realizar la determinación directamente o usando agentes enmascarantes. En las otras dos, fue necesario separar el zinc mediante cromatografía de cambio iónico. Se ha seguido para ello el procedimiento descrito por Huffman y col. (95), usando la resina Dowex 1x8.

La composición de las muestras analizadas junto con el procedimiento usado en su disolución se expone a continuación:

Concentrado de plomo X.— Aproximadamente 0.5 g de concentrado se disolvieron en una mezcla de 100 ml de agua regia y 10 ml de bromo a ebullición. Se llevó a sequedad y el residuo se disolvió en 25 ml de ácido nítrico concentrado, llevándose a 250 ml con agua. La composición del concentrado es la siguiente: plomo 63.77%, zinc 7.73%, cobre 3.28%, silicio 0.03%, antimonio 0.16%, arsénico 0.06%, sílice 2.44%, y hierro 3.70%.

Latón de alta tensión BCS 390.— Aproximadamente 0.5 g se disolvieron en 50 ml de agua regia a ebullición, y se llevó a sequedad. El residuo se disolvió en agua y se llevó a 250 ml (96). La composición del latón es: cobre 57.1, estaño 0.34%, plomo 1.04%, hierro 0.83%, aluminio 0.83%, manganeso 1.30%, níquel 0.03%, y zinc 38.6%.

Bronce de aluminio BAS 32a.- Aproximadamente 0.5 g de muestra se disolvieron en 50 ml de agua regia con unas gotas de agua oxigenada. La disolución se llevó a sequedad y el residuo se trató con 25 ml de ácido clorhídrico concentrado. La solución se volvió a llevar a sequedad y el residuo se disolvió en agua y se llevó a 50 ml (96). Se pasó 5 ml de esta disolución por columna, y el eluido de zinc se llevó a 100 ml con agua. El certificado de composición del bronce es: cobre 85.9%, hierro 2.67%, aluminio 8.8%, níquel 1.16%, manganeso 0.27%, y zinc 0.94%.

Aleación de magnesio con 8% de aluminio BCS 316.- Aproximadamente 0.5 g de aleación se disolvió en una mezcla de agua, ácido clorhídrico y ácido nítrico (25+3+1). La disolución se evaporó hasta un pequeño volumen y se llevó a 250 ml con agua. La composición de la aleación es: aluminio 8.01%, zinc 0.68%, manganeso 0.28%, cobre 0.04%, silicio 0.055%, hierro 0.009%, níquel 0.004%, plomo 0.024%, estaño 0.005%, y resto magnesio.

Aluminio BCS 195g.- Aproximadamente 1 g de aluminio se disolvió a temperatura ambiente en 50 ml de HCl 1:1. Cuando cesó la reacción, se trató con 10 ml de ácido nítrico concentrado y se evaporó hasta un pequeño volumen, el cual se trató con 25 ml de ácido clorhídrico concentrado y se llevó hasta 100 ml con agua. Una alícuota de 25 ml de esta disolución se separó en columna, y el eluido de zinc se redujo por evaporación a un pequeño volumen, llevándose a 25 ml con agua. El certificado de composición del aluminio es: aluminio 99.85%, silicio 0.035%, hierro 0.080%, cobre 0.001%, titanio 0.002%, manganeso 0.001%, vanadio 0.004%, zinc 0.015%, y galio 0.009%.

Los resultados obtenidos en la determinación del zinc, se encuentran recogidos en la Tabla 58.

Tabla 58.- Determinación de zinc en varias muestras

Muestra	Concentración g/l	Dilución	Zn hallado %(a)	Zn certificado %
BCS 390	1.9964	1/1200	38.4±0.6(b)	38.6
Pb-concentrado X	1.9990	1/250	7.74±0.03(b)	7.73
BAS 32a	8.533	3/500	1.05±0.06(c)	0.94
BCS 316	2.0128	3/50	0.680±0.003	0.68
BCS 195g	14.356	4/25	0.0147±0.0004(c)	0.015

(a).- Determinación por triplicado.

(b).- Con 1000 ppm de citrato y 2200 ppm de tisuftato.

(c).- Previa separación del zinc por cambio iónico.

CAPITULO IV.- DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE

Hg(II) CON PST.

El mercurio es uno de los metales más tóxicos que se conocen (97). Las agencias gubernamentales de muchos países han delimitado la máxima cantidad permisible en alimentos entre 0.05 y 0.5 ppm (98), por ello es necesario la utilización de un método de determinación que sea altamente sensible, fiable y lo más simple posible, ya que generalmente es necesario un control de calidad continuo para el análisis de bajos contenidos de mercurio (99).

Practicamente, se puede decir que se han aplicado todas las técnicas analíticas en la determinación de mercurio, sin embargo, las más utilizadas en análisis rutinario son la espectrofotometría y la absorción atómica, tanto por la técnica de vapor frío como por la de cámara de grafito. Dequidt y col.(100) indican que, aunque la absorcion atómica sin llama es un método seductor en principio para la determinación de mercurio, cuando se trata de medios ricos en materia orgánica necesita de una preparación de la muestra extremadamente laboriosa, por lo que prefieren los métodos espectrofotométricos. Por otra parte, varios comités de métodos analíticos recomiendan el método espectrofotométrico con ditizona para la determinación de pequeñas cantidades de mercurio en materia orgánica (101), efluentes (102), y alimentos (103).

Hasta la fecha, ningún reactivo colorimétrico se ha mostrado superior a la ditizona (104), sin embargo, este reactivo altamente sensible requiere en su manipulación un cuidado extremo debido a las interferencias de otros metales que también son complejados por la ditizona. Por otra parte, la utilización de este reactivo en la determinación de pequeñas cantidades de mercurio, supone la utilización de la técnica denominada "de color único", que implica el reextraer en medio básico la ditizona en exceso, por lo que el número de manipulaciones se duplica.

Por todo lo anteriormente comentado, consideramos que el proponer un nuevo reactivo para la determinación espectrofotométrica de mercurio, que presente selectividad y sensibilidad similar a la ditizona, pero que simplifique la técnica, puede presentar un gran interés.

Algunas características del sistema Hg(II)-PST ya se han indicado en el Capítulo II. El complejo presenta máximo de absorción a 400 nm y el desarrollo de la coloración es máxima entre pH 4.2 y 5.5, cuando se usan 3 ml de disolución de reactivo al 0.1%.

Se estudian a continuación los distintos parámetros que puedan influir sobre el desarrollo del complejo Hg(II)-PST, con el fin de establecer una técnica fotométrica adecuada para la determinación de mercurio.

Cantidad óptima de reactivo

El complejo Hg(II)-PST presenta estequiometría 1:2 (M:L) en exceso de reactivo, sin embargo, puede observarse en el gráfico del método de la razón molar (Fig. 104a), que la absorbancia no se estabiliza incluso a relaciones PST/Hg(II) superiores a 6, por lo que se ha estudiado la cantidad de reactivo necesaria para el desarrollo total de la coloración (Tabla 59). Puede observarse que la absorbancia de este complejo no se estabiliza hasta relaciones PST/Hg(II) superiores a 20, por lo que, en todo el trabajo posterior, se usaron 3 ml de disolución de reactivo al 0.1%, que supone una relación PST/Hg(II) superior a 50.

Tabla 59.- Cantidad óptima de reactivo

ml PST 0.1%	PST/Hg(II)	Absorbancia del complejo(a)			Abs. blanco 400 nm
		400 nm	415 nm	420 nm	
0.5	8.5	0.412	0.295	0.235	0.027
1.0	17	0.451	0.332	0.260	0.030
1.5	25	0.470	0.340	0.270	0.045
2.0	34	0.472	0.343	0.273	0.050
3.0	51	0.479	0.344	0.277	0.060
4.0	67	0.480	0.350	0.280	0.076
5.0	84	0.482	0.345	0.278	0.096

(a).- 1.5 ppm de Hg(II); 40% de dimetilformamida; pH 4.5.

Influencia de la cantidad de tampón y de la fuerza iónica

Como se indicó en el Capítulo II, cuando se utilizan 3 ml de disolución de reactivo, el complejo Hg(II)-PST se forma en presencia de grandes cantidades de AEDT, por tanto, se realizó todo el estudio posterior con un tampón de pH 4.7 que además es 0.1 M en AEDT, y cuya composición está descrita en el Capítulo I. Cantidades variables de dicho tampón no afecta a la absorbancia del complejo (Tabla 60), pero si influye sobre la absorbancia del blanco medido frente a agua, muy posiblemente debido a que enmascara pequeñas cantidades de iones metálicos que contaminan los reactivos y el agua destilada. En todo el estudio posterior, se usaron 2 ml de dicho tampón.

La adición de cantidades variables de KNO_3 1M (0-5 ml) no ejerce influencia sobre la absorbancia del quelato, por lo que en experiencias posteriores no se añadió agente salino.

Tabla 60.- Influencia de la cantidad de tampón

Cantidad de tampón	Absorbancia del complejo(a)			Abs. blanco
	400 nm	415 nm	420 nm	400 nm
1 ml(b)	0.598	0.428	0.350	0.060
5 ml(b)	0.600	0.437	0.353	0.063
1 ml	0.592	0.430	0.348	0.035
2 ml	0.590	0.427	0.341	0.020
3 ml	0.586	0.427	0.350	0.027
4 ml	0.583	0.423	0.346	0.024
5 ml	0.591	0.435	0.351	0.026

(a).- 1.9 ppm de Hg(II); 40% de dimetilformamida.

(b).- Tampón de igual concentración en ácido acético y potasa, pero que no incluye AEDT.

Elección e influencia del disolvente

Se ha registrado los espectros del complejo Hg(II)-PST en varios solventes miscibles con agua (Fig. 112), siguiéndose la estabilidad del quelato en los distintos medios (Tabla 61). Puede observarse que la máxima absorbancia se obtiene en mezcla agua-dimetilformamida 3+2. El porcentaje de dimetilformamida afecta al valor de la absorbancia, pero esta se mantiene estable entre un 40% y un 52% (máxima cantidad ensayada)(Tabla 62). Por otra parte, la proporción de dicho solvente también influye sobre la absorbancia del blanco medida frente a agua, disminuyendo dicha absorbancia conforme aumenta el porcentaje de dimetilformamida en el medio, sin que podamos ofrecer una explicación para este efecto.

Se ha elegido como medio de trabajo un 40% de dimetilformamida. Aunque dicho porcentaje se encuentra en el límite mínimo necesario para que se desarrolle totalmente la coloración, hay que tener en cuenta que no es conveniente utilizar proporciones superiores, debido al coste del disolvente y a que se favorece la precipitación de sales iónicas. Por otra parte, variaciones del $\pm 2\%$ de dicha proporción de dimetilformamida en el medio, provocan variaciones inferiores al 3% en la medida de la absorbancia del complejo, e inferiores al 2% en la absorbancia del blanco correspondiente medido frente a agua.

Por último, hay que hacer notar que las muestras con porcentajes de dimetilformamida inferiores al 30%, se enturbian antes de 30 minutos de enrasadas, mientras que los correspondientes blancos no lo hacen. Esto indica que el complejo Hg(II)-PST es el que precipita, lo cual confirma los datos de estequiometría obtenidos en el Capítulo II: el complejo es de estequiometría 1:2 (M:L), y por tanto ha de ser neutro y precipitar en medios con alto contenido en agua.

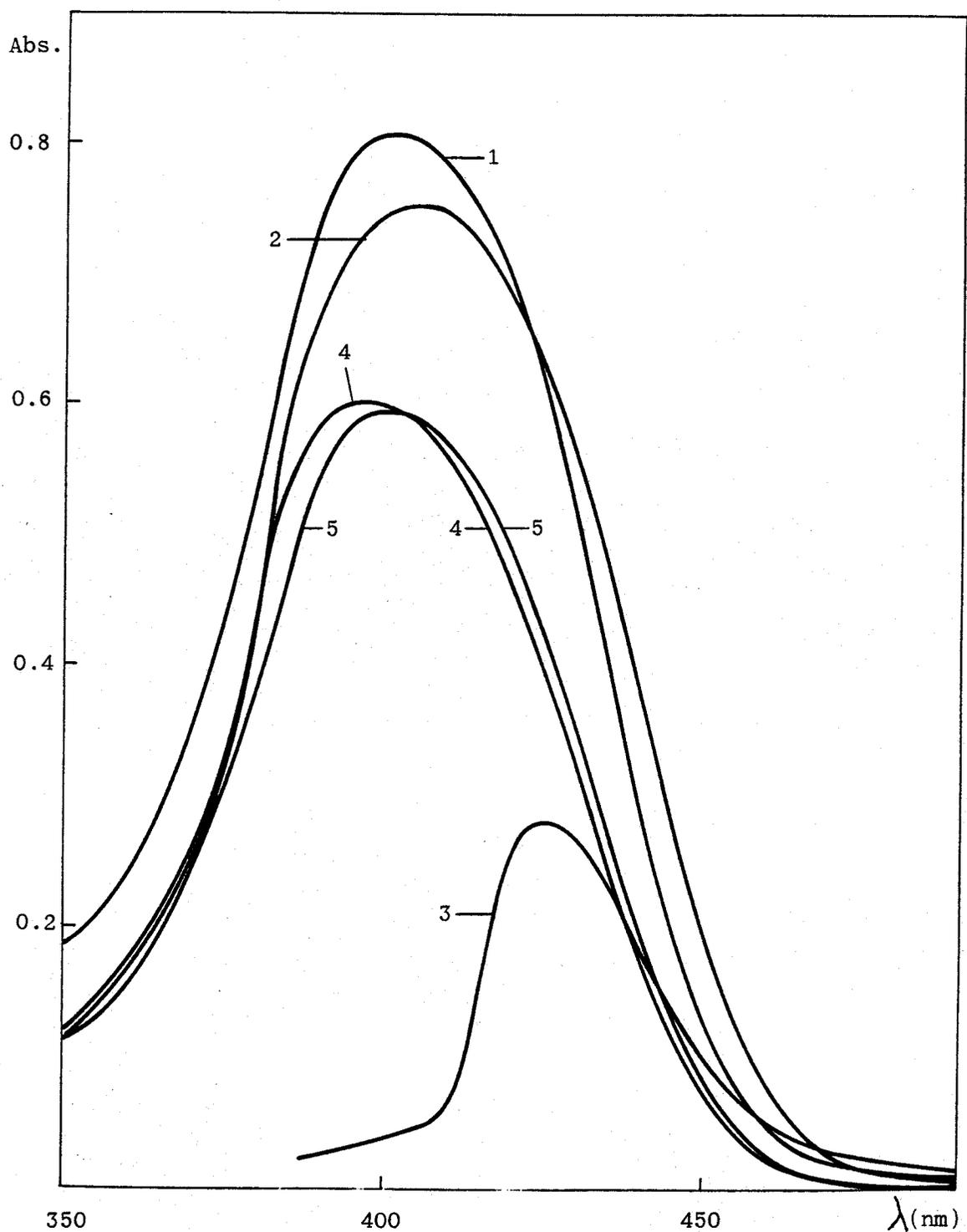


Figura 112.- Espectros del complejo Hg(II)-PST en distintos solventes.
2.28 ppm de mercurio. 1.- Agua-dimetilformamida 3+2;
2.- dimetilformamida; 3.- dioxano; 4.- metanol; 5.- etanol.

Tabla 61.- Características fotométricas y estabilidad del complejo
Hg(II)-PST en varios solventes miscibles con agua.

Solvente	λ_{\max}	$\epsilon \times 10^{-3}$	% variación de absorbancia	
			1 día	1 semana
Agua-dimetilformamida 3+2	400	65.0	-0.9	-19.8
Dimetilformamida	405	61.8	2.1	-0.6
Dioxano	425	20.1	-78.2	-81.7
Metanol	398	50.3	-5.6	-11.7
Etanol	400	49.1	-1.4	-2.0

Tabla 62.- Influencia del porcentaje de dimetilformamida en el complejo
Hg(II)-PST.

Dimetilformamida %	Absorbancia del complejo(a)			Abs. blanco 400 nm
	400 nm	415 nm	420 nm	
20	0.344	0.300	0.277	0.048
24	0.378	0.273	0.226	0.044
28	0.440	0.287	0.228	0.040
32	0.450	0.310	0.245	0.034
36	0.466	0.334	0.269	0.029
40	0.480	0.352	0.282	0.026
44	0.481	0.354	0.281	0.025
48	0.476	0.354	0.282	0.023
52	0.479	0.362	0.300	0.019

(a).- 1.5 ppm de Hg(II).

Influencia del orden de adición

Variando el orden en que se adicionaron el mercurio, reactivo y tampón, no se apreciaron diferencias significativas en la absorbancia a ninguna longitud de onda, por lo que se eligió la secuencia: mercurio, tampón y reactivo, que consideramos la más lógica ya que, de esta forma, los iones interferentes se encontrarán enmascarados por el AEDT antes de añadir el reactivo. Hay que tener en cuenta que, aunque todos los complejos metal-PST se destruye por adición de AEDT (si se exceptúan los de Hg(II) y Pd(II)), la desaparición total de la coloración puede llegar a tardar semanas, como en el caso del Fe(II). Desde este punto de vista, se puede considerar entonces que el orden de adición es crítico, siendo obligado añadir el tampón antes que el reactivo.

Estabilidad del complejo Hg(II)-PST

En la Tabla 61 se observa que, aunque el medio agua-dimetilformamida 3+2 es el que confiere al complejo mayor absorptividad molar, también lo inestabiliza con relación a otros solventes, por lo que se ha seguido la absorbancia que presenta el complejo con el tiempo a tres longitudes de onda (Tabla 63).

Puede observarse que el complejo es estable durante un día. A partir de ese periodo, la absorbancia disminuye lentamente, mostrando una variación de aproximadamente el 10% al segundo día y de aproximadamente el 20% a la semana. No se observan variaciones significativas en la absorbancia del blanco a 400 nm.

El sistema reúne por tanto las condiciones requeridas de estabilidad para la determinación espectrofotométrica de mercurio.

Tabla 63.- Estabilidad del complejo Hg(II)-PST

Tiempo	Absorbancia del complejo(a)			Abs. blanco
	400 nm	415 nm	420 nm	400 nm
0	0.478	0.349	0.277	0.027
30 min.	0.478	0.346	0.276	0.028
1 hora	0.470	0.347	0.275	0.025
2 horas	0.475	0.344	0.274	0.024
12 horas	0.477	0.345	0.263	0.023
1 día	0.467	0.337	0.276	0.026
2 días	0.430	0.313	0.247	0.023
7 días	0.370	0.265	0.222	0.025

(a).- 1.5 ppm de Hg(II).

Procedimiento recomendado

Resumiendo los resultados anteriormente descritos, se propone el siguiente método para la determinación espectrofotométrica de mercurio con PST.

Técnica.- En un matraz de 25 ml, se pone una alícuota de disolución problema a analizar y 2 ml de disolución reguladora acético-acetato potásico de pH 4.7 que es 0.1 M en AEDT. Se espera aproximadamente un minuto y se añaden 3 ml de disolución de PST.H₂O al 0.1% en dimetilformamida y 7 ml de dimetilformamida. Se enrasa con agua y se mide la absorbancia a 400 nm frente a blanco preparado de igual forma pero sin catión.

Ley de Beer. Seguridad y precisión del método

Siguiendo el procedimiento recomendado, se prepararon una serie de muestras con cantidades variables de mercurio, y se midió la absorbancia a 400 nm. Los datos obtenidos están recogidos en la Tabla 64, y se han representado en la Figura 113. La ley de Beer se cumple entre 0 y 3.0 ppm de Hg(II). La recta obtenida responde a la ecuación $y = 0.3167x + 0.001$, con un coeficiente de correlación de 1.0000. El coeficiente de absortividad molar resultante es de 6.4×10^4 litros $\text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$, lo cual coloca al reactivo PST entre los más sensibles para la determinación espectrofotométrica de mercurio (Tabla 68). La sensibilidad, según Sandell (1), es de 3.13 ng cm^{-2} .

La zona de mínimo error, según Ringbom (75), está comprendida entre 0.50 y 3.0 ppm de Hg(II) (Tabla 64, Fig. 114).

La reproducibilidad del método para 0.75 ppm de Hg(II), preparando todas las muestras el mismo día, indica que el error del método es de $\pm 1.28\%$, para un intervalo de confianza del 95% (once muestras). Preparando las muestras en días distintos, el error del método es de $\pm 0.82\%$ (doce muestras), para el mismo intervalo de confianza (Tabla 65).

Interferencias

Siguiendo el método propuesto, se han estudiado la interferencia de iones extraños en la determinación espectrofotométrica de 0.75 ppm de Hg(II) con PST (Tabla 66).

Como era de esperar debido a la utilización de AEDT, el método es muy selectivo, interfiriendo solamente los metales nobles, el tiosulfato, el yoduro y el cianuro. Algunos cationes interfieren debido a que forman complejos coloreados con AEDT, como en el caso del V(V), Fe(II), Fe(III), Cr(III) y, en menor medida, Ni(II); pero esta interferencia es fácilmente soslayable si se utiliza un blanco que contenga el catión interferente y el buffer. Entre los aniones, además de los que forman complejos fuertes con el mercurio, interfieren algunos que poseen propiedades reductoras, como el nitrito, arsenito y ascorbato, posiblemente

Tabla 64.- Ley de Beer y gráfico de Ringbom para el complejo Hg(II)-PST

ppm de Hg(II)	Absorbancia	log ppm Hg(II)	%T
0.19	0.061	-0.72	86.9
0.37	0.119	-0.43	76.0
0.75	0.242	-0.12	57.3
1.13	0.357	0.05	43.9
1.50	0.478	0.18	33.3
1.88	0.595	0.27	25.5
2.25	0.711	0.35	19.4
2.63	0.835	0.42	14.6
3.00	0.954	0.48	11.1
3.38	1.070(a)	0.53	8.5
3.76	1.174(a)	0.57	6.7

(a).- Valores no utilizados en el cálculo de la absortividad molar.

Tabla 65.- Reproducibilidad del método

Absorbancias de la serie preparada en el mismo día(a)		Absorbancias de la serie preparada en diferentes días(a)	
0.250	0.247	0.241	0.242
0.252	0.244	0.242	0.245
0.244	0.240	0.240	0.242
0.237	0.247	0.248	0.243
0.245	0.240	0.246	0.247
0.240		0.250	0.242
n=11	$\bar{x} = 0.244$	n=12	$\bar{x} = 0.244$
s= 4.65×10^{-3}		s= 3.31×10^{-3}	
sm= 1.40×10^{-3}		sm= 9.05×10^{-4}	
error= $\pm 1.28\%$		error= $\pm 0.82\%$	

(a).- 0.75 ppm de mercurio.

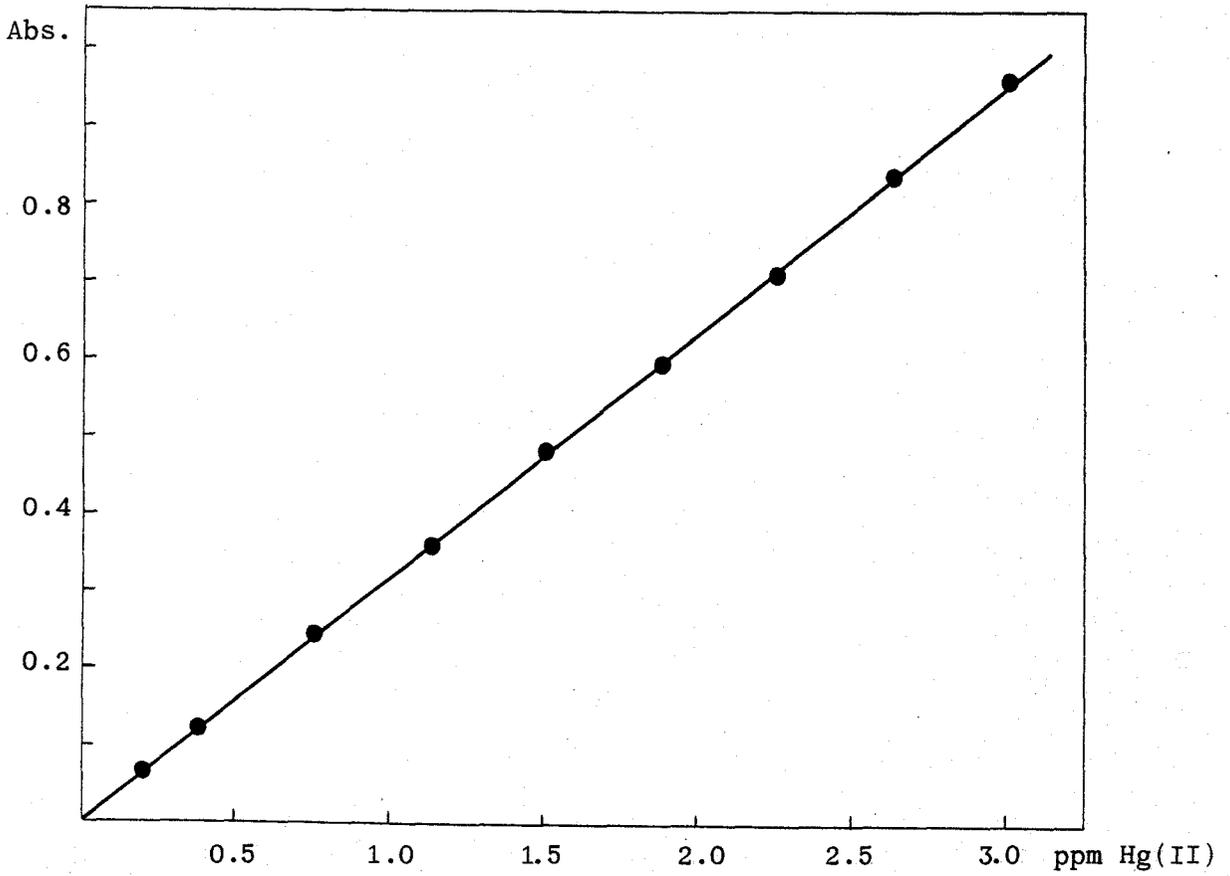


Figura 113.- Ley de Beer para el complejo Hg(II)-PST a pH 4.7

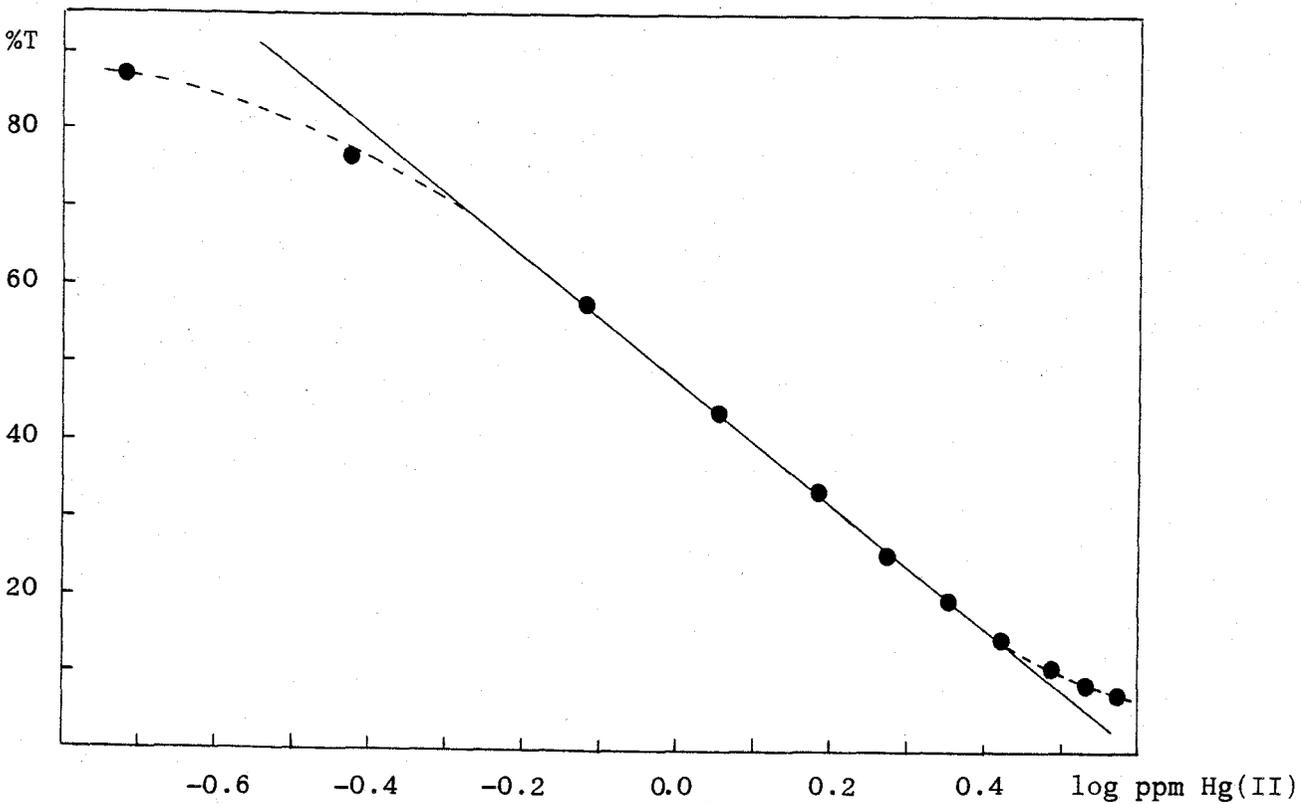


Figura 114.- Gráfico de Ringbom para el complejo Hg(II)-PST a pH 4.7

debido a que reducen total o parcialmente al mercurio, sin embargo, otros como sulfito y oxalato no interfieren.

Al igual que ocurría en la fotometría del zinc, yodato y peryodato interfieren a nivel de 100 ppm, debido a que destruyen parcialmente al reactivo y dan lugar a la aparición de una cierta tonalidad amarilla.

Aunque el método es muy selectivo, se ha ampliado el nivel de tolerancia para algunos cationes mediante el uso de agentes enmascarantes. El uso de mayores cantidades de AEDT, aumenta mucho la tolerancia para Zn(II), Cd(II), In(III), y Mn(II), y en menor medida para Cu(II). El uso de tartrato, elimina la interferencia de hasta 1000 ppm de Sn(II) o Sb(III) (Tabla 67).

Por último, hay que indicar que la utilización de bromato, de gran poder oxidante, disminuye las interferencias debidas a arsenito y nitrito, aunque no las eliminan totalmente.

Tabla 66.- Estudio de las interferencias del sistema Hg(II)-PST

Ión extraño ppm	Relación ión extraño/Hg(II)	Hg hallado ppm	Error %
1000 Li(I)	1333	0.77	2.7
1000 Na(I)	1333	0.75	0.0
1000 Rb(I)	1333	0.75	0.0
1000 Cs(I)	1333	0.73	-2.7
1000 Be(II)	1333	0.78	4.0
1000 Mg(II)	1333	0.73	-2.7
1000 Ca(II)	1333	0.75	0.0
1000 Sr(II)	1333	0.76	1.3
1000 Ba(II)	1333	0.77	2.7
1000 Al(III)	1333	0.78	4.0
1000 Ga(III)	1333	0.75	0.0
100 In(III)	133	0.73	-2.7
300 In(III)	400	0.78	4.0
500 In(III)	667	0.81	8.0
1000 Tl(I)	1333	0.74	-1.3
100 Sn(II)	133	0.72(a)	-4.0
1000 Pb(II)	1333	0.75	0.0
50 Sb(III)	67	0.78	4.0
100 Sb(III)	133	0.39	-48.0
100 Bi(III)	133	0.72	-4.0
500 Bi(III)	667	0.72	-4.0
1000 Bi(III)	1333	ppdo	---
1000 NH ₄ (I)	1333	0.74	-1.3
1000 Y(III)	1333	0.75	0.0
1000 La(III)	1333	0.75	0.0
1000 Ce(IV)	1333	0.72	-4.0
1000 Th(IV)	1333	0.76	1.3
100 UO ₂ (II)	133	0.72	-4.0
1000 UO ₂ (II)	1333	1.15	48.8
1000 UO ₂ (II)	1333	0.78(b)	4.0

Tabla 66.- Continuación

Ión extraño	Relación	Hg hallado	Error
ppm	ión extraño/Hg(II)	ppm	%
50 Ti(IV)	67	0.80(a)	6.7
50 Zr(IV)	67	0.80	6.7
10 V(V)	13	0.77	2.7
20 V(V)	27	0.82	9.3
100 V(V)	133	1.90	>100.0
100 V(V)	133	0.70(b)	-6.7
20 Cr(III)	27	0.79	5.3
50 Cr(III)	67	1.00	33.9
50 Cr(III)	67	0.77(b)	2.7
1000 Mo(VI)	1333	0.74	-1.3
1000 W(VI)	1333	0.73	-2.7
100 Mn(II)	133	0.74	-1.3
200 Mn(II)	267	0.82(a)	9.3
10 Fe(III)	13	0.77	2.7
20 Fe(III)	27	0.89	18.7
100 Fe(III)	133	1.78	>100.0
100 Fe(III)	133	0.79(b)	5.3
10 Fe(II)	13	0.77	2.7
20 Fe(II)	27	0.89	18.7
3 Os(VIII)	4	0.76	1.3
6 Os(VIII)	8	0.82	9.3
100 Co(II)	133	0.78	4.0
200 Co(II)	267	0.93	24.0
100 Ni(II)	133	0.75	0.0
200 Ni(II)	267	0.78	4.0
300 Ni(II)	400	0.80	6.7
400 Ni(II)	533	0.88	17.3
0.1 Pd(II)	0.13	0.76	1.3
0.5 Pd(II)	0.67	0.89	18.7
1.0 Pd(II)	1.3	1.28	70.7
5 Cu(II)	6.7	0.75	0.0
10 Cu(II)	13	0.80	6.7
20 Cu(II)	27	0.92	22.7

Tabla 66.- Continuación

Ión extraño	Relación	Hg hallado	Error
ppm	ión extraño/Hg	ppm	%
3 Ag(I)	4	0.78	4.0
10 Ag(I)	13	0.85	13.3
3 Au(III)	4	0.75	0.0
10 Au(III)	13	0.81	8.0
300 Zn(II)	400	0.75	0.0
400 Zn(II)	533	0.74	-1.3
500 Zn(II)	667	>3	>100.0
500 Cd(II)	667	0.75	0.0
1000 B ₄ O ₇ ²⁻	1333	0.75	0.0
1000 NO ₃ ⁻	1333	0.75	0.0
100 NO ₂ ⁻	133	0.77	2.7
1000 NO ₂ ⁻	1333	1.33	77.3
1000 PO ₄ ³⁻	1333	0.76	1.3
1000 P ₂ O ₇ ⁴⁻	1333	0.76	1.3
1000 AsO ₄ ³⁻	1333	0.73	-2.7
10 AsO ₃ ³⁻	13	0.75	0.0
100 AsO ₃ ³⁻	133	0.26	-65.3
1000 SO ₄ ²⁻	1333	0.75	0.0
1000 SO ₃ ²⁻	1333	0.75	0.0
1 S ₂ O ₃ ²⁻	1.3	0.73	-2.7
10 S ₂ O ₃ ²⁻	13	0.37	-50.7
1 S ²⁻	1.3	0.16	-78.7
100 SCN ⁻	133	0.75	0.0
1000 SCN ⁻	1333	0.42	-44.0
1000 SeO ₃ ²⁻	1333	0.74	-1.3
1000 F ⁻	1333	0.77	2.7
1000 Cl ⁻	1333	0.75	0.0
1000 ClO ₃ ⁻	1333	0.74	-1.3
1000 ClO ₄ ⁻	1333	0.75	0.0
1000 Br ⁻	1333	0.74	-1.3

Tabla 66.- Continuación

Ión extraño	Relación	Hg hallado	Error
ppm	ión extraño/Hg	ppm	%
1000 BrO_3^-	1333	0.75	0.0
1 I^-	1.3	0.75	0.0
10 I^-	13	0.70	-6.7
100 I^-	133	0.41	-45.3
10 IO_3^-	13	0.74	-1.3
100 IO_3^-	133	0.85	13.3
10 IO_4^-	13	0.78	4.0
100 IO_4^-	133	0.80	6.7
1000 CO_3^{2-}	1333	0.75	0.0
10000 Tartrato	13333	0.73	-2.7
5000 Citrato	6667	0.73	-2.7
2000 Oxalato	2667	0.79	5.3
1000 Tricloroacetato	1333	0.74	-1.3
1000 Ascorbato	1333	0.00	-100.0
10000 AEDT	13333(c)	0.75	0.0
2 CN^-	2.7	0.75	0.0
5 CN^-	6.7	0.73	-2.7
10 CN^-	13	0.48	-36.0

(a).- Centrifugado.

(b).- Medido frente a blanco con catión y tampón.

(c).- En la cantidad indicada, no se incluye el AEDT incorporado por el tampón.

Tabla 67.- Eliminación de interferencias

Ión extraño ppm	Relación ión extraño/Hg	Hg hallado ppm	Error %	Enmascarante ppm
1000 Sn(II)	1333	0.72	-4.0	10000 Tartrato
1000 Sb(III)	1333	0.73	-2.7	" "
1000 In(III)	1333	0.75	0.0	5 ml AEDT 0.1 M
1000 Mn(II)	1333	0.78	4.0	" " "
500 Ni(II)	667	0.93	24.0	" " "
500 Ni(II)	667	0.75(a)	0.0	" " "
30 Cu(II)	40	0.78	4.0	" " "
40 Cu(II)	53	0.84	12.0	" " "
1000 Zn(II)	1333	0.76	1.3	" " "
2000 Zn(II)	2667	0.77	2.7	7 ml AEDT 0.1 M
1000 Cd(II)	1333	0.73	-2.7	5 ml AEDT 0.1 M

(a).- Medido frente a blanco con níquel, AEDT y tampón.

Tabla 68.- Estudio comparativo de varios reactivos propuestos para la determinación espectrofotométrica de mercurio.

Reactivo	λ_{\max}	$\epsilon \times 10^{-4}$	pH óptimo	Comentarios	Ref.
Ditizona	480	6.8	0.5N H ₂ SO ₄	Extracc. en Cl ₄ C.	73
4,4'-bis(dimetilamino) tiobenzofenona	550	8.8	3.0±0.2	Extracc. en alcohol isoamílico.	105
di- β -naftiltiocarbazona	515	no dado	1.5	Extracc. en cloroformo.	106
Difenilcarbazona	570	no dado	6-8	Extracc. en benceno	107
p-dimetilaminobenciliden rodanina	480	≈ 1.5	0.08M HNO ₃	Medio acuoso. No cumple la ley de Beer. Estable solo 20 min.	108,109
Piridin-2-azo-p-dimetil anilina	550	3.8	6.0-6.5	Medio acuoso	110
4,5-difenil-2-(8-quinolil azo)imidazol	580	7.4	no dado	Extracción. Interfieren AEDT, Cu, V, y otros.	111

Tabla 68.- Continuación

Reactivo	λ_{\max}	$\epsilon \times 10^{-4}$	pH óptimo	Comentarios	Ref.
Cristal violeta+Br ⁻	595	9.6	0.9-1.2	Extracc. en acetato de isopen-tilo. Interfieren Sb, Cd, Pb.	112
di-2-piridilglioxal-2-quinolilhidrazona	485	3.9	6.8-9.6	Medio etanolico. Interfieren Co, Zn, Fe, AEDT, y otros.	113
Cloruro de 1-hexadecilpi-ridina+ditiizona	555	8.4	12.9	Medio acuoso. Interfieren Cd, Zn, Co, Cu, y Ag.	114
Verde malaquita+I ⁻	630	8.7	4.5-7.5	Extracc. en benceno.	115
Violeta de metilo+I ⁻	600	7.1	4.5-7.5	Extracc. en tolueno	115
PST	400	6.4	4.2-5.5	40% dimetilformamida	--

Determinación de mercurio en blenda de zinc

La elevada sensibilidad y selectividad que muestra el reactivo PST en su reacción con Hg(II) en medio conteniendo AEDT, permite determinar pequeñas cantidades de dicho metal en matrices complejas, por lo que es adecuado para el análisis de minerales que contengan trazas de mercurio. Desafortunadamente, solo se ha podido conseguir un mineral de este tipo con contenido de mercurio certificado: la blenda de zinc III. La composición del mineral es la siguiente: zinc 52.99%, plomo 3.89%, cobre 0.12%, estaño 0.0018%, mercurio 0.039%, arsénico 0.13%, hierro 6.59%, manganeso 1.45%, cadmio 0.17%, germanio 0.04%, plata 0.005%, y azufre 30.04%.

Aproximadamente 0.75 g del mineral se disolvió a reflujo en una mezcla de 50 ml de agua regia y 25 ml de bromo, un tratamiento lo suficientemente oxidante como para impedir la formación de mercurio elemental que, al volatilizarse, daría lugar a errores por defecto. Una vez expulsado el bromo y los óxidos de nitrógeno, se dejó enfriar y se filtró, llevándose a 250 ml con agua.

El análisis del mercurio en la disolución anterior, no puede realizarse por aplicación directa del método propuesto, ya que al establecer la dilución adecuada para determinar el Hg(II), precipitan los otros iones presentes, debido a la proporción de dimetilformamida en el medio. Por eso, se usó de forma alternativa el método de la adición estándar, usando 4 ml de disolución reguladora, y utilizando un blanco que contenía la disolución del mineral y el tampón (Tabla 69). El porcentaje hallado fue de $0.038 \pm 0.002\%$ de mercurio en la muestra, el cual está en perfecta concordancia con el contenido de mercurio certificado.

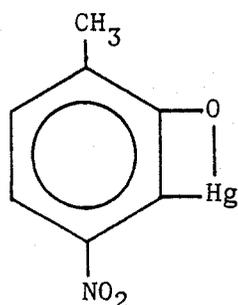
Tabla 69.- Determinación de mercurio en blenda de zinc III

ml de disolución de mineral 3.0576 g/l	Hg añadido ppm	Absorbancias a 400 nm	Absorbancia media	Datos estadísticos y mercurio hallado
1.0	0	0.017 0.014 0.015	0.015	n=6
1.0	0.37	0.131 0.129 0.131	0.131	0.0.= 0.015
1.0	0.75	0.252 0.250 0.247	0.250	P.= 0.3133
1.0	1.13	0.368 0.366 0.366	0.366	C.C.= 1.0000
1.0	1.50	0.486 0.487 0.486	0.486	ppm Hg= 0.047
1.0	1.88	0.604 0.604 0.605	0.604	%Hg= 0.038±0.003
2.0	0	0.029 0.030 0.030	0.030	n=6
2.0	0.37	0.150 0.149 0.149	0.149	0.0.= 0.030
2.0	0.75	0.267 0.264 0.265	0.265	P.= 0.3138
2.0	1.13	0.377 0.380 0.379	0.379	C.C.=0.9999
2.0	1.50	0.498 0.504 0.505	0.502	ppm Hg= 0.096
2.0	1.88	0.620 0.622 0.625	0.622	%Hg= 0.039±0.001

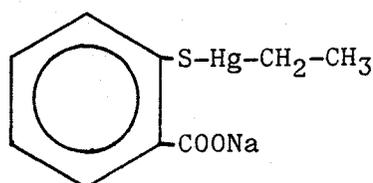
Determinación de mercurio en preparaciones farmacéuticas

Las sales inorgánicas de mercurio y ciertos compuestos organomercuriales ha sido usados con fines terapéuticos como agentes antisépticos y diuréticos. El efecto antiséptico, a más específicamente bacteriostático, de estos compuestos de mercurio es debido a una lenta liberación de ión mercurio (II)(116,117). En cuanto a la acción diurética, es generalmente aceptado que actúan reduciendo la reabsorción del agua por el riñon, debido también a una lenta liberación de mercurio (II)(118).

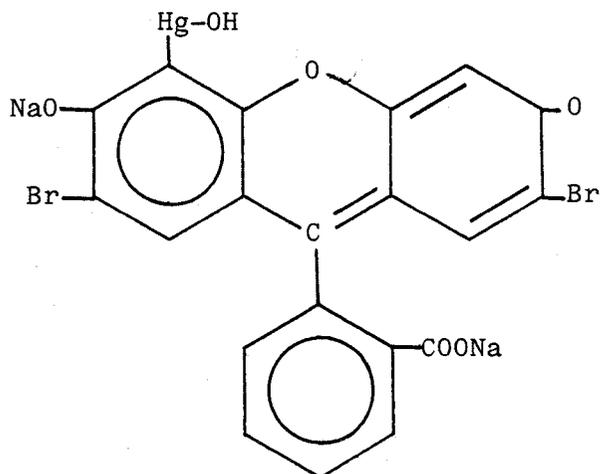
Las fórmulas de los cuatro compuestos organomercuriales más utilizados como antisepticos son las siguientes:



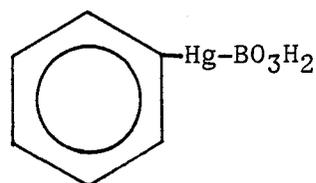
Nitromersol



Thiomersal



Merbromina



Borato de fenilmercurio

Debido a la alta toxicidad de los compuestos de mercurio, la dosificación en el preparado debe estar perfectamente cuidada, por lo que el análisis del contenido de mercurio debe realizarse rutinariamente, y mediante un método que merezca toda confianza. Las farmacopeas de Estados Unidos y de Gran Bretaña (119,120) recomiendan la valoración volumétrica con tiocianato, mientras que los métodos oficiales de análisis (OMA) recomiendan la determinación gravimétrica como sulfuro (121), sin embargo, ambos métodos poseen como inconveniente, además de la interferencia de metales pesados, bromuro y yoduro, su poca sensibilidad, necesitándose una gran cantidad de muestra para poder realizar el análisis.

Por todo ello, se han aplicado un gran número de técnicas analíticas más sensibles en la determinación de mercurio en preparaciones farmacéuticas, tales como la espectrofotometría (122), la absorción atómica de vapor frío (123-124) o de cámara de grafito (125), la valoración catalítica (126), la fluorescencia de Rayos-X (127), la polarografía (128), la valoración en medio no acuoso con ácido perclórico (129), o incluso la activación neutrónica (130), pero la mayoría de estos métodos no pueden aplicarse en el análisis rutinario, siendo los métodos fotométricos y de absorción atómica los más utilizados, obteniéndose además los mejores resultados en cuanto a sensibilidad, reproducibilidad y exactitud.

Un paso previo obligado en la determinación de mercurio en muchos preparados farmacéuticos es el de la destrucción de la materia orgánica. Los distintos métodos empleados para ello, han sido recopilados por varios autores y comités (131,132), por lo que no se discuten en la presente Memoria, sin embargo, conviene indicar que Rolfe y col. (133), analizando mercurio en orina, llegan a la conclusión de que la digestión con mezcla de ácido nítrico concentrado y permanganato potásico es superior a otras anteriormente propuestas, como las descritas por Strafford y Wyatt (134), en que se usa un sistema especial de digestión; y los descritos por Haddock y Williams (133), Hubbard (135), Cholak y Hubbard (136), Kozelka (137), o Milton y Hoskins (138), en que se usa una mezcla

de ácido sulfúrico concentrado y permanganato potásico.

La misma digestión descrita por Rolfe y col. ha sido usada en la determinación de mercurio en aire (139) y efluentes (102), y es recomendado por el comité de métodos analíticos para la destrucción de la materia orgánica (132). Además, este método de digestión ha sido usado por Woodward y col. (140) en el análisis de tiomersal, usado como agente esterilizante en vacunas, y es, entre otros métodos, recomendado por Medwick para el análisis de mercurio en preparaciones farmacéuticas (131).

Por otra parte, el uso de agentes de gran poder oxidante evita las pérdidas de mercurio por volatilización, pues impide la reacción: $\text{Hg(II)} + 1e^- = \text{Hg(I)}$. El ión mercurioso, al dismutarse, da lugar a mercurio elemental, el cual se vaporiza lentamente incluso a temperatura ambiente (141). El medio ácido evita al mismo tiempo pérdidas por adsorción sobre las paredes (142).

Por todo lo anteriormente expuesto, se ha elegido el método de digestión ácido nítrico-permanganato para la destrucción de la materia orgánica en varias preparaciones farmacéuticas, con el fin de determinar su contenido en compuestos de mercurio con el reactivo PST.

Mediante experiencias preliminares, se observó que la mezcla de digestión tiene la ventaja de que, al no incluir ácido sulfúrico, no da lugar a precipitados cuando el preparado es rico en sales de calcio, y además destruye la materia orgánica en un tiempo relativamente corto. Sin embargo, presenta algunas desventajas:

a) Si el preparado contiene grasas o jabones, el tratamiento es totalmente ineficaz. Esto puede evitarse en el caso de las grasas mediante la extracción previa de estas con éter. Si el preparado contiene sales de ácidos grasos, estas deben acidularse con ácido nítrico antes de la extracción, con el fin de que den lugar al ácido libre, sin embargo, si el preparado contiene tiomersal, el método no puede aplicarse ya que también se extraería dicho compuesto organomercurial.

b) Si el preparado contiene alcohol etílico, la reacción es muy violenta debido a la formación de nitrato de etilo. Además, se consume una gran cantidad de permanganato en la oxidación de dicho alcohol. Por todo ello, antes de la digestión ácida, hay que tratar la muestra con acetona y calentar suavemente en baño de agua, con el fin de eliminar la mayor parte del etanol.

c) Si el preparado contiene tiomersal o cinabrio, el tratamiento da lugar a errores por defecto, debido a que no todo el sulfuro de mercurio presente en el preparado, o formado en el curso de la digestión, es atacado por los reactivos. Por ello, es necesario un tratamiento con ácido clorhídrico, después de eliminar con ácido oxálico el exceso de permanganato. No se puede tratar la muestra desde un principio con ácido clorhídrico, debido a que el permanganato, en medio ácido, oxida al ión cloruro.

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriormente expuestas, se analizaron quince preparaciones farmacéuticas mediante el siguiente procedimiento general:

Tratamiento previo.— Pesar o pipetear una cantidad adecuada de producto. En el caso de geles y preparados no grasos, el procedimiento se lleva a cabo directamente. Si el fármaco contiene materia grasa, extraer 3-6 veces con 10 ml de éter, desechando la fase orgánica. Si contiene jabones, acidular con 2 ml de ácido nítrico concentrado y extraer los ácidos grasos con éter como anteriormente se indicó. En ambos casos, eliminar el resto del éter calentando suavemente en baño de agua.

Si la muestra contiene etanol, añadir dos porciones de 5 ml de acetona y calentar suavemente en baño de agua para evaporar el disolvente.

Destrucción de la materia orgánica.— Añadir 2 ml de ácido nítrico concentrado y disolución de permanganato potásico al 3% en agua hasta que la

disolución quede fuertemente coloreada. Calentar en baño de agua a 70-80°C durante treinta minutos. Si durante este tiempo el color desaparece, añadir mayor cantidad de permanganato potásico, adicionando 2 ml de ácido nítrico por cada 10 ml de disolución de permanganato potásico al 3% añadida. A continuación, eliminar el exceso de permanganato, usando ácido oxálico sólido o disolución de oxalato sódico al 3% en agua. Calentar en el mismo baño de agua para disolver el posible precipitado de MnO_2 que se haya formado en la digestión. Si la cantidad de MnO_2 es elevada, puede centrifugarse, lavandose el residuo al menos tres veces con 10 ml de agua caliente, que se añade a la disolución original. Si el preparado contiene tiomersal o cinabrio, después de haber disuelto todo el MnO_2 , tratar con 4 ml de ácido clorhídrico concentrado y calentar la disolución en el mismo baño de agua durante treinta minutos.

Si el fármaco contiene talco, quedará al final como residuo insoluble. En este caso, después de centrifugarlo, el residuo debe lavarse al menos cinco veces con 5 ml de agua caliente.

Determinación del mercurio.— La disolución obtenida se lleva a un volumen adecuado, de forma que contenga entre 2 y 50 ppm de Hg(II). Se toman alícuotas de esta disolución y se analizan con el reactivo PST, siguiendo el método recomendado con la excepción de que se usan 5 ml de tampón. En el caso de que el fármaco incluya en su composición un alto contenido de algún metal interferente, añadir suficiente cantidad de AEDT como agente enmascarante.

Siguiendo este procedimiento general, se han analizado los siguientes fármacos cuya composición se describe:

Lagrimol.— Nitrato de nafazolina 0.005 mg; Borato sódico 5 mg; cianuro mercúrico 0.04 mg; ácido bórico 20 mg; metiltionina al 0.025% 0.05 ml; agua destilada c.s.p. 1 ml.

Oftalmol Dexa.- Cianuro mercuríco 0.010 g; ácido bórico 2.5 g; ácido pícrico 0.004 g; procaína clorhidrato 0.08 g; dexametasona m-sulfonato sódico 0.01 g; nitrato de nafazolina 0.005 g; propilenglicol 10 g; agua bidestilada c.s.p. 100 ml.

Riosol.- Estearato de mercurio 0.375 g; ácido carbólico 0.417 g; cresol 0.625 g; ácido orto-oxi-fenil-metanoíco (como sal de TEA) 1.383 g; vehículo ultraabsorbente c.s.p. 100 g.

Resorpil.- Monoacetato de resorcina 1.6 g; cloruro mercuríco 0.02 g; pilocarpina clorhidrato 0.05 g; pantotenato cálcico 0.2 g; vehículo hidroalcohólico perfumado c.s.p. 100 ml.

Dermacolesterina simple.- Oxido de zinc 4.75 g; colessterina 0.25 g; yoduro mercurioso 50 mg; alcanfor 0.10 g; azul de metileno al 1% 6.25 g; excipiente c.s.p. 40 g.

Pomada oftálmica cusi 2% de óxido amarillo de mercurio.- Oxido amarillo de mercurio 20 mg; calomelanos precipitados 5 mg; excipiente graso c.s.p. 1 g.

Aislocut.- Prednacinolona 12.50 mg, cinabrio 250.00 mg; óxido de zinc 24.65 g; talco 24.65 g; excipiente c.s.p. 100 g.

Nasotricín.- Tirotricina 0.25 mg; tiomersal 0.10 mg; clorhidrato de efedrina 7.50 mg; agua destilada c.s.p. 1 cm³.

Merthiolate.- Tiomersal 100 mg; alcohol etílico al 95% 52.5 cm³; acetona 10 cm³; vehículo acuoso coloreado c.s.p. 100 cm³.

Dacriosérum.- Acido bórico 18 mg; borato sódico 12 mg; cloruro sódico 3 mg; borato de fenilmercurio 0.02 mg; agua destilada de rosas c.s.p. 1 ml.

Halibut hidrocortisona.- Acetato de hidrocortisona 10 mg; borato de fenilmercurio 0.02 mg; aceite de hígado de atún 100 mg; ácido bórico 20 mg; óxido de zinc 150 mg; talco purísimo 150 mg; excipiente c.s.p. 1 g.

Exomycol gel.- Borato de fenilmercurio 0.6 g; excipiente c.s.p. 1 g.

Cinfacromín.- Disolución al 2.5% de merbromina.

Mercromina film.- Disolución al 2% de merbromina.

Supercrómer orto.- Disolución al 3.9% de merbromina.

En las Tablas 70-73, se encuentran recopilados los resultados obtenidos en el análisis de los fármacos con PST, comparandose también con los hallados mediante el uso de la ditizona. El método utilizado para la determinación de mercurio con este reactivo es el propuesto por Fries y Getrost (73), con la modificación de que se usa disolución de ditizona al 0.001% en tetracloruro de carbono, y cubetas de 1 cm de paso de luz.

Puede observarse una muy buena concordancia entre los resultados obtenidos por ambos métodos.

En aquellos casos en que fue posible, el mercurio se determinó directamente por simple dilución del preparado, obteniendose valores concordantes con los hallados mediante digestión, excepto en el caso del fármaco Riosol, el cual dio valores directos inaceptables, por lo que no se ha incluido dicha determinacion en la tabla.

El hecho de que se obtengan valores similares por el método directo y por el método con digestión, indica que no se han producido

Tabla 70.- Determinación de sales de mercurio en preparaciones farmacéuticas

Nombre comercial	% de compuesto de Hg según prospecto	Muestra tomada	Tratamiento	% de compuesto de Hg hallado	
				con PST(a)	con ditizona(b)
Oftalmol Dexa (solución)	0.01 como Hg(CN) ₂	3.0 ml 5.0 ml 5.0 ml 5.0 ml	Directo HNO ₃ -KMnO ₄ " "	0.00788±0.00012 0.00792±0.00019 0.00795±0.00012 0.00801±0.00018	--- 0.00796 0.00756 0.00801
Lagrimol (solución)	0.004 como Hg(CN) ₂	1.0 ml 5.0 ml 5.0 ml 5.0 ml	Directo HNO ₃ -KMnO ₄ " "	0.00327±0.00003 0.00325±0.00003 0.00333±0.00005 0.00326±0.00002	--- 0.00320 0.00340 0.00334
Riosol (suspensión)	0.375 como estearato de mercurio	0.9057 g 1.2300 g 0.7610 g	HNO ₃ -KMnO ₄ " "	0.370±0.006 0.371±0.003 0.374±0.004	0.364 0.378 0.366
Resorpil (solución)	0.02 como HgCl ₂	2.0 ml 2.0 ml 2.0 ml 2.0 ml	Directo HNO ₃ -KMnO ₄ " "	0.0161±0.0002 0.0150±0.0008 0.0167±0.0004 0.0165±0.0004	--- 0.0164 0.0167 0.0168

Tabla 70.- Continuación

Nombre comercial	% de compuesto de Hg según prospecto	Muestra tomada	Tratamiento	% de compuesto de Hg hallado	
				con PST(a)	con ditizona(b)
Dermocolesterina simple (pomada)	0.125 como Hg ₂ I ₂	1.1050 g 0.9230 g 1.0735 g	HNO ₃ -KMnO ₄ " "	0.128±0.001 0.119±0.001 0.119±0.003	0.125 0.120 0.116
Pomada oftálmica cusi 2% de Hg0	2.28 como Hg total	0.2810 g 0.2800 g 0.3068 g	HNO ₃ -KMnO ₄ " "	2.15±0.01 2.04±0.02 2.07±0.01	2.07 1.94 2.09
Aislocut (pomada)	0.25 como HgS	1.2472 g 1.4272 g 1.2942 g 2.7404 g	HCl-HNO ₃ HNO ₃ -KMnO ₄ /HCl " "	0.240±0.003 0.239±0.003 0.242±0.002 0.242±0.002	0.239 0.229 0.242 0.253

(a).- Determinación por triplicado.

(b).- Determinación simple.

Tabla 71.- Determinación de tiomersal en preparaciones farmacéuticas

Nombre comercial	% de tiomersal según prospecto	Muestra tomada	Tratamiento	% de tiomersal hallado	
				con PST(a)	con ditizona(b)
Nasotricín (solución)	0.01	4.0 ml	HNO ₃ -KMnO ₄ /HCl	0.00662±0.00035	0.00660
		4.0 ml	" "	0.00657±0.00031	0.00630
		4.0 ml	" "	0.00664±0.00035	0.00714
Merthiolate (tintura)	0.1	1.0 ml	HNO ₃ -KMnO ₄ /HCl	0.0920±0.0008	0.0920
		2.0 ml	" "	0.0913±0.0010	0.0924
		3.0 ml	" "	0.0923±0.0005	0.0912

(a).- Determinación por triplicado.

(b).- Determinación simple.

Tabla 72.- Determinación de borato de fenilmercurio en preparaciones farmacéuticas

Nombre comercial	% de borato según prospecto	Muestra tomada	Tratamiento	% de borato hallado	
				con PST(a)	con ditizona(b)
Dacrioserum (solución)	0.002	10.0 ml	$\text{HNO}_3\text{-KMnO}_4$	0.00190 ± 0.00004	0.00190
		15.0 ml	" "	0.00190 ± 0.00003	0.00184
		15.0 ml	" "	0.00199 ± 0.00004	0.00193
Halibut hidrocortisona (pomada)	0.002	6.4241 g	$\text{HNO}_3\text{-KMnO}_4$	0.00230 ± 0.00006	0.00224
		4.7070 g	" "	0.00212 ± 0.00011	0.00200
		5.6460 g	" "	0.00218 ± 0.00012	0.00217
Exomycol gel	0.6	0.9030 g	$\text{HNO}_3\text{-KMnO}_4$	0.0580 ± 0.0010	0.0590
		1.7460 g	" "	0.0580 ± 0.0006	0.0573
		0.9370 g	" "	0.0579 ± 0.0007	0.0577

(a).- Determinación por triplicado.

(b).- Determinación simple.

Tabla 73.- Determinación de merbromina en preparaciones farmacéuticas

Nombre comercial	% de merbromina según prospecto	Muestra tomada	Tratamiento	% de merbromina hallada	
				con PST(a)	con ditizona(b)
Cinfacromín (solución)	2.5	0.5 ml	HNO ₃ -KMnO ₄	1.31±0.04	1.23
		0.5 ml	" "	1.29±0.03	1.28
		0.5 ml	" "	1.31±0.02	1.35
Mercromina film (solución)	2	1.0 ml	HNO ₃ -KMnO ₄	1.14±0.03	1.08
		1.0 ml	" "	1.17±0.01	1.10
		1.0 ml	" "	1.13±0.02	1.11
Supercrómer orto (solución)	3.9	1.0 ml	HNO ₃ -KMnO ₄	2.71±0.04	2.73
		1.0 ml	" "	2.73±0.02	2.77
		1.0 ml	" "	2.78±0.04	2.81
		1.0 ml	HCl	2.68±0.02	--

(a).- Determinación por triplicado.

(b).- Determinación simple.

perdidas de mercurio en el tratamiento. La misma conclusión puede obtenerse del análisis del fármaco Aislocut, en el cual dos tratamientos diferentes dan lugar a valores similares.

En todos los preparados que contienen merbromina, se obtienen valores muy inferiores a los que indica el prospecto. Para comprobar si ello era debido a una digestión parcial del principio activo, se aplicó a uno de ellos el método recomendado por Rousselet y Thuillier (123), que consiste en un tratamiento con ácido clorhídrico en baño de agua durante una hora. Se obtuvo un valor perfectamente análogo al hallado con el tratamiento $\text{HNO}_3\text{-KMnO}_4$, por lo que esta divergencia entre el contenido hallado y el indicado solo puede imputarse a pérdidas de mercurio, posiblemente por destrucción parcial del principio activo y posterior adsorción sobre las paredes del recipiente. Personalmente, hemos observado en el caso de los preparados Oftalmol Dexa y Nasotricín, zonas oscuras en algunas partes del recipiente que los contenía. Por otra parte, varios autores han informado de grandes pérdidas (incluso mayor del 90%) de compuestos organomercuriales por procesos de autoclave y almacenamiento (143-146). También se ha indicado que las sales de fenilmercurio pueden perderse en el proceso de esterilización por filtración, debido a la adsorción en el filtro (147).

CAPITULO V.- DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE

Fe(II) CON PST.

Como ya se indicó en el Capítulo II, el reactivo PST reacciona con Fe(III) dando lugar a un complejo que evoluciona al correspondiente de Fe(II). La evolución de los espectros indica que la reacción se completa en un 75% en un tiempo de una hora aproximadamente. Si se utiliza ácido ascórbico como agente reductor, se forme directamente el complejo de Fe(II), por lo que se ha estudiado la posibilidad de la determinación espectrofotométrica de hierro con el reactivo PST, cuando este se haya en su valencia inferior, lo cual se asegura mediante el uso de ácido ascórbico.

Algunas de las características del sistema Fe(II)-PST ya se han indicado en el Capítulo II. El complejo presenta dos máximos de absorción a 400 nm y 635 nm, de los cuales es el último el que presenta mayor interés analítico, debido a que es una zona donde los otros complejos no absorben. A esta longitud de onda, la máxima coloración se obtiene entre pH 4.0 y 10.5, cuando se usan 3 ml de disolución de reactivo al 0.1%.

A continuación, se estudian las distintas variables que puedan afectar a la reacción con vistas a la optimización del método.

Orden de adición

En experiencias preliminares se observó, que el orden en que se añaden los reactivos afecta en gran medida al desarrollo de la coloración, por lo que fue la primera variable estudiada. En la Tabla 74, se muestran las absorbancias obtenidas al variar el orden de adición, observándose que dicho orden es crítico, y que el máximo desarrollo de la coloración se obtiene cuando se usa la secuencia: hierro, ácido ascórbico, PST, tampón; que será la que se use en todas las experiencias posteriores.

Tabla 74.- Influencia del orden de adición

Orden de adición	Absorbancias(a)		
	635 nm	610 nm	590 nm
Hierro+a. ascórbico+tampón+PST	0.461	0.520	0.509
Hierro+PST+a. ascórbico+tampón	0.560	0.502	0.454
Hierro+tampón+PST+a. ascórbico	0.453	0.510	0.505
Hierro+PST+tampón+a. ascórbico	0.578	0.510	0.449
Hierro+tampón+a. ascórbico+PST	0.462	0.520	0.514
Hierro+a.ascórbico+PST+tampón	0.610	0.513	0.454

(a).- 6 ppm de hierro. 40% de dimetilformamida. 0.1 g de ácido ascórbico. pH 4.8.

Cantidad óptima de ácido ascórbico

Usando cantidades variables de disolución de ácido ascórbico al 2% en agua, se ha observado que la absorbancia del complejo es máxima cuando se usan entre 0.2 y 5 ml (máxima cantidad ensayada) de dicha disolución. Se recomienda el uso de 1 ml de disolución de ácido ascórbico al 2% en agua, con el fin de asegurar que todo el hierro se encuentre en su estado divalente, ya que , aunque la cantidad recomendada es muy superior al mínimo necesario, otros iones presentes en el medio pueden consumir ácido ascórbico en su propia reducción.

Influencia de la cantidad de tampón y de la fuerza iónica

Para conseguir un pH comprendido en la zona óptima, se ha elegido una disolución reguladora acético-acetato potásico de pH 4.8, que es el mismo buffer utilizado en la fotometría del zinc. Cantidades variables de dicho tampón (de 1 a 10 ml) no afecta a la absorbancia, usandose 2 ml en todo el estudio posterior.

La adición de cantidades crecientes de cloruro potásico 1M no ejerce influencia en la absorbancia del quelato, por lo que en el estudio posterior no se utilizó agente salino.

Cantidad óptima de dimetilformamida

Se ha elegido el medio agua-dimetilformamida por analogía con las fotometrías anteriormente estudiadas. El porcentaje de dicho solvente es indiferente entre el 32% y el 48% (máxima cantidad ensayada). Porcentajes inferiores al 30% hace que la muestra se enturbie antes de cinco minutos, lo que implica que el complejo es neutro y, por tanto, confirma la estequiometría 1:2 (M:L) anteriormente obtenida.

Se ha elegido como medio de trabajo un 40% de dimetilformamida, pues resulta suficiente para impedir la precipitación del complejo Fe(II)-PST y de otros posibles complejos neutros que formasen otros iones.

Estabilidad del complejo Fe(II)-PST

Se ha seguido la absorbancia que presenta el complejo Fe(II)-PST en función del tiempo (Tabla 75), observándose que se mantiene estable a 635 nm (variaciones inferiores al 2%) durante dos días. A la semana, la disminución de la absorbancia es superior al 17%.

Puede observarse que a 610 nm, la absorbancia permanece estable durante ese tiempo (variaciones inferiores al 2%), lo cual parece indicar que el complejo de Fe(II) evoluciona lentamente al de Fe(III), ya que en dicha zona del espectro, los espectros de los quelatos de Fe(II) y Fe(III) muestran un punto de corte. Por otra parte, el hecho de que a 590 nm la absorbancia aumente, confirma dicha hipótesis, ya que a longitudes de onda inferiores a 600 nm, el complejo de Fe(III) presenta mayor absorptividad molar que el de Fe(II).

Tabla 75.- Estabilidad del complejo Fe(II)-PST

Tiempo	Absorbancia del complejo(a)		
	635 nm	610 nm	590 nm
0	0.610	0.513	0.454
30 min.	0.608	0.514	0.457
1 hora	0.602	0.517	0.458
2 horas	0.608	0.515	0.450
12 horas	0.607	0.516	0.454
1 día	0.605	0.518	0.453
2 días	0.596	0.511	0.451
3 días	0.584	0.518	0.463
4 días	0.561	0.510	0.469
7 días	0.503	0.504	0.470

(a).- 6.0 ppm de hierro.

Pruebas de extracción

El quelato Fe(II)-PST se extrae totalmente en cloroformo, metil iso-butilcetona y tolueno, siendo este último disolvente el que le confiere mayor absorptividad molar. Otros disolventes ensayados dan lugar a precipitados en la interfase (Fig. 115).

Procedimiento recomendado

Como resultado de los apartados anteriormente expuestos, se propone el siguiente método para la determinación fotométrica de hierro con PST.

Técnica.- En un matraz de 25 ml, se pone una alícuota de la disolución de hierro a analizar. Se añade 1 ml de disolución reciente de ácido ascórbico al 2% en agua y

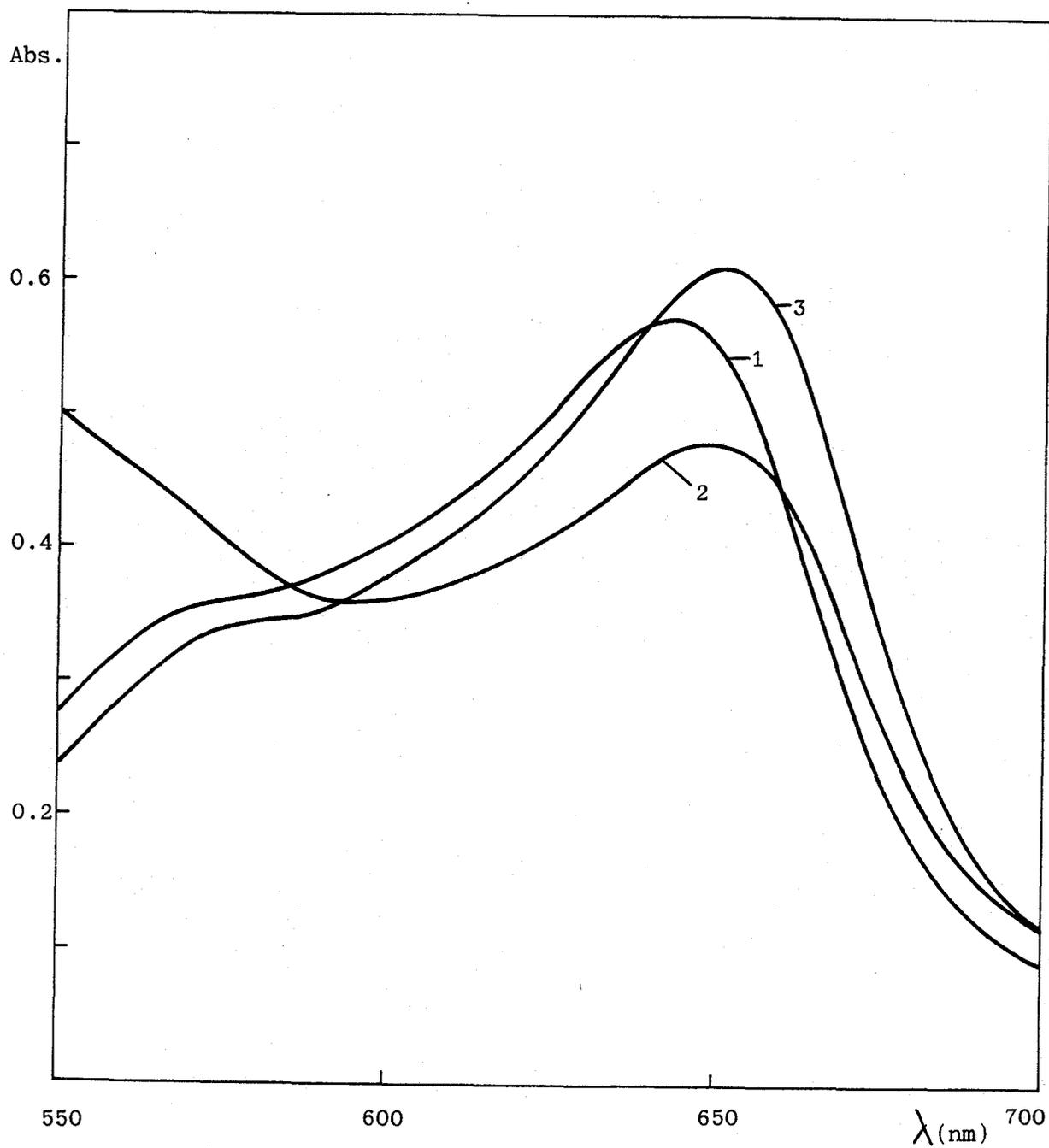


Figura 115.- Espectro del complejo Fe(II)-PST extraído en varios solventes.
5.0 ppm de hierro. 1.- cloroformo; 2.- metil-iso-butil cetona
3.- tolueno.

3 ml de disolución del reactivo al 0.1% en dimetilformamida. A continuación se añaden 7 ml de dimetilformamida y 2 ml de disolución reguladora acético-acetato potásico de pH 4.8, enrasándose con agua y midiéndose a 635 nm frente a agua.

Ley de Beer. Seguridad y precisión del método

Siguiendo el método recomendado, se prepararon una serie de muestras con cantidades variables de hierro, y se midió la absorbancia a 635 nm. Los resultados se recogen en la Tabla 76, y están representados en la Figura 118, donde puede observarse el cumplimiento de la ley de Beer entre 0 y 8 ppm de hierro. La recta obtenida responde a la ecuación $y = 0.1015x + 0.002$, con un coeficiente de correlación de 0.9999. El coeficiente de absorptividad molar resultante es de 5.7×10^3 litros mol⁻¹ cm⁻¹. La sensibilidad, según Sandell (1) es de 9.80 ng cm⁻².

El gráfico de Ringbom (75) muestra que el rango óptimo de concentración se encuentra entre 2 y 8 ppm de hierro (Tabla 76, Fig. 117).

La reproducibilidad del método, preparando todas las muestras el mismo día, indica que el error del método es del $\pm 0.71\%$. Cuando se prepararon las muestras en días distintos y con disoluciones diferentes, el error del método resultó ser del $\pm 0.87\%$. En ambos casos, el cálculo se ha realizado para un intervalo de confianza del 95%, y con los valores obtenidos de doce muestras independientes con 2.00 ppm de Fe(II) (Tabla 77).

Interferencias

Siguiendo el método recomendado, se ha estudiado la interferencia de iones extraños en la determinación espectrofotométrica de 2.00 ppm de hierro con PST (Tabla 78). Puede observarse que el método es bastante selectivo, debido fundamentalmente a la longitud de onda de medida y a que el complejo es fuerte. Entre los cationes, solo interfieren en pequeñas cantidades Co(II) y Pd(II), que dan lugar a errores por exceso, y Ni(II) y

Tabla 76.- Ley de Beer y gráfico de Ringbom para el complejo Fe(II)-PST

ppm de Fe(II)	Absorbancia	log ppm Fe(II)	%T
0.79	0.086	-0.10	82.0
1.59	0.162	0.20	68.9
2.38	0.243	0.38	57.1
3.18	0.321	0.50	47.7
3.97	0.406	0.60	39.3
4.77	0.483	0.68	32.9
5.56	0.567	0.75	27.1
6.35	0.645	0.80	22.6
7.15	0.730	0.85	18.6
7.94	0.808	0.90	15.6
8.74	0.882(a)	0.94	13.1
9.53	0.957(a)	0.98	11.0

(a).- Valores no utilizados en el cálculo de la absorptividad molar.

Tabla 77.- Reproducibilidad del método

Absorbancias de la serie preparada en el mismo día(a)		Absorbancias de la serie preparada en diferentes días(a)	
0.205	0.202	0.205	0.200
0.197	0.199	0.202	0.198
0.202	0.204	0.199	0.200
0.198	0.201	0.203	0.204
0.201	0.202	0.201	0.203
0.203	0.202	0.202	0.208
n=12	\bar{x} = 0.201	n=12	\bar{x} = 0.202
s= 2.25×10^{-3}		s= 2.78×10^{-3}	
sm= 6.49×10^{-4}		sm= 8.02×10^{-4}	
error= $\pm 0.71\%$		error= $\pm 0.87\%$	

(a).- 2.00 ppm de hierro.

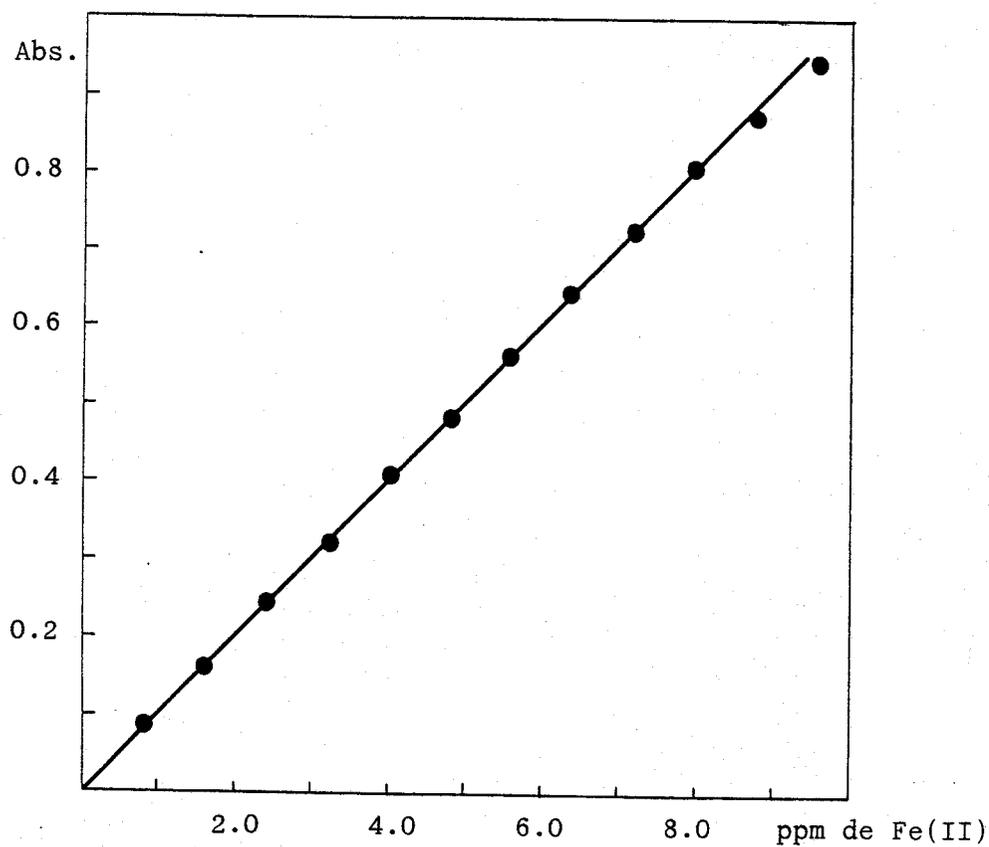


Figura 116.- Ley de Beer para el complejo Fe(II)-PST a pH 4.8.

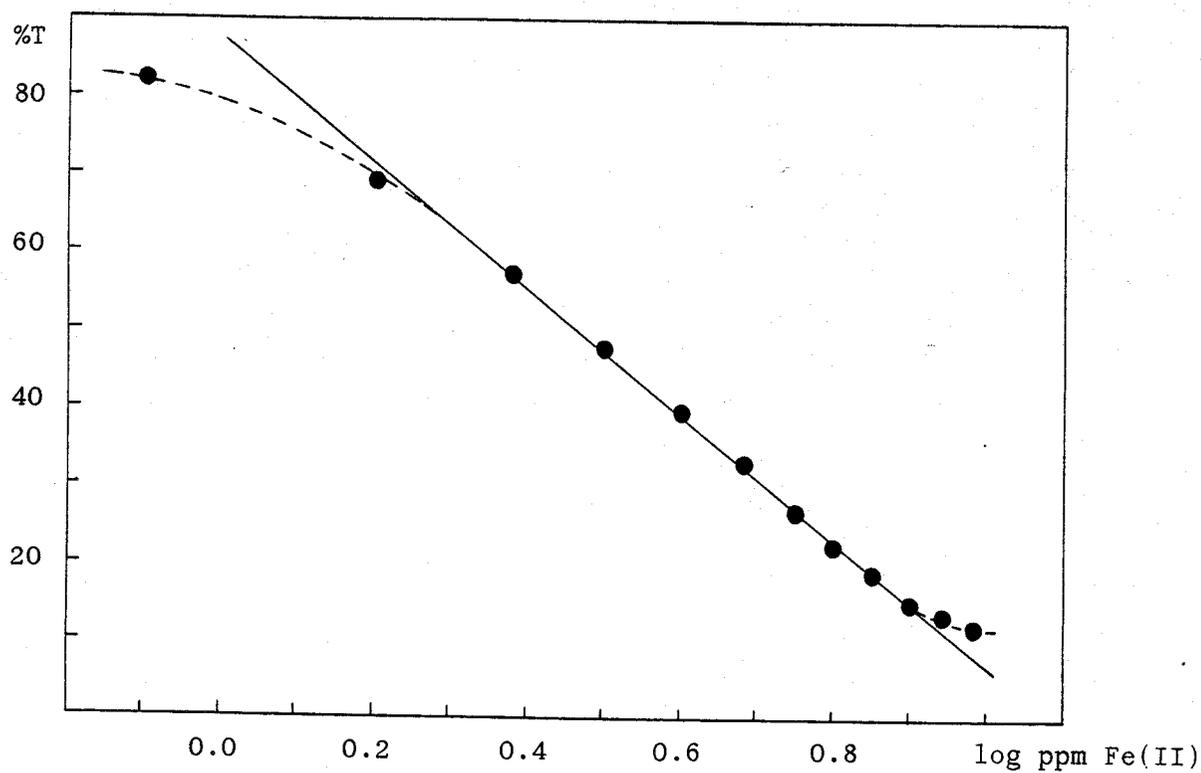


Figura 117.- Gráfico de Ringbom para el complejo Fe(II)-PST a pH 4.8.

Tabla 78.- Estudio de las interferencias del sistema Fe(II)-PST

Ión extraño	Relación	Fe hallado	Error
ppm	ión extraño/Fe(II)	ppm	%
1000 Li(I)	500	2.02	1.0
1000 Na(I)	500	2.00	0.0
1000 Rb(I)	500	2.01	0.5
1000 Cs(I)	500	2.00	0.0
1000 Be(II)	500	2.03	1.5
1000 Mg(II)	500	2.03	1.5
1000 Ca(II)	500	2.02	1.0
1000 Sr(II)	500	2.04	2.0
1000 Ba(II)	500	2.06	3.0
1000 Al(III)	500	2.08	4.0
2000 Al(III)	1000	2.00	0.0
1000 Ga(III)	500	2.09	4.5
10 In(III)	5	2.00	0.0
100 In(III)	50	1.86	-7.0
1000 Tl(I)	500	2.00	0.0
100 Sn(II)	50	2.00	0.0
100 Pb(II)	50	2.02	1.0
100 Sb(III)	50	2.01	0.5
10 Bi(III)	5	2.03	1.5
20 Bi(III)	10	1.92	-4.0
50 Bi(III)	25	1.83	-8.5
1000 NH ₄ (I)	500	2.03	1.5
100 Y(III)	50	2.02	1.0
100 La(III)	50	2.04	2.0
100 Ce(IV)	50	2.00	0.0
100 Th(IV)	50	2.04	2.0
100 UO ₂ (II)	50	1.99	-0.5
5 Ti(IV)	2.5	2.03	1.5
20 Ti(IV)	10	2.04(a)	2.0

Tabla 78.- Continuación

Ión extraño	Relación	Fe hallado	Error
ppm	ión extraño/Fe(II)	ppm	%
100 Zr(IV)	50	1.93	-3.5
50 V(V)	25	1.92	-4.0
100 V(V)	50	2.17	8.5
5 Cr(III)	2.5	2.08	4.0
50 Cr(III)	25	3.02	51.0
50 Cr(III)	25	2.04(b)	2.0
100 Mo(VI)	50	2.00	0.0
100 W(VI)	50	1.97	-1.5
100 Mn(II)	50	1.99	-0.5
10 Os(VIII)	5	2.07	3.5
2 Co(II)	1	1.98	-1.0
5 Co(II)	2.5	2.12	6.0
2 Ni(II)	1	1.90	-5.0
10 Ni(II)	5	1.97	-1.5
25 Ni(II)	12.5	ppdo	---
1 Pd(II)	0.5	2.07	3.5
2 Pd(II)	1	2.21	10.5
0.5 Cu(II)	0.25	1.90	-5.0
1 Cu(II)	0.50	1.76	-12.0
2 Cu(II)	1	1.62	-19.0
10 Ag(I)	5	2.08	4.0
10 Au(III)	5	2.00	0.0
50 Zn(II)	25	1.93	-3.5
100 Zn(II)	50	1.89	-5.5
100 Cd(II)	50	1.95	-2.5
5 Hg(II)	2.5	2.06	3.0
10 Hg(II)	5	2.11	5.5
20 Hg(II)	10	2.30	15.0
100 B ₄ O ₇ ⁴⁻	50	1.95	-2.5
1000 B ₄ O ₇ ⁴⁻	500	1.79	-10.5
1000 NO ₃ ⁻	500	1.95	-2.5

Tabla 78.- Continuación

Ión extraño	Relación	Fe hallado	Error
ppm	ión extraño/Fe(II)	ppm	%
10 NO ₂ ⁻	5	2.00	0.0
100 NO ₂ ⁻	50	1.03	-23.5
1000 PO ₄ ³⁻	500	1.92	-4.0
100 P ₂ O ₇ ⁴⁻	50	1.98	-1.0
1000 P ₂ O ₇ ⁴⁻	500	0.81	-59.5
100 AsO ₄ ³⁻	50	1.99	-0.5
1000 AsO ₄ ³⁻	500	1.62	-19.0
100 AsO ₃ ³⁻	50	1.99	-0.5
1000 AsO ₃ ³⁻	500	1.40	-30.0
1000 SO ₄ ²⁻	500	2.01	0.5
1000 SO ₃ ²⁻	500	1.91	-4.5
1000 S ₂ O ₃ ²⁻	500	1.94	-3.0
10000 S ₂ O ₃ ²⁻	5000	1.98	-1.0
1000 SCN ⁻	500	2.02	1.0
1 SeO ₃ ²⁻	0.5	2.07	3.5
10 SeO ₃ ²⁻	1	ppdo	---
100 F ⁻	50	2.00	0.0
1000 F ⁻	500	1.49	-25.5
1000 Cl ⁻	500	1.94	-3.0
1000 ClO ₃ ⁻	500	2.03	1.5
1000 ClO ₄ ⁻	500	1.99	-0.5
1000 Br ⁻	500	2.00	0.0
1000 BrO ₃ ⁻	500	2.00	0.0
1000 I ⁻	500	2.00	0.0
100 IO ₃ ⁻	50	2.00	0.0
1000 IO ₃ ⁻	500	ppdo	---
100 IO ₄ ⁻	50	1.94	-3.0
1000 IO ₄ ⁻	500	ppdo	---

Tabla 78.- Continuación

Ión extraño	Relación	Fe hallado	Error
ppm	ión extraño/Fe(II)	ppm	%
100 CO_3^{2-}	50	1.99	-0.5
1000 CO_3^{2-}	500	1.46	-27.0
1000 Tartrato	500	1.91	-4.5
100 Citrato	50	1.90	-5.0
1000 Citrato	500	1.40	-30.0
10 Oxalato	5	1.94	-3.0
100 Oxalato	50	0.20	-90.0
1000 Tioglicolato	500	1.99	-0.5
10000 Tioglicolato	5000	1.99	-0.5
10000 DDTC (c)	5000	2.00	0.0
10000 Tricloroacetato	5000	2.00	0.0
1 AEDT	0.5	0.20	-90.0

(a).- Filtrado.

(b).- Medido frente a blanco de cromo.

(c).- Dietilditiocarbamato.

Cu(II) que lo dan por defecto. Entre los aniones, interfieren aquellos que precipitan o complejan fuertemente al hierro, aunque se observa en general un alto nivel de tolerancia. El selenito interfiere fuertemente, debido a que es reducido por el ácido ascórbico a selenio elemental. La interferencia del Cr(III) es debida al color de dicho catión, y es fácilmente eliminada si se utiliza un blanco que contenga dicho ión.

Es interesante destacar los altos niveles de tolerancia para Al(III), Mn(II), Sn(II), y Sb(III). En la fotometría del zinc, anteriormente estudiada, se observa que cuando se usan más de 1000 ppm de Al(III), o más de 30 ppm de Mn(II), Sn(II), o Sb(III), se producen precipitados debido a la proporción de dimetilformamida en el medio, sin embargo, en esta fotometría, esto no se observa ni incluso cuando se ensayan cantidades dobles o triples de las anteriormente indicadas. Esto puede ser debido a la presencia de ácido ascórbico, el cual al ser un ácido polihidroxilado, compleja a estos iones e impide la precipitación.

Debido a que el cobre acompaña al hierro en un gran número de aleaciones y minerales, se ha estudiado la eliminación de dicha interferencia, observándose que aunque el ácido tioglicólico es efectivo para tal fin, se obtienen resultados mucho mejores cuando se utiliza tiosulfato (Tabla 79), llegandose a eliminar la interferencia de hasta 200 ppm de cobre usando 10000 ppm de dicho enmascarante. Cantidades superiores a 300 ppm de cobre dan lugar a errores superiores al 5%.

El ácido tioglicólico es también efectivo en el enmascaramiento de hasta 10 ppm de Co(II), pero cantidades superiores de dicho catión, dan lugar a la aparición de turbidez. En el caso del níquel, el ácido tioglicólico no aumenta el nivel de tolerancia.

El dietilditiocarbamato no es efectivo para enmascarar cobalto, níquel, o cobre, debido a que dan lugar a la aparición de precipitado. El uso de un porcentaje superior de dimetilformamida (60-70%), inhibe dicha precipitación, pero debido al alto coste del disolvente, no se propone como enmascarante de estos iones.

Tabla 79.- Eliminación de interferencias

Ión extraño ppm	Relación ión extraño/Fe	Fe hallado ppm	Error %	Enmascarante ppm
20 Ni(II)	10	1.40	-30.0	10000 Tioglicolato
10 Co(II)	5	1.94	-3.0	" "
5 Cu(II)	2.5	2.08	4.0	" "
10 Cu(II)	5	2.10	5.0	" "
20 Cu(II)	10	2.00(a)	0.0	" "
50 Cu(II)	25	ppdo	---	" "
200 Cu(II)	100	2.01	0.5	10000 Tiosulfato
300 Cu(II)	150	2.11	5.5	" "
400 Cu(II)	200	2.31	15.5	" "

(a).- Medido antes de 5 min. debido a que precipita lentamente el tioglicolato de cobre.

Por último, conviene indicar que el complejo Fe(II)-PST no muestra variaciones significativas en su absorbancia durante treinta minutos, si, después de formado, se añaden 9 ml de disolución de AEDT 0.05 M, lo cual podría servir para eliminar la interferencia de algunos iones que dan error por exceso. Por otra parte, se puede usar la técnica de desenmascaramiento. En efecto, si a una disolución que contiene 6 ppm de Fe(II) y 5 ml de AEDT, se añade el reactivo no se produce coloración, pero si se añaden 3 ml de disolución de Al(III) de 3 g/l, se obtiene la absorbancia máxima en aproximadamente treinta minutos. Teniendo en cuenta que el Co(II), Ni(II), y Cu(II) forman con el AEDT complejos de mayor constante de formación que el Al(III), podría utilizarse esta técnica para hacer el método más selectivo.

Determinación de hierro en aleaciones y minerales

Se ha determinado el contenido de hierro en varias muestras cuya composición varía en un amplio rango.

La composición y disolución del concentrado de plomo, bronce de aluminio, latón de alta tensión, y aluminio ya han sido descritas en el Capítulo III. La disolución de la aleación de aluminio ya ha sido previamente descrita (148), y su composición es la siguiente: aluminio 91.45%, cobre 4.10%, níquel 1.93%, hierro 0.43%, manganeso 0.19%, silicio 0.29%, y magnesio 1.61%.

El mineral de cerio se ha disuelto según el método descrito por Jeffery (149), y es la misma disolución previamente usada por nosotros (150). La composición de la mena es la siguiente: óxido de cerio 29.60%, óxidos de otras tierras raras 30.60%, óxido de hierro (III) 8.88%, óxido de aluminio 1.50%, óxido de manganeso (II) 0.47%, óxido de calcio 0.61%, óxido de cobalto 0.03%, fósforo (como P_2O_5) 10.50%, sílice 3.74%, carbono (como CO_2) 10.50%, y fluor 3.66%.

El análisis de las muestras se ha realizado siguiendo el procedimiento recomendado, con la precaución de ajustar previamente el pH entre 4 y 5 en los casos en que era necesario usar tiosulfato como enmascarante.

Los resultados obtenidos en la determinación de hierro en estas muestras, se encuentran recopilados en la Tabla 80, y puede observarse una buena concordancia con el contenido de hierro certificado.

Tabla 80.- Determinación de hierro en varias muestras

Muestra	Concentración g/l	Dilución	Fe hallado %(a)	Fe certificado %
Mena de cerio	10.8260	1/250	8.80±0.14(b)	8.88(b)
Pb-concentrado	1.9990	2/25	3.66±0.05	3.70
Al-bronce	8.533	1/50	2.67±0.02(c)	2.67
Latón	1.9964	1/5	0.83±0.02(d)	0.83
Al-aleación	50.0315	1/100	0.43±0.01(c)	0.43
Aluminio	14.356	3/25	0.079±0.001	0.08

(a).- Determinación por triplicado.

(b).- Como óxido de hierro (III).

(c).- Con 4000 ppm de tiosulfato como agente enmascarante.

(d).- Con 10000 ppm de tiosulfato como agente enmascarante.

CAPITULO VI.- DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE

Bi(III) E In(III) CON PST.

DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE Bi(III) CON PST

El ión Bi(III) forma con el reactivo PST un complejo de color amarillo, con máximo de absorción a 415 nm y estequiometría 1:3 (M:L). El máximo desarrollo de la coloración se consigue a pH 4.7 cuando se usan relaciones PST/Bi(III) superiores a cinco, por lo que en todo el estudio posterior se usó 3 ml de disolución de reactivo al 0.1%, lo cual supone una relación PST/Bi(III) superior a 30. En estas condiciones, el pH óptimo se extiende desde pH inferior a 2 hasta pH 6.

A continuación se estudian las distintas variables que afectan a la reacción.

Influencia de la cantidad de tampón y de la fuerza iónica

Debido a la fuerte absorción que presenta el reactivo a 415 nm a pH ácido, la zona práctica de medida para el complejo Bi(III)-PST queda restringida a la zona comprendida entre pH 3.3 y 6.0. Para conseguir un pH dentro de esta zona, se ha usado la disolución reguladora fórmico-formiato potásico de pH 3.6 descrita en el Capítulo I. Cantidades variables de dicho tampón (de 1 a 5 ml) no afecta significativamente a la absorbancia del complejo. En todo el estudio posterior, se usaron 3 ml de dicha disolución reguladora para fijar el pH.

La adición de cantidades variables (de 0 a 5 ml) de disolución de KNO_3 1M, no influye en la medida de la absorbancia, por lo que no se usó agente salino en el resto del estudio.

Influencia del porcentaje de dimetilformamida

La adición de cantidades crecientes de dimetilformamida afecta de manera poco significativa a la absorbancia del complejo a 415 nm, pero si lo hace sobre la absorbancia del blanco (Tabla 81), al igual que ocurría en la fotometría de Hg(II).

Se ha elegido como medio de trabajo la mezcla agua-dimetilformamida 2+3, por analogía con las otras fotometrías estudiadas. Por otra parte, dicho porcentaje se encuentra en la zona donde el blanco presenta menor absorbancia, y al mismo tiempo impide la precipitación del complejo, ya que las muestras en que el porcentaje es inferior al 36%, se enturbian antes de 24 horas. A las otras longitudes de onda estudiadas, al aumentar la proporción de dimetilformamida, aumenta la absorbancia, debido a que se produce un desplazamiento batocrómico en el espectro.

Tabla 81.- Influencia del porcentaje de dimetilformamida en el complejo
Bi(III)-PST

Dimetilformamida %	Absorbancia del complejo(a)			Abs. blanco
	415 nm	430 nm	440 nm	400 nm
24	0.600	0.478	0.314	0.110
28	0.613	0.477	0.325	0.073
32	0.601	0.489	0.331	0.051
36	0.604	0.516	0.342	0.030
40	0.618	0.520	0.356	0.028
44	0.616	0.528	0.360	0.025
48	0.621	0.530	0.372	0.022
52	0.620	0.535	0.370	0.023

(a).- 2.26 ppm de Bi(III).

El pH aparente en esta mezcla elegida, correspondiente a un pH real de 3.6, es de 4.3 ± 0.2 .

Orden de adición

En experiencias en las que se varió en todas las formas posibles el orden en que se adicionan el Bi(III), reactivo, y tampón, se observó que dicho orden es indiferente en la medida de la absorbancia a todas las longitudes de onda estudiadas. Se ha elegido la secuencia: Bismuto, tampón, y reactivo.

Estabilidad del complejo Bi(III)-PST

Se ha seguido la absorbancia que presenta el complejo Bi(III)-PST durante una semana, observandose que no se producen variaciones significativas durante ese tiempo (Tabla 82)

Tabla 82.- Estabilidad del complejo Bi(III)-PST

Tiempo	Absorbancia del complejo(a)		
	415 nm	430 nm	440 nm
0	0.637	0.531	0.371
15 min.	0.630	0.527	0.367
30 min.	0.620	0.520	0.361
1 hora	0.627	0.523	0.365
6 horas	0.638	0.537	0.374
12 horas	0.640	0.535	0.373
1 día	0.628	0.520	0.363
3 días	0.630	0.525	0.365
7 días	0.625	0.516	0.356

(a).- 2.26 ppm de Bi(III).

Pruebas de extracción

Debido a que el complejo Bi(III)-PST es neutro y se forma a pH inferiores a 2, se ha intentado extraerlo a pH ácido con el fin de separarlo del reactivo. De todos los disolventes ensayados, el tetracloruro de carbono, el acetato de iso-amilo, y el alcohol n-amílico, dan lugar a precipitados en la interfase. El cloroformo y la metil-iso-butilcetona lo extraen parcialmente, y únicamente el alcohol iso-amílico lo extrae totalmente, sin embargo, también se extrae en gran medida el reactivo, por lo que el blanco presenta una absorbancia elevada (Fig. 118). Debido a ello, y a que el complejo presenta en el alcohol iso-amílico un coeficiente de absorptividad molar que es un 20% inferior al que presenta en mezcla de agua-dimetilformamida, se ha desechado la idea de realizar la determinación espectrofotométrica de bismuto por extracción.

Procedimiento recomendado

En vista de los resultados anteriormente expuestos, se propone el siguiente procedimiento para la determinación espectrofotométrica de Bi(III) con PST.

Técnica.— En un matraz de 25 ml, se pone una alícuota de disolución problema a analizar y 3 ml de disolución reguladora fórmico-formiato potásico de pH 3.6. Se añaden 3 ml de disolución de reactivo al 0.1% en dimetilformamida y 7 ml más de dicho solvente. Se enrasa con agua y se mide la absorbancia frente a un blanco preparado de igual forma pero sin catión.

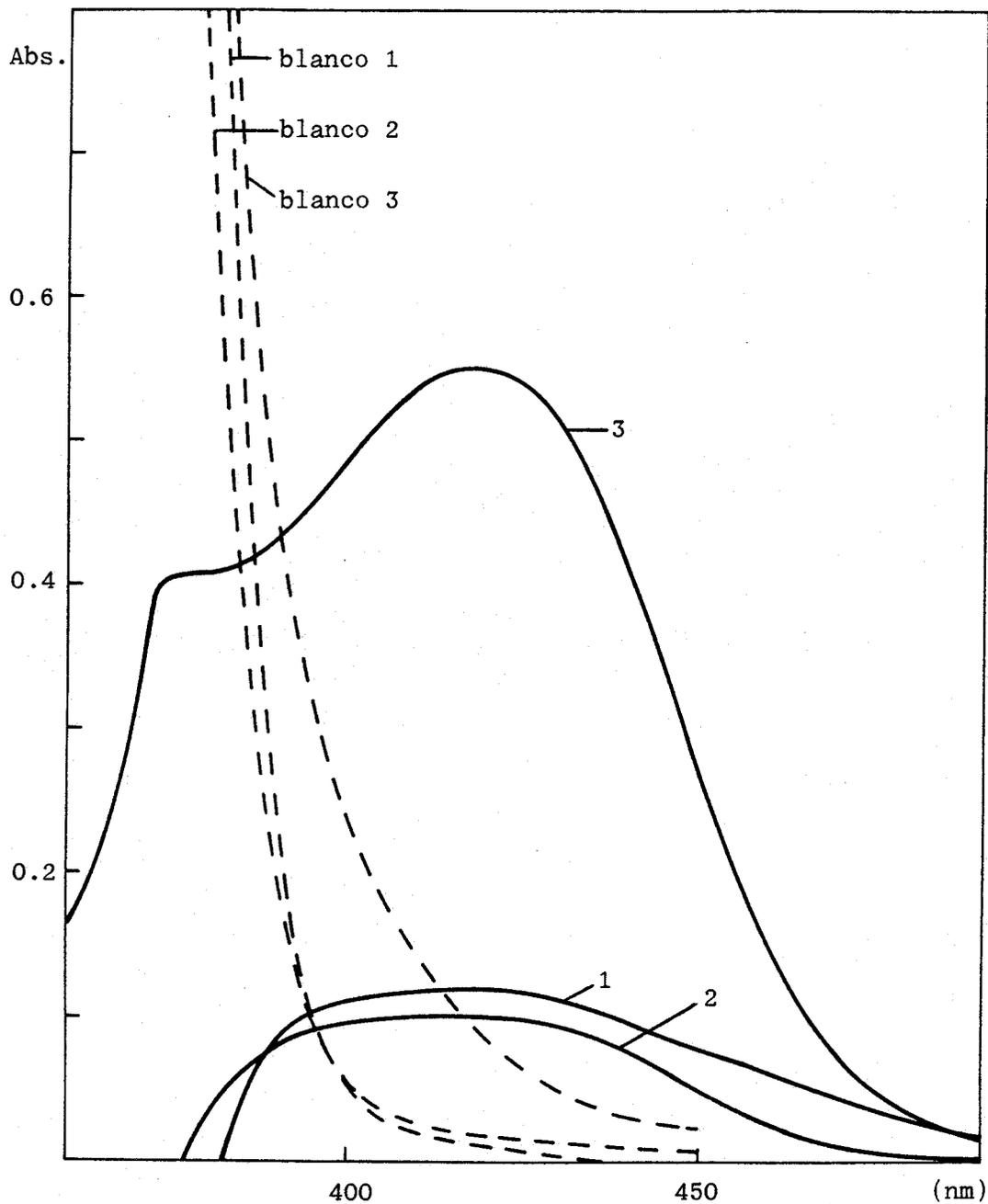


Figura 118.- Espectros del complejo Bi(III)-PST extraído en varios solventes a pH 1.0. 2.1 ppm de bismuto. 1.- cloroformo; 2.- metil-iso-butyl cetona; 3.- alcohol iso-amílico.

Ley de Beer. Seguridad y precisión del método

Siguiendo el procedimiento recomendado, se prepararon una serie de muestras con cantidades variables de bismuto y se midió la absorbancia a 415 nm. Los datos obtenidos se recogen en la Tabla 83, y están representados en la Figura 119. La ley de Beer se cumple entre 0 y 3.0 ppm de Bi(III), y la recta obtenida responde a la ecuación $y = 0.2764 x + 0.002$, con un coeficiente de correlación de 0.9999. El coeficiente de absorptividad molar resultante es de 5.8×10^4 litros mol⁻¹ cm⁻¹. La sensibilidad, según Sandell (1) es de 3.60 ng cm⁻².

La zona de mínimo error, según Ringbom (75), está comprendida entre 0.6 y 3.0 ppm de bismuto (Tabla 83, Fig. 120).

La reproducibilidad del método, para 1.13 ppm de Bi(III), preparando todas las muestras el mismo día, indica que el error del método es de $\pm 0.81\%$, para un nivel de confianza del 95% (once muestras). Preparando las muestras en diferentes días y con disoluciones distintas, el error del método es de $\pm 0.76\%$ (once muestras), para el mismo intervalo de confianza (Tabla 84).

Interferencias

Siguiendo el procedimiento recomendado, se ha estudiado la interferencia de iones extraños en la determinación de 1.13 ppm de Bi(III) con PST. El método presenta bastantes interferencias, que no pueden eliminarse debido a que los agentes enmascarantes usuales: tartrato, tiosulfato, oxalato, citrato, AEDT, etc, interfieren fuertemente. Los datos obtenidos más representativos, se indican en la Tabla 85.

Tabla 83.- Ley de Beer y gráfico de Ringbom para el quelato Bi(III)-PST

ppm de Bi(III)	Absorbancia	log ppm Bi(III)	%T
0.28	0.080	-0.55	83.2
0.57	0.158	-0.24	69.5
0.85	0.237	-0.07	57.9
1.13	0.318	0.05	48.1
1.42	0.391	0.15	40.6
1.70	0.471	0.23	33.8
1.98	0.548	0.30	28.3
2.27	0.635	0.36	23.2
2.55	0.708	0.41	19.6
2.83	0.783	0.45	16.5
3.12	0.863	0.49	13.7
3.40	0.921(a)	0.53	12.0

(a).- Valor no utilizado en el cálculo de la absortividad molar.

Tabla 84.- Reproducibilidad del método

Absorbancias de la serie preparada en el mismo día(a)		Absorbancias de la serie preparada en diferentes días(a)	
0.318	0.314	0.322	0.319
0.315	0.323	0.317	0.319
0.319	0.325	0.314	0.318
0.322	0.315	0.312	0.318
0.321	0.324	0.321	0.320
0.318		0.325	
n=11	\bar{x} = 0.319	n=11	\bar{x} = 0.319
s= 3.83×10^{-3}		s= 3.59×10^{-3}	
sm= 1.15×10^{-3}		sm= 1.08×10^{-3}	
error= $\pm 0.81\%$		error= $\pm 0.76\%$	

(a).- 1.13 ppm de Bi(III).

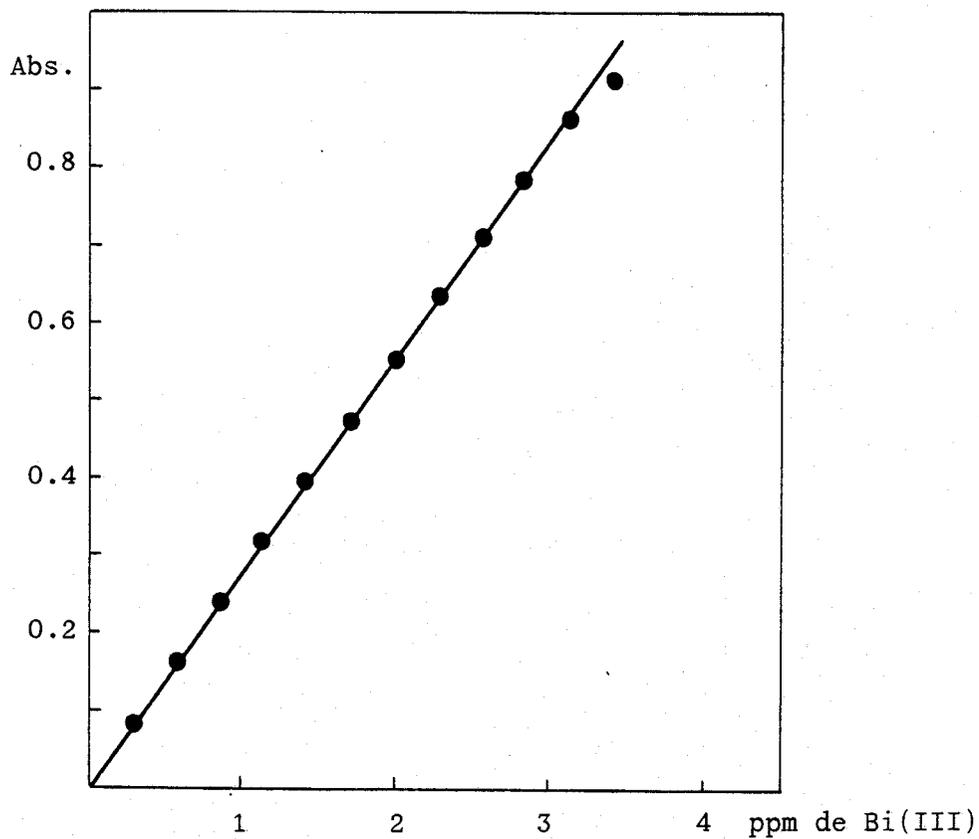


Figura 119.- Ley de Beer para el complejo Bi(III)-PST a pH 3.6.

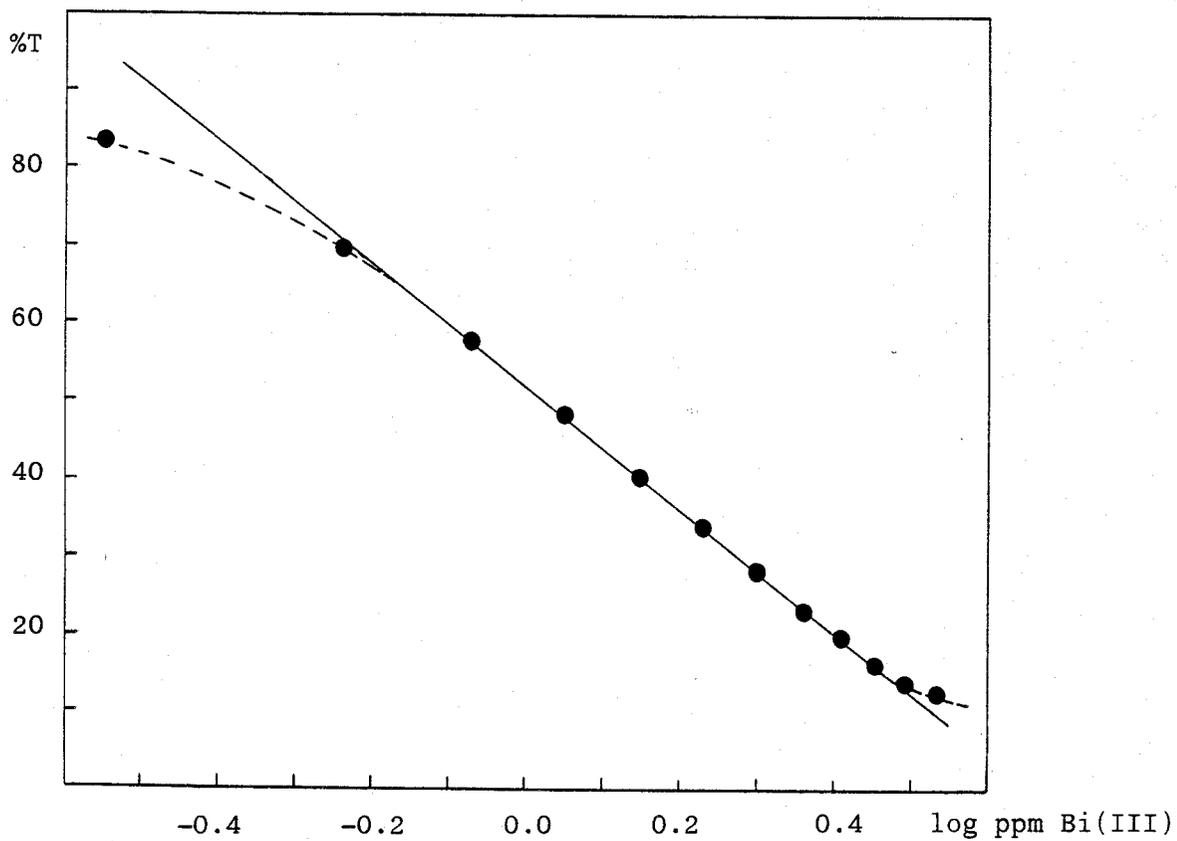


Figura 120.- Gráfico de Ringbom para el complejo Bi(III)-PST a pH 3.6.

Tabla 85.-Estudio de las interferencias del sistema Bi(III)-PST

ión extraño	Relación	Bi hallado	Error
ppm	ión extraño/Bi	ppm	%
1000 Li(I)	885	1.12	-0.9
1000 Na(I)	885	1.13	0.0
1000 Cs(I)	885	1.12	-0.9
1000 Rb(I)	885	1.15	1.8
1000 Be(II)	885	1.09	-3.5
1000 Mg(II)	885	1.13	0.0
1000 Ca(II)	885	1.12	-0.9
1000 Sr(II)	885	1.14	0.9
1000 Ba(II)	885	1.12	-0.9
1000 Al(III)	885	1.26	11.5
100 Ga(III)	88	1.16	2.6
0.1 In(III)	0.1	1.18	4.4
1000 Tl(I)	885	1.11	-1.8
30 Sn(II)	26	1.10	-2.6
0.5 Pb(II)	0.4	1.18	4.4
30 Sb(III)	26	1.19	5.3
1000 NH ₄ (I)	885	1.09	-3.5
100 Y(III)	88	1.18	4.4
100 La(III)	88	1.15	1.8
100 Ce(IV)	88	1.13	0.0
100 Th(IV)	88	1.12	-0.9
100 UO ₂ (II)	88	1.18	4.4
20 Ti(IV)	18	1.19	5.3
100 Zr(IV)	88	1.08	-4.4
0.25 V(V)	0.2	1.19	5.3
20 Cr(III)	18	1.07	-5.3

Tabla 85.- Continuación

ión extraño	Relación	Bi hallado	Error
ppm	ión extraño/Bi	ppm	%
25 Mo(VI)	22	1.26	11.5
25 W(VI)	22	1.10	-2.6
25 Mn(II)	22	1.20	6.2
0.1 Fe(III)	0.1	1.27	12.4
0.1 Fe(II)	0.1	1.25	10.6
3 Os(VIII)	2.6	0.99	-12.4
0.1 Co(II)	0.1	1.17	3.5
0.1 Ni(II)	0.1	1.20	6.2
0.1 Pd(II)	0.1	1.14	0.9
0.1 Cu(II)	0.1	1.19	5.3
1 Ag(I)	0.9	1.19	5.3
0.1 Zn(II)	0.1	1.15	1.8
0.1 Cd(II)	0.1	1.13	0.0
0.5 Hg(II)	0.4	1.17	3.5
1000 $B_4O_7^{4-}$	885	1.11	-1.8
1000 NO_3^-	885	1.12	-0.9
100 NO_2^-	88	1.20	6.2
1000 PO_4^{3-}	885	1.09	-3.5
1000 $P_2O_7^{4-}$	885	1.10	-2.6
100 AsO_4^{3-}	88	1.08	-4.4
100 AsO_3^{3-}	88	1.09	-3.5
1000 SO_4^{2-}	885	1.13	0.0
1000 SO_3^{2-}	885	1.12	-0.9
10 $S_2O_3^{2-}$	9	1.17	4.4
1000 SCN^-	885	1.13	0.0
1 S^{2-}	0.9	1.06	-6.2

Tabla 85.- Continuación

Ión extraño ppm	Relación ión extraño/Bi	Bi hallado ppm	Error %
1000 SeO_3^{2-}	885	1.08	-4.4
1000 F^-	885	1.09	-3.5
1000 Cl^-	885	1.15	2.6
1000 ClO_3^-	885	1.13	0.0
1000 ClO_4^-	885	1.14	0.9
10 Br^-	9	1.15	2.6
1000 BrO_3^-	885	1.06	6.2
1 I^-	0.9	1.17	3.5
1 IO_3^-	0.9	1.19	5.3
1 IO_4^-	0.9	1.16	2.6
1000 CO_3^{2-}	885	1.12	-0.9
1000 Ascorbato	885	1.13	0.0

DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE In(III) CON PST

Algunas de las características del sistema In(III)-PST ya han sido descritas en el Capítulo II. El complejo presenta máximo de absorción a 415 nm, y es de estequiometría 1:1. El máximo desarrollo de la coloración se produce, tanto en medio acético-acetato como succínico-succinato, para relaciones PST/In(III) superiores a siete, por lo que en todo el estudio posterior se usaran 3 ml de disolución de reactivo al 0.1% en dimetilformamida, lo cual supone una relación PST/In(III) superior a 22. En estas condiciones, el pH óptimo se extiende desde 4.0 a 5.5.

A continuación, se estudian las distintas variables que pueden afectar a la reacción.

Influencia de la cantidad de tampón y de la fuerza iónica

Cuando se usa el tampón acético-acetato potásico de pH 4.8 usado en la fotometría del zinc, se observa que, al aumentar la cantidad añadida por encima de 2 ml, disminuye la absorbancia del complejo (Tabla 86). Sin embargo, cuando se usa el tampón succínico-succinato de pH 4.5 descrito en el Capítulo I, no se observan variaciones significativas en la absorbancia, por lo que se ha utilizado esta disolución reguladora en todo el estudio posterior para fijar el pH.

La adición de cantidades variables de KNO_3 1M (de 0 a 5 ml), no influye en la medida de la absorbancia, por lo que no es necesario utilizar agente salino.

Tabla 86.- Influencia del tipo y de la cantidad de disolución reguladora

Tampón pH	ml añadidos	Absorbancia del complejo(a)		
		415 nm	435 nm	445 nm
Acético-acetato pH 4.8	1.0	0.607	0.407	0.235
	2.0	0.602	0.404	0.238
	3.0	0.555	0.350	0.195
	4.0	0.535	0.339	0.162
	5.0	0.520	0.322	0.152
Succínico-succinato pH 4.5	1.0	0.603	0.410	0.245
	2.0	0.594	0.396	0.234
	3.0	0.596	0.394	0.230
	4.0	0.580	0.390	0.225
	5.0	0.594	0.390	0.232

(a).- 1.14 ppm de In(III). 40% de dimetilformamida.

Influencia del porcentaje de dimetilformamida

Se ha elegido como disolvente la dimetilformamida por analogía con las otras fotometrías estudiadas. En la Tabla 87 puede observarse que la absorbancia permanece estable entre el 28% y el 48% de dicho solvente.

Las muestras con porcentajes inferiores al indicado, precipitan lentamente, pero también lo hacen los blancos correspondientes.

La absorbancia del blanco, medido frente a agua, disminuye al aumentar el porcentaje de dimetilformamida en el medio, como ya se había observado previamente.

Se ha elegido la mezcla agua-dimetilformamida 3+2 como medio de trabajo, con el fin de no modificar las condiciones con respecto a las otras fotometrías estudiadas.

Tabla 87.- Influencia del porcentaje de dimetilformamida en el complejo
In(III)-PST

Dimetilformamida %	Absorbancia del complejo(a)			Abs. blanco
	415 nm	435 nm	445 nm	400 nm
20	0.574	0.383	0.235	0.093
24	0.590	0.395	0.240	0.082
28	0.600	0.401	0.247	0.048
32	0.602	0.408	0.250	0.039
36	0.604	0.413	0.255	0.035
40	0.601	0.415	0.248	0.029
44	0.607	0.420	0.253	0.030
48	0.610	0.425	0.246	0.036

(a).- 1.14 ppm de In(III).

Orden de adición

Variando de todas las formas posibles el orden de adición del indio, reactivo, y tampón, se observó que dicho orden es indiferente. Se ha elegido la secuencia indio, tampón, y reactivo.

Estabilidad del complejo In(III)-PST

Se ha seguido la absorbancia que presenta el complejo In(III)-PST durante tres semanas, observandose que, aunque disminuye lentamente, la variación es inferior al 3%, lo que indica un alto grado de estabilidad (Tabla 88).

Tabla 88.- Estabilidad del complejo In(III)-PST

Tiempo	Absorbancia del complejo(a)		
	415 nm	435 nm	440 nm
0	0.601	0.415	0.245
30 min.	0.608	0.422	0.246
1 hora	0.600	0.420	0.243
12 horas	0.606	0.414	0.242
1 día	0.598	0.413	0.240
3 días	0.602	0.415	0.241
7 días	0.598	0.410	0.235
14 días	0.590	0.403	0.234
20 días	0.588	0.395	0.230

(a).- 1.14 ppm de In(III).

Procedimiento recomendado

Como conclusión de los apartados anteriormente expuestos, se propone el siguiente procedimiento para la determinación espectrofotométrica de In(III) con PST.

Técnica.- En un matraz de 25 ml, se pone una alícuota de la disolución a analizar. Se añaden 3 ml de disolución reguladora succínico-succinato potásico de pH 3.6, 3 ml de disolución de reactivo al 0.1% en dimetilformamida, y 7 ml de dimetilformamida. Se enrasa con agua y se mide la absorbancia a 415 nm frente a blanco preparado de igual forma pero sin catión.

Ley de Beer. Seguridad y precisión del método

Siguiendo el procedimiento recomendado, se prepararon una serie de muestras con cantidades variables de In(III) y se midió la absorbancia a 415 nm. Los datos obtenidos se recogen en la Tabla 89, y están representados en la Figura 121. La ley de Beer se cumple entre 0 y 1.5 ppm de In(III), y la recta obtenida responde a la ecuación $y = 0.5420 x + 0.001$, con un coeficiente de correlación de 1.0000. El coeficiente de absorptividad molar obtenido es de 6.2×10^4 litros $\text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$. La sensibilidad, según Sandell (1), es de 1.85 ng cm^{-2} .

El gráfico de Ringbom (75) indica que la zona de mínimo error está comprendida entre 0.3 y 1.5 ppm de In(III) (Tabla 89, Fig. 122).

La reproducibilidad del método para 0.57 ppm de In(III), preparando once muestras el mismo día, indica que el error del método es de $\pm 0.98\%$, para un intervalo de confianza del 95%. Preparando las muestras en distintos días y con diferentes disoluciones, el error del método para el mismo intervalo de confianza, es de $\pm 1.52\%$ (once muestras) (Tabla 90).

Interferencias

Siguiendo el procedimiento recomendado, se ha estudiado la interferencia que iones extraños ejerce en la determinación espectrofotométrica de 0.57 ppm de In(III) con PST. El método presenta muchas interferencias y los datos más representativos se exponen en la Tabla 91.

Tabla 89.- Ley de Beer y gráfico de Ringbom para el quelato In(III)-PST

ppm de In(III)	Absorbancias	log ppm In(III)	%T
0.19	0.104	-0.72	78.7
0.38	0.208	-0.42	61.9
0.57	0.312	-0.24	48.7
0.76	0.410	-0.12	38.9
0.95	0.513	-0.02	30.7
1.14	0.616	0.06	24.2
1.33	0.723	0.12	18.9
1.52	0.827	0.18	14.9
1.71	0.910(a)	0.23	12.3
1.90	1.008(a)	0.28	9.8

(a).- Valores no utilizados en el cálculo de la absortividad molar.

Tabla 90.- Reproducibilidad del método

Absorbancias de la serie preparada en el mismo día(a)		Absorbancias de la serie preparada en diferentes días(a)	
0.308	0.311	0.317	0.313
0.315	0.320	0.303	0.315
0.305	0.312	0.304	0.310
0.306	0.311	0.301	0.302
0.310	0.305	0.321	0.306
0.313		0.308	
n=11	\bar{x} = 0.310	n=11	\bar{x} = 0.309
s= 4.55×10^{-3}		s= 6.67×10^{-3}	
sm= 1.37×10^{-3}		sm= 2.11×10^{-3}	
error= $\pm 0.98\%$		error= $\pm 1.52\%$	

(a).- 0.57 ppm de In(III).

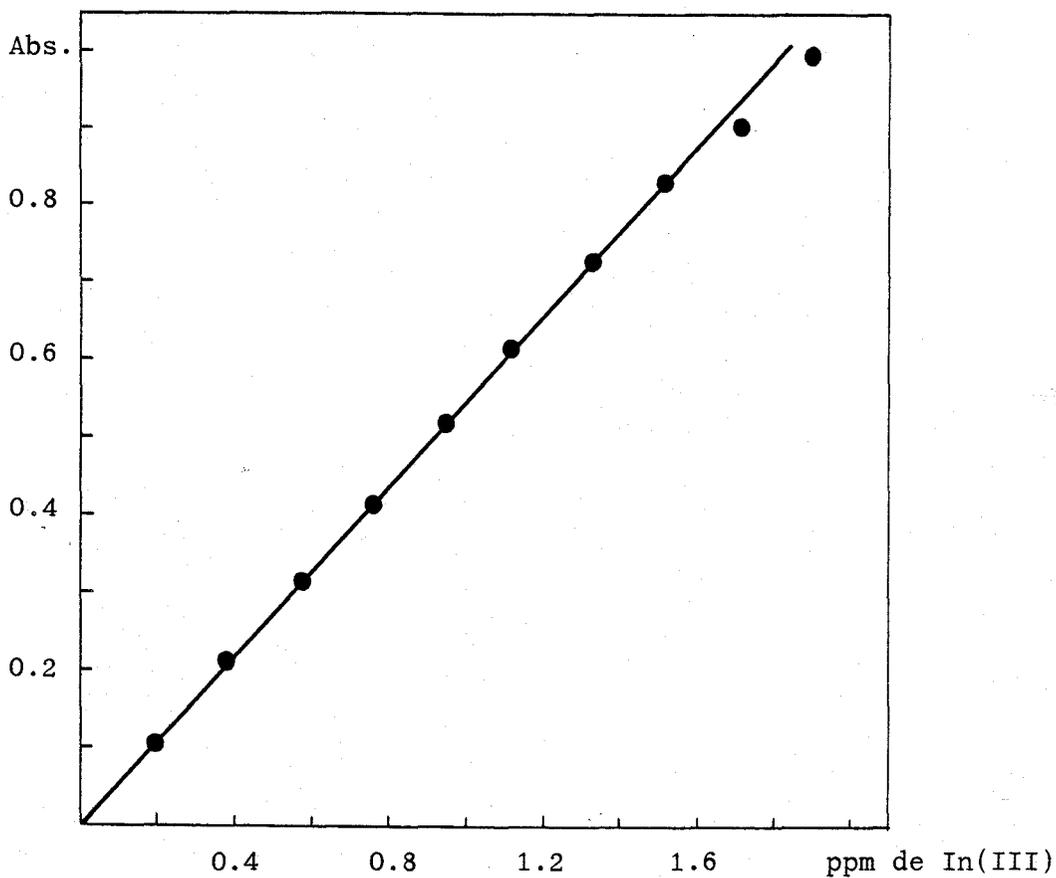


Figura 121.- Ley de Beer para el complejo In(III)-PST a pH 4.5.

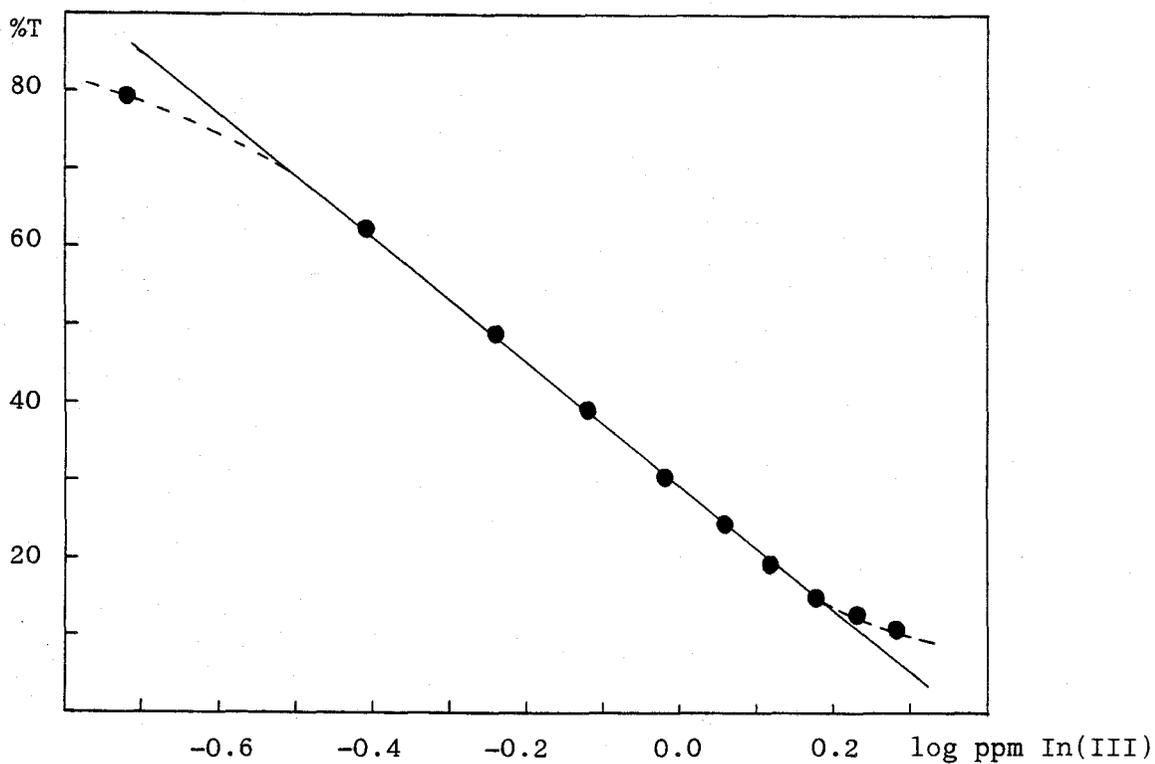


Figura 122.- Gráfico de Rinbom para el complejo In(III)-PST a pH 4.5.

Tabla 91.- Estudio de las interferencias del sistema In(III)-PST

Ión extraño	Relación	In hallado	Error
ppm	ión extraño/In	ppm	%
1000 Li(I)	1750	0.56	-1.7
1000 Na(I)	1750	0.57	0.0
1000 Rb(I)	1750	0.57	0.0
1000 Cs(I)	1750	0.55	-3.5
1000 Be(II)	1750	0.59	3.5
1000 Mg(II)	1750	0.58	1.7
1000 Ca(II)	1750	0.59	3.5
1000 Sr(II)	1750	0.55	-3.5
1000 Ba(II)	1750	0.56	-1.7
1000 Al(III)	1750	0.59	3.5
0.1 In(III)	0.2	0.59	3.5
1000 Tl(I)	1750	0.58	1.7
20 Sn(II)	35	0.54	-5.3
0.5 Pb(II)	0.9	0.59	3.5
20 Sb(III)	35	0.56	-1.7
0.25 Bi(III)	0.4	0.59	3.5
1000 NH ₄ (I)	1750	0.57	0.0
100 Y(III)	175	0.57	0.0
100 La(III)	175	0.57	0.0
100 Ce(IV)	175	0.57	0.0
100 Th(IV)	175	0.53	-7.0
100 UO ₂ (II)	175	0.57	0.0
20 Ti(IV)	35	0.56	-1.7
100 Zr(IV)	175	0.54	-5.3
0.25 V(V)	0.4	0.62	8.8
20 Cr(III)	35	0.61	7.0

Tabla 91.- Continuación

Ión extraño ppm	Relación ión extraño/In	In hallado ppm	Error %
20 Mo(VI)	35	0.60	5.3
20 W(VI)	35	0.56	-1.7
25 Mn(II)	44	0.60	5.3
0.1 Fe(III)	0.2	0.67	17.5
0.1 Fe(II)	0.2	0.68	19.3
3 Os(VIII)	5	0.57	0.0
0.1 Co(II)	0.2	0.64	12.3
0.1 Ni(II)	0.2	0.65	14.0
0.1 Pd(II)	0.2	0.65	14.0
0.1 Cu(II)	0.2	0.56	-1.7
1 Ag(I)	1.7	0.59	3.5
0.1 Zn(II)	0.2	0.68	19.3
0.1 Cd(II)	0.2	0.65	14.0
0.1 Hg(II)	0.2	0.60	5.3
1000 $B_4O_7^{4-}$	1750	0.60	5.3
1000 NO_3^-	1750	0.57	0.0
100 NO_2^-	175	0.55	-3.5
10 PO_4^{3-}	17	0.58	1.7
10 $P_2O_7^{4-}$	17	0.55	-3.5
100 AsO_4^{3-}	175	0.57	0.0
100 AsO_3^{3-}	175	0.53	-7.0
1000 SO_4^{2-}	1750	0.57	0.0
1000 SO_3^{2-}	1750	0.57	0.0
1000 SCN^-	1750	0.54	-5.3
10 $S_2O_3^{2-}$	17	0.58	1.7
100 SeO_3^{2-}	175	0.56	-1.7

Tabla 92.- Continuación

Ión extraño ppm	Relación ión extraño/In	In hallado ppm	Error %
1000 F ⁻	1750	0.58	1.7
1000 Cl ⁻	1750	0.57	0.0
1000 ClO ₃ ⁻	1750	0.57	0.0
1000 ClO ₄ ⁻	1750	0.57	0.0
1000 Br ⁻	1750	0.54	-5.3
1000 BrO ₃ ⁻	1750	0.54	-5.3
1000 I ⁻	1750	0.57	0.0
100 IO ₃ ⁻	175	0.58	1.7
100 IO ₄ ⁻	175	0.62	8.7
1000 CO ₃ ²⁻	1750	0.56	-1.7
1000 Ascorbato	1750	0.55	-3.5
1000 Acetato	1750	0.55	-3.5
1000 Tricloroacetato	1750	0.53	-7.0
1000 Tartrato	1750	0.48	-15.8

APENDICE

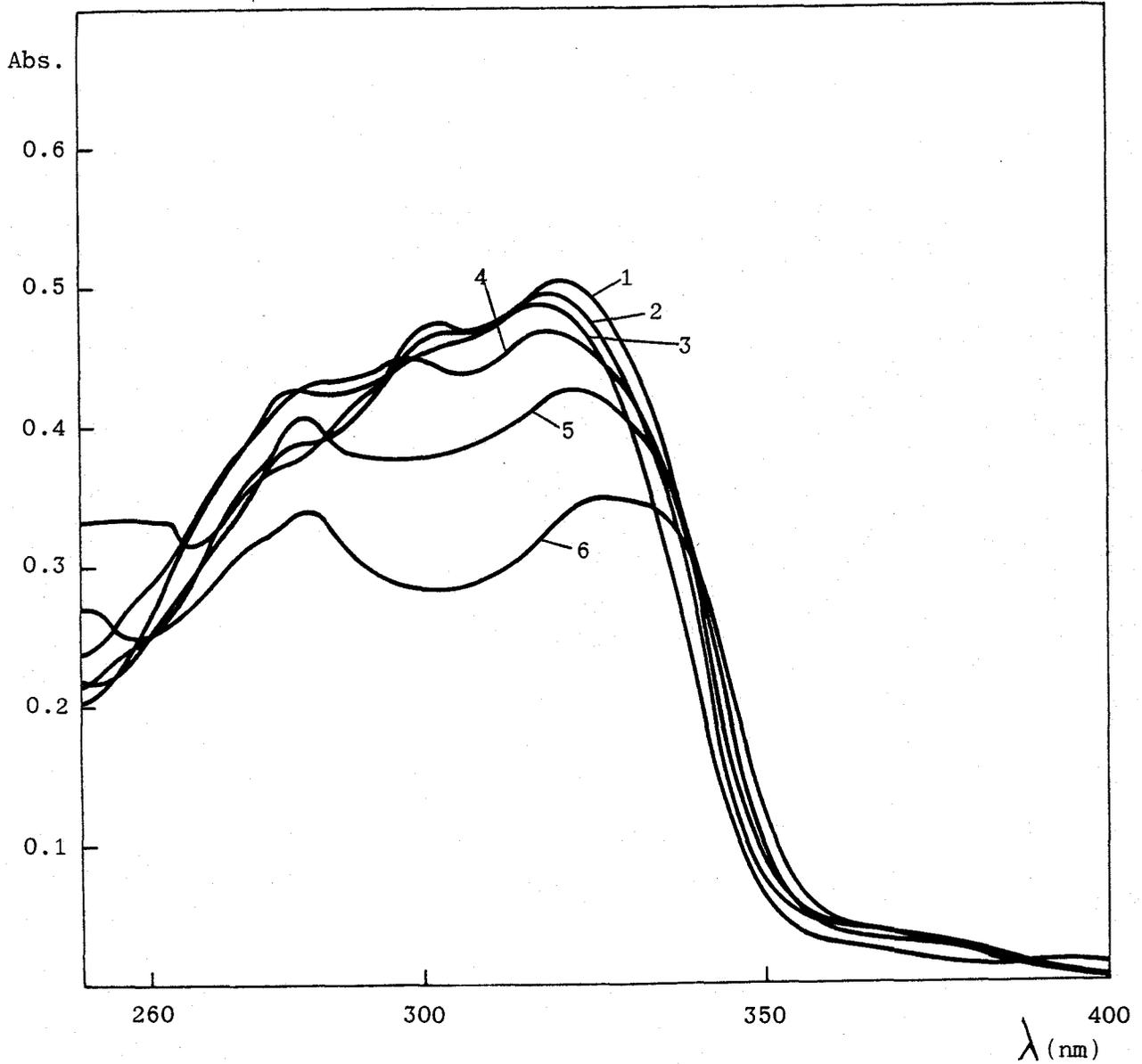


Figura 5.- Espectros UV de la PSC en distintos solventes. 1.- metanol; 2.- dimetilformamida; 3.- agua; 4.- eter etílico; 5.- cloroformo; 6.- tetracloruro de carbono.

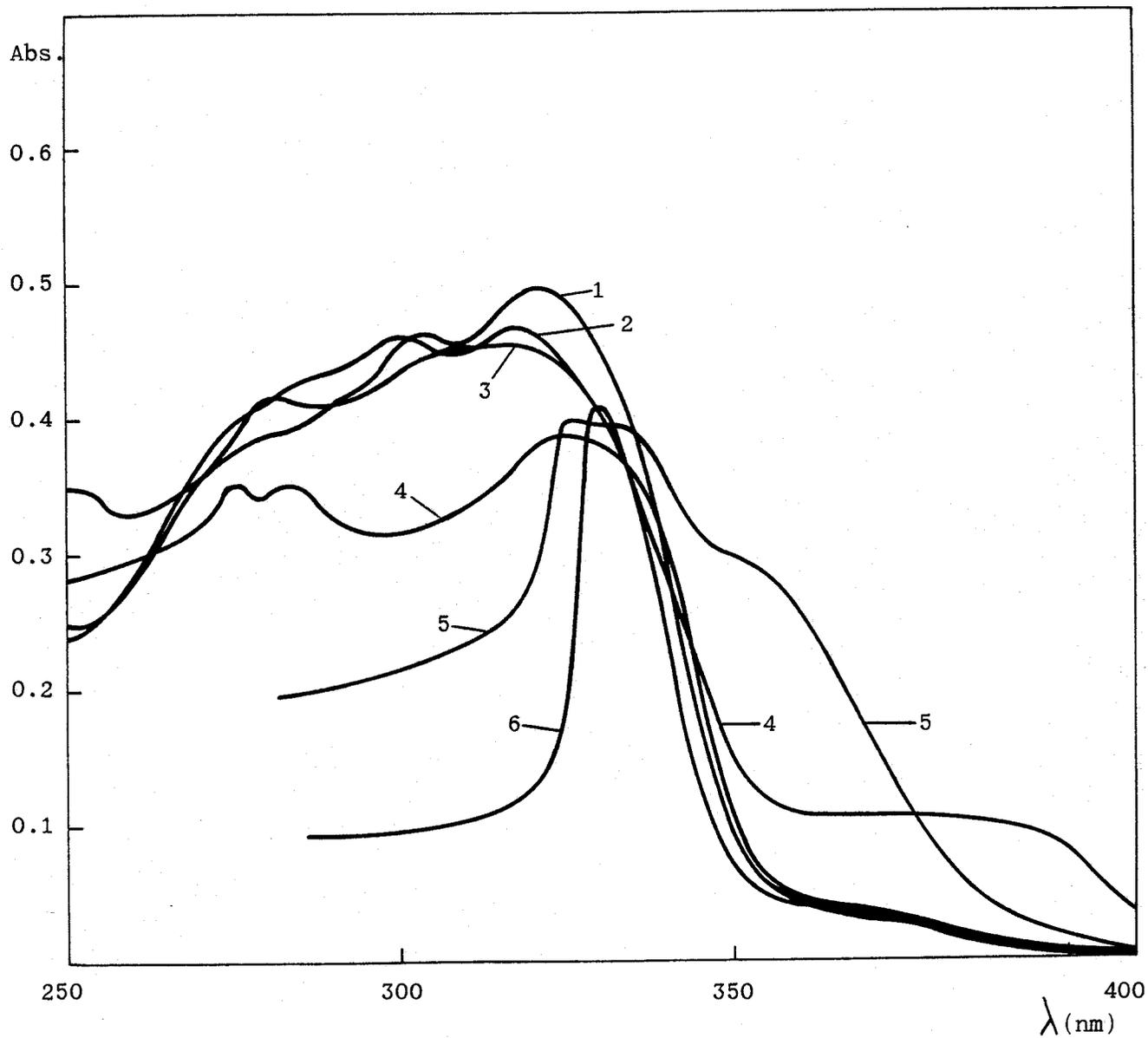


Figura 6.- Espectros UV de la PSC en distintos solventes. (continuación).

- 1.- etanol; 2.- dioxano; 3.- dimetilsulfóxido; 4.- benceno;
5.- acetona; 6.- metil-iso-butyl cetona.

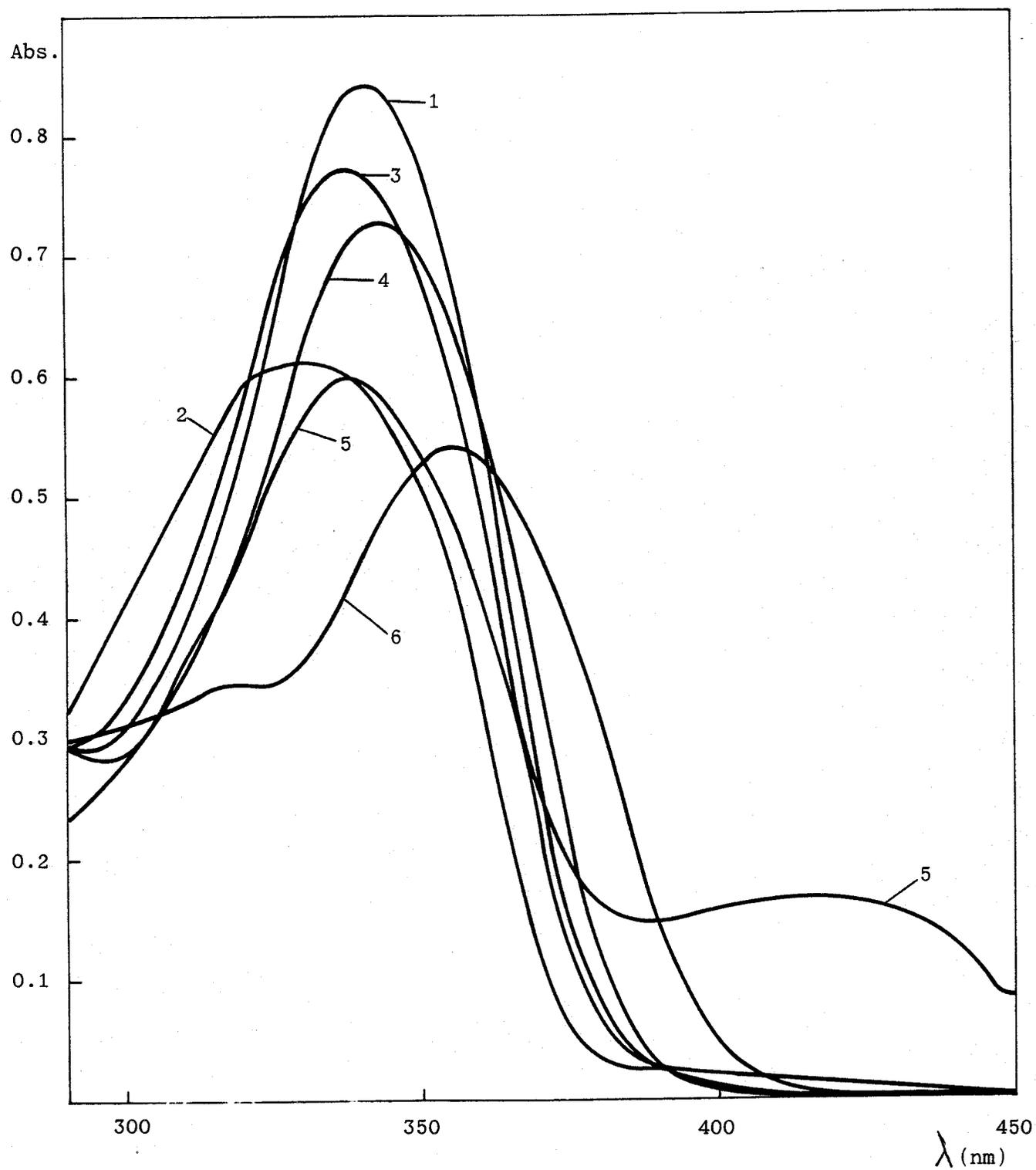


Figura 7.- Espectros UV de la PST en distintos solventes. 1.- eter etílico; 2.- agua; 3.- etanol; 4.- benceno; 5.- dimetilsulfóxido; 6.- dioxano.

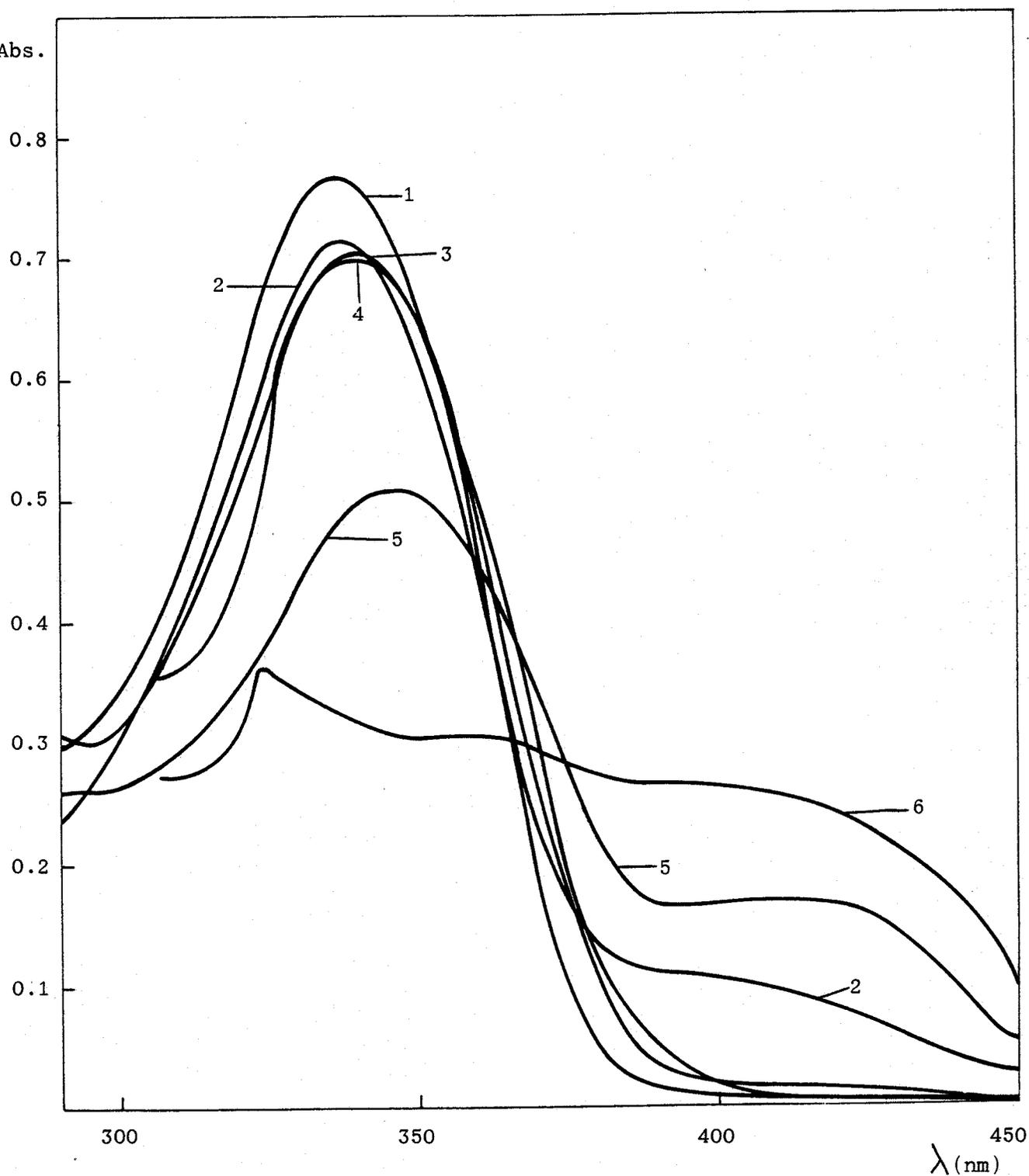


Figura 8.- Espectros UV de la PST en distintos solventes (continuación).

1.- metanol; 2.- dimetilformamida; 3.- metil-iso-butyl cetona;
4.-cloroformo; 5.- tetracloruro de carbono; 6.- acetona.

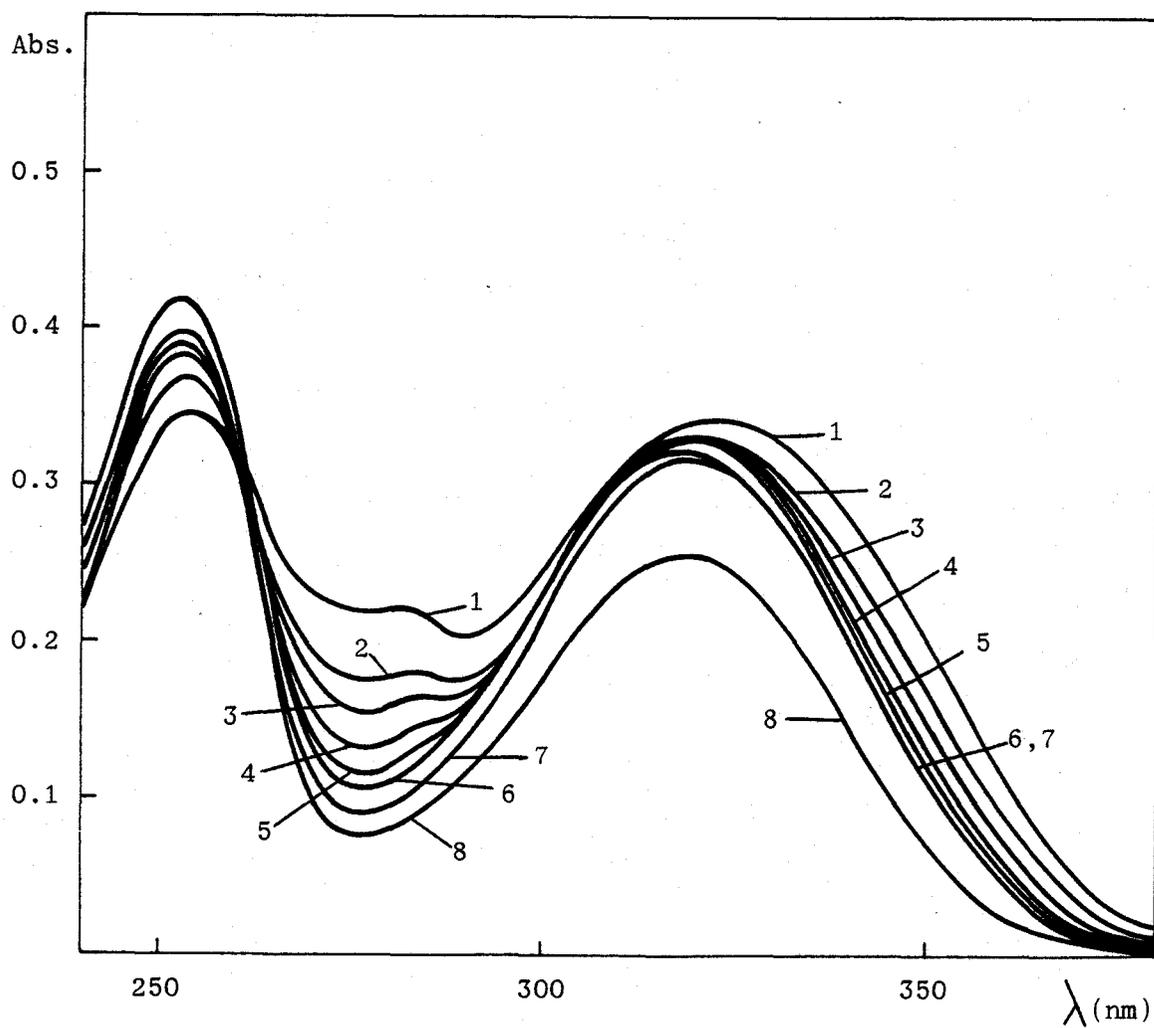


Figura 11.- Estabilidad de PSC 2×10^{-5} M a pH 1.5; 2% de etanol.

1-7.- cada 30 minutos; 8.- a las 24 horas.

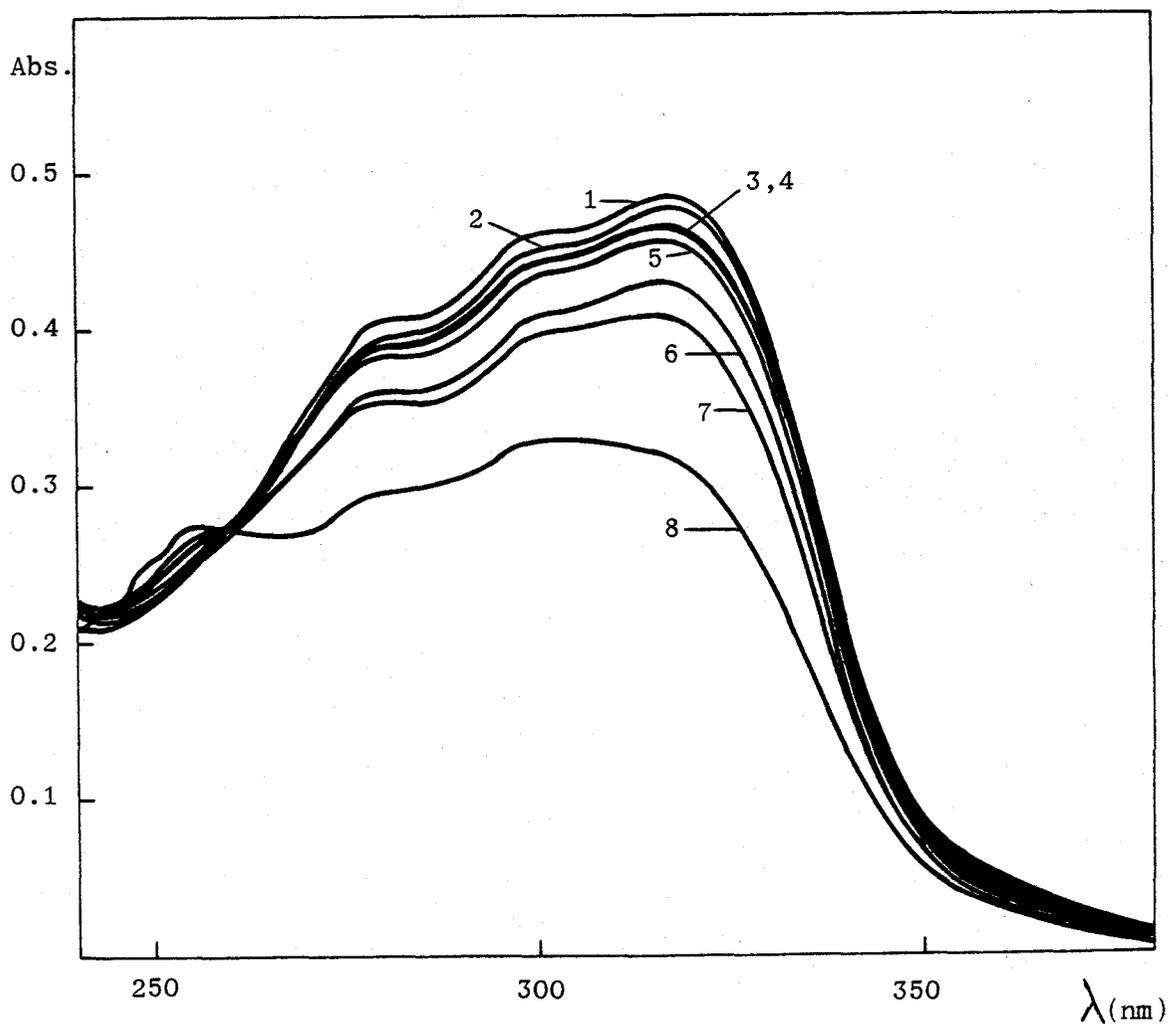


Figura 12.- Estabilidad de PSC 2×10^{-5} M a pH 4.7; 2% de etanol.
1-5.- cada 30 minutos; 6.- a las 3 horas; 7.- a las
4 horas; 8.- a las 24 horas.

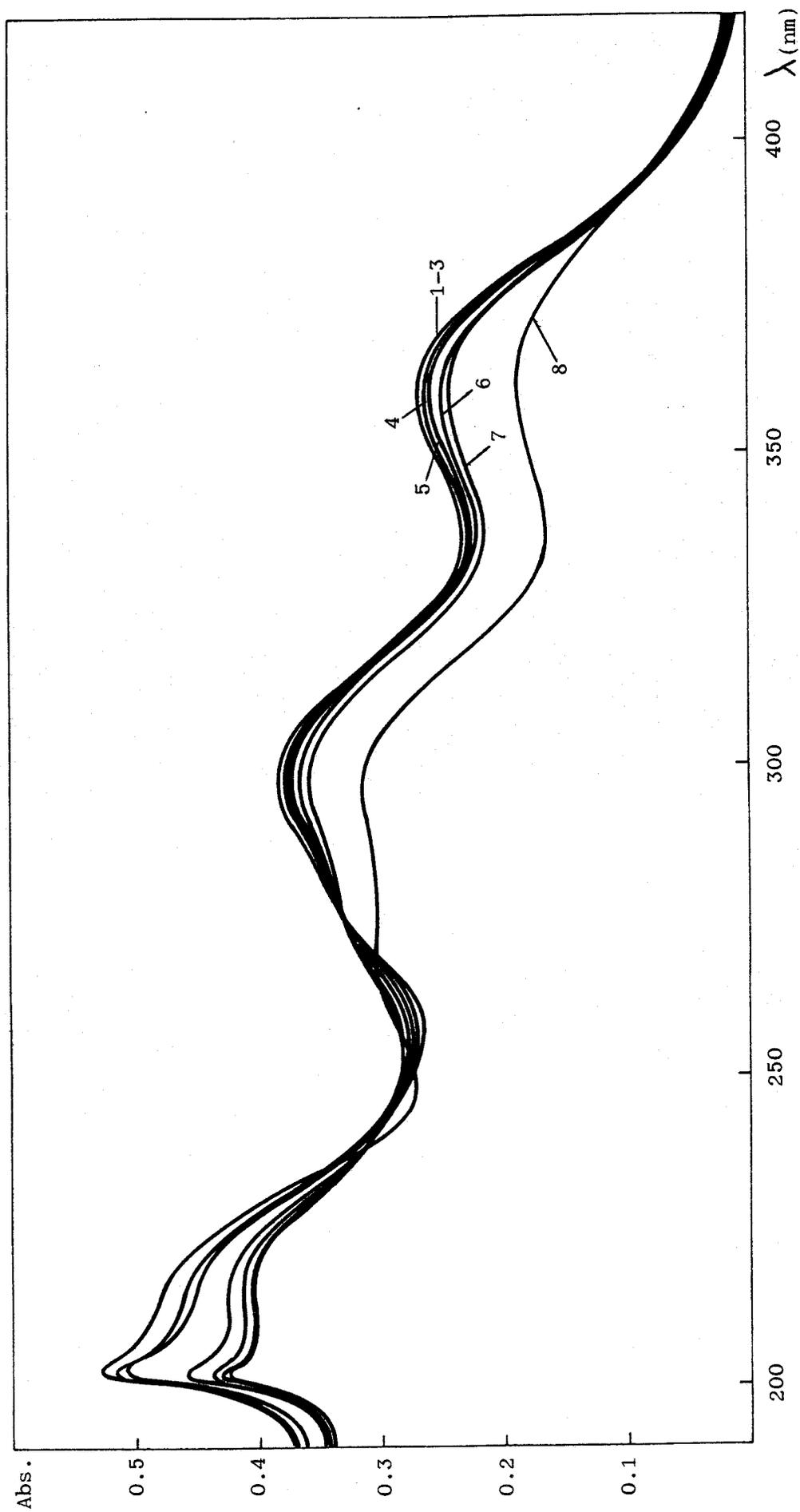


Figura 13.- Estabilidad de PSC 2×10^{-5} M a pH 9.7; 2% de etanol. 1-7.- cada 30 minutos; 8.- a las 24 horas.

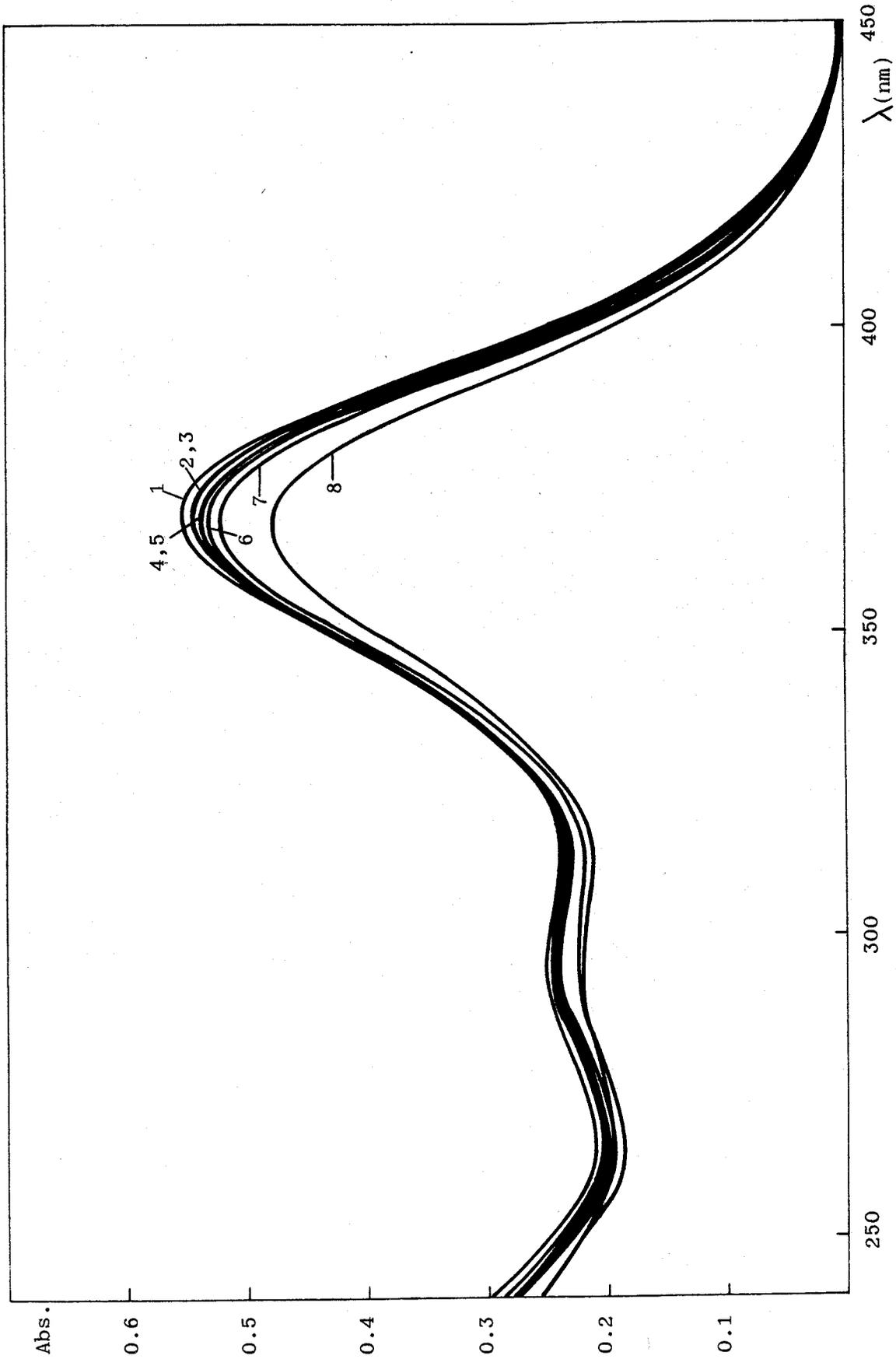


Figura 14.- Estabilidad de PSC 2×10^{-5} M a pH 12.6; 2% de etanol. 1-7.- cada 30 minutos; 8.- a las 24 horas.

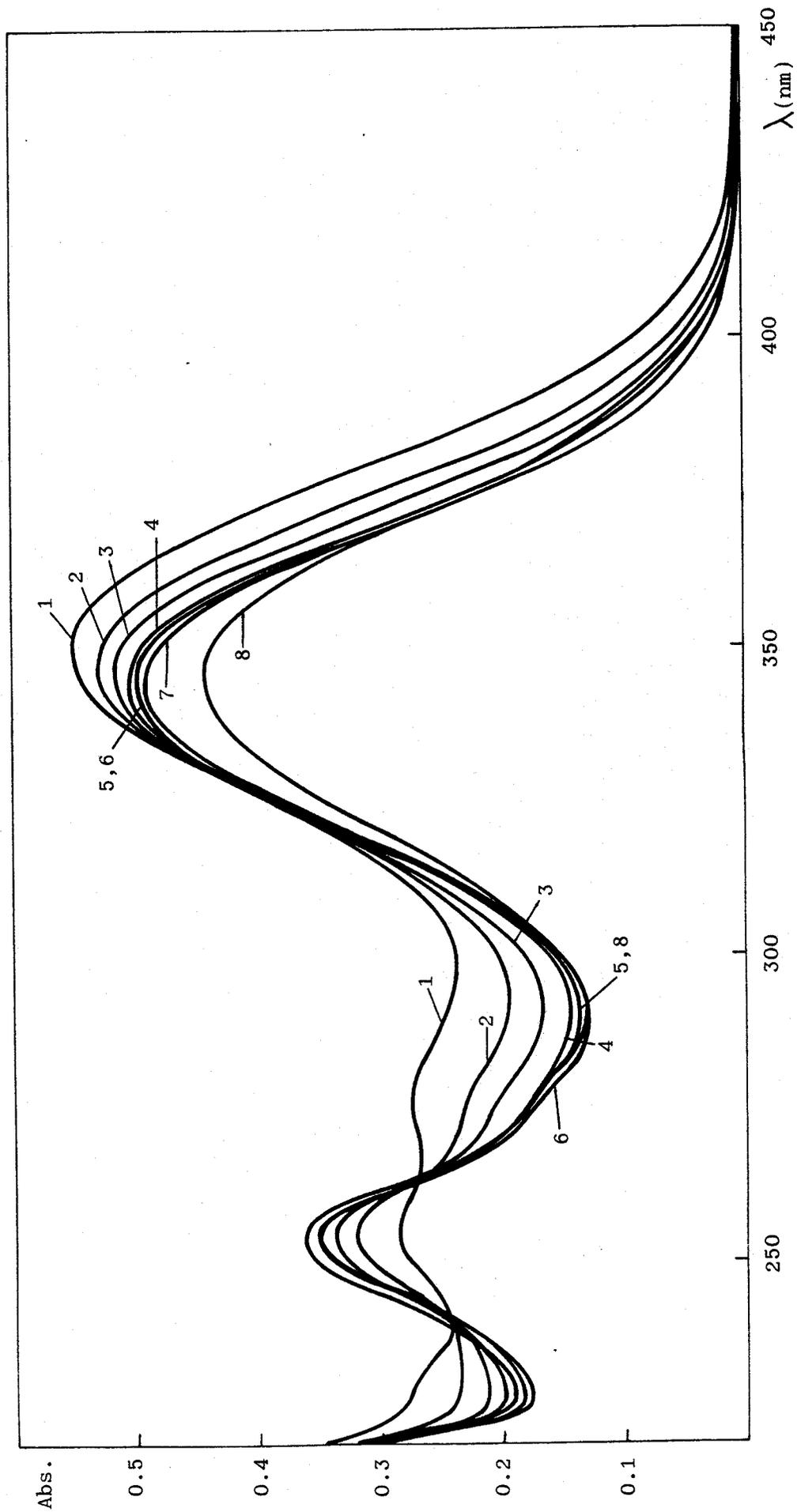


Figura 15.- Estabilidad de PST 2×10^{-5} M a pH 1.5; 10% de etanol. 1-7.- cada hora; 8 a las 24 horas.

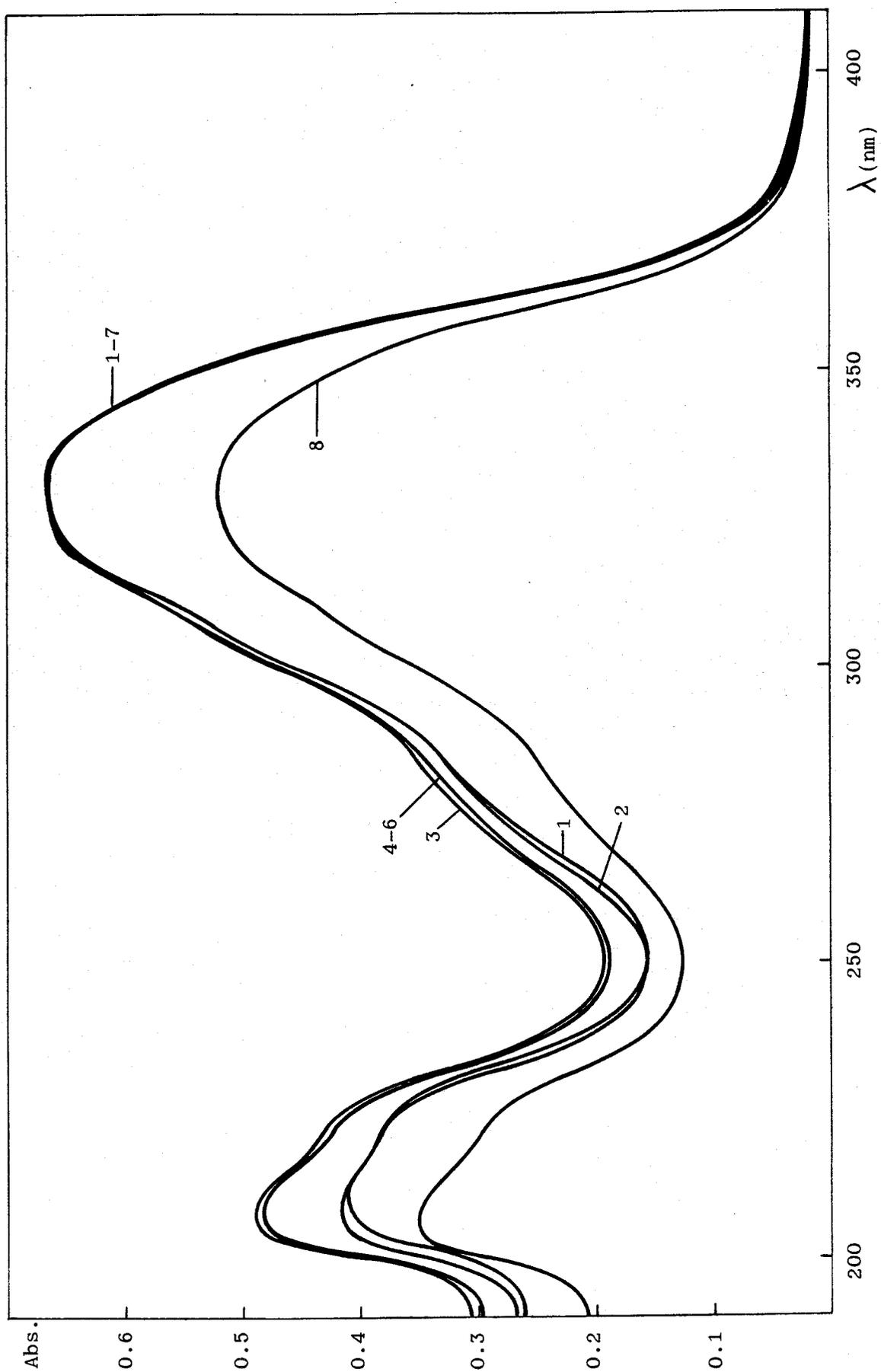


Figura 16.- Estabilidad de PST 2×10^{-5} M a pH 4.7; 10% de etanol. 1-7.- cada 30 minutos; 8.- a las 24 horas.

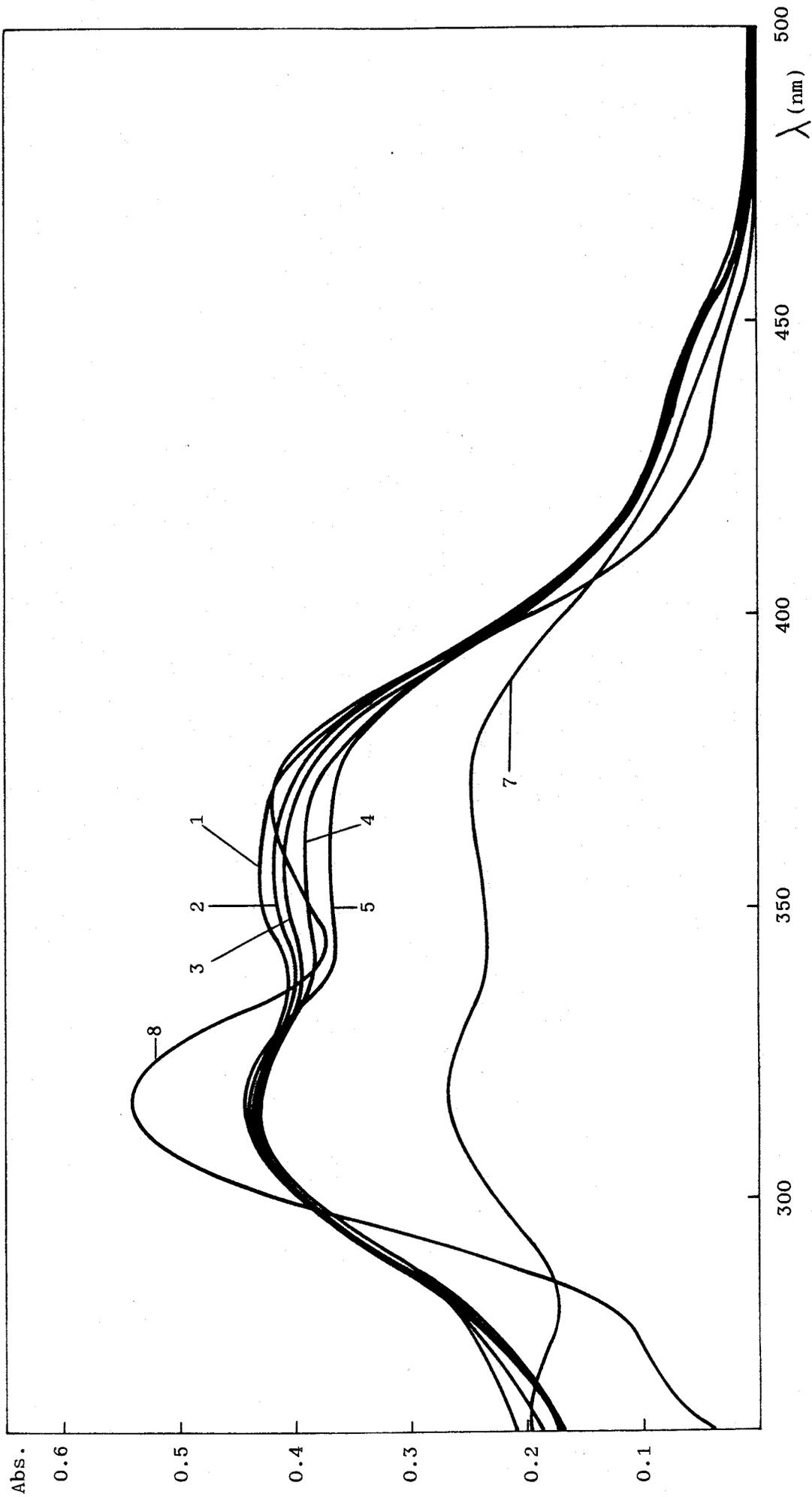


Figura 17.- Estabilidad de PST 2×10^{-5} M a pH 9.7; 10% de etanol. 1-6.- cada 30 minutos; 7.- a las 12 horas; 8.- a las 24 horas.

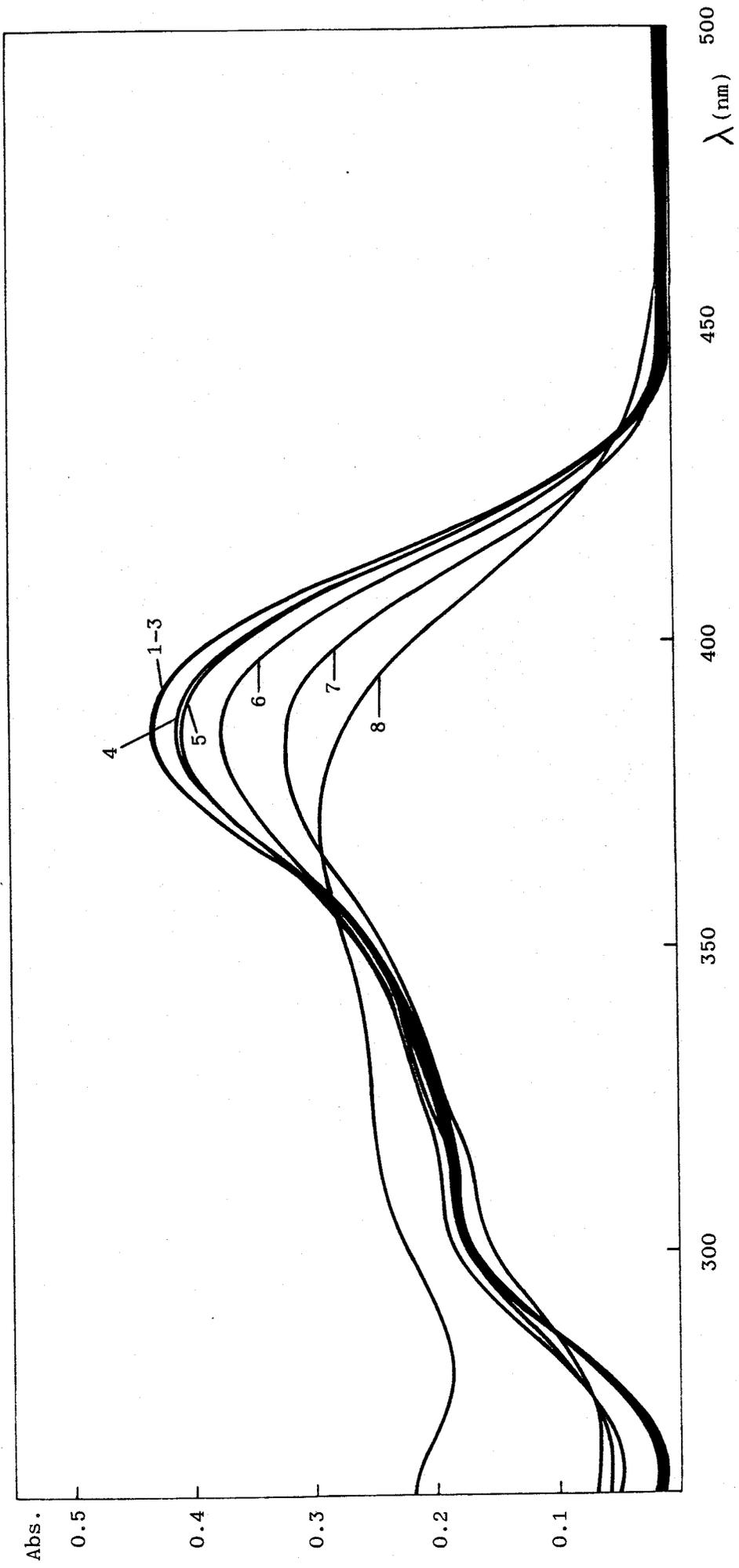


Figura 18.- Estabilidad de PST 2×10^{-5} M a pH 12.6; 10% de etanol. 1-3.- cada 15 minutos; 4.- a la hora; 5.- a las 2 horas; 6.- a las 4 horas; 7.- a las 12 horas; 8.- a las 24 horas.

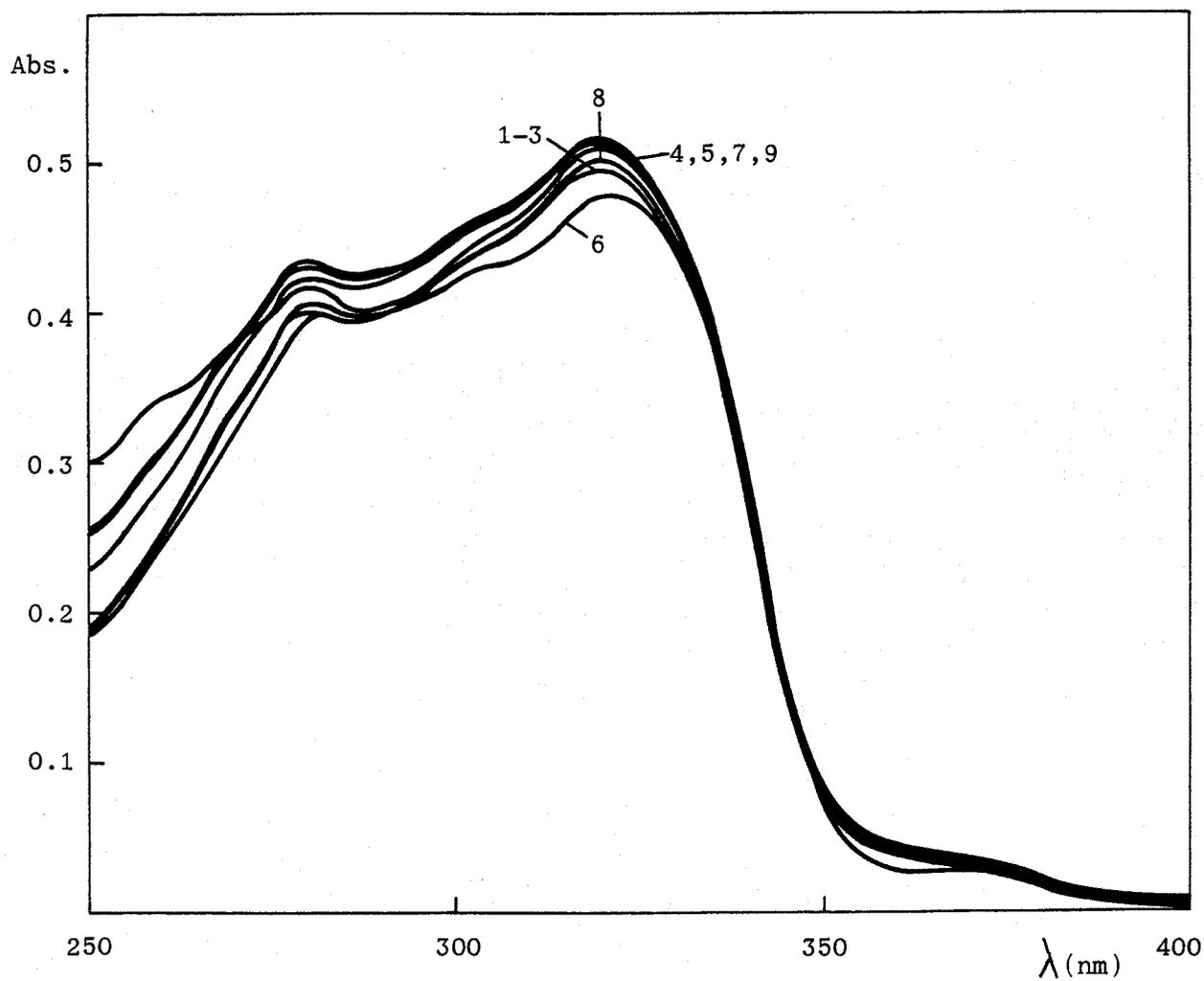


Figura 19.- Estabilidad de PSC 10^{-3} M en dimetilformamida. Espectros registrados cada 24 horas.

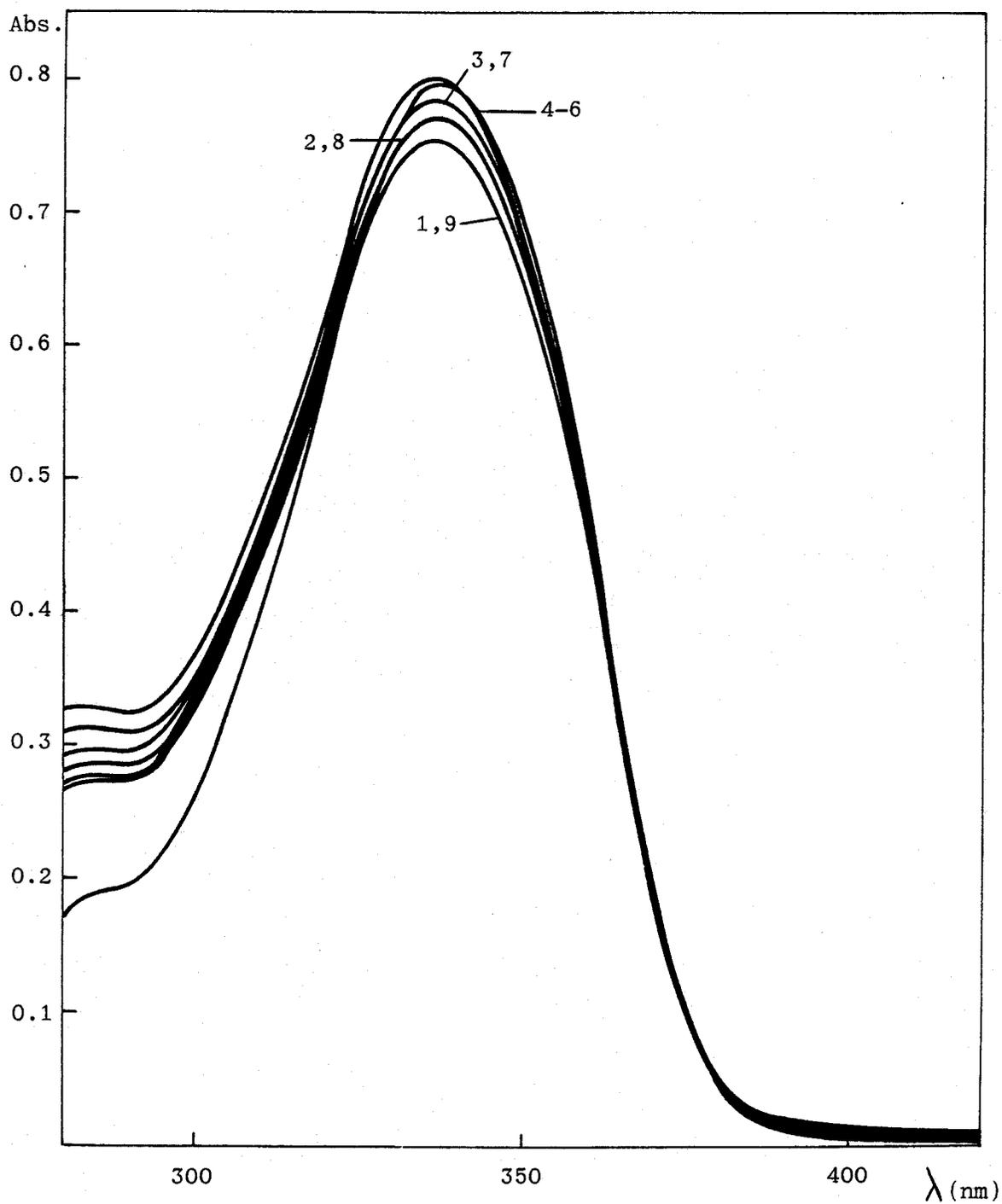


Figura 20.- Estabilidad de PST 10^{-3} M en dimetilformamida. Espectros registrados cada 24 horas.

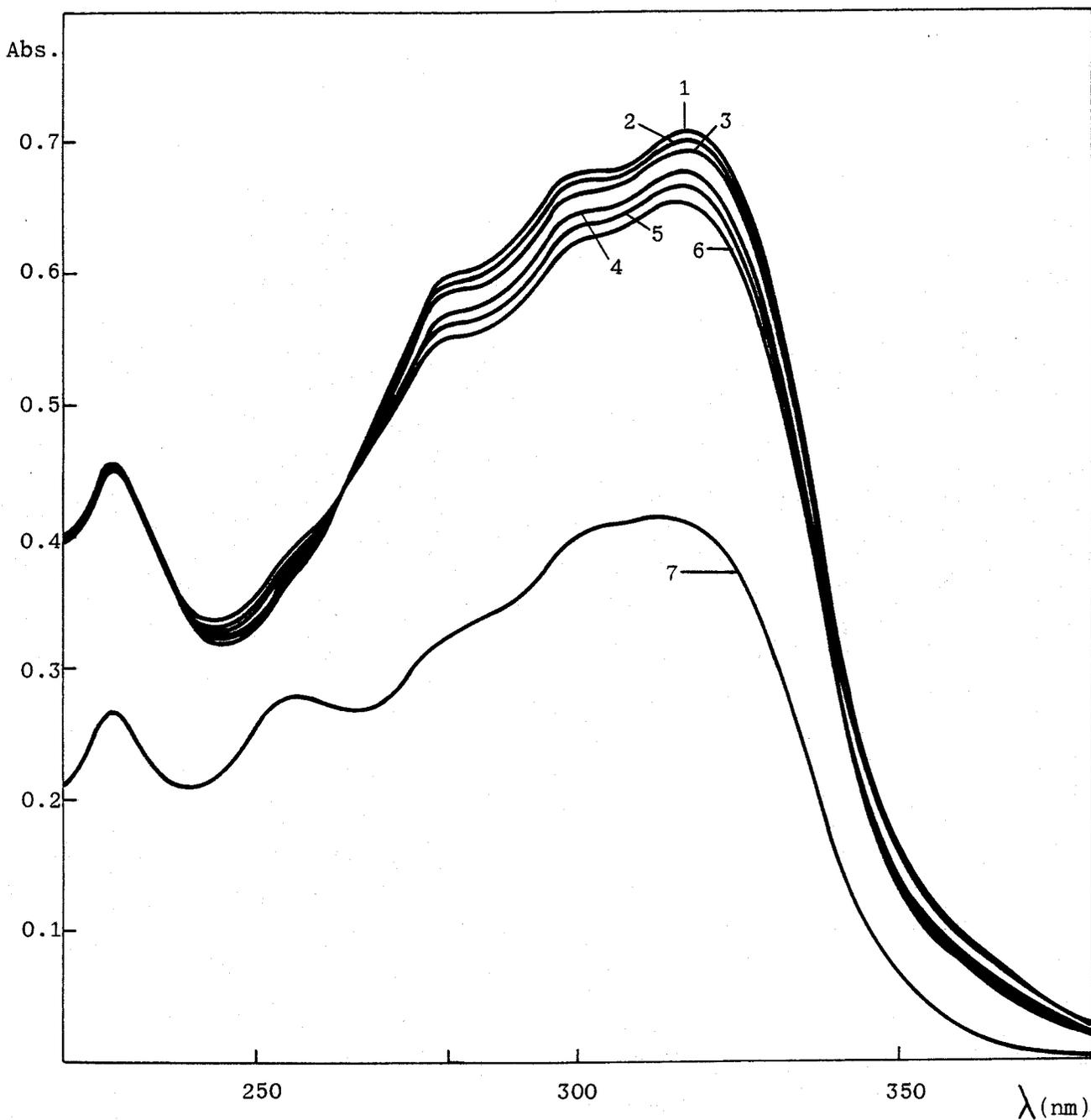


Figura 21.- Influencia del persulfato amónico sobre el espectro de PSC.

1-6.- cada 15 minutos; 7.- a las 24 horas. $C_{\text{PSC}} = 3 \times 10^{-5} \text{ M}$;

$C_{(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8} = 1.4\%$; 10% de etanol; pH 4.7.

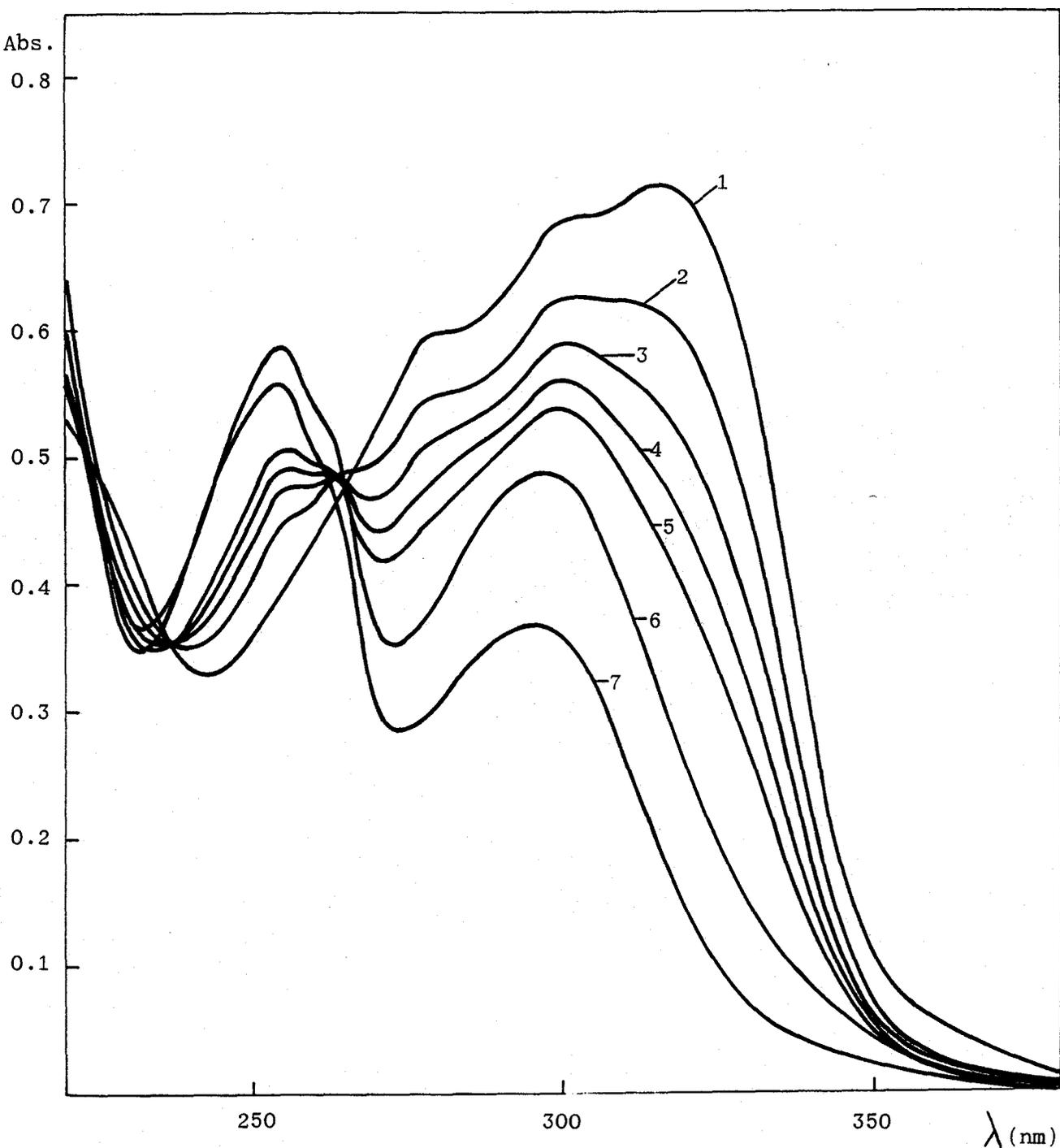


Figura 22.- Influencia de la hidroxilamina sobre el espectro de PST a pH 4.7.

1-5.- cada 15 minutos; 6.- a las 3 horas; 7.- a las 24 horas.

$C_{\text{PST}} = 3 \times 10^{-5} \text{ M}$; $C_{\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4} = 0.12\%$; 10% de etanol.

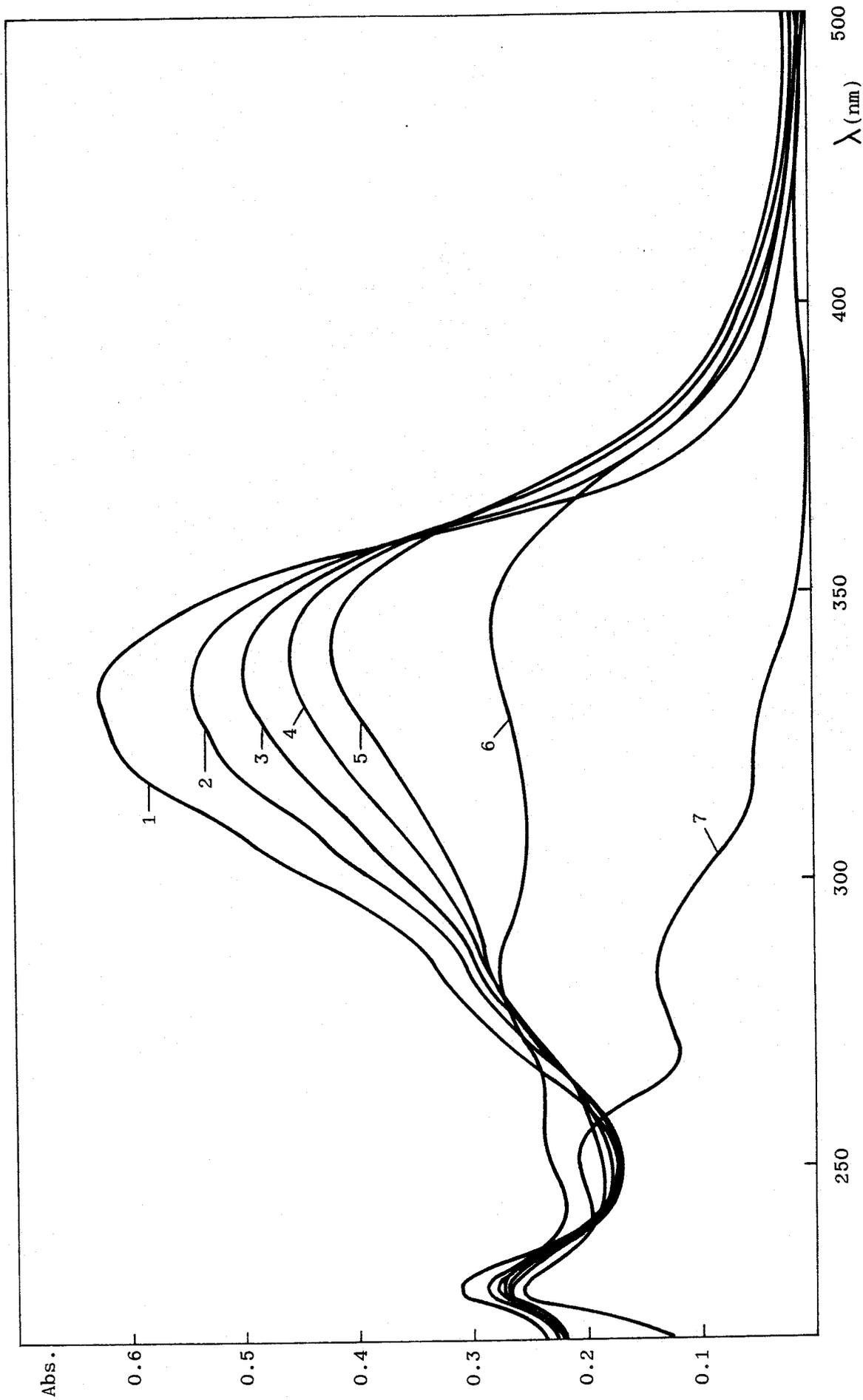


Figura 23.- Influencia del persulfato amónico sobre el espectro de PST a pH 4.7. 1-5.- cada 15 minutos; 6.- a las 4 horas; 7.- a las 24 horas. $C_{\text{PST}} = 2 \times 10^{-5}$ M; $C_{(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8} = 1.4\%$; 10% de etanol.

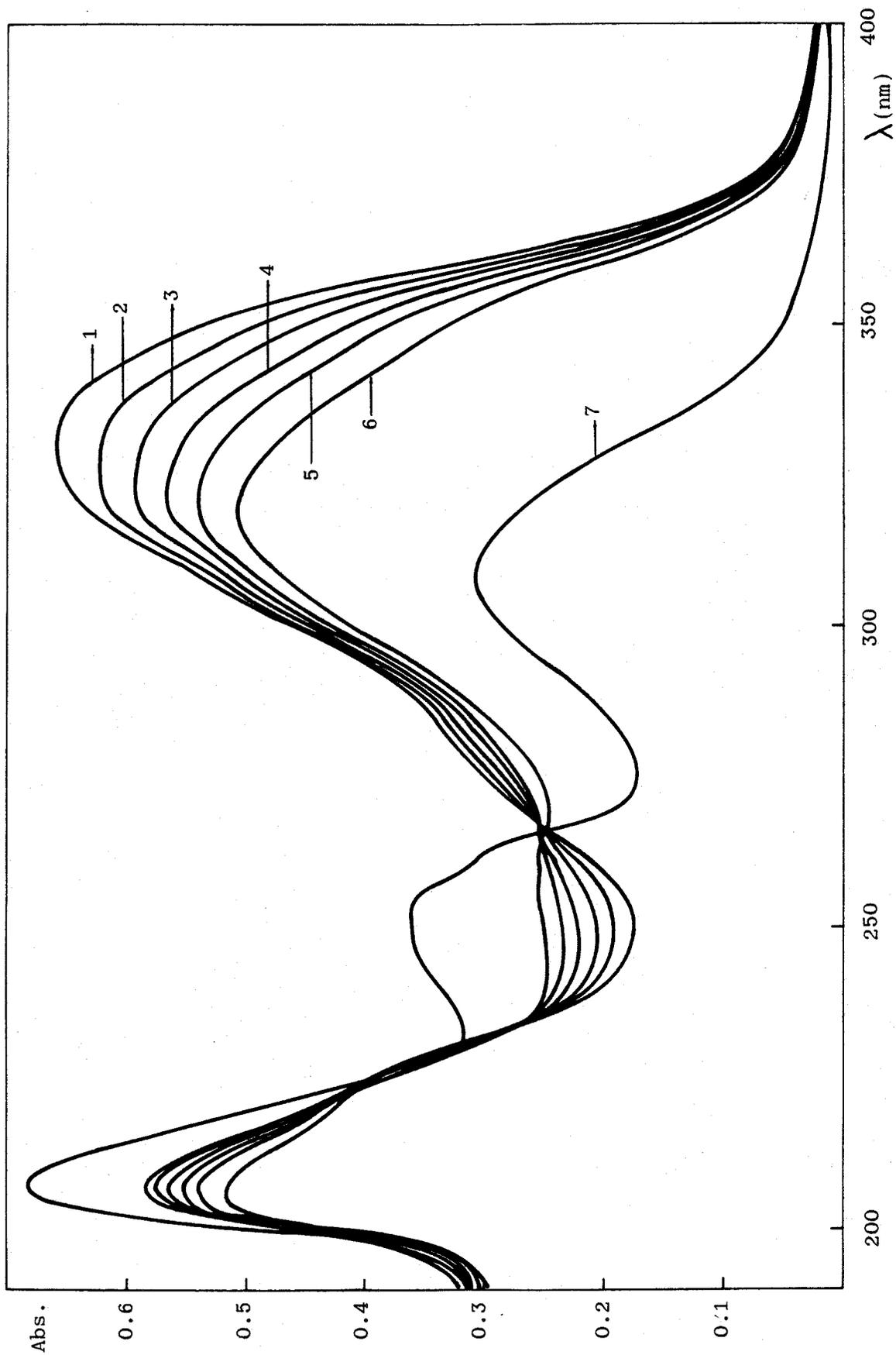


Figura 24.- Influencia de la hidroxilamina sobre el espectro de PST a pH 4.7. 1-5.- cada 15 minutos;

6.- a las tres horas; 7.- a las 24 horas. $C_{\text{PST}} = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$; $C_{\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4} = 0.12\%$; 10% de etanol.

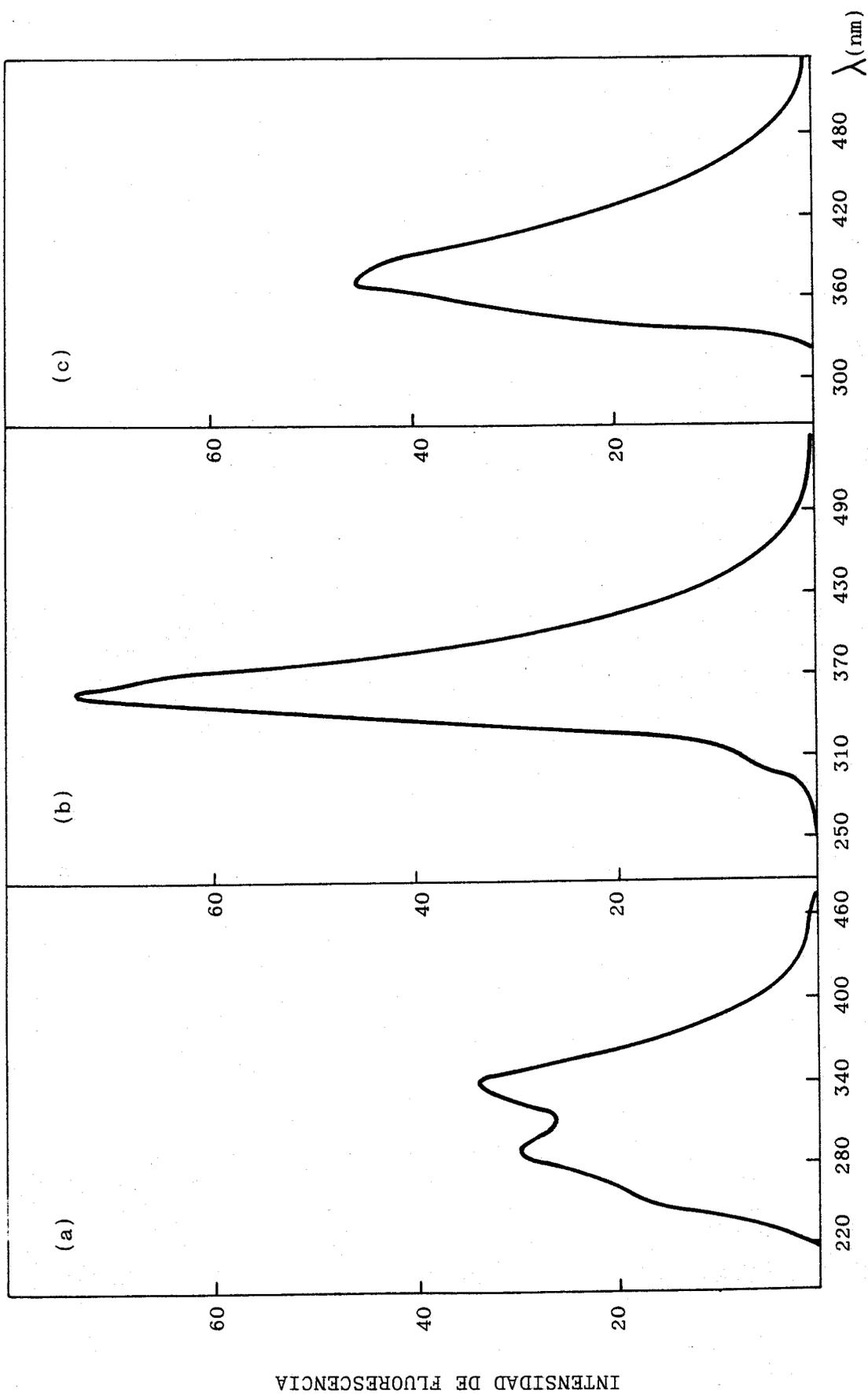


Figura 25.- Espectro de fluorescencia de PSC en etanol. (a).- Espectro de excitación. (b).- Espectro de emisión a $\text{exc} = 290 \text{ nm}$; (c).- Espectro de emisión a $\text{exc} = 340 \text{ nm}$.

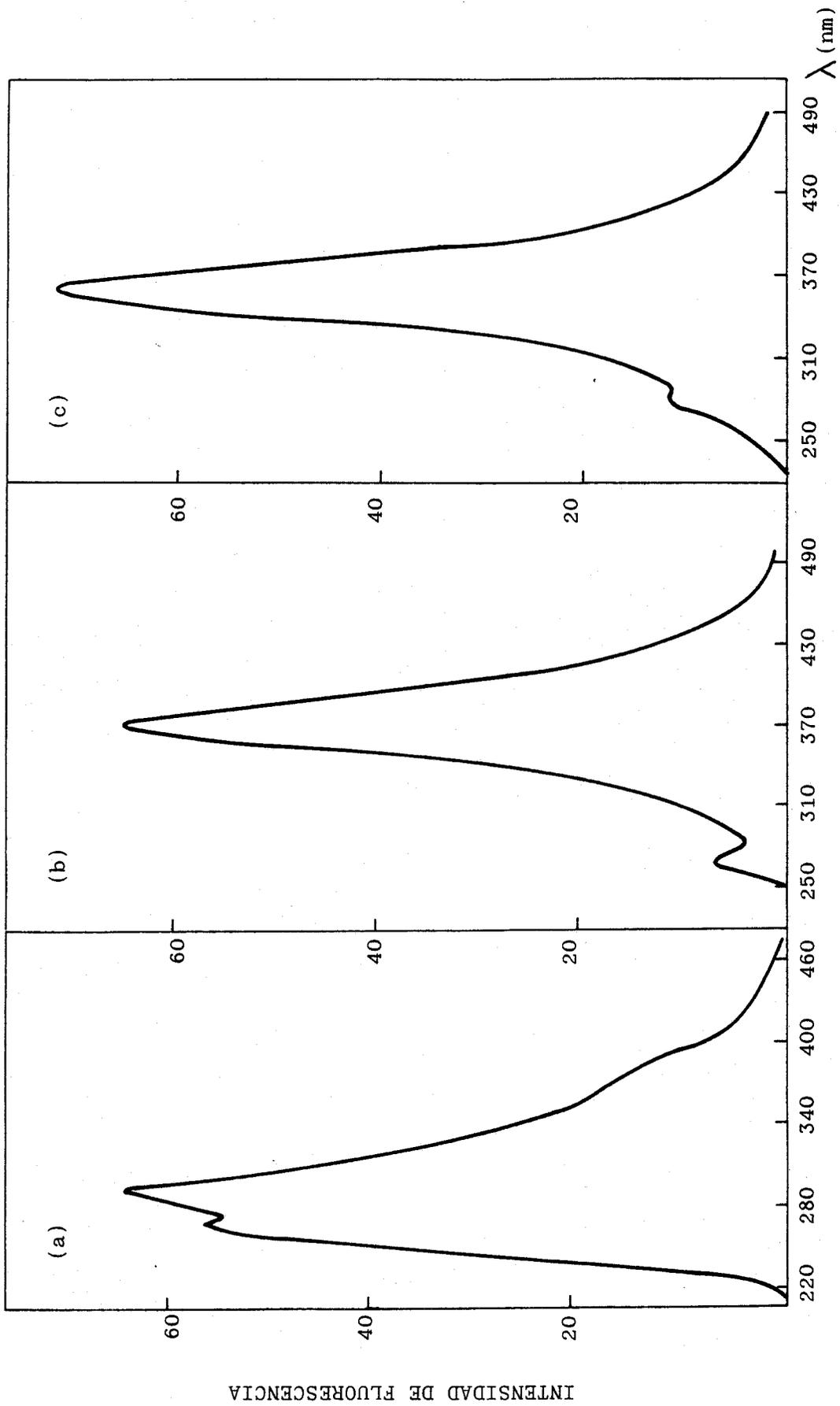


Figura 26.- Espectros de fluorescencia de PST en etanol. (a).- Espectro de excitación. (b).- Espectro de emisión a $\text{exc} = 260 \text{ nm}$. (c).- Espectro de emisión a $\text{exc} = 285 \text{ nm}$.

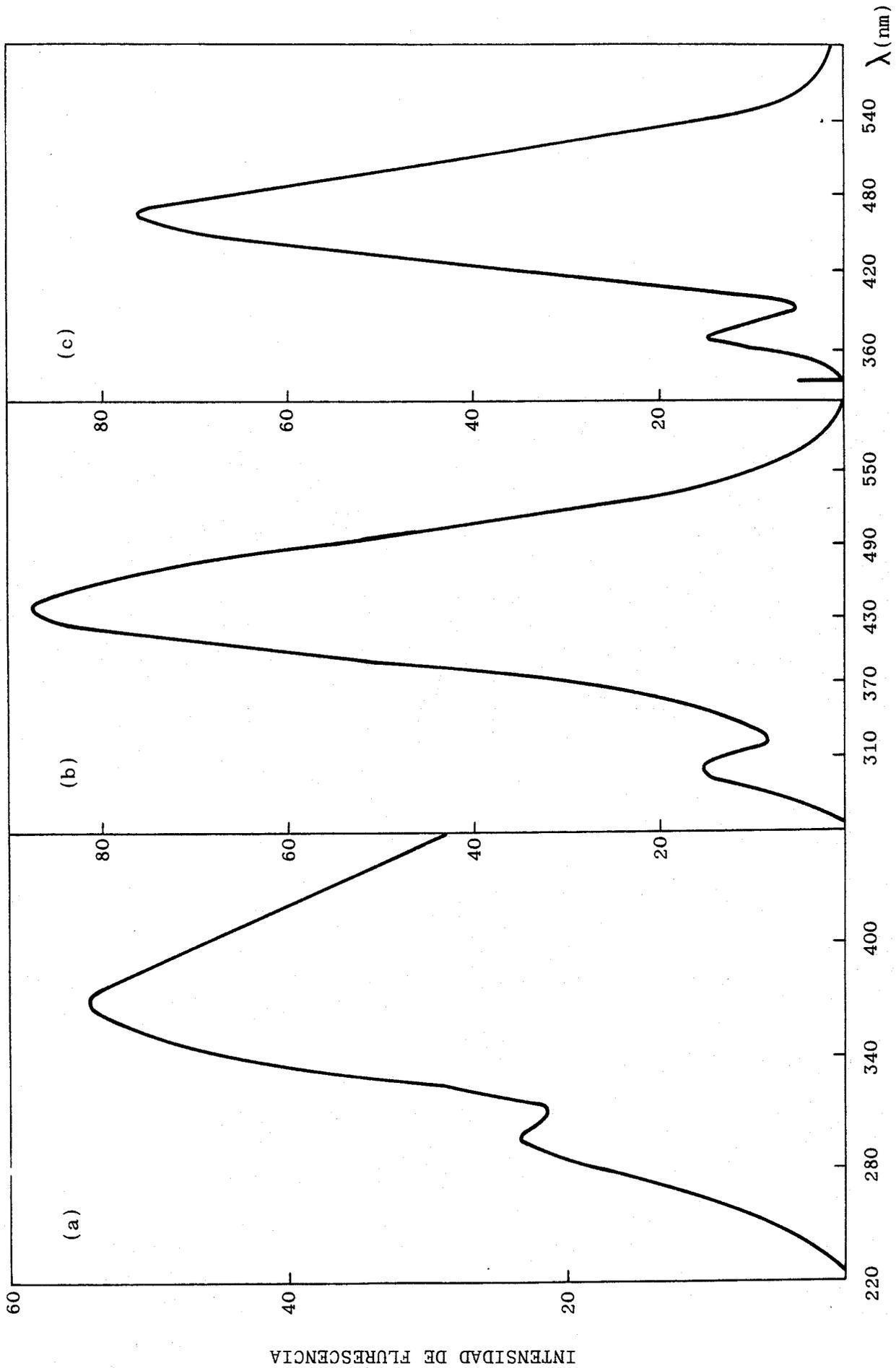


Figura 27.- Espectro de fluorescencia de PSC en agua a pH 13. (a).- Espectro de excitación. (b).- Espectro de emisión a exc= 290 nm. (c).- Espectro de emisión a exc= 360 nm.

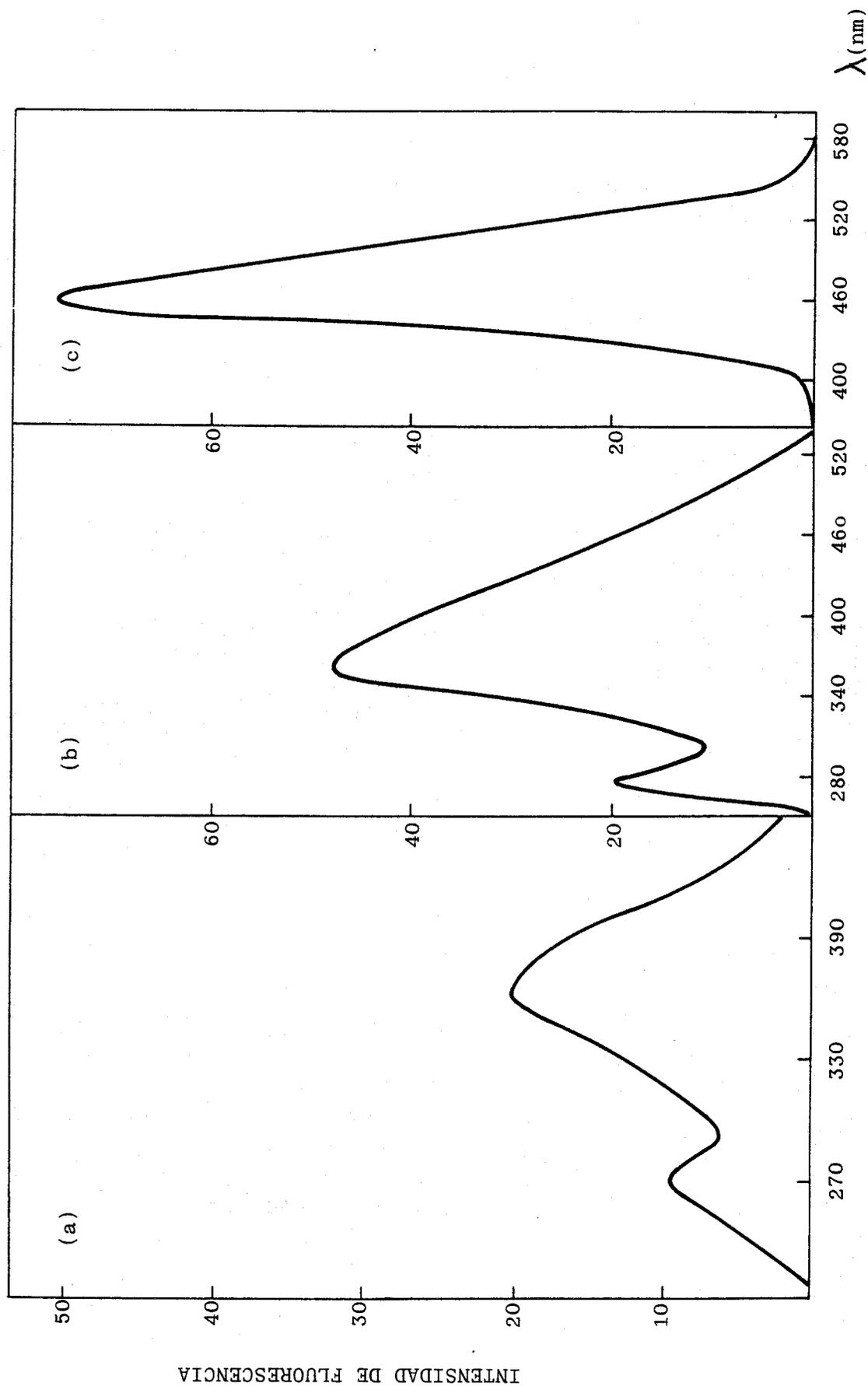
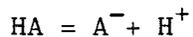


Figura 28.- Espectro de fluorescencia de PST en agua a pH 13. (a).- Espectro de excitación.

(b).- Espectro de emisión a exc= 270 nm. (c).- Espectro de emisión a exc= 370 nm.

Programa de cálculo para la determinación de pKa por el método de las rectas concurrentes.



(a).- ϵ_{HA} conocido

- Modo programación

Ø1	2nd Lbl	Ø9	INV	17	-
Ø2	A	1Ø	2nd log	18	RCL
Ø3	STO	11	R/S	19	Ø4
Ø4	Ø1	12	RCL	2Ø	=
Ø5	R/S	13	Ø1	21	1/X
Ø6	2nd Lbl	14	÷	22	R/S
Ø7	B	15	RCL		
Ø8	+/-	16	Ø3		

- Pasos previos

Memorizar C_R en M-Ø3

Memorizar ϵ_{HA} en M-Ø4

- Modo de cálculo

<u>Introducir</u>	<u>Pulsar</u>	<u>Pantalla</u>
Absorbancia	A	Absorbancia
pH	B	H^+
	R/S	$1/(\epsilon - \epsilon_{HA})$

(b).- ϵ_{A^-} conocido

- Modo programación

Ø1	2nd Lbl	Ø9	INV	17	Ø3
Ø2	A	1Ø	2nd log	18	-
Ø3	STO	11	1/X	19	RCL
Ø4	Ø1	12	R/S	2Ø	Ø4
Ø5	R/S	13	RCL	21	=
Ø6	2nd Lbl	14	Ø1	22	+/-
Ø7	B	15	÷	23	1/X
Ø8	+/-	16	RCL	24	R/S

- Pasos previos

Memorizar C_R en M-Ø3

Memorizar ϵ_{A^-} en M-Ø4

- Modo de cálculo

<u>Introducir</u>	<u>Pulsar</u>	<u>Pantalla</u>
Absorbancia	A	Absorbancia
pH	B	1/H ⁺
	R/S	1/($\epsilon_{A^-} - \epsilon$)

Tabla 5.- Determinación del pK_{a1} de la PSC por el método de las rectas concurrentes

$\lambda = 370 \text{ nm}$ $\epsilon_{H_2R} = 200$			
pH	Absorbancia	$10^{-4}/H^+$	$10^4/(\epsilon_{H_2R} - \epsilon)$
3.31	0.212	0.204	-1.961
3.42	0.196	0.263	-2.128
3.42	0.182	0.263	-2.299
3.56	0.161	0.363	-2.614
3.75	0.139	0.562	-3.053
3.88	0.122	0.759	-3.509
4.16	0.083	1.445	-5.333
4.28	0.067	1.905	-6.780
n=8		C.C. = 0.998	
O.O. = -1.49×10^{-4}		$Ka_1 = 1.84 \times 10^{-4}$	
P. = -2.74×10^{-8}		$pKa_1 = 3.74$	
$\lambda = 320 \text{ nm}$ $\epsilon_{H_2R} = 27525$			
pH	Absorbancia	$10^{-4}/H^+$	$10^4/(\epsilon_{H_2R} - \epsilon)$
3.31	0.781	0.204	1.250
3.42	0.805	0.263	1.351
3.42	0.831	0.263	1.481
3.56	0.851	0.363	1.600
3.75	0.893	0.562	1.923
3.88	0.922	0.759	2.235
4.16	0.977	1.445	3.266
n = 7		C.C. = 0.997	
O.O. = 1.07×10^{-4}		$Ka_1 = 1.55 \times 10^{-4}$	
P. = 1.56×10^{-8}		$pka_1 = 3.81$	

Tabla 5.- Continuación

		$\lambda = 310 \text{ nm}$	$\epsilon_{H_2R} = 27575$
pH	Absorbancia	$10^{-4}/H^+$	$10^4/(\epsilon_{H_2R}-\epsilon)$
3.31	0.686	0.204	0.959
3.42	0.721	0.263	1.047
3.42	0.738	0.263	1.096
3.56	0.781	0.363	1.242
3.75	0.833	0.562	1.481
3.88	0.868	0.759	1.702
4.16	0.940	1.445	2.454
n=7		C.C. = 0.997	
O.O. = 7.73×10^{-5}		$Ka_1 = 1.53 \times 10^{-4}$	
P. = 1.18×10^{-8}		pKa ₁ = 3.81	

		$\lambda = 290 \text{ nm}$	$\epsilon_{H_2R} = 22320$
pH	Absorbancia	$10^{-4}/H^+$	$10^4/(\epsilon_{H_2R}-\epsilon)$
3.31	0.630	0.204	1.522
3.42	0.665	0.263	1.756
3.42	0.678	0.263	1.862
3.56	0.709	0.363	2.177
3.75	0.743	0.562	2.671
3.88	0.764	0.759	3.106
4.16	0.805	1.445	4.558
n=7		C.C. = 0.994	
O.O. = 1.21×10^{-4}		$Ka_1 = 1.96 \times 10^{-4}$	
P. = 2.37×10^{-8}		pKa ₁ = 3.71	

Tabla 6.- Determinación del pK_{a_2} de la PSC por el método de las rectas concurrentes

$\lambda = 385 \text{ nm}$ $\epsilon_{H_2R} = 150$			
pH	Absorbancia	$H^+ \times 10^{10}$	$10^4 / (\epsilon - \epsilon_{H_2R})$
9.75	0.192	1.778	2.150
9.80	0.205	1.585	2.010
10.19	0.256	0.646	1.600
10.42	0.291	0.380	1.403
10.47	0.299	0.339	1.365
10.50	0.305	0.316	1.338
n=6		C.C. = 0.996	
O.O. = 1.20×10^{-4}		$K_{a_2} = 2.27 \times 10^{-10}$	
P. = 5.28×10^5		$pK_{a_2} = 9.64$	
$\lambda = 370 \text{ nm}$ $\epsilon_{H_2R} = 200$			
pH	Absorbancia	$H^+ \times 10^{10}$	$10^4 / (\epsilon - \epsilon_{H_2R})$
9.75	0.303	1.778	1.356
9.80	0.320	1.585	1.282
10.19	0.409	0.646	0.997
10.42	0.460	0.380	0.885
10.47	0.474	0.339	0.858
10.50	0.480	0.316	0.847
n=6		C.C. = 0.998	
O.O. = 7.53×10^{-5}		$K_{a_2} = 2.22 \times 10^{-10}$	
P. = 3.38×10^5		$pK_{a_2} = 9.65$	

Tabla 6.- Continuación

$\lambda = 320 \text{ nm}$ $\epsilon_{H_2R} = 27525$			
pH	Absorbancia	$H^+ \times 10^{10}$	$10^4 / (\epsilon - \epsilon_{H_2R})$
9.75	0.803	1.778	-1.342
9.80	0.783	1.585	-1.258
10.19	0.707	0.646	-1.015
10.42	0.676	0.380	-0.941
10.47	0.666	0.339	-0.919
10.50	0.677	0.316	-0.943
n=6		C.C. = 0.997	
O.O. = -8.39×10^{-5}		$Ka_2 = 3.05 \times 10^{-10}$	
P. = -2.75×10^5		pKa ₂ = 9.51	

$\lambda = 310 \text{ nm}$ $\epsilon_{H_2R} = 27575$			
pH	Absorbancia	$H^+ \times 10^{10}$	$10^4 / (\epsilon - \epsilon_{H_2R})$
9.75	0.929	1.778	-2.299
9.80	0.913	1.585	-2.105
10.19	0.877	0.646	-1.770
10.42	0.860	0.380	-1.646
10.47	0.854	0.339	-1.606
10.50	0.861	0.316	-1.653
n=6		C.C. = 0.990	
O.O. = -1.49×10^{-4}		$Ka_2 = 3.47 \times 10^{-10}$	
P. = -4.28×10^5		pKa ₂ = 9.46	

Tabla 7.- Determinación del pK_{a_3} de la PSC por el método de las rectas concurrentes

$\lambda = 385 \text{ nm}$ $\epsilon_{R^{2-}} = 24700$			
pH	Absorbancia	$10^{-13}/H^+$	$10^4/(\epsilon_{R^{2-}} - \epsilon)$
11.92	0.436	0.083	0.725
12.16	0.480	0.144	0.787
12.54	0.558	0.347	0.930
12.96	0.692	0.912	1.351
13.18	0.766	1.514	1.802
13.45	0.835	2.818	2.614
13.55	0.867	3.548	3.306
n=7		C.C. = 0.999	
O.O. = 6.78×10^{-5}		$K_{a_3} = 1.07 \times 10^{-13}$	
P. = 7.23×10^{-18}		$pK_{a_3} = 12.97$	
$\lambda = 370 \text{ nm}$ $\epsilon_{R^{2-}} = 28750$			
pH	Absorbancia	$10^{-13}/H^+$	$10^4/(\epsilon_{R^{2-}} - \epsilon)$
11.92	0.668	0.083	0.830
12.16	0.724	0.144	0.940
12.54	0.804	0.347	1.156
12.96	0.933	0.912	1.843
13.18	0.998	1.514	2.632
13.45	1.051	2.818	4.040
n=6		C.C. = 0.999	
O.O. = 7.65×10^{-5}		$K_{a_3} = 1.54 \times 10^{-13}$	
P. = 1.18×10^{-17}		$pK_{a_3} = 12.81$	

Tabla 7.- Continuación

$\lambda = 310 \text{ nm}$ $\epsilon_{R^{2-}} = 12500$			
pH	Absorbancia	$10^{-13}/H^+$	$10^4/(\epsilon_{R^{2-}} - \epsilon)$
11.92	0.745	0.083	-1.633
12.16	0.719	0.144	-1.826
12.54	0.664	0.347	-2.439
12.96	0.610	0.912	-3.636
13.18	0.581	1.514	-4.938
n=5		C.C. = 0.998	
O.O. = -1.53×10^{-4}		$Ka_3 = 1.49 \times 10^{-13}$	
P. = -2.28×10^{-17}		$pKa_3 = 12.83$	
$\lambda = 290 \text{ nm}$ $\epsilon_{R^{2-}} = 12000$			
pH	Absorbancia	$10^{-13}/H^+$	$10^4/(\epsilon_{R^{2-}} - \epsilon)$
11.92	0.770	0.083	-1.379
12.16	0.743	0.144	-1.521
12.54	0.689	0.347	-1.914
12.96	0.627	0.912	-2.721
13.18	0.592	1.514	-3.571
n=5		C.C. = 0.998	
O.O. = -1.31×10^{-4}		$Ka_3 = 1.15 \times 10^{-13}$	
P. = -1.51×10^{-17}		$pKa_3 = 12.94$	

Tabla 8.- Determinación del pK_{a1} de la PST por el método de las rectas concurrentes

$\lambda = 410 \text{ nm}$					
			$\epsilon_{H_3R^+} = 3865$	$\epsilon_{H_2R} = 365$	
pH	Absor.	$H^+ \times 10^4$	$10^4 / (\epsilon - \epsilon_{H_3R^+})$	$10^{-3} / H^+$	$10^4 / (\epsilon_{H_2R} - \epsilon)$
2.54	0.103	28.80	-23.170 *	0.35	-3.259
2.65	0.090	22.40	-11.560 *	0.45	-3.795
2.82	0.079	15.10	-8.119 *	0.66	-4.408
2.89	0.087	12.90	-10.363 *	0.78	-3.945
3.07	0.071	8.51	-6.674	1.17	-4.996
3.24	0.058	5.75	-5.177	1.74	-6.376
3.60	0.042	2.52	-4.057	3.98	-9.662
3.75	0.030	1.78	-3.490	5.62	-15.748 *
3.84	0.029	1.44	-3.450	6.92	-16.620 *
4.15	0.017	0.71	-3.032	14.12	-49.587 *
4.61	0.014	0.24	-2.943	40.74	-98.361 *
		n=7		n=7	
		O.O. = -2.78×10^{-4}		O.O. = -2.96×10^{-4}	
		P. = -4.47×10^{-1}		P. = -1.72×10^{-7}	
		C.C. = 0.997		C.C. = 0.991	
		$K_{a1} = 6.22 \times 10^{-4}$		$K_{a1} = 5.81 \times 10^{-4}$	
		$pK_{a1} = 3.21$		$pK_{a1} = 3.23$	

* Valores desechados.

Tabla 8.- Continuación

$\lambda = 380 \text{ nm}$		$\epsilon_{H_3R^+} = 21470$	$\epsilon_{H_2R} = 2100$		
pH	Absor.	$H^+ \times 10^4$	$10^4 / (\epsilon - \epsilon_{H_3R^+})$	$10^{-3} / H^+$	$10^4 / (\epsilon_{H_2R} - \epsilon)$
2.54	0.581	28.80	-47.543 *	0.35	-0.579
2.65	0.503	22.40	-21.262 *	0.45	-0.682
2.82	0.490	15.10	-19.468	0.66	-0.703
2.89	0.492	12.90	-19.724 *	0.78	-0.699
3.07	0.427	8.51	-13.819	1.17	-0.824
3.24	0.366	5.75	-10.788	1.74	-0.990
3.60	0.258	2.51	-7.770	3.98	-1.538
3.75	0.208	1.78	-6.879	5.62	-2.069
3.84	0.188	1.44	-6.577	6.92	-2.400
4.15	0.125	0.71	-5.779	14.12	-4.839
4.61	0.070	0.25	-5.226	40.74	-4.286 *
		n=8		n=10	
		O.O. = -5.20×10^{-5}		O.O. = -4.64×10^{-5}	
		P. = -9.63×10^{-2}		P. = -3.02×10^{-8}	
		C.C. = 0.999		C.C. = 0.998	
		Ka ₁ = 5.40×10^{-4}		Ka ₁ = 6.52×10^{-4}	
		pKa ₁ = 3.27		pKa ₁ = 3.18	

* Valores desechados

Tabla 8.- Continuación

pH	Absor.	$\lambda = 320 \text{ nm}$	$\epsilon_{H_3R^+} = 15615$	$\epsilon_{H_2R} = 32800$
		$H^+ \times 10^4$	$10^4 / (\epsilon - \epsilon_{H_3R^+})$	$10^{-3} / H^+$ $10^4 / (\epsilon_{H_2R} - \epsilon)$
2.54	0.584	28.80	25.963 *	0.35
2.65	0.589	23.40	24.886	0.45
2.82	0.612	15.10	20.899	0.66
2.89	0.648	12.90	16.708	0.78
3.07	0.694	8.51	13.301	1.17
3.24	0.739	5.75	11.088	1.74
3.60	0.843	2.51	8.010	3.98
3.75	0.877	1.78	7.343	5.62
3.84	0.887	1.44	7.168	6.92
4.15	0.943	0.71	6.322	14.12
4.61	0.991	0.25	5.741	40.74

		n=10		n=9
		0.0. = 5.92×10^{-5}		0.0. = 5.97×10^{-5}
		P. = 8.60×10^{-2}		P. = 3.74×10^{-8}
		C.C. = 0.993		C.C. = 0.998
		$Ka_1 = 6.89 \times 10^{-4}$		$Ka_1 = 6.27 \times 10^{-4}$
		pKa ₁ = 3.16		pKa ₁ = 3.21

* Valores desechados

Tabla 8.- Continuación

$\lambda = 310 \text{ nm}$		$\epsilon_{H_3R^+} = 13635$		$\epsilon_{H_2R} = 27800$	
pH	Absor.	$H^+ \times 10^4$	$10^4 / (\epsilon - \epsilon_{H_3R^+})$	$10^{-3} / H^+$	$10^4 / (\epsilon_{H_2R} - \epsilon)$
2.54	0.499	28.80	33.352 *	0.35	0.896
2.65	0.508	22.40	30.138	0.45	0.920
2.82	0.529	15.10	25.010	0.66	0.984
2.89	0.558	12.90	20.141	0.78	1.087
3.07	0.597	8.51	15.962	1.17	1.266
3.24	0.634	5.75	13.336	1.74	1.500
3.60	0.718	2.51	9.710	3.98	2.586
3.75	0.745	1.78	8.930	5.62	3.371
3.84	0.755	1.44	8.672	6.92	3.797
4.15	0.801	0.71	7.654	14.125	9.091 *
4.61	0.837	0.25	7.010	40.738	---

$n=10$	$n=8$
$O.O. = 7.01 \times 10^{-5}$	$O.O. = 7.24 \times 10^{-5}$
$P. = 1.07 \times 10^{-1}$	$P. = 4.56 \times 10^{-8}$
$C.C. = 0.996$	$C.C. = 0.999$
$Ka_1 = 6.53 \times 10^{-4}$	$Ka_1 = 6.30 \times 10^{-4}$
$pKa_1 = 3.18$	$pKa_1 = 3.20$

* Valores desechados

Tabla 9.- Determinación del pK_{a_2} de la PST por el método de las rectas concurrentes

$\lambda = 410 \text{ nm}$ $\epsilon_{H_2R} = 365$			
pH	Absorbancia	$H^+ \times 10^9$	$10^4 / (\epsilon - \epsilon_{H_2R})$
7.17	0.055	67.61	6.812
7.70	0.155	19.95	3.190
7.92	0.145	12.02	2.241
8.26	0.175	5.49	1.829
8.52	0.191	3.02	1.667
8.79	0.204	1.62	1.550
8.99	0.221	1.02	1.433
9.37	0.232	0.43	1.363
9.51	0.235	0.31	1.340
9.55	0.239	0.28	1.311
n=10		C.C. = 0.999	
O.O. = 1.37×10^{-4}		$K_{a_2} = 1.68 \times 10^{-8}$	
P. = 8.12×10^3		$pK_{a_2} = 7.77$	

Tabla 9.- Continuación

$\lambda = 380 \text{ nm}$ $\epsilon_{H_2R} = 2100$			
pH	Absorbancia	$H^+ \times 10^9$	$10^4 / (\epsilon - \epsilon_{H_2R})$
7.17	0.176	67.61	2.650
7.70	0.279	19.95	1.390
7.92	0.413	12.02	0.857
8.26	0.490	5.49	0.703
8.52	0.523	3.02	0.652
8.79	0.541	1.62	0.628
8.99	0.571	1.02	0.590
9.37	0.612	0.43	0.546
9.51	0.619	0.31	0.539
9.55	0.617	0.28	0.541

n=10	C.C.= 0.993
O.O.= 5.56×10^{-5}	$Ka_2 = 1.76 \times 10^{-8}$
P.= 3.16×10^3	pKa ₂ = 7.75

Tabla 9.- Continuación

$\lambda = 350 \text{ nm}$ $\epsilon_{H_2R} = 29800$			
pH	Absorbancia	$H^+ \times 10^9$	$10^4 / (\epsilon - \epsilon_{H_2R})$
7.17	0.854	67.61	-7.502
7.70	0.813	19.95	-3.704
7.92	0.777	12.02	-2.561
8.26	0.760	5.49	-2.240
8.52	0.738	3.02	-1.923
8.79	0.724	1.62	-1.758
8.99	0.704	1.02	-1.579
9.37	0.700	0.43	-1.555
9.51	0.691	0.31	-1.484
9.55	0.687	0.28	-1.447
n=10		C.C.= 0.996	
O.O.= -1.59×10^{-4}		$Ka_2 = 1.79 \times 10^{-8}$	
P.= -8.88×10^3		pKa ₂ = 7.75	

Tabla 9.- Continuación

$\lambda = 320 \text{ nm}$ $\epsilon_{H_2R} = 32800$			
pH	Absorbancia	$H^+ \times 10^9$	$10^4 / (\epsilon - \epsilon_{H_2R})$
7.17	0.930	67.61	-5.555
7.70	0.864	19.95	-2.500
7.92	0.808	12.02	-1.699
8.26	0.773	5.49	-1.422
8.52	0.750	3.02	-1.279
8.79	0.725	1.62	-1.161
8.99	0.696	1.02	-1.045
9.37	0.687	0.43	-1.010
9.51	0.676	0.31	-0.974
9.55	0.671	0.28	-0.958
n=10		C.C. = 0.998	
O.O. = -1.00×10^{-4}		$Ka_2 = 1.48 \times 10^{-8}$	
P. = -6.77×10^3		$pKa_2 = 7.83$	

Tabla 9.- Continuación

$\lambda = 310 \text{ nm}$ $\epsilon_{H_2R} = 27800$			
pH	Absorbancia	$H^+ \times 10^9$	$10^4 / (\epsilon - \epsilon_{H_2R})$
7.17	0.806	67.61	-10.714
7.70	0.754	19.95	-3.955
7.92	0.734	12.02	-3.000
8.26	0.716	5.49	-2.543
8.52	0.697	3.02	-2.193
8.79	0.674	1.62	-1.869
8.99	0.654	1.02	-1.666
9.37	0.653	0.43	-1.656
9.51	0.644	0.31	-1.578
9.55	0.640	0.28	-1.555

n=10	C.C.= 0.997
O.O.= -1.56×10^{-4}	Ka ₂ = 1.17×10^{-8}
P.= -1.33×10^4	pKa ₂ = 7.93

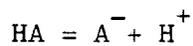
Tabla 10.- Determinación del pK_{a_3} de la PST por el método de las rectas concurrentes

$\lambda = 410 \text{ nm}$ $\epsilon_{R^{2-}} = 16765$			
pH	Absorbancia	$10^{-12}/H^+$	$10^4/(\epsilon_{R^{2-}} - \epsilon)$
11.01	0.276	0.10	1.322
11.12	0.283	0.13	1.356
11.59	0.319	0.39	1.633
11.93	0.370	0.85	2.264
12.15	0.391	1.41	2.677
12.50	0.438	3.16	4.620
12.94	0.474	8.71	10.360
n=7		C.C. = 1.000	
O.O. = 1.25×10^{-4}		$K_{a_3} = 8.36 \times 10^{-13}$	
P. = 1.05×10^{-16}		$pK_{a_3} = 12.08$	
$\lambda = 350 \text{ nm}$ $\epsilon_{R^{2-}} = 15165$			
pH	Absorbancia	$10^{-12}/H^+$	$10^4/(\epsilon_{R^{2-}} - \epsilon)$
11.01	0.641	0.10	-1.611
11.12	0.652	0.13	-1.522
11.59	0.623	0.39	-1.777
11.93	0.594	0.85	-2.163
12.15	0.570	1.41	-2.611
n=5		C.C. = 0.996	
O.O. = -1.47×10^{-4}		$K_{a_3} = 5.50 \times 10^{-13}$	
P. = -8.08×10^{-17}		$pK_{a_3} = 12.26$	

Tabla 10.- Continuación

$\lambda = 320 \text{ nm}$ $\epsilon_{R^{2-}} = 13565$			
pH	Absorbancia	$10^{-12}/H^+$	$10^4/(\epsilon_{R^{2-}} - \epsilon)$
10.87	0.629	0.07	-1.355
11.01	0.611	0.10	-1.473
11.59	0.594	0.39	-1.599
11.93	0.563	0.85	-1.923
12.15	0.525	1.41	-2.544
12.50	0.494	3.16	-3.455
n=6		C.C. = 0.991	
O.O. = -1.38×10^{-4}		$Ka_3 = 4.95 \times 10^{-13}$	
P. = -6.80×10^{-17}		pKa ₃ = 12.30	
$\lambda = 310 \text{ nm}$ $\epsilon_{R^{2-}} = 13635$			
pH	Absorbancia	$10^{-12}/H^+$	$10^4/(\epsilon_{R^{2-}} - \epsilon)$
10.87	0.609	0.07	-1.500
11.01	0.592	0.10	-1.644
11.12	0.604	0.13	-1.544
11.59	0.583	0.39	-1.722
11.93	0.556	0.85	-2.040
12.15	0.514	1.41	-2.856
12.50	0.486	3.16	-3.989
n=7		C.C. = 0.990	
O.O. = -1.48×10^{-4}		$Ka_3 = 5.34 \times 10^{-13}$	
P. = -7.91×10^{-17}		pKa ₃ = 12.27	

Programa de cálculo para la determinación de pKa por el método de las rectas paralelas.



(a).- ϵ_{HA} conocido.

- Modo programación

Ø1	2nd Lbl	13	RCL	25	x
Ø2	A	14	Ø3	26	(
Ø3	STO	15	=	27	RCL
Ø4	Ø1	16	R/S	28	Ø1
Ø5	R/S	17	STO	29	-
Ø6	2nd Lbl	18	Ø1	3Ø	RCL
Ø7	B	19	RCL	31	Ø4
Ø8	STO	2Ø	Ø2	32)
Ø9	Ø2	21	+/-	33	=
1Ø	RCL	22	INV	34	R/S
11	Ø1	23	2nd log		
12	÷	24	R/S		

- Pasos previos

Memorizar C_R en M-Ø3

Memorizar ϵ_{HA} en M-Ø4

- Modo de cálculo

<u>Introducir</u>	<u>Pulsar</u>	<u>Pantalla</u>
Absorbancia	A	Absorbancia
pH	B	ϵ
	R/S	H^+
	R/S	$(\epsilon - \epsilon_{HA})H^+$

(b).- ϵ_{A^-} conocido

- Modo programación

Ø1	2nd Lbl	13	RCL	25	1/X
Ø2	A	14	Ø3	26	x
Ø3	STO	15	=	27	(
Ø4	Ø1	16	R/S	28	RCL
Ø5	R/S	17	STO	29	Ø4
Ø6	2nd Lbl	18	Ø1	3Ø	-
Ø7	B	19	RCL	31	RCL
Ø8	STO	2Ø	Ø2	32	Ø1
Ø9	Ø2	21	+/-	33)
1Ø	RCL	22	INV	34	=
11	Ø1	23	2nd log	35	R/S
12	÷	24	R/S		

- Pasos previos

Memorizar C_R en M-Ø3

Memorizar ϵ_{A^-} en M-Ø4

- Modo de cálculo

<u>Introducir</u>	<u>Pulsar</u>	<u>Pantalla</u>
Absorbancia	A	Absorbancia
pH	B	ϵ
	R/S	H^+
	R/S	$(\epsilon_{A^-} - \epsilon) / H^+$

Tabla 12.- Determinación del pK_{a_1} de la PSC por el método de las rectas paralelas

		$\lambda = 370 \text{ nm}$	$\epsilon_{H_2R} = 200$
pH	Absorbancia	$\epsilon \times 10^{-4}$	$10^{-7} (\epsilon_{H_2R} - \epsilon) / H^+$
3.42	0.182	0.455	-1.144
3.56	0.161	0.402	-1.389
3.75	0.139	0.347	-1.842
3.88	0.122	0.305	-2.162
4.16	0.083	0.207	-2.710
4.28	0.067	0.167	-2.810
n=6		C.C. = 0.994	
O.O. = 6.40×10^{-3}		$Ka_1 = 1.62 \times 10^{-4}$	
P. = 1.62×10^{-4}		$pKa_1 = 3.79$	
		$\lambda = 320 \text{ nm}$	$\epsilon_{H_2R} = 27525$
pH	Absorbancia	$\epsilon \times 10^{-4}$	$10^{-7} (\epsilon_{H_2R} - \epsilon) / H^+$
3.42	0.831	2.077	1.775
3.56	0.851	2.127	2.269
3.75	0.893	2.232	2.924
3.88	0.922	2.305	3.395
4.16	0.977	2.442	4.481
n=5		C.C. = 0.998	
O.O. = 1.82×10^{-4}		$Ka_1 = 1.38 \times 10^{-4}$	
P. = 1.38×10^{-4}		$pKa_1 = 3.86$	

Tabla 12.- Continuación

$\lambda = 310 \text{ nm}$ $\epsilon_{\text{H}_2\text{R}} = 27575$			
pH	Absorbancia	$\epsilon \times 10^{-4}$	$10^{-7} (\epsilon_{\text{H}_2\text{R}} - \epsilon) / \text{H}^+$
3.42	0.738	1.845	2.400
3.56	0.781	1.952	2.923
3.75	0.833	2.082	3.796
3.88	0.868	2.170	4.457
4.16	0.940	2.350	5.890
n=5		C.C. = 0.996	
O.O. = 1.53×10^{-4}		$\text{Ka}_1 = 1.42 \times 10^{-4}$	
P. = 1.42×10^{-4}		$\text{pKa}_1 = 3.85$	
$\lambda = 290 \text{ nm}$ $\epsilon_{\text{H}_2\text{R}} = 22320$			
pH	Absorbancia	$\epsilon \times 10^{-4}$	$10^{-7} (\epsilon_{\text{H}_2\text{R}} - \epsilon) / \text{H}^+$
3.42	0.678	1.695	1.412
3.45	0.709	1.772	1.668
3.75	0.743	1.857	2.105
3.88	0.764	1.910	2.442
4.16	0.805	2.012	3.171
n=5		C.C. = 0.990	
O.O. = 1.47×10^{-4}		$\text{Ka}_1 = 1.75 \times 10^{-4}$	
P. = 1.75×10^{-4}		$\text{pKa}_1 = 3.76$	

Tabla 13.- Determinación del pK_{a_2} de la PSC por el método de las rectas paralelas.

$\lambda = 385 \text{ nm}$ $\epsilon_{H_2R} = 150$			
pH	Absorbancia	$\epsilon \times 10^{-4}$	$10^6 H^+ (\epsilon - \epsilon_{H_2R})$
9.75	0.192	0.480	0.827
9.80	0.205	0.512	0.788
10.19	0.256	0.640	0.403
10.42	0.291	0.727	0.271
10.47	0.299	0.747	0.248
10.50	0.305	0.762	0.236
n=6		C.C. = 0.990	
O.O. = 8.51×10^3		$K_{a_2} = 2.25 \times 10^{-10}$	
P. = -4.45×10^9		$pK_{a_2} = 9.65$	
$\lambda = 370 \text{ nm}$ $\epsilon_{H_2R} = 200$			
pH	Absorbancia	$\epsilon \times 10^{-4}$	$10^6 H^+ (\epsilon - \epsilon_{H_2R})$
9.75	0.303	0.757	1.311
9.80	0.320	0.800	1.236
10.19	0.409	1.022	0.647
10.42	0.460	1.150	0.430
10.47	0.474	1.185	0.395
10.50	0.480	1.200	0.373
n=6		C.C. = 0.995	
O.O. = 1.35×10^4		$K_{a_2} = 2.20 \times 10^{-10}$	
P. = -4.54×10^9		$pK_{a_2} = 9.66$	

Tabla 13.- Continuación.

$\lambda = 320 \text{ nm}$			
$\epsilon_{\text{H}_2\text{R}} = 27525$			
pH	Absorbancia	$\epsilon \times 10^{-4}$	$10^6 \text{H}^+ (\epsilon - \epsilon_{\text{H}_2\text{R}})$
9.75	0.803	2.007	-1.325
9.80	0.783	1.957	-1.260
10.19	0.707	1.767	-0.636
10.42	0.676	1.690	-0.404
10.47	0.666	1.665	-0.368
10.50	0.677	1.692	-0.335
n=6		C.C. = 0.995	
O.O. = 1.56×10^4		$\text{Ka}_2 = 3.08 \times 10^{-10}$	
P. = -3.25×10^9		$\text{pKa}_2 = 9.51$	
$\lambda = 310 \text{ nm}$			
$\epsilon_{\text{H}_2\text{R}} = 27575$			
pH	Absorbancia	$\epsilon \times 10^{-4}$	$10^6 \text{H}^+ (\epsilon - \epsilon_{\text{H}_2\text{R}})$
9.75	0.929	2.322	-0.773
10.19	0.877	2.192	-0.365
10.42	0.860	2.150	-0.231
10.47	0.854	2.135	-0.211
10.50	0.861	2.152	-0.191
n=5		C.C. = 0.994	
O.O. = 2.08×10^4		$\text{Ka}_2 = 3.20 \times 10^{-10}$	
P. = -3.12×10^9		$\text{pKa}_2 = 9.49$	

Tabla 14.- Determinación del pK_{a_3} de la PSC por el método de las rectas paralelas.

$\lambda = 385 \text{ nm}$ $\epsilon_{R^{2-}} = 24700$			
pH	Absorbancia	$\epsilon \times 10^{-4}$	$10^{-16} (\epsilon_{R^{2-}} - \epsilon) / H^+$
11.92	0.436	1.090	1.148
12.16	0.480	1.200	1.836
12.54	0.558	1.395	3.727
12.96	0.692	1.730	6.749
13.18	0.766	1.915	8.400
13.45	0.835	2.087	10.780
13.55	0.867	2.167	10.733
n=7		C.C. = 0.997	
O.O. = 9.93×10^3		$K_{a_3} = 1.07 \times 10^{-13}$	
P. = 1.07×10^{-13}		$pK_{a_3} = 12.97$	
$\lambda = 370 \text{ nm}$ $\epsilon_{R^{2-}} = 28750$			
pH	Absorbancia	$\epsilon \times 10^{-4}$	$10^{-16} (\epsilon_{R^{2-}} - \epsilon) / H^+$
11.92	0.668	1.670	1.002
12.16	0.724	1.810	1.539
12.54	0.804	2.010	2.999
12.96	0.933	2.332	4.948
13.18	0.998	2.495	5.751
13.45	1.051	2.627	6.975
n=6		C.C. = 0.998	
O.O. = 1.54×10^4		$K_{a_3} = 1.60 \times 10^{-13}$	
P. = 1.60×10^{-13}		$pK_{a_3} = 12.79$	

Tabla 14.- Continuación

$\lambda = 310 \text{ nm}$ $\epsilon_{R^{2-}} = 12500$			
pH	Absorbancia	$\epsilon \times 10^{-4}$	$10^{-16} (\epsilon_{R^{2-}} - \epsilon) / H^+$
11.92	0.745	1.862	-0.509
12.16	0.719	1.797	-0.791
12.54	0.664	1.660	-1.422
12.96	0.610	1.525	-2.508
13.18	0.581	1.452	-3.065
n=5		C.C. = 0.992	
O.O. = 1.92×10^4		$Ka_3 = 1.57 \times 10^{-13}$	
P. = 1.57×10^{-13}		pKa ₃ = 12.80	
$\lambda = 290 \text{ nm}$ $\epsilon_{R^{2-}} = 12000$			
pH	Absorbancia	$\epsilon \times 10^{-4}$	$10^{-16} (\epsilon_{R^{2-}} - \epsilon) / H^+$
11.92	0.770	1.925	-0.603
12.16	0.743	1.857	-0.950
12.54	0.689	1.722	-1.812
12.96	0.627	1.567	-3.352
n=4		C.C. = 0.991	
O.O. = 1.98×10^4		$Ka_3 = 1.28 \times 10^{-13}$	
P. = 1.28×10^{-13}		pKa ₃ = 12.89	

Tabla 15.- Determinación del pK_{a_1} de la PST por el método de las rectas paralelas

$\lambda = 410 \text{ nm}$				
			$\epsilon_{H_3R^+} = 3865$	$\epsilon_{H_2R} = 365$
pH	Absor.	$\epsilon \times 10^{-4}$	$H^+(\epsilon - \epsilon_{H_3R^+})$	$10^{-6}(\epsilon_{H_2R} - \epsilon)/H^+$
2.65	0.090	0.300	-1.936	-1.176
3.07	0.071	0.237	-1.275	-2.349
3.24	0.058	0.193	-1.116	-2.722
3.60	0.042	0.140	-0.619	-4.112 ✕
3.75	0.030	0.100	-0.509	-3.560 ✕
3.84	0.029	0.097	-0.419	-4.149
4.15	0.017	0.057	-0.233	-2.820 ✕
4.61	0.014	0.047	-0.083	-4.060
			n=8	n=4
			O.O. = 0.35×10^3	O.O. = 3.87×10^3
			P. = -1.43×10^3	P. = 6.93×10^{-4}
			C.C. = 0.991	C.C. = 0.995
			$K_{a_1} = 6.98 \times 10^{-4}$	$K_{a_1} = 6.93 \times 10^{-4}$
			$pK_{a_1} = 3.16$	$pK_{a_1} = 3.16$

✕ Valores desechados.

Tabla 15.- Continuación

$\lambda = 380 \text{ nm}$		$\epsilon_{\text{H}_3\text{R}^+} = 21470$	$\epsilon_{\text{H}_2\text{R}} = 2100$
pH	Absor.	$\epsilon \times 10^{-4}$	$10^{-6} (\epsilon_{\text{H}_2\text{R}} - \epsilon) / \text{H}^+$
2.54	0.581	1.937	-6.066 ✕
2.82	0.490	1.633	-7.775
2.89	0.492	1.640	-6.531 ✕
3.07	0.427	1.423	-6.159
3.24	0.366	1.220	-5.334
3.60	0.258	0.860	-3.233
3.75	0.208	0.693	-2.585
3.84	0.188	0.627	-2.197
4.15	0.125	0.417	-1.225

n=7	n=8
O.O. = 2.15×10^3	O.O. = 22.17×10^3
P. = -1.883×10^3	P. = 5.60×10^{-4}
C.C. = 0.997	C.C. = 0.996
$\text{Ka}_1 = 5.31 \times 10^{-4}$	$\text{Ka}_1 = 5.60 \times 10^{-4}$
$\text{pKa}_1 = 3.27$	$\text{pKa}_1 = 3.25$

✕ Valores desechados.

Tabla 15.- Continuación

$\lambda = 320 \text{ nm}$		$\epsilon_{\text{H}_3\text{R}^+} = 15615$	$\epsilon_{\text{H}_2\text{R}} = 32800$
pH	Absor.	$\epsilon \times 10^{-4}$	$10^{-6}(\epsilon_{\text{H}_2\text{R}} - \epsilon)/\text{H}^+$
2.54	0.584	1.947	11.108 ✕
2.65	0.589	1.963	8.996
2.82	0.612	2.040	7.242 ✕
2.89	0.648	2.160	7.710
3.07	0.694	2.313	6.399
3.24	0.739	2.463	5.189
3.60	0.843	2.810	3.136
3.75	0.877	2.923	2.422
3.84	0.887	2.957	2.017
4.15	0.943	3.043	1.120

n=8

O.O. = 32.33×10^3

P. = -1.414×10^3

C.C. = 0.998

$K_{a_1} = 7.07 \times 10^{-4}$

$\text{p}K_{a_1} = 3.15$

n=9

O.O. = 16.00×10^3

P. = 6.29×10^{-4}

C.C. = 0.994

$K_{a_1} = 6.29 \times 10^{-4}$

$\text{p}K_{a_1} = 3.20$

✕ Valores desechados.

Tabla 15.- Continuación

$\lambda = 310 \text{ nm}$		$\epsilon_{\text{H}_3\text{R}^+} = 13635$	$\epsilon_{\text{H}_2\text{R}} = 27800$
pH	Absor.	$\epsilon \times 10^{-4}$	$10^{-6}(\epsilon_{\text{H}_2\text{R}} - \epsilon)/\text{H}^+$
2.54	0.499	1.663	8.647 ✕
2.65	0.508	1.693	7.384
2.82	0.529	1.763	6.052 ✕
2.89	0.558	1.860	6.396
3.07	0.597	1.990	5.332
3.24	0.634	2.113	4.315
3.60	0.718	2.393	2.587
3.75	0.745	2.483	1.991
3.84	0.755	2.517	1.667
4.15	0.801	2.670	0.925

n=8	n=9
O.O. = 27.77×10^3	O.O. = 13.88×10^3
P. = -1.47×10^3	P. = 6.38×10^{-4}
C.C. = 0.999	C.C. = 0.996
$Ka_1 = 6.80 \times 10^{-4}$	$Ka_1 = 6.38 \times 10^{-4}$
$pKa_1 = 3.17$	$pKa_1 = 3.19$

✕ Valores desechados.

Tabla 16.- Determinación del pK_{a_2} de la PST por el método de las rectas paralelas

$\lambda = 410 \text{ nm}$			
$\epsilon_{H_2R} = 365$			
pH	Absorbancia	$\epsilon \times 10^{-3}$	$10^5 H^+ (\epsilon - \epsilon_{H_2R})$
7.17	0.055	1.833	9.926
7.70	0.105	3.500	6.255
7.92	0.145	4.833	5.372
8.26	0.175	5.833	3.005
8.52	0.191	6.367	1.812
8.79	0.204	6.800	1.044
8.99	0.221	7.367	0.716
9.37	0.232	7.733	0.314
9.51	0.235	7.833	0.231
9.55	0.239	7.967	0.214

$n=10$	$C.C. = 0.991$
$O.O. = 7.79 \times 10^3$	$K_{a_2} = 1.62 \times 10^{-8}$
$P. = -6.19 \times 10^7$	$pK_{a_2} = 7.79$

Tabla 16.- Continuación

		$\lambda = 380 \text{ nm}$	$\epsilon_{\text{H}_2\text{R}} = 2100$
pH	Absorbancia	$\epsilon \times 10^{-3}$	$10^5 \text{H}^+(\epsilon - \epsilon_{\text{H}_2\text{R}})$
7.17	0.176	5.867	25.463
7.92	0.279	13.767	14.026
8.26	0.490	16.333	7.822
8.52	0.523	17.433	4.631
8.79	0.541	18.033	2.584
8.99	0.571	19.037	1.733
9.37	0.612	20.400	0.781
9.51	0.619	20.633	0.573
9.55	0.617	20.567	0.520
n=9		C.C. = 0.990	
O.O. = 20.49×10^3		$\text{Ka}_2 = 1.80 \times 10^{-8}$	
P. = -5.56×10^7		$\text{pKa}_2 = 7.75$	

Tabla 16.- Continuación

		$\lambda = 350 \text{ nm}$	$\epsilon_{\text{H}_2\text{R}} = 29800$
pH	Absorbancia	$\epsilon \times 10^{-3}$	$10^5 \text{H}^+(\epsilon - \epsilon_{\text{H}_2\text{R}})$
7.17	0.854	28.467	-9.013
7.70	0.813	27.100	-5.387
7.92	0.777	25.900	-4.689
8.26	0.760	25.333	-2.455
8.52	0.738	24.600	-1.570
8.79	0.724	24.133	-0.919
8.99	0.704	23.467	-0.633
9.37	0.700	23.333	-0.276
n=8		C.C. = 0.992	
O.O. = 23.59×10^3		$Ka_2 = 1.77 \times 10^{-8}$	
P. = -5.64×10^7		$pKa_2 = 7.75$	

Tabla 16.- Continuación

$\lambda = 320 \text{ nm}$ $\epsilon_{\text{H}_2\text{R}} = 32800$			
pH	Absorbancia	$\epsilon \times 10^{-3}$	$10^5 \text{H}^+(\epsilon - \epsilon_{\text{H}_2\text{R}})$
7.17	0.930	31.000	-12.169
7.70	0.864	28.800	-7.981
8.26	0.773	25.767	-3.865
8.52	0.750	25.000	-2.355
8.79	0.725	24.167	-1.400
8.99	0.696	23.200	-0.982
9.37	0.687	22.900	-0.422
9.51	0.676	22.533	-0.317
9.55	0.671	22.367	-0.294
n=9		C.C. = 0.990	
O.O. = 22.70×10^3		$Ka_2 = 1.39 \times 10^{-8}$	
P. = 7.19×10^7		pKa ₂ = 7.86	
$\lambda = 310 \text{ nm}$ $\epsilon_{\text{H}_2\text{R}} = 27800$			
pH	Absorbancia	$\epsilon \times 10^{-3}$	$10^5 \text{H}^+(\epsilon - \epsilon_{\text{H}_2\text{R}})$
7.70	0.754	25.133	-5.321
7.92	0.734	24.467	-4.007
8.79	0.674	22.467	-0.865
8.99	0.654	21.800	-0.614
9.37	0.653	21.767	-0.257
9.51	0.644	21.467	-0.196
9.55	0.640	21.333	-0.182
n=7		C.C. = 0.990	
O.O. = 21.46×10^7		$Ka_2 = 1.40 \times 10^{-8}$	
P. = -7.17×10^7		pKa ₂ = 7.85	

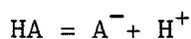
Tabla 17.- Determinación del pK_{a_3} de la PST por el método de las rectas paralelas.

$\lambda = 410 \text{ nm}$ $\epsilon_{R^{2-}} = 16765$			
pH	Absorbancia	$\epsilon \times 10^{-3}$	$10^{-15} (\epsilon_{R^{2-}} - \epsilon) / H^+$
11.01	0.276	9.200	0.774
11.12	0.283	9.433	0.966
11.59	0.319	10.633	2.385
11.93	0.370	12.333	3.772
12.15	0.391	13.033	5.271
12.50	0.438	14.600	6.846
12.94	0.474	15.800	8.405
n=7		C.C. = 0.997	
O.O. = 8.64×10^3		$K_{a_3} = 8.63 \times 10^{-13}$	
P. = 8.63×10^{-13}		$pK_{a_3} = 12.06$	
$\lambda = 350 \text{ nm}$ $\epsilon_{R^{2-}} = 15165$			
pH	Absorbancia	$\epsilon \times 10^{-3}$	$10^{-15} (\epsilon_{R^{2-}} - \epsilon) / H^+$
11.12	0.652	21.733	-0.866
11.59	0.623	20.767	-2.179
11.93	0.594	19.800	-3.945
12.15	0.570	19.000	-5.417
n=4		C.C. = 0.998	
O.O. = 22.16×10^3		$K_{a_3} = 5.92 \times 10^{-13}$	
P. = 5.92×10^{-13}		$pK_{a_3} = 12.23$	

Tabla 17.- Continuación

$\lambda = 320 \text{ nm}$ $\epsilon_{R^{2-}} = 13565$			
pH	Absorbancia	$\epsilon \times 10^{-3}$	$10^{-15} (\epsilon_{R^{2-}} - \epsilon) / H^+$
10.87	0.629	20.967	-0.549
11.12	0.628	20.933	-0.971
11.59	0.594	19.800	-2.425
11.93	0.563	18.767	-4.426
12.15	0.525	17.500	-5.555
n=5		C.C. = 0.991	
O.O. = 21.48×10^3		$Ka_3 = 6.78 \times 10^{-13}$	
P. = 6.78×10^{-13}		pKa ₃ = 12.17	
$\lambda = 310 \text{ nm}$ $\epsilon_{R^{2-}} = 13635$			
pH	Absorbancia	$\epsilon \times 10^{-3}$	$10^{-15} (\epsilon_{R^{2-}} - \epsilon) / H^+$
10.87	0.609	20.300	-0.494
11.12	0.604	20.133	-0.857
11.59	0.583	19.433	-2.256
11.93	0.556	18.533	-4.169
12.15	0.514	17.133	-4.942
12.50	0.486	16.200	-8.111
n=7		C.C. = 0.990	
O.O. = 20.66×10^3		$Ka_3 = 5.96 \times 10^{-13}$	
P. = 5.96×10^{-13}		pKa ₃ = 12.22	

Programa de cálculo para la determinación de pKa por el método de Sommer



(a).- ϵ_{HA} conocido

- Modo programación

Ø1	2nd Lbl	13	RCL	25	x
Ø2	A	14	Ø3	26	RCL
Ø3	STO	15	÷	27	Ø3
Ø4	Ø1	16	RCL	28	=
Ø5	R/S	17	Ø1	29	x
Ø6	2nd Lbl	18	=	30	RCL
Ø7	B	19	R/S	31	Ø2
Ø8	+/-	20	RCL	32	÷
Ø9	INV	21	Ø1	33	RCL
10	2nd log	22	-	34	Ø1
11	STO	23	RCL	35	=
12	Ø2	24	Ø4	36	R/S

- Pasos previos

Memorizar C_R en M-Ø3

Memorizar ϵ_{HA} en M-Ø4

- Modo de cálculo

<u>Introducir</u>	<u>Pulsar</u>	<u>Pantalla</u>
Absorbancia	A	Absorbancia
pH	B	C_R/A
	R/S	$H^+(A - \epsilon_{HA} C_R)/A$

(b).- ϵ_{A-} conocido

- Modo programación

Ø1	2nd Lbl	13	RCL	25	x
Ø2	A	14	Ø3	26	RCL
Ø3	STO	15	÷	27	Ø3
Ø4	Ø1	16	RCL	28	=
Ø5	R/S	17	Ø1	29	÷
Ø6	2nd Lbl	18	=	30	RCL
Ø7	B	19	R/S	31	Ø1
Ø8	+/-	20	RCL	32	÷
Ø9	INV	21	Ø1	33	RCL
10	2nd log	22	-	34	Ø2
11	STO	23	RCL	35	=
12	Ø2	24	Ø4	36	R/S

- Pasos previos

Memorizar C_R en M-Ø3

Memorizar ϵ_{A-} en M-Ø4

- Modo de cálculo

<u>Introducir</u>	<u>Pulsar</u>	<u>Pantalla</u>
Absorbancia	A	Absorbancia
pH	B	C_R/A
	R/S	$(A - \epsilon_{A-} C_R) / AH^+$

Tabla 19.- Determinación del pK_{a1} de la PSC por el método de Sommer

		$\lambda = 370 \text{ nm}$	$\epsilon_{H_2R} = 200$
pH	Absorbancia	$10^4 C_T/A$	$10^{-3} (A - \epsilon_{H_2R} C_T)/A H^+$
3.31	0.212	1.887	1.965
3.42	0.196	2.041	2.523
3.42	0.186	2.150	2.517
3.56	0.161	2.484	3.450
3.75	0.139	2.878	5.300
3.88	0.122	3.279	7.089
4.16	0.083	4.819	13.061
4.28	0.067	5.970	16.779

n=8

C.C. = 0.999

O.O. = 1.43×10^{-4} $K_{a1} = 1.86 \times 10^{-4}$ P. = 2.66×10^{-8} $pK_{a1} = 3.73$

		$\lambda = 320 \text{ nm}$	$\epsilon_{H_2R} = 27525$
pH	Absorbancia	$10^5 C_T/A$	$10^{-3} (A - \epsilon_{H_2R} C_T)/A H^+$
3.42	0.831	4.813	-0.855
3.56	0.851	4.700	-1.067
3.75	0.893	4.479	-1.310
3.88	0.922	4.338	-1.473
4.16	0.977	4.094	-1.834

n=5

C.C. = 0.997

O.O. = 5.48×10^{-5} $K_{a1} = 1.38 \times 10^{-4}$ P. = 7.58×10^{-9} $pK_{a1} = 3.86$

Tabla 19.- Continuación

$\lambda = 310 \text{ nm}$ $\epsilon_{\text{H}_2\text{R}} = 27575$			
pH	Absorbancia	$10^5 C_T/A$	$10^{-3} (A - \epsilon_{\text{H}_2\text{R}} C_T)/A \text{ H}^+$
3.42	0.738	5.420	-1.301
3.56	0.781	5.122	-1.497
3.75	0.833	4.802	-1.823
3.88	0.868	4.608	-2.054
4.16	0.940	4.255	-2.506
n=5		C.C. = 0.992	
O.O. = 6.57×10^{-5}		$Ka_1 = 1.44 \times 10^{-4}$	
P. = 9.44×10^{-9}		$pKa_1 = 3.84$	
$\lambda = 290 \text{ nm}$ $\epsilon_{\text{H}_2\text{R}} = 22319$			
pH	Absorbancia	$10^5 C_T/A$	$10^{-3} (A - \epsilon_{\text{H}_2\text{R}} C_T)/A \text{ H}^+$
3.56	0.709	5.642	-0.941
3.75	0.743	5.384	-1.133
3.88	0.764	5.236	-1.278
4.16	0.805	4.969	-1.576
n=4		C.C. = 0.995	
O.O. = 6.60×10^{-5}		$Ka_1 = 1.58 \times 10^{-4}$	
P. = 1.05×10^{-8}		$pKa_1 = 3.80$	

Tabla 20.- Determinación del pK_{a_2} de la PSC por el método de Sommer

$\lambda = 385 \text{ nm}$ $\epsilon_{H_2R} = 150$			
pH	Absorbancia	$10^4 C_T/A$	$10^{10} H^+(A - \epsilon_{H_2R} C_T)/A$
9.75	0.192	2.083	1.723
9.80	0.205	1.951	1.538
10.19	0.256	1.562	0.630
10.42	0.291	1.375	0.372
10.47	0.299	1.338	0.332
10.50	0.305	1.311	0.310
n=6		C.C. = 0.996	
O.O. = 1.18×10^{-4}		$Ka_2 = 2.27 \times 10^{-10}$	
P. = 5.19×10^5		$pKa_2 = 9.64$	
$\lambda = 370 \text{ nm}$ $\epsilon_{H_2R} = 200$			
pH	Absorbancia	$10^4 C_T/A$	$10^{10} H^+(A - \epsilon_{H_2R} C_T)/A$
9.75	0.303	1.320	1.731
9.80	0.320	1.250	1.545
10.19	0.409	0.978	0.633
10.42	0.460	0.870	0.374
10.47	0.474	0.844	0.333
10.50	0.480	0.833	0.311
n=6		C.C. = 0.998	
O.O. = 7.42×10^{-5}		$Ka_2 = 2.22 \times 10^{-10}$	
P. = 3.33×10^5		$pKa_2 = 9.65$	

Tabla 20.- Continuación.

= 320 nm			
$C_{H_2R} = 27525$			
pH	Absorbancia	$10^4 C_T/A$	$10^{11} H^+(A-C_{H_2R} C_T)/A$
9.75	0.803	4.981	-6.599
9.80	0.783	5.109	-6.437
10.19	0.707	5.658	-3.598
10.42	0.676	5.917	-2.390
10.47	0.666	6.006	-2.213
10.50	0.677	5.908	-1.980
n=6		C.C. = 0.992	
O.O. = 6.40×10^{-5}		$Ka_2 = 3.08 \times 10^{-10}$	
P. = 2.07×10^5		$pKa_2 = 9.51$	
= 310 nm			
$C_{H_2R} = 27575$			
pH	Absorbancia	$10^4 C_T/A$	$10^{11} H^+(A-C_{H_2R} C_T)/A$
9.75	0.929	4.306	-3.331
10.19	0.877	4.561	-1.664
10.42	0.860	4.651	-1.074
10.47	0.854	4.684	-0.988
10.50	0.861	4.646	-0.889
n=5		C.C. = 0.992	
O.O. = 4.81×10^{-5}		$Ka_2 = 3.20 \times 10^{-10}$	
P. = 1.50×10^5		$pKa_2 = 9.49$	

Tabla 21.- Determinación del pK_{a_3} de la PSC por el método de Sommer.

$\lambda = 385 \text{ nm}$ $\epsilon_{R^{2-}} = 24700$			
pH	Absorbancia	$10^5 C_T/A$	$10^{-12} (A - \epsilon_{R^{2-}} C_T) / AH^+$
11.92	0.436	9.174	-1.053
12.16	0.480	8.333	-1.530
12.54	0.558	7.168	-2.672
12.96	0.692	5.780	-3.901
13.18	0.766	5.222	-4.387
13.45	0.835	4.790	-5.164
13.55	0.867	4.614	-4.952
n=7		C.C. = 0.995	
O.O. = 1.01×10^{-4}		$K_{a_3} = 1.08 \times 10^{-13}$	
P. = 1.09×10^{-17}		$pK_{a_3} = 12.97$	
$\lambda = 370 \text{ nm}$ $\epsilon_{R^{2-}} = 28750$			
pH	Absorbancia	$10^5 C_T/A$	$10^{-12} (A - \epsilon_{R^{2-}} C_T) / AH^+$
11.92	0.668	5.988	-0.600
12.16	0.724	5.525	-0.850
12.54	0.804	4.975	-1.492
12.96	0.933	4.287	-2.121
13.18	0.998	4.008	-2.305
13.45	1.051	3.806	-2.655
n=6		C.C. = 0.995	
O.O. = 6.53×10^{-5}		$K_{a_3} = 1.61 \times 10^{-13}$	
P. = 1.05×10^{-17}		$pK_{a_3} = 12.79$	

Tabla 21.- Continuación

$\lambda = 310 \text{ nm}$ $\epsilon_{R^{2-}} = 12500$			
pH	Absorbancia	$10^5 C_T/A$	$10^{-12} (A - \epsilon_{R^{2-}} C_T)/A H^+$
11.92	0.745	5.369	0.273
12.16	0.719	5.563	0.440
12.54	0.664	6.024	0.856
12.96	0.610	6.557	1.645
13.18	0.581	6.885	2.110
n=5		C.C. = 0.994	
O.O. = 5.22×10^{-5}		$K_{a_3} = 1.55 \times 10^{-13}$	
P. = 8.10×10^{-18}		pKa ₃ = 12.81	
$\lambda = 290 \text{ nm}$ $\epsilon_{R^{2-}} = 12000$			
pH	Absorbancia	$10^5 C_T/A$	$10^{-12} (A - \epsilon_{R^{2-}} C_T)/A H^+$
11.92	0.770	5.195	0.313
12.16	0.743	5.384	0.512
12.54	0.689	5.805	1.052
12.96	0.627	6.380	2.138
13.18	0.592	6.757	2.863
n=5		C.C. = 0.995	
O.O. = 5.08×10^{-5}		$K_{a_3} = 1.18 \times 10^{-18}$	
P. = 6.00×10^{-18}		pKa ₃ = 12.93	

Tabla 22.- Determinación del pK_{a1} de la PST por el método de Sommer

$\lambda = 410 \text{ nm}$				
$\epsilon_{H_3R^+} = 3865$				
$\epsilon_{H_2R} = 365$				
pH	Absor.	$10^4 C_T/A$	$10^4 H^+(A - \epsilon_{H_3R^+} C_T)/A$	$10^{-2} (A - \epsilon_{H_2R} C_T)/AH^+$
2.54	0.103	2.91	-3.626 *	3.099
2.65	0.090	3.33	-6.455	3.923
2.82	0.079	3.80	-7.079 *	5.691
2.89	0.087	3.45	-4.287 *	6.785
3.07	0.071	4.22	-5.388 *	9.937
3.24	0.058	5.17	-5.749	14.097
3.60	0.042	7.14	-4.423 *	29.431
3.75	0.030	10.00	-5.095	35.709 *
3.84	0.029	10.34	-4.334	43.060
4.61	0.014	21.42	-1.787	88.751

n=5	n=8
O.O. = 2.82×10^{-3}	O.O. = 2.50×10^{-4}
P. = 3.87	P. = 1.75×10^{-7}
C.C. = 0.990	C.C. = 0.993
$Ka_1 = 7.28 \times 10^{-4}$	$Ka_1 = 6.99 \times 10^{-4}$
$pKa_1 = 3.14$	$pKa_1 = 3.15$

* Valores desechados.

Tabla 22.- Continuación

$\lambda = 380 \text{ nm}$		$\epsilon_{\text{H}_3\text{R}^+} = 21470$	$\epsilon_{\text{H}_2\text{R}} = 2100$
pH	Absor.	$10^5 C_T/A$	$10^{-2} (A - \epsilon_{\text{H}_2\text{R}} C_T) / AH^+$
2.54	0.581	5.16	-3.132 *
2.65	0.503	5.96	-6.280 *
2.82	0.490	6.12	-4.760
2.89	0.492	6.10	-3.983 *
3.07	0.427	7.03	-4.327 *
3.24	0.366	8.20	-4.372
3.60	0.258	11.63	-3.759 *
3.75	0.208	14.42	-3.728
3.84	0.188	15.96	-3.507

n=4	n=9
O.O. = 4.47×10^{-4}	O.O. = 4.61×10^{-5}
P. = 0.820	P. = 2.45×10^{-8}
C.C. = 0.995	C.C. = 0.998
$Ka_1 = 5.45 \times 10^{-4}$	$Ka_1 = 5.32 \times 10^{-4}$
$pKa_1 = 3.26$	$pKa_1 = 3.27$

* Valores desechados.

Tabla 22.- Continuación

$\lambda = 320 \text{ nm}$		$\epsilon_{\text{H}_3\text{R}^+} = 15615$	$\epsilon_{\text{H}_2\text{R}} = 32800$
pH	Absor.	$10^5 C_T/A$	$10^{-2} (A - \epsilon_{\text{H}_3\text{R}^+} C_T)/A$
2.54	0.584	5.14	5.706 *
2.65	0.589	5.09	4.582
2.82	0.612	4.90	3.550
2.89	0.648	4.63	3.569
3.07	0.694	4.32	2.766
3.24	0.739	4.06	2.107
3.60	0.843	3.56	1.116
3.75	0.877	3.42	0.828
3.84	0.887	3.38	0.682
4.15	0.943	3.18	0.356
4.61	0.991	3.03	0.129

$n=10$	$n=8$
$O.O. = 3.03 \times 10^{-5}$	$O.O. = 6.13 \times 10^{-5}$
$P. = 4.72 \times 10^{-2}$	$P. = 3.75 \times 10^{-8}$
$C.C. = 0.994$	$C.C. = 0.992$
$Ka_1 = 6.42 \times 10^{-4}$	$Ka_1 = 6.12 \times 10^{-4}$
$pKa_1 = 3.19$	$pKa_1 = 3.21$

* Valores desechados.

Tabla 22.- Continuación

$\lambda = 310 \text{ nm}$		$\epsilon_{\text{H}_3\text{R}^+} = 13635$	$\epsilon_{\text{H}_2\text{R}} = 27800$	
pH	Absor.	$10^5 C_T/A$	$10^{-2} \frac{H^+(A - \epsilon_{\text{H}_3\text{R}^+} C_T)}{A}$	$10^{-2} \frac{(A - \epsilon_{\text{H}_2\text{R}} C_T)}{A H^+}$
2.54	0.499	6.01	5.199 *	-2.328
2.65	0.508	5.91	4.361	-2.867
2.82	0.529	5.67	3.432 *	-3.809
2.89	0.558	5.38	3.439	-3.839
3.07	0.597	5.02	2.680	-4.664
3.24	0.634	4.73	2.042	-5.482
3.60	0.718	4.18	1.081	-6.432
3.75	0.745	4.03	0.802	-6.718
3.84	0.755	3.97	0.662	-7.239
4.15	0.801	3.74	0.346	-5.819 *
4.61	0.837	3.58	0.126	---

$n=9$	$n=9$
$O.O. = 3.58 \times 10^{-5}$	$O.O. = 7.19 \times 10^{-5}$
$P. = 5.36 \times 10^{-2}$	$P. = 4.56 \times 10^{-8}$
$Ka_1 = 6.68 \times 10^{-4}$	$Ka_1 = 6.34 \times 10^{-4}$
$pKa_1 = 3.17$	$pKa_1 = 3.20$

* Valores desechados.

Tabla 23.- Determinación del pK_{a_2} de la PST por el método de Sommer

		$\lambda = 410 \text{ nm}$	$\epsilon_{H_2R} = 365$
pH	Absorbancia	$10^4 C_T/A$	$10^9 H^+(A - \epsilon_{H_2R} C_T)/A$
7.17	0.055	5.45	54.148
7.70	0.105	2.86	17.871
7.92	0.145	2.07	11.115
8.26	0.175	1.71	5.152
8.52	0.191	1.57	2.847
8.79	0.204	1.47	1.535
8.99	0.221	1.36	0.973
9.37	0.232	1.29	0.406
9.51	0.235	1.28	0.295
9.55	0.239	1.25	0.269
n=10		C.C. = 0.998	
O.O. = 1.30×10^{-4}		$K_{a_2} = 1.67 \times 10^{-8}$	
P. = 7.75×10^3		$pK_{a_2} = 7.78$	

Tabla 23.- Continuación

$\lambda = 380 \text{ nm}$ $\epsilon_{\text{H}_2\text{R}} = 2100$			
pH	Absorbancia	$10^5 C_T/A$	$10^9 \text{H}^+(A - \epsilon_{\text{H}_2\text{R}} C_T)/A$
7.17	0.176	17.00	43.408
7.70	0.279	10.75	15.447
7.92	0.413	7.26	10.189
8.26	0.490	6.25	4.774
8.52	0.523	5.74	2.656
8.79	0.541	5.54	1.433
8.99	0.571	5.25	0.910
9.37	0.612	4.90	0.383
9.51	0.619	4.85	0.272
9.55	0.617	4.86	0.253
n=10		C.C. = 0.991	
O.O. = 4.97×10^{-5}		$Ka_2 = 1.74 \times 10^{-8}$	
P. = 2.85×10^3		pKa ₂ = 7.76	
$\lambda = 350 \text{ nm}$ $\epsilon_{\text{H}_2\text{R}} = 29800$			
pH	Absorbancia	$10^5 C_T/A$	$10^{10} \text{H}^+(A - \epsilon_{\text{H}_2\text{R}} C_T)/A$
7.17	0.854	3.513	-31.667
7.70	0.813	3.690	-19.879
7.92	0.777	3.860	-17.978
8.26	0.760	3.947	-9.689
8.52	0.738	4.065	-6.384
8.79	0.724	4.144	-3.808
n=6		C.C. = 0.988	
O.O. = 4.20×10^{-5}		$Ka_2 = 1.85 \times 10^{-8}$	
P. = 2.27×10^3		pKa ₂ = 7.73	

Tabla 23.- Continuación

		$\lambda = 320 \text{ nm}$	$\epsilon_{\text{H}_2\text{R}} = 32800$
pH	Absorbancia	$10^5 C_T/A$	$10^{10} \text{H}^+ (A - \epsilon_{\text{H}_2\text{R}} C_T) / A \text{H}^+$
7.17	0.930	3.226	-39.256
7.70	0.864	3.472	-27.712
8.26	0.773	3.881	-15.000
8.52	0.750	4.000	-9.422
8.79	0.725	4.138	-5.794
n=5		C.C. = 0.997	
O.O. = 4.28×10^{-5}		$Ka_2 = 1.55 \times 10^{-8}$	
P. = 2.75×10^3		pKa ₂ = 7.81	

		$\lambda = 310 \text{ nm}$	$\epsilon_{\text{H}_2\text{R}} = 27800$
pH	Absorbancia	$10^5 C_T/A$	$10^{10} \text{H}^+ (A - \epsilon_{\text{H}_2\text{R}} C_T) / A \text{H}^+$
7.70	0.754	3.979	-21.170
7.92	0.734	4.087	-16.380
8.99	0.654	4.587	-2.816
9.37	0.653	4.594	-1.182
9.51	0.644	4.658	-0.912
9.55	0.640	4.687	-0.854
n=6		C.C. = 0.995	
O.O. = 4.68×10^{-5}		$Ka_2 = 1.37 \times 10^{-8}$	
P. = 3.42×10^3		pKa ₂ = 7.86	

Tabla 24.- Determinación del pK_{a_3} de la PST por el método de Sommer

		$\lambda = 410 \text{ nm}$	$\epsilon_{R^{2-}} = 16765$
pH	Absorbancia	$10^5 C_T/A$	$10^{-11} (A - \epsilon_{R^{2-}} C_T) / A H^+$
11.01	0.276	10.870	-0.841
11.12	0.283	10.600	-1.025
11.59	0.319	9.404	-2.243
11.93	0.370	8.108	-3.058
12.15	0.391	7.673	-4.044
12.50	0.438	6.849	-4.689
12.94	0.474	6.329	-5.319
n=7		C.C. = 0.994	
O.O. = 1.16×10^{-4}		$K_{a_3} = 8.71 \times 10^{-13}$	
P. = 1.01×10^{-16}		$pK_{a_3} = 12.06$	
		$\lambda = 350 \text{ nm}$	$\epsilon_{R^{2-}} = 15165$
pH	Absorbancia	$10^5 C_T/A$	$10^{-11} (A - \epsilon_{R^{2-}} C_T) / A H^+$
11.01	0.641	4.680	0.326
11.12	0.652	4.601	0.398
11.59	0.623	4.815	1.049
11.93	0.594	5.051	1.992
12.15	0.570	5.263	2.851
n=5		C.C. = 0.992	
O.O. = 4.55×10^{-5}		$K_{a_3} = 5.48 \times 10^{-13}$	
P. = 2.49×10^{-17}		$pK_{a_3} = 12.26$	

Tabla 24.- Continuación

$\lambda = 320 \text{ nm}$ $\epsilon_{R2-} = 13565$			
pH	Absorbancia	$10^5 C_T/A$	$10^{-11} (A - \epsilon_{R2-} C_T)/A H^+$
10.87	0.629	4.769	0.262
11.01	0.611	4.910	0.342
11.59	0.594	5.050	1.225
11.93	0.563	5.328	2.359
12.50	0.494	6.073	5.572
n=5		C.C. = 0.996	
O.O. = 4.77×10^{-5}		$Ka_3 = 4.92 \times 10^{-13}$	
P. = 2.34×10^{-17}		pKa ₃ = 12.31	

$\lambda = 310 \text{ nm}$ $\epsilon_{R2-} = 13635$			
pH	Absorbancia	$10^5 C_T/A$	$10^{-11} (A - \epsilon_{R2-} C_T)/A H^+$
10.87	0.609	4.926	0.243
11.01	0.592	5.068	0.316
11.12	0.604	4.967	0.425
11.59	0.583	5.146	1.161
11.93	0.556	5.396	2.249
12.50	0.486	6.173	5.007
n=6		C.C. = 0.992	
O.O. = 4.88×10^{-5}		$Ka_3 = 5.15 \times 10^{-13}$	
P. = 2.51×10^{-17}		pKa ₃ = 12.29	

Programa de cálculo para la determinación de la estequiometría de complejos
debiles por el método de Asmus.

- Modo programación

Ø1	2nd Lbl	Ø7	1/X	13	ØØ
Ø2	A	Ø8	STO ØØ	14	X ^Y
Ø3	1/X	Ø9	R/S	15	3
Ø4	R/S	1Ø	X ²	16	=
Ø5	2nd Lbl	11	R/S	17	R/S
Ø6	B	12	RCL		

- Modo de cálculo

<u>Introducir</u>	<u>Pulsar</u>	<u>Pantalla</u>
Absorbancia(λ_1)	A	1/Absorbancia
Absorbancia(λ_2)	A	1/Absorbancia
Absorbancia(λ_3)	A	1/Absorbancia
Volumen	B	V ⁻¹
	R/S	V ⁻²
	R/S	V ⁻³

Programa de cálculo para la determinación de la estequiometría de complejos débiles por el método de Langmyhr modificado.

- Modo programación

Ø1	2nd Lbl	Ø9	2nd log	17	Ø1
Ø2	A	1Ø	+/-	18	-
Ø3	X	11	R/S	19	1
Ø4	RCL	12	2nd Lbl	2Ø	=
Ø5	ØØ	13	B	21	2nd log
Ø6	2	14	1/X	22	R/S
Ø7	5	15	X		
Ø8	=	16	RCL		

- Pasos previos

Memorizar C_R en M-ØØ

Memorizar A_0 en M-Ø1

- Modo de cálculo

<u>Introducir</u>	<u>Pulsar</u>	<u>Pantalla</u>
Volumen reactivo	A	$-\log L$
Absorbancia	B	$\log\left(\frac{A_0}{A} - 1\right)$

RESUMEN Y CONCLUSIONES FINALES

- 1.- En la presente Memoria, se han estudiado las posibilidades analíticas de dos derivados asimétricos de la carbohidracida y tiocarbohidracida: la 1-(2-piridilmetilen)-5-(salicilmetilen)-carbohidrazona (PSC), y la 1-(2-piridilmetilen)-5-(salicilmetilen)-tiocarbohidrazona (PST). La síntesis de los reactivos se ha realizado en dos pasos, obteniéndose en primer lugar el correspondiente monoderivado con salicilaldehído. Los reactivos se han caracterizado por análisis elemental y espectros infrarrojo y ultravioleta.
- 2.- Se han registrado los espectros ultravioleta de los reactivos en varios solventes, y en agua a distintos pH, estudiándose la estabilidad. Asimismo, se ha estudiado el efecto de agentes oxidantes y reductores a dos pH, ensayándose el efecto catalítico de algunos cationes con agua oxigenada a pH 4.7. Ambos reactivos presentan además una ligera fluorescencia, siendo más intensa en el caso del reactivo PSC.
- 3.- Se han determinado las constantes de disociación a partir de los datos de la curva absorbancia-pH por los dos métodos de Maroni y Calmon, y por el método de Sommer, obteniéndose unos valores de 3.80, 9.57, y 12.87 para el PSC, y de 3.20, 7.80, y 12.21 para el PST. Asimismo, se ha determinado los coeficientes de absortividad molar de las distintas formas protonadas de los reactivos.
- 4.- Se ha estudiado la reaccionabilidad de los reactivos espectrofluorimétrica y espectrofotométricamente. Los espectros de fluorescencia de los reactivos no se afectan por la adición de iones metálicos. Espectrofotométricamente, los reactivos se comportan como ligandos cromogénicos generales, no mostrando selectividad en sus reacciones, excepto en el caso del complejo Fe(II)-PST que presenta un segundo máximo a 635 nm, zona del espectro donde los otros complejos no absorben.

- 5.- El estudio de las curvas absorbancia-pH indican que los complejos catión-PST se forman a pH inferiores a los correspondientes catión-PSC, como era de esperar, debido a la sustitución del átomo de oxígeno por el de azufre. A las longitudes de onda de máxima absorción de los quelatos, los reactivos muestran en general una elevada absorbancia a pH ácido y neutro o ligeramente alcalino, por lo que la zona efectiva de medida está comprendida entre pH 3.5 y 6.5.
- 6.- Se ha estudiado la estequiometría de los complejos por los métodos de la razón molar y de Job, observandose que el reactivo PSC tiende a dar complejos de estequiometría única, mientras que el PST tiende a dar complejos con dos estequiometrías sucesivas. En los casos de complejos debiles, se han evaluado las constantes de formación global por los métodos de Asmus y de Langmhyr modificado.
- 7.- El reactivo PST muestra una clara superioridad, desde el punto de vista analítico, sobre el PSC, ya que forma complejos a pH inferiores, con máximos de absorción a longitudes de onda superiores, y de mayor sensibilidad; hasta el punto que las absortividades molares de sus complejos son del mismo orden que los correspondientes con diti-zona. Por ello, se dedicó el resto de la presente Memoria al estudio de las posibilidades analíticas del PST.
- 8.- Se han establecido las condiciones fotométricas óptimas para la determinación de zinc con PST. La determinación se realiza a pH 4.8 en un medio que contiene un 40% de dimetilformamida. El máximo de absorción se encuentra a 410 nm, y la ley de Beer se cumple entre 0 y 0.90 ppm de Zn(II). La absortividad molar es de 6.8×10^4 litros mol⁻¹ cm⁻¹. Se han estudiado las interferencias del método y se ha ampliado el nivel de tolerancia para algunos cationes usando agentes enmascarantes. El método se ha aplicado a la determinación de zinc en doce

aguas con buenos resultados, y a la determinación de zinc en aleaciones y minerales, usando en algunos casos resinas de intercambio iónico.

- 9.- El complejo Hg(II)-PST se forma en presencia de grandes cantidades de AEDT, lo que se ha aprovechado para la determinación selectiva de dicho catión. El complejo presenta máximo de absorción a 400 nm, y se ha usado un tampón acético-acetato potásico, que es 0.1M en AEDT, de pH 4.7, en un medio que contiene un 40% de dimetilformamida. La ley de Beer se cumple entre 0 y 3.0 ppm de Hg(II), con un coeficiente de absorptividad molar de 6.4×10^4 litros mol⁻¹ cm⁻¹. El método presenta pocas interferencias, y el nivel de tolerancia de algunos de ellas puede aumentarse mediante el uso de mayores cantidades de AEDT. Se ha aplicado a la determinación de mercurio en blenda de zinc, y en quince preparaciones farmacéuticas, previa destrucción de la materia orgánica con ácido nítrico y permanganato, con buenos resultados.
- 10.- Se ha puesto a punto un método para la determinación espectrofotométrica de hierro con PST, cuando este se encuentra en su estado divalente. El complejo presenta un segundo máximo de absorción a 635 nm, que es la longitud de onda usada en la medida. A pH 4.8 en medio que contiene un 40% de dimetilformamida, la ley de Beer se cumple entre 0 y 8.0 ppm de Fe(II), y el coeficiente de absorptividad molar es de 5.7×10^3 litros mol⁻¹ cm⁻¹. El método es bastante selectivo y la interferencia del cobre, hasta un nivel de 200 ppm, se elimina con el uso de tiosulfato. Se ha determinado el contenido de hierro en seis muestras inorgánicas con buenos resultados.
- 11.- Se han estudiado las reacciones Bi(III)-PST e In(III)-PST. Ambos complejos presentan máximo de absorción a 415 nm. La determinación espectrofotométrica de bismuto se realizó a pH 3.6, y la ley de Beer se cumple entre 0 y 3.0 ppm, con un coeficiente de absorptividad mo-

lar de 5.8×10^4 litros $\text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$. Para el indio, la determinación espectrofotométrica se efectuó a pH 4.5, y la ley de Beer se cumple entre 0 y 1.5 ppm de catión, con un coeficiente de absorptividad molar de 6.2×10^4 litros $\text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$. Ambas determinaciones muestran numerosas interferencias.

12.- El reactivo PST muestra un alto interés desde el punto de vista analítico, ya que forma complejos con elevadas absorptividades molares, similares a los que forma la ditizona. Por otra parte, presenta las ventajas de tener una reaccionabilidad más restringida que dicho reactivo ya clásico, y que las determinaciones se realizan en medio homogéneo, lo que simplifica mucho la técnica. Por todo ello, consideramos que su empleo en análisis espectrofotométricos presenta grandes ventajas.

REFERENCIAS

- 1.- E.B. Sandell, "Colorimetric Determination of Trace Metals", 3^a Ed., Interscience, New York, 1959.
- 2.- International Union of Pure and Applied Chemistry, "Spectrophotometric Data for Colorimetric Analysis", Butterworth & Co Publishers Ltd., London, 1963.
- 3.- Foster Dee Snell, "Photometric and Fluorimetric methods of Analysis", Wiley-Interscience, New York, 1978.
- 4.- R.B. Singh, P. Jain y R.P. Singh, Talanta, 29, 77, 1982.
- 5.- R.B. Singh, B.S. Garg and R.P. Singh, Talanta, 25, 619, 1978.
- 6.- J.M. Cano-Pavón, D. Pérez Bendito y M. Varcárcel, Quím. Anal., Vol I, 118, 1982.
- 7.- J.M. Cano-Pavón, Microchem. J., 26, 155, 1981.
- 8.- F.J. Barragán de la Rosa, Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla, 1982.
- 9.- J.L. Gómez Ariza y M.T. Montaña González, Microchem. J., 27, 290, 1982.
- 10.- M.T. Montaña González y J.L. Gómez Ariza, Anal. Quím., en prensa.
- 11.- F.J. Barragán de la Rosa, J.L. Gómez Ariza y F. Pino, Talanta, 30, 555, 1983.
- 12.- F.J. Barragán de la Rosa, J.L. Gómez Ariza y F. Pino, Mikrochim. Acta, II, 455, 1983.
- 13.- F.J. Barragán de la Rosa, J.L. Gómez Ariza y F. Pino, Mikrochim. Acta, III, 159, 1983.
- 14.- J.R. Bonilla Abascal, A. García de Torres y J.M. Cano-Pavón, Microchem J., 28, 132, 1983.
- 15.- F.J. Barragán de la Rosa, J.L. Gómez Ariza y F. Pino, Mikrochim. Acta, en prensa.
- 16.- J.L. Gómez Ariza, F.J. Barragán de la Rosa y M.T. Montaña González, Mikrochim. Acta, en prensa.

- 17.- F. Kurzer y M. Wilkinson, *Chem. Rev.*, 70, 111, 1970.
- 18.- A.C. Brown, E.C. Pickering y F.J. Wilson, *J. Chem. Soc.*, 107, 1927.
- 19.- R.G. Haber, U.S. Patent, 3,231, 570, 1966; *Chem. Abstr.*, 64, 9685, 1966.
- 20.- P. Koschucharov y A. Harisanova, *Pharmazie*, 15, 492, 1960.
- 21.- R.G. Haber, Belgian Patent, C18, 951; *Chem. Abstr.*, 58, 11334, 1963.
- 22.- ABIC Chemical Laboratories Ltd., British Patent, 959, 130, 1964;
Chem. Abstr., 61, 9467, 1964.
- 23.- R. Stollé y E. Gaertner, *J. Prakt. Chem.*, 132, 209, 1931.
- 24.- J. Sandström, *Acta Chem. Scand.*, 14, 1037, 1960.
- 25.- J. Sandström, *Acta Chem. Scand.*, 14, 1939, 1960.
- 26.- F. Bigoli, A. Bracabanti, A.M. Manotti Lanfredi, A. Tiripiccio y
M. Tiripiccio Camellini, *Inorg. Chim. Acta*, 5, 392, 1971.
- 27.- F. Bigoli, E. Leporati y M.A. Pellinghelli, *Cryst. Struct. Commun.*,
5, 593, 1976.
- 28.- K. Dwarakanath, D.N. Sathganorayana y K. Volka, *Bull. Soc. Chim. Belg.*,
87, 677, 1978.
- 29.- Z.A. Savel'eva, S.V. Larionov, A.V. Nicolaev, L.I. Nasonova y
G.N. Dolenko, *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk*, 4, 73,
1977; *Chem. Abstr.*, 87, 192993, 1977.
- 30.- Z.A. Savel'eva, S.V. Larionov, A.V. Nicolaev, T.I. Kolomiets y
A.A. Shklyayev, *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk*, 5, 69,
1973; *Chem. Abstr.*, 79, 152376, 1973.
- 31.- B. Singh y K.P. Thakur, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36, 1735, 1974.
- 32.- F. Bigoli, M.A. Pellinghelli, A. Tiripiccio y M. Tiripiccio Camellini,
Acta Crystallogr. Sect. B, 31, 55, 1975.

- 33.- N.R. Dutt y N.C. Chakder, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 2303, 1970.
- 34.- N.R. Dutt y N.C. Chakder, *Inorg. Chim. Acta*, 5, 188, 1971.
- 35.- N.R. Dutt y N.C. Chakder, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 33, 393, 1971.
- 36.- N.R. Dutt y N.C. Chakder, *Inorg. Chim. Acta*, 5, 536, 1971.
- 37.- A.K. Srivastara, V.B. Rana y M. Mohan, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36, 2118, 1974.
- 38.- R. Singh, J.P. Srivastava y L.K. Mishra, *Indian J. Chem., Sect. A*, 15, 805, 1977.
- 39.- N.V. Gerbelen y K.M. Indrichan, *Koord. Khim.*, 3, 1527, 1977; *Chem. Abstr.*, 88, 15268, 1978.
- 40.- C.G. Macarovici y S. Barbu, *Rev. Ronm. Chim.*, 23, 1035, 1978.
- 41.- M.J.M. Campbell y R. Grzeskowiak, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 12, 545, 1976.
- 42.- N.P. Bun-Hoi, T.B. Loc y N.D. Xuong, *Bull. Soc. Chim. France*, 694, 1955.
- 43.- C. Duval y N.D. Xuong, *Mikrochim. Acta*, 747, 1956.
- 44.- C. Duval y T.B. Loc, *Mikrochim. Acta*, 458, 1956.
- 45.- C. Duval y T.B. Loc, *Comp. Rend.*, 240, 1097, 1955.
- 46.- P.C. Guha y S.C. De, *J. Chem. Soc.*, 125, 1215, 1924.
- 47.- E. Campi, G. Ostacoli, A. Vanni y F. Casorati, *Ric. Sci. Rend. Ser., Sect. A*, 6, 341, 1964; *Chem. Abstr.*, 62, 15490, 1965.
- 48.- B. Stiger, *Mikrochem.*, 16, 193, 1934.
- 49.- D. Williams y F.M. Nakhla, *Bull. Inst. Mining Met.*, 533, 257, 1951; *Chem. Abstr.*, 45, 6956, 1951.
- 50.- S.R. Joshi, A.K. Srivastara y S.N. Tandon, *J. Radioanal. Chem.*, 13, 343, 1973.
- 51.- J.R. Bonilla Abascal, *Tesina de Licenciatura, Universidad de Sevilla*, 1981.

- 52.- J.L. Gómez Ariza, M.T. Montaña González y F. Pino, 5º Encontro Anual da Sociedade Portuguesa de Química, comunicação C 30.4, Oporto, 1982.
- 53.- M.L. Marqués González, Tesina de Licenciatura, Universidad de Sevilla, 1983.
- 54.- R.E. Hagenbach y H. Gysin, *Experientia*, 8, 184, 1952.
- 55.- Sadtler Research Laboratories Inc., "Sadtler's Standard Spectra Catalogue", nº 570, Philadelphia Pa.
- 56.- C.H. Klimy y J. Turkevich, *J. Chem. Phys.*, 12, 300, 1944.
- 57.- L. Corssin, B.J. Fax y R.C. Lord, *J. Chem. Phys.*, 21, 1170, 1953.
- 58.- J.K. Winhurst y H.J. Berustein, *Can. J. Chem.*, 35, 1185, 1957.
- 59.- L.J. Bellamy, "The Infrared Spectra of Complex Molecules", John Wiley and Sons Inc., New York, 1954.
- 60.- W.J. Stratton y D.H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 4834, 1960.
- 61.- J. Fabian, M. Legrand y P. Poirier, *Bull. Soc. Chim. France*, 1499, 1956.
- 62.- Y.R. Naves, A. Jacot-Guillarmod y C. Rodica, *Hel. Chim. Acta*, 50, 1461, 1967.
- 63.- L.J. Bellamy y R.C. Williams, *J. Chem. Soc.*, 863, 1957.
- 64.- M. Varcárcel y F. Pino, *Talanta*, 20, 224, 1973.
- 65.- W.J. Stratton y P.J. Ogren, *Inorg. Chem.*, 9, 2588, 1970.
- 66.- B. Angla, *Ann. Chim. Anal. Chim. Appl.*, 22, 10, 1940.
- 67.- F. Vlacil, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 40, 539, 1975.
- 68.- P. Maroni y J.P. Calmon, *Bull. Soc. Chim. France*, 519, 1964.
- 69.- L. Sommer, *Folia Fac. Sci. Natu. Univ. Purkynianae, Brno*, 5, 1, 1964.
- 70.- P. Job, *Ann. de Chim.*, 9, 113, 1928.
- 71.- E. Asmus, *Z. Anal. Chem.*, 178, 104, 1960.

- 72.- J.C. Jiménez Sanchez, J.A. Muñoz Leyva y M. Román Ceba, Anal. Chim. Acta, 90, 223, 1977.
- 73.- J. Fries y H. Getrost, "Organic Reagents for Trace Analysis", Ed. Merck, Darmstadt, 1977.
- 74.- Z. Marczenko, "Spectrophotometric Determination of Elements", Ellis Horwood Ed., Westergate, England, 1976.
- 75.- A. Ringbom, Z. Anal. Chem., 115, 332, 1939.
- 76.- E.J. Thomas, Res. Dev., 29, 24, 1978.
- 77.- J.K. Foreman y P.B. Stockwell, "Automatic Chemical Analysis", Ed. Wiley, New York, 1975.
- 78.- Código Alimentario Español, BOE, 23 de Octubre de 1967.
- 79.- Commite on Methods for the Analysis of Trade Effuents, Analyst, 82, 443, 1957.
- 80.- G.U. Houghton, Proc. Soc. Water Treatm. Exam., 6, 60, 1957.
- 81.- V. Zafka, J. Abreham, J. Holzbecher y D.E. Ryan, Anal. Chim. Acta, 54, 65, 1971.
- 82.- W.H. Evans y G.S. Sayers, Analyst, 97, 453, 1972.
- 83.- S. Shibata, M. Furukama y S. Sasaki, Anal. Chim. Acta, 51, 271, 1970.
- 84.- M.M. Rodriguez Martinez, Tesis Doctoral, Universidad de Malaga, 1982.
- 85.- M.A. Yagodnitsin, Gig. Sanit., 35, 62, 1970.
- 86.- T.V. Gurkina y A.M. Igoshin, Zh. Analit. Khim., 20, 778, 1965.
- 87.- Y. Sakai, Miyazaki Daigaku Kyoikugakubu Kiyō, Shizen Kagaku, 45, 11, 1979.
- 88.- X. Lin, Fen Hsi Hua Hsuch, 9, 198, 1981.
- 89.- R.B. Singh, P. Jain, B.S. Garg y R.P. Singh, Analyst, 104, 1188, 1979.
- 90.- P.P. Kish y I.I. Zimomrya, Zavod. Lab., 35, 541, 1969.

- 91.- M. Sadilkova, *Mikrochim. Acta*, 5, 934, 1968.
- 92.- J. Karczewski y T. Januszko, *Rocz. Paustw. Zakl. Hig.*, 28, 107, 1977.
- 93.- H. Ishii, H. Koh y K. Satoh, *Analyst*, 107, 647, 1982.
- 94.- M. Gallego, M. García Vargas, F. Pino y M. Varcárcel, *Microchem. J.*, 23, 313, 1978.
- 95.- C. Huffman Jr., H.H. Lipp y L.F. Rader, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 27, 209, 1963.
- 96.- M.L. Marqués González, J.L. Gómez Ariza y M.T. Montaña González, *Analyst*, en prensa.
- 97.- F.L. Fricke, W.B. Robbins y J.A. Caruso, *Prog. Analyt. Atom. Spectros.*, 2, 185, 1979.
- 98.- S. Chilovs, *Talanta*, 22, 205, 1975.
- 99.- M.A. Herrador, A.M. Jiménez, M.J. Navas y A.G. Asuero, *Anales de Bromatología*, en prensa.
- 100.- J. Dequidt, F. Erb, A. Brice y J. Gromez-Potencier, *Ann. Fals. Exp. Chim.*, 1974, pp. 567 y 723.
- 101.- Analytical Methods Committee, *Analyst*, 90, 1074, 1965.
- 102.- The Joint A.B.C.M.-S.A.C. Committee on Methods for the Analysis of Trade Effluents, *Analyst*, 81, 176, 1956.
- 103.- The Joint Mercury Residues Panel, *Analyst*, 86, 608, 1961.
- 104.- Analytical Methods Committee, *Analyst*, 90, 515, 1965.
- 105.- K.L. Cheng y B.L. Goydish, *Microchem. J.*, 10, 158, 1966.
- 106.- D. Melle-Robert, M.F. Fonteret y S. Fleury, *An. Pharm. Fr.*, 28, 465, 1970.
- 107.- Nasim Mufti y Naheed Fatima, *Pak. J. Sci. Ind. Res.*, 2, 1920, 1959.

- 108.- O.A. Ohlweiler y J.O. Meditsch, *Anal. Chim. Acta*, 11, 113, 1954.
- 109.- N. Strafford y P.F. Wyatt, *Analyst*, 61, 528, 1936.
- 110.- I.M. Klotz y W.C. Loh Ming, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 4159, 1953.
- 111.- Sh. Miwa, M. Furukawa y Sh. Shibata, *Anal. Chim. Acta*, 120, 405, 1980.
- 112.- V.M. Tarayan, E.N. Ovsepyan y S.P. Lebedeva, *Arm. Khim. Zh.*, 33, 617, 1980.
- 113.- H. Kulshreshtha y R.P. Singh, *Chem. Anal. (Warsaw)*, 25, 647, 1980.
- 114.- L.A. Al'bota, L.S. Serdyunk y M.M. Zaverach, *Zh. Anal. Khim.*, 36, 270, 1981.
- 115.- A.K. De y B.K. Pal, *Microchim. Acta*, 201, 1979.
- 116.- *News and Nonofficial Remedies*, Lippincott, Philadelphia, Pa., 1957, p. 53.
- 117.- W.T. Salter, "A Textbook of Pharmacology", Saunders, Philadelphia, Pa., 1952, p. 1160.
- 118.- J.C. Krantz y C.J. Carr, "The Pharmacological Principles of Medical Practice", 2nd ed., Williams and Wilkins, Baltimore, Md., 1951, p. 953.
- 119.- *Pharmacopee USA*, 18th Revision, Mac Publishing Co., Easton Pa, 1970, pp. 403, 406, 646.
- 120.- *British Pharmacopoeia*, The Pharmaceutical Press, London, 1958.
- 121.- *Official Methods of Analysis (OMA)*, 11th Ed., Association of Official Analytical Chemist, Washington D.C., 1970, p. 675.
- 122.- *National Formulary*, 10th Ed., American Pharmaceutical Association, Washington D.C., 1955, p. 607.
- 123.- F. Rousselet y F. Thuillier, *Prog. Analyt. Atom. Spectrosc.*, Vol. 1, 353, 1979.
- 124.- R.V. Smith, *Amer. Lab.*, 5, 27, 1973.

- 125.- P. Girgis Takla y V. Valijanian, *Analyst*, 107, 378, 1982.
- 126.- F.F. Gaál y B.F. Abramović, *Mikrochim. Acta*, Vol. 1, 465, 1982.
- 127.- H.R. Linder, H.D. Seitner y B. Schreiber, *Anal. Chem.*, 50, 896, 1978.
- 128.- J.E. Page y J.G. Waller, *Analyst*, 74, 292, 1949.
- 129.- F.H. Merkle y C.A. Discher, *J. Pharm. Sci.*, 51, 117, 1962.
- 130.- M. Margosis y J.T. Tanner, *J. Pharm. Sci.*, 61, 936, 1972.
- 131.- T. Medwick, "Pharmaceutical Analysis", T. Iguchi & E. Brochmann-Hanssen Ed., Intercience Publishers, New York, 1961, pp. 711-737.
- 132.- Analytical Methods Committee, *Analyst*, 85, 643, 1960.
- 133.- A.C. Rolfe, F.R. Russel y N.T. Wilkinson, *Analyst*, 80, 523, 1955.
- 134.- N. Strafford y P.F. Wyatt, *Analyst*, 61, 528, 1936.
- 135.- D.M. Hubbard, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 12, 768, 1940.
- 136.- J. Cholak y D.M. Hubbard, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 18, 149, 1946.
- 137.- F.L. Kozelka, *Anal. Chem.*, 19, 494, 1947.
- 138.- R.F. Milton y J.L. Hoskins, *Analyst*, 72, 6, 1947.
- 139.- R.G. Drew y E. King, *Analyst*, 82, 461, 1957.
- 140.- P.W. Woodward y J.P. Pemberton, *Appl. Microbiology*, 27, 1094, 1974.
- 141.- T.Y. Toribara, C.P. Shields y L. Koval, *Talanta*, 17, 1025, 1970.
- 142.- H.V. Weiss y K. Chew, *Anal. Chim. Acta*, 67, 444, 1973.
- 143.- A.K. Kristensen y J.R. Mortensen, *Dansk Tidsskrift for Farm.*, 42, 132, 1968.
- 144.- J. Ingversen y V. Sten Andersen, *Dansk Tidsskrift for Farm.*, 42, 264, 1968.
- 145.- R. Kvamme y E. Steinnes, *Norges Apostekerforenings Tidsskrift*, 76, 261, 1968.

- 146.- B. Aaro y B. Salvesen, Medd. Nask. Farm. Selskap, 35, 69, 1973.
- 147.- N.T. Naido, C.H. Price y T.J. McCarthy, Aust. Journal of Pharmaceutical Sciences, Febr. 1972, Vol. NS 1, nr. 1.
- 148.- D. Rosales y J.M. Cano-Pavón, Analyst, 107, 385, 1982.
- 149.- P.G. Jeffery, "Chemical Methods of Rock Analysis", Pergamon Press, Oxford, 1970, p. 381.
- 150.- D. Rosales, J.A. Muñoz Leyva y J.L. Gómez Ariza, Analyst, en prensa.

INDICE

INTRODUCCION	5
Antecedentes	8
Carbohidracidas y tiocarbohidracidas como reactivos analíticos .	11
Objeto del trabajo	13
CAPITULO I.- METODOS EXPERIMENTALES	15
Reactivos y disoluciones empleadas	16
Aparatos	18
Métodos experimentales	18
CAPITULO II.- ESTUDIO DE LOS REACTIVOS	22
Síntesis y análisis elemental de los reactivos	23
Espectros infrarrojos	25
Espectros U.V. en distintos solventes	25
Espectros U.V. a distintos pH	32
Estabilidad a distintos pH	36
Estabilidad en presencia de oxidantes y reductores	36
Espectros de fluorescencia	38
Cálculo de las constantes de disociación	38
-Método de las rectas concurrentes	43
-Método de las rectas paralelas	53
-Método de Sommer	62
Reaccionabilidad	80
Influencia del pH sobre la absorción de los quelatos	91
Estequiometría de los quelatos	103
Resumen de las características de los quelatos	146
CAPITULO III.- DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE Zn(II) CON PST ..	149
Influencia de la cantidad de tampón y de la fuerza iónica	150
Elección del disolvente	151

Página

Orden de adición	154
Procedimiento recomendado	154
Ley de Beer. Seguridad y precisión del método	154
Interferencias	157
Determinación de zinc en aguas de suministro doméstico	166
Determinación de zinc en aleaciones	169
CAPITULO IV.- DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE Hg(II) CON PST ...	172
Cantidad óptima de reactivo	174
Influencia de la cantidad de tampón y de la fuerza iónica	175
Elección e influencia del disolvente	176
Influencia del orden de adición	179
Estabilidad del complejo Hg(II)-PST	179
Procedimiento recomendado	180
Ley de Beer. Seguridad y precisión del método	181
Interferencias	181
Determinación de mercurio en blenda de zinc	192
Determinación de mercurio en preparaciones farmacéuticas	194
CAPITULO V.- DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE Fe(II) CON PST	207
Orden de adición	208
Cantidad óptima de reactivo	209
Influencia de la cantidad de tampón y de la fuerza iónica	209
Cantidad óptima de dimetilformamida	210
Estabilidad del complejo Fe(II)-PST	210
Pruebas de extracción	211
Procedimiento recomendado	211
Ley de Beer. Seguridad y precisión del método	213
Interferencias	213
Determinación de hierro en aleaciones y minerales	222

Espectros de fluorescencia de los reactivos	265
Programa de cálculo para el método de las rectas concurrentes .	269
Tablas de determinacion de pKa por el método de las rectas concurrentes	271
Programa de cálculo para el método de las rectas paralelas	288
Tablas de determinación de pKa por el método de las rectas paralelas	290
Programa de cálculo para el método de Sommer	306
Tablas de determinación de pKa por el método de Sommer	308
Programa de cálculo para el método de Asmus	323
Programa de cálculo para el método de Langmyhr modificado	324
RESUMEN Y CONCLUSIONES FINALES	325
REFERENCIAS	330
INDICE	339

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

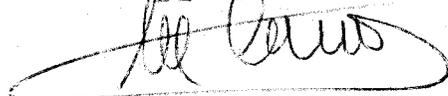
Reunido el Tribunal integrado por los abajo firmantes en el día de la fecha, para juzgar la Tesis Doctoral de

D. Juan Daniel Rosales Martínez
titulada "Aplicaciones analíticas de derivados asimétricos de la carbohidrada y tiocarbohidrada"

acuerdo otorgarle la calificación de Sobresaliente
"Cum laude"

Sevilla 4 de junio 1984

El Vocal.



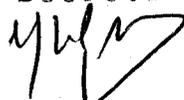
El Presidente.

F. Pino Pérez

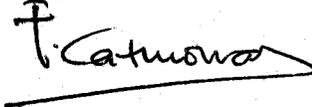
El Vocal.



El Secretario.



El Vocal.



El Doctorado.

