

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

**Estudio analítico de la reacción entre los iones de cerio y azul
de metiltimol en medios acuosos y no acuosos**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

María del Carmen Cartagena Causapé

DIRECTOR:

Amalia Cabrera Martín

Madrid, 2015

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



532669829X

T1
S43
CAR

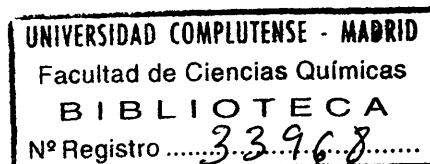
**ESTUDIO ANALITICO DE LA REACCION ENTRE LOS
IONES DEL CERIO Y AZUL DE METILTIMOL
EN MEDIOS ACUOSOS Y NO ACUOSOS**

TESIS DOCTORAL

POR

MARIA DEL CARMEN CARTAGENA CAUSAPE

b16337955
i37545097



MADRID, 1978

El trabajo que recoge esta Memoria ha sido realizado en el Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense. Fué comenzado bajo el patrocinio del Profesor Doctor D. FERNANDO EURRIEL MARTI. Se ha dignado actuar de ponente esta Tesis el Profesor Doctor D. PEDRO SANCHEZ BATANERO, Profesor Agregado de Química - Analítica, su actual Director Accidental.

Ha sido dirigida por la Doctora Dña. AMALIA CABRERA MARTIN, Investigador Científico del Consejo - Superior de Investigaciones Científicas, adscrita al Departamento de Química Analítica, Centro Coordinado con la Universidad Complutense.

Se ha realizado con los medios puestos a mi disposición por el Ministerio de Educación y Ciencia, a través del Departamento de Química Analítica del C.S.I.C., mediante concesión de una Beca de Formación del Personal Investigador.

A todas las personas mencionadas, Centros y a todos aquellos que de alguna forma han contribuido a la elaboración de esta Tesis, debo hacer patente mi más sincero agradecimiento.

I N D I C E

	<u>Pág.</u>
I.- INTRODUCCION.....	1
1.1.- Objeto de la Memoria.....	3
1.2.- Características estructurales y comportamiento en solución del azul de metiltimol.....	5
1.3.- Características de los iones Ce(III) y Ce(IV).....	11
1.4.- Antecedentes bibliográficos relacionados con la reacción de los iones del cerio y azul de metiltimol.....	16
1.5.- Carácter complejante de los compuestos aminados.....	17
1.6.- Antecedentes bibliográficos relacionados con la formación de complejos ternarios con moléculas aminadas.....	20

PARTE EXPERIMENTAL

MEDIOS UTILIZADOS	23
II.- ESTUDIO EN MEDIO ACUOSO	27
2.1.- ESTUDIO ANALITICO DEL AZUL DE METILTIMOL	29
2.1.1.- Espectro de absorción.....	32
2.1.2.- Estudios cinéticos: Cronotropía y fototropía. Influencia de la temperatura.	33
2.1.3.- Efecto del pH en los espectros de absorción del reactivo.....	35
2.1.4.- Efecto de la fuerza iónica.....	37

	<u>Pag.</u>
2.1.5.- Efecto de los compuestos aminados....	38
2.1.6.- Efectos de los alcoholes como posibles inhibidores de disociación.....	48
2.2.- ESTUDIO ANALITICO DE LOS COMPLEJOS FORMADOS POR EL ION Ce(III) y AZUL DE METILTIMOL.....	57
2.2.1.- ESTUDIO DEL COMPLEJO BINARIO FORMADO POR Ce(III) y MTB.....	59
2.2.1.1.- Efecto del pH en los espectros de absorción del complejo MTB/Ce(III).	62
2.2.1.2.- Estudios cinéticos: Cronotropía y fototropía. Influencia de la temperatura.....	66
2.2.1.3.- Influencia de la fuerza iónica.....	67
2.2.1.4.- Composición de los complejos formados por Ce(III) y azul de metil- timol.....	68
2.2.1.4.1.- Método de la fracción molar.....	68
2.2.1.4.2.- Método de las variaciones conti- nuas.....	71
2.2.1.4.3.- Métodos de la línea recta.....	71
2.2.1.5.- Características y posible estruc- tura del complejo binario.....	73
2.2.1.6.- Curva de calibrado.....	76
2.2.1.7.- Cálculo de la exactitud y de la precisión.....	77
2.2.1.7.1.- Determinación de la exactitud....	77
2.2.1.7.2.- Determinación de la precisión....	78

	<u>Pág.</u>
2.2.2.- ESTUDIOS DE LOS SISTEMAS COMPLE- JOS TERNARIOS FORMADOS POR EL ION Ce(III), MTB y COMPUESTOS AMINADOS.....	81
2.2.2.1.- Influencia de los sistemas amina- dos sobre la reacción Ce(III)- Azul de Metiltimol.....	84
2.2.2.2.- Estudio de los espectros de absor- ción.....	86
2.2.2.3.- Composición de los complejos ter- narios Ce(III)-MTB-compuestos ami- nados.....	89
2.2.2.4.- Espectros de absorción de los com- plejos de relación 2 (Ce(III): 1 MTB-compuesto aminado.....	92
2.2.2.5.- Estructuras de los complejos for- mados.....	94
2.2.2.6.- Discusión de los resultados.....	101
2.2.3.- ESTUDIO DEL COMPLEJO TERNARIO FOR- MADO POR MTB, Ce(III) y HMTA.....	107
2.2.3.1.- Influencia de variables de las que depende la reacción.....	109
2.2.3.2.- Composición del complejo MTB-Ce (III)-HMTA.....	112
2.2.3.3.- Características del complejo ter- nario.....	115

	<u>Pág.</u>
2.2.3.4.- Curva de calibrado.....	116
2.2.3.5.- Cálculo de la exactitud y de la precisión.....	117
2.2.3.5.1.- Determinación de la exactitud..	117
2.2.3.5.2.- Determinación de la precisión..	118
2.2.3.6.- Estudio de las interferencias....	120
2.2.3.6.1.- Eliminación de las interferen- cias.....	120
2.3.- ESTUDIO ANALITICO DE LOS COMPLEJOS FORMADOS POR EL ION Ce(IV) Y AZUL DE MTTILTIMOL.....	123
2.3.1.- ESTUDIO DEL COMPLEJO BINARIO FORMA- DO POR Ce(IV) Y MTB.....	125
2.3.1.1.- Influencia del pH en el complejo MTB/Ce(IV).....	128
2.3.1.2.- Estudios cinéticos: Cronotropía y fototropía. Influencia de la temperatura.....	131
2.3.1.3.- Influencia de la fuerza iónica...	132
2.3.1.4.- Composición de los complejos for- mados por Ce(IV) y azul de metil- timol.....	135
2.3.1.4.1.- Método de la fracción molar....	135
2.3.1.4.2.- Método de las variaciones con- tínuas.....	136
2.3.1.4.3.- Método de la línea recta.....	136
2.3.1.5.- Características y posibles estruc- tura del complejo binario.....	138

	<u>Pág.</u>
2.3.1.6.- Curva de calibrado.....	141
2.3.1.7.- Cálculo de la exactitud y de la precisión.....	141
2.3.1.7.1.- Determinación de la exactitud..	141
2.3.1.7.2.- Determinación de la precisión..	143
2.3.2.- ESTUDIO DE LOS SISTEMAS COMPLEJOS TERNARIOS FORMADOS POR EL ION Ce(IV)-MTB Y COMPUESTOS AMINADOS..	145
2.3.2.1.- Composición de los complejos ter narios Ce(IV)-MTB-compuesto ami nado.....	148
2.3.2.2.- Espectros de absorción de los com plejos ternarios.....	151
2.3.2.3.- Estructura de los complejos for mados.....	156
2.3.2.4.- Discusión de los resultados.....	162
2.3.3.- ESTUDIO DEL COMPLEJO TERNARIO FOR MADO POR MTB, Ce(IV), y HMTA.....	169
2.3.3.1.- Influencia de la concentración de HMTA en la composición de los com plejos.....	171
2.3.3.2.- Estudio de las variables de las que depende la reacción.....	177

	<u>Pág.</u>
2.3.3.3.- Características de los complejos ternarios.....	179
2.3.3.4.- Curvas de calibrado.....	180
2.3.3.5.- Cálculo de la exactitud y precisión.....	182
2.3.3.5.1.- Determinación de la exactitud...	182
2.3.3.5.2.- Determinación de la precisión...	184
2.3.3.6.- Estudio de las interferencias.....	187
2.3.3.6.1.- Eliminación de las interferencias.....	187
2.4.- INFLUENCIA DE LAS MOLECULAS CON ATOMOS DE OXIGENO DADORES SOBRE LA FORMACION DE COMPLEJOS BINARIOS Y TERNARIOS.....	189
2.4.1.- Sobre la reacción MTB/Ce(III) y MTB/Ce(III)/HMTA.....	191
2.4.2.- Sobre la reacción MTB/Ce(IV) y MTB-HMTA/Ce(IV).....	194
III.- ESTUDIO EN MEDIO ORGANICO.....	197
3.1.- ESTUDIO ANALITICO DEL AZUL DE METILTIMOL EN MEDIOS NO ACUOSOS.....	201
3.1.1.- Elección del disolvente.....	203
3.1.2.- Elección del compuesto aminado.....	205
3.1.3.- Estudios cualitativos de los sistemas extractantes y pH óptimo de extracción.....	208
3.1.4.- Cálculo del porcentaje de extracción del azul de metiltimol en función... del pH.	212

	<u>Pág.</u>
3.1.5.- Efecto del pH en los espectros de absorción del sistema MTB/DFG.....	217
3.2.- ESTUDIO ANALITICO DE LOS COMPLEJOS FORMADOS ENTRE EL AZUL DE METILTIMOL Y LOS IONES Ce(III) y Ce(IV) EN PRESENCIA DE DIFENILGUANIDINA EN MEDIO ALCOHOL ISOAMILICO-CLOROFORMO.....	219
3.2.1.- Estudios previos. Condiciones óptimas de extracción.....	221
3.2.2.- Estudio del sistema ternario formado por el ión Ce(III), MTB y difenilguanidina.....	225
3.2.2.1.- Efecto del pH en los espectros de absorción del sistema MTB/DFG/Ce(III)	227
3.2.2.2.- Composición de los complejos en medio alcohol isoamílico-cloroformo.	230
3.2.2.3.- Efecto del exceso de MTB en la absorbança del complejo.....	232
3.2.2.4.- Cálculo del porcentaje de extracción del Ce(III) en función del pH..	233
3.2.2.5.- Curva de calibrado.....	236
3.2.2.6.- Características y posible estructura del complejo.....	238
3.2.2.7.- Cálculo de la exactitud y de la precisión.....	239
3.2.2.7.1.- Determinación de la exactitud.....	239

	<u>Pág.</u>
3.2.2.7.2.- Determinación de la precisión...	239
3.2.2.8.- Estudio de las interferencias.....	241
3.2.3.- Estudio del sistema ternario formado por el ión Ce(IV), MTB y difenilguanidina.....	243
3.2.3.1.- Efecto del pH en los espectros de absorción del sistema MTB/DFG/ /Ce(IV).....	245
3.2.3.2.- Composición de los complejos en medio alcohol isoamílico-cloroformo.....	250
3.2.3.3.- Efecto del exceso de MTB en la absorbancia del complejo.....	252
3.2.3.4.- Cálculo del porcentaje de extracción de Ce(IV) en función del pH...	254
3.2.3.5.- Curva de calibrado.....	256
3.2.3.6.- Características y posible estructura del complejo.....	258
3.2.3.7.- Cálculo de la exactitud y de la precisión.....	259
3.2.3.7.1.- Determinación de la exactitud....	259
3.2.3.7.2.- Determinación de la precisión....	260
3.2.3.8.- Estudio de las interferencias.....	260
3.3.- Comparación de los métodos propuestos para la determinación de cerio con los recomendados por la bibliografía.....	263
IV.- CONCLUSIONES.....	267
V.- BIBLIOGRAFIA.....	273

I.- INTRODUCCION

1.1.- Objeto de la memoria.-

El objeto de la presente memoria es el estudio de la reacción entre los iones del cerio y un colorante derivado del trifenilmetano, azul de metiltimol. En ella se trata de explicar los mecanismos de reacción seguidos por los cationes correspondientes a los dos estados de oxidación, tanto en medio acuoso, como no acuoso, estableciéndose las posibles estructuras de los complejos, así como sus parámetros de equilibrio

Se ha escogido el azul de metiltimol como reactivo por su gran capacidad quelatante, la cual unida a la naturaleza de los sustituyentes sobre el núcleo de trifenilmetano, lo hacen idóneo para su utilización en disolventes no acuosos, con el consiguiente aumento de sensibilidad y selectividad para determinaciones analíticas.

La detección de microcantidades de cerio ha adquirido una singular importancia durante las últimas décadas, debido al empleo de compuestos de este elemento en Medicina. Dado el carácter tóxico de estas sustancias, es necesario disponer de métodos analíticos adecuados para el control de este elemento en líquidos biológicos.

El trabajo, aquí presentado, pretende constituir una modesta aportación a un mejor conocimiento

del comportamiento químico de este elemento con vistas a establecer métodos analíticos de determinación de cerio en concentraciones inferiores a 1 p.p.m.

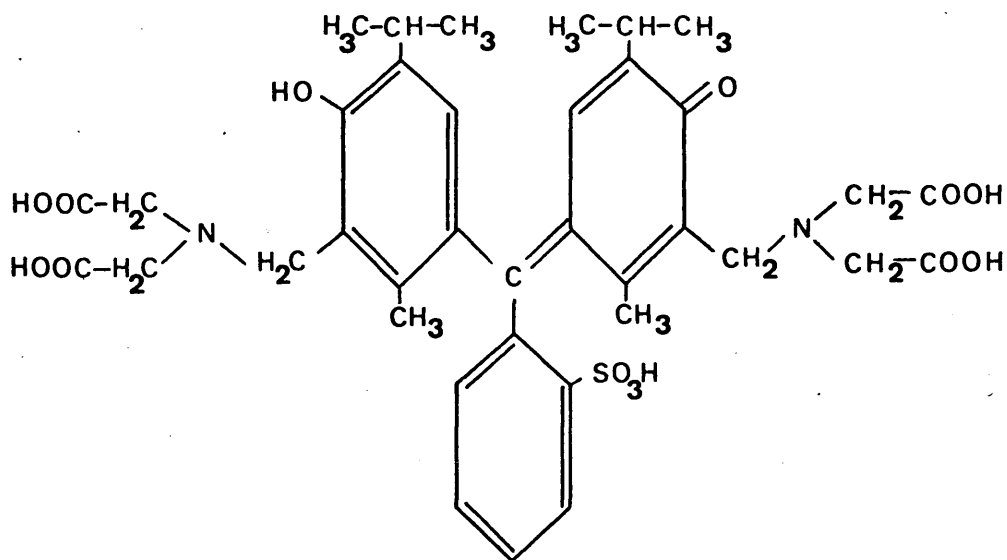
1.2.- Características estructurales y comportamiento en solución del azul de metiltimol.

El azul de metiltimol, siguiendo la clasificación de los indicadores metalocrómicos según su origen estructural debida a Barnard y col. (1), es un colorante del trifenilmetano y perteneciente a la serie de las ftaleínas sulfonadas, que ha sido utilizado en Química Analítica como indicador complexométrico y reactivo espectrofotométrico.

El azul de metiltimol (MTB), es un derivado sulfonado de la ftaleíncomplexona, en el que se ha sustituido el anillo lactónico por un grupo sulfónico, los grupos metilo de los anillos cresólicos por grupos isopropilo y se han introducido dos grupos metilo en posición para con respecto a los grupos isopropilo.

La estructura de este colorante corresponde a 3,3'-bis(N,N-bis(carboximetil)-(aminometil)-timol-sulfotaleína, o bien γ -sulfona del ácido ((α -hidroxi-o-sulfobenciliden)-bis-(6-hidroxi-5-isopropil-2-metil-m-fenileno))-metilennitrilo tetraacético.

En su forma ácida, la estructura convencional de la molécula es:

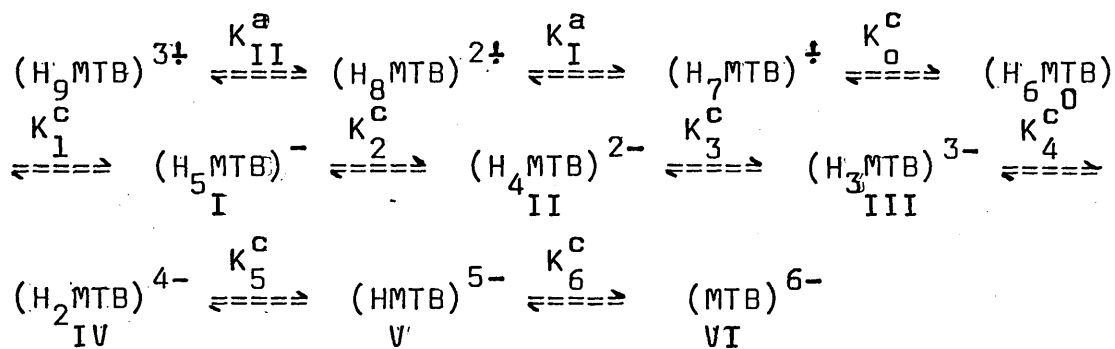


El azul de metiltimol (MTB), fué propuesto en 1957 por KÖRBL y PRIBIL como indicador metalocrómico en volumetrías complexométricas (2-4). La preparación se efectúa por síntesis de Mannich, condensando timolsulfotaleína (Azul de Timol), con la sal disódica del ácido -iminodiacético en ácido acético y adición posterior de formaldehído. De esta manera, se obtiene la sal tetrasódica que puede convertirse en el ácido libre por paso de la disolución acuosa del indicador por una resina cambiadora de iones y posterior elución con butanol.

El MTB puro solamente se puede encontrar en forma ácida. El producto comercial es la sal tetrasódica que suele estar contaminada con los productos empleados en la síntesis y con un producto intermedio, el semiazul de metiltimol(5). Este es un compuesto de monosustitución con un solo grupo complexónico y que también tiene características quelatantes.

Como todos los compuestos orgánicos de peso molecular elevado y en especial como todos los colorantes hidrosolubles, el azul de metiltimol se comporta como un electrolito coloidal cuando se encuentra en disolución acuosa, pues forma espumas por agitación que son tanto más estables cuanto más concentrada es la disolución. Por ello, se recomienda en la literatura, el uso de disoluciones diluídas, 10^{-3} a 10^{-4} M, para mediciones de naturaleza físico-química. (6).

KÖRBL y KAKÁČ (7), estudiaron los equilibrios entre las especies iónicas del azul de metiltimol en solución acuosa, en los intervalos de pH 0-14 y función -ácida (función de Hammett, H^0) de -7 a 0, haciendo constar que existen tres iones en el intervalo de acidez no acuosa y siete que dependen del pH. Representando por K_{II}^a y $K_{I...7}^c$ las constantes de equilibrio entre dichas especies iónicas, toda la secuencia de disociación ácido base se puede expresar como:



siendo los valores de estas constantes las que se indican en la tabla 1.

TABLA 1

Valores de las constantes de ionización del MTB (8)

Función de Hammett		Función pH	
pK ^a	pH ^o	pK ^c	pH
pK ^a _{II}	-1,76	pK ^c ₀	0,78
pK ^a _I	-1,11	pK ^c ₁	1,13
		pK ^c ₂	2,60
		pK ^c ₃	3,24
		pK ^c ₄	7,2
		pK ^c ₅	11,1
		pK ^c ₆	13,4

El proceso de disociación ácido-base indica - que el azul de metiltimol se encuentra en forma de catión en el intervalo de validez de la función de Hammett. En medios más ácidos que los representados por pH^o = -1.76, el átomo de oxígeno quinónico (vease la estructura convencional) se encuentra en forma ácida = OH⁺ y los dos átomos de nitrógeno imínico de los grupos complexónicos en forma de = NH⁺. A continuación se produce la disociación del grupo sulfónico seguida de la desaparición del grupo

$=\text{OH}^{\ddagger}$ con formación de un ión híbrido entre el grupo imínico situado en posición orto y el oxígeno del grupo quinónico.

Las constantes $K_1^c \dots K_4^c$ representan la disociación sucesiva de los grupos carboxilo y la aparición de la especie $(\text{H}_2\text{MTB})^{4-}$, caracterizada por la existencia de un nuevo ión híbrido entre el átomo de oxígeno $-\text{O}^{(-)}$ del grupo convencionalmente fenólico y el grupo $=\text{N}^{(\frac{+}{2})}$ que se encuentra en la cadena sustituyente situado en posición orto. Las dos últimas constantes K_5^c y K_6^c representan la desaparición de los iones híbridos en la consiguiente disociación de los grupos fenólicos que dan lugar a la molécula totalmente disociada.

El diagrama logarítmico, que expresa las especies iónicas predominantes en el intervalo de pH 0-14 se muestra en la Figura 1.

El MTB encuentra aplicación en la Química Analítica debido a su carácter quelatante, común a los indicadores de su serie. Desde su introducción como indicador para valoraciones complexométricas, (7), se ha venido utilizando este colorante en la determinación de un gran número de elementos en condiciones de buena sencibilidad, aunque no demasiado específicas, al igual que ocurre con los otros indicadores de la misma serie y en especial con el Naranja de Xilenol, indicador con el que se le suele comparar en potencialidad analítica.

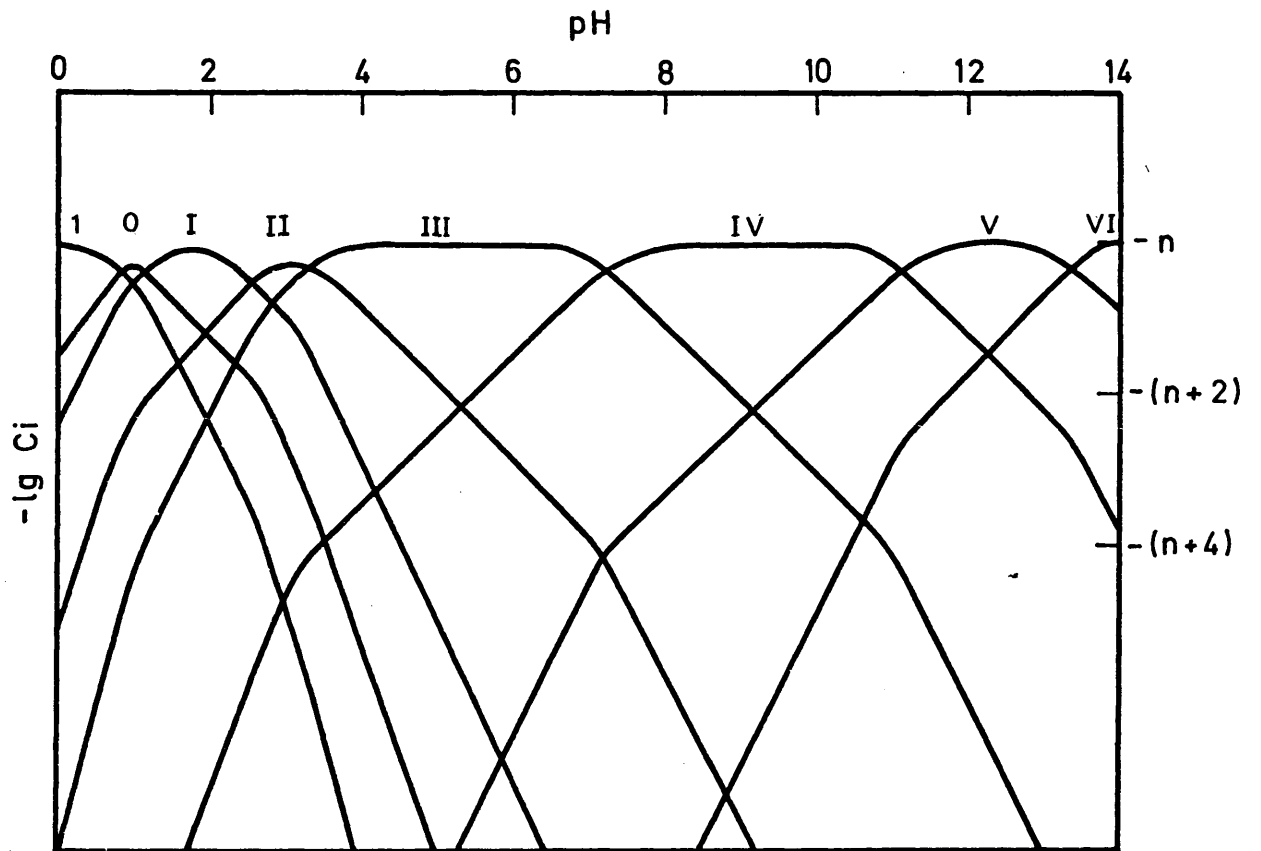


Fig. 1

Las disoluciones acuosas del indicador no son muy estables, por lo que es mas conveniente usarlo en mezcla sólida con nitrato potásico (1:100), (9).

El MTB ha venido siendo utilizado para la determinación analítica, complexométrica y espectrofotométrica de los iones de unos cincuenta elementos, tanto por via directa como indirecta, principalmente en este caso para la valoración de los aniones.

1.3.- Características de los iones Ce(III) y Ce(IV).

Si se pretende conocer la estructura de un complejo metalocrómico, es conveniente saber las especies iónicas, bajo las cuales se encuentran el ión metálico y el reactivo en la disolución y así poder deducir qué tipo de iones son los que pueden probablemente formar el anillo quelato.

El estado del ión metálico depende no sólo de la naturaleza y propiedades del elemento del que procede, sino también de las características propias del ión considerado, como son configuración electrónica, tamaño etc. así como de las condiciones del medio de reacción. La naturaleza del catión reaccionante desempeña una acción decisiva sobre el tipo de complejo resultante y sobre la estabilidad del complejo o complejos que se producen, lo cuál está estrechamente relacionado con la carga y el radio

iónico, que pueden expresarse conjuntamente como "poder polarizante" del catión metálico. Cationes con gran poder polarizante pueden dar lugar a la formación de complejos quelatos característicos, cuyo color difiere considerablemente del colorante de procedencia. Si el poder polarizante es pequeño, el complejo solamente se diferencia del colorante en la intensidad de color.

En el presente trabajo se ha realizado el estudio de los complejos formados por el colorante azul de metiltimol y los iones Ce(III) y Ce(IV) en diferentes medios de reacción. El Cerio(IV) debido a su mayor carga y menor radio iónico ($r = 0,92 \overset{0}{\text{Å}}$) se compleja con mayor facilidad que el Cerio(III) ($r = 1,03 \overset{0}{\text{Å}}$) (10). Asimismo, el acusado carácter covalente de los enlaces formados por los iones céricos hace que estos puedan ser extraídos por disolventes orgánicos, incluso en forma de sales inorgánicas.

Una diferencia entre los iones Ce(III) y Ce(IV) es su color. El Ce(III) es incoloro mientras que su estado de oxidación superior es amarillo.

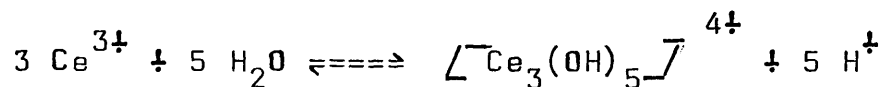
El ión Ce(III) tiene una estructura electrónica correspondiente a un nivel $4 f^1$ y por lo tanto una estabilidad menor que la correspondiente a su siguiente estado de oxidación, es decir Ce(IV). La estructura electrónica del Ce(IV), $4 f^0$, corresponde a la de un gas noble, $[Xe]$, esto explica su relativa estabilidad a pesar de su alto potencial redox.

El potencial del sistema Ce(IV)/Ce(III) varía con el anión presente y con la concentración del ácido (11) debido a que existe coordinación de aniones (Tabla II).

TABLA II

Normalidad del ácido	Potencial (E _o)		
	ClO ₄ H	NO ₃ H	SO ₄ H ₂
1	1,70	1,61	1,44
2	1,71	1,62	1,44
4	1,75	1,61	1,43
6	1,82	1,56	----
8	1,87	----	1,42

En soluciones acuosas solamente un 1% del ión metálico Ce(III) está hidrolizado sin formar precipitado y en este caso el principal equilibrio parece ser:

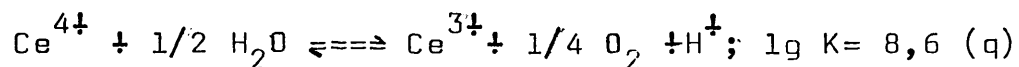


El ión Ce(IV) se hidroliza incluso en medio perclórico 1M, dando el ión hidratado $\left[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_n \right]^{4+}$ (12). Cuando el oxoácido es nítrico o sulfúrico se compleja con el anión, dada la facilidad que muestra este ión para formar compuestos de coordinación con ligandos

que poseen en su molécula átomos de oxígeno como dadores electrónicos.

Las disoluciones de Ce(IV) tienden a depositar sales básicas difícilmente solubles cuando se calienta y diluye, siendo esta propiedad la base del clásico procedimiento de Bunsen para separar cerio de los lantánidos trivalentes (II). Como cabe esperar, el óxido, fosfato, yodato, peryodato, etc. de Ce(IV) son marcadamente menos solubles que los análogos del Ce(III).

El ión cérico puede oxidar al agua, según:



Sim embargo, al ser una reacción cinéticamente muy lenta, las soluciones de ión cérico pueden ser preparadas en medios nítrico o sulfúrico e incluso utilizarlas como valorantes en volumetrías redox. El Ce (IV) es el único lantánido tetravalente suficientemente estable para existir en soluciones acuosas y también en compuestos sólidos.

El espectro de absorción del Ce(IV) presenta bandas, en solución sulfúrica, a 320 nm. Cuando reacciona con ligandos reductores presenta bandas de transferencia de carga ligando-metal (13), a tanto mayores longitu

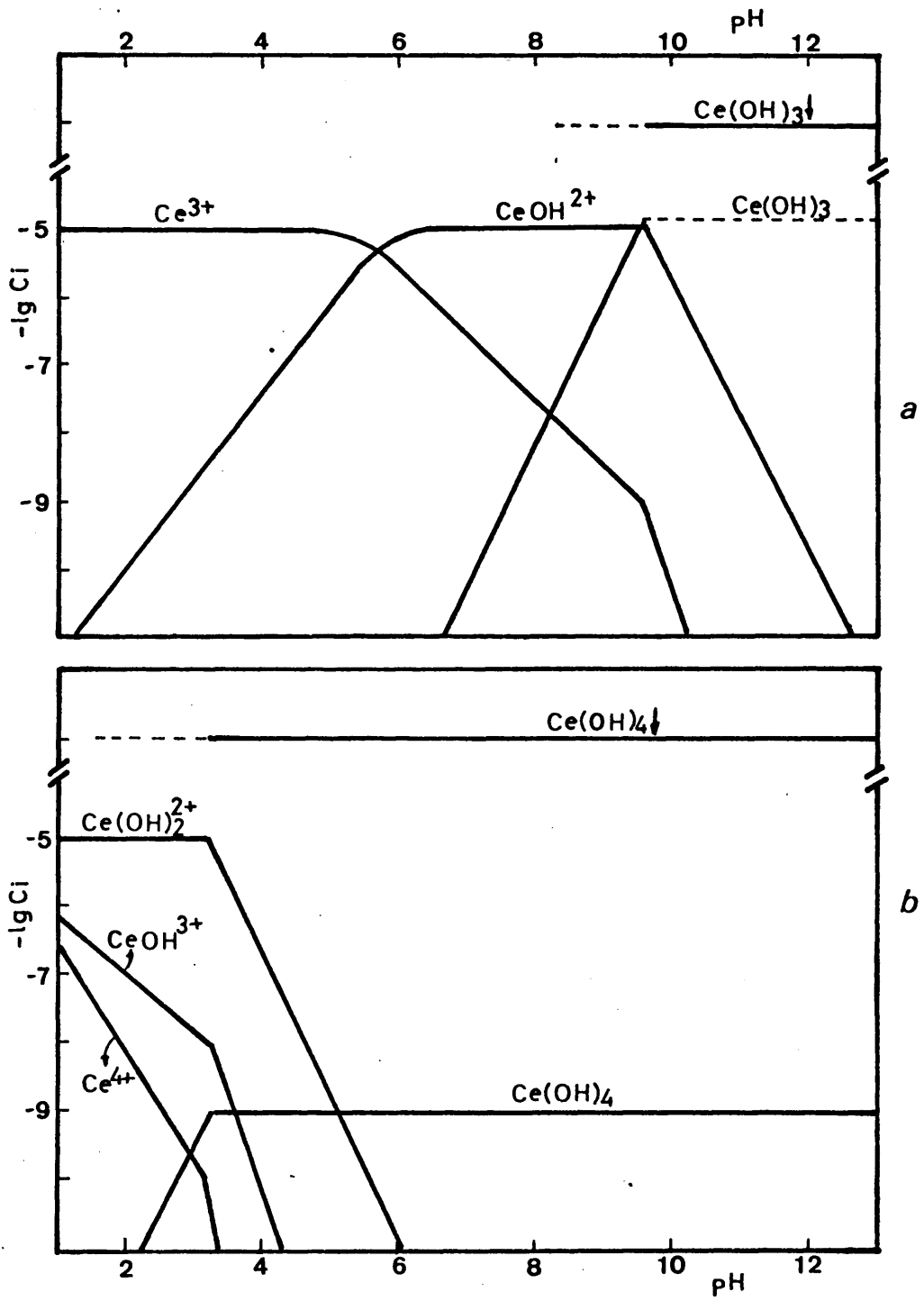


Fig 2

des de onda cuanto menor sea la energía necesaria para la transferencia electrónica de carga, pudiendo estas bandas aparecer en la zona visible si esta energía ha sido lo suficientemente baja.

En contraste con los metales de transición, en la Química de Coordinación de los lantánidos no existen números de coordinación más bajos de 6, siendo incluso raro el valor 6; esto es debido al gran tamaño de los iones y a la ausencia de un enlace covalente direccional. Los números de coordinación típicos son 7 a 10. El número de coordinación 12 se encuentra sólo en aniones quelatos con átomos dadores muy cercanos (12).

Los números de coordinación más frecuentes en los iones cerosos son 10 y 12, sin embargo, debido a sus especiales características, el ión cérico puede presentar también los números de coordinación 6 y 8 (12).

Las especies iónicas que existen en solución según el pH del medio y las reacciones de hidrólisis - que sufren los iones Ce(III) y Ce(IV) se muestran en la figura nº 2 a y b, teniendo en cuenta las constantes de equilibrio para cada sistema. (14).

1.4.- Antecedentes bibliográficos relacionados con la reacción de los iones del cerio y azul de metil-timol.

Se ha publicado (15) que el ión Ce(III) y MTB forman un complejo 1:1 que cumple la ley de Beer a pH - 6,5 siendo su constante de inestabilidad de $(7,0 \pm 0,4) \times 10^{-7}$ y una absortividad molar de $2,1 \times 10^4$. La longitud de onda de medida es de 600 nm. Este complejo parece tener una cierta estabilidad aunque la reacción ocurre en condiciones muy específicas. (16)

No existe, sin embargo, ninguna referencia acerca del complejo formado por el cerio tetravalente con el azul de metiltimol, únicamente existen pués antecedentes de su estado trivalente.

1.5.- Carácter complejante de los compuestos aminados.-

Las moléculas aminadas pueden formar compuestos de coordinación, por medio del par electrónico no compartido que posee el átomo de nitrógeno, con iones que posean orbitales vacíos o semivacíos donde puedan acoplarse.

El par de electrones libre, ocupa un orbital híbrido sp^3 del átomo de nitrógeno, pero el carácter preciso de este orbital depende de los grupos a los que esté unido el mismo. Así la energía de enlace N-H y la estabilidad termodinámica del ión positivo depende de la naturaleza de estos grupos.

Desde el punto de vista de Lewis la reacción

de formación del compuesto coordinado es del tipo ácido-base y se formará más cantidad de compuesto y más fácilmente, cuanto más ácido sea el ión metálico o aceptor - electrónico y más básica sea la amina o dador electrónico. No obstante hay que tener en cuenta otras razones de tipo estérico para poder predecir una reacción. Sin embargo, si consideramos únicamente el ligando, podemos establecer una correlación entre afinidad protónica (o basicidad) del ligando y fortaleza del complejo formado. Dentro de los compuestos de tipo aminado se establece la siguiente secuencia.



para la facilidad de formar complejos y siendo R un grupo arilo o alquilo.

Según se observa en la secuencia anterior, la presencia de un número creciente de grupos R aumenta la dificultad para formar complejos. Este fenómeno debe de ser atribuido, principalmente, al impedimento estérico de los grupos R a la aproximación del ión metálico al átomo de nitrógeno.

La basicidad de los compuestos aminados depende de varios factores: factores termodinámicos, temperatura, naturaleza del disolvente y características estructurales. El efecto de la naturaleza del disolvente ha sido estudiado ampliamente por IVES y NARSDEN (17). El que la estructura intrínseca de la molécula ejerce sobre el

carácter básico de la misma, puede ser clasificado como efectos inductivos, mesométrico y estéricos.

En general, los efectos inductivos y mesométricos de diferentes sustituyentes en una molécula son aproximadamente aditivos. Basándose en esta aproximación se han realizado intentos para hallar una correlación entre los valores del pKa de las aminas aromáticas y la función de Hammett (σ) de los sustituyentes (18) y de las aminas alifáticas y las correspondientes funciones de Taft (σ^*) (19). Estas relaciones y sus aplicaciones han sido revisadas por CLARK y PERRIN (20). Sin embargo, el mecanismo por el cual el efecto estérico influye sobre la basicidad de las aminas ha sido objeto de numerosas controversias y no se ha llegado a ninguna conclusión definitiva para su interpretación.

Según MORRISON y FREISER (21) el pKa de una amina o compuesto aminado nos dará, a priori, la capacidad de formación de complejos de ese compuesto, sin tener en cuenta otros factores.

En el caso de poliaminas el carácter complejante se complica, puesto que no hemos de tener en cuenta solamente el efecto coordinante de la molécula, sino más bien un efecto quelatante.

1.6.- Antecedentes bibliográficos relacionados con la formación de complejos ternarios con moléculas aminadas.

Los únicos antecedentes existentes con respecto a la reacción del azul de metiltimol con $Ce(III)$ y algún tipo de compuesto aminado, se refiere al que se utiliza con difenilguanidina en medios no acuosos (22, 23). Sin embargo, estudios anteriores realizados en nuestro Departamento, han demostrado la posibilidad de formación de este tipo de complejos en medios acuosos con un colorante también derivado del trifenilmetano, como es el naranja de xilenol, en su reacción con el $Hg(II)$ y compuestos aminados (24,25,26,27).

No se han encontrado antecedentes en este tipo de reacción con el ión $Ce(IV)$.

PARTE EXPERIMENTAL

MEDIOS UTILIZADOS

Medios utilizados.-

Reactivos.-

- Azul de Metiltimol de calidad "Fluka A.C." p.a., fórmula empírica: $C_{37} H_{44} N_2 O_{13} S$ y P.M. 756,83.
- Nitrato de cerio (III), "Carlo Erba", de calidad R, fórmula empírica: $Ce(NO_3)_3 \times 6 H_2O$ y P.M. 434,25.
- Sulfato cèrico amónico, "Merck" de calidad p.a., fórmula empírica: $(NH_4)_2 Ce(SO_4)_4 \times 2H_2O$ y P.M. 632,55.
- Diversos reactivos inorgánicos y orgánicos de calidad p.a., de distintas marcas, empleados para la realización de los estudios en medios aminados y no acuosos (hidroalcohólicos y orgánicos), así como para la preparación de soluciones auxiliares.

Aparatos.-

- Espectrofotómetro registrador de doble haz, "Beckman" Mod. DK-2A.
- Espectrofotómetro manual de haz sencillo "Unicam" Mod. SP-600.
- pH-metro "Metrohm", Mod. Titriscope E-516, provisto de electrodos combinados de vidrio-calomelanos "Metrohm" Mod. EA 120.
- Agitadores magnéticos "Metrohm".

Material y accesorios.-

- Buretas de precisión de autollenado "Proton" de 10 ml.
- Matraces aforados "Afora" y "Proton" de 10, 25, 50, 100, 250, 500 y 1000 ml.
- Pipetas graduadas de punta de vidrio "Kimax" de 2 ml de gran precisión. Pipetas "Brand" y "Afora" de precisión de 5, 10 y 25 ml.
- Vasos de precipitación de vidrio "Pyrex" de 10, 50, 100 y 250 ml.
- Embudos de extracción "Pyrex" de 250 ml.
- Tubos "Pyrex" Sovirel nº 461152 p con tapón de rosca.
- Cubetas espectrofotométricas de vidrio de 1 cm de paso óptico de "Thermal Syndicate Ltd."
- Cubetas espectrofotométricas de vidrio con tapón esmerilado y cierre hermético, de vidrio con 1 cm. de paso óptico "Cathodeon Ltd".
- Cubetas espectrofotométricas de vidrio y 4 cm de paso óptico "Pye Unicam".

II.- ESTUDIO EN MEDIO ACUOSO.-

II.1.- ESTUDIO ANALITICO DEL AZUL DE METILTIMOL

Con objeto de sistematizar el presente trabajo, se ha dedicado un capítulo independiente a todos los estudios realizados sobre el colorante azul de metiltimol. Sin embargo, cabe destacar, que dichos estudios han sido llevados a cabo en la práctica paralelamente a los de los complejos con los iones del cerio, por lo que la elección de las diversas condiciones de trabajo (longitud de onda de medida, concentraciones etc.), pueden a veces parecer no justificadas, si no se tienen en cuenta los estudios de capítulos posteriores.

2.1.1.- Espectro de absorción.-

Se ha obtenido el espectro de absorción del azul de metiltimol a pH 6,5, recomendado por la bibliografía para su complejo con Ce(III) (15), eligiéndose mediante un estudio previo cualitativo, la concentración más adecuada para los estudios posteriores.

Procedimiento.-

Se ha obtenido el espectro de absorción del azul de metiltimol, en el intervalo comprendido entre 350 y 700 nm, de una solución preparada por dilución a 100 ml de 5 ml, de concentración 10^{-3} M y ajuste del pH adecuado, mediante adición de soluciones de NaOH y NO_3H de concentraciones convenientes antes de la dilución a volumen.

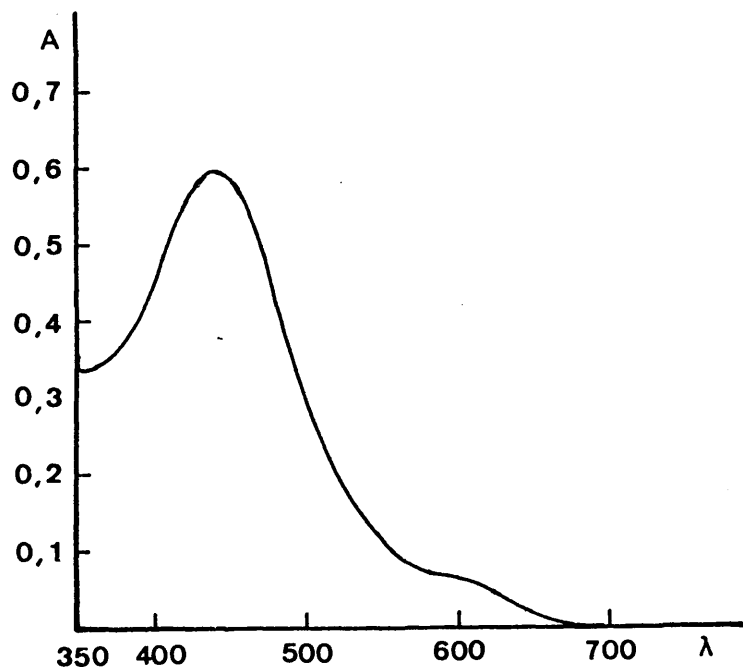


Fig 3

En la Fig. 3 se pueden observar dos máximos de absorción. El primero a 440 nm, corresponde a una banda amplia que abarca desde los 370 a 470 nm muy intensa y un segundo máximo de absorción muy débil en una zona comprendida entre 580 y 640 nm.

2.1.2.- Estudios cinéticos: Cronotropía y fototropía.

Influencia de la temperatura.-

Cronotropía.-

Se ha realizado un estudio de la estabilidad, con respecto al tiempo, de soluciones de reactivo en dos condiciones de trabajo diferentes. Por una parte, se ha obtenido el espectro de absorción de la solución patrón de azul de metiltimol, de concentración 10^{-3} M, y por otra, la de soluciones del reactivo en las condiciones de trabajo señaladas en el apartado anterior (pH de 6,5 y concentraciones del orden de 10^{-5} M).

La absorbancia de las soluciones se ha medido en el intervalo comprendido entre 350 y 700 nm, utilizando como blanco espectrofotométrico agua destilada, en cubetas de vidrio de 1 cm de espesor, comenzándose a medir inmediatamente de preparar la muestra y tomándose este valor como el correspondiente a $t=0$. La medida ha sido repetida a intervalos de tiempo progresivamente más largos, protegiéndose de la luz las soluciones entre cada una de las medidas realizadas.

Los resultados obtenidos indican que las soluciones del reactivo permanecen inalterables prácticamente durante un período de una semana.

La aparición, sin embargo, de colo-nias bacterianas al cabo de un cierto tiem-po, disminuye las absorbancias propias del reactivo; esta dificultad se resolvió con el empleo de agua exenta de materia orgánica pa-ra la preparación de disoluciones y las con-servación de las mismas a baja temperatura.

Fototropía.-

Se ha realizado el estudio de la influencia que la exposición directa a la luz solar fuerte ejerce sobre el colorante, efectuando las medidas en las condi-ciones del apartado anterior y temperatura ambiente. Se ha comprobado que el espectro del colorante permanece - constante después de haber sido sometido a una exposi-ción de hasta 14 horas.

Influencia de la temperatura.-

Se ha comprobado la estabilidad de las solu-ciones frente a la temperatura. Para ello, una vez pre-paradas las disoluciones, en las condiciones ya especifi-cadas, se mantuvieron en un termostato durante media ho-ra a sucesivas temperaturas crecientes. Las medidas se realizaron una vez alcanzada otra vez la temperatura am-biente y siendo protegidas de la luz durante todo el -

tiempo.

Las temperaturas estudiadas fueron 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 y 100 °C, observándose que un aumento de temperatura no presenta influencia siempre que sea inferior a 50 °C.

2.1.3.- Efecto del pH en los espectros de absorción del reactivo.-

Se han obtenido espectros de absorción del MTB a distintos pH a fin de observar el efecto que la acidez (o alcalinidad) del medio ejerce sobre los mismos.

Procedimiento.-

Los espectros se han obtenido por dilución a 100 ml de 5 ml de MTB $10^{-3}M$, ajustando los diferentes pH con soluciones de NaOH- NO_3H antes de la dilución total.

En la fig. 4 se muestran los espectros del MTB a pH comprendidos entre 2 y 13. En ella se observa que a pH 2-6 existe una banda de máxima absorbancia a 440 nm. Estas absorbancias decrecen al aumentar el pH, poco al pasar de 6 a 7, muy bruscamente al aumentar a 8, para disminuir lentamente hasta pH 10, con un desplazamiento batocrómico a 450 nm a pH 8, 460 a pH 9 y 470 a pH 10. A pH 12 esta banda se ha desplazado, de forma muy plana a 500 nm, con aparición de otra, pequeña a 390 nm, que a pH 13 se desplaza netamente a 380 nm, desapareciendo

la de 440, para mostrar a esa longitud de onda un mínimo de absorbancia. El mismo hábito de decrecimiento al aumentar el pH sigue, pero en sentido inverso la banda de 600 nm, apenas aparente a pH 2-6 alcanzando su va-lor a pH 13.

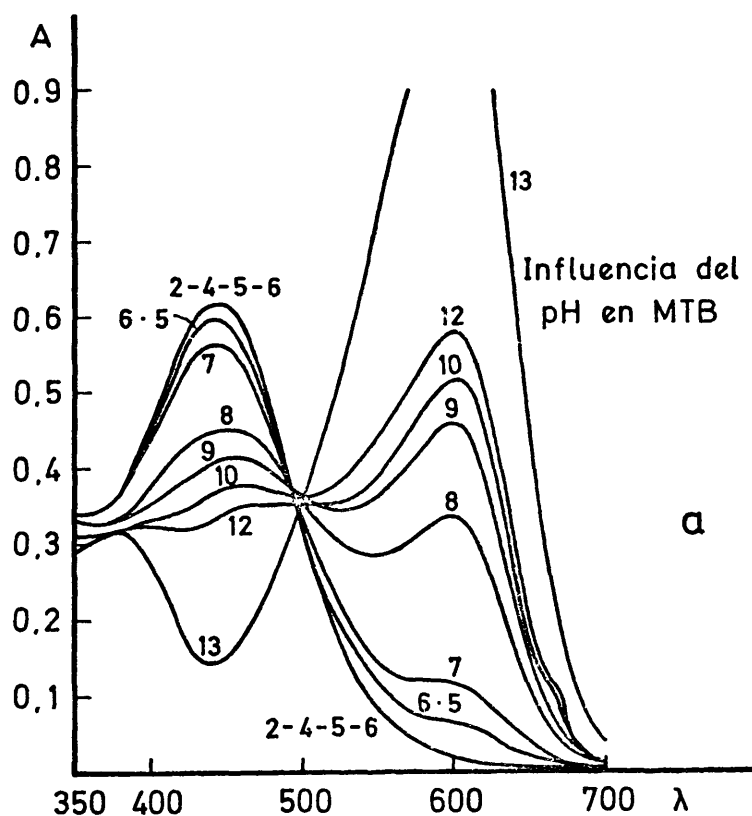


Fig 4

Si relacionamos las familias de curvas a distintos pH con el diagrama logarítmico del MTB, se puede observar que de pH 2 a 6, al no variar prácticamente el espectro, el máximo de 440 nm, se puede achacar a la especie iónica III predominante entre pH 3.24 a 7.2, aunque a estos valores extremos cabría considerar la existencia de las especies II y IV en equilibrio con la III, es decir $(H_4 \text{ MTB})^{2-} \rightleftharpoons (H_3 \text{ MTB})^{3-} \rightleftharpoons (H_2 \text{ MTB})^{4-}$. A pH entre 8 y 12, existen en equilibrio las especies IV y V $(H_2 \text{ MTB})^{4-} \rightleftharpoons (H \text{ MTB})^{5-}$, correspondiendo a pH 13 la especie totalmente ionizada $(\text{MTB})^{6-}$.

2.1.4.- Efecto de la fuerza iónica.

Para estudiar la influencia que la fuerza iónica del medio ejerce sobre la ionización del colorante en solución, se prepararon una serie de muestras en las cuales, se mantiene constante el valor de pH(6,5), óptimo para la formación de los complejos con cerio. Para ello, se han añadido cantidades variables de perclorato sódico, nitrato sódico y nitrato potásico, de forma que la fuerza iónica total fuera igual a 0,005, 0,01, 0,05, 0,1, 0,5 y 1 M, respectivamente.

Los resultados de estas experiencias son similares en el caso de las tres sales estudiadas. Una fuerza iónica de valor igual o menor que 0,01 M, no influye sobre la ionización del colorante. A valores superiores

se produce un ligero efecto hipercrómico sobre la banda de 600 nm, como consecuencia de la aparición en solución de especies más ionizadas. Este efecto es más pronunciado a medida que aumenta el valor de μ . A su vez, aparece un efecto hipocrómico sobre la banda de 440 nm, menos neto que el anterior.

Se obtienen idénticos resultados cuando se emplea hexametilentetramina como medio regulador de pH, sin embargo los efectos son menos acusados aún.

2.1.5.- Efecto de los compuestos aminados.-

En el presente estudio se han utilizado diferentes compuestos aminados representativos de cada serie orgánica, en la que aparece este grupo funcional. La elección de estos compuestos ha sido hecha en función de numerosos factores, entre los que cabe destacar por ejemplo: solubilidad en agua, estado físico, facilidad en su utilización, poca posibilidad de carbonatación, condicionamientos estructurales, impedimentos estéricos, etc.

El estudio ha sido realizado llevando a cabo una pequeña sistematización, en función del número de grupos nitrogenados que contiene la molécula, su posición dentro de la misma, longitud de la cadena, existencia de ciclos, etc.

En general, todas las sustancias aminadas, son de naturaleza orgánica y se suelen comportar como bases débiles (algunas, como el pirrol o determinadas diazinas, son ácidas), existiendo, sin embargo, determinados complejos inorgánicos, en los cuales figuran como ligandos moléculas de NH_3 o grupos $-\text{NH}_2$. (Se hace salvedad de aquellas sales complejas en las que figura como catión el ión NH_4^+).

TABLA III
=====

Valores de los pKa de los compuestos aminados a 25°C

AMINA	pKa ₁ *	pKa ₂
Amoníaco	9,24 (28,29); 9,25 (30)	
n-propilamina	10,53 (31) ; 10,69 (32)	
n-Butilamina	10,60 (31) ; 10,61(33,34),10,66(35)	
Dimetilamina	10,73(30); 10,77(36); 10,78(37); 10,81(38)	
Dietilamina	10,94(31); 10,98(33,34); 11,04(38)	
Di-n-propilamina	10,00(39)	
Trietilamina	10,65(40); 10,67(41); 10,71(36)	

* Cuando sólo existe una ionización para simplificación de la tabla se hace

pKa = pKa₁

=====
 TABLA III (Continuación)
 =====

Amina	pKa ₁	pKa ₂
Hidrazina	0,27 (42)	7,94 (42)
Etilendiamina	6,80(43); 6,85 (44); 6,80 (45)	9,87(43); 9,93(44); 9,95(45); 9,98(46)
n-Propilendiamina	8,29(43); 8,48 (45)	10,30(43); 10,47(45); 10,65(46)
Pirrolidina	11,27 (47)	
Piperidina	11,12(47); 10,64(33); 10,68(45)	
Piperazina	5,56 (47) (a)	9,83 (47) (a)
Hexametilentetra- mina (HMTA)	5,1 (42) (b)	
Difenilguanidi- na (DFG)	9,77 (47)	

a) pKa a 23,5°C

b) pKa a 20°C

TABLA III (Continuación)

=====

Heterociclo	pKa ₁	pKa ₂
Pirrol	ácido fuerte	
Pirazol	2,48 (47)	
Imidazol	2,91 (48)	
Piridina	5,25 (47)	
Diazinas	Acidos fuertes (47)	

Según la acidez del medio, habrá que tener en cuenta la especie iónica, dependiente del pH, en que es tará el compuesto aminado. Las bases nitrogenadas poseen un ácido conjugado con una estructura electrónica distinta, que tiene que dar lugar a enlaces de naturaleza diferente. Será, pues, indispensable el conocimiento de los pKa de los diferentes sistemas estudiados y tener en cuenta mediante los diagramas $\log c=f(\text{pH})$ (Fig 5) la especie iónica existente y su proporción relativa.

En la Tabla III se muestran las aminas utilizadas, así como los valores de pKa correspondientes.

Procedimientos.-

Se han obtenido los espectros de absorción de 5 ml de MTB 10^{-3}M , a los que se ha añadido un exceso de compuestos aminado, ajustando las soluciones a pH 6,5 y diluyendo hasta 100 ml con agua destilada. Se ha añadido 0,022 moles del compuesto aminado, cantidad que ha resultado idónea a través de los ensayos realizados para la formación del complejo ternario con cerio, como se verá en capítulos posteriores.

Se ha observado, que la adición de un compuesto aminado produce, en general, sobre el espectro del colorante dos tipos de efectos: por una parte, un ligero desplazamiento batocrómico e hipocrómico sobre la banda con máximo de absorción a $\lambda = 440 \text{ nm}$, por otra, un efecto hipercrómico sobre el hombro con máxi-

TABLA IV

Máximos de absorción e incrementos de absorptividades molares correspondientes a soluciones de MTB en presencia sistemas aminados

Amina	pKa	$\lambda_{\text{max.}}$ (nm)	$\Delta \epsilon \times 10^{-2}$ ($\text{mol}^{-1} \text{ x cm}^{-1} \times \text{l}$)	
			$\lambda = \text{máximo}$	$\lambda = 590 \text{ nm}^*$
-	-	440	-	-
Hidrazina	0,27;7,94	445	-3	8,6
Pirazol	2,48	445	0	0
HMTA	5,1	445	-3	4,3
Piridina	5,25	445	4	0
Piperacina	5,36;9,83	445	0	6
Imidazol	6,91	445	-3	8,6
Etilendiamina	6,9; 9,94	448	-8	15,0
Propilendiamina	8,5;10,5	448	-7	22
NH ₄ OH	9,25	445	-2	17,1
Difenilguanidina	9,77	445	-3	0
Propilamina	10,53	450	-9	18,6
Butilamina	10,61	445	-6	14,3
Isopropilamina	10,63	445	-3	17,2
Trietilamina	10,63	445	-2	17,1
Dimetilamina	10,81	448	-9	15,7
Dipropilamina	11,0	448	-7	17,1
Dietilamina	11,04	448	-9	14,3
Pirrolidina	11,27	445	-6	14,3

* La $\lambda = 590 \text{ nm}$ ha sido escogida por ser la óptima para la realización del estudio del complejo Ce/MTB.

mo de absorción a 590-600 nm.

En la Tabla IV se muestran los valores de la absorptividad molar (ϵ) (49), como más representativos a efectos de comparación con los de los complejos obtenidos. Estos valores corresponden a los dos máximos de absorción del colorante a pH 6,5, en presencia de compuestos aminado, así como los desplazamientos del máximo de absorción de la banda a $\lambda = 440$ nm. En la Tabla se han representado valores relativos, es decir $\Delta\epsilon$, siendo este valor el correspondiente a la diferencia entre las absorptividades molares de las soluciones de MTB y del colorante al que se ha añadido un compuesto aminado.

A la vista de los valores obtenidos, se puede observar el ligero efecto batocrómico e hipocrómico sobre la banda con máximo de absorción a 440 nm, cuya intensidad es similar en todos los compuestos. Sin embargo, si comparamos los valores de $\Delta\epsilon$ en la banda a $\lambda = 590$ nm, se puede observar una clara diferenciación de los efectos producidos por dos tipos de compuestos aminados en relación con sus valores de pKa. Mientras que aquellos compuestos cuyos valores de pKa son menores o ligeramente mayores al valor del pH de trabajo (6,5) producen un efecto poco marcado, los compuestos aminados de valores de pKa superiores producen un efecto hipercrómico considerable sobre dicha banda.

Esto se puede achacar a que el compuesto -

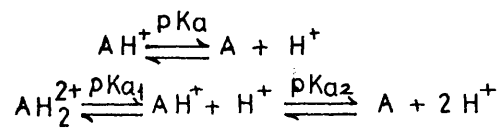
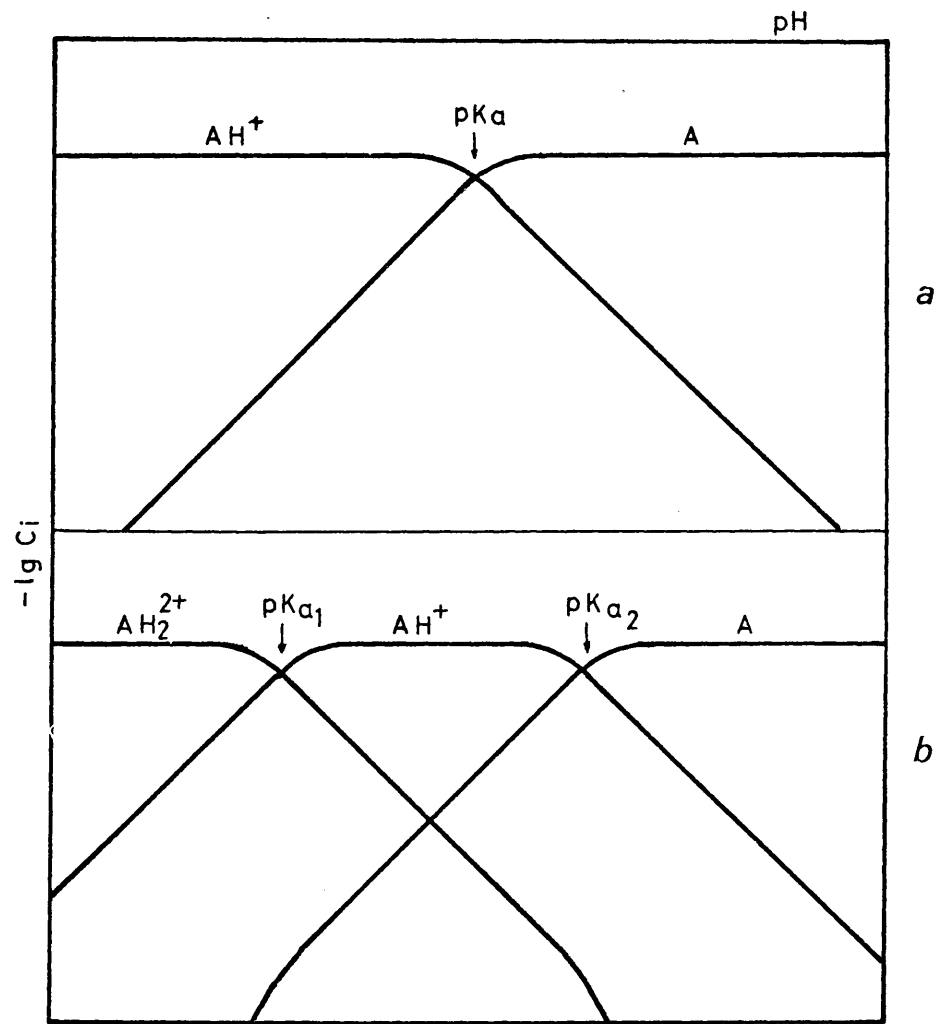


Fig 5

aminado se une por asociación iónica bajo su forma $R-NH_3^+$ con la molécula del colorante, dando lugar a una reestructuración electrónica del azul de metiltimol. Así, en aquellos compuestos, cuyo valor de pKa sea bajo, la forma no cargada $R-NH_2$ será predominante sobre la forma cargada $R-NH_3^+$, llegando incluso esta última a ser prácticamente inexistente (a valores muy bajos de pKa), por lo que su acción sobre el espectro de la molécula del MTB será muy poco acusada. Por el contrario, en compuestos aminados con alto valor de pKa, la forma cargada será la predominante, produciéndose fuertes asociaciones iónicas con la molécula del colorante.

En el caso de moléculas con dos grupos amino, el efecto producido puede ser achacado no sólo a la especie NH_3^+ sino también a la doblemente cargada $(NH_3^+)_2^{2+}$, que participará en el mecanismo tanto más cuanto su pKa sea más próximo o mayor que 6,5 (Fig. 5, b).

Las diferencias existentes entre los resultados obtenidos con el empleo de aminas de igual o parecido valor de pKa, pueden ser achacadas a los impedimentos estéricos propios de la molécula. Cabe destacar, el caso de la difenilguanidina, de bajo efecto desplazante, a pesar de su valor de pKa, que puede ser achacado a su baja solubilidad en agua al pH de trabajo.

($S_{max} \approx 10^2$ moles/l \ll 0,22mol/l , por lo que los valores obtenidos no son representativos)

Ha sido estudiado para cada uno de los compuestos aminados anteriores, el efecto que produce la variación de su concentración, sobre la molécula del colorante obteniéndose que la concentración influye de forma muy acusada en el caso del empleo de compuestos con alto valor de pK_a , siendo los efectos tanto mayores cuanto mayor sea la concentración. La influencia de la concentración va siendo menor acusada a medida que disminuye el valor de pK_a del compuesto aminado, tal como cabría esperar de las suposiciones anteriores.

La introducción de este tipo de compuestos en el medio de reacción da lugar a una reserva coordinante para ión $Ce(IV)$, que hace disminuir su potencial de oxidación y previene la fácil oxidación de la molécula orgánica (50).

2.1.6.- Efectos de los alcoholes y acetona como posibles inhibidores de disociación.-

Se ha realizado un estudio comparativo de la influencia que sobre el MTB tienen distintos alcoholes y acetona atendiendo, no sólo a su longitud de cadena, sino también a la presencia de un número creciente de grupos alcohólicos. Se han utilizado diferentes alcoholes, teniendo todos ellos una solubilidad infinita en agua. Se incluye también en el estudio la posible influencia que pudiera tener la acetona.

Se han utilizado diferentes cantidades de ca da alcohol, con vistas a comparar la influencia que un aumento progresivo de la constante dieléctrica del medio pudiera tener sobre la disociación del colorante y, posteriormente, comparar con el efecto producido - sobre los complejos.

También se ha estudiado la influencia que - sobre el azul de metiltimol presenta la adición conjunta de hexametilentetramina y alcohol, manteniendo consta nte la cantidad de esta amina, que como se comprobará en apartados posteriores, resultó idónea para la formación de complejos ternarios con los iones cerio

En la Tabla V se muestran las constantes dieléctricas de los diferentes disolventes utilizados.

TABLA V

Valores de la constante dieléctrica a 250°C(51)

Disolvente	Constante dieléctrica (ϵ)
Agua	78,54
Etanol	24,30
Propanol	20,1
Isopropanol	18,3
Etilenglicol	37,7
Glicerina	42,5
Acetona	20,7

Si tenemos en cuenta las constantes dieléctricas del agua y del alcohol, según los volúmenes relativos utilizados, podremos hallar la constante dieléctrica del medio en cada uno de los casos estudiados. No se han tenido en cuenta las constantes dieléctricas de las otras sustancias añadidas, por considerar que el estudio es comparativo, y que manteniendo constantes todos los demás componentes. Así la variación de ϵ dependerá en valor relativo de la modificación de la composición del disolvente. El estudio se realiza sin concentración constante.

Las constantes dieléctricas (ϵ) se muestran en la tabla VI.

TABLA VI

Constantes dieléctricas relativas del medio, según el porcentaje en volumen de disolvente añadido (a 25°C).

disolvente utilizado	Valor de ϵ según el porcentaje de alcohol			
	1%	10%	25%	50%
Etanol	77,99	73,12	64,99	51,42
Propanol	77,95	72,70	63,94	49,32
Isopropanol	77,93	72,52	63,49	48,42
Etilenglicol	78,13	74,46	68,34	58,12
Glicerina	78,17	74,94	69,54	60,52
Acetona	77,96	72,76	64,09	49,62
-----	78,54	78,54	78,54	78,54

Procedimiento.-

Se han obtenido los espectros de absorción de 5 ml de MTB $10^{-3}M$ y de 5 ml MTB $10^{-3}M$ con 20 ml de HMTA saturada, añadiendo sucesivamente 1, 10, 25 y 50 ml de alcohol, ajustando las soluciones a pH 6,5 y diluyendo hasta 100 ml con agua destilada.

En las tablas siguientes se muestran los valores de la absorptividad molar correspondientes a los dos máximos de absorción del colorante al pH de trabajo, en presencia, (Tabla VIII), o no, (Tabla VII), de HMTA saturada, así como los desplazamientos del máximo de absorción de la banda de 440. nm.

TABLA VII
=====

Disolvente	Porcentaje de disolvente	λ (nm) del máximo de absorción	$\Delta\epsilon$ ($\text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$, litro)	
			a λ =máximo de absorción	a λ =590nm
Etanol	1	440	+0,4	-1,0
	10	440	+0,2	-5,0
	25	442	+0,4	-7,0
	50	450	+0,6	-10,0
Propanol	1	440	+0,3	-2,0
	10	442	+0,6	-5,0
	25	450	+1,0	-5,0
	50	450	+1,0	-6,0
Isopropanol	1	440	+0,1	-1,0
	10	442	+0,4	-5,0
	25	448	+0,6	-0,6
	50	450	+0,8	-10,0
Etilenglicol	1	432	+0,7	-2,0
	10	435	+0,6	-2,0
	25	440	+0,5	-1,0
	--	--	--	--
Glicerina	1	440	+0,2	-2,0
	10	442	+0,5	-3,0
	25	442	+0,3	-5,0
	50	445	+0,9	-4,0
Acetona	1	430	+0,7	0
	10	430	+0,6	0
	25	430	+0,7	-3,0
	50	430	+1,0	-8,0

TABLA VIII
=====

HMTA, + disolven- te	Porcentaje de disolven- te.	λ (nm) del máximo de ab- sorción	$\Delta\epsilon$ (mol ⁻¹ .cm ⁻¹ . litro)	
			a λ =máximo de absor- ción	a λ =590 nm
Etanol	1	440	+0,3	-9,2
	10	440	+0,7	-8,2
	25	445	+1,0	-9,2
	50	450	+1,0	-14,2
Propanol	1	440	+1,0	-9,2
	10	442	+1,1	-9,2
	25	442	+1,6	-11,2
	50	450	+1,8	-12,2
Isopro- panol	1	440	+1,0	-9,2
	10	440	+1,1	-10,2
	25	450	+1,4	-10,2
	50	450	+1,6	-13,2
Etilen- glicol	1	430	+0,9	-7,2
	10	435	+0,8	-7,2
	25	440	+0,9	-6,2
	50	---		
Glicer <u>i</u> na	1	440	+0,8	-9,2
	10	440	+0,9	-9,2
	25	440	+0,8	-9,2
	50	447	+1,0	-9,2
Acetona	1	430	+1,2	-4,2
	10	430	+1,0	-6,2
	25	430	+1,4	-9,2
	50	430	+1,7	-13,2

A la vista de los resultados obtenidos se puede observar que la adición de etanol, propanol o isopropanol al medio produce sobre el espectro del colorante el mismo tipo de efecto: para concentraciones de alcohol del 1%, un efecto hiperacrómico sobre la banda con máximo de absorción, a 440 nm, siendo este efecto - hiperacrómico y batocrómico para concentraciones mayores (10, 25 y 50%). Sobre la banda con máximo de absorción a 590 nm el efecto es en todos los casos hipocrómico, siendo todos los efectos tanto más acusados cuanto mayor es la concentración de alcohol.

Los efectos producidos por los tres alcoholes muestran la secuencia

propanol > isopropanol >> etanol

La glicerina produce un efecto semejante al observado con los alcoholes anteriores. Sin embargo, el producido por la adición de etilenglicol o acetona es de naturaleza diferente: hiperacrómico e hipocrómico sobre la banda de máximo a 440 nm y un efecto poco apreciable sobre la banda de 590 nm, siendo el efecto que produce la acetona mucho más marcado sobre la banda de 440 nm.

La adición de PMTA al medio no produce ningún tipo de efecto, sobre los desplazamientos de las longitudes de onda de 440 y 590 nm, obtenidas en medio hidroalcohólico.

Estos efectos observados sobre el espectro del colorante parecen demostrar la acción de los alcoholes como inhibidores de su disociación, teniendo lugar asociaciones iónicas entre las moléculas existentes en el medio de reacción.

2.2.- ESTUDIO ANALITICO DEL COMPLEJO FORMADO POR EL ION
Ce(III) Y AZUL DE METILTIMOL.

2.2.1.- ESTUDIO DEL COMPLEJO BINARIO FORMADO POR
Ce(III) y MTB.

En esta parte se presenta el estudio de la reacción de formación de complejos entre el ión Ce(III) y el colorante metalocrómico, azul de metiltimol. Primeramente se realizará en medio acuoso y se limitará a la formación de un complejo binario.

Una vez establecidas las condiciones óptimas de trabajo e identificada la naturaleza de las especies iónicas que actúan en la reacción, se propondrán modelos del mecanismo de reacción de acuerdo con los resultados experimentales, aplicándose dichas condiciones a la valoración espectrofotométrica del ión Ce(III) .

Los datos encontrados en este apartado, servirán como base para el estudio posterior de la formación de complejos ternarios entre el MTB-Ce(III) y diferentes tipos de compuestos aminados, así como para el estudio en medios hidroalcohólicos.

2.2.1.1.- Efecto del pH en los espectros de absorción del complejo MTB/Ce(III).-

Se han obtenido los espectros de absorción del complejo binario MTB/Ce(III) (supuesto éste ML) a distintos valores de pH.

Procedimiento.-

Los espectros se han obtenido por dilución a 100 ml de 5,0 ml de MTB $10^{-3}M$ con 5,0 ml de Ce(III) $10^{-3}M$, ajustando los diferentes pH, como en el caso del reactivo, con soluciones de NaOH- NO_2H antes de la dilución total. Las medidas se han realizado utilizando como blanco espectrofotométrico agua destilada, en cubetas de 1 cm de espesor.

En la Figura 6 están representados los espectros de los posibles complejos formados a los distintos pH. Se puede observar, a la vista de ellos, un efecto hipocrómico sobre la banda de 440 nm a pH comprendidos entre 1 y 3, sufriendo dicha banda un desplazamiento - batocrómico e hipercrómico que va aumentando a medida que lo hace el pH hasta un valor de éste igual a 5, apareciendo a su vez una banda a 600 nm. A valores de pH mayores a 5 (pH=6) la banda de 440 nm sufre un desplazamiento hipocrómico y batocrómico solapándose parcialmente con la banda de 600 nm. A pH=6,5 este solapamiento de bandas es total, viéndose intensificada la correspondiente a 600 nm, que va aumentando en intensidad, a medida que lo hace el pH, desapareciendo al mismo tiempo la correspondiente a 440 nm.

Se observan también en la Fig. 6 dos puntos isosbéticos, uno a 515 nm, correspondiente a la intersección de los espectros realizados a pH 5; 6; 6,5; 7; 8 y 9, siendo éste el punto de corte de los espectros de los complejos formados a esos pH; el otro punto isosbético de 500 nm, parece ser el originado por la mezcla de azul de metiltimol libre y cerio (III) a pH 1-2-3 y 10. Al coincidir este punto con el obtenido al representar las curvas espectrales del MTB a distintos pH, se puede afirmar que a esos pH no hay reacción. Las curvas de pH 4 y 10 no cortan al resto de ellas en ninguno de los dos, sino a longitudes de onda distinta, por lo que se supone que es el espectro correspondiente a mezcla de MTB y complejo.

En la Fig. 7 se representa la variación de la absorbancia frente al pH tomando como referencia el reactivo en las mismas condiciones que el complejo. Se puede observar que el pH óptimo para la formación del complejo es 6,5, en el caso en que la medida se realiza a una longitud de onda de 600 nm

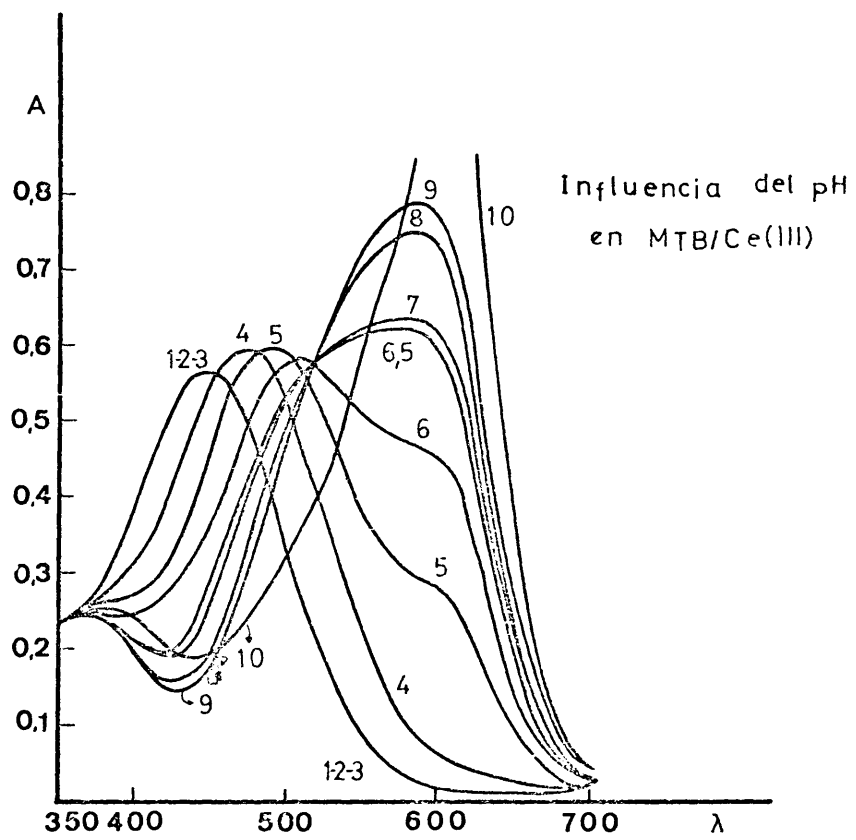


Fig 6

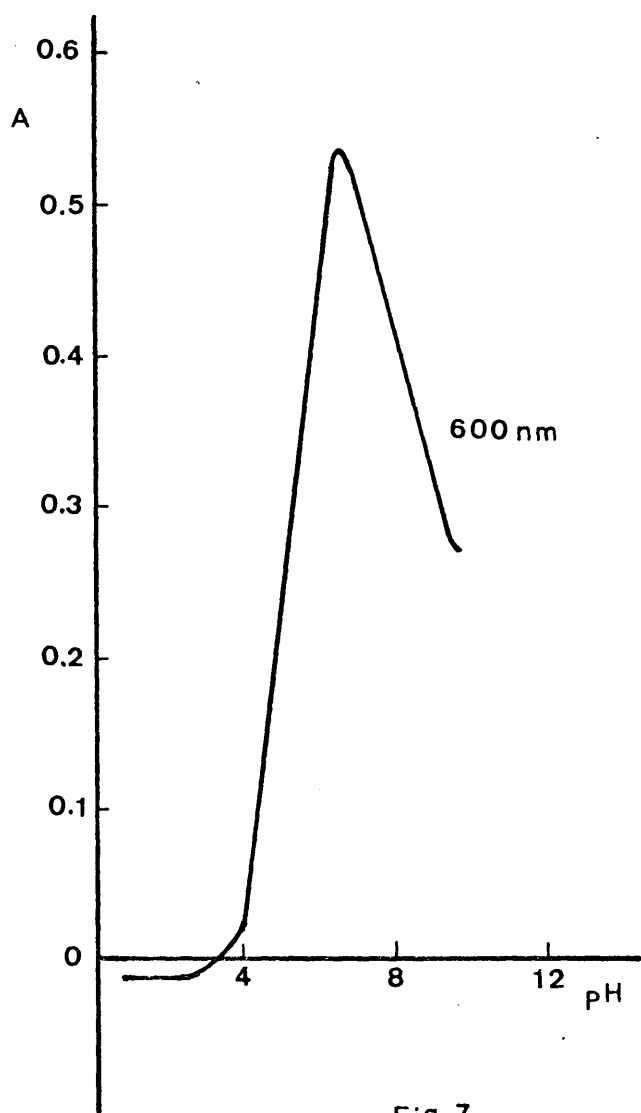


Fig 7

Debido a que la diferencia de absorbancias entre el complejo y el colorante es máxima cuando la medida se lleva a cabo a $\lambda = 590$ nm se elegirá esta longitud de onda para futuras experiencias, siendo a ese valor de pH el color del complejo morado y el del reactivo en las mismas condiciones naranja fuerte.

2.2.1.2.- Estudios cinéticos: Cronotropía y fototropía.
Influencia de la temperatura.

Se ha realizado un estudio de la estabilidad con respecto al tiempo, de soluciones del complejo en las condiciones obtenidas como óptimas de pH (6,5) ; concentración.

El modo de operar es análogo al expuesto en la sección 2.1.2. , preparando la solución del complejo de la misma forma que en el apartado anterior. La diferencia de absorbancias entre soluciones del reactivo y complejo, permanecen prácticamente constantes durante un período de una semana, por lo que se deduce que se trata de una reacción rápida con formación de un compuesto muy estable en ausencia de radiaciones electromagnéticas.

Ha sido estudiada también, la influencia, que la exposición directa a la luz solar fuerte ejerce sobre el complejo, realizándose las medidas en las condiciones anteriores. Se ha obtenido, que la diferencia de absorbancias entre complejo y reactivo, va disminuyendo a medida que aumenta el tiempo de exposición. Esta disminución es poco acusada para un intervalo de tiempo de hasta seis horas, produciéndose por encima de este valor, un descenso más acentuado.

Se ha comprobado la estabilidad de las soluciones del complejo MTB/Ce(III) frente a la temperatura.

El procedimiento seguido es análogo al descrito en la sección 2.1.2., observándose que un aumento de temperatura no presenta influencia, siempre que sea inferior a 50°C. A medida que aumenta la temperatura por encima de este valor, la diferencia de absorbancias entre el complejo y colorante va disminuyendo, lo que induce a suponer que se produce la descomposición del complejo. La ebullición del colorante y complejo durante 60 minutos a baño María, produce una igualación en las absorbancias de ambas soluciones, impidiendo completamente la medida. Como el pH de las soluciones aumenta a 8,1, debido a la hidrólisis, es necesario volver a ajustar su valor sin obtener por ello resultados positivos.

2.2.1.3.- Influencia de la fuerza iónica.-

Al igual que se hizo en el estudio del colorante, se ha observado la influencia que la fuerza iónica del medio ejerce sobre la composición del complejo. Se han añadido para ello, cantidades variables de nitrato sódico, nitrato potásico y perclorato sódico de forma que la fuerza iónica total fuera igual a 0,005, 0,01, 0,05, 0,1, 0,5 y 1 M respectivamente. Se produce en todos los casos un efecto hipocrómico sobre las dos bandas del complejo, siendo el efecto mucho más acusado sobre la banda con máximo a 590 nm, y cuando se trabaja a μ mayor a 0,1 M, disminuye la sensibilidad de la medida al aumentar la disociación del complejo.

2.2.1.4.- Composición de los complejos formados por Ce(III) y azul de metiltimol.-

Se ha estudiado la composición de los complejos formados por el ión Ce(III) y azul de metiltimol por los métodos de la fracción molar o de Yoe y colaboradores (52,53), de las variaciones continuas o de Job (54), reformado por Vcsburgh y Cooper (55) y de la línea recta o de Asmus (56).

2.2.1.4.1.- Método de la fracción molar.-

Procedimiento.-

Se han preparado una serie de soluciones conteniendo cada una de 0 a 15,0 ml de Ce(III) $10^{-3}M$ y 10,0 ml de solución patrón de MTB $10^{-3}M$. Cada disolución se ha ajustado a un pH de 6,5 con soluciones de NaOH- NO_3H mediante un pH-metro y después de diluir a 100 ml se midió su absorbancia frente a un blanco espectrofotométrico de 10 ml de MTB $10^{-3}M$, preparado en las mismas condiciones que la serie de disoluciones, inmediatamente después de su preparación, a $\lambda = 590$ nm.

Los resultados obtenidos al aplicar este método se muestran en la Fig. 8 a . En ella puede observarse que existe un único punto de corte que corresponde a la relación 1:1 de Ce(III)/MTB. Se observa que el complejo está bastante dissociado pues la curvatura es pronunciada. El punto de corte corresponde a 7,0 ml de

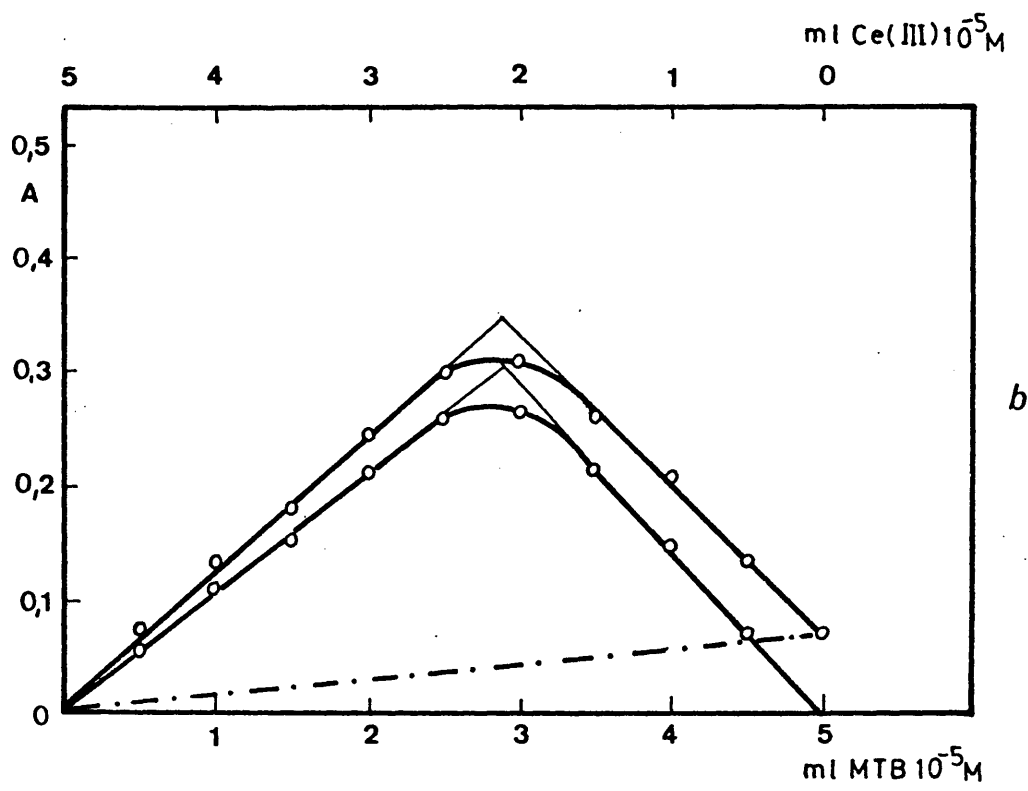
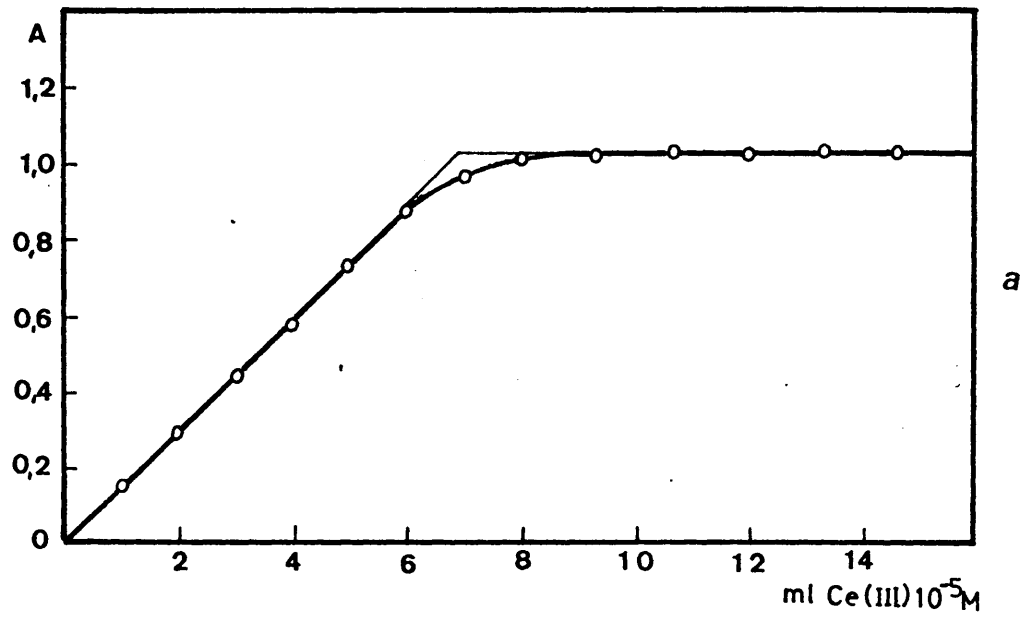


Fig 8

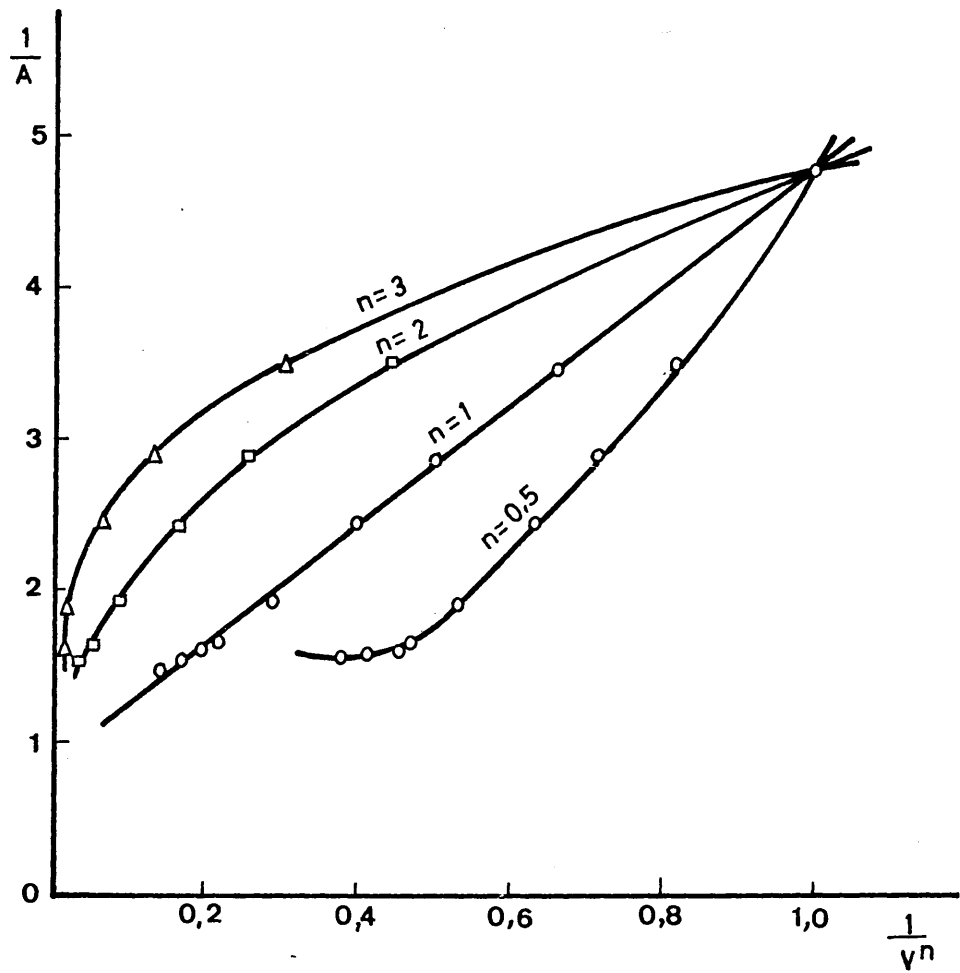


Fig 8c

Ce(III) y 10,0 ml de MTB ambos de concentración $10^{-3}M$ por lo que podemos deducir que la pureza del ligando es de un 70%.

2.2.1.4.2.- Método de las variaciones continuas.-

Procedimiento.-

Cada solución conteniendo mezclas de 5,0 a 0 ml de Ce(III) $10^{-3}M$ y de 0 a 5,0 ml de MTB $10^{-3}M$, se ha ajustado a pH 6,5, como en el método anterior y después de diluir a 100 ml se ha medido su absorbancia a 590 nm frente a agua destilada, en cubetas de vidrio de 1 cm de espesor, inmediatamente después de preparar las disoluciones.

En la Fig. 8 b están representados los resultados obtenidos. En ella puede observarse que las dos rectas que definen este método se cortan en un punto de relación M/L 2,25/2,75, o sea aproximadamente - relación 1:1. Los resultados obtenidos concuerdan con los del método anteriormente descrito.

2.2.1.4.3.- Método de la línea recta .-

En la Fig. 8 c se muestran las curvas obtenidas para valores de $n = 0,5; 1, 2$ y 3 según consta en la Tabla IX. A la vista de los resultados, se puede observar que la representación gráfica de la función $1/A = f(1/V^n)$, toma la forma de una recta cuando

el valor de \underline{n} es igual a 1, mientras que para otros valores el hábito de la curva corresponde a una función exponencial.

TABLA IX

Valores de $1/A$ y $1/V^n$ para el complejo MTB-Ce(III)

A	1/A	V*	1/V ⁿ			
			n=0,5	n=1	n=2	n=3
0,138	7,25	0,5	1,45	2,00	4,00	8,00
0,219	4,77	1,0	1,00	1,00	1,00	1,00
0,288	3,47	1,5	0,82	0,66	0,44	0,30
0,346	2,89	2,0	0,71	0,50	0,25	0,13
0,408	2,45	2,5	0,63	0,40	0,16	0,07
0,52	1,92	3,5	0,53	0,29	0,08	0,02
0,607	1,65	4,5	0,47	0,22	0,05	0,01
0,625	1,60	5,0	0,45	0,20	0,04	-
0,632	1,58	6,0	0,41	0,17	0,03	-
0,640	1,56	6,5	0,39	0,15	0,02	-
0,642	1,56	7,0	0,38	0,14	0,02	-
0,632	1,58	9,0	0,33	0,11	0,01	-

* V es el volumen de Ce(III) 10^{-5} M valorado frente a 5,0 ml de MTB 10^{-5} M del 70% de pureza.

2.2.1.5.- Características y posible estructura del complejo binario.-

La sensibilidad de una reacción, según Sandell (57) viene dada por el número de μg de constituyente a determinar, convertido en un producto coloreado, puestos en una cubeta de 1 cm^2 de sección que experimenta una absorbancia de 0,001.

Los valores de la absortividad (a) y de la absortividad molar (ϵ) son los siguientes:

$$a = 9,99 \times 10^1 \text{ g}^{-1} \text{ x cm}^{-1} \text{ x l}$$

$$\epsilon = 1,46 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ x cm}^{-1} \text{ x l}$$

a la longitud de onda de trabajo ($\lambda = 590\text{ nm}$), y siendo la sensibilidad espectrofotométrica

$$S = 1,00 \times 10^{-2} \text{ } \mu\text{g/cm}^2.$$

Es decir, que se podría determinar mediante la formación de este complejo $0,010\text{ } \mu\text{g}$ de Ce(III) , utilizando cubetas cuya sección fuera de 1 cm^2 , cuando la lectura de la absorbancia en el espectrofotómetro fuera de 0,001 (57).

La constante de estabilidad aparente se ha calculado mediante las curvas obtenidas en los métodos de la fracción molar y variaciones continuas (Fig. 8 a y 8 b).

El grado de disociación aparente, α , tiene un valor:

a) Según la gráfica de fracciones molares ($C_0 = 7 \times 10^{-5} M$).

$$\alpha_a = 6,8 \%$$

b) Según la gráfica de las variaciones continuas ($C_0 = 2,2 \times 10^{-5} M$).

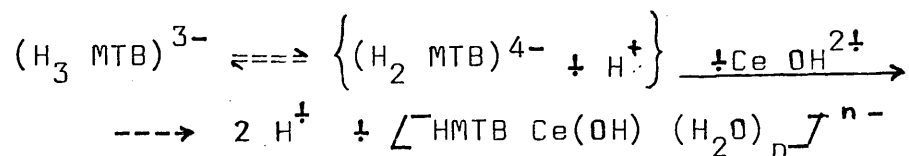
$$\alpha_b = 10,9 \%$$

La constante de disociación aparente viene dada por la expresión:

$$K_d = \frac{[Ce(III)][MTB]}{[Ce(III)MTB]} = \frac{C_0 \alpha^2}{(1 - \alpha)}$$

por lo que podemos considerar un valor para la constante de disociación del complejo de $(3,2 \pm 0,2) \times 10^{-7}$ moles/litro ($t = 20^\circ C$).

En cuanto a la posible estructura del complejo binario, podemos considerar que al pH de trabajo (6,5), el Ce(III) se encuentra en la forma $CeOH^{2+}$ estando en equilibrio las especies iónicas III y IV del MTB, con predominio de la III (Ver Fig. 1). La reacción tendría lugar probablemente de la siguiente forma:



siendo el complejo formado de naturaleza aniónica (Fig. 9).

Parece ser que en el sistema regulador III/IV, es la especie III la que reacciona, aunque adoptando la estructura de la IV, es decir cerrando el ciclo fenólico con el catión, que, o bien desplaza a dos protones en la forma III, o bien sustituye al protón del "zwitterión" de la especie IV. Al no tener datos suficientes para poderse inclinar hacia una de las suposiciones, se ha preferido escribir la reacción teniendo en cuenta ambas posibilidades.

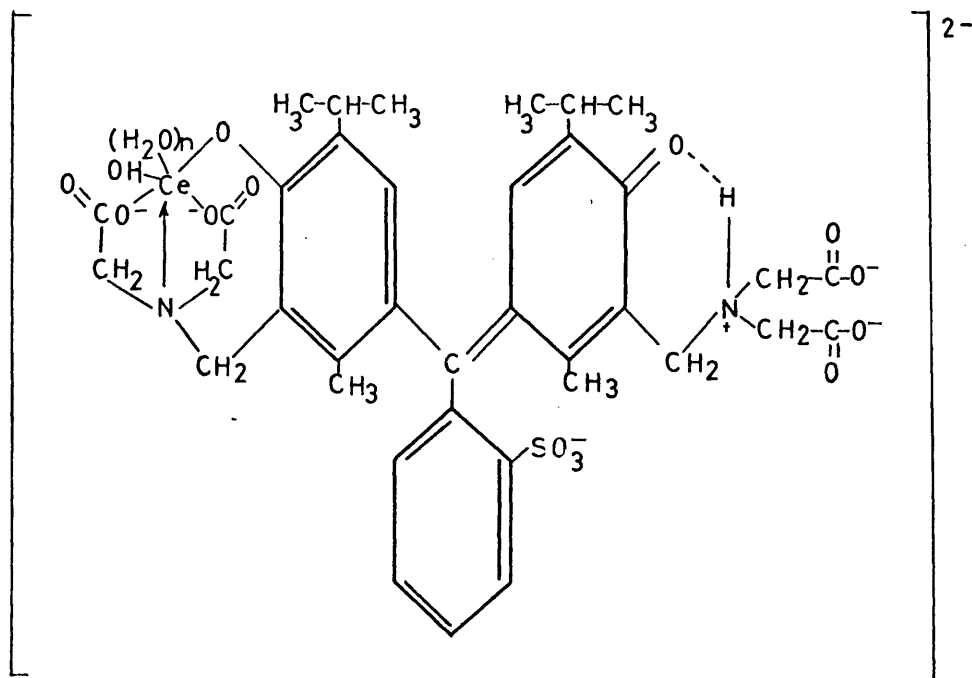


Fig 9

2.2.1.6. Curva de calibrado.-

Se ha establecido la curva de calibrado para el complejo azul de metiltimol-Ce(III) en las condiciones de trabajo que se han demostrado como más favorables: pH 6,5, longitud de onda de 590 nm. y fuerza iónica 0,01 M.

En todos los casos se ha mantenido constante la concentración del colorante ($10 \text{ ml} \times 10^{-3} \text{ M}$), mientras que se varía la concentración de Ce(III) desde 0 a $15 \text{ ml } 10^{-3} \text{ M}$, diluyendo hasta 100 ml. El pH ha sido fijado con NaOH-NO₃H y se han realizado las correspondientes medidas utilizando cubetas de vidrio de 1 cm. de espesor.

Representando absorbancias frente a p.p.m. de Ce(III) se obtiene la gráfica presentada en la Fig. 10. El complejo MTB-Ce(III) cumple la ley de BEER en el intervalo de 0,05 a 0,85 p.p.m. de Ce(III) llegando a la saturación a partir de ese punto, comprobándose mediante la curva de RIGBOM (71) que el intervalo de concentraciones donde se comete menor error fotométrico está comprendido entre 0,15 y 0,75 p.p.m. de Ce III

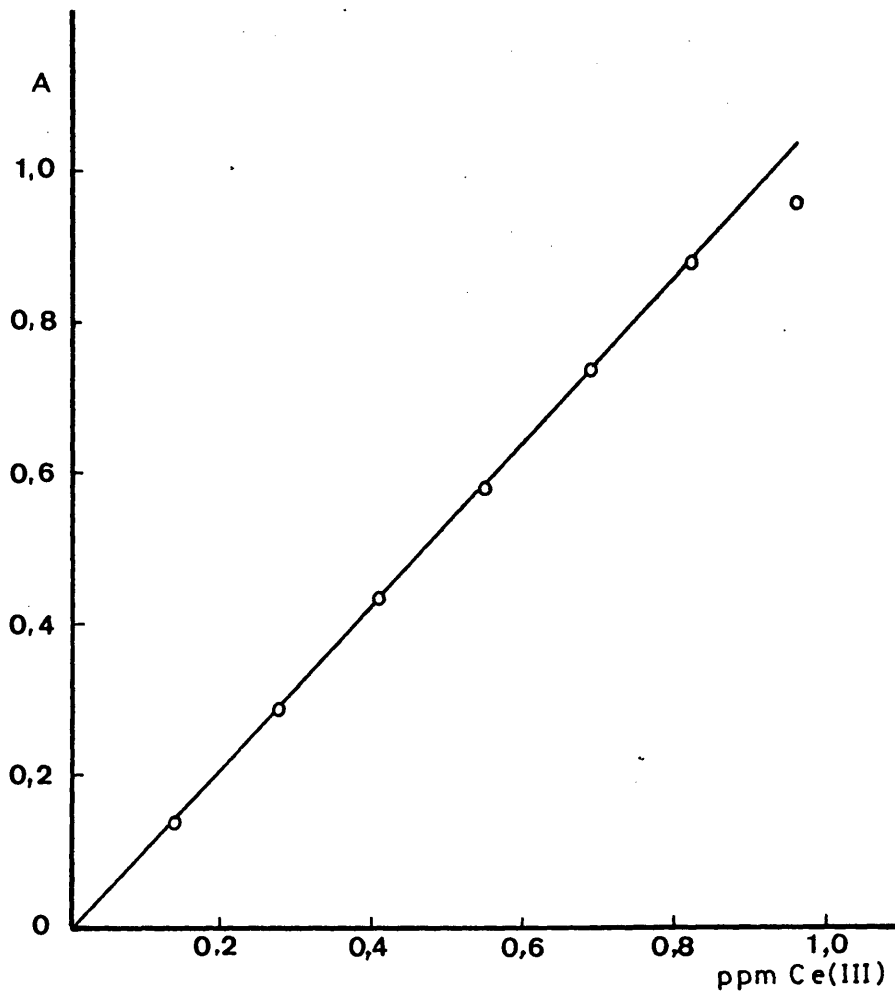


Fig 10

2.2.1.7.- Cálculo de la exactitud y de la precisión.-

2.2.1.7.1.- Determinación de la exactitud.-

La exactitud de las medidas individuales se ha determinado a partir de los datos obtenidos experimentalmente sobre la línea de calibrado.

TABLA X

Muestra	μg puestos	μg encontrados	error μg	%
1	42,0	42,4	$\pm 0,4$	$\pm 1,0$
2	112,1	112,1	0	0
3	168,1	157,0	-1,1	0,7
4	196,2	194,4	-1,8	-0,9
5	266,2	266,6	$\pm 0,4$	-0,15
6	280,2	277,4	-2,8	-1,0
7	308,3	313,8	$\pm 5,5$	$\pm 1,8$
8	322,3	330,6	$\pm 8,3$	$\pm 2,6$
9	350,3	358,7	$\pm 8,4$	$\pm 2,4$

2.2.1.7.2.- Determinación de la precisión.-

Los datos para obtener la precisión se han obtenido mediante análisis múltiple de soluciones conteniendo en todos los casos 0,549 p.p.m. de Ce(III) preparadas todas ellas a pH 6,5 y medida su absorbancia a $\lambda = 590$ nm en cubetas de 1 cm de espesor.

TABLA XI
=====

muestra	p.p.m. de Ce(III) \bar{x}	d	d ²
1	0,528	-0,021	4,41x10 ⁻⁴
2	0,562	+0,013	1,69x10 ⁻⁴
3	0,552	+0,003	0,09x10 ⁻⁴
4	0,536	-0,013	1,69x10 ⁻⁴
5	0,572 0,549	+0,023	5,29x10 ⁻⁴
6	0,542	-0,007	0,49x10 ⁻⁴
7	0,542	-0,007	0,49x10 ⁻⁴
8	0,509	-0,040	16,0x10 ⁻⁴
9	0,602	+0,053	28,09x10 ⁻⁴

Para el conjunto de los datos expuestos el valor de la desviación típica resulta ser de:

$$s = \pm 0,027 \text{ ppm de Ce(III)}$$

No cumpliendo ninguna medida las condiciones de rechazo : $2,5 \underline{s}$ (ó $4 \underline{s}$).

Luego el intervalo de confianza (μ) supuesto que las medidas se realizan con una probabilidad de error del 5%, será

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}}$$

siendo $t = 2,31$ (factor de Student en las condiciones de trabajo: 8 grados de libertad y 5% de riesgo)

$$\mu = 0,549 \pm 0,020 \text{ ppm}$$

2.2.2.- ESTUDIO DE LOS SISTEMAS COMPLEJOS TERNARIOS
FORMADOS POR EL ION Ce(III), MTB y COMPUESTOS
AMINADOS.

Una vez estudiado el complejo binario formado entre el colorante azul de metiltimol y el Ce(III) se va a estudiar la posibilidad de formación de complejos ternarios utilizando como segundo ligando diferentes tipos de compuestos aminados.

Los complejos ternarios, donde un ión central reacciona con dos ligandos diferentes, han despertado un considerable interés en los últimos años. T.S. WEST (58), clasifica estos complejos ternarios en dos categorías: de asociación iónica y de coordinación insaturada.

Los complejos de coordinación insaturada tienen lugar cuando un complejo binario (refiriéndose como tal al formado por un tipo de ión central y un tipo de ligando, sin tener en cuenta su relación estequiométrica), tiene posiciones de coordinación libres en el ión central, pudiendo reaccionar con diferentes ligandos. Por otra parte si el complejo binario está cargado, puede ocurrir una asociación iónica con un ión de carga opuesta. Los modos de formación de ambos tipos de complejos ternarios, así como la selectividad y sensibilidad que acompañan a su formación han sido estudiados por varios autores (59-66).

Los lantánidos forman complejos muy estables con moléculas con átomos dadores de oxígeno y nitrógeno, aunque resulta muy difícil de establecer una comparación estricta sobre la afinidad relativa a la coordinación con dichos heteroátomos. La carga negativa parece

tener un efecto favorable sobre la capacidad de coordinación en el caso de átomos de oxígeno dadores. Así forman complejos estables con ligandos aniónicos y dipolares. Sin embargo si el heteroátomo es nitrógeno forman complejos preferentemente con especies no cargadas. Las aminas, por tanto, forman complejos estables con los iones lantánidos. Estos son siempre bastante estables - térmicamente y en muchos casos, cuando la amina es polidentada son estables en solución acuosa (67).

Con las aminas aromáticas polidentadas se forman los complejos mejor definidos, pudiendo ser preparados directamente con la amina y la sal del lantánido en un disolvente orgánico polar como etanol o acetona, con números de coordinación 8, 9 o 10 (67).

2.2.2.1.- Influencia de los sistemas aminados sobre la reacción Ce(III)-Azul de Metiltimol.-

La formación de un complejo ternario Ce(III)-azul de metiltimol-compuesto aminado, supone un mayor bloqueo del ión metálico, que por otra parte recibe una mayor aportación de electrones de coordinación, con lo que satisface condiciones de estabilidad al tener más completos sus orbitales.

Se ha tenido en cuenta siempre el efecto producido por el orden de adición de los dos ligandos, ya que pudiera existir competitividad entre la formación de

los complejos binario y ternario, sobre todo si se tiene en cuenta que, por una parte, se forma un quelato muy estable con MTB e ión hidroxio-ceroso solvatado y por otra, que hay que añadir un gran exceso de compuesto aminado para sustituir las moléculas de agua de solvatación del Ce(III) por dichas aminas. Se ha escogido como sistema de referencia el $\text{NO}_3\text{H}-\text{NaOH}$ y siendo los compuestos aminados utilizados los señalados en la sección 2.1.5.

Procedimiento.-

Han sido realizados los espectros de absorción de las siguientes soluciones:

- 5 ml de MTB 10^{-3}M más un exceso de compuesto aminado.
- 5 ml de MTB 10^{-3}M con 5 ml de Ce(III) 10^{-3}M más un exceso de compuesto aminado.
- 5 ml de MTB 10^{-3}M más un exceso de compuesto aminado con 5 ml de Ce(III) 10^{-3}M .

Las soluciones se ajustaron a pH 6,5 con $\text{NO}_3\text{H}-\text{NaOH}$ y se diluyeron hasta 100 ml con agua destilada, midiéndose su absorbancia en cubetas de vidrio de 1 cm de espesor, utilizando como blanco espectrofotométrico agua destilada, en el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 350 y 700 nm.

Se ha añadido en todos los casos 0,022 moles del compuesto aminado.

Se utilizan como sistema de referencia los espectros de las siguientes disoluciones:

- 5 ml de MTB 10^{-3}M .
- 5 ml de MTB 10^{-3}M con 5 ml de Ce(III) 10^{-3}M .

Ambas soluciones se ajustan a un pH 6,5 con $\text{NO}_3\text{H}-\text{NaOH}$, diluyendo hasta 100 ml con agua destilada, midiendo su absorbancia como en el caso anterior.

Se han registrado, por lo tanto, los espectros según los dos órdenes de adición, es decir añadiendo el compuesto aminado antes del ión metálico (curva 2) o viceversa (curva 3). La curva 1 siempre corresponde al espectro del colorante. El sistema de referencia se muestra en trazo grueso en cada uno de los espectros. Se omiten en todos los casos, la influencia producida sobre el colorante para evitar complicaciones en la representación gráfica, ya que dicha influencia ha sido estudiada ampliamente en la sección 2.1.5. (Fig. 11)

Dado que la familia de espectros obtenida presenta características similares según que los pK_a sean mayores, del mismo orden o inferiores al pH de trabajo se van a representar uno de cada grupo, para su discusión aunque los parámetros característicos de cada espectro se muestran en la Tabla XIII y es objeto de discusión posterior.

2.2.2.2.- Estudio de los espectros de absorción.-

a) Compuestos aminados con valor de pK_a inferior al del pH de trabajo.

Los espectros de los posibles complejos ternarios no muestran apenas efectos hiper o hipocrómicos. Sin embargo parece existir un pequeño desplazamiento - hipsocrómico, debido quizás a la gran coordinación existente entre este compuesto y el ión Ce(III), que logra

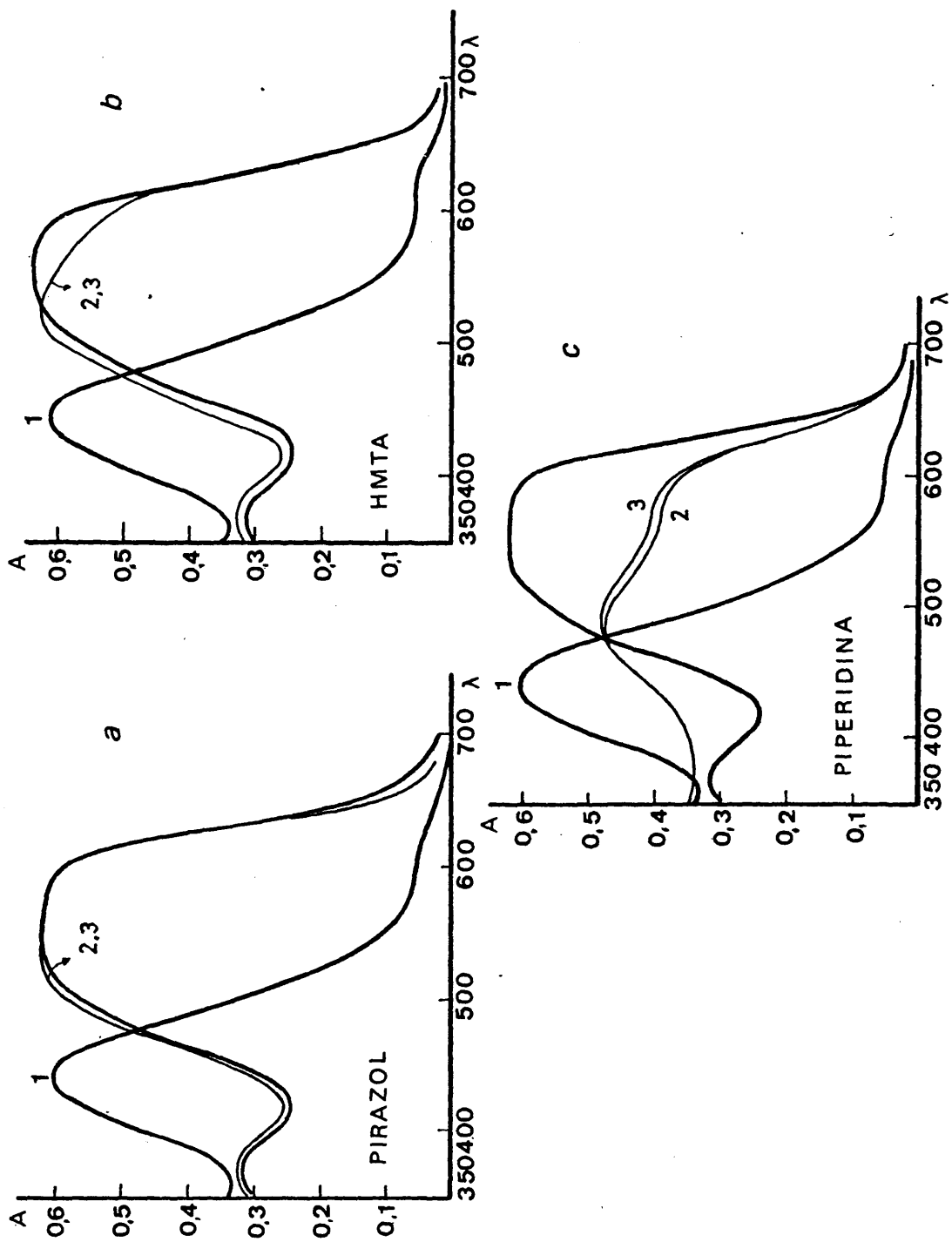


Fig 11

modificar algo la resonancia electrónica de la molécula de trifenilmetano, a través del enlace del catión con el grupo fenilo. La molécula estudiada en este caso ha sido el pirazol (carácter muy ácido). Fig. 11 a.

b) Compuestos aminados con valor de pKa del orden al del pH de trabajo.

Estos complejos ternarios presentan máximos de absorción a 510-515 nm y 590 nm, respectivamente, apareciendo a su vez una pequeña banda con máximo a 370 nm similar a la encontrada en el complejo binario. Este tipo de complejos son hipercrómicos respecto a los del tipo c) y no muestran un efecto muy acusado sobre la molécula de colorante. Fig. 11 b.

c) Compuestos aminados con valor de pKa mayor que el correspondiente al pH de trabajo.

En este caso los espectros de los posibles complejos ternarios muestran dos máximos de absorción a 480 y 590 nm, siendo el primer máximo hipercrómico respecto al segundo. La intensidad relativa de dichos máximos nos da idea de la formación del complejo ternario. Este tipo de compuestos son los que tienen efecto sobre la molécula de MTB. Caso excepcional es el de la difenilguanidina, no comparable al resto de las aminas consideradas, por la baja solubilidad en agua, que la hace no comparable al resto de las consideradas. Fig. 11 c.

2.2.2.3.- Composición de los complejos ternarios Ce(III)
-MTB- compuestos aminados.

En todas las experiencias anteriormente descritas ha sido considerada una relación de MTB:Ce(III) 1:1, que es la encontrada para complejos binarios y se ha añadido un exceso constante de amina.

Con objeto de observar un posible cambio en las estequiometrías de los complejos ternarios, se ha realizado un estudio utilizando el método de la fracción molar para cada uno de los compuestos aminados - utilizados. Se ha mantenido constante la concentración del colorante y la de la amina, aumentando de forma - gradual la concentración del ión metálico.

Los resultados obtenidos se muestran en la Fig. 12 a y b pudiéndose observar dos tipos de comportamiento.

En la Fig. 12 a, las líneas representadas muestran dos puntos de corte que corresponden a dos tipos de complejos, cuyas relaciones de Ce(III):MTB son 1:1 y 2:1 respectivamente, considerando que el colorante utilizado es del 70% de pureza.

En la Fig. 12 b, se observa un único punto de corte correspondiente a una relación 1:1 de Ce(III):MTB. Un exceso de catión metálico no produce variación en la absorbancia.

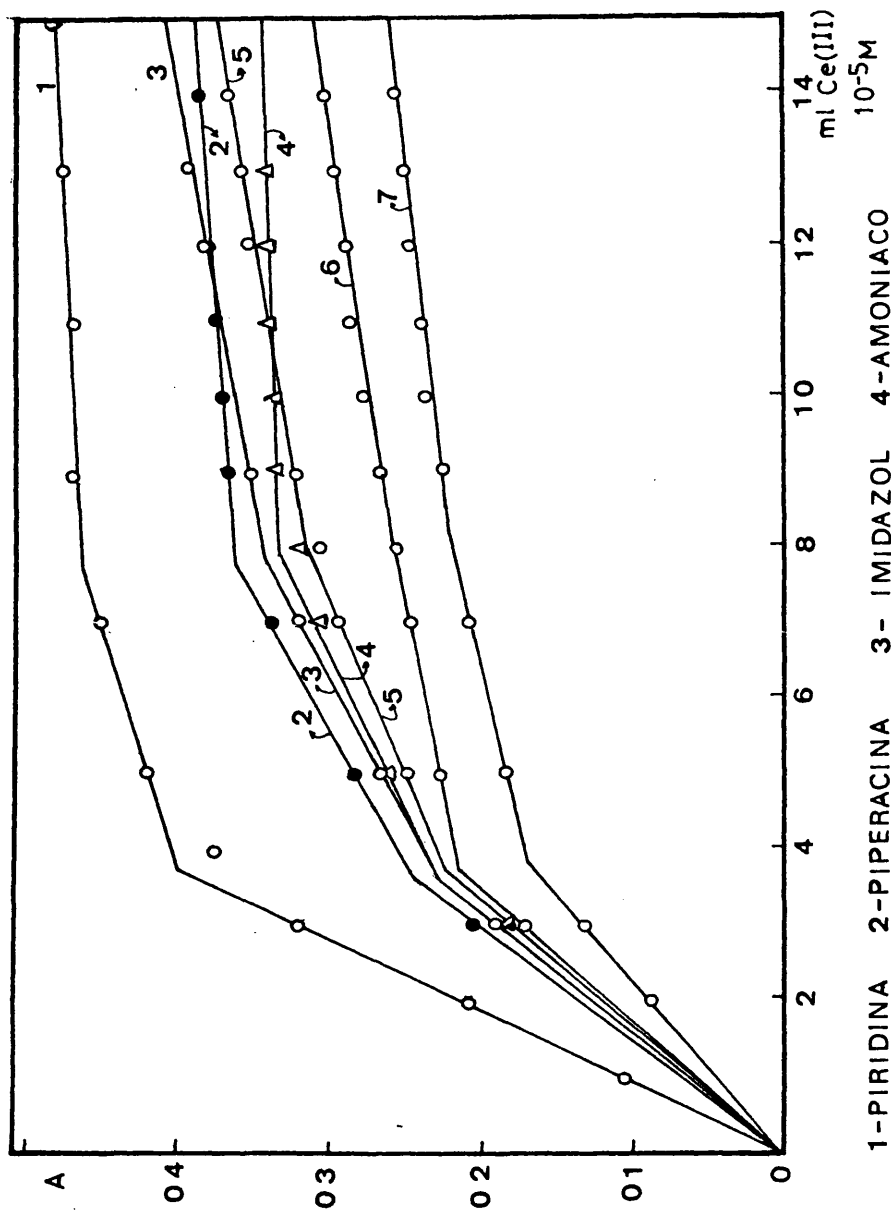


Fig 12 a

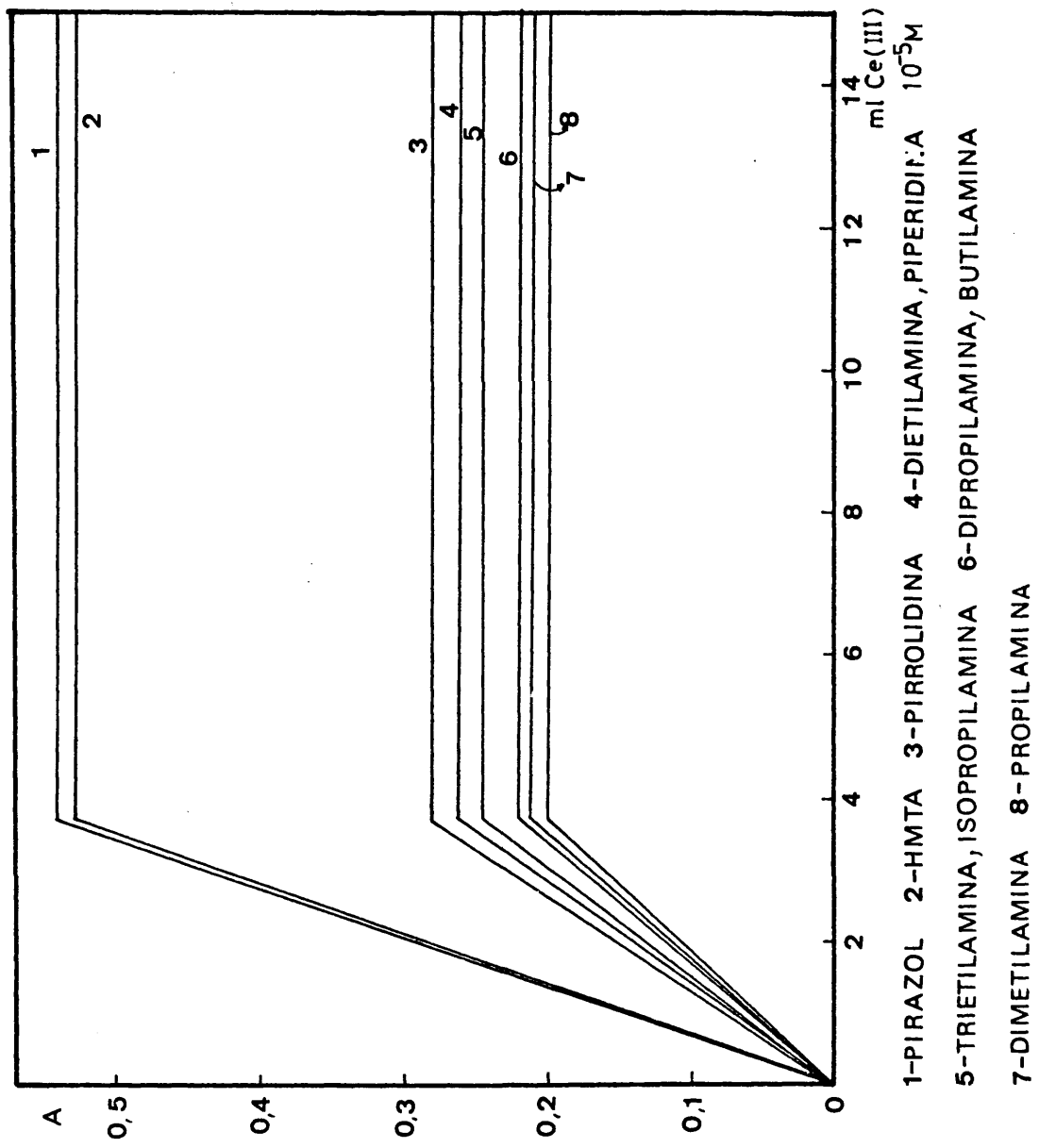


Fig 12 b

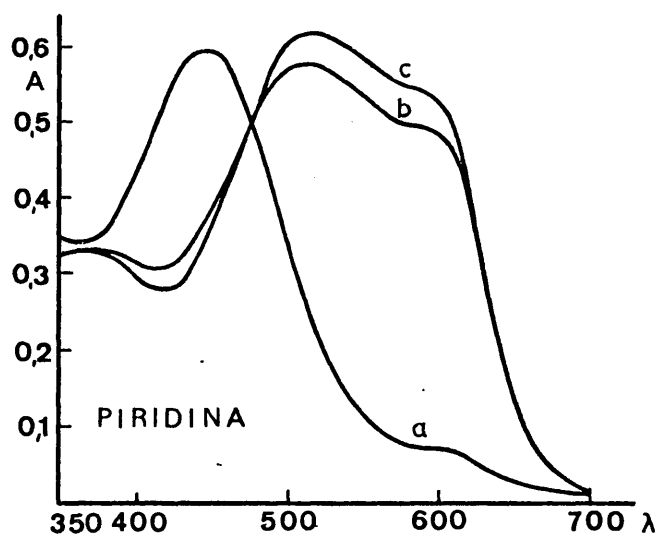
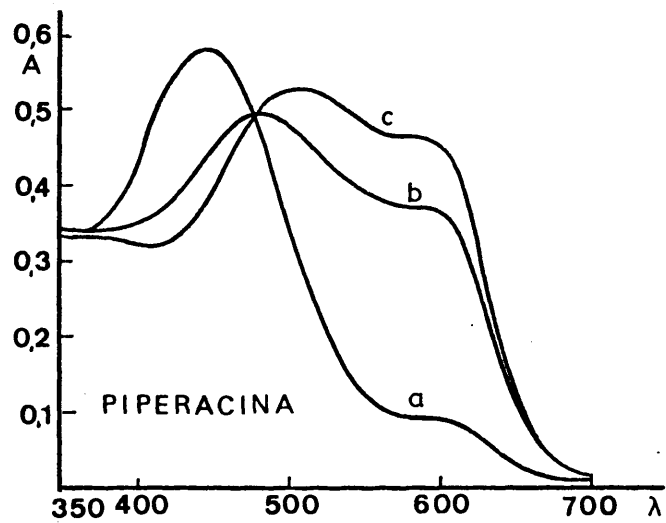
En la Fig. 12 a estan representados los complejos formados con compuestos aminados cuyo valor de pKa está comprendido entre 5,25 y 9,25, mientras que en la Fig. 12 b se encuentran los formados con aquellos de valor de pKa, tanto inferior como superior a dichos límites, excepción hecha de la hexametilentetraamina, cuyo comportamiento se explicará más adelante.

Las curvas de calibrado fueron realizadas según los dos órdenes de adición, obteniéndose el mismo tipo de resultados en ambos casos y variando sólo la extensión de la reacción.

Un aumento considerable en la concentración de la amina se ha observado que impide la formación de los complejos 2Ce(III):1 MTB, debido a que la formación del complejo Ce(III)-amina predomina sobre la formación del complejo de asociación iónica-quelato-(CeOH)²⁺, y en este caso, de formarse un complejo de este tipo sería -quelato⁺(HA)⁺.

2.2.2.4.- Espectros de absorción de los complejos de relación 2 Ce(III):1 MTB- compuesto aminado.

Se han obtenido los espectros correspondientes a los dos tipos de complejos ternarios con compuestos aminados: piridina, imidazol, piperacina, amoníaco e hidrazina.



a) MTB/Amina , b) 1MTB:1Ce(III)/Amina
 c) 1MTB:2Ce(III)/Amina

Fig 13

En el caso de la piperacina, imidazol hidrazina y amoníaco, ambos tipos de complejos muestran un desplazamiento batocrómico de 480 a 500 nm, apareciendo a su vez un efecto hiperocrómico sobre la banda de 590 nm. Se observan resultados semejantes cuando se añade piridina. El máximo de absorción de 510 nm aparece ahora a 520 nm, mostrando como en los anteriores, un efecto hiperocrómico sobre la banda de 590 nm.

Todas las curvas espectrales presentan un punto isosbético a 475 nm. Dada la semejanza entre todos los espectros obtenidos, solo se representan en la Fig. 13, los correspondientes a la piperacina y piridina, la cual muestra diferencias con respecto al resto de la familia de curvas.

2.2.2.5.- Estructuras de los complejos formados.

Como consecuencia de todos los resultados obtenidos, podemos establecer la naturaleza de los complejos ternarios formados.

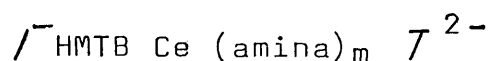
Al pH de trabajo, 6,5, la especie predominante del ión metálico es $CeOH^{2+}$, estando la especie iónica 3⁻ del MTB: $(H_3MTB)^{3-}$ en equilibrio con la 4⁻ $(H_2MTB)^{4-}$ en todos los casos. En el caso de los compuestos aminados, sin embargo, el valor de pKa nos dará la especie iónica existente y su proporción relativa (Ver Fig. 5 y Tabla XII).

TABLA XII
=====

Concentraciones de las especies iónicas de las aminas para una concentración total de $2,2 \times 10^{-1} \text{ M}$ a $\text{pH} = 6,5$.

Amina	pKa	A	AH ⁺	AH ₂ ²⁺
Pirazol	2,48	$2,2 \times 10^{-1}$	-	-
HMTA	5,1	$2,12 \times 10^{-1}$	$8,0 \times 10^{-3}$	-
Piridina	5,25	$2,08 \times 10^{-1}$	$1,2 \times 10^{-2}$	---
Imidazol	6,91	$4,4 \times 10^{-2}$	$1,76 \times 10^{-1}$	---
Hidrazina	0,27-7,94	$2,0 \times 10^{-3}$	$2,18 \times 10^{-1}$	0
Amoníaco.	9,25	$2,19 \times 10^{-4}$	$2,2 \times 10^{-1}$	----
Piperacina	5,36-9,83	0	$2,15 \times 10^{-1}$	$5,4 \times 10^{-3}$
Etilendramina	6,9-9,94	0	$4,4 \times 10^{-2}$	$1,76 \times 10^{-1}$
Propilendiamina	8,5-10,5	0	$8,1 \times 10^{-4}$	$2,19 \times 10^{-1}$
Propilamina	10,53	$5,5 \times 10^{-6}$	$2,2 \times 10^{-1}$	---
Tutilamina	10,61	0	$2,2 \times 10^{-1}$	---
Isopropilamina	10,63	0	$2,2 \times 10^{-1}$	---
Trietilamina	10,63	0	$2,2 \times 10^{-1}$	---
Dimetilamina	10,81	0	$2,2 \times 10^{-1}$	---
Dietilamina	11,04	0	$2,2 \times 10^{-1}$	---
Piperidina	11,12	0	$2,2 \times 10^{-1}$	---
Pirrolidina	11,27	0	$2,2 \times 10^{-1}$	---

a) En el caso de compuestos aminados de bajo valor de pKa (inferior al valor del pH de trabajo, es decir 6,5), la concentración de la especie no cargada A, será mucho mayor que la correspondiente a la especie cargada AH^+ , por lo que la amina, que no se puede unir por asociación iónica a la molécula de MTB directamente (como se ha visto en la sección 2.1.5.), se unirá a través del Ce(III) en el complejo binario (Ce(III)-MTB, de relación 1:1), sustituyendo moléculas de agua de coordinación del catión, siendo el complejo formado de naturaleza aniónica. Un caso típico lo representa el pirazol.



b) Al ir aumentando la concentración del ión metálico a relaciones molares superiores a 1 Ce(III):1 MTB, en el caso de compuestos aminados cuyo valor de pKa es del orden del pH de trabajo, este exceso de Ce(III) aparece como la especie $CeOH^{2+}$, que podrá unirse por asociación iónica con este complejo y por tanto, con enlaces de bajo contenido energético, al que un leve aumento de temperatura disocia, obteniéndose una relación molar 2 Ce(III): 1 MTB, es decir $\left[\text{H MTB Ce (amina)}_n \right]^{2-} CeOH^{2+}$ ya que la concentración de la forma catiónica del ión metálico es mucho mayor que la concentración de la especie cargada de la amina. Un aumento considerable en la concentración de la amina hace desaparecer este tipo de complejos, por competitividad de ambas especies catiónicas.

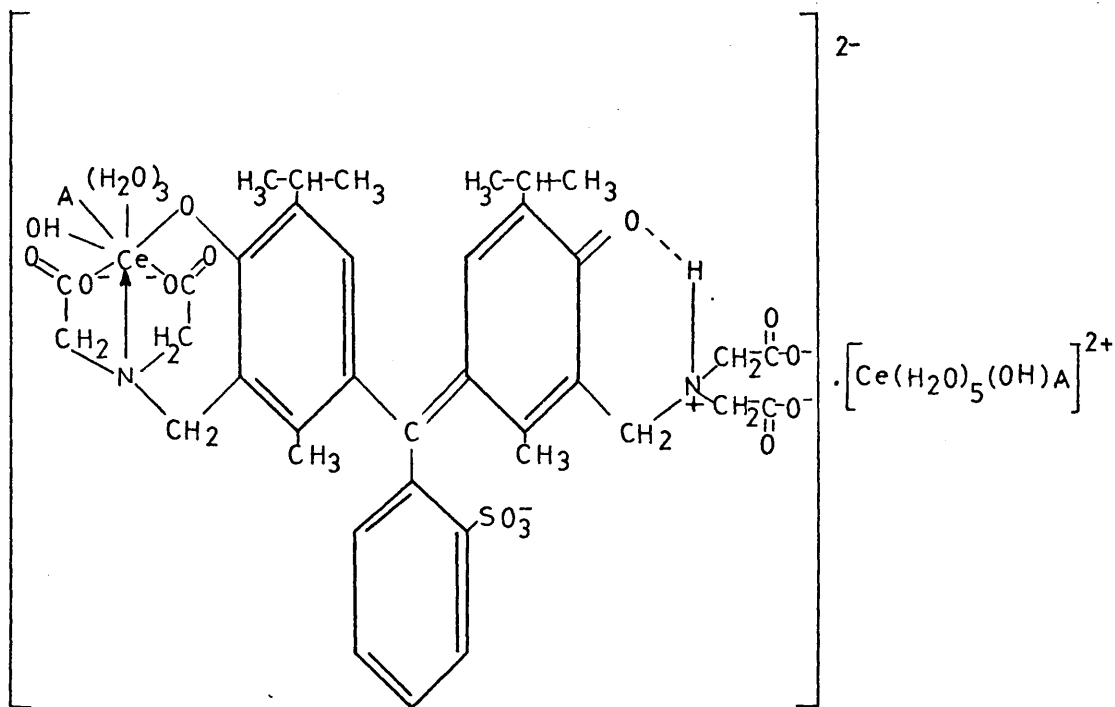
Sin embargo, si se generaliza esta suposición no se explica por qué los complejos binarios y la HMTA no forman este tipo de asociación. Las sustituciones de un ligando por otro que forme un enlace más robusto dan lugar a un cambio en la esfera de coordinación del ión Ce(III) (67). En solución acuosa a pH 6,5 el cerio aparece como $\left[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_m(\text{OH}) \right]^{2+}$, siendo $(m+1)$ el índice de coordinación. El enlace entre el ión metálico y el oxígeno dador del agua debe ser muy débil, debido a la electronegatividad del oxígeno, siendo posible sustituir una molécula de agua por una de compuesto aminado no cargado, cuyo átomo de nitrógeno puede ceder más fácilmente su par electrónico libre al ser su electronegatividad inferior a la del oxígeno.

Según COTTON y WILKINSON (12), el cerio forma entonces compuestos de coordinación de índice 9, cuya posible estequiometría sería $\left[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})_4 \right]^{2+}$. Este ión formado, que modifica la cuasi homogeneidad de la esfera de coordinación de la especie iónica $\left[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH}) \right]^{2+}$, es el que, probablemente, es capaz de asociarse al quelato formado, ya que la proximidad de las moléculas de agua y OH al átomo de cerio apantallarían al catión no permitiéndole manifestar efectivamente sus cargas positivas.

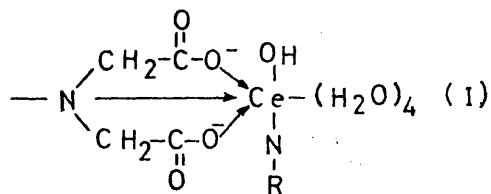
Cuando la amina considerada es HMTA, tampoco se forma el complejo 2Ce(III): 1 MTB. La unión de esta amina al ión cerio supone una tetracoordinación para dar $\left[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})\text{HMTA} \right]^{2+}$. Los heteroátomos de N, muy poco

electronegativos tienen un efecto dador muy superior al que tienen los muy electronegativos de oxígeno con lo que la esfera de coordinación del ión cerio(III) debe sufrir una transformación grande, pues ahora el ión ceroso debe actuar como más negativo que en el caso anterior y la asociación iónica debe ser muy difícil. No hay que olvidar que la HMTA es una poliamina con conformación de adamantano, con los grupos metino sustituidos por átomos de nitrógeno, cuya proximidad hace que sólo sean capaces de coordinar un solo protón para formar la especie cargada. Esta misma hipótesis sería válida para explicar su actuación como coordinante, como si fuera un átomo solo de nitrógeno, pero al que hay que suponer con una densidad electrónica superior a la de una molécula monodentada, siendo por lo tanto su comportamiento más eficaz que el presentado por las monoaminas, aunque no hay que olvidar que su poder complejante debe aproximarse más al de una poliamina. Un exceso de Ce(III) se unirá por tanto preferentemente a la HMTA no cargada y no formará complejos por asociación iónica con el quelato.

Como consecuencia de lo expuesto anteriormente se supone que el catión de cerio activo para la asociación iónica debe ser $[Ce(H_2O)_5(OH)]^{2+}$ y el mecanismo seguido para la formación de este nuevo complejo debe ser probablemente el que se puede observar a continuación:



El catión se uniría al grupo iminodiacético contiguo al anillo quinónico, no sólo por asociación iónica sino también por una probable coordinación con los grupos carboxeimino, con una estructura:



Posiblemente este mecanismo por el grupo quinónico debe ser simétrico al que tendría lugar por quelación con el correspondiente grupo complexónico contiguo al radical fenólico y el oxígeno de éste: el catión $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_m(\text{OH})]^{2+}$ coordina la amina para dar el correspondiente ión aminado, unido al OH^- fenólico y N^+ del iminodiacético, neutralizando su carga residual positiva con los

grupos carboxi a los que se une también con lo que la carga total de complejo es nula.

c) Si los compuestos aminados presentan un alto valor de pKa, la concentración al pH de trabajo de la especie AH^+ , será mucho mayor que la correspondiente a la especie A (ver Fig. 5 y Tabla XII), uniéndose la especie cargada positivamente por asociación iónica a la molécula del colorante. (ver sección 2.1.5.). El complejo ternario, se formará en este caso por asociación iónica de la amina protonada al complejo binario Ce(III)-MTB, preferentemente. Un exceso de ión metálico, no produce complejos de relación 2 Ce(III):1 MTB, ya que, siendo predominante la concentración de AH^+ , $[AH^+] \gg [CeOH^{2+}]$, la posible carga aniónica del complejo ternario se compensará con ésta y no con el exceso de ión ceroso, ya que al no existir prácticamente amina no cargada no puede formar el catión aminado apto para la asociación iónica.

Las concentraciones relativas de las dos formas iónicas: $AH^+ \rightleftharpoons A$, varían según el valor de pKa, pudiendo existir, sin embargo, equilibrios entre los dos tipos de complejos. Así, a medida que aumenta el valor de pKa predomina la asociación iónica sobre la coordinación, a la vez que desaparecen los complejos 2Ce(III);1 MTB, como se puede observar en las curvas de fracción molar. (Fig. 12)

2.2.2.6.- Discusión de Los resultados.-

Los resultados obtenidos a través de todo el estudio se han representado en la Tabla XIII. En ella se observa que existen diversas correlaciones entre los pKa de las aminas consideradas y los tipos de complejo formado, así como con su capacidad para formar complejos de distinta estequiometría.

Los compuestos aminados, como el pirazol, de muy bajo pKa no introducen cambios significativos sobre el espectro del quelato, sino es un leve ensanchamiento hipsocrómico de la banda de 525 nm. Esto ha sido interpretado como una sustitución de moléculas de agua de la esfera de coordinación del cerio(III) por moléculas de pirazol no protonadas. Este cambio en las bandas de transición d-d del ión metálico no afecta prácticamente la absorción del complejo en la región visible (69).

Entre los compuestos con pKa próximo al de trabajo se presentan dos tipos de reacción: el de la HMTA que se asemeja más al pirazol, pues forma un solo complejo 1Ce(III):1 MTB, con la banda de máximo desplazada 10 nm hipsocrómicamente y con un efecto hipocrómico, no tan netamente acusado como los demás compuestos aminados, sobre la banda de 590 nm, y el de la piridina, más semejante en su comportamiento al resto de las aminas, en las que existe en equilibrio, cantidad suficiente de especie no protonada, junto con la protonada.

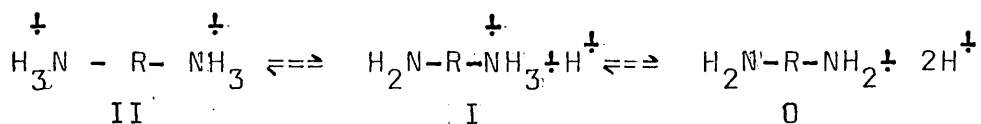
TABLE XIII

Amina	pKa	Equilibrio iónico en la amina	Complejos formados M/L	λ máxima	Tipo de complejo	ϵ (590nm) $\times 10^{-3}$ mol ⁻¹ cm ⁻¹
-	-	-	-	525	-	44,6
Pirazol	2,48	A/AH ⁺	1:1	525	C	14,6
HMTA	5,1	A/AH ⁺	1:1	515	C + AI*	14,1
Pyridina	5,25	A/AH ⁺	1:1 ; 2:1	510 ; 520	C + AI	11,3 ; 1,5
Imidazol	6,91	A/AH ⁺	1:1 ; 2:1	480 ; 500	C + AI	6,3 ; 2,8
Hidrazina	0,27-7,94	A/AH ⁺	1:1 ; 2:1	480 ; 500	C + AI	6,0 ; 2,0
Amoníaco	9,25	A/AH ⁺	1:1 ; 2:1	480 ; 500	C + AI	6,0 ; 2,5
Piperacina	5,36-9,83	AH ⁺ /AH ₂ ²⁺	1:1 ; 2:1	480 ; 500	C + AI	7,0 ; 3,8
Etilendiamina	6,9 -9,94	AH ⁺ /AH ₂ ²⁺	1:1 ; 2:1	480 ; 500	C + AI	5,8 ; 3,0
Propilendiamina	8,5 -10,5	AH ⁺ /AH ₂ ²⁺	1:1 ; 2:1	480 ; 500	O + AI	4,3 ; 1,3
Propilamina	10,53	AH ⁺	1:1	480	A.I.*	5,3
Butilamina	10,61	AH ⁺	1:1	480	A.I.*	6,0
Isopropilamina	10,63	AH ⁺	1:1	480	A.I.*	6,0
Trietilamina	10,63	AH ⁺	1:1	480	A.I.*	6,5
Dimetilamina	10,81	AH ⁺	1:1	480	A.I.*	5,7
Diisopropilamina	11,0	AH ⁺	1:1	480	A.I.*	6,0
Dietilamina	11,04	AH ⁺	1:1	480	A.I.*	7,0
Piperidina	11,12	AH ⁺	1:1	480	A.I.*	7,0
Pirrolidina	11,27	AH ⁺	1:1	480	A.I.*	7,5

C = complejo coordinado; A.I = complejo de asociación iónica con el catión metálico y con amina protonada según la estructura sea 2:1 o 1:1. A.I* = complejo de asociación iónica con la amina protonada.

Sin embargo, la piridina presenta un desplazamiento hipocrómico de banda de máximo para el complejo 1:1 de 15 nm con respecto a HMTA, debido seguramente a su menor poder de coordinación (menor cantidad relativa de A con respecto a AH^{\ddagger}). Para el complejo 2Ce(III): 1 MTB la banda de máximo está desplazada batocrómicamente 20 nm en relación con el resto de las aminas que dan el mismo tipo de complejo. Como en este caso el quelato se asocia con el catión aminoceroso, el fenómeno se podría interpretar por una coordinación, más intensa que la asociación iónica.

En las diaminas se presentan los equilibrios:



donde las especies I y O presentan grupos amino no protonados por lo que pueden coordinar ión cerio(III) para formar el catión aminado. Así las concentraciones a considerar para la coordinación de la especie no protonada I o O, será la predominante en el equilibrio a pH 6,5 y el catión ceroso con I sería $[Ce(H_2O)_5(OH)(AH^{\ddagger})]^{3\ddagger}$.

A partir de pKa 10,53 predomina el fenómeno de asociación iónica, pero ya con la amina protonada, pues no existe concentración apreciable de la especie no cargada.

Estas correlaciones sobre el tipo de complejo

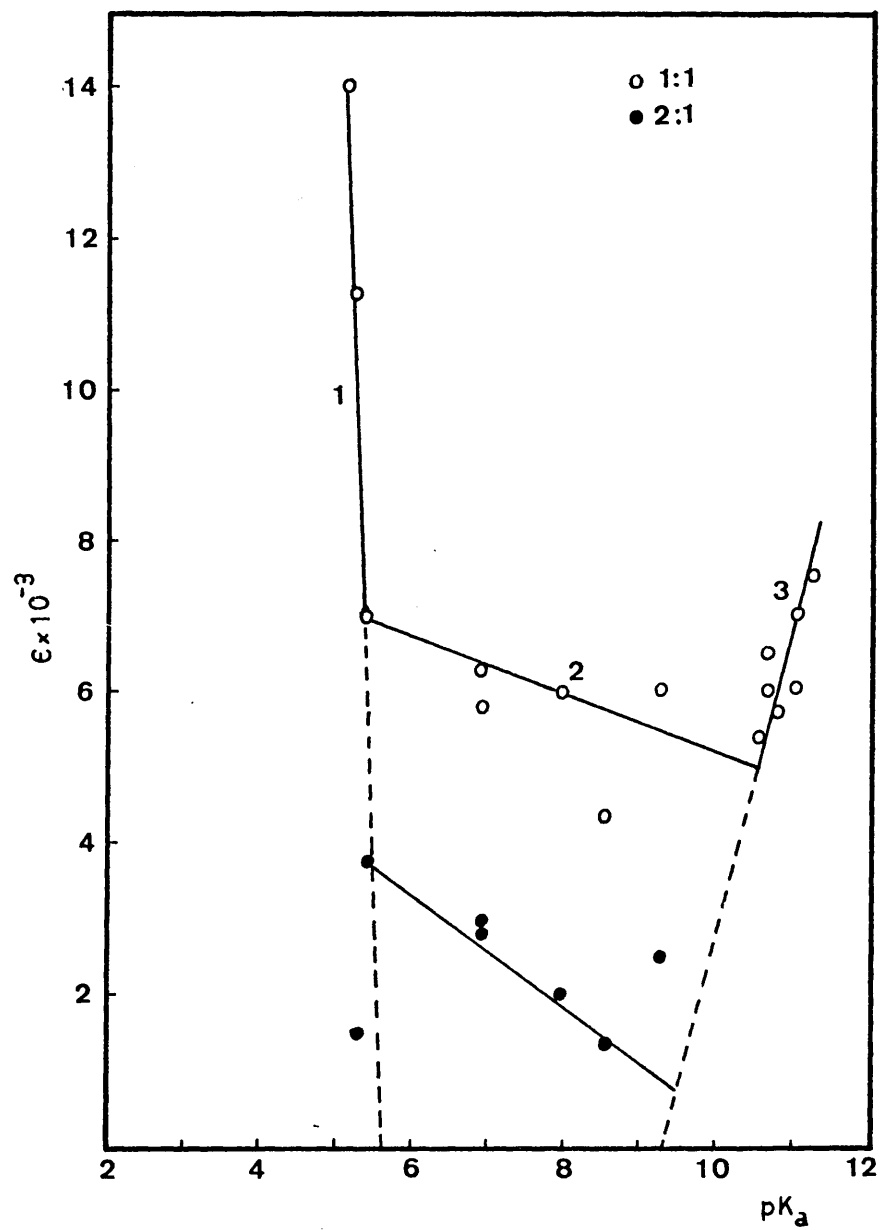


Fig.- 14

formado y acidez de la amina se expone en la Fig. 14. en la que se presenta $\epsilon = f(\text{pKa})$, en lugar de $\log K_{ML} = f(\log K_{HL})$ utilizados por diversos autores (70), puesto que ϵ es función de K.

Si se comparan las rectas obtenidas para complejos ML y M_2L con las concentraciones de las especies iónicas de los compuestos aminados en equilibrio en la solución que contiene el quelato a pH 6,5, expuestas - en la Tabla XII, se puede observar que las rectas que definen el complejo 1:1 son tres. En el tramo 1 la concentración de las especies no cargadas predomina sobre las cargadas (en el caso de la piperacina la especie predominante es la semicargada). Esta será, pués, hasta la extrapolación a $\epsilon = 0$, la zona donde se formen preferentemente compuestos de coordinación. Sin embargo - la piperacina también posee concentración suficiente de especie de amina cargada como para formar compuestos de asociación iónica, junto con el resto de las diaminanas, que constituyen el tramo 2 de la recta, y estará por tanto en equilibrio con el otro tipo de complejo M_2L . Según que los puntos esten más próximos a cada - una de las rectas que definen la secuencia, tanto más predominará la formación de un tipo de complejo sobre el otro. Así, la piridina formará complejos en los que predominará la coordinación sobre la asociación iónica, sin embargo, al amoníaco le sucede lo contrario, que forma preferentemente complejos de asociación iónica - por medio de su molécula protonada, aunque también forme complejos coordinados con cerio (III). Esto es ló-

gico, pues la molécula, de pequeño volumen, puede unirse con mayor fuerza que el resto de los compuestos monoaminados, pero para la coordinación, la simetría de su configuración y el ser los ligandos del átomo de N, átomos de hidrógeno, con un solo electrón, impiden que la donación del par de electrones libres se enlace el cerio en la misma extensión que pueden hacerlo las aminas con cadena más larga, cuyo efecto inductivo se compensa a través de ella.

El tercer tramo de la recta lo representan los complejos en los que prácticamente no existe más que asociación iónica con la forma protonada. (Para $\epsilon = 0$, $pK_a \simeq 9,3$, que será el pK_a mínimo para formación de este tipo de complejos preferentemente).

En la curva inferior, los complejos M_2L , en equilibrio con el ML , están formados por diaminas. En esta recta se incluyen los compuestos de asociación iónica con el quelato, por intermedio de la especie iónica del cerio (III): $[Ce(III) A(OH) (H_2O)_4]^{2+}$. (I)

2.2.3.- ESTUDIO DEL COMPLEJO TERNARIO FORMADO POR
MTB- Ce(III)- HMTA.

La elección de la hexametilentetramina para este estudio, ha sido consecuencia de una serie de ventajas que presenta con respecto a los demás compuestos aminados utilizados. Así, su fácil manejo y estabilidad en agua y su calidad como solución reguladora de pH en nuestros intervalos de trabajo. Por otra parte, la formación de un solo tipo de complejo ternario con respecto al catión, simplifica su aplicación con fines cuantitativos a la determinación de cerio y la disminución de la sensibilidad del complejo ternario con respecto al binario: a la longitud de onda de medida, es muy pequeña en relación a las obtenidas con los demás compuestos aminados estudiados.

2.2.3.1.- Influencia de variables de las que depende la reacción.-

Se ha estudiado la influencia producida por la adición de cantidades crecientes de una disolución saturada de HMTA en agua destilada (2, 5, 10, 15, 20 y 25 ml), sobre el complejo y el colorante, a $\lambda=590$ nm y pH 6,5. observándose que la absorbancia aumenta a medida que disminuye la cantidad de HMTA.

Las diferencias de absorbaicias entre complejo y colorante son muy semejantes para disoluciones que contienen entre 10 y 20 ml de HMTA saturada, por lo que se ha elegido este último valor para futuras experiencias, asegurando así una concentración adecuada como me-

dio regulador.

La estabilidad frente al tiempo del complejo ternario es semejante al observado para el complejo binario; sin embargo, la influencia de la luz solar es más acusada en este caso, disminuyendo la diferencia de absorbancias entre complejo y reactivo de forma apreciable para un valor superior a las 5 horas de exposición. La influencia de un aumento de la temperatura es poco acusada hasta un valor de 80°C, ya que la propiedad como reguladora de pH de la HMTA, se hace notar, al no variar éste en los tratamientos utilizados.

Se han representado los valores de la absorbancia frente al pH (Fig. 15) para el complejo ternario tomando como referencia el reactivo en las mismas condiciones que el complejo. El pH óptimo para la formación del complejo ternario es al igual que en el caso del complejo binario, 6,5 a la longitud de onda de trabajo (590 nm). Puede observarse sin embargo que la curva de la influencia del pH es más estrecha y la zona de formación del complejo ternario es mucho más crítica como era de esperar por las razones ya apuntadas en la sección 2.2.2. en que se discute la influencia de la concentración de las especies aminadas en la formación del complejo ternario.

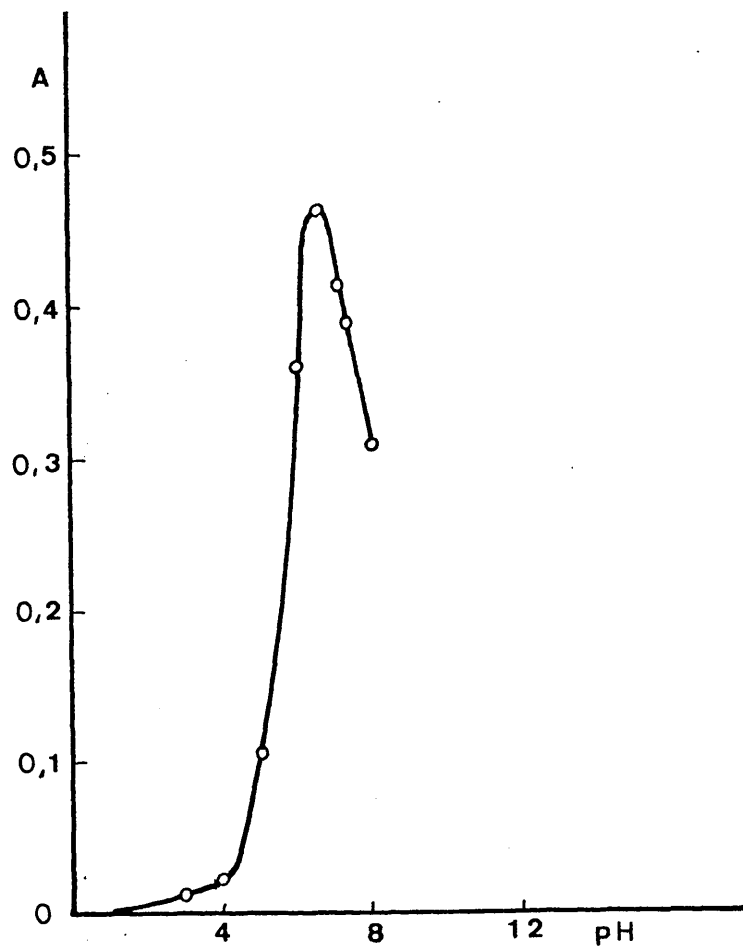


Fig 15

El complejo ternario, es menos sensible a la influencia de la fuerza iónica del medio que el complejo binario, pudiendo trabajar a fuerza iónica 0.1 M en nitrato sódico, nitrato potásico o perclorato sódico, sin disminuir la sensibilidad de la medida de forma apreciable. Para fuerza iónica de 0,5 M se produce ya el efecto hipocrómico sobre las dos bandas del complejo, tal como sucedía en el caso del MTB-Ce(III), siendo el efecto más acusado sobre la banda con máximo a 590 nm, como era

de esperar, pues el MTB que se libera no absorbe a esa longitud de onda.

En todas las experiencias se han añadido los dos ligandos antes del catión, a fin de evitar reacciones de competencia entre la formación del compuesto ternario y los binarios correspondientes a ambos ligandos.

2.2.3.2.- Composición del complejo MTB-Ce(III)-HMTA.-

Han sido empleados los métodos de la relación molar o de YOE y col. (52,53), de las variaciones continuas o de JOB (54) reformado por VOSBURGH y COOPER (55) y de la línea recta o de ASMUS (56).

Los resultados obtenidos al aplicar estos métodos (curva 2) se muestran en la Fig. 16 a, b, y c. Puede observarse en los tres casos la existencia de un único complejo de relación 1 Ce(III): 1 MTB.

Los resultados han sido negativos cuando se ha intentado comprobar por estos mismos métodos la relación con la cual la amina participa en el complejo ternario. Al disminuir la concentración de la amina hasta 10^{-3} M, para que fuera comparable a la utilizada para el ión metálico y colorante, no se observan variaciones de la absorbancia a la λ de medida.

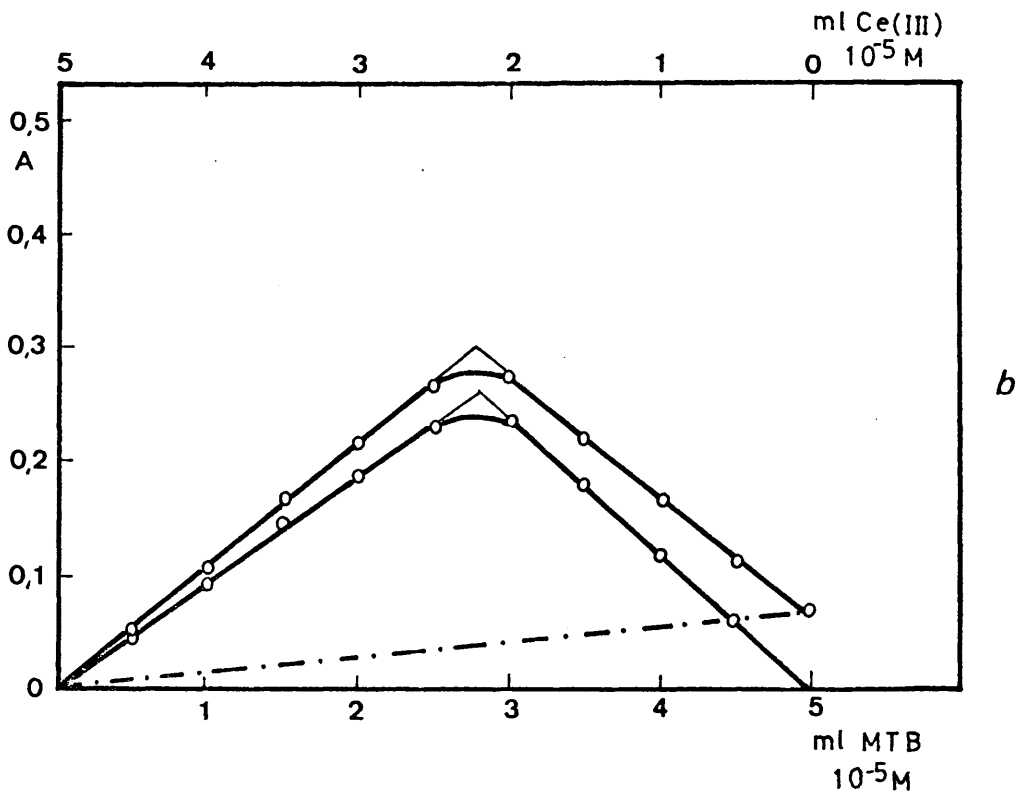
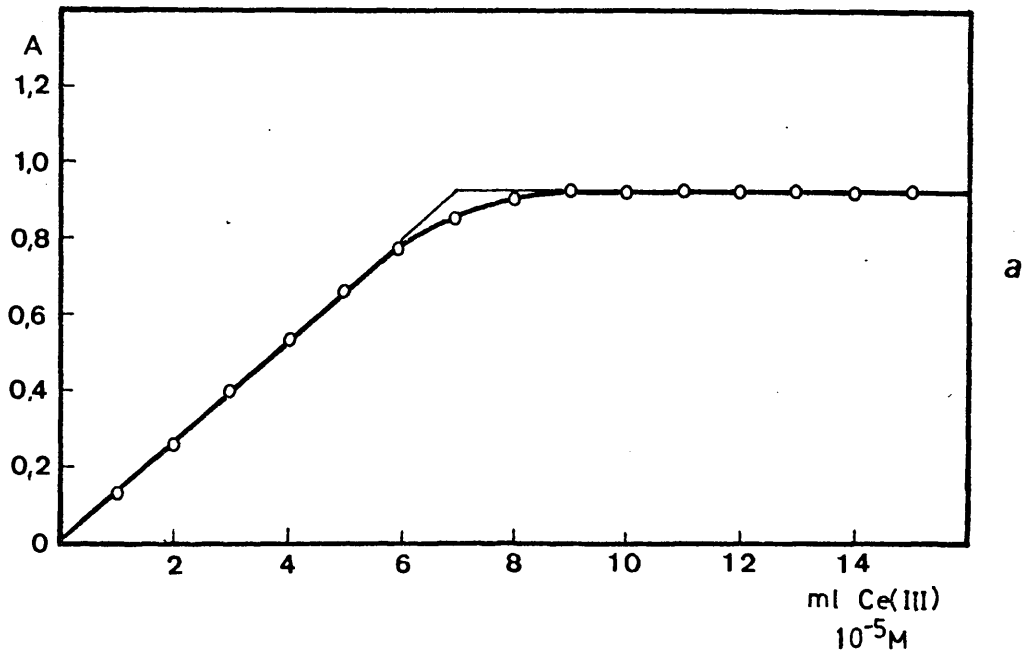


Fig 16

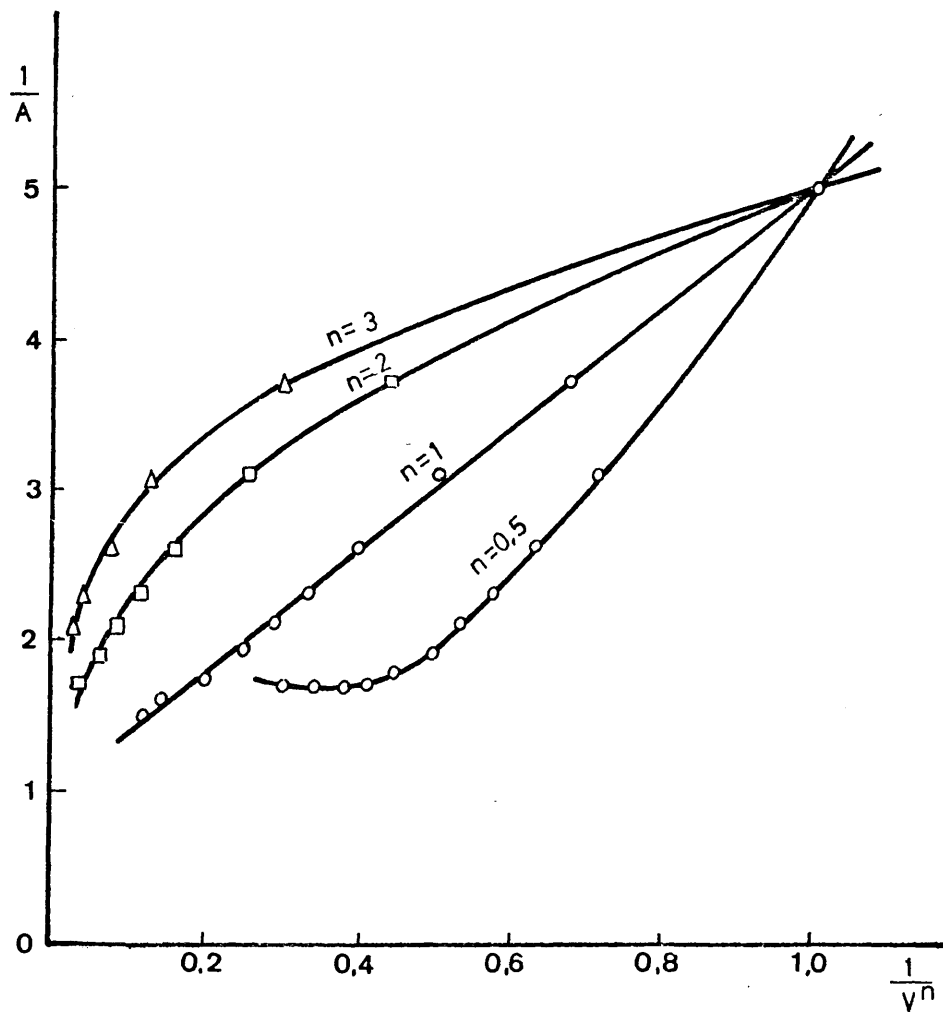


Fig 16 c

2.2.3.3.- Características del complejo ternario.-

De la misma forma que se hizo para el complejo binario han sido calculados los valores de la absorptividad (a) y absorptividad molar (ϵ) a la longitud de onda de trabajo.

$$a = 9,63 \times 10^1 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times l$$

$$\epsilon = 1,35 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times l$$

siendo la sensibilidad espectrofotométrica (57)

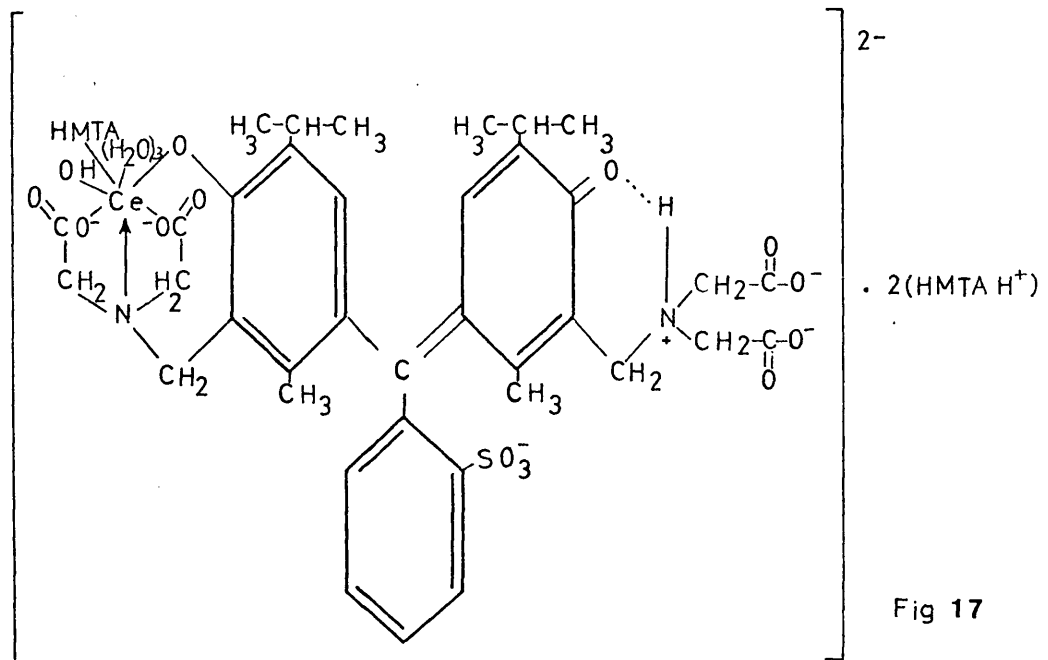
$$S = 1,04 \times 10^{-2} \text{ } \mu\text{g}/\text{cm}^2$$

Se ha calculado la constante de disociación aparente, de la misma forma que en el complejo binario, es decir, a partir de los valores del grado de disociación aparente, (métodos de la fracción molar y variaciones continuas): $\alpha = 8,1\%$ ($C_0 = 7 \times 10^{-5} \text{ M}$)

A partir de estos datos se obtiene un valor para la constante de disociación del complejo ternario de

$$K_d = (2,83 \pm 0.3) \times 10^{-12} \text{ moles/litro (t = 20}^\circ\text{C)}$$

considerando una estructura para este: (Fig. 17)



2.2.3.4.- Curva de calibrado.-

Manteniendo constante la concentración del colorante (10^{-2} mol/100 ml) se ha realizado la curva de calibrado para el complejo ternario en las condiciones de trabajo más generales pH = 6,5, longitud de onda - 590 nm y fuerza iónica 0,01 M, (Fig. 18). El complejo - cumple la ley de BEER en el intervalo de 0,005 a 0,85 ppm de Ce(III), comprobándose mediante la curva de RING-BLOOM (71) que el intervalo de concentraciones donde se comete menor error fotométrico está comprendido entre 0,02 y 0,80 ppm de Ce(III).

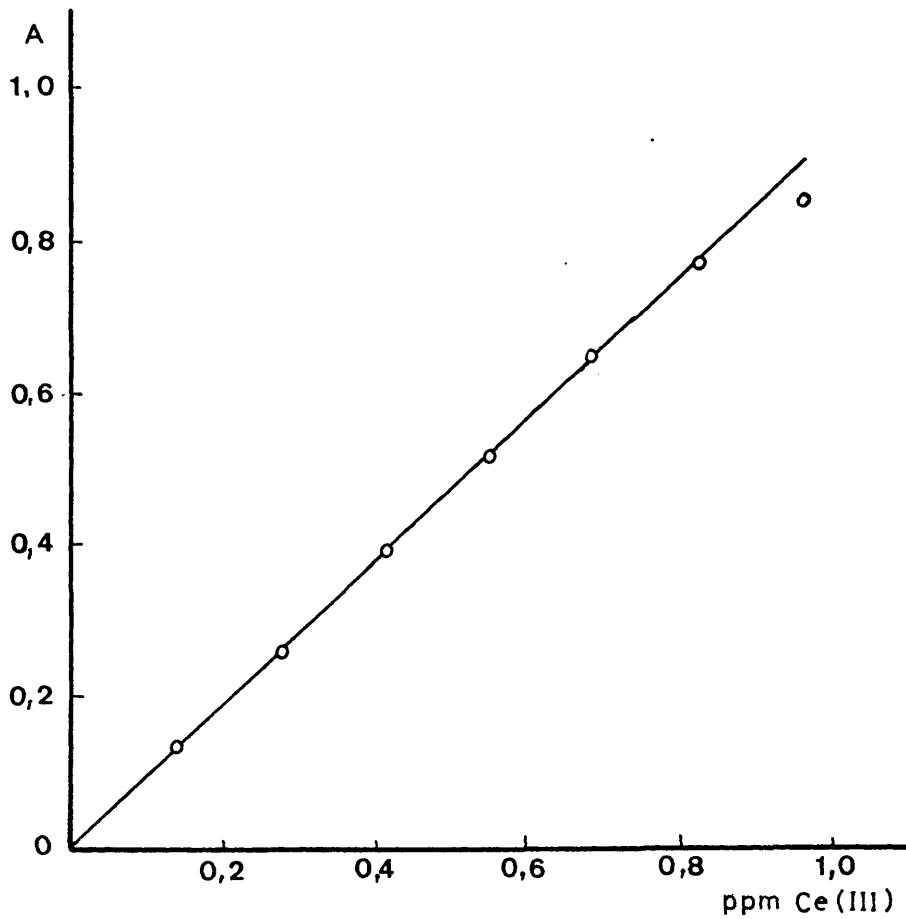


Fig 18

2.2.3.5.- Cálculo de la exactitud y de la precisión.-

2.2.3.5.1.- Determinación de la exactitud.-

La exactitud de las medidas individuales se ha determinado a partir de los datos experimentales de la curva de calibrado.

TABLA XIVa

Muestra	μg puestos	μg encontrados	Error μg	%
1	280,2	285,8	$\pm 5,60$	± 2
2	350,3	350,1	- 0,2	-0,06
3	420,4	420,6	$\pm 0,2$	0,05
4	448,4	447,9	- 0,5	-0,1
5	518,4	517,8	- 0,6	-0,1
6	560,5	563,2	$\pm 2,7$	0,5
7	602,5	602,5	0	0
8	644,6	644,9	$\pm 0,3$	$\pm 0,05$
9	714,6	714,9	$\pm 0,3$	$\pm 0,04$

2.2.3.5.2.- Determinación de la precisión.-

Los datos para obtener la precisión se han obtenido mediante análisis múltiple de soluciones conteniendo en todos los casos 0,549 p.p.m. de Ce(III), en las condiciones experimentales del método (pH 6,5 y $\lambda = 590 \text{ nm.}$)

TABLA XIVb

Muestra	p.p.m. de Ce(III) \bar{X}	d	d ²
1	0,500	0,013	1,69x10 ⁻⁴
2	0,475	- 0,012	1,44x10 ⁻⁴
3	0,495	0,008	0,64x10 ⁻⁴
4	0,473	- 0,014	1,96x10 ⁻⁴
5	0,473	- 0,014	1,96x10 ⁻⁴
6	0,485	- 0,002	0,04x10 ⁻⁴
7	0,496	0,009	0,81x10 ⁻⁴
8	0,483	- 0,004	0,16x10 ⁻⁴
9	0,481	- 0,006	0,36x10 ⁻⁴
10	0,510	0,023	5,29x10 ⁻⁴

Para el conjunto de los datos expuestos al valor de la desviación típica resulta ser de

$$S = \pm 0,013 \text{ p.p.m. de CeIII}$$

siendo el intervalo de confianza μ , supuesto que las medidas se realizan con una probabilidad de error del 5% (t = 2,26)

$$\mu = 0,487 \pm 0,009 \text{ ppm}$$

2.2.3.6.- Estudio de las interferencias.-

Se ha realizado un estudio de los iones que pueden ejercer una influencia sobre la reacción, inhibiéndola o dando lugar a una reacción anómala. El estudio de las interferencias se ha realizado sobre una solución que contiene 0,603 p.p.m. de Ce(III), en las condiciones experimentales ya indicadas en el apartado 2.2.3.4. añadiendo la sustancia extraña en cantidades que representan una concentración 10 veces superior a la concentración de cerio (III). Los resultados se representan en la Tabla XV.

Se ha elegido, como criterio para determinar el nivel de error máximo permisible, debido a la presencia de sustancias extrañas, el de KIRKBRIGHT (85), por creerlo el más adecuado con las condiciones experimentales; así, no se considera interferencia la sustancia que produce una variación la absorbancia menor que el doble del valor de la desviación normal de la absorbancia de soluciones exentas de ellas. Los iones señalados con un asterisco, según este criterio, no presentan interferencia.

2.2.3.6.1.- Eliminación de las interferencias.-

Como se ha visto en el apartado anterior son muchas las interferencias que presenta la reacción debido a la poca selectividad del colorante en su reacción con cationes, siendo las debidas a los aniones de menor

TABLA XV

Ión extraño añadido	$\lambda = 590 \text{ nm}$	Ión extraño añadido	$\lambda = 590 \text{ nm}$
---	0,600	SCN ⁻	0,580
CO ₃ ²⁻	0,505	F ⁻	0,400
C ₂ O ₄ ²⁻	1,20	* ClO ₄ ⁻	0,598
TrH ₄ ²⁻	0,505	* Cl ⁻	0,600
* CN ⁻	0,604	BrO ₃ ⁻	0,578
* NO ₃ ⁻	0,600	* Br ⁻	0,600
* NO ₂ ⁻	0,604	IO ₃ ⁻	0,585
PO ₄ ³⁻	0,114	* I ⁻	0,602
* SO ₄ ³⁻	0,600	* BO ₂ ⁻	0,602
* S ₂ O ₃ ²⁻	0,600	CrO ₄ ²⁻	0,464
S ²⁻	0,371	EDTA	0,094
* K(I)	0,600	Er(III)	1,26
Cu(II)	0,938	Yb(III)	1,19
* Ag(I)	0,596	* Tl(I)	0,604
* Mg(II)	0,600	Zr(IV)	0,143
* Ca(II)	0,604	Th(IV)	0,130
* Sr(II)	0,600	* Sn(II)	0,600
* Ba(II)	0,600	Pb(II)	0,735
* Zn(II)	0,603	Nb(V)	0,510
Cd(II)	0,937	As(V)	0,135
Hg(I)	0,880	As(III)	0,458
Hg(II)	0,842	* Sb(III)	0,595
* Al(III)	0,600	Bi(III)	0,460
La(III)	1,06	Cr(III)	0,104
Pr(III)	1,10	UO ₂ ²⁻	0,652
Nd(III)	1,08	Mn(II)	0,770
Sm(III)	1,16	Fe(III)	0,345
		CO(II)	1,01
		Ni(II)	0,970

importancia, pués de forma general y exceptuando el caso de los de caracter fuertemente complejante, la formación del complejo ternario es la reacción predominante.

Se ha tratado de eliminar las interferencias introduciendo en la solución enmascarantes que no afecten a la reacción principal; de todos los utilizados unicamente dió resultado positivo la tiourea, que eliminó las interferencias de bismuto(III) y hierro (III). En presencia de HMTA son numerosos los cationes que precipitan, sin embargo se produce al mismo tiempo la coprecipitación del hidróxido de cerio (III) en la mayoría de los casos, que no se redissuelve en exceso de compuesto aminado. La adición posterior del colorante da lugar a la formación, total o parcial de quelatos con el ión cerio(III) y el interferente.

2.3.- ESTUDIO ANALITICO DEL COMPLEJO FORMADO POR
EL ION Ce(IV) Y AZUL DE METILTIMOL.

2.3.1.- ESTUDIO DEL COMPLEJO BINARIO FORMADO POR
Ce(IV) Y MTB.

El objeto del presente estudio, es la formación de un complejo de naturaleza binaria entre el reactivo azul de metiltimol y el ión Ce(IV). Se va a llevar a cabo este estudio mediante una sistemática paralela a la aplicada en el caso del ión estudiado anteriormente, Ce(III), con el fin de poder comparar los resultados obtenidos en ambos casos.

Cabe esperar, como se hizo notar en la parte teórica, que el ión Ce(IV) se compleje con mayor facilidad que el Ce(III), debido a su mayor carga y menor radio iónico (10); sin embargo, y debido a su posibilidad de reducción, habrá que tomar una serie de precauciones a la hora de utilizarlo en disolución, que no eran necesarias en el caso del ión Ce(III).

La acidez del medio ha sido ajustada mediante soluciones de NaOH-SO₄H₂. El empleo de este ácido en lugar de nítrico, se debe a diferentes razones entre las que cabe destacar el hecho de que el potencial del sistema Ce(IV)/Ce(III) es mayor en medio nítrico que en medio sulfúrico (11), por lo que las reacciones de oxidación serán más lentas en este último medio. Al partir de una sal de cerio recomendado por la bibliografía (72): sulfato cérico amónico (SO₄)₄Ce(NH₄)₄·2 H₂O, en la que el Ce(IV) forma un complejo estable con el anión sulfato $[Ce(SO_4)_3]^{2-}$ (73), una gran concentración de éste, estabilizará por lo tanto, las disoluciones de dicho ión. Se han empleado disoluciones de Ce(IV) 10⁻³M, en medio ácido sulfú-

rico 0,07 M.

2.3.1.1.- Influencia del pH en el complejo MTB/Ce(IV)

Se ha realizado el estudio obteniendo los espectros del complejo MTB/Ce(IV), suponiendo, a priori, que su estequiometría fuese igual a la del formado con el ión Ce(III) es decir ML.

Procedimiento.-

Los espectros han sido obtenidos por dilución a 100 ml de 5,0 ml de MTB $10^{-3}M$ con 5,0 ml de Ce(IV) $10^{-3}M$, ajustando los diferentes pH con soluciones de NaOH y SO_4H_2 antes de la dilución total. Los espectros de absorción de estas soluciones han sido realizados en el intervalo comprendido entre 350 y 700 nm en cubetas de vidrio de 1 cm de espesor.

En la Figura 19 se muestra la familia de curvas del complejo Ce(IV)/MTB. Se observa que existe un efecto hipocfómico sobre la banda de 440 nm al aumentar el pH (incluso si se compara con la misma banda del colorante) con un desplazamiento batocrómico más acusado que en el MTB, desde 440 nm, a pH 2-4 hasta 510 nm, a pH 7. A pH 9-10 se insinúa como una joroba a 520-530 nm, por solapamiento con la banda de 600 nm, que empieza a aparecer a pH 5. Si se comparan con los espectros del colorante (Fig. 3a) estos resultados, se

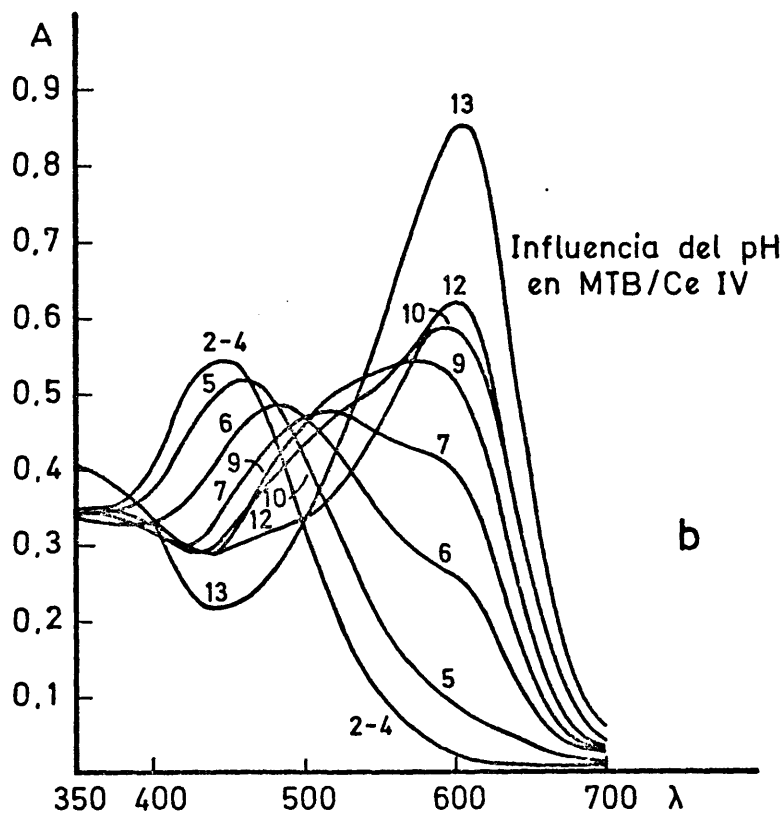
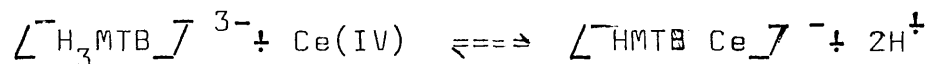


Fig.19

observa, que a pH 6 el espectro del complejo tiene la misma banda a 600 nm, aunque hipocrómica con respecto a la que el colorante muestra a pH 7, es decir cuando en el MTB se forma el "zwitterion" fenólico con el grupo iminodiacético. Esto hace suponer que se ha formado un nuevo ciclo a pH inferior, es decir que en vez de ciclarse por puente de hidrógeno, el ión Ce(IV) ha sustituido dos hidrógenos (uno fenólico y otro del ión amonio cuaternario) para formar el quelato. A pH 6 la

especie del MTB predominante es la 3, luego tiene lugar la reacción:



Esta reacción tiene lugar, aunque en menor extensión hasta pH 12 (efecto hipercrómico del complejo sobre el colorante).

Se pueden observar, al igual que en el complejo de Ce(III), dos puntos isosbéticos: uno formado por las curvas espectrales de pH 6 a 10, a 510 nm y otro correspondiente a las curvas de pH 2-4 y 12-13 a 500 nm que es el mismo que aparece en el MTB, por lo que se supone que a esos pH no hay reacción. A pH 5 la curva es intermedia entre esas dos familias.

Este proceso de formación se observa mejor en la curva diferencial, es decir $A = f(\text{pH})$ que se muestra en la figura 20, con absorbancia máxima a pH 6,5. El cambio de ácido no influye en los espectros del reactivo a los diferentes pH estudiados. Al pH de trabajo el color del complejo es rojo vivo siendo el del colorante, en las mismas condiciones, naranja fuerte.

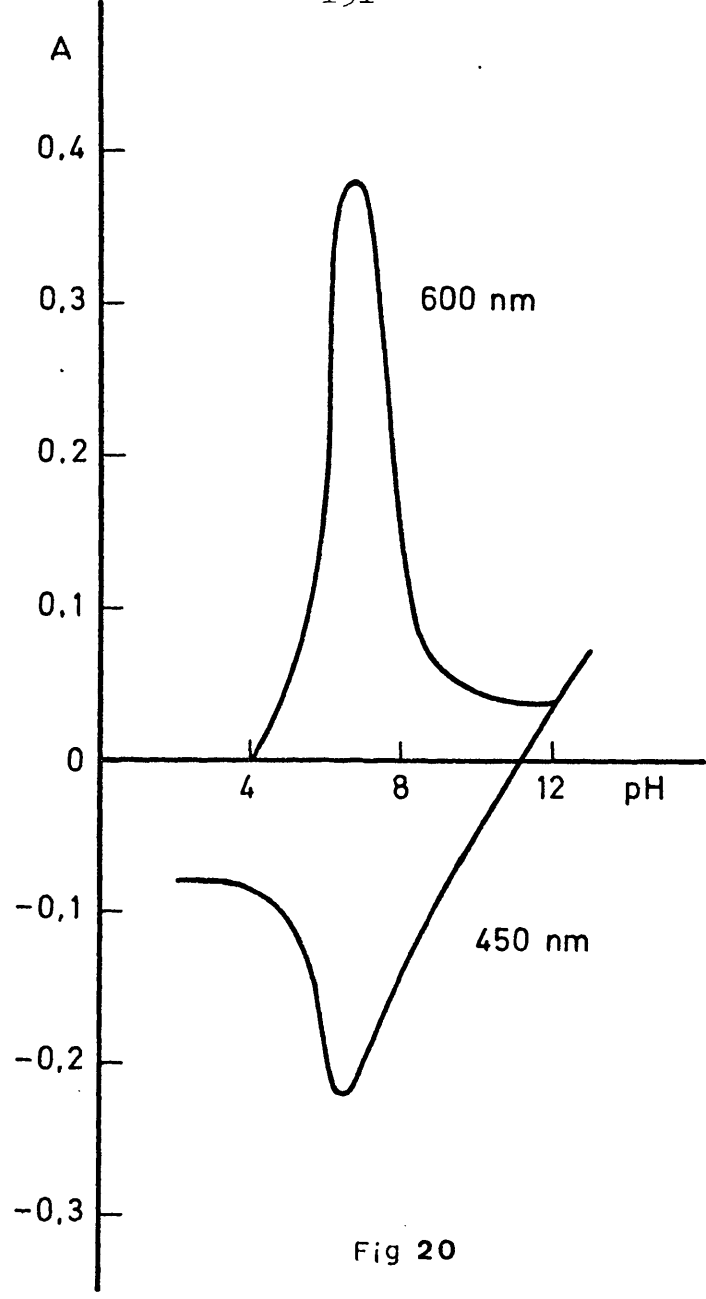


Fig 20

2.3.1.2.- Estudios cinéticos: Cronotropía y fototropía. Influencia de la temperatura.

Se ha realizado un estudio de la estabilidad con respecto al tiempo de soluciones del complejo en las condiciones óptimas de pH y concentración, operando de modo análogo al expuesto en la sección 2.1.2. . El complejo MTB/Ce(IV), se forma inmediatamente y es muy estable como cabía esperar, permaneciendo la diferencia de absorbancias entre el reactivo y el

complejo, en ausencia de luz, constante durante varios días.

La exposición directa a la luz solar fuerte no ejerce ningún efecto sobre el complejo durante un periodo de exposición menor de tres horas. Por encima de este valor, se produce un ligerísimo efecto hipocrómico sobre ambas bandas, efecto que va acentuándose al transcurrir el tiempo, siendo sin embargo poco apreciable.

Un aumento de temperatura no superior a 50°C no presente influencia sobre el espectro del complejo MTB/Ce(IV), observándose a 80°C un pequeño efecto hipocrómico sobre la banda de 590 nm.

2.3.1.3.- Influencia de la fuerza iónica.-

Se ha observado la influencia que la fuerza iónica del medio ejerce sobre el complejo binario MTB/Ce(IV) utilizando como sales nitrato potásico, sulfato y perclorato sódico de forma que la μ total fuera igual a 0,005, 0,01, 0,05, 0,1, 0,5 y 1M. El complejo binario presenta una gran estabilidad, respecto a ésta, siendo el comportamiento similar para todos los tipos de sales estudiadas. A valores superiores a 0,1M se produce un ligerísimo efecto hipsocrómico e hipocrómico sobre el espectro del complejo, que hasta valores de fuerza iónica superiores a 0,5 M es todavía poco apreciable.

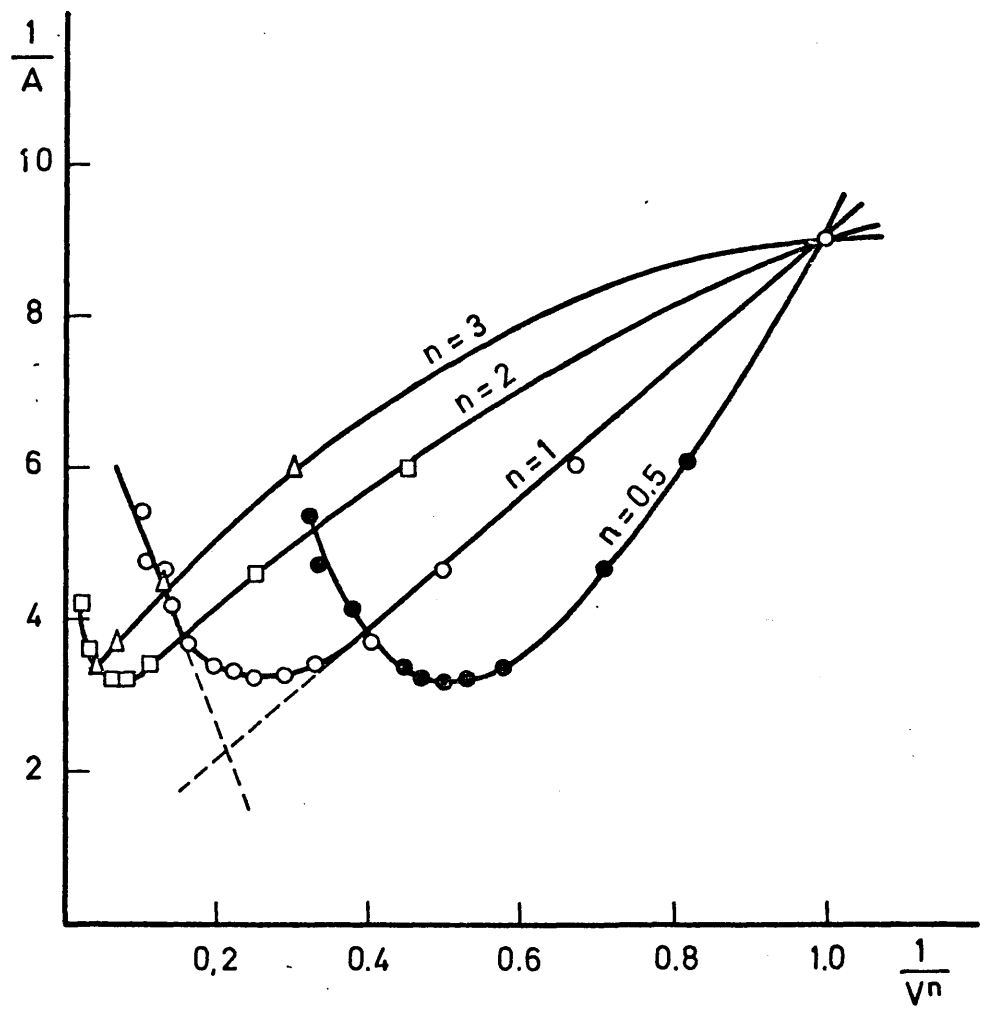


Fig. 21 c

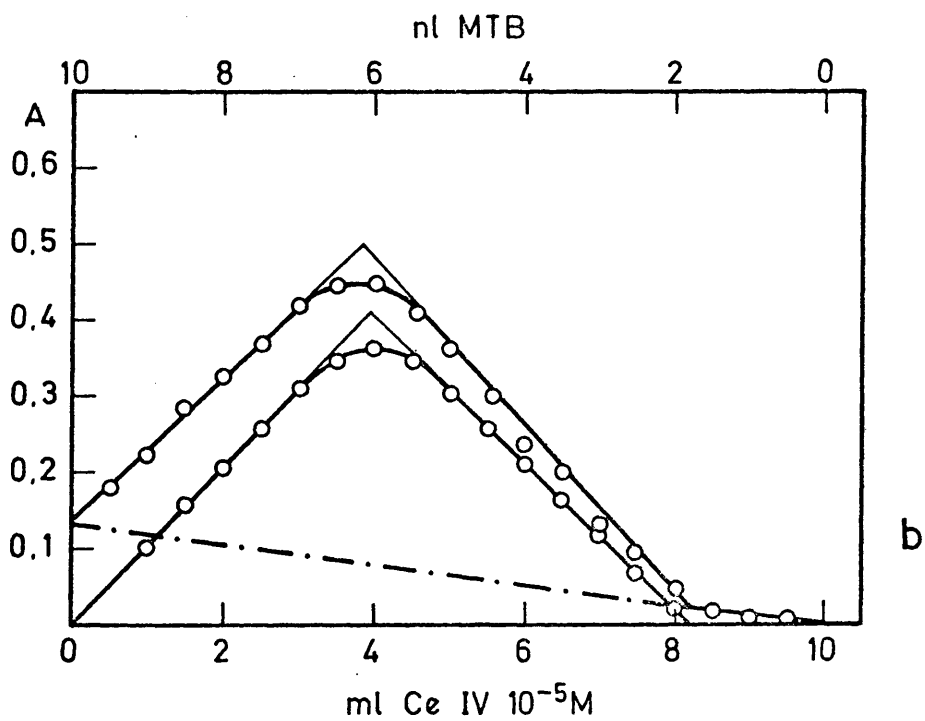
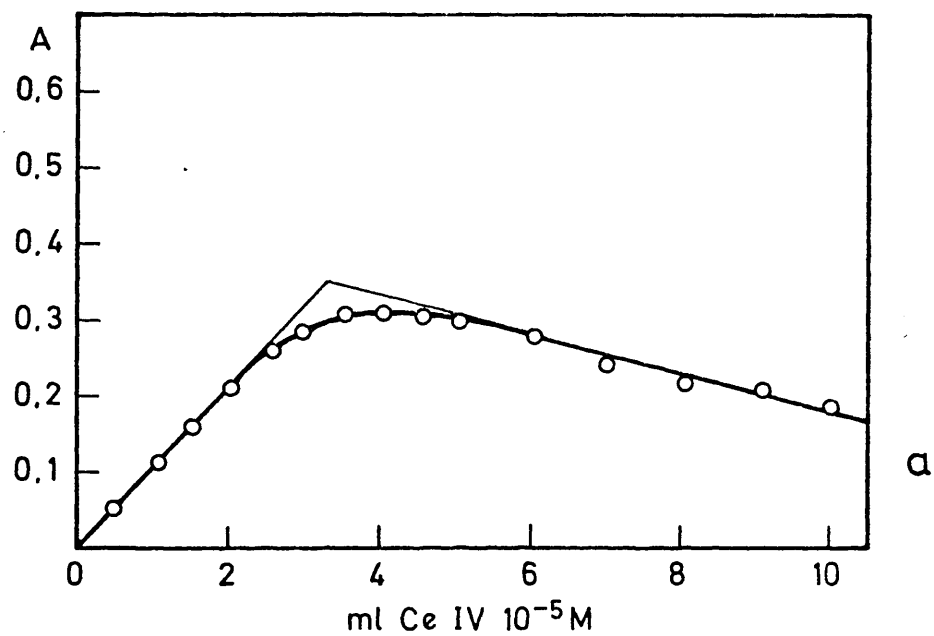


Fig.21

2.3.1.4.- Composición de los complejos formados por Ce(IV) y Azul de Metiltimol.-

Al igual que se ha realizado en la sección 2.2.1.3. se ha estudiado la composición de los complejos formados por el ión Ce(IV) y azul de metiltimol - por los métodos de la fracción molar o de YOE y colaboradores (52,52), de las variaciones continuas o de JOB(54), reformada por VOSBURGH y COOPER (55), y de la línea recta o de ASMUS (56).

2.3.1.4.1.- Método de la fracción molar.-

Se han realizado las medidas de $A = f(c)$, a pH 6,5 y longitud de onda de 590 nm, que son los valores obtenidos encontrados en un apartado anterior (ver 2.3.1.1.). Los resultados obtenidos se muestran en la figura 21 a. En ella puede observarse que las dos rectas se cruzan a una relación M/L, $3,3/5 = 0,7 \approx 1$, por ser el ligando utilizado del 70% de pureza, resultado acorde con los obtenidos anteriormente. Cuando hay un exceso de catión la recta adquiere una pendiente negativa, en contradicción aparente con el hábito que debería tener, es decir, pendiente positiva aunque de valor muy pequeño, aproximadamente cero, por ser el ión cérico debilmente coloreado a las concentraciones empleadas. Esto es debido a que el Ce(IV), por ser un oxidante fuerte, oxida bien al MTB libre, procedente de la

disociación del complejo, o bien el mismo complejo con lo que la absorbancia disminuye.

2.3.1.4.2.- Método de las variaciones continuas.-

En las mismas condiciones experimentales del apartado anterior, es decir pH 6,5 y $\lambda = 590$ nm se han efectuado las experiencias con vistas a obtener $A = f(\sum C_{iM}, C_{iL})$, siendo la suma de las concentraciones - constante. Los resultados experimentales se muestran en la figura 21 b. En ella puede observarse que las - dos rectas que definen este método, se cortan en un punto de relación $M/L = 3,9/6,1 = 0,7$, es decir, aproximadamente uno. Cuando la proporción M/L es grande predomina la oxidación del ligando sobre la quelación y por esto decrece tanto la absorbancia entre las relaciones M/L : 10/0 y 8,5/1,5. También puede ser esta la explicación de la mayor disminución de la absorbancia para la relación M/L mayor que la unidad.

2.3.1.4.3.- Método de la línea recta.-

En la figura 21 c se muestran las curvas obtenidas para los valores de $n = 0,5; 1; 2; y 3$ según consta en la tabla siguiente. Tabla XVI.

TABLA XVI

Valores de $1/A$ y $1/V^n$ para el complejo Ce(IV)/MTB

A _i	1/A _i	V*	1/V ⁿ			
			n=0,5	n=1	n=2	n=3
0,050	20	0,5	1,42	2	4	8
0,110	9,09	1,0	1	1	1	1
0,165	6,06	1,5	0,71	0,50	0,25	0,13
0,270	3,70	2,5	0,63	0,40	0,16	0,07
0,290	3,45	3,0	0,58	0,33	0,11	0,04
0,310	3,23	3,5	0,53	0,29	0,08	0,02
0,310	3,23	4,0	0,50	0,25	0,06	0,016
0,300	3,33	4,5	0,47	0,22	0,05	0,01
0,295	3,39	5,0	0,45	0,20	0,04	-
0,275	3,64	6,0	0,41	0,17	0,03	-
0,240	4,17	7,0	0,36	0,14	0,02	-
0,215	4,65	8,0	0,35	0,13	0,016	-
0,210	4,76	9,0	0,33	0,11	0,01	-
0,185	5,41	10,0	0,32	0,10	-	-

V* es el volumen de Ce(IV) 10^{-5} M valorado frente a 5,0 mL de MTB 10^{-5} M del 70% de pureza.

Se observa en la Fig. 21 c que cumple la condición de línea recta para $n = 1$, hasta un volumen de 3,5 ml. También existe otra línea recta comprendida para $V > 6,0$ y $n = 1$. Esto se puede interpretar suponiendo que para $V < 3,5$ ml hay quelación y a $V > 6,0$ existe un decrecimiento de la absorbancia por oxidación del MTB debido al exceso de Ce(IV) y disminución por tanto, de la cantidad de complejo presente en la disolución.

Para tratar de evitar la oxidación del complejo al trabajar en exceso de ión metálico, se han repetido los métodos anteriores añadiendo el cerio(IV) sobre una solución de MTB en medio básico, con objeto de que la disminución en la acidez del medio disminuya el poder oxidante del ión. Sin embargo, los resultados obtenidos al pH de trabajo (6,5) han sido idénticos a los anteriormente expuestos, hasta concentraciones menores o ligeramente mayores a los correspondientes al punto estequiométrico. Para valores muy superiores a estas se produce la precipitación del Ce(IV) como hidróxido.

2.3.1.5.- Características y posible estructura del complejo binario.

Se han calculado los valores de la absorptividad (a) y absorptividad molar (ϵ), a la longitud de onda de trabajo ($\lambda = 590$ nm.)

$$a = 7,14 \times 10^1 \text{ g}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l.}$$

$$\epsilon = 1,00 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l.}$$

siendo la sensibilidad espectrofotométrica (57)

$$S = 1,40 \times 10^{-2} \mu\text{g}/\text{cm}^2$$

Es decir, que se podría determinar mediante la formación de este complejo 0,014 μg de Ce, utilizando cubetas cuya sección fuera de 1 cm cuadrado, cuando la lectura de la absorbancia en el espectrofotómetro fuera de 0,001.

La constante de estabilidad aparente se ha calculado mediante las curvas obtenidas en los métodos de la fracción molar y variaciones continuas (Fig. 21 a y b).

El grado de disociación aparente, α , tiene un valor:

a) $\alpha = 13,0 \%$ ($C_0 = 3,5 \times 10^{-5} \text{ M}$ de (Ce IV))

b) $\alpha = 12,2\%$ ($C_0 = 3,9 \times 10^{-5} \text{ M}$ de (Ce IV))

siendo la constante de disociación aparente

$$K_d = (6,80 \pm 0,2) \times 10^{-7} \text{ moles/litro}$$

Al quelato formado por MTB y Ce(IV) se le puede asignar la estructura siguiente, teniendo en cuenta que el pH óptimo de reacción es 6,5 y que la especie iónica que reacciona es la $\text{Ce}(\text{OH})_2^{2+}$. (Ver Fig. 2 b). El complejo formado es de naturaleza aniónica (Fig.22)

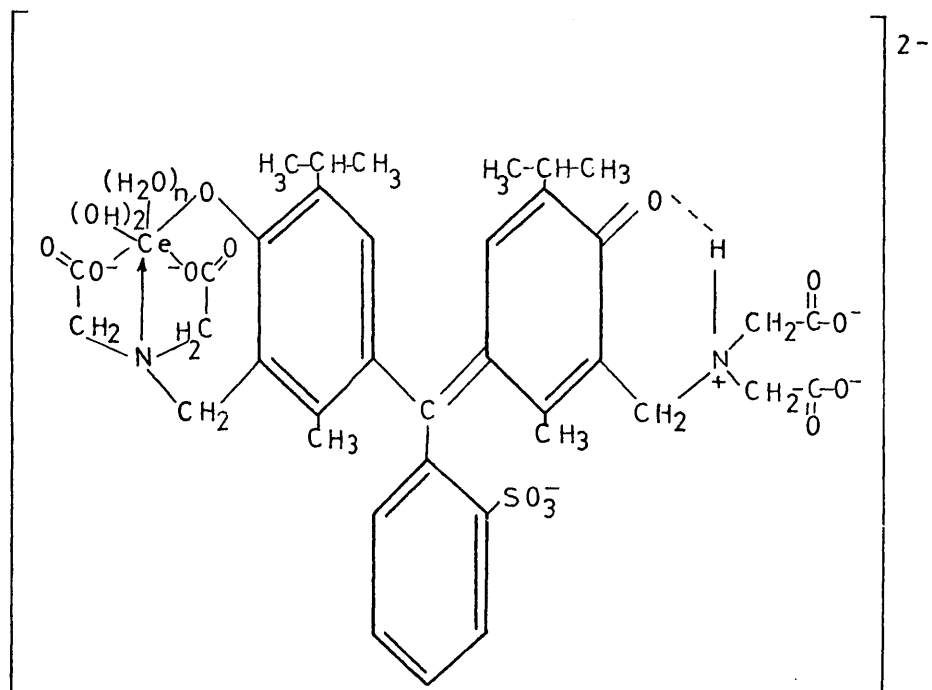


Fig 22

Para concentraciones de Ce(IV) superiores a las correspondientes al punto estequiométrico, se produciría la reacción de oxidación, destruyéndose el complejo, y formándose probablemente un derivado del trifenilmetano, el azul de timol (74), mientras que el resto complexónico quedaría en forma de un derivado de la sarcosina (75) que podría formar complejo con el cerio (III) formado. El azul de timol (pK₁=1,65 y

$pK_2 = 9,20$ a $\mu = 0$ (76) presentaría color amarillo al pH de trabajo, resultado que concuerda con la evolución observada en los espectros al trabajar en un exceso de ión metálico.

2.3.1.6.- Curva de calibrado.-

Se ha establecido la curva de calibrado para el complejo azul de metiltimol - Ce(IV) en las condiciones óptimas de trabajo, es decir pH 6,5, longitud de onda de 590 nm y fuerza iónica 0,01 M.

Representando absorbancias frente a p.p.m. de Ce(IV) se obtiene la gráfica representada en la Fig. 23, cumpliéndose la ley de BEER en el intervalo de 0,05 a 0,65 p.p.m. de Ce(IV)., comprobándose mediante la curva de RINGBOM (71) que el intervalo de concentraciones donde se comete menor error espectrofotométrico está comprendido entre 0,2 y 0,7 p.p.m.

2.3.1.7.- Cálculo de la exactitud y de la precisión.-

2.3.1.7.1.- Determinación de la exactitud.-

A partir de los datos obtenidos experimentalmente sobre la línea de calibrado se ha determinado la exactitud de las medidas individuales.

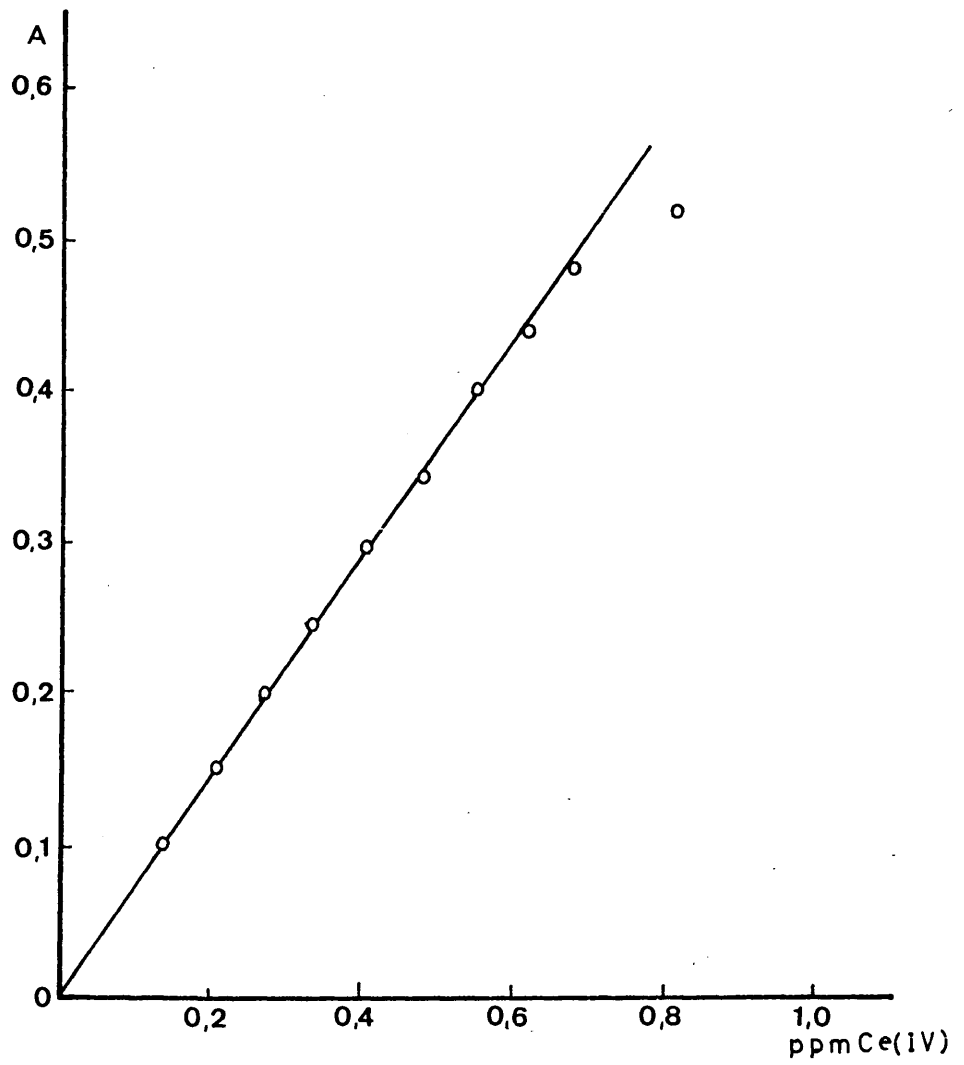


Fig 23

TABLA XVII

Muestra	μg puestos	μg encontrados	error μg	%
1	280,2	280,7	$\pm 0,5$	$\pm 0,18$
2	378,3	377,8	-0,5	-0,13
3	420,4	424,6	$\pm 4,20$	± 1
4	448,4	448,4	0	0
5	490,4	493,2	2,8	$\pm 0,6$
6	518,4	516,3	-2,1	-0,4
7	546,5	546,4	-0,1	-0,02
8	560,5	561,3	$\pm 0,8$	$\pm 0,14$
9	588,5	592,0	$\pm 3,53$	$\pm 0,6$

2.3.1.7.2.- Determinación de la precisión.-

La precisión ha sido obtenida mediante análisis múltiple de soluciones conteniendo en todos los casos 0,411 p.p.m. de Ce(IV), en las condiciones óptimas de trabajo (pH 6,5, longitud de onda de 590 nm y fuerza iónica 0,01 M).

TABLA XVIII

Muestra	p.p.m. de Ce(\bar{X})	d	d ²
1	0,411	0	0
2	0,404	-0,007	0,49x10 ⁻⁴
3	0,400	-0,011	1,21x10 ⁻⁴
4	0,397	-0,014	1,96x10 ⁻⁶
5	0,418 0,411	+0,007	0,49x10 ⁻⁴
6	0,431	+0,020	4,0 x10 ⁻⁴
7	0,404	-0,007	0,49x10 ⁻⁴
8	0,397	-0,014	1,96x10 ⁻⁴
9	0,438	+0,027	7,29x10 ⁻⁴

Para el conjunto de los datos expuestos el valor de la desviación típica resulta ser de:

$$S = \pm 0,015, \text{ siendo } \mu = 0,411 \pm 0,012 \text{ ppm}$$

2.3.2.- ESTUDIO DE LOS SISTEMAS COMPLEJOS TERNARIOS
FORMADOS POR EL ION $Ce(IV)$ -MTB Y COMPUESTOS
AMINADOS.-

Al igual que se hizo en la sección 2.2.2., se ha estudiado la posibilidad de formación de complejos ternarios utilizando como segundo ligando diferentes tipos de compuestos aminados.

El procedimiento seguido ha sido análogo - al ya dado en dicha sección, utilizando en todas las experiencias disoluciones de $Ce(IV) 10^{-3}M$ en medio ácido sulfúrico 0,07 M. Se ha estudiado en primer lugar la influencia producida sobre el colorante por estos compuestos aminados en medio ácido sulfúrico, observándose que un cambio en el ácido soporte no produce variaciones significativas respecto a las ya estudiadas en la sección 2.1.2.1.

Ha sido estudiada la influencia del orden de adición de los ligandos, considerándose como orden 2, al caso en que la adición de los dos ligandos tenga lugar antes que la del ión metálico. El orden 3 corresponde a la formación del quelato como fase previa a la adición del compuesto aminado. En este caso, el efecto producido por el orden de adición, va a ser mucho más significativo que en el caso del ión cerio(III) ya que se debe contar con el carácter oxidante del cerio (IV) y que su poder de oxidación va a venir condicionado no solo por su concentración relativa respecto a la del colorante y a la de la amina sino también por su mayor o menor coordinación al compuesto aminado.

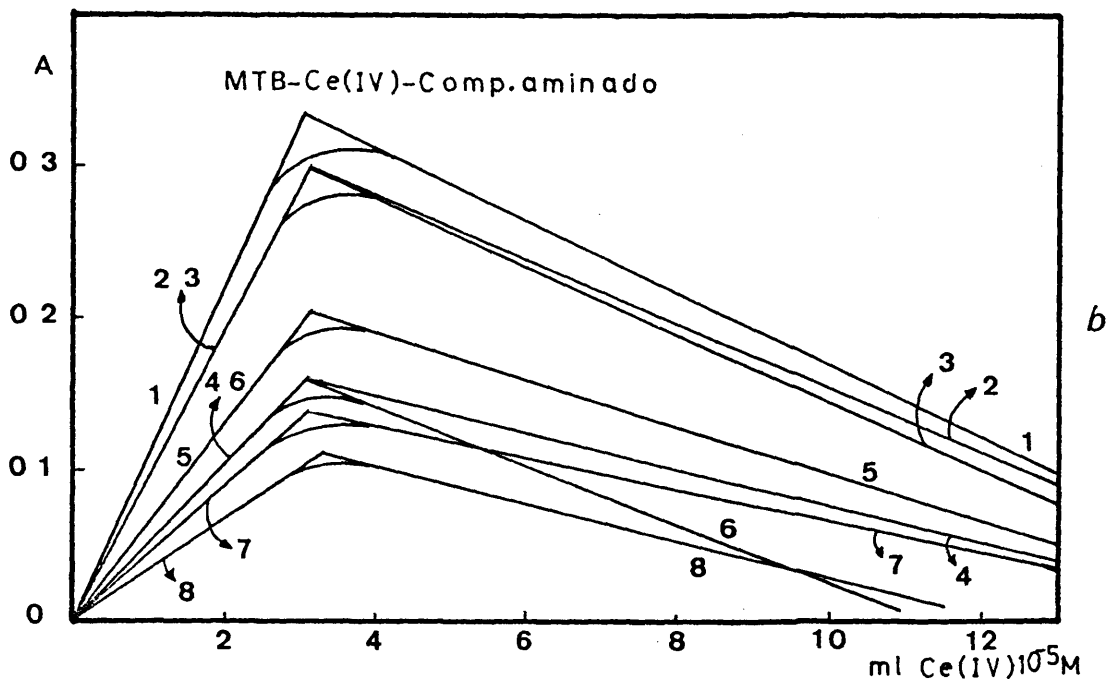
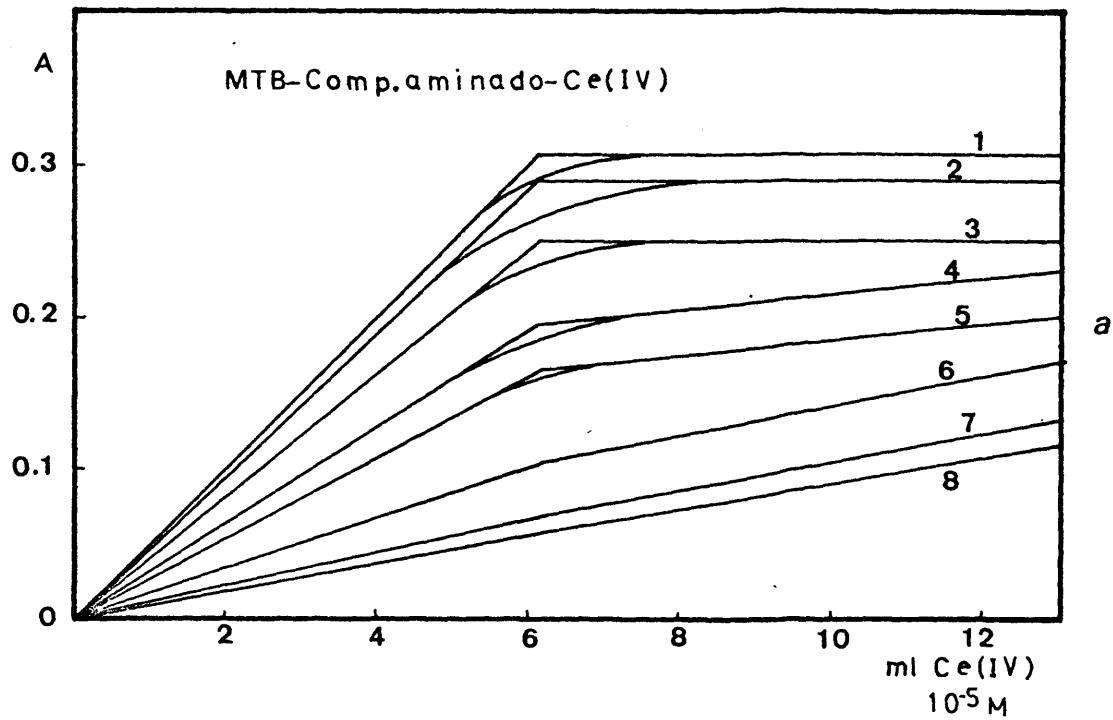
La sistemática seguida en este estudio, difiere en parte de la utilizada en el caso del cerio (III), ya que en primer lugar se han observado los tipos de complejos que pudieran aparecer y una vez conocidos estos y su posible estequiometría, se ha llevado a cabo un estudio de sus espectros de absorción. Se ha trabajado en todos los casos a temperatura ambiente (20°C) y fuerza iónica no controlada ya que se ha observado que la variación de esta no influye en las medidas espectrofotométricas.

2.3.2.1. ⇒ Composición de los complejos ternarios Ce(IV)
-MTB-compuesto aminado.-

Se ha realizado un estudio utilizando el método de la fracción molar para cada uno de los compuestos aminados utilizados, según los dos órdenes de adición. Se ha mantenido constante la concentración de la amina, aumentando de forma gradual la del ión metálico.

Los resultados obtenidos se muestran en la Fig. 24 a y b, pudiéndose observar una clara influencia del orden de adición en la estequiometría de los complejos formados, sin embargo, para un mismo orden de adición, los resultados son similares para todos los compuestos aminados utilizados.

En el caso de la adición de la amina antes



1-HMTA 2-PIRIDINA 3-PIRAZOL 4-IMIDAZOL 5-PIPERACINA
6-ETILENDIAMINA 7-PROPILENDIAMINA 8- PIPERIDINA

Fig 24

del ión metálico (curvas 2), se observa (Fig. 24 a), un único punto de corte en todas las curvas correspondientes a una estequiometría 2 Ce(IV):1 MTB. Para concentraciones de cerio(IV), superiores a la correspondiente a la estequiometría del complejo, la absorbancia aumenta o se mantiene constante (caso de la HMTA y piridina), siendo la pendiente distinta según el compuesto aminado.

Si se observan las curvas correspondientes al orden de adición 3, (Fig. 24 b) es decir, formando en primer lugar el quelato y añadiendo la amina al final, se advierte también un único punto de corte, pero esta vez correspondiente a una estequiometría 1 Ce(IV):1 MTB, semejante a la ya observada en el complejo binario. Como en este caso, un exceso de Ce(IV) oxida al colorante destruyendo el quelato, con lo que se produce una disminución de la absorbancia, más marcada a medida que aumentamos la concentración de ión metálico.

Un problema práctico a tener en cuenta es el pH del medio proporcionado por el carácter ácido-base de cada compuesto aminado estudiado. Así, los compuestos aminados que actúan como reguladores ácido-base al valor del pH de trabajo, no presentan ningún problema en cuanto a su comportamiento y reproducibilidad de las medidas. Sin embargo, en el caso del empleo de aminas muy básicas, al trabajar en exceso de cerio(IV), éste, precipita como hidróxido con el consiguiente impedimento de la medida espectrofotométrica. Este pro-

blema se intentó resolver añadiendo el compuesto aminado a la solución mantenida a pH ácido, pero en este caso, se favorece la actuación como oxidante del ión metálico (a lo que contribuye por otra parte la disminución de la concentración de la especie no cargada de la amina y portanto, su carácter complejante), obteniendo en la mejor parte de los casos resultados parecidos a los correspondientes a las curvas 3, pero con escasa reproducibilidad. Este mismo efecto se produce si disminuimos de forma apreciable la concentración de los compuestos aminados, independientemente del valor de su pKa.

2.3.2.2.- Espectros de absorción de los complejos ternarios.

En la Figura 25 están representados los dos tipos de complejos ternarios correspondientes a los compuestos aminados: pirazol, piperacina, etilendiamina y piperidina. Se puede observar, que en el caso del orden de adición MTB-comp. aminado-Ce(IV) (curvas 2), el máximo de absorción que aparece a 590 nm está poco señalado con respecto al del complejo ternario formado en el orden de adición MTB-Ce(IV)-comp. aminado, (curvas 3), llegando en la mayoría de los casos a desaparecer totalmente.

En el caso de las curvas 2, dependiendo del compuesto aminado utilizado, aparece un máximo de ab-

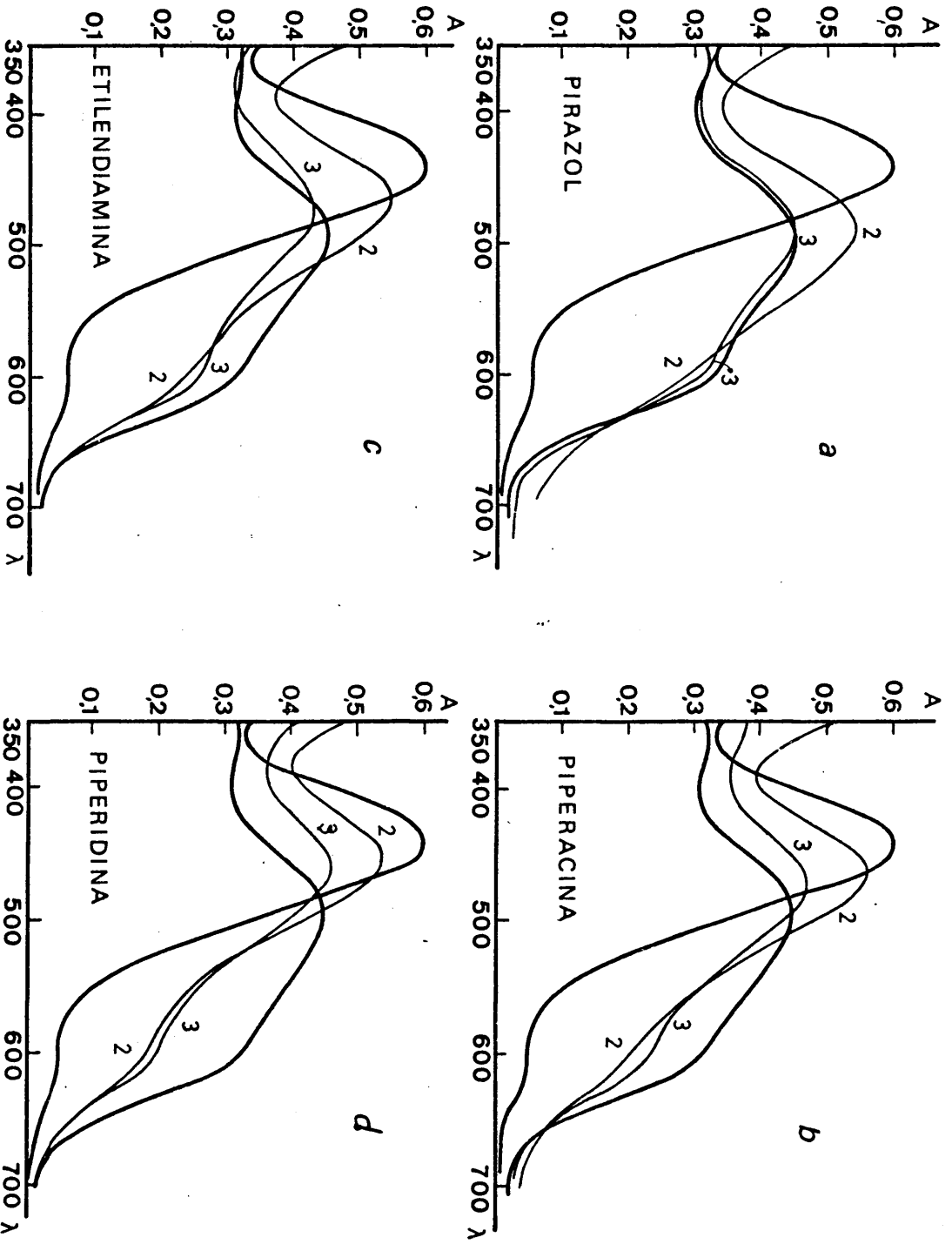
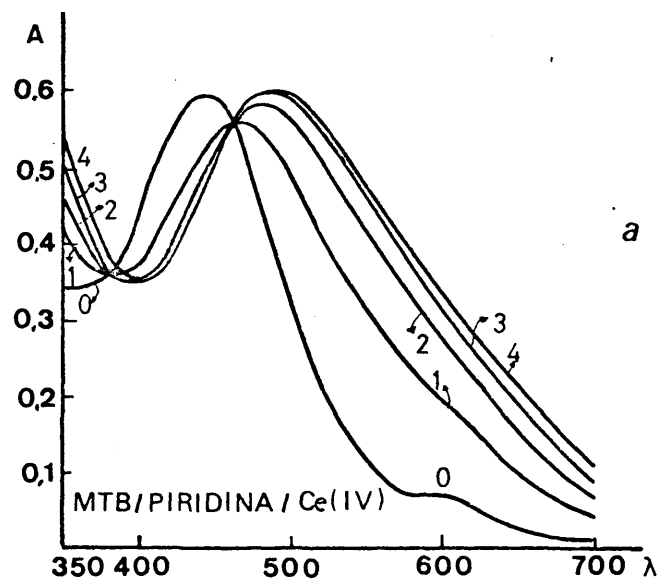


Fig 25

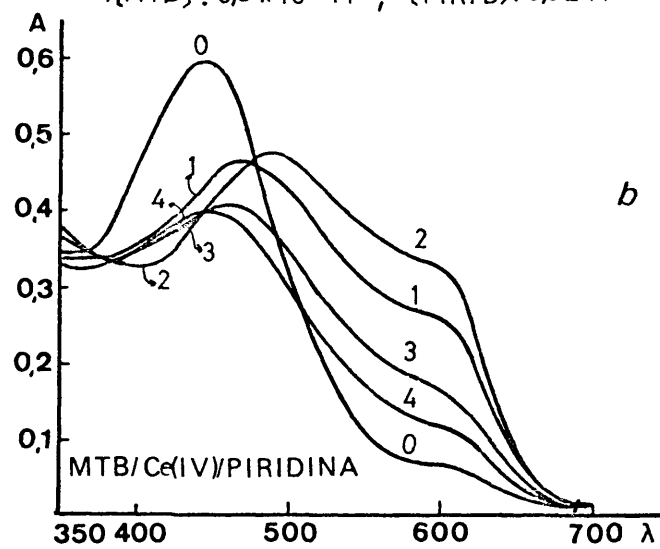
sorción entre 455 y 450 nm, siendo dicho máximo en todos los casos hipercrómico e hipsocrómico con respecto al correspondiente a las curvas 3, que aparece en el intervalo comprendido entre 465 y 495 nm.

Si comparamos los espectros de absorción de los complejos ternarios con el correspondiente al complejo binario, se puede observar cómo las curvas 2 presentan un efecto hipercrómico e hipsocrómico sobre la banda con máximo de absorción, a 500 nm, del complejo binario, siendo en todos los casos hipocrómico con respecto a la banda de máximo a 590 nm. Este hipocromismo se observa también en las curvas 3, sin embargo el efecto producido sobre la banda de 500 nm puede ser hiper-crómico o hipocrómico, según el compuesto aminado utilizado, aunque siempre se observa un efecto hipocrómico sobre la misma.

En la Fig. 26 a y b están representadas las curvas de absorción en el intervalo de longitudes de onda comprendidas entre 350 y 700 nm, a diferentes concentraciones de ión metálico (para concentraciones de colorante y amina constante), utilizando como compuesto aminado la piridina (para los dos órdenes de adición estudiados. La elección de la piridina se debe a la mayor sensibilidad de las medidas para sus complejos ternarios, haciendo notar que dicho estudio se ha realizado para cada uno de los compuestos aminados estudiados, - observándose en la mayor parte de los casos el mismo hábito de las curvas, y diferenciándose sin embargo en



[Ce(IV)] : 1) $3 \times 10^{-5} \text{ M}$.. 2) $5 \times 10^{-5} \text{ M}$
 3) $7 \times 10^{-5} \text{ M}$.. 4) $9 \times 10^{-5} \text{ M}$
 0) [MTB] : $3,5 \times 10^{-5} \text{ M}$; [PIRID] : $0,02 \text{ M}$



[Ce(IV)] : 1) $2 \times 10^{-5} \text{ M}$.. 2) $3 \times 10^{-5} \text{ M}$
 3) $12 \times 10^{-5} \text{ M}$.. 4) $15 \times 10^{-5} \text{ M}$
 0) [MTB] : $3,5 \times 10^{-5} \text{ M}$; [PIRID] : $0,02 \text{ M}$

Fig 26

las longitudes de onda a la que aparecían los máximos de absorción y los valores de la absorptividad para dichos máximos. Estos resultados aparecen en la Tabla XIX así como las excepciones encontradas y su posible interpretación.

A la vista de ambas familias de curvas, se puede observar un comportamiento totalmente diferente como corresponde a los dos tipos de complejos formados.

En la Fig. 26 a, correspondiente a la formación del complejo de relación molar $2\text{Ce(IV)}:1\text{MTB}$, el espectro presenta, a cualquier concentración de Ce(IV) , un máximo que se desplaza batocrómicamente, respecto al c correspondiente al del colorante/piridina, a medida que lo hace la concentración del ión metálico, a la vez que se produce un efecto hipercrómico sobre el hombro de 590 nm y sobre la banda, cuyo inicio podemos observar a 350 nm. Esta banda podrá ser achacada a la coordinación - con la amina, que va aumentando a medida que lo hace la concentración del ión metálico. Las curvas de absorción presenta un punto isosbético a 465 nm.

En la Fig. 26 b, se puede observar cómo las curvas de absorción del posible complejo ternario de relación molar $1\text{Ce(IV)}:1\text{MTB}$ muestran dos máximos de absorción (semejantes, aunque desplazados, a los obtenidos en el caso del complejo binario,) no observándose apreciablemente el inicio de la banda con máximo en la zona U.V. Para valores de concentración inferior

res o iguales a la correspondiente al punto estequiométrico de la composición del complejo, las bandas de absorción sufren desplazamientos bato e hiperocrómicos al aumentar ésta, apareciendo un punto isosbético a 475 nm. Para concentraciones mayores de ión metálico, y a medida que aumenta ésta, los máximos de absorción del complejo ternario sufren desplazamientos hipsocrómicos en la banda de 490 nm, hipocrómicos en las bandas de 490 y 590 nm.

2.3.2.3.- Estructura de los complejos formados.-

A la vista de los resultados obtenidos se puede establecer una posible estructura de los complejos ternarios obtenidos, así como de un posible mecanismo de reacción. Se consideran de forma independiente los dos órdenes de adición, ya que el pH existente en el medio de reacción va a tener gran importancia en orden a establecer las especies iónicas existentes en disolución y la capacidad de actuación como oxidante del ión estudiado.

En la Fig. 27 está representado el diagrama $E=f(\text{pH})$ para el sistema Ce(IV)/Ce(III) (14) y concentración inicial de Ce(IV) 10^{-5}M y Ce(III), 10^{-6}M , es decir cuando ha progresado la reacción un 10% aproximadamente (la concentración total de ión cerio es superior a la final, 10^{-5}M , pues se supone que no se ha efectuado la dilución a volumen). Los potenciales representados son los de equilibrio, sin tener en cuenta las reac.

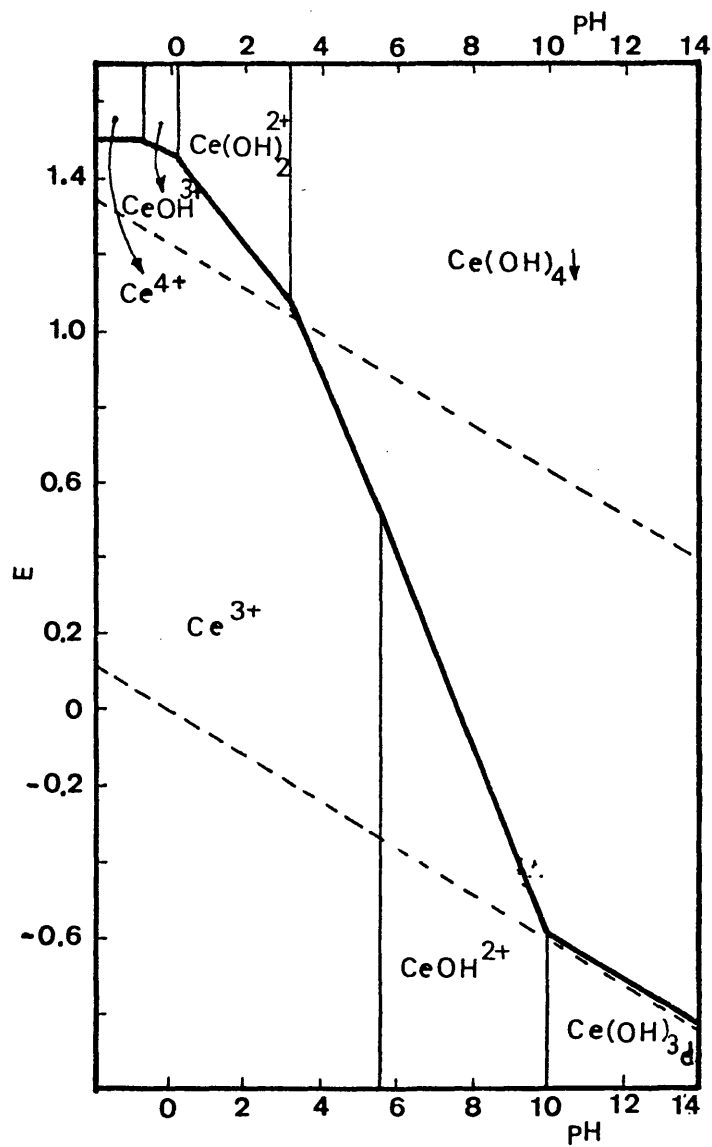


Fig 27

ciones de complejamiento con colorante y aminas, por tanto no reflejan con exactitud lo que puede suceder en la solución, aunque, no obstante, se obtiene una idea aproximada de las posibilidades de reacción rédox.

Vamos a estudiar un primer lugar el orden de adición 3, por su semejanza con el caso del complejo binario.

a) Orden de adición MTB-Ce(IV)-compuesto aminado(3)

La solución patrón de Ce(IV) se encuentra a un pH de 1,15 en medio sulfúrico, por lo que su potencial aproximado tendrá un valor de 1,34 v, estando el cerio como especie básica $Ce(OH)_2^{2+}$.

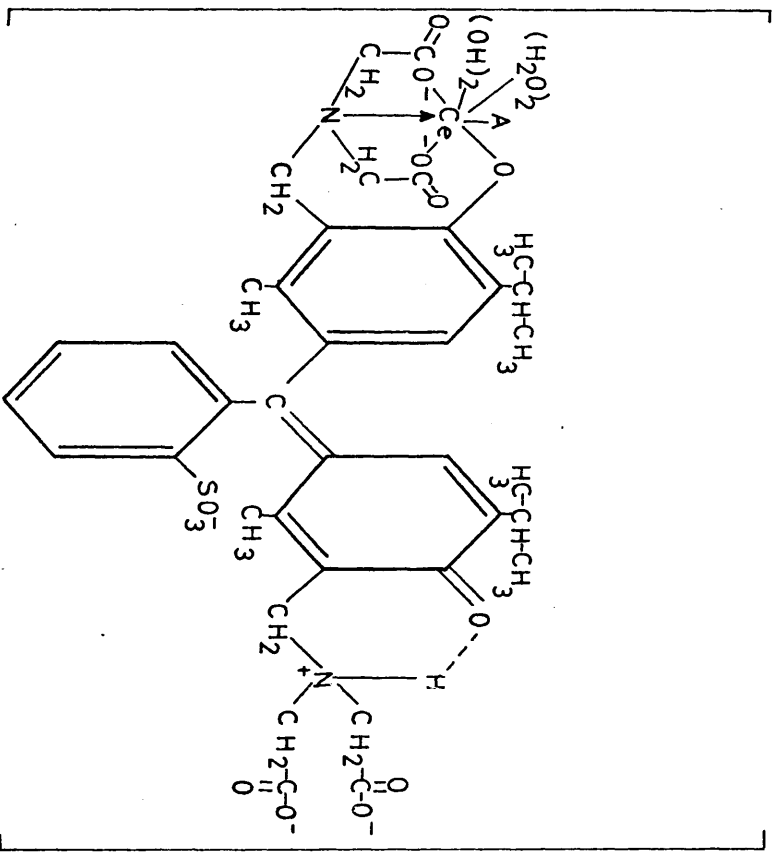
La formación del complejo binario como fase previa a la del posible ternario, tendrá lugar por lo tanto, con dicha especie iónica. Se observa en la Fig. 24 b, que en este caso, hasta el punto estequiométrico de relación molar 1Ce(IV): 1 MTB, predomina el efecto coordinante sobre la reacción rédox, debido a la formación de un complejo muy estable tipo quelato, que disminuye de forma muy considerable, el potencial del sistema Ce(IV)/Ce(III). La adición del segundo ligando, puede dar lugar a la formación del complejo ternario. Este nuevo complejo formado, dependiendo del valor del pKa del compuesto aminado y por lo tanto, de la especie iónica predominante en el equilibrio iónico (ver Tabla XIV), podrá ser de coordinación a través del cerio, de

asociación iónica o mezcla de ambos, como ya se ha discutido en el apartado 2.2.2.5 hablando de la reacción del cerio (III).

Un exceso de ión metálico, que no puede reaccionar con el colorante (apartado 2.3.1.4.), oxidará al complejo destruyendo éste y pasando el resto de la molécula de trifenilmetano a azul de timol (74), y el resto complexónico a derivados de la sarcosina (75), - probablemente formando complejos con el cerio(III), dependiendo del compuesto aminado añadido (por competitividad entre ambos por el ión metálico). Este efecto aumenta con la concentración de Ce (IV).

Las variaciones de la pendiente en el segundo tramo de las curvas de calibrado, dependerán de la fortaleza del enlace coordinado de la amina con el ión metálico, al influir éste en su poder oxidante.

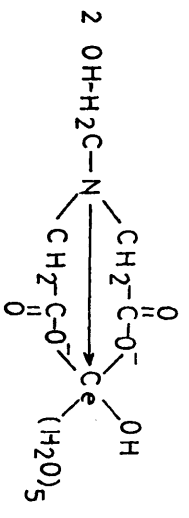
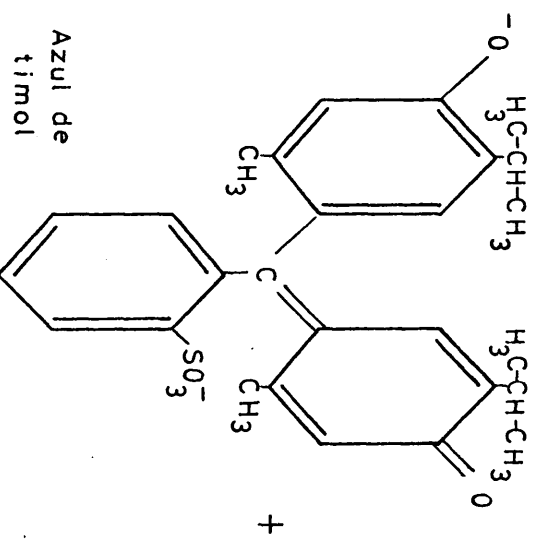
Teniendo en cuenta las especies predominantes (que reaccionan) al pH de trabajo, la naturaleza del complejo formado y la reacción posterior, podría ser:



2-

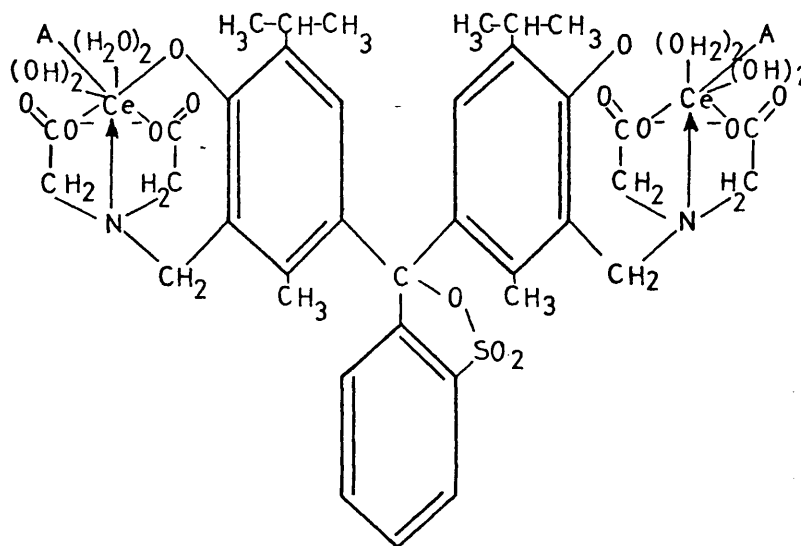
• 2(AH⁺)

$\xrightarrow[\text{exceso}]{\text{Ce(IV)}}$



b) Orden de adición MTB-compuesto aminado-Ce(IV) (2)

Al añadir el compuesto aminado antes que el ión metálico, éste se va a encontrar con un medio cuyo pH dependerá de la basicidad de la amina. En éste caso, el cerio si no formara complejo, se debería encontrar en forma de $Ce(OH)_4$ y por lo tanto con un potencial normal condicional muy bajo, inferior a 0,38v (potencial a pH 6,5, de máxima acidez a considerar). Debido a su alta capacidad de coordinación, conferida por su estructura electrónica pequeño radio iónico y gran carga, el ión cerio (IV) unido a la amina puede formar directamente el complejo ternario de relación $Ce(IV): 1MTB$ (a diferencia del cerio (III)) por las dos posiciones señaladas en la Fig, no actuando en ningún momento como oxidante, aún en exceso del ión metálico, debido, seguramente, a la gran estabilidad del complejo formado.



La posible estructura del complejo ternario, presenta dos grupos simétricos respecto al átomo de carbono central del esqueleto del trifenilmetano, ya que las características estructurales del cerio (IV), desplazan el equilibrio ceto-enólico hacia la estabilización de la segunda forma, al formarse el quelato, quedando la carga compensada por la formación de un anillo de tipo lactónico.

El aumento de la pendiente a partir del punto correspondiente a la estequiometría del complejo, puede ser debido al efecto coordinante de la amina, ya que se observa que dicha pendiente es mayor para compuestos aminados de bajo efecto coordinante.

2.3.2.4.- Discusión de los resultados.-

Por medio de los resultados expuestos anteriormente, se ha comprobado como a diferencia del estudio realizado con el ión cerio(III), en este caso, todos los compuestos aminados forman el mismo tipo de complejos ternarios para un mismo orden de adición, Así, la relación molar $2\text{Ce(IV)}:1\text{MTB}$ se obtiene si el orden de adición es MTB-comp. aminado- Ce(IV), mientras que si el orden de adición de los componentes es MTB-Ce(IV)-comp. aminado se obtiene un complejo de relación molar $1\text{Ce(IV)}:1\text{MTB}$, de características semejantes al observado en el caso del complejo binario.

En la Tabla XIX, están representados las longitudes de onda correspondientes a los máximos de absorción para los dos tipos de complejos ternarios encontrados, así como los valores de las absorptividades molares, de los dos tramos de las rectas que definen las curvas de calibrado. Cabe destacar, que aunque la longitud de onda elegida es 590 nm, ésta no es la óptima para las medidas cuantitativas sobre el complejo 2, sin embargo su elección ha sido hecha en orden a comparar todos los resultados de los diferentes tipos de complejos obtenidos.

A la vista de la Tabla XIX, se observa como para un mismo tipo de complejo ternario, al ir aumentando el pKa del compuesto aminado, disminuye la longitud de onda del máximo de absorción.

En la tabla no figuran los resultados obtenidos con el empleo de hidracina, ya que debido a sus características reductoras, reaccionaba con el ión metálico obteniendo resultados semejantes a los del cerio (III). Así mismo, se ha hecho una elección dentro de los compuestos aminados de valor parecido de pKa (a valores altos de éste), de forma que se omiten aquellos cuyos resultados presentan baja reproducibilidad, por las razones ya expuestas anteriormente.

La representación gráfica de los valores de la absorptividad molar en función del pKa del compuesto

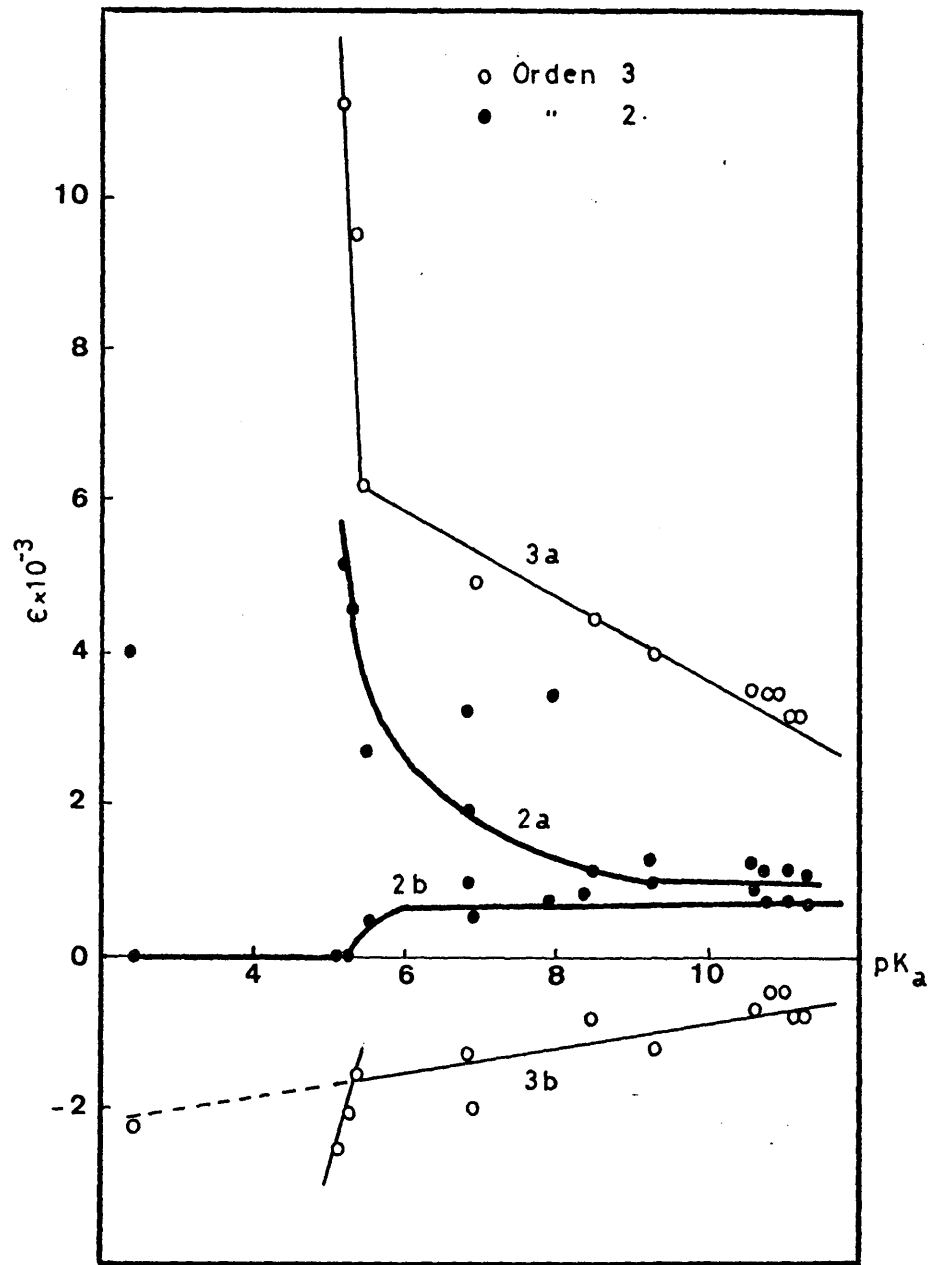


Fig.-28

aminado estudiado se representan en la fig. 28, para los dos tipos de complejos encontrados y los dos tramos de las curvas de calibrado.

A la vista de la gráfica se puede observar como en el primer tramo de la recta (a), independientemente del orden de adición, a medida que aumenta el valor del pKa del compuesto aminado disminuye el valor de la absorptividad molar y por lo tanto la coordinación con la amina. Para un mismo orden de adición, el segundo tramo (b) de la curva de calibrado sigue un orden inverso al del primero (a). Este hecho es evidente en el caso del orden de adición 3, pudiendo ser atribuido a que un aumento en la basicidad de la amina disminuye el poder oxidante del Ce(IV), predominando la reacción rédox sobre la coordinación.

En el caso del orden de adición 2, en el tramo b, se puede observar que para valores de pKa menores a 5, la pendiente resulta ser nula, manteniéndose con un determinado valor aproximadamente constante para valores superiores a 6. Esto puede ser atribuido, a que, a medida que la concentración de la especie no cargada A del compuesto aminado va disminuyendo, es necesario una mayor concentración de Ce(IV) para desplazar el equilibrio hacia la reacción de coordinación.

Cabe destacar cómo el pirazol, molécula ácida, forma ambos tipos de complejos, al ser mayoritaria

la especie no cargada, coordinando con el ión metálico, por lo que su efecto sobre la reacción no puede atribuirse a la disminución del poder oxidante del Cerio(IV) debido al medio.



2.3.3.- ESTUDIO DEL COMPLEJO TERNARIO MTB-Ce(IV)-HMTA

Debido a las características de los complejos ternarios que la hexametilentetramina forma con el azul de metiltimol y el cerio (IV) y con objeto de comparar con el correspondiente al cerio(III) se ha hecho un estudio espectrofotométrico completo utilizando esta amina, ya que además presenta una serie de ventajas en su utilización que ya han sido señaladas.

Se han estudiado los dos órdenes de adición, ya que, como se ha visto, de éste depende la formación de un tipo u otro de complejo. Siguiendo la nomenclatura utilizada hasta ahora, la adición del compuesto aminado antes del ión metálico corresponderá al orden 2 siendo el inverso 3. Las medidas han sido realizadas a $\lambda = 590$ nm a fin de poder comparar los resultados, aunque, en las curvas de calibrado se empleará la de mayor sensibilidad.

2.3.3.1.- Influencia de la concentración de HMTA en la composición de los complejos.-

Se ha realizado en primer lugar, un estudio de la influencia de la cantidad de HMTA sobre la reacción (4, 10 y 20 ml de disolución saturada en agua), observándose cómo a medida que aumenta ésta, se produce una disminución de la absorbancia al pH de trabajo y longitud de onda de medida, en el caso del orden 2. Con objeto de observar la influencia en todo el intervalo de concentraciones, se ha realizado el método

de la fracción molar de YOÉ y col. (52,53) para las diferentes concentraciones de HMTA y en los dos órdenes de adición. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 29.

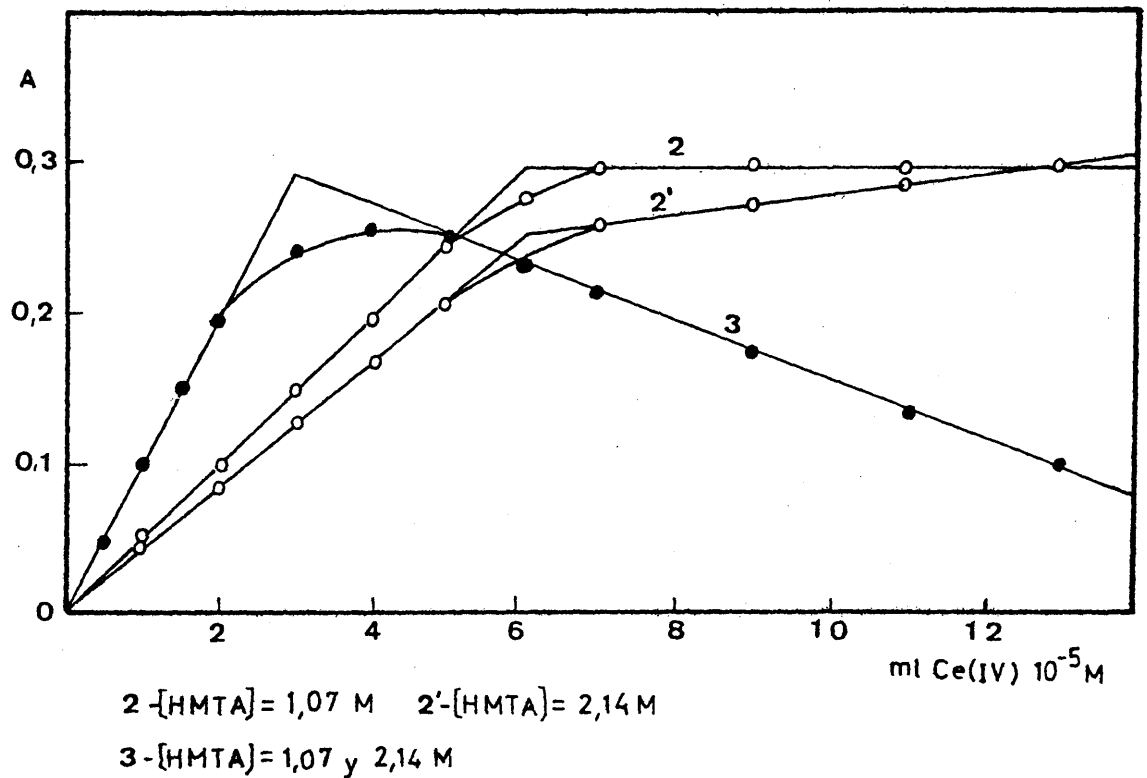


Fig 29

La cantidad de HMTA utilizada no influye cuando se utiliza el orden de adición 3 (relación 1 Ce(IV): 1 MTB), siempre que se trabaje con un exceso de ésta. Sin embargo, en el caso del orden de adición 2 (relación 2 Ce(IV): 1 MTB), concentraciones superiores a -

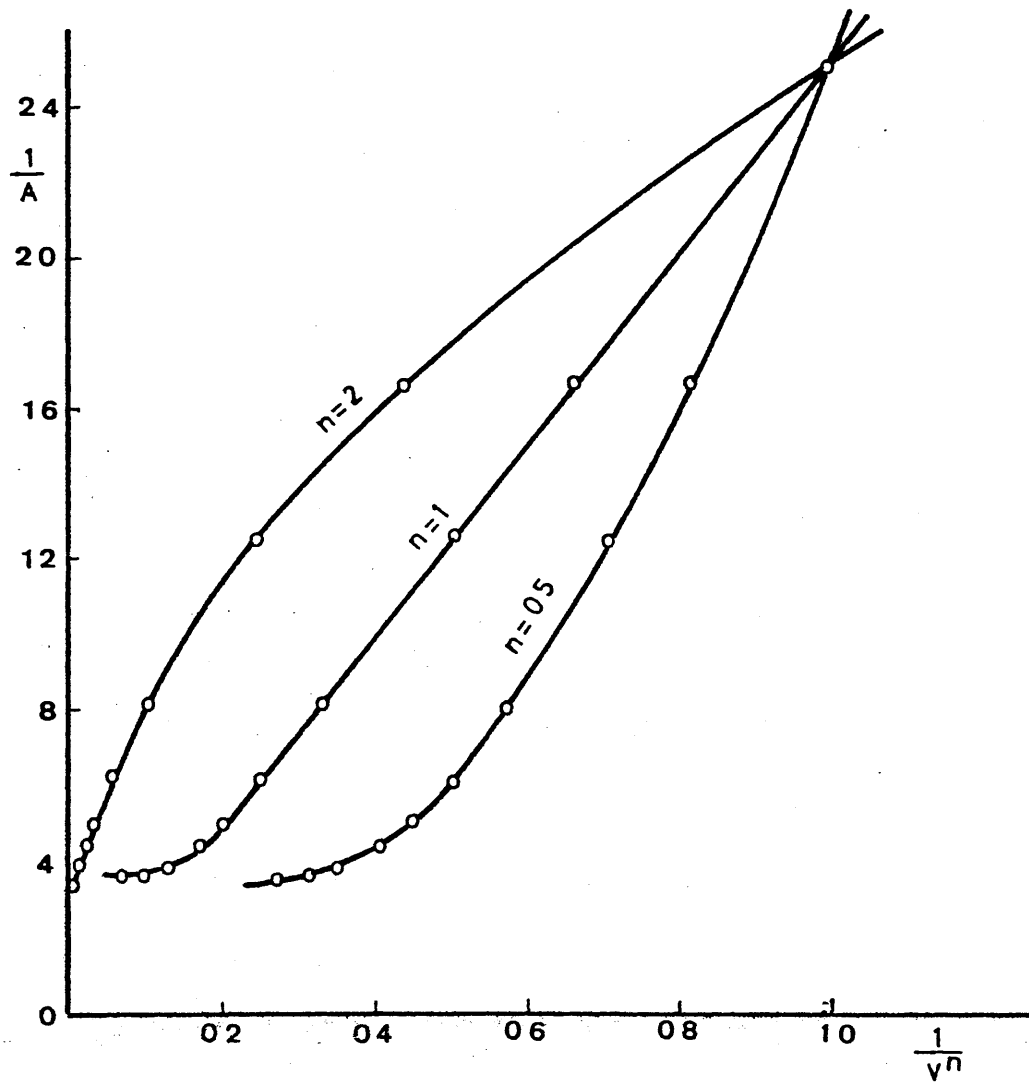


Fig 30

2,14 M de HMTA (20 ml) producen una influencia notable. Así, para concentraciones de Ce(IV) inferiores a las correspondientes a la estequiometría del complejo, se produce una disminución de los valores de la absorbancia al aumentar la concentración de la amina, obteniéndose una pendiente positiva para concentraciones superiores a la estequiometría.

En la fig. 30 está representado el método de ASMUS (56) para este último caso (concentración de HMTA 2,14 M en el orden de adición 2) observándose como la condición de linealidad no se cumple para ninguno de los valores n en todo el intervalo de concentraciones. Para concentraciones pequeñas de ión metálico, parece cumplirse la condición de línea recta para $n=1$. sin embargo, para concentraciones elevadas de éste, la línea recta corresponde a valores de $n = 2$.

Utilizando el método de HOLME y LAMGYHR(77) basado en una modificación del de ASMUS en la que se trabaja en exceso de ión metálico, se observa (fig.31) la existencia de dos tipos de complejos de relaciones de Ce(IV):MTB, 1:1 y 2:1 respectivamente, que coexisten a altas concentraciones de Ce(IV). La coexistencia de ambos tipos de complejos podría ser explicada si tenemos en cuenta que un exceso de HMTA produce un bloqueo en la molécula del colorante de forma parcial (por asociación iónica con el mismo) por lo que para concentraciones bajas de Ce(IV) estará favorecida a la forma-

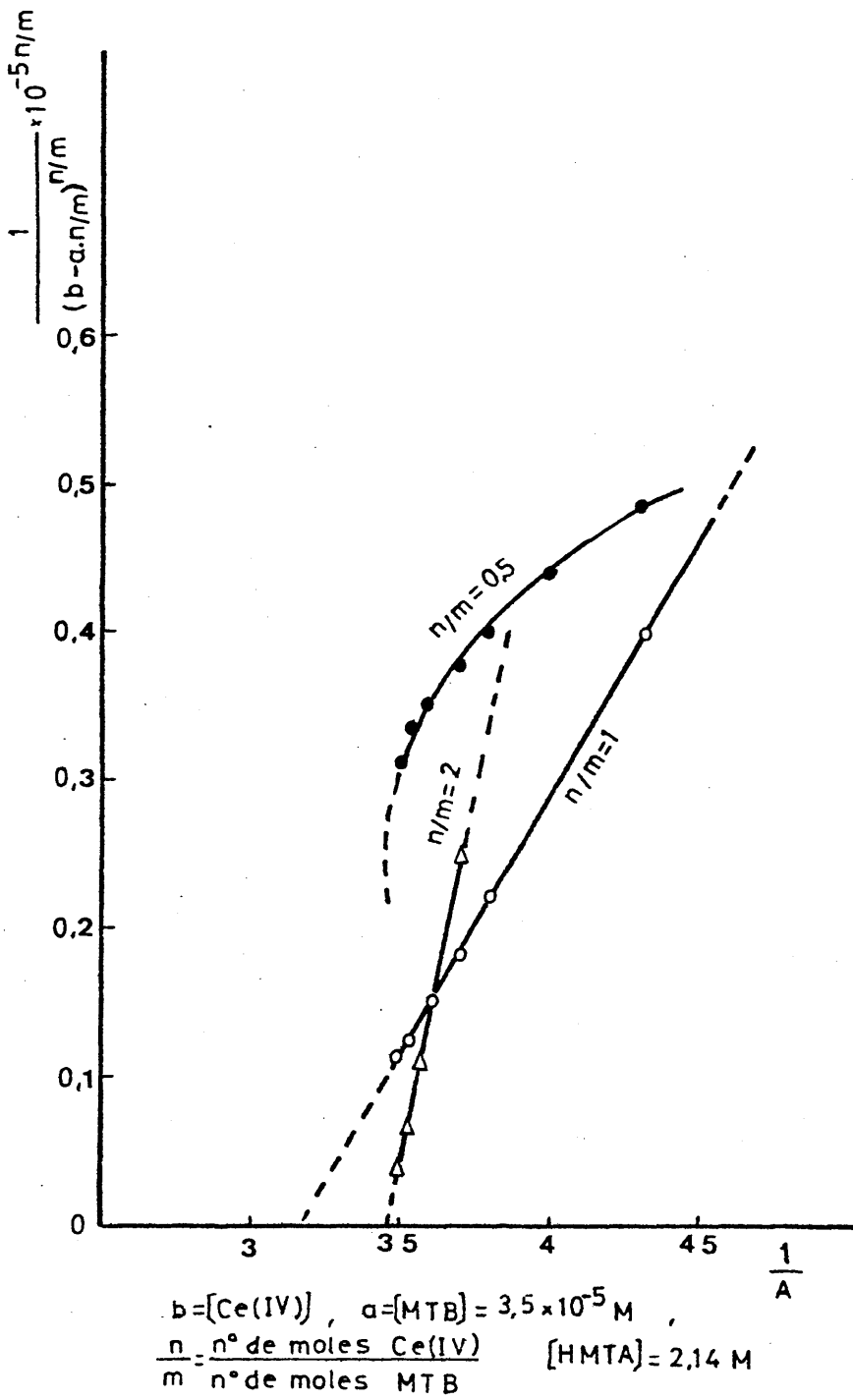


Fig 31

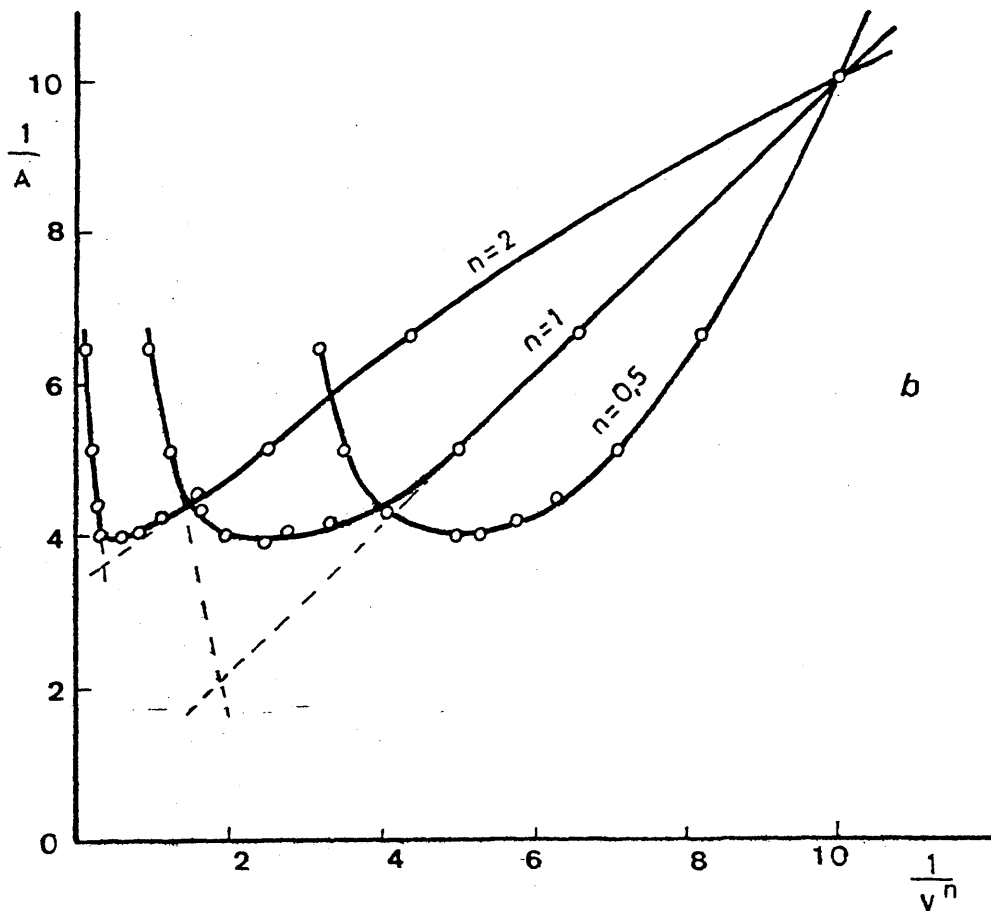
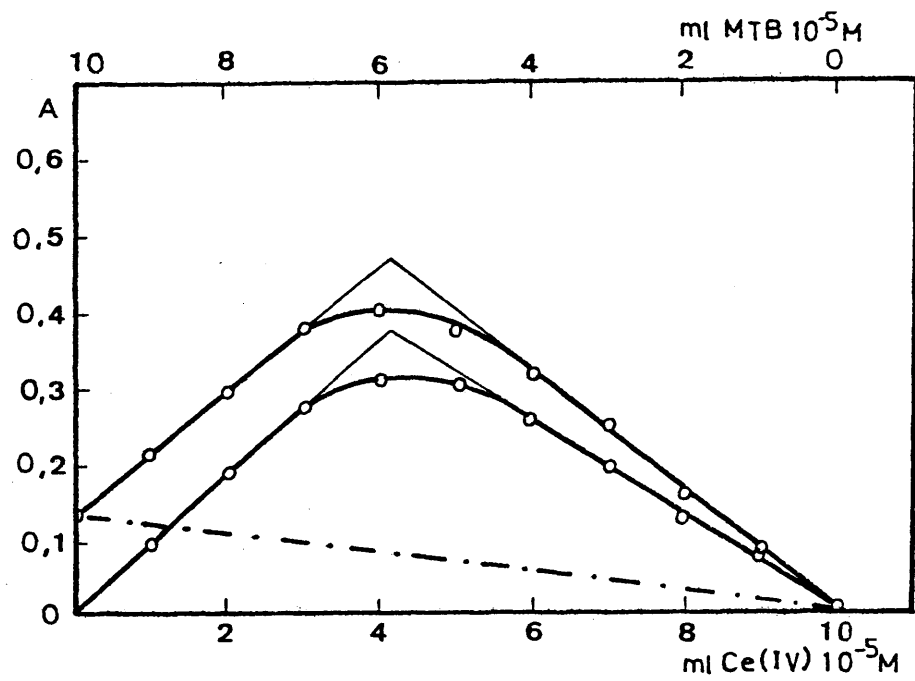


Fig 32

ción del complejo 1:1, pero a medida que aumentamos ésta se favorecerá la formación del complejo 2:1 propio de este orden de adición. A medida que disminuye la concentración de HMTA (1,07 M y 0,43 M) se favorecerá la formación del complejo 2:1 al ser menor la competitividad entre ésta y el ión metálico por la molécula orgánica.

Al realizarse el método de las variaciones continuas o de Job (54,55) y el de la línea recta o de Asmus (56) siguiendo el orden 3, se obtiene un único complejo de relación $1\text{Ce(IV)}:1\text{MTB}$ como cabría esperar, ya que en este caso la cantidad de amina no influye al ser añadida después de la formación del complejo binario MTB-Ce(IV). Fig. 32 a y b. El método de las variaciones continuas no ha podido ser aplicado en el caso de la mezcla de complejos.

2.3.3.2.- Estudio de las variables de las que depende la reacción.-

Se ha realizado un estudio de la influencia del pH sobre los complejos ternarios, eligiendo para ello una concentración de amina igual a 1,07 M, en ambos casos. Los resultados obtenidos se muestran en la fig. 33 observándose como el pH óptimo para la realización de las medidas espectrofotométricas es 6,5 en ambos complejos.

La estabilidad de los dos tipos de complejos ternarios que forman el azul de metiltimol, cerio(IV) y HMTA frente a la fuerza iónica del medio es apreciable, siendo solamente dependiente de la concentración de la sal utilizada y no de la naturaleza de ésta, produciéndose a fuerzas iónicas superiores a 0,1 M un ligero efecto hipocrómico a la longitud de onda de medida.

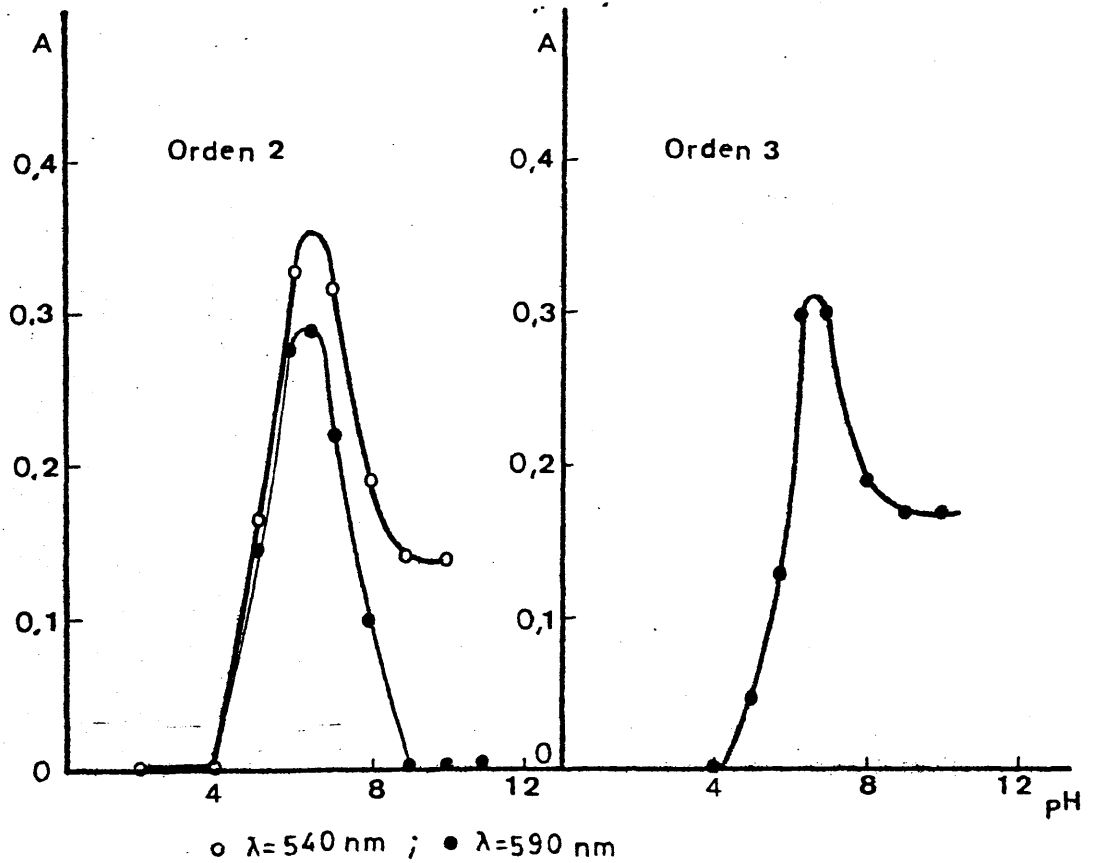


Fig 33

El complejo ternario correspondiente a una relación molar 1 Ce(IV):1MTB, permanece estable en ausencia de luz durante un período de varios días, influyendo la exposición directa a la luz solar a tiempos superiores a siete horas, produciéndose un ligerísimo efecto hipocrómico a la longitud de onda de medida. Un efecto hipocrómico despreciable se produce al aumentar la temperatura por encima de 50°C.

Al trabajar en las condiciones estequiométricas correspondientes al complejo ternario de relación molar 2 Ce(IV): 1 MTB o en exceso de colorante, el complejo resulta ser estable a la luz solar, produciéndose solamente un ligero efecto hiperocrómico durante la primera media hora de exposición. Como era de esperar al trabajar en defecto de ión metálico, se produce una evolución con el tiempo hacia la formación del complejo 1Ce(IV):1 MTB. La formación del complejo de mayor relación molar se ve favorecido con un aumento de la temperatura.

2.3.3.3.- Características de los complejos ternarios.-

Se han calculado los valores de la absorptividad (a), absorptividad molar (ϵ) y sensibilidad de la reacción sobre la curva de fracción molar (fig.29) para los dos tipos de complejos ternarios, así como los valores del grado de disociación y constante de disociación aparentes. Los resultados obtenidos son los si

siguientes;

TABLA XX

Complejo	ϵ ($g^{-1} \times cm^{-1} \times l$)	ϵ ($mol^{-1} \times cm^{-1} \times l$)	\underline{s} ($\mu g/cm^2$)	$\alpha\%$	Kd (mol/l)
Orden 2	* $3,48 \times 10^1$	$4,88 \times 10^3$	0,028	^a 6,8	$2,02 \times 10^{-23}$
	** $5,17 \times 10^1$	$7,25 \times 10^3$	0,019		
Orden 3	* $6,96 \times 10^1$	$9,75 \times 10^3$	0,014	^b 15,8	$4,21 \times 10^{-13}$

* $\lambda = 590$ nm; ** $\lambda = 540$ nm

a) $Co = 6,0 \times 10^{-5} M$ de Ce(IV); b) $Co = 3,0 \times 10^{-5} M$ de Ce(IV)
siendo en todos los casos la concentración de MTB de
 $3,0 \times 10^{-5} M$ y concentración de HMTA de 1,07M.

Las estructuras correspondientes a ambos tipos de complejos son las ya señaladas en el apartado 2.3.2.3.

2.3.3.4.- Curvas de calibrado.-

Se han realizado las curvas de calibrado correspondientes a los dos complejos ternarios, formados según el orden de adición de los ligandos, a las condiciones elegidas como óptimas para cada uno de ellos: pH, fuerza iónica, longitud de onda y concentración de la amina. Los resultados obtenidos se muestran en la fig. 34.

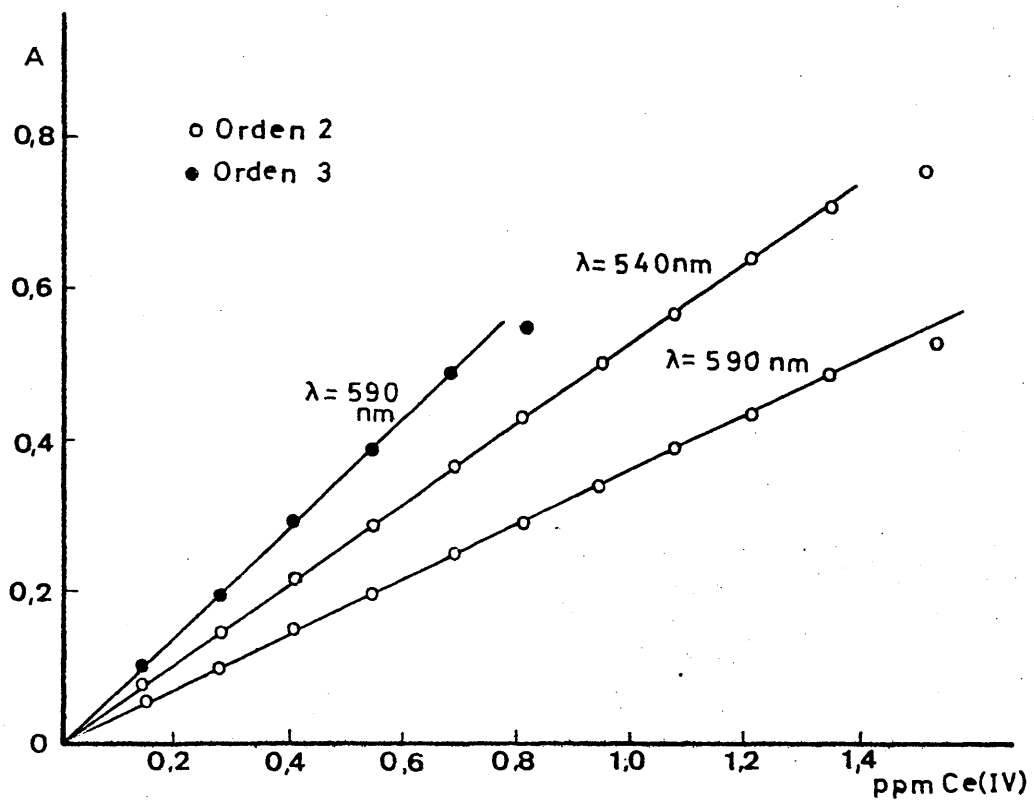


Fig 34

Se puede observar, cómo el complejo correspondiente al orden 2 cumple la ley de BEER, en el intervalo comprendido entre 0,14 a 1,3 p.p.m. de Ce(IV), cuando se trabaja a una longitud de onda de 540 nm, pH 6,5, concentración de hexametilentetramina 1,07M y fuerza iónica 0,01M. Se ha comprobado mediante la curva de RINGOM (71) que el intervalo donde se comete menor error fotométrico está comprendido entre 0,4 y 1,2 p.p.m. de Ce(IV).

Por lo que respecta al complejo formado siguiendo el orden 3, podemos observar cómo cumple la ley de BEER en el intervalo de concentraciones comprendido entre 0,1 y 0,7 p.p.m. de ión metálico, realizando las medidas a una longitud de onda de 590 nm, pH 6,5, concentración de HMTA 1,07 M y fuerza iónica 0,01 M. comprobándose que el menor error en la medida se realiza en un intervalo de concentraciones de trabajo comprendido entre 0,23 y 0,7 p.p.m. de cerio(IV).

2.3.3.5.- Cálculo de la exactitud y precisión.-

2.3.3.5.1. Determinación de exactitud.-

La determinación experimental de la exactitud de las medidas individuales se ha obtenido a partir de los datos obtenidos experimentalmente sobre la línea de calibrado, para los dos tipos de complejos -

ternarios.

TABLA XXI_a (Orden 2)

Muestra	μg puestos	μg encontrados	Error μg	%
1	411,90	415,19	3,295	0,8
2	480,55	485,36	4,805	1,0
3	521,74	520,17	-1,565	- 0,3
4	535,50	535,07	-0,428	- 0,08
5	549,20	548,80	-0,329	- 0,06
6	590,40	590,99	0,590	0,1
7	645,31	644,98	-0,323	- 0,05
8	686,55	686,55	0	0
9	727,7	727,84	0,145	0,02

$\lambda = 540 \text{ nm.}$

TABLA XXIb (Orden 3)

Muestra	μg puestos	μg encontrados	Error μg	%
1	411,90	409,84	-2,059	-0,5
2	439,36	438,04	-1,318	-0,3
3	494,28	494,28	0	0
4	521,74	522,68	0,939	0,18
5	549,20	548,10	-1,098	-0,20
6	590,39	597,47	7,085	1,2
7	617,85	618,41	0,556	0,09
8	631,58	637,89	6,316	1,0
9	645,31	644,73	0,581	-0,09

$\lambda = 590 \text{ nm}$

2.3.3.5.2.- Determinación de la precisión.-

Los datos para obtener la precisión de las medidas se han obtenido mediante análisis múltiples de soluciones conteniendo 0,685 y 0,411 p.p.m. de Ce(IV) para los ordenes 2 y 3 respectivamente en las condiciones experimentales óptimas.

TABLA XXIIa (Orden 2)

Muestra	ppm Ce(IV)	\bar{x}	d	d ²
1	0,666	0,672	0,006	36x10 ⁻⁶
2	0,658		0,014	196x10 ⁻⁶
3	0,694		0,022	484x10 ⁻⁶
4	0,675		0,003	9 x10 ⁻⁶
5	0,666		0,006	36 x10 ⁻⁶
6	0,684		0,012	144x10 ⁻⁶
7	0,656		0,016	256x10 ⁻⁶
8	0,675		0,003	9 x10 ⁻⁶
9	0,662		0,010	100x10 ⁻⁶
10	0,684		0,012	144x10 ⁻⁶

Para el conjunto de los datos expuestos, el valor de la desviación típica resulta ser de:

$$\sigma = \pm 0,0131 \text{ p.p.m. de Ce(IV) siendo el intervalo de confianza : } \mu = 0,672 \pm 0,010 \text{ ppm}$$

TABLA XXII b (orden 3)

Muestra	ppm Ce(IV)	\bar{x}	d	d ²
1	0,405	0,405	0,0	0
2	0,412		0,007	49x10 ⁻⁶
3	0,409		0,004	16x10 ⁻⁶
4	0,398		-0,007	49x10 ⁻⁶
5	0,398		-0,007	49x10 ⁻⁶
6	0,405		0,0	0
7	0,405		0,0	0
8	0,412		0,007	49x10 ⁻⁶
9	0,408		0,003	9x10 ⁻⁶
10	0,395		-0,010	100x10 ⁻⁶

siendo el valor de la desviación típica

$$\sigma = \pm 0,006 \text{ ppm de Ce(IV)}$$

siendo el intervalo de confianza $\mu = 0,405 \pm 0,004 \text{ ppm}$
 considerando que las medidas se realizaron con una probabilidad de error del 5%

2.3.3.6.- Estudio de las interferencias.-

Se ha realizado un estudio de los iones que interfieren la reacción de formación del complejo MTB HMTA-Ce(IV) en las condiciones experimentales ya indicadas en el apartado 2.3.3.4., añadiendo la sustancia extraña en cantidades que representan una concentración 10 veces superior a la concentración de cerio(IV), (0,945 p.p.m.). Los resultados obtenidos se representan en la Tabla XXIII.

Los iones señalados con asterisco, según el criterio de KIRKBRIGHT (85) no presentan interferencia.

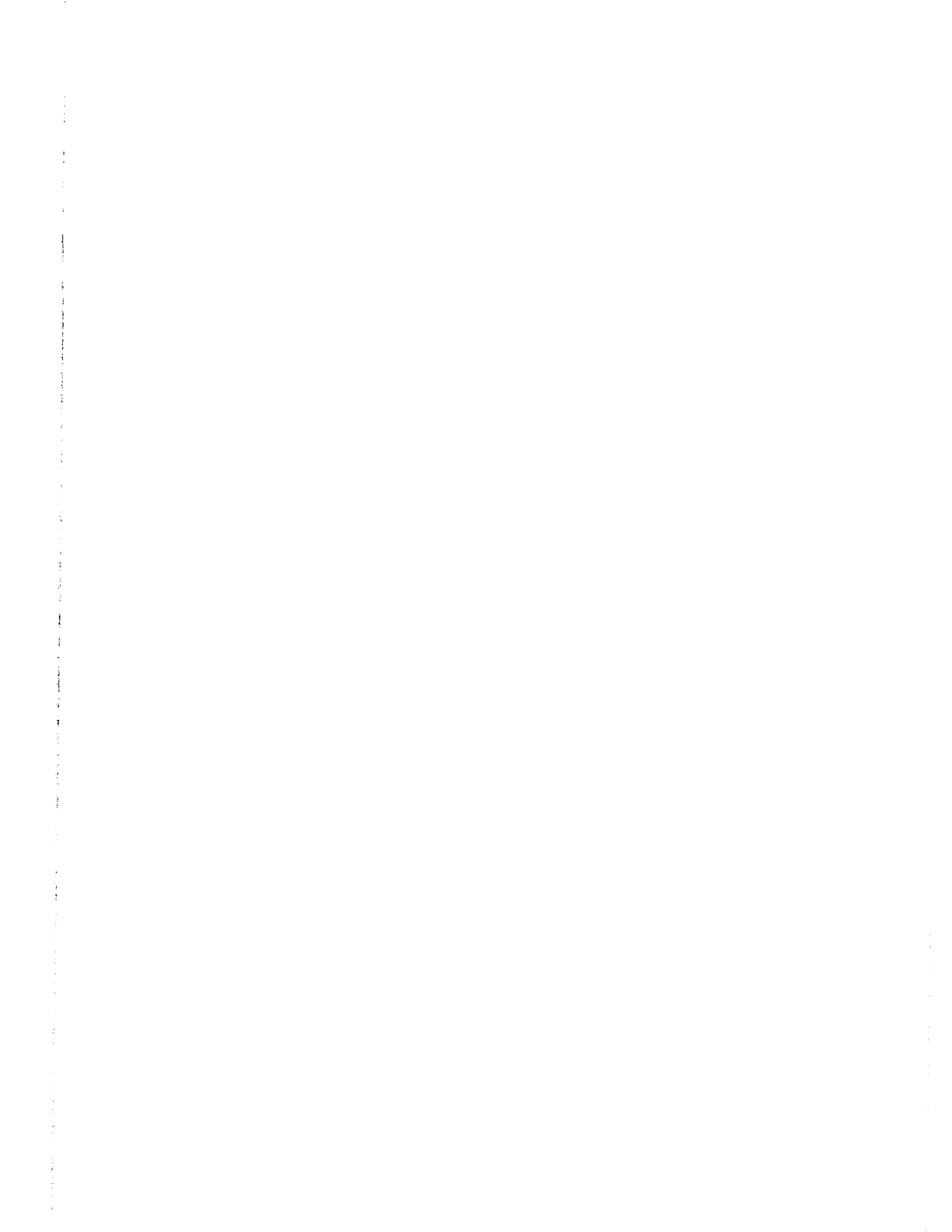
2.3.3.6.1. Eliminación de interferencias.-

A la vista de los resultados, podemos observar que la reacción es poco selectiva, aunque ha aumentado con respecto a los complejos ternarios formados con el ión cerio (III). La eliminación de las interferencias ha sido negativa debido a las características especiales del ión estudiado, que le hacen apto para reaccionar con los diversos enmascarantes añadidos para complejar al ión extraño, su fácil precipitación a pH elevados y la variación de su potencial normal con el pH y anión del medio.

TABLA XXIII

Ión extraño añadido	$\lambda = 540 \text{ nm}$	$\lambda = 590 \text{ nm}$	Ión extraño añadido	$\lambda = 540 \text{ nm}$	$\lambda = 590 \text{ nm}$
-	0,500	0,335	* $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0,504	0,335
CO_3^{2-}	0,558	0,350	SCN^-	0,472	0,422
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	0,658	0,455	* F^-	0,500	0,334
TrH_4^{2-}	0,810	0,590	* ClO_4^-	0,500	0,335
Cit^{2-}	0,227	0,140	* Cl^-	0,498	0,333
* CN^-	0,498	0,336	* Br^-	0,500	0,334
* NO_3^-	0,502	0,335	* I^-	0,510	0,465
* NO_2	0,509	0,432	* BO_2^-	0,500	0,332
PO_4^{3-}	0,170	0,094	* CrO_4^{2-}	0,510	0,334
SO_4^{2-}	0,500	0,335	EDTA	0,206	0,130
* K(I)	0,500	0,335	Zr(IV)	0,598	0,358
Cu(II)	1,18	0,970	Th(IV)	1,38	1,20
Ag(I)	0,621	0,404	Sn(IV)	0,230	0,136
* Be(II)	0,475	0,234	Pb(II)	1,10	0,89
* Mg(II)	0,502	0,335	As(III)	0,275	0,174
* Ca(II)	0,502	0,334	As(V)	0,265	0,165
* Sr(II)	0,500	0,335	* Sb(III)	0,480	0,390
* Ba(II)	0,500	0,334	* Sb(V)	0,480	0,391
Zn(II)	1,14	0,82	Bi(III)	0,340	0,161
Cd(II)	0,950	0,885	* Cr(III)	0,500	0,350
Hg(I)	1,10	0,940	UO_2^{2-}	0,431	0,244
Hg(II)	0,980	0,935	Mn(II)	1,10	0,484
* Al(III)	0,510	0,329	Fe(III)	0,680	0,410
In(III)	0,842	0,550	Co(II)	1,17	1,07
Ga(III)	0,680	0,519	Ni(II)	1,00	0,860
La(III)	1,18	1,18	V(IV)	0,918	0,590
Dy(III)	1,27	1,16	V(V)	0,980	0,620
* Tl(I)	0,510	0,335	* Mo(VI)	0,500	0,332

2.4. INFLUENCIA DE LAS MOLECULAS CON ATOMOS DE OXIGENO DADORES SOBRE LA FORMACION DE COMPLEJOS BINARIOS Y TERNARIOS



Como estudio previo al empleo de alcoholes como sistemas extractantes se ha realizado una serie de pruebas para comprobar la influencia que las moléculas con grupos alcohólicos puedan ejercer sobre la reacción, aunque de antemano se supone que el único efecto a señalar pueda ser únicamente una inhibición de la disociación, como ya se ha visto en el caso del MTB sólo, pero siempre es necesario comprobar si da lugar a otro tipo de reacción colateral.

Se han utilizado para este estudio los alcoholes etílico, n-propílico, iso-propílico, etilenglicol y glicerina solubles en agua, incluyendo la acetona, pero es este medio, precisamente, del que se conocen el mecanismo seguido por la reacción, y por tanto, haciendo uso de las características del disolvente orgánico empleado, se puede suponer el efecto que éste muestre, que ha de ser semejante al de los otros alcoholes, en medio acuoso con las correcciones oportunas.

2.4.1.- Sobre la reacción MTB/Ce(III) y MTB/Ce(III)/HMTA

Se han obtenido los espectros de absorción de los complejos MTB/Ce(III) y MTB/Ce(III)/HMTA en medio hidroalcohólico utilizando los tipos y concentraciones señaladas en la tabla XXV. En ella, se muestran los incrementos de la absorptividad molar a longitud de onda de 590 nm, con respecto a los estudios realizados en medio acuoso, utilizando como blanco espectrofotométrico soluciones de colorante en las mismas condiciones

TABLA XXIV

Influencia de los disolventes sobre los complejos binarios y ternarios de Ce(III).

Disolvente	% Disolvente	$\Delta\epsilon$ ($\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}\times 1$) a $\lambda=590\text{nm}$	
		MTB/Ce(III)	MTB/HMTA/Ce(III)
Etanol	1	$\pm 1,7$	$\pm 0,9$
	10	$\pm 1,5$	$\pm 1,0$
	25	$\pm 1,7$	$\pm 0,7$
	50	$\pm 0,7$	$- 0,3$
Propanol	1	$\pm 1,3$	$\pm 1,3$
	10	$\pm 1,1$	$\pm 1,0$
	25	$\pm 1,2$	$\pm 0,9$
	50	$\pm 0,3$	$\pm 0,1$
Isopropanol	1	$- 0,8$	$- 0,4$
	10	$- 0,8$	$- 0,7$
	25	$- 0,6$	$- 0,8$
	50	$- 0,3$	$- 1,1$
Etilenglicol	1	$- 4,4$	$- 3,4$
	10	$- 6,0$	$- 7,2$
	25	$- 7,0$	$- 8,3$
Glicerina	1	$\pm 1,5$	$\pm 1,2$
	10	$\pm 1,5$	$\pm 1,2$
	25	$\pm 1,5$	$\pm 1,0$
	50	$\pm 1,5$	$\pm 0,2$
Acetona	1	$\pm 0,4$	$\pm 0,5$
	10	$\pm 0,2$	$\pm 1,0$
	25	$\pm 0,2$	$\pm 1,2$
	50	$\pm 0,1$	$\pm 0,8$

El efecto producido es semejante para ambos tipos de complejos, correspondientes los valores de incrementos de ϵ mayores para el caso de la glicerina (mayor constante dieléctrica) (ver tabla VI).

Si se observa los efectos producidos sobre el espectro de los complejos, se comprueba como el producido por etanol, propanol e isopropanol es semejante. A medida que se aumenta la concentración de alcohol se produce un hipocromismo sobre la banda con máximo de absorción a 590 nm a la vez que se pone de manifiesto una banda con máximo a 515 nm; es decir, se produce un desdoblamiento de las dos bandas que en medios acuosos aparecían solapadas, obteniéndose puntos isosbéticos a 540 nm (etanol), 550 nm (propanol) y 560 nm (isopropanol). La glicerina y acetona producen efectos similares, una acentuación de la banda con máximo a 590 nm. El etilenglicol, sin embargo, se comporta de forma diferente a lo que cabría esperar, si se tiene en cuenta el valor de su constante dieléctrica, ya que produce un desplazamiento hipocrómico sobre la banda con máximo de absorción a 590 nm y un efecto hipocrómico e hipsocrómico sobre la banda de 515 nm, tanto más marcado cuanto mayor es la concentración de alcohol, lo que parece indicar un impedimento de la formación de los complejos, puesto que el espectro obtenido tiende a ser el del MTB. El efecto producido por el etilenglicol es un complejamiento del ión cerio debido a su estructura capaz de unirse al ión metálico formando un ciclo pentagonal muy estable, que impediría la reacción de quela

ción.

2.4.2.- Sobre la reacción MTB/Ce(IV) y MTB-HMTA/Ce(IV)

De forma semejante al estudio realizado para los complejos del ión Cerio (III) se ha estudiado la influencia que a la longitud de onda de medida, presentan los distintos medios hidroorgánicos sobre los complejos binarios y ternario del ión cerio(IV). Los valores de ϵ con respecto al medio acuoso están representados en la Tabla XXV, habiendo sido realizadas las medidas utilizando como blanco espectrofotométrico el colorante en las mismas condiciones.

A la vista de la tabla se puede observar como el empleo de los distintos medios hidroorgánicos mejoran la sensibilidad de la medida en el caso del complejo binario, siempre que se trabaje a concentraciones de disolvente menores o iguales al 25%. Mención especial merece el empleo de etilenglicol, que, como en el caso del Ce (III), impide la formación del complejo por competitividad con el colorante por el ión metálico. En general, para los otros casos estudiados, al disminuir la constante dieléctrica del medio, el aumento de sensibilidad es mayor.

En el caso del complejo MTB/HMTA/Ce(IV), el efecto parece ser negativo, ya que se produce una disminución de la sensibilidad, excepto en el caso del

TABLA XXV
=====

Influencia de los disolventes sobre los complejos binarios y ternarios de Ce(IV).

Disolventes	% Disolventes	$\Delta \epsilon$ ($\text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$)	
		MTB/Ce(IV) ($\lambda=590\text{nm}$)	MTB/HMTA/Ce IV ($\lambda=540\text{ nm}$)
Etanol	1	$\pm 0,6$	$\pm 0,1$
	10	$\pm 0,6$	$\pm 0,2$
	25	$\pm 0,1$	$\pm 0,2$
	50	- 1,7	- 1,2
Propenol	1	$\pm 1,3$	- 1,9
	10	$\pm 1,0$	- 2,1
	25	$\pm 0,8$	- 2,4
	50	- 0,5	- 1,0
Isopopanol	1	$\pm 2,2$	$\pm 0,2$
	10	$\pm 2,6$	$\pm 0,2$
	25	$\pm 1,5$	$\pm 0,4$
	50	- 1,5	- 2,1
Etilenglicol	1	- 1,7	- 1,5
	10	- 1,9	- 3,4
	25	- 3,0	- 4,8
Glicerina	1	$\pm 0,3$	- 2
	10	$\pm 0,4$	- 1,4
	25	$\pm 0,6$	- 1,4
	50	$\pm 0,7$	- 1,4
Acetona	1	$\pm 1,7$	- 0,1
	10	$\pm 1,7$	0
	25	$\pm 1,9$	- 0,3
	50	$\pm 2,5$	- 0,7

isopropanol (constante dieléctrica más baja de todos los alcoholes utilizados), y etanol, cuyo efecto no es apreciable. Probablemente esta disminución de la sensibilidad se debe a la destrucción del complejo ternario en dichos medios.

III.- ESTUDIO EN MEDIO NO ACUOSO.-

El reparto de uno o más componentes entre dos líquidos de miscibilidad limitada se denomina extracción. El empleo de esta técnica supone un aumento en la sensibilidad y en la selectividad de la reacción.

Los sistemas de extracción han sido clasificados de acuerdo a diferentes criterios; sin embargo en el caso de extracción con reactivos orgánicos aplicados al análisis inorgánico, lo más conveniente es clasificar las especies extraíbles como: compuestos covalentes, quelatos, complejos de asociación iónica, etc...).

Una extracción puede ser considerada como el conjunto de tres procesos que ocurren casi el mismo tiempo: a) La formación de especies extraíbles (a menos que estén presentes en la solución acuosa antes que sea aña dido el extractante). b) El reparto de las especies entre las dos fases prácticamente inmiscibles. c) Las interacciones que tienen lugar en la fase orgánica (disociación, asociación, polimerización...)

No cabe destacar aquí las numerosas aplicaciones que los métodos de extracción han tenido en la Química Analítica en todos sus campos, así como en forma particular en los métodos espectrofotométricos.

Los reactivos orgánicos juegan un importante papel en las separaciones por extracción, ya que al reaccionar con un ión metálico pueden formar especies extraíbles eléctricamente neutras que serán más solubles en disolventes de baja constante dieléctrica que en agua.

En este caso, se ha tratado de aumentar la sensibilidad y selectividad de la reacción estudiada, realizando la extracción del sistema MTB/Ce formando compuestos de asociación iónica utilizando para ello, como ya se verá posteriormente un compuesto de tipo aminado. Se han realizado numerosos estudios cualitativos a fin de elegir, por una parte, el compuesto aminado más conveniente y por otra, el extractante más adecuado.

3.1.- ESTUDIO ANALITICO DEL AZUL DE METILTIMOL EN ME-
DIOS NO ACUOSOS.-

3.1.1.- Elección del disolvente.-

El primer factor a considerar en procesos de extracción es la solubilidad característica del complejo orgánico en los distintos disolventes. Una vez seleccionada una serie de éstos, habrá que tener en cuenta el tipo de complejo que el catión en cuestión puede formar, para que su solubilidad en un disolvente considerado sea efectiva.

En algunos casos, será necesario utilizar uno de los llamados activos, con heteroátomos de oxígeno como dadores electrónicos, ya que los disolventes inertes no siempre son efectivos, pudiendo sin embargo utilizarse mezclas de ambos tipos según el caso considerado.

Para el presente estudio se eligieron alcoholes de alto peso molecular, ya que el Ce(IV) forma con facilidad compuestos de coordinación con grupos oxo y este tipo de moléculas puede sustituir a las de agua coordinadas al catión. Después de una serie de pruebas con alcoholes de diferentes estructuras y constante dieléctrica, se ha elegido como más adecuado el alcohol isoamílico (2-metil, 1-butanol de $\epsilon = 14,70$ (78).)

Hay que tener en cuenta a la hora de la elección del disolvente ciertos aspectos prácticos en función del método analítico para la determinación final. Así, deben escogerse aquellos cuya solubilidad en agua sea

baja, para que los efectos de interfase sean mínimos. Otro factor a tener en cuenta es la densidad del disolvente, que deberá diferir suficientemente de la de la solución acuosa para obtener una buena separación de fases.

El alcohol isoamílico, presenta una serie de problemas prácticos: por una parte su elevada viscosidad que hace difícil su manipulación y por otra su solubilidad, aunque pequeña, en agua, que introduce errores en las determinaciones cuantitativas. Estos problemas se han resuelto favorablemente con el empleo de una mezcla de alcohol isoamílico/cloroformo, como sistema extractante, en una relación 1:2. La introducción del cloroformo como disolvente inerte además de disminuir la constante dieléctrica del medio (constante dieléctrica del CHCl_3 4,81 (78)), disminuye la solubilidad del alcohol en agua y su viscosidad, siendo su manejo mucho más fácil.

Como criterios prácticos adicionales, caben destacar el punto ebullición y la estabilidad del disolvente. Así, con la utilización de un disolvente de bajo punto de ebullición, hay que tener en cuenta los posibles cambios de volumen debidos a la evaporación, que influyen en la reproducibilidad de las medidas, problema que en este caso se ha resuelto trabajando en recipientes cerrados y utilizando para la medida espectrofotométrica cubetas de vidrio con tapón esmerilado hermético.

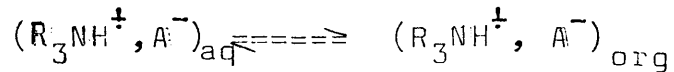
En cuanto a la estabilidad del disolvente, es sabido que el cloroformo frecuentemente se descompone a fosgeno y éste puede producir interferencias - en la determinación fotométrica final, al poder dar - reacciones coloreadas con algunos reactivos orgánicos u otros compuestos. El fosgeno puede ser eliminado del cloroformo por agitación con amoníaco diluído.

3.1.2.- Elección del compuesto aminado.-

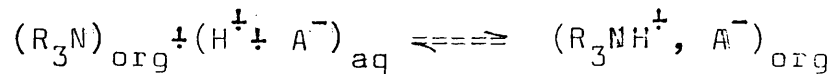
Hay diferentes tipos de sistemas de extracción por asociación iónica: a) los que utilizan compuestos del tipo "onio" (arsonio y fosfonio; b) los que utilizan aminas y c) los que suponen una extracción de especies solvatadas.

Para la realización de este estudio se ha elegido el método que utiliza aminas como "agentes para la extracción" y que en contraste con los del tipo a) deben cumplir la condición de ser solubles en la fase orgánica, siendo por el contrario despreciable su solubilidad en la fase acuosa.

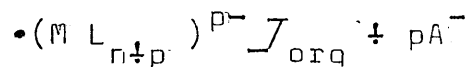
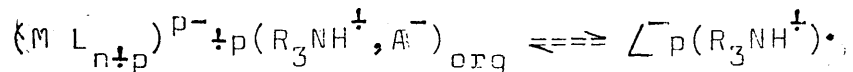
El equilibrio de extracción en el caso de utilizar aminas de alto peso molecular, o sus sales, puede ser descrito como una reacción de cambio iónico. Cuando el agente extractante es la sal de una amina, el reparto de ésta entre las dos fases puede ser representada como:



cuando la amina sola (terciaria casi siempre) es usada como agente extractante, la distribución entre las dos fases, en presencia de un ácido en la fase acuosa, es:



La solución de este reactivo en un disolvente orgánico dado permite la extracción de otro anión simple, o de un complejo, como en este caso, de tipo aniónico $(M L_{n+p})^{p-}$.



El anión A en la fase orgánica se cambia por otro anión de la fase acuosa. A este respecto la reacción es semejante a las de cambio iónico. No obstante, este tipo de separación está clasificado como extracción, porque el reparto del compuesto del metal M es debida a la alta solubilidad del producto de reacción en la fase orgánica, comparándola con la solubilidad en la fase acuosa (79).

Este sistema de extracción es difícil de tratar cuantitativamente debido principalmente a dos problemas:

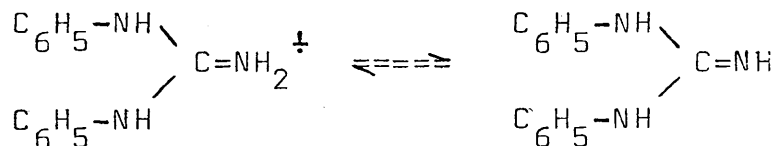
a) La superestequiometría de la reacción.

b) La agregación de pares iónicos, que puede producir la formación de micelas. El grado de agregación está rá influenciado por varios factores: temperatura, naturaleza de la sal de la amina, longitud de la cadena, concentración del reactivo y concentración y clase del electrolito en la fase acuosa. La adición de un disolvente polar a otro no polar disminuye el grado de agregación.

En la elección del compuesto aminado, que debería ser utilizado para este estudio, se tuvieron en cuenta una serie de factores. Así, se tuvieron que descartar aquellos cuya solubilidad en agua fuera elevada, ya que de esta manera se favorecería la formación del complejo ternario en la fase acuosa y la extracción, o bien sería nula, o estaría muy limitada. Esto ocurre, en efecto, si se utiliza por ejemplo HMTA, cuyo efecto en fase acuosa ha sido ya estudiada ampliamente. Después de varias pruebas se ha elegido la difenilguanidina.

La difenilguanidina presenta una serie de características que, "a priori", la hacen apta para su utilización. Así, se encuentran antecedentes bibliográficos de que esta amina ha sido utilizada para la extracción de compuestos de este tipo. Su alto valor de pKa es otro factor a tener en cuenta (pKa 9,77) (47).

Si se representa el equilibrio:



se puede observar que su forma ácida tiene existencia en una amplia zona de pH. Cuando se extrae un complejo aniónico, como el encontrado en medio acuoso, podría actuar como neutralizante catiónico de cargas, en un intervalo de pH elevado.

También se ha tenido en cuenta para su elección el que, a pesar de su baja solubilidad en agua, es capaz de formar, en este medio, complejos ternarios, aunque sea en muy pequeña extensión. Su solubilidad, prácticamente nula en medio básico, va aumentando a medida que disminuye el pH. Los estudios realizados posteriormente han demostrado que, al pH de trabajo, la solubilidad en el medio acuoso era prácticamente nula, por lo que la DFG se encontraba en su totalidad en el medio orgánico, condición necesaria como hemos visto, para producir su efecto.

3.1.3.- Estudios cualitativos de los sistemas extractantes y pH óptimo aproximado de extracción.-

Para elegir el modo más adecuado de extracción del colorante en medios orgánicos se han tenido

que considerar una serie de variables de las que depende, no sólo este sistema, sino también el formado por el complejo metalocrómico, a fin de poder establecer las condiciones diferenciales óptimas para la determinación cuantitativa del catión considerado. Aunque se exponen aquí los resultados referentes al MTB se han realizado, de modo paralelo las pruebas con los quelatos, objeto de esta memoria, pero a fin de no ser reiterativos en la exposición de los métodos seguidos para la extracción de Ce(III) y (IV), se ha decidido que los referentes al colorante aparezcan en su propio apartado, al igual que se hizo en medios acuosos.

El disolvente ha sido el primer punto a considerar. Teniendo en cuenta las razones aducidas anteriormente y las referencias encontradas en la bibliografía, referentes a la extracción de lantánidos(80,81) se ha escogido como primer extractante el alcohol isoamílico, pero vista la solubilidad de este compuesto en agua se ha decidido agregar cantidades crecientes de cloroformo (82) hasta obtener las condiciones idóneas. Naturalmente ha habido que comparar estos resultados, del disolvente mixto, con los obtenidos cuando se utilizan los disolventes puros.

Dado el carácter aniónico de la molécula del reactivo en medios de acidez moderadamente fuerte será necesario, para su extracción en disolventes no acuosos, tener en cuenta, no solo el pH, sino también la presencia de sustancias que puedan neutralizar esa car-

ga negativa. En el apartado anterior ya se ha discutido el papel que las aminos representan como neutralizantes de carga. A través de todo el trabajo realizado, se ha encontrado que las aminos más adecuadas son HMTA, en medio acuoso, y la DFG (que en ese medio ya se mostraba prometedora) para su empleo en medios orgánicos, por las razones aducidas anteriormente cuando se han expuesto los resultados, utilizando agua como disolvente.

Los resultados de la consideración de estas variables se exponen en la Tabla XXVII:

Disolvente	MTB	Medio	HMTA	DFG	Resultados extracción
A.ISOAMILICO	0,5ml x10 ⁻³ M	-	-	-	(-)
"	"	H ⁺	-	-	(+ +)
"	"	OH ⁻	-	-	(-)
"	"	H ⁺	HMTA	-	(+)
"	"	OH ⁻	HMTA	-	(-)
"	"	H ⁻	-	DFG	(+ + +)
"	"	OH ⁻	-	DFG	(-)
"	"	H ⁺	HMTA	DFG	(+ +)
"	"	OH ⁻	HMTA	DFG	(-)
CHCl ₃	"	-	-	-	(-)
"	"	H ⁺	-	-	(-)
"	"	OH ⁻	-	-	(-)
"	"	H ⁺	HMTA	-	(-)
"	"	OH ⁻	HMTA	-	(-)
"	"	H ⁺	-	DFG	(+)
"	"	OH ⁻	-	DFG	(-)
"	"	H ⁺	HMTA	DFG	(+ +)
"	"	OH ⁻	HMTA	DFG	(-)
A.Isoamílico+CHCl ₃	"	-	-	-	(+)
"	"	H ⁺	-	-	(+ +)
"	"	OH ⁻	-	-	(-)
"	"	H ⁺	HMTA	-	(-)
"	"	OH ⁻	HMTA	-	(-)
"	"	H ⁺	-	DFG	(+ +)
"	"	OH ⁻	-	DFG	(-)
"	"	H ⁺	HMTA	DFG	(+ +)
"	"	OH ⁻	HMTA	DFG	(-)

(-) no se extrae; (+) se extrae en parte; (++) extracción total.

3.1.4.- Cálculo del porcentaje de extracción del azul de metiltimol en función del pH.

Se ha realizado la extracción del azul de metiltimol a diferentes valores de pH, utilizando en todos los casos como sistema extractante una mezcla de 1,5 ml de alcohol isoamílico y 3,0 ml de cloroformo, siendo el volumen total de la fase orgánica igual al de la fase acuosa. El pH que se va a considerar es el medido después de separar ambas fases por centrifugación.

Procedimiento.-

La solución patrón de MTB, 10^{-3} M (0,5 ml), se extrae a diferentes pH en presencia de DFG sólida (0,1 gr.) con un tiempo de agitación manual, 1/2 minuto, y de centrifugación, 1 minuto. Una vez separadas las dos fases se añade a la fase acuosa, previa comprobación de su pH, 0,2 ml de solución patrón de MTB y cantidad adecuada de NaOH o SO_4H_2 hasta alcanzar pH 6,5. Se diluye hasta 10 ml y se mide la absorbancia de las soluciones a $\lambda = 440$ nm utilizando cubetas de 1 cm de espesor.

La absorbancia obtenida se compara con una curva patrón realizada como se detalla a continuación.

Curva patrón.-

La curva patrón se ha obtenido añadiendo cantidades crecientes de soluciones de MTB 10^{-3} M (0 a 0,7 ml) a un extracto acuoso procedente de la separación de la fase orgánica, a la que se habrá añadido previamente 0,1 gr. de DFG y NaOH o SO_4H_2 hasta

alcanzar el pH adecuado.

La solución de MTB así obtenida se ha llevado a pH 6,5 y luego a volumen de 10 ml por adición de agua destilada). (El volumen que se empleó de la solución acuosa base ha sido igual en todos los casos (4,5 ml).

El haber empleado para la determinación de MTB en la fase acuosa, ha tenido como objeto el evitar una mineralización previa de la fase orgánica, siempre engorrosa.

Una vez obtenida la cantidad de MTB en el extracto acuoso inicial, y por lo tanto su porcentaje en dicho extracto, se obtienen los valores del tanto por ciento de MTB extraído por el disolvente orgánico, por diferencia hasta 100. La representación gráfica de dicho porcentaje en función del pH se representa en la Fig. 35.

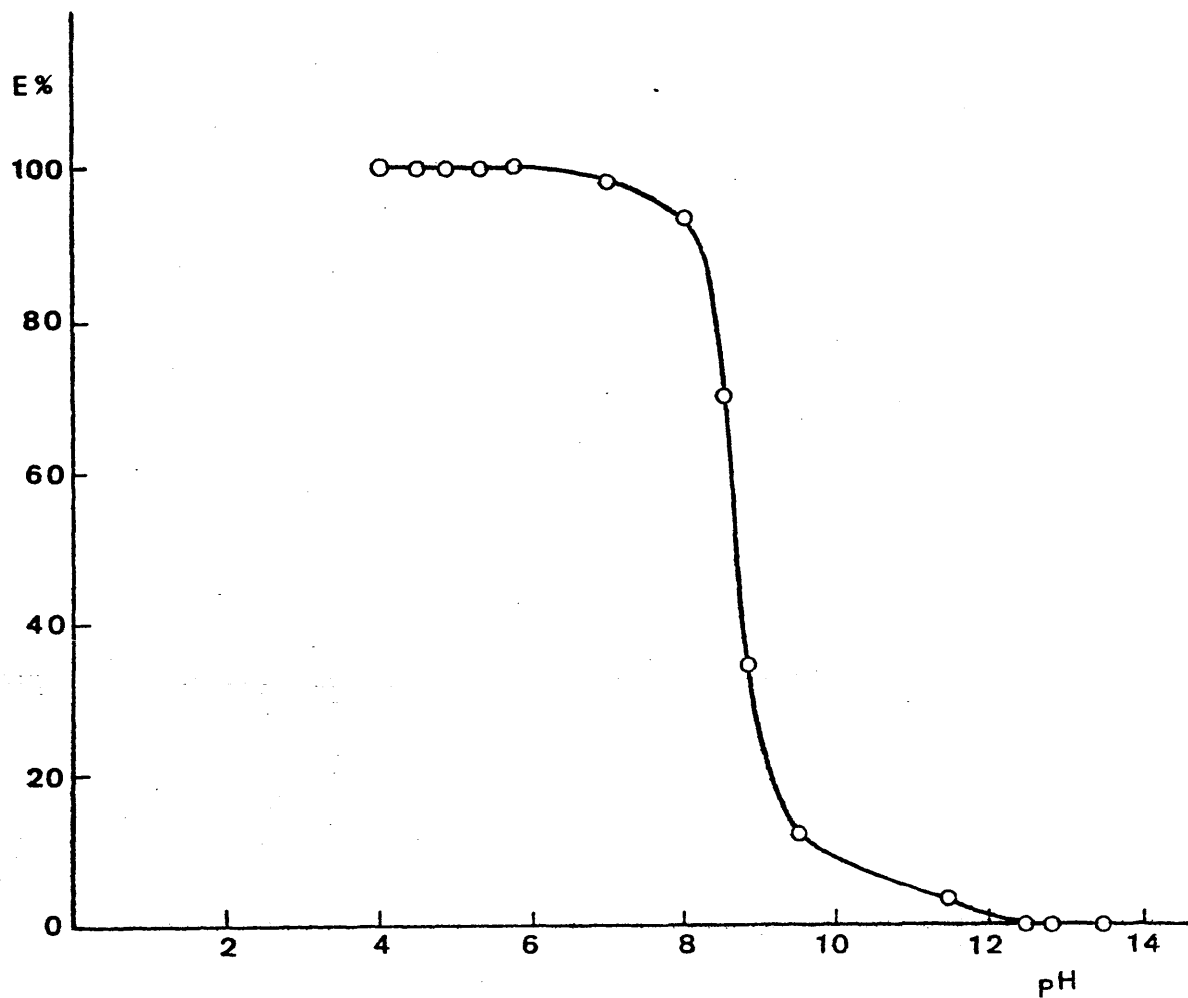


Fig 35

Se puede observar que el azul de metilti-
mol se extrae completamente hasta un valor de pH de
6 de la solución acuosa, al ir aumentando el pH va
disminuyendo el porcentaje de extracción, siendo su
valor de un 94% para pH 8. A partir de este valor la
pendiente de la curva disminuye bruscamente (a pH
10,0 corresponde ya un valor en ordenadas del 9%) y
a partir de pH 12,0 la extracción del colorante es

prácticamente nula.

Se ha realizado un estudio similar del porcentaje de extracción del colorante en función del pH, utilizando HMTA saturada (2,0 ml) como regulador de la acidez de la fase acuosa y 0,1 gr. de DFG en la fase orgánica, obteniéndose idéntica curva de extracción.

Los resultados expuestos en la Fig. 35 son totalmente lógicos. Hasta pH 6 de la fase acuosa, se extrae todo el colorante. A partir de este pH, la especie predominante, H_3MTB^{3-} , empieza a estar en competencia con la siguiente (ver Fig. 1), H_2MTB^{4-} , y la extracción comienza a no ser total. A partir del pH 8,2, cuando cesa el equilibrio regulador entre la especie III y la IV, por predominancia de ésta última, la extracción disminuye bruscamente, hasta alcanzar un valor del 9% a pH 10,1 (equilibrio regulador de la forma IV y V). De esta consideración parece deducirse que la última especie iónica extraíble es la III y que la difenilguanidina no es capaz de neutralizar las cargas de las especies menos protonadas, aunque la cantidad presente en la solución, en su forma catiónica, sea suficiente para ello, como se puede apreciar en la tabla siguiente:

TABLA XXVIII

Cantidades de reactantes a diversos pH y porcentaje de extracción.

pH sol. acuosa	moles H_3MTB^{3-} reales en sol. orgánica	moles $DFGH^{\frac{1}{2}}$ sol. orgánica	%extracción
6	5×10^{-7}	$4,7 \times 10^{-4}$	100
8,2	5×10^{-7}	$4,6 \times 10^{-6}$	90
10,1	5×10^{-9}	10^{-4}	9
12,1	5×10^{12}	10^{-6}	I

Se han obtenido estas deducciones sin tener en cuenta que en medio orgánico las ionizaciones deben tener lugar a pH mas elevados. Las concentraciones de H_3MTB^{3-} expuestas en la Tabla XXVIII son las aparentemente reales, puesto que las ionizaciones se han retrogradado en este medio. Si se calcula aproximadamente la constante dieléctrica del medio orgánico, considerando únicamente que los factores a intervenir son los propios de la mezcla de alcohol isoamílico-cloroformo, se obtiene un valor de 8,1, es decir, del orden del 10% de la del medio acuoso, por tanto, las concentraciones de H_3MTB^{3-} consideradas son un 10% mayor que las teóricas. Relacionando ahora estos valores con la curva de extracción, se observa que a pH 8 (ionizaciones semejantes a las de pH 6,5 en medio acuoso) comienza la zona de regulación H_3MTB^{3-}/H_3MTB^{4-} , por lo que la extracción disminuye y a pH 12 (ionización semejante a la de pH 11 del medio acuoso) termina prác-

ticamente, con una concentración real de H_3MTB^{-3} aproximadamente de 5×10^{-12} moles.

3.1.5.- Efecto del pH en los espectros de absorción del sistema MTB/DFG.-

Se han obtenido los espectros de absorción del sistema azul de metiltimol/difenilguanidina en el medio alcohol isoamílico/cloroformo (1:2) a diferentes valores de pH (Fig. 36).

Procedimiento.-

El procedimiento utilizado es el anteriormente descrito; aquí se ha trabajado, naturalmente, con la fase orgánica, añadiéndola sobre SO_4Na_2 anhidro. Después de agitar y separar por centrifugación se realiza el espectro del líquido claro utilizando cubetas de vidrio de 1 cm de espesor provistas de tapón esmerilado, utilizando como blanco espectrofotométrico el disolvente orgánico.

A pH ácidos, se puede observar que el máximo de absorción de 440 nm no ha sufrido desplazamientos ni hipso- ni batocrómicos con respecto al obtenido a iguales acideces en medios acuosos (ver Fig 4), debido a que a dicho pH, la DFG no actúa por encontrarse disuelta en la fase acuosa. A pH superiores a 7,3, se produce un desplazamiento batocrómico debido a la reacción con la amina, acompañado a su vez de un des-

plazamiento hipercrómico sobre el hombro de máximo a 590 nm. Sin embargo, a medida que va disminuyendo la acidez del medio, las dos bandas van disminuyendo de intensidad como consecuencia de la disminución en el porcentaje de extracción del colorante, siendo prácticamente nulas a pH 10,8. A valores igual o superiores a éste, solamente se puede apreciar la banda de la difenilguanidina en el medio orgánico.

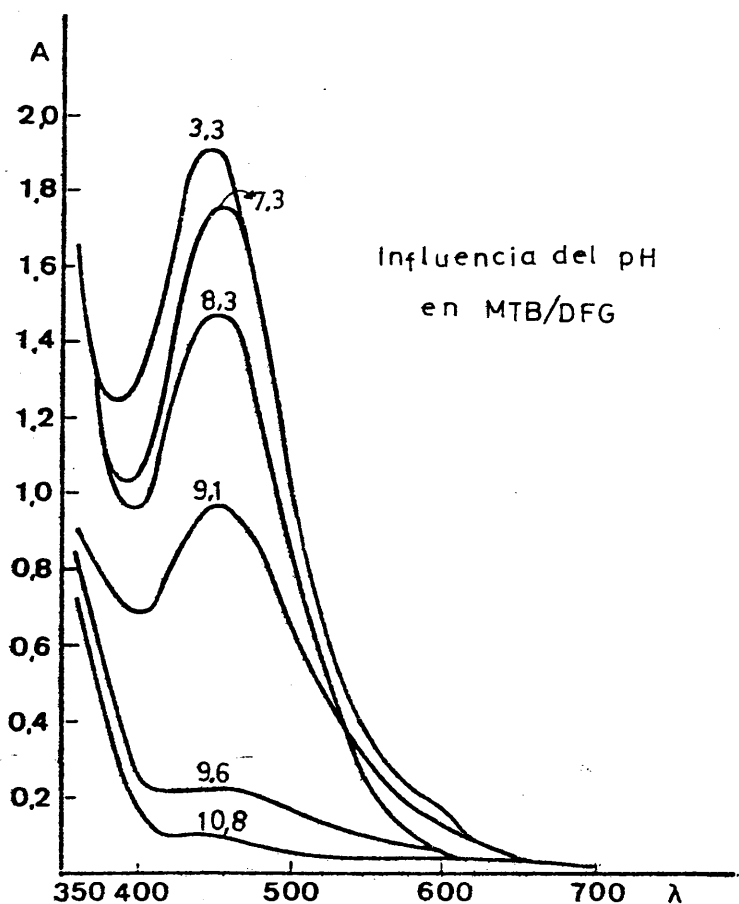


Fig 36

3.2.- ESTUDIO ANALITICO DE LOS COMPLEJOS FORMADOS ENTRE EL AZUL DE METILTIMOL Y LOS IONES $Ce(III)$ y $Ce(IV)$ EN PRESENCIA DE DIFENILGUANIDINA EN MEDIO ALCOHOL ISOAMILICO-CLOROFORMO .

3.2.1.- Estudios previos. Condiciones óptimas de extracción.-

En primer lugar, se han realizado de forma paralela a las estudiadas en el colorante, una serie de pruebas cualitativas a fin de conocer, de forma aproximada, las posibilidades de extracción de los quelatos formados por el azul de metiltimol y los iones del cerio. Los resultados obtenidos se exponen en la Tabla XXVIII.

Se ha realizado un estudio de todas las variables de las que depende la extracción de los complejos MTB: Ce(III y IV), en medio alcohol isoamílico-cloroforno, en presencia de difenilguanidina. Para ello fueron modificándose cada una de las variables y manteniendo constantes todas las demás, hasta elegir las condiciones óptimas para el estudio posterior. Los resultados obtenidos se detallan a continuación:

En primer lugar fué estudiada la concentración óptima de DFG a utilizar, para que la extracción fuera eficaz, y la forma de su empleo. La disolución previa de la amina en la mezcla orgánica, además de resultar menos eficiente que su empleo en forma sólida, tenía la desventaja de no ser muy estable, por lo que su preparación debía ser hecha de forma inmediatamente anterior a las experiencias. El trabajar en exceso de DFG, tiene la ventaja de que al depender su concentración en la fase orgánica del pH del medio, asegura

TABLA XXVIII

Disolvente	medio	HMTA	DFG	Complejo CeIII	Complejo CeIV
A.ISOAMILICO	H ⁺	HMTA	-	(-)	(+)
	OH ⁻	HMTA	-	(+ +)	(-)
	H ⁺	-	DFG	(MTB)	(MTB)
	OH ⁻	-	DFG	(-)	(+ +)
	H ⁺	HMTA	DFG	(+ +)	(+ +)
	OH ⁻	HMTA	DFG	(-)	(+ +)
CHCl ₃	H ⁺	HMTA	-	(-)	(-)
	OH ⁻	HMTA	-	(-)	(-)
	H ⁺	-	DFG	(MTB)	(MTB)
	OH ⁻	-	DFG	(-)	(+ +)
	H ⁺	HMTA	DFG	(+ +)	(+ +)
	OH ⁻	HMTA	DFG	(-)	(+)
A.ISOAMILICO+ +CHCl ₃	H ⁺	HMTA	-	(-)	(-)
	OH ⁻	HMTA	-	(-)	(-)
	H ⁺	-	DFG	(MTB)	(MTB)
	OH ⁻	-	DFG	(-)	(+)
	H ⁺	HMTA	DFG	(+ +)	(+ +)
	OH ⁻	HMTA	DFG	(-)	(+ +)

(-) no se extrae; (+) se extrae en parte; (+ +) extracción total.

una cantidad suficiente, a diferentes valores de pH de trabajo y en un amplio intervalo, lo que se comprobó espectrofotométricamente por su banda en U.V. Por estas razones se trabaja con una concentración de $1,05 \times 10^{-1}$ M.

El segundo paso a seguir fué la elección de la proporción relativa de alcohol isoamílico -cloroformo. La relación óptima resultó ser: 1 volumen de alcohol a 2 de cloroformo. El empañamiento de las cubetas, consecuencia de la solubilidad de cantidades pequeñas de agua en el alcohol, se evitó mediante el uso de desecantes, obteniendo los mejores resultados con el empleo de SO_4Na_2 anhidro, de entre todos los ensayados (Cl_2Ca , gel de sílice, celulosa, etc.).

El estudio de la influencia del pH, en los complejos fué realizado de forma paralela a las experiencias anteriores, sin embargo, debido a su importancia se le dedicará un apartado independiente.

La fuerza iónica del medio, y su influencia en la extracción de los complejos ha sido estudiada utilizando como controlador, sulfato sódico, observándose que se puede trabajar hasta valores de fuerza iónica 0,1M.

Los complejos ternarios son poco estables a la luz, disminuyendo la absorbancia, a la longitud de onda de medida, a los 15 minutos de haber sido preparados. A medida que se produce un efecto hipocrómico sobre la banda, con máximo de absorción a 590 nm, va apareciendo, a su vez, la correspondiente al colorante, con máximo a 450 nm (en medio aminado), que va siendo más hipercrómica a medida que aumenta el tiempo de exposición.

Se ha trabajado, utilizando como regulador del pH, en medio acuoso, soluciones de HMTA saturadas, pero en estudios posteriores no se empleará, por considerar que la utilización conjunta de ambas aminas, pudiera dar lugar a una competencia de efectos, aunque en este estudio preliminar se ha usado para facilitar la regulación de la acidez

3.2.2.- ESTUDIO DEL SISTEMA TERNARIO FORMADO POR EL
ION Ce(III), MTB y DIFENILGUANIDINA.-

3.2.2.1.- Efecto del pH en los espectros de absorción sistema MTB/DFG/Ce(III).-

Se ha estudiado el efecto que tiene el pH sobre la extracción del complejo ternario de Ce(III) con azul de metiltimol y difenilguanidina, mediante los espectros de absorción de las fases orgánicas, trabajando, en todos los casos, en presencia de un exceso de colorante y de compuesto aminado, para favorecer la extracción.

Procedimiento.-

Se extrae con la mezcla de 1,5 ml de alcohol isoamílico y 3 ml de cloroformo, una solución acuosa que contiene 0,5 ml de MTB, $10^{-3}M$, 0,1 g de DFG sólida y 0,3 ml de Ce(III), $10^{-3}M$ y ácido sulfúrico y/o hidróxido sódico en cantidad suficiente para obtener el pH deseado (fuerza iónica total 0,1M) A continuación se agita durante medio minuto y se centrifuga durante 1 minuto. Los espectros de absorción de cada una de las soluciones se registran utilizando cubetas de 1 cm de espesor, provistas de tapón esmerilado.

En la Figura 37, se muestran los espectros de absorción obtenidos a los distintos pH. En ella se observa que la banda de 450 nm disminuye en intensidad a medida que aumenta el pH, es decir, la formación del complejo, mientras que la banda correspondiente a éste, con máximo a 600 nm, incrementa su absorbancia hasta alcanzar un pH de 6,5. A partir de este valor el máximo

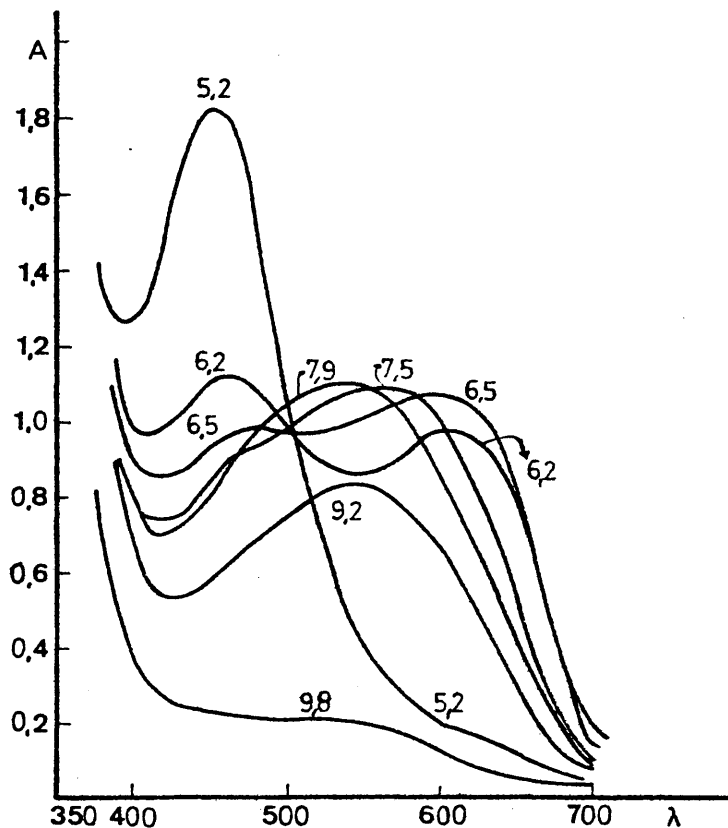


Fig 37

se desplaza hipsocromicamente hasta la aparición de una nueva banda, con máximo a 540 nm, a partir de pH 7,6. Esto parece indicar la posible formación de dos complejos de distinta estequiometría. A pH 9,8 sigue insinuándose esta banda, aunque de baja absorbancia, que se une, con la muy intensa, en la zona U.V., de la difenilguanidina.

Entre pH 5,2 y 7,5 aparece un punto isosbético a 500 nm. A partir de pH 7,9, las bandas de máximo a 540 nm no presentan punto isosbético, mostrando un hipocromismo muy marcado debido a una menor extracción.

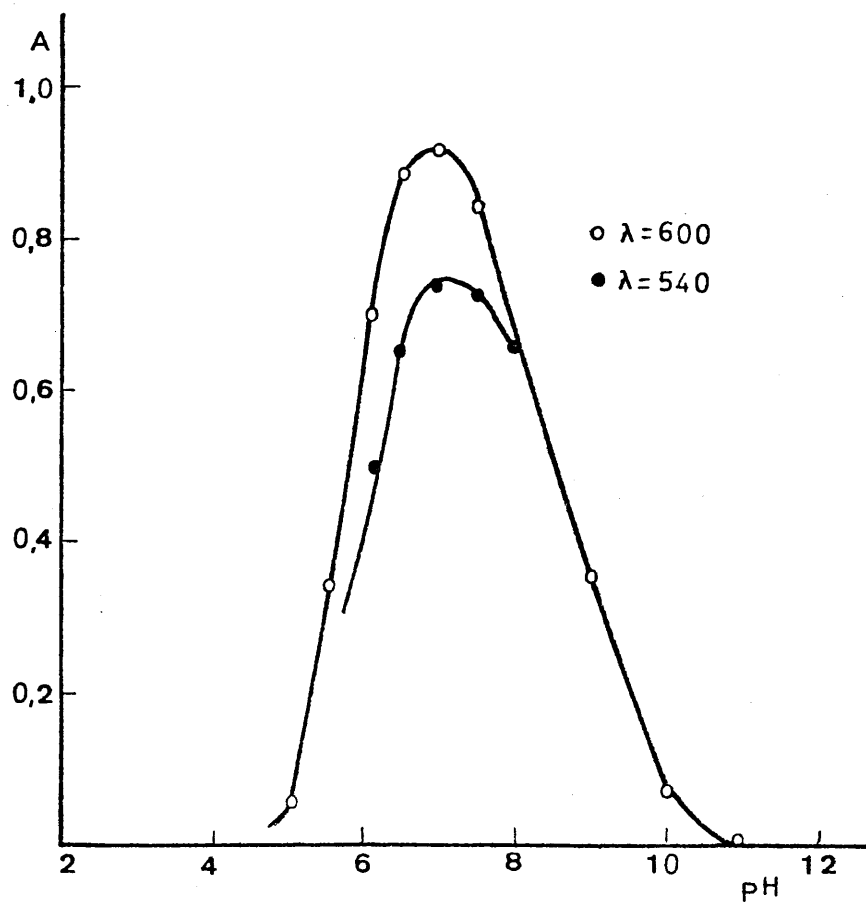


Fig 38

En la figura 38 se muestran las curvas

$A=f(\text{pH})$, correspondientes a las medidas entre las absorbancias de los complejos a un pH determinado y un blanco constituido por el colorante en las mismas condiciones experimentales, a las dos longitudes de onda características, es decir 600 y 540 nm. En ambos casos se observa que el pH óptimo para realizar las medidas espectrofotométricas es 7.

3.2.2.2.- Composición de los complejos en medio alcohol isoamílico-cloroformo.-

Se ha estudiado la relación estequiométrica de los posibles complejos existentes en el medio alcohol isoamílico-cloroformo, utilizando para ello los métodos de la fracción molar o de YOE y col. (52) y de las variaciones continuas o de JOB para sistemas de dos fases (83,84). Se ha utilizado el método de extracción ya señalado en el apartado anterior, en las condiciones óptimas de acidez (pH 7), fuerza iónica (0,1M) y longitud de onda de 600 nm. En las figuras 39 a y b, están representados los resultados obtenidos, pudiéndose observar la existencia de tres complejos de relaciones estequiométricas MTB:Ce(III) 2:1, 1:1 y 1:2, respectivamente. Debido a la mayor sensibilidad del complejo de relación 2 MTB: 1 Ce(III), se ha elegido éste para futuras determinaciones por presentar, además, la ventaja de poder trabajar en exceso de colorante.

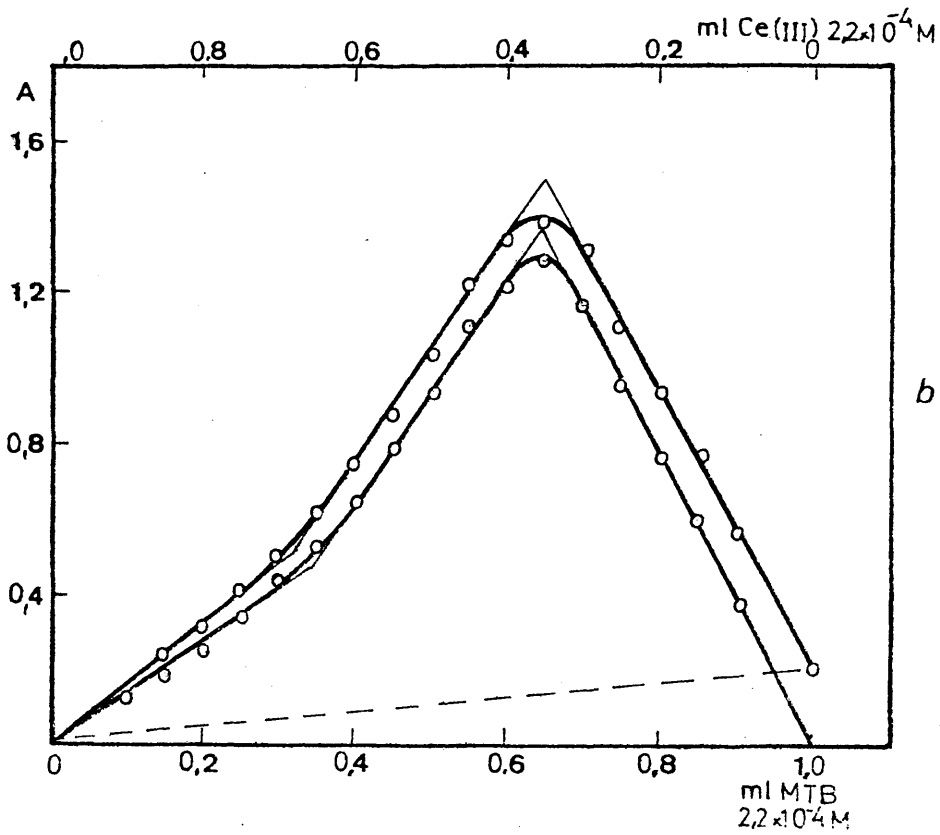
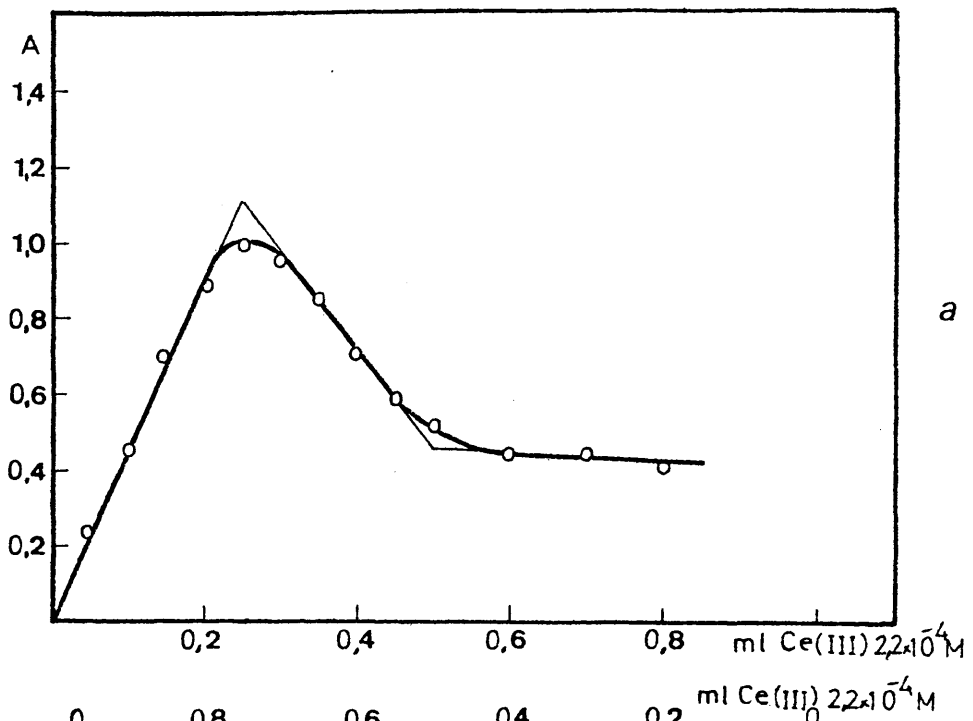


Fig 39

3.2.2.3.- Efecto del exceso de MTB sobre la extracción del complejo.

Se han añadido cantidades crecientes de MTB, superiores a la correspondiente a la de la relación estequiométrica del complejo, a fin de disminuir la disociación de éste, por efecto de ión común, y, así, aumentar sus posibilidades de extracción. Este estudio ha sido posible de realizar, pues, aunque la utilización de blancos espectrofotométricos muy concentrados dan lugar a la disminución de la absorbancia relativa del complejo, en este caso, dado que el MTB y su complejo con Ce(III) presentan máximos de absorción muy separados, la medida ha sido factible.

En la fig. 40 se observa que, manteniendo constantes las concentraciones de ión metálico ($6,6 \times 10^{-5} \text{M}$) y de amina ($1,05 \times 10^{-1} \text{M}$) y la acidez (pH 7,5) se produce un incremento de absorbancia al aumentar la concentración de colorante, hasta valores de ésta cuatro veces superiores a la correspondiente a la de ión metálico. A concentraciones superiores se mantiene constante la absorbancia por lo que será aconsejable trabajar a relaciones M/L iguales o mayores a 1 de ión metálico por 5 colorante.

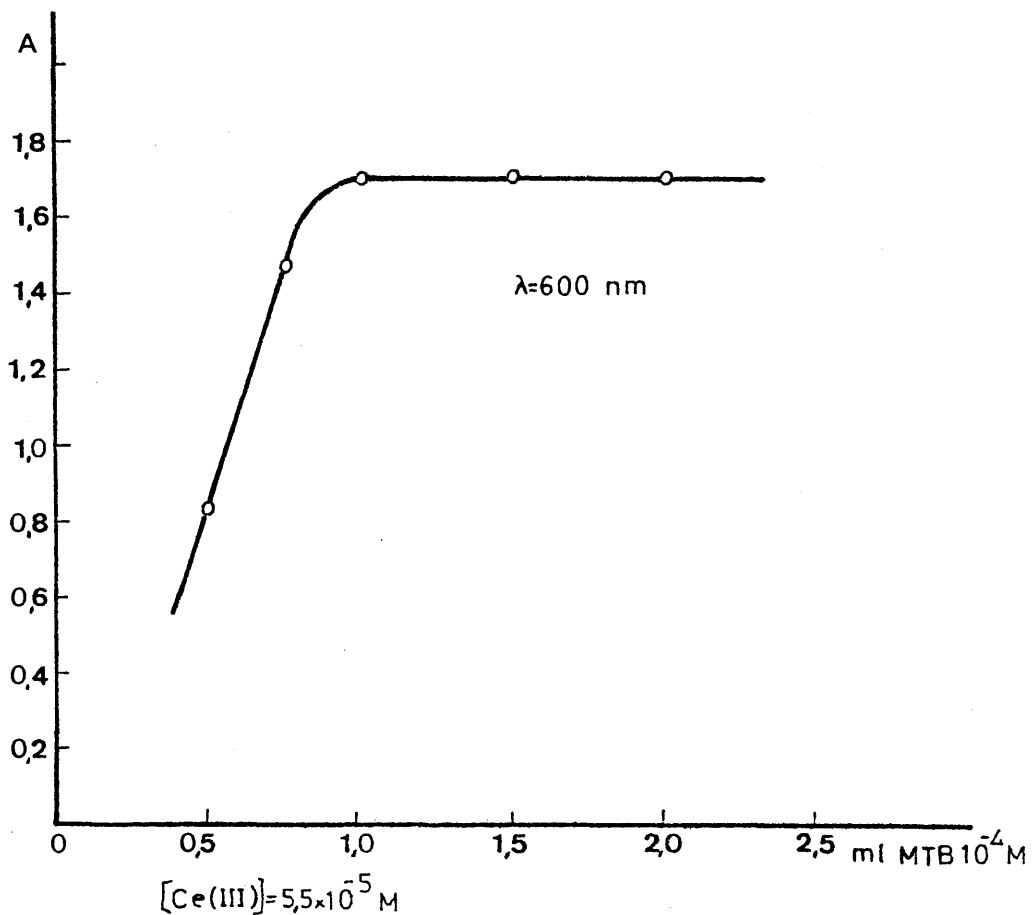


Fig 40

3.2.2.4.- Cálculo del porcentaje de extracción de Cerio (III) en función del pH.-

Se ha calculado el porcentaje de extracción del ión cerio (III) en forma de complejo con azul de metiltimol, en presencia de difenilguanidina, a diferentes valores de pH. Para ello, ha sido elegida la relación de concentraciones 2 MTB:1 Ce(III), utilizan-

do el método de extracción en las condiciones experimentales ya detalladas anteriormente. El porcentaje de extracción, una vez separadas las fases orgánicas y acuosa, ha sido calculado de las formas siguientes :

Procedimiento.-

- a) Se trabaja de forma independiente con ambas fases.

Extracto acuoso.- Se añaden a diferentes alícuotas de cada extracto, 0,2 ml de MTB $10^{-3}M$ y cantidades sucesivas y crecientes de Ce(III) (0 a 1 ml $10^{-3}M$), midiendo su absorbancia frente al blanco correspondiente, a pH 6,5 y 590 nm previa dilución a 10 ml. La representación gráfica de los valores de A en función de la concentración de cerio(III) es una línea recta hasta la saturación cuya intersección con el eje de abscisas nos da la concentración de ión que existe en el extracto acuoso, al referirlo al volumen inicial.

Extracto orgánico.- Se desabsorbe el complejo alcalinizando la fase orgánica mediante una solución de NaOH, operando con fase acuosa resultante, de forma semejante al caso anterior.

- b) Al extracto acuoso se le añade una cantidad conocida de MTB y se compara su absorbancia, a pH 6,5 y longitud de onda de 590 nm, con una curva de calibrado patrón de modo análogo al descrito en 3.1.4.

Los resultados obtenidos son comparables por ambos métodos y la representación gráfica del porcentaje de cerio(III) extraído para cada valor de pH está representado en la figura 41. A medida que aumenta el pH aumenta el porcentaje de extracción, alcanzando éste un valor máximo a pH 7,3 (87%).

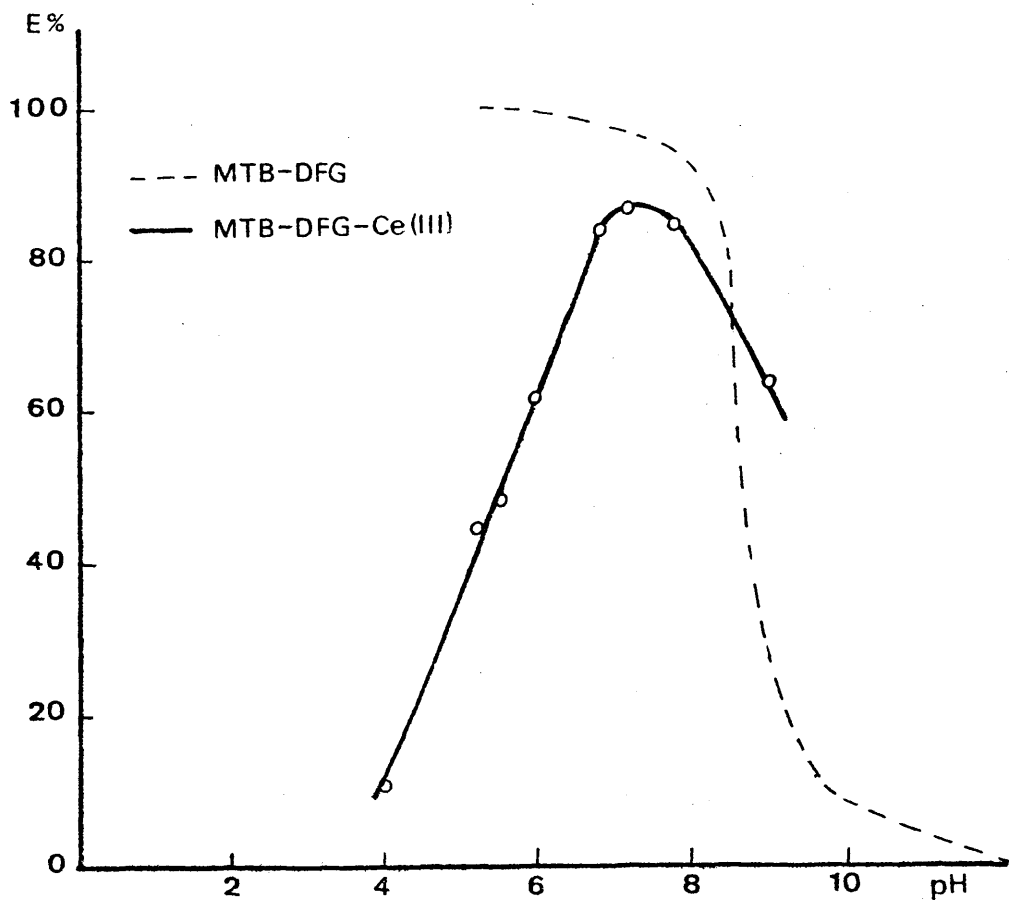


Fig 41

Se ha calculado el coeficiente de extracción aparente, teniendo en cuenta las concentraciones utilizadas y las diluciones a que ha sido sometida la muestra:

$$q = \frac{E_{\text{Ce}(\%)}}{100 - E_{\text{Ce}(\%)}} \frac{V_{\text{aq.}}}{V_{\text{org}}} = 149$$

3.2.2.5.- Curva de calibrado.-

Se ha obtenido la curva de calibrado del complejo ternario en las condiciones de extracción encontradas como óptimas: pH 7, temperatura 20°C, fuerza iónica 0,1 M, y longitud de onda de 600 nm.

La figura 42 muestra la representación de la absorbancia frente a la concentración de ión metálico expresada en p.p.b, observándose que se cumple la Ley de Beer en el intervalo comprendido entre 14 y 280 p.p.b de Ce(III) .

La curva de RINGBOM muestra que el intervalo de concentraciones donde se comete menor error espectrofotométrico está comprendido entre 45 y 220 p.p.b. de ión metálico.

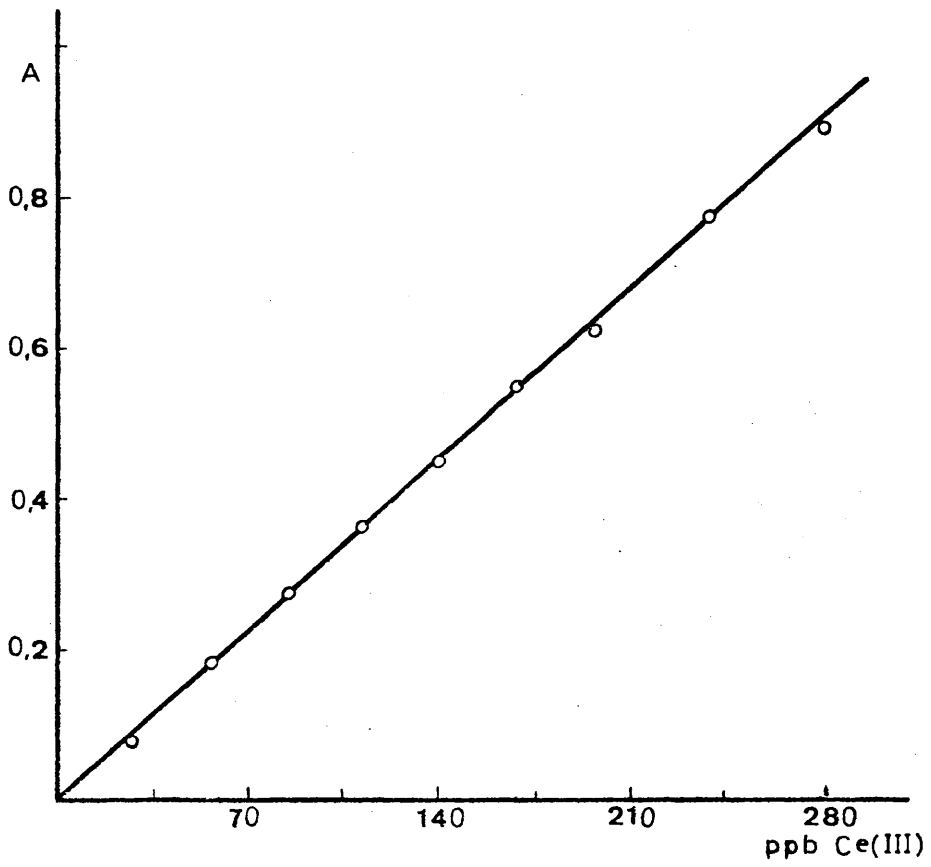


Fig 42

3.2.2.6.- Características y posible estructura del complejo.

A partir de los datos procedentes de la curva de calibrado se han obtenido los siguientes valores para la absorptividad y absorptividad molar:

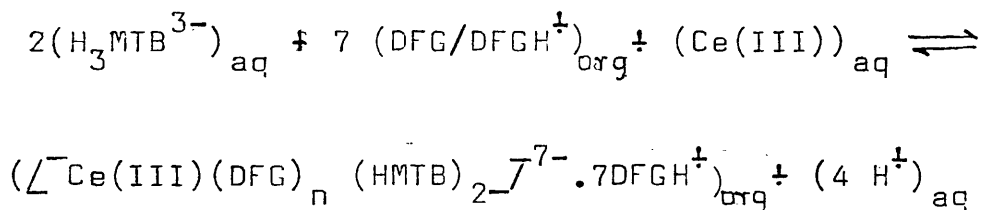
$$a = 3,21 \times 10^3 \text{ g}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$$

$$\epsilon = 4,5 \times 10^5 \text{ g}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}.$$

teniendo la sensibilidad espectrofotométrica (57) un valor de $0,31 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^2$ es decir de $0,31 \text{ ng/cm}^2$.

La constante de disociación aparente para el complejo 2 MTB:1 Ce(III) ha sido calculada a partir del grado de disociación aparente ($\alpha = 6,4\%$ para $C_0 = 7,8 \times 10^{-5} \text{ M}$). El valor obtenido para ésta es: $(6,8 \pm 0,2) \times 10^{-12} \text{ moles/litro}$.

El complejo formado por los iones cerosos con azul de metiltimol se puede considerar que tiene la siguiente fórmula empírica, teniendo en cuenta su estequiometría (Ce(III)/2 MTB)%



3.2.2.7.- Cálculo de la exactitud y de la precisión

3.2.2.7.1.- Determinación de la exactitud.-

La exactitud de las medidas individuales se ha determinado a partir de los datos obtenidos experimentalmente sobre la línea de calibrado y se expresa en la Tabla XXIX.

TABLA XXIX

Muestra	p.p.b. puestas	p.p.b. encontradas	Error p.p.b.	%
1	27,4	24,7	-2,7	-9,9
2	87,7	90,4	2,7	3,1
3	95,9	95,9	0	0
4	130,2	131,5	1,3	1
5	158,9	156,2	-2,7	-1,7
6	164,4	167,2	2,8	1,7
7	191,8	189,1	-2,7	-1,4
8	246,6	241,1	-5,5	-2,2
9	274,0	271,3	-2,7	-1

3.2.2.7.2.- Determinación de la precisión.-

Los datos para obtener la precisión se han obtenido mediante análisis múltiple de soluciones conteniendo en todos los casos 165,0 p.p.b. de Ce(III) , en las condiciones experimentales señaladas en el apartado 3.2.2.5. Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla.

TABLA XXX
 =====

Muestra	p.p.b. de Ce(III)	\bar{x}	d	d ²
1	167,2	166,1	1,1	1,21
2	162,0		-4,1	16,81
3	165,0		-1,1	1,21
4	172,6		6,5	42,25
5	160,0		-1,1	1,21
6	162,0		-4,1	16,81
7	167,2		1,1	1,21
8	170,0		3,9	15,21
9	165,0		-1,1	1,21
10	170,0		3,9	15,21

Para el conjunto de los datos expuestos el valor de la desviación típica resulta ser de:

$$\sigma = \pm 4,06 \text{ p.p.b. de Ce(III)}$$

y siendo el intervalo de confianza supuesto que las medidas se realicen con una probabilidad de error del 5% (siendo t, factor de Student en las condiciones de trabajo igual a 2,26)

$$\mu = 166,1 \pm 2,9$$

3.2.2.8.- Estudio de las interferencias.-

Se ha llevado a cabo un estudio del comportamiento de los iones que pueden ejercer influencia sobre la reacción entre el ión Ce(III) y MTB-DFG, en medio alcohol isoamílico-cloroformo. Para ello se ha realizado la extracción de 250 p.p.b. de Ce, en presencia de un exceso de ión interferente (50 veces la concentración molar).

Los resultados se exponen en la Tabla XXXI, donde se expresa por medio de un asterisco los iones, que según KIRBRIGHT (85), no se consideran interferentes.

Como se puede observar, únicamente se ha eliminado la interferencia debida a los iones Cu(II).

Al añadir un gran exceso de ión CN^- sobre la solución que contiene Fe(II), a un pH comprendido entre 8-9, se forma ión $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, que ya no interfiere la reacción.

Así mismo si se añade un exceso de Ca(II) sobre el problema contiene PO_4^{3-} a pH amoniacal aparece un precipitado cristalino de $(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3$ que elimina esa interferencia.

TABLA XXXI

Ion extraño añadido	A $\lambda = 600 \text{ nm}$	Ión extraño añadido	A $\lambda = 600 \text{ nm}$
--	0,830	* $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0,840
CO_3^{2-}	0,840	SCN^-	0,800
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	0,470	F^-	0,228
Tr H_4^{2-}	0,720	* ClO_4^-	0,820
Cit $^{2-}$	0,585	* Cl^-	0,840
* CN^-	0,830	* Br^-	0,840
* NO_3^-	0,830	* I^-	0,820
* NO_2^-	0,820	* BO_2^-	0,830
PO_4^{3-}	0,249	CrO_4^{2-}	0,370
* SO_4^{2-}	0,820	EDTA	0,110
		* PO_4^{3-} (en presencia Ca(II))	0,820
* K(I)	0,830	* Tl (I)	0,810
* Cu(II)	0,830	* Fe(II) (en presen cia CN^-)	0,840
As(III)	0,760	Zr(IV)	0,193
* Ag(I)	0,800	Th(IV)	0,190
* Be(II)	0,810	* Sn(II)	0,830
* Mg(II)	0,820	Pb(II)	0,370
* Ca(II)	0,820	Sb(III)	0,640
* Sr(II)	0,840	Bi(III)	0,675
* Ba(II)	0,820	Cr(III)	0,220
* Zn(II)	0,880	UO_2^{2-}	0,325
Cd(II)	1,08	Mn(II)	0,600
Hg(II)	1,10	Fe(II)	0,286
* Al(III)	0,830	Co(II)	0,740
In(II)	0,200	Ni(II)	0,780
Ga(III)	0,220	V (IV)	0,460
La(III)	0,690	Mo(VI)	0,185
Dy(III)	1,10		

3.2.3.- ESTUDIO DEL SISTEMA TERNARIO FORMADO POR
EL ION $Ce(IV)$, MTB Y DIFENILGUANIDINA

3.2.3.1.- Efecto del pH en los espectros de absorción del sistema MTB/DFG/Ce(IV).-

Se han obtenido los espectros de absorción del complejo MTB/DFG/Ce(IV), suponiendo dos tipos de estequiometría diferentes; se han considerado las relaciones molares ML y ML_2 , es decir, Ce(IV):1 MTB y Ce(IV):2 MTB, no considerando la proporción de la amina que se añade en exceso en todos los casos. ($1,0 \times 10^{-1} M$). Se ha considerado la última relación para favorecer la extracción, aunque como se comprobará posteriormente - resultó ser una de las estequiometrías reales del complejo y la de mayor sensibilidad.

Procedimiento.-

La solución resultante de la adición sucesiva de solución patrón de MTB $10^{-3}M$ (0,5 ml), medio (soluciones de SO_4H_2 o NaOH de diferente concentración), 0,1 g de DFG sólida, y solución patrón de Ce(IV) $10^{-3}M$ (0,25 o 0,5 ml), (volumen final 4,5 ml), se extrae con 1,5 ml de alcohol isoamílico más 3 ml de cloroformo. Tiempo de agitación 0,5 minutos; tiempo de centrifugación 1 min. Una vez separadas ambas fases se añade la fase orgánica sobre SO_4Na_2 anhidro, obteniendo los espectros de absorción de las soluciones previamente centrifugadas durante un minuto, utilizando cubetas de 1 cm de espesor de tapón esmerilado.

El orden de adición de los reactivos ha sido elegido teniendo en cuenta las experiencias obtenidas

en medio acuoso, añadiendo el compuesto aminado antes del ión metálico. En todos los casos se ha mantenido constante la fuerza iónica a 0,1M. El pH se referirá al del extracto acuoso después de la extracción. Los espectros de absorción obtenidos están representados en las figuras 43 a y b.

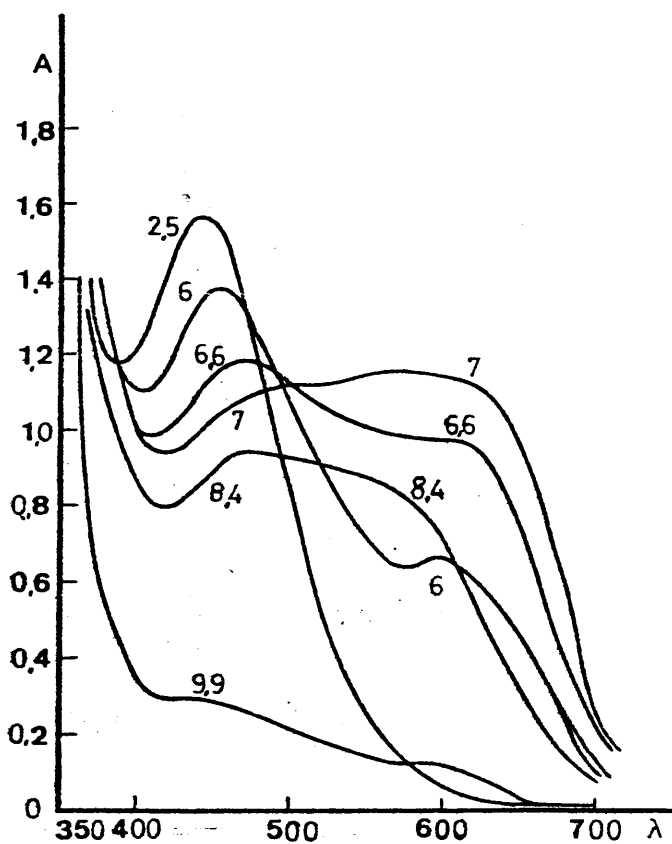


Fig 43 a

En la figura 43 a (relación 1 MTB: 1 Ce(IV)) se puede observar como a pH ácidos (2,5) sólo aparece la banda correspondiente al colorante de 440 nm. A medida que se aumenta el pH se produce un efecto batocrómico e hipocrómico sobre dicha banda, a la vez que aparece y se intensifica la correspondiente al complejo (a 590 nm) que va aumentando de intensidad con la basicidad del medio, hasta un valor de pH alrededor de 7.

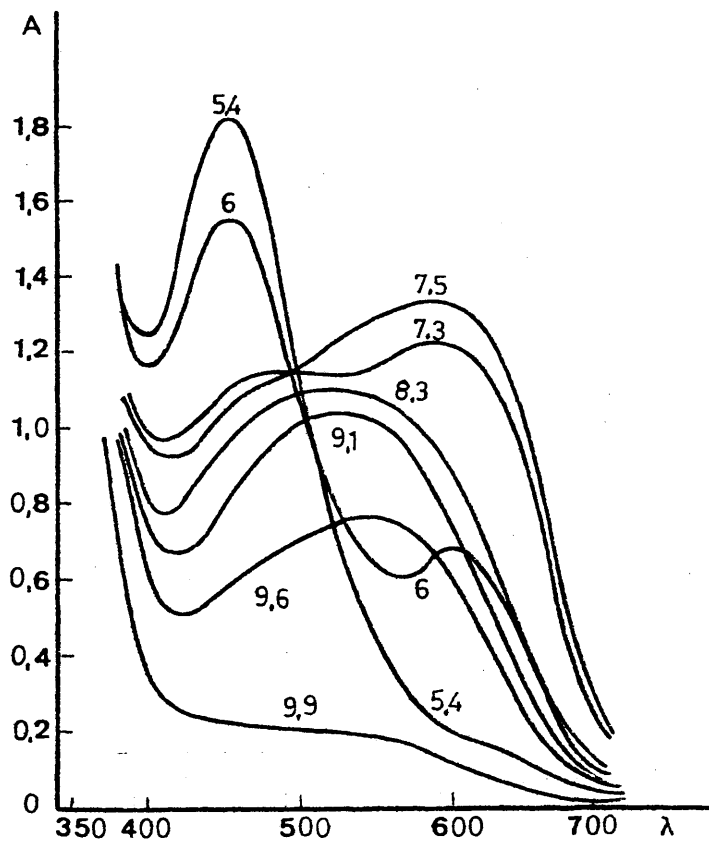


Fig 43 b

A partir de este valor se produce un efecto hipocrómico e hipsocrómico, muy marcado, sobre dicha banda desapareciendo totalmente a valores de pH superiores a 9,85. El efecto observado es similar en el caso de la relación 1 Ce(IV): 2 MTB (fig. 43 b), siendo en este caso más acentuada la banda correspondiente al complejo. En ambos casos aparece un punto isosbético a 495 para valores de pH comprendidos entre 5,4 y 7,9 que correspondería al intervalo de existencias del MTB, bajo la especie H_3MTB^{3-} , cerio como $Ce(OH)_4$ y la difenilguanidina en forma catiónica.

La representación gráfica de $A = f(pH)$ para el caso de la relación ML_2 está señalada en la figura 44 a las longitudes de onda de 550 y 590 nm, pudiendo observarse cómo el valor óptimo de pH es 7,5 a las dos λ estudiadas, siendo las medidas más sensibles cuando las medidas se realizan a 590 nm, por lo que se elegirá este valor para sucesivos estudios.

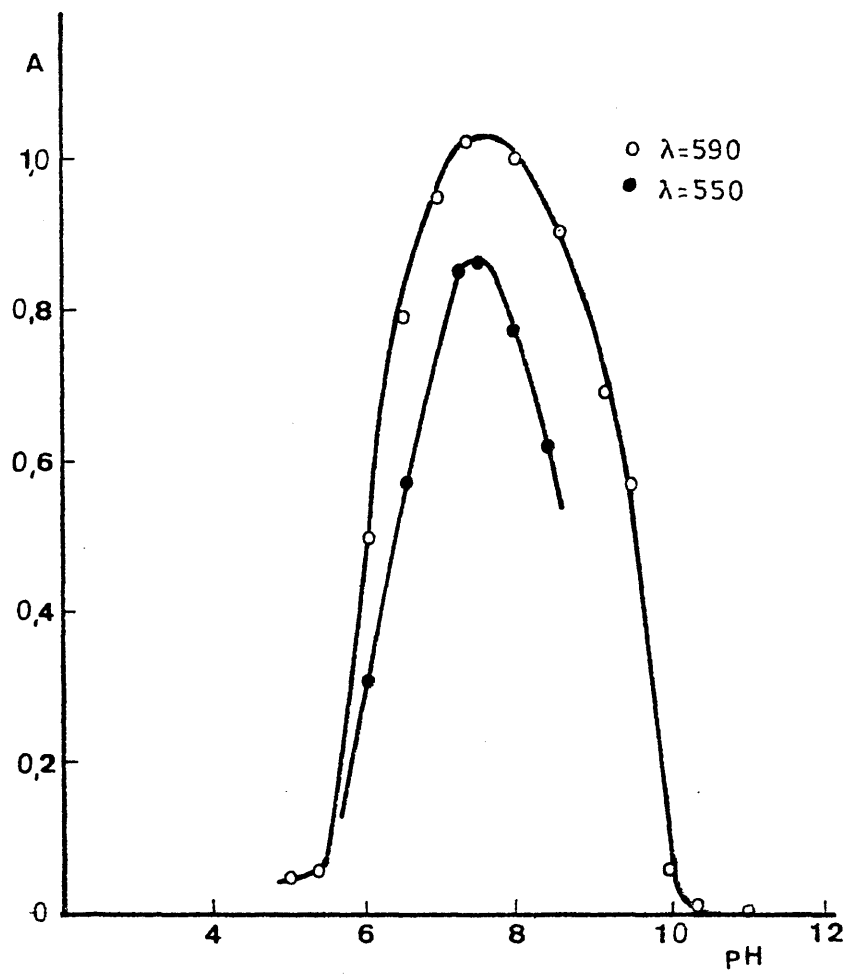


Fig 44

3.2.3.2.- Composición de los complejos en medio alcohol isoamílico-cloroformo.-

La relación estequiométrica de los posibles complejos en medio orgánico, se estudió mediante los métodos de la fracción molar o de YOE y col. (52) y de las variaciones continuas o de JOB para sistemas de dos fases (83) y (84). El método de extracción utilizado ha sido el ya descrito, trabajando en las condiciones óptimas de pH (7,5), fuerza iónica (0,1M) y realizando las medidas a $\lambda = 590$ nm.

En la fig. 45 a y b, están representados los resultados obtenidos. Así, en la fig. 45 a, se observa la existencia de dos tipos de complejos; el primero con una relación molar de 2MTB; 1 Ce(IV) y otro de relación 1 MTB:1 Ce(IV) de mucha menor sensibilidad. La existencia del primer tipo de complejo se corrobora en el segundo método empleado (Fig. 45 b) apareciendo a su vez un nuevo complejo de relación molar 1 MTB: 2 Ce(IV) (no observado en el método anterior, al no trabajar en tan grandes concentraciones de ión metálico), semejante al observado en medios acuosos aminados al seguir este orden de adición; sin embargo, no se hace patente la presencia del complejo 1:1, por lo que parece ser que este último no tenga existencia real y sea un estado intermedio entre los otros dos tipos de complejos, semejante a un polímero de 2MTB:1 Ce(IV), con exceso de Ce(IV), que se monomeriza

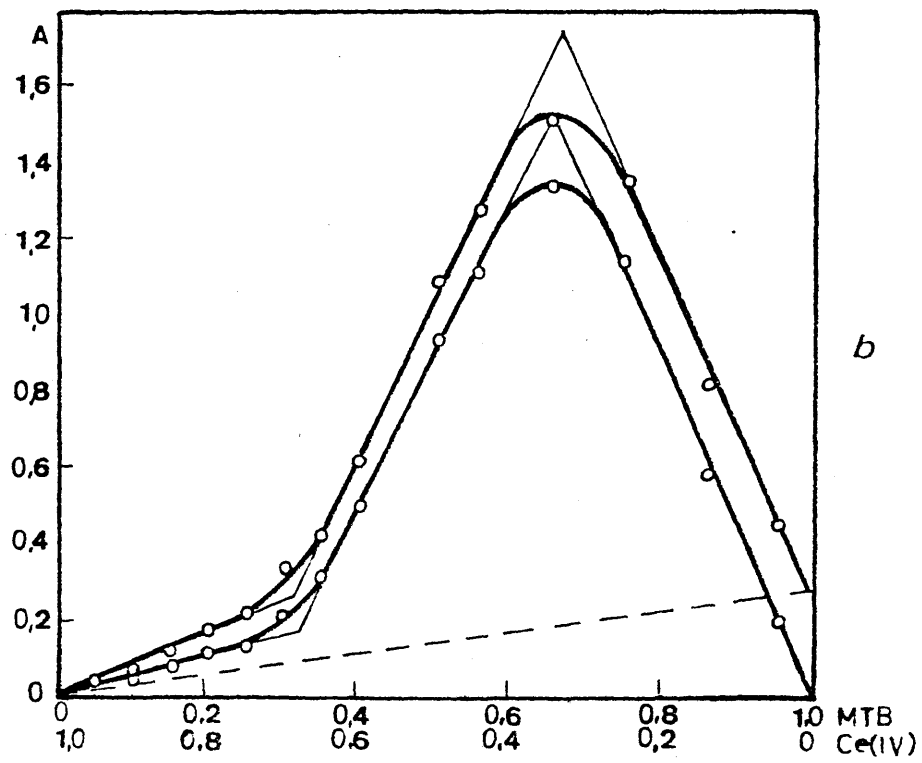
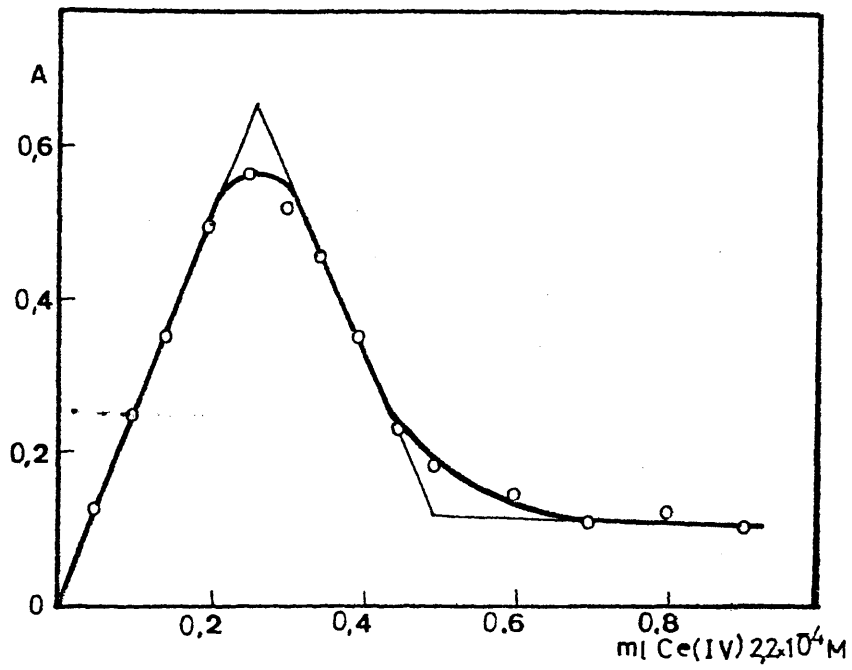


Fig 45

para formar el 1 MTB: 2 Ce(IV) cuando se alcanza esta estequiometría.

Debido a la gran sensibilidad del complejo de relación 2 MTB: 1 Ce(IV), que además nos permite trabajar en exceso de colorante, ventaja ésta importante a la hora de sus aplicaciones con fines cuantitativos, se elegirá esta composición para los siguientes estudios.

3.2.3.3.- Efecto de el exceso de MTB en la absorbancia del complejo.-

Se ha realizado un estudio de la influencia que sobre la absorbancia del extracto orgánico presenta el trabajar con un exceso de colorante; el estudio ha sido realizado en las condiciones obtenidas como más favorables, realizando para ello una curva de calibrado manteniendo constante la concentración de ión metálico ($5,5 \times 10^{-5} \text{ M}$) y de DFC ($1,0 \times 10^{-1} \text{ M}$) y aumentando la concentración de azul de metiltimol. Los resultados obtenidos están representados en la fig.46 en la que se observa que se produce un incremento en la absorbancia a medida que se aumenta la concentración de colorante hasta concentración de este 10 veces superior a la correspondiente al ión metálico por encima de la cuál se mantiene constante.

El exceso de reactivo favorecerá la extracción desplazando el equilibrio de formación del complejo ternario, así como su extracción, por lo que será conveniente trabajar en un exceso de éste.

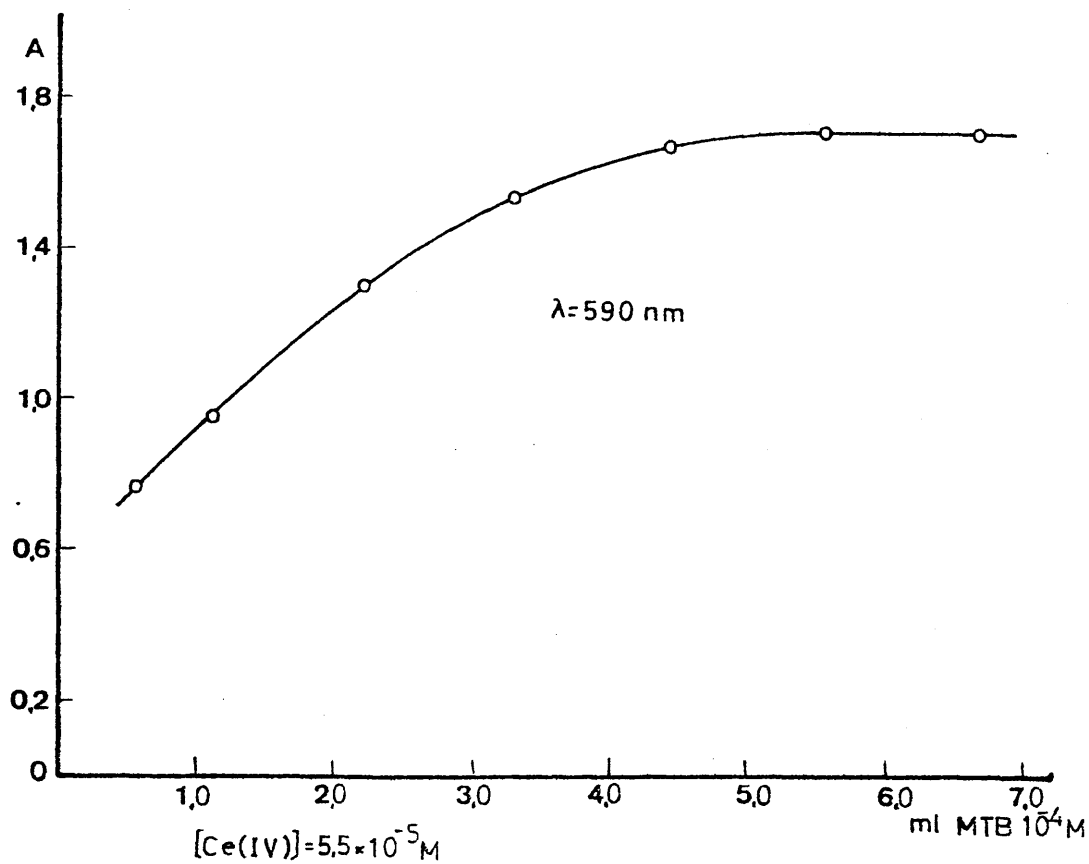


Fig 46

3.2.3.4 Cálculo del porcentaje de extracción del Cerio (IV) en función del pH.-

Se ha realizado la extracción del complejo de relación molar 2MTB:1Ce(IV) a diferentes valores de pH según el método y condiciones utilizadas hasta ahora, es decir, en presencia de un exceso de colorante.

Procedimiento.-

Una vez separadas las dos fases se trabaja independientemente con cada una de ellas.

a) Extracto acuoso.- Se añade a diferentes alícuotas de este extracto 0,2 ml de MTB y cantidades sucesivas y crecientes de Ce(IV) (0 a 1 ml $10^{-3}M$), midiendo su absorbancia a pH 6,5 y 590 nm. La representación gráfica de los valores de A en función de la concentración de Ce(IV) nos da una línea recta, cuya intersección con el eje de abscisas nos da la concentración de ión que existía en el extracto acuoso, al referirlo al volumen inicial.

b) Extracto orgánico.- Se desabsorbe con una solución de NaOH concentrada y se opera con la solución acuosa resultante de forma semejante al caso anterior.

Los resultados obtenidos son comparables con los procedentes de aplicar el método empleado en 3.1.4.

La representación gráfica del porcentaje de Cerio (IV) extraído para cada valor de pH está representado en la fig. 47. En ella se observa que a pH 7,5 (va

lor del pH de trabajo) se extrae un 96% de ión metálico. Este valor, se considera como un buen rendimiento de extracción. Con tres extracciones sucesivas se llegaría a extraer el 99,9%.

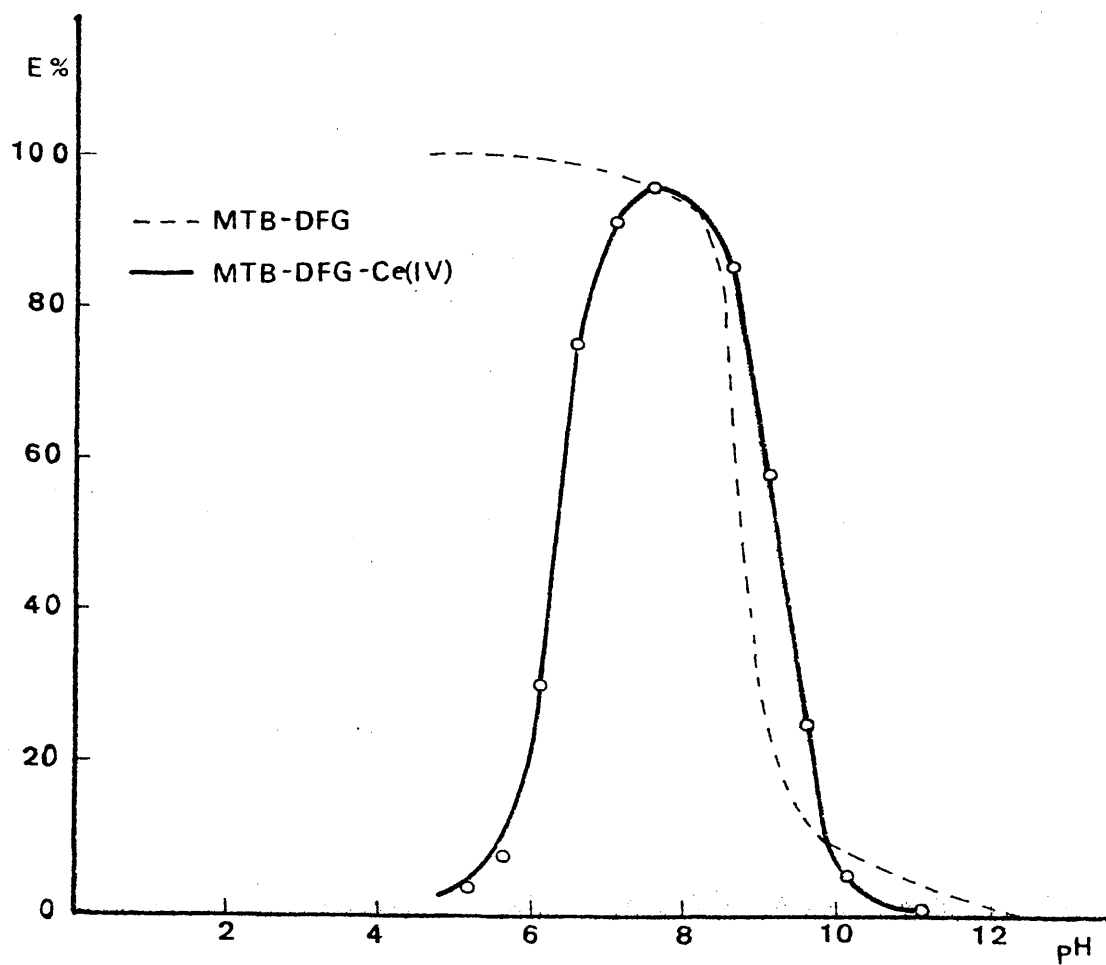


Fig 47

El valor del coeficiente de extracción aparente, teniendo en cuenta las diluciones a que ha sido sometidas las muestras resultó ser, $q = 533$.

3.2.3.5.- Curva de calibrado.-

Se ha realizado la curva de calibrado para el complejo ternario trabajando en exceso de colorante y difenilguanidina, efectuando la extracción en las condiciones más favorables (pH 7,5 temperatura 20°C, μ 0,1M y efectuando las medidas a λ 590 nm).

En la fig. 48 estan representados los valores de la absorbancia frente a las p.p.b. de Ce(IV). En ella puede observarse cómo el complejo cumple la ley de Beer en el intervalo comprendido entre 14 y 274 p.p.b. de Ce(IV).

Con objeto de determinar la mínima concentración detectable de Ce(IV) por el método de extracción se han realizado diferentes curvas de calibrado, manteniendo constante el volumen y composición de la fase orgánica pero disminuyendo la concentración de cerio en la fase acuosa, bien por empleo de soluciones más diluídas, bien aumentando el volumen de esta fase, sin por ello modificar las concentraciones primitivas de los reactivos añadidos. Los resultados obtenidos en ambos casos han sido los esperados, por comparación con las experiencias previas, hasta un límite de 0,28 ng/cm²,

Lo que presupone la posible detección de ppb de Ce
(10^{-3} ppm)

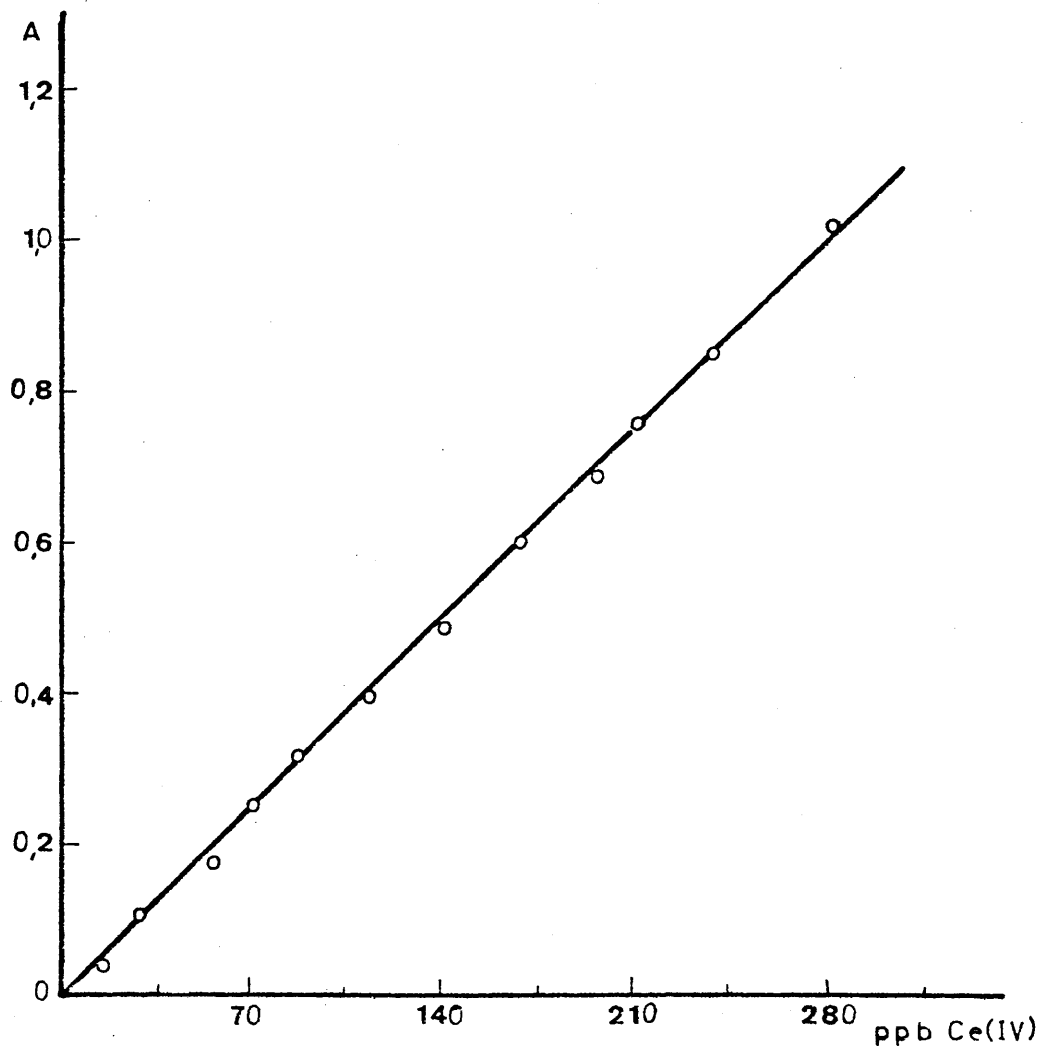


Fig 48

Se ha comprobado, mediante la curva de RINGBOOM, que el intervalo de concentraciones donde se comete menor error espectrofotométrico es 50 a 206 p.p.b. de ión metálico.

3.2.2.6.- Características y posible estructura del complejo.-

A partir de los resultados obtenidos de la curva de calibrado se han calculado los valores de la absorptividad (a) y absorptividad molar (ϵ) siendo dichos valores de:

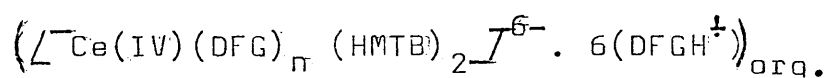
$$a = 3,57 \times 10^3 \text{ g}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times l$$
$$\epsilon = 5 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times l$$

La sensibilidad espectrofotométrica, según SANDELL (57) es de $0,28 \times 10^{-3} \mu\text{g}/\text{cm}^2 = 0,28 \text{ ng}/\text{cm}^2$.

Ha sido calculado el grado de disociación aparente mediante las curvas obtenidas en los métodos de composición de complejos (fig. 45) para el complejo de relación 2 MTB: 1 Ce(IV) obteniéndose un valor de $\alpha = 6,2 \%$ ($C_0 = 7,8 \times 10^{-5} \text{ M}$) siendo la constante de disociación aparente: $(6,2 \pm 0,1) \times 10^{-12} \text{ moles/litro}$.

Al pH de trabajo, se ha considerado que la especie predominante de la DFG es la forma catiónica: DFG-H^{\dagger} (ver fig. 5), comprobándose espectrofotométricamente que se encuentra disuelta en su mayor parte en la fase orgánica. La especie iónica del azul de metiltimol

que reacciona con el ión Ce(IV) es la H_3MTB^{3-} en equilibrio con la H_2MTB^{4-} (ver 3.1.4) y, considerando que la difenilguanidina actúa en este caso como neutralizante de la carga total del complejo, podemos considerar una estructura para éste:



3.2.3.7.- Cálculo de la exactitud y de la precisión.-

3.2.3.7.1.- Determinación de la exactitud.-

La exactitud de las medidas individuales se ha determinado a partir de los datos experimentales de la curva de calibrado.

TABLA XXXII
=====

Muestra	ppb puestos	ppb encontrados	error ppb	%
1	109,6	104,1	-5,5	-5,0
2	123,3	124,7	1,4	1,1
3	130,1	127,4	-2,7	-2,1
4	137,0	131,5	-5,5	-4,0
5	153,5	158,9	5,4	3,5
6	164,4	164,4	0	0
7	167,2	169,9	2,7	1,6
8	171,2	169,9	-1,3	-0,76
9	205,5	197,3	-8,2	-4,0

3.2.3.7.2.- Determinación de la precisión.-

Mediante análisis múltiple de soluciones con teniendo en todos los casos 117 ppb de Ce(IV) en las condiciones experimentales del método se han obtenido los datos de la precisión de las medidas

TABLA XXXIII

Muestra	ppb Ce(IV)	\bar{x}	d	d^2
1	119,2	117,6	-1,6	2,55
2	110,9		-6,7	44,69
3	121,9		4,3	18,49
4	116,4		-1,2	1,44
5	121,9		4,3	18,49
6	119,2		1,6	2,56
7	126,0		8,4	70,56
8	109,6		-8,0	64
9	113,7		-3,9	15,21

El valor de la desviación típica resulta ser de $\sigma = \pm 5,45$ p.p.b. de Ce(IV) siendo el intervalo de confianza μ , supuesto que las medidas se realizan con una probabilidad de error del 5% ($t = 2,31$)

$$\mu = 117,6 \pm 4,03$$

3.2.3.8.- Estudio de las interferencias.-

Se ha llevado a cabo un estudio, similar al realizado anteriormente sobre el ión Ce(III), en medio orgánico, pero, en este caso se consideran las valencias máximas de los cationes, pues ha habido que pro-

TABLA XXXIV

Ión extraño añadido	A $\lambda = 590 \text{ nm}$	Ión extraño añadido	A $\lambda = 590 \text{ nm}$
—	0,810	* $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0,790
* CO_3^{2-}	0,830	* S CN^-	0,820
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	0,585	* F^-	0,830
TrH_4^{2-}	0,670	* ClO_4^-	0,810
Cit^{2-}	0,600	* Cl^-	0,800
* CN^-	0,820	* Br^-	0,810
* NO_3^-	0,810	* I^-	0,810
* NO_2^-	0,820	* BO_2^-	0,820
PO_4^{3-}	0,306	CrO_4^{2-}	0,365
* SO_4^{2-}	0,810	EDTA	0,140
		* PO_4^{3-} (como $(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3$)	0,800
* K(I)	0,810	* Tl(I)	0,800
* Cu(II)	0,795	As(V)	0,610
* Ag(I)	0,820	Zr(IV)	0,185
* Be(II)	0,800	Th(IV)	0,190
* Mg(II)	0,810	Sn(IV)	0,380
* Ca(II)	0,820	Pb(II)	0,390
* Sr(II)	0,810	Sb(V)	0,550
* Ba(II)	0,810	Bi(III)	0,595
* Zn(II)	0,830	Cr(III)	0,240
Cd(II)	1,06	UO_2^{2-}	0,257
Hg(II)	1,20	Mn(II)	0,505
* Al(III)	0,800	Fe(III)	0,461
In(II)	0,245	* Co(II)	0,760
Ga(III)	0,240	* Ni(II)	0,830
La(III)	0,740	V(V)	0,525
Dy(III)	1,10	Mo(VI)	0,160
		* Fe(III) (como $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$)	0,820

ceder a una oxidación de la solución con persulfato (en presencia de Ag(I) para obtener este grado de oxidación del cerio: Ce(IV)).

En la Tabla XXXIV se exponen los iones que interfieren la reacción, señalando con un asterisco, los que no lo hacen.

Como en el caso de Ce(III), el ión Cu(II) no interfiere, así como, Ag(I), Zn(II) y Ni(II), CO_3^{2-} y SCN^- , con respecto al medio acuoso.

La interferencia de Fe se eliminó por complejamiento del ión Fe(II) con cianuro, en la solución antes de proceder a la oxidación con persulfato. De esta forma, el ión que acompaña al Ce(IV) es ferricianuro, que no interfiere.

La interferencia del ión PO_4^{3-} se eliminó, como en el caso del Ce(III), por precipitación con ión Ca(II).

Dada la composición de líquidos biológicos : Na, K, Ca, Mg, Fe, Cu(II), Co(II), Zn(II), CO_3H^- , Cl^- , PO_4^{3-} y SO_4^{2-} , se puede observar que el método propuesto es sumamente adecuado para la determinación de cerio en estos materiales, después de haber sido tratado un paciente, con medicamentos que lo contengan.

3.3.- Comparación de los métodos propuestos para la determinación de cerio con los recomendados por la bibliografía.-

Según MARCZENKO (86), los métodos espectrofotométricos para la determinación de cerio pueden clasificarse en tres grupos:

a) Métodos de determinación de cerio (III), comunes para todos los iones trivalentes de las tierras raras, y, en especial, para los del subgrupo de La (La, Ce. ..., Eu).

b) Métodos basados en la determinación, por medio de complejos coloreados, de Ce(IV), o en el propio color de estos iones.

c) Métodos indirectos, basados en el cambio de color producido por la oxidación de un reactivo o complejo orgánico, por los iones Ce(IV).

De todos ellos, los más selectivos son los considerados en b, aunque los basados en el color propio del ión Ce(IV), son muy poco sensibles.

Uno de los métodos recomendado con mayor profusión por la literatura es el que utiliza como reactivo la oxina (87-89). Esta forma un complejo pardo rojizo, en medio amoniacal, extraíble en cloroformo, al hacerla reaccionar con los iones Ce(III). Según ALIMARIN (89), el complejo pardo rojizo quienes lo forman son los iones Ce(IV), obtenidos por oxidación atmosférica al pH de trabajo, de los iones Ce(III), cu-

yo oxinato es de color amarillo pálido.

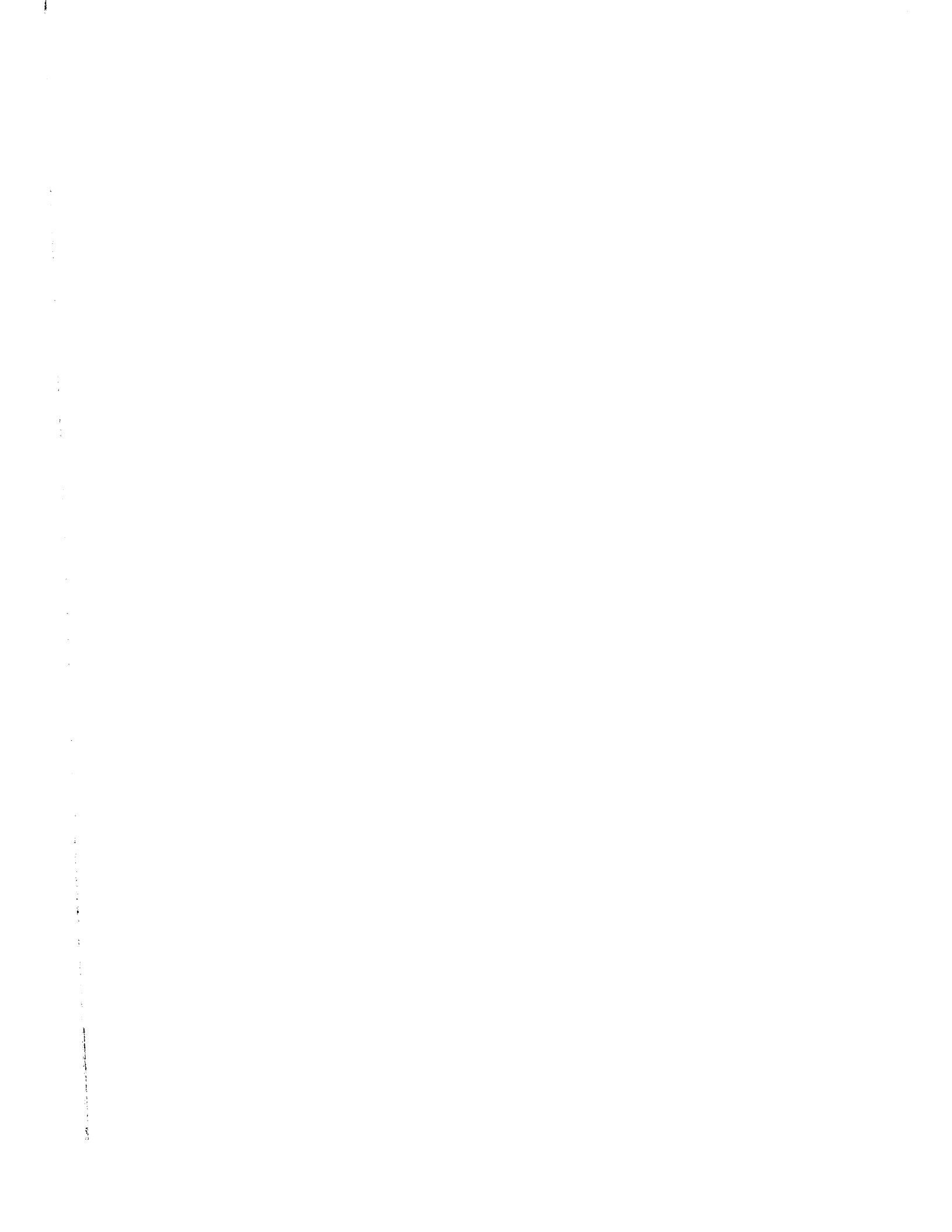
Las soluciones clorofórmicas del oxinato de Ce(IV) presentan una absorptividad molar, a 495 nm, de $\epsilon = 6,7 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$. La determinación viene interferida por los iones metálicos de los grupos I - IV (excepto Th(IV) y las otras tierras raras). Fe(III), Ru (III), fluoruros y citratos. El límite de detección por este método es 1 p.p.m. de cerio.

Otros complejos de Ce(IV), extraíbles en disolventes orgánicos son los formados con TTA (soluble en xileno) (90), 3-tionaftenoiltrifluoroacetona, tirón, etc, cuyas absorptividades molares, son del orden de $10^3 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$, con interferencias semejantes a las presentadas por el método de la oxina.

En medios acuosos el número de interferencias aumenta con respecto a los medios orgánicos por lo que no se va a discutir ningún método en especial, aunque las reacciones con algunos reactivos, tales como arsenazo III (91) y naranja de xilenol (98), son especialmente sensibles en su reacción con cerio(III) ($\epsilon_{\text{arsenazoIII}} = 5,6 \times 10^4$ y $\epsilon_{\text{NX}} = 3,36 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$).

Los métodos propuestos en esta memoria, basados, tanto en la reacción, en medio alcohol isoamílico-cloroformo, entre el azul de metiltimol-difenilguanidina con los iones Ce(III), como con los iones Ce(IV), son mucho mas sensibles ($\epsilon = 4,5 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$).

$\times \text{cm}^{-1} \times 1$) y las interferencias que presenta son análogas a las del método de la oxina. Aunque, en el caso presente interfieren el resto de las tierras raras, en mayor o menor extensión, no muestran interferencia los iones metálicos de los grupos I y II y aniones F^- , PO_4^{3-} y CN^- , con lo que se eliminan las presentadas por Fe(II) y (III), haciendo que éste método pueda ser recomendado, especialmente, para determinación de Ce en líquidos biológicos al poder detectarse ng de este ión con una precisión $\leq \pm 6$ ng cuando se opera con 200 ng.



IV. CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

A través de todo el trabajo expuesto en la memoria se ha llegado a las siguientes conclusiones:

- 1º.- El azul de metiltimol reacciona con el cerio en sus dos estados de oxidación, III y IV, a un pH óptimo 6,5.
- 2º.- El espectro de absorción del complejo Ce(III)-
-MTB presenta un máximo de absorción característico, a pH 7,5, a 525-590 nm.
- 3º.- Forma un complejo binario (en ausencia de moléculas aminadas) de relación M/L.
- 4º.- El complejo binario de cerio (III) cumple la ley de Beer en un intervalo de concentración comprendido entre 0,05 y 0,85 p.p.m. con una absorptividad molar de $1,46 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$.
- 5º.- La constante de disociación aparente, a 20°C y $\mu = 0,01M$ tiene un valor: $(3,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-7}$ moles/l.
- 6º.- En presencia de compuestos aminados y a pH 6,5 se forman dos complejos de distinta estequiometría, según el pKa del compuesto aminado presente. Para $5,25 > \text{pKa} > 8,5$ sólo se forma un complejo 1:1. Para pKa comprendidos entre esos dos valores se forman dos complejos de estequiometrías ML y M₂L.
- 7º.- El papel que juega la molécula aminada en los complejos ternarios parece ser no sólo el de coordinante del catión sino también, en su for

ma protonada, como neutralizante de cargas, es decir, formador de complejos de asociación iónica.

- 8º.- Los complejos ternarios son hipocrómicos con respecto a los binarios en la banda 525-590 nm.
- 9º.- El complejo ternario formado con HMTA presenta parámetros semejantes a los obtenidos en el caso del binario.
- 10º.- La constante aparente de disociación de complejo ternario tiene un valor de: $(2,82 \pm 0,3) \times 10^{-12}$ moles/l.
- 11º.- La reacción MTB-Ce(III)-HMTA presenta gran número de interferencias, que no han sido posible eliminar.
- 12º.- El ión cerio(IV) presenta, a pH 6,5 (óptimo) un máximo de absorción a 500 nm, aunque la máxima sensibilidad de las medidas, dado el espectro de absorción, a ese pH, del MTB, se obtiene a 590 nm.
- 13º.- Forma, en medios no aminados, un sólo complejo de estequiometría 1:1.
- 14º.- Este complejo cumple la ley de Beer en el intervalo de concentración de 0,05 y 0,70 ppm. de cerio(IV), con una absortividad molar de $1,00 \times 10^4$ mol⁻¹ x cm⁻¹ x l.
- 15º.- La constante de disociación aparente tiene un valor a 20°C y $\mu = 0,01M$ de $(6,8 \pm 0,2) \times 10^{-7}$ mol/l
- 16º.- En presencia de compuestos aminados da lugar a distintos complejos, según el orden de adición de los reactivos. Si se añaden en primer lugar los ligandos se obtienen complejos de estequiometría

- M_2L . Si se añade MTB, catión y después el compuesto aminado la estequiometría es ML, es decir, se forma el complejo binario, y, según el valor de pK_a de la amina, el quelato reacciona con ésta en mayor extensión cuanto menor pK_a .
- 17º.-Los complejos ternarios son hipocrómicos con respecto a los binarios, en la banda de 590 nm.
- 18º.-El complejo ternario M_2L presenta una mayor estabilidad que el binario.
- 19º.-El Ce(IV), en exceso, oxida al colorante y al complejo binario a azul de timol y derivados de la sarcosina, mientras que no lo hace a los ternarios, al disminuir el potencial normal aparente del catión por encontrarse en forma de complejo aminado.
- 20º.-El complejo M_2L -HMTA cumple la ley de Beer en el intervalo de concentración de 0,14 a 1,3 ppm de cerio a 540 nm, pH 6,5 y $\mu = 0,01$, con una absorptividad molar de $7,35 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$, siendo su constante la disociación aparente de $2,02 \times 10^{-23}$ moles/l.
- 21º.-Los complejos ternarios de cerio son susceptibles de ser extraídos en la mezcla alcohol isoamílico y cloroformo a pH 7-8, cuando la amina empleada es difenilguanidina.
- 22º.-En estas condiciones se extrae el 87% de Ce(III) y 96% de Ce(IV).
- 23º.-Los coeficientes de extracción aparente son 149 y 533 respectivamente.
- 24º.-En ambos casos (Ce(III) y Ce(IV)) se forman tres

complejos: ML_2 , ML y M_2L , pareciendo que el ML es sólo una transición entre los otros dos.

- 25º.- El complejo ML_2 es el que resultó adecuado para las medidas espectrofotométricas.
- 26º.- La ley de Beer se cumplió para los complejos $Ce-MTB_2$ en el intervalo de concentración de 14 a 274 ppb, con una absorptividad molar de $4,3 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l.}$ para $Ce(III)$ y $5,0 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ para $Ce(IV)$.
- 27º.- Las constantes aparentes de disociación son $(6,8 \pm 0,2) \times 10^{-12}$ moles/l para $Ce(III)$ y $(6,2 \pm 0,1) \times 10^{-12}$ mol/l para $Ce(IV)$.
- 28º.- Las determinaciones de Ce resultan más selectivas en medio orgánico que acuoso y mucho más sensibles.
- 29º.- El $Ce(IV)$, dadas las interferencias que presenta en su determinación en medio orgánico, es susceptible de poder determinarse con bastante exactitud en líquidos biológicos.

V.- BIELIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- (1) BARNARD, Jr., BROAD, W.C y FLASCHKA, H.; Chemist Analyst, 46, 18 (1957).
- (2) KÖRBL, J. y PŘIBIL, R.; Chem & Ind. (Londres) (1957) 233.
- (3) KÖRBL, J. y PŘIBIL, R.; Chem. Listy, 51, 1061 (1957)
- (4) KÖRBL, J. y PŘIBIL, R.; Chem. Listy, 51, 1034 (1957)
- (5) YOSHINO, T., IMADA, H., KIWANO, T. e IWASA, K.; Talanta, 16, 151 (1969).
- (6) GADIA, M.K. y RAU, R.S.; J.Indian Chem.Soc., 47, 813, (1970).
- (7) KÖRBL, J. y KAKÁČ, B.; Chem. Listy, 51, 1680 (1957).
- (8) BUDESINSKY, B.; "Chelates in Analytical Chemistry", Ed. por H.A.Flaschka y A.J.Barnard, Jr., New York (1967) p.18.
- (9) BERMEJO, F. y PRIETO, A.; "Aplicaciones analíticas del AEDT y análogos". Dep.Q.Analítica de la Univ. de Santiago de Compostela: pag. 184 (1975).
- (10) BROWN, D.; "Halides of the Lanthanides and Actinides" Interscience-Wiley (1968).
- (11) BAILER, J.C., EMELEUS, H.J., NYHOLM, Sir Ronald., TROT MAN-DICKENSON, A.F.; "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. 4. Ed. Board, pag. 97 y sig.
- (12) COTTON Y WILKINSON; "Advanced Inorganic Chemistry", Ed. por Interscience Publishers, New York, 3ª Ed. (1972), pag. 1071 y sig.
- (13) BARRS, J.C.; J.Chem. Soc. A., 1694 (1969).
- (14) CHARLOT, G.; "Les reactions Chimiques en solution", Ed. por Masson et Cie. (Paris) 6ª Ed., pag. 250 (1969).

- (15) SERDUYK, L.S. y SMIRNAYA, V.S.; Zh. Analit. Khim., 20, 161 (1965).
- (16) SRIVASTABA, K.C. y BANERSI, S.; Chem. Age. India, 20, 606 (1969).
- (17) IVES, D.J.G. y MARSDEN, P.D.; J. Chem. Soc., 649 (1965). IVES, D.J.G., Personal Communication.
- (18) HAMMETT, L.P.; Chem. Rev., 17, 125 (1935)
- (19) TAFT, R.W.; J. Am. Chem. Soc., 74, 3120 (1952); 75, 4231 (1953).
- (20) CLARK, J., PERRIN, D.D.; Quarte. Rev. (London), 18, 295 (1964).
- (21) MORRISON, G.H., FREISER, H.; "Solvent Extraction in Analytical Chemistry", Ed. por Wiley & Sons, Inc. (Londres), 3ª Ed. (1965).
- (22) AKMEDLI, M.K., GRANOVSKAYA, P.B., NEIMATOVA, R.A.; Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved.; Khim. Tekhnol, 13(8), 1093-6, (Russ) (1970).
- (23) KIRILLOV, A.I., VLASOV, N.A., MAKARENKO, O.P., MASHUKOVA, O.A.; Izv. Nauch.-Issled. Ins. Nefte-Uglekhim. Sin. Irkust. Univ., 12, 213-4 (1970).
- (24) CABRERA MARTIN, A., PERAL-FERNANDEZ, J.L., VICENTE PEREZ, S. and BURRIEL-MARTI, F.; Talanta, 16, pág. 1023-1036 (1969).
- (25) BURRIEL-MARTI, F., CABRERA-MARTIN, A., PERAL-FERNANDEZ, J.L.; Chem. Analit., 17, 1125 (1972).
- (26) CABRERA-MARTIN, A., PERAL-FERNANDEZ, J.L. y BURRIEL-MARTI, F.; Talanta, 22, 489-493 (1975).
- (27) PERAL-FERNANDEZ, J.L., Tesis Doctoral, Univ. Compl. de Madrid, 1971.

- (28) DAMSGAARD-SÖRENSEN, P. y UNMACK, A.; Z. Physik.Chem., 172 A, 389 (1935).
- (29) EVERETT, D.H. y LANDSMAN, D.A.; Trans. Faraday Soc., 50, 1221 (1954).
- (30) HARNED, H.S. y OWEN, B.B.; J. Am. Chem.Soc.; 52, 5079 (1930).
- (31) EVANS, A.R. y HAMANN, S.D.; Trans. Faraday Soc., 47 34 (1951).
- (32) SOMMER, L.H. y ROCKETT, J.; J. Am. Chem.Soc. 73 , 5130 (1951).
- (33) HALL, N.F. y SPRINKLE, M.R.; J. Am. Chem. Soc. 54, 3469 (1932).
- (34) HOERR, C.W., CORKLE, M.R. y RALSTON, A.W., J. Am. Chem. Soc., 65, 328 (1943).
- (35) VEXLEARSCHI, G.; Compt. Rend., 228., 1655 (1949).
- (36) HAMANN, H.S. y STRAUUS, W.; Trans. Faraday Soc., 51 1684 (1959).
- (37) EVERETT, D.H. y WYNNE-JONES, W.F.K.; Proc. Roy. Soc. 117 A, 499 (1941).
- (38) SOMERVILLE, W.X.; J. Phys. Chem., 35, 2412 (1931)
- (39) GIRAULT-VEXLEARSCHT, G.; Bull. Soc. Chim. France, 589, (1956).
- (40) HANSEN, J.; Svensk. Kem. Tidskr., 67, 256 (1955).
- (41) FYFE, W.S.; J. Chem. Soc., 1347 (1955).
- (42) CHARLOT, G.; "Chimie Analytique Quantitative", Vol 1, Ed. Masson et Cie., 6ª Ed., pág. 7(1947).
- (43) GERG, A.; J. Am. Chem. Soc., 76; 5158 (1954).
- (44) EVERETT, D.H. y PINSENT, B.R.W.; Proc. Roy. Soc. 215 A, 416 (1952).

- (45) BERTSH, C.R., FERNELIUS, W.X. y BLOCK, B.P.;
J. Phys. Chem., 62, 444 (1958).
- (46) SCHWARZENBACH, G.; Helv. Chim. Acta., 16, 522 (1933)
- (47) HANDBOOK OF CHEMISTRY and PHYSICS; 53 Ed. (1972-73).
- (48) BUTLER, J.N.; "Ionic Equilibrium a Mathematical Approach", Ed. por Addison-Wesley (Londres) pág. 130 (1964).
- (49) SANDELL, E.B.; "Colorimetric Determination of traces of metals", (New York) pág. 80 (1959).
- (50) BISHOP, E.; Comunicación privada.
- (51) BURGER, K.; "Organic reagents in metal analysis", Ed. Pergamon Press (Budapest), 3ª Ed. pág. 234 (1973).
- (52) YOE, J. y McDONALD, C.W.; Anal. Chim. Acta, 30, 40 (1964).
- (53) YOE, J. y JONES, A.L.; Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 16, 111 (1944).
- (54) JOB, P.; Ann. Chim. (París), 9, 113 (1928).
- (55) VOSBURGH, W.C. y COOPER, G.R.; J. Am. Chem. Soc. 63, 437 (1941).
- (56) ASMUS, E.; Z. Anal. Chem., 178, 104 (1960).
- (57) SANDELL, E.B.; "Colorimetric Determination of Traces of Metals", New York, (1959), pág. 80.
- (58) WEST, T.S.; "Chemical Spectrophotometry in Trace Characterisation-Chemical and Physical". pág. 215-301, NBS, Monograph. 100, W.W. Meinke and B.F. Scribner (eds), (1967).

- (59) FOGG, A.G., BURGESS, C. y BURNS, D.T.; Talanta, 18, 1175 (1971).
- (60) BLYUM, I.A., y PAVLOVA, N.N.; Zavodsk, Lab., 29, 1407 (1963).
- (61) BLYUM, I.A., y OPARINA, L.I.; ibid., 36, 897 (1970)
- (62) BABKO, A.K.; Talanta, 15, 721 (1968).
- (63) KOCH, S. y ACKERMANN, G.; Z. Chem., 12, 410 (1972).
- (64) PILIPENKO, A.T., y TANANAICO, M.M.; Zh. Analit. Khim., 28, 745 (1973).
- (65) BOWD, A.J., BURNS, D.T. y FOGG, A.G.; Talanta, 16, 719 (1969).
- (66) PILIPENKO, A.T. y TANANAICO, M.M.; ibid., 21, 501 (1974).
- (67) COTTON, S.A. y HART, F.A.; "The heavy transition elements". Ed. The Whitefriars Press Ltd., 2ª Ed. 1975 pág. 209-211.
- (68) OTOMO, M. y TONOSAKI, K.; Talanta, 18, 438 (1971)
- (69) BASOLO, F. y PEARSON, R.G.; "Mechanisms of Inorganic Reactions". Jhon Wiley & Sons Inc., New York 1967, 1ª Ed. pág. 36.
- (70) BECK, M.T.; "Chemistry of Complex Equilibria". Van Nostrand Reinhold Co., London 1970, pág. 257
- (71) RINGBOM, A.; Z. Anal. Chem., 115, 332 (1932).
- (72) WILLARD-FURMAN; "Análisis Químico Cuantitativo. Teoría y Práctica". Ed. M. Marín. Barcelona (1948)
- (73) AYRES, G.H.; "Análisis Químico Cuantitativo". Ed. del Castillo S.A., Madrid (1970), pág. 451.
- (74) BELCHER, R., EL-KHIAMI, J., STEPHEN, W.I.; Talanta, 12, 775 (1965).

- (75) PŘIBIL, R., y BELCHER, R.; Talanta, 3, 200(1959).
- (76) HOLZBECHER., DIVIŠ, L., KRÁL, M., ŠŮCHA, L. y VLAČIL, F.; "Handbook of Organic Reagents in Inorganic Analysis". Jhon Wiley & Sons Inc. Prague (1976), pág. 701.
- (77) HOLME, A. y LANGMYHR, F.J.; Anal. Chim. Acta, 36 383 (1966).
- (78) SCHNEIDER, R.L., "Eastman Organic Chemical Bulletin". Vol. 47 nº 1 (1975).
- (79) Ver (76), pág. 207 y sig.
- (80) DYATNISKII, J.V. y KLOMIEIS, L.L.; Zh. Anal. Khim., 29, 2049-51 (1974).
- (81) POLUEKTOV, N.S.; Zh. Anal. Khim., 23, (21.1802L) (1968).
- (82) KIRILLOV, A.J., VLASOV, N.A., MAKARENKO, O.P., MASHUKOVA, O.A.; Izv. Nauch.- Issled. Inst. Nefte-Uglekhim. Sin. Kirkust. Univ., 22, 213-4 (1970).
- (83) IRVING, H., PIERCE, T.B.; J. Chem. Soc., 511, 2565 (1959).
- (84) YOE, J.H. y JONES, A.L.; Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 16, 111 (1944).
- (85) KIRKBRIGHT, G.F., Talanta, 16, 7, (1966).
- (86) MARCZENKO, Z., Spectrophotometric Determination of Elements, Ellis Horwood, Ltd., Chichester 1976, 1ª Ed., pgs. 198-203.
- (87) WESTWOOD, W y MAYER, A., Analyst, 73, 275, (1948)
- (88) ROBERTS, J.E. y RYTERBAND, M.J., Anal. Chem., 37, 1585, (1965).
- (89) ALIMARIN, I.P., PRZHEVAL'SKII, E.S, PUZDRENKOVA, I.V. y GOLOVINA, A. P., Tr. Komis. po Analit.

Khim. Acad. Nauk, SSSR, 8, 152, (1958).

- (90) DE, A.K. y STRIPAD, M., Anal. Chem., 32, 478,
(1960).
- (91) SAVVIN, S. B., Talanta, 8, 67 3, (1961).
- (92) SERDUYK, L.S., y SMIRNOVA, V.S., Zh. Analit.
Khim., 19, 451, (1964).