

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
inéditas



TESIS DOCTORAL

**Estudio espectrofotométrico de los sistemas complejos
formados por el reactivo cincon con los cationes paladio (II),
cobre (II), níquel (II), cobalto (III) y galio (III), en medios
acuosos tamponados**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

María Antonia Dosal Gómez

Madrid, 2015



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5310318439

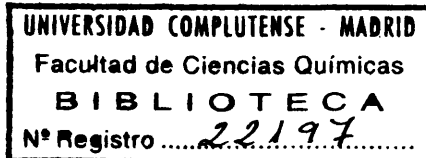
X - 53-315289-4

ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DE LOS SISTEMAS COMPLEJOS
FORMADOS POR EL REACTIVO CINCON CON LOS CATIONES
PALADIO (II), COBRE (II), NIQUEL (II), COBALTO (III) Y GALIO (III),
EN MEDIOS ACUOSOS TAMPONADOS

TESIS DOCTORAL

presentada por

MARIA ANTONIA DOSAL GOMEZ



Madrid, Septiembre de 1972

La presente Tesis Doctoral, ha sido realizada entre los años 1971-1972, en el Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de La Universidad Complutense de Madrid, a cargo del Prof. Dr. Dn. Fernando Burriel Martí, catedrático titulado de la asignatura de Análisis - Químico de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Madrid, para quien deseo expresar mi especial agradecimiento por haberme acogido en su Departamento, brindándome en todo momento su - afectuosa colaboración, tanto en el aspecto científico como en el humano.

Deseo también expresar mi gratitud y consideración al Prof. Dr. Dn. Juan Antonio Pérez Bustamante por la dirección y supervisión directa - de esta Tesis.

A la memoria de mi padre

A mi madre

I N D I C E.

I. INTRODUCCION -----	1
II. PARTE EXPERIMENTAL -----	8
1. <u>Medios experimentales utilizados</u> -----	9
1. Instrumentos -----	9
2. Material de laboratorio -----	9
3. Reactivos y productos -----	9
2. <u>Técnicas experimentales utilizadas</u> ---	12
1. Examen cualitativo preliminar. Ensa yos a la gota -----	12
2. Espectrofotometría visible -----	12
3. Cromatografía -----	17
4. Cambio iónico -----	18
3. <u>Aspectos fundamentales de los métodos fotométricos utilizados para el estudio de complejos en solución.</u>	
1. Método de las variaciones continuas isomolares -----	20
2. Método de la relación molar -----	21
3. Método de la relación de pendientes	22
4. Método del grado de disociación del complejo -----	24
5. Método de las absorciones proporcio nales -----	26
4. <u>Propiedades del reactivo cincón</u> -----	31
1. Estudio cromatográfico -----	33
2. Estudio potenciométrico-alcalimétr co -----	34

3. Reaccionabilidad química del cincón y características de sensibilidad e analítica de sus reacciones con diversos cationes -----	38
5. <u>Investigación del sistema complejo cincón/paladio (II)</u> .	
1. Estudio cualitativo previo de la -- reacción -----	39
2. Espectros de absorción del reactivo puro y de sus complejos con paladio	40
3. Influencia del pH -----	41
4. Estudio cinético de la reacción ---	43
5. Influencia del orden de adición de reactivos -----	43
6. Estudio de la estequiometría del <u>com</u> plejo -----	44
7. Cálculo de las constantes aparentes de equilibrio de los complejos ----	52
8. Comprobación de la ley de Beer - -	54
9. Determinación del signo de la carga del complejo -----	54
10. Estudio de diversos agentes complejantes sobre el sistema complejo -- cincón /paladio (II). -----	57
6. <u>Investigación del sistema complejo cincón/cobre (II)</u> .	
1. Antecedentes -----	59
2. Estudio cualitativo previo de la -- reacción -----	59

3. Espectros de absorción del reactivo puro y de sus complejos con cobre - (II) en diversos medios tamponados-	60
4. Influencia del pH -----	60
5. Estudio cinético de la reacción ---	61
6. Influencia del orden de adición de reactivos -----	63
7. Estudio de la estequiometría del <u>com</u> plejo -----	63
8. Cálculo de las constantes aparentes de equilibrio del complejo -----	70
9. Verificación de la ley de Beer ----	74
10. Determinación del signo de la carga del complejo -----	74
7. <u>Investigación del sistema complejo cinc/níquel (II).</u>	
1. Estudio cualitativo previo de la -- reacción -----	78
2. Espectros de absorción del reactivo y de sus complejos con níquel en <u>di</u> versos medios tamponados -----	78
3. Influencia del pH -----	81
4. Estudio cinético de la reacción ---	81
5. Influencia del orden de adición de los reactivos -----	82
6. Estudio de la estequiometría del -- complejo -----	82
7. Cálculo de las constantes aparentes de equilibrio del complejo -----	98

3.	Verificación de la ley de Beer-----	101
9.	Determinación del signo de la carga - del complejo -----	101
8.	<u>Investigación del sistema complejo cincón/cobalto (II).</u>	
1.	Análisis cualitativo previo de la -- reacción -----	106
2.	Espectros de absorción del reactivo puro y de sus complejos con cobalto en medios diversos tamponados -----	107
3.	Influencia del pH -----	108
4.	Estudio cinético de la reacción ----	111
5.	Influencia del orden de adición de - reactivos -----	124
6.	Estudio de la estequiometría del com plejo -----	124
7.	Cálculo de las constantes aparentes de equilibrio del complejo -----	130
8.	Verificación de la ley de Beer ----	133
9.	Determinación del signo de la carga del complejo -----	136
9.	<u>Investigación del sistema complejo cincón/galio (III).</u>	
1.	Estudio cualitativo previo de la -- reacción -----	137
2.	Espectros de absorción del reactivo puro y de sus complejos con galio -- (III) en diversos medios tamponados-	137

3. Influencia del pH-----	138
4. Estudio cinético de la reacción ----	138
5. Influencia del orden de adición de - reactivos -----	142
6. Estudio de la estequiometría del com- plejo -----	142
7. Cálculo de las constantes aparentes de equilibrio del complejo -----	154
8. Verificación de la ley de Beer -----	156
9. Determinación del signo de la carga del complejo -----	159
10. <u>Estudio previo de las características - de extracción de los sistemas complejos investigados mediante diversos sistemas de disolventes y agentes de extracción orgánicos -----</u>	161
III. DISCUSION DE RESULTADOS -----	164
1. Reaccionabilidad general del reactivo cincón -----	165
2. Estequiometrías, constantes de esta- bilidad de las reacciones de los com- plejos investigados -----	168
3. Estructuras posibles de los complejos investigados -----	171
4. Perspectivas que presenta la aplica- ción práctica de las reacciones in- vestigadas. Líneas futuras de traba- jo -----	181

IV. CONCLUSIONES	-----	183
V. BIBLIOGRAFIA	-----	192

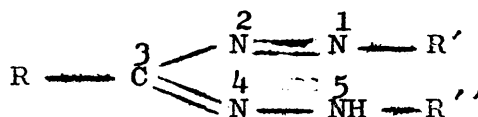
I. I N T R O D U C C I O N

El auge alcanzado por la espectrofotometría en la región visible del espectro, se debe a la posibilidad de llevar a cabo la determinación analítica de trazas de gran número de elementos de manera rápida y precisa.

La tendencia actual de la investigación en el campo de la espectrofotometría, se concentra en la búsqueda de reacciones en - las que se produzca una exaltación o contraste de color cuando reacciona un catión con un anión ligando coloreado, perteneciendo en general a una familia cualquiera de las sustancias que en Química Orgánica se denominan con el nombre genérico de colorante, ya que, la sensibilidad de las reacciones con reactivos de este tipo, es muy - superior a la obtenida con reactivos que no posean color.

En un principio, el fin de las investigaciones era el hallar nuevos colorantes que sirvieran como indicadores metalocrómicos de gran sensibilidad. Actualmente, la tendencia es el estudio - de reactivos que además de dar lugar a reacciones sensibles, sean - selectivos o específicos para determinados cationes.

Entre los colorantes orgánicos que por su estructura, parecían ser potencialmente idóneos como reactivos metalocrómicos, - se encuentran los llamados "formazanes", cuya estructura básica es la siguiente:



I

Este tipo de compuestos, ha sido nombrado mediante varias nomenclaturas; sin embargo, la más frecuentemente utilizada es la del

BEILSTEIN, basada en el nombre de "formazan", para el hipotético - compuesto obtenido, si en la estructura I, se tuviera que $R=R'=R''=H$. Es también una nomenclatura bastante generalizada el dar el nombre de "formazil", para el 1,5 difenil formazán, es decir, cuando - - $R'=H$ y $R=R''=$ fenilo.

Los formazil compuestos, habían sido descritos por WIZIN GER y cols. (1-3), quienes realizaron extensos y minuciosos estudios sobre las características de estabilidad y estructuras que presentan los complejos formados por cationes di y trivalentes (de elementos de transición) con algunos formazanes. Sin embargo, la única mención de ellos como reactivos colorimétricos, se encuentra en una nota del mismo autor (5).

Por otra parte, los resultados obtenidos de las experiencias hechas por PRICE, (6-7), demostraban que cuando los formazanes reaccionan con sales de cobre, cobalto y níquel, existe una reacción de competencia entre la formación del complejo metálico y la oxidación del ligando que da lugar a la formación de una sal de tetrazolio.

PRICE hizo un estudio comparativo del comportamiento de - formazanes bidentados (6), tridentados (6), y tetradentados (7) demostrando que en todos los casos, ocurren dos reacciones en competencia: la formación del complejo metálico y la oxidación del formazán a la correspondiente sal de tetrazolio.

El autor observó (6), que cuando la formación del complejo metálico ocurre muy rápidamente, no se observa la oxidación del ligando; pero, en todos los demás casos examinados, la oxidación del formazán y la correspondiente formación de la respectiva sal de tetrazolio en mayor o menor proporción, ocurre siempre, estando en algunas ocasiones (como en el caso de las reacciones con sales de co-

bre), acompañada dicha oxidación por la reducción del metal. La importancia relativa existente entre las dos reacciones competitivas, está regida por la estabilidad del formazán hacia los ácidos, la - cual a su vez depende de los substituyentes del formazán y de los requerimientos estéricos entre ligando y catión.

Por todo lo anteriormente expuesto, era interesante estudiar las reacciones de formazanes con algunos cationes metálicos, especialmente con los elementos de transición.

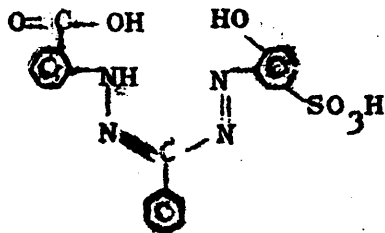
El desarrollo del trabajo se inició estudiando varios - formazil compuestos como posibles reactivos para la determinación espectrofotométrica del paladio, obteniéndose resultados favorables con CINCON, con el cual el paladio (II) forma un complejo sumamente interesante, no sólo por la sensibilidad de la reacción y por - el desplazamiento batocrómico observado, sino porque la reacción se efectúa solamente en presencia de urotropina, lo cual le confiere un carácter bastante selectivo. Por otra parte, la complejación de los iones metálicos de elementos de transición con urotropina, en solución acuosa, ha sido recientemente estudiada (8) quedando - suficientemente claro que aunque la urotropina no es un buen ligando acomplejante, es posible que se coordine con un catión de los - elementos de transición a través de un nitrógeno. Sin embargo, puede tener un valor práctico considerable como base de un sistema tamponador no-acomplejante en el rango de pH entre 4,5 y 6,0. Recientemente, se ha informado (9,10) concretamente, de complejos formados entre la urotropina y diversos compuestos de paladio.

En adición a lo anteriormente expuesto y aunque los antecedentes bibliográficos sobre el cincón existentes al iniciar la - investigación eran escasos, se tenía referencias de que el cincón formaba complejos sensibles y estables con el zinc, cobre y mercurio.

rio (II), los cuales presentaban el inconveniente de ser poco selectivos. Sin embargo, un estudio cuidadoso de las zonas de pH donde se desarrollaba el color, había hecho de él, un excelente reactivo para la determinación conjunta de los dos primeros. Todo esto, hacía del Cincón un reactivo sumamente interesante, por lo que, iniciamos el estudio del cincón y de los complejos que dicho reactivo forma con algunos cationes metálicos.

La revisión bibliográfica del cincón, se hizo desde el año de 1.948, fecha en que fue sintetizado por primera vez, según patente francesa (//).

El nombre trivial de "Cincón", corresponde al compuesto 2-carboxy-2hidroxi-5'sulfoformazil benceno, cuya estructura es la siguiente:



Como puede apreciarse, es un formazán potencialmente tetradentado, que puede dar lugar a la formación de complejos de tipo bicíclico o tricíclico. Comercialmente, este reactivo se suministra normalmente en forma de sal sódica.

El cincón fue introducido por primera vez para el análisis fotométrico de cinc, por YOE y RUSH (12), quienes encontraron que el cinc forma un complejo de color azul intenso en contacto con una solución alcalina de cincón, y demostraron que el metal y el reactivo se encuentran en relación 1:1. Por otra parte, la

relación que por tratamiento teórico debería existir entre la constante condicional del complejo y el pH (13), se cumple cuando se supone que el complejo formado es del tipo $Zn(OH)I$ (siendo I el reactivo) y no del tipo ZnI . Sin embargo, YOE y RUSH, no aventuran ninguna hipotética consideración acerca de la estructura del complejo. Dos años más tarde, los mismos autores determinaron cinc y cobre conjuntamente, basándose en la diferente estabilidad de los complejos respectivos en distintas zonas de pH (14). Tampoco en esta ocasión consideraron ninguna posible estructura para ninguno de los complejos formados.

Posteriormente, KINNUNEM y MERIKANTO (15) demostraron que el cincón es un excelente indicador para la determinación complexométrica del zinc, ya que da un brillante cambio de color del azul oscuro al rojo naranja, presentando como ventaja principal que el color de la reacción es bastante selectivo.

Más tarde, MORRIS (16) informó del uso del cincón como reactivo para la determinación colorimétrica del mercurio -- (II), ya que también este catión da un complejo de color azul, sensible y estable con el cincón.

La reacción de formación del complejo zinc/cincón, fué empleada para la determinación complexométrica indirecta de cobre, cobalto, níquel, hierro, manganeso, cadmio, plomo, cerio, indio y calcio (15), mediante el empleo de un exceso de EDTA y la valoración por retroceso con una solución de cinc de normalidad conocida. De la misma forma, aunque con ligeras variaciones experimentales, (15), es posible determinar aluminio y cromo y se ha valorado con éxito calcio en presencia de magnesio utilizando cincón como indicador para hacer una valoración por retroceso empleando una solución de un halogenuro de cinc de molaridad

conocida, previa acomplejación del calcio y magnesio con EGTA (17).

Sin embargo, puede decirse que los estudios que hasta la fecha se habían hecho, estaban centrados en torno a determinaciones de cinc y cobre principalmente, ya sea en plantas (18), aguas que contengan metales pesados (19), tejidos animales (20) etc., siendo el objeto primordial de dichos estudios la eliminación de interferencias, empleando métodos diversos tales como - cromatografía de intercambio iónico (18), extracción con disolventes orgánicos (21), destrucción selectiva del complejo de cinc (20) etc.. Ha sido propuesto también un método muy sensible para la detección de trazas de cinc y cobre (del orden de nanogramos) con cincón, empleando una resina básica de intercambio aniónico (22).

La estructura del cincón hace de él un reactivo de gran interés potencial como agente quelatante e indicador metalocrómico, por lo que era de esperar que formase complejos con otros cationes metálicos, además de los ya mencionados, y que mediante un estudio cuidadoso de ellos pudiese ser empleado también para su determinación.

El objeto de la presente memoria ha sido el estudio de los complejos más sensibles y estables del cincón con diversos cationes metálicos, hallando las condiciones óptimas para que las reacciones de formación de color se efectuen. Se han establecido también las relaciones estequiométricas metal: ligando existentes en cada uno de los complejos estudiados, calculando para cada reacción las constantes de formación e inestabilidad aparentes de los complejos. Finalmente, se trató de explicar, basándose en las experiencias realizadas, la estructura posible de los diversos complejos estudiados.

II. P A R T E

EXPERIMENTAL

1.- MEDIOS EXPERIMENTALES UTILIZADOS.

1,1 Instrumentos.- Las medidas de absorbancia fueron hechas en un espectrofotómetro BECKMAN DU y en un espectrofotómetro registrador BECKMAN DB-6, empleando en ambos, lámpara de filamento de tungsteno. Las medidas de pH se hicieron con un pH-metro Metrohm modelo E-516, TITRISKOP, empleando agitación magnética y electrodos combinados vidrio-calomelanos tipo EA - 120 UX.

1,2 Material de laboratorio.- Matraces aforados de vidrio Pyrex y Shott-Jena de 10,25, 50,100, 250,500 y 1.000 ml. DRA, PROTON y AFORA.

Pipetas COREX graduadas de 0,5, 1 y 2 ml. con divisiones de centésimas. Pipetas BRAND y AFORA de 5 y 10 ml.

Buretas de precisión de dos llaves, marca PROTON de 5 y 10 ml.

Cubetas Spectrosil de 1 cm. de paso de luz de la THERMAL SYNDICATE LTD., DE NORTHUMBERLAND.

Columnas de vidrio de diversos tamaños para el acondicionamiento de resinas y realización de los experimentos de cambio iónico.

1,3 Reactivos y productos.- Cincón (HOPKINS WILLIAMS), disuelto en una mezcla de alcohol etílico-agua (2:3, respectivamente).

HCl 37% y HClO₄ 70%, ambos MERCK.

NH₄OH Q.P. d:0,91 marca PROBUS

Hexameten-tetramina, biftalato potásico e imidazol, todos MERCK, reactivo para análisis.

Resinas de intercambio iónico, DOWEX 1 X-8 y DOWEX 50-W de 50-100 mallas.

Solución titulada de NaOH 0,1 N

Solución valorada de EDTA 0,1 M

Solución de PdCl₂ FLUKA, de 1,17 mg. Pd⁺²/ml. en medio HCl 0,49 M valorada con dimetil-glioxima por el método convencional.

Solución de Cu(NO₃)₂, MERCK de 5 mg. Cu⁺²/ml. valorada complexométricamente con EDTA usando negro de sulfón sólido F y arsenazo III (23), como indicadores, en determinaciones independientes.

Solución de Ni (NO₃)₂, MERCK de 5 mg. Ni⁺²/ml., valorada por complexometría y empleando como indicadores en determinaciones independientes, murexida y arsenazo III (23).

Solución de Co (NO₃)₂, MERCK, de 1 mg. Co⁺²/ml. valorada por complexometría empleando naranja de xilenol como indicador (24).

Solución de Ga₂O₃ "MERCK", reactivo para análisis, - de 10 mg/ml. de Ga⁺³, en medio HCl 0,5 M, preparada por pesada exacta y sin estandarización posterior.

Otros reactivos.- En relación con los ensayos sobre la pureza del reactivo, así como para realizar las pruebas cualitativas de extracción, se emplearon gran número de disolventes y compuestos orgánicos. Se utilizaron además numerosas sales para la realización del estudio cualitativo sobre la reaccionabilidad del cincón con diversos cationes metálicos. Todos estos reactivos fueron de grado analítico y sin ninguna purificación posterior.

Se emplearon, además, el material y reactivos usuales en el laboratorio, que no es preciso citar aquí; así como algu-

nos materiales empleados específicamente para la realización de determinadas experiencias y que se detallarán en los apartados correspondientes.

Preparación de tampones.

Los tampones de urotropina de pH inferior a 8,5 se prepararon añadiendo la cantidad de HClO_4 concd. requerida para alcanzar el pH deseado. De forma análoga, se prepararon los tampones de urotropina de pH superior al antes dicho, añadiendo en este caso NaOH 2,5M.

Para la preparación de los tampones de biftalato, se mezclaron adecuadamente una solución de biftalato 1 M con una solución de NaOH M.

Los tampones de perclórico/amoníaco se prepararon mediante la adición de HClO_4 concd., sobre una solución de Hidróxido amónico de densidad 0,91.

Finalmente, los diversos tampones de imidazol empleados, se prepararon adicionando HClO_4 concd. sobre una solución de imidazol 1 M.

Las cantidades requeridas de cada uno de los componentes que intervienen en la formación de los diversos tampones empleados, se determinaron empíricamente, haciendo las adiciones de uno sobre el otro en muy pequeñas cantidades y verificando el pH obtenido después de cada adición. De esta forma, una vez alcanzado el pH deseado, se suspenden las adiciones.

2.- TECNICAS EXPERIMENTALES UTILIZADAS.

Los métodos empleados en la investigación de las variables que afectan a las reacciones hechas en base al procedimiento espectrofotométrico son diferentes. Sin embargo, en el desarrollo de esta memoria, se ha seguido, por considerarlo el más lógico, el orden propuesto por KIRKBRIGHT (25). De forma breve, nos referiremos a las técnicas utilizadas, procurando seguir dicho orden.

2,1 Exámen cualitativo preliminar. Ensayos a la gota.

El exámen cualitativo preliminar, se llevó a cabo, haciendo pruebas de la intensidad de color, rango de desarrollo y empaldecimiento, así como de la dependencia de estos factores del pH del medio y del disolvente empleado para el reactivo. - Para todos estos ensayos previos, se utilizó la técnica de placa de gotas, ya que, sobre el fondo blanco de las placas, se destacan bien las reacciones coloreadas.

Dentro del exámen cualitativo, se hizo una determinación del límite de detección (llamado también límite de perceptibilidad), que es la cantidad mínima de sustancia, expresada en γ , que puede ser detectada en un ensayo.

Es evidente que no es lo mismo que la sustancia ocupe un volumen pequeño o uno grande, por lo que, en todos los casos se determinó el pD de la reacción, el cual se expresa de la manera siguiente:

$$D = \frac{\text{masa identificada en gramos}}{\text{volumen de disolución en ml.}} \quad \text{pD} = -\log D$$

2,2 Espectrofotometría visible.

De una forma general, puede decirse que la espectrofo

tometría visible es la medida de la energía radiante absorbida en la región del visible por un sistema coloreado. Para una investigación espectrofotométrica adecuada del mismo, es preciso tomar en cuenta numerosos factores. A continuación se enumeran y discuten brevemente los considerados en el desarrollo de este trabajo.

a) Características espectrales y selección de la longitud de onda analítica.

Se determinó el espectro de absorción del reactivo solo, en el tampón empleado; así como del reactivo en presencia de proporciones variables del catión con el cual produce el color, utilizando como blanco el disolvente solo.

A la vista de los dos espectros registrados, se seleccionó la longitud de onda analítica a la que el reactivo no absorbiese o absorbiese poco, es decir, aquella en que la diferencia entre la absorción del complejo coloreado y del reactivo fuese máxima.

b) Efecto del pH.

El axámen cualitativo previo de la reacción de color, provee de una guía para seleccionar, entre dos o tres unidades, el pH óptimo para el desarrollo del color. Entre dichas unidades se varió y controló el pH con mayor precisión y se midió la absorbancia de cada disolución en una amplia banda de longitudes de onda cercanas a la longitud de onda de máxima absorción del complejo, con lo cual se aseguró cualquier desplazamiento de la banda máxima por efecto del pH. Los resultados obtenidos con tampón diferente en el mismo rango de pH, con el objeto de determinar si la sensibilidad y pH de la reacción dependían de los componentes del tampón.

c) Efecto de la concentración del reactivo.

El rendimiento de las especies coloreadas cuya absorción es medida y por lo tanto la sensibilidad del método - se ve afectada por la concentración del reactivo, siendo bastante usual encontrarse que por encima de un cierto exceso molar del reactivo, el uso de una cantidad mayor no tiene ningún efecto en el rendimiento de la reacción, es decir, que se ha desplazado el equilibrio lo más posible.

Se determinó exceso límite de reactivo requerido en cada caso, el cual se discutirá en los apartados correspondientes.

d) Efecto del orden de adición de los reactivos.

El orden en el cual se mezclan los reactivos, tiene con frecuencia un efecto marcado en la reacción de color y en el grado de desarrollo del mismo, por lo que, en las condiciones óptimas de longitud de onda, pH, concentración de reactivos, etc., se compararon las absorbancias producidas para concentraciones constantes del complejo formado con órdenes de adición diferentes.

e) Efecto del tiempo.

Algunas reacciones de formación de color son muy lentas, mientras que otras son muy rápidas. Algunas especies experimentan además empaldecimientos debidos a la descomposición por la luz y/o por el calor, o, aparentemente por reposo (inestabilidad termodinámica o estructural). Por lo tanto, para estudiar la cinética de las reacciones estudiadas, se midió en intervalos de tiempo regulares, la absorbancia producida por una disolución del complejo estudiado, con concentración constante, en las condiciones óptimas de longitud de onda, pH, etc.,

El efecto del tiempo en la reacción de desarrollo del color y en la estabilidad del mismo se estudió en condiciones de exceso de reactivo y de exceso de catión.

f) Conformidad con la ley de BEER y sensibilidad de la reacción

Finalmente, se buscaron las concentraciones límites en que existiese una relación lineal entre concentración y absorbancia, es decir, se estableció el intervalo de concentraciones en que se cumple la ley de BEER. Para ello, se midieron una serie de muestras del complejo con concentraciones diversas del catión estudiado (en la longitud de onda analítica seleccionada previamente). Se empleó en la preparación de todas ellas un exceso de reactivo y se utilizó un blanco idéntico en todo a la muestra (excepto en que no contenía el catión que se quería determinar) para corregir cualquier pequeña absorción por acción de los reactivo y del disolvente.

De esta forma se obtuvo además la curva de calibrado.

El conocimiento de la sensibilidad de un método espectrofotométrico es importante, por lo que en las determinaciones propuestas en el desarrollo de esta memoria, ha sido evaluado en cada caso según tres criterios distintos:

* Sensibilidad "práctica": En las condiciones óptimas de pH, orden de adición de reactivos, tiempo, etc., se determinó el límite de detección visual del complejo, con el cual se calculó el pD del complejo (sección 2,1).

* Sensibilidad condicional de SANDELL (26). Este criterio está basado en la expresión:

$$a = \frac{E_m}{\epsilon} \cdot n \cdot A \cdot 10^3 \text{ ug /cm}^2$$

en donde:

a = sensibilidad condicional, expresada en $\mu\text{g}/\text{cm}^2$; E_m = mínimo valor absoluto de absorbancia medible espectrofotométricamente que se ha tomado como 10^{-3} ; número de iones-gramo del catión que se combinan para formar una mol de complejo; A = peso atómico, en gramos, del catión.

* Coefficiente de extinción molar. Este valor se calcula de la ecuación:

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon c l \quad \epsilon = \frac{E}{c L}$$

en donde: ϵ = coeficiente de extinción molar; E = absorbancia; c = concentración de la especie coloreada (moles por litro de solución), la cual se calcula a partir de la concentración del componente que se encuentre en defecto; l = espesor de la cubeta.

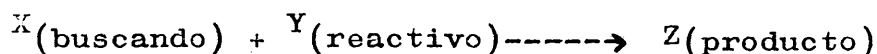
Esta segunda expresión tiene la ventaja de que no requiere el conocimiento de la fórmula molecular de la especie coloreada y permite comparar fácilmente la sensibilidad de varias reacciones de determinación de un componente particular con varios reactivos diferentes.

g) Naturaleza de la especie coloreada.

Un estudio espectrofotométrico completo, incluye una investigación de la naturaleza de la especie cuya absorbancia es medida, pudiendo para ello aplicarse gran variedad de técnicas. Sin embargo, los métodos más frecuentemente empleados dependen de las medidas de absorbancia en solución por medio de los métodos de relación molar (27-28), variaciones continuas isomolares (29) y relación de pendientes (30), cuyos respectivos fundamentos serán expuestos más adelante. Los métodos antes citados se emplearon para determinar la relación estequiométrica me

tal: ligando de los diversos complejos estudiados, calculándose, además, a partir de los datos experimentales obtenidos en los dos primeros, el grado de disociación y las constantes aparentes de disociación y formación de las especies complejas.

h) Finalmente, se utilizó la técnica de valoración fotométrica, cuyo fundamento se encuentra brevemente referido a continuación:



en la cual, si al menos una de las sustancias es coloreada, es posible determinar el punto final de la valoración midiendo la absorbancia de las disoluciones obtenidas al ir añadiendo pequeños incrementos de reactivo y representando la absorbancia en función del volumen de dicho reactivo valorante (32). El punto final se obtiene cuando se observa un cambio brusco en la absorción al ir añadiendo el reactivo (antes y después del punto estequiométrico).

Esta técnica se empleó para calcular el grado de pureza del cincón empleando como reactivo valorante la solución de paladio (II) de concentración conocida.

2,3 Cromatografía.

Es bien conocida la importancia de la cromatografía para la separación y diferenciación analítica de sustancias. Las separaciones cromatográficas pueden efectuarse en columna, papel o capa fina, verificándose con mayor rapidez por aplicación de un voltaje a través del sistema (electroforesis).

En el desarrollo del presente trabajo, se utilizó la técnica de cromatografía circular sobre papel para determinaciones cualitativas de la pureza del reactivo. A continuación

describiremos brevemente la técnica seguida:

Una pequeña cantidad de muestra del reactivo en disolución, se evaporó en el centro de un disco de papel filtro. - Sobre el mismo disco se hicieron dos cortes convergentes hacia el centro, con una distancia aproximada entre ellos de 1 cm. - que iban desde la periferia del disco hasta 2 o 3 mm. antes del lugar en que se había colocado previamente la muestra. De esta forma se obtuvo una tira de papel de forma trapezoidal, la cual se dobló. El cromatograma se desarrolló sumergiendo el borde - de dicha tira en una cápsula de PETRI con un disolvente adecuado, que penetrase en el papel por acción capilar. La cápsula se mantuvo cerrada, de forma que el espacio de la misma quedase - saturado con vapor del disolvente.

Los disolventes y mezclas utilizados fueron muchos y muy variados, empleándose ácidos y bases de diversas molaridades, disolventes orgánicos de polaridades diferentes y mezclas de disolventes orgánicos con ácidos minerales.

2,4 Técnica de cambio iónico.

El hecho de que ciertos productos naturales pudieran cambiar un ión por otro, es conocido desde hace mucho tiempo; - pero, fué en 1.935 cuando los ingleses ADAMS y HOLMES (35), observaron que algunas resinas sintéticas ácidas y del tipo fenol-formaldehído, presentaban propiedades de cambio iónico y desde - entonces se ha dispuesto de un número mayor de resinas sintéticas cambiadoras de iones de gran utilidad en las separaciones analíticas.

Todas estas resinas son polímeros orgánicos complejos con estructura de gel conteniendo grupos activos, que son los que se intercambian con los iones inorgánicos.

Pueden ser de dos tipos: aniónicas y catiónicas, según la naturaleza del ión intercambiado. Los procesos de permutación son reversibles, por lo que, teóricamente un cambiador iónico puede regenerarse y volver a actuar como tal de manera indefinida.

La resina catiónica Dowex 50-W de 50-100 mallas fué acondicionada a la forma hidrógeno mediante un gran exceso de ~~HCl~~ 2,5 M y se lavó posteriormente con agua destilada hasta que el líquido efluyente dejó de dar reacción de cloruros con solución de nitrato de plata.

La resina Dowex 1 X-8 fué acondicionada haciendo pasar a través de ella una solución 2,5 M de NaOH y lavando posteriormente con agua destilada hasta que el líquido efluyente dejó de dar reacción básica.

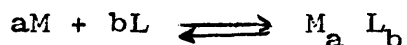
Las aplicaciones de la técnica de cambio iónico son muchas y muy variadas. En el presente trabajo se la utilizó para obtener la forma "ácido libre" del cincón y para la determinación del signo de la carga de los complejos estudiados. Los detalles experimentales se darán en los apartados correspondientes.

3.- ASPECTOS FUNDAMENTALES DE LOS METODOS ESPECTROFOTOMETRICOS UTILIZADOS PARA EL ESTUDIO DE COMPLEJOS EN SOLUCION.

Como se ha mencionado con anterioridad, durante el desarrollo de la presente memoria se han empleado varios métodos para estudiar la relación estequiométrica metal: ligando de los diversos complejos estudiados, así como para calcular las respectivas constantes de formación y de disociación. De una forma breve expondremos el fundamento de cada uno de ellos.

3.1 Método de variaciones continuas isomolares.

Este método fué ideado por JOB (29) quien supuso que era solamente aplicable a relaciones molares 1:1 entre los reactivos. VOSBURG y COOPER (31) demostraron que el método es aplicable a complejos de relación molar superior. El fundamento del método es el siguiente: Consideremos la reacción:



en la que el complejo $M_a L_b$ es coloreado; M y L, pueden ser incoloros o coloreados, no debiendo, en este último caso, de tener absorción apreciable en la longitud de onda de absorción del complejo.

Las disoluciones de M y de L, se preparan en la misma concentración molar y con ellas se hace una serie en que la concentración molar de M+L sea constante; pero en que la relación de M a L varíe. Se mide la disolución final resultante de la mezcla de las disoluciones preparadas, en la longitud de onda óptima (que suele ser la de máxima absorción del complejo $M_a L_b$) y se representan los valores de la densidad óptica frente a la fracción

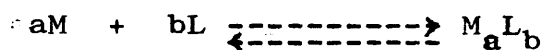
molar de M (que es $M / (M + L)$, siendo M y L las concentra ciones molares de M y L añadidas). La gráfica presentará un máximo cuando se emplean cantidades estequiométricas de M y de L, es decir, a la fracción molar que corresponde a la composición del complejo formado.

Cuando el complejo está disociado, al representar la función E vs. fracción molar del catión, no se obtiene un máximo agudo sino achatado, recurriéndose entonces, para localizar el punto de composición estequiométrica del complejo, a la extrapolación de los primeros y últimos tramos de la curva, en donde la disociación ha sido suprimida debido al exceso de uno de los reactivos.

Si se forma más de un complejo, cada uno con un espectro de absorción característico, se efectúan las medidas de la absorbancia a diferentes longitudes de ondas (que serán las apropiadas a cada una de las especies complejas formadas) y las diferentes curvas de variaciones continuas obtenidas, darán la composición correspondiente a los diversos complejos.

3,2 Método de la relación molar.

Consideremos nuevamente la reacción:



con las mismas suposiciones anteriores, es decir, que el complejo es coloreado, pudiendo ser M y L incoloros o coloreados. Manteniendo constantes la concentración de uno de los reactivos y -
adicionando el otro en concentraciones variables, se obtiene la máxima formación del complejo (si éste se encuentra poco disociado), cuando la concentración añadida corresponde a la relación -
estequiométrica. YOE y colbs. (27,28), demostraron que en este -
caso, al representar gráficamente la absorbancia frente a la re-

lación molar (L/M cuando se mantiene M constante, o M/L cuando es L la que se mantiene constante) de una serie de disoluciones, se obtiene una línea recta que va desde el origen de coordenadas hasta el punto que corresponde a la relación molar del complejo formado, a partir del cual, se cambia la pendiente y alcanza una absorbancia constante (saturación).

Cuando el complejo está disociado en forma apreciable, aparece en la gráfica una curvatura alrededor de la relación molar que corresponde a la composición del complejo y una aproximación asintótica a una absorbancia constante a relaciones molares altas. En este caso, la extrapolación de los tramos iniciales y finales de la curva hasta alcanzar el punto de intersección de las dos ramas, puede definir la relación de composición en la reacción.

3,3 Método de la relación de pendientes.

El método de relación de pendientes, ideado por HARVEY y MANNING (30), tiene el siguiente fundamento: Supongamos nuevamente la reacción



Si en dos series de experiencias, uno de los reactivos se añade en un exceso suficiente para evitar la disociación del complejo, la concentración de la especie formada en cada caso, será proporcional a la concentración del otro, teniéndose entonces:

$$M_a L_b = \frac{C_M}{a} \quad \text{y} \quad M_a L_b = \frac{C_L}{-b} \quad (1)$$

Cuando L está en exceso Cuando M está en exceso
 en donde C_M y C_L son las concentraciones totales de los reactivos M y L respectivamente.

Si E es la densidad óptica de una disolución cualquiera

ra, ξ , el coeficiente de extinción molar del complejo M_aL_b y l el espesor de la celda, se tiene:

$$E = \xi l M_a L_b \quad \text{y} \quad M_a L_b = \frac{E}{\xi l} \quad (2)$$

Igualando (1) y (2), se tiene:

$$\frac{E}{\xi l} = \frac{C_M}{a} \quad \text{y} \quad \frac{E}{\xi l} = \frac{C_L}{b} \quad (3)$$

de donde:

$$E = \xi l C_M / a \quad \text{cuando L está en exceso}$$

y

$$E = \xi l C_L / b \quad \text{cuando M está en exceso}$$

Trazando para cada serie de experiencias, E en función de las concentraciones totales de M y L respectivamente, se tienen dos rectas cuyas pendientes son:

$$p_1 = 1/a \quad \text{y} \quad p_2 = 1/b \quad (4)$$

y por lo tanto:

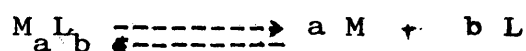
$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{b}{a}$$

El método de relación de pendientes presenta ventajas sobre los dos métodos anteriores para los casos en que el complejo está tan disociado que las representaciones de variaciones continuas o de relación molar dan líneas con excesiva curvatura, que conducen a errores grandes en la extrapolación y a ambigüedades - en la composición de los complejos. Como en el método de relación de pendientes, las medidas se verifican en disoluciones que contienen un gran exceso de uno de los reactivos, se suprime la disociación del complejo. Sin embargo, el método presenta el inconveniente de estar limitado a la formación de un sólo complejo simple; ya que, si se forma más de un complejo entre M y L, las disoluciones que contienen exceso de M estarán concentradas en el complejo más

lajo, y las que tengan exceso de L serán ricas en el complejo más alto del sistema, por lo que, en las dos series de disoluciones no se miden las mismas especies absorbentes.

3,4 Método del grado de disociación del complejo.

La curvatura de la gráfica de variaciones continuas isomolares (34), puede ser utilizada para calcular el valor de la constante de inestabilidad del complejo. Considerando que la disociación del complejo, puede ser expresada como:



en el equilibrio, se tendrán las siguientes concentraciones:

$$[M_a L_b] = C (1 - \alpha)$$

$$[M] = a \alpha C$$

$$[L] = b \alpha C$$

siendo α el grado de disociación del complejo y C la concentración total del mismo suponiendo que no hubiese disociación,

La constante de equilibrio, se representaría por:

$$K = \frac{(a \alpha C)^a (b \alpha C)^b}{C (1 - \alpha)}$$

Si a=b=1, se tendrá que:

$$K = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$$

El valor de α se obtiene de la curva correspondiente por la siguiente relación

$$\alpha = \frac{E_m - E_s}{E_m}$$

E_m es el valor de la absorbancia máxima obtenida en el punto de intersección de las dos ramas de la función extrapolada, - la cual corresponde a la que se obtendría en caso de tener un complejo completamente estable, es decir, con un grado de diso

ciación igual a cero.

E_s es la absorbancia experimental obtenida en el punto correspondiente a la relación estequiométrica.

Esta misma forma de calcular la constante de inestabilidad del complejo, puede ser aplicada al método de la relación molar.

La constante de formación de la especie compleja puede ser calculada también aprovechando la curvatura de la gráfica de relación molar (34). Supongamos nuevamente que el complejo se forma mediante la reacción:



y está apreciablemente disociado. Si el complejo fuera estable, se obtendrían dos rectas que se cortarían en un punto; pero, la curvatura de las líneas es una indicación cualitativa del grado de disociación del complejo y las medidas de las absorbancias alrededor del punto de composición estequiométrica pueden utilizarse para calcular la constante de formación del complejo.

Si C_M y C_L , son las concentraciones analíticas del componente cuya concentración permanece constante y se efectúa una conversión total al complejo $M_a L_b$, (la concentración del mismo será igual a C_M o C_L respectivamente) se obtendría una absorción E_m que representaría la concentración de la especie compleja formada. E_m , es también la absorbancia de un complejo moderadamente inestable, cuando se mide en presencia de un gran exceso de uno de los componentes para suprimir la disociación.

En cualquier punto donde la formación del complejo sea incompleta, se tendrá:

$$[M_a L_b] = C \frac{E_s}{E_m} \quad (11)$$

siendo E_s , la absorbancia medida en una disolución de concentración conocida C, con respecto a las concentraciones de M y L -- utilizadas para prepararla. Se tendrá además que:

$$[M] = C_M - a [M_a L_b] \quad (9)$$

$$[L] = C_L - b [M_a L_b] \quad (10)$$

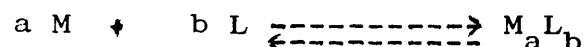
Sustituyendo en la ecuación de ley de acción de masas, los valores obtenidos en (8), (9) y (10), se obtiene el valor de la constante de formación del complejo.

Para obtener resultados más precisos se utiliza el punto de composición estequiométrica del complejo; pero pueden también utilizarse los datos en otros puntos distintos. Esta misma aproximación puede ser aplicada al método de las variaciones continuas isomolares. Debe tenerse en cuenta, sin embargo, que en este caso los cálculos son aplicables a complejos -- más débiles que en el caso de método de la relación molar, debido a que, la primera parte de la curva (exceso de M) y la última parte de la misma (exceso de L) son aproximadamente lineales -- a causa de la supresión de la disociación por exceso de uno de los reactivos y se aproximan en ángulo más agudo que el que corresponde a la representación de las relaciones molares, por lo que es más fácil conseguir una intersección por extrapolación.

3,5 Método de las absorciones proporcionales.

Este método, ha sido ideado por B. BUDESINSKY -- (33), para la determinación del valor de la constante de formación y para la clasificación de complejos 1:1 y 2:2. El fundamento del método es el siguiente:

Supongamos la reacción:



La constante de formación, estará dada por la ecuación:

$$K = \frac{[M_a L_b]}{[M]^a [L]^b} \equiv [M_a L_b] [M]^{-a} [L]^{-b} \quad (11)$$

Si consideramos que C es la concentración del complejo formado; $[M_a L_b]$, $[M]$ -existentes en equilibrio-y $[L]$ son las concentraciones de complejo, catión y ligando respectivamente y que C_M y C_L son las concentraciones del ión metálico y del ligando acomplejante, se tiene que:

$$K_{ab} = C (C_M - a C)^{-a} (C_L - b C)^{-b} \quad (12)$$

siendo a y b los índices del complejo. Se tienen tres casos posibles:

- * a=b=1. En este caso es posible considerar que $C_M = C_L$ y que $C_M - C = C_L - C$, por lo que, de la ecuación (12), se obtiene

$$K_{1:1} = C (C_M - C)^{-2} \quad (13)$$

- * a=1, b=2. Se tiene entonces que -----
 $2 (C_M - C) = C_L$ y $2 C_M = C_L$, de donde, al sustituir en (12), queda:

$$K_{1:2} = C (C_M - C)^{-1} (2C_M - 2C)^{-2} = C (C_M - C)^{-3} \cdot 1/4 \quad (14)$$

- * a=b=2. Se tiene que $C_L = C_M$ y $C_L - C = C_M - C$, por lo que de la ecuación (1) queda:

$$K_{2:2} = C (C_M - 2C)^{-4} \quad (15)$$

Utilizando las ecuaciones (13), (14) y (15) y dando a C_M los valores de $C_{M(1)} = 1 \cdot 10^{-5}$ M y $C_{M(2)} = 2 \cdot 10^{-5}$ M, es posible representar gráficamente los valores de los K obtenidos para ambas concentraciones cuando se dan a C valores arbitrarios comprendidas

entre 0 y $2 \cdot 10^{-5}$ M.

Por otra parte, si las medidas espectrofotométricas se llevan a cabo con un blanco que contenga la misma concentración total del reactivo acomplejante, la medida de la absorbancia está dada por:

$$E = (\epsilon_C - b \epsilon_L) C l \quad (16)$$

donde ϵ_C y ϵ_L son los coeficientes de extinción molar del complejo formado y del reactivo acomplejante y l es el espesor de la cubeta usada.

La constante de proporcionalidad existente entre la absorbancia y la concentración del complejo formado, se elimina de (16) si se escribe esta ecuación para dos concentraciones dadas. Se tiene por tanto:

$$\frac{E_n}{E_{n-1}} = \frac{C_n}{C_{n-1}} \quad (17)$$

De donde la relación entre E_2/E_1 y la constante de formación pueden ser calculadas de la dependencia gráfica entre dicha constante y la relación de C_2/C_1 .

Los valores de las relaciones E_2/E_1 así obtenidos, han sido tabulados por BUDESINSKY (33) con los correspondientes valores de las constantes de formación para complejos de tipo ML , ML_2 y M_2L_2 .

Utilizando esta tabla, es posible calcular el valor de la constante de formación de un complejo de manera simple y rápida. Para ello, se preparan dos muestras del complejo con una concentración total de $2 \cdot 10^{-5}$ M y $1 \cdot 10^{-5}$ M respectivamente, -- ambas en las mismas condiciones de pH, tiempo, etc.. Se miden las absorbancias de las disoluciones obtenidas y se calcula la relación entre ambas, la cual nos da directamente en la tabla

el valor del logaritmo de la constante de formación.

Usualmente, el valor de la relación de las absorbancias E_2/E_1 , se determina en varias concentraciones de pH, dentro o cercanas a la zona de formación óptima del complejo.

El método anterior sirve además para clasificar y -distinguir entre complejos de tipo 1:1 y 2:2, cuando se trata de complejos muy débiles. BUDESINSKY (33), ha ideado un método que permite clasificar complejos más fuertes. En la presente memoria hemos aplicado, con resultados favorables, este segundo método para calcular la constante de formación de alguno de los complejos estudiados, por lo que, de manera breve -nos referiremos a su fundamento.

Si se trabaja con concentraciones de metal en exceso, se eliminan las reacciones secundarias. Se tiene entonces que:

Para $a=b$

$$K_{aa} = \frac{C (C_L - bC)^{-b}}{(C_M - aC)^{-a}} \quad (18)$$

Si $C_M \gg C_L$, el producto $a.C$ es despreciable frente a C_M , por lo que:

$$K_{aa} C_M^a = C (C_L - bC)^{-b} \quad (19)$$

y sustituyendo el valor de C obtenido de (16)

$$K_{aa} C_M^a = k E_n (C_L - b k E_n)^{-b} \quad (20)$$

donde $k = \frac{1}{(\xi_C - b \xi_L)^{-1}}$ (21)

Escribiendo esta ecuación para $n=1, 2$ y 3 y eliminando de estas ecuaciones K_{aa} , C_M^a , y k , se obtendrá que:

$$\frac{C_{L(2)} - (E_2/E_1)^{1/b} C_{L(1)}}{C_{L(3)} - (E_3/E_1)^{1/b} C_{L(1)}} = \frac{E_2/E_1 - (E_2/E_1)^{1/b}}{E_3/E_1 - (E_3/E_1)^{1/b}} \quad (22)$$

Si $b=1$, sustituyendo dicho valor en la ecuación (22), se tiene que:

$$E_2/E_1 = C_{L(2)}/C_{L(1)} \quad \text{y} \quad E_3/E_1 = C_{L(3)}/C_{L(2)} \quad (23 \text{ a,b})$$

Si $b > 1$, al sustituir en (22) se obtiene que:

$$E_2/E_1 \gtrless C_{L(2)}/C_{L(1)} \quad E_3/E_1 \gtrless C_{L(3)}/C_{L(1)} \quad (24 \text{ a,b})$$

Las ecuaciones (23 a,b y 24 a,b) muestran la utilidad práctica del método. La proporcionalidad existente entre E_2/E_1 y E_3/E_1 puede ser determinada a distintos valores de -- pH. En complejos de tipo 1:1, las proporciones son constantes, mientras que en complejos 2:2 las proporciones son regularmente variables. El método es aplicable solamente cuando se forma un solo tipo de complejo entre M y L.

Ahora bien, si mediante el empleo de otros métodos conocemos que la especie compleja es de tipo ML, es posible emplear el método para la determinación de la constante de formación de la misma, puesto que, por la ecuación (23 a) se sabe que:

$$E_2/E_1 = C_{L(2)}/C_{L(1)}$$

y como para complejos de tipo 1:1, $C_M=C_L$, se tiene que:

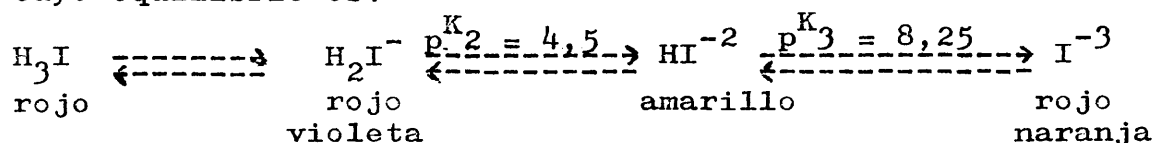
$$E_2/E_1 = C_{L(2)}/C_{L(1)}$$

por lo que, conociendo el valor de la relación E_2/E_1 y si se utiliza en la preparación de las dos muestras del complejo una concentración de ligando igual a $2 \cdot 10^{-5} M$ y $1 \cdot 10^{-5} M$, puede hallarse el valor de la constante de formación mediante el empleo de la misma tabla.

4. PROPIEDADES DEL REACTIVO CINCON.

El cincón es un sólido de color rojo violáceo intenso. Es parcialmente soluble en agua, aumentando su solubilidad en metanol y etanol. Es muy soluble en una mezcla acuoso-orgánica de etanol, butanol, benceno, agua (en proporciones de 4,5:1:1:3,5 respectivamente). Las disoluciones de cincón tienen un color rojo violeta a pH inferiores a 5 y rojo naranja en los superiores a éste.

La constante de inestabilidad del cincón se determinó experimentalmente (17) y se tiene que es un ácido tribásico cuyo equilibrio es:



El cincón es un reactivo sumamente inestable en solución. En los diversos trabajos publicados sobre él, los autores recomiendan como disolvente más apropiado para el cincón una solución ligeramente amoniacal e indican que no debe usarse para determinaciones analíticas después de una semana de haber sido preparada.

Como para el desarrollo experimental de este trabajo, necesitábamos conocer exáctamente las concentraciones de reactivo empleadas en todas las muestras preparadas, se hizo un estudio de la estabilidad del cincón con diferentes disolventes. Para lo cual se utilizaron los siguientes:

Agua; etanol-agua (en proporción 2:3); etanol, butanol, benceno, agua (en proporción 4,5:1:1:3,5 respectivamente).

En cada uno de los disolventes anteriores, se prepararon dos disoluciones de cincón en concentraciones iguales, de las cuales se mantuvo una de ellas en la oscuridad, mientras que la otra se dejó en el ambiente del laboratorio. Se midieron las absorbancias respectivas durante 30 días, cada una en el máximo correspondiente (ya que se ha observado que cuando se utilizan disolventes orgánicos, se desplaza ligeramente el máximo de absorción del reactivo hacia zonas de mayor longitud de onda).

En todos los casos, se observó, que a medida que transcurre el tiempo hay un decrecimiento de la intensidad en el máximo de absorción, siendo dicha intensidad prácticamente nula al cabo de 30 días.

En todos los casos estudiados pudo observarse que el decrecimiento de intensidad en el máximo correspondiente, era ligeramente menor cuando se medían disoluciones mantenidas al abrigo de la luz.

Se observó también que durante los primeros días después de haber sido preparadas las disoluciones del reactivo, la disminución de la absorbancia era menor cuando el disolvente empleado era agua. De todas formas, la estabilidad en dicho medio tampoco era satisfactoria. Por otra parte, dado que el reactivo es más soluble en etanol-agua y que en este medio el cincón es moderadamente estable durante las primeras veinticuatro horas siguientes a la preparación de la disolución), se prefirió usar dicha mezcla para disolverlo y utilizar para la realización de todos las experiencias una disolución recientemente preparada.

Se midió también la absorbancia del cincón en los di-

versos tampones empleados para la realización del trabajo, no encontrándose ninguna relación directa entre estabilidad y valor del pH.

El estudio espectrofotométrico del reactivo, se realizó también en cada uno de los tampones empleados en la preparación de los diversos complejos, por lo que nos referiremos a él en los apartados respectivos.

El cincón se suministra generalmente en forma de sal sódica; sin embargo, los preparados comerciales del mismo no indican ni el grado de pureza del reactivo ni la forma de sal sódica en que se encuentra, por lo que, antes de iniciar el estudio de los complejos, era necesario valorar el cincón.

4,1 Estudio cromatográfico del reactivo cincón.

Antes de proceder a la valoración cuantitativa del reactivo, pareció oportuno ensayar la técnica de cromatografía circular sobre papel para llevar a cabo un estudio exclusivamente cualitativo sobre la pureza del reactivo.

Para ello, se cortaron discos de papel filtro de 9 cm. de diámetro, procediendo a depositar en el centro del disco una solución concentrada del reactivo (1 mg/ml), mediante una micropipeta MISCO de 5 μ l. Como resultado, se obtuvieron manchas de unos 5 mm. de diámetro. Una vez completamente seca la mancha, se introdujo el disco de papel en una caja PETRI de 9 cm. de diámetro (conteniendo de 10 a 15 ml del disolvente o mezcla empleada para el desarrollo del cromatograma), sumergiendo el extremo inferior de la tira obtenida al realizar los dos cortes convergentes (Sec. 2,3). El desarrollo cromatográfico se dejó proseguir durante un tiempo tal que permitiese a la fase móvil realizar un avance de unos 45 a 50 mm., oscilando dicho tiempo

entre 30 y 60 minutos, según el tipo de fase móvil empleado. - Debido a la naturaleza cromogénica en la zona visible del espectro, del reactivo, no fué necesaria ninguna técnica especial de revelado.

Se ensayó un gran número de fases móviles, encontrándose en unas muy poca migración del frente coloreado mientras que - en otras se observa la migración de la banda o mancha con velocidad aproximadamente igual a la fase móvil. En los dos casos - considerados, no fué posible obtener ninguna separación. En otros cromatogramas, se obtuvieron bandas anchas en forma de penacho - o puntas de lanza, impidiendo también la diferenciación de posibles impurezas del reactivo.

Finalmente basándose en las experiencias de Pérez Bustamante (36), se ensayó una mezcla de etanol con adición salina de CaCl_2 en HCl (en proporción 4 etanol: 1 CaCl_2 1M en HCl 1M).

En este último caso, se observó separación clara de - dos bandas: La primera en mayor proporción, localizada a 25 mm. del punto de aplicación de la muestra y con el color característico del reactivo en medio ácido; la segunda de color azul, que permanece en el punto de aplicación de reactivo. Por lo anterior mente expuesto se dedujo que el reactivo no tenía una pureza de 100 % y se procedió a su valoración.

4,2. Estudio potenciométrico-alcalimétrico del cincón.

Con el objeto de determinar la pureza del reactivo, se valoró éste alcalimétricamente por potenciometría, empleando para ello NaOH 0,1 N y haciendo las adiciones a intervalos regulares. La curva de valoración directa mostró una ligera inflexión y en la representación diferencial del proceso, se obtuvo un sólo máximo, lo que hizo suponer que el reactivo pudiese encontrar

se en forma de sal disódica y que de esta forma se valoraban únicamente los grupos fenólico y amino.

Se procedió entonces a hacer una nueva valoración, - sometiéndolo al reactivo a un tratamiento previo con resinas intercambiadoras de iones, para obtener la forma "ácido libre" del cincón. Para ello, se disolvieron 92,9 mgs. de cincón en 25 cc. de la mezcla acuosa orgánica de etanol, butanol, benceno, agua; en la que el reactivo es muy soluble (4,5:1:1:3,5 respectivamente). La solución se hizo pasar lentamente a través de un lecho de unos 80 mm. de altura y 10 mm de diámetro de resina catiónica Dowex 50-W regenerada a la forma hidrógeno (Sec. 2,4) disponiéndose de una capacidad de cambio total de 30-40 miliequivalentes para llevar a cabo la permutación iónica de 0,20 milimoles de la sal de cincón, es decir, que el exceso empleado es suficiente para conseguir la transformación cuantitativa del cincón al "ácido libre", ya sea que se encuentre en forma de sal monosódica o disódica.

Al representar la curva de valoración directa de la nueva valoración potenciométrica se obtuvieron dos puntos de inflexión y la representación diferencial del proceso mostró dos puntos de equivalencia bien definidos; el primero a un pH de 4,5 (que corresponde al pH inicial de la disolución del reactivo antes de someterlo al tratamiento de intercambio iónico) y el segundo a un pH de 8,5. Como según datos bibliográficos (17), el pK_2 del cincón es igual a 4,5, hemos supuesto que el primer punto de equivalencia correspondía a la valoración de los grupos sulfónico y carboxilo del reactivo y haciendo los cálculos correspondientes, se encontró que este tiene un grado de pureza de 70,7 %. Por otra parte, considerando el consumo de sosa total obtenido a par

tir de los datos experimentales para el segundo punto de equivalencia, se encontró un grado de pureza de 70,0 % suponiendo que el segundo punto de equivalencia corresponde a la valoración de otros dos protones correspondientes a los grupos fenólico y amino del reactivo.

En la figura 1 A, se encuentra representada la valoración potenciométrica directa del reactivo después de haber sido pasado a través de la columna de intercambio iónico. En ella se pueden ver los dos puntos de inflexión. Con el objeto de mostrar más claramente dichos puntos, se representó la valoración diferencial, colocando en el eje de ordenadas la relación $\Delta \text{pH} / \Delta V$ y en el de las abscisas los ml. de NaOH consumidos (fig. 1B). En los cálculos de pureza del reactivo se dedujo del volumen correspondiente la cantidad de NaOH requerida por la mezcla acuoso orgánica empleada, para alcanzar un pH de 4,5 y 8,5 respectivamente. (Corrección del blanco de acidez de la muestra).

Se calculó también la cantidad de "ácido libre" que se obtendría si los 92,9 mg. de reactivo pasados a través de la resina cambiadora correspondiesen a una sal monosódica. A partir - del resultado obtenido se hicieron los cálculos correspondientes, considerando todas las posibles combinaciones para que los diferentes grupos ácidos de la molécula del cincón pudiesen ser valorados en los dos máximos. De esta forma no se encontraron valores concordantes.

En adición a lo anterior, los valores de 70,0 y 70,7 % de pureza hallados, concuerdan razonablemente con los obtenidos posteriormente utilizando el método de la relación molar paladio/cincón, como técnica de valoración fotométrica, a la cual nos referiremos en el capítulo correspondiente al paladio.

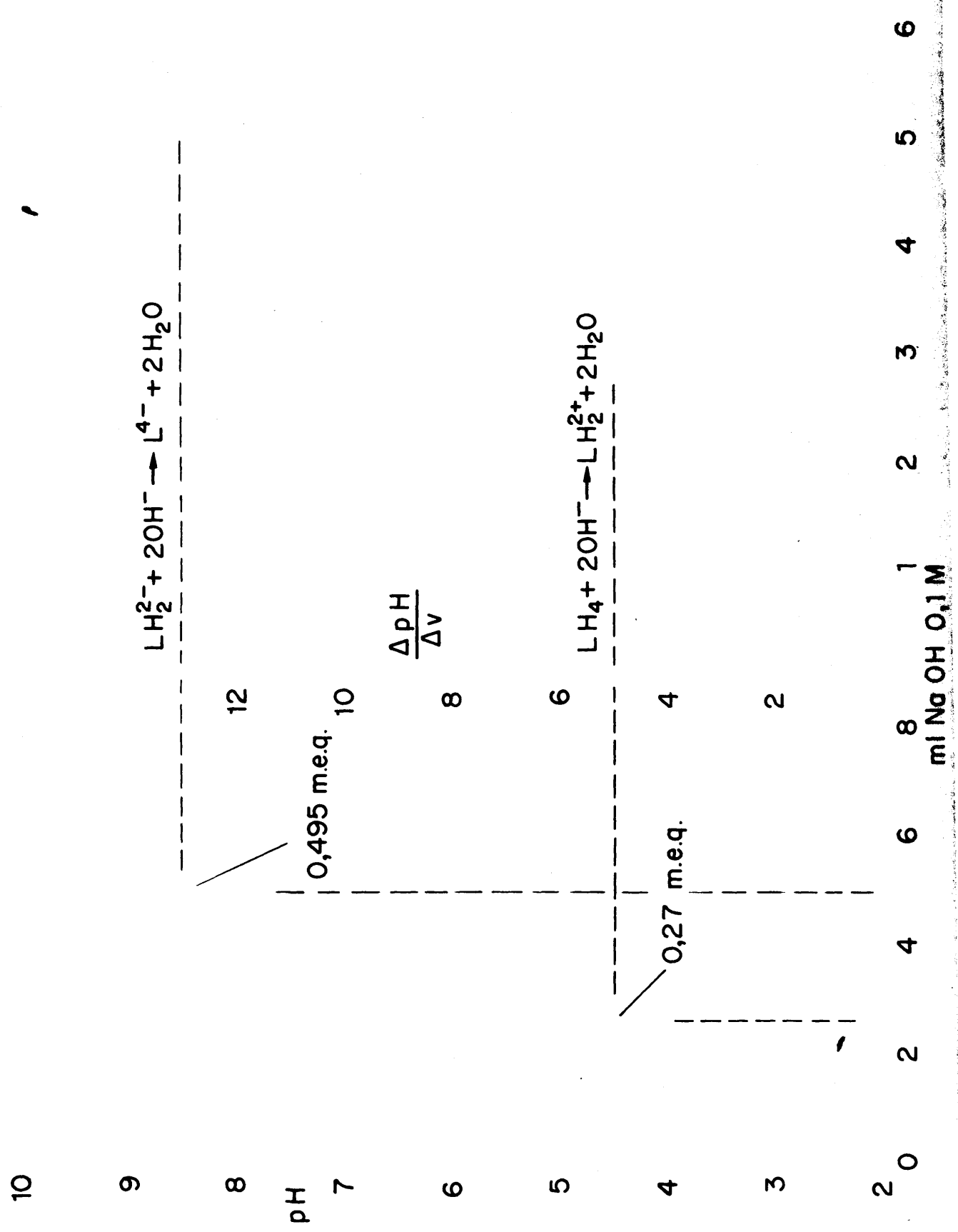


FIGURA 1

4,3. Reaccionabilidad química del cincón y características de sensibilidad analítica de sus reacciones con diversos cationes.-

El estudio cualitativo previo sobre la reaccionabilidad del cincón con diversos cationes metálicos, se llevó a cabo empleando la técnica de placa de gotas. Se probaron en todos los casos tmpones diferentes en una amplia zona de pH, encontrándose se que en algunos casos, el empleo de un tampón diferente, inhibe parcial o totalmente la reacción.

Basándose en los resultados experimentales obtenidos, se seleccionaron para su estudio, por ser más sensibles y representativas, las reacciones de formación de los complejos del cincón con los siguientes cationes:

Paladio (II), Cobre (II), Cobálto (II), Niquel (II) y Galio (III) de los cuales se darán detalles en los capítulos correspondientes.

5. INVESTIGACION DEL SISTEMA COMPLEJO CINCON PALADIO (II).

5.1. Estudio cualitativo previo de la reacción.

Mediante ensayos en placa de gotas, se encontró que el paladio forma con el cincón, en presencia de urotropina, un complejo de color azul morado en la zona de pH comprendida entre 6,5 y 9,0. El límite de detección visual del complejo, calculado a un pH de 8,0 a partir de los correspondientes datos - experimentales, mostró un pD igual a 5,4 (técnica de placa de gotas).

Con el objeto de tratar de aumentar la sensibilidad de la reacción, se empleó la técnica de "ring oven". Para ello, se puso una gota de una solución conteniendo paladio (0,1 mg/ml) en un disco de papel filtro, el cual se colocó sobre la placa de calentamiento del aparato. Se eluyó con ácido perclórico 0,1 M, tratándolo posteriormente con una gota de urotropina (pH 8,2) y otra de cincón. No se obtuvieron de esta forma resultados positivos. Se sometió una pequeña muestra de la solución de paladio a un tratamiento previo con HClO_4 , calentándolo hasta obtener humos blancos (para evitar cualquier posible interferencia del clorhídrico libre que acompaña a la muestra). Se repitió el proceso anterior en el "ring oven", obteniéndose nuevamente resultados negativos. Se repitió la reacción a la gota sobre papel filtro y se observó que solo se aprecia la coloración característica del complejo cuando se emplea la solución de paladio concentrada - - 1,17 mg/ml.).

Se trató de estudiar también el efecto de la naturale-

za del tampón, para lo cual se hicieron diversos ensayos cualitativos (a la gota y en tubo de ensayo), empleando como medios reguladores de pH ácido perclórico-amónico, imidazol-ácido perclórico, glicocola-ácido perclórico y piridina-ácido nítrico. Se encontró que el complejo se forma únicamente cuando los tampones se prepararon a base de urotropina. Se repitieron las pruebas anteriores empleando los mismos tampones y añadiendo además la urotropina, observándose que en estos casos tampoco hay formación de complejo. Todo lo anterior hizo suponer la existencia de un complejo de tipo ternario con la urotropina debido al carácter fuertemente básico de la misma que le permite actuar como tercer ligando. En adición, se probaron gran número de bases y sustancias orgánicas con grupos básicos, así como de complexonas. Las observaciones resultantes de dichas pruebas se han incluido en la discusión de resultados, razón por la cual no se detallan aquí, De forma general, podemos resumir:

* El complejo de color azul morado formado entre el zincón y el paladio solo se forma de manera instantánea en presencia de urotropina.

* En presencia de algunas bases y agentes complejantes se forma, mas o menos lentamente, un complejo de color verde.

5,2. Espectros de absorción del reactivo puro y de sus complejos con paladio.

El estudio espectrofotométrico del reactivo, en presencia de urotropina, empleando como blanco una solución de urotropina de las mismas características, demostró que la longitud de onda en la cual el reactivo absorbe con un máximo de intensidad es la de 474nm (fig. 2-I). En este mismo medio, el paladio (II)

forma con el cincón un complejo de color azul, cuyo espectro de absorción muestra un máximo a 595nm , en presencia de un exceso de catión y empleando el mismo blanco urotropina-agua (fig. 2-II).

Como consecuencia de los resultados cualitativos - obtenidos, se estudiaron los espectros de absorción de los - complejos de color verde formados en presencia de dietil amina, trietil amina, EDTA, CDTA y NTA, encontrándose que todos ellos muestran un máximo de absorción en la zona de longitud de onda de $600\text{-}610\text{nm}$, en presencia de un exceso de catión $C_M = 5C_L$ y empleando como blanco agua. Los coeficientes de extinción molares obtenidos para todos estos complejos son sensiblemente menores que el obtenido para el complejo formado en presencia de urotropina, como consecuencia de lo cual se prosiguió única mente con el estudio del complejo formado en presencia de uro tropina, seleccionando como longitud de onda analítica la de 595nm , la cual ha sido empleada sistemáticamente en todas las experiencias posteriores.

5.3. Influencia del pH.

Basándose en el exámen cualitativo previo de la reac ción y con el objeto de variar y controlar con mayor precisión la zona de pH comprendida entre 6,5 y 9,0, se prepararon medios de distinto pH a base de urotropina/hidróxido sódico, encontránd dose que la capacidad de tamponamiento de dichos medios es poco satisfactoria (la urotropina experimente una lenta hidrólisis - descomponiéndose en amoníaco y formaldehído) y que el pH variaba considerablemente al añadir el catión, debido a la acidez -- clorhídrica en que este se encuentra, para neutralizar la cual se añadió la cantidad de hidróxido sódico necesaria en cada ca

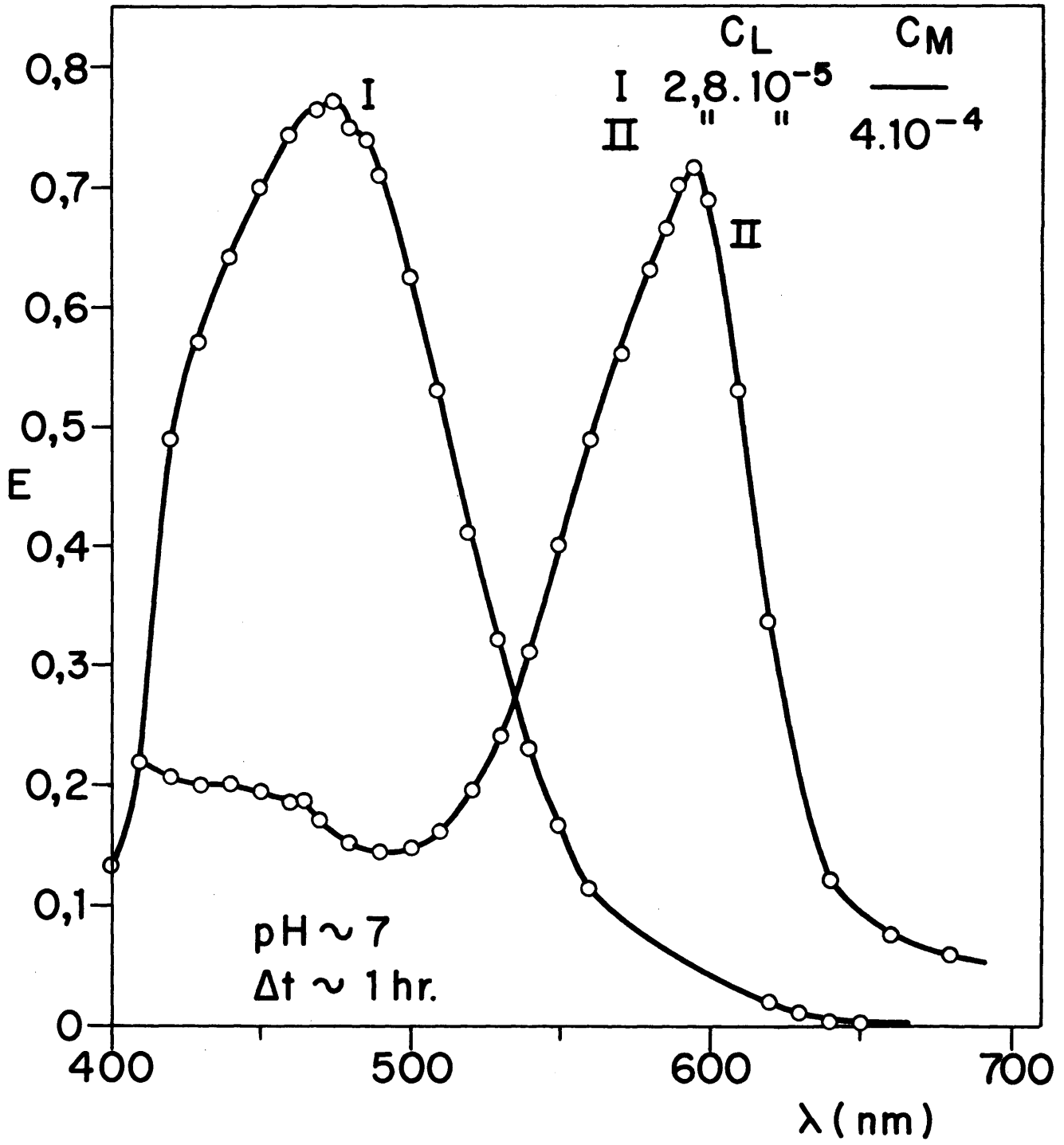


FIGURA 2

so. De esta manera, se encontró que el complejo muestra una máxima absorción a 595nm cuando el mismo se forma en la zona de pH comprendida entre 7,5 y 8,5, apareciendo un ligero máximo - en la función pH vs. E alrededor de 8,3.

Por lo tanto, todos los estudios posteriores se hicieron en urotropina, determinando en cada caso, la cantidad de - hidróxido sódico requerido para alcanzar un pH final de 8,3, la cual se añadió antes de adicionar el catión con el fin de neutralizar lo más exáctamente posible, la acidez libre que acompaña a éste.

5,4 Estudio cinético de la reacción.

La reacción de formación del color es muy rápida observándose que la intensidad del mismo permanece estable durante una hora después de adicionar el catión.

Posteriormente, aumenta gradualmente hasta llegar a un máximo de intensidad del 3 % en un periodo de 24 horas; pero, si se forma en exceso de catión permanece estable durante dicho tiempo, por lo que se supone que la disminución de absorción en el primer caso, se debe al ligando libre, ya que se sabe que la estabilidad del cincón es precaria, experimentando -- una rápida decoloración que depende de la acción de la luz, del pH del medio, de su naturaleza etc.. Por todo lo anteriormente expuesto, las medidas de la intensidad de las disoluciones del complejo paladio/cincón en las experiencias posteriores, se efectuaron una vez pasadas cuatro horas después de haber adicionado el catión.

5,5 Influencia del orden de adición de los reactivos.

La reacción coloreada no se ve afectada por el orden de adición de los reactivos. Sin embargo, en nuestros experimentu

mentos se siguió siempre el orden siguiente:

Urotropina, sosa, cincón y finalmente el Pd (II). El orden de operación empleado una vez añadidos los reactivos fué: aforado, homogeneización y finalmente medida de las absorbancias respectivas frente al blanco necesario para cada determinación.

5,6. Estudio de la Estequiometría del complejo.

Aunque los resultados obtenidos parecen indicar que el complejo obtenido es de tipo ternario, solo se ha realizado el estudio de la relación estequiométrica Cincón/Pd (II), manteniendo siempre un exceso fijo de urotropina.

Para realizar dicho estudio se hicieron varios espectros de absorción del complejo formado en presencia de un exceso fijo de cincón como ligando, utilizando alternativamente como blancos espectrofotométricos-concentraciones de reactivo correspondiente al exceso libre de cincón calculado en cada caso para las relaciones estequiométricas hipotéticas ML, ML₂, ML₃, M₂L₃ y M₃L₂. Los espectros obtenidos operando de esta forma - (técnica de "filtrado" de una solución compleja en presencia de un exceso de reactivo-ligando, registrando el espectro de la misma frente a blancos variables del reactivo-en calidad de filtros-, simulando las diferentes estequiometrías indicadas), se compararon con el espectro de absorción obtenido para el complejo en cuestión registrado en condiciones de exceso de catión. - La similitud observada entre el espectro de absorción del complejo obtenido en condiciones de exceso de catión, y el obtenido en condiciones de exceso de ligando para una relación ligando:catión 1:1, así como los valores del coeficiente de extinción molar del complejo obtenidos en ambos casos ($2,55 \cdot 10^4$ y $2,7 \cdot 10^4$ cm²mmol⁻¹); permite concluir, que en el sistema considerado se

forma únicamente una especie compleja de tipo ML (se prescindió aquí de considerar la formación de un complejo ternario por intervención adicional de la urotropina en calidad de segundo ligando).

Para completar el estudio de la relación estequiométrica cincón/paladio (II) del complejo, se emplearon los métodos de la relación molar (27, 28), de las variaciones continuas isomolares (29) y de la relación de pendientes (30).

El método de la relación molar se llevó a cabo en primer término, utilizando una cantidad fija de cincón ($C_L = 3,4 \cdot 10^{-5} M$). Se variaron las concentraciones de cincón para obtener una serie de muestras, en las cuales la relación molar paladio/cincón (C_M/C_L) variase de 0,25 en 0,25 unidades, desde 0,25 hasta 3,0 y después se preparó otra serie en intervalos de 0,1 unidades en 0,1 unidades desde 0,1 hasta 1,5, midiendo la absorbancia de cada una de las disoluciones así preparadas a 595nm, frente a un blanco de agua (fig. 3,I).

De manera similar, se hizo el estudio de la relación molar cincón/paladio (C_L/C_M), manteniendo en este caso fija la concentración de paladio ($C_M = 2,9 \cdot 10^{-5} M$) y variando adecuadamente la de cincón. (fig. 3,II).

En la función obtenida en el primer caso, el punto estequiométrico aparece con gran nitidez, mientras que en el segundo caso, dicho punto ha sido hallado a partir del punto de intersección resultante de la extrapolación de las dos ramas de la función representada, hallándose unas relaciones estequiométricas $C_M/C_L = 0,63$ y $C_L/C_M = 1,42$, que se corresponderían con la existencia de la especie compleja M_2L_3 -de existencia muy po

co probable- asumiendo para el reactivo una pureza del 100 %. Como los resultados obtenidos en la valoración alcalimétrica por potenciometría permiten establecer con bastante aproximación el porcentaje de riqueza del preparado de cincón utilizado, se realizaron diversos tanteos y cálculos con el objeto de intentar obtener una imagen congruente entre los resultados experimentales reproducidos en las figuras 3-I y 3-II. Como consecuencia de este proceder, se llegó a la conclusión que utilizando el método de la relación molar como técnica de valoración espectrofotométrica del reactivo con catión paladio (II) y presuponiendo la formación de una especie compleja de tipo ML, se obtiene para el preparado de cincón utilizado, una pureza del 72,9 % y 72,5 % a partir de los datos de las figuras 3-I y 3-II respectivamente, que concuerdan razonablemente con los valores de 70,0 % y 70,7 % hallados previamente por valoración alcalimétrica de dicho preparado de cincón.

Consecuentemente con estas conclusiones, nos parece oportuno y justificado sugerir la técnica de valoración fotométrica con Pd (II) en Medio urotropina, como método apropiado para llevar a cabo la determinación del grado de riqueza en cincón de los preparados comerciales de este reactivo.

Para la aplicación del método de las variaciones continuas (29), se prepararon soluciones equimoleculares de cincón y paladio, tomando en consideración para el cincón, el factor de pureza determinado mediante el método de la relación molar. La concentración total se estableció previamente de forma tal que se obtuviese una absorbancia aproximada de 0,6 en la longitud de onda de 595 m μ .

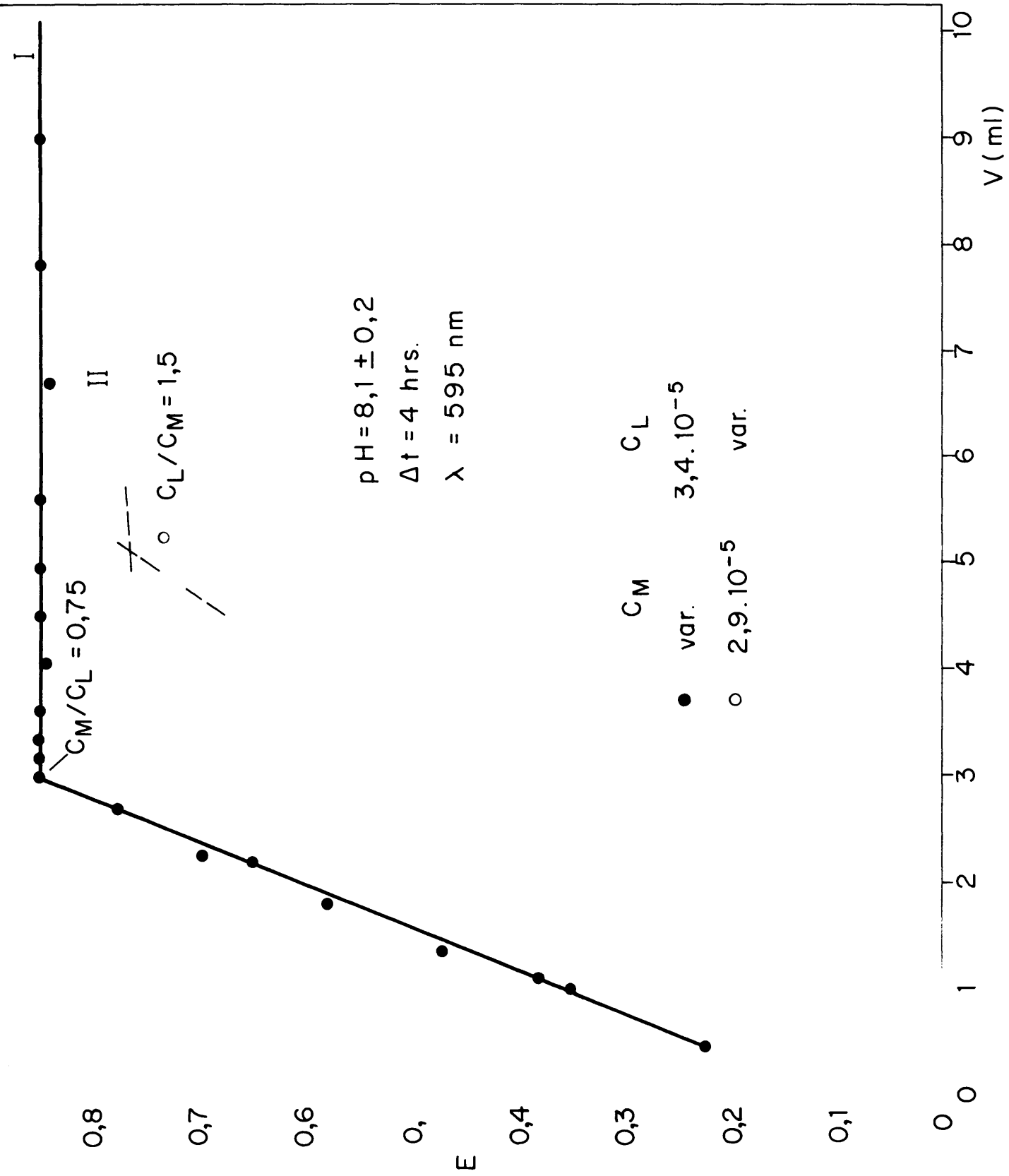


FIGURA 3

Las muestras se prepararon de manera que la fracción molar del paladio, con respecto al cincón, variase de 0,1 en 0,1 unidades, desde 0,1 hasta 1. Posteriormente, se hicieron dos series adicionales de muestras correspondientes a valores diferentes de la concentración total, calculadas con vista a obtener una absorbancia máxima aproximada de 0,9 y 0,4 respectivamente.

En los tres casos, se efectuaron las correcciones necesarias debidas a la absorción propia del reactivo en la longitud de onda empleada y se encontró que la intensidad de la absorción de las disoluciones es máxima cuando la fracción molar del paladio con respecto a la concentración molar total es igual a 0,5 ($x_M = 0,5$), lo cual corresponde a una relación estequiométrica metal : ligando 1:1. Los resultados obtenidos para la primera de las series realizadas, se representan gráficamente en la figura 4, en la cual, se representa la absorbancia vs. fracción molar de paladio (II). La línea de trazo continuo corresponde a los datos experimentales obtenidos. En la parte inferior de la gráfica, se representa con línea discontinua la absorción que tiene el cincón en la longitud de onda empleada (esta absorción se determinó empíricamente empleando las mismas concentraciones de cincón libre usadas en la serie). La función discontinua II, representa los resultados obtenidos una vez hecha la corrección -según VOSBURGH y COOPER (31), de la absorción debida al ligando libre.

El método de HARVEY y MANNING de la relación de pendientes (30), se llevó a cabo de la forma siguiente:

Se prepararon dos series de muestras en matraces aforados de 10 ml. añadiendo en todos ellos un exceso fijo de urotro-

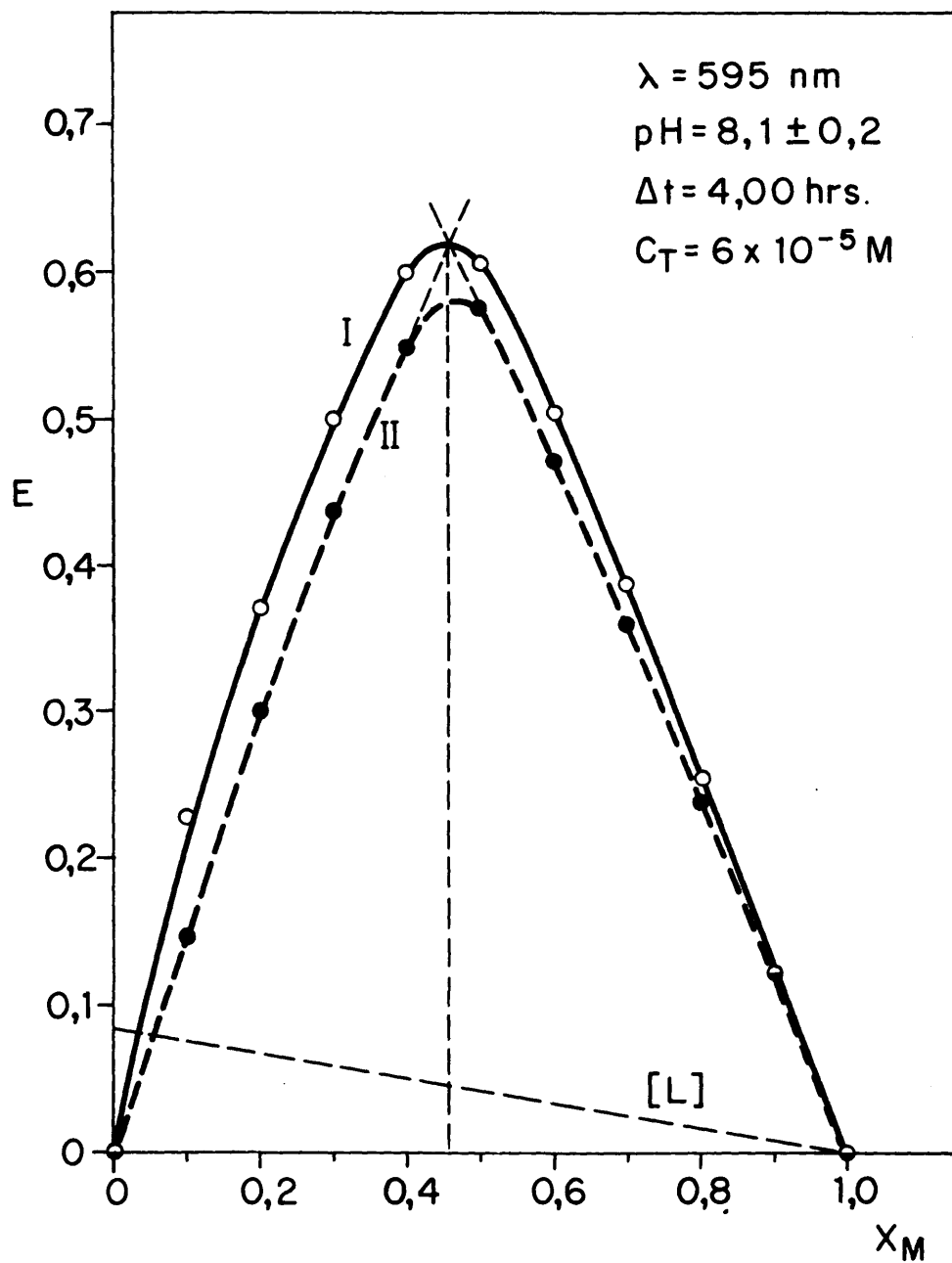


FIGURA 4

pina (2 ml. de concentración 2,5 M), prescindiendo de considerar a ésta en calidad de tercer ligando.

Para la preparación de la primera serie de muestras, se varió la concentración de paladio desde $0,58 \cdot 10^{-5} M$ hasta $5,82 \cdot 10^{-5} M$ y se mantuvo una concentración de cincón constante igual a $1,74 \cdot 10^{-4} M$ (correspondiente a un exceso $C_L = 3C_M$, siendo C_M la máxima concentración de paladio empleada). Las intensidades de las disoluciones obtenidas a $600 m\mu$ se midieron frente a un blanco de reactivo con una concentración igual a la empleada en la preparación de las muestras y se representó gráficamente E vs. concentración de paladio (fig. 5-II).

De forma análoga, se preparó otra serie de muestras, sólo que en este caso se varió la concentración de cincón desde $0,36 \cdot 10^{-5}$ hasta $5,85 \cdot 10^{-5} M$ y se mantuvo constante la de paladio ($1,74 \cdot 10^{-4} M$). Las disoluciones obtenidas se midieron frente a un blanco de agua en la misma longitud de onda y se representaron en la misma gráfica anterior, los valores E vs. concentración molar de cincón (fig. 5-I).

En dicha figura puede observarse que la pendiente de la recta II es un poco menor que la de la recta I, lo cual es posible explicar satisfactoriamente, si se considera que se emplea un filtro de reactivo con una cantidad de éste, mayor que la que realmente contienen las muestras, pues se prescinde de considerar al ligando que ha formado complejo, con lo que la intensidad medida es ligeramente menor que la intensidad real. A medida que aumenta la concentración del complejo formado, el error contenido es mayor, por lo que la recta obtenida se inclina un poco y su pendiente es menor.

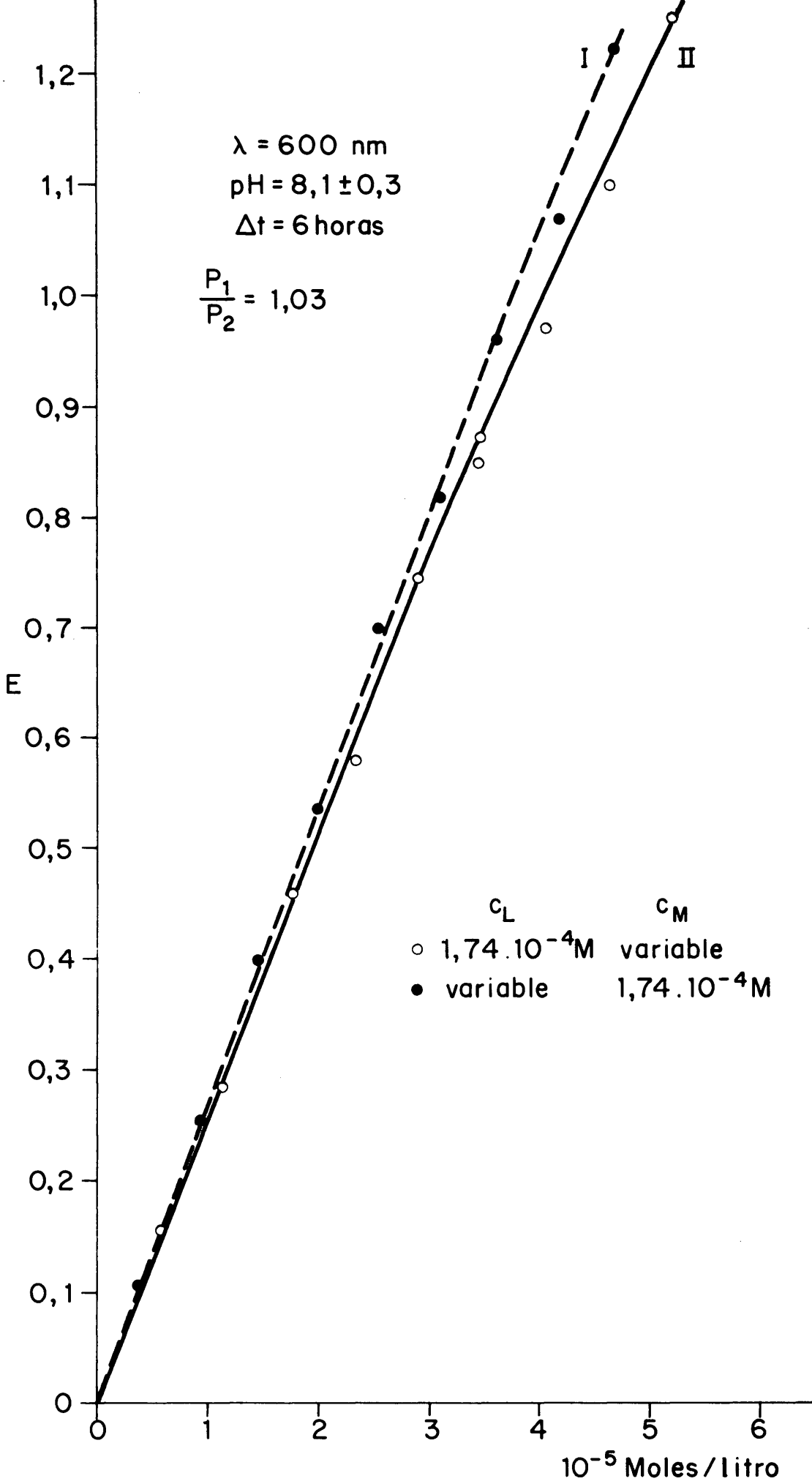


FIGURA 5

tensidad medida es ligeramente menor que la intensidad real.

A medida que aumenta la concentración del complejo formado, el error cometido es mayor, por lo que la recta obtenida se inclina un poco y su pendiente es menor.

De cualquier forma, las pendientes de las dos rectas obtenidas son prácticamente iguales y el valor de la relación - existente entre ambas, corresponde únicamente para un comple--jo de tipo ML.

5,7. Cálculo de las constantes aparentes de equili-
brio de los complejos.

A partir de las gráficas de relación molar, se caloularon las constantes aparentes de formación e inestabilidad del complejo. Para ello, se sustituyeron en la ecuación de la ley - de acción de masas los valores correspondientes a las concen--traciones de complejo, paladio y cincón libres existentes en - equilibrio en el punto de composición estequiométrica del com-plejo. Los valores obtenidos de esta foma se encuentran en la tabla I.

A partir de las gráficas obtenidas para las diversas series de variaciones continuas realizadas, variando en cada - serie el valor de la concentración total del complejo, se llevó a cabo el cálculo del grado de disociación y de la constante aparente de inestabilidad del complejo, así como de la constante aparente de formación del mismo, extrapolando para ello las dos ramas de la función representada hasta alcanzar el punto de intersección de las mismas, que correspondería aproximadamente al valor de la absorbancia del complejo que se obtendría en el caso de que el complejo fuese infinitamente estable,

es decir, cuando el grado de disociación del mismo fuese cero. Los valores obtenidos en los tres casos considerados se encuentran representados en la tabla I.

Finalmente el método de absorciones proporcionales propuesto por BUDESINSKY (33), se llevó a cabo determinando la proporcionalidad existente entre la absorbancia de dos muestras del complejo con concentraciones de $2 \cdot 10^{-5}$ M y $1 \cdot 10^{-5}$ M, empleando un exceso fijo de urotropina en ambos. Previamente se determinó empíricamente la cantidad de sosa requerida para obtener un pH igual a 7,5 (puesto que como ya se ha dicho con anterioridad, la capacidad de tamponamiento de la urotropina es poco satisfactoria, por lo que es necesario neutralizar la acidez libre que acompaña al catión). La intensidad de las disoluciones obtenidas se midió en la longitud de onda de 595 nm frente a un blanco de reactivo con las mismas concentraciones empleadas en la preparación de las muestras.

De forma análoga, se repitió la experiencia anterior para valores de pH igual a 7,7 y 7,9 respectivamente. Los valores de pK obtenidos en las tres experiencias hechas, mediante el empleo de la tabla calculada por BUDESINSKY (33), se encuentran en la tabla I .

Adicionalmente, se trató de determinar la constante de inestabilidad del complejo por otro método, basado en el control espectrofotométrico de la variación del grado de disociación del complejo (medida de la absorbancia del mismo) en función de la disolución; partiendo para ello de una disolución madre del complejo preparada con soluciones equimoleculares de cincón y de paladio (II), que posteriormente se pasó a través de una resina de intercambio iónico con el fin de eliminar

cualquier concentración de Pd (II) en exceso y se diluyó con una disolución de urotropina (pH=8) hasta una relación 1:10 - con respecto a la concentración total inicial del complejo. Sin embargo, la perfecta linealidad exhibida por la función E vs. dilución así obtenida para la serie de diluciones preparada, indicó claramente la gran estabilidad del complejo frente a la dilución, imposibilitando así la aplicación del método de la dilución para la finalidad perseguida.

5,8 Comprobación de la ley de BEER.

En matraces aforados de 10 ml., se prepararon dos series de muestras, ambas con un exceso de urotropina constante (2 ml. de solución 2,5 M). Se varió la concentración de Pd (II) desde 0,2 hasta 6 ppm. y se utilizó un exceso de cincón de 2,5 y 10 respectivamente. Se midió la intensidad de absorción de las disoluciones empleando como blanco el exceso correspondiente en cada serie, efectuando las medidas en las condiciones óptimas de longitud de onda, pH y tiempo. Al representar gráficamente la función E vs. concentración de Pd (II), se demostró que en el rango de concentraciones estudiadas, el complejo se ajusta perfectamente a la Ley de BEER.

5,9. Determinación del signo de la carga del complejo.

En un matraz aforado de 25 ml. se preparó una disolución del complejo con una concentración del reactivo $C_L = 3,5 \cdot 10^{-5} M$ y un exceso de Pd (II) ($C_M = 1,05 \cdot 10^{-4} M$). Al cabo de 4 horas de haber sido preparada la disolución, se tomaron dos alícuotas de 10 ml. c/u, las cuales se hicieron pasar a través de dos columnas de intercambio iónico -catiónico y aniónico respectivamente- (preparadas previamente cada una de ellas con un exceso de resi-

Tabla I. Valores de las constantes aparentes de equilibrio del sistema complejo Cincón/Pd (II)

Método empleado	Condiciones	Concentraciones molares utilizadas.	Constantes de formación	Constante de inestabilidad.	pH empleado	pK
Relación molar	C_M/C_L	$C_L=3,4 \cdot 10^{-5}$ $C_M=\text{variable}$	$3,78 \cdot 10^6$	$2,67 \cdot 10^{-7}$	$8,1 \pm 0,2$	6,
Relación molar	C_L/C_M	$C_M=2,9 \cdot 10^{-5}$ $C_L=\text{variable}$	$7,70 \cdot 10^6$	$1,29 \cdot 10^{-7}$	$8,1 \pm 0,2$	6,
Variaciones continuas	$C_L+C_M=C_T$ $C_T=\text{Cte}$	$C_T=8 \cdot 10^{-5}$	$1,25 \cdot 10^6$	$7,97 \cdot 10^{-7}$	$8,1 \pm 0,2$	6,
Variaciones continuas	$C_L+C_M=C_T$ $C_T=\text{Cte}$	$C_T=6 \cdot 10^{-5}$	$1,46 \cdot 10^6$	$6,83 \cdot 10^{-7}$	$8,1 \pm 0,2$	6,
Variaciones continuas	$C_M+C_L=C_T$ $C_T=\text{Cte}$	$C_T=4 \cdot 10^{-5}$	$1,76 \cdot 10^6$	$5,68 \cdot 10^{-7}$	$8,1 \pm 0,2$	6,

Tabla I (Continuación).

Absorciones proporcionales	$C_M = C_L = C_{ML}$	$C_{ML} = 2 \cdot 10^{-5}$ $C_{ML} = 1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^{-6}$	7,5	6,0
Absorciones proporcionales	$C_M = C_L = C_{ML}$	$C_{ML} = 2 \cdot 10^{-5}$ $C_{ML} = 1 \cdot 10^{-5}$	$1,58 \cdot 10^6$	$6,33 \cdot 10^7$	7,7	6,2
Absorciones proporcionales	$C_M = C_L = C_{ML}$	$C_{ML} = 2 \cdot 10^{-5}$ $C_{ML} = 1 \cdot 10^{-5}$	$8,49 \cdot 10^5$	$1,17 \cdot 10^{-6}$	7,9	5,92
Valor medio						$6,25 \pm 0,35$

na suficiente para conseguir, cuando ocurriese, la retención cuantitativa del complejo). Se observó que en el líquido efluente de la columna de la resina aniónica, no aparecía ninguna traza del complejo, habiendo quedado éste retenido en la columna; mientras que pasaba totalmente a través de la resina catiónica. Consecuentemente con estos resultados se deduce que su carga es negativa.

5,10. Estudio de diversos agentes complejantes sobre el sistema complejo cincón/paladio (II).

El valor de la constante de estabilidad del complejo EDTA/Pd(II), es conocido (37) y considerablemente mayor que el obtenido por nosotros para el complejo cincón/paladio (II) estudiado. Por lo tanto, se trató de usar EDTA como agente desacomplejante del mismo, para una posible aplicación futura del complejo ~~de~~ de complexometría.

Para ello, se tomaron 10 ml. de una solución del complejo con una concentración de $3 \cdot 10^{-5} M$ y se le añadió un volumen de EDTA 0,1M, calculado de forma tal de tener un exceso 10 con respecto al complejo ($3 \cdot 10^{-4} M$). Los resultados obtenidos fueron negativos, observándose que no se destruye el complejo. Sin embargo, se observó que si se añade el EDTA antes de adicionar el catión, no se forma el complejo de color azul.

Análogamente se estudió, de forma cualitativa, el efecto del cianuro sobre el complejo. En este caso, se observó una destrucción parcial de dicho complejo cuando se añadió el cianuro una vez formado éste. Cuando el cianuro fué adicionado antes de añadir el catión se observó una formación parcial del complejo cuando el exceso empleado fué pequeño (2-8); pero cuan

do el exceso añadido fué mayor (10 a 20), no se observó formación de complejo entre el cincón y el paladio (II).

Finalmente se estudió el efecto del formaldehído para la destrucción del complejo cianurado del paladio (la formación del cual destruye e inhibe la reacción entre el cincón y el Pd (II)). Se observó que al añadir formaldehído sobre todas las --muestras anteriores (añadido el cianuro antes o después de la formación del complejo cincón/Pd (II)), vuelve a aparecer el --complejo de color azul al cabo de cinco horas, en todos los casos excepto en el que se usó un exceso de 10-20 de cianuro y --se adicionó éste antes de añadir el catión.

Todos los ensayos anteriores se llevaron a cabo de una forma cualitativa, dejándose el estudio cuantitativo para una --futura investigación sobre interferencias y puesta a punto de un método analítico para la determinación de paladio en presencia de otros cationes.

6. INVESTIGACION DEL SISTEMA COMPLEJO CINCON/COBRE (II)

6,1. Antecedentes.

El complejo formado entre el cincón y el cobre (II), había sido previamente investigado por YOE y RUSH (14). Sin embargo, el propósito de estos autores era estudiar el cincón como reactivo para el análisis fotométrico de cinc, ya sea éste se encontrase sólo o en presencia de cobre (II) por lo que todas sus experiencias estuvieron encaminadas a la búsqueda de las condiciones óptimas en donde se obtuviese la máxima sensibilidad con la mínima interferencia entre ambos cationes.

En la presente memoria se han estudiado los complejos más interesantes que forma el cincón con diversos cationes desde un punto de vista totalmente diferente. Se ha tratado de encontrar las condiciones óptimas para la formación de las especies complejas, estudiar la influencia de diversos tampones, establecer la relación estequiométrica de los complejos, estudiar la cinética de la reacción, etc., tratando de establecer, basándose en los resultados obtenidos, una hipótesis sobre la posible o posibles estructuras de los complejos estudiados. Por lo anteriormente expuesto era interesante estudiar el complejo cincón/cobre (II) desde el punto de vista, por lo que, haciendo caso omiso de la escasa bibliografía encontrada sobre él, se procedió a su estudio, siguiendo el mismo sistema empleado en los demás complejos.

6,2. Estudio cualitativo previo de la reacción.

Mediante ensayos en placa de gotas, se realizó el estudio

dio cualitativo previo de la reacción entre el cincón y el cobre (II), encontrándose que se obtiene un complejo de color azul intenso en la zona de pH comprendida entre 1 y 12, siendo el color más intenso a pH superiores a 5. El límite de detección visual del complejo se calculó en un tampón $\text{HClO}_4/\text{NH}_4\text{OH}$ de pH igual a 9,0 mostrando un pD igual a 6,7. No obstante puede apreciarse claramente que la intensidad del color no se ve afectada por el empleo de tampones diferentes.

6,3. Espectros de absorción del reactivo puro y de sus complejos con cobre (II) en diversos medios tamponados.

El estudio del espectro de absorción del reactivo en medio $\text{HClO}_4/\text{NH}_4\text{OH}$ de pH igual a 9,5 mostró, al efectuar las medidas frente a un blanco de agua, un máximo de absorción en la zona de longitud de onda comprendida entre 490 y 510 nm. El espectro de absorción del complejo formado entre el reactivo y un exceso de cobre (II), efectuando las medidas de intensidad con el mismo blanco, muestra un máximo de absorción en 600-605 nm, que corresponde a un desplazamiento batocrómico de 95 nm con respecto al máximo de absorción del reactivo puro. Los espectros de absorción del reactivo obtenidos en otros medios tamponados (imidazol/ac. perclórico y urotropina/NaOH) muestran el máximo de absorbancia en la longitud de onda de 600-605 nm.

6,4. Influencia del pH.

Como consecuencia de los resultados obtenidos en el examen cualitativo previo y con el objeto de variar y controlar la zona de pH comprendida entre 1 y 12 se prepararon tampones diferentes que cubriesen dicha zona de pH. Se preparó una serie de muestras del complejo en condiciones de exceso de ca

ción, utilizando en cada una de ellas un tampón de pH diferente y las mismas concentraciones de cincón y Cu (II) en todas ellas. Los tampones empleados se prepararon a base de concentraciones variables de las siguientes mezclas reguladoras:

AcCl₃/NaOH, Cl-CH₂ - COOH/NaOH, biftalato /NaOH, urotropina/
HClO₄ y urotropina/NaOH (Ac = Acetato).

Al efectuar las medidas de intensidad frente a un blanco agua, en la longitud de onda de 605nm se observó que la intensidad aumentaba gradualmente para valores de pH comprendidos entre 1 y 5, obteniéndose para pH superiores (entre 5 y 10,5) la misma absorbancia del complejo, la cual es independiente del tampón empleado (fig. 6). A pH superiores a 10,5 se observa un ligero aumento de la intensidad, lo cual es posible atribuir a la formación del complejo amoniacal del Cu (II) en exceso, ya que el tampón empleado en esta zona -por tener una capacidad de tamponamiento satisfactoria- es HClO₄/NH₄OH.

Consecuentemente, las experiencias posteriores se hicieron manteniendo un pH de $8 \pm 1,5$ y empleando ácido perclórico/hidróxido amónico, como solución reguladora del pH.

6,5. Estudio cinético de la reacción.

Para realizar el estudio cinético de la reacción de formación de color, se prepararon dos muestras del complejo empleando como tampón HClO₄/NH₄OH de pH igual a 7,0. Para la preparación de la primera de ellas, se utilizó un exceso de cincón y para la segunda un exceso de cobre. Las medidas de la absorbancia se efectuaron en ambos casos, frente a un blanco de agua, en la longitud de onda de 605nm y a intervalos de tiempo regulares entre 0 y 48 horas. Las funciones obtenidas al representar E vs. tiempo son -

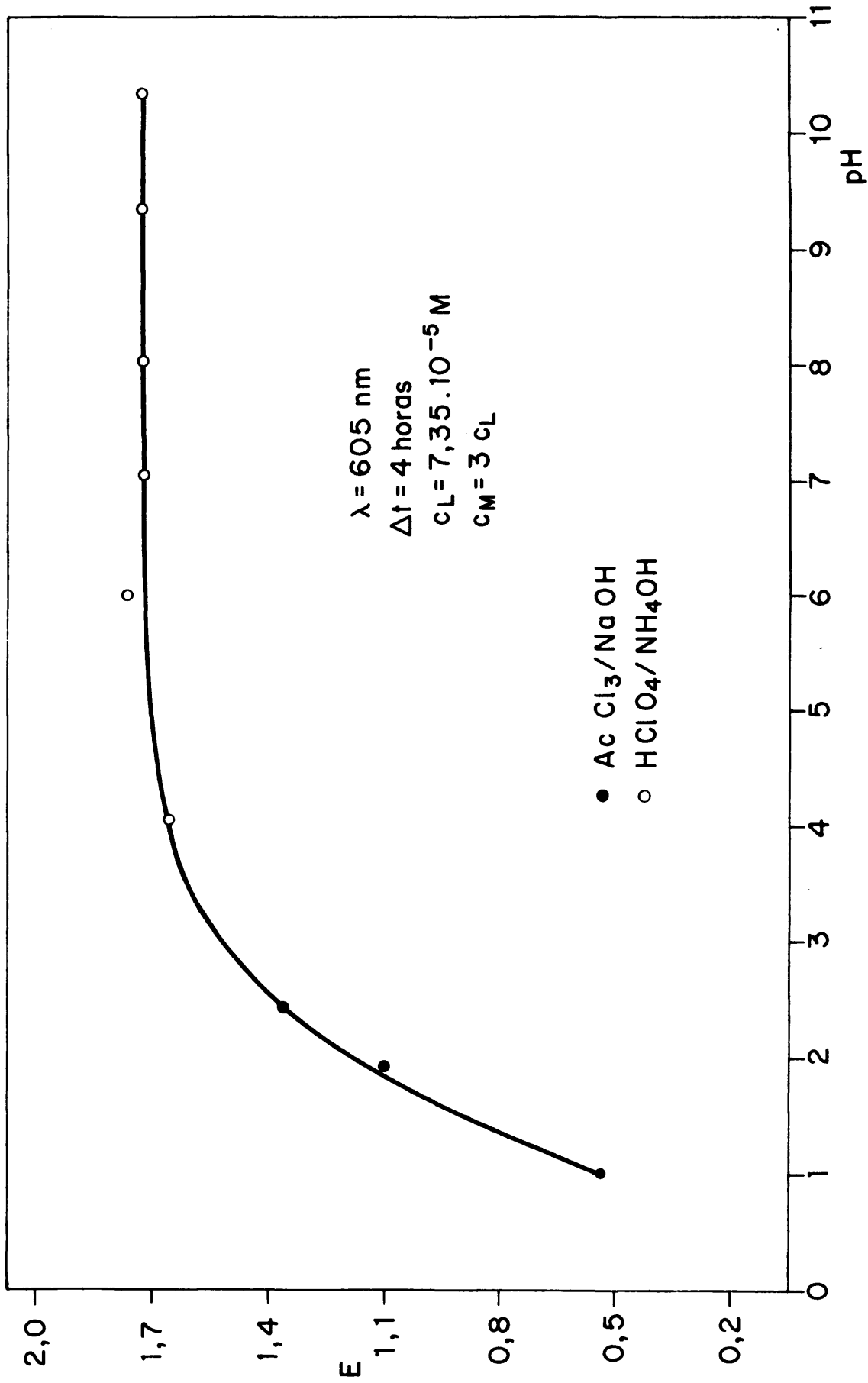


FIGURA 6

iguales (fig. 7), observándose que cuando el complejo se forma en exceso de catión, la absorbancia de la disolución permanece constante durante 48 horas. Cuando, por el contrario, se forma en exceso de ligando (en este caso la absorbancia medida es ligeramente mayor que en el caso anterior, debido a la absorción del ligando en exceso), se observa un decrecimiento de la intensidad de 3 % desde las 12 hasta las 48 horas, atribuible a la inestabilidad del cincón.

6,6. Influencia del orden de adición de reactivos.

Al igual que en el caso de paladio, la reacción de formación del color no se ve afectada por el orden de adición de los reactivos. De cualquier forma, el orden sistemáticamente empleado fué: tampón ($\text{HClO}_4/\text{NH}_4\text{OH}$), cincón y cobre. Una vez adicionados los reactivos, las muestras se aforaron con agua destilada y se homogeneizaron antes de proceder a medir su intensidad.

6,7. Estudio de la estequiometría del complejo.

Para establecer la composición estequiométrica del complejo cincón/cobre (II), se emplearon los métodos de la relación molar, variaciones continuas y relación de pendientes. El estudio se completó realizando la técnica de "filtrado" del espectro del complejo formado en exceso de ligando, frente a blancos variables de reactivo.

Para la realización del método de la relación molar, se prepararon dos series de muestras empleando como tampón $\text{HClO}_4/\text{NH}_4\text{OH}$ (pH=9,5). En la primera serie se utilizó una concentración fija de cincón igual a $3,56 \cdot 10^{-5} \text{M}$ y se varió la concentración de cobre de tal forma que la relación C_M/C_L variase de 0,1 en -

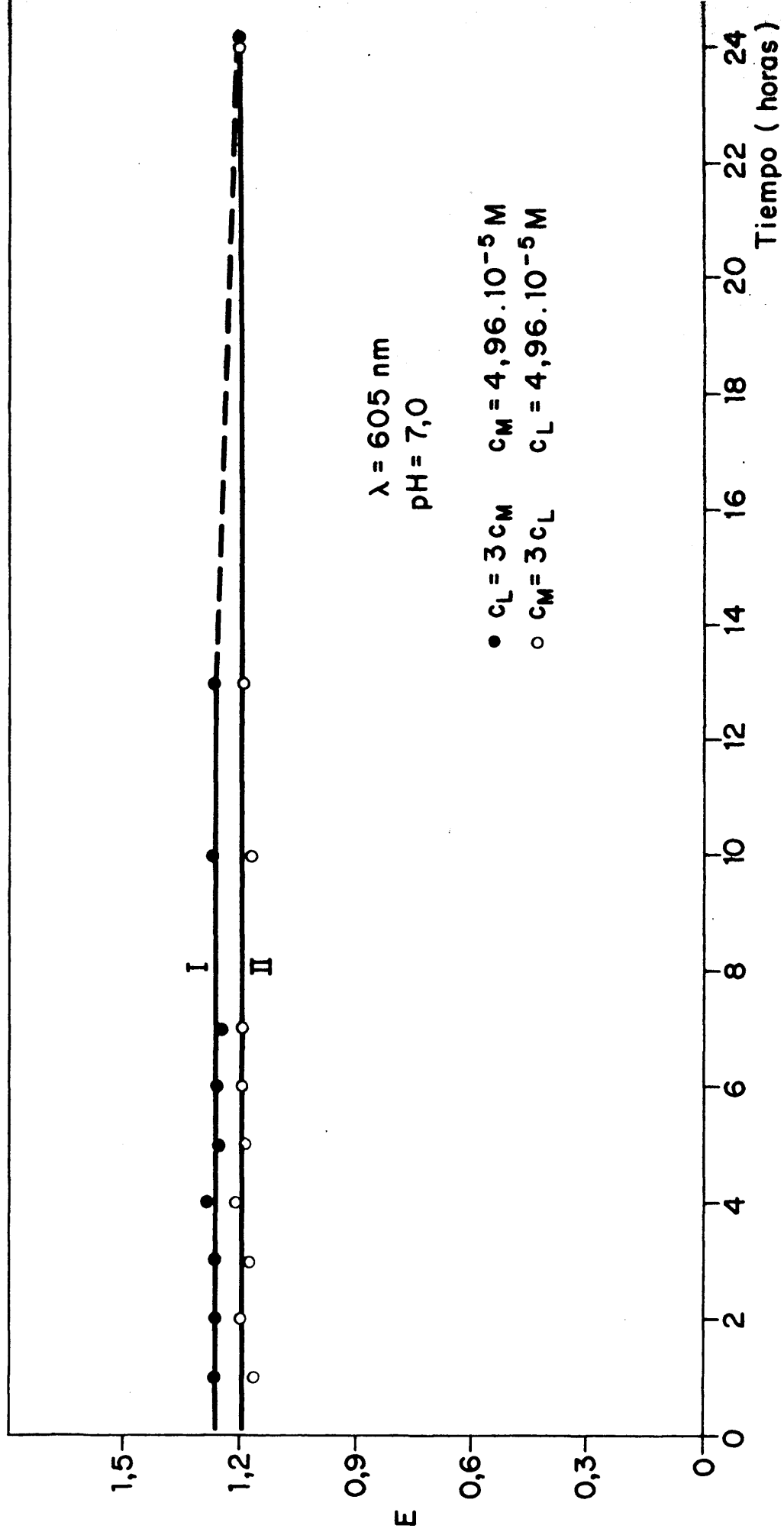


FIGURA 7

0,1 unidades desde 0,1 hasta 2,0. En la segunda, se utilizó una concentración de cobre constante ($3,49 \cdot 10^{-5} M$) variándose en este caso la concentración de cincón de forma que fuese la relación C_L/C_M la que variase desde 0,1 hasta 2,0. Las disoluciones obtenidas se midieron frente a un blanco de agua, en la longitud de onda de $605 m\mu$ y se representaron gráficamente las absorbancias obtenidas vs. relación molar C_L/C_M (fig.8) o C_M/C_L (fig. 9) en las cuales puede observarse que el complejo se encuentra muy poco disociado. Sin embargo, se halló el punto de intersección de las dos ramas de las funciones representadas, mediante una pequeña extrapolación de ellas. La composición estequiométrica del complejo se encuentra en las relaciones $C_L/C_M=0,98$ y $C_M/C_L=1,03$ que corresponden a una relación metal:ligando 1:1. En ambos casos se efectuaron las correcciones necesarias debidas a la absorción propia del ligando libre, la cual se determinó experimentalmente midiendo, frente a blanco agua, las mismas concentraciones de cincón empleadas en la preparación de las muestras de la serie (línea de trazos discontinuos en la parte inferior de la gráfica).

El método de variaciones continuas se efectuó preparando dos series de muestras con una concentración total de $6,96 \cdot 10^{-5} M$ y $3,48 \cdot 10^{-5} M$ respectivamente (calculadas previamente con vistas a obtener una absorbancia máxima aproximada de 0,4 y 0,9 respectivamente).

Las muestras de las dos series, se prepararon utilizando soluciones equimoleculares de cincón y cobre variando, en cada caso, adecuadamente los volúmenes de una y otra, de forma tal que la fracción molar del cobre con respecto a la concentración

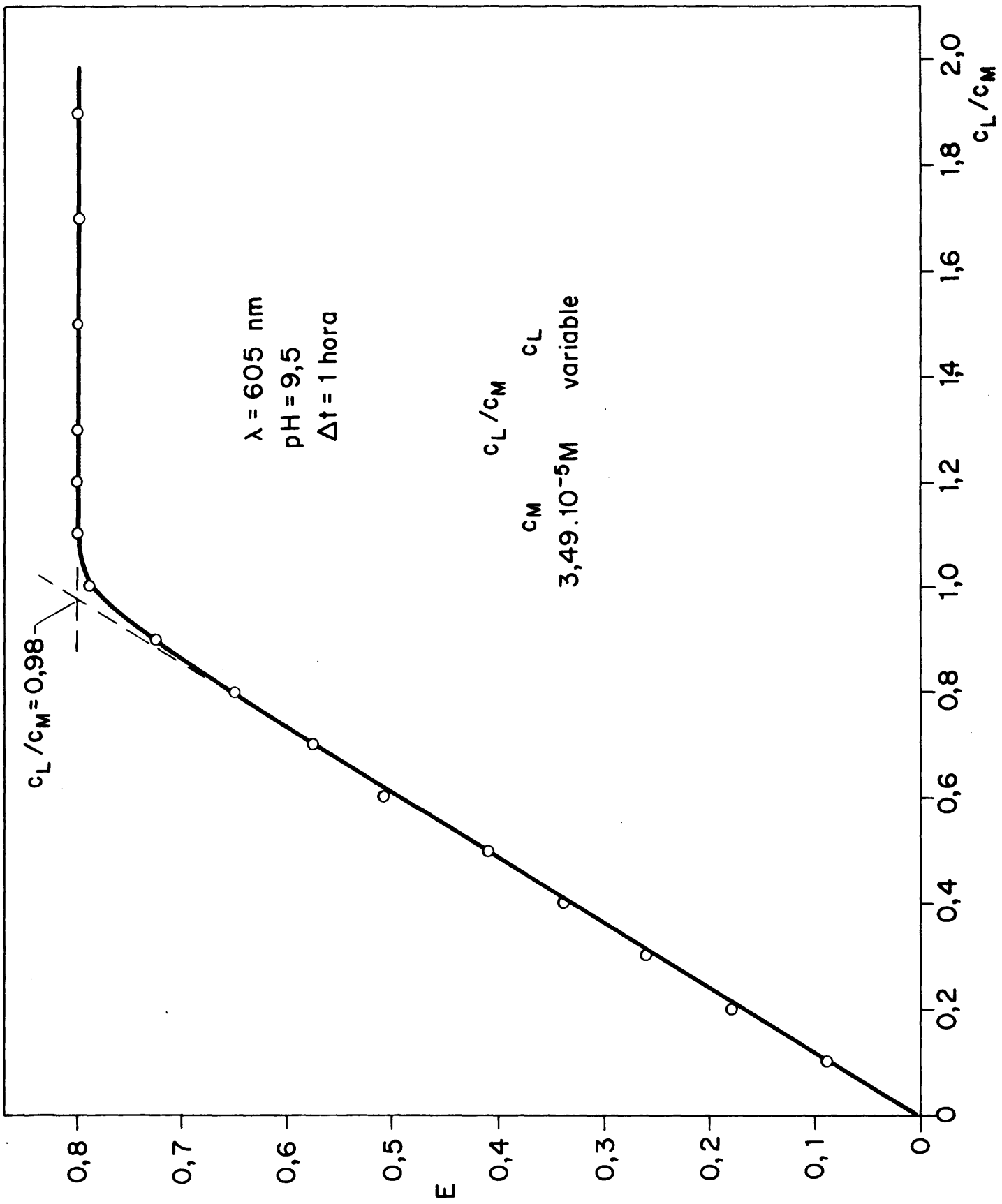


FIGURA 8

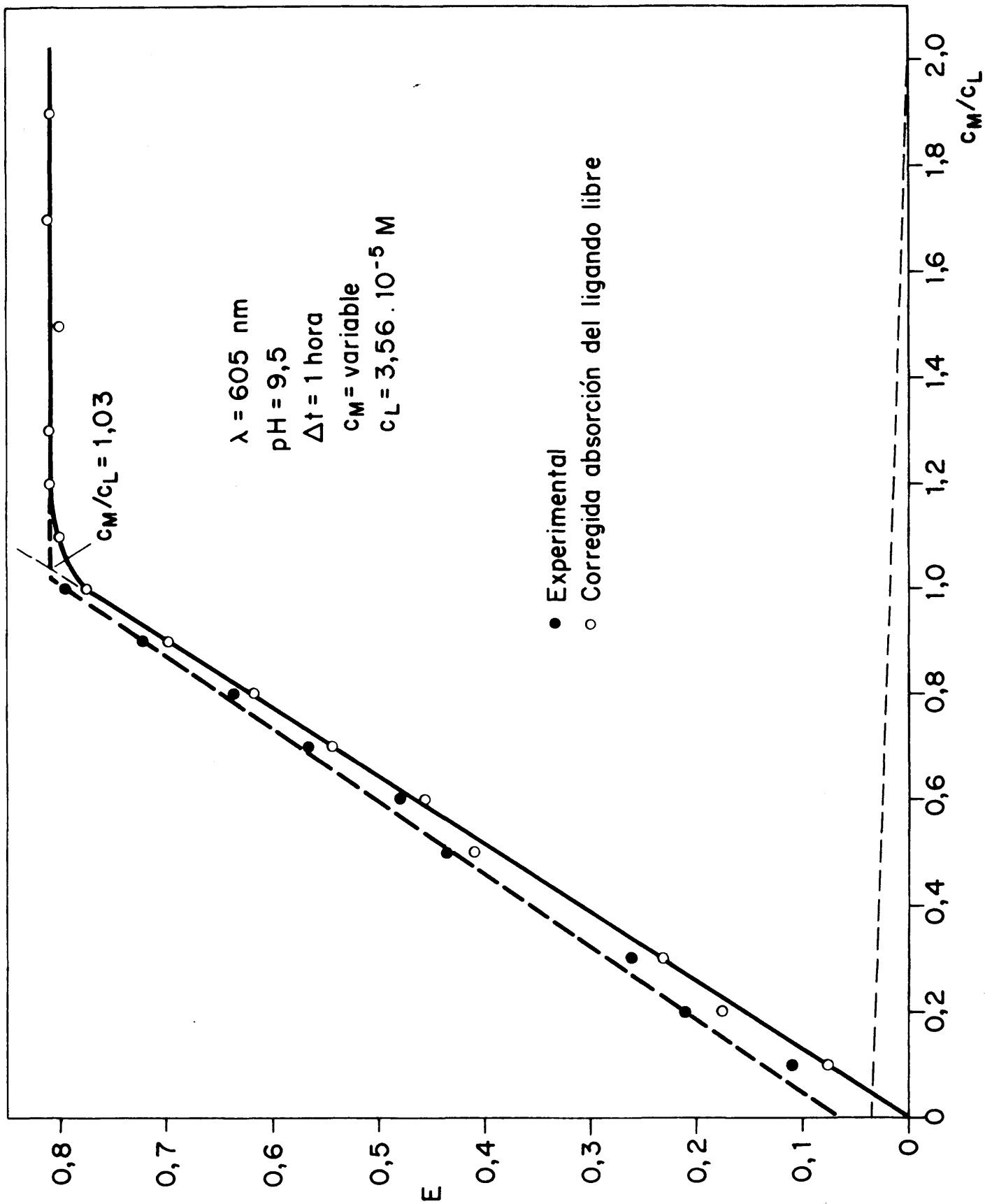


FIGURA 9

molar total (que debe ser igual en todo a las muestras preparadas) variase de 0,1 en 0,1 unidades, desde 0,1 hasta 1.

Las disoluciones obtenidas se midieron frente a una blanco de agua en la longitud de onda de 605mμ efectuando las correcciones necesarias debidas a la absorción del ligando libre.

En ambos casos, se encontró que la intensidad de las disoluciones es máxima, cuando la fracción molar del Cu (II) - con respecto a la concentración molar total es igual a 0,5, es decir, para una composición estequiométrica metal:ligando 1:1. Debido a que la estabilidad del complejo cincón cobre (II) es bastante grande, las dos ramas de la función E vs. X_M representada (fig. 10), se aproximan en ángulo bastante agudo y no fué necesario recurrir a la extrapolación de las curvas.

Finalmente para completar el estudio de la relación estequiométrica se efectuó la técnica del "filtrado" del complejo formado en presencia de un exceso de ligando ($C_L = 5 C_M$), -- frente a blancos de reactivo con concentraciones variable calculadas para el exceso de cincón que quedaría libre, si el complejo tuviese la relación estequiométrica ML, ML_2 y M_2L . Los espectros de absorción obtenidos, se compararon con el espectro del complejo registrado en condiciones de exceso de catión y se encontró que este último y el obtenido al emplear el filtro de cincón correspondiente a la estequiometría ML (fig. 11-III) son sumamente parecidos. Por otra parte, los coeficientes de extinción molar calculados a partir de las absorbancias respectivas, también coinciden para estos dos espectros ($\epsilon = 2,4 \cdot 10^4$).

El método de HARVEY y MANNING de la relación de pendientes se llevó a cabo de la siguiente forma: Se preparó una -

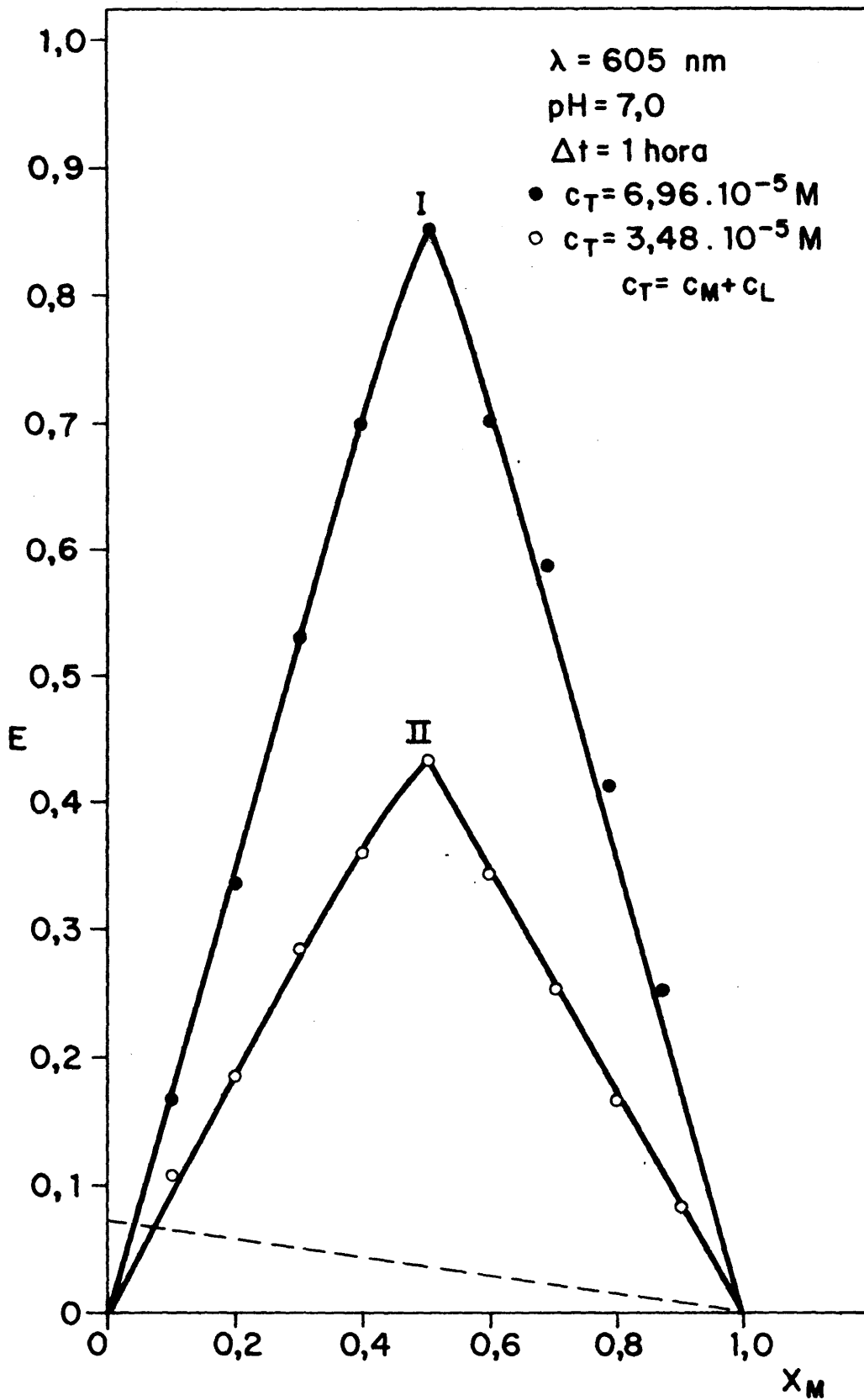


FIGURA 10

serie de muestras con una concentración variable de cobre (desde $0,2 \cdot 10^{-5} M$ hasta $4,3 \cdot 10^{-5} M$) y una concentración de cincón de $1,32 \cdot 10^{-4} M$ correspondiente a un exceso $C_L = 3C_M$, siendo C_M la máxima concentración de cobre empleada). Las soluciones obtenidas se midieron frente a blanco de la misma concentración de cincón empleada en la preparación de las muestras de la serie, en la longitud de onda de medida. Se representó gráficamente la función E vs. concentración molar de cobre (fig. 12-II).

De forma análoga, se preparó otra serie de muestras - en las que se mantuvo constante una concentración de cobre igual a $1,32 \cdot 10^{-4} M$ y se varió adecuadamente la concentración de cincón desde $1,40 \cdot 10^{-5} M$ hasta $4,40 \cdot 10^{-5} M$. Las muestras así preparadas - se midieron frente a un blanco agua en la misma longitud de onda de $605 nm$ y se representaron gráficamente los valores de las absor**u**ncias obtenidas en función de las concentraciones de cincón empleadas en cada caso (fig. 12-I).

Puede observarse que en la figura 12, la recta II tiene una pendiente ligeramente menor que la recta I lo cual es fácilmente explicable por las mismas consideraciones que en el caso del complejo cincón/Pd (II), es decir, esto es debido a la -- falta de precisión en la corrección de la absorción propia del -- ligando en exceso). Sin embargo, las pendientes son prácticamente iguales, hallándose una relación $M/L=1,07$.

De los resultados obtenidos por todos los métodos empleados, queda suficientemente probado que la estequiometría cincon/Cu (II) del complejo, es del tipo ML.

6,8. Cálculo de las constantes aparentes de equilibrio del complejo.

El valor de las constantes de inestabilidad y forma-

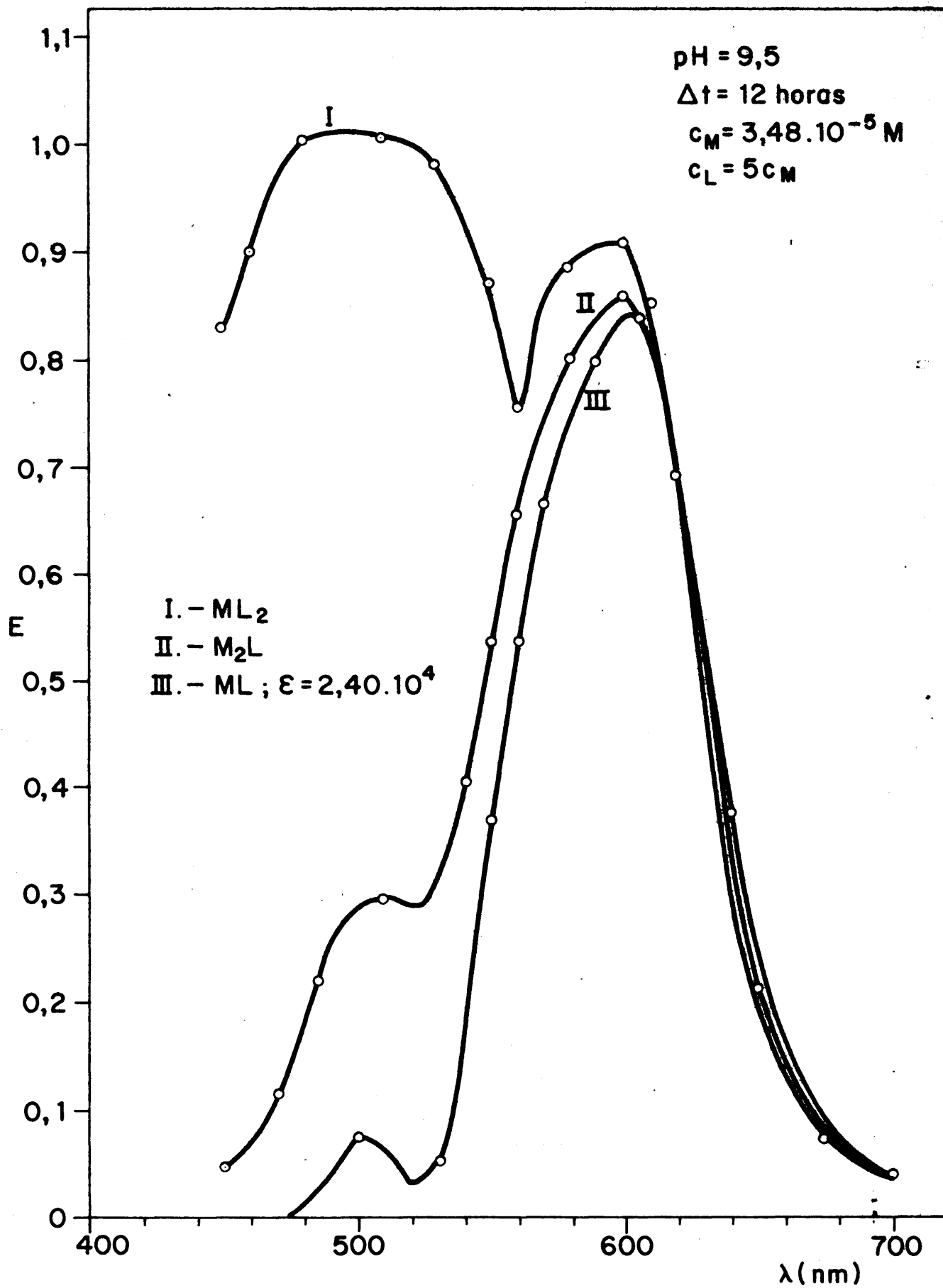


FIGURA 11

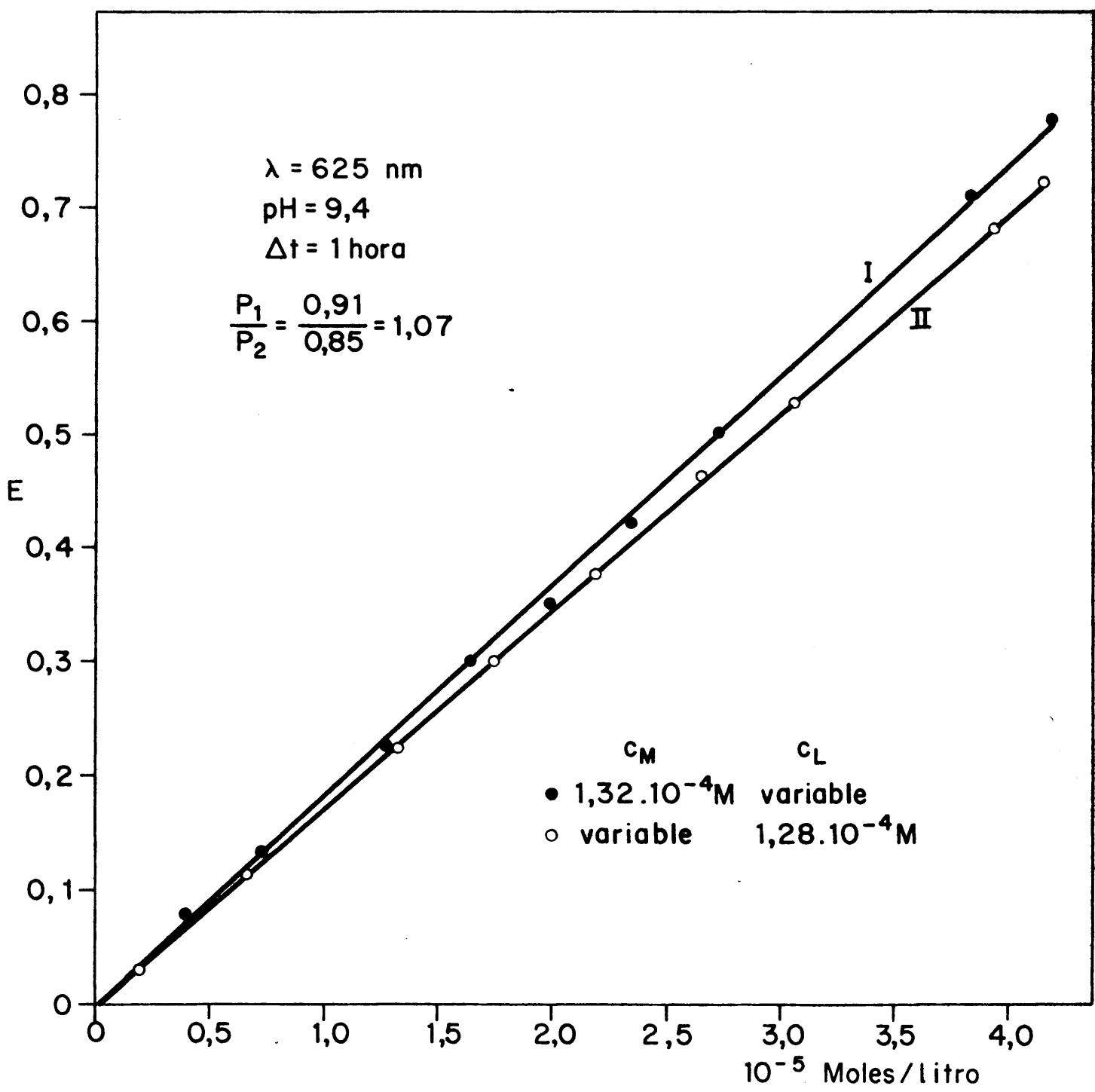


FIGURA 12

ción aparentes del complejo Cincón/cobre (II), se determinó a partir de las gráficas de relación molar y por el método de absorciones proporcionales propuesto por BUDESINSKY (33). El valor de la constante no pudo ser calculado a partir de las gráficas de variaciones continuas, ya que, como se ha indicado -- con anterioridad, el complejo es bastante fuerte y las dos ramas obtenidas al representar E vs. fracción molar de cobre se aproximan en un ángulo tan agudo que no es necesaria la extrapolación de las mismas para encontrar el punto de intersección, por lo que no es posible calcular la disociación del complejo.

A partir de las gráficas de relación molar, solo fué necesaria una pequeña extrapolación de las dos ramas de las funciones obtenidas al representar E vs. relación molar. Se calcularon, de la forma usual, los valores de las concentraciones del complejo, cincón y cobre existentes en equilibrio en el punto de intersección, es decir, en el punto de composición estequiométrica del complejo. Dichos valores, se sustituyeron en la ecuación de la ley de acción de masas, obteniéndose para las constantes de formación e inestabilidad aparentes, los valores representados en la tabla (II).

Siguiendo el método propuesto por BUDESINSKY, se prepararon tres pares de muestras del complejo con valores de pH diferentes para cada par de muestras (7,5, 8,5 y 9,5 respectivamente). Las concentraciones de cincón y cobre empleadas fueron como siempre $2 \cdot 10^{-5} M$ y $1 \cdot 10^{-5} M$. Se determinaron las relaciones existentes entre las absorbancias medidas para cada par de muestras frente a un blanco de reactivo de la misma concentración en la longitud de onda de 605nm.

Con los valores E_2/E_1 así obtenidos y empleando la tabla teórica calculada por el autor, se encontraron los valores de pK mostrados en la tabla (en la cual se dan también los valores de las constantes de equilibrio aparentes que corresponden a dicho pK) pudiendo observarse en ella, la existencia de discrepancias entre dichos valores, Nosotros hemos observado y comprobado que el método propuesto por BUDESINSKY se aplica con un éxito mayor a la determinación de las constantes de formación de complejos más débiles (pK <6,0) puesto que la diferencia -- existente entre los valores de la relación E_2/E_1 para complejos más fuertes son tan pequeñas, que el mínimo error experimental (bien sea personal o de instrumentación) ocasiona una diferencia notable en el valor del pK.

6,9. Verificación de la ley de BEER.

Se preparó una serie de muestras en matraces aforados de 10 ml. con concentraciones de cobre variables desde 2 hasta 45 microgramos, utilizando en todas ellas un exceso constante - de cincón ($C_L = 5 C_M$), siendo C_M la mayor concentración de cobre empleada, es decir, 45 microgramos). Las medidas de la intensidad de las disoluciones así obtenidas, se hicieron en la longitud de onda de 605m μ . Se encontró que desde 2 hasta 25 microgramos, la función obtenida al representar gráficamente E vs. concentración de cobre, se ajusta perfectamente a la ley de BEER sufriendo una desviación a partir de la última concentración indicada (fig. 13).

6,10. Determinación del signo de la carga del complejo.

Se preparó una disolución del complejo con una concentración de cincón igual a $3 \cdot 10^{-5} M$ y una concentración de cobre -

Tabla II. Valores de las constantes aparentes de equilibrio del sistema complejo Cincón/Cu (II).

Método empleado	Condiciones	Concentraciones molares utilizadas	Constante de formación	Constante de inestabilidad	pH empleado	pK
Relación molar	C_M/C_L	C_M =variable $C_L=3,56 \cdot 10^{-5}$	$4,28 \cdot 10^7$	$2,33 \cdot 10^{-8}$	9,5	7,63
Relación molar	C_L/C_M	C_L =variable $C_M=3,49 \cdot 10^{-5}$	$4,41 \cdot 10^7$	$2,26 \cdot 10^{-8}$	9,5	7,64
Absorciones proporcionales	$C_M=C_L=C_{ML}$	$C_{ML}=2 \cdot 10^{-5}$ $C_{ML}=1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^8$	$1 \cdot 10^{-8}$	7,5	8
Absorciones proporcionales	$C_M=C_L=C_{ML}$	$C_{ML}=2 \cdot 10^{-5}$ $C_{ML}=1 \cdot 10^{-5}$	$3,17 \cdot 10^8$	$3,15 \cdot 10^{-8}$	8,5	>8,5
Absorciones proporcionales	$C_M=C_L=C_{ML}$	$C_{ML}=2 \cdot 10^{-5}$ $C_{ML}=1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^{-7}$	9,5	7
Valor medio						$7,5 \pm 0$

de $9 \cdot 10^{-5} M$, empleando para ello un matraz aforado de 25 ml. De la disolución obtenida se tomaron dos partes alícuotas de 10 ml., cada una de las cuales se hizo pasar a través de una columna de intercambio aniónico y catiónico respectivamente (las cuales se prepararon y lavaron adecuadamente con anterioridad calculadndo la cantidad de resina en cada una de ellas con un exceso tal que permitiese la retención total del complejo). Se observó que el complejo pasa libremente a través del lecho de resina catiónica; mientras que, queda retenido en la resina aniónica, es decir, que efectua una permutación aniónica, con lo cual se deduce que la carga del complejo cincón/Cu (II) es negativa.

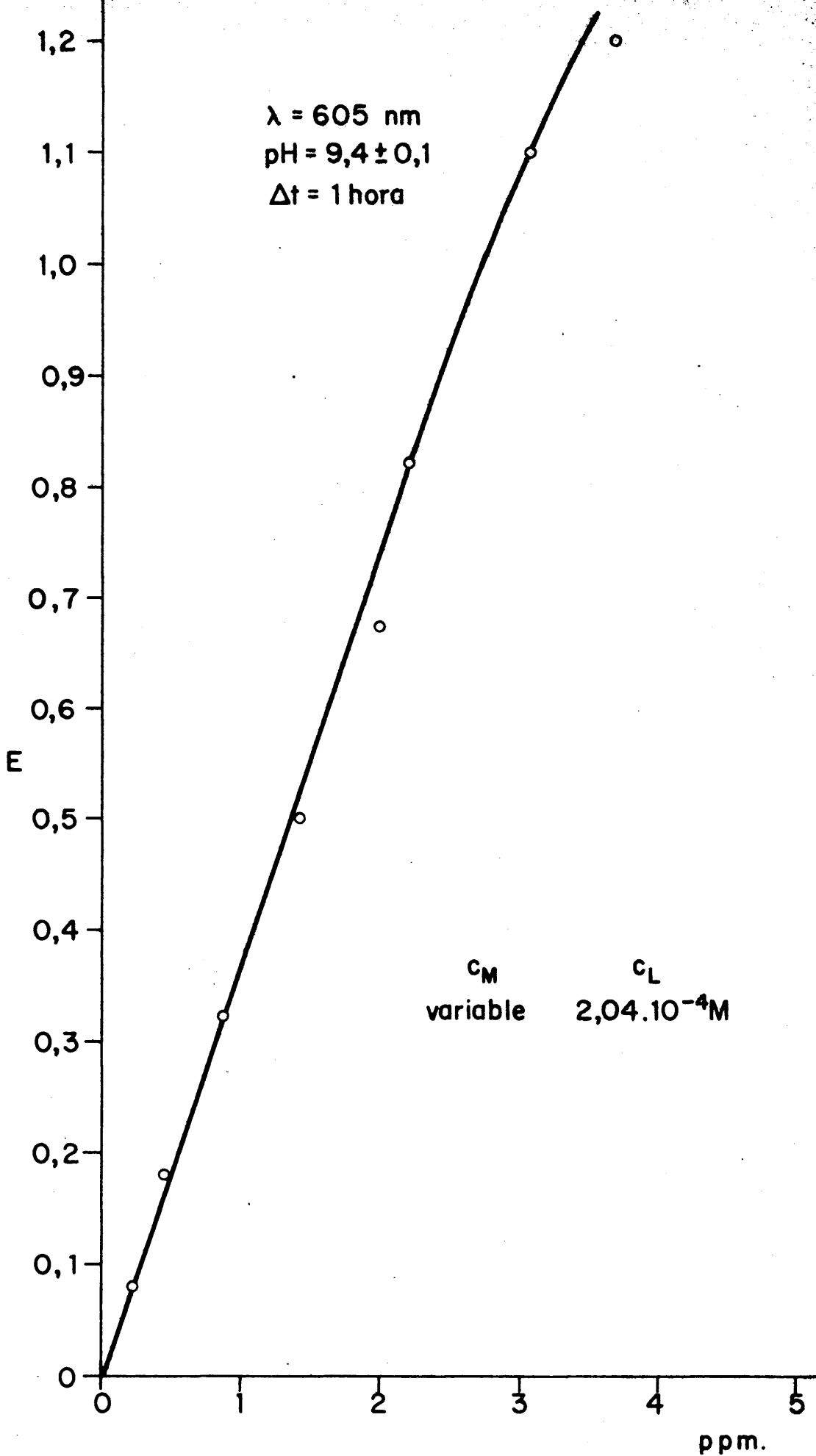


FIGURA 13

7. INVESTIGACION DEL SISTEMA COMPLEJO CINCON/NIQUEL (II).

7,1. Estudio cualitativo previo de la reacción.

El ensayo cualitativo previo de la reacción de formación de la especie compleja cincón/Ni (II), se realizó empleando la técnica de placa de gotas y se encontró que el níquel se combina con el cincón dando un complejo de color violeta en la zona de pH comprendida entre 4 y 11, observándose en este último, la precipitación parcial del $\text{Ni}(\text{OH})_2$ de color verde. El límite de detección visual del complejo, calculado en medio biftalato/NaOH de pH igual a 6,2, mostró un pD de 5,2.

7,2. Espectros de absorción del reactivo y de sus complejos con níquel en diversos medios tamponados.

Al realizar el estudio del espectro de absorción del cincón en medio biftalato/NaOH de pH igual a 6,2, se encontró - que el reactivo tiene un máximo de absorción en la zona de longitud de onda de 475-480nm, efectuando las medidas de la intensidad de absorción frente a un blanco agua (fig. 14-I).

En este mismo medio y utilizando el mismo blanco, el reactivo reacciona con el níquel, en presencia de un exceso de catión, dando lugar a la formación de un color violeta. El espectro de absorción de la disolución obtenida muestra dos máximos, el primero en la longitud de onda de 520nm y el segundo en 665nm (fig. 14-II). Los espectros de absorción obtenidos en medio imidazol/ HClO_4 y urotropina/ HClO_4 , ambos de pH 6,2, muestran los mismos máximos de absorción, en las mismas longitudes de onda.

La interpretación más probable, inferida de los resultados anteriores, es que el níquel reacciona con el cincón, dando lugar a una sola especie compleja cuyo espectro de absorción muestra dos máximos. Sin embargo, cabe también suponer la posibilidad de formación de dos complejos con un solo máximo de absorción cada uno.

En el primer caso, el estudio del complejo puede realizarse efectuando las medidas de la absorbancia en cualquiera de los dos máximos. Sin embargo, es preferible hacerlo en la longitud de onda de 665nm, por haber un desplazamiento batocrómico mayor con respecto al máximo de absorción del reactivo, lo que permite evitar o disminuir los errores debidos a la absorción del ligando libre.

En el segundo caso, se supone la existencia de dos complejos distintos, cada uno de ellos con un máximo de absorción en diferente longitud de onda, por lo que para realizar el estudio de dichos complejos, las medidas de la absorbancia debían efectuarse por separado en el máximo respectivo. Se consideró previamente la posibilidad de formación de una sola especie compleja, ya que, además de significar un trabajo más simple, parecía ser más factible, puesto que, el comportamiento del cincón con otros cationes, hacía suponer la formación de un solo complejo. Consecuentemente, se realizó el estudio del efecto del pH y del tiempo, efectuando las medidas únicamente en 665nm. Posteriormente, manteniendo fijas las condiciones experimentales de pH y tiempo, obtenidas como óptimas en dicho máximo, se realizó el estudio de la estequiometría del complejo en ambos máximos. Los resultados obtenidos, que se detallarán posteriormente en el apar-

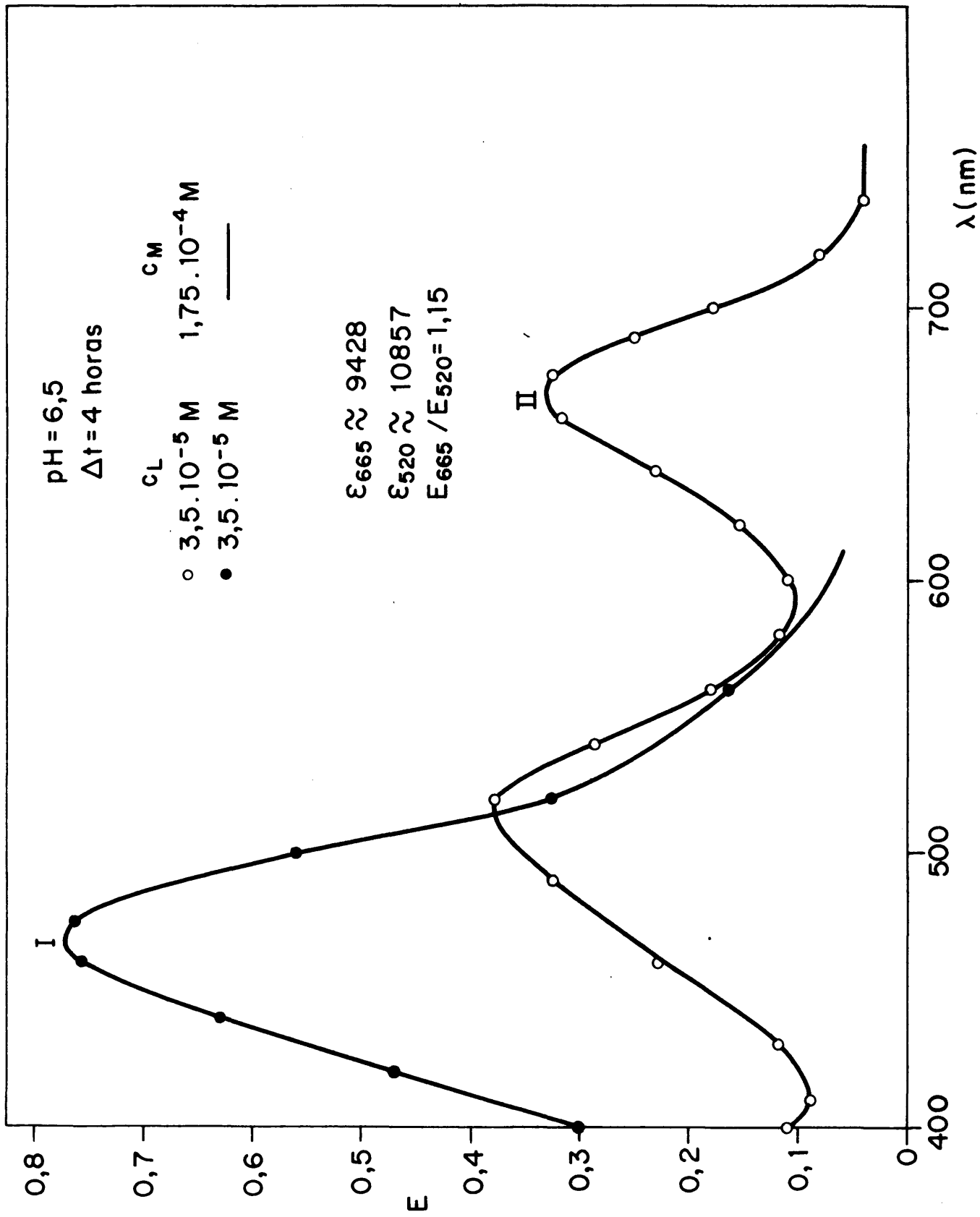


FIGURA 14

tado correspondiente, demostraron que se formaba una sola especie compleja, por lo que era innecesario realizar un estudio más cuidadoso en el máximo de longitud de onda de 520nm.

7,3. Influencia del pH.

En el ensaye cualitativo previo de la reacción, se observó que el complejo se formaba en la zona de pH comprendida entre 4 y 11. Con el objeto de variar y controlar dicha zona con mayor precisión, se preparó una serie de muestras del complejo, en exceso de catión. Se empleó para cada muestra, un tampón de pH diferente, de forma tal que permitiese tener, en cada una de las muestras, un pequeño incremento en el valor del pH. Los tampones empleados fueron: $\text{AcCl}_3/\text{NaOH}$, biftalato/ NaOH y $\text{HClO}_4/\text{NH}_4\text{OH}$, en concentraciones variables, con el fin de obtener los pH deseados.

Se observó, que al medir la absorbancia de las muestras así obtenidas, frente a un blanco de agua, en la longitud de onda de 665nm, el complejo muestra una absorbancia máxima en la zona comprendida entre 4,5 y 6,5, observándose una absorción ligeramente mayor cuando se usan como medio tampones de biftalato/ NaOH (fig. 15). Consecuentemente, en las experiencias posteriores, este fue el tampón empleado, con un pH igual a $6 \pm 0,3$.

7,4. Estudio cinético de la reacción.

El estudio cinético de la reacción de formación del color, se efectuó preparando dos muestras del complejo en biftalato/ NaOH de pH igual a 6,1; empleando, para la preparación de la primera un exceso de ligando y para la segunda un exceso de catión. Se efectuaron las medidas de la absorbancia de las

disoluciones obtenidas, frente a un blanco agua, en la longitud de onda de 665nm , a intervalos de tiempo regulares entre 0 y 48 horas.

Las funciones obtenidas al representar E vs. tiempo son idénticas (fig. 16). Se observa que la absorbancia decrece ligeramente durante la primera media hora contando el tiempo a partir del momento de adicionar el catión. Posteriormente aumenta y permanece más o menos estable hasta las tres horas, volviendo entonces a decrecer ligeramente para estabilizarse definitivamente a las 4 horas. La absorbancia permanece constante durante 48 horas como mínimo, cuando se forma en exceso de catión - y durante 24 horas cuando se forma en exceso de ligando. En este caso, se observa de las 24 a las 48 horas un decrecimiento - del 2% en la absorbancia, el cual es posible atribuirse al ligando libre, ya que la inestabilidad del cincón en solución, es conocida.

7,5. Influencia del orden de adición de los reactivos.

La reacción de formación del complejo Cincón/níquel (II) no se ve afectada tampoco por cambios en el orden de adición de los reactivos. Sin embargo, se ha empleado por sistema el orden siguiente: tampón (biftalato/NaOH pH=6,1), cincón y níquel.

7,6. Estudio de la estequiometría del complejo.

La realización del estudio de la relación estequiométrica del complejo cincón/níquel (II) se efectuó empleando los métodos de la relación molar, variaciones continuas isomolares, relación de las pendientes y empleando la técnica de filtrado del espectro del complejo formado en presencia de un exceso de ligando frente a blancos espectrofotométricos variables.

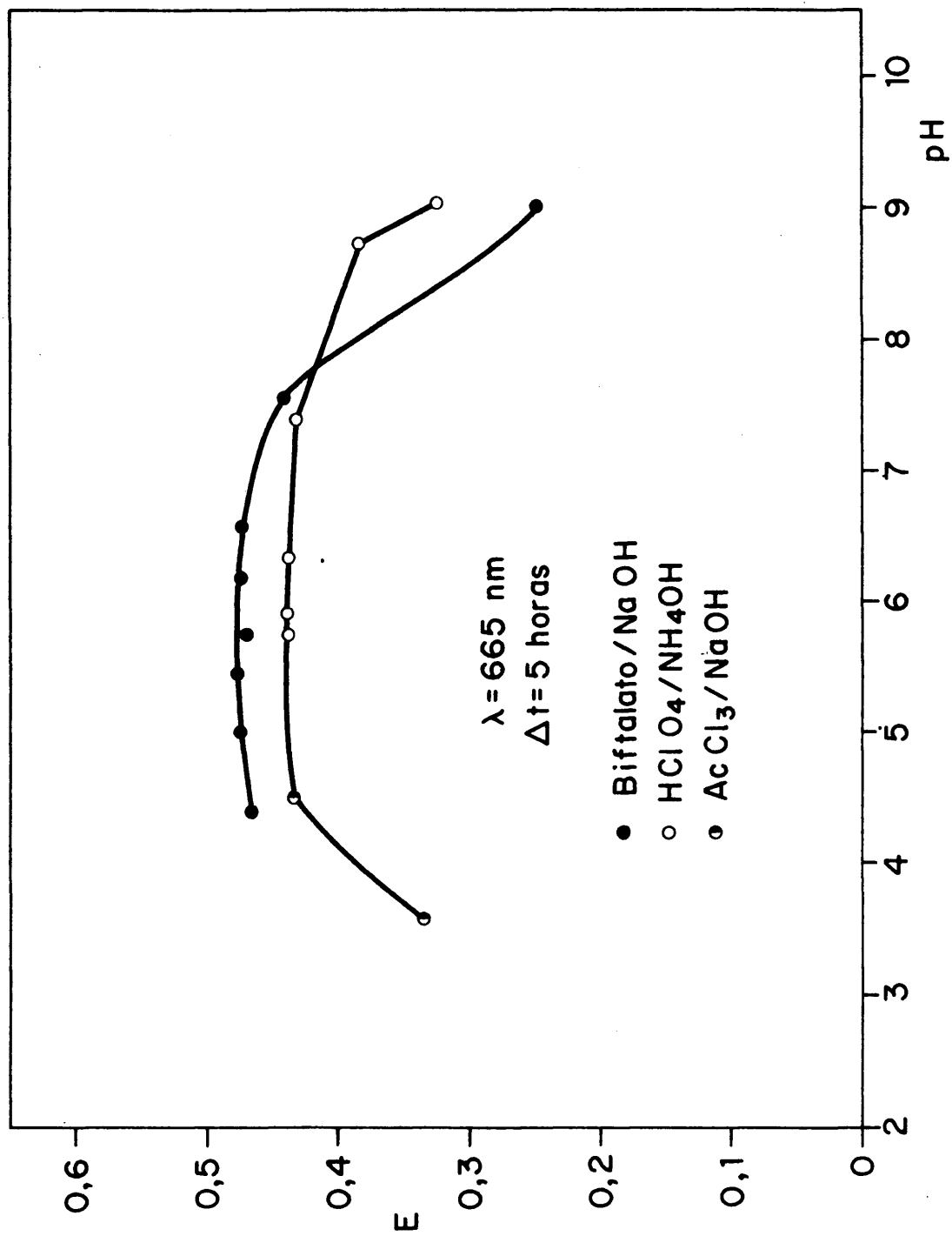


FIGURA 15

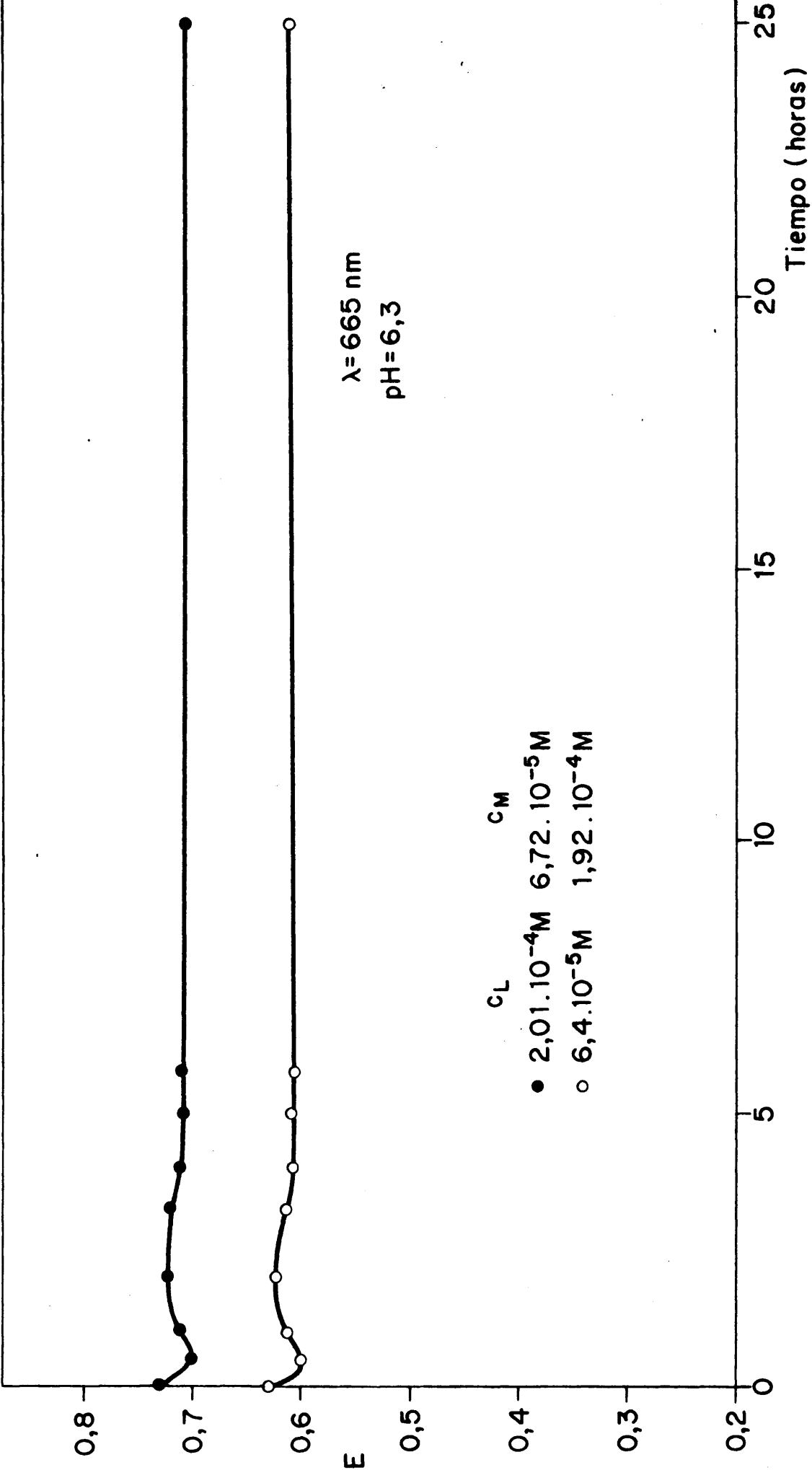


FIGURA 16

Para la realización del método de la relación molar se prepararon dos series de muestras, empleando biftalato/NaOH de pH=6,1, como tampón. En la preparación de la primera se utilizó una concentración fija y constante de cincón y se variaron las concentraciones de níquel de forma tal que la relación C_L/C_M variase de 0,1 en 0,1 unidades desde 0 hasta 2. La absorbancia de las disoluciones así preparadas, se midió frente a un blanco de agua en las longitudes de onda de 665nm y 520nm. De forma análoga se estudió la relación molar C_M/C_L sólo que en este caso se varió adecuadamente la concentración de cincón y se mantuvo constante la de níquel. Las medidas de la absorbancia se hicieron también en las dos longitudes de onda (665 y 520nm).

Cuando dichas medidas de absorbancia se efectuaron a 665nm se observó, al representar las funciones obtenidas -- C_L/C_M y C_M/C_L vs. absorbancia que el complejo se encuentra disociado en ambos casos, por lo que, la relación estequiométrica tuvo que ser hallada extrapolando las dos ramas de las funciones representadas y determinando el punto de intersección entre ambas, (figs. 17 y 18). Se encontró una relación - - - $C_L/C_M = 0,91$ y $C_M/C_L = 1,05$, que corresponden a la existencia de la especie compleja de tipo ML. Se efectuó la corrección debida a la absorción del ligando libre, la cual se determinó experimentalmente midiendo frente a blanco de agua concentraciones de cincón iguales a las empleadas en la preparación de las muestras de las series. La absorción del cincón en la zona de medida es muy pequeña y se encuentra representada en la parte inferior de las gráficas con línea de trazos discontinua.

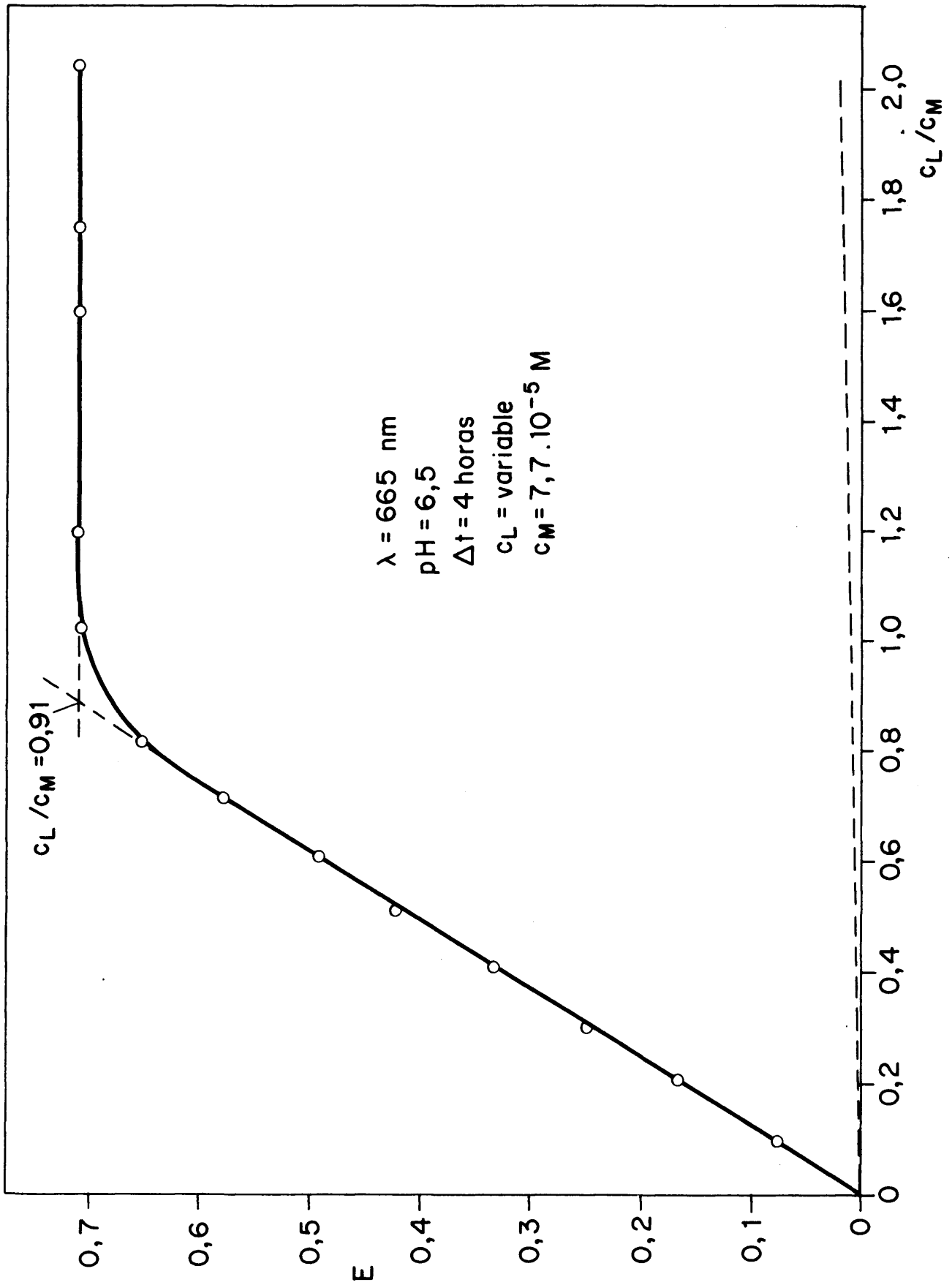


FIGURA 17

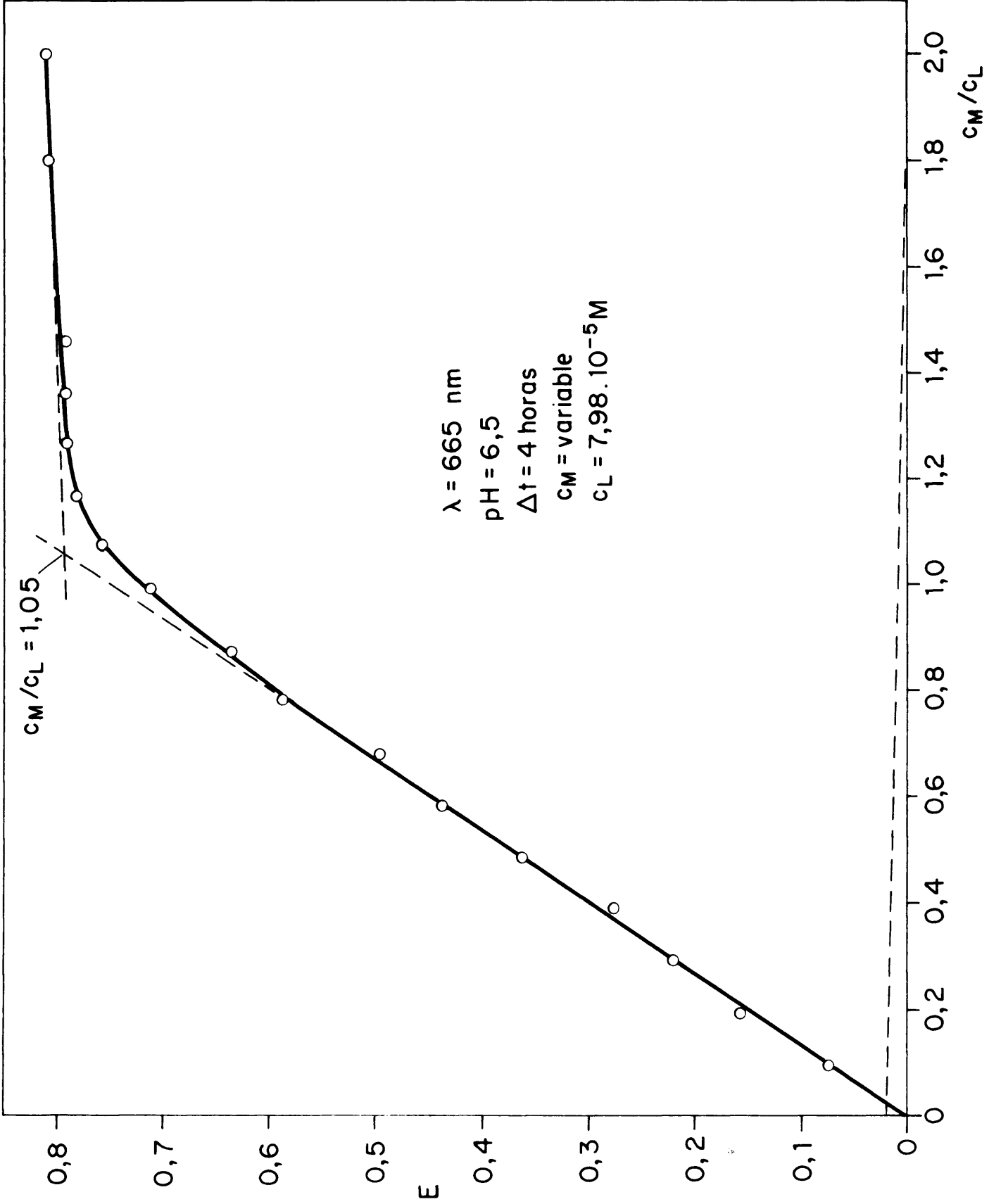


FIGURA 18

Al representar las funciones E vs. relación molar - obtenidas cuando las medidas de absorbancia se realizaron en la longitud de onda 520nm, se encontró que la absorción del reactivo en dicha zona, impedía determinar el punto de intersección de las dos ramas de las funciones representadas. Por otra parte, el método de corrección de la absorción debida al ligando libre empleado en el caso anterior (λ 665nm), tampoco era aplicable, ya que, cuando se descuenta la absorbancia de concentraciones de reactivo iguales a las empleadas en la preparación de las muestras no se toma en cuenta que la concentración de reactivo ha disminuído al formarse el complejo. El error que se comete al hacer la corrección con la concentración total es despreciable cuando la absorción del reactivo en la longitud de onda de medida es pequeña; pero, se cometen graves errores cuando ésta es intensa. Por lo tanto, para efectuar la corrección de la absorción debida al ligando libre, se introdujo una pequeña modificación, consistente en calcular para cada muestra la concentración de reactivo que quedaría libre, suponiendo las hipotéticas estequiometrías ML , ML_2 , M_2L_3 y M_3L_2 y descontar de la absorbancia total producida por el reactivo y el complejo, la absorbancia correspondiente a la concentración de reactivo libre calculada para cada caso. Los resultados obtenidos demostraron que cuando se efectúa la corrección para una relación metal:ligando 1:1 y se representa gráficamente -- los valores obtenidos vs. relación molar, puede hallarse el -- punto de intersección por extrapolación de las dos ramas (figs. 19 y 20).

Se encontraron los valores $C_L/C_M = 0,95$ y $C_M/C_L = 1,12$,

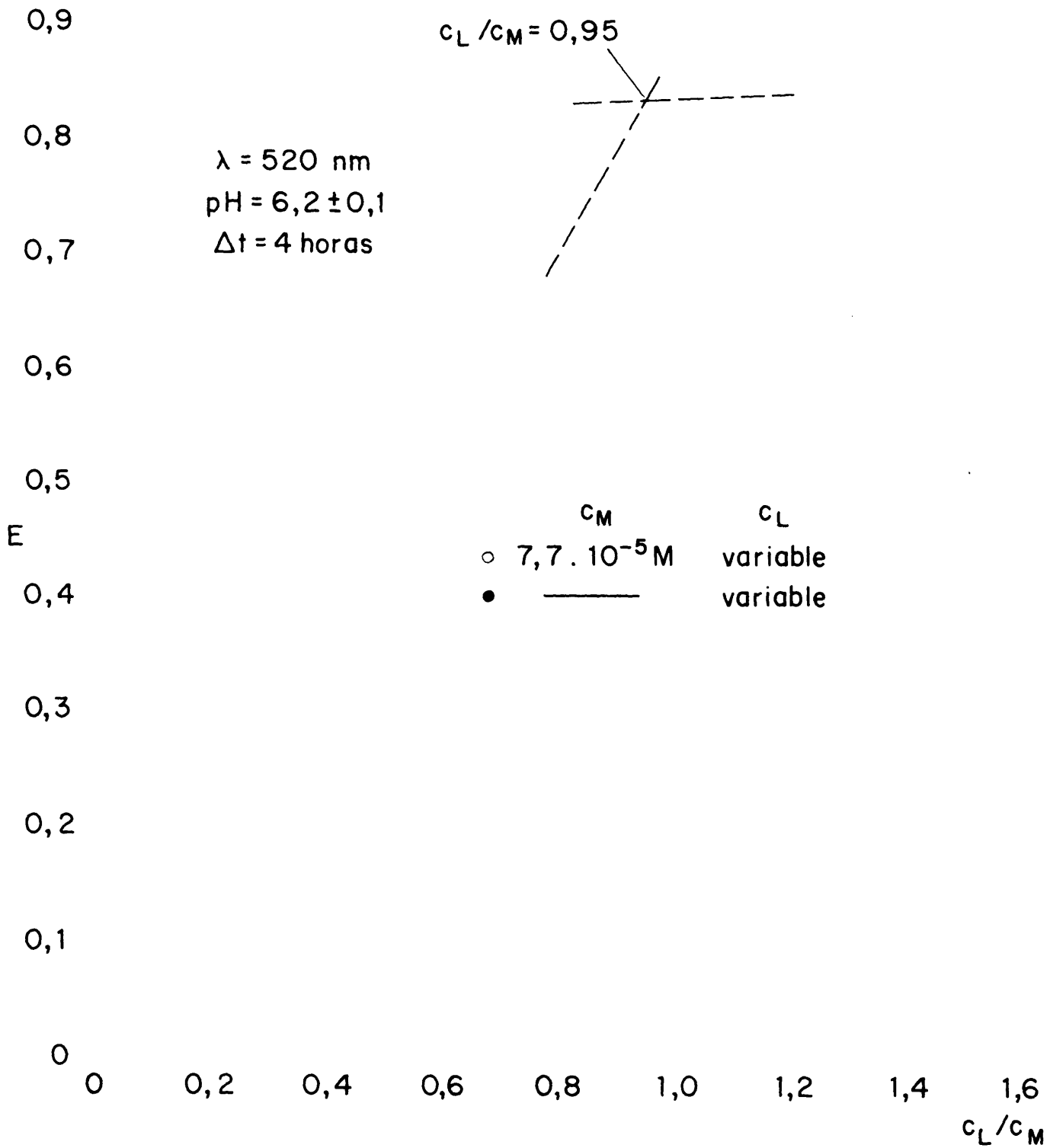


FIGURA 19

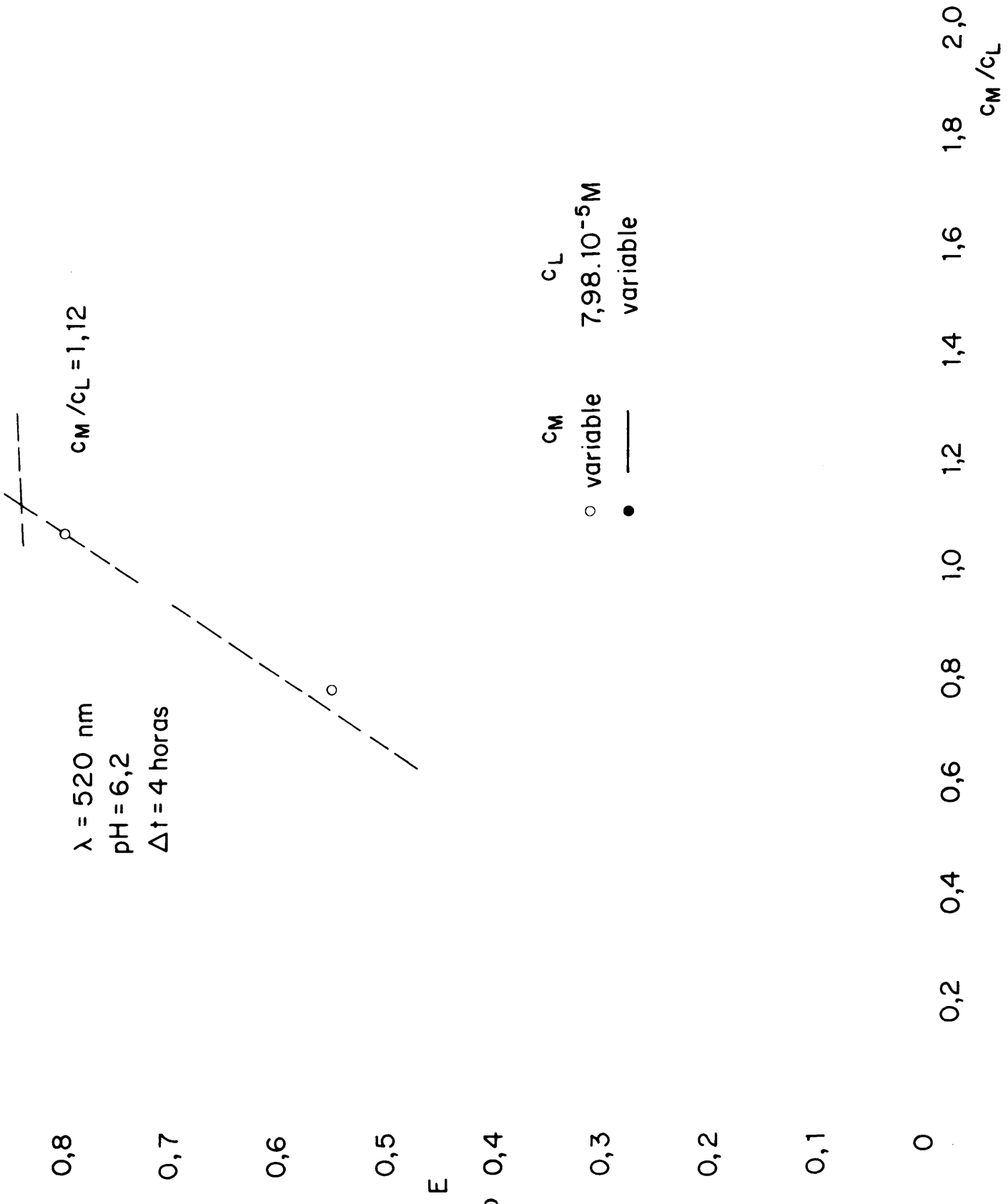


FIGURA 20 0,4

que concuerdan razonablemente con los obtenidos para el máximo de 665nm y corresponden a una sola especie compleja de estequiometría ML.

Para efectuar el método de variaciones continuas isomolares, se prepararon dos series de muestras en las que la -- fracción molar de níquel con respecto a la concentración molar total variase de 0,1 en 0,1 unidades desde 0,1 hasta 1. La -- concentración total, se calculó previamente con vistas a obtener una absorción máxima aproximada en 665nm igual a 0,8 y 0,4 respectivamente, empleando, para la preparación de las dos series, soluciones equimoleculares de cincón y níquel.

En ambos casos, se efectuaron las medidas de la absorbancia, frente a un blanco de agua, en 665nm y en 520nm. Las correcciones necesarias debidas a la absorción del reactivo en la longitud de onda de 665nm se efectuaron siguiendo el método de VOSBURGH y COOPER, y en la longitud de onda de 520nm se utilizó la misma modificación empleada en la corrección de las gráficas de relación molar, consistente en presuponer una estequiometría ML y descontar únicamente la absorción correspondiente -- a la concentración de ligando que quedaría libre en cada caso.

Se encontró que en ambas longitudes de onda y con las dos concentraciones empleadas, la intensidad de absorción de -- las disoluciones es máxima cuando la fracción molar del níquel con respecto a la concentración molar total es igual a 0,5 -- ($X_m = 0,5$), que corresponde a la relación estequiométrica metal ligando I:I.

Los resultados obtenidos al representar la absorbancia vs. fracción molar de níquel, se representan gráficamente en la

figura 21 (para 665nm) y en la figura 22 (para 520nm). En ambas gráficas, se representan con línea de trazos la absorción propia del reactivo en la longitud de onda correspondiente. Las líneas de trazos continuos representan los resultados obtenidos una vez hechas las correcciones correspondientes. - Los datos experimentales no han sido representados gráficamente, por quedar en algunos casos fuera de la escala de la gráfica y la corrección ha sido efectuada haciendo la deducción de la absorción del ligando libre, de forma matemática. El método de la relación de pendientes se llevó a cabo preparando dos series de muestras manteniendo en cada una de ellas un exceso fijo de uno de los componentes y variando con pequeños incrementos, las concentraciones del otro.

Para la preparación de las muestras de la primera serie, se variaron las concentraciones de cincón desde 0,4 hasta $9,5 \cdot 10^{-5} M$ y se empleó una concentración de níquel constante de $2,79 \cdot 10^{-4} M$ (que corresponde a un exceso de 3 con respecto a la máxima concentración de cincón empleada). De forma análoga, se preparó la segunda serie, manteniendo en este caso constante la concentración de cincón ($2,79 \cdot 10^{-4} M$) y variando las concentraciones de níquel.

La intensidad de las disoluciones obtenidas se midió en 665nm, empleando para la primera de las series un blanco de agua y para la segunda, un blanco con una concentración de cincón igual a la empleada en la preparación de las correspondientes muestras.

Se representaron gráficamente las funciones E vs. concentración molar obtenidas en ambas series, obteniéndose dos rec

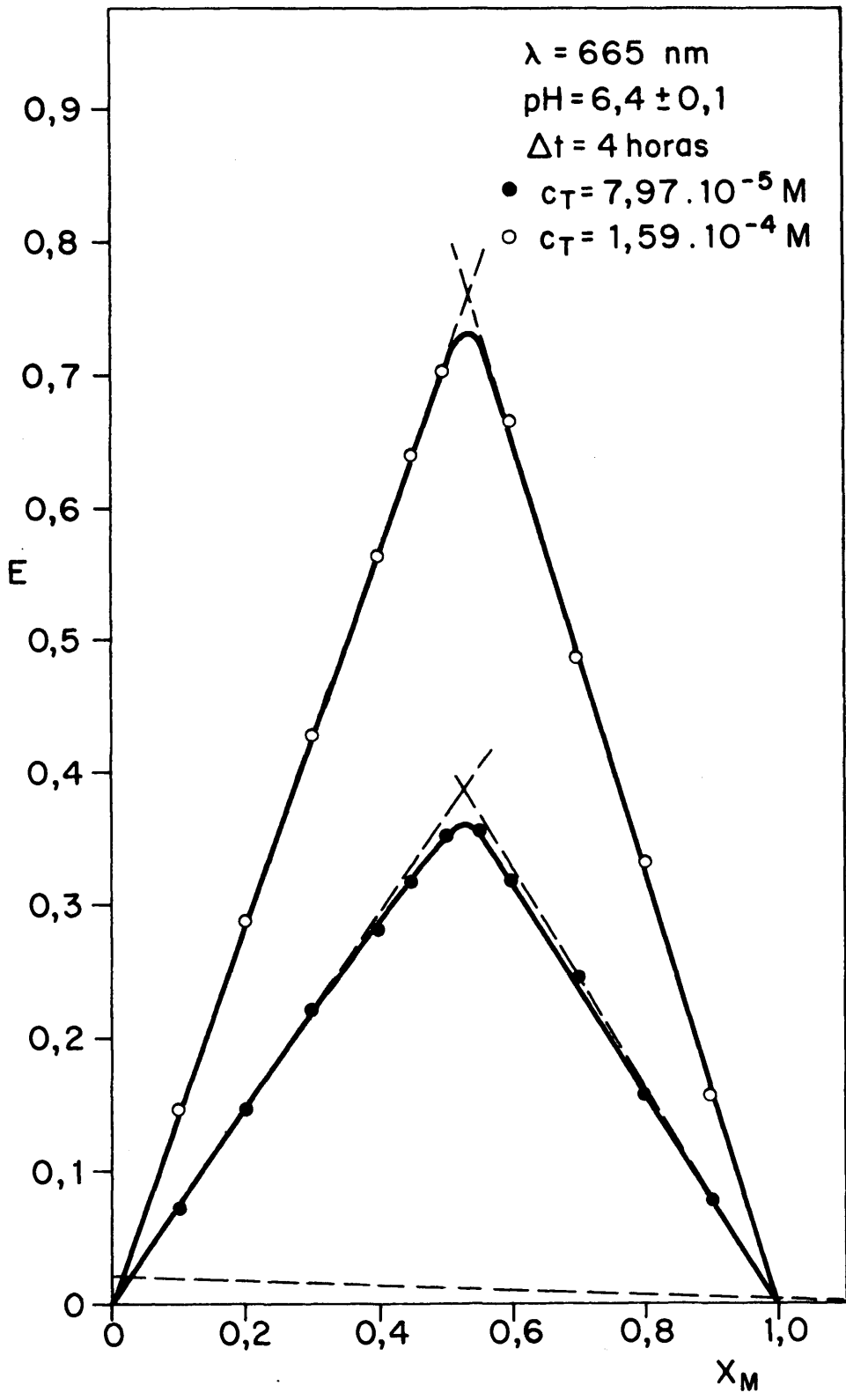


FIGURA 21

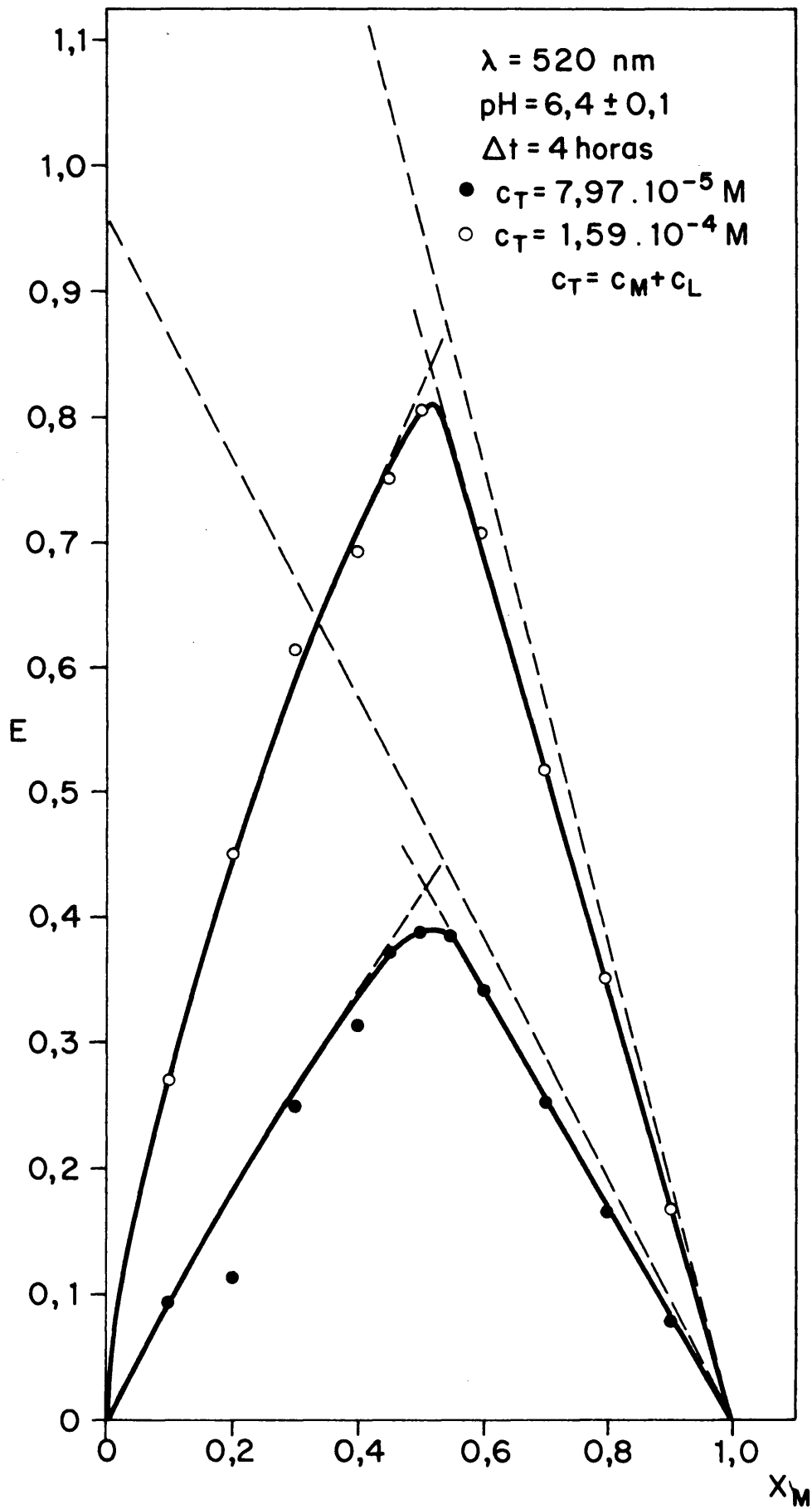


FIGURA 22

tas con pendientes iguales cuya relación corresponde a la estequiometría metal:ligando 1:1 (fig. 23). Las medidas de la intensidad de absorción del complejo en la longitud de onda de 520 nm no se hicieron, ya que la absorción debida al ligando en exceso era poco precisa, además de constituir una función complicada.

Finalmente, la técnica de "filtrado" se realizó, registrando los espectros de absorción del complejo formado en presencia de un exceso $C_L = 3C_M$, utilizando, en forma alternada, como blancos espectrofotométricos, concentraciones de reactivos correspondientes al exceso libre de cincón, calculado en cada caso, para las relaciones estequiométricas hipotéticas ML , ML_2 , M_2L_3 y M_3L_2 . Se calcularon además, las relaciones existentes entre las absorbancias respectivas en los dos máximos (520 y 665 nm). Los espectros de absorción obtenidos, se compararon con el espectro de absorción del complejo cincón/Ni (II), registrado en condiciones $C_M = 5C_L$ (fig. 14-II) y con la correspondiente proporcionalidad existente entre sus respectivos máximos.

En la figura 24 se encuentran representados los espectros correspondientes a las estequiometrías ML_2 (24-I), M_2L (24-III), M_3L_2 (24-IV) y ML (24-II). Las tres primeras fueron rápidamente descartadas por simple comparación de los espectros correspondientes con el reproducido en la figura 14-II, así como por la gran diferencia encontrada en los valores obtenidos al efectuar la relación de las absorbancias respectivas en los dos máximos.

En el espectro del complejo registrado al emplear un filtro de reactivo correspondiente a la relación estequiométrica ML (fig. 24-II) podía apreciarse un gran parecido con el re-

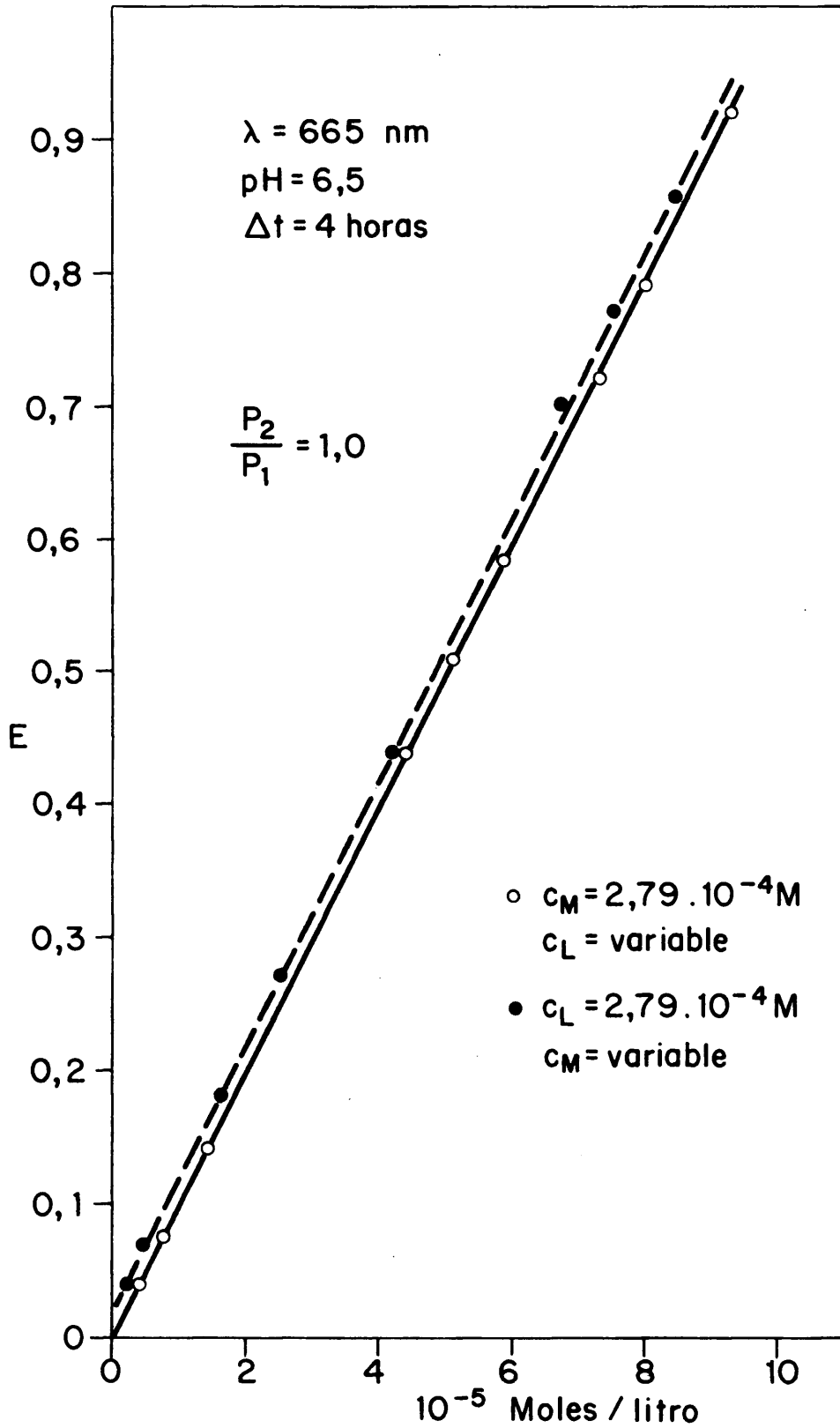


FIGURA 23

gistrado en exceso de catión, observándose, además, que los coeficientes de extinción molar en el máximo de 665nm coincidían razonablemente. Sin embargo, como puede verse en la figura 24-II se aprecia en el espectro filtrado, un ligero aumento de la absorbancia alrededor de la zona de máxima absorción del reactivo, que no existe en el espectro registrado en condiciones de exceso de catión (fig. 14-II). Por otra parte, el coeficiente de extinción molar en el máximo de 520nm, es mayor en el primer caso que en el segundo, lo que significa una pequeña diferencia en la relación existente entre las absorbancias de los dos máximos ($E_{520}/E_{665} = 1,15$ en el espectro en exceso de catión y $E_{520}/E_{665} = 1,34$ en el espectro filtrado). Estas diferencias podrían ser explicadas por la disociación del complejo que deja libre una pequeña concentración de reactivo y aumenta la intensidad de absorción en la zona de 520nm. Para tratar de comprobar lo anterior, se aumentó el exceso de cincón a $C_L/C_M = 5$ y se registró el espectro filtrándolo frente a un blanco $C_L/C_M = 4$. Puede entonces observarse (fig. 25), que aunque aún existe una pequeña absorción alrededor de la zona de máxima absorción del reactivo, la diferencia en la relación de los dos máximos disminuye considerablemente ($E_{520}/E_{665} = 1,18$). Las condiciones experimentales impuestas por las características del espectrofotómetro nos impidieron aumentar más aún el exceso de reactivo, para desplazar el equilibrio de la reacción y evitar la disociación del complejo. Sin embargo, los espectros obtenidos, aunque no son idénticos, son lo suficientemente parecidos para no admitir ningún género de duda

de que la especie compleja formada es de tipo ML, lo que concuerda con los resultados obtenidos por los demás métodos.

7.7. Cálculo de las constantes aparentes de equilibrio del complejo.

La constante de disociación aparente del complejo, - así como la de formación, se calcularon a partir de las gráficas de la relación molar y variaciones continuas (ambas en las dos longitudes de onda de medida) y mediante el método de absorciones proporcionales.

A partir de las gráficas de la relación molar, se calcularon las concentraciones del complejo, catión y ligando coexistentes en el punto de composición estequiométrica 1:1. Para ello, se utilizaron las medidas de la absorbancia en el punto de intersección de las dos ramas de la función E vs. relación molar (composición estequiométrica del complejo) y la medida de la absorbancia límite del mismo, cuando se mide en presencia de un exceso de níquel o cincón. Utilizando los valores - obtenidos se calcularon los valores de las constantes aparentes de equilibrio, así como los correspondientes valores de pK. Los resultados obtenidos se encuentran agrupados en la tabla - III.

En las gráficas de variaciones continuas, se extrapolaron las dos ramas de las funciones representadas hasta alcanzar el punto de intersección de las mismas y con la absorbancia que se obtendría en dicho punto (la cual correspondería a la que se obtendría si el complejo fuese infinitamente estable) y la máxima obtenida experimentalmente, se calculó el grado de disociación del complejo y la constante de inestabilidad aparente

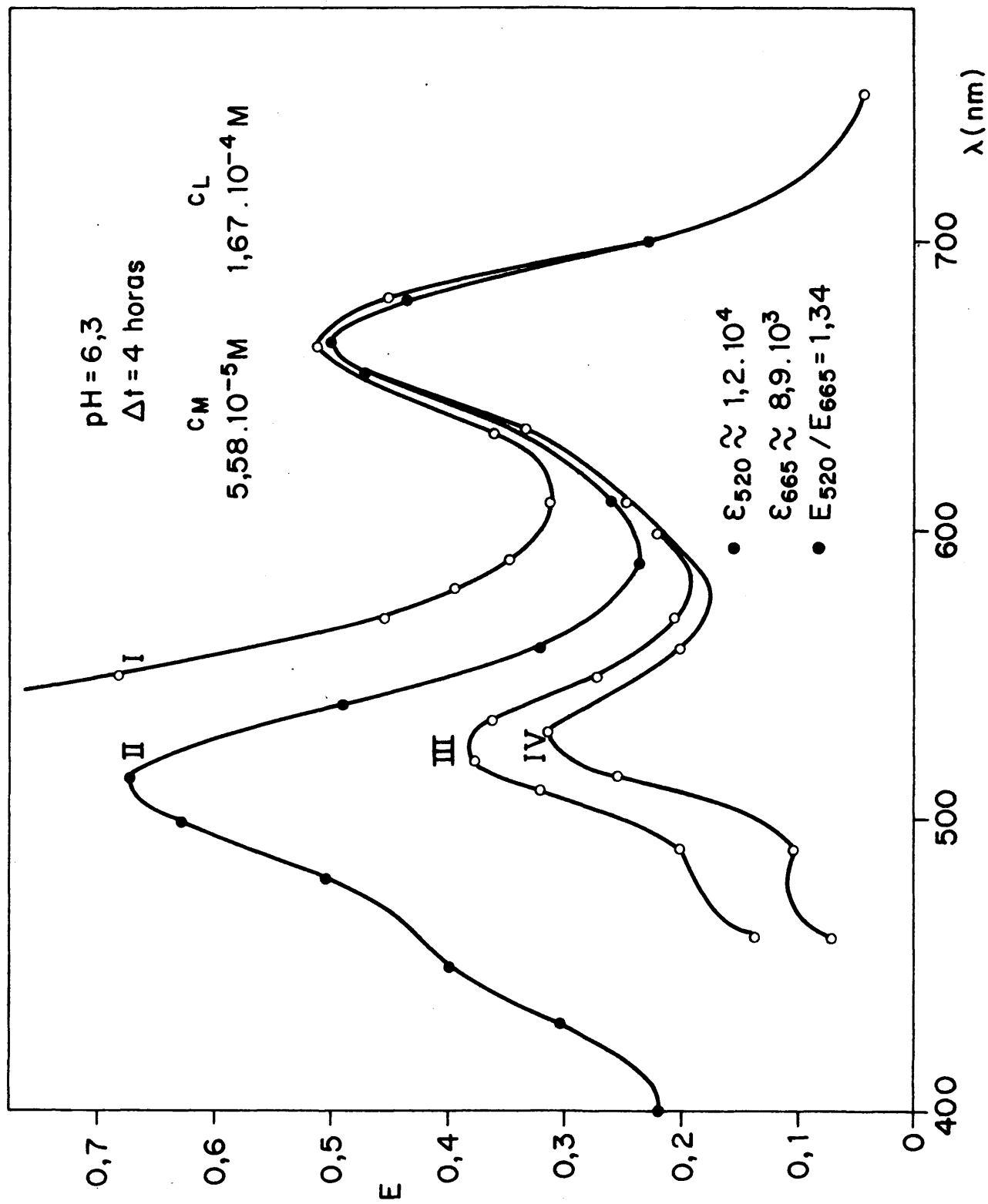


FIGURA 24

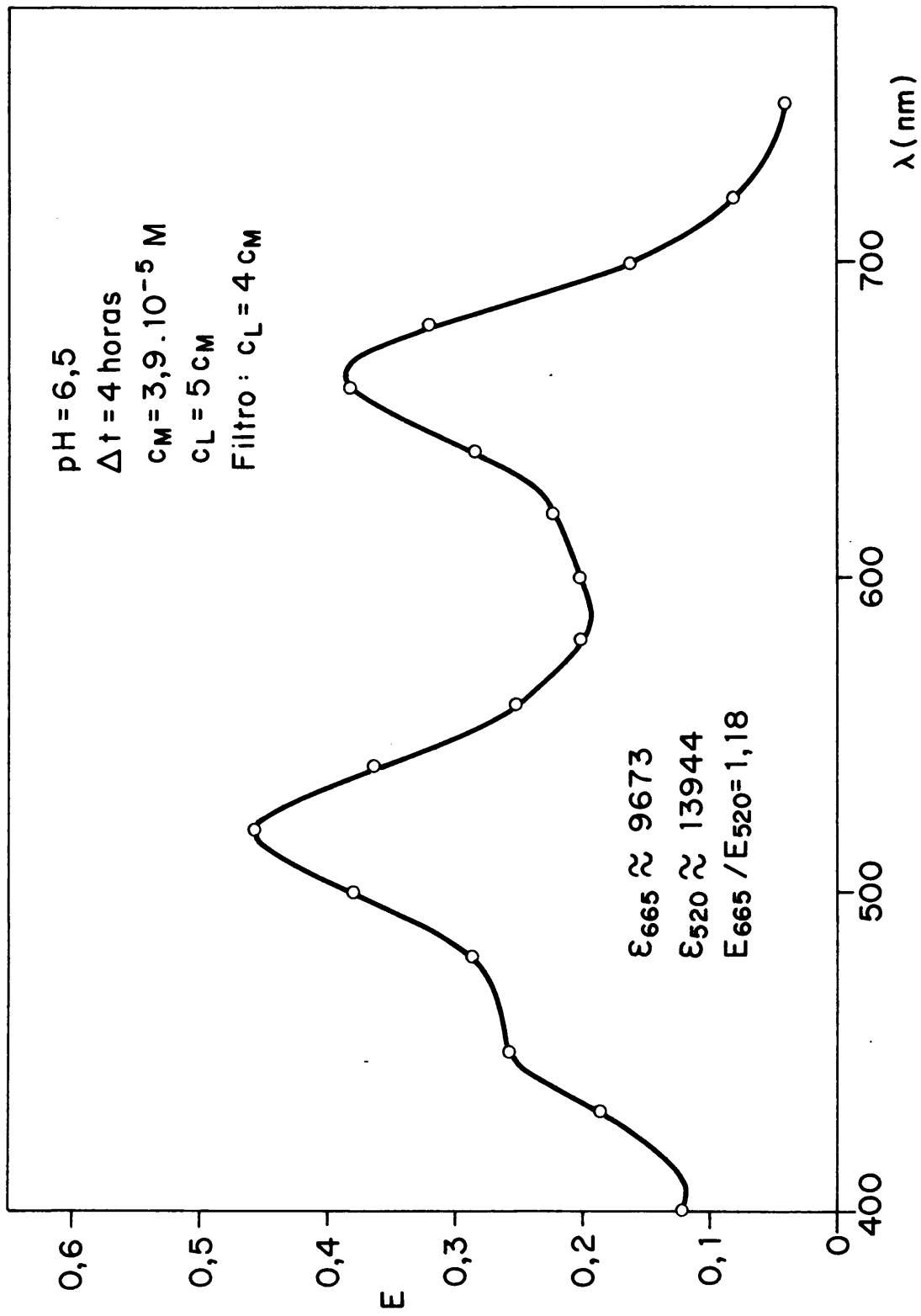


FIGURA 25

del mismo. Los valores obtenidos en las gráficas de variaciones continuas de las dos longitudes de onda de medida empleadas y - para las dos concentraciones utilizadas, se encuentran representadas en dicha tabla.

Finalmente, se empleó el método de absorciones proporcionales propuesto por BUDESIMSKY (33). Como ya ha sido dicho - con anterioridad, el método está basado en la proporcionalidad existente entre las absorbancias respectivas de dos muestras - del complejo en concentración total de $2 \cdot 10^{-5} M$ y $1 \cdot 10^{-5} M$. Las medidas se efectúan frente a un blanco que contenga la misma concentración del agente complejante y se comparan los valores obtenidos para diferentes valores de pH (cercaos o dentro de la zona de óptima formación del complejo).

En el caso que nos ocupa del complejo cincón/Ní (II), - se prepararon tres series de muestras pares, empleando tampones de biftalato/NaOH de pH igual a 6,1, 6,55 y 7,5 respectivamente. Las medidas de la intensidad de absorción se hicieron únicamente en la longitud de onda de $665 nm$. Una vez determinada la relación de absorbancia en cada par de muestras y utilizando la tabla calculada por el autor se determinaron para el pK los valores incluidos en la tabla III, que confirman, una vez más, que la aplicación práctica del método tiene un éxito mayor para complejos con un pK $\leq 6,0$. Sin embargo, puede observarse que el valor del pK obtenido para un pH de 6,1, (Tabla III), se aproxima bastante a los obtenidos por los métodos de relación molar y variaciones continuas, para la realización de los cuales, éste fué el pH empleada.

7,8. Verificación de la ley de BEER.

Para verificar el rango de concentraciones en el cual el complejo formado se ajusta a la ley de BEER se preparó una serie de muestras del complejo, en matraces aforados de 10 ml., empleando como tampón biftalato/NaOH de pH =6,1. Las concentraciones de níquel utilizadas, se variaron desde 0,3 hasta 7,0 ppm. utilizando un exceso constante de cincón ($C_L = 3 C_M$), siendo C_M la máxima concentración de níquel empleada. Se efectuó la medida de la absorbancia de las disoluciones obtenidas en las condiciones óptimas de longitud de onda y tiempo y se encontró, al representar las absorbancias obtenidas vs. concentración de níquel, que en el rango de concentraciones estudiadas, el complejo se ajusta a la ley de BEER solamente desde 0,3 hasta 5,5 ppm. (fig. 26).

7,9. Determinación del signo de la carga del complejo.

Empleando un matraz aforado de 25 ml., se preparó una disolución del complejo con una concentración de cincón igual a $8 \cdot 10^{-5} M$ y un exceso de níquel ($4,0 \cdot 10^{-4} M$). De la disolución del complejo así obtenida, se tomaron dos partes alícuotas de 10 ml. cada una de ellas. La primera se hizo pasar lentamente a través de un lecho de resina de intercambio catiónico, observándose que el complejo cincón/níquel pasa a través de ella -- sin sufrir ninguna modificación. La segunda parte alícuota, se pasó por una resina de intercambio aniónico con una capacidad de cambio suficiente para llevar a cabo una permutación cuantitativa del complejo. El líquido efluente de la columna no contenía ninguna traza del complejo, por lo que se deduce que la carga del mismo es negativa.

Tabla III. Valores de las constantes aparentes de equilibrio del sistema complejo Cincón/Ni (I)

Método empleado	Condiciones	Concentraciones molares utilizadas	Constante de formación	Constante de inestabilidad	pH empleado	pK
Relación molar	C_L/C_M $\lambda = 665 \text{ nm}$	$C_M = 7,7 \cdot 10^{-5}$ $C_L = \text{variable}$	$9,46 \cdot 10^6$	$1,05 \cdot 10^{-7}$	6,2	6,9
Relación molar	C_L/C_M $\lambda = 520 \text{ nm}$	$C_M = 7,7 \cdot 10^{-5}$ $C_L = \text{variable}$	$9,46 \cdot 10^6$	$1,05 \cdot 10^{-7}$	6,2	6,9
Relación molar	C_M/C_L $\lambda = 665 \text{ nm}$	$C_L = 7,98 \cdot 10^{-5}$ $C_M = \text{variable}$	$3,55 \cdot 10^6$	$2,8 \cdot 10^{-7}$	6,2	6,9
Relación molar	C_M/C_L $\lambda = 520 \text{ nm}$	$C_L = 7,98 \cdot 10^{-5}$ $C_M = \text{variable}$	$7,48 \cdot 10^6$	$1,3 \cdot 10^{-7}$	6,2	6,9
Variaciones continuas	$C_M + C_L = C_T$ $C_T = \text{cte}$ $\lambda = 665 \text{ nm}$	$C_T = 7,96 \cdot 10^{-5}$	$9,34 \cdot 10^6$	$1,07 \cdot 10^{-7}$	$6,4 \pm 0,1$	6,9
Variaciones continuas	$C_M + C_L = C_T$ $C_T = \text{cte}$ $\lambda = 520 \text{ nm}$	$C_T = 7,96 \cdot 10^{-5}$	$8,88 \cdot 10^6$	$1,12 \cdot 10^{-7}$	$6,4 \pm 0,1$	6,9

Tabla III. Valores de las constantes aparentes de equilibrio del sistema complejo Cincón/Ni (II).
(Continuación)

Método empleado	Condiciones	Concentraciones utilizadas	Constante de formación	Constante de inestabilidad	pH empleado	pK
Variaciones continuas	$C_M + C_L = C_T$	$C_T = 3,98 \cdot 10^{-5}$	$4,92 \cdot 10^6$	$2,03 \cdot 10^{-4}$	$6,4 \pm 0,1$	6,6
	$C_T = C_{cte}$ $\lambda = 665 \text{ nm}$					
Variaciones continuas	$C_M + C_L = C_T$	$C_T = 3,98 \cdot 10^{-5}$	$4,14 \cdot 10^6$	$2,41 \cdot 10^{-7}$	$6,4 \pm 0,1$	6,6
	$C_T = C_{cte}$ $\lambda = 520 \text{ nm}$					
Absorciones proporcionales	$C_M = C_L = C_{ML}$	$C_{ML} = 2 \cdot 10^{-5}$	$3,72 \cdot 10^6$	$2,60 \cdot 10^{-7}$	6,1	6,5
		$C_{ML} = 1 \cdot 10^{-5}$				
Absorciones proporcionales	$C_M = C_L = C_{ML}$	$C_{ML} = 2 \cdot 10^{-5}$	$1,95 \cdot 10^5$	$5,12 \cdot 10^{-6}$	6,55	5,2
		$C_{ML} = 1 \cdot 10^{-5}$				
Absorciones proporcionales	$C_M = C_L = C_{ML}$	$C_{ML} = 2 \cdot 10^{-5}$	$2,05 \cdot 10^5$	$4,87 \cdot 10^{-6}$	7,5	5,3
		$C_{ML} = 1 \cdot 10^{-5}$				
					Valor medio	670

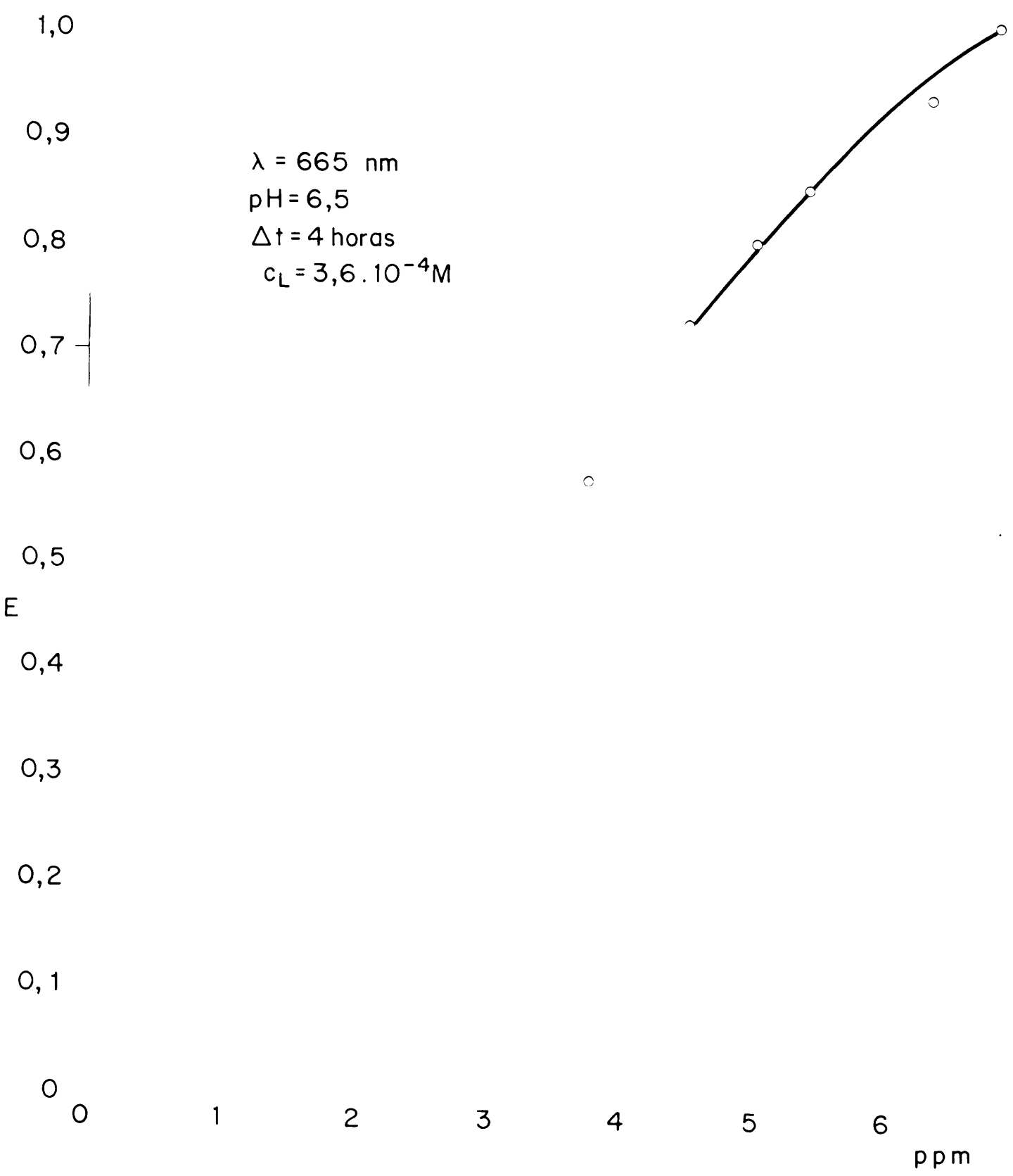


FIGURA 26

8. INVESTIGACION DEL SISTEMA COMPLEJO CINCON/COBALTO (II).

8,1. Análisis cualitativo previo de la reacción.

Utilizando la técnica de placa de gotas, se encontró que el cincón forma con el cobalto (II), un complejo de color verde en la zona de pH comprendida entre 3 y 11. Sin embargo, a pH superior a 10 se obtiene un precipitado cuando se emplean soluciones de cobalto concentradas. El límite de sensibilidad, detectado en las zonas de pH de 7,5 y 10,2, mostró un pD igual a 6,3 y 6,4 respectivamente.

Se estudió la formación del complejo en varios tampones, tales como $\text{NH}_4\text{OH}/\text{HClO}_4$, urotropina/ NaOH , urotropina/ HClO_4 y biftalato/ NaOH , observándose en todos ellos la aparición de un color violeta que pasa a verde, con mayor o menor rapidez, según el medio, siendo en algunos casos (como imidazol/ HClO_4) - casi instantáneo y más lento cuando el medio empleado es urotropina. Se observó, además, que la transformación del color violeta a verde es más lenta cuando se emplean pH muy básicos.

Con el objeto de tratar de aumentar la sensibilidad de la reacción se utilizó la técnica de "ring-oven". Para ello, se puso una gota de la solución conteniendo cobalto en el papel filtro. Este a su vez, se colocó sobre la placa de calentamiento del aparato. Se eluyó con ácido perclórico 0,1 M, tratándolo posteriormente con una gota de tampón y otra de cincón. - No se obtuvieron de esta forma resultados positivos. Se sometió después la muestra de la solución de cobalto a un tratamiento previo con HClO_4 , calentándola hasta obtención de humos blan

cos y se repitió el proceso anterior en el "ring-oven". Los resultados obtenidos también fueron negativos, de donde se deduce que esta reacción debe también efectuarse en solución.

8,2. Espectros de absorción del reactivo puro y de sus complejos con cobalto en diversos medios tamponados.

El estudio del espectro de absorción del cincón en imidazol de pH igual a 7,5 mostró un máximo de absorción en la zona de longitud de onda de 465-470nm empleando como blanco agua.

En este mismo medio, el reactivo forma con el cobalto un complejo de color verde azulado, cuyo espectro de absorción muestra un máximo en la zona de longitud de onda de 665nm, empleando un exceso de catión y utilizando el mismo blanco agua. En la figura 27, se muestran los espectros de absorción del reactivo y del complejo en medio imidazol.

Basados en los resultados experimentales obtenidos en el ensayo cualitativo previo, en el cuál se observaba la formación de un complejo de color violeta que viraba a verde casi instantáneamente en medio imidazol; pero que lo hacía más lentamente en urotropina, se procedió al estudio del espectro del complejo en dicho medio, a pH 7,5 y 10,4, empleando un exceso de catión.

En ambos casos, se obtuvieron, al iniciarse la reacción, dos máximos desplazados batocrómicamente con respecto a la longitud de onda de máxima absorción del cincón en medio urotropina; el primero en 525-535nm y el segundo en 665nm; observándose que la intensidad del primero disminuye mientras que la del segundo aumenta a medida que transcurre el tiempo. La variación de las intensidades de los dos máximos con respecto al tiempo

po. y al pH, se discutirá más adelante. En la figura 28, se muestran los espectros del complejo formado en exceso de catión y en medio urotropina, a pH igual a 10,4, al iniciarse la reacción una hora después de haber adicionado el catión.

Para los estudios posteriores de efecto del pH, relación estequiométrica, etc., se utilizó como longitud de onda de medida la de 6650 m μ , por ser ésta la correspondiente al máximo del complejo que permanece estable en todos los medios una vez que la reacción se ha desarrollado totalmente.

8,3. Influencia del pH.

Con el objeto de efectuar el estudio del efecto del pH en la formación del complejo cobalto/cincón, se preparó éste en tampones diferentes que cubriesen la zona de pH comprendida entre 5 y 11. Se emplearon para ello tampones de biftalato/NaOH, imidazol/HClO₄ y NH₄OH/HClO₄. Se observó, de los resultados experimentales obtenidos que el complejo muestra una densidad óptica mayor en la zona comprendida entre 6 y -- 7,5, en tampón imidazol/HClO₄, apareciendo un máximo en la función pH vs. E entre 7,25 y 7,35. Se observó, que para las concentraciones empleadas ($C_L = 4,3 \cdot 10^{-5} M$; $C_M = 2,5 C_L$), calculadas de manera tal de obtener una absorbancia aproximada de 0,8, se obtiene enturbiamiento para un valor de pH de 9,2 y precipitado en los superiores a éste.

Aunque en los ensayos cualitativos previos, se observó que el complejo se forma desde un pH de 3,0, la zona compren dida entre 3 y 5 no se estudió, ya que es un hecho, reiteradamente observado, que en esta zona, en algunas ocasiones, el reactivo precipita. Se observó además, que en medio urotropina y pa

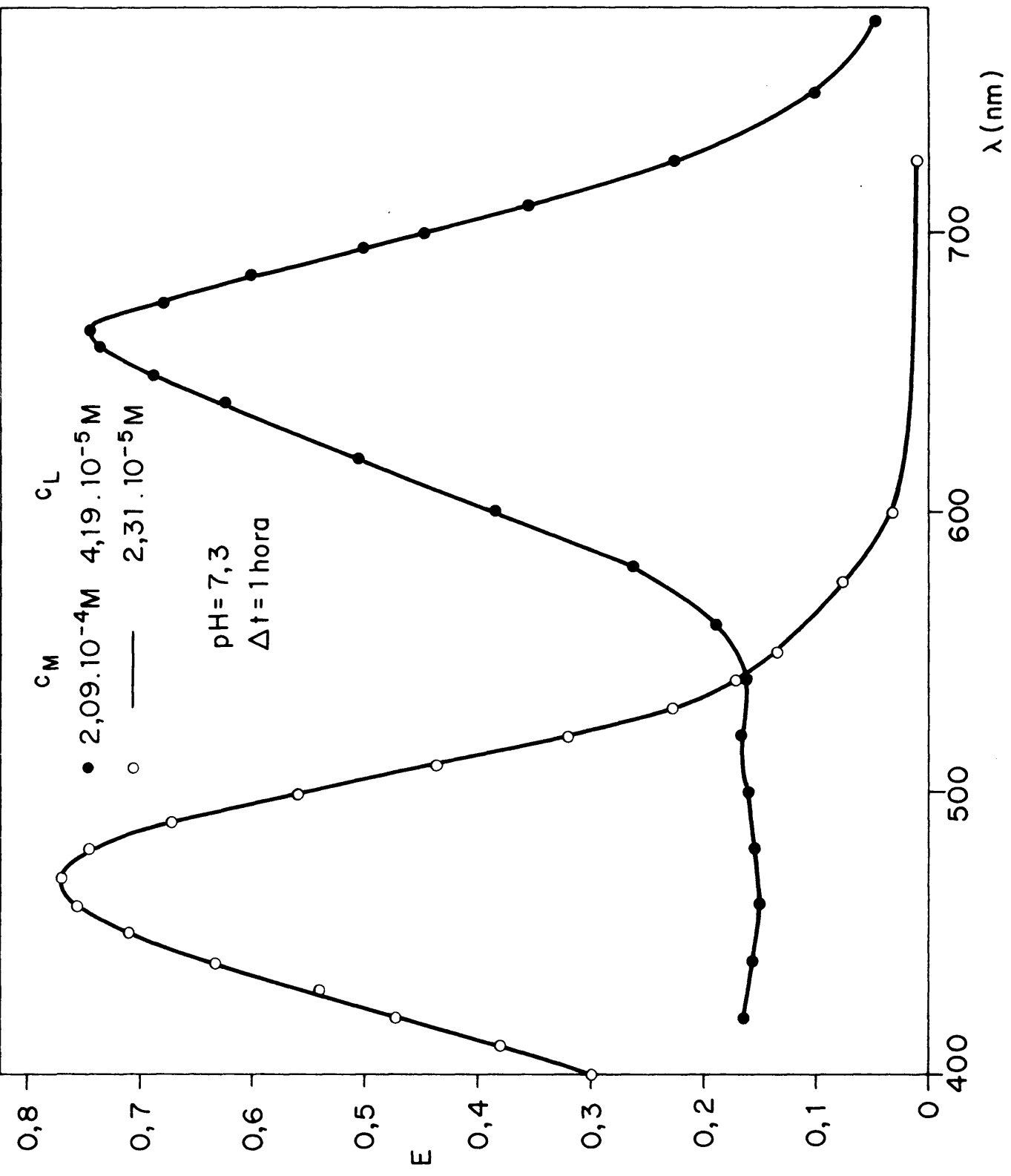


FIGURA 27

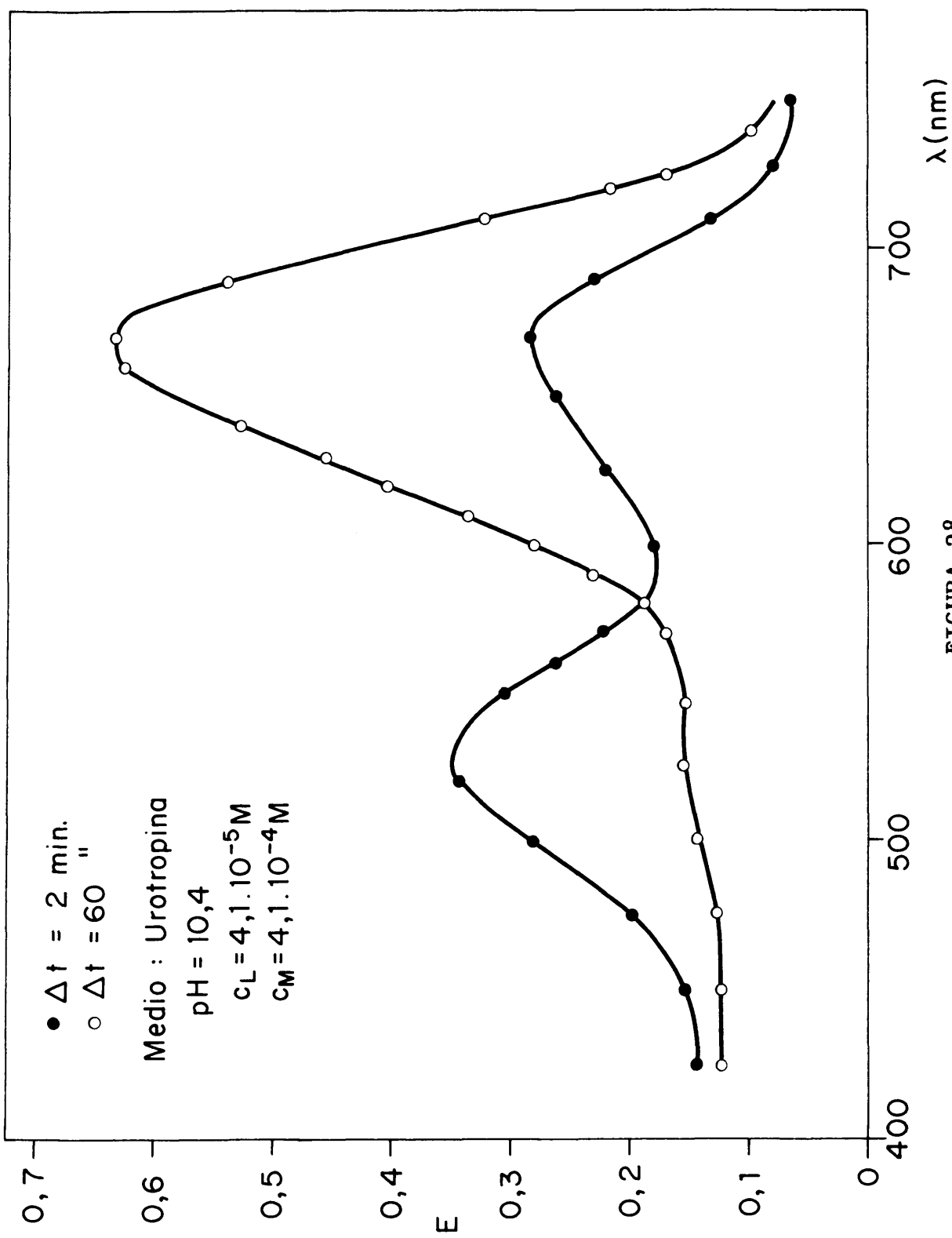


FIGURA 28

ra concentraciones de complejo iguales, la intensidad de absorción del mismo en 665nm y a un pH de $7,3 \pm 0,2$, es igual que cuando se forma el complejo en imidazol del mismo pH, solo que tarda más tiempo en alcanzarse el máximo; razón por la cual, en los experimentos posteriores, se utilizó como tampón imidazol/HClO₄ a pH igual a 7,3.

8,4. Estudio cinético de la reacción.

El estudio de la cinética de la reacción se llevó a cabo en exceso de catión ($C_M = 2,5 C_L$) y en exceso de ligando - - ($C_L = 2,5 C_M$) utilizando como tampón imidazol/HClO₄ de pH 7,5. Las medidas de la absorbancia del complejo frente a un blanco de agua, se efectuaron a intervalos de tiempo regulares, en la longitud de onda de 665 nm . Se observó, en ambas cinéticas, un ligero aumento en la absorbancia durante los primeros quince minutos, seguidos de un decrecimiento de la misma desde -- los quince hasta los 45 minutos.

Pasado este tiempo la intensidad aumente gradual y - ligeramente para después volver a decrecer y estabilizarse de finitivamente una vez transcurridas cinco horas y media, permaneciendo después estable durante cinco días por lo menos. - En la figura 29 se representa gráficamente la función E vs. - tiempo, del complejo formado en exceso de catión y en exceso de ligando. La pequeña diferencia obtenida entre los coeficientes de extinción molar en uno u otro caso, puede ser explicada por la ligera absorción que el ligando libre tiene en dicha - zona, la cual no ha sido corregida, por efectuarse las medidas empleando como blanco agua.

Como en el momento de adicionar el catión sobre el cin

cón en medio tamponado se observa la aparición de un color violeta que desaparece y se transfrma en verde casi inmediátamente cuando el medio empleado es imidazol; pero persiste. durante más tiempo cuando es urotropina, era lógico suponer la formación previa de un complejo, más o menos inestable, según el medio empleado y la transformación posterior en otro de mayor estabilidad.

En la bibliografía, se informa(38-43) de varios derivados azo y o-hidroxi-piridilazo que reaccionan con Co (II) dando complejos de color rojo a rojo violáceo, los cuales se oxidan rápidamente por el oxígeno atmosférico dando los correspondientes complejos de Co(III) de color verde.

De algunos de estos complejos, los autores no dan -- evidencias definitivas de la oxidación del cobalto; pero, afirman que es bastante probable que ésto suceda aún en presencia de agentes reductores como el ácido ascórbico (43).

Como estos derivados tienen grupos coordinantes similares a los del cincón (44-45) y puesto que los resultados obtenidos en nuestras propias experiencias eran similares, supusimos que la aparición del color violeta podía ser atribuída - a la formación de un complejo entre el cincón y el cobalto (II), que desapareciese por la posible oxidación del cobalto (II) a cobalto (III), el cual se estabilizaría en forma del complejo correspondiente (de color verde)

Con el objeto de tratar de comprobar lo anterior, era interesante estudiar la cinética de la reacción en imidazol y en urotropina de pH diferentes; pero efectuando las medidas de la absorbancia en todo el espectro visible. Para ello, se utiliza

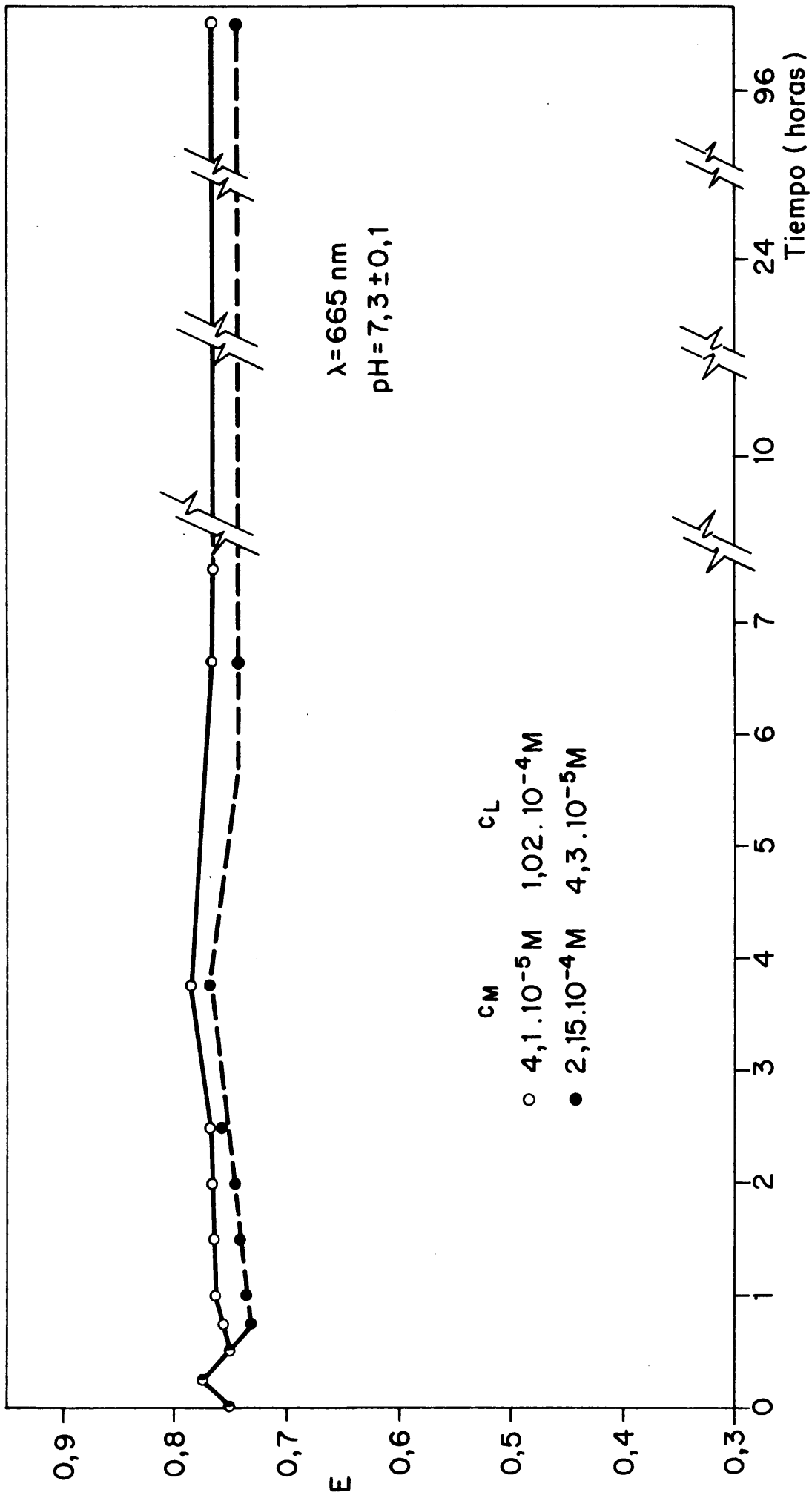


FIGURA 29

zó un espectrofotómetro BECKMAN DB - 6 con registrador gráfico, realizándose las siguientes experiencias:

a) Se registró el espectro del complejo formado en exceso de catión en imidazol/ HClO_4 a pH igual a 7,5 a los 2,30,60 y 120 minutos después de haber adicionado el catión. El intervalo de tiempo que medía entre el tiempo 0 (momento de la adición) y el comienzo del registro cinético corresponde al tiempo empleado en el aforado del matraz, homogeneización de la solución, transferencia de la misma desde el matraz aforada hasta la cubeta y de ahí el espectrofotómetro registrador.

Se observó que los espectros obtenidos eran idénticos (fig. 30) y mostraban un solo máximo de absorción en 665nm , de lo que se deduce que la posible oxidación del cobalto (II) en cobalto (III) transcurre muy rápidamente, por lo que el tiempo requerido por las manipulaciones experimentales, impide la detección del primer complejo en dicho medio y pH.

Análogamente, se registraron los espectros del complejo obtenido en imidazol/ HClO_4 de pH igual a 10,4, con diferentes intervalos de tiempo (2,30,60 y 120 minutos). Los resultados obtenidos fueron iguales que los anteriores.

b) Se registró el espectro del complejo formado con un exceso de catión en urotropina de pH igual a 7,5, después de haber transcurrido dos minutos desde el momento de adicionar el catión. Se observó la aparición de dos máximos de absorción; el primero en la longitud de onda de 530nm y el segundo en 665nm . Se volvió a efectuar el registro gráfico de la misma solución en los intervalos de tiempo de 8,14,22,28 y 34 minutos, observándose en todos, que a medida que transcurre el tiempo disminu

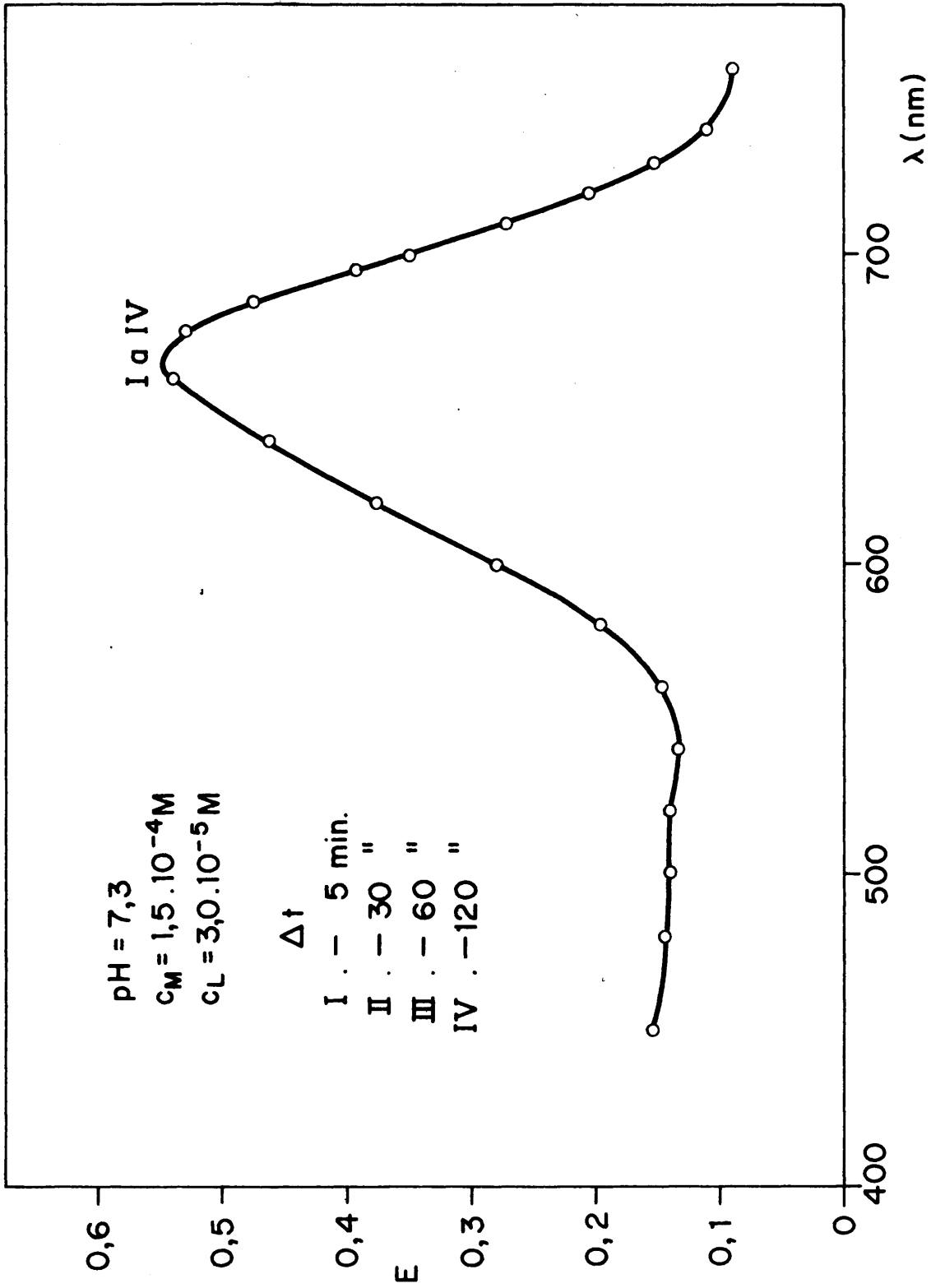


FIGURA 30

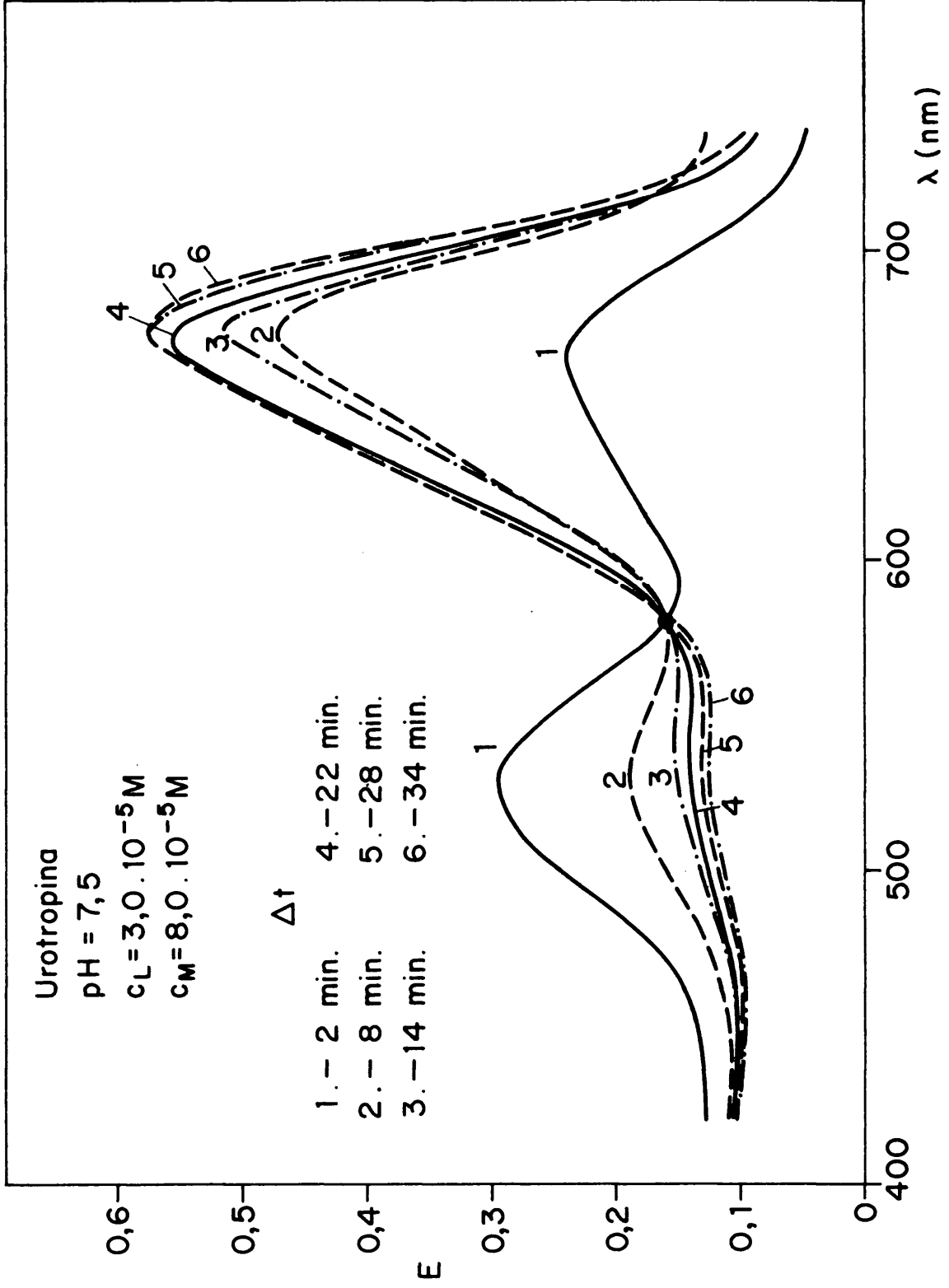


FIGURA 31

ye el primer máximo; mientras que, el segundo aumenta apareciendo además un punto isosbético bien definido en 580nm. En la figura 31 se encuentran representados los espectros obtenidos en los diferentes intervalos de tiempo. Puede observarse que los dos últimos espectros registrados (fig. 31) son iguales, pudiendo apreciarse en ambos la desaparición, prácticamente total, del primer máximo. Como el estudio cinético de la reacción había sido efectuado previamente haciendo las medidas de absorrbancia en 665 nm, longitud de onda que corresponde a la absorción en el segundo máximo y éste es el único que queda después de treinta minutos, no tenía interés continuar el estudio en todo el espectro visible, por lo que no se hicieron registros del espectro completo con intervalos de tiempo mayores.

De manera similar, se registraron a intervalos de tiempo regulares entre 2 y 65 minutos, los espectros del complejo formado en urotropina de pH igual a 10,2 y 10,4. No se observó ninguna diferencia apreciable entre los dos espectros; aparecen en los dos casos los mismos máximos de absorción en 530 y 665nm obtenidos en la experiencia anterior, al igual que el punto isosbético en 580nm. En la figura 32, se representan los espectros de la experiencia realizada a pH igual a 10,4; en ella, puede apreciarse que la única diferencia existente con respecto a la cinética de la reacción cuando el pH empleado es 7,5 (fig. 30), es que la velocidad de formación del primer máximo y consecuentemente la disminución del segundo, es más lenta, por lo que se deduce que la posible oxidación del cobalto (II) a cobalto (III) (en medio urotropina) tarda más en reali-

zarse en medios más básicos.

c) Utilizando concentraciones iguales de ligando y catión, se registró el espectro del complejo formado en imidazol/ácido - perclórico de pH igual a 7,5 y se comparó con el del complejo formado en urotropina/ HClO_4 del mismo pH (fig. 33). En ambos casos, el registro del espectro se realizó una hora después de haber adicionado el catión. Se observó que los espectros obtenidos eran idénticos. Para intentar comprobar la hipótesis de que el complejo de color verde formado, resultaba de la oxidación previa de Co (II) a Co (III), se preparó una tercera muestra en medio urotropina/ HClO_4 del mismo pH y con las mismas -- concentraciones de cincón y cobalto, a la cual antes de adicionar éste se añadieron unas gotas de agua oxigenada (46). Se registró el espectro del complejo obtenido con un intervalo de - 2 minutos a partir del momento en que se adicionó el catión, obteniéndose espectros idénticos a los dos anteriores. Se volvió a registrar el espectro de la misma solución una hora después y se observó una disminución del máximo en 665nm (fig. 33).

Para estudiar el posible efecto del agua oxigenada, - se prepararon dos muestras con concentraciones iguales de complejo (en medio urotropina de pH igual a 10,4), adicionando un exceso medido de agua oxigenada (se calculó la concentración de ésta de forma tal de obtener un exceso de 10 y 100 respectivamente, con respecto a la concentración del catión).

Se registraron los espectros obtenidos con intervalos de tiempo regulares y se obtuvieron los siguientes resultados: En el primer caso, el espectro obtenido dos minutos después de adicionar el catión, muestra un solo máximo en 665nm y no se -

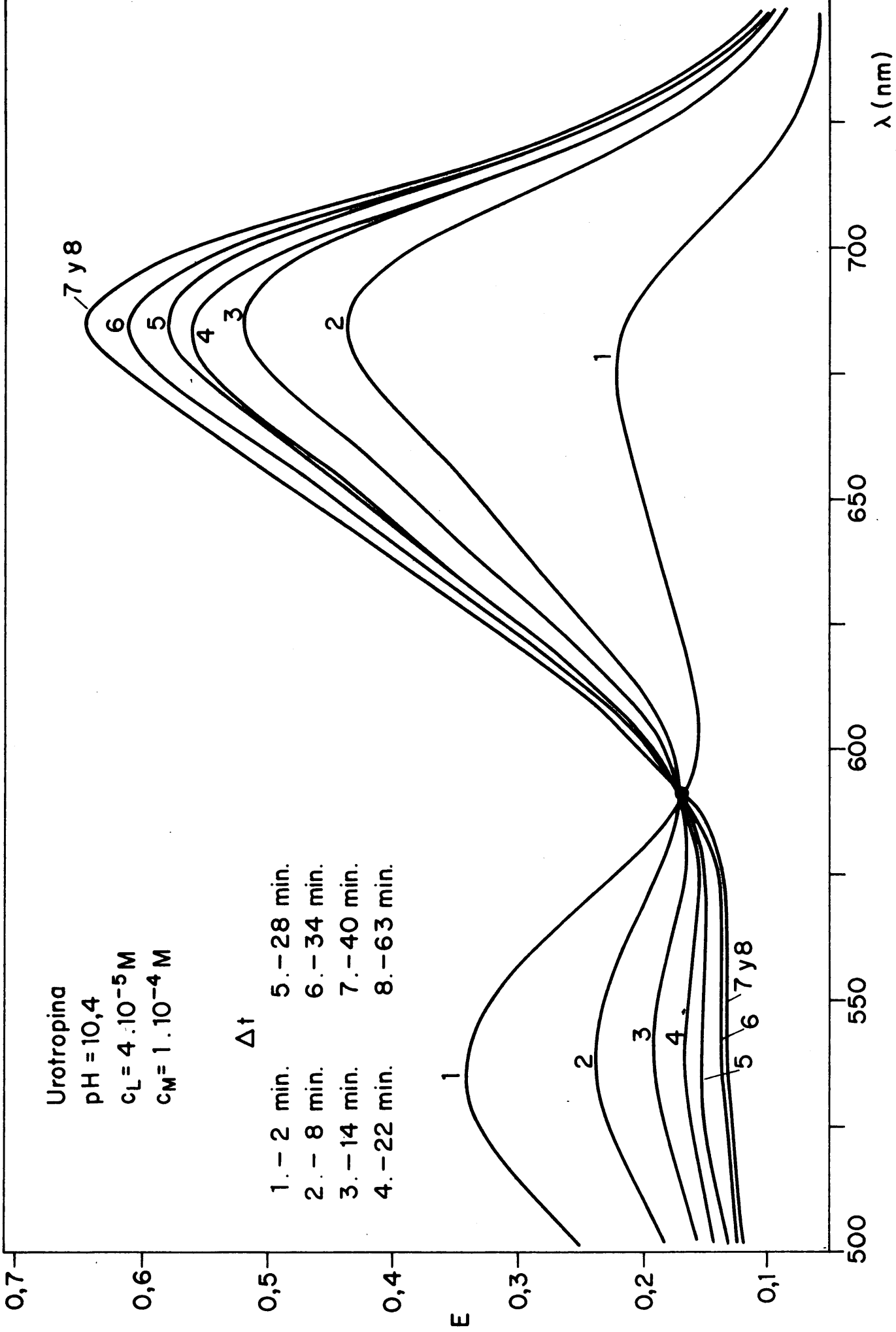


FIGURA 32

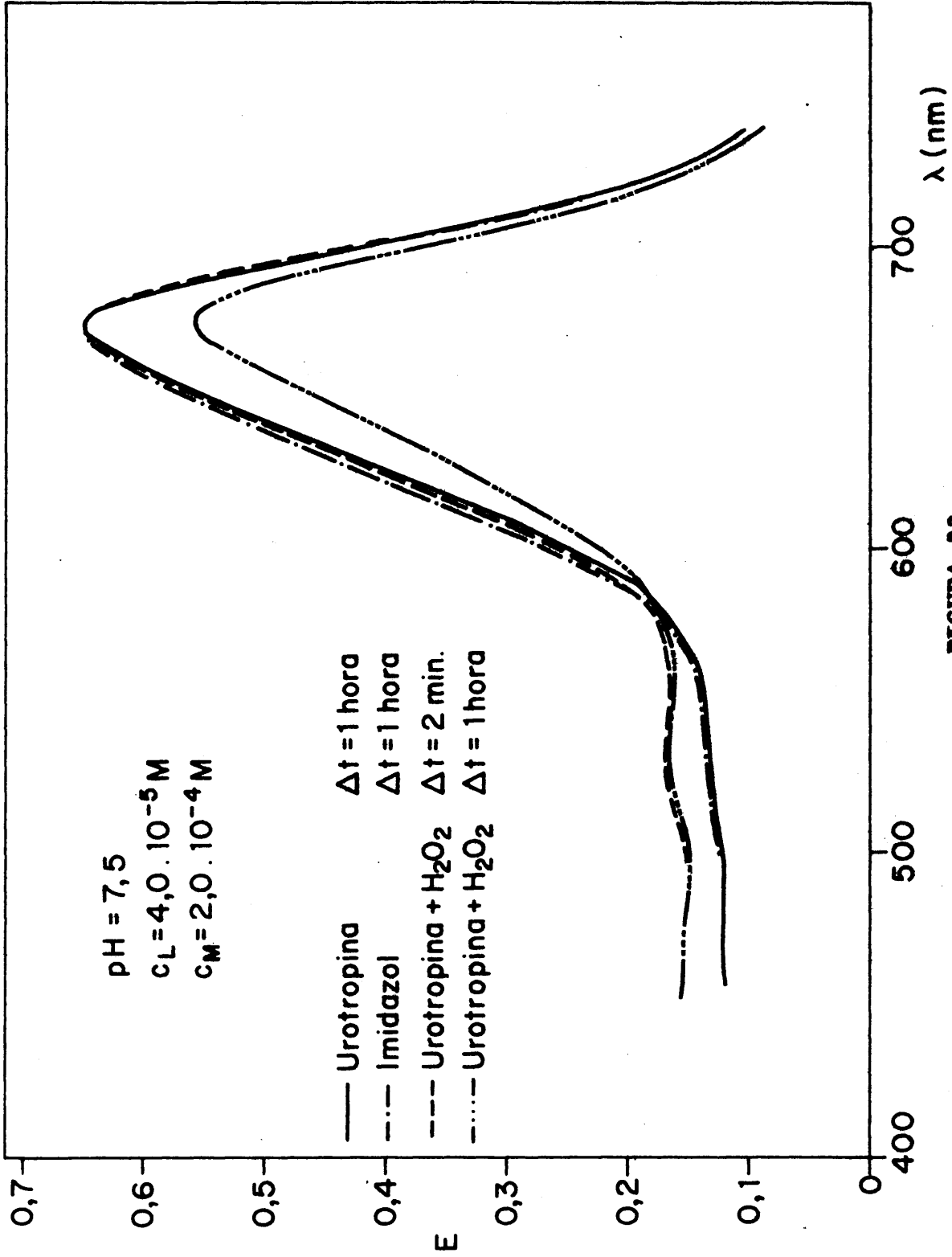


FIGURA 33

observa ninguna variación aparente posterior, por lo que es posible suponer que la adición de un pequeño exceso de agua oxigenada, acelera la oxidación del Co(II) a Co(III) , con la formación subsecuente del complejo correspondiente con el cincón, el cual en condiciones normales (sin adicionar agua oxigenada) tarda en formarse completamente en ese mismo medio y pH una hora aproximadamente.

En el segundo caso (exceso 100) se observó que el máximo de absorción en 665nm (que hemos atribuido al posible complejo cincón/ Co(III)), disminuye gradualmente para dar lugar a la formación de un nuevo máximo a 718nm , con la aparición subsecuente de otro punto isosbético en 697nm (fig. - 34). Este nuevo máximo alcanza su máxima intensidad a los 45 minutos y permanece estable durante 90 minutos más, pasados los cuales comienza a disminuir, probablemente para formar un nuevo compuesto con absorción a niveles de menor frecuencia, en la zona de infrarrojo, el cual no fué posible detectar con el espectrofotómetro. El espectro de absorción obtenido cuando empieza a disminuir el máximo en 718nm , no pasa ya por el punto isosbético en 697nm .

Es un hecho conocido que los formazanes se oxidan con algunos reactivos como agua oxigenada en presencia de Fe(II) (47), para dar la correspondiente sal de tetrazolio. Por otra parte, los trabajos de PRICE (6,7), demostraron que en presencia de cobre, cobalto y níquel, hay una competencia entre la formación del complejo correspondiente y la oxidación del formazán para dar la sal de tetrazolio respectiva.

El mismo autor (68), informa haber observado que de

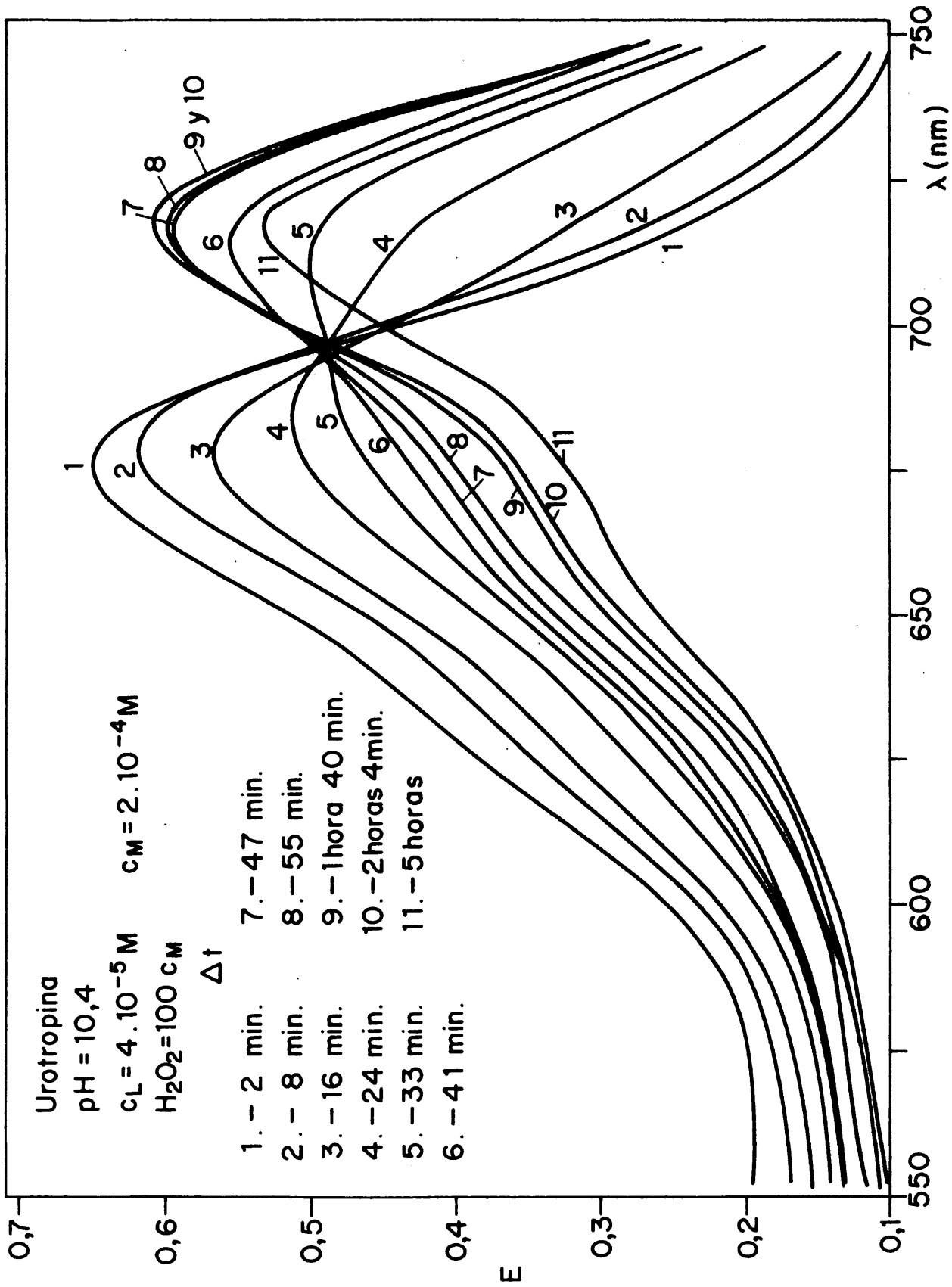


FIGURA 34

forma sorprendente el cobalto (II) reacciona con algunos formazanes dando el complejo correspondiente a la forma oxidada del catión (Co (III)) y provocando también la oxidación del formazán para dar lugar a la sal de tetrazolio respectiva. En adición a lo anterior, se sabe (47), que los 1,3,5 trifenil formazanes reaccionan con compuestos de cobalto (III) para dar las sales de 1,3,5 trifenil tetrazolio y el complejo de cobalto (II) de estequiometría 2:1 (48).

Lo anteriormente expuesto, parece indicar que en el caso que nos ocupa se produce un fenómeno similar, es decir, que al adicionar un exceso de agua oxigenada se favorece la oxidación del cincón formándose además un nuevo complejo (probablemente de Co (II)) con una relación estequiométrica metal: ligando, diferente. Sin embargo, no se tiene ninguna evidencia definitiva de que ésto suceda, pues, en el desarrollo de la presente memoria, no se continuó con el estudio del compuesto cuyo máximo de absorción se encuentra desplazada hacia zonas de menor frecuencia (718 $m\mu$).

Consecuentemente, de los datos obtenidos en los resultados anteriores, es posible suponer:

- * Que el Co (II), da lugar con el cincón a la formación de un complejo de color violeta con una absorbancia máxima en 5300 $m\mu$, el cual es sumamente inestable por la oxidación del cobalto (II) a cobalto (III). Dicha oxidación se acelera en medios debidamente oxidantes. El complejo que el cobalto (II) forma con el cincón es ligeramente más estable en urotropina que en otros medios, especialmente cuando se emplea un medio más básico.

* Que el Co (III), catión inestable en solución, se estabiliza por la formación del correspondiente complejo con el cincón; de color verde, y cuyo máximo de absorción se encuentra localizado en la longitud de onda de 665_{nm} .

* Que los desplazamientos batocrómicos obtenidos al adicionar un gran exceso de agua oxigenada, pueden ser atribuidos a la formación de un complejo de cobalto (II) con una estequiometría diferente (según PRICE (6), probablemente del tipo M_2L). Dicho complejo no fué estudiado por no ser ese el propósito del presente trabajo.

8,5. Influencia del orden de adición de reactivos.

Aunque es un hecho reiteradamente comprobado por nosotros que el orden de adición de reactivos no afecta la reacción de formación de complejos del cincón, en nuestras experiencias para la formación del correspondiente complejo de Co (II), se ha observado sistemáticamente el siguiente orden de adición: Tampón, cincón y Cobalto (II).

8,6. Estudio de la estequiometría del complejo.

El estudio de la relación estequiométrica del complejo cincón/cobalto (III), se llevó a cabo empleando los métodos de relación molar (27,28), variaciones continuas isomolares (29) y relación de pendientes (30).

Para la realización del método de la relación molar, se utilizó primero una concentración fija de cincón y se variaron las cantidades de cobalto de forma tal que la relación C_M/C_L variase de 0,1 en 0,1 unidades, desde 0,1 hasta 1,7 (fig.

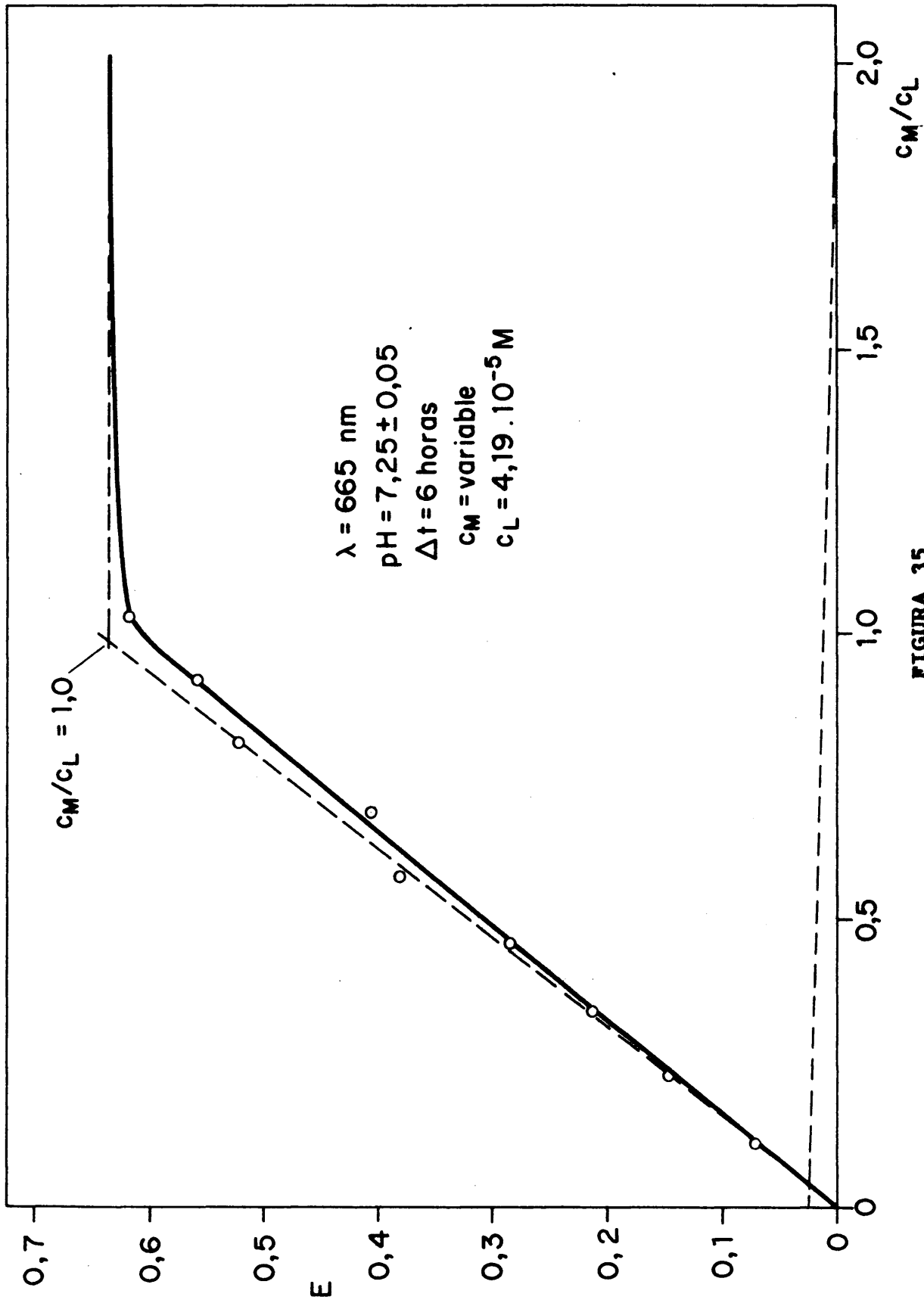


FIGURA 35

35). Se midieron las absorciones de las disoluciones así preparadas frente a un blanco agua, en la longitud de $665\text{m}\mu$.

De forma análoga se estudio la relación molar C_L/C_M - variando la concentración de cincón y manteniendo constante la concentración de cobalto (fig. 36).

En las dos funciones obtenidas al representar gráficamente E vs. relación molar, se hicieron las correcciones correspondientes a la absorción del ligando libre en la longitud de onda de medida, la cual fué determinada experimentalmente - midiendo frente a un blanco agua, las mismas concentraciones - de cincón empleadas en la preparación de la serie. En ambos casos, se encontró que el complejo se encuentra poco dissociado y es ya bastante claro que la relación estequiométrica de la especie compleja obtenida, se encuentra en las relaciones C_L/C_M y C_M/C_L cercanas a 1. Sin embargo, se extrapolaron de todas formas las dos ramas de las funciones representadas y se halló que el punto de intersección resultante se encuentra en $C_L/C_M=0,98$ y $C_M/C_L=1,00$, que se corresponden con la existencia de la especie compleja ML .

El método de variaciones continuas isomolares, se aplicó preparando soluciones equimoleculares de cincón y cobalto, - estableciendo previamente la concentración total, de forma tal de obtener una absorbancia aproximada de 0,8. A partir de estas soluciones, se preparó una serie de muestras en la cual se variaron convenientemente los volúmenes de manera que la fracción molar de cobalto, con respecto a la concentración molar total, variase de 0,1 en 0,1 unidades, desde 0,1 hasta 1. Se efectuó la medida de la absorbancia de las disoluciones en la longitud de

onda de 665nm, midiendo frente a un blanco de agua, y se encontró que la densidad óptica es máxima, cuando la fracción molar de cobalto es igual a 0,5, lo que corresponde a una relación estequiométrica metal/ligando 1:1. Aunque la absorción del cincón, en la zona de medida empleada, es muy pequeña, se aplicó la corrección de la absorción debido al ligando libre (según VOSBURGH y COOPER) que sistemáticamente hemos empleado en la relación del método de variaciones continuas para todos los complejos estudiados (fig. 37).

El método de la relación de pendientes se llevó a cabo, preparando dos series de disoluciones, en las cuales, para evitar la disociación del complejo o conseguir que ésta fuera despreciable, se mantuvo un exceso fijo de uno de los componentes y se adicionó el otro con pequeños incrementos de concentración en cada una de las diferentes disoluciones.

Para la preparación de las muestras de la primera serie, se tomaron concentraciones de cincón variables desde 0,5 hasta $9,2 \cdot 10^{-5} M$ y se empleó en todas las muestras, una concentración molar de cobalto igual a $2,3 \cdot 10^{-4}$ (correspondiente a un exceso 2,5 con respecto a la muestra de mayor concentración de cincón). De manera análoga, se preparó la segunda serie, manteniendo en este caso constante, en cada una de las muestras, una concentración de cincón que correspondía a un exceso 2,5 con respecto a la máxima concentración de cobalto empleada, la cual se varió también desde 0,5 hasta $9,2 \cdot 10^{-5} M$.

La absorbancia de las disoluciones obtenidas se midió a 690 nm (para tener una absorción menor del cincón libre y evitar los errores posibles debidos a las correcciones de dicha abor

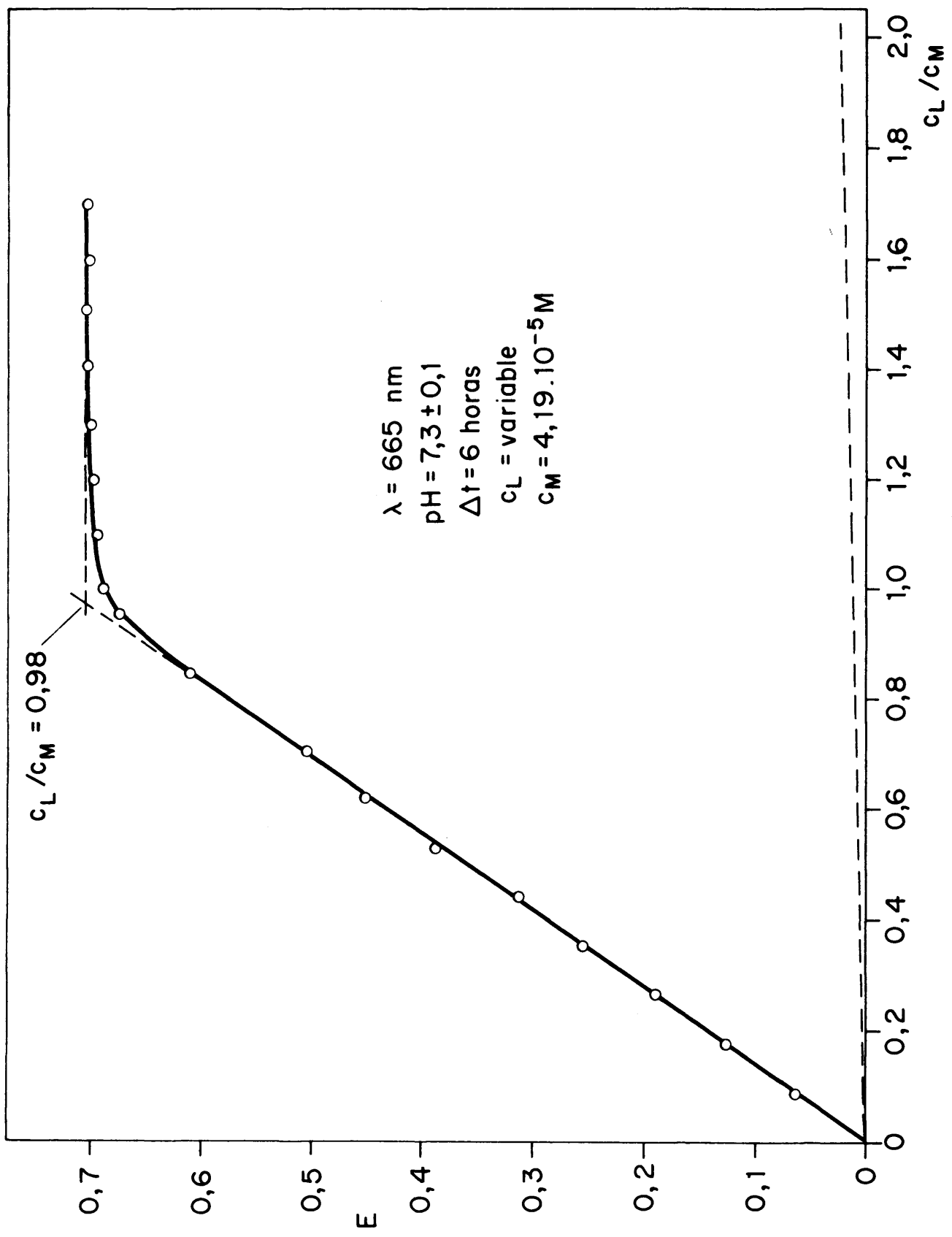


FIGURA 36

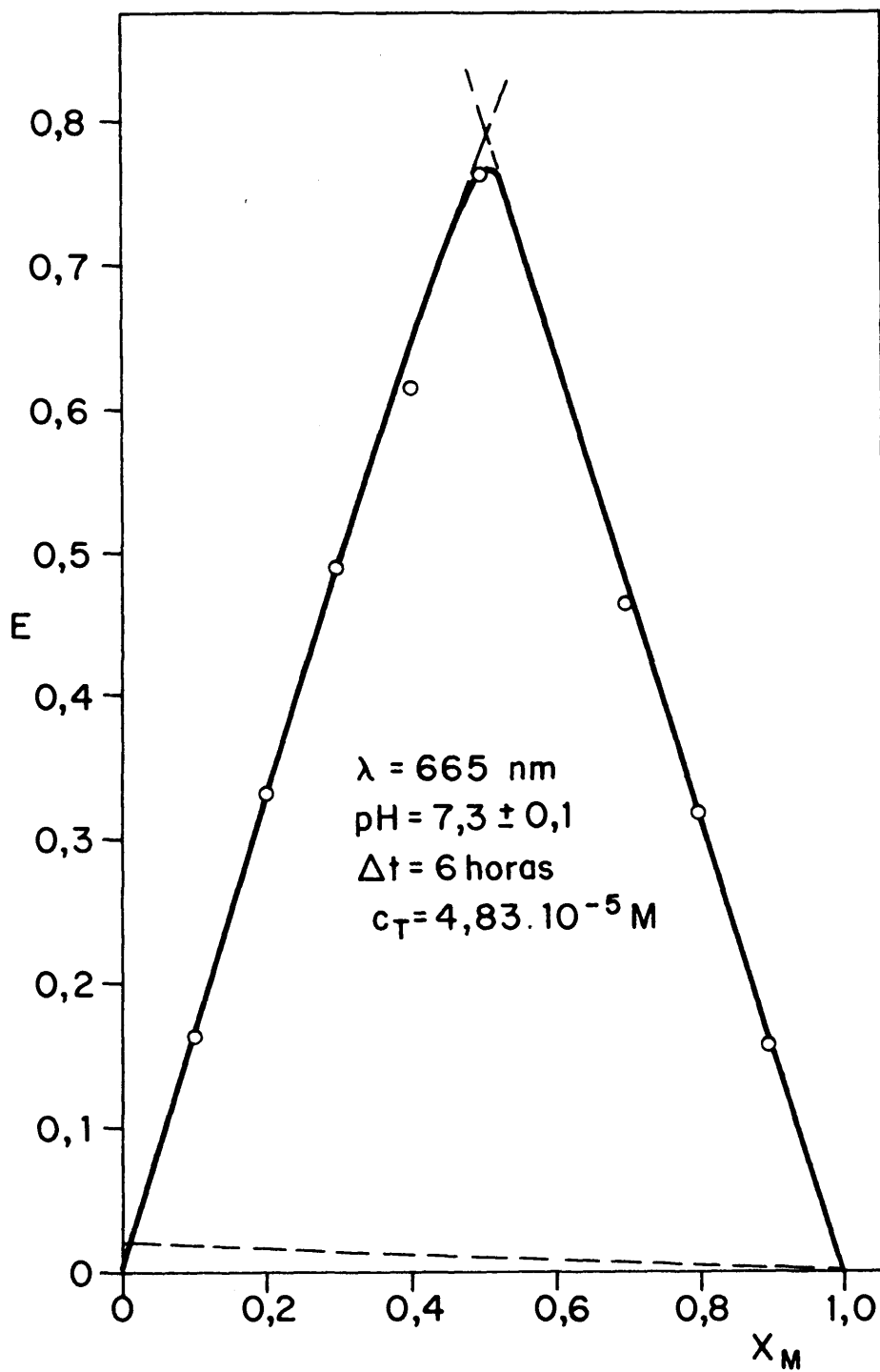


FIGURA 37

sorción). Los blancos empleados fueron, agua en la primera serie y cincón con concentración igual a la de las muestras en la segunda.

Se representaron gráficamente las funciones E vs. concentración molar del componente variable, obteniéndose dos líneas rectas, cuyas pendientes, así como la relación entre ambas fueron calculadas (fig. 38).

El valor de la pendiente de la recta $E=f(L)$ (fig. 38-I) es igual a 1,5 y de $E=f(M)$ (fig. 38-II) es de 1,3, lo que corresponde a una relación $L/M = 0,86$ y $M/L = 1,15$. Estos datos se aproximan más a la relación cincón cobalto 1:1 que a cualquier otra hipotética estequiometría.

Sin embargo, se observa una ligera diferencia en el valor de las dos pendientes, la cual puede ser atribuída a una mayor facilidad para desplazar el equilibrio de la reacción y obtener una cantidad de complejo mayor, cuando se trabaja en condiciones de exceso de catión, que cuando se realizan las experiencias en exceso de ligando. Este hecho, que puede ser atribuído a impedimentos de tipo estérico, ha sido observado de forma muy acentuada en el caso del complejo cincón/galio III (Sec. 9-4) y no se produce en los complejos que el cincón forma con los cationes divalentes estudiados.

8,7.- Cálculo de las constantes aparentes de equilibrio del complejo.

La constante de formación del complejo cincón/cobalto (III) se calculó a partir de las gráficas de variaciones continuas isomolares, relación molar y mediante el método de absorciones proporcionales, encontrándose un valor promedio de pK, calcu

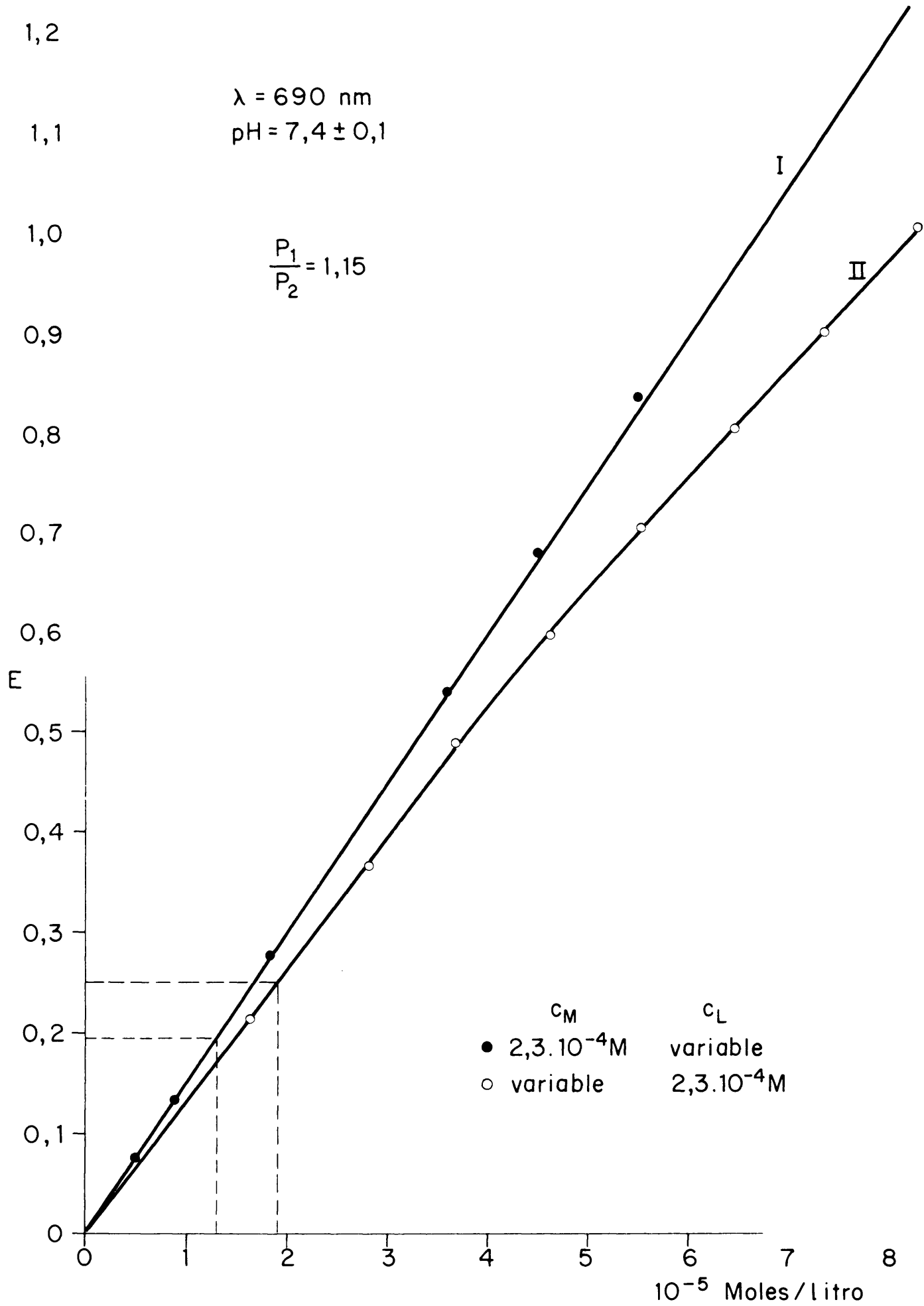


FIGURA 38

lado a partir de los diferentes valores obtenidos igual a $7,1 \pm 0,2$.

En las gráficas de relación molar, se calculó la constante de formación del complejo, utilizando para ello, la medida de la absorbancia en el punto de composición estequiométrica del complejo y la medida de la absorbancia límite del mismo cuando se mide un exceso de catión (fig. 34) o de ligando (fig. 35). Utilizando los valores obtenidos en cada gráfica se calcularon las concentraciones respectivas de complejo, catión y ligando libres en el punto estequiométrico y sustituyendo dichos valores en la ley de acción de masas, se obtuvieron para las constantes de formación los valores que se incluyen en la tabla IV.

En las gráficas de variaciones continuas isomolares, se calculó el grado de disociación del complejo y la constante de inestabilidad del mismo, mediante la extrapolación de las dos ramas de la función representada hasta alcanzar el punto de intersección entre ambas, es decir, la absorbancia que se obtendría en el caso de que el grado de disociación del complejo fuese igual a cero. Sustituyendo los valores y haciendo el cálculo correspondiente, se encontraron los valores de las constantes aparentes de formación y de inestabilidad y los valores pK que se encuentran en la tabla (IV) los cuales concuerdan razonablemente con los obtenidos por el método de la relación molar.

Finalmente, se determinó el valor de la constante de formación aplicando el método de absorciones proporcionales, para la cual se determinó la proporcionalidad existente entre las absorbancias E_2/E_1 de dos muestras del complejo, con

concentraciones molares de 2.10^{-5} M y 1.10^{-5} M respectivamente. Cada par de muestras, se preparó a tres valores de pH diferentes (6,5, 7,35 y 8,2). Las medidas se efectuaron frente a un blanco de reactivo que contuviese la misma concentración total de cincón empleada en la preparación de cada una de las muestras. Los valores de las relaciones E_2/E_1 obtenidas, se utilizaron para determinar los respectivos valores de pK, utilizando para ello, la tabla teórica calculada por el autor del método (33) y se encuentran representados en la tabla IV. En ella puede -- observarse que los valores obtenidos por este método son diferentes a los obtenidos a partir de las gráficas de relación molar y variaciones continuas isomolares. Sin embargo, es un hecho reiteradamente observado por nosotros que en la aplicación práctica del método de BUDESINSKY, se obtienen resultados más exactos cuando los complejos formados son débiles ($K < 10^{-6}$), ya que las diferencias entre las relaciones de absorbancias para un complejo más fuertes son tan pequeñas, que es muy fácil cometer errores experimentales, razón por la cual, puede considerarse que los resultados obtenidos son bastante satisfactorios.

8,8. Verificación de la ley de BEER.

En matraces aforados de 10 ml. se preparó una serie de muestras variando la concentración de cobalto (II), desde 0,3 hasta 8,0 ppm y utilizando en todas ellas un exceso de cincón ($C_L = 5 C_M$, siendo C_M la máxima concentración de Co (II) empleada). Se midió la absorbancia de las disoluciones obtenidas en las condiciones óptimas de longitud de onda, pH y tiempo. Al representar gráficamente la función E vs. ppm de Co (II), se demostró que en el rango de concentraciones estudiadas, el complejo se ajusta perfectamente a la ley de BEER (Fig. 39)

Tabla IV. Valores de las constantes aparentes de equilibrio del sistema complejo Cincón/Co (II).

Método empleado	Condiciones	Concentraciones utilizadas	Constante de formación	Constante de inestabilidad	pH empleado	pK
Relación molar	C_M/C_L	C_M =variable $C_L=4,19 \cdot 10^{-5}$ M	$1,10 \cdot 10^7$	$9,99 \cdot 10^{-8}$	$7,25 \pm 0,05$	$7,01$
Relación molar	C_L/C_M	C_L =variable $C_M=4,19 \cdot 10^{-5}$ M	$1,57 \cdot 10^7$	$6,36 \cdot 10^{-8}$	$7,3 \pm 0,1$	$7,19$
Variaciones continuas	$C_L+C_M=C_T$ $C_T=Cte$	$C_T=9,83 \cdot 10^{-5}$ M	$1,96 \cdot 10^7$	$5,09 \cdot 10^{-8}$	$7,3 \pm 0,1$	$7,29$
Absorciones proporcionales	$C_M=C_L=C_{ML}$	$C_{ML}=2 \cdot 10^{-5}$ M $C_{ML}=1 \cdot 10^{-5}$ M	$3,82 \cdot 10^6$	$2,61 \cdot 10^{-7}$	6,5	6,57
Absorciones proporcionales	$C_M=C_L=C_{ML}$	$C_{ML}=2 \cdot 10^{-5}$ M $C_{ML}=1 \cdot 10^{-5}$ M	$3,82 \cdot 10^6$	$2,61 \cdot 10^{-7}$	7,35	6,57
Absorciones proporcionales	$C_M=C_L=C_{ML}$	$C_{ML}=2 \cdot 10^{-5}$ M $C_{ML}=1 \cdot 10^{-5}$ M	$> 1 \cdot 10^8$	$< 1 \cdot 10^{-8}$	8,2	> 8
Valor medio						$7,1 \pm$

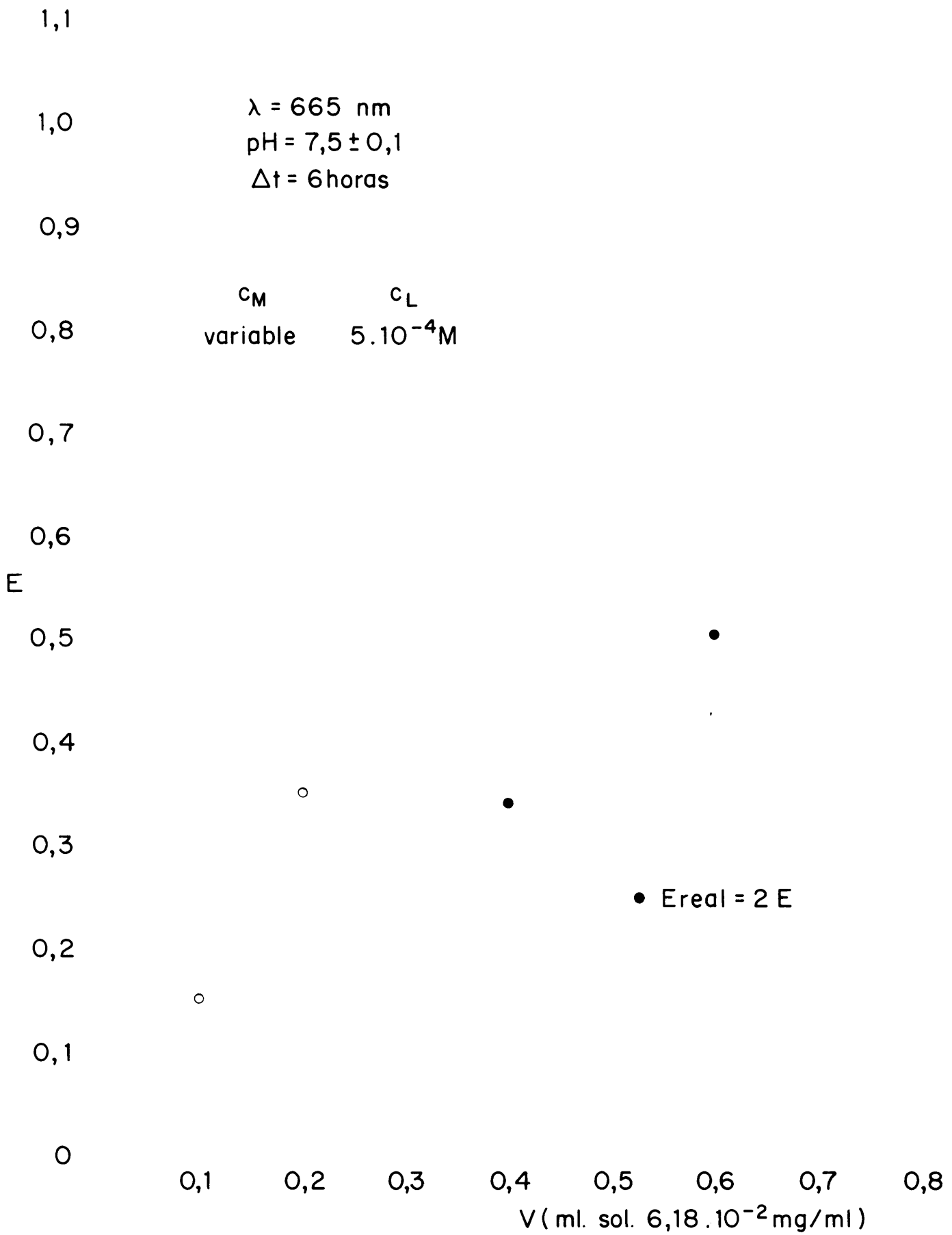


FIGURA 39

8,9. Determinación del signo de la carga del complejo.

En matraces aforados de 10 ml., se prepararon dos muestras del complejo con una concentración de cincón de $7 \cdot 10^{-5}$ M y $1,75 \cdot 10^{-5}$ M de Co (II) (que corresponde a un exceso 2,5 de catión con respecto al ligando). Se pasó cada una de ellas a través de un lecho de resina de intercambio iónico -aniónico y catiónico respectivamente- preparadas con una cantidad de resina tal que permitiese la retención e intercambio iónico cuantitativo del complejo (si esto ocurriese). Se observó que en el líquido efluyente de la columna de la resina aniónica no aparecía ninguna traza de complejo; mientras que éste pasaba libremente a través de la resina catiónica. Consecuentemente, de los resultados antes mencionados, se deduce que su carga es negativa.

9. INVESTIGACION DEL SISTEMA COMPLEJO CINCON/GALIO (III).

9,1. Estudio cualitativo previo de la reacción.

Mediante ensayos en placa de gotas, se estudiaron las reacciones entre el cincón y varios cationes del tercer grupo, encontrándose que el único que forma un complejo de interés es el galio (III), el cual dá lugar a la formación de una especie compleja de color azul en la zona de pH comprendida entre 5 y 9. Aunque se observó que la reacción de formación de color es independiente del tampón empleado, visualmente parecía haber una intensidad de color ligeramente mayor cuando el medio empleado era urotropina, por lo que, el límite de detección visual del complejo se determinó en dicho medio a un pH igual a 6, mostrando, a partir de los datos experimentales correspondientes, un pL igual a 6,25. Sin embargo, al hacer el estudio espectrofotométrico de la zona de pH en que se desarrolla la reacción de formación del color, se encontró que la máxima absorbancia se obtiene cuando se emplea un tampón de imidazol/ $HClO_4$ de pH igual a 6,1. Por esta razón, se repitió la prueba de sensibilidad en este último medio, encontrándose que en estas condiciones, el límite de detección visual del complejo, muestra un pL igual a 6,3.

9,2. Espectros de absorción del reactivo puro y de sus complejos con galio (III) en diversos medios tamponados.

El estudio espectrofotométrico del cincón, en medio -

imidazol/ HClO_4 a un pH igual a 6,1, mostró un máximo de absorción en la zona de longitud de onda entre 470 y 475 nm, empleando como blanco agua (fig. 40-I). En este mismo medio, y empleando el mismo blanco, el reactivo forma con el galio (III), un complejo de color azul, cuyo espectro de absorción muestra un máximo a 630-635 nm en presencia de exceso de galio (III) (fig. 40-II)

Como consecuencia de los resultados anteriores, la longitud de onda de medida empleada sistemáticamente en todas las experiencias posteriores ha sido la de 630 nm, efectuando, cuando ello ha sido necesario, las correcciones debidas a la absorción propia del reactivo en esta zona.

9,3. Influencia del pH.

Basándose en el examen cualitativo previo de la reacción y con el objeto de variar y controlar la zona de pH comprendida entre 5 y 9, se prepararon diversos tampones, tales como biftalato/ NaOH , urotropina/ HClO_4 , urotropina/ NaOH , $\text{HClO}_4/\text{NH}_4\text{OH}$ e imidazol/ HClO_4 . De los resultados obtenidos se observó que el complejo muestra una máxima absorción en la zona de pH comprendida entre 5,5 y 7,0, apareciendo un máximo en la función pH vs. E alrededor de 6,1 (fig. 41). Se observó además, que la absorción era mayor en toda la zona, cuando el tampón empleado es imidazol/ HClO_4 (fig. 41-III), por lo que, para la realización de todas las experiencias posteriores, se utilizó un tampón de imidazol/ HClO_4 de pH igual a 6,1.

9,4. Estudio cinético de la reacción.

La cinética de la reacción de formación de color, se estudió en condiciones de exceso de catión y de exceso de ligando,

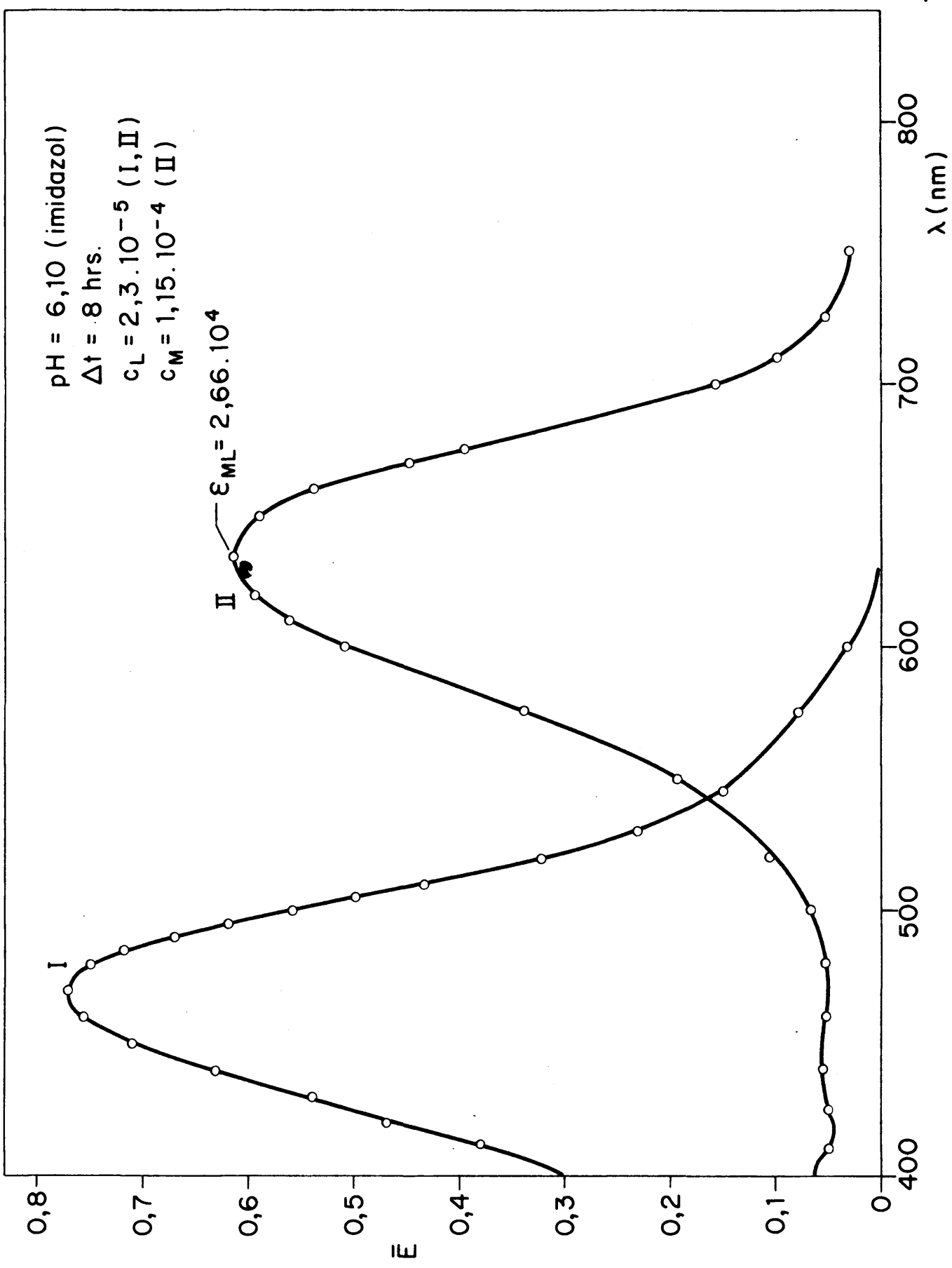


FIGURA 40

haciendo las medidas de la absorbancia en la zona de máxima absorción del complejo (630 nm) y empleando en ambos casos como blanco agua.

Para la realización del estudio de la cinética de la reacción, en exceso de catión, se utilizó un exceso $C_M = 5C_L$, observándose, al adicionar el catión, la aparición de un color verde que se transforma posteriormente en azul. El color verde lo hemos atribuido a un efecto visual por combinación de los colores azul del complejo y naranja del reactivo que no ha reaccionado aún. Sin embargo, la transformación total del complejo es lo suficientemente rápida para que el tiempo requerido por las manipulaciones experimentales, impida el seguir la cinética de la reacción en sus primeros momentos, por lo que, en la gráfica de la función E vs. tiempo, aparece una intensidad estable durante las primeras doce horas. Posteriormente, se observa un decrecimiento de la intensidad del 5 % en un periodo de 24 horas (fig. 42-I)

En el segundo caso, la cinética de formación del color es más lenta y requiere de un exceso mayor para que el equilibrio sea desplazado. Se observó que al emplear una concentración $C_L = 5 C_M$, se obtienen, desde el comienzo de la reacción hasta las ocho horas, fluctuaciones en la función E vs. tiempo (fig. 41-IV). Pasado dicho tiempo, la absorbancia permanece estable hasta las 24 horas; pero, es inferior a la absorbancia obtenida para concentraciones iguales (considerando el componente que se encuentra en defecto) cuando el complejo se forma en un exceso $C_M = 5 C_L$. Cuando se aumenta el exceso de ligando $C_M = 10 C_L$, no se observan dichas fluctuaciones, sino que la

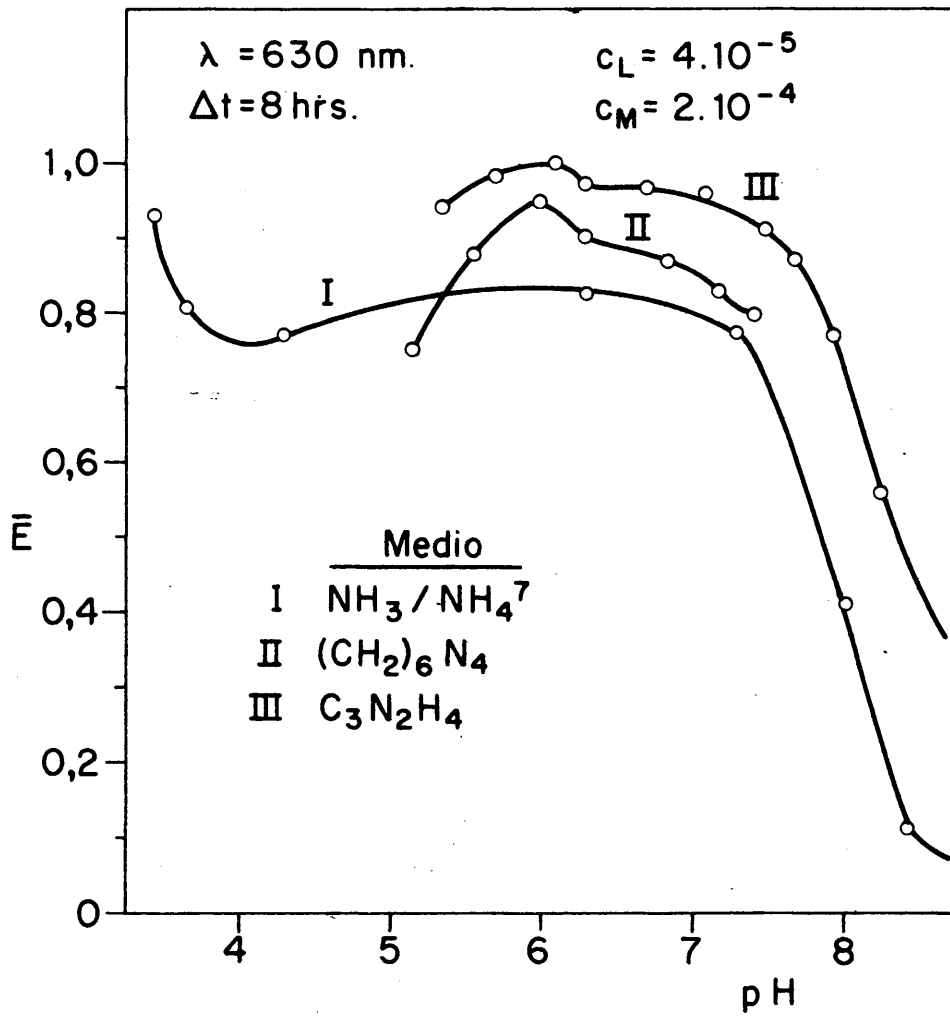


FIGURA 41

intensidad aumenta gradualmente a medida que transcurre el tiempo (fig. 42-II y III). Debido a la inestabilidad del cincón en solución y considerando que a pesar del desplazamiento batocrómico existente entre los máximos de absorción del reactivo y del complejo, el cincón absorbe ligeramente en la zona de medida, no es posible precisar el momento en que se alcanza el equilibrio. Sin embargo, durante las primeras ocho horas, contadas desde el momento de adicionar el catión, los aumentos de intensidad son mayores que los observados una vez transcurrido dicho tiempo. - Es por ello, que todas las experiencias posteriores se hicieron efectuando las medidas con un Δt superior a 8 horas.

9,5. Influencia del orden de adición de reactivos.

Aunque se ha comprobado, que al igual que en los demás complejos estudiados, el orden de adición de los reactivos no afecta la reacción de formación del complejo cincón/galio (III) en nuestras experiencias hemos seguido siempre el mismo orden - establecido, es decir:

Tampón (imidazol/ HClO_4 pH = 6,1), cincón y galio (III). En cuanto al orden seguido en las operaciones una vez adicionados los reactivos, ha sido el siguiente: Aforado con agua destilada, - homogeneización y medida de las absorbancias correspondientes.

9,6. Estudio de la estequiometría del complejo.

Para realizar el estudio de la relación estequiométrica del complejo, se emplearon los métodos de: filtrado del espectro del complejo, formado en presencia de un exceso fijo de cincón, frente a blancos espectrofotométricos variables; relación molar; variaciones continuas isomolares y relación de pendientes.

$\text{pH} = 6,1 \pm 0,05$
 $\lambda = 630 \text{ m}\mu$

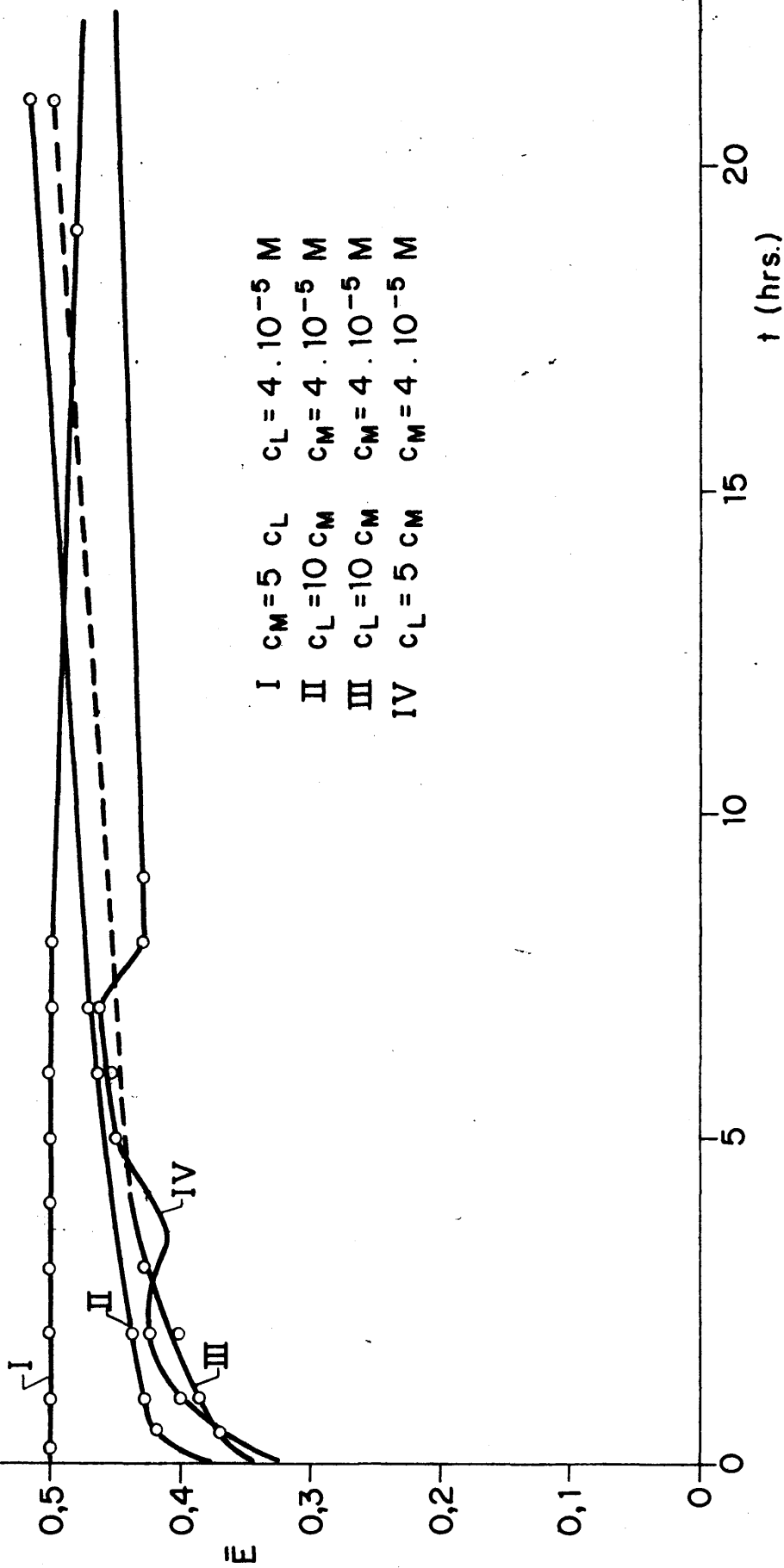


FIGURA 42

Para la realización de la técnica de "filtrado", se hicieron varios espectros de absorción del complejo formado en presencia de un exceso $C_L = 5 C_M$, utilizando, en forma alternada, como blancos espectrofotométricos, concentraciones variables de reactivo correspondiente al exceso libre de cincón, calculado en cada caso, para las relaciones estequiométricas hipotéticas ML , ML_2 , M_2L_3 y M_3L_2 . Los espectros obtenidos, se compararon con el espectro de absorción del complejo cincón/galio (III), registrado en condiciones de $C_M = 5 C_L$.

En la figura 43, la línea III, representa el espectro del complejo formado en presencia de un exceso de catión, empleando como blanco agua y las demás, representan los espectros del complejo formado en un exceso $C_L = 5 C_M$, registrado frente a los diversos blancos de reactivos.

Las estequiometrías ML_2 y M_2L_3 fueron rápidamente descartadas, pues en estas condiciones aparecen, en los espectros filtrados correspondientes, amplias bandas en la zona de absorción del cincón.

En el espectro filtrado para la relación M_3L_2 , la banda correspondiente a la absorción del cincón era menor que en los casos anteriores; pero, también disminuía la absorbancia - en el máximo correspondiente al complejo, lo cual indica, que la concentración de reactivo empleada en la preparación del filtro es superior a la necesaria y que al emplear un filtro con un exceso de cincón, la absorción de éste en la zona de máxima absorbancia del complejo, ocasiona una disminución de la absorción en dicha zona.

Finalmente, se compararon los espectros para la hipo-

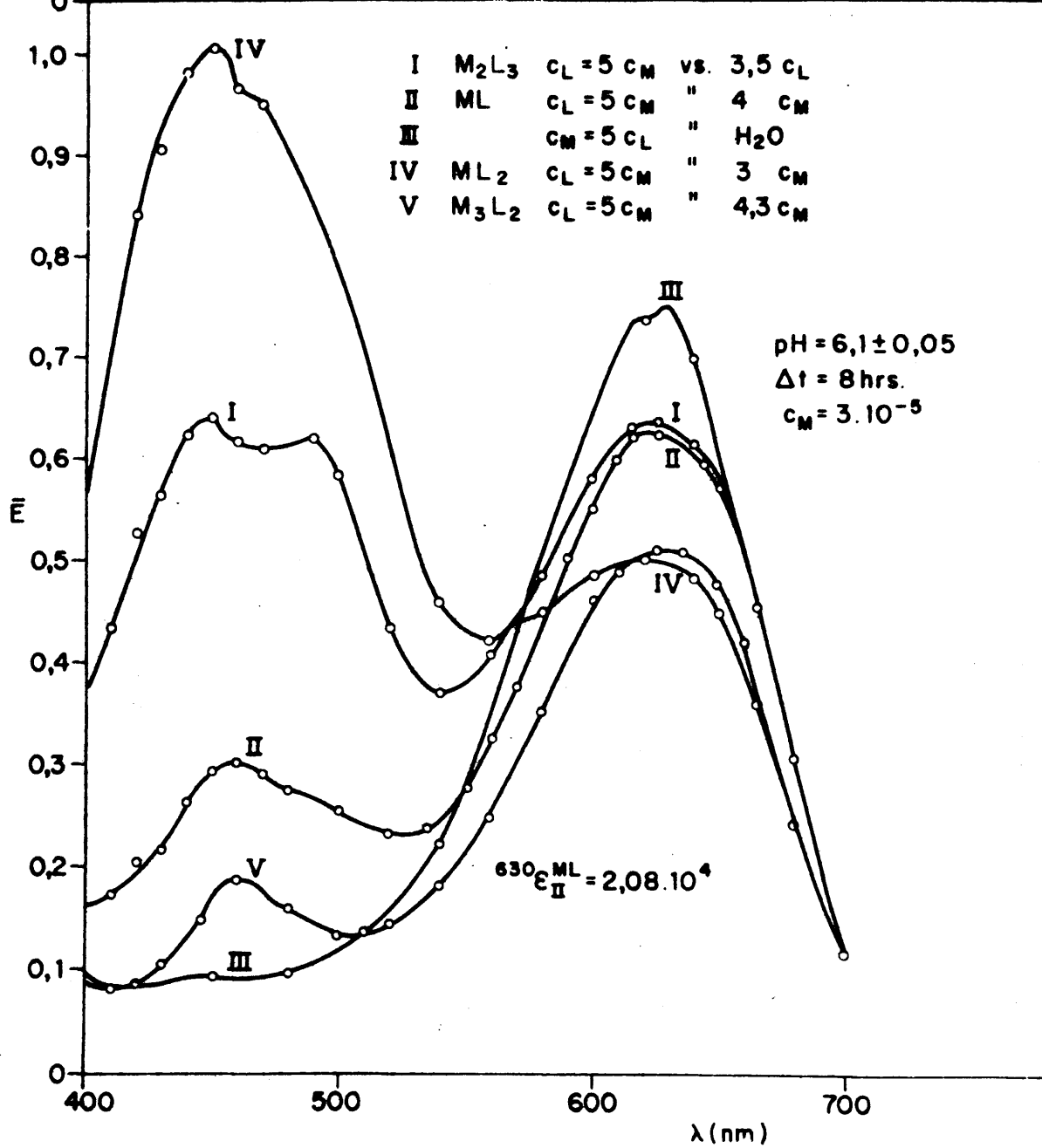
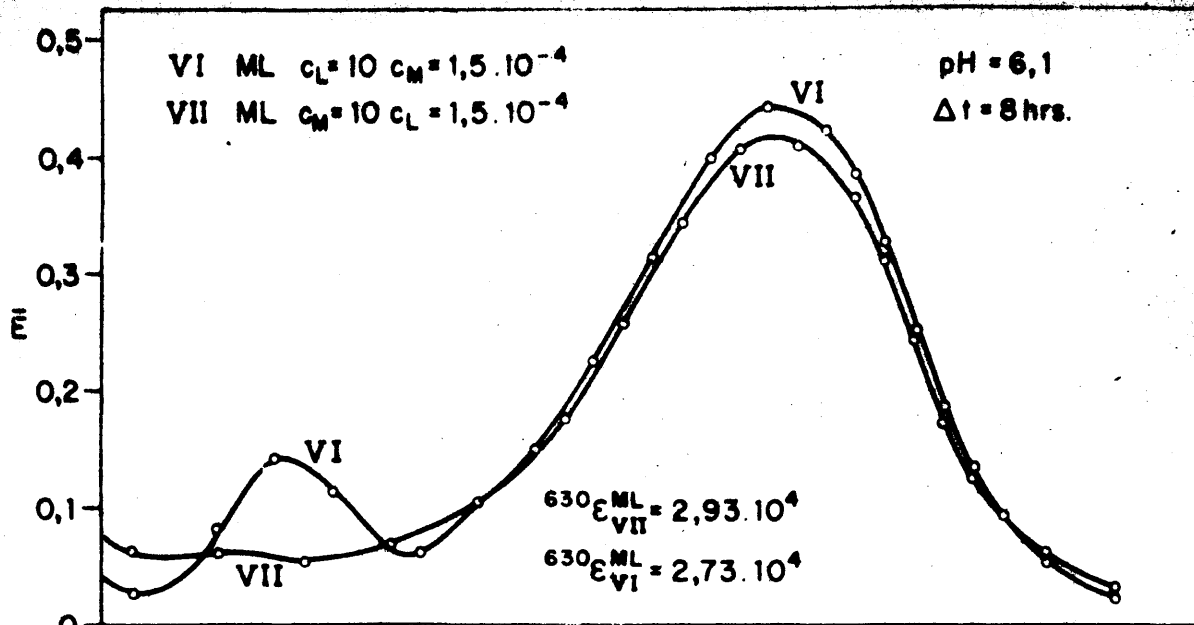


FIGURA 43

tética estequiometría ML; observándose entre ellos, una similitud mayor que en los casos anteriores. Sin embargo, en el espectro filtrado, representado en la figura 43 -II, se aprecia una ligera absorción en 465 nm y una absorbancia menor en 630 nm (longitudes de onda de máxima absorción del reactivo y del complejo respectivamente).

Como resultado de nuestras experiencias en el estudio cinético de la reacción, es posible considerar que queda una pequeña cantidad de cincón que no ha formado complejo, lo cual explicaría las diferencias anteriores. Para intentar confirmar lo, se aumentó el exceso de ligando a $C_L = 10 C_M$, registrando este espectro frente a un blanco de cincón calculado para la estequiometría ML (fig. 43-VI). Al compararlo con el espectro formado con el mismo exceso de catión (fig. 43-VII), se observó que las absorbancias en la longitud de onda de máxima absorción del complejo eran casi iguales (y por lo tanto los coeficientes de extinción molecular correspondientes lo eran también) y que en la zona de absorción del cincón, la absorbancia en el espectro filtrado era menor que cuando el exceso empleado era $C_L = 5 C_M$.

Las condiciones experimentales impuestas por las características del espectrofotómetro (abertura de la rendija), nos impidieron aumentar más aún el exceso de ligando a fin de desplazar el equilibrio de la reacción y obtener la máxima formación del complejo. Sin embargo, puede considerarse, por el gran parecido de los últimos espectros mencionados, que el complejo formado es del tipo ML.

El método de la relación molar se llevó a cabo en primer

lugar utilizando una cantidad fija de cincón y variando las cantidades de galio (III) de forma tal que la relación molar C_M/C_L variase de 0,1 en 0,1 unidades, desde 0,1 hasta 2 y se midieron las absorbancias de las soluciones así preparadas - frente a un blanco agua, en la longitud de onda de 630 nm. La función obtenida al representar E vs. relación molar C_M/C_L se encuentra representada en la figura 44.

De la misma forma, se hizo el estudio de la relación molar C_L/C_M manteniendo en este caso constante la concentración de galio y variando adecuadamente la de cincón (fig. 45).

En las dos funciones obtenidas, se encontró que el - complejo se encuentra bastante disociado, por lo que la relación estequiométrica tuvo que ser hallada mediante el punto - de intersección resultante de la extrapolación de las dos ramas de las funciones representadas, hallándose las relaciones estequiométricas $C_M/C_L = 1,06$ y $C_L/C_M = 0,98$, que corresponden con la existencia de la especie compleja de tipo ML, atribuyéndose las ligeras desviaciones a errores derivados de la extrapolación. En ambos casos, se hicieron las correcciones - correspondientes a la absorción del ligando libre en la longitud de onda de medida.

Para la aplicación del método de las variaciones continuas isomolares, se prepararon tres soluciones equimoleculares de cincón y galio (III), estableciendo previamente la concentración total de forma tal que se obtuviese una absorbancia aproximada de 0,9, 0,4 y 0,2, respectivamente (en la longitud de onda de 635 nm.)

Las muestras se prepararon de tal forma que la con-

centración molar de galio con respecto al cincón, variase de 0,1 unidades en 0,1 unidades, desde 0,1 hasta 2.

En los tres casos, se efectuaron las correcciones - necesarias debidas a la absorción propia del reactivo y se encontró que la absorbancia de las disoluciones es máxima cuando la fracción molar del galio con respecto a la fracción molar total, es igual a 0,5, lo cual corresponde a la relación estequiométrica metal/ligando 1:1. Los resultados obtenidos para las tres series, se encuentran representados gráficamente en la figura 46, en la cual se representa E vs. X_M , siendo X_M - la fracción molar del galio. Las líneas de trazos que aparecen en la parte inferior de la gráfica corresponden a la absorción del cincón a la longitud de onda empleada, la cual - se determinó empíricamente empleando las mismas concentraciones de cincón libre usadas en la preparación de las muestras.

Para la realización del método de la relación de pendientes, se prepararon dos series de muestras, manteniendo en cada una de ellas un exceso fijo de galio o de cincón y variando, en cada caso, las concentraciones de cincón o galio, respectivamente.

Para la preparación de las muestras de la primera serie, se utilizó una concentración constante de galio (III) -- igual a $2,15 \cdot 10^{-4} M$ y se variaron las concentraciones de cincón desde 0,2 hasta $4,3 \cdot 10^{-5} M$. La concentración de galio en este - caso, corresponde a un exceso $C_M = 5 C_L$, siendo C_L la máxima - concentración de cincón empleada.

La absorbancia de las disoluciones obtenidas se midió en la longitud de onda de 630 nm, empleando como blanco agua.

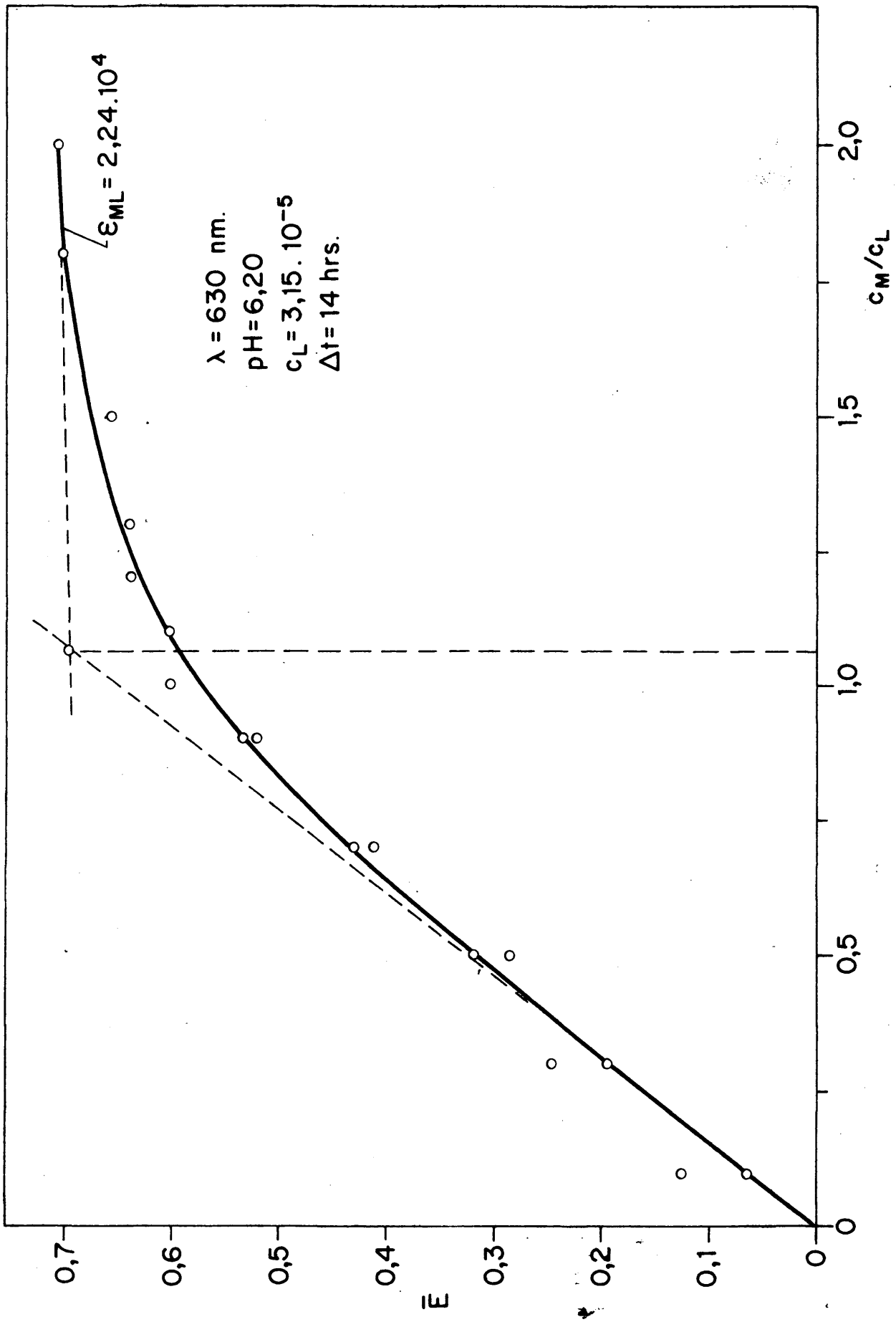


FIGURA 44

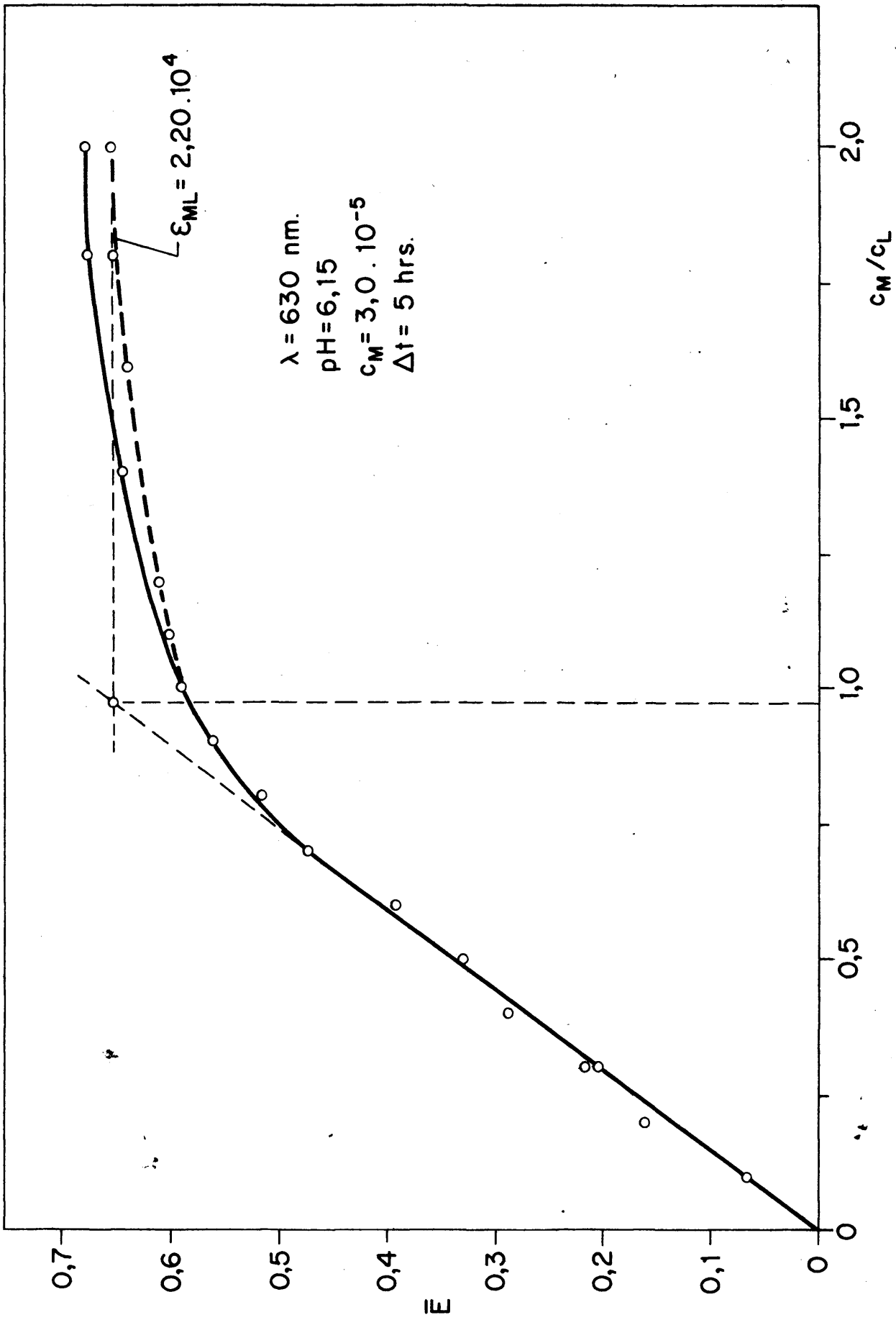


FIGURA 45

Se representó gráficamente la función E vs. concentración molar y se obtuvo una recta que partía del origen y cuya pendiente tenía un valor igual a 2,05 (fig. 47-III).

De manera análoga, se preparó la segunda serie de muestras, manteniendo en este caso una concentración de cincón constante e igual a $2,15 \cdot 10^{-4}$ M y variando adecuadamente las concentraciones de galio. Las disoluciones obtenidas se midieron frente a un blanco de reactivo con la misma concentración empleada en las muestras (fig. 47-I) y frente a un blanco agua (fig. 47-II). La pendiente de las rectas obtenidas en ambos casos es igual a 1,71 y ninguna de las dos pasa por el origen. Es conocido el hecho de que la falta de precisión en la corrección de la absorción propia del exceso de ligando libre provoca una desviación de la pendiente; sin embargo, en este caso, las anomalías encontradas son demasiado grandes para poderlas atribuir a errores de corrección.

Por los resultados obtenidos en las experiencias efectuadas para estudiar la cinética de la reacción, sabemos que es más fácil desplazar el equilibrio de ella para la formación del complejo cuando se trabaja en condiciones de exceso de catión que cuando se hace en condiciones de exceso de ligando (probablemente debido a impedimentos estéricos).

Si se considera que en la primera muestra de la segunda serie se tiene un exceso $C_L = 100 C_M$ con respecto a la concentración de catión contenido en ella, y en este exceso decrece en las siguientes muestras de la serie hasta llegar a la última en que el exceso de ligando con respecto al catión es igual a cincó y tomando en consideración los resultados de -

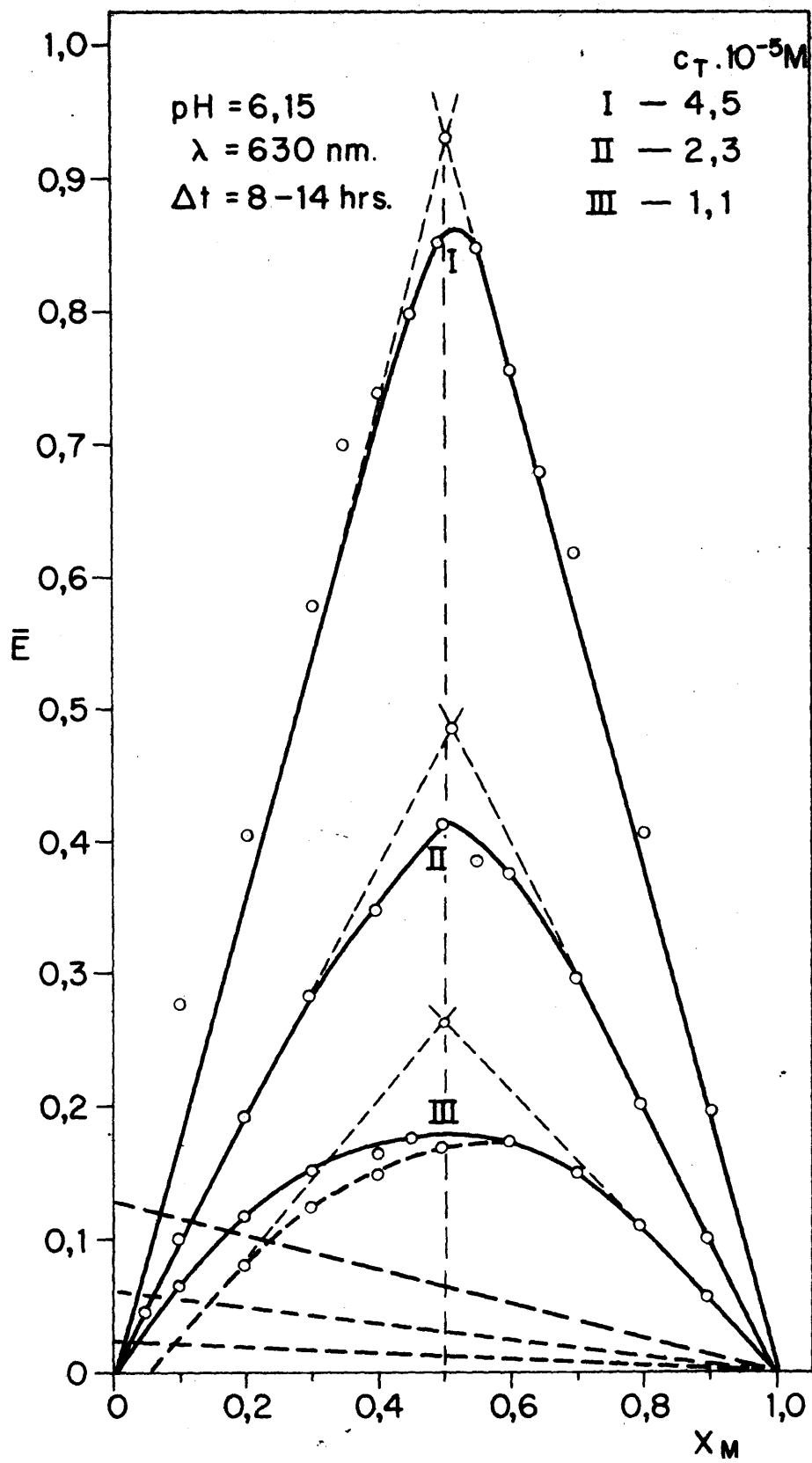


FIGURA 46

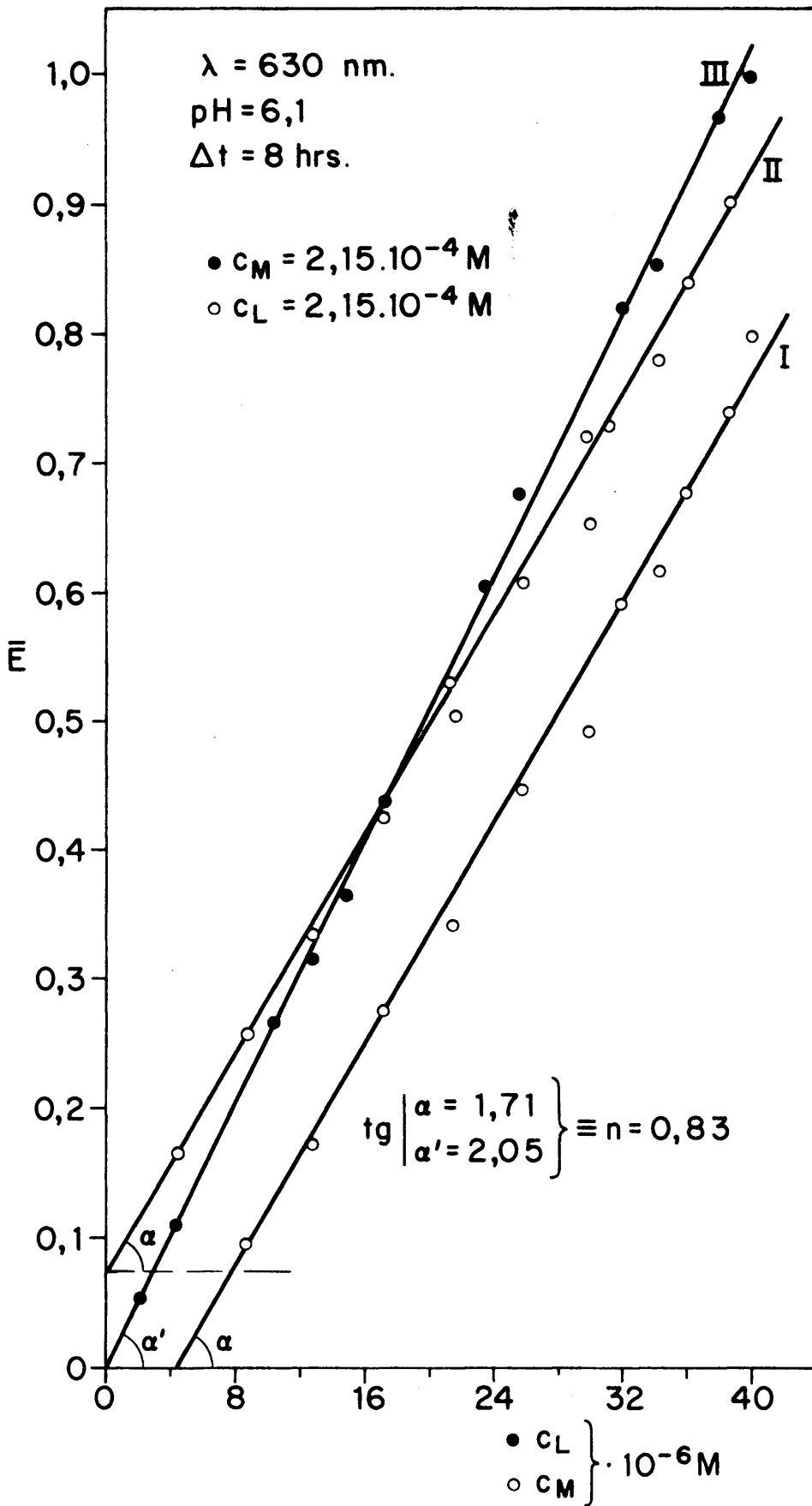


FIGURA 47

la cinética, es posible presumir que en las primeras muestras de la serie, se forma una cantidad de complejo proporcionalmente mayor que la formada en las últimas, lo cual explicaría que la pendiente de la recta en este segundo caso fuese menor que lo que se podría esperar a partir de los datos experimentales obtenidos por los otros métodos empleados.

La relación de pendientes que nos da a su vez la relación de metal/ligando y ligando/metal es igual a 0,83 y 1,19 -- respectivamente. De todas formas, estos valores se aproximan más a la relación estequiométrica Cincón/Ga. (III) 1:1, que a cualquier otra hipotética estequiometría.

9,7. Cálculo de las constantes aparentes de equilibrio del complejo.

La constante de formación del complejo se calculó a partir de las gráficas de variaciones continuas isomolares, relación molar y mediante el método de absorciones proporcionales, obteniendo un valor medio de pK igual a $5,7 \pm 0,3$.

En las gráficas de variaciones continuas, se calculó el grado de disociación del complejo y la constante de inestabilidad del mismo, extrapolarlo para ello las dos ramas de las funciones representadas hasta alcanzar el punto de intersección de las mismas, que correspondería aproximadamente a la absorción que se obtendría si el complejo fuese completamente estable. Los valores obtenidos se encuentran representados en la tabla número V.

A partir de las gráficas de relación molar, se calculó la constante de formación, utilizando la medida de la absorbancia en el punto de composición estequiométrica del complejo y -

la medida de la absorbancia límite del complejo cuando se mide en exceso de galio (C_M/C_L) o de cincón (C_L/C_M); así como las concentraciones de galio y de cincón adicionadas en dicho punto. En el segundo caso (C_L/C_M) la absorción del complejo considerada como límite, está sujeta a los posibles errores debidos a la corrección experimental de la absorción del ligando libre y al hecho reiteradamente observado por nosotros de que cuando el complejo se forma en exceso de ligando, se requiere un exceso mayor de éste para alcanzar el punto de equilibrio. Sin embargo puede observarse en la tabla 5, que cuando el complejo se forma en exceso de catión, el valor obtenido para la constante de formación, concuerda con los obtenidos por los otros métodos.

Finalmente se determinó el valor de la constante de formación empleando el método de absorciones proporcionales propuesto por BUDESINSKY (33).

Para la realización de este método, se prepararon tres pares de muestras del complejo, utilizando para cada par un tampón imidazol/ $HClO_4$ con un pH diferente (dentro de la zona de pH en el que el complejo muestra una máxima absorción). La concentración total de complejo en cada uno de los pares de muestras es de $1.10^{-5}M$ y $2.10^{-5}M$ respectivamente. Sin embargo, cuando -- las medidas espectrofotométricas se hicieron siguiendo el método propuesto por BUDESINSKY de medir frente a un blanco que contuviese las mismas concentraciones del agente acomplejante usadas en la preparación de las muestras, no se obtuvieron resultados satisfactorios debido a la gran inestabilidad del cincón en soluciones acuosas diluidas--ya que hemos observado que la decoloración del cincón trae como consecuencia la formación de pro-

ductos que aumentan la absorbancia en la longitud de onda medida (630 nm). por lo que al emplear un filtro de cincón, se sustrae una absorción mayor que la debida, Sin embargo, como la absorción del ligando libre es tan pequeña en la longitud de onda de medida puede despreciarse y efectuar las medidas frente a un blanco de agua. De esta forma, los valores obtenidos concuerdan razonablemente con los obtenidos por otros métodos.

No obstante, tratando de obtener valores más precisos se preparó otra serie de muestras pares en las que se empleó una concentración de cincón igual a 1.10^{-5} M y 2.10^{-5} M ($C_{L(1)}$ y $C_{L(2)}$ respectivamente) y una concentración de galio con un exceso igual a $5C_L$ en cada caso. Este método fué propuesto por el mismo autor para la clasificación de complejos 1:1 y 2:2 y utiliza también la proporcionalidad entre la absorbancia del complejo formado con concentraciones diferentes.

Asumiendo que el complejo es del tipo 1:1, es posible emplear la tabla de dependencia entre el logaritmo de la constante de formación y la relación de las medidas de absorbancia E_2/E_1 , puesto que éstas, a su vez, dependen de las concentraciones $C_{L(2)}$ y $C_{L(1)}$ de cincón utilizadas.

De esta forma se encontraron valores de pK más concordantes entre sí y con los obtenidos por los demás métodos empleados. En la tabla V se encuentran representados los valores de las constantes aparentes de equilibrio y de pK hallados por el método de BUDESINSKY (en cantidades equimoleculares de ligando y catión y con un exceso de éste.

9,8. Verificación de la ley de BEER.

En matraces aforados de 10 ml., se preparó una serie

Tabla V. Valores de las constantes aparentes de equilibrio del sistema complejo Cincón/Galio (III).

Método empleado	Condiciones	Concentraciones empleadas	Constante de formación	Constante de Inestabilidad	pH empleado	pK
Relación molar	C_M/C_L	$C_L=3, 15 \cdot 10^{-5}$ M C_M =variable	$6, 16 \cdot 10^5$	$1, 62 \cdot 10^{-6}$	$6, 15 \pm 0, 05$	5, 79
Relación molar	C_L/C_M	$C_M=3, 0 \cdot 10^{-5}$ M C_L =variable	$1, 44 \cdot 10^6$	$6, 94 \cdot 10^{-7}$	$6, 15 \pm 0, 05$	6, 16
Variaciones continuas	$C_L+C_M=C_T$ C_T =Cte	$C_T=4, 5 \cdot 10^{-5}$ M	$4, 16 \cdot 10^5$	$2, 40 \cdot 10^{-6}$	$6, 15 \pm 0, 05$	5, 62
Variaciones continuas	$C_L+C_M=C_T$ C_T =Cte	$C_T=2, 3 \cdot 10^{-5}$ M	$4, 16 \cdot 10^5$	$2, 40 \cdot 10^{-6}$	$6, 15 \pm 0, 05$	5, 62
Variaciones continuas	$C_L+C_M=C_T$ C_T =Cte	$C_T=1, 15 \cdot 10^{-5}$ M	$4, 89 \cdot 10^5$	$2, 04 \cdot 10^{-6}$	$6, 15 \pm 0, 05$	5, 69
Absorciones proporcionales	$C_M=C_L=C_{ML}$	$C_{ML}=2 \cdot 10^{-5}$ M $C_{ML}=1 \cdot 10^{-5}$ M	$1, 14 \cdot 10^5$	$8, 77 \cdot 10^{-6}$	5, 75	5, 06
Absorciones proporcionales	$C_M=C_L=C_{ML}$	$C_{ML}=2 \cdot 10^{-5}$ M $C_{ML}=1 \cdot 10^{-5}$ M	$5, 01 \cdot 10^5$	$1, 99 \cdot 10^{-6}$	6, 05	5, 70
Absorciones proporcionales	$C_M=C_L=C_{ML}$	$C_{ML}=2 \cdot 10^{-5}$ M $C_{ML}=1 \cdot 10^{-5}$ M	$9, 33 \cdot 10^5$	$1, 07 \cdot 10^{-6}$	6, 35	5, 97

Tabla V. (Continuación).

Absorciones proporcionales	$C_M = 5C_L$ $C_{ML} = C_L$	$C_{ML} = 2.10^{-5}$ M $C_{ML} = 1.10^{-5}$ M	$6,45.10^5$	$1,55.10^{-6}$	5,80	5,80
Absorciones proporcionales	$C_M = C_L$ $C_{ML} = C_L$	$C_{ML} = 2.10^{-5}$ M $C_{ML} = 1.10^{-5}$ M	$5,01.10^5$	$1,99.10^{-6}$	5,95	5,70
Absorciones proporcionales	$C_M = 5C_L$ $C_{ML} = C_L$	$C_{ML} = 2.10^{-5}$ M $C_{ML} = 1.10^{-5}$ M	$3,98.10^5$	$2,51.10^{-6}$	6,25	5,60
					Valor medio	5,70

de muestras con concentraciones variables de galio (III), desde 0,3 hasta 3 ppm., utilizando para la preparación de todas ellas, un exceso $C_L = 5 C_M$ (siendo C_M la máxima concentración de galio empleada. Se midió la absorbancia de las disoluciones obtenidas en las condiciones óptimas de longitud de onda pH y tiempo. Se demostró, que en el rango de concentraciones estudiadas, el complejo se ajusta perfectamente a la ley de BEER. En la figura 48 se representa la función obtenida al representar E vs. concentración de galio (III).

9,9. Determinación del signo de la carga del complejo.

Se prepararon en matraces aforados de 10 ml., dos muestras del complejo con una concentración de cincón de $5,10^{-5}$ M y $2,5.10^{-4}$ M de Ga (III). Se pasó cada una de ellas a través de una resina de intercambio iónico (aniónico y catiónico respectivamente), preparadas con una cantidad de resina tal que permitiese la retención e intercambio iónico cuantitativo del complejo. Se observó que en el líquido efluyente de la columna aniónica no aparecía ninguna traza del complejo; mientras que, éste pasaba libremente a través de la columna catiónica. Consecuentemente con estos resultados, se deduce que su carga es negativa.

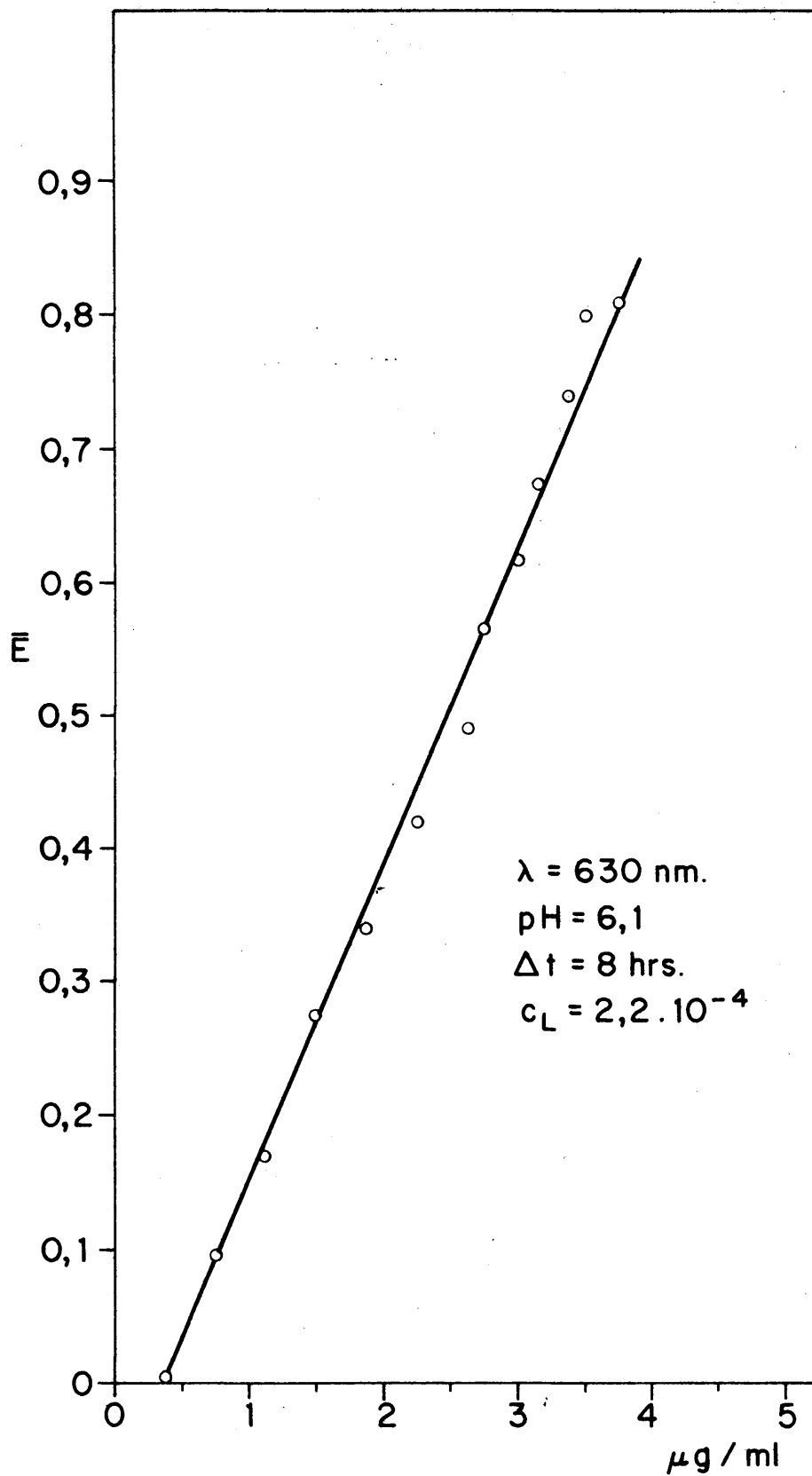


FIGURA 48

10.- ESTUDIO PREVIO DE LAS CARACTERISTICAS DE EXTRACCION DE
LOS SISTEMAS COMPLEJOS INVESTIGADOS MEDIANTE DIVERSOS
SISTEMAS DE DISOLVENTES Y AGENTES DE EXTRACCION ORGANICOS.

Con vistas a una futura investigación, de extracción y separación cuantitativa de las diversas especies complejas investigadas; se realizó, de una manera exclusivamente cualitativa, un estudio preliminar de las características de extracción de las mismas, así como del cincón puro, con diversos sistemas de disolventes orgánicos.

Para ello, se prepararon en matraces aforados de 50 ml. una muestra de cada uno de los complejos investigados, calculando, en cada caso, la cantidad de ligando requerida para obtener una intensidad de color con una absorbancia aproximada de 0,8 y añadiendo, en todos ellos, una concentración de catión $C_M = 5C_L$.

Se utilizó, en la preparación de los diversos complejos, el tampón y pH requerido para cada uno, dejando que la reacción de formación de color se desarrollase durante el tiempo previamente determinado como óptimo en cada caso.

Paralelamente, se prepararon otras muestras en condiciones idénticas, excepto en que no se adicionó catión.

De cada una de las muestras así preparadas, se tomaron 2 ml. y se agitaron durante un tiempo aproximado de medio minuto, con un volumen igual de cada uno de los sistemas extractantes probados. Una vez agitado, se dejó reposar un minuto aproximadamente y se observaron los resultados visualmente, los cuales se encuentran esquematizados en la tabla nº VI.

Tabla VI. Resultados de la extracción del reactivo puro y de los complejos investigados con diversos sistemas extractantes.

Sistema extractante	Cincón puro en diferentes medios					Complejos investigados				
	1	2	3	4		5	6	7	8	9
Acetato de etilo	+	-	-	+	-	-	-	-	-	-
Acetil-acetona	violéta	violéta	+++	+++	-	-	-	-	-	-
Alcohol amílico	-	rojo	-	+++ rojo	-	+++	+++	+	+++	+++
Alcohol bencílico	+	rojo	-	-	+++ vio.	+++	+++	++	++	+++
Eter éflico	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Metil-etil-cetona	++++	+	+++	+++	-	-	-	-	-	-
Metil-isobutil-cetona	+	+	-	++	-	-	-	-	-	-
Queroseno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sulfuro de carbono	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tolueno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
T.B.P.	violéta	violéta	+	violéta	+	+++	+++	+++	+++	+++
T.B.P. en queroseno 50 % - 50 %	+	+	-	rojo	-	-	-	-	-	-
Trilauril-amina en benceno (20 %)	-	-	-	rojo	-	-	-	-	-	-

Tabla VI. (Continuación).

Tri-n-octil-amina 0,1 M en tolueno	viólêta	viólêta	-	viólêta	+++	+++	-	+++	++++
Tri-iso-octil-amina 0,1 M en tolueno	viólêta	viólêta	-	+++	++++	-	-	+++	++++
T.O.P.O. 0,1 M en tolueno	-	-	-	-	-	-	-	-	-
T.T.A. 0,5 M en tolueno	-	-	-	-	-	-	-	-	-
E.H.P.A.- Queroseno 50 % -50 %	rojo	rojo	rojo (emulsión)	rojo	+++	++++	rosa	+++	rosa

Clave:

- 1.- Urotropina pH =8,1
- 2.- Imidazol pH= 7,2 y 6,1
- 3.- HClO₄/NH₄OH pH= 9,1
- 4.- Biftalato/NaOH pH=6,8
- 5.- Complejo Cincón/ Pd (II) en urotropina pH =8,2
- 6.-Complejo Cincón/Cu (II) en HClO₄/NH₄OH pH=9,1
- 7.-Complejo Cincón/Ni (II) en biftalato/NaOH pH=6
- 8.-Complejo Cincón/Co (II) en imidazol/HClO₄ pH=7
- 9.-Complejo Cincón/Ga (III) en imidazol/HClO₄ pH=6

+++ Extracción total.

++ Queda residuo en capa acuosa

++ Se reparte aproximadamente por igual en ambas fases

+ Se extrae ligeramente

- No se extrae

*1 Al adicionar tolueno se desextrae

*2 Al adicionar tolueno continua el complejo en fase orgánica.

Nota: Únicamente se indican las coloraciones observadas en la capa orgánica cuando se aprecia un cambio del color propio del reactivo o del complejo, según el caso.

III. DISCUSION DE

RESULTADOS.

I.- REACCIONABILIDAD GENERAL DEL REACTIVO CINCON.

Se ha encontrado que el reactivo trivialmente llamado cincón reacciona con algunos cationes di y trivalentes dando lugar a la formación de especies complejas coloreadas. Los complejos formados se encuentran desplazados batocrómicamente con respecto al reactivo, con excepción del complejo de color amarillo formado entre el cincón y el Mn (II), en el cual se observa un desplazamiento hipsocrómico hacia la zona de ultravioleta. El ensayo cualitativo previo sobre la reaccionabilidad del cincón con diversos cationes metálicos, se efectuó empleando la técnica de placa de gotas y se probaron en todos los casos tampones diferentes en una amplia zona de pH, encontrándose que en algunos casos, el empleo de un determinado tampón inhibe parcialmente la reacción; mientras que, en otros la favorece. En la tabla N°. VII se encuentran esquematizados los resultados obtenidos, indicando en cada caso, únicamente el tampón y pH en que visualmente se observan los resultados más favorables.

Por otra parte, el límite de identificación visual (pD) de los complejos poco sensibles, no se determinó.

Tabla VII. Reaccionabilidad del reactivo cincón con diversos cationes.

CATION	REACCION OBSERVADA	TAMPON EMPLEADO	pH	LIMITE DE IDENTIFICACION	TIEMPO DE REACCION
Be	Negativa	-----	---	-----	---
Mg	Negativa	-----	---	-----	---
Cr	Coloración azul solo con concentraciones de cromo altas	$C_6H_{12}N_4/HClO_4$	7-8	-----	---
Mn	Coloración azul fugaz que se transforma en amarilla	$HClO_4/NH_4OH$	8,5	-----	---
Co	Coloración azul verdosa intensa	$C_3H_4N_2/HClO_4$	7,5	pD=6,3	≈ 60 seg.
Ni	Coloración violeta	$C_6H_5KO_4/NaOH$	6,25	pD=5,2	≈ 60 seg.
Pd	Coloración azul morado intensa	$C_6H_{12}N_4/NaOH$	8,2	pD=5,4	instantáneo
Cu	Coloración azul intensa	$HClO_4/NH_4OH$	6-10	pD=6,7	instantáneo
Hg	Coloración azul	$KH_2PO_4/NaOH$	7,2	pD=5,5	instantáneo

Tabla VII (Continuación).

Al	Formación de laca de color violeta	$\text{KH}_2\text{PQ}/\text{NaOH}$	7,2	PD=4,3	≈ 30 seg
Ga	Formación de coloración azul intensa	$\text{HClO}_4/\text{NH}_4\text{OH}$	7,0	PD=6,3	instantánea
In	Formación de laca de color azul morado intenso	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4/\text{NH}_4\text{OH}$	7,5	PD=4,4	≈ 30 seg
Tl	Formación de laca de color morado, sólo con altas concentraciones de talio	$\text{HClO}_4/\text{NH}_4\text{OH}$	6-8	-----	≈ 60 seg

Nota: Todos los tiempos de desarrollo de la reacción son aproximados, ya que se basan en observaciones visuales.

2.- ESTEQUIOMETRIAS, CONSTANTES DE ESTABILIDAD Y SENSIBILIDAD DE LAS REACCIONES DE LOS COMPLEJOS INVESTIGADOS.

Se ha encontrado que todos los complejos estudiados, incluyendo el complejo ternario cincón-Pd (II)-urotropina; - muestran una relación estequiométrica metal: ligando 1:1, según ha podido establecerse mediante la aplicación de los métodos espectrofotométricos de la relación molar, variaciones continuas y relación de las pendientes, mostrándose todos ellos estables frente al efecto de la dilución. Se trató de establecer la relación estequiométrica de los complejos, adicionalmente, empleando el método de las rectas de Asmus (54) y se encontró, que la relativa estabilidad de los complejos investigados, impide la aplicación del mismo con resultados favorables.

El estudio de los espectros de absorción de los complejos en cuestión en condiciones de exceso de catión y de ligando, indican la existencia de una sola especie compleja en este sistema de estequiometría ML.

El grado de disociación y las constantes aparentes de equilibrio de los diversos complejos investigados se determinaron a partir de los datos experimentales obtenidos para las series de relación molar, variaciones continuas isomolares y mediante la aplicación del método de absorciones proporcionales, habiéndose encontrado para cada uno los valores medios de pK representados en la tabla VIII (considerando únicamente los componentes ligando y catión en el caso de los probables compuestos ternarios).

La sensibilidad analítica del método espectrofotométrico propuesto para cada uno de los complejos investigados, ha sido evaluada según tres criterios distintos:

- a) Sensibilidad práctica (pD)
- b) Coeficiente de extinción molar, calculado en la longitud de onda de máxima absorción.
- c) Sensibilidad condicional de SANDELL.

Los valores así obtenidos se encuentran representados en la tabla VIII.

Tabla VIII. Valores medios del pK y sensibilidad de las reacciones de complejación

Complejo	Valor del pK	Valor del pD	Coef. extinción molar ($C_M \gg C_L$) $(C_M \text{ mmol l}^{-1})$	Coef. extinción molar ($C_M > C_L$) $(C_M \gg C_L)$	S. Condicional Sandell ($\mu\text{g/cm}^2$)	λ_{max} (nm)
Cincón/Paladio (II)	6,25±0,35	5,4	2,3.10 ⁴	2,4.10 ⁴	0,0045	595
Cincón/Cobre (II)	7,54±0,5	6,7	2,28.10 ⁴	2,77.10 ⁴	0,0027	605
Cincón/Níquel (II)	6,63±0,2	5,2	9,22.10 ³ (λ_{max} 665 nm)	1,01.10 ⁴ (λ_{max} = 665 nm)	0,0063	520 665
Cincón/Cobalto (III)	7,10±0,2	6,3	1,68.10 ⁴	1,74.10 ⁴	0,0035	665
Cincón/Galio (III)	5,70±0,2	6,3	2,10.10 ⁴	2,50.10 ⁴	0,0033	630

3.- ESTRUCTURAS POSIBLES DE LOS COMPLEJOS INVESTIGADOS.

De acuerdo con las conclusiones fundamentales expuestas por WIZINGER y COLBS. (1-4), que han realizado extensos y minuciosos estudios sobre las características de estabilidad y estructura que presentan los complejos formados por cationes di y trivalentes (de elementos de transición) con diferentes formazanes, el reactivo cincón que aquí se considera, podrá formar con los cationes estudiados estructuras cíclicas correspondientes a complejos quelatos, que puedan mostrar dos o tres ciclos.

Según los autores mencionados, los cationes divalentes de transición, que suelen mostrar un índice de coordinación de cuatro, dan lugar con mayor probabilidad a la formación de estructuras únicamente bicíclicas, existiendo para los mismos, la posibilidad de formación de complejos ternarios (bicíclicos) con ligandos de basicidad suficiente (piridina, amoníaco etc.), como consecuencia de la insaturación del índice de coordinación máxima que exhibe el ión central en el complejo binario bicíclico originalmente formado (en ausencia de un ligando auxiliar).

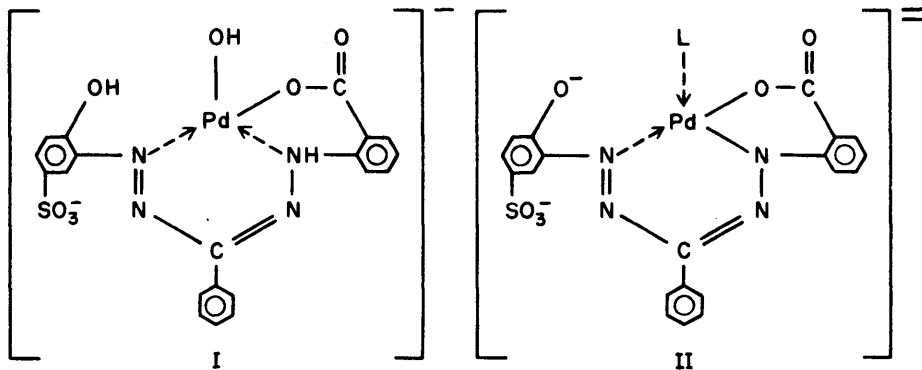
Las especiales características del complejo formado entre el cincón y el Pd (II), en presencia de urotropina, hacen que presente un número mayor de estructuras hipotéticas posibles. Por esta razón, hemos escogido dicho complejo como base de la siguiente discusión, refiriéndonos a las posibles estructuras de los demás complejos estudiados, solo cuando así corresponda.

En la figura 49, se encuentran representadas cuatro estructuras diferentes, correspondientes al complejo cincón/Pd (II) cuya hipotética posibilidad de formación se discutirá a continuación.

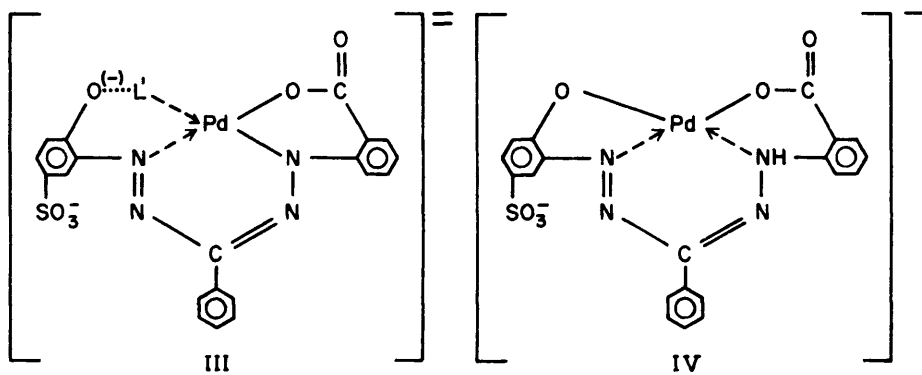
En la estructura I se considera la posibilidad de formación de un complejo hidroxocincón-Pd (II), asumiendo que el paladio se halle fundamentalmente en forma de la especie hidrolizada Pd (OH)⁺ en medios de pH ligeramente básicos, de acuerdo con las conclusiones obtenidas por diversos autores (49-52) que han investigado las características del proceso de hidrólisis sucesiva del catión Pd (H₂O)²⁺. Esta estructura, que se basa en que únicamente se produzca la ionización de los grupos sulfónico y carboxilo del reactivo, resulta sumamente improbable, ya que el pH en que se opera (8,0 ± 0,5), además de estos grupos, se produce la ionización total del grupo amino y también del grupo fenólico (ver fig. 1, segundo punto de equivalencia). Además, los razonamientos que se exponen más adelante, en relación con la estructura IV, serán literalmente aplicables al caso de la estructura I, cuya posibilidad de existencia deberá, por lo tanto, de ser excluida para el caso del complejo cincón/Pd (II).

Por el contrario, el complejo cincón/níquel (II), se forma únicamente a un valor de pH en que solo se ha producido la ionización de los grupos carboxilo y sulfónico (4,5 a 7,5) lo cual excluye, para este complejo, la posibilidad de existencia de estructuras del tipo II, III, y IV, en las que se considera la ionización de los grupos fenólico o fenólico y amino.

En la estructura II, se supone la ionización completa



(L = LIGANDO MONODENTADO)
 azul-morado ($\lambda = 595 \text{ m}\mu$)



(L' = LIGANDO POLIDENTADO)
 verde-esmeralda ($\lambda \approx 600 \text{ m}\mu$)

FIGURA 49

de los cuatro grupos ácidos de la molécula y se supone la formación por el Pd (II), de los enlaces principales (fundamentalmente iónicos) con los grupos carbóxico y amino, así como el establecimiento de un enlace coordinado con el grupo diazo (fuertemente básico) de la molécula. Se formaría así un complejo que lato bicíclico constituido por dos ciclos hexagonales, quedando libre una valencia secundaria de Pd (II), que tendería a saturarse por coordinación del catión con una base suficientemente fuerte, quedando así saturada la máxima valencia del catión Pd (II). Las numerosas bases utilizadas para este fin han sido las siguientes: trietil amina, glicocola, imidazol, etilamina, veronal, piridina, dietilamina, trietanolamina, tampón $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$, urotropina y cloruro de cetil-dimetil-bencilamonio. Además, ante los resultados obtenidos, hemos investigado la acción sobre el hipotético complejo cincón/paladio (II) de diversos agentes complejantes (complexonas del tipo EDTA, NTA, DCTA y DTPA) y algunas sustancias orgánicas con grupos básicos de nitrógeno o de azufre (sulfanilamidometoxipiridazina, sulfanilamida, sulfatiazol).

El estudio anterior se hizo únicamente de una manera cualitativa, reservándose el detalle de la cuestión para una futura investigación. Los resultados obtenidos pueden resumirse en los siguientes puntos:

1) Sustancias que no dan lugar a ninguna reacción coloreada entre el cincón y el Pd (II).

2) Sustancias que dan lugar a una reacción de color entre el reactivo cincón y el Pd (II).

En el primer grupo se incluyen las siguientes: glico-

cola, sulfamilamidometoxipiridazina, sulfatiazol, imidazol, sulfanilamida, DTPA, veronal, trietanolamina, sistema $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$.

En el segundo grupo hay que considerar tres posibilidades:

* Sustancias que reaccionan como la urotropina (sóla-mente se ha visto que este es el caso para el cloruro de cetil-dimetil-bencil-amonio, y ello al cabo de varias horas, mientras que la reacción cincón/Pd (II) en medio urotropina es instantánea.

* Sustancias que reaccionan de modo diferente a la urotropina (ha podido comprobarse que la trietilamina y las complezonas, excepción hecha del DPTA, dan lugar a la formación de un complejo cincón/Pd (II) de intenso color verde esmeralda, mientras que la dietil amina forma un complejo verde azulado más débil).

* Sustancias que reaccionan muy lentamente (la piridina da lugar a la formación de una especie compleja de color azulado al cabo de varias horas).

Estos resultados permiten realizar las siguientes conclusiones:

* Parece admisible poder excluir la posibilidad de que el complejo cincón/Pd (II) sea de tipo binario (prescindiendo de considerar el grupo -OH como segundo ligando), pudiendo descartarse, en consecuencia, la posibilidad de existencia de los tipos de estructuras I y IV, indicadas en la figura 49.

* Parece indudable que en todos los casos en que el cincón reacciona con el Pd (II) deben de formarse especies complejas de tipo mixto (ternarias).

* También parece indudable que existen dos tipos de reacción claramente diferenciadas, según se obtengan coloraciones azul moradas (instantáneamente por urotropina; con cloruro de cetil-dimetil-bencilamonio con el tiempo) o de color verde esmeralda (trietilamina, ácidos poliaminocarboxílicos, con excepción del DTPA).

Resulta obvio que no todas las bases son apropiadas para saturar la capacidad de coordinación del Pd (II), para dar lugar a especies complejas del tipo II (fig. 49). Por el contrario, parece que la posibilidad de formación de tal estructura compleja bicíclica, está relacionada con una cierta selectividad del ligando auxiliar para coordinarse con el átomo central de Pd (II), ya que de todos los compuestos investigados, únicamente la urotropina (de modo instantáneo) y el CDMBA (de modo diferido) parecen reunir tales requisitos para dar lugar a la formación de un complejo ternario del tipo II (fig. 49). Sin embargo, la hipótesis parece confirmarse por las conclusiones obtenidas por PANNETIER (9,10), las cuales indican que la urotropina es capaz de unirse al átomo central de Pd, por medio de uno de los átomos de nitrógeno, formando los complejos correspondientes.

Además resulta también claro que debe existir al menos, otro tipo de mecanismo de formación de complejos ternarios entre el cincón y el paladio (II), juzgando por la posibilidad de formación de complejos de color verde intenso. La obtención de este tipo de coloraciones, que implica un desplazamiento batocrómico mayor del máximo de absorción del complejo con respecto al del propio reactivo puro, comparativamente

con la obtención de una estructura del tipo II, se corresponde con la formación de una estructura más estable (generalmente mediante el cerramiento de un mayor número de ciclos en la estructura del complejo quelato). Para este tipo de complejo más estable, nos parece apropiado sugerir la posibilidad de formación de una estructura tricíclica del tipo III (fig. 49) de acuerdo con las conclusiones obtenidas por WIZINGER y cols. (1-3). Además la posibilidad de que se forme una estructura tricíclica del tipo III, en el caso de la obtención de especies complejas de color verde esmeralda, parece evidenciarse más aún ante la consideración del hecho experimental reiteradamente observado por nosotros de que en medio imidazol o urotropina (pH 6-8), el reactivo cincón da lugar con el Co (II) a la formación de una especie compleja de intenso color verde esmeralda, que de acuerdo con las conclusiones de diversos autores (37-44), en relación con el estudio de algunos formazanes, hemos atribuido a la probable oxidación del catión Co (II) a Co (III), lo que se traduce en la posibilidad de cerramiento de un ciclo adicional para el complejo quelato resultante, como consecuencia del incremento experimentado por la carga positiva del catión, así como en el correspondiente incremento del número de coordinación máximo del ión central. Lo anterior parece confirmarse también por el intenso color verde azulado del complejo formado entre el cincón y el galió (III). Resulta evidente que en caso del Pd (II), no puede producirse la citada variación de modo idéntico por lo que respecta a su estado de oxidación e índice de coordinación pero, el proceso de cerramiento de un tercer ciclo en la estructura del complejo que

lato, parece ser muy similar a lo ya referido en relación con el caso del cobalto (II).

Sin embargo, la imposibilidad de variación del estado de oxidación del Pd (II) plantea el problema de como puede ser cerrado el tercer ciclo del complejo quelato mediante un ligando que hiciese de puente entre el ión central Pd (II) y el grupo fenoxi, totalmente ionizado en las cóndiciones de pH del medio utilizadas. En nuestra opinión, esta posibilidad se puede producir mediante el empleo de ligandos apropiados de gran basicidad (trietilamina) e incluso del tipo polidentado (comple~~zonas~~), que puedan efectuar simultáneamente el doble cometido de coordinar la valencia residual del ión central Pd (II), así como de poder establecer un enlace -probablemente del tipo puente de hidrógeno entre el propio ligando y el grupo fenoxi. Evidentamente existirá un gran número de ligandos potencialmente apropiados para el desempeño de esta doble función, que pueden resultar inoperantes en la práctica para este fin, por razones de tipo estérico.

Además pensamos que la excepción al comportamiento general mostrado por ácidos poliaminocarboxílicos en calidad de ligandos complementarios, constituida por el DTPA (ácido diamino-trietilenpenta-acético) puede ser debida a uno de los siguientes factores o a la acción de ambos simultáneamente:

* Poder complejante excesivamente grande del DTPA por el Pd (II) que ocasiona el "secuestro" o enmascaramiento de dicho catión de su complejo con cincón.

* Existencia de algún impedimento de tipo estérico que impida a la molécula de DTPA coordinar al Pd (II) y establecer

simultáneamente el aludido cerramiento de un tercer ciclo con el grupo fenoxi a través de un puente de hidrógeno.

Finalmente, en la figura 49 (estructura IV) se ha considerado otra hipotética posibilidad de que el cincón pueda dar lugar a la formación de un complejo binario y tricíclico con el Pd (II), en el supuesto de que el paladio (II) saturase sus dos valencias principales a costa de la sustitución de los dos protones correspondientes a los grupos ácidos; carboxílico y fenólico, saturando su máxima valencia por coordinación del Pd (II) con los átomos básicos de nitrógeno de los grupos diazo y amino, que presenta la molécula. Este esquema de reacción, a primera vista sencillo y posible, no es probable que se realice en la práctica (para el complejo de cincón/Pd (II)) por una serie de razones derivadas de la consideración de los diversos hechos experimentales y conclusiones hasta aquí discutidos (disociación total de los grupos amino y fenólico - en las condiciones de trabajo observadas de pH 8,5; drástica variación de los resultados obtenidos en la formación de complejos cincón/Pd (II) y características de los mismos en función de la naturaleza de una tercera especie presente en el sistema en calidad de ligando complementario, lo que resulta incompatible con la hipótesis de la saturación del índice de coordinación máximo del ión central Pd (II), de resultar posible el establecimiento de la estructura IV de la figura 49, lo que se traduciría en una gran inercia química del complejo considerado con respecto a la posibilidad de formación de complejos ternarios - por el Pd (II) en presencia de otros ligandos distintos del propio cincón, en abierta contradicción con los hechos experimental

les observados, etc.).

Con respecto al complejo formado entre el reactivo cincón y el Cu (II), se ha considerado la hipotética posibilidad de formación de un complejo binario y tricíclico del tipo de la estructura IV. Los trabajos de PRICE (7), con formazanes con dos grupos fenólicos o un grupo fenólico y un carboxilo, demostraron que ésta es la estructura más probable para los complejos de Cu^{+2} con formazanes. Las especiales características del complejo; valor de pH en que se obtiene, invariabilidad de los resultados obtenidos en la formación del complejo al variar la naturaleza del tampón, etc.) nos permiten establecer que el complejo cincón/Cu (II) investigado, parece ser de este tipo.

4.- PERSPECTIVAS QUE PRESENTA LA APLICACION PRACTICA DE LAS REACCIONES INVESTIGADAS. LINEAS FUTURAS DE TRABAJO.

Durante el desarrollo del trabajo experimental objeto de la presente memoria, hemos encontrado numerosas diferencias entre los diversos complejos investigados, así como en las condiciones prácticas requeridas para la formación de los mismos. Entre los más importantes, podemos citar: Presencia de uno o de dos máximos de absorción, así como la longitud de onda de los mismos, pH óptimo requerido para el desarrollo de la reacción de formación del color, gran selectividad del reactivo para formar diversas especies complejas en presencia de uno u otro medio, efecto de la adición de ácidos poliaminocarboxílicos (complexonas), características de extracción de los complejos con diversos sistemas de disolventes orgánicos, etc. Por todo lo anteriormente expuesto, el empleo del cincón como reactivo para la determinación de los elementos investigados presenta amplias perspectivas de práctica.

Aunque del trabajo experimental realizado se desprende que el cincón puede utilizarse como un reactivo de gran sensibilidad para la determinación espectrofotométrica de los diversos cationes estudiados (cuando éstos se encuentran puros), se reserva para un futuro próximo el estudio cuantitativo de interferencias y la puesta a punto de métodos analíticos que permitan determinar conjuntamente dos o más de los cationes investigados.

Se ha observado además, que al adicionar Nn^{+2} sobre el reactivo cincón en medio $HClO_4/NH_4OH$, aparece una coloración

azul fugaz, que desaparece y se transforma en amarilla. Por lo tanto, otra interesante línea de trabajo, es el estudio del complejo de color amarillo formado entre el cincón y el manganeso (II), cuyo máximo de absorción se encuentra en la zona de ultravioleta, desplazado hipsocrómicamente con respecto al máximo de absorción del reactivo.

IV. CONCLUSIONES.

- 1.- En la valoración potenciométrica del cincón (disuelto en la mezcla alcohol-agua), se observó un solo punto de equivalencia cuando el reactivo se valoró sin ningún tratamiento previo, siendo su pH inicial igual a 4,5. Sin embargo, se observaron dos puntos de equivalencia cuando antes de efectuar la valoración se le hizo pasar a través de una resina de intercambio catiónico, en forma hidrógeno, deduciéndose que en el primer punto de equivalencia se neutralizan conjuntamente los grupos $-SO_3H$ y $-COOH$ y que el reactivo empleado se encuentra originalmente en forma de sal disódica, mientras que, en el segundo punto de equivalencia se neutralizan los dos grupos ácidos restantes.
- 2.- El grado de pureza, calculado a ~~partir~~ del consumo de hidróxido sódico empleado para la primera neutralización (grupos sulfónico y carboxilo), o del consumo total empleado para la neutralización de los cuatro grupos ácidos, es igual a 70,7 %. Este resultado concuerda satisfactoriamente con el obtenido empleando el método de la relación molar para una relación estequiométrica de cincón/paladio (II) 1:1, como técnica de valoración fotométrica del reactivo.
- 3.- El reactivo es poco soluble en agua. Su solubilidad en disolventes de menor polaridad que el agua

es mayor, siendo muy soluble en una mezcla acuoso orgánica de etanol, butanol, benceno, agua (en proporción de 4,5 : 1 : 1 : 3,5 respectivamente).

4.- El cincón es sumamente inestable en soluciones acuosas o acuoso-orgánicas, teniendo una estabilidad moderada-durante las primeras veinticuatro horas siguientes a la preparación de la disolución- en una mezcla de etanol-agua (2:3 respectivamente). Por esta razón, las disoluciones del reactivo deben de ser empleadas recientemente preparadas.

5.- El cincón reacciona con:

Pd (II), formando un complejo de color azul morado, cuando la reacción se efectúa en medio urotropina --- (pH 6,5-9).

Cu (II), formando un complejo de color azul en la zona de pH comprendida entre 1 y 12.

Ni (II), para dar lugar a la formación de una especie compleja de color violeta, en la zona de pH comprendida entre 4 y 11.

Co (II), formando un complejo de color verde azulado, cuando la reacción se efectúa en la zona de pH comprendida entre 5 y 11.

Ga (III), formando un complejo de color azul en la zona de pH comprendida entre 5 y 9.

6.- El cincón muestra en medio urotropina (pH 8- 8,5), un máximo de absorción en 475 nm, observándose un desplazamiento batocrómico de 120 nm cuando se forma el complejo cincón/paladio (II) en este medio.

- 7.- La zona de pH donde se obtiene la máxima absorbancia del complejo anterior es la comprendida entre 7,5 y 8,5 , siendo ligeramente superior alrededor de 8,3.
- 8.- El cincón muestra en medio $\text{HClO}_4 / \text{NH}_4\text{OH}$ (pH = 9,5), un máximo de absorción a 490-510 nm, observándose un desplazamiento batocrómico de 90 nm cuando se forma el complejo con el Cu (II), en dicho medio.
- 9.- La zona de pH donde se obtiene la máxima intensidad del complejo de Cu (II), es la comprendida entre 5 y 10.
- 10.- El cincón muestra en medio biftalato/NaOH (pH = 6,2) un máximo de absorción en la longitud de onda de 475-480nm, observándose, que al formarse el complejo de níquel, - éste presenta dos máximos de absorción: el primero en 520 nm y el segundo en 665 nm (correspondientes a un desplazamiento batocrómico de 40 y 190 nm respectivamente).
- 11.- La zona de pH donde se obtiene la máxima absorbancia del complejo cincón/níquel (II), es la comprendida entre 4,5 y 6,5, mostrando una intensidad ligeramente mayor cuando el medio empleado es biftalato.
- 12.- El cincón muestra en medio imidazol (pH = 7,5), un maximo de absorción en 465-470 nm , observándose un desplazamiento batocrómico de 195 nm, cuando se forma el complejo de cobalto
- 13.- La zona de pH donde se obtiene la máxima absorbancia - del complejo de cobalto es la comprendida entre 6 y 7,5 siendo ligeramente superior alrededor de 7,3.
- 14.- El reactivo muestra en medio imidazol (pH=6,1), un má

ximo de absorción en 470-475 nm, observándose un desplazamiento batocrómico de 160 nm, cuando se forma el complejo de Ga (III).

- 15.-La máxima absorbancia del complejo cincón/galio (III), se obtiene cuando el mismo se forma en la zona de pH - comprendida entre 5,5 y 7,0, siendo ligeramente superior alrededor de 6,1.
- 16.-Todos los complejos investigados son estables durante un mínimo de 24 horas cuando se forman en exceso de ca tión, observándose un decrecimiento de la absorbancia en dicho tiempo (variable según la longitud de onda de medida) cuando se forman en exceso de ligando. Este de crecimiento de atribuye a la inestabilidad del reactivo libre en disolución.
- 17.-El complejo investigado cincón/paladio (II), parece ser, con mucha probabilidad, del tipo ternario bicíclico en - medio urotropina; mientras que, en otros medios, implicando la presencia de algunos ligandos fuertemente bási cos o muy complejantes (de tipo poliaminocarboxílico), parece originarse otro tipo de complejos más estables, también de tipo ternario y de probable estructura trici clico.
- 18.-El complejo estudiado de Ni (II), muestra también gran des posibilidades de ser de tipo ternario bicíclico, - por intervención del grupo -OH en calidad de tercer li gando, dando lugar a la formación de un complejo hidro xo-cincón-níquel (II).
- 19.-La aparición de una coloración violeta en el momento de

añadir el cobalto (II) sobre el reactivo; la cual desaparece y se transforma en verde con mayor o menor rapidez, dependiendo del pH y del medio, parece ser, con mucha probabilidad, debida a la formación del complejo correspondiente del cobalto (II) y la oxidación y estabilización posterior en forma del complejo de cobalto (III).

20.-El posible complejo cincón/cobalto (III), así obtenido, parece tener una estructura de tipo binario tricíclico: estructura que parece corresponder también al complejo cincón/galio (III).

21.-La posible oxidación del cobalto (II) a cobalto (III) parece ser acelerada por la adición de una pequeña cantidad de agua oxigenada.

22.-La adición de un exceso de agua oxigenada da lugar a la desaparición del complejo cincón/cobalto (III), favoreciendo posiblemente la oxidación del cincón con la subsiguiente formación de la sal de tetrazolio correspondiente y un nuevo complejo de cobalto (cuya estequiometría, así como el estado de oxidación del metal, no han sido determinados).

23.-El complejo cincón/cobre (II) presenta grandes posibilidades de tener una estructura de tipo binario-tricíclico.

24.-Todos los complejos investigados muestran una relación estequiométrica metal-ligando 1:1, según ha podido establecerse mediante la aplicación de diversos métodos

espectrofotométricos, mostrándose los mismos muy estables frente al efecto de la dilución.

25.-El estudio de los espectros de absorción de los complejos en cuestión en condiciones de exceso de catión y de ligando, indica para todos ellos, la existencia de una sola especie compleja en este sistema de estequiometría de tipo ML.

26.-Las constantes aparentes de equilibrio de los complejos, se determinaron a partir de los datos experimentales obtenidos para las series de variaciones continuas isomolares y relación molar, habiéndose hallado para cada uno, valores diferentes de pK comprendidos entre 5,0 y 7,75 (considerando únicamente los componentes metal y ligando en el caso de los posibles complejos ternarios).

27.-Adicionalmente, se determinó el valor de pK de todos los complejos investigados empleando el método de absorciones proporcionales, habiéndose obtenido valores concordantes con los anteriores únicamente en el caso de los complejos más débiles (cuyo valor de pK fuese inferior a 6,0).

28.-La sensibilidad analítica de los métodos espectrofotométricos propuestos para la determinación de los cationes investigados, ha sido evaluado por tres criterios distintos:

Sensibilidad práctica (pM).

Coeficiente de extinción molar.

Sensibilidad condicional de SANDELL.

Los valores obtenidos, se encuentran representados en la tabla VIII, en la cual puede observarse que el empleo del reactivo cincón para el análisis cuantitativo de diversos cationes, provee de un método espectrofotométrico sensible, especialmente para la determinación de cobre, galio, cobalto y paladio.

29.-Como consecuencia de los ensayos pertinentes de cambio iónico, se ha comprobado que la carga neta de todos los complejos estudiados, es negativa.

30.-Sobre la base de la consideración de los diversos mecanismos de reacción posibles entre el reactivo cincón, el catión Pd (II) y posibles ligandos secundarios, se concluye que la estructura más probable del complejo ternario de color azul-morado cincón-Pd (II)-urotropina, es de tipo quelato bicíclica, exhibiendo una carga negativa de dos unidades, de acuerdo con el esquema reproducido en la figura 49-II. Se ha comprobado que la urotropina actúa en calidad de segundo ligando muy selectivo para dar lugar a la formación del complejo mixto considerado, lo que se desprende de los resultados obtenidos en el estudio del papel desempeñado por un gran número de ligandos básicos nitrogenados en la posible formación del correspondiente complejo ternario cincón-Pd (II)-ligando complementario.

31.-Considerando los diversos mecanismos de reacción de las especies complejas formadas entre el reactivo y los demás cationes investigados, se concluye que la estructura más probable de los mismos es:

Complejo hidroxocincón-Ni (II), estructura tipo quelato bicíclica con una carga neta negativa de una undad.

Complejo cincón/Co (III), estructura tipo quelato tricíclica, con una carga neta de una unidad.

Complejo cincón/cobre (II), estructura tipo quelato tricíclica, con una carga neta de una unidad.

Complejo cincón/galio (III), estructura tipo quelato tricíclica con una carga neta de una unidad.

32.-Finalmente, ha podido comprobarse que el sistema cincón-Pd (II) puede dar lugar a la formación-además de - complejos ternarios bicíclicos de color azul morado - en medios de urotropina, así como también con algunas sales de amonio cuaternarias de cadena larga- de complejos tricíclicos de color verde en medios aminados fuertemente básicos (triethylamina) o con ácidos policarboxílicos (complexonas), cuya estructura molecular se supone puede ser del tipo reproducido en la figura 49-III.

V. BIBLIOGRAFIA.

B I B L I O G R A F I A.

- 1.- R. WIZINGER, V. BIRO. Helvetica Chimica Acta, 32, 901
(1.949).
- 2.- R. WIZINGER, HERZOG. Helvetica Chimica Acta, 36, 531
(1.953).
- 3.- R. WIZINGER. Chimica, 7, 234 (1.953).
- 4.- A. BRULARD. Tesis Doctoral, Universidad de Basilea
(1.953).
- 5.- R. WZINGER. R. Angew Chem. 61, 33 (1.949)
- 6.- R. PRICE. J. Chem. Soc. A. 21, 3379-85 (1.971).
- 7.- R. PRICE. J. Chem. Soc. A. 21, 3385-88 (1.971).
- 8.- S. L. GRASSINO, D. N. Hume. J. Inorg. Nucl. Chem. 32,
3112 (1.970).
- 9.- G. PANNETIER, L. DE SALLES. J. Less-Common Metals. 22,
27 (1.971).
- 10.- G. PANNETIER, L. DE SALLES. J. Less-Common Metals 24,
(3), 259 (1.971).

- 11.- CIBA. French Patent. 930, 684 (Feb. 2, 1.948).
- 12.- J. H. YOE, R. M. RUSH. *Analytica Chimica Acta* 6, 526 (1.952).
- 13.- A. RINGBOM. *J. of Chem. Education* 35, 282 (1.958).
- 14.- J. H. YOE, R. M. RUSH. *Analytical Chemistry* 26, 1.345 (1.954).
- 15.- J. KINNUNEN, B. MERIKANTO. *Chemist Analyst*, 44, 45 - (1.955)
- 16.- A. G. MORRIS. *The Analyst* 82, 34 (1.957).
- 17.- A. RINGBOM, G. PENSAR, E. WANNINEN. *Analytica Chimica Acta* 19, 525 (1.958).
- 18.- R. H. MAIER. J. S. BULLOCH. *Analytica Chim. Acta* 19, 354 (1.958).
- 19.- J. A. PLATTE, V. C. MARCY. *Analytical Chemistry* 31, 1.226 (1.959).
- 20.- J. T. MC. CALL, J. K. DAVIS. *Anal. Chem.* 30, 1.345 (1.958).
- 21.- SERAGGIE, J. A. DEAN. *Anal. Chim. Acta* 21, 282 (1.959).

- 22.- M. FUJIMOTO, Y. NAKATSUKASA. Mikrochim. Acta (Wien) 551-559 (1.968).
- 23.- M. D. ALVAREZ, J. A. PEREZ BUSTAMANTE, F. BURRIEL MARTI. (Pendiente de publicación).
- 24.- M. OTOMO. Zh. Anal. Khim, 18, 1071 (1.963).
- 25.- G.F. KIRKBRIGHT. Talanta 13, 1-13 (1.966).
- 26.- SANDELL. Colorimetric determinations of traces of metals. 2nd. Ed., Interscience Publishers Inc. New York, 1.950 pag. 49.
- 27.- J. H. YOE, A. L. JONES. Ind. Eng. Chim. Anal. Ed. 16, 111 (1.944).
- 28.- J. H. YOE, A. E. HARVEY. J. Am. Chem. Soc. 70, 648 (1.948).
- 29.- P. JOB. Ann. Chim. (Paris) (10), 2, 113 (1.928).
- 30.- A. E. HARVEY, D.L. MANNING. J. Am. Chem. Soc. 72, - 4.488 (1.950).
- 31.- W. C. VOSBURGH, C. R. COOPER. J. Am. Chem. Soc. 63, 437 (1.941).

- 32.- J. B. HEADRIDGE. Photometric Titrations, New York, Pergamon Press, 1.961.
- 33.- B. BUDESINSKY. Zeitschrift für Analytische Chemie, 209 Band 3 Heft 379 (1.965).
- 34.- G. H. AYRES. Análisis Químico Cuantitativo. Ed. del Castillo, Madrid. 1a. Ed. 1.-70. pag. 491-500.
- 35.- B. A. ADAMS, E. L. HOLMES. J. Soc. Chem. Ind. 54, IT, (1.935).
- 36.- J. A. PEREZ BUSTAMANTE. Tesis Doctoral, Univ. de - Madrid, (1.967).
- 37.- W. M. MAC NEVIN, O. H. KRIEGE. J. Am. Chem. Soc. - 77, 6149 (1.955).
- 38.- K. L. CHENG, R. BRAY. Anal. Chem. 27, 782 (1.955).
- 39.- J. C. BAILAR JR., C. F. CALLIS. J. Am. Chem. Soc. 74 6018 (1.952).
- 40.- C. F. CALLIS, N. C. NIELSEN, J. C. BAILAR JR.. J. Am. Chem. Soc. 74, 3461 (1.952).
- 41.- J. CH.-I. LIU. Tesis Doctoral, Universidad de Illinois (1.951).

- 42.- A. CORSINI, I. M.- L.YIH, Q. Fernando, H. FREISER,
Anal. Chem. 34 1090 (1.962).
- 43.- T. IWAMOTO, M. FUJIMOTO. Analítica Chimica Acta, -
29, 282 (1.963).
- 44.- W. J. GEARY, G. NICKLESS, F. H. POLLARD. Anal. Chim.
Acta. 26, 575 (1.962).
- 45.- W. J. GEARY, G. NICKLESS, F. H. POLLARD. Anal. Chim.
Acta 27, 71 (1.962).
- 46.- KATSUMI YAMAMOTO, K. OHASHI, I. HIRIKO. Bulletin of
the Chemical Society of Japan, 44, 2254 (1.971).
- 47.- J. N. ASHLEY, B.M. DAVIS, A. W. NINEHAM, R. J. SLACK.
J. Chem. Soc., 3381 (1.953).
- 48.- G. PISSIOTAS, R. WIZINGER. Uber Komplex-bildende -
formazan farbstoffe. R. WIZINGER, Chimia Supplement,
Marzo 1.968 p. 82.
- 49.- V. I. KAZAKOVA, B. V. PTITSYN. Zh. Neorgan. Khim. -
12, 620 (1.967).
- 50.- R. WYATT. Chem. Weekblad 62, 310 (1.966).
- 51.- R. M. IZATT, D. EATOUGH, J. J. CHRISTENSEN. J. Chem.
Soc., A, 1301 (1.967).

52.- B. I. NABIVANETS, L. V. KALABINA. Zh. Neorgan Khim.
15 (6) 1.595 (1.970).

53.- D. CRACIUNESCU, E. POPA. Bol. Acad. Gioenia di Soi.
Nat. Catania, 87 (1.969).

54.- E. ASMUS. Z. Anal. Chem. 178, 104 (1.960)