

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

Estudio espectrofotométrico y complexométrico de nuevas reacciones de interés analítico en sistemas constituidos por los reactivos orgánicos "arsenazo III" y "paladiazó" y diversos cationes metálicos

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

María Dolores Álvarez Jiménez

Madrid, 2015

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

T1

543

ALV



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5322351669

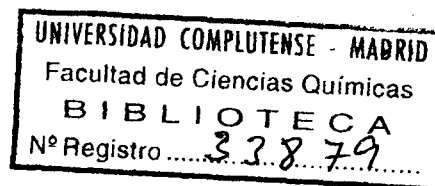
ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO Y COMPLEXOMETRICO
DE NUEVAS REACCIONES DE INTERES ANALITICO
EN SISTEMAS CONSTITUIDOS POR LOS REACTIVOS ORGANICOS
"ARSENAZO III" Y "PALADIAZO" Y DIVERSOS CATIONES METALICOS

MEMORIA

que para optar al Grado de Doctor en Ciencias Químicas

presenta

MARIA DOLORES ALVAREZ JIMENEZ



DEPARTAMENTO DE QUIMICA ANALITICA

Madrid, 1975

623311174

La presente Tesis Doctoral ha sido realizada entre los años 1969-1975 en el Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad Complutense de Madrid, que dirige el Prof. Dr. D. Fernando Burriel Martí, Catedrático titular de Química Analítica de esta Facultad a quien deseo expresar mi más alto agradecimiento por haberme brindado en todo momento su colaboración, tanto científica como humana.

También deseo expresar mi agradecimiento de manera especial al Prof. Dr. D. Juan Antonio Pérez-Bustamante, Prof. Agregado de Química Analítica, de la Universidad Complutense de Madrid, quien a través de su dirección exclusiva y directa supervisión, ha contribuido fundamentalmente a mi formación y al desarrollo de un espíritu científico y crítico a lo largo de estos años.

Mi gratitud a todos mis compañeros del Departamento, por las provechosas discusiones mantenidas, así como por sus útiles consejos.

Este trabajo ha sido realizado con los medios materiales, que a mi disposición ha puesto el Ministerio de Educación y Ciencia mediante la concesión de una beca del "Plan de Formación de Personal Investigador", así como con la ayuda prestada por el Departamento de Química Analítica del C.S.I.C.

A FERNANDO

INDICE

	<u>Página</u>
A. INTRODUCCION	1
B. LINEAS DE INVESTIGACION ABORDADAS	13
C. PARTE EXPERIMENTAL	19
I. <u>Medios utilizados</u>	21
1. Reactivos	23
2. Aparatos	24
3. Material y accesorios	24
II. <u>Metodología general y técnicas experimentales</u> <u>utilizadas</u>	27
1. Ensayos previos a la gota	29
2. Estudios espectrofotométricos	30
1. Determinación de la estequiometría de complejos	30
1. Método de las VARIACIONES CONTINUAS ISOMOLARES	32
2. Método de la RELACION MOLAR	34
3. Método de la RELACION DE PENDIENTES .	38
4. Método de las RECTAS	39
2. Cálculo de la constante del complejo ...	41
3. Estudios Complexométricos	47

III. <u>Estudio cualitativo y semicuantitativo preliminar de diversos complejos en solución acuosa</u>	55
1. Ensayos cualitativos de reaccionabilidad en placa de gotas	57
1. Sistemas con paladiazó	58
2. Sistemas con arsenazo III	59
3. Cobalto con paladiazó y arsenazo III ..	59
2. Ensayos espectrofotométricos orientadores.	65
1. Sistemas paladiazó-Pr,Er, lantánidos ..	65
2. Sistemas arsenazo III-Cu(II) y paladiazó-Cu(II)	74
3. Sistemas paladiazó-alcalinotérreos (Mg, Ca,Sr,Ba)	81
3. Estudios complexométricos previos	82
1. Sistemas EDTA-arsenazo III-Ni(II)	84
1. Determinación del pH óptimo de valoración	84
2. Temperatura óptima de valoración ...	84
3. Técnica operatoria y resultados obtenidos	85
2. Sistema EDTA-paladiazó-Ni(II)	86
1. Determinación del pH óptimo de valoración	86
2. Temperatura óptima de valoración ...	87
3. Técnica operatoria y resultados obtenidos	87
3. Sistemas EDTA-arsenazo III-Cu(II); EDTA-paladiazó-Cu(II)	88
1. Determinación del pH óptimo de valoración	88
2. Técnica operatoria y resultados	88
3. Estudio de interferencias (Pb,Ni,Co, Zn)	89
1. Níquel	90
2. Cobalto	91
3. Cinc	92
4. Plomo	93

	<u>Página</u>
4. Sistemas EDTA-arsenazo III-Mn,Cd y Zn ..	93
1. Determinación del pH óptimo de la valoración	93
5. Sistemas EDTA-arsenazo III-Bi y EDTA-paladiazó-Ca,Mg	95
 IV. <u>Estudio espectrofotométrico de diversos sistemas complejos seleccionados</u>	 97
1. Sistema arsenazo III-Cu(II)	99
1. Espectros de absorción	99
2. Influencia del pH	101
3. Características cinéticas e influencia del orden de adición de los reactivos ..	101
4. Verificación de la ley de Beer	103
5. Estudios de estequiometrías del sistema complejo	104
1. Método de la relación molar	106
2. Método de las variaciones continuas isomolares	110
3. Método de la relación de pendientes .	111
4. Método diferencial	115
5. Método de las rectas	117
6. Cálculo de la constante aparente de formación del complejo	120
 2. Sistema paladiazó-Cu(II)	 124
1. Espectros de absorción	124
2. Influencia del pH	128
3. Características cinéticas e influencia del orden de adición de los reactivos ..	130
4. Verificación de la ley de Beer	132
5. Estequiometrías de complejos	133
1. Método de la relación molar	133
2. Método de las variaciones continuas isomolares	135
3. Método diferencial	139
4. Método de las rectas	143
6. Constantes aparentes de formación del complejo	146

	<u>Página</u>
3. Sistema paladiazó-Ca(II)	150
1. Espectros de absorción	150
2. Influencia del pH	153
3. Influencia de la fuerza iónica	154
4. Características cinéticas e influencia del orden de adición de los reactivos ..	156
5. Verificación de la ley de Beer	157
6. Estequiometría de complejos	158
1. Método diferencial	160
2. Método de la relación molar	162
3. Método de las variaciones continuas isomolares	163
4. Método de la relación de pendientes .	170
5. Método de las rectas de Asmus	172
7. Cálculo de las constantes aparentes de formación del complejo	175
4. Sistema paladiazó-Mg(II)	178
1. Espectros de absorción	178
2. Influencia del pH	180
3. Influencia de la fuerza iónica	181
4. Características cinéticas e influencia del orden de adición de los reactivos ..	183
5. Verificación de la ley de Beer	184
6. Estequiometrías de complejos	185
1. Método diferencial	185
2. Método de la relación molar	187
3. Método de las variaciones continuas isomolares	190
4. Método de la relación de pendientes .	193
5. Método de las rectas de Asmus	197
7. Cálculo de las constantes aparentes de formación del complejo	198

V. <u>Estudio de la aplicabilidad del arsenazo III y del paladiazó como indicadores metalocrómicos para nuevos tipos de valoraciones complexométricas de algunos cationes</u>	203
1. Sistemas arsenazo III-Bi(III)	205
1. Aspectos más destacables del método	205
2. Estudio general de interferencias y de su eliminación mediante técnicas de enmascaramiento diversas	206
1. Cloruro	206
2. Talio	207
3. Níquel, calcio, plomo, cadmio y paladio	207
4. Hierro	210
5. Selenio, teluró y circonio	211
6. Estaño	212
7. Antimonio	214
8. Torio, cerio y uranio	215
9. Arsenito, fosfato y ácido fosfórico ..	218
10. Influencia de otros aniones	219
3. Puesta a punto de un método de valoración complexométrica de bismuto en medio ácido tricloroacético-tricloroacetato sódico ..	220
4. Estudio preliminar del método en medios acuoso-orgánicos	224
2. Sistemas paladiazó-Ca(II)-Mg(II)	226
1. Medio regulador amónico-amoniaco	226
2. Medio NaOH 0,1 M	228
3. Puesta a punto de un método de valoración complexométrica para la determinación de Ca(II) y Mg(II) presentes conjuntamente .	230
1. Intervalo de aplicabilidad de la valoración complexométrica de Ca(II) en medio NaOH	232
2. Intervalo de aplicabilidad de la valoración de la suma de Ca(II) + Mg(II) en medio amónico-amoniaco	234

3. Estudio estadístico de la precisión del método en la valoración de soluciones sintéticas de Ca(II), Mg(II) y Ca(II) + Mg(II)	235
4. Verificación práctica del método puesto a punto aplicado al análisis de Ca(II) en una muestra patrón de dolomita	235
VI. <u>Resumen y discusión general</u>	241
1. Sistemas complejos formados por los elementos lantánicos con el paladiazó y otros reactivos análogos	243
2. Formación de complejos coloreados y determinación espectrofotométrica de Cu(II), Mg(II) y Ca(II) con reactivos orgánicos del tipo bis(fenilazo) cromotrópico	258
3. Determinaciones complexométricas de Bi(III), Ca(II) y Mg(II) utilizando los reactivos arsenazo III y paladiazó como indicadores metalocrómicos visuales	265
D. CONCLUSIONES	277
E. BIBLIOGRAFIA	285

A. INTRODUCCION

Actualmente puede asegurarse que los reactivos orgánicos del tipo "arsenazo", tanto los mono-, como bis(azofenilarsono) derivados del ácido cromotrópico presentan un interés analítico considerable, como consecuencia de su aplicabilidad general para la resolución de un gran número de cometidos químico-analíticos de gran importancia.

La historia de esta familia de reactivos se inicia en la U.R.S.S. hacia los primeros años de la Segunda Guerra Mundial con la síntesis de los reactivos arsenazo I y torona, llevadas a cabo por V. Kuznetsov en el Instituto "Vernadsky" de Moscú. Durante la década 1950-60 se trabaja activamente en la síntesis de nuevos derivados y aplicaciones analíticas (especialmente determinaciones espectrofotométricas y valoraciones complexométricas de diversos cationes), generalizándose con rapidez la adopción de algunos de estos reactivos (arsenazo I, torona, arsenazo II, especialmente), en relación con el análisis de diversos elementos en minerales, productos sintéticos, tecnología nuclear, aleaciones metálicas, etc.

En 1959 se produce el descubrimiento de un nuevo reactivo, que revoluciona en pocos años el desarrollo del campo analítico de los reactivos orgánicos derivados del ácido cromotrópico, tanto por lo que se refiere a los arsenoderivados ("arsenazos"), como derivados análogos, con otros tipos de grupos auxocrómicos sustituyentes. Ello fue debido a la síntesis del "arsenazo III" realizada por SAVVIN

en Moscú en el año 1959, que amplía de modo muy considerable las de por sí grandes posibilidades analíticas que ya poseía este grupo de reactivos analíticos.

Desde entonces hasta hoy se cuentan ya por muchos centenares -quizás sobrepasen el millar- las publicaciones aparecidas en revistas de todo el mundo relacionadas con la investigación fundamental y aplicabilidad práctica de los "arsenazos" y reactivos afines, en muchos campos de la química analítica.

La importancia adquirida por estos reactivos se refleja en artículos de tipo de revisión bibliográfica, aparecidos en revistas, colecciones o series monográficas (1,2).

Mención especial merece a estos efectos la aparición de una monografía publicada en 1966 por SAVVIN (3), dedicada especialmente al reactivo "arsenazo III". En 1971 el mismo autor publica una segunda edición de esta monografía que ahora titula "Reactivos orgánicos del grupo del arsenazo III" (4). Resulta significativo comparar el número de referencias bibliográficas incluidas en ambas ediciones, que pasa en el corto plazo de cinco años desde 260 hasta 562, constituyendo esta notable diferencia un claro exponente del interés y actividad investigadores que suscitan en la actualidad el estudio y la aplicación práctica de estos reactivos, dentro del campo químico-analítico.

La aplicabilidad práctica de estos reactivos se centra especialmente en torno a la realización y resolución de los siguientes cometidos:

- a) Análisis espectrofotométrico: aplicado a la determinación de microcantidades de un gran número de elementos (tanto de transición, como de grupos principales) en suelos, minerales, aguas naturales, polvo atmosférico, tecnología nuclear, metales y aleaciones, concentrados industriales, residuos diversos, lignitos, etc.
- b) Formación de complejos quelatos ternarios extraíbles: mediante el empleo de cationes voluminosos (difencilguanidina, sales, de amonio cuaternario, etc.) y operando en me

dios alcohólicos (para reducir el fuerte carácter hidrofílico de estos reactivos) se consigue formar un número apreciable de complejos de tipo ternario, fácilmente extraíbles con disolventes orgánicos apropiados (alcoholes superiores alifáticos y aromáticos, p.e.), que permiten realizar determinaciones por extracción-espectrofotometría, en condiciones de gran rapidez (se evitan ciclos de reextracción) y de incrementada selectividad (combinando adecuadamente los medios, extractantes, reactivos cromogénicos y metalocrómicos quelatentes y agentes enmascarantes diversos se pueden conseguir extracciones y determinaciones posteriores de muchos iones en condiciones cuantitativas, de gran sensibilidad y prácticamente específicas).

- c) Indicadores metalocrómicos: Actualmente se emplea un gran número de estos reactivos para la detección (visual y/o espectrofotométrica) del punto final de muchos tipos de valoraciones de numerosos cationes, tanto de tipo complexométrico (empleo de metal-indicadores), como de precipitación (indicadores metalocrómicos), basadas en la formación y descomposición (reversibles) de diferentes tipos de complejos quelatos coloreados.

Especial interés presenta, a estos efectos, la microdeterminación de $Ba(II)$ y SO_4^{2-} (5) en materiales muy diversos, tanto de tipo orgánico, como inorgánico. Cada vez se utiliza con mayor profusión el empleo de indicadores metalocrómicos para la detección del punto final en microvaloraciones de elementos no metálicos, basada en la mineralización oxidante previa de la muestra mediante dispositivos tan simples, rápidos, seguros y versátiles cual es, por ejemplo, el frasco de oxígeno (6,7).

En resumen, el interés que presenta el empleo de indicadores cromogénicos y quelatocrómicos del tipo "arsenazo" y afín para la detección del punto final de numerosas valoraciones complexométricas (a escala meso, micro y submicro) y de precipitación, no deja de experimentar un rápido crecimiento en la actualidad.

- d) Reveladores cromatográficos: Para la detección de numerosos componentes catiónicos, separados mediante diversas técnicas ionoforéticas (cromatografía sobre papel y en capa fina; electroforesis, etc.) resulta muy útil el empleo de los reactivos considerados, tanto por la selectividad, como por la sensibilidad de apreciación que exhiben muchas de sus reacciones analíticas con cationes.
- e) Eluyentes cromatográficos: La elución diferencial de componentes catiónicos fijados sobre materiales cambiadores de iones (resinas, zeolitas, cambiadores inorgánicos diversos) ofrece una gran variedad de posibilidades cuando la misma se lleva a cabo con reactivos quelatantes. Hasta el presente se han empleado profusamente para este fin, entre otros reactivos, diversos tipos de complejona; sin embargo, tales tipos de separaciones son igualmente realizables con reactivos metalocrómicos, entre otros, del tipo "arsenazo", si bien hasta el presente estas posibilidades apenas han sido consideradas.
- f) Precipitación y coprecipitación: Aun cuando existen algunos conocidos reactivos orgánicos que contienen grupos $-\text{AsO}_3\text{H}_2$ que resultan muy apropiados para precipitar de modo muy sensible algunos cationes (p.e., Zr(IV), Hf(IV), etc.), no parece haberse realizado hasta el presente ningún estudio sistemático con los "arsenazos", desde el punto de vista de su aplicabilidad analítica como agentes precipitantes, formadores de lacas y coprecipitantes de diversos cationes a nivel de trazas. Sin embargo, diversos estudios ya realizados por nosotros (8.9), así como otros en curso de realización experimental (10), indican sin lugar a dudas, que algunos "arsenazos", especialmente con grupos $-\text{AsO}_3\text{H}_2$ en posiciones p- y p'- sobre estructuras fenil-azo-cromotrópico y bis(fenil-azo)cromotrópico, pueden resultar extremadamente valiosos para llevar a cabo la identificación cualitativa de algunos cationes (formación de lacas en medios alcalinos), la separación cuantitativa de otros cationes (formación de

complejos orgánicos insolubles en medios moderadamente ácidos) y, posiblemente, la coprecipitación cuantitativa de ciertos elementos a nivel de trazas (estudios en curso de realización).

- g) Identificación cualitativa de cationes: En medios ácidos muy concentrados, algunos "arsenazos" producen reacciones muy sensibles, contrastadas y selectivas con diversos cationes. En la formación de los correspondientes complejos en estos medios se basan los métodos de identificación y determinación de Th, Zr, Hf, U, elementos transuránicos (3,4) así como de B(11), Pd(12) y algunos otros elementos.
- h) Determinación de agua: En medios no acuosos, de baja constante dieléctrica, se han propuesto diversos reactivos del tipo aquí considerado para llevar a cabo la determinación de pequeñas proporciones de agua en alcoholes y otros disolventes orgánicos, utilizando para ello métodos de tipo espectrofotométrico (13,14).

Un aspecto de los "arsenazos" que hasta el momento no ha conducido sino a la obtención de resultados sistemáticamente negativos por nuestra parte, lo constituye su potencial aplicabilidad como reactivos formadores de complejos metálicos fluorescentes. Con la excepción de la torona (8), que por otra parte presentan aspectos prácticos poco satisfactorios para este fin (el propio reactivo resulta fluorescente; sus reacciones de fluorescencia exhiben insatisfactorias características de reproducibilidad, influyendo, además, muchos parámetros sobre la producción de dicho fenómeno, etc.), hasta el presente no se ha podido demostrar que dichos reactivos resulten apropiados para formar compuestos fluorescentes con cationes.

Aparte de su indiscutible interés analítico intrínseco, brevemente reseñado en las líneas precedentes, el progreso de las investigaciones realizadas de modo muy espe

cial en los últimos 15 años en el campo de los azo- y bis(azo) derivados del ácido cromotrópico ha resultado en la promoción de un gran número de investigaciones sobre aspectos adicionales a estos reactivos, esencialmente de interés analítico-físico-químico fundamental.

Dichas investigaciones complementan extraordinariamente el conocimiento global y comprensión de la reaccionabilidad química de estos reactivos, debido al gran número de aspectos básicos que han podido ser abordados para su estudio, gracias a la incesante aplicación de un gran número de métodos instrumentales físico-químicos, actualmente disponibles.

A título orientador orientador y por no citar más que algunas de las líneas de investigación más significativas en el campo de los aspectos fundamentales de estos reactivos, parece oportuno citar, como más características las siguientes:

- a) Síntesis (4,5,15-17), análisis (4,5,18-22), caracterización de impurezas y purificación de nuevos reactivos (aplicación de técnicas espectrofotométricas y potenciométricas (4,5,23-28), separaciones ionoforéticas diversas, (29-33), coulombimetría (34), espectros I.R. (35) y de R.M.N., ultracentrifugación, etc.)
- b) Efecto del tipo y número de grupos funcionales sustituyentes sobre la estructura fundamental de los derivados de tipo monoazofenil- y bis(azofenil) cromotrópicos (4, 5, 36-37).
- c) Estudios de protonización en medios ácidos concentrados (38-41); efecto "orto" de los sustituyentes (42); relación entre el carácter ácido del reactivo (constantes de hidrólisis de los cationes, producto de solubilidad de los hidróxidos metálicos y pH óptimo de reacción de los cationes con diversos "arsenazos" (43-45).
- d) Aplicación de métodos de cálculo mecanocuántico (MOL-CAO)

para la predicción de estructuras isoméricas de resonancia, mecanismos de reacción y tipos de espectros de absorción relacionados con los reactivos puros y con sus complejos metálicos o protónicos en diversas condiciones (5,56,47).

- e) Estudio la formación de diversos tipos de complejos y de la protonación de reactivos en medios no acuosos de baja constante dieléctrica (13,14,48-53).
- f) Posibilidad de predicción de síntesis de nuevos reactivos de reaccionabilidad general y selectividad apropiadas para determinadas aplicaciones (46,47).
- g) Elaboración de esquemas de separación-determinación de diversos elementos basados en el empleo racional de determinados reactivos y agentes de extracción (5,46).
- h) Establecimiento de nuevas escalas de acidez H_0 (HAMMETT) basadas en el empleo de series de azo y bis-azo derivados del ácido cromotrópico (54).
- i) Establecimiento de relaciones entre el color, estructura, mecanismos de reacción, estabilidad, radios, cargas y estructuras iónicas, estequiometrías, etc., de los diferentes tipos de complejos coloreados formados por los "arsenatos" con numerosos cationes metálicos en muy diversos medios (4,5,46).
- j) Estudios de equilibrio en disolución de reactivos y sistemas complejos con cationes metálicos en medios acuosos), mediante la aplicación de numerosos métodos matemáticos de tipo analítico y gráfico (9,55-57).
- k) Estudios de fototropismos y termotropismos asociados con equilibrios de tautomería y transiciones entre estados moleculares fundamentales y excitados de los reactivos (58).

1) Estados de agregación (coloidal, semicoloidal, autoasociación y polimerización) de los reactivos y sus complejos metálicos en medios acuosos de distinta acidez (9, 58,59) etc.

El interés y actualidad que presenta el estudio de estos temas y el ingente volumen de trabajo experimental y teórico que se realiza en el momento presente en relación con estos reactivos es de tal magnitud y progresa con tal rapidez, que recuerda otros precedentes de desarrollo bien conocidos en el campo químico-analítico, tales como la introducción de la ditizona (difeniltiocarbazona), de las complexonas, etc. en épocas anteriores, relativamente próximas; campos estos con los que la aplicación práctica de los "arsenazos" se va relacionando más de día en día.

Para dar una idea del interés práctico alcanzado hoy por los "arsenazos", bastará con indicar que hasta el año 1964 solamente se sintetizaban comercialmente un número escaso de los mismos (arsenazo I, arsenazo II y torona, especialmente), ascendiendo en la actualidad a varias decenas el número de los mismos fabricados industrialmente, o en vías de inclusión en los catálogos comerciales de reactivos orgánicos de aplicación analítica. Debido al gran número de reactivos de este tipo, o muy afines, investigados hasta el momento (que asciende a más de un centenar), resulta previsible que en los próximos 5-10 años crecerá apreciablemente el número de los mismos que serán sintetizados a escala industrial.

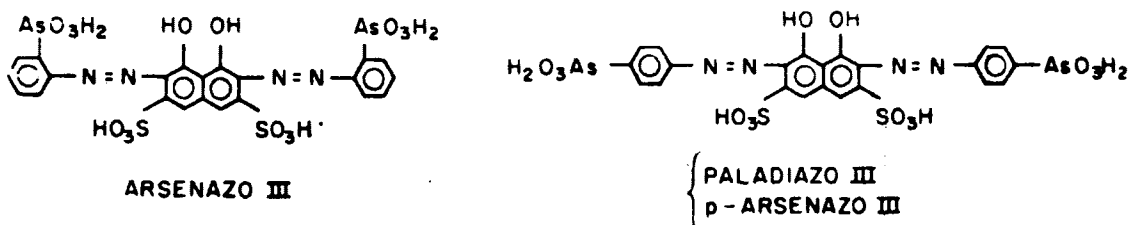
Parece interesante indicar, finalmente, que las investigaciones referentes a los reactivos que aquí se consideran han sido llevadas a cabo por un número de grupos de investigación relativamente reducido, aunque de gran productividad, enclavados fundamentalmente en la U.R.S.S. y algunos países del este europeo (Instituto "Vernadsky", Moscú; Departamento de Química Analítica de las Universidades de Kiev, Leningrado y Moscú; Comisión de Energía Nuclear, Checoslovaquia; Instituto "Lachena", Checoslovaquia; Universi-

dad de Brno, Checoslovaquia; Instituto Nuclear "Boris Kirdich", Belgrado, etc.). En todos estos centros se fomenta con especial interés la búsqueda, preparación e investigación teórica y aplicada de nuevos reactivos orgánicos de aplicación químico-analítica.

Por lo que a España se refiere, el estudio de diversos aspectos teóricos y aplicados, de estos reactivos, circunscrito a un número limitado de los mismos, ha sido abordado de modo prácticamente exclusivo a partir de 1962 por PEREZ-BUSTAMANTE y colaboradores (9,45,58,60-62) en los Departamentos analíticos de la Junta de Energía Nuclear, Consejo Superior de Investigaciones Científicas y en la Facultad de Ciencias de la Universidad Complutense de Madrid.

B. LINEAS DE INVESTIGACION ABORDADAS

Como continuación de diversas investigaciones realizadas hasta el presente con los reactivos isómeros estructurales "paladiazó" y "arsenazo III", se ha prestado una atención preferente al estudio de algunas cuestiones adicionales, de tipo eminentemente aplicado, con el fin de intentar hallar nuevas aplicaciones prácticas para ambos reactivos, que a pesar de su isomería estructural presentan propiedades químicas generales -particularmente de tipo químico-analítico- esencialmente diferentes:



Las líneas de investigación desarrolladas, que constituyen de algún modo la continuación de trabajos u observaciones de las que se tenía algún conocimiento o referencia previos, se pueden clasificar dentro de los puntos siguientes:

- a) Estudio cualitativo preliminar de diversos complejos coloreados.

b) Estudios complexométricos precios de algunos sistemas complejos

Mediante la experimentación y observación previa de las características de reaccionabilidad que presentaba un gran número de sistemas complejos incluidos bajo estos dos amplios capítulos, se llevó a cabo posteriormente una selección de aquellos sistemas que presentaban posibilidades de investigación y aplicabilidad práctica más prometedoras, lo que se efectuó ajustando la investigación experimental a los puntos siguientes:

c) Estudio espectrofotométrico (fundamental) de diversos sistemas complejos.

d) Estudio complexométrico (aplicado) de diversos sistemas complejos.

Dentro del punto c), se seleccionaron 4 sistemas:

- arsenazo III-Cu(II)
- paladiazó-Cu(II)
- paladiazó-Ca(II)
- paladiazó-Mg(II)

Por lo que el punto d) se refiere, se estudiaron con amplitud diversos aspectos de la aplicabilidad práctica de nuevas complexometrías, basadas en las propiedades de los sistemas:

- Bi(III)-arsenazo III-EDTA
- Ca(II), Mg(II)-paladiazó-EDTA

Anticipándonos aquí a lo que más adelante se describe en detalle y a lo que se condensa en el capítulo de conclusiones, creemos de interés adelantar que, a pesar del gran número de aspectos ya descritos en la amplia bibliografía actualmente existente sobre el "arsenazo III" y "paladiazó", ha resultado posible descubrir nuevas reacciones y

aplicaciones prácticas de estos reactivos, algunas de ellas muy originales y de gran interés potencial.

También parece oportuno indicar, que el trabajo realizado ha resultado más laborioso que espectacular, como consecuencia directa de lo expuesto antes, ya que los aspectos más inmediatos y característicos de la reaccionabilidad química de estos reactivos han sido ya prácticamente puestos de manifiesto dentro de la década 1960-70, como consecuencia de la intensa y productiva labor investigadora a que los mismos han sido sometidos.

C. PARTE EXPERIMENTAL

C. I. METODOS UTILIZADOS

1. REACTIVOS

- Arsenazo III de calidad p.a., de diversas procedencias "SCHUCHARDT" y "FLUKA".
- Paladiazo, sintetizado en el Departamento de Química Analítica de la Universidad Complutense de Madrid (57,58,63).
- Reactivos inorgánicos y orgánicos diversos de calidad, p. a., de distintas marcas, empleados para la preparación de soluciones de control de fuerza iónica y diversos tampones (ClO_4Na , ClO_4H , NaOH , Urotropina, ácido succínico, biftalato, imidazol, etc.) y para la realización de estudios en medios no acuosos (trietanolamina, acetona, alcohol isopropílico, butanol, dioxano, metanol, piridina, benceno, etc.); todos estos productos fueron de calidad r.a. de la mayor garantía ("Merck", "Schuchardt", Hopkins-Willians, "Fluka", "Riedel-Haën", etc.).
- Disolventes orgánicos diversos, de calidad p.a. de distintas marcas utilizadas como extractantes.
- Nitratos, cloruros, óxidos y, en algunos casos, metales de gran pureza para la preparación de disoluciones de cationes, de diversas procedencias "Merck", "Carlo Erba", etc.
- Complexona III de calidad reactivo p.a., de la casa "Merck".
- Resina catiónica (CG-120) de tamaño de grano comprendido

entre 100 y 200 mallas. La resina fue empleada en forma hidrógeno, utilizando para ello soluciones de ácido clorhídrico en calidad de regenerante, de acuerdo con las técnicas usuales, empleadas para regenerar o transformar las resinas en la forma deseada. Fue utilizada para la titulación de las disoluciones de ClO_4Na .

2. APARATOS

- Espectrofotómetro registrador de doble haz "Beckman", Mod. DK-2A.
- Espectrofotómetro registrador de doble haz "Beckman", Mod. DB-G.
- Espectrofotómetro manual de haz sencillo "Beckman", Mod. DU.
- pH-metro "Metrohm", Mod. "Titriscope E 516", provisto de electrodos combinados de vidrio-calomelanos, de respuesta universal y alta resistencia "Metrohm" Mod. EU 120.
- Agitadores magnéticos "Metrohm".

3. MATERIAL Y ACCESORIOS

- Placas de gotas de porcelana blanca "Stadt Berlín".
- Buretas de precisión de autollenado "Protón" de 5 y 10 ml.
- Matraces aforados "Afora" y "Protón" de 10, 25, 50, 100, 250, 500 y 1000 ml.
- Pipetas graduadas de punta fina de vidrio "Corex" de gran precisión, de 0,1; 0,5; 1 y 2 ml. Pipetas "Brand" y "Afora" de precisión de 5; 10 y 25 ml.
- Cubetas espectrofotométricas de vidrio de 10 mm de paso óptico de "Thermal Syndicate Ltd."
- Vasos de precipitado de vidrio "Pyrex" de 50; 100 y 250 ml.

- 23
- Columnas de vidrio "Pyrex" de un cuerpo, de 6 x 100 ml, rellenas con resina CG-120 con capacidad de cambio de 2 milimoles/ml, que fueron utilizadas para la realización de ensayos de cambio iónico.

C. II. METODOLOGIA GENERAL Y TECNICAS EXPERIMENTALES UTILIZADAS

1. ENSAYOS PREVIOS A LA GOTA

Para el estudio preliminar de la reaccionabilidad analítica de los reactivos utilizados con diversos cationes, se ha utilizado la técnica de reacciones a la gota, empleando placa de gotas de porcelana blanca esmaltada. En todos los casos se ha llevado a cabo una comparación visual de una muestra blanco de reactivo y otra de disolución-problema, con el fin de precisar netamente si se produce o no reacción química coloreada, reduciendo así los posibles errores derivados de prejuicios de observación. En general, solamente se ha considerado interesante las reacciones que transcurren rápidamente, a efectos prácticos (reacciones instantáneas) y que dan lugar a una variación de color suficientemente contrastada, comparativamente con la coloración propia del reactivo empleado.

Como criterio de reacción positiva se ha adoptado en cada caso la comparación visual de las coloraciones de un sistema-problema, frente a un sistema-blanco preparado de la siguiente forma:

- a) En dos oquedades contiguas de una placa de gotas se añade 0,15 ml (tres gotas) de la disolución que fija el medio de reacción.
- b) Se añade a continuación sobre cada oquedad 0,05 ml (una gota) del reactivo concentrado en cuestión, (solución acuosa al 0,1%), homogeneizando seguidamente.

- c) Sobre una de las oquedades se añaden entonces 0,05 ml (una gota) de la disolución (concentrada) del catión a ensayar, homogeneizando seguidamente.
- d) Se compara entonces el color propio de la solución contenida en la oquedad-problema, con el que corresponde a la oquedad-blanco (en la que no se ha realizado adición alguna de catión) concluyendo, según se produzcan o no cambios de color, las características de la reacción. Como criterio de reaccionabilidad se ha considerado la producción de reacción instantánea, si el cambio de color o tonalidad se produce en el mismo momento de añadir la solución del catión y reacción diferida, si el cambio de tonalidad se produce al cabo de un tiempo considerable.

2. ESTUDIOS ESPECTROFOTOMETRICOS

Las técnicas espectrofotométricas se han utilizado a lo largo de esta tesis de modo sistemático en orden al establecimiento: a) de la relación estequiométrica metal/ligando, para algunos de los sistemas complejos seleccionados y b) cálculo de las constantes de estabilidad o inestabilidad aparentes, a fuerza iónica del medio constante establecida con ClO_4Na .

2.1. *Determinación de la estequiometría de complejos*

Todos los métodos espectrofotométricos utilizados para la determinación de las estequiometrías de complejos, tienen en común la medida de las absorbancias de mezclas complejas de distinta concentración, obtenidas por mezcla de disoluciones apropiadas de catión y de ligando.

El fundamento general de tales métodos es el siguiente: una mezcla de distintas concentraciones de cation-ligando puede estar formada por las especies M, L, ML,

ML_n . La absorbancia medida, a una determinada longitud de onda convenientemente seleccionada, será

$$\bar{E} = 1(\epsilon_M[M] + \epsilon_L[L] + \epsilon_{ML}[ML] + \dots + \epsilon_{ML_n}[ML_n])$$

siendo:

$[]_i$ = concentración de equilibrio de una determinada especie.

l = camino óptico recorrido (longitud de la cubeta igual a 1 cm).

ϵ_i = coeficiente de extinción molar de una determinada especie ($\epsilon = \frac{E}{Cl}$ m moles⁻¹ cm²)

\bar{E} = absorbancia media, debida a las contribuciones de todas las especies coloreadas presentes.

Si en unas condiciones determinadas existen las especies M, L y ML_n , la absorbancia que corresponde al sistema será:

$$\bar{E} = (\epsilon_M[M] + \epsilon_L[L] + \epsilon_{ML_n}[ML_n]) \cdot l$$

si a esta expresión le restamos la absorbancia correspondiente al metal y ligando total puestos, representados C_M y C_L tenemos:

$$E = (\epsilon_M[M] + \epsilon_L[L] + \epsilon_{ML_n}[ML_n] - \epsilon_M[C_M] - \epsilon_L[C_L]) \cdot l$$

$$E = [\epsilon_{ML_n}[ML_n] - \epsilon_L([C_L] - [L]) - \epsilon_M([C_M] - [M])] \cdot l$$

$$E = [(\epsilon_{ML-n} \epsilon_L - \epsilon_M) [ML]] \cdot l$$

lo que indica que el incremento de absorbancias es proporcional a la concentración de complejo formado.

2.1.1. Método de las VARIACIONES CONTINUAS ISOMOLARES

Este método se conoce desde 1910, fue presentado inicialmente por J. OSTROMISLENSKI (64), pero fue en 1928 cuando JOB (65) lo aplicó a numerosos sistemas complejos, de aquí que se le conozca por el método de JOB, quien supuso que era aplicable sólo a sistemas en que se formaba un complejo de relación molar 1:1. En 1941 VOSBURG y COOPER (66) demostraron que el método es aplicable a complejos de relación molar superior y a sistemas de equilibrios en que se formen varios complejos, siempre que estos complejos exhiban distintas longitudes de onda características, suficientemente diferenciadas.

El fundamento del método es el siguiente: consideramos la reacción



en la que el complejo $M_a L_b$ es coloreado, M y L pueden ser coloreados o no.

Para la aplicación del método al complejo anterior, se parte de dos disoluciones de M y L de la misma concentración molar y se prepara una serie, mezclando X moles de la disolución del metal con $(C_T - X)$ moles de la disolución del ligando, obteniendo así una concentración molar total $C_M + C_L = C_T$ constante (igual a C_T), en la que varia únicamente la relación de M a L. Las muestras así preparadas, se miden a 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 del metal.

Consideremos para un tratamiento general (67), que las series de muestras se forman mezclando $(1-X)$ volúmenes de solución del metal de concentración $C_M = C_0$, con x volúmenes de concentración del ligando $C_L = rC_0$, donde x varía de 0 a 1.

- 33 -

Aplicando la ley de "acción de masas" al sistema [1] se obtiene:

$$K_{a,b} [M]^a [L]^b = [M_a L_b] \quad [2]$$

$$C_0(1-x) = [M] + a[M_a L_b] \quad [3]$$

$$rC_0 X = [L] + b[M_a L_b] \quad [4]$$

K = constante de estabilidad de $M_a L_b$.

Derivando las expresiones [2], [3], [4] con respecto a x, haciendo $\frac{d[M_a L_b]}{dx} = 0$ y operando se deduce la siguiente expresión:

$$K_C^{(a+b-1)} r^{(b-1)} a^{(1-b)} b^{(1-a)} [(b+ar)Xma-b]^{a+b} = (r-1)^{a+b-1}$$

$[b^{-(b+a)Xma}]$ [5] donde Xma será el valor de X, que hace de todas las mezclas la de mayor concentración del complejo $[M_a L_b]$.

Para que X puede tomar el valor Xma es condición necesaria y suficiente que sea independiente de C_0 , por tanto en [5]

$$[(b + ar)Xma - b] = [b - (b + a)Xma] = 0$$

de donde se obtiene:

$$Xma = \frac{b}{a + b} \quad \text{y} \quad C_M = C_L$$

Así, al representar los valores de la absorbancias de las mezclas frente a la fracción molar del metal, la Xma dará lugar a la aparición de un máximo o un mínimo de absorbancia según se cumpla, respectivamente:

$$\epsilon_{M_a L_b} > a\epsilon_M + b\epsilon_L \quad \delta \quad \epsilon_{M_a L_b} < a\epsilon_M + b\epsilon_L$$

El valor de la abscisa que nos dé el máximo o el mínimo, será la relación a/b.

Cuando el complejo está muy disociado, al representar estas funciones no se obtienen máximos muy acusados sino achatados, recurriéndose entonces para hallar el valor de a/b a la extrapolación de los tramos rectos de la curva parabólica.

2.1.2. Método de la RELACION MOLAR

Fue propuesto en 1944 por YOE y JONES (68) para complejos de tipo M_aL_b . Consideremos nuevamente el sistema [1], con las mismas suposiciones anteriores, que el complejo es coloreado pudiendo ser M y L incoloros o coloreados.

En general, para la realización experimental del método, constituye una norma general medir la absorbancia de muestras obtenidas mezclando soluciones de M (o de L) con concentraciones variables de L o M respectivamente, manteniendo constante, para cada serie, la concentración total del otro componente.

Al representar gráficamente las absorbancias medidas vs. la relación molar (C_L/C_M cuando se mantiene M constante o C_M/C_L cuando es L el que se mantiene constante), se obtiene una recta que cambia, más o menos bruscamente, de pendiente cuando la relación

$$\frac{C_M}{C_L} = \frac{a}{b} \qquad \delta \qquad \frac{C_L}{C_M} = \frac{b}{a}$$

Si el complejo está disociado apreciablemente, aparece en la gráfica una curvatura alrededor de la relación molar que corresponde a la estequiometría del complejo y un tramo de la función que tiende a alcanzar un valor de absorbancia constante para relaciones molares altas. En este caso, es necesario recurrir a la extrapolación de los dos tramos de la curva, hasta alcanzar el punto de intersec

ción de las dos ramas, para poder encontrar la relación metal/ligando.

Y. MARCUS (69) realizó un estudio teórico del método, para lo cual consideró un sistema de complejación sencillo del tipo:



considerando constantes los coeficientes de actividad

$$K_{1,n} = \frac{[ML_n]}{[M] [L]^n} \quad [7]$$

Si se considera constante la concentración del catión igual a C_M y variamos convenientemente la concentración del ligando C_L , la variable independiente será la relación molar del ligando definida por:

$$x = \frac{C_L}{C_M}$$

Al medir la absorbancia de la mezcla y teniendo en cuenta que debe cumplirse: $\epsilon_{ML} - \epsilon_M - n\epsilon_L \neq 0$ podemos escribir:

$$\bar{E} = \epsilon_M [M] + \epsilon_L [L] + \epsilon_{ML_n} [ML_n] \quad [8]$$

un balance de materia nos daría:

$$C_M = [M] + [ML_n] \quad [9]$$

$$C_L = [L] + n[ML_n] \quad [10]$$

sustituyendo la $[ML_n]$ formando en [9] y [10], por los valores dados por la ecuación [7], se obtiene:

$$C_M = [M] + K_{1,n} [M] [L]^n = [M] (1 + K_{1,n} [L]^n) \quad [11]$$

$$C_L = [L] + n [M] K_{1,n} [L]^n \quad [12]$$

sustituyendo en [12] el valor de [M] dado por [11]

$$C_L = [L] + \frac{n K_{1,n} C_M [L]^n}{1 + K_{1,n} [L]^n} \quad [13]$$

expresando el valor de \bar{E} por unidad de concentración tenemos $y = \bar{E}/C_M$, por tanto dividiendo [8] por C_M y haciendo operaciones se llega a la siguiente expresión:

$$y = \epsilon_L X + \left(\frac{\epsilon_M + (\epsilon_{ML} - n\epsilon_L) K_{1,n} [L]^n}{1 + K_{1,n} [L]^n} \right) \quad [14]$$

Como anteriormente habíamos expuesto, el método de la "relación molar" consiste en representar los valores de E vs. X, trazar las asintotas de la curva obtenida, encontrando el valor de X por el punto de corte de estas.

La pendiente de la curva en cada punto puede hallarse por diferenciación de y con respecto a X. En este caso X debe obtenerse en función de [L]; ya que el catión C_M se mantiene constante. De las ecuaciones [13] y [11] se obtiene:

$$X = \frac{\frac{[L]}{C_L} + n K_{1,n} [L]^n}{1 + K_{1,n} [L]^n} \quad [15]$$

y la pendiente será:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{\epsilon_L + (\epsilon_{ML} - \epsilon_M - n\epsilon_L) n K_{1,n} C_M [L]^{n-1}}{[(1 + K_{1,n} [L]^n)^2 + n^2 K_{1,n} C_M [L]^{n-1}]}$$

Cuando X toma valores altos, la curva se hace asintótica y, por tanto:

$$\lim_{X \rightarrow \infty} y = (\epsilon_{ML} - n\epsilon_L) + \epsilon_L X \quad [16]$$

y la pendiente de esta asintota es ϵ_L .

Esta asintota puede cortar a la asintota de la curva obtenida para bajos valores de X en el punto $X_{\text{corte}} = n$. Siendo necesario considerar diferentes valores de n por separado, para ver cual de estos valores es válido.

Para $n = 1$, es posible resolver la ecuación [15] obteniendo [L] en función de los valores de X

$$[L] = \left[\frac{1}{4} \left(C_M(1-X) + \frac{1}{K_{1,1}} \right)^2 + \frac{C_M X}{K_{1,1}} \right]^{1/2} - \frac{1}{2} C_M(1-X) - \frac{1}{2} K_{1,1}$$

y la curva $y = f(x)$ puede calcularse:

$$y = \epsilon_L X + \left[\frac{\epsilon_M + (\epsilon_{ML} - \epsilon_L) K_{1,1} [L]}{1 + K_{1,1} |L|} \right]$$

También podría calcularse para $n = 1$, la asintota de la curva para valores bajos de X

$$\lim_{X \rightarrow 0} y = \epsilon_M + \left[\epsilon_L + (\epsilon_{ML} - \epsilon_M) K_{1,1} C_M \right] X \quad [17]$$

Las ecuaciones [16] y [17] demuestran que se obtiene distintas pendientes en la curva, según que la relación molar tome valores altos o bajos, y por tanto el punto de corte se obtendrá:

$$x_{\text{corte}} = \left(1 + \frac{1}{K_{1,1} C_M} \right)$$

Así pues el punto de intersección $X = 1$, está desplazado positivamente, siendo este desplazamiento solamente despreciable si se cumple:

$$K_{1,1} \gg \frac{1}{C_M}$$

La posibilidad a su vez de conocer bien el punto de corte asintótico, depende de lo diferente que sean las pendientes. En el caso particular que se supla $\epsilon_{ML} \simeq \epsilon_M + \epsilon_L$) la curva se transforma en una línea $y \simeq \epsilon_M + \epsilon_L X$ y no es observable un cambio brusco.

2.1.3. Método de la RELACION DE PENDIENTES

Este método fue dado a conocer por E. HARVEY y L. MANNING (70) en 1950 para complejos de tipo M_aL_b . Supongamos nuevamente el equilibrio [1].

Este método mide las absorbancias de una serie de muestras preparadas con una concentración de catión C_M fijo y de ligando C_L variable, estando M en concentración suficiente para complejar todo el ligando L y en un exceso conveniente para alcanzar el equilibrio. Por otra parte, se mide la absorbancia de otra serie de muestras, preparadas con concentración de catión C_M variable, siendo ahora fija la concentración del reactivo C_L , que debe estar en cantidad suficiente para complejar todo el catión metálico M y en un exceso tal que se alcance el equilibrio.

Las absorbancias medidas de las series así preparadas, se representan frente a C_L o C_M (variable) y de las pendientes de las rectas obtenidas se deduce a y b, ya que la concentración de la especie formada en cada caso, será proporcional a la concentración del otro según:

$$[M_a L_b] = \frac{C_M}{a} \quad (\text{cuando } M \text{ varía})$$

$$[M_a L_b] = \frac{C_L}{b} \quad (\text{cuando } L \text{ varía})$$

Al ser $E = \epsilon [M_a L_b] l$ y $[M_a L_b] = E/\epsilon$, sustituyendo estos valores en las expresiones anteriores tenemos:

$$\frac{E}{\epsilon} = \frac{C_M}{a} = \frac{C_L}{b}$$

por tanto para cada serie de experiencias E es función de las concentraciones totales C_M y C_L y las pendientes de las rectas obtenidas serán:

$$P_1 = \frac{1}{a} \quad \text{y} \quad P_2 = \frac{1}{b} \quad ; \quad \frac{P_1}{P_2} = \frac{b}{a}$$

El método de la relación de pendientes presenta la ventaja sobre los anteriores de que aun en el caso de que el complejo esté muy disociado, como las medidas de la absorbancia siempre se realizan en exceso de catión o reactivo, se suprime prácticamente la disociación del complejo. Sin embargo, el método presenta el inconveniente de estar limitado a la formación de un solo complejo; si se forma más de una especie compleja entre M y L , las disoluciones que contienen exceso de M estarán concentradas en el complejo más alto del sistema, por lo que, en las dos series de disoluciones no se miden las mismas especies absorbantes.

2.1.4. Método de las RECTAS

En 1960 ASMUS (71) propone el método de la línea recta para complejos de tipo $M_a L_b$.

Supongamos un sistema complejo sencillo tal como [6].

La aplicación del método consiste en preparar una serie de disoluciones en las cuales se añade un volumen (V) de reactivo, manteniendo fija la concentración del catión C_M y llevar todas las disoluciones a un mismo volumen final, utilizando para ello matraces aforados de volumen apropiado.

La constante de inestabilidad del complejo formado vendrá dada por la expresión

$$K_{1,n} = \frac{[M] [L]^n}{[ML_n]}$$

Después de realizar algunas transformaciones sencillas, el autor llega a la siguiente expresión:

$$\frac{1}{V_L^n} = \frac{A}{K} \frac{1}{m_e} - \frac{B}{K}$$

A y B - Son constantes para una determinada serie de experimentos.

V_L - Volumen de reactivo añadido en cada muestra o experimento.

m_e - Módulo de la absorbancia (valor recíproco de E).

$K_{1,n}$ - Constante de inestabilidad e índice de coordinación del complejo, respectivamente.

Aplicando la ley de BEER y continuando el desarrollo, ASMUS obtiene las siguientes expresiones.

$$m_e = \frac{1}{E} = \frac{A}{K} \frac{1}{1 + \frac{B}{V_L^n}} = \frac{C_M V_m \epsilon_{ML_n}}{V \cdot 1 + \frac{K V_L^n}{C_L^n V_L^n}}$$

- V - Volumen constante a que se lleva el aforado final de la serie.
- V_M - Volumen de solución de catión añadido.
- ϵ_{ML_n} - Coeficiente de extinción molar de la serie compleja que se forma en el sistema.

Como resulta fácil de interpretar en la ecuación anterior, la representación gráfica de $1/V_L^n$ vs. m_e dará una función gráfica para cada valor que se le de a n.

Sin embargo, no existirá más que un valor de n que satisfaga a la expresión de tal modo que sea una recta. Dicha función recta, suministrará precisamente el valor correcto para el coeficiente estequiométrico n que corresponde al complejo ML_n , objeto de investigación. Evidentemente, la aplicación de este método presupone igualmente la formación de un solo complejo.

2.2. Cálculo de la constante del complejo

En las gráficas de variaciones continuas isomolares podemos calcular el grado de disociación del complejo α y a partir del mismo la constante de inestabilidad aparente del sistema. Considerando una vez más el equilibrio [1].

El valor de α se obtiene en la curva correspondiente por la 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 correspondería teóricamente a la que se obtendría para un complejo de grado de disociación nulo.

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

Una vez obtenido el grado de disociación podemos expresar la constante del complejo en función del mismo, que vendrá dada por la expresión:

$$K_{a,b} = \frac{[a\alpha c] [b\alpha c]}{c [1 - \alpha]}$$

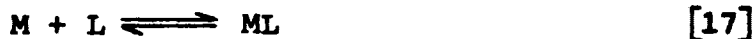
c - Concentración total del complejo formado suponiendo que no existe disociación apreciable del mismo.

Si a=b=1 la expresión de K adopta la conocida formulación:

$$K_{1,1} = \frac{c\alpha^2}{(1-\alpha)}$$

Empleando varias gráficas de variaciones continuas isomolares obtenidas manteniendo constantes diversos valores $[C_T]$ podemos hallar diversos valores de la constante de inestabilidad aparente del complejo.

Consideremos ahora el equilibrio más sencillo de complejación.



Su constante de inestabilidad vendrá dada

$$K_{1,1} = \frac{[ML]}{[M] [L]} = \frac{[ML]}{(C_M - [ML]) (C_L - [ML])} = \frac{x}{(a-x) (b-x)}$$

x - Concentración libre de complejo formado.

a - Concentración de catión empleada.

b - Concentración de ligando empleada.

Si consideramos las funciones experimentales obtenidas midiendo la absorbancia de dos series de disoluciones isomolares de distinta concentración total C_T , cada paralela al eje de abcisas nos suministrará un valor de la absorbancia \bar{E} (ordenada) que corresponde a una misma concentra-

ción de complejo libre $[ML] = x$. Como evidentemente la constante de equilibrio correspondiente al complejo ML es la misma en ambos sistemas, para cada valor de absorbancias \bar{E} podemos aplicar K a los dos sistemas teniendo

$$K_{1,1} = \frac{x}{(a_1-x)(b_1-x)} \quad (18) \quad ; \quad K_{1,1} = \frac{x}{(a-x)(b-x)} \quad [19]$$

$$\frac{x}{(a_1-x)(b_1-x)} = \frac{x}{(a-x)(b-x)} \quad ; \quad x = \frac{ab - a_1b_1}{(b+a) - (b_1+a_1)}$$

siendo:

a_1 y a - Concentraciones de catión empleadas para las dos series.

b_1 y b - Concentraciones del ligando empleadas para las dos series.

Sustituyendo x en la expresión [18] ó [19] podemos obtener el valor de $K_{1,1}$. Este método ha sido propuesto por MUKHERJI, BANERJI y DEY (72,73).

La constante de inestabilidad aparente del complejo, puede ser también calculada aprovechando la curvatura de las gráficas de la relación molar (70). Supongamos nuevamente que el complejo se forma según la reacción [1].

Si el complejo no estuviese disociado, obtendríamos dos líneas rectas que se cortarían en el punto correspondiente a la relación estequiométrica del complejo, pero si el complejo tiene un grado de disociación apreciable, aparece una curvatura como ya indicamos anteriormente y las medidas de absorbancia en esta zona (donde la formación del complejo será incompleta) pueden utilizarse para calcular la constante de inestabilidad o estabilidad aparente del sistema formado. Si C_M y C_L son las concentraciones del componente cuya concentración permanece constante y todo se transformará en especie compleja M_aL_b la concentración del mismo sería igual a C_M o C_L y E_m sería la absorbancia correspondiente a la especie compleja formada. E_m , representa

también la absorbancia de un complejo de moderado grado de disociación, cuando se mide en presencia de gran exceso de catión o reactivo.

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

$$[M_a L_b] = C_M \frac{E_s}{E_m} = C_L \frac{E_s}{E_m}$$

respectivamente según sea C_M o C_L el que se mantenga constante.

E_s - La absorbancia medida en una disolución de concentración C_M o C_L .

Si C_M y C_L son las concentraciones totales utilizadas, podemos hallar la concentración de catión y ligando en equilibrio. Sustituyendo estos valores y la concentración de complejo formado en la expresión de la constante correspondiente al equilibrio considerado, se obtiene el valor de la constante aparente del complejo.

Aplicando el "método de las absorciones proporcionales" propuesto por B. BUDESINSKY, (74) también podemos calcular el valor de la constante aparente del equilibrio, así como clasificar el tipo de complejo 1:1 ó 2:2.

Supongamos la reacción general de complejación: [1], la constante de formación aparente del complejo vendrá dada por

$$K_{a,b} = \frac{[M_a L_b]}{[M]^a [L]^b}$$

si $[ML]$ es la concentración de complejo formado y M y L las existentes de catión y ligando en equilibrio, partiendo de una concentración inicial C_M y C_L podemos escribir:

$$K_{a,b} = [ML] (C_M - a[ML])^{-a} (C_L - b[ML])^{-b}$$

Según que el complejo sea 1:1 en cuyo caso se cumple $a=b=1$, 1:2 donde $a=1$ y $b=2$, los valores de la constante vienen expresados por

$$K_{1,1} = [ML] (C_M - [ML])^{-2} \quad [20]$$

$$K_{1,2} = [ML] (C_M - [ML])^{-3} \quad [21]$$

$$K_{2,2} = [ML] (C_M - [ML])^{-4} \quad [22]$$

utilizando las ecuaciones [20], [21] y [22] y dando a C_M los valores propuestos por el autor operando con concentraciones $1 \times 10^{-5}M$ y $2 \times 10^{-5}M$ de catión y ligando, es posible representar los valores de K obtenidos para ambas concentraciones.

Por otra parte, si las medidas espectrofotométricas se realizan vs. un blanco que contenga la misma concentración total del reactivo complejante, la medida de la absorbancia viene dada por

$$E = (\epsilon_{ML} - b\epsilon_L) [ML] \cdot l$$

donde ϵ_{ML} y ϵ_L representan respectivamente el coeficiente de extinción molar de la especie compleja formada y del reactivo y l es el espesor de la cubeta empleada.

Ahora bien si preparamos dos series a distintas concentraciones la constante de proporcionalidad $(\epsilon_{ML} - b\epsilon_L)$ se elimina, al dividir la absorbancia de una y otra teniendo entonces una ecuación

$$\frac{E_n}{E_{n-1}} = \frac{C_n}{C_{n-1}}$$

de donde la relación entre E_2/E_1 y la constante aparente de formación puede ser calculadas de la dependencia gráfica en

tre dicha constante y C_2/C_1 .

Los valores de las relaciones E_2/E_1 así obtenidos, han sido tabulados por BUDESINSKY con los correspondientes valores de las constantes aparentes de formación para complejos de tipo ML, M_2L_2 y ML_2 para determinados valores de C_T y relaciones $C_L:C_M$.

En la práctica, el valor de la relación de las absorbancias E_2/E_1 se determina a distintos pH, uno a pH óptimo y otros próximos a la zona óptima de formación del complejo, para las concentraciones citadas $1 \times 10^{-5}M$ y $2 \times 10^{-5}M$ (para los cuales el autor propone la tabla).

El método también sirve para clasificar los complejos 1:1 ó 2:2 cuando se trata de complejos muy débiles. Si se trabaja en condiciones de exceso de catión se eliminan reacciones secundarias. Teniendo entonces que para $a=b$.

$$K_{a,a} = \frac{[ML] (C_L - b[ML])^{-b}}{(C_M - a[ML])^{-a}}$$

Si $C_M > C_L$, mediante cálculos sencillos y poniendo la constante en función de los coeficientes de extinción molar del complejo y reactivo BUDESINSKY obtiene:

$$K_{a,a} C_M^a = k E_n (C_L - b k E_n)^{-b}$$

donde

$$k = \frac{1}{(\epsilon_{ML} - b\epsilon_L)l}$$

dando a n los valores 1, 2 y 3 y haciendo operaciones se llega a la expresión:

$$\frac{C_L(2) - (E_2/E_1)^{1/b} C_L(1)}{C_L(3) - (E_3/E_1)^{1/b} C_L(1)} = \frac{E_2/E_1 - (E_2/E_1)^{1/b}}{E_3/E_1 - (E_3/E_1)^{1/b}}$$

Si $b = 1$ se tiene:

$$E_2/E_1 = \frac{C_L(2)}{C_L(1)} \quad \text{y} \quad E_3/E_1 = \frac{C_L(3)}{C_L(1)}$$

Sin embargo si $b > 1$:

$$E_2/E_1 \begin{matrix} > \\ < \end{matrix} \frac{C_L(2)}{C_L(1)} \quad \text{y} \quad E_3/E_1 \begin{matrix} > \\ < \end{matrix} \frac{C_L(3)}{C_L(1)}$$

Estas cuatro últimas expresiones muestran la utilidad del método. La proporción existente entre E_2/E_1 y E_3/E_1 pueden ser determinadas a distintos valores de pH. En complejos de tipo 1:1, las proporciones son constantes, mientras que en complejos de tipo 2:2 las proporciones son generalmente variables. El método es aplicable solamente cuando se forma una sola especie compleja entre M y L.

Ahora bien, si mediante el empleo de otros métodos se sabe que el complejo es de tipo ML, es posible emplear el método para la determinación de la constante de formación del mismo puesto que se cumplen

$$\frac{E_2}{E_1} = \frac{C_L(2)}{C_L(1)}$$

así conociendo el valor de E_2 y E_1 , correspondiente a las absorbancias de dos muestras del complejo en las que la concentración de ligando empleadas son respectivamente $2 \times 10^{-5}M$ y $1 \times 10^{-5}M$, puede hallarse el valor de la constante aparente de formación mediante el empleo de la misma tabla propuesta por el autor.

3. ESTUDIOS COMPLEXOMETRICOS

Las reacciones de complejación de los cationes metálicos con el EDTA, son sistemas generalmente sencillos en

los que los componentes reaccionan mol a mol en muchos casos, por tanto, podría representarse por un equilibrio tal como:



y la constante de formación aparente vendrá dada por la expresión:

$$K_{ML} = \frac{[ML]}{[M][L]} = \frac{C_M - [M]}{[M][L]} \quad [23]$$

$$[M] = \frac{C_M}{1 + K_{ML}[L]} \quad [24]$$

que se cumplirá para cualquier condición, siempre que la temperatura y fuerza iónica de la disolución se mantengan constantes.

Ahora bien en la práctica, la mayoría de las veces es necesario introducir otros reactivos en solución, tanto para conseguir fijar un pH adecuado por medio de un tampón, como para evitar la precipitación de los metales a valorar.

Estos reactivos introducidos, pueden actuar también como complejantes y dado que su concentración es generalmente elevada, la constante de estabilidad expresada en [23] no tiene significado real.

Si A es el complejante introducido, la concentración total del metal será:

$$C_M = [M] + [ML] + [MA] + [MA_2] + \dots + [MA_n]$$

y por tanto en vez de hablar de constantes aparentes, (válidas para una fuerza iónica constante), resulta más práctico definir unas constantes condicionales válidas para un determinado medio.

Estas constantes las define SCHWARZENBACH (75) por la expresión:

$$K'_{ML} \text{ o } K_{M'L'} = \frac{[ML]}{[M]' [L]'}$$

Siendo: $[M]'$ concentración total del metal no ligado en la complexona.

$[L]'$ concentración total de complexona no ligada al metal M.

así:

$$C_M = [M]' + [ML]$$

$$C_L = [L]' + [ML]$$

Por otro lado se tiene,

$$\begin{aligned} [M]' &= [M] + [MA] + [MA_2] + \dots + [MA_n] = \\ &= [M] (1 + \beta_1^A [A] + \beta_2^A [A]^2 + \dots + \beta_n^A [A]^n) \end{aligned}$$

$$[M]' = [M] \left(1 + \sum_{i=1}^N \beta_i^A [A]^i \right) \quad [25]$$

en la que β_i^A es la constante de estabilidad global de las especies $[MA]_i$.

Si existieran otros complejantes, tal como B, habría que adicionar términos en función $\beta_i^B [B]^i$.

Haciendo

$$1 + \sum_{i=1}^N \beta_i^A [A]^i = \alpha_M$$

y sustituyendo en [25] se obtiene:

$$[M]' = \alpha_M [M] \quad [26]$$

Del mismo modo, el ligando puede formar complejos con otro metal N, o en el caso general de las complejadas que forme especies LH_i con el protón, así tendríamos:

$$\begin{aligned}
 [L]' &= [L] + [LH] + [LH_2] + \dots + [LH_n] + [NL] = \\
 &= [L] (1 + \beta_1^H [H] + \beta_2^H [H]^2 + \dots + \beta_p^H [H]^p + K_{LN} [N]) \quad [27]
 \end{aligned}$$

siendo:

β_i^H - La constante de formación global de las especies LH_i.

K_{NL} - Constante de estabilidad estequiométrica del complejo NL.

Procediendo como en el caso anterior

$$1 + \sum_{i=1}^p \beta_i^H [H]^i = \alpha_H$$

y sustituyendo en [27]

$$[L]' = \alpha_L [L] + K_{NL} [N]$$

que en el caso de no existir el acomplejante N queda reducida a:

$$[L]' = \alpha_L [L] \quad [28]$$

Podemos ahora relacionar la constante de estabilidad verdadera con las condicionales sustituyendo en K'_{ML} , los valores de $[L]'$ y $[M]'$, dados respectivamente por [28] y [26]

$$K'_{ML} = \frac{[ML]}{[M]' [L]'} = \frac{1}{\alpha_M \alpha_L} \frac{[ML]}{[M] [L]} = \frac{K_{ML}}{\alpha_M \alpha_L}$$

Los valores de α_M y α_L , coeficientes de reacciones secundarias o colaterales, dependen de los complejantes

utilizados y de las condiciones experimentales del medio (sobre todo del valor de pH del medio y de la concentración de A), para los reactivos habituales utilizados en complejometría.

Dado que $\alpha_M \alpha_L$, son números positivos y pocas veces de magnitud elevada, las constantes condicionales son menores que las constantes estequiométricas (aparentes).

Supongamos ahora la formación de complejos protonados e hidroxicomplejos de tipo MHL o ML(OH), la corrección de estas especies puede ser también tomada en consideración, introduciendo una concentración de

$$[\text{ML}]' = [\text{ML}] + [\text{MLH}] \quad \text{y} \quad [\text{ML}]' = [\text{ML}] + [\text{ML(OH)}]$$

que figure en la constante K_{ML}' en vez de $[\text{ML}]$

Está claro que en ambos casos podemos también calcular los factores α_{ML} , para relacionar las constantes condicionales con las constantes estequiométricas.

Así en el caso de complejos protonados será:

$$\alpha_{\text{ML}}^{\text{H}} = \frac{[\text{ML}]'}{[\text{ML}]} = \frac{[\text{ML}] + [\text{MHL}]}{[\text{ML}]} = 1 + K_{\text{MHL}} [\text{H}] \dots$$

siendo

$$K_{\text{MHL}}^{\text{H}} = \frac{[\text{MHL}]}{[\text{ML}] [\text{H}]}$$

En el caso de formación de complejos hidroxilados:

$$\alpha_{\text{ML}}^{\text{OH}} = \frac{[\text{ML}]'}{[\text{ML}]} = \frac{[\text{ML}] + [\text{MLOH}]}{[\text{ML}]} = 1 + K_{\text{MLOH}}^{\text{OH}} (\text{OH}) = 1 + \frac{K_{\text{ML}}^{\text{H}}}{[\text{H}]} + \dots$$

siendo:

$$K_{\text{ML}}^{\text{H}} = \frac{[\text{H}] [\text{MLOH}]}{[\text{ML}]}$$

Conociendo los valores de α_M , α_L y α_{ML} podemos calcular las constantes de estabilidad condicionales, que permiten ver si determinados procesos quelatométricos son posibles, en las condiciones de trabajo experimentales seleccionadas.

Así, como ejemplo, en la Fig. 1 podríamos observar la variación de la constante condicional de los complejos de Ca(II) con diversas complexonas en función del pH del medio (76).

Para el cálculo de los coeficientes α_i , correspondientes a las reacciones colaterales, secundarias o parásitas, que hay que considerar en cada sistema particular, RINGBOM y STILL (77) han propuesto recientemente un método rápido y sencillo, haciendo uso de valores tabulados.

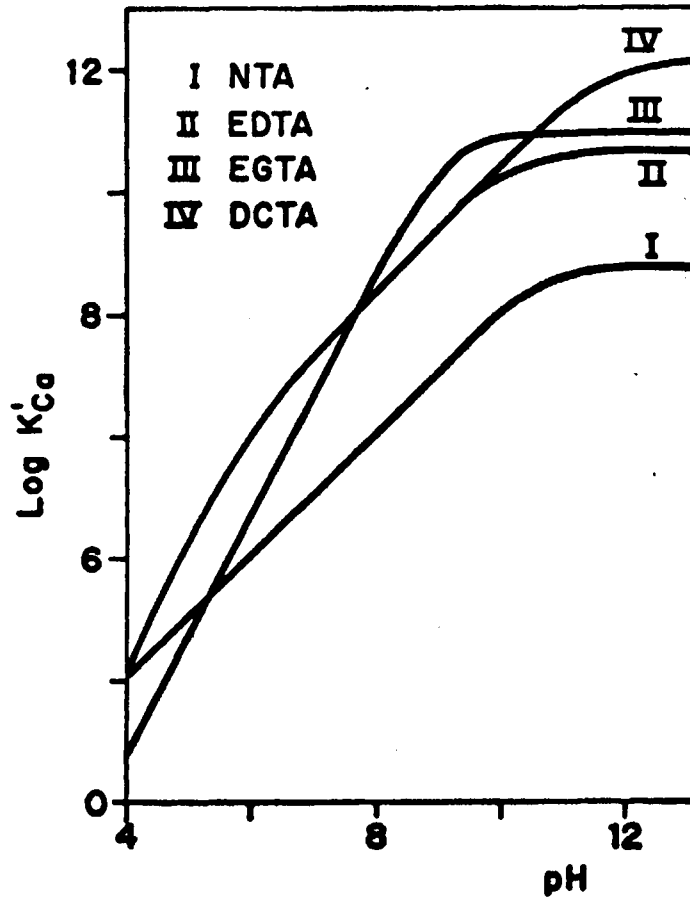


FIG. 1

**C. III. ESTUDIO CUALITATIVO Y SEMICUANTITATIVO PRELIMINAR
DE DIVERSOS COMPLEJOS EN SOLUCION ACUOSA**

1. ENSAYOS CUALITATIVOS DE REACCIONABILIDAD EN PLACA DE GOTAS

Para ver la reaccionabilidad de diversos cationes frente al paladiazó o arsenazó III, se realizó un estudio previo cualitativo de los mismos empleando la técnica de placa de gotas. Se probaron en todos los casos medios diferentes cubriendo un intervalo de pH desde 1 hasta 9, establecido por los sistemas ácido tricloroacético-tricloroacetato sódico (pH $1,0 \pm 0,5$), ácido monocloroacético-monocloroacetato sódico (pH $3,0 \pm 1$), ácido acético-acetato sódico (pH 5 ± 1), Biftalato-Ftalato (pH 4 ± 1), imidazol- ClO_4H (pH 7 ± 1), Urotropina- ClO_4H (pH 8 ± 1) y amónico-amoniaco (pH 10 ± 1).

En esta fase inicial del estudio se han observado en general, alguno o varios de los siguientes fenómenos en el momento de añadir la disolución del catión:

- a) Ninguna variación (instantánea o diferida) con respecto a las características del blanco de referencia.
- b) Producción instantánea de algún precipitado de color diferente al propio del reactivo, o bien, coloreado de la misma tonalidad, dejando entonces una solución sobrenadante generalmente transparente.
- c) Producción (instantánea o diferida) de algún cambio de color más o menos contrastado, con respecto a el color propio de la muestra-blanco de referencia.

En el primer caso no se ha continuado con la investigación del sistema en cuestión, concluyendo simplemente que el sistema exhibe características negativas de reaccionabilidad química en las condiciones experimentales consideradas.

El segundo caso se ha producido con mucha frecuencia para cationes moderadamente ácidos (divalentes no alcalinotérreos), o muy ácidos (trivalentes), que ocasionan a distintos pH precipitados de hidróxido o sales básicas de los cationes, especialmente en condiciones de soluciones concentradas de catión. La coprecipitación del reactivo orgánico dejando una solución sobrenadante clara, indica la formación de una sal poco soluble entre el reactivo y el catión, o bien, la posible formación de una laca coloreada, como consecuencia de la precipitación correspondiente del hidróxido o sal básica del catión, sobre la que tiene lugar la ulterior adsorción de las moléculas del reactivo orgánico (de grandes dimensiones moleculares).

El caso considerado en último término, es desde luego, el más interesante, especialmente cuando la variación de color es contrastada con respecto a la muestra blanco, teniendo lugar la reacción, además, de un modo instantáneo.

1.1. *Sistemas con paladiazó*

El estudio cualitativo de la reaccionabilidad de los distintos cationes con paladiazó, se realizó en gran exceso de catión, utilizando soluciones de paladiazó de 1mg/ml, y los cationes en concentración $10^{-2}M$ o soluciones de los mismos de 5 a 10 mg/ml. Los resultados experimentales obtenidos se incluyen en la tabla I.

1.2. *Sistemas con arsenazo III*

Al igual que en el caso del paladiazó, se realizó un estudio previo cualitativo, de la reaccionabilidad de diversos cationes con el arsenazo III, estudio que se llevó a cabo en gran exceso de catión. Las soluciones de arsenazo III empleadas fueron de 1 mg/ml y los cationes al igual que en el caso anterior en concentraciones $10^{-2}M$ o en soluciones de 5 y 10 mg/ml. Los resultados obtenidos se incluyen en la tabla II.

1.3. *Cobalto con paladiazó y arsenazo III*

Especial interés merece la descriptiva del estudio previo cualitativo para ver la reaccionabilidad de las sales de Co(II) y Co(III) frente a los reactivos isómeros estructurales paladiazó y arsenazo III. Dado que no existen antecedentes bibliográficos de complejos de estos reactivos con iones Co(II,III) pareció una cuestión interesante realizar -al igual que en casos anteriores- un exhaustivo estudio de estos iones, frente a los dos reactivos ya indicados, ensayando numerosos medios, cubriendo una gran mana de pH, con el fin de intentar encontrar algún nuevo complejo de Co(II).

Para ver el comportamiento del Co(III), se realizó también un estudio previo cualitativo siguiendo la técnica de placa de gotas.

El modo de operar en este caso fue el siguiente: inicialmente se oxida el Co(II) a Co(III) y a continuación se trata de complejarlo, variando el medio y el pH.

Las soluciones de Co(III), se han obtenido de la siguiente forma: a partir de sales de Co(II) en concentración $10^{-2}M$, se formaron los complejos $[Co(CO_3)_3]^{-3}$, $[Co(NH_3)_6]^{+3}$ $[Co(CN_6)]^{-3}$. En el primer caso se añadía sobre el catión Co(II) en medio CO_3HNa saturado agua oxigenada gota a gota hasta la aparición de un color verde esmeral

TABLA I

Reaccionabilidad química (cualitativa) de diversos iones con el paladiazó (en condiciones de gran exceso de catión)

Ión	Intervalo de reacción (Δ pH)		color	OBSERVACIONES
	positiva	óptima		
Li(I)	---	---	---	
Ag(I)	---	---	---	
Be(II)	(6,8-8,0)	6,8	azul oscuro	- Reacción no muy contrastada, para pH superiores a 8 reacción de hidrólisis (a,b).
Mg(II)	(8-9)	9,0	azul cobalto	- Reacción muy contrastada (a,b).
Ca(II)	(5-9)	9,0	azul intenso	- Reacción no contrastada para el intervalo de pH comprendido entre 5 y 8, necesi tándose gran exceso de catión para observar el cambio de color. A pH = 9 reacción muy contrastada (a,b).
Sr(II)	(5-9)	9,0	azul oscuro	- Reacción no contrastada para el intervalo de pH comprendido entre 5 y 8, necesi tándose gran exceso de catión para observar el cambio de color. A pH superiores a 8 simplemente contrastada (a,b).
Ba(II)	(8-9)	(8-9)	azul oscuro	- No muy contrastada (b).
Pb(II)	(5-8)	5,0	azul	- Reacción no muy contrastada a pH 5; para pH superiores a 5 reacción de hidróli sis (a,b)
Ni(II)	(5-8)	7,0	azul oscuro	- a Ph menores de 7 reacción poco contrastada. A PH7 reacción muy contratada (a).
Cu(II)	(3,5-6,5)	5,0	azul intenso	- Reacción poco contrastada a pH menores de 4,5; muy contrastada a pH (5-6) y a partir de pH 6 reacción contrastada seguida la hidrólisis (a,c).
Mn(II)	---	---	---	
Sc(III)	(1-8)	5,0	azul oscuro	- Reacción muy contrastada. A pH superiores a 5 la reacción va seguida de hidróli sis. Hidrólisis lenta para un intervalo de pH comprendido entre 5 y 6,8, e hidró lisis instantánea a partir de pH de 6,8 (c).
Y(III)	(1-8)	5,0	azul oscuro verde	- A pH = 1 reacción no muy contrastada; muy contrastada entre 2,8 y 5, cambiando el color desde azul oscuro hasta verde para un pH = 5, siendo la reacción más con trastada; a partir de pH de 6 se hidroliza posteriormente (c).
La(III)	(5-8)	5,0	azul turquesa	- Reacción muy contrastada. A pH superiores a 5 sufre posteriormente hidrólisis(c)
Ce(III)	(2,8-8,0)	(2,8-4,3)	azul oscuro	- Reacción contrastada; a pH = 5 reacción muy poco contrastada y superiores a 5 su fre posterior reacción de hidrólisis (c,e).
Pr(II)	(1-8)	(2,8-5,0)	azul cobalto verde	- Reacción a pH = 1 no muy contrastada. Reacción muy contrastada en el intervalo de pH de 2,8 a 5, cambiando el color desde azul cobalto a verde. Para pH superiores a 5 sufre posteriormente reacción de hidrólisis (c,e,f).
Nd(III)	(1-8)	(1-5)	azul cobalto azul verdoso azul turquesa azul turq.verde	- Reacción muy contrastada desde pH = 1 hasta pH = 5. Cambiando el color como se in dica para pH crecientes. a pH superiores a 5 sufre posterior reacción de hidróli sis (c,e,f).

TABLA I (Continuación)

Ión	Intervalo de reacción (A pH)		color	OBSERVACIONES
	positiva	óptima		
Sm(III)	(1-8)	(1-5)	azul oscuro verde	- Reacción muy contrastada de pH (1 a 5), cambiando el color en este intervalo desde azul oscuro a verde, a pH superiores a 5 sufre posterior reacción de hidrólisis (c,e,f).
Eu(III)	(1-5)	(1-5)	azul oscuro	- Reacciones no muy contrastadas. A pH superiores a 5 sufre posteriormente hidrólisis (c,e,f).
Gd(III)	(1-5)	5,0	azul oscuro	- No muy contrastada (c).
Tb(III)	(1-8)	5,0	verde turquesa	- Reacción contrastada de pH (1 a 4,3) de color azul oscuro. Reacción muy contrastada a pH = 4 para pH superiores a 5 sufre posterior reacción de hidrólisis (c).
Dy(III)	(5-8)	5,0	azul turquesa	- Reacción muy contrastada, para pH superiores a 5 sufre posterior reacción de hidrólisis (c).
Ho(III)	(5-8)	5,0	azul turquesa	- Reacción muy contrastada, para pH superiores a 5 sufre posterior reacción de hidrólisis (c).
Er(III)	(1-8)	(1-5)	azul oscuro azul turquesa	- Reacción muy contrastada para todo el intervalo de pH comprendido entre 1 y 5, cambiando el color desde azul oscuro hasta azul turquesa, para pH superiores a 5 sufre posterior reacción de hidrólisis (c,d,e).
Tm(III)	(5-8)	5,0	verde turquesa	- Reacción muy contrastada, para pH superiores a 5 sufre posterior reacción de hidrólisis (c).
Yb(III)	(2,8-8,0)	(2,8-5,0)	azul oscuro verde	- Reacción muy contrastada desde pH 2,8 hasta 5, cambiando el color desde azul oscuro a verde. A partir de pH 5 sufre posterior reacción de hidrólisis (c,e).
Ga(III)	(6,8-8,0)	---	azul	- Reacción contrastada de color azul seguida de reacción de hidrólisis.
In(III)	(2,8-8,0)	---	azul	- Reacción contrastada, seguida inmediatamente de hidrólisis.
Fe(III)	---	---	---	- No reacciona, o da precipitado de hidrólisis sin reacción previa.
Th(IV)	(1-8)	1,0	azul intenso	- Reacción muy contrastada, para pH superiores a 1 reacción posterior de hidrólisis
Mo(VI)	(4-3)	(4-3)	azul	- Reacción muy poco contrastada (f).

a) Medio Urotropina-ClO₄H.

b) Amónico-amoniaco.

c) Medio Biftalato-Ptalato.

d) Medio tricloroacético-tricloroacetato.

e) Medio monocloroacético-monocloroacetato.

f) Medio acético-acetato.

NOTA: Todas las reacciones aquí especificadas transcurren instantáneamente.

TABLA II

Reaccionabilidad química (cualitativa) de diversos iones con el arsenazo III
(en condiciones de gran exceso de catión)

Ión	Intervalo de reacción (Δ pH)		color	OBSERVACIONES
	positivo	Optimo		
Mn(II)	(6-7)	7	azul violáceo	- Reacción poco contrastada (a).
Ni(II)	(6,3-7,0)	7	azul turquesa	- Reacción muy contrastada. Para pH superiores a 8 experimenta posterior hidrólisis (a).
Cu(II)	(4,0-6,5)	5,5	azul intenso	- Reacción muy contrastada. Para pH de 6,5 o superiores aparecen reacciones posteriores de hidrólisis (a,b).
Zn(II)	(6,5-7,5)	6,5	azul violeta	- Reacción contrastada (a,c).
Cd(II)	(6-8)	6,3	azul rosáceo	- Reacción contrastada (a,c).
Bi(III)	(1-3)	(1-2)	azul intenso	- Reacción muy contrastada (d,e).

(a) Medio urotropina. ClO_4H .

(b) Medio Biftalato-Ftalato.

(c) Medio amónico-amoniaco.

(d) Medio tricloroacético-tricloroacetato.

(e) Medio monocloroacético-monocloroacetato.

NOTA: Todas las reacciones anteriormente expuestas se producen instantáneamente.

da, lo que indicaba la formación del sistema $[\text{Co}(\text{CO}_3)_3]^{-3}$ mientras que, a partir de los complejos aminados y cianurados de $\text{Co}(\text{II})$, la oxidación a complejos cobálticos se consigue simplemente con el paso de una corriente de aire, a través de las disoluciones complejas, a temperatura ambiente para el complejo aminado y calentando a baño-maría para el cianurado. También se preparó una solución de $\text{Co}(\text{III})$ a partir de cobaltinitrito potásico en medio acético-acetato sódico de pH igual a 5. Los intentos realizados para la preparación de $\text{Co}(\text{III})$ por ebullición prolongada de soluciones acuosas de $\text{Co}(\text{II})$ con ClO_4H 70% a ebullición, no dieron resultado.

Los medios ensayados en ambos casos $[\text{Co}(\text{II},\text{III})]$ fueron: ClO_4H (a distintas diluciones), ácido tricloroacético-tricloroacetato sódico, ácido monocloroacético-monocloroacetato sódico, ácido acético-acetato sódico, Biftalato-Ftalato, Urotropina- ClO_4H y amónico-amoniaco, cubriendo una amplia zona de pH desde menores de 0 a 9,6.

Los estudios se realizaron en gran exceso de complejo de $\text{Co}(\text{III})$ y de catión $\text{Co}(\text{II})$, según cada caso, utilizando concentraciones de $\text{Co}(\text{II})$ del orden de 10^{-2}M , bien para ver la reactividad de este ión, así como solución de partida para la preparación de los complejos de $\text{Co}(\text{III})$ y de reactivo soluciones de 1 mg/ml.

Los resultados obtenidos se encuentran incluidos en las tablas III y IV.

No deja de resultar sorprendente la prácticamente total inercia que muestra el $\text{Co}(\text{III})$ para reaccionar con reactivos del tipo arsenazo, como los aquí utilizados, asemejándose a este respecto a los cationes $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Mn}(\text{II})$, probablemente también (III) , $\text{Cr}(\text{III})$, etc. Resulta curioso que el arsenazo III reacciona de modo muy característico con los cationes de elementos de transición de gran carga que adquieren estructura electrónica de gas nobles ($\text{Sc}(\text{III})$, $\text{Y}(\text{III})$, $\text{La}(\text{III})$, lantánidos (III) , $\text{Th}(\text{IV})$, $\text{U}(\text{IV},\text{VI})$, $\text{Pu}(\text{III},\text{IV},\text{V},\text{VI})$, $\text{Zr}(\text{IV})$, $\text{Hf}(\text{IV})$, $\text{Nb}(\text{V})$, $\text{Ta}(\text{V})$ etc, así como con los iones de algunos elementos de transición que poseen mu-

TABLA III

Reaccionabilidad del Co(II) y Co(III) con el paladiazo (en gran exceso de catión)

Ión	complejo	Intervalo de reacción (Δ pH)		color	OBSERVACIONES
		positivo	optimo		
Co(III)	Co(NH ₃) ₆ ⁺³	---	---	---	- A pH 7,5 y en medio Urotropina-ClO ₄ H se observa un ligero cambio de color debido al medio amoniacal y no al Co(III). Reacción negativa (b).
Co(III)	Co(CN) ₆ ⁻³	---	---	---	- Reacción negativa (b).
Co(III)	Co(NO ₂) ₆ ⁻³	---	---	---	- Ligero cambio de color en ClO ₄ H(1:1), debido al medio y no al Co(III).
Co(III)	Co(CO ₃) ₃ ⁻³	---	---	---	- Reacción negativa (b).
Co(II)	---	(7,5-9,65)	(7,5-8,0)	azul intenso	- Reacción instantánea y contrastada (a).

(a) Medio Urotropina-ClO₄H.

(b) En todos los medios.

TABLA IV

Reaccionabilidad del Co(II) y Co(III) con el arsenazo III (en gran exceso de catión)

Ión	complejo	Intervalo de reacción (Δ pH)		color	OBSERVACIONES
		positivo	optimo		
Co(III)	Co(NH ₃) ₆ ⁺³	---	---	---	- Se observa un ligero cambio desde pH 2,45 hasta 9,65, debido al medio de preparación del complejo y no al Co(III). Reacción negativa (a).
Co(III)	Co(CN) ₆ ⁻³	---	---	---	- Igual que en el caso anterior. Reacción negativa (a).
Co(III)	Co(NO ₂) ₆ ⁻³	---	---	---	- Reacción negativa (a).
Co(III)	Co(CO ₃) ₃ ⁻³	---	---	---	- Se observa un ligero cambio a partir de pH 2,45, debido al medio y no al Co(III). Reacción negativa (a).
Co(II)	---	---	---	---	- Reacción negativa (a).

(a) En todos los medios.

chos electrones d (Pd(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II)).

En resumen, parece que los iones de tipo "intermedio", dentro de la clasificación de PEARSON (78,79) considerando el carácter "duro" o "blando" de los cationes, son precisamente los que muestran menos tendencia a formar complejos con reactivos del tipo "arsenazo". Naturalmente, la gran dificultad que presenta la preparación de soluciones puras del catión Co(III), muy inestable en medios acuosos como consecuencia de su elevado poder oxidante, dificulta considerablemente el establecer inequívocamente la validez definitiva de estas conclusiones.

2. ENSAYOS ESPECTROFOTOMETRICOS ORIENTADORES

2.1. *Sistemas paladiazó-Pr, Er*

Por consideración de los datos incluidos en el apartado anterior, teníamos noticia de que los Lantánidos formaban complejos intensamente coloreados con el paladiazó a pH igual a 5 en medio Biftalato-Ftalato, entre los cuales daban reacción más espectacular los formados por el praseodominio y el erbio de colores verde y azul-turquesa, respectivamente.

Estudios preliminares demostraban que estos complejos eran muy débiles como se deduce del cambio de color que experimenta el sistema por simple dilución y de los espectros de absorción orientadores obtenidos, ya que se necesitaba un gran exceso de catión para desplazar el equilibrio hacia la formación del complejo.

No obstante y tratando de obtener alguna información sobre la estabilidad, intervalo de pH óptimo de formación del complejo, estequiometría del mismo, etc., se inició un estudio de los sistemas paladiazó-Pr(III) y paladiazó-Er(III), ya que eran los de reacción más contrastada.

Inicialmente se obtuvieron los espectros de los complejos, tanto en exceso de catión, como de reactivo, registrados frente a un blanco de agua en el primer caso y

frente a blanco de reactivo en el segundo, barriendo la zona del espectro visible comprendida entre 400 y 700 nm a pH 5, establecido con el medio Biftalato-Ftalato.

La Figura 2-A muestra los espectros del sistema paladiazó-Pr(III), registrados para excesos de catión $C_M = 10^3 \cdot C_L$ (curvas I y II, respectivamente) y para exceso de reactivo $C_L = 20 \cdot C_M$ curva III. Como puede observarse, cuando se utiliza un exceso de praseodimio de 10^3 con respecto a la concentración molar del paladiazó, pueden establecerse dos máximos localizados en la región visible a 600 y 645 nm, esto implica un desplazamiento batocrómico importante con respecto a los dos máximos que el reactivo exhibe a ese pH, situados a longitudes de onda de 540 (máximo principal) y 625 (máximo secundario) nm.

Sin embargo, cuando el exceso utilizado es solamente de 10 (en relación molar), únicamente aparece un máximo en la solución compleja, desapareciendo el que mostraba en la región de 600 nm, lo que indica que el complejo se forma mucho peor y confirma lo ya observado (complejo muy débil).

Asimismo, en la Fig. 2-B se muestran los espectros obtenidos para el sistema paladiazó-Er(III); los formados en exceso de catión para $C_M = 10^3 \cdot C_L$ y $C_M = 10 \cdot C_L$ vienen representados por las curvas I y II respectivamente y en la curva III se incluye el obtenido en exceso de reactivo $C_L = 20 C_M$.

Al igual que en el caso anterior, podemos observar que cuando el exceso de catión con respecto al reactivo es de 10^3 (en relación molar), se obtienen dos máximos perfectamente definidos, localizados en la región visible a 600 y 650 nm, lo que indica un desplazamiento batocrómico importante con respecto a los máximos del reactivo (540 y 625 nm). Sin embargo para excesos menores (del orden de 10) solamente se obtiene el segundo máximo, que muestra un desplazamiento batocrómico ligeramente menor, localizado ahora a 645 nm, lo que como en el caso anterior indica la formación de un complejo muy débil.

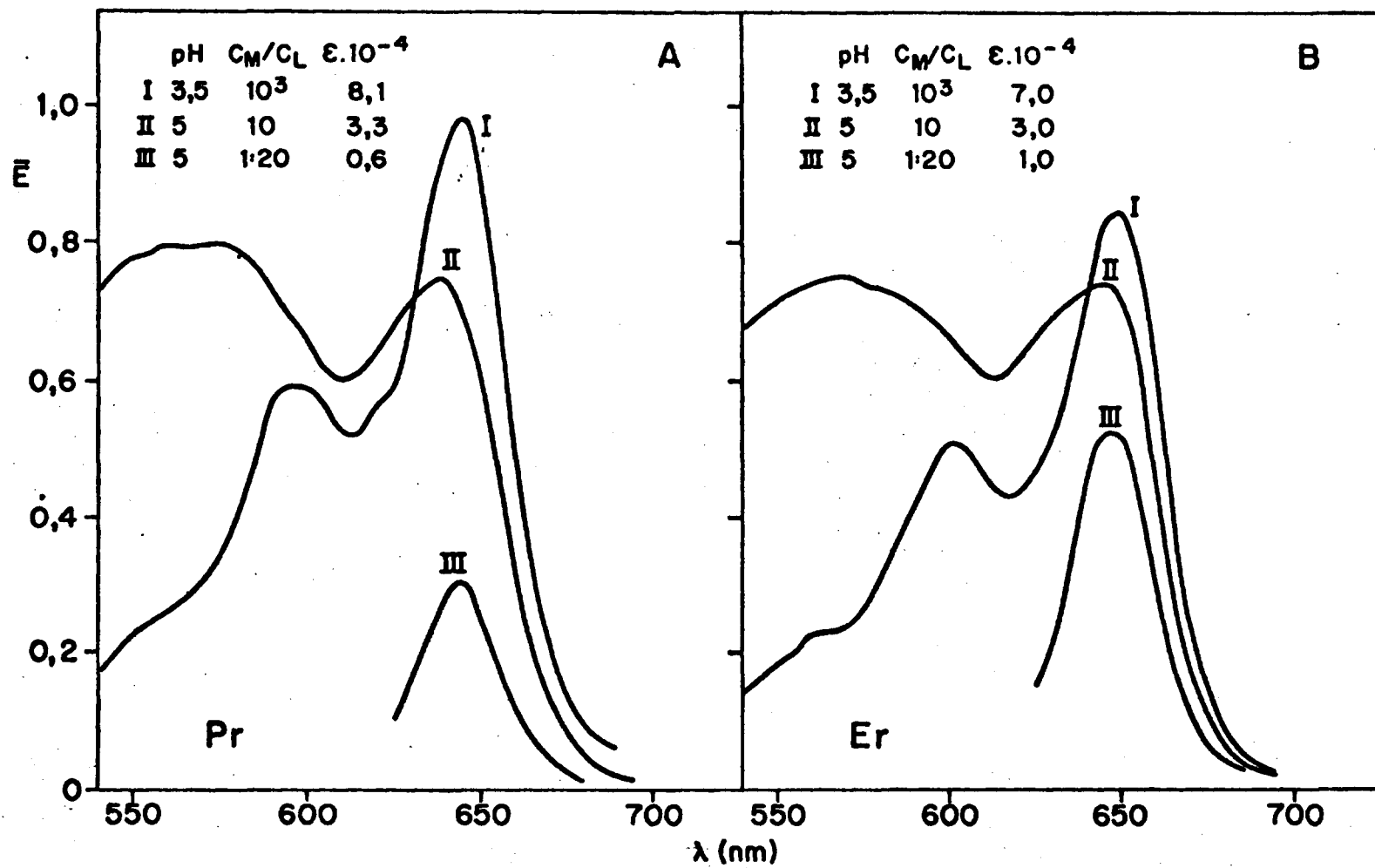


FIG.2

Aunque los espectros anteriores demostraban que estos complejos estaban muy disociados, se prosiguió su estudio en orden a establecer, en tanto en cuanto fuera posible sus estequiometrías, eligiéndose como longitudes de onda de trabajo las de 650 nm, respectivamente, para los sistemas paladiazó Er(III) y paladiazó-Pr(III).

Para el establecimiento del pH óptimo de formación del complejo, se preparó una serie de muestras de ambos sistemas en exceso de catión $C_M = 500 C_L$, cubriendo un intervalo de pH comprendido entre 1,36 y 6,5, con los sistemas: ácido monoclóroacético-monoclóroacetato sódico, ácido perclórico y Biftalato-Ftalato. Se añadió, además, una cantidad fija y constante de ClO_4Na , en mayor concentración que cualquier componente, de forma que estableciera una fuerza iónica en el sistema igual a 0,1. Las muestras así preparadas se midieron a las longitudes de onda de 645 y 650 nm (según el sistema) y frente a blanco espectrofotométrico de agua.

La representación gráfica de los valores experimentales obtenidos de la absorbancia, vs. pH, se incluyen en la Fig. 3. Como puede observarse, para el sistema paladiazó-Pr(III) hay una gran variación en la absorbancia para una pequeña variación del pH de 3,4 a 3,65, cuando el medio ensayo es ácido perclórico (curva I) no ocurriendo así, para el sistema Biftalato-Ftalato. Surgiendo así la necesidad de comprobar la influencia del sistema tamponante en la formación del complejo, para lo cual se preparó otra serie de muestras en iguales condiciones de exceso de catión a la misma fuerza iónica y en medio ácido perclórico, a las cuales se les introdujo como variable la adición de una cantidad constante de Biftalato. Las muestras se midieron a la longitud de onda de 645 nm y frente a blanco de agua.

Los resultados hallados fueron concluyentes y determinativos, el sistema paladiazó-Pr(III) se forma preferentemente en medio Biftalato, Fig. 3, (curva II), como además se deduce de la obtención de una línea continua de la representación de la absorbancia, vs. pH, lo que indica la

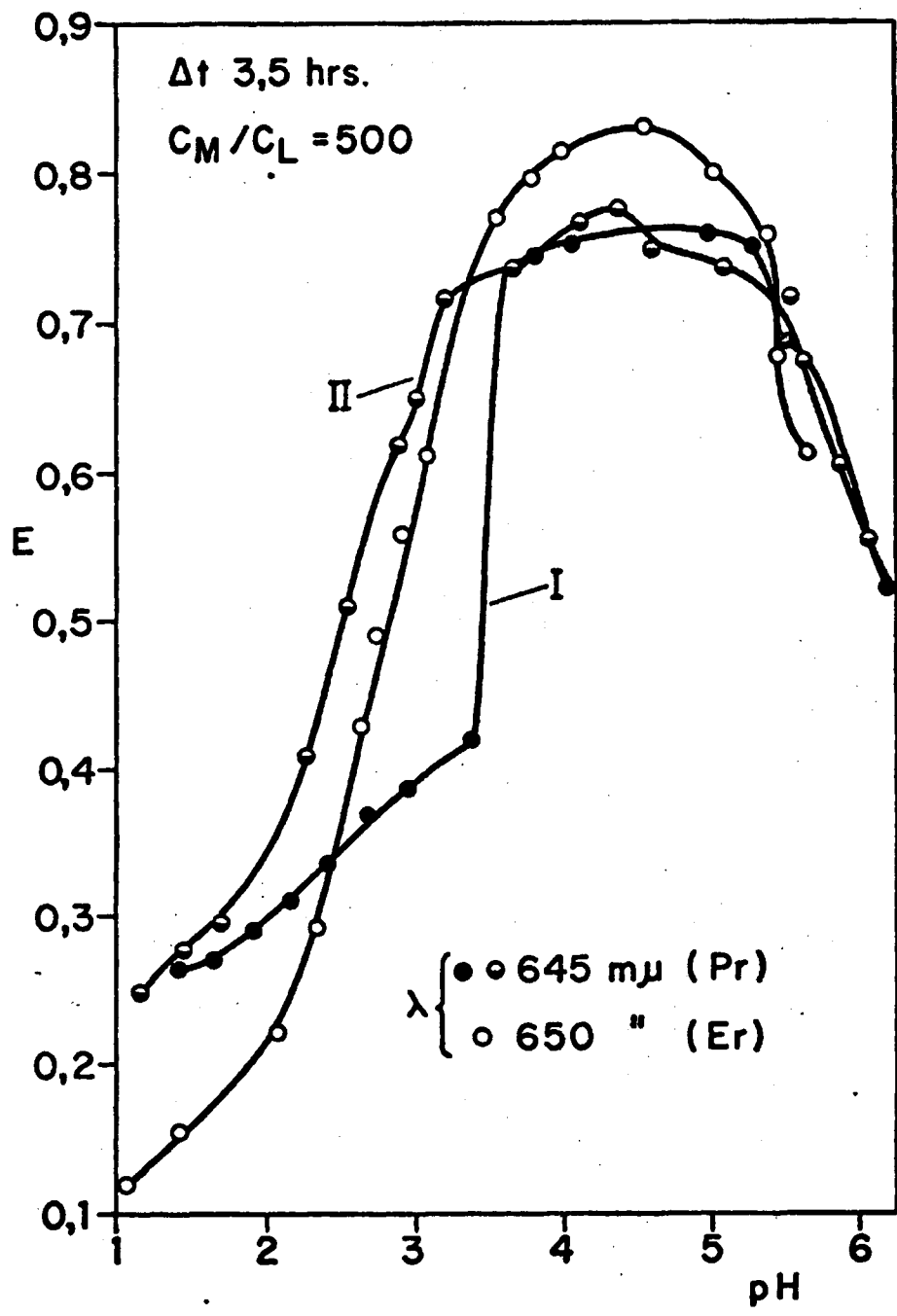


FIG. 3

posibilidad de formación de un complejo ternario paladiazó Biftalato-Pr(III).

Un estudio cinético de ambos sistemas, realizado tanto en exceso de catión como de reactivo, demostró una estabilidad en ambos casos no inferior a 24 horas, si bien cuando el complejo se prepara en exceso de reactivo sus absorbancias disminuyen aproximadamente un 18%, desde el momento de su preparación hasta que ha transcurrido un periodo de 24 horas.

Las investigaciones hasta aquí descritas se habían hecho en condiciones de un gran exceso de catión; cuando se trató de rebajar las relaciones metal/ligando, se llegó a la conclusión de que ambos sistemas paladiazó-Pr(III) y paladiazó-Er(III) estaban tan disociados que para pequeños excesos (C_M/C_L) del orden de 5 no se formaban, prácticamente los correspondientes complejos, como se deducía juzgando por la aparición de un color violáceo, característico del reactivo paladiazó puro.

Para tratar de inhibir o restringir en la medida posible esta disociación, se trató de formar el complejo paladiazó-Pr(III) en medios menos polares (acuoso-orgánicos), tales como los constituidos por mezclas; benceno-etanol-butanol-agua, etanol-butanol-agua, acetona-agua (50, 25, 10%), benceno etanol-butanol-dimetilformamida-agua, piridina-agua y metanol-agua (50, 25, 10, 5, 1%). Los resultados obtenidos se incluyen en la tabla V. Como puede deducirse del examen de la misma los mejores resultados se obtuvieron en medio metanol-agua al 1%: el sistema complejo paladiazó Pr(III), se formaba tanto en exceso de catión (C_M/C_L) como de reactivo C_L/C_M para relaciones pequeñas del orden de 2.

En la Fig. 4 se representan los espectros del sistema paladiazó-Pr(III), obtenidos en medio metanol-agua al 1%. Las curvas V y VI muestran los espectros obtenidos en exceso de catión medidos frente a blanco espectrofotométrico metanol-agua al 1% y para excesos de $C_M = 2C_L$ y $C_M = 10C_L$ respectivamente. Las curvas (III y IV) y (I y II), representan los espectros del sistema en exceso de ligando $C_L = 2,6C_M$,

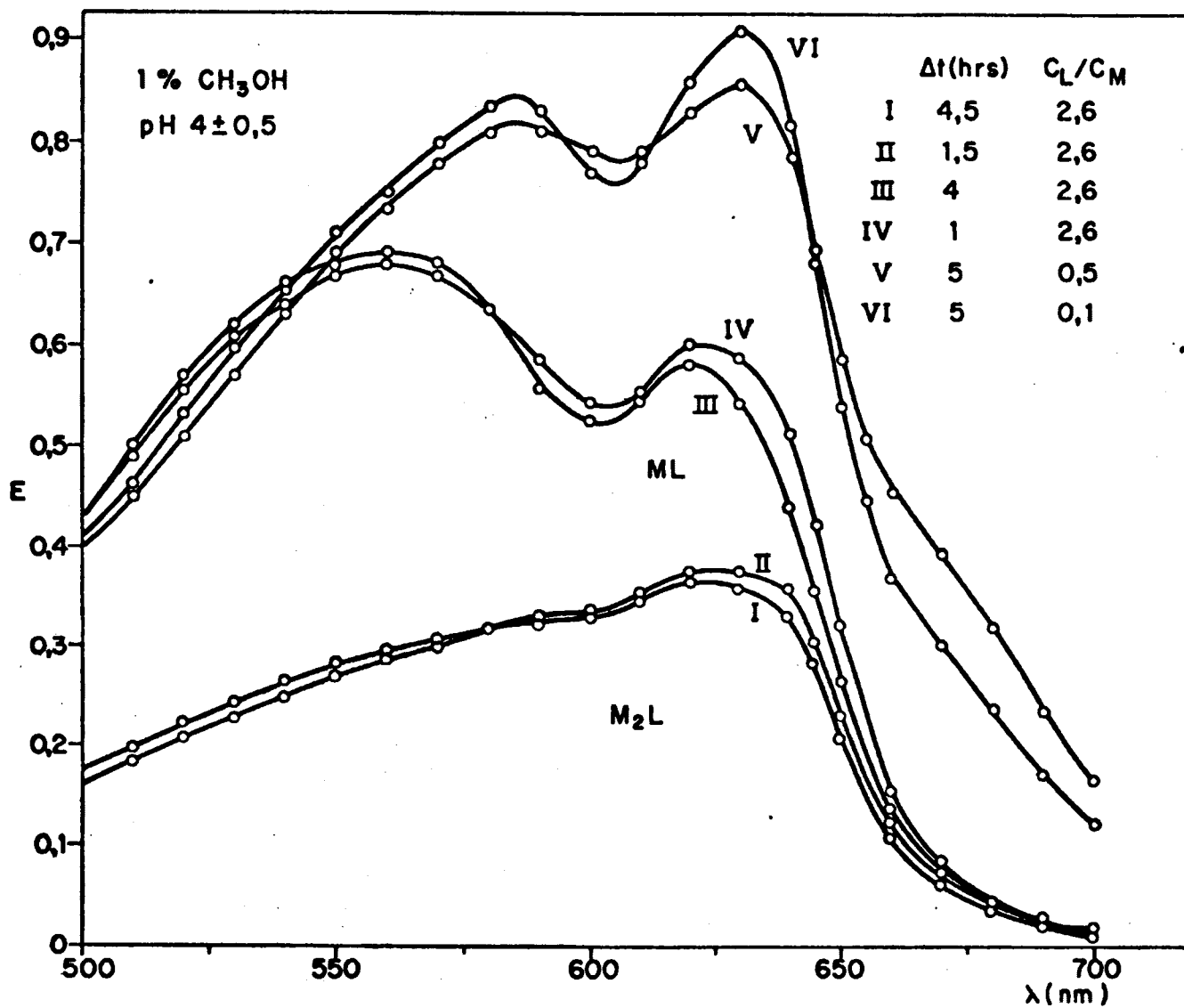


TABLA V

Resultados cualitativos, obtenidos en el estudio del sistema paladiazó-Pr(III)
en medios acuoso-orgánicos

Relación		Medio ensayado	OBSERVACIONES
cación/ /ligando	Ligando/ /cación		
5	-	Benceno-Etanol-Butanol-agua (5%, 44%, 11%, 40%)	Precipita antes de 1 hora.
5	-	Etanol-Butanol (1:4)	Precipita antes de 1 hora.
5	-	Acetona-agua (50;25;10%)	Precipita en un intervalo de tiempo de 2 a 3 horas.
5	-	Benceno-Etanol-Butanol-dime- tilformamida.	Precipita antes de 1 hora.
5	-	Piridina-agua (25,10%)	Precipita instantáneamente.
5	-	Metanol-agua (50,25,10%)	Estabilidad de 2 a 4 horas.
2	-	Metanol-agua (1%)	Precipita después de 4 horas.
-	2	Metanol-agua (50;25;10;5%)	Estabilidad mayor o igual a 24 horas.
-	2	Etanol-Butanol (1:4)	Estabilidad mayor o igual a 15 horas.
-	2	Acetona-agua (50;25;10%)	Estabilidad mayor o igual a 24 horas.

registrados frente a blancos que contenían el exceso de paladiazo (en medio metanol al 1%) que quedaría libre según unas estequiometrías hipotéticas ML y M₂L respectivamente. Comparando la similitud existente entre los espectros obtenidos en exceso de catión, con el obtenido en exceso de reactivo cuando se emplea un filtro de paladiazo correspondiente a la relación metal ligando 1:1 y hallando los coeficientes de extinción molar a 630 nm cuyos valores son razonablemente coincidentes ($2,77 \times 10^4$ y $2,36 \times 10^4$) cm² mmoles⁻¹ respectivamente, podríamos decir que en este medio el sistema paladiazo-Pr(III) le corresponde una estequiometría de tipo ML, como se deduce de la aplicación al sistema del método espectrofotométrico diferencial.

Un posterior estudio cinético del complejo, demuestra que la estabilidad en este medio (metanol 1%), era mucho menor que en los medios acuosos antes referidos, apareciendo precipitados de modo totalmente irreproducible cuya formación se iniciaba en intervalos de 2 a 3 horas hasta 24 horas.

Las condiciones cinéticas de estabilidad no eran evidentemente muy favorables, no obstante lo cual intentamos proseguir con el estudio del sistema en cuestión. La influencia de la fuerza iónica sobre la formación del complejo no pudo ser controlada, ya que aparecían coloides y precipitados antes del tiempo previsto. El paso siguiente en la investigación la constituyó intentar la introducción de sistemas estabilizantes (protección coloidal), tales como: goma arábiga, agar-agar y sales de amonio cuaternarias (CDBA). Los resultados obtenidos en esta etapa experimental tampoco fueron favorables; en los mejores casos se evitaba la precipitación, pero no la disociación del complejo.

En un último intento para proseguir con el estudio de estos sistemas, se trató de extraerlos una vez formados en medio metanol al 1%. Los extractantes utilizados fueron: alcohol 2-etil-bencílico, Fosfato 2-etilexilico, trioctilamina, T.T.A. (tenoiltrifluoroacetona) y T.O.P.O. (óxido de tri-n-octilfosfina), no obteniéndose resultados positi-

vos, ya que no se lograron extraer los complejos investigados.

Concluyendo, de todos los resultados experimentales hasta aquí obtenidos, se infieren los siguientes hechos:

- a) El Pr(III) y el Er(III) forman complejos muy débiles con el paladiazó, no pudiéndose alcanzar el equilibrio sino en condiciones de gran exceso de catión en medios acuosos, lo que hace que los mismos no ofrezcan posibilidades alentadoras de investigación espectrofotométrica.
- b) En medios menos disociantes, aparecen precipitados relacionados con problemas de solubilidad de los propios reactivos y de sus complejos, en dichos medios.
- c) Los problemas indicados, que presentan el erbio y praseodimio son comunes a todos los lantánidos. Figuras 5, 6, 7, 8, 9 y 10.

2.2. *Sistemas arsenazo III-Cu(II) y paladiazó-Cu(II)*

Los ensayos previos cualitativos nos informaban del hecho de que el Cu(II) formaba un complejo con el arsenazo III de color azul, en la zona de pH alrededor de 6,5, siendo una reacción rápida y contrastada.

Estudios espectrofotométricos preliminares realizados en medio Urotropina-ClO₄H, nos informaron de que este sistema arsenazo III-Cu(II), tenía un máximo de absorción en la zona de 600 nm dando lugar a un desplazamiento batocrómico apreciable, con respecto al reactivo, cuyo máximo de absorción en ese medio se observa a longitudes de onda de 540 nm. El coeficiente de extinción molar para el sistema complejo considerado a la longitud de onda máxima asciende a $\epsilon_{600} = 2,54 \times 10^4 \cdot \text{cm}^2 \text{ mmoles}^{-1}$.

Aunque las diferencias de las características espectrales entre el reactivo y complejo no eran grandes, no obstante nos resultó posible realizar un estudio espectrofo

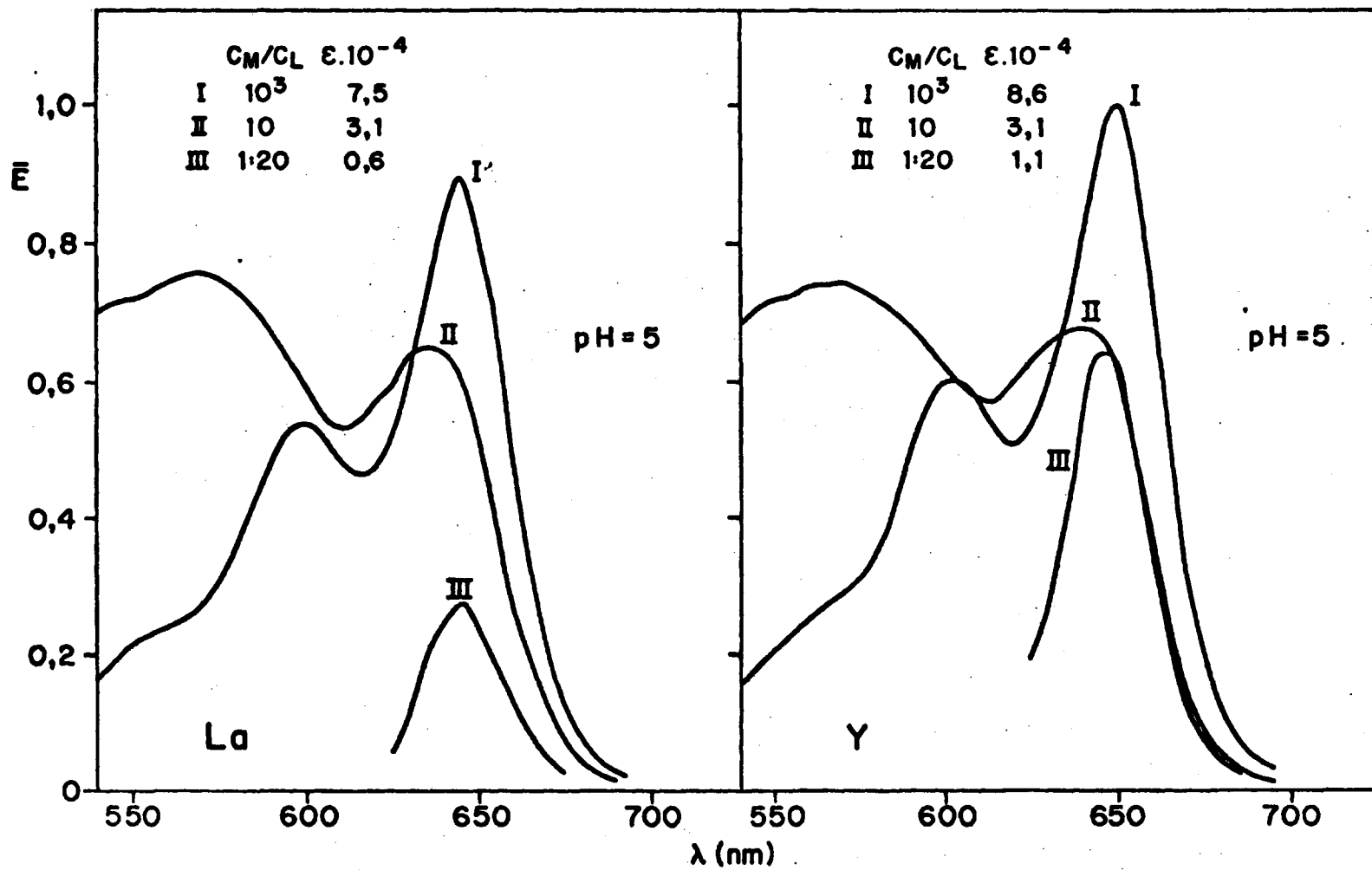


FIG. 5

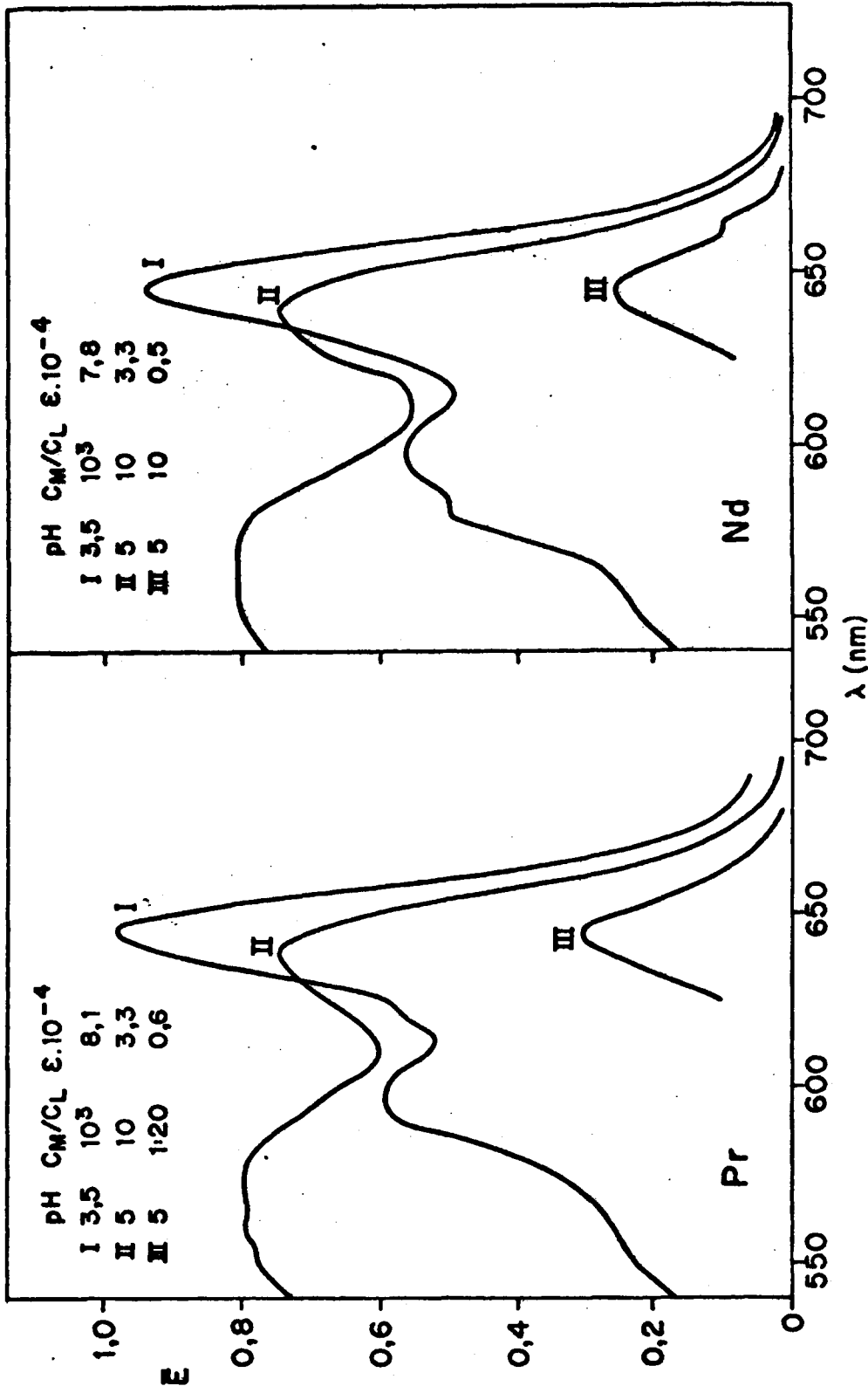


FIG. 6

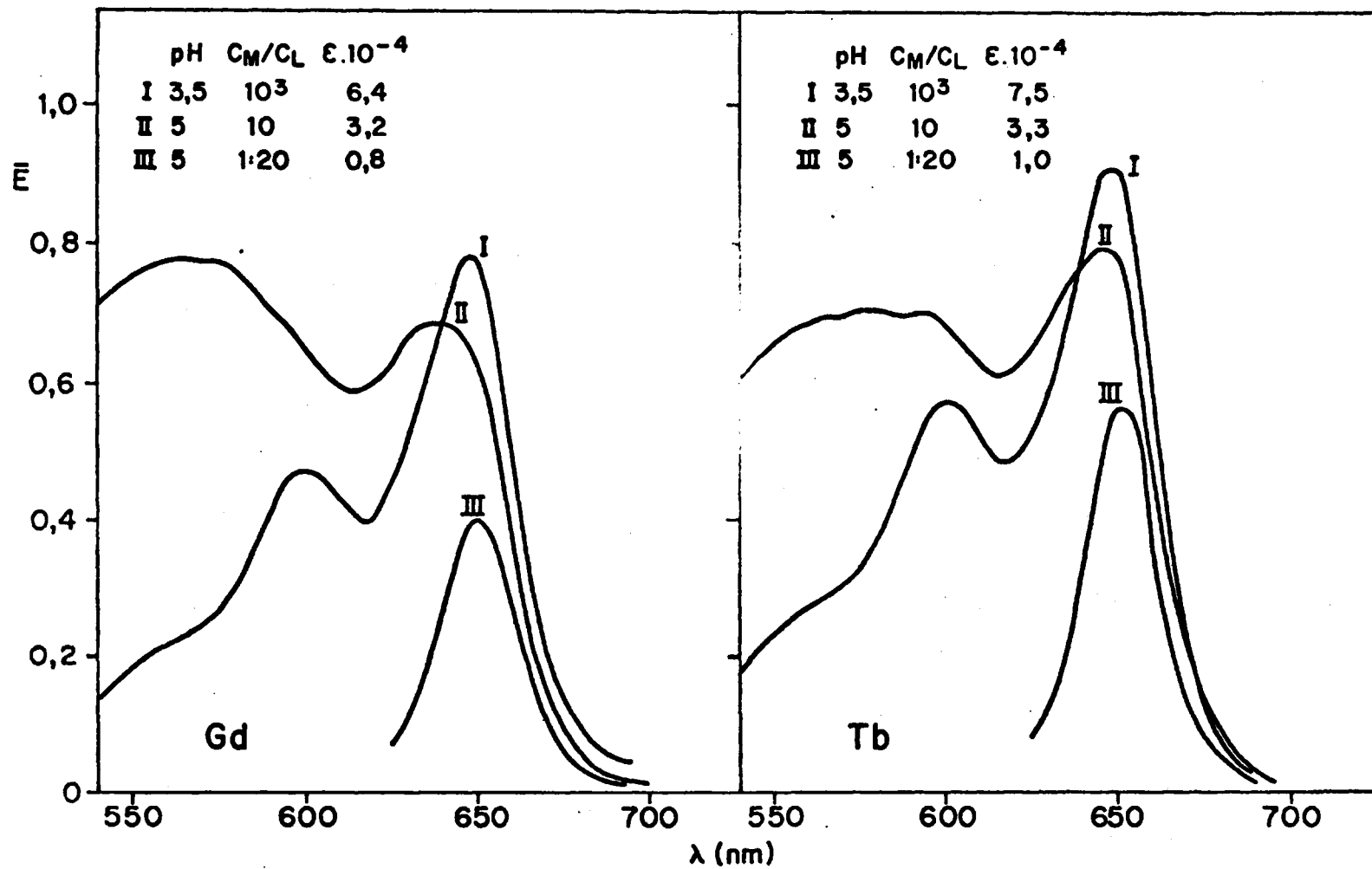


FIG. 7

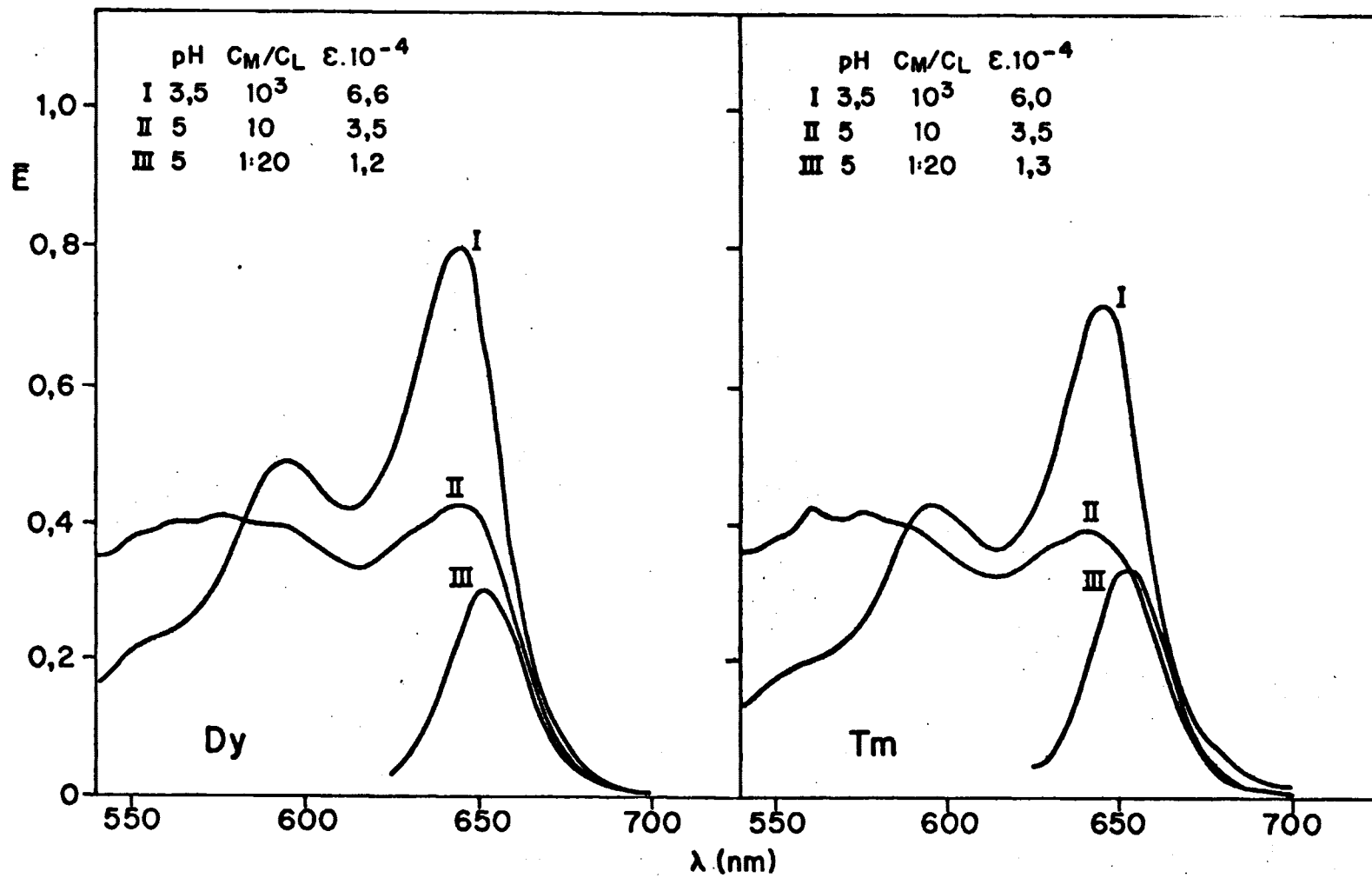


FIG. 8

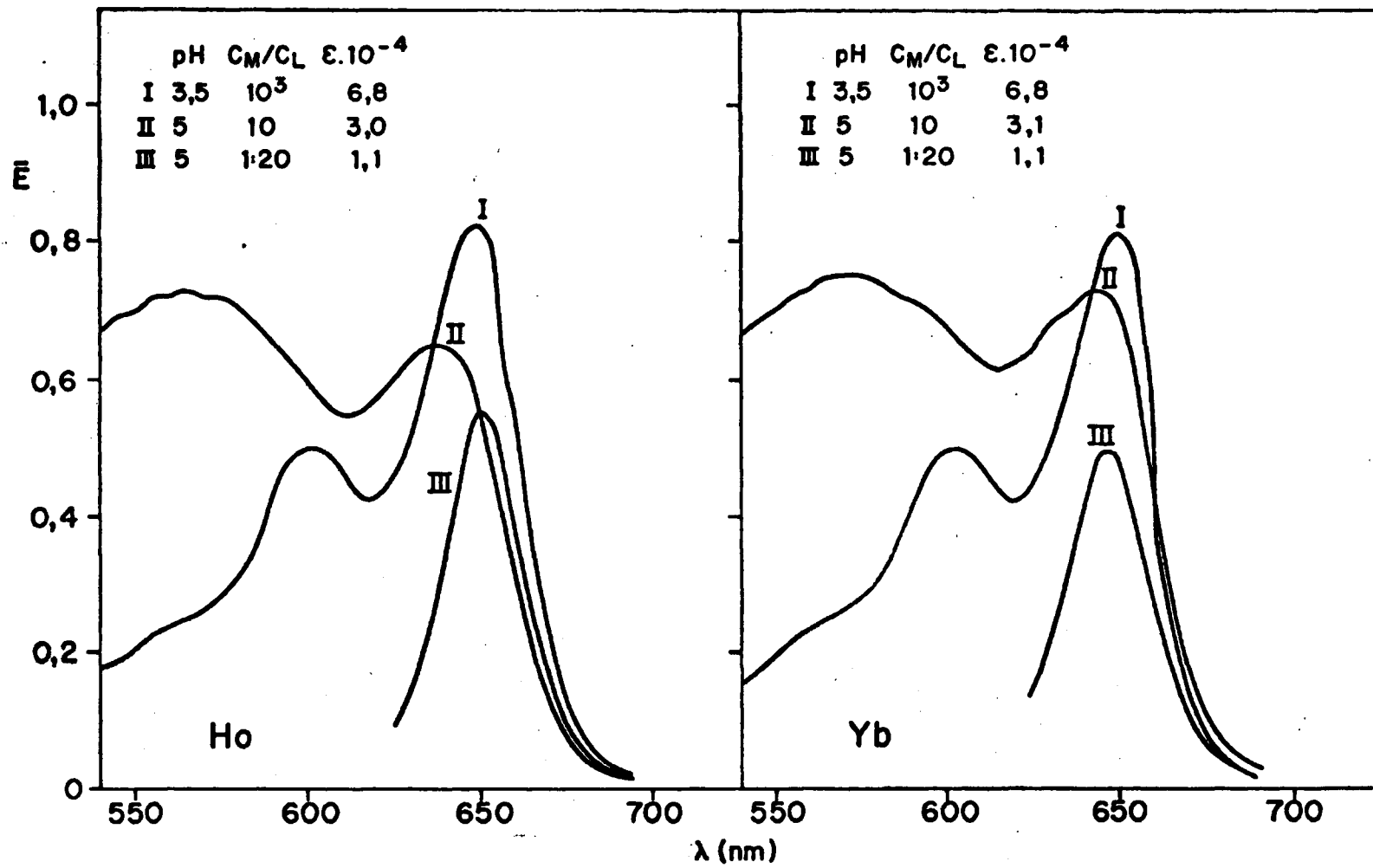


FIG. 9

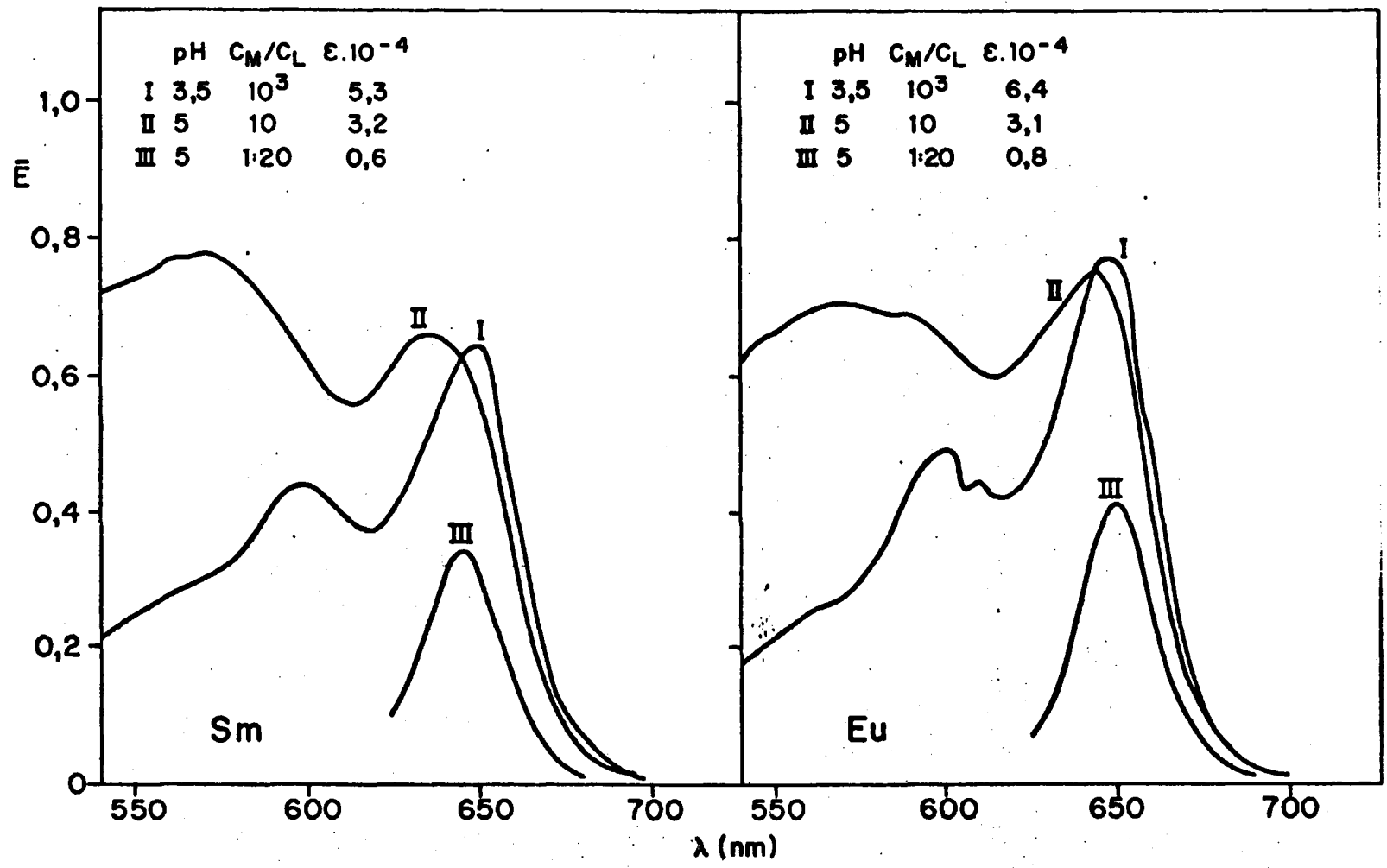


FIG. 10

tométrico completo del sistema arsenazo III-Cu(II), estudio que se encuentra detallado en otro lugar de esta memoria (sección C-IV; capítulo 1).

El Cu(II), también se vio que formaba complejo con el paladiazó, en la zona de pH comprendida entre 4 y 5. El cambio de color con respecto al reactivo era rápido y muy contrastado, obteniéndose un color azul intenso para el sistema paladiazó-Cu(II).

Estudios espectrofotométricos previos, realizados en medio Urotropina-ClO₄H demostraron que el complejo absorbía con un máximo de intensidad, en la región visible a 570 nm (longitud de onda en la cual el paladiazó también absorbe con un máximo de intensidad); no obstante operando a la longitud de onda de 610 nm se observa una diferencia entre la absorbancia del reactivo y el complejo, suficiente como para poder realizar un estudio más completo. El coeficiente de extinción molar para el sistema paladiazó-Cu(II) a 610 nm se ha visto que asciende a $\epsilon_{610} = 2,2 \cdot 10^4 \text{ mmoles}^{-1} \cdot \text{cm}^2$.

El detallado estudio espectrofotométrico realizado para el sistema paladiazó-Cu(II), se incluye igualmente en otro lugar de esta memoria (sección C-IV; capítulo 2).

2.3. *Sistemas paladiazó-alcalinotérreos (Mg, Ca, Sr y Ba)*

De la consideración del contenido del capítulo anterior, teníamos información de que los alcalinotérreos: Mg, Ca, Sr y Ba formaban sistemas complejos con el paladiazó, en la zona de pH comprendida entre 8 y 9, en medios Urotropina-ClO₄H y amónico-amoniaco, cuyos complejos eran de color azul, siendo la reacción muy contrastada para el magnesio y el calcio y menos contrastada para el estroncio y bario.

Estudios espectrofotométricos orientadores demostraban que los complejos se formaban preferentemente en medio amónico-amoniaco. Registrados los espectros de los correspondientes complejos y reactivo se observó que el magne

sio y el calcio experimentan un desplazamiento batocrómico con respecto al paladiazó de 50 y 45 nm, respectivamente, obteniéndose, además, un apreciable efecto hiperocrómico. Sin embargo, para el caso del estroncio y bario los desplazamientos batocrómicos son muy pequeños, aún en el caso de operar al pH óptimo igual a 11, como puede observarse en las Fig. 11-A y 11-B, lo que indujo a abandonar la realización de un estudio más amplio de estos sistemas.

Sin embargo, en el caso del Mg(II) y Ca(II), aunque el desplazamiento batocrómico no era muy acusado, se producía, en cambio, un efecto hiperocrómico suficiente, produciéndose la máxima diferencia de absorbancia entre el reactivo y complejo a la longitud de onda de 630 nm para el sistema paladiazó-Ca(II) ($\epsilon_{630} = 2,46 \times 10^4 \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mmoles}^{-1}$) y para el sistema paladiazó-Mg(II) a la longitud de onda de 620 nm ($\epsilon_{620} = 2,32 \times 10^4 \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mmoles}^{-1}$).

Todo lo expuesto con respecto a los sistemas paladiazó-Ca(II) y paladiazó-Mg(II), así como el estudio detallado de estos sistemas complejos se encuentra incluido en otro lugar de esta memoria (sección C-IV; capítulos 3 y 4, respectivamente).

3. ESTUDIOS COMPLEXOMETRICOS PREVIOS

Algunos de los complejos que formaba el arsenazo III con diversos cationes metálicos, tales como: Níquel (II), cobre(II), manganeso(II), cadmio(II), Zinc(II) y bismuto(III), así como el paladiazó con: níquel(II), cobre(II), calcio(II) y magnesio(II), se observó que eran desenmascarados por el EDTA, propiedad que fue aprovechada para el ensayo de nuevas complexometrías de dichos metales utilizando paladiazó y arsenazo III como indicador.

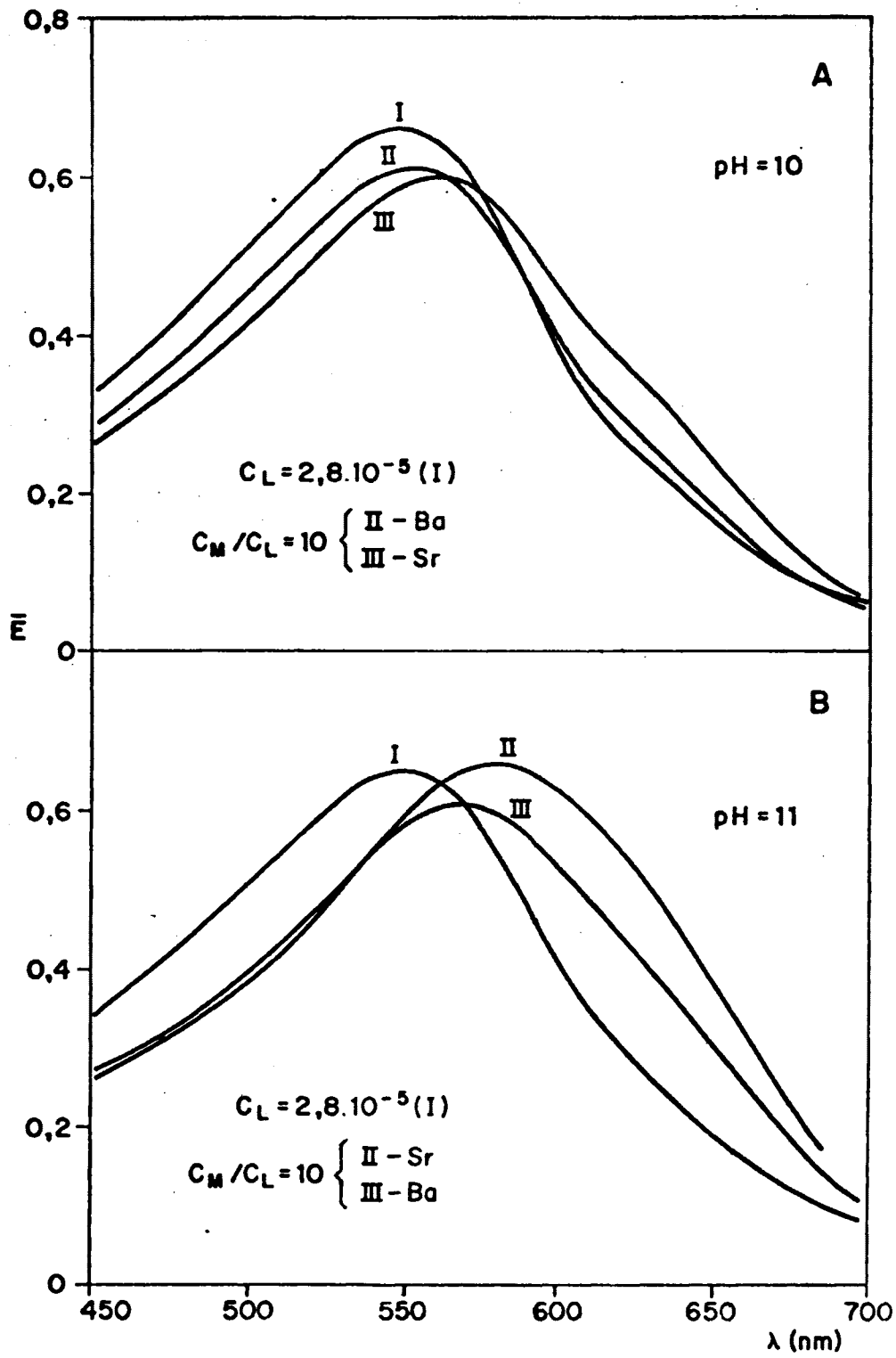


FIG. 11

3.1. *Sistemas EDTA-arsenazo III-Ni(II)*

3.1.1. Determinación del pH óptimo de valoración

Con el fin de establecer y controlar la zona de pH óptima, en que el complejo arsenazo III-Ni(II), es desenmascarado por el EDTA de forma estequiométrica, se prepararon dos series de tampones con los medios reguladores Biftalato-Ftalato y Urotropina ClO_4H , cubriendo la zona de pH comprendida entre 5,5 y 7. Como ya se tenía referencia a partir de los ensayos previos realizados el complejo arsenazo III-Ni(II) en medio Biftalato-Ftalato se forma peor que en medio urotropina y se observa por tanto un cambio menos brusco en el viraje del color del indicador, cuando se emplea el medio Biftalato-Ftalato, como consecuencia de producirse un desenmascaramiento paulatino del complejo a lo largo de la valoración, dando un punto de equivalencia menos neto y contrastado en el mejor de los casos.

Por todo lo expuesto se llega a la conclusión de que utilizando el medio Biftalato-Ftalato no resulta posible llevar a cabo la determinación de Ni(II) con EDTA, utilizando arsenazo III como indicador metalocrómico. Por el contrario, en medio Urotropina- ClO_4H de pH igual a 6 se obtiene un complejo de color azul-cobalto para el sistema arsenazo III-Ni(II) que se desenmascara estequiométricamente con la adición de EDTA liberando el arsenazo III, adquiriendo entonces la solución el color rosa propio del indicador en este medio. El viraje es neto y contrastado, si bien aparecen unos tonos violáceos perturbadores, momentos antes de llegar a la obtención del punto final de la valoración.

3.1.2. Temperatura óptima de valoración

Con el fin de intentar encontrar un viraje más nítido y eliminar si ello fuese posible los tonos azules violáceos que aparecen antes de alcanzar el punto estequiométrico de la reacción, se llevó a cabo la valoración en ca-

liente, variando la temperatura desde la ambiente hasta unos 60°C. Como resultado de estas experiencias, se encontró que el viraje era más neto y contrastado en caliente que en frío y que el color azul de la solución se mantenía hasta 2 ó 3 gotas antes de alcanzar el punto de equivalencia, si bien la temperatura de valoración no puede sobrepasar los 40°C, ya que a temperaturas superiores el complejo no se forma totalmente, debido a la obtención de un color azul rosáceo inicialmente, que se torna azul a lo largo de la valoración obteniéndose un consumo de EDTA irreproducible.

3.1.3. Técnica operatoria y resultados obtenidos

En un vaso de 50 ml se añaden de 2 a 3 ml del tampón Urotropina-ClO₄H de pH igual a 6 (formado con Urotropina 2,5M por adición de ClO₄H 1M) controlado por pH-metro hasta conseguir el pH deseado; a continuación y con agitación magnética se diluye con agua destilada y se agregan 2 gotas del indicador arsenazo III (1 mg/ml), tomando la solución color rosa fuerte. Se continúa la agitación hasta conseguir una perfecta homogeneización y se pipetea el Ni(II), tornándose entonces la solución de color azul; se diluye hasta un volumen de 25 ó 30 ml con agua destilada y sin dejar de agitar se calienta suavemente: en este momento se puede empezar a valorar añadiendo gota a gota la solución de EDTA.

Los resultados obtenidos a partir de los ensayos realizados demuestran que el Ni(II) puede valorarse por este método tanto en frío como en caliente, dando un viraje más neto en caliente a una temperatura que no sobrepase los 40°C.

Las muestras ensayadas fueron de 5 y 10 mg, obtenidos pipeteando 1 ó 2 ml respectivamente de una solución madre preparada por pesada directa, cuyo contenido en Ni(II) era de 5,0 mg/ml, la molaridad del EDTA fue 5.10⁻²M.

Los resultados obtenidos concordaban con los dados por el método clásico complexométrico para el Ni(II), en que se utiliza murexida como indicador (136). El gasto de solución valorante para las muestras de 10,0 mg preparadas por pesada directa utilizando arsenazo III ascendió a 3,38 ml en frío y 3,39 en caliente y 3,40 cuando se empleó murexida; las muestras de 5,0 mg consumieron 1,75 ml de EDTA en frío y 1,72 ml en caliente y el gasto de valorante aquí fue de 1,72 cuando el indicador empleado es murexida.

3.2. Sistema EDTA-paladiazo-Ni(II)

3.2.1. Determinación del pH óptimo de valoración

Estudios previos demostraron que el Ni(II) forma con el paladiazo un complejo de color azul, en la zona de pH alrededor de 7, de menor estabilidad que el formado por el sistema Ni(II)-EDTA. Basándonos en estos hechos y teniendo en cuenta que los mejores resultados (desarrollo de color más contrastado) se obtenían cuando el sistema tamponante utilizado era Urotropina-ClO₄H, se prepararon una serie de soluciones de distintos pH establecidos por el sistema Urotropina-ClO₄H, cubriendo una zona del mismo desde 5,9 a 7,75 para encontrar el pH óptimo en que el complejo paladiazo-Ni(II) era desenmascarado cuantitativamente por el EDTA. Los mejores virajes se encontraron para pH comprendidos entre 7 y 7,5.

Al igual que lo indicado cuando se utilizaba arsenazo III como indicador, un poco antes del punto de equivalencia aparecen tonos violetas, lo que nos indujo a probar la valoración en caliente, con el fin de intentar mejorar las características de nitidez de la valoración.

3.2.2. Temperatura óptima de valoración

Como en el caso anterior cuando se trataba de valorar Ni(II) con EDTA utilizando arsenazo III como indicador y tratando de encontrar resultados más precisos, se realizó la valoración en caliente, obteniéndose igualmente virajes más netos en el punto estequiométrico. Por las mismas razones ya citadas, la temperatura de valoración se ha visto que no puede sobrepasar los 40°C.

3.2.3. Técnica operatoria y resultados obtenidos

El método operatorio es exactamente igual al empleado en el sistema EDTA arsenazo III-Ni.

Los hechos demuestran que el Ni(II) puede valorarse complexométricamente con EDTA utilizando paladiazó como indicador metalocrómico en un intervalo de pH comprendido entre 7 y 7,5 establecido con el sistema regulador Urotropina $-ClO_4H$, mejorando la nitidez de la determinación en el punto de equivalencia si la valoración se realiza en caliente a temperatura próxima a los 40°C. El viraje en este caso es de azul a rosa violeta.

Los resultados aquí obtenidos, al igual que en el caso anterior, eran concordantes con los dados por el método clásico complexométrico para el Ni(II), en que se utiliza murexida como indicador. El gasto de EDTA $5.10^{-2}M$ para 5,0 mg de Ni(II) (obtenidos pipeteando 1 ml de una solución preparada por pesada directa de su sal en forma de nitrato, cuyo contenido en Ni(II) era 5,0 mg/ml) cuando se utiliza paladiazó como indicador fue de 1,74 y 1,72 ml, respectivamente, según que la valoración se realizara en frío o en caliente y 1,72 ml fue el gasto del valorante consumido al utilizar murexida como indicador.

3.3. *Sistemas EDTA-arsenazo III-Cu(II); EDTA-paladiazó-Cu(II)*

3.3.1. Determinación del pH óptimo de valoración

El Cu(II) forma con el arsenazo III y paladiazó dos complejos de color azul en la zona de pH comprendida entre 3,5 y 6,5, que no dependen del sistema tamponante empleado. A pH bajos se necesitan grandes cantidades de catión para desplazar el equilibrio hacia la formación cuantitativa del complejo mientras que, a pH altos pueden aparecer ligeras precipitaciones, dependiendo de la cantidad de Cu(II) empleada. Estos complejos son de menor estabilidad que el formado por el Cu(II) con el EDTA; propiedad que ha sido aprovechada para ensayar la posibilidad de llevar a cabo la valoración complexométrica de Cu(II) con EDTA, utilizando arsenazo III y paladiazó como indicadores.

Para la determinación del pH óptimo de valoración, se prepararon una serie de tampones con distintos medios y pH establecidos por los sistemas tamponantes Urotropina-ClO₄H y Biftalato-Ftalato, de tal manera que se controlaba totalmente la zona de pH comprendida entre 3,75 y 6.

Como resultado de las experiencias anteriores, encontramos que la valoración del Cu(II) es perfectamente viable utilizando tanto arsenazo III como paladiazó como indicador, en medios Urotropina-ClO₄H y Biftalato-Ftalato, resultando como pH óptimos de valoración la zona comprendida entre 4,75 y 5,75. El viraje es neto y contratado en el punto estequiométrico en frío, por lo que no fue necesario probar las valoraciones en caliente.

3.3.2. Técnica operatoria y resultados

En un vaso de 50 ml se pipetea de 2 a 3 ml de la solución tampón (el tampón de urotropina-ClO₄H se forma a partir de Urotropina 2,5M y se lleva al pH deseado por adición de ClO₄H 1M controlado por pH-metro; de modo análogo se prepara la solución reguladora de Biftalato-Ftalato, a

partir de Biftalato potásico 4M y NaOH 4M); a continuación se diluye con agua destilada hasta un volumen aproximado de 10 a 15 ml, se homogeiniza mecánicamente y sin dejar de agitar se añaden 2 ó 3 gotas del indicador arsenazo III o paladiazó (ambos de concentración del 1 mg/ml), adquiriendo la solución un color rosa o rosa-morado, respectivamente. A continuación se añade el Cu(II) y las soluciones toman color azul, se diluye hasta un volumen aproximado de unos 30 ml y sin dejar de agitar se comienza la valoración añadiendo gota a gota la solución de EDTA desde una bureta de alta precisión de 5 ml. El viraje de la valoración cuando se utiliza arsenazo III como indicador es de azul a rosa-violeta y cuando se emplea paladiazó de azul a rosa-morado. Los resultados obtenidos por estos métodos concordaban satisfactoriamente, con los dados por el método complexométrico para Cu(II), en que se utiliza negro de sulfón sólido F, como indicador (137). Las muestras de Cu(II) valoradas fueron de 5,0 mg (obtenidas por pipeteo directo de una solución de cobre preparada por pesada directa, cuyo contenido en Cu(II) era de 5,0 mg/ml), el EDTA utilizado fue $5 \cdot 10^{-2}M$. Los volúmenes de EDTA gastados cuando se utiliza arsenazo III como indicador ascendieron a 1,65 y 1,63 ml respectivamente, según que el medio utilizado fuese Urotropina- ClO_4H o Biftalato-Ftalato y a 1,64 ml cuando se empleó negro de sulfón sólido F como indicador. El consumo de EDTA fue de 1,63 ml en medio Urotropina- ClO_4H cuando se utilizó paladiazó como indicador.

3.3.3. Estudio de interferencias (Pb, Ni, Co y Zn)

Como interferencias, cuyo estudio resulta de mayor interés para este método de valoración de Cu(II), se ha considerado conveniente estudiar aquellos elementos que pueden acompañar al mismo con mayor frecuencia, tales como: Pb(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Conviene indicar que en la bibliografía no aparecen datos acerca de la posible forma-

ción de complejos por parte de estos cationes con el arsenazo III.

3.3.3.1. Níquel

En medio Biftalato-Ftalato y a pH 5,5, el Ni(II) se acompleja muy poco con el arsenazo III; así cuando una vez preestablecido el medio de valoración y añadido el arsenazo III, se adiciona el Ni(II) la solución toma un ligero color rosa violáceo, que no perturba la aparición del color azul correspondiente a la formación del sistema arsenazo III-Cu(II), cuando posteriormente se añade el Cu(II). Sin embargo, la valoración de Cu(II) no puede llevarse a cabo en presencia de sales de Níquel, ya que el viraje resulta muy insatisfactorio y el consumo de EDTA no es correcto. 5,0 mg de Cu(II) consumieron en presencia de 10 y 5 mg de Ni(II) 2,8 ml de solución valorante de concentración $5 \cdot 10^{-2}M$ (5 mg Cu(II) equivalen a 1,64 ml EDTA $5 \cdot 10^{-2}M$).

Para eliminar esta interferencia, se trató de acomplejar el Ni(II) con fluoruros, operando de la siguiente manera: se ajusta el pH a 5,5 con el tampón Biftalato-Ftalato y se diluye aproximadamente a unos 15 ó 20 ml, se añade $FK \cdot 2H_2O$ sólido y a continuación la solución de Ni(II), posteriormente se adicionan las 2 gotas del indicador arsenazo III adquiriendo entonces la solución un color azul, correspondiente a la formación de un posible complejo ternario arsenazo III-F⁻-Ni(II) de igual color que el arsenazo III-Cu(II). Por esta razón cuando se añade finalmente el Cu(II) no se observa ningún cambio visual en la solución. Esto hace que al añadir la solución valorante de EDTA tampoco se observe ningún viraje, ya que cuando se llega a valorar el Cu(II) aparece el color azul propio del sistema arsenazo III-F⁻-Ni(II).

Posteriormente, se trató de complejar al Ni(II) con malonato operando en este caso del modo siguiente: en un vaso de 50 ml se añade 3 ml de solución de Biftalato po-

tásico aproximadamente 4M, se diluye y se agrega ácido malónico sólido sin dejar de agitar constantemente, ajustando el pH con NaOH hasta 5,5 (pH de valoración) añadiendo entonces por el siguiente orden: la solución de Ni(II), el indicador y la solución de Cu(II).

Los resultados que se obtuvieron en este caso tampoco fueron satisfactorios, ya que el malonato compleja también al Cu(II); si el Cu(II) está en gran exceso se puede formar el complejo arsenazo III-Cu(II), complejo que no resulta desenmascarado por la adición de la solución de EDTA (no hay viraje), lo que nos hace pensar que se pueda formar un complejo ternario arsenazo III-malonato-Cu(II), más fuerte que el EDTA-Cu(II).

En un último intento para tratar de eliminar esta interferencia se probó el empleo del ácido sulfosalicílico. Los resultados obtenidos también fueron negativos, encontrándose que un exceso de ácido sulfosalicílico también compleja al cobre, apareciendo al añadir el arsenazo III un color verde, que se estabiliza en azul con la adición de EDTA. La cantidad de EDTA que consume para el cambio de verde a azul tampoco es correcta.

3.3.3.2. Cobalto

El Co(II) en medio Biftalato-Ftalato y a pH igual a 5,5 no forma complejo con el arsenazo III, pero cuando se valora Cu(II) en presencia de sales de cobalto, se observa que el consumo de EDTA aumenta y el viraje es progresivo, siendo necesario añadir un exceso de EDTA para conseguir que se produzca el cambio de color del indicador. La cantidad de solución valorante consumida se ha visto que es prácticamente igual a la necesaria para valorar ambos iones.

Para eliminar esta interferencia se trató de complejar el Co(II) con ión fluoruro. Cuando a la solución que contenía el medio de valoración (Biftalato-Ftalato de pH 5,5) e ión fluoruro se la añadía (por este orden), arsenazo

III, Co(II) y Cu(II), se llegó a la conclusión de que el fenómeno observado era el mismo que el producido por la interferencia de Ni(II). El Co(II) es posible que forme un complejo ternario arsenazo III-F⁻-Co(II) de color azul, que impide ver el punto de equivalencia con el valorante EDTA.

Cuando la interferencia se trató de eliminar con ácido malónico tampoco se obtuvieron resultados positivos, ya que el ácido malónico compleja al Cu(II), necesitándose grandes excesos de Cu(II) para formar el sistema arsenazo III-Cu(II).

3.3.3.3. Cinc

El Zn(II) no forma complejo con el arsenazo III en medio Biftalato-Ftalato de pH igual a 5,5, pero la valoración de Cu(II) en presencia de sales de Zn(II) no puede realizarse, ya que el consumo de valorante en el punto de viraje no es correcto y equivale aproximadamente a la cantidad que correspondería para la valoración conjunta de ambos cationes.

Al tratar de eliminar esta interferencia con ión fluoruro, se obtuvieron al principio resultados más satisfactorios que en los casos anteriores, ya que no se producía ninguna reacción entre el ión fluoruro, las sales de Zn(II) y el reactivo; por tanto, el color de la solución inicial antes de la adición del Cu(II) era rosa y posteriormente cuando se añadía éste se formaba el color azul correspondiente al complejo arsenazo III-Cu(II). Cuando se valoró el Cu(II) en las soluciones que, además, contenían Zn(II) e ión fluoruro, se observó un viraje neto y contrastado. En el punto final el cambio de color del indicador es a rosa-violeta, pero el consumo de complexona no es correcto, sino que representa un gran exceso sobre la cantidad estequiométrica teórica. Así, cantidades de 5,0 mg de Cu(II), que deben consumir 1,64 ml de EDTA 10⁻²M, consumen 2,55 ml de valorantes en presencia de 2,5 mg de Zn(II).

3.3.3.4. Plomo

El Pb(II) en medio Biftalato, precipita como biftalato de plomo para cantidades de plomo superiores a 10 mg/25 ml.

Si la valoración de Cu(II) se realiza en presencia de Pb(II) en menores cantidades que las anteriormente indicadas, tanto si el medio es Urotropina-ClO₄H como Biftalato-Ftalato, el consumo de EDTA necesario para que el indicador vire es superior al estequiométrico calculado para el Cu(II), siendo aproximadamente igual a la cantidad necesaria para la valoración de ambos iones.

De lo anteriormente expuesto y como resumen del estudio de interferencias se infieren los siguientes hechos:

- a) No es posible valorar Cu(II) directamente en presencia de sales de Pb(II), Ni(II), Co(II) y Zn(II) pues, en general, se valoran dichos cationes conjuntamente.
- b) Los agentes complejantes ensayados: fluoruros, malonato y ácido sulfosalicílico, no dan resultados satisfactorios para eliminar dichas interferencias; en algunos casos el consumo de EDTA no era el correcto y en otros se inhibía la aparición del viraje del indicador, debido, posiblemente, a la formación de complejos ternarios.

3.4. *Sistemas EDTA-arsenazo III-Mn, Cd y Zn*

3.4.1. Determinación del pH óptimo de la valoración

El Mn(II) se ha visto que forma un complejo con el arsenazo III en medio Urotropina-ClO₄H; el Cd(II) y Zn(II) también forman complejos con el arsenazo III en medios Urotropina-ClO₄H y amónico-amoniaco. Estos complejos son de menor estabilidad que los formados por estos cationes con el EDTA, hecho que, en principio, puede ser aprovechado para intentar llevar a cabo la valoración complexométrica de estos iones con EDTA.

Estudios posteriores realizados para encontrar el pH óptimo de la valoración, valorando soluciones sintéticas de estos iones a distintos pH, establecidos con medios tales como Biftalato-Ftalato y Urotropina-ClO₄H y amónico-amoniaco demostraron sin embargo, que:

- a) No se puede valorar Mn(II) con EDTA utilizando arsenazo III como indicador metalocrómico, ya que el desenmascaramiento del complejo es muy paulatino, lo que hace que el indicador cambie su color de manera progresiva, dando por tanto una gran imprecisión en el establecimiento del punto final de la valoración.
- b) No resulta viable la valoración de sales de Zn(II) en medio tampón amónico-amoniaco, debido a que el consumo de la solución valorante no es correcto ni reproducible, como se deriva de la imprecisión observada para el establecimiento de su punto de equivalencia.
- c) El Zn(II) puede valorarse con EDTA, en medio tampón Urotropina-ClO₄H en un intervalo de pH comprendido entre 6,5 y 7, utilizando arsenazo III como indicador metalocrómico. El viraje es de azul-rosáceo a rosa, el desenmascaramiento del complejo es lento y paulatino, pero para un observador acostumbrado es detectable el cambio de color en el punto de equivalencia, a pesar de su carácter progresivo. Por todo lo expuesto, no podemos considerar el método como recomendable.
- d) El mejor viraje para la valoración del Cd(II) se obtiene en medio Urotropina-ClO₄H de pH igual a 6,5. Al igual que se indicó en el caso del Zn(II), el viraje es de azul-rosáceo a rosa y el desenmascaramiento del complejo es lento y progresivo. Por tanto, tampoco lo proponemos como un buen método complexométrico para la determinación de sales de Cd(II).

De los resultados obtenidos, llegamos a la conclusión de que no se puede valorar complexométricamente con

EDTA Mn(II), Cd(II) y Zn(II) utilizando arsenazo III como indicador, debido a la poca competitividad del EDTA por estos iones en forma de complejos con el arsenazo III, lo que se traduce en un cambio de color progresivo en el viraje del indicador, lo que resulta en una gran imprecisión para el establecimiento del punto final.

3.5. *Sistemas EDTA-arsenazo III-Bi y EDTA-paladiazó-Ca, Mg*

El Bi(III) se ha visto en ensayos previos que forma con el arsenazo III un complejo de color azul en la zona de pH comprendida entre 1 y 3. Este complejo es de menor estabilidad que el formado por EDTA-Bi(III) y, al igual que se expuso en casos anteriores se pensó en la posibilidad de poder valorar Bi(III) con EDTA utilizando arsenazo III como indicador metalocrómico.

Un estudio sistemático realizado en orden a establecer el pH óptimo de la valoración, demuestra que la determinación de Bi(III) por este método es viable en un intervalo de pH comprendido entre 1 y 2 habiéndose obtenido los mejores resultados cuando el sistema regulador utilizado estaba constituido por el sistema ácido tricloroacético-tricloroacetato sódico.

El cambio de color del indicador en el punto de equivalencia se observó que era muy neto y contrastado, de lo que se podía derivar una gran precisión. Otros ensayos demostraron que el rango de aplicabilidad del método podía ser amplio y, por otra parte, el pH de la valoración hacía presumir "a priori" la posible eliminación de muchas interferencias. La conjunción de todos estos hechos nos indujo a realizar un estudio más detallado del sistema EDTA-arsenazo III-Bi que nos permitiera llegar a la puesta a punto de un nuevo método de valoración complexométrica para el Bi(III), estudio que se incluye en otro lugar de esta memoria (sección C-V; capítulo 1).

Por otra parte se observó que el Ca(II) y el

Mg(II) formaban con el paladiazo dos complejos de color azul (más intenso el primero), en la zona de pH comprendida entre 8-11, tanto en medio Urotropina-ClO₄H, como en amónico-amoniaco. Estos elementos resultan desenmascarados de los referidos complejos por el EDTA, lo que permite llevar a cabo, en principio, la posible determinación complexométrica de Ca(II) y Mg(II).

Con el fin de establecer y ampliar la zona de pH en que estos elementos eran desenmascarados cuantitativamente de sus complejos con paladiazo por el EDTA, se prepararon una serie de soluciones de distinto pH establecidos por los sistemas Urotropina-ClO₄H y amónico-amoniaco, obteniéndose los resultados que a continuación se detallan:

- a) En medio Urotropina-ClO₄H no es reproducible el consumo de EDTA, debido a que el cambio del indicador es muy poco contrastado de azul-violeta (dependiendo de la dilución) a rosa-violeta y, además, este cambio de color se realiza de una manera progresiva; por tanto, no se puede establecer en un momento dado de una manera precisa el punto de equivalencia.
- b) En medio amónico-amoniaco de pH igual a 11, los complejos paladiazo-Ca, Mg eran desenmascarados por el EDTA cuantitativamente y el cambio de color era brusco y contrastado de azul a rosa. Dada la nitidez del viraje, incluso para muestras pequeñas de Ca(II) y Mg(II) pareció oportuno continuar con este estudio de modo detallado, lo que nos permitió llegar finalmente, a la puesta a punto de un método nuevo de valoración complexométrica de Ca(II) y Mg(II), estudio que posteriormente fue ampliado para llevar a cabo la valoración conjunta de la suma de Ca(II) + Mg(II), por un lado, así como la valoración de Ca(II) por otra parte, en presencia de Mg(II) recurriendo a un simple cambio de medio (NaOH 0,1M). Dicho estudio se encuentra incluido de forma detallada en otro lugar de esta memoria (sección C-V; capítulo 2).

**C. IV. ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DE DIVERSOS SISTEMAS
COMPLEJOS SELECCIONADOS**

1. SISTEMA ARSENAZO III-Cu(II)

1.1. *Espectros de absorción*

Como ya se indicó anteriormente el Cu(II) forma con el arsenazo III, un complejo de color azul en medio Urotropina-ClO₄H o Bitalato-Ftalato.

Los estudios espectrofotométricos del sistema, se iniciaron registrando el espectro de absorción del reactivo, barriendo la zona del espectro visible comprendida entre los 400-700 nm, en medio Urotropina-ClO₄H, de pH igual a 6, midiendo frente a blanco espectrofotométrico de agua.

Los resultados experimentales obtenidos demostraron que la longitud de onda a la cual el reactivo absorbe con un máximo de intensidad, es la de 540 nm. Fig. 12-I. En este mismo medio e igual pH, el Cu(II) forma con el arsenazo III, un complejo de color azul, cuyo espectro de absorción muestra un desplazamiento batocrómico, con respecto al reactivo de ($\Delta\lambda = 60$ nm), dando un máximo de absorción en la zona de longitud de onda de 600 nm. El espectro del complejo fue registrado en condiciones de exceso de catión, ($C_M = 5C_L$); y medido frente a blanco espectrofotométrico de agua. Fig. 12-II.

Como consecuencia de estos resultados, la longitud de onda de medida empleada sistemáticamente, en todas las experiencias posteriores, ha sido la máxima del complejo (600 nm), efectuándose las correcciones debidas a la absorción propia del reactivo en esta zona cuando ello ha si-

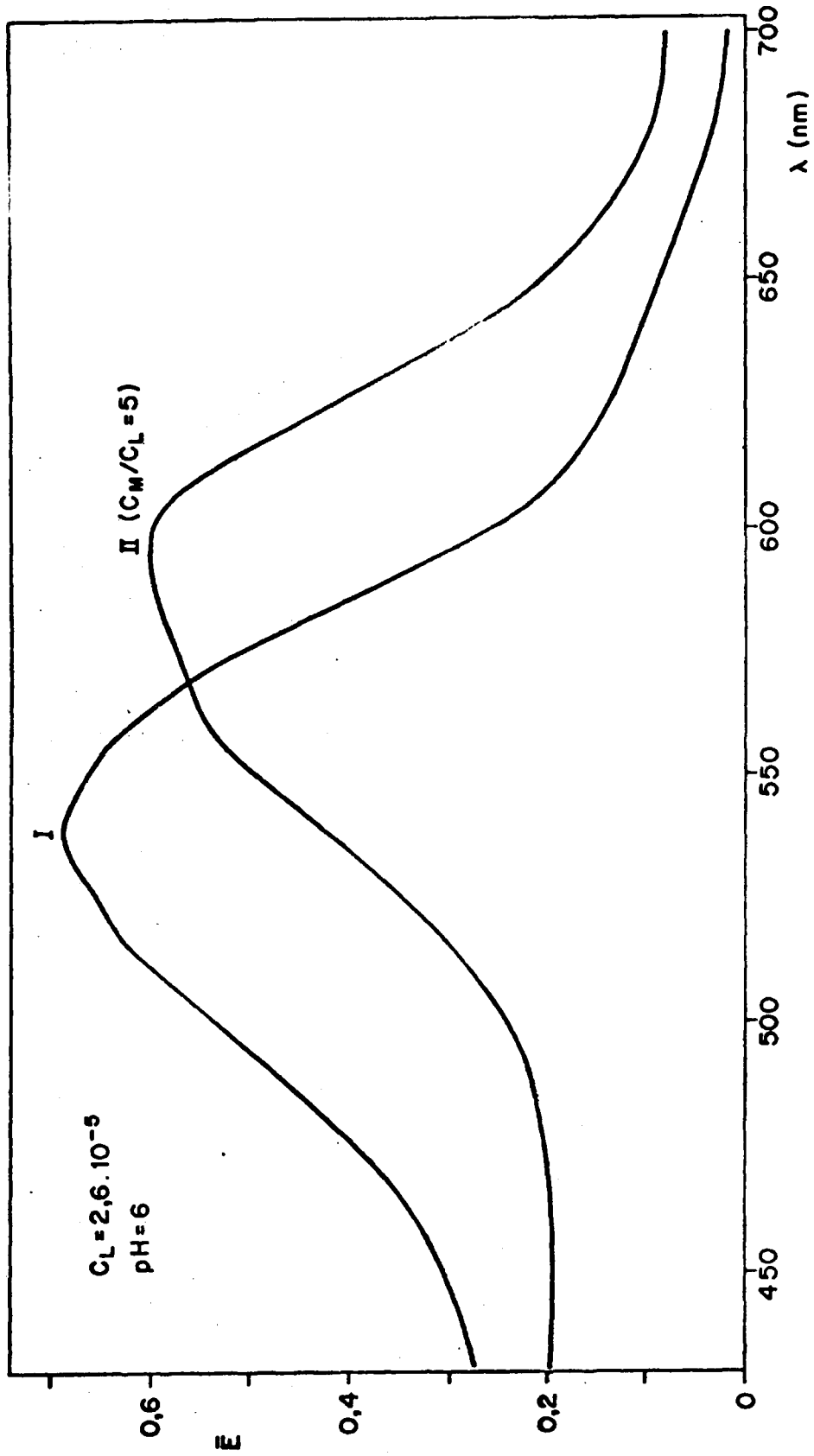


FIG. 12

do necesario, debido a la gran absorbancia parásita que éste muestra en la región de 600 nm.

1.2. *Influencia del pH*

Con la información, que de los ensayos previos se tenía sobre la reacción, y con objeto de establecer y controlar la zona óptima de formación del complejo, se procedió al estudio del mismo, en distintos medios tamponantes y pH; para lo cual se preparó una serie de muestras en exceso de catión ($C_M = 5C_L$), en distintos medios tales como Urotropina- ClO_4H , Biftalato-Ftalato e Imidazol- ClO_4H , cubriendo la zona de pH comprendida entre 4,1 y 8,4. Las muestras así preparadas se midieron a la longitud de onda de 600 nm y frente a blanco espectrofotométrico de agua.

De los resultados experimentales así obtenidos, se observó que el complejo muestra un máximo de absorción, en la zona de pH comprendida entre 5,75 y 6,20, apareciendo un máximo en la función de E vs. pH alrededor de 6. Fig. 13. Por todo lo expuesto, se utilizó para la realización de todas las experiencias posteriores, el tampón Urotropina- ClO_4H .

1.3. *Características cinéticas e influencia del orden de adición de los reactivos*

Para la realización de la cinética de la reacción de formación de color, se prepararon cuatro muestras del complejo, una en exceso de catión ($C_M = 5C_L$) y tres en exceso de reactivo, para relaciones ligando/catión correspondientes a 2,5/1, 5/1 y 7,5/1.

La técnica experimental seguida ha consistido en mezclar en matraces aforados de 10 ml soluciones de los reactivos en cuestión, que contenían previamente los ingredientes necesarios para establecer el medio tampón apropiado, adicionando entonces, previa homogeneización del reacti

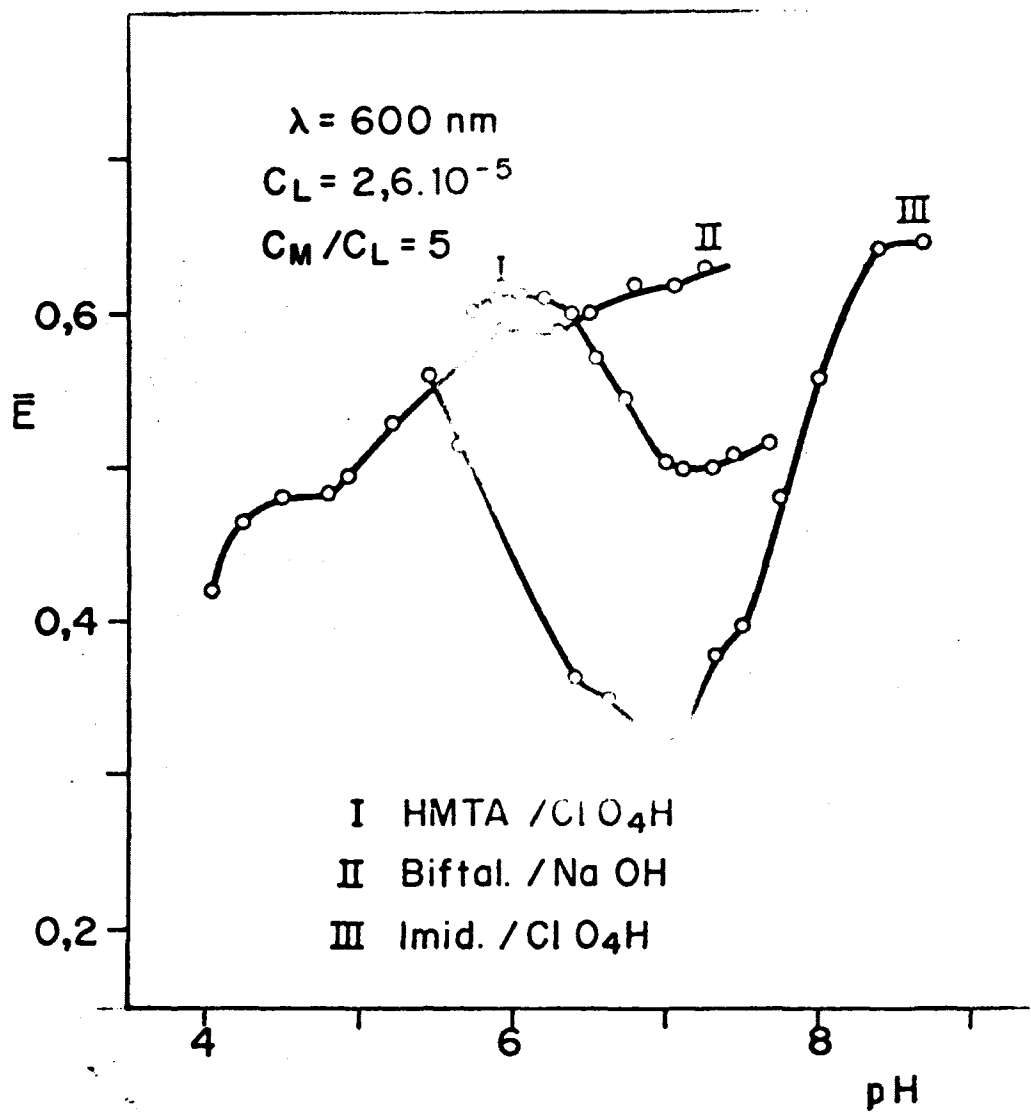


FIG. 13

vo y del medio tampón una cantidad de Cu(II), que estableciera los excesos de catión y de ligando anteriormente indicados.

Las medidas de absorción, se realizaron a la longitud de onda de 600 nm y frente a blanco de agua, comenzándose a registrar desde el momento de mezclar, aforar y homogeneizar los matraces, repitiendo dichas medidas a intervalos de tiempos progresivamente más dilatados, hasta llegar a una situación de equilibrio.

De los resultados experimentales obtenidos, pueden deducirse que el complejo en exceso de catión se forma instantáneamente, observándose que aparece el color azul propio del complejo, al adicionar el catión sobre el reactivo. Las medidas de su cinética demuestran, además, que éste es estable durante un periodo de tiempo de 68 horas.

El estudio de la cinética de formación del complejo, en exceso de ligando ($C_L = 2,5C_M$, $C_L = 5C_M$, $C_L = 7,5C_M$), demuestra, al igual que en caso anterior, que el complejo se forma instantáneamente, y que éste es estable en un periodo no inferior a 24 horas, aumentando su absorbancia desde un 7% hasta un 11%, según el exceso de ligando empleado (de menor a mayor exceso de ligando) desde el momento de su preparación hasta transcurrido un tiempo igual a 68 horas.

Con respecto a la influencia del orden de adición de los reactivos, la reacción de formación del complejo, Cu(II)-arsenazo III, no se ve afectada por cambios en el orden de adición de los mismos. Sin embargo, se ha empleado por sistema el orden de adición siguiente: tampón, arsenazo III, homogeneización del medio y reactivo, adición del Cu(II), dilución y aforado al volumen conveniente.

1.4. Verificación de la Ley de Beer

Para verificar el rango de concentraciones, en el cual el complejo se ajusta a la ley de Beer, se preparó una serie de muestras en matraces aforados de 10 ml con concen-

traciones variables de Cu(II), desde 0,3 hasta 2,86 p.p.m. utilizando en todas ellas un exceso constante de arsenazo III, $C_L = 5C_M$, siendo C_M la mayor concentración de Cu(II) empleada. Esta concentración de Cu(II), fue calculada para una absorbancia teórica de 1,1, con un coeficiente de extinción molar aparente $\epsilon_{600} = 2,44 \times 10^4 \text{ cm}^2, \text{ mmol}^{-1}$, obtenido por otros métodos.

Las medidas de absorbancia de las disoluciones así obtenidas, se hicieron a la longitud de onda de 600 nm, a pH e intervalos de tiempo óptimos, empleando como blanco una solución, que contenía concentraciones de arsenazo III igual a las empleadas en la preparación de las muestras ($C_L = 2,25 \times 10^{-4} \text{ M}$).

Al representar las absorbancias así obtenidas vs. concentración de Cu(II), se encontró que la función representada, no pasaba por el origen y que de todo el rango de concentraciones estudiadas el complejo sólo se ajusta a la ley de Beer desde 0,3 hasta 2,6 p.p.m. Fig. 14.

Nosotros interpretamos que el hecho de que la función representada no pase por el origen, puede deberse al error que se comete al filtrar frente a un blanco que contiene igual cantidad de reactivo, que la empleada en la preparación de las muestras, pues no se tiene en cuenta, que la concentración de éste disminuye para formar el complejo, siendo el valor $[L]$ tanto menor cuanto mayor sea C_M . Por otra parte, este error es pequeño, cuando la absorbancia del reactivo es baja o prácticamente nula a la longitud de onda de medida del complejo, aumentando dicho error según aumenta la absorbancia del reactivo en la zona de medida. Para el sistema Cu(II)-arsenazo III, la absorbancia del arsenazo III a la longitud de onda de 600 nm es elevada como puede observarse en la Fig. 12.

1.5. Estudios de estequiometrías del sistema complejo

La realización del estudio de la relación este-

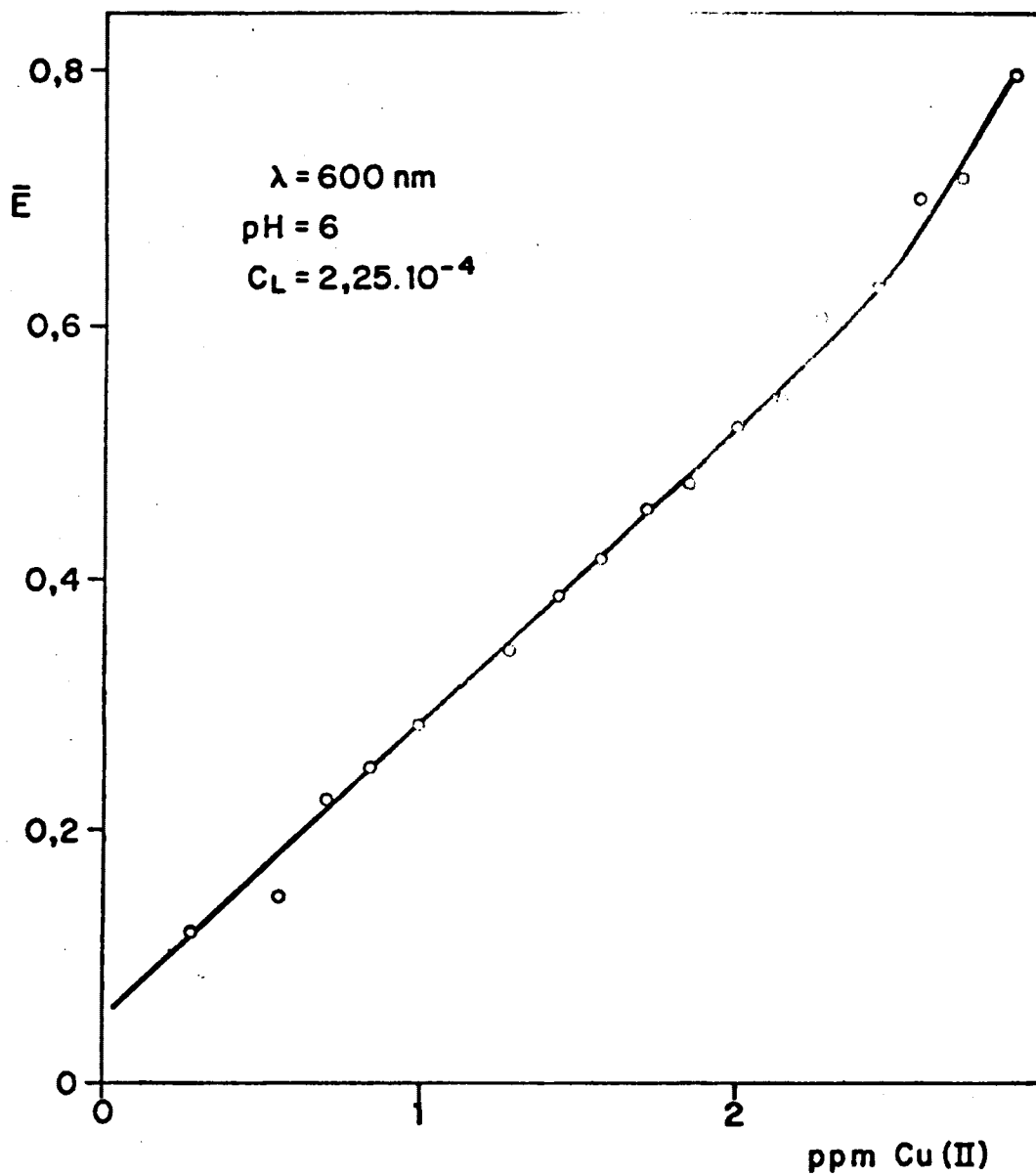


FIG. 14

quiométrica del complejo Cu(II)-arsenazo III, se efectuó em
pleando los métodos de la relación molar, variaciones conti-
nuas isomolares, método diferencial, relación de pendientes
y método de la línea recta de Asmus.

1.5.1. Método de la relación molar

Para la realización del método de la relación mo-
lar, se prepararon dos series de muestras, empleando Urotro-
pina-ClO₄H de pH igual a 5,8 como sistema tamponante. La
primera de ellas se preparó utilizando una concentración fi-
ja y constante de arsenazo III ($C_L = 2,58 \times 10^{-5}M$), y se va-
riaron las concentraciones de Cu(II) desde $5,16 \times 10^{-6}M$ has-
ta $6,19 \times 10^{-5}M$, de tal forma que la relación C_M/C_L variase
de 0,2 en 0,2 unidades desde 0 hasta 2,4. Las disoluciones
así preparadas se midieron frente a un blanco de agua, a la
longitud de onda de 600 nm, una vez transcurrido un periodo
de tiempo que nos permitía estar dentro de las condiciones
óptimas para alcanzar el equilibrio (periodo de tiempo en
que el sistema muestra absorbancia constante).

De forma análoga se preparó la serie C_L/C_M ; en es-
te caso se varió la concentración de arsenazo III desde
 $5,6 \times 10^{-6}M$ hasta $6,19 \times 10^{-5}M$, manteniendo fija y constante
la concentración de Cu(II) igual a $2,58 \times 10^{-5}M$. Las medidas
de absorbancia se hicieron también a 600 nm frente a blanco
de agua, igualmente en un intervalo de tiempo conveniente.

Al representar los valores experimentales obteni-
dos de absorbancia vs. relación molar, se encontró que la
absorbancia parásita del reactivo en dicha zona (longitud
de onda igual a 600 nm), impedía determinar directamente el
punto de intersección de las dos ramas de las funciones re-
presentadas. Por otra parte el efectuar aquí la corrección
debida a la absorción propia del reactivo libre (la cual se
determina experimentalmente midiendo frente a blanco de
agua concentraciones de arsenazo III iguales a las emplea-
das en la preparación de las series), dicha corrección no

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 del reactivo ha disminuido al formarse el complejo.

El error que se comete al hacer la corrección basada en considerar la concentración total de reactivo es despreciable, cuando la absorción del reactivo en la longitud de onda de medida es pequeña, pero se cometen grandes errores cuando ésta es importante. Por lo tanto, para calcular de modo aproximado la absorción debida al ligando libre, se introdujo una pequeña modificación, que consiste en determinar para cada muestra la concentración de reactivo que quedaría libre si se presupone la formación práctica total de una estequiometría determinada para el complejo.

Los resultados obtenidos cuando se efectúa la corrección asumiendo una estequiometría ML (relación metal/ligando 1/1) representados, vs. la relación molar, demuestran que resulta así posible hallar la estequiometría de la especie compleja formada. No obstante, al representar dichas funciones se observa, tanto para el caso de las series C_M/C_L o C_L/C_M , vs. absorbancia, que el complejo se encuentra moderadamente disociado, 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. Se hallaron así los valores de $C_L/C_M = 1,05$ y $C_M/C_L = 0,95$, los cuales se aproximan más a la estequiometría tipo ML que a ninguna otra.

La representación gráfica de los valores de \bar{E} , vs. relación molar, se encuentran representados en las Figuras 15 y 16; asimismo en cada figura se representa la línea correspondiente a la absorbancia del reactivo a la longitud de onda de medida de 600 nm (líneas de trazos [L]).

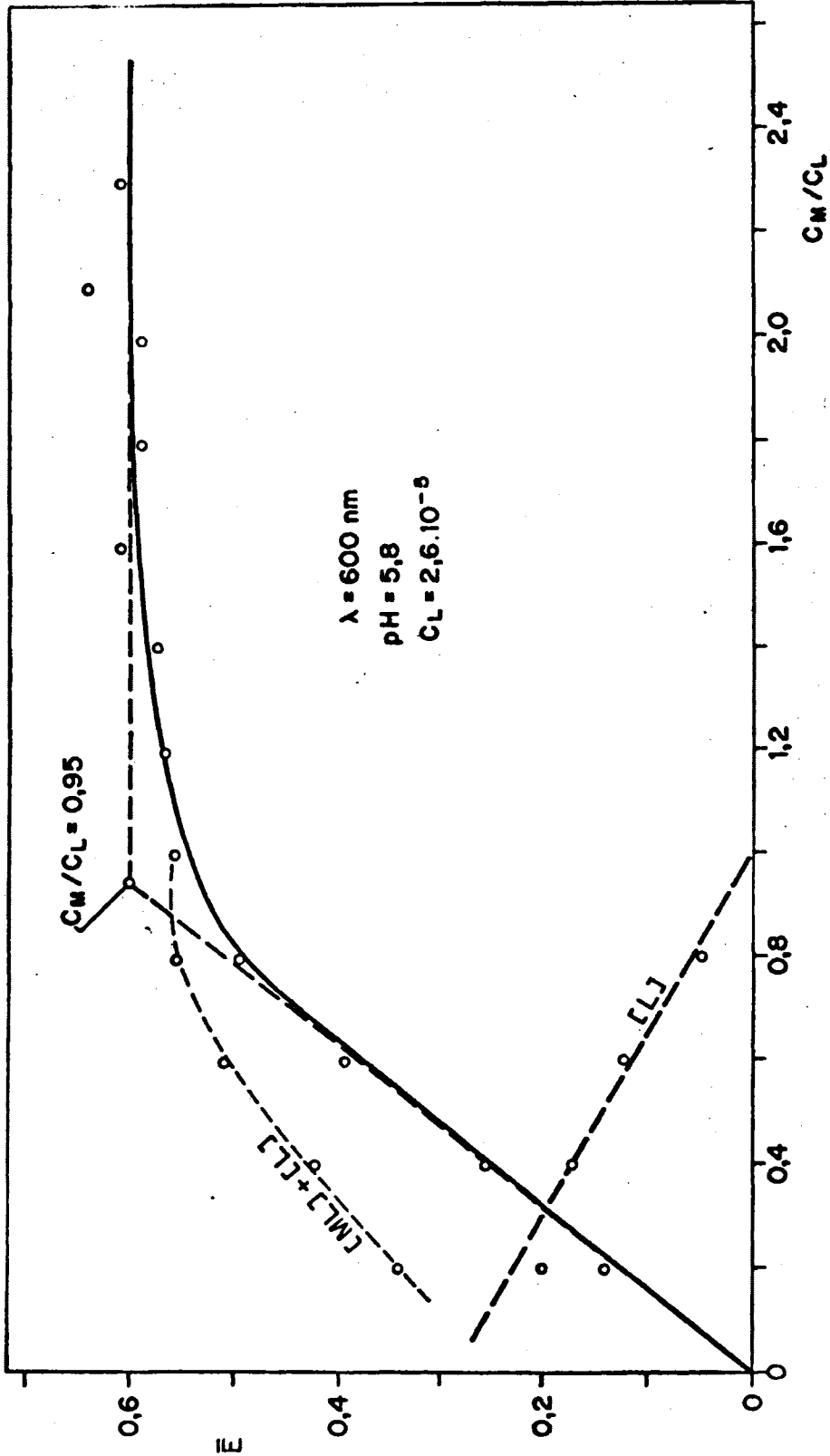


FIG. 15

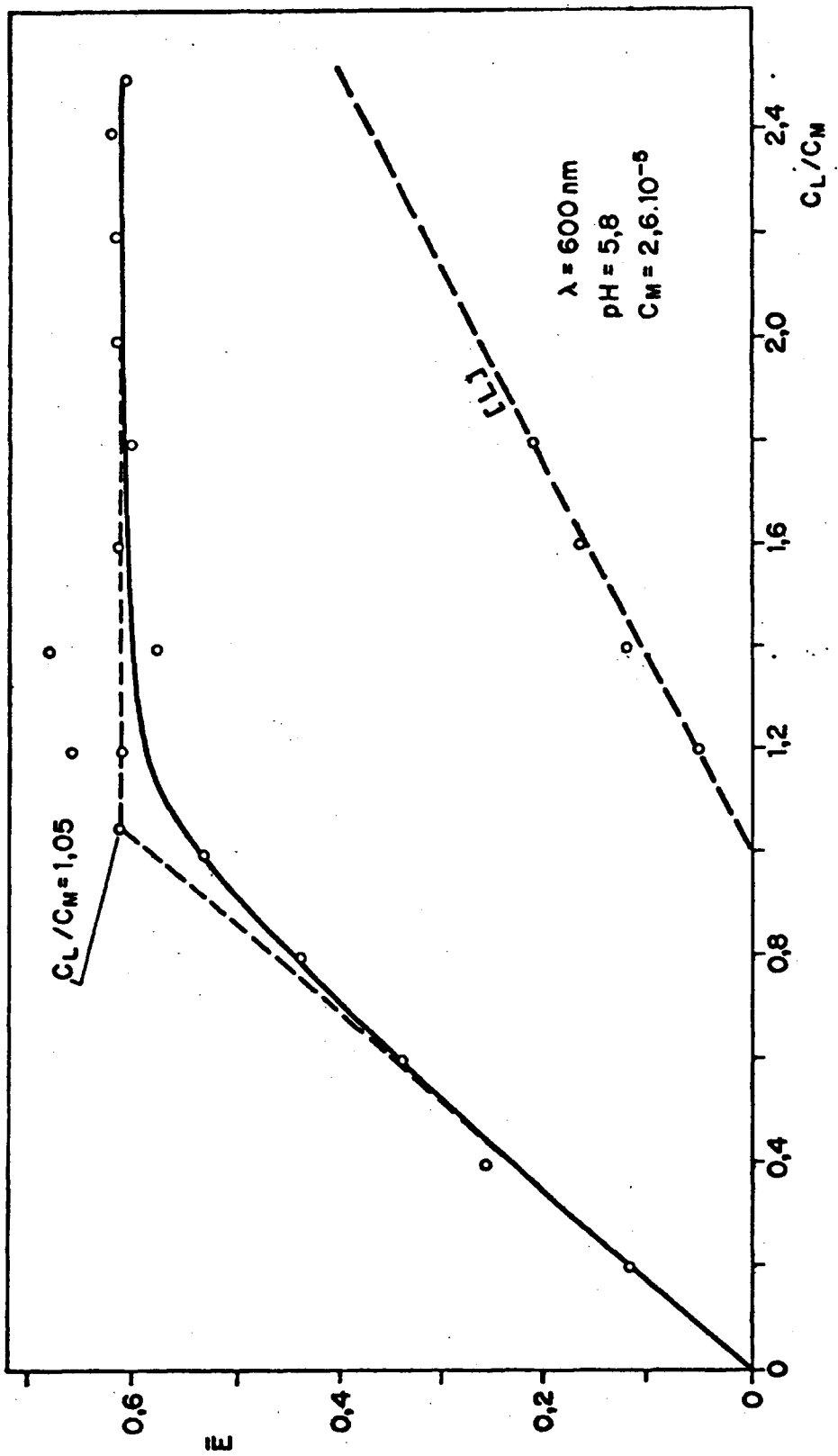


FIG. 16

1.5.2. Método de las variaciones continuas isomolares

Para realizar el método de las variaciones continuas isomolares se prepararon dos series de muestras (manteniendo el pH óptimo del complejo igual a 6) de forma que la fracción molar del Cu(II) con respecto a la concentración molar total variase de 0,1 en 0,1 unidades y en la zona media de 0,05 en 0,05, cubriendo el intervalo de fracciones molares comprendido desde 0,1 hasta 1. Las concentraciones totales fueron $C_T = 6,06 \times 10^{-5}M$ y $C_T = 3,03 \times 10^{-5}M$, calculadas previamente con vistas a obtener una absorbancia máxima aproximadamente ($\lambda = 600 \text{ nm}$) igual a 0,7 y 0,35 respectivamente, empleando para la preparación de las dos series soluciones de partida equimoleculares de Cu(II) y arsenazo III de concentración inicial $3,03 \times 10^{-4}M$.

En ambos casos, se efectuaron las medidas de la absorbancia frente a blanco de agua y a la longitud de onda de 600 nm. Las correcciones necesarias debido a la absorbancia del reactivo no se podían efectuar siguiendo el método propuesto por VOBSBURGH-COOPER (66), según el cual, se descontaría la absorbancia del ligando total empleado en cada muestra, la cual se determina experimentalmente midiendo frente a blanco de agua concentraciones de arsenazo III iguales a las empleadas en la formación de las series. Esto, al igual que en caso antes discutido de la relación molar, sólo es admisible cuando el reactivo tiene una absorbancia muy pequeña en la longitud de onda de formación del complejo.

En este caso, la corrección para la determinación de la absorbancia del reactivo, se llevó a cabo recurriendo a la misma modificación ya indicada en el caso de la relación molar, consistente en presuponer una estequiometría ML y descontar únicamente la absorbancia correspondiente a la concentración de ligando que quedaría libre en cada caso, después de formar el complejo.

Al representar los resultados obtenidos de la absorbancia, vs. fracción molar del Cu(II), se encontró que

el complejo, era de estabilidad moderada (grado de disociación $\alpha = 0,19$ para $C_T = 6,06 \times 10^{-5}M$ y $\alpha = 0,21$ para $C_T = 3,03 \times 10^{-5}M$; por tanto, para la determinación de la relación estequiométrica, tuvieron que ser extrapoladas las ramas de las funciones representadas y determinar el punto de corte entre ambas. Fig. 17.

Se encontró en ambos casos, que la absorbancia de las disoluciones es máxima cuando la fracción molar del Cu(II) con respecto a la concentración molar total es igual a 0,5 ($X_m = 0,5$), que corresponde a la relación estequiométrica metal/ligando 1/1.

En la Fig. 17-A y 17-B se representa con línea de trazos ($[L]$) la absorbancia propia del reactivo a $\lambda = 600$ nm, mientras que la línea continua representa los resultados obtenidos experimentalmente una vez efectuadas las correcciones correspondientes (también están representados los puntos obtenidos experimentalmente).

1.5.3. Método de la relación de pendientes

Para la realización de este método, se prepararon dos series de muestras manteniendo en cada una de ellas un exceso fijo de Cu(II) o de arsenazo III y variando en cada caso las concentraciones de arsenazo III o Cu(II) respectivamente.

En la preparación de la primera serie se utilizó una concentración constante de Cu(II) igual a $2,25 \times 10^{-4}$ y se variaron las concentraciones de Arsenazo III desde $0,12 \times 10^{-5}M$ hasta $4,27 \times 10^{-5}M$. La concentración de Cu(II) corresponde a un exceso de $C_M = 5C_L$, siendo C_L la máxima concentración de arsenazo III empleada.

La absorbancia de las disoluciones obtenidas se midió en la longitud de onda de 600 nm empleando como blanco espectrofotométrico agua. Se representó gráficamente la función \bar{E} , vs. concentración molar, y se obtuvo una recta que pasaba por el origen. Fig. 18-I.

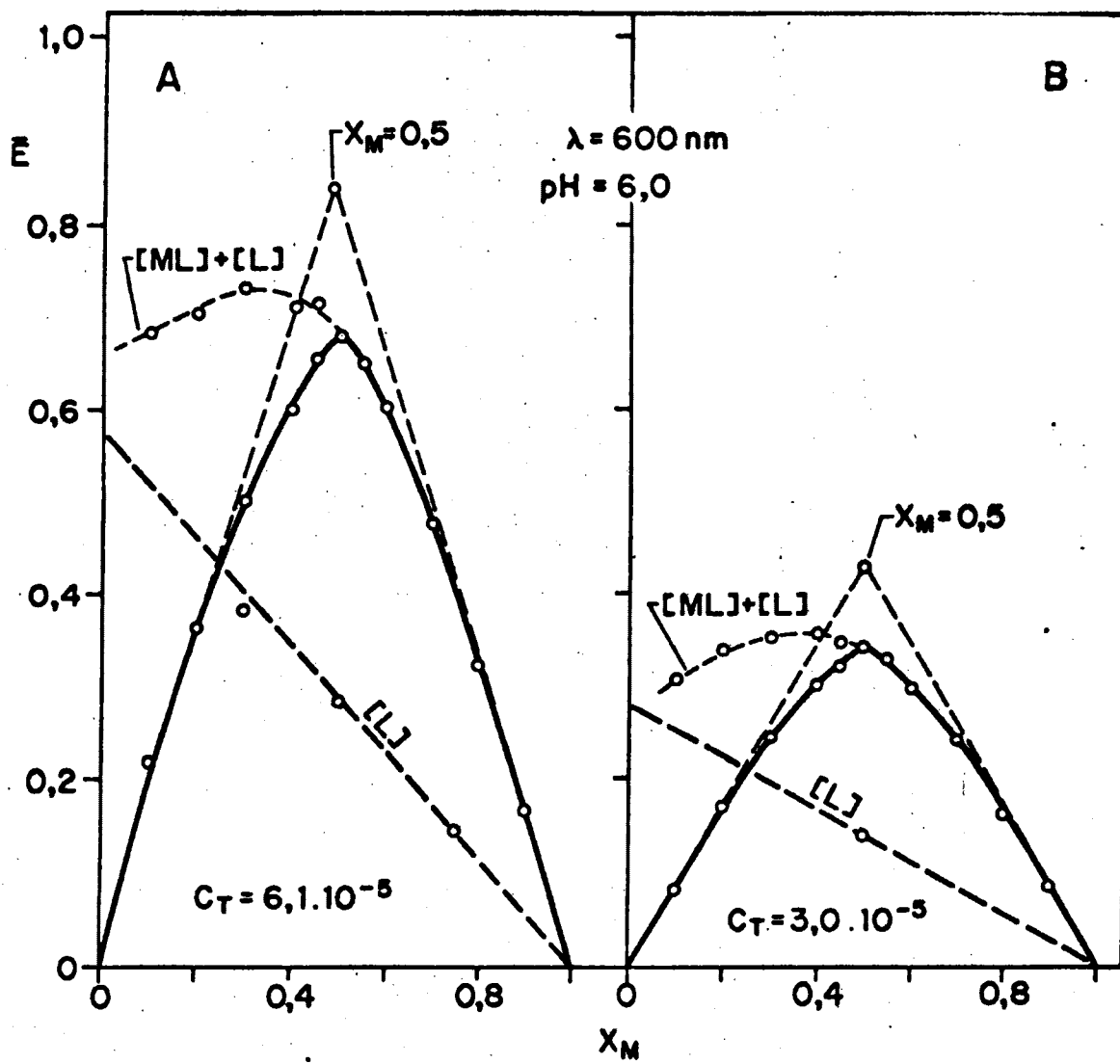


FIG. 17

De manera análoga se preparó la segunda serie de muestras, manteniendo en este caso una concentración de arsenazo III constante e igual a $2,25 \times 10^{-4}M$ y variando adecuadamente las concentraciones de Cu(II) desde $4,5 \times 10^{-5}$ hasta $4,5 \times 10^{-6}$, que se midió frente a un blanco de reactivo con la misma concentración empleada en la preparación de las muestras.

La representación de los valores de la absorbancia, vs. concentración molar, da una recta que no pasa por el origen y presenta una ligera inflexión. Fig. 18-II.

La interpretación de la Fig. 18 no resulta congruente con los datos obtenidos por el método de JOB (variaciones continuas isomolares) y los obtenidos por el método de la relación molar, ya que ambos nos indican la existencia de una sola especie compleja de estequiometría ML. Los datos obtenidos en la Fig. 18 indican una relación metal/ligando igual a 1,64 y la relación ligando/metal igual a 0,68, que corresponde a una estequiometría de tipo M_3L_2 .

La absorbancia obtenida en la serie en la que se mantiene fija la concentración de Cu(II) y se varía la de arsenazo III, es mayor que la que se obtiene cuando se mantiene fijo el reactivo y se varía el Cu(II); para iguales concentraciones totales de complejo, y obtenidos a los mismos excesos, esto puede ser atribuido a la mayor facilidad para desplazar el equilibrio el metal que el ligando.

Por otra parte, las medidas de absorbancia en el caso de la serie que contiene exceso reactivo se mide frente a un blanco que contiene igual concentración de reactivo que la utilizada en la preparación de las muestras, están sometidas a grandes errores cuando la absorbancia del reactivo es intensa en la zona de medida del complejo, como ocurre en este caso. Esta puede ser la causa de que el método de la relación de pendientes no resulta aplicable al sistema Cu(II)-arsenazo III.

No obstante, en un intento adicional de encontrar resultados congruentes con los otros métodos, se volvió a aplicar el método de la relación de pendientes, pero midien

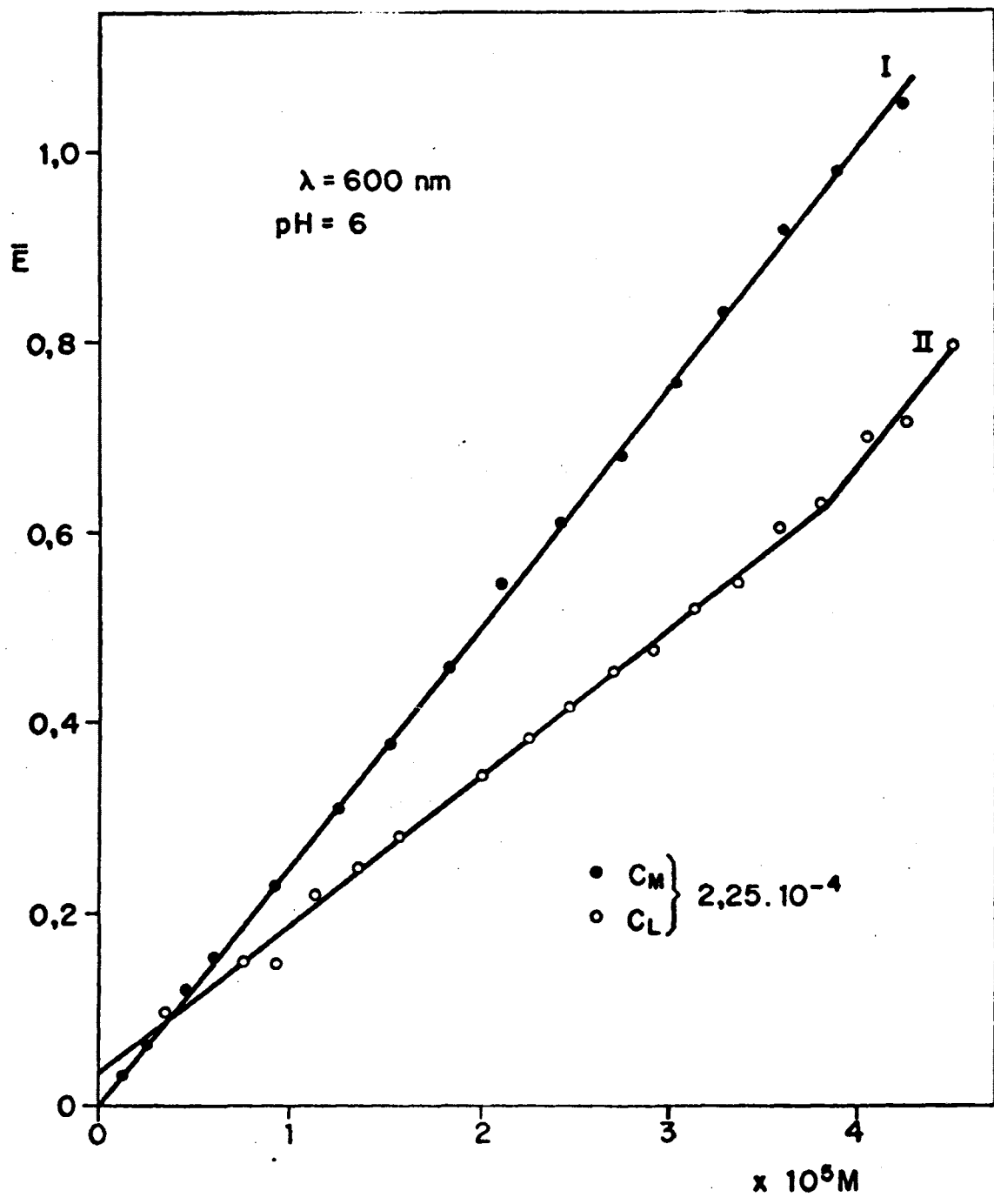


FIG. 18

do a una longitud de onda en la que el complejo mostrara máxima diferencia de absorción frente al reactivo.

Para establecer dicha longitud de onda se preparó una muestra en exceso de reactivo y se midió frente a un blanco de reactivo con la misma concentración empleada en la muestra barriendo una zona desde 600 a 700 nm. Fig.19-I. Con los resultados experimentales obtenidos se representó el cociente diferencial $\Delta\bar{E}/\Delta\lambda$, vs. longitud de onda, viéndo se que a una longitud de onda de 625 nm aparece la mayor diferencia en la absorbancia del complejo y del reactivo. Fig. 19-II.

El método fue aplicado nuevamente, preparando dos series en iguales condiciones que las anteriores, midiendo su absorbancia a la longitud de onda de 625 nm; frente a blanco de agua la obtenida en exceso de catión y frente a un blanco de reactivo que contenía una concentración del mismo igual a la utilizada en la preparación de las series, la formada en exceso de ligando.

Los resultados obtenidos fueron prácticamente idénticos a los obtenidos en el caso anterior, cuando la longitud de onda de medida fue de 600 nm.

1.5.4. Método diferencial

La aplicación del método diferencial al sistema Cu(II)-arsenazo III, se realizó registrando los espectros de absorción del complejo formado en un exceso de reactivo $C_L = 5C_M$, manteniendo el valor del pH óptimo del complejo (pH = 5,85) y utilizando como blancos espectrofotométricos, en forma alternada concentraciones de reactivo libre correspondientes al exceso libre de arsenazo III, calculado en cada caso, presuponiendo para el complejo las relaciones estequiométricas hipotéticas, ML ; ML_2 ; M_2L_3 y M_3L_2 .

Los espectros de absorción así obtenidos se compararon con el espectro de absorción del complejo Cu(II)-arsenazo III, registrado en condiciones de exceso de catión

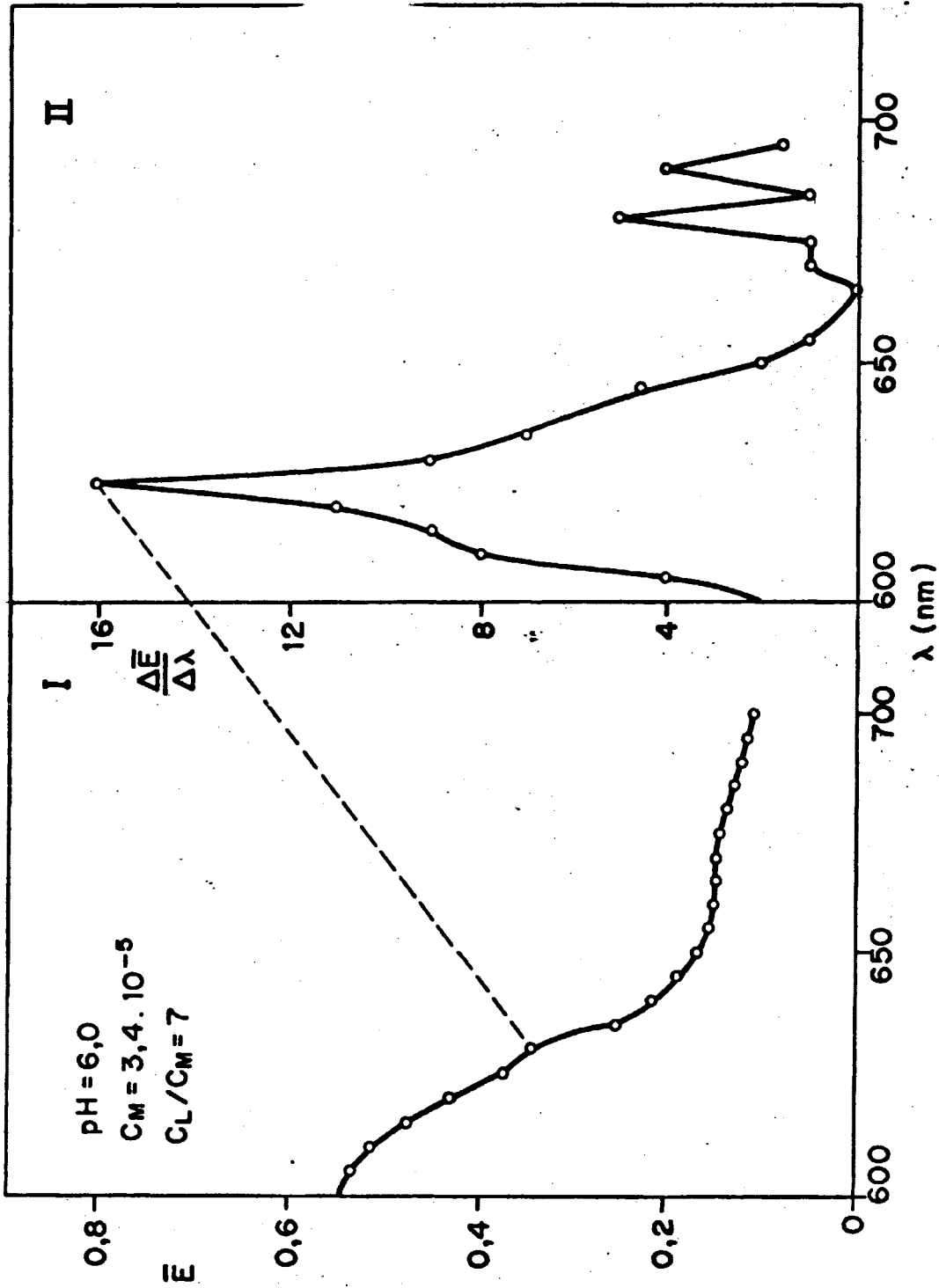


FIG. 19

($C_M = 5C_L$), Fig. 20-V, prestando atención a los valores de los coeficientes de extinción molar y al mantenimiento de la correspondiente proporcionalidad entre sus respectivos máximos.

En la Fig. 20 se encuentran representados los espectros correspondientes a las estequiometrías ML (20-I) M_3L_2 (20-II), M_2L_3 (20-III) y ML_2 (20-IV). Las estequiometrías ML_2 y M_2L_3 , fueron rápidamente descartadas por simple comparación cualitativa de los espectros correspondientes con el reproducido en la Fig. 20-V.

En los espectros del complejo registrados al emplear un filtro de reactivo correspondiente a la relación estequiométrica ML y M_3L_2 , Fig. 20-I y 20-II, podía apreciarse un gran parecido con el espectro registrado para el sistema en condiciones de exceso de catión. Cuando se calculó el coeficiente de extinción molar, se descartó la posible estequiometría M_3L_2 , ya que el valor del coeficiente de extinción molar obtenido a 600 nm, para la estequiometría M_3L_2 $\epsilon = 7,44 \times 10^4$ mmoles⁻¹ cm² era muy diferente al obtenido para el complejo en exceso de catión $\epsilon = 2,54 \times 10^4$ mmoles⁻¹ cm²; en cambio este concordaba satisfactoriamente con el obtenido para la estequiometría ML ($\epsilon = 2,6 \times 10^4$ mmoles⁻¹ cm²).

Sin embargo, aunque los coeficientes de extinción molar no son idénticos, sí son lo suficientemente similares como para no admitir ningún género de dudas de que la especie formada es de tipo ML, lo que concuerda con los resultados obtenidos por el método de la relación molar y el de las variaciones continuas isomolares.

1.5.5. Método de las rectas

Los resultados experimentales obtenidos al aplicar al sistema Cu(II)-arsenazo III, el método de la relación molar, en la serie en que se mantiene fija la concentración de Cu(II), (C_M) y se va variando convenientemente la concentración de reactivo (C_L), Fig. 16, han sido utili-

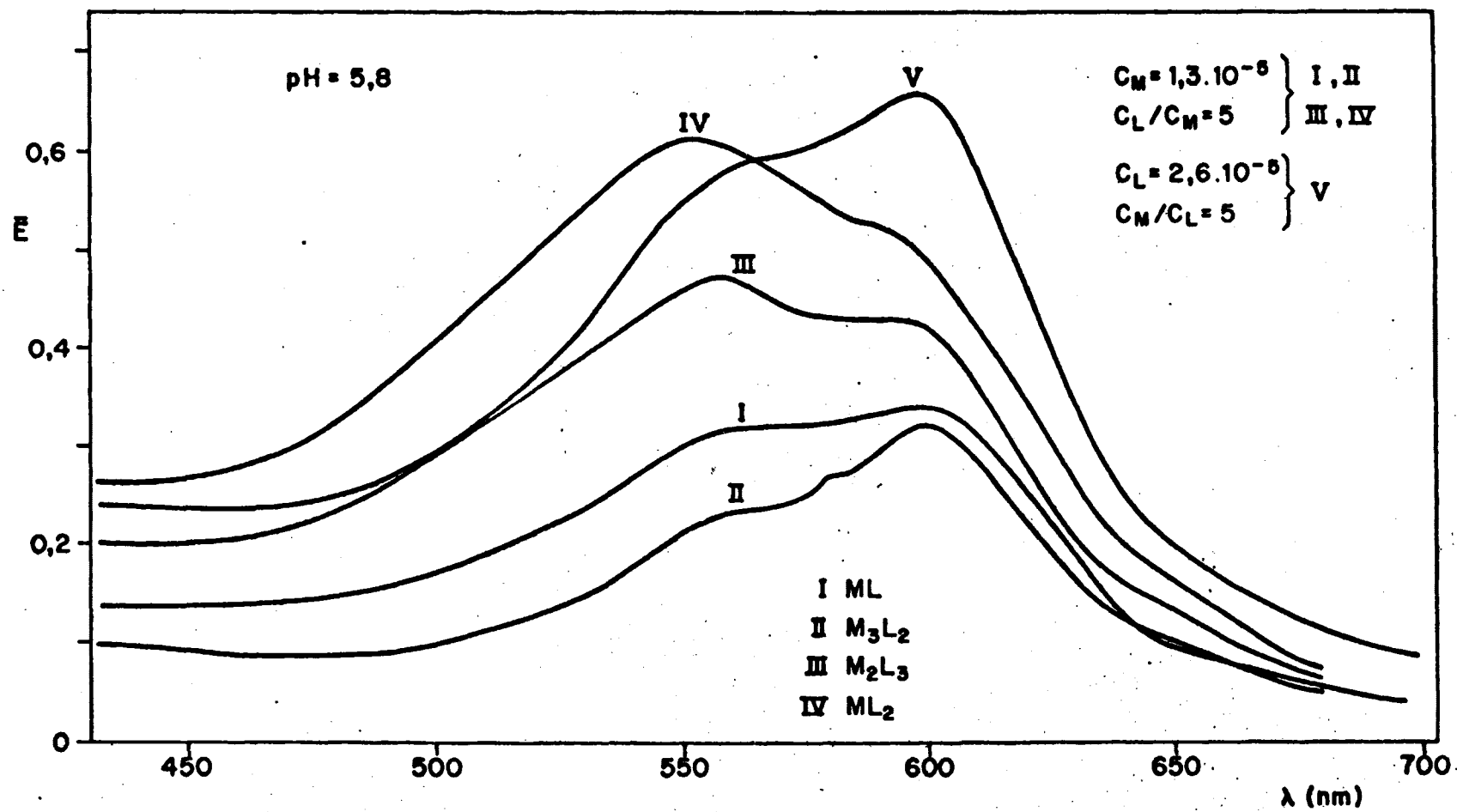


FIG. 20

zados adicionalmente para obtener más información acerca de la naturaleza estequiométrica de especies complejas en el sistema considerado, realizando un tratamiento matemático de los mismos, por el método de las rectas de Asmus.

La aplicación del método, consiste en formar el complejo, en condiciones óptimas de pH manteniendo constante la concentración del catión y variando las concentraciones de reactivo, por adición de volúmenes distintos de una solución standard de reactivo. Las soluciones así preparadas se miden frente a blanco de agua y se representan los valores recíprocos de las absorbancias obtenidas, vs. $1/V^n$, siendo "V" el volumen de reactivo empleado y "n" números da dos 0,5, 1, 2, ..., que representan el valor del coeficiente estequiométrico.

Sin embargo, no existirá más que un valor de "n", que, satisfaga la expresión propuesta por el autor, en que la función representada sea una recta. Los valores de "n" ensayados por nosotros han sido 0,5, 1, 2 y 3 correspondientes a las estequiometrías M_2L , ML , ML_2 y ML_3 .

Los resultados del tratamiento matemático de la aplicación del método de Asmus, conforme a las implicaciones hasta aquí realizadas, aplicado a los datos experimentales incluidos en la Fig. 16, se representan en la tabla VI, incluyéndose la representación gráfica de estos datos $1/E$, vs. $1/V^n$, en la Fig. 21.

La interpretación de los resultados obtenidos, de acuerdo con las disquisiciones hasta aquí realizadas, parecen indicar en este caso que en el sistema Cu(II)-arsenazo III considerado se forma un solo complejo de estequiometría ML ; resultados que concuerdan con los obtenidos anteriormente por los métodos de la relación molar, variaciones continuas isomolares, y método diferencial.

TABLA VI

Aplicación del método de las rectas al estudio de la estequiometría del complejo arsenazo III-Cu(II)
 $\lambda = 600 \text{ nm}$; $C_M = \text{fijo} = 2,58 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $C_L = (\text{variable})$.

ml arsenazo III (V)	$1/v^n$				E	$\frac{1}{E}$
	$n=0,5$	$n=1$	$n=2$	$n=3$		
0,6	1,29	1,66	2,77	4,6	0,340	2,94
0,8	1,12	1,25	1,56	1,95	0,438	2,28
1	1	1	1	1	0,530	1,89
1,2	0,91	0,83	0,69	0,69	0,660	1,51
1,4	0,84	0,71	0,51	0,36	0,680	1,47
1,6	0,79	0,62	0,39	0,24	0,810	1,23
2	0,70	0,5	0,25	0,12	0,880	1,14
2,2	0,67	0,45	0,21	0,09	0,940	1,06
2,4	0,64	0,42	0,17	0,07	1,000	1
2,5	0,63	0,40	0,16	0,06	1,000	1

1.6. *Cálculo de la constante aparente de formación 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 de las variaciones continuas isomolares y también aplicando el método de las absorciones proporcionales de BUDESINSKY.

A partir de las gráficas de la relación molar se calcularon las concentraciones del complejo, catión y ligando coexistentes en el equilibrio en el punto de composición estequiométrico $C_M:C_L = 1/1$. Para ello, se utilizaron las medidas de la absorbancia en el punto de intersección de las dos ramas obtenidas por la extrapolación de la representación de las absorbancias, vs. relación molar (composición estequiométrica del complejo), y de la absorbancia límite

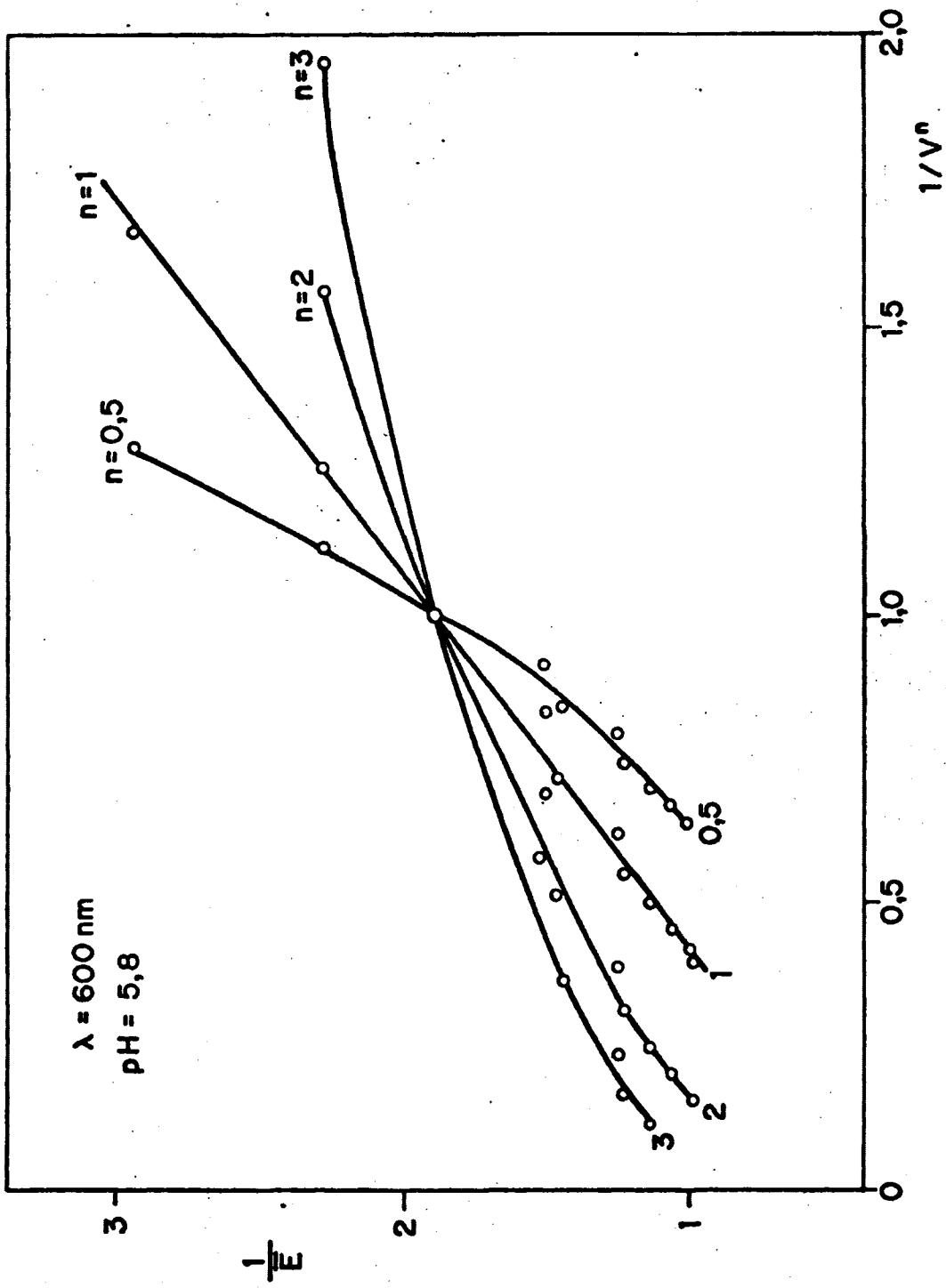


FIG. 21

del mismo (valor máximo que se obtiene cuando se mide en presencia de un gran exceso de Cu(II) o de arsenazo III). Utilizando los valores obtenidos se calcularon los valores de las constantes aparentes del equilibrio así como sus pK. Tabla VII.

En las gráficas de variaciones continuas isomolares se calculó el grado de disociación del complejo y, en función de éste, la constante de inestabilidad del mismo. La determinación del grado de disociación, se realizó en función de la absorbancia obtenida a partir del punto de intersección obtenido por la extrapolación de las dos ramas de la función representada, obteniéndose así la absorbancia que tendría el complejo si no se disociara (con grado de disociación igual a cero) y la absorbancia que realmente tiene en función de su grado de disociación distinto de cero. (Valor de absorbancia experimental correspondiente a X_M máximo).

Sustituyendo los valores del grado de disociación (α) y haciendo el cálculo correspondiente, se han calculado los valores de las constantes aparentes de formación y de inestabilidad, así como su pK. Los valores obtenidos mediante este método concuerdan razonablemente con los que se obtienen por el método de la relación molar.

A partir de los resultados experimentales obtenidos por el método de las variaciones continuas isomolares y aplicando otro tipo de cálculo matemático podemos nuevamente hallar el valor de la constante de formación del complejo basados en representar dos de tales funciones experimentales (dos valores distintos de C_T) conjuntamente. Como, evidentemente, la constante de equilibrio correspondiente al complejo ML, es la misma para ambos sistemas representados de $C_T = 3,03 \times 10^{-5}M$ y $C_T = 6,06 \times 10^{-5}M$, para cada valor de absorbancia "E" obtenido por intersección de una recta paralela al eje de abscisas como las dos funciones de las disoluciones en cuestión, podemos aplicar la ley de acción de masas e igualar el valor de "K" con lo que hallaríamos la concentración de complejo formado calculando así las con

centraciones de ligando y catión libres en el equilibrio y sustituyendo estos valores en la ley de acción de masas obtendríamos el valor de la constante de equilibrio.

El cálculo de "K", se puede repetir cuantas veces se estime necesario a partir de los pares de valores E_1 , E_1' , E_2 , E_2' , etc. que se obtengan trazando arbitrariamente cuantas rectas paralelas se deseen al eje de abscisas, y, finalmente, promediando todos los valores de "K" obtenidos se obtendrá el valor más probable de ésta. Los resultados obtenidos por este método concuerdan razonablemente los anteriormente hallados.

Finalmente, se calculó el valor de la constante del complejo, aplicando el método de las absorciones proporcionales propuesto por BUDESINSKY, para la aplicación del cual se determinó la proporcionalidad existente entre las absorbancias E_2/E_1 de dos muestras del complejo, con concentraciones totales del complejo $2 \times 10^{-5}M$ y $1 \times 10^{-5}M$, respectivamente.

Se prepararon tres pares de muestras a valores de pH diferentes (dentro de la zona de pH en la que el complejo muestra la máxima absorción) y con el mismo medio Urotropina- ClO_4H , los pH a que se prepararon las muestras fueron 5,5; 6 y 6,5. Las medidas de la absorbancia se efectuaron a 600 nm frente a un blanco de reactivo que contuviera la misma concentración total de arsenazo III empleada en la preparación de cada una de las muestras.

Los valores de las relaciones E_1/E_2 obtenidas, se utilizaron para determinar los respectivos valores de pK, utilizando para ello, la tabla teórica calculada por el autor del método. Los valores de pK obtenidos en este caso concuerdan más con los obtenidos por el método de las variaciones continuas, ya que el error de extrapolación en el método de variaciones continuas es mucho menor que el que resulta de la relación molar, pues en el primer caso la primera parte de la curva (exceso de M) y la última parte de la curva (exceso de L), son aproximadamente lineales a causas de la supresión de la disociación del complejo por exceso.

de uno de los reactivos, con lo cual se obtiene un punto de intersección más nítido que el que se obtiene también por extrapolación, en la representación de las relaciones molares.

Con el fin de obtener algún valor más del pK del complejo, se prepararon otras tres series de muestras para el mismo medio y pH (5,5; 6; 6,5) y se empleó una concentración total de arsenazo III igual a $1 \times 10^{-5}M$ y $2 \times 10^{-5}M$ (C_{L1} , C_{L2}) respectivamente y una concentración de Cu(II) en exceso $C_M = 5C_L$ para cada concentración de ligando C_{L1} y C_{L2} en sayada. La medida de las absorbancias se hicieron a 600 nm y frente a blanco de agua.

Partiendo del hecho comprobado que el complejo es de tipo 1/1 es posible encontrar en la tabla que propone el autor la dependencia entre el logaritmo de la constante del complejo y la relación entre el cociente de absorbancias medidas E_1/E_2 , puesto que éstas a su vez, dependen de las concentraciones C_{L2} y C_{L1} de arsenazo III utilizadas, ya que en ambos casos se ha utilizado el mismo exceso de catión y al ser el complejo de tipo ML, se habrá desplazado cuantitativamente igual el equilibrio, así, pues, la relación entre absorbancias se conserva.

Los valores del pK que aquí se obtienen como puede observarse en la tabla VII, al igual que en el caso anterior, concuerdan más con los obtenidos por el método de variaciones continuas isomolares que con los obtenidos por el método de la relación molar.

2. SISTEMA PALADIAZO-Cu(II)

2.1. Espectros de absorción

Del apartado III.2.2. teníamos referencia de que el Cu(II) forma con el paladiazó un complejo de color azul, en medio Urotropina- ClO_4H y Biftalato-Fatalato, e igualmente se observó que aunque la formación del color era independiente del sistema empleado, visualmente se apreciaba una

TABLA VII

Cálculo de los valores del pK del sistema arsenazo III-Cu(II)
en medio Urotropina-ClO₄H

METODO EMPLEADO	CONDICIONES	CONCENTRACIONES EMPLEADAS	pH	pK
Relación molar	C_L/C_M	$C_L = \text{Variable}$ $C_M = 2,58 \cdot 10^{-5} M$	5,8	6,7
Relación molar	C_M/C_L	$C_M = \text{Variable}$ $C_L = 2,58 \cdot 10^{-5} M$	5,8	6,6
Variaciones continuas	$C_L + C_M = C_T$ $C_T = \text{const.}$	$C_T = 6,06 \cdot 10^{-5} M$	6	5,6
Variaciones continuas	$C_L + C_M = C_T$ $C_T = \text{const.}$	$C_T = 3,03 \cdot 10^{-5} M$	6	6,0
Variaciones continuas	$C_L + C_M = C_T$ $C_T = \text{const.}$	$C_T = 6,06 \cdot 10^{-5} M$ $C_T = 3,03 \cdot 10^{-5} M$	6	6,0
Absorciones proporcionales	$C_M = C_L$	$C_M = 1 \cdot 10^{-5} M$ $C_M = 2 \cdot 10^{-5} M$	5,5	5,5
Absorciones proporcionales	$C_M = C_L$	$C_M = 1 \cdot 10^{-5} M$ $C_M = 2 \cdot 10^{-5} M$	6	6,0
Absorciones proporcionales	$C_M = C_L$	$C_M = 1 \cdot 10^{-5} M$ $C_M = 2 \cdot 10^{-5} M$	6,5	6,0
Absorciones proporcionales	$C_M = 5C_L$	$C_L = 1 \cdot 10^{-5} M$ $C_L = 2 \cdot 10^{-5} M$	5,5	5,7
Absorciones proporcionales	$C_M = 5C_L$	$C_L = 1 \cdot 10^{-5} M$ $C_L = 2 \cdot 10^{-5} M$	6	5,8
Absorciones proporcionales	$C_M = 5C_L$	$C_L = 1 \cdot 10^{-5} M$ $C_L = 2 \cdot 10^{-5} M$	6,5	5,7

$\bar{pK}_{\pm 3S} = 5,9 \pm 0,9 (a)$
 $\bar{pK}_{\pm 3S} = 5,8 \pm 0,5 (b)$

(a) Valor de \bar{pK} incluyendo todos los valores del pK experimentales obtenidos.

(b) Valor de \bar{pK} rechazando los valores 6,7 y 6,6 experimentales, obtenidos por el método de la Relación Molar, según el criterio de rechazo 4 d.

reacción más contrastada (cambio de color más brusco en el reactivo), cuando el sistema tamponante empleado era Urotropina-ClO₄H.

Los estudios espectrofotométricos del sistema, se iniciaron registrando los espectros visibles (desde longitud de onda de 400 nm a 700 nm) del reactivo y complejo, este último formado en exceso de catión $C_M = 5C_L$, en medio tamponante Urotropina-ClO₄H, de pH igual a 5,75 y ambos medidos frente a blancos espectrofotométricos de agua.

La Fig. 22-I, muestra el espectro del reactivo y la Fig. 22-II, el espectro del sistema Cu(II)-paladiazó. Como puede observarse, el paladiazó muestra dos máximos de absorbancia, uno más acusado en la zona comprendida entre los 540 y 560 nanómetros y otro menos acusado en la región de 630 nm.

En este mismo medio el Cu(II), forma un complejo con el paladiazó, con un desplazamiento batocrómico e hipocrómico muy pequeño, siendo la longitud de onda, en la cual el complejo absorbe con un máximo de intensidad la de (570 ± 5 nm) próxima a la longitud de onda de absorción máxima del paladiazó, si bien se observa que desaparece el máximo secundario del reactivo ($\lambda = 630$ nm).

Como consecuencia de estos resultados se eligió, para estudios posteriores de determinación de pH óptimo, estequiometría del complejo, etc., la longitud de onda de 610 nm, que si bien no es la longitud de onda donde el complejo absorbe con un máximo de intensidad, es la zona donde complejo y reactivo muestran mayor diferencia en la absorbancia, ya que a la longitud de onda máxima de formación del complejo no hay prácticamente diferencia de absorción entre ambos. Fig. 22.

Se han efectuado las pertinentes correcciones debidas a la absorbancia propia del reactivo en esta zona cuando ha sido necesario, debido a la gran absorbancia que éste muestra en la región de 610 nm.

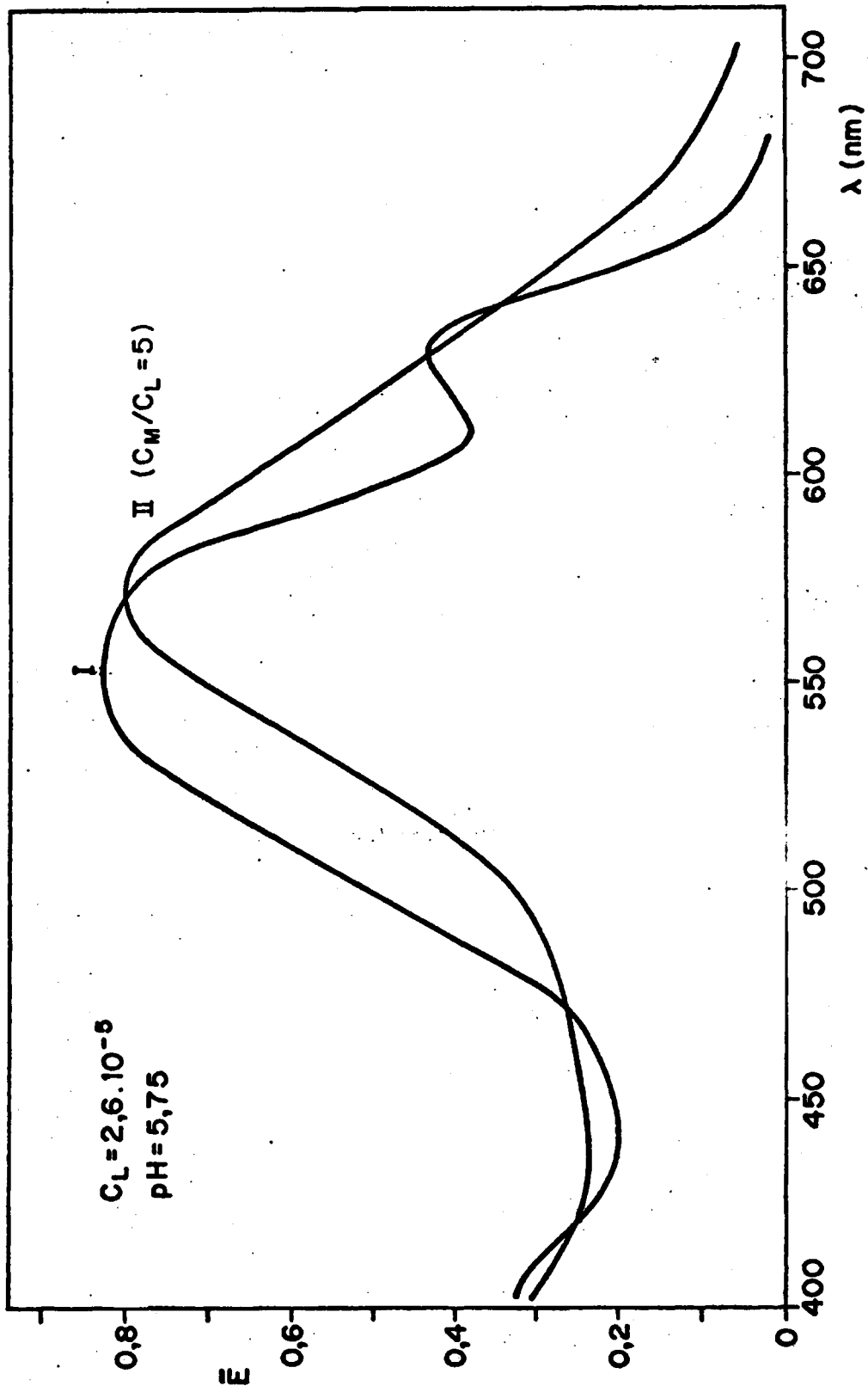


FIG. 22.

2.2. Influencia del pH

Con objeto de realizar el estudio de la influencia del pH en la formación del complejo Cu(II)-paladiazó y tratando de ampliar y controlar la zona óptima, de formación del mismo, se prepararon una serie de muestras en exceso de catión, $C_M = 10C_L$, en distintos medios tamponantes tales como: Monocloroacético-Monocloroacetato sódico, Acético-Acetato sódico, Biftalato-Ftalato y Urotropina- ClO_4H , cubriendo la zona de pH comprendida entre 2 y 7,5.

Las muestras así preparadas, se midieron, tanto a 575 como a 610 nm frente a blancos de agua. La Fig. 23-I y la Fig. 23-III muestran los resultados experimentales obtenidos al representar gráficamente la función "E", vs. pH, a las longitudes de onda de 575 y 610 nm respectivamente.

De los resultados experimentales así obtenidos, se observa, que cuando las medidas de absorbancia se realizan a la longitud de onda de 575 nm, la zona de pH para la máxima absorbancia del complejo es la comprendida entre 5 y 6,5 y el medio tamponante Biftalato-Ftalato, si bien no hay diferencia de absorción entre complejo y reactivo. Fig. 23-I y 23-II.

En medio Urotropina - ClO_4H a la longitud de onda de 575 nm, la absorbancia del complejo, es prácticamente igual (ligeramente menor), para pH comprendidos entre 5,25 y 6,5 como se había observado en la Fig. 22.

De los resultados experimentales obtenidos al medir las muestras a la longitud de onda de 610 nm (Fig. 23-III) y reactivo (Fig. 23-IV), se observa que la zona de pH comprendida entre 5,25 y 6,25, en medio Urotropina- ClO_4H , apareciendo un máximo en la función "E", vs. pH alrededor de 5,7. El hecho de que el complejo muestre máxima absorbancia cuando el sistema tamponante empleado es Urotropina- ClO_4H , concuerda con lo ya observado visualmente, durante la fase de realización de las reacciones previas cualitativas.

No obstante se realizaron estudios en medios-tam-

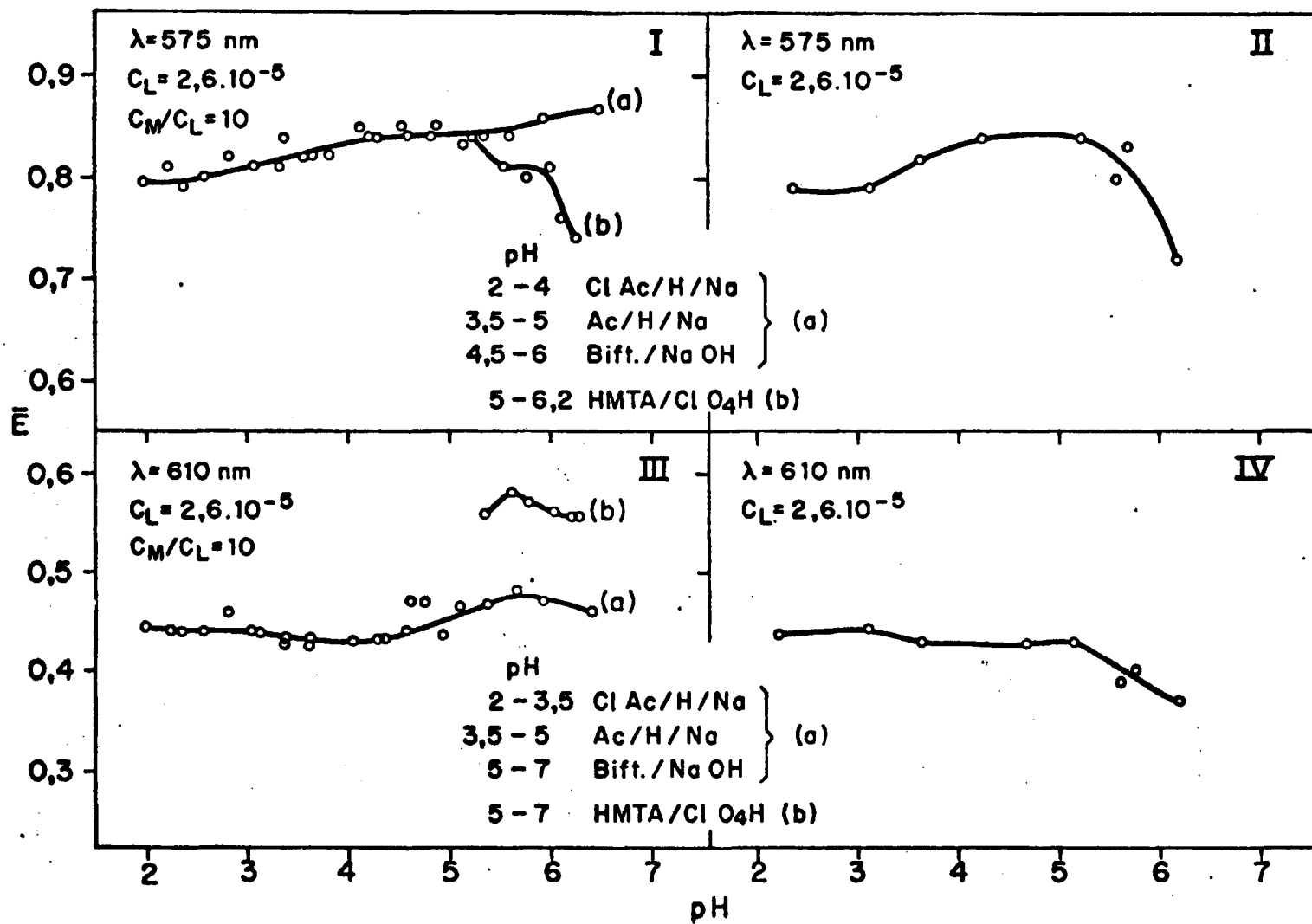


FIG. 23

pón de pH más elevado con el fin de estudiar la formación del complejo en medios más alcalinos, con vistas a intentar aumentar la diferencia de absorbancia entre el complejo y el reactivo, por eliminación del máximo secundario que exhibe el paladiazó, a 630 nm, máximo que desaparece a valores pH superiores a 9.

Se preparó otra serie de muestras de complejo en cantidades estequiométricas $C_M = C_L$ y otra serie de muestras de reactivo libre, en medio Urotropina- ClO_4H hasta pH 11 (límite superior, que venía impuesto, por un lado, por la reacción de hidrólisis del Cu(II) y por otra parte por la escasa capacidad de tamponamiento del sistema regulador ensayado). Las muestras así preparadas se midieron a la longitud de onda de 610 nm, frente a blancos de agua.

Los resultados experimentales obtenidos al representar "E", vs. pH, se muestran en la Fig. 24; los resultados obtenidos en este caso concuerdan con los obtenidos anteriormente: el complejo presenta una absorbancia mayor a pH comprendidos entre 5,75 y 7,25, apareciendo un máximo en la función para pH comprendidos entre 6,25 y 7.

Por todo lo expuesto, se utilizó para la realización de todas las experiencias posteriores, el sistema tampónante Urotropina- ClO_4H .

2.3. Características cinéticas e influencia del orden de adición de los reactivos

El estudio cinético de la reacción de formación de color, se realizó preparando dos muestras de complejo, una en exceso de catión, $C_M = 2C_L$ y otra en exceso de reactivo $C_L = 2C_M$.

La técnica experimental seguida para la preparación de las muestras, ha consistido en mezclar en matraces de 10 ml soluciones de los reactivos en cuestión, que contenían previamente el medio tampón apropiado, adicionando entonces, previa homogeneización del reactivo y del medio tam

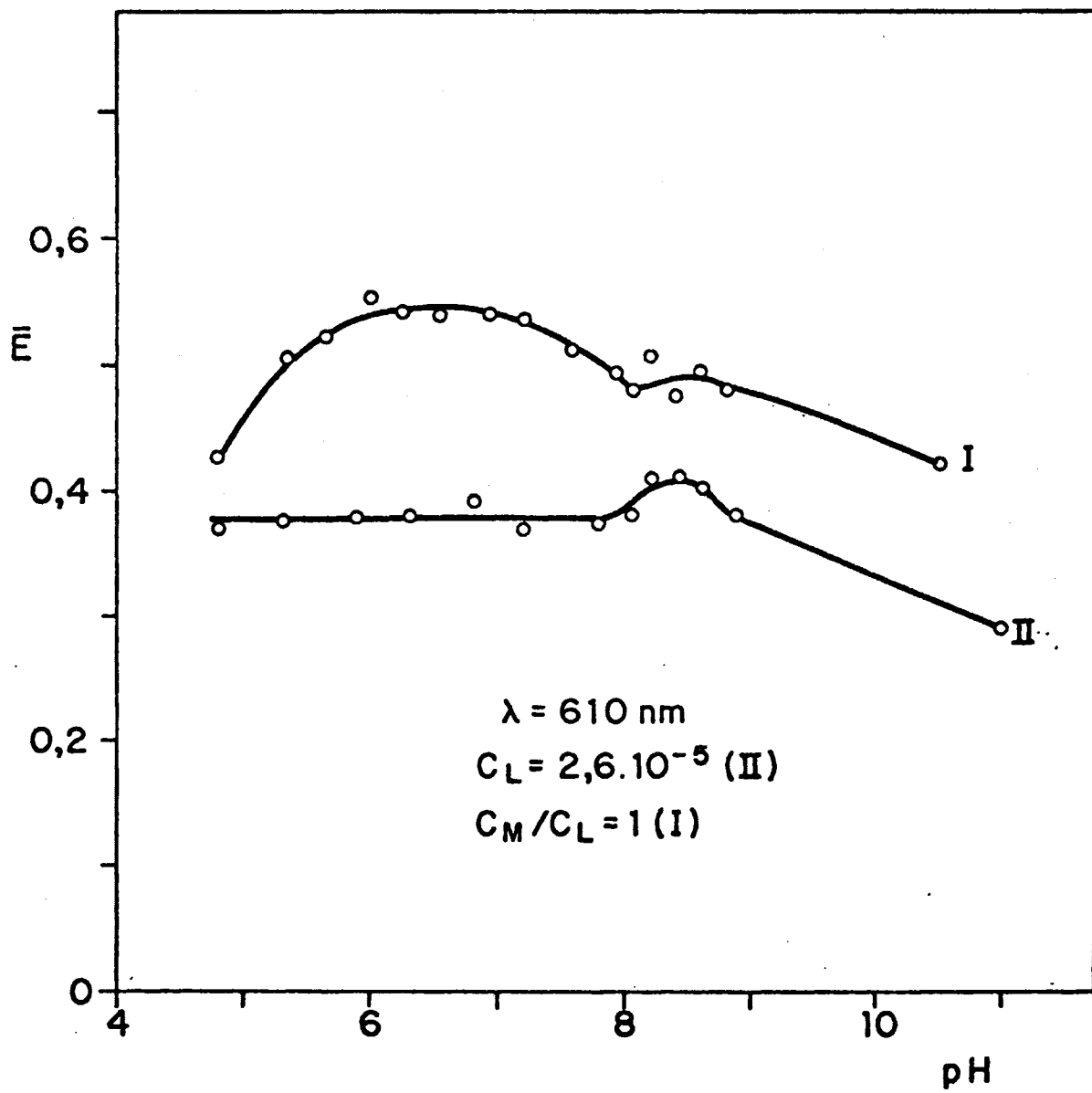


FIG. 24

pón una cantidad de Cu(II) apropiada para establecer los excesos de catión y reactivo anteriormente indicados.

Las medidas de absorbancia se realizaron a la longitud de onda de 610 nm y frente a blanco agua, comenzándose a registrar, desde el momento de mezclar, aforar y homogeneizar los matraces, repitiéndose esas medidas a intervalos de tiempo cada vez más dilatados, hasta llegar a la situación de equilibrio.

De los resultados experimentales obtenidos, puede deducirse que el complejo en exceso de catión se forma instantáneamente, observándose que aparece el color azul propio del complejo al adicionar el catión sobre el reactivo. Las medidas de absorbancia demuestran, además, que es estable durante 48 horas, si bien su absorbancia disminuye del orden del 9% desde las 6,5 horas de preparado hasta las 48 horas.

El estudio de la cinética del complejo formado en exceso de reactivo, $C_L = 2C_M$, demuestra que el complejo al igual que en el caso anterior se forma instantáneamente, y que éste es estable durante un periodo no inferior a 48 horas, si bien su absorbancia decrece en un 2%, desde las 2 horas de su preparación hasta 26 horas y en un 6% desde el momento de su preparación hasta un tiempo igual a 48 horas.

Con respecto a la influencia del orden de adición de los reactivos, al igual que en el caso del sistema Cu(II)-arsenazo III, la reacción de formación de color del sistema Cu(II)-paladiazó, no se ve afectada por cambios en el orden de adición de los reactivos. De cualquier forma, el orden de adición sistemáticamente empleado fue: tampón, paladiazó, homogeneización del medio y reactivo, perclorato sódico (para controlar la fuerza iónica), adición de Cu(II), dilución y aforado al volumen conveniente.

2.4. Verificación de la ley de Beer

Las condiciones experimentales impuestas por la

naturaleza del complejo y las características del espectrofotométrico, de rendija igual a 2 mm, nos impidieron la realización de la Ley de Beer. Para desplazar el equilibrio necesitábamos una concentración de reactivo tal, que a la longitud de onda de 610 nm, daba lugar a una absorbancia que era imposible de compensar mediante blancos de filtrado, por exceso de opacidad.

2.5. Estequiometrías de complejos

Para establecer la composición estequiométrica del complejo Cu(II)-paladiazó se aplicaron los métodos de la relación molar, variaciones continuas isomolares, método diferencial y método de la recta de Asmus.

El método de la relación de pendientes no se pudo aplicar al sistema Cu(II)-paladiazó, debido a la imposibilidad de poder medir la serie formada en exceso de reactivo a la longitud de onda de 610 nm frente a un blanco espectrofotométrico conteniendo iguales concentraciones de paladiazó que las empleadas en la formación de la serie, por las mismas razones expuestas en el apartado anterior.

2.5.1. Método de la relación molar

El método de la relación molar se llevó a cabo, preparando dos series de muestras, empleando como tampón el sistema Urotropina- ClO_4H , y manteniendo el pH óptimo de formación del complejo igual a 5,6. En la primera serie, se utilizó una concentración fija de paladiazó $C_L = 2,58 \times 10^{-5}\text{M}$ y se varió convenientemente la concentración de Cu(II), de tal forma que la relación entre concentraciones C_M/C_L , variase de 0,2 en 0,2 unidades desde 0,2 hasta 2,5, añadiendo, además, una cantidad fija y determinada de un electrolito inerte (ClO_4Na), en concentración superior a todos los componentes del sistema, con el fin de establecer una fuerza

iónica igual a 0,1. De forma análoga se preparó la segunda serie, utilizando una concentración fija y constante de Cu(II) igual a $2,58 \cdot 10^{-5} M$, y variando en este caso conveniente la concentración de paladiazó, de forma que fuese ahora la relación C_L/C_M la que variase de 0,2 en 0,2 unidades desde 0,2 hasta 2,5, e igualmente se ha adicionado una cantidad fija y determinada de ClO_4Na que establecía una fuerza iónica igual a 0,1.

Las disoluciones así obtenidas se midieron frente a un blanco de agua, en la longitud de onda de 610 nm y en un intervalo de tiempo conveniente que garantiza la consecución del estado de equilibrio.

Al representar gráficamente los valores experimentales de absorbancia, vs. relación molar C_M/C_L y C_L/C_M , se encontró que la absorbancia del reactivo en la zona de medida (610 nm), impedía determinar el punto de intersección de las dos ramas de las funciones representadas.

Por otra parte y como se deduce de la Fig. 22, la absorbancia del reactivo es muy grande en esta zona, razón por la cual, la corrección del reactivo no puede realizarse siguiendo el método de VOSBURCH y COOPER, que propone descontar la absorbancia del ligando libre, la cual se determina experimentalmente midiendo frente a agua, concentraciones de paladiazó iguales y en iguales condiciones que las empleadas en la preparación de las muestras de las series, ya que aquí no se tiene en cuenta que la concentración del reactivo ha disminuido al formar el complejo.

El error que se comete al hacer la corrección con la concentración total solamente puede resultar despreciable, cuando el reactivo absorbe poco en la zona de medida, pero es grande cuando el reactivo absorbe intensamente.

Así, para efectuar en este caso la corrección de la absorción debida al ligando libre se introduce una modificación que consiste en suponer estequiometrías hipotéticas ML , ML_2 , M_2L_3 , ..., etc. y se descuenta para cada punto experimental la absorbancia correspondiente al ligando libre, según dichas estequiometrías.

Los resultados obtenidos demuestran que cuando dicha corrección se efectúa para una relación metal/ligando 1/1 y se representan gráficamente los valores de "E" obtenidos, vs. relación molar, puede hallarse el punto de intersección por extrapolación de las dos ramas, ya que el complejo estaba moderadamente disociado.

Los resultados experimentales obtenidos al representar gráficamente la función "E", vs. C_L/C_M y C_M/C_L , se muestran en las Fig. 25 y 26 respectivamente, (la absorbancia del reactivo a la longitud de onda de medida se indica en ambos casos mediante las líneas de trazos [L]).

Se encontraron para las estequiometrías los valores de $C_L/C_M = 1$ y $C_M/C_L = 1$, lo cual demuestra la existencia de una sola especie compleja de tipo ML.

2.5.2. Método de las variaciones continuas isomolares

Para realizar el método de las variaciones continuas isomolares, se prepararon dos series de muestras manteniendo el pH óptimo del complejo (5,75), con una concentración total $C_T = 7 \times 10^{-5}M$ y $C_T = 3,5 \times 10^{-5}M$, valores calculados previamente con vistas a obtener una absorbancia máxima de 0,700 y 0,350 respectivamente. Se añadió, en ambos casos, una cantidad fija y determinada de perclorato sódico que diera una fuerza iónica total a las soluciones igual a 0,1.

Las muestras de las dos series, se prepararon utilizando soluciones equimolares de paladiazó y Cu(II), $C_M = C_L = 3,5 \times 10^{-4}M$, variando en cada caso adecuadamente los volúmenes de una y otra, de tal forma que la fracción molar de Cu(II), con respecto a la concentración molar variase de 0,1 en 0,1 unidades, y en la zona media de 0,05 en 0,05 unidades cubriendo el intervalo de unidades de fracción molar del catión comprendido entre 0,1 hasta 1.

Las soluciones así obtenidas se midieron frente a blanco de agua, a la longitud de onda de 610 nm y en un intervalo de tiempo óptimo. Las correcciones necesarias debi-

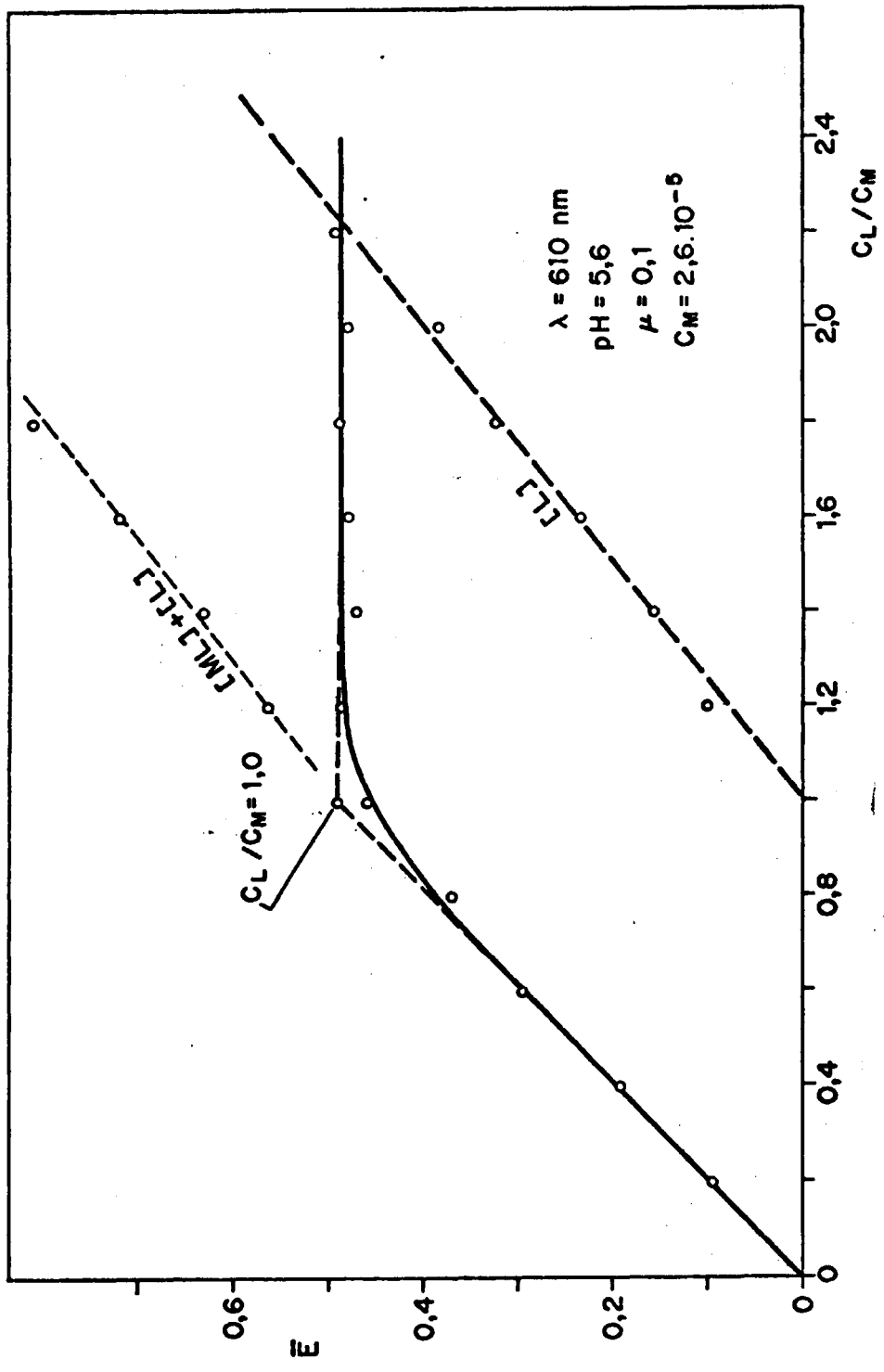


FIG. 25

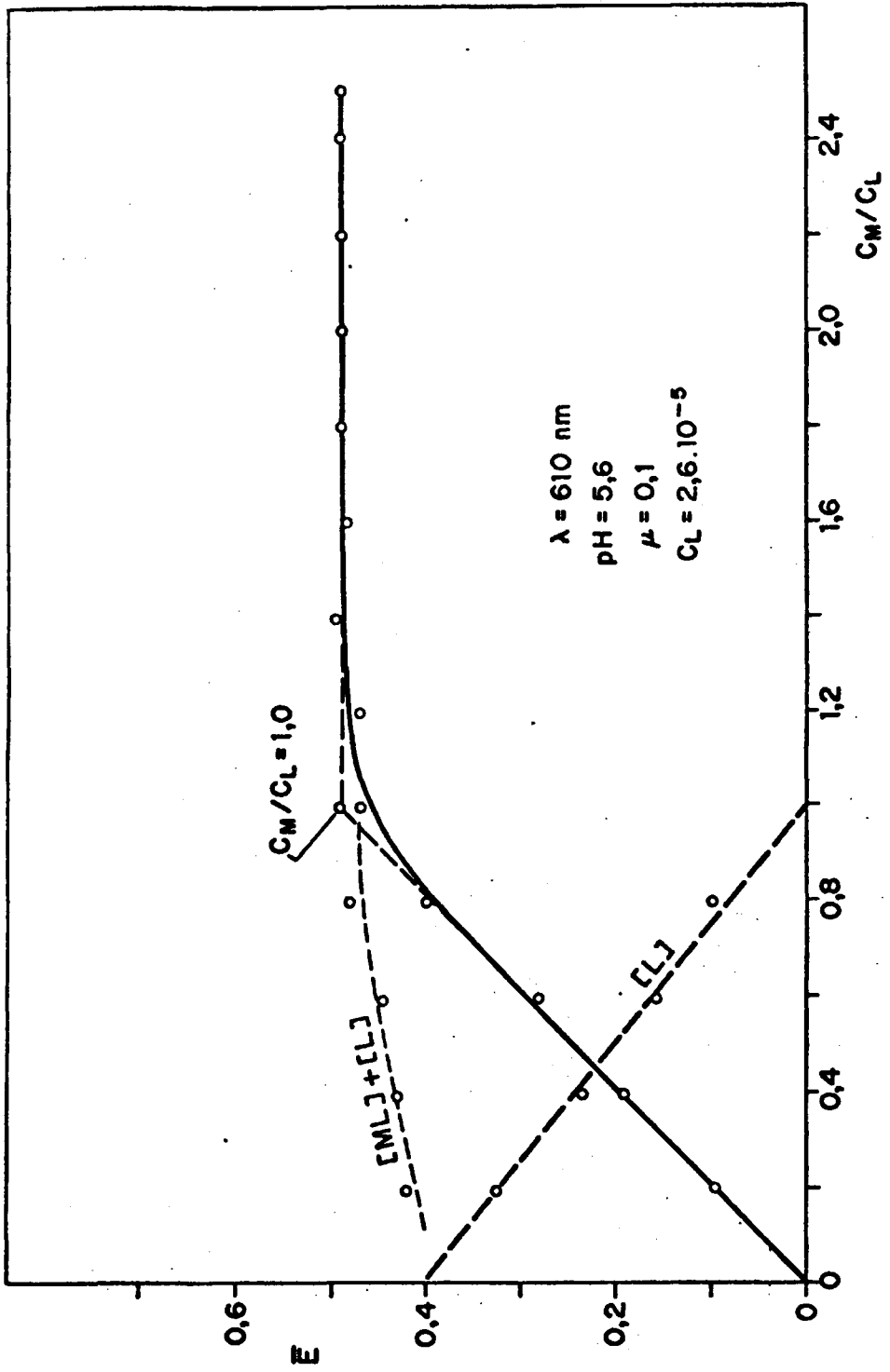


FIG. 26

das a la absorbancia del reactivo no pudieron realizarse experimentalmente descontando la absorbancia total del reactivo como propone VOBSBURH-COOPER, midiendo frente a blanco de agua concentraciones de paladiazó igual a las empleadas en la preparación de las series, en condiciones idénticas de fuerza iónica y pH.

Por tanto, las correcciones necesarias debidas a la absorbancia parásita del reactivo libre en exceso del complejo se efectuaron por cálculo y tanteos siguiendo la misma modificación empleadas en las gráficas de la relación molar, consistente en presuponer una estequiometría hipotética ML y descontar únicamente la absorbancia correspondiente a la concentración de ligando que quedaría libre en cada caso después de la formación del complejo.

Esta aproximación en el sistema Cu(II)-paladiazó, tampoco fue suficiente para la aplicación de este método, ya que cuando se supone la estequiometría hipotética, se descuenta la absorción del ligando libre en exceso que quedaría después de formar el complejo, pero no se tiene en cuenta la absorción del ligando precedente de la propia disociación del complejo, que en este sistema no es despreciable debido a la gran absorción del paladiazó a 610 nm (longitud de onda de medida del complejo) como puede observarse en la Fig. 22.

No obstante, y tratando de obtener valores más precisos, se ha ensayado el tanteo de otra modificación, que permite realizar una corrección más exacta, consistente en descontar para cada muestra la absorción correspondiente al ligando libre en solución, procedente, tanto del exceso añadido, como de la disociación del complejo, para lo cual, se supone una estequiometría hipotética ML, y a partir de las concentraciones de Cu(II) y paladiazó empleadas en la preparación de cada muestra y con la constante de equilibrio del sistema (calculadas a partir de los datos experimentales obtenidos en las gráficas de la relación molar), se calcula matemáticamente, la concentración en equilibrio de ligando libre en cada muestra descontando así para cada

punto la absorbancia del reactivo.

Al representar los valores de la absorbancia del complejo, así obtenidos, vs. la relación molar del Cu(II), se encontró que el complejo era de estabilidad moderada (grado de disociación igual a 0,28 para $C_T = 7,0 \times 10^{-5}M$ y 0,10 para $C_T = 3,5 \times 10^{-5}M$, dada la poca diferencia de absorción, entre reactivo y complejo, existe una inversión en el valor del grado de disociación del complejo, como se deriva de la imprecisión existente en la extrapolación para $C_T = 3,5 \cdot 10^{-5}M$, ya que la función no pasa por el origen. Así el valor $\alpha = 0,10$ no puede considerarse como correcto), por tanto, para la determinación de la relación estequiométrica tuvieron que ser extrapoladas las dos ramas de las funciones representadas y hallar el punto de corte entre ellas.

Se encontró en ambos casos, que la absorbancia de las disoluciones es máxima, cuando la fracción molar del Cu(II), con respecto a la concentración molar total es igual a 0,5 ($X_m = 0,5$), que corresponde a la relación estequiométrica 1:1 (complejo de tipo ML).

En las Fig. 27-A y 27-B se representan los resultados experimentales obtenidos, una vez efectuadas las correcciones correspondientes, antes indicadas, para $C_T = 7,0 \times 10^{-5}M$ y para $C_T = 3,5 \times 10^{-5}M$, respectivamente, así como los datos experimentales obtenidos y la absorbancia del reactivo a la longitud de onda de medida (líneas de trazos [L]). En las tablas VIII y IX se incluyen para las dos series ensayadas de concentraciones $C_T = 7,0 \times 10^{-5}M$ y $C_T = 3,5 \times 10^{-5}M$, respectivamente, la cantidad de ligando libre (valores calculados) y la absorbancia del mismo a la longitud de onda de 610 nm.

2.5.3. Método diferencial

Para la aplicación del método diferencial al sistema Cu(II)-paladiazó, se comenzó registrando el espectro de absorción del complejo formado en exceso de reactivo

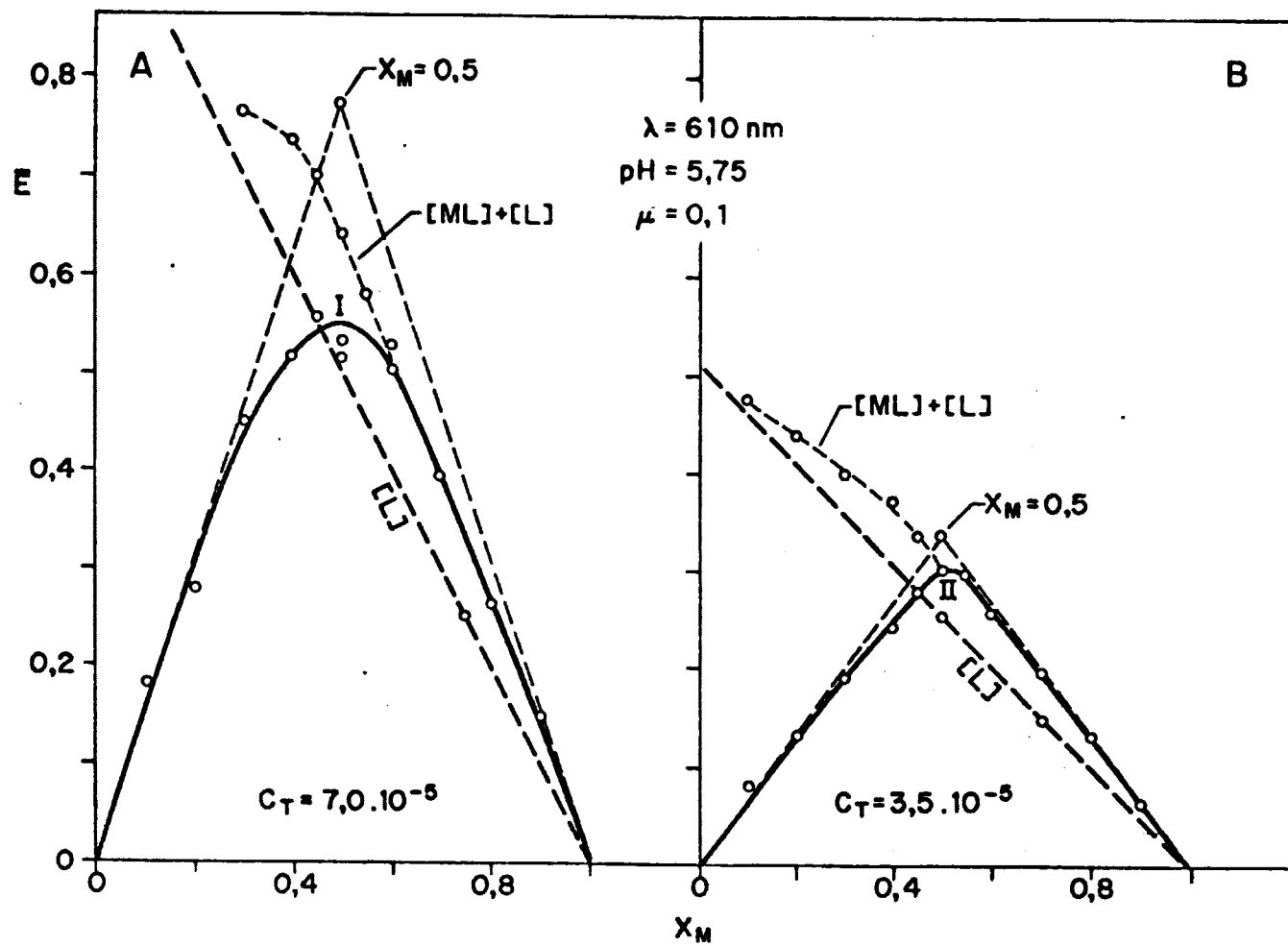


FIG. 27

TABLA VIII

Cálculo de la concentración de ligando libre en equilibrio
para $C_T = 7,0 \cdot 10^{-5} M$

$X_M = \frac{C_M}{C_M + C_L}$	C_L	C_M	[ML] (a)	[L] (b)	(c) $E_{[L]}^{610}$
0,1	$6,3 \cdot 10^{-5}$	$0,7 \cdot 10^{-5}$	$0,7 \cdot 10^{-5}$	$5,6 \cdot 10^{-5}$	0,810
0,2	$5,6 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	0,609
0,3	$4,9 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	0,306
0,4	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$2,63 \cdot 10^{-5}$	$1,57 \cdot 10^{-5}$	0,221
0,45	$3,85 \cdot 10^{-5}$	$3,15 \cdot 10^{-5}$	$2,86 \cdot 10^{-5}$	$0,99 \cdot 10^{-5}$	0,143
0,5	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$2,96 \cdot 10^{-5}$	$0,54 \cdot 10^{-5}$	0,078
0,55	$3,15 \cdot 10^{-5}$	$3,85 \cdot 10^{-5}$	$2,86 \cdot 10^{-5}$	$0,29 \cdot 10^{-5}$	0,042
0,6	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$2,63 \cdot 10^{-5}$	$0,17 \cdot 10^{-5}$	0,024
0,7	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$4,9 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	---	---
0,8	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$5,6 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	---	---
0,9	$0,7 \cdot 10^{-5}$	$6,2 \cdot 10^{-5}$	$0,7 \cdot 10^{-5}$	---	---

(a) Calculado para cada punto según la expresión:

$$K_{1,1} = \frac{(C_L - [ML]) (C_M - [ML])}{[ML]}$$

(b) Calculado para cada punto mediante la suposición

$$[L] = C_L - [ML]$$

(c) Para el cálculo de $E_{[L]}^{610}$, se ha utilizado como coeficiente de extinción del reactivo, el valor medio $E_{[L]}^{610} \bar{\epsilon} = 1,45 \cdot 10^4 \text{ cm}^2 \text{ mmoles}^{-1}$, obtenido para el paladiazó en dicho medio (pH = 5,8).

- 142 -
TABLA IX

Cálculo de la concentración de ligando libre en equilibrio
para $C_T = 3,5 \cdot 10^{-5} M$

$X_M = \frac{C_M}{C_M + C_L}$	C_L	C_M	[ML] (a)	[L] (b)	(c) E_{610}
0,1	$3,15 \cdot 10^{-5}$	$0,35 \cdot 10^{-5}$	$0,35 \cdot 10^{-5}$	$2,80 \cdot 10^{-5}$	0,396
0,2	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$0,7 \cdot 10^{-5}$	$0,7 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	0,304
0,3	$2,45 \cdot 10^{-5}$	$1,05 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-5}$	$1,45 \cdot 10^{-5}$	0,210
0,4	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$0,9 \cdot 10^{-5}$	0,130
0,45	$1,92 \cdot 10^{-5}$	$1,67 \cdot 10^{-5}$	$1,26 \cdot 10^{-5}$	$0,41 \cdot 10^{-5}$	0,059
0,5	$1,75 \cdot 10^{-5}$	$1,75 \cdot 10^{-5}$	$1,67 \cdot 10^{-5}$	$0,08 \cdot 10^{-5}$	0,011
0,55	$1,67 \cdot 10^{-5}$	$1,92 \cdot 10^{-5}$	---	---	---
0,6	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	---	---	---
0,7	$1,05 \cdot 10^{-5}$	$2,45 \cdot 10^{-5}$	---	---	---
0,8	$0,7 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	---	---	---
0,9	$0,35 \cdot 10^{-5}$	$3,15 \cdot 10^{-5}$	---	---	---

(a) Calculado para cada punto, según la expresión:

$$K_{1,1} = \frac{(C_L - [ML]) (C_M - [ML])}{[ML]}$$

(b) Calculado para cada punto mediante la suposición

$$[L] = C_L - [ML]$$

(c) Para el cálculo de $E_{[L]}^{610}$, se ha utilizado como coeficiente de extinción del reactivo, el valor medio $E_{[L]}^{610} = 1,45 \cdot 10^4 \text{ cm}^2 \text{ mmoles}^{-1}$, obtenido para el paladiazó en dicho medio (pH = 5,8).

$C_L = 5C_M$, en medio Urotropina- ClO_4H de $\text{pH} = 5,8$ y empleando como reactivo correspondiente al exceso libre de paladiazó, calculada para una relación hipotética 1:1 (catión/ligando).

El espectro de absorción así obtenido se comparó con el espectro de absorción del complejo Cu(II) -paladiazó, registrado en condiciones de exceso de catión $C_M = 5C_L$ prestando especial atención correspondiente proporcionalidad entre sus máximos.

Los resultados obtenidos, Fig. 28-I y 28-II ($C_L = 5C_M$ y $C_M = 5C_L$, respectivamente), muestran que existe una gran similitud entre estos dos espectros, obteniéndose para los mismos, además, coeficientes de extinción molar a las longitudes de onda máxima y óptima, prácticamente idénticos ($\epsilon_{(I)}^{570} = 3,1 \times 10^4$; $\epsilon_{(II)}^{570} = 3,1 \times 10^4$; $\epsilon_{(I)}^{610} = 2,1 \times 10^4$; $\epsilon_{(II)}^{610} = 2,2 \times 10^4 \text{ cm}^2 \text{ mmol}^{-1}$, lo que hizo que no fuera necesario probar otras estequiometrías, ya que quedaba así demostrada la existencia de una sola especie compleja del tipo ML.

Los resultados obtenidos por este método, concuerdan con los obtenidos anteriormente por los métodos de la relación molar y variaciones continuas isomolares.

2.5.4. Método de las rectas

Los resultados experimentales obtenidos al aplicar al sistema Cu(II) -paladiazó el método de la relación molar, en la serie en la que se mantiene fija la concentración de Cu(II) (C_M) y se varía la concentración del reactivo (C_L) (Fig. 25), han sido utilizados adicionalmente para obtener más información acerca de la naturaleza estequiométrica de posibles especies complejas en el sistema considerado, realizando para ello el tratamiento de dichos datos y resultados por el método de las rectas (ASMUS).

La aplicación del método de Asmus, a los datos experimentales de la Fig. 25, se reproduce en la tabla X, representándose gráficamente estos datos (funciones $1/E$, vs. $1/v^n$) en la Fig. 29.

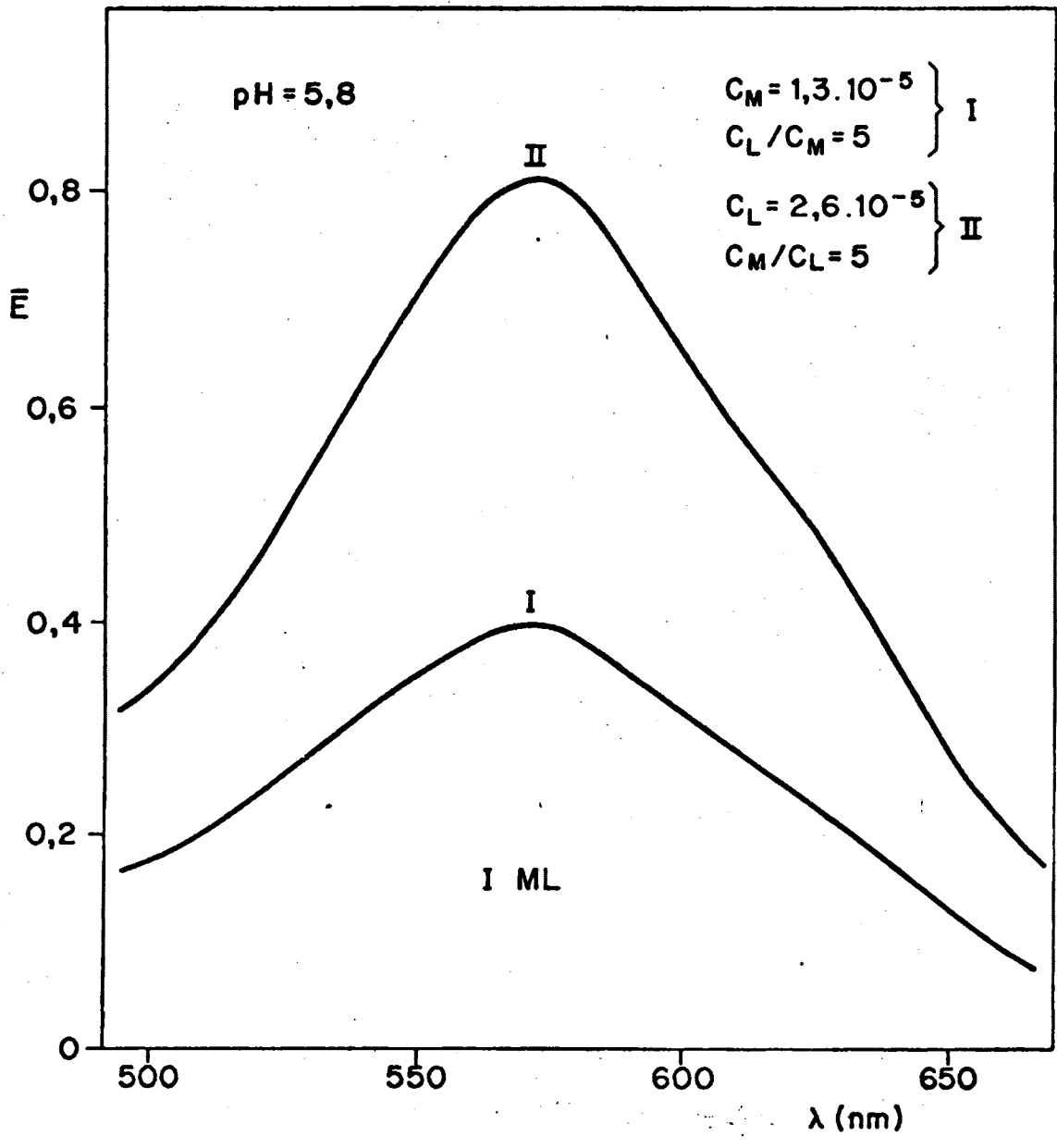


FIG. 28

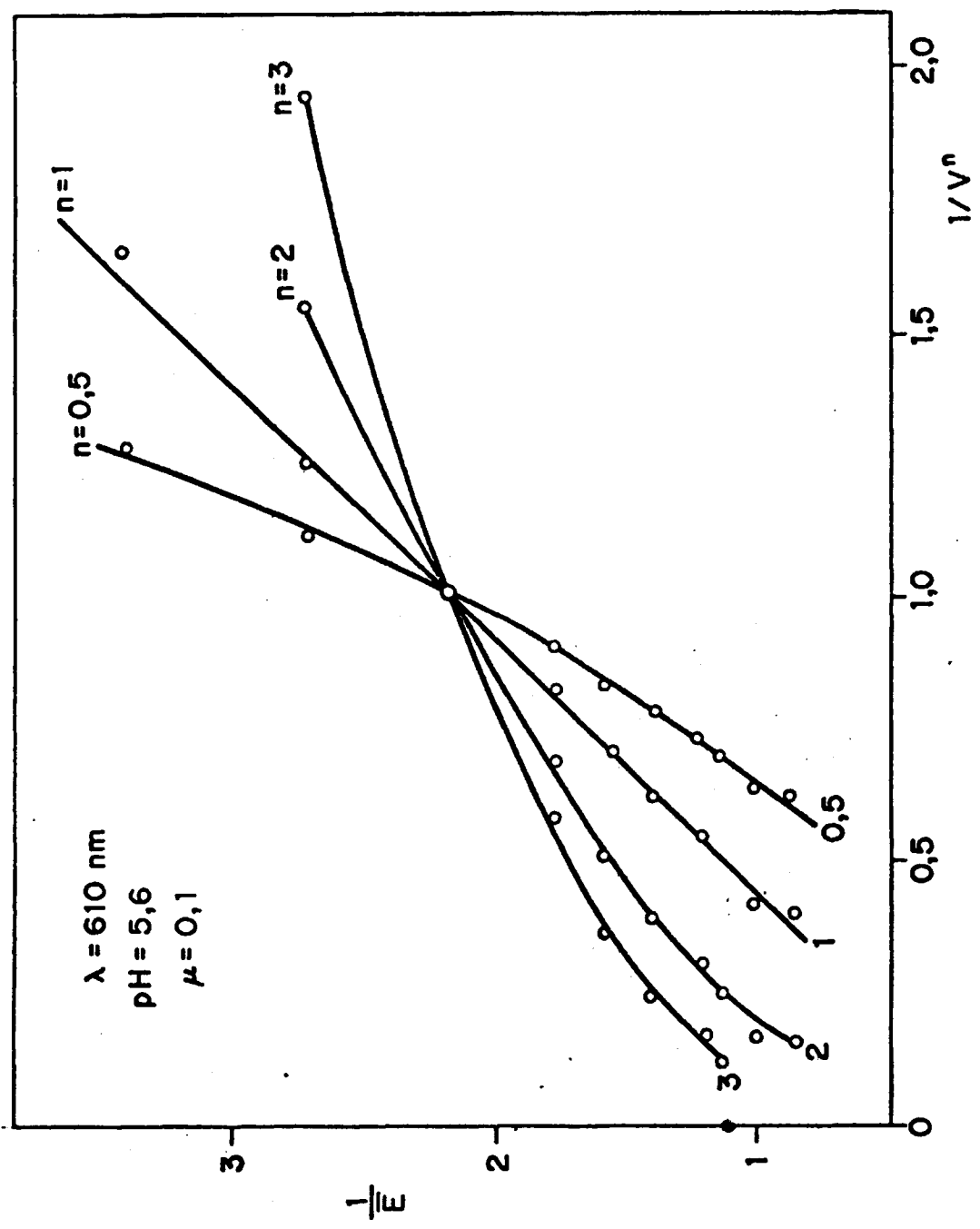


FIG. 29

TABLA X

Aplicación del método de las rectas al estudio de la estequiometría del complejo paladiazo-Cu(II)
($C_M = \text{fijo} = 2,58 \cdot 10^{-5}$; $C_L = \text{variable}$; $\lambda = 610 \text{ nm}$)

ml Paladiazo (V)	$1/v^n$				\bar{E}	$\frac{1}{\bar{E}}$
	n=0,5	n=1	n=2	n=3		
0,6	1,29	1,66	2,77	4,62	0,295	3,38
0,8	1,12	1,25	1,56	1,95	0,330	2,7
1	1	1	1	1	0,460	2,17
1,2	0,91	0,83	0,69	0,83	0,565	1,77
1,4	0,84	0,71	0,51	0,36	0,632	1,58
1,6	0,79	0,62	0,39	0,24	0,720	1,39
1,8	0,74	0,53	0,31	0,17	0,810	1,23
2	0,70	0,50	0,25	0,12	0,880	1,14
2,4	0,64	0,42	0,17	0,07	0,980	1,02
2,5	0,63	0,40	0,16	0,06	1,155	0,86

La interpretación de los resultados obtenidos, de acuerdo con las disquisiciones hasta aquí realizadas, parecen indicar que, en este caso, en el sistema considerado Cu(II)-paladiazo, se forma un solo complejo de estequiometría ML, resultados que concuerdan con los obtenidos anteriormente por los métodos de la relación molar, de las variaciones continuas isomolares y diferencial.

2.6. Cálculo de las constantes aparentes de formación del complejo

El valor de las constantes aparentes de inestabilidad, del complejo Cu(II)-paladiazo, se calculó a partir de las gráficas de la relación molar, variaciones continuas isomolares y mediante el método de las absorciones propor-

cionales, encontrándose un valor promedio de pK , calculado a partir de los diferentes valores obtenidos, incluido en la tabla XI.

A partir de las gráficas de la 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 (de saturación) del mismo, cuando se mide un exceso de catión (Fig. 26), o un exceso de ligando (Fig. 25).

Utilizando los valores obtenidos en cada gráfica se calcularon las concentraciones respectivas de complejo, catión y ligando libres en el punto estequiométrico, y sustituyendo de dichos valores en la ley de acción de masas, se obtuvieron para las constantes de formación los valores que se incluyen en la tabla XI.

A partir de la gráfica de las variaciones continuas isomolares, (para $C_T = 7 \times 10^{-5}M$) se calculó el grado de disociación del complejo y la constante de inestabilidad del mismo, realizando la extrapolación de las porciones rectas de las dos ramas de la función representada, hasta alcanzar el punto de intersección de ambas, hallando así la absorbancia que se tendría en el caso hipotético de que el grado de disociación del complejo fuese cero. Sustituyendo valores y haciendo el cálculo correspondiente se calculó el valor de la constante del complejo que se encuentra reseñado en la tabla XI, el cual concuerda razonablemente con los obtenidos por el método de la relación molar.

A partir de los resultados experimentales obtenidos por aplicación del método de las variaciones continuas isomolares y podemos hallar nuevamente el valor de la constante de formación del complejo utilizando el método de BANERJI-DEY. Como, evidentemente, la constante de equilibrio correspondiente al complejo ML, es la misma para ambos sistemas representados de $C_T = 7,0 \times 10^{-5}M$ y $C_T = 3,5 \times 10^{-5}M$, para cada valor de absorbancia " \bar{E} " obtenida por intersección de una recta paralela al eje de abscisas, a las dos rectas de la disoluciones en cuestión, podemos aplicar a ca

da función la ley de acción de masas e igualar el valor de "K" ya que [ML] es igual para ambas series, con lo que hallaríamos la cantidad de complejo formado, calculando las concentraciones de catión y ligando libres en el equilibrio y sustituyendo estos valores en la ley de acción de masas, obtendríamos el valor de la constante de equilibrio.

Los resultados obtenidos se incluyen en la tabla XI.

Finalmente se determinó el valor de la constante del complejo aplicando el método de las absorciones proporcionales propuesto por BUDESINSKY para la aplicación del cual se determinó la proporcionalidad existente entre E_2/E_1 , de dos muestras del complejo, con concentraciones molares de $2 \times 10^{-5}M$ y $1 \times 10^{-5}M$ respectivamente. Cada par de muestras se preparó a tres valores de pH (5,5; 5,75 y 6) en medio Urotropina- ClO_4H y con una fuerza iónica 0,1 preestablecida con ClO_4Na .

Las medidas de la absorbancia se efectuaron frente a un blanco de reactivo, que contuviese la misma concentración total de paladiazó que la empleada en la preparación de las muestras.

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 XI, 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 éxito mayor a complejos más débiles de $pK < 6$, puesto que la diferencia existente entre los valores de la relación E_2/E_1 para complejos más fuertes son tan pequeños, que el mínimo error experimental (bien sea personal o de instrumentación) ocasiona una diferencia notable en el valor del pK; de todas formas, el mayor error cometido en nuestro caso, se deriva de la gran absorbancia parásita que muestra el paladiazó en la zona de medida y la poca diferencia existente entre las absorbancias del complejo y reactivo. Así, al medir el complejo frente a la concentración total del reactivo empleada en la

- 149 -

TABLA XI

Cálculo de los valores del pK del sistema paladiazó-Cu(II),
en medio Urotropina -ClO₄H a $\mu = 0,1$

METODO EMPLEADO	CONDICIONES	CONCENTRACIONES EMPLEADAS	pH	pK
Relación molar	C_M/C_L	$C_M = \text{variable}$ $C_L = 2,58 \cdot 10^{-5} M$	5,6	6,0
Relación molar	C_L/C_M	$C_L = \text{variable}$ $C_M = 2,58 \cdot 10^{-5} M$	5,6	6,0
Variaciones continuas Isomolares	$C_M + C_L = C_T$ $C_T = \text{const.}$	$C_T = 7,0 \cdot 10^{-5} M$	5,75	5,4
Variaciones continuas Isomolares	$C_L + C_M = C_T$ $C_T = \text{const.}$	$C_T = 7,0 \cdot 10^{-5} M$ $C_T = 3,5 \cdot 10^{-5} M$	5,75	5,6
Absorciones proporcionales	$C_M = C_L$	$C_M = 1.10^{-5} M$ $C_M = 2.10^{-5} M$	5,5	6
Absorciones proporcionales	$C_M = C_L$	$C_M = 1.10^{-5} M$ $C_M = 2.10^{-5} M$	5,75	6,9
Absorciones proporcionales	$C_M = C_L$	$C_M = 1.10^{-5} M$ $C_M = 2.10^{-5} M$	6	5,5
Absorciones proporcionales	$C_M = 5C_L$	$C_L = 1.10^{-5} M$ $C_L = 2.10^{-5} M$	5,5	>8,6
Absorciones proporcionales	$C_M = 5C_L$	$C_L = 1.10^{-5} M$ $C_L = 2.10^{-5} M$	5,75	>7,8
Absorciones proporcionales	$C_M = 5C_L$	$C_L = 1.10^{-5} M$ $C_L = 2.10^{-5} M$	6	5,0

(a) $p\bar{K} \pm 3S = 5,6 \pm 1,2$

(a) En el cálculo del $p\bar{K}$ se ha rechazado el valor 6,9 obtenido por el método de absorciones proporcionales, según el criterio de rechazo 4 d.

NOTA: La gran imprecisión obtenida en el valor del pK, se deriva de la gran similitud existente entre los espectros del sistema paladiazó -Cu(II) y paladiazó, así como de la proximidad de los valores de sus coeficientes de extinción molar.

150

preparación de las muestras, las absorbancias E_1 y E_2 correspondientes al sistema Cu(II)-Paladiazó, vendrán afectadas por la absorbancia del paladiazó, tanto más cuanto mayor sea la concentración de éste empleada.

No obstante y tratando de obtener valores más precisos, se preparó otra serie de muestras pares en la que se empleó una concentración de paladiazó igual a $1 \times 10^{-5}M$ y $2 \times 10^{-5}M$ (C_{L1} y C_{L2} respectivamente) y una concentración de Cu(II) con un exceso igual a $5C_L$ en cada caso.

Asumiendo que el complejo es de tipo 1/1, (hecho comprobado), es posible leer en la tabla igualmente propuesta por el autor, que relaciona el logaritmo de la constante con las medidas de las absorbancias E_2/E_1 , ya que éstas a su vez, dependen de las concentraciones C_{L2} y C_{L1} empleadas.

Los resultados aquí obtenidos, expuestos en la tabla XI, tampoco eran concordantes entre sí, y se desviaban más que los obtenidos por otros métodos, por idénticas razones a las anteriormente expuestas.

3. SISTEMA PALADIAZO-Ca(II)

3.1. *Espectros de absorción*

Como ya se indicó en el apartado III.2.3. el Ca(II), forma con el paladiazó un complejo de color azul o azul violeta en medio Urotropina- ClO_4H o amónico-amoniaco, si bien se originaba un cambio más brusco en el color del paladiazó, cuando el sistema tamponante empleado era amónico-amoniaco.

Los estudios espectrofotométricos del sistema se iniciaron registrando el espectro de absorción del reactivo, barriendo la zona espectral comprendida entre 450 y 800 nm en medio amónico-amoniaco de pH igual a 11 y medido frente a blanco espectrofotométrico de agua.

Los resultados experimentales obtenidos demostraron que la longitud de onda a la cual el reactivo absorbe con un máximo de intensidad, es la de 550 nm, no exhibiendo

el máximo secundario a 630 nm, -característico del reactivo puro en medios ácidos- que desaparece a pH superiores a 9, Fig. 30-A; espectro I. En este mismo medio, y a igual pH, el reactivo forma con el Ca(II), en exceso de catión, un complejo de color azul cuyo espectro de absorción, muestra un desplazamiento batocrómico, con respecto al reactivo de 40 nm dando un máximo de absorción en la zona de longitud de onda de 595 nm.

La Figura 30-A muestra los espectros de absorción del complejo, registrados en exceso de catión $C_M = 2,5C_L$ (espectro II), $C_M = 5C_L$ (espectro III), $C_M = 10C_L$ (espectro IV), respectivamente, y medidos frente a blanco de agua.

Posteriormente y con el fin de intentar preestablecer una fuerza iónica constante en el sistema se registraron los espectros del reactivo y del complejo, en iguales condiciones que los anteriormente expuestos, pero añadiendo una cantidad fija y determinada de un electrolito inerte (ClO_4Na), en mucho mayor concentración que cualquiera de los componentes del sistema, estableciendo una fuerza iónica total en la solución igual a 0,1. Las soluciones así preparadas se midieron frente a un blanco de agua.

La Fig. 30-B, muestra el espectro del reactivo (I) y los espectros del complejo en excesos de catión de 2,5(II), 5(III) y 10(IV), respectivamente.

Los resultados experimentales obtenidos demostraron, que a este valor de fuerza iónica. el complejo no se forma, o se forma en muy pequeña proporción, dependiendo del exceso de catión ensayado (relación C_M/C_L), observándose que para un exceso de 10 el desplazamiento batocrómico es muy pequeño, prácticamente nulo para un exceso de 5, y nulo cuando éste es de 2,5.

Del examen de todas las experiencias hasta aquí realizadas se infieren los siguientes hechos:

- a) Que la longitud de onda de medida a emplear sistemáticamente para experiencias posteriores de determinación de pH óptimo, estequiometría del complejo, etc. no convenirá que sea aquella en la cual el complejo absorbe con

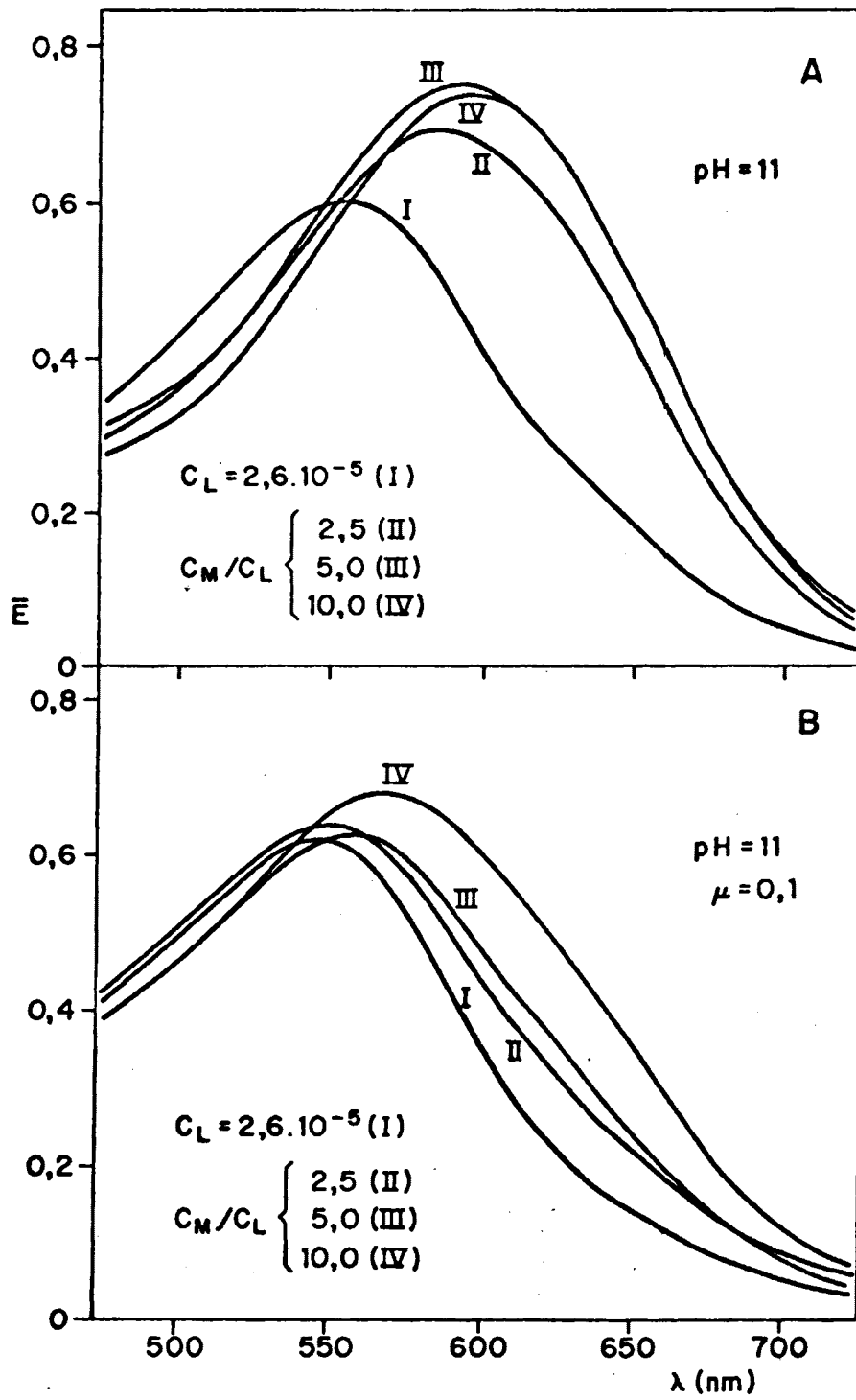


FIG. 30

un máximo de intensidad (595 nm), sino la longitud de onda óptima (630 nm), donde el complejo y el reactivo muestran mayor diferencia de absorción, y en la que, por otra parte, se observa una ligera absorción, más baja, para el reactivo. No obstante se han efectuado las correcciones necesarias, relativas a la absorción propia del reactivo en esta zona, cuando ello ha sido necesario.

- b) El estudio previo, de la influencia de la fuerza iónica del medio sobre la formación del complejo indica una dependencia muy crítica entre el grado de formación del complejo en función de la fuerza iónica, lo que parece indicar que la constante de formación del complejo es de pequeña magnitud (complejo débil). Este hecho ha de ser tenido muy en cuenta, tanto para la realización de todo el estudio espectrofotométrico, como para el estudio complexométrico del sistema, según se irá especificando oportunamente.

3.2. *Influencia del pH*

Con la información, que de la realización de los ensayos previos se tenía sobre la reacción que tiene lugar en este sistema, y con objeto de variar y controlar con mayor precisión la zona óptima de formación del complejo, se procedió a estudiar el mismo en medios de distinto pH; para lo cual se prepararon una serie de muestras en exceso de catión ($C_M = 5C_L$), en medio amónico-amoniaco, cubriendo la zona de pH comprendida entre 9 y 11,3, (el límite inferior venía dado por las propiedades del reactivo, ya que a pH inferiores a 9, el paladiazo muestra un máximo de absorción secundario de 630 nm que constituye precisamente la longitud de onda elegida para el estudio del complejo y el límite superior por la propia capacidad de tamponamiento del sistema empleado).

Las muestras así preparadas se midieron a la lon-

gitud de onda de 630 nm y frente a un blanco de agua. De los resultados experimentales así obtenidos, se observa que el complejo muestra un máximo de absorción, en la zona de pH comprendida entre 10,7 y 11,3. Fig. 31-I.

Por todo lo expuesto, se utilizó para la realización de todas las experiencias posteriores un pH igual a 10,8 (ya que este pH -óptimo para la formación del complejo- el sistema amónico-amoniaco tiene una considerable capacidad tamponante).

3.3. *Influencia de la fuerza iónica*

Para realizar el estudio de la influencia de la fuerza iónica en el sistema paladiazó-Ca(II), se prepararon una serie de muestras en exceso de catión ($C_M = 5C_L$), en medio amónico-amoniaco, manteniendo en todas ellas el pH óptimo de formación del complejo (pH = 10,8), añadiendo cantidades variables de ClO_4Na , en concentración superior a todas las especies iónicas existentes, preestableciendo así una fuerza iónica total variable desde 5×10^{-3} hasta 10^{-1} . Las muestras así preparadas se midieron a la longitud de onda de 630 nm y frente a un blanco de agua.

De los resultados experimentales obtenidos, al representar E , vs. μ , se observa que, efectivamente, a menor fuerza iónica menor disociación y, por tanto, mayor absorbancia, Fig. 31-II; sin embargo, en la misma gráfica también puede observarse, que para fuerzas iónicas $\leq 10^{-2}$, la absorbancia del complejo varía relativamente poco con la misma.

Por todo lo expuesto, y con vistar a la realización de estudios posteriores se elige para el sistema Ca(II)-paladiazó una cantidad de ClO_4Na tal, que preestablezca a la solución de una fuerza iónica total igual a 10^{-2} .

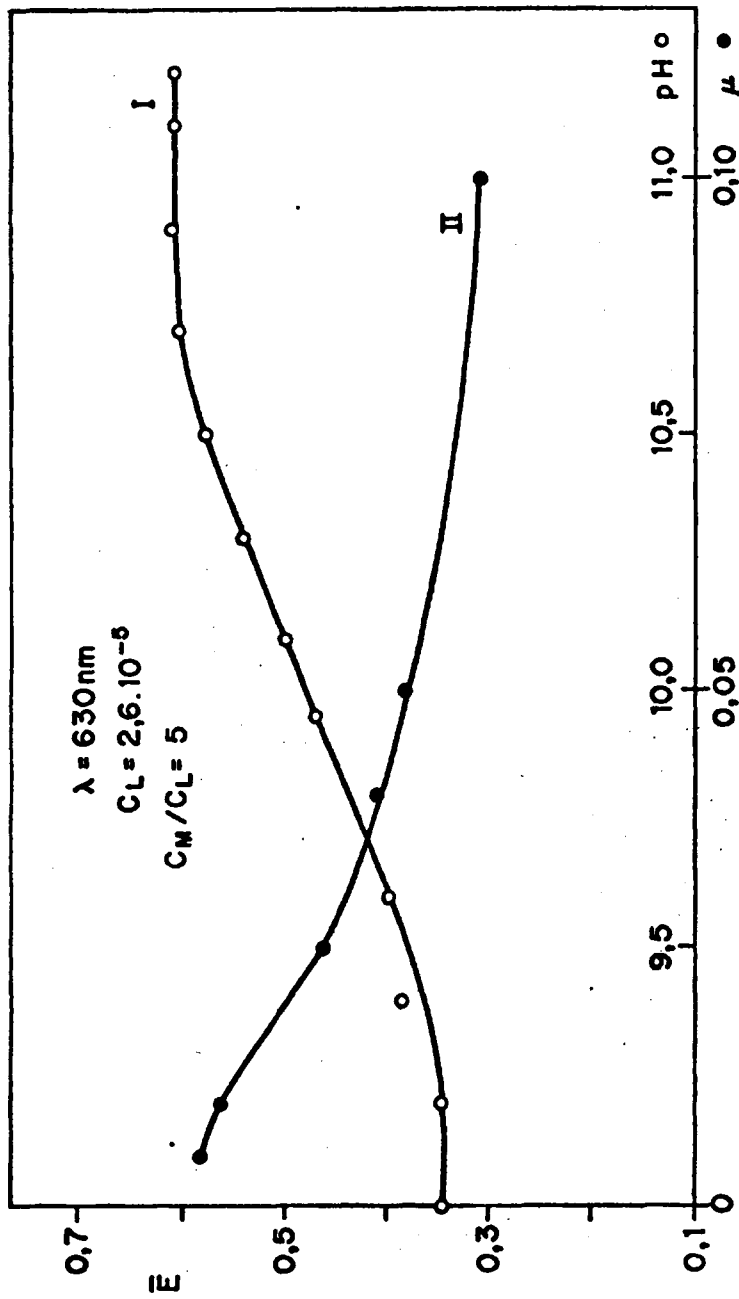


FIG. 31

3.4. *Características cinéticas e influencia del orden de adición de los reactivos*

El estudio cinético de la reacción de formación del color se efectuó preparando dos muestras del complejo, una en exceso de catión ($C_M = 5C_L$) y otra en exceso de reactivo ($C_L = 5C_M$).

La técnica experimental seguida ha consistido en mezclar en matraces aforados de 10 ml, soluciones de los reactivos en cuestión, que contenían previamente los ingredientes necesarios para establecer el medio tampón apropiado, adicionando entonces previa homogeneización del reactivo, del ClO_4Na y del medio tampón, una cantidad de $Ca(II)$, que estableciera los excesos de catión y ligando anteriormente indicados.

Las medidas de absorbancia, se realizaron a la longitud de onda de 630 nm y frente a blanco de agua, comenzándose a registrar desde el momento de mezclar, aforar y homogeneizar los matraces, repitiendo dichas medidas a intervalos de tiempo progresivamente más dilatados hasta llegar a una situación de equilibrio.

De los resultados experimentales obtenidos puede deducirse que el complejo en exceso de catión, se forma instantáneamente, observándose que aparece el color azul propio del complejo, al adicionar el $Ca(II)$ sobre el paladio.

Las medidas de absorbancia demostraron, además, que el complejo es estable durante un periodo de tiempo igual a 25 horas, si bien su absorbancia aumenta en un 7,2%, desde recién preparado hasta dicho periodo.

El estudio de la cinética de formación del complejo en exceso de ligando, demuestra -al igual que en el caso anterior- que el complejo se forma también instantáneamente y que se establece en un periodo no inferior a 25 horas, si bien su absorbancia aumenta en este caso en un 21%, desde recién preparado hasta las 25 horas, manteniéndose la absorbancia prácticamente constante dentro del intervalo de tiem

po comprendido entre el momento de su preparación y las 6 primeras horas.

Esta diferencia en el mayor aumento de absorbancia en el caso de formación de complejo en exceso de reactivo con respecto a la formación del mismo en exceso de catión se debe al exceso de paladiazo libre, ya que la realización de un estudio cinético del reactivo, mantenido en iguales condiciones que las del complejo, demostró que también éste aumentaba su absorbancia en un 30%, desde recién preparado hasta transcurrido un periodo de 25 horas, manteniéndose constante su absorbancia en el periodo de tiempo comprendido dentro de las 6 horas primeras. Debe tratarse en ambos casos, evidentemente, de un mismo fenómeno consistente en el lento establecimiento de los equilibrios de protólisis del reactivo.

Con respecto a la influencia del orden de adición de los reactivos, se ha observado que la reacción de formación del complejo paladiazo Ca(II), no se ve afectada por el cambio en el orden de adición de los mismos. Sin embargo, se ha empleado por sistema en todas nuestras experiencias el orden de adición siguiente: tampón, paladiazo, perclorato sódico y Ca(II). En cuanto al orden seguido en las operaciones, una vez adicionados los reactivos, ha sido el siguiente: aforado con agua destilada, homogeneización manual y medida de la absorbancia correspondiente a un tiempo adecuado.

3.5. Verificación de la ley de Beer

Para verificar el rango de concentraciones, en el cual el complejo se ajusta a la ley de Beer, se preparó una serie de muestras en matraces aforados de 10 ml desde 0,2 hasta 2 p.p.m. ($C = \mu\text{g Ca/ml}$), utilizando en todos ellos un exceso constante de paladiazo ($C_L = 3C_M$) siendo C_M la mayor concentración de Ca(II) empleada. Esta concentración fue calculada para una absorbancia teórica aproximada a 1,1,

con un coeficiente de extinción molar aparente igual a $2,1 \times 10^4 \text{ mmoles}^{-1} \text{ cm}^2$ obtenido por otros métodos.

Las medidas de absorbancia de las soluciones así obtenidas, se hicieron a la longitud de onda de 630 nm, a pH, fuerza iónica e intervalos de tiempo óptimos, empleando como blanco, una solución de paladiazó en iguales condiciones y con concentración total del mismo en cantidades iguales a las empleadas en la preparación de las muestras ($C_L = 1,5 \times 10^{-4} \text{ M}$).

Al representar las absorbancias de las muestras así obtenidas, vs. concentración de Ca(II), se encontró que la función representada no pasaba por el origen y que el complejo se ajusta a la ley de Beer en el rango de concentraciones probadas desde 0,2 hasta 2 p.p.m. (Fig. 32).

El hecho de que la función representada no pase por el origen, nosotros lo interpretamos suponiendo que es debido al error que se comete al filtrar la serie de muestras frente a un blanco constante, que contiene igual cantidad de reactivo, que la empleada en la preparación de las muestras, (pues no se tiene en cuenta que la concentración total de paladiazó en la muestra disminuye en forma variable, para formar el complejo, según el valor particular C_M de cada muestra).

Este error es tanto mayor cuanto mayor sea la absorbancia del reactivo en la zona de medida. Para el sistema paladiazó-Ca(II), la absorción del paladiazó en la zona de 630 nm es elevada, como puede observarse en la Fig. 30-A. Esto también explicaría el hecho de que la absorbancia de las muestras sea inferior a la calculada teóricamente.

3.6. Estequiometrías de complejos

La realización del estudio de la relación estequiométrica del complejo paladiazó-Ca(II), se efectuó empleando los métodos siguientes: diferencial, relación de pendientes, variaciones continuas isomolares y método de las líneas rectas de Asmus.

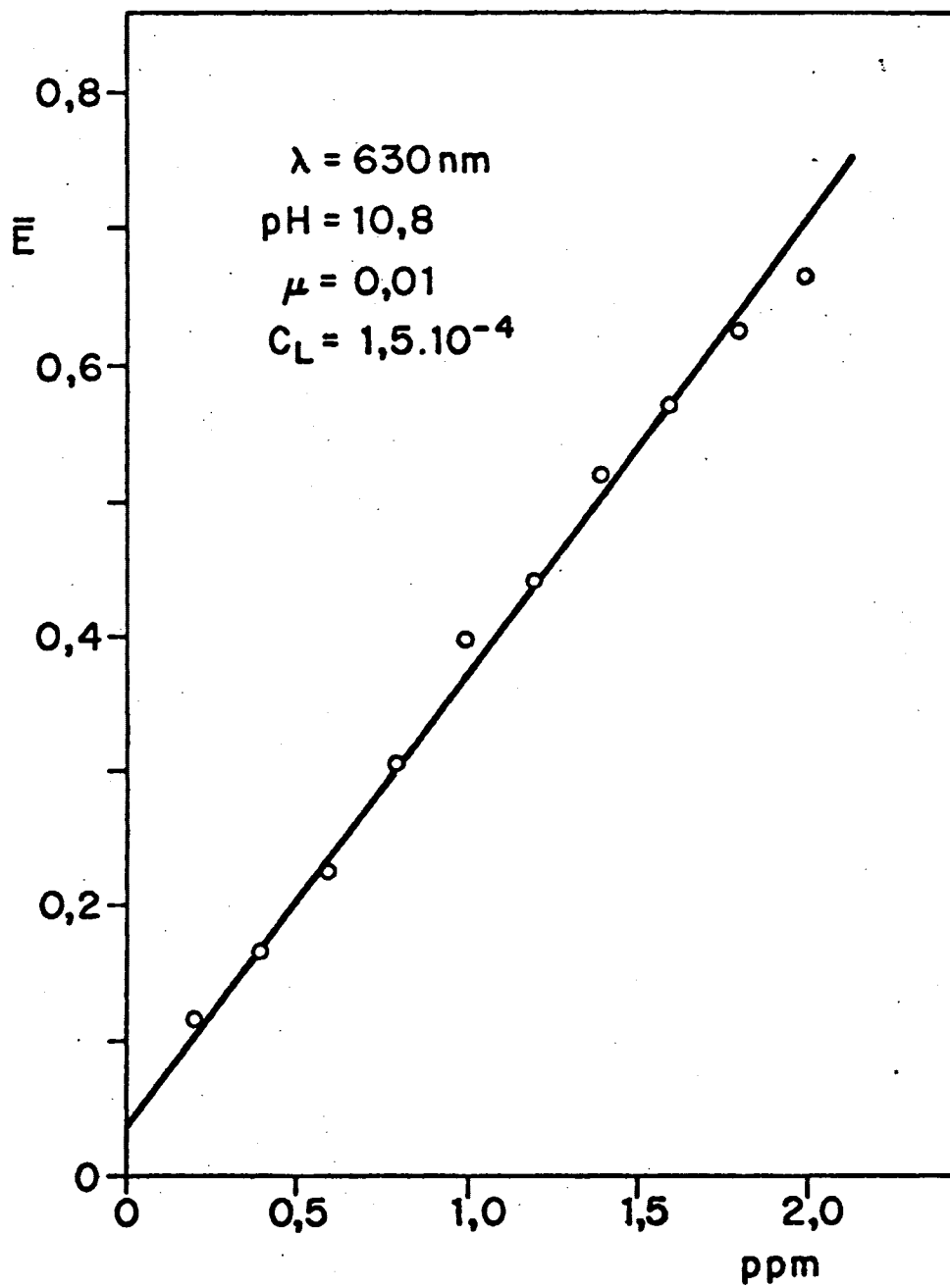


FIG. 32

3.6.1. Método diferencial

La aplicación del método diferencial al sistema paladiazó-Ca(II), se realizó registrando los espectros de absorción del complejo en exceso de reactivo ($C_L = 5C_M$), en medio amónico-amoniaco y manteniendo el pH óptimo de formación del complejo ($10,8 \pm 0,05$), con una fuerza iónica total igual a 10^{-2} , y utilizando como blancos espectrofotométricos en forma alternada, concentraciones de reactivo correspondientes al exceso libre de paladiazó, calculado en cada caso para las relaciones estequiométricas hipotéticas ML ; ML_2 , M_2L_3 y M_3L_2 .

Los espectros de absorción así obtenidos, se compararon cualitativamente con el espectro de absorción del complejo paladiazó-Ca(II), registrado en exceso de catión $C_M = 5C_L$ (Fig. 33-I) y cuantitativamente teniendo en cuenta la correspondiente proporcionalidad entre sus respectivos máximos.

En la Figura 33 se encuentran representados los espectros correspondientes a las estequiometrías ML (33-II), ML_2 (33-III), M_2L_3 (33-IV) y M_3L_2 (33-V). Las estequiometrías ML_2 y M_2L_3 , fueron rápidamente descartadas por simple comparación visual entre sus correspondientes espectros y el reproducido en la Fig. 33-I.

En los espectros del complejo registrados al emplear un filtro de reactivo correspondiente a las relaciones estequiométricas ML y M_3L_2 (Fig. 33-II y Fig. 33-V, respectivamente), podía apreciarse un gran parecido con el registrado en exceso de catión; cuando se calculó el coeficiente de extinción molar, se descartó la posible estequiometría M_3L_2 , ya que el valor de el coeficiente de extinción molar obtenido a 630 nm, para la estequiometría M_3L_2 era igual a $6,97 \times 10^4$ mmoles $^{-1}$ cm 2 , muy diferente, al obtenido para el complejo en exceso de catión ($\epsilon = 2,46 \times 10^4$ mmoles $^{-1}$ cm 2) que, en cambio, concordaba muy satisfactoriamente con el obtenido para la estequiometría ML ; ($\epsilon_{ML} = 2,48 \times 10^4$ mmoles $^{-1}$ cm 2).

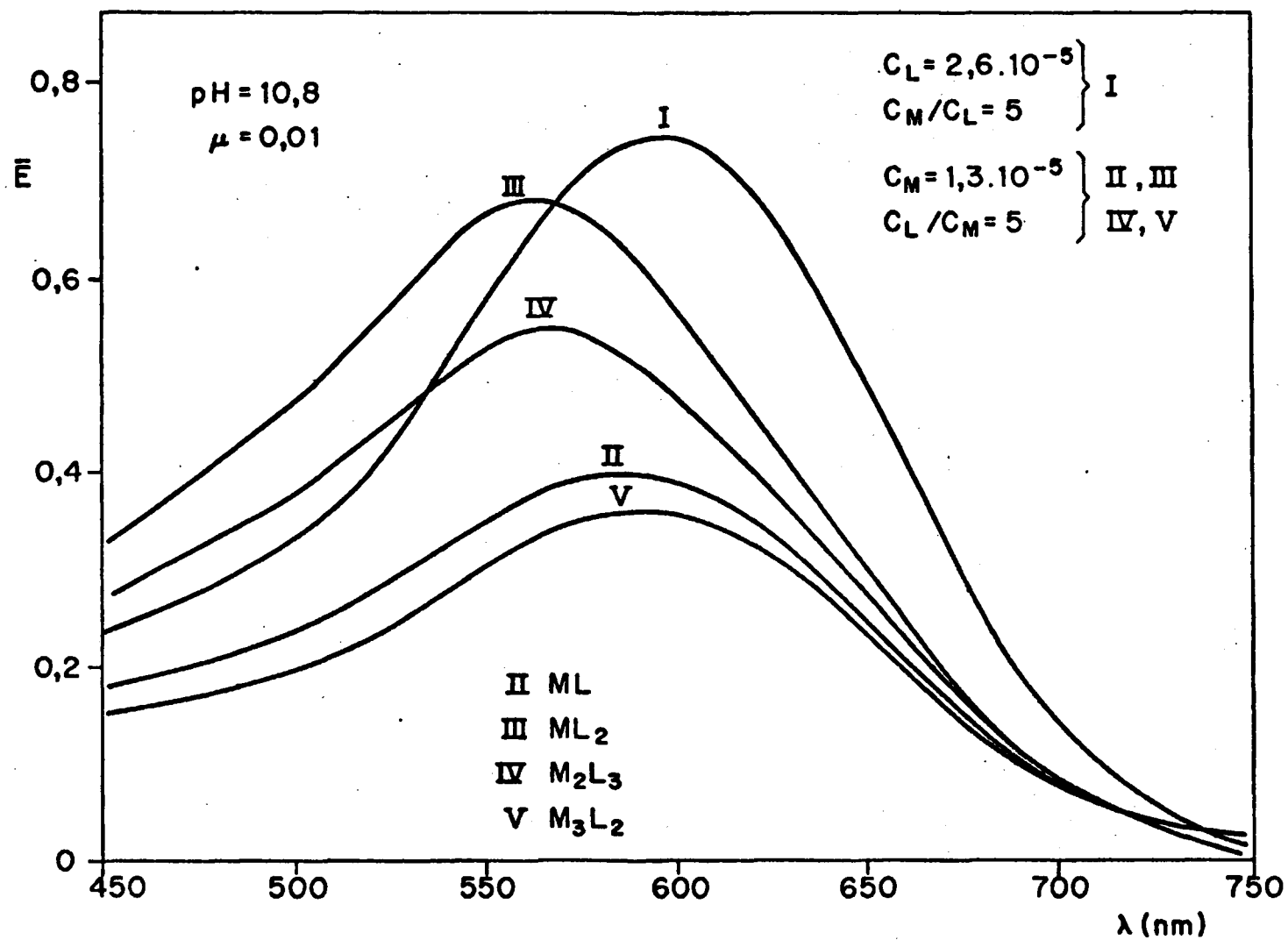


FIG. 37

3.6.2. Método de la relación molar

La aplicación del método de la relación molar se llevó a cabo preparando dos series de muestras, empleando como tampón el sistema amónico-amoniaco de pH igual a $(10,75 \pm 0,05)$, manteniendo una fuerza iónica igual a 10^{-2} , establecida con ClO_4Na . La primera de ellas se preparó utilizando una concentración fija y constante de paladiazó ($C_L = 2,58 \times 10^{-5}\text{M}$), y se variaron las concentraciones de Ca(II) desde $5,16 \times 10^{-6}\text{M}$ hasta $7,74 \times 10^{-5}\text{M}$, de tal forma que la relación C_M/C_L variase de 0,2 en 0,2 unidades desde 0,2 hasta 3; las disoluciones así preparadas se midieron a la longitud de onda de 630 nm, frente a blanco de agua y en un intervalo de tiempo óptimo.

La preparación de la segunda serie, se realizó de forma análoga, utilizando una concentración fija y constante de Ca(II) igual a $2,58 \times 10^{-5}\text{M}$, y variando en este caso de manera conveniente la concentración de paladiazó, de forma que fuese ahora la relación C_L/C_M la que variase, de 0,2 en 0,2 unidades, desde 0,2 hasta 3. Las medidas de absorbancia se hicieron también a 630 nm, frente a blanco de agua, e igualmente en un intervalo de tiempo conveniente.

Al representar los valores experimentales de la absorbancia, vs. relación molar, se encontró que la absorbancia del reactivo en dicha zona (longitud de onda igual a 630 nm), impedía determinar el punto de intersección de las dos ramas de las funciones representadas. Por otra parte y como se puede observar en la Fig.30 la absorbancia del reactivo en la zona de medida del complejo es elevada y, por tanto, nos hemos visto obligados, una vez más, a corregir las gráficas, como en los casos anteriores (sistemas arsena-zo III-Cu(II) y paladiazó-Cu(II)) descontando la absorbancia del reactivo que quedaría libre según una estequiometría hipotética dada, y no como propone VOSBURGH y COOPER, descontando la absorbancia correspondiente al reactivo total añadido en cada muestra.

Basándose en los resultados obtenidos anteriormen

te, por el método del filtrado, el ajuste de las gráficas de la relación molar se hizo descontando la absorbancia en cada punto correspondiente al ligando libre para una estequiometría hipotética ML.

Los resultados experimentales de la absorbancia, así corregidos, representados, vs. la relación molar, demuestran que puede hallarse la estequiometría del complejo. No obstante, al representar dichas funciones se observa tanto para el caso C_M/C_L o C_L/C_M , vs. absorbancia, que el complejo se encuentra moderadamente disociado, 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. Se encontraron valores de $C_M/C_L = 1,07$ y $C_L/C_M = 1,14$, los cuales se aproximan más a la estequiometría de tipo ML que a ninguna otra.

La representación gráfica de los valores de la absorbancia, vs. relación molar, se encuentra reproducida en las Figuras 34 (C_M/C_L) y 35 (C_L/C_M); asimismo en cada figura se representa la línea correspondiente a la absorbancia propia del reactivo libre a la longitud de onda de medida de 630 nm (línea de puntos [L]).

Los resultados aquí obtenidos, concuerdan con los obtenidos anteriormente por el método diferencial.

3.6.3. Método de las variaciones continuas isomolares

El método de las variaciones continuas isomolares se aplicó preparando dos series de muestras (manteniendo el pH óptimo del complejo igual a 10,8 con la fuerza iónica total igual a 10^{-2}), de forma que la fracción molar del Ca(II) con respecto a la concentración molar total variase de 0,1 en 0,1 unidades y en la zona media de 0,05 en 0,05, cubriendo el intervalo comprendido entre 0,1 hasta 1. Las concentraciones totales empleadas fueron $C_T = 6 \times 10^{-5}M$ y $C_T = 3 \times 10^{-5}M$, calculadas previamente con vistas a obtener una absorbancia máxima aproximada de 0,7 y 0,35, respectivamen-

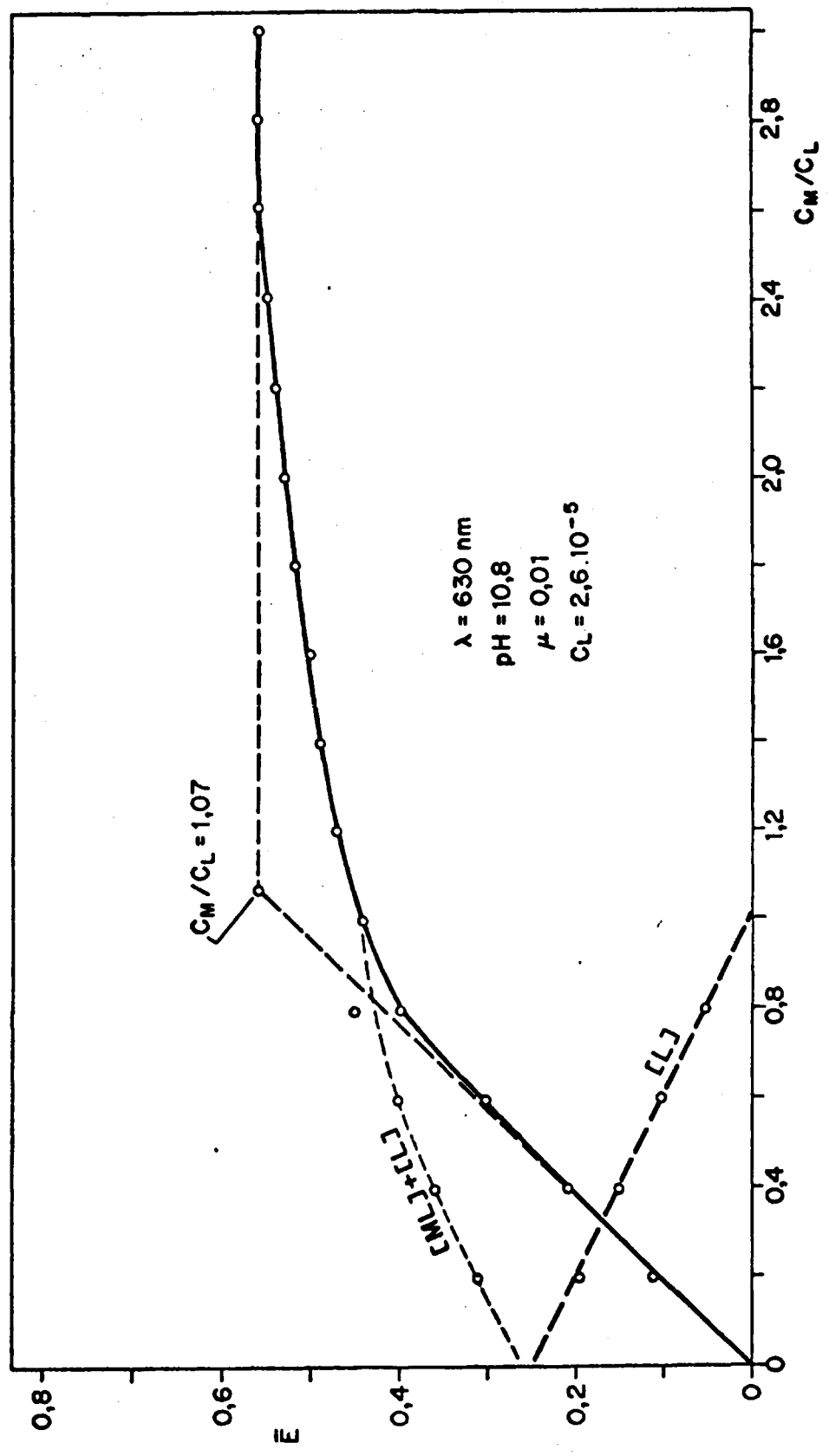


FIG. 34

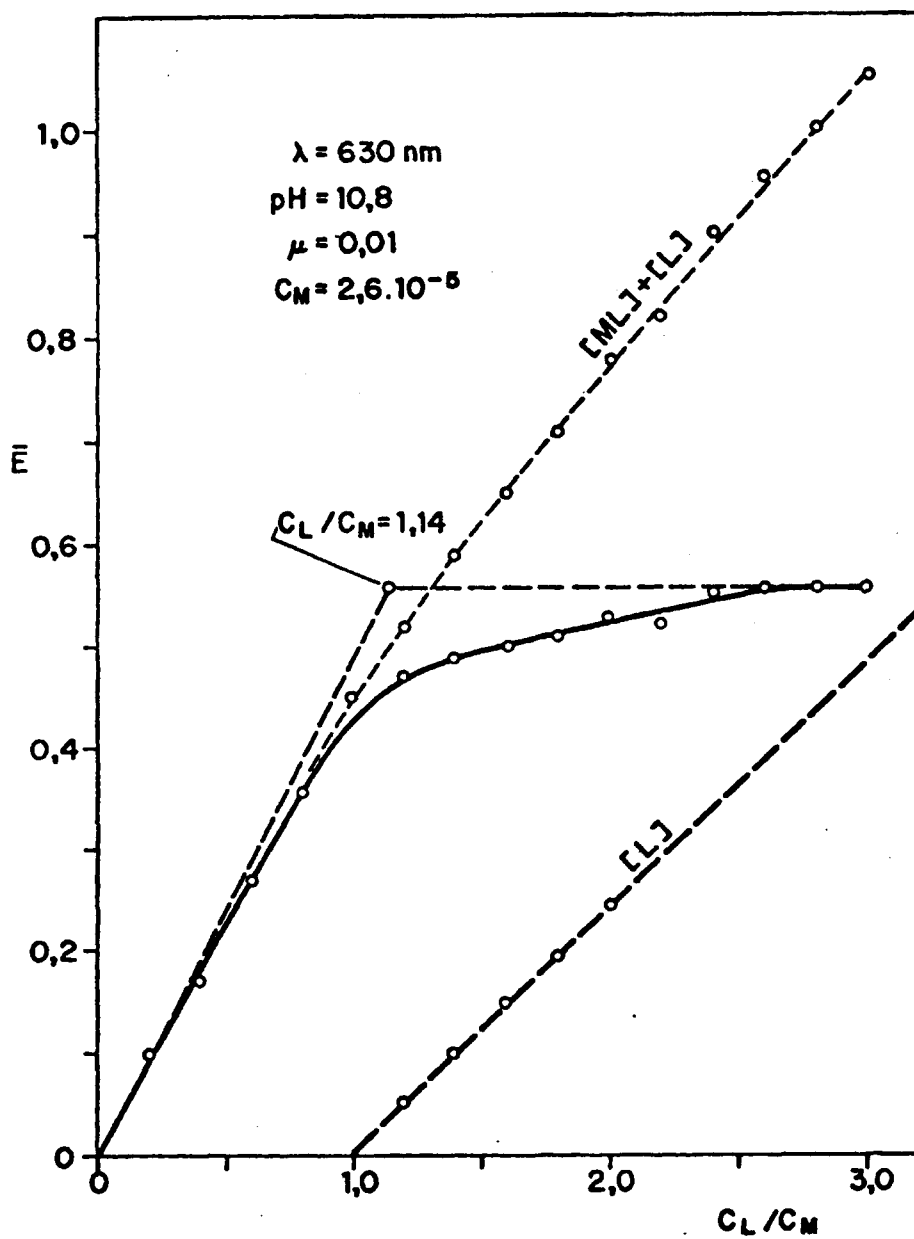


FIG. 35

te. Para la preparación de las dos series de soluciones equimolares se emplearon soluciones-madre de Ca(II) y paladiazo de concentración inicial $3 \times 10^{-4}M$. En ambos casos se efectuaron las medidas de absorbancia frente a un blanco de agua y a la longitud de onda de 630 nm.

En los dos casos, se efectuaron las correcciones necesarias, debidas a la absorbancia propia del reactivo, según VOSBURH y COOPER, la cual se determinó experimentalmente midiendo frente a blanco de agua concentraciones de paladiazo iguales a las empleadas en la preparación de las muestras de las series.

Al representar los valores obtenidos de la absorbancia, vs. fracción molar de Ca(II), se encontró que el complejo era de estabilidad moderada (grado de disociación $\alpha = 0,36$ para $C_T = 6 \times 10^{-5}M$ y $\alpha = 0,32$ para $C_T = 3 \times 10^{-5}M$, el valor de α , como ya indicamos anteriormente se obtiene según la fórmula $\alpha = (E_m - E_s)/E_m$, por tanto, el hecho de que se obtengan valores ligeramente más altos del grado de disociación, para soluciones más concentradas del complejo, puede atribuirse a los errores cometidos al corregir los valores de la absorbancia según el método de VOSBURGH y COOPER, ya que como indicamos anteriormente, no tiene en cuenta la disminución de la concentración del reactivo al formar el complejo, errores que en nuestro caso son grandes dada la gran absorbancia parásita del paladiazo en la zona de medida del complejo); por tanto, para la determinación de la relación estequiométrica del complejo, tuvieron que ser extrapoladas las ramas de las funciones representadas y determinar el punto de corte entre ambas.

Se encontró, que la absorbancia de las disoluciones es máxima para concentraciones totales $C_T = 6 \times 10^{-5}M$ y $C_T = 3 \times 10^{-5}M$, cuando la fracción molar de Ca(II) con respecto a la concentración molar total valores de 0,52 y 0,50 respectivamente ($X_m = 0,52$ y $X_m = 0,50$), que corresponden a la relación estequiometría metal/ligando 1:1.

En las Fig. 36-A y 36-B se presentan los resultados obtenidos para $C_T = 3 \times 10^{-5}M$ y $C_T = 6 \times 10^{-5}M$, así como

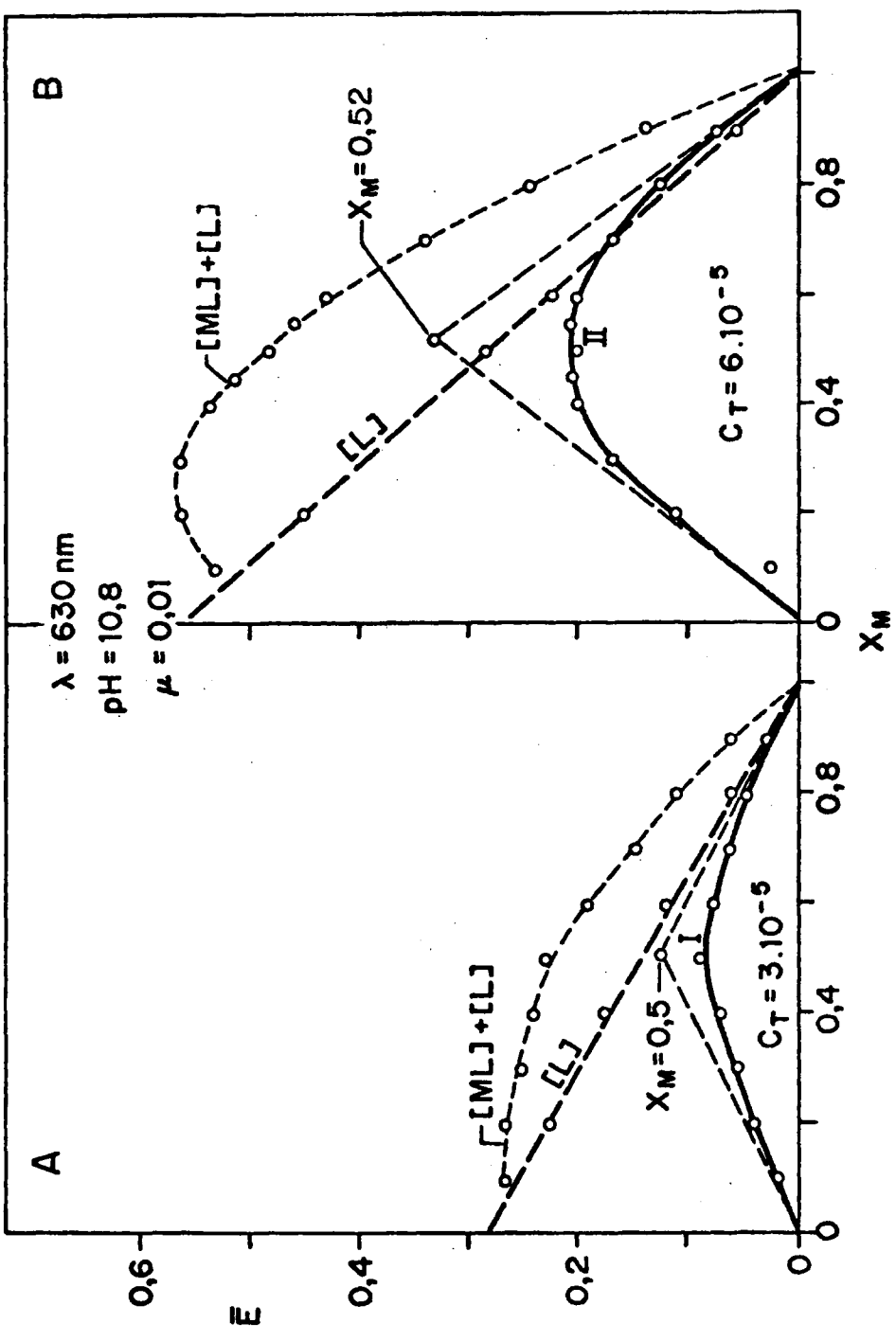


FIG. 36

la absorbancia del reactivo a la longitud de onda de medida $\lambda = 630 \text{ nm}$ (línea de trazos [L]). También están representados los puntos obtenidos experimentalmente (línea de trazos [ML] + [L]).

Como puede observarse en las Figuras 36-A y 36-B, la absorbancia obtenida para las dos series, es muy inferior a la calculada teóricamente; esto se debe igualmente al hecho de que la absorbancia del reactivo en la zona de medida es muy elevada (como puede verse en la Fig. 36) y al ajustar las gráficas por el método de VOSBURGH y COOPER no hemos tenido en cuenta que la concentración de reactivo ha disminuido para formar complejo.

No obstante, y tratando de obtener datos más precisos y congruentes, se efectuó la corrección de la absorbancia debida al reactivo, empleando la misma modificación que en el caso antes indicado de la relación molar, consistente en presuponer una estequiometría ML y descontar únicamente la absorbancia correspondiente a la concentración de ligando que quedaría libre en cada caso, después de formar el complejo.

Al representar nuevamente los valores de la absorbancia, vs. relación molar, se encontró igualmente que el complejo estaba disociado (grado de disociación $\alpha = 0,26$ para $C_T = 6 \times 10^{-5} \text{ M}$ y $\alpha = 0,34$ para $C_T = 3 \times 10^{-5} \text{ M}$, valores congruentes), y que la absorbancia de las disoluciones era máxima, cuando la fracción molar total tomaba valores de 0,51 y 0,52 para las series de concentraciones totales $C_T = 6 \times 10^{-5} \text{ M}$ y $C_T = 3 \times 10^{-5} \text{ M}$, respectivamente, lo que indica la existencia de una especie compleja de tipo ML. Sin embargo, se observa que el valor de la absorbancia obtenido se aproxima ya de una manera congruente al calculado teóricamente.

La representación gráfica de los valores de la absorbancia, así obtenidos, vs. fracción molar de Ca(II), se encuentran representados en las Fig. 37-A y 37-B para valores $C_T = 3 \times 10^{-5} \text{ M}$ y $C_T = 6 \times 10^{-5} \text{ M}$, respectivamente. Asimismo, en cada figura se representa la línea correspondiente a la absorbancia del reactivo a la longitud de onda de medida

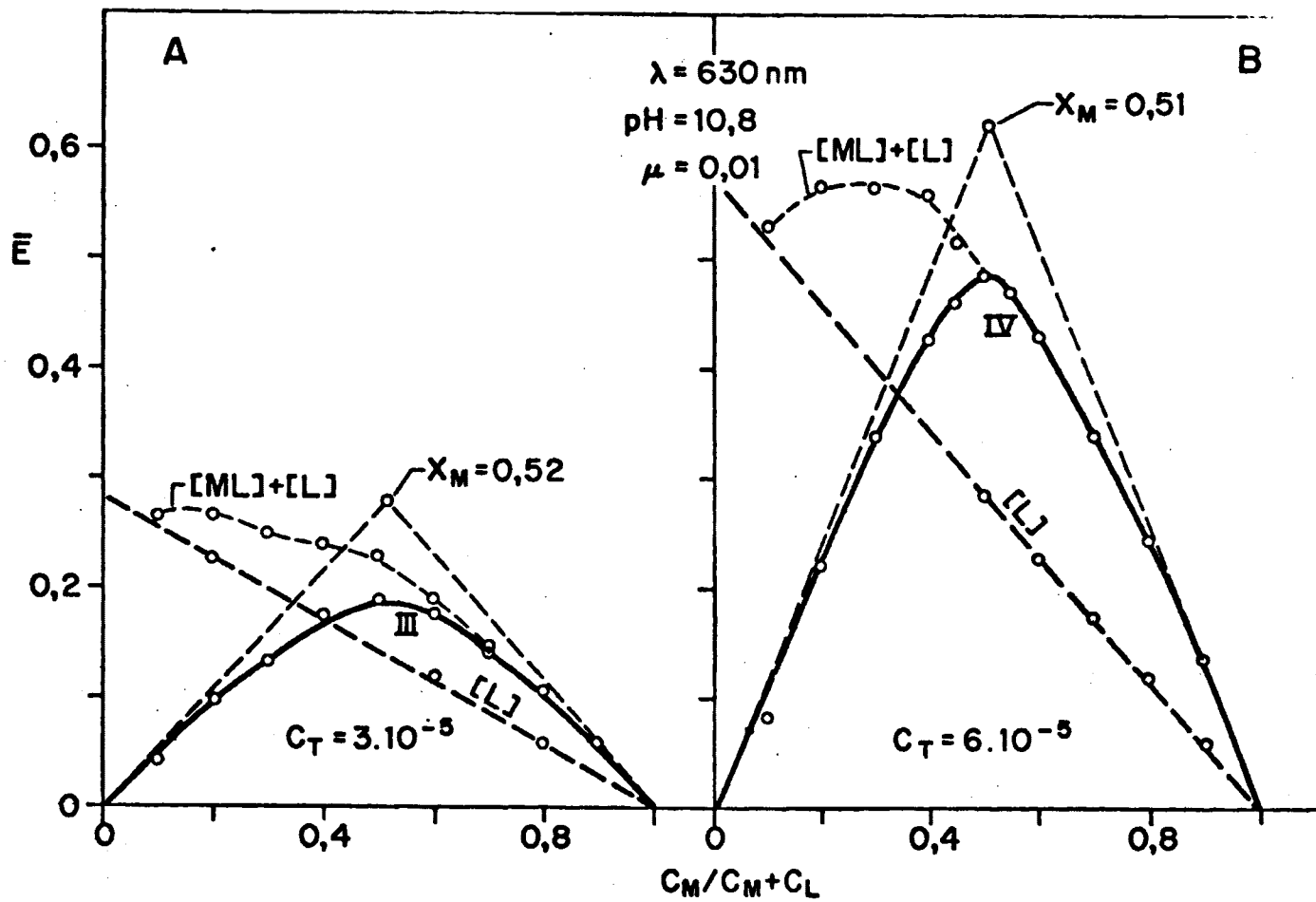


FIG. 37

(línea de trazos [L]) y los puntos experimentales obtenidos (línea de trazos [ML] + [L]). Los resultados aquí reseñados concuerdan con los obtenidos por los métodos anteriores.

3.6.4. Método de la relación de pendientes

Para la realización de este método se prepararon dos series de muestras, manteniendo en cada una de ellas un exceso fijo de Ca(II) o de paladiazo y variando en cada caso convenientemente las concentraciones de paladiazo o de Ca(II), respectivamente.

En la preparación de las muestras de la primera serie se utilizó una concentración constante de Ca(II) igual a $1,5 \times 10^{-4}$ y se variaron las concentraciones de paladiazo desde $0,5 \times 10^{-5}$ M hasta 5×10^{-5} M. La concentración de Ca(II) corresponde a un exceso $C_M = 3C_L$ siendo C_L la máxima concentración de paladiazo empleada.

La absorbancia de las disoluciones obtenida se midió frente a blanco de agua y a la longitud de onda de 630 nm. Al representar gráficamente los valores de la absorbancia, vs. concentración molar, se obtuvo una recta que pasaba por el origen (Fig. 38-I).

De manera análoga, se preparó la segunda serie de muestras, manteniendo constante en este caso la concentración de paladiazo igual a $1,5 \times 10^{-4}$ M y variando la concentración de Ca(II) desde $0,5 \times 10^{-5}$ M hasta 5×10^{-5} M, correspondiendo igualmente la concentración de reactivo a un exceso $C_L = 3C_M$, siendo C_M la máxima concentración de Ca(II) empleada.

Las soluciones así obtenidas se midieron frente a un blanco de reactivo con la misma concentración empleada en la preparación de las muestras y a la longitud de onda de 630 nm.

La representación de los valores de las absorbancias así obtenidas, vs. la concentración molar, da una recta que no pasa por el origen (Fig. 38-II).

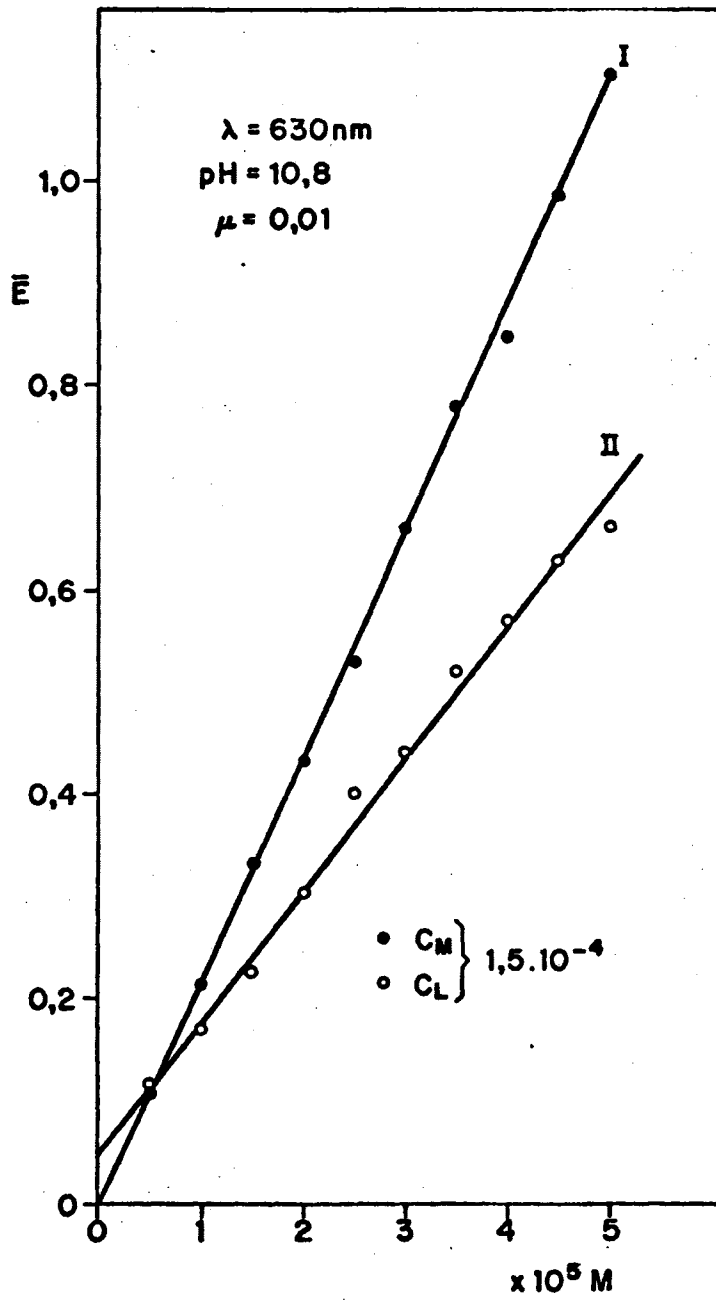


FIG. 38

La interpretación de la Fig. 38, no resulta congruente con los datos obtenidos por los métodos anteriores (diferencial, relación molar y variaciones continuas isomólicas), ya que todos nos indican la existencia de una sola especie compleja de estequiometría ML. Los datos obtenidos en la Figura 36, indican una relación metal/ligando igual a 1,69 y la relación ligando/metal a 0,6 cuya estequiometría más aproximada sería M_3L_2 .

Como puede observarse en la Figura 38, la absorbancia obtenida para la serie en exceso de catión ($C_M = 3C_L$) es mayor que la obtenida para la serie en exceso de reactivo ($C_L = 3C_M$), para iguales concentraciones totales de complejo por las mismas razones ya citadas en el caso del sistema arsenazo III-Cu(II). También pueden producirse anomalías, derivadas de fenómenos de asociación intermolecular, especialmente probables para concentraciones elevadas de ligando libre.

Por otra parte, la medida de la serie formada en exceso de reactivo, frente a un blanco que contiene igual concentración de paladiazó, que la utilizada en la preparación de las muestras, está sometida a grandes errores, cuando la absorbancia del reactivo es intensa en la zona de medida del complejo como ocurre en este caso. Esto hace que el método de la relación de pendientes no de buenos resultados aplicado al estudio del sistema paladiazó-Ca(II).

3.6.5. Método de las rectas de Asmus

Los resultados experimentales obtenidos al aplicar al sistema paladiazó-Ca(II), el método de la relación molar, en la serie en que se mantiene fija la concentración de Ca(II), y se varía convenientemente la de reactivo C_L (Fig. 35), han sido utilizados adicionalmente, para obtener más información acerca de la naturaleza estequiométrica de especies complejas en el sistema considerado, realizando un tratamiento matemático de los mismos por el método de las rectas de Asmus.

Al tratamiento matemático para la aplicación del método de Asmus, conforme a las implicaciones hasta aquí realizadas, a los datos experimentales de la Fig. 35, se representan en la tabla XII y la representación gráfica de estos datos $1/E$, vs. $1/V^n$ se reproduce en la Fig. 39.

La interpretación de los resultados obtenidos, de acuerdo con las disquisiciones hasta aquí realizadas, indican que en el sistema paladiazó-Ca(II) se forma una especie compleja del tipo ML. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por los métodos diferencial, de la relación molar y de las variaciones continuas isomolares.

TABLA XII

Aplicación del método de las rectas al estudio de la estequiometría del complejo Paladiazó-Ca(II)

ml Paladiazó (V)	$\frac{1}{V^n}$				\bar{E}	$\frac{1}{\bar{E}}$
	n=0,5	n=1	n=2	n=3		
0,6	1,29	1,66	2,77	4,62	0,270	3,70
0,8	1,12	1,25	1,56	1,95	0,360	2,77
1	1	1	1	1	0,440	2,27
1,2	0,91	0,83	0,69	0,58	0,520	1,92
1,4	0,84	0,71	0,51	0,36	0,590	1,69
1,6	0,79	0,62	0,39	0,24	0,650	1,54
1,8	0,74	0,55	0,31	0,17	0,710	1,41
2	0,70	0,50	0,25	0,12	0,780	1,28
2,2	0,67	0,45	0,20	0,09	0,820	1,22
2,4	0,64	0,42	0,17	0,07	0,900	1,11
2,6	0,62	0,38	0,14	0,05	0,950	1,05
2,8	0,59	0,35	0,12	0,04	1,000	1
3	0,57	0,33	0,11	0,03	1,050	0,95

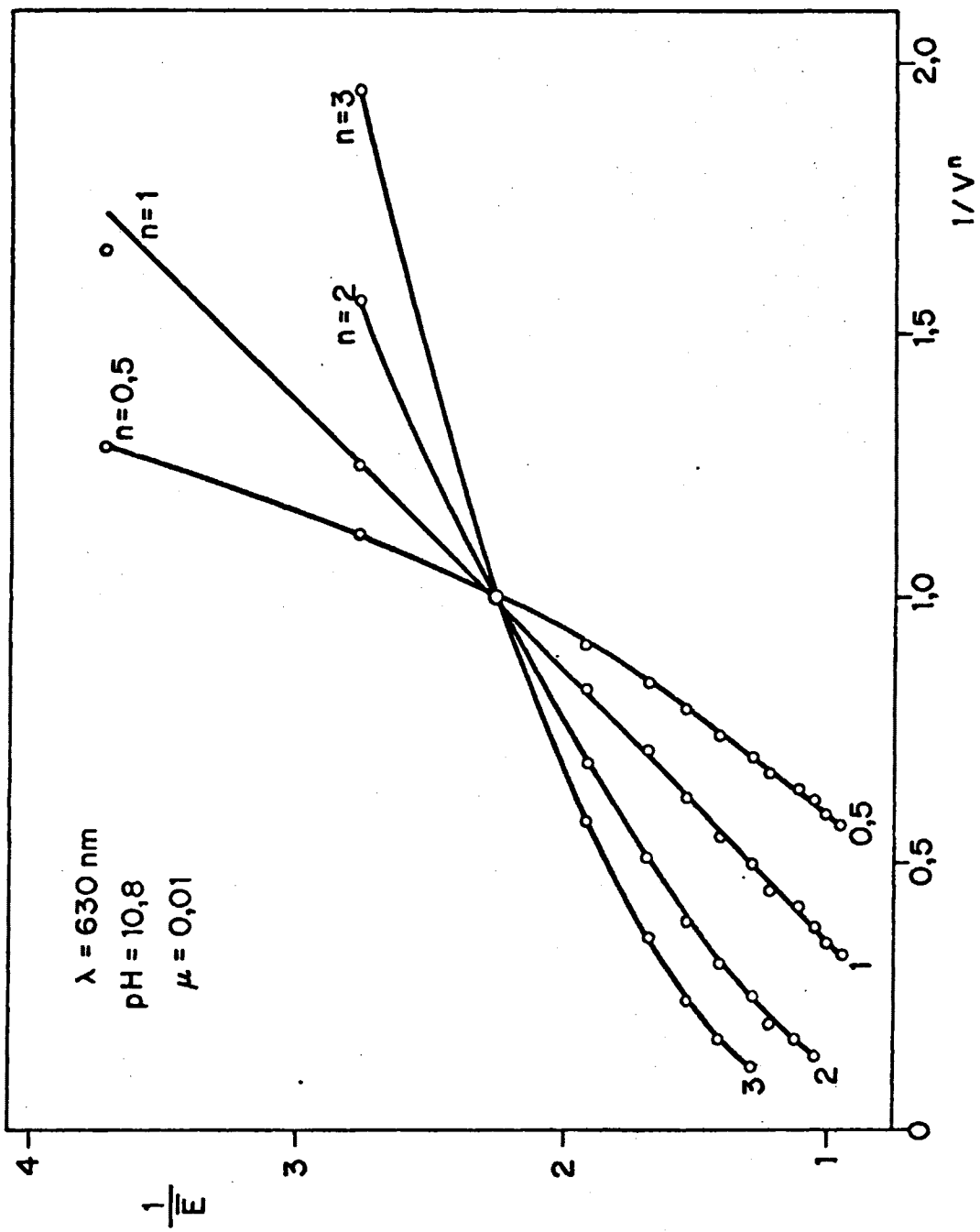


FIG. 39

3.7. Cálculo de las constantes aparentes de formación del complejo

Los valores de las constantes de inestabilidad y formación del complejo Ca(II)-paladiazó, se calcularon a partir de las gráficas de la relación molar y de variaciones continuas isomolares. El valor de la constante no pudo ser calculado por el método de las absorciones proporcionales, propuesto por BUDESINSKY, ya que para aplicar este método es necesario operar con unas concentraciones fijas y determinadas de complejo, tales como: $C_M = C_L = 1 \times 10^{-5}M$ y $C_M = C_L = 2 \times 10^{-5}M$ y en estas condiciones el complejo mostraba absorbancias muy bajas, estando dentro del límite de sensibilidad del aparato de medida.

Por otra parte, hay que hallar el cociente entre E_1 y E_2 , correspondientes a las absorbancias establecidas por las condiciones $C_L = C_M = 1 \cdot 10^{-5}$ y $C_L = C_M = 2 \cdot 10^{-5}$, respectivamente, y relacionar el valor de este cociente con el valor de la constante del complejo, mediante una tabla propuesta por el autor; en ella puede observarse, que para pequeñas diferencias en los valores del cociente, varían mucho los valores de la constante de equilibrio, cuando K es menor de 10^{-6} , por tanto, en el caso del complejo Ca(II)-paladiazó resulta imposible la aplicación de este método.

En las gráficas de la relación molar se calculó la constante de formación del complejo, utilizando para ello, las medidas de la absorbancia en el punto de composición estequiométrica del complejo, y la medida de la absorbancia límite del mismo, cuando se mide en exceso de catión o de reactivo.

Utilizando los valores obtenidos en cada gráfica, se calcularon las concentraciones respectivas del complejo, así como las de catión y ligando libres en el punto estequiométrico; sustituyendo dichos valores en la ley de acción de masas, se obtuvieron las constantes aparentes del complejo, así como sus pK , valores que se incluyen en la tabla XIII.

En las gráficas de las variaciones continuas isomolares, se calculó el grado de disociación del complejo y la constante de inestabilidad aparente del mismo, mediante la extrapolación de las dos ramas de las funciones representadas hasta alcanzar el punto de intersección entre ambas; es decir, la absorbancia que tendría el complejo en el caso en que el grado de disociación fuese cero y la absorbancia que realmente tiene en función de su grado de disociación real (distinto de cero).

Sustituyendo los valores del grado de disociación y haciendo el cálculo correspondiente, se encontraron los valores de las constantes aparentes de formación, inestabilidad y los pK , que se incluyen igualmente en la tabla XIII. Los valores obtenidos en este caso concuerdan razonablemente con los hallados por el método de la relación molar.

De los resultados experimentales obtenidos por el método de las variaciones continuas isomolares, y aplicando otro cálculo matemático, podemos nuevamente deducir el valor de la constante aparente de formación del complejo.

El cálculo en cuestión consiste, en trazar una recta paralela al eje de abscisas, que cortará a las dos funciones, de las disoluciones en cuestión obtenidas para $C_T = 3 \times 10^{-5}M$ y $C_T = 6 \times 10^{-5}M$, dando un mismo valor de absorbancias "E" (correspondiente a una misma concentración de complejo ML formado); como evidentemente, la constante de equilibrio es la misma para ambos sistemas representados, podemos aplicar la ley de acción de masas, e igualar el valor de la constante en función de las concentraciones existentes en el equilibrio, hallando así la concentración de complejo formado y las de ligando y catión libre. Sustituyendo estos valores en la ley de acción de masas, obtendremos el valor de la constante aparente de equilibrio.

Los valores así obtenidos, incluidos igualmente en la tabla XIII, concuerdan razonablemente con los hallados anteriormente, si bien se halla en este caso un valor del pK ligeramente más bajo cuando se emplean los datos experimentales obtenidos en las gráficas de las variaciones

- 117 -
TABLA XIII

Cálculo de los valores del pK del sistema paladiazo-Ca(II), en medio amoníaco-ClO₄H, a $\mu = 0,01$

Método empleado	Condiciones	Concentraciones molares utilizadas	pH	pK
Relación molar	C_M/C_L	$C_M = \text{variable}$ $C_L = 2,58 \cdot 10^{-5}M$	10,75	5,8
Relación molar	C_L/C_M	$C_L = \text{variable}$ $C_M = 2,58 \cdot 10^{-5}M$	10,75	5,8
Variaciones continuas isomolares a) (Fig. 36-B).	$C_M + C_L = C_T$ $C_T = Kte.$	$C_T = 6 \times 10^{-5}M$	10,8	5,2
Variaciones continuas isomolares a) (Fig. 36-A).	$C_M + C_L = C_T$ $C_T = Kte.$	$C_T = 3 \times 10^{-5}M$	10,8	5,7
Variaciones continuas isomolares b) (Fig. 37-B).	$C_M + C_L = C_T$ $C_T = Kte.$	$C_T = 6 \times 10^{-5}M$	10,8	5,6
Variaciones continuas isomolares b) (Fig. 37-A).	$C_M + C_L = C_T$ $C_T = Kte.$	$C_T = 3 \times 10^{-5}M$	10,8	5,6
Variaciones continuas isomolares a) (Fig. 36-A-B).	$C_M + C_L = C_T$ $C_T = Kte.$	$C_T = 3 \times 10^{-5}M$ $C_T = 6 \times 10^{-5}M$	10,8	4,5
Variaciones continuas isomolares b) (Fig. 37-A-B).	$C_M + C_L = C_T$ $C_T = Kte.$	$C_T = 3 \times 10^{-5}M$ $C_T = 6 \times 10^{-5}M$	10,8	5,2

$$p\bar{K} \pm 3S = 5,5 \pm 0,69(c)$$

- a) Corregidas con concentración de paladiazo total según VOSBORGH y COOPER.
- b) Corregidas con concentración de paladiazo libre supuesta una estequiometría ML.
- c) Rechazando el valor 4,5 según el criterio de rechazo 4d.

continuas isomolares, corregidas según el método propuesto por VOSBURGH y COOPER.

4. SISTEMA PALADIAZO-Mg(II)

4.1. Espectros de absorción

Del apartado (III-2.3) teníamos referencia de que el Mg(II) al igual que el Ca(II), formaba un complejo con el paladiazó de color azul oscuro, en medio Urotropina-ClO₄H o amónico-amoniaco; si bien el cambio era mayor (en el color del reactivo) cuando el sistema tamponante empleado era amónico-amoniaco.

El estudio espectrofotométrico del sistema, se comenzó obteniendo el espectro visible del reactivo en medio amónico-amoniaco de pH igual a 11, barriendo la zona del espectro electromagnético comprendida entre 450 y 800 nm y registrado frente a un blanco de agua (Fig. 40-A), espectro I. Como puede observarse en dicha figura, la longitud de onda en la cual el reactivo absorbe con un máximo de intensidad es la de 550 nm.

En este mismo medio, el Mg(II) forma con el paladiazó un complejo de color azul, cuyos espectros registrados para varios excesos de catión $C_M = 10C_L$, $C_M = 5C_L$ y $C_M = 2,5C_L$ medidos frente a blanco de agua, muestran un desplazamiento batocrómico de 40 nm, siendo la intensidad de absorción máxima para el complejo a la longitud de onda de 595 nm. Fig. 40-A (Espectros II, III y IV, respectivamente).

El desplazamiento batocrómico e hiperocrómico obtenido, a la longitud de onda de máxima absorción del complejo era muy pequeño, siendo la absorbancia del reactivo en esa zona muy intensa.

Por todo lo expuesto y para posteriores estudios de determinación de pH óptimo, estequiometría del complejo, etc., se elige sistemáticamente como longitud de onda de trabajo la de 620 nm, siendo esta la zona donde el complejo

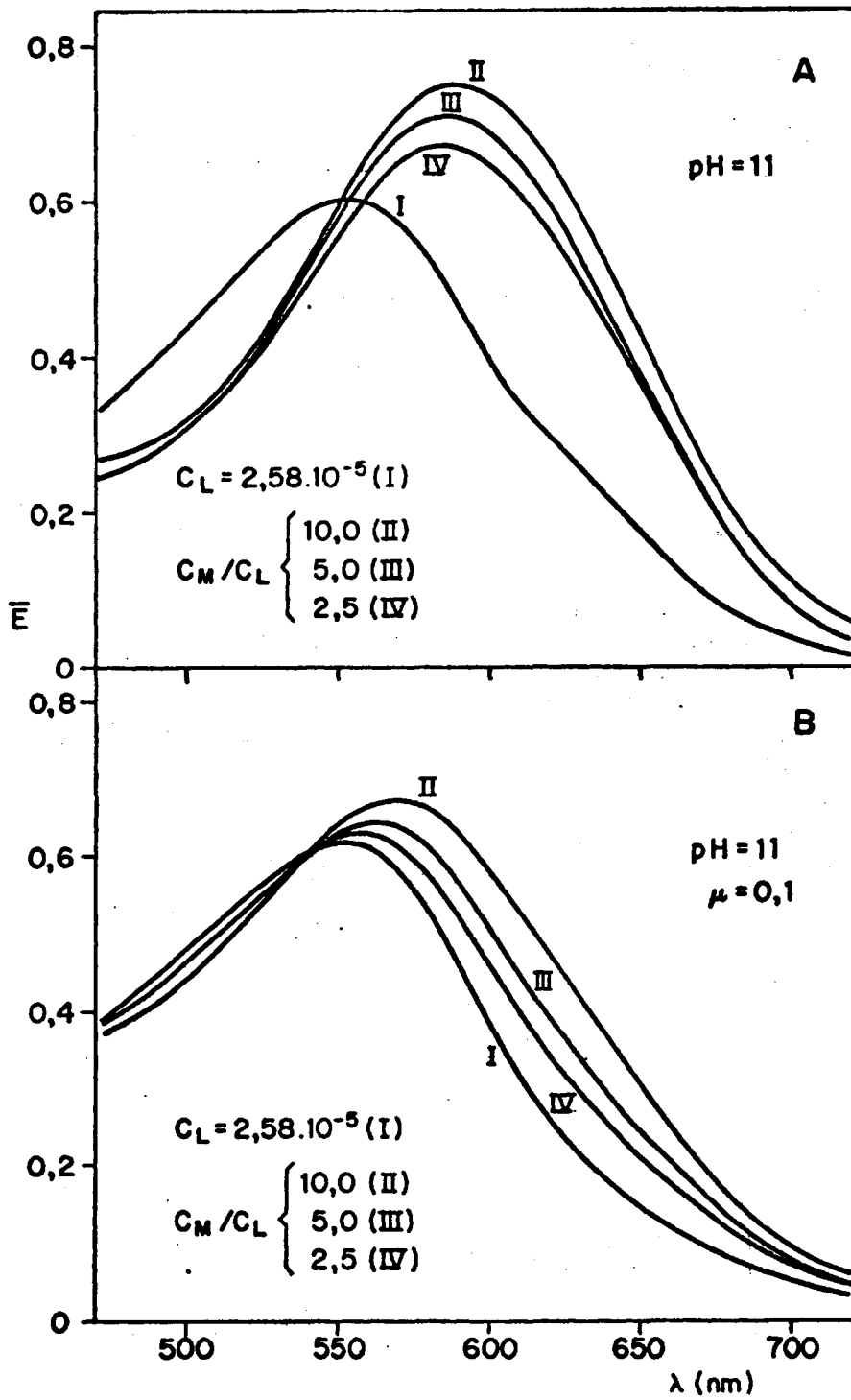


FIG. 40

y reactivos muestran mayor diferencia en la absorbancia.

Posteriormente y con vistas a preestablecer una fuerza iónica constante en el sistema, se registraron los espectros del reactivo y del complejo en iguales condiciones que las anteriormente expuestas, pero añadiendo una cantidad fija y determinada de un electrolito inerte, en mayor concentración que cualquiera de los componentes del sistema, estableciendo una fuerza iónica igual a 0,1; los espectros de las soluciones así preparadas se registraron midiendo frente a agua.

En la Fig. 40-B (espectros I, II, III y IV) se muestran los espectros del reactivo y del complejo, este último para excesos de $C_M = 10C_L$, $C_M = 5C_L$ y $C_M = 2,5C_L$, respectivamente.

De la interpretación de la figura 40-B, se infiere, que a esta fuerza iónica la formación del complejo se inhibe prácticamente o se produce la disociación total del mismo por el efecto salino introducido, ya que los espectros del reactivo y complejo obtenido en estas condiciones son muy similares, (como ocurría en el caso Paladiazó-Ca(II)) el desplazamiento batocrómico del complejo, vs. el ligando libre, asciende en este caso tan sólo a 5 nm.

Es innecesario justificar, en consecuencia, la necesidad de someter al complejo a un estudio sistemático de fuerza iónica, para ver la influencia de la misma sobre la formación del complejo en el sistema paladiazó-Mg(II).

4.2. *Influencia del pH*

Basándonos en el examen cualitativo previo de la reacción, y con objeto de variar y controlar con mayor precisión la zona de pH óptimo de formación del complejo, se procedió al estudio del mismo en medios de distinto pH, establecidos con el tampón amónico-amoniaco, controlando una zona del mismo comprendida entre 9 y 11 (el límite inferior venía determinado por las propiedades del reactivo, ya que

a 630 nm, el paladiazo muestra un máximo para $\text{pH} < 9$, y el límite superior por la capacidad tamponante del sistema empleado).

Las muestras se prepararon en exceso de catión ($C_M = 5C_L$) y se midieron a la longitud de onda de 620 nm, frente a un blanco de agua. De esta forma se encontró que el complejo se forma preferentemente a pH altos, variando su absorbancia en un 68% en la zona de pH comprendida entre 9 y 10,5, manteniéndose la misma prácticamente constante a partir de pH 10,5, pues experimenta un incremento de sólo un 3,4%, desde pH 10,5 a 11, (Fig. 41-I). Consecuentemente, en las experiencias posteriores, éste fue el tampón empleado fijando un pH igual a 10,8.

4.3. *Influencia de la fuerza iónica*

Para ver la influencia que la fuerza iónica del medio ejercía sobre la formación del sistema paladiazo-Mg(II), se preparó una serie de muestras en exceso de catión ($C_M = 5C_L$), manteniendo el pH óptimo de formación del complejo (10,8), añadiendo cantidades variables de ClO_4Na en concentración superior a todas las especies existentes, preestableciendo una fuerza iónica total variable desde 5×10^{-3} hasta 10^{-1} .

Se efectuaron las medidas de la absorbancia de las disoluciones obtenidas, frente a un blanco de agua y a la longitud de onda de 620 nm.

La representación gráfica de los valores experimentales obtenidos de absorbancia, vs. fuerza iónica, se muestra en la Fig. 41-II; de ella se deduce que la formación del complejo es muy deficiente (o lo que es igual, está muy disociado), cuando la fuerza iónica del medio es superior a 10^{-2} , pero para valores menores o iguales a 10^{-2} la absorbancia varía menos y la formación del complejo es más completa, ya que el valor de la absorbancia del complejo para fuerza iónica 10^{-2} y a pH igual a 10,8, coincide

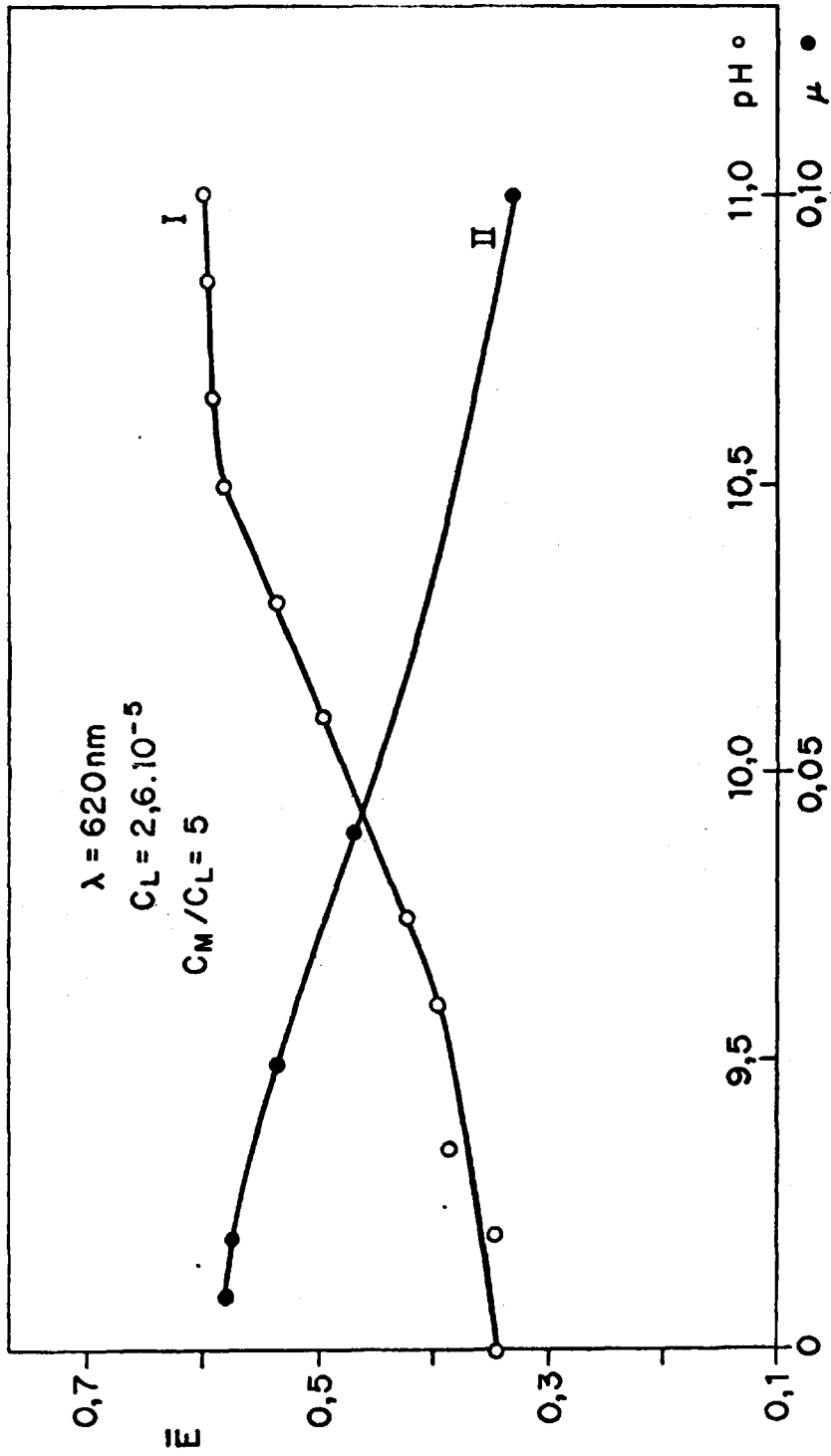


FIG. 41

con el valor obtenido para el complejo, formado en iguales condiciones, pero en ausencia del ClO_4Na , como puede verse en la Fig. 40-A, por lo que para la realización de todas las experiencias posteriores se eligió como fuerza iónica del medio el valor 10^{-2} .

4.4. *Características cinéticas e influencia del orden de adición de los reactivos*

El estudio cinético de la reacción de formación de color, se realizó tanto en exceso de catión como de reactivo, para relación de concentraciones $C_M = 5C_L$ y $C_L = 5C_M$, respectivamente. La técnica experimental seguida ha consistido en mezclar en matraces aforados de 10 ml, soluciones de los reactivos en cuestión, que contenían previamente los ingredientes necesarios para establecer el medio tampón apropiado, adicionando entonces previa homogeneización del reactivo, del ClO_4Na y del medio tampón, cantidades de Mg(II) tales, que estableciera los excesos de catión y ligando indicados.

Las medidas de absorbancia, se realizaron a la longitud de onda de 620 nm y frente a un blanco de agua, comenzándose a registrar desde el momento de mezclar, aforar y homogeneizar los matraces, repitiéndose dichas medidas a intervalos de tiempo progresivamente más dilatados, hasta llegar a una situación de equilibrio. Las medidas de absorbancia obtenidas, demuestran que el complejo se forma instantáneamente, tanto en exceso de catión, como de reactivo, observándose -al igual que se indicó para el sistema paladio-Ca(II)- un aumento de absorbancia de un 8,7% y de un 21,3%, según que el complejo se forme en exceso de catión o de reactivo, en el tiempo transcurrido, desde recién preparado hasta las 25 horas, permaneciendo estable la absorbancia durante las 6 primeras horas. También en este caso el mayor aumento de la absorbancia cuando el complejo se forma en exceso de reactivo, se debe al paladio libre, ya que

un estudio cinético del mismo en iguales condiciones que las del complejo, demuestran que tiene lugar un aumento de su absorbancia en un 30% desde recién preparado hasta las 25 horas, manteniéndose igualmente constante la misma durante un periodo mínimo no inferior a las seis horas.

Con respecto a la influencia del orden de adición de los reactivos, la reacción de formación de color en el sistema paladiazo-Mg(II), no se ve afectada por variaciones en el orden de adición de los mismos. Sin embargo, en nuestras experiencias, hemos seguido sistemáticamente el siguiente orden: tampón, paladiazo, perclorato sódico y, finalmente, el magnesio. El orden de operación empleado una vez añadidos los reactivos, ha sido: aforado con agua destilada, homogeneización manual y medida de las absorbancias respectivas, en un periodo de tiempo y longitud de onda óptimos.

4.5. Verificación de la ley de BEER

Para verificar el rango de concentraciones, en el cual el complejo se ajusta a la ley de BEER, se preparó una serie de muestras en matraces aforados de 10 ml, conteniendo desde 0,2 a 2 p.p.m. de Mg(II), utilizando en todas ellas un exceso constante de paladiazo ($C_L = 3C_M$) siendo C_M la mayor concentración de Mg(II) empleada. Esta concentración fue calculada para una absorbancia teórica aproximada a 1,1, con un coeficiente de extinción molar aparente a 620 nm igual a $2,21 \times 10^4$ mmoles⁻¹ cm² obtenido por otros métodos.

Las medidas de la absorbancia de las disoluciones así obtenidas, se hicieron a la longitud de onda de 620 nm, a pH, fuerza iónica e intervalos de tiempo óptimos, empleando como blanco una solución de paladiazo en iguales condiciones, manteniendo una concentración total del mismo igual a la empleada en la preparación de las muestras ($C_L = 1,5 \times 10^{-5} M$).

Al representar las absorbancias de las muestras, vs. concentración de Mg(II), se encontró que la función obtenida era una recta que pasaba por el origen y que el complejo se ajusta a la ley de BEER en todo el rango de concentraciones probadas, desde 0,2 hasta 2 p.p.m. (Fig. 42).

Como puede observarse en la Figura 42, las absorbancias de las muestras inferior a las que corresponderían calculadas teóricamente, según indicamos anteriormente, esto se debe al error que se comete cuando se filtra frente a un blanco de reactivo, con igual concentración que la empleada en la preparación de las muestras, pues no se tiene en cuenta que la concentración de paladiazo ha disminuido para formar el complejo. Este error es tanto mayor, cuanto mayor sea la absorbancia parásita del reactivo en la zona de medida. Para el sistema paladiazo-Mg(II), la absorción del paladiazo a la longitud de onda de 620 nm es elevada, como puede observarse en la Fig. 40-A-I.

4.6. Estequiometrías de complejos

Para realizar el estudio de la relación estequiométrica del complejo, se emplearon los métodos: diferencial, de la relación molar, de las variaciones continuas isomolares, de la relación de pendientes y, finalmente, el método de las rectas de ASMUS.

4.6.1. Método diferencial

Para la realización del método diferencial, se registraron varios espectros de absorción del complejo, formado en exceso de ligando ($C_L = 5C_M$), utilizando, en forma alternada, como blancos espectrofotométricos, concentraciones variables de reactivo correspondientes al exceso libre de paladiazo, calculado en cada caso, para simular las relaciones estequiométricas hipotéticas ML ; ML_2 , M_2L_3 y M_3L_2 . Los

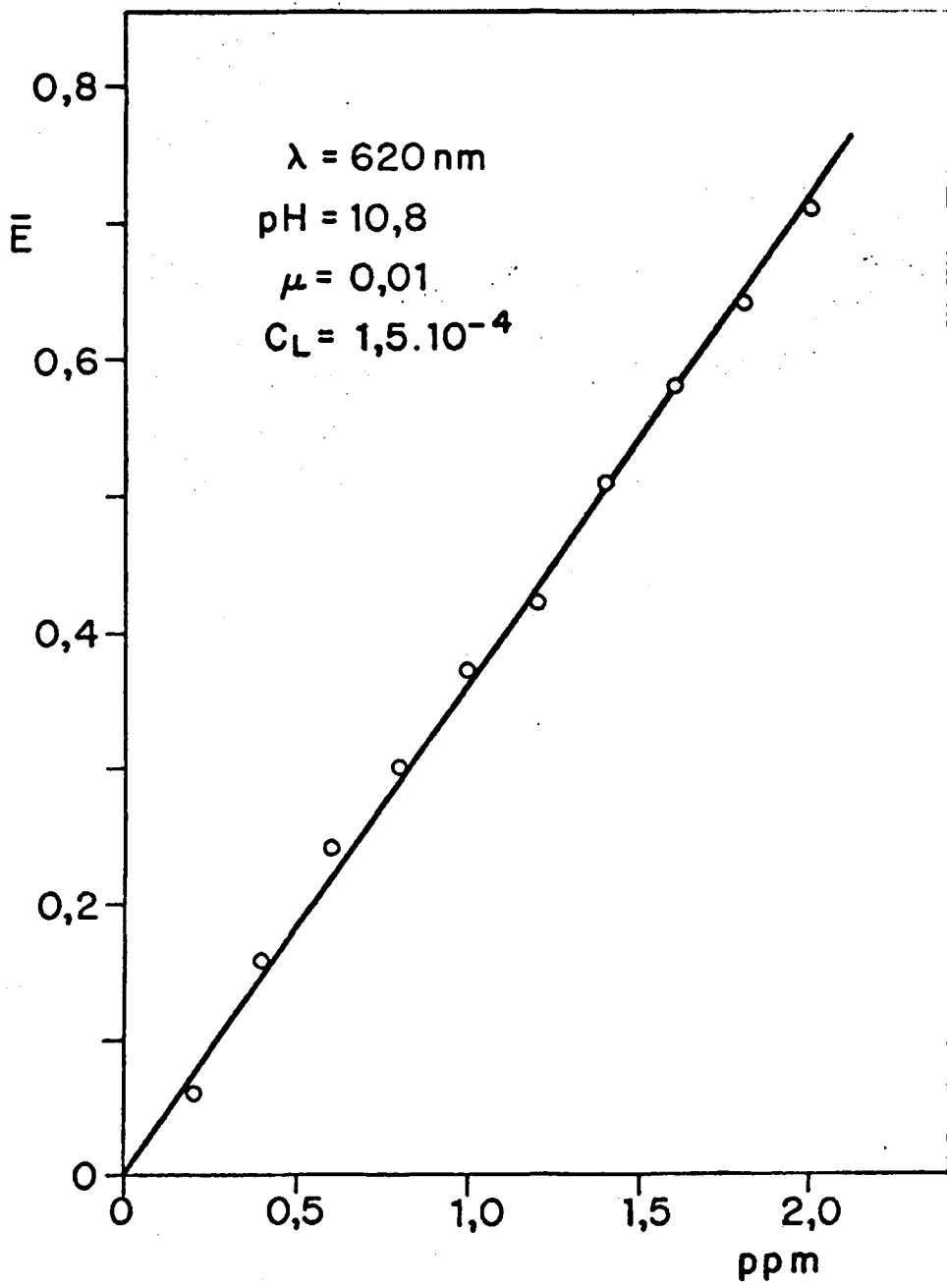


FIG. 42

espectros obtenidos, se compararon cualitativamente con el espectro de absorción del complejo paladiazó-Mg(II), registrado en condiciones de exceso de catión ($C_M = 5C_L$) y prestando especial atención a la correspondiente proporcionalidad entre sus máximos, desde un punto de vista cuantitativo.

En la Figura 43, la línea I, representa el espectro del complejo formado en presencia de un exceso de catión, empleando como blanco de agua y las demás líneas, representan los espectros del complejo formado en exceso $C_L = 5C_M$, registrado frente a blancos tales de reactivos, que simulan las estequiometrías ML , ML_2 , M_2L_3 y M_3L_2 (espectros II, III, IV y V, respectivamente).

Las estequiometrías ML_2 y M_2L_3 , fueron rápidamente descartadas, por simple comparación visual de los espectros correspondientes con el obtenido en exceso de catión. En los espectros del complejo, registrados al emplear un filtro de reactivo correspondientes a las relaciones estequiométricas ML y M_3L_2 , podía apreciarse un gran parecido cualitativo con el obtenido en exceso de catión; cuando se calculó el coeficiente de extinción molar se descartó la posible estequiometría M_3L_2 , ya que el valor del coeficiente de extinción molar obtenido a 620 nm, para la estequiometría M_3L_2 , era igual a $6,97 \times 10^4$ $\text{mmoles}^{-1} \text{cm}^2$, muy diferente al obtenido para el complejo en exceso de catión ($\epsilon = 2,32 \times 10^4$ $\text{mmoles}^{-1} \text{cm}^2$) que, en cambio, resultó coincidente con el obtenido para la estequiometría ML ($\epsilon = 2,32 \times 10^4$ $\text{mmoles}^{-1} \text{cm}^2$), lo que demuestra concluyentemente la existencia de una sola especie compleja de tipo ML .

4.6.2. Método de la relación molar

Para la aplicación de este método se prepararon dos series de muestras, empleando como tampón el sistema amónico-amoniaco de pH igual a 10,7 y con una fuerza iónica igual a 10^{-2} , establecida con perclorato sódico. La primera de ellas se preparó utilizando una concentración fija de pa

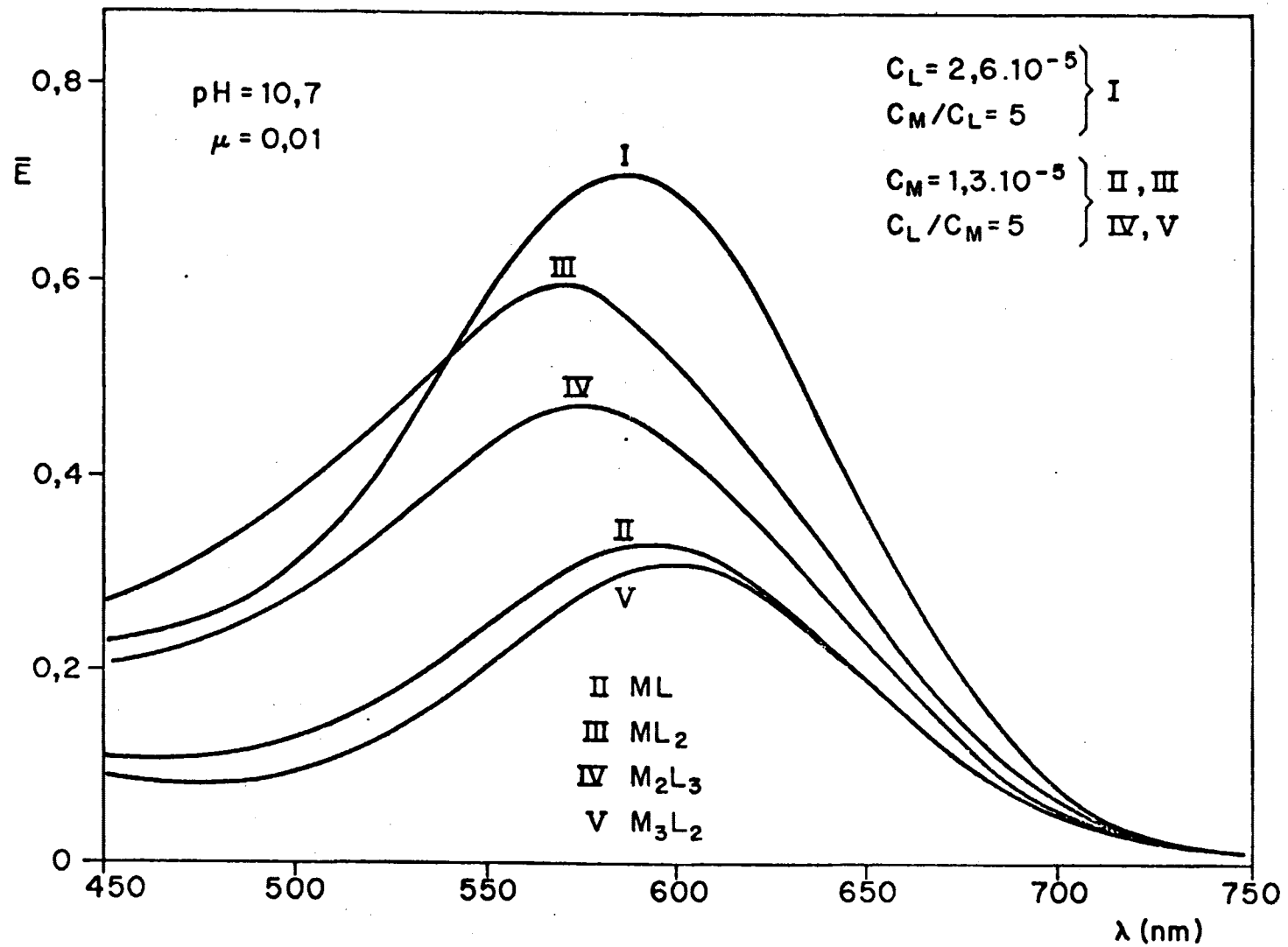


FIG. 43

ladiazo ($C_L = 2,58 \times 10^{-5}M$) y se variaron convenientemente las cantidades de Mg(II), de tal forma que la relación molar C_M/C_L , variasen de 0,2 en 0,2 unidades dentro del intervalo 0,2 hasta 3. Las soluciones así preparadas se midieron a la longitud de onda de 620 nm, frente a blanco de agua y en un intervalo de tiempo óptimo.

De forma análoga, se preparó la segunda serie, manteniendo ahora constante la concentración de Mg(II) ($C_M = 2,58 \times 10^{-5}M$), variando en este caso de manera conveniente la concentración de paladiazo de forma que fuese ahora la relación C_L/C_M la que variase, de 0,2 en 0,2 unidades, desde 0,2 hasta 3. Las medidas de absorbancia se hicieron también a 620 nm, frente a un blanco de agua, e igualmente en un intervalo de tiempo conveniente.

Al representar las funciones de la absorbancia obtenida, vs. la relación molar, se encontró que la absorción parásita del reactivo en dicha zona, impedía determinar el punto de intersección de las dos ramas de las funciones representadas.

Por otra parte y como puede observarse en la Fig. 40-I, la absorción del paladiazo a la longitud de onda de 620 nm es muy elevada y, por tanto, nuevamente nos hemos visto obligados a corregir las gráficas experimentales descontando la absorción debida al ligando libre, presuponiendo la formación cuantitativa de complejos, asignándoles hipotéticas estequiometrías, y no como propone VOSBOURG y COOPER, descontando simplemente la absorbancia correspondiente al reactivo total añadido en cada muestra.

Basándose en los resultados obtenidos por el método del filtrado diferencial, presupusimos directamente la existencia de la estequiometría ML y descontamos la absorbancia correspondiente a la concentración de reactivo libre, calculada para cada punto, como si la formación del complejo ML fuera cuantitativa en cada caso.

Los resultados obtenidos demostraron, que cuando se efectúa esta corrección para una relación metal/ligando 1:1 y se representan gráficamente los valores obtenidos de

la absorbancia, vs. relación molar, puede hallarse la estequiometría del complejo en función del punto obtenido por la intersección de la extrapolación de las dos ramas de las funciones representadas. Se encontraron los valores C_M/C_L igual a 1,02 y C_L/C_M igual a 1,06; lo que indica la sola existencia de una especie compleja de tipo ML.

La representación gráfica de estos valores se incluyen en las Fig. 44 y 45; asimismo, en cada figura se representa la línea correspondiente a la absorción del reactivo a la longitud de onda de medida de 620 nm, (línea de trazos [L]). Los resultados obtenidos mediante este método concuerdan con los hallados anteriormente por el método diferencial.

4.6.3. Método de las variaciones continuas isomolares

Para realizar el método de las variaciones continuas isomolares se prepararon dos series de muestras, manteniendo el pH óptimo del complejo igual a 10,8 y a fuerza iónica igual a 10^{-2} , de forma que la fracción molar del Mg(II) con respecto a la concentración molar total variase de 0,1 en 0,1 unidades y en la zona media de 0,05 en 0,05, cubriendo el intervalo de unidades de fracción molar $X_{Mg(II)}$ desde 0,1 hasta 1. Las concentraciones totales empleadas fueron $C_T = 6 \times 10^{-5}M$ y $C_T = 3 \times 10^{-5}M$, calculadas previamente con vistas a obtener una absorbancia máxima en la longitud de onda de 620 nm, igual a 0,7 y 0,35 respectivamente, empleando para la preparación de las dos series soluciones equimolares de Mg(II) y paladiazo de concentración inicial $3 \times 10^{-4}M$; en ambos casos se efectuaron las medidas de la absorbancia frente a un blanco de agua y a la longitud de onda de 620 nm. Las correcciones necesarias debidas a la absorción del reactivo en la zona de medida, se realizaron siguiendo la misma modificación empleada en la corrección de las gráficas de la relación molar, consistente en presuponer una estequiometría hipotética de complejo y descontar

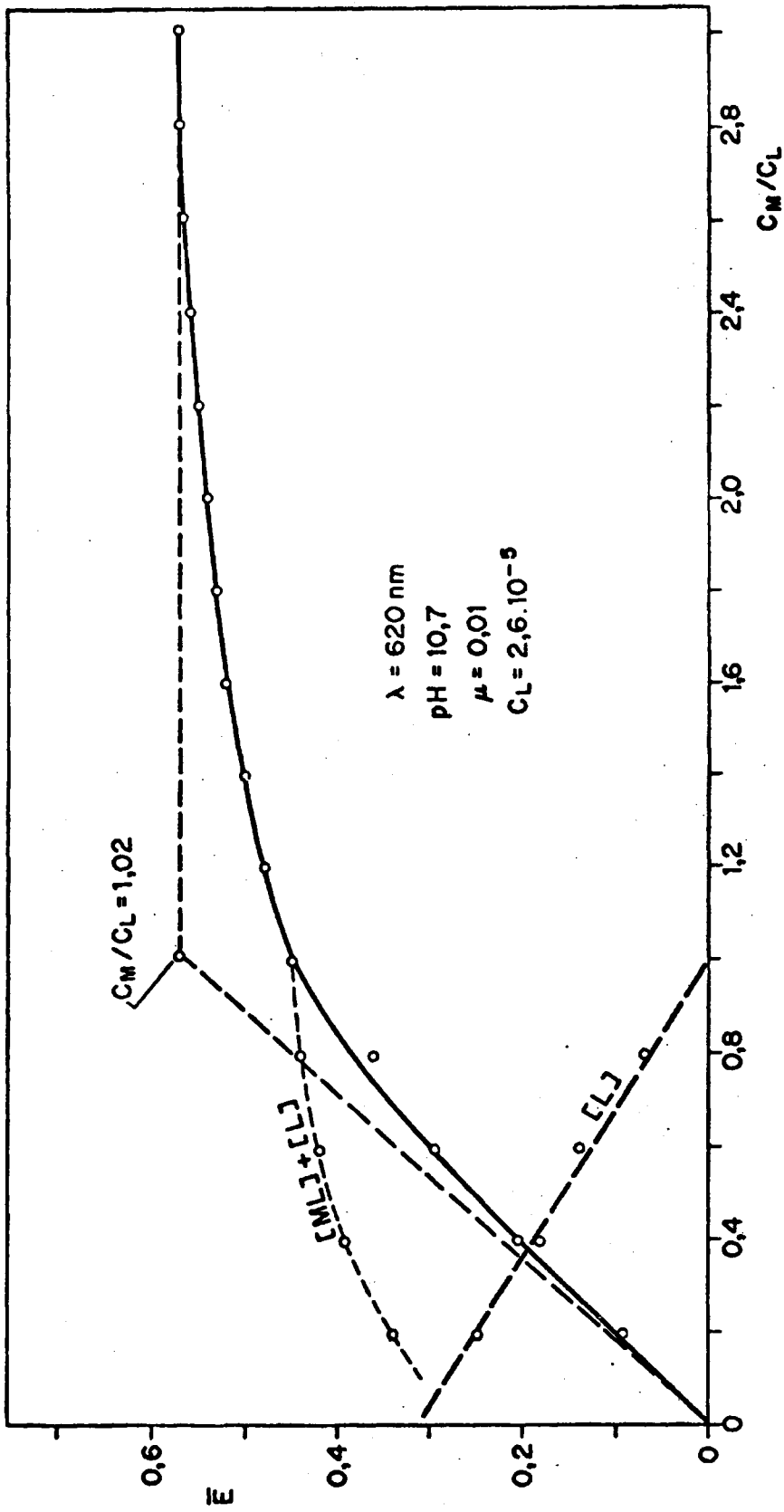


FIG. 44

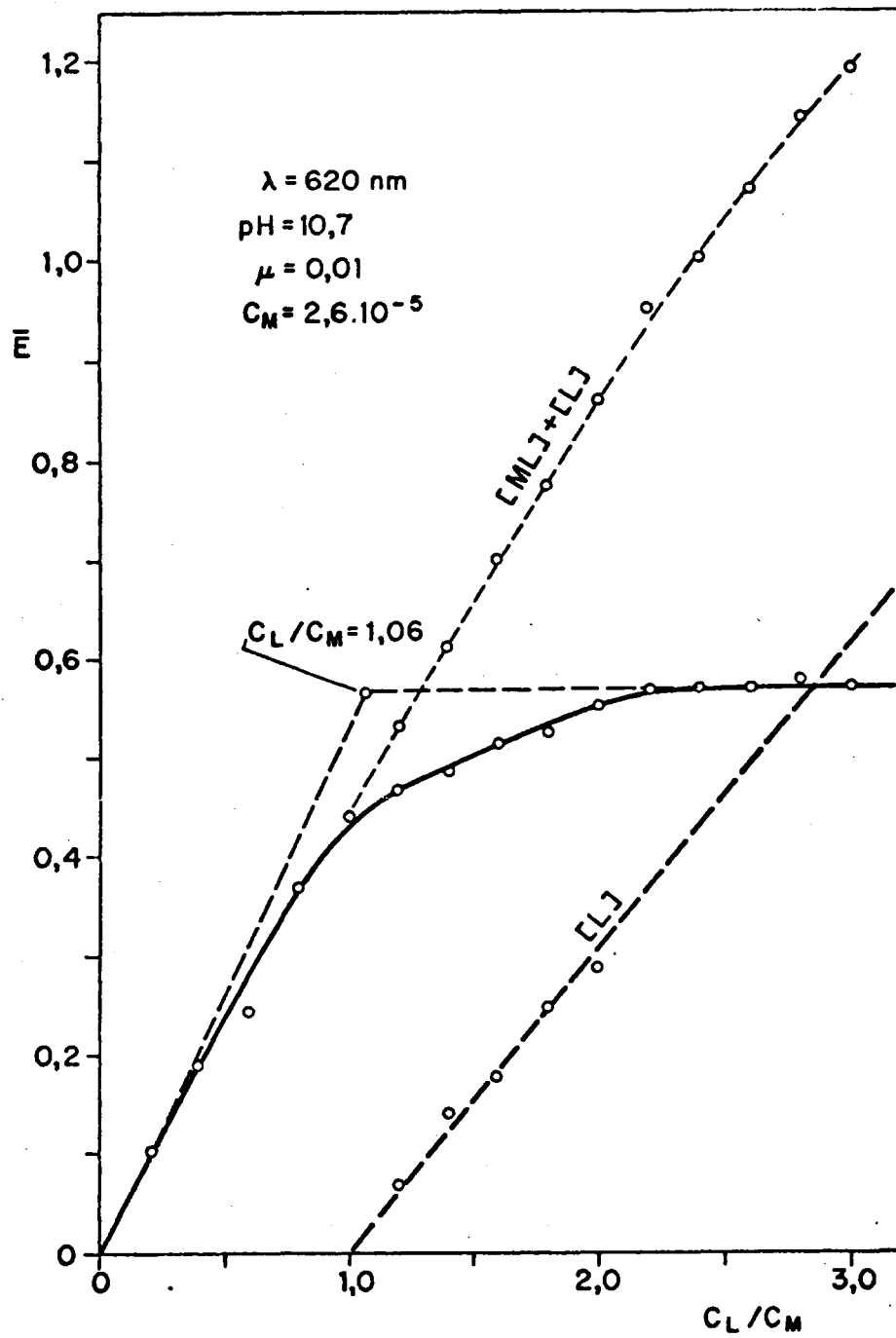


FIG. 45

Únicamente la absorción correspondiente a la concentración libre de reactivo en cada caso, presuponiendo, como simplificación, la formación cuantitativa de la especie complejos ML en todos los casos.

Al representar los resultados obtenidos de la absorbancia, vs. fracción molar del Mg(II), se encontró que el complejo era de estabilidad moderada (grado de disociación $\alpha = 1,00 \times 10^{-1}$ para $C_T = 6 \times 10^{-5}M$ y $\alpha = 1,50 \times 10^{-1}$ para $C_T = 3 \times 10^{-5}M$), por lo que fue necesario para la determinación de la relación estequiométrica, proceder a la extrapolación de las ramas de las funciones representadas para hallar el punto de intersección.

Se encontró para los dos niveles de concentraciones empleadas, que la absorbancia de las disoluciones es máxima cuando la fracción molar del Mg(II) con respecto a la concentración molar total es igual a 0,5 ($X_m = 0,5$), que corresponde a la relación metal/ligando 1:1.

Los resultados obtenidos al representar la absorbancia, vs. fracción molar de Mg(II), se representan gráficamente para las dos series de disoluciones en la Fig. 46-A y 46-B, igualmente se representó la absorbancia propia del reactivo a la longitud de onda de medida (líneas de trazos [L]) y los puntos experimentales obtenidos (Línea de trazos [ML] + [L]).

4.6.4. Método de la relación de pendientes

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 variables de paladiazó

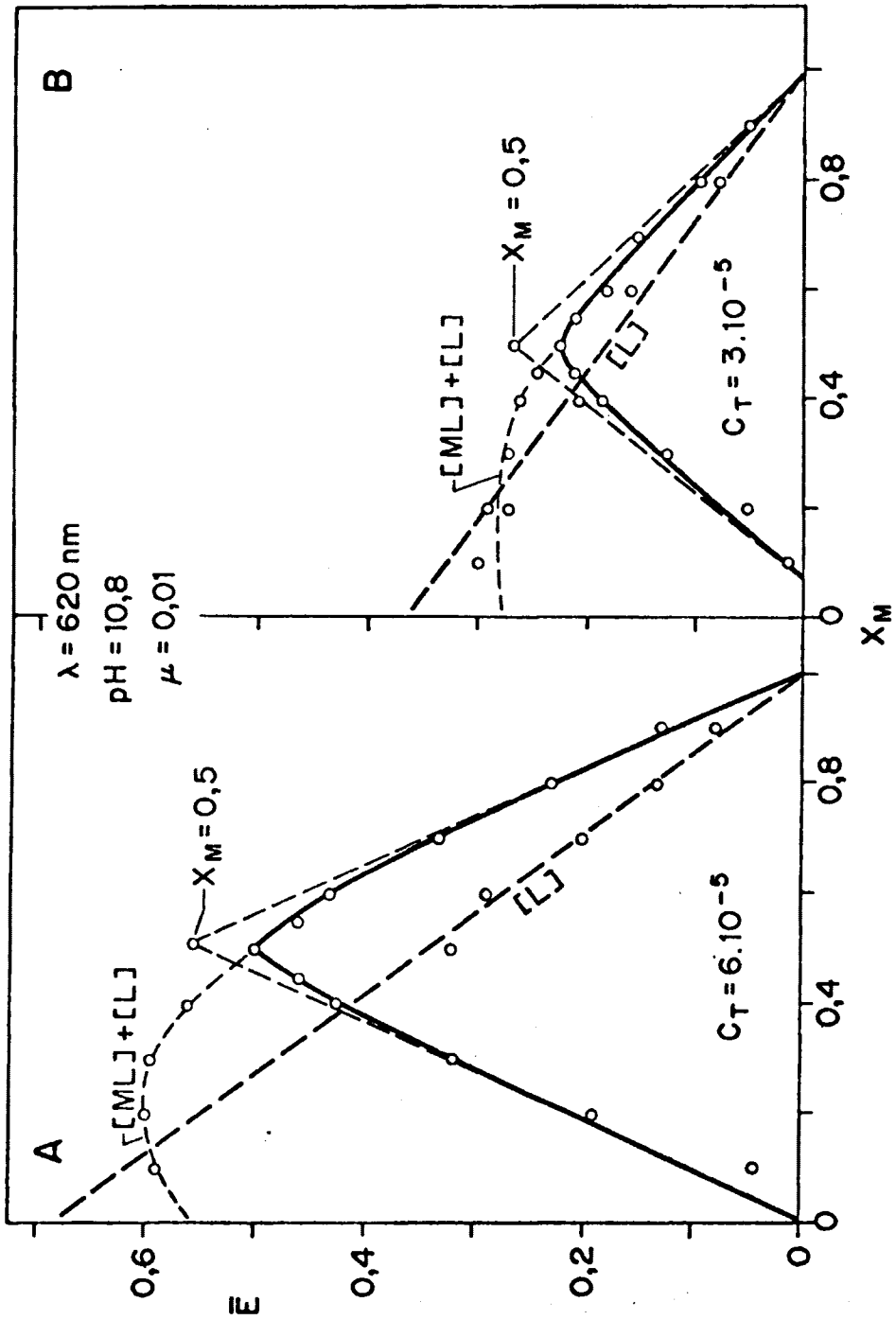


FIG. 46

desde $0,5 \times 10^{-5}M$ hasta $5 \times 10^{-5}M$ y se empleó en todas las muestras, una concentración molar de $Mg(II)$ igual a $1,5 \times 10^{-4}M$ (correspondiente a un exceso de $C_M = 3C_L$ con respecto a la muestra de mayor concentración de paladiazó empleada).

De manera análoga, se preparó la segunda serie, manteniendo en este caso constante, en cada una de las muestras, una concentración de paladiazó igual a $1,5 \times 10^{-4}M$, que correspondía a un exceso $C_L = 3C_M$, con respecto a la máxima concentración de $Mg(II)$ empleada, la cual se varió también desde $0,5 \times 10^{-5}M$ hasta $5 \times 10^{-5}M$.

La absorbancia de las disoluciones obtenidas se midió a la longitud de onda de 620 nm; los blancos empleados fueron agua en la primera serie y paladiazó con concentración igual a las de las muestras en la segunda. Se representaron gráficamente las funciones de las absorbancias, vs. concentración molar del componente variable, obteniéndose dos líneas rectas, cuyas pendientes, así como la relación entre ambas se calcularon, (Fig. 47).

El valor de la relación entre las pendientes de las funciones rectas $E = f(L)$, (Fig. 47-I) y $E = f(M)$ (Fig. 47-II) es de 1,55 y su relación inversa de 0,64. La interpretación de la figura 47, no resulta congruente con los datos, obtenidos por los métodos anteriores (diferencial, relación molar y variaciones continuas isomolares), ya que todos nos indicaban la existencia de una sola especie compleja de estequiometría M_L . Los resultados obtenidos, (relación de pendientes = 1,55 y 0,64) se aproximan más a la relación $Mg(II)/paladiazó$ 3:2 (M_3L_2) que a cualquier otra hipotética estequiometría.

Como puede observarse en la Figura 47, la absorbancia obtenida para la serie en exceso de catión, es mayor que la absorbancia para la serie en exceso de reactivo, para iguales concentraciones totales de complejo esto puede ser atribuido a las mismas razones, ya expuestas, en casos similares anteriormente discutidos.

Por otra parte, las medidas de absorbancia de la

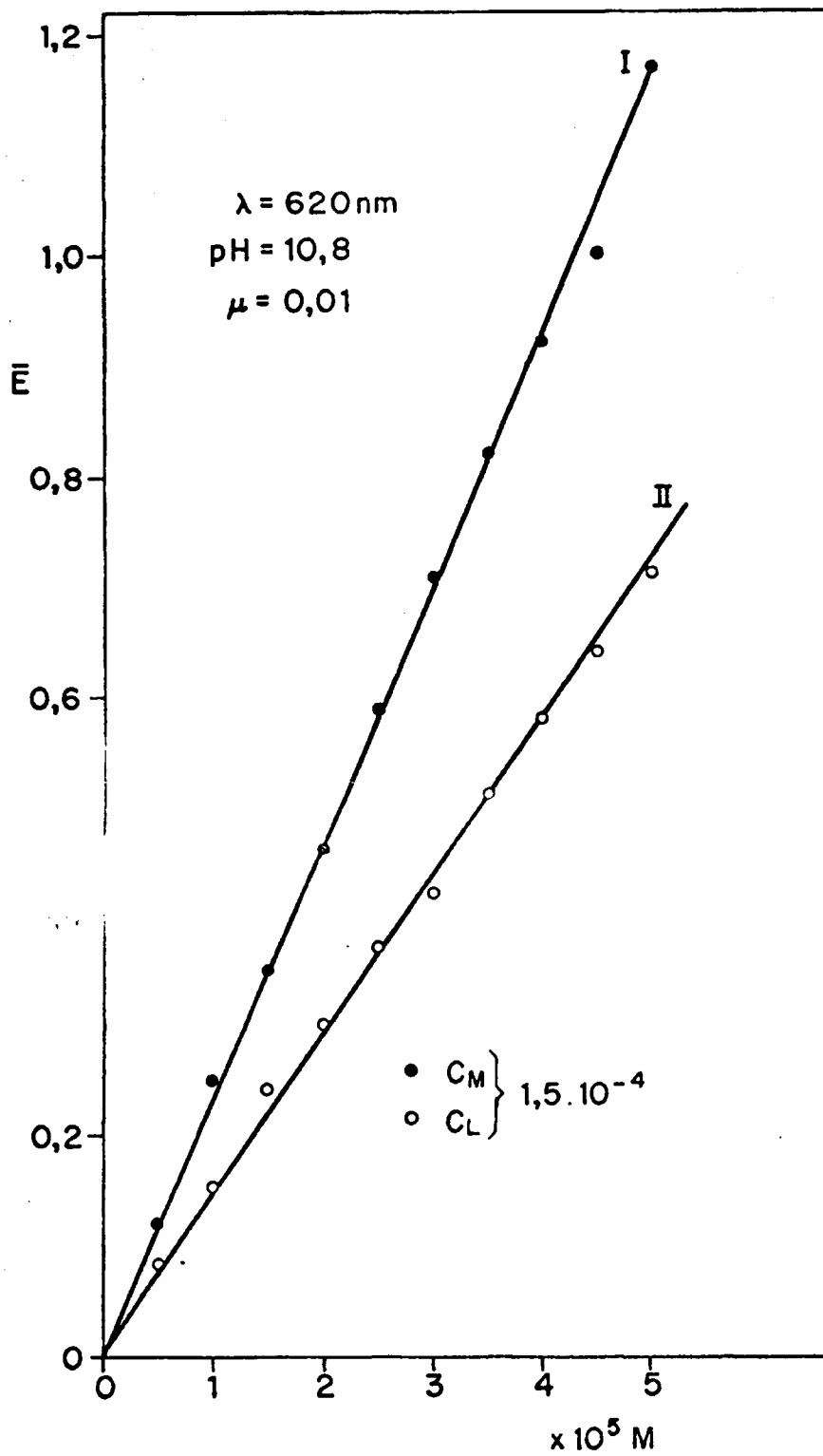


FIG. 47

serie formada en exceso de reactivo, frente a concentraciones de paladiazó igual a las concentraciones totales empleadas en la preparación de las muestras, están sometidas a grandes errores, cuando la absorción parásita del reactivo es intensa en la zona de medida del complejo, como ocurre en este caso. Esto hace que el método de la relación de pendientes no resulta apropiado para su aplicación al sistema paladiazó/Mg(II).

4.6.5. Método de las rectas de ASMUS

Los resultados experimentales obtenidos al aplicar al sistema paladiazó/Mg(II), el método de la relación molar, en la serie en que se mantiene fija la concentración de Mg(II), y se varía convenientemente la del reactivo, Fig. 45, han sido utilizados adicionalmente, para obtener más información acerca de la naturaleza estequiométrica de especies complejas en el sistema considerado, realizando un tratamiento matemático de los mismos por el método de las rectas de ASMUS.

La aplicación del método como ya se ha indicado antes en la presente memoria (II.4) consiste en representar las medidas $1/E$ (de una serie de soluciones), vs. $1/V^n$.

Los valores dados a "n" por nosotros son: 0,5; 1, 2 y 3 correspondientes a las estequiometrías M_2L , ML , ML_2 y ML_3 . El tratamiento matemático de la aplicación del método ASMUS, conforme a las implicaciones anteriormente expuestas, a los datos experimentales de la Fig. 45, se incluyen en la tabla XIV y la representación gráfica de estos datos $1/E$, vs. $1/V^n$, se reproduce en la Figura 48.

La interpretación de los resultados obtenidos, de acuerdo con las disquisiciones hasta aquí realizadas, parecen indicar que el sistema paladiazó-Mg(II) aquí considerado se forma un solo complejo, de estequiometría ML ; resultados que concuerdan con los ya obtenidos por los métodos diferencial, de la relación molar y de las variaciones continuas isomolares.

TABLA XIV

Aplicación del método de las rectas al estudio de la estequiometría del complejo paladiazó -Mg(II)

ml paladiazó (V)	1/v ⁿ				E	1/E
	n = 0,5	n = 1	n = 2	n = 3		
0,4	1,58	2,50	6,25	15,60	0,190	5,26
0,6	1,29	1,66	2,77	4,62	0,240	4,16
0,8	1,12	1,25	1,56	1,95	0,370	2,70
1,0	1	1	1	1	0,500	2,00
1,2	0,91	0,83	0,69	0,58	0,530	1,89
1,4	0,84	0,71	0,51	0,36	0,610	1,64
1,6	0,79	0,62	0,39	0,24	0,700	1,42
1,8	0,74	0,55	0,31	0,17	0,775	1,29
2,0	0,70	0,50	0,25	0,12	0,860	1,16
2,2	0,67	0,45	0,20	0,09	0,950	1,05
2,4	0,64	0,42	0,17	0,07	1,000	1
2,6	0,62	0,38	0,14	0,05	1,070	0,93
2,8	0,59	0,35	0,12	0,04	1,140	0,88

($\lambda = 620 \text{ nm}$; $CM = \text{fijo} = 2,58 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $C_L = \text{variable}$)

4.7. Cálculo de las constantes aparentes de formación del complejo

La constante de formación aparente del complejo, paladiazó-Mg(II), se calculó a partir de las gráficas de la relación molar y variaciones continuas isomolares. Al igual que en el sistema paladiazó-Ca(II), el valor de la constante no pudo ser calculado por el método de absorciones proporcionales propuesto por BUDESINSKY, ya que el complejo mostraba absorbancias muy bajas, en el rango de concentraciones en que es necesario operar para la aplicación de este método, tales como $C_M = C_L = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$ y $C_M = C_L = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$, obteniéndose medidas afectadas por importantes errores, dada su proximidad al límite de sensibilidad del aparato.

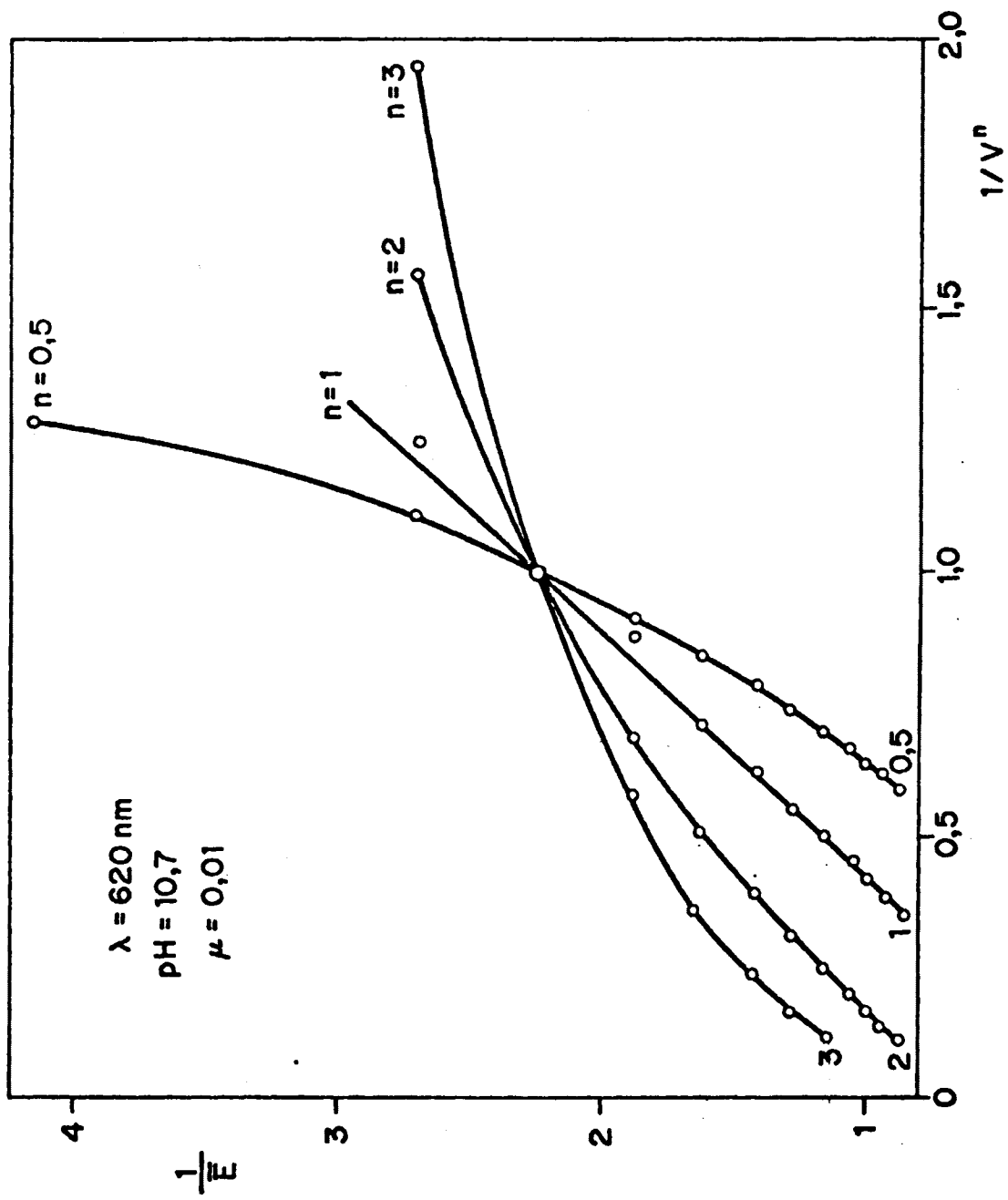


FIG. 48

Por otra parte, hay que hallar el cociente entre E_2 y E_1 , correspondientes a las absorbancias de $C_M = C_L = 2 \times 10^{-5}M$ y $C_M = C_L = 1 \times 10^{-5}M$ y, empleando la tabla teórica calculada por el autor, relacionar el valor del cociente de las absorbancias con el valor del pK del complejo. Nosotros hemos observado y comprobado que el método propuesto por BUDESINSKY, se aplica con un éxito mayor a la determinación de constantes 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 , por tanto, en el sistema complejo paladiazó-Mg(II) resulta imposible la aplicación de este método.

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 obtenidas al representar 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 Mg(II) o de paladiazó. 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 XV.

En las gráficas de variaciones continuas isomolares 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 la constante de inestabilidad del mismo. Los valores obtenidos en las gráficas de variaciones continuas isomolares para las dos concentraciones utilizadas, se encuentran incl

TABLA XV

Cálculo de los valores del pK del sistema paladiazó-Mg(II),
 en medios amónico-amoniaco a $\mu = 10^{-2}$

METODO EMPLEADO	CONDICIONES	CONCENTRACIONES MOLARES EMPLEADAS	pH	pK
Relación molar	C_L/C_M	$C_M = 2,58 \cdot 10^{-5} M$ $C_L = \text{variable}$	10,8	5,8
Relación molar	C_M/C_L	$C_L = 2,58 \cdot 10^{-5} M$ $C_M = \text{variable}$	10,75	5,8
Variaciones continuas isomolares.	$C_M + C_L = C_T$ $C_T = Kte$	$C_T = 6 \times 10^{-5} M$	10,8	6,5
Variaciones continuas isomolares.	$C_M + C_L = C_T$ $C_T = Kte$	$C_T = 3 \times 10^{-5} M$	10,8	6,4
Variaciones continuas isomolares.	$C_M + C_L = C_T$ $C_T = Kte$	$C_T = 6 \times 10^{-5} M$ $C_T = 3 \times 10^{-5} M$	10,8	5,7
Variaciones continuas Isomolares.	$C_M + C_L = C_T$ $C_T = Kte$	$C_T = 6 \times 10^{-5} M$ $C_T = 3 \times 10^{-5} M$	10,8	5,3

$p\bar{K} + 3S = 5,9 + 1,2$

dos igualmente en la tabla XV y concuerdan razonablemente con los hallados anteriormente.

Finalmente, de los resultados experimentales obtenidos por el método de las variaciones continuas isomolares y aplicando otro tipo de cálculo matemático, se volvió a hallar el valor de la constante de inestabilidad del complejo. Como, evidentemente, la constante de equilibrio correspondiente al complejo ML, es la misma para ambos sistemas representados de $C_T = 3 \times 10^{-5}M$ y $C_T = 6 \times 10^{-5}M$, para cada valor de absorbancia "E" obtenido por intersección de una recta paralela al eje de abcisas a las dos rectas de las disoluciones en cuestión, podemos aplicar la ley de acción de masas e igualar el valor de "K" con lo que hallaríamos la concentración [ML] del complejo, calculando así las concentraciones de complejo formado de ligando y catión libres en el equilibrio y sustituyendo estos valores en la ley de acción de masas, obtendríamos el valor de la constante de equilibrio.

Los resultados obtenidos por este método, concuerdan con los anteriormente hallados y se incluyen también en la tabla XV.

**C. V. ESTUDIO DE LA APLICABILIDAD DEL ARSENAZO III Y DEL
PALADIAZO COMO INDICADORES METALOCROMICOS PARA
NUEVOS TIPOS DE VALORACIONES COMPLEXOMETRICAS
DE ALGUNOS CATIONES**

1. SISTEMA ARSENAZO III-Bi(III)

1.1. Aspectos más destacables del método

De la observación de los resultados obtenidos en experiencias anteriores (apartado III-5), se llegó a la conclusión de que el Bi(III) forma con el arsenazo III un complejo intensamente coloreado, complejo que presenta una propiedad muy interesante, que es la de ser desenmascarado por el ácido etilendiamintetraacético (EDTA), en medio ácido tricloroacético-tricloroacetato sódico en la zona pH comprendida entre 1 y 2.

Estudios posteriores sobre el sistema EDTA-arsenazo III-Bi(III), demostraron que el Bi(III), podía valorarse con EDTA, en el medio anteriormente indicado, en cantidades comprendidas entre 1,000 y 100,0 mg (no se ensayaron cantidades mayores), con una gran sensibilidad, superior a la de la mayoría de los métodos complexométricos existentes para el Bi(III). Otra buena característica del método radica en la aparición del punto final, el cual se percibe clara e instantáneamente, en frío y en cualquier tipo de luz, pasando de un color azul, correspondiente al sistema complejo arsenazo III-Bi(III), a un color rojo grosella, cuando se forma el complejo EDTA-Bi(III), quedando el color propio del arsenazo III, liberado en el medio en que se opera.

1.2. *Estudio general de interferencias y de su eliminación, mediante técnicas de enmascaramiento diversas.*

Con el fin, tanto de adquirir debida conciencia sobre la aplicabilidad del método, como de establecer sus limitaciones, se realizó un estudio de interferencias, el cual se llevó a cabo procediendo a la determinación de Bi(III) en presencia de otros iones, observándose que algunos son perfectamente tolerables, en gran exceso, otros pueden estar presentes en cantidades determinadas, o bien pueden eliminarse las interferencias a que los mismos dan lugar mediante un sencillo proceso de enmascaramiento; por último, se observó que algunos cationes deben ser eliminados previamente a la valoración de Bi(III), por constituir serias interferencias.

Los iones ensayados a efectos de establecer su posible interferencia se tratarán a continuación, individualmente o debidamente agrupados.

1.2.1. Cloruro

La primera interferencia estudiada fue el anión Cloruro, para ver qué tolerancia del mismo tenía el método, ya que muchos de los cationes investigados procedían de la disolución de sus respectivos cloruros, o alternativamente, del ataque directo del metal por agua regia.

Con este fin, se valoraron 2,5 mg de Bi(III), en presencia de cantidades variables de ión interferente, comprendidas entre 60 y 300 mg. Los hechos demostraron que para el nivel de concentraciones probadas, cantidades mayores o iguales a 150 mg de cloruros, hacen imposible la determinación del Bi(III), pues no se consigue liberar el color propio del arsenazo III. Para cantidades comprendidas entre 150 y 60 mg, el viraje es lento y progresivo, y para cantidades del orden de 60 mg o inferiores de cloruros el método es aplicable, la determinación de Bi(III) es viable y el viraje es correcto.

A continuación, visto que el ión cloruro en cantidades mayores a 60 mg interfiere, se hizo necesario llevar a cabo un riguroso y exhaustivo control del medio (ácido tricloroacético-tricloroacetato sódico), como posible fuente liberadora de cloruros con el tiempo, debido a posibles reacciones de hidrólisis. Un estudio del mismo en concentración 6M demostró que los cloruros de existencia posible por esta causa (método de VOLHARD) ascendía a 0,5-5 mg, en un periodo de tiempo comprendido entre 2 días y 10 meses.

1.2.2. Talio

La interferencia del Talio(I), se introdujo a partir de una solución que contenía 25 mg/ml del ión en medio NO_3H 0,5N, los niveles de Bi(III) ensayados fueron del orden de 2,5 mg y se valoraron en presencia de cantidades de Talio(I) variables desde 25 a 100 mg, llegándose a la conclusión de que para los niveles de concentración probados es perfectamente viable la determinación de Bi(III) en presencia de Talio(I).

1.2.3. Niquel, Calcio, Plomo, Cadmio, Paladio

a) Niquel(II)

El estudio de la interferencia del Ni(II), se llevó a cabo, mezclando cantidades de éste desde 2,5 a 25 mg, con cantidades de Bi(III) del orden de 5 mg, observándose que el Ni(II) no ofrecía ninguna interferencia para valorar el Bi(III), observándose un viraje neto y contrastado en el punto estequiométrico.

b) Calcio(II)

El Ca(II), tampoco ofrecía interferencia para la valoración del Bi(III), pudiéndose determinar éste en pre-

sencia de cantidades tres veces superiores. Los niveles ensayados fueron 5 mg de Bi(III) y 17,5 mg de Ca(II).

c) Plomo(II)

El Pb(II), forma con el arsenazo III en medio tricloroacético-tricloroacetato sódico, un complejo de color violáceo dependiente de la concentración de Pb(II) empleada, lo que hace que en la determinación de Bi(III), el color en el punto de equivalencia sea violáceo y el viraje lento y progresivo, por paulatino desenmascaramiento y competitividad del plomo por el arsenazo III.

Cuando se valoraron 5 mg de Bi(III) en presencia de ión Pb(II), nos encontramos con que cantidades menores o iguales a 2,5 mg de Pb(II) no ofrecían interferencia, observándose visualmente, los colores correspondientes a los sistemas arsenazo III-Bi(III) y el arsenazo III respectivamente, antes y después del punto de equivalencia; sin embargo, cantidades de Pb(II) del orden de 5 a 100 mg, hacían imposible la valoración por lo anteriormente expuesto. Por otra parte, esta interferencia puede fácilmente eliminarse añadiendo ión sulfato a la solución y precipitando el Plomo como Sulfato de Plomo, no siendo necesario la separación del precipitado, previa a la valoración del Bi(III). En estas condiciones el punto de equivalencia se detecta en el intervalo comprendido por la adición de dos gotas de solución valorante, debido a la gran cantidad de precipitado existente en el medio. El exceso de ión sulfato añadido para precipitar el Pb(II) no afecta, sin embargo, a la valoración, ya que ni el ión SO_4^{2-} ni el SO_4Pb en suspensión constituyen interferencia.

d) Cadmio(II)

El Cadmio, no resulta complejado por el arsenazo III, en el medio y pH a que se realiza la valoración del Bi(III); por tanto, podíamos prever a priori que este ión no debería constituir interferencia. Cuando se valoraron

203

cantidades de Bi(III) de 2,5 mg en presencia de cantidades variables de Cd(II), desde 1 a 25 mg, se llegó a la conclusión de que, efectivamente, este ión no ofrecía ningún problema para la determinación de Bi(III), a niveles de las concentraciones ensayadas, obteniéndose virajes netos y contratados con un consumo de EDTA correcto en el punto de equivalencia.

e) Paladio(II)

El Pd(II), forma un complejo con el arsenazo III en medio tricloroacético-tricloroacetato sódico, complejo que impide la valoración de Bi(III). Visualmente, al añadir Bi(III) a la solución que previamente contiene el sistema arsenazo III-Paladio, no se observa ningún cambio de color, bien por que este sistema enmascare el color del sistema arsenazo III-Bi(III) o porque éste no se llegue a formar en presencia de Pd(II) (por competitividad entre ambos iones).

Se trató de enmascarar el Pd(II) con los acomplejantes siguientes: tiosulfato, tioacetamida, tiourea y nitrato sódico. Los niveles usados para la valoración de Bi(III), en presencia de Pd(II) y de algunos de los acomplejantes, fueron a 5 mg de Bi(III) y 0,5 de Pd(II). Cuando la interferencia de Pd(II) se trató de eliminar con $S_2O_3^{2-}$, se observaron los siguientes fenómenos; primeramente una decoloración del sistema, posteriormente precipitación de azufre coloidal seguido de un oscurecimiento paulatino de la solución, que inutilizaba el viraje.

Cuando se añadían cantidades del orden de 100 mg de tioacetamida a la solución que contenía el medio y el sistema arsenazo III-Pd(II), se observaba la liberación del arsenazo III, ya que la solución tomaba un color rosa carmín (característico del reactivo), pero al añadir el Bi(III) no se formaba el color original azul del sistema arsenazo III-Bi(III), tomando la solución un color verde ceniza; no obstante, se intentó valorar con EDTA, para ver si el consumo era correcto y se podía valor el Bi(III) en otra gama de color. Los hechos, demostraron que dicha valoración no es

viable, ya que el viraje era muy progresivo, dando una gran imprecisión en el punto de equivalencia. Cuando la interferencia se trató de eliminar introduciendo 100 mg de nitrito sódico, se observó que no se producía el desenmascaramiento total del arsenazo III a partir del sistema complejo formado arsenazo III-Pd(II); al añadir posteriormente el Bi(III), se observó que tampoco tomaba en este caso la solución el color azul correspondiente al sistema arsenazo III-Bi(III), sino que aparecía un color gris-pardo. Sin embargo, al adicionar el EDTA, este color iba evolucionando paulatinamente, apareciendo el color azul característico del sistema y obteniéndose un viraje neto y contrastado en el punto de equivalencia (tomando la solución un color rosa ligeramente más oscuro del habitual).

Por adición de 100 mg de tiourea, se observó que al añadir el Bi(III), la solución adquiría un color verde claro y al añadir el EDTA se observó que resultaba posible llevar a cabo la valoración, ya que el consumo de solución valorante resultó correcto y el viraje satisfactorio en el punto de equivalencia, si bien el cambio de color que se producía en este caso era de verde-claro a rosa-carne.

De lo anteriormente expuesto se infieren los siguientes hechos:

- a) Las cantidades de Pd(II) que admite la valoración del Bi(III) son, en cualquier caso, pequeñas.
- b) El Bi(III) puede valorarse en presencia de cantidades de Pd(II) del orden de 0,5 mg, añadiendo previamente a la solución -antes de efectuar la adición del Bi(III)- 100 mg de tiourea o nitrato sódico, para los niveles de concentración de Bi(III) ensayados.

1.2.4. Hierro

El Fe(III), produce interferencia en la valoración del Bi(III), ya que forma complejo con el reactivo en

las condiciones de trabajo. Para tratar de eliminar dicha interferencia, se intentó reducir el Fe(III) a Fe(II) con clorhidrato de hidroxilamina, obteniéndose resultados negativos, debido a que no se produce la reacción entre el arsenazo III y el Bi(III) por exceso de cloruros introducidos. Las valoraciones se realizaron ensayando cantidades iguales de ión interferente Fe(III) y Bi(III), ambas a nivel de 5 mg.

Para el mismo nivel de concentraciones (5 mg Bi(III) y 5 mg Fe(III)), se ensayó, por otra parte, la adición del orden de 200 a 300 mg de ácido ascórbico a la solución (después de añadir el Fe(III) y antes de la adición del Bi(III)). Los resultados obtenidos en este caso fueron satisfactorios y resultando posible llevar a cabo la valoración de bismuto en presencia de sales férricas.

1.2.5. Selenio, Teluro y Zirconio

a) Selenio(IV)

La solución de selenio utilizada fue de 10 mg/ml en $\text{NO}_3\text{H} \sim 0,9 \text{ M}$, preparada por ataque directo de 1 gr de selenio en polvo (pesado con precisión), con 6 cc de NO_3H concentrado con calefacción corriente en placa metálica, diluyendo al final con agua destilada hasta un volumen final de 100 ml.

El Se(IV), aparentemente no ofrecía ninguna interferencia en la determinación del Bismuto ya que el Se(IV) no se acompleja con el arsenazo III en las condiciones de trabajo. Al valorar 2,5 mg de Bi(III) en presencia de cantidades de selenio variables desde 1 a 50 mg, se encontró que efectivamente el anión selenio no ofrece interferencia, ya que el consumo de solución valorante fue correcto, resultando el viraje neto y contrastado en el punto de equivalencia.

b) Teluro(IV)

La solución de Te(IV) empleada para el estudio de esta interferencia es de 25 mg/ml, se preparó a partir de una disolución de Teluro metálico en ClH/NO₃H (1:1). Las cantidades de Teluro ensayadas se variaron desde 2,5 a 5 mg, valorando cantidades de Bi(III) de 2,5 mg. En estos niveles de concentraciones ensayadas, nos encontramos que el Teluro no ofrece interferencia; cuando se trató de elevar las cantidades de Te(IV), se observó que la cantidad de EDTA consumida no era correcta, gastándose un exceso de la misma, llegando incluso a no formarse el complejo arsenazo III-Bi(III) debido a la interferencia derivada de la cantidad de iones cloruros introducidos con la disolución de Te(IV).

No se procedió a llevar a cabo ningún estudio adicional.

c) Zirconio(IV)

El Zr(IV), forma complejo con el arsenazo III en el medio y pH de la valoración, ofreciendo una gran interferencia para la determinación del Bismuto, incluso en cantidades muy pequeñas, del orden de 0,5 mg de Zr(IV), para 5 mg de Bi(III).

Se trató de enmascarar el Zirconio con iones sulfato y oxalato, no obteniéndose resultados satisfactorios. En el primer caso el Zirconio no se acompleja, pues es más estable el sistema arsenazo III-Zr(IV), que el sistema SO₄⁼-Zr(IV) y en el segundo caso ensayado, al añadir el oxalico se recupera el color del arsenazo III, pero cuando posteriormente se adiciona el Bi(III) aparece un precipitado, y entonces el Bi(III) este no reacciona con el indicador.

1.2.6. Estaño

a) Estaño(IV)

El Sn(IV), ofrecía interferencia para la valoración del Bi(III); se inició el estudio para cantidades de

de 2,5 mg de Bi(III), en presencia de cantidades de 1 mg de Sn(IV), añadiendo a la solución cantidades variables de ácido tartárico.

Los resultados preliminares cualitativos indicaban que cuando la cantidad de ión tartrato ensayada era mínima se formaba el complejo arsenazo III-Bi(III), pero si la cantidad de tartratos era elevada dicho complejo no se formaba. De aquí se derivó la necesidad de realizar un estudio detallado de la influencia del ión tartrato sobre la formación del complejo arsenazo III-Bi(III); para lo cual se valoró Bi(III) en presencia de ácido tartárico en cantidades variables desde 300 a 150 mg.

Los hechos demuestran que para la valoración de 2,5 mg de Bi(III), no puede haber en el medio cantidades de ácido tartárico superiores a 175 mg. Continuando con el estudio del Sn(IV), se rebajaron las cantidades de éste a 0,5 mg seguidas por la adición de ácido tartárico tolerables. Se observó que tenía lugar la formación del complejo arsenazo III-Bi(III) con el tiempo (1 hora), por formación lenta del sistema tartrato-Sn(IV) a expensas del sistema arsenazo III-Sn(IV).

Posteriormente, se ensayaron los agentes complejantes ácido cítrico y trietanolamina, no obteniéndose resultados favorables. El ácido cítrico es un acomplejante menos fuerte para el Sn(IV) que el arsenazo III, mientras que cuando se empleó la trietanolamina para este fin, sí se observaba una liberación del reactivo a partir del complejo arsenazo III-Sn(IV), pero aparecía un precipitado que ocasionaba la inhibición del viraje en el punto de equivalencia.

b) Estaño(II)

El Sn(II) se ha comprobado que ofrece la misma interferencia que el Sn(IV), para la valoración del Bi(III).

1.2.7. Antimonio

a) Antimonio(V)

La solución de Sb(V), empleada fue de 100 mg/ml, preparada por ataque directo de Sb metálico con agua regia en placa metálica a temperatura constante y baja (ataque lento).

Cuando a una solución, que previamente contenía los ingredientes necesarios para preestablecer las condiciones del medio de valoración, se le añadía el indicador, 10 mg de Sb(V) y posteriormente 2,5 mg de Bi(III) se observaba la aparición de un precipitado, (no identificado de Bi(III)-Sb(V)), la adsorción del reactivo que da lugar a su coprecipitación total; por tanto, a priori el Bi(III), no podía valorarse en presencia de Sb(V). (El Sb(V) en el medio de valoración no se hidroliza. El Bi(III) no precipita en medio agua regia, sin embargo, al añadir el Bi(III), sobre la solución de Sb(V), en el medio de reacción aparece un precipitado, capaz de adsorber el reactivo como ya indicamos).

La interferencia se trató de eliminar ensayando la adición, por separado, a la solución problema, de hidroxilamina, ácido ascórbico, ácido tartárico, icturos y sales de Zn(II). Los mejores resultados se obtuvieron cuando se empleó ácido tartárico.

Como resumen del estudio de esta interferencia podemos decir, que es posible realizar la valoración de 2,5 mg de Bi(III) en presencia de cantidades de Sb(V) del orden de 1 a 10 mg, cuando a la solución se le han añadido previamente cantidades de ácido tartárico de 30 a 75 mg. El límite superior venía determinado por la cantidad de cloruros que se introducían al añadir la solución de Sb(V) (ya que éste estaba preparado a partir de antimonio metálico disuelto en agua regia), siendo necesario tener en cuenta que no debe haber gran exceso de ácido tartárico, ya que éste también produce interferencia. Las diluciones de la solución de Sb(V) se hicieron con ácido perclórico, tanto para evi-

tar la hidrólisis como para limitar la cantidad de cloruros del medio.

b) Antimonio(III)

El Estudio del Sb(III) revistió características muy parecidas al del Sb(V). Igualmente, en este caso se pueden valorar cantidades de 2,5 mg de Bi(III) en presencia de cantidades de Sb(III) hasta de 2 mg, añadiendo a la solución 60 mg de ácido tartárico. El límite superior venía impuesto por la cantidad de cloruros que se introducían, procedentes de la solución de Sb(III) y al igual que en el caso del Sb(V) y por las mismas razones, las diluciones se hicieron con ácido perclórico.

1.2.8. Torio, Cerio y Uranio

a) Torio(IV)

El Th(IV), forma con el arsenazo III un complejo de color verde en medio ácido tricloroacético-tricloroacetato sódico, hecho que impide la valoración del Bi(III), como consecuencia de la producción de virajes poco netos y contrastados en el punto de equivalencia, o inhibición de la formación del sistema complejo arsenazo III-Bi(III).

Los estudios siguientes, se encaminaron hacia el intento de enmascarar el Th(IV), para que no interviniera en el sistema a valorar, mejorando así el viraje en el punto estequiométrico. No se obtuvieron resultados satisfactorios ensayando el empleo de los acomplejantes, ácido oxálico, ácido tartárico, ácido cítrico, trietanolamina, sulfato acetilacetona y iodato, pues en las condiciones de trabajo no acomplejaban al torio mientras que, con el ión iodato aparecía instantáneamente un precipitado que inhibía el viraje del indicador por adición de la solución de EDTA.

El ión fluoruro, ofrecía una ligera mejora en el punto de equivalencia de la valoración del Bi(III), llegán-

dose a la conclusión de que el viraje dependía de la cantidad de ión fluoruro añadida; la adición de excesos de fluoruro hacía que el indicador virase de una manera lenta y progresiva o que no virase, dependiendo de las cantidades en exceso. A partir de la mejora que introducía este ión, se trató de acomplejar el exceso de fluoruro, con el fin de que no influyera en el viraje de el sistema Bi(III)-arsenazo III-EDTA. Los recursos ensayados para la eliminación del ión fluoruro en exceso, fueron: sales de Al(III) y Be(II) y BO_3H_3 .

Con la nueva variable introducida fue necesario comprobar el comportamiento del sistema a valorar, frente al Al(III), para lo cual, se valoró bismuto en presencia de cantidades relativas de aluminio tres veces superior, llegando a la conclusión, de que el aluminio en este medio no se acompleja con el arsenazo III, ni consume solución valorante. Las cantidades ensayadas fueron 5 mg de Bi(III) en presencia de 15 mg de Al(III).

Una prueba en blanco, valorando las mismas cantidades de bismuto y aluminio en presencia de 15 mg de ión fluoruro demostró que el aluminio no se complejaba suficientemente con el ión fluoruro en este medio, cuyo exceso impide ver claramente o incluso inhibe (según el exceso de F^-), el viraje de la reacción Bi(III)-A III-EDTA.

Cuando el exceso de ión fluoruro, se intentó acomplejar con ácido bórico, se encontró que el sistema $\text{BO}_3\text{H}_3\text{-F}^-$, era más estable que el F^- -Th(IV), liberando a este del fluoruro-complejo inicialmente formado y, por tanto, se producía la reacción del Th(IV) con el arsenazo III originando un característico complejo de color verde.

Los resultados obtenidos empleando sales de Be(II), con vistas a intentar complejar los iones F^- en excesos fueron idénticos a los anteriores; si el berilio se añade con cantidades estequiométricas con respecto al exceso de ión fluoruro, la valoración de bismuto es viable, si, por el contrario, hay un exceso demasiado grande de berilio, éste acompleja más fuertemente al fluoruro que el fluoruro al

Th(IV) y por tanto vuelve a aparecer el característico complejo arsenazo III-Th(IV) de color verde, como consecuencia del desenmascaramiento producido del ión Th(IV), a partir del fluoruro complejo original.

Por todo lo expuesto, de los ensayos realizados, se infieren los siguientes hechos:

- Para valorar cantidades de Bi(III) del orden de 5 mg, el viraje sólo es tolerable para cantidades iguales o menores de 5 µg de Th(IV), en presencia de tres gotas de ión F^{-} (1M).
- No se ve posibilidad de valorar Bi(III), en presencia de cantidades mayores o iguales del 1% de Th(IV).
- El problema que plantea la interferencia del Th(IV), sólo podrá resolverse mediante una separación previa del bismuto o del torio de la solución problema.

b) Cerio(III)

El Ce(III), reaccionaba con el arsenazo III, e impedía la formación del sistema arsenazo III-Bi(III) o inhibía el viraje, dependiendo de las cantidades ensayadas.

Los resultados más favorables, se obtuvieron cuando el sistema acomplejante ensayado era el ión fluoruro, al igual que en el caso del Th(IV). Se trató de acomplejar el exceso de ión fluoruro con sales de Be(II) y los resultados aquí obtenidos fueron idénticos a los ya referidos en el caso del Th(IV) por formar el Be(II) un complejo más estable con el fluoruro que el Ce(III).

Por tanto, el problema de la interferencia que plantea el Ce(III) es similar al del Th(IV) y demás tierras raras.

c) Uranio(VI)

El ión UO_2^{2+} , se acompleja con el arsenazo III en las condiciones de trabajo (180,181) para la determinación

del Bi(III), haciendo imposible su valoración.

Los acomplejantes ensayados para el ión Uranilo fueron: ácidos tartáricos y sulfosalicílico y ión fluoruro. Las conclusiones que de los hechos observados, en este caso se derivan, son similares las obtenidas anteriormente para el Th(IV) y Ce(III); el empleo de los ácidos tartárico y sulfosalicílico suministró resultados negativos, mientras que el ión fluoruro presentaba problemas análogos a los ya expuestos.

Las cantidades ensayadas fueron de 5 mg de Bi(III) en presencia de 1 mg de U(VI).

1.2.9. Arsenito, Bifosfato, Ácido Fosfórico y Tartratos

a) Arsenito (As(III))

La valoración de 2,5 mg de Bi(III) en presencia de cantidades menores o iguales de ión Arsenito es perfectamente viable; por el contrario si la cantidad introducida es mayor a la indicada los virajes que se obtienen son lentos y progresivos. Nosotros pensamos, que esto podría atribuirse a la alcalinidad que se introducía en el medio, por la adición del ión interferente (ya que la solución de arsenito se preparó disolviendo As_2O_3 en NaOH concentrada), con el fin de elevar el límite superior de ión arsenito tolerable, se neutralizó la alcalinidad introducida con ácido perclórico, llegándose a la conclusión de que la interferencia se produce por el aumento de la cantidad del ión interferente sometido a estudio.

b) Bifosfato

El estudio de la posible interferencia que pudiera ofrecer el ión bifosfato, se comenzó valorando cantidades de bismuto de 2,5 mg, en presencia de cantidades variables de ión bifosfato. Cuando las cantidades del ión bifosfato estaban comprendidas entre 1 y 10 mg, la valoración

219

puede llevarse a cabo, dando un viraje bueno en el punto es tequiométrico. Si la cantidad de ión interferente es mayor a 10 mg, aparece un precipitado capaz de adsorber el arsenazo III, precipitado que no se redisuelve cuantitativamente en EDTA, lo que hace que a pesar de que el viraje sea bueno, se obtenga consumo bajo la solución valorante.

c) Acido fosfórico

El ácido fosfórico presenta un comportamiento similar al del ión bifosfato. Cuando se valoran 2,5 mg de Bi(III) en presencia de cantidades de PO_4H_3 del orden de 25 mg, la determinación es viable. Si las cantidades de ácido son superiores a las indicadas, se observa el mismo fenómeno ya expuesto en el caso anterior.

1.2.10. Influencia de otros aniones

Finalmente se ha estudiado de forma cualitativa la influencia de algunos aniones en la reacción de formación del sistema arsenazo III-Bi(III), en la que distinguimos tres grupos diferentes:

- a) Aniones que pueden ser tolerados en grandes concentraciones como: nitratos, acetatos, sulfatos, tartratos (hasta 175 mg), cloratos, succinatos, biftalato, formiato, borato y cloruros (hasta 60 mg).
- b) Aniones que forman complejos más estables con el Bi(III) que el arsenazo III como: ácidos aminopolicarboxílicos, haluros (cloruro en cantidad mayor de 60 mg), citratos, tartratos (en cantidad mayor de 175 mg), ácido tioglicólico e iones vanadato.
- c) Aniones que interfieren por ocasionar efectos secundarios (coloraciones, formación de precipitado en el medio de trabajo, decoloración del complejo por oxidantes o reductores fuertes, etc.) tales como: sulfocianuro, fosfa-

to diácido, cromatos, dicromatos, permanganato, percloratos, oxalatos, iodatos, ferro y ferricianuro, wolframatos y molibdatos.

1.3. *Puesta a punto de un método de valoración complexométrica bismuto en medio ácido tricloroacético-tricloroacetato sódico*

Una vez encontrado el rango de aplicabilidad del método para la determinación del bismuto y realizado el estudio de interferencias, se procedió a la puesta a punto de la complexometría haciendo a cada nivel de concentración un número de valoraciones suficientes para poder aplicar un estudio estadístico, que permitiera establecer la precisión, exactitud y sensibilidad del método.

El procedimiento seguido en la valoración de las muestras, fue el que a continuación se detalla: en un vaso de 50 ml, se pipeta 1 ml del sistema regulador ácido tricloroacético-tricloroacetato sódico 6,1 M, se adicionan 4 gotas de la solución del indicador arsenazo III al 0,1% y se diluye con agua destilada hasta un volumen final de unos 25 ml, se mezcla y se homogeneiza mediante agitación magnética. La cantidad de muestra problema se añade a continuación en cantidad de 1 a 100 mg de Bi(III) (se prepararon 2 soluciones madre de Bi(III), de 5 y 25 mg Bi(III) ml por pesada directa con gran precisión de bismuto metálico de 99,99% de riqueza, se ataca con $\text{NO}_3\text{H}/\text{ClH}(1:1)$ en placa de calefacción a calor constante, una vez conseguida la disolución se eliminaron los cloruros con NO_3H cc, aforando las disoluciones así obtenidas a un volumen conveniente de agua acidulada con NO_3H) e inmediatamente después se valora el Bi(III), añadiendo gota a gota la solución de EDTA de molaridad conveniente, desde una bureta graduada de alta precisión de 5 ml. A medida que la valoración progresa, se va apreciando con facilidad la proximidad del punto final por un pequeño cambio de color que experimenta la solución a valorar; en

el punto de equivalencia la solución originalmente de color azul cambia a rojo-carmin, característico del arsenazo III en medio ácido cuando no está complejado. El cambio de color puede observarse cuando se añaden 1 ó 2 gotas de la solución de EDTA en el punto de equivalencia.

El pH inicial asciende a $(1,7 \pm 0,1)$ y permanece prácticamente invariable al llegar al punto final de la valoración, debido a que las cantidades del bismuto para valorar son muy pequeñas.

La nitidez del cambio de color en el punto final, hace innecesario tomar precauciones especiales para la observación del punto de equivalencia; esta sencillez del método hace que se trate de una valoración de Bi atractiva, para cuya realización no se necesita gran experiencia. En la tabla XVI están reproducidos los valores experimentales correspondientes a las valoraciones de cantidades de 1 a 100 mg de Bi(III), con soluciones de EDTA de distintas molaridades.

TABLA XVI

Valoración complexométrica de Bismuto III con EDTA, en medio ácido tricloroacético-tricloroacetato sódico, utilizando Arsenazo III, como indicador metalocrómico.

Bi(III)* mg	molaridad EDTA	n° de deter- minaciones.	ml EDTA gastados \pm S	teóricos
1,000	0,001	6	4,77 \pm 0,01	4,786
1,000	0,002	3	2,39 \pm 0,01	2,393
2,500	0,005	11	2,42 \pm 0,02	2,393
5,000	0,005	10	4,79 \pm 0,01	4,786
10,00	0,010	11	4,79 \pm 0,01	4,786
20,00	0,020	3	4,76 \pm 0,01	4,786
50,00	0,050	3	4,76 \pm 0,00	4,786
50,00	0,100	4	2,385 \pm 0,005	2,393
100,0	0,100	3	4,76 \pm 0,01	4,786

TABLA XVII

Determinación de Bi(III) en presencia de otros iones con EDTA, en medio ácido tricloro acético-tricloro acetato sódico, utilizando arsenazo III como indicador metálico.

mg Bi(III)	Ión ensayado	Límites de concentra ción ensayados (mg) inferior, superior		Métodos ensayados para la eliminación del ión interferente introducido	ml de DETA \pm S 0,005 M
5	Ni(II)	2,5	---	---	4,76 \pm 0,01
5	Ni(II)	---	25 ^a	---	4,79 \pm 0,01
5	Ca(II)	---	18 ^a	---	4,77 \pm 0,01
5	Th(IV)	---	0,05 ^b	ácidos oxálico-tartárico y cítrico; SO ₄ ²⁻ ; trietanolamina, acetilacetona, tiron.	---
5	Th(IV)	---	0,05 ^c	F ⁻	---
5	Th(IV)	---	0,05 ^d	ninguna	4,756 \pm 0,005
5	Pd(II)	---	0,5	100 mg Na NO ₂	4,78 \pm 0,02
5	Pd(II)	---	0,5	100 mg tiourea	4,77 \pm 0,02
5	Pd(II)	---	0,5 ^b	S ₂ O ₃ ²⁻ ; tioacetamida	---
5	Ce(III)	---	1,0 ^{b,d,e}	F ⁻	---
5	Zr(IV)	---	0,5 ^{b,e}	SO ₄ ²⁻ , oxalato	---
5	Fe(III)	---	5,0 ^{e,f}	NH ₂ OH. HCl	---
5	Fe(III)	---	5,0 ^a	300 mg ácido ascórbico.	4,76 \pm 0,01
5	U (VI)	---	1,0 ^b	F ⁻ , ácidos tartárico y sulfosalicico	---
5	Pb(II)	2,5	---	---	4,78 \pm 0,02
5	Pb(II)	---	100 ^a	250 mg SO ₄ ²⁻	4,80 \pm 0,01
2,5	Sn(IV)	0,5 ^{b,f}	---	ácidos cítrico y tartárico, trieta- nolamina.	---
2,5	Sn(II)	0,5 ^{b,f}	---	ácido tartárico.	---
2,5	PO ₄ H ⁻	5	---	---	2,40 \pm 0,01
2,5	PO ₄ H ⁻	---	10 ^d	---	2,41 \pm 0,01
2,5	AsO ₂ ⁻	100 ^d	---	---	2,41 \pm 0,01
2,5	AsO ₂ ⁻	---	1259 ^d	---	---
2,5	PO ₄ H ₃	---	25 ^d	---	2,41 \pm 0,01
2,5	Se(IV)	10	---	---	2,43 \pm 0,01
2,5	Se(IV)	---	50 ^a	---	2,43 \pm 0,01
2,5	Te(IV)	2,5	---	---	2,41 \pm 0,01
2,5	Te(IV)	---	5 ^{d,f}	---	2,40 \pm 0,01
2,5	Tl(I)	25	---	---	2,41 \pm 0,01
2,5	Tl(I)	---	100 ^a	---	2,41 \pm 0,01
2,5	Cd(II)	1	---	---	2,41 \pm 0,01
2,5	Cd(II)	---	25 ^a	---	2,41 \pm 0,01
2,5	Sb(V)	1 ^e	---	30 mg ácido tartárico.	2,42 \pm 0,00
2,5	Sb(V)	---	10 ^{d,f,h}	75 mg ácido tartárico.	2,42 \pm 0,00
2,5	Sb(III)	---	2 ^{d,f,h}	60 mg ácido tartárico.	2,40 \pm 0,00

TABLA XVII (Continuación)

- 5 mg Bi(III) equivalen a 4,786 ml teóricos de EDTA 0,005 M.
- 2,5 mg Bi(III) equivalen a 2,393 ml teóricos de EDTA 0,005 M.
- El número mínimo de muestras ensayadas es entre 3 y 4.
 - a) No se investigaron cantidades mayores del ión.
 - b) Se obtuvieron resultados negativos debido a que el ión interferente no se enmascaró debidamente o bien debido al efecto desenmascarante más o menos extensivo de los reactivos añadidos sobre el complejo arsenazo III-Bi(III).
 - c) En presencia de un exceso de agente enmascarante, el EDTA no libera Bi(III) a partir de su complejo con el arsenazo III.
 - d) Para cantidades del ión interferente superiores al valor indicado, no se ve posibilidad de valor Bi(III).
 - e) No se ve posibilidad de valorar Bi(III) directamente en presencia del ión indicado en cada caso.
 - f) La concentración límite superior de la interferencia no pudo establecerse debido a la presencia de otros iones (Cl^- , etc.) o acidez libre, derivada de la preparación del ión interferente ensayado.
 - g) Adición de ClO_4H ó NaOH , antes del ión interferente, para la neutralización de la alcalinidad o acidez libre, de la solución del ión interferente.
 - h) Se empleó un medio de ClO_4H diluido como medio, en vez de ácido tricloroacético-tricloroacetato sódico, para minimizar el exceso de cloruros.

Cada valoración a los distintos niveles de bismuto ensayados, se ha repetido un número de veces suficientes para que nos permitiera aplicarle un estudio estadístico. Las desviaciones standards han sido calculadas a todos los niveles de concentración probados.

Los resultados obtenidos, indican claramente la gran exactitud y precisión del método, precisión que puede considerarse prácticamente constante para todos los intervalos de concentración ensayados.

En la tabla XVII se reproducen los resultados obtenidos en el estudio de interferencias, mostrando las características de la valoración complexométrica de bismuto en presencia de otros iones. Igual que en el caso anterior, se ha valorado un número de muestras suficientes, que permite aplicar el estudio estadístico y hallar la desviación standard para cada ión interferente ensayo.

A la vista de los resultados obtenidos, puede concluirse que la tolerancia del método para iones extraños es bastante satisfactoria, puesto que un número relativamente grande de elementos no ofrece casi ninguna interferencia en la valoración, aún cuando estén, presentes en gran exceso comparativamente con el bismuto. Igualmente puede deducirse que la exactitud y precisión del método no se ve afectada por la presencia de estos iones.

1.4. *Estudio preliminar del método en medios acuosos-orgánicos*

Con vistas a intentar aumentar la aplicabilidad y especificidad de la reacción, se estudió la valoración de bismuto en medio acuoso-orgánico. Los resultados obtenidos demuestran que este proceder no ofrece ninguna mejora apreciable con respecto a los resultados obtenidos en medio acuoso. Los resultados preliminares obtenidos se incluyen en la tabla XVIII.

TABLA XVIII

Estudio adicional de la valoración complexométrica de Bismuto (III) en medio acuoso orgánico

Medio	Soluciones ensayadas.	Observaciones
Etanol-agua	25%	Viraje de azul a rosa, que se produce en dos gotas con igual nitidez y precisión que en medio acuoso, no ofreciendo ninguna mejora sobre éste.
Etanol-agua	50%	En este medio el Bi(III) sufre reacción de hidrólisis, de senmascarando algo el color del arsenazo (III), siendo el consumo de EDTA bajo. (No se puede valorar).
Acetona-agua	25%	Viraje de azul a rosa, que se produce lento y progresivamente, siendo peor que el obtenido en medio acuoso.
Acetona-agua	50%	No se puede valorar, se hidroliza prácticamente todo el Bi(III), no llegándose a formar el sistema arsenazo (III)-Bi(III).
Alcohol Isopropílico-agua	25%	Viraje de azul a rosa, que se produce en 4 o 5 gotas y de una forma progresiva, pasando por tonos violetas, siendo peor que en medio acuoso.
Alcohol Isopropílico-agua	50%	El Bi(III), en este medio se hidroliza prácticamente todo, no llegándose a formar el sistema arsenazo (III)-Bi(III).
Dioxano-agua	25%	No se forma totalmente el sistema arsenazo (III)-Bi(III), observándose tonos violetas (en vez de color azul). La valoración no puede llevarse a cabo por la gran imprecisión en la aparición del punto de equivalencia.
Dioxano-agua	50%	No se forma nada del complejo arsenazo (III)-Bi(III). El color de la solución es el del arsenazo (III), antes y después de la adición del bismuto.

2. SISTEMAS PALADIAZO-Ca(II)-Mg(II)

Según se trató en el apartado III-5, los complejos paladiazó-Ca(II) y paladiazó-Mg(II) se ha comprobado que son menos estables que los complejos EDTA-Ca(II) y EDTA-Mg(II), hecho que se ha aprovechado para la puesta a punto de las correspondientes determinaciones complexométricas de Ca(II) y Mg(II), utilizando paladiazó como indicador.

La característica más curiosa y original del procedimiento investigador, se deriva del hecho de que el paladiazó puede actuar como reactivo metalocrómico en la valoración individual de Ca(II) y Mg(II) y en la valoración conjunta de la suma de Ca(II) + Mg(II), en medio amónico-amoniaco o también como indicador de adsorción en la valoración de Ca(II), en presencia de sales de Mg(II) cuando el medio es NaOH 0,1 M, dando origen a la formación de una laca, presumiblemente ternaria, de color azul constituida por un sustrato insoluble paladiazó-Mg-Ca.

2.1. Medio regulador amónico-amoniaco

Estudios posteriores realizados sobre los sistemas paladiazó-Ca(II) y paladiazó-Mg(II), demostraron que, tanto el calcio como el magnesio, podían valorarse con EDTA en medio tampón amónico-amoniaco de pH igual a 11, dando un cambio de color neto y contrastado en el punto estequiométrico de azul a rosa, correspondiente a los sistemas iniciales paladiazó-Ca(II) y paladiazó-Mg(II) y a los sistemas finales EDTA-Ca(II) y EDTA-Mg(II), con liberación de paladiazó, respectivamente.

Los hechos demostraron que para cantidades de Ca(II) comprendidas entre 0,2 y 25 mg, la valoración es viable, que el pH final en el límite superior (25 mg) de aplicabilidad estaba comprendido entre 9 y 9,5 y que cuando se valoraban cantidades superiores de Ca(II) (del orden de

38,6 mg) la valoración no puede llevarse a cabo, ya que el pH baja drásticamente a 5 ó 6, posiblemente debido al predominio de fenómenos de hidrólisis del ión, que pueden derivarse de la presencia de una concentración excesiva de este ión.

No obstante y tratando de ampliar el margen de la valoración para cantidades mayores de calcio, se trató de introducir una nueva variable en el sistema, que compensase esta disminución de pH, consistente en ir añadiendo amoníaco a lo largo de la valoración. Los resultados obtenidos, no fueron favorables y por tanto no se pueden valorar cantidades superiores a 25 mg de Ca(II) por este método. Es de suponer que la explicación de este hecho radica en el establecimiento de un sistema tampón de hidrólisis entre las diversas especies de tipo acuohidroxido e hidroxido complejos del catión Ca^{2+} . En el límite inferior, de aplicabilidad del método, para cantidades del orden de 0,25 mg, de Ca(II), el cambio de color de la valoración en el punto final se observa en 2 ó 3 gotas de EDTA, apareciendo un color rosa-violeta en el punto de equivalencia bastante contrastado de una gota a otra, que se puede detectar con bastante certeza.

Una investigación similar se ha realizado con el Mg(II), en orden a establecer las características de su valoración complexométrica. En este caso el límite superior de aplicación del método es más restringido, siendo del orden de 22 mg. Por las mismas razones expuestas anteriormente, cantidades de magnesio mayores de 22 mg hacen que el pH de la solución a valorar descienda muy considerablemente. Sin embargo, considerando los pesos atómicos de los dos elementos, podríamos decir que se pueden valorar, en ambos casos, aproximadamente los mismos equivalentes. Cantidades menores de 0,27 mg(II) no pueden ser valoradas adecuadamente, desde el punto de vista de que el cambio de color en el punto de equivalencia es progresivo, necesitándose dos o tres gotas de exceso de EDTA para establecerlo inequívocamente.

El modo de operar en ambos casos fue el que a continuación se describe: sobre un vaso de 50 ml, se pipetan

5 ml de una solución amoniacal 0,1 M llevada previamente a pH 11 en un pH-metro por adición de ClO_4H 0,1 M, a continuación se añaden 2 gotas de paladiazó de concentración 1 mg/ml y se diluye con agua destilada hasta un volumen aproximadamente de unos 25 ó 30 ml y se mezcla y homogeneiza mediante agitación mecánica. La cantidad de muestra problema se añade a continuación en cantidades variables, pipetando volúmenes distintos o mediante dilución de dos soluciones madre, preparadas por pesada directa con gran precisión, cuyo contenido inicial en iones Ca^{++} y Mg^{++} eran de 5,0 mg/ml. Estas soluciones fueron contrastadas frente a EDTA, utilizando los métodos complexométricos clásicos en que se utiliza "murexida" y "negro de eriocromo-T" como indicadores metalocrómicos para la determinación de calcio y magnesio respectivamente, e inmediatamente después y sin dejar de agitar, se valora el Ca(II) o el Mg(II) , añadiendo gota a gota la solución de EDTA de molaridad conveniente, desde una bureta graduada de alta precisión de 5 ml.

2.2. Medio NaOH 0,1 M

En medio NaOH 0,1 M el Mg(II) precipita Mg(OH)_2 instantáneamente, dando lugar a la formación de una laca mo rada, nada más añadir el paladiazó. En presencia de sales de Ca(II) el color de la laca se vuelve, sin embargo, azul por formación de un posible complejo ternario de adsorción de tipo Mg(OH)_2 -paladiazó- Ca(II) . Un aspecto muy interesante que presenta este fenómeno es el siguiente: si se valora inmediatamente una solución que contiene Ca(II) y Mg(II) después de la adición de NaOH y paladiazó (por este orden), el color de la laca azul formada inicialmente se vuelve rosado, precisamente en el momento de alcanzarse el punto de equivalencia para el Ca(II) y dicha laca permanece estable, indicando que el hidróxido de magnesio no se redisuelve en grado apreciable. Este cambio brusco de color, asociado con la valoración cuantitativa del Ca(II) , se ha podido obser-

var que tiene lugar precisamente en la superficie del precipitado en suspensión y no en el seno de la propia disolución problema, ya que dejando reposar el precipitado suspendido, antes de alcanzar el punto de equivalencia del Ca(II) se apreció que el líquido sobrenadante era totalmente incoloro.

El fenómeno global implicado por el viraje observado podríamos describirlo de la siguiente manera: a lo largo de la valoración y manteniendo la agitación mecánica del medio, la pequeña cantidad de Ca(II) que entraba en la constitución de la presunta laca (complejo ternario sólido) de color azul queda totalmente libre precisamente al llegar al punto de equivalencia, dando lugar a la aparición del color propio de la laca binaria formada por el sistema $Mg(OH)_2$ -paladiazó. Si se añade un gran exceso de EDTA después de alcanzar el punto de equivalencia para el Ca(II) presente en la solución, parte del precipitado-laca de $Mg(OH)_2$ paladiazó se redisuelve, con lo cual, tanto el líquido sobrenadante (que era totalmente incoloro y claro inicialmente en el punto estequiométrico), como el precipitado, exhiben entonces el color rosado característico del paladiazó en este medio, algo más claro que el que presenta la laca binaria $Mg(OH)_2$ -paladiazó.

Aparte de los fenómenos anteriormente observados, en estudios relacionados con la influencia de la fuerza iónica sobre el sistema (que se detallarán más adelante) se ha podido observar: que la cantidad de $Mg(OH)_2$ precipitado decrece muy apreciablemente, debido a efectos salinos introducidos por un ión no común procedente de un electrolito fuerte; también se ha observado que el color de la laca binaria, constituida por el hidróxido de magnesio y el paladiazó exhibe distintas tonalidades de color dependiente de la fuerza iónica del medio (para una fuerza iónica $\mu = 0,1$ el color de la laca es rosa violáceo, tornándose morado para valores de μ comprendidos entre 0,5 y 2).

2.3. Puesta a punto de un método de valoración complexométrica para la determinación de Ca(II) y Mg(II) presentes conjuntamente

A la vista de los resultados obtenidos en lo que hasta aquí va referido, se pensó en la puesta a punto de un método de valoración complexométrico con EDTA para la determinación de Ca(II) y Mg(II) presentes en la misma muestra, utilizando paladiazó como indicador.

El modo de operar previsto se pretendió ajustar, en principio, al esquema siguiente: en una alícuota y en medio amónico-amoniaco de pH igual a 11 se valoraría la suma de calcio y magnesio existentes y en otra alícuota en medio NaOH 0,1 M valoraríamos el Ca(II), hallando por diferencia la cantidad de Mg(II) existente en la muestra.

Para la puesta a punto de este método, fue necesario realizar un estudio detallado referente a variables tales como: influencia de la fuerza iónica del medio, influencia del envejecimiento de los precipitados sobre la reabituabilidad de la valoración, orden de adición de los reactivos etc., antes de ver qué intervalos absolutos y relativos de aplicabilidad resultaban apropiados para llevar a cabo la valoración conjunta de estos iones.

Para ver la influencia que tenía la fuerza iónica sobre la valoración del calcio, se prepararon una serie de muestras conteniendo cantidades aproximadamente iguales de Ca(II) y Mg(II) del orden de 5 mg en medio NaOH, de forma que la cantidad añadida de NaOH fuese diferente y prestableciera una fuerza iónica total en la solución comprendida entre $\mu = 0,25$ hasta $\mu = 2$.

Los resultados experimentales obtenidos demuestran, que se obtiene un cambio de color del indicador en el punto de equivalencia tanto más nítido cuanto menor sea la concentración salina. Cuando los valores de fuerza iónica del medio estaban comprendidos entre 0,1 y 0,5 el cambio de color del indicador era neto y contrastado en el punto de equivalencia, pasando de coloración azulada a rosa, para

fuerza iónica unidad el cambio de color es el azulado a rosa violeta y para valores iguales a 2 el cambio de color es de azul a morado, siendo necesario añadir una gota de exceso de EDTA para que aparezca propiamente el cambio de color en el punto final. Por todo lo expuesto se seleccionaron como valores apropiados de fuerza iónica de trabajo para la valoración, valores de $\mu = 0,1$.

Otro punto de especial interés relacionado con la valoración, es el comportamiento del precipitado con el tiempo (envejecimiento) y el momento de adición del indicador.

El estudio del envejecimiento del precipitado se realizó únicamente en medio amónico-amoniaco (ya que en el medio NaOH no interesa que se produzca la redisolución del $Mg(OH)_2$ formado). En medio amónico-amoniaco de pH igual a 11 no precipita, en general, el hidróxido de magnesio inmediatamente; sin embargo, la ausencia de sales amónicas da lugar a que con el tiempo (normalmente al cabo de 10 ó 15 minutos, o en el curso de la valoración) aparezca algún precipitado o turbidez.

El estudio detallado del comportamiento del precipitado de hidróxido de magnesio en presencia de sales cálcicas demuestra: que si el hidróxido de magnesio se forma antes de la adición del paladiazó, el reactivo resulta adsorbido muy rápidamente sobre el $Mg(OH)_2$, formando una laca binaria de color morada, que en presencia de iones $Ca(II)$ toma color azul, que parece corresponder a la formación de una laca ternaria $Mg(II)-Ca(II)$ -paladiazó. Los resultados del estudio del comportamiento de esta laca con el tiempo, demuestran que hay que tener especial cuidado en que no envejezca (un tiempo de 10 minutos es ya un periodo demasiado largo) para poder efectuar la valoración, ya que el cambio de color en el punto de equivalencia no sería neto, sino progresivo, por deterioro o pérdida de las propiedades superficiales de la laca, que resultan apropiadas para la valoración.

Por tanto, puede concluirse que para evitar que

se produzca un envejecimiento excesivo de la laca, lo mejor es añadir el indicador inmediatamente antes de empezar la valoración.

2.3.1. Intervalo de aplicabilidad de la valoración complejométrica de Ca(II) en medio NaOH

Para ver en qué rango de concentraciones se podía valorar el Ca(II) en presencia de Mg(II) y en medio NaOH 0,1 M, se preparó una serie de muestras sintéticas conteniendo cantidades de Ca(II) variables desde aproximadamente 25 mg hasta 1 mg, a las cuales se les añadía cantidades de magnesio variables, de modo que la relación de Ca(II)/Mg(II) variase convenientemente.

Los resultados experimentales obtenidos, incluidos en la tabla XIX, indican claramente que las condiciones óptimas quedan establecidas para un intervalo de hasta 10 mg de Ca(II), especialmente cuando la relación absoluta de Ca(II)/Mg(II) en mg de 4:1. Por otra parte, la valoración también puede llevarse a cabo cuando la relación indicada es 1:10, para niveles de hasta 1 mg de calcio, si bien el viraje del indicador se percibe ahora en 2 gotas pudiendo perderse algo de precisión. El límite inferior de valoración podríamos establecerlo para cantidades de Ca(II) del orden de 0,1 mg, si bien no se puede considerar como muy satisfactorio desde el punto de vista práctico, debido a la falta de nitidez del viraje en el punto de equivalencia.

La inaplicabilidad del método que se advierte para cantidades de Ca(II) superiores a 10 mg o para cantidades de este orden de magnitud en presencia de cantidades de Mg(II) igualmente superiores a 10 mg, se debe a problemas relacionados con un brusco descenso del pH, probablemente asociados con reacciones de hidrólisis, que dan lugar a que la adición de EDTA no produzca ningún viraje, mostrándose totalmente inerte la solución valorada.

- 233 -
TABLA XIX

Estudio fenomenológico de las características de la valoración de Ca(II), en presencia de cantidades variables de Mg(II), para diferentes niveles de concentración de Ca(II), utilizando paladiazó como indicador (Medio NaOH 0,1 M)

Ca(II) (mg)	Mg(II) (mg)	Posibilidad de valoración	Calidad del cambio de color en el punto de equivalencia
24,5	25,0	ninguna (a)	malo
24,5	11,1	ninguna (a)	malo
24,5	5,56	ninguna (a)	malo
24,5	0,250	ninguna (a)	malo
24,5	0,022	buena	progresivo (b)
9,82	50,0	ninguna (a)	malo
9,82	22,2	ninguna (a)	malo
9,82	11,1	buena	bueno (2 gotas de EDTA) (c)
9,82	5,56	buena	bueno (2 gotas de EDTA) (c)
9,82	2,78	buena	muy bueno (1 gota de EDTA) (c)
9,82	1,11	buena	muy bueno (1 gota de EDTA) (c)
9,82	0,111	buena	muy bueno (1 gota de EDTA) (c)
0,982	10,01	buena	bueno (2 gotas de EDTA) (c)
0,982	5,00	buena	bueno (2 gotas de EDTA) (c)
0,982	1,70	buena	bueno (2 gotas de EDTA) (c)
0,982	0,477	buena	muy bueno (1 gota de EDTA) (c)
0,982	0,239	buena	bueno (3 gotas de EDTA) (c)
0,982	0,111	buena	bueno (3 gotas de EDTA) (c)
0,098	0,111	ninguna	malo (d)
0,098	0,556	buena (?)	bueno (2-3 gotas de EDTA) (c)
0,098	1,11	buena (?)	bueno (2-3 gotas de EDTA) (c)

- (a) El precipitado inicial de $Mg(OH)_2$ se redisuelve gradualmente con la adición de EDTA. El pH desciende bruscamente (debido a fenómenos de hidrólisis), haciendo imposible la obtención de un color estable.
- (b) La turbidez inicial procedente de la precipitación parcial del $Mg(OH)_2$ desaparece gradualmente en el curso de la valoración. El cambio de color en el punto final no es muy neto, pero el consumo de EDTA es correcto.
- (c) El cambio de color en el punto final es neto y contrastado de azul a rosa.
- (d) Se observa un cambio progresivo de color antes del punto de equivalencia.

El procedimiento seguido en la valoración de las muestras es el que a continuación se detalla: en un vaso de 50 ml se pipetan 3 ml de NaOH 1 M, se diluye con agua destilada hasta aproximadamente unos 10 ml y a continuación se añade la mezcla de las sales de magnesio y calcio en cantidades absolutas y proporciones variables, y se vuelve a diluir entonces con agua destilada hasta un volumen total de unos 30 ml (para que la solución final quede con una fuerza iónica total del orden de 0,1). Se agita magnéticamente y se añaden dos gotas de paladiazó al 0,1% en agua y sin dejar de agitar se procede acto seguido a la valoración, añadiendo gota a gota la solución de EDTA de molaridad conveniente, desde una bureta graduada de alta precisión de 5 ml.

2.3.2. Intervalo de aplicabilidad de la valoración de la suma de Ca(II) + Mg(II) en medio amónico-amoniaco

A la vista de los resultados obtenidos en el apartado anterior y para ver la aplicabilidad del método a la valoración conjunta de ambos iones, se procedió a la valoración de una serie de muestras que contenían cantidades de calcio del orden de unos 10 mg y cantidades de magnesio variables, en igual cantidad al calcio o menores. Los resultados obtenidos demuestran que al nivel de concentraciones probadas la valoración es viable (el límite superior a ensayar en este medio, venía determinado por la cantidad de Ca(II) que podía detectarse en presencia de Mg(II) en medio NaOH 0,1 M).

El modo de operar fue idéntico a lo expuesto anteriormente en el apartado precedente, cuando se trataba de la valoración de sales de Ca(II) y Mg(II), por separado, en medio amónico-amoniaco.

2.3.3. Estudio estadístico de la precisión del método en la valoración de soluciones sintéticas de Ca(II), Mg(II) y Ca(II) + Mg(II)

Una vez encontrado el rango de aplicabilidad del método para cada sistema ensayado, se procedió primeramente a la valoración de Ca(II) y Mg(II) en medio amónico-amoniaco de pH igual a 11, haciendo a cada nivel de concentración un número de valoraciones suficientes para poder aplicar un estudio estadístico, que permitiera establecer la precisión, exactitud y sensibilidad del método.

En las tablas XX y XXI se reproducen los valores experimentales obtenidos para las valoraciones de Ca(II) y Mg(II) respectivamente. También se incluyen las desviaciones típicas que fueron calculadas para cada nivel de concentración ensayado. Los resultados obtenidos indican claramente que el método es muy exacto y bastante preciso, como consecuencia de la nitidez del cambio de color del indicador en el punto de equivalencia.

Siguiendo con el estudio estadístico, se procedió también a la valoración de Ca(II) en presencia de sales de Mg(II) en medio NaOH 0,1 M. A igual que en el caso anterior se realizó un número de valoraciones tal que nos permitiera encontrar la desviación típica para cada nivel de concentraciones ensayadas. Los resultados obtenidos, se incluyen en la tabla XXII y como puede observarse el método, al igual que en el caso anterior (valoración de sales de Ca(II) solo), presenta gran exactitud y precisión, precisión que puede considerarse prácticamente constante para todos los intervalos de concentración ensayados.

2.3.4. Verificación práctica del método puesto a punto aplicado al análisis de Ca(II) y Mg(II) en una muestra patrón de dolomita

Habida cuenta de los prometedores resultados obtenidos en la aplicación del nuevo método a soluciones sinté-

TABLA XX

Estudio de las características de la valoración complexométrica de Ca(II) utilizando paladiazó. (Medio amónico-amoniaco de pH = 11)

Mg (II) (mg)	n° de determinaciones	EDTA x 0,9839 (M)	ml de EDTA	
			teóricos	experimentales X ± S
24,5	15	0,1	6,225	6,283 ± 0,03
14,7	15	0,1	3,737	3,74 ± 0,01
9,82	15	0,1	2,490	2,50 ± 0,01
4,91	15	0,05	2,490	2,50 ± 0,01
2,45	10	0,05	1,245	1,25 ± 0,01
2,45	15	0,01	6,225	6,27 ± 0,01
0,982	15	0,01	2,490	2,49 ± 0,01
0,491	15	0,01	1,245	1,25 ± 0,01
0,245	15	0,001	6,225	6,29 ± 0,03

TABLA XXI

Estudio de las características de la valoración complexométrica de Mg(II) utilizando paladiazó. (Medio amónico-amoniaco de pH = 11)

Mg (II) (mg)	n° de determinaciones	EDTA x 0,9839 (M)	ml de EDTA	
			teóricos	experimentales X ± S
11,1	15	0,1	4,650	4,65 ± 0,01
5,56	15	0,1	2,325	2,33 ± 0,01
2,78	15	0,1	1,162	1,17 ± 0,01
1,11	15	0,01	4,650	4,64 ± 0,00
0,556	15	0,01	2,325	2,33 ± 0,02
0,278	15	0,01	1,162	1,18 ± 0,01

TABLA XXII

Estudio de las características de la valoración complexométrica de Ca(II) en presencia de Mg(II), utilizando paladiazo. (Medio NaOH 0,1 M)

Ca(II) (mg)	Mg(II). (mg)	n° de determinaciones	EDTA x 0,9758 (M)	ml EDTA para (Ca(II))	
				teóricos	Experimentales $\bar{X} \pm S$
9,82	11,1	6	0,1	2,511	2,46 \pm 0,02
9,82	5,56	6	0,1	2,511	2,48 \pm 0,03
9,82	2,78	6	0,1	2,511	2,48 \pm 0,03
9,82	1,11	6	0,1	2,511	2,48 \pm 0,03
9,82	0,111	6	0,1	2,511	2,46 \pm 0,04
0,982	10,1	6	0,01	2,511	2,50 \pm 0,00
0,982	5,00	6	0,01	2,511	2,49 \pm 0,02
0,982	0,945	6	0,01	2,511	2,48 \pm 0,03
0,982	0,477	6	0,01	2,511	2,47 \pm 0,02
0,982	0,239	6	0,01	2,511	2,48 \pm 0,03
0,982	0,111	6	0,01	2,511	2,50 \pm 0,00
0,098	0,556	6	0,001	2,511	2,49 \pm 0,02
0,098	1,11	6	0,001	2,511	2,48 \pm 0,02

ticas de Ca(II) y Mg(II) y teniendo en cuenta los límites de aplicabilidad establecidos, se procedió a verificar la aplicabilidad práctica del método en la determinación de Ca(II) y Mg(II) de una dolomita standard, procedente de la entidad Hoepfner Gabrüder (Hamburg, West Germany), cuyo certificado de composición dado por la misma era: Humedad (0,49%); SiO₂ (2,78%), F₂O₃ (0,55%), Al₂O₃ (0,76%); MnO (0,12%); SO₃ (0,16%); CaO (31,29%); MgO (21,29%); residuo seco (41,88%).

El modo de operar fue el que a continuación se detalla: se pesaron cantidades de dolomita del orden de 0,5, 1 y 5 gr y se depositaron en vasos de precipitados de 250 ml, donde fueron atacados con ClH 1:3 atacando en caliente sobre placa de calefacción. El ácido clorhídrico se añadía poco a poco y con cuidado, para evitar pérdidas por efervescencias incontroladas (adiciones de 5 a 6 ml de ClH cada vez, añadiendo siempre un pequeño exceso controlado de ácido sobre la cantidad necesaria para el ataque, cuidando que la fuerza iónica del medio no resultase excesiva). Las muestras así atacadas se dejaron en digestión durante una hora a reflujo cubriendo los vasos con un vidrio de reloj, después las soluciones se filtraron y se lavaron cuidadosamente, llevándose a un matraz aforado de 50, 100 o 500 ml dependiendo de la cantidad de dolomita empleada para el ataque.

De las soluciones así preparadas, se pipetaron 4 ó 5 ml añadiendo agua destilada hasta alcanzar un volumen de unos 20 ml, a continuación se adicionó 1 ml de una solución al 10% (en volumen) de trietanolamina con el propósito de enmascarar el Fe(III) y el Al(III). Esta adición ocasiona, normalmente, que el pH de la solución sea ligeramente alcalino; si la solución fuera todavía ácida después de esta adición deberá ser neutralizada a un pH 7-8 por adición de NaOH (0,1 a 1 M). A partir de este punto y dependiendo de si se va a valorar Ca(II) o la suma de Ca(II) + Mg(II) el procedimiento de valoración será diferente:

a) Valoración de Ca(II) y Mg(II).- Añadir 5 ml de una solución amoniacal 0,1 M de pH igual a 11, previamente esta-

blecido a pH-metro por la adición de ClO_4H 0,1 M, y añadir seguidamente 2 gotas de solución de paladiazó de 1 mg/ml (para un volumen final de unos 30 ml de solución a valorar). Comenzar inmediatamente la valoración añadiendo la solución de EDTA gota a gota desde una bureta de alta precisión de 5 ml, hasta que el color inicial azul cambie a rosa.

- b) Valoración de Ca(II) .- Añadir 3 ml de NaOH 1 M y a continuación agua destilada hasta un volumen de unos 30 ml, después se añaden 2 gotas de paladiazó (1 mg/ml) comenzando inmediatamente la valoración añadiendo, al igual que en el caso anterior, la solución del valorante EDTA, hasta que se produzca un viraje de color como el indicado anteriormente.

La determinación del Mg(II) se realiza de forma indirecta restando al volumen necesario para la valoración de la suma $\text{Ca(II)} + \text{Mg(II)}$ el empleado para la determinación del Ca(II) .

Los resultados experimentales obtenidos, que se incluyen en las tablas XXIII y XXIV demuestran la eficacia y simplicidad del nuevo método complexométrico, utilizando paladiazó en calidad de indicador metalocrómico, o como indicador de adsorción.

Del tratamiento estadístico obtenido aplicado al gran número de resultados experimentales hallados, se deduce que la desviación standard para la determinación del calcio solo y para la suma de calcio y magnesio son del mismo orden de magnitud, ascendiendo a $\pm 0,3\%$. Dado que el Mg(II) se determina restando el volumen gastado para la determinación del Ca(II) el empleado para valorar la suma de $\text{Ca(II)} + \text{Mg(II)}$, la máxima desviación standard hallada considerando el caso más desfavorable (suma de errores) es aproximadamente de $\pm 0,6\%$.

TABLA XXIII

Resultados experimentales y estudio estadístico de la precisión, para la determinación complexométrica de Ca(II) en dolomitas (medio NaOH 0,1 M), utilizando paladiazó como indicador

muestra (g)	dilución (ml)	alícuota (M)	n° de determinaciones	EDTA x 0,9955 (ml) (M)	% CaO ($\bar{X} \pm S$)
0,5111	50	5	8	2,861	31,25 \pm 0,10
0,4976	50	5	8	2,791	31,31 \pm 0,12
5,0053	500	5	20	2,828	31,54 \pm 0,09
1,0056	100	4	7	2,251	31,24 \pm 0,10
1,0057	100	4	7	2,262	31,52 \pm 0,20
0,9925	100	4	6	2,240	31,50 \pm 0,12
					<u>Valor medio</u>
					31,39 \pm 0,12

TABLA XXIV

Resultados experimentales y estudio estadístico de la precisión, para la determinación complexométrica indirecta de Mg(II) en dolomitas (medio amónico-amónico de pH 10 \pm 1), usando paladiazó como indicador

muestra (g)	dilución (ml)	alícuota (ml)	n° de determinaciones.	EDTA x 0,9955 M		% MgO ($\bar{X} \pm S$)
				ml Ca(II)+Mg(II)	ml Mg(II) ^a	
5,0053	500	5	10	4,377	2,115	21,19 \pm 0,20
1,0056	100	4	7	4,418	2,167	21,61 \pm 0,25
1,0057	100	4	7	4,411	2,148	21,43 \pm 0,32
0,9925	100	4	7	4,362	2,123	21,46 \pm 0,23
						<u>Valor medio</u>
						21,42 \pm 0,25

^a El volumen de EDTA consumido por el Mg(II), ha sido calculado restando los valores pertinentes del Ca(II) representados en la tabla XXIII a los obtenidos para el Ca(II) + Mg(II) incluidos en esta tabla.

C. VI. RESUMEN Y DISCUSION GENERAL

1. SISTEMAS COMPLEJOS FORMADOS POR LOS ELEMENTOS LANTANIDOS CON EL PALADIAZO Y OTROS REACTIVOS ANALOGOS

A pesar de los resultados, hasta ahora insatisfactorios, obtenidos en el estudio de las reacciones de los elementos lantánidos con el paladiazó, según se informó en la sección correspondiente a esta memoria, creemos que esta cuestión merece algunos comentarios adicionales, considerando la misma de modo comparativo con los correspondientes sistemas complejos formados por el arsenazo III, algunos de sus derivados, y otros reactivos afines. En consecuencia, pasaremos a hacer un breve resumen del comportamiento químico de los elementos Sc, Y y La, así como de los elementos lantánidos, con respecto a diversos reactivos del tipo genérico bis(azofenil cromotrópico). La correlación de los resultados experimentales disponibles permitirá establecer algunas conclusiones generales referentes a la importante cuestión que plantea la estructura del reactivo (mecanismos de complejación) y el tipo, número y posición de los grupos constituyentes vs. la estabilidad, características espectrales, reaccionabilidad química, sensibilidad y selectividad analíticas y tipos de complejos que se forman. Por otra parte, de dicha correlación resultará posible inferir algunas posibles líneas nuevas de investigación, con vistas a la realización de futuras investigaciones con sistemas constituidos por el paladiazó y los elementos lantánidos.

Con el fin de visualizar la comprensión y facilitar el seguimiento de la discusión planteada, resultará con

veniente comenzar con el análisis de la estructura fundamental bis(azofenil) cromotrópico, indicando las denominaciones triviales de algunos de los más característicos reactivos hasta hoy sintetizados e investigados a los efectos que nos ocupan, considerando en forma tabular el tipo, número y posición de los grupos funcionales sustituyentes introducidos en dicha estructura fundamental:

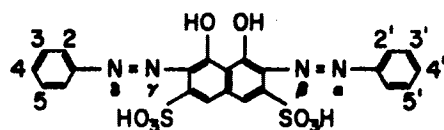


TABLA XXV

Denominaciones y características de sustitución de algunos de los reactivos más importantes derivados de la estructura fundamental bis(azo-fenil) cromotrópico

Reactivo No.	Grupos sustituyentes	Denominación trivial
I	2,2'-di-AsO ₃ H ₂	Arsenazo III
II	2-AsO ₃ H ₂ ; 3'-SO ₃ H	Arsenazo M
III	(Igual que el anterior pero con una agrupación 3', 8'disulfonaftaleno en lugar de 3'sulfonbencénica).	Arsenazo AE
IV	2-AsO ₃ H ₂ ; 2'-COOH	Carboxiarsenazo III
V	2-AsO ₃ H ₂ ; 4'-NO ₂	Arsenazo-p-NO ₂
VI	2,2'-di-PO ₃ H ₂ ; 4,4'-di-Cl	Clorofosfonazo III
VII	3,3'-di-SO ₃ H; 5,5'-di-Cl	Clorosulfofenol S
VIII	3,3'-di-SO ₃ H; 5-Cl	Clorosulfofenol M
VIII	2-COOH; 4'-NO ₂	Carboxinitrazo
IX	2,2'-di-SO ₃ H	Sulfonazo III(ortanfilico S)
X	4,4'-di-AsO ₃ H ₂	Paladiazo

Con respecto a las denominaciones triviales de los numerosos reactivos derivados de la estructura fundamental considerada, de los que se incluyen algunos en la tabla XXV, hay que decir que, aparte de criterios esporádicos de denominación más o menos arbitrarios (p.e., "paladiazó") aunque muy generalizados, tanto SAVVIN (116) como BUDESINSKY (117) han propuesto criterios de clasificación y denominación más o menos sistemáticos y racionales. Creemos que el sistema de nomenclatura trivial más completo y racional de los hasta ahora propuestos es el de SAVVIN, que es precisamente el que predomina en las denominaciones incluidas en la tabla XXV.

1.1. Reacciones con arsenazo III

Los elementos del grupo III-B y lantánidos se ha visto desde muy poco tiempo después de que fuese sintetizado el reactivo arsenazo III, que dan lugar a reacciones muy sensibles y características con dicho reactivo (3,4). En consecuencia, dado el interés tecnológico actual que presentan dichos elementos, no resulta sorprendente el gran volumen bibliográfico disponible dedicado a la investigación de las estequiometrías y tipos de complejos que se forman en dichos sistemas, en diversas condiciones de acidez del medio, mecanismos de reacción del reactivo, estabilidad de dichos complejos, interferencias y aplicaciones prácticas de dichas reacciones en relación con el análisis espectrofotométricos de estos elementos en muy diversos materiales naturales y aleaciones (80-95).

En resumen, puede concluirse que los elementos lantánidos pueden formar, según el pH, al menos tres tipos diferentes de complejos de estequiometrías ML (pH $\leq 3,2$), M_2L_2 (pH 6,4-8,0) y ML (pH 9,7-10,5), que presentan un máximo principal de absorción ($\lambda \approx 650$ nm), que exhiben elevados coeficientes de extinción molar del orden de $(5 \pm 1) \cdot 10^4$ $cm^2 \cdot mmol^{-1}$, pudiendo ser considerados los complejos en

cuestión como bastante estables, siendo sus constantes aparentes de estabilidad del orden 10^5-10^{10} (complejos ML monómeros) y de $10^{15}-10^{20}$ (complejos M_2L_2 , dímeros) (81,82,95, 103).

Por otra parte, los sistemas complejos formados por el arsenazo III con estos elementos pueden formar complejos ternarios de asociación iónica con cationes voluminosos (difenilguanidina, sales de amonio cuaternario) (104), que resultan fácilmente extraíbles con extractantes orgánicos (alcoholes superiores, p.e.), lo que incrementa adicionalmente las posibilidades analíticas (mayor selectividad) del empleo del arsenazo III para la determinación espectrofotométrica de los elementos considerados (105,106).

1.2. Reacciones con reactivos derivados y análogos del arsenazo III

Los reactivos de tipo bis(azofenil) cromotrópico que contienen un solo grupo $-AsO_3H_2$ en posición o-arsono-o'-hidroxiazó, se ha comprobado que, al igual que el arsenazo III (2 grupos o-arsono-o'-hidroxiazó), también reaccionan con los elementos lantánicos; incluso en algunos casos dichos reactivos se muestran analíticamente superiores al arsenazo III. Entre los reactivos más significativos sintetizados e investigados a los efectos aquí considerados, no haremos sino mencionar algunos de ellos (véase tabla XXV): arsenazo M (107); arsenazo AE (108); carboxiarsenazo III (109); arsenazo -p- NO_2 (110,111).

Por otra parte, considerando ahora algunos reactivos derivados de la estructura, fundamental bis (azofenil) cromotrópico, que no contienen ningún grupo $-AsO_3H_2$, podemos generalizar lo antes dicho para las estructuras del tipo "monoarsenazo III" (estructuras de arsenazo III con un solo grupo $-AsO_3H_2$ en posición o-arsono-o'-hidroxiazó): también se han sintetizado diversos reactivos de este tipo que reaccionan de modo muy satisfactorio con los elementos del grupo

247

III-B y lantánidos. Entre ellos cabe citar de modo muy especial el clorofosfonazo III (2 grupos $-PO_3H_2$ en posiciones o, o' y dos grupos Cl- en posiciones p, p' con respecto a los dos grupos diazo) (112,113); los reactivos clorofulfofenol S y clorosulfofenol M (5,114), el sulfonazo III (118, 119) y, finalmente, el muy reciente reactivo denominado carboxinitrazo (115).

Este último reactivo, constituye un homólogo del arsenazo $-p-NO_2$ (112,113) exhibiendo un grupo carboxílico en lugar de arsónico en posición o- con respecto al grupo diazo. Aparte de su excepcional sensibilidad analítica presenta este reactivo una muy singular propiedad -quizás única-, desde el punto de vista de su reaccionabilidad con los elementos lantánidos, por lo que se refiere a su selectividad analítica, ya que reacciona esencialmente con los elementos lantánidos del subgrupo cérico, mientras que con la mayoría de los elementos del subgrupo ítrico no reacciona.

1.3. Reacciones con paladiazo

Como ya se indicó en lugar oportuno, las reacciones de los elementos del Grupo III-B y lantánidos con el paladiazo, se asemejan bastante, cualitativamente, con las mostradas por la mayoría de los tipos de reactivos hasta aquí considerados (arsenazo III, derivados del "monoarsenazo III" y reactivos carentes de grupos arsónicos, aunque análogos al arsenazo III o al "monoarsenazo III"), por lo que se refiere al intervalo óptimo de reacción (pH 3-5 relacionado con las constantes de hidrólisis de los cationes en cuestión), coloraciones de los complejos (verde esmeralda o verde turquesa, en general), formas espectrales dos (máximos de absorción principales y secundario localizados en las proximidades de 650 y 605 nm, respectivamente), coeficientes de extinción molar máximos (del orden de $4-6 \cdot 10^4$ $cm^2 \cdot mmol^{-1}$), etc.

Con respecto a las estequiometrías de los complejos que forma el paladiazó con estos cationes no se puede afirmar aún nada al respecto, pues esta cuestión está aún pendiente de resolver, una vez se superen diversas dificultades relacionadas con el débil carácter de dichos complejos en medios acuosos. Esta es precisamente la característica que diferencia esencialmente los complejos que forma el paladiazó con dichos cationes, comparativamente con la considerable o muy grande estabilidad de los complejos que los mismos forman con reactivos de la agrupación general bis(azofenil)cromotrópico, que exhiben grupos ácidos salificantes en posiciones, orto (funciones sustituyentes sencillas o duplicadas, indistintamente) con respecto a una o ambas de las agrupaciones $-N=N-$ que presenta la estructura fundamental reactiva considerada. Prescindiendo de otros aspectos específicos, incidentalmente de gran importancia, las características generales de complejación que presentan dichos reactivos con algún grupo ácido en posición o-azo, son bastante similares, independientemente de que dicha sustitución sea efectuada por grupos AsO_3H_2 , $-COOH$, $-SO_3H$, etc. Como quiera que la presencia de dichos grupos ácidos posibilita el cerramiento de anillos quelatos formados entre los mismos, el catión metálico complejado, una agrupación $-N=N-$ y uno de los grupos peri-OH-fenólicos, de acuerdo con las hipótesis de reaccionabilidad propuestas, entre otros, por NEMODRUK (120) y SAVVIN (121,123), no existiendo, en cambio dicha posibilidad de quelación para el paladiazó, que presenta sus grupos $-AsO_3H_2$ demasiado alejados (posiciones 4,4' sobre los dos grupos fenilo) del centro de complejación del reactivo (constituido por la agrupación fundamental o-hidroxiazó de una de las mitades simétricas de la estructura fundamental considerada), no cabe sino concluir que la estabilidad esencialmente inferior que presentan los complejos formados por el paladiazó con los cationes que aquí se consideran, debe derivarse de que los mismos solamente pueden cerrar un anillo de quelación con la agrupación o-hidroxiazó, que da lugar a la formación de una estructura de muy

inferior estabilidad a la que se origina en el caso de que exista la posibilidad adicional para el catión de intervenir en el cerramiento de un segundo anillo quelato, lo cual sólo resulta posible en los casos en que existan grupos ácidos sustituyentes en posiciones orto (y probablemente también en meta), con respecto a la agrupación o agrupaciones -N=N-.

Hay que advertir, además, que en casos favorables (según la longitud de cadena y el carácter polidentado del grupo ácido sustituyente en posición orto-fenil-azo-o'-hidroxi) se puede formar un tercer anillo quelato en la zona activa de complejación del reactivo, lo que se traduce en un correspondiente incremento adicional de la estabilidad de los complejos metálicos.

Sin embargo, no deja de resultar de gran interés el hecho de que en presencia de grandes excesos relativos de catión (relaciones C_M/C_L del orden de 10^3) los espectros de absorción de los complejos con paladiazó se asemejen de modo muy notable a los formados por la inmensa mayoría de los reactivos que poseen grupos sustituyentes en posiciones orto (sustitución sencilla en posición 2, o doble en posiciones 2,2'), hecho este, que en principio no parece tener mayor trascendencia.

El hecho de operar con un gran exceso de catión se traduce evidentemente en un decrecimiento del grado de asociación de los complejos, pero en nada debe afectar al mecanismo de complejación de los mismos, (la formación de complejos de tipo M_2L sólo se da en casos excepcionales).

Considerando, en consecuencia, lo que hasta aquí va verificado, parece llegarse a la importante conclusión de que las modificaciones espectrales esenciales de tipo cualitativo (desplazamientos batocrómicos) que experimentan todos los reactivos del tipo genérico bis(azofenil)cromotrópico, como consecuencia de la formación de complejos con cationes lantánicos (no se deben considerar aquí otros tipos de cationes, especialmente que posean electrones d disponibles, que pueden dar lugar a mecanismos adicionales de com-

250

plejación) se derivan esencialmente del cerramiento de un anillo quelato entre el catión, un grupo $-N=N-$ y un grupo peri-OH fenólico, exhibiendo el cerramiento de un segundo y hasta un tercer anillo quelato un efecto esencialmente auxo-crómico-cuantitativo (de estabilidad) relacionado con los efectos hipercrómicos que suelen ir asociados generalmente con los efectos batocrómicos-cualitativos.

Esta importante conclusión, que está naturalmente pendiente de la aportación de una mayor evidencia, tanto experimental como de tratamiento teórico de tipo mecano-cuántico, suministra un sugestivo modelo simplificado de los efectos cualitativos y cuantitativos, relacionados con los mecanismos de quelación, número de anillos cerrados, estabilidad de los complejos, desplazamientos batocrómicos e hipercrómicos, magnitud de los coeficientes de extinción molar, etc.

De ser estas hipótesis ciertas, se justificarían de modo muy sustancial las ideas fundamentales expuestas hace ya bastantes años por KUZNETSOV (124,126), que considera como causa esencial responsable del contraste de color que se manifiesta de la comparación del color del reactivo con el de sus complejos, como debido a la formación de un enlace electrostático entre el catión y el oxígeno procedente de la ionización de uno de los grupos peri-OH fenólicos, fenómeno que KUZNETSOV denominó como ionización intramolecular.

Naturalmente, en medios suficientemente alcalinos en que resulte posible la ionización del segundo grupo peri-OH fenólico de la agrupación cromotrópico, también cabe considerar como muy probable la formación de otro tipo de complejos por cerramiento de un anillo quelato entre el catión metálico y los dos grupos $-O^-$ ionizados (formación de los correspondientes enlaces intramoleculares), sin intervención de ningún grupo $-N=N-$ como ligando adicional coordinante.

Los hechos hasta aquí comentados parecen indicar el predominio del efecto de la ionización intramolecular, sobre todos los demás efectos (más o menos complicados) que intervienen en la complejación (impedimentos estéricos y

eventual distorsión de la coplanaridad de los reactivos; número de anillos quelatos formados; estructura electrónica, radio y carga, y acidez del catión; naturaleza del medio; acidez y protonización del reactivo, etc.), conforme a los puntos de vista expresados por KUZNETSOV, en el aspecto cuantitativo de las variaciones espectrales (aparición de nuevos máximos y localización específica de efectos batocrómicos) asociadas con el proceso particular de complejación. La influencia de otros factores, relacionados con la consideración de mecanismos determinados de complejación basados en equilibrios de tautomería quinonhidrazónica (SAVVIN, NEMODRUK), coplanaridad molecular y distorsión de la misma por efectos estéricos (sustituyentes voluminosos en posiciones 2 y 2,2') asociados con el fenómeno de la complejación, número de ciclos de quelación formados, desactivación del segundo grupo -N=N- una vez que se ha producido la formación de un complejo por intervención de la primera agrupación o-hidroxí-azo, el carácter auxocrómico del catión, etc. etc., aspectos todos considerados de modo muy especial por SAVVIN, atribuyéndoles un papel decisivo sobre las perturbaciones electrónicas del sistema, responsables directas de los efectos espectrales asociados con el fenómeno de la formación de complejos, podrían -de ser ciertas nuestras suposiciones y las teorías de KUZNETSOV acerca del predominio del efecto de la ionización intramolecular- constituir factores importantes, aunque de tipo esencialmente secundario, en relación con los procesos implicados por las variaciones espectrales, siendo su influencia de naturaleza más bien extensiva (cuantitativa; estabilidad; magnitud del coeficiente de extinción molar; efectos hipercrómicos), que intensiva (cualitativa o específica; número de nuevas bandas espectrales y localización de frecuencias de absorción; magnitud de los efectos de desplazamientos batocrómicos, etc.).

Las hipótesis de KUZNETSOV acerca del decisivo papel que juzgan los grupos peri-OH fenólicos en la aparición de las dos bandas de absorción características de un gran número de los complejos formados por reactivos del tipo bis(azofenil)cromotrópico también son plenamente comparti-

das por CHERKESOV y ALYKOV (127), basadas en apreciaciones de tipo experimental bastante convincentes, quedando totalmente excluida la posibilidad de que ambas bandas se deriven del carácter bifuncional presencia de dos grupos sustituyentes en posiciones o-hidroxí-azo, que intrínsecamente presenta un gran número de reactivos, ya que los característicos máximos de absorción localizados alrededor de 605 y 650 nm. aparecen igualmente en los complejos formados por la estructura fundamental bis(azofenil)cromotrópico, incluso en ausencia de cualquier tipo de grupos sustituyentes.

En opinión de estos mismos autores, coincidente con lo antes manifestado a propósito de la correlación de las características de los complejos formados por reactivos del tipo arsenazo III, monoarsenazo III análogos del arsenazo III y del tipo 4,4' sustituidos, el efecto de los grupos ácidos sustituyentes en posiciones orto, meta (e incluso para) influye decisivamente sobre la estabilidad de los complejos (efecto quelato producido por la formación de anillos adicionales), pero no afecta a las características cuantitativas espectrales mostradas por las disoluciones de los correspondientes complejos metálicos.

Además, estos autores concluyen que la pérdida de estabilidad asociada con la ausencia de sustituyentes, o presencia de los mismos en posiciones distintas de las orto (con respecto al o a los grupos -N=N), redundando en una mayor selectividad analítica (también comprobada plenamente por nosotros en el caso del paladiazó), comparativamente con los reactivos que muestran grupos ácidos sustituyentes en dichas posiciones, (2 y 2,2'), que pueden dar lugar, tanto a la formación de sales, como de complejos quelatos.

En resumen, las cuestiones relacionadas con la estabilidad, contraste visual de la reacción coloreada de complejación, sensibilidad y selectividad analíticas parecen estar íntimamente relacionadas con las posiciones de sustitución de los sustituyentes sobre la estructura considerada.

En un trabajo anterior (41) se expuso con el debido detalle una discusión comparativa de los diversos puntos

de vista actualmente existentes en relación con los posibles mecanismos de complejación, tipos de espectros de absorción, etc., propuestos por diversos autores, mencionando igualmente un gran número de ejemplos que contradicen en mayor o menor medida la mayoría de las hipótesis propuestas para intentar sistematizar claramente esta importante y complejada cuestión. Por otra parte, el progreso alcanzado actualmente por las abundantes investigaciones realizadas, indica la posibilidad de formación de muy diversos tipos de complejos monómeros, dímeros, de tipo "sandwich", de protonización de los grupos $-N=N-$ de los reactivos, en función tanto del tipo de reactivo (tipo, número y posición de grupos sustituyentes) del catión metálico (duro, blando o intermedio), medio de reacción (pH; medios acuosos; medios acuoso-orgánicos poco disociantes, etc. y mecanismo de complejación (quelato fenólico; quelato o-hidroxiazó; quelato con intervención de grupos sustituyentes en orto, etc.). En resumen, a medida que se profundiza en el conocimiento de los reactivos que aquí se consideran, se complica progresivamente el cuadro fenomenológico que presenta su reaccionabilidad con los cationes metálicos, lo que impide clasificar dentro de un esquema sencillo las posibles previsiones que pueden presentar los distintos aspectos relacionados con la predicción de las características de su reacción química con cationes.

1.4. *Reacciones con derivados o análogos del paladiazo*

Para finalizar esta discusión comparativa de los reactivos considerados, resultará de gran interés pasar a comentar brevemente los aspectos fundamentales que presenta la formación general de complejos de reactivos del tipo bis(azofenil)cromotrópico, carentes de grupos ácidos sustituyentes en posiciones 2 y 2'.

Como hace notar PETROVA y SAVVIN (128), con excepción del reactivo paladiazo, que ha sido objeto de numero-

154

sos y amplios estudios en nuestro Departamento desde el año 1963, en que se llevó a cabo su síntesis (58,63) y se propuso dicha denominación trivial (63) para el reactivo derivado 4,4'-AsO₃H₂ de la estructura fundamental bis(azofenil) cromotrópico -debido al carácter notablemente selectivo de su reacción con el Pd(II)-, existe un número muy limitado de investigaciones publicadas en las que se considera la reaccionabilidad analítica de los reactivos del tipo considerado con sustituyentes ácidos en posiciones 4;4,4', y 4,2', que, en todo caso, es muy inferior a la exhibida por los reactivos homólogos que muestran sustituyentes en posiciones 2,2' ó 2,4'.

CHERKESOV y ALYKOV (127) investigaron comparativamente las características de reaccionabilidad de los cationes Sc, Y y La (Trivalentes) con diversos reactivos, entre los que se contaban una estructura bis(azofenil)cromotrópico carente de todo tipo de sustituyentes, así como un derivado 4,4'-di-SO₃H de dicha estructura. Comparativamente con el arsenazo III (sustitución 2,2'-di-AsO₃H₂), ambos reactivos se vio que reaccionaban de modo cuantitativamente similar al arsenazo III (pH; aparición de nuevas bandas espectrales; complejos de tipo 1:1), si bien existían diferencias cuantitativas apreciables en su reaccionabilidad con respecto al arsenazo III (desplazamientos batocrómicos bastante menores; coeficientes de extinción molar aproximadamente más bajos en un 35% -de magnitud muy próxima a los hallados por nosotros empleando el paladiazó-; constantes de estabilidad menores en un factor de aproximadamente 10³, etc.).

Por otra parte, PETROVA y SAVVIN (128) también han estudiado la reacción de numerosos reactivos de este tipo, sin sustituyentes, monosustituidos y disustituidos por grupos -NO₂-SO₃H, -OH, -COOH y -CH₃ en posiciones 4 y 4,4', respectivamente, con diversos cationes, entre ellos del grupo III-B y lantánidos. En todos los casos, de acuerdo con nuestras propias observaciones referentes al paladiazó y en contraposición con los resultados de CHERKESOV y ALYKOV, estos autores han encontrado que, en el más favora-

ble de los casos, dichos tipos de reactivos reaccionan muy débilmente con los cationes lantánidos, mientras que con otros tipos de cationes, se producen nítidamente hasta tres tipos de reacciones de complejación diferentes (estequiometrías, mecanismos de reacción y formas espectrales diferentes, según el tipo de catión, de reactivo y acidez del medio de reacción, que constituyen el sistema complejo particular).

Investigaciones similares han sido llevadas a cabo igualmente por BASARGIN y col. (129), que aparte de investigar otros reactivos 4 y 4,4' sustituidos, también han estudiado el comportamiento del paladiazó con elementos del Grupo III-B y lantánidos. Los datos de estos autores, referentes a las reacciones de los cationes Y(III), Dy(III), Tu(III) y Lu(III) concuerdan sustancialmente con los nuestros (pH óptimos en la región 3,6-4,0; coeficientes de extinción molar más bajos que los hallados por nosotros, del orden de $2,4 \cdot 10^4 \text{ cm}^2 \cdot \text{mmol}^{-1}$; estequiometría de los complejos 1:1; desplazamiento batocrómico en la complejación del orden de 80 nm). Estos autores han puesto de manifiesto, igualmente, la participación de diversos mecanismos de complejación, según el sistema complejo particular, justificativo de la inaplicabilidad ocasional de la ecuación de HAMMETT (130) a la estructura de referencia bis(azofenil)cromótrópico, diferentemente sustituida (se utilizaron en total 15 derivados de dicha estructura con los diversos grupos sustituyentes en posiciones, 4;4,4' y 2,4'), cuando se llevó a cabo la representación gráfica de la función pH_{50} vs. el parámetro de sustitución σ . Estos autores llegan, sin embargo, a la importante conclusión, de que los grupos $-\text{AsO}_3\text{H}_2$, tanto en posición 4, como 4,4', dan lugar a un valor pH_{50} más bajo (pH para el cual el valor de la absorbancia alcanza el 50% de su máximo valor de saturación), lo que repercute directamente en la producción de una reacción más contrastada, (mayor valor $\Delta\lambda$ del efecto batocrómico asociado con la reacción de complejación, comparativamente con lo que ocurre en el caso de que las sustituciones de la es-

estructura fundamental se lleven a cabo sobre las mismas posiciones con otros tipos de grupos ácidos sustituyentes.

Por lo demás, las conclusiones de estos autores concuerdan esencialmente con las de los anteriormente citados y con las muestras, a efectos de la influencia del tipo de sustituyentes y lugar de sustitución, sobre las características de contraste, sensibilidad, selectividad, estabilidad, coeficientes de extinción molar, etc. de los reactivos puros y sus reacciones de complejación con cationes metálicos.

1.5. *Líneas adicionales de investigación de especial interés*

Como aspectos complementarios, merecedores de la debida atención, cuya investigación puede revestir considerable interés teórico-práctico, se pueden citar dos líneas de investigación en el campo de las reacciones de los elementos lantánidos con el paladiazó, que están aún prácticamente inéditas:

- a) Formación de complejos ternarios con cationes voluminosos (guanidina, sales de amonio cuaternario), a extraer posteriormente con alcoholes superiores. Este tipo de investigaciones, ya realizadas por AKHMEDLI y col. (104) con el arsenazo III, pueden permitir llevar a cabo separaciones y determinaciones selectivas de gran interés práctico también en el caso del empleo del paladiazó. La potencial realizabilidad de la formación de dichos complejos, una vez convenientemente extraídos, así como su aplicabilidad a la determinación por extracción-espectrofotometría de elementos lantánidos parece poder ser anticipada, juzgando por los antecedentes de este tipo de que disponemos en relación con el sistema Pd(II)-paladiazo (131), que da lugar a dicho tipo de complejos extraíbles, que parecen presentar muy favorables características para llevar a cabo la determinación sensible y selec

tiva de dicho elemento, tanto por extracción-espectrofotometría, como por extracción-absorción atómica (132).

- b) Valoración complexométrica de lantánidos, utilizando paladiazo como indicador metalocrómico visual. La realizabilidad de este tipo de valoraciones ya ha sido plenamente confirmada por nosotros mediante ensayos previos apropiados. Sin embargo, esta línea de investigación se abandonó provisionalmente, ante la existencia de un tipo análogo de valoraciones, que utiliza el arsenazo III como indicador metalocrómico visual (133), que presenta más favorables características de nitidez y viraje en la apreciación del punto final, como consecuencia de todo lo expuesto anteriormente. El color inicial del sistema paladiazo-catión lantánido es comparable al color correspondiente que presenta el sistema arsenazo III-catión lantánido; sin embargo, a medida que se va produciendo la complejación del catión lantánido por el EDTA, la muy inferior estabilidad del complejo con paladiazo, comparativamente con el arsenazo III, unido al gran decrecimiento experimentado en las proximidades del punto final por la relación C_M/C_L , que ocasiona un aumento excesivo de la disociación del complejo con paladiazo, se traduce en la aparición de características de viraje considerablemente menos satisfactorias cuando se opera con paladiazo, comparativamente con el caso de emplear el arsenazo III. Sin embargo, existen diversas posibilidades de modificar la reacción ensayada inicialmente con el paladiazo (p.e. empleo de medios acuoso-orgánicos u orgánicos a base de dimetilsulfóxido, dimetilformamida, etc.) que permiten anticipar la consecución de una mejora sustancial en las características del viraje exhibido por el sistema paladiazo-catión lantánido-EDTA.

- c) Determinaciones espectrofotométricas de lantánidos

Las grandes posibilidades que ofrece el empleo del EDTA, tanto para el enmascaramiento de diversos elemen-

tos lantánidos (actuando sobre el pH del medio), con el fin de poder llevar a cabo la determinación espectrofotométrica individual de determinados cationes lantánidos con arsenazo III en presencia de otros, ya ha sido puesta de manifiesto por SPITSYN y col. (134). Análogamente, VDOVENKO y LISICHENOK (135) han demostrado la utilidad del reactivo enmascarante EDTA en conexión con la valoración espectrofotométrica de cationes lantánidos, para llevar a cabo la eliminación de diversas interferencias.

Este tipo de investigaciones y aplicaciones deberán, presumiblemente, resultar aplicables igualmente a sistemas del tipo paladiazó-catió n lantánido-EDTA, una vez que de resuelta satisfactoriamente la problemática general implicada por la insuficiente estabilidad mostrada por los complejos paladiazó-cationes lantánidos en medios acuosos.

2. FORMACION DE COMPLEJOS COLOREADOS Y DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE Cu(II), Mg(II) y Ca(II) CON REACTIVOS ORGANICOS DEL TIPO BIS(AZOFENIL)CROMOTROPICO

Los resultados experimentales incluidos en esta memoria, referentes a la formación de complejos coloreados por el Cu(II) con los reactivos arsenazo III y paladiazó, indican que ambos reactivos resultan poco apropiados para complejar eficazmente al Cu(II), según se desprende de los datos espectrofotométricos y de estabilidad más característicos ($\Delta\lambda = 25-60$ nm; coeficientes de extinción molar del orden de $(2,5-2,2) \cdot 10^4$ a 600-610 nm; constantes de estabilidad de valor moderado, del orden de $\log K_{11}$ 5-6). En todo caso, la reacción del Cu(II) con el paladiazó muestra características generales de complejación inferiores al complejo formado con el arsenazo III.

Los datos bibliográficos existentes (4) indican que los reactivos del tipo considerado más apropiados para la formación de complejos con el Cu(II) son aquellos que

contienen algún átomo de nitrógeno heterocíclico (8-aminoquinoleína), así como grupos fenólicos (2,2'-di-OH). Se han investigado las reacciones de diversos derivados del ácido cromotrópico (138), habiéndose sintetizado algunos reactivos, tales como el aminometilazo III (139) (dos grupos iminodiacético en posiciones 2,2'), el arsenazo H (140) y la picramina M (4,141) que parecen reaccionar de modo muy selectivo y sensible con el Cu(II).

Al parecer (128), también la sustitución 4,4'-di-OH resulta muy apropiada para la reacción con el cobre (desplazamiento batocrómico de la reacción de 170 nm; coeficiente de extinción molar $7 \cdot 10^4 \text{ cm}^2 \cdot \text{mmol}^{-1}$; absorbancia parásita del reactivo en exceso nula a la longitud de onda del máximo del complejo, etc.).

En resumen, podemos concluir, juzgando por nuestros propios datos y por la ausencia de datos bibliográficos referentes a la formación de complejos entre el Cu(II) y los derivados 4,4'-di-AsO₃H₂ y 2,2'-di-AsO₃H₂ de la estructura genérica bis(azofenil)cromotrópico, que estos reactivos presentan muy poco interés práctico desde el punto de vista de su reacción con el Cu(II).

Por lo que a los elementos alcalinotérreos se refiere, existen pocos datos bibliográficos que consideren la reacción de estos elementos con derivados para-sustituídos. De los estudios de PETROVA y SAVVIN (128) se infieren las siguientes conclusiones: la agrupación considerada en ausencia de grupos sustituyentes, resulta muy poco apropiada para la reacción con el Ca(II); las sustituciones del tipo 4,4'-di-NO₂ y 4,4'-di-SO₃H, especialmente la última resulta algo más favorables que la sustitución 4,4'-di-AsO₃H₂ (paladiaz) investigada por nosotros; la sustitución 4,4'-di-OH -antes comentada como muy satisfactoria para el Cu(II)- parece resultar también muy apropiada para reaccionar con el Ca(II) en medio ácido y menos satisfactoria -aunque plenamente aceptable- para los cationes Mg(II), Ca(II), Sr(II) y Ba(II) en medio alcalino, decreciendo la idoneidad del reactivo en el orden indicado; la sustitución 4,4'-di-COOH

también resulta muy satisfactoria para el Ca(II) y Ba(II) en medios ácidos, pudiendo decirse lo mismo para el Ca(II) con respecto a la agrupación 4-4'-di-CH₃ en medio ácido, deteriorándose, en cambio, drásticamente las características de este reactivo frente al Ca(II) en medio alcalino, que muestra entonces una reacción mucho menos idónea, comparable a las que nosotros hemos obtenido con el paladiazo frente al Ca(II), también en medios alcalinos.

Estos hechos evidencian bien a las claras, la complejidad y variabilidad de las reacciones de los derivados 4,4'-di-sustituídos, en los que los grupos sustituyentes -según su naturaleza y la del catión involucrado en el sistema reaccionante- pueden jugar un papel decisivo (no como meros grupos auxocrómicos), muy superior incluso al de la propia agrupación fundamental bis(azo-o-fenólica) exhibida por la bis-diazotación del ácido cromotrópico. Naturalmente, son los hechos experimentales, antes que las predicciones teóricas de reaccionabilidad, quienes aportan la única evidencia, necesariamente empírica, sobre la idoneidad de un determinado tipo de reactivo para una finalidad analítica concreta, dada la complejidad de mecanismos de reacción posibles.

Por lo que se refiere al empleo de derivados 2,2'-disustituídos como reactivos de los alcalinotérreos, existe, en cambio, una información bibliográfica mucho más abundante, como consecuencia de la mayor idoneidad apriorística que presenta dicho tipo de sustitución (fácil formación de un segundo y hasta un tercer anillo quelato entre los o-sustituyentes, un grupo -N=N- y un grupo peri-OH fenólico, lo que repercute en los consiguientes incrementos de estabilidad de los complejos formados, intensidad de la coloración y contraste de la reacción).

El arsenazo III se ha visto que reacciona con el Be(II) (142) y con los demás elementos alcalinotérreos (143, 144). Sin embargo, estas reacciones presentan características muy distintas, comparativamente con el caso del paladiazo, ya que aunque los complejos que forma el arsenazo III

con estos elementos también son relativamente débiles ($\log K_{11}$ 5-8, según el pH) y los coeficientes de extinción molar no son excesivamente elevados (del orden de 3 a $4 \cdot 10^4 \text{ cm}^2 \text{ mmol}^{-1}$), asemejándose en estos aspectos a los complejos con paladiazo, el mecanismo de reacción es, en cambio, esencialmente diferente, tanto por lo que se refiere a la magnitud de los efectos batocrómicos originados por la complejación (mucho mayores que en el caso del paladiazo), como por lo que respecta a las formas espectrales (aparición de dos bandas de absorción con máximos localizados a 600 y 650 nm, mientras que los complejos con paladiazo sólo presentan una ancha banda de absorción que exhibe un único máximo localizado a 590-600 nm).

De la consideración de lo expuesto resulta evidente el papel fundamental que puede desempeñar el tipo de catión en relación con el mecanismo de complejación del reactivo, según que se trate de derivados 2,2' ó 4,4' sustituidos: Por un lado, según se trató en el capítulo precedente, tanto el arsenazo III, como el paladiazo originan con los elementos lantánidos complejos, cuyos espectros son cualitativamente muy similares (se prescinde de considerar aquí aspectos de estabilidad, ya suficientemente tratados), mientras que, frente a los elementos alcalinotérreos ambos reactivos se comportan de modo enteramente diferente, tanto desde un punto de vista cualitativo (desplazamientos batocrómicos; número de bandas de absorción), como cuantitativo (estabilidad).

En resumen, una vez más queda claramente puesto de manifiesto el papel independiente complementario y fundamental que pueden desempeñar en las características cualitativas y cuantitativas del proceso de complejación, tanto el tipo de sustitución, tipo de grupos sustituyentes y tipo de catión complejado.

Los datos de MICHAYLOVA y col. (143,144) indican que el arsenazo III forma un complejo azul con el Ca(II), de estequiometría 1:1, cuya formación tiene lugar dentro del intervalo de pH 3-10 (formación óptima a pH=9, pero la

reacción es más selectiva dentro del intervalo pH 5-6), que exhibe dos máximos de absorción en las proximidades de 600 (principal y 650 secundario) nm, mostrando un coeficiente de extinción molar máximo que asciende a $4,4 \cdot 10^4 \text{ cm}^2 \text{ mmol}^{-1}$. Tanto el Mg(II), Sr(II) y como el Ba(II) forman complejos análogos con el arsenazo III, si bien el Mg(II) lo forma a valores pH más altos que el Ca(II), mientras que el Sr(II) y Ba(II) forman complejos de menor estabilidad (de estas propiedades, conjuntamente con el empleo del ión SO_4^{2-} , sacan partido los citados autores para poner a punto un método selectivo de determinación de Ca(II) en presencia de los restantes alcalinotérreos). Para el Ca(II) estos autores han calculado valores para las constantes de estabilidad comprendidos entre $\log K_{11}$ 5,2-8,5 (intervalo de pH 8-9).

Un aspecto de gran interés práctico, que presentan las investigaciones realizadas por estos autores lo constituye el empleo de medios acuoso-orgánicos (dioxano, etanol, acetona) que permite incrementar de modo muy apreciable las características de sensibilidad y selectividad, analíticas de las reacciones en cuestión.

Otro aspecto, de especial interés teórico, en relación con los complejos que se originan en estos medios, reside en el sorprendente parecido de los espectros de absorción que presentan los complejos arsenazo III-alcalinotérreos en los medios no acuosos citados, que coinciden prácticamente con muchos de los espectros obtenidos por PEREZ-BUSTAMANTE (58,131) en relación con investigaciones realizadas con disoluciones puras del reactivo arsenazo III, que en determinadas condiciones de dilución, calentamiento, enfriamiento, irradiación (con luz visible monocromática) han dado lugar a una serie de interesantes tropismos espectrales (desaparición de las bandas características del reactivo a 540 y 630 nm -esta última muy poco acusada- y aparición de nuevas y espectaculares bandas de absorción a 570, 600 y 650 nm, con relaciones entre las absorbancias de dichos máximos muy poco reproducibles). Estos extraños e interesantes fenómenos están relacionados, según SAVVIN y KUZIN

(4,47,145) con la coexistencia de las formas tautotérmicas quinónica e hidrazónica del reactivo en sus disoluciones. Nótese bien, que ello implica que la aparición de dichas bandas, nada tiene que ver directamente con el catión complejoado con el arsenazo III, sino que dichos cationes pueden inducir el establecimiento de unos equilibrios de tautomería entre especies isómeras del arsenazo III, únicamente responsables de la aparición de dichos extraños, sorprendentes y espectaculares cambios espectrales. Esta compleja cuestión, merece, evidentemente que le sea prestada la debida atención y estudio teórico experimental en un futuro próximo (146).

Dada la importancia que tiene el reactivo EDTA como agente enmascarante, muy apropiado para los elementos alcalinotérreos, resulta posible combinar satisfactoriamente ambos aspectos de reaccionabilidad, más bien precaria, de los alcalinotérreos con el paladiazó y con el arsenazo III con una reaccionabilidad muy satisfactoria frente al EDTA, para conseguir poner a punto métodos de gran interés práctico para poder llevar a cabo la determinación complexométrica visual de algunos elementos alcalinotérreos (o mezcla de los mismos) utilizando estos reactivos en calidad de metal-indicadores. Estas cuestiones se discutirán, sin embargo, con el debido detalle en el último capítulo de la presente sección.

Otros reactivos del tipo considerado diferentemente sustituidos en posiciones 2,2', que han sido objeto de estudio y aplicación en relación con los elementos alcalinotérreos incluyen diversos "monoarsenazo III" sustituidos en posición 2, por el grupo $-AsO_3H_2$ y en posición 2' por el grupo COOH (147), -OH (148), etc. (149).

Especialmente importantes resultan los derivados 2,2'-di- SO_3H sustituidos que incluyen los reactivos de tipo "sulfonazo III" (149-53), "dimetilsulfonazo III" (151,154), "dinitrosulfonazo III" (nitrocromazo) (155), etc., así como los derivados 2,2'-di- PO_3H_2 sustituidos, entre los que se cuentan de modo muy especial el derivado adicionalmente sus

tituido 4,4'-di-Cl, trivialmente denominado "clorofosfonazo III" (156-164), que resulta especialmente apropiado para la determinación espectrofotométrica de elementos alcalinotérreos diversos, tanto en medios acuosos, como acuoso-orgánicos, así como para la determinación volumétrica de SO_4^{2-} en compuestos orgánicos (basada en la oxidación previa del azufre a SO_4^{2-} por medios adecuados), e inorgánicos (5,165). En este tipo de microvaloraciones volumétricas (que emplean soluciones tituladas de Ba(II) como valorante) se saca partido, por un lado de la baja solubilidad del SO_4Ba (menor aún en medios no acuosos), así como de la excelente apreciación visual del contraste de color existente entre el reactivo puro y su complejo bárico, que permite usar el reactivo en calidad de indicador cromogénico-quelatocromico, que garantiza así la nítida apreciación del viraje en el punto final.

Para la determinación volumétrica de sulfatos y de bario resultan especialmente apropiados los reactivos bis(azofenil) cromotrópico 2,2'-disustituídos, así como diversos de sus derivados dihalogenados. Aparte del clorofosfonazo III (166,167,171,172) y del sulfonazo III (173), se emplean para este fin el dimetilsulfonazo III (173), el arsenazo III (174), el carboxiarsenazo III (175), el nitrocromazo (176-178) y otros reactivos afines, homólogos o derivados del arsenazo III (179).

Para concluir con esta discusión, parece oportuno indicar que las posibilidades de aplicación de los reactivos considerados, para la determinación (espectrofotométrica, extracción-fotométrica, volumétrica, etc.) de los elementos alcalinotérreos son sumamente amplias e importantes, como consecuencia de la continuada y minuciosa investigación de nuevos derivados, que han permitido detectar la existencia de nuevos tipos de reacciones extremadamente sensibles (p.e., formación de complejos de tipo "sandwich", tanto en medios acuosos, (168-170), como orgánicos (48).

3. DETERMINACIONES COMPLEXOMETRICA DE Bi(III), Ca(II) y Mg(II) UTILIZANDO LOS REACTIVOS ARSENAZO III Y PALADIAZO COMO INDICADORES METALOCROMICOS VISUALES

La gran acidez del Bi(III) hace necesario trabajar en medios de pH bajo para llevar a cabo su valoración complexométrica, con el fin de evitar los lógicos problemas derivados de su hidrólisis. Precisamente como consecuencia de los estudios realizados en relación con la formación de especies hidrolíticas polinucleares, que reaccionan lentamente con las complexonas, o que se despolimerizan parcialmente al acidular, se recomienda no neutralizar las soluciones excesivamente ácidas de Bi(III) con álcalis fuertes, amoníaco o piridina, sino emplear CO_3HNa para este fin, con vistas a establecer las condiciones de pH apropiadas para la valoración complexométrica del Bi(III). El no observar este proceder se puede traducir en la aparición de valoración de errores por defecto. Afortunadamente la elevada estabilidad del complejo EDTA-Bi(III), para el que han sido hallados los valores $\log K_{11}$ 27,94 y 28,2 (182), permite llevar a cabo dichas valoraciones en medios bastante ácidos (pH 1,5-3), lo que redundará adicionalmente en una selectividad intrínseca de la valoración muy considerable, que puede incrementarse adicionalmente mediante el empleo de agentes de enmascaramiento apropiados.

El número de indicadores investigados en conexión con esta valoración es muy elevado (182), habiéndose estudiado para este fin diversos colorantes derivados del trifenilmetano, azocolorantes, derivados de la piridina y del ácido cromotrópico, tiourea, etc.

A pesar de que se han propuesto un gran número de métodos de tipo indirecto, con indicación instrumental del punto final, etc. (182), el método de mayor aceptación se basa en el empleo del violeta de pirocatecol como indicador visual del punto final, que presenta excelentes características (este tipo de valoración del Bi(III) ha sido propuesto, por tal motivo, como método de titulación de las disoluciones de EDTA).

290

Por lo que se refiere al empleo de reactivos de tipo "arsenazo", parece que únicamente la "torona" ha sido empleada (182) como indicador metalocrómico en la valoración del Bi(III).

Sin embargo, el arsenazo III ha sido empleado por BARKOVSKII y POVETEVA (183) para la determinación espectrofotométrica del Bi(III), basada en la formación de un complejo quelato coloreado para el cual dichos autores han calculado una constante de inestabilidad del orden de $(5 \pm 3) \cdot 10^{-15}$. Este valor, comparado con el valor de la constante de estabilidad del complejo EDTA-Bi(III) antes referido, permite suponer que el arsenazo III puede constituir un reactivo metalocrómico apropiado para la determinación complexométrica del Bi(III).

Independientemente de estas consideraciones, nuestros propios resultados experimentales, obtenidos como consecuencia de un estudio empírico del sistema arsenazo III-Bi(III)-EDTA, nos permitieron concluir con anterioridad a la aparición del trabajo de BARKOVSKII y POVETEVA, que tal valoración del Bi(III) no sólo era posible, sino que, además, el arsenazo III se mostraba como un indicador visual muy apropiado para detectar el punto final de la valoración, que permitía valorar con rapidez y gran precisión y exactitud un amplio intervalo de concentraciones de Bi(III) operando en medio bastante ácido (pH 1,5-2,5).

El estudio experimental minucioso de este sistema, según se describe en la correspondiente sección anterior de esta memoria, justifica plenamente la idoneidad del sistema seleccionado para la determinación complexométrica del Bi(III).

Sin embargo, no se ha llevado a cabo ningún tipo de investigación comparativa, tendente a poner de manifiesto las ventajas e inconvenientes del método propuesto, frente a otros métodos de general aceptación, basado, por ejemplo, en el empleo de los indicadores PAN, PAR, violeta de pirocatecol, etc., que se recomiendan en la actualidad de modo muy especial (182).

Por lo que a su aplicabilidad práctica se refiere, debe indicarse que el método propuesto, que ha sido ya objeto de publicación (184), solamente se ha estudiado en relación con disoluciones sintéticas de Bi(III) , en presencia de diversas interferencias. Suponemos, no obstante, que este método resultará de fácil adaptación en conexión con el análisis de Bi en aleaciones fusibles, minerales, preparados farmacéuticos, etc., combinando su aplicación con un método de ataque y puesta a punto preliminar del método, apropiados.

El número de publicaciones que tratan de la valoración complexométrica de calcio y magnesio, tanto por separado, como conjuntamente, es realmente inmenso (182), como consecuencia de la gran variedad de materiales naturales y sintéticos en que aparecen dichos elementos, de donde se deriva la gran importancia práctica que revisten estas valoraciones.

Sin pretender aquí tratar la cuestión entrando en grandes detalles, sí parece oportuno analizar brevemente el estado de la cuestión, prestando una atención especial a los problemas que nos afectan más directamente, en relación con las valoraciones que han sido objeto del estudio experimental que se describe en esta memoria.

Para la determinación complexométrica del Mg(II) , por separado, se han propuesto muy diversos tipos de indicadores, a pesar de lo cual se continua haciendo uso profuso del clásico reactivo negro de eriocromo T, a pesar de los diversos inconvenientes que exhibe (punto final mucho menos nítido que en otros tipos de valoraciones; reacción lenta del complejo indicador Mg(II) con el EDTA en las proximidades del punto final; conveniencia de calentar ligeramente al llegar al final de la valoración, etc.).

Por lo que al Ca(II) se refiere, los problemas que presenta su valoración por separado con EDTA son similares. Aunque se han propuesto muy diversos tipos de indicadores, ninguno parece superar al clásico, aunque plenamente generalizado, indicador murexida. El empleo de este indica-

dor va asociado con diversos problemas, que se agudizan de modo especial cuando además de Ca(II) también existe Mg(II) . Para obtener un viraje apropiado con murexida se precisa trabajar en condiciones de pH elevado (del orden de 12); el reactivo resulta inestable en solución; el viraje exhibe en todo caso poca nitidez, etc.

Aunque existen algunos indicadores que viran a pH inferior a 11, éstos presentan el inconveniente de valorar conjuntamente con el Ca(II) , también al Mg(II) . Se prefieren, en general, los indicadores que viran a pH elevado (del orden de 12) con el fin de eliminar la eventual interferencia del Mg(II) , que precipita entonces en forma de Mg(OH)_2 . Sin embargo, el empleo de medios tan alcalinos aumenta el riesgo de que se produzcan pérdidas de Ca(II) como consecuencia de la posible precipitación de CO_3Ca , en el caso de que en el agua, aire, o en las soluciones alcalinas empleadas para establecer el medio fuertemente alcalino se hallen presentes cantidades excesivas de CO_2 . Por otra parte, se deben utilizar soluciones suficientemente diluidas de Ca(II) en este tipo de medios muy alcalinos para evitar la posible precipitación del Ca(OH)_2 .

En resumen, se comprende fácilmente el complejo problema que plantea la determinación complexométrica (EDTA) de Ca(II) en presencia de Mg(II) .

Sin embargo, a pesar de su innegable complejidad la determinación conjunta de ambos cationes constituye un aspecto analítico de gran interés práctico al que se ha dedicado una gran atención, existiendo dos tipos de metodología encaminada a resolver la cuestión:

- a) Separación física previa de ambos cationes.
- b) Valoración consecutiva de uno o ambos cationes, presentes ambos en la disolución-problema.

El primer procedimiento resulta poco conveniente y tedioso, mientras que el segundo -mucho más elegante y práctico-tropieza con numerosas dificultades de tipo experimental.

En esencia, el segundo procedimiento saca partido de algunas diferencias químicas fundamentales que presentan ambos cationes, consistiendo en lo siguiente:

- a) Valoración de Ca(II) en medio fuertemente alcalino, en el que el Mg(II) precipita en forma de hidróxido poco soluble.
- b) Determinación de la suma Ca(II) + Mg(II) en medios y con indicadores apropiados.
- c) Determinación indirecta del Mg(II) por diferencia entre el consumo de solución de EDTA correspondiente a las etapas b) y a).

La adopción de esta metodología es precisamente la que nos ha suministrado los mejores resultados, operando con dos alícuotas diferentes de la solución problema.

Sin embargo, el proceder reseñado plantea muy diversos problemas (182), ya que hay que tener en cuenta una serie de aspectos, tales como:

- a) La relación Ca(II)/Mg(II).
- b) La posible coprecipitación de Ca(II) en el medio fuertemente alcalino.
- c) La posible adsorción del reactivo metalocrómico sobre el precipitado coposo (de gran superficie) de Mg(OH)₂.
- d) Las condiciones experimentales de la valoración (orden de adición; agitación, tiempo de la valoración, efectos salinos derivados de la presencia de grandes concentraciones de electrolitos extraños, interferencias producidas por otros iones o por los reactivos empleados para su enmascaramiento, etc.).

En resumen, SCHWARZENBACH y FLASHKA (182), que han estudiado con detenimiento los resultados, investigaciones y conclusiones que se informan en una disponibilidad de

fuentes bibliográficas sumamente abundantes, llegan a las siguientes conclusiones:

- a) Existen muchos detalles de tipo empírico, que complican en cada caso particular este tipo de determinaciones ana
líticas.
- b) Aunque se dispone de muchos medios de mejorar cada tipo de valoración particular, puede admitirse "a priori" la imposibilidad de elaboración de un procedimiento universalmente válido para resolver la cuestión (lo cual no ex
cluye una posible optimización y puesta a punto de métodos apropiados para cada tipo de problema a resolver).
- c) Resulta difícil prever la satisfactoria respuesta de muchos procedimientos aplicados a problemas analíticos rea
les de diversa complejidad, aún cuando los mismos parece que suministran resultados de calidad cuando se aplican al análisis de soluciones sintéticas puras de Ca(II) y de Mg(II).

Entre los problemas más importantes que se plantean, en opinión de dichos autores, cabe citar como más sig
nificativos los siguientes:

- a) No se conoce ningún indicador visual que vire al valorar el Ca(II) con EDTA a un pH suficientemente bajo que asegure el mantenimiento cuantitativo del Mg(II) en forma iónica en solución.
- b) Los efectos de tipo salino e interferencias que plantea el análisis de muestras reales, dificultan considerablemente, cuando no invalidan por completo, las previsiones de aplicabilidad de los métodos ensayados con soluciones sintéticas puras de los iones considerados.

A pesar del gran número y dificultad intrínseca de las limitaciones prácticas que presentan los procedimien
tos de valoración consecutiva de Ca(II) y Mg(II), hay que

decir que existe un gran número de alternativas propuestas para el análisis satisfactorio de numerosas sustancias, tanto de tipo natural, como sintético.

Conviene indicar, que como variantes importantes se recurre en unos casos a emplear indicadores metalocrómicos mezclados con otras sustancias colorantes o en forma de complejos metálicos con otros cationes auxiliares; en otras ocasiones se emplean tipos apropiados de complexonas (DPTA, etc.), para conseguir sacar partido de unas mayores diferencias en las estabilidades relativas de los complexonatos metálicos solubles; finalmente, en otros casos, la interferencia del Mg(II) frente a la valoración complexométrica del Ca(II) no se elimina por precipitación del hidróxido, sino por enmascaramiento (p.e., con tartrato) apropiado del Mg(II).

Por lo que se refiere al empleo de reactivos metalocrómicos de tipo azo- y bis(azo) derivados del ácido cromotrópico, -de constitución química próxima a la del paladio- con el fin de llevar a cabo la valoración complexométrica de Ca(II) y Mg(II), los antecedentes bibliográficos disponibles se resumen en lo siguiente:

- a) Aunque existen numerosas referencias relacionadas con el estudio espectrofotométrico de las reacciones de los elementos alcalinotérreos con este tipo de reactivos, no se ha encontrado ninguna referencia que contemple la valoración complexométrica consecutiva de Ca(II) y Mg(II), presentes en la misma disolución.
- b) MICHAYLOVA y KOULEVA (143,144) han utilizado, sin embargo, el reactivo arsenazo III como metal indicador para determinar Ca(II) con EDTA en presencia de Mg(II), pero sin intentar llevar a cabo la determinación conjunta de ambos iones, ya que a dichos autores solamente les ha preocupado valorar Ca(II), eliminando la interferencia causada por el Mg(II).

Dada la relativa proximidad de los trabajos de MI

CHAYLOVA y col. (143,144) con algunas de las investigaciones descritas en esta memoria, parece justificado tratar brevemente algunos de los aspectos relacionados con la determinación (espectrofotométrica o complexométrica) del Ca(II) en presencia de Mg, ya que no cabe excluir en modo alguno la posibilidad de que se pueda llegar a utilizar el reactivo arsenazo III para la determinación complexométrica conjunta de ambos iones, sacando partido de los resultados experimentales que han hallado hasta ahora dichos autores.

El hecho de que la formación de un complejo coloreado entre el arsenazo III y el Mg(II) tenga lugar a pH alcalino, ha permitido a MICHAYLOVA y ILKOVA (143) determinar espectrofotométricamente Ca(II) en magnesitas, aprovechando el hecho de que el Ca(II) forma complejo con dicho reactivo incluso en medios ligeramente ácidos (pH 5-6), aunque el pH óptimo de formación corresponde al intervalo 9-10. En resumen, dichos autores han hallado un compromiso entre unas condiciones experimentales (pH, longitud de onda, sensibilidad), que distan bastante de corresponder a las óptimas para formar el complejo arsenazo III-Ca(II), en aras de la consecución de una mayor selectividad para la reacción (eliminación de la interferencia producida por grandes excesos de Mg(II), cuyos complejos con el arsenazo III prácticamente no se forma en tales condiciones).

Por otra parte, MICHAYLOVA y KOULEVA (185) han llevado a cabo la determinación complexométrica de Ca(II) en presencia de Mg(II) operando a pH 8-9 y utilizando arsenazo III como metal indicador, utilizando la complexona EGTA (en lugar de EDTA) que forma con ambos iones complejos cuyas estabilidades relativas resultan más favorables para reducir la interferencia derivada de la presencia de Mg(II), comparativamente con el empleo del EDTA. Sin embargo, debido a la apreciable interferencia producida por el Mg(II) en la valoración del Ca(II), dichos autores recurren a la indicación espectrofotométrica del punto final de la valoración, en lugar de hacer uso de la indicación visual.

Finalmente, en la determinación espectrofotométrica de elementos alcalinotérreos (Ca, Sr, Ba) con arsenazo III en medios acuosos y acuoso-orgánicos, la interferencia producida por la presencia de Mg(II) es eliminada igualmente por MICHAYLOVA y KOULEVA (144), operando en condiciones de acidez apropiada del medio (pH 4-5,8), en las que la formación del complejo magnésico resulta despreciable. La menor sensibilidad que exhiben las reacciones de los elementos alcalinotérreos en condiciones experimentales que difieren considerablemente de las óptimas, se compensa -al menos en proporción apreciable- operando en medios acuoso-orgánicos que producen una asociación importante de los correspondientes complejos, lo que redundará en la obtención de coeficientes de mayor sensibilidad.

El arsenazo III también ha hallado aplicación para la microvaloración (40-200 μg) de Ca(II) en medios ligeramente alcalinos (186), así como para la determinación de Mg(II) por diferencia (187), basada esta última en determinar en una porción alícuota la suma Ca(II) + Mg(II) valorando con EDTA y empleando arsenazo III como metal-indicador, mientras que en una segunda porción alícuota y operando en medio muy alcalino se valora únicamente el Ca(II) (el Mg(II) precipita en forma de $\text{Mg}(\text{OH})_2$) empleando un indicador mixto a base de tímoltaleínfluorexona. Este último método se asemeja, hasta cierto punto, al empleado por nosotros, si bien existe la diferencia esencial de que en nuestro caso no se requiere emplear más que un solo indicador para efectuar ambas valoraciones. Estudios similares, encaminados a hallar combinaciones idóneas de indicadores metalocrómicos para la determinación complexométrica de Ca(II) en salmueras, en presencia de cantidades variables de Mg(II), han sido llevados a cabo por POSTORONKO y col. (188), utilizando sistemas indicadores a base de fluorexona y arsenazo M, murexida, glioxal-bis(di-hidroxil)anil, etc.

De lo hasta aquí expuesto en esta discusión se concluye de forma inequívoca, que el método de determinación complexométrica sucesiva de Ca(II) y Mg(II) descrito

en esta memoria y que ya ha sido objeto de publicación (189), presenta aspectos de originalidad y ventajas muy considerables sobre la gran mayoría -por no decir la totalidad- de los numerosos métodos propuestos para este fin y que informa una bibliografía sumamente amplia (182), y ello por las siguientes razones, fundamentalmente:

- a) Se hace uso de un solo indicador ("paladiazo") que actúa en una de las valoraciones (Ca(II) solo) y como indicador metalocrómico, mientras que en la otra valoración (suma Ca(II) + Mg(II)) actúa simultáneamente como metal-indicador y como indicador de adsorción.
- b) En la valoración de las dos muestras alíquotas-problema el punto final se detecta visualmente, lo que redundo en una deseable simplicidad experimental.
- c) La valoración es aplicable al análisis de sustancias reales, de tan gran significación práctica como son los materiales de tipo dolomítico.
- d) Los virajes exhiben una nitidez muy poco frecuente en las valoraciones complexométricas asociadas con la determinación de Ca(II) y Mg(II).
- e) La gran selectividad intrínseca del reactivo "paladiazo", comparativamente con la mayoría de los metal-indicadores, permite predecir una mayor aplicabilidad del método propuesto para otros fines analíticos diferentes del análisis de materiales dolomíticos.
- f) La posibilidad de valoración conjunta de ambos iones evita la necesidad de realizar separaciones previas de Ca(II) y Mg(II).
- g) La gran simplicidad experimental de estas valoraciones se incrementa adicionalmente como consecuencia de poder operar en frío y con rapidez, pudiendo prescindir, además, en la mayoría de los casos del empleo de agentes

complejantes para la eliminación de interferencias, como consecuencia de la satisfactoria selectividad del paladiazo.

- h) Las disoluciones acuosas del indicador paladiazo se mantienen estables de modo prácticamente indefinido.
- i) Aunque el "paladiazo" no constituye aún un reactivo comercializado, su síntesis y purificación resultan sumamente sencillas (58,63).

D. CONCLUSIONES

I). De la realización de estudios preliminares se infieren los siguientes hechos:

- 1°. Los isómeros estructurales arsenazo III y paladiazó forman complejos coloreados con diversos elementos, en distintos medios y pH, cuyos colores varían desde azul morado a verde turquesa, dependiendo del elemento a ensayar, del medio y de la dilución. Entre otros citaremos los complejos de arsenazo III con Cu(II), Bi(III), Ni(II), Cd(II), etc. y de paladiazó con Ca(II), Mg(II), Sr(II), Ba(II), lantánidos, etc.
- 2°. El uso de los reactivos arsenazo III y paladiazó como indicadores metalocrómicos, está justificado dada la facilidad con que algunos de estos complejos se desenmascaran por el EDTA y el contrastado y brusco cambio de color que experimentan los sistemas reactivo-metal antes del punto de equivalencia y EDTA-metal después del punto de equivalencia, con liberación del reactivo.

II). De los estudios espectrofotométricos realizados se concluye:

- 1°. El paladiazó forma con el Er(III) y Pr(III) complejos altamente coloreados, en medio Biftalato-NaOH a pH alrededor de 5, si bien estos complejos están

200

muy disociados, problema que es común a todos los lantánidos.

- 2°. Los complejos que forma el arsenazo III con el Cu(II) y el paladiazó con Cu(II), Ca(II) y Mg(II) son débiles y de características parecidas. Los desplazamientos batocrómicos que presentan son muy pequeños, razón por la cual los formados con el paladiazó no se pueden estudiar a su longitud de onda máxima, sino a una longitud de onda óptima.
- 3°. El estudio de la estequiometría se realizó aplicando los métodos: de la relación molar, variaciones continuas isomolares, diferencial y rectas de Asmus; en todos los casos se encontró una relación concordante y se confirmó para todos los sistemas la estequiometría de tipo ML.
- 4°. A ninguno de los complejos anteriormente citados, se les puede aplicar para la verificación de la relación metal: ligando el método de relación de pendientes, debido a los grandes e incontrolables errores experimentales que se cometen como consecuencia de la gran absorbancia parásita que muestra el reactivo en la zona de medida.
- 5°. El orden de adición de los reactivos no afecta a la formación de los complejos, cuya formación es instantánea y muestra gran estabilidad cinética, no siendo en ningún caso inferior a 6 horas.
- 6°. La sensibilidad analítica de los complejos es similar, como se deriva de los valores hallados para sus coeficientes de extinción molar:

Sistema paladiazó-Ca(II)	$\epsilon_{630} = 2,46 \cdot 10^4$	mmoles ⁻¹ ·cm ²
Sistema paladiazó-Mg(II)	$\epsilon_{620} = 2,32 \cdot 10^4$	" "
Sistema paladiazó-Cu(II)	$\epsilon_{610} = 2,20 \cdot 10^4$	" "
Sistema arsenazo(III)-Cu(II)	$\epsilon_{600} = 2,54 \cdot 10^4$	" "

7°. Todos cumplen la ley de Beer, aproximadamente en el mismo rango de concentraciones:

Sistema paladiazó-Ca(II)	entre 0,2 y 2,0 ppm
Sistema paladiazó-Mg(II)	" 0,2 y 2,0 "
Sistema arsenazo III-Cu(II)	" 0,3 y 2,6 "

En el caso del sistema paladiazó-Cu(II) no se ha podido determinar esta ley debido a la gran opacidad que muestra el reactivo en la longitud de onda de medida.

8°. La influencia de la fuerza iónica es un factor importante para los sistemas paladiazó Ca(II) y paladiazó Mg(II), variando grandemente la absorbancia para valores de $\mu > 10^{-2}$ y relativamente poco para $\mu < 10^{-2}$.

9°. Los valores de los $p\bar{K}$ de inestabilidad aparentes encontrados para los complejos que se forman en estos sistemas son:

arsenazo (III)-Cu(III)	$p\bar{K} \pm 3S = 5,9 \pm 0,9$	(pH = 6)
paladiazó-Cu(II)	$p\bar{K} \pm 3S = 5,6 \pm 1,2$	(pH = 5,8)
paladiazó-Ca(II)	$p\bar{K} \pm 3S = 5,5 \pm 0,7$	(pH = 10,8)
paladiazó-Mg(II)	$p\bar{K} \pm 3S = 5,9 \pm 1,2$	(pH = 10,8)

III). De los estudios complexométricos realizados se deduce:

1°. Se puede valorar Ni(II) con EDTA utilizando arsenazo III y/o paladiazó como indicadores metalocrómicos, en medio utropina-ClO₄H y a pH iguales a 6 y 7-7,5, respectivamente, obteniéndose mejor viraje en caliente a temperaturas inferiores a 40°C.

2°. Al igual que en el caso anterior se puede valorar Cu(II) utilizando, tanto arsenazo III, como paladiazó, como indicadores metalocrómicos, en medios urotropina-ClO₄H o Biftalato-Ftalato a pH comprendidos entre 4,75 y 5,75 interfiriendo Pb(II), Ni(II), Co(II) y Zn(II).

- 3°. Se ha puesto a punto un método para valorar Bi(III) con EDTA con gran exactitud y precisión utilizando arsenazo III como indicador metalocrómico en medio ácido tricloroacético-tricloroacetato sódico, cuyo intervalo de aplicabilidad ensayado está comprendido entre 1 a 100 mg de Bi(III).
- 4°. Del estudio de interferencias realizado para la valoración del Bi(III) se deduce que un gran número de cationes no interfieren aun cuando estén presentes en gran cantidad, tales como Ni(II), Ca(II), Cd(II), Tl(I), etc.; otros sólo interfieren en cantidades elevadas, como Pb(II), Fe(III), etc. y otros como Sb(III,V), Se(III), etc., interfieren aún en pequeña cantidad, pero son fácilmente eliminables por operaciones sencillas como oxidación-reducción o acomplejación. Aniones como nitratos, acetatos, sulfatos, arseniatos, etc. no interfieren.
- 5°. Se ha puesto a punto la valoración de Ca(II) y Mg(II) con EDTA con gran precisión y exactitud, utilizando paladiazo como indicador metalocrómico en medio amónico-amoniaco de pH = 11, cuyo rango de aplicabilidad en equivalentes para ambos cationes es aproximadamente el mismo, estando comprendidos los mg de Ca(II) valorados entre 0,2 y 24,5 y los Mg(II) entre 0,3 y 11.
- 6°. Se propone un método para valorar conjuntamente Ca(II) y Mg(II) con EDTA, al igual que en casos anteriores con gran exactitud y precisión, utilizando paladiazo como indicador. En medio amónico-amoniaco de pH 10 a 11 se valoran ambos cationes (Ca(II) + Mg(II)), actuando el paladiazo como indicador metalocrómico y en medio Na(OH) 0,1 M se valoran solamente Ca(II) en presencia de Mg(II), actuando en este caso el paladiazo como indicador de adsorción. La aplicabilidad del método ha sido comprobada con

gran éxito mediante la realización de un amplio tratamiento estadístico sobre una muestra de Dolomita certificada, procedente de HOEPFNER GEBRUEDER, cuyo certificado deba como contenido en CaO 31,29% y en MgO 21,29%, obteniendo nosotros como resultado $(31,39 \pm 0,12)\%$ en CaO y $(21,42 \pm 0,25)\%$ en MgO.

Mr. Dolores ~~Herrera~~

... el Tribunal que suscribe en el día 13

la fecha, acordó calificar la presente Tesis Doctoral

con la censura de

sobrevenida "cum laude"

Madrid, 16 de Julio 1975

J. L. L.

Alfonso López

F. Pico Ruiz

J. M. Rey

E. BIBLIOGRAFIA

- 287
- (1) B. BUDESINSKY.- "Chelates in analytical Chemistry", Vol. 2, 1-91, (Eds. H.A. Flashka and A.J. Barnard, Jr.), Dekker, New York 1969.
 - (2) H. BERGE, K.H. ROHDE.- Z. Chem. 9 (1969) 178.
 - (3) S.B. SAVVIN.- "Arsenazo III. Métodos para la determinación fotométrica de elementos lantánicos y actínidos" (en ruso), Atomizdat, Moscú 1966.
 - (4) S.B. SAVVIN.- "Reactivos orgánicos del grupo del Arsenazo III" (en ruso), Atomizdat, Moscú, 1971.
 - (5) S.B. SAVVIN, T.G. AKIMOVA y V.P. DEDKOVA.- "Reactivos orgánicos para la determinación de Ba^{2+} y SO_4^{2-} " (en ruso), Izd. Nauka, Moscú 1971.
 - (6) W. SCHONIGER.- Z. anal. Chem. 181(1961)28.
 - (7) A.M.G. McDONALD.- Analyst 86(1961)3.
 - (8) C. PEREZ CONDE.- Trabajo de Licenciatura, Madrid, 1972.
 - (9) J.A. PEREZ-BUSTAMANTE.- Memoria enviada a la Fundación "Juan March", Madrid, 1973-74.
 - (10) C. PEREZ CONDE.- Tesis Doctoral (pendiente de realización).
 - (11) L. SOMMER y M. HNILICKOVA.- Coll. Czech. Chem. Comm. 22(1957)209.
 - (12) M. HERRANZ, J.A. PEREZ-BUSTAMANTE y F. BURRIEL MARTI.- Quím. Ind. 18(1972)5.
 - (13) T.V. PETROVA, A.A. MUK y S.B. SAVVIN.- Dokl. Akad. Nauk. SSSR 205 (1972)123.
 - (14) A.A. MUK, T.V. PETROVA y S.B. SAVVIN.- Zh. Analit. Khim 28(1973)1777.
 - (15) B. BUDESINSKY, K. HAAS.- Coll. Czech. Chem. Comm. 29 (1964)2758.

- (16) B. BUDESINSKY, K. HAAS y D. VRZALOVA.- Coll. Czech. Chem. Comm. 30(1965)2373.
- (17) S.B. SAVVIN, E.L. KUZIN, L.A. GRIBOV y V.P. DEDKOVA.- Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 11 (1967) 1389.
- (18) Z. SLOVAK y J. BORAK.- Chem. Prum. 18/43 (1968) 82.
- (19) Z. SLOVAK, J. BORAK y J. FISCHER.- Chem. Prum. 18/43 (1968) 142.
- (20) J.A. PEREZ-BUSTAMANTE y F. BURRIEL MARTI.- Inf. Quím. Anal. 22 (1968) 31.
- (21) J.A. PEREZ-BUSTAMANTE y F. BURRIEL MARTI.- Inf. Quím. Anal. 22(1968) 25.
- (22) J.A. PEREZ-BUSTAMANTE.- Mikrochim. Acta 1971, 447.
- (23) A.A. NEMODRUK.- Zh. Analit. Khim. 22(1967)629.
- (24) S.B. SAVVIN, R.F. PROPITSOVA, T.G. AKIMOVA y V.P. DEDKOVA.- Zh. Analit. Khim. 24(1969)1231.
- (25) T.V. PETROVA, S.B. SAVVIN y T.G. DZHERAYAN.- Zh. Analit. Khim. 27(1972)10.
- (26) S.B. SAVVIN, R.F. PROPITSOVA.- Zh. Analit. Khim. 23 (1968)653.
- (27) N.V. MELCHAKOVA, M.N. STANISLAVSKAYA y V.M. PESHOKOVA.- Zh. Analit. Khim. 19(1964)701.
- (28) S.B. SAVVIN y R.F. PROPITSOVA.- Zh. Analit. Khim. 23 (1968)813.
- (29) S.B. SAVVIN, T.G. AKIMOVA, E.P. KRYSIN y M.M. DAVYDOVA.- Zh. Analit. Khim. 25(1970)430.
- (30) T.G. AKIMOVA, S.B. SAVVIN y T.V. PETROVA.- Zh. Analit. Khim. 25(1970)791.
- (31) L. PRIETO JIMENO.- Trabajo de Licenciatura, Madrid 1972.
- (32) L. PRIETO JIMENO.- Tesis Doctoral (en curso de realización).
- (33) J. SIEMROTH, I. HENNING.- Talanta 15(1968)765.
- (34) E.G. CHIKRYZOVA y A.A. PODOLENKO.- Zav. Lab. 30(1964) 791.
- (35) J.A. PEREZ-BUSTAMANTE y R. PARELLADA BELLOD.- An. Quím. 64(1968)213.
- (36) A. MUK.- Anal. Chim. Acta 44(1969)59.

- (37) A. MUK.- Anal. Chim. Acta 45(1969)534.
- (38) V.N. NIKOLICH, A.A. MUK y T.V. PETROVA.- Zh. Analit. Khim. 26(1971)1677.
- (39) A.A. MUK y R.T. RADOSAVLJEVIC.- Bull. "Boris Kidrich" Inst. Nucl. Sci. 17(1966)1.
- (40) N.P. JANJIC, A.A. MUK y V. CANIC.- Sbor. Radova Tenol. Fak. 3(1972)17.
- (41) J.A. PEREZ-BUSTAMANTE y F. BURRIEL MARTI.- Talanta 18 (1971)717.
- (42) A.A. MUK, V.N. NIKOLIC y T.V. PETROVA.- Talanta 21 (1974)1296.
- (43) A.A. MUK, R. RADOSAVLJEVIC.- Croat. Chem. Acta, 39 (1967)1.
- (44) A.A. MUK, S.B. SAVVIN y R.F. PROPITSOVA.- Zh. Analit. Khim. 23(1968)1277.
- (45) J.A. PEREZ-BUSTAMANTE.- "II Coloquio Hispano-Francés sobre tratamiento de combustibles irradiados y química del Plutonio", Madrid, 1969, 381.
- (46) I.P. ALIMARIN.- "Reactivos orgánicos en análisis orgánico" (en ruso) Izd. Nauka, Moscú 1969.
- (47) S.B. SAVVIN y E.L. KUZIN.- "Espectros electrónicos y estructura de reactivos orgánicos" (en ruso), Izd. Nauka, Moscú 1974.
- (48) T.V. PETROVA, S.B. SAVVIN, T.G. DZHERAYAN.- Zh. Analit. Khim. 28(1973)1888.
- (49) N.Y. PERISHIC-YANJIC, A.A. MUK y V.D. TSANIJA.- Bull. Soc. Chim. Beograd 36(1971)381.
- (50) T.V. PETROVA, S.B. SAVVIN y N. KHAKIMKHODZHAEV.- Zh. Analit. Khim. 25(1970) 1273.
- (51) V.N. NIKOLICH y A.A. MUK.- Zh. Analit. Khim. 28(1973) 205.
- (52) T.V. PETROVA, A.A. MUK y S.B. SAVVIN.- Zh. Analit. Khim. 28(1973)436.
- (53) N.Y. PERISHICH-YANICH, A.A. MUK y T.V. PETROVA.- Zh. Analit. Khim. 28(1973)208.
- (54) S.B. SAVVIN, T.YA. BELOVA y L.A. OKHANOVA.- Zh. Analit. Khim. 25(1970)1280.
- (55) B. BUDESINSKY.- Talanta 16(1969)1277.

- (56) P.N. PALEI, N.I. UDALTSOVA y A.A. NEMODRUK.- Zh. Analit. Khim. 22(1967)1797.
- (57) J.A. PEREZ-BUSTAMANTE y F. BURRIEL MARTI.- Talanta 18 (1971)183.
- (58) J.A. PEREZ-BUSTAMANTE.- Tesis Doctoral, Madrid 1967.
- (59) P. PISTEK y M. KYRS.- Z. phys. Chem. 232(1966)103.
- (60) L. BOCANEGRA SIERRA.- Tesis Doctoral, Madrid, 1969.
- (61) L. BOCANEGRA SIERRA, J.A. PEREZ-BUSTAMANTE y F. BURRIEL MARTI.- Anal. Chim. Acta 59 (1972) 231.
- (62) L. BOCANEGRA SIERRA, J.A. PEREZ-BUSTAMANTE y F. BURRIEL MARTI.- Anal. Chim. Acta 59(1972)249.
- (63) J.A. PEREZ-BUSTAMANTE, F. BURRIEL MARTI.- Anal. Chim. Acta 37(1967)49.
- (64) I. OSTROMISLENSKII.- Ber. 44(1911)268;1189.
- (65) P. JOB.- Ann. Chim. (Paris) 9(1928)113.
- (66) W.C. VOSBURGH y C.R. COOPER.- J. Am. Chem. Soc. 63 (1941)437.
- (67) F. WOLDBYE.- Acta Chem. Scand. 9(1955)299.
- (68) J.H. YOE y A.L. JONES.- Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 16 (1944)111.
- (69) Y. MARCUS.- Isr. J. Chem. 5(1967)143.
- (70) A.E. HARVEY y D.L. MANNING.- J. Am. Chem. Soc. 72(1950) 4488.
- (71) E. ASMUS.- Z. anal. Chem. 178(1960)104.
- (72) S.K. BANERJI y A.K. DEY.- J. Ind. Chem. Soc. 38 (1961) 121.
- (73) A. MUKHERJI y A.K. DEY.- J. Inorg. Nucl. Chem. 66(1958) 314.
- (74) B. BUDESINSKY.- Z. anal. Chem. 209(1965)379.
- (75) G. SHWARZENBACH.- "Las complexonas en el análisis químico", Ediciones Atlas, Madrid, 1959.
- (76) J.J.R.F. da SILVA.- Técnica (Lisboa) 30(1967)53.
- (77) A. RINGBOM y E. STILL.- Anal. Chim. Acta 59(1972)143.

- (78) R. PEARSON.- J. Am. Chem. Soc., 85(1963)3533.
- (79) R. PEARSON.- J. Chem. Ed. 45(1968)581, 643.
- (80) S.B. SAVVIN.- Talanta 8(1961)673.
- (81) S.B. SAVVIN y A.A. MUK.- Bull. Inst. "Boris Kidrich"
12(1961)97.
- (82) B. BUDESINSKY.- Z. anal. Chem. 202(1964)96.
- (83) S.B. SAVVIN.- Zav. Lab. 29(1963)131.
- (84) P.I. CHAIKIN.- Inf. Sb. Vses. Nauchn.- Issled-Geolog.
Inst. 51(1961)657.
- (85) L.M. BUDANOVA y S.N. PINAEVA.- Zh. Analit. Khim. 20
(1965)320.
- (86) CHIH-YING KUO.- Hua Hsueh Tung Pao 1966(7)52.
- (87) I.S. KONDRATOVA.- TTr. Voronezh Tekhnol. Inst. 18(1970)
76 (referencia C.A. 77, 56075 k).
- (88) E. UPOR, M. MOHAI, K. KLESCH.- Magy. Kem. Foly. 79
(1973)79. (referencia C.A. 78, 168139 m).
- (89) V.G. GORYSHINA, S.B. SAVVIN y E.V. ROMANOVA.- Zh. Ana-
lit. Khim. 18(1963)1340.
- (90) N. IORDANOV y K. DAIEV.- Izv. Inst. po Obshch. Neorgan.
Khim. Org. Khim. Bulgar. Akad. Nauk 9(1962)19.
- (91) A.I. PONOMAREV.- "Métodos de análisis químico de mine-
rales de tipo carbonato y silicato" (en ruso), Izd.
Akad. Nauk SSSR, Moscú, 1961.
- (92) OHIKO KAMMORI, ISAMU TAGUCHI y KENJI YOSHIKAWA.- Bunse
ki Kagaku 15(1966)458.
- (93) TADAO HATTOTI, IWAO TSUKAHARA, TOSHIMI YAMAMOTO.- Bun-
seki Kagaku, 14(1965)1044.
- (94) T.G. LESHTAEVA.- Anal. Rudkol'sk Polyostrova 1970, 152
(referencia C.A. 74, 60547 w).
- (95) D.F. WOOD y M.R. ADAMS.- Analyst 95(1970)556.
- (96) T.I. EVSEEVA, E.P. CHERSTVENKOVA.- Zh. Analit. Khim.
22(1967)34.
- (97) B. BUDESINSKY.- Coll. Czech. Chem. Comm. 28(1963)2902.
- (98) P.K. SPITSYN y V.S. SHVAREV.- Zh. Analit. Khim. 25
(1970)1503.

- (99) P.K. SPITSYN y V.S. SHVAREV.- Zh. Analit. Khim. 26 (1971)1313.
- (100) S.B. SAVVIN y M.P. VOLYNETS.- Zh. Neorgan. Khim. 8 (1963)2470.
- (101) P.K. SPITSYN, V.S. SHVAREV y T.P. POPUVANOVA.- Zh. Neorg. Khim. 17(1972)966.
- (102) S.B. SAVVIN, T.V. PETROVA y P.N. ROMANOV.- Zh. Analit. Khim. 26(1971)297.
- (103) V.A. NAZARENKO y V.P. ANTONOVICH.- Zh. Analit. Khim. 24(1969)1008.
- (104) M.K. AKHMEDLI, P.B. GRANOVSKAYA y E.G. MELIKOVA.- Zh. Analit. Khim. 28(1973)1304.
- (105) A.I. KIRILLOV, O.P. MAKARENKO y N.A. VLASOV.- Khim. Khim. Tekhnol. 14(1971)1479.
- (106) M.K. AKHMEDLI y A.A. MELIKOVA.- Azerb. Khim. Zh., 1968(5)104.
- (107) S.B. SAVVIN, R.F. PROPISTSOVA y R.V. STRELNIKOVA.- Zh. Analit. Khim. 24(1969)31.
- (108) N.L. AKMAEVA, YU.M. DEDKOV y V.P. KHRAMOV.- Zh. Analit. Khim. 22(1967)1482.
- (109) A.I. BUSEV, G.E. LUNINA y N.N. BASARGIN.- Zh. Analit. Khim. 21(1966)1414.
- (110) N.U. PERISIC-JANJIC, A.A. MUK y V.D. CANIC.- Anal. Chem. 45 (1973)798.
- (111) A.A. MUK y M.B. PRAVICA.- Anal. Chem. 46(1974)1121.
- (112) I.P. ALIMARIN y V.I. FADEEVA.- Vestn. Mosk. Univ. 1963(4)67.
- (113) J.W. O'LAUGHLIN y D.F. JENSEN.- Talanta 17(1970)329.
- (114) V.A. NAZARENKO y V.P. ANTONOVICH.- Zh. Analit. Khim. 24(1969)1008.
- (115) S.B. SAVVIN, T.V. PETROVA y P.N. ROMANOV.- Talanta 19 (1972)1437.
- (116) S.B. SAVVIN.- Talanta 15(1968)1494.
- (117) B. BUDESINSKY.- Talanta 17(1970)361.
- (118) S.B. SAVVIN, YU.M. DEDKOV y V.P. MARKOVA.- Zh. Analit. Khim. 17(1962)43.

- (119) B. BUDESINSKY y D. VRZALOVA.- Z. anal. Chem. 210(1965) 161.
- (120) A.A. NEMODRUK, Zh. Analit. Khim. 14(1959)260.
- (121) S.B. SAVVIN, Zh. Analit. Khim. 17(1962)785.
- (122) S.B. SAVVIN.- Talanta 8(1961)673.
- (123) S.B. SAVVIN.- Talanta 11(1964)7.
- (124) V.I. KUZNETSOV.- Zh. Obshch. Khim. 20(1950)816.
- (125) V.I. KUZNETSOV.- Uspekhi. Khim. 21(1952)175.
- (126) V.I. KUZNETSOV.- Zh. Obshch. Khim. 20(1950)807.
- (127) A.I. CHERKESOV, N.M. ALYKOV.- Zh. Analit. Khim. 20 (1965)1312.
- (128) T.V. PETROVA y S.B. SAVVIN.- Zh. Analit. Khim. 24(1969) 490.
- (129) N.N. BASARGIN, M.K. AKHMEDLI y SH.Y. ISLAMOV.- Zh. Ana lit. Khim. 26(1971)722.
- (130) H.H. JAFFE.- Chem. Rev. 53(1953)191.
- (131) J.A. PEREZ-BUSTAMANTE, C. MORELL GARCIA y F. BURRIEL MARTI.- Anal. Chim. Acta 44(1969)95.
- (132) J.M. GRASES FREIXEDAS y J.A. PEREZ-BUSTAMANTE.- (Tra- bajo en fase de realización).
- (133) W.W. MARSH y G. MYERS.- Anal. Chim. Acta 43(1968)511.
- (134) P.K. SPITSYN, V.S. SHVAREV y T.P. POPYVANOVA.- Zh. Analit. Khim. 26(1971)86.
- (135) M.E. VDOVENKO y S.L. LISICHENOK.- Zav. Lab. 33(1967) 1372.
- (136) "Métodos complexométricos de valoración con títtriplex" E. Merck, Darmstadt, 3ª edición.
- (137) T.S. WEST y A.S. SYKES.- "Analytical applications of diamino-ethane- tetraacetic acid", B.D.H., Poole, England, 1960.
- (138) L.A. OKHANOVA y L.I. BOLSHAKOVA.- Zh. Analit. Khim. 23(1968)1562.
- (139) B. BUDESINSKY y K. HAAS.- Z. anal. Chem. 214(1965)325.

- (140) A.I. CHERKESOV y E.A. ZADUMINA.- Nov. Issled. Anal. Primen. Org. Reagentsov, 1967, 58 (Referencia C.A. 70, 83948 j).
- (141) V.A. MINEEVA, M.YU. YUSUPOV y D.N. PACHADZHANOV.- Izv. Akad. Nauk Tadzh. SSR, 13(1970)37.
- (142) SH.T. TALIPOV, L.A. KHADEEVA y R. POPOVA.- Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 14(1971)343.
- (143) V. MICHAYLOVA, P. ILKOVA.- Anal. Chim. Acta 53(1971) 194.
- (144) V. MICHAYLOVA y N. KOULEVA.- Talanta 21(1974)523.
- (145) S.B. SAVVIN y E.L. KUZIN.- Talanta 15(1968)913.
- (146) J.A. PEREZ-BUSTAMANTE (pendiente de publicación).
- (147) N.N. BASARGIN y A.A. NOGINA.- Z. Analit. Khim. 25 (1970)2320.
- (148) KENYU KINA, KYOJI TOEI.- Bull. Chem. Soc. Jap. 49 (1971)2416.
- (149) V. ARMEANU, I. DRAGUSIN.- Rev. Roum. Chim. 14(1969) 1367.
- (150) B. BUDESINSKY y D. VRZALOVA.- Z. Anal. Chem. 210(1965) 161.
- (151) B. BUDESINSKY, D. VRZALOVA y A. BEZDEKOVA.- Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 52(1967)37.
- (152) Z. SLOVAK, J. FISCHER y J. BORAK.- Talanta 15(1968)831.
- (153) J. KEMP PAUL y M.B. WILLIAMS.- Anal. Chem. 45(1973)24.
- (154) B. BUDESINSKY y D. DRZALOVA.- Talanta 13(1966)1217.
- (155) N.N. BASARGIN.- Metody Anal. Khim. Reaktivov Prep., Moscú 12(1966)97 (referencia C.A. 67(6)28945 n).
- (156) A.M. LUKIN, S.L. ZELICHENAK y T.V. CHERMYSHEVA.- Zh. Analit. Khim. 19(1964)1513.
- (157) J.W. FERGUSON, J.J. RICHARD, J.W. O'LAUGHLIN y C.V. BANKS.- Anal. Chem. 36(1964)796.
- (158) A.M. LUKIN, K.A. SMIRNOVA y T.V. CHERNUSEVA.- Zh. Analit. Khim. 21(1966)1300.
- (159) A.M. LUKIN, K.A. SMIRNOVA y N.N. VYSOKOVA.- Zav. Lab. 34(1968)1436.

- (160) A.M. LUKIN, T.V. CHERNYSHEVA.- Tr. Vses. Nauch.-Issled. Inst. Reaktiv. Osobo Chist. Khim. Veshchest. 33(1971)170 (referencia C.A. 78, 37505 e).
- (161) T.V. CHERNYSHEVA.- Metody Anal. Khim. Reakt. Prep. 19(1971)78 (referencia C.A. 77, 134739 w).
- (162) A.M. LUKIN, K.A. SMIRNOVA y T.V. CHERNYSHEVA.- Zh. Analit. Khim. 21(1966)1300.
- (163) M.P. ZHUKOVA.- Novy Metody Khim. Anal. Mater. 1(1971) 57 (referencia C.A. 77, 121753 w).
- (164) P.YA. YAKOVLEV y M.P. ZHUKOVA.- Zavod. Lab. 37(1971) 1292.
- (165) G. TOELGG.- "Ultramicro elemental analysis", Wiley-Interscience, New York, 1971.
- (166) MICHIO ZENKI.- Bunseki Kagaku 22(1973)1013 (referencia C.A. 80, 77919 r).
- (167) KYOJI TOEI y TOSHIKO TOBATAKE.- Bunseki Kagaku 17 (1968)634.
- (168) S.B. SAVVIN y T.V. PETROVA.- Zh. Analit. Khim. 24 (1969)177.
- (169) S.B. SAVVIN, L. KUZIN, T.V. PETROVA y N. KHAKIMKHODZHAEV.- Zh. Analit. Khim. 24(1969)1325.
- (170) S.B. SAVVIN, T.V. PETROVA, N. KHAKIMKHODZHAEV.- Zh. Analit. Khim. 24(1969)1460.
- (171) A.M. LUKIN y T.V. CHERNYSHEVA.- Zav. Lab. 34(1968)1054.
- (172) B. BUDESINSKY.- Mikrochem. J. 14(1969)242.
- (173) B. BUDESINSKY y D. VRZALOVA.- Chem. Analyst. 55(1966) 110.
- (174) KEICHIRO HOZUMI y KOICHIRO UMEMOTO.- Mikrochem. J. 12 (1967)46.
- (175) K.F. NOVIKOVA y N.N. BASARGIN.- Trud. Komis. po Analit. Khim., Akad. Nauk SSSR, Inst. Geokhim. (Analit. Khim. 13(1963)27 (referencia C.A. 59(10)10764 a-d).
- (176) KYOJI TOEI y TOSHIKO TOBATAKE.- Bunseki Kagaku 17 (1968)589 (referencia C.A. 69, 64283 b).
- (177) N.N. BASARGIN y A.A. NOGINA.- Zh. Analit. Khim. 22 (1967)394.

- (178) N.N. BASARGIN, V.L. MENSHIKOVA, Z.S. BELOVA y L.G. MYA SISHCHEVA.- Zh. Analit. Khim. 23(1968)732.
- (179) S.B. SAVVIN, V.P. DEDKOVA y T.G. AKIMOVA.- Tr. Komis. po Analit. Khim. Akad. Nauk SSSR 17(1969)322.
- (180) J.A. PEREZ-BUSTAMANTE y F. PALOMARES DELGADO.- Analyst 96(1971)407.
- (181) J.A. PEREZ-BUSTAMANTE y F. PALOMARES DELGADO.- Inf. Quím. Anal. 27(1974)119.
- (182) G. SCHWARZENBACH y H. FLASHKA.- "Complexometric titrations", Methuen & Co., Ltd., 1969.
- (183) V.F. BARKOVSKII y Z.N. POVETEVA.- Zavod. Lab. 35(1969) 555.
- (184) J.A. PEREZ-BUSTAMANTE, M.D. ALVAREZ JIMENEZ y F. BURRIEL MARTI.- Anal. Chim. Acta 50(1970)354.
- (185) V. MICHAYLOVA y N. KOULEVA.- Talanta 20(1973)453.
- (186) V. MIKHAILOVA y N.K. KOLEVA.- Dokl. Bolg. Akad. Nauk 25(1972)949 (referencia C.A. 78, 37613 p).
- (187) R.B. DIOCHEVA, M.K. KOEVA y P.A. MOSHEVA.- Dokl. Bolg. Akad. Nauk. 25(1972)1233 (referencia C.A. 78,52204 z).
- (188) A.I. POSTORONKO, F.P. GORBENKO y L.N. GROZDEVA.- Vop. Khim. Khim. Tekhnol. 28(1973)71 (referencia C.A. 79, 152594 r).
- (189) M.D. ALVAREZ JIMENEZ, J.A. PEREZ-BUSTAMANTE y F. BURRIEL MARTI.- Anal. Chem. 47(1975)512.