

EL 4-(4,5-DIMETIL-2-TIAZOLILAZO)-2-METIL-RESORCINOL
COMO REACTIVO DE COBRE, VANADIO Y PALADIO.

Memoria presentada para as
pirar al grado de Doctor
en Ciencias, Sección de
Químicas.

FRUCTUOSO POLO CONDE

1.976





UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA

CONCEPCION SANCHEZ-PEDREÑO MARTINEZ, CATEDRA
TICA DE QUIMICA ANALITICA DE LA FACULTAD DE
CIENCIAS DE LA UNIVERSIDAD DE MURCIA,

CERTIFICO: Que la adjunta Memoria titu-
lada "El 4-(4,5-DIMETIL-2-
-TIAZOLILAZO)-2-METIL-RESOR-
CINOL COMO REACTIVO ANALITI-
CO DE COBRE, VANADIO Y PALA-
DIO" que, para aspirar al
grado de Doctor en Ciencias,
Sección de Químicas, presen-
ta el Licenciado Don Fructuo-
so Polo Conde, ha sido reali-
zada bajo mi dirección.

Y para que así conste y
surta sus efectos, firmo el
presente certificado en,
La Laguna, Enero de mil novecientos setenta y
seis.

Concepción Sanchez-Pedreño Martínez

Memoria presentada para aspirar al grado de Doctor en Ciencias, Sección de Químicas.

La Laguna, Enero de 1.976.

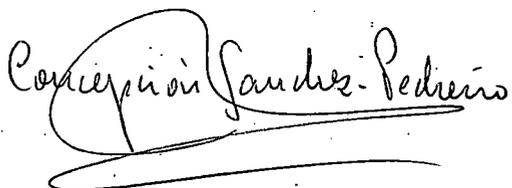
A handwritten signature in black ink, enclosed in a circular scribble. The signature reads "Fructuoso Polo Conde".

Fdo. Fructuoso Polo Conde.

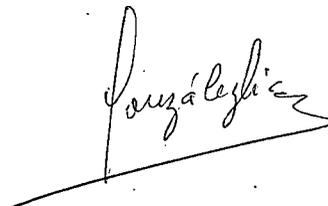
EL DIRECTOR

EL CO-DIRECTOR

Fdo. Concepción Sánchez-Pedreño Martínez, Catedrática de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Murcia.

A handwritten signature in black ink, underlined. The signature reads "Concepción Sánchez-Pedreño".

Fdo. Venerando González Díaz, Profesor Adjunto de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de La Laguna.

A handwritten signature in black ink, underlined. The signature reads "Venerando González Díaz".

Esta Tesis ha sido realizada bajo la dirección de la Profesora Dra. Doña Concepción Sánchez-Pedreño Martínez a quien hago constar mi profundo agradecimiento por la gran ayuda y constante estímulo prestados durante el desarrollo de la misma.

Manifiesto también mi gratitud al Dr. D. Venerando González Díaz por sus valiosos consejos y acertadas orientaciones.

Asimismo al Dr. D. Juan José Arias León por sus útiles sugerencias.

A mis compañeros de Departamento. Al Excmo. Cabildo Insular de Gran Canaria por la beca de que disfruté durante parte de la realización de esta Tesis.

A Ildefonso, Pura y Mariu.

317

I N D I C E

	<u>Págs.</u>
CAPITULO 1	
INTRODUCCION Y OBJETO DE LA TESIS.....	1
ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS.....	9
CAPITULO 2	
ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DE LA REACCION DEL Cu(II) CON 4-(4,5-DIMETIL-2-TIAZOLILAZO)-2-METIL- -RESORCINOL. APLICACIONES ANALITICAS.....	16
2.1.- Estudio espectrofotométrico de la reacción del Cu(II) con 4-(4,5-dimetil-2-tiazolila - zo)-2-metil-resorcinol.....	19
2.2.- Determinación espectrofotométrica directa de Cu(II) con 4-(4,5-dimetil-2-tiazolila - zo)-2-metil-resorcinol.....	62
2.3.- Determinación espectrofotométrica de Cu(II) después de las extracciones de su quelato con el 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-me - til-resorcinol disuelto en alcohol isoamíli co.....	73

2.4.- Parte experimental..... 99

CAPITULO 3

ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DE LA REACCION EN-
TRE EL VANADIO Y EL 4-(4,5-DIMETIL-2-TIAZOLILAZO)-2-METIL-RESORCINOL. APLICACIONES ANALITICAS. 115

3.1.- Estudio espectrofotométrico de la reacción
entre el V(V) y el 4-(4,5-dimetil-2-tiazo-
lilazo)-2-metil-resorcinol..... 119

3.2.- Determinación espectrofotométrica de V(V)
con 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil-
resorcinol..... 161

3.3.- Determinación de vanadio en aceros..... 182

3.4.- Estudio espectrofotométrico de la reacción
entre el V(IV) y el 4-(4,5-dimetil-2-tiazo-
lilazo)-2-metil-resorcinol..... 185

3.5.- Parte experimental..... 197

CAPITULO 4

ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DE LA REACCION ENTRE
EL Pd(II) Y EL 4-(4,5-DIMETIL-2-TIAZOLILAZO)-2-
METILRESORCINOL.APLICACIONES ANALITICAS..... 208

4.1.- Estudio espectrofotométrico de la reacción entre el Pd ⁺⁺ y el 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol.....	209
4.2.- Determinación espectrofotométrica de Pd(II) con DMTAMR.....	252
4.3.- Parte experimental.....	270

CAPITULO 5

FOTOVOLUMETRIAS DE Cu(II), V(V) Y Pd(II) USANDO DMTAMR COMO REACTIVO VALORANTE.....	278
5.1.- Fotovolumetrías de Cu(II) con DMTAMR...	280
5.2.- Fotovolumetrías de V(V) con DMTAMR.....	285
5.3.- Fotovolumetrías de Pd(II) con DMTAMR...	289
5.4.- Parte experimental.....	295

CAPITULO 6

UTILIZACION DEL 4-(4,5-DIMETIL-2-TIAZOLILAZO)-2-METIL-RESORCINOL EN LAS VALORACIONES QUELOMETRICAS DE VANADIO Y PALADIO.....	300
6.1.- Valoraciones complexométricas de V(V) y V(IV).....	303
6.2.- Valoraciones complexométricas de Pd(II).	314

Págs.

6.3.- Parte experimental 316

CONCLUSIONES 323

BIBLIOGRAFIA 331

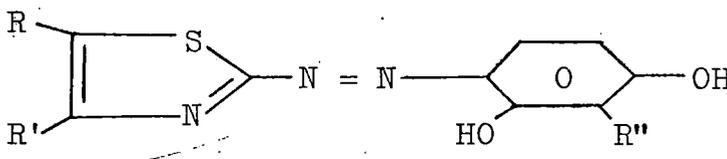
CAPITULO 1

INTRODUCCION, OBJETO DE LA TESIS Y ANTECEDENTES
BIBLIOGRAFICOS.

INTRODUCCION Y OBJETO DE LA TESIS

La obtención de nuevos tiazolilazocompuestos, el estudio de los comportamientos analíticos de los mismos así como de los quelatos que originan con iones metálicos y sus aplicaciones como reactivos orgánicos en Química Analítica, ha sido una línea de investigación a la que hemos concedido especial atención, en los últimos años, en nuestro Departamento.

La mayoría de los colorantes tiazolilazoicos que hemos sintetizado, poseen la siguiente estructura:



en que R, R' y R'' son, principalmente, los radicales metilo y bencilo ó átomos de hidrógeno.

Estos compuestos son en general, muy poco solubles en agua, ácidos minerales diluïdos y disolventes orgánicos del tipo del benceno, tetracloruro de carbono, etc. Por eso se suelen emplear disoluciones de los mismos en alcoholes alifáticos, dioxano, ó dimetil-formamida (1-3).

Las disoluciones de estos colorantes originan,

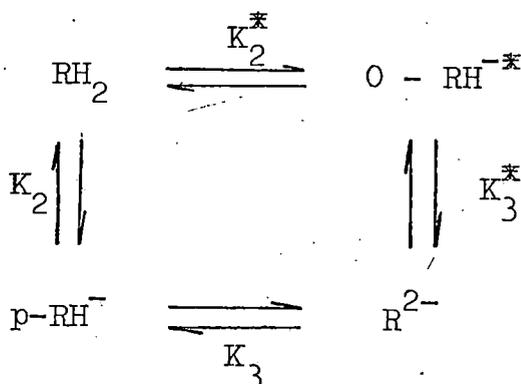
en medios de pH 0-14, cuatro cambios de color muy perceptibles (1-3).

En medios muy ácidos, pH <1-2, originan una especie catiónica por protonación del átomo de nitrógeno del grupo tiazol; en disolución ligeramente ácidas se encuentran primordialmente estos derivados en su forma molecular; a pH neutro o en medios débilmente alcalinos se produce una especie aniónica por disociación del protón correspondiente al hidroxilo en posición para con relación al grupo azo, y por último, en medios fuertemente alcalinos la desprotonación del grupo o-hidroxílico motiva la formación de otra especie aniónica (1,4,5,6)

Sin duda, el gran interés que, en general, presentan los tiazolilazocompuestos como reactivos en Química Analítica, vá asociado a su gran capacidad para formar con los iones metálicos, especialmente con los de los metales de transición, complejos de tipo quelato fuertemente coloreados y muy estables. Hecho debido a que en las estructuras de estos colorantes aparecen grupos dadores en posiciones adecuadas para que puedan actuar como ligandos tridentados y con los que el metal queda enlazado a través del -OH en posición orto al grupo azo, del átomo de nitrógeno del grupo azo más cercano al fenol y del átomo de nitrógeno del anillo de tiazol. Se forman así estructuras cíclicas con dos anillos pentagonales para los quelatos de estequiometría 1:1 y

de cuatro anillos pentagonales para los de composición $1 \text{ Me}^{n+}/2$ ligando (7,8,9,10).

Algunos complejos muy estables originados entre tiazolilazoderivados y los iones metálicos lo hacen en medios suficientemente ácidos en los que no se ha producido la disociación del hidrógeno p-hidroxílico, por tanto, el proceso de quelación ha de implicar la pérdida del protón del -OH en posición orto, que debería ser el último en disociarse. De acuerdo con esto Chalmers (14) plantea el problema de la asignación de las constantes de disociación de dichos complejos de acuerdo con la situación hipotética de que el protón del grupo -OH se disocia de manera inversa a la normal, según el esquema:



Así si el RH^{-*} se toma convencionalmente como el ligando quelante, se necesitaría conocer K_2^* para poder calcular las constantes de los complejos formados. Algunos autores (4,7,11-15) usan K_3 como una aproximación de K_2^* , mientras Chalmers establece que debe ser preferido el uso de K_2 ya que la diferencia entre estas dos cons-

tantes (K_2 y K_3) es debida casi por completo al efecto inductivo del grupo p-hidroxílico disociado y solo en muy pequeña proporción al puente de hidrógeno que se establece entre el o-OH y el grupo azo. Un tercer punto de vista es admitido por Corsini (16) que emplea las constantes de disociación normales para el cálculo de las constantes de estabilidad de los complejos.

Un exámen exhaustivo de la bibliografía existente muestra que las aplicaciones analíticas más generales e interesantes de los tiazolilazocompuestos se encuentran en general en su uso como reactivos espectrofotométricos para iones metálicos (17-18) y como indicadores metalocrómicos en valoraciones quelométricas (17-18). También se han utilizado, aunque con mucho menor extensión, como reveladores en cromatografía de papel y capa fina (19), como indicadores ácido-base (3) y como indicadores de adsorción en volumetrías de precipitación (20-22).

De entre los tiazolilazo-derivados sintetizados en nuestro Departamento, hemos seleccionado en esta Tesis el 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol (DMTAMR), del cual ya se han estudiado sus propiedades ácido-base(1) y se ha utilizado en las determinaciones espectrofotométricas de Co(II), Ni(II) y U(VI) (23,25) y como indicador metalocrómico en determinaciones quelométricas de algunos iones metálicos (23,24,25).

El objeto de esta Memoria ha sido extender el campo de aplicación del DMTAMR para determinaciones espectrofotométricas y fotovolumétricas de cobre, vanadio y paladio, así como indicador metalocrómico en las valoraciones complexométricas de V(IV), V(V) y Pd(II).

Antes de establecer las condiciones experimentales adecuadas para proceder a realizar las aplicaciones analíticas del DMTAMR antes señaladas, se han estudiado espectrofotométricamente los complejos que origina al reaccionar con cada uno de aquellos iones metálicos. Estos estudios se incluyen en el primer apartado de los Capítulos 2, 3 y 4 y comprenden, fundamentalmente, espectros de absorción en diferentes condiciones experimentales, determinación de estequiometrías de las distintas especies originadas, variación de absorbancias con el pH, para conocer los procesos involucrados, cálculo de las constantes de formación de los quelatos formados, intervalos de pH en que son estables, absorptividades molares que les corresponden a las longitudes de onda de máxima absorción, etc.

Seguidamente se procede, en todos los casos, a establecer las condiciones idóneas para realizar las determinaciones espectrofotométricas directas de los iones Cu(II), V(V) ó Pd(II). Estos estudios constituyen los segundos apartados de los Capítulos 2, 3 y 4, y abarcan la comprobación de las modificaciones y efectos que ejercen diversos factores en los procesos de complejación,

establecimiento de los intervalos de concentraciones en que se cumple la ley de Beer, gráfico de Ringboom, precisión y exactitud del método, error fotométrico del mismo y estudios de interferencias.

El DMTAMR reacciona en condiciones experimentales convenientes con un considerable número de iones metálicos, dando reacciones altamente sensibles, es por ello un reactivo muy poco selectivo. De aquí que para su empleo en las determinaciones espectrofotométricas que presentamos de vanadio, cobre y paladio haya habido necesidad de estudiar el empleo de diversos agentes enmascarantes auxiliares y el uso de extractantes orgánicos selectivos con objeto de eliminar el mayor número posible de interferencias y hacer útiles los métodos para la determinaciones de aquellos cationes en muestras complejas. Consecuencia directa de estas aportaciones es el método espectrofotométrico de vanadio en aceros que se propone.

En el Capítulo 5, aprovechando el conocimiento de las características analíticas de los complejos de cobre, vanadio y paladio, adquirido en los Capítulos anteriores, se procede a realizar las determinaciones fotovolumétricas de estos iones metálicos con el DMTAMR como reactivo valorante, especialmente útiles para disoluciones muy diluídas en aquellos iones metálicos.

Por último, en el Capítulo 6 se efectúan las valoraciones complexométricas de vanadio, como V(V) y V(IV)

y Pd(II) utilizando el DMTAMR como indicador metalocrómi
co.

ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS.

Las primeras aplicaciones analíticas de compuestos azoicos conteniendo el anillo de tiazol aparecen en 1958. Boni y Hemmeler (26-28) preparan varios colorantes de este tipo y los emplean para la identificación de metales en ensayos a la gota o sobre papel, describiendo reacciones cualitativas para reconocer cobalto, cobre y cinc con el 1-(2-tiazolilazo)-2-naftol (TAN).

El positivo interés que despertaron desde un principio estos reactivos se ha visto traducido en la aparición de numerosas publicaciones, la mayoría de las cuales han quedado compendiadas en las revisiones bibliográficas de Anderson y Nickless (18), aparecida en 1967 y que se refiere fundamentalmente a la utilización de piridilazocompuestos en Química Analítica, aunque también incluyen algunos derivados azo del tiazol y de la 8-hidroxiquinoleina; en la debida a Busev, Ivanov y Krysina (29), dedicada a tiazolilazoderivados utilizados en análisis inorgánico; así como la recientemente realizada por Hovind (17) con el mismo fin que la anterior y que complementa la de Anderson y Nickless al cubrir las publicaciones aparecidas entre 1966 y finales de 1974.

Los datos bibliográficos que a continuación se exponen se refieren concretamente a publicaciones en las que se utilizan el empleo de tiazolilazo-derivados como

reactivos de los iones cobre, vanadio y paladio objeto de estudio en esta Tesis. En la Tabla 1.1 se han agrupado resultados espectrofotométricos de suficiente interés hallados en la bibliografía acerca de los complejos originados por los colorantes del tipo del que nos ocupa, con iones metálicos.

Puede observarse que el Cu(II) es el ión metálico que más atención ha recibido en los estudios efectuados con tiazolilazoderivados. En efecto, más de una veintena de estos compuestos se han utilizado como reactivos espectrofotométricos y como indicadores metalocrómicos, en determinaciones de este ión (17-18).

La reacción del Cu(II) con estos colorantes transcurre normalmente en medios de pH superiores a 1-2. Sólo en algunos casos como con los dimetil-tetrahydro-benzotiazolilazoderivados, DHB₂TAR (30) y DHB₂TAC (52), se forman los correspondientes quelatos a pH < 1.

Los complejos que el Cu(II) origina suelen ser de estequiometría 1:1, aunque con algunos reactivos, como sucede con varios tiazolilazonaftoles, como el 1-(2-tiazolilazo)-2-naftol (32), los forma también 1 Cu(II)/2 colorante. Además, es frecuente que junto con los quelatos normales del tipo RM o R₂M, aparezcan, en medios ligeramente ácidos, las especies protonadas RHCu⁺ o (RH)₂Cu (33-37).

Las absorptividades molares de los complejos de Cu(II) descritas en la bibliografía varían entre amplios márgenes. En general, los máximos valores corresponden a los quelatos de estequiometría 1:2 que se originan con tiazolilazonaftoles, y las obtenidas con los complejos de los dimetiltetrahidro-benzotiazolilazofenoles. Así se tiene, por ejemplo, un valor de 57500 con el 1-(2'-tiazolilazo)-4-naftol (p-TAN) (37) y de 41.000 para el 4-(5,5'-dimetil-4',5', 6', 7'-tetrahidro-2'-benzotiazolilazo)-resorcinol (DHB_{TAR}) (30).

Los tiazolilazofenoles son los que suelen presentar valores de las mismas menores, aunque todavía quedan comprendidos, en la mayoría de los casos entre 25.000 y 30.000 (36,39,40). También se observa que, en general, los complejos neutros son mucho más absorbentes que los complejos protonados (39), aunque estos últimos se emplean en muchos casos en las determinaciones espectrofotométricas pues al poder operar en medios ácidos, las interferencias originadas por la presencia de otros iones metálicos se ven notablemente disminuidas. También para mejorar la selectividad de las determinaciones se han utilizado procesos de extracción con disolventes orgánicos (41,42), con lo cual se consigue en ocasiones aumentar las absorptividades molares como sucede con el quelato de 4-(4'-fenil-5'-benzoil-2'-tiazolilazo)-resorcinol (PB_{TAR}) (41) con Cu(II), extraído en butanol presenta un valor de 64.000.

Al contrario de lo que sucede con el Cu(II), los complejos de V(V) con los tiazolilazoderivados son mucho menos conocidos y estudiados, encontrándose pocas aplicaciones analíticas de los mismos.

Esto se debe probablemente a que normalmente los correspondientes complejos se originan en un estrecho margen de pH aparte que las absortividades molares de los mismos no son altas en general.

En efecto, sólo hemos encontrado descritos en la bibliografía los quelatos de VO^{2+} con algunos tiazolilazo derivados del resorcinol (TAR) (39, 43), orcinol (TAO) (44), dietilaminofenol (TAAR) (45,46), etilamino p-cresol (TAAC) (44) y dimetilaminofenol (TAM) (47).

En cuanto a la absortividades molares, sus valores oscilan entre 13.000 para el complejo con TAO y 28.000 para el de TAAC. No obstante, cabe destacar que el quelato de estequiometría 1:1 que origina el VO^{2+} con el TAM, al ser extraído con cloroformo, presenta una absortividad molar de 42.000. En general, el VO^{2+} origina con los tiazolilazoderivados complejos de estequiometria 1:1, siendo una excepción el que forma con el 2-(2'-tiazolilazo)-5-dietilaminofenol (TAAR), a pH 5,50, en la relación 1: 1,5.

Los quelatos de Pd(II) con tiazolilazocompuestos son los que presentan menores absortividades molares. Sus

valores están comprendidos entre 6490 y 16000. Este último corresponde al complejo de Pd(II) con 1-(2'-tiazolilazo)-4-naftol (48) después de ser extraído en alcohol isopentílico. En disolución acuosa la absorptividad molar más elevada registrada en la bibliografía, 14700, corresponde al quelato de Pd(II) con el ácido 5-(2'-tiazolilazo)-2.4-dihidroxibenzoico (TARK) (49).

Los medios en los que se opera, en general, para estas determinaciones están comprendidos entre pH-5 y 7, aunque en algunos casos, como con el 4-(2'-tiazolilazo)-resorcinol(TAR) (50), 4-(5'-sulfo-2'-tiazolilazo)-2-nitroresorcinol(STARN) (31) y ácido 5-(5'-sulfo-2'-tiazolilazo)-2.4-dihidroxibenzoico (STARK)(31), se han utilizado para tal fin los complejos que se originan en medios fuertemente ácidos (SO_4H_2 1M), pues aunque presentan absorptividades molares bastante bajas (orden de 6500 a 8500), sus introductores aducen la ventaja de que se eliminan mayor número de interferencias metálicas.

T A B L A 1.1.

Características espectrofotométricas de los complejos entre tiazolilazoderivados y Cu(II), V(V) y Pd(II).

Reactivo	Ión	λ máx.	Absortivida des molares	pH	Observa- ciones	Ref.
TAR	Cu ²⁺	560	19.400	2'7-5'2	Compl.1:1	36
	Cu ²⁺	510	31.100	6'1	" 1:1	36
	Cu ²⁺	515	29.200	6,2		39
	VO ²⁺	545	26.500	5		39
	VO ²⁺	540	26.600	3'5		43
	Pd ²⁺	650	8.250	SO ₄ H ₂ 1M	Ex.Alc.iso amílico	50
TAMR	Cu ²⁺	538	30.800			40
TAC	Cu ²⁺	610		8'2-8'3		51
DHBTAR	Cu ²⁺	575	41.000	1		30
DHBTAC	Cu ²⁺	615	17.200	1		52
DTAF	Cu ²⁺	640	21.200	4'0	Compl.1:1	53
DTACL	Cu ²⁺	640	21.000	4'0	Compl.1:1	53
DTABr	Cu ²⁺	640	20.400	4'0	Compl.1:1	53
DTADM	Cu ²⁺	630	28.500	>2	Compl.1:1	54
PBTAR	Cu ²⁺	520	64.000	2'5-7'8	Ex. butanol	41
STAR	Pd ²⁺	580	7.440	5'0		55
	Pd ²⁺	620	9.300	SO ₄ H ₂ 1M		31
TARK	Pd ²⁺	620	14.700	3-7		49
	Pd ²⁺	650	7.100	<2	Ex.Ac. etilo	49
TARN	Pd ²⁺	600	12.500	5'6		55
STARK	Pd ²⁺	640	6.490	SO ₄ H ₂		31
STARN	Pd ²⁺	630	12.900	SO ₄ H ₂		31

TABLA 1.1. (Continuación).

Reactivo	Ión	$\lambda_{\text{máx.}}$	Absortivida des molares	pH	Observa- ciones	Ref.
TAO	VO^{2+}	545	13.000	5-5'50		44
TAAR	VO^{2+}	580	35.000	3'2-5'0		45
	VO^{2+}	580	35.000	5'5	Compl.1:1'546	
TAAC	VO^{2+}	570	28.000	3'0-4'0		44
TAM	VO^{2+}	595	42.000	3'5-4'3	Ex.cloro- formo.	47
TAN	Cu^{2+}	580	20.000	3'7-6'2	Compl.1:1	56
	Cu^{2+}	580	35.300	1'5-3'5	Compl.1:2	32
	Pd^{2+}	675	10.200	5'5-13	Ex.cloro- formo	57
o -TAN	Cu^{2+}	590	24.100	1'0-5'3	Compl.1:1	38
	Cu^{2+}	610	46.800	5'5-6	Compl.1:2	38
	Cu^{2+}	610	39.800	1'8-2'8		32
p-TAN	Cu^{2+}	540	57.500			38
	Pd^{2+}		16.000		Ex.Alc.iso pentílico	48
MeTAN	Cu^{2+}	590	39.500			32
TANK	Cu^{2+}	580		> 1'5	Compl.1:1	61
TANC	Pd^{2+}	654	12.400	< 7	Compl.1:1	58
BrTANC	Pd^{2+}	678	13.800	< 7	Compl.1:1	58
	Pd^{2+}	690	14.000	< 2'5	Ex cloro- formo	59

CAPITULO 2

ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DE LA REACCION DEL CU(II)
CON 4-(4,5-DIMETIL-2-TIAZOLILAZO)-2-METIL-RESORCINOL.
-APLICACIONES ANALITICAS.

Entre las diversas reacciones coloreadas que el 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol (DMTAMR) origina con los iones metálicos, una de las más sensibles es la correspondiente al Cu(II) (1). Por ello creímos interesante estudiar extensamente este proceso y aplicarlo para la determinación espectrofotométrico de este ión metálico con DMTAMR.

Uno de los inconvenientes que previamos que se nos presentaría en tal determinación era el gran número de iones interferentes que afectarían al método, dada la gran reactividad que frente a los iones metálicos presenta el DMTAMR. Ahora bien, es conocido que el empleo de agentes complejantes auxiliares adecuados, el operar en determinados intervalos de pH y efectuar extracciones de los quelatos formados, son factores que frecuentemente modifican la selectividad de las reacciones. Combinando adecuadamente estas variables hemos conseguido resultados positivos que confirman plenamente lo que acabamos de exponer.

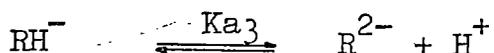
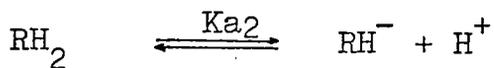
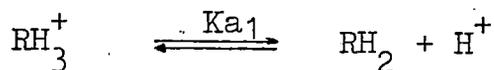
Con objeto de esclarecer los distintos procesos involucrados en la formación y estabilidad de los complejos de Cu(II) con DMTAMR, se ha efectuado, en primer lugar, un amplio estudio que comprende: espectros de absorción de las especies a varios pH, de

terminación de las estequiometrías, variación de absorbancias con el pH (curvas absorbancia-pH) y determinación de las constantes de los complejos formados. Seguidamente se investigan las condiciones experimentales adecuadas para la determinación espectrofotométrica de Cu(II) con DMTAMR tanto en muestras puras como en presencia de los iones metálicos y aniones más usuales. Como resultado final de estos estudios se propone un nuevo procedimiento espectrofotométrico muy sensible y bastante selectivo para la determinación de Cu(II).

2.1.- Estudio espectrofotométrico de la reacción del Cu(II) con 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol.

El Cu(II) origina con el DMTAMR coloraciones azuladas en medios ácidos y violetas azuladas a pH ligeramente ácidos y alcalinos, en disoluciones al 40 % (v-v) en metanol.

El 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol (23), se comporta en disoluciones acuo-orgánicas, a su vez, como un indicador ácido-base que da lugar a los siguientes equilibrios:



a los que corresponden los valores de pKa: $\text{pKa}_1=1,50$, $\text{pKa}_2= 6,78$ y $\text{pKa}_3= 11,84$, respectivamente.

La especie catiónica (RH_3^+) que se forma por protonación del átomo de nitrógeno del tiazol, es de color rojizo y se origina y predomina a pH muy bajos. El colorante libre en su forma neutra (RH_2) es de color amarillo y predomina como tal en el intervalo de pH 2-6.

La especie aniónica RH^- es de color anaranjado, y tiene existencia, fundamentalmente, a pH 6-11,

se forma por disociación del protón del grupo hidroxilo que ocupa la posición para con respecto al grupo azo. La disociación además del OH^- en orto, origina la forma aniónica R^{2-} , que es de color violeta-rojizo y existe a pH superiores a 11.

Conocidos estos datos del reactivo puro, los estudios que se presentan en este apartado, tienden a explicar los procesos que motivan la formación de las especies coloreadas que aparecen en la reacción entre el Cu(II) y el DMTAMR así como las características analíticas más importantes de las mismas, se pretende poder seleccionar las condiciones experimentales idóneas para la aplicación del 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol como reactivo espectrofotométrico en la determinación de Cu(II) .

Espectros de absorción.-

La Figura 2.1.1. representa varios espectros de absorción, realizados a diferentes pH, con disoluciones $2 \cdot 10^{-5} \text{M}$ de DMTAMR y 10^{-5}M de Cu(II) , es decir, mezclas en que la relación ligando ión metálico es 2/1.

En las curvas 1-5 de la citada Figura, correspondientes a disoluciones con pH comprendidos entre 2 y 4, se observa a 550-600 nm una plataforma en la que las absorbancias permanecen prácticamente constantes, con un pequeño máximo a 580 nm. Estas curvas,

muestran así mismo a 465, un máximo de absorción, perfectamente definido, que se debe al colorante libre, lo cual es evidente si se comparan dichas curvas con la R_1 , correspondiente a una disolución $2 \cdot 10^{-5} M$ de DMTAMR a pH 2,5.

Las curvas 5-9, que abarcan el intervalo de pH 4-6, muestran la desaparición de los máximos de absorción antes comentados y la aparición de otro a 515-530 nm, que queda bien definido a pH > 6 (curvas 10-12).

Este nuevo máximo parece debido a la especie compleja DMTAMR-Cu(II) al que se suman las absorancias del DMTAMR libre que como RH^- absorbe muy fuerte a 500 nm (seguidamente se apreciará para relaciones Cu(II)/DMTAMR superiores a 1, es decir, en las que no hay exceso de colorante este máximo se sitúa a longitud de onda algo superior).

La Figura 2.1.2 se refiere a espectros de absorción, a varios pH, de disoluciones $8 \cdot 10^{-4} M$ de Cu(II) y $2 \cdot 10^{-5} M$ de DMTAMR, es decir, con una relación de ión metálico a ligando igual a 40:1 (exceso de ión metálico).

La curva 1 de esta Figura, verificada a pH = 0,75, presenta un sólo máximo de absorción a 490 nm, que coincide prácticamente con el debido a la forma RH_3^+ del DMTAMR, predominante a ese pH. Al disminuir

la acidez, pH 1-3,70 (curvas 2-6) se produce un de -
crecimiento en las absorbancias de dicho máximo y un
desplazamiento del mismo hasta 470 nm, al tiempo que
comienza a marcarse otro máximo a 580 nm. A pH 3,70-
-4,85, se observa un desplazamiento hipsocrómico de
éste último máximo hasta una longitud de onda de 550
nm, desapareciendo simultáneamente el que aparecía a
470 nm. Las curvas 10-12, para pH 5-7, muestran solo
el máximo de 550 nm, ya que perfectamente definido.

De la interpretación global de todos los es-
pectros que acabamos de comentar, se deduce que el
Cu(II) origina con el DMTAMR, esencialmente, dos es-
pecies complejas diferentes. Una de ellas bastante
estable se forma a pH >5,50, es de color violeta azu-
lado y presenta absorción máxima a 550 nm. La otra
especie es visualmente de color azulado y absorbe
preferentemente a 580 nm, se origina en disolución a
pH 1-4. Esta última especie y el colorante libre se
encuentran en equilibrio, como lo demuestra la exis-
tencia conjunta de ambos máximos de absorción, al
aumentar la acidez de las disoluciones se favorece la
disociación del complejo, lo cual es prácticamente
total a pH ≤ 1 .

A su vez, las dos especies complejas, están
en equilibrio a pH 4-6, zona en la que se observa un
desplazamiento del máximo de absorción de 580 a 550
nm, cuando se disminuye la acidez ó viceversa cuando
esta aumenta.

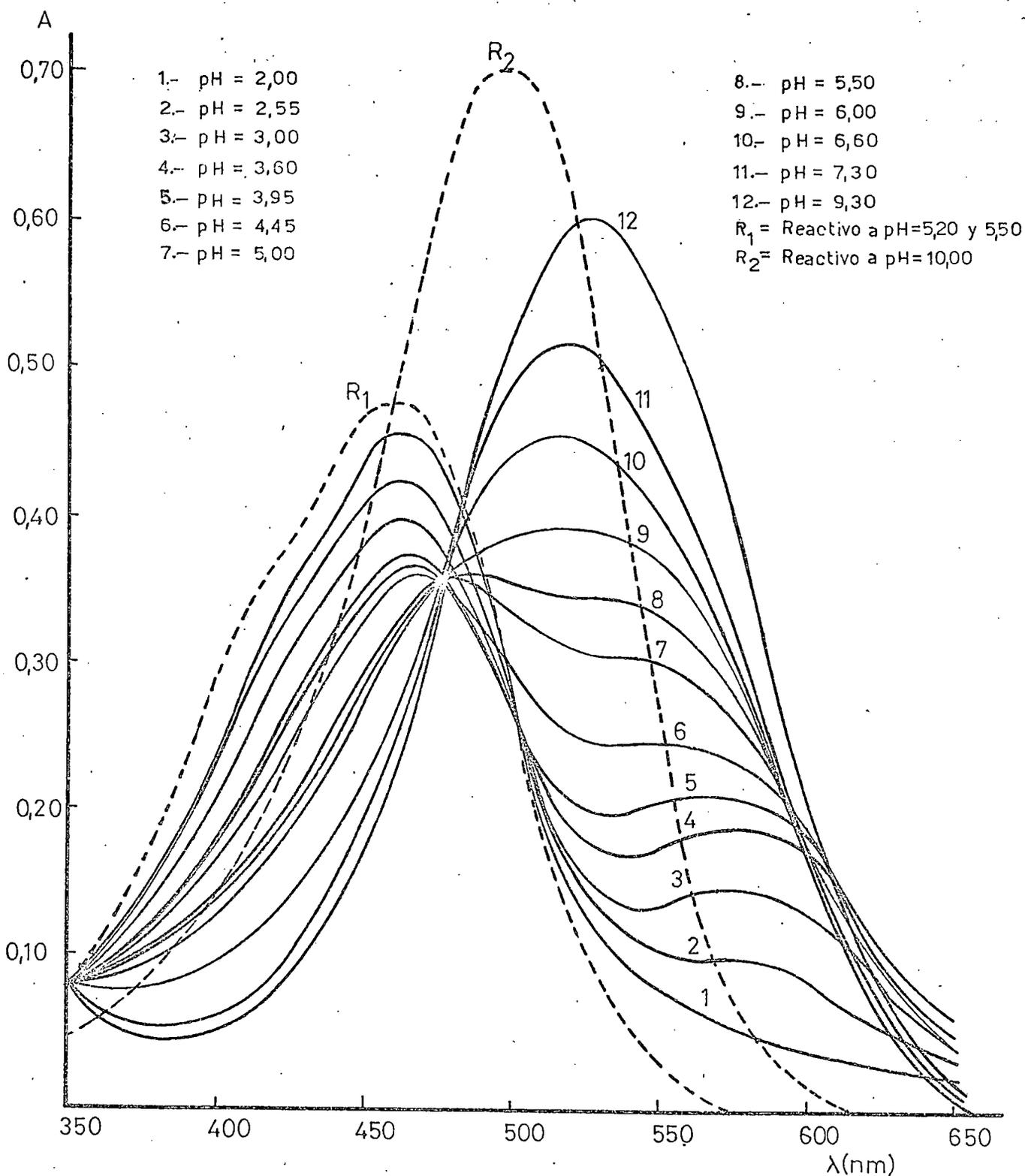


Figura 2.1.1.- Espectros de absorción de disoluciones de Cu(II) y DMTAMR. $C_M = 10^{-5} M$, $C_R = 2,0 \cdot 10^{-5} M$.

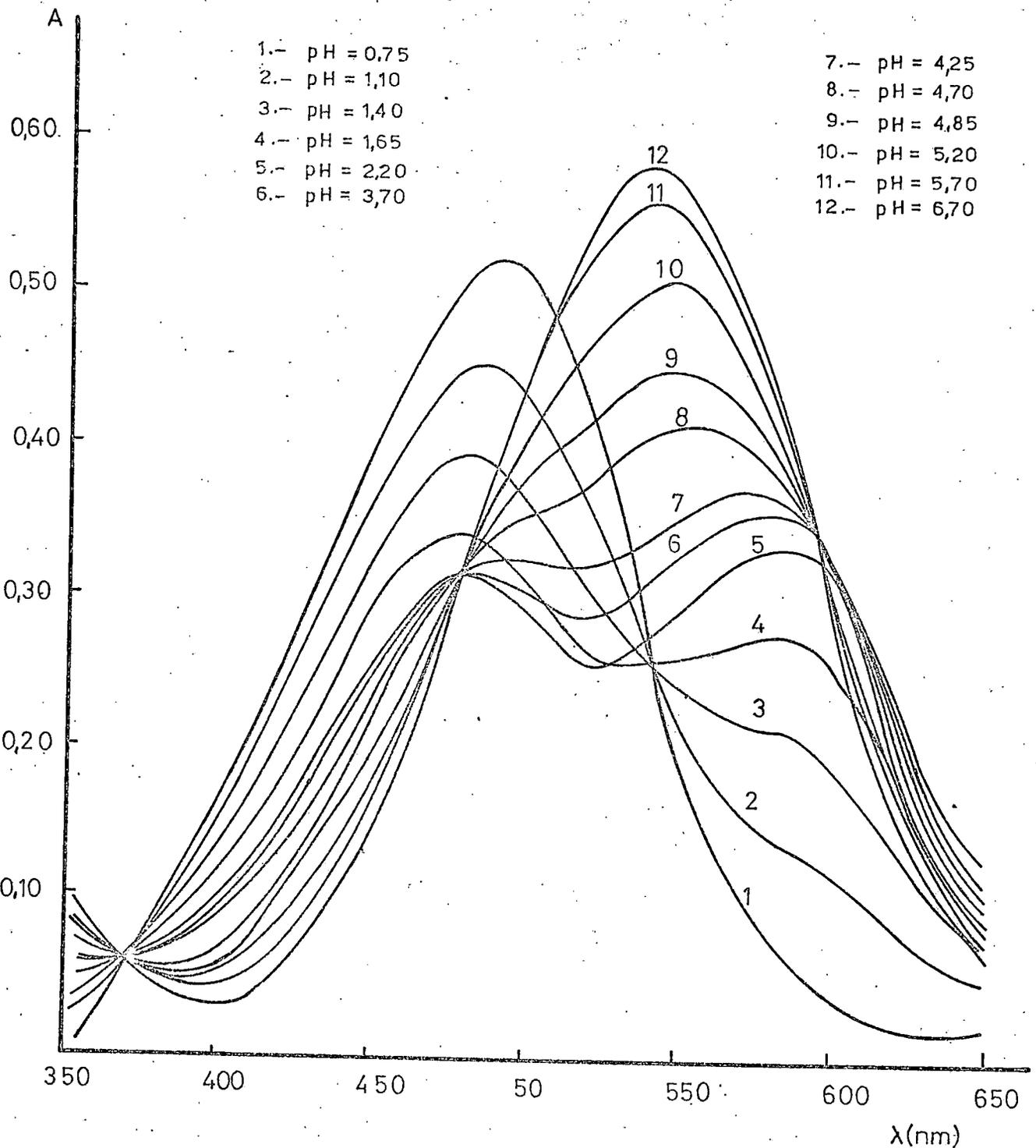


Figura 2.1.2.- Espectros de absorción de disoluciones de Cu(II) y DMTAMR. $C_M = 8,0 \cdot 10^{-4} M$, $C_R = 2,0 \cdot 10^{-5} M$.

Estequiometría de los quelatos.-

Para determinar la estequiometría de los complejos formados por el Cu(II) y el DMTAMR, se han utilizado los métodos de Vosburgh-Cooper y de Yoe y Jones.

El método de Vosburgh-Cooper (62) es una modificación del de las variaciones continuas o de Job(63). Como es sabido, se preparan una serie de disoluciones con concentraciones variables de ión metálico y de ligando, de manera que la suma de ambas permanezca constante, y se miden las absorbancias de las mismas. Al representar en abcisas la relación $m = \frac{|\text{Ión metálico}|}{|\text{Ion metálico} + \text{Ligando}|}$, y en ordenadas las absorbancias, se tienen líneas $A=f(m)$, cuya intersección señala la estequiometría del complejo formado. La Figura 2.1.3. se ha construido con los datos agrupados en la Tabla 2.1.1, que muestra los resultados obtenidos con disoluciones de Cu(II) y DMTAMR a pH=8,60, cuando se procede a 550 y 580 nm. Midiendo las absorbancias a estas mismas longitudes de onda, en disoluciones similares a las anteriores, pero mantenidas a pH 3,90 y 4,80, se han obtenido los valores agrupados en la Tabla 2.1.2. que han sido representados en la Figura 2.1.4. A todos los pH y longitudes de onda ensayados, las gráficas muestran su intersección a $m=0,50$, que corresponde a una estequiometría 1:1 para las especies complejas en disolución.

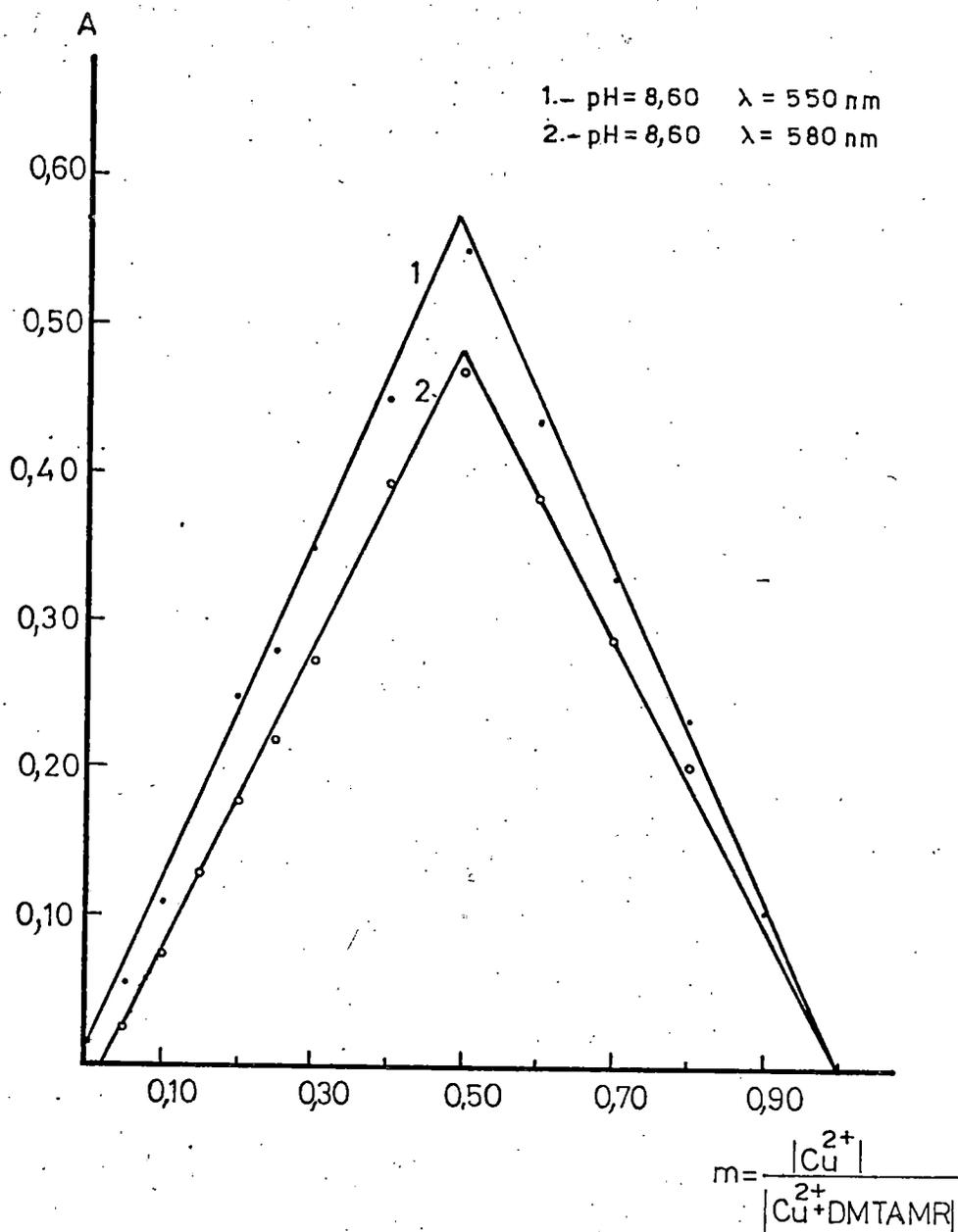


Figura 2.1.3.- Método Vosburgh-Cooper para determinar la estequiometría del complejo DMTAMR-Cu(II).

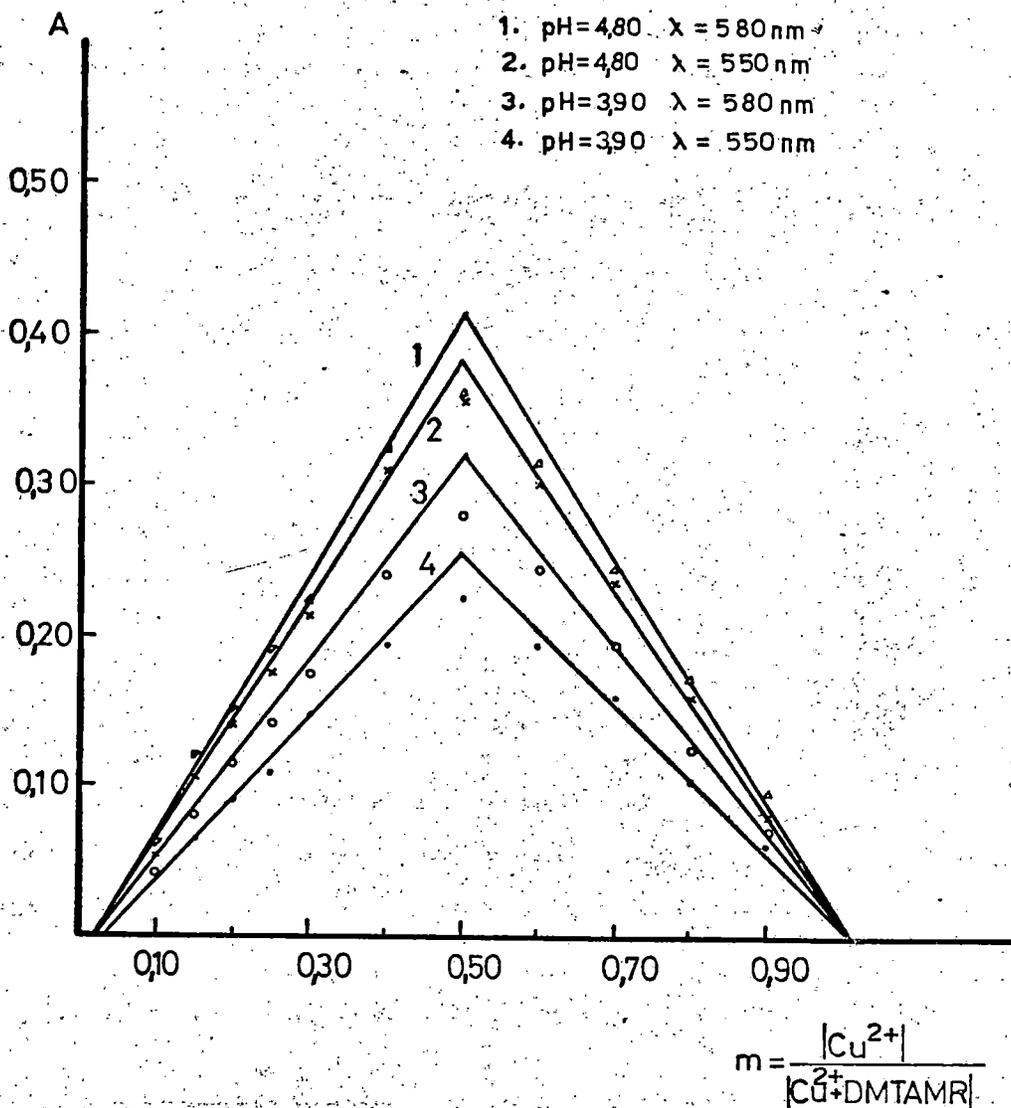


Figura 2.1.4.- Método de Vosburgh-Cooper para determinar la estequiometría del complejo DMTAMR-Cu(II).

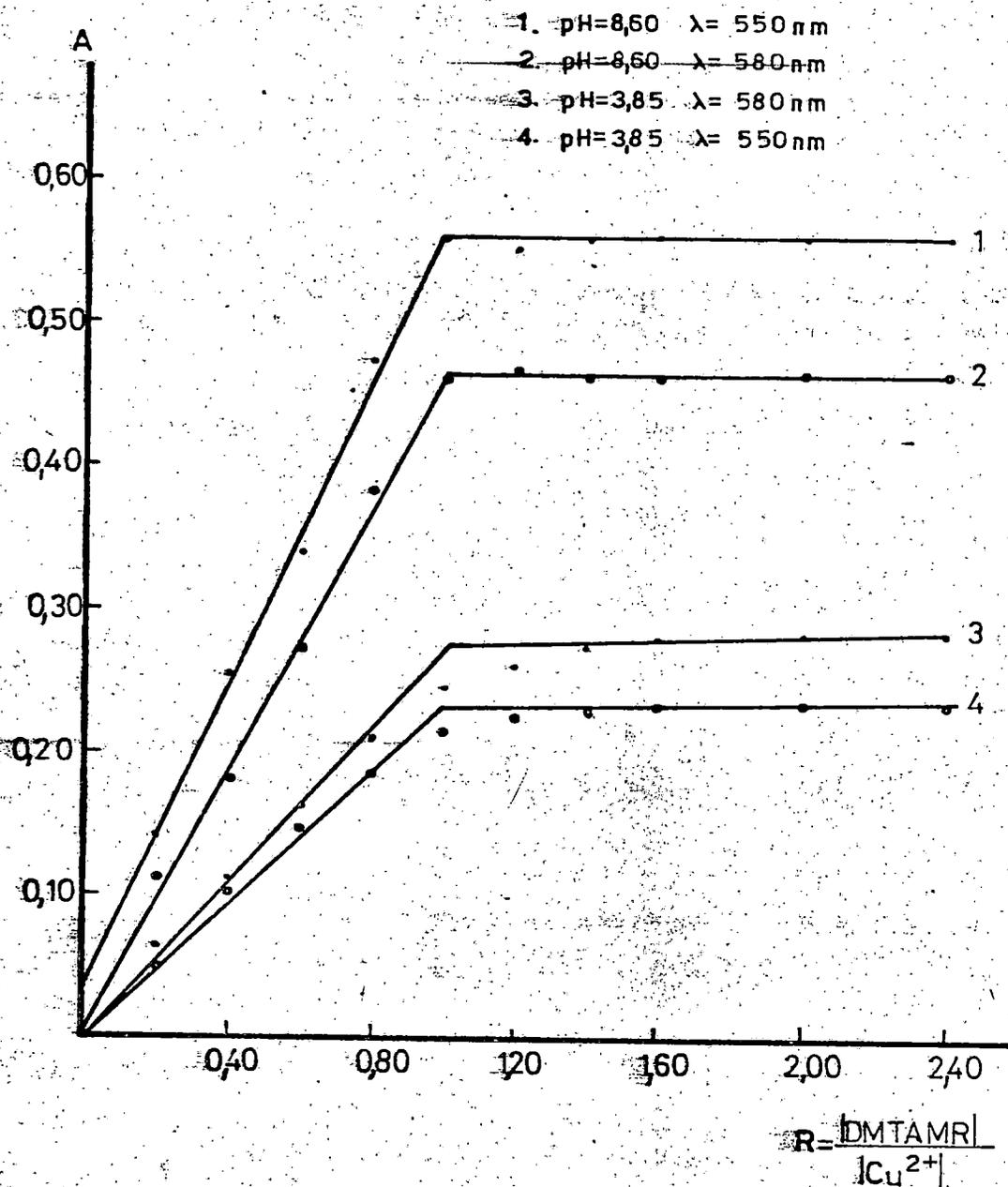


Figura 2.1.5.- Método de la razón molar para determinar la estequiometría del complejo DMTAMR-Cu(II).

En el método de Yoe y Jones (64) ó de la relación molar, se miden las absorbancias de una serie de disoluciones en las que se mantiene constante la concentración de ión metálico o la de ligando y se hace variar la del otro componente. Haciendo permanecer constante la concentración de DMTAMR y variable la de Cu(II), en disoluciones mantenidas a pH 3,85 y 8,60, y leyendo las absorbancias a 550 y 580 nm, se han obtenido los resultados agrupados en la Tabla 2.1.3. La Figura 2.1.5, que se ha construido con los datos contenidos en dicha Tabla confirma la estequiometría 1:1 para los complejos DMTAMR-Cu(II).

Curvas absorbancia-pH.-

Las curvas representadas en la Figura 2.1.5 se han construido con los datos agrupados en las Tablas 2.1.4. y 2.1.5 y representan las variaciones de las absorbancias, medidas a 550 y 580 nm con el pH de disoluciones que contienen diferentes relaciones Cu(II)//DMTAMR.

Las curvas 1 y 3 corresponden a relaciones ión metálico-ligando 50:1. Las curvas 2 y 4 a disoluciones en que la relación es 100:1.

En todas ellas puede apreciarse que para valores de pH inferiores a 3, si la relación ión metálico a ligando es 100:1, ó a 3,5 si la relación es 50:1, tiene lugar una pronunciada disminución de las absor-

bancias al hacerlo el pH, como consecuencia de la progresiva disociación del complejo. Las curvas 1 y 2, efectuadas a 550 nm, muestran un aumento en las absor**bor**bancias a $\text{pH} < 2$, pero esto hay que atribuirlo a que a esa acidez ya existe una cierta cantidad del reactivo libre, en la forma RH_3^+ , que no participa en la complejación del ión metálico y que muestra una considera**ble** absorción a dicha longitud de onda.

En el intervalo de pH 3-3,75 se origina una planicie en la que las absorbancias permanecen prácticamente constantes que corresponde a la presencia de una única especie compleja en disolución.

A pH 4-6,5 se produce un rápido aumento de las absorbancias al hacerlo el pH, lo cual es indica**tivo** de la formación de una nueva especie compleja que permanece en equilibrio con la anterior en dicho intervalo de pH. Esta nueva especie es la que origina el tramo de absorbancias constantes que se observa en la Figura que comentamos a $\text{pH} > 6,50$.

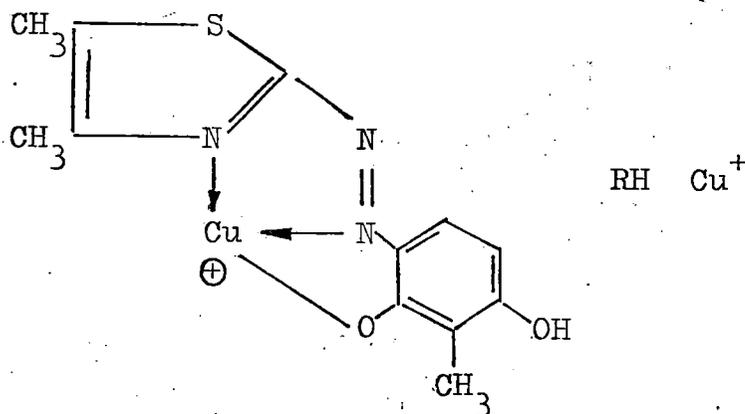
Todo lo anterior está en perfecta concordan**cia** con lo expuesto al comentar los espectros de ab**sor**ción, y puesto que la estequiometría calculada para los diferentes pH, ácidos y alcalinos, es siempre la 1:1, pensamos que han de producirse los siguientes procesos:

(A pH 2-3,5)

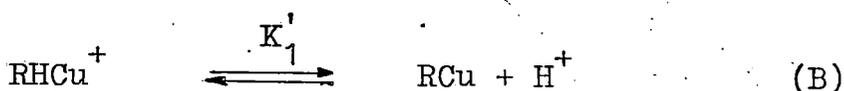


ya que a estos pH, según sabemos (1) existe preferentemente la especie molecular (RH_2) del reactivo y aunque ha de estar en equilibrio con cierta cantidad de la RH_3^+ , es evidente que esta no participa en la complejación.

A pH 3-3,75 se tienen disoluciones en que predomina la especie protonada compleja RHCu^+ , que como hemos apuntado anteriormente es de color azulado y presenta su máximo de absorción a 580nm. De acuerdo con las aportaciones de diversos investigadores, para compuestos similares (65,66) la fórmula estructural de este complejo, podría ser:



En el intervalo de pH 4-6,5 se tiene el equilibrio:



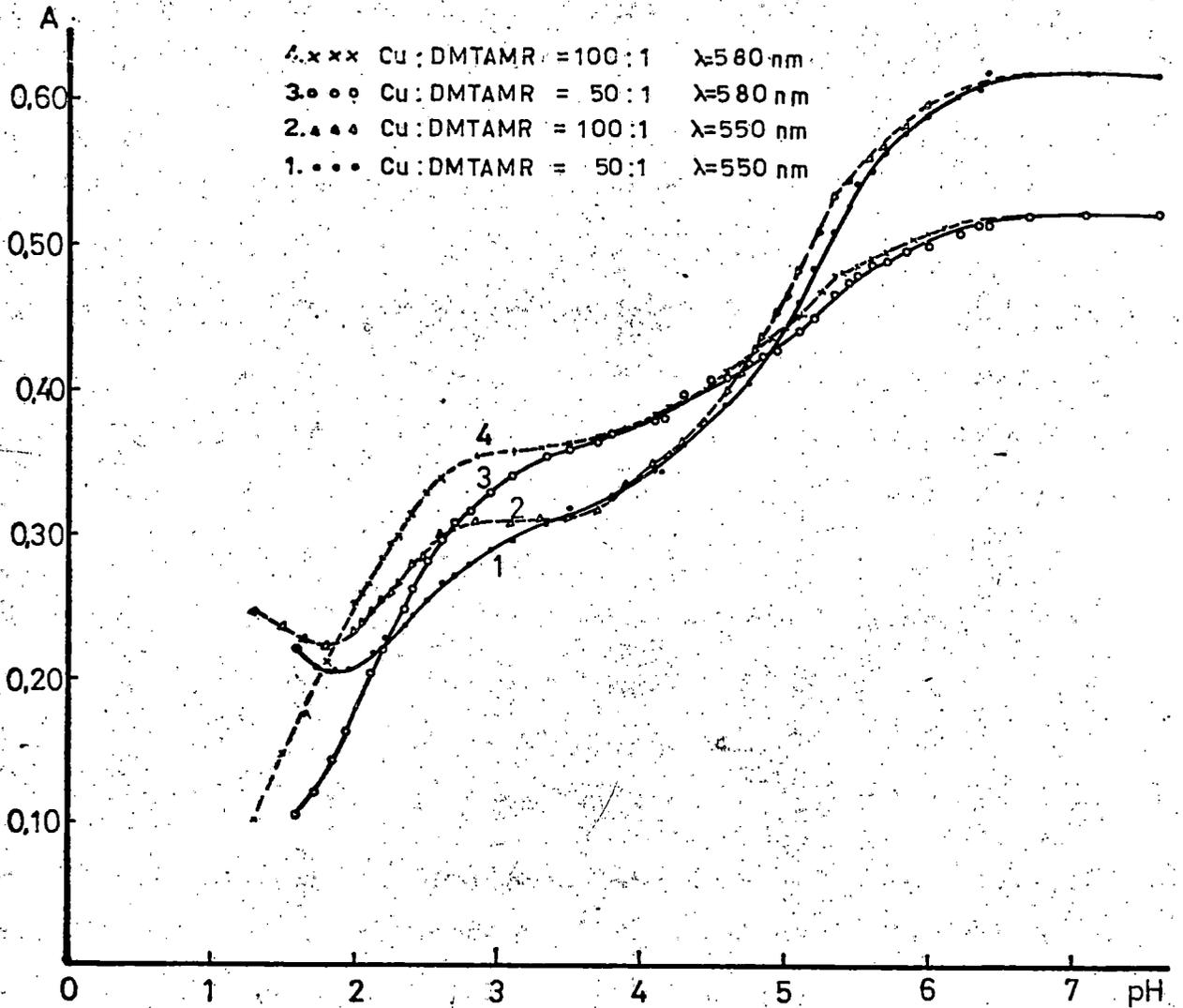
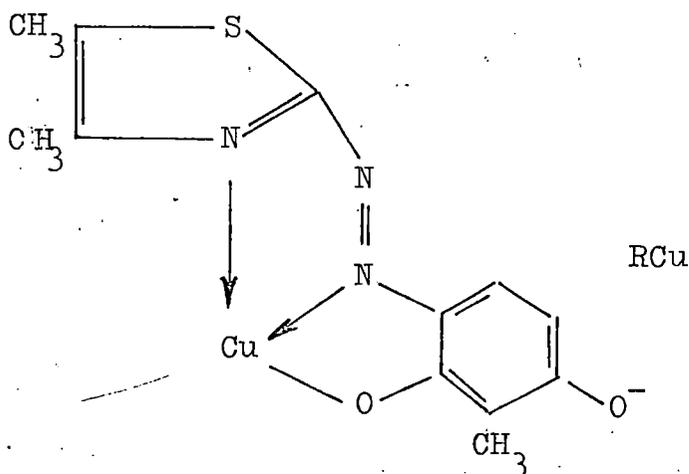


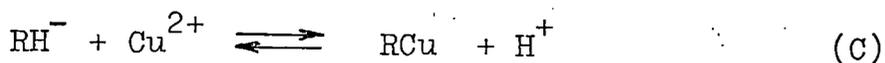
Figura 2.1.6.- Curvas A-pH de disoluciones del complejo DMTAMR-Cu(II).

según el cual se pierde el protón del -OH que ocupa la posición para con respecto al grupo azo en el complejo protonado.

La especie compleja RCu, es la predominante en las disoluciones de pH >6,5. Ya hemos dicho que tiene la máxima absorción a 550 nm y que su color es violeta azulado. Su fórmula estructural, debe corresponder a:



Ha de admitirse que cuando a pH >6,50 se mezclan disoluciones de Cu(II) y de DMTAMR, que a esos pH se encuentra en la forma RH^- , tiene lugar el siguiente equilibrio:



Análisis gráfico de las curvas absorbancia-pH.

Para la determinación de las constantes correspondientes a los equilibrios (A) y (B), K_{11} y K_1 , se ha

seguido el procedimiento gráfico de las curvas absorbancia-pH. Este método, actualizado y ampliamente empleado por L. Sommer y colaboradores (89), consiste en derivar una serie de ecuaciones en las que al hacer variar los valores de las absorbancias y de la concentración en iones hidrógeno, se obtienen rectas cuyas pendientes y ordenadas en el origen permiten el cálculo de las constantes de equilibrios, absortividades molares de las especies en disoluciones, etc. En el caso que nos ocupa, al presentar las curvas absorbancia-pH dos tramos perfectamente diferenciados, operaremos independientemente en cada uno de ellos.

a) Análisis del primer tramo de las curvas absorbancia-pH.-

Ya hemos dicho que la especie compleja protonada, RHCu^+ , existe predominantemente en el intervalo de pH 3-3,75. Por tanto, el primer tramo de las curvas absorbancia-pH, definido a pH inferiores a 3, es representativo del equilibrio (A) antes comentado, para el cual se tendrá:

$$K_{11} = \frac{|\text{RHCu}^+| |\text{H}^+|}{|\text{RH}_2| |\text{Cu}^{++}|} \quad (1)$$

A esos pH, el reactivo se encuentra como mezclas de sus formas RH_3^+ y RH_2 , según el equilibrio



para el que:

$$K_{a_1} = \frac{|RH_2| |H^+|}{|RH_3^+|} \quad (2)$$

Ahora bién, de estas dos formas del reactivo, sólo interviene en la complejación del Cu(II), la RH_2 .

Por consiguiente, si se mezclan Cu(II) y DMTAMR, en concentraciones C_M y C_R , respectivamente, podremos escribir los siguientes balances de masa:

$$\begin{aligned} C_R &= |RHCu^+| + |RH_3^+| + |RH_2| \\ C_M &= |RHCu^+| + |Cu^{++}| \end{aligned} \quad (3)$$

pero si operamos en disoluciones con gran exceso de ión metálico, se tiene que $|Cu^{++}| \gg |RHCu^+|$, y por tanto, la última expresión puede simplificarse,

$$C_M = |Cu^{++}| \quad (4)$$

Si además, ponemos las absorbancias medidas como suma de las absorbancias de las diferentes especies,

$$A = \epsilon_{1H} |RHCu^+| + \epsilon_{RH_3} |RH_3^+| + \epsilon_{RH_2} |RH_2| \quad (5)$$

considerando que el Cu(II) a las concentraciones pH y longitudes de onda a que se trabaja prácticamente no absorbe, tendremos una serie de ecuaciones fundamenta

les que nos permiten deducir otras, apropiadas para los cálculos que pretendemos.

Si, por comodidad, omitimos las cargas de las distintas especies y despejamos $|RH_2|$ de (1), teniendo en cuenta (4), tendremos:

$$|RH_2| = \frac{|RHCu| |H|}{K_{11} C_M}$$

si llevamos este valor a (2) y despejamos $|RH_3|$

$$|RH_3| = \frac{|RHCu| |H|^2}{K_{11} K_{a_1} C_M}$$

Sustituyendo $|RH_2|$ y $|RH_3|$ en (3) y (5), sacando $|RHCu|$ factor común en las expresiones obtenidas, dividiéndolas y operando, se llega a:

$$K_{11} C_M (C_R \epsilon_{1H} - A) = |H| \left[A \left(\frac{|H|}{K_{a_1}} + 1 \right) - C_R \left(\epsilon_{RH_3} \frac{|H|}{K_{a_1}} + \epsilon_{RH_2} \right) \right] \quad (6)$$

Llamando:

$$a = A \left(\frac{|H|}{K_{a_1}} + 1 \right) - C_R \left(\epsilon_{RH_3} \frac{|H|}{K_{a_1}} + \epsilon_{RH_2} \right)$$

y operando en la ecuación (6), tendremos

$$\frac{C_R}{A} = \frac{1}{\epsilon_{1H}} + \frac{a |H|}{K_{11} C_M A \epsilon_{1H}} \quad (I)$$

Ecuación en que K_{a1} , ϵ_{RH_2} y ϵ_{RH_3} son conocidos por ser datos correspondientes al reactivo. Por tanto, al hacer variar A y $|H|$, si representamos en ordenadas C_R/A y en abcisas a $|H|/C_M A$, se obtiene una recta de ordenada en el origen $1/\epsilon_{1H}$ y de pendiente $1/K_{11} \epsilon_{1H}$, de donde es posible calcular la absorptividad molar (ϵ_{1H}) de la especie protonada $RHCu^+$ y la constante (K_{11}) del equilibrio (A).

Por otra parte, si en la ecuación (6) se toman logaritmos, se obtiene la expresión:

$$\log \frac{a}{C_R \epsilon_{1H} - A} = \log C_M + \log K_{11} + pH \quad (II)$$

Esta última expresión, permite así mismo, la de terminación de K_{11} . Para ello, basta hallar la ordenada en el origen de la recta que resulta de representar en ordenadas el término logarítmico de la ecuación (A) y en abcisas los pH.

También, la ecuación (6) podemos escribirla en la forma:

$$K_{11} = \frac{a |H|}{C_M (C_R \epsilon_{1H} - A)} \quad (III)$$

que permite el cálculo directo de K_{11} .

Ahora bién, para poder utilizar las ecuaciones (II) y (III), hay que determinar previamente la absorptividad molar, ϵ_{1H} , de la especie compleja. Aunque un va-

lor de la misma se obtiene al aplicar la ecuación (I), también es posible su cálculo a partir de la expresión que se deriva al aplicar (I) a parejas de puntos ($A_1, |H|_1$), ($A_2, |H|_2$), etc., tomadas en el tramo de las curvas absorbancia-pH que señala el intervalo de formación de $RHCu^+$. Se tendría, por tanto,

$$\frac{C_R}{A_1} = \frac{1}{\epsilon_{1H}} + \frac{a_1 |H|_1}{K_{11} C_M A_1 \epsilon_{1H}}$$

$$\frac{C_R}{A_2} = \frac{1}{\epsilon_{1H}} + \frac{a_2 |H|_2}{K_{11} C_M A_2 \epsilon_{1H}}$$

y al operar, se llega a:

$$\epsilon_{1H} = \frac{A_1 a_2 |H|_2 - A_2 a_1 |H|_1}{C_R (a_2 |H|_2 - a_1 |H|_1)} \quad (IV)$$

Utilizando esta expresión se han calculado los valores de ϵ_{1H} agrupados en la Tabla 2.1.6, cuyos valores medios, aparecen en la Tabla 2.1.11 junto a los obtenidos a partir de la ecuación (I). Puede observarse que tanto a 550 nm como a 580 nm, los valores obtenidos son concordantes para las distintas relaciones metal/li gando utilizadas.

Al emplear las ecuaciones (II) y (III) para el cálculo de K_{11} , se ha utilizado el valor medio de los ϵ_{1H} agrupados en la Tabla 2.1.11, es decir $0,178 \cdot 10^5$ a 580 nm.

Las Tablas 2.1.7 y 2.1.8 muestran los valores de K_{11} obtenidos a partir de la ecuación (III) y además los datos necesarios para representar gráficamente las expresiones (I) y (II), tal como se encuentran en las Figuras 2.1.7 y 2.1.8, respectivamente.

La utilización de (I) conduce a las rectas 1 y 2, respectivamente en la Figura 2.1.7, cuyas ecuaciones son:

$$\text{recta 1.- } y = 5,683 \cdot 10^{-5} + 0,358 \cdot 10^{-5} x \quad \text{para } C_M/C_R = 100$$

$$\text{recta 2.- } y = 5,587 \cdot 10^{-5} + 0,472 \cdot 10^{-5} x \quad \text{para } C_M/C_R = 50$$

con coeficientes de correlación 0,996 y 0,999, respectivamente. Los valores de K_{11} , determinados de las pendientes de estas ecuaciones son 15,870 y 11,844.

Con la expresión (II) se han obtenido las rectas 1 y 2 de la Figura 2.1.8, a los que corresponden las siguientes ecuaciones:

$$\text{recta 1.- } y = -1,516 + 0,995 x \quad \text{para } C_M/C_R = 100$$

$$\text{recta 2.- } y = -1,886 + 0,977 x \quad \text{para } C_M/C_R = 50$$

con coeficientes de correlación 0,988 y 0,998, respectivamente. Las pendientes de estas rectas confirman la liberación de un solo protón en el equilibrio (A) y las ordenadas en el origen, conocido C_M , permiten determinar para K_{11} los siguientes valores: 15,250 y 12,999.

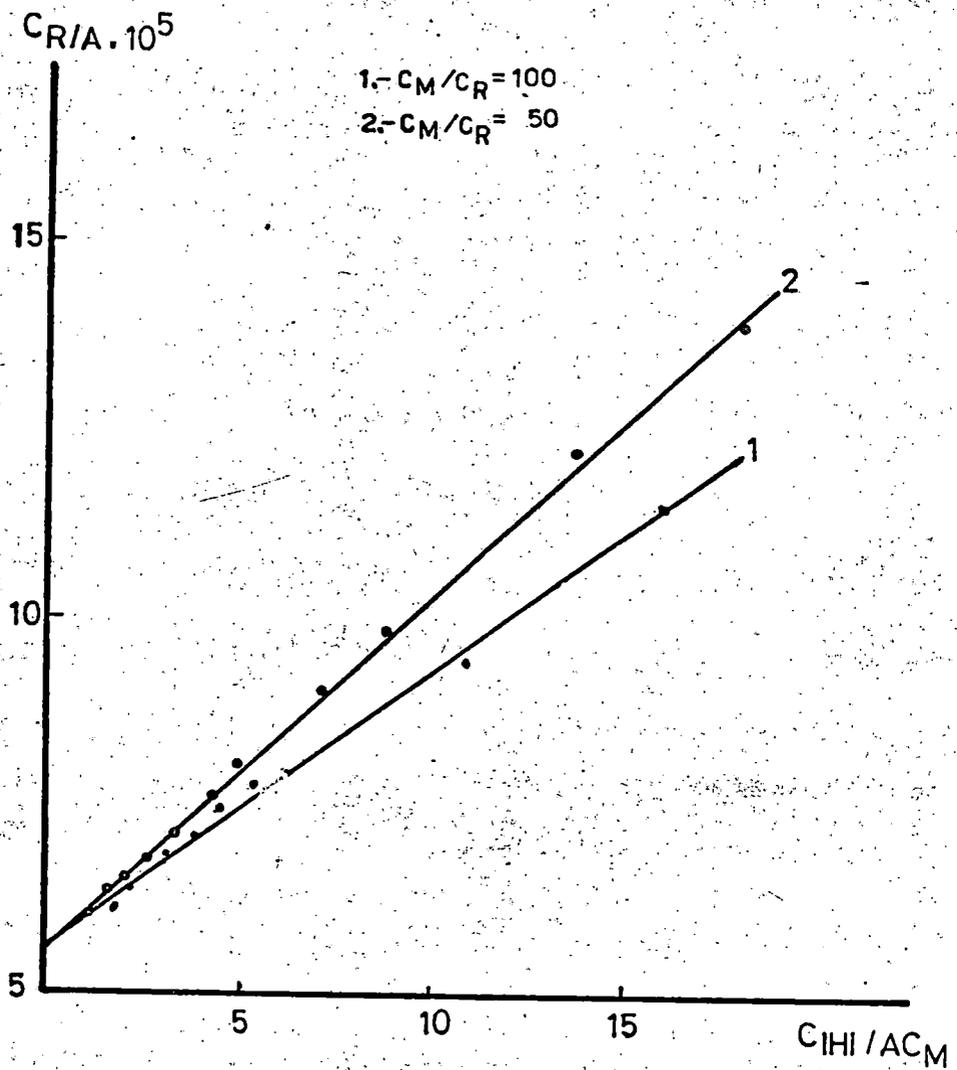


Figura 2.1.7.- Análisis gráfico del primer tramo de las curvas absorbancia-pH de acuerdo con la ecuación (I)

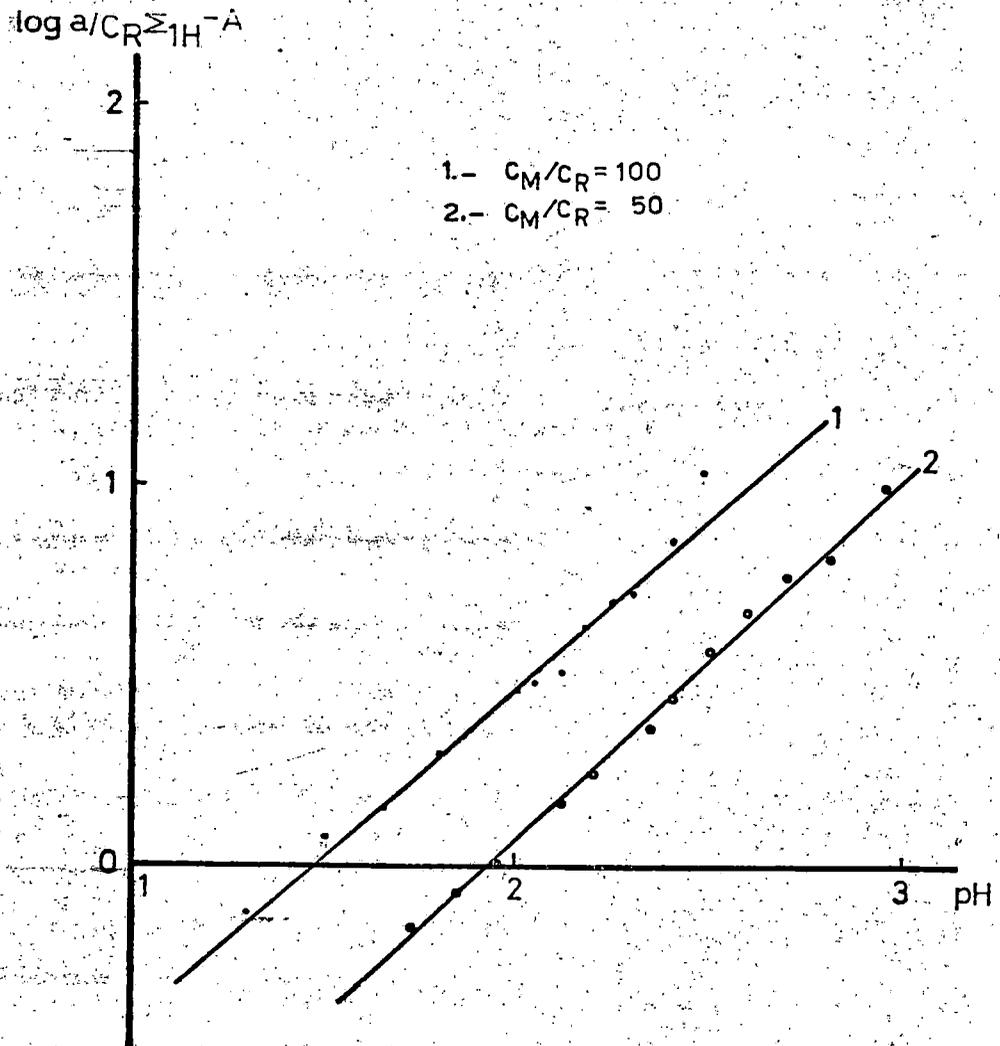


Figura 2.1.8.- Análisis gráfico del primer tramo de las curvas absorbancia-pH de acuerdo con la ecuación (II).

b) Análisis del segundo tramo de las curvas ab-
sorbancia-pH.-

Las curvas absorbancia-pH, muestran en el inter-
valo de pH 4-6,50 un aumento pronunciado en los valores
de las absorbancias que señala la transición de la espe-
cie protonada RHCu^+ a la neutra RCu , según el equili-
brio (B), para el cual se tiene que:

$$K_1' = \frac{|\text{RCu}| |\text{H}|}{|\text{RHCu}|} \quad (7)$$

Si se admite que a los pH en que se opera y da-
do que tenemos excesos muy grandes de ión metálico, el
reactivo se encuentra prácticamente en su totalidad en
forma compleja, podemos escribir:

$$C_R = |\text{RHCu}| + |\text{RCu}| \quad (8)$$

$$A = \epsilon_{1\text{H}} |\text{RHCu}| + \epsilon_1 |\text{RCu}| \quad (9)$$

siendo ϵ_1 la absortividad molar de la especie RCu .

Además el balance de masas correspondiente al
ión metálico, puede simplificarse a:

$$C_M = |\text{Cu}| \quad (10)$$

si suponemos que al ser $C_M/C_R = 100/1$ ó $50/1$, $|\text{Cu}| \gg$
 $\gg |\text{RHCu}|$ y que $|\text{Cu}| \gg |\text{RCu}|$.

Despejando $|\text{RHCu}|$ de (7) y sustituyendo en (8)

y (9) se obtienen las siguientes expresiones:

$$C_R = |RCu| \left(\frac{H}{K'_1} + 1 \right)$$

$$A = |RCu| \left(\frac{\epsilon_{1H} H}{K'_1 + \epsilon_1} \right)$$

y dividiendo ambas y operando:

$$C_R \epsilon_{1H} |H| + C_R K'_1 \epsilon_1 = A |H| + AK'_1 \quad (11)$$

Si dividimos esta expresión por $AK'_1\epsilon_1$ y ordenamos términos:

$$\frac{C_R}{A} = \frac{1}{\epsilon_1} + \frac{|H| (A - C_R \epsilon_{1H})}{A K'_1 \epsilon_1} \quad (IA)$$

En que C_R y ϵ_{1H} son conocidos. Por tanto al sustituir valores de A y $|H|$, si representamos en ordenadas C_R/A y en abscisas $|H| \cdot (A - C_R \epsilon_{1H})/A$, obtendremos una recta cuya ordenada en el origen, $1/\epsilon_1$, nos permite determinar la absorptividad molar de RCu y de la pendiente podemos calcular K'_1 .

La ecuación (11) puede también ponerse en forma logarítmica:

$$\log \frac{(A - C_R \epsilon_{1H})}{(C_R \epsilon_1 - A)} = \log K'_1 + pH \quad (IIA)$$

En la que, si sustituimos C_R , ϵ_{1H} y ϵ_1 y representando el término logarítmico en ordenadas y pH en ab

cisas, se obtiene al variar A y pH una recta de pendiente unidad y cuya ordenada en el origen es $\log K_1'$.

Así mismo, la expresión (11) puede escribirse en la forma:

$$K_1' = \frac{(A - C_R \epsilon_{1H}) |H|}{(C_R \epsilon_1 - A)} \quad \text{(III)}$$

para el cálculo directo de la constante del equilibrio (B), siempre que se conozcan previamente C_R , ϵ_{1H} y ϵ_1 .

La utilización de la ecuación (IA) con los valores de A y pH agrupados en las Tablas 2.1.9. y 2.1.10 conduce a las rectas representadas en la Figura 2.1.9., cuyas ecuaciones son:

$$\text{recta 1.- } y = 3,245 \cdot 10^{-5} + 2,880 x$$

$$\text{recta 2.- } y = 3,153 \cdot 10^{-5} + 4,265 x$$

$$\text{recta 3.- } y = 3,858 \cdot 10^{-5} + 3,080 x$$

$$\text{recta 4.- } y = 3,831 \cdot 10^{-5} + 4,546 x$$

a las que corresponden los siguientes coeficientes de correlación: 0,997, 0,998, 0,991 y 0,995. Los valores de K_1' calculados a partir de las pendientes de estas rectas son, respectivamente:

$$1,125 \cdot 10^{-5}, 0,739 \cdot 10^{-5}, 1,252 \cdot 10^{-5} \text{ y } 0,843 \cdot 10^{-5}.$$

Para la expresión (IIA), utilizando los valo-

res de los términos logarítmicos y pH agrupados en las Tablas 2.1.9. y 2.1.10, se obtienen las rectas representadas en la Figura 2.1.10, a las que corresponden las ecuaciones:

$$\text{recta 1.-} \quad y = -5,013 + 1,014 x$$

$$\text{recta 2.-} \quad y = -5,208 + 1,031 x$$

$$\text{recta 3.-} \quad y = -4,978 + 1,016 x$$

$$\text{recta 4.-} \quad y = -4,955 + 0,987 x$$

que tienen coeficiente de correlación: 0,999, 0,997, 0,997 y 0,997. De las ordenadas en el origen de las mismas se deducen los siguientes valores de K_1' = $0,971 \cdot 10^{-5}$, $0,619 \cdot 10^{-5}$, $1,052 \cdot 10^{-5}$ y 1,108, respectivamente. Las pendientes de estas rectas confirman la liberación de un protón en el equilibrio (B) y según se observa en la Figura 2.1.10, el citado equilibrio se cumple en los intervalos de pH 4,30 - 6,00 (para $C_M/C_R = 100$) y 4,60 - 6,00 (para $C_M/C_R = 50$).

Los valores de K_1' calculados a partir de la ecuación (III) se hallan en las Tablas 2.1.9 y 2.1.10

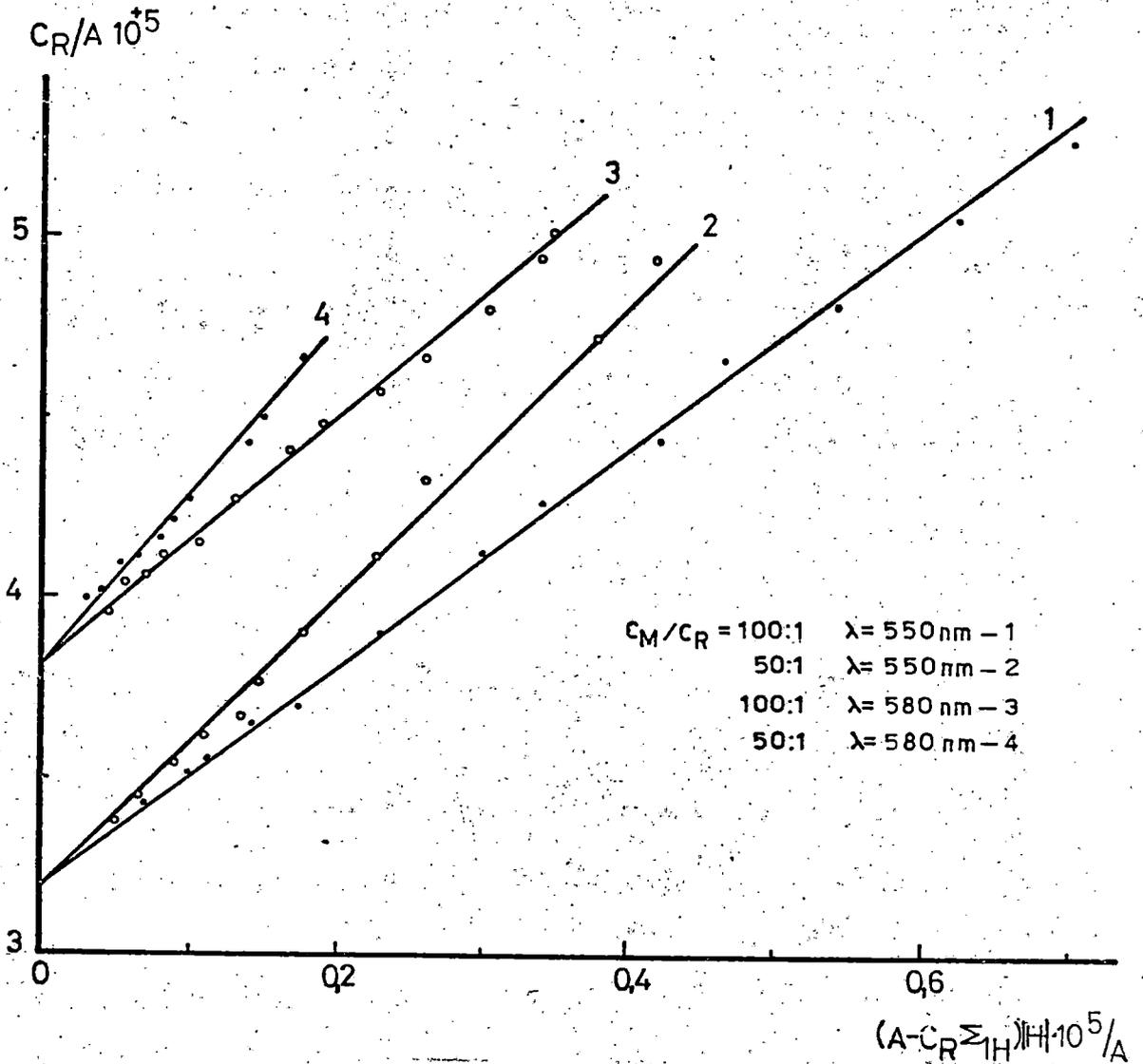


Figura 2.1.9.- Análisis gráfico del segundo tramo de las curvas absorbancia-pH de acuerdo con la ecuación (IA).

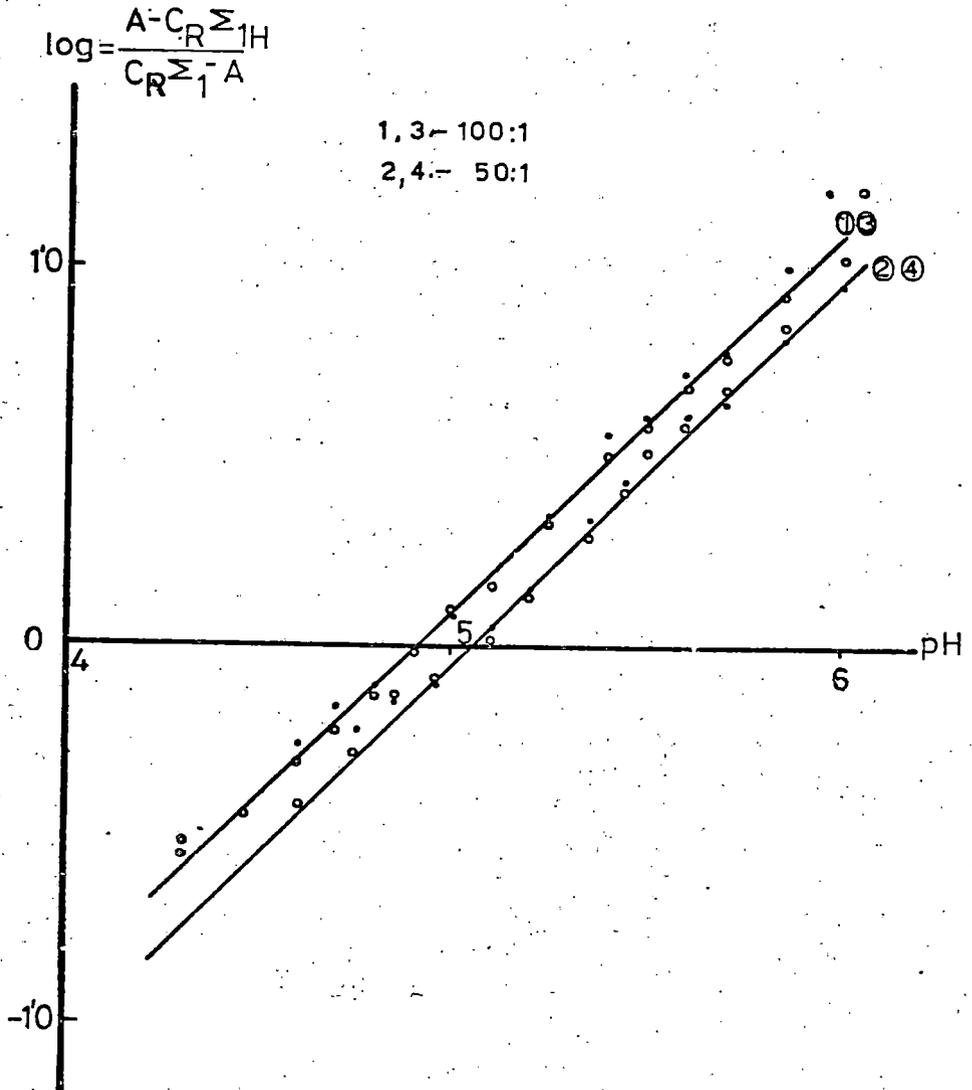


Figura 2.1.10.- Análisis gráfico del segundo tramo de las curvas absorbancia-pH de acuerdo con la ecuación (IIA).

Constantes de formación de los quelatos.-

Las constantes de formación de RHCu^+ y de RCu son, respectivamente

$$K_{1H} = \frac{|\text{RHCu}|}{|\text{RH}||\text{Cu}|} \quad \text{y} \quad K_1 = \frac{|\text{RCu}|}{|\text{R}||\text{Cu}|}$$

que se pueden relacionar con las K_{11} y K'_1 , ya calculadas mediante las expresiones:

$$K_{1H} = K_{11} / K_{a2}^*$$

$$K_1 = K_{1H} K'_1 / K_{a3}^*$$

en las que K_{a2}^* y K_{a3}^* son constantes hipotéticas de disociación ácida del reactivo, imposibles de calcular en la práctica, porque el 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol en ausencia de iones metálicos que formen complejos con él, pierde primero su protón p-hidroxílico (K_{a2}) y por último el que ocupa la posición orto con respecto al grupo azo (K_{a3}). Siguiendo el criterio adoptado por otros investigadores (4), admitimos que:

$$pK_{a2} = pK_{a3}^* \quad \text{y} \quad pK_{a3} = pK_{a2}^*$$

Los valores de $\log K_{1H}$ y $\log K_1$, calculados con las expresiones anteriores, utilizando los valores de K_{11} y K'_1 determinados a partir de las ecuaciones (I), (II) y (III), (IA), (IIA) y (IIIA), respectivamente se han agrupado en la Tabla 2.1.12. Sus valores medios son:

$$\log K_{1H} = 12,97 \pm 0,07$$

$$\log K_1 = 14,74 \pm 0,09$$

T A B L A 2.1.1.

Método de Vosburgh-Cooper para determinar la estequiometría del complejo DMTAMR-Cu(II).

$$m = \frac{[Cu(II)]}{[Cu(II) + DMTAMR]} \quad pH = 8,60$$

$[Cu^{2+}] \cdot 10^6 M$	$[DMTAMR] \cdot 10^6 M$	m	A(.) a 550 nm	A(.) a 580 nm
2	38	0,05	0,055	0,025
4	36	0,10	0,110	0,075
6	34	0,15	0,185	0,130
8	32	0,20	0,250	0,180
10	30	0,25	0,280	0,220
12	28	0,30	0,350	0,275
16	24	0,40	0,450	0,395
20	20	0,50	0,550	0,470
24	16	0,60	0,435	0,385
28	12	0,70	0,330	0,290
32	8	0,80	0,235	0,205
36	4	0,90	0,105	0,100

T A B L A 2.1.2.

Método de Vosburgh-Cooper para determinar la estequiometría del complejo DMTAMR-Cu(II).

$$m = \frac{[\text{Cu(II)}]}{[\text{Cu(II)} + \text{DMTAMR}]}$$

[Cu ²⁺] ·10 ⁶ M	[DMTAMR] ·10 ⁶ M	m	pH= 3,90		pH= 4,80	
			A(.) a 550 nm	A(.)a 580nm	A(.)a 550nm	A(.) a 580nm
2	38	0,05				
4	36	0,10	0,040	0,040	0,052	0,060
6	34	0,15	0,065	0,080	0,105	0,118
8	32	0,20	0,090	0,115	0,140	0,148
10	30	0,25	0,110	0,142	0,175	0,190
12	28	0,30	0,150	0,175	0,215	0,225
16	24	0,40	0,195	0,243	0,310	0,326
20	20	0,50	0,225	0,280	0,360	0,362
24	16	0,60	0,195	0,245	0,300	0,308
28	12	0,70	0,160	0,195	0,235	0,246
32	18	0,80	0,105	0,125	0,160	0,177
36	4	0,90	0,060	0,070	0,080	0,097

T A B L A 2.1.3.

Método de la relación molar para determinar la estequiometría del complejo DMTAMR-Cu(II).

$$R = \frac{[Cu(II)]}{[DMTAMR]}$$

$$[DMTAMR] = 2 \cdot 10^{-5} M$$

[Cu(II)] ·10 ⁶ M	R	pH = 3,85		pH = 8,60	
		A(.) a 550 nm	A(.) a 580 nm	A(.) a 550 nm	A(.) a 580 nm
4	0,20	0,050	0,065	0,143	0,110
8	0,40	0,102	0,110	0,255	0,182
12	0,60	0,145	0,162	0,338	0,274
16	0,80	0,185	0,210	0,472	0,383
20	1,00	0,215	0,245	0,558	0,458
24	1,20	0,225	0,260	0,550	0,465
28	1,40	0,232	0,275	0,560	0,462
32	1,60	0,235	0,280	0,558	0,462
40	2,00	0,235	0,285	0,560	0,465
56	2,80	0,240	0,285	0,560	0,465

T A B L A 2.1.4.

Variación de las absorbancias con el pH de disoluciones del complejo DMTAMR-Cu(II).

$$C_{\text{DMTAMR}} = 2.10^{-5} \text{M} \quad |\text{Cu}^{2+}| = 2.10^{-3} \text{M} \quad I = 0,10 \text{M}$$

pH	$\lambda = 550 \text{ nm}$	$\lambda = 580 \text{ nm}$
1,30	0,248	0,102
1,50	0,237	0,147
1,65	0,228	0,175
1,80	0,226	0,213
2,00	0,236	0,253
2,05	0,242	0,258
2,12	0,248	0,264
2,18	0,255	0,284
2,25	0,261	0,294
2,30	0,267	0,297
2,40	0,280	0,314
2,48	0,286	0,328
2,60	0,296	0,338
2,86	0,310	0,356
3,10	0,308	0,358
3,30	0,312	0,361
3,48	0,314	0,366

T A B L A 2.1.4. (Continuación)

pH	$\lambda = 550 \text{ nm}$	$\lambda = 580 \text{ nm}$
3,70	0,319	0,368
3,90	0,337	0,377
4,10	0,350	0,385
4,20	0,356	0,390
4,30	0,375	0,396
4,46	0,379	0,398
4,60	0,402	0,414
4,70	0,415	0,423
4,80	0,428	0,428
4,85	0,437	0,433
4,90	0,455	0,438
5,02	0,468	0,446
5,10	0,485	0,454
5,25	0,513	0,468
5,35	0,537	0,481
5,40	0,539	0,483
5,50	0,548	0,486
5,60	0,562	0,492
5,71	0,568	0,495
5,85	0,583	0,505
6,00	0,597	0,509
6,10	0,602	0,513
6,40	0,611	0,516
6,70	0,620	0,523
7,10	0,620	0,523

T A B L A 2.1.5.

Variación de las absorbancias con el pH de disolución del complejo DMTAMR-Cu(II).

$$C_{\text{DMTAMR}} = 2.10^{-5} \text{M} \quad C_{\text{Cu}^{2+}} = 2.10^{-3} \text{M} \quad I = 0,10 \text{M}$$

pH	$\lambda = 550 \text{ nm}$	$\lambda = 580 \text{ nm}$
0,98	0,274	0,076
1,58	0,222	0,105
1,73	0,207	0,122
1,85	0,205	0,144
1,95	0,207	0,164
2,12	0,218	0,204
2,20	0,228	0,220
2,35	0,237	0,248
2,40	0,245	0,263
2,50	0,255	0,282
2,60	0,267	0,297
2,70	0,273	0,308
2,81	0,280	0,317
2,95	0,292	0,330
3,10	0,297	0,342
3,35	0,310	0,356
3,51	0,319	0,361
3,70	0,319	0,366

T A B L A 2.1.5. (Continuación).

pH	$\lambda = 550 \text{ nm}$	$\lambda = 580 \text{ nm}$
3,79	0,328	0,372
4,10	0,347	0,382
4,15	0,347	0,382
4,30	0,366	0,398
4,58	0,392	0,409
4,60	0,391	0,409
4,75	0,405	0,419
4,85	0,423	0,425
4,96	0,432	0,429
5,10	0,462	0,444
5,20	0,485	0,452
5,35	0,511	0,468
5,45	0,530	0,475
5,50	0,545	0,481
5,60	0,553	0,487
5,70	0,565	0,488
5,85	0,580	0,497
5,98	0,592	0,502
6,20	0,606	0,511
6,35	0,611	0,516
6,40	0,620	0,516
6,70	0,625	0,523
7,10	0,620	0,523
7,60	0,620	0,521

T A B L A 2.1.6.

Cálculo de la absorptividad molar correspondiente al complejo protonado DMTAMR-Cu(II).

$\lambda = 580 \text{ nm}$

Relación C_M/C_R	$ H _1$ $\cdot 10^2$	$ H _2$ $\cdot 10^2$	A ₁	A ₂	$ A_1 a_{12} H _2 - A_2 a_{21} H _1 \cdot 10^2$	$C_R (a_{12} H _2 - a_{21} H _1) \cdot 10^7$	$\epsilon_{1H} \cdot 10^{-5}$
100/1	0,331	5,012	0,328	0,102	0,308	1,717	0,179
	0,398	3,162	0,314	0,147	0,226	1,294	0,174
	0,501	2,239	0,297	0,175	0,137	0,786	0,174
	0,562	1,585	0,294	0,213	0,097	0,555	0,174
	0,661	1,000	0,284	0,253	0,034	0,194	0,176
50/1	0,112	2,630	0,330	0,105	0,128	0,728	0,176
	0,155	1,862	0,317	0,122	0,090	0,508	0,178
	0,199	1,412	0,308	0,144	0,071	0,392	0,180
	0,251	1,122	0,297	0,164	0,054	0,295	0,184
	0,316	0,759	0,282	0,204	0,031	0,169	0,184
	0,398	0,631	0,263	0,220	0,016	0,088	0,187

T A B L A 2.1.7.

Análisis gráfico del primer tramo de las curvas absorbancia-pH correspondientes a disoluciones del complejo DMTAMR-Cu(II).

$$C_R = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$I = 0,10 \text{ M}$$

$$\lambda = 580 \text{ nm}$$

$$C_M = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$40\% \text{ (v - v) metanol}$$

pH	A	$C_R/A \cdot 10^5$	$a H /AC_M$	$\log a/C_R E_{1H}^{-A}$	K_{11}
1,30	0,102	19,608	47,784	-0,1227	18,89
1,50	0,147	13,605	26,629	-0,0654	18,38
1,65	0,175	11,428	15,960	0,1543	15,00
1,80	0,213	9,390	10,897	0,2994	15,79
2,00	0,253	7,905	6,192	0,4666	14,64
2,05	0,258	7,752	5,393	0,4860	13,64
2,12	0,264	7,576	4,460	0,5098	12,26
2,18	0,284	7,042	3,812	0,6348	14,24
2,25	0,294	6,803	3,175	0,7016	14,14
2,30	0,297	6,734	2,788	0,7198	13,14
2,40	0,314	6,368	2,162	0,8702	14,76

T A B L A 2.1.8.

Análisis gráfico del primer tramo de las curvas absorbancia-pH correspondientes a disoluciones del complejo DMTAMR-Cu(II).

$$C_R = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$I = 0,10 \text{ M}$$

$$\lambda = 580 \text{ nm}$$

$$C_M = 10^{-3} \text{ M}$$

40 % (v - v) metanol

pH	A	$C_R/A \cdot 10^5$	$a H / AC_M$	$\log a / C_R \epsilon_{1H}^{-A}$	K_{11}
1,73	0,122	16,390	24,934	-0,1670	12,675
1,85	0,144	13,890	17,993	-0,0748	11,885
1,95	0,164	12,190	13,750	0,0064	11,390
2,12	0,204	9,804	8,779	0,1745	11,335
2,20	0,220	9,091	7,132	0,2434	11,049
2,35	0,248	8,064	4,863	0,3746	10,579
2,40	0,263	7,604	4,297	0,4574	11,414
2,50	0,282	7,092	3,351	0,5724	11,812
2,60	0,297	6,734	2,623	0,6786	11,985
2,70	0,308	6,493	2,055	0,7694	11,722
2,81	0,317	6,309	1,580	0,8193	10,224
2,95	0,330	6,061	1,130	1,0172	11,656

T A B L A 2.1.9.

Análisis gráfico del segundo tramo de las curvas absorbancia-pH correspondientes a disoluciones del complejo DMTAMR-Cu(II).

$C_R = 2 \cdot 10^{-5} M$ $C_M = 2 \cdot 10^{-3} M$ $I = 0,10 M$ 40% (v - v) metanol.

pH	A		$(A - C_R \epsilon_{1H}) M / A \cdot 10^5$		$\log(A - C_R \epsilon_{1H}) / (C_R \epsilon_{1H} - A)$		$K_1 \cdot 10^5$	
	a 550nm	a 580nm	a 550nm	a 580nm	a 550nm	a 580nm	a 550nm	a 580nm
3,90	0,337	0,377	1,3074	0,6345	-0,9015	-0,8705	1,579	1,696
4,10	0,350	0,385	1,0894	0,5571	-0,7436	-0,6925	1,433	1,613
4,20	0,356	0,390	0,9570	0,5177	-0,6826	-0,6021	1,310	1,577
4,30	0,375	0,396	0,9757	0,4808	-0,5187	-0,5066	1,518	1,561
4,46	0,379	0,398	0,7042	0,3485	-0,4883	-0,4771	1,126	1,556
4,60	0,402	0,414	0,6249	0,3398	-0,3304	-0,2690	1,174	1,353
4,70	0,415	0,423	0,5431	0,3066	-0,2501	-0,1648	1,121	1,365
4,80	0,428	0,428	0,4666	0,2591	-0,1734	-0,1091	1,062	1,232
4,90	0,455	0,438	0,4224	0,2294	-0,0221	0,0000	1,194	1,256
5,02	0,468	0,446	0,3387	0,1883	0,0498	0,0871	1,071	1,167
5,10	0,485	0,454	0,2996	0,1678	0,1452	0,1761	1,109	1,191
5,25	0,513	0,468	0,2312	0,1320	0,3114	0,3424	1,151	1,236
5,40	0,539	0,483	0,1749	0,1029	0,4882	0,5528	1,225	1,420
5,50	0,548	0,486	0,1418	0,0831	0,5584	0,6021	1,143	1,262
5,60	0,562	0,492	0,1165	0,0687	0,6826	0,7121	1,213	1,300
5,71	0,568	0,495	0,0914	0,0539	0,7436	0,7750	1,081	1,161
5,85	0,583	0,505	0,0679	0,0410	0,9302	1,0534	1,200	1,592

T A B L A 2.1.10.

Análisis gráfico del segundo tramo de las curvas absorbancia-pH correspondientes a disoluciones del complejo DMTAMR-Cu(II).

$C_R = 2 \cdot 10^{-5} M$ $C_M = 10^{-3} M$ $I = 0,10 M$ 40% (v - v) metanol

pH	A		$(A - C_R \epsilon_{1H}) M / A \cdot 10^5$		$\log(A - C_R \epsilon_{1H}) / (C_R \epsilon_{1H} - A)$		$K_1 \cdot 10^5$	
	a 550nm	a 580nm	a 550nm	a 580nm	a 550nm	a 580nm	a 550nm	a 580nm
4,58	0,392	0,409	0,5502	0,3154	-0,4364	-0,3472	0,963	1,183
4,60	0,391	0,409	0,5205	0,3007	-0,4437	-0,3472	0,904	1,128
4,75	0,405	0,419	0,4170	0,2506	-0,3465	-0,2248	0,800	1,061
4,85	0,423	0,425	0,3771	0,2160	-0,2325	-0,1556	0,826	0,987
4,96	0,432	0,429	0,3095	0,1762	-0,1784	-0,1105	0,727	0,849
5,10	0,462	0,444	0,2612	0,1502	-0,0057	0,0550	0,785	0,901
5,20	0,485	0,452	0,2276	0,1285	0,1257	0,1442	0,843	0,880
5,35	0,511	0,468	0,1757	0,1032	0,2820	0,3344	0,855	0,966
5,45	0,530	0,475	0,1474	0,0859	0,4079	0,4272	0,908	0,949
5,50	0,545	0,481	0,1363	0,0794	0,5198	0,5146	1,046	1,032
5,60	0,553	0,487	0,1103	0,0655	0,5863	0,6124	0,968	1,029
5,70	0,565	0,488	0,0897	0,0522	0,6990	0,6301	0,994	0,850
5,85	0,580	0,497	0,0657	0,0388	0,8751	0,8145	1,058	0,919
5,98	0,592	0,502	0,0500	0,0297	1,0700	0,9482	1,233	0,931

T A B L A 2.1.11.

Absortividades molares de los complejos $RHCu^+$ y RCu .

(nm)	$\epsilon_{1H} \cdot 10^{-5}$		$\epsilon_1 \cdot 10^{-5}$	
	$C_M/C_R=100$	$C_M/C_R=50$	$C_M/C_R=100$	$C_M/C_R=50$
550			0,309(IA)	0,317(IA)
580	0,176(I)	0,179(I)	0,259(I)	0,261(IA)
	0,175(IV)	0,181(IV)		

T A B L A 2.1.12.

Logaritmos de las constantes de formación de los complejos $RHCu^+$ y RCu .

(nm)	$\log K_{1H}$		$\log K_1$	
	$C_M/C_R=100$	$C_M/C_R=50$	$C_M/C_R=100$	$C_M/C_R=50$
550			14,70(IA)	14,80(IA)
			14,77(IIA)	14,76(IIA)
			14,70(IIIA)	14,80(IIIA)
580	13,04(I)	12,91(I)	14,67(IA)	14,83(IA)
	13,02(II)	12,95(II)	14,73(IIA)	14,71(IIA)
	12,99(III)	12,91(III)	14,66(IIIA)	14,77(IIIA)

2.2.- Determinación espectrofotométrica directa de Cu(II) con 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol.-

En este apartado se presenta el empleo del 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol como reactivo espectrofotométrico para la determinación directa de Cu(II).

De acuerdo con los estudios realizados en el apartado anterior, el complejo neutro DMTAMR-Cu(II), que existe prácticamente como única especie en medios de $\text{pH} > 6,50$, es por su elevada absorptividad molar, alta constante de formación y gran estabilidad, el más conveniente para ser utilizado en la determinación de Cu(II). Sin embargo, dada la gran reactividad del DMTAMR frente a los iones metálicos, especialmente a estos pH (23), el método vendría afectado por gran número de interferencias. Con objeto de salvar al máximo el escollo motivado por la presencia de cationes formadores de quelatos absorbentes a la longitud de onda seleccionada para el Cu(II), procedemos a $\text{pH}=5,20$ y $\lambda=550$ nm, aunque esto suponga operar en condiciones menos favorables para la formación del complejo neutro DMTAMR-Cu(II).

Este apartado incluye estudios sobre el intervalo de concentraciones de Cu(II) en que se cumple la ley de Beer, rango de concentraciones siguiendo el criterio del gráfico de Ringbom, cálculo de absortivi

dades molares, error fotométrico, precisión y exactitud del nuevo método en las condiciones experimentales en que se opera. Se acompaña también un amplio estudio sobre las interferencias más importantes que afectan a la determinación y la forma de eliminar la mayor parte de ellas.

Como resultado de estas investigaciones se propone el siguiente procedimiento para la determinación espectrofotométrica directa de Cu(II) con DMTAMR:

A la muestra problema, cuyo contenido en Cu(II) debe estar comprendido entre 0,02 y 0,25 ppm, se añaden 8 ml de disolución metanólica de DMTAMR 10^{-4} , 2 ml de metanol, 3 ml de disolución reguladora acetato sódico-ácido acético de pH=5,20, 2,5 ml de ClO_4Na 1M y se enrasa a 25 ml, en matraz aforado, con agua desionizada. Se espera unos minutos y se mide la absorbancia a 550 nm, utilizando como blanco una disolución preparada de igual forma que la anterior pero sin Cu(II).

Ley de Beer y gráfico de Ringbom.-

Antes de proceder a las determinaciones cuantitativas de Cu(II), hemos estudiado el rango de concentraciones en el que la absorbancia del complejo DMTAMR-Cu(II), varía linealmente con aquellas. Para ello se han medido las absorbancias de una serie de

disoluciones preparadas como antes hemos indicado y en las que se hace permanecer constante la concentración de DMTAMR y se varía la de Cu(II). Los resultados numéricos obtenidos se han agrupado en la Tabla 2.2.1. y se han representado en la Figura 2.2.1. a). De esta Figura puede deducirse que la Ley de Beer se cumple entre 0,02 y 0,25 ppm. de Cu(II).

En la citada Tabla aparecen además los valores de las absorptividades molares del complejo, calculadas en cada una de las disoluciones utilizadas. El valor medio que se obtiene es $2,65 \cdot 10^4 \text{ ml}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, al que corresponde una sensibilidad de $2,40 \cdot 10^{-3} \mu\text{g}$ de $\text{Cu}^{2+}/\text{cm}^2$ según la notación de Sandell (67).

Sin embargo, como es sabido, el que se cumpla la ley de Beer en un determinado intervalo de concentraciones no indica el campo de concentraciones óptimos en que es recomendable operar. Para hallarlo se construye el gráfico de Ringbom, representando en ordenadas % T y en abcisas $\log |\text{Cu(II)}|$ en ppm, se obtiene según Ringbom (68) una línea en la que el tramo de recto de mayor pendiente corresponde a las condiciones en que se obtiene una mayor precisión. Operando de esta forma se han calculado los datos numéricos agrupados en la Tabla 2.2.1. y en la Figura 2.2.1. b), según la cual el tramo rectilíneo de mayor pendiente se produce entre 0,10 y 0,23 ppm de Cu(II).

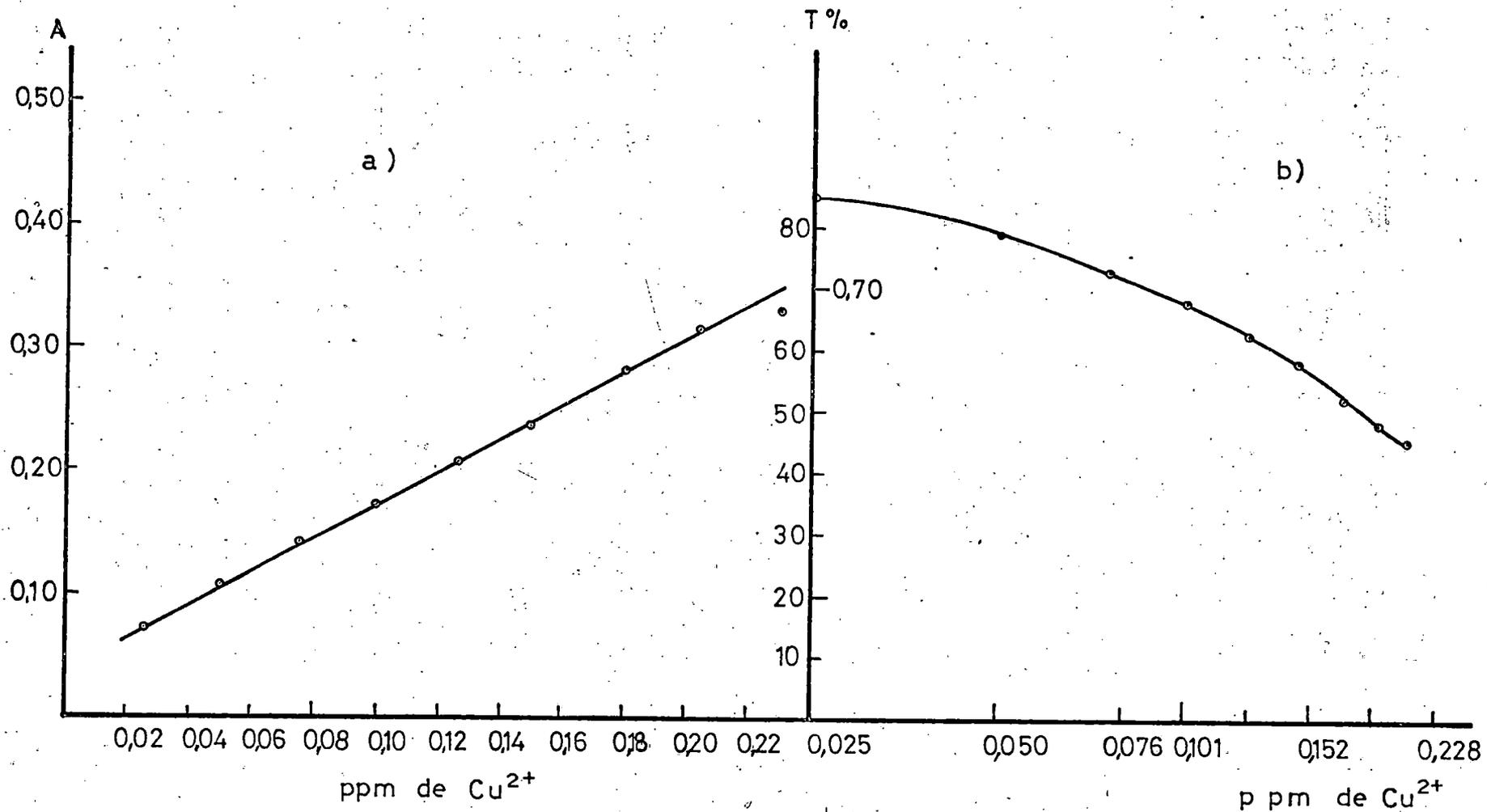


Figura 2.2.1.- a) Ley de Lambert-Beer para el complejo DMTAMR-Cu(II).

b) Gráfico de Ringbom para el complejo DMTAMR-Cu(II).

Error fotométrico.-

El error relativo que se comete en la determinación de Cu(II), causado por un error absoluto de un 1% al medir la transmitancia, puede ser determinado por la conocida expresión:

$$E. \text{ rel.} = 2,303 \log \frac{C_2}{C_1} \times 100/T$$

En nuestro caso, como al límite de concentraciones señalado corresponde a una variación de 21 unidades de transmitancia, se tendrá:

$$E. \text{ rel.} = 2,303 \log \frac{0,228}{0,101} \times 100/21 = 3,88$$

lo que nos indica que operando en el intervalo de concentraciones señalado, obtendremos resultados con un error relativo inferior al 4%.

Precisión y seguridad del método.-

Para estudiar la precisión del método se prepararon 10 muestras iguales que contenían 0,152 ppm de Cu(II), siguiendo el procedimiento práctico antes señalado, y se midieron sus absorbancias a 550 nm. Los resultados obtenidos se han agrupado en la Tabla 2.2.2.

De los valores de dicha Tabla se deduce que:

$$V = 10,23 \cdot 10^{-6}$$

$$s = \pm 3,19 \cdot 10^{-3}$$

$$sm = \pm 1,00 \cdot 10^{-3}$$

$$\% \text{ error del método} = \pm 0,958$$

$$t_{\text{exp}} = 0,09$$

$$t'_{\text{exp}} = 0,30$$

Al nivel de confianza del 95% y $n-1 = 9$, t (Fischer) = 2,26 (69). Por tanto, según los valores anteriores el método no se ve afectado por errores sistemático y tiene, además una precisión suficientemente elevada.

Interferencias.- Efecto de la presencia de aniones y cationes extraños.-

En primer lugar se ha procedido a estudiar el efecto que sobre el complejo DMTAMR-Cu(II) ejercen varios aniones, que son usados frecuentemente como agentes enmascarantes auxiliares de iones metálicos.

Se han comprobado experimentalmente que los aniones poliamianopolicarboxilados (AEDT-H₂²⁻, ADCT-H₂²⁻, etc.) originan graves interferencias, ya que desplazan rápida y fácilmente al Cu(II) de su compuesto con DMTAMR. Los aniones tartrato, oxalato y citrato, si bien no desplazan cuantitativamente al Cu(II) establecen un efecto competitivo con el DMTAMR que conduce a resultados con errores por defecto aproximada -

mente del 10% cuando se encuentran en relaciones equimoleculares con el Cu(II). Otros aniones, fosfato y fluoruro, pueden encontrarse en proporciones superiores a la 1000/1 con relación al Cu(II), sin que originen errores superiores a los inherentes al método.

Los efectos originados por la presencia de iones metálicos aparecen reflejados en la Tabla 2.2.3. De la misma se deduce que los cationes ensayados alcalinos y alcalinotérreos no interfieren hasta relaciones Me^{+n}/Cu^{2+} inferiores a la 1500/1. El Al(III) puede estar presente hasta proporciones inferiores a la $300 \frac{Al(III)}{Cu(III)}$; Cd(II) hasta 15/1; Pb(II), Zn(II), Mn(II) y U(VI) interfieren en relaciones superiores a la $8Me^{n+}/Cu^{2+}$ y V(V), Co(II), Fe(III), Hg(II), Pd(II) y Ni(II) interfieren a cualquier relación.

T A B L A 2.2.1.

Ley de Lambert-Beer, datos para el gráfico de Ring-
bom y absortividades molares del complejo DMTAMR-
-Cu(II).

$C_R = 3,2 \cdot 10^{-5} M$ pH = 5,20 40%(u -v) metanol

$[Cu^{2+}]$ ppm	$\log \frac{ppm}{[Cu^{2+}]}$	T %	A	$\epsilon_{DMTAMR-Cu(II)}$
0,025	$\bar{2},405$	85,0	0,0706	44.125
0,050	$\bar{2},706$	78,5	0,1051	32.843
0,076	$\bar{2},882$	72,5	0,1397	29.104
0,101	$\bar{1},004$	67,5	0,1707	26.671
0,127	$\bar{1},103$	62,5	0,2041	25.512
0,152	$\bar{1},181$	57,5	0,2400	25.000
0,177	$\bar{1},248$	52,5	0,2798	24.982
0,203	$\bar{1},307$	48,5	0,3143	24,554
0,228	$\bar{1},357$	46,5	0,3325	23.090

T A B L A 2.2.2.

Reproductibilidad del método en la formación del complejo 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol-Cu(II).

$$[\text{Cu}^{2+}] = 0,152 \text{ ppm}$$

$A_i \cdot 10^3$	$(A_i - \bar{A}) \cdot 10^3$	$(A_i - \bar{A})^2 \cdot 10^6$
236	+ 0,3	0,09
236	+ 0,3	0,09
238	+ 2,3	5,29
235	- 0,7	0,49
242	+ 6,3	39,69
232	- 3,7	13,69
232	- 3,7	13,69
238	+ 2,3	5,29
236	+ 0,3	0,09
232	- 3,7	13,69

T A B L A 2.2.3.

Determinación espectrofotométrica de Cu(II) con 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol en presencia de diferentes cationes.

$[\text{Cu}^{2+}]$ puesto = $6 \cdot 10^{-2}$ micromoles/25 ml.

Interferencias	micromoles catión/25ml	Cu(II) hallado ppm	E. rel aprox. %
Ba(II)	20	0,152	0,00
	50	0,152	0,00
	100	0,156	+2,65
Ca(II)	20	0,152	0,00
	50	0,152	0,00
	100	0,156	+2,65
Sr(II)	20	0,152	0,00
	50	0,152	0,00
	100	0,154	+1,35
Mg(II)	20	0,152	0,00
	50	0,157	+3,30
	100	0,164	+8,00
Al(III)	10	0,152	0,00
	20	0,150	-1,30
	50	0,134	-9,20

T A B L A 2.2.3. (Continuación).

Interferencias	micromoles catión/25ml	Cu(II) hallado ppm	E. rel. aprox. %
Pb(II)	0,20	0,152	0,00
	0,40	0,154	+1,35
	1,00	0,180	+18,40
Zn(II)	0,20	0,152	0,00
	0,40	0,154	+ 1,35
	1,00	0,176	+15,60
Mn(II)	0,20	0,152	0,00
	0,40	0,152	0,00
	1,00	0,138	-9,30
U(VI)	0,50	0,152	0,00
	2,00	0,180	+18,40
Cd(II)	0,5	0,152	0,00
	1,0	0,150	-1,30
	10,0	0,166	+9,21

V(V), Co(II), Fe(III), Hg(II)

Pd(II), Ni(II)

Interfieren

2.3.- Determinación espectrofotométrica de Cu(II) después de las extracciones de su quelato con DMTAMR.-

Ya hemos comentado que el DMTAMR origina reacciones coloreadas muy sensibles con numerosos iones metálicos, por lo que su principal desventaja como reactivo espectrofotométrico de Cu(II) es, sin duda, su escasa selectividad. En el apartado anterior se ha comprobado que aunque al operar en medios ligeramente ácidos conseguimos eliminar gran número de interferencias catiónicas, aún existían algunas otras no salvadas. Por otra parte, varios de los aniones que se utilizan frecuentemente como agente complejantes auxiliares perturbaban también en la determinación de Cu(II), según se ha expuesto en 2.2.

Por todo ello se pensó en recurrir a procesos de extracción con disolventes orgánicos no polares con objeto de intentar aumentar la selectividad de la determinación espectrofotométrica de Cu(II) con DMTAMR.

Sobre esta línea de investigación encaminada precisamente hacia la extracción del DMTAMR-Cu(II) se procedió en primer lugar a ensayar diferentes disolventes orgánicos operando en distintas condiciones experimentales (pH, etc.).

Entre la gran gama de reactivos orgánicos ensayados se comprobó que el benceno, cloroformo, éter

etílico, éter isopropílico y acetato de amilo no extraen el complejo, previamente preparado en medio acuometanólico, mientras que producen extracción la etil metil cetona, metil isobutil cetona, alcohol isobutílico, alcohol n-butílico y alcohol isoamílico.

El efectuar la extracción adicionando el disolvente orgánico a la disolución acuometanólica del complejo Cu(II)-DMTAMR ya formado, presenta como limitación la escasa solubilidad del DMTAMR puro, que impide operar con grandes excesos de ligando como es más conveniente, por otra parte no se obtienen buenas separaciones de fases por miscibilidad del extractante con el metanol. Por ello se pasó a disolver previamente el colorante en cada uno de los cinco últimos disolventes antes mencionados, adicionando seguidamente partes alícuotas de estas disoluciones a las muestras de Cu(II) mantenidas a diferentes pH. Se observó que en estas condiciones sólo el alcohol isoamílico actúa positivamente, por lo que fué este el disolvente que se seleccionó.

Para fijar la relación entre los volúmenes de la fase acuosa y orgánica que dé mayor cuantitatividad en las extracciones, se procedió con disoluciones acuosas a pH = 5,20 de Cu(II) $2 \cdot 10^{-5}$ M, y de DMTAMR $5 \cdot 10^{-4}$ M, en alcohol isoamílico, variando las relaciones de ambos volúmenes de disolventes entre 5 a 0,10. Las absorbancias de las mismas leídas a 530, 540 y 550 nm, muestran que la relación 1:1 conduce a excelentes resulta-

dos finales en las extracciones.

Para establecer el tiempo de agitación mínimo conveniente se operó con varias muestras preparadas como las anteriores, comprobándose que con tiempos de 2 minutos los extractos muestran siempre las mismas absorbancias. Así mismo se ha procedido a fijar el número de extracciones mínimo para lograr una separación cuantitativa, observándose que si bien cuando la relación entre las concentraciones de ligando y de ión metálico es 5:1, bastan dos extracciones, son necesarios cuatro si la relación anterior pasa a ser 50:1.

Teniendo en cuenta todo lo anterior y el estudio del complejo DMTAMR-Cu(II), extraído en alcohol isoamílico, que se incluye a continuación, proponemos el siguiente procedimiento para la determinación espectrofotométrica de Cu(II):

A la muestra problema, cuyo contenido en Cu(II) debe estar comprendido entre 0,15 y 0,62 ppm, se añaden 1 ml de disolución reguladora acetato sódico-ácido acético de pH = 5,20 y 0,50 ml ClO_4Na 1M, luego se adicionan 5 ml de disolución $5 \cdot 10^{-4}$ M de DMTAMR en alcohol isoamílico y el alcohol isoamílico necesario para que la relación entre la fase acuosa y la orgánica sea 1:1. Se agita el conjunto durante 2 minutos y se espera hasta la perfecta separación entre ambas fases. Se repite tres

veces más la extracción, se recogen las porciones orgánicas en un matraz de 25 ml y se afora con el mismo disolvente. Las absorbancias se leen a 530 nm frente a una disolución de referencia preparada de igual forma que la anterior pero sin Cu(II).

Estudio espectrofotométrico del complejo DMTAMR-Cu(II) extraído en alcohol isoamílico.-

Después de fijar las condiciones idóneas para efectuar las extracciones, hemos procedido a realizar espectrofotométricamente un estudio de las disoluciones del complejo DMTAMR-Cu(II) en alcohol isoamílico que comprende: espectros de absorción, estequiometría, curvas absorbancia-pH, así como la precisión, exactitud, e interferencia del método espectrofotométrico con extracción.

Espectros de absorción.-

La Figura 2.3.1. muestra los espectros de absorción de disoluciones del complejo DMTAMR-Cu(II) en alcohol isoamílico, después de efectuar su extracción a partir de disoluciones de Cu(II) a diferentes pH.

Puede observarse que ya a pH=2,30 comienza a señalarse un máximo de absorción a 525-530 nm que aumenta en absorbancia al hacerlo aquél, el cual queda perfectamente señalado a pH >5. Este máximo de absorción corresponde al complejo entre el DMTAMR y el Cu(II) que en alcohol isoamílico es pardo-rojizo.

Estequiometría.-

Con objeto de determinar la composición del complejo en estudio, se han utilizado los métodos de Vosburgh-Cooper y de la relación de pendientes.

El método de Vosburgh-Cooper se ha aplicado a disoluciones en que la fase acuosa se ha mantenido a pH =5,20. Las absorbancias de la fase orgánica se han leído a 500, 530 y 560 nm y los datos obtenidos se han agrupado en la tabla 2.3.1. con los que se ha construido la Figura 2.3.2, según la cual la estequiometría del complejo es la 1/1.

Operando en forma similar pero a pH= 7,00 con el método de la relación de pendientes se encuentra que el Cu(II) y el DMTAMR, en alcohol isoamílico, se unen en la relación 1/1 según se observa en la Figura 2.3.2. construida con los datos agrupados en la Tabla 2.3.2.

Curvas absorbancia-pH.-

La Figura 2.3.4. representa la variación de las absorbancias medidas a 530 nm de la fase orgánica obtenida al extraer el Cu(II) de disoluciones acuosas a distintos pH, con una disolución en alcohol isoamílico de DMTAMR. Las curvas 1, 2 y 3 corresponden a disoluciones en que las relaciones Cu(II)/DMTAMR son 1/5, 1/25 y 1/50, respectivamente.

Según puede observarse, en todas ellas existe un brusco aumento de las absorbancias desde pH 2-3 hasta pH 4,5-5,5, lo cual señala los intervalos de pH en que el complejo se va formando. El siguiente tramo recto, consecuencia de valores prácticamente constantes

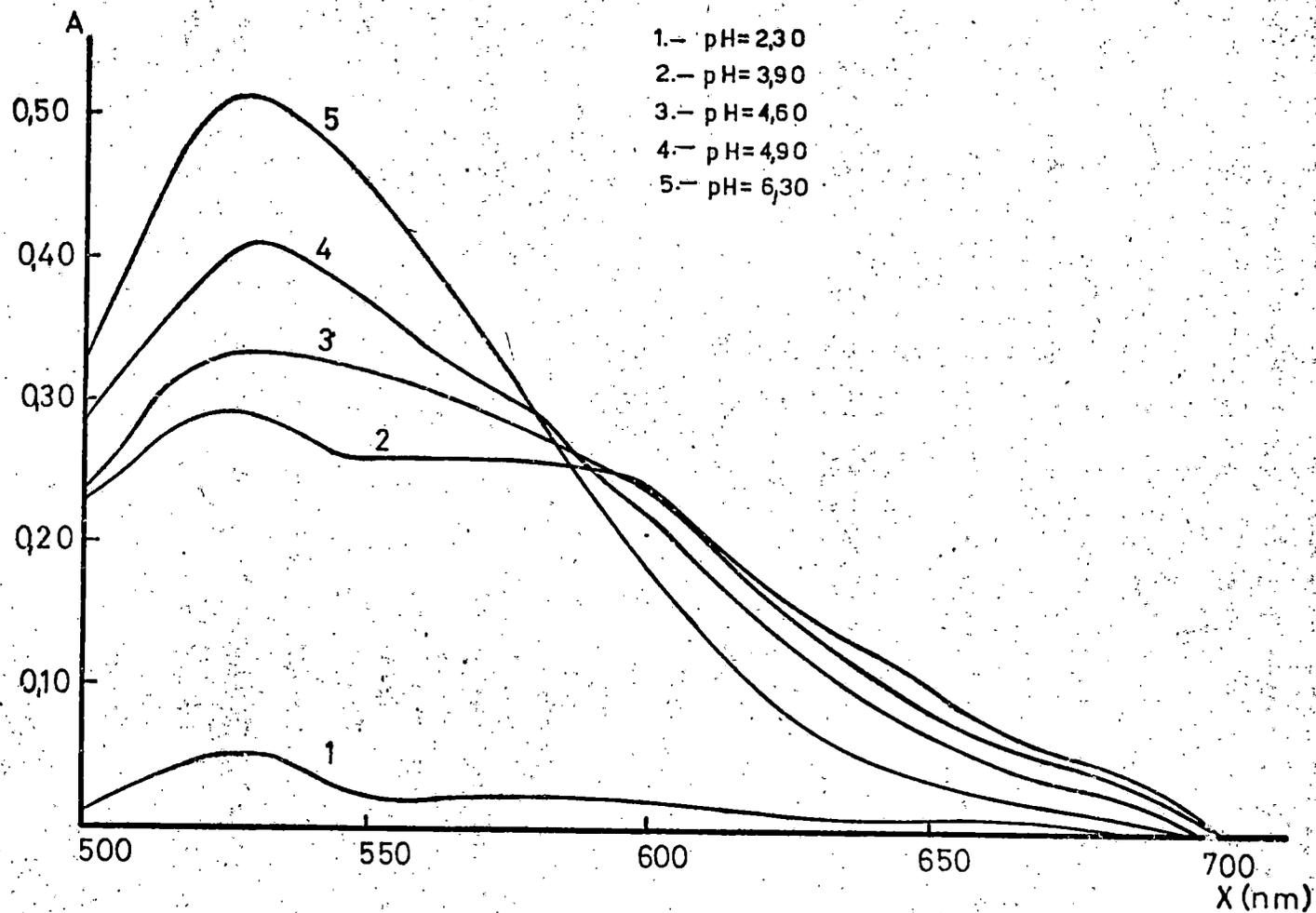


Figura 2.3.1.- Espectros de absorción del complejo DMTAMR-Cu(II) extraído en alcohol isoamílico. $C_M=8 \cdot 10^{-6}$, $C_R=2 \cdot 10^{-4} M$.

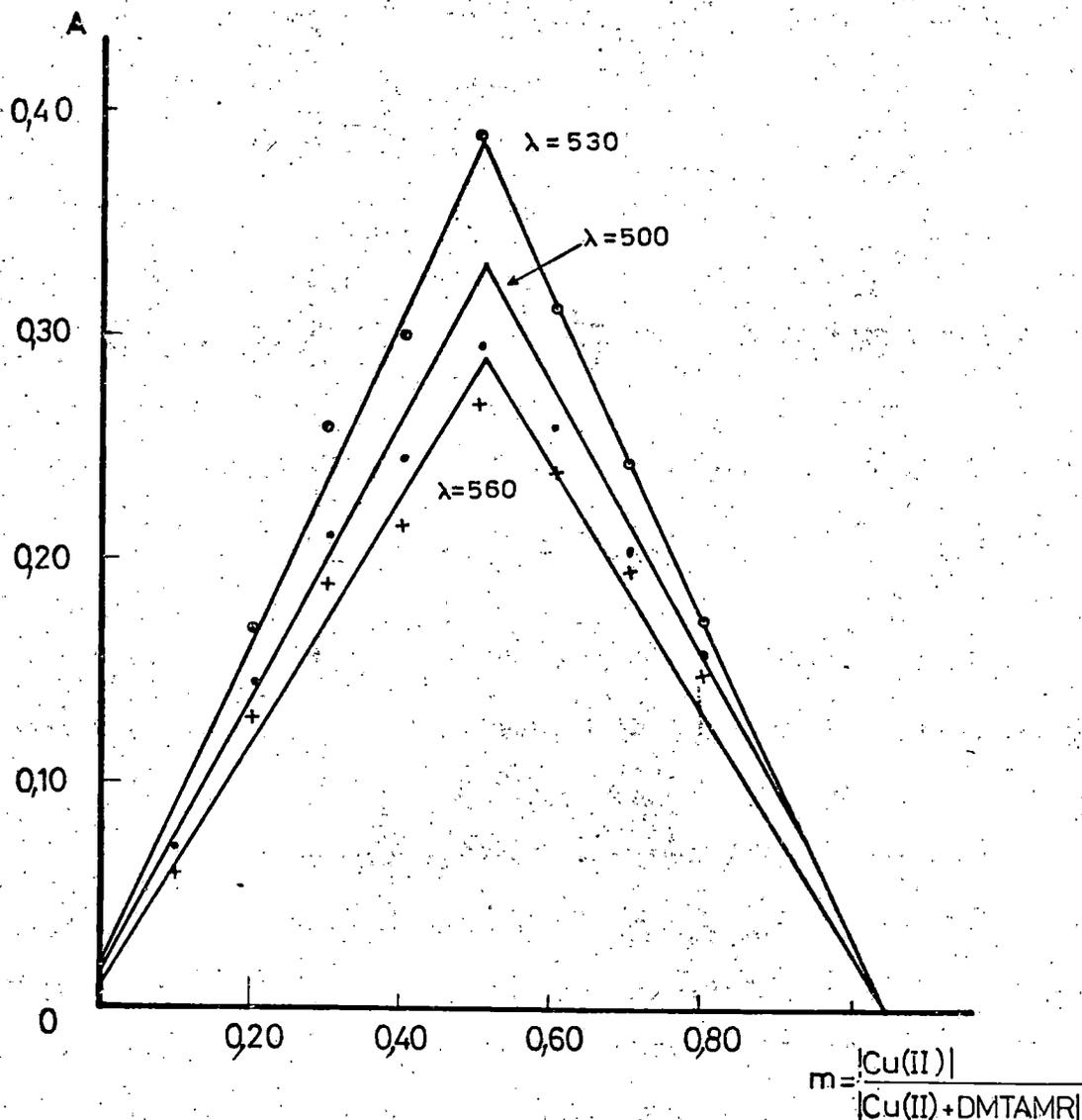


Figura 2.3.2.- Método de Vosburgh-Cooper para determinar la estequiometría del complejo DMTAMR-Cu(II) extraído en alcohol isomérico.

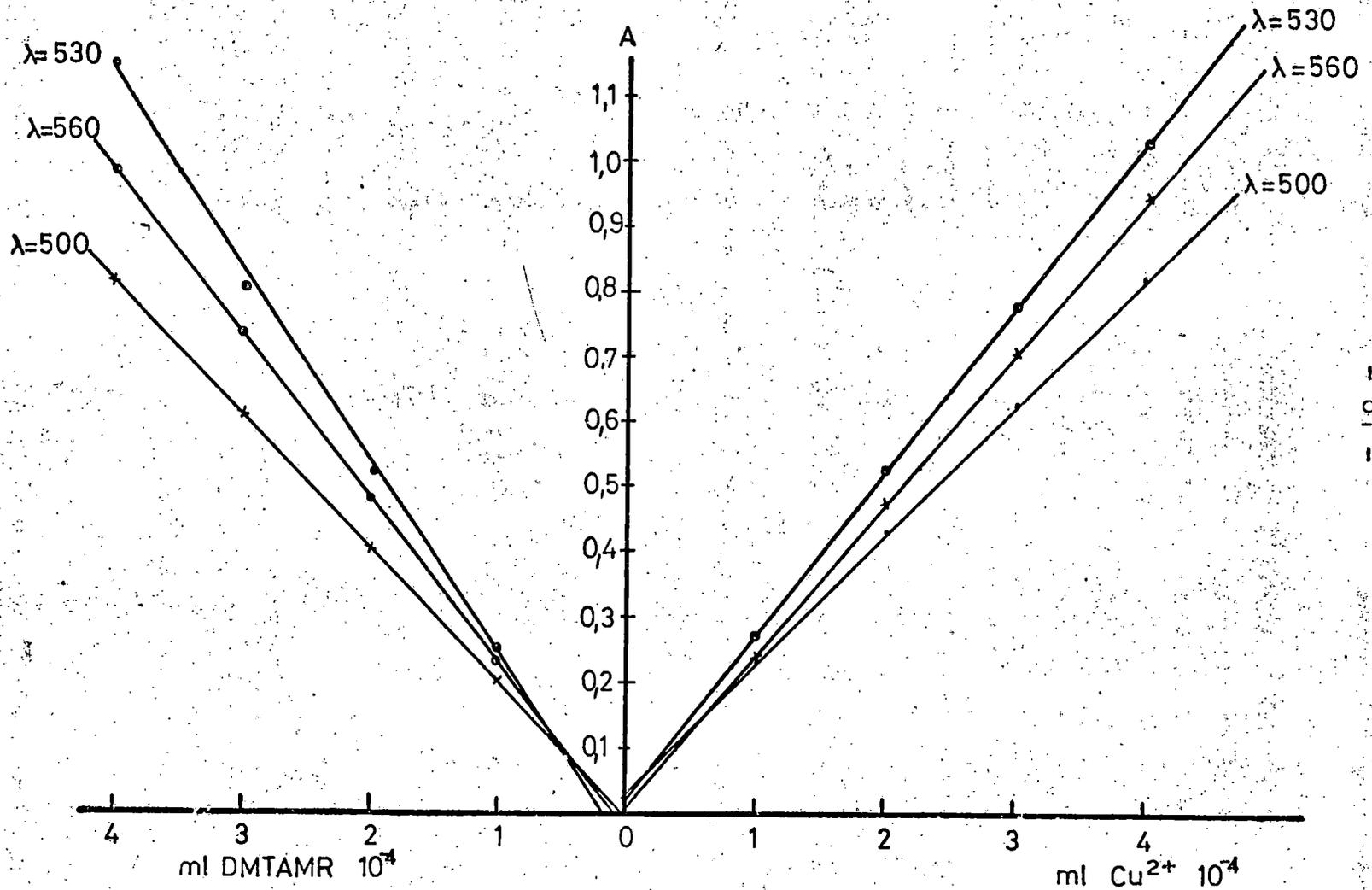


Figura 2.3.3.- Método de las pendientes para determinar la estequiometría del complejo DMTAMR-Cu(II) extraído en alcohol isoamílico.

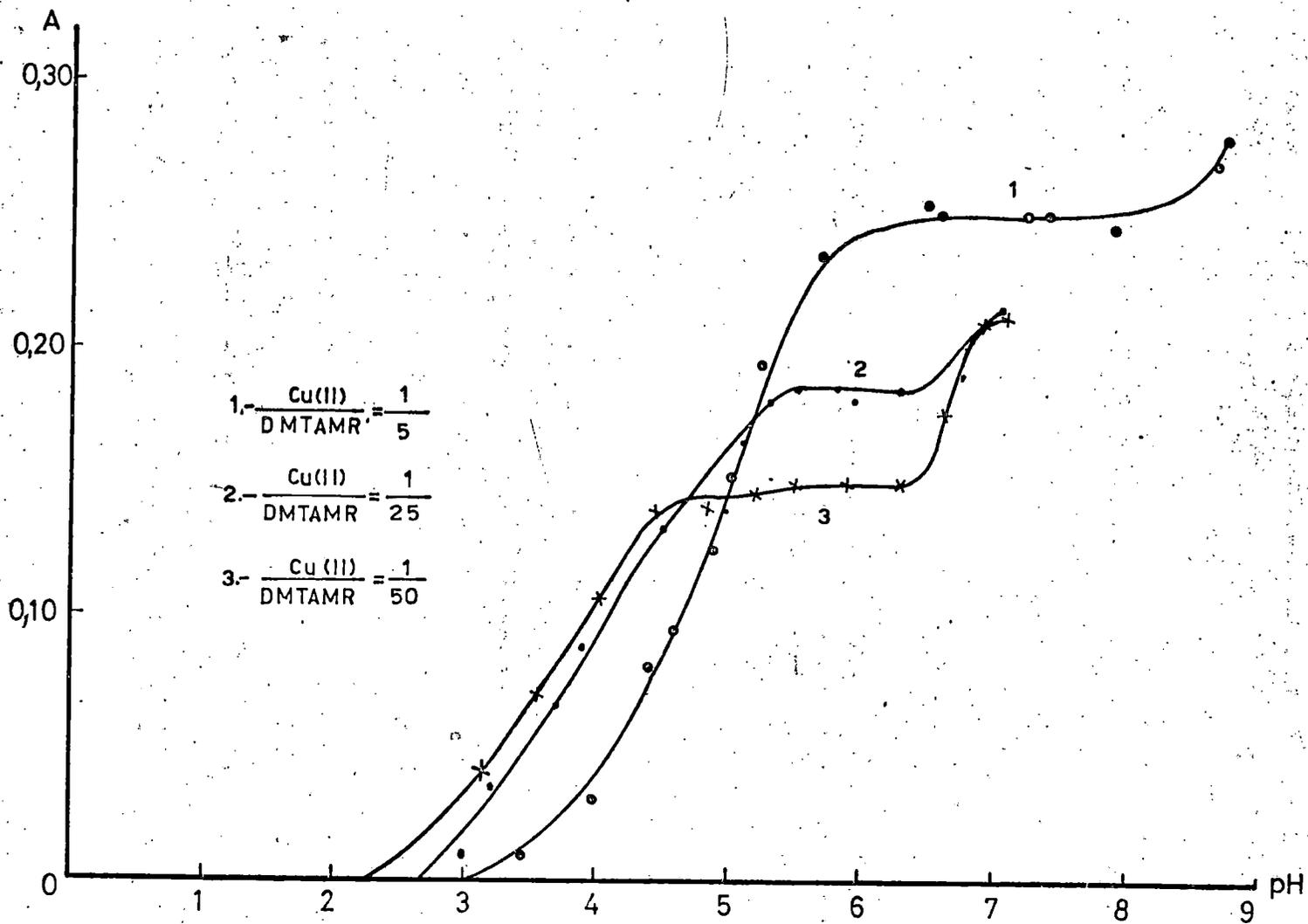


Figura 2.3.4.- Curvas absorbancia-pH del complejo DMTAMR-Cu(II) extraído en alcohol isoamílico a $\lambda = 530$.

de las absorbancias, muestra el intervalo de pH al que predomina especie compleja DMTAMR-Cu(II).

Por último las curvas vuelven a mostrar un nuevo aumento en las absorbancias, debido probablemente a la transición del complejo anterior a otra forma del mismo. El pH seleccionado para las determinaciones corresponde a un punto de la meseta de la curva A/pH .

Por otra parte, se observó que conforme aumenta la relación Cu(II)/DMTAMR, se produce una disminución en los valores de las absorbancias, al tiempo que el complejo empieza a formarse a pH más ácidos y el intervalo de pH de existencia del mismo se desplaza en el mismo sentido, quedando fijado para la relación 1/50 entre pH 4,75 y 6,25.

Ley de Beer.-

Para la comprobación de la ley de Beer se han leído las absorbancias a 530 nm de una serie de disoluciones obtenidas al extraer el Cu(II) contenido en muestras con diferentes contenidos en el mismo, con 5ml de una disolución $5 \cdot 10^{-4}$ M de DMTAMR en alcohol isoamílico.

La Figura 2.3.5 a, muestra los resultados obtenidos al operar con muestras en que las fases acuosas se mantienen a pH= 6,70 (recta 1) o a pH=5,20 (recta 2). Según puede observarse, en el primer caso la ley de Beer se cumple para disoluciones que contengan desde 0,150 a

0,610 ppm de Cu(II) mientras que al segundo pH el intervalo es de 0,150 a 0,530 ppm de Cu(II).

Con los datos contenidos en las tablas 2.3.6. y 2.3.7., se determinan las absortividades molares del complejo obtenido en estas condiciones que resultaron ser 25.400 y 22.900 y a las que corresponden sensibilidades de $2,50 \cdot 10^{-3} \mu\text{g Cu}^{2+}/\text{cm}^2$ y $2,77 \cdot 10^{-3} \mu\text{g Cu}^{2+}/\text{cm}^2$ respectivamente, según la notación de Sandell.

El intervalo óptimo de concentraciones para realizar las determinaciones se ha establecido mediante el gráfico de Ringbom. Según Figura 2.3.5 b, se tiene que para pH=6,70 el intervalo óptimo es de 0,300 a 0,610 ppm de Cu(II) y para pH= 5,20 es desde 0,38 a 0,610 ppm de Cu(II).

Operando dentro de estos intervalos y admitiendo un error máximo de un 1% en las transmitancias, se tienen los siguientes errores fotométricos:

$$E. \text{ rel.} = \frac{2,303 \cdot \log \frac{0,610}{0,300}}{75 - 58} \times 100 = 4,15 \%$$

para pH = 6,70, y

$$E. \text{ rel.} = \frac{2,303 \log \frac{0,610}{0,380}}{74,5 - 64} \times 100 = 4,50 \%$$

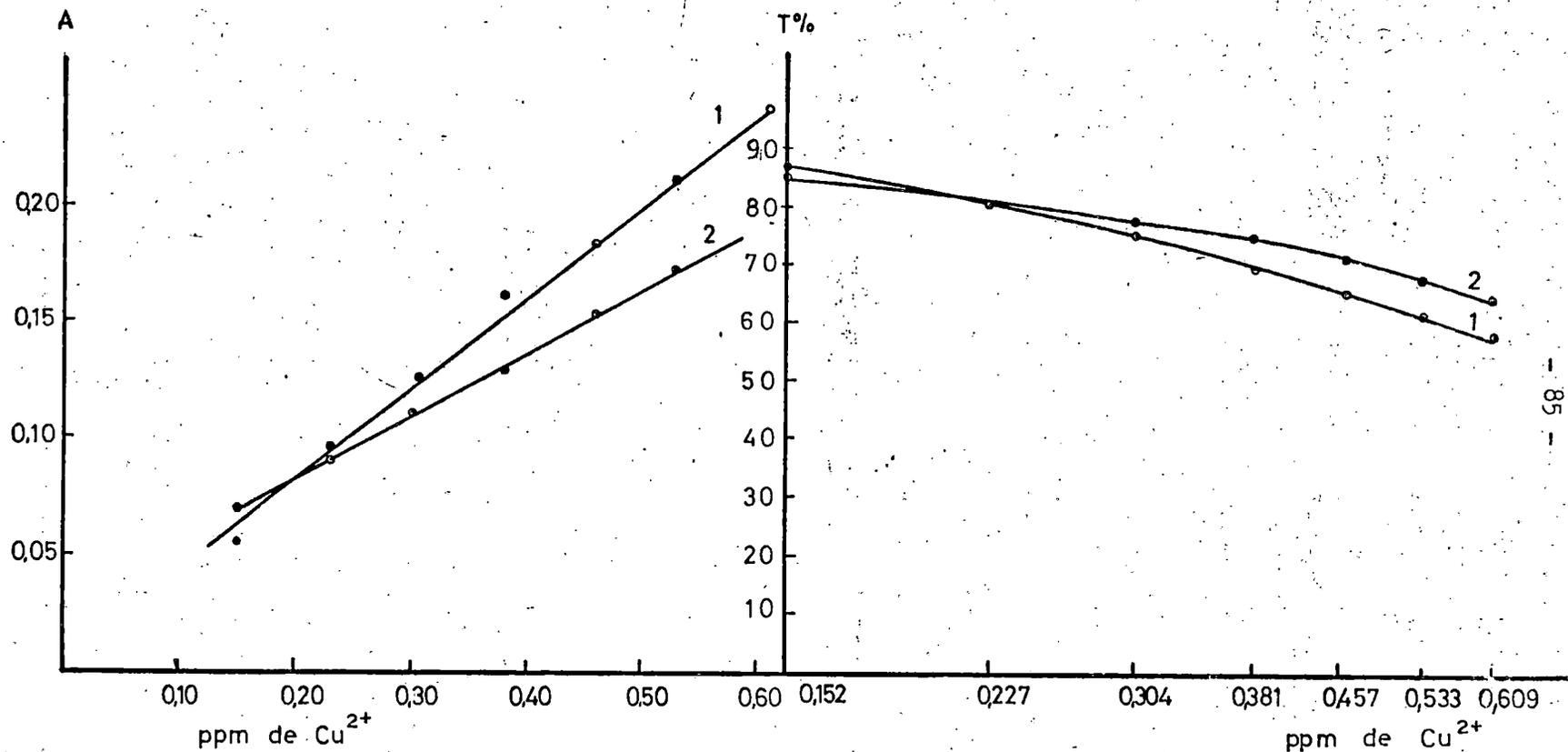


Figura 2.3.5.- 1) Ley de Lambert-Beer y gráfico de Ringbom a pH = 6,70 para el complejo Cu(II)-DMTAMR extraído en alcohol isoamílico.
 2) Ley de Lambert-Beer y gráfico de Ringbom a pH = 5,20 para el complejo Cu(II)-DMTAMR extraído en alcohol isoamílico.

para pH = 5,20

Es decir, que con las condiciones experimentales que se señalan, se obtendrán resultados con errores inferiores al 4-4,5%.

Precisión y seguridad del método.- Para evaluar estos términos se han preparado 10 muestras iguales que contienen 0,152 ppm de Cu(II), cuyo complejo con DMTAMR es extraído según el procedimiento práctico antes señalado, y se han medido las absorbancias de los extractos a 530 nm. Los resultados obtenidos se han agrupado en la Tabla 2.3.8.

De los valores de dicha Tabla se deduce que:

$$v = 23,21 \cdot 10^{-6}$$

$$s = \pm 4,82 \cdot 10^{-3}$$

$$s_m = \pm 1,52 \cdot 10^{-3}$$

$$\% \text{ error} = \pm 1,92$$

$$t_{\text{exp}} = 0,22$$

$$t'_{\text{exp}} = 0,72$$

Al nivel de confianza del 95% y $n-1=9$, $t=2,26$. Por tanto, según los valores anteriores el método no se ve afectado por errores sistemáticos y tiene, además, una precisión suficientemente elevada.

Interferencias. Efecto de la presencia de aniones y cationes extraños.-

Ya hemos dicho que el proceder a efectuar las determinaciones espectrofotométricas de Cu(II) midiendo las absorbancias del complejo DMTAMR-Cu(II) extraído en alcohol isoamílico obedecía a un intento de hacer el método lo más selectivo posible. Por tanto, después de establecer las condiciones experimentales idóneas para realizar las extracciones, hemos estudiado la influencia que puede ejercer otros iones en tales determinaciones.

Al igual que sucedía en medios acuo-metanólicos, los aniones fosfato y fluoruro no originan perturbación alguna, mientras que otros como tartrato, oxalato, citrato y los poliaminopolicarboxilados (AEDT-H_2^{2-} , ADCT-H_2^{2-} , etc) originan serias interferencias.

En cuanto a la presencia de cationes puede observarse en la Tabla 2.3.9 que los iones alcalinos y alcalinotérreos, al igual que antes, no interfieren aún en relaciones muy altas con respecto al Cu(II). El Al(III) ya perturba notablemente en la relación molar 100/1, el Cd(II) que en medios agua-metanol no podía exceder la relación 15/1, ahora puede sobrepasar incluso la 100/1 sin que interfiera, al igual que el Hg(II) y Pd(II) que antes molestaban en cualquier proporción.

Con respecto al Pb(II), Zn(II), Mn(II) y U(VI)

siguen interfiriendo en relaciones similares a las indicadas para los medios acuo-metanólicas. El V(V) puede coexistir con el Cu(II) aún en excesos no superiores a 5/1 con respecto a este último y el Co(II), Fe(II) y Ni(II) continúan interfiriendo en cualquier relación por ser extraído también con alcohol isoamílico sus respectivos quelatos.

T A B L A 2.3.1.

Método de Vosburg-Cooper para la determinación de la estequiometría del complejo DMTAMR-Cu(II) extraído mediante DMTAMR disuelto en alcohol isoamílico.

$$m = \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^{2+} + DMTAMR]} ; [Cu^{2+}] = [DMTAMR] = 10^{-4} M ;$$

$$pH = 5,20$$

$[Cu^{2+}]$ ml	DMTAMR ml	m	A(.) a $\lambda = 500$	A(.) a $\lambda = 530$	A(.) a $\lambda = 560$
0,50	4,50	0,10	0,071	0,071	0,063
1,00	4,00	0,20	0,143	0,167	0,128
1,50	3,50	0,30	0,207	0,257	0,190
2,00	3,00	0,40	0,235	0,298	0,214
2,50	2,50	0,50	0,294	0,388	0,270
3,00	2,00	0,60	0,260	0,320	0,242
3,50	1,50	0,70	0,204	0,234	0,194
4,00	1,00	0,80	0,159	0,175	0,152

(.) Valores corregidos.

T A B L A 2.3.2.

Método de la relación de pendientes para la determinación de la estequiometría del complejo DMTAMR-Cu(II) extraído mediante DMTAMR disuelto en alcohol isoamílico.

pH = 7,00

$$C_{\text{DMTAMR}} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$C_{\text{Cu}^{2+}} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{DMTAMR}]}$	A(.) a $\lambda = 500$	A(.) a $\lambda = 530$	A(.) a $\lambda = 560$
0,20	0,231	0,268	0,236
0,40	0,430	0,525	0,475
0,60	0,624	0,782	0,712
0,80	0,821	1,027	0,942

$\frac{[\text{DMTAMR}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$	A(.) a $\lambda = 500$	A(.) a $\lambda = 530$	A(.) a $\lambda = 560$
0,20	0,200	0,256	0,233
0,40	0,403	0,523	0,484
0,60	0,615	0,799	0,741
0,80	0,808	1,046	0,967

(.) Valores corregidos

T A B L A 2.3.3.

Variación de la absorbancia en función del pH de disoluciones del complejo DMTAMR-Cu(II) extraído mediante DMTAMR disuelto en alcohol isoamílico.

$$C_{\text{DMTAMR}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M} \quad C_{\text{Cu}^{2+}} = 10^{-5} \text{ M} \quad I = 0,10$$

pH	A a $\lambda = 525$	A a $\lambda = 550$	A a $\lambda = 575$
1,50	0,000	0,000	0,000
1,90	0,000	0,000	0,000
1,95	0,000	0,000	0,000
2,50	0,000	0,000	0,000
3,15	0,025	0,040	0,040
3,60	0,070	0,072	0,070
4,05	0,205	0,105	0,101
4,45	0,200	0,142	0,127
4,85	0,200	0,140	0,117
5,05	0,190	0,145	0,116
5,20	0,200	0,145	0,110
5,50	0,200	0,150	0,120
5,90	0,200	0,148	0,123
6,10	0,200	0,145	0,123
6,30	0,200	0,150	0,120
6,60	0,220	0,175	0,150
6,90	0,280	0,210	0,150
7,10	0,317	0,210	0,140

T A B L A 2.3.4.

Variación de la absorbancia en función del pH de disoluciones del complejo DMTAMR-Cu(II) extraído mediante DMTAMR disuelto en alcohol isoamílico.

$$C_{\text{DMTAMR}} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M} \quad C_{\text{Cu}^{2+}} = 10^{-5} \text{ M} \quad I = 0,10$$

pH	A a $\lambda = 525$	A a $\lambda = 550$	A a $\lambda = 575$
1,40	0,000	0,000	0,000
2,45	0,000	0,000	0,000
2,75	0,000	0,000	0,000
3,25	0,000	0,000	0,000
3,45	0,014	0,010	0,011
4,00	0,032	0,030	0,031
4,40	0,081	0,080	0,082
4,60	0,082	0,094	0,096
4,90	0,123	0,124	0,114
5,00	0,124	0,139	0,138
5,25	0,175	0,194	0,167
5,70	0,204	0,234	0,175
6,50	0,234	0,254	0,196
6,60	0,231	0,250	0,192
7,25	0,229	0,250	0,188
7,40	0,230	0,250	0,190
7,90	0,228	0,245	0,178

T A B L A 2.3.5.

Variación de las absorbancias con el pH de disoluciones del complejo DMTAMR-Cu(II) extraído mediante DMTAMR disuelto en alcohol isoamílico.

$$C_{\text{DMTAMR}} = 25 \cdot 10^{-5} \text{ M} \quad C_{\text{Cu}^{2+}} = 10^{-5} \text{ M} \quad I = 0,10$$

pH	A a $\lambda = 525$	A a $\lambda = 550$	A a $\lambda = 575$
1,80	0,000	0,000	0,000
2,35	0,000	0,000	0,000
3,00	0,032	0,009	0,009
3,20	0,050	0,035	0,035
3,70	0,087	0,065	0,069
3,90	0,098	0,088	0,092
4,50	0,134	0,133	0,132
5,10	0,157	0,164	0,134
5,30	0,177	0,180	0,138
5,45	0,179	0,185	0,137
5,80	0,179	0,186	0,142
5,95	0,179	0,180	0,129
6,35	0,185	0,185	0,130
6,75	0,210	0,190	0,150
7,05	0,217	0,215	0,150
7,50	0,316	0,272	0,182

T A B L A 2.3.6.

Ley de Lambert-Beer, datos para el gráfico de Ringbom y absorptividades molares del complejo DMTAMR-Cu(II) extraído mediante DMTAMR disuelto en alcohol isoamílico.

$$C_R = 4 \cdot 10^{-4}; \text{pH} = 5,20$$

$ \text{Cu}^{2+} $ ppm	$\log \text{ppm}$ $ \text{Cu}^{2+} $	T %	A	$\epsilon_{\text{DMTAMR-Cu(II)}}$
0,152	$\bar{1},181$	85,0	0,070	29.200
0,227	$\bar{1},356$	81,0	0,091	25.300
0,304	$\bar{1},482$	77,5	0,110	22.900
0,381	$\bar{1},580$	74,5	0,127	21.200
0,457	$\bar{1},659$	70,5	0,151	21,000
0,533	$\bar{1},726$	67,2	0,172	20.500
0,609	$\bar{1},784$	64,2	0,192	20.000

T A B L A 2.3.7.

Ley de Lambert-Beer, datos para el gráfico de Ring-
bom y absortividades molares del complejo DMTAMR-
-Cu(II) extraído mediante DMTAMR disuelto en al -
cohol isoamílico.

$C_R = 4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ $\text{pH} = 6,70$

$ \text{Cu}^{2+} \text{ ppm}$	$\log \frac{\text{ppm}}{ \text{Cu}^{2+} }$	T %	A	$\epsilon_{\text{DMTAMR-Cu(II)}}$
0,152	$\bar{1},181$	87,1	0,056	23.300
0,227	$\bar{1},356$	80,3	0,095	26.400
0,304	$\bar{1},482$	75,3	0,123	25.600
0,381	$\bar{1},580$	69,2	0,160	26.700
0,457	$\bar{1},659$	65,3	0,185	25.700
0,533	$\bar{1},726$	61,6	0,210	25.000
0,609	$\bar{1},784$	57,5	0,240	25.000

T A B L A 2.3.8.

Reproductibilidad de la determinación espectrofotométrica de Cu(II) después de la extracción de su que lato con DMTAMR.

$$|\text{Cu}^{2+}| = 0,152 \text{ ppm} ; \quad \text{pH} = 5,20$$

$A_i \cdot 10^3$	$(A_i - \bar{A}) \cdot 10^3$	$(A_i - \bar{A})^2 \cdot 10^6$
180	+ 1,1	1,21
175	- 3,9	15,21
177	- 1,9	3,61
185	+ 6,1	37,21
180	+ 1,1	1,21
175	- 3,9	15,21
184	+ 5,1	26,01
186	+ 7,1	50,41
174	- 4,9	24,01
173	- 5,9	34,81

T A B L A 2.3.9.

Determinaciones espectrofotométricas de Cu(II) mediante la extracción con DMTAMR disuelto en alcohol isoamílico en presencia de diferentes iones interferentes.

[Cu(II)] puesto = 0,10 micromoles/25ml; pH=5,20

Interferencias	micromoles de ión/25ml	Cu(II) hallado ppm	E. relativo aprox. %
Ba(II)	30	0,254	0,00
	50	0,252	-0,80
Ca(II)	30	0,254	0,00
	50	0,254	0,00
Sr(II)	30	0,254	0,00
	50	0,256	+0,80
Mg(II)	30	0,253	-0,40
	50	0,257	+1,20
Al(III)	5	0,254	0,00
	10	0,275	+8,26
Pb(II)	0,50	0,254	0,00
	1,00	0,252	-0,80
Zn(II)	0,20	0,258	+1,63
	0,50	0,265	+4,33

TABLA 2.3.9. (Continuación)

Interferencias	micromoles de ión/25ml	Cu(II) hallado ppm	E. relativo aprox. %
Mn(II)	0,10	0,254	0,00
	0,20	0,270	+6,30
U(VI)	1	0,254	0,00
	1,50	0,265	+4,30
Cd(II)	5	0,254	0,00
	10	0,256	+0,80
V(V)	0,50	0,254	0,00
	0,75	0,292	+15,00
Hg(II)	0,50	0,254	0,00
	1,00	0,257	+1,20
Pd(II)	0,50	0,254	0,00
	1,00	0,258	+1,60
Fe(III), Co(II), Ni(II)			Interfieren
Fluoruro	50	0,256	+0,80
	100	0,253	-0,40
Fosfato	50	0,254	0,00
	100	0,252	-0,80
Tartrato, Oxalato, Citrato AEDT-H ₂ ²⁻ , ADCT-H ₂ ²⁻			Interfieren

2.4.- PARTE EXPERIMENTAL.

2.4.1.- Aparatos utilizados.-

-Espectrofotómetro Beckman mod. 25 equipado con registrador automático y cubetas de cuarzo de 1 cm de espesor.

-Espectrofotómetro Beckman DB equipado con cubetas de cuarzo de 1 y 4 cm de espesor.

Potenciómetro Radiometer pH-29 equipado con electrodo doble de vidrio y calomelanos saturados. Fué calibrado con disoluciones reguladoras de la casa Radiometer de distintos valores de pH a 20° C.

2.4.2.- Reactivos y disoluciones empleadas.-

Disoluciones de 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol $10^{-3}M$ y $10^{-4}M$ en metanol.-

La disolución $10^{-3}M$ se prepara por pesada de 26,3 mg del reactivo obtenido y purificado como se ha descrito (1), se disuelven en metanol y se llevan a 100 ml, en matraz aforado, con el mismo disolvente. La disolución $10^{-4}M$ se prepara por dilución conveniente de la $10^{-3}M$, en metanol.

Disoluciones de DMTAMR $10^{-3}M$, $5 \cdot 10^{-4}M$ y $10^{-4}M$ en alcohol isoamílico.- La $10^{-3}M$ se prepara por pesa

da de 26,3 mg del reactivo obtenido y purificado como ya se ha descrito (1), que una vez disueltos en alcohol isoamílico se llevan a 100 ml, en matraz aforado, con el mismo disolvente. Las restantes disoluciones se preparan por dilución exacta, en alcohol isoamílico, de la 10^{-3} M.

Disoluciones de Cu(II) M/20 a M/100000.-

La disolución M/20 se preparó por pesada de 6,242g de $\text{SO}_4\text{Cu}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, que se disuelven en agua y se llevan a 500 ml en matraz aforado. Por dilución exacta de ésta se obtiene la M/100 que se valora complejo métricamente con disolución contrastada de AEDT- H_2 - Na_2 de concentración similar, usando PAN como indicador. (70).

Las restantes disoluciones se preparan por dilución adecuada de las anteriores.

Disoluciones M/10 a M/10000 de iones metálicos.-

Por pesada directa y disolución de las respectivas sales en volumen adecuado de agua desionizada se han preparado disoluciones M/10 de los siguientes iones metálicos: Ca(II), Ba(II), Sr(II), Mg(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cd(II), Zn(II), Pb(II), Hg(II), Al(III), a partir de sus nitratos, Mn(II) como sulfato, Pd(II) de su cloruro y V(V) como metavanado sódico.

Las disoluciones correspondientes a los cationes hidrolizables se han preparado en un medio ácido adecuado. Las disoluciones menos concentradas se han obtenido diluyendo convenientemente la M/10.

Disoluciones M/10 a M/10000 de aniones.-

Las disoluciones M/10 de los aniones oxalato, tartrato, citrato, fluoruro, fosfato, etilenodiamino, tetraacetato y diaminociclohexanotetraacetato se han preparado por pesada directa de sus sales sódicas, disolución de las mismas en agua desionizada y enrase a volumen adecuado, en matraz aforado. Por diluciones convenientes de las M/10 se han preparado las disoluciones más diluidas.

Disolución de ClO_4Na 1 M.-

El ClO_4Na se ha preparado por reacción entre Na_2CO_3 (Merck pa) y ácido perclórico (Merck pa) según el método descrito por Biedermann (71). La disolución obtenida resultó ser 7,0M en perclorato sódico. A partir de esta se preparó la disolución 1M.

Disoluciones de ClO_4H y de NaOH 1M, 0,10M y 0,01M.-

Se preparan por dilución del ácido concentrado o por pesada del hidróxido y disolución en agua.

Se utilizan para conseguir los pH adecuados en la realización de los espectros de absorción y en las curvas absorbancia-pH.

Disolución reguladora ftalato-ClH de pH=3,90.

Fué preparada según Clarky Lubs. (72).

Disoluciones reguladoras acetato sódico-ácido acético de pH=4,80 y 5,20.-

Se prepara la primera de pH=4,80 mezclando volúmenes iguales de disoluciones 1M de $\text{CH}_3\text{-COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y 1 M de CH_3COOH (p.e = 1,05, 99-100%).-Para la segunda se pesan 200 g de la sal, se disuelven en pequeño volumen de agua y se añaden 26,5 ml de ácido acético enrasando luego a 500 ml con agua desionizada.

Disoluciones reguladoras hexametilentetraamina- NO_3H de pH = 6,70 y 7,00.-

Se preparó una disolución de urotropina al 20% en agua y se le añadieron primeramente gotas de ácido nítrico concentrado y luego diluido, hasta obtener potenciométricamente el pH deseado.

Disolución reguladora amoniaco-nitrato amónico de pH = 8,60.-

Fué preparada mediante disolución en agua de sionizada de 32 g de NO_3NH_4 a los que se añaden 7,4ml

de NH_3 (p.e = 0,95; 25%) y se afora a 1000 ml con agua desionizada.

2.4.3.- Técnicas operativas.

Espectros de absorción.- Los espectros de absorción agrupados en las Figuras 2.1.1 y 2.1.2. se han realizado preparando en matraces de 25 ml una serie de disoluciones que contienen 2,5 ml de $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 10^{-4}\text{M}$ o 2 ml de $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 10^{-2}\text{M}$, respectivamente, 5 ml de DMTAMR 10^{-4}M , 5 ml de metanol, 2,5 ml de ClO_4Na 1M y gotas de ClO_4H o de NaOH para conseguir el pH deseado que se mide potenciométricamente.

La Figura 2.3.1. representa los espectros del complejo DMTAMR-Cu(II) extraído en alcohol isoamílico a diferentes pH conseguidos por adición de NaOH o ClO_4H utilizando 5 ml de disolución de DMTAMR 10^{-3}M en alcohol isoamílico y 2 ml de Cu(II) 10^{-4}M . Se agita vigorosamente durante 5 minutos, se espera a que las fases se separen perfectamente y se lleva al espectrofotómetro una porción de la fase orgánica, utilizando como blanco el reactivo. Los pH se miden en la fase acuosa resultante de la extracción.

Estequiometrías.- La estequiometría de los

complejos Cu(II)-DMTAMR en medios agua metanol se ha determinado siguiendo los métodos de Vosburgh-Cooper(62) y de Yoe y Jones (64).

Para el método de Vosburgh-Cooper, se preparan una serie de matraces aforados de 25 ml con disoluciones que contienen volúmenes variables de DMTAMR 10^{-4} M, de Cu(II) de igual concentración, de forma que la suma de las concentraciones sea en to dos los casos constante, los ml de metanol necesarios para que junto con el volumen del colorante usado completen 10 ml, 2,5 ml de la disolución reguladora adecuada y agua desionizada hasta completar los 25 ml.

Al aplicar el método de Yoe y Jones se ha operado de forma similar al caso anterior, pero ha ciendo que permanezca constante e igual a $2 \cdot 10^{-5}$ M, la concentración de DMTAMR y añadiendo cantidades crecientes de Cu(II) hasta exceso.

Los resultados obtenidos al utilizar ambos métodos se hallan representados en las Figuras 2.1.3 -2.1.5 que se han construido con los datos agrupados en las tablas 2.1.1 - 2.1.3.

Para determinar la estequiometría del complejo extraído en alcohol isoamílico, se han seguido los métodos de Vosburgh-Cooper y de la relación de

pendientes.

En el caso del método de Vosburgh-Cooper se opera de la siguiente manera: Se introducen en el embudo de decantación volúmenes variables de disoluciones de DMTAMR en alcohol isoamílico y de Cu(II) en agua, ambos de concentración $10^{-4}M$, de forma que la suma de las concentraciones de las dos especies se en todos los casos constante, 1 ml de disolución reguladora adecuada y se completan los volúmenes de las fases orgánicas y acuosa de manera que la relación de fases sea 1/1.

A continuación se procede a una agitación enérgica del conjunto durante 2min. dejándolo reposar hasta separación de fases. Seguidamente se separa la capa orgánica aforándola a 10 ml con alcohol isoamílico y se realizan las medidas de absorbancia a diferentes longitudes de onda empleando como referencia el disolvente.

Con el método de las pendientes el procedimiento es como sigue: Para el tramo con exceso de ligando se introducen en el embudo de decantación 5 ml de DMTAMR $10^{-4}M$ disueltos en alcohol isoamílico y cantidades variables de Cu(II) de la misma concentración de modo que este quede en defecto, 1 ml de hexa metilentetraamina NO_3H de pH = 7,00 y la cantidad de agua desionizada necesaria para que la relación en tre fases sea 1/1. Se agita el conjunto durante 2 min

y se espera la separación de fases. Separada la capa orgánica se procede a su aforado en matraces de 10ml con alcohol isoamílico.

Para el otro tramo de pendiente con exceso de catión se opera de forma igual salvo que ahora se ponen 5 ml de $\text{Cu(II)} 10^{-4}\text{M}$ y cantidades variables de DMTAMR de modo que el reactivo quede en defecto, 1ml de reguladora hexametilentetraamina- NO_3H y alcohol isoamílico. Se agita el conjunto durante 2 minutos y una vez separadas las fases la porción orgánica es aforada en matraz de 10 ml con alcohol isoamílico. Las medidas de absorbancia se realizan utilizando alcohol isoamílico como blanco.

Los resultados obtenidos al aplicar ambos métodos para la determinación de la estequiometría del complejo DMTAMR-Cu extraído mediante DMTAMR disuelto en alcohol isoamílico se encuentran representados en las Fig 2.3.2 y 2.3.3 que se han construido con los datos de las tablas 2.3.1. y 2.3.2.

Curvas absorbancia-pH.-

Las curvas representadas en la Figura 2.1.6. muestran la variación de las absorbancias con el pH en una serie de disoluciones preparadas en matraces aforados de 25 ml que contienen 5 ml de disolución metanólica 10^{-4}M de DMTAMR, 2,5 ó 5 ml de $\text{Cu(II)}10^{-2}\text{M}$

5 ml de metanol, 2,5 ml de ClO_4Na 1M, gotas de ClO_4H ó de NaOH para conseguir los diversos pH y agua desionizada hasta enrasar el matraz. Los pH fueron medidos potenciométricamente y las absorbancias se leyeron a 550 y 580 nm. Los valores de ambos se hallan agrupados en las tablas 2.1.4. y 2.1.5.

En la figura 2.3.4 se han representado las curvas correspondientes al quelato extraído en alcohol isoamílico con disoluciones en que la relación ligando/ión metálico es 5/1, 25/1 ó 50/1.

Para su realización se introducen en el embudo de decantación 5 ml del colorante disuelto en alcohol isoamílico de concentraciones 10^{-3}M , $5 \cdot 10^{-4}\text{M}$, y 10^{-4}M respectivamente, 1 ml de Cu(II) 10^{-4}M , 0,50 de ClO_4Na M, unas gotas de ClO_4H ó NaOH para conseguir el pH adecuado y por último se completa la fase acuosa hasta 5 ml con agua desionizada para conseguir que siempre la relación de fase orgánica a fase acuosa sea 1/1. Se agita vigorosamente durante 2 minutos en el embudo de decantación toda esta mezcla dejándola a continuación reposar el tiempo necesario para conseguir una completa separación de fases.

Una vez realizada la extracción se realiza la medida del pH de la capa acuosa, enrasándose la capa orgánica en matraces de 10 ml con alcohol isoamílico. Las medidas de las absorbancias se realizan

utilizando como blanco una disolución de reactivo en alcohol isoamílico igual a la utilizada para efectuar las extracciones.

2.4.4.- Procedimientos para las determinaciones espectrofotométricas de Cu(II) con DMTAMR.-

Procedimiento para la determinación espectrofotométrica directa de Cu(II) con DMTAMR.

Muestras con contenidos en Cu(II) entre 0,025 ppm a 0,228 ppm pueden ser valoradas espectrofotométricamente con 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metilresorcinol, siguiendo el procedimiento que a continuación se describe:

Se contruye en primer lugar una curva de calibrado. Para ello se toman con una pipeta una serie de muestras con concentraciones de Cu(II) perfectamente conocidas, comprendidas dentro del intervalo antes señalado, se colocan en matraces aforados de 25 ml, se añaden a cada uno 3 ml de disolución reguladora de pH= 5,20, 2,5 ml de ClO_4Na 1 M, 8 ml de DMTAMR 10^{-4} M y por último 2 ml de metanol, enrasándose con agua desionizada. Las absorbancias leídas a 550 nm frente a un blanco preparado de igual forma que las anteriores disoluciones pero sin ión metálico, se representan en ordenadas y las ppm de cobre en abcisas.

Cónstruida la curva de calibrado se procede a realizar las determinaciones espectrofotométricas de las muestras problemas, con los mismos reactivos y de igual forma a la descrita en la construcción de la curva anterior.

Los resultados obtenidos al realizar estas experiencias se hallan agrupados en la Figura 2.2.1. y en la Tabla 2.2.1.

Procedimiento para la determinación espectro
fotométrica directa de Cu(II) con DMTAMR en presen -
cia de iones interferentes.-

Todos los ensayos se han realizado de la siguiente manera: En matraces aforados de 25 ml se coloca un volumen de disolución patrón de Cu(II) de forma que tras diluir y enrasar su concentración sea constante e igual a 0,152 ppm, se añaden volúmenes variables del catión o anión cuya interferencia se estudia, 3 ml de disolución reguladora de pH= 5,20, 8 ml de disolución metanólica de DMTAMR 10^{-4} M, 2ml de metanol, volúmenes adecuados de NaClO_4 1 M para ajustar la fuerza iónica a 0,10 M y se afora a 25 ml.

A continuación se leen a 550 nm las absorbancias de las disoluciones así preparadas frente a blancos preparados de igual forma que la anterior pe

ro en ausencia de Cu(II) y del ión interferente.

La cantidad de Cu(II) se determina en cada caso sobre la curva de calibrado antes construida.

Los datos referentes a estas determinaciones se encuentran agrupados en la Tabla 2.2.3.

Procedimiento para la determinación espectrofotométrica de Cu(II) mediante extracción con DMTAMR disuelto en alcohol isoamílico.-

Muestras conteniendo entre 0,152 ppm y 0,619 ppm de Cu(II) pueden ser determinadas espectrofotométricamente mediante extracción del quelato Cu(II)-DMTAMR en alcohol isoamílico siguiendo el procedimiento que a continuación se describe:

Se construye en primer lugar una curva de calibrado. Para lo cual se miden una serie de muestras con concentraciones de Cu(II) perfectamente conocidas, comprendidas dentro del intervalo de concentraciones antes señalado, se colocan en un embudo de decantación y se añaden a cada uno, 5 ml de DMTAMR $5 \cdot 10^{-4} M$, 1 ml de disolución reguladora hexametileno-tetraamina- NO_3H ó acetato sódico-ácido acético, 0,5 ml de ClO_4Na 1 M, completándose la fase acuosa para que la relación entre ambas fases sea 1/1. Agitamos el conjunto 2 minutos y se espera hasta separación de ambas capas. La fase orgánica se deposita en un ma -

traz de 25 ml, se repite esta operación tres veces, más y por último las porciones orgánicas se aforan con alcohol isoamílico.

Las absorbancias leídas a 530 nm frente a una disolución en blanco, preparada de igual forma que las anteriores pero sin ión metálico, se representan en ordenadas y las ppm de Cu(II) en abscisas.

Los datos referentes a estas experiencias se encuentran agrupados en las Tablas 2.3.6. y 2.3.7 realizándose su representación en la Figura 2.3.5.

Procedimiento para la determinación espectrofotométrica de Cu(II) mediante la extracción con DMTAMR disuelto en alcohol isoamílico en presencia de iones interferentes.-

Los ensayos se han realizado del siguiente modo: En un embudo de decantación se coloca un volumen de una disolución patrón de Cu(II), 1 ml de reguladora adecuada, 0,5 ml de ClO_4Na 1M y concentraciones variables del catión ó anión cuya interferencia se estudia. Si es necesario este volumen se completa con agua hasta 5 ml para que la relación entre fases sea 1/1. Añadimos entonces 5 ml de DMTAMR disuelto en alcohol isoamílico $5 \cdot 10^{-4}$ M, procedemos a una agitación enérgica del conjunto durante 2 minutos y de-

jamos reposar hasta separación de fases. La extracción la repetimos tres veces con igual cantidad de colorante y las porciones orgánicas reunidas se llevan a 25 ml en matraz aforado con alcohol isoamílico.

Las absorbancias son leídas a $\lambda = 530$ nm frente a una disolución en blanco preparada de igual forma pero en ausencia de cobre y del ión interferente. La cantidad de cobre en la muestra se determina sobre la curva de calibrado antes preparada.

Los datos de estos ensayos se encuentra agrupados en la Figura 2.3.9.

2.4.5.- Evaluación estadística de los resultados.

Se han realizado 10 determinaciones tomando muestras iguales que contienen 0,152 ppm de Cu(II) para el caso del complejo estudiado en agua-metanol ó 0,152 ppm para el complejo de Cu(II) extraído mediante DMTAMR disuelto en alcohol isoamílico.

Se han seguido las técnicas recomendadas anteriormente.

A los resultados obtenidos se les ha aplicado el método estadístico. En las tablas 2.2.2. y 2.3.8. están reseñados los resultados de cada una de estas series.

En cada una de las series se obtiene el valor medio de los resultados obtenidos $\bar{x} = x/n$ siendo x el resultado de cada experiencia aislada y n el número total de experiencias (diez en nuestro caso).

De los valores de las diferentes $x - \bar{x}$, que en unos casos serán positivas y en otros negativas puede calcularse la varianza v y a partir de ella la desviación standard.

como es conocido:

$$v = \frac{(x - \bar{x})^2}{n-1} \text{ y la desviación standard}$$

$$s = \pm \sqrt{v}$$

y la desviación standard media

$$s_m = \pm \sqrt{s/n}$$

Si tomamos un nivel de confianza del 95% y $n-1$ grados de libertad, se encuentra en las tablas de Fischer $t=2,26$ para $P=0,05$ y $n-1=9$.

De esta forma puede calcularse el error relativo de la media

$$\% \text{ error} = \pm 100 s_m t \sqrt{x}$$

Calcularemos a continuación el valor de t_{exp} y t'_{exp} .

$$t_{\text{exp}} = \frac{x - \bar{x}}{s}$$

Un valor de t_{exp} menor que la t de Student

indica que el método es correcto.

A continuación se calcula t'_{exp} .

$$t'_{exp} = x - \bar{x} / s_m$$

Un valor de t'_{exp} menor que la t de Student indica que el método no presenta error sistemático.

CAPITULO 3

ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DE LA REACCION ENTRE EL VANADIO Y EL DMTAMR. APLICACIONES ANALITICAS.

Entre los diversos complejos coloreados que el 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol origina con los iones inorgánicos, la reacción con el V(V) es una de las más sensibles, 5 ppm a $\text{pH} \approx 5$ (1). Por ello nos pareció de gran interés analítico estudiar con profundida este proceso y tratar de establecer las condiciones experimentales idóneas para su aplicación a la determinación espectrofotométrica de vanadio en diferentes tipos de muestras.

Hemos mostrado con anterioridad (23), que el DMTAMR es un reactivo de iones metálicos, muy sensible pero que carece de selectividad, debido a ello nos interesó desde el principio encontrar la forma de enmasca - rar el mayor número posible de cationes que por producir reacciones coloreadas con el DMTAMR interferían en la determinación espectrofotométrica de vanadio. En este sentido, se pensó en el empleo del complejante auxiliar 1-2-diaminociclohexanotetraacetato dihidrógeno disódico ($\text{ADCT-H}_2\text{-Na}_2$), cuyo anión, como es conocido, forma que- lones muy estables con la mayor parte de los cationes (incluso con constantes de estabilidad varios ordenes superiores a los correspondientes complejos con el que- lante, más comunmente empleado AEDT-H_2^{2-}), pero muy lá - bil con V(V) (la constante de estabilidad del quelón ADCT-V(V) es incluso inferior a la no alta del AEDT-V(V)). Hecho ya observado y aplicado polarográfica y colorimé- tricamente por Budevsky y Johnova (73).

En efecto, procediendo dentro de un intervalo de pH adecuado y con el empleo del ligando ADCT-H_2^{2-} como complejante auxiliar se ha conseguido un procedimiento espectrofotométrico suficientemente sensible y bastante selectivo para la determinación de V(V) con DMTAMR.

Por otra parte, según es sabido, el V(V) se encuentra en disoluciones muy alcalinas como VO_3^- ó VO_4^{3-} pero al disminuir el pH se transforma en parte en especies iónicas polímeras, de las que los decavanadatos son las más representativas. La proporción en la que se encuentran estos polímeros depende del pH y de la concentración de V(V) (76). Hemos observado experimentalmente que, especialmente en medios poco ácidos, se obtienen menores valores de las absorbancias para el complejo formado entre el V(V) y el DMTAMR, cuando las disoluciones de vanadio (V) se encuentran polimerizadas. Lo fué también demostrado por Doadrio y Díaz (76) con los quelatos de V(V) con naranja de xilenol y con el piridilazoresorcinol (PAR).

Teniendo en cuenta este hecho y para determinar su efecto cuantitativo se ha procedido con disoluciones de vanadatos sódico y amónico polimerizadas y sometién-dolas previamente a una despolimerización (76).

Los estudios realizados y presentados en este Capítulo comprenden: espectros de absorción, en distintas

condiciones experimentales, de diferentes mezclas de V(V)-DMTAMR; determinación de la estequiometría de los complejos formados; curvas que muestran las variaciones de la absorbancia con el pH y cálculo de las constantes de formación de los distintos quelatos obtenidos. Estas investigaciones nos han servido de base para fijar las condiciones experimentales óptimas para realizar la determinación espectrofotométrica con DMTAMR de V(V). Se aportan el tiempo necesario para la formación del complejo; relaciones $C_{V(V)}/C_{DMTAMR}$ convenientes, intervalo de concentraciones en que se cumple la ley de Beer, estudio de interferencias, exactitud y precisión del método. El procedimiento propuesto se aplica para la determinación de vanadio en aceros especiales.

La última parte del Capítulo incluye estudios espectrofotométricos destinados a explicar las reacciones originadas entre el vanadio en su grado de oxidación IV y el 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol.

3.1.- ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DE LA REACCION ENTRE EL V(V) Y EL 4-(4,5-DIMETIL-2-TIAZOLILAZO)-2-METIL-RESORCINOL.

El V(V) reacciona con el 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol produciendo coloraciones azules entre pH 3-7 y rojo carmín en el intervalo de 7-9.

En este apartado hemos incluido las experiencias orientadas a explicar los equilibrios que se producen en la formación de aquellas especies coloreadas, estableciendo la influencia que pueda ejercer en los mismos el empleo de sales sódicas o amónicas del anión vanadato en disoluciones polimerizadas y despolimerizadas.

Debido a la escasa solubilidad del DMTAMR en agua especialmente en medios ligeramente ácidos, hemos operado siempre con disoluciones al 40% en metanol.

Espectros de absorción.- La Figura 3.1.1. representa espectros de absorción del DMTAMR-V(V), a varios pH, en los que la relación de vanadato sódico a ligando es 10/1.

Las curvas 1 y 2 de la citada Figura presentan, para $\text{pH} < 2,30$, una banda de absorción a 575-590 nm, que parece indicar la formación de una pequeña concentración de una especie compleja. A estos pH se observa también un máximo a 475 nm que corresponde al reactivo libre(23).

A medida que se aumenta el pH se señala a 580 nm un máximo de absorción cuya A va aumentando hasta pH=6,50, simultaneamente disminuyendo la absorbancia correspondiente al máximo de 475 nm. A pH superiores a 6,50 comienza a disminuir la absorbancia del máximo de 580 nm y a pH 10 sólo se observa un máximo a 500 nm que corresponde al del reactivo libre en medios alcalinos.

La Figura 3.1.2. representa espectros de absorción, realizados a diferentes pH con disoluciones en que la relación DMTAMR / V(V) es 5/1, es decir, en exceso de ligando. Debido a la gran absorción que presenta el colorante ahora en exceso, se ha utilizado como blanco una disolución de DMTAMR.

En la citada Figura, para pH comprendidos entre 3 y 6,5 (curvas 1-4), se observa un máximo de absorción a 585 nm, cuya absorbancia aumenta al hacerlo el pH. Sin embargo, al pasar a medios alcalinos (curvas 5 y 6) éste máximo va disminuyendo sus absorbancias y además sufre un ligero desplazamiento batocrómico hasta 590-595 nm.

Se han realizado también espectros de absorción similares a los anteriores, es decir, con diferentes relaciones DMTAMR/V(V) pero con disoluciones de vanadato amónico, polimerizadas y despolimerizadas. Observándose que la situación de los máximos de absorción a los mis-

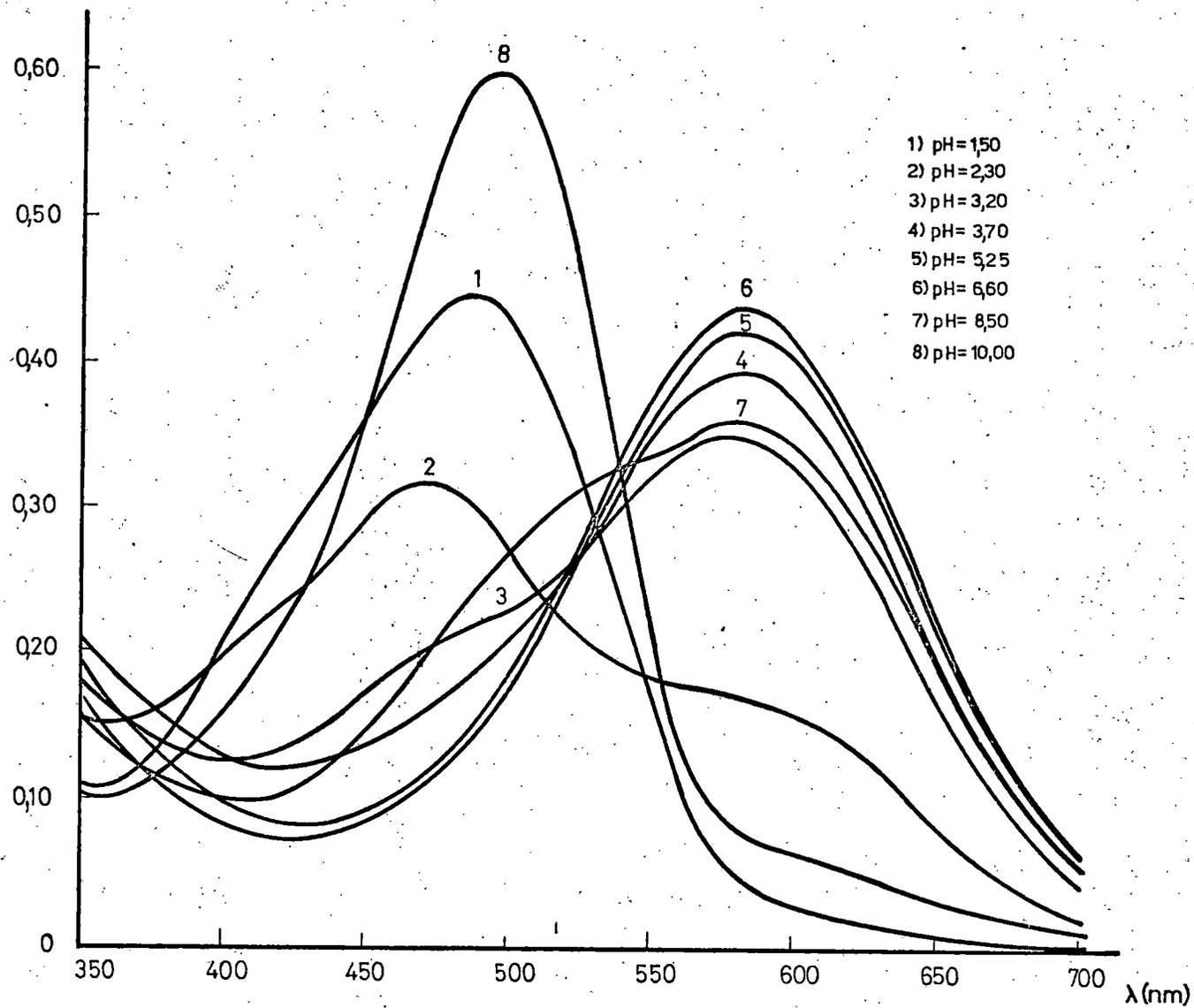


Figura 3.1.1.- Espectros de absorción del complejo DMTAMR-V(V)
 a diversos pH. $C_R = 2 \cdot 10^{-5} M$ y $C_M = 2 \cdot 10^{-4} M$.

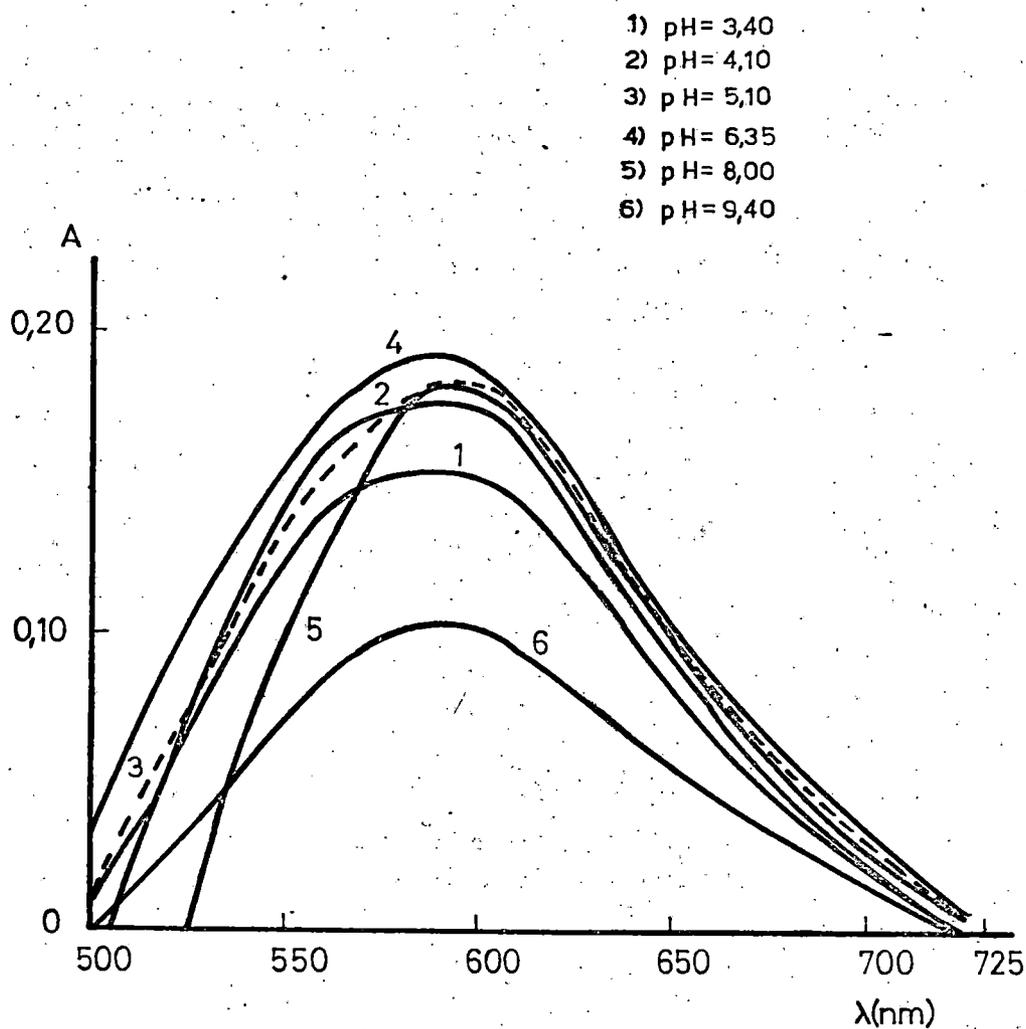


Figura 3.1.2.- Espectros de absorción a diferentes pH de disoluciones que contienen $|\text{DMTAMR}| = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ y $|\text{V(V)}| = 8 \cdot 10^{-6} \text{ M}$.

mos intervalos de pH que en las experiencias efectuadas con VO_3Na coinciden en todos los casos.

De la interpretación global de todas las curvas espectrales efectuadas se deduce que el DMTAMR origina con el V(V) una sola especie, de color azul, la cual presenta su máxima absorción a 580-590 nm y es estable a pH 4-7,00. Al aumentar o disminuir la acidez del medio se produce progresivamente la disociación de este complejo azul.

Estequiometría de la especie compleja.- Para la determinación de la estequiometría del compuesto que se origina entre el V(V) y el DMTAMR, se han aplicado los métodos espectrofotométricos de Vosburgh-Cooper (62), Yoe y Jones (64) y de relación de pendientes.

El método de Vosburgh-Cooper se ha aplicado a disoluciones con volúmenes variables y crecientes de 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol 5.10^{-5}M y de VO_3NH_4 de concentración 5.10^{-5}M , se ha procedido a pH 5,20 y medido las absorbancias a 580 nm. Los resultados obtenidos al utilizar disoluciones polimerizadas y despolimerizadas de VO_3NH_4 , se han agrupado en la Tabla 3.1.1. y en la Figura 3.1.3, en esta se observa que la estequiometría del complejo DMTAMR-V(V) es la 1:1. Idénticos resultados se obtienen al operar con disoluciones despolimerizadas de VO_3Na 10^{-4}M y de DMTAMR 10^{-4}M a pH

5,20 y 7,00, o con disoluciones $5 \cdot 10^{-5} \text{M}$ de DMTAMR y VO_3Na a pH 7,00, según se deduce de la Figura 3.1.4. construida con los datos agrupados en la Tabla 3.1.2.

Asimismo se ha utilizado el método de Yoe y Jones o de la relación molar. En las disoluciones preparadas pH 5,20, manteniendo constante e igual a 10^{-5}M la concentración de colorante y variando la de ión metálico, las absorbancias se han tomado a 580 nm. Los datos obtenidos se han agrupado en la Tabla 3.1.3., hallándose representados en la Figura 3.1.5. En la Tabla 3.1.4. y Figura 3.1.6 se tienen los resultados correspondientes a disoluciones preparadas de igual forma que las anteriores, a pH 5,20 y 7,00 a partir de VO_3Na despolimerizado. En ambos casos y a los pH ensayados se encuentra que el DMTAMR y el V(V) reaccionan a la relación molar 1:1.

Según el método de la relación pendientes (77) se ha preparado una serie de disoluciones con concentraciones constantes de V(V), a partir de VO_3NH_4 polimerizado o despolimerizado y de VO_3Na despolimerizado. Al ir añadiendo concentraciones crecientes de DMTAMR se tiene que las absorbancias medidas deben variar linealmente con la concentración de ligando adicionado.

De igual forma se preparan otras disoluciones con concentraciones de DMTAMR fija y se hacen variar la de V(V), siendo ahora las absorbancias proporcionales a la concentración de ión metálico. La relación entre las pendientes de ambas rectas coincide con la razón a la

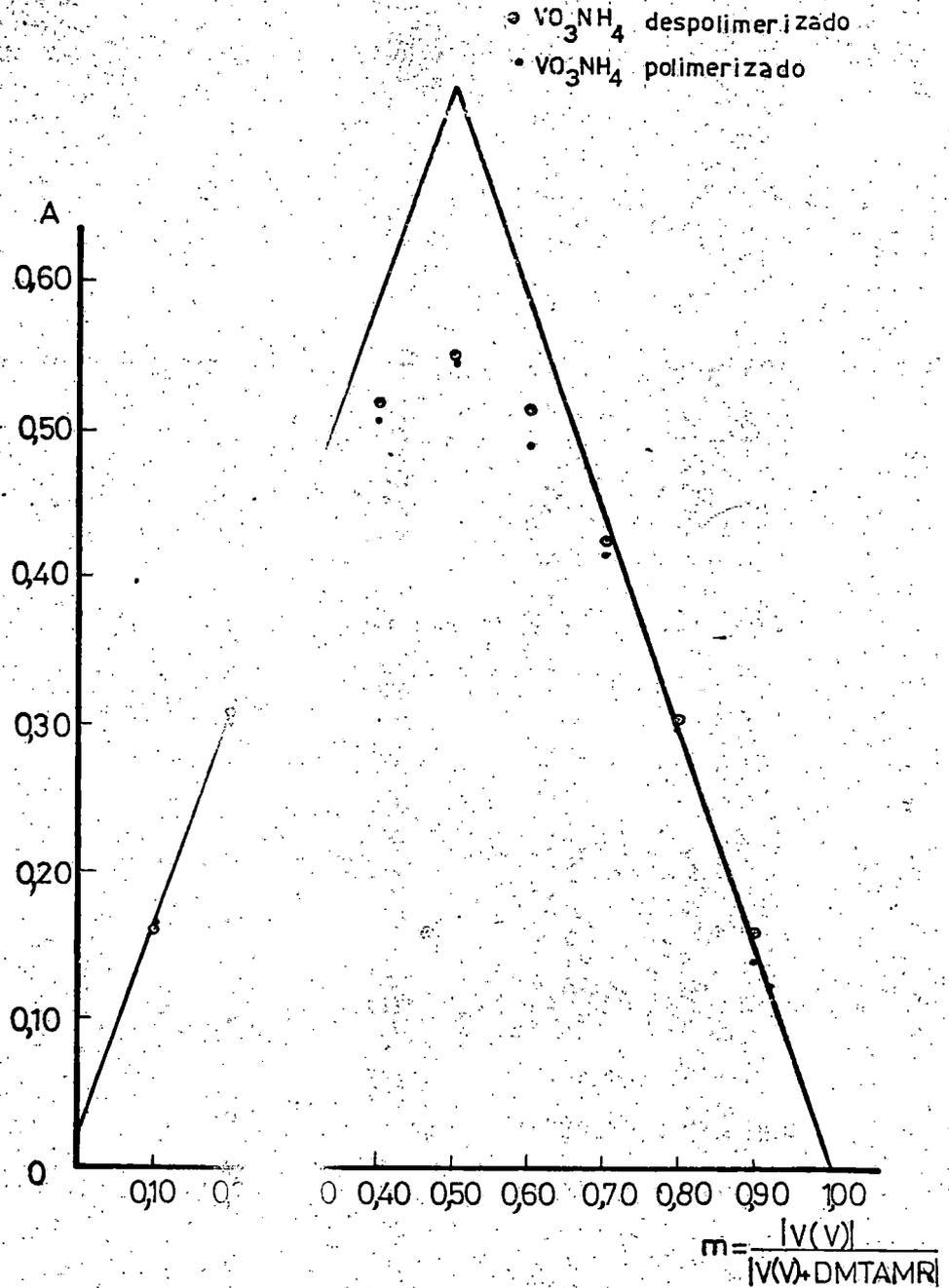


Figura 3.1.3.-

Método
 molar
 de
 Vanadato
 amoniacal
 y DMTAMR.

Vosburgh-Cooper para deter-
 minar la estequiometría del complejo
 (V), utilizando vanadato amoniacal
 polimerizado y despolimerizado a
 pH = 5,20.

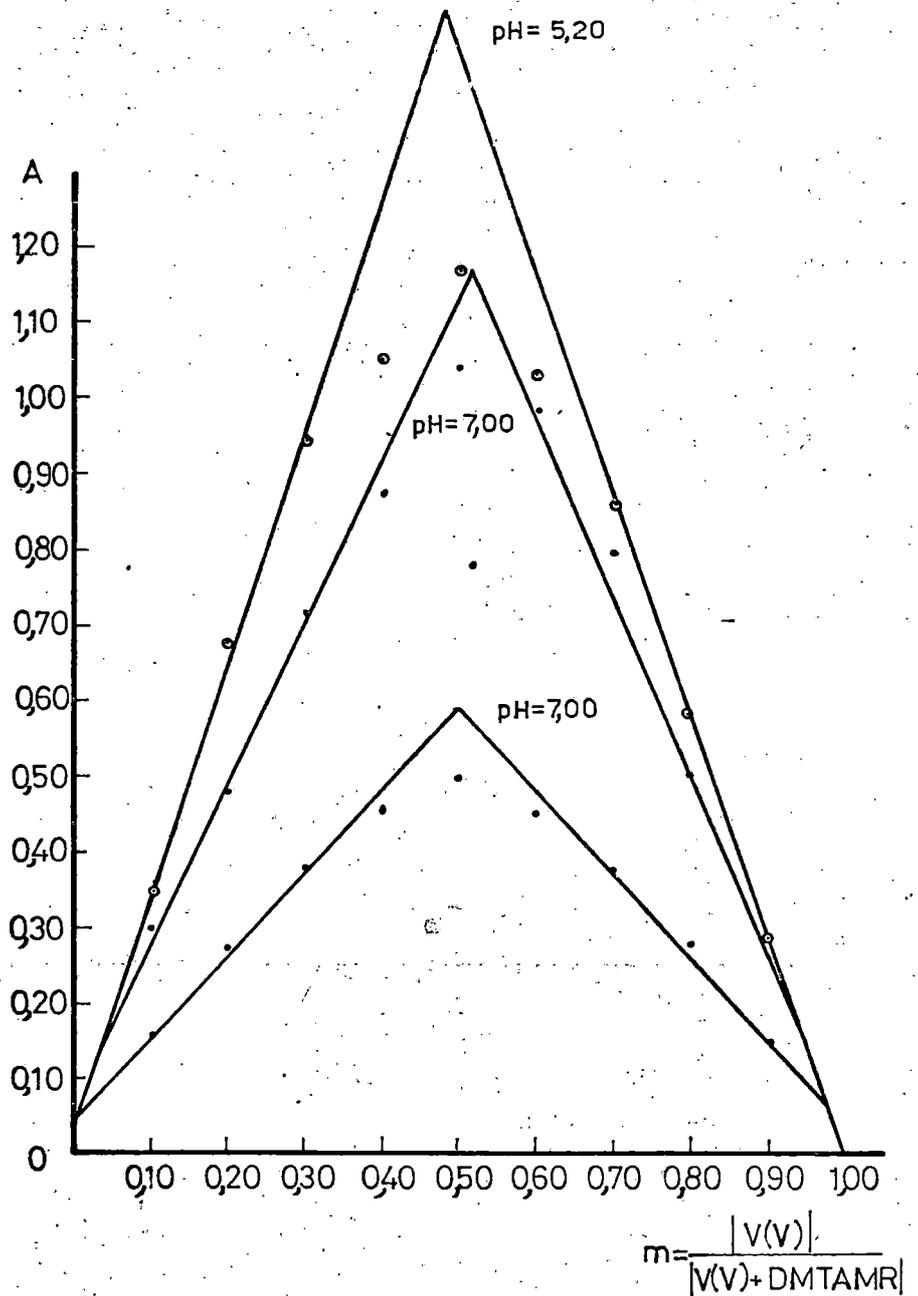


Figura 3.1.4.- Método de Vosburgh-Cooper para determinar la estequiometría del complejo DMTAMR-V(V), utilizando vanadato sódico despolimerizado a $\lambda = 580$, pH = 5,20 y 7,00.

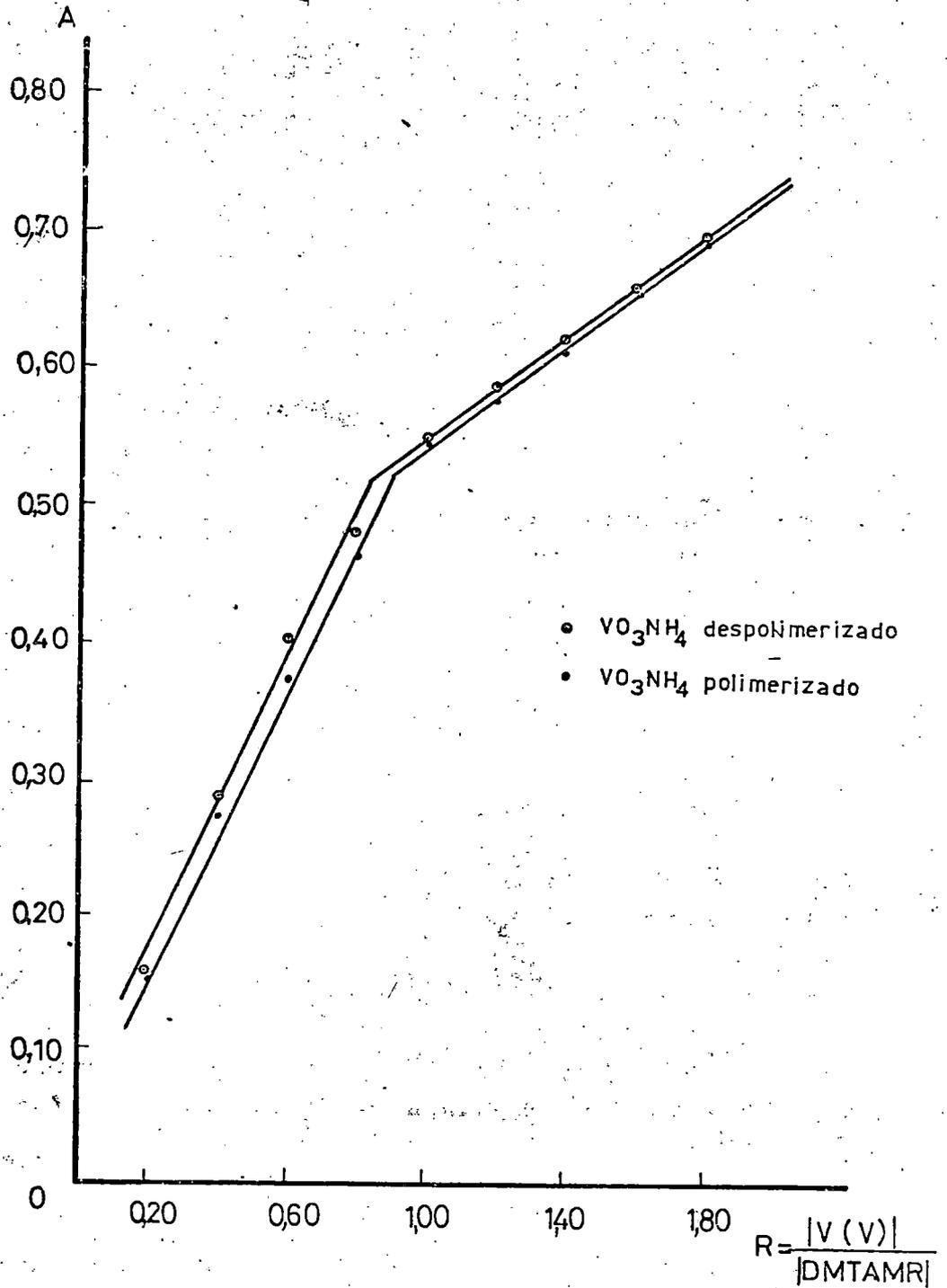


Figura 3.1.5.- Método de la relación molar para determinar la estequiometría del complejo DMTAMR-V(V), utilizando vanadato amónico polimerizado y despolimerizado a $\lambda = 580$ y pH = 5,20.

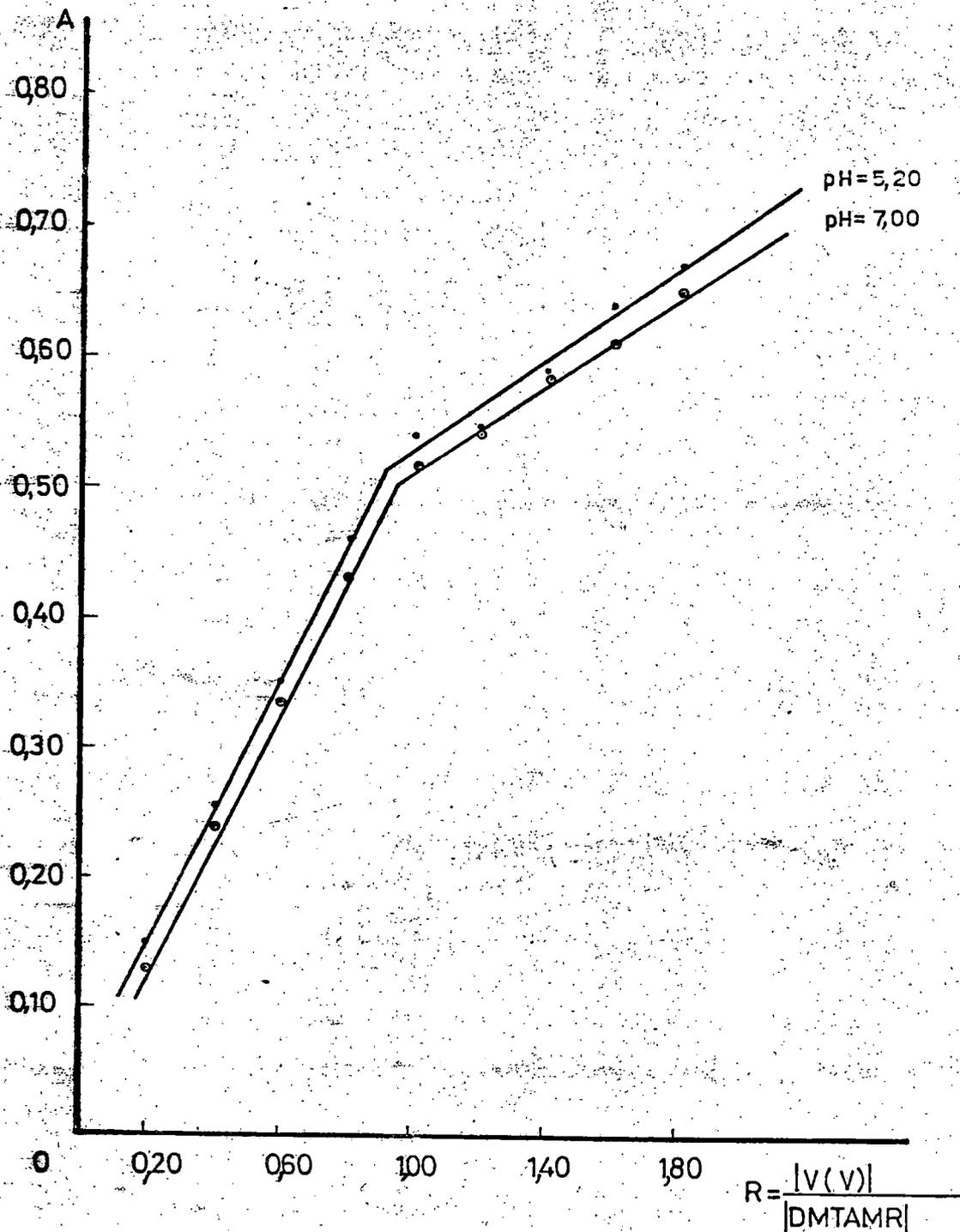


Figura 3.1.6.- Método de la relación molar para determinar la estequiometría del complejo DMTAMR-V(V), utilizando vanadato sódico despolimerizado a $\lambda = 580$, pH = 5,20 y 7,00.

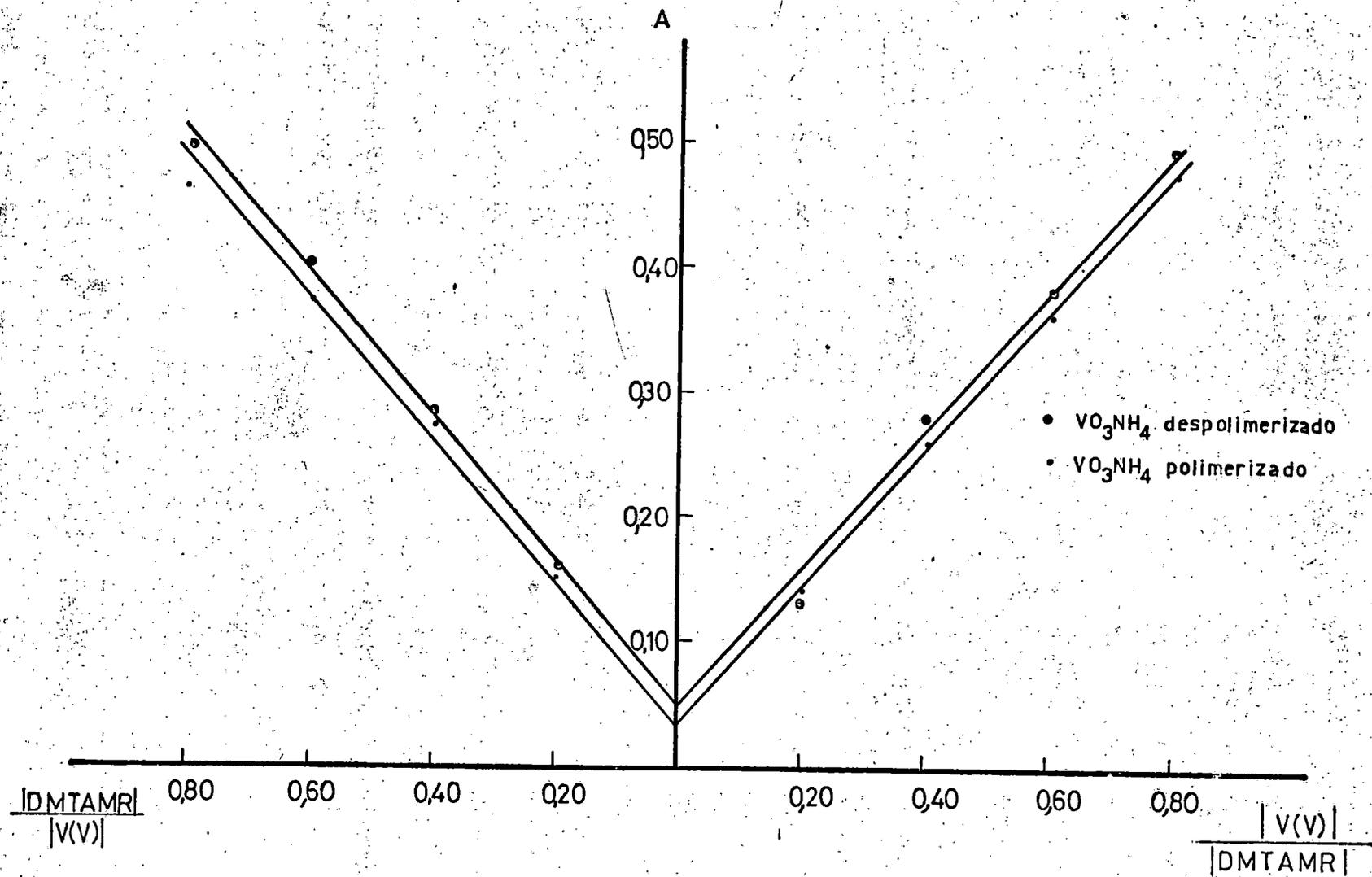


Figura 3.1.7.- Método de la relación de pendientes para la determinación de la estequiometría del complejo DMTAMR-V(V), utilizando vanadato amónico polimerizado y despolimerizado a $\lambda = 580$, pH = 5,20.

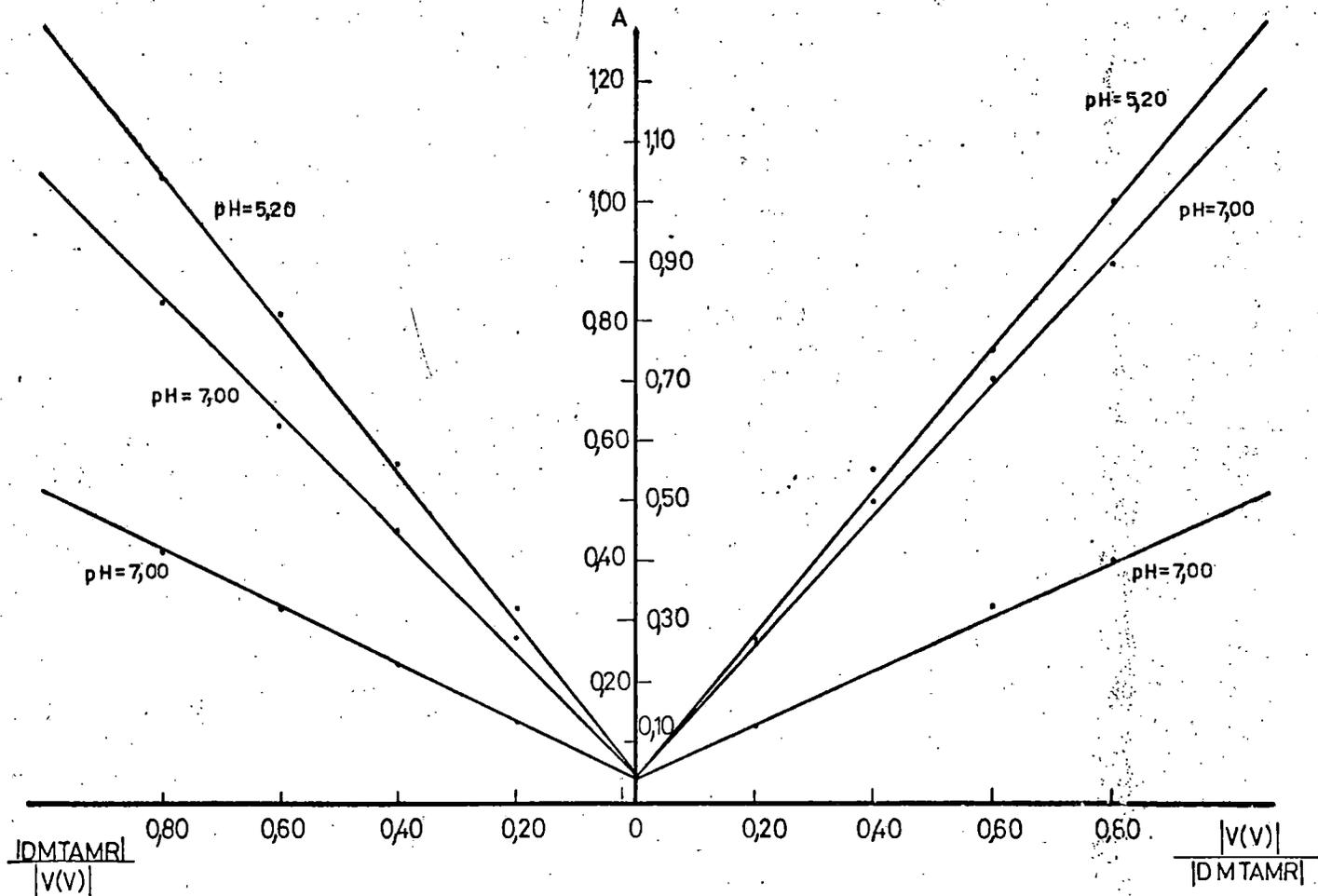


Figura 3.1.8.- Método de la relación de pendientes para la determinación de la estequiometría del complejo DMTAMR-V(V), utilizando vanadato sódico despolimerizado a $\lambda = 580$, pH = 5,20 y 7,00.

que se han unido los iones reaccionantes. En las Figuras 3.1.7 y 3.1.8 se hallan las rectas obtenidas con los datos experimentales agrupados en las Tablas 3.1.5. y 3.1.6., y en ellas se observa que la estequiometría es la 1:1.

Curvas absorbancia-pH.- Las Figuras 3.1.9 -3.1.12 representan curvas que muestran las variaciones de A con el pH para disoluciones que contienen diferentes concentraciones de DMTAMR y de V(V). Se han medido a 580 nm y se han utilizado disoluciones de metavanadato amónico polimerizado y sometido a despolimerización y de metavanadato sódico despolimerizado.

Las Figuras 3.1.9 - 3.1.11 construidas con los datos obtenidos agrupados en las Tablas 3.1.7. a 3.1.9. se refieren a las experiencias verificadas con VO_3NH_4 , en las dos condiciones antes enunciadas. Y se observa que para $\text{pH} \geq 2$ se produce un progresivo aumento de las absorbancias hasta alcanzar el pH 4-4,5, lo cual parece confirmar la formación de una especie absorbente a 580 nm cuya concentración aumenta al disminuir la acidez. Las disoluciones con pH comprendido entre 4,5-7 tienen valores prácticamente constantes de A lo que señala que en este intervalo predomina una única especie. A valores de $\text{pH} > 7$ se produce progresivamente una disminución de las absorbancias lo que marca una disociación

de aquél compuesto, la cual es prácticamente total a $\text{pH} > 10$.

Aunque no se incluye las gráficas obtenidas, por no ser reiterativos, idénticos resultados se han obtenido procediendo con otras relaciones $V(V)/\text{DMTAMR}$, siempre superiores 10/1 tanto midiendo a 580 nm como a 540 y 620 nm siendo además iguales los valores de A medidos con disoluciones polimerizadas y despolimerizadas de VO_3NH_4 . Sin embargo, cuando las relaciones vanadio/colorante son las equimoleculares o con ligero exceso de DMTAMR sobre el V(V) se puede apreciar que cuando se utilizan disoluciones de VO_3NH_4 polimerizadas los valores de A obtenidos son del 4 al 6% inferiores a los que resultan con VO_3NH_4 despolimerizado (Figuras 3.1.10 y 3.1.11).

Las curvas absorbancia-pH obtenidas con disoluciones despolimerizadas de VO_3Na se encuentran representadas en la Figura 3.1.12 (datos en las tablas 3.1.10 y 3.1.11). Han sido medidas a 580 nm para las relaciones $V(V)/\text{DMTAMR}$ 100:1 (curva 1); 10/1 (curva 2); 1/2 (curva 4) y 1/5 (curva 3). Sus formas son iguales a las presentadas en el caso de metavanadato amónico. Podemos también observar que los distintos valores de A (según el pH) son prácticamente los mismos para las experiencias de relaciones $V(V)/\text{DMTAMR}$ 10/1 y 100/1 lo cual muestra que ya para la primera de las razones anteriores la formación de la especie compleja $V(\dot{V})\text{-DMTAMR}$ es prácticamente cuantitativa.

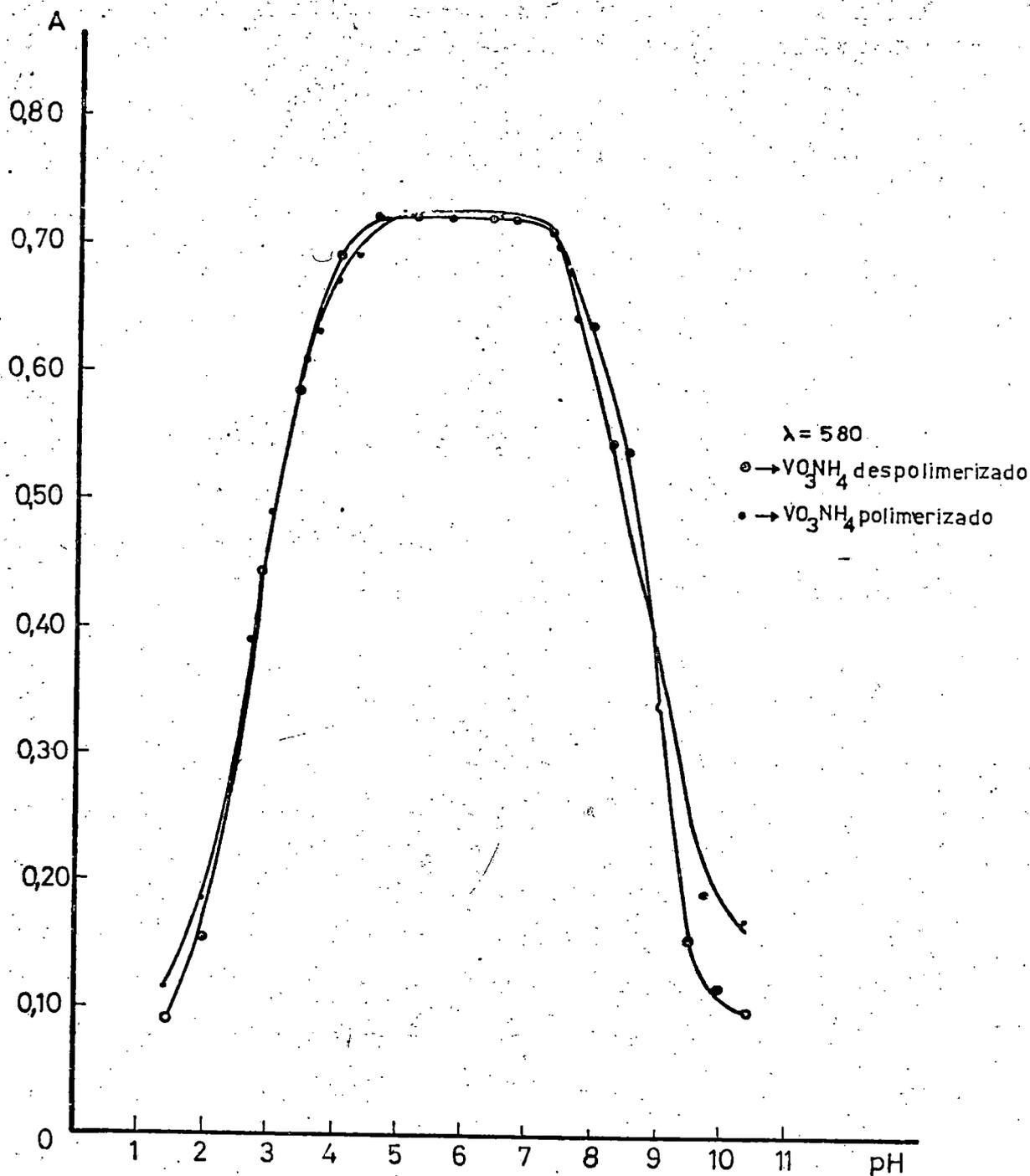


Figura 3.1.9.- Variación de las absorbancias del complejo DMTAMR-V(V) con el pH utilizando disoluciones de vanadato amónico, $C_R = 8 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ y $C_M = 8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

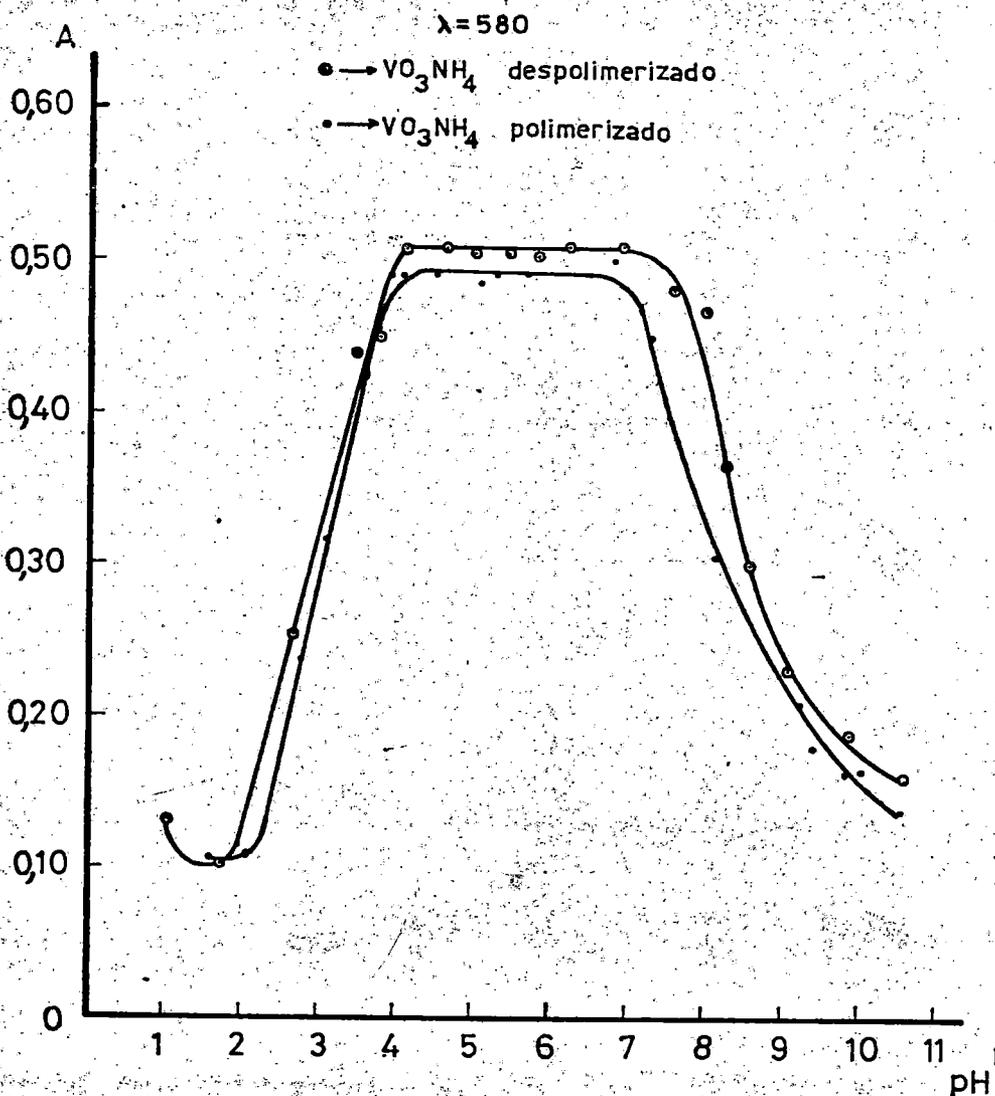


Figura 3.1.10.- Variación de las absorbancias con el pH de disoluciones del complejo DMTAMR-V(y), a partir de vanadato amónico, $C_R = 10^{-5}$ M $C_M = 10^{-5}$ M.

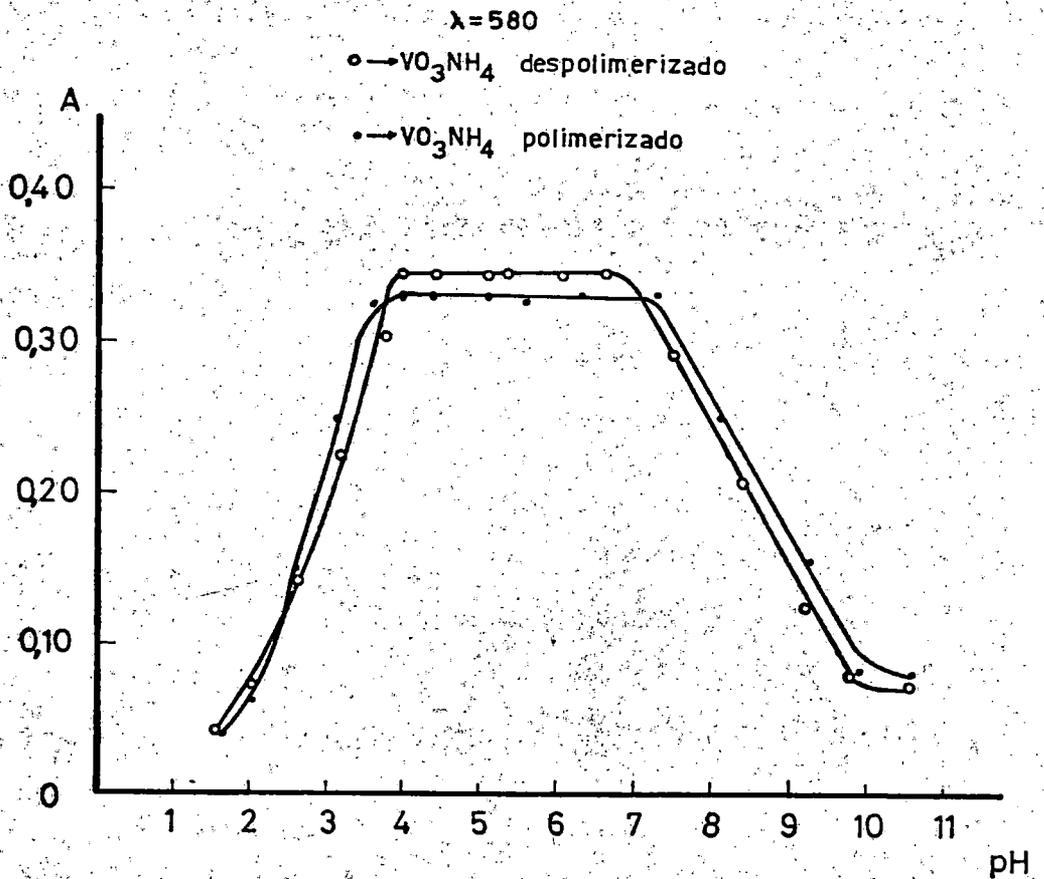


Figura 3.1.11.- Variación de las absorbancias con el pH de disoluciones del complejo DMTAMR-V(V), a partir de vanadato amónico, $C_R = 2 \cdot 10^{-5}$ M y $C_M = 4 \cdot 10^{-6}$ M.

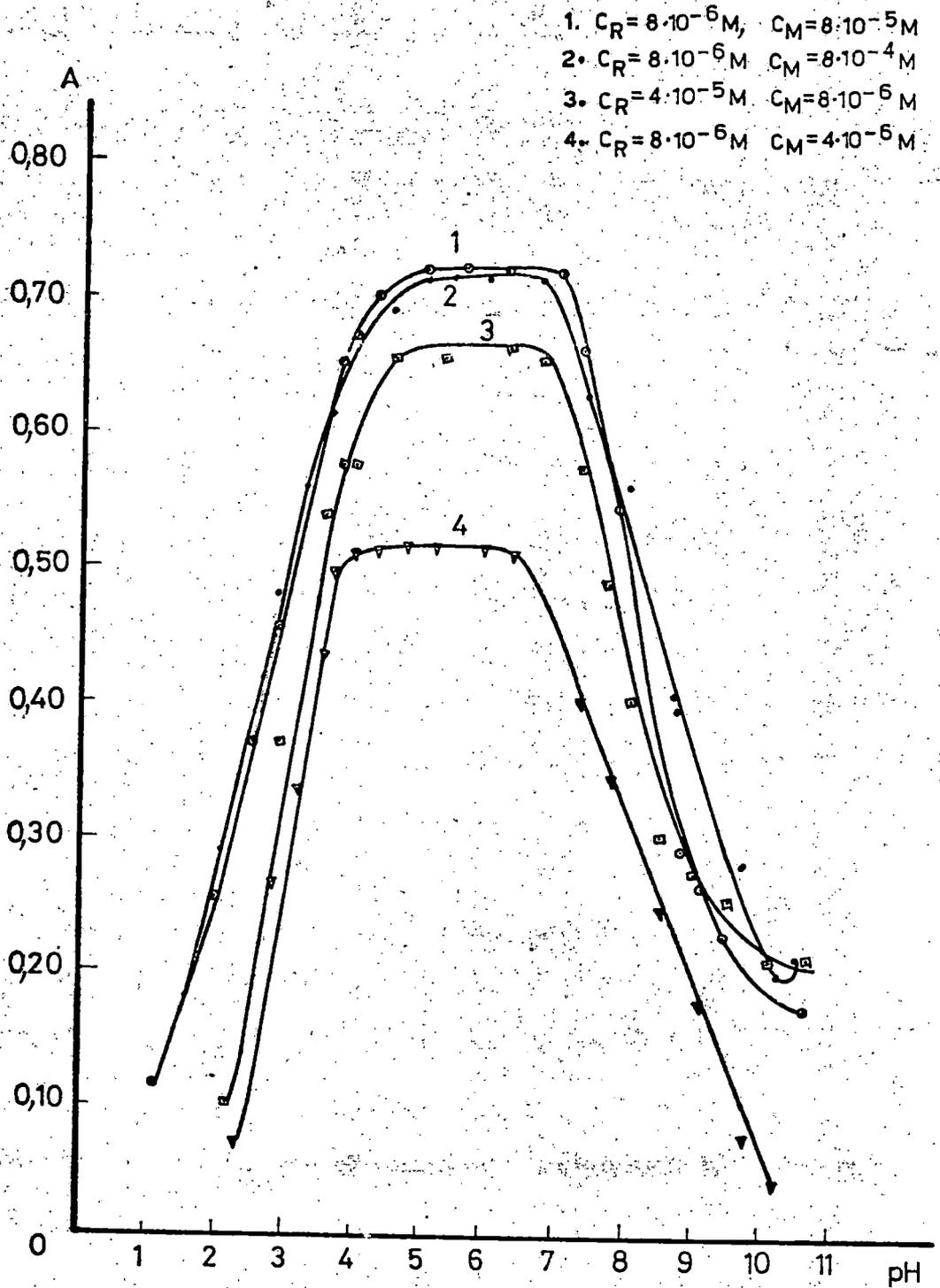


Figura 3.1.12.- Variación de las absorbancias con el pH de disoluciones del complejo DMTAMR-V(V), a partir de vanadato sódico despolimerizado y $\lambda = 580$.

De todos los resultados hallados y presentados en el Capítulo se desprende que en la reacción entre el V(V) y el DMTAMR se origina un compuesto de color azul, con máximo de absorción a 580 nm y que responde a la composición 1:1, especie estable en el intervalo de pH 4-7.

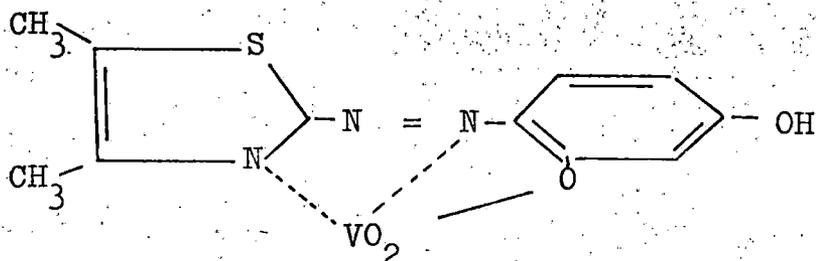
Si admitimos, de acuerdo con varios investigadores (76) que en medios ligeramente ácidos el V(V) se encuentra como VO_2^+ podemos establecer que a $pH \geq 4$ se produce el siguiente equilibrio



ya que como se demostró con anterioridad (23) el DMTAMR se encuentra en estos medios preferentemente en su forma neutra RH_2 . El quelato protonado DMTAMR-V(V) originado alcanza su mayor estabilidad en el intervalo de pH 4-7, como ya se señaló.

A similares resultados se obtienen admitiendo que parte del vanadio se encuentre, a estos valores de pH, como VO_3^- según señalan Schiller (74) y Dyrssen (75), y reaccionará como tal con el DMTAMR.

Al quelato formado puede asignarsele la siguiente fórmula estructural, de acuerdo con los resultados admitidos por otros investigadores (66).



Cálculo de la constante de formación de la especie V(V)-DMTAMR.-

Se ha utilizado el método del análisis gráfico de las curvas absorbancia-pH (89), aplicado al equilibrio (A).

Se han utilizado disoluciones al 40% en metanol de DMTAMR $6 \cdot 10^{-6} M$ y de VO_3^- $6 \cdot 10^{-4} M$ (relación V(V)/DMTAMR 100:1), a fuerza iónica constante 0,1M obtenida por adición de ClK 1M. Las absorbancias se han medido a 580 nm.

Las ecuaciones son:

$$K_{11} = \frac{|RHVO_2| |H^+|}{|RH_2| |VO_2^+|} \quad (1)$$

$$C_R = |RH_3^+| + [RH_2] + [RHVO_2] \quad (2)$$

$$A = \epsilon_{RH_3^+} [RH_3^+] + \epsilon_{RH_2} [RH_2] + \epsilon_{RH} [RHVO_2] \quad (3)$$

$$C_M = [VO_2^+] + [RHVO_2] = VO_2^+ \quad (4)$$

En que (2) y (3) resultan de admitir que en las disoluciones de pH 2-4, existen mezclas de las formas RH_3^+ y RH_2 del DMTAMR, aunque sólo la segunda de ella es la que reacciona. En la (4) se ha supuesto que al ser $C_M/C_R = 100$, el exceso de ión metálico es suficientemente grande como para considerar la concentración de complejo despreciable frente a la de VO_2^+ .

Combinando adecuadamente estas ecuaciones, tal como hicimos en el Capítulo anterior al estudiar los quelatos de Cu(II), se obtienen las expresiones siguientes:

$$C_R/A = 1/\epsilon_{1H} + \frac{b|H|}{K_{11} C_M A \epsilon_{1H}} \quad (I)$$

$$\log b/(C_R \epsilon_{1H} - A) = \log C_M + \log K_{11} + pH \quad (II)$$

$$\epsilon_{1H} = \frac{A_1 b_2 |H|_2 - A_2 b_1 |H|_1}{C_R (b_2 |H|_2 - b_1 |H|_1)} \quad (III)$$

$$K_{11} = b|H|/C_M (C_R \epsilon_{1H} - A) \quad (IV)$$

en las que $b = A (|H|/K_{a_1} + 1) - C_R (\epsilon_{RH_2} + \epsilon_{RH_3} |H|/K_{a_1})$

Al ser conocidos los valores de ϵ_{RH_2} y ϵ_{RH_3} a 580 nm ($3,7 \cdot 10^2$ y $1,95 \cdot 10^3$, respectivamente), así como el de $K_{a_1} = 3,162 \cdot 10^{-2}$, se puede aplicar directamente

la ecuación (I). Para ello con los valores de A y pH agrupados en la Tabla 3.1.12., se determina C_R/A y $b|H|/A_{CM}$ y se representan en ordenadas y abcisas respectivamente. Así se obtiene la recta:

$$y = 45,109 \cdot 10^{-6} + 2,25 \cdot 10^{-6} x$$

representada en la Figura 3.1.13 con coeficiente de correlación 0,995 y de cuya ordenada en el origen $1/\epsilon_{1H}$, se deduce que $\epsilon_{1H} = 2,22 \cdot 10^4$ y de acuerdo con la pendiente, $1/K_{11}\epsilon_{1H}$, resulta que $\log K_{11} = 0,558$.

Con objeto de corroborar el valor de la absorptividad molar de $RHVO_2$, se ha utilizado también la ecuación (III), tomando pares de puntos $(A_1, |H|_1)$, $(A_2, |H|_2)$, etc., en el tramo de la curva absorbancia-pH que consideramos. Los cálculos realizados y los valores obtenidos se han agrupado en la Tabla 3.1.13.

El valor medio de los mismos, $2,12 \cdot 10^4$, concuerda perfectamente con el hallado al utilizar (I).

Una vez conocido ϵ_{1H} , se procede con la ecuación (II), representado en ordenadas valores de $\log b/(C_R \epsilon_{1H} - A)$ y en abcisas pH. Operando así se obtienen los valores agrupados en la Tabla 3.1.14., que al ser representados conducen a una recta de ecuación:

$$y = -2,547 + 0,986 x$$

con coeficiente de correlación 0,983, que aparece en la Figura 3.1.14. La ordenada en el origen, teniendo en cuenta que $\log C_M$ es conocido, permite deducir que $\log K_{11} = 0,671$.

Asimismo la expresión (IV) permite el cálculo de K_{11} . Operando con ella se han obtenido los resultados que aparecen en la Tabla 3.1.15., cuyo valor medio para $\log K_{11}$ es 0,639.

De acuerdo con los cálculos precedentes damos para el logaritmo de la constante del equilibrio A, el valor, $\log K_{11} = 0,623 \pm 0,06$.

Ahora bien, nosotros pretendemos el cálculo de K_{1H} ,

$$K_{1H} = \frac{|RHVO_2|}{|RH^-| |VO_2^+|}$$

correspondiente a: $RH^- + VO_2^+ \rightleftharpoons RHVO_2$

Como esta reacción lleva consigo el desplazamiento del protón orto-hidroxílico del DMTAMR, tendríamos que relacionar K_{1H} con K_{11} y con la constante de acidez correspondiente a la pérdida de dicho protón. Esta última es imposible de determinar, pues en ausencia de iones metálicos que formen quelatos con el colorante se disocia primero el OH que ocupa la posición para, con respecto del grupo azó, para originar la especie RH^- . Por tan-

to, introducimos de acuerdo con otros investigadores(4), una constante hipotética K_{a2}^* , que se relaciona con las demás, según

$$K_{1H} = K_{11} / K_{a2}^*$$

siendo $pK_{a2}^* = pK_{a3}$

El valor de $\log K_{1H}$ calculado a partir de esta expresión, utilizando el valor medio de K_{11} antes dado, es:

$$\log K_{1H} = 11,24 \pm 0,06$$

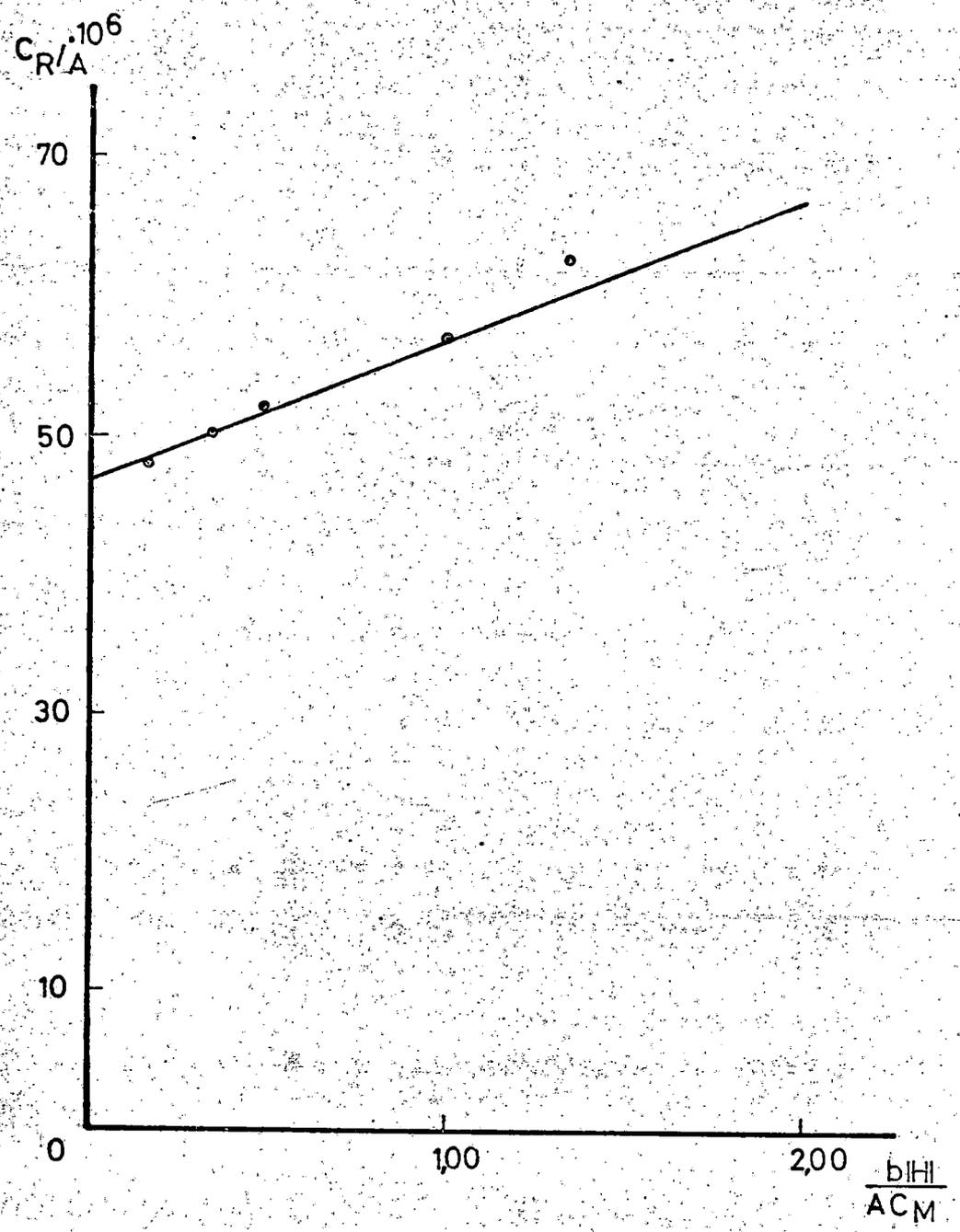


Figura 3.1.13.- Análisis gráfico de las curvas absorbancia-pH correspondientes a disoluciones del complejo DMTAMR-V(V), según la ecuación (I), $C_R = 6 \cdot 10^{-6} M$ y $C_M = 6 \cdot 10^{-4} M$.

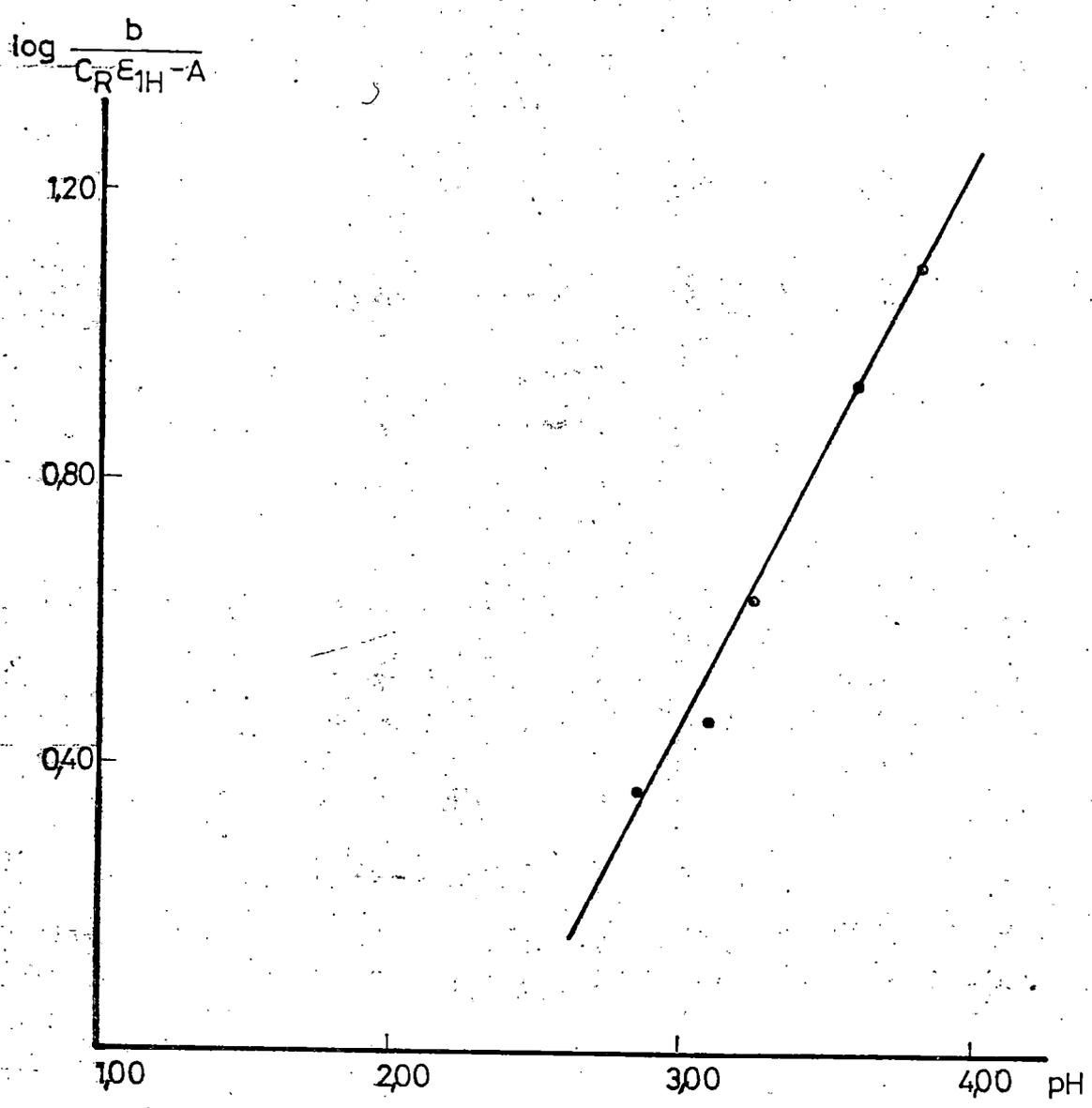


Figura 3.1.14.- Análisis gráfico de las curvas absor-
bancia-pH correspondientes a disolu-
ciones del complejo DMTAMR-V(V), se-
gún la ecuación (II), $C_R = 6 \cdot 10^{-6} M$
y $C_M = 6 \cdot 10^{-4} M$.

T A B L A 3.1.1.

Método de Vosburg-Cooper para determinar la estequiometría del complejo de 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol con vanadato amónico.

$$m = \frac{|V(V)|}{|V(V)+DMTAMR|}$$

pH = 5,20 ; 40% (v-v) metanol

$ V(V) \cdot 10^5 M$	$ DMTAMR \cdot 10^5 M$	m	A(.) $a_{\lambda=580}$ disolución polimeriz.	A(.) $a_{\lambda=580}$ disolución <u>des</u> polimerizada
5	45	0,10	0,163	0,156
10	40	0,20	0,308	0,298
15	35	0,30	0,434	0,447
20	30	0,40	0,504	0,519
25	25	0,50	0,545	0,552
30	20	0,60	0,488	0,515
35	15	0,70	0,414	0,426
40	10	0,80	0,301	0,305
45	5	0,90	0,139	0,158

(.) Valores corregidos.

T A B L A 3.1.2.

Método de Vosburg-Cooper para determinar la estequiometría del complejo de 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol con vanadato sódico despolimerizado.

$$m = \frac{|V(V)|}{|V(V)+DMTAMR|}; \text{ 40\% (v-v) metanol, } \lambda = 580$$

m	$C_R = C_M = 10^{-4} M$ A(.)		$C_R = C_M = 5 \cdot 10^{-5} M$ A(.) _a
	pH=5,20	pH=7,00	pH=7,00
0,10	0,350	0,302	0,161
0,20	0,671	0,480	0,274
0,30	0,938	0,724	0,379
0,40	1,051	0,874	0,454
0,50	1,168	1,033	0,488
0,60	1,031	0,980	0,449
0,70	0,862	0,801	0,371
0,80	0,583	0,582	0,280
0,90	0,295	0,290	0,152

(.) Valores corregidos.

T A B L A 3.1.3.

Método de la relación molar de Yoe y Jones para determinar la estequiometría del complejo de 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol con vanadato amónico.

$C_R = 10^{-5} M$; pH = 5,20 ; 40% (v-v) metanol

$$R = \frac{|V(V)|}{|DMTAMR|}$$

$ V(V) \cdot 10^6 M$	R	A(.) a $\lambda=580$ disolución polimerizad.	A(.) a $\lambda=580$ disolución des polimerizada
2	0,20	0,148	0,155
4	0,40	0,268	0,285
6	0,60	0,371	0,400
8	0,80	0,457	0,477
10	1,00	0,545	0,551
12	1,20	0,576	0,585
14	1,40	0,610	0,617
16	1,60	0,657	0,660
18	1,80	0,688	0,695

(.) Valores corregidos.

T A B L A 3.1.4.

Método de la relación molar de Yoe y Jones para determinar la estequiometría del complejo de 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol con vanadato só dico despolimerizado.

$$R = \frac{|V(V)|}{|DMTAMR|} ; \quad \lambda=580 \quad ; \quad 40\% \text{ (v-v) metanol}$$

$$C_R = 10^{-5} M$$

$ V(V) \cdot 10^6 M$	R	A(.) a pH=5,20	A(.) a pH=7,00
2	0,20	0,148	0,129
4	0,40	0,256	0,240
6	0,60	0,350	0,335
8	0,80	0,459	0,429
10	1,00	0,537	0,516
12	1,20	0,545	0,540
14	1,40	0,593	0,585
16	1,60	0,638	0,610
18	1,80	0,667	0,653

(.) Valores corregidos.

T A B L A 3.1.5.

Método de la relación de pendientes para la determinación de la estequiometría del complejo de 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol con vanadato amónico.

$$C_{\text{DMTAMR}} = 10^{-5} \text{ M}$$

$$C_{\text{V(V)}} = 10^{-5} \text{ M}$$

$\frac{ V(V) }{ DMTAMR }$	A(·) a $\lambda=580$ disolución polimerizada	A(·) a $\lambda=580$ disolución des polimerizada
0,20	0,139	0,133
0,40	0,263	0,279
0,60	0,361	0,382
0,80	0,475	0,488

$\frac{ DMTAMR }{ V(V) }$	A(·) a $\lambda=580$ disolución polimerizada	A(·) a $\lambda=580$ disolución des polimerizada
0,20	0,148	0,155
0,40	0,268	0,285
0,60	0,371	0,403
0,80	0,457	0,490

T A B L A 3.1.6.

Método de la relación de pendientes para la determinación de la estequiometría del complejo de 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol con vanadato só dico despolimerizado.

$\lambda = 580$ 40% (v-v) metanol

$\frac{[DMTAMR]}{[V(V)]}$	$C_M = 2 \cdot 10^{-5} M$		$C_M = 10^{-5} M$
	pH=5,20 A(.)	pH=7,00 A(.)	pH=7,00 A(.)
0,20	0,321	0,270	0,134
0,40	0,563	0,452	0,232
0,60	0,812	0,625	0,323
0,80	1,040	0,833	0,414

$\frac{[V(V)]}{[DMTAMR]}$	$C_R = 2 \cdot 10^{-5} M$		$C_R = 10^{-5} M$
	pH=5,20 A(.)	pH=7,00 A(.)	pH=7,00 A(.)
0,20	0,261	0,270	0,126
0,40	0,550	0,503	0,223
0,60	0,751	0,701	0,317
0,80	1,002	0,902	0,401

T A B L A 3.1.7.

Variación de la absorbancia con el pH de disoluciones del complejo de 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol con vanadato amónico.

$C_R = 8 \cdot 10^6 M$; $C_{V(V)} = 8 \cdot 10^{-5} M$; 40% (v-v) metanol

pH	A a $\lambda = 580$ disolución de V(V) po limerizada	pH	A a $\lambda = 580$ disolución de V(V) des polimerizada
1,40	0,116	1,45	0,090
1,95	0,183	2,00	0,154
2,65	0,392	2,85	0,443
3,00	0,488	3,40	0,585
3,50	0,610	4,05	0,688
4,00	0,667	4,60	0,721
4,30	0,688	5,20	0,721
5,00	0,725	5,75	0,721
5,50	0,725	6,40	0,721
6,00	0,725	6,75	0,721
6,50	0,725	7,35	0,710
7,40	0,699	8,00	0,640
7,70	0,645	8,55	0,537
8,30	0,545	9,10	0,337
9,00	0,392	9,50	0,154
9,75	0,190	10,00	0,122
10,35	0,170	10,40	0,099

T A B L A 3.1.8.

Variación de la absorbancia con el pH de disoluciones del complejo de 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol con vanadato amónico.

$C_R = 10^{-5} M$; $C_{V(V)} = 10^{-5} M$; 40% (v-v) metanol

pH	A a $\lambda = 580$ disolución de V(V) po limerizada	pH	A a $\lambda = 580$ disolución de V(V) des polimerizada
1,65	0,105	1,05	0,133
2,05	0,105	1,75	0,102
2,80	0,235	2,70	0,250
3,10	0,314	3,50	0,437
3,55	0,426	3,80	0,449
3,85	0,488	4,15	0,508
4,10	0,488	4,60	0,511
4,50	0,488	5,00	0,508
5,10	0,485	5,45	0,501
5,25	0,488	5,80	0,501
5,70	0,488	6,20	0,508
6,50	0,488	6,95	0,508
6,75	0,501	7,55	0,481
7,10	0,404	8,00	0,470
8,10	0,305	8,25	0,365

TABLA 3.1.8. (Continuación)

pH	A a $\lambda = 580$ disolución de V(V) <u>po</u> limerizada	pH	A a $\lambda = 580$ disolución de V(V) <u>des</u> polimerizada
9,20	0,211	8,60	0,300
9,35	0,177	9,00	0,232
9,75	0,164	9,90	0,190
10,00	0,164	10,55	0,164
10,50	0,139	11,00	0,183

T A B L A 3.1.9.

Variación de la absorbancia con el pH de disoluciones del complejo de 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol con vanadato amónico.

$C_R = 2 \cdot 10^{-5} M$; $C_{V(V)} = 4 \cdot 10^{-6} M$; 40% (v-v) metanol

pH	A a $\lambda = 580$ disolución de V(V) po- limerizada	pH	A a $\lambda = 580$ disolución de V(V) des- polimerizada
1,60	0,038	1,50	0,040
2,05	0,058	2,05	0,070
2,60	0,150	2,60	0,140
3,10	0,248	3,20	0,225
3,60	0,323	3,80	0,305
4,00	0,332	4,00	0,346
4,40	0,332	4,40	0,346
5,10	0,332	5,10	0,346
5,60	0,323	5,35	0,346
6,30	0,332	6,10	0,346
7,35	0,332	6,65	0,346
7,40	0,312	6,70	0,352
8,10	0,250	7,50	0,290
8,90	0,232	8,40	0,210
9,30	0,158	9,20	0,125
9,90	0,083	9,80	0,078
10,60	0,083	10,60	0,075

T A B L A 3.1.10.

Variación de la absorbancia con el pH de disoluciones del complejo de 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol-V(V) utilizando vanadato sódico despolimerizado.

pH	A a $\lambda = 580$ $C_{DMTAMR} = 8.10^{-6} M$ $C_{V(V)} = 8.10^{-5} M$	pH	A a $\lambda = 580$ $C_{DMTAMR} = 8.10^{-6}$ $C_{V(V)} = 8.10^{-4}$
1,10	0,116	1,60	0,180
2,00	0,255	2,05	0,290
2,50	0,371	2,85	0,480
2,90	0,455	3,25	0,560
3,75	0,647	3,60	0,615
4,00	0,667	4,55	0,690
4,30	0,699	5,00	0,710
5,00	0,720	5,40	0,710
5,60	0,720	5,90	0,710
6,20	0,720	6,70	0,710
7,00	0,720	7,40	0,631
7,30	0,660	8,00	0,560
7,90	0,545	8,65	0,406
8,80	0,288	8,70	0,394
9,10	0,263	9,70	0,280
9,50	0,232	10,20	0,193
10,60	0,170	10,50	0,210

T A B L A 3.1.11.

Variación de la absorbancia con el pH de disoluciones del complejo de 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol-V(V) utilizando vanadato sódico despolimerizado.

pH	A a $\lambda = 580$ $C_{DMTAMR} = 8.10^{-6} M$ $C_{V(V)} = 4.10^{-6} M$	pH	A a $\lambda = 580$ $C_{DMTAMR} = 4.10^{-5}$ $C_{V(V)} = 8.10^{-6}$
2,30	0,068	2,20	0,106
2,80	0,264	2,95	0,367
3,20	0,336	3,55	0,543
3,55	0,436	3,85	0,576
3,70	0,495	4,00	0,576
4,00	0,512	4,55	0,655
4,35	0,512	5,30	0,655
4,75	0,516	6,25	0,665
5,20	0,516	6,75	0,655
5,90	0,516	7,35	0,576
6,30	0,512	7,70	0,490
7,35	0,400	8,00	0,400
7,80	0,344	8,50	0,302
8,50	0,244	9,00	0,275
9,10	0,176	9,50	0,255
9,75	0,076	10,10	0,210
10,20	0,040	10,60	0,210

T A B L A 3.1.12.

Análisis gráfico de las curvas absorbancia-pH correspondientes a disoluciones del complejo DMTAMR-V(V), según la ecuación (I).

$$C_R = 6 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$C_M = 6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$I = 0,10$$

$$40\% \text{ (v-v) metanol}$$

$$\lambda = 580$$

pH	A	$\frac{[H]}{10^2}$	$C_R/A \cdot 10^6$	$\frac{[H]}{Ka_1}$	$A(1 + [H]/Ka_1)$	$C_R \left(\frac{[H]}{Ka_1} + \frac{[H]^2}{Ka_1^2} \right) 10^6$	b	$AC_M \cdot 10^4$	$b \frac{[H]}{10^2}$	$b \frac{[H]}{AC_M} \cdot 10^{-2}$
3,10	0,096	0,08	62,50	0,0253	0,0984	0,0254	0,0959	0,5760	0,0077	0,0134
3,25	0,105	0,06	57,14	0,0190	0,1070	0,0244	0,1046	0,6300	0,0063	0,0100
3,60	0,116	0,03	51,72	0,0095	0,1171	0,0233	0,1148	0,7026	0,0034	0,0040
3,80	0,120	0,02	50,00	0,0063	0,1208	0,0229	0,1185	0,7248	0,0024	0,0033
4,00	0,126	0,01	47,62	0,0032	0,1264	0,0226	0,1241	0,7584	0,0012	0,0016
4,30	0,128	0,01	46,88	0,0032	0,1284	0,0226	0,1261	0,7704	0,0013	0,0017

T A B L A 3.1.13

Cálculo de la absortividad molar correspondiente al complejo DNTAMR-V(V), según la ecuación (III).

$$C_R = 6 \cdot 10^{-6} M$$

$$I = 0,10 M$$

$$\lambda = 580$$

$$C_M = 6 \cdot 10^{-4} M$$

$$40\% \text{ (v-v) metanol}$$

$ H _1 \cdot 10^2$	$ H _2 \cdot 10^2$	A_1	A_2	$(A_1 b_2 H _2 - A_2 b_1 H _1) \cdot 10^2$	$C_R (b_2 H _2 - b_1 H _1) \cdot 10^8$	ϵ_{1H}
2,82	0,01	0,033	0,128	-0,0179	-0,8346	21.447
0,89	0,01	0,055	0,126	-0,0072	-0,2402	21.164
0,50	0,02	0,063	0,120	-0,0040	-0,1926	20.768
0,14	0,03	0,090	0,116	-0,0012	-0,0564	21.277

T A B L A 3.1.14

Análisis gráfico de las curvas absorbancia-pH correspondientes a disoluciones del complejo DMTAMR-V(V), según la ecuación (II).

$$C_R = 6.10^{-6} M$$

$$C_M = 6.10^{-4} M$$

$$I = 0,10 \quad \lambda = 580$$

40% (v-v) metanol

pH	A	b	$(C_R \epsilon_{1H} - A)$	$\log \frac{b}{C_R \epsilon_{1H} - A}$
2,85	0,090	0,0913	0,0395	0,3639
3,10	0,095	0,0959	0,0335	0,4568
3,25	0,105	0,1046	0,0245	0,6304
3,60	0,116	0,1148	0,0135	0,9296
3,80	0,120	0,1185	0,0095	1,0960
4,00	0,126	0,1241	0,0035	1,5497

T A B L A 3.1.15

Valores de K_{11} calculados a partir de la ecuación (IV) para el complejo DMTAMR-
-V(V).

$$C_R = 6 \cdot 10^{-6} M \quad I = 0,10 M \quad \lambda = 580$$

$$C_M = 6 \cdot 10^{-4} M \quad 40\% (v-v) \text{ metanol}$$

pH	A	$b H \cdot 10^2$	$C_M (C_R \epsilon_{1H} - A) \cdot 10^4$	K_{11}	$\log K_{11}$
2,85	0,090	0,0128	0,2369	5,40	0,732
3,10	0,096	0,0077	0,2009	3,83	0,583
3,25	0,105	0,0063	0,1469	4,29	0,632
3,60	0,116	0,0034	0,0809	4,20	0,623
3,80	0,120	0,0024	0,0569	4,22	0,625

3.2.- DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE V(V) CON
4-(4,5-DIMETIL-2-TIAZOLILAZO)-2-METIL-RESORCINOL

Presentamos en este apartado el empleo del 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol como reactivo espectrofotométrico para la determinación de V(V).

Se ha escogido la zona de pH 4-7 y la longitud de onda 580 nm, como idóneas para la aplicación como reactivo espectrofotométrico del DMTAMR, pues según hemos visto en el apartado anterior en esas condiciones se obtienen valores máximos de la absortividad molar del complejo protonado DMTAMR-V(V).

Para fijar las condiciones experimentales adecuadas para realizar las determinaciones, se han estudiado las relaciones molares, entre el ión metálico y el ligando, necesarias para que la reacción sea cuantitativa, así como la estabilidad del quelato en función del tiempo. Luego se establecen: intervalo de concentraciones de V(V) en que se cumple la ley de Beer, intervalo óptimo a utilizar de acuerdo con el gráfico de Ringbom, error fotométrico, precisión y exactitud del método.

Por último se ensayan las interferencias más importantes que afectan a la determinación de vanadio y la forma de eliminarlas. En este sentido se ha intentado

extraer el quelato con diferentes disolventes orgánicos, no llegándose a encontrar resultados satisfactorios.

Como conclusión de estos estudios se propone el siguiente procedimiento para la determinación espectrofotométrica de V(V) con DMTAMR:

A la muestra problema, cuyo contenido en V(V) debe estar comprendido entre 0,05 y 0,36 ppm, se añaden 10ml de disolución metanólica de DMTAMR 10^{-4} M, 3 ml de disolución reguladora acetato sódico-ácido acético de pH=5,20, 2,5 ml de CLK 1 M y se enrasa a 25 ml con agua desionizada. Se esperan 15 minutos y se miden las absorbancias a 580 nm, utilizando como blanco una disolución preparada de igual forma que la anterior pero sin V(V).

Estabilidad del complejo DMTAMR-V(V) con el tiempo.-

Según se observa en la Figura 3.2.1., construida representando las absorbancias de disoluciones con relaciones DMTAMR/V(V), 10/1 y 5/1, frente a tiempos en minutos, tanto a pH=5,20 como 6,50, el color del complejo se desarrolla por completo después de 5 minutos y permanece estable durante varias horas.

Influencia del exceso de V(V) o de DMTAMR en la formación del complejo DMTAMR-V(V).- Esta influencia se ha establecido con disoluciones $2 \cdot 10^{-5}$ M de DMTAMR y concentraciones variables de V(V) o bien fijando la con

centración de ión metálico a $1,6 \cdot 10^{-6} M$ y variando la de DMTAMR.

En ambos casos se ha procedido a pH=5,20 y 7,00. Los resultados obtenidos se han representado en la Figura 3.2.2, observándose que a los pH ensayados no hay variación de las absorbancias para relaciones DMTAMR/V(V) superiores a 4. Sin embargo, para lograr que la reacción sea más rápida son aconsejables excesos de DMTAMR superiores a 5, cuando se trabaja a pH= 5,20, y superiores a de 15 para pH = 7,00.

Ley de Beer y gráfico de Ringbom.- Antes de proceder a las determinaciones cuantitativas de V(V), se ha estudiado el margen de concentraciones de ión metálico en que la absorbancia del complejo $RHVO_2$ varía linealmente con aquellas. Con este objeto se han medido las absorbancias de una serie de disoluciones que contienen cantidades fijas y siempre en exceso de DMTAMR y variables de V(V), obtenidas a partir de disoluciones polimerizadas o despolimerizadas de vanadato sódico o amónico.

Los resultados obtenidos, a pH= 5,20 y 6,50 se han representado en las Figuras 3.2.3. (para VO_3NH_4) y 3.2.4. (para VO_3Na). En ellas se observa que las absorbancias correspondientes a disoluciones preparadas de igual forma son prácticamente iguales a ambos pH y que a medida que aumentan las cantidades de V(V) se hace

más clara la diferencia entre los valores de las absorbancias de las disoluciones polimerizadas y despolimerizadas.

De las citadas Figuras se deduce que la ley de Beer se cumple para cualquiera de las condiciones planteadas, entre 0,05 y 0,36 ppm de V(V).

Las Tablas 3.2.1. a 3.2.4., en las que se agrupan los datos usados para construir las Figuras 3.2.3. y 3.2.4., recogen además las absorptividades molares del complejo DMTAMR-V(V) correspondientes a cada una de las disoluciones preparadas. Sus valores medios son:

pH	Usando VO_3NH_4		Usando VO_3Na	
	Polimerizado	Despolimerizado	Polimerizado	Despolimer.
5,20	21522	23422	22967	24144
6,50	22011	24989	22656	24333

Para su utilización al estudiar la determinación espectrofotométrica de V(V) con DMTAMR, hemos seleccionado el pH= 5,20, con objeto de evitar la interferencia de ciertos iones que originan reacciones coloreadas con el DMTAMR a pH superiores y disoluciones de VO_3Na despolimerizados, que conducen a resultados enteramente similares

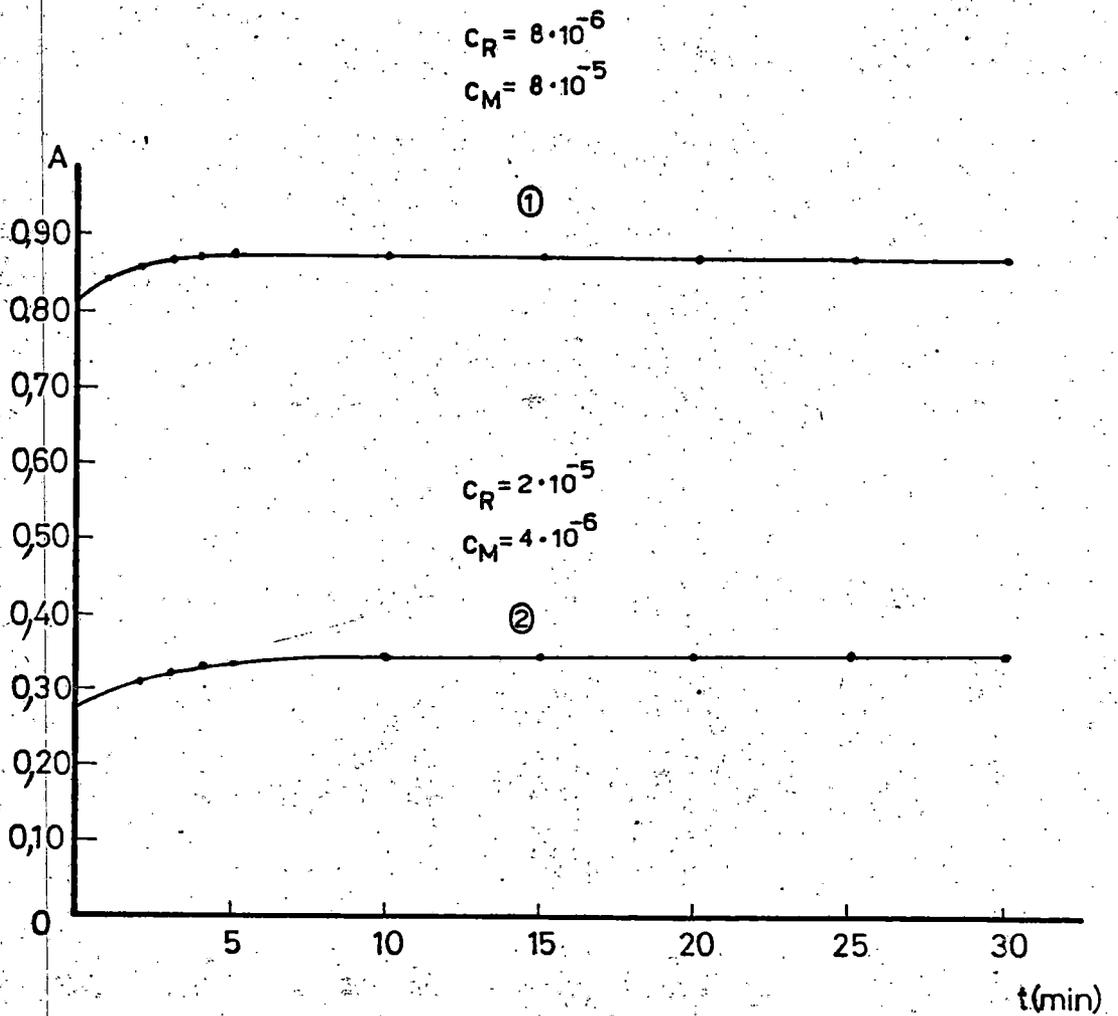


Figura 3.2.1.- Estabilidad con el tiempo de disoluciones del complejo DMTAMR-V(V). 1.- En exceso de metal, pH = 5,20 y 6,80 $\lambda = 580$ nm. 2.- En exceso de reactivo, pH = 5,20 $\lambda = 580$ nm.

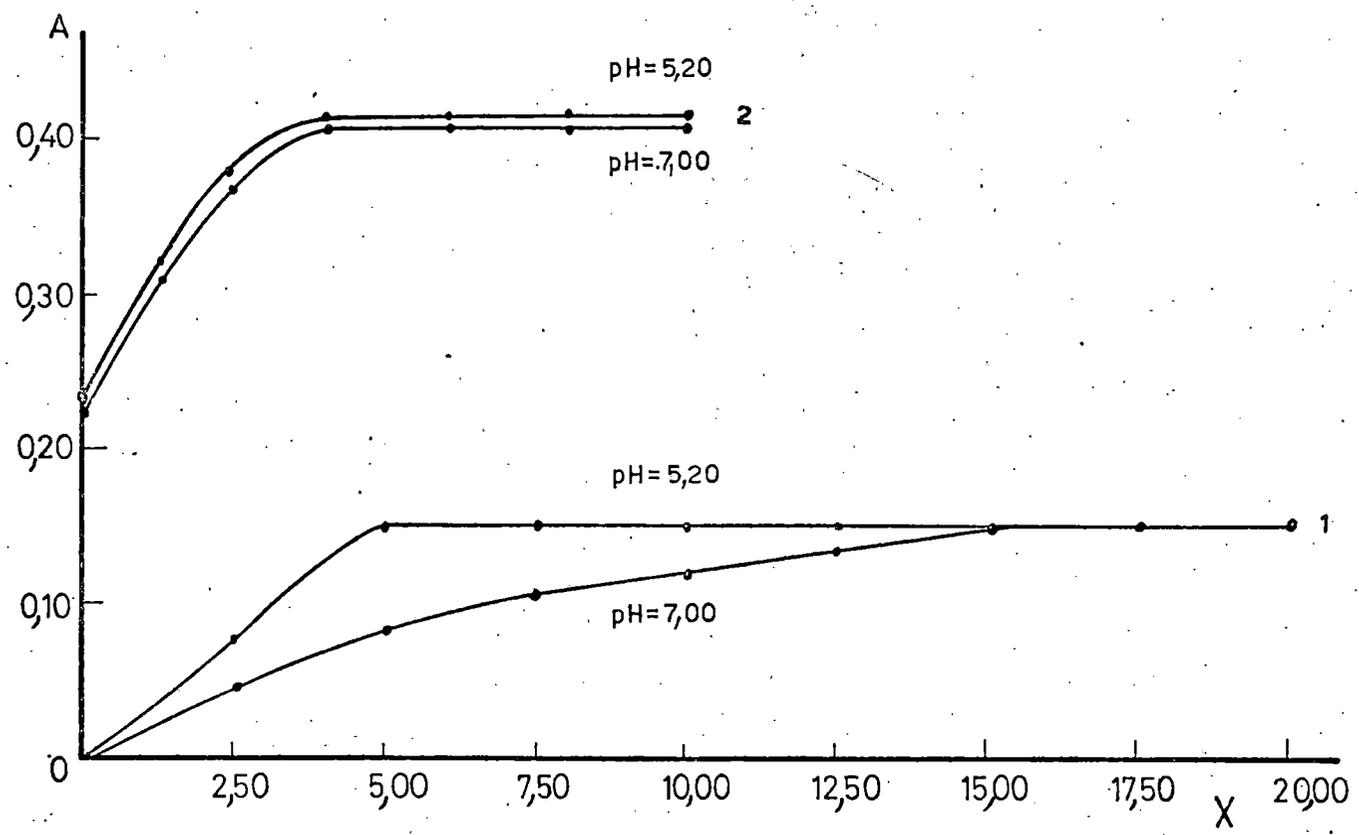


Figura 3.2.2.- Influencia de la concentración de ligando y de vanadio, en la formación del complejo DMTAMR-V(V).

1.- $x = \frac{|\text{DMTAMR}|}{|\text{V(V)}|}$ 2.- $x = \frac{|\text{V(V)}|}{|\text{DMTAMR}|}$

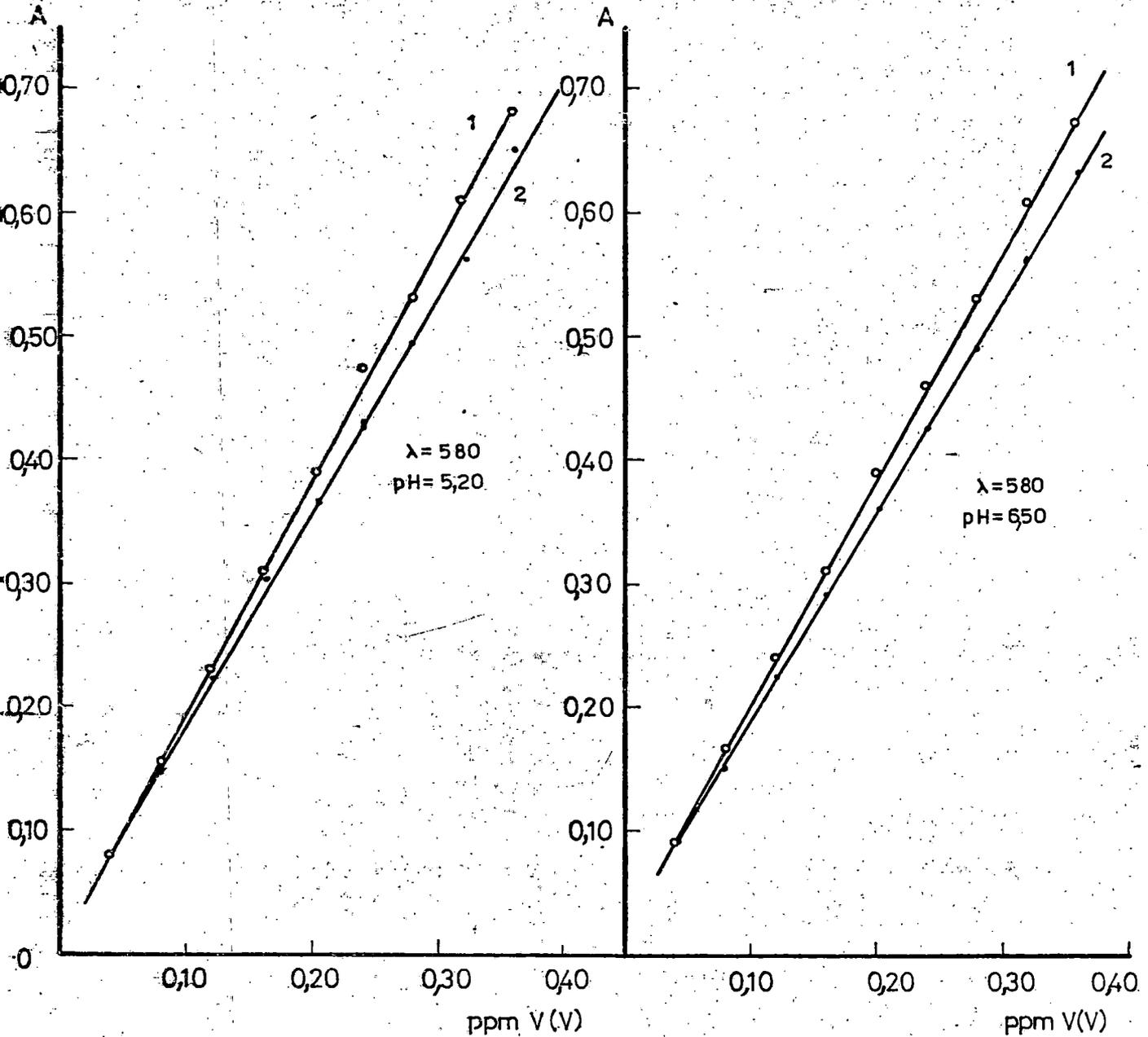


Figura 3.2.3.- Ley de Lambert-Beer para el complejo DMTAMR-V(V).
1.- Usando disoluciones de VO_3NH_4 despolimerizadas.
2.- Usando disoluciones de VO_3NH_4 polimerizadas.

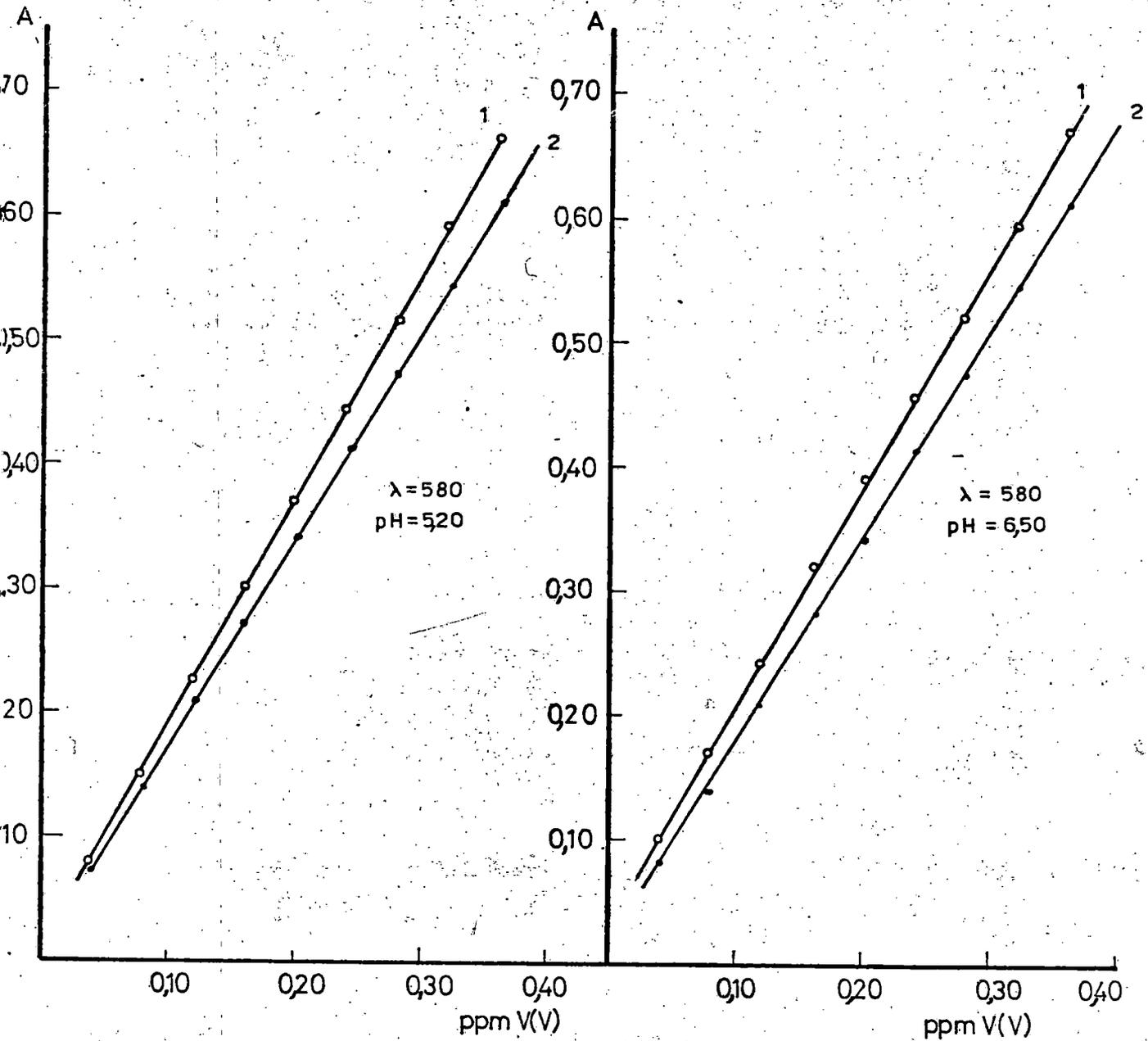


Figura 3.2.4.- Ley de Lambert-Beer para el complejo DMTAMR-V(V).
1.- Usando disoluciones de VO_3Na despolimerizadas.
2.- Usando disoluciones de VO_3Na polimerizadas.

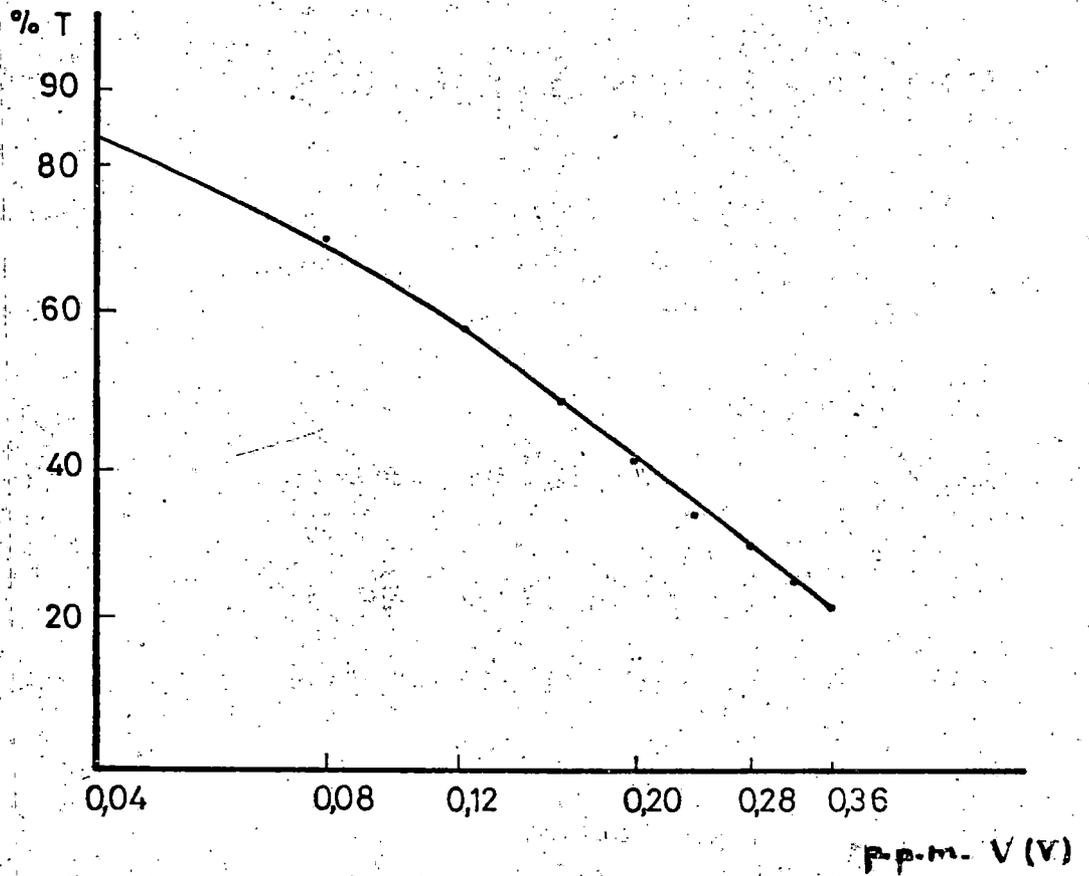


Figura 3.2.5.- Gráfico de Ringbom para el complejo DMTAMR-V(V).

a los correspondientes a la sal amónica. En estas condiciones tendremos un complejo de V(V)-DMTAMR, de absorptividad molar $24333 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ al que corresponde una sensibilidad de $2,09 \cdot 10^{-3} \mu\text{g V(V)/cm}^2$ según la notación de Sandell (67).

Con objeto de establecer el intervalo de concentraciones óptimo para proceder a las determinaciones, se ha construido para disoluciones como la anterior el gráfico de Ringbom (68) que se representa en la Figura 3.2.5. El tramo rectilíneo de mayor pendiente, se obtiene entre 0,26 y 0,36 ppm y señala el rango de concentración en que se cometen errores mínimos.

Error fotométrico.- Al intervalo de concentraciones establecido por el gráfico de Ringbom, corresponde un margen de un 20% de transmitancias. Por tanto el error fotométrico determinado es:

$$E_{\text{rel}} = 2,303 \log \frac{C_2}{C_1} \cdot 100/T = 2,90 \%$$

para un 1% de error en la medida de las transmitancias.

Es decir, siempre que se opere con concentraciones de V(V) comprendidas entre 0,05 y 0,36 ppm, obtendremos resultados con un error relativo inferior al 3%.

Precisión y seguridad del método.- Estos términos se han establecido preparando 10 muestras iguales

que contenían 0,205 ppm de V(V), siguiendo el procedimiento descrito en la introducción de este apartado, y midiendo las absorbancias a 580 nm. Los resultados obtenidos se han agrupado en la Tabla 3.2.5. y de ellos se deduce que:

$$v = 14,84 \cdot 10^{-6}$$

$$s = \pm 4,29 \cdot 10^{-3}$$

$$sm = \pm 1,35 \cdot 10^{-3}$$

$$\% \text{ error del método} = \pm 0,790$$

$$t_{\text{exp}} = 0,14$$

$$t_{\text{exp}} = 0,44$$

Al nivel de confianza del 95 % y puesto que $n-1=9$, se tiene que $t(\text{Fischer}) = 2,26$ (69). Por consiguiente, según los valores anteriores, el método es correcto no presenta errores sistemáticos y su precisión es suficientemente elevada.

Interferencias.- Efecto de la presencia de aniones y cationes extraños en la determinación de V(V) con DMTAMR.- En la Tabla 3.2.6. se encuentran los resultados obtenidos al proceder a las determinaciones de V(V), en presencia de diferentes aniones, utilizando DMTAMR como reactivo espectrofotométrico.

Los aniones ensayados son algunos de los más fre

cuentemente utilizados como agentes complejantes auxiliares. En la citada Tabla, se observa que los iones fluoruro y fosfato no interfieren aunque se encuentren en relaciones molares de 2000/1 con respecto al V(V). Sin embargo los restantes, oxalato, citrato y ADCT- H_2^{2-} , solo pueden coexistir con el V(V), sin originar elevados errores, en relaciones que no excedan la 5/1.

Los efectos debidos a la presencia de iones metálicos aparecen reflejados en la Tabla 3.2.7. De su observación se deduce que los cationes alcalinos y alcalinotérreos no interfieren hasta relaciones $Me^{+n}/V(V)$ superiores a la 2000/1, excepto en el caso del Mg^{2+} que no debe superarse la 500/1. El Al(III) se comporta de manera similar al Mg(II).

Ninguno de los iones metálicos que acabamos de mencionar originan reacciones coloreadas con el DMTAMR. Sin embargo, otros que si las producen, como el Mn(II), Hg(II), Cd(II), Zn(II), Pb(II) y U(VI), pueden también coexistir en las disoluciones de V(V), sin producir perturbaciones, siempre que no excedan las proporciones 500/1, 100/1 y 40/1 para los tres primeros, respectivamente, o la 20/1 para los restantes. Esto es posible porque se procede en el margen ácido y los quelatos que estos iones originan con el DMTAMR lo hacen en medios alcalinos.

Otros iones que reaccionan asimismo con el

T A B L A 3.2.1.

Ley de Lambert-Beer y absortividades molares del complejo 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol-V(V) utilizando disoluciones despolimerizadas y polimerizadas de VO_3NH_4 .

$C_R = 4 \cdot 10^{-5} M$; pH = 5,20 ; 40% (v-v) metanol

ppm de V(V)	Absorb. disoluc. despol.	Absorb. disoluc. polimer.	$\epsilon_{DMTAMR-V(V)}$ disolución despolimeriz.	$\epsilon_{DMTAMR-V(V)}$ disolución polimerizada
0,04	0,080	0,073	25.000	22.800
0,08	0,151	0,139	23.600	21.700
0,12	0,225	0,207	23.400	21.600
0,16	0,301	0,271	23.500	21.200
0,20	0,371	0,342	23.200	21.400
0,24	0,443	0,414	23.100	21.600
0,28	0,515	0,468	23.000	20.900
0,32	0,593	0,545	23.200	21.300
0,36	0,657	0,610	22.800	21.200

T A B L A 3.2.2.

Ley de Lambert-Beer y absortividades molares del complejo 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol-V(V) utilizando disoluciones despolimerizadas y polimerizadas de VO_3NH_4 .

$C_R = 4 \cdot 10^{-5} M$; pH = 6,50; 40% (v-v) metanol.

ppm de V(V)	Absorb. disoluc. despol.	Absorb. disoluc. polimer.	$\epsilon_{DMTAMR-V(V)}$ disolución despolimer.	$\epsilon_{DMTAMR-V(V)}$ disolución polimerizada
0,04	0,099	0,083	30.900	25.900
0,08	0,170	0,139	26.600	21.700
0,12	0,240	0,211	25.000	22.000
0,16	0,318	0,279	24.800	21.800
0,20	0,387	0,342	24.200	21.400
0,24	0,455	0,414	23.700	21.600
0,28	0,522	0,475	23.300	21.200
0,32	0,593	0,545	23.200	21.300
0,36	0,667	0,610	23.200	21.200

T A B L A 3.2.3.

Ley de Lambert-Beer y absortividades molares del complejo 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol-V(V) utilizando disoluciones despolimerizadas y polimerizadas de vanadato sódico.

$C_R = 4 \cdot 10^{-5} M$; pH = 5,20 ; 40% (v-v) metanol

ppm de V(V)	Absorb. disoluc. despol.	Absorb. disoluc. polimer.	$\epsilon_{DMTAMR-V(V)}$ disolución despolimer.	$\epsilon_{DMTAMR-V(V)}$ disolución polimerizada
0,04	0,080	0,078	25.000	24.400
0,08	0,154	0,151	24.100	23.600
0,12	0,232	0,225	24.200	23.400
0,16	0,309	0,305	24.100	23.800
0,20	0,387	0,366	24.200	22.900
0,24	0,475	0,424	24.700	22.100
0,28	0,530	0,494	23.700	22.100
0,32	0,610	0,560	23.800	21.900
0,36	0,677	0,647	23.500	22.500

T A B L A 3.2.4.

Ley de Lambert-Beer y absortividades molares del complejo 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol-V(V) utilizando disoluciones despolimerizadas y polimerizadas de vanadato sódico.

$C_R = 4.10^{-5} M$; pH = 6,50 ; 40% (v-v) metanol

ppm de V(V)	Absorb. disoluc. despol.	Absorb. disoluc. polimer.	$\epsilon_{DMTAMR-V(V)}$ disolución despolimer.	$\epsilon_{DMTAMR-V(V)}$ disolución polimeriz.
0,04	0,080	0,078	25.000	24.400
0,08	0,164	0,151	25.600	23.600
0,12	0,240	0,225	25.000	23.400
0,16	0,309	0,288	24.100	22.500
0,20	0,392	0,356	24.500	22.300
0,24	0,462	0,426	24.100	22.200
0,28	0,530	0,488	23.700	21.800
0,32	0,610	0,560	23.800	21.900
0,36	0,667	0,628	23.200	21.800

T A B L A 3.2.5.

Reproductibilidad del método en la formación del com
plejo 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil-resorci-
nol -V(V).

$A_i \cdot 10^3$	$(A_i - \bar{A}) \cdot 10^3$	$(A_i - \bar{A})^2 \cdot 10^6$
387	- 0,6	0,36
392	+ 4,4	19,36
393	+ 5,4	29,16
392	+ 4,4	19,36
382	- 5,6	31,36
384	- 3,6	12,96
387	- 0,6	0,36
392	+ 4,4	19,36
384	- 3,6	12,96
383	- 4,6	21,16

T A B L A 3.2.6.

Determinación espectrofotométrica de V(V) con 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol en presencia de diferentes aniones.

|V(V)| puesto = 10^{-1} micromoles/25

Interferencias	micromoles de anión/25ml	V(V) hallado ppm	E. rel. aprox. %
Fluoruro	10	0,205	0,00
	100	0,207	+1,00
	200	0,209	+2,00
Fosfato	10	0,206	+0,50
	100	0,208	+1,50
	200	0,210	+2,45
Citrato	0,10	0,205	0,00
	0,30	0,200	-2,45
	0,50	0,210	+2,45
Oxalato	0,10	0,205	0,50
	0,30	0,202	-1,50
	0,50	0,207	+1,00
ADCT-H ₂ ²⁻	0,50	0,205	0,00
	1,00	0,190	-7,31

T A B L A 3.2.7.

Determinación espectrofotométrica de V(V) con 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol en presencia de diferentes cationes.

|V(V)| puesto = 10^{-1} micromoles/25 ml

Interferencias	micromoles de catión/25ml	V(V) ha llado ppm	E. rel. aprox. %
Ba(II)	10	0,205	0,00
	100	0,208	+1,45
	200	0,210	+2,45
Ca(II)	10	0,205	0,00
	100	0,209	+1,95
	200	0,211	2,90
Sr(II)	10	0,205	0,00
	100	0,207	+1,00
	200	0,208	+1,45
Mg(II)	10	0,205	0,00
	50	0,214	+4,40
	100	0,215	+4,90
Al(III)	10	0,205	0,00
	20	0,210	+2,45
	50	0,215	+4,90

TABLA 3.2.7. (Continuación)

Interferencias	micromoles de catión/25ml	V(V) hallado ppm	E.rel. aprox. %
Pb (II)	1	0,205	0,00
	2	0,214	+4,40
Zn(II)	1	0,205	0,205
	2	0,214	+4,40
Mn(II)	10	0,205	0,00
	50	0,208	+1,45
	100	0,216	5,36
Cd(II)	2	0,208	+1,45
	4	0,210	+2,45
Ni(II)+ADCT-H ₂ ²⁻	0,5	0,205	0,00
	1		errores muy altos
Co(II) + ADCT-H ₂ ²⁻	0,5	0,205	0,00
	1		errores muy altos
Cu(II)+ADCT-H ₂ ²⁻	0,5	0,207	+1,00
	1		errores muy altos
Fe(III) + ADCT-H ₂ ²⁻	0,5	0,205	0,00
Hg(II)	1	0,205	0,00
	10	0,210	+2,45

TABLA 3.2.7. (Continuación)

Interferencias	micromoles de catión/25ml	V(V) ha llado ppm	E. rel. aprox. %
U (VI)	1	0,207	1,00
	2	0,210	+2,45
W(VI) + Fosfato	2	0,205	0,00
	5	0,200	-2,45
Mo(VI) + Fluoruro	2	0,208	+1,50
	5	0,211	+3,00
W(VI) + Mo(VI)+F ⁻ + +PO ₄ H ⁼	10+5	0,208	+1,50
	5+10	0,209	2,00

DMTAMR a pH ácidos como Ni(II), Co(II), Cu(II) y Fe(III), interfieren en cualquier proporción. Ahora bien, utilizando ADCT-H_2^{2-} como agente complejante auxiliar, cualquiera de ellos puede llegar a estar en proporciones no superiores a la 5/1 con relación al V(V). Iones como el W(VI) y Mo(VI) también interfieren notablemente, aunque como se observa en la citada Tabla, si se encuentran en presencia de fosfato o de fluoruro, pueden llegar a estar presentes hasta relaciones de 50/1.

3.3.- DETERMINACION DE VANADIO EN ACEROS.

Como aplicación de lo expuesto en los apartados anteriores, hemos procedido a la aplicación del 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol como reactivo espectrofotométrico para la determinación vanadio en aceros.

Las muestras escogidas son las nº 254 y 258 de la British Chemical Standards, cuyas composiciones son las siguientes:

<u>Elementos</u>	<u>Muestra nº254%</u>	<u>Muestra nº258%</u>
Silicio	0,295	0,81
Manganeso	0,525	0,79
Niquel	2,08	0,048
Cromo	0,53	3,07
Molibdeno	1,29	0,42
Vanadio	0,52	0,64

<u>Elementos</u>	<u>Muestra nº 254%</u>	<u>Muestra nº258%</u>
Cobre	0,11	0,18
Cobalto	0,029	0,029
Estaño	0,055	0,009

De acuerdo con el estudio sobre interferencias realizado en el apartado anterior, bastaría con la presencia de pequeñas cantidades de ADCT-H_2^{2-} para evitarlas, excepto la motivada por el Fe(III), cuya cantidad es extraordinariamente elevada con relación a la de V(V). Por ello es necesario proceder a la separación del Fe(III), antes de realizar la determinación espectrofotométrica de Vanadio.

Uno de los métodos más convenientes para la separación de grandes cantidades de hierro, es procediendo a su extracción con éter isopropílico, preferentemente en medios 6M en ácido clorhídrico y operando en la oscuridad para evitar la reducción fotoquímica del Fe(III) al Fe(II) (78).

Efectivamente, operando tal como se describe en la Parte Experimental, después de la extracción del Fe(III) y añadiendo ADCT-H_2^{2-} a las muestras en que se quiere determinar vanadio, se han obtenido los siguientes resultados:

Exp nº	Muestra nº 254		Muestra nº 258	
	V(V) <u>pu</u> <u>es</u> to, ppm	V(V) <u>halla</u> <u>do</u> , ppm	V(V) <u>pu</u> <u>es</u> to, ppm	V(V) <u>halla</u> <u>do</u> , ppm
1	0,205	0,190	0,205	0,185
2	0,205	0,200	0,205	0,200
3	0,205	0,210	0,205	0,215
4	0,205	0,195	0,205	0,190
5	0,205	0,185	0,205	0,195

Estos resultados son en general, satisfactorios. No obstante, se observan en la mayor parte de las veces resultados por defecto que oscilan entre 2 y 10%. Este hecho puede ser atribuido a que en el tratamiento con eter isopropílico, se pueden extraer trazas de vanadio(79).

3.4.- ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DE LA REACCION DMTAMR-V(IV).

El vanadio en su estado de oxidación IV también reacciona con el 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol especialmente en medios ligeramente ácidos y origina inicialmente una coloración violeta-rojiza, que evoluciona bastante rápidamente a azul-añil, coloración similar a la que se origina entre el DMTAMR y el V(V). La sensibilidad de la reacción es bastante elevada y en consecuencia pensamos podría ser de utilidad analítica.

Ahora bien el DMTAMR es susceptible de actuar como un oxidante pasando al correspondiente hidrazo, entre otras formas posibles (80); si unimos a este hecho el carácter reductor del V(IV) en los medios ácidos en que la reacción tiene lugar, es lógico que pensáramos en primer lugar investigar la naturaleza de los procesos involucrados en la formación de la especie que se origina entre el V(IV) con el DMTAMR, así como su evolución, con el tiempo, al complejo añil.

Espectros de absorción de disoluciones en atmósfera abierta.-

La Figura 3.4.1. corresponde a los espectros de absorción a diversos pH de disoluciones $2 \cdot 10^{-5}$ M de DMTAMR y de V(V) como VO_3Na de $2 \cdot 10^{-5}$ M, preparadas en atmósfera abierta y mantenidas al 40% en metanol. Es decir a rela-

ciones colorante/V(V) 1:1.

Según puede observarse en la citada Figura, a pH 1,40 (curval) solo se origina el máximo de absorción correspondiente al reactivo libre en su forma RH_3^+ a 490 nm. En el intervalo de pH 2-6,50 (curvas 2-5) se aprecia claramente la formación de un máximo a 580 nm que aumenta en absorbancia al hacerlo el pH, mientras que el máximo a 465 nm debido al DMTAMR, en su forma RH_2 , va progresivamente disminuyendo. A $pH > 6,50$ se observa un desplazamiento hipsocrómico del máximo de 580 nm (curvas 6-9) hacia las longitudes de onda correspondientes al máximo de absorción del reactivo en su forma amiónica RH^- , propia de los medios alcalinos a que se opera.

En la Figura 3.4.2. se agrupan los espectros de absorción realizados a diferentes pH con disoluciones que contienen DMTAMR y V(IV) en forma de $SO_4 V O$ en concentraciones $2 \cdot 10^{-5} M$, es decir a la relación 1:1, han sido realizados en condiciones experimentales similares a las anteriores.

Comparando estos espectros con los agrupados en la Figura 3.4.1. se observa que los máximos de absorción están localizados a las mismas longitudes de onda que antes, y se originan prácticamente a los mismos intervalos de pH. Las absorbancias, en general, son ahora inferiores, aproximadamente en un 10% a las obtenidas en los casos

anteriores, excepto para pH muy ácidos en que se observa un efecto en sentido opuesto.

Las Figuras 3.4.3. y 3.4.4. representan los espectros realizados a varios pH de disoluciones que contienen V(V) (VO_3Na) $8 \cdot 10^{-6} \text{M}$ o V(IV) (SO_4VO) $8 \cdot 10^{-6} \text{M}$, respectivamente, y DMTAMR $4 \cdot 10^{-5} \text{M}$, (relación DMTAMR/vanadio 5/1) mantenidas al 40% en metanol y preparadas en atmósfera abierta. Como blanco se utiliza una disolución igual a las anteriores pero sin vanadio.

Se observa en ellas un comportamiento similar al ya comentado para las Figuras 3.4.1. y 3.4.2 en las que las relaciones DMTAMR/vanadio eran 1:1. Sólo que ahora se hace más acusada la diferencia de absorbancias entre ambos grados de oxidación del vanadio.

De acuerdo con los espectros obtenidos se deduce que el complejo DMTAMR-V(IV), que se forma en medios ligeramente ácidos, no es estable oxidándose al correspondiente quelato de vanadio (V) ya estudiado y caracterizado. Esta oxidación podría ser causada por el oxígeno del aire, pero los menores valores obtenidos para las absorbancias parecen señalar también la participación del azo compuesto libre en la oxidación del DMTAMR-V(IV). Con objeto de esclarecer mejor estos hechos es por lo que planteamos las experiencias que siguen, realizadas en atmósfera inerte y en presencia de agentes reductores.

Espectros de absorción en atmósfera inerte y en presencia de ácido ascórbico.-

La Figura 3.4.5. muestra los espectros de absorción a diversos pH de disoluciones de V(IV) y DMTAMR de concentraciones $2 \cdot 10^{-5} \text{M}$, mantenidas en atmósfera de argón antes y durante las medidas de las absorbancias.

Según se observa en esta Figura a pH 3-3,50 comienza a originarse una especie absorbente que se pone de manifiesto por la plataforma de pequeña absorbancia que aparece entre 560 y 620 nm. Cuando el pH es 4,45 (curva 3) queda perfectamente definido un máximo de absorción entre 570-585 nm que alcanza su valor más alto a pH 7,45. En medios de pH superiores este máximo disminuye su absorbancia al tiempo que se aplana obteniéndose una ancha banda de absorción. La zona de $\lambda < 550 \text{ nm}$ no se comenta por ya haberlo hecho en espectros anteriores; (y corresponde al DMTAMR libre en sus diferentes formas según el pH del medio).

En la Figura 3.4.6. se han representado las curvas espectrales realizadas a varios pH con disoluciones $3,2 \cdot 10^{-5} \text{M}$ de DMTAMR y 10^{-4}M de V(IV) a las que se les ha añadido una cierta cantidad de ácido ascórbico como reductor.

Al igual que en el caso anterior se observa que a pH próximos a 3 comienza a formarse una especie coloreada.

da que absorbe a 550-620 nm. A pH 4,80 (curva 2) se seña la un máximo a 555 nm que se desplaza hacia 570 nm (curva 3) para pH 5,70 y por último a 580 nm para pH 6,70. A pH superiores desaparecen estos máximos y sólo se observan los correspondientes al reactivo libre a los pH que se opera.

De la interpretación global de todos los espectros que hemos comentado anteriormente se confirma lo ya apuntado, es decir, que el V(IV) reacciona con el DMTAMR para originar un complejo con absorción máxima a 550-570nm. Ahora bien, éste sólo se pone de manifiesto claramente cuando se opera en medios poco ácidos y en presencia de un reductor como el ácido ascórbico.

En atmósfera abierta y sin la presencia de agentes reductores, aún en los mismos medios poco ácidos, sólo se observan los espectros de absorción correspondientes al complejo DMTAMR-V(V), es decir se produce, como señalamos, la oxidación del quelato de V(IV) por el propio reactivo y con la participación también del oxígeno del aire.

Cuando se procede en atmósfera inerte, pero sin la adición de reductores, la oxidación es más lenta que en atmósfera abierta, los espectros parecen corresponder en principio a mezclas de ambos complejos pero finalmente y debido al propio colorante azoico se origina la correspondiente especie de V(V), es decir el complejo protonado

DMTAMR-V(V), ya estudiado.

En disoluciones alcalinas se origina en todos los casos un comportamiento similar al que se obtiene con V(V), es decir, no se produce la formación de ningún complejo.

Un estudio más amplio encaminado especialmente a la estabilización del V(IV) y de su posible complejo con DMTAMR, por adición de otros agentes reductores o por la presencia de agentes complejantes auxiliares se efectúa actualmente en nuestro Departamento.

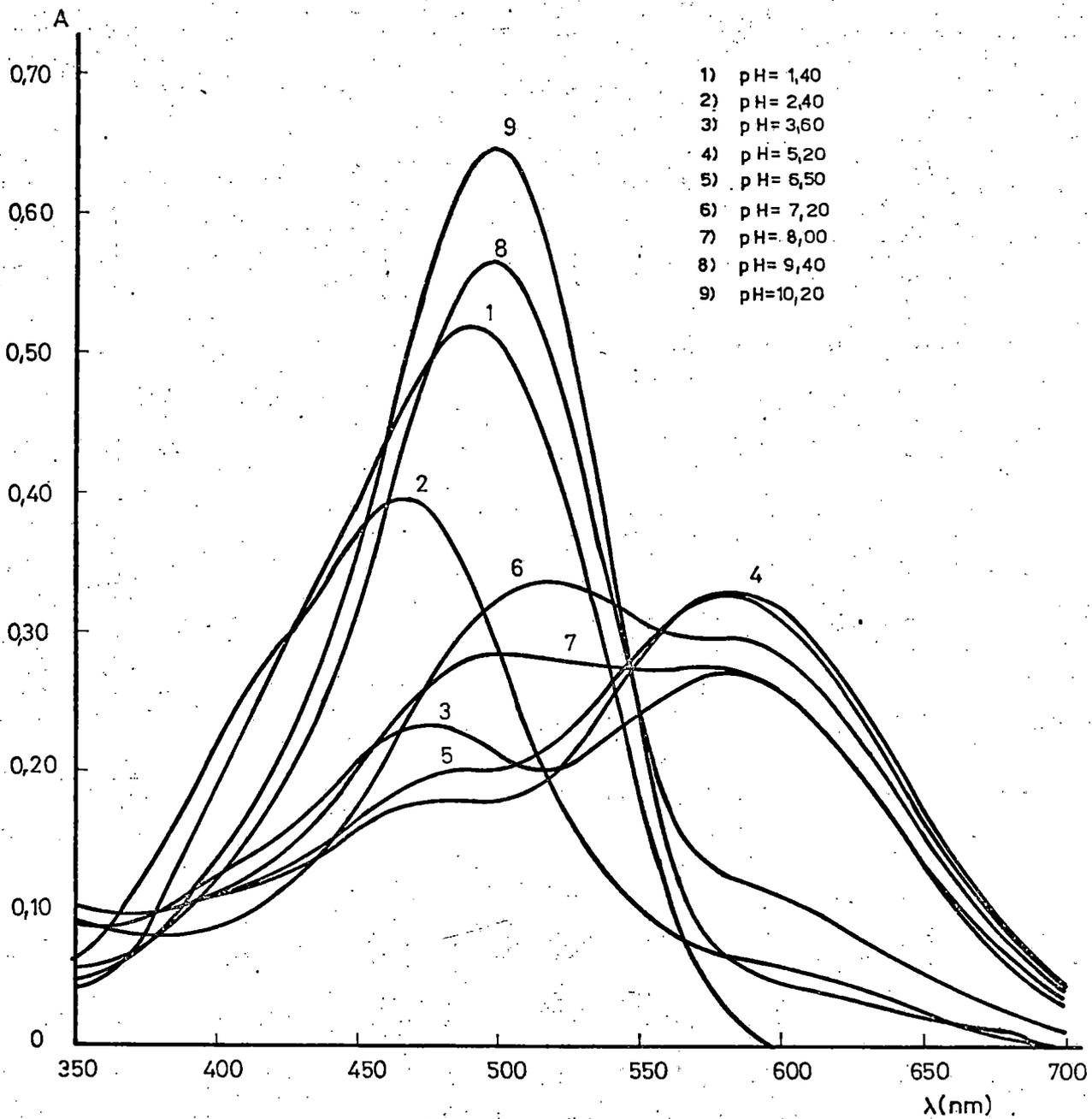


Figura 3.4.1.- Espectros de absorción del complejo DMTAMR-V(V) a diversos pH, $C_R = 2 \cdot 10^{-5} M$ y $C_M = 2 \cdot 10^{-5} M$ (atmósfera abierta).

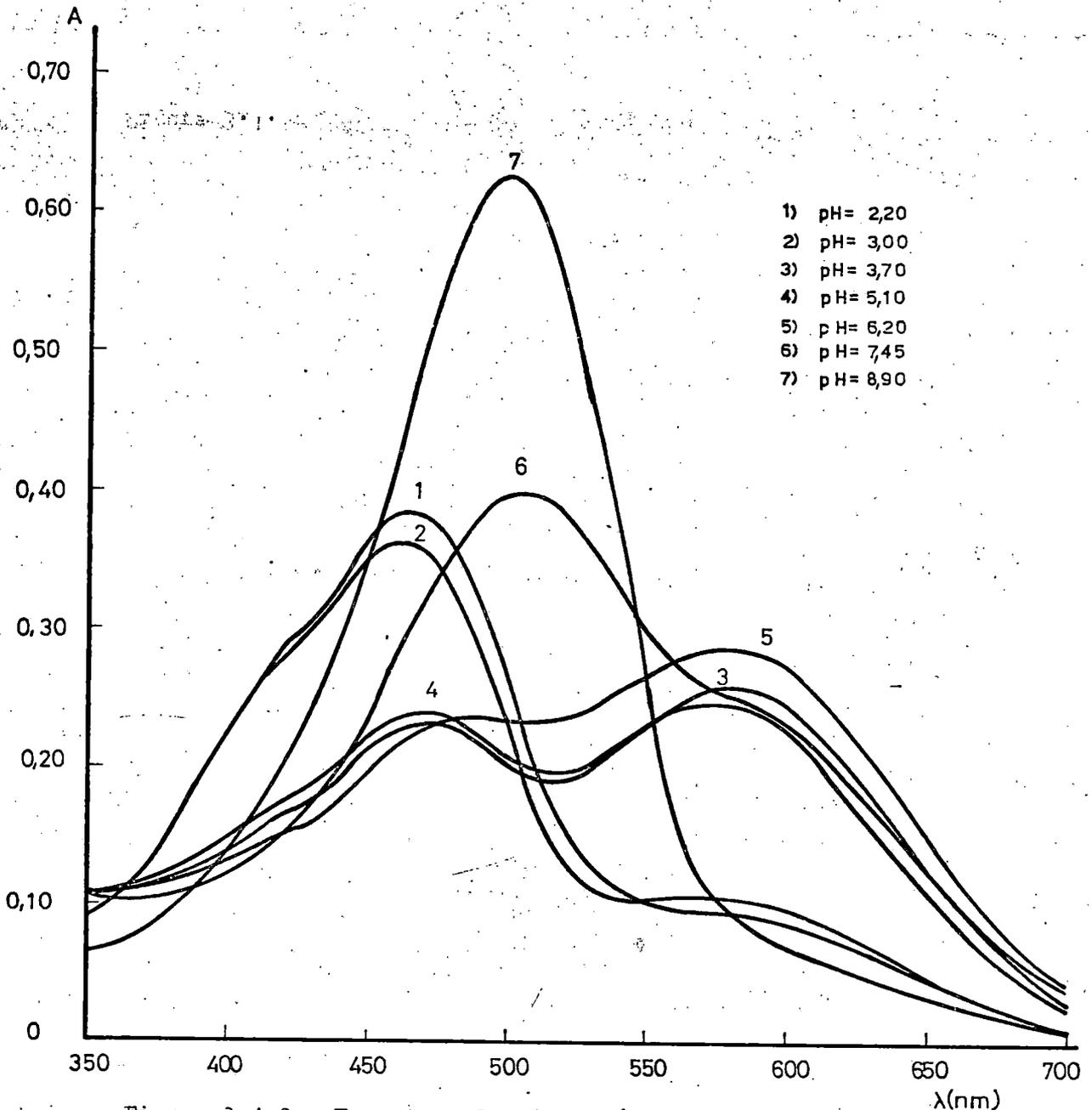


Figura 3.4.2.- Espectros de absorción realizados a diferentes pH de disoluciones que contienen $[\text{DMTAMR}] = 2 \cdot 10^{-5} \text{M}$ y $[\text{V(IV)}] = 2 \cdot 10^{-5} \text{M}$. (atmósfera abierta).

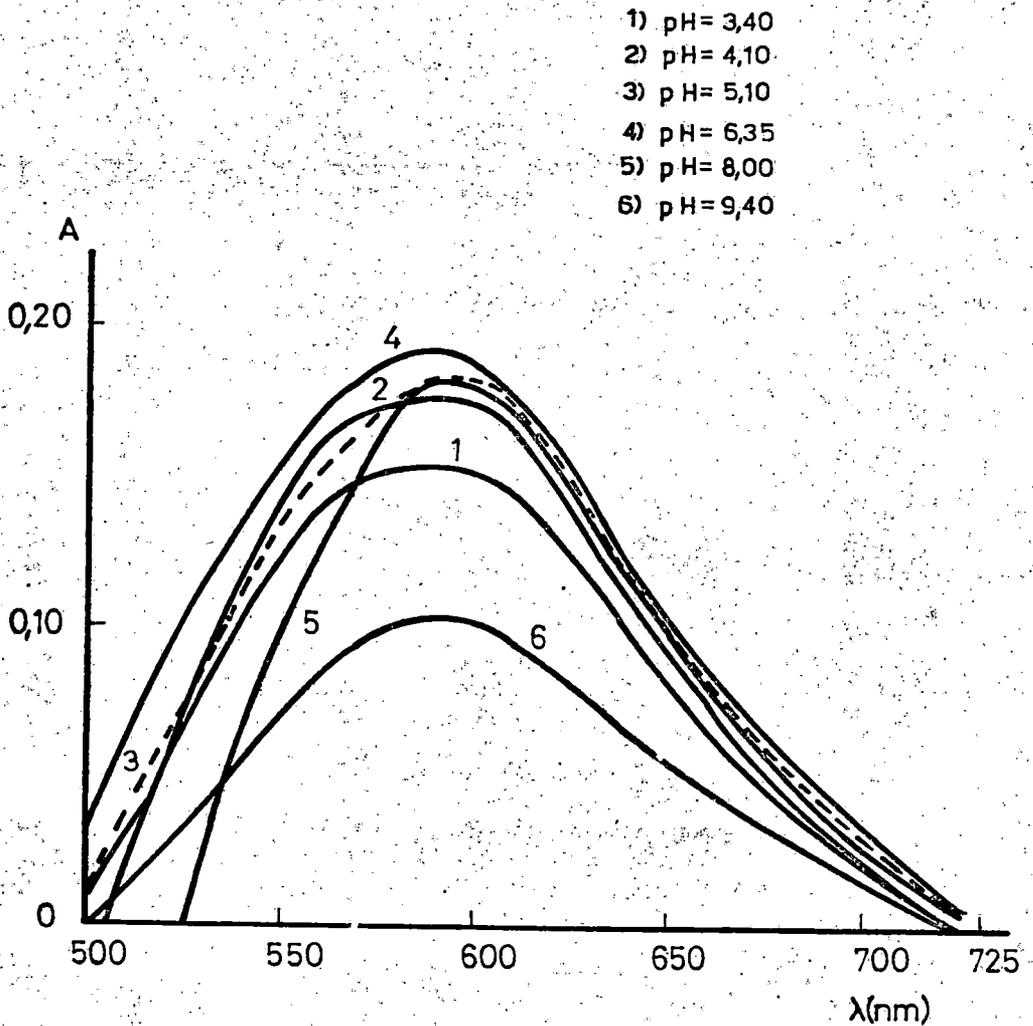


Figura 3.4.3.- Espectros de absorción a diferentes pH de disoluciones que contienen $[\text{DMTAMR}] = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ y $|\text{V}(\text{V})| = 8 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ (atmósfera abierta).

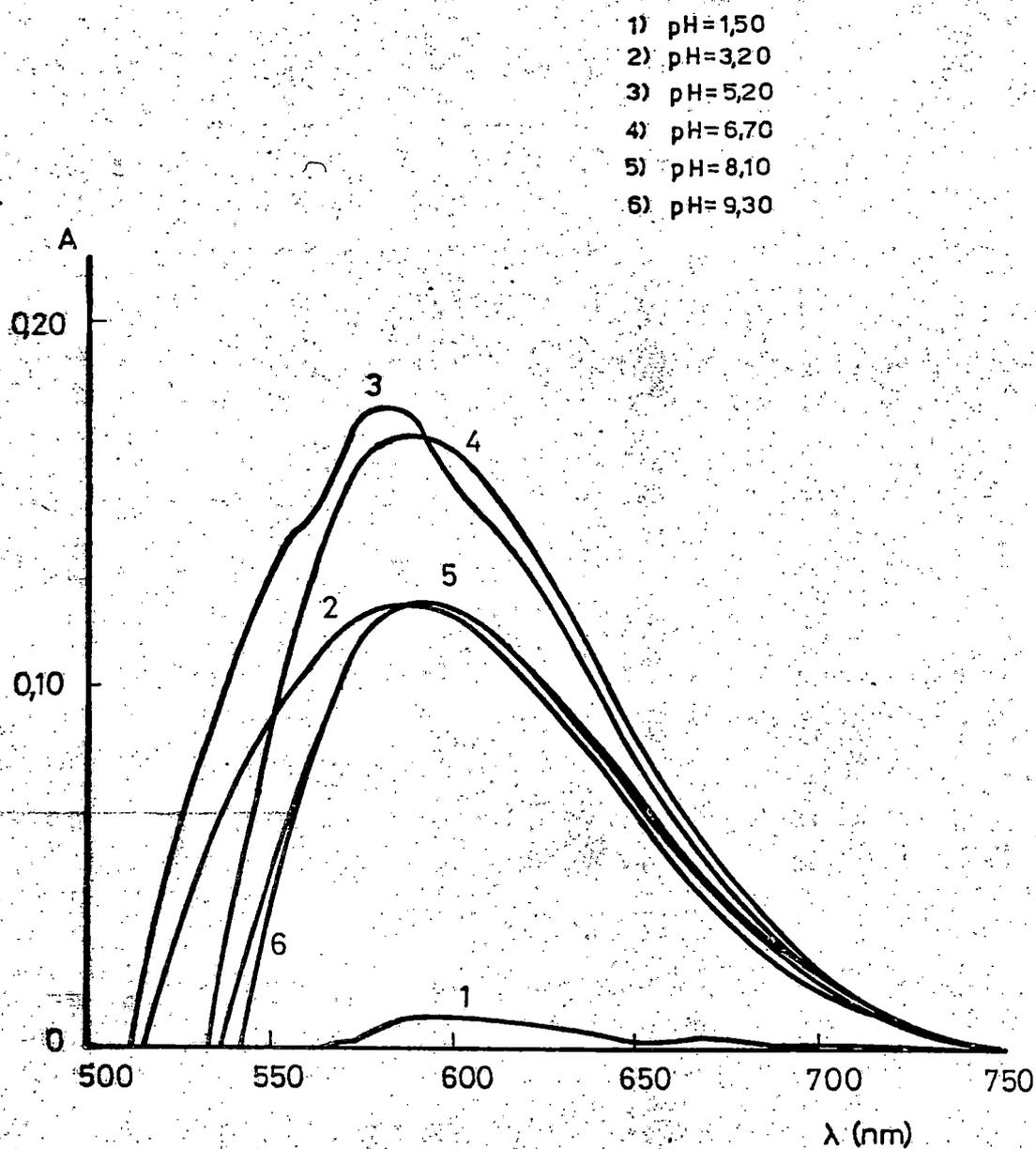


Figura 3.4.4.- Espectros de absorción a diferentes pH de disoluciones que contienen $|\text{DMTAMR}| = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ y $|\text{V(IV)}| = 8 \cdot 10^{-6} \text{ M}$. (atmósfera abierta).

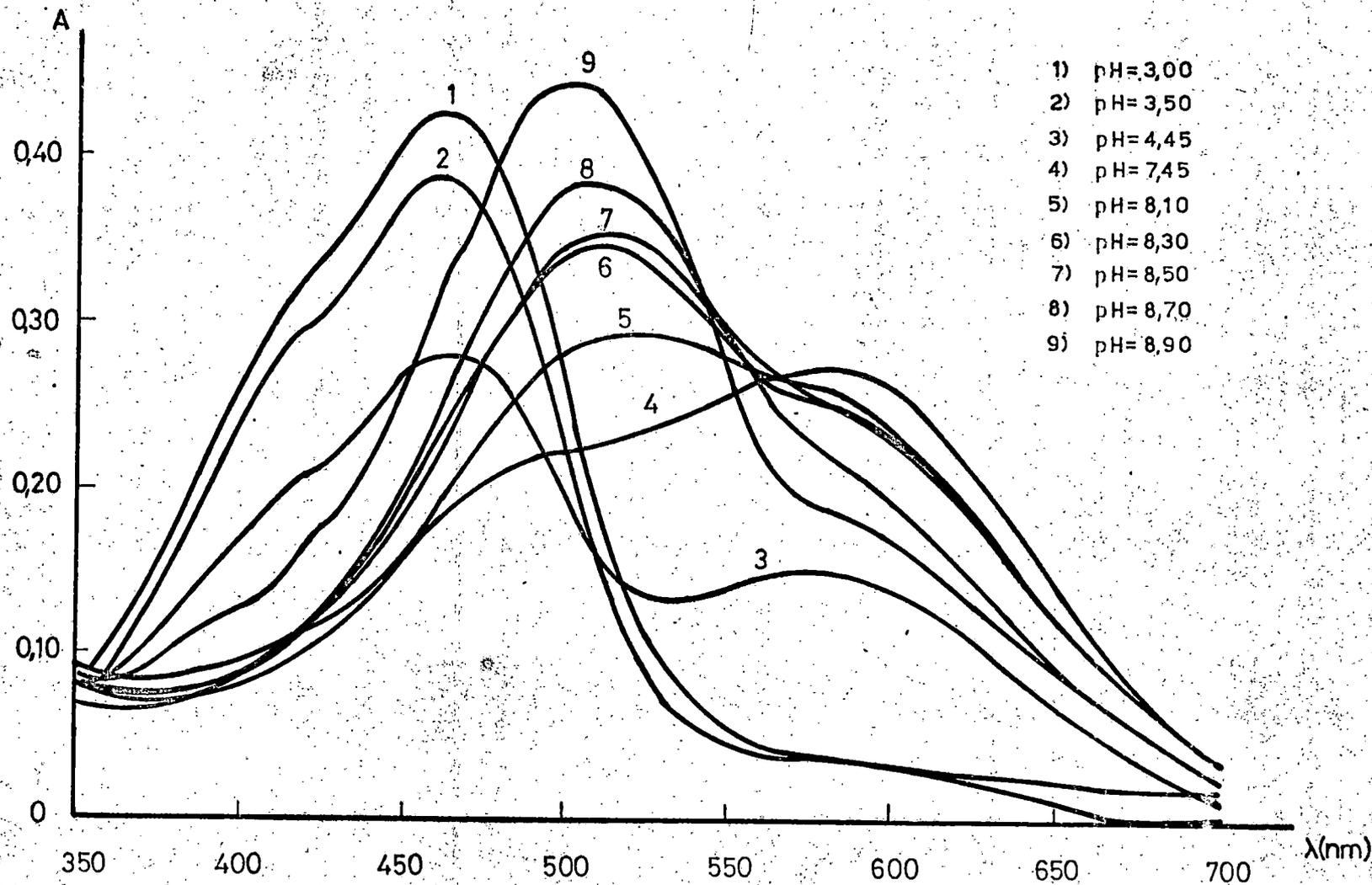


Figura 3.4.5.- Espectros de absorción a diversos pH de disoluciones que contienen $[DMTAMR] = 2 \cdot 10^{-5} M$ y $[V(V)] = 2 \cdot 10^{-5} M$ (atmósfera de argón).

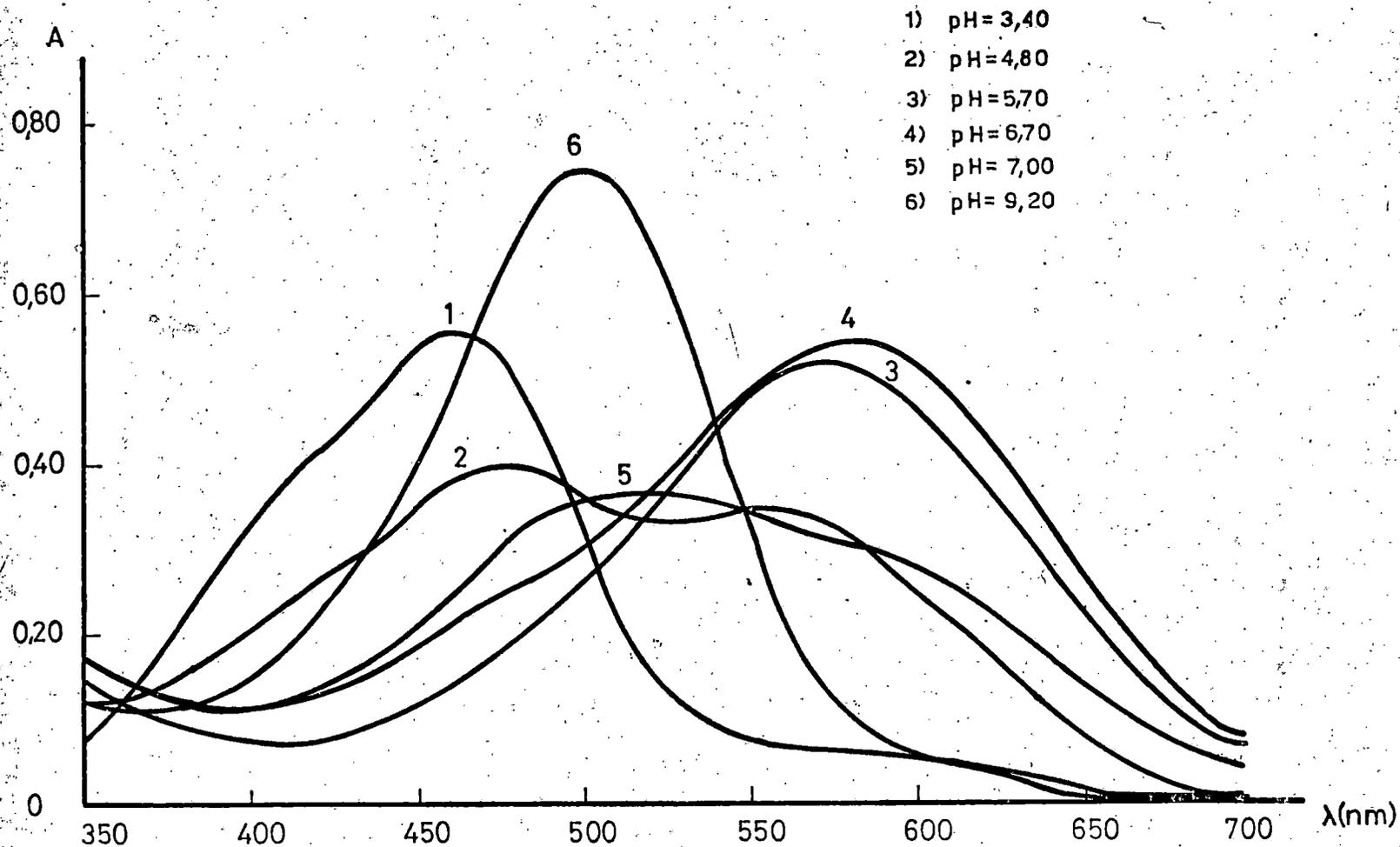


Figura 3.4.6.- Espectros de absorción a diversos pH de disoluciones que contienen $|\text{DMTAMR}| = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{M}$ y $|\text{V(V)}| = 10^{-4} \text{M}$ (utilizando ácido ascórbico).

3.5.- PARTE EXPERIMENTAL

3.5.1.- Aparatos utilizados.-

Son los descritos en 2.4.1.

3.5.2.- Reactivos y disoluciones empleados.-

Disoluciones de 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)
-2-metil-resorcinol 10^{-3} M, 10^{-4} M y $5 \cdot 10^{-5}$ M en metanol.

Estas disoluciones fueron preparadas según se describe en 2.4.2.

Disoluciones de VO_3NH_4 M/10 a M/10.000.-

La disolución M/10 fué preparada disolviendo 11,69 g de VO_3NH_4 en agua desionizada y aforando a 1000 ml. Esta disolución es sometida a despolimerización según se explica más adelante. Las disoluciones polimerizadas y despolimerizadas de VO_3^- M/10 son valoradas con disolución contrastada de Fe^{++} utilizando difenilaminsulfonato bórico como indicador según recomienda G. Charlot (81). Las disoluciones restantes son preparadas por dilución conveniente y exacta de la M/10.

Disoluciones vanadato sódico M/10 a M/10000.-

Se preparó la disolución M/10 disolviendo 43,59 g de vanadato sódico en agua desionizada y aforando a 1000 ml. Como en el caso del vanadato amónico, el vanadato sódico es también sometido a despolime -

rización. Las disoluciones polimerizadas y despolimerizadas son valoradas según recomienda G. Charlot (81). Las más diluidas son preparadas por diluciones convenientes y exactas de la M/10.

Procedimiento para la despolimerización de vanadato sódico y amónico.-

Siguiendo el método dado por A. Doadrio-Díaz (76) la disolución de vanadato se trata con NaOH 1M ó 0,1M hasta conseguir un pH 11-12, se lleva a un matraz de capacidad conveniente y calentamos en baño de agua hirviente durante 10 minutos.

Disoluciones M/10 a M/10.000 de diferentes iones metálicos.-

Se preparan según se describe en 2.4.2.

Disoluciones M/10 a M/10,000 de varios aniones.-

Fueron preparadas según se ha descrito en 2.4.2.

Disolución de CLK 1M.-

El CLK 1M se ha preparado disolviendo 73,54g de este producto en agua desionizada y aforando a 1l.

Disoluciones de ClHyNaOH 1M, 0,1M y 0,01M.-

Se preparan por dilución del ácido concentrado o por pesada del hidróxido sódico y disolución en

agua desionizada, se utilizan para conseguir los pH adecuados en la realización de los espectros de absorción y en las curvas absorbancia-pH.

Disolución reguladora acético-acetato sódico de pH=5,20.-

Preparada según se ha descrito en 2.4.2.

Disolución reguladora hexametilentetraamina- NO_3H de pH= 6,50 y 7,00.-

Preparada según se ha descrito en 2.4.2.

Otros reactivos utilizados.

Acido ascórbico: Merck, pa.

Eter isopopílico: Merck, pa.

Metanol: Merck, pa.

3.5.3.- Técnicas operativas.

Espectros de absorción.- Los espectros de absorción agrupados en la Figura 3.1.1. se han realizado preparando en matraces de 25ml una serie de disoluciones que contienen 5ml de vanadato sódico 10^{-3} M, 5ml de DMTAMR 10^{-4} M, 5ml de metanol y gotas de NaOH ó ClH hasta conseguir el pH deseado, aforándose a continuación con agua desionizada. Para los espectros agrupados en la Figura 3.1.2. se colocan en matraces

de 25 ml: 2 ml de vanadato sódico 10^{-4} M, 10 ml de DMTAMR 10^{-4} M, gotas de NaOH o ClH hasta conseguir el pH deseado y se afora con agua desionizada. También son realizados espectros utilizando 5ml DMTAMR 10^{-4} M, 5ml de metanol, 5 ml de vanadato sódico 10^{-4} M, ajustándose el pH como ya indicamos y aforando a 25ml con agua desionizada. Se encuentran en la Figura 3.4.1.

En las Figuras 3.4.2. y 3.4.5. están representados los espectros correspondientes a 5 ml de DMTAMR 10^{-4} M, 5ml de SO_4VO_2 10^{-4} M y 5 ml de metanol en el volumen final de 25ml y después de ajustar el pH. Estos espectros se realizan tanto en atmósfera inerte de argón como en atmósfera abierta. Se realizan también espectros de SO_4VO_2 -DMTAMR en exceso de reactivo que son presentados en la Figura 3.4.4.

Por último la Figura 3.4.6. contiene los espectros realizados depositando en matraces de 25 ml las siguientes cantidades: 8 ml de DMTAMR 10^{-4} M, 5ml de SO_4VO_2 $5 \cdot 10^{-4}$, 2ml de metanol, una punta de espátula de ácido ascórbico, aforándose a 25 ml con agua desionizada.

Estequiometrías.-

La estequiometría de los complejos V(V)-DMTAMR en medios agua metanol se ha determinado siguiendo los métodos de Vosburgh-Cooper, Yoe y Jones

y de la relación de las pendientes.

Para el método de Vosburgh-Cooper, se preparan matraces aforados de 25ml con disoluciones que contienen volúmenes variables de DMTAMR 10^{-4} M ó $5 \cdot 10^{-5}$ M y de V(V) de iguales concentraciones, de forma que la suma de las concentraciones en todos los casos sea constante, el volumen de metanol necesario para que junto con el colorante usado se completen 10ml, 2,5ml de disolución reguladora adecuada, 2,5ml de CLK 1M y agua desionizada hasta completar los 25ml.

Los resultados obtenidos al aplicar este método se hallan en las Figuras 3.1.3. y 3.1.4. cuyos datos estan agrupados en las Tablas 3.1.1. y 3.1.2. La Figura 3.1.3. es para disoluciones polimerizadas y despolimerizadas de VO_3NH_4 mientras que la Figura 3.1.4. representa la estequiometría para disoluciones de vanadato sódico despolimerizadas.

En el caso del método de Yoe y Jones o de la relación molar se ha operado de forma similar al caso anterior pero manteniendo la concentración de DMTAMR constante e igual a 10^{-5} M y añadiéndose cantidades crecientes de V(V) $5 \cdot 10^{-5}$ M.

En las Figuras 3.1.5. y 3.1.6. se hallan representados los datos de las Tablas 3.1.3 y 3.1.4. referidos al método de Yoe y Jones.

Con el método de las pendientes para determinar la estequiometría el procedimiento es como sigue: Para el tramo con exceso de ligando se introducen en el matraz de 25 ml, 5 ml de DMTAMR $10^{-4}M$ ó $5 \cdot 10^{-5}M$, cantidades variables de V(V) de la misma concentración que el DMTAMR pero manteniendo al V(V) siempre en defecto, 2,5 ml de disolución reguladora apropiada, 2,5ml de CLK, 5ml de metanol y se afora.

Para el otro tramo de pendiente con exceso de vanadio se opera de forma igual salvo que ahora se ponen 5ml de V(V) $10^{-4}M$ ó $5 \cdot 10^{-5}M$ y cantidades variables de DMTAMR de modo que el reactivo quede en defecto, 2,5ml de reguladora, 2,5ml de CLK 1M y la cantidad necesaria para completar hasta 10ml de metanol, por último se aforan. También en este caso se utilizan disoluciones de VO_3NH_4 polimerizadas y despolimerizadas y de vanadato sódico despolimerizadas según el procedimiento descrito.

Los datos para el método de las pendientes se hallan agrupados en las Tablas 3.1.5. y 3.2.6, siendo representados en las Figuras 3.1.7. y 3.1.8.

Curvas absorbancia-pH.-

Las curvas representadas en las Figuras 3.1.9 3.1.10 y 3.1.11 con los datos de las Tablas 3.1.7, 3.1.8 y 3.1.9 muestran la variación de las absorbancias con el pH para el caso de disoluciones polimerizadas y despolimerizadas de VO_3NH_4 en que se ha va -

riado la relación V(V)/DMTAMR desde 10/1 a 1/5.

Así para la 1/5 en matraces de 25ml se han puesto 5 ml DMTAMR 10^{-4} M, 5ml V(V) $2 \cdot 10^{-5}$, 2,5 ml de CLK 1M, 5 ml de metanol, gotas de ClH ó de NaOH hasta conseguir los diversos pH seleccionados y agua desionizada hasta enrase. Para la relación equimolecular V(V)/DMTAMR fueron colocados en matraces de 25ml; 5ml de DMTAMR $5 \cdot 10^{-5}$, 5ml de V(V) $5 \cdot 10^{-5}$, 5ml de metanol, 2,5ml de CLK 1M y gotas de NaOH ó ClH para obtener el pH deseado enrasándose a 25 ml con agua desionizada. En el caso de la relación en exceso de ca tión se procedió de manera igual a la ya descrita salvo que ahora las cantidades de V(V) son 4ml de V(V) $5 \cdot 10^{-4}$ M y 4ml de DMTAMR $5 \cdot 10^{-5}$ M. Las absorban - cias han sido leídas a 580nm utilizando como blanco agua en el caso de la relación equimolecular o en ex ceso de metal y el reactivo para la relación en que hay exceso de éste.

Utilizando disoluciones de vanadato sódico despolimerizadas se ha realizado un estudio similar para las relaciones V(V)/DMTAMR 100/1, 10/1, 1/2 y 1/5. La Figura 3.1.12 cuyos datos se encuentran en las Tablas 3.1.10 y 3.1.11 refleja estas experiencias.

3.5.4.- Procedimiento para las determinaciones espec tro fotométricas de V(V) con DMTAMR.-

Muestras con contenidos de V(V) entre 0,04ppm

a 0,36 ppm pueden ser valoradas espectrofotométricamente siguiendo el procedimiento a continuación descrito:

Se construye primeramente la curva de calibrado. Para ello se toman una serie de volúmenes de disoluciones contrastadas de V(V) y cuyas concentraciones estén comprendidas dentro del intervalo ya señalado, se colocan en matraces aforados de 25ml y se añaden 10ml de DMTAMR 10^{-4} M, 2,5 ml de CLK, 1M, 2,5ml de reguladora de pH 5,20 ó 6,50, enrasándose con agua desionizada. La muestra así preparada se deja un tiempo de 15 minutos y se miden sus absorbancias a 580nm frente a un blanco preparado de igual forma que las anteriores disoluciones pero sin vanadio. Se representan en ordenadas los valores de A y las ppm de V(V) en abcisas.

Construida la curva de calibrado se procede a realizar las determinaciones espectrofotométricas de las muestras problemas, de igual forma a la descrita en la construcción de la curva anterior.

Los resultados obtenidos al realizar estas experiencias ya sea con disoluciones polimerizadas ó despolimerizadas de vanadato sódico y amónico se hallan agrupados en las Tablas 3.2.1, 3.2.2, 3.2.3 y 3.2.4 que son representadas en las Figuras 3.2.3 y 3.2.4.

Procedimiento para la determinación espectro
fotométrica de V(V) con DMTAMR en presencia de iones
interferentes.-

Las experiencias han sido realizadas de la siguiente manera: En matraces aforados de 25ml se coloca un volumen de disolución patrón de V(V) de forma que tras diluir y enrasar su concentración sea constante e igual a 0,205 ppm, se añaden volúmenes variables del catión o anión cuya interferencia se estudia, 2,5ml de disolución reguladora de pH=5,20, 10ml de disolución metanólica de DMTAMR 10^{-4} M, 2,5 ml de CLK 1M y se afora a 25 ml.

A continuación se miden a 580 nm las absorbancias de las disoluciones así preparadas dejadas reposar 15 minutos frente a blancos preparados de igual forma que la anterior pero en ausencia de V(V) y de ión interferente.

La cantidad de V(V) se determina en cada caso sobre la curva de calibrado construida.

Los datos referentes a estas determinaciones se hallan agrupados en las Tablas 3.2.6 y 3.2.7.

3.5.5.- Evaluación estadística de los resultados.-

Se han realizado 10 determinaciones tomando muestras iguales que contienen 0,205 ppm de V(V). Se ha seguido el procedimiento que se acaba de reseñar.

Los resultados obtenidos son agrupados en la Tabla 3.2.5.

Procedimiento para la determinación de V(V) en aceros.-

Se pesan exactamente muestras del acero previamente desecadas de unos 0,5 a 1 g y se disuelven en aproximadamente 30 ml. de una mezcla de ácido clorhídrico 1:1 y 5 ml de ácido nítrico concentrado calentando en baño de maría en un erlenmeyer. Una vez perfectamente disuelto el acero se evapora la disolución casi a sequedad en cápsula de porcelana y se disuelve el residuo en ClH 6 M aforándose a 100 ml. A continuación se lleva la cantidad adecuada de esta disolución a matraz de 50 ml aforándose con ClH 6M de tal manera que la disolución quede aproximadamente 10^{-4} M en V(V). Se toman 25 ml de ésta última disolución y se realizan 10 extracciones con 30 ml cada vez de éter isopropílico. La agitación debe ser enérgica y durante unas 2 h hasta no observar coloración alguna en la capa etérea. Las extracciones se realizan en la oscuridad ya que el éter isopropílico reduce fotoquímicamente como es conocido el Fe(III) a Fe(II), el cual no es extraído.

La capa acuosa una vez realizadas las extracciones se evapora casi a sequedad disolviéndose el residuo en mínima cantidad de agua desionizada y aforan

do a 50 ml. Seguidamente en matraz de 25 ml se depositan: 1 ml de esta última disolución, 10 ml DMTAMR 10^{-4} M, 1 ml DCTA $5 \cdot 10^{-4}$ (si es necesario), 4 ml de reguladora de pH=5,20 y 2,5 ml de CLK 1M aforándose a 25 ml. Se deja reposar durante 30 minutos y se miden las absorbancias de esta disolución a 580 nm, utilizando el DMTAMR 10^{-4} M como blanco. La cantidad de vanadio se determina sobre la curva de calibrado previamente establecida.

CAPITULO 4

ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DE LA REACCION ENTRE EL
Pd(II) Y EL DMTAMR. APLICACIONES ANALITICAS.

4.1.- ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DE LA REACCION EN -
TRE EL Pd(II) y EL 4-(4,5-DIMETIL-2-TIAZOLILA -
ZO)-2-METIL-RESORCINOL.

El Pd(II) reacciona con el 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol para originar un compuesto de color pardo verdoso a $\text{pH} < 3,50$, para valores de pH superiores evoluciona hacia una coloración violeta. En ambos casos el color tarda unas dos horas en alcanzar su máxima intensidad.

Con objeto de aclarar en lo posible la naturaleza de las especies que dan lugar a dichas coloraciones, los equilibrios en que intervienen, etc., hemos realizado el estudio espectrofotométrico que a continuación se detalla.

Espectros de absorción.- En la Figura 4.1. se han representado los espectros de absorción, realizados a varios pH, de disoluciones que contienen una concentración 10^{-4}M de Pd(II) y 10^{-5}M de DMTAMR, mantenidas al 40% en metanol y fuerza iónica $0,10\text{M}$ de ClK.

A $\text{pH} < 4$, según se observa en la citada Figura, aparecen dos máximos de absorción claramente definidos, uno a 470-480 nm correspondiente al reactivo libre en sus formas RH_2 y RH_3^+ , y otro a 650-670 nm ori

ginado por la especie compleja DMTAMR-Pd(II) que hace que las disoluciones presenten un color pardo-verdoso. A medida que se aumenta el pH comienza a señalarse un nuevo máximo de absorción a 560 nm, único que se observa en los espectros a $\text{pH} > 5,50$, que debe corresponder a la especie que da color violeta a las disoluciones mantenidas a estos pH.

La Figura 4.1.2. muestra los espectros a diferentes pH realizados con disoluciones en que la relación Pd(II)/DMTAMR es 1/5. Estas disoluciones se preparan con 5 ml de Pd(II) $2 \cdot 10^{-5} \text{M}$ y 5 ml de DMTAMR 10^{-4}M , manteniéndolas al 40% en metanol y a una fuerza iónica 0,10M conseguida con ClK. Como referencia se emplea una disolución igual pero que no contiene Pd(II).

En esta Figura se observa que a pH muy ácidos (curvas 1 y 2) se origina un máximo de absorción a 660-670 nm, bastante bien definido a pH 2,20. A esta acidez se comienza a señalar otra zona de absorción a 525-550 nm y ya a pH 3,80 (curva 3), aparece un máximo a 535 nm que aumenta en absorbancia con el pH. A $\text{pH} > 6$ este máximo sufre continuos desplazamientos batocrómicos, hasta longitudes de onda de 590 nm a pH 11,80 y absorbancias casi mitad de las que se tienen a pH 5,60.

De la interpretación de los espectros que

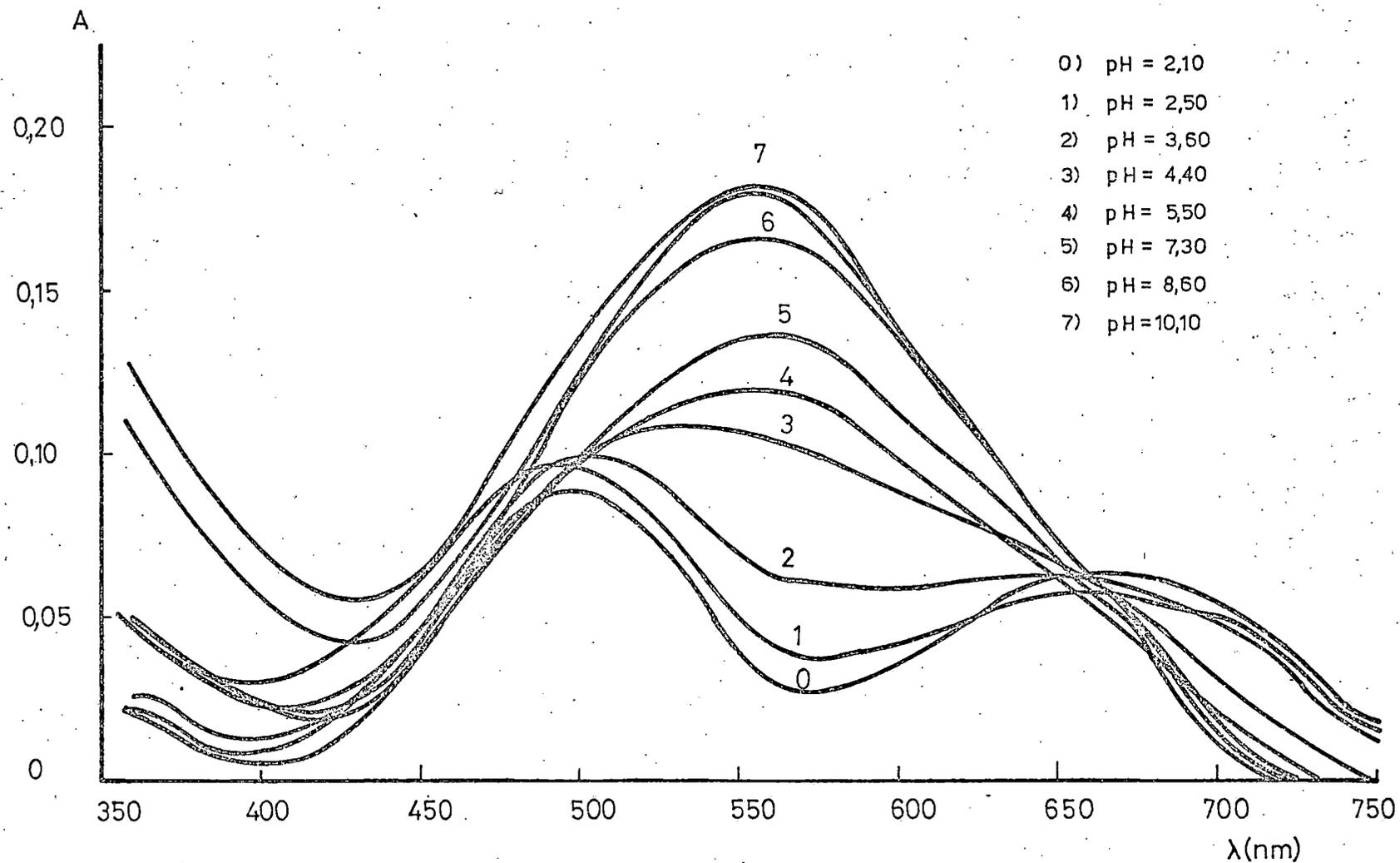


Figura 4.1.1.- Espectros de absorción a diversos pH de disoluciones Pd(II) y DMTAMR. $C_R = 10^{-5}$ M y $C_M = 10^{-4}$ M.

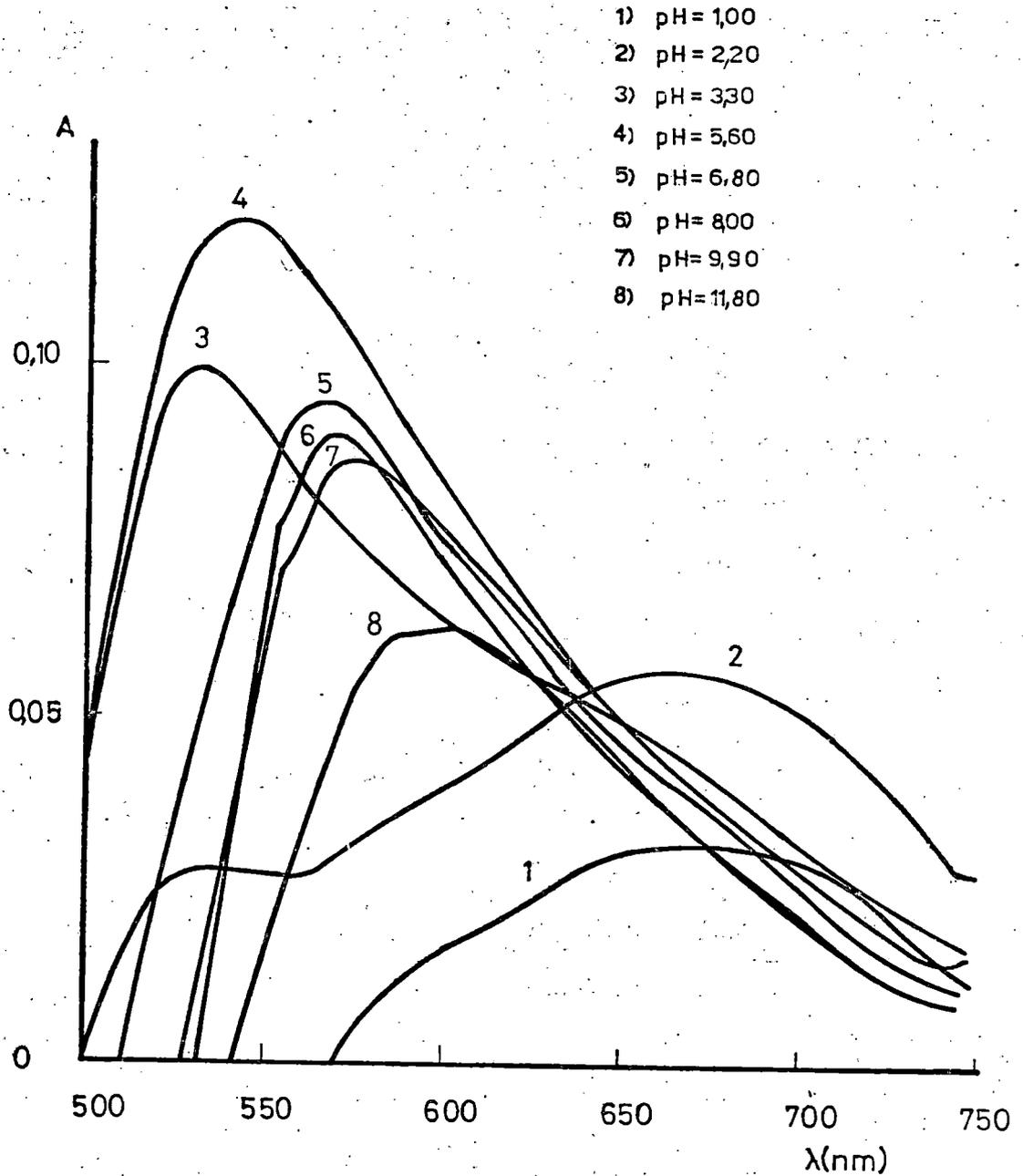


Figura 4.1.2.- Espectros de absorción a varios pH de disoluciones de Pd(II) y DMTAMR.

$C_R = 10^{-4} M$ y $C_M = 2 \cdot 10^{-5} M$.

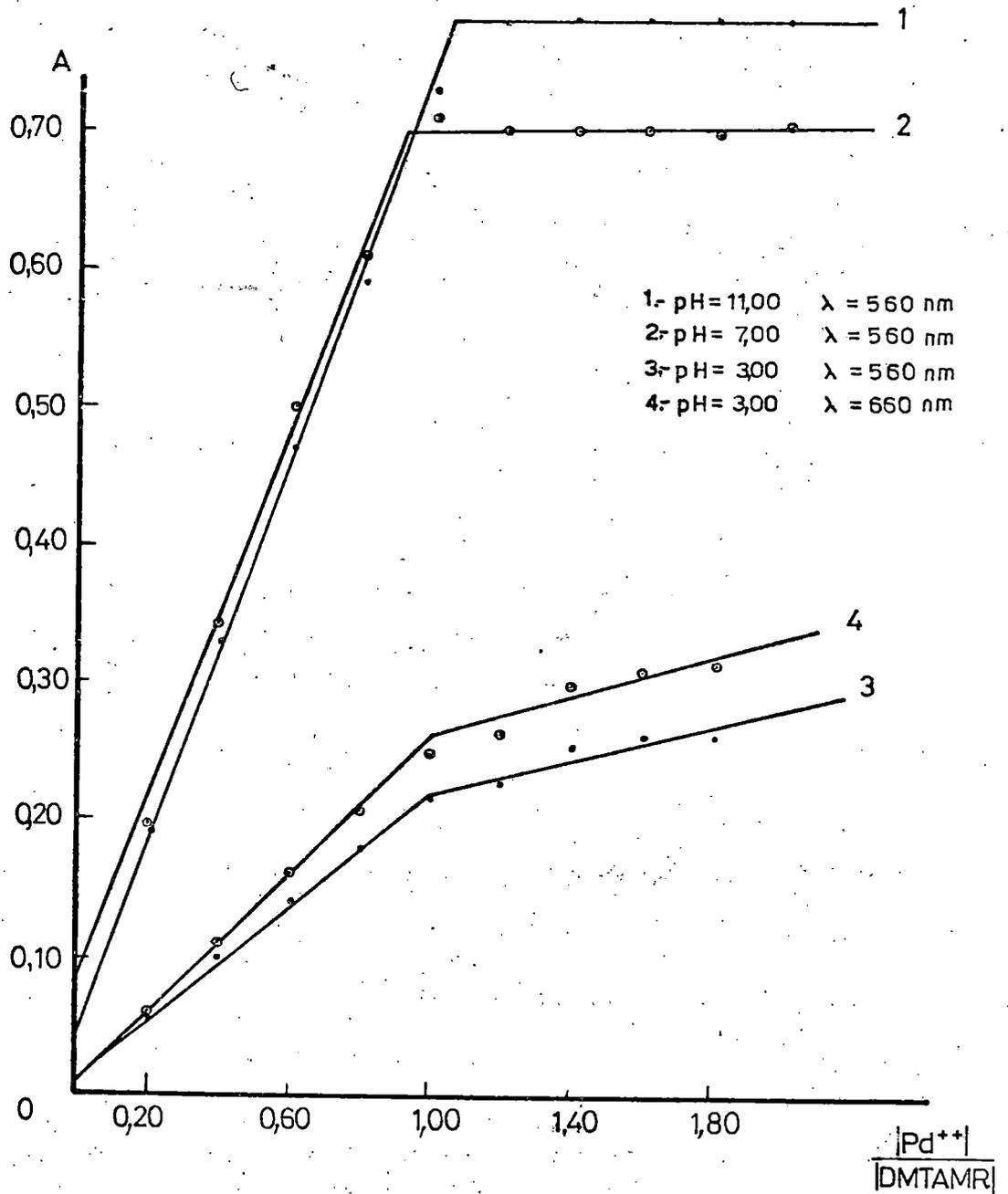


Figura 4.1.3.- Método de la razón molar para determinar las estequiometrías de los complejos DMTAMR-Pd(II).

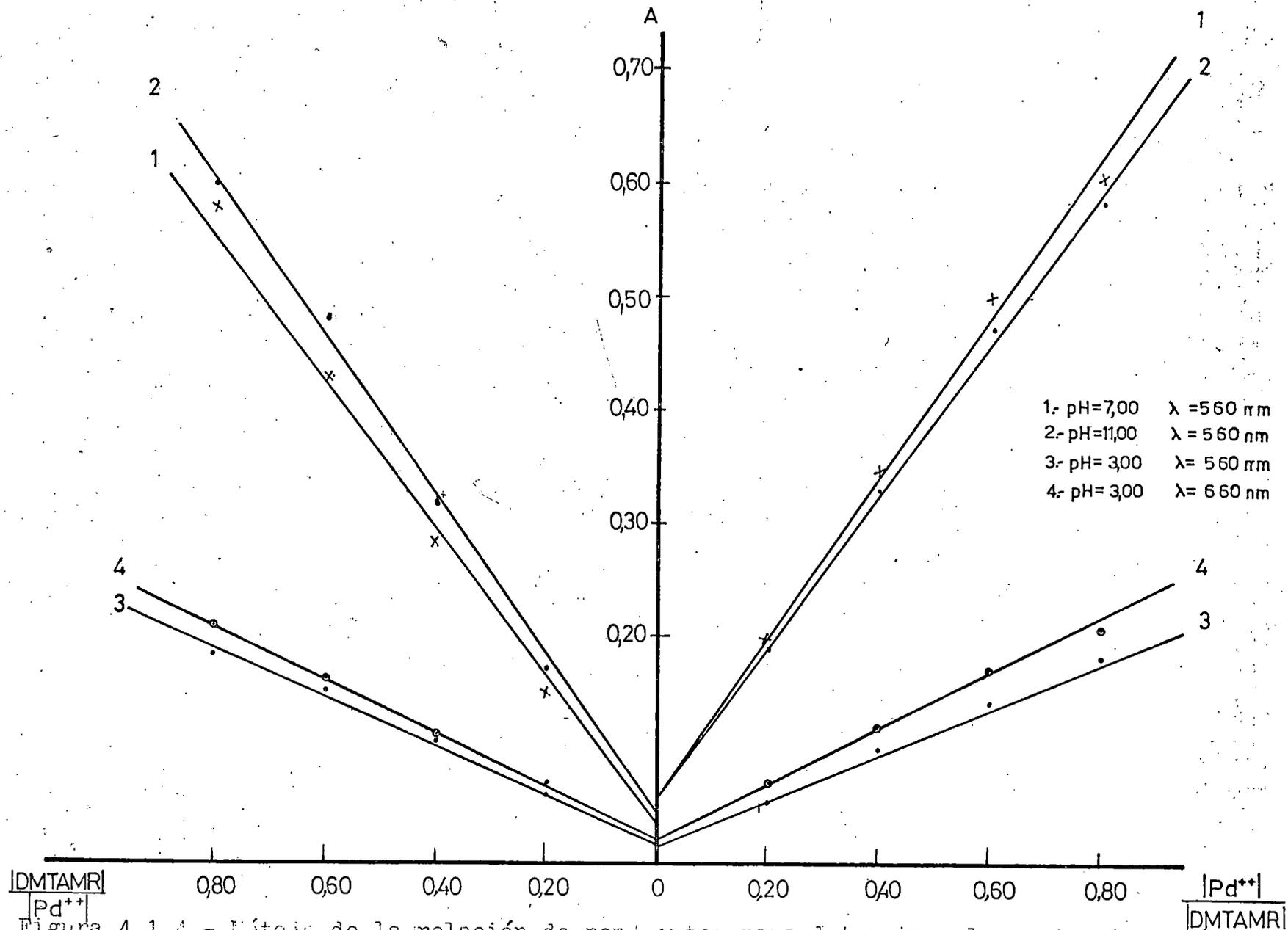


Figura 4.1.4.- Método de la relación de pendientes para determinar las estequiometrias de los complejos DMTAMR-Pd(II).

hemos comentado, en disoluciones con exceso de ión metálico y de ligando, respectivamente, y de otros realizados con diferentes relaciones Pd(II)/DMTAMR, parece deducirse que el Pd(II) reacciona con el 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol para originar un quelato en medios ácidos de pH < 3-4, con máximo de absorción a 660-670 nm y otra especie compleja a pH desde ligeramente ácidos a alcalinos, de color violeta y con máximo de absorción a 550-560 nm. En apariencia, esta última especie evoluciona, especialmente en medios alcalinos y en disoluciones con exceso de ligando, a otras formas menos absorbentes con máximos de absorción a longitudes de onda superiores.

Estequiometrías.- Con objeto de determinar la composición de las posibles formas complejas que se originan entre el Pd(II) y el 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol, se han utilizados los métodos espectrofotométricos de la relación molar o de Yoe y Jones y el de la relación de pendientes.

El método de la relación molar se ha aplicado a disoluciones de DMTMAR y Pd(II) a pH 3,00, 7,00, 11,00, midiendo las absorbancias a 560 nm, así como a pH 3,00 efectuando las lecturas a 660 nm. Según se observa en la Figura 4.1.3., construida con los datos agrupados en la Tabla 4.1.1., la estequiometría hallada en todos los casos antes citados es la 1:1.

Asimismo se ha utilizado el método de la relación de pendientes. Operando a los mismos pH y longitudes de onda que en el caso anterior, se han hallado los valores numéricos agrupados en la tabla 4.1.2. con los que se ha dibujado la Figura 4.1.4., según la cual el Pd(II) y el DMTAMR reaccionan según la estequiometría 1:1.

Curvas absorbancia-pH.— Las variaciones con el pH de las absorbancias medidas a 510, 560 y 660 nm en disoluciones que contienen diferentes cantidades de Pd(II) y de DMTAMR, con un 40% de metanol y en las que la fuerza iónica se mantiene constante e igual a 0,10 M, por adición de ClK, se han representado en las Figuras 4.1.5 a 4.1.7, construídas con los datos contenidos en las tablas 4.1.3 a 4.1.5.

La Figura 4.1.5 se refiere a disoluciones con cantidades equimoleculares de ión metálico y de ligando. Las curvas obtenidas a las tres longitudes de onda muestran un pequeño aumento de las absorbancias a $\text{pH} < 2$, que es más acusado a 510 y 560 nm, esto se puede atribuir a que a los pH en que se opera, el DMTAMR se halla libre, en sus formas RH_2 y, especialmente, RH_3^+ , cuyos máximos de absorción se sitúan entre 460 y 500nm, respectivamente. Ahora bien, estas especies del reactivo prácticamente no absorben a 660 nm, por lo que hemos de pensar que el ligero creci -

miento de las absorbancias que se observa a esta longitud de onda sea debido a alguna especie compleja DMTAMR-Pd(II). A pH 2-7 y $\lambda = 660\text{nm}$, no se modifica la absorbancia de las disoluciones; a 560nm se registra un rápido crecimiento de las absorbancias hasta pH 5, y luego si bien siguen aumentando lo hacen en menor cantidad, hasta pH 7; por último a 510 nm se diferencian también en el intervalo de pH 2-7, dos zonas diferenciadas de aumento de las absorbancias, uno entre pH 2-5 y otro más brusco entre pH 5 y 7. A pH 7 y a las tres longitudes de onda estudiadas, las absorbancias no se modifican con el pH. Y a pH >9 se observa un crecimiento rápido en las mismas y posterior estabilización para pH >11 a 560nm; ninguna variación a 510 nm y un ligero descenso, a pH 8,5-10, para permanecer prácticamente constante en medios más alcalinos, a 660nm.

La Figura 4.1.6. correspondiente a disoluciones en que la relación ión metálico/ligando es 10/1, nos muestra a 660 nm un comportamiento similar al comentado anteriormente.

A 510 y 560 nm no se observa ahora el aumento de absorbancias que se registraba en las disoluciones equimoleculares, a pH < 2, por lo cual podemos pensar que efectivamente era originado por el reactivo libre, a estas longitudes de onda se observa que a pH 9-10 hay un aumento brusco de las absorbancias, que en medios más alcalinos se hacen constantes. A pH 2-4

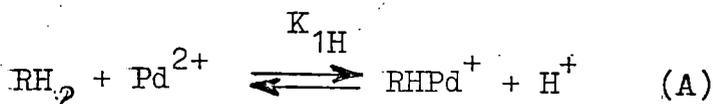
y $\lambda = 510$ nm las absorbancias permanecen ahora constantes, para sufrir un ligero aumento entre pH 4-5,50, y no variar en el intervalo de pH 5,50-9. A 560 nm y a estos últimos pH, las absorbancias asimismo permanecen constantes, mientras que en el margen de pH 2-5,50 se tiene un continuo aumento de los valores de las mismas.

Las curvas agrupadas en la Figura 4.1.7. corresponden a disoluciones en que la relación DMTAMR/Pd(II) es 5/1.

A 660 nm la variación de las absorbancias es similar a la que se produce en las curvas ya comentadas. A 560 nm las absorbancias crecen rápidamente hasta pH 5, luego lo hacen más paulatinamente a pH 5-5,80, para sufrir de nuevo un gran aumento hasta pH 6,10, estabilizándose en el intervalo de pH 6,10-7,10; en medios alcalinos las absorbancias van disminuyendo continuamente. A 510 nm los valores prácticamente invariables hasta pH 5,80 en que aumentan bruscamente hasta pH 6,35 para disminuir a continuación y anularse ya en medios de pH 7,10.

Todo lo anterior parece indicar que en medios de pH < 4-5, se origina una especie compleja entre el Pd(II) y el DMTAMR, que debe ser de color verdoso, pero que al coexistir con el reactivo libre hace que las disoluciones sean de color pardo-verdoso.

Este complejo es el que origina el máximo de absorción de 660 nm y se puede formar a través del equilibrio.



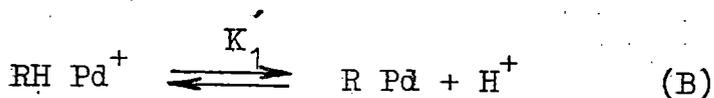
Podría pensarse, por las absorbancias que presentan a pH muy ácidos las curvas de las Figuras 4.1.5 y 4.1.6, que también es posible, especialmente a $\text{pH} < 2$, que tuviese lugar la reacción:



entre la especie catiónico RH_3^+ , que existe preferentemente en medios muy ácidos y el Pd^{2+} , pero las curvas realizadas en exceso de colorante empleando al mismo como referencia, muestran a $\text{pH} < 2$, el comienzo de la disociación del complejo protonado RHPd^+ .

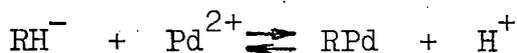
El complejo RHPd^+ , cuyo intervalo de existencia predominante lo fijamos a pH 2-4, debe tener una estructura similar a la propuesta para el RHCu^+ que expusimos en el Capítulo 2 de la presente Memoria.

A pH 4-5 o 4-6, dependiendo de la relación ión metálico/ligando existente en las disoluciones debe producirse el siguiente equilibrio:



que origina la especie neutra RPd cuya existencia queda enmarcada principalmente entre pH 6 a 9, intervalo en que las curvas absorbancia-pH, en especial para las disoluciones equimoleculares o con exceso de Pd(II), muestran un tramo de absorbancias prácticamente constantes.

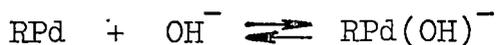
Este complejo, RPd, se originará asimismo cuando se mezclan directamente, a pH 6-9, Pd(II) y DMTAMR, según la reacción.



Es el causante de la coloración violeta que presentan las disoluciones a estos pH y tiene su máximo de absorción a 560 nm.

A pH > 9 y fundamentalmente en disoluciones con relaciones equimoleculares de ión metálico y ligando o con exceso de Pd(II), debe originarse la formación de la especie $\text{RPd}(\text{OH})^-$; según postulan Yotsuyanagi, Hoshino y Aoumura (82) para la reacción Pd(II)-PAR en estos medios.

El equilibrio



es el que motiva la variación de absorbancias que se observa a pH 9-10 en la mayoría de las curvas absorbancia-pH presentadas en las Figuras 4.1.5 y 4.1.6 y la posterior estabilización de las mismas, a pH > 10,

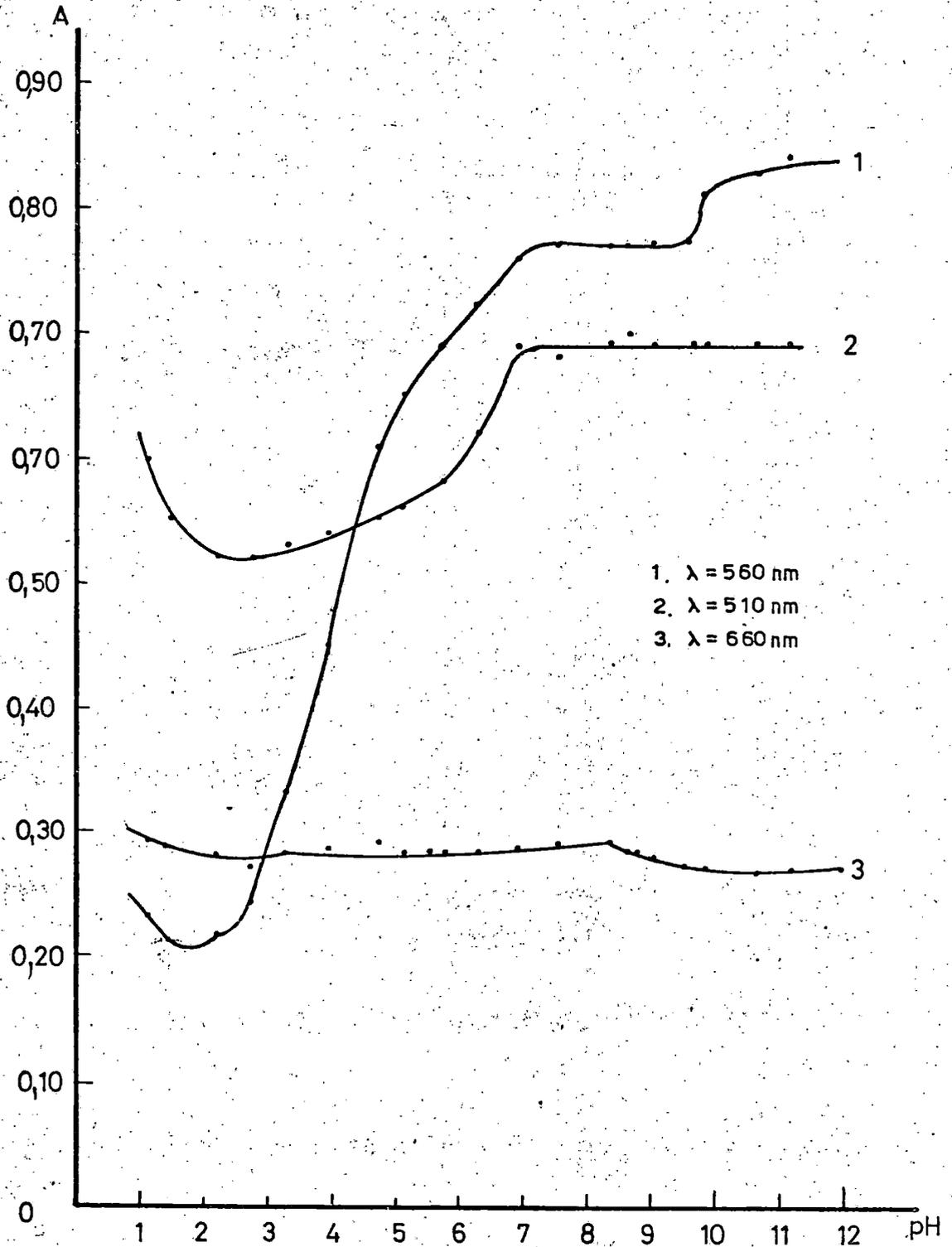


Figura 4.1.5.- Curva absorbancia-pH correspondientes a disoluciones en que la relación molar $|\text{DMTAMR}| / |\text{Pd(II)}| = 1/1$.

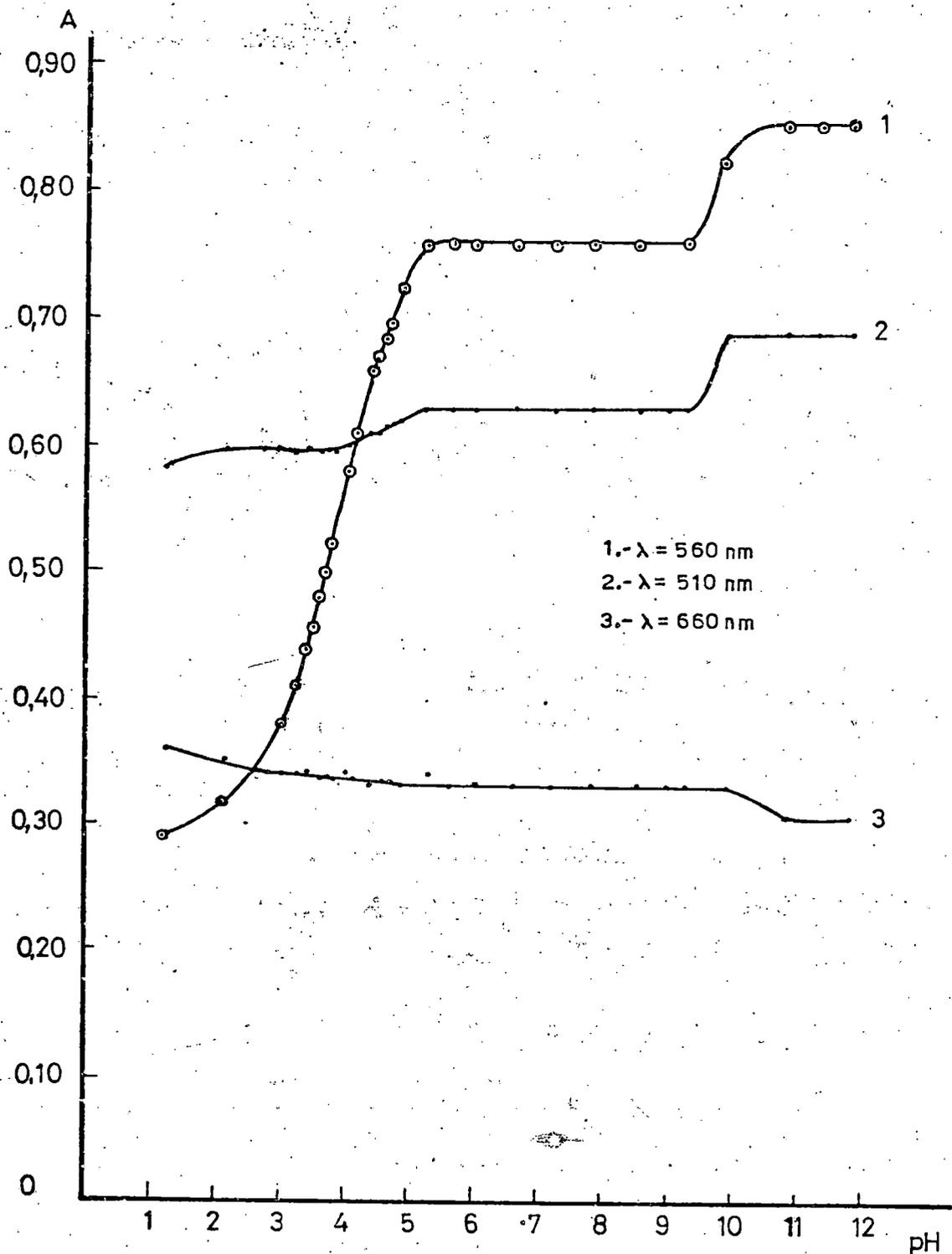


Figura 4.1.6.- Curvas absorbancia-pH correspondientes a disoluciones en que la relación molar $|\text{DMTAMR}|/|\text{Pd(II)}| = 1/10$.

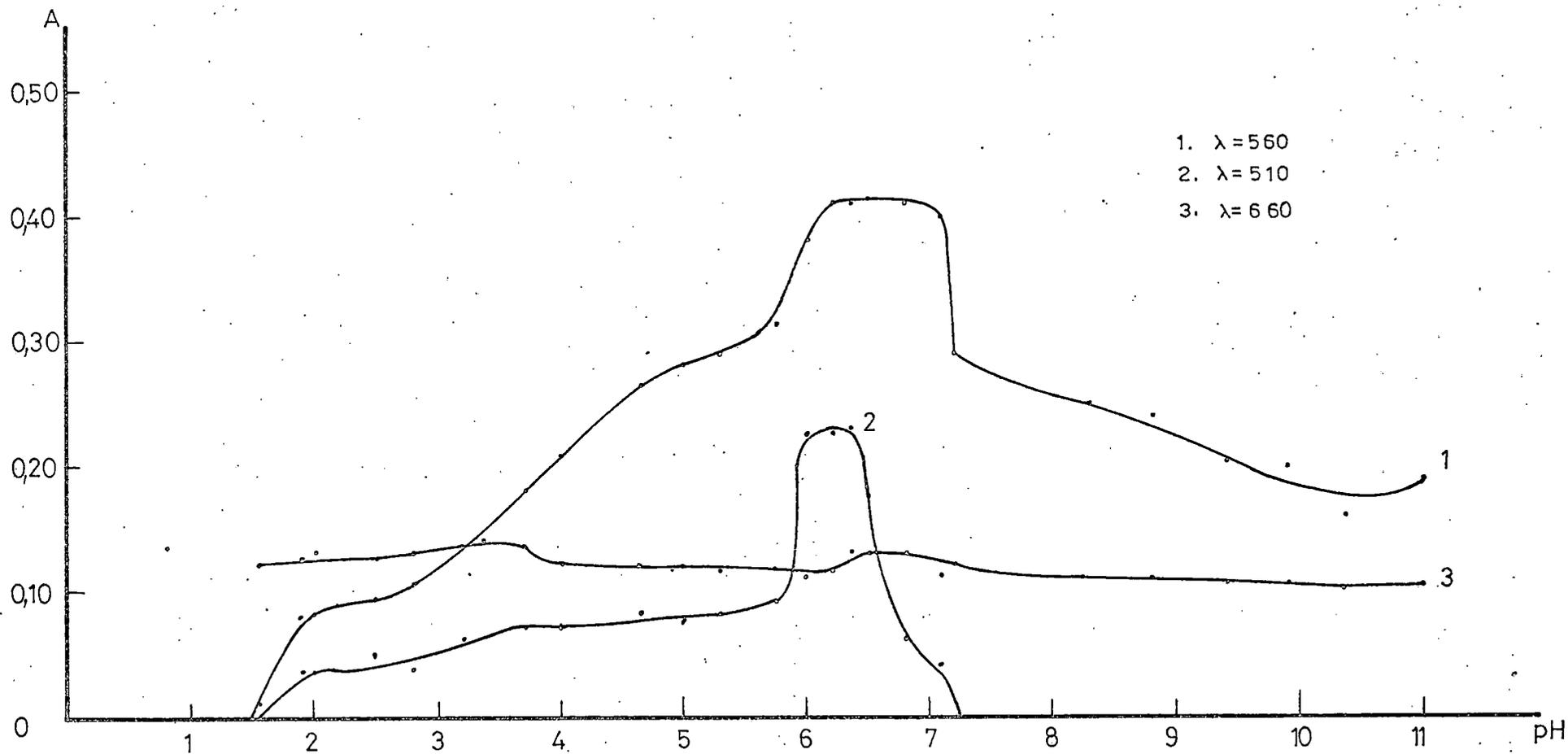
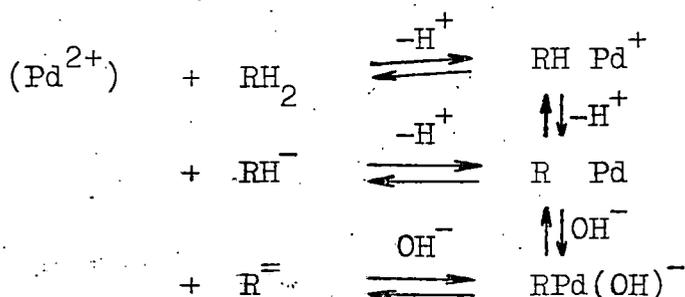


Figura 4.1.7.- Curvas absorbancia-pH correspondientes a disoluciones en que la relación molar $|\text{DMTAMR}| / |\text{Pd(II)}| = 5/1$.

cuando este nuevo complejo pasa a predominar en las disoluciones.

De acuerdo con todo lo anterior, en la reacción entre Pd(II) y DMTAMR, deben tener lugar las siguientes equilibrios:



Análisis gráfico de las curvas absorbancia-pH.— Para determinar las constantes K_{11} y K_1' , correspondientes a los equilibrios (A) y (B) antes comentados, se ha seguido el mismo procedimiento de cálculo utilizado para el estudio de los complejos RHCu^+ y RCu , realizado en el Capítulo 2.

Según sabemos, este método consiste en analizar gráficamente las curvas absorbancia-pH, mediante transformaciones del tipo $C_R/A = f|\text{H}|^n$ y $\log x = f(\log C_M, \text{pH})$, o bien derivando ecuaciones que permiten el cálculo directo de las constantes de equilibrio y de las absorptividades molares de las especies consideradas.

Hemos tomado para estos fines, la curva ab sorbancia-pH correspondiente a disoluciones que con -- tienen una relación Pd(II)/DMTAMR=10, tomando las ab sorbancias a 560 nm. En esta curva, si bien en el in tervalo de pH 2-5 no se aprecian tramos diferenciados, hemos de admitir de acuerdo con las curvas efectuadas a otras longitudes de onda con distintas relaciones ión metálico-ligando, que a pH 2-4 tienen lugar la formación del complejo RHPd⁺ y a pH 4-5 la del RPd. De aquí que analicemos por separado cada uno de estos márgenes.

a) Análisis del primer tramos de la curva ab sorbancia-pH. - Según lo ya comentado este tramo es el que representa al equilibrio en A. Para él son válidos las siguientes ecuaciones:

$$K_{11} = \frac{|RHPd^+| |H^+|}{|RH_2| |Pd^{++}|}$$

$$K_{a1} = \frac{|RH_2| |H^+|}{|RH_3^+|}$$

$$C_R = |RHPd^+| + |RH_3^+| + |RH_2|$$

$$C_M \approx |Pd^{++}|$$

$$A = \epsilon_{1H} |RHPd^+| + \epsilon_{RH_3} |RH_3^+| + \epsilon_{RH_2} |RH_2|$$

que combinadas, como hicimos en el Capítulo 2 para el complejo RHCu⁺, conducen a las siguientes expresio

nes.

$$C_R/A = 1/\epsilon_{1H} + a |H| / K_{11} C_M A \epsilon_{1H} \quad (I)$$

$$\log a/(C_R \epsilon_{1H}^{-A}) = \log C_M + \log K_{11} + pH \quad (II)$$

$$K_{11} = a |H| / C_M (C_R \epsilon_{1H}^{-A}) \quad (III)$$

$$\epsilon_{1H} = (A_1 a_2 |H|_2 - A_2 a_1 |H|_1) / C_R (a_2 |H|_2 - a_1 |H|_1) \quad (IV)$$

siendo $a = A(H/Ka_1 + 1) - C_R (\epsilon_{RH_3} |H| / Ka_1 + \epsilon_{RH_2})$

en las que C_M y C_R son las concentraciones totales puestas de Pd^{2+} y de DMTAMR; ϵ_{1H} , ϵ_{RH_3} y ϵ_{RH_2} son las absortividades molares de las especies $RHPd^+$; RH_3^+ y RH_2 , respectivamente y Ka_1 , representa la primera constante de disociación ácida del ligando.

En primer lugar se ha procedido al cálculo de ϵ_{1H} , mediante la ecuación (IV). Los resultados obtenidos para tres pares de puntos $(A_1, |H|_1)$, $(A_2, |H|_2)$ $(A_3, |H|_3)$ se han agrupado en la Tabla 4.1.9. El valor medio de los mismos es $1,48 \cdot 10^4$. Asimismo se ha determinado un valor de esta absortividad molar representado en ordenadas C_R/A y en abcisas $a |H| / AC_M$ según la ecuación (I). La recta obtenida según los valores agrupados en la Tabla 4.1.6. se halla representada en la Figura 4.1.8. y le corresponde la ecuación:

$$\bar{y} = 6,963 \cdot 10^{-5} + 0,573 x$$

con un coeficiente de correlación de 0,990. La inversa de la ordenada en el origen nos da un ϵ_{1H} igual a $1,44 \cdot 10^4$. Valor perfectamente concordante con el obtenido por la ecuación (IV).

Por otra parte, la pendiente de la recta anterior, $1/K_{11} \epsilon_{1H}$, permite determinar K_{11} una vez conocido ϵ_{1H} , así se ha calculado para $\log K_{11}$ el valor 1,08.

Es de hacer notar que la citada recta es representativa del intervalo de pH 3,25-3,80, lo cual nos indica que en medios más ácidos el equilibrio (A) ya se encuentra muy desplazado hacia la izquierda, mientras que a $\text{pH} > 3,80$ lo estará hacia la formación de RHPd^+ , al tiempo que ya habrá que considerar asimismo el equilibrio (B).

Nuevos valores de K_{11} se han obtenido a partir de las ecuaciones (II) y (III). La representación de la expresión logarítmica, con los valores agrupados en la Tabla 4.1.7., se encuentra en la Figura 4.1.9. La recta obtenida se ajusta a la ecuación.

$$\bar{y} = -2,996 + 1,014 x$$

y presenta un coeficiente de correlación de 0,992. Su

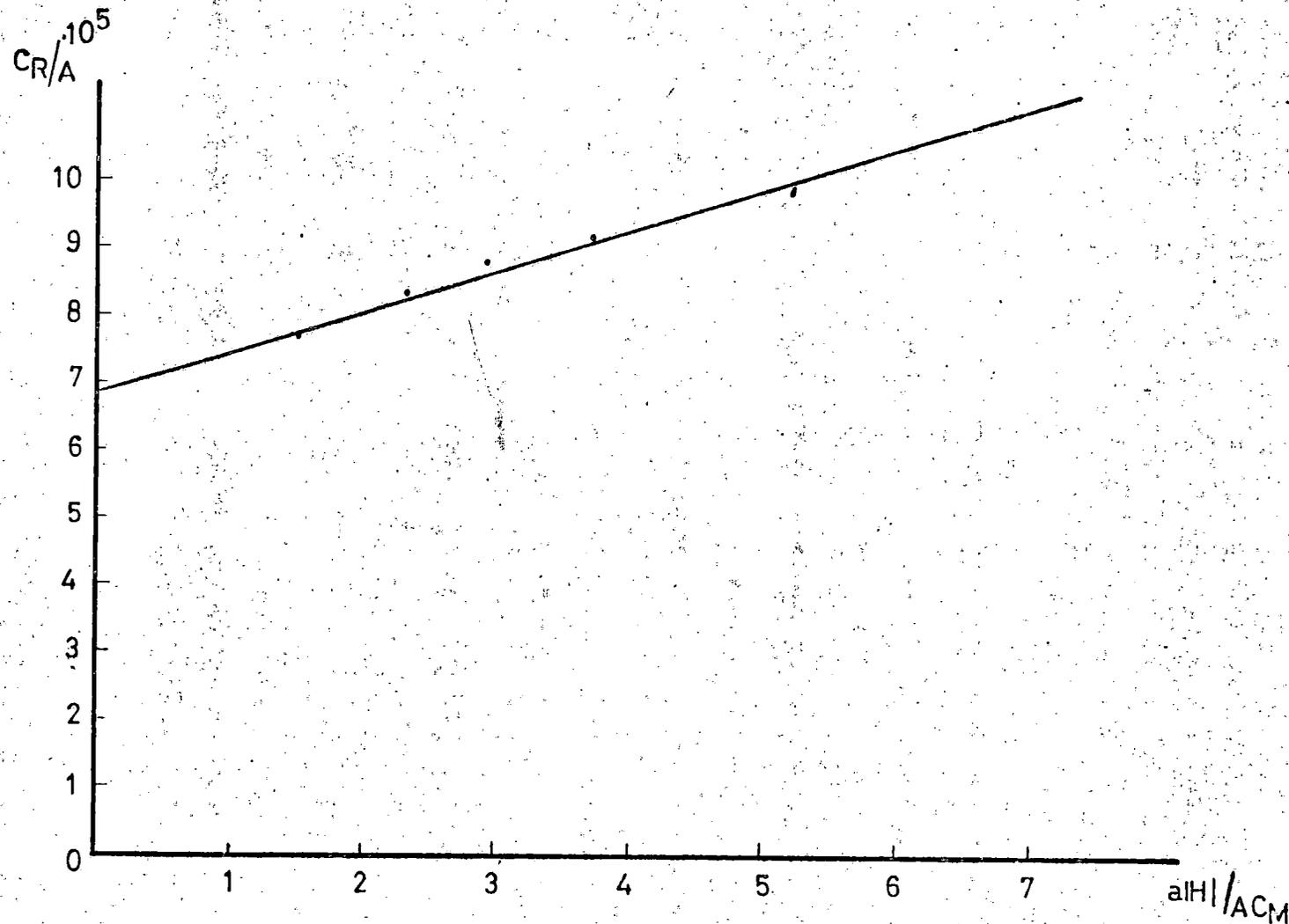


Figura 4.1.8.- Análisis gráfico del primer tramo de las curvas absorbancia-pH de acuerdo con la ecuación (I).

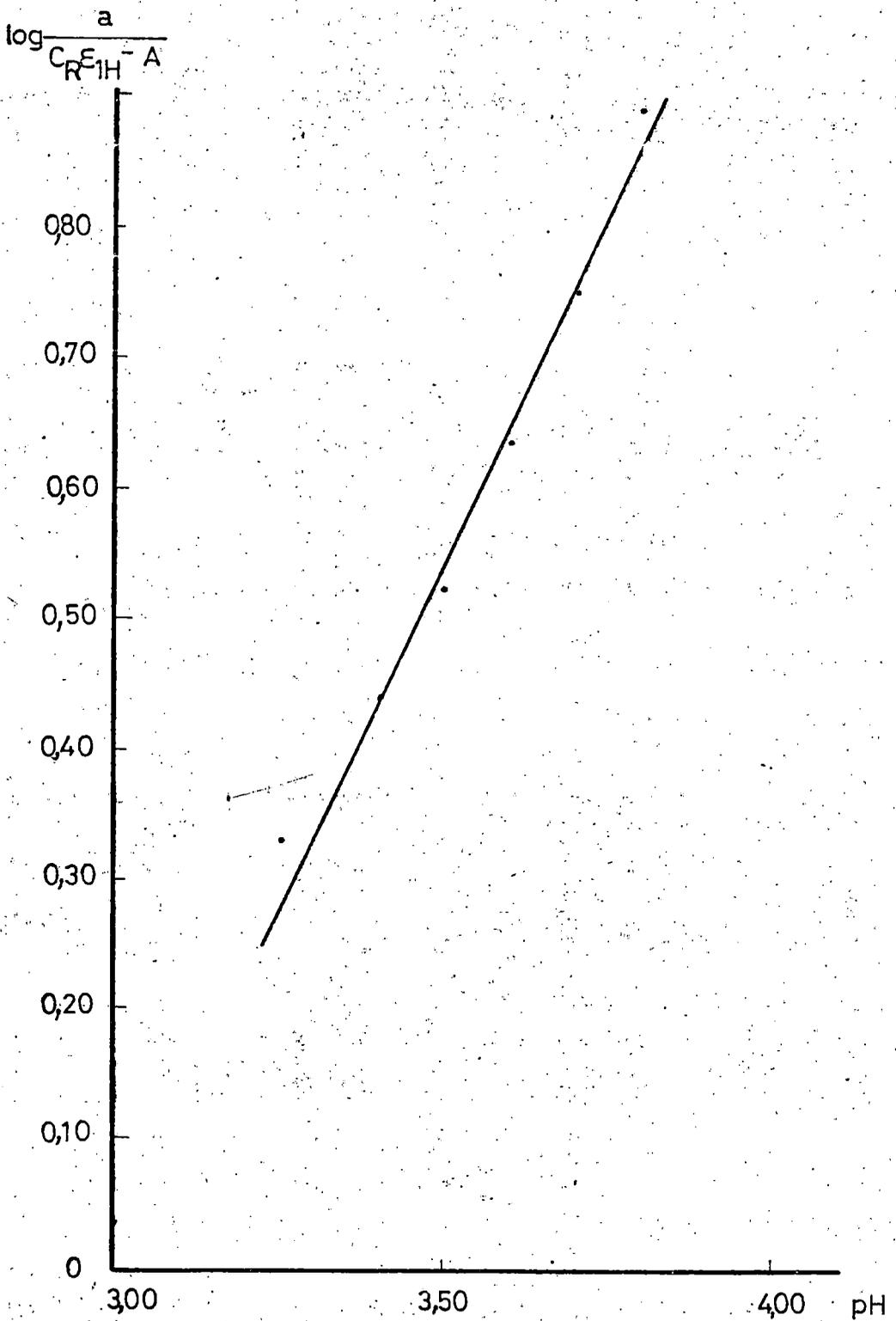


Figura 4.1.9.- Análisis gráfico del primer tramo de las curvas absorbancia-pH de acuerdo con la ecuación (II).

pendiente 1,014, está en perfecta concordancia con el valor unidad que teóricamente le corresponde según (II). La ordenada en el origen, -2,996, representa el valor de $\log K_{11} + \log C_M$, y al ser C_M igual a $10^{-4}M$, se tiene que $\log K_{11}$ es 1,00. Asimismo esta recta es representativa del tramo de la curva absorbancia-pH comprendido entre pH 3,25-3,80.

Al utilizar la ecuación (III) se han obtenido los valores agrupados en la Tabla 4.1.8. Al valor medio de los mismos, corresponde un $\log K_{11}$ igual a 1,05.

De acuerdo con todo lo expuesto para el primer tramo de las curvas absorbancia-pH, podemos decir que el equilibrio (A), correspondiente a la reacción entre el Pd^{++} y el DMTAMR para originar el complejo protonado $RHPd^+$, existe para las condiciones experimentales a que se trabaja, fundamentalmente en las disoluciones mantenidas a pH 3,25-3,80, que el logaritmo de la constante de dicho equilibrio es $1,04 \pm 0,04$ y que la absorptividad molar del quelato originado vale $1,44 \cdot 10^4$.

b) Análisis del segundo tramo de la curva absorbancia-pH.- El tramo de la curva absorbancia-pH que estamos utilizando, comprendido entre pH 4 y 5 es representativo del equilibrio (B), correspondiente a la transición de la especie $RHPd^+$ a la RPd , para el cual se tendrá:

$$K'_1 = \frac{[\text{RPd}][\text{H}^+]}{[\text{RHPd}^+]}$$

$$C_R = [\text{RHPd}^+] + [\text{RPd}]$$

$$A = \epsilon_{1H} [\text{RHPd}^+] + \epsilon_1 [\text{RPd}]$$

$$C_M \approx [\text{Pd}^{++}]$$

en que ϵ_1 es la absorptividad molar de la especie neutra RPd. De acuerdo con estas expresiones, se deducen las siguientes:

$$C_R/A = 1/\epsilon_1 + [H] \cdot (A - C_R \epsilon_{1H}) / AK'_1 \epsilon_1 \quad (\text{IA}).$$

$$\log (A - C_R \epsilon_{1H}) / (C_R \epsilon_1 - A) = \log K'_1 + \text{pH} \quad (\text{IIA}).$$

$$K'_1 = (A - C_R \epsilon_{1H}) [H] / (C_R \epsilon_1 - A) \quad (\text{IIIA}).$$

Con la ecuación (IA), se ha obtenido la recta $y = 4,928 + 2,37x$ de coeficiente de correlación 0,971. De acuerdo con la ordenada en el origen calculada se deduce para ϵ_1 el valor $2,03 \cdot 10^4$. Por otra parte, con este último valor y el de la pendiente se halla que $\log K'_1$ es -4,68. Esta recta se ha representado en la Figura 4.1.10. de acuerdo con los datos contenidos en la Tabla 4.1.10 y se cumple para el intervalo de pH 4,40 - 4,85.

Conocido el valor de ϵ_1 ya podemos operar con las ecuaciones (IIA) y (IIIA). Con la primera se ha determinado la recta que aparece en la Figura 4.1.11, que ha sido construida con los valores agrupados en la Tabla 4.1.11. Su ecuación es:

$$y = - 4,797 + 1,021 \bar{x}$$

y su coeficiente de correlación 0,985. La pendiente se ajusta perfectamente a la unidad, valor que le corresponde teóricamente según (IIA) y la ordenada en el origen coincide en este caso con el valor de $\log K'_1$.

Esta recta es válida para el tramo las curvas absorbancia-pH, comprendido en el margen de pH 4,30-4,70.

En la Tabla 4.1.12 se tienen los valores de K'_1 calculados por la ecuación (IIIA). El logaritmo de la media de los mismos es -4,70.

Podemos, pues, decir que el equilibrio (B) entre las formas protonada y normal de los complejos originados entre el Pd(II) y el DMTAMR, predomina en las disoluciones cuyos pH estén comprendidos entre 4,30 y 4,80, que el logaritmo de la constante de dicho equilibrio es $-4,73 \pm 0,06$ y que la absortividad molar del complejo RPd vale $2,03 \cdot 10^4$.

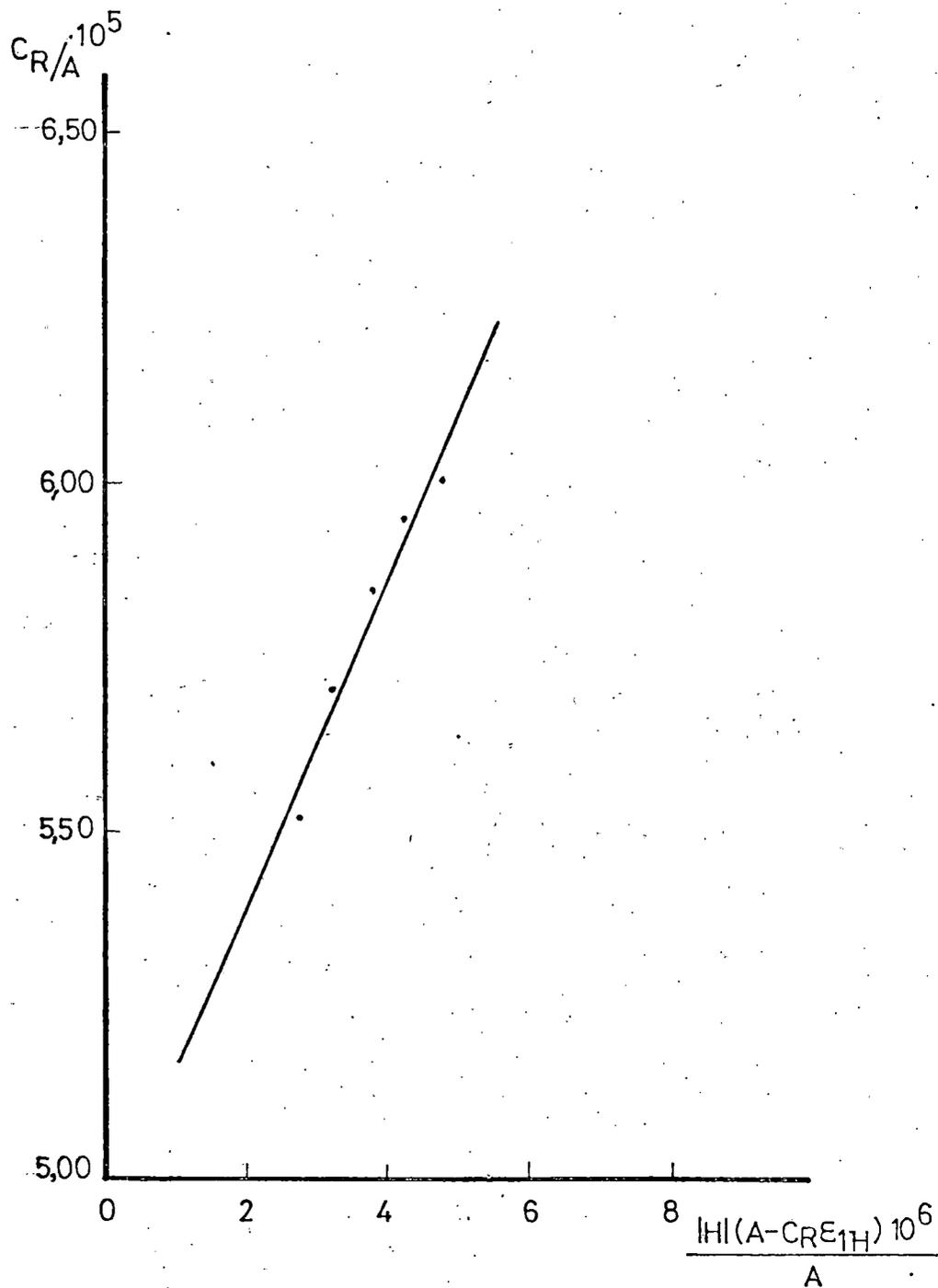


Figura 4.1.10.- Análisis gráfico del segundo tramo de las curvas absorbancia-pH de acuerdo con la ecuación (IA).

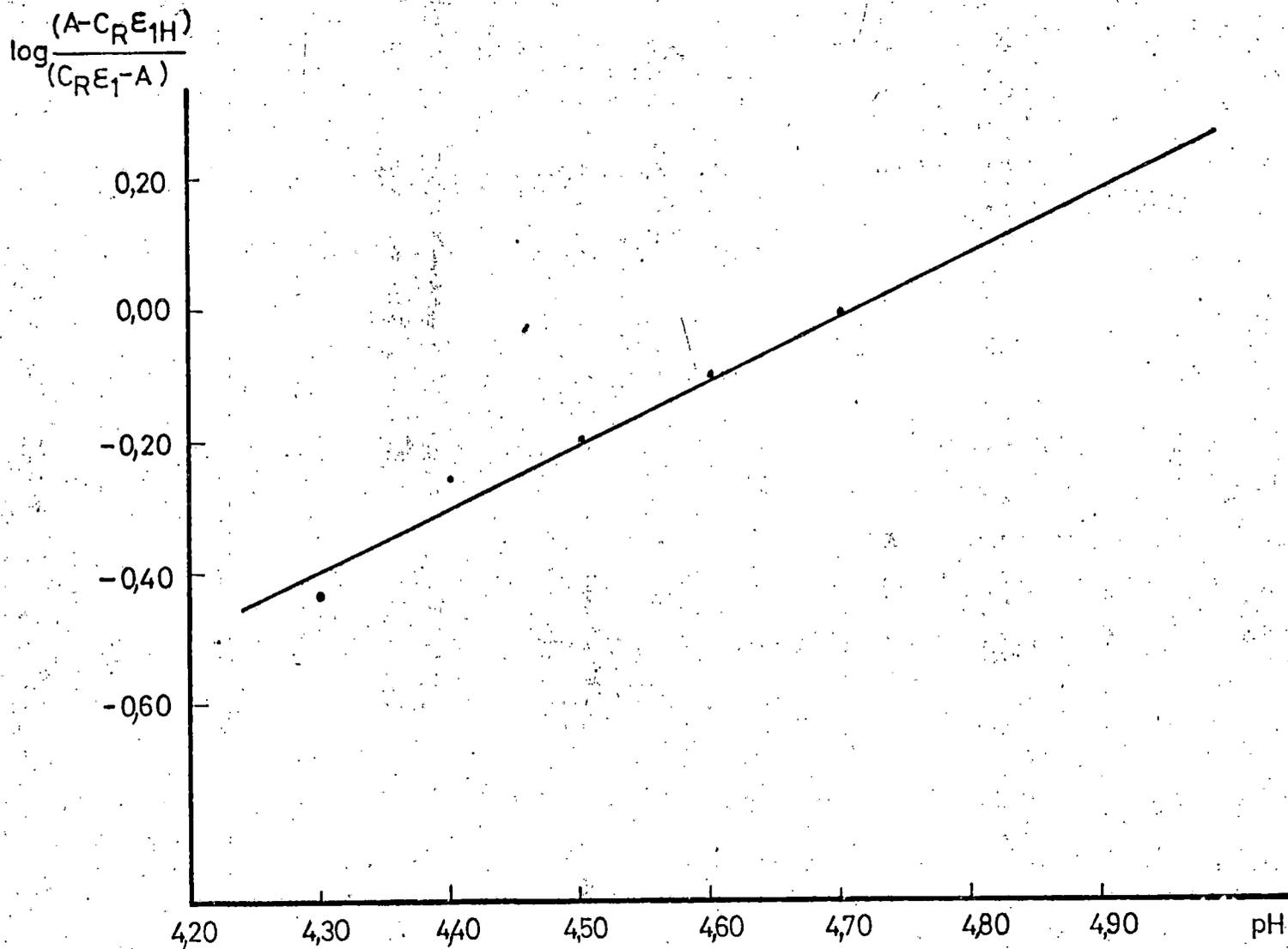


Figura 4.1.11.- Análisis gráfico del segundo tramo de las curvas absorbancia-pH de acuerdo con la ecuación (IIA).

Constantes de formación de los complejos

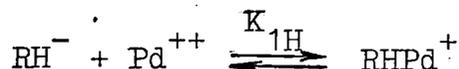
RHPd⁺ y RPd.- A la formación de los complejos protonados y normal del Pd²⁺ con el DMTAMR, corresponden las constantes:

$$K_{1H} = \frac{|\text{RHPd}^+|}{|\text{RH}^-| |\text{Pd}^{++}|}$$

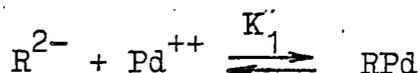
y

$$K_{11} = \frac{|\text{RPd}|}{|\text{R}^{2-}| |\text{Pd}^{++}|}$$

de acuerdo con los equilibrios:



y



respectivamente. Las constantes K_{1H} y K_{11} se relacionan con las K_{11} y K_1' antes calculadas, mediante las expresiones:

$$K_{1H} = K_{11} / K_{a2}^* \quad \text{y} \quad K_1 = K_{1H} K_1' / K_{a3}^*$$

en las que K_{a2}^* y K_{a3}^* son constantes hipotéticas de disociación ácida del reactivo, imposibles de calcular en la práctica, pues la formación de RHPd⁺ implica la separación del protón o-hidroxílico del DMTAMR, al cual cuando el colorante se halla en disoluciones que no contienen iones metálicos corresponde una constante $K_{a3} = 10^{-11,84}$ (1), mientras que la formación de

RPd equivale a la pérdida del protón que ocupa, en el DMTAMR, la posición para con respecto al grupo azo, con una constante $Ka_2 = 10^{-6,78}$ (1). Por tanto si siguiendo el criterio adoptado por otros investigadores (4), admitimos que:

$$pKa_2 = pKa_3^* \quad \text{y que} \quad pKa_3 = pKa_2^*$$

De acuerdo con esto y con los valores de K_{11} y K_1' determinados anteriormente, se han calculado los siguientes valores de los logaritmos de las constantes de formación de $RHPd^+$ y RPd :

$$\log K_{1H} = 12,88 \pm 0,04$$

$$\log K_1 = 14,93 \pm 0,06$$

T A B L A 4.1.1.

Método de la relación molar de Yoe y Jones para la de terminación de la estequiometría del complejo 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol-Pd(II).

$$R = \frac{|Pd^{++}|}{|DMTAMR|} \quad ; \quad 40\% \text{ (v-v) metanol}$$

Pd ⁺⁺ •10 ⁺⁶ M	R	λ = 560 nm, A(.) a			λ=660nm A(.) a pH=3,00
		pH = 3,00	pH=7,00	pH=11,00	
2	0,20	0,054	0,194	0,189	0,058
4	0,40	0,097	0,345	0,328	0,110
6	0,60	0,142	0,500	0,470	0,161
8	0,80	0,181	0,610	0,586	0,207
10	1,00	0,214	0,710	0,732	0,248
12	1,20	0,225	0,702	0,782	0,263
14	1,40	0,255	0,701	0,782	0,301
16	1,60	0,263	0,704	0,783	0,309
18	1,80	0,260	0,705	0,784	0,314

T A B L A 4.1.2.

Método de la relación de pendientes para la determinación de la estequiometría del complejo 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol-Pd(II).

40% (v-v) metanol

$$C_{\text{DMTAMR}} = 10^{-5} \text{ M}$$

$$C_{\text{Pd}^{++}} = 10^{-5} \text{ M}$$

[Pd ⁺⁺]	$\lambda = 560 \text{ nm}, A(\cdot)$			$\lambda = 660 \text{ nm}, A(\cdot)$	[DMTAMR]	$\lambda = 560 \text{ nm}, A(\cdot)$			$\lambda = 660 \text{ nm}$
	pH=3,00	pH=7,00	pH=11,00	pH=3,00		[Pd ⁺⁺]	pH=3,00	pH=7,00	pH=11,00
0,20	0,054	0,194	0,189	0,058	0,20	0,073	0,151	0,170	0,070
0,40	0,097	0,345	0,328	0,110	0,40	0,116	0,279	0,314	0,122
0,60	0,142	0,500	0,470	0,160	0,60	0,151	0,426	0,482	0,170
0,80	0,181	0,610	0,586	0,207	0,80	0,177	0,593	0,593	0,204

T A B L A 4.1.3.

Variación de la absorbancia con el pH de disoluciones del complejo Pd(II)-DMTAMR.

$$C_R = 10^{-5} M ; \quad C_M = 10^{-5} M$$

pH	Absorbancia a λ :		
	510 nm	560 nm	660 nm
1,10	0,602	0,232	0,292
1,40	0,552	0,211	0,284
2,15	0,522	0,214	0,279
2,70	0,516	0,240	0,271
3,25	0,530	0,332	0,281
3,90	0,537	0,449	0,284
4,70	0,552	0,610	0,288
5,10	0,560	0,647	0,275
5,70	0,576	0,690	0,280
6,25	0,619	0,720	0,279
6,90	0,688	0,757	0,284
7,50	0,678	0,769	0,288
8,30	0,688	0,769	0,292
8,60	0,699	0,769	0,279
9,00	0,688	0,769	0,275
9,50	0,688	0,769	0,271
9,80	0,688	0,809	0,271

TABLA 4.1.3. (continuación)

pH	Absorbancia a λ :		
	510 nm	560 nm	660 nm
10,60	0,688	0,828	0,273
11,10	0,688	0,840	0,271

T A B L A 4.1.4.

Variación de la absorbancia con el pH de disoluciones del complejo DMTAMR-Pd(II).

$$C_R = 10^{-5} M ; C_M = 10^{-4} M$$

PH	Absorbancia a λ :		
	510 nm	560 nm	660 nm
1,20	0,585	0,288	0,356
2,15	0,593	0,314	0,351
2,70	0,602	0,342	0,342
3,00	0,595	0,380	0,341
3,25	0,593	0,408	0,340
3,40	0,595	0,436	0,342
3,50	0,596	0,456	0,341
3,60	0,595	0,480	0,335
3,70	0,594	0,500	0,335
3,80	0,595	0,520	0,337
4,00	0,602	0,580	0,345
4,10	0,601	0,610	0,340
4,40	0,610	0,664	0,335
4,50	0,612	0,672	0,330

T A B L A 4.1.4. (continuación)

pH	Absorbancia a λ :		
	510 nm	560 nm	660 nm
4,60	0,615	0,684	0,335
4,70	0,617	0,696	0,334
4,85	0,621	0,724	0,332
5,20	0,629	0,757	0,337
5,60	0,628	0,756	0,332
6,00	0,629	0,757	0,332
6,60	0,628	0,759	0,332
7,20	0,628	0,757	0,328
7,80	0,627	0,758	0,332
8,50	0,632	0,757	0,332
9,25	0,630	0,758	0,332
9,90	0,690	0,824	0,332
10,80	0,688	0,854	0,305
11,30	0,692	0,854	0,301
11,80	0,693	0,853	0,305

T A B L A 4.1.5.

Variación de la absorbancia con el pH de disoluciones del complejo Pd(II)-DMTAMR.

$$C_R = 2 \cdot 10^{-5} M; \quad C_M = 4 \cdot 10^{-6} M$$

pH	Absorbancia a λ :		
	510 nm	560 nm	660 nm
1,55	0,000	0,011	0,122
1,90	0,036	0,082	0,125
2,00	0,036	0,078	0,130
2,50	0,050	0,088	0,124
2,80	0,030	0,105	0,130
3,20	0,058	0,137	0,134
3,35	0,041	0,140	0,140
3,70	0,070	0,183	0,134
4,00	0,071	0,211	0,120
4,65	0,078	0,264	0,122
5,00	0,075	0,280	0,122
5,30	0,078	0,288	0,116
5,75	0,088	0,314	0,116
6,00	0,225	0,380	0,110
6,20	0,225	0,408	0,116
6,35	0,233	0,409	0,130

TABLA 4.1.5. (continuación)

pH	Absorbancia a λ :		
	510 nm	560 nm	660 nm
6,50	0,146	0,413	0,130
6,80	0,061	0,410	0,130
7,10	0,038	0,398	0,110
7,20		0,288	0,122
8,30		0,248	0,110
8,80		0,240	0,110
9,40		0,204	0,105
9,90		0,200	0,105
10,35		0,158	0,102
11,00		0,240	0,105
11,10		0,240	0,110

T A B L A 4.1.6.

Análisis gráfico del primer tramo de las curvas absorbancia-pH, según la ecuación(I)

pH	$[H] \cdot 10^3$	A	$C_R/A \cdot 10^5$	$[H]/K_{a_1}$	$A(1 + \frac{[H]}{K_{a_1}})$	$C_R (\epsilon_{RH_2} + \epsilon_{RH} \frac{[H]}{3K_{a_1}}) \cdot 10^1$	a	$a [H] 10^3$	$A C_M 10^4$	$\frac{a [H]}{A C_M}$
3,25	0,562	0,102	9,8039	0,0178	0,1038	0,1010	0,0937	0,0527	0,102	5,1667
3,40	0,398	0,109	9,1743	0,0126	0,1104	0,0964	0,1008	0,0401	0,109	3,6789
3,50	0,316	0,114	8,7719	0,0100	0,1151	0,0940	0,1057	0,0334	0,114	2,9298
3,60	0,251	0,120	8,3333	0,0079	0,1209	0,0921	0,1117	0,0280	0,120	2,3333
3,70	0,200	0,125	8,0000	0,0063	0,1258	0,0907	0,1168	0,0234	0,125	1,8720
3,80	0,158	0,130	7,6923	0,0050	0,1307	0,0895	0,1218	0,0192	0,130	1,4769

T A B L A 4.1.7.

Análisis gráfico del primer tramo de las curvas ab - sorbancia-pH, según la ecuación (II).

A	pH	a	$C_R \epsilon_{1H} - A$	$\log \frac{a}{C_R \epsilon_{1H} - A}$
0,102	3,25	0,0937	0,0438	0,3303
0,109	3,40	0,1008	0,0368	0,4376
0,114	3,50	0,1057	0,0318	0,5216
0,120	3,60	0,1117	0,0258	0,6364
0,125	3,70	0,1168	0,0208	0,7494
0,130	3,80	0,1218	0,0158	0,8870

T A B L A 4.1.8.

Valores de K_{11} calculados a partir de la ecuación (III).

a	pH	$C_M (C_R \epsilon_{1H} - A) \cdot 10^4$	$a H 10^3$	K_{11}
0,0937	3,25	0,0438	0,0527	12,032
0,1008	3,40	0,0368	0,0401	10,897
0,1057	3,50	0,0318	0,0334	10,503
0,1117	3,60	0,0258	0,0280	10,853
0,1168	3,70	0,0208	0,0234	11,250
0,1218	3,80	0,0158	0,0192	12,152

T A B L A 4.1.9.

Valores de ϵ_{1H} calculados a partir de la ecuación (IV).

A_1	$ H _1 \cdot 10^3$	A_2	$ H _2 \cdot 10^3$	$a_1 H _1$ $\cdot 10^3$	$a_2 H _2$ $\cdot 10^3$	$(A_1 a_2 H _2 - A_2 a_1 H _1)$ $\cdot 10^3$	$\cdot 10^3$ $C_R(a_2 H_2 a_1 H_1)$	ϵ_{1H}
0,102	0,562	0,130	0,158	0,0527	0,0192	-0,0049	-0,0335	14630
0,109	0,398	0,125	0,200	0,0401	0,0234	-0,0025	-0,0167	14970
0,114	0,316	0,120	0,251	0,0334	0,0280	-0,0008	0,0054	14810

T A B L A 4.1.10.

Análisis gráfico del segundo tramo de las curvas absorbancias-pH según la ecuación (IA).

A	pH	$ H \cdot 10^3$	$\frac{ H (A - C_R \epsilon_{1H})}{A} \cdot 10^6$	$C_{R/A} \cdot 10^5$
0,166	4,40	0,0398	4,831	6,02
0,168	4,50	0,0316	4,166	5,95
0,171	4,60	0,0251	3,692	5,85
0,174	4,70	0,0199	3,219	5,71
0,181	4,85	0,0141	2,738	5,52

T A B L A 4.1.11.

Análisis gráfico del segundo tramo de las curvas absorbancia-pH, de acuerdo con la ecuación (II A).

A	pH	$\frac{A - C_R \epsilon_{1H}}{C_R \epsilon_{1-A}} \cdot ()$	$\log \frac{A - C_R \epsilon_{1H}}{C_R \epsilon_{1-A}}$
0,161	4,30	0,3621	-0,4412
0,166	4,40	0,5470	-0,2620
0,168	4,50	0,6358	-0,1967
0,171	4,60	0,7899	-0,1024
0,174	4,70	0,9761	-0,0105

T A B L A 4.1.12.

Valores de K_1' calculados a partir de la ecuación (III A).

A	pH	$ H \cdot 10^3$	$K_1' \cdot 10^5$
0,161	4,30	0,0501	1,814
0,166	4,40	0,0398	2,177
0,168	4,50	0,0316	2,009
0,171	4,60	0,0251	1,983
0,174	4,70	0,0199	1,942

4.2.- DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE Pd(II) CON
4-(4,5-DIMETIL-2-TIAZOLILAZO)-2-METIL-RESORCINOL.

Se presenta en este apartado la utilización del DMTAMR como reactivo espectrofotométrico para la deter
minación de Pd(II).

Según se ha establecido en el apartado anterior, al operar con disoluciones en que exista un exceso de ligando y en el intervalo de pH 6-7, se origina prefe -
rentemente la especie compleja neutra $R Pd$, que tiene su máximo de absorción a 560 nm y para la que sus cons
tantes de formación y absorptividad son superiores a las de los quelatos $RHPd^+$ y $RPd(OH)^-$, que se forman en me -
dios más ácidos o alcalinos, respectivamente.

Para seleccionar las restantes condiciones ex -
perimentales se ha realizado un estudio acerca de la es
tabilidad del complejo DMTAMR-Pd(II) con el tiempo, in -
fluencia de diversas disoluciones reguladoras y de la fuerza iónica, rango de concentraciones en que se cum -
ple la ley de Beer, intervalo óptimo de trabajo acorde con el gráfico de Ringbom, error fotométrico, precisión y exactitud del método y principales interferencias que le afectan.

Como resultado final de todas estas investigacio
nes se propone el siguiente procedimiento para la deter

minación espectrofotométrica de Pd(II) con DMTAMR:

A la muestra problema, con contenidos en Pd(II) comprendidos entre 0,08 y 0,76 ppm, se añaden 10 ml de disolución metanólica al 40% de DMTAMR 10^{-4} M, 2,5 ml de ClK 1M, fuerza iónica 0,1 M, 2,5 ml de disolución reguladora de tris-(hidroximetil)-metilamina-ClH de pH 6,75 y se eleva a volumen final de 25 ml en matraz aforado con agua desionizada. Se deja reposar la disolución durante 2 horas y se miden las absorbancias a 560 nm, utilizando como blanco una disolución preparada de igual forma que la anterior pero sin Pd(II).

Influencia de diversos factores en la formación del complejo DMTAMR-Pd(II).-

Con objeto de establecer la influencia que en las determinaciones espectrofotométricas de Pd(II) con DMTAMR pueden ejercer las disoluciones reguladoras ácido-base, la fuerza iónica y el electrolito utilizado para conseguirla, así como el tiempo de desarrollo del color, se realizaron una serie de experiencias con los resultados que a continuación se comentan y algunos de los cuales aparecen representados en la Figura 4.2.1.

Las rectas 1 y 2 de la citada Figura, obtenidas con disoluciones del complejo preparado a partir de Cl_2Pd ó de $(\text{ClO}_4)_2\text{Pd}$, muestran que una vez que el quelato se ha formado, la adición de ClK , hasta concentraciones del orden de 0,20 M, no modifica la absorbancia de dichas disoluciones. Ahora bién, mientras que al utilizar $(\text{ClO}_4)_2\text{Pd}$ el color se desarrolla totalmente en menos de una hora, cuando se parte de Cl_2Pd , las disoluciones necesitan un mínimo de tres horas para que lleguen a tener una absorbancia igual a las anteriores de igual concentración en Pd(II) .

Las líneas 3 y 4 corresponden a disoluciones en que el pH se ha ajustado por adición de una reguladora Tris-ClH y dejándolas reposar durante 3 horas antes de leer sus absorbancias. En ellas se observa que la influencia del Cl^- es inferior en el caso de las disoluciones preparadas con $(\text{ClO}_4)_2\text{Pd}$.

Al utilizar una reguladora $\text{urotropina-NO}_3\text{H}$, las absorbancias van disminuyendo continuamente al ir añadiendo ClK (línea 5), mientras que utilizando la reguladora $\text{PO}_4\text{H}_2\text{Na-NaOH}$, si bién las absorbancias permanecen constantes al aumentar la cantidad de ClK (línea 6), se observa que el anión PO_4H_2^- interfiere en la formación del quelato de Pd(II) lo que se traduce en que las absorbancias sean inferiores a las obtenidas sin el empleo de reguladora o cuando esta es la tris-ClH .

- 1.- pH = 7,00; $\text{ClO}_4\text{H} - \text{NaOH}$
- 2.- pH = 7,00; $\text{ClO}_4\text{H} - \text{NaOH}$
- 3.- pH = 6,95; Tris - ClH
- 4.- pH = 6,95; Tris - ClH
- 5.- pH = 6,90; Urotropina - NO_3H
- 6.- pH = 6,90; $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K} - \text{NaOH}$

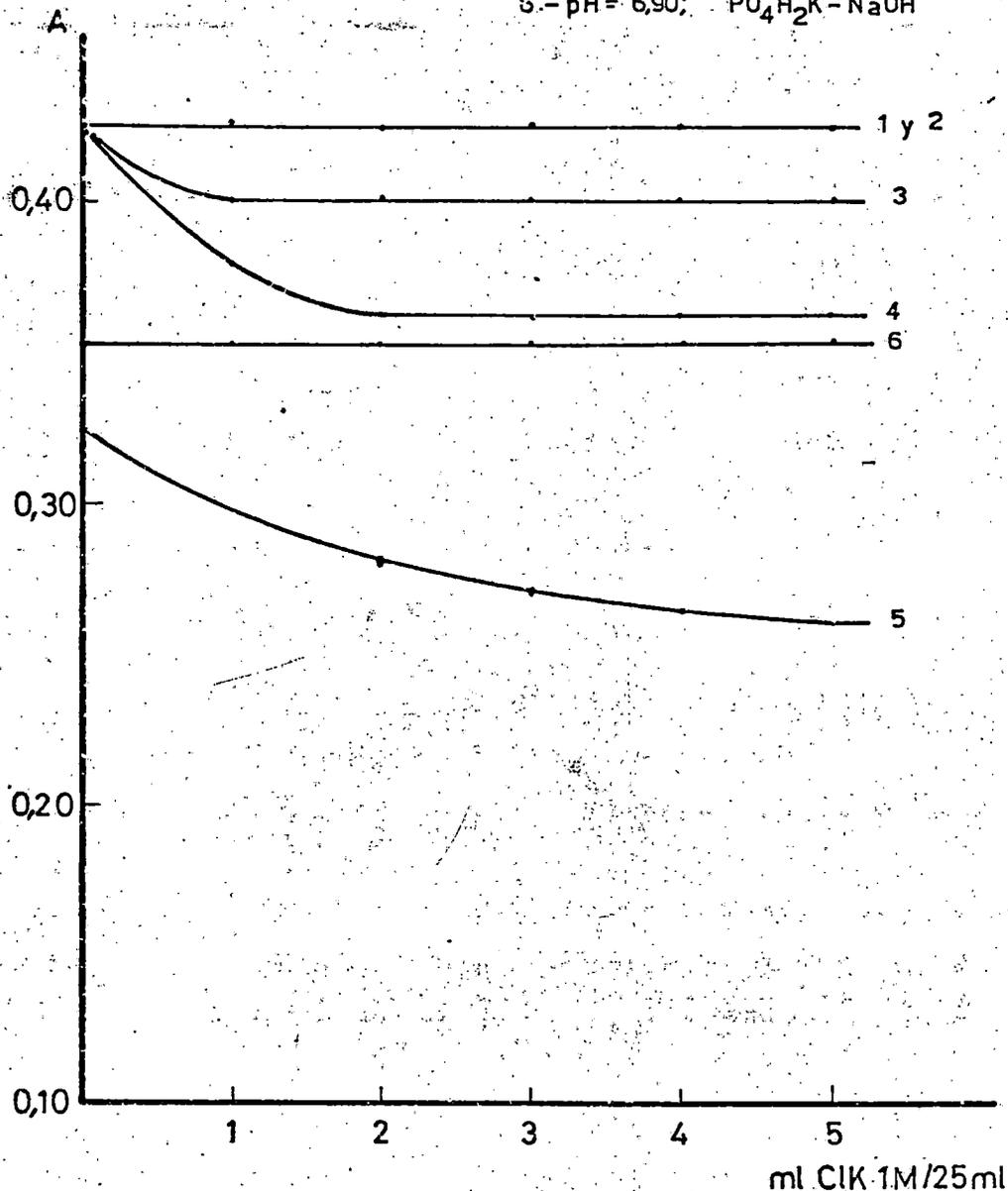


Figura 4.2.1.- Influencia de la adición de Cl^- en la formación del complejo DMTAMR-Pd(II), preparado a partir de Cl_2Pd (líneas 1, 4,5,6) o de $(\text{ClO}_4)_2\text{Pd}$ (líneas 2 y 3).

De acuerdo con lo anterior nos hemos decidido por utilizar disoluciones preparadas según se describe al comienzo de este apartado, regulando el pH con tris-(hidroximetil)-metilamina-ClH y ajustando la fuerza iónica con $(\text{ClO}_4)_4\text{Na}$. Previamente hemos comprobado que la adición de cantidades crecientes de ClO_4Na como electrolito a las disoluciones del complejo DMTAMR-Pd(II), preparadas como se ha dicho, no modifica las absorbanCIAS de las mismas.

En cuanto al tiempo de desarrollo del color, se ha establecido con disoluciones como las ya comentadas, preparadas con diferentes relaciones DMTAMR / Pd(II), observándose que las absorbanCIAS se estabilizan después de 2 horas y permanecen sin alteración al menos durante 24 horas.

Ley de Beer y gráfico de Ringbom.-

Antes de realizar las determinaciones cuantitativas de Pd(II), se ha procedido a estudiar el margen de concentraciones de ión metálico, el que las absorbanCIAS del complejo RPd varía linealmente con aquellas. Con este fin hemos procedido con una serie de disoluciones que contienen cantidades fijas y en exceso de DMTAMR y variables de Pd(II), preparadas según el procedimiento recomendado y expuesto al principio.

Los resultados obtenidos se encuentran agrupados en las Tablas 4.2.1. y 4.2.2., para disoluciones de Cl_2Pd en que la fuerza iónica es ajustada con ClK ó ClO_4Na , respectivamente, siendo representados en la Figura 4.2.2.

En la citada Figura, puede observarse, que en ambos casos se cumple la ley de Beer entre 0,08 y 0,76ppm de Pd(II).

También se encuentran en las referidas Tablas los valores de la absorptividades molares del complejo calculadas a partir de los datos obtenidos a la ley de Beer.

Los valores medios calculados son $2,04 \cdot 10^4$ para disoluciones 0,10M en Cl^- y $3,01 \cdot 10^4$ para disoluciones 0,10M en ClO_4^- . A los que corresponden las siguientes sensibilidades según la notación de Sandell (67); $5,22 \cdot 10^{-3} \mu\text{g Pd}^{++}/\text{cm}^2$ y $3,54 \cdot 10^{-3} \mu\text{g Pd}^{2+}/\text{cm}^2$.

Con objeto de fijar el intervalo óptimo de concentraciones para proceder a las determinaciones, se ha construido para disoluciones como las anteriores, los gráficos de Ringbom (68) que representamos en la Figura 4.2.3. El tramo rectilíneo de mayor pendiente se obtiene en ambos casos entre 0,25 y 0,76 ppm e indica el rango de concentración en que los errores cometidos son

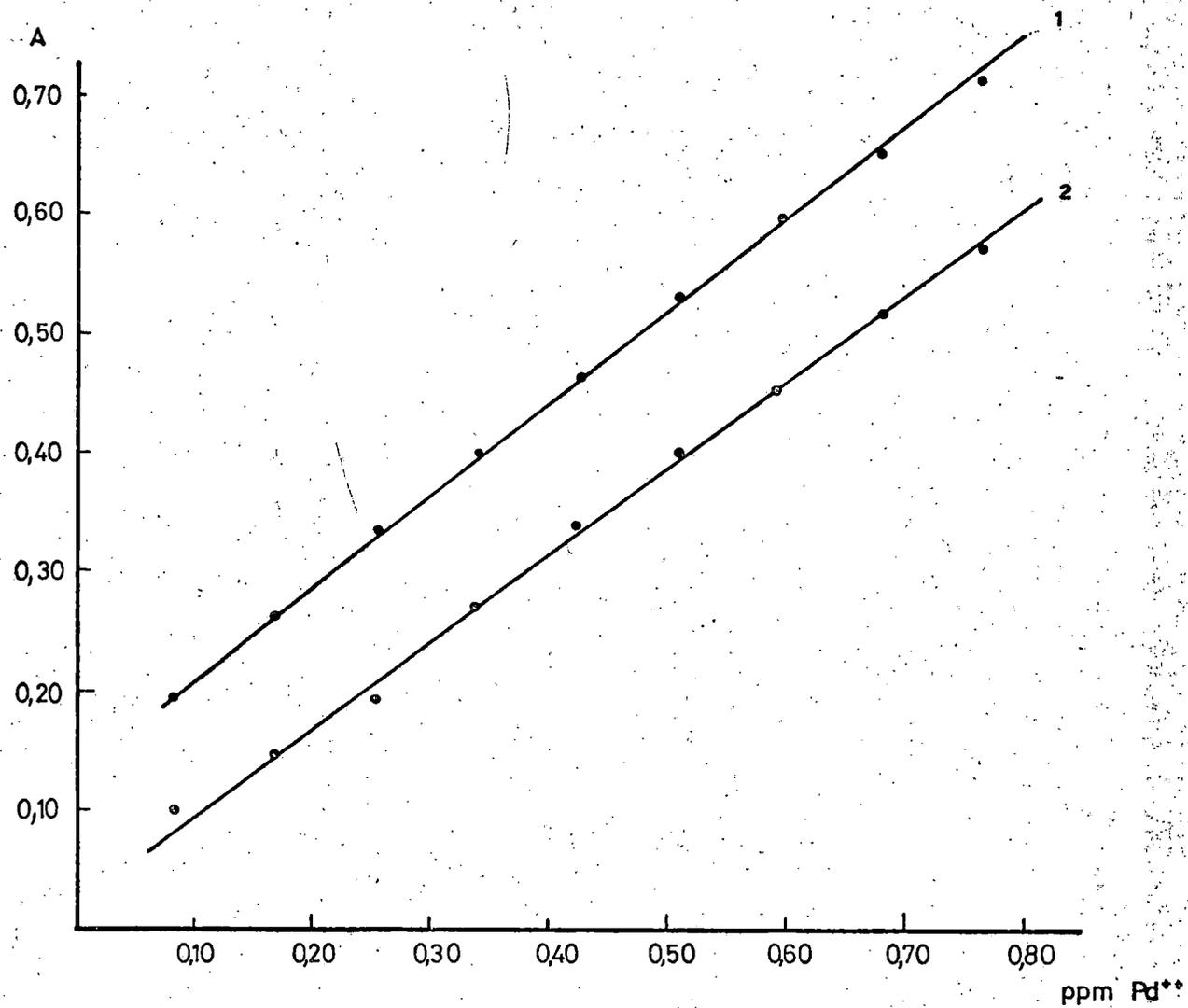


Figura 4.2.2.- Ley de Lambert-Beer para el complejo DMTAMR-Pd(II) a pH 6,80.
 1) Utilizando ClO₄Na para ajustar la fuerza iónica.
 2) Ajustando la fuerza iónica con ClK

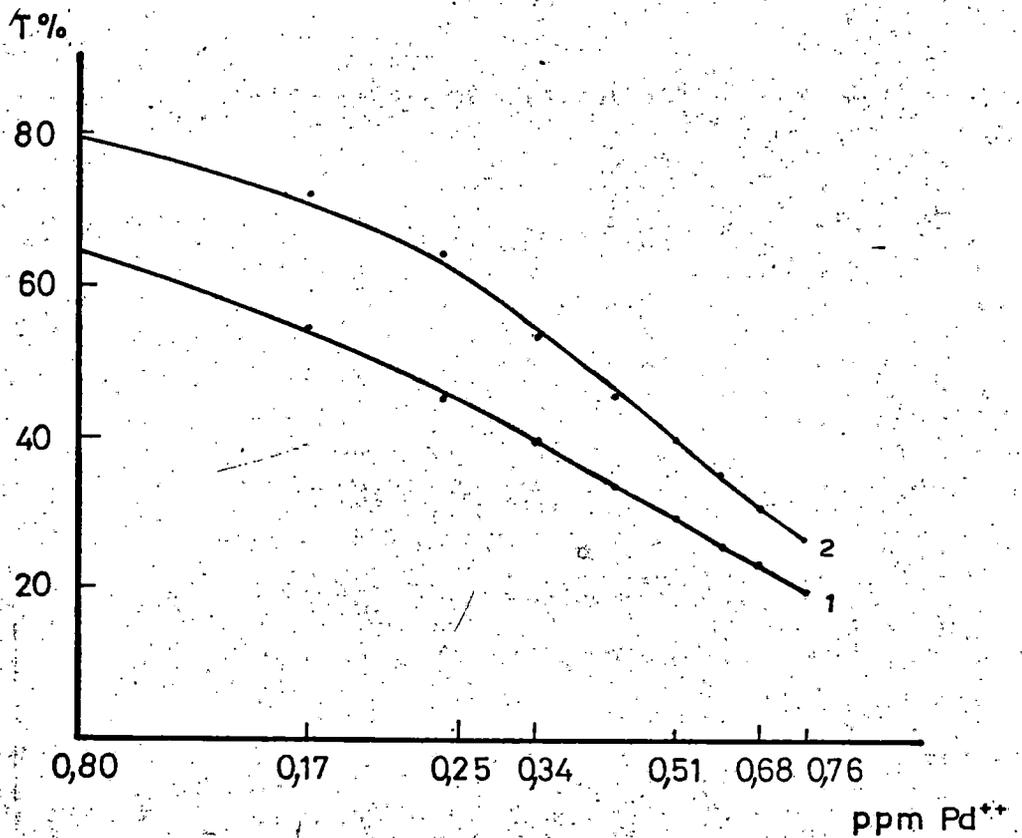


Figura 4.2.3.- Gráfico de Ringbom para el complejo DMTAMR-Pd. 1) Usando ClO₄Na para ajuste de la fuerza iónica. 2) Usando ClK.

mínimos.

Error fotométrico.-Al intervalo de concentraciones establecido por el gráfico de Ringbom, corresponde un margen de un 26% de trasmitancias tanto para las diluciones cuya fuerza iónica es ajustada con ClK ó ClO₄Na, por tanto el error fotométrico será en ambos casos:

$$E. \text{ rel} = (2,303 \log c_2/c_1) 10/T = 4,28$$

considerando un 4,30% de error en la medida de las transmittancias. Lo cual quiere decir que siempre que operemos con concentraciones de Pd(II) comprendidas entre 0,25 y 0,76 ppm obtendremos resultados con un error relativo inferior al 4,30 %.

Precisión y seguridad del método.- Estos términos han sido establecidos preparando 10 muestras iguales que contenían 0,425 ppm de Pd(II), siguiendo el procedimiento ya descrito en la introducción de este apartado y midiendo las absorbancias a 560 nm. Los resultados numéricos obtenidos para los parámetros estadísticos están agrupados en la Tabla 4.2.3. y su resumen es:

$$v = 23,81 \cdot 10^{-6}$$

$$s = \pm 4,88 \cdot 10^{-3}$$

$$sm = \pm 1,54 \cdot 10^{-3}$$

$$\% \text{ error del método} = \pm 0,734$$

$$t \text{ exp} = 0,18$$

$$t' \text{ exp} = 0,58$$

Es decir, el método es correcto (t exp < t tabulada, al 95 % de probabilidad), no presenta errores sistemático (t exp < t tabulada) y presenta una buena exactitud.

Interferencias.- Efecto de la presencia de aniones y cationes extraños en la determinación de Pd(II) con DMTAMR.- En la Tabla 4.2.4. se encuentran los resultados obtenidos en la determinación espectrofotométrica de Pd(II) con DMTAMR cuando se realiza en presencia de aniones que se utilizan con frecuencia como agentes complejantes auxiliares.

En ella observamos que el ión fluoruro no interfiere hasta relaciones 300/1 con respecto al Pd(II), fosfato hasta relaciones molares de 20/1, oxalato y tartrato son permisibles incluso a relaciones 100/1, citrato en una relación molar de 50/1 y el ADCT-H₂²⁻ sólo hasta la relación molar 5/1.

Los efectos debidos a la presencia de iones metálicos aparecen reflejados en la Tabla 4.2.5. De su observación se deduce que los metales Ca(II), Sr(II) y Ba(II) no interfieren hasta relaciones molares Me²⁺/Pd(II) 100/1. En cambio, el Mg(II) origina interferencias cuando se encuentra en relaciones superiores a la 250/1. El Mo(II) y el W(VI) en relaciones 20/1 no conducen a errores en las determinaciones de Pd(II).

Los iones Al(III), Pb(II), Zn(II), Cd(II), Ni(II), Co(II), Cu(II), Fe(II), Fe(III), V(VI), V(V), Hg(II) interfieren ya cuando se encuentran presentes en cantidades equimoleculares con el Pd(II). Esto es una lógica consecuencia del pH que se opera corresponda al intervalo máxima reaccionabilidad del DMTAMR con gran número de iones metálicos (23). A la vista de la influencia que los aniones estudiados ejercen en las determinaciones de Pd(II), interferencias tales como las de Al(III) y Fe(III) se pueden evitar, hasta cierta relación, por adición de fluoruro. Las correspondientes al resto de los metales antes mencionados, pueden ser eliminadas, siempre que se hallen presentes en concentraciones bajas realizando las determinaciones en presencia de $ADCT-H_2^{2-}$.

T A B L A 4.2.1.

Ley de Lambert-Beer, datos para el gráfico de Ringbom y absortividades molares del complejo DMTAMR-Pd(II).

$\lambda = 560$; $I = 0,10$ (CLK); 40% (v-v) metanol

$ \text{Pd}^{++} $ ppm	T %	A	DMTAMR-Pd(II)
0,08	79,5	0,099	30.900
0,17	71,5	0,146	22.700
0,25	64,5	0,190	19.800
0,34	53,5	0,271	21.200
0,42	45,5	0,342	21.400
0,51	39,8	0,400	20.833
0,59	35,5	0,450	20.000
0,18 ⁶	30,5	0,516	17.900
0,76	27,0	0,568	19.722

T A B L A 4.2.2.

Ley de Lambert-Beer, datos para el gráfico de Ringbom y absortividades molares del complejo DMTAMR-Pd(II).

$\lambda = 560$; $I = 0,10(\text{ClO}_4\text{Na})$; 40 (v-v) metanol

$[\text{Pd}^{++}]$ ppm	T %	A	DMTAMR-Pd(II)
0,08	64,5	0,190	59.400
0,17	54,5	0,263	41.100
0,25	45,5	0,342	35.600
0,34	39,5	0,403	31.500
0,42	33,5	0,475	29.700
0,51	29,5	0,530	27.600
0,59	25,5	0,593	26.500
0,68	23,5	0,628	24.500
0,76	19,5	0,710	24.700

T A B L A 4.2.3.

Reproductibilidad del método en la formación del complejo 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol-Pd(II).

$A_i \cdot 10^3$	$(A_i - \bar{A}) \cdot 10^3$	$(A_i - \bar{A})^2 \cdot 10^6$
474	+0,1	0,01
478	-3,9	15,21
468	+6,1	37,21
475	-0,9	0,81
472	+2,1	4,41
479	-4,9	24,01
480	-5,9	34,81
470	+4,1	16,81
471	+3,1	9,61
474	+0,1	0,01

T A B L A 4.2.4.

Determinación espectrofotométrica de Pd(II) con 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol en presencia de diferentes aniones.

Pd(II) puesto = 0,10 micromoles/25 ml

Interferencias	micromoles de anión/25ml	Pd(II) hallado ppm	E. relat. aproximada
Fluoruro	10	0,426	+0,20
	20	0,429	+0,90
	30	0,432	+1,65
Fosfato	1	0,429	+0,90
	2	0,436	+2,60
Citrato	1	0,424	-0,20
	2	0,430	+1,20
	5	0,438	+3,05
Oxalato	2	0,425	0,00
	5	0,424	-0,20
	10	0,432	+1,65
Tartrato	2	0,424	-0,20
	5	0,427	+0,50

TABLA 4.2.4. (Continuación)

Interferencias	micromoles de anión/25ml	Pd(II) halla do ppm	E. relat. aproximad.
Tartrato	10	0,428	+0,70
ADCT-H ₂ ²⁻	0,50	0,425	0,00
	1,00	0,385	-10,00

T A B L A 4.2.5.

Determinación espectrofotométrica de Pd(II) con 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol en presencia de diferentes cationes.

Interferencias	micromoles de catión/25ml	Pd(II) hallado ppm	E. relat. aproximad.
Ca(II)	20	0,426	+ 0,20
	50	0,424	- 0,20
	100	0,428	+ 0,70
Ba(II)	20	0,427	+ 0,50
	50	0,429	+ 0,90
	100	0,430	+ 1,20
Sr(II)	20	0,425	0,00
	50	0,423	- 0,50
	100	0,427	+ 0,50
Mg(II)	10	0,427	+ 0,50
	15	0,429	+ 0,90
	25	0,432	+ 1,65
W(VI)	0,50	0,427	+ 0,50
	1,00	0,423	- 0,50
	2,00	0,430	+ 1,20
Mo(VI)	0,50	0,424	- 0,20
	1,00	0,427	+ 0,50
	2,00	0,427	+ 0,50

TABLA 4. 2.5. (Continuación)

Interferencias	micromoles de catión/25ml	Pd(II) halla do ppm	E. relat. aproximad.
Al(III), Pb(II), Zn(II), Cd(II), Ni(II), Co(II), Cu(II), Fe(III), V(VI), V(V), Hg(II).			Interfieren

4.3.- PARTE EXPERIMENTAL.

4.3.1.- Aparatos utilizados.-

Son los mismos que se describieron en el apartado 2.4.1.

4.3.2.- Reactivos y disoluciones empleados.-

Disoluciones de 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol 10^{-3} M, 10^{-4} M y $5 \cdot 10^{-5}$ M en metanol.-

Estas disoluciones fueron preparadas según describimos en 2.4.2.

Disoluciones de Cl_2Pd 10^{-2} M a 10^{-5} M.-

La disolución 10^{-2} M fué preparada disolviendo en una mínima cantidad de agua 1,773 gr de Cl_2Pd a los que se añaden 5 gr de ClNa y se afora a 1000 ml con agua desionizada. Esta disolución fué valorada a pH 6,50(urotropina- NO_3H) añadiendo un exceso de AEDTH_2^{2-} que se valora con disolución contrastada de Zn(II) utilizando naranja de xilenol como indicador. (83). Las disoluciones más diluidas fueron preparadas por dilución conveniente y exacta de la 10^{-2} M.

Disoluciones de $(\text{ClO}_4)_2\text{Pd}$ 10^{-2} M a $2 \cdot 10^{-5}$ M.-

Esta disolución se preparó de acuerdo con método de Templeton, Watt y Garner (84). Consiste en

llevar una porción de la disolución de Cl_2Pd a un medio fuertemente básico mediante la adición de KOH. A continuación el precipitado de hidróxido de Paladio (II) es lavado con agua hasta observar la no existencia práctica de iones Cl^- . Siendo a continuación disuelto en ácido perclórico concentrado y diluido con agua desionizada a un volumen conocido. La concentración de Pd(II) era determinada según el método al que se hace referencia anteriormente (83).

Disoluciones M/10 a M/10000 de iones metálicos.-

Su modo de preparación consta en 2.4.2.

Disoluciones M/10 a M/10000 de diferentes aniones.-

Estas disoluciones fueron preparadas según se describe en 2.4.2.

Disolución de ClK1M .-

Fué preparada según se describe en 3.5.2.

Disoluciones de ClH y NaOH 1M, 0,1M y 0,01M.-

Fueron preparadas según es descrito en 3.5.2.

Disolución reguladora tris-(hidroximetil)-metilamina- ClH de pH 6,80.-

Fu  preparada según descripción de Clark y
Iabs. (72).

Disolución reguladora ftalato K-ClH de pH=3,00.

Se prepara según descripción de Clark y Iabs.
(72) adicionando a 50 ml de $C_8H_5KO_4$ 0,1M, 22,3ml de
HCl 0,1M y aforando a 100 ml con agua desionizada.

Disolución reguladora Na_2HPO_4 -NaOH de pH =11,00

Fu  preparada según descripción de Clark y
Iabs (72) mediante adición a 50 ml de Na_2HPO_4 0,05M
de 4,1 ml de NaOH 0,1M y aforando con agua desionizada
a 100 ml.

Disolución reguladora PO_4H_2K -NaOH de pH = 6,90
y 7,80.-

Igualmente fueron preparadas según descripción
de Clark y Iabs (72). La primera de ellas mediante
adición a 50 ml de KH_2PO_4 0,1M de 25,9 ml de NaOH 0,1M
y la segunda adicionando a 50 ml de KH_2PO_4 0,1M, 44,5ml
de NaOH 0,1M. Ambas son aforadas a 100 ml con agua desio-
nizada.

Disolución reguladora urotropina- NO_3H de pH=6,90.

Preparada mediante adición de NO_3H diluido a
una disolución de urotropina al 20% hasta alcanzar el
pH deseado midiendo en pH-metro. con el sistema vidrio-
-ECS.

4.3.3.- TECNICAS OPERATIVAS.

Espectros de absorción.- Los espectros de absorción representados en la Figura 4.1.1 han sido realizados en exceso de Pd(II), aforando con agua desionizada en matraces de 25 ml las disoluciones preparadas de la siguiente manera: Se toman 5 ml Pd(II) $5 \cdot 10^{-4}$ M, se añaden 5 ml de DMTAMR $5 \cdot 10^{-5}$ M, 5ml de metanol, 2,5 ml de CLK y luego gotas de ClH o de NaOH para conseguir los pH adecuados.

En la Figura 4.2.2 se encuentran los espectros correspondientes a disoluciones con exceso de DMTAMR. Se han realizado preparando en matraces de 25 ml una serie de disoluciones que contienen: 5ml de DMTAMR 10^{-4} M, 5 ml Pd(II) $2 \cdot 10^{-5}$ M, 2,5 ml de CLK 1 M, ajustándose los pH según ya dijimos y aforando con agua desionizada a 25ml. Como referencia se ha utilizado una disolución preparada de igual forma a la anterior pero que no contiene Pd(II).

Estequiometrías.- La estequiometría de los complejos Pd(II)-DMTAMR en medios agua-metanol al 40% se ha establecido siguiendo los métodos de Yoe y Jones y el de la relación de pendientes.

Al aplicar el método de Yoe y Jones se han utilizado disoluciones que contienen 5 ml de DMTAMR $5 \cdot 10^{-5}$ M y cantidades variables de Pd(II) $5 \cdot 10^{-5}$ M, 5ml

de metanol, 2,5 ml de CLK 1M, 2,5 ml de disolución reguladora apropiada y agua desionizada hasta completar 25 ml. Las absorbancias han sido leídas a 560 nm operando a pH 3,00, 7,00 y 11,00; a 660 nm procediendo a pH=3,00. Los resultados obtenidos se han agrupado en la Tabla 4.1.1 y se han representado en la Figura 4.1.3.

Con el método de las pendientes el procedimiento es como sigue: Para el tramo con exceso de ligando se introducen en matraces de 25ml las siguientes cantidades 5ml de DMTAMR $5 \cdot 10^{-5} M$, cantidades crecientes de Pd(II) de igual concentración que el DMTAMR pero de manera que quede en defecto frente al DMTAMR, 2,5 ml de CLK, 2,5 ml de reguladora adecuada y se afora a 25 ml con agua desionizada.

Cuando se opera en exceso de metal se procede de forma igual, salvo que ahora se ponen 5 ml de Pd(II) $5 \cdot 10^{-5} M$ y cantidades variables de DMTAMR de modo que el reactivo quede en defecto. Las absorbancias, tanto para el tramo en exceso de catión como de ligando, son leídas utilizando como blanco agua después de esperar el tiempo adecuado para la total formación del color, a $\lambda=560$ y a los pH 3,00, 7,00 y 11,00. Para pH=3,00 son realizadas medidas de la absorbancia también a $\lambda=660$ nm.

Los datos representativos del método de las pendientes son agrupados en la Tabla 4.1.2 siendo representados en la Figura 4.1.4.

Curvas absorbancia-pH.- Los datos correspondientes a la variación de las absorbancias con el pH leídas a 510, 560 y 660 nm en disoluciones que contienen diferentes relaciones de Pd(II)/DMTAMR, se encuentran agrupados en las Tablas 4.1.3. a 4.1.5 y con ellos se han representado las Figuras 4.1.5., 4.1.6. y 4.1.7.

Las curvas de la Figura 4.1.5. muestran la variación de las absorbancias con el pH de disoluciones con una relación molar Pd(II)/DMTAMR de 1/1. Estas disoluciones se preparan en matraces aforados de 25 ml con 5 ml de disolución metanólica de DMTAMR $5 \cdot 10^{-5}$ M, 5 ml de Pd(II) $5 \cdot 10^{-5}$ M, 5 ml de metanol, 2,5ml de ClK 1M, gotas de NaOH o de ClH para conseguir los pH de seeados y agua desionizada hasta enrase. Los pH se miden potenciométricamente en las disoluciones ya aforadas y las absorbancias son leídas a las longitudes de onda señaladas al principio.

Las Figuras 4.1.6. y 4.1.7. corresponden a disoluciones en que la relación Pd(II)/DMTAMR es 10/1 y 1/5. Se procede de igual forma a la anteriormente descrita, pero con 5 ml de DMTAMR $5 \cdot 10^{-5}$ M y 5 ml de Pd(II) $5 \cdot 10^{-4}$ M o 5 ml de DMTAMR 10^{-4} M y 5 ml de Pd(II) $2 \cdot 10^{-5}$ M, respectivamente.

4.3.4.- Procedimiento para las determinaciones espectro
fotométricas de Pd(II) con DMTAMR.-

El contenido de Pd(II) en muestras que contengan entre 0,08 y 0,76 ppm puede ser evaluado siguiendo el procedimiento que se describe a continuación:

Se procede en primer lugar a la construcción de la curva de calibrado. Para ello tomamos una serie de volúmenes de disoluciones contrastadas de Pd(II), cuyas concentraciones estén dentro del intervalo ya señalado, se colocan en matraces aforados de 25 ml y se añaden 10 ml de DMTAMR 10^{-4} M, 2,5 ml de ClO_4Na 1M, 2,50 ml de reguladora tris-(hidroximetil)-metilamina- ClH de pH 6,75, enrasándose con agua desionizada. La muestra así preparada se deja reposar unas 2 h y se miden sus absorbancias a 560 nm frente a un blanco preparado de igual forma que las anteriores disoluciones pero sin Pd(II).

Una vez construida la curva de calibrado se procede a realizar las determinaciones espectrofotométricas de las muestras problemas, de igual forma a la establecida en la construcción de la curva anterior.

Procedimiento seguido para estudiar las interferencias de iones extraños.-

Las experiencias encaminadas a establecer la

influencia de iones extraños en la determinación de Pd (II) han sido realizadas de la siguiente forma: En matraces aforados de 25 ml se coloca un volumen de disolución patrón de Pd(II) de forma que tras diluir y enrasar su concentración sea constante e igual a 0,425 ppm, se añaden volúmenes variables del catión o anión cuya interferencia se estudia, 2,5ml de disolución reguladora tris-(hidroximetil)-metilamina-ClH de pH 6,75, 10 ml de disolución metanólica de DMTAMR 10^{-4} M, 2,5 ml de ClO_4Na 1M y se afora con agua desionizada.

Seguidamente se miden a 560 nm las absorbancias de las disoluciones así obtenidas dejadas reposar durante 2 h, frente a blancos preparados de igual forma que la disolución anterior pero en ausencia de Pd(II) y de ión interferente.

La cantidad de Pd(II) se determina en cada caso sobre la curva de calibrado construida anteriormente. Los datos correspondientes a estas determinaciones se hallan agrupados en las tablas 4.2.4. y 4.2.5.

4.3.5. Evaluación estadística de los resultados.-

Han sido realizadas 10 determinaciones tomando muestras iguales que contienen 0,425 ppm de Pd (II). Se ha seguido el procedimiento ya señalado. Los resultados obtenidos se agrupan en la Tabla (4.2.3).

CAPITULO 5

FOTOVOLUMETRIAS DE Cu(II), V(V) Y Pd(II) USANDO
DMTAMR COMO REACTIVO VALORANTE.

5.- FOTOVOLUMETRIAS DE Cu(II), V(V) y Pd(II) USANDO
DMTAMR COMO REACTIVO VALORANTE.

Es conocido, que con el empleo de la técnica fotovolumétrica es posible efectuar valoraciones de disoluciones muy diluídas en el ión a determinar que incluso pueden llegar al orden de las partes por millón.

De acuerdo con los estudios realizados en los capítulos anteriores, los complejos coloreados formados entre el cobre, vanadio y paladio con el 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol presentan elevadas absorptividades molares y altas constantes de formación. Por ello se pensó en emplear este colorante como reactivo valorante en determinaciones de cantidades muy pequeñas de aquellos iones metálicos, no factible por volumetría ordinaria, siguiendo la técnica fotovolumétrica.

Las condiciones experimentales idóneas para realizar las valoraciones se han seleccionado a partir de los datos suministrados en los espectros de absorción, curvas absorbancia-pH, etc. correspondientes a los complejos de Cu(II), V(V) y Pd(II) y que ya han sido comentados con anterioridad.

5.1.- FOTOVOLUMETRIAS DE Cu(II) CON DMTAMR.

En el Capítulo 2 hemos visto que el Cu(II) origina con el 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol dos especies complejas diferentes, cuyas características más importantes se agrupan a continuación:

	Especie $RHCu^+$	Especie RCu
Constante de formación	$10^{12,97}$	$10^{14,74}$
Absortividad molar	$1,78 \cdot 10^4$	$2,87 \cdot 10^4$
λ máx. (nm)	580	550
Color	Azulado	Violeta azulado
Intervalo de pH de existencia predominante	3-3,75	>6,50

Como puede observarse, la constante de formación y la absortividad molar de la especie neutra RCu son superiores a las correspondientes a $RHCu^+$, de ello parecía desprenderse que las fotovolumetrías de Cu(II) fueran realizadas a pH 6,50. Pero de acuerdo con las longitudes de onda de máxima absorción es más ventajoso el complejo protonado, que se origina en medios ácidos, ya que el colorante a esos pH está presente en su forma RH_2 cuyo máximo de absorción se sitúa a 460 nm y presenta escasa A a 550 nm, por tanto una vez sobrepasado el punto final de las fotovolumetrías, el exceso de DMTAMR no causa modificaciones

considerables en las absorbancias. No obstante, hemos preferido operar en condiciones intermedias, a pH=5,20, con lo cual aprovechamos en parte las características positivas que para las fotovolumetrías presentan cada uno de los quelatos.

Algunos de los resultados obtenidos en las valoraciones, se han agrupado en la Figura 5.1.1., para muestras que contienen 2 ml de Cu(II) 10^{-4} M (curva 1), 2 ml $5 \cdot 10^{-5}$ M (curva 2) y 2 ml 10^{-5} M (curva 3), en 25 ml, es decir, disoluciones cuyo contenido en Cu(II) está comprendido en $8 \cdot 10^{-6}$ y $8 \cdot 10^{-7}$ M. Según se observa en la citada Figura, se obtienen en todo los casos puntos finales perfectamente definidos. Con disoluciones más diluidas de $8 \cdot 10^{-7}$ M, las variaciones de las absorbancias son muy pequeñas conduciendo a puntos finales nada definidos. Para disoluciones con concentraciones en Cu(II) superiores a $8 \cdot 10^{-6}$ M, las primeras gotas de DMTAMR añadido suponen un rápido aumento de las absorbancias que luego ya no varían linealmente con las adiciones de valorante, definiéndose así un primer tramo curvo que no permite la extrapolación para fijar el punto final de la valoración.

Las Tablas 5.1.1., 5.1.2. y 5.3.2. nos revelan que las valoraciones de muestras con contenidos en Cu(II) comprendidos entre los señalados no presentan errores sistemáticos y al mismo tiempo que el método posee una elevada precisión.

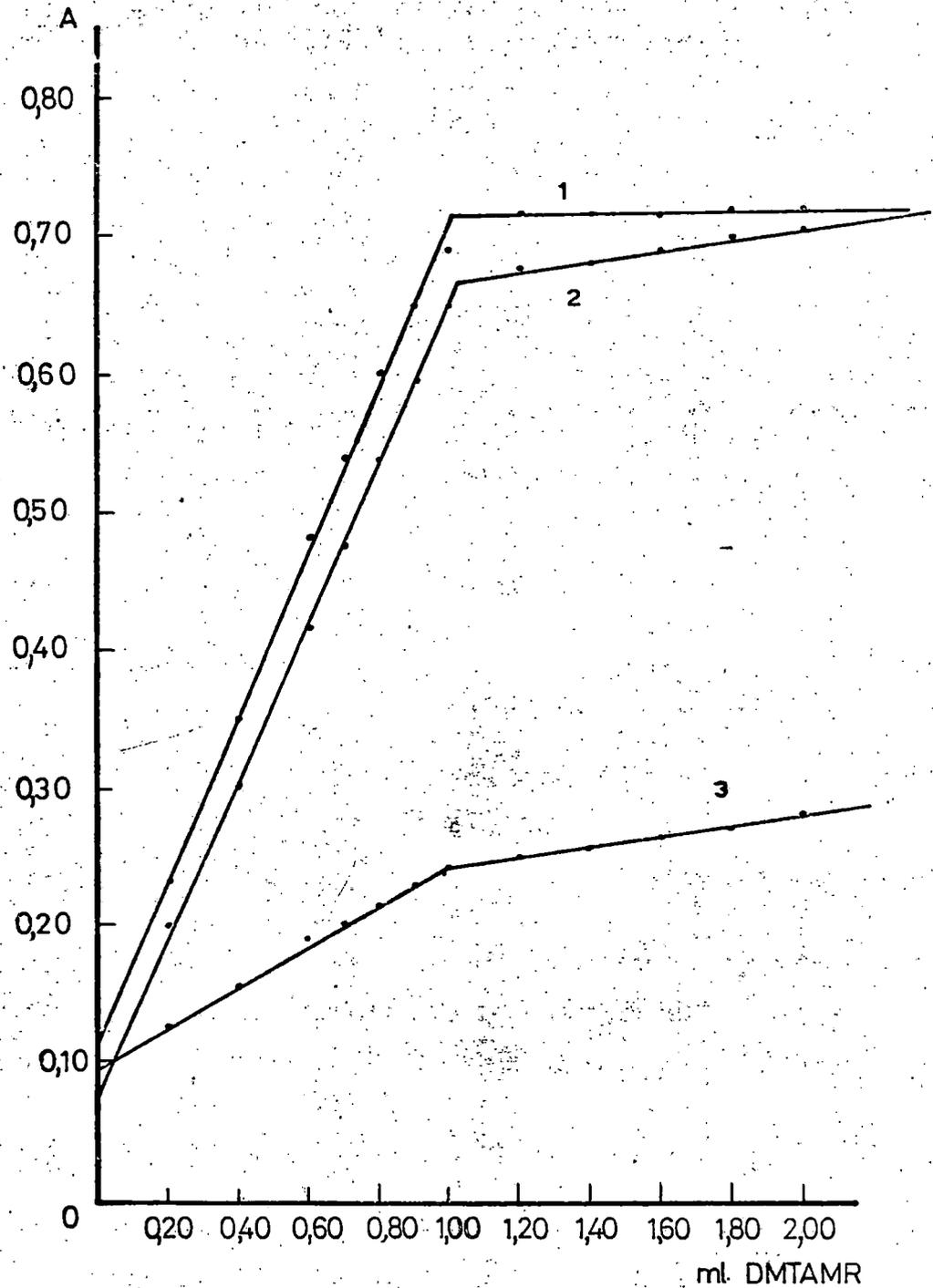


Figura 5.1.1.- Determinaciones fotovolumétricas de Cu(II) con DMTAMR. 1) 2 ml de Cu(II) 10^{-4} M/25 ml. 2) 2 ml de Cu(II) $5 \cdot 10^{-5}$ M/25 ml. 3) 2 ml de Cu(II) 10^{-5} M/25 ml.

T A B L A 5.1.1.

Determinaciones fotovolumétricas de Cu(II) con
DMTAMR directamente a pH = 5,20.

Exp. nº	Molaridad de Cu(II)	Molaridad de DMTAMR	Cu(II) puesto $\frac{\text{mg} \cdot 10^2}{25 \text{ ml.}}$	Cu(II) hallado $\frac{\text{mg} \cdot 10^2}{25 \text{ ml.}}$	Error relativo aproximado %
1	M/10000	M/5000	1,2708	1,2962	-1,99
2	M/10000	M/5000	1,2708	1,2580	+1,00
3	M/10000	M/5000	1,2708	1,2453	+2,00
4	M/100000	M/50000	0,1270	0,1245	+1,96
5	M/100000	M/50000	0,1270	0,1245	+1,96
6	M/100000	M/50000	0,1270	0,1245	-1,08

T A B L A 5.1.2.

Determinación fotovolumétrica de Cu(II) directamente a pH = 5,20 con DMTAMR.

Exp. nº.	Cu(II) puesto $\text{mg} \cdot 10^2$ 25 ml	Cu(II) hallado $\text{mg} \cdot 10^2$ 25 ml	Dif. positiva $(x_i - \bar{x}) 10^4$	Dif. negativa $(x_i - \bar{x}) 10^4$	Cuadrado de las dif. $(x_i - \bar{x})^2 10^8$
1	0,6354	0,6481	133,9		17929,21
2	"	0,6163		184,1	33892,81
3	"	0,6481	133,9		17929,21
4	"	0,6544	196,9		38769,61
5	"	0,6417	69,9		4886,01
6	"	0,6163		184,1	33892,81
7	"	0,6226		121,1	14665,21
8	"	0,6544	196,9		38769,61
9	"	0,6226		121,1	14665,21
10	"	0,6226		121,1	14665,21

5.2.- FOTOVOLUMETRIAS DE V(V) CON DMTAMR.

De acuerdo con lo expuesto en el Capítulo 3 de la presente Memoria, el V(V) y el DMTAMR originan un complejo de color azul, estequiometría 1:1, estable en disoluciones mantenidas a pH 4-7. Su máximo de absorción se sitúa a 580 nm y presenta una absortividad molar de $2,17 \cdot 10^4$ siendo el logaritmo de su constante de formación 11,24.

Como vemos, este complejo posee una constante inferior a las correspondientes a los complejos de Cu(II), mientras su absortividad molar es del orden de la calculada para la especie $RHCu^+$. Cabe por tanto esperar que las fotovolumetrías de V(V) no alcancen el límite inferior de concentraciones utilizable en la de Cu(II).

Las valoraciones se han realizado a pH=5,20, siguiendo el procedimiento que se describe en la Parte Experimental, algunas de las determinaciones se han agrupado en la Figura 5.2.1.

Hay que señalar que las porciones lineales que se obtienen después del punto final de las valoraciones, no presentan una absorbancia constante, sino que hay un progresivo aumento de las mismas. Esto puede ser justificado por ser necesario ahora el empleo de disoluciones más concentradas de DMTAMR que el caso del Cu(II).

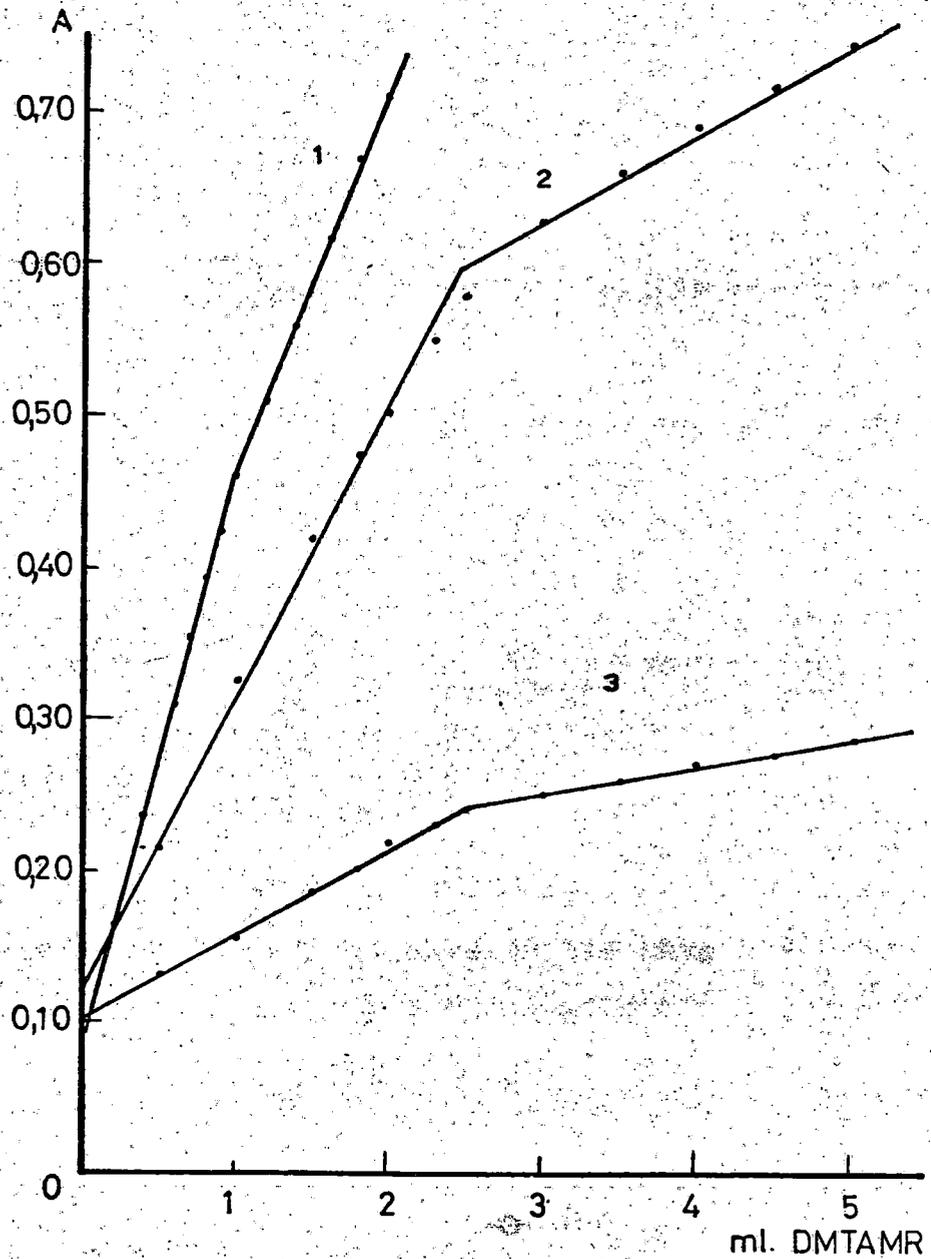


Figura 5.2.1.- Determinaciones fotovolumétricas de V(V) con DMTAMR. 1) 2 ml de V(V) $5 \cdot 10^{-5} M/25$ ml. 2) 5 ml de V(V) $5 \cdot 10^{-5} M/25$ ml. 3) 5 ml de V(V) $10^{-5} M/25$ ml.

T A B L A 5.2.1.

Determinaciones fotovolumétricas de V(V) con DMTAMR
directamente a pH = 5,20.

Exp. nº	Molaridad de V(V)	Molaridad de DMTAMR	V(V) puesto $\frac{\text{mg} \cdot 10^2}{25 \text{ ml}}$	V(V) hallado $\frac{\text{mg} \cdot 10^2}{25 \text{ ml}}$	Error relativo aproximado %
1	M/20000	M/10000	1,2735	1,2888	- 1,20
2	M/20000	M/10000	1,2735	1,2633	+ 1,02
3	M/20000	M/10000	1,2735	1,2837	- 1,02
4	M/100000	M/50000	0,2547	0,2516	+ 1,21
5	M/100000	M/50000	0,2547	0,2577	- 1,16
6	M/100000	M/50000	0,2547	0,2587	- 1,57

T A B L A 5.2.2.

Determinación fotovolumétrica de V(V) directamente a pH = 5,20 con DMTAMR.

Exp. nº	V(V) puesto $\frac{\text{mgs} \cdot 10^2}{25 \text{ ml}}$	V(V) hallado $\frac{\text{mgs} \cdot 10^2}{25 \text{ ml}}$	Dif. positiva. $(x_i - \bar{x}) \cdot 10^4$	Dif. negativa. $(x_i - \bar{x}) \cdot 10^4$	Cuadrado de las dif. $(x_i - \bar{x})^2 \cdot 10^8$
1	0,5094	0,5196	86,7		7516,89
2	"	0,5145	35,7		1274,49
3	"	0,4992		117,3	13759,29
4	"	0,5043		66,3	4395,69
5	"	0,5247	137,7		18961,29
6	"	0,5196	86,7		7516,89
7	"	0,4941		168,3	28324,89
8	"	0,5043		66,3	4395,69
9	"	0,5145	35,7		1274,49
10	"	0,5145	35,7		1274,49

La curva de valoración 3 de la citada Figura, correspondiente a la valoración 5 ml de V(V) 10^{-5} M con el colorante $2 \cdot 10^{-5}$ M, representa prácticamente el límite inferior de concentraciones a que se puede llegar. Cuando se valoran 2 ml de V(V) $5 \cdot 10^{-5}$ M con DMTAMR 10^{-4} M, curva 1, se obtiene un punto final poco definido, pero si la valoración se efectúa con 5 ml de V(V) de igual concentración, las pendientes de las rectas es bastante diferente y el punto final es claro según se observa con la curva de valoración 2.

De acuerdo con lo anterior y puesto que las valoraciones se realizan con 25 ml de disolución, fijamos como límites de concentraciones de V(V) valorables 10^{-5} y $2 \cdot 10^{-6}$ M. Los resultados agrupados en las Tablas 5.2.1., 5.2.2. y 5.3.2. muestran que estas fotovolumetrías son suficientemente exactas y no presentan errores sistemáticos.

5.3.- FOTOVOLUMETRIAS DE Pd(II) CON DMTAMR.

Las características más interesantes de los complejos de Pd(II) con DMTAMR, de acuerdo con lo expuesto en el Capítulo 4, se agrupan a continuación:

	Especie RHPd ⁺	Especie RPd
Constantes de formación	$10^{12.88}$	$10^{14.93}$
Absortividades molares	$1,44 \cdot 10^4$	$2,03 \cdot 10^4$

λ máx (nm)	660-670	550-560
Color	pardo-verdoso	violeta
Intervalo de pH de existencia predominante	4,30-4,80	>5(exceso de Pd) 6-7,5(exceso de DMTAMR)

A la vista de estos datos nos decidimos por efectuar las fotovolumetrías de Pd(II) a pH próximos a 7, mantenido por la adición de una disolución reguladora hexametilentetraamina- NO_3H . Con ello se nos formará el complejo neutro RPd_3 , que presenta elevada constante de formación y absorptividad molar.

Ahora bien, a estos pH una parte considerable del reactivo se encuentra en su forma RH^- , de color anaranjado, que presenta su máximo de absorción a 490-500 nm. Por tanto, cabe esperar que las absorbanacias, aún después de sobrepasado el punto final de las fotovolumetrías sigan aumentando, lo cual dificulta la nítida apreciación del punto final de las mismas.

Efectivamente, operando en medios prácticamente neutros se comprueba que disoluciones con concentraciones de Pd(II) iguales o inferiores a $4 \cdot 10^{-6}\text{M}$, valoradas con DMTAMR 10^{-4}M , conducen a una recta, sin

que se perciba ningún cambio de pendiente. Asimismo, disoluciones más concentradas de $2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ originan un primer tramo no lineal. Por tanto, en las condiciones experimentales a que se opera son posibles las fotovolumetrías de Pd(II) para disoluciones del mismo con concentraciones comprendidas entre los márgenes señalados.

La Figura 5.3.1. representa los resultados correspondientes a la valoración de una muestra $8 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ en Pd(II), observándose en la misma que el punto final queda bien definido. Por otra parte, las Tablas 5.3.1. y 5.3.2. muestran que las fotovolumetrías de este ión metálico con DMTAMR conducen a resultados suficientemente exactos y libres de errores sistemáticos.

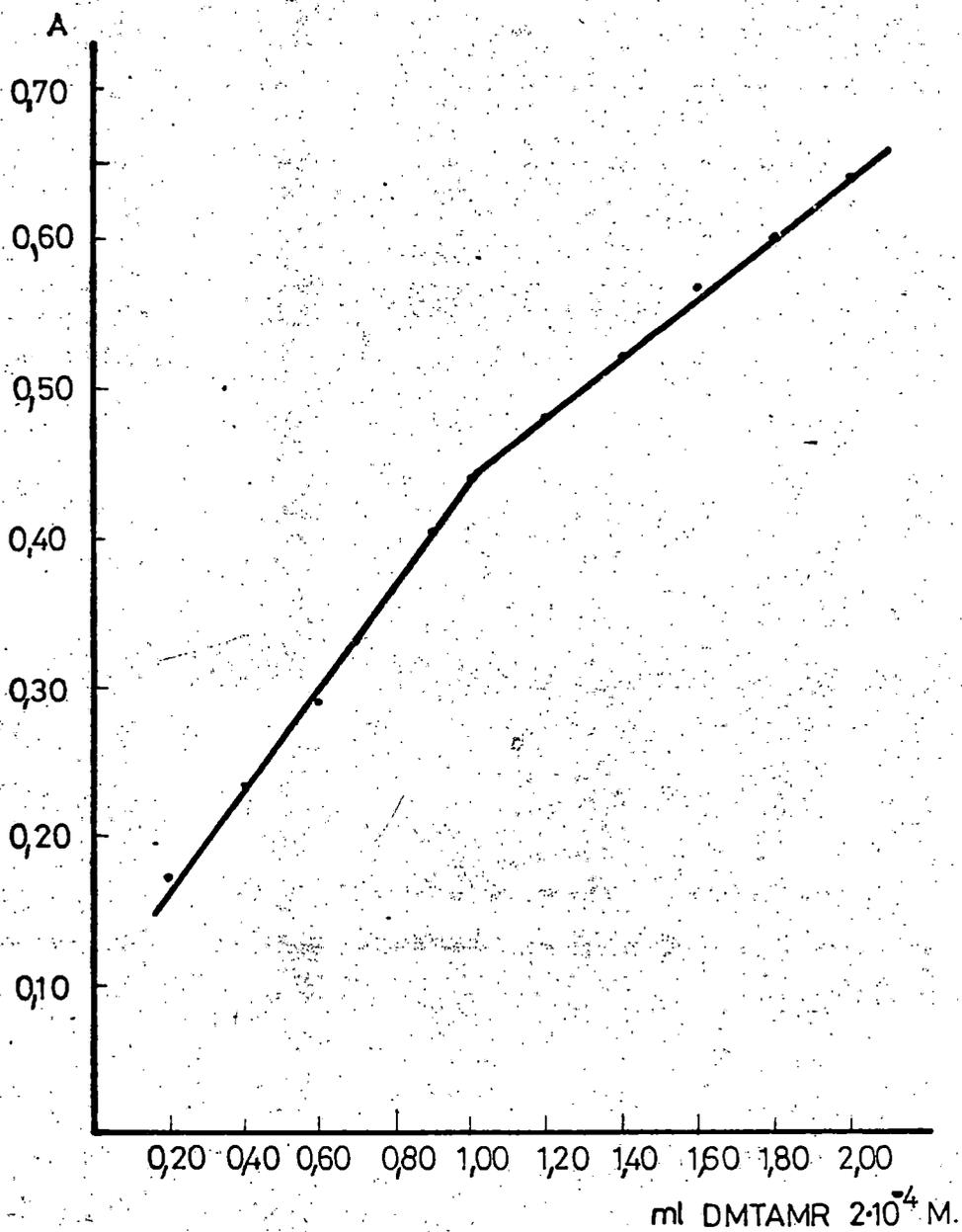


Figura 5.3.1.- Determinaciones fotovolumétricas de Pd(II) con DMTAMR. $C_{Pd(II)} = 8 \cdot 10^{-6} M.$

T A B L A 5.3.1.

Determinación fotovolumétrica de Pd(II) directamente a pH = 6,80 con DMTAMR.

Exp. nº	Pd(II) puesto $\frac{\text{mgs}10^2}{25 \text{ ml}}$	Pd(II) hallado $\frac{\text{mgs}10^2}{25 \text{ ml}}$	Dif. positiva. $(x_i - \bar{x})10^4$	Dif. negativa. $(x_i - \bar{x})10^4$	Cuadrado de las dif. $(x_i - \bar{x})^2 10^8$
1	1,0640	1,0852	191,2		36557,44
2	"	1,0959	298,2		88923,24
3	"	1,0427		233,8	54662,44
4	"	1,0533		127,8	16332,84
5	"	1,1065	404,2		163377,64
6	"	1,0320		340,8	116144,64
7	"	1,0746	85,2		7259,04
8	"	1,0852	191,2		36557,44
9	"	1,0427		233,8	54662,44
10	"	1,0427		233,8	54662,44

T A B L A 5.3.2.

Parámetros estadísticos correspondientes a las valoraciones fotométricas de Cu(II), V(V) y Pd(II) con DMTAMR.

Parámetros	Cu(II)	V(V)	Pd(II)
\bar{x}	0,6354	0,5094	1,0640
$\bar{\bar{x}}$	0,63471	0,51093	1,06608
v	$2,55 \cdot 10^{-4}$	$98,55 \cdot 10^{-6}$	$6,99 \cdot 10^{-4}$
s	$\pm 15,98 \cdot 10^{-3}$	$\pm 9,92 \cdot 10^{-3}$	$\pm 2,64 \cdot 10^{-2}$
s_m	$\pm 5,05 \cdot 10^{-3}$	$\pm 3,13 \cdot 10^{-3}$	$\pm 0,83 \cdot 10^{-2}$
% error	$\pm 1,80$	$\pm 1,38$	$\pm 1,77$
t_{exp}	0,43	0,15	0,07
t'_{exp}	1,37	0,49	0,25

5.4.- PARTE EXPERIMENTAL.

5.4.1.- Aparatos utilizados.-

Equipo de valoraciones fotométricas que consta de un titrator EEL y un galvanómetro Unigalvo.

Potenciómetro Radiometer pH-Meter 29 equipado con electrodos de vidrio y calomelanos saturado.

5.4.2.- Reactivos y disoluciones empleadas.-

Disoluciones $2 \cdot 10^{-4}$ a $2 \cdot 10^{-5}$ M de DMTAMR en metanol.

La disolución $2 \cdot 10^{-4}$ M se prepara como ya se ha descrito en 2.4.2. y las restantes por dilución exacta de la anterior, con el mismo disolvente.

Disoluciones de ortovanadato sódico 10^{-5} M y $5 \cdot 10^{-5}$ M.-

Se preparan y contrastan como se ha descrito en 3.5.2.

Disoluciones de Cu(II) 10^{-4} M, $5 \cdot 10^{-5}$ M y 10^{-5} M.-

Se preparan y valoran como se ha descrito en 2.3.2.

Disoluciones de Pd(II) 10^{-4} M.-

Se preparan y valoran como se ha descrito en 4.4.2.

Disoluciones reguladoras ácido acético-acetato sódico de pH = 5,20 y hexametilentetraamina- $\text{-NO}_3\text{H}$ de pH=6,80.-

Se preparan tal como se ha descrito en 2.4.2. y en 3.5.2., respectivamente.

5.4.3.- Procedimientos para las valoraciones fotométricas.-

Procedimiento para las valoraciones fotométricas de Cu(II) con DMTAMR a pH = 5,20.-

La muestra de Cu(II) cuya concentración final debe quedar entre $8 \cdot 10^{-6}$ y $8 \cdot 10^{-7}$ M se coloca en la célula de valoraciones, se añaden 2,00 ml de disolución reguladora acético-acetato, 10 ml de metanol y agua desionizada hasta completar 25 ml.

Con una muestra como la anterior y otra preparada de igual forma pero añadiéndole DMTAMR en exceso, se ajusta la sensibilidad del galvanómetro para que las transmitancias sean aproximadamente del 80% y 20%. A continuación se comienza la valoración, añadiendo desde la microbureta disolución de

DMTAMR de concentración doble que la del Cu(II) a determinar.

La disolución se torna violeta a lo largo de la valoración y al final es violeta azulada.

Las gráficas de la fig. 5.1.1. representa tres fotovolumetrías de Cu(II) a distintas concentraciones con DMTAMR.

Los resultados numéricos obtenidos en algunas de las valoraciones realizadas con disoluciones de concentraciones 8.10^{-6} a 8.10^{-7} M en Cu(II), se han agrupado en las tablas 5.1.1., 5.1.2. y 5.3.2.

Procedimiento para las valoraciones fotométricas de V(V) con DMTAMR a pH=5,20.-

La muestra de VO_3^- que debe quedar a la concentración final de 1.10^{-5} a 2.10^{-6} M es colocada en la célula de valoraciones, se añaden 2,00 ml de reguladora acético-acetato, 10 ml de metanol y agua desionizada hasta completar 25 ml para el caso de soluciones 5.10^{-5} M en V(V), en cambio para las 10^{-5} M no se añaden los 10 ml de metanol.

Con una muestra como la anterior y otra preparada de idéntica forma pero añadiéndole un ligero exceso de DMTAMR, se ajusta la sensibilidad del galvanómetro para que las transmitancias sean aproximadamente del 80% y 20%. Una vez realizada esta opera

ción se comienza la valoración, añadiendo desde la microbureta disolución de DMTAMR de concentración aproximadamente doble que la del V(V) puesto.

La disolución toma una coloración verde a lo largo de la valoración siendo al final el tono de un color amarillo-verde.

Los resultados obtenidos en algunas de las determinaciones realizadas con disoluciones de concentraciones de VO_3^- $4 \cdot 10^{-6}$ a $2 \cdot 10^{-6}$ M se han agrupado en Tablas 5.2.1., 5.2.2. y 5.3.2, representaciones gráficas se encuentran en la Figura 5.2.1.

Procedimiento para las valoraciones fotométricas de Pd(II) con DMTAMR, a pH=6,80.-

La muestra de Pd(II) objeto de la valoración cuya concentración final es del orden de $8 \cdot 10^{-6}$ M es colocada en la célula de valoraciones fotovolumétricas, se añaden 2,00 ml de reguladora urotropina- NO_3H , 10 ml de metanol y agua desionizada hasta completar 25 ml.

Con una muestra como la anterior y otra preparada de igual forma pero añadiéndole DMTAMR en exceso, se ajusta la sensibilidad del galvanómetro para que las transmitancias sean aproximadamente del 80% y 20%. A continuación comenzamos la valoración, añadiendo desde la bureta disolución de DMTAMR

de concentración aproximadamente doble que la de Pd(II) puesta.

A medida que avanzamos en la determinación la disolución va tomando un tono violeta que al final pasa a ser vinoso.

Los resultados obtenidos en las determinaciones realizadas con disoluciones de Pd(II) 10^{-4} M se han agrupado en las Tablas 5.3.1. y 5.3.2.

5.4.4.- Evaluación estadística de los resultados.

Para el estudio estadístico de los resultados analíticos se han realizado tres series de 10 determinaciones aisladas para disoluciones de Cu(II) $4 \cdot 10^{-6}$ M, V(V) $4 \cdot 10^{-6}$ M y Pd(II) $8 \cdot 10^{-6}$, los resultados numéricos obtenidos se agrupan en las Tablas 5.1.2., 5.2.2., 5.3.1. y 5.3.2.

De los resultados presentados se deduce que los procedimientos para las valoraciones fotovolumétricas de Cu(II) $4 \cdot 10^{-6}$ M, V(V) $4 \cdot 10^{-6}$ M y Pd(II) $8 \cdot 10^{-6}$ M con DMTAMR son correctos, no presentan errores sistemáticos, siendo permisibles a estos límites de dilución los errores de los métodos obtenidos.

CAPITULO 6

UTILIZACION DEL DMTAMR EN LAS VALORACIONES QUELOME -
TRICAS DE VANADIO Y PALADIO.

El 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil-re-sorcinol ha sido utilizado como indicador metalocrómi-co con notable éxito, por colaboradores de este Depar-tamento, en valoraciones directas de Cu(II), Bi(III), Hg(II), Zn(II), Pb(II), etc., con AEDT-H₂-Na₂ (23) y con ADCT-H₂-Na₂ (25). Las intensas coloraciones que origina este colorante con estos y otros iones metáli-cos, las altas constantes de formación de los quela-tos originados y las elevadas sensibilidades de reac-ciones, hacen que este tiazolilazo-derivado se compor-te como un excelente indicador de metales en valora-ciones quelométricas.

Las reacciones y quelatos del DMTAMR con V(V), V(IV) y Pd(II), estudiadas en los Capítulos an-teriores, presenten unas características químicas si-milares a las de los iones antes mencionados. Sin em-bargo, al tratar de aplicar el DMTAMR como indicador metalocrómico para las valoraciones directas de estos iones con AEDT-H₂-Na₂ no hemos obtenido resultados sa-tisfactorios.

En el caso del V(V) encuentra su explica -ción como consecuencia de la pequeña constante de for-mación aparente del complejo AEDT-V(V), que unido a la gran estabilidad del quelato DMTAMR-V(V), imposibi-lita la aplicación de este colorante como indicador de pM en la quelometría directa de aquel ión.

Las determinaciones con $\text{AEDT-H}_2\text{-Na}_2$ de V(IV) y Pd(II), que teóricamente deberían de ser factibles por las altas constantes de formación de los quelones AEDT-V(IV) $K_f = 10^{18,8}$ (85) y AEDT-Pd(II) $K_f = 10^{18,5}$ (85), muy superiores a las de los correspondientes quelatos con DMTAMR, determinadas en esta Memoria, se conducen en la práctica dando cambios de color, en los puntos finales de las quelometrías, muy graduales e imprecisos, imposibilitando también la aplicación del DMTAMR como indicador del punto final en esta quelometrías directas. Creemos que las velocidades de los procesos de complejación de estos iones con el AEDT-H_2^{2-} y de las de desplazamiento por este anión del DMTAMR de sus quelatos con V(IV) y Pd(II) juegan un papel trascendental y motivan que no sean factibles analíticamente las quelometrías directas de V(IV) y Pd(II) con este indicador metalocrómico.

Por todo ello, hemos abordado este problema efectuando las valoraciones de estos tres iones metálicos por quelometrías indirectas, aprovechando el hecho de disponer de distintos y excelentes sistemas ión metálico-DMTAMR aplicables para la valoración del exceso del agente complejante.

6.1.- VALORACIONES COMPLEXOMETRICAS DE V(V) y V(IV).

La valoración de V(V) con AEDT- H_2^{2-} está condicionada principalmente por los valores de la constante aparente del complejo VO_2Y^{3-} . Según Sajo (86), su valor es prácticamente constante en el intervalo de pH 3,5-6 y está comprendido entre 7 y 8, a pH < 3,5 disminuyendo rápidamente y a pH > 6 decrece por formación de metavanadato. Este justifica la variedad de procedimientos que se han intentado para la valoración de este ión metálico. Así Sajo (87) propone un método directo utilizando difenilcarbazona como indicador, pero sólo útil en el intervalo de pH 6,7-6,9, admitiendo que a pH < 6,7 el V(V) está prácticamente como decavanadato y reacciona solo débilmente con el AEDT, mientras que a pH > 6,9 el indicador ya no actúa. Por su parte, Kakabadse y Wilson (88) describen una valoración de V(V) en disolución 0,03N de ácido perclórico usando naranja de xilenol como indicador, en su descripción se dan muy pocos detalles del método, de sus errores y límites de concentración.

Las limitaciones e imprecisiones que encierra la valoración directa de V(V) con los aniones poli-aminopolicarboxilados han determinado que la mayor parte de los procedimientos que se describen en la bibliografía para las quelometrías de V(V) sean valora-

ciones indirectas. Entre estos destacan, a su vez, dos líneas distintas: aquellos en los que las quelometrías se realizan con el propio V(V), es decir, añadiendo sobre la muestra un exceso de AEDT-H_2^{2-} y valorando la cantidad de complejante no consumido por el V(V), con disoluciones contrastadas de Zn(II), Pb(II), Cd(II), etc., utilizando para detectar el punto final indicadores metalocrómicos convenientes y la línea en los que el V(V) es previamente reducido a V(IV) con SO_3^- , ácido ascórbico, etc., siguiendo los procedimientos clásicos. Al V(IV) originado se le adiciona un exceso de $\text{AEDT-H}_2\text{-Na}_2$ y se valora siguiendo procedimientos similares a los que acabamos de reseñar para las quelometrías indirectas de V(V).

Por nuestra parte, las quelometrías de V(V) y V(IV) se han realizado en ambos casos añadiendo un exceso exactamente medido de disolución contrastada de $\text{AEDT-H}_2\text{-Na}_2$ y valorando el exceso de complejante con disolución contrastada de Pb(II) usando el DMTAMR como indicador metalocrómico. Las volumetrías se realizan a pH 6,5 (reguladora urotropina- NO_3H), los virajes son nítidos y bruscos especialmente cuando se valora V(IV), si el ión a determinar es V(V) es necesario proceder lentamente en las proximidades del punto final de las quelometrías.

Los resultados numéricos obtenidos y evalua

ción estadística de los mismos demuestra que para ambas
iones el método es suficientemente exacto y preciso.

T A B L A 6.1.1.

Determinación indirecta de V(IV) M/100 con AEDT-H₂-
-Na₂ usando DMTAMR como indicador a pH = 6,50.

Exp. n ^o	V(IV) puesto mgs	V(IV) hallado mgs	Dif. positiva. $(x_i - \bar{x})10^3$	Dif. negativa. $(x_i - \bar{x})10^3$	Cuadrado de las dif. $(x_i - \bar{x})^2 \cdot 10^6$
1	2,547	2,551	3,7		13,69
2	2,547	2,551	3,7		13,69
3	2,547	2,546		1,3	1,69
4	2,547	2,551	3,7		13,69
5	2,547	2,551	3,7		13,69
6	2,547	2,541		6,3	39,69
7	2,547	2,541		6,3	39,69
8	2,547	2,546		1,3	1,69
9	2,547	2,547		0,3	0,09
10	2,547	2,548	0,7		0,49

T A B L A 6.1.2.

Determinación indirecta de V(IV) M/500 con AEDT-H₂-
-Na₂ usando DMTAMR como indicador a pH = 6,50.

Exp. nº	V(IV) puesto mgs	V(IV) hallado mgs	Dif. positiva. $(x_i - \bar{x}) \cdot 10^4$	Dif. negativa. $(x_i - \bar{x}) \cdot 10^4$	Cuadrado de las dif. $(x_i - \bar{x})^2 \cdot 10^8$
1	0,5094	0,5093		1,4	1,96
2	0,5094	0,5082		12,4	153,76
3	0,5094	0,5093		1,4	1,96
4	0,5094	0,5093		1,4	1,96
5	0,5094	0,5102	7,6		57,76
6	0,5094	0,5082		12,4	153,76
7	0,5094	0,5102	7,6		57,76
8	0,5094	0,5102	7,6		57,76
9	0,5094	0,5102	7,6		57,76
10	0,5094	0,5093		1,4	1,96

T A B L A 6.1.3.

Determinación indirecta de V(IV) M/1000 con AEDT-H₂-
-Na₂ usando DMTAMR como indicador a pH = 6,50.

Exp. nº	V(IV) puesto mgs	V(IV) hallado mgs	Dif. positiva. $(x_i - \bar{x})10^4$	Dif. negativa. $(x_i - \bar{x})10^4$	Cuadrado de las dif. $(x_i - \bar{x})^2 10^8$
1	0,2547	0,2551	3,5		12,25
2	0,2547	0,2551	3,5		12,25
3	0,2547	0,2551	3,5		12,25
4	0,2547	0,2541		6,5	42,25
5	0,2547	0,2541		6,5	42,25
6	0,2547	0,2546		1,5	2,25
7	0,2547	0,2546		1,5	2,25
8	0,2547	0,2546		1,5	2,25
9	0,2547	0,2551	3,5		12,25
10	0,2547	0,2551	3,5		12,25

T A B L A 6.1.4.

Parámetros estadísticos correspondientes a las valores indirectas de V(IV) M/100, M/500 y M/1000 con AEDT-H₂-Na₂, usando DMTAMR como indicador.

Parámetros	V(IV) M/100	V(IV) M/500	V(IV) M/1000
x	2,547	0,5094	0,2547
\bar{x}	2,5473	0,50944	0,25475
v	15,34.10 ⁻⁶	60,71.10 ⁻⁸	16,94.10 ⁻⁸
s	$\pm 3,92.10^{-3}$	$\pm 7,79.10^{-4}$	$\pm 4,12.10^{-4}$
s _m	$\pm 1,24.10^{-3}$	$\pm 2,47.10^{-4}$	$\pm 1,30.10^{-4}$
% error	$\pm 0,110$	$\pm 0,109$	$\pm 0,115$
t _{exp}	0,07	0,05	0,12
t' _{exp}	0,24	0,16	0,38

T A B L A 6.1.5.

Determinación indirecta de V(V)M/100 con AEDT-H₂-
-Na₂ usando DMTAMR como indicador a pH = 6,50.

Exp. nº	V(V) puesto mgs	V(V) hallado mgs	Dif. positiva. $(x_i - \bar{x})10^{-3}$	Dif. negativa. $(x_i - \bar{x})10^{-3}$	Cuadrado de las dif. $(x_i - \bar{x})^2 \cdot 10^{-6}$
1	2,547	2,558	8,5		72,25
2	2,547	2,509		40,5	1640,25
3	2,547	2,570	20,5		420,25
4	2,547	2,558	8,5		72,25
5	2,547	2,552	2,5		6,25
6	2,547	2,570	20,5		420,25
7	2,547	2,552	2,5		6,25
8	2,547	2,552	2,5		6,25
9	2,547	2,535		14,5	210,25
10	2,547	2,539		10,5	110,25

T A B L A 6.1.6.

Determinación indirecta de V(V) M/500 con AEDT-H₂-
-Na₂ usando DMTAMR como indicador a pH = 6,50.

Exp. nº	V(V) puesto mgs	V(V) hallado mgs	Dif. positiva. $(x_i - \bar{x})10^4$	Dif. negativa. $(x_i - \bar{x})10^4$	Cuadrado de las dif. $(x_i - \bar{x})^2 \cdot 10^8$
1	0,5094	0,5124	24,2		585,64
2	0,5094	0,5124	24,2		585,64
3	0,5094	0,5094		5,8	33,64
4	0,5094	0,5114	14,2		201,64
5	0,5094	0,5145	45,2		2043,04
6	0,5094	0,5073		26,8	718,24
7	0,5094	0,5053		46,8	2190,24
8	0,5094	0,5145	45,2		2043,04
9	0,5094	0,5073		26,8	718,24
10	0,5094	0,5053		46,8	2190,24

T A B L A 6.1.7.

Determinación indirecta de V(V) M/1000 con AEDT-H₂-
-Na₂ usando DMTAMR como indicador a pH = 6,50.

Exp. nº	V(V) puesto mgs	V(V) hallado mgs	Dif. positiva. $(x_i - \bar{x})10^4$	Dif. negativa. $(x_i - \bar{x})10^4$	Cuadrado de las dif. $(x_i - \bar{x})^2 \cdot 10^8$
1	0,2547	0,2531		18,5	342,25
2	0,2547	0,2562	12,5		156,25
3	0,2547	0,2562	12,5		156,25
4	0,2547	0,2582	32,5		1056,25
5	0,2547	0,2572	22,5		506,25
6	0,2547	0,2536		13,5	182,25
7	0,2547	0,2516		33,5	1122,25
8	0,2547	0,2582	32,5		1056,25
9	0,2547	0,2516		33,5	1122,25
10	0,2547	0,2536		13,5	182,25

T A B L A 6.1.8.

Parámetros estadísticos correspondientes a las valoraciones indirectas de V(V) M/100, M/500 y M/1000 con AEDT-H₂-Na₂ usando DMTAMR como indicador.

Parámetros	V(V) M/100	V(V) M/500	V(V) M/1000
x	2,547	0,5094	0,2547
\bar{x}	2,5495	0,50998	0,25495
v	$329,39 \cdot 10^{-6}$	$1256,62 \cdot 10^{-8}$	$653,61 \cdot 10^{-8}$
s	$\pm 18,15 \cdot 10^{-3}$	$\pm 35,44 \cdot 10^{-4}$	$\pm 25,57 \cdot 10^{-4}$
s _m	$\pm 5,74 \cdot 10^{-3}$	$\pm 11,21 \cdot 10^{-4}$	$\pm 8,09 \cdot 10^{-4}$
% error	$\pm 0,508$	$\pm 0,496$	$\pm 0,717$
t _{exp}	0,14	0,16	0,09
t' _{exp}	0,44	0,51	0,30

6.2.- VALORACIONES COMPLEXOMETRICAS DE Pd(II).

Para la determinación indirecta de Pd(II) hemos seleccionado, como más idóneo, el empleo del agente poliaminopolicarboxilado 1-2 diaminociclohexanotetraacético (ADCT) ya que conduce a excelentes resultados analíticos. Para ello se añade un exceso de ADCT- H_2^{2-} sobre la muestra problema que es seguidamente determinado con disolución patrón de Zn(II). Se procede a pH 6,50, de una reguladora urotropina- NO_3H , y empleando DMTAMR como indicador. Los cambios de color que se observan en el punto final son muy nítidos y los resultados obtenidos muestran la elevada exactitud del método que además no se ve afectado de errores sistemáticos dentro del rango de concentraciones de M/100 a M/1000.

T A B L A 6.2.1.

Determinaciones indirectas de Pd(II) con ADCT-H₂-
-Na₂ usando DMTAMR como indicador a pH = 6,50.

Exp. n°	Molaridad Pd(II)	Pd(II) puesto mgs	Pd(II) hallado mgs	error relativo aproximado. %
1	M/100	5,320	5,320	0,00
2	M/100	5,320	5,341	-0,39
3	M/100	5,320	5,277	+0,80
4	M/500	1,064	1,075	-1,03
5	M/500	1,064	1,059	+0,46
6	M/500	1,064	1,075	-1,03
7	M/1000	0,5320	0,5373	-1,00
8	M/1000	0,5320	0,5320	0,00
9	M/1000	0,5320	0,5298	+0,41

6.3.- PARTE EXPERIMENTAL

6.3.1.- Aparatos utilizados.

Potenciómetro Radiometer pH-Meter 29 equipado con electrodos de vidrio y calomelano saturado. Se utiliza para la comprobación de pH.

6.3.2.- Reactivos y disoluciones empleadas.

Disoluciones de ortovanadato sódico M/10, M/100, M/500 y M/1000.-

Se preparan y valoran según se ha descrito en 3.5.2.

Disoluciones de sulfato de vanadilo M/10, M/100, M/500 y M/1000.-

Se preparan y valoran según se ha descrito en 3.5.2.

Disoluciones de cloruro de Pd(II) M/100, M/500 y M/1000.-

Se preparan y valoran según se ha descrito en 4.4.2.

Disoluciones de Pb(II) M/10, M/100 M/500 y M/1000.-

La disolución M/10 se prepara disolviendo en agua 33,120 g. de $(NO_3)_2Pb$, previamente secado

durante 2 horas en estufa a 110°C, y llevando luego a 1000 ml. en matraz aforado. Las restantes disoluciones se obtienen por diluciones exactas de la M/10.

Disoluciones de Zn(II) M/10, M/100, M/500 y M/1000.-

La disolución M/10 se prepara por pesada de 28,76 g. de $\text{SO}_4\text{Zn}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ que una vez disueltos en agua, se llevan a 1000 ml., en matraz aforado, con agua desionizada. La disolución M/100 se valora con disolución contrastada de AEDT- $\text{H}_2\text{-Na}_2$ M/100 empleando negro de eriocromo T (85) ó DMTAMR (23), como indicadores visuales.

Disoluciones de etilendiamino-tetraacetato-dihidrógeno-disódico dihidratado M/10, M/100, M/500 y M/1000.-

La disolución M/10 se prepara por pesada directa de 37,224 g. del producto Merck p.a., previamente desecado en estufa y llevado a temperatura ambiente en desecador. Se disuelven en agua desionizada y se llevan a 1000 ml, en matraz aforado. Las restantes disoluciones se preparan por diluciones adecuadas de la M/10.

Disoluciones de diamino ciclohexano-tetraacetato-dihidrógeno-disódico M/100, M/500 y M/1000.

Se preparó una disolución M/100 de ácido diaminociclohexano, -N, N, N', N'-tetraacético por disolución de 3,6436 g del ácido dihidratado Merck,

en 200 ml de una disolución conteniendo 15,256 g de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, calentando seguidamente a ebullición. La disolución obtenida, una vez fría, se diluye a 1000 ml en matraz aforado y se valora con una disolución contrastada de Zn(II), empleando Negro de eriocromo T como indicador metalocrómico. Las disoluciones más diluidas se preparan a partir de la M/100.

Disolución de 4-(4-5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol al 0,003% (p-v) en metanol.-

Utilizada como indicador.

Disolución reguladora de hexametilentetraamina- NO_3H , de pH=6,50.-

Se prepara siguiendo el procedimiento descrito en 3.5.2.

6.3.3.- Volumetrías quelométricas.

Procedimiento indirecto para la valoración de V(IV), a pH = 6,50 con AEDT- $\text{H}_2\text{-Na}_2$.-

Las muestras de V(IV) a valorar se colocan

en vasos de precipitados de 50 ml. Se les añade un volumen exacto de disolución de $\text{AEDT-H}_2\text{-Na}_2$ con -
trastada, de forma que quede $\text{AEDT-H}_2\text{-Na}_2$ en exceso
respecto a V(IV). Se adiciona 6-8 gotas de disolu-
ción de DMTAMR y se neutraliza la disolución con go-
tas de disolución diluida de NaOH hasta que la mues-
tra toma una coloración marrón claro, si contiene
menos de $\text{mg}/25 \text{ ml}$, o verde grisáceo si las disolu-
ciones son más concentradas. Por último, se añaden
2 ml de reguladora urotropina- NO_3H .

Luego se procede a la valoración del exceso
de $\text{AEDT-H}_2\text{-Na}_2$, por adición desde la bureta o micro-
bureta de disolución de $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$ de concentración
similar a la del $\text{AEDT-H}_2\text{-Na}_2$ utilizado.

El punto final de la quelometría se pone de
manifiesto por un brusco cambio de color del marrón
claro al violeta azulado o desde el verde grisáceo
a azul según la concentración de la muestra.

Los resultados numéricos obtenidos para di-
soluciones de V(IV) $\text{M}/100$ a $\text{M}/1000$, se encuentran
agrupados en las Tablas 6.1.1. a 6.1.3. y los cálcu-
los y parámetros estadísticos correspondientes a
las mismas, en la tabla 6.1.4.

Procedimiento para las valoraciones de V(V)
a pH = 6,50, con AEDT-H₂-Na₂.

Disoluciones de ortovanadato sódico, cuyas concentraciones de V(V) oscilan entre M/100 a M/1000, se han valorado por retroceso con AEDT-H₂-Na₂, a pH = 6,50, determinándose el exceso del mismo con Pb(II) y DMTAMR como indicador. Para ello se sigue el procedimiento que a continuación se describe.

Las muestras a valorar se colocan en vasos de precipitados de 50 ml, se añade un volumen exacto de AEDT-H₂-Na₂ de concentración conocida, de modo que quede en exceso, 6-8 gotas de disolución de DMTAMR y 2 ml de reguladora hexametilentetraamina-No₃H de pH = 6,50. Las muestras así preparadas presentan color marrón claro.

Si las muestras a valorar son inicialmente muy alcalinas se neutralizan por adición de gotas de ClH, antes de añadir la disolución reguladora.

A continuación se procede a efectuar la valoración del exceso de AEDT-H₂-Na₂, con disolución contrastada de (NO₃)₂ Pb de similar concentración que la del agente complejante.

En las proximidades del punto final comienzan a originarse coloraciones azuladas que al agitar desaparecen. El punto final queda definido por

la aparición de un color azul intenso que persiste al menos durante 1 minuto.

Los resultados numéricos obtenidos en las valoraciones de V(V), aparecen agrupados en las Tablas 6.1.5. - 6.1.7. y los parámetros estadísticos correspondientes a las mismas en la Tabla 6.1.8.

Procedimiento para las valoraciones de Pd(II), a pH = 6,50, con ADCT-H₂-Na₂.

Las muestras de Pd(II) a valorar se colocan en un vaso de precipitados de 50 ml y se añade un volumen exacto de ADCT-H₂-Na₂ de concentración conocida para que quede exceso del mismo. Luego se adicionan 0,5 a 1,0 ml de disolución de DMTAMR y 3ml de hexametilentetraamina-NO₃H de pH=6,50. La disolución así preparada presenta un color amarillento-crema.

Como las disoluciones de Pd(II) son generalmente muy ácidas, es necesario disminuir parte de esta acidez previamente a la adición de la disolución reguladora con algunas gotas de disolución de NaOH.

La valoración del exceso de complejante se realiza añadiendo desde la microbureta disolución contrastada de Zn(II) de concentración similar a la

del ADCT-H₂-Na₂ utilizado. En el punto final de la valoración se produce con brusco cambio del amarillento a color violeta persistente.

Los resultados numéricos obtenidos para las valoraciones efectuadas de disoluciones M/100 a M/1000 de Pd(II), se han agrupado en la Tabla 6.2.1.

6.3.4.- Evaluación estadística de los resultados.-

Se hace siguiendo el método descrito en 2.4.5. Los valores numéricos obtenidos se han agrupados en las tablas 6.1.1. a 6.1.8.

CONCLUSIONES.

- 1.- Mediante métodos espectrofotométricos se estudian las características analíticas de los complejos formados entre el Cu(II) y el 4-(4,5-dimetil-2-tiazolilazo)-2-metil-resorcinol. De los espectros de absorción verificados en distintas condiciones experimentales se deduce la formación de una especie azulada, con máximo de absorción a 580 nm, en medios de pH 1-4 y de otra violeta azulada con absorción máxima a 550 nm en medios de pH >6,50. La estequiometría de ambos complejos determinadas por los métodos de Vosburg-Cooper, Yoe-Jones y relación de pendientes corresponde a la 1:1.

- 2.- Estudios y cálculos numéricos realizados sobre las curvas absorbancia-pH obtenidas en distintas condiciones experimentales demuestran que las dos especies complejas formadas corresponden a la protonada $RHCu^+$ y la neutra RCu , las cuales alcanzan su mayor estabilidad a pH 3-3,75 y >6,50, respectivamente. Por análisis gráficos de las curvas absorbancia-pH se determinan sus constantes de formación cuyos logaritmos son $12,97 \pm 0,07$ para la $RHCu^+$ y $14,74 \pm 0,09$ para la RCu .

- 3.- Como resultado de las investigaciones anteriores se presenta un nuevo procedimiento espectrofotométrico

para la determinación de Cu(II) con DMTAMR. Se justifican las condiciones experimentales seleccionadas. La ley de Beer se cumple entre 0,02-0,25 ppm de Cu (II), estando comprendida entre 0,10-0,23 ppm la zona de mínimo error. La sensibilidad según el índice de Sandell es $2,40 \cdot 10^{-3} \mu\text{g Cu(II)/cm}^2$, siendo el error del método de $\pm 0,96\%$.

Al pH 5,20 al que se realizan las determinaciones sólo interfieren los iones metálicos V(V), Ni(II), Co(II), Hg(II), Pd(II) y Fe(III). Entre los aniones son interferentes el tartrato, oxalato, citratos y los procedentes de los ácidos aminopolicarboxilados.

- 4.- Se efectúa un amplio estudio sobre la posibilidad de extracción del quelato Cu(II)-DMTAMR en disolventes orgánicos. Se selecciona el alcohol isoamílico como disolvente del DMTAMR y extractante del complejo. Se aporta espectros de absorción del quelato extraído, estequiometría y curvas absorbancia-pH, estableciéndose las condiciones experimentales óptimas para lograr la máxima extracción del mismo.
- 5.- Se describe la técnica recomendada para la determinación espectrofotométrica de Cu(II) a partir de su quelato Cu(II)-DMTAMR extraído en alcohol isoamílico. La ley de Beer se cumple entre 0,15-0,61 ppm si se procede a pH 6,70 y entre 0,15-0,53 cuando se opera

a pH 5,20. Los gráficos de Ringbom señalan como zonas de mínimo error las comprendidas entre 0,30-0,61 y 0,38-0,61 ppm de Cu(II), respectivamente. El error del método es $\pm 1,92\%$. Con el procedimiento de extracción se consigue un aumento de la selectividad del método. No interfieren ahora los iones Hg(II), Pd(II) y V(V) y se aumenta la cantidad permisible de otros iones, como el Cd(II).

6.- Con el objeto de aplicar el DMTAMR como reactivo espectrofotométrico para la determinación de V(V) se realiza un amplio estudio previo sobre las propiedades analíticas de las especies originadas. Se aportan espectros de absorción verificados en variadas condiciones experimentales. Se aprecian la formación de un sólo compuesto de color azul con máximo de absorción a 580 nm el cual es estable entre pH 4-7. La determinación de su estequiometría, por los métodos usuales, condujo en todos los casos a la composición 1:1. Se procede con disoluciones de vanadatos directamente preparadas y después de ser sometidas a un proceso de despolimerización.

7.- Se realizan las curvas absorbancia-pH para varias relaciones molares V(V)/DMTAMR y a distintos valores de pH. Su interpretación y cálculo numéricos parecen demostrar que la especie formada corresponde al comple

jo protonado RHVO_2 . Por análisis gráficos de las curvas absorbancia-pH se ha calculado para el valor de la constante de formación el de $\log K_f = 11,24 \pm 0,06$.

- 8.- De acuerdo con los estudios anteriores se presenta un nuevo procedimiento espectrofotométrico para la determinación de V(V) con DMTAMR. Se encuentran errores por defecto cuando se procede con disoluciones de vanadatos que no han sido despolimerizadas. La ley de Beer se cumple entre 0,05-0,36 ppm. de vanadio, el gráfico de Ringboom señala como zona de mínimo error la de 0,26-0,36 ppm. El error del método es de $\pm 0,79\%$.
- 9.- Se ha efectuado un amplio estudio sobre las interferencias catiónicas y aniónicas que afectan al método que acabamos de señalar. Los iones metálicos Ni(II), Co(II), Cu(II) y Fe(III) interfieren en cualquier proporción. Se consigue un gran aumento de la selectividad del procedimiento verificando las determinaciones de V(V) en presencia del enmascarante auxiliar ácido 1-2 diaminociclohexanotetraacético, sin pérdida considerable de la sensibilidad del método.
- 10.- Se aplica el procedimiento espectrofotométrico propuesto para la determinación de vanadio en aceros especiales. El Fe(III) es extraído convenientemente con

éter isopropílico. Los resultados numéricos obtenidos son satisfactorios.

- 11.- Se estudia espectrofotométricamente la reacción entre el DMTAMR y el V(IV). De las experiencias realizadas operando en atmósferas abierta e inertes, distintos medios y en presencia de reductores, se deduce que el V(IV) forma con el DMTAMR, en medios ácidos, un complejo violeta con máximo de absorción a 550-570 nm, el cual sólo es estable en presencia de reductores como el ácido ascórbico. En ausencia de aquellos solamente se obtiene el correspondiente quelato de V(V), ya estudiado.

- 12.- Mediante la técnica espectrofotométrica se estudia la reacción entre el Pd(II) con el DMTAMR. Las curvas espectrales realizadas en diferentes condiciones experimentales muestran que para $\text{pH} < 4$ se origina un complejo verdoso con máxima absorción entre 660-670nm. En medios poco ácidos a alcalinos se forma una especie violeta que máximo de absorción a 550-560 nm y en medios de $\text{pH} > 9$ aparecen espectros con máximos con $\lambda > 560$ nm que van disminuyendo sus absorbancias al aumentar el pH. La composición de los complejos DMTAMR-Pd(II) se encontró siempre ser la 1:1.

- 13.- De la interpretación y cálculos numéricos obtenidos de las curvas absorbancia-pH se deduce que se forma

una especie protonada RHPd^+ en medios de $\text{pH} < 4,5$; una neutra RPd predominante entre $\text{pH} 6-9$ y que en medios bastante alcalinos ($\text{pH} > 9$) se origina el quelato hidroxilado $\text{RPd}(\text{OH})^-$.

Se han calculado las constantes de formación de las especies protonadas y neutras por análisis gráficos de las curvas absorbancia-pH sus valores son $\log K_{\text{RHPd}^+}$ $12,88 \pm 0,04$ y $\log K_{\text{RPd}}$ $14,93 \pm 0,06$.

- 14.- Se propone un nuevo método espectrofotométrico para la determinación de $\text{Pd}(\text{II})$ con DMTAMR. Un amplio estudio previo ha permitido seleccionar las condiciones experimentales idóneas. La ley de Beer se cumple entre $0,08-0,76$ ppm de $\text{Pd}(\text{II})$, siendo el intervalo óptimo el de $0,25-0,76$ ppm. El error analítico del método es $\pm 0,734\%$.

Al $\text{pH} 6,8$ al que es necesario proceder interfieren bastantes iones metálicos. En presencia de F^- y ADCT-H_2^{2-} como complejantes auxiliares se logra aumentar considerablemente la selectividad del procedimiento.

- 15.- Se presentan tres nuevos procedimientos fotovolumétricos para microvaloraciones de $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Pd}(\text{II})$ y $\text{V}(\text{V})$ utilizando como reactivo valorante el DMTAMR. Los intervalos de concentraciones permisibles son $10^{-5}-8 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ para $\text{Cu}(\text{II})$; $10^{-5}-2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ para $\text{V}(\text{V})$ y $10^{-5}-$

$-8 \cdot 10^{-6}$ M para Pd(II). En todos los casos los errores obtenidos son analíticamente permisibles.

- 16.- Se utiliza con excelentes resultados al DMTAMR como indicador metalocrómico para valoraciones quelométricas indirectas de V(V), V(IV) y Pd(II). El exceso de AEDT- H_2^{2-} se valora con disoluciones contrastadas de Pb(II) o Zn(II). Los límites de concentración de ión metálico quedan comprendidas entre M/100 a M/1000 siendo los errores siempre inferiores al 1%.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- SANCHEZ-PEDREÑO, C., GARCIA MONTELONGO, F. y GONZALEZ DIAZ, V.: An. Quím. 71, 79 (1975).
- 2.- GONZALEZ DIAZ, V., SANCHEZ-PEDREÑO, C. y GARCIA MONTELONGO, F.: Quími. Anal.; 28 211(1974).
- 3.- ARIAS, J.J., SANCHEZ-PEDREÑO, C. y GONZALEZ DIAZ, V.: Quím. Anal. 28, 278 (1974).
- 4.- CHALMERS, R.A.: Talanta, 14, 527 (1971).
- 5.- INSKEEP, W.H., JONES, D.L., SILFVAST, W.T. y EYRING, E.M.: Proc. Natn. Acad. Sci. U.S.A.; 59, 1027 (1968).
- 6.- LINDSTROM, F. y WOMBLE, A.E.: Talanta, 20, 589(1973).
- 7.- STANLEY, R.W. y CHENEY, G.E.: Talanta, 13, 1619 (1966).
- 8.- NICKLESS, G., POLLARD, F.H. y SAMUELSON, T.J.: Analytica Chim. Acta, 39, 37 (1967).
- 9.- KASIURA, K.: Chem. Anal., 12, 401 (1967).
- 10.- MINCZEWSKI, J. y KASIURA, K.: Chem. Anal., 10, 719 (1965).
- 11.- HNILICKOVA, M. y SOMMER, L.: Collection Czech. Chem. Commun., 26, 2781 (1961).

- 12.- CORSINI, A., YIH, M.L., FERNANDO Q. y FREISER, H.:
Anal. Chem., 34, 1090 (1961).
- 13.- HNILICKOVA, M.: Collection Czech. Chem. Commun., 29,
1424 (1964).
- 14.- SOMMER, L. y IVANOV, V.M.: Talanta, 14, 457 (1967).
- 15.- GEARY, W.J., NICKLESS, G. y POLLARD, F.H.: Anal.
Chim. Acta, 27, 71 (1962).
- 16.- CORSINI, A.: Talanta, 15, 993 (1968).
- 17.- HOVIND, H.R.: Analyst, 100, 769 (1975).
- 18.- ANDERSON, R.G., y NICKLESS, G.: Analyst, 92, 207
(1967).
- 19.- POLLARD, F.H., NICKLESS, G. y JENKINS, H.: "Procee
dings of the International Symposium
on Analytical Chemistry". Edt. West,
P.W., Macdonald, A.M.G. y West, T.S.
Birmingham University, 1962, Elsevier
Publishing Co., Amsterdam, N. Y. y Lon
don, pág. 160, 1963.
- 20.- LANGOVA, M., MACHALKOVA, D. y SOMMER, L.: Scr. Fac.
Sci. Natur. Univ. Purhynianae Brno, 2,
129 (1972).
- 21.- CIBA, J., LANGOVA, M. y KUBICKOVA, L. Colln Czech.
Chem. Commun., 38, 3405 (1973).

- 22.- SOMMER, L. y JANOSCOVA, L.: Colln. Czech. Cem. Commun., 39, 101 (1974).
- 23.- GONZALEZ DIAS, V.: Tesis Doctoral, Univ. La Laguna (1973).
- 24.- SANCHEZ-PEDREÑO, C. y GONZALEZ DIAZ, V.: An. Quím., 71, 158 (1975).
- 25.- VALIDO TRUJILLO, D.: Tesis Doctoral, Univ. La Laguna. (1975).
- 26.- BONI, I.E. y HEMMELER, A.: Chimica Milano, 34, 443 (1958).
- 27.- BONI, I.E. y HEMMELER, A.: Chimica Milano, 34, 445 (1958).
- 28.- BONI, I.E. y HEMMELER, A.: Chimica Milano, 34, 448 (1958).
- 29.- BUSEV, A.I., IVANOV, V.M. y KRYSINA, L.S.: Sovrem Metody Anal. Mater. 135 (1969). Chem. Abstr., 73, 136940 (1970).
- 30.- KANDRAC, J. y KUCHAR, E.: Chemické Zvesti, 27, 204 (1973).
- 31.- ADAMOVCH, L.P., GERSHUNS, A.L., OLEINIK, A.A. y ZU-ONG, N.T.: Zh. Analit. Khim., 28, 715 (1973).
- 32.- GUSEV, S.I., KUREPA, G.A. y SHEVALDINA, I.M.: Zh. Analit. Khim., 29, 1535 (1974).

- 33.- SOMMER, L. y IVANOV, V.M.: Talanta, 14, 171 (1967).
- 34.- HNILICKOVA, M. y SOMMER, L.: Talanta, 16, 83(1969).
- 35.- LANGOVA-HNILICKOVA, M. y SOMMER, L.: Talanta, 16,
681 (1969).
- 36.- HNILICKOVA, M. y SOMMER, L.: Talanta, 13, 667 (1966).
- 37.- KOJIMA, I.: Analytica Chim. Acta., 57, 460 (1971).
- 38.- GUSEV, S.I., KETOVA, L.A. y GLUSHKOVA, I.N.: zh. Ana
lit. Khim., 25, 2099 (1970).
- 39.- MINCZEWSKI, J, GRZEGRZOLKA, E. y KASIURA, K.: Chemia
Analit., 13, 601 (1968).
- 40.- KOROLKOVA, V.S., PUTNINS, J. y GUDRINIECE, E.: Latv.
PSR Zinat. Akad. Vest., Ser. Khim.,(4)
423 (1968).
- 41.- KOROLKOVA, V.S., PUTNINS, J., ZAKHAROVA, E.V., ZIEME
LIS, K. y GUDRINIECE, E.: Uchem. Zap.
Rizh. Politekh. Inst., Khim. Fak., 16,
61 (1965).
- 42.- CHROMY, V. y SOMMER, L.: Spisy Prir. Fak. Univ. Brno.,
nº 517, 407 (1970).
- 43.- MINZEWSKI, J., GRZEGRZOLKA, E. y KASIURA, K.: Chemia.
Analit. 14, 631 (1969).
- 44.- SHALAMOV, G.G.: Trudy Perm. Med. Inst. nº 108, 48
(1972). Chem. Abstr. 79 61149h (1973).

- 45.- SHNI-CHIEH HUNG y HSIN-CHIEN TENG: Hna Hsueh Tung Pao (Chem. Bull., Peking), (3), 182 (1966). Chem. Abstr., 65, 79986 (1966).
- 46.- GUSEV, S.I., KUREPA, G.A., POPLEVINA, L.V., SHLAMOV, G.G., SHUROVA, L.M. y PESIS, A. S.: Zh. Analit. Khim., 24, 1319 (1969).
- 47.- TSURUMI, C., OTA, M. y FURUYA, K.: Bunseki Kagaku (Japan Analyst), 22, 1597 (1973). Chem. Abstr., 80, 103557 t (1974).
- 48.- KAWASE, A.: Bunseki Kagaku (Japan Analyst): 12, 714 (1963). Chem. Abstr., 59, 12168 f (1963).
- 49.- BUSEV, A.I., IVANOV, V.M., KRYSINA, L.S., ZHOLOND KOVSKAYA, T.N. y ABRAMOVA, T.I.: Trudy Kom. Analit. Khim., 17, 368 (1969).
- 50.- HNI-KAI LIN, KUANG-YI CHEN y YEN-FAN CHEN: Hna Hsueh Tung Pao (Chem. Bull., Peking), (6), 365 (1966). Chem. Abstr. 66, 25818 y (1967).
- 51.- MACHATA, E. y NAKA, H.: Rinsho Kogaku, 1, 447 (1972). Chem. Abstr. 79, 15386 K (1973).
- 52.- KANDRAC, J. y KUCHAR, E.: Colln. Czech. Chem. Commun., 37, 3415 (1972).

- 53.- KUCHAR, E., ZIAKOVA, T., VACKOVA, M. y STANKOVIANSKY.:
Colln. Czech. Chem. Commun., 39, 1571
(1974).
- 54.- KUCHAR, E., TORMOVA, T. y MARTINOVIKOVA, E.: Chemic
ké Zvesti, 27, 461 (1973).
- 55.- ADAMOVICH, L.P., GERSHUNS, A.L., OLEINIK, A.A. y
SHKABARA, N.M.: Zh. Analik. Khim., 26,
548 (1971).
- 56.- GOYAL, S.S., MISRA, G.J. y TANDON, J.P.: Bull. Acad.
Pol. Sci., Ser. Sci. Chim., 18, 425
(1970).
- 57.- BUDESINSKY, B. y VRZALOVA, D., French. Patent.
1514643. Chem. Abstr., 70, 77960 r(1969).
- 58.- BUSEV, A.I., KRYSINA, L.S., ZHOLONDKOVSKAYA, T.N.,
PRIBYLOVA, G.A. y KRYSIN, E.P., Zh.
Analit. Khim. 25, 1575 (1970).
- 59.- IVANOV, V.M., KRYSINA, L.S. y BUSEV, A.I.: Vest. Mosk.
Univ. Ser. 2, 12, 740 (1971).
- 60.- KUCHAR, E., STKLAC, M., TORMOVA, T. y VASILOVA, M.:
Acta Fac. Rerum Nat. Univ. Comen., Bra
tisl., Ser. Chim., n° 18, 59 (1973).
- 61.- KAWASE, A.: Talanta, 12, 195 (1965).
- 62.- VOSBURGH, W.G. y COOPER, G.R.: J. Am. Chem. Soc.,
63, 437 (1941).

- 63.- JOB, P.: Ann. de Chemise, 9, 113 (1.928).
- 64.- YOE, J.H. y JONES, A.L.: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.,
16, 211 (1.944).
- 65.- HNILICKOVA, M.L. y SOMMER, L.: Talanta 16, 681 (1969).
- 66.- MINCZEWSKY, J. y KASIURA, K.: Chem. Anal. (Warsaw),
10, 21 (1.965); Chem. Abstr. 63, 17109g
(1.965).
- 67.- SANDELL, E.B.: "Colorimetric Determination of Traces
of Metals", 3rd. Ed. Intersciencie. Pu.
Inc. N.Y.
- 68.- RINGBOM, A.: Z. Anal. Chem. 115, 332, (1.939).
- 69.- LACROIX, Y.: "Analyse Chimique", Masson et C. Paris
(1.962).
- 70.- CHENG, K. L. y BRAY, R.H.: Analyt. Chem., 27, 782
(1.955).
- 71.- BIERDERMAN, G.: Arkiv Kemi, 9, 277 (1.956).
- 72.- MEITES, L.: "Handbook of Analytical Chemistry", First
ed., Mc. Graw-Hill Book Company, London
(1.963).
- 73.- BUDEVSKY, O. y JOHNOVA, L.: Talanta, 12, 291, (1965)
- 74.- SCHILLER, K. y THILO, E.: Z. Anorg. Chem. 310, 261
(1.961).
- 75.- DYRSSEN, D. y SEKINE, T.: J. Inorg. Nuclear Chem.
26, 981 (1.964).

- 76.- DOADRIO, A. y DIAZ, M.: Inf. de Quim. Anal. 27, 6
(1.973).
- 77.- HARVEY, A.E. y MANNING, D.L.: J. Am. Chem. Soc., 72,
4488 (1.950).
- 78.- ASHLEY, S.E.Q. y MURRAY, W.M., Jr.: Ind. Eng. Chem.
Anal. Ed., 10, 367 (1.938).
- 79.- LINGANE, J y MEITES, L., Jr: Journal Am. Chem. Soc. 68,
2443 (1.947).
- 80.- FIESER, F. y FIESER, M. : "Química Organica"; 3ª ed.,
Ed. Grijalbo S.A., Mexico (1.960).
- 81.- CHARLOT, G.: "Les Méthodes de la Chimie Analytique",
Cinquième Editio, Masson et C. Paris
(1.966).
- 82.- TAKAO YOTSUYANAGI, HITOSHI HOSHINO y KAZUO AOVIURA:
Anal. Chim. Acta, 71, 349 (1.974).
- 83.- YURIST, I.M. y TYUKOVA, Z.V.: Zavodskaya Lab., 28,
798 (1.962).
- 84.- TEMPLETON, D.H. , WATT, G.H. y GARNER C.S.: J. Am.
Chem. Soc. 65, 1608, (1.943).
- 85.- SCHWARZENBACH, G. y FLASCHKA, H.: "Complexometric
Titrations", 2ª Ed., Methuen-London
(1.969).

- 86.- SAJO, I.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 16, 115 (1.958).
- 87.- SAJO, I.: Talanta, 10, 493 (1.963).
- 88.- KAKABADSE, G. y WILSON, H.J.: Analyst, 86, 402 (1.961).
- 89.- SOMMER, L.: Folia Fac. Sci. Nat. Univ. Purkynianae
Brno, 5, part. 1,1 (1.964).

La presente Tesis fué leída en La Laguna ante el Tribunal formado por Presidente Francisco Sierra Jureta, Vocales Agustín Arevalo Medina, San Arribas Jureta y Francisco Garcia Meulderos Secretario

mereciendo la calificación de Sobralente "Cum laude"

La Laguna, 31 de Marzo de 1978.

