

17 ade

UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

FACULTAD DE QUIMICA

APLICACIONES ANALITICAS DE ALGUNAS

THIAZOLIL-AZO-DIAMINAS

Memoria presentada para
aspirar al grado de Doc-
tor en Ciencias, Sección
de Química.

CARMEN ROSA TALLO GONZALEZ

La Laguna, 1.979

12

cada





DEPARTAMENTO DE QUIMICA ANALITICA
FACULTAD DE QUIMICA
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA
SAN CRISTOBAL DE LA LAGUNA
CANARIAS

FRANCISCO J. GARCIA MONTELONGO, CATEDRATICO Y DIRECTOR DEL
DEPARTAMENTO DE QUIMICA ANALITICA DE LA FACULTAD DE QUIMICA
DE LA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA,

CERTIFICO: Que la presente Memoria titulada "APLI-
CACIONES ANALITICAS DE ALGUNAS TIAZO-
LIL-AZO-DIAMINAS" que presenta la Lcda.
D^a Carmen Rosa Tallo González para as-
pirar al grado de Doctor en Ciencias,
Sección de Química, ha sido realizada
en los laboratorios de este Departa-
mento, bajo mi dirección y la del Dr.
D. Venerando González Díaz, Profesor
Adjunto Numerario, y autorizo con es-
ta fecha su presentación.

Y para que conste y surta los efectos pertinentes, firmo el
presente certificado en La Laguna, a uno de Diciembre de mil
novecientos setenta y nueve.



Esta Tesis ha sido realizada en el Departamento de Química Analítica de la Universidad de La Laguna, bajo la dirección de los profesores Drs. Don Francisco J. García Montelongo y D. Venerando González Díaz, a quienes deseo expresar mi mas sincero agradecimiento, por su gran ayuda y constantes estímulos.

También quiero expresar mi gratitud a mis compañeros de Departamento por la colaboración prestada, así como para todas aquellas personas que de una forma u otra han hecho posible la realización de esta Tesis.

I N D I C E

Pags.

CAPITULO I

INTRODUCCION Y OBJETO DE LA TESIS	1
---	---

CAPITULO II

PARTE EXPERIMENTAL	16
II.1.- Aparatos utilizados	17
II.2.- Disoluciones y reactivos empleados	17
II.3.- Síntesis y purificación de los reactivos ..	20
II.4.- Ensayos cualitativos	22
II.5.- Disoluciones de muestras	23
II.6.- Procedimientos para las determinaciones espectrofotométricas	25

CAPITULO III

SINTESIS, PURIFICACION Y CARACTERIZACION DEL 2,6-TADAB, 2,6-TADAT Y 2,6-TADAP	28
III.1.- Síntesis	29
III.2.- Purificación	31
III.3.- Caracterización	33

CAPITULO IV

Pags.

EQUILIBRIOS ACIDO-BASE DE LOS REACTIVOS EN ESTUDIO.	51
IV.1.- Estudios espectrofotométricos de los equilibrios ácido-base	53
IV.2.- Constantes de los equilibrios ácido-base ..	66

CAPITULO V

REACCIONABILIDAD CON LOS IONES METALICOS	77
V.1.- Reaccionabilidad del 2,6-TADAB	79
V.2.- Reaccionabilidad del 2,6-TADAT	85
V.3.- Reaccionabilidad del 2,6-TADAP	90
V.4.- Resumen comparativo	96

CAPITULO VI

ESTUDIO DE LAS REACCIONES DE COMPLEJACION ENTRE EL Pd(II) Y EL 2,6-TADAB, 2,6-TADAT Y 2,6-TADAP. APLICACIONES ANALITICAS	100
VI.1.- Estudio de las reacciones de complejación entre el Pd(II) y el 2,6-TADAB, 2,6-TADAT y 2,6-TADAP	104.
Espectros de absorción	104
Estequiometrías	112
Curvas A-H ₀	118

Pags.

Constantes de las reacciones de complejación y estructuras de los complejos	125
Ecuaciones empleadas en los cálculos	126
Cálculo de las constantes y estructuras de los complejos	137
Constantes de formación de los complejos ..	165
VI.2.- Aplicaciones analíticas de los complejos de Pd(II) con el 2,6-TADAB, 2,6-TADAT y 2,6-TADAP	172
VI.2.1.- Determinaciones espectrofotométricas de Pd(II)	173
Ley de Lambert-Beer, gráfico de Ringbom y evaluación estadística .	173
Interferencias	181
Determinación de paladio en catalizadores y aleaciones	182
VI.2.2.- Determinación espectrofotométrica indirecta de SCN ⁻ y I ⁻	187
Interferencias	190
Determinación de I ⁻ en sal de mar.	191

CAPITULO VII

INFLUENCIA DE LOS IONES CLORURO EN LOS PROCESOS DE COMPLEJACION DEL Pd(II) CON 2,6-TADAB, 2,6-TADAT Y 2,6-TADAP	197
---	-----

Pags.

VII.1.- Influencia de los iones cloruro en los complejos de Pd(II) con 2,6-TADAB y 2,6-TADAT	199
VII.2.- Equilibrios de complejación en el sistema Pd(II)-cloruro-2,6-TADAP	200
VII.2.1.- Estudios en disoluciones con concentración de iones cloruro constante	201
Espectros de absorción	201
Estequiometrías	205
Curvas A-H ₀ y/o A-pH	206
Cálculo de las constantes de complejación	209
VII.2.2.- Estudios en disoluciones con concentraciones variables de iones cloruro	215
Espectros de absorción	216
Curvas A- Cl ⁻ 	220
Cálculo de las constantes de complejación	223
Constantes de formación	229

CAPITULO VIII

EL 3-(2'-TIAZOLILAZO)-2,6-DIAMINOTOLUENO COMO REACTIVO PARA LA DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE COBALTO	233
---	-----

	<u>Pags.</u>
VIII.1.- Estudio espectrofotométrico de la reacción entre el cobalto y el 2,6-TADAT	236
Condiciones para la reacción	236
Curvas A-pH y A-H ₀	237
Estequiometrías	240
Naturaleza de las posibles especies	240
Constantes de protonación	245
VIII.2.- Determinación espectrofotométrica de cobalto	248
Acción de los oxidantes	251
Condiciones para la reacción en presencia de vanadato	252
Acidez final y estabilidad del complejo .	259
Ley de Lambert-Beer, Gráfico de Ringbom y evaluación estadística del método	261
Interferencias	264
Aplicaciones	265
Determinación de cobalto en aceros	265
Determinación de cobalto en catalizadores.	266
Determinación de cobalto en sales de níquel	267
CONCLUSIONES	272
BIBLIOGRAFIA	278

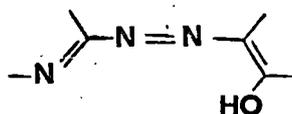
I.- INTRODUCCION Y OBJETO DE LA TESIS

Muchos compuestos orgánicos ocupan un importante lugar como reactivos en Análisis Inorgánico al originar reacciones coloreadas con los iones metálicos, con o sin formación de precipitados.

En muchas ocasiones la reactividad de dichos compuestos puede alterarse por introducción de sustituyentes apropiados que modifiquen los efectos electrónicos y estéricos de la molécula orgánica, con la consiguiente alteración de los factores que controlan la formación, estabilidad, solubilidad, color, etc. de sus complejos con los iones metálicos.

De aquí que una línea de investigación importante dentro de la Química Analítica consista en encontrar nuevos reactivos orgánicos más sensibles y/o más selectivos. Una forma de conseguir este propósito es alterar convenientemente las moléculas de compuestos que contengan grupos de los denominados "específicos" y establecer, posteriormente, el efecto que el tipo y posición de los sustituyentes ejercen en las características analíticas de los complejos formados.

Un grupo de reactivos que ha encontrado numerosas e interesantes aplicaciones analíticas, lo constituyen los derivados azoicos heterocíclicos que contienen un radical -OH en posición orto con relación al grupo azo. Es decir, compuestos con una estructura básica del tipo:



La disposición de los grupos activos de estos reactivos, a saber, el radical hidroxilo, el átomo de nitrógeno heterocíclico y uno de los que forman el grupo azo, hace que estos ligandos actúen como tridentados, originando complejos con muchos iones metálicos, especialmente de los metales de transición (2,9,26). Tales reacciones son, en general, muy sensibles, pero carecen de selectividad. Como consecuencia de ello, las determinaciones espectrofotométricas que de ellos se derivan, requieren el empleo de métodos de enmascaramiento o de separación, que tampoco suelen ser suficientes para conseguir reacciones específicas.

En los últimos años, se han sintetizado y utilizado en nuestro Departamento, varios o-hidroxi-tiazolilazoderivados ya como indicadores metalocrómicos en la valoración de Cu(II) (24,38,19,31), Pb(II) (24,37), Zn(II) (24,37,31), Bi(III) (37,22), Hg(II) (24), Ni(II) (31) y

Cd(II) (31), con EDTA, ya como reactivos para la determinación espectrofotométrica de Cu(II) (38,3,19), Bi(III) (18,22), V(V) (40,23), Pd(II) (39), Ca(II) (20), U(VI) (36) y Co(II) (21).

En un intento de mejorar la selectividad de las reacciones originadas por estos compuestos, hemos procedido a realizar algunas modificaciones en la estructura de los mismos. Así, con la presente Tesis, iniciamos, en nuestro Departamento, el estudio de una familia de reactivos que difieren fundamentalmente de los anteriores en que la posición orto, con relación al grupo azo, está ahora ocupada por un radical amino.

En 1968, Busev, Ivanov y El Dbik (8) sintetizan y estudian el comportamiento ácido-base del primer derivado de este tipo, la 5-(2-tiazolilazo)-2,6-diaminopiridina (2,6-TADAP), que posteriormente utilizan como reactivo para la determinación espectrofotométrica de Pd(II) (27). En 1969, Talipov, Podgornova y Kosolapova (59), publican la del primer o-amino-piridilazoderivado, la 2,6-diamino-3-(2-piridilazo)-piridina (DAPAPy), como reactivo para la determinación espectrofotométrica de Co(II).

En la Tabla I.1 se han agrupado los derivados que hasta el momento han sido usados con fines analíticos. De su observación destaca que el único derivado del tiazol que se encuentra descrito es el 2,6-TADAP. Por otra parte, llama la atención que todos los reactivos poseen un grupo amino en posición para con respecto al gru-

po azo, además del que ocupa la posición orto, hecho que está relacionado con las observaciones de Shibata, Furukawa y Toei (53) acerca de la positiva influencia que ejerce un grupo dador de electrones en para, en el aumento de la sensibilidad de las reacciones de los derivados azoicos con los iones metálicos.

Según los datos contenidos en la Tabla I.2 que agrupa las características ácido-base más importantes de cuatro piridilazoderivados del 2,6-diaminobenceno y del 2,6-diaminotolueno, estos compuestos dan lugar a cuatro formas coloreadas diferentes, cuyos máximos de absorción se sitúan a 415 - 490 nm y que presentan elevadas absortividades molares que, en todos los casos, disminuyen a medida que se desprotonan las diferentes especies de los reactivos. Asimismo, los valores de los pKa varían también de manera uniforme y de acuerdo con la secuencia: PADAB > 5-Cl-PADAB > 5-Br-PADAB > 3,5-diCl-PADAT; correspondiendo el pKa₁ a la desprotonación del átomo de nitrógeno heterocíclico y los pKa₂ y pKa₃ a la pérdida de los protones asociados a los grupos amino situados en para y orto, respectivamente, con respecto al grupo azo.

En cuanto a la reaccionabilidad, cabe mencionar que si bien a pH ligeramente ácidos o alcalinos, los o-aminopiridilazoderivados forman complejos coloreados con varios iones metálicos (Co(II), Cu(II), Ni(II), Hg(II), Pd(II) y Fe(III), principalmente), sólo son estables en medios fuertemente ácidos de H₂SO₄ o HCl, los originados por el cobalto y hierro con los derivados del

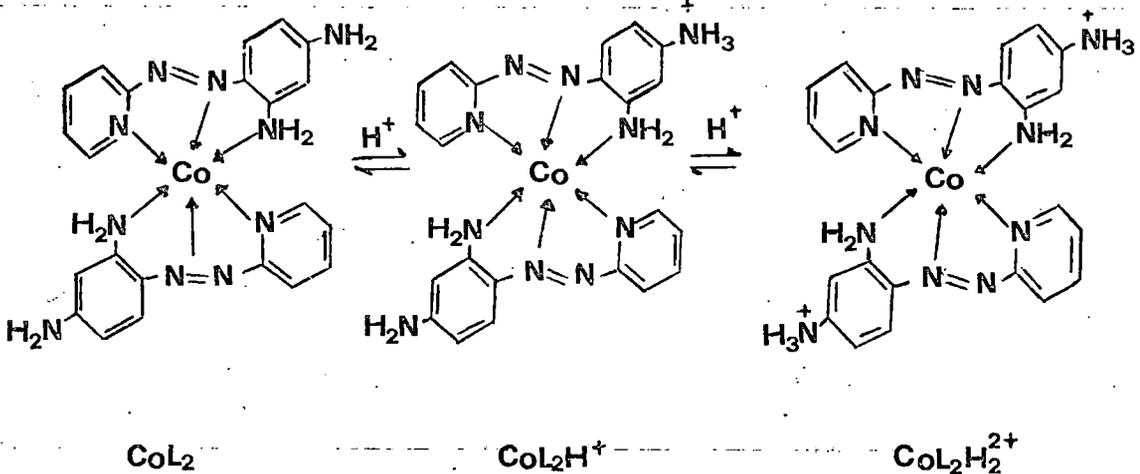
benceno (50) y de la piridina (48), o por el cobalto y el paladio con los piridilazoderivados del tolueno (51).

Las principales características espectrofotométricas de los complejos de cobalto aparecen en la Tabla I.3. De ella cabe resaltar que todas las determinaciones se llevan a cabo en medios altamente concentrados en clorhídrico y que, en cuanto a la sensibilidad de las reacciones, existen dos grupos claramente diferenciados: por una parte, los piridilazoderivados de la piridina conducen a complejos con absortividades molares comprendidas entre 28.000 y 38.000 $\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, mientras que con los correspondientes derivados del benceno se llega a valores entre 100.000 y 120.000 $\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, y con los del tolueno entre 107.000 y 140.000 $\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Por otra parte, es de mencionar que las mayores absortividades molares corresponden a los complejos originados por los derivados que contienen átomos de halógeno en la posición 5 o en las 3 y 5 del heterociclo, aumentando sus valores en el orden: $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I} < \text{diCl} < \text{diBr}$. En sentido contrario, los sustituyentes alquílicos conducen a complejos con menores absortividades molares que las debidas al ligando sin tales sustituyentes.

Los complejos que estos reactivos originan con cobalto, presentan una estequiometría 1:2, excepto en el caso del 5-Cl-DAPAPy (48) en que, por cada mol de cobalto, intervienen tres de ligando. En general, en los

procesos de complejación, el cobalto queda enlazado a través del grupo o-amino, de uno de los átomos de nitrógeno del grupo azo y del átomo de nitrógeno heterocíclico, formándose así anillos pentagonales que confieren gran estabilidad a los quelatos. Ahora bien, estos ligandos pueden actuar como bidentados, en cuyo caso la participación del átomo de nitrógeno heterocíclico es fundamental, como lo indica el hecho de que el cobalto forme complejos con un reactivo como la piridina-2-azo-p-dimetilaminofenol, y no lo haga con la benceno-azo-m-fenilendiamina (29).

De acuerdo con lo anterior, los complejos tendrían estructuras como las propuestas por Shibata, Furukawa y Goto (49) para los complejos que el Co(II) origina con el 4-(2-piridilazo)-1,3-diaminobenceno:



En cuanto a si es el Co(II) o el Co(III) la especie que se coordina, Shibata, Furukawa y Goto (49) establecen que, con los piridilazoderivados del 2,6-diaminobenceno, es la forma divalente del ion metálico la que entra a formar parte de los complejos; ello aún en presencia de oxidantes como el periodato potásico, y suponen que la estabilización de dicho estado de oxidación puede deberse al potencial de oxidación relativamente pequeño de los derivados y al efecto inhibitor de los grupos amino libres en el complejo y en el de reactivo en exceso.

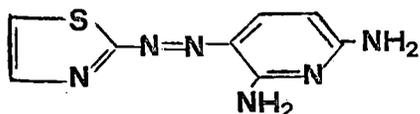
Por último, diremos que los grandes desplazamientos batocrómicos con relación al reactivo libre que se originan como consecuencia de los procesos de complejación, permiten, en ocasiones, usar agua como blanco en las determinaciones. Por otra parte el hecho de que los reactivos no se descompongan en medios muy ácidos, a los cuales los complejos de cobalto presentan elevadísimas absorptividades molares, además de la gran selectividad de las reacciones, justifican sobradamente las importa^{ntes} aplicaciones que los 2,6-diamino-piridilazoderivados han encontrado en la determinación espectrofotométrica de cobalto en muestras de vidrios y materiales eléctricos (48), silicatos y meteoritos (28) y aceros (51).

Las únicas interferencias serias que estos métodos de determinación presentan son: el Pd(II) cuando se emplean como reactivos el PADAT o sus derivados, y el Fe(III) si las determinaciones se efectúan

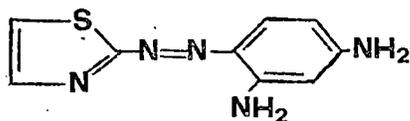
con los piridilazoderivados del benceno, aunque en este caso el enmascaramiento con iones fluoruro o tartrato (28), así como con agua oxigenada (48), se muestran efectivos para evitar la interferencia del catión férrico.

También en la Tabla I.3 puede observarse que a pesar del indudable interés que presentan las reacciones de Pd(II) con este tipo de reactivo orgánico, sólo han sido descritas las correspondientes al 2,6-TADAP (27) y al 5-Cl-PADAB (17). Con ambos reactivos, el Pd(II) origina, en medios muy ácidos, complejos de estequiometría 1:1, mereciendo destacarse la elevada absorptividad molar ($8,06 \cdot 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) de la especie formada con el 5-Cl-PADAB, en medios al 80 % en etanol.

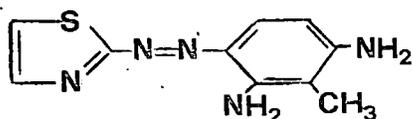
Los reactivos que nosotros vamos a estudiar en la presente Tesis, son los siguientes:



2,6-TADAP



2,6-TADAB



2,6-TADAT

de los cuales, y como ya indicamos, sólo del 2,6-TADAP ha sido descrita la síntesis, las características de las diversas formas ácido-base que origina en medio acuoso y se han establecido las condiciones experimentales para la determinación espectrofotométrica de Pd(II) en medios agua-dimetilformamida y mediante extracciones con n-butanol.

Con estos estudios pretendemos contribuir al mejor conocimiento del comportamiento general de los o-amino-tiazolilazoderivados, insuficientemente estudiados hasta la fecha, según hemos comentado anteriormente. En este sentido, creemos importante la introducción de los derivados del 2,6-diaminobenceno y 2,6-diaminotolueno y el profundizar en el conocimiento del correspondiente a la 2,6-diaminopiridina. Con ello podremos establecer, además, el paralelismo que existe con los homólogos piridínicos, PADAB, PADAT y PADAPy, respectivamente.

De igual forma, estaremos en condiciones de comparar la influencia que ejerce, en la selectividad, en la sensibilidad y en las demás características analíticas de las reacciones, la presencia de un grupo amino en posición orto con respecto al grupo azo, frente al comportamiento ya suficientemente conocido de los o-hidroxi-tiazolilazoderivados.

En cuanto a la sistematización del contenido de la presente Memoria, una primera parte está dedicada al estudio de los reactivos, y comprende:

- La síntesis, caracterización y purificación de los mismos.
- El establecimiento de los equilibrios ácido-base que presentan en disoluciones acuosas y acuo-etanólicas, características espectrofotométricas de las distintas especies que originan en función de la acidez de las disoluciones, y cálculo de las diferentes constantes de disociación ácida, y
- El comportamiento analítico de dichos reactivos frente a unos cincuenta iones inorgánicos, en disoluciones con diferentes concentraciones en iones hidrógeno.

Teniendo en cuenta las conclusiones obtenidas en esa primera parte, se procede a seleccionar aquellas reacciones de complejación que, en principio, parecen presentar mayor interés. El estudio de las mismas constituye la segunda parte de esta Tesis, y comprende:

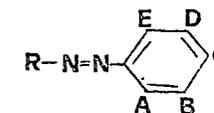
- El establecimiento de los equilibrios de complejación entre el paladio y el 2,6-TADAB, 2,6-TADAT y 2,6-TADAP, así como del cobalto con 2,6-TADAT, incluyéndose el cálculo de las constantes de formación de las diferentes especies formadas.
- El estudio de la influencia que los iones cloruro ejercen en los procesos de complejación del

Pd(II) con los mencionados reactivos, y

- El fijar las condiciones experimentales idóneas para la determinación espectrofotométrica directa de paladio y de cobalto, en diferentes muestras, así como las determinaciones espectrofotométricas indirectas de SCN^- y I^- .

TABLA I.1

Derivados azoicos o-aminados de la piridina y del tiazol, empleados en Química Analítica



Nombre	Posiciones de sustitución						Abreviatura	Referencias
	R	A	B	C	D	E		
2,6-diamino-3-(2-piridilazo)-piridina	piridina	NH ₂	=N-	NH ₂	H	H	DAPAPy	44, 59, 15
2,6-diamino-3-(5-cloro-2-piridilazo)-piridina	5-cloropiridina	NH ₂	=N-	NH ₂	H	H	5-Cl-DAPAPy	44, 48
2,6-diamino-3-(5-bromo-2-piridilazo)-piridina	5-bromopiridina	NH ₂	=N-	NH ₂	H	H	5-Br-DAPAPy	44
4-(2-piridilazo)-1,3-diaminobenceno	piridina	NH ₂	H	NH ₂	H	H	PADAB	47, 49, 53
4-(5-cloro-2-piridilazo)-1,3-diaminobenceno	5-cloropiridina	NH ₂	H	NH ₂	H	H	5-Cl-PADAB	44, 47, 53, 50, 49
4-(5-bromo-2-piridilazo)-1,3-diaminobenceno	5-bromopiridina	NH ₂	H	NH ₂	H	H	5-Br-PADAB	44, 47, 53, 49
4-(5 yodo-2-piridilazo)-1,3-diaminobenceno	5-yodopiridina	NH ₂	H	NH ₂	H	H	5-I-PADAB	47, 53
4-(3,5-dicloro-2-piridilazo)-1,3-diaminobenceno	3,5-cloropiridina	NH ₂	H	NH ₂	H	H	3,5-diCl-PADAB	47, 53
4-(3,5-dibromo-2-piridilazo)-1,3-diaminobenceno	3,5dibromopiridina	NH ₂	H	NH ₂	H	H	3,5-diBr-PADAB	47, 53
5-(2-piridilazo)-2,4-diaminotolueno	piridina	NH ₂	H	NH ₂	CH ₃	H	PADAT	47, 46, 51
5-(5-metil-2-piridilazo)-2,4-diaminotolueno	5-metilperidina	NH ₂	H	NH ₂	CH ₃	H	5-Me-PADAT	47, 51
5-(3-benciloxi-2-piridilazo)-2,4-diaminotolueno	3-benciloxipiridina	NH ₂	H	NH ₂	CH ₃	H	5-benciloxi-PADAT	47, 51
5-(5-cloro-2-piridilazo)-2,4-diaminotolueno	5-cloropiridina	NH ₂	H	NH ₂	CH ₃	H	5-Cl-PADAT	47, 46, 51
5-(5-bromo-2-piridilazo)-2,4-diaminotolueno	5-bromopiridina	NH ₂	H	NH ₂	CH ₃	H	5-Br-PADAT	47, 46, 51
5-(3,5-dicloro-2-piridilazo)-2,4-diaminotolueno	3,5-dicloropiridina	NH ₂	H	NH ₂	CH ₃	H	3,5-diCl-PADAT	47, 46, 51
5-(3,5-dibromo-2-piridilazo)-2,4-diaminotolueno	3,5dibromopiridina	NH ₂	H	NH ₂	CH ₃	H	3,5-diBr-PADAT	47, 51
5-(2-tiazolilazo)-2,6-diaminopiridina	tiazol	NH ₂	H	NH ₂	H	H	2,6-TADAP	8, 27

TABLA I.2

Características ácido-base de algunos piridilazo-2,6-diamino derivados.

Derivado	Especies								pKa ₁	pKa ₂	pKa ₃
	H ₃ L ³⁺		H ₂ L ²⁺		HL ⁺		L				
	λ _{máx.}	ε	λ _{máx.}	ε	λ _{máx.}	ε	λ _{máx.}	ε			
PADAB	458	4,2	417	4,0	436	3,0	445	2,1	-5,0	3,1	6,1
5-Cl-PADAB	462	4,1	422	4,1	436	3,75	458	2,3	-5,4	1,3	5,4
5-Br-PADAB	464	4,1	424	4,2	438	3,88	460	2,3	-4,9	1,3	5,5
3,5-diCl-PADAT	462	3,59	422	3,41	432	3,18	490	2,41	-5,5	0,25	4,6 [*]

Las λ se expresan en nm.

Las ε se expresan en l.mol⁻¹ cm⁻¹ .10⁻⁴,

^{*} 20 % EtOH.

TABLA I.3

Características espectrofotométricas más importantes de los complejos que los derivados azoheterocíclicos o-aminados originan con los iones metálicos.

Derivado	Ion metálico	$\lambda_{\text{máx}}$	ϵ $10^{-4} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	[HCl]	Ley de Beer	Ref.
DAPAPy	Co ²⁺	582	2,82			59
5-Cl-DAPAPy	"	620	3,60	1,2M	0,10-0,20 ppm	48
5-Br-DAPAPy	"	624	3,83			44
PADAB	"	559	10,00			53
"	"	559	10,71			44,47
5-Cl-PADAB	"	570	11,30	2,4M	0,02-0,5 ppm	50
5-Br-PADAB	"	573	11,70	2,4M	0,03-0,5 ppm	53
5-I-PADAB	"	580	11,82			53
3,5-diCl-PADAB	"	585	11,90			53
3,5-diBr-PADAB	"	590	12,21			53
5-Me-PADAT	"	563,5	10,70			51
3-Benziloxi-PADAT	"	591	11,01	1-7N	0,01-0,40 ppm	51
PADAT	"	561	11,63	"	" "	51
5-Cl-PADAT	"	573	12,60	"	" "	51
5-Br-PADAT	"	574	13,01	"	" "	51
3,5-diCl-PADAT	"	590	13,80	"	" "	51
3,5-diBr-PADAT	"	591	14,21	"	" "	51
2,6-TADAP	Pd ²⁺	380	1,67 ^a			27
"	"	670	1,22 ^b			27
5-Cl-PADAB	"	572	6,50 ^c			
"	"	578	8,06 ^d	1,2M		

^a (H₂O-DMF); ^b (n-butanol); ^c (H₂O); ^d (80 % EtOH)

-II.- PARTE EXPERIMENTAL

II. 1.- APARATOS UTILIZADOS

Espectrofotómetro Beckmann mod. 25 y Perkin-Elmer Hitachi 200, equipados con registrador automático y cubetas de cuarzo de 1 cm.

Potenciómetro Radiometer mod. 51, con electrodos de vidrio y calomelanos saturado.

Espectrofotómetro de absorción atómica Pye-Unican 1900.

Balanza Sartorius MPR 35.

II. 2.- DISOLUCIONES Y REACTIVOS EMPLEADOS

Disoluciones de 3-(2'-tiazolilazo)-2,6-diaminotolueno en HClO_4 1M y etanol.—Se preparan disoluciones 10^{-3} M por pesada directa de 23,3 mg del reactivo sintetizado y purificado como se describe en el Capítulo III. Se disuelven en HClO_4 1M o etanol y se llevan a 100 ml, en matraz aforado, con el mismo disolvente. Las restantes disoluciones se preparan por dilución exacta de la original, con agua desionizada o etanol, respectivamente.

Disoluciones de 3-(2'-tiazolilazo)-2,6-diaminobenceno en HClO_4 1M y etanol.- Se preparan de igual forma que las anteriores. Para la 10^{-3}M se pesan 21,9 mg del reactivo sintetizado y purificado como se detalla en el Capítulo III.

Disoluciones de 3-(2'-tiazolilazo)-2,6-diaminopiridina en HClO_4 1 M y etanol.- El procedimiento seguido para su preparación es el descrito en los casos anteriores. La disolución 10^{-3}M se obtiene a partir de 24,0 mg del reactivo sintetizado y purificado como se detalla en el Capítulo III.

Disoluciones de PdCl_2 .- Se prepara una disolución 10^{-2}M , por pesada de 0,443 g de PdCl_2 (Merck p.a.), que se tratan con HCl 1 M, en caliente, hasta disolución completa y se afora,, después de enfriar, a 250 ml con HCl 1 M. La concentración de dicha disolución se establece gravimétricamente con dimetilgrioxima (10). Las restantes disoluciones se obtienen por dilución exacta de la anterior, con agua desionizada.

Disoluciones de $\text{Pd}(\text{ClO}_4)_2$.- Para preparar una disolución 10^{-2}M se pesan 0,443 g de PdCl_2 (Merck p.a.), se tratan con HClO_4 (30 %) y se lleva a casi sequedad. El proceso se repite tres veces y, finalmente, se disuelve y afora a 250 ml con HClO_4 1 M. La concentra-

ción en Pd(II) de la disolución así preparada, se establece gravimétricamente con dimetilglioxima (10). Las restantes disoluciones se obtienen por dilución adecuada de la anterior, en matrás aforado, con agua desionizada.

Disoluciones de Co(II).- Se prepara una disolución 10^{-2} por pesada de 1,4550 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck p.a.), y disolución y aforo a 500 ml con agua desionizada. La concentración de esta disolución se establece por volumetría con AEDT-H_2^{2-} 10^{-2}M , usando murexida como indicador (42). Las demás disoluciones se obtienen por dilución adecuada de la anterior.

Disoluciones de I^- .- Se prepara una disolución 10^{-2}M por pesada de 0,2998 g de NaI, que se disuelven en agua desionizada y se afora a 200 ml, con el mismo disolvente. La concentración de esta disolución se determina por valoración iodimétrica frente a una disolución contrastada de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10^{-2}M (11). Las restantes disoluciones se preparan por dilución adecuada de la anterior, con agua desionizada.

Disoluciones de SCN^- .- Se prepara una disolución 10^{-2}M por pesada de 0,1503 g de NH_4SCN , que una vez disueltos en agua desionizada se llevan a 200 ml, en matraz aforado, con el mismo disolvente. La concentración de esta disolución se determina volumétricamente con AgNO_3 10^{-2}M como valorante y eosina como indicador (30). Las

restantes disoluciones se preparan por dilución adecuada de la 10^{-2} M, con agua desionizada.

Disoluciones de NaVO_3 .— Se prepara una disolución 10^{-2} M, disolviendo 0,4362 g de la sal en agua desionizada, a la que se añade NaOH 0,10 M hasta conseguir un pH = 11 - 12, y se calienta a baño maría durante 30 minutos, para conseguir la despolimerización del vanadato (13). La disolución resultante se lleva a 200 ml, en matraz aforado, con agua desionizada.

Otras disoluciones.— Las restantes disoluciones utilizadas en la presente Tesis, se han preparado a partir de reactivos de calidad analítica, siguiendo los procedimientos usuales.

II. 3.- SINTESIS Y PURIFICACION DE LOS REACTIVOS

3-(2'-tiazolilazo)-2,6-diaminobenceno.— Se disuelven 5 g de 2-aminotiazol en 40 ml de HCl 1 M y se enfrían a una temperatura de unos -5°C , para su diazotación, se añade gota a gota, y con agitación continua, una disolución de 3,45 g de NaNO_2 en la menor cantidad posible de agua.

Aparte se prepara una disolución de 5,4 g de m-fenilendiamina en 40 ml de HCl 4 M, a la que se aña

de el etanol necesario para evitar su insolubilización. Esta disolución se enfría a una temperatura inferior a 0°C.

Sobre la disolución de m-fenilendiamina, se añade lentamente y con agitación, la disolución de la sal de diazonio, controlando que la temperatura no supere los 0°C. Así se origina primero una disolución roja y luego un precipitado de igual color. La precipitación se completa por adición de NaOH 1 M hasta conseguir un pH \approx 6.

El precipitado se filtra, se lava con disolución 0,001 M de NaOH y se deja secar al aire.

Para su purificación se trata con una disolución al 30 % en etanol, con lo cual se solubiliza el producto de reacción, y a continuación se procede a realizar dos extracciones con éter etílico. El sólido así recuperado se termina de purificar por cromatografía en columna de gel de sílice (0,05 - 0,2 nm, Merck), usando como eluyente mezclas cloroformo-etanol de polaridad creciente.

3-(2'-tiazolilazo)-2,6-diaminotolueno.-

Para la obtención se procede de igual forma que en el caso anterior, pero usando 6,1 g de 2,6-diaminotolueno y completando la precipitación a pH \approx 5 con NaAc.

El producto de síntesis se debe disolver en etanol inmediatamente después de filtrado. Su purificación se realiza por cromatografía en columna de gel de

sílice (0,05 - 0,2 nm, Merck), usando mezclas de benceno-acetato de etilo de polaridad creciente.

3-(2'-tiazolilazo)-2,6-diaminopiridina.-

El procedimiento a seguir para su obtención, es el mismo expuesto en le caso anterior, usando 5 g de 2,6-diaminopiridina.

En cuanto a su purificación, basta con realizar tres recristalizaciones sucesivas con etanol-agua en la proporción 1 a 3.

II. 4.- ENSAYOS CUALITATIVOS

Para establecer la reaccionabilidad con los iones metálicos de los reactivos en estudio, se ha seguido el siguiente procedimiento: Se toman 0,10 ml de la disolución (1 g ion/l) del ion metálico a ensayar, se le añade 1 ml de la disolución reguladora de pH y 2 ml de la disolución del ligando orgánico 10^{-4} M. En el caso de que la disolución del ion sea muy ácida, se lleva previamente a pH \approx 2 por adición de NaOH. Luego se agita y se observa la coloración obtenida comparándose, si es necesario, con la correspondiente al reactivo orgánico usado, al pH al cual se opera.

Con disoluciones más diluidas del ion metálico, se establece la sensibilidad de las reacciones

positivas, que se expresa en ppm, tomando como volumen de referencia el que contenía al ion metálico antes de añadir el reactivo orgánico.

II. 5.- DISOLUCION DE MUESTRAS

Paladio sobre base de CaCO_3 . - Pesar del orden de 10 mg de muestra con aproximación de $\pm 0,01$ mg. En un erlenmeyer se le añaden 10 ml de agua destilada y 10 ml de agua regia, gota a gota. Cuando cesa el desprendimiento de CO_2 , se calienta y evapora hasta casi sequedad. Se enfría, se añaden 20 ml de HClO_4 del 60 % y se evapora a casi sequedad. Se enfría y diluye a 100 ml con HClO_4 1 M.

Paladio sobre base de carbón activo. - Pesar muestras de 10 - 15 mg con aproximación de $\pm 0,01$ mg. Llevar a un matraz de fondo redondo, añadir 15 ml de HClO_4 al 70 % y 5 ml de HNO_3 al 68 %. Se coloca un condensador para reflujo y se hierve durante 3 horas. La muestra así tratada se lleva ahora a casi sequedad, se deja enfriar y se diluye a 100 ml con HClO_4 1 M.

Paladio sobre base de BaSO_4 . - A unos 10 mg de muestra, pesados con aproximación de $\pm 0,01$ mg, se añaden 10 ml de agua, 3,72 g de AEDT en 85 ml de agua y 5 ml

de NH_3 concentrado. Se agita la mezcla durante dos horas a $30 - 40^\circ\text{C}$, se enfría y se filtra. El precipitado se extrae con 100 ml de H_2O y 20 ml de agua regia y la disolución resultante se evapora a casi sequedad. Se enfría y se añaden 15 ml de HClO_4 al 60 %, se evapora a casi sequedad, se enfría y se diluye a 100 ml con HClO_4 1 M.

Paladio sobre base de asbesto.- Pesar exactamente del orden de 10 mg, con aproximación de $\pm 0,01$ mg, añadir 20 ml de HClO_4 1:1, hervir hasta casi sequedad, enfriar y añadir 20 ml de HClO_4 del 60 %, concentrar hasta casi sequedad, enfriar y diluir a 100 ml con HClO_4 1 M.

Paladio sobre base de Al_2O_3 .- Se sigue el mismo procedimiento descrito en el caso anterior.

Aceros.- Se pesan muestras de 0,1 - 1,0 g, con aproximación de $\pm 0,1$ mg, que se tratan con HCl 1:1, se calientan en baño de agua hasta disolución completa y se llevan a casi sequedad. El residuo se disuelve con HClO_4 1 M y se afora a 100 ml con el mismo ácido.

Catalizadores de hidrodeshidrosulfuración.- Se tratan de la forma descrita para los aceros.

Aleaciones dentales.- Se pesan muestras de 10 - 20 mg, con aproximación de $\pm 0,01$ mg. Se añaden 20 ml de agua regia y se calienta hasta casi sequedad, se

añaden 10 ml HClO_4 1:1 y se lleva de nuevo a casi sequedad. El residuo se disuelve y se afora a 100 ml con HClO_4 1 M.

Sales de mesa.- Se pesan de 15 - 20 g de sal, con aproximación de $\pm 0,1$ mg, se disuelve y se afora a 100 ml con agua desionizada.

Sales de níquel.- Se pesan entre 1 y 10 g de la sal, con aproximación de $\pm 0,1$ mg, y se disuelve y afora a 100 ml con agua desionizada.

II. 6.- PROCEDIMIENTOS PARA LAS DETERMINACIONES ESPECTROFOTOMETRICAS

Determinación espectrofotométrica de Pd(II) con 3-(2'-tiazolilazo)-2,6-diaminobenceno.- En un matraz de 25 ml, se coloca la muestra, cuyo contenido en Pd(II) debe estar comprendido entre 2,5 y 37,5 μg , y se añaden 6 ml de HClO_4 (60 %), 2 ml de 2,6-TADAT 10^{-3}M y se afora con agua desionizada. Se espera 30 minutos y se mide la absorbancia de la disolución, a 585 nm, usando como blanco una disolución igual a la anterior, pero que no contiene Pd(II).

Determinación espectrofotométrica de Pd(II) en catalizadores de hidrogenación con 2,6-TADAB.- Se sigue el mismo procedimiento anterior, empleando como muestra la del catalizador a analizar.

Determinación espectrofotométrica de Pd(II) con 3-(2'-tiazolilazo)-2,6-diaminotolueno.- A la muestra, cuyo contenido en paladio debe estar comprendido entre 2,5 y 47,5 μg , se añaden 6 ml de HClO_4 (60 %), 2 ml de 2,6-TADAT 10^{-3}M y se enrasa con agua desionizada a 25 ml. Se esperan 30 minutos y se mide la absorbancia a 590 nm, usando como blanco una disolución igual a la anterior pero que no contenga Pd(II).

Determinación espectrofotométrica de Pd(II) en catalizadores de hidrogenación y aleaciones dentales con 2,6-TADAT.- Con la muestra tratada como se indica en II.5 se sigue el procedimiento que acabamos de describir.

Determinación espectrofotométrica de cobalto con 3-(2'-tiazolilazo)-2,6-diaminotolueno.- En un matraz de 25 ml se pone un volumen de muestra problema, de tal forma que el contenido en cobalto, se encuentra entre 1,25 y 14,75 μg , se añaden 2 ml de 2,6-TADAT 10^{-3}M , 2 ml de acetato sódico 1 M y 1 ml de NaVO_3 10^{-2}M . Se espera una hora y se adicionan 2 ml de HClO_4 (70 %). Se enrasa con agua desionizada y se mide la absorbancia a 590 nm, usando como blanco una disolución igual a la anterior,

pero que no contiene cobalto.

Determinación espectrofotométrica de cobalto en aceros, en catalizadores de hidrodesulfuración y en sales de níquel.- Con las muestras tratadas como quedó indicado en II.5, se sigue el mismo procedimiento que se acaba de describir.

Determinación espectrofotométrica de yoduros con el complejo 2,6-TADAT-Pd(II).- En un matraz de 25 ml, se añade 2 ml de $\text{Pd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 10^{-4}\text{M}$, 2 ml de 2,6-TADAT 10^{-3}M , 6 ml de HClO_4 (60 %) y la muestra a determinar, de tal forma que el contenido en I^- esté comprendido entre 37,5 - 125 μg . Se enrasa con agua desionizada, se espera una hora y se mide la absorbancia de la disolución a 590 nm, usando como blanco una disolución igual a la anterior, pero que no contienen yoduro.

Determinación espectrofotométrica de tiocianato con el complejo 2,6-TADAT-Pd(II).- En un matraz de 25 ml se añaden 2 ml de $\text{Pd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 10^{-4}\text{M}$, 2 ml de 2,6-TADAT 10^{-3}M , 6 ml de HClO_4 (60 %) y la cantidad de muestra de tal forma que el contenido en SCN^- esté comprendido entre 37,5 y 125 μg . Se enrasa con agua desionizada y se mide la absorbancia a 590 nm una hora después de preparada la disolución, usando como blanco una disolución igual a la anterior, pero que no contiene la muestra.

III.- SINTESIS, PURIFICACION Y CARACTERIZACION
DEL 2,6-TADAB, 2,6-TADAT Y 2,6-TADAP.

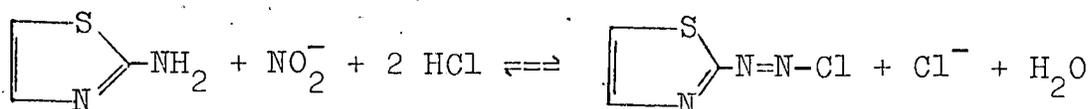
Tal como ha quedado expuesto, el objeto fundamental de la presente Tesis es el estudio de los complejos originados por el 3-(2'-tiazolilazo)-2,6-diaminobenceno (2,6-TADAB), 3-(2'-tiazolilazo)-2,6-diaminotolueno (2,6-TADAT) y 3-(2'-tiazolilazo)-2,6-diaminopiridina (2,6-TADAP) con distintos iones metálicos, y su posterior utilización con fines analíticos.

Por ello, en este capítulo, se exponen la forma de obtener y purificar estos reactivos, así como las pruebas que permiten confirmar su estructura. En la Parte Experimental se encuentran los detalles relacionados con cada uno de estos procesos para cada uno de dichos productos.

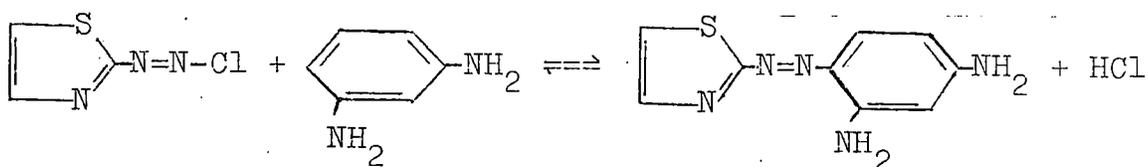
III. 1.- SINTESIS.

La obtención de los tiazolilazo derivados: 2,6-TADAB, 2,6-TADAT y 2,6-TADAP, se ha realizado efectuando una clásica diazotación a temperaturas inferiores a 0°C, del 2-amino-tiazol, con nitrito sódico, en una di

solución aproximadamente 4 M en HCl, según la reacción:



seguida de la correspondiente copulación de la sal de diazonio formada, con las aminas: m-fenilendiamina, 2,6-diaminotolueno y 2,6-diaminopiridina, de acuerdo con:



si nos referimos a la obtención del 2,6-TADAB.

Las disoluciones resultantes, que contienen una pequeña cantidad de precipitado, se neutralizan parcialmente a $\text{pH} \approx 6$, con NaOH, en el caso del 2,6-TADAB, y a $\text{pH} \approx 5$ por adición de NaAc, en los de 2,6-TADAT. 2,6-TADAP. De esta forma se obtienen precipitados abundantes de color rojo.

Después de separar, por filtración, los productos de síntesis, se procede a su lavado con disoluciones acuosas de igual pH al empleado en la precipitación. En el caso del 2,6-TADAT estas operaciones deben realizarse con rapidez, pues la exposición al aire de dicho producto, lleva consigo un rápido ennegrecimiento del

mismo, por lo que es recomendable disolverlo inmediatamente y proceder a su purificación.

III. 2.- PURIFICACION.

Los productos obtenidos como acabamos de describir, van acompañados por posibles isómeros, por productos de partida y por otros compuestos originados en reacciones secundarias.

En consecuencia, los cromatogramas en capa fina, utilizando un soporte de gel de sílice y como eluyentes, mezclas cloroformo/etanol para el 2,6-TADAB y 2,6-TADAP, y benceno/acetato de etilo para el 2,6-TADAT, muestran la presencia de dos manchas amarillas y otras dos de color naranja, una de estas correspondiente al producto de interés, excepto en el caso del 2,6-TADAP en que sólo aparece una mancha amarilla acompañando a la de color naranja. De acuerdo con lo anterior el siguiente paso ha consistido en proceder a la purificación de los productos sintetizados.

En el caso de la 3-(2'-tiazolilazo)-2,6-diaminopiridina, basta realizar tres recristalizaciones sucesivas en etanol/agua, en la proporción 1:3, para conseguir cromatogramas en que sólo aparece la mancha naranja, aunque se utilicen diferentes sistemas eluyentes, lo cual tomamos como evidencia de que el producto estaba puro.

Con el producto de síntesis correspondien-

te al 3-(2'-tiazolilazo)-2,6-diaminotolueno, no basta con las recristalizaciones para lograr su purificación y, en consecuencia, hemos recurrido a la separación por cromatografía en columna, con soporte de gel de sílice y empleando como eluyente, mezclas de benceno y acetato de etilo de polaridad creciente.

Por último, en el caso del 3-(2'-tiazolilazo)-2,6-diaminobenceno, las recristalizaciones en mezclas de etanol/agua, llevan consigo el que pasen a la disolución cantidades considerables de reactivo, que puede extraerse con éter etílico. El sólido así aislado conduce a cromatogramas en capa fina con sólo dos manchas, que se representan lo suficientemente separadas como para hacer viable el uso de separaciones por cromatografía en columna. Efectivamente, con el empleo de esta técnica y utilizando un soporte de gel de sílice y mezclas de cloroformo y etanol de polaridad creciente, como eluyente, se consigue aislar en forma pura el 2,6-TADAB.

Los productos así obtenidos y purificados, presentan un aspecto pulverulento y son de color rojo. Las temperaturas de fusión de los mismos se encuentran entre: 211 - 212 °C para el 2,6-TADAB, 186 - 187 °C para el 2,6-TADAT y 208 - 209 °C para el 2,6-TADAP.

Ensayos cualitativos muestran que dichos reactivos son bastante solubles en metanol, etanol, acetona y ácidos minerales, se solubilizan parcialmente en cloroformo, dioxano, acetato de etilo y agua, siendo prácticamente insolubles en agua, benceno y tetracloruro de

carbono.

III. 3.- CARACTERIZACION.

La confirmación de que los productos obtenidos corresponden a lo esperado por nosotros, se ha realizado con los siguientes datos:

Análisis elemental.- Los análisis elementales de los reactivos en estudio, previamente desecados a 100°C durante 2 horas, conducen a los siguientes resultados:

Para el 2,6-TADAB:

Elemento	% calculados para $C_9H_9N_5S$	% hallados
C	49,31	50,30
H	4,11	4,18
N	31,96	29,25
S	14,61	14,66
		98,39

Para el 2,6-TADAT:

Elemento	% calculados para $C_{10}H_{11}N_5S$	% hallados
C	51,50	51,51
H	4,72	4,86
N	30,04	29,71
S	13,93	13,63
		99,71

Para el 2,6-TADAP:

Elemento	% calculados para $C_8H_8N_6S$	% hallados
C	43,64	42,49
H	3,64	3,71
N	38,18	37,55
S	14,55	15,26
		99,01

Observándose, en general, una concordancia aceptable entre los valcres calculados teóricamente y los determinados experimentalmente.

Espectros infrarrojos.- En las Figuras III.1 a III.3 se representan los espectros de absorción en la región IR de los tres reactivos en estudio, y en la Tabla III.1 se incluyen los picos más característicos. De acuerdo con N.B. Colthup y col. (12) y H.A. Szymanski (58), caben hacer las asignaciones que a continuación comentamos y que, dada la similitud en la estructura de los tres reactivos, hacemos de forma conjunta.

En la región $3500 - 2800 \text{ cm}^{-1}$ aparece una ancha banda con diversos picos, que deben asignarse a vibraciones de tensión del grupo N-H, así como un doblete en el intervalo $2800 - 2900 \text{ cm}^{-1}$, que en todos los casos presentan una separación de $70 - 80 \text{ cm}^{-1}$ y que pueden atribuirse a los grupos amino.

A $1650 - 1480 \text{ cm}^{-1}$ volvemos a encontrar una serie de picos, en su mayoría de gran intensidad, que son originados por vibraciones de deformación de aminas ($1620 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$), vibraciones de tensión C=C y C=N en piridinas ($1660 - 1590 \text{ cm}^{-1}$), así como a vibraciones del anillo bencénico ($1500 - 1600 \text{ cm}^{-1}$).

A frecuencias ligeramente inferiores ($1490 - 1480 \text{ cm}^{-1}$) observamos los picos de absorción correspondientes a anillos heterocíclicos de cinco miembros, y a $1450 - 1415 \text{ cm}^{-1}$ otro pico atribuible a vibraciones

de deformación del grupo azo, con radicales amino sustituidos en posición para con relación al mismo.

Los picos que se observan a $1360 - 1330 \text{ cm}^{-1}$ pueden asignarse a vibraciones de deformación del grupo C-N en aminas aromáticas con el átomo de nitrógeno directamente unido al anillo aromático. Las bandas de fuerte intensidad que se observan a $1300 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ son motivadas por vibraciones de deformación del grupo C-H en los núcleos aromáticos.

Espectros de resonancia magnética nuclear.-

Aparecen representados en la Figura III.4 a III.6 y sus picos, desplazamientos, acoplamientos y asignaciones de los mismos, se han agrupado en las Tablas III.2 a III.4.

Cabe destacar que, excepto el singulete que aparece a 1,92 ppm en el 2,6-TADAT, correspondiente a los tres hidrógenos del grupo metilo que contiene este reactivo, los demás picos, debidos a los hidrógenos que ocupan, en todos los casos, las posiciones 4 y 5 del anillo de tiazol, y las 4 y 5 del núcleo aromático, se representan prácticamente en las mismas zonas del espectro.

Así, en el tiazol, el H_4 a 7,70 - 7,78 ppm y el H_5 a 7,38 - 7,42 ppm, correspondiendo siempre el menor valor al 2,6-TADAB y el mayor al 2,6-TADAP. Para los núcleos aromáticos, el H_5 se presenta entre 6,20 ppm (para el 2,6-TADAP) y 6,30 ppm (para el 2,6-TADAB). Sin embargo, hay una notable discrepancia en el H_4 de la piri-

dina (a 7,63 ppm) con relación al de los núcleos del benceno (a 7,28 ppm) y del tolueno (a 7,26 ppm).

Espectros de masa.- En las Figuras III.7 a III.9 aparecen los diagramas de barras correspondientes a los espectros de masa de los tres reactivos en estudio.

Según se deduce de ellos, los pesos moleculares para el 2,6-TADAB, 2,6-TADAT y 2,6-TADAP, son: 219, 233 y 229, respectivamente, y coinciden exactamente con los previstos.

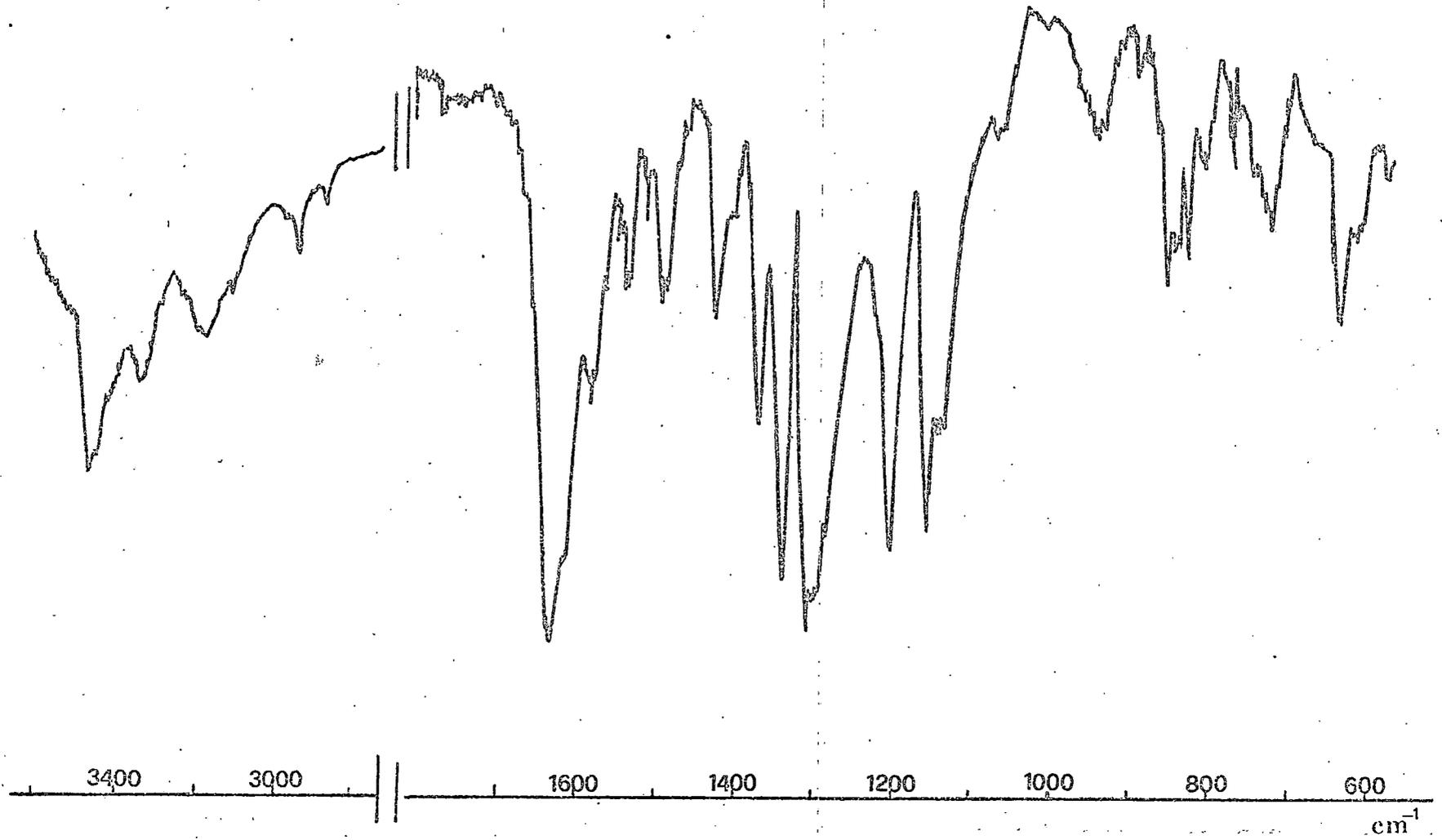


Fig. III.1 .- Espectro infrarrojo del 3-(2'-tiazolilazo)-2,6-diaminobenceno

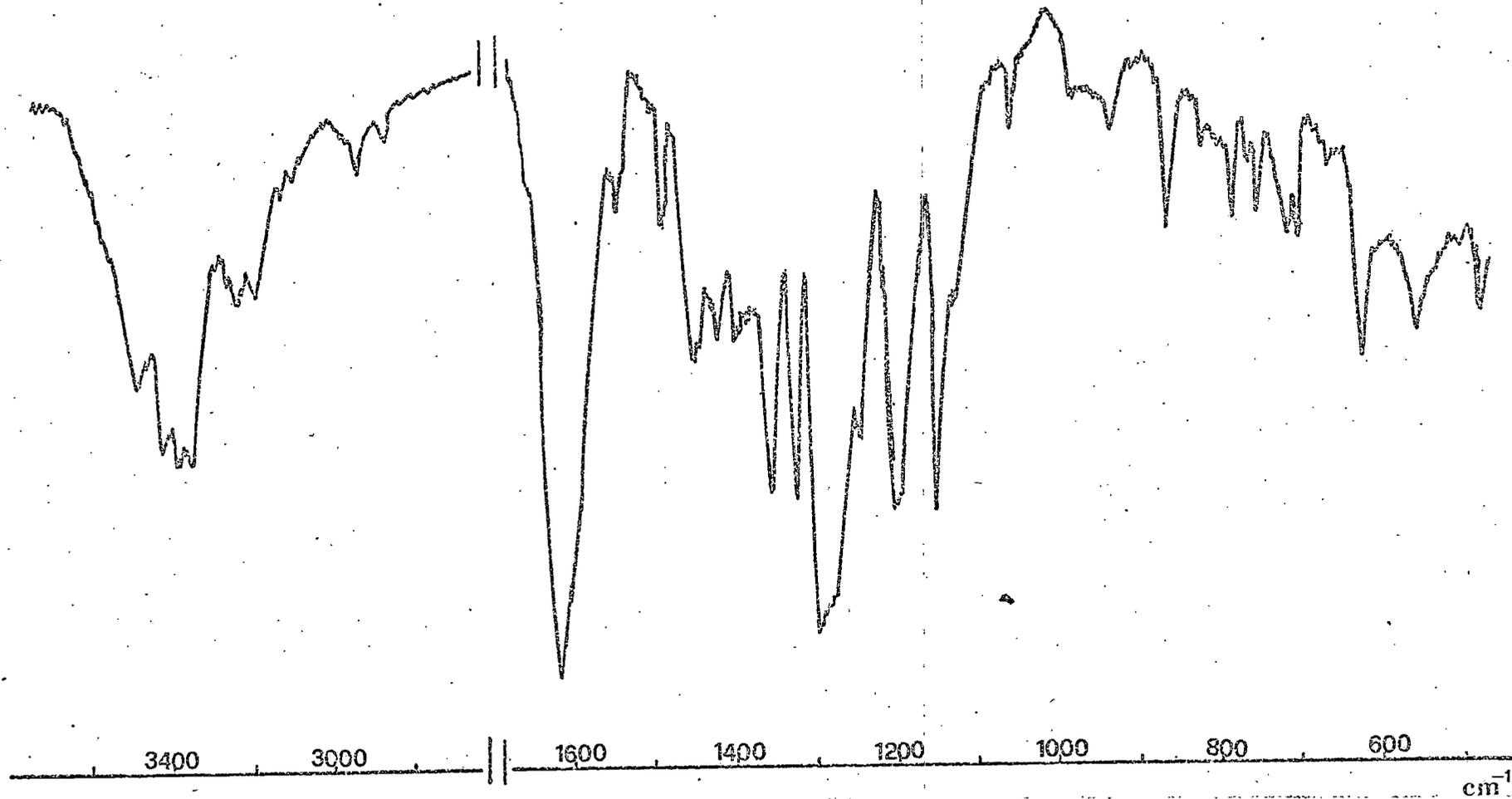
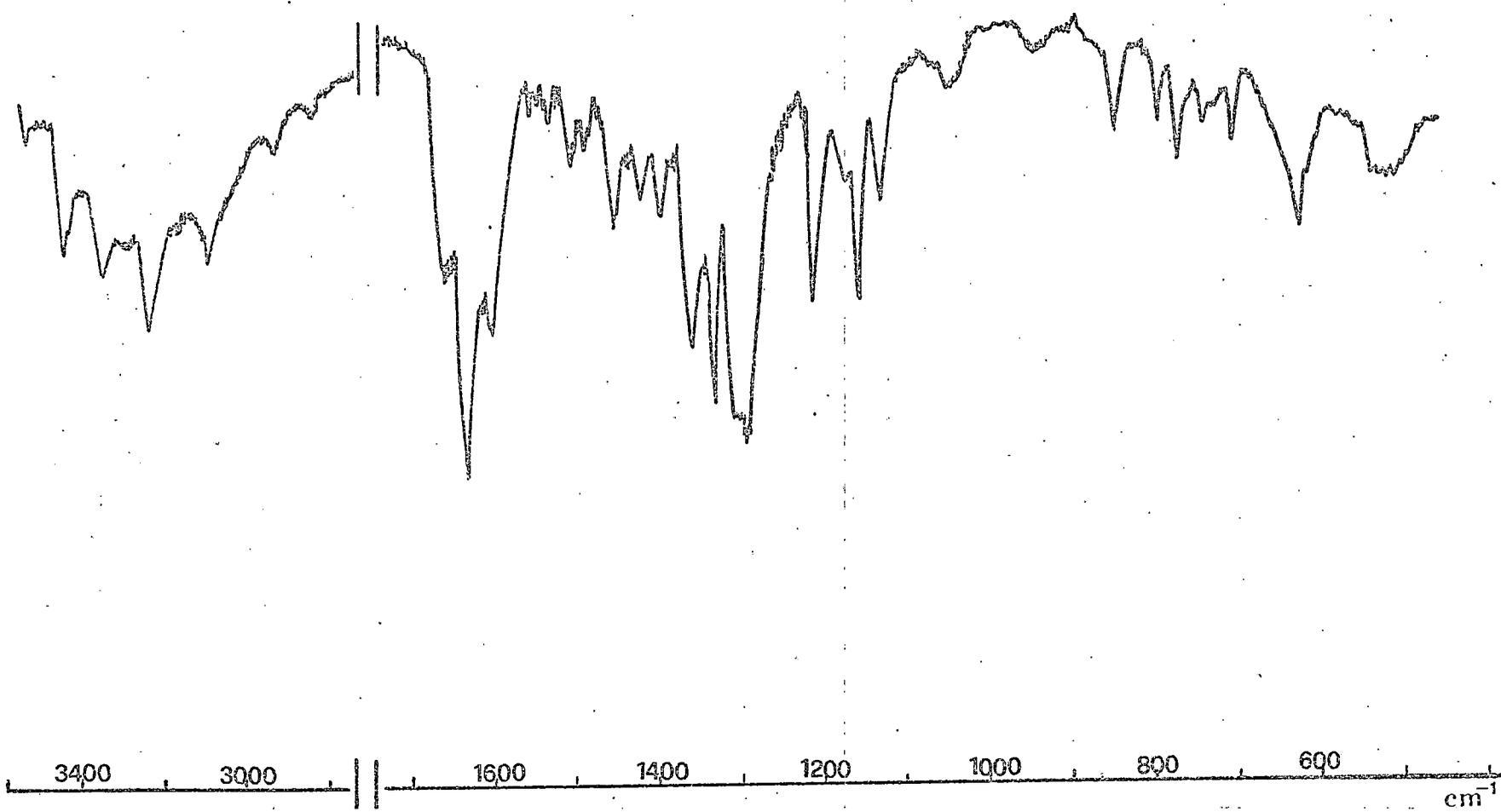


Fig. III.2 .- Espectro infrarrojo del 3-(2'- tiazolilazo)-2,6-diaminotolueno.



- 40 -

Fig. III.3 .- Espectro infrarrojo del 3-(2'- tiazolilazo)-2,6-diaminopiridina.

I(%)

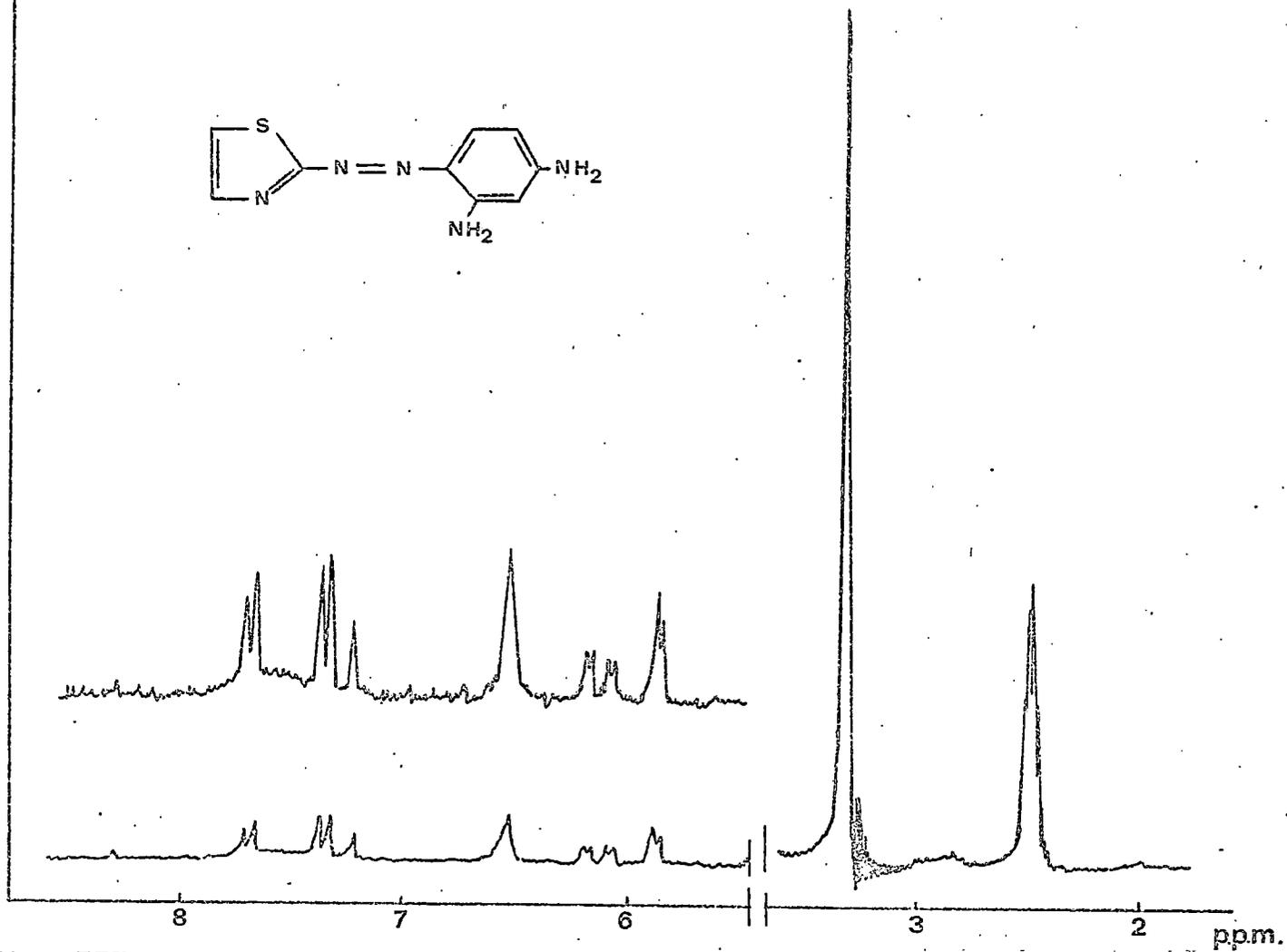
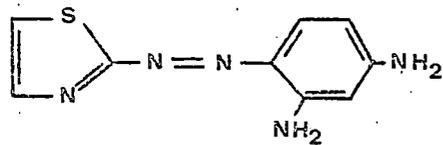


Fig. III.4 .- Espectro de Resonancia Magnética Nuclear del
3-(2'- tiazolilazo)-2,6-diaminobenceno.

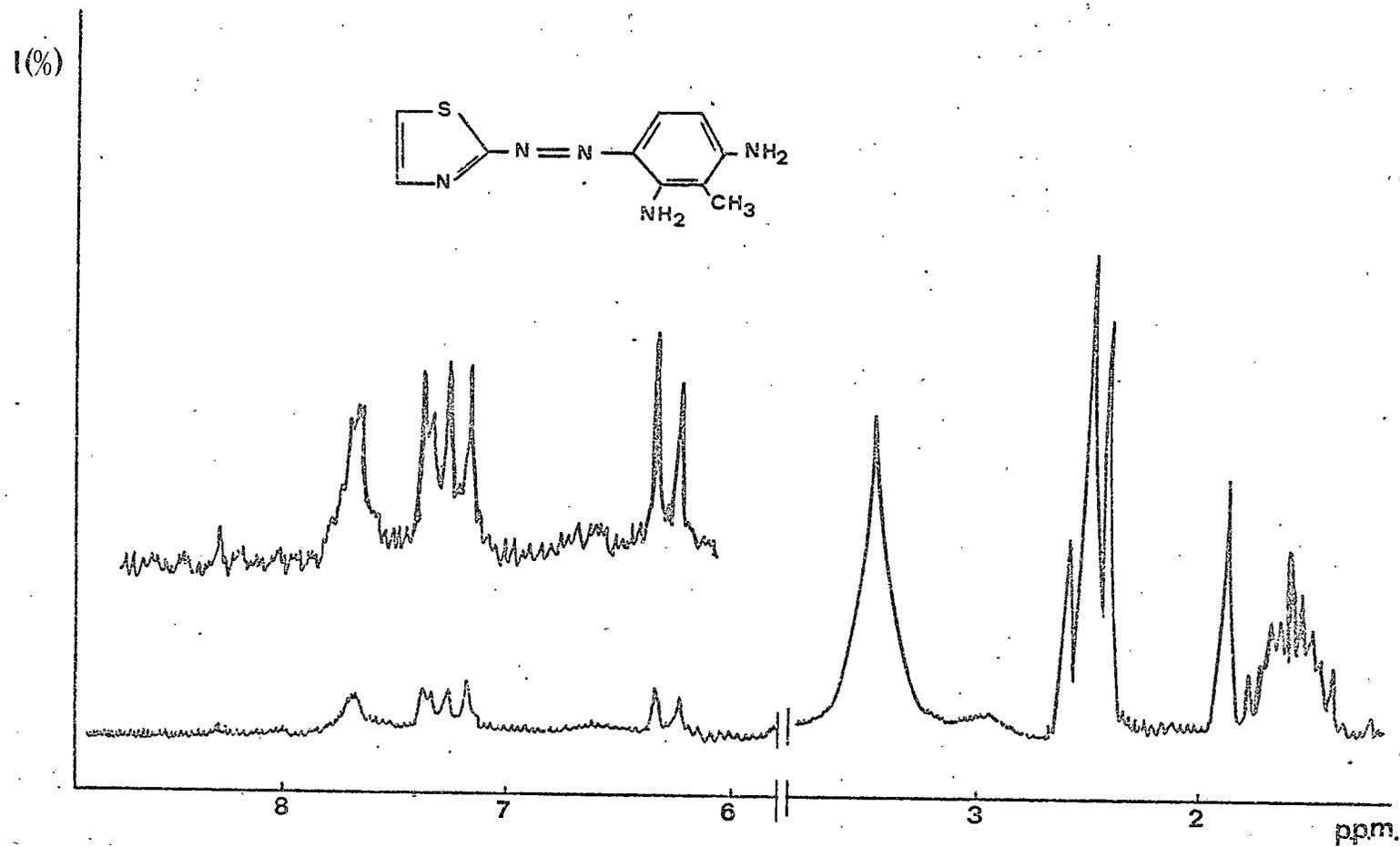


Fig. III.5 .- Espectro de Resonancia Magnética Nuclear del 3-(2'- tiazolilazo)-2,6-diaminotolueno.

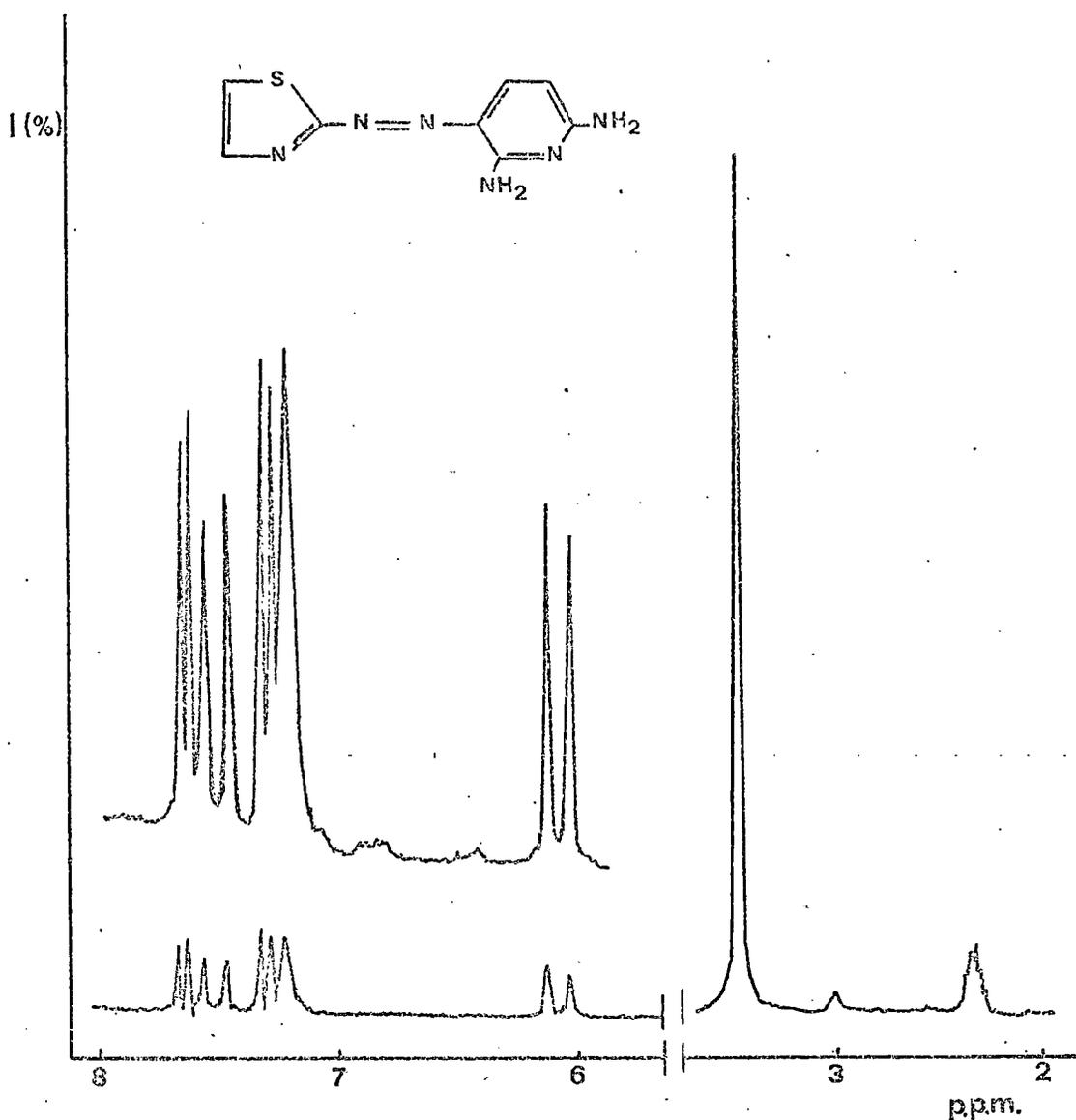


Fig. III.6 .- Espectro de Resonancia Magnética Nuclear del 3-(2'-tiazolilazo)-2,6-diaminopiridina.

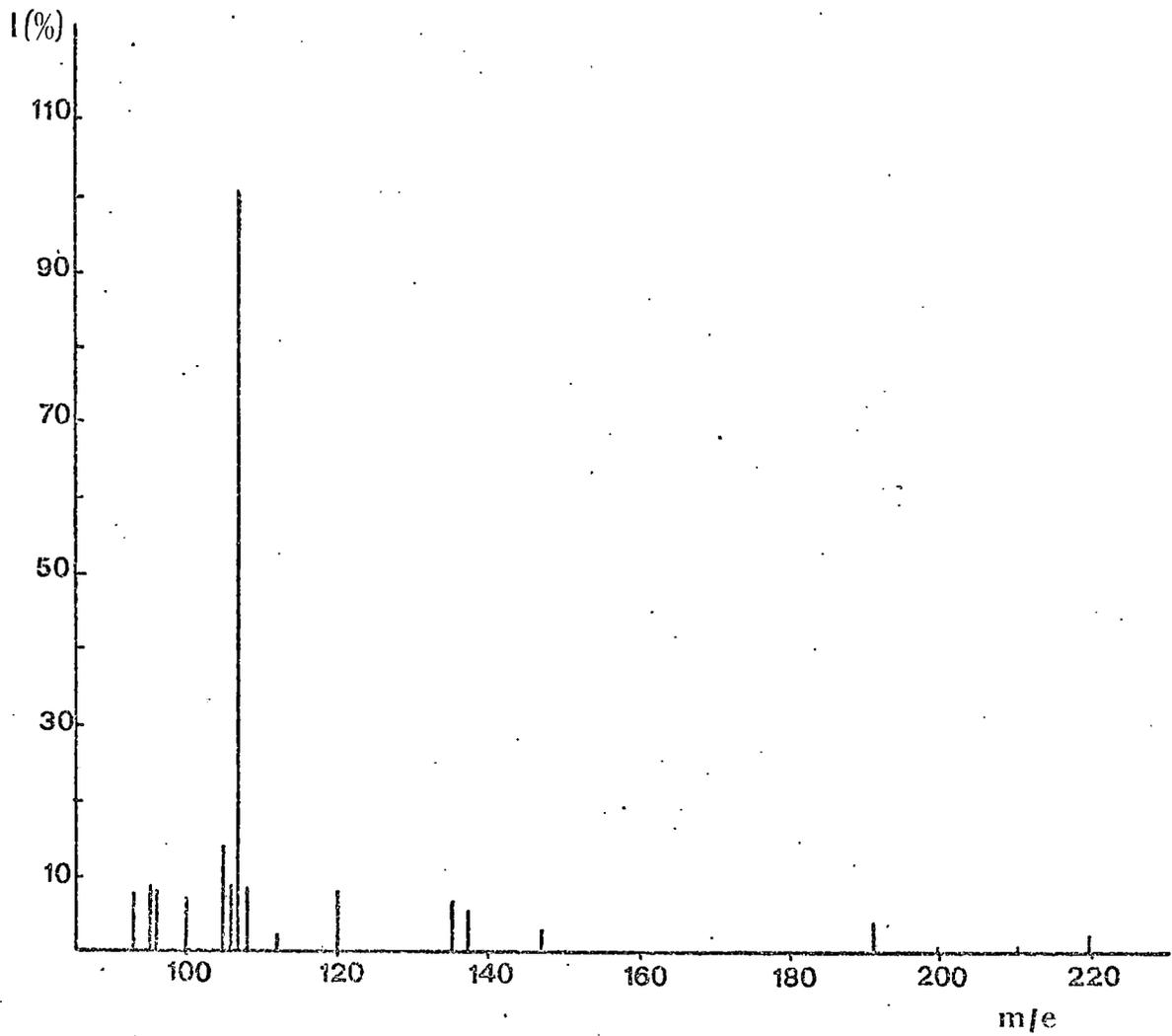


Fig. III.7 .- Espectro de masas del 3-(2'-tiazolilazo)-
-2,6-diaminobenceno.

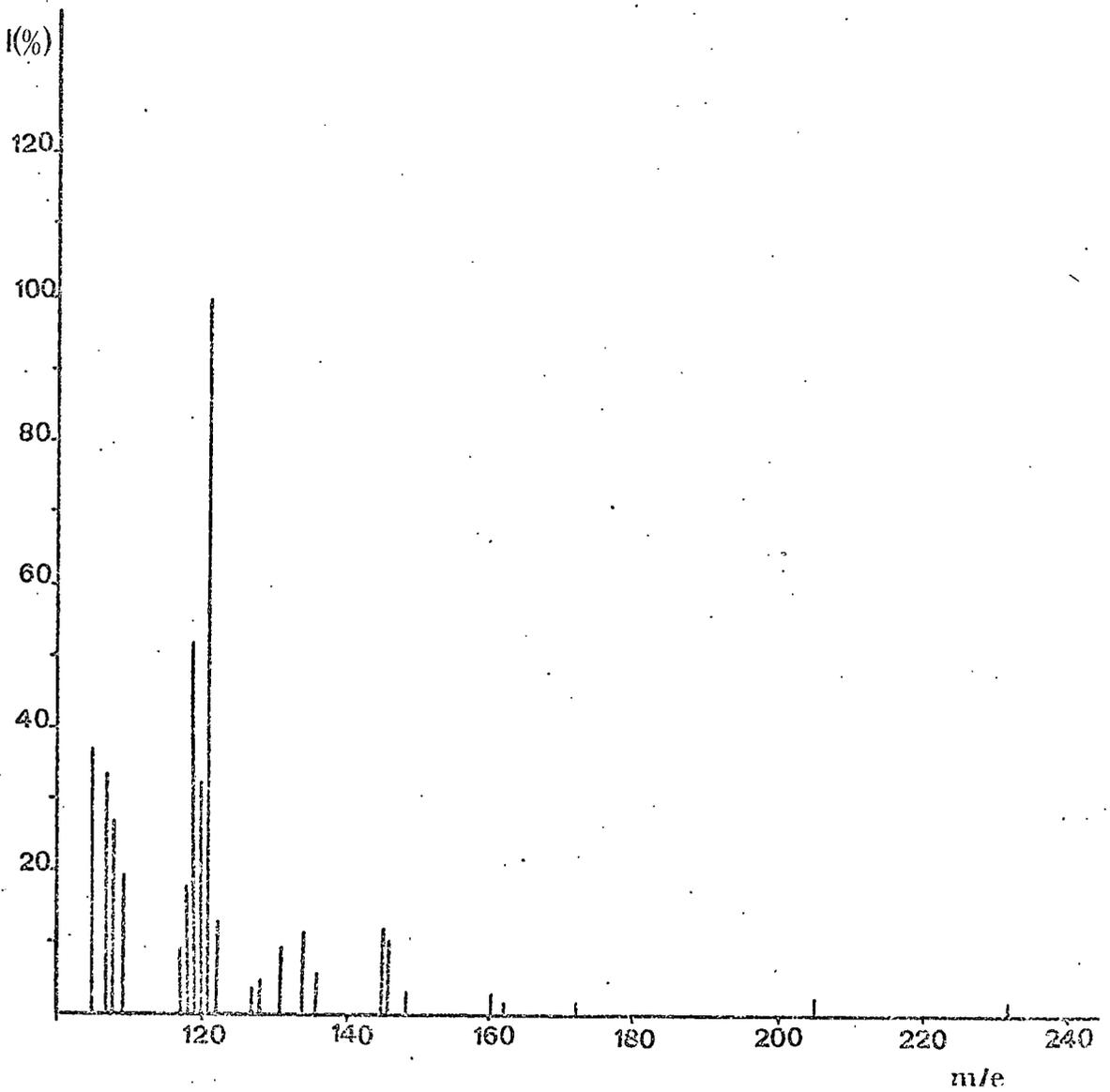


Fig. III.8 .- Espectro de masas del 3-(2'-tiazolilazo)-2,6-diaminotolueno.

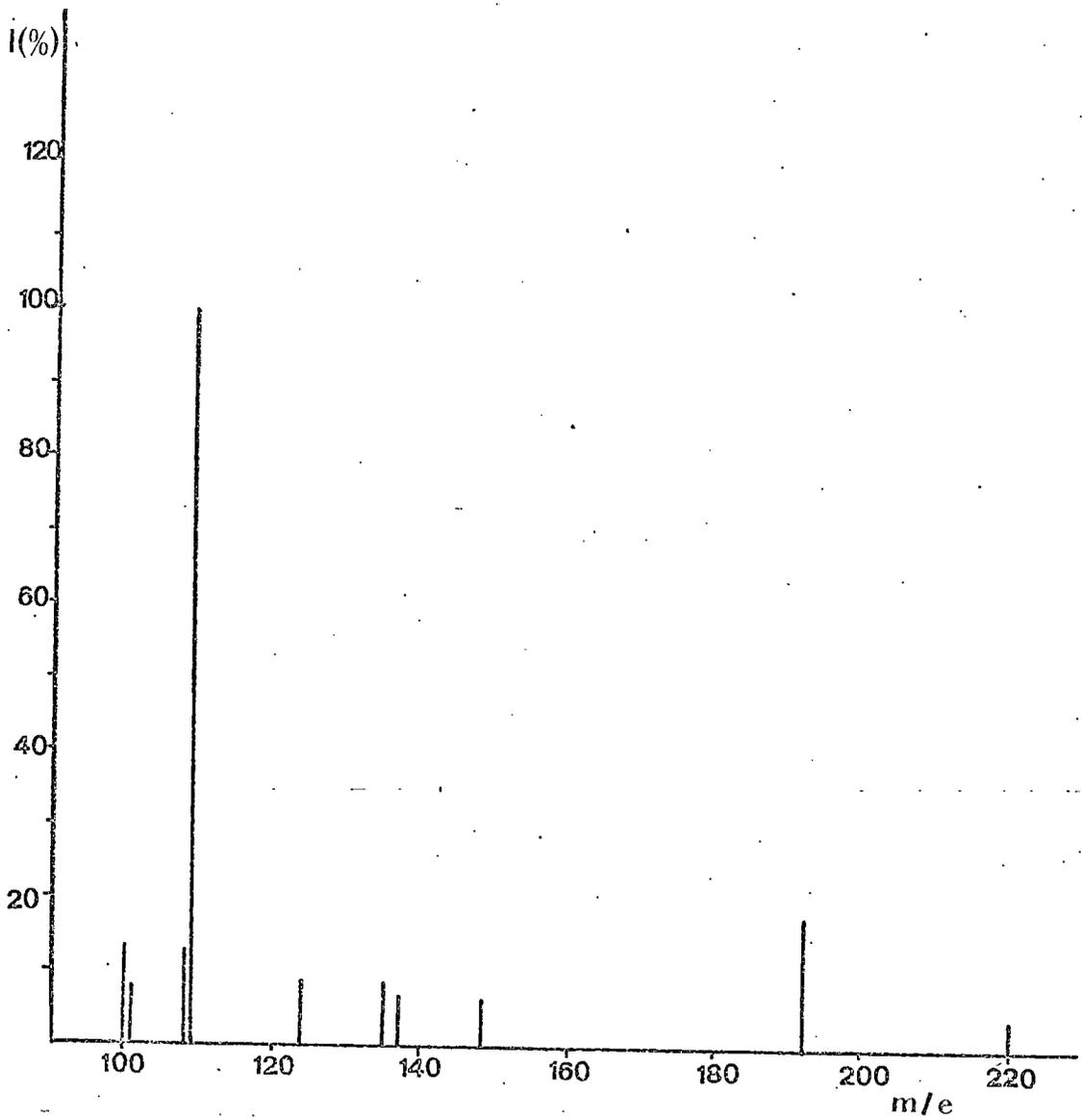


Fig. III.9 .- Espectro de masas del 3-(2'-tiazolilazo)-
-2,6-diaminopiridina.

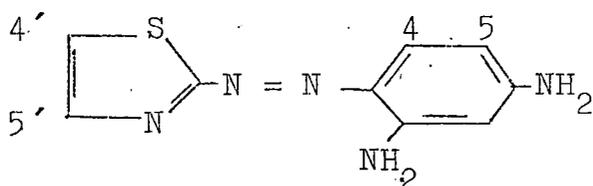
TABLA III.1

Picos de absorción más característicos de los espectros infrarrojos del 2,6-TADAB, 2,6-TADAT y 2,6-TADAP.

Región espectral	2,6-TADAB	2,6-TADAT	2,6-TADAP
3500-2800 cm^{-1}	3460 cm^{-1} (m)	3480 cm^{-1} (d)	3450 cm^{-1} (d)
	3340 " (d)	3420 " (d)	3350 " (d)
	3180 " (d)	3380 " (d)	3240 " (m)
	2940 " (d)	3340 " (d)	3100 " (d)
	2870 " (d)	3200 " (d)	2940 " (d)
		3240 " (d)	2860 " (d)
		2930 " (d)	
1650-1480 cm^{-1}	1630 " (f)	1620 " (f)	1660 " (d)
	1575 " (d)	1545 " (d)	1630 " (f)
	1530 " (m)	1490 " (m)	1600 " (d)
	1500 " (d)	1450 " (d)	1500 " (d)
	1485 " (m)	1420 " (d)	1480 " (d)
	1415 " (f)		1450 " (m)
1360-1000 cm^{-1}	1360 " (m)	1360 " (f)	1360 " (m)
	1330 " (f)	1325 " (f)	1330 " (m)
	1300 " (f)	1295 " (f)	1300 " (f)
	1200 " (f)	1200 " (f)	1210 " (f)
	1150 " (f)	1150 " (f)	1155 " (f)
			1125 " (m)

TABLA III.2

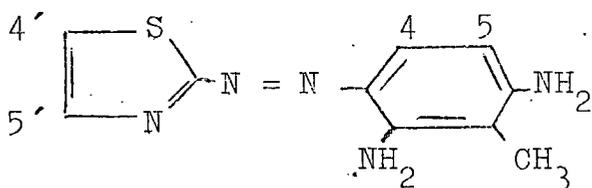
Picos mas característicos del espectro de resonancia magnética nuclear del 3-(2'- tiazolilazo)-2,6-diaminobenceno.



Desplazamientos (ppm)	Señal acoplamiento (cps)	Asignación
5,87	d, J = 2,5	1H, H ₂
6,27	d, J _{4,5} = 9 J _{1,5} = 2,5	1H, H ₅
7,28	d, J = 9	1H, H ₄
7,38	d, J = 5	1H, H _{4'}
7,70	d, J = 5	1H, H _{5'}

TABLA III.3

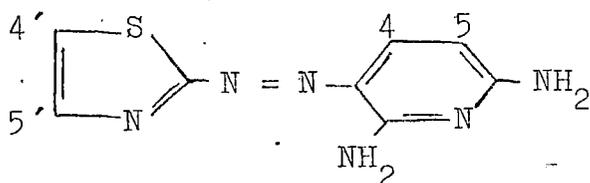
Picos mas característicos del espectro de resonancia magnética nuclear del 3-(2'- tiazolilazo)-2,6-diaminotolueno.



Desplazamientos (ppm)	Señal y acoplamiento (cps)	Asignación
1,92	s	3H, -CH ₃
6,30	d, J = 9	1H, H ₅
7,26	d, J = 9	1H, H ₄
7,39	d, J = 5	1H, H _{4'}
7,73	d, J = 5	1H, H _{5'}

TABLA III.4

Picos mas característicos del espectro de resonancia magnética nuclear del 3-(2'- tiazolilazo)-2,6-diaminopiridina.



Desplazamientos (ppm)	Señales y acoplamientos (cps)	Asignación
6,20	d, J = 9	1H, H ₅
7,42	d, J = 5	1H, H _{4'}
7,63	d, J = 9	1H, H ₄
7,78	d, J = 5	1H, H _{5'}

IV.- EQUILIBRIOS ACIDO-BASE DE
LOS REACTIVOS EN ESTUDIO.

Con objeto de poder interpretar las reacciones que tienen lugar entre el 3-(2'-tiazolilazo)-2,6-diaminobenceno, 3-(2'-tiazolilazo)-2,6-diaminotolueno y 3-(2'-tiazolilazo)-2,6-diaminopiridina y los iones metálicos, es imprescindible conocer previamente la naturaleza de las distintas especies que los mismos originan al modificarse la concentración de iones hidrógeno de sus disoluciones.

El estudio se ha llevado a cabo espectrofotométricamente, con los reactivos en medios acuosos y acuo-alcohólicos, y comprende la realización de espectros de absorción en la región visible, curvas de variación de absorbancias con el pH o con H_0 y determinación de las constantes de los equilibrios ácido-base que se producen.

IV. 1.- ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DE LOS EQUILIBRIOS ACIDO-BASE.

Cualitativamente se ha comprobado que tanto el 2,6-TADAB, como el 2,6-TADAT y el 2,6-TADAP, dan origen a cuatro especies coloreadas, cuando se modifica la acidez de sus disoluciones. Así, en general, puede decirse que a concentraciones en HClO_4 superiores a 7,5 M presentan coloración naranja, en el intervalo de concentraciones 2-3 M en el mismo ácido son rojas, a $\text{pH} \approx 3$, naranja pálido y naranja fuerte a $\text{pH} > 5$.

Como se observa, hay al menos dos especies de cada uno de estos reactivos, cuya existencia se sitúa en medios con elevada concentración en H^+ . En consecuencia, hemos comprobado, en primer lugar, la influencia que los ácidos minerales de uso común, ejercen en la estabilidad de las disoluciones de los reactivos en estudio. Para ello, se han preparado disoluciones 10^{-3} M de los mismos, que a su vez son 1 M en H_2SO_4 , HClO_4 ó HCl . A partir de ellas y a distintos tiempos (cero, 7 y 72 horas), se preparan otras más diluidas y se registran sus espectros.

Con disoluciones $2 \cdot 10^{-5}$ M de 2,6-TADAP y diferentes concentraciones finales de H_2SO_4 , se han obtenido los espectros agrupados en la Figura IV.1. A $\text{H}_0 = - 0,25$ se observa un máximo a 500 nm y a $\text{H}_0 = - 4,4$ otro a 420 nm, mientras que a $\text{H}_0 = - 2,3$ se tiene inicialmente un máximo a 485-490 nm que progresivamente se

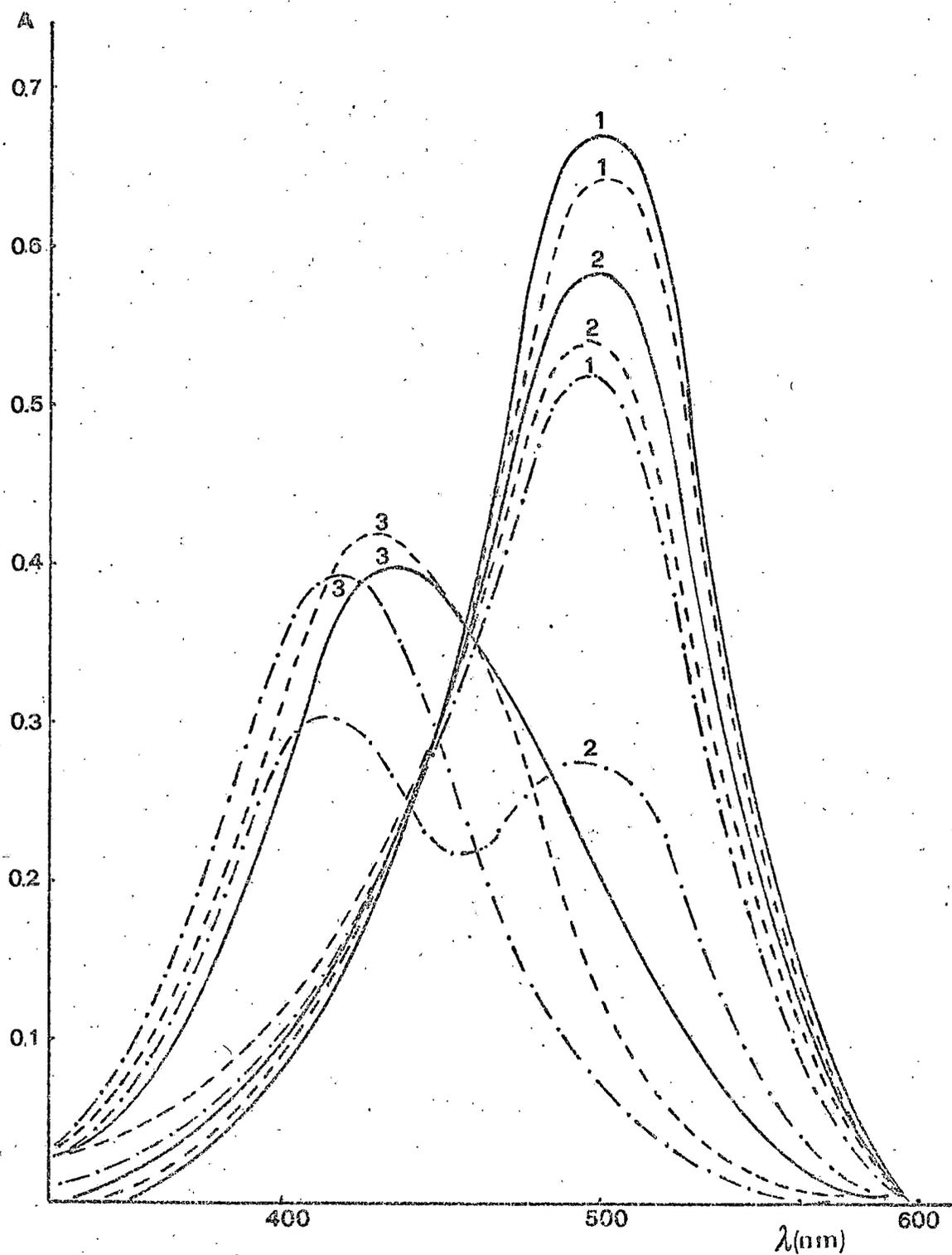


Fig. IV.1.- Espectros de absorción de disoluciones de 2,6-TADAP aciduladas con H_2SO_4 . 1.- $H_0 = 0,25$; 2.- $H_0 = 2,5$; 3.- $H_0 = 4,5$.

— Disoluciones recién preparadas.
 - - - " después de 7 horas de preparadas
 - . - . - " " " " " " " " " " " "

transforma en una ancha banda situada a 450-475 nm y en un nuevo máximo a 415 nm. En todos los casos, las absor-
bancias de las disoluciones, a las distintas longitudes de onda, disminuyen considerablemente con el tiempo.

Operando en iguales condiciones, pero sustituyendo el H_2SO_4 por $HClO_4$ ó HCl , y para valores de H_0 , - 0,25, - 2,3 y - 4,2, se observan máximos bien definidos a 500, 495 y 470 nm, respectivamente, que no sufren ninguna variación en los mismos períodos de tiempo antes considerados.

De acuerdo con lo anterior, es evidente que se debe desechar el uso del H_2SO_4 . Por otra parte, para iguales concentraciones de HCl y $HClO_4$, se obtienen mayores valores absolutos de H_0 con el último de estos ácidos y, como además, el anión ClO_4^- interfiere mucho menos que el Cl^- en las reacciones de complejación que se originan entre nuestros diamino-tiazolilazoderivados y los iones metálicos, el estudio que sigue se ha realizado usando $HClO_4$ para ajustar la acidez de las disoluciones. No obstante, hemos de reseñar, que si bien las disoluciones de 2,6-TADAB y 2,6-TADAT en $HClO_4$ 1 M, son estables durante meses, las de 2,6-TADAP solo lo son un máximo de diez días.

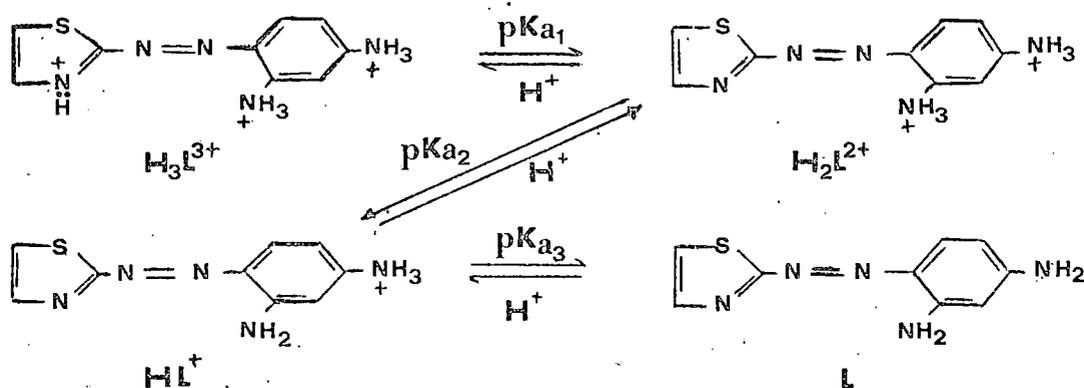
En las Figuras IV.2, IV.3 y IV.4, se representan algunos espectros de absorción de disoluciones acuosas $2 \cdot 10^{-5}$ M de 2,6-TADAB, 2,6-TADAT y 2,6-TADAP, res-

pectivamente, realizados a diferentes H_0 y pH. Las Figuras IV.5, IV.6 y IV.7, agrupan las curvas que muestran la variación de las absorbancias con la concentración de iones hidrógeno, a diferentes longitudes de onda, para disoluciones similares a las anteriores.

De las mencionadas Figuras se deduce, que la forma H_3L^{3+} de los reactivos se originan, en todos los casos, a $H_0 < -5$, es decir, en disoluciones con concentraciones en $HClO_4$ superiores a 9 M. La especie diprotonada (H_2L^{2+}) existe predominantemente en el intervalo de H_0 comprendido entre $-0,5$ y $-2,5$ (concentraciones 1,3 - $5,5$ M en $HClO_4$, aproximadamente). En medios menos ácidos, $pH = 2,5 - 3,0$, predomina la forma HL^+ y a $pH > 5$, es la especie neutra de los reactivos la que predomina.

De acuerdo con lo anterior podemos plantear los equilibrios ácido-base que tienen lugar en las disoluciones de los tres diamino-tiazolilazoderivados.

Así, particularizando al caso del 2,6-TADAB



En los que, de acuerdo con lo establecido por otros autores (1,52) para reactivos similares, el pK_{a_1} corresponde al equilibrio de protonación del átomo de nitrógeno del anillo del tiazol, mientras que los valores de pK_{a_2} y pK_{a_3} dan cuenta de la protonación de los grupos amino que ocupan las posiciones orto y para con relación al grupo azo, respectivamente.

Los valores de las longitudes de onda a que cada una de las especies en equilibrio presenta su máximo de absorción, así como las absorptividades molares que les corresponden, evaluadas a partir de los datos experimentales, se encuentran agrupados en las Tablas IV.1 y IV.2.

Con disoluciones de igual concentración que las anteriores, pero mantenidas al 20 % (v-v) en etanol, se han realizado los correspondientes espectros y curvas absorbancia-pH (Figura IV.8), a $pH > 0,5 - 1,0$, es decir, en la zona de existencia predominante de las especies HL^+ y L. De acuerdo con los valores agrupados en la Tabla IV.1, estas especies presentan máximos de absorción, prácticamente a las mismas longitudes de onda que en medio acuoso. Sin embargo, tal como se observa en la Tabla IV.2, las absorptividades molares son, en general, más altas en el medio acuo-alcohólico.

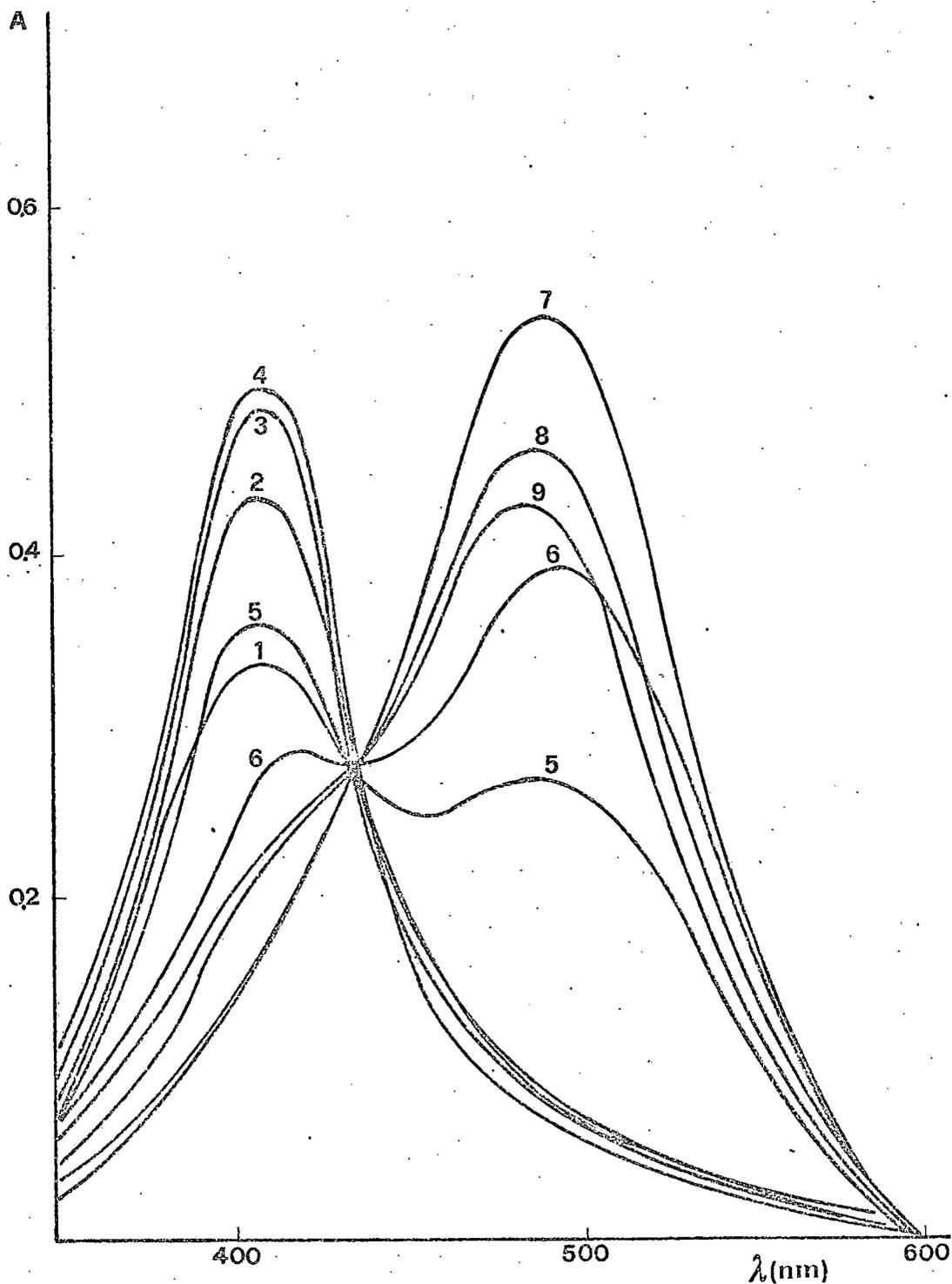


Fig. IV.2.- Espectros de absorción de disoluciones acuosas de 2,6-TADAB a diferentes concentraciones en iones hidrógeno (HClO_4). $C_L = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. 1.- $\text{H}_0 = - 5,0$; 2.- $\text{H}_0 = - 3,5$; 3.- $\text{H}_0 = - 2,5$; 4.- $\text{H}_0 = - 1,0$; 5.- $\text{H}_0 = - 0,5$; 6.- $\text{pH} = 1,0$; 7.- $\text{pH} = 2,0$; 8.- $\text{pH} = 3,5$; 9.- $\text{pH} = 5,5$.

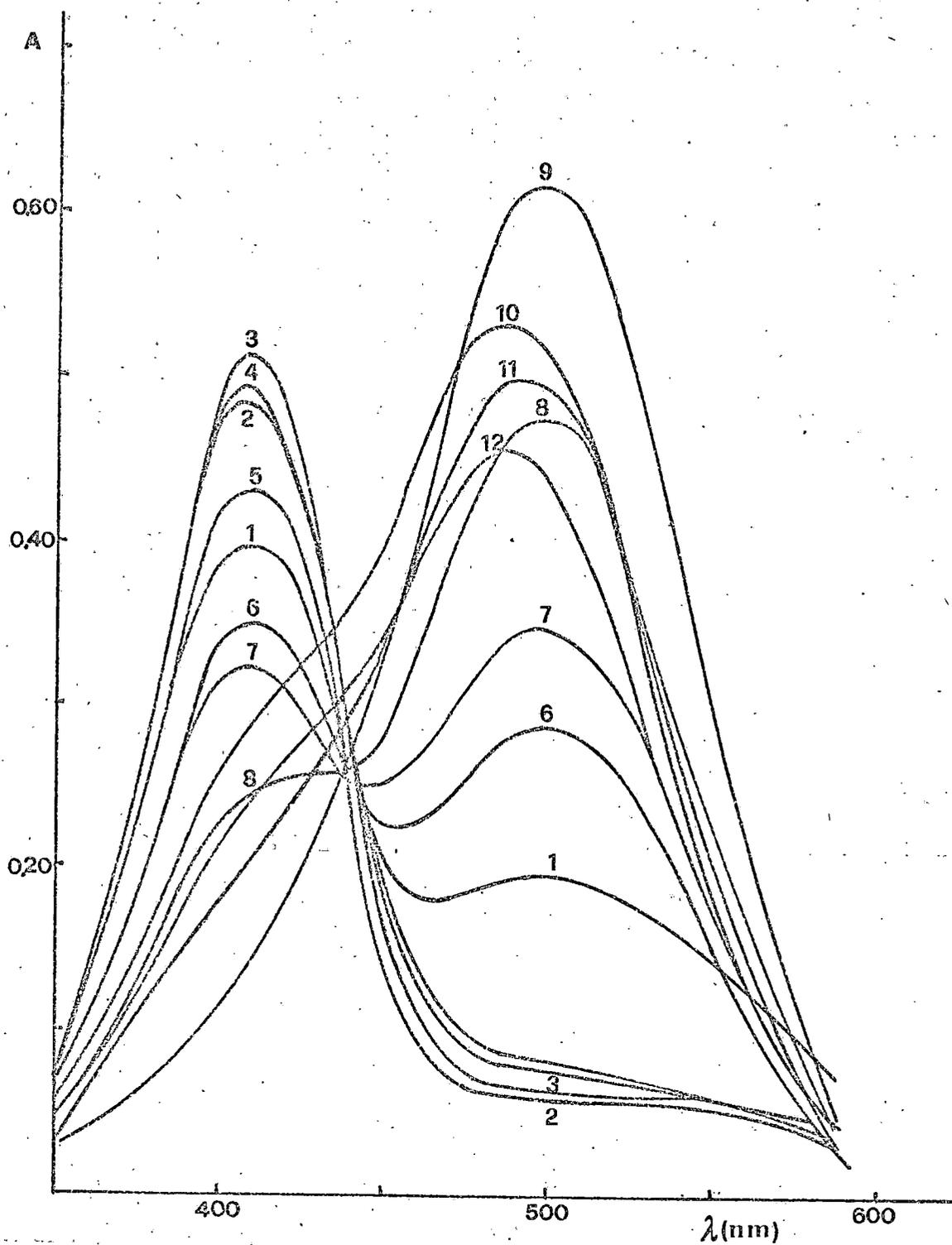


Fig. IV.3.- Espectros de absorción de disoluciones acuosas de 2,6-TADAT a diferentes concentraciones en iones hidrógeno (HClO_4). $C_L = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. 1.- $\text{H}_0 = - 5,0$; 2.- $\text{H}_0 = - 3,5$; 3.- $\text{H}_0 = - 2,5$; 4.- $\text{H}_0 = - 1,0$; 5.- $\text{H}_0 = - 0,5$; 6.- $\text{pH} = 0,5$; 7.- $\text{pH} = 1,0$; 8.- $\text{pH} = 1,5$; 9.- $\text{pH} = 3,0$; 10.- $\text{pH} = 4,0$; 11.- $\text{pH} = 5,5$; y 12.- $\text{pH} = 6,5$.

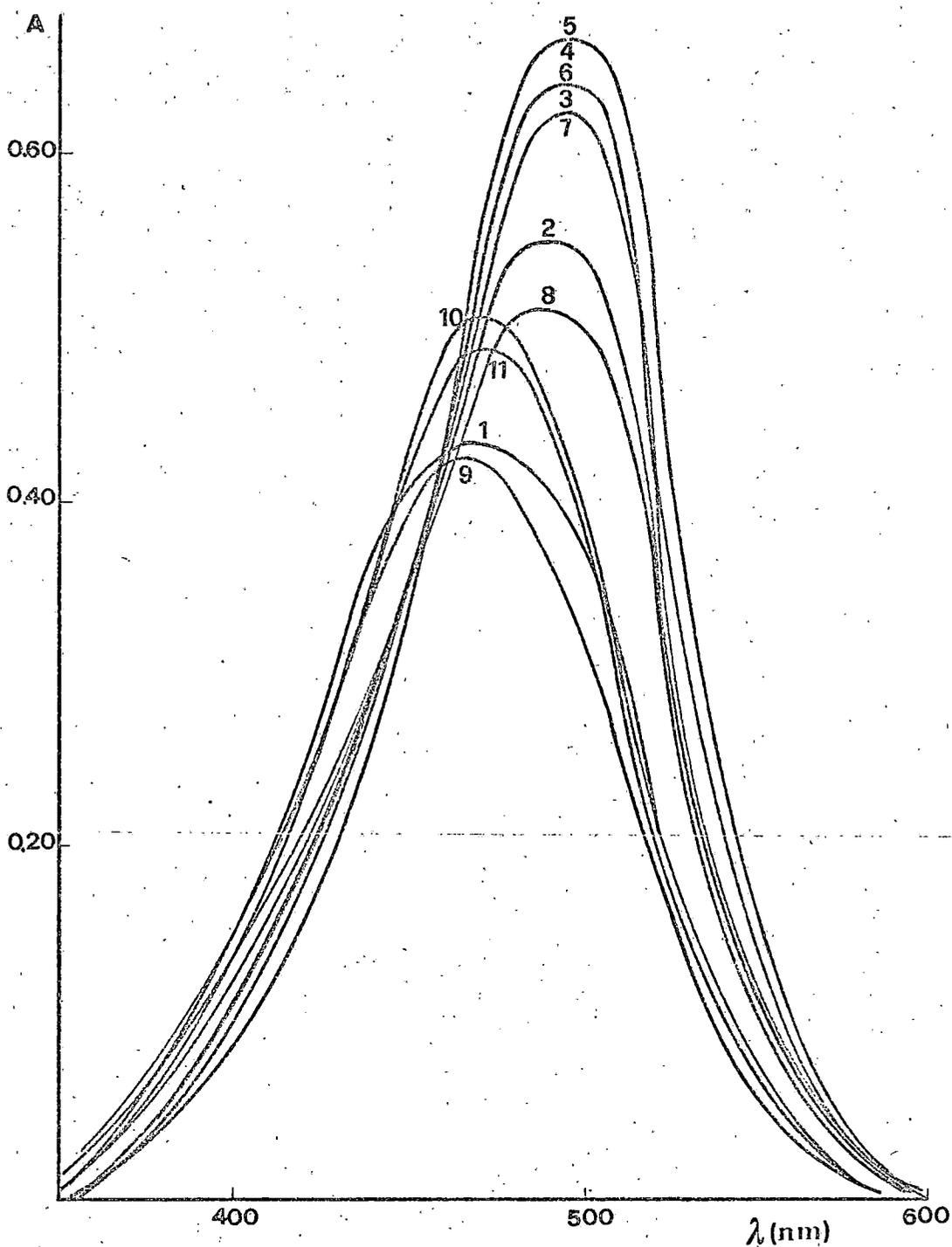


Fig. IV.4.- Espectros de absorción de disoluciones acuosas de 2,6-TADAP a diferentes concentraciones en iones hidrógeno (HClO_4). $C_L = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. 1.- $\text{H}_0 = -4,5$; 2.- $\text{H}_0 = -3,5$; 3.- $\text{H}_0 = -2,5$; 4.- $\text{H}_0 = -1,5$; 5.- $\text{H}_0 = -0,5$; 6.- $\text{pH} = 0,5$; 7.- $\text{pH} = 1,5$; 8.- $\text{pH} = 2,5$; 9.- $\text{pH} = 4,0$; 10.- $\text{pH} = 5,5$; y 11.- $\text{pH} = 6,5$.

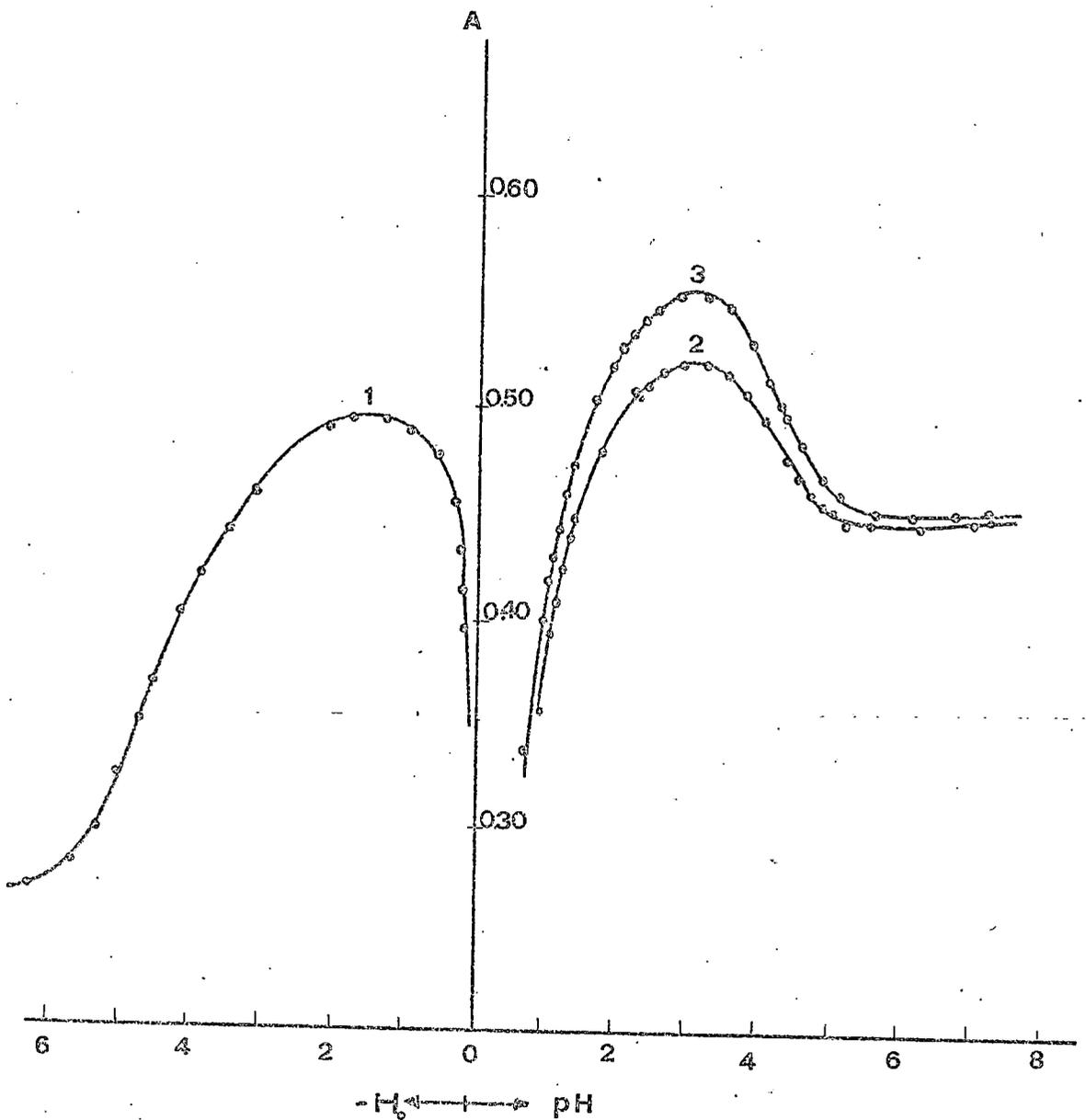


Fig. IV.5.- Curvas de variación de las absorbancias con la concentración en iones hidrógeno correspondientes a disoluciones acuosas de 2,6-TADAB. $C_L = 2 \cdot 10^{-5} M$. 1.- $\lambda = 405 \text{ nm}$; 2.- $\lambda = 480 \text{ nm}$; 3.- $\lambda = 490 \text{ nm}$.

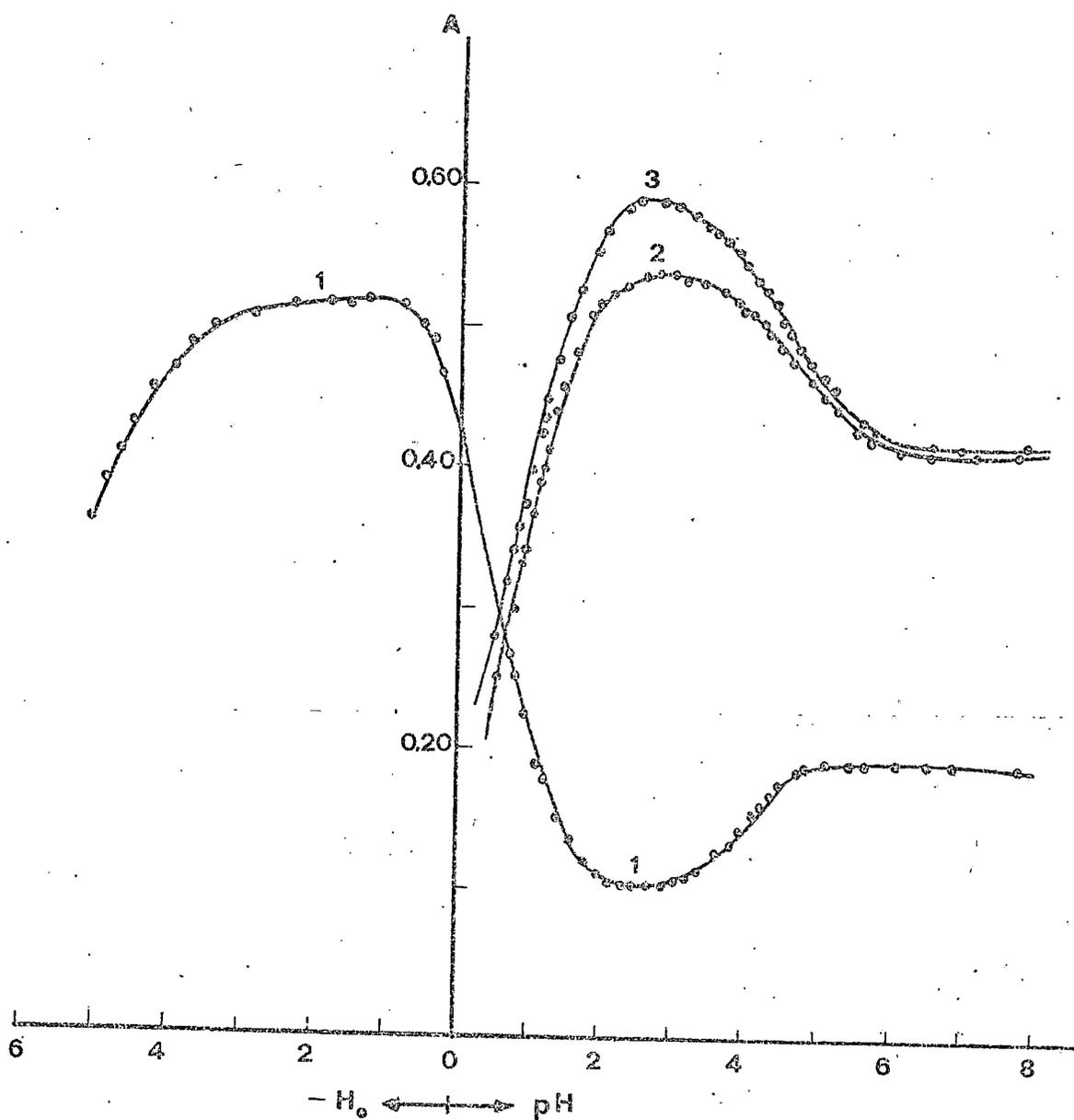


Fig. IV.6.- Curvas de variación de las absorbancias con la concentración en iones hidrógeno correspondientes a disoluciones acuosas de 2,6-TADAT. $C_I = 2 \cdot 10^{-5} M$. 1.- $\lambda = 405 \text{ nm}$; 2.- $\lambda = 485 \text{ nm}$; 3.- $\lambda = 500 \text{ nm}$.

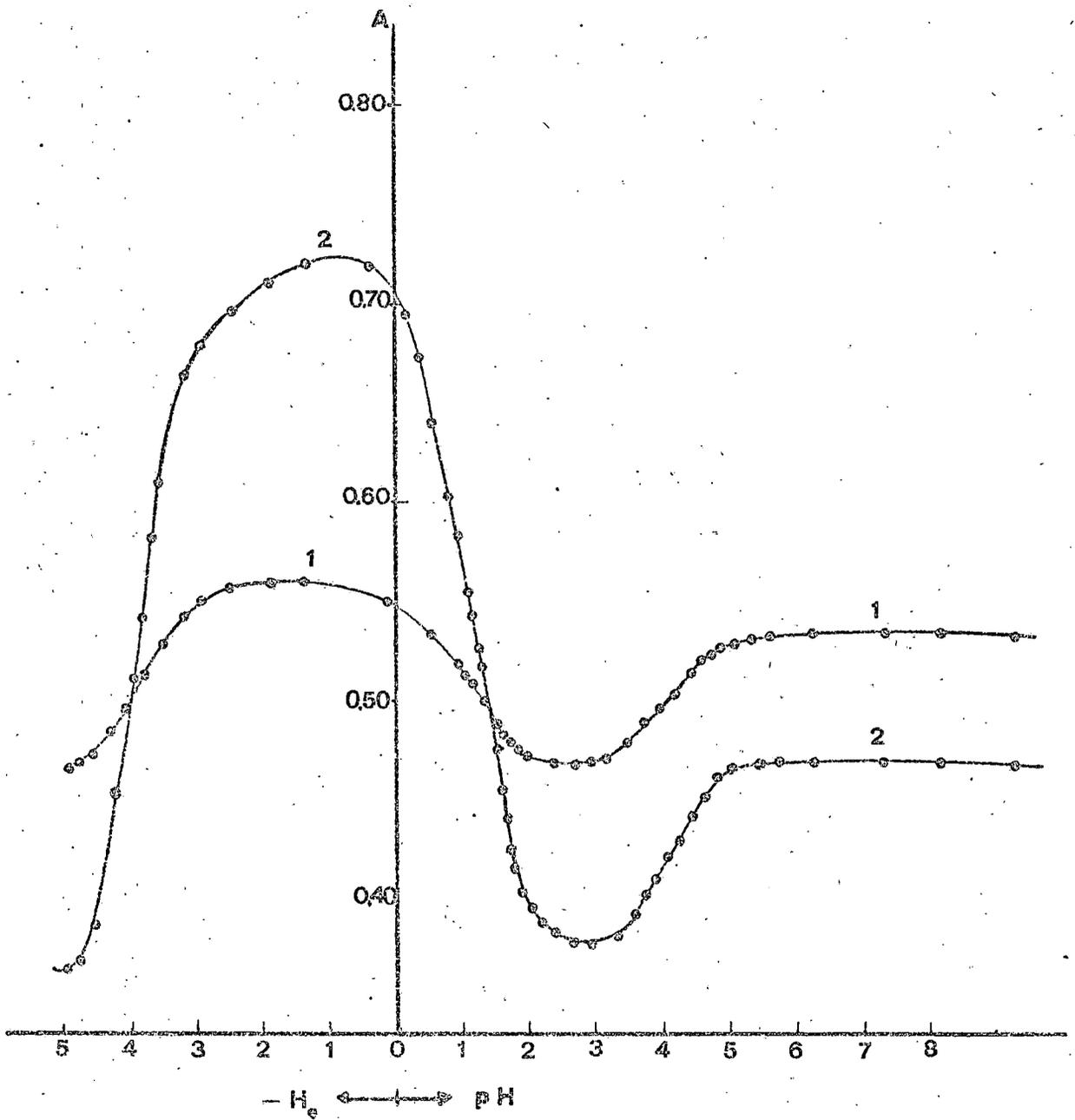


Fig. IV.7.- Curvas de variación de las absorbancias con la concentración en iones hidrógeno correspondientes a disoluciones acuosas de 2,6-TADAP. $C_L = 2 \cdot 10^{-5} M$. 1.- $\lambda = 475 \text{ nm}$; 2.- $\lambda = 500 \text{ nm}$.

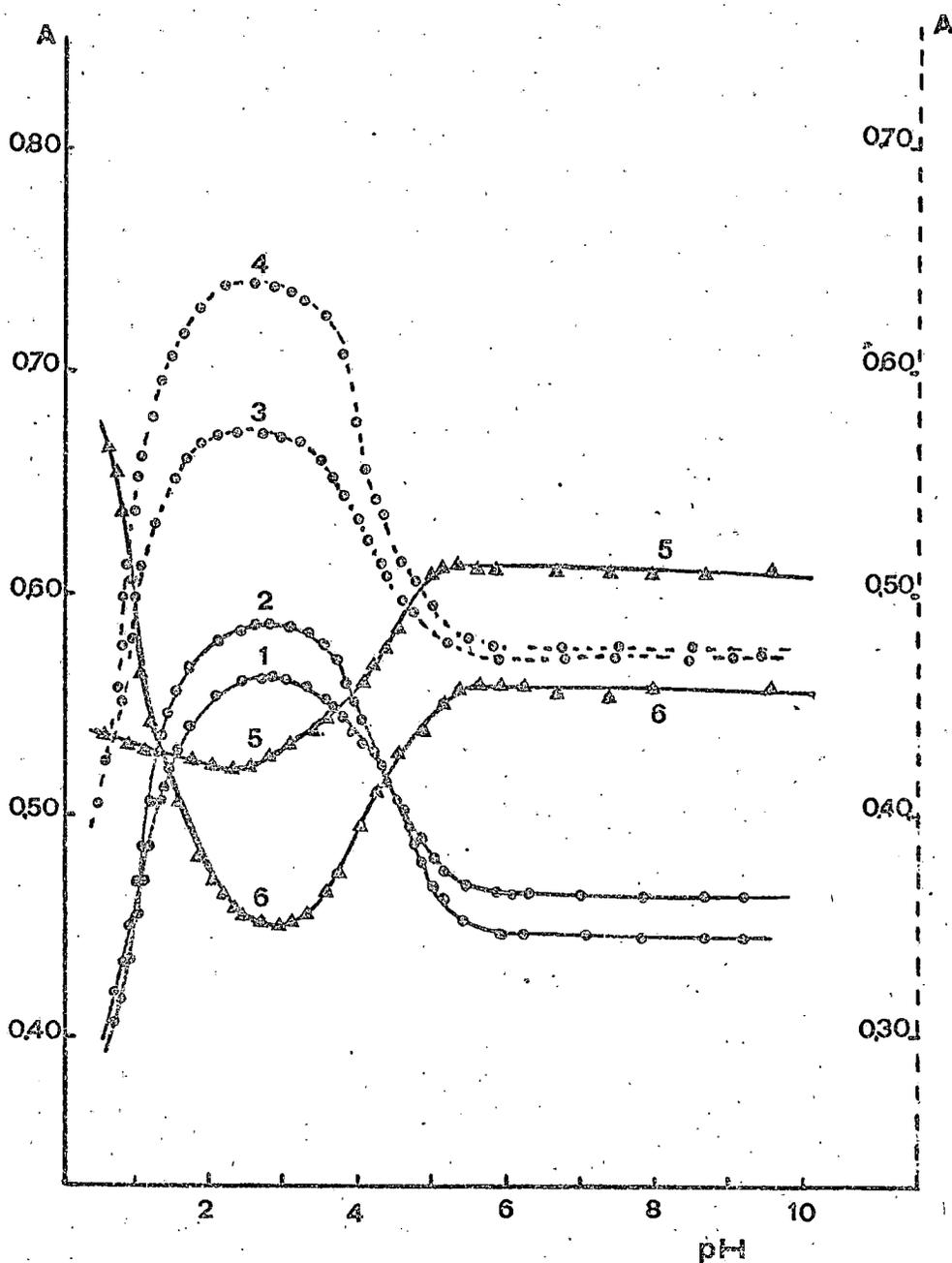


Fig. IV.8.- Curvas de variación de las absorbancias con la concentración en iones hidrógeno correspondientes a disoluciones al 20 % (v-v) en etanol de los diferentes tiazolilazo-derivados $C_L = 2 \cdot 10^{-5}$ M.

2,6-TADAB: 1.- $\lambda = 485$ nm; 2.- $\lambda = 500$ nm.

2,6-TADAT: 3.- $\lambda = 485$ nm; 4.- $\lambda = 500$ nm.

2,6-TADAP: 5.- $\lambda = 475$ nm; 6.- $\lambda = 500$ nm.

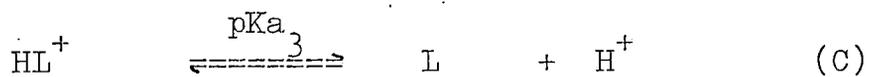
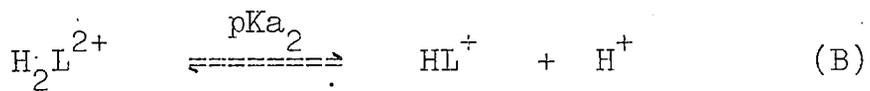
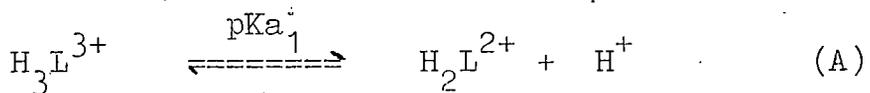
TABLA IV.1

Longitudes de onda de máxima absorción de cada una de las especies del 2,6-TADAB, 2,6-TADAT y 2,6-TADAP

Especies	2,6-TADAB		2,6-TADAT		2,6-TADAP	
	H ₂ O	20% EtOH	H ₂ O	20% EtOH	H ₂ O	20% EtOH
H ₃ L ³⁺	400		405		470	
H ₂ L ²⁺	405		410		495	
HL ⁺	490	495	500	500	465	470
L	480	480	485	480	475	475

IV. 2.- CONSTANTES DE LOS EQUILIBRIOS ACIDO-BASE.

Según lo que acabamos de exponer, para cualquiera de los reactivos en estudio, podemos representar los equilibrios ácido-base de la siguiente manera:



Como cada uno de estos equilibrios viene representado, en las respectivas curvas absorbancia-pH o absorbancia-H₀, por un trazo característico en que la pendiente es diferente de cero, el cálculo de los pKa puede realizarse para cada equilibrio sin tener en cuenta los demás.

Así, refiriéndonos al equilibrio (A) y omitiendo las cargas por comodidad, plantearemos las siguientes ecuaciones:

$$K_{a_1} = \frac{|\text{H}_2\text{L}| |\text{H}|}{|\text{H}_3\text{L}|}$$

$$C_L = |\text{H}_3\text{L}| + |\text{H}_2\text{L}|$$

$$A = \epsilon_{\text{H}_3\text{L}} |\text{H}_3\text{L}| + \epsilon_{\text{H}_2\text{L}} |\text{H}_2\text{L}|$$

en las que C_L representa la concentración total de reactivo en la disolución, y ϵ_{H_3L} y ϵ_{H_2L} , las absorptividades molares de las especies H_3L^{3+} y H_2L^{2+} , respectivamente.

Operando adecuadamente con las ecuaciones anteriores, se obtendrían (57,25) estas otras:

$$C_L/A = 1/\epsilon_{H_2L} + (A - C_L \epsilon_{H_3L})|H|/Ka_1 A \epsilon_{H_2L} \quad (IA)$$

$$C_L/A = 1/\epsilon_{H_3L} + (A - C_L \epsilon_{H_2L})Ka_1/A|H|\epsilon_{H_3L} \quad (IIA)$$

$$\log (A - C_L \epsilon_{H_3L})/(C_L \epsilon_{H_2L} - A) = pH + \log Ka_1 \quad (IIIA)$$

De igual forma, para el equilibrio (B) tendríamos:

$$C_L/A = 1/\epsilon_{HL} + (A - C_L \epsilon_{H_2L})|H|/Ka_2 A \epsilon_{HL} \quad (IB)$$

$$C_L/A = 1/\epsilon_{H_2L} + (A - C_L \epsilon_{HL})Ka_2/A|H|\epsilon_{H_2L} \quad (IIB)$$

$$\log (A - C_L \epsilon_{H_2L})/(C_L \epsilon_{HL} - A) = pH + \log Ka_2 \quad (IIIB)$$

Y para el equilibrio (C):

$$C_L/A = 1/\epsilon_L + (A - C_L \epsilon_{HL})|H|/Ka_3 A \quad (IC)$$

$$C_L/A = 1/\epsilon_{HL} + (A - C_L \epsilon_L)Ka_3/A|H|\epsilon_{HL} \quad (IIC)$$

$$\log (A - C_L \epsilon_{HL}) / (C_L \epsilon_{HL} - A) = \text{pH} + \log K_{a_3} \quad (\text{IIIC})$$

Volviendo a tomar como representativo el equilibrio (A), vemos que al utilizar las ecuaciones (IA) y (IIA), basta con representar en ordenadas los valores de C_L/A y en abscisas los de $(A - C_L \epsilon_{H_3L})|H|/A$ o $(A - C_L \epsilon_{H_2L})/|H|A$, para obtener rectas cuyas ordenadas en el origen son, respectivamente, $1/\epsilon_{H_2L}$ y $1/\epsilon_{H_3L}$, que conducen a los respectivos valores de las absorptividades molares, mientras que las pendientes, $1/K_{a_1} \epsilon_{H_2L}$ o K_{a_1}/ϵ_{H_3L} , permiten el cálculo de K_{a_1} .

En el caso de la ecuación (IIIA), la representación del término logarítmico frente al pH conduce, asimismo, a rectas cuyas ordenadas en el origen nos dan directamente el valor de $\log K_{a_1}$.

Lógicamente, para las ecuaciones correspondientes a los demás equilibrios pueden hacerse las mismas consideraciones.

En todos los casos, los valores de A y H se toman en los tramos de las curvas absorbancia-pH o absorbancia- H_0 , representativos del equilibrio en estudio. Cuando se trabaja en medios con elevada concentración en HClO_4 , los valores de pH se sustituyen por los de H_0 correspondientes (34), con lo cual $|H| = 10^{-H_0}$.

Los resultados obtenidos al aplicar estas ecuaciones a los tres equilibrios y a cada uno de los reactivos, se han agrupado en las Tablas IV.3 a IV.8. Se observa, que salvo pocas excepciones, la mayoría de las rectas

presentan elevados coeficientes de correlación.

Asimismo, existe una buena concordancia entre los valores de las absorptividades molares calculadas a partir de las ordenadas en el origen de dichas rectas, así como con las obtenidas experimentalmente y que se hallan en la Tabla IV.2.

En cuanto a los valores de pK_a , también se observa que los valores calculados por diferentes ecuaciones y longitudes de onda, presentan poca dispersión. Los valores medios de los mismos se han agrupado en la Tabla IV.9. Hemos de reseñar que los valores de pK_{a_2} y pK_{a_3} se han determinado en disoluciones con $\mu = 0,25$ M en $HClO_4 - NaClO_4$, mientras que para los valores de pK_{a_1} no es posible ajustar la fuerza iónica a un valor único para todas las disoluciones, al requerirse en las mismas, concentraciones en $HClO_4$ muy elevadas y diferentes.

TABLA IV.2

Valores experimentales de las absorptividades molares ($\cdot 10^{+4} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) de cada una de las especies del 2,6-TADAB, 2,6-TADAT y 2,6-TADAP, a las longitudes de onda de máxima absorción.

Especies	2,6-TADAB		2,6-TADAT		2,6-TADAP	
	H ₂ O	20% EtOH	H ₂ O	20% EtOH	H ₂ O	20% EtOH
H ₂ L ⁺	2,47		2,58		3,59	
HL ⁺	2,80	2,85	2,92	3,22	2,28	2,62
L	2,25	2,25	2,10	2,32	2,68	3,15

TABLA IV.3

Determinación de absortividades molares y pKa en disoluciones acuosas de 2,6-TADAB

$C_L = 2 \cdot 10^{-5} M$; $\mu = 0,25$ ($HClO_4 - NaClO_4$) para los equilibrios (B) y (C)

E_C	λ (nm)	Recta obtenida ($Y = m + nx$)			$\epsilon \cdot 10^{-4}$ l/mol.cm	pKa
		m	n	$C_{\text{correl.}}$		
IA	405	$4,30 \cdot 10^{-5}$	$1,22 \cdot 10^{-5}$	0,981	<u>H_2L^{2+}</u>	<u>pKa₁</u>
					2,32	-4,55
IIA	405	$0,94 \cdot 10^{-5}$	$2,58 \cdot 10^{-5}$	0,939	<u>H_3L^{3+}</u>	-4,54
IIIA	405	4,46	1,04	0,978	--	-4,46
IB	480	$3,79 \cdot 10^{-5}$	$2,72 \cdot 10^{-4}$	0,997	<u>HL⁺</u>	<u>pKa₂</u>
					2,64	0,85
	490	$3,59 \cdot 10^{-5}$	$2,69 \cdot 10^{-4}$	0,919	2,78	0,87
IIB	480	$9,44 \cdot 10^{-5}$	$1,33 \cdot 10^{-5}$	0,945	<u>H_2L^{2+}</u>	0,86
					1,05	0,86
	490	$8,34 \cdot 10^{-5}$	$1,02 \cdot 10^{-5}$	0,948	1,20	0,96
IIIB	480	0,85	0,99	0,997	--	0,85
					0,88	0,88
	490	0,88	1,00	0,943	--	0,88
IC	480	$0,86 \cdot 10^{-5}$	4,50	0,997	<u>L</u>	<u>pKa₃</u>
					2,25	4,28
	490	$0,82 \cdot 10^{-5}$	4,45	0,956	2,25	4,27
IIC	480	$3,71 \cdot 10^{-5}$	$2,28 \cdot 10^{-9}$	0,998	<u>HL⁺</u>	4,23
					2,68	4,23
	490	$3,63 \cdot 10^{-5}$	$1,81 \cdot 10^{-9}$	0,981	2,75	4,30
IIIC	480	4,22	0,96	0,989	--	4,22
					4,32	4,32
	490	4,32	0,97	0,972	--	4,32

TABLA IV.4

Determinación de absorptividades molares y pKa en disoluciones al 20 % (v-v) en etanol de 2,6-TADAB

$C_L = 2 \cdot 10^{-5} M$; $\mu = 0,25$ ($HClO_4-NaClO_4$) para los equilibrios (B) y (C)

E_C	$\lambda(nm)$	Recta obtenida ($Y = m + nx$)			$\epsilon \cdot 10^{-4}$ l/mol.cm	pKa
		m	n	$C_{correl.}$		
IB	485	$3,48 \cdot 10^{-5}$	$2,16 \cdot 10^{-4}$	0,997	<u>HL⁺</u> 2,87	<u>pKa₂</u> 0,79
	500	$3,32 \cdot 10^{-5}$	$2,04 \cdot 10^{-4}$	0,922	3,00	0,78
IIB	485	$7,58 \cdot 10^{-5}$	$1,37 \cdot 10^{-5}$	0,887	<u>H₂L²⁺</u> 1,32	0,74
	500	$7,09 \cdot 10^{-5}$	$1,14 \cdot 10^{-5}$	0,970	1,41	0,79
IIIB	485	0,76	1,03	0,999	--	0,76
	500	0,81	1,02	0,995	--	0,81
IC	485	$4,29 \cdot 10^{-5}$	$1,03 \cdot 10^{-4}$	0,992	<u>L</u> 2,33	<u>pKa₃</u> 4,38
	500	$4,51 \cdot 10^{-5}$	$1,06 \cdot 10^{-4}$	0,999	2,22	4,38
IIC	485	$3,53 \cdot 10^{-5}$	$1,55 \cdot 10^{-9}$	0,995	<u>HL⁺</u> 2,80	4,37
	500	$3,38 \cdot 10^{-5}$	$1,31 \cdot 10^{-9}$	0,990	2,96	4,41
IIIC	485	4,36	0,99	0,996	--	4,36
	500	4,41	0,97	0,988	--	4,40

TABLA IV.5

Determinación de absorptividades molares y pKa en disoluciones acuosas de 2,6-TADAT

$C_L = 2 \cdot 10^{-5} M$; $\mu = 0,25 (HClO_4 - NaClO_4)$ para los equilibrios (B) y (C)

E_C	$\lambda(nm)$	Recta obtenida ($Y = m + nx$)			$\epsilon \cdot 10^{-4} \text{ l/mol.cm}$	pKa
		m	n	$C_{\text{correl.}}$		
IA	405	$3,83 \cdot 10^{-5}$	$1,56 \cdot 10^{-9}$	0,968	H_2L^{2+}	pKa ₁
					2,61	-4,40
IIA	405	$5,84 \cdot 10^{-5}$	$1,67 \cdot 10^{-9}$	0,973	H_3L^{3+}	-4,45
					1,72	-4,44
IIIA	405	4,44	0,99	0,995	--	-4,44
IB	485	$3,72 \cdot 10^{-5}$	$0,042 \cdot 10^{-2}$	0,999	HL^+	pKa ₂
					2,68	1,05
IIB	500	$3,38 \cdot 10^{-5}$	$0,039 \cdot 10^{-2}$	0,996	2,96	1,06
					H_2L^{2+}	
IIB	485	$8,71 \cdot 10^{-5}$	$0,78 \cdot 10^{-5}$	0,997	1,15	1,05
					1,24	1,06
IIIB	500	$8,04 \cdot 10^{-5}$	$0,71 \cdot 10^{-5}$	0,999	--	1,04
					--	1,11
IIC	485	1,04	0,99	0,998	L	pKa ₃
					1,10	1,04
IIC	500	$4,62 \cdot 10^{-5}$	1,70	0,992	2,16	4,43
					HL^+	
IIIC	500	$4,79 \cdot 10^{-5}$	1,45	0,990	2,10	4,48
					2,70	4,48
IIIC	485	$3,70 \cdot 10^{-5}$	$0,12 \cdot 10^{-8}$	0,987	2,90	4,43
					--	4,53
IIIC	500	$3,42 \cdot 10^{-5}$	$0,13 \cdot 10^{-8}$	0,994	--	4,44
					4,54	0,94
IIIC	485	4,54	0,94	0,979	--	4,53
IIIC	500	4,44	1,01	0,988	--	4,44

TABLA IV.6

Determinación de absorptividades molares y pKa en disoluciones al 20 % (v-v) en etanol de 2,6-TADAT

$C_L = 2 \cdot 10^{-5} M$; $\mu = 0,25 (HClO_4 - NaClO_4)$ para los equilibrios (B) y (C)

E_C	$\lambda(nm)$	Recta obtenida ($Y = m + nx$)			$\epsilon \cdot 10^{-4} \text{ l/mol.cm}$	pKa
		m	n	$C_{\text{correl.}}$		
IB	485	$3,53 \cdot 10^{-5}$	$0,13 \cdot 10^{-2}$	0,911	<u>HL⁺</u> 2,83	<u>pKa₂</u> 0,58
	500	$3,09 \cdot 10^{-5}$	$0,14 \cdot 10^{-2}$	0,991	3,26	0,65
IIB	485	$5,05 \cdot 10^{-5}$	$1,07 \cdot 10^{-5}$	0,857	<u>H₂L²⁺</u> 1,98	0,66
	500	$5,79 \cdot 10^{-5}$	$1,45 \cdot 10^{-5}$	0,975	1,72	0,60
IIIB	485	0,65	0,98	0,989	--	0,65
	500	0,60	0,99	0,989	--	0,60
IC	485	$4,16 \cdot 10^{-5}$	4,55	0,992	<u>L</u> 2,40	<u>pKa₃</u> 4,11
	500	$4,23 \cdot 10^{-5}$	5,54	0,923	2,36	4,11
IIC	485	$3,52 \cdot 10^{-5}$	$0,24 \cdot 10^{-8}$	0,984	<u>HL⁺</u> 2,84	4,16
	500	$3,10 \cdot 10^{-5}$	$0,25 \cdot 10^{-8}$	0,889	3,22	4,09
IIIC	485	4,09	1,10	0,996	--	4,09
	500	4,10	0,95	0,984	--	4,10

TABLA IV.7

Determinación de absortividades molares y pKa en disoluciones acuosas de 2,6-TADAP.

$C_L = 2 \cdot 10^{-5} M$; $\mu = 0,25$ ($HClO_4 - NaClO_4$) para los equilibrios (B) y (C)

E_C	λ (nm)	Recta obtenida ($Y = m + nx$)			$\epsilon \cdot 10^{-4}$ l/mol.cm	pKa
		m	n	$C_{\text{correl.}}$		
IA	475	$3,53 \cdot 10^{-5}$	$6,60 \cdot 10^{-8}$	0,998	<u>H_2L^{2+}</u> 2,83	<u>pKa₁</u> -3,73
	500	$2,64 \cdot 10^{-5}$	$5,26 \cdot 10^{-9}$	0,995	3,78	-3,70
IIA	475	$4,20 \cdot 10^{-5}$	$1,99 \cdot 10^{-4}$	0,949	<u>H_3L^{3+}</u> 2,38	-3,68
	500	$5,43 \cdot 10^{-5}$	$3,15 \cdot 10^{-4}$	0,999	1,84	-3,76
IIIA	475	3,73	1,01	0,998	--	-3,73
	500	3,77	0,94	0,974	--	-3,77
IB	500	$5,34 \cdot 10^{-5}$	$8,00 \cdot 10^{-4}$	0,996	<u>HL⁺</u> 1,86	<u>pKa₂</u> 1,17
	500	$2,83 \cdot 10^{-5}$	$2,10 \cdot 10^{-6}$	0,994	<u>H_2L^{2+}</u> 3,54	1,13
IIIB	500	1,18	0,97	0,988	--	1,18
IC	475	$3,70 \cdot 10^{-5}$	0,69	0,991	<u>L</u> 2,70	<u>pKa₃</u> 4,21
	500	$4,18 \cdot 10^{-5}$	0,59	0,995	2,39	4,21
IIC	475	$4,28 \cdot 10^{-5}$	$2,70 \cdot 10^{-8}$	0,936	<u>HL⁺</u> 2,34	4,19
	500	$5,45 \cdot 10^{-5}$	$4,40 \cdot 10^{-8}$	0,991	1,84	4,13
IIIC	475	4,17	0,98	0,988	--	4,17
	500	4,22	0,94	0,989	--	4,22

TABLA IV.8

Determinación de absorptividades molares y pKa en disoluciones al 20 % (v-v) en etanol de 2,6-TADAP

$C_L = 2 \cdot 10^{-5} M$; $\mu = 0,25$ ($HClO_4 - NaClO_4$) para los equilibrios (B) y (C)

E_C	λ (nm)	Recta obtenida ($Y = m + nx$)			$\epsilon \cdot 10^{-4}$ l/mol.cm	pKa
		m	n	$C_{\text{correl.}}$		
IB	500	$4,35 \cdot 10^{-5}$	$5,50 \cdot 10^{-4}$	0,977	<u>HL⁺</u>	<u>pKa₂</u>
					2,29	1,11
IIB	500	$2,72 \cdot 10^{-5}$	$2,12 \cdot 10^{-4}$	0,994	<u>H₂L²⁺</u>	1,11
IIIB	500	1,20	0,99	0,968	--	1,20
IC	475 500	$3,34 \cdot 10^{-5}$ $3,63 \cdot 10^{-5}$	0,44 0,51	0,864 0,930	<u>L</u>	<u>pKa₃</u>
					2,99 2,76	4,12 4,15
IIC	475 500	$3,79 \cdot 10^{-5}$ $4,47 \cdot 10^{-5}$	$2,80 \cdot 10^{-8}$ $3,10 \cdot 10^{-8}$	0,995 0,937	<u>HL⁺</u>	
					2,64 2,24	4,13 4,16
IIIC	475 500	4,12 4,10	0,93 0,98	0,830 0,979	--	4,12 4,10
					--	

TABLA IV.9

Valores medios de pKa de los reactivos 2,6-TADAB, 2,6-TADAT y 2,6-TADAP.

Reactivo	Medio acuoso			Medio 20% etanol-agua	
	pKa ₁	pKa ₂ [*]	pKa ₃ [*]	pKa ₂ [*]	pKa ₃ [*]
2,6-TADAB	-4,52	0,88	4,27	0,79	4,38
2,6-TADAT	-4,43	1,06	4,46	0,62	4,11
2,6-TADAP	-3,72	1,16	4,19	1,14	4,13

* Disoluciones con $\mu = 0,25$ (HClO₄-NaClO₄).

V.- REACCIONABILIDAD CON LOS IONES METALICOS.

Después de conocer el comportamiento ácido-base de los reactivos 2,6-TADAB, 2,6-TADAT y 2,6-TADAP, hemos procedido a ensayar la reaccionabilidad de los mismos frente a diversos iones metálicos y a distintos pH, con objeto de establecer sus posibles aplicaciones en Análisis Cualitativo y Cuantitativo.

Para verificar las distintas reacciones a que dan lugar estos tiazolilazo-diaminoderivados, se han escogido cuatro valores de pH. Estos son, $\text{pH} \approx 1$ conseguido por la adición de la cantidad adecuada de HCl o HNO_3 ; $\text{pH} \approx 5$ que se mantiene con el empleo de una disolución reguladora de ácido acético y acetato sódico; y pH francamente alcalinos (9,13), obtenidas con el empleo de disoluciones de NH_3 y de NaOH.

El procedimiento seguido se detalla en la Parte Experimental. Fundamentalmente consiste en colocar en tubos de ensayo y por el orden que se indica: catión o anión a investigar, reguladora de pH y reactivo, de tal forma que este último se encuentre en ligero exceso con relación al ion metálico.

De esta forma se ha comprobado la reaccionabilidad de los ligandos en estudio, frente a más de cincuenta iones. Los resultados obtenidos aparecen agrupados en las Tablas V.1 a V.3, y se comentan a continuación haciendo uso de los espectros de absorción en la región visible de los productos de reacción.

V. 1.- REACCIONABILIDAD DEL 2,6-TADAB.

Como se observa en la Tabla V.1, el 3-(2-tiazolilazo)-2,6-diaminotolueno solo produce reacciones coloreadas con los iones Pd(II), Co(II) y Cu(II). Entre ellos destacan, por su elevada sensibilidad, las originadas con Pd(II) y Co(II) en medios muy ácidos. Hay que reseñar que la reacción del cobalto sólo tiene lugar si la disolución se mantiene durante cierto tiempo a $\text{pH} > 11$ y luego se acidula. Esto hace pensar que para que ocurra es necesaria la oxidación previa del Co(II) a Co(III), en este caso, por el oxígeno atmosférico.

En las Figuras V.1 a V.3 se encuentran algunos espectros de absorción de disoluciones $2 \cdot 10^{-5} \text{M}$ de 2,6-TADAB y $2 \cdot 10^{-5} \text{M}$ de Pd(II), $2 \cdot 10^{-5} \text{M}$ de Co(II) y 10^{-4}M de Cu(II), respectivamente.

Reacción con Pd(II).- El 2,6-TADAB origina con Pd(II) un complejo de color azul añil, en medios muy ácidos, que presenta su máxima absorción a 585 nm, y que contrasta marcadamente con el color del reactivo, que casi no absorbe a esa longitud de onda. En principio, parece que la máxima absorptividad molar del citado complejo se tendrá en disoluciones con concentraciones 1-2 M en HClO_4 .

El Pd(II) también reacciona con el 2,6-TADAB en la región de $\text{pH} > 0$, pero se originan productos poco solubles y las reacciones son menos sensibles.

Reacción con Co(II).- Cuando el 2,6-TADAB y el Co(II) se mezclan a $\text{pH} > 11$ y se espera entre 30 y 60 minutos, no se origina, aparentemente, ninguna reacción, pero al ir disminuyendo el pH de tales disoluciones comienza a observarse una coloración azul violeta que aumenta en intensidad al hacerlo la concentración en iones hidrógeno. Así, los espectros representados en la Figura V.2, muestran que el complejo presenta su máxima absorptividad molar a $H_0 = -0,5$ y a una longitud de onda de 575 nm.

Reacción con Cu(II).- Este catión reacciona con el 2,6-TADAB en un pequeño intervalo de pH. Así, según muestran los espectros de la Figura V.2, el complejo violeta que se forma presenta una absorción máxima a 535 nm para $\text{pH} = 3,5$, mientras que a $\text{pH} = 2,5$ práctica-

TABLA V.1

Reaccionabilidad del 2,6-TADAB con los iones metálicos

Ion	pH \approx 1		pH \approx 5		pH \approx 9-13	
	Coloración	ppm	Coloración	ppm	Coloración	ppm
Reactivo	Rojo	-	Naranja	-	Naranja	-
Pd(II)	Azul añil	1	Violeta	5	Fresa	5
Cu(II)	---	-	Violeta	5	---	-
Co(II)	Violeta-azulado	1	Violeta	5	---	-

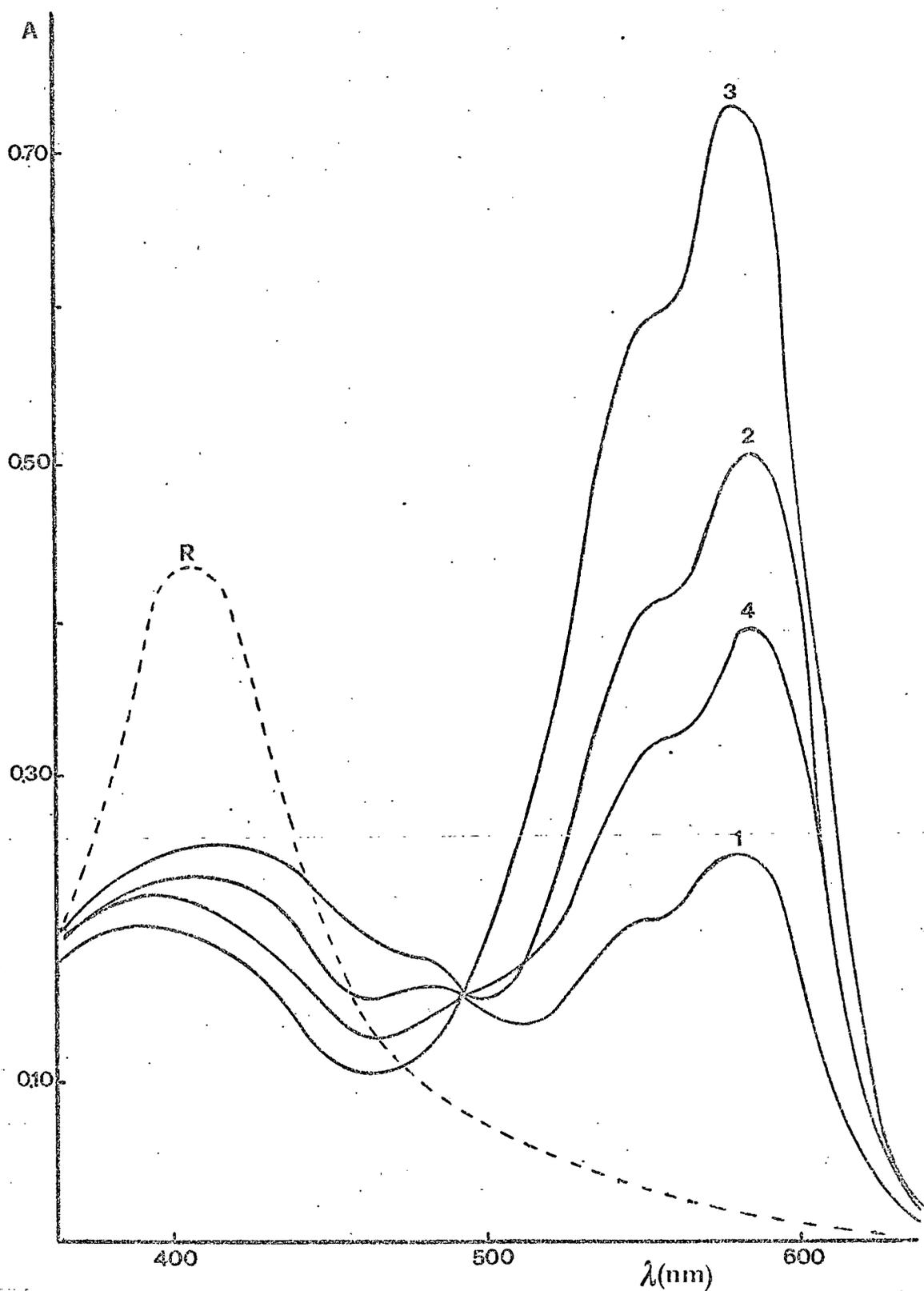


Fig. V.1.- Espectros de absorción, en función de la concentración de iones hidrógeno, de disoluciones de Pd(II) y 2,6-TADAB. $C_{Pd} = 2 \cdot 10^{-5} M$, $C_L = 2 \cdot 10^{-5} M$. 1.- $H_o = -5,0$; 2.- $H_o = -3,0$; 3.- $H_o = -0,5$; 4.- $pH = 1,5$; R = reactivo a $H_o = -0,5$.

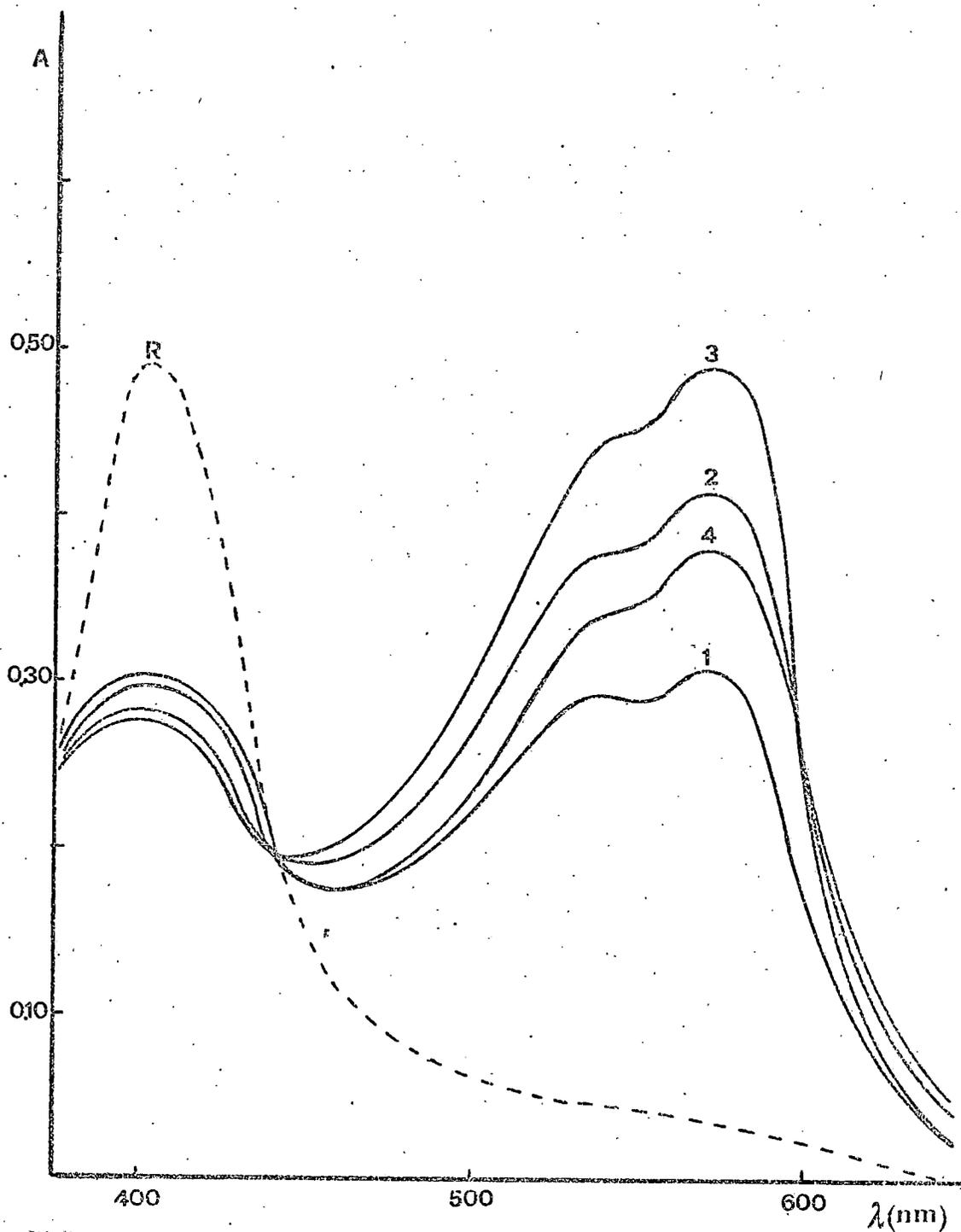


Fig. V.2.- Espectros de absorción en función de la concentración de iones hidrógeno, de disoluciones de cobalto y 2,6-TADAB. $C_{Co} = 2 \cdot 10^{-5} M$, $C_L = 2 \cdot 10^{-5} M$. 1.- $H_o = -3,5$; 2.- $H_o = -2,5$; 3.- $H_o = -0,5$; 4.- $pH = 1,5$; R = reactivo a $H_o = -0,5$.

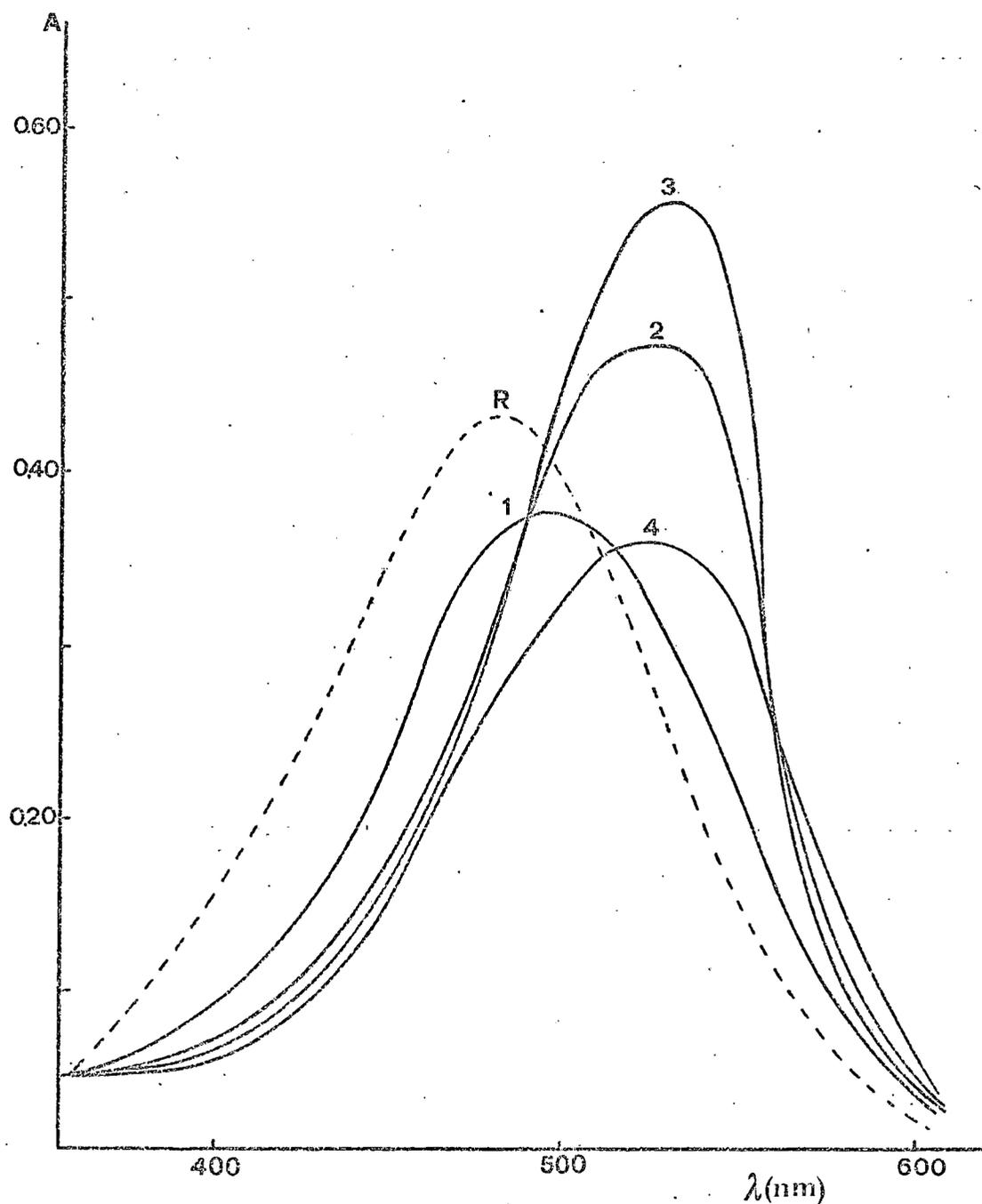


Fig. V.3.- Espectros de absorción en función de la concentración de iones hidrógeno, de disoluciones de Cu(II) y 2,6-TADAB. $C_{Cu} = 1 \cdot 10^{-4} M$, $C_L = 2 \cdot 10^{-5} M$. 1.- pH = 2,5; 2.- pH = 3,5; 3.- pH = 4,0; 4.- pH = 5,5; R = reactivo a $H_0 = 5,0$.

mente se confunde con el reactivo y a pH = 5,5 ya ha disminuido considerablemente su absorptividad molar y se observa, además, la aparición de un precipitado.

V. 2.- REACCIONABILIDAD DEL 2,6-TADAT.

El 3-(2-tiazolilazo)-2,6-diaminotolueno presenta, frente a los iones metálicos, un comportamiento similar al 2,6-TADAB. Tal como se observa en la Tabla V.2, reacciona con los mismos cationes, da coloraciones muy parecidas y las sensibilidades de los ensayos también son, prácticamente, coincidentes.

Los espectros agrupados en las Figuras V.4 a V.6, se han realizado en las mismas condiciones experimentales señaladas en el anterior apartado. En ellos se observa que los máximos de los complejos de Pd(II), Co(II) y Cu(II) con 2,6-TADAT se presentan a 590, 585 y 550 nm, respectivamente, y que dichas especies se originan preferentemente a concentraciones de iones hidrógeno similares a las indicadas al comentar la reaccionabilidad del 2,6-TADAB.

Sin embargo, es de destacar que en todos los casos, los complejos originados por el 2,6-TADAT presentan mayores absorptividades molares que los correspondientes al 2,6-TADAB. Asimismo, se observa que para los complejos de Pd(II) y Co(II), realizados en ambos casos

TABLA V.2

Reaccionabilidad del 2,6-TADAT con los iones metálicos

Ion	pH \approx 1		pH \approx 5		pH \approx 9-13	
	Coloración	ppm	Coloración	ppm	Coloración	ppm
Reactivo	Rojo	-	Naranja	-	Naranja	-
Pd(II)	Azul añil	1	Violeta	5	Violeta pálido	5
Cu(II)	---	-	Violeta	5	---	-
Co(II)	Violeta-azulado	1	Rojo-violeta	10	---	-

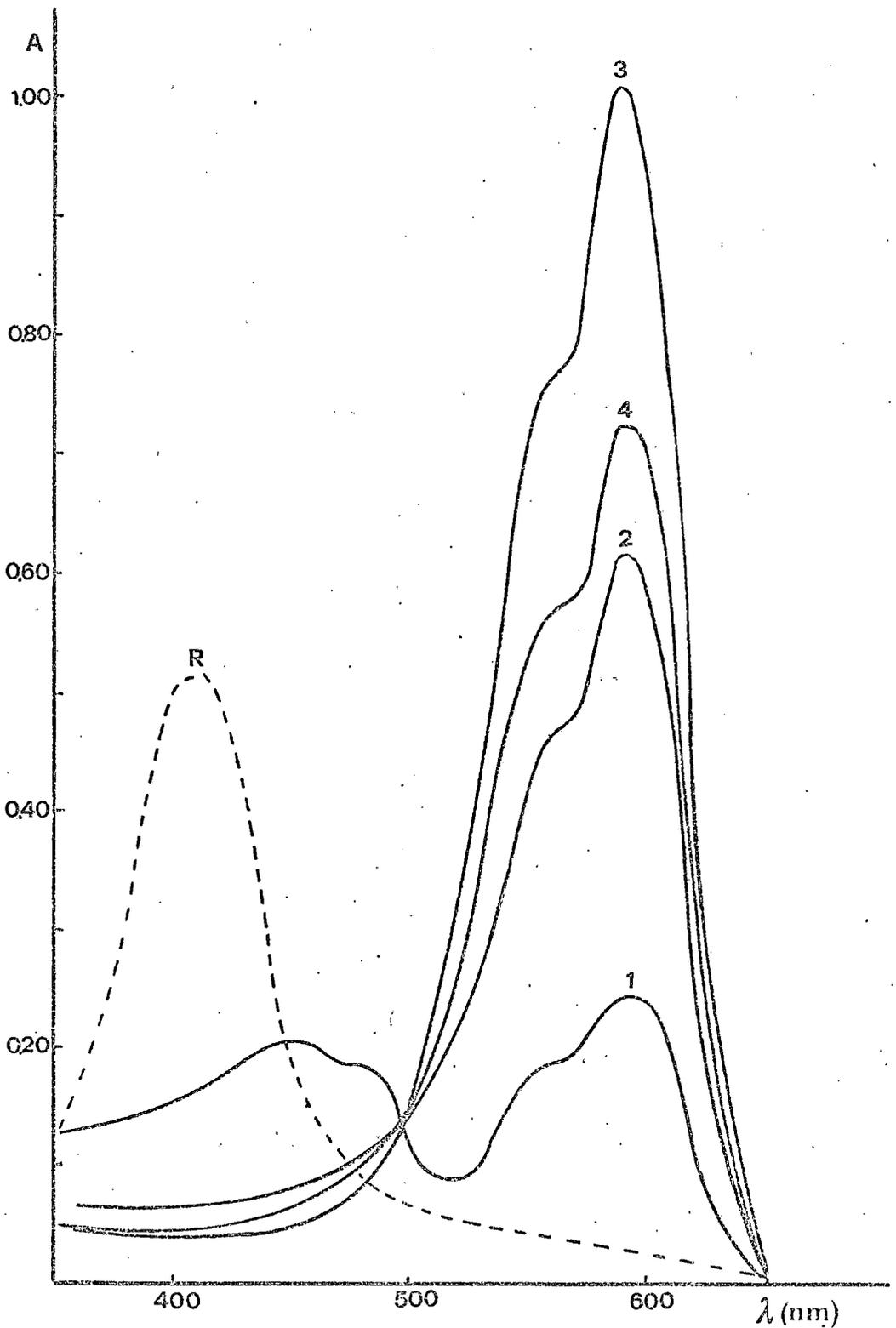


Fig. V.4.- Espectros de absorción en función de la concentración de iones hidrógeno, de disoluciones de Pd(II) y 2,6-TADAT. $C_{Pd} = 2 \cdot 10^{-5} M$; $C_L = 2 \cdot 10^{-5} M$. 1.- $H_o = - 4,5$; 2.- $H_o = - 3,5$; 3.- $H_o = - 0,5$; 4.- $pH = 1,0$; R = reactivo a $H_o = - 0,5$.

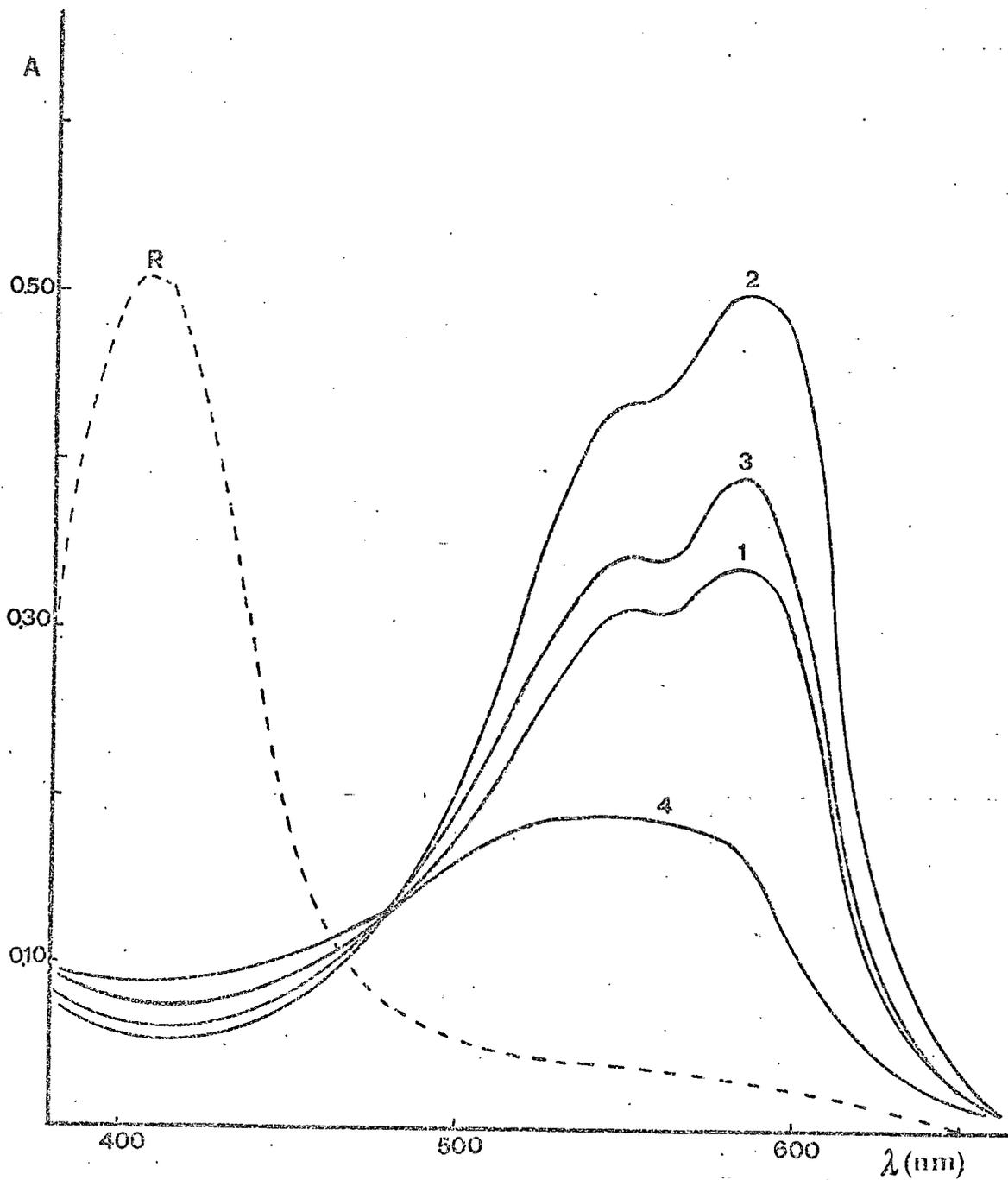


Fig. V.5.- Espectros de absorción en función de la concentración de iones hidrógeno, de disoluciones de cobalto y 2,6-TADAT. $C_{Co} = 2 \cdot 10^{-5} M$. $C_L = 2 \cdot 10^{-5} M$. 1.- $H_o = -3,5$; 2.- $H_o = -0,5$; 3.- $pH = 2,0$; 4.- $pH = 4,5$; R = reactivo a $H_o = -0,5$.

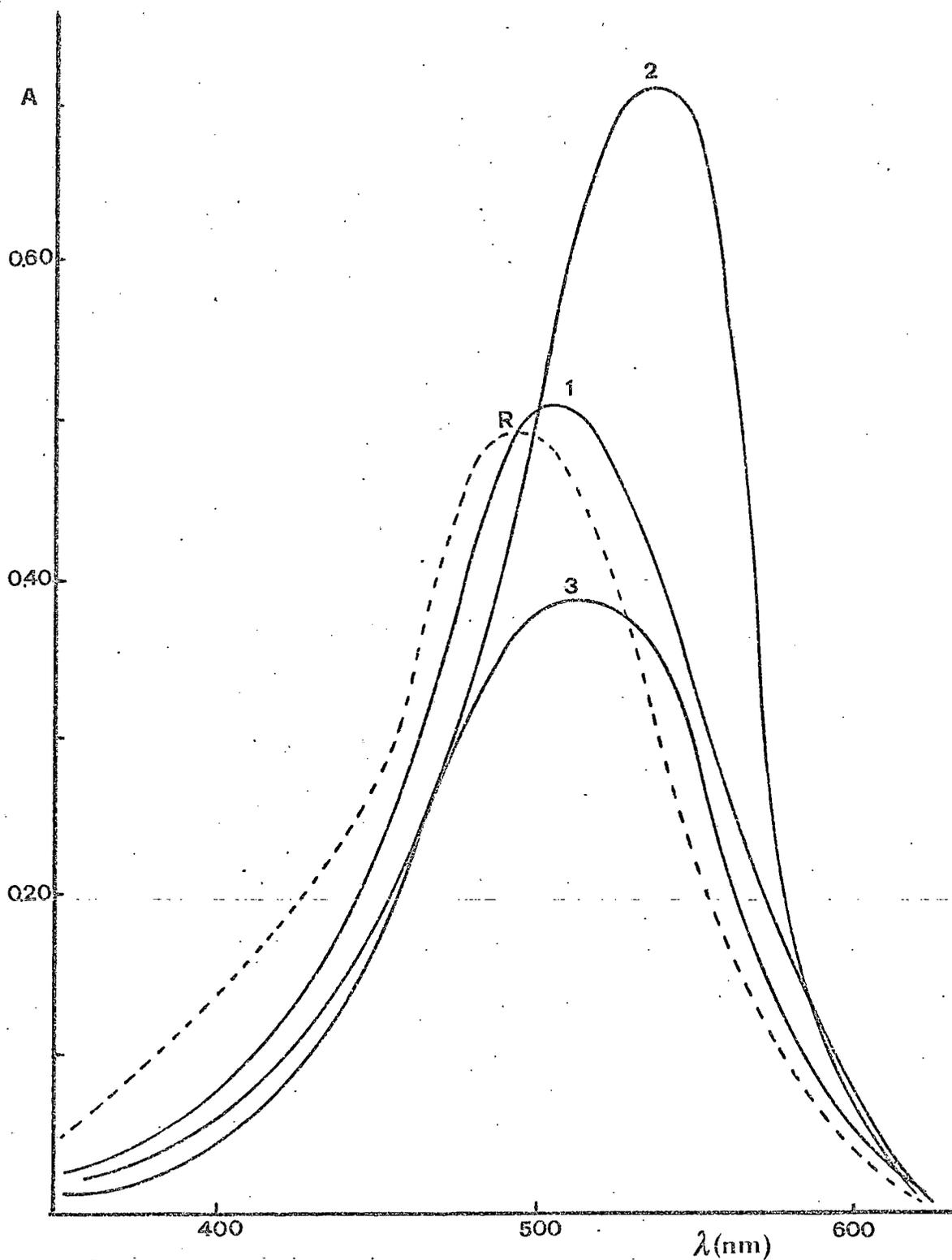


Fig. V.6.- Espectros de absorción en función de la concentración de iones hidrógeno, de disoluciones de Cu(II) y 2,6-TADAT. $C_{Cu} = 1 \cdot 10^{-4} M$. $C_L = 2 \cdot 10^{-5} M$. 1.- pH = 1,5; 2.- pH = 5,0; 3.- pH = 6,5; R= reactivo a $H_0 = 5,0$.

con disoluciones en que la relación ion metálico/ligando es 1/1, los espectros obtenidos al emplear 2,6-TADAB muestran una mayor absorbancia en la zona que absorbe el reactivo libre, lo cual es indicio de que sus complejos son de menor estabilidad que los originados por el 2,6-TADAT con dichos cationes.

V. 3.- REACCIONABILIDAD DEL 2,6-TADAP.

El 2,6-TADAP (Tabla V.3) reacciona también con Pd(II), Co(II) y Cu(II), en las mismas condiciones experimentales descritas al hablar del 2,6-TADAB. Las coloraciones producidas por estos cationes son, en general, bastante diferentes a las debidas al reactivo libre a pH similares, pero las sensibilidades de las mismas son pequeñas, especialmente si se comparan con las obtenidas al usar los tiazolilazoderivados del diaminobenceno y diaminotolueno.

También, el 2,6-TADAP origina con Os(IV) una coloración pardo rojiza a $\text{pH} \approx 5$, de poca sensibilidad, y con Hg(II) produce una reacción similar, a pH alcalinos, con formación casi inmediata de precipitado. Por su escaso interés no comentaremos estas reacciones.

Los espectros representados en las Figuras V.7 a V.9, se han realizado con disoluciones que tienen iguales concentraciones de ligando y de los iones metáli-

cos, a las empleadas para los restantes reactivos.

Reacción con Pd(II).- Con este catión, el 2,6-TADAP reacciona en medios fuertemente ácidos ($H_0 < -0,5$), para dar un complejo de color azul pálido que presenta dos máximos de absorción, a 660 y a 373 nm (Figura V.7), mientras que a $pH > 0,5$ se producen coloraciones verdosas que conducen a anchas bandas de absorción en intervalos de longitudes de onda centrado alrededor de las anteriores. Ahora bien, a $pH > 2$ se originan precipitados poco tiempo después de preparadas las disoluciones.

Reacción con Co(II).- Las disoluciones de Co(II) y 2,6-TADAP, preparadas en medios fuertemente alcalinos y luego aciduladas, conducen a coloraciones similares a las descritas para el complejo de Pd(II), aunque en este caso no se originan especies insolubles. Los espectros correspondientes (Figura V.8), muestran un máximo de absorción a 380 nm y una zona de longitudes de onda comprendidas entre 560 y 610 nm en que se originan bandas de absorción poco definidas.

Reacción con Cu(II).- Al igual que los demás reactivos, el 2,6-TADAP origina con Cu(II) un complejo de color violeta, especialmente a pH 4-6, que presenta su máxima absorción a 565 nm. Al aumentar la acidez de las disoluciones se produce la rápida disociación de dicho complejo y, en medios neutros o alcalinos, apare-

TABLA V.3

Reaccionabilidad del 2,6-TADAP con los iones metálicos

Ion	pH \approx 1		pH \approx 5		pH \approx 9-13	
	Coloración	ppm	Coloración	ppm	Coloración	ppm
Reactivo	Rojo	-	Naranja	-	Naranja	-
Pd(II)	Azul pálido	10	Verdoso	10	Verdoso	10
Cu(II)	---	-	Violeta	10	---	-
Co(II)	Azul pálido	20	Verdoso	20	Verdoso	20
Os(IV)	---	-	Pardo-rojizo	100	---	-
Hg(II)	---	-	---	-	Pardo-rojizo	10

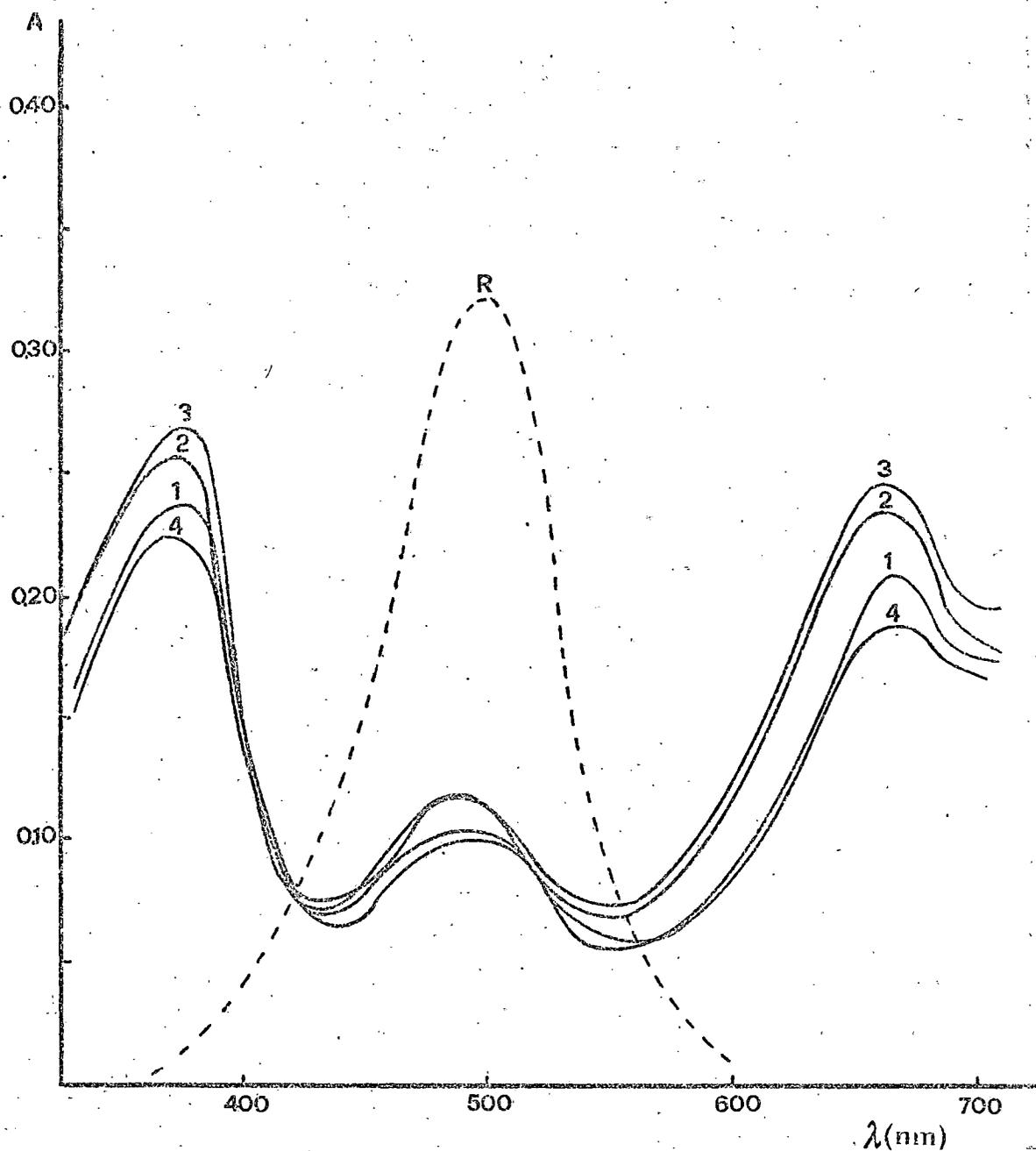


Fig. V.7.- Espectros de absorción en función de la concentración de iones hidrógeno, de disoluciones de Pd(II) y 2,6-TADAP. $C_{Pd} = 2 \cdot 10^{-5} M$; $C_L = 2 \cdot 10^{-5} M$. 1.- $H_o = - 4,0$; 2.- $H_o = - 2,5$; 3.- $H_o = - 0,5$; 4.- $pH = 1,5$; R = reactivo a $H_o = - 0,5$.

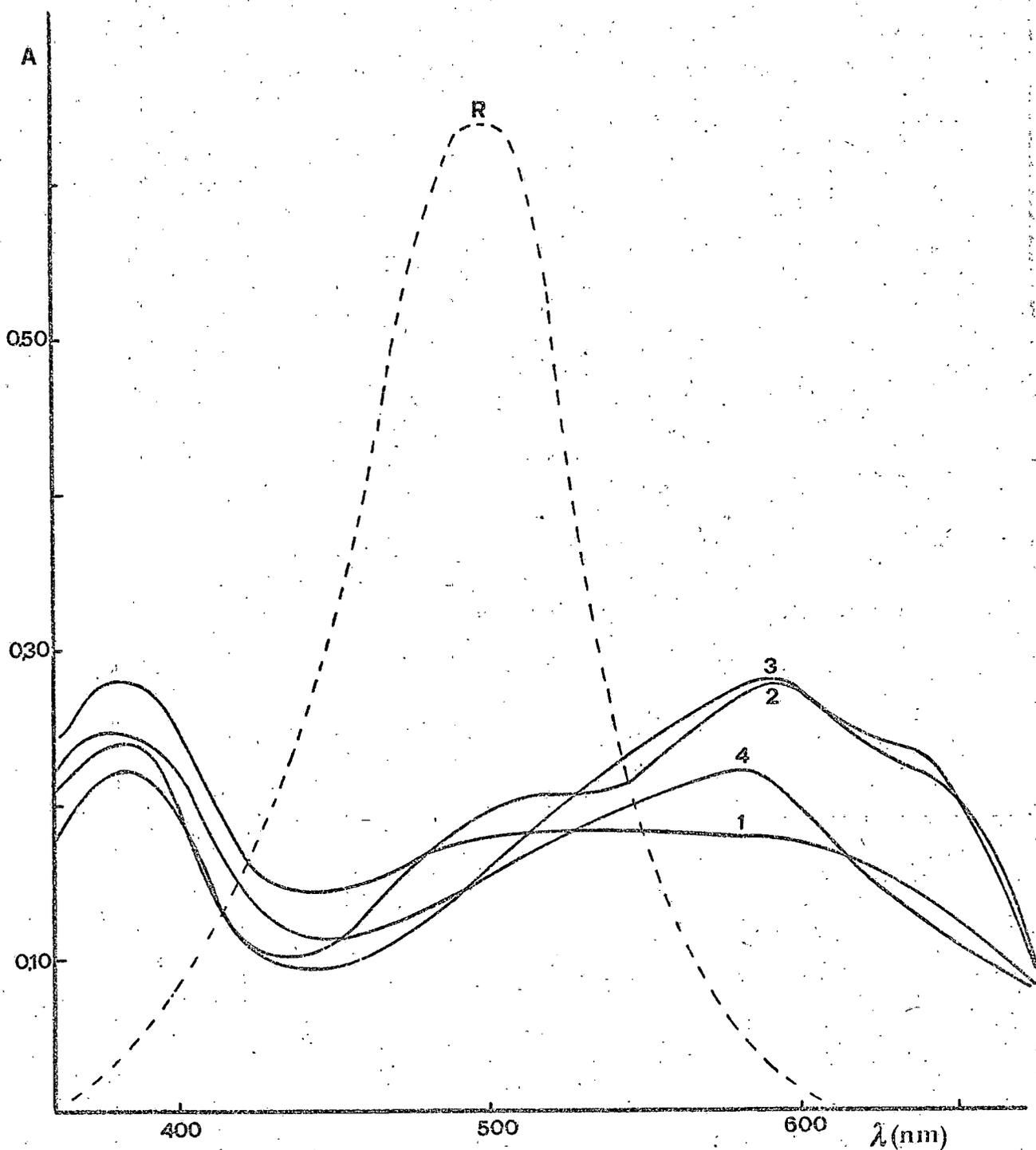


Fig. V.8.- Espectros de absorción en función de la concentración de iones hidrógeno, de disoluciones de cobalto y 2,6-TADAP. $C_{Co} = 2 \cdot 10^{-5} M$. $C_L = 2 \cdot 10^{-5} M$. 1.- $H_o = -3,5$; 2.- $H_o = -1,5$; 3.- $pH = 0,5$; 4.- $pH = 3,0$; R = reactivo a $H_o = -0,5$.

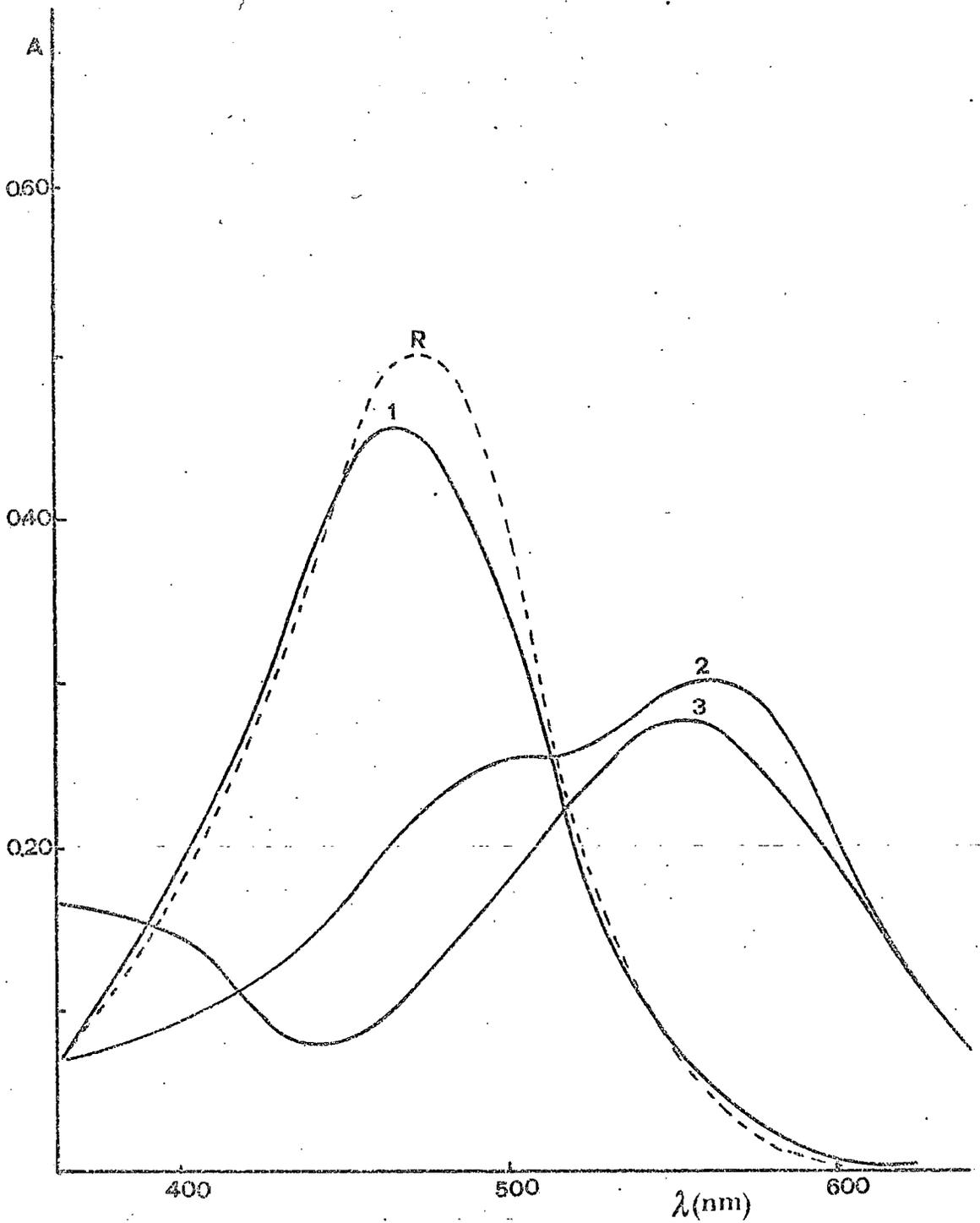


Fig. V.9.- Espectros de absorción en función de la concentración de iones hidrógeno, de disoluciones de Cu(II) y 2,6-TADAP. $C_{Cu} = 1 \cdot 10^{-4} M$. $C_L = 2 \cdot 10^{-5} M$. 1.- pH = 2,5; 2.- pH = 4,0; 3.- pH = 6,5; R = reactivo a pH = 5,0.

cen especies insolubles.

V. 4.- RESUMEN COMPARATIVO.

De acuerdo con los resultados que acabamos de comentar, podemos decir que los tres reactivos presentan un comportamiento similar en cuanto a su reaccionabilidad frente a los iones metálicos, destacando, en general, por su selectividad y elevada sensibilidad.

Desde el punto de vista cualitativo, la reacción de Pd(II) con cualquiera de los reactivos en estudio, pero especialmente con 2,6-TADAT y 2,6-TADAB, a $H_0 \approx -0,5$, permite la identificación de trazas de dicho elemento sin que interfiera ningún otro ion metálico.

Asimismo, es de gran interés la reacción del Co(II) con el 2,6-TADAB y 2,6-TADAT. La identificación de microcantidades de este catión no ofrece dificultad y solo se ve interferida por el Pd(II). Tal como se ha indicado anteriormente, el ensayo se verifica añadiendo el reactivo a la disolución problema y llevando a $pH > 11$ por adición de NaOH. Después de 30-60 minutos se acidula con HCl o $HClO_4$ hasta conseguir una concentración final 1-2 M en ácido libre.

La identificación de Cu(II) puede realizarse con los tres tiazolilazo-diaminoderivados en estudio, operando a $pH \approx 4$. En estas condiciones interfiere el

Pd(II) e incluso podría hacerlo el Co(II) si se encuentra en elevada concentración y si la disolución se deja largo tiempo expuesta a la atmósfera.

De los espectros representados en las Figuras V.1 a V.9, se han tomado las absorbancias máximas que presentan cada una de las especies coloreadas que se originan en las reacciones entre el Pd(II), Co(II) y Cu(II) con los reactivos en estudio, en las condiciones experimentales señaladas. Sus valores se han agrupado en la Tabla V.4, junto con los que representan las diferencias entre las longitudes de onda de máxima absorción ($\Delta\lambda$) del reactivo y de los respectivos complejos, a pH similares.

A partir de dichos datos se pueden hacer algunas predicciones acerca de la aplicabilidad cuantitativa del 3-(2'-tiazolilazo)-2,6-diaminobenceno, 3-(2'-tiazolilazo)-2,6-diaminotolueno y 3-(2'-tiazolilazo)-2,6-diaminopiridina.

Por las elevadas absorptividades molares que presentan los reactivos en sus diferentes formas, el dato de $\Delta\lambda$ es de indudable interés. Así, en las reacciones de Cu(II) con 2,6-TADAB y con 2,6-TADAT, se originan complejos de elevada absorptividad molar, pero sus máximos de absorción se presentan a longitudes de onda próximas a los del reactivo, lo cual dificulta notablemente las posibles determinaciones espectrofotométricas de di-

cho catión. Sin embargo, la reacción con 2,6-TADAP, aunque menos sensible, da lugar a un complejo cuya coloración es marcadamente diferentes a la del reactivo libre.

Ahora bien, en principio, las reacciones más interesantes son las producidas por el Pd(II) y Co(II), pues los complejos de estos cationes con nuestros tiazolilazo-diaminoderivados presentan máximos de absorción a longitudes de onda a las cuales prácticamente no absorben los reactivos. Desde el punto de vista de la sensibilidad, destaca especialmente la reacción de Pd(II) con 2,6-TADAT y las de Co(II) con 2,6-TADAT y 2,6-TADAB.

En vista de lo anterior, hemos pensado que sería interesante profundizar en el conocimiento de los complejos de Pd(II) con los tres reactivos y del de Co(II) con 2,6-TADAT, así como establecer las condiciones experimentales idóneas para la determinación espectrofotométrica de dichos cationes, a ser posible en muestras naturales. Estos estudios constituyen los próximos capítulos de la presente Tesis.

TABLA V.4

Características espectrales de los complejos de Pd(II), Co(II) y Cu(II).

Reactivo	Pd(II)			Co(II)			Cu(II)		
	$\lambda_{\text{máx.}}$	$A_{\text{máx.}}$	$\Delta\lambda$	$\lambda_{\text{máx.}}$	$A_{\text{máx.}}$	$\Delta\lambda$	$\lambda_{\text{máx.}}$	$A_{\text{máx.}}$	$\Delta\lambda$
2,6-TADAB	585	0,740	180	585	0,490	180	535	0,550	50
2,6-TADAT	590	1,100	180	585	0,500	180	550	0,710	40
2,6-TADAP	375	0,275	125	380	0,280	120	565	0,295	90
2,6-TADAP	660	0,245	160	595	0,275	95			

VI.- ESTUDIO DE LAS REACCIONES DE COMPLEJACION
ENTRE EL Pd(II) Y EL 2,6-TADAB, 2,6-TADAT
y 2,6-TADAP. APLICACIONES ANALITICAS.

Muchos reactivos han sido empleados para la determinación espectrofotométrica de Pd(II) (4), destacando entre ellos numerosos o-hidroxiderivados de la piridina (44) y del tiazol (26). En un intento de mejorar la sensibilidad y selectividad de las determinaciones, recientemente se han introducido compuestos azoheterocíclicos que contienen un radical amino en posición orto con relación al grupo azo. De entre ellos, se han realizado estudios con el 4-(5'-cloro-2'-piridilazo)-1,3-diaminobenceno (5-Cl-PADAB) (52) y la 5-(2'-tiazolilazo)-2,6-diaminopiridina (2,6-TADAP) (27).

S. Shibata y col. (25), establecen que el 5-Cl-PADAB forma con Pd(II), especialmente en medios 1-2 M en HCl, un complejo de estequiometría 1:1, cuya naturaleza no estudian, que presenta máximos de absorción a 537 y 572 nm, con una absorptividad molar a esta última longitud de onda de $6,4 \cdot 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, si se opera en medios acuosos y de $8,06 \cdot 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, en disoluciones al 80 % en etanol.

Con la 5-(2'-tiazolilazo)-2,6-diaminopiri-

dina, reactivo que, según hemos ya comentado, también usa mos nosotros, A.I. Busev y col. (27) encuentran que el Pd(II) origina, igualmente, un complejo 1:1, con máximos de absorción a 380 y 670 nm, y cuya absortividad molar es $1,67 \cdot 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ a 670 nm en medios agua-dimetil-formamida, y $1,22 \cdot 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ cuando se extrae en n-butanol. Dichos autores no estudian la naturaleza de las reacciones que tienen lugar, ni la importancia que tiene la relación entre la concentración de Pd(II) y la de ligando (que motiva, según veremos posteriormente, la formación de diferentes complejos), ni la influencia que ejerce la presencia de iones Cl^- en la reacción de complejación (formación de especies mixtas Pd-2,6-TADAP- Cl^-), etc.

Al igual que la 3-(2'-tiazolilazo)-2,6-diaminopiridina (2,6-TADAP), los correspondientes derivados del 2,6-diaminobenceno (2,6-TADAB) y del 2,6-diaminotolueno (2,6-TADAT), pertenecen a este grupo de reactivos y según adelantábamos en el capítulo anterior, sus reacciones con Pd(II) presentan notable interés por su sensibilidad y selectividad, al tiempo que las coloraciones de los complejos formados son marcadamente diferentes de las correspondientes a los respectivos reactivos en forma libre.

Todo lo anterior nos ha llevado a estudiar, las reacciones que tienen lugar entre el Pd(II) y los tres tiazolilazo-o-diaminoderivados objeto de nuestros estudios, así como a evaluar los parámetros más característicos de los complejos que se forman y a establecer las condiciones

experimentales adecuadas para proceder a la determinación espectrofotométrica directa de Pd(II) con 2,6-TADAB, 2,6-TADAT y 2,6-TADAP, y a la indirecta de SCN^- y I^- , aprovechando las reacciones de desplazamiento del Pd(II) complejoado con dichos ligandos orgánicos, originada por la presencia de aquellos aniones. Finalmente, se procede a la determinación del contenido de Pd(II) en catalizadores de hidrogenación y aleaciones dentales, así como del de yoduro en muestras de sal de mar.

VI. 1.- ESTUDIO DE LAS REACCIONES DE COMPLEJACION ENTRE Pd(II) Y 2,6-TADAB, 2,6-TADAT y 2,6-TADAP.

Tal como quedó reseñado en el capítulo anterior, el Pd(II) reacciona con 2,6-TADAB, 2,6-TADAT y 2,6-TADAP, en un amplio margen de acidez, originándose compuestos de color azul-añil o violeta con los derivados del benceno y tolueno, y azul pálido o verdoso con la 3-(2'-tiazolilazo)-2,6-diaminopiridina. Asimismo, habíamos dicho que estas reacciones son altamente sensibles y selectivas. En este apartado exponemos las experiencias realizadas con objeto de esclarecer la naturaleza de los procesos que tienen lugar en las reacciones del paladio con los ligandos en estudio.

ESPECTROS DE ABSORCION

A continuación se comentan algunos de los espectros de absorción más representativos de entre los realizados haciendo variar la acidez o la relación de ion metálico a ligando, en las disoluciones que contienen Pd(II) y cada uno de los tiazolilazo-2,6-diaminoderivados.

a) Espectros en función de la concentración de iones H^+ . En las Figuras VI.1, VI.2 y VI.3 se agrupan los espectros correspondientes a disoluciones en que $C_{Pd} = 1,6 \cdot 10^{-3} M$ y $C_L = 2 \cdot 10^{-5} M$, mantenidas a dife-

rentes concentraciones de ion hidrógeno.

En la Tabla adjunta se agrupan los datos espectrofotométricos más significativos que presentan dichos espectros.

Complejo	$\lambda_{\text{max.}}$ (nm)	$\epsilon_{\text{aprox.}}$ ($\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	P. isosbéticos (nm)
TADAB-Pd(II)	585	$3,70 \cdot 10^4$	485
TADAT-Pd(II)	590	$4,60 \cdot 10^4$	495
TADAP-Pd(II)	665	$1,35 \cdot 10^4$	595
	375	$2,25 \cdot 10^4$	415

Las absortividades molares expuestas en esta Tabla han sido calculadas admitiendo la formación de complejos 1:1. En todos los casos, sus valores máximos se obtienen cuando se opera a valores de H_0 comprendidos, aproximadamente, entre - 0,5 y - 2,5. Para acideces superiores e inferiores, se produce un marcado descenso en los valores de las absorbancias.

Cabe destacar la similitud entre las reac-

ciones de Pd(II) con el 2,6-TADAB y con el 2,6-TADAT, aunque con este último se obtiene una mayor absorptividad molar, así como el comportamiento marcadamente diferente de los espectros obtenidos con 2,6-TADAP, que presentan dos máximos de absorción perfectamente diferenciados a 375 y 665 nm.

Aunque también se originan reacciones coloreadas entre el Pd(II) y nuestros ligandos a $\text{pH} > 2$, no se han realizado espectros en esta zona de pH porque a los pocos minutos de ser preparadas, en tales disoluciones aparece una ligera turbidez.

b) Espectros con diferentes relaciones ion metálico:ligando.- Con objeto de poner de manifiesto la posible formación de diferentes especies complejas, cuya existencia se vea favorecida por un exceso de ligando o de ion metálico, se han realizado los espectros de disoluciones en que H_0 se mantiene constante e igual a -1,0 y en las que se hace variar la concentración de Pd(II) o del derivado azoico. Se ha escogido dicha acidez por estar dentro del intervalo señalado anteriormente como de mayor interés analítico dado los altos valores que a la misma alcanzan las respectivas absorptividades molares.

Cuando se emplean los ligandos 2,6-TADAT y 2,6-TADAP se obtienen espectros en los que las absorptividades molares y las longitudes de onda de máxima absorción, no se modifican sensiblemente al variar la relación molar de ion metálico a ligando. Sin embargo, cuan-

do se utiliza el 2,6-TADAB se observa, Figura VI.4, como las disoluciones con exceso de ligando presentan absor-
bancias superiores a las correspondientes a las disolu-
ciones con exceso de Pd(II), aunque no se modifica apre-
ciablemente la longitud de onda de máxima absorción.

De acuerdo con lo anterior, parece eviden-
te que el Pd(II) y el 2,6-TADAB originan dos complejos
diferentes a $H_0 = -1,0$ correspondiendo una mayor absor-
tividad molar al que se produce en exceso de ligando, lo
cual permite predecir que las determinaciones realizadas
con este reactivo presentarán una sensibilidad superior
a la que cabría esperar de los datos deducidos a partir
de los espectros realizados en exceso de Pd(II). El
2,6-TADAT y 2,6-TADAP, a $H_0 = -1,0$ dan lugar, en prin-
cipio, a una sola especie compleja, independientemente
de que se opere en exceso de ligando o de ion metálico.

Además, cabe mencionar aquí el que los
complejos originados son, en todos los casos, bastante
estables, como lo pone de manifiesto el hecho de que las
absorbancias no se modifiquen prácticamente al aumentar
el exceso de ligando en las disoluciones con una concen-
tración constante de Pd(II) o la concentración de este
ion en aquellas en que permanece fija la concentración
del tiazolilazo-2,6-diaminoderivado que se utilice.

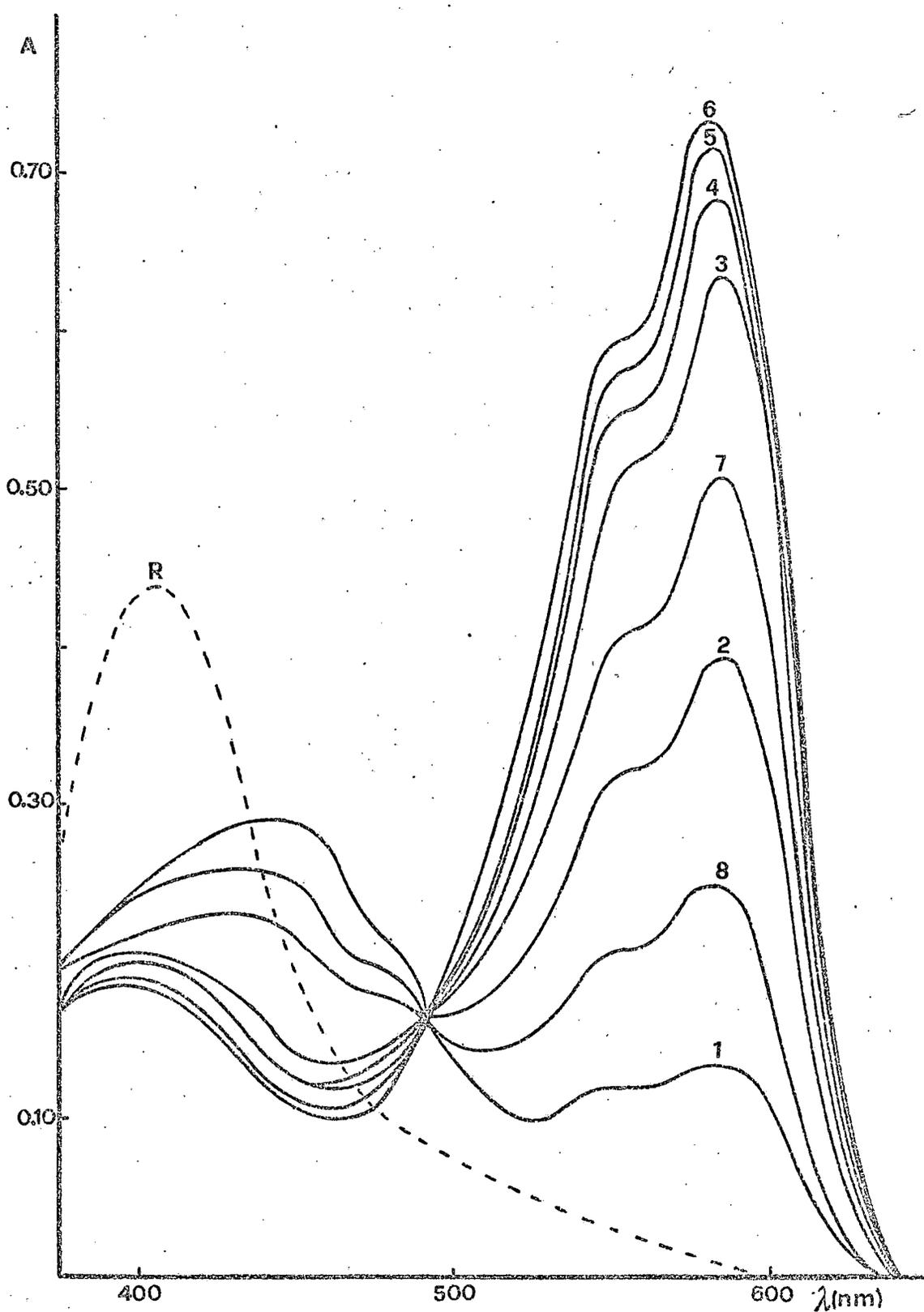


Fig. VI.1 .- Espectros de absorción, en función de la concentración de iones H^+ , de disoluciones de Pd(II) y 2,6-TADAB: $C_{Pd} = 1,6 \cdot 10^{-3} M$ y $C_L = 2 \cdot 10^{-5} M$. 1.- $H_0 = -5,2$; 2.- $H_0 = -4,3$; 3.- $H_0 = -3,0$; 4.- $H_0 = -2,5$; 5.- $H_0 = -2,0$; 6.- $H_0 = -0,8$; 7.- $pH = 1,0$ y 8.- $pH = 2,0$.

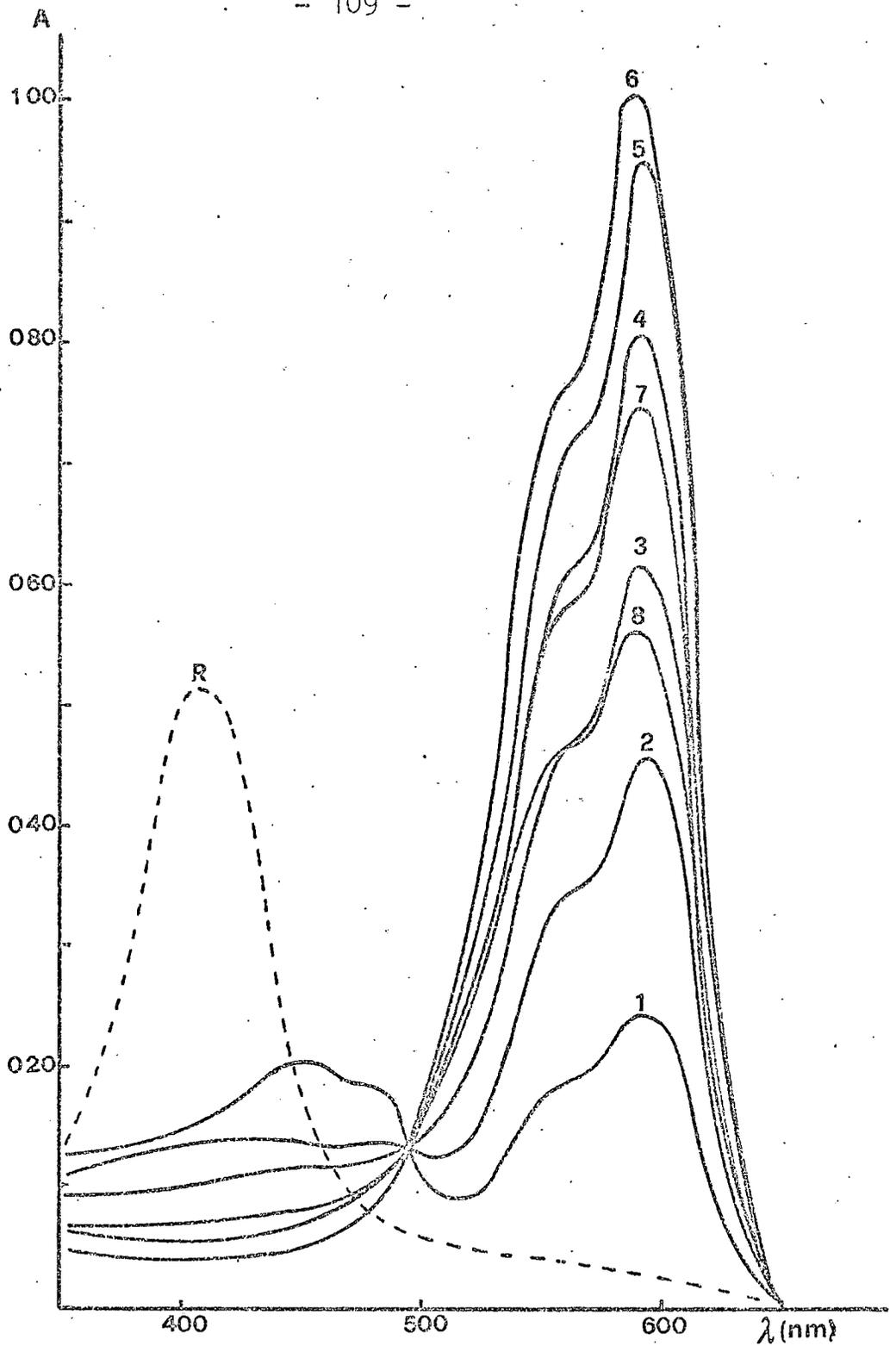


Fig. VI.2 .- Espectros de absorción, en función de la concentración de iones H^+ , de disoluciones de Pd(II) y 2,6-TADAT. $C_{Pd} = 1,6 \cdot 10^{-3} M$ y $C_L = 2 \cdot 10^{-5} M$; 1.- $H_0 = - 4,5$; 2.- $H_0 = - 4,0$; 3.- $H_0 = - 3,5$; 4.- $H_0 = - 3,0$; 5.- $H_0 = - 2,5$; 6.- $H_0 = - 0,5$; 7.- $pH = 1,0$; y 8.- $pH = 2,0$.

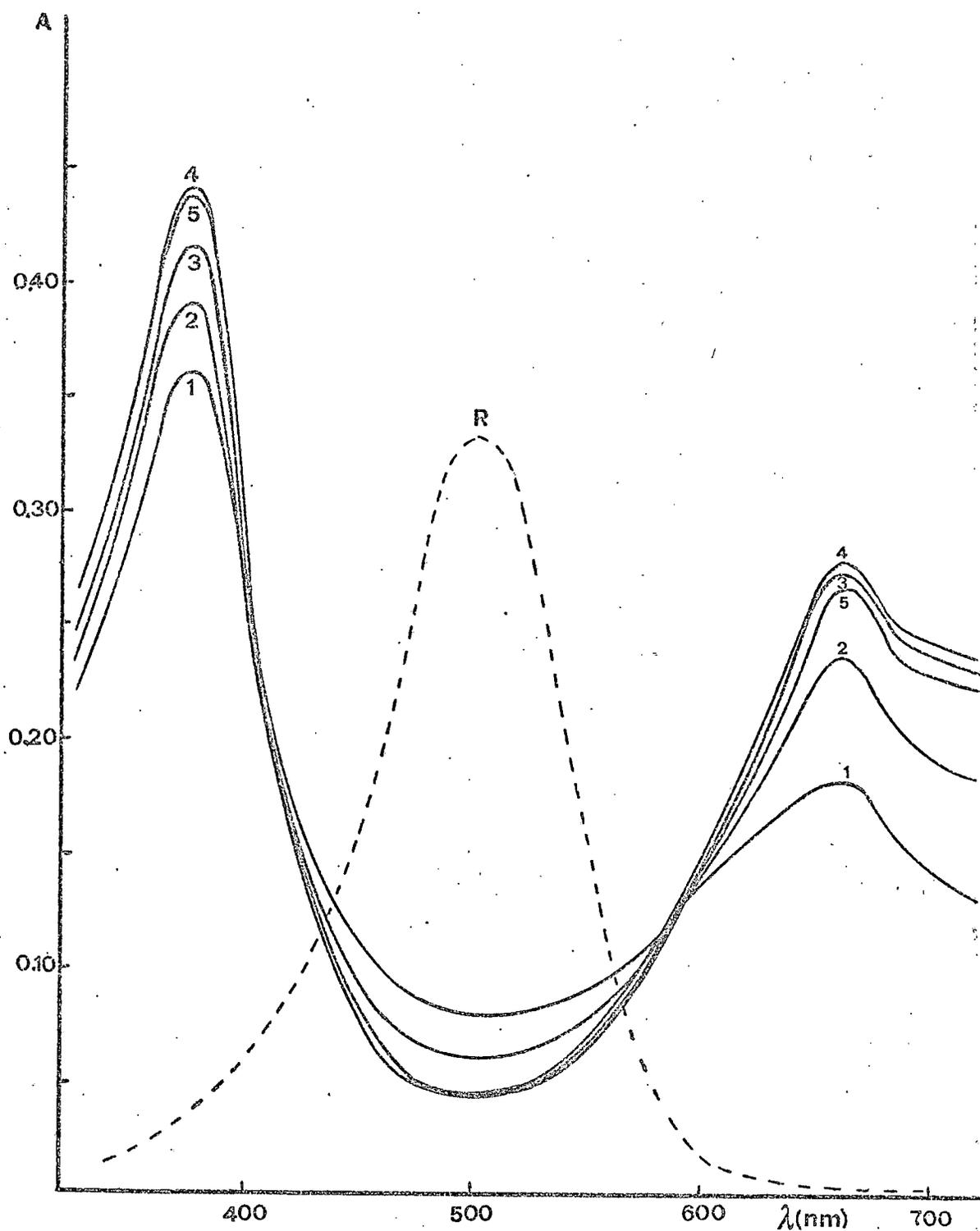


Fig. VI.3 .- Espectros de absorción, en función de la concentración de iones H^+ , de disoluciones de Pd(II) y de 2,6-TADAP. $C_{Pd} = 1,6 \cdot 10^{-5} M$ y $C_L = 2 \cdot 10^{-5} M$. 1.- $H_0 = - 5,0$
2.- $H_0 = - 4,0$; 3.- $H_0 = - 2,5$; 4.- $H_0 = - 1,0$; 5.- $pH = 0,5$.

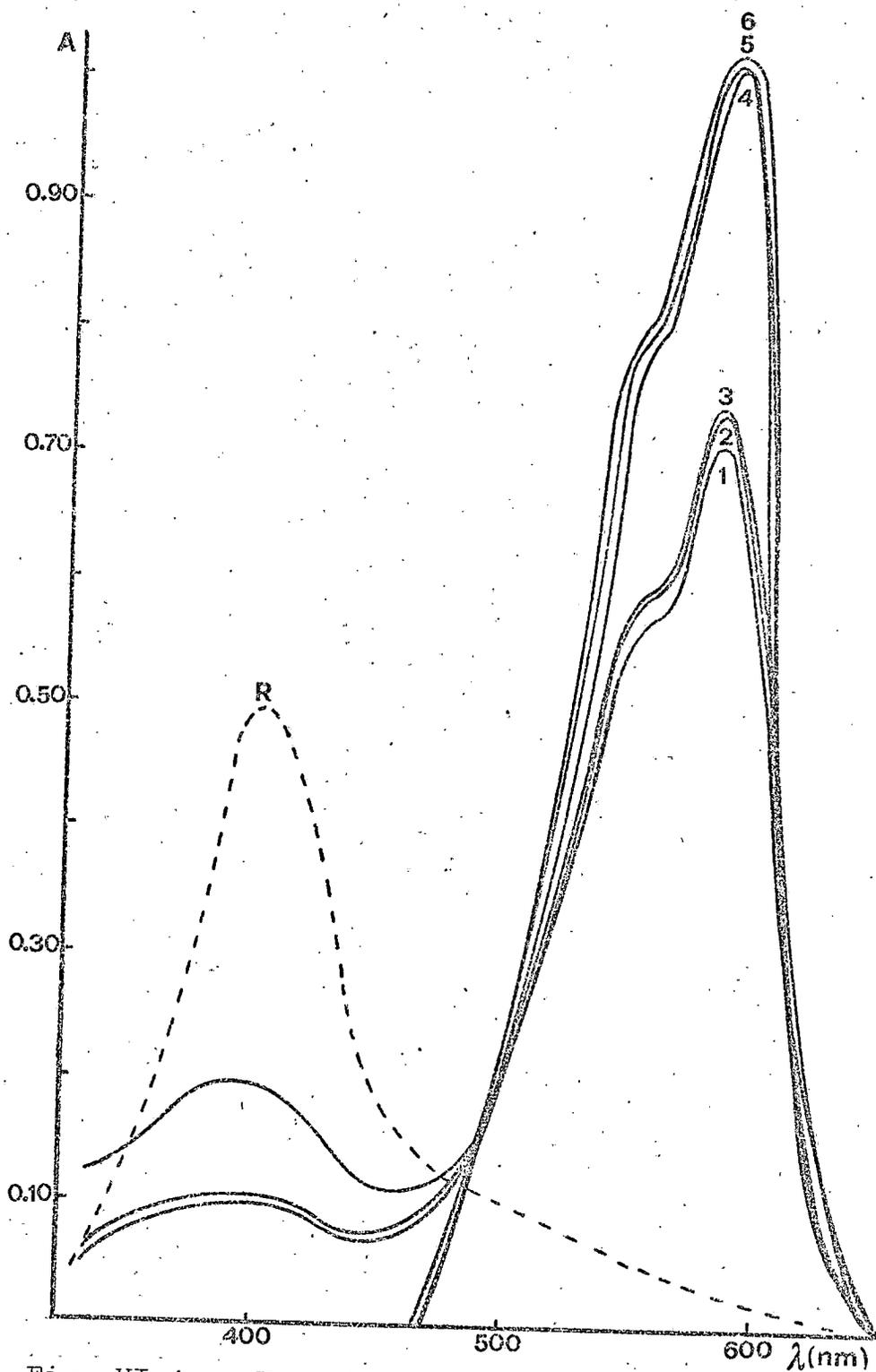


Fig. VI.4 .- Espectros de absorción, en función de la relación C_L/C_{Pd} , de disoluciones de Pd(II) y 2,6-TADAB. $H_o = -1,0$. $C_L = 2 \cdot 10^{-5} M$, blanco agua; 1.- $C_{Pd} = 2 \cdot 10^{-5} M$ 2.- $C_{Pd} = 8 \cdot 10^{-4} M$ y 3.- $C_{Pd} = 1,6 \cdot 10^{-3} M$. $C_{Pd} = 2 \cdot 10^{-5} M$, blanco reactivo; 4.- $C_L = 1 \cdot 0 \cdot 10^{-4} M$, 5.- $C_L = 2 \cdot 10^{-4} M$ y 6.- $C_L = 4 \cdot 10^{-4} M$.

ESTEQUIOMETRIAS

Para establecer la estequiometría de los complejos en estudio, se han utilizado los métodos de las variaciones continuas, relación molar y relación de pendientes. En todos los casos se ha operado a $H_0 = -1,0$ y las absorbancias se han medido a las longitudes de onda de máxima absorción. Para el 2,6-TADAP sólo se representan las correspondientes a 665 nm, pues las obtenidas a 375 nm conducen a los mismos resultados.

En la Figura VI.5 aparecen las representaciones gráficas de los datos obtenidos al aplicar el método de las variaciones continuas. Puede observarse que las intersecciones de las correspondientes rectas se producen a valores de $X = \frac{[Pd]}{[Pd] + [L]}$ iguales a 0,43 para el complejo del Pd(II) con 2,6-TADAB, 0,50 con 2,6-TADAT y 0,49 con 2,6-TADAP. De acuerdo con ello, podemos establecer que mientras que los dos últimos ligandos se unen al Pd(II) según una estequiometría 1:1, en el caso del 2,6-TADAB se obtiene un valor de X que es intermedio entre el que correspondería a un complejo 1:1 ($X = 0,5$) y a uno del tipo 1:2 ($X = 0,33$).

Los resultados obtenidos al aplicar el método de la relación molar, para los complejos de Pd(II) con 2,6-TADAT y 2,6-TADAP, aparecen representados en la Figura VI.6, de la cual se deduce que tanto cuando se hace variar la concentración de ligando, como cuando lo hace la de ion metálico, las rectas se intersectan a va-

lores de $X = |L|/|Pd|$ ó $|Pd|/|L|$, comprendidos entre 0,90 y 1,0, que pueden ajustarse a complejos 1:1. Sin embargo, cuando se estudia, por este método, la estequiometría en las disoluciones de Pd(II) y 2,6-TADAB, se observa, Figura VI.7, que las rectas se cortan a un valor de $X = |Pd|/|L| = 0,80$, que no corresponde ni a un complejo 1:1 ($X = 1,0$) ni a uno 1:2 ($X = 0,5$). Cuando se hace variar la concentración de ligando, se obtiene una gráfica con dos puntos de intersección a $X = |L|/|Pd|$, 1,03 y 2,01, que corresponderían a una mezcla de complejos 1:1 y 1:2, pero si las disoluciones se dejan en reposo durante 24 horas y luego se miden sus absorbancias, sólo se presenta un punto de corte a $X = 1,4$.

Por último, la relación entre las pendientes de las rectas obtenidas al aplicar el método anterior, para valores de X inferiores a los correspondientes a los puntos de intersección, presentan, según puede deducirse de la Figura VI.8, los siguientes valores: 0,99, 0,92 y 0,71, para los complejos de Pd(II) con 2,6-TADAT, 2,6-TADAP y 2,6-TADAB, respectivamente.

Como resumen de lo anterior, podemos establecer que si bien, a $H_0 \simeq -1$, el 2,6-TADAT y 2,6-TADAP originan con Pd(II) un sólo complejo con una relación de ion metálico a ligando igual a 1:1, el 2,6-TADAB y el Pd(II) pueden dar lugar a dos complejos diferentes, que coexisten en dicho medio y cuyas estequiometrías parecen ser 1:1 y 1:2.

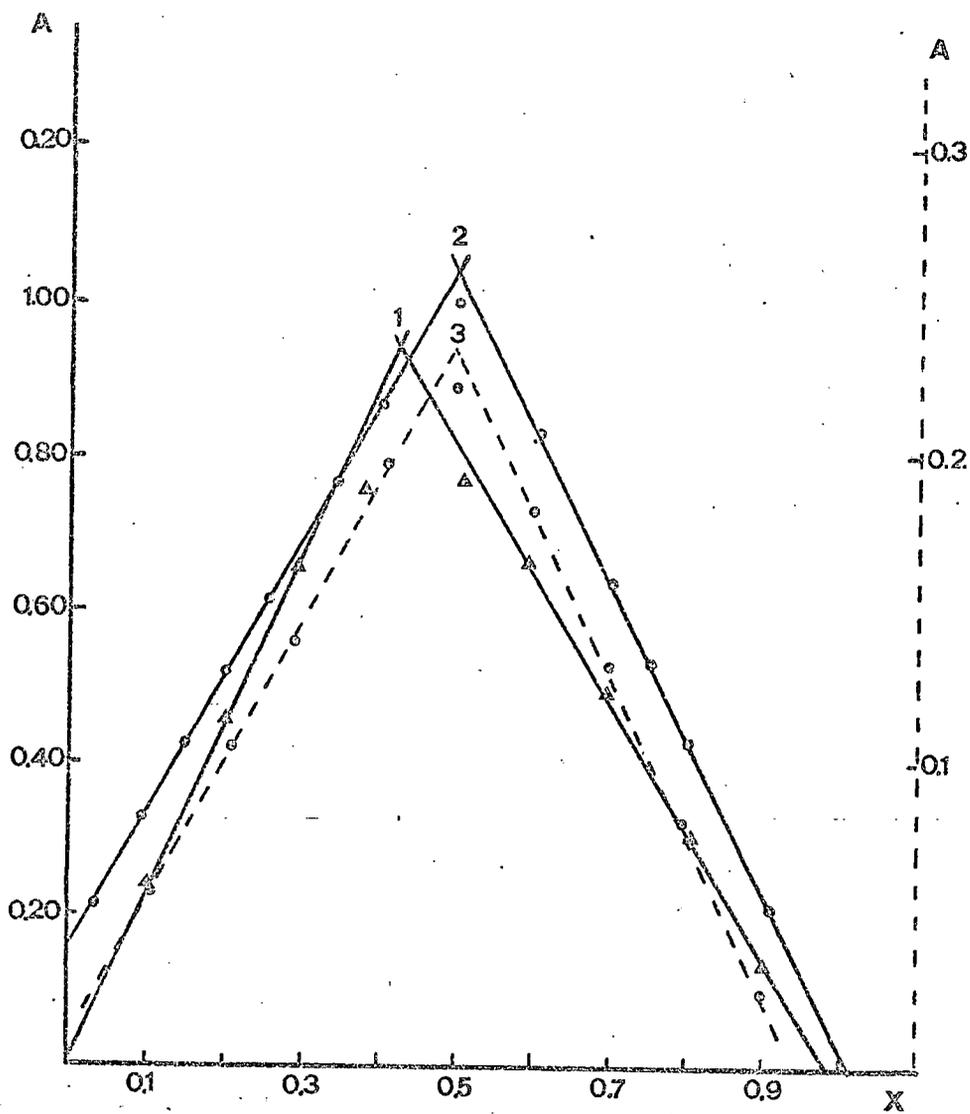


Fig. VI.5 .- Determinación de estequiometrias por el método de las variaciones continuas.
 $X = \frac{[Pd]}{[Pd] + [L]}$, $H_0 = -1,0$; 1.- Disoluciones de Pd(II) y 2,6-TADAB a $\lambda = 585$ nm; 2.- Disoluciones de Pd(II) y 2,6-TADAT a $\lambda = 590$ nm y 3.- Disoluciones de Pd(II) y 2,6-TADAP a $\lambda = 665$ nm.

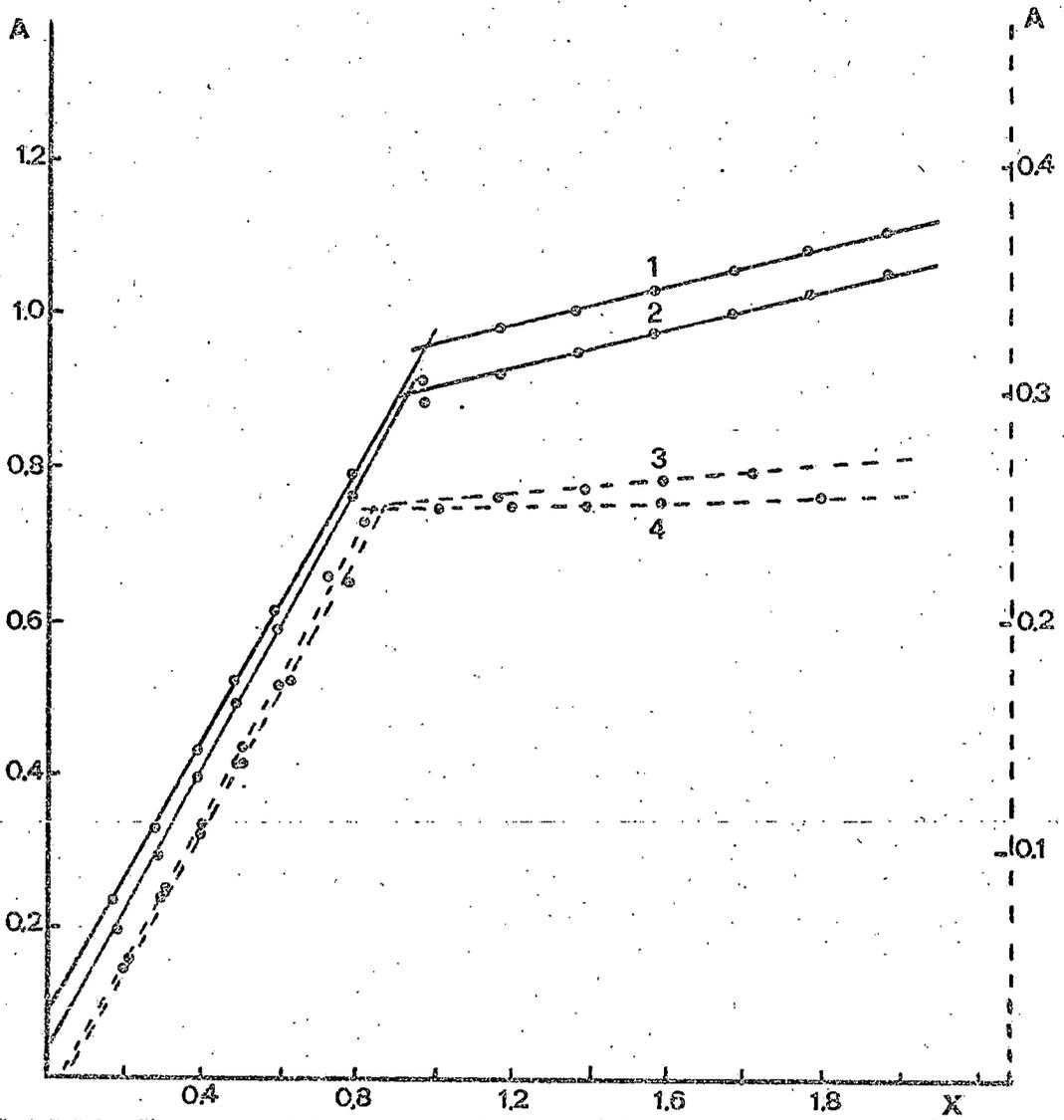


Fig. VI.6 .- Determinación de estequiometrias por el método de la relación molar. $H_0 = -1,0$. 1.- $X = |\text{Pd}| / |\text{2,6-TADAT}|$, a $\lambda = 590 \text{ nm}$; 2.- $X = |\text{2,6-TADAT}| / |\text{Pd}|$ a $\lambda = 590 \text{ nm}$; 3.- $X = |\text{Pd}| / |\text{2,6-TADAP}|$ a $\lambda = 665 \text{ nm}$; y 4.- $X = |\text{2,6-TADAP}| / |\text{Pd}|$, $\lambda = 665 \text{ nm}$.

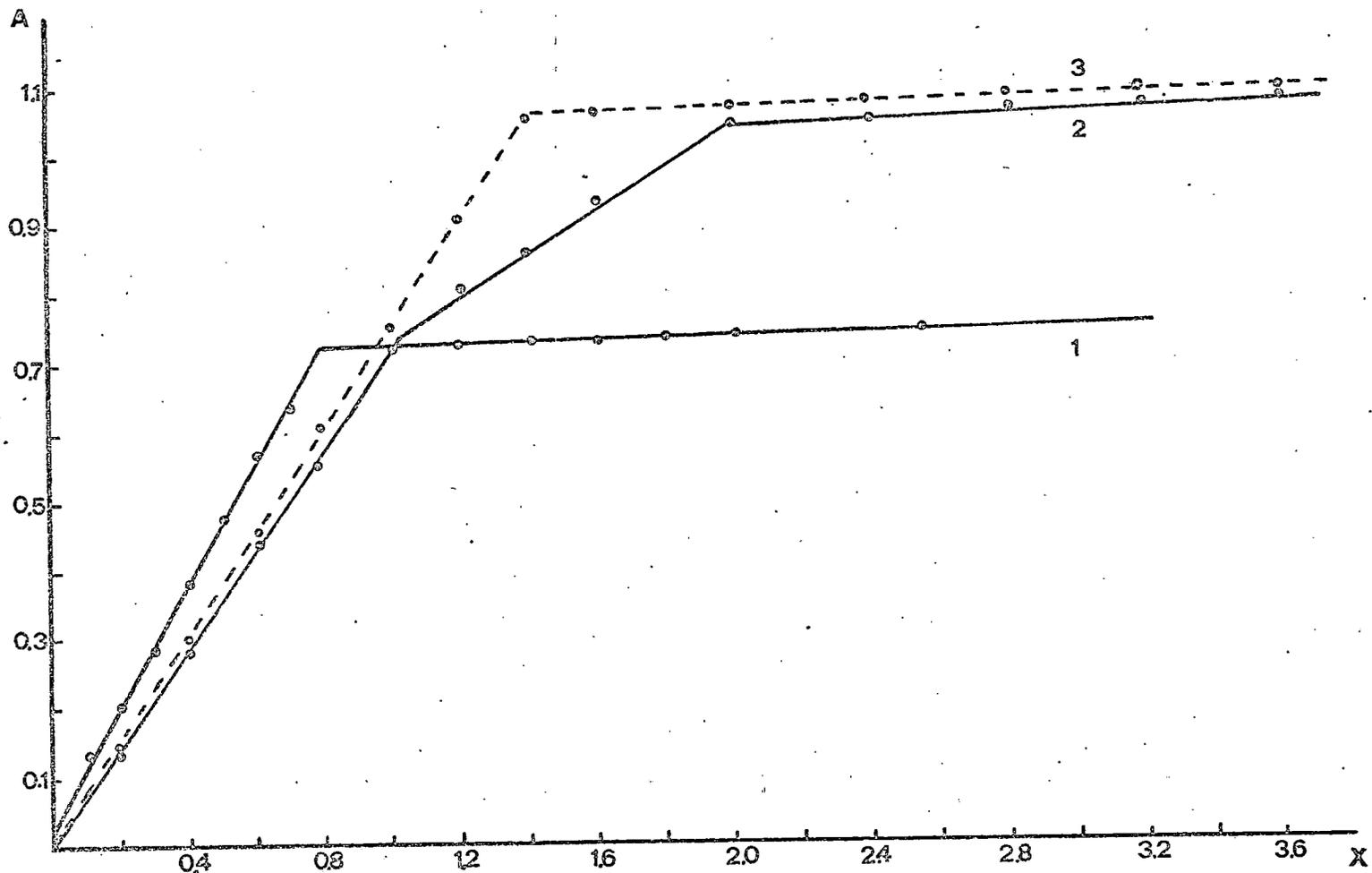


Fig. VI.7 .- Determinación de estequiometrias, según el método de la relación molar, con diaoluciones de Pd(II) y 2,6-TADAB, a $H_0 = -1,0$ y $\lambda = 585$ nm
 1.- $X = |\text{Pd}|/|2,6\text{-TADAB}|$; 2.- $X = |2,6\text{-TADAB}|/|\text{Pd}|$, $t = 30$ min.; 3.- $X = |2,6\text{-TADAB}|/|\text{Pd}|$, $t = 24$ horas.

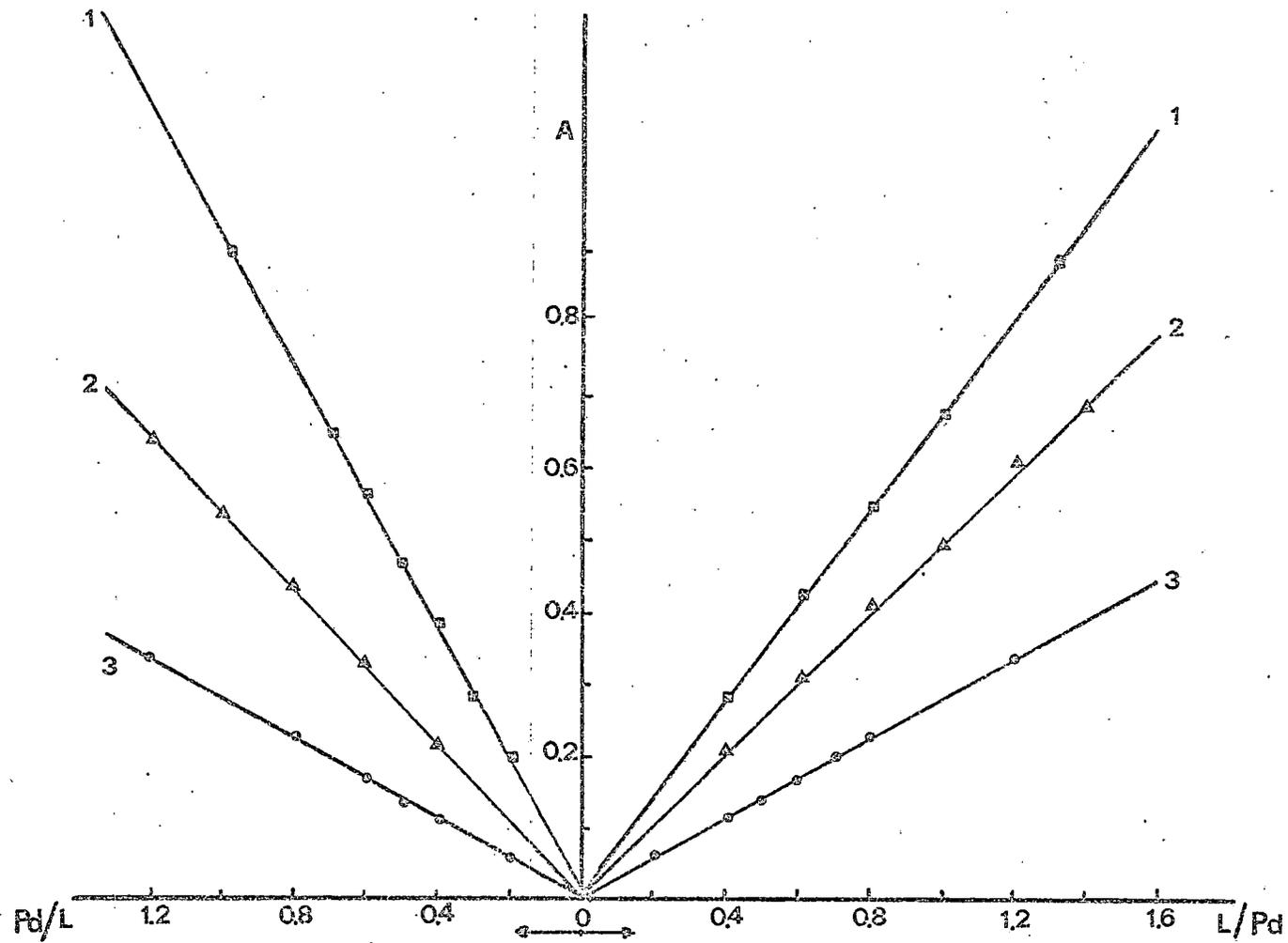


Fig. VI.8 .- Determinación de estequiometrias, según el método de la relación de pendientes, a $H_0 = -1,0$. 1.- Disoluciones de Pd(II) y 2,6-TADAT a 590 nm y 3,- Disoluciones de Pd(II) y 2,6-TADAP a 665 nm.

CURVAS A-H₀

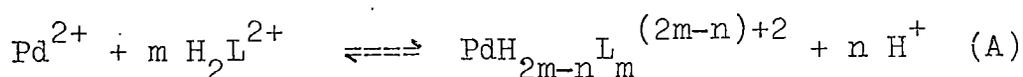
Con objeto de completar el estudio que venimos realizando, encaminado a establecer la naturaleza de las posibles reacciones que tienen lugar entre el Pd(II) y nuestros ligandos, se han construido las curvas que representan la variación de las absorbancias con la concentración de iones hidrógeno, en disoluciones con diferentes concentraciones y relaciones de ion metálico y de ligando. Únicamente se ha cubierto el margen de acidez correspondiente a $H_0 < 0$, por ser, según hemos comentado, en el que se originan las especies complejas de mayor interés analítico. Las medidas de las absorbancias se han realizado, en todos los casos, a las longitudes de onda de máxima absorción.

a) Complejo Pd(II)-2,6-TADAB. - La Figura VI.9, agrupa las curvas obtenidas con disoluciones de Pd(II) y de 2,6-TADAB. La curva 1 corresponde a una relación $C_L:C_{Pd} = 1:80$ ($C_L = 2 \cdot 10^{-5}M$ y $C_{Pd} = 1,6 \cdot 10^{-3}M$) y las curvas 2 y 3 a relaciones $C_L:C_{Pd} = 10:1$ ($C_L = 8 \cdot 10^{-5}M$ y $C_{Pd} = 8 \cdot 10^{-6}M$) y $20:1$ ($C_L = 2 \cdot 10^{-4}M$ y $C_{Pd} = 1 \cdot 10^{-5}M$).

En la citada Figura se observa, en todas las curvas, un tramo de absorbancias prácticamente constante que cabe asociar a la zona de acidez en que predomina una especie compleja. Dicho tramo se presenta para valores $-2,0 \leq H_0 \leq 0$ en las disoluciones con exceso de Pd(II) y $-3,0 \leq H_0 \leq 0$ para las que contienen exceso de

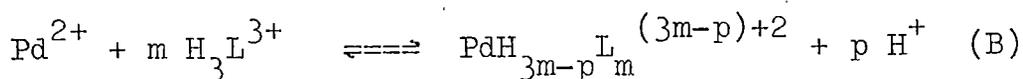
ligando. En medios con una concentración en iones hidrógeno superior a la correspondiente a los límites inferiores de H_0 mencionados, se produce un brusco descenso de las absorbancias que pone de manifiesto la disociación de los complejos o su transformación en otra especie diferente.

Recordando que para el equilibrio entre las formas H_3L^{3+} y H_2L^{2+} del 2,6-TADAB, habíamos hallado un $pK_{a_1} = -4,52$, podemos pensar que para las disoluciones en que $C_L:C_{Pd} = 1:80$, la reacción que tiene lugar es la siguiente:



con intervención de la especie H_2L^{2+} y no de la H_3L^{3+} , pues a los valores de H_0 en que esta última predomina ($H_0 < -5$), prácticamente no tiene lugar la reacción de complejación.

Ahora bien, cuando se opera con disoluciones en que existe exceso de ligando, el intervalo de H_0 en que se produce la formación del complejo, está sensiblemente desplazado hacia la izquierda y, en consecuencia, debemos tomar en consideración no solo el equilibrio (A), sino también el



en el que m puede ser 1 ó 2, de acuerdo con lo comentado

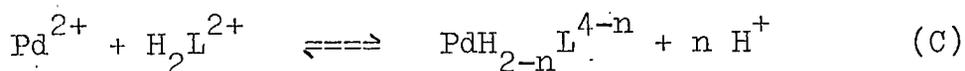
al estudiar las estequiometrías.

b) Complejo Pd(II)-2,6-TADAT. - Las curvas representadas en la Figura VI.10, corresponden a disoluciones en que $C_L = 2 \cdot 10^{-5} M$ y $C_{Pd} = 2 \cdot 10^{-5} M$ ($C_L : C_{Pd} = 1:1$) y $1,6 \cdot 10^{-3} M$ ($C_L : C_{Pd} = 1:80$).

Tal como ya se ha comentado, aún con disoluciones con relaciones de ion metálico a ligando tan diferentes, se obtienen valores de absorbancias similares. Si unimos este hecho a lo comentado en los apartados anteriores, podemos pensar que el Pd(II) y el 2,6-TADAT, originan una única especie compleja, muy estable, de estequiometría 1:1.

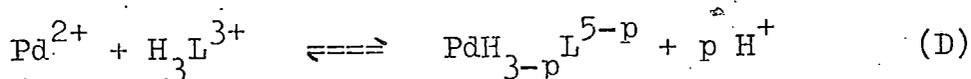
Las citadas curvas, muestran que el complejo predomina en la zona $-2 \leq H_0 \leq 0$, en tanto que en disoluciones más ácidas se produce un progresivo descenso en las absorbancias que llegan a presentar valores similares a las del reactivo libre a $H_0 < -5$, lo cual indica la progresiva disociación del complejo.

Teniendo en cuenta que para el 2,6-TADAT habíamos deducido que $pK_{a1} = -4,43$, admitimos que es la especie H_2L^{2+} del ligando la que reacciona con el Pd(II), de acuerdo con el equilibrio:



c) Complejo Pd(II)-2,6-TADAP.- En la Figura VI.11 aparecen las curvas que muestran la variación de las absorbancias con la concentración de iones hidrógeno para disoluciones de Pd(II) y de 2,6-TADAP, en que $C_L = C_{Pd} = 2 \cdot 10^{-5} M$ (curva 2), $C_L = 4 \cdot 10^{-5} M$ y $C_{Pd} = 2 \cdot 10^{-5} M$ (curva 1) y $C_L = 2 \cdot 10^{-5} M$ y $C_{Pd} = 1,6 \cdot 10^{-3} M$ (curva 3).

Cabe destacar en estas curvas un comportamiento diferente en las disoluciones con $C_L:C_{Pd} = 1:80$ en relación con aquellas en las que $C_L:C_{Pd} = 1:1$ ó $2:1$. En estas últimas el intervalo de predominio del complejo se sitúa a valores de H_0 comprendidos entre - 2 y - 3, y a valores inferiores de acidez se produce un ligero descenso de las absorbancias que puede indicar que se inicia la transformación en otra especie compleja. A H_0 inferiores a los antes señalados se origina, asimismo, una disminución progresiva de las absorbancias, hacia los valores que corresponderían al reactivo libre. Si tenemos en cuenta que el pK_{a_1} del 2,6-TADAP es - 3,72, puede admitirse que la reacción de complejación debe producirse según el equilibrio:



en el que se ha tenido en cuenta que la estequiometría hallada es la 1:1.

- Cuando se opera con disoluciones en que $C_L:C_{Pd} = 1:80$, el descenso de las absorbancias se origi-

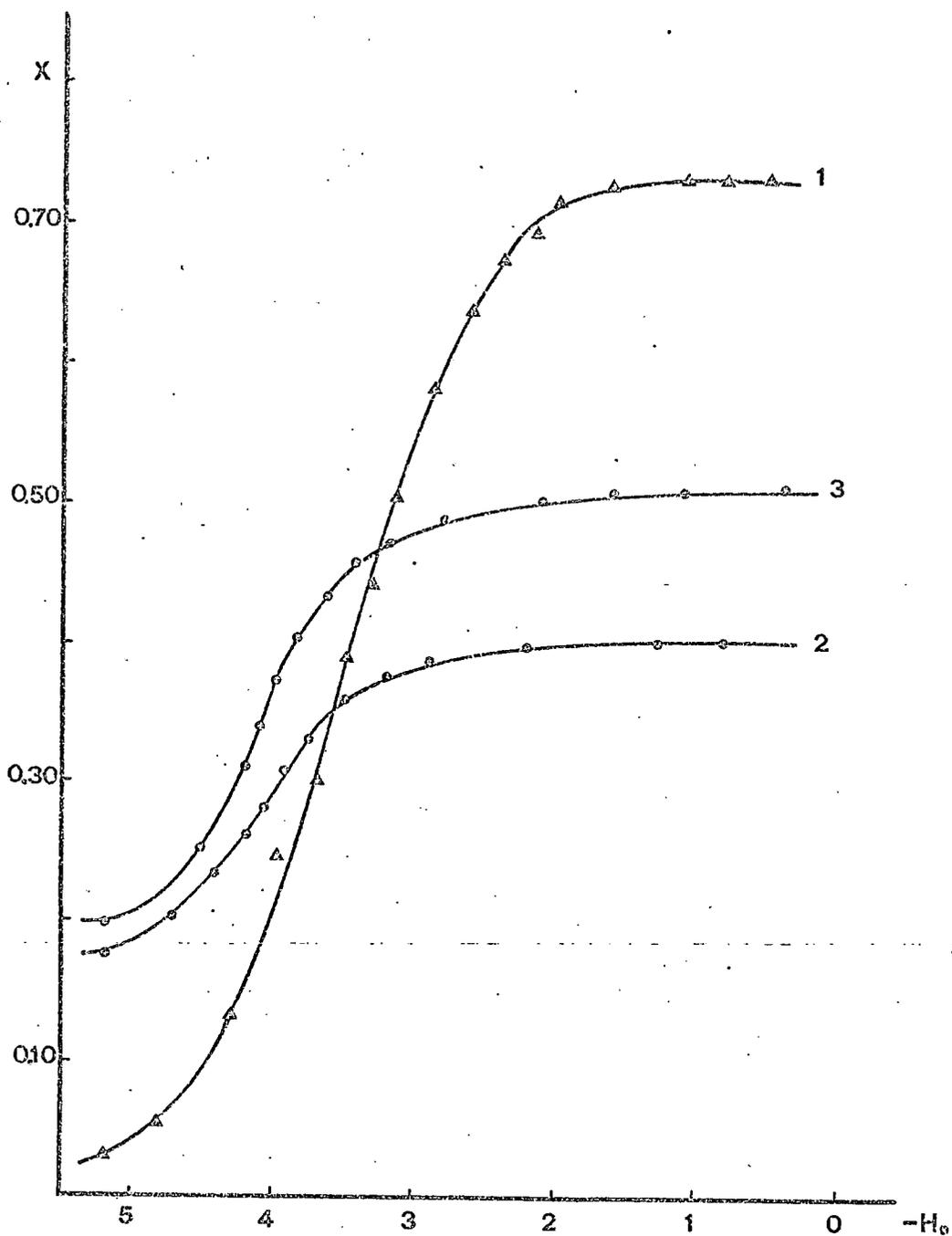


Fig. VI.9 .- Curvas A- H_0 correspondientes a disoluciones de Pd(II) y 2,6-TADAB, a 585 nm. 1.- $X = A$, $C_{Pd} = 1,6 \cdot 10^{-3} M$ y $C_L = 2 \cdot 10^{-5} M$. 2.- $X = \Delta A$, $C_{Pd} = 8 \cdot 10^{-6} M$ y $C_L = 8 \cdot 10^{-5} M$. 3.- $X = \Delta A$, $C_{Pd} = 1 \cdot 10^{-5} M$ y $C_L = 2 \cdot 10^{-4} M$.

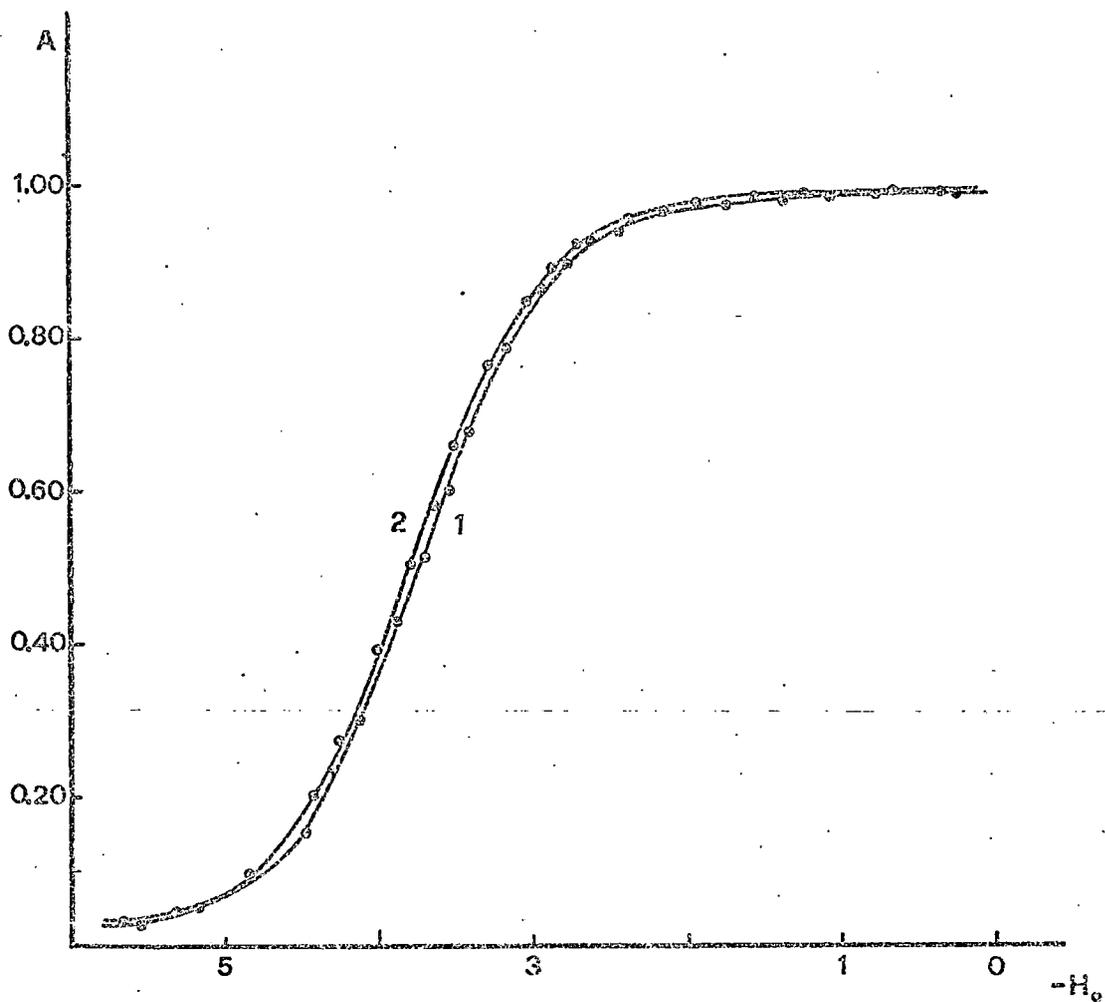


Fig. VI.10 .- Curvas A- H_0 correspondientes a disoluciones de Pd(II) y 2,6-TADAT, a 590 nm. 1.- $C_P = C_L = 2.10^{-5}M$. 2.- $C_{Pd} = 1,6.10^{-3}M$ y $C_L = 2.10^{-5}M$.

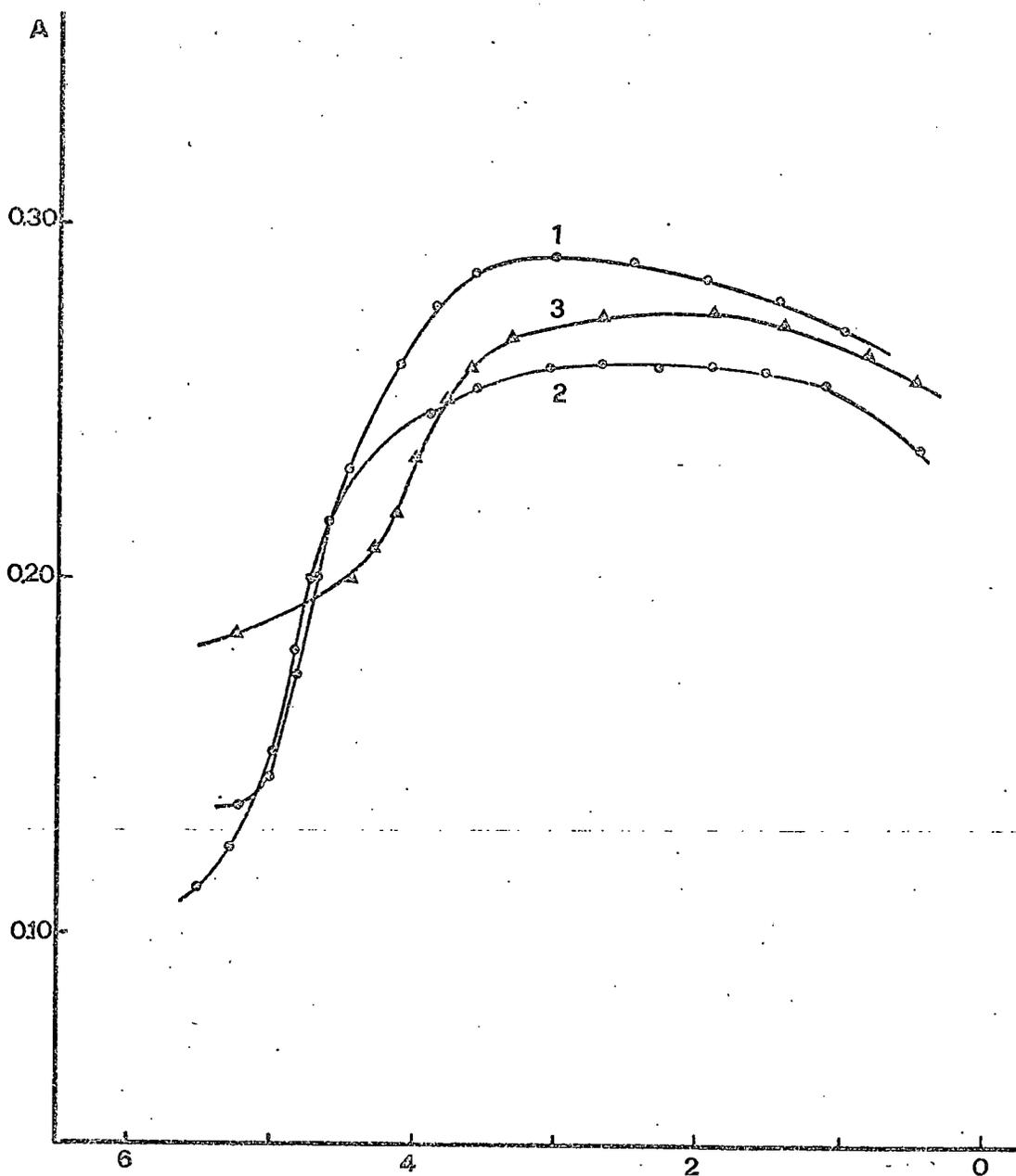
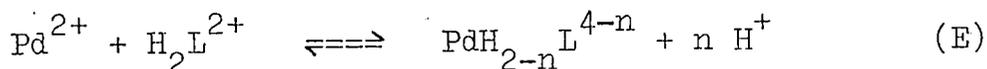


Fig. VI.11 .- Curvas A-H₀ correspondientes a disoluciones de Pd(II) y 2,6-TADAP, a 665 nm. 1.- $C_{Pd} = 2 \cdot 10^{-5} M$ y $C_L = 4 \cdot 10^{-5} M$.; 2.- $C_{Pd} = C_L = 2 \cdot 10^{-5} M$; 3.- $C_{Pd} = 1.6 \cdot 10^{-3} M$ y $C_L = 2 \cdot 10^{-5} M$.

na, aproximadamente, entre - 3,5 y - 4,5, por lo cual hemos de tener presente ahora que además del equilibrio (D), también puede verificarse el siguiente:



Aunque estos comentarios se refieren a las curvas realizadas a 665 nm, también son aplicables a las obtenidas a 375 nm que, por presentar variaciones similares de A con H_0 , no han sido representadas.

CONSTANTES DE LAS REACCIONES DE COMPLEJACION Y ESTRUCTURAS DE LOS COMPLEJOS

Para la determinación de las constantes de los equilibrios antes propuestos, se ha seguido el procedimiento del análisis gráfico de las curvas A - H_0 . El método, ampliamente usado por diversos investigadores (33,18), consiste en derivar una serie de ecuaciones a partir de los distintos balances que relacionan las concentraciones de ligando y de ion metálico con las correspondientes a las especies en equilibrio y con las absorbancias y concentraciones de iones hidrógeno de cada disolución. Las ecuaciones así obtenidas permiten deducir rectas a partir de cuyas pendientes y ordenadas en el origen se pueden calcular las constantes de equilibrio y absortividades molares de las especies que se originan

en las reacciones, así como el número de iones hidrógeno liberados en las mismas y, en ciertos casos, el número de moléculas de ligando que se unen al ion metálico.

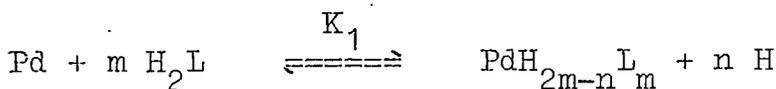
a) Ecuaciones empleadas en el cálculo.-

Basandose en el hecho de que las diversas curvas A - H₀ comentadas anteriormente, corresponden a disoluciones en que el ion metálico y el ligando se encuentran en relaciones 1:1 ó próximas, o bien existe exceso de Pd(II) o de reactivo, consideraremos cada caso por separado.

a-1) Disoluciones con exceso de ion metá-

lico.- En el estudio de los complejos de Pd(II) con 2,6-TADAB, 2,6-TADAT y 2,6-TADAP, se han construido curvas a - H₀ con disoluciones en que C_L = 2.10⁻⁵M y C_{Pd} = 1,6.10⁻³M. Por otra parte, si queremos abarcar las distintas situaciones que pueden presentarse, hemos de plantearnos la posibilidad de que el Pd(II) reaccione con la especie H₂L²⁺ o con la H₃L³⁺ para originar complejos de estequiometrías 1:1 ó 1:2.

Para los equilibrios del tipo:



en el que se omiten por comodidad las cargas, al igual que en adelante haremos, son válidas las siguientes ecuaciones:

$$K_1 = \frac{|\text{PdH}_{2m-n}^L| |\text{H}|^n}{|\text{PdH}_2^L|}$$

$$K_{a_1} = \frac{|\text{H}_2^L| |\text{H}|}{|\text{H}_3^L|}$$

$$C_L = |\text{H}_2^L| + |\text{H}_3^L| + m |\text{PdH}_{2m-n}^L|$$

$$C_{\text{Pd}} \approx |\text{Pd}|$$

$$A = \epsilon_c |\text{PdH}_{2m-n}^L| + \epsilon_{\text{H}_2^L} |\text{H}_2^L| + \epsilon_{\text{H}_3^L} |\text{H}_3^L|$$

a partir de las cuales y, operando adecuadamente, se deducen las expresiones:

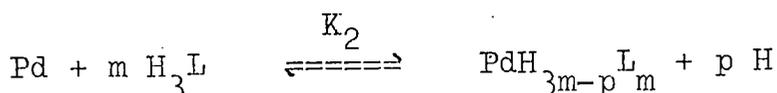
$$\frac{C_L}{A} = \frac{m}{\epsilon_c} + \frac{1}{A \epsilon_c} \sqrt[m]{\frac{(AZ - C_L)(Z \epsilon_c - m \bar{\epsilon}_L)^{m-1}}{K_1 C_{\text{Pd}}}} \quad (\text{I})$$

$$\log \frac{(AZ - C_L)(Z \epsilon_c - m \bar{\epsilon}_L)^{m-1}}{(C_L \epsilon_c - m A)^m} = \log K_1 + \log C_{\text{Pd}} + n \text{ pH} \quad (\text{II})$$

en las que ϵ_c , $\epsilon_{\text{H}_2^L}$, y $\epsilon_{\text{H}_3^L}$ representan las absortividades molares del complejo y de las especies H_2^L y H_3^L del ligando, respectivamente, $Z = 1 + (|\text{H}|/K_{a_1})$ y

$$\bar{\epsilon}_L = \epsilon_{\text{H}_2^L} + (\epsilon_{\text{H}_3^L} |\text{H}|/K_{a_1}).$$

Si se toman en consideración equilibrios del tipo:



y hacemos las mismas consideraciones anteriores, se obtienen ecuaciones similares a la (I) y (II), sin más que sustituir \underline{n} por \underline{p} , Z por $Z' = 1 + (K_{a_1}/|\text{H}|)$ y $\bar{\epsilon}_L$ por $\bar{\epsilon}'_L = \epsilon_{\text{H}_3\text{L}} + \epsilon_{\text{H}_2\text{L}} K_{a_1}/|\text{H}|$.

Si ahora particularizamos al caso en que se obtengan complejos de estequiometría 1:1, obtendríamos, cuando la especie reaccionante es la H_2L^{2+} , las expresiones:

$$\frac{C_L}{A} = \frac{1}{\epsilon_c} + \frac{(AZ - C_L \bar{\epsilon}_L) |\text{H}|^n}{A C_{\text{Pd}}} \cdot \frac{1}{K_1 \epsilon_c} \quad (\text{Ia})$$

$$\log \frac{(AZ - C_L \bar{\epsilon}_L)}{(C_L \epsilon_c - A)} = \log K_1 + \log C_{\text{Pd}} + n \text{pH} \quad (\text{IIa})$$

y cuando es la forma H_3L^{3+} la que interviene en la reacción:

$$\frac{C_L}{A} = \frac{1}{\epsilon_c} + \frac{(AZ' - C_L \bar{\epsilon}'_L) |\text{H}|^p}{A C_{\text{Pd}}} \cdot \frac{1}{K_2 \epsilon_c} \quad (\text{Ib})$$

$$\log \frac{(AZ' - C_L \bar{\xi}'_L)}{(C_L \xi_c - A)} = \log K_2 + \log C_{Pd} + p \text{ pH} \quad (\text{IIb})$$

De igual forma, para complejos 1:2 y si el ligando reacciona en su forma H_2L^{2+} , obtendríamos las ecuaciones:

$$\frac{C_L}{A} = \frac{2}{\xi_c} + \left[\frac{(AZ - C_L \bar{\xi}_L)(Z\xi_c - 2\bar{\xi}_L) |H|^n}{K_1 C_{Pd}} \right]^{1/2} \cdot \frac{1}{\xi_c} \quad (\text{Ic})$$

$$\log \frac{(AZ - C_L \bar{\xi}_L)(Z\xi_c - 2\bar{\xi}_L)^{1/2}}{(C_L \xi_c - 2A)^2} = \log K_1 + \log C_{Pd} + n \text{ pH} \quad (\text{IIc})$$

y si es la especie H_3L^{3+} la que interviene en el equilibrio de complejación, tendríamos:

$$\frac{C_L}{A} = \frac{2}{\xi_c} + \left[\frac{(AZ' - C_L \bar{\xi}'_L)(Z'\xi_c - 2\bar{\xi}'_L) |H|^p}{K_2 C_{Pd}} \right]^{1/2} \cdot \frac{1}{\xi_c} \quad (\text{Id})$$

$$\log \frac{(AZ' - C_L \bar{\xi}'_L)(Z'\xi_c - 2\bar{\xi}'_L)}{(C_L \xi_c - 2A)^2} = \log K_2 + \log C_{Pd} + p \text{ pH} \quad (\text{IID})$$

Al utilizar las ecuaciones (Ia), (Ib), (Ic)

y (Id), se representa C_L/A frente a $(AZ - C_L \bar{\xi}_L) |H|^n / AC_{Pd}$, $(AZ' - C_L \bar{\xi}'_L) |H|^p / AC_{Pd}$, $\left[(AZ - C_L \bar{\xi}_L) (Z \xi_c - 2 \bar{\xi}_L) |H|^n \right]^{1/2} / A (C_{Pd})^{1/2}$ ó $\left[(AZ' - C_L \bar{\xi}'_L) (Z' \xi_c - 2 \bar{\xi}'_L) |H|^p \right]^{1/2} / A (C_{Pd})^{1/2}$, respectivamente. Se obtienen así rectas a partir de cuyas ordenadas en el origen se deducen valores de ξ_c que han de ser similares a las obtenidas experimentalmente. Al usar las ecuaciones (Ic) y (Id) se han introducido las ξ_c previamente calculadas a partir de las curvas A - H₀. En estos casos, si no se produce tal coincidencia hay que conseguirla por aproximaciones sucesivas. Las pendientes de tales rectas son, respectivamente: $1/K_1 \xi_c$, $1/K_2 \xi_c$, $1/(K_1)^{1/2} \xi_c$ y $1/(K_2)^{1/2} \xi_c$, que permiten el cálculo de K_1 y K_2 una vez conocida la absortividad molar del complejo en estudio.

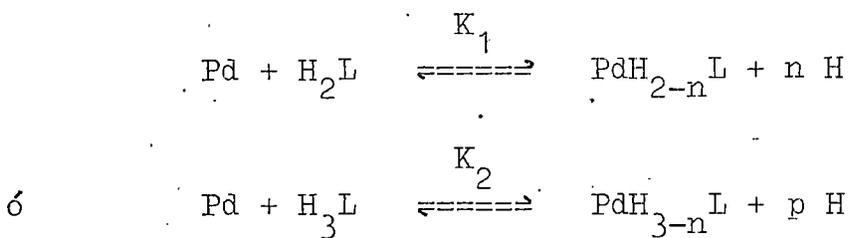
Con las ecuaciones (IIa), (IIb), (IIc) y (IIId) se procede representando el término logarítmico frente al pH. De esta forma, las ordenadas en el origen de las rectas obtenidas permiten el cálculo de nuevos valores de K_1 y K_2 , mientras que las pendientes dan directamente el número de protones liberados en el proceso de complejación.

Naturalmente, pueden emplearse primero las ecuaciones logarítmicas y sustituir luego en las restantes ecuaciones, los valores de \underline{n} ó de \underline{p} obtenidos, o bien, suponer primero valores 1, 2, 3, etc. para \underline{n} ó \underline{p} y luego confirmarlos al utilizar la correspondiente ecuación logarítmica.

a-2) Disoluciones equimolares y próximas.-

Agrupamos aquí las ecuaciones aplicables a las curvas A - H₀ correspondientes a disoluciones con una relación de ion metálico a ligando, 1:1 y 1:2, situación que se tiene al estudiar el complejo Pd(II)-2,6-TADAP.

Al comentar las curvas aquí implicadas, se dijo que sólo se obtendrían complejos 1:1, según los equilibrios:



Para el primero de ellos son válidas las expresiones:

$$K_1 = \frac{|\text{PdH}_{2-n}\text{L}| |\text{H}|^n}{|\text{PdH}_2\text{L}|}$$

$$K_{a_1} = \frac{|\text{H}_2\text{L}| |\text{H}|}{|\text{H}_3\text{L}|}$$

$$C_L = |\text{H}_2\text{L}| + |\text{H}_3\text{L}| + |\text{PdH}_{2-n}\text{L}|$$

$$C_{\text{Pd}} = |\text{Pd}| + |\text{PdH}_{2-n}\text{L}|$$

$$A = \epsilon_c |\text{PdH}_{2-n}\text{L}| + \epsilon_{\text{H}_2\text{L}} |\text{H}_2\text{L}| + \epsilon_{\text{H}_3\text{L}} |\text{H}_3\text{L}|$$

A partir de las que se obtendrían las ecuaciones:

$$\frac{C_L}{A} = \frac{1}{\epsilon_c} + \frac{(AZ - C_L \bar{\epsilon}_L)(Z\epsilon_c - \bar{\epsilon}_L) |H|^n}{A \epsilon_c K_1 \left[C_{Pd}(Z\epsilon_c - \bar{\epsilon}_L) - (AZ - C_L \bar{\epsilon}_L) \right]} \quad (III)$$

$$\log \frac{(AZ - C_L \bar{\epsilon}_L)(Z\epsilon_c - \bar{\epsilon}_L)}{(C_L \epsilon_c - A) \left[C_{Pd}(Z\epsilon_c - \bar{\epsilon}_L) - (AZ - C_L \bar{\epsilon}_L) \right]} = \log K_1 + n \text{ pH} \quad (IV)$$

Para el segundo de los equilibrios, obtendríamos expresiones similares a las (III) y (IV), sin más que cambiar n por p , Z por Z' y ϵ_L por $\bar{\epsilon}'_L$. Todos los parámetros que intervienen en estas expresiones tienen el mismo significado que se les dió en el apartado anterior.

Las ecuaciones (III) y (IV), así como las deducidas para el caso en que sea H_3L^{3+} la especie reaccionante, son completamente generales y, por tanto, aplicables a las curvas $A - H_0$ en que la relación de ion metálico a ligando es 1:2. Ahora bien, para aquellas en que las disoluciones sean equimolares puede hacerse $C_L = C_{Pd}$, con lo cual obtendríamos:

$$\frac{C_L}{A} = \frac{1}{\epsilon_c} + \frac{\left[(AZ - C_L \bar{\epsilon}_L)(Z\epsilon_c - \bar{\epsilon}_L) |H|^n \right]^{1/2}}{A(Z)^{1/2}} \cdot \frac{1}{\epsilon_c K_1^{1/2}} \quad (IIIa)$$

$$\log \frac{(AZ - C_L \bar{\epsilon}_L)(Z\epsilon_c - \bar{\epsilon}_L)}{(C_L \bar{\epsilon}_L - A)^2 Z} = \log K_1 + n \text{ pH} \quad (IVa)$$

aplicables cuando intervenga H_2L^{2+} en la reacción de complejación, y

$$\frac{C_L}{A} = \frac{1}{\epsilon_c} + \frac{\left[(AZ' - C_L \bar{\epsilon}'_L)(Z' \epsilon_c - \bar{\epsilon}'_L) |H|^p \right]^{1/2}}{A(Z')^{1/2}} \cdot \frac{1}{\epsilon_c K_2^{1/2}} \quad (\text{IIIb})$$

$$\log \frac{(AZ' - C_L \bar{\epsilon}'_L)(Z' \epsilon_c - \bar{\epsilon}'_L)}{(C_L \epsilon_c - A)^2 Z'} = \log K_2 + p \text{ pH} \quad (\text{IVb})$$

si el ligando interviene en su forma H_3L^{3+} .

Para la utilización de las ecuaciones (IIIa) y (IIIb) se representa C_L/A frente al primer término del producto que aparece en el segundo miembro de las ecuaciones, dando a \underline{n} y \underline{p} valores 1 ó 2, por ser éste el número de protones que puede liberarse en la reacción de complejación, teniendo en cuenta las estructuras de los reactivos a esos valores de H_0 . Hemos de tener presente que es necesario conocer el valor de ϵ_c que, generalmente, puede ser determinado a partir de los datos experimentales. En caso contrario hay que proceder haciendo aproximaciones sucesivas. Las ordenadas en el origen y las pendientes de las rectas obtenidas permiten deducir los valores de las absorptividades molares de los complejos y las constantes de los respectivos equilibrios de complejación.

Para las ecuaciones (IVa) y (IVb), el tér-

mino logarítmico se representa frente al pH. Las rectas obtenidas permiten el cálculo de las constantes de reacción, y confirmar el número de protones que intervienen en la reacción considerada. Asimismo, tal como dijimos en el apartado anterior puede invertirse el orden de aplicación de las ecuaciones, y entonces las ecuaciones (IVa) y (IVb) nos darían los valores de n y p respectivamente, que serían luego sustituidos en (IIIa) y (IIIb).

a-3) Disoluciones con exceso de ligando.-

Las ecuaciones que se deducen en estas condiciones serán aplicables solamente a las curvas A - H₀ obtenidas para las disoluciones de Pd(II) y 2,6-TADAB en que la relación de ion metálico a ligando es 1:10 y 1:20.

Según comentamos anteriormente, entre el Pd(II) y el 2,6-TADAB, pueden originarse complejos de estequiometría 1:1 y 1:2. Además, de acuerdo con la zona de acidez a que se opera, en el proceso de complejación pueden intervenir las especies H₂L²⁺ y H₃L³⁺ del ligando. En consecuencia, los equilibrios que se consideran son los mismos que utilizamos al deducir las ecuaciones aplicables a disoluciones con exceso de ion metálico.

Así, para el caso en que sea la especie H₂L²⁺ la que reaccione, tendríamos que:

$$K_1 = \frac{[\text{PdH}_{2m-n}\text{L}_m]}{[\text{PdH}_2\text{L}]^n} [\text{H}]^n$$

$$K_{a_1} = \frac{[\text{H}_2\text{L}][\text{H}]}{[\text{H}_3\text{L}]}$$

$$C_L \approx |H_2L| + |H_3L|$$

$$C_{Pd} = |Pd| + |PdH_{2m-n}L_m|$$

$$\Delta A = \epsilon_c |PdH_{2m-n}L_m|$$

en que ΔA representa la diferencia entre las absorban-
cias correspondientes a las disoluciones de Pd(II) y
2,6-TADAB y las debidas al reactivo puesto en exceso, me-
didas a la misma longitud de onda.

Al operar con las expresiones anteriores,
se obtienen:

$$\frac{C_{Pd}}{\Delta A} = \frac{1}{\epsilon_c} + \frac{|H|^n Z^m}{C_L^m} \cdot \frac{1}{K_1 \epsilon_c} \quad (Va)$$

$$\log \frac{Z^m \Delta A}{(C_{Pd} \epsilon_c - \Delta A)} = \log K_1 + m \log C_L + n \text{ pH} \quad (VIa)$$

De igual forma, cuando es la especie H_3L^{3+}
del reactivo la que interviene en la complejación del
Pd(II), se deducirían las ecuaciones

$$\frac{C_{Pd}}{\Delta A} = \frac{1}{\epsilon_c} + \frac{|H|^p (Z')^m}{C_L^m} \cdot \frac{1}{K_2 \epsilon_c} \quad (Vb)$$

$$\log \frac{A(Z')^m}{(C_{Pd} \epsilon_c - \Delta A)} = \log K_2 + m \cdot \log C_L + p \text{ pH} \quad (\text{VIb})$$

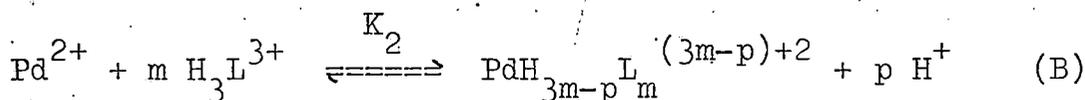
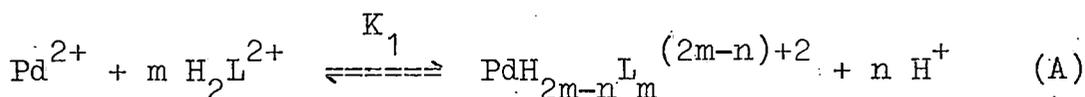
Los parámetros en ellas contenidos tienen igual significado que en los apartados anteriores.

Estas ecuaciones se aplican directamente, sin hacer ninguna aproximación. Así, en las (Va) y (Vb) se hace $m = 1$ y \underline{n} ó $\underline{p} = 1$ ó 2 , y para $m = 2$ se hace \underline{n} ó $\underline{p} = 1, 2$ ó 3 , y luego se representa $C_{Pd}/\Delta A$ frente al primer término del producto que aparece en los segundos miembros de dichas ecuaciones. Las ordenadas en el origen de las rectas obtenidas permiten el cálculo de las absorptividades molares de los complejos y de las pendientes de las mismas se obtienen valores de las respectivas constantes de complejación.

Para las ecuaciones (VIa) y (VIb) se dan los mismos valores de \underline{m} antes señalados y la pendiente de las rectas obtenidas al representar los términos logarítmicos frente al pH, deben corresponder a los valores de \underline{n} y \underline{p} correctos. Esto permite confirmar los resultados obtenidos al emplear (Va) y (Vb) o, al contrario, si dichos valores son calculados previamente, pueden usarse luego cuando se apliquen estas últimas ecuaciones. Las ordenadas en el origen de las rectas obtenidas con (VIa) y (VIb), permiten el cálculo de K_1 y K_2 sin más que conocer C_L y el valor de \underline{m} .

b) Cálculo de las constantes y estructuras de los complejos. - Con las expresiones que acabamos de deducir y los equilibrios previstos al comentar las curvas A - H₀, estamos en disposición de proceder al cálculo de las constantes de las distintas reacciones que tienen lugar. Asimismo, si nos es posible establecer el número de ligandos unidos al ion metálico, en aquellos casos en que al determinar las estequiometrías no se hallaron resultados definitivos, y calcular el número de protones liberados en las reacciones de complejación, podremos preveer la posible estructura de las especies complejas que se originan.

b-1) Complejos 2,6-TADAB-Pd(II). - De acuerdo con lo ya expuesto, el 2,6-TADAB puede reaccionar con el Pd(II) conforme a los equilibrios:



para originar complejos de estequiometría 1:1 y/o 1:2.

Para las disoluciones con exceso de ion metálico ($C_L:C_{\text{Pd}} = 1:80$) admitíamos como posible el equilibrio (A), para el que son válidas las expresiones (Ia) y

(IIa), cuando $m = 1$, y las (Ic) y (IIc), en el supuesto de que $m = 2$.

Por otra parte, teniendo en cuenta que en la especie H_2L^{2+} del reactivo, que es la que interviene en dicho equilibrio, sólo están protonados los dos grupos amino del mismo, hemos de aceptar que, en los medios ácidos a que se miden las absorbancias, el único valor posible para n es la unidad. Es decir, analizaremos (A) con $m = 1$ ó 2 y $n = 1$.

Al utilizar la ecuación (Ia), con $m = n = 1$, se obtiene la recta 1 de la Figura VI.12, cuya ecuación es

$$Y = 2,72 \cdot 10^{-5} + 1,55 \cdot 10^{11} X \quad (\text{c.c.} = 0,997)$$

La absortividad molar deducida de la ordenada en el origen de esta recta es $3,69 \cdot 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, que concuerda perfectamente con el valor obtenido experimentalmente ($3,70 \cdot 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) cuando se admite la formación de un complejo 1:1.

La ecuación (IIa) con $m = 1$, aplicada a las mismas disoluciones, conduce a la recta 2 de la Figura VI.12, que responde a la ecuación

$$Y = 3,33 + 0,99 X \quad (\text{c.c.} = 0,987)$$

y cuya pendiente pone de manifiesto que, tal como habíamos planteado, en el equilibrio de complejación se libera un protón.

Ahora bien, cuando en las disoluciones con exceso de Pd(II), que venimos utilizando, se supone que $m = 2$, el valor más probable para n es 2, que indicaría la liberación de un protón en cada una de las moléculas de reactivo que intervendrían en el proceso de complejación. Sin embargo, cuando para $m = 2$ se hace $n = 2$ en la ecuación (Ic), se obtiene una serie de puntos que no pueden ajustarse a una recta (curva 4 de la Figura VI.12). Ahora bien, si se hace uso de la ecuación logarítmica (IIc) con $m = 2$, obtenemos la recta 5 de la Figura VI.12, cuya ecuación es:

$$Y = 10,84 + 1,89 X. \quad (\text{c.c.} = 0,998)$$

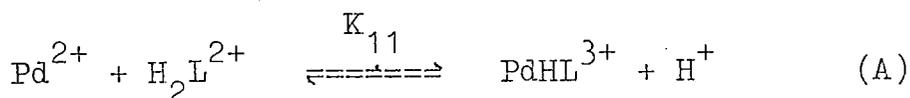
con una pendiente, que corresponde al valor de n , que podría indicar la liberación de dos protones en el equilibrio (A), aunque su valor queda algo alejado de este número.

Aunque según lo expuesto, parece poco probable que $n = 1$, hemos ensayado la posibilidad de que m sea 2 y $n = 1$, en la ecuación (Ic). Se obtiene entonces la recta:

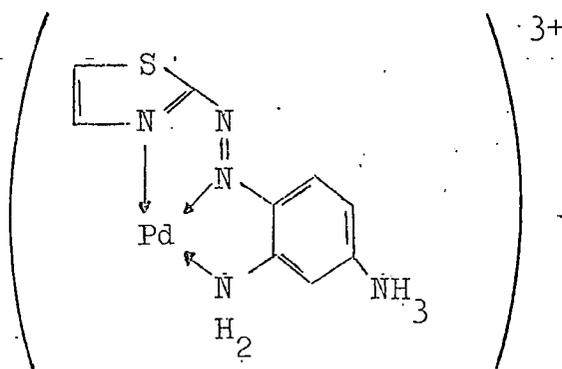
$$Y = 2,43 \cdot 10^{-5} + 4,20 \cdot 10^{-7} X \quad (\text{c.c.} = 0,993)$$

que aparece en la Figura VI.12 (recta 3). Ahora bien, su ordenada en el origen conduce a una absorptividad molar de $8,23 \cdot 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, poco acorde con la que se dedu-

ce a partir de la curva A - H₀ correspondiente (7,37.10⁴ l.mol⁻¹.cm⁻¹) cuando se admite la formación de un complejo 1:2. Ante la notoria discordancia entre los resultados que acabamos de comentar, hemos de considerar como poco probable el que participen dos moléculas de ligando por mol de Pd(II) en el proceso de complejación. En consecuencia, admitiremos que, cuando se opera en exceso de ion metálico, el Pd(II) y el 2,6-TADAB dan lugar a un solo complejo, según el equilibrio:



al que cabe asignarle, de acuerdo con lo propuesto por otros investigadores, para complejos similares (49,32), una estructura del tipo:



Los valores de log K₁₁ calculados a partir de las pendientes de las rectas resultantes al aplicar la ecuación (Ia) o de las ordenadas en el origen de las ob-

tenidas con (IIa), se han agrupado en la Tabla VI.1.

Según lo expuesto al comentar las curvas A -- H₀, la situación es diferente al operar con disoluciones en que existe exceso de ligando. Así, cuando $C_L:C_{Pd} = 10:1$ ó $20:1$, dijimos que se tendrían que tomar en consideración los equilibrios (A) y (B). Ahora, las ecuaciones a emplear serán las (Va) y (VIa) cuando la especie reaccionante sea la H_2L^{2+} y, (Vb) y (VIb) cuando lo sea la H_3L^{3+} .

Vamos a comentar en primer lugar, los resultados obtenidos al admitir que el proceso de complejación se ajusta al equilibrio (A).

Al hacer $m = 1$, es decir, cuando se supone que se origina un complejo de estequiometría 1:1, y se admite, tal como antes expusimos, que el único valor posible para n es la unidad, se obtienen, al aplicar la ecuación (Va) las rectas, 1 (para $C_L:C_{Pd} = 10:1$) y 2 (para $C_L:C_{Pd} = 20:1$) de la Figura VI.13, cuyas ecuaciones son, respectivamente:

$$Y = 2,03 \cdot 10^{-5} + 4,39 \cdot 10^{-14} X \quad (\text{c.c.} = 0,992)$$

y

$$Y = 2,00 \cdot 10^{-5} + 3,51 \cdot 10^{-14} X \quad (\text{c.c.} = 0,902)$$

a partir de las cuales se calculan los siguientes valores para las absorptividades molares: $4,93$ y $5,00 \cdot 10^4$ $\text{l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ que concuerdan bastante bien con el deducido experimentalmente ($4,97 \cdot 10^4$ $\text{l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) para las

disoluciones con $C_L:C_{Pd} = 10:1$ ó $20:1$.

Estos resultados se confirman al aplicar la ecuación (VIa) con el mismo valor de \underline{m} . Las rectas 3 (para $C_L:C_{Pd} = 10:1$) y 4 (para $C_L:C_{Pd} = 20:1$) de la Figura VI.13, ahora obtenidas, presentan las ecuaciones:

$$Y = 4,57 + 1,00 X \quad (\text{c.c.} = 0,996)$$

y
$$Y = 4,70 + 0,99 X \quad (\text{c.c.} = 0,996)$$

que ponen de manifiesto, de acuerdo con los valores de sus pendientes, la liberación de un protón en el equilibrio considerado.

Por otra parte, cuando en el equilibrio (A) se supone que $m = 2$, caben considerar los valores de $n = 1$ ó 2 , según lo expuesto al comentar los resultados correspondientes a las disoluciones que contienen exceso de ion metálico.

Para $m = 2$ y $n = 1$, al utilizar la ecuación (Va) se obtienen las rectas 1 y 2 de la Figura VI.14, para las disoluciones con $C_L:C_{Pd} = 10:1$ y $20:1$, respectivamente. Las ecuaciones que corresponden a las mismas son:

$$Y = 2,03 \cdot 10^{-5} + 3,17 \cdot 10^{-18} X \quad (\text{c.c.} = 0,999)$$

y
$$Y = 2,04 \cdot 10^{-5} + 4,55 \cdot 10^{-18} X \quad (\text{c.c.} = 0,963)$$

Los valores de las absortividades molares, deducidas de

las ordenadas en el origen de las mismas, son: 4,94 y $4,89 \cdot 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Con el mismo valor de \underline{m} , la ecuación (VIa) conduce a las rectas:

$$Y = 4,44 + 0,96 X \quad (\text{c.c.} = 0,998)$$

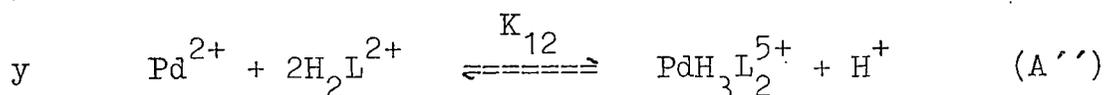
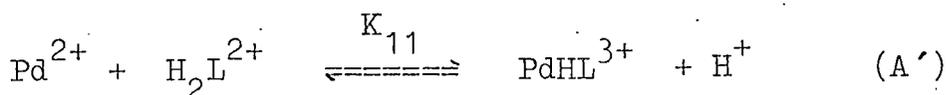
y
$$Y = 5,04 + 1,09 X \quad (\text{c.c.} = 0,997)$$

para las disoluciones que $C_L:C_{Pd} = 10:1$ y $20:1$, respectivamente, y que se han representado en la Figura VI.14 (rectas 3 y 4). Las pendientes de las mismas, muestran que en estas condiciones de trabajo, el valor correcta de \underline{n} es la unidad.

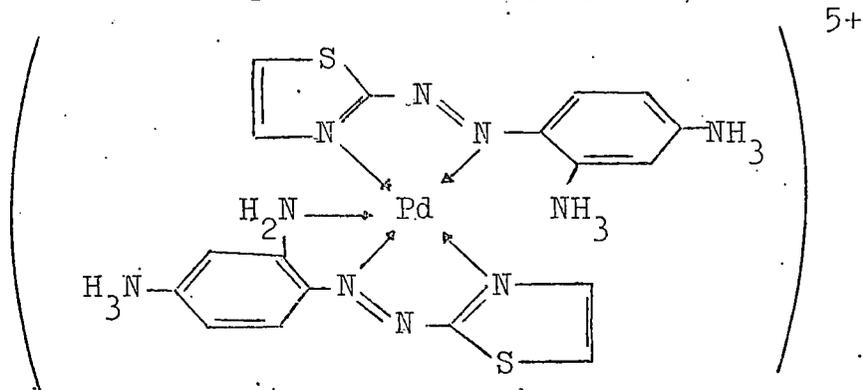
Asimismo, se ha querido comprobar lo que sucedería si en la ecuación (Va) se hubiese hecho $n = 2$, en tanto que \underline{m} sigue siendo igual a 2. Tanto para las disoluciones con $C_L:C_{Pd} = 10:1$ como para en las que $C_L:C_{Pd} = 20:1$, se obtienen ahora sendas curvas, que aparecen representadas en la Figura VI.14 con los números 5 y 6, respectivamente. Este resultado, lógicamente incorrecto, unido al hecho de que la expresión (VIa) conduzca a $n = 1$ para $m = 2$, nos lleva a descartar la posibilidad de formación de un complejo 1:2 con liberación de dos protones, según el equilibrio (A).

De acuerdo con los resultados que acabamos de comentar, cuando el Pd(II) y el 2,6-TADAB se hacen reaccionar, en disoluciones con exceso de este últi-

mo, se verifica el equilibrio (A) para $m = n = 1$ y para $m = 2$ y $n = 1$. Es decir, en dichas disoluciones se originan los complejos PdHL^{3+} (igual que cuando se trabaja en exceso de ion metálico) y $\text{PdH}_3\text{L}_2^{5+}$, conforme a:



Para este último complejo, tendríamos que pensar en una estructura en que una molécula de 2,6-TADAB participa en la complejación actuando como ligando tridentado, mientras que la otra lo hace como ligando bidentado. En este último caso, y tal como expusimos en la introducción de la presente Tesis, en la coordinación del Pd(II) intervendrían, el átomo de nitrógeno del núcleo de tiazol y uno de los que componen el grupo azo. Podría así pensarse, en una situación tal que se forme inicialmente la especie PdHL^{3+} para, a continuación, asociarse a ella una molécula de ligando en su forma H_2L^{2+} . Una posible estructura para dicho complejo sería



Los valores de $\log K_{11}$ y $\log K_{12}$ calculados para las disoluciones en exceso de ligando que hemos venido usando, se encuentran agrupados en la Tabla VI.1.

Ahora bien, de acuerdo con la zona de acidez a que se produce el proceso de complejación, en dichas disoluciones, parece lógico que, además de H_2L^{2+} , también pueda intervenir la forma H_3L^{3+} del 2,6-TADAB, según el equilibrio (B) para el que son aplicables las ecuaciones (Vb) y (VIb).

Si se admite la formación de complejos 1:1 es decir, si $m = 1$, la ecuación (VIb) conduce a las rectas:

$$Y = 9,12 + 2,00 X \quad (\text{c.c.} = 0,999)$$

y
$$Y = 8,96 + 1,99 X \quad (\text{c.c.} = 0,997)$$

para las disoluciones con $C_L:C_{Pd} = 10:1$ y $20:1$, respectivamente, que aparecen representadas en la Figura VI.15 (rectas 1 y 2), y que indican la liberación de dos protones en el proceso de complejación.

De acuerdo con esto, hemos usado la ecuación (Va) con $m = 1$ y $n = 2$. Para las mismas disoluciones anteriores, se obtienen las 3 y 4 de la Figura VI.15, cuyas ecuaciones son, respectivamente:

$$Y = 2,02 \cdot 10^{-5} + 1,30 \cdot 10^{-18} X \quad (\text{c.c.} = 0,992).$$

$$y \quad Y = 1,99 \cdot 10^{-5} + 4,40 \cdot 10^{-18} X \quad (\text{c.c.} = 0,930)$$

Las ordenadas en el origen de las mismas, conducen a los siguientes valores para las absorptividades molares: 4,95 y $5,01 \cdot 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, que son prácticamente coincidentes con las obtenidas experimentalmente y las halladas anteriormente al considerar el equilibrio (A).

Por otra parte, cuando en el equilibrio (B) se hace $m = 2$, la expresión (VIb) conduce, asimismo, a rectas, tanto para las disoluciones con $C_L:C_{Pd} = 10:1$ como 20:1. Las ecuaciones correspondientes a las mismas son, respectivamente:

$$Y = 13,31 + 2,99 X \quad (\text{c.c.} = 0,999)$$

$$y \quad Y = 14,08 + 3,06 X \quad (\text{c.c.} = 0,997)$$

que aparecen en la Figura VI.16 (rectas 1 y 2) y que ponen de manifiesto que en el equilibrio de complejación se liberan ahora tres protones.

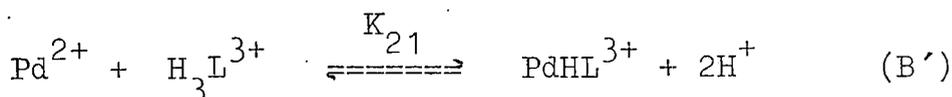
En consecuencia, la ecuación (Vb) se ha empleado con $m = 2$ y $n = 3$, obteniéndose así las rectas 3 (para $C_L:C_{Pd} = 10:1$) y 4 (para $C_L:C_{Pd} = 20:1$) de la Figura VI.16, de ecuaciones:

$$Y = 2,05 \cdot 10^{-5} + 2,26 \cdot 10^{-27} X \quad (\text{c.c.} = 0,986)$$

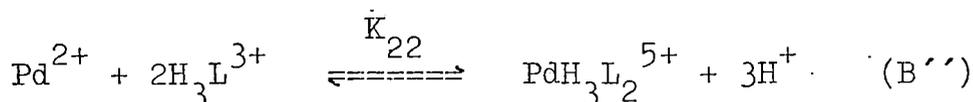
$$y \quad Y = 1,99 \cdot 10^{-5} + 2,90 \cdot 10^{-27} X \quad (\text{c.c.} = 0,926)$$

respectivamente, de las que se deducen las siguientes absorptividades molares: 4,86 y $5,03 \cdot 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, que son del mismo orden de las obtenidas experimentalmente y de las calculadas a partir de (Và).

Tomando en consideración lo que acabamos de exponer, para las disoluciones con exceso de 2,6-TADAB, también ha de considerarse el equilibrio (B) para el que son correctos los valores de $m = 1$ y $n = 2$; así como $m = 2$ y $n = 3$, que indicarían que el proceso de complejación puede verificarse según el equilibrio:



o de acuerdo con este otro:



que conducen a la obtención de las mismas especies complejas que en (A') y (A''), cuando se consideraba que la forma activa del reactivo era la H_2L^{2+} .

Los valores de $\log K_{21}$ y $\log K_{22}$, calculados para las distintas situaciones que acabamos de exponer, se han agrupado en la Tabla VI.1.

En conclusión, podemos decir que, a $H_0 < 0$, el Pd(II) y el 2,6-TADAB reaccionan para originar un solo complejo; PdHL^{3+} , a partir de la forma H_2L^{2+} del reactivo, cuando en las disoluciones existe exceso de Pd(II),

mientras que cuando se opera en exceso de ligando, obtenemos una mezcla de las especies PdHL^{3+} y $\text{PdH}_3\text{L}_2^{5+}$, tanto a partir de la forma H_2L^{2+} como de la H_3L^{3+} del 2,6-TADAB. No obstante, en estas últimas disoluciones, se observa que, en la mayoría de las rectas obtenidas, la linealidad se cumple preferentemente para los puntos correspondientes a $-3 < \text{H}_0 < -4$, cuando se origina el complejo PdHL^{3+} y a $\text{H}_0 < -4$, si lo hace la especie $\text{PdH}_3\text{L}_2^{3+}$.

b-2) Complejos 2,6-TADAT-Pd(II). - Al comentar los resultados correspondientes a los espectros de absorción, estequiometrías y curvas $A - \text{H}_0$, llegamos a la conclusión de que el Pd(II) y el 2,6-TADAT, originaban un solo complejo, de estequiometría 1:1, de acuerdo con el equilibrio (C).

Para las disoluciones con exceso de Pd(II) ($C_L : C_{\text{Pd}} = 1:80$), usaremos las ecuaciones (Ia) y (IIa), puesto que en el presente caso $m = 1$ y la especie H_2L^{2+} del 2,6-TADAT es la que interviene en la complejación. Si en la primera de dichas ecuaciones se hace $n = 1$, se obtiene la recta 1 de la Figura VI.17, cuya ecuación es:

$$Y = 2,26 \cdot 10^{-5} + 9,36 \cdot 10^{-13} X \quad (\text{c.c.} = 0,991)$$

La absortividad molar calculada a partir de su ordenada en el origen ($4,42 \cdot 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) es bastante diferente de la obtenida experimentalmente a partir de la correspondiente curva $A - \text{H}_0$ ($5,33 \cdot 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Si con la misma ecuación anterior, y $m = 1$, admitimos que $n = 2$, se obtiene la curva 2 de la Figura VI.17 que nos lleva a rechazar dicho valor de \underline{n} . Esto es lógico, porque la liberación de dos protones en la complejación, llevaría consigo la desprotonación de los dos grupos amino del reactivo, lo cual no es previsible que pueda ocurrir a los valores de H_0 a que se opera.

Efectivamente, la pendiente de la recta 3 de la Figura VI.17

$$Y = 4,24 + 1,15 X \quad (\text{c.c.} = 0,993)$$

obtenida al usar la expresión (IIa) en las disoluciones con $C_L:C_{Pd} = 1:80$, parece confirmar que $n = 1$, aunque dicha pendiente se aleje un poco de este valor.

Cuando se hace uso de los valores de A y de H_0 correspondientes a disoluciones con $C_L:C_{Pd} = 1:1$, se emplean las ecuaciones (IIIa) y (IVa).

Si de acuerdo con lo ya expuesto, admitimos que el único valor posible de \underline{n} es uno, al aplicar la expresión (IIIa) con $m = 1$, resulta la recta 4 de la Figura VI.17, que se ajusta a la ecuación:

$$Y = 1,88 \cdot 10^{-5} + 8,08 \cdot 10^{-10} X \quad (\text{c.c.} = 0,998)$$

de cuya ordenada en el origen se determina un valor para la absortividad molar de $5,31 \cdot 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, más acorde con el obtenido experimentalmente, que el encontrado

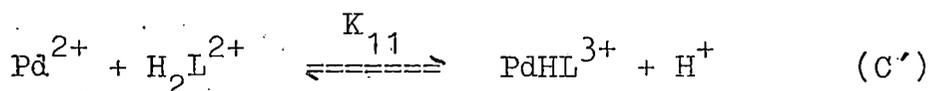
cuando se trabaja con disoluciones en que $C_L:C_{Pd} = 1:80$.

Por su parte, al aplicar la expresión (IVa) se encuentra la recta 5 de la Figura VI.17. Su ecuación:

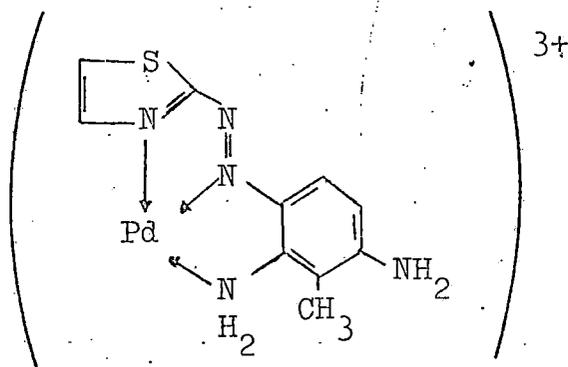
$$Y = 8,92 + 1,05 X \quad (c.c. = 0,989)$$

presenta una pendiente que se aproxima bastante más al valor unidad admitido, que el hallado para las disoluciones con $C_L:C_{Pd} = 1:80$.

En consecuencia, el equilibrio de complejación entre el Pd(II) y el 2,6-TADAT, para $H_0 < 0$, y para disoluciones con exceso de ion metálico y equimolares, será el siguiente:



Al complejo $PdHL^{3+}$ obtenido, puede asignarse una estructura del tipo:



Los valores de $\log K_{11}$, calculados a partir de las rectas anteriores se agrupan a continuación.

Para disoluciones con $C_L:C_{Pd} = 1:80$:

$$\log K_{11} = 7,48 \quad \text{cuando se usa (Ia)}$$

$$\log K_{11} = 7,53 \quad \text{" " " (IIa)}$$

y para las disoluciones con $C_L:C_{Pd} = 1:1$:

$$\log K_{11} = 8,74 \quad \text{cuando se usa (Ia)}$$

$$\log K_{11} = 8,92 \quad \text{" " " (IIa)}$$

Como se observa, los valores obtenidos para las dos disoluciones consideradas, son marcadamente diferentes. Los resultados discordantes que se obtienen para la absorptividad molar y para el valor de n , cuando se usan las disoluciones con $C_L:C_{Pd} = 1:80$, así como la facilidad de cometer errores en los cálculos relacionados con las mismas, al ser el complejo $PdHL^{3+}$ muy estables, nos lleva a tomar como correcto los valores de $\log K_{11}$ obtenidos para las disoluciones equimolares y desechar los correspondientes a las disoluciones con $C_L:C_{Pd} = 1:80$.

b-3) Complejos 2,6-TADAP-Pd(II).— Al realizar la determinación de la estequiometría de los complejos que el Pd(II) origina con los reactivos en estudio, encontramos que con el 2,6-TADAP sólo se forman comple-

jos 1:1. Por otra parte, vimos al comentar las curvas A - H₀ que los equilibrios posibles de complejación eran el (D) y el (E).

Por otra parte, según lo expuesto en el apartado a-1), si se opera con disoluciones en que existe exceso de Pd(II) son aplicables las ecuaciones (Ia) y (IIa) para el equilibrio (E) y las (Ib) y (IIb) para el (D).

Pues bien, cuando se toman los valores de absorbancias y H₀ correspondientes a las disoluciones en que C_L:C_{Pd} es 1:80 y se aplica la ecuación (Ia) con m = n = 1, se obtiene la recta 1 de la Figura VI.18, de ecuación

$$Y = 7,30 \cdot 10^{-5} + 9,71 \cdot 10^{-13} X \quad (\text{c.c.} = 0,999)$$

de cuya ordenada en el origen se deduce un valor de la absorptividad molar que coincide con el obtenido experimentalmente ($1,37 \cdot 10^4 \text{ l. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Sin embargo, cuando con m = 1 se hace n = 2, lo que se obtiene es una curva que aparece representada en la misma Figura con el número 2.

La aplicación de la ecuación (IIa), a las mismas disoluciones, permite obtener la recta 3 de la Figura VI.18, de cuya ecuación:

$$Y = 4,82 + 0,93 X \quad (\text{c.c.} = 0,999)$$

se confirma, al observar la pendiente, que el valor correcto de n es la unidad.

Si se tiene en cuenta la posibilidad de que la reacción de complejación se realice según (D), y tomando $m = 1$ se hace $n = 1$, se obtiene al aplicar la expresión (Ib) una serie de puntos no alineados que se han representado en la Figura VI.18 (curva 4). Pero, para $n = 2$, los puntos se ajustan a una recta (Figura VI.18, recta 5), cuya ecuación es:

$$Y = 7,31 \cdot 10^{-5} + 1,85 \cdot 10^{-17} X \quad (\text{c.c.} = 0,999)$$

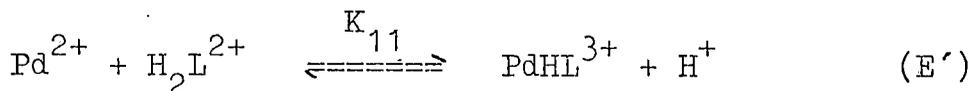
de la que se deduce una absorptividad molar de $1,36 \cdot 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, similar a la anteriormente calculada y al valor que experimentalmente se obtiene.

La liberación de dos protones ($n = 2$) en el equilibrio de complejación considerado, se confirma al aplicar directamente la ecuación (IIb). La recta 6 de la Figura VI.18, que se obtiene:

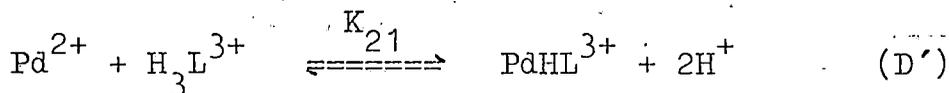
$$Y = 8,88 + 1,92 X \quad (\text{c.c.} = 0,963)$$

presenta una pendiente muy próxima a dicho valor.

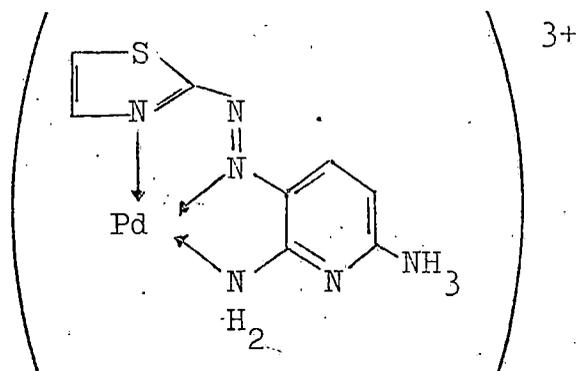
En consecuencia, diremos que el Pd(II) y el 2,6-TADAP, en las disoluciones con exceso de ion metálico y para $H_0 < 0$, reaccionan según el equilibrio:



o bien de acuerdo con este otro:



para originar, en ambos casos, una misma especie compleja, la PdHL^{3+} , de absorptividad molar $1,36 - 1,37 \cdot 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ y cuya estructura, de acuerdo con lo comentado para otros complejos similares, sería:



Los valores de $\log K_{11}$ y $\log K_{12}$ correspondientes a los equilibrios (E') y (D'), se han determinado a partir de las rectas antes comentadas, y se encuentran agrupadas en la Tabla VI.2. Aunque los resultados expuestos son los correspondientes a las curvas A - H₀ realizadas a 665 nm, también se han usado datos referidos a las curvas de 375 nm. En la mencionada Tabla se incluyen los resultados obtenidos.

Por otra parte, al comentar las curvas A - H₀ correspondientes a disoluciones equimolares o

próximas, dijimos que la reacción de complejación tendría que verificarse de acuerdo con el equilibrio (D).

Para las disoluciones equimolares, realizamos el análisis de las citadas curvas haciendo uso de las expresiones (IIIb) y (IVb). Con esta última se obtiene la recta 1 de la Figura VI.19, cuya ecuación es:

$$Y = 10,14 + 1,00 X \quad (\text{c.c.} = 0,953)$$

cuya pendiente pone de manifiesto que en la complejación del Pd(II) con 2,6-TADAP, en su forma H_3L^{3+} , sólo se libera un protón ($n = 1$).

Con ese valor de n y haciendo $m = 1$, puesto que según habíamos demostrado, sólo se originan con 2,6-TADAP complejos 1:1 a la acidez a que trabajamos, se ha utilizado la ecuación (IIIb). La recta obtenida:

$$Y = 6,47 \cdot 10^{-5} + 5,88 \cdot 10^{-10} \quad (\text{c.c.} = 0,971)$$

aparece representada en la Figura VI.19 (recta 2). Su ordenada en el origen permite calcular un valor de $1,48 \cdot 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ para la absorptividad molar, cuyo valor experimental es $1,44 \cdot 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Asimismo, cuando se hace uso de las disoluciones en que $C_L : C_{Pd} = 2:1$, también se toma en consideración el equilibrio (D), pero ahora se usarán las ecuaciones (III) y (IV), con $m = 1$.

La recta 3 de la Figura VI.19 representa

los resultados obtenidos al utilizar la expresión (IV).
La ecuación de la misma:

$$Y = 9,91 + 1,09 X \quad (\text{c.c.} = 0,988)$$

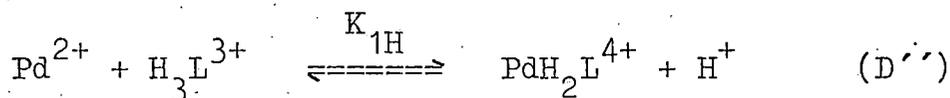
indica que, al igual que en las anteriores disoluciones, el equilibrio de complejación pone en juego un protón.

Haciendo $n = 1$, la expresión (III) conduce a la recta:

$$Y = 6,99 \cdot 10^{-5} + 1,99 \cdot 10^{-14} X \quad (0,991)$$

que aparece representada en la Figura VI.19 (recta 4). También la ordenada en el origen de esta recta conduce a un valor para la absortividad molar ($1,43 \cdot 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) similar al obtenido anteriormente y al calculado experimentalmente.

En consecuencia, los resultados obtenidos para las disoluciones equimolares o con relaciones próximas, de Pd(II) y de 2,6-TADAP, mantenidas a valores de H_0 suficientemente bajos, parecen indicar que la complejación tiene lugar de acuerdo con el equilibrio:



según el cual solo se libera el protón que, en estos medios, estaría enlazado al núcleo tiazólico del reactivo. La estructura correspondiente al complejo $\text{PdH}_2\text{L}^{4+}$, po-

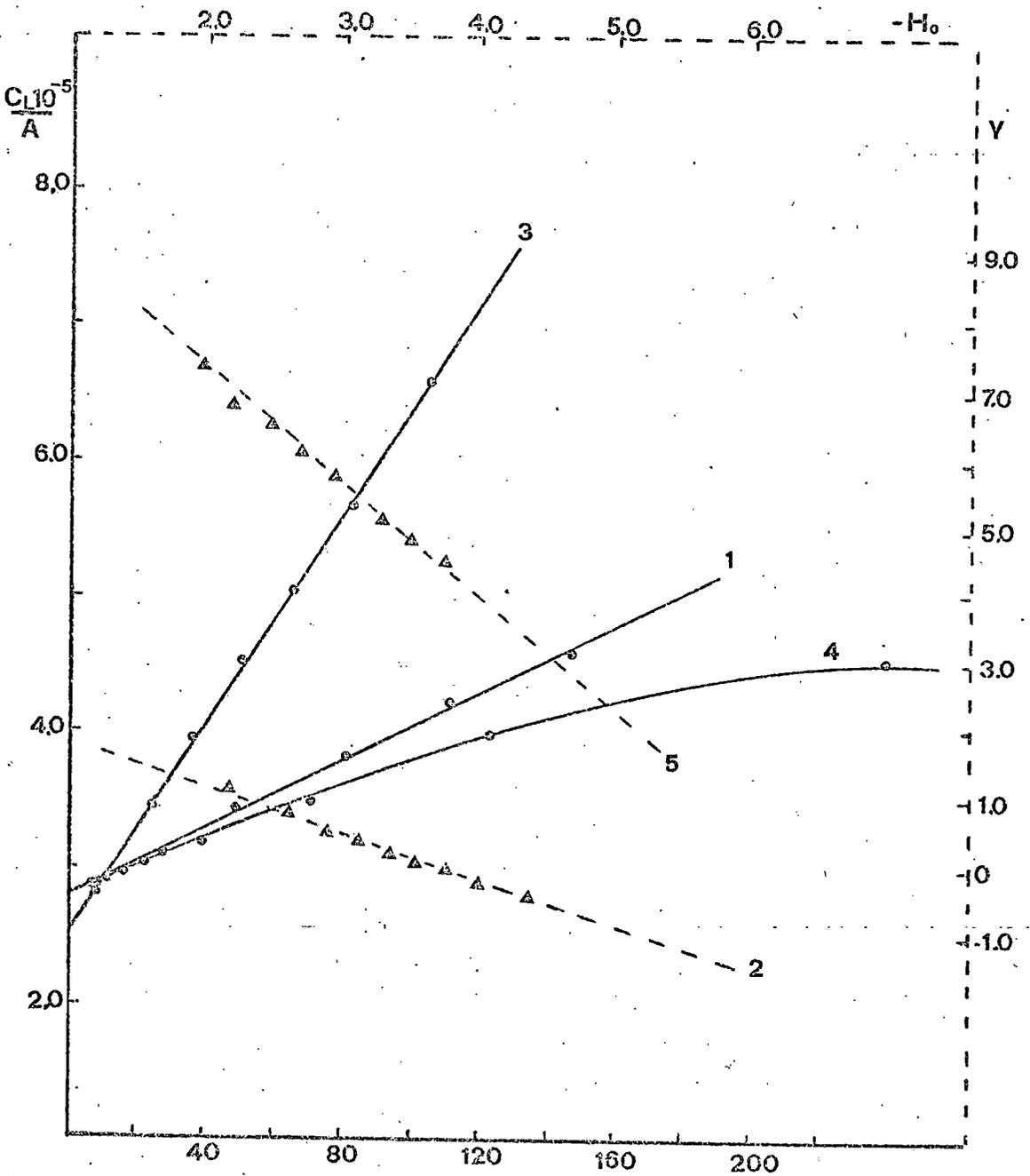


Fig. VI.12 .- Análisis gráfico de las curvas A-H₀ con $C_L:C_{Pd} = 1:80$, para disoluciones de Pd(II) y 2,6-TADAB, de acuerdo con las ecuaciones (Ia), (IIa), (Ic) y (IIc).

- 1.- $X = (AZ - C_L \bar{\epsilon}_L) |H| / AC_{Pd}$; 2.- $Y = \log (AZ - C_L \bar{\epsilon}_L) / (C_L \epsilon_c - A)$;
- 3.- $X = [(AZ - C_L \bar{\epsilon}_L) (A \epsilon_c - 2 \bar{\epsilon}_L) |H| / C_{Pd}]^{1/2} \cdot 1/A$;
- 4.- $X = [(AZ - C_L \bar{\epsilon}_L) (Z \epsilon_c - 2 \bar{\epsilon}_L) |H|^2 / C_{Pd}]^{1/2} \cdot 10/A$;
- 5.- $Y = \log (AZ - C_L \bar{\epsilon}_L) (Z \epsilon_c - 2 \bar{\epsilon}_L)^{1/2} / (C_L \epsilon_c - 2A)^2$.

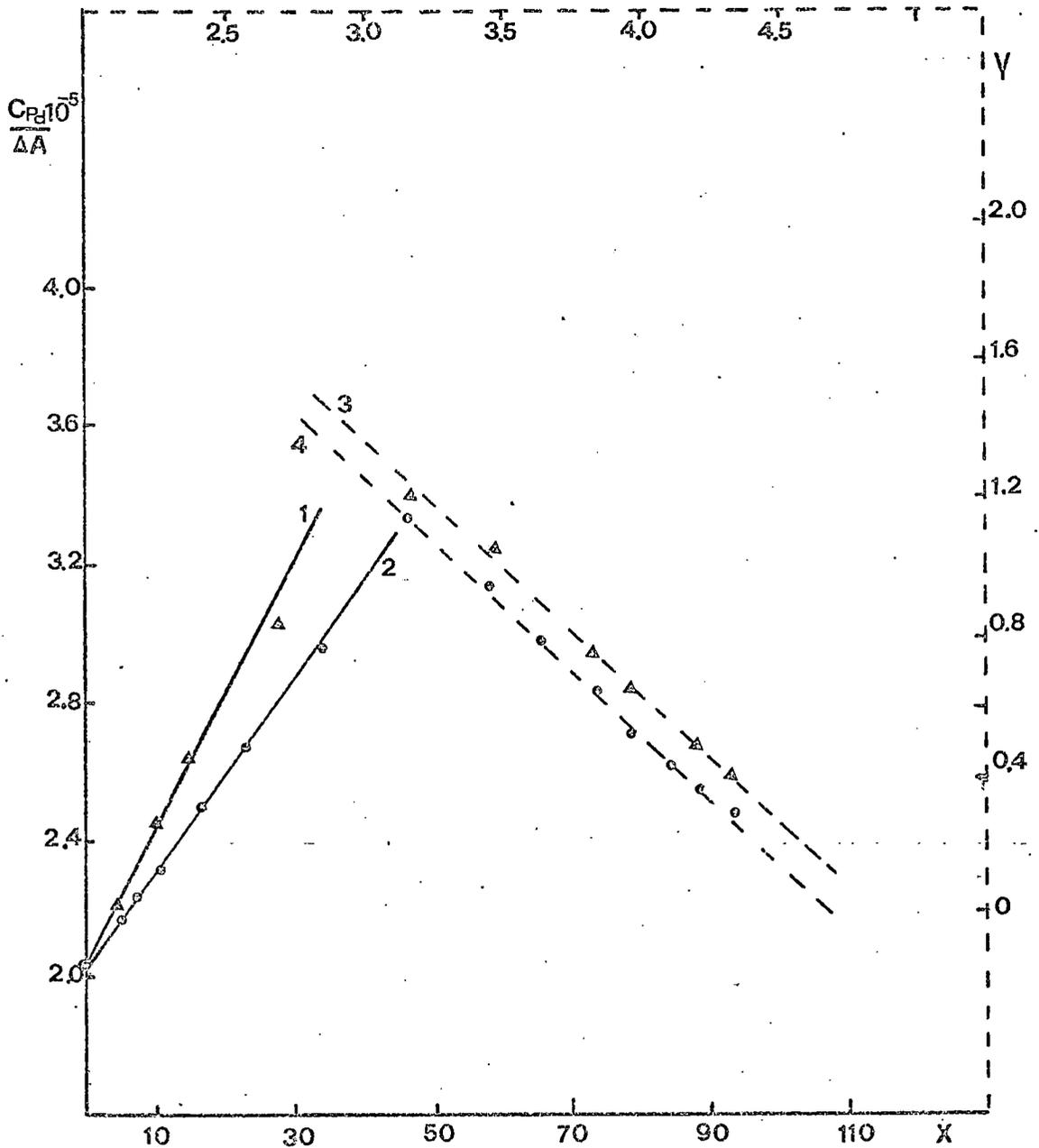


Fig. VI.13 .- Análisis gráfico de las curvas A-H₀ con $C_L:C_{Pd} = 10:1$ y $20:1$, para disoluciones de Pd(II) y 2,6-TADAB, de acuerdo con las ecuaciones (Va) y (VIa).
 1.- $C_L:C_{Pd} = 10:1$, $X = |H|Z/C_L$; 2.- $C_L:C_{Pd} = 20:1$, $X = |H|Z/C_L$; 3.- $C_L:C_{Pd} = 10:1$ y $Y = \log Z\Delta A / (C_{Pd} \epsilon_c^{-\Delta A})$.

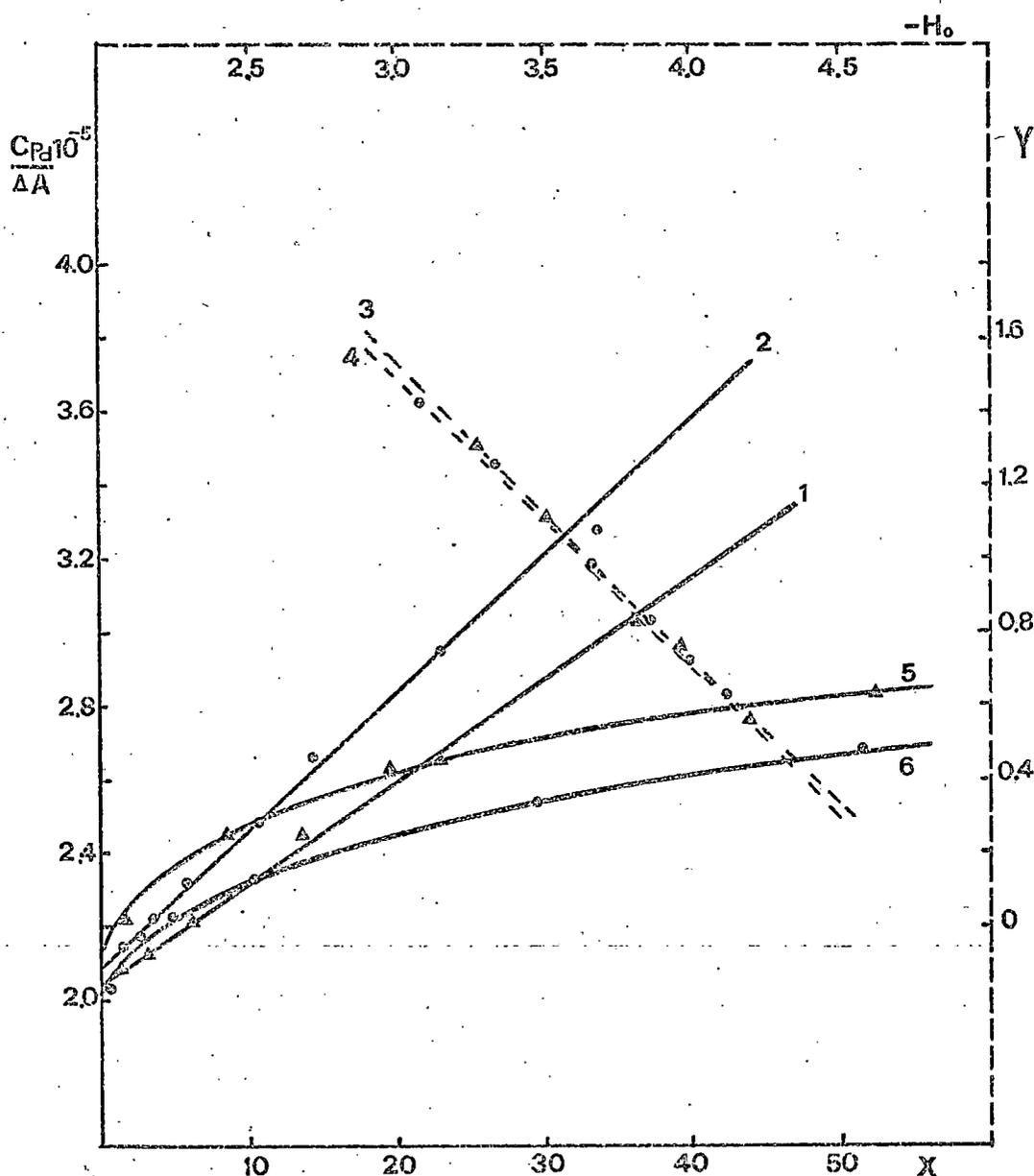


Fig. VI.14 .- Análisis gráfico de las curvas A-H₀ con $C_L:C_{Pd} = 10:1$ y $20:1$, para disoluciones de Pd(II) y 2,6-TADAB, de acuerdo con las ecuaciones (Va) y (VIa). 1.- $C_L:C_{Pd} = 10:1$, $X = |H|Z^2/C_L^2$; 2.- $C_L:C_{Pd} = 20:1$, $X = |H|Z^2/C_L^2$; 3.- $C_L:C_{Pd} = 10:1$, $Y = \log Z^2\Delta A/(C_{Pd}\epsilon_c - \Delta A)$; 4.- $C_L:C_{Pd} = 20:1$; $Y = \log Z^2\Delta A/(C_{Pd}\epsilon_c - \Delta A)$; 5.- $C_L:C_{Pd} = 10:1$, $X = |H|^2Z^2/C_L^2$; 6.- $C_L:C_{Pd} = 20:1$, $X = |H|^2Z^2/C_L^2$.

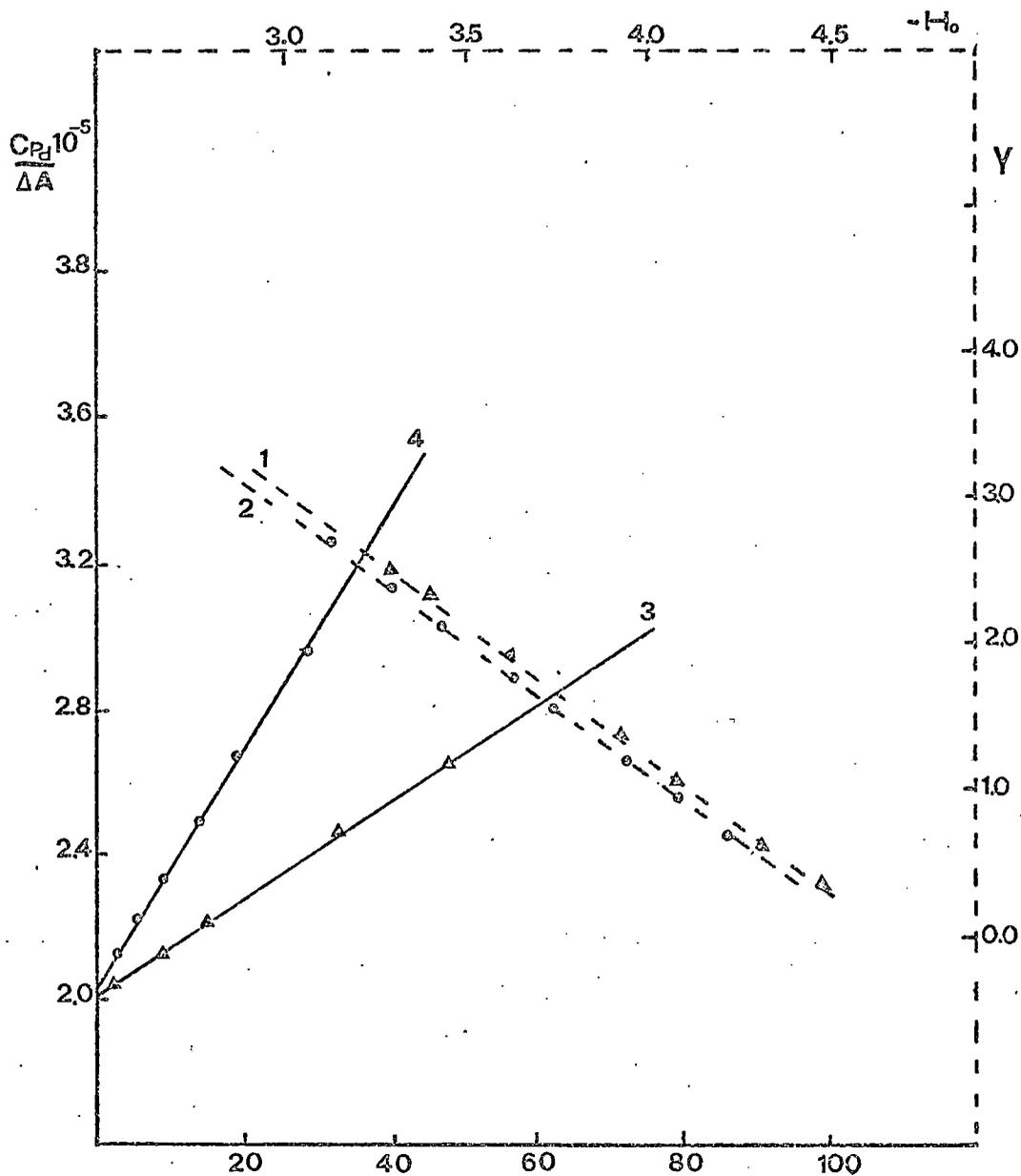


Fig. VI.15 .- Análisis gráfico de las curvas A-H₀ con C_L:C_{Pd} = 10:1 y 20:1, para disoluciones de Pd(II) y 2,6-TADAB, de acuerdo con las ecuaciones (Vb) y (VIb). 1.- C_L:C_{Pd} = 10:1; Y = log Z'ΔA/(C_{Pd}ε_c - ΔA); 2.- C_L:C_{Pd} = 20:1, .. Y = log Z'ΔA/(C_{Pd}ε_c - ΔA); 3.- C_L:C_{Pd} = 10:1, X = |H|²Z'/C_L; 4.- C_L:C_{Pd} = 20:1, X = |H|²Z'/C_L.

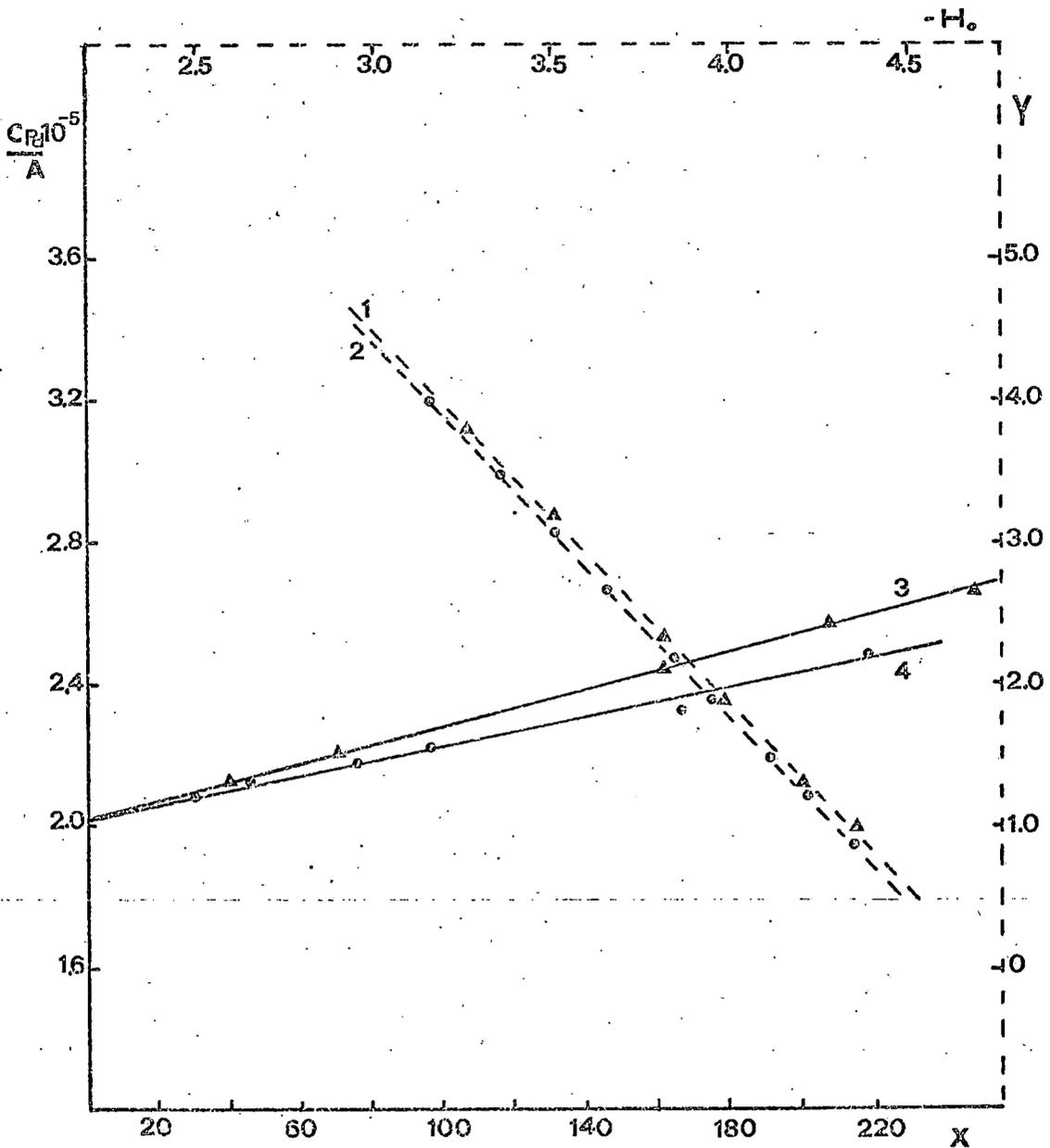


Fig. VI.16 .- Análisis gráfico de las curvas A-H₀ con $C_L:C_{Pd}=10:1$ y $20:1$, para disoluciones de Pd(II) y 2,6-TADAB, de acuerdo con las ecuaciones (Vb) y (VIb). 1.- $C_L:C_{Pd}=10:1$, $Y = \log(Z')^2 \Delta A / (C_{Pd} \epsilon_c - \Delta A)$; 2.- $C_L:C_{Pd} = 20:1$, $Y = \log(Z')^2 \Delta A / (C_{Pd} \epsilon_c - \Delta A)$; 3.- $C_L:C_{Pd} = 10:1$, $X = |H|^3 (Z')^2 / C_L^2$; 4.- $C_L:C_{Pd} = 20:1$, $X = |H|^3 (Z')^2 / C_L^2$.

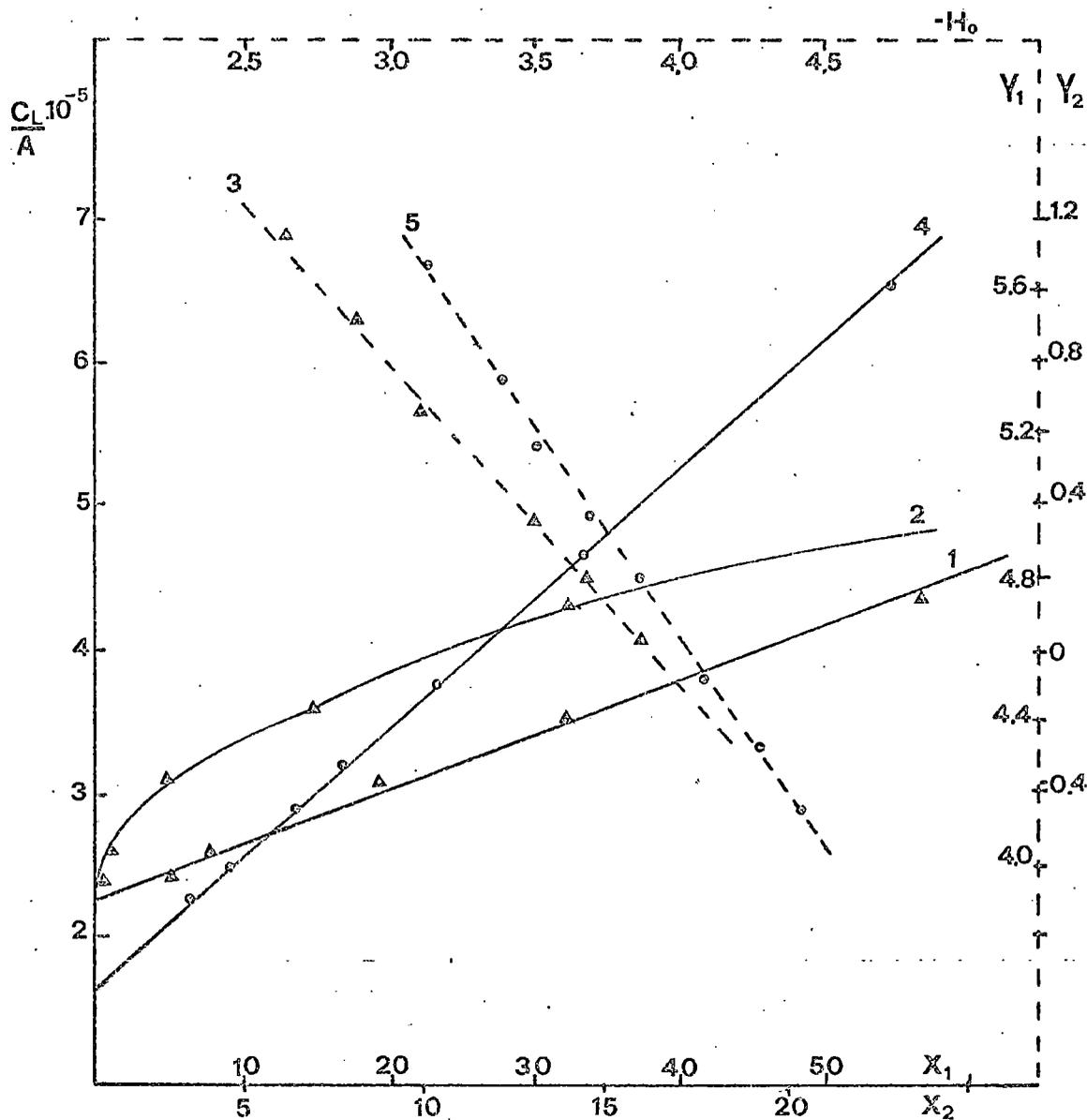


Fig. VI.17 .- Análisis gráfico de las curvas A-H₀ correspondientes a disoluciones de Pd(II) y 2,6-TADAT,

de acuerdo con las ecuaciones (Ia) y (IIa) (para $C_L:C_{Pd} = 1:80$). 1.- $X = (AZ - C_L \bar{\epsilon}_L) |H| \cdot 10^7 / AC_{Pd}$;

2.- $X_1 = (AZ - C_L \bar{\epsilon}_L) |H|^2 / AC_{Pd}$;

3.- $Y_1 = \log(AZ - C_L \bar{\epsilon}_L) / (C_L \bar{\epsilon}_c - A)$; y las ecuaciones (IIIa) y (IVa) (para $C_L:C_{Pd} = 1:1$).

4.- $X_2 = [(AZ - C_L \bar{\epsilon}_L) (Z \bar{\epsilon}_c - \bar{\epsilon}_L) |H| / Z]^{1/2}$.

5.- $Y_2 = \log (AZ - C_L \bar{\epsilon}_L) (Z \bar{\epsilon}_c - \bar{\epsilon}_L) / (C_L \bar{\epsilon}_L - A)^2 Z$.

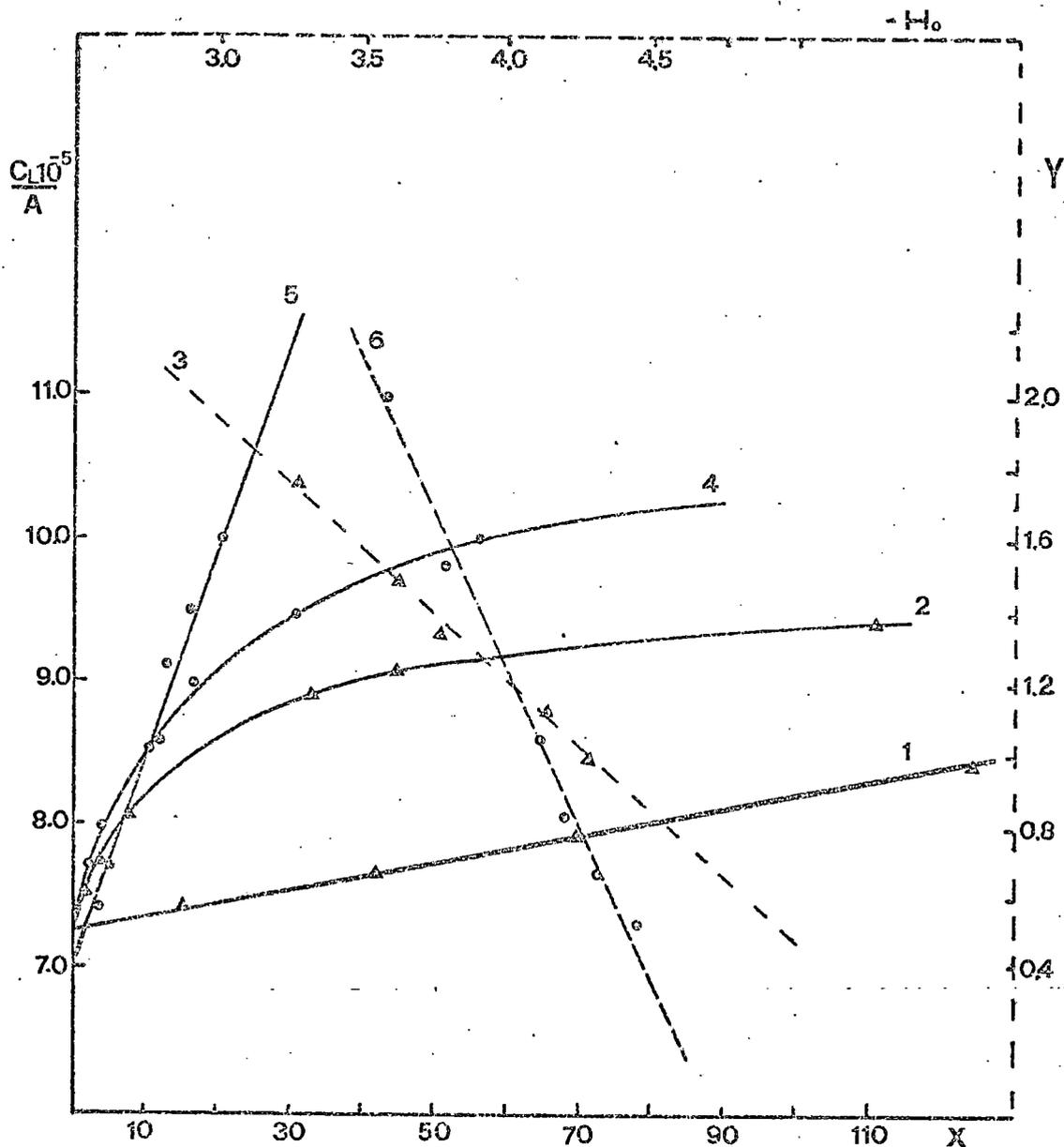


Fig. VI.18 .- Análisis gráfico de las curvas A-H₀ correspondientes a disoluciones de Pd(II) y 2,6-TADAP, con C_L:C_{Pd} = 1:80, de acuerdo con las ecuaciones (Ia), (IIa) y (IIb). 1.- X = (AZ - C_Lε̄_L)|H|.10⁵/AC_{Pd}; 2.- X = (AZ - C_Lε̄_L)|H|².10¹⁰/AC_{Pd}; 3.- Y = log (AZ - C_Lε̄_L)/(C_Lε_c - A); 4.- X = (AZ' - C_Lε̄'_L)|H|. 10⁶ /AC_{Pd}; 5.- X = (AZ' - C_Lε̄'_L)|H|².10¹⁰ /AC_{Pd}; 6.- Y = log (AZ' - C_Lε̄'_L) / (C_Lε_c - A);

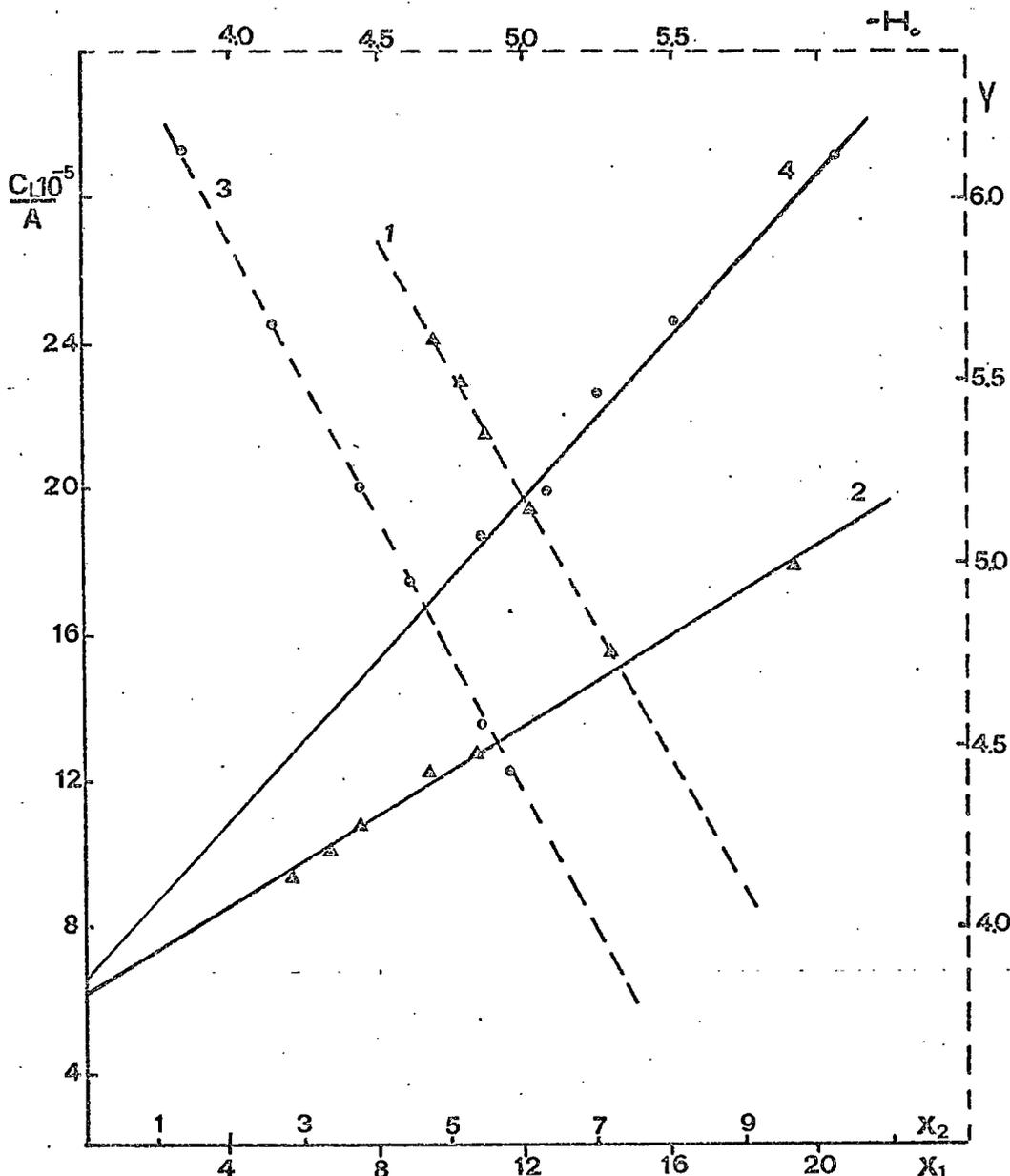
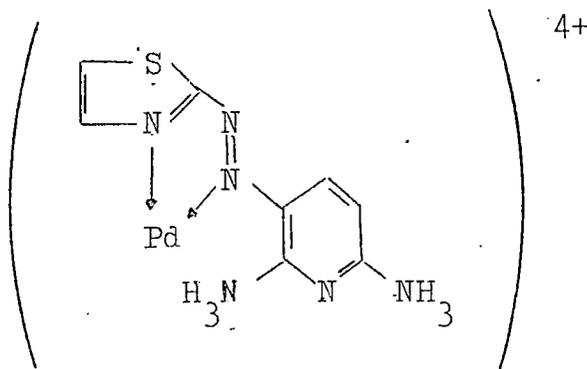


Fig. VI.19 .- Análisis gráfico de las curvas A-H₀ correspondientes a disoluciones de Pd(II) y 2,6-TADAP, con C_L:C_{Pd} = 1:1 y 1:2, de acuerdo con las ecuaciones (IIIb), (IVb), (III) y (IV).

1.- C_L:C_{Pd} = 1:1, $Y = \log \frac{(AZ' - C_L \bar{\epsilon}'_L)(Z' \epsilon_c - \bar{\epsilon}'_L)}{(Z' \epsilon_c - \bar{\epsilon}'_L)(C_L \epsilon_c - A)^2 Z'}$; 2.- C_L:C_{Pd} = 1:1, $X_1 = \left[\frac{(AZ' - C_L \bar{\epsilon}'_L)(Z' \epsilon_c - \bar{\epsilon}'_L) |H|}{Z'} \right]^{1/2} \cdot 10^2 / A$;
 3.- C_L:C_{Pd} = 2:1, $Y = \log \frac{(AZ' - C_L \bar{\epsilon}'_L)(Z' \epsilon_c - \bar{\epsilon}'_L)}{(C_L \epsilon_c - A) C_{Pd} (Z' \epsilon_c - \bar{\epsilon}'_L) - (AZ' - C_L \bar{\epsilon}'_L)}$; 4.- C_L:C_{Pd} = 2:1, $X_2 = \frac{(AZ' - C_L \bar{\epsilon}'_L)(Z' \epsilon_c - \bar{\epsilon}'_L) |H| \cdot 10^9}{A C_{Pd} (Z' \epsilon_c - \bar{\epsilon}'_L) - (AZ' - C_L \bar{\epsilon}'_L)}$.

dría ser:



Los valores de $\log K_{1H}$ obtenidos a partir de los cálculos que acabamos de exponer, así como de los que se obtienen al emplear los datos de A y H_0 correspondientes a 375 nm, se hallan recogidos en la Tabla VI.2.

CONSTANTES DE FORMACION DE LOS COMPLEJOS

En los apartados anteriores hemos procurado esclarecer la naturaleza de los distintos complejos que se originan entre el Pd(II) y los reactivos: 2,6-TADAB, 2,6-TADAT y 2,6-TADAP, calculándose, además, las constantes de los respectivos equilibrios de complejación. Haciendo uso de las mismas, así como de las correspondientes a los equilibrios ácido-base que ligan las distintas especies de cada uno de nuestros ligandos, pasamos a determinar a continuación las constantes de formación de los citados complejos.

Con el 2,6-TADAB habíamos visto que se podía formar el complejo PdHL^{3+} a partir de la especie H_2L^{2+} y de la H_3L^{3+} . La constante de formación de dicho complejo:

$$\beta_{11} = \frac{|\text{PdHL}^{3+}|}{|\text{Pd}^{2+}| |\text{HL}^+|}$$

puede relacionarse con las constantes de los equilibrios de complejación mediante las expresiones:

$$\beta_{11} = K_{11}/K_{a2} \quad \text{y} \quad \beta_{11} = K_{21}/K_{a1}K_{a2}$$

También, a partir de H_2L^{2+} y de H_3L^{3+} , se origina el complejo $\text{PdH}_3\text{L}_2^{5+}$, para el cual se tiene:

$$\beta_{12} = \frac{|\text{PdH}_3\text{L}_2^{5+}|}{|\text{Pd}^{2+}| |\text{HL}^+| |\text{H}_2\text{L}^{2+}|}$$

Esta constante se relaciona con las K_{21} y K_{22} , antes calculadas, según las expresiones:

$$\beta_{12} = K_{12}/K_{a2} \quad \text{y} \quad \beta_{12} = K_{22}/K_{a1}^2 K_{a2}$$

Sabiendo que, para el 2,6-TADAB, los valores de pK_{a1} y pK_{a2} , en medio acuoso, son -4,52 y 0,88, respectivamente, y conocidos los valores de $\log K_{11}$, $\log K_{21}$, $\log K_{12}$ y $\log K_{22}$ agrupados en la Tabla VI.1, cuyos valores medios son, respectivamente, 8,61, 13,03, 12,61 y 21,77, es fácil deducir los siguientes resultados:

$$\log \beta_{11} = 9,49 \qquad \log \beta_{12} = 13,49$$

$$\log \beta_{11} = 9,39 \qquad \log \beta_{12} = 13,61$$

de los cuales se obtienen, como valores definitivos, para los logaritmos de las constantes de formación, del complejo PdHL^{3+} : 9,44 y para $\text{PdH}_3\text{L}_2^{5+}$: 13,55.

Para el 2,6-TADAT encontramos que, con Pd(II) se originaba un solo complejo: PdHL^{3+} , a partir de la especie H_2L^{2+} del ligando. La constante de formación de dicho complejo:

$$\beta_{11} = \frac{|\text{PdHL}^{3+}|}{|\text{Pd}^{2+}| |\text{HL}^+|}$$

es fácilmente relacionable con la K_{11} calculada para el equilibrio (C') y con la K_{a2} que liga las formas H_2L^{2+} y HL^+ del 2,6-TADAT, mediante la expresión:

$$\beta_{11} = K_{11}/K_{a2}$$

Y como $\text{p}K_{a2} = 1,06$ y $\log K_{11} = 8,83$, se deduce que:

$$\log \beta_{11} = 9,89$$

Por último, el 2,6-TADAP y el Pd(II) originan los complejos: PdHL^{3+} a partir de las especies H_2L^{2+} y H_3L^{3+} . En consecuencia, tendremos las constantes de formación:

$$\beta_{11} = \frac{[\text{PdHL}^{3+}]}{[\text{Pd}^{2+}][\text{HL}^+]}$$

y

$$\beta_{1H} = \frac{[\text{PdH}_2\text{L}^{4+}]}{[\text{Pd}^{2+}][\text{H}_2\text{L}^{2+}]}$$

calculables a partir de las constantes de acidez del reactivo (K_{a_1} y K_{a_2}) y de las constantes de los equilibrios de complejación correspondientes. Así:

$$\beta_{11} = K_{11}/K_{a_2} \quad ; \quad \beta_{21} = K_{21}/K_{a_1}K_{a_2}$$

y

$$\beta_{1H} = K_{1H}/K_{a_1}$$

Los valores medios de $\log K_{11}$, $\log K_{21}$ y $\log K_{1H}$ son, respectivamente: 7,74, 11,64 y 10,05. Por otra parte $pK_{a_1} = -3,72$ y $pK_{a_2} = 1,16$. Por tanto, al operar se tendría que:

$$\log \beta_{11} = 8,90 \quad \text{y} \quad \log \beta_{21} = 9,06$$

con un valor medio de: 8,98 y

$$\log \beta_{1H} = 6,30$$

Los valores hallados para las diferentes constantes de complejación y de formación de los distintos complejos que el Pd(II) origina con los tres ligandos en estudio, aparecen en la Tabla VI.3.

Entre los complejos formados por el Pd(II)

TABLA VI.1

Logaritmos de las constantes de los equilibrios de complejación entre el Pd(II) y el 2,6-TADAB.

$C_L:C_{Pd}$	$PdHL^{3+}$		$PdH_3L_2^{5+}$	
	$\log K_{11}$	$\log K_{21}$	$\log K_{12}$	$\log K_{22}$
1:80	8,54 (Ia) 8,63 (IIa)			
10:1	8,66 (Va) 8,67 (VIa)	13,19 (Vb) 13,21 (VIb)	12,80 (Va) 12,54 (VIa)	21,95 (Vb) 21,50 (VIb)
20:1	8,75 (Va) 8,40 (VIa)	12,65 (Vb) 12,66 (VIb)	12,65 (Va) 12,45 (VIa)	21,83 (Vb) 21,83 (VIb)

Entre paréntesis se indican las ecuaciones empleadas en los cálculos.

TABLA VI.2

Logaritmos de las constantes de los equilibrios de complejación entre el Pd(II) y el 2,6-TADAP.

$C_L:C_{Pd}$	λ (nm)	PdHL ³⁺		PdH ₂ L ⁴⁺
		log K ₁₁	log K ₁₂	log K _{1H}
1:80	665	7,77 (Ia)	11,60 (Ib)	
	665	7,66 (IIa)	11,68 (IIb)	
	375	7,64 (Ia)	11,62 (Ib)	
	375	7,80 (IIa)	11,58 (IIb)	
1:1	665			10,14 (IIIa)
	665			10,12 (IVa)
2:1	375			10,08 (IIIa)
	665			10,14 (IVa)
	665			9,91 (IV)
	375			9,90 (IV)

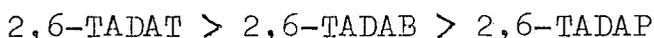
Entre paréntesis se indican las ecuaciones empleadas en los cálculos.

TABLA VI.3

Constantes de complejación y de formación de los complejos que el Pd(II) origina con el 2,6-TADAB, 2,6-TADAT y 2,6-TADAP.

Ligando	Complejos	Constantes de complejación	Constantes de formación
2,6-TADAB	PdHL^{3+}	$\log K_{11} = 8,61$ $\log K_{21} = 13,03$	$\log \beta_{11} = 9,44$
	PdHL_2^{5+}	$\log K_{12} = 12,61$ $\log K_{22} = 21,77$	$\log \beta_{12} = 13,65$
2,6-TADAT	PdHL^{3+}	$\log K_{11} = 8,83$	$\log \beta_{11} = 9,89$
2,6-TADAP	PdHL^{3+}	$\log K_{11} = 7,74$ $\log K_{21} = 11,64$	$\log \beta_{11} = 8,98$
	$\text{PdH}_2\text{L}^{4+}$	$\log K_{1H} = 10,05$	$\log \beta_{1H} = 6,30$

y el 2,6-TADAB, 2,6-TADAT y 2,6-TADAP, el PdHL^{3+} es el único común a los tres reactivos. Resulta así, que solo son comparables los valores de $\log \beta_{11}$ que, si bien, no son demasiado diferentes, nos permiten establecer el siguiente orden decreciente para la estabilidad del complejo de Pd(II) con los respectivos ligandos:



VI. 2.- APLICACIONES ANALITICAS DE LOS COMPLEJOS DE Pd(II) CON 2,6-TADAB, 2,6-TADAT y 2,6-TADAP.

Del estudio que acabamos de efectuar a lo largo del apartado anterior con objeto de conocer las reacciones que tienen lugar entre el Pd(II) y nuestros tiazolilazo-diaminoderivados, se pueden sacar importantes consecuencias en cuanto a las aplicaciones analíticas de los diferentes complejos que se originan.

Así, con los datos expuestos, resulta evidente que las determinaciones espectrofotométricas de Pd(II) con estos reactivos han de conducir a excelentes resultados dada la elevada sensibilidad de las reacciones por la alta selectividad, según vimos en el Capítulo V.

Sin embargo, comparativamente se observa que, si bien, la diferencia entre las longitudes de onda de máxima absorción de los complejos y de los respec-

tivos reactivos es, en todos los casos, bastante grande, las absorptividades molares y las constantes de formación de los complejos del Pd(II) con el 2,6-TADAB y 2,6-TADAT son notablemente superiores a las correspondientes al 2,6-TADAP. Por ello las determinaciones que a continuación exponemos se han realizado, fundamentalmente, con los tiazolilazoderivados del 2,6-diaminobenceno y 2,6-diaminotolueno.

En primer lugar, procederemos a establecer las condiciones idóneas para realizar las determinaciones y, a continuación, se evalúa el contenido en Pd(II) en diferentes muestras. Finalmente, se efectúa la determinación de SCN^- y de I^- , así como la de este último ion en sales marinas, aprovechando la reacción de desplazamiento, por estos aniones, del Pd(II) complejado con el 2,6-TADAT.

VI. 2.1.- DETERMINACIONES ESPECTROFOTOMETRICAS DE Pd(II).

LEY DE LAMBERT-BEER, GRAFICO DE RINGBOM Y EVALUACION ESTADISTICA

Para establecer el intervalo de concentraciones en que las absorbancias varían linealmente con las concentraciones de Pd(II), se han usado, de acuerdo con lo expuesto en el apartado VI.1, las siguientes condiciones experimentales, con cada uno de los ligandos en estudio:

	C_L (M)	H_o	λ (nm)
2,6-TADAB	$8 \cdot 10^{-5}$	-1,0	585
2,6-TADAT	$4 \cdot 10^{-5}$	-1,0	590
2,6-TADAP	$8 \cdot 10^{-5}$	-1,5	665 y 375

Con las disoluciones mantenidas, a los valores de C_L y H_o dados y con concentraciones variables de Pd(II), se han obtenido los resultados agrupados en las Tablas VI.4, VI.5 y VI.6. La representación de los valores de absorbancias frente a las concentraciones de Pd(II) (en ppm), conducen a las rectas de la Figura VI.20, cuyas ecuaciones son:

$$Y = -4,03 \cdot 10^{-3} + 49,76 \cdot 10^{-2} X \quad (2,6\text{-TADAB a } 585 \text{ nm})$$

$$Y = 0,87 \cdot 10^{-3} + 50,75 \cdot 10^{-2} X \quad (2,6\text{-TADAT a } 590 \text{ nm})$$

$$Y = 2,30 \cdot 10^{-3} + 12,80 \cdot 10^{-2} X \quad (2,6\text{-TADAP a } 665 \text{ nm})$$

$$Y = 6,60 \cdot 10^{-3} + 11,98 \cdot 10^{-2} X \quad (2,6\text{-TADAP a } 375 \text{ nm})$$

De cuyas pendientes, y haciendo la oportuna transformación de ppm a moles/litro, se deducen los siguientes valores para las absortividades molares:

$$\begin{aligned} \epsilon_{585} &= 5,30 \cdot 10^4 \text{ l. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} && (2,6\text{-TADAB}) \\ \epsilon_{590} &= 5,39 \cdot 10^4 \quad " \quad " && (2,6\text{-TADAT}) \\ \epsilon_{665} &= 1,36 \cdot 10^4 \quad " \quad " && (2,6\text{-TADAP}) \\ \epsilon_{375} &= 1,27 \cdot 10^4 \quad " \quad " && (2,6\text{-TADAP}) \end{aligned}$$

De las que se obtienen las siguientes sensibilidades (en $\mu\text{g Pd}^{2+}/\text{cm}^2$), de acuerdo con el índice de Sandell:

0,0021, 0,0019, 0,0083 y 0,0088, respectivamente.

Por otra parte, de las citadas rectas se deducen fácilmente los intervalos de concentraciones de Pd(II) en que se cumple la ley de Lambert-Beer. Asimismo, con los datos agrupados en las Tablas VI.4 y VI.6, pueden construirse los respectivos gráficos de Ringbom y establecer así, la zona de concentraciones de Pd(II) en que deben efectuarse las determinaciones para cometer errores mínimos. Los valores correspondientes, para ambas experiencias, se encuentran en la siguiente Tabla:

	L. Beer (ppm)	Inter. ópt. (ppm)
2,6-TADAB	0,10 - 1,50	0,40 - 1,20
2,6-TADAT	0,10 - 1,90	0,43 - 1,30
2,6-TADAP [*]	0,60 - 4,50	1,60 - 3,75

* Midiendo las absorbancias a 665 nm.

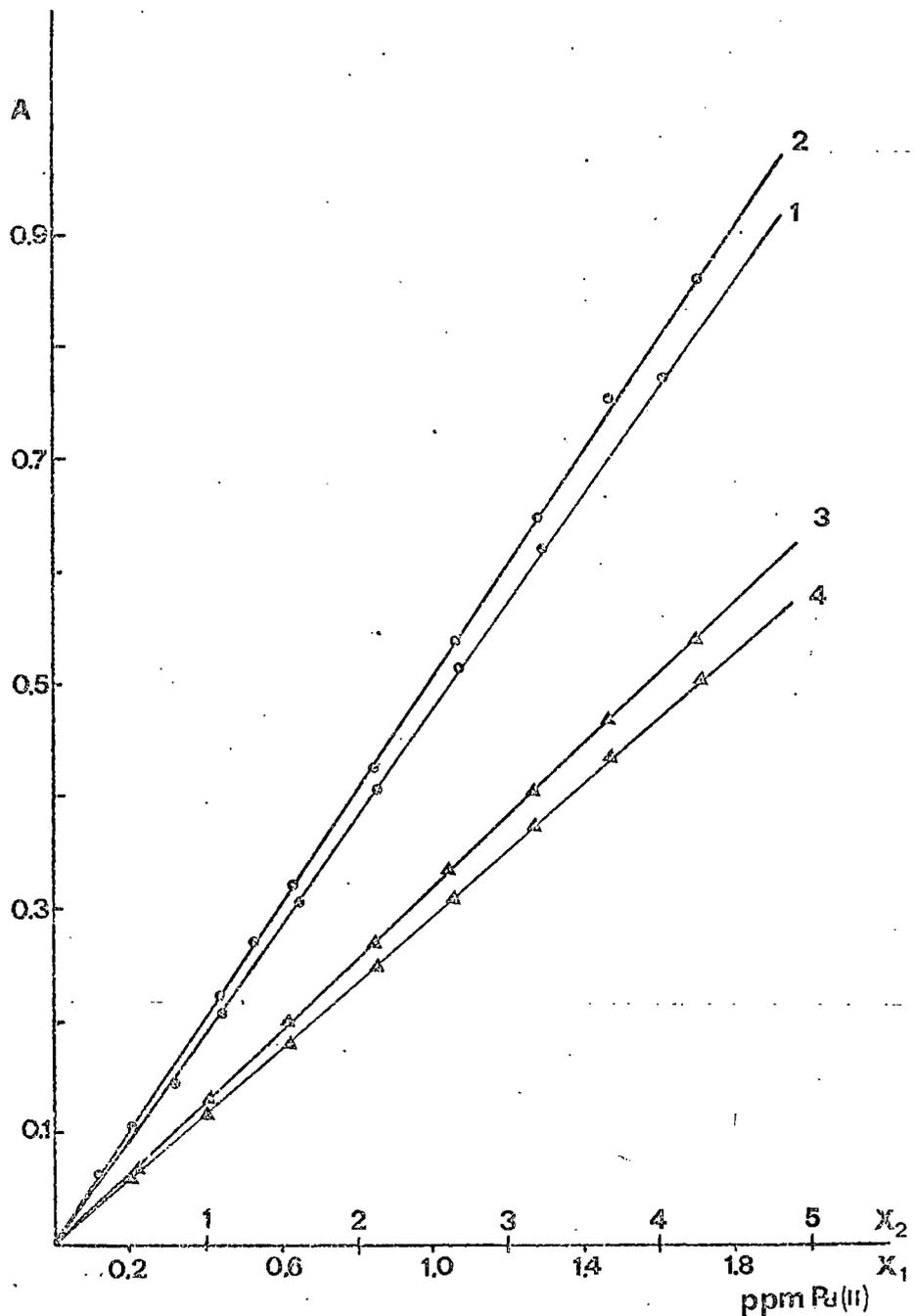


Fig. VI. 20.- Cumplimiento de la Ley de Lambert-Beer por los complejos de Pd(II):

- 1.- 2,6-TADAB a 585 nm, $H_0 = -1,0$ y $X = X_1$
- 2.- 2,6-TADAT a 590 nm, $H_0 = -1,0$ y $X = X_1$
- 3.- 2,6-TADAP a 665 nm, $H_0 = -1,5$ y $X = X_2$
- 4.- 2,6-TADAP a 375 nm, $H_0 = -1,5$ y $X = X_2$

TABLA VI.4

Datos experimentales para el cumplimiento de la ley de Lambert-Beer y construcción del gráfico de Ringbom, correspondiente al complejo 2,6-TADAB-Pd(II).

$$C_L = 8,0 \cdot 10^{-5} M$$

$$H_o = -1,0$$

Pd(II) (ppm)	log Pd(II)	T %	A(585 nm)
0,212	-0,674	79,0	0,102
0,318	-0,498	70,5	0,152
0,425	-0,372	61,6	0,210
0,638	-0,195	48,4	0,315
0,851	-0,070	38,2	0,418
1,064	+0,027	30,1	0,521
1,277	+0,106	23,2	0,635
1,600	+0,204	16,3	0,775

TABLA VI.5

Datos experimentales para el cumplimiento de la ley de Lambert-Beer y construcción del gráfico de Ringbom, correspondiente al complejo 2,6-TADAT-Pd(II).

$$C_L = 4,0 \cdot 10^{-5} M$$

$$H_o = -1,0$$

Pd(II) (ppm)	log Pd(II)	T %	A(590 nm)
0,106	-0,974	87,1	0,060
0,212	-0,674	78,3	0,106
0,425	-0,372	62,4	0,205
0,532	-0,274	53,2	0,274
0,638	-0,195	47,0	0,328
0,851	-0,070	37,4	0,428
1,064	-0,027	28,8	0,540
1,277	+0,106	22,3	0,650
1,489	+0,173	17,3	0,761
1,700	+0,230	11,2	0,860

TABLA VI.6

Datos experimentales para el cumplimiento de la ley de Lambert-Beer y construcción del gráfico de Ringbom, correspondiente al complejo 2,6-TADAP-Pd(II).

$$C_L = 8,0 \cdot 10^{-5} M$$

$$H_o = -1,5$$

Pd(II) (ppm)	log Pd(II)	T %		A	
		375 nm	665 nm	375 nm	665 nm
0,600	-0,222	83,5	82,4	0,065	0,075
1,062	+0,026	75,8	76,6	0,118	0,133
1,595	+0,203	64,5	62,9	0,185	0,201
2,137	+0,329	56,2	53,5	0,250	0,271
2,660	+0,425	47,3	45,6	0,316	0,341
3,192	+0,504	42,5	39,1	0,377	0,407
3,722	+0,571	37,4	33,6	0,437	0,472
4,255	+0,629	31,5	28,6	0,502	0,543

De los datos que acabamos de comentar, así como de los expuestos en el Capítulo V, acerca de la reaccionabilidad de estos reactivos, se deduce que las determinaciones de Pd(II) más sensibles y selectivas se conseguirán con el uso del 2,6-TADAB y del 2,6-TADAT. Estos serán los ligandos que emplearemos en las experiencias que, a continuación, pasamos a exponer.

Siguiendo los procedimientos que se describen en la Parte Experimental, y con objeto de estudiar la precisión y exactitud de los métodos que proponemos para la determinación de Pd(II) con 2,6-TADAB y 2,6-TADAT, se prepararon, en cada caso, diez muestras iguales que contenían 0,850 ppm de ion metálico y se midieron sus absorbancias a 585 y 590 nm, respectivamente. Con los resultados así obtenidos se calcularon los siguientes parámetros estadísticos:

	2,6-TADAB	2,6-TADAT
\bar{X}	0,850	0,849
v	$8,66 \cdot 10^{-6}$	$9,44 \cdot 10^{-6}$
σ	$\pm 2,94 \cdot 10^{-3}$	$\pm 3,07 \cdot 10^{-3}$
σ_m	$\pm 0,93 \cdot 10^{-3}$	$\pm 1,17 \cdot 10^{-3}$
t_s	1,24	1,70
Error (%)	0,14	0,24

Si tomamos un nivel de confianza del 95 % y nueve grados de libertad, encontramos tabulado un valor para la t de Student de 2,26. En consecuencia, los métodos pueden considerarse como correctos y suficientemente precisos.

INTERFERENCIAS

En las Tablas VI.7 y VI.8 aparecen las determinaciones espectrofotométricas de Pd(II), usando 2,6-TADAB y 2,6-TADAT respectivamente, como reactivos, realizadas en presencia de diferentes aniones y cationes de los de uso más frecuente o que suelen acompañar al Pd(II) en sus combinaciones. Cationes tales como los alcalinos, alcalinotérreos y aluminio, no incluidos en dichas Tablas, pueden coexistir con el Pd(II) sin originar ningún tipo de perturbación.

De la observación de la Tabla VI.7 cabe destacar, que la mayoría de los iones en ella incluidos no interfieren en las determinaciones de Pd(II) con 2,6-TADAB, aunque se encuentren en relaciones superiores a 100 con relación a dicho ion metálico. El Cl^- no debe sobrepasar dicha relación y de Os(IV) sólo pueden estar presentes como máximo, 25 veces la concentración de Pd(II). Algunos aniones, como I^- , Br^- y SCN^- , así como los cationes: Ir(IV), Ru(III) y Pt(II) interfieren aunque se encuentren en pequeñas proporciones.

Las determinaciones con 2,6-TADAT, se ven notablemente menos sujetas a interferencias, tal como se observa en la Tabla VI.8. Sólo son de efectos considerables las originadas por los aniones I^- y SCN^- . Sin embargo, aniones como el Cl^- que originan con Pd(II) complejos bastante estables, pueden estar presentes en elevadas concentraciones, sin interferir. Asimismo, cationes como el Pt(II), Au(III) y Rh(III), que frecuentemente interfieren las determinaciones de Pd(II), pueden coexistir con éste aunque se encuentren en concentraciones mucho más altas. Otros iones del mismo grupo como, el Os(IV) y el Ir(IV), no deben estar presentes en cantidades superiores a 20-25 veces a las de Pd(II).

DETERMINACION DE PALADIO EN CATALIZADORES Y ALEACIONES

Después de lo expuesto con anterioridad, resulta evidente que nuestros reactivos, y en especial el 2,6-TADAT, presentan características muy apropiadas para la determinación espectrofotométrica de Pd(II). La elevada estabilidad de los complejos, su gran sensibilidad y notable selectividad, unido a la sencillez del procedimiento, nos han permitido realizar, con éxito, determinaciones de Pd(II) en pequeñas muestras de catalizadores de hidrogenación y en aleaciones de interés en odontología que contienen Pt y Au. Los resultados obtenidos con el método propuesto por nosotros aparecen agrupados

TABLA VI.7

Determinación espectrofotométrica de Pd(II) con 2,6-TADAB en presencia de diferentes iones.

[Pd(II)]_{puesto} = 0,851 ppm

H₀ = - 1

Ion	Relación ion / Pd(II)	Pd(II) hallado [ⓧ] (ppm)	Error rel. aprox. (%)
Cu(II)	300	0,850	-0,01
Zn(II)	300	0,850	-0,10
Ni(II)	350	0,842	-0,10
Co(II)	350	0,844	-0,90
Hg(II)	100	0,847	-0,53
Au(III)	100	0,855	+0,47
Th(IV)	100	0,852	+0,02
Fe(III)	350	0,848	-0,55
Fe(II)	135	0,853	+0,25
Os(IV)	25	0,815	-4,60
Ir(IV)	.1	0,766	10
Ru(III)	1	0,760	10
Pt(II)	1	0,940	10
NO ₃ ⁻	500	0,850	-0,21
SO ₄ ²⁻	200	0,852	+0,20
Cl ⁻	100	0,841	-1,80
Br ⁻	1	0,780	>10
I ⁻	1	0,700	>10
SCN ⁻	1	0,710	>10

[ⓧ] Valores medios de tres determinaciones.

TABLA VI.8

Determinación espectrofotométrica de Pd(II) con 2,6-TADAT en presencia de diferentes iones.

|Pd(II)| puesto = 0,851 ppm

H₀ = - 1

Ion	Relación ion / Pd(II)	Pd(II) hallado [Ⓢ] (ppm)	Error rel. aprox. (%)
Cu(II)	500	0,859	+0,94
Co(II)	375	0,855	+0,47
Ni(II)	925	0,859	+0,94
Fe(II)	135	0,848	-0,35
Fe(III)	350	0,850	-0,12
Hg(II)	100	0,846	-0,47
Rh(III)	180	0,863	+1,41
Th(IV)	120	0,851	
Y(III)	112	0,848	-0,35
Os(IV)	25	0,848	-0,35
Ir(IV)	20	0,865	+1,60
Pt(II)	130	0,855	+0,47
Ga(III)	360	0,855	+0,47
Bi(III)	120	0,860	+1,40
Au(III)	125	0,852	+0,12
Zn(II)	380	0,860	+1,29
Mo(VI)	130	0,852	+0,12
C ₄ H ₄ O ₆ ²⁻	185	0,845	-0,70
C ₂ O ₄ ²⁻	650	0,847	-0,47
SO ₄ ²⁻	500	0,849	-0,94
NO ₃ ⁻	375	0,847	-0,47
Cl ⁻	500	0,852	+0,12
F ⁻	250	0,849	-0,94
SCN ⁻	-	---	> 10
I ⁻	-	---	> 10

[Ⓢ] Valores medios de tres determinaciones.

TABLA VI.9

Determinación espectrofotométrica de Pd(II) en catalizadores de hidrogenación usando 2,6-TADAB como reactivo.

Catalizador (Fluka)	Peso muestra (mg/100 ml)	% Pd(II) hallado [*]	
		2,6-TADAB	E.A.A.
Pd/asbesto	10,915	4,43	4,41
Pd/Al ₂ O ₃	10,180	4,22	3,99
Pd/C.activo	10,420	9,47	9,07
Pd/CaCO ₃	10,106	6,33	6,41
Pd/BaSO ₄	10,472	9,97	9,92

* Valores medios de tres determinaciones.

TABLA VI.10

Determinación de Pd(II) en catalizadores de hidrogenación y en aleaciones dentales, usando 2,6-TADAT como reactivo.

Muestra	Peso muestra (mg/100 ml)	% Pd(II) hallado [*]	
		2,6-TADAT	E.A.A.
Catalizador (Fluka)			
Pd/asbesto	10,915	4,34	4,41
Pd/Al ₂ O ₃	10,180	4,14	3,99
Pd/C. activo	10,420	9,01	9,07
Pd/CaCO ₃	10,106	6,49	6,41
Pd/BaSO ₄	10,472	10,02	9,92
Aleación dental			
Au-Pt-Pd	15,430	0,16	0,14
Au-Pd	16,290	2,20	2,10

* Valores medios de tres determinaciones.

en la Tabla VI.10, junto a los hallados por espectroscopía de absorción atómica (55).

Resultados similares se encuentran cuando las determinaciones de Pd(II) en los catalizadores se realizan usando 2,6-TADAB como reactivo, según muestra la Tabla VI.9.

El tratamiento para la disolución de las muestras, así como el procedimiento seguido para las determinaciones, se encuentran detalladas en la Parte Experimental.

VI. 2.2.- DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA INDIRECTA DE SCN^- Y DE I^- .

Es conocido el hecho de que numerosos aniones y entre ellos el SCN^- y los haluros, originan con Pd(II) complejos que, en algunos casos, poseen elevadas constantes de formación. Por ello, al comentar las interferencias de Pd(II) con 2,6-TADAB y 2,6-TADAT, vimos que algunos de dichos iones originaban serias perturbaciones, aún encontrándose en concentraciones inferiores a la de Pd(II) y, por supuesto, a la del ligando orgánico utilizado.

Puesto que el procedimiento basado en el uso del 2,6-TADAT, como reactivo para la determinación espectrofotométrica de Pd(II), era más selectivo que el correspondiente con el 2,6-TADAB, e incluso el Cl^- y el

Br^- no eran capaces de afectar a las absorbancias de las disoluciones, pensamos ensayar la posibilidad de determinar pequeñas concentraciones de I^- y SCN^- , aprovechando la decoloración que su presencia origina en las disoluciones que contienen 2,6-TADAT y Pd(II).

En consecuencia, empezamos por comprobar si existía linealidad entre las absorbancias, medidas a 590 nm, de las disoluciones de Pd(II) y 2,6-TADAT, mantenidas a un $H_0 = -1,0$, y las concentraciones de I^- o de SCN^- añadidas a las mismas. En efecto, según muestra la Figura VI.21, tal linealidad se cumple en ambos casos, obteniéndose, para disoluciones con $C_L = 1,60 \cdot 10^{-4} \text{M}$, $C_{\text{Pd(II)}} = 8 \cdot 10^{-5} \text{M}$ y $H_0 = -1,0$, rectas cuyas ecuaciones son, respectivamente:

$$A = 0,66 + 24,41 \cdot 10^{-2} | \text{I}^- |$$

$$A = 0,64 + 26,06 \cdot 10^{-2} | \text{SCN}^- |$$

que permiten el cálculo de la concentración molar de I^- o de SCN^- sin más que medir la absorbancia de la disolución problema. El intervalo de concentraciones en que es recomendable operar se sitúa entre $4 \cdot 10^{-5} \text{M}$ y $1,2 \cdot 10^{-4} \text{M}$ tanto para el I^- como para el SCN^- .

La evaluación estadística de los métodos se ha realizado en cada caso, con diez muestras preparadas de igual forma que las anteriores y que contenían 1,27 ppm de I^- ó 0,850 ppm de SCN^- . Con los resultados

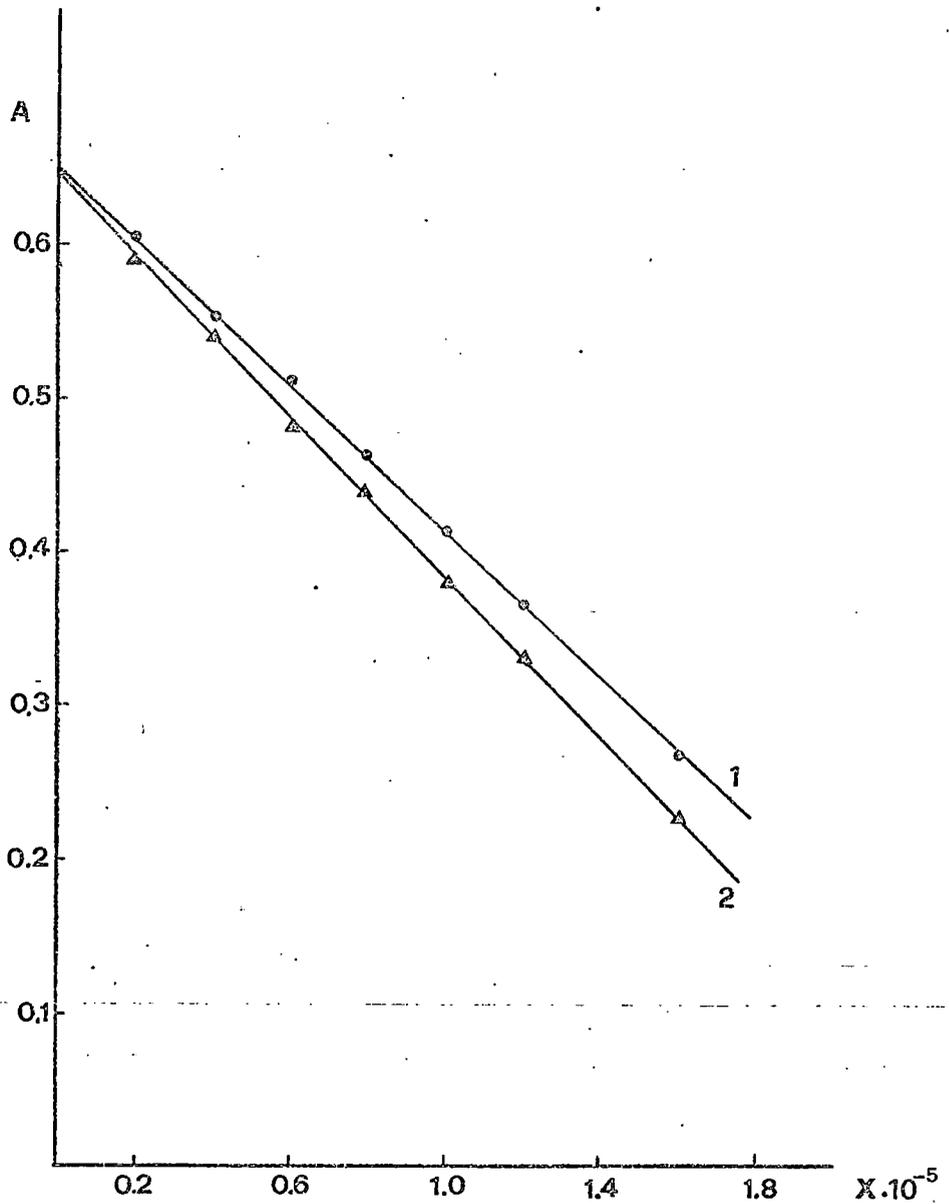


Fig. VI.21 .- Variación de las absorbancias de disoluciones de Pd(II) y 2,6-TADAT, con la concentración de iones I^- y de iones SCN^- . $C_{Pd} = 4 \cdot 10^{-6} M$, $C_L = 8 \cdot 10^{-5} M$, $H_0 = -1,0$, $\lambda = 590 \text{ nm}$. 1.- $X = |I^-|$; 2.- $X = |SCN^-|$

obtenidos se determinan los siguientes parámetros estadísticos:

	determinación de I ⁻	determinación de SCN ⁻
\bar{X}	1,268	0,581
v	$54,666 \cdot 10^{-6}$	$12,440 \cdot 10^{-6}$
σ	$\pm 7,393 \cdot 10^{-3}$	$\pm 3,521 \cdot 10^{-3}$
σ_m	$\pm 2,338 \cdot 10^{-3}$	$\pm 2,113 \cdot 10^{-3}$
t_s	0,428	0,898
Error (%)	0,20	0,33

que permiten clasificar, a un nivel de confianza del 95 % (t de Student = 2,26), a ambos métodos como correctos y precisos.

INTERFERENCIAS

Según puede observarse en la Tabla VI.11 la determinación espectrofotométrica de I⁻ con el complejo 2,6-TADAT-Pd(II) puede realizarse en presencia de concentraciones considerables de los cationes de los metales

alcalinos y alcalinotérreos, con la única limitación de la formación de percloratos poco solubles, en los medios altamente concentrados en HClO_4 a los que se opera. Por otra parte, los aniones más corrientes pueden hallarse en relaciones elevadas con respecto al I^- , incluso el Cl^- y Br^- , sin originar perturbaciones. Otros aniones, derivados de especies metálicas, tales como: MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , VO_3^- y AsO_4^{3-} no deben estar presentes en relaciones superiores a 10 - 35 veces con respecto al I^- . Por último, ciertos aniones oxidantes como IO_3^- ó BrO_3^- , capaces de oxidar al 2,6-TADAT, así como SCN^- , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ y $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, que actúan sobre el Pd(II), originan errores muy grandes, aunque se encuentren en pequeñas concentraciones.

Por su parte, en la Tabla VI.12 se agrupan las determinaciones de SCN^- realizadas en presencia de diversos aniones y cationes. En general, el método está sujeto a interferencias similares a las comentadas para la determinación de I^- , aunque, según puede observarse en dicha Tabla, para algunos iones (Cl^- y Br^- , por ejemplo) las relaciones permitidas, con respecto al SCN^- , son ahora inferiores, e incluso, el citrato debe encontrarse ausente en estas determinaciones, cuando en las de I^- prácticamente no molesta.

DETERMINACION DE I^- EN SAL DE MAR

Después de lo que acabamos de comentar, resulta evidente que las determinaciones espectrofotomé-

tricas de I^- y SCN^- que proponemos, no sólo son posibles, sino que, además, son muy sensibles y bastantes selectivas, en especial las del primero de dichos aniones. Estas ventajosas características, hacen preveer la posibilidad de poder realizar determinaciones de dichos iones en muestras naturales.

Una cuestión de indudable interés analítico es la determinación de aniones en disoluciones en que existen otros de características similares, como puede ser la determinación de I^- en presencia de Cl^- y Br^- . Indudablemente el problema se agudiza cuando el anión a determinar se encuentra en una proporción mucho menor que la de sus acompañantes. Esta situación se presenta, por ejemplo, en las sales de mesa cuyo contenido en cloruros puede ser de diez a cien mil veces superior a la de yoduros, cuyo porcentaje en la sal, generalmente inferior al 0,01 es, a su vez, bastante inferior al de bromuros.

Nosotros hemos ensayado con notable éxito, la determinación de I^- en tres muestras diferentes de sal comercial, procedentes de salinas que utilizan el agua de mar como materia prima.

Los resultados obtenidos aparecen en la Tabla VI.13, para dos pesos diferentes de cada muestra, y según puede observarse, son bastante concordantes. A efectos comparativos se incluyen los porcentajes de yoduro que resultan al utilizar, con las mismas muestras, el método volumétrico establecido por Sadusk y Bail (35), recomendado por Kolthoff (30), y generalmente aceptado para es-

te tipo de análisis, y que consiste en la oxidación selectiva del yoduro a yodo, seguida de la determinación volumétrica del mismo con tiosulfato, aunque este método es lógicamente, de muy poca precisión, necesitándose normalmente más de diez determinaciones para poder obtener resultados aceptables para ser promediados.

TABLA VI.11

Determinación espectrofotométrica de I^- a partir del complejo 2,6-TADAT-Pd(II) en presencia de diferentes iones

$|I^-|$ puesto = 1,269 ppm

Ion	Relación ion / Pd(II)	Pd(II) hallado [ⓧ] (ppm)	Error rel. aprox. (%)
Na ⁺	25.000	1,290	+1,68
K ⁺	50	1,253	-0,47
NH ₄ ⁺	100	1,253	-0,47
Ca(II)	75	1,274	+1,21
Mg(II)	100	1,274	+1,21
NO ₃ ⁻	200	1,266	-0,24
SO ₄ ²⁻	150	1,266	-0,24
F ⁻	200	1,265	-0,30
Cl ⁻	25.000	1,290	+1,68
Br ⁻	1.000	1,272	+0,99
PO ₄ H ₂ ²⁻	200	1,278	+0,71
Ac ⁻	200	1,266	-0,30
C ₂ O ₄ ²⁻	200	1,290	+1,65
MoO ₄ ²⁻	35	1,290	+1,65
WO ₄ ²⁻	20	1,265	-0,24
VO ₄ ²⁻	20	1,254	-1,02
AsO ₄ ³⁻	10	1,270	+0,71
Citrato	200	1,265	-0,30
C ₄ H ₄ O ₆ ²⁻	150	1,278	+0,71
SCN ⁻	1	1,140	>10
IO ₃ ⁻	1	1,125	>10
BrO ₃	1	1,110	>10
Fe(CN) ₆ ³⁻	1	1,140	>10
Fe(CN) ₆ ²⁻	1	1,130	>10

[ⓧ] Valores medios de tres determinaciones.

TABLA VI.12

Determinación espectrofotométrica del SCN^- a partir del complejo 2,6-TADAT-Pd(II), en presencia de diferentes iones.

$|\text{SCN}^-|$ puesto = 0,580 ppm

Ión	Relación ión / Pd(II)	Pd(II) hallado* (ppm)	Error rel aprox. (%)
Na^+	200	0,583	+0,52
K^+	50	0,585	+1,01
Ca(II)	75	0,586	+1,05
Mg(II)	100	0,583	+0,52
NO_3^-	200	0,583	+0,52
SO_4^{2-}	150	0,578	-0,26
F^-	150	0,586	-0,05
Br^-	100	0,584	+0,79
Cl^-	200	0,583	+1,68
$\text{PO}_4\text{H}_2^{2-}$	125	0,586	+1,05
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	200	0,584	+0,79
$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6^{2-}$	75	0,578	-0,26
AsO_4^{3-}	10	0,584	+0,79
WO_4^{2-}	10	0,578	-0,26
VO_3^-	10	0,586	+0,99
MoO_4^{2-}	1	0,501	>10
I^-	1	0,490	>10
IO_3^-	1	0,498	>10
BrO_3^-	1	0,502	>10
Fe(CN)_6^{4-}	1	0,608	>10
Fe(CN)_6^{3-}	1	0,610	>10

* Valores medios de tres determinaciones.

TABLA VI.13

Determinación espectrofotométrica de I^- en sal de mar con el complejo 2,6-TADAT-Pd(II).

Muestra	Peso muestra g/100 ml	% I^- hallado*	
		2,6-TADAT-Pd(II)	Método Volum.
I	29,3398	$1,30 \cdot 10^{-3}$	$1,32 \cdot 10^{-3}$
	29,7086	$1,37 \cdot 10^{-3}$	$1,38 \cdot 10^{-3}$
II	19,8574	$1,62 \cdot 10^{-3}$	$1,82 \cdot 10^{-3}$
	20,2939	$1,71 \cdot 10^{-3}$	$1,76 \cdot 10^{-3}$
III	14,3420	$2,34 \cdot 10^{-3}$	$2,37 \cdot 10^{-3}$
	14,4400	$2,40 \cdot 10^{-3}$	$2,41 \cdot 10^{-3}$

* Valores medios de tres determinaciones.

VII.- INFLUENCIA DE LOS IONES CLORURO EN LOS
PROCESOS DE COMPLEJACION DEL Pd(II) CON
2,6-TADAB, 2,6-TADAT Y 2,6-TADAP.

Tal como se expuso en el Capítulo anterior, el Pd(II) origina diversos complejos con los reactivos 2,6-TADAB, 2,6-TADAT y 2,6-TADAP. Dichos estudios se realizaron partiendo de $\text{Pd}(\text{ClO}_4)_2$ y acidulando las disoluciones con ácido perclórico.

Ahora bien, el análisis de los diferentes materiales y aleaciones que contienen paladio, lleva consigo tratamientos previos que, en general, conducen a disoluciones con concentraciones elevadas en iones cloruro (16) que, como se sabe, originan con el Pd(II) complejos de considerable estabilidad (7). De hecho, numerosas reacciones de utilidad para la determinación espectrofotométrica de dicho ion metálico, se ven notablemente afectadas por la presencia de iones cloruro, como sucede, por ejemplo, con algunos o-hidroxiazol derivados de la piridina y del tiazol (15,62).

En el presente Capítulo nos proponemos establecer la influencia que los iones cloruro ejercen en las reacciones de complejación del Pd(II) con los tres tiazolilazo-2,6-diamino derivados en estudio, cuestión,

que por las razones antes expuestas, es de indudable interés y que, por otra parte, no ha sido establecida para reacciones similares con compuestos de la misma familia de los empleados por nosotros.

Dicho estudio se ha estructurado en dos apartados, el primero de ellos dedicado a las reacciones del Pd(II) con 2,6-TADAB y 2,6-TADAT, que presentan un comportamiento análogo frente al Cl^- , y el segundo que se refiere a su reacción con 2,6-TADAP.

VII. 1.- INFLUENCIA DE LOS IONES CLORURO EN LOS COMPLEJOS DE Pd(II) CON 2,6-TADAB Y 2,6-TADAT.

Al establecer, en el Capítulo anterior, las interferencias que presentan los métodos de determinación espectrofotométrica de Pd(II) con 2,6-TADAB y 2,6-TADAT, en los medios exentos de Cl^- que allí proponíamos, vimos que dichos iones podían coexistir con el Pd(II) en relaciones $\text{Cl}^- / \text{Pd(II)}$ hasta 100/1, al usar el primero de estos reactivos, y muy superiores en el caso del 2,6-TADAT. En consecuencia, parece que los iones Cl^- no ejercen una influencia notable en los procesos de complejación del Pd(II) con los mencionados ligandos orgánicos.

No obstante, y puesto que en tales determinaciones se operaba siempre a la longitud de onda de

máxima absorción de los respectivos quelatos y a los valores de pH o H_0 en que los mismos presentaban una absortividad molar máxima, hemos creído conveniente realizar espectros de absorción, a varios valores de H_0 , de disoluciones con $C_L = 2 \cdot 10^{-5} M$, concentraciones de Pd(II) $2 \cdot 10^{-5} M$ y $1,6 \cdot 10^{-3} M$ y concentraciones de ion cloruro $2 \cdot 10^{-3} M$ y $9,0 \cdot 10^{-2} M$, respectivamente, es decir, disoluciones con relaciones $C_L/C_{Pd}/C_{Cl}$ iguales a 1/1/100 y 1/80/4500. En ambos casos, los espectros obtenidos concuerdan en todo el intervalo de longitudes de onda explorado (350 - 700 nm), y a las distintas concentraciones en iones hidrógeno empleadas (0,5 M a 7,5 M), con los realizados en ausencia de iones Cl^- . Solamente es de mencionar el hecho de que los espectros correspondientes al 2,6-TADAB, muestran valores de absorbancia ligeramente inferiores cuando se usan disoluciones de $PdCl_4^{2-}$.

VII. 2.- EQUILIBRIOS DE COMPLEJACION EN EL SISTEMA Pd(II)-CLORURO-2,6-TADAP.

Vimos en el Capítulo anterior que el Pd(II) origina con 2,6-TADAP complejos del tipo $PdHL^{3+}$, en disoluciones mantenidas a $H_0 < 0$ y con exceso de ion metálico, con la intervención indistinta de las formas H_3L^{3+} y H_2L^{2+} , mientras que en las disoluciones equimolares o con ligeros excesos de reactivo, se forma el complejo

$\text{PdH}_2\text{L}^{4+}$. Asimismo, vimos que a $H_0 = -1,5$ (al que se obtienen absorbancias máximas) se obtiene una aceptable absorptividad molar, tanto a 375 nm ($\epsilon = 1,27 \cdot 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) como a 665 nm ($\epsilon = 1,36 \cdot 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), aunque estas son considerablemente inferiores a las correspondientes a los complejos de Pd(II) con 2,6-TADAB y 2,6-TADAT. También quedó expuesto que los quelatos originados por el 2,6-TADAP con dicho ion metálico, son los que presentan menores constantes de formación.

Tal como ya hemos dicho, todo el estudio anterior se ha realizado con disoluciones exentas de Cl^- . En este apartado pretendemos establecer los equilibrios de complejación entre el Pd(II) y el 2,6-TADAP, cuando el ion metálico se añade en forma de PdCl_2 (disuelto en HCl) o de $\text{Pd}(\text{ClO}_4)_2$ y se añaden diferentes cantidades de NaCl.

VII. 2.1.- ESTUDIOS EN DISOLUCIONES CON CONCENTRACION DE IONES CLORURO CONSTANTE.

ESPECTROS DE ABSORCION

En la Figura VII.1 se representan los espectros de absorción realizados con disoluciones en que $C_L = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{Pd}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ y $C_{\text{Cl}^-} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

En la citada Figura cabe destacar que siguen apareciendo los máximos de 665 y 375 nm que presentaban las disoluciones exentas de iones Cl^- (Figura VI.3). Ahora bien, al comparar las curvas 2 y 9 que representan disoluciones de igual C_L , C_{Pd} y H_0 , pero en las que $C_{\text{Cl}^-} = 3 \cdot 10^{-3} \text{M}$ (curva 2) y $C_{\text{Cl}^-} = 0$ (curva 9), vemos que a esta última se tienen valores de absorbancias notablemente superiores, a las longitudes de onda de máxima absorción del quelato PdHL^{3+} , y lógicamente inferiores a 500 nm, pues el máximo señalado a esta longitud de onda corresponde al del reactivo libre a la misma concentración en iones hidrógeno (curva R). En consecuencia, según estos espectros el único efecto que ejercen los iones Cl^- en estas disoluciones es de impedir que una cierta cantidad de iones Pd(II) reaccione con el 2,6-TADAP.

Ahora bien, los espectros realizados con disoluciones en que $C_L = 2 \cdot 10^{-5} \text{M}$, $C_{\text{Pd}} = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{M}$ y $C_{\text{Cl}^-} = 9 \cdot 10^{-2} \text{M}$, es decir, con una relación $C_L/C_{\text{Pd}}/C_{\text{Cl}^-}$ igual a 1/80/4.500, que se agrupan en la Figura VII.2, son notablemente diferentes a los que acabamos de comentar.

Así, vemos que se conserva el máximo de absorción a 665 nm, característico de las disoluciones de Pd(II) y 2,6-TADAP, que no contienen Cl^- (curva 12), si bien los valores de absorbancia en el mismo son ahora algo inferiores, pero puede observarse que prácticamente ha desaparecido el máximo que se presentaba a 375 nm. Sin embargo, aparecen dos nuevos máximos de absorción, uno a

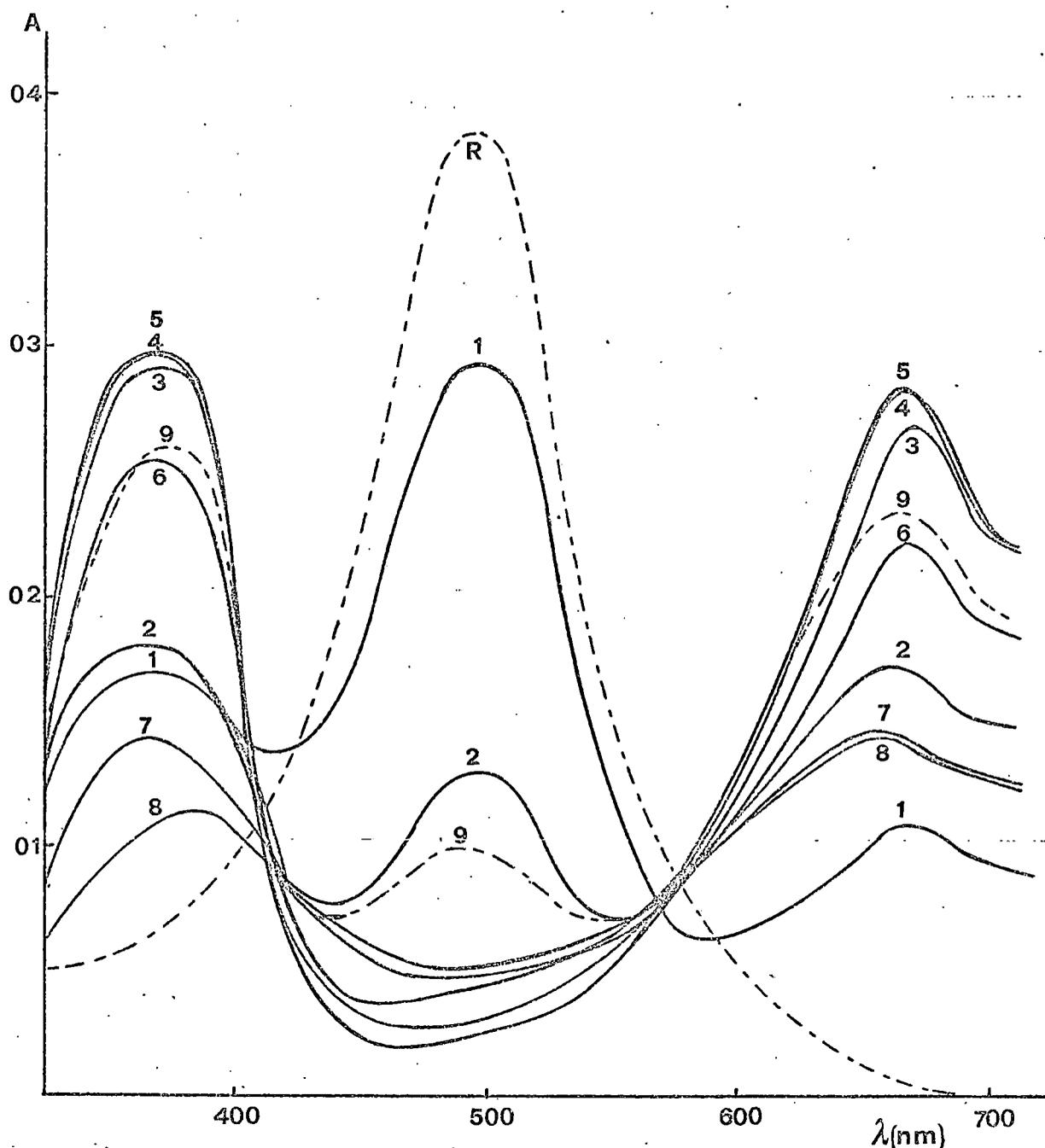


Fig. VII.1 .- Espectros de absorción a diferentes concentraciones en iones hidrógeno, de disoluciones de PdCl_2 ($C_{\text{Pd}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{M}$, $C_{\text{Cl}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{M}$) y de 2,6-TADAP ($C_{\text{L}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{M}$) 1.- $\text{H}_0 = - 3,6$; 2.- $\text{H}_0 = - 2,75$; 3.- $\text{H}_0 = - 2,27$; 4.- $\text{H}_0 = - 1,45$; 5.- $\text{H}_0 = - 0,45$; 6.- $\text{pH} = 1,0$; 7.- $\text{pH} = 1,5$; 8.- $\text{pH} = 1,85$; 9.- $C_{\text{Pd}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{M}$, $C_{\text{L}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{M}$, $C_{\text{Cl}} = 0$, $\text{H}_0 = - 1,5$; R = Reactivo $2 \cdot 10^{-5} \text{M}$ a $\text{H}_0 = - 1,40$.

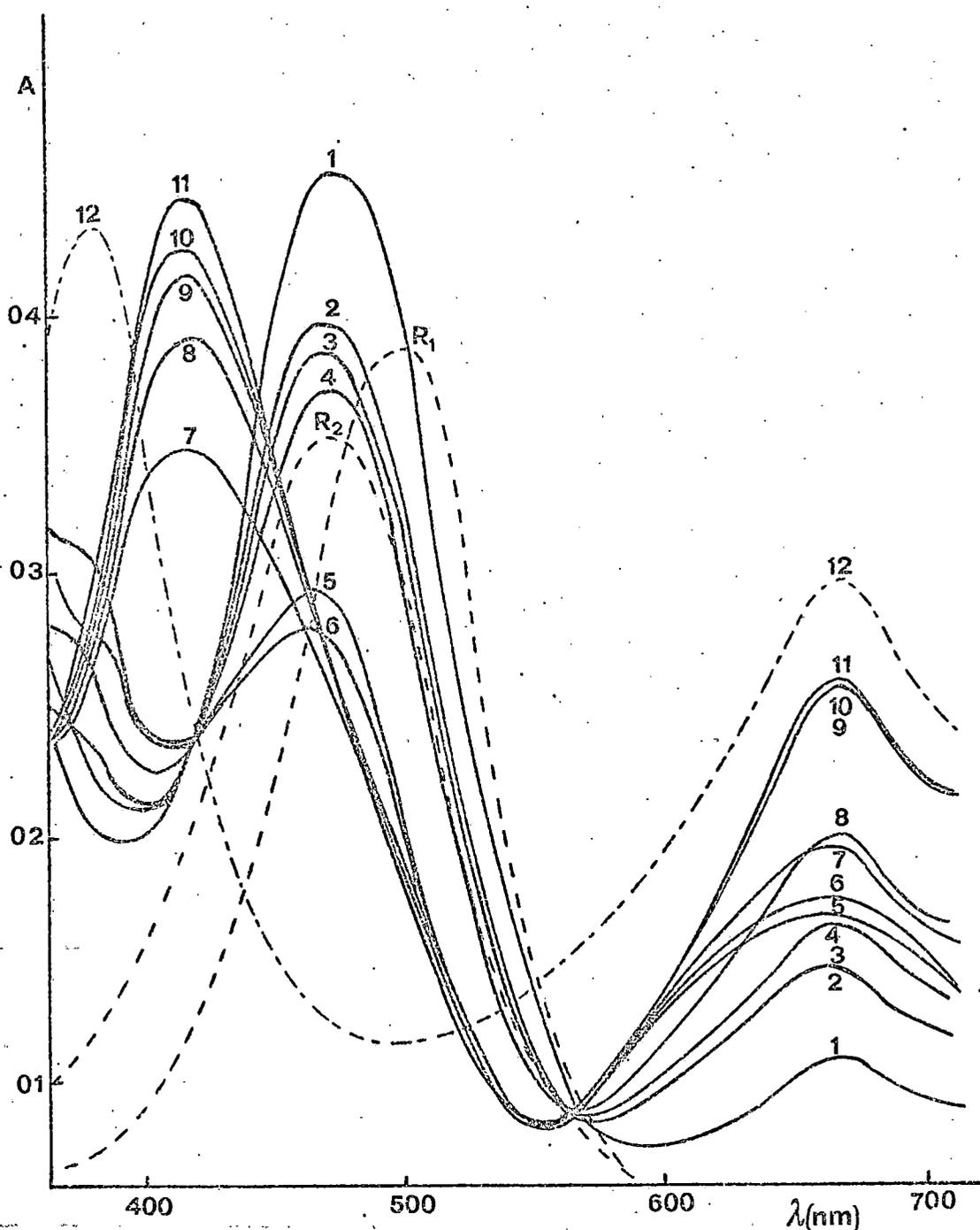


Fig. VII.2 .- Espectros de absorción a diferentes concentraciones en iones hidrógeno, de disoluciones de PdCl_2 ($C_{\text{Pd}} = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{M}$; $C_{\text{Cl}} = 9 \cdot 10^{-2} \text{M}$) y de 2,6-TADAP ($C_{\text{L}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{M}$). 1.- $\text{H}_0 = -2,3$; 2.- $\text{H}_0 = -2,08$; 3.- $\text{H}_0 = -1,95$; 4.- $\text{H}_0 = -1,80$; 5.- $\text{H}_0 = -1,35$; 6.- $\text{H}_0 = -0,98$; 7.- $\text{pH} = 0,55$; 8.- $\text{pH} = 1,15$; 9.- $\text{pH} = 1,87$; 10.- $\text{pH} = 2,20$; 11.- $\text{pH} = 2,55$; 12.- $C_{\text{Pd}} = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{M}$; $C_{\text{L}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{M}$, $C_{\text{Cl}} = 0 \text{M}$ y $\text{H}_0 = -0,75$; $R_1 = \text{Reactivo a } \text{H}_0 = -1,5$; $R_2 = \text{Reactivo a } \text{pH} = 2$.

470 nm para las disoluciones de $H_0 < -1$, claramente diferenciado del debido al reactivo libre a H_0 similares (curva R_1) y otro a 420 nm representativo de las disoluciones de $pH > 0$, que tampoco cabe asignar al reactivo libre a esos valores de pH (curva R_2). Asimismo, vemos que en estos espectros, quedan señalados tres puntos isobésticos, a 415 nm (disoluciones con $H_0 < -1$), a 475 nm (disoluciones de $pH > 0$) y a 570 nm (todas las disoluciones).

De acuerdo con lo anterior, parece evidente que en las disoluciones con exceso de Pd(II) y de Cl^- , se originan, al menos, dos especies complejas diferentes a las formadas por el Pd(II) y el 2,6-TADAP en disoluciones con exceso de ion metálico, pero que no contienen iones cloruro.

ESTEQUIOMETRIAS

Tal como acabamos de comentar, parece probable que el Pd(II), 2,6-TADAP y Cl^- originan complejos ternarios. Ahora bien, esto se pone de evidencia sólo cuando se opera en grandes excesos de Pd(II) y de Cl^- , con respecto al ligando orgánico, lo cual nos impide establecer la composición de los mismos haciendo uso de los métodos clásicos de determinación de estequiometrías, pues todos ellos llevan consigo el empleo de disoluciones en que se tengan concentraciones próximas de las especies que se coordinan.

No obstante, las experiencias realizadas con disoluciones en que se mantiene constante y en exceso, la concentración de Cl^- , ponen de manifiesto que el Pd(II) y el 2,6-TADAP, se unen mol a mol.

CURVAS A - H_0 y/o A - pH

Con disoluciones en que las concentraciones de 2,6-TADAP, Pd(II) y Cl^- , guardan la relación 1/80/4500, se han obtenido las curvas 1-3 de la Figura VII.3, que muestran la variación de las absorbancias con la concentración en iones hidrógeno, a 420, 470 y 665 nm. Además, con efectos comparativos, se incluye la curva correspondiente a disoluciones de Pd(II) y 2,6-TADAP exentas de Cl^- a 665 nm (curva 4) y la debida al reactivo libre a 475 nm (curva R).

En la citada Figura puede observarse que mientras en las disoluciones que no contienen Cl^- , aparece un tramo de absorbancias prácticamente constante, que indicaría el predominio de una especie compleja, a valores de H_0 comprendidos entre - 1 y - 3, en las que sí contienen dicho anión y en ese mismo intervalo de acidez, aparecen variaciones más o menos bruscas de las absorbancias, que ponen de manifiesto la transición entre dos especies complejas diferentes, que predominan a $H_0 < - 3,5$ y a H_0 próximos a cero. No parece probable que dicha tran-

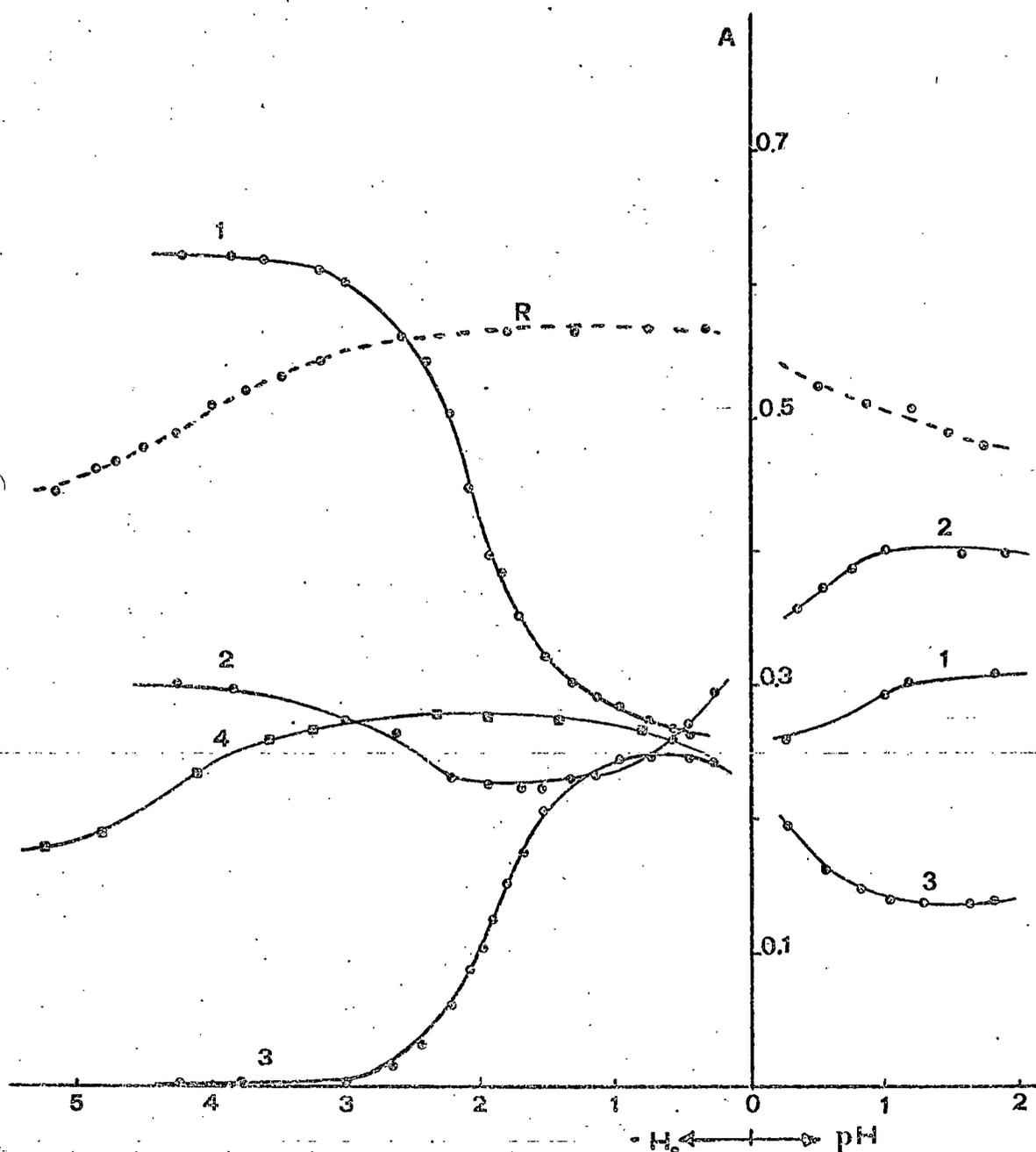


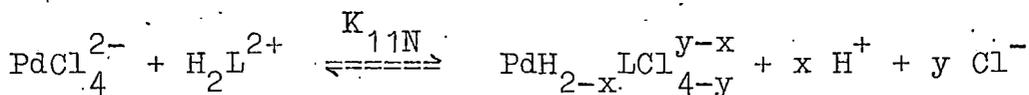
Fig. VII.3 .- Curvas de variación de las absorbancias con la concentración en iones hidrógeno en disoluciones con $C_{Pd} = 1,6 \cdot 10^{-3} M$; $C_L = 2 \cdot 10^{-5} M$ y $C_{Cl} = 9 \cdot 10^{-2} M$. 1.- $\lambda = 470 \text{ nm}$; 2.- $\lambda = 420 \text{ nm}$; 3.- $\lambda = 665 \text{ nm}$. 4.- $C_{Pd} = 1,6 \cdot 10^{-3} M$, $C_L = 2 \cdot 10^{-5} M$, $C_{Cl} = 0 M$ y $\lambda = 665 \text{ nm}$.; R $C_{Pd} = 0 M$; $C_L = 2 \cdot 10^{-5} M$, $C_{Cl} = 0 M$ y $\lambda = 475 \text{ nm}$.

sición implique alguna de las formas del reactivo, tal como se deduce al comparar las curvas 1, 2 y 3 con la curva R.

Asimismo, a pH 1-2 se observa otro tramo de absorbancias prácticamente constante, representativo de una especie compleja diferente a las anteriores, pero que también se presentaba al estudiar los complejos de Pd(II) y 2,6-TADAP en ausencia de Cl⁻. Asimismo, al igual que en este caso sucedía, a pH > 2 se origina ahora una cierta turbidez en las disoluciones debida a la formación de especies poco solubles.

Por el rango de acidez a que se forma, hemos creído de interés el estudio del complejo que predomina a H₀ próximos a cero, con el fin de poderlo comparar con la especie PdHL³⁺ que habíamos dicho que originaban el Pd(II) y el 2,6-TADAP, a H₀ < 0, en las disoluciones con exceso de Pd(II) y sin la presencia de iones cloruro.

Para dicho estudio, cabe admitir que el equilibrio que tiene lugar, al mezclar las disoluciones de Pd(II) (en forma de PdCl₄²⁻) y de 2,6-TADAP, es el siguiente:



en el que, de acuerdo con lo comentado, se admite que el Pd(II) y el ligando orgánico reaccionan mol a mol y que a los H₀ a que opera, la especie activa del 2,6-TADAP es

la H_2L^{2+} , aunque esté presente la H_3L^{3+} en pequeña proporción.

CALCULO DE LAS CONSTANTES DE COMPLEJACION

Para el equilibrio anterior son válidas las siguientes constantes y balances:

$$K_{11N} = \frac{[PdH_{2-x}LCl_{4-y}][H]^x[Cl]^y}{[PdCl_4][H_2L]}$$

$$Ka_1 = \frac{[H_2L][H]}{[H_3L]}$$

$$C_L = [H_2L] + [H_3L] + [PdH_{2-x}LCl_{4-y}]$$

$$A = \epsilon_{11N}[PdH_{2-x}LCl_{4-y}] + \epsilon_{H_2L}[H_2L] + \epsilon_{H_3L}[H_3L]$$

$$C_{Pd} = [PdCl_4] + [PdH_{2-x}LCl_{4-y}]$$

$$C_{Cl} = [Cl] + 4[PdCl_4] + (4-y)[PdH_{2-x}LCl_{4-y}]$$

En la que, al igual que en adelante haremos, se omiten las cargas por comodidad. Como K_{11N} y ϵ_{11N} se designan la constante del equilibrio de complejación y la absortividad molar del posible complejo ternario formado. Los demás términos tienen el mismo significado que en el Capítulo anterior.

Las dos últimas expresiones pueden simplificarse al tener en cuenta el considerable exceso de Pd(II), con relación al ligando orgánico y el de Cl⁻, respecto a las concentraciones de Pd(II) y de 2,6-TADAP que contienen las disoluciones. Así:

$$C_{Pd} \approx |PdCl_4|$$

$$C_{Cl} \approx |Cl^-|$$

Operando adecuadamente con las expresiones anteriores, se deducen estas otras:

$$C_L/A = 1/\epsilon_{11N} + (AZ - C_L \bar{\epsilon}_L) |H|^x C_{Cl}^y / AC_{Pd} \epsilon_{11N} K_{11N} \quad (I)$$

$$\log (AZ - C_L \bar{\epsilon}_L) / (C_L \epsilon_{11N} - A) = \log K_{11N} + \log C_{Pd} - \\ - y \log C_{Cl} + x \text{ pH} \quad (II)$$

en las que: $Z = 1 + |H|/Ka_1$

Puesto que, según dijimos al comentar los espectros de absorción, la especie compleja en estudio, absorbe preferentemente a 470 nm, los cálculos los realizaremos con los datos obtenidos para dicha longitud de onda, a la que se obtiene, además, la curva A - H₀ mejor definida.

Al aplicar la ecuación (II), se representa en ordenadas el término logarítmico que aparece en el

primer miembro y en abscisas los correspondientes valores de pH. Los valores de ϵ_{H_2L} y ϵ_{H_3L} a 470 nm, necesarios para el cálculo de $\bar{\epsilon}_L$, así como la absorptividad molar del complejo, se han calculado experimentalmente, sus respectivos valores, expresados en $l.mol^{-1}.cm^{-1}$ son: $2,37.10^4$, $2,10.10^4$ y $1,30.10^4$. La recta obtenida aparece representada en la Figura VII.4 (recta 1) y su ecuación es:

$$Y = 1,720 + 0,965 X \quad (c.c. = 0,988)$$

Como sabemos, la pendiente de esta recta representa el número de protones liberados en el proceso de complejación, es decir, el valor de x , que como se observa es muy próximo a la unidad. Asimismo, la ordenada en el origen (1,720) nos da el valor del término $\log K_{11N} C_{Pd}^y / C_{Cl}^y$, por lo que cuando se conozca el número de iones cloruro (y) que forman parte del complejo en estudio, podremos evaluar el valor de $\log K_{11N}$.

Por otra parte, al utilizar la ecuación (I) con $x = 1$, se representa C_L/A en ordenadas y $(AZ - C_L \bar{\epsilon}_L) |H| C_{Cl}^y / AC_{Pd}$ en abscisas. Se obtienen así, para los distintos valores posibles de y las rectas:

$$y = 1 \quad Y = 7,79.10^{-5} + 0,180.10^{-7} X \quad (c.c. = 0,968)$$

$$y = 2 \quad Y = 8,63.10^{-5} + 0,341.10^{-6} X \quad (c.c. = 0,996)$$

$$y = 3 \quad Y = 8,63.10^{-5} + 0,412.10^{-5} X \quad (c.c. = 0,996)$$

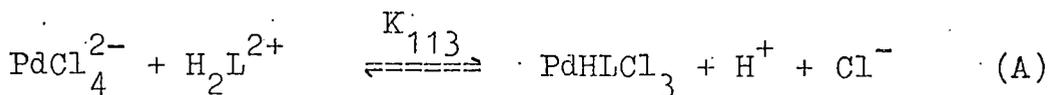
$$y = 4 \quad Y = 8,654 \cdot 10^{-5} + 0,501 \cdot 10^{-4} X \quad (\text{c.c.} = 0,997)$$

que aparecen representadas con los números 1 a 4, respectivamente, en la Figura VII.4.

Las ordenadas en el origen de las citadas rectas representan valores de $1/\epsilon_{11N}$ y, de acuerdo con las mismas, se obtienen las siguientes absortividades molares (en $\text{l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$): $1,28 \cdot 10^4$, $1,16 \cdot 10^4$, $1,16 \cdot 10^4$ y $1,15 \cdot 10^4$, según que y sea igual a 1, 2, 3 ó 4, respectivamente.

Al igual que dijimos al aplicar la expresión (II), es necesario conocer el valor correcto de y para poder proceder al cálculo de K_{11N} según la pendiente ($1/\epsilon_{11N} K_{11N}$) de la recta que corresponda entre las que acabamos de exponer. Cuestión que, por otra parte, es imprescindible para poder establecer la composición del complejo en estudio.

Al comparar los valores de las absortividades molares calculados anteriormente y la hallada experimentalmente ($1,30 \cdot 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), resulta evidente que el más próximo es el obtenido cuando se admite que $y = 1$. Este valor, que confirmaremos en el próximo apartado cuando se estudie la influencia de la concentración de iones cloruro en el proceso de complejación, es el que tomaremos como correcto. En consecuencia, el equilibrio de complejación propuesto sería, de acuerdo con los valores de x y y hallados, el siguiente:



para el que se deduce un valor de $\log K_{113} = 3,64$ cuando se usa la ecuación (I), y de 3,54 al utilizar la ecuación (II).

Para determinar la constante de formación de este complejo, se tendrá en cuenta que:

$$\beta_{113} = \frac{|\text{PdHLC}_3|}{|\text{Pd}| |\text{HL}| |\text{Cl}|^3}$$

que se relaciona con la K_{113} , con la constante de disociación (K_{a_2}) que liga las especies H_2L y HL del 2,6-TADAP y con la constante de formación (β_4) del PdCl_4^{2-} , por la expresión:

$$\beta_{113} = K_{113} \beta_4 / K_{a_2}$$

Los valores de K_{113} y K_{a_2} han sido determinados por nosotros en la presente Tesis, pero el correspondiente a β_4 se ha de tomar de la bibliografía (7,54, 56). Pues bien, ninguno de los valores tabulados, se ajustan a las condiciones experimentales usadas por nosotros: fuerza iónica variable y elevada, resultante de acidular las disoluciones con HClO_4 concentrado. Como, además, los valores de β_4 hallados por diferentes autores y con distintos métodos, son marcadamente diferentes (en-

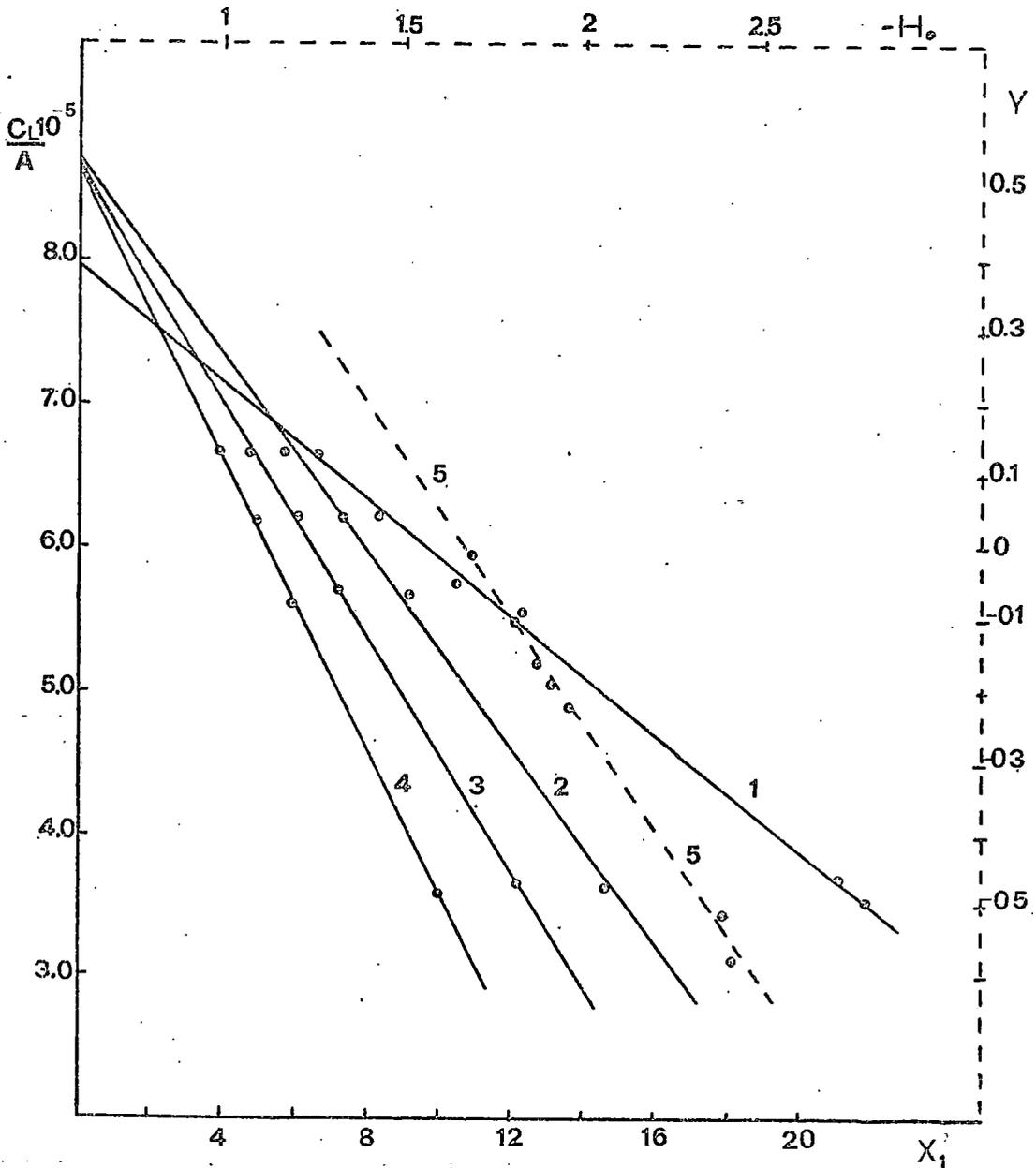


Fig. VII.4 .- Análisis gráfico del equilibrio (A), de acuerdo con las expresiones (I) y (II). $X = (AZ - C_L \bar{\epsilon}_L) |H|^x C_{Cl}^y / AC_{Pd}$. 1.- $y = 1$, $X_1 = X \cdot 10^2$; 2.- $y = 2$, $X_1 = X \cdot 10$; 3.- $y = 3$, $X_1 = X \cdot 10^{-2}$; 4.- $y = 4$, $X_1 = X \cdot 10^{-1}$; 5.- $Y = \log(AZ - C_L \bar{\epsilon}_L) / (C_L \epsilon_{11N} - A)$.

tre $10^{10,42}$ y $10^{16,0}$), hemos considerado oportuno no proceder al cálculo de la constante de formación del complejo PdHLC1_3 .

Por otra parte, en dicho complejo puede admitirse que de las seis posiciones de coordinación del paladio, tres están ocupadas por los iones cloruro y las otras tres por el ligando orgánico, que actuaría como tridentado a través del átomo de nitrógeno del tiazol, de uno de los nitrógenos del grupo azo, y del átomo de nitrógeno del grupo amino que ocupa la posición orto con relación al grupo azo.

VII. 2.2.- ESTUDIOS EN DISOLUCIONES CON CONCENTRACION VARIABLE DE IONES CLORURO.

Se trata aquí de completar el estudio que venimos realizando, con objeto de dilucidar la naturaleza de las posibles especies complejas que se originan entre el Pd(II), el 2,6-TADAP y los iones cloruro.

Para ello, se han realizado una serie de experiencias con disoluciones en que $C_L = 2 \cdot 10^{-5} \text{M}$ y $C_{\text{Pd}} = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{M}$ (preparada a partir de $\text{Pd}(\text{ClO}_4)_2$), que se mantiene a una acidez constante, por adición de HClO_4 , equivalente a $H_0 = -1,5$ ó a $\text{pH} = 0,8$, y en las que se hace variar la concentración en iones cloruro.

ESPECTROS DE ABSORCION

En la Figura VII.5 se representan los espectros de absorción en función de la concentración de iones cloruro, correspondientes a disoluciones con $C_{\text{L}}/C_{\text{Pd}} = 1/80$ y $H_0 = -1,5$.

El espectro originado por las disoluciones exentas de iones cloruro, presenta máximos de absorción a 665 y 375 nm, aunque en la citada Figura sólo se incluye, con efectos comparativos, el último de ellos (curva 1). A partir de dicho espectro, se observa que a medida que aumenta la concentración en Cl^- , se produce un desplazamiento batocrómico que va acompañado de un efecto hipocrómico, hasta llegar a una $C_{\text{Cl}} = 0,8 \cdot 10^{-3} \text{M}$, a la cual queda definido un máximo a 400 nm (curva 4).

Dicho desplazamiento continúa al seguir aumentando la concentración en iones cloruro, pero ahora va acompañado de un efecto hiperocrómico, que adquiere su máximo valor a una longitud de onda de 420 nm y una $C_{\text{Cl}} \approx 1,5 \cdot 10^{-2} \text{M}$ (curva 9).

Posteriores aumentos en la concentración de iones cloruro, llevan consigo la progresiva desaparición del máximo situado a 420 nm, y la aparición de otro a $\lambda > 450 \text{ nm}$, que aumenta en intensidad al hacerlo la concentración en iones cloruro, quedando fijado a 470 nm, para las disoluciones con $C_{\text{Cl}} \approx 1 - 2 \cdot 10^{-1} \text{M}$, para finalmente desplazarse hacia el máximo de absorción correspondiente al reactivo libre (curva R), cuando $C_{\text{Cl}} > 1 \text{ M}$.

A pH = 0,8, el máximo de absorción originado por el complejo Pd(II)-2,6-TADAP, en medios exentos de Cl⁻, presenta (a $\lambda < 500$ nm), su máxima absorción a 390 nm, según se observa en la Figura VII.6 (curva 1).

Utilizando disoluciones como las antes descritas, pero a esta concentración en iones hidrógeno, se observa que las primeras adiciones de ion cloruro producen un desplazamiento batocrómico, con lo cual a $C_{Cl} \approx 0,4 - 0,8 \cdot 10^{-3} M$ aparece un máximo de absorción a 400 nm (curvas 2 y 3). Un desplazamiento en el mismo sentido y un considerable aumento en los valores de las absorbancias, se produce cuando continúa el aumento en la concentración de iones cloruro, observándose un máximo bien definido a 420 nm (curvas 5-6) para las disoluciones con $C_{Cl} \approx 1,5 \cdot 10^{-2} M$.

Según lo comentado, a pH = 0,8 el comportamiento de las disoluciones es prácticamente igual que a $H_0 = -1,5$. Ahora bien, al seguir aumentando la concentración en iones cloruro, se observa un progresivo descenso en los valores de las absorbancias, acompañado de un desdoblamiento del máximo de absorción anterior en otros dos, que se sitúan, para $C_{Cl} = 2-4 \cdot 10^{-2} M$ (curvas 9 y 10), a las longitudes de onda en que presentan su máximo, el reactivo libre (curva R) y el complejo Pd(II)-2,6-TADAP en ausencia de iones cloruro (curva 1).

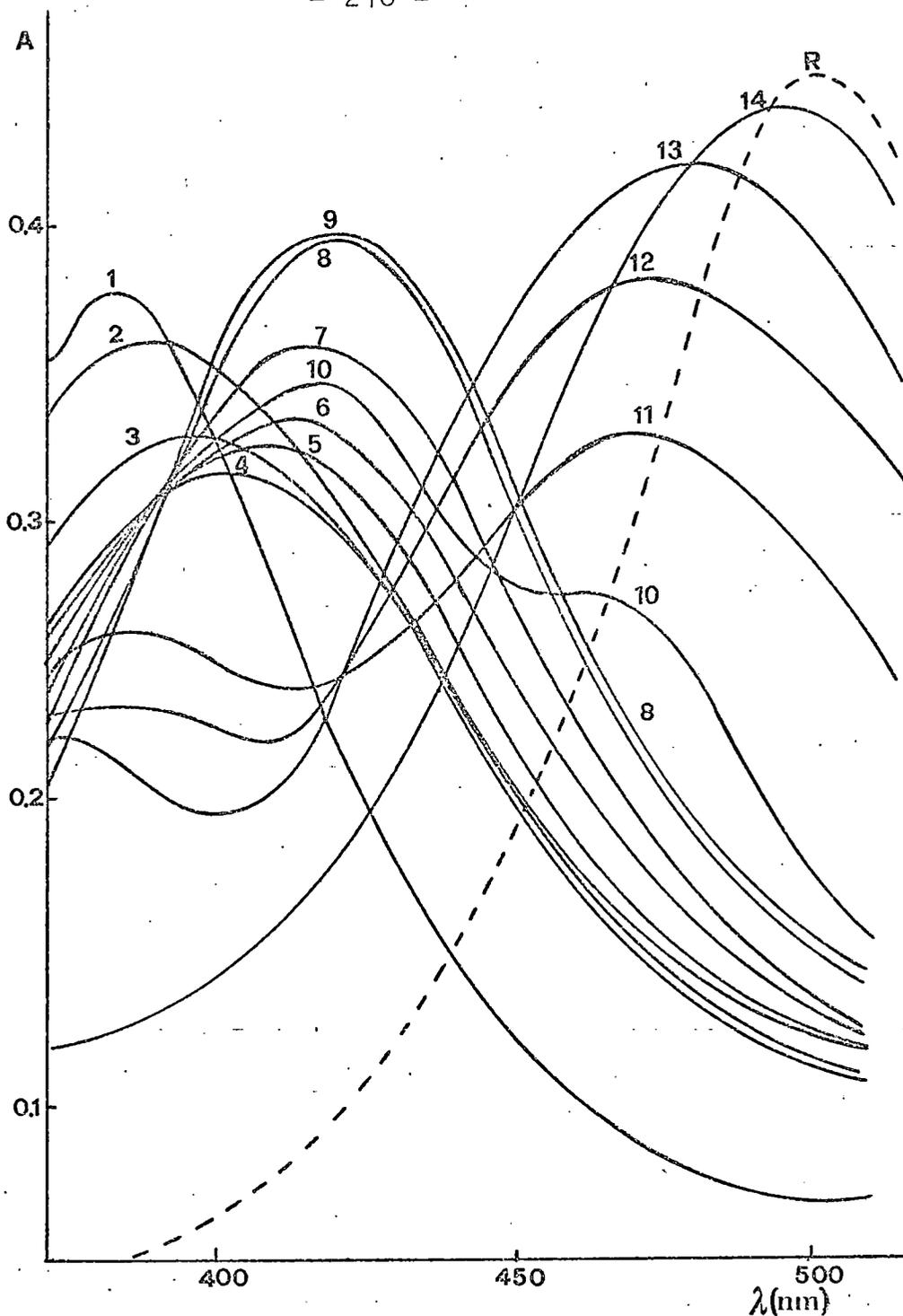


Fig. VII.5 .- Espectros de absorción a diferentes concentraciones en iones cloruro, de disoluciones de $\text{Pd}(\text{ClO}_4)_2$ ($C_{\text{Pd}} = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{M}$) y de 2,6-TADAP ($C_{\text{L}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{M}$), a $H_o = -1,5$. 1.- $C_{\text{Cl}} = 0 \text{M}$; 2.- $C_{\text{Cl}} = 3 \cdot 10^{-4} \text{M}$; 3.- $C_{\text{Cl}} = 6 \cdot 10^{-4} \text{M}$; 4.- $C_{\text{Cl}} = 8 \cdot 10^{-4} \text{M}$; 5.- $C_{\text{Cl}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{M}$; 6.- $C_{\text{Cl}} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{M}$; 7.- $C_{\text{Cl}} = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{M}$; 8.- $C_{\text{Cl}} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{M}$; 9.- $C_{\text{Cl}} = 9,0 \cdot 10^{-3} \text{M}$; 10.- $C_{\text{Cl}} = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{M}$; 11.- $C_{\text{Cl}} = 6,0 \cdot 10^{-2} \text{M}$; 12.- $C_{\text{Cl}} = 2 \cdot 10^{-1} \text{M}$; 13.- $C_{\text{Cl}} = 4 \cdot 10^{-1} \text{M}$; 14.- $C_{\text{Cl}} = 1,0 \text{M}$; R = Reactivo a $H_o = -1,5$.

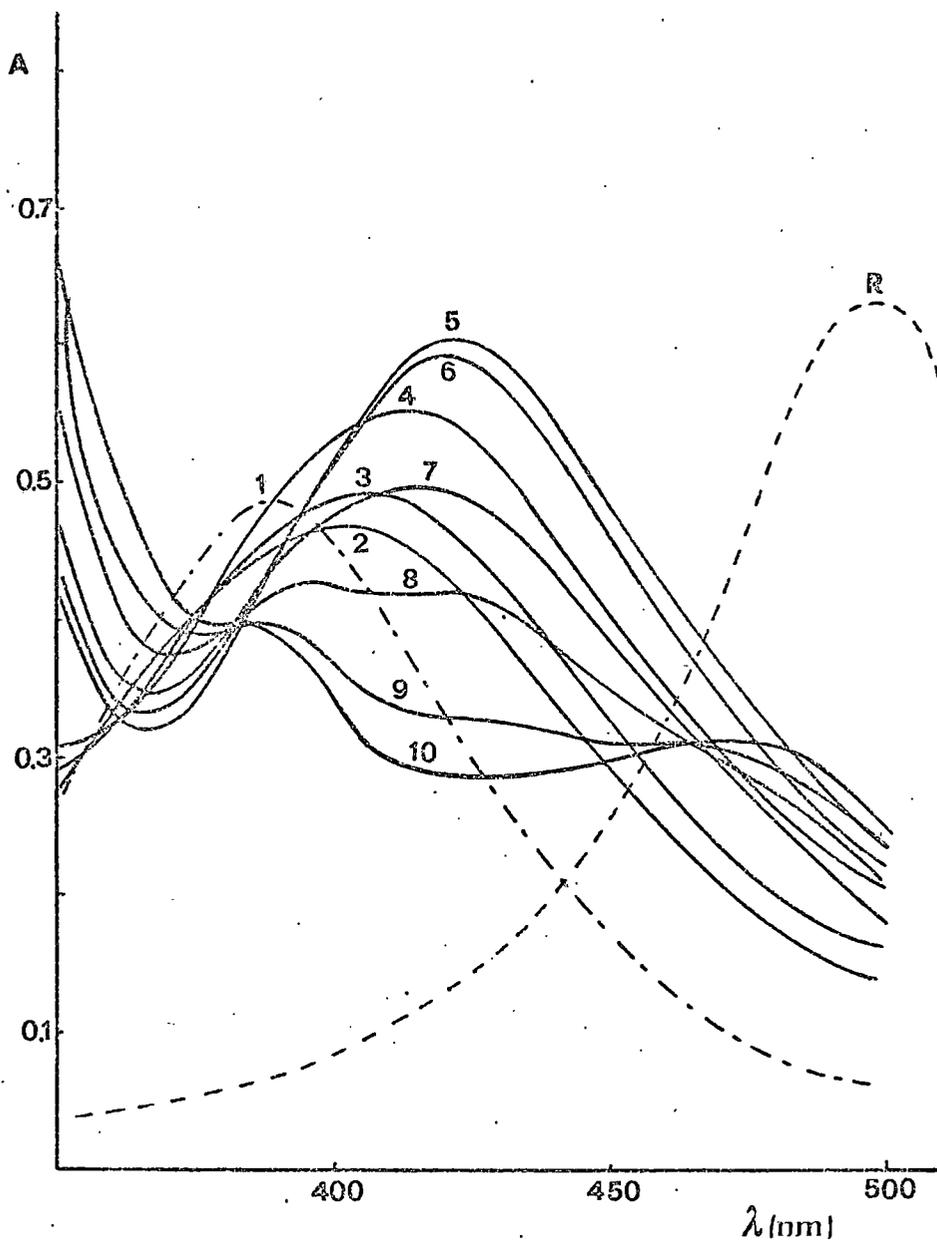


Fig. VII.6 .- Espectros de absorción a diferentes concentraciones en iones cloruro, de disoluciones de $\text{Pd}(\text{ClO}_4)_2$ ($C_{\text{Pd}} = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{M}$) y de 2,6-TADAP ($C_{\text{L}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{M}$), a $\text{pH} = 0,8$. 1.- $C_{\text{Cl}} = 0 \text{M}$; 2.- $C_{\text{Cl}} = 4 \cdot 10^{-4} \text{M}$; 3.- $C_{\text{Cl}} = 8 \cdot 10^{-4} \text{M}$; 4.- $C_{\text{Cl}} = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{M}$; 5.- $C_{\text{Cl}} = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{M}$; 6.- $C_{\text{Cl}} = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{M}$; 7.- $C_{\text{Cl}} = 4 \cdot 10^{-2} \text{M}$; 8.- $C_{\text{Cl}} = 8,0 \cdot 10^{-2} \text{M}$; 9.- $C_{\text{Cl}} = 2,0 \cdot 10^{-1} \text{M}$; 10.- $C_{\text{Cl}} = 4,0 \cdot 10^{-1} \text{M}$; R = Reactivo a $\text{pH} = 0,8$.

CURVAS A - $|\text{Cl}^-|$

A disoluciones en que la C_L , C_{Pd} y el pH o H_0 , se mantienen a los mismos valores anteriores, y en las que se hace variar la concentración en iones cloruro, por adición de NaCl, se han medido las absorbancias a 420 y 470 nm. Los resultados obtenidos aparecen representados en la Figura VII.7.

En las mismas se observa, que en la interacción entre los iones Cl^- y el sistema Pd(II)-2,6-TADAP, aparecen, claramente diferenciados, cuatro equilibrios en los que lógicamente deben intervenir los correspondientes complejos ternarios.

Asimismo, cabe destacar que en dichas curvas se observa un comportamiento similar entre las disoluciones mantenidas a $\text{pH} = 0,8$ y las de $H_0 = - 1,5$. Ahora bien, las curvas están, en general, mejor definidas a esta última concentración en iones hidrógeno y como, por su interés analítico, en el Capítulo anterior sólo se establecieron los equilibrios que originan el Pd(II) y el 2,6-TADAP a $H_0 < 0$, en lo que sigue sólo nos referiremos a las experiencias realizadas a $H_0 = - 1,5$.

En cuanto a los posibles equilibrios que se originan, diremos que el aumento en los valores de las absorbancias que se observa para concentraciones en iones cloruro entre 0 y $5 \cdot 10^{-4} \text{M}$, puede ser atribuido a la transición del complejo PdHL^{3+} , que a $H_0 = - 1,5$ originan el Pd(II) y el 2,6-TADAP, al correspondiente complejo cloru-

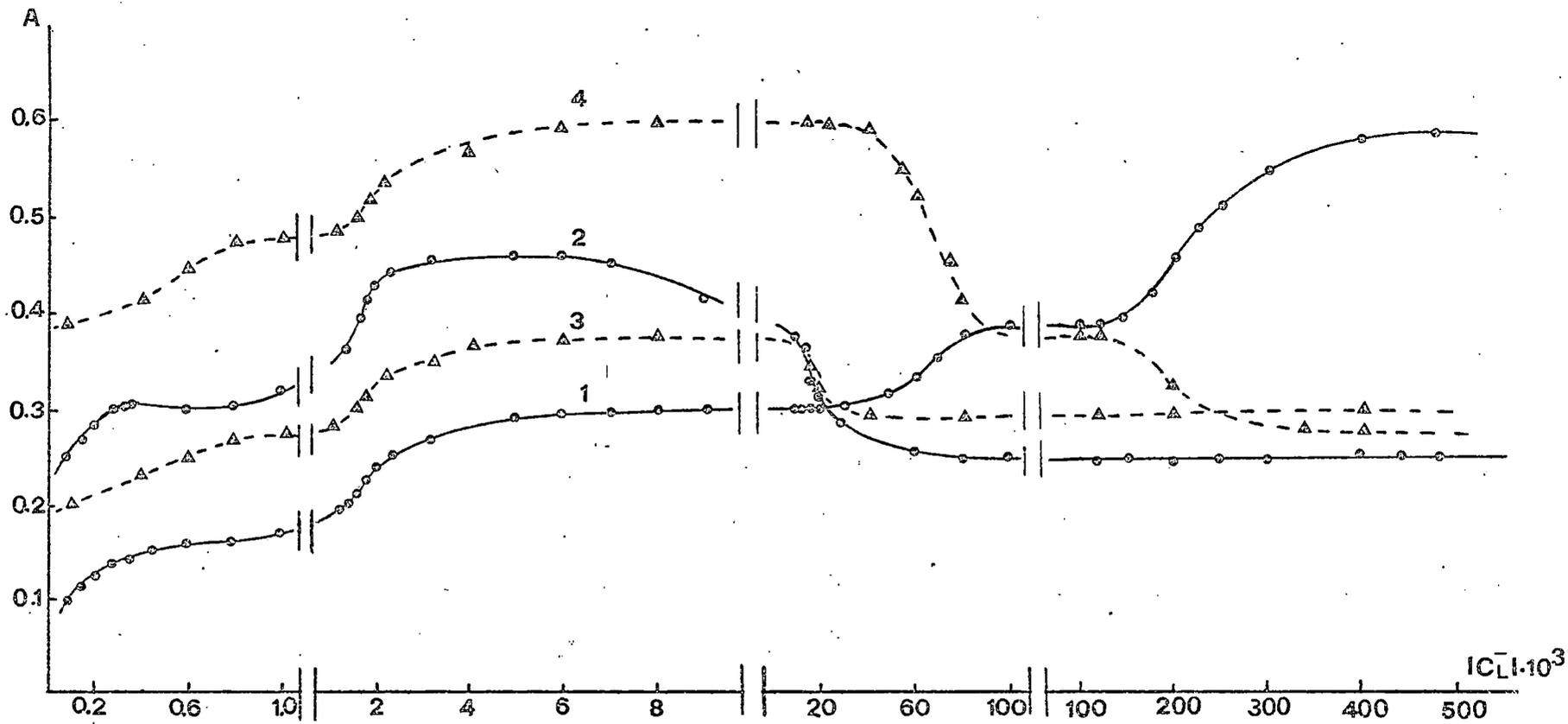
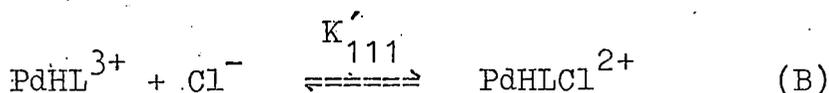
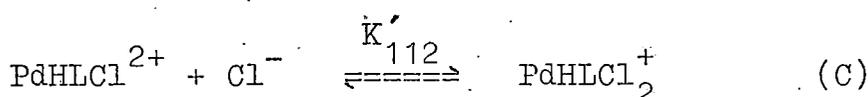


Fig. VII.7 .- Curvas de variación de absorbancias con la concentración en iones cloruro, para disoluciones con $C_{Pd} = 1,6 \cdot 10^{-3} M$ y $C_L = 2 \cdot 10^{-5} M$. 1.- $H_0 = -1,5$, $\lambda = 470 \text{ nm}$; 2.- $H_0 = -1,5$, $\lambda = 420 \text{ nm}$; 3.- $pH = 0,8$, $\lambda = 470 \text{ nm}$; 4.- $pH = 0,8$, $\lambda = 420 \text{ nm}$.

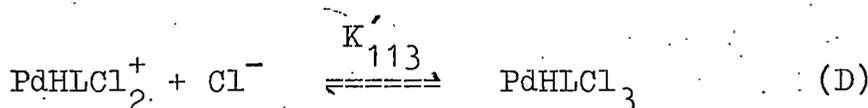
rado, de acuerdo con:



De igual forma, a $1,0 \cdot 10^{-3} \text{M} \leq C_{\text{Cl}} \leq 3,0 \cdot 10^{-3} \text{M}$, observamos un nuevo aumento en las absorbancias, que consideramos puede ser representativo del equilibrio:



En el tramo de concentraciones en iones cloruro, comprendido entre $1,0 \cdot 10^{-2} \text{M}$ y $8,0 \cdot 10^{-2} \text{M}$, las absorbancias de las disoluciones, experimentan un nuevo aumento que debe atribuirse al equilibrio:



Por último, en la curva correspondiente a 470 nm, y para las disoluciones con $C_{\text{Cl}} \geq 1,1 \cdot 10^{-1} \text{M}$, se observa un nuevo aumento en las absorbancias indicativo del establecimiento de un nuevo equilibrio que, de acuerdo con lo expuesto al comentar los espectros de absorción, podemos pensar que se trate del correspondiente a la disociación de la especie PdHLC1_3 con la consiguiente formación del complejo PdCl_4^{2-} y la liberación del reactivo, motivada por la presencia de una concentración muy elevada de iones cloruro.

De acuerdo con lo anterior, el tramo de absorbancias prácticamente constante que aparece en la Figura que estamos comentando, a $C_{Cl^-} > 4 \cdot 10^{-1} M$, debe corresponder a la del reactivo libre en su forma H_2L , que es la predominante a $H_0 = -1,5$. Efectivamente, aparte de que los espectros de estas disoluciones son similares a los del 2,6-TADAP en ausencia del Pd(II), la absorptividad molar calculada a partir de dicho tramo de la curva A - $|Cl^-|$ y admitiendo que es debido al reactivo, conduce a un valor de $2,82 \cdot 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ que concuerda perfectamente con el valor calculado en el Capítulo IV para la especie H_2L , a 475 nm, que resultó ser: $2,83 \cdot 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

CALCULO DE LAS CONSTANTES DE COMPLEJACION

Para el cálculo de las constantes de complejación correspondientes a los equilibrios que acabamos de enunciar, se han derivado una serie de expresiones que permiten la evaluación de dichas constantes y, de las absorptividades molares de los sucesivos complejos.

Por otra parte, los equilibrios se presentan a concentraciones de ion cloruro suficientemente diferentes, según se observa en las curvas A - $|Cl^-|$, como para que puedan considerarse de forma independiente.

Así, si nos referimos al equilibrio (B) son válidas las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned}
 K'_{111} &= \frac{|\text{PdHLC1}|}{|\text{PdHL}| |\text{Cl}|} \\
 C_L &= |\text{PdHL}| + |\text{PdHLC1}| \\
 C_{\text{Cl}} &= |\text{Cl}| + |\text{PdHLC1}| \\
 A &= \epsilon_{11} |\text{PdHL}| + \epsilon_{111} |\text{PdHLC1}|
 \end{aligned}$$

en las que, al igual que en otras ocasiones, se omiten, por comodidad, las cargas. Las absorptividades molares de los complejos PdHL^{3+} y PdHLC1^{2+} son, respectivamente, ϵ_{11} y ϵ_{111} . Por otra parte, se designa por $|\text{Cl}^-|$ la concentración de ion cloruro que no forma parte del complejo ternario.

A partir de dichas ecuaciones y sin mas que operar adecuadamente, se obtiene;

$$A = C_L \epsilon_{111} + F^{-1} (K'_{111})^{-1} \quad (\text{III})$$

siendo

$$F = \frac{C_{\text{Cl}}}{C_L \epsilon_{11} - A} = \frac{1}{\epsilon_{11} - \epsilon_{111}}$$

La representación de A frente a $1/F$ conduce a una recta cuya ordenada en el origen permite el cálculo de ϵ_{111} y de la pendiente se deduce un valor de K'_{111} .

Por consideraciones similares, aplicadas a los equilibrios (C) y (D), se obtienen, respectivamente, las ecuaciones:

$$A = C_L \epsilon_{112} + G^{-1} (K'_{112})^{-1} \quad (\text{IV})$$

$$A = C_L \epsilon_{113} + H^{-1} (K'_{113})^{-1} \quad (V)$$

en las que:

$$G = \frac{C_{Cl}}{C_L \epsilon_{111} - A} - \frac{1}{\epsilon_{111} - \epsilon_{112}}$$

$$H = \frac{C_{Cl}}{C_L \epsilon_{112} - A} - \frac{1}{\epsilon_{112} - \epsilon_{113}}$$

Las ecuaciones (IV) y (V), tratadas de igual forma que la (III), permiten el cálculo de ϵ_{112} y K'_{112} , así como de ϵ_{113} y K'_{113} , respectivamente.

Ahora bien, las absorptividades molares así calculadas representan sólo una confirmación de las hipótesis planteadas, pues de la observación de las ecuaciones anteriores, resulta evidente que es necesario conocer los valores de ϵ_{11} , ϵ_{111} , ϵ_{112} y ϵ_{113} , para poder proceder a la utilización de las mismas.

La absorptividad molar del complejo $PdHL^{3+}$, se ha determinado a partir de las absorbancias, medidas a 420 y 470 nm, de una serie de disoluciones en las que $C_L = 2 \cdot 10^{-5} M$ y $C_{Pd} = 1,6 \cdot 10^{-3} M$, mantenidas a $H_0 = -1,5$. Así se han encontrado, como valores medios, los siguientes: $\epsilon_{11}^{420} = 0,92 \cdot 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ y $\epsilon_{11}^{470} = 0,23 \cdot 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Por su parte, las absorptividades molares

de los sucesivos complejos clorurados, ϵ_{111} , ϵ_{112} , y ϵ_{113} , se han deducido a partir de los valores medios de las absorbancias correspondientes a los tramos de las curvas A $-[Cl^-]$, que indican la existencia predominante de cada una de dichas especies. Sus valores, expresados en $l.mol^{-1}.cm^{-1}$, son los siguientes:

$$\begin{array}{ll} \epsilon_{111}^{420} = 1,50 \cdot 10^4 & \epsilon_{111}^{470} = 0,81 \cdot 10^4 \\ \epsilon_{112}^{420} = 2,31 \cdot 10^4 & \epsilon_{112}^{470} = 1,50 \cdot 10^4 \\ \epsilon_{113}^{420} = 1,25 \cdot 10^4 & \epsilon_{113}^{470} = 1,92 \cdot 10^4 \end{array}$$

Las rectas resultantes al aplicar las ecuaciones (III), (IV) y (V), se hallan representadas en la Figura VII.8 y las ecuaciones que les corresponden se han agrupado en la Tabla VII.1. Las absortividades molares en $l.mol^{-1}.cm^{-1}$ obtenidas a partir de las mismas, son:

$$\begin{array}{ll} \epsilon_{111}^{420} = 1,52 \cdot 10^4 & \epsilon_{111}^{470} = 0,89 \cdot 10^4 \\ \epsilon_{112}^{420} = 2,46 \cdot 10^4 & \epsilon_{112}^{470} = 1,52 \cdot 10^4 \\ \epsilon_{113}^{420} = 1,17 \cdot 10^4 & \epsilon_{113}^{470} = 1,81 \cdot 10^4 \end{array}$$

observándose, en general, una concordancia aceptable en-

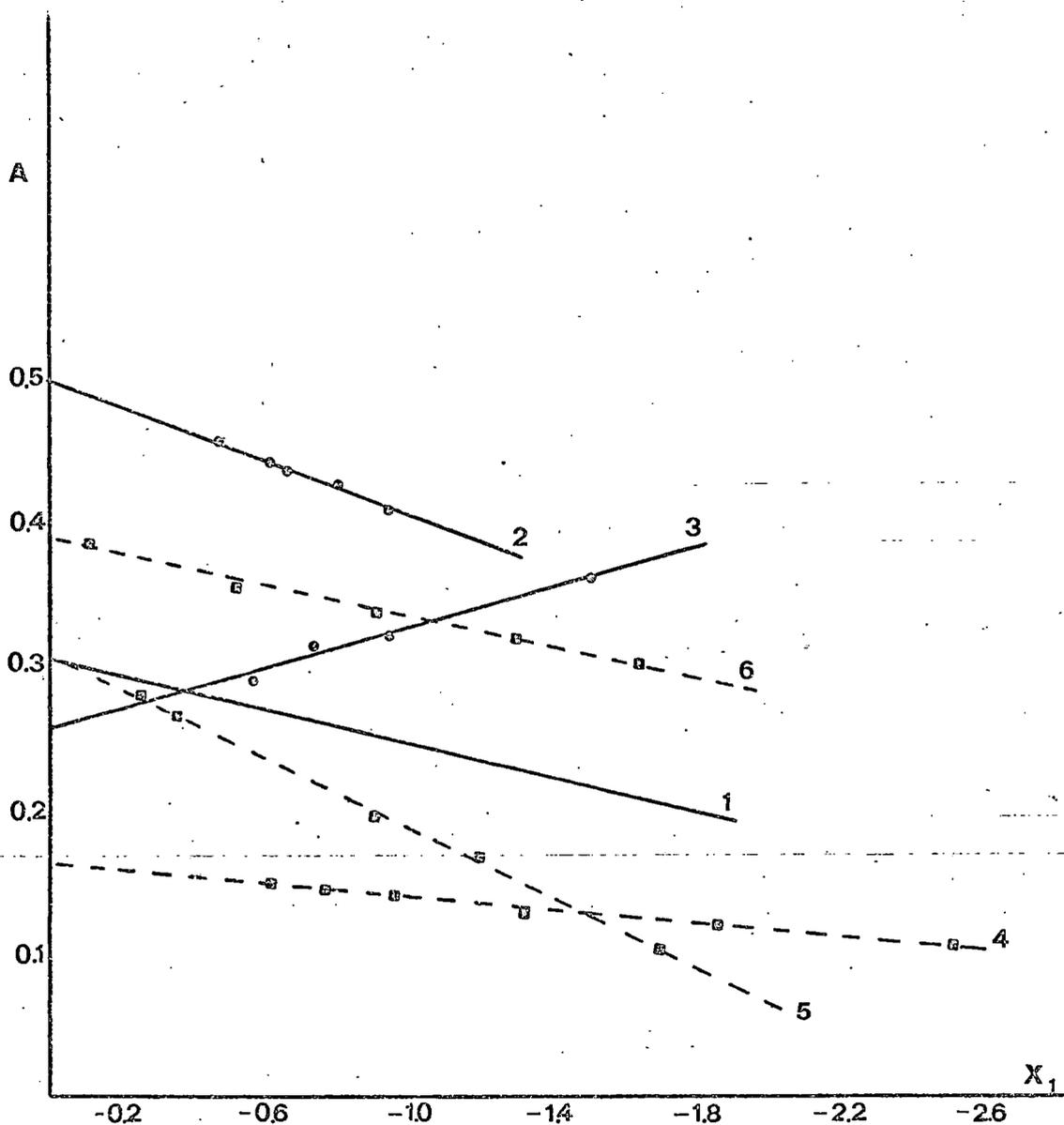


Fig. VII.8 .- Análisis gráfico de los equilibrios (B), (C), y (D) de acuerdo con las ecuaciones (III), (IV) y (V). $C_L = 2 \cdot 10^{-5}M$, $C_{Pd} = 1,6 \cdot 10^{-3}M$, $H_O = -1,5$.

$$F = (C_{Cl}/C_L \epsilon_{11} - A) - (1/\epsilon_{11} - \epsilon_{111});$$

$$G = (C_{Cl}/C_L \epsilon_{111} - A) - (1/\epsilon_{111} - \epsilon_{112});$$

$$H = (C_{Cl}/C_L \epsilon_{112} - A) - (1/\epsilon_{112} - \epsilon_{113});$$

1.- $\lambda = 420 \text{ nm}$, $X = F^{-1}$; 2.- $\lambda = 420 \text{ nm}$, $X = G^{-1} \cdot 10^2$; 3.- $\lambda = 420 \text{ nm}$,

$X = H^{-1} \cdot 10^{-1}$; 4.- $\lambda = 470 \text{ nm}$, $X = F^{-1} \cdot 10^3$; 5.- $\lambda = 470 \text{ nm}$,

$X = G^{-1} \cdot 10^2$; 6.- $\lambda = 470 \text{ nm}$, $X = H^{-1}$.

TABLA VII.1

Ecuaciones de las rectas resultantes de aplicar las expresiones (III), (IV) y (V) al sistema Pd(II)-2,6-TADAP-Cl⁻.

Expresión	λ (nm)	Recta obtenida	Coefic. correl.
III	420	$Y = 0,305 + 5,75 \cdot 10^{-5} X$	0,997
	470	$Y = 0,180 + 6,00 \cdot 10^{-5} X$	0,986
IV	420	$Y = 0,493 + 9,10 \cdot 10^{-4} X$	0,931
	470	$Y = 0,305 + 1,12 \cdot 10^{-3} X$	0,961
V	420	$Y = 0,235 + 9,71 \cdot 10^{-3} X$	0,841
	470	$Y = 0,361 + 2,70 \cdot 10^{-2} X$	0,958

entre los valores calculados y los obtenidos experimentalmente.

Por su parte, los logaritmos de las constantes de complejación calculados a partir de las pendientes de dichas rectas, son:

a 420 nm	a 470 nm
$\log K'_{111} = 4,24$	$\log K'_{111} = 4,22$
$\log K'_{112} = 3,04$	$\log K'_{112} = 2,95$
$\log K'_{113} = 2,00$	$\log K'_{113} = 1,56$

Al comparar estos valores, se observa una notable diferencia en los correspondientes al $\log K'_{113}$, representativo al equilibrio (D). Como quiera que el tramo correspondiente a este equilibrio en las curvas A - $|\text{Cl}^-|$, a 420 nm, se presenta mal definido, y la recta obtenida para el mismo, tiene un coeficiente de correlación que se aleja bastante de la unidad, parece lógico que tomemos como valor de $\log K'_{113}$ el hallado a partir de los datos correspondientes a 470 nm.

CONSTANTES DE FORMACION

Las constantes de formación de los comple-

jos PdHCl^{2+} (β_{111}), PdHCl_2^+ (β_{112}) y PdHCl_3 (β_{113}), pueden relacionarse con otras, ya determinadas por nosotros en la presente Tesis, mediante las siguientes expresiones:

$$\beta_{111} = K'_{111} \beta_{11}$$

$$\beta_{112} = K'_{112} \beta_{111}$$

$$\beta_{113} = K'_{113} \beta_{112}$$

en las que β_{11} representa la constante de formación del complejo PdHL^{3+} , determinada en el Capítulo anterior y cuyo valor medio es $\log \beta_{11} = 8,98$. De acuerdo con esto, obtendremos que:

$$\log \beta_{111} = 13,21$$

$$\log \beta_{112} = 16,21$$

$$\log \beta_{113} = 17,77$$

Es ahora el momento de comparar los resultados obtenidos en las experiencias realizadas a $|\text{Cl}^-| = \text{Cte.} = 9 \cdot 10^{-2} \text{M}$ y a $|\text{Cl}^-| = \text{variable}$.

En el primer caso, planteábamos el equilibrio (A) a través del cual se originaba la especie PdHCl_3 , con un máximo de absorción a 470 nm, una absorptividad molar de $1,30 \cdot 10^4 \text{l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ y un $\log K_{113} = 3,59$ (valor

medio).

Cuando se hace variar la concentración de iones cloruro, manteniendo los mismos valores de C_L , C_{Pd} y H_0 que en el caso anterior, se obtiene un máximo de absorción a 470 nm para las disoluciones con $C_{Cl} = 8,0 - 15,0 \cdot 10^{-2} M$, que asignamos a la especie compleja $PdHCl_3$, formada según el equilibrio (D). Ahora bien, la absorptividad molar deducida ahora para dicho complejo y a 470 nm, es de $1,81 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, que es bastante superior a la obtenida para el mismo complejo cuando se mantiene constante la concentración de Cl^- . Esto puede justificarse si pensamos que en este último caso, el 2,6-TADAP se añade a una disolución de $PdCl_4^{2-}$, mientras que en el anterior el Pd(II) se tiene en forma de $Pd(ClO_4)_2$, y el Cl^- se añade simultáneamente con el ligando orgánico.

Otro dato a comparar es el $\log K_{113}$ con las constantes relacionadas con el equilibrio (D), cuya relación es la siguiente:

$$K_{113} = \frac{K'_{111} \cdot K'_{112} \cdot K'_{113} \cdot K_{11}}{\beta_4} \quad (VI)$$

en la que, por K_{11} se representa la constante de complejación de la especie $PdHL^{3+}$, cuyo valor medio, determinado en el Capítulo anterior, es de $\log K_{11} = 7,74$; y β_4 es la constante de formación del complejo $PdCl_4^{2-}$. Ahora bien, de esta constante existen valores muy discordantes en la bibliografía, algunos de los cuales se exponen en la si-

guiente Tabla:

$\log \beta_4$	μ	H^+	Referencia
16,00	0,44	0,28 M	14
12,24	0,80	0,60 M	43
12,30	1,00	1,00 M	60
10,43	1,00	1,00 M	6
10,42	1,00	1,00 M	7

Como, por otra parte, ninguno de ellos corresponde a la concentración en iones hidrógeno a la que nosotros operamos (3,5 M en $HClO_4$), ni a la fuerza iónica existente en nuestras disoluciones, nos es imposible comprobar si el valor de $\log K_{113}$ calculado por nosotros en el apartado anterior, coincide con el que se obtendría a partir de (VI).

Ahora bien, invirtiendo el cálculo, podemos hallar un valor de $\log \beta_4$ a partir de las distintas constantes englobadas en la expresión (VI). Operando de esta manera, se obtiene un valor de $\log \beta_4 = 12,94$, no discrepante con los hallados en la bibliografía.

VIII.- EL 3-(2'-TIAZOLILAZO)-2,6-DIAMINOTOLUENO
COMO REACTIVO PARA LA DETERMINACION ES-
PECTROFOTOMETRICA DE COBALTO.

La facilidad del cobalto, en sus números de oxidación +2 y +3, para reaccionar con compuestos orgánicos que contienen átomos dadores de electrones, tales como oxígeno, nitrógeno y azufre, en posiciones adecuadas, justifica la cantidad de reactivos descritos para la determinación de este elemento (41,63). Entre ellos, numerosos nitrosofenoles y nitrosoaftoles (63,61) se pueden considerar como reactivos prácticamente específicos para dicho ion metálico.

Asimismo, destacan por su selectividad y, especialmente, por su sensibilidad, las reacciones de cobalto con varios derivados azoicos de la piridina que poseen un radical amino en posición orto con relación al grupo azo (51). Por ejemplo, el 5-(3',5'-dicloro-2'-piridilazo)-2,4-diaminotolueno origina con cobalto un complejo de absorptividad molar $1,42 \cdot 10^5 \text{ l. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

En cuanto a la naturaleza de las reacciones que se verifican, S. Shibata y col. (49), al estudiar la complejación del cobalto con el 4-(2'-piridilazo)-1,3-diaminobenceno (TADAB) y derivados halogenados del mis-

mo, establecen que es el Co(II) el que origina con estos reactivos complejos de estequiometría 1:2 (CoL_2^{2+} , CoHL_2^{3+} , $\text{CoH}_2\text{L}_2^{4+}$ y $\text{CoH}_3\text{L}_2^{5+}$), aún en presencia de agentes oxidantes como KIO_4 y H_2O_2 . Los autores señalan como probable, que la estabilización del Co(II) se deba a que el grupo amino libre en los complejos y el exceso de reactivo en las disoluciones, inhiben la oxidación del Co(II) a Co(III). Sin embargo, en otro trabajo (48), los mismos autores encuentran que la 3-(5'-cloro-2'-piridilazo)-2,6-diaminopiridina origina con cobalto complejos 1:3, pero no indican el estado de oxidación del ion metálico en esos complejos, ni la posible estructura de los mismos.

El 3-(2'-tiazolilazo)-2,6-diaminotolueno pertenece al grupo de reactivos que comentamos y, en consecuencia, el estudio de su reacción con cobalto presenta el interés de tratar de esclarecer la naturaleza de las posibles especies complejas que se originan, aparte de establecer las condiciones experimentales adecuadas para proceder, aprovechando la elevada sensibilidad y selectividad de las reacciones, a la determinación espectrofotométrica de dicho ion metálico en muestras con elevados contenidos en hierro y/o en níquel, elementos que suelen ser las mayores interferencias en las determinaciones de cobalto.

VIII. 1.- ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DE LA REACCION
ENTRE EL COBALTO Y EL 2,6-TADAT.

Cualitativamente se observa que cuando se mezclan disoluciones de Co(II) y 2,6-TADAT a $\text{pH} \approx 4-5$ aparece una coloración pardo-rojiza, que se transforma en violeta-azulada al añadir HClO_4 hasta conseguir concentraciones entre 1 y 3 M en ácido libre. Ahora bien, se observa que los datos espectrofotométricos obtenidos con tales disoluciones dependen no sólo de las concentraciones de ion metálico y de ligando, sino también del pH inicial y del tiempo transcurrido antes de adicionar el ácido. En consecuencia, hemos comenzado por establecer las condiciones experimentales adecuadas para conseguir absorbancias máximas y reproducibles.

CONDICIONES PARA LA REACCION

Los estudios realizados en tal sentido ponen de manifiesto que las disoluciones deben llevarse inicialmente a $\text{pH} > 11$, por adición de NaOH, y dejarse en reposo durante un mínimo de 30 minutos antes de proceder a la adición de la cantidad de HClO_4 necesario. Sin embargo, esta forma de operar impide que el estudio espectrofotométrico que pretendemos realizar, pueda llevarse a cabo con disoluciones en que la relación Co:2,6-TADAT sea elevada, pues se originarían precipitados abundantes que

dificultarían la reacción de complejación y las mediciones posteriores.

Para evaluar la influencia de la concentración final de iones hidrógeno, se han empleado disoluciones en que $C_L = C_{Co} = 2 \cdot 10^{-5} M$ que se tratan como acabamos de decir y a las que se añaden diferentes cantidades de $HClO_4$. Los espectros agrupados en la Figura VIII.1 muestran la formación de, al menos, una especie compleja que presenta un máximo de absorción a 590 nm y una banda de absorción a 540-560 nm. La absorptividad molar más elevada se consigue a $H_0 \simeq -0,5$, acidez a la que el reactivo libre presenta su máximo de absorción a 405 nm.

CURVAS A-pH y A- H_0

En la Figura VIII.2 se han representado las curvas obtenidas al medir, a 590 nm, las absorbancias de disoluciones en que $C_{Co} = 2 \cdot 10^{-5} M$ y $C_L = 2 \cdot 10^{-5} M$ (curva 2) ó $2 \cdot 10^{-4} M$ (curva 3), y en las que se hacen variar la concentración final de iones hidrógeno.

En esta Figura, se observa la formación en tales disoluciones de dos especies complejas diferentes. Una, cuya existencia predominante se sitúa en la zona $-2 \leq H_0 \leq -0,5$ (para $C_{Co}:C_L = 1:10$) o en la $-1,5 \leq H_0 \leq 0$ (para $C_{Co}:C_L = 1:1$); y otra, que queda señalada en dichas curvas por el pequeño tramo horizontal que aparece a $pH = 2,5 - 3,0$. A pH superiores se originan especies poco solubles que motivan la aparición de turbidez en las disolu-

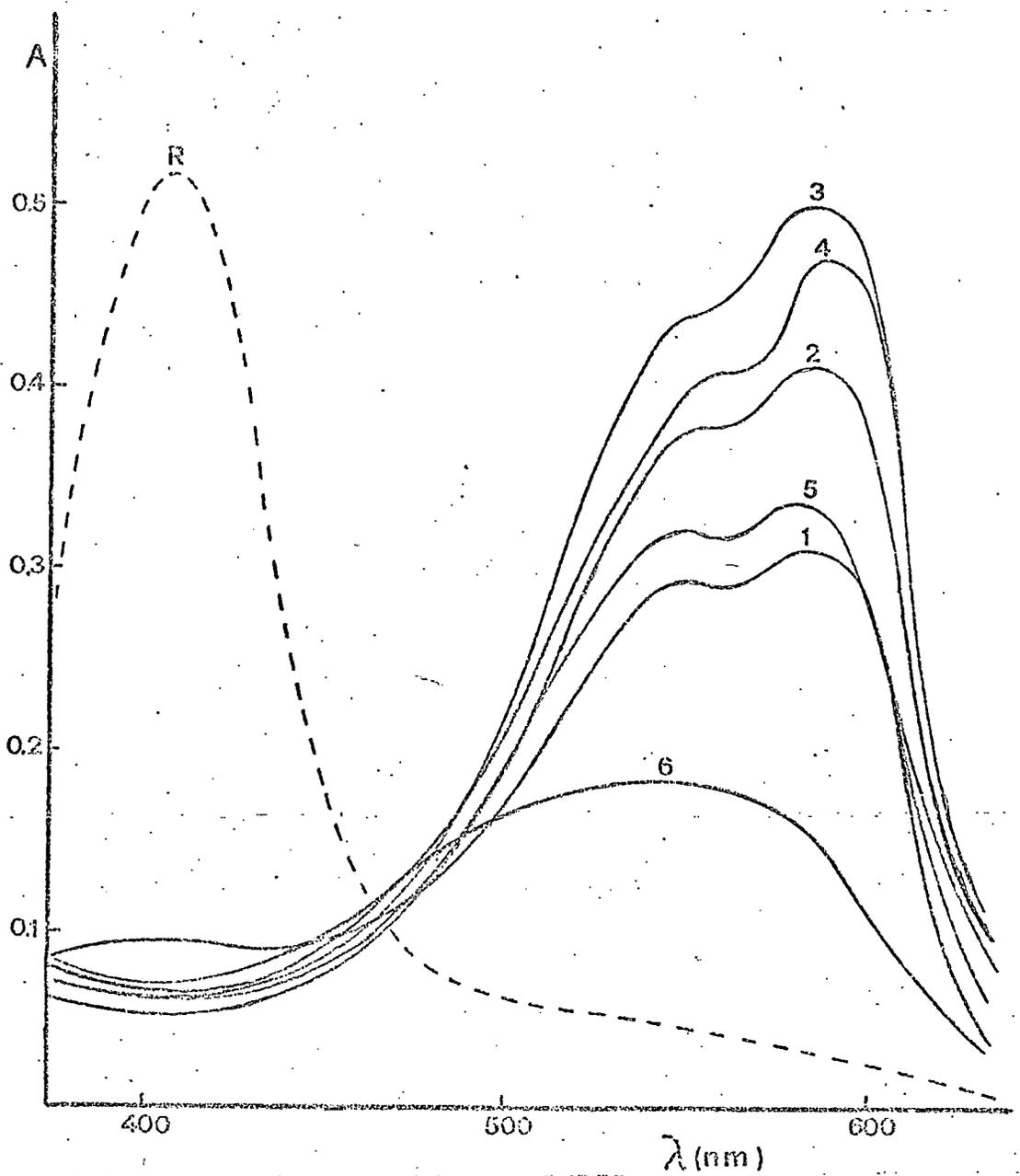


Fig. VIII.1. - Espectros de absorción de disoluciones de cobalto y 2,6-TADAT: $(\text{pH})_{\text{inicial}} = 11,5$; $C_L = C_{Co} = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$. Acidez final: 1.- $\text{H}_0 = -4,0$; 2.- $\text{H}_0 = -2,5$; 3.- $\text{H}_0 = -0,5$; 4.- $\text{pH} = 1,0$; 5.- $\text{pH} = 2,5$ y 6.- $\text{pH} = 4,5$. R= reactivo a $\text{H}_0 = -0,5$.

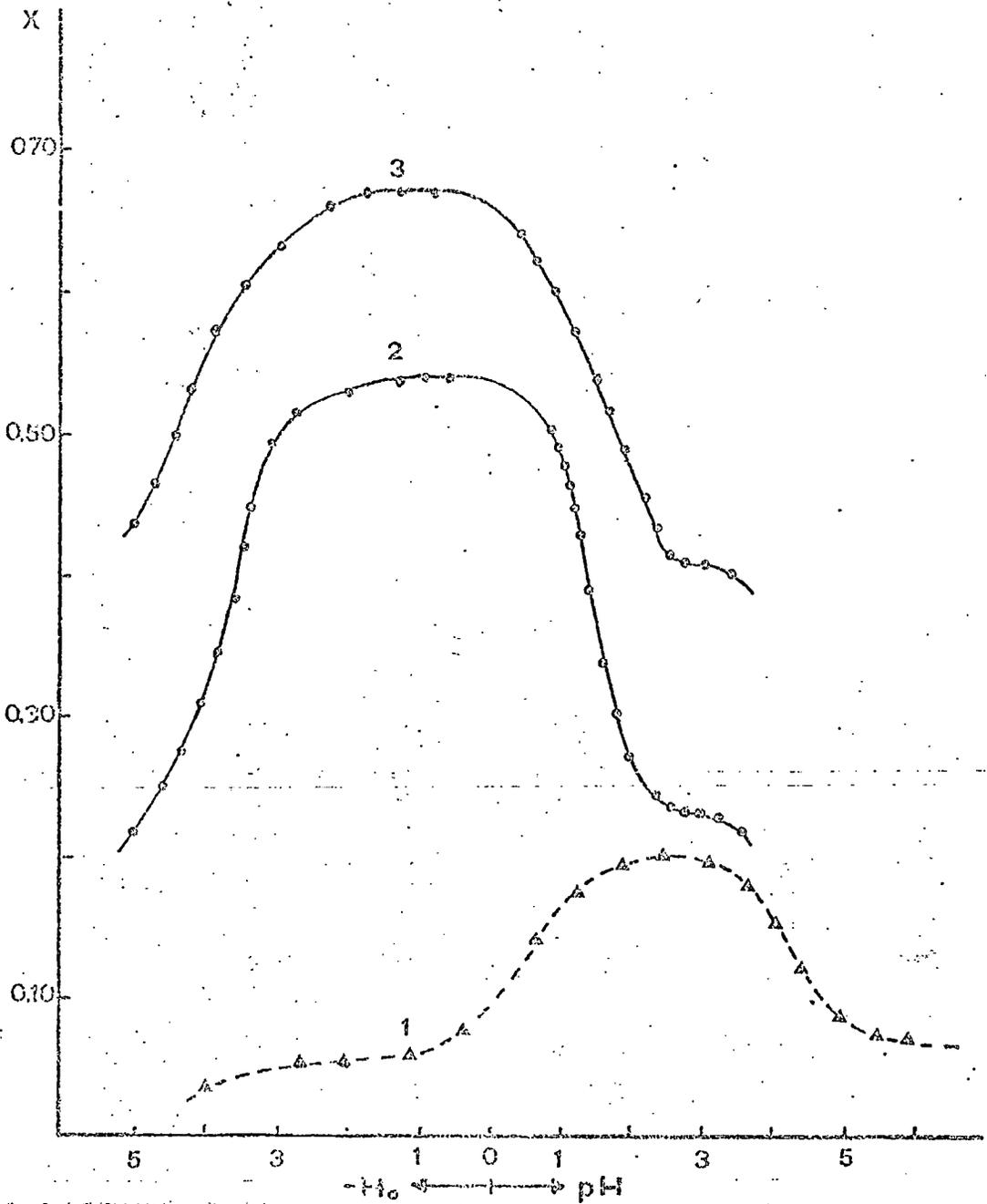


Fig. VIII.2. - Variación de las absorbancias con la concentración en iones hidrógeno: 1.- $C_{Co} = 0$; $C_L = 2 \times 10^{-5} M$, ($X=A$); 2.- $C_L = C_{Co} = 2 \times 10^{-5} M$, ($X=A$); 3.- $C_{Co} = 2 \times 10^{-5} M$, $C_L = 2 \times 10^{-4} M$, ($X=\Delta A$).

ciones a los pocos minutos de preparadas.

A $H_0 < - 2$ se origina un descenso en las absorbancias que actualmente no podemos precisar si se debe a la formación de un nuevo complejo o a la disociación del que predomina a H_0 ligeramente superiores, ya que no es posible conseguir valores de H_0 suficientemente bajos ($H_0 < - 5$) en las condiciones de trabajo.

ESTEQUIOMETRIAS

Centrando nuestro interés en las dos posibles especies complejas solubles, antes enunciadas, hemos determinado su composición a $pH = 2,5$ y a $H_0 = - 0,5$. Los resultados obtenidos al aplicar los métodos de las variaciones continuas (Figura VIII.3), y de la razón molar (Figura VIII.4), muestran que en ambos complejos se unen tres moléculas de ligando por cada ion metálico.

Asimismo, dicha estequiometría se ha confirmado al comparar la relación entre las pendientes de las rectas obtenidas para las disoluciones preparadas con exceso de ligando a de ion metálico, cuando se aplica el método de la razón molar con concentraciones de cobalto o de 2,6-TADAT, constantes, respectivamente.

NATURALEZA DE LAS POSIBLES ESPECIES COMPLEJAS

Hemos comentado con anterioridad que con reactivos que poseen el mismo esqueleto básico que el

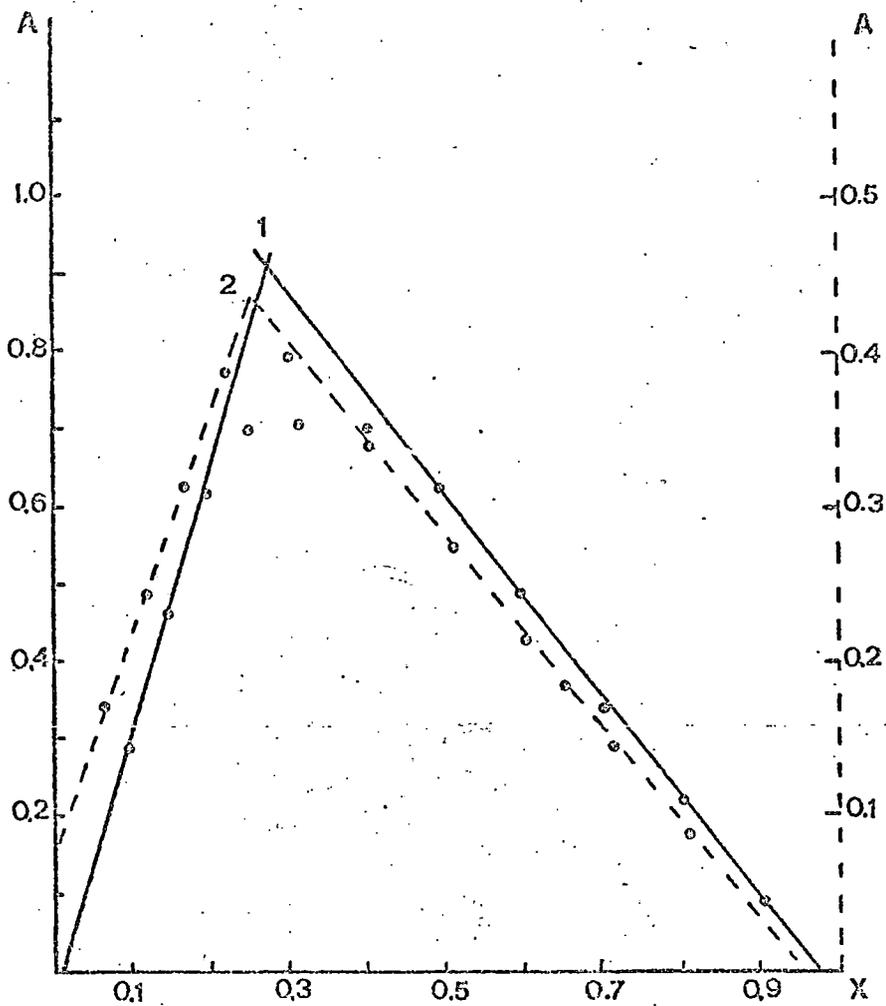


Fig. VIII.3- Método de las variaciones continuas.
 $\lambda = 590 \text{ nm}$, $X = [\text{Co}] / [\text{Co}] + [\text{L}]$; 1.- $\text{H}_0 = -0,5$;
2.- $\text{pH} = 2,5$.

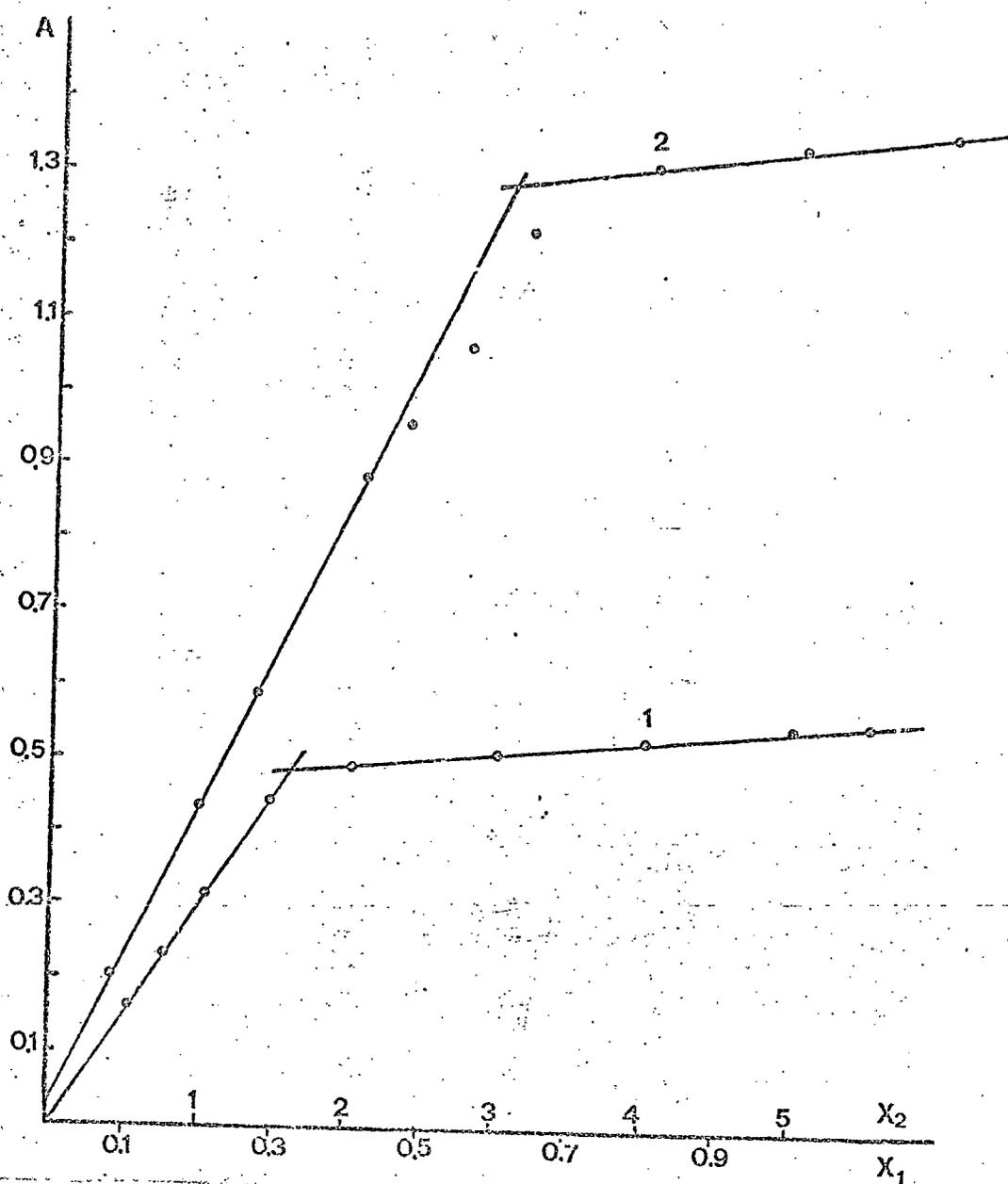


Fig.VIII.4.- Método de la relación molar. $\lambda = 590 \text{ nm}$
 $H_0 = -0,5$ 1.- X_1 : $C_L = \text{cte.} = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$, $C_{Co} = \text{variable}$.
2.- X_2 : $C_{Co} = \text{cte.} = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$, $C_L = \text{variable}$.

2,6-TADAT, el cobalto se coordina con número de oxidación +2, en algunos casos, y +3 en otros (41,63). Por ello, nosotros hemos querido establecer, en primer lugar, el estado de oxidación del cobalto en los complejos que origina con nuestro ligando.

Con este objeto, se han preparado disoluciones de Co(II) y de 2,6-TADAT, a $\text{pH} \simeq 6$, en presencia de reductores y oxidantes, tales como ácido ascórbico y peróxidisulfato^{amónico}, respectivamente, dejando pasar una hora y acidulando con HClO_4 para conseguir un $\text{H}_0 = -0,5$. Los resultados obtenidos, Figura VIII.5, muestran claramente que el espectro de la disolución que contiene el reductor es el correspondiente al reactivo libre, mientras que en presencia de peroxidisulfato se origina un espectro igual al obtenido con las disoluciones preparadas en las condiciones experimentales comentadas al principio, si bien las menores absorbancias que ahora se obtienen, indican que la reacción no es totalmente cuantitativa.

Por otra parte, teniendo en cuenta las experiencias comentadas, podemos pensar que el precipitado que se origina a $\text{pH} > 3-4$, sea debido a la especie $(\text{CoL}_3)\text{X}_3$, en que X representa un anión monovalente. Se ha comprobado que esta especie es extraíble en disolventes orgánicos poco polares como cloroformo o benceno, mientras que las que se forman a $\text{pH} < 3$ no lo son.

De acuerdo con el comportamiento ácido-base del reactivo, cuyas curvas $A - \text{pH}$ y $A - \text{H}_0$, a 590 nm, se representan en la Figura VIII.2 (curva 1), el complejo que

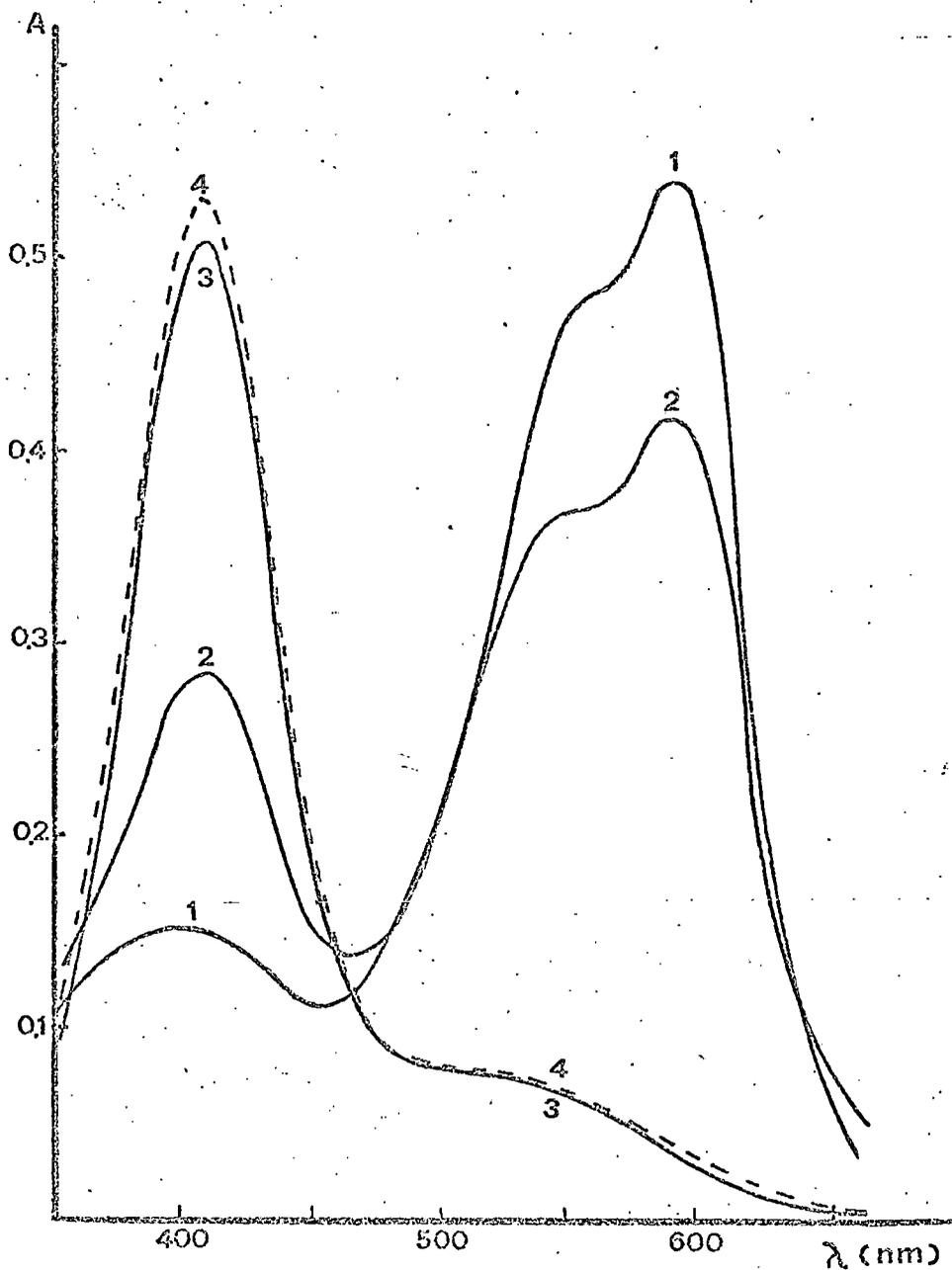


Fig. VIII.5= influencia de oxidantes y reductores en la reacción entre el cobalto y el 2,6-TADAT.

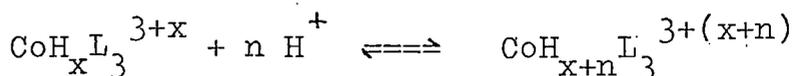
$C_L = C_{Co} = 2 \times 10^{-5}$ M. $(pH)_{inicial} = 6,2$. $(H_0)_{final} = -0,5$.
1.- Complejo solo. 2.- $[S_2O_8^{2-}] = 4 \times 10^{-4}$ M. 3.- $[Ac. \text{ascórbico}] = 4 \times 10^{-4}$ M. 4.- Reactivo a $H_0 = -0,5$.

predomina en medios de $\text{pH} = 2,5 - 3$, han de ser del tipo $\text{CoH}_x\text{L}_3^{3+x}$ y el que lo hace a $-2 \leq \text{H}_0 \leq -0,5$ sería, entonces, el $\text{CoH}_{x+n}\text{L}_3^{3+(x+n)}$, en los que x y n representan el número de protones que se asocian a las moléculas de ligando en los respectivos procesos.

En cuanto a la posible estructura de las especies complejas formadas, nos es difícil explicar la coordinación de tres moléculas de 2,6-TADAT por cada átomo de cobalto, teniendo en cuenta la naturaleza del reactivo, que puede actuar como ligando tridentado o bidentado (menos frecuentemente), la acidez a la que se originan los complejos y el hecho de que las reacciones de complejación no tengan lugar directamente a esas concentraciones en iones hidrógeno, aunque se opere en presencia de oxidantes.

CONSTANTE DE PROTONACION

De acuerdo con lo anteriormente expuesto sólo podremos calcular la constante de protonación de la especie $\text{CoH}_{x+n}\text{L}_3^{3+(x+n)}$, sin duda la de mayor interés analítico, que se origina a partir de la $\text{CoH}_x\text{L}_3^{3+x}$, según el equilibrio:



Para dicho cálculo se hace uso de los valores de pH y absorbancias, correspondientes a disoluciones

con $C_L/C_0 = 10/1$, para las que son válidas las siguientes ecuaciones:

$$K_p = \frac{|\text{CoH}_{x+n}\text{L}_3|}{|\text{CoH}_x\text{L}_3| |\text{H}|^n}$$

$$C_{\text{Co}} = |\text{CoH}_{x+n}\text{L}_3| + |\text{CoH}_x\text{L}_3|$$

$$\Delta A = \epsilon_2 |\text{CoH}_{x+n}\text{L}_3| + \epsilon_1 |\text{CoH}_x\text{L}_3|$$

en las que por comodidad, se han omitido las cargas. ϵ_1 y ϵ_2 son las absorptividades molares de los complejos CoH_xL_3 y $\text{CoH}_{x+n}\text{L}_3$, respectivamente. ΔA es la diferencia entre la absorbancia de las disoluciones de los complejos y las debidas al reactivo libre.

Operando adecuadamente con las ecuaciones anteriores, se deduce que:

$$C_{\text{Co}}/\Delta A = 1/\epsilon_2 + (\Delta A - C_{\text{Co}}\epsilon_1)/K_p\Delta A\epsilon_2|\text{H}|^n \quad (\text{I})$$

$$\log (\Delta A - C_{\text{Co}}\epsilon_1)/(C_{\text{Co}}\epsilon_2 - \Delta A) = \log K_p - n \text{ pH} \quad (\text{II})$$

Al emplear la ecuación (I) se ha tomado el valor de ϵ_1 obtenido experimentalmente ($5,08 \cdot 10^4 \text{ l.mol}^{-1}\text{.cm}^{-1}$), y se han representado los valores de $C_{\text{Co}}/\Delta A$ frente a $(\Delta A - C_{\text{Co}}\epsilon_1)/\Delta A\epsilon_2|\text{H}|^n$, para $n = 1, 2$ y 3 . Los valores así obtenidos aparecen en la Figura VIII.6 y muestran que sólo se obtiene una recta cuando $n = 1$. En estas condiciones, la ordenada en el origen de la misma nos permite de-

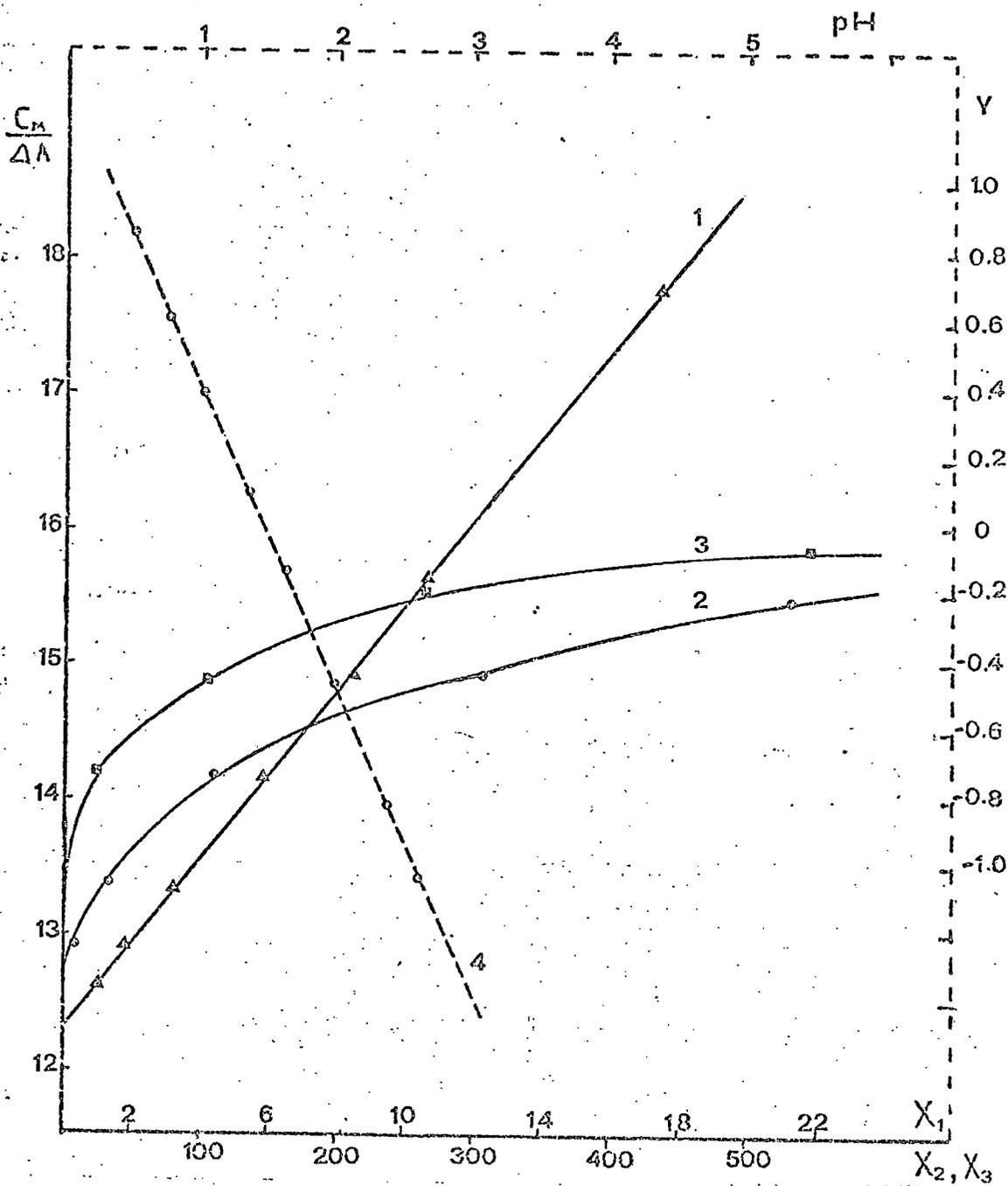


Fig.VIII.6- Análisis de las curvas absorbancia-pH de acuerdo con las ecuaciones: (I), $C_L = 2 \times 10^{-4} M$. $C_{Co} = 2 \times 10^{-5} M$. $\lambda = 590 \text{ nm}$, $X = (\Delta A - C_{Co} \epsilon_1) \Delta A [H]^n$.
 1.- $n=1$, $X_1 = X$. 2.- $n=2$, $X_2 = X$. 3.- $n=3$, $X_3 = X \cdot 10^2$;
 y de acuerdo con (II) 4.- $Y = \log(\Delta A - C_{Co} \epsilon_1) / C_{Co} \epsilon_2 \Delta A$

ducir que $\epsilon_2 = 8,26 \cdot 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, valor que concuerda perfectamente con el obtenido experimentalmente ($8,30 \cdot 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Asimismo, de la pendiente de la citada recta se calcula que $\log K_p = 1,59$.

Al representar el primer miembro de la ecuación (II) frente al pH (Figura VIII.6), se obtiene una recta de pendiente (n) igual a - 1,01 que confirma que en el equilibrio de protonación sólo interviene un H^+ . La orde-nada en el origen de esta recta conduce a $\log K_p = 1,58$, en perfecto acuerdo con el obtenido anteriormente.

VIII. 2.- DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE COBALTO.

Tal como se ha expuesto anteriormente, la máxima absortividad molar para el complejo $\text{CoH}_{x+1}\text{L}_3^{4+x}$, se alcanza cuando se miden las absorbancias a 590 nm y $H_0 = - 0,5$, y con disoluciones que previamente se han mantenido durante 30 minutos o más, a $\text{pH} > 11$. Se trata en este apartado de establecer las condiciones experimentales idóneas que permitan efectuar la determinación de cobalto en diferentes muestras.

En primer lugar hemos estudiado el cumpli-miento de la ley de Beer por el complejo antes menciona-do. Con disoluciones en que la concentración de ligando es $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ y en las que se hace variar la concentración de ion metálico, se han obtenido los resultados agrupados

en la Tabla VIII.1. De los mismos se deduce que las absor-
bancias varían linealmente con la concentración de cobal-
to en el intervalo entre 0,12 y 0,60 ppm del mismo. La
recta obtenida se ajusta a la ecuación:

$$Y = - 0,022 + 1,387 X$$

con un coeficiente de correlación de 0,999. De la pendien-
te de la misma, y teniendo en cuenta que las cubetas usa-
das son de 1,0 cm de paso de luz, se calcula una absorpti-
vidad molar para el complejo de $8,20 \cdot 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Asimismo, se ha establecido, con ayuda del
gráfico de Ringbom, que el intervalo óptimo de concentra-
ciones de cobalto para proceder a su determinación se en-
cuentra entre 0,20 y 0,52 ppm.

De acuerdo con lo que acabamos de exponer,
el método es muy sensible, pero al proceder a estudiar su
selectividad, hemos encontrado que existen numerosos iones
que interfieren. En principio, esto es debido a que al te-
ner que llevar primero las disoluciones a $\text{pH} > 11$, existen
iones metálicos que originan precipitados, algunos de los
cuales se disuelven posteriormente con dificultad, aparte
de que en esos medios tan alcalinos ciertas especies anió-
nicas complejantes impiden que el cobalto se compleje con
el 2,6-TADAT.

Como quiera que, según vimos en el aparta-
do anterior, para que tenga lugar la reacción con 2,6-TADAT,
el cobalto ha de encontrarse en su estado de oxidación 3+,

TABLA VIII.1

Datos experimentales para el cumplimiento de la ley de Lambert-Beer y construcción del gráfico de Ringbom, correspondiente al complejo 2,6-TADAT-cobalto.

$$C_L = 1,6 \cdot 10^{-4} M$$

Co ²⁺ (ppm)	log Co ²⁺	T (%)	A(590 nm)
0,118	-0,928	71,22	0,147
0,236	-0,627	50,30	0,298
0,353	-0,451	34,30	0,467
0,471	-0,326	25,50	0,633
0,589	-0,229	18,20	0,795
0,708	-0,149	12,70	0,960

hemos creído conveniente realizar una serie de ensayos, encaminados a establecer las condiciones experimentales adecuadas para conseguir la oxidación del Co(II), a ser posible en medios ácidos, con lo cual evitaríamos las interferencias en las determinaciones, que antes señalábamos.

ACCION DE LOS OXIDANTES

Dado que muchos compuestos aminados pueden sufrir reacciones de oxidación frente a numerosos oxidantes inorgánicos (5), hemos comprobado, en primer lugar, el efecto que ejercen diversos aniones, tales como: peroxidisulfato, vanadato y periodato, sobre disoluciones $2 \cdot 10^{-5} M$ de 3-(2'-tiazolilazo)-2,6-diaminotolueno, mantenidas inicialmente a un determinado pH y llevadas después de cierto tiempo, - por adición de $HClO_4$ a un $H_0 = - 0,5$.

De acuerdo con la Figura VIII.7, tenemos que descartar el uso del IO_4^- y del $S_2O_8^{2-}$ en presencia de Ag^+ , como oxidantes del Co(II), ya que destruyen parcialmente al 2,6-TADAT.

En consecuencia, hemos ensayado la acción del VO_3^- y del $S_2O_8^{2-}$ (en ausencia de Ag^+) sobre disoluciones en que $C_{Co} = 8 \cdot 10^{-6} M$ y $C_L = 4 \cdot 10^{-5} M$. El procedimiento seguido consiste en llevar inicialmente estas disoluciones a un pH determinado, dejarlas en reposo una hora y añadir luego el $HClO_4$ necesario para conseguir un

$H_0 = -0,5$. Los espectros de algunas de estas disoluciones aparecen en la Figura VIII.8, en la que observamos que con el uso de VO_3^- se obtienen absorbancias notablemente superiores a las que presentan las muestras que contienen $S_2O_8^{2-}$ e incluso a las correspondientes a disoluciones tratadas inicialmente en medio alcalino y en ausencia de oxidantes.

CONDICIONES PARA LA REACCION EN PRESENCIA DE VANADATO

Para comprobar el efecto que las diferentes variables (pH inicial, tiempo y concentración de oxidante) ejercen en la reacción de complejación entre el cobalto y el 2,6-TADAT, se han utilizado disoluciones en que $C_L = 4 \cdot 10^{-5} M$ y $C_{Co} = 8 \cdot 10^{-6} M$. Como la especie compleja de mayor interés analítico se origina, según sabemos, a concentraciones 0,5 - 2,0 M en $HClO_4$ y en esos medios no tiene lugar la reacción de complejación, se ha procedido a ajustar, en primer lugar, las condiciones experimentales deseadas para cada ensayo, luego se añade la cantidad de $HClO_4$ (70 %) necesaria para conseguir disoluciones 1 M en ácido libre y se registran, por último, los correspondientes espectros.

pH inicial.-- Para evaluar el pH a que debe realizarse la oxidación del cobalto, hemos operado con una concentración fija ($4 \cdot 10^{-4} M$) de VO_3^- , luego se añaden cantidades variables de NaOH para conseguir diferentes

pH, se espera una hora y, por último, se registran los espectros después de acidular con HClO_4 y enrasar los matraces.

De acuerdo con la Figura VIII.9, con valores mínimos de pH inicial entre 4,0 y 4,5 se consiguen siempre absorbancias finales máximas.

Concentración de vanadato.- En las mismas condiciones anteriores, fijando el pH inicial de 4,85 por adición de acetato sódico y haciendo variar la concentración de VO_3^- , se han obtenido los espectros que aparecen en la Figura VIII.10.

Al pH citado se observa (curva 1) que incluso en ausencia de oxidante la reacción de complejación ocurre en una considerable extensión, pero para conseguir absorbancias máximas es preciso disponer de una relación de VO_3^- a Co(II) igual o superior a 10/1.

Tiempo.- Asimismo, es importante establecer el tiempo que debe esperarse antes de proceder a acidular las disoluciones. A un pH inicial igual a 4,85 y una concentración $4 \cdot 10^{-4} \text{M}$ en VO_3^- , se observa, de acuerdo con la Figura VIII.11, que es necesario mantener las disoluciones en las condiciones descritas durante una hora como mínimo.

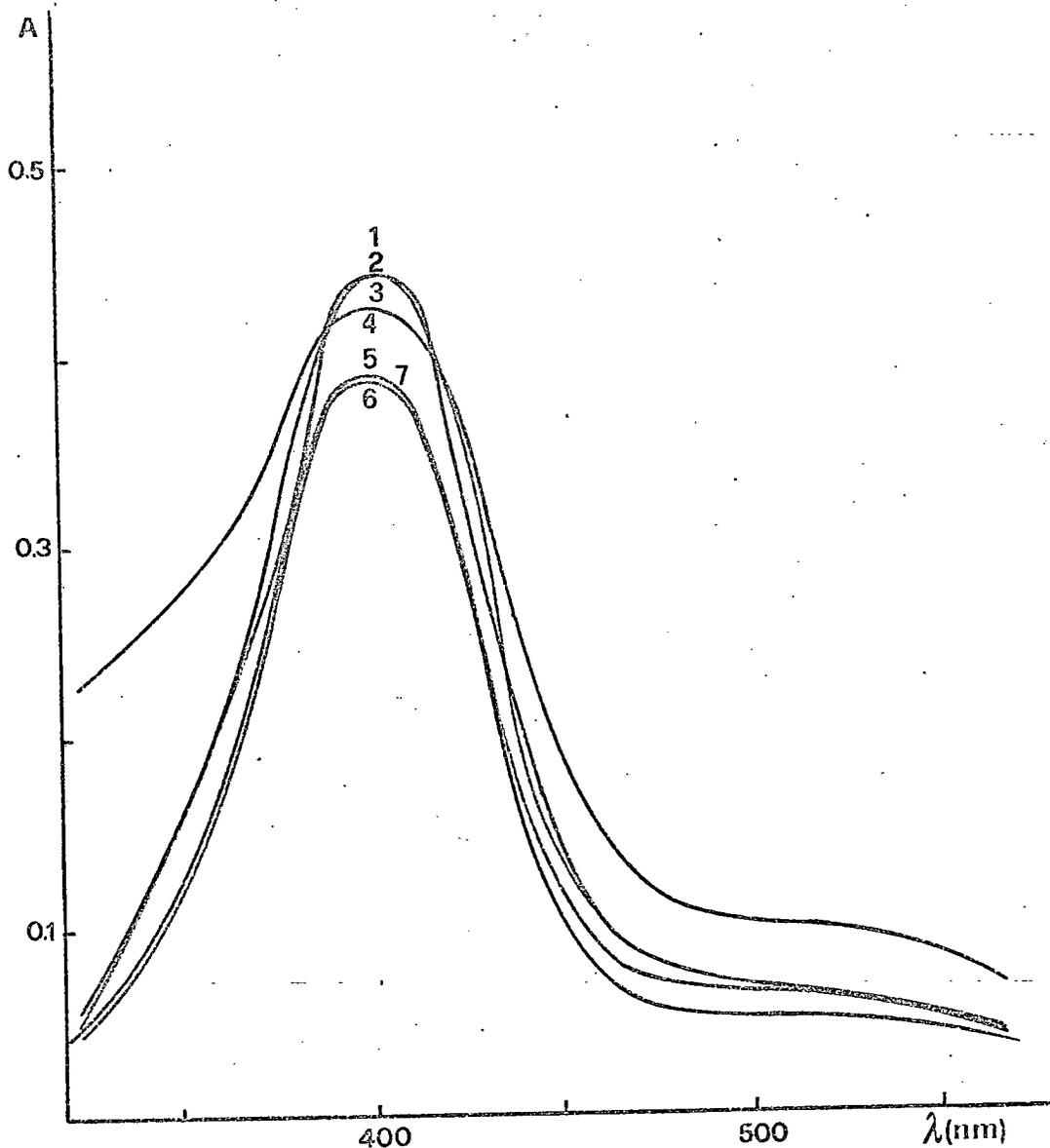


Fig. VIII.7 .- Influencia de diversos oxidantes sobre disoluciones de 2,6-TADAT. $C_L = 2 \cdot 10^{-5} M$. H_o final = - 0,5. 1.- $|Oxi.| = 0$, $(pH)_i = 4,85$; 2.- $|VO_3^-| = 8 \cdot 10^{-4} M$, $(pH)_i = 4,85$; 3.- $|VO_3^-| = 8 \cdot 10^{-4} M$, $(pH)_i = 6,20$; 4.- $|S_2O_8^{2-}| = 8 \cdot 10^{-4} M$, $(pH)_i = 6,2$; 5.- $|S_2O_8^{2-}| = 8 \cdot 10^{-4} M$ en presencia de Ag^+ , $(pH)_i = 6,2$; 6.- $|IO_4^-| = 4 \cdot 10^{-4} M$, $(pH)_i = 4,85$ y 7.- $|IO_4^-| = 4 \cdot 10^{-4} M$, $(pH)_i = 6,2$.

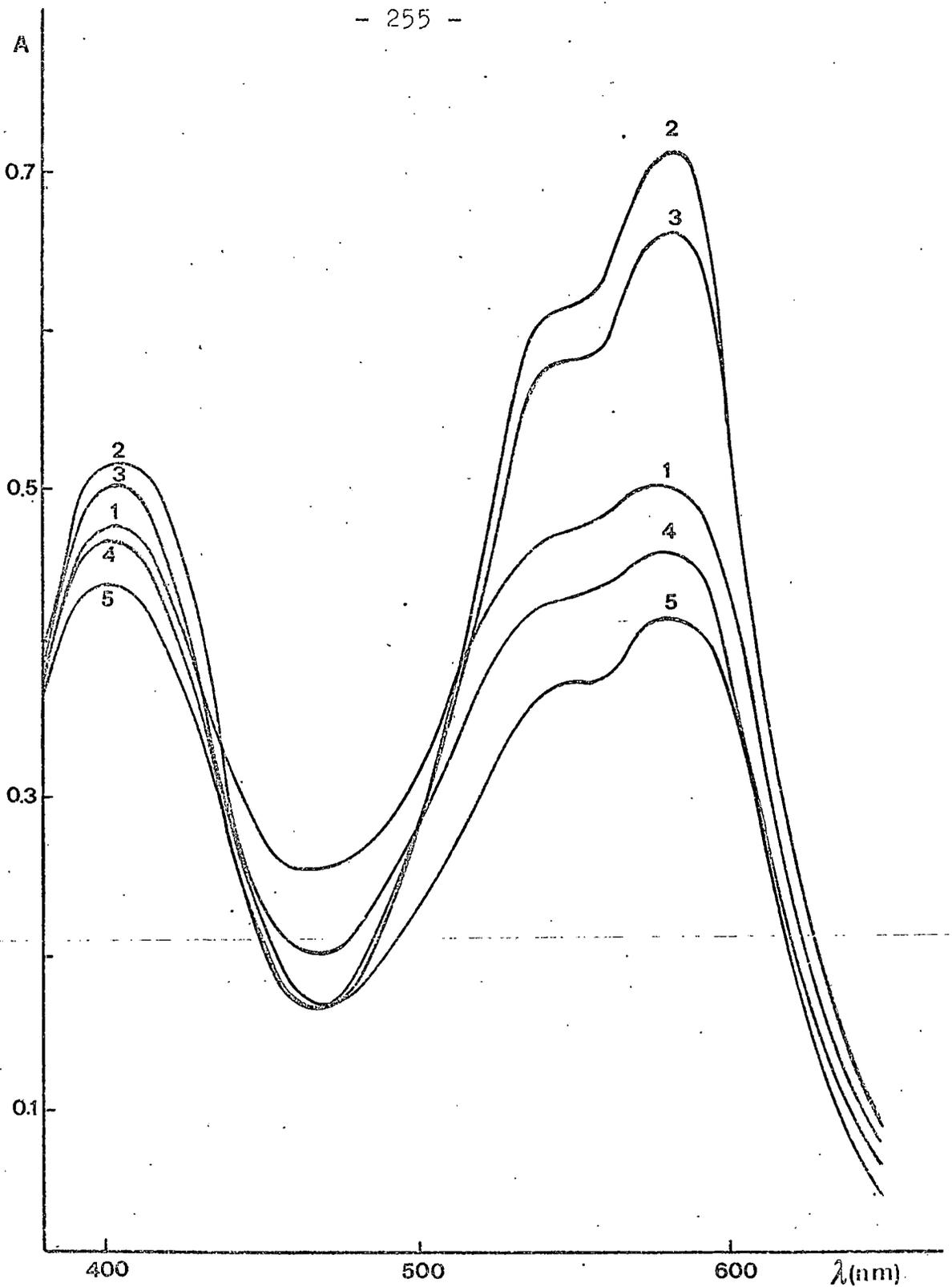


Fig. VIII.8 .- Influencia de VO_3^- y $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ sobre disoluciones de cobalto y 2,6-TADAT. $C_{\text{Co}} = 8 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, $C_{\text{L}} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $H_0 \text{ final} = -0,5$; 1.- $|\text{Oxi.}| = 0$, $(\text{pH})_i = 12,5$; 2.- $|\text{VO}_3^-| = 4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $(\text{pH})_i = 6,4$; 3.- $|\text{VO}_3^-| = 4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $(\text{pH})_i = 3,5$; 4.- $|\text{S}_2\text{O}_8^{2-}| = 8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $(\text{pH})_i = 6,4$; 5.- $|\text{S}_2\text{O}_8^{2-}| = 8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. $(\text{pH})_i = 4,6$.

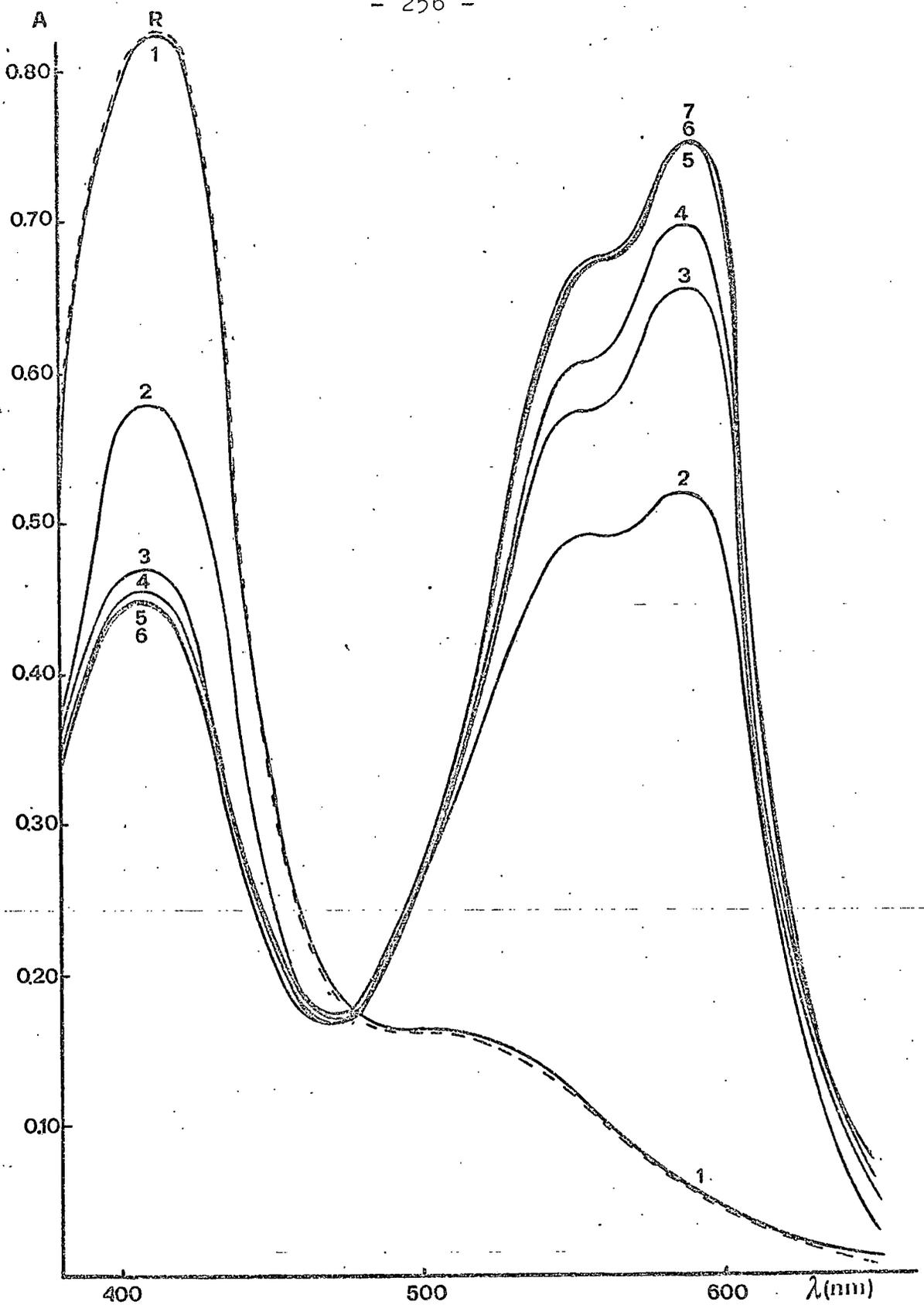


Fig. VIII.9 .- Influencia del pH inicial en la reacción de complejación entre el Cobalto y el 2,6-TADAT. $C_L = 4 \cdot 10^{-5} M$
 $C_{Co} = 8 \cdot 10^{-6} M$, $C_{VO_3^-} = 4 \cdot 10^{-4} M$, $t = 1$ hora, H_o final = - 0,5;
1.- $(pH)_i = 1,5$; 2.- $(pH)_i = 2,9$; 3.- $(pH)_i = 3,5$; 4.-
 $(pH)_i = 4,0$; 5.- $(pH)_i = 4,5$; 6.- $(pH)_i = 5,0$; 7.- $(pH)_i =$
 $= 8,2$; R = Reactivo a $(pH)_i = 4,0$

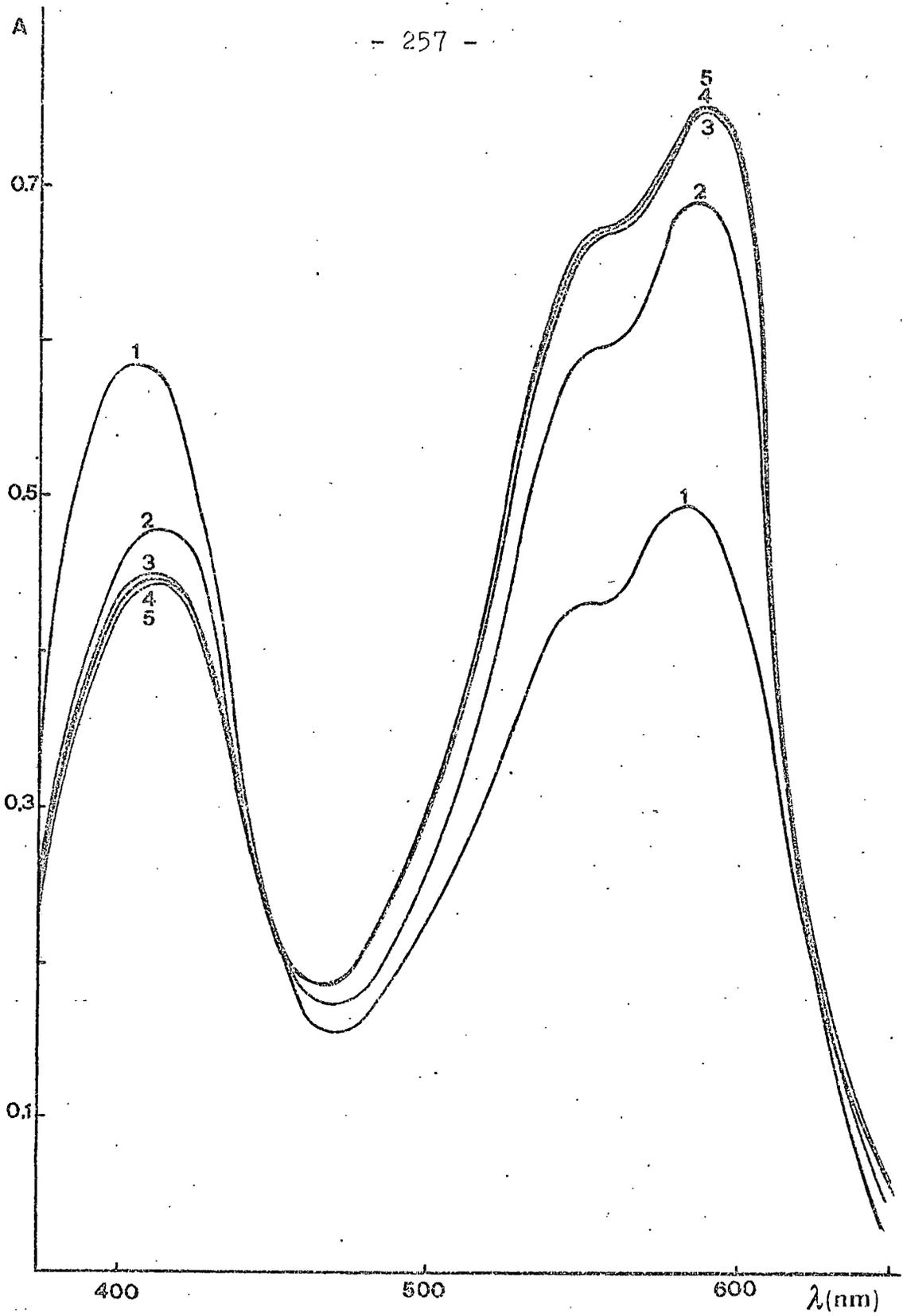


Fig. VIII.10 .- Influencia de la relación molar (R.M.) de VO_3^- a cobalto en la reacción de complejación entre el cobalto y el 2,6-TADAT. $C_L = 4 \cdot 10^{-5} \text{M}$, $C_{\text{Co}} = 8 \cdot 10^{-6} \text{M}$, $t = 1$ hora, $(\text{pH})_i = 4,85$, $H_o = -0,5$; 1.- R.M. = 0 ; 2.- R.M.=1; 3.- R.M. = 5; 4.- R.M. = 10; 5.- R.M. = 25.

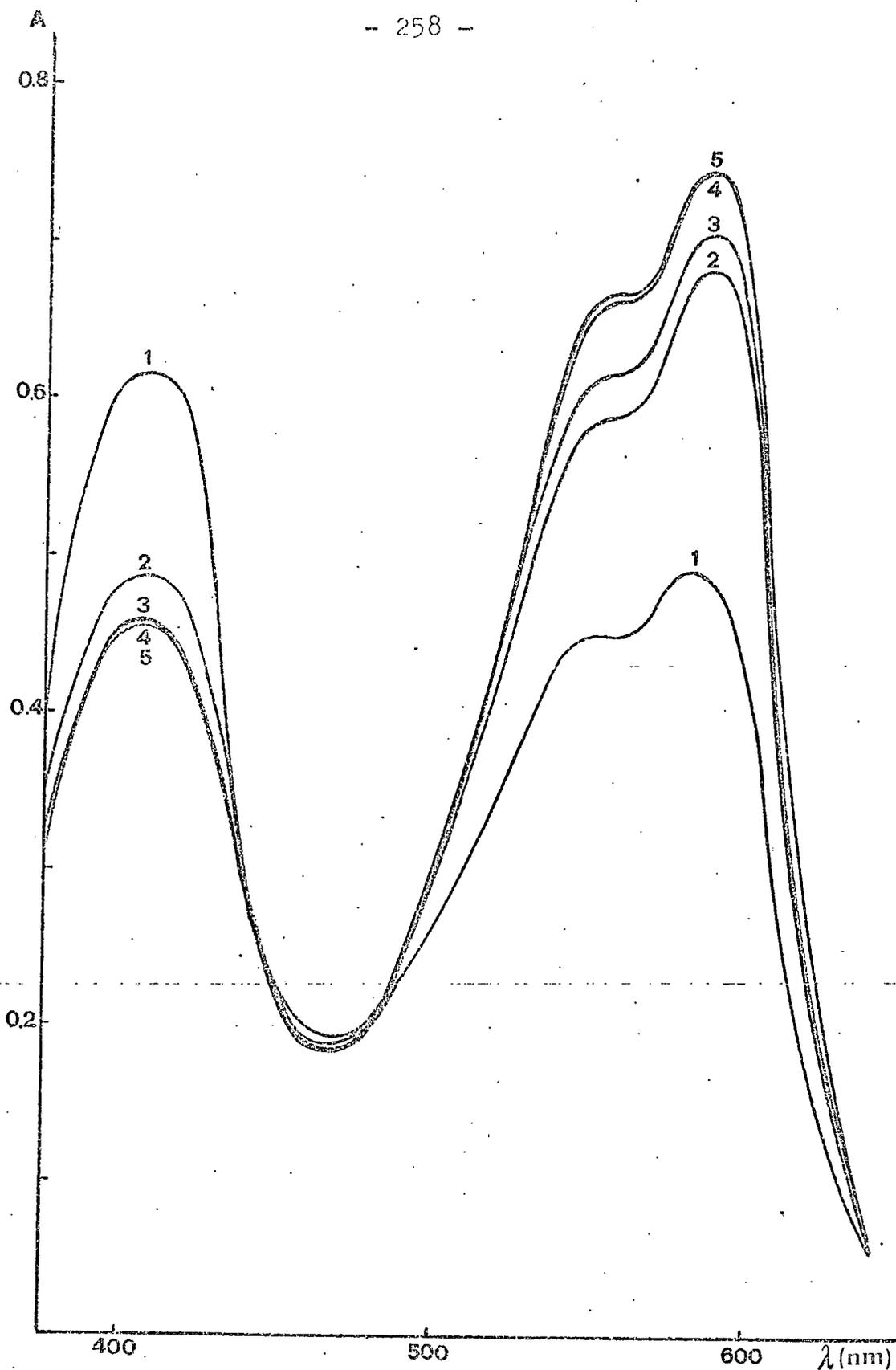


Fig. VIII.11 .- Influencia del tiempo en la reacción de complejación entre el cobalto y el 2,6-TADAT. $C_L = 4 \cdot 10^{-5} M$. $C_{Co} = 8 \cdot 10^{-6} M$, $(pH)_i = 4,85$. $C_{VO_3^-} = 4 \cdot 10^{-4} M$, $H_o \text{ final} = -0,5$. 1.- $t = 0$; 2.- $t = 15 \text{ min.}$; 3.- $t = 30 \text{ min.}$; 4.- $t = 60 \text{ min.}$; 5.- $t = 120 \text{ min.}$

ACIDEZ FINAL Y ESTABILIDAD DEL COMPLEJO

La Figura VIII.12 muestra la variación de las absorbancias con la concentración final en iones hidrógeno. Estas experiencias se llevan a cabo fijando las condiciones idóneas establecidas en los apartados anteriores y acidulando finalmente, con diferentes cantidades de HClO_4 . De esta forma, vemos en la citada Figura que entre $\text{pH} = 0,5$ y $\text{H}_0 = -1$, se obtiene un tramo en que las absorbancias permanecen prácticamente constantes y al que corresponden absorptividades molares máximas. A $\text{pH} > 3$, las disoluciones presentan una ligera turbidez debida a la presencia de especies poco solubles.

Los resultados que acabamos de exponer, son similares a los obtenidos cuando la reacción se lleva a cabo en ausencia de agentes oxidantes. En consecuencia, podemos decir que el precipitado que se origina cuando el Co(II) es oxidado a Co(III) con VO_3^- en medio ligeramente ácido, es del tipo $(\text{CoL}_3)_3\text{X}_3$, al acidular con HClO_4 hasta $\text{pH} 2,5 - 3$ se obtiene la especie $\text{CoH}_x\text{L}_3^{3+x}$, que a concentraciones superiores en ácido se transforma en la $\text{CoH}_{x+1}\text{L}^{4+x}$, en las que x representa el número de grupos amino protonados en el ligando.

El complejo $\text{CoH}_{x+1}\text{L}_3^{4+x}$, obtenido en las condiciones experimentales descritas, es estable durante más de 48 horas.

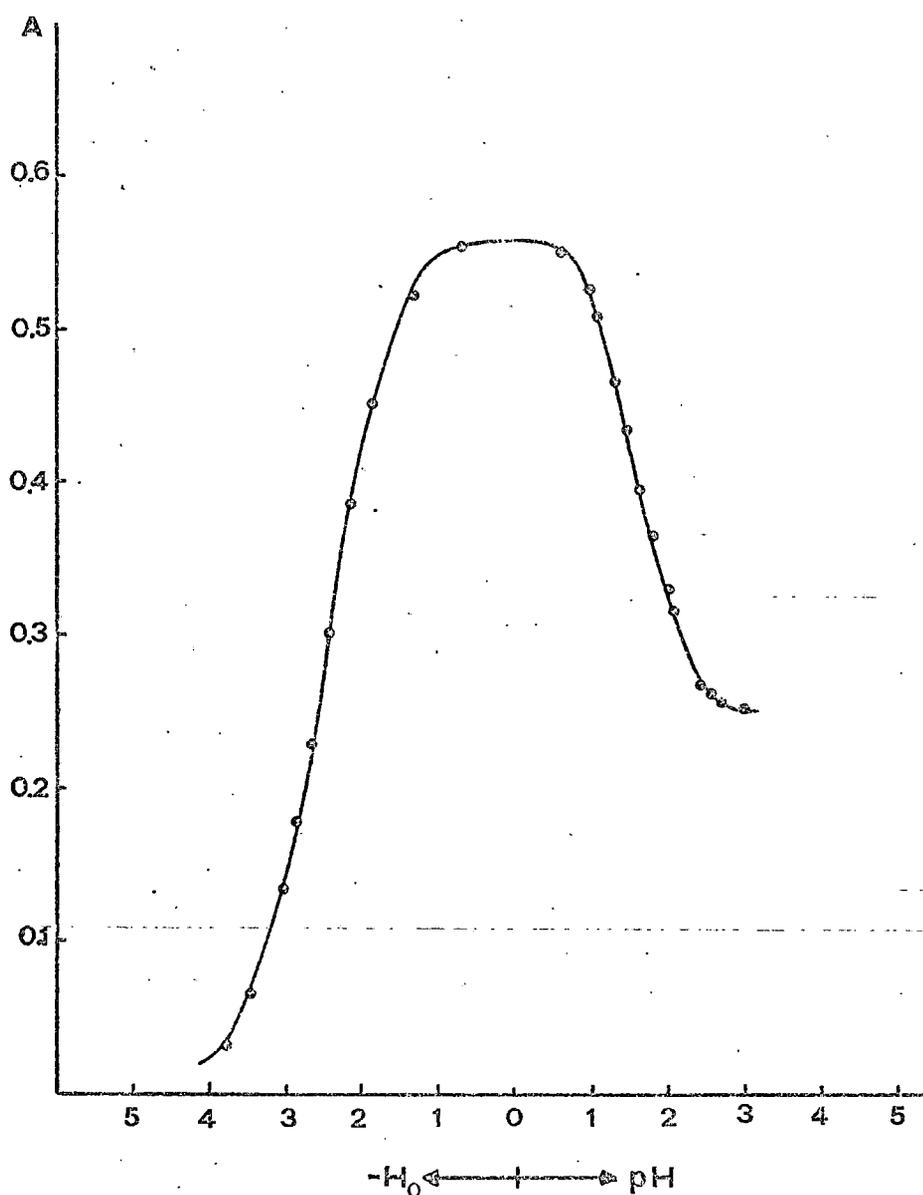


Fig. VIII.12 .- Variación de las absorbancias con la concentración final en iones hidrógeno. $C_L = 4 \cdot 10^{-5} M$, $C_{Co} = 8 \cdot 10^{-6} M$, $(pH)_i = 4,85$, $C_{VO_3^-} = 4 \cdot 10^{-4} M$, $t = 1$ hora.

LEY DE LAMBERT-BEER, GRAFICO DE RINGBOM Y EVALUACION
ESTADISTICA DEL METODO

Antes de proceder a las determinaciones cuantitativas, hemos querido establecer el rango de concentraciones de cobalto en el cual se debe trabajar. Con disoluciones en que $C_L = 8 \cdot 10^{-5} M$, $C_{VO_3^-} = 4 \cdot 10^{-4} M$, pH inicial = 4,85, $t = 1$ hora y H_0 final = -0,3, se han obtenido los resultados agrupados en la Tabla VIII.2, de la que se deduce que la ley de Beer se cumple entre 0,05 y 0,59 ppm de cobalto.

Los datos agrupados en la citada Tabla, se ajustan a la recta:

$$Y = 0,020 + 1,548 X$$

que presenta un coeficiente de correlación de 0,999 y de cuya pendiente se deduce que la absortividad molar del complejo obtenido en las condiciones de trabajo es de $9,74 \cdot 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, al que corresponde una sensibilidad expresada de acuerdo con el índice de Sandell de $0,00060 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Por otra parte, el intervalo de concentraciones en que es recomendable operar, se ha establecido con el uso del gráfico de Ringbom. Con los datos que se encuentran en la Tabla VIII.2, se establece que tal intervalo se sitúa entre 0,14 y 0,44 ppm de Co(II).

De acuerdo con lo anteriormente expuesto,

TABLA VIII.2

Datos experimentales para el cumplimiento de la ley de Lambert-Beer y construcción del gráfico de Ringbom, correspondiente al complejo 2,6-TADAT-cobalto.

$$C_L = 0,8 \cdot 10^{-4} M$$

$$H_o \text{ final} = - 0,3$$

$$C_{VO_3^-} = 4 \cdot 10^{-4} M$$

Co^{2+} (ppm)	$\log Co^{2+} $	T (%)	A(590 nm)
0,071	-1,150	74,3	0,129
0,118	-0,929	61,7	0,210
0,177	-0,753	50,9	0,293
0,236	-0,628	42,0	0,377
0,353	-0,452	26,5	0,570
0,471	-0,327	18,2	0,740
0,530	-0,276	14,2	0,846
0,589	-0,230	11,6	0,934

proponemos el nuevo método para la determinación espectrofotométrica de cobalto con 3-(2'-tiazolilazo)-2,6-diaminotolueno, que a continuación se detalla.

Procedimiento para la determinación espectrofotométrica de cobalto con 2,6-TADAT.-

A la muestra problema con contenidos en cobalto entre 0,05 y 0,59 ppm, se añaden 2 ml de 2,6-TADAT 10^{-3} M, 2 ml de acetato sódico 1 M y 1 ml de vanadato sódico 10^{-2} M. Se espera una hora, se adicionan 2 ml de ácido perclórico (70 %) y se enrasa con agua desionizada a 25 ml. Las absorbancias de las disoluciones se miden a 590 nm, usando como blanco una disolución preparada de igual forma que la anterior, pero que no contiene cobalto.

En las condiciones que acabamos de describir, y para estudiar la precisión y exactitud del método, se prepararon diez muestras iguales que contenían 0,23 ppm de cobalto y se midieron sus contenidos sobre la correspondiente curva patrón.

De los resultados obtenidos se deducen los siguientes parámetros estadísticos:

$$\text{Varianza} = 2,55 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{Desviación standard} = \pm 1,60 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{Desviación standard de la media} = \pm 5,05 \cdot 10^{-4}$$

$$t \text{ de student} = 1,92 \quad (P = 0,05, \quad t_{\text{tabulada}} = 2,26)$$

$$\text{Error relativo de la media} = \pm 0,138 \%$$

que permiten considerar el método como exacto, preciso y correcto.

INTERFERENCIAS

En la Tabla VIII.3 aparecen los resultados obtenidos en la determinación de cobalto en presencia de diversos aniones y cationes. Cabe destacar que la mayoría de los iones no interfieren aún en relaciones superiores a las ensayadas (100 a 150 veces de exceso con relación al cobalto). El W(VI) puede estar presente hasta relaciones molares 25:1, y el Cu(II), Pt(II) y Mn(II) no deben estar presentes en relaciones superiores a 10:1. El Pd(II) interfiere porque, en los medios fuertemente ácidos a que se realiza la determinación del cobalto, origina con el 2,6-TADAT, como sabemos, un complejo con máxima absorción también a 590 nm. Por su parte, el Hg(II) inhibe la reacción por formar una especie insoluble a pH = 4,85.

APLICACIONES

El método propuesto presenta, tal como acabamos de mostrar, una elevada sensibilidad y selectividad. Es de gran importancia el que numerosos iones que acompañan frecuentemente al cobalto en sus combinaciones, no interfieran en las determinaciones de este último ion. Así sucede en los casos del Cr(III), Mo(VI), Zn(II), V(V), etc., pero especialmente con el Fe(III) y Ni(II). Ello nos ha permitido efectuar, con notable éxito, determinaciones de cobalto en aceros, catalizadores y sales de níquel de alta pureza.

Determinación de cobalto en aceros.- Se han efectuado en tres muestras de la British Chemical Standards (BCS - 251, BCS - 252 y BCS - 254), cuyas composiciones certificadas, expresadas en porcentajes, son:

	<u>BCS - 251</u>	<u>BCS - 252</u>	<u>BCS - 254</u>
Si	0,240	0,0013	0,295
Mn	0,016	0,160	0,525
Ni	4,100	5,150	2,08
Cr	0,200	0,044	0,53
Mo	0,007	0,180	1,29
V	0,460	0,034	0,52

continúa

	<u>BCS - 251</u>	<u>BCS - 252</u>	<u>BCS - 254</u>
Cu	0,110	0,090	0,11
Co	0,040	0,070	0,029
Sn	0,004	0,007	0,005

Diferentes pesos de muestras fueron disueltos en HCl, llevados a sequedad, y luego redisueltos y aforados con HClO_4 1 M. Alícuotas de las disoluciones resultantes fueron tratadas en las condiciones ya comentadas para la determinación de cobalto. Los resultados obtenidos aparecen en la Tabla VIII.4, donde se observa la gran concordancia de los valores hallados para los dos primeros aceros, con el uso del 2,6-TADAT y los valores certificados. No sucede así con el BCS - 254, cuyo contenido en cobalto según el método propuesto por nosotros, es notablemente inferior al real, probablemente porque la proporción de Mn con relación al Co, en el mismo, es superior al valor límite establecido al estudiar las interferencias del método. Asimismo, en la citada Tabla, se incluyen, a efectos comparativos, los resultados obtenidos por espectroscopía de absorción atómica.

Determinación de cobalto en catalizadores.-

Muchos catalizadores de hidrosulfuración, de uso frecuente en la industria del petróleo, contienen cantidades variables de cobalto. Nosotros hemos usado tres muestras cuya composición en metales, expresada en porcenta-

jes aproximados, se encuentra entre los intervalos: Al(40 - 45 %), Mo(5 - 10 %), Co(0,05 - 2,5 %) y Ni(0,03 - 3 %).

Los resultados que aparecen en la Tabla VIII.5 para dos muestras de cada catalizador, tratadas previamente de igual forma que los aceros, muestran gran concordancia entre los obtenidos usando 2,6-TADAT como reactivo y los correspondientes por espectrofotometría de absorción atómica.

Determinación de cobalto en sales de níquel..- Es conocido que incluso en las sales de níquel usadas como reactivos de calidad analítica, suelen existir trazas de cobalto que, frecuentemente, requieren el uso de procesos de separación para poder ser determinadas.

Con el uso del 2,6-TADAT es posible la determinación directa de cobalto, sin grandes dificultades, en tales muestras. Las sales de níquel se disuelven en agua y alícuotas de estas disoluciones se someten al tratamiento expuesto para la determinación de cobalto. Los resultados obtenidos para cuatro sales de níquel de diferentes casas comerciales, aparecen, junto a los hallados por absorción atómica, en la Tabla VIII.6.

TABLA VIII.3

Determinación espectrofotométrica de cobalto con 2,6-TADAT en presencia de diferentes iones.

[Co(II)] puesto = 0,236 ppm

Ion	Relación ion / Co(II)	Co(II) hallado [Ⓜ] (ppm)	Error rel. aprox. (%)
Cu(II)	20	0,237	+0,40
Ni(II)	150	0,234	-0,84
Zn(II)	150	0,235	-0,42
Pt(II)	10	0,237	+0,40
Pb(II)	100	0,237	+0,40
Hg(II)	1	---	10
Al(III)	100	0,238	+0,85
Mo(VI)	100	0,239	+1,20
W(VI)	25	0,240	+1,60
Pa(II)	1	---	10
Fe(III)	100	0,235	-0,42
Mn(II)	10	0,237	+0,40
Ca(II)	100	0,236	0,00
Mg(II)	100	0,237	+0,40
Ba(II)	100	0,235	-0,40
Cl ⁻	100	0,237	+0,40
SO ₄ ⁻	150	0,236	0,00
NO ₃ ⁻	150	0,237	+0,40

[Ⓜ] Valores medios de tres determinaciones.

TABLA VIII.4

Determinación de cobalto en aceros con 2,6-TADAT.

Muestra			% Co hallado [*]	
Ref.	% Co certificado	Peso muestra g/100 ml	2,6-TADAT	E.A.A.
BCS-251	0,070	0,4352	0,069	0,066
		0,4832	0,071	0,068
		0,5033	0,069	0,063
BCS-252	0,040	0,4202	0,039	0,040
		0,9685	0,040	0,041
		0,9923	0,042	0,043
BCS-254	0,029	0,8948	0,017	0,025

* Valores medios de tres determinaciones.

TABLA VIII.5

Determinación de cobalto en catalizadores con 2,6-TADAT.

Muestra	% de Ni ^{##} % de Co ^{##}	Peso de muestra g/100 ml	% Co hallado [*]	
			2,6-TADAT	E.A.A.
I	3,30	0,6890	0,054	0,055
	0,05	0,2650	0,052	0,058
II	0,03	0,9583	2,10	2,09
	2,20	0,1685	2,06	2,08
III	0,03	0,9927	2,38	2,39
	2,50	0,1527	2,33	2,32

* Valores medios de tres determinaciones.

Valores estimados.

TABLA VIII.6

Determinación de cobalto en sales de níquel con 2,6-TADAT.

Sal usada	Peso muestra g/100 ml	% Co hallado [✱]	
		2,6-TADAT	E.A.A.
Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	5,8627	0,62·10 ⁻³	0,69·10 ⁻³
	5,1764	0,68·10 ⁻³	0,72·10 ⁻³
NiCl ₂ ·6H ₂ O	5,3078	0,58·10 ⁻³	0,60·10 ⁻³
	5,0558	0,60·10 ⁻³	0,59·10 ⁻³
NiSO ₄ ·6H ₂ O	9,3982	0,38·10 ⁻³	0,42·10 ⁻³
	10,0821	0,38·10 ⁻³	0,41·10 ⁻³
NiAc ₂ ·6H ₂ O	0,1012	0,89·10 ⁻¹	0,93·10 ⁻¹
	4,7277	0,87·10 ⁻¹	0,87·10 ⁻¹

✱ Valores medios de tres determinaciones.

CONCLUSIONES

- 1.- Se sintetizan, purifican y caracterizan, con el uso de diversas técnicas, los nuevos compuestos 3-(2'-tiazolilazo)-2,6-diaminobenceno, 3-(2'-tiazolilazo)-2,6-diaminotolueno y 3-(2'-tiazolilazo)-2,6-diaminopiridina.
- 2.- Estos derivados presentan cuatro formas coloreadas diferentes: en medios con una concentración superior a 9 M en HClO_4 predomina la especie H_3L^{3+} ; en disoluciones con concentraciones en dicho ácido comprendidas entre 1,3 y 5,5 M, lo hace la especie H_2L^{2+} ; a pH 2,5 - 3,0, la especie HL^+ y a $\text{pH} > 5$ es la especie neutra de los reactivos la que tiene existencia.
- 3.- Se establecen las características espectrofotométricas más importantes de dichas especies y se calculan, en medios acuosos y $\mu = 0,25$ (NaClO_4), los valores de pKa de los tres equilibrios ácido-base que presentan, así como los valores de pKa_2 y pKa_3 en disoluciones al 20% (v-v) en etanol.
- 4.- Estos reactivos, especialmente los derivados del benceno y del tolueno, destacan por la sensibilidad y selectividad de sus reacciones. Así, desde un punto de vista cualitativo, la identificación de trazas de Pd(II) es prácticamente específica.

- 5.- Al estudiar la reacción de complejación entre el Pd(II) y el 3-(2'-tiazolilazo)-2,6-diaminobenceno, se establece que a $H_0 < 0$, y en disoluciones con exceso de ion metálico, se origina un solo complejo, $PdHL^{3+}$, a partir de la forma H_2L^{2+} del ligando, mientras que en exceso de reactivo se originan las especies $PdHL^{3+}$ y $PdH_3L_2^{5+}$, con la intervención, en ambos, de las formas H_2L^{2+} y H_3L^{3+} del ligando. Las constantes de formación de estos complejos son $2,75 \cdot 10^9$ y $3,55 \cdot 10^{13}$, respectivamente.
- 6.- Con el 3-(2'-tiazolilazo)-2,6-diaminotolueno, el Pd(II) origina sólo una especie compleja, $PdHL^{3+}$, en medios de $H_0 < 0$, con intervención de la forma H_2L^{2+} de dicho reactivo. La constante de formación de la misma es $7,76 \cdot 10^9$.
- 7.- El Pd(II) y la 3-(2'-tiazolilazo)-2,6-diaminopiridina, en disoluciones con $H_0 < 0$, que contienen exceso de ion metálico, originan también un complejo del tipo $PdHL^{3+}$, de constante de formación $9,55 \cdot 10^8$, tanto a partir de la forma H_2L^{2+} como de la H_3L^{3+} . Sin embargo, en disoluciones con una relación $C_L : C_{Pd} = 1:1$ ó $2:1$, se obtiene el complejo PdH_2L^{4+} , con constante de formación de $2,00 \cdot 10^6$ e intervención de la especie H_3L^{3+} del ligando.

- 8.- Se establece el cumplimiento de la ley de Lambert-Beer y el intervalo óptimo de concentraciones de Pd(II) para efectuar su determinación espectrofotométrica, con los tres reactivos objeto de nuestros estudios. Las absortividades molares (expresadas en $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$), para los respectivos complejos son:
5,30.10⁴ a 585 nm para el derivado bencénico,
5,39.10⁴ a 590 nm para el derivado del tolueno y
1,36.10⁴ a 665 nm y 1,27.10⁴ a 375 nm para el derivado piridínico.
- 9.- Estadísticamente se comprueba la exactitud y precisión de las determinaciones de Pd(II) con los tiazolilazo-derivados del benceno y del tolueno, estableciéndose, además, las interferencias que tales determinaciones presentan, concluyéndose que el uso del 3-(2'-tiazolilazo)-2,6-diaminotolueno permite determinaciones no sólo más sensibles sino más selectivas, evaluándose el contenido de Pd(II) presente en catalizadores de hidrogenación y en aleaciones dentales Au - Pd o Au - Pt - Pd, a partir de unos 10 mg de muestra.
- 10.- Se establece que los iones yoduro y tiocianato desplazan cuantitativamente al Pd(II) complejado por el 3-(2'-tiazolilazo)-2,6-diaminotolueno, mientras que iones similares como Cl⁻ y Br⁻, no lo hacen.

Estas reacciones de desplazamiento cumplen la ley de Lambert-Beer y, en consecuencia, es posible la determinación de dichos iones en disoluciones cuya concentración en yoduro o tiocianato esté comprendida entre $4,0 \cdot 10^{-5} \text{M}$ y $1,2 \cdot 10^{-4} \text{M}$.

- 11.- Se comprueba que tales métodos presentan una buena precisión y exactitud; se estudian las interferencias que les afectan y se determina el contenido de yoduros en varias muestras de sales de mesa.

- 12.- Se estudia la influencia que los iones cloruro ejercen en los procesos de complejación del Pd(II) con los tres ligandos en estudio. Con el correspondiente a la 3-(2'-tiazolilazo)-2,6-diaminopiridina, se comprueba la existencia de las especies complejas ternarias, mono-, di- y tricloruradas, se establecen sus principales características espectrofotométricas y se determinan las respectivas constantes de complejación.

- 13.- Se estudian las reacciones de complejación entre el cobalto y el 3-(2'-tiazolilazo)-2,6-diaminotolueno. Con disoluciones mantenidas inicialmente a $\text{pH} > 11$ y posteriormente aciduladas con HClO_4 , se establecen las características espectrofotométricas más importantes de la especie de mayor interés analítico:

la $\text{CoH}_x\text{L}_3^{3+x}$, que se forma a valores de H_0 comprendidos entre - 0,5 y - 2,0, y se determina su constante de protonación.

- 14.- Para la anterior reacción, la ley de Lambert-Beer se cumple en el intervalo de concentraciones comprendidas entre 0,12 y 0,60 ppm, resultando una absorptividad molar de $8,2 \cdot 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Ahora bien, las determinaciones se ven afectadas por numerosas interferencias.
- 15.- Se establece que la mayoría de tales interferencias pueden evitarse si la oxidación del Co(II) se realiza con vanadato sódico en medio ligeramente ácido. En estas condiciones, la ley de Lambert-Beer se cumple para disoluciones que contienen entre 0,05 y 0,59 ppm de ion metálico, con una absorptividad molar de $9,74 \cdot 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. El método de determinación propuesto presenta suficiente exactitud y precisión; es bastante selectivo y conduce a excelentes resultados en la determinación del contenido de cobalto en aceros, catalizadores de hidrodeshidrosulfuración y sales de níquel.

BIBLIOGRAFIA

- (1) ALBERT, A. y SERJEANT, E.P.: "Ionization Constants of Acids and Bases", Methuen, Londres, 1962, Tabla 8.12
- (2) ANDERSON, R.G. y NICKLESS, G.: The Analyst, 92, 207 (1967).
- (3) ARIAS LEON, J.J., PEREZ TRUJILLO, J.P. y GARCIA MONTELONGO, F.: An. Quim. 74, 606 (1978).
- (4) BEAMISH, F.E. y VAN LOON, S.C.: "Recent Advances in the Analytical Chemistry of the Noble Metals", Pergamon, Oxford, 1972
- (5) BERKA, A., VULTERIN, J. y ZYKA, J.: "Newer Redox Titrants", Pergamon, Londres, 1ª ed., 1965
- (6) BURGER, K. y DYRSSEN, D.: Acta Chem. Scand. 17, 1489 (1963).
- (7) BURGER, K.: Acta Chim. Hung. 40, 261 (1964).
- (8) BUSEV, A.I., IVANOV, V.M. y EL DBIK, U.: Vestn. Mosk. Univ., Ser. Khim., nº 5, 66 (1968).
- (9) BUSEV, A.I., IVANOV, V.M. y KRYSINA, L.S.: Sov. Met. Anal. Mater 135 (1969). Chem. Abstr. 73, 136940 (1970).
- (10) CHARLOT, G.: "Les Méthodes de la Chimie Analytique". Masson, París, 5ª ed., 1966, pag. 839
- (11) CHARLOT, G.: ibid, pag 690.
- (12) COLTHUP, N.B., DALY, L.H. y WIBERLEY, S.E.: "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy". Academic Press, N.Y. 1964

- (13) DOADRIO, A. y DIAZ, M.: Inf. Quim. Anal. 27, 6 (1973).
- (14) DROLL, H.A., BLOCK, B.P. y FERNELIUS, W.C.: J. Phys. Chem. 61, 1000 (1957).
- (15) FLASCHKA, H. y BARNARD, A.: "Chelates in Analytical Chemistry", M. Dekker, Nueva York vol. 4, 1ª ed., 1972, pag. 1-224
- (16) FLASCHKA, H. y HICKS, J.: Microchem. J. 11, 517 (1966).
- (17) FLASCHKA, H.A. y BARNARD, A.J.: ibid., pag. 220.
- (18) GARCIA MONTELONGO, F., AFONSO PERERA, A., ASIN CABRE-
RA, I. y GONZALEZ DIAZ, V.: Afinidad, 36, 146 (1979).
- (19) GARCIA MONTELONGO, F., ARIAS LEON, J.J., PEREZ PONT,
M.L. y JIMENEZ MORENO, F.: An. Quim. 75, 557 (1979).
- (20) GARCIA MONTELONGO, F., ARIAS LEON, J.J. y PEREZ TRU-
JILLO, J.P.: An. Quim. 74, 1508 (1978)
- (21) GARCIA MONTELONGO, F. y LOPEZ CANCIO, S.A.: Quim. Anal. 73, 248 (1977).
- (22) GARCIA MONTELONGO, F. y PEREZ OLMOS, R.: An. Quim. 74, 937 (1978).
- (23) GONZALEZ DIAZ, V., GONZALEZ ARMAS, A. y GARCIA MON-
TELONGO, F.: An. Quim.: Pendiente de
publicación.
- (24) GONZALEZ DIAZ, V. y SANCHEZ-PEDREÑO, C.: Quim. Anal. 29, 11 (1975).
- (25) GONZALEZ DIAZ, V. y SANCHEZ-PEDREÑO, C.: Ion, 35, 254 (1975).

- (26) HOVIND, H.R.: The Analyst, 100, 769 (1975).
- (27) IVANOV, V.M., BUSEV, A.I. y EL DBIK, U.: Vestn. Mosk. Univ., Ser. Khim., nº 2, 92 (1969).
- (28) KISS, E.: Anal. Chim. Acta 66, 385 (1973).
- (29) KLOTZ, I.M. y LOH MING, W.C.: J. Am. Chem. Soc. 75, 4159 (1953).
- (30) KOLTHOFF, I.M., SANDELL, E.B., MEEHAN, E.J. y BRUCKENSTEIN, S.: "Análisis Químico Cuantitativo". Nigar, Buenos Aires, 4ª ed., 1972, pag. 826
- (31) LOPEZ CANCIO, J.A., GARCIA MONTELONGO, F., CASTRESANA, J.M. y PEREZ OLMOS, R.: Quim. Anal. 31, 153 (1977).
- (32) MINCZEWSKI, J. y KASIURA, K.: Chem. Anal. (Varsovia), 10, 21 (1965).
- (33) MUSHRAN, S.P. y SOMMER, L.: Collect. Czech. Chem. Commun. 34, 3693 (1969).
- (34) PAUL, M.A. y LONG, F.A.: Chem. Rev. 57, 1 (1975).
- (35) SADUSK, J.F. y BAIL, E.G.: Ind. Eng. Chem., Anal. ed. 5, 386 (1933).
- (36) SANCHEZ-PEDREÑO, C., ARIAS LEON, J.J. y VALIDO, D.: Quim. Anal. 30, 126 (1976).
- (37) SANCHEZ-PEDREÑO, C. y GONZALEZ DIAZ, V.: An. Quim. 71, 158 (1975).
- (38) SANCHEZ-PEDREÑO, C., GONZALEZ DIAZ, V. y ARIAS LEON, J.J.: An. Quim. 73, 71 (1977).
- (39) SANCHEZ-PEDREÑO, C., GONZALEZ DIAZ, V. y POLO CONDE, F.: An. Quim. 74, 1502 (1978).

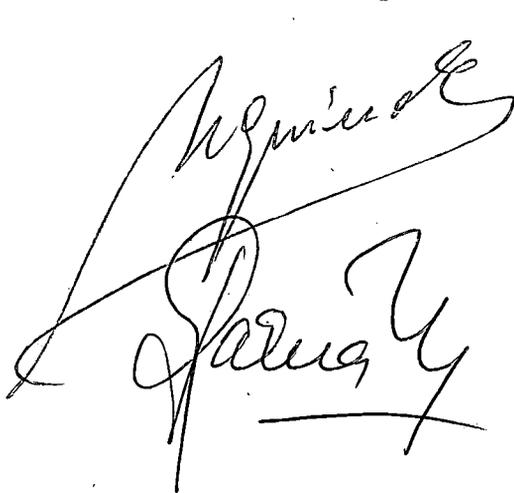
- (40) SANCHEZ-PEDREÑO, C., POLO CONDE, F. y GONZALEZ DIAZ, V.: An. Quim. 74, 35 (1978).
- (41) SANDELL, E.B.: "Colorimetric Determination of traces of metals". Interscience, Nueva York, 3ª ed., 1959, pag. 420
- (42) SCHARZENBACH, G. y FLASCHKA, H.: "Complexometric Titrations". Methuen, Londres, 2ª ed., 1969, pag. 244
- (43) SHCHOUKARYOV, SH. A., LOBANOVA, D.A., IVANOVA, M.D. y KONONOVA, M.A.: Vestn. Leningradskogo Univ. 10, 152 (1961).
- (44) SHIBATA, S.: Bunseki Kagaku, 21, 551 (1972).
- (45) SHIBATA, S., FLASCHKA, H. y BARNARD, A.J.: "Chelates in Analytical Chemistry", M. Dekker, Nueva York, vol. IV, 1972, pag. 1-232
- (46) SHIBATA, S. y FURUKAWA, M.: Bunseki Kagaku, 22, 1077 (1973).
- (47) SHIBATA, S. y FURUKAWA, M.: Bunseki Kagaku, 23, 1412 (1974).
- (48) SHIBATA, S., FURUKAWA, M. y GOTO, K.: Talanta, 20, 426 (1973).
- (49) SHIBATA, S., FURUKAWA, M. y GOTO, K.: Anal. Chim. Acta, 71, 85 (1974).
- (50) SHIBATA, S., FURUKAWA, M., ISHIGURO, Y. y SASAKI, S.: Anal. Chim. Acta, 55, 231 (1971).
- (51) SHIBATA, S., FURUKAWA, M. y KAMATA, E.: Anal. Chim. Acta, 73, 107 (1974).

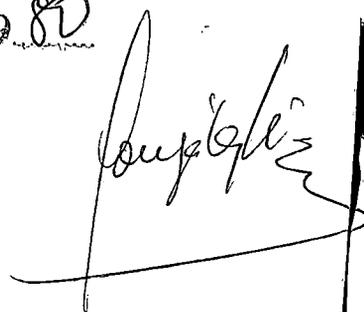
- (52) SHIBATA, S., ISHIGURO, Y. y NAKASHIMA, R.: Anal. Chim. Acta, 64, 305 (1973).
- (53) SHIBATA, S., FURUKAWA, M. y TOEI, K.: Anal. Chim. Acta, 66, 397 (1973).
- (54) SILLEN, L.S.: "Stability Constants of Metal-Ion Complexes". The Chemical Society, 2^a ed., 1964, pag. 238-84
- (55) SLAVIN, W.: "Atomic Absorption Spectroscopy". Wiley, Nueva York, 1968, pag. 138-140
- (56) SMITH, R.M. y MARTELL, A.E.: "Critical Stability Constants", Plenum Press, Nueva York, vol. 4, 1^a ed., 1976, pag. 104
- (57) SOMMER, L.: Folia Pac. Sci. Nat. Univ. Purkynianae, Brno, 5, part. 1, 1 (1964). x7
- (58) SZYMANSKI, H.A.: "Theory and Practice of Infrared Spectroscopy", Plenum Press, Nueva York, 1^a ed., 1964
- (59) TALIPOV, Sh.T., PODGORNOVA, V.S. y KOSOLAPOVA, S.N.: Zh. Anal. Khim., 24, 409 (1969).
- (60) TEMPLETON, D.H., WATT, G.W. y GARNER, E.S.: J. Am. Chem. Soc. 65, 1608 (1943).
- (61) TOEI, K. y MOTOMIZU, S.: The Analyst, 101, 497 (1976).
- (62) VOSTOVA, J. y SOMMER, L.: Collect. Czech. Chem. Commun. 41, 1137 (1976).
- (63) WELCHER, E.J.: "Organic Analytical Reagents", Van Nostrand, Nueva York, vol. III, 2^a ed., 1947, pag. 329

La presente Tesis fué leída en La Laguna ante el Tribunal formado por los Hrs. Benito Rodríguez Ríos (Presidente), Miguel Valera Cases, Francisco García Montilongo, Alvaro Izquierdo Franu (Vocals) y Venancio González Díaz (Secretario)

mereciendo la calificación de Sobresaliente cum laude

La Laguna, 18 de Enero de 1980

 Benito Rodríguez Ríos

 Miguel Valera Cases

 Francisco García Montilongo